

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2012

課題番号：20246058

研究課題名（和文）

有機界面のキャリア輸送現象と有機電子光デバイスの高速化に関する基礎的研究

研究課題名（英文）

Basic Research on Carrier Conduction at the Organic Interface and High Speed Operation of Organic Electro-Optical Devices

研究代表者

大森 裕 (OHMORI YUTAKA)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50223970

研究成果の概要（和文）：

高速で動作する有機電子光デバイスの実現を目的とし、有機材料の特長を生かした溶液プロセスで受発光素子を作製し、真空プロセスで作製した素子と同等の高速応答特性を有する素子を実現した。受発光素子ともに 80MHz 以上の光信号発生および受光できることを示した。電極-有機層界面への単分子膜を挿入する事によりキャリア注入機構が改善され、高速動作に影響を与えるトラップの制御が可能となり、インピーダンス分光による素子特性の解析を行った。

研究成果の概要（英文）：

In order to realize organic electro-optical devices with high speed operation, electro-optical devices have been fabricated by solution process with simple fabrication technique. The fabricated devices have been operated with similar characteristics with those fabricated by vacuum process. Both the light emitting and detection devices can be operated above 80 MHz. Insertion of self-assembled monolayer between electrode and organic layer improves carrier injection and control the carrier trap formation, and results in high speed operation. The devices parameters are analyzed by impedance spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	12,100,000	3,630,000	15,730,000
2009 年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2010 年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2011 年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2012 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	35,700,000	10,710,000	46,410,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：(1) 有機導体, (2) 分子性固体, (3) 電子・電気材料, (4) 有機発光素子, (5) 有機受光素子, (6) 真空プロセス, (7) 溶液プロセス, (8) 有機界面

## 1. 研究開始当初の背景

導電性の有機材料に関する研究開発は活発に行われており、有機 EL ディスプレイなど一部実用化されているものもある。現在のところ有機材料は高速の応答速度を必要と

しない分野で研究が行われていが、本質的に遅いものではなく、ナノ構造化などの手法を用いて材料の物性を十分に引き出すことにより高速化が可能となる。

本研究では、有機電子光デバイスの高機能

化の基礎となる物理現象、特に高速化に注目して有機材料をナノ構造化し、電極-有機薄膜界面および有機-有機薄膜界面でのキャリアの輸送現象に着目し、その電気的・光学的な物性を明らかにして、高速応答を追求するものである。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、高速で動作する有機電子光デバイスを実現するための問題点を明らかにし、どこまで高速の応答性を追求できるかを明らかにすることにある。研究代表者のグループは、これまで有機ELと有機受光素子の高速化の研究を行っており、その結果、薄膜が用いられる有機電子光デバイスの特性は、用いられる材料のバルク状態における固有の物性値（移動度やキャリア密度など）だけではなくむしろ、有機薄膜界面の影響を強く受けることがわかってきた。

したがって、高速の有機電子光デバイスを実現するためには、界面における入出力電気信号の伝達を如何に高速化するか、また、信号伝達に適した界面を如何に形成するかが最も重要な課題となる。そこで、先ず電極-有機薄膜ならびに有機-有機薄膜界面における電気伝導機構を解明し、それらの結果をもとに有機電子光デバイスの高速化に関する検討を行う。それらの有機電子光デバイスは印刷技術で作製可能なものを目指す。従って、本研究の目的は印刷技術で作製可能な有機電子光デバイスの高速化を目指した物性の解明と基盤技術の確立にある。

## 3. 研究の方法

主な検討事項を項目ごとに下記に記す。

(1) 薄膜作製方法と素子特性との相関：真空プロセスと溶液プロセスで作製した薄膜、素子の比較検討

真空プロセスと溶液プロセスにより作製した薄膜の電子的・光学的物性評価を行い、それらの薄膜を用いて作製した素子特性を評価する。高分子材料を用いた素子においては、高分子の配列制御に着目し、その界面の評価とともにデバイス特性に与える影響の基礎的な物性の検討を行う。薄膜の表面状態の観察に関しては、研究室に導入されている原子間力顕微鏡や顕微デジタルシステムを活用する。液晶性の高分子材料においては、高分子の配列制御に着目し、その界面の評価とともにデバイス特性に与える影響の基礎的な物性の検討を行う。さらに、有機電子・光デバイスの動作を過渡特性評価とインピーダンス分光法による評価、特に有機デバイスの物性定数の解析を行うことにより有機電子光デバイスの動作機構を解明する。また、過渡応答現象を解析して、高速応答に必要な

パラメータの解明を行う。

(2) 高速動作のための新しい電荷輸送材料・発光材料の探索

高移動度なアモルファス有機正孔材料と高移動度電子輸送性材料を組み合わせた有機発光素子の作製と高速化の検討を行う。有機発光素子の動作特性の解析を行い、高速に動作させるために必要な要因の抽出を行い、有機発光素子の高速化とともに高輝度化、さらには、低駆動電圧化に関する検討も行う。

移動度電子輸送性材料を組み合わせた有機発光素子の作製と高速化の検討を行う。有機発光素子の動作特性の解析を行い、高速に動作させるために必要な要因の抽出を行い、有機発光素子の高速化とともに高輝度化、さらには、低駆動電圧化についても検討を行う。

(3) 電極-有機薄膜界面における電荷注入と素子特性との相関

有機層界面の平坦性とキャリア輸送特性の向上のためのキャリア輸送層の挿入を行い、素子特性との相関関係を解明する。また、電極-有機薄膜界面に単分子膜を挿入する事によるキャリア注入特性の向上と界面電子物性の評価を行う。有機半導体-電極界面における電気伝導機構の解明とキャリア注入のための超薄膜の挿入効果に関する検討を行う。特に、電極界面でのトラップ形成と過渡応答特性の解明を行う。また、有機層界面に薄膜層を挿入する事による界面状態の検討、有機-有機半導体薄膜界面における電気伝導機構の解明を行う。

有機受光素子を高速化、高感度化、暗電流の軽減のための要因を抽出し、電極界面への単分子膜の挿入や有機層界面への有機超薄膜の挿入による有機受光素子における高速化、高感度化と暗電流の軽減との関係を検討する。印刷プロセスで成膜可能な材料に焦点を置き、高感度で暗電流の少ない素子構造および材料探索も含めて検討を行う。

(4) 電極まで含めたオールウェットプロセスによる有機電子光デバイスの開発：金属ナノ粒子を用いた電極形成の検討

有機デバイスにおける電極形成は主として真空プロセスで行われていたが、有機薄膜界面の改質により印刷プロセスによる電極のパターン化を含めた電極形成の検討を行う。特に、有機薄膜上に金属ナノ粒子を付着させることによる有機界面の変質が問題となることが予想され、有機界面の保護膜および界面状態の観察に関しても検討を行う。

## 4. 研究成果

高速で動作する有機電子光デバイスの実現を目的とし、可溶性のある低分子系材料、

高移動度材料の薄膜およびその積層構造を用いた有機デバイスを作製し、界面への単分子膜の挿入効果を含めた電気的光学的特性の評価を行った。その概要を下記に記す。

(1) 薄膜作製方法と素子特性との相関：真空プロセスと溶液プロセスで作製した薄膜、素子の比較検討に関する成果

①真空プロセスと溶液プロセスの両方の成膜プロセスが可能で、高移動度正孔輸送性アモルファス材料を用いた有機発光素子の作製と特性評価を行った。従来の非晶質性正孔輸送材料に比べ桁大きい正孔移動度 ( $\mu=1.0 \times 10^2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) を示す tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl] amine (TPTPA, 図 1(a)) を正孔輸送層兼発光層として用いた有機 EL 素子 (図 1(b)) を作製し、電気光学特性並びに過渡応答特性について検証を行った。高移動度の電子輸送材料を電子輸送層 ETL として用い真空プロセスで作製した素子で、図 2 に示すように発光輝度  $12,400 \text{cd/m}^2$ 、繰り返し周波数 100MHz の高輝度、高速動作の素子を実現した。

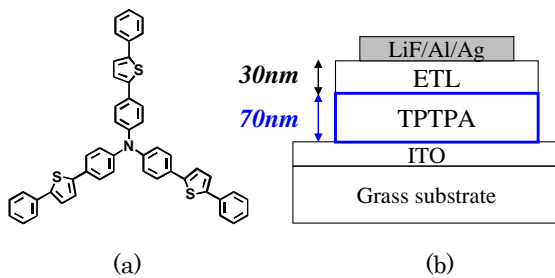


図 1. (a) TPTPA の分子構造と (b) 素子構造

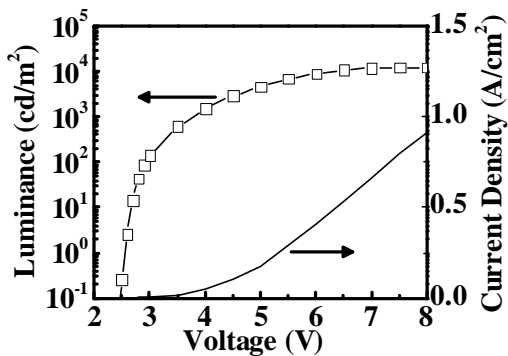


図 2. 素子の発光輝度—電圧—電流密度特性

②ポリフルオレン系のポリマー材料を本研究の成果である熱転写法による分子の配列制御を行い、薄膜層が制御された有機発光素子では、従来のアモルファス相の素子に比べて、発光効率  $1$  桁向上し、高輝度、高速動作の素子を実現した。

また、ポリマー層への電子注入過程を解明するために、電子注入層としてフッ化物薄膜の挿入効果を検討した。素子動作の解析を行った結果、電極材料と電子注入層との間で積層の順番が異なることで特性が大きく異なることが明らかになった。

また、インターレイヤーを有する積層型ポリマー発光素子を電気—光変換素子として用い、ポリマー光ファイバを通して動画信号をオールポリマーのデバイスで光伝送することができた。今まで高速化が難しかった溶液プロセスを用いて作製したポリマー材料による発光素子において、図 3 のように真空プロセスと同程度の 100MHz の光信号の発生が可能となった。

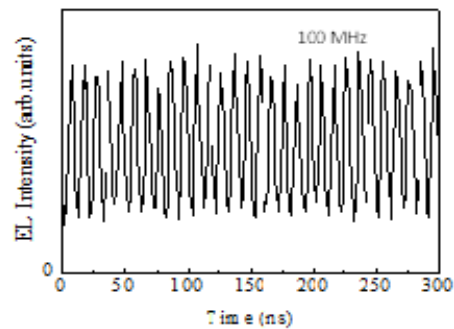


図 3. 溶液プロセス有機 EL 素子からの 100MHz の光信号発生

③高速化・高感度が可能な積層型有機発光素子の応答特性を検討するために、インピーダンス分光による素子パラメータの解析を行い、等価回路を解析することにより、過渡応答特性との関係について詳細に検討した。その結果、有機/金属界面および有機層中への金属の拡散やそれに伴う電子トラップ増加により素子の応答性が大きく影響していることが判明した。電極材料と電子注入層との間で積層の順番が異なることで素子特性が改善可能であることが明らかになった。

単分子膜を挿入する事によりキャリア注入の改善および有機層界面におけるトラップの減少に効果があり、素子特性が改善可能であることが明らかになった。

④有機発光素子の高速化を検討するために、移動度の異なるキャリア輸送材料を導入した素子を作製して、素子パラメータの解析を行い、過渡応答特性との関係について詳細な解析を行った結果、キャリア輸送層の抵抗と素子容量などのパラメータが大きく影響していることが判明した。

(2) 有機受光素子の高感度化と高速化：高

分子薄膜界面への単分子膜の導入，インターレイヤー挿入，バルクヘテロ構造形成による高効率・高速化

①ポリフルオレン系材料とフラーレン誘導体を用いて、溶液プロセスにより素子を作製した。主に宿主材料の光吸収波長に対応して受光波長の選択ができ、青色から紫色の波長域に受光感度を持ち、逆バイアス印加と共に応答周波数が増加し、図4に示すように80MHzの光信号が受光できることを確認した。

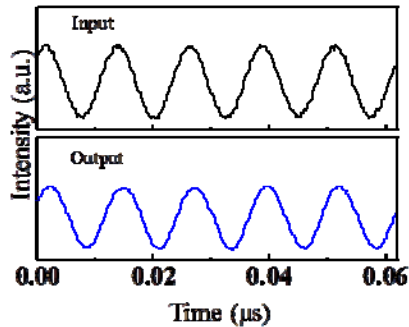


図4. 溶液プロセス有機受光素子の80MHzの光検出

②有機受光素子の高感度化と高速化に向け、高分子薄膜のインターレイヤー挿入，電極への単分子膜の導入(図5)，正孔輸送性のスターバスト系材料と電子輸送性のフルオレン系材料によるバルクヘテロ構造の形成にて、受光感度と消光比の増加を実現した。また、素子特性とエネルギーバンド構造との関係を明らかにした。

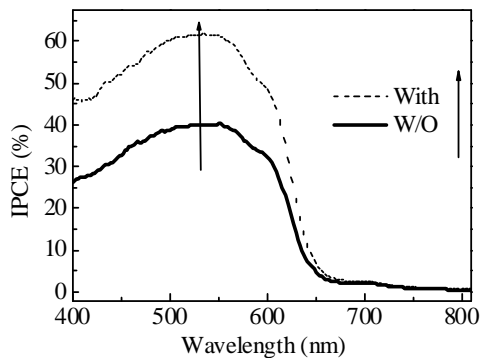


図5. 電極への単分子膜の導入による高感度化

(3) 電極-有機薄膜界面における電荷注入と素子特性との相関

①有機発光素子における過渡応答特性を陰極構成から検討を行った。電子注入層として挿入する薄膜の超薄膜のフッ化物層の挿入効果の検討を行い、素子動作の解析を行った。

その結果、電子注入層として挿入する超薄膜のフッ化物層を挿入する際の電極材料と電子輸送層との間で積層の順番が異なることで素子特性が大きく異なることが明らかになった。

②有機受光素子における電子注入層として挿入する超薄膜のフッ化物層による励起子消光効果に関して検討を行い、フッ化物層と電極界面に超薄膜の酸化モリブデン層を挿入することで、特性改善が図れることが明らかとなった。

③両極性ポリマー材料であるポリフルオレン系のポリマー材料を用いて溶液プロセスにより有機トランジスタを作製し、6種類のポリマー材料で、両極性の電気伝導特性を見出した。ポリマー半導体層に電子と正孔がバランスよく注入される駆動条件において発光トランジスタを実現した。また、発光色の異なるポリマー材料を混合することにより白色発光有機トランジスタを実現した(図6)。

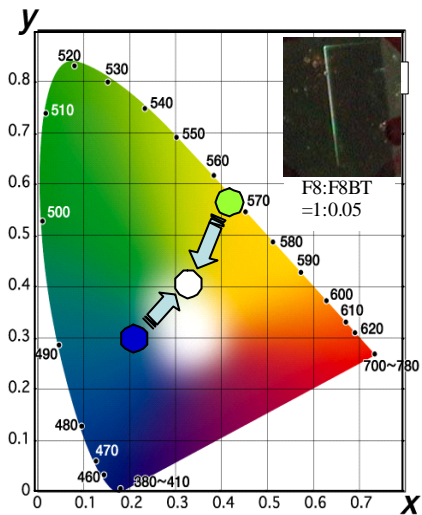


図6. 白色発光有機トランジスタのCIE色度図と発光写真

(4) オール溶液プロセスによるデバイスの作製と高速化：銀ナノ粒子を電極に用いたオール溶液プロセス素子作製について検討

①オール溶液素子による発光デバイスの作製と高速化を目指し、有機薄膜の移動度の向上と銀ナノ粒子を電極に用いた素子作製の可能な素子の候補として、結晶薄膜に基づくフルオレン系有機発光トランジスタの高移動度化・高効率化とオール溶液プロセス素子作製について検討を行った。発光解析から、

液晶状態における高分子の自己組織化を利用し、比較的安定なITOをソース・ドレイン電極に用いることにより高効率化や高移動度化が可能であった。また、電極に銀ナノ粒子を利用し、ゲート絶縁膜の選定と処理方法を選ぶことで、ゲート絶縁膜を紫外光でパターン化したフォトリソグラフィ技術を用いてオール溶液素子による図7に示すようにゲート電圧にて制御可能な両極性を有する有機発光トランジスタが作製可能であることを見出した。

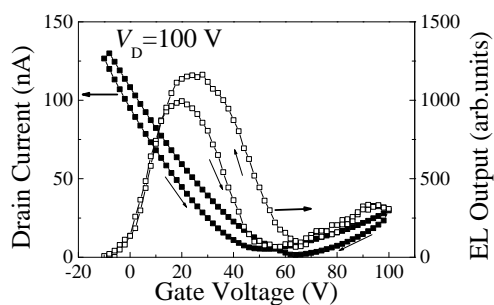


図7. 素子のドレイン電流と発光強度のゲート電圧依存性

②フッ素化高分子絶縁膜の導入により、銀ナノ粒子の拡散を抑制する事が出来、発光素子と駆動トランジスタを一体化した素子により、短チャネルトランジスタによる高速駆動化についても検討を行った。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 43 件)

1 Hirotake Kajii, Daiki Terashima, Yusuke Kusumoto, Ikuya Ikezoe, Yutaka Ohmori, Printable Top-Gate-Type Polymer Light-Emitting Transistors with Surfaces of Amorphous Fluoropolymer Insulators Modified by Vacuum Ultraviolet Light Treatment, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, No. 52, No. 4 (2013) pp. 04CK01-1-4.

2. Tomoyuki Oshiro, Takeshi Tamura, Hiroshi Kageyama, Yasuhiko Shirota, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Performance of Blue Fluorescence and Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using an Molecular Material with High Hole Drift Mobility, Phys. Status Solidi, 査読有, C 9, No. 12 (2012) pp. 2549-2552.

3. Hirotake Kajii, Toshinari Kojima, Yutaka Ohmori, Multilayer polyfluorene-based light-

emitting diodes for frequency response up to 100MHz, IEICE Trans. Electron., 査読有, Vol. 94-C, No. 2 (2011) pp. 190-192.

4. Hiroshi Kageyama, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Yasuhiko Shirota, MoO<sub>3</sub> as a Cathode Buffer Layer Material for the Improvement of Planar pn-Heterojunction Organic Solar Cell Performance, Appl. Phys. Express, 査読有, Vol. 4 (2011) pp.032301-1-3.

5. Hiroshi Kageyama, Hitoshi Ohnishi, Masataka Tanaka, Yutaka Ohmori, Yasuhiro Shirota, Organic Photovoltaic Devices Using a New Amorphous Molecular Material with High Hole Drift Mobility, Tris[4(2-thienyl)phenyl]amine, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 査読有, Vol. 16, No. 6 (2010) pp. 1528-1536.

6. Yutaka Ohmori, Development of organic light emitting diodes for electro-optical integrated devices, Laser & Photonics Reviews, 査読有, Vol. 4, No. 2 (2010) pp. 300-310.

7. Yutaka Ohmori and Hirotake Kajii, Organic Devices for Integrated Photonics, Proceedings of IEEE, 査読有, Volume 97, Issue 9 (2009) pp. 1627-1636.

8. Tatsunari Hamasaki, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, Satoshi Minakata, Ryoji Tsuruoka, Toshiki Nagamachi, Yutaka Ohmori, Fabrication and characteristics of polyfluorene based organic photodetectors using fullerene derivatives, Thin Solid Films, 査読有, Vol. 518 (2009) pp. 548-550.

[学会発表] (計 228 件)

1. Yutaka Ohmori, Solution processed photonic devices utilizing poly(alkylfluorene) derivatives, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, ICFPE2012, September 6-8, 2012, Yasuda Auditorium, The University of Tokyo, Tokyo, Japan.

2. Yutaka Ohmori, Polymeric Opto-electronic Devices for Optical Signal Transmission, 7th International Symposium on organic Electronics, 7-8 June 2012, NTT Musashino R&D Center, Musashino-shi, Tokyo, Japan.

3. Yutaka Ohmori, Hirotake Kajii, and Toshinari Kojima, Enhanced and Fast Emission from Polymeric Light Emitting Diodes with Sandwiched Structure, The 11th International

Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-11), November 7-8, 2011, Ewha Womans University, Seoul, Korea.

4. Y. Ohmori, H. Kajii, T. Kojima, Polymeric Light Emitting Diodes Operating at 100MHz and Application for Optical Signal Transmission, 12th International Conference of Nonlinear Optics and International Conference of Organic photonics 2011 (ICONO 12 & ICOPE 2011), 6-9 September 2011, Dublin Ireland.

5. 梶井博武、大森 裕、燐光有機EL素子の過渡EL特性、電子情報通信学会、有機エレクトロニクス研究会 (OME)、2011. 6. 30、機械振興会館 (東京都港区)。

6. Yutaka Ohmori, Polymer Light Emitting Diodes Utilizing Poly(alkylfluorene) Derivatives, SPIE Annual Meeting, the International Symposium on Optics & Photonics 2010, 1-5 August 2010, The San Diego Convention Center, San Diego, California, USA.

7. Yutaka Ohmori, Tatsushi Hamasaki, Hirotake Kajii, Taichiro Morimune, Satoshi Minakata, Ryoji Tsuruoka, and Toshiki Nagamachi, Polymeric High Speed Photodetectors Utilizing Poly(alkylfluorene) and Fullerene Derivatives, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, July 4-9, 2010, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan.

8. Hirotake Kajii, Toshinari Kojima, Ryotaro Takata, Daisuke Kasama and Yutaka Ohmori, Fabrication and Characteristics of Polymer Light-Emitting Diodes for High-Speed Operation, , International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, July 4-9, 2010, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan.

9. 梶井博武、大森 裕、共役ポリマーによる印刷技術で作製する有機発光・受光素子、日本化学会第90春季年会 (2010)、アドバンス・テクノロジー・プログラム(ATP)先端機能材料、平成22年3月26日~29日、近畿大学本部キャンパス (大阪府東大阪市)。

10. Yutaka Ohmori, Hirotake Kajii, Kyohei Koiwai and Yohei Hirose, Fabrication and Characteristics of Ambipolar Organic Field Effect Transistors Utilizing Polyfluorene Derivatives, International TFT Conference (ITC'10), January 28-29, 2010, Himeji, Hyogo, Japan .

11. Yutaka Ohmori, Solution Processed Organic Light Emitting Diodes and Photodetectors for Optical Signal Transmission, Japan-Europe Joint Workshop on Organic Photonics and Electronics (ISAOP-9), September 3-4, 2009, Bunratty, Ireland .

12. Yutaka Ohmori, Tatsunari Hamasaki, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, Printable Photodiodes Utilizing Conducting Polymers and Fullerene Derivative, 14th Microoptics Conference, Diamant Conference and Business Centre, Sept. 25-27, 2008, Brussels, Belgium.

[図書] (計 10 件)

1. 大森 裕, 溶液プロセスが可能な導電性有機材料と受発光素子への応用, ” プリンテッドエレクトロニクス技術最前線”, 株式会社シー・エム・シー出版, pp. 259 - 266 (2010).

2. Yutaka Ohmori, Organic Light Emitting Diodes and Photo-detectors for Optical Communications, “Organic Electronics: Materials, Physics, Processing and Device Applications”, CRC Press, pp. 511-528 (2009).

[その他]

ホームページ等

<http://oled.eei.eng.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大森 裕 (OHMORI YUTAKA)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50223970

### (2) 研究分担者

梶井博武 (KAJII HIROTAKE)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00324814

景山弘 (KAGEYAMA HIROSHI)

琉球大学・工学部・准教授

研究者番号：50294038

### (3) 連携研究者

森宗 太一郎 (MORIMUNE TAICHIRO)

香川高等専門学校・講師

研究者番号：30455167