電場誘起ESRによる高移動度有機トランジスタ中のキャリア観測

黒　田　新　一*

*黒田新一　フェロー

Electron spin resonance spectroscopy of charge carriers in high-mobility organic transistors

Shin-ichi KURODA*

Recently, organic field-effect transistors (OFETs) attract significant attention owing to their flexibilities as well as the mobilities exceeding those of amorphous silicon (~1 cm^2/Vs). Direct observation of charge carriers in those OFETs is indispensable in clarifying the electronic processes occurring in the devices. We have developed field-induced ESR (FI-ESR) technique that can detect spins of the charges generated at the semiconductor/insulator interface with a high sensitivity (~10^{11} spins). FI-ESR provides microscopic information such as spin-charge relationship, wave functions, dynamics of charge carriers and local molecular orientation, which is crucial in understanding the device performance. In this paper, we report our recent studies on high-mobility transistors using alkylated thienothiophene-based molecules C_8-BTBT and C_{10}-DNTT that show high mobilities even in polycrystalline thin films. From the motional narrowing of the ESR spectra, the charge carrier motion has been demonstrated even at 4 K in crystalline grains in both systems. Furthermore, in C_{10}-DNTT system, significantly low activation energy of ~10 meV for inter-grain hopping, compared with pristine DNTT without alkyl chains, was observed, which shows that the alkyl substitution drastically enhances the carrier mobility of DNTT system. Highly organized end-on orientation at the device interface and delocalized wave functions over ~100 molecules are also discussed from the observed ESR spectra as the origin of high mobilities in those thieno-thiophene based molecules.

1．は　じ　め　に

近年，π共役高分子や低分子材料のもつ優れた有機半導体的性質を応用した有機薄膜デバイスの開発が注目されている[1,2]．有機トランジスタ，太陽電池，EL素子が代表的なデバイスである．この中で有機トランジスタはアモルファスシリコンの移動度を超える1–10 cm^2/Vsの高移動度が実現し高性能化が進んでいる[3,4]．有機トランジスタのキャリア輸送はデバイス界面における1～数分子層厚みを持つ有機活性層で行われていると考えられている．このため有機活性層のキャリアを直接観測することは，その微視的状態の解析を通して，デバイスの高度化や，さらには有機界面に形成される有機分子凝縮系の物性解明に寄与するものとして関心が持たれている．

われわれは，有機トランジスタ界面の電界注入キャリアを直接検出する手法として電場誘起ESR法を開発した[5,6]．電子スピン共鳴（Electron Spin Resonance：ESR）は界面注入キャリアのスピンを高感度に検出でき（約10^{11}スピン），導電性高分子の電荷やスピンのキャリアであるソリトン，ポーラロンの研究にも用いられてきた[7,8]．電場誘起ESR検出は，立体規則性ポリチオフェン（P3HT）に始まり，その後，ペンタセン[9]やルブレンなどをはじめとする典型的なトランジスタ材料へ適用範囲が広がっている．これらの研究から電場誘起ESRは，キャリアのスピン・電荷関係，波動関数の広がり，ダイナミクス，あるいはデバイス界面における局所的な分子配向など，デバイス動作にとって本質的な情報を与えることがわかって来た[10]．

ここでは，最近の研究例として，瀧宮らにより開発されたチエノチオフェン系高移動度分子C_8-BTBTおよびC_{10}-DNTT（図1）の薄膜トランジスタにおける電場誘起ESRを紹介する[11,12]．これらの系では多結晶薄膜材料でも移動度が1 cm^2/Vsを容易に超えることが出来ることから，その伝導機構は高い関心がもたれていた．極低温までのESR測定により，結晶グレイン内では4 Kでもキャリアが明瞭に運動していることがはじめて明らかと

2018年2月26日 受理

*豊田理化学研究所フェロー
名古屋大学名誉教授，理学博士
専門分野：有機固体物性，磁気共鳴，分子エレクトロニクス

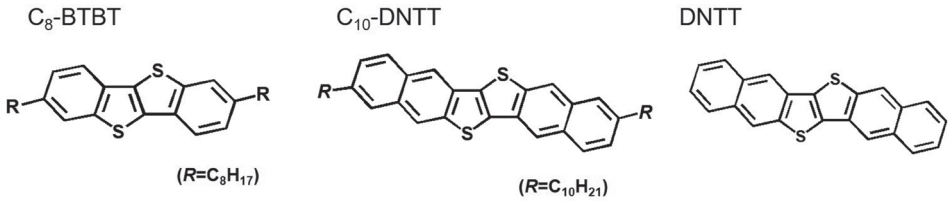

図 1　チエノチオフェン系分子の分子構造.

なった．さらにC_{10}-DNTTでは約 10 meV という有機材料中でも最も低い移動度活性化エネルギーを示す．その起源が結晶ドメイン間のホッピング運動の熱活性化に由来することを，ESR 信号の運動による先鋭化効果から直接ミクロに裏付けることに成功した．以下では，これらの研究内容とともに，ESR 信号の g 値や線幅とその密度汎関数（DFT）計算による解析から，デバイス界面の高度の分子配向秩序や 100 分子におよぶキャリア波動関数の空間広がりについても議論する．これらの結果から，チエノチオフェン系の高い結晶性と電場誘起 ESR 法の有効性が示される．

2．電場誘起 ESR 法

この節では，電場誘起 ESR 法について簡単に紹介する．有機電界効果トランジスタ（FET）のデバイス構造は，金属―絶縁体―半導体（MIS）のサンドイッチ構造が基本となっている（図 2）．電荷キャリアは絶縁体と有機半導体の界面にゲート電圧の印加により蓄積される．この状態でソース・ドレイン電圧の印加により FET の出力電流が得られる．そこで有機界面におけるキャリアを直接観測することは，界面の電子状態や局所的構造を知り，電荷輸送機構を理解し FET を開発してゆく上で重要な課題となる．

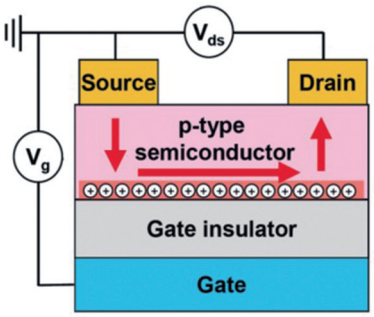

図 2　有機電界効果トランジスタの構造.

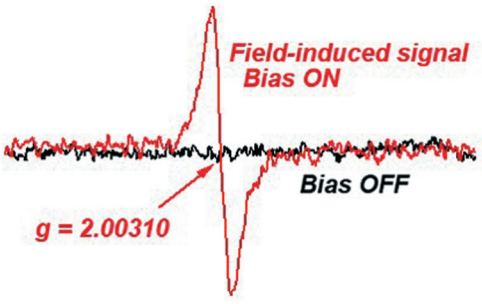

図 3　立体規則性ポリチオフェン（P3HT）の電場誘起 ESR 信号．磁場は基板面に垂直.

これまで，MIS 界面に蓄積されたキャリアの観測には光学的な手法が用いられていたが，キャリアのスピンを観測した例はなかった．我々は，ESR 観測に適した MIS デバイス構造の開発を行い，導電性高分子である立体規則性ポリチオフェン（P3HT）のデバイス界面に電界注入されたキャリアの ESR 信号を直接検出することに初めて成功した[5,6]．最初に用いた MIS デバイスは，石英基板にアルミ蒸着膜のゲート電極とアルミナの絶縁層を使用した．これに負のゲート電圧を印加すると，p 型半導体である P3HT の正電荷が絶縁体／半導体界面に蓄積し，その ESR 信号が検出される（図 3）．ESR 信号の g 値は，P3HT／フラーレン複合体の光誘起 ESR で観測された正電荷ポーラロン[2,8]とよく一致し，ESR 信号が高分子に由来することが確認される．また，磁場中でデバイスを回転させると，ESR 信号のパラメタである g 値や超微細相互作用による線幅（超微細線幅）は π 電子による明瞭な角度依存性を示し，高分子がデバイス界面でエッジ・オン配向（図 4）していることが確認された．このような有機半導体材料における π 電子の異方性は，配向したポリアセチレンの ESR で我々がはじめて観測したもので[7,8]，その後の有機半導体の材料やデバイスにおける分子配向の解析で不可欠の役割を果たしている．

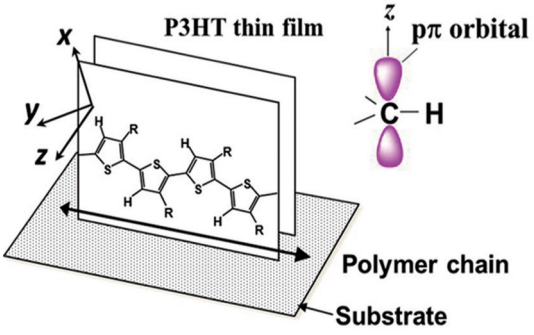

図 4　SiO_2 絶縁膜上の P3HT の分子配向．右上は炭素原子の $p\pi$ 軌道.

さらに，ESR信号から得られるスピン数と，デバイスのキャパシタンスから得られる注入電荷数はゲート電圧が低い場合はよく一致し，電荷キャリアがスピンと電荷をもつポーラロンであることを裏付ける．ただし，ゲート電圧を上げていくと，スピン数は飽和傾向を示し，非磁性のバイポーラロン（または，ポーラロン対）が出来ることが示唆された．高分子への電荷キャリアのドーピングは，ポーラロンからバイポーラロンを経て金属転移に至る過程や熱電特性の観点から現在も盛んに研究されており，P3HTも基本物質として研究対象となっている．

はじめはMISデバイスから出発した電場誘起ESRだったが，低分子材料としてよく知られているペンタセンではFET構造で電場誘起ESR信号の観測に成功した．そして超微細線幅の解析からポーラロン波動関数が10分子程度に広がっていることがわかった[9, 10]．この結果は，高移動度の低分子では，従来考えられていたような1分子間のホッピング伝導ではなく，バンド的な伝導機構を持つことをはじめてミクロに示したものである．電場誘起ESR法によるFET界面のキャリアのスピン検出は，その後，他研究グループでも応用例が報告されるようになっている[13]．また電場誘起ESRで使用する基板として，われわれは低ドープのSiO_2/n^+-Si基板によりマイクロ波共振器のQ値低下を抑制することに成功し，高移動度のデバイスの研究を可能とした[14]．以下では，その応用として，最近高移動度材料として特に注目されている，瀧宮らにより開発されたチエノチオフェン核を有する低分子材料，C_8-BTBTおよびC_{10}-DNTTのFETの電場誘起ESRについて述べる[11, 12]．

3．チエノチオフェン系分子による高移動度トランジスタのESR

チエノチオフェン系の分子は，2つのチオフェン環が融合したチエノチオフェン核を共通に有する．チエノチオフェン核に含まれる硫黄原子間の距離が短く，分子間相互作用が強いため，高い結晶性が実現し，高移動度材料が得られる[15]．C_8-BTBTおよびC_{10}-DNTTはアルキル鎖を有する代表的な分子であり（図1），塗布法および蒸着法で薄膜形成が可能であるが，本稿ではSiO_2/n^+-Si基板上に蒸着法を用いて形成した．また，移動度を向上させるために，SiO_2絶縁膜表面は自己組織化単分子膜（SAM）の一種であるHMDS（hexamethyldisilazane）またはOTS（octyltrichlorosilane）で化学修飾を行った．C_8-BTBTとC_{10}-DNTTは類似した分子構造を有し，そのESR信号も類似することが予想されるが，他方，FET移動度の活性化エネルギーは後者の方が顕著に低く，その違いがESR信号にどう反映するかが重要な課題となる．

以下では，電場誘起ESRスペクトルからg値の主値を決定し，DFT計算と比較することにより分子の電子状態を明らかにする．また，ESR信号の角度依存性をスペクトルシミュレーション法で解析し，絶縁膜界面での分子配向を高精度に評価する．さらに，キャリアの熱運動によるESR信号の先鋭化を観測し，特に外部磁場が基板面と垂直な場合のESR信号から結晶グレイン内のキャリアの運動を，また基板面と平行な場合のESR信号からは結晶グレイン間のホッピング運動を評価する．極低温でキャリア運動の停止しているDNTTの不均一線幅を参考にキャリア波導関数の広がりを議論する．

3.1. C_8-BTBT分子のESR

3.1.1. g値とデバイス界面の分子配向

図5にC_8-BTBTの分子構造と結晶構造，およびESRで確認されたデバイス界面での分子配向を示す．SAM膜としてはHMDSを使用したC_8-BTBTのトランジスタは室温で最大4.3 cm^2/Vsの移動度を示した．4 Kでは分子の不対π電子（ポーラロン）に基づく電場誘起ESR信号が明瞭に観測された（図6）．ESR信号は顕著な角度依存性を示し，キャリアの注入されたデバイス界面における分子配向が高い精度で決定される．図中，Θは基板の法線と磁場のなす角を示し，g_X, g_Y, g_Zは斜方対称的なg値の主値を示している．最大のgシフト成分g_Y=2.0110は基板法線方向（Θ=0°）で観測されている．DFT計算からg主値の最大値は分子の長軸方向となることから，ESR信号の角度依存性は分子長軸が基板に対して垂直に立つend-on的な配向（図5）を示している．一方，基板面内方向（Θ=90°）では，2本のピーク（g_X, g_Z）が観測され，結晶子の2次元的なランダム配向による典型的なパウダースペクトルであり蒸着により多結晶薄膜が形成されたこととよく符合している．また中間角度では3本に分裂した特徴的な信号はg_Yの主軸が基板法線からXY面内で有限角度（θ_0）傾いていることに起因する．これらを考慮したESRスペクトルシミュレー

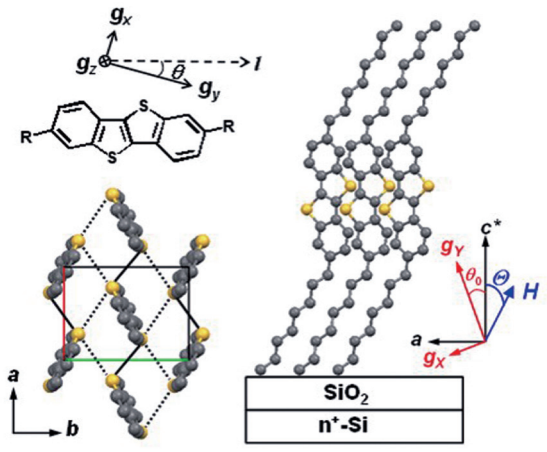

図5（左）C_8-BTBTの分子構造と結晶構造．
（右）SiO_2絶縁膜上の分子配向．
基板法線方向と磁場のなす角度（Θ）および分子のY軸のなす角度（θ_0）の定義．

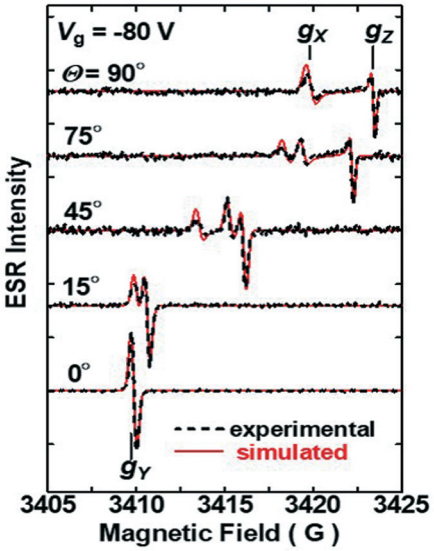

図6　C_8-BTBTのFETの電場誘起ESR信号の角度依存性[11]．
測定温度は4 K，ゲート電圧はV_g=–80 V．ESR信号（点線）とシミュレーション（実線）．

ションにより実験結果はよく再現され（図6赤線），分子配向が高精度で求められる．その結果，分子長軸は基板に対して垂直に立つend-on的な配向（図5）を考慮することで良く再現され，g_Yの主軸の傾きはXY面内で$\theta_0=5^\circ \pm 1^\circ$と求まった．また，界面での分子配向の揺らぎは極めて小さく（角度分布幅1°以下），分子はデバイス界面で高い分子配向秩序を持っており高移動度の主な原因の一つと考えられる．

観測されたg値の異方性はDFT計算によりよく再現され分子の電子状態に関する知見を与える．g値の主値の最大値g_Y=2.0110は，それ以前に電場誘起ESRで観測されたペンタセンやルブレンなど，炭素や水素だけから成る分子のg値が2.002～2.004近傍であることと比較すると顕著に大きなgシフトを示している．これはチエノチオフェン系分子に含まれる重元素である硫黄原子の大きなスピン軌道相互作用の寄与によることで理解される．実際分子のスピン密度分布をDFT計算で求めた結果（図7），硫黄原子の上に有限のスピン密度があることがわかる．DFT計算で求められた一分子の正電荷ラジカルのg主値の最大値はg_Y=2.0061となり，実験値とのずれはDFT計算が一分子を対象としているのに対して，観測値は固体状態で電荷キャリアの波動関数が複数の分子にひろがっていることに起因すると考えられる．今後の興味深い問題である．

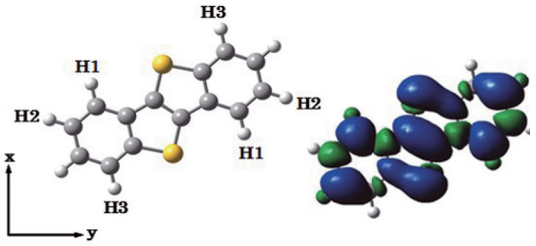

図7　C_8-BTBTのカチオンラジカルのスピン密度分布．

3.1.2.　キャリアダイナミクス：結晶グレイン内の運動

4 KにおけるESR信号の持つもう一つの重要な情報として，低温でのキャリアダイナミクスがある．図6の垂直方向のスペクトルの線幅は約0.3G（ガウス）とペンタセンなどにおいて室温で観測される信号線幅と比べると非常にシャープな幅になっている．しかも線形はローレンツ型であり，スピンの運動が停止している場合に見られるガウス型の線型とははっきりと異なり，運動による先鋭化（motional narrowing）を示している．図6に示したESR信号ではすべての結晶グレインの分子軸が磁場と同じ角度をなしており，観測された運動効果はグレイン内部の情報を表す．一方面内のスペクトルの先鋭化が観測される場合はグレイン間のキャリアのホッピング効果を示す[16]．これらの事実からキャリアは4 Kでも結晶子内で熱運動していることがはじめて明らかとなった．ESR線幅の温度変化から昇温によって熱運動が活性化し，線幅の先鋭化が促進される様子が見られる．これらの振る舞いはC_{10}-DNTTでもほぼ同様に観測されるので，詳細な説明はそこで行う．

3.2.　C_{10}-DNTT分子のESR

3.2.1.　g値と界面分子配向

C_{10}-DNTTでもC_8-BTBTと同様に，薄膜FETでは室温で1 cm^2/Vsを超える移動度が得られる．SAM膜としては主にOTSを使用した．図8は，トランジスタの移

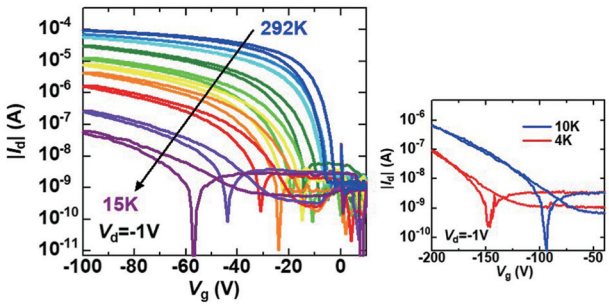

図8　C_{10}-DNTTトランジスタの移送特性の温度依存性[12]．
ドレイン電圧はV_g=–1 V．温度領域（左図）292 Kから15 K．（右）10 Kおよび4 K．

送特性の温度変化を示す．温度の低下とともにドレイン電流I_dが減少するのは，移動度が低温で減少するためであるが，非常に興味深いことに，4 Kでもゲート電圧V_gが最大値の–200 V付近ではトランジスタの動作が観測される．C_8-BTBTやアルキル鎖のないDNTTが極低温域ではキャリアトラッピングのためI_dが観測されないこと[11, 16]を考えると，この結果はC_{10}-DNTTの移動度の活性化エネルギーが非常に低いことを示している．実際に移送特性から移動度の活性化エネルギーを求めると9.4 meVとなり，有機トランジスタでは格段に低い値となる（移動度の温度依存性は図13のinsetに示す）．

図9はESR信号の角度依存性を示す．全体として，C_8-BTBTの振舞とよく似ており，図10に示すend-on配向した結晶子が基板面内で蒸着成膜の結果ランダム配向した場合のスペクトルを示している．さらに，C_8-BTBTと同様に，中間角度では3本に分裂したスペクトル構造を示し，y軸が基板法線から有限の傾きを持っている事も同様である．ただし分裂幅は若干狭くシミュレーションの結果$\theta_0=3°\pm1°$であることがわかった．分子軸の配向分布幅（1°以下）も同様極めて小さかった．観測されたg主値の最大値は$g_Y=2.0094$となり，DFT計算で求められた一分子の正電荷ラジカルのg値は，

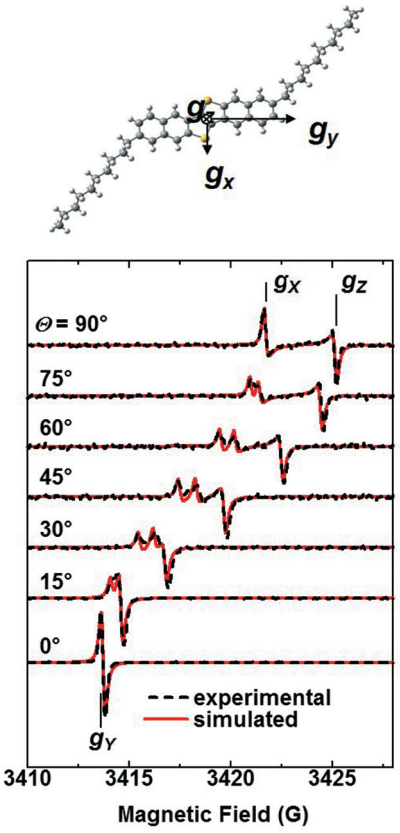

図9　（上）C_{10}-DNTTのg主軸の定義．
（下）C_{10}-DNTTのFETの電場誘起ESR信号の角度依存性[12]．測定温度は4 K，ゲート電圧は$V_g=-80$ V．ESR信号（点線）とシミュレーション（実線）．

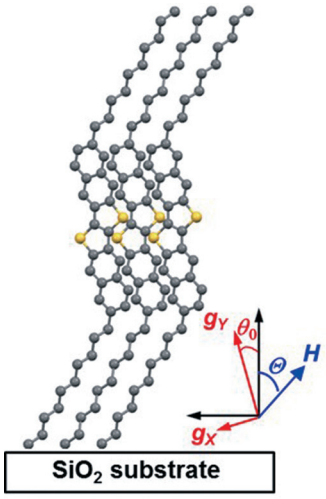

図10　SiO_2絶縁膜上のC_{10}-DNTTの分子配向．

$g_Y=2.0060$と比較される．g_Yが最大となる異方性もよく再現される．

3.2.2. キャリアダイナミクス-1：結晶グレイン内の運動

図11は，基板法線方向（Θ=0°）でのESR信号の線幅（微分型のピーク線幅ΔH_{pp}）の温度依存性を示している．$T<50$ Kでは温度上昇とともにローレンツ型のESR信号線幅が減少し，motional narrowingがさらに促進される様子が確認される．運動により十分先鋭化した線幅は$\sqrt{3}/2\Delta H_{pp}=\gamma(\Delta H_d)^2\tau_c$で与えられる．ここで$\gamma$は回転磁気比，$\Delta H_d$は先鋭化がない場合の不均一幅，$\tau_c$はキャリアのトラップ時間でありその逆数が運動の周波数を与える．上記理論式をデータにフィットすることにより，グレイン内の運動の活性化エネルギーは1.4 meVとなり，4 Kでも運動するキャリアがあることが理解される．

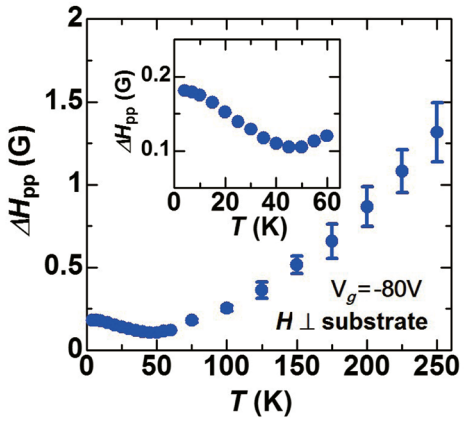

図11　C_{10}-DNTTの電場誘起ESR信号線幅の温度依存性[12]．外部磁場⊥基板．ゲート電圧は$V_g=-80$ V.

一方，$T>50$ Kでは，線幅は顕著に増加してゆくが，これはスピン格子緩和時間T_1が短くなることによる緩和線幅である．このように，T_1による線幅のブロードニング（$\Delta H_{pp}\propto 1/T_1$）が顕著に観測されるのは，硫黄原子のスピン軌道相互作用による大きなg値のシフトが観測さ

れていることからよく理解される．また，T_1 ブロードニングの領域の線幅の温度依存性は T^2 に近い．このような温度依存性は硫黄原子を含む高移動度分子による単結晶トランジスタの電場誘起ESRでも最近報告されており，バンド的な電子によるスピン緩和であることが示されている[17]．したがってこの実験事実は後で述べるキャリア波導関数の100分子に及ぶ広がりから予想されるバンド的な電子による電荷輸送とも符合している．

4 Kにおけるキャリアの運動をさらに直接的に示すものとして，線幅のゲートバイアス依存性がある（図12）．ΔH_{pp} の V_g 依存性がSAM膜として冒頭に述べたOTSを用いたデバイスに対して4 Kと50 Kのデータが，また比較としてSAM膜としてHMDSを用いたデバイスの4 Kにおけるデータがのせてある．また右側にはOTSおよびHMDSの化学式を示している．4 K で V_g を増加させてゆくと ΔH_{pp} が単調に減少してゆく．このような現象はペンタセンの電場誘起ESRでも報告され，キャリアがトラップサイト間を運動するMTR（multiple trap and release）モデル理解されている[13]．V_g を増やしてキャリアの注入を増加させると深いトラップ準位を埋め，浅くトラップされたキャリアの割合が増えるためにキャリアの運動性が増加し線幅のnarrowingが促進されることを示す．ΔH_{pp} の大きさはOTSの場合よりも特に V_g が低い領域で大きく，これはHMDSの方がOTSのようにアルキル鎖がないために SiO_2 絶縁膜と有機半導体層の距離が短く SiO_2 表面のトラッピングの影響が大きいために，線幅のnarrowingの度合いが低下することを示している．HMDSでもまだ線幅の先鋭化は残っているが，V_g が低くなるとキャリアの運動の停止した不均一幅に近づいていると考えられる．50 Kではこのような変化は見られず，上記の活性化エネルギーの値と矛盾しない．

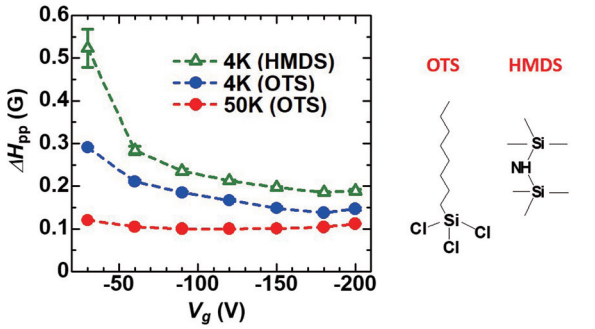

図12（左）C_{10}-DNTTの垂直方向の電場誘起ESR信号線幅のゲート電圧依存性．SAM膜としてOTSを用いた場合（4 K, 50 K）およびHMDS（4 K）の場合を示す．
（右）OTSおよびHMDSの化学構造を示す．

3.2.3. キャリアダイナミクス-2：結晶グレイン間のホッピング運動

トランジスタ特性の項で述べたように，C_{10}-DNTTは C_8-BTBTやアルキル鎖のないDNTTと比較して，移動度の活性化エネルギーが顕著に低く，4 Kでもトランジスタ動作が見られるなど結晶グレイン間の運動に関しては明らかに活性化エネルギーが低いことを予想させる．基板面内方向のESR信号の温度変化は，この系の特徴をミクロな観点から明らかにする．

図13は基板面内方向のESR信号の温度変化を示す．4 Kでの2次元パウダースペクトルが温度上昇とともに一本の吸収線に変化し，さらに温度とともに線幅が先鋭化してゆく様子が明瞭にみられる．このような変化は結晶グレイン間でキャリアが運動し（図14），g 値の分布による不均一なESR信号が先鋭化するmotional narrowing現象である．50 K以上で一本化した吸収線の線幅は $\sqrt{3}/2\Delta H_{pp}=\gamma(\Delta H_d)^2\tau_{inter}$ で与えられることを利用してグレイン間のホッピング周波数 $1/\tau_{inter}$ を求めその解析から，グレイン間運動の活性化エネルギーが求められる．活性化エネルギーの値は13～14 meVと得られた．この値は移動度の温度変化（図13のinset）から得られる活性化エネルギー 9.4 meVとかなりよく一致する．したがって移動度の低い活性化エネルギーの主要な起源はグレイン境界にあることがわかる．一方DNTTではESRによるグレイン間運動の活性化エネルギーの値は45 meVとかなり大きな値が報告されており[16]，DNTT分子骨格へのアルキル鎖の付加がグレイン間のバリアを低下させてい

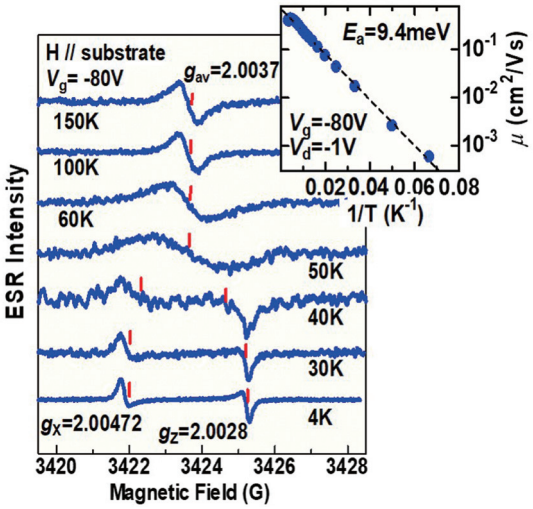

図13　C_{10}-DNTTの水平方向の電場誘起ESR信号の温度変化[12]．Insetは FET 移動度の温度依存性を示す．

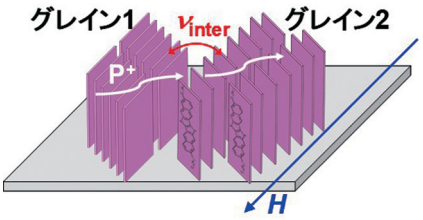

図14　C_{10}-DNTTの SiO_2 絶縁膜上の結晶グレインのランダム配向とグレイン間のキャリアホッピングの模式図．

ることがわかる．他方で，同様にアルキル鎖をもつC_8-BTBTでは低温でトランジスタ動作は観測されない．この違いは，より拡張されたπ共役分子骨格を有するC_{10}-DNTTがグレイン間の結合を促進することを示唆している．

C_{10}-DNTT系におけるグレイン間の運動性についてはさらに興味深い現象が4 Kにおける ESR 信号のゲート電圧依存性から見いだされた．図 15 は，磁場が基板と平行方向の場合の4 KにおけるESR信号のゲート電圧依存性を示す．ゲート電圧を増してゆくと –150 V を超えるとESR信号がブロードニングを起こしてゆくことがわかる．このような変化は，グレイン間のホッピングが，高ゲート電界下でキャリア注入量を増やしトラップサイトをうずめることにより活性化されることを示しており，4 Kにおいて高ゲート電界下でFETが駆動することをミクロな観点から裏付けている．またグレイン間運動の活性化エネルギーもゲート電圧とともにさらに減少することがわかった．このように極低温で有機薄膜のグレイン境界を超える運動が直接観測されるのは初めてでかつ驚くべきことであり，チエノチオフェン系分子の可能性を示すものであろう．

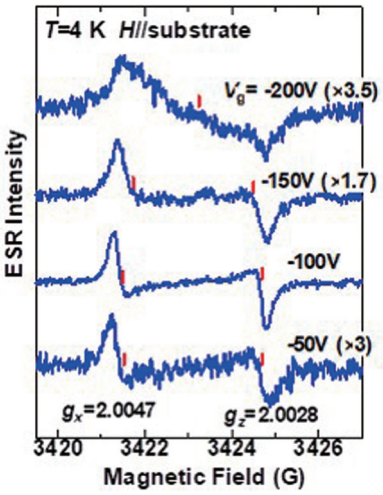

図15　4 KにおけるC_{10}-DNTTの水平方向の電場誘起ESR信号のゲートバイアス依存性.

3.3. キャリア波動関数とその空間広がり

ESR信号に含まれる重要なしかも基本的な情報として，キャリア波動関数の空間広がりがある．これはESR信号のパラメタとしてg値とともに重要な水素核スピンとの超微細相互作用の観測により可能となる．π共役系分子の固体の場合では，電子スピンの波動関数が多くの炭素原子上にわたって広がる結果，ESR信号の超微細相互作用による不均一線幅，いわゆる超微細分裂幅の原因となる．ラジカルの一分子の超微細分裂による線幅（半値全幅$\Delta H_{1/2}$またはΔH_{pp}）は，キャリア波導関数がN分子に広がる場合は超微細分裂の統計的効果で$1/\sqrt{N}$に減少することとなる[9, 10]．そこでカチオンラジカルと固体の線幅を比較することによりキャリア波導関数の広がりが決定できる．

ただしこの場合，固体のESRスペクトルは運動による先鋭化があると不均一幅の正確な値が予測できないので，本研究ではアルキル鎖を持たないDNTT系で報告されている低温での不均一線幅を参考にまず議論を行う．最近，溶液中のC_{10}-DNTT分子やDNTT分子のカチオンラジカルの超微細相互作用が報告され[18]，DNTTのカチオンの超微細分裂線幅は~8Gとなる．一方，DNTTでは低温でキャリアの運動が停止しESR線型もガウス型となり，固体のESR線幅は～0.8Gとなる[16]．そこで，上記の議論を適用すると，キャリア波導関数の広がりは約100分子という大きな値となる．一方，C_{10}-DNTTでは，4 Kでも結晶グレイン内でキャリアの運動があるが，HMDS処理では運動は完全に凍結しないが4 Kでは線幅は最大0.6G程度になり（図12），溶液ESRとの比較からやはり100分子程度の広がりが予想される．この値はペンタセンFETのキャリアの広がりより一桁大きく，C_{10}-DNTT系の結晶性の高さとバンド的な電子状態を示すものである．実際最近の研究では，C_8-BTBTおよびC_{10}-DNTT，特に後者では結晶における分子の熱振動がペンタセンなどの高移動度分子の結晶と比べて格段に低いことが報告されている[19]．また，ホール効果の測定でもチエノチオフェン系のバンド的な伝導性が観測されている[20]．

4．まとめと今後の展望

チエノチオフェン系分子C_8-BTBTおよびC_{10}-DNTTの高移動度トランジスタにおける極低温までの電場誘起ESRにより，結晶グレイン内では4 Kでもキャリアが明瞭に運動していることが明らかとなった．また，g値の主値はDFT計算ともよく符合し，分子は半導体／絶縁体界面で高い分子配向秩序をもつことが確かめられた．さらにC_{10}-DNTTでは，外部磁場が基板面内方向の信号から，キャリアのグレイン間ホッピングの活性化エネルギーが約10 meVと得られた．この値は，面内ESR信号が低温では結晶子のランダム配向による2次元のパウダーパターンを示し，それが昇温とともに先鋭化することを解析して求められる．得られた活性化エネルギーは移動度のそれとよく一致し，有機FETの値として顕著に低く，4 KでもFETが動作することと符合した．さらに低温のESR線幅から求められるキャリア波導関数の空間広がりが100分子に及ぶことを示した．得られた結果は，拡張されたπ電子コアによる分子スタッキングを有効に利用した高移動度分子の設計指針を示唆している．

謝　辞

ここに紹介したチエノチオフェン系分子C_8-BTBTおよびC_{10}-DNTTトランジスタのESR研究は，田中久暁（名大），下位幸弘（産総研），瀧宮和男（東北大，理研）の各氏との共同研究であり，ここに感謝申し上げます．使用した分子の一部は日本化薬より提供を受けており，感謝いたします．またJSPS科研費25287073および17K05506の助成を受けています．

文　献

1) M. Pope and C. W. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers* (Oxford University Press, 1999).
2) 黒田新一，*応用物理*，**76** (2007) 795.
3) H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, **17** (2005) 2411.
4) M. E. Gershenson, V. Podzorov and A. F. Morpurgo, *Rev. Mod. Phys.*, **78** (2006) 973.
5) K. Marumoto, Y. Muramatsu, S. Ukai, H. Ito and S. Kuroda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1673.
6) K. Marumoto, Y. Muramatsu, Y. Nagano, T. Iwata, S. Ukai, H. Ito, S. Kuroda, Y. Shimoi and S. Abe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74** (2005) 3066.
7) S. Kuroda and H. Shirakawa, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 9380.
8) 黒田新一，*日本物理学会誌*，**51** (1996) 273.
9) K. Marumoto, S. Kuroda, T. Takenobu and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006) 256603.
10) 丸本一弘，黒田新一，*日本物理学会誌*，**62** (2007) 851.
11) H. Tanaka, M. Kozuka, S. Watanabe, H. Ito, Y. Shimoi, K. Takimiya and S. Kuroda, *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 081306 (R).
12) Y. Kinoshita, H. Tanaka, Y. Shimoi, K. Takimiya and S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.*, **105** (2014) 033301.
13) H. Matsui, T. Hasegawa, Y. Tokura, Y. Hiraoka and T. Yamada, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008) 126601.
14) S. Watanabe, K. Ito, H. Tanaka, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) L792.
15) T. Izawa, E. Miyazaki and K. Takimiya, *Adv. Mater.*, **20** (2008) 3388.
16) H. Matsui, D. Kumaki, E. Takahashi, K. Takimiya, S. Tokito and T. Hasegawa, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 035308.
17) J. Tsurumi, H. Matsui, T. Kubo, R. Häusermann, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Watanabe, J. Takeya, *Nature Phys.,* **13** (2017) 994.
18) S. Schott, E. R. McNellis, C. B. Nielsen, H.-Y. Chen, S. Watanabe, H. Tanaka, I. McCulloch, K. Takimiya, J. Sinova and H. Sirringhaus, *Nature Commun.,* **8** (2017) 15200.
19) S. Illig, A. S. Eggeman, A. Troisi, L. Jiang, C. Warwick, M. Nikolka, G. Schweicher, S. G. Yeates, Y. H. Geerts, J. E. Anthony and H. Sirringhaus, *Nature Commun.,* **7** (2016) 10736.
20) T. Uemura, K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Uno, W. Li, M. Yamagishi, Y. Okada and J. Takeya, *Curr. Appl. Phys.*, **12** (2012) S87.