

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656218

研究課題名（和文） 液晶能を利用した熱拡散法による燐光発光高分子トランジスタの開発

研究課題名（英文） Development of Phosphorescent Polymer Light-Emitting Transistors Using Liquid Crystalline by

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：

本研究では、駆動と発光を兼ね備えた高効率な発光トランジスタを実現するため、液晶能を有する導電性高分子が熱処理により自己組織的に配列する現象を利用し、有機トランジスタに光機能を付加する方法として、熱拡散による高分子薄膜中への燐光性色素材料の拡散制御を試みた。赤色燐光材料をアルキルフルオレン高分子に熱拡散ドーピングして作製したトップゲート型高分子トランジスタにおいて、両極性の特性と赤色発光の両方が観測された。熱拡散による高分子薄膜中への燐光性色素材料の拡散制御により結晶性薄膜を用いた有機層/絶縁膜界面にキャリアが伝導する燐光発光高分子トランジスタを開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In order to obtain phosphorescent emission from organic field-effect transistors, thermal diffusion of a phosphorescent dye at the interface between the active layer and gate insulator was controlled by utilizing the fact that liquid-crystalline semiconducting polymers self-organize due to reorientation of the molecules and increase in the size of the crystalline regions during thermal annealing. For top-gate type devices using poly(alkylfluorene) doped with a red emissive phosphorescent material, ambipolar characteristics and red emission from the phosphorescent material were clearly observed. We demonstrate the possibility of producing phosphorescent organic light-emitting transistors using a liquid-crystalline semiconducting polymer doped with phosphorescent emissive dopants by the thermal diffusion method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,800,000	840,000	3,640,000

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) 電子・電気材料, (2) 電子デバイス, (3) 有機導体, (4) 分子性固体,

(5) 光物性, (6) 有機発光トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

有機半導体材料を用いた電子光デバイスの作製方法において、溶液プロセスは真空プロセスに比べ低コスト・高スループットであり、大面積化が可能など多くの魅力的な利点を持っている。このような有機半導体材料の

利点を活かし、フレキシブルな電子機器への応用が期待されているが、特に結晶性薄膜を用いた有機電界効果トランジスタ(OFET)は電子機器を駆動するためのデバイスとして現在、盛んに研究が行われている。

また、OFETには上記のような特長に加え

て様々な素子構造をとることが出来るという特長も併せ持つ。OFETの素子構造はキャリアの流れる方向により横型構造と縦型構造の2つに大別できる。横型構造にはさらにゲート電極がデバイスの下部か上部に設けるかでボトムゲート型とトップゲート型に分類でき、ソース・ドレイン電極を有機層に対してどう配置するかでトップコンタクト型とボトムコンタクト型に分類できる。また、キャリアが縦方向に流れる縦型構造も高速動作や大電流化が実現できることから様々な研究がなされている。

一方、アモルファス性薄膜を用いた有機ELにおいては、一重項励起子による蛍光より三重項励起子を用いた燐光材料を用いることで、理論限界に近い高効率な発光素子が達成されている。

有機発光トランジスタ(OLET)は有機ELの発光機能とトランジスタの駆動機能を合わせ持つことから、新しい有機発光デバイスとして期待されている。

2. 研究の目的

OFETは様々な素子構造をとりうるが、それぞれ作製プロセスが違うため、半導体/絶縁膜界面や半導体/金属界面状態が異なり、トランジスタ特性に大きく影響を与える。また、OFETにおいて、ゲート絶縁膜は移動度や閾値特性等に大きな影響を与えることが知られている。特に絶縁層/半導体層界面での特定の官能基の存在にn型OFETは著しく依存する。

本研究では、駆動と発光を兼ね備えた高効率な発光トランジスタを実現するため、液晶能を有する導電性高分子が熱処理により自己組織的に配列する現象を利用し、有機トランジスタに光機能を付加する方法として、熱拡散による高分子薄膜中への燐光性色素材料の拡散制御を試みた。結晶性薄膜を用いた有機層/絶縁膜界面にキャリアが伝導する燐光発光高分子トランジスタを開発することを目指し、検討を行った。

3. 研究の方法

液晶能を有する共役ポリマー材料を用いた三重項励起子による高効率な燐光発光高分子トランジスタの実現を目指し、ドーパントとして用いる燐光材料の三重項準位の電子伝導に与える影響に着目した素子作製とデバイス評価を行った。

横方向の伝導は、有機発光トランジスタ特性から、縦方向の伝導は、有機EL特性から、それぞれ分離して検証する手法の確立を目指し、下記の検討を行った。

- 導電性高分子薄膜への熱拡散による燐光色素材料のドーパ濃度勾配の確立
- 横型素子である有機発光トランジスタ

による横方向伝導の検討

- 縦型素子である有機EL素子による縦方向伝導の検討
- 燐光材料ドーパ導電性高分子薄膜を用いた燐光発光高分子トランジスタの作製と評価

本研究では、有機半導体に従来、高い蛍光量子収率を持つ有機EL材料として知られ、有機発光トランジスタへの展開も期待できるフルオレン系材料に着目し、検討を行った。ポリフルオレン系共役高分子は最初に青色有機EL素子として報告された高分子材料であるが、骨格は同じでも側鎖の違いや、共重合体を形成することにより発光波長を制御でき、青色から赤色までの発光を実現出来る。また、ゲスト材料として色素をフルオレン系材料にドーピングすることで、高分子から色素材料にエネルギー移動させることにより、発光波長を変化させることが出来る。

図1に示すトップゲート・ボトムコンタクト型構造のOLETを作製した。作製は、ソース・ドレイン電極として、パターニングしてチャンネル長0.1mm、チャンネル幅2mmになるようにIndium Tin Oxide (ITO)でコーティングされたガラス基板上を用いた。まず、ホスト材料として青色発光材料であるpoly(9,9-dioctylfluorene) (F8)をスピコート法により60nm成膜した。そして、ゲスト材料として赤色燐光材料であるtris[1-phenylisoquinolino-C2,N]iridium (III) (Ir(piq)₃)を真空蒸着法により蒸着した。その後、窒素雰囲気中で有機半導体層F8の液晶転移温度以上の200°Cで加熱することでF8層にIr(piq)₃を熱拡散によりドーパした。ドーパ量はIr(piq)₃の蒸着量で制御した。絶縁膜には、溶液プロセスにて、電子トラップとして働くOH基の無いpoly(methyl methacrylate) (PMMA)を600nm成膜し、真空蒸着法でゲート電極としてAgを50nm蒸着した。

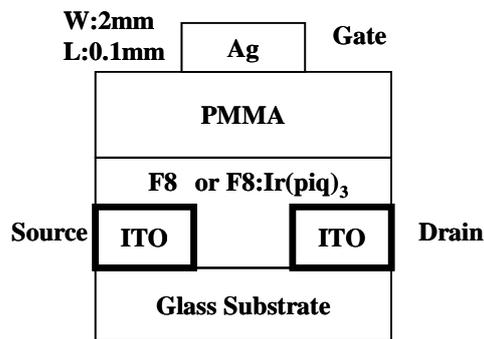


図1 素子構造

4. 研究成果

本研究では、ソース・ドレイン電極にITOを用い、有機薄膜作製後に、ゲート絶縁膜

として有機高分子絶縁膜を用いたトップゲート構造を検討し、デバイス特性への影響を調べた。一般的に、有機半導体層のグレインが大きいほどグレイン内移動が支配的となり、グレイン間のキャリアトラップの影響も小さくなる。液晶能を有する共役高分子薄膜を液晶転移温度以上に上げることで、有機半導体層のグレインが大きくなり、良好なトランジスタ特性が得られる。本研究で用いた F8 は、示差走査熱量測定より液晶転移温度が約 160°C と見積もられたため、200°C で加熱した薄膜を用いた。また、ITO 電極は大気中で比較的安定であり、有機 EL 素子に代表される有機デバイスにおいて一般的に正孔注入電極として用いられるが、また n 型半導体であることから電子注入電極としても使用可能である。また、金属電極に比べて、電極/有機層界面での励起子失活を起し難いことが期待される。本研究で用いた ITO 電極の仕事関数は F8 の HOMO 準位と LUMO 準位の中央付近に位置する。そのため、適切なゲート電圧を印加する事で、ITO 電極から正孔と電子を両方とも有機半導体層に注入出来る。更に、適切なゲート電圧の印加時では正孔と電子を同時に有機半導体に注入し、絶縁膜/有機半導体層界面に引き付ける事で分子内励起子を形成し発光を生じる OLET を実現可能である。

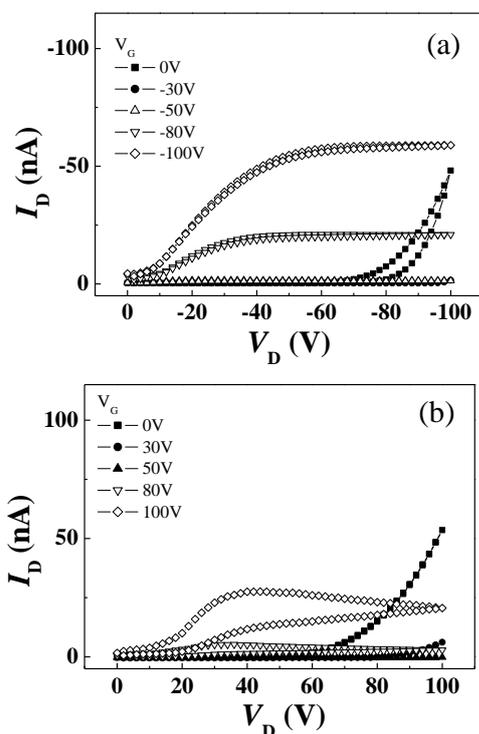


図 2 (a)p 型と (b)n 型動作時の F8:Ir(piq)₃(0.75 nm)薄膜を用いた OFET の出力特性

F8 高分子膜上に蒸着する Ir(piq)₃ の量を変化させることで有機層へのドーブ量を変えたときの電気特性と光学特性を調べた。図 2 に 0.75 nm の蒸着膜厚の Ir(piq)₃ を熱拡散ドーブした F8:Ir(piq)₃(0.75 nm) 薄膜を用いた OFET の代表的な出力特性を示す。F8 単層の OFET と同様に両極性を示すことがわかる。そのため、ゲート電圧によって発光を制御でき、適切なドーブ濃度により、両極性に起因する発光が可能である事が示された。図 3 に、F8 および F8:Ir(piq)₃(0.75 nm) 薄膜を活性層に有する OLET の EL 発光スペクトルを示す。F8 のみの素子の場合、F8 に基づく青色発光が観測され、Ir(piq)₃ を 0.75 nm 蒸着した薄膜を用いた OLET の発光スペクトルより Ir(piq)₃ に対応する赤色発光が得られた。よって、燐光材料の熱拡散ドーブ薄膜による燐光 OLET の作製が実証された。この発光は適切なゲート電圧を印加することによって有機半導体層に正孔と電子が同時に注入され、絶縁膜/有機半導体層界面に誘起され再結合をしたことによるものである。

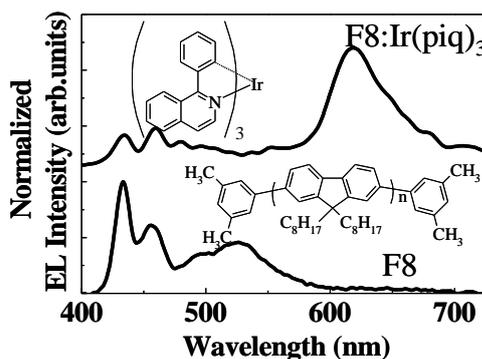


図 3 F8 および F8:Ir(piq)₃ OLET の EL 発光スペクトル

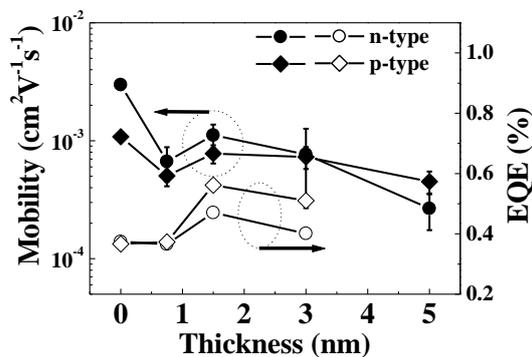


図 4 OLET の移動度と外部量子効率 (EQE) の Ir(piq)₃ 蒸着量依存性

図4に OLET の移動度と外部量子効率 (EQE) の $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 蒸着量依存性を示す。OLET は両極性の特性を示し、正孔および電子の移動度は F8 単層素子の場合の $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ から蒸着量が増加するにつれ、 $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に減少した。正孔と比べて電子の移動度の減少度が大きいのは、 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 分子がより電子トラップとして働くためである。また、外部量子効率は $\text{Ir}(\text{piq})_3$ を単分子層程度(1.5nm)蒸着した時が最も高く、F8 単層の0.4%より改善し、0.5~0.6%であり、蒸着量を増やしても単調増加とならなかった。これは $\text{Ir}(\text{piq})_3$ がキャリアトラップとして働き、伝導を妨げているためだと考えられる。さらに、外部量子効率が大きく改善されなかった理由は、発光が蛍光と燐光の両方で起こり、F8 の一重項及び三重項から $\text{Ir}(\text{piq})_3$ の三重項へのエネルギー移動が十分なされなかったためである。

X線光電子分光分析(XPS)測定から、高分子表面から Ir 錯体がドーブされていることが確認できる一定の成果が得られた。しかしながら、Ar エッチングの際の拡散の影響とエッチング手法の問題があり、完全な定量的な拡散状態の評価は難しいと判断された。PL測定から、高分子材料から燐光材料へのエネルギー遷移過程について検討を行い、熱拡散ドーブにより、膜中に燐光材料が濃度分布をもって分散していることが示唆された。青色レーザー光を用いて、熱拡散させたポリアルキルフルオレン結晶薄膜における分光測定から、ホストからゲストへのエネルギー移動の検討を行った。赤色燐光材料を拡散ドーブさせたポリアルキルフルオレン結晶性薄膜から、2成分以上の蛍光発光の過渡特性が観測され、さらなるゲスト材料の選択により高効率化が図れることが示唆された。更に、縦方向の伝導を調べるため、ITO 電極を用いた縦型素子である有機 EL 素子を作製し、作製条件の変化の伴う特性変化から、燐光材料の高分子膜中への拡散状況を調べ、現状では、膜中で不均一に $\text{Ir}(\text{piq})_3$ が拡散していることが示唆された。

また、ソース・ドレイン電極からの注入によっても、発光効率や発光強度が影響を受け、有機発光トランジスタ特性の主に銀電極と ITO 電極を用いたソース・ドレイン電極依存性に関しても検討を行った。ゲート電圧の掃印によるソース・ドレイン間での発光サイトの位置や動的変化の観察から、有機薄膜中における伝導に関する情報を、光学的情報として得て、解析から高効率化に向けて検討を行い、銀電極の場合、電極近傍での励起子消光の影響が大きく、ITO 電極を用いることで、その影響を抑えられることを見出した。

本研究では、有機発光トランジスタのソース・ドレイン電極に ITO を用い、有機薄膜作製後に、ゲート絶縁膜として有機高分子絶縁

膜を用いたトップゲート構造を検討し、フルオレン系共役高分子による両極性発光トランジスタを作製した。次に液晶能を有する共役高分子が熱処理により自己組織的に配列する現象を利用し、有機トランジスタに光機能を付加する方法として、高分子薄膜中への赤色燐光材料の熱拡散の制御を試みた。フルオレンの基本骨格である F8 結晶性薄膜を用いた有機層/絶縁膜界面にキャリアが伝導する赤色燐光有機発光トランジスタの作製に成功した。従来報告された素子に比べ、赤色燐光有機発光トランジスタ素子としては、最高レベルの発光効率を得られた。今後、液晶性を有し、三重項準位が高く、かつ移動度が高い材料を開発することで、より高効率化が図れるものと考えられ、本研究結果は、更なる有機発光デバイスの可能性が広がることが期待される。

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 5 件)

- ① Hirotake Kajii, Daiki Terashima, Yusuke Kusumoto, Ikuya Ikezoe, and 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、Vol. 52, No. 4, (2013) pp.04CK01-1-4. DOI: 10.7567/JJAP.52.04CK01
- ② Daiki Terashima, Yusuke Kusumoto, Hirotake Kajii, and Yutaka Ohmori, Influence of UV Irradiation on Characteristics of Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Utilizing Poly(alkylfluorene), Molecular Crystals and Liquid Crystals, 査読有、Vol. 567, Issue 1, (2012) pp. 39-43. DOI: 10.1080/15421406.2012.702378
- ③ Hirotake Kajii, Yusuke Kusumoto, Ikuya Ikezoe, Yutaka Ohmori, Top-Gate Type, Ambipolar, Phosphorescent Light-Emitting Transistors Utilizing Liquid-Crystalline Semiconducting Polymers by the Thermal Diffusion Method, Organic Electronics, 査読有、Vol.13, (2012) pp. 2358-2364. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.06.030
- ④ Kyohei Koiwai, Hirotake Kajii, and Yutaka Ohmori, Effect of film morphology on ambipolar transport in top-gate-type organic field-effect transistors utilizing poly(9,9-dioctylfluorene-co-biothiophene), Synthetic Metals, 査読有、Vol 161 (2011) pp. 2107-2112. DOI: 10.1016/j.synthmet.2011.08.003

他 1 件

〔学会発表〕 (計 24 件)

- ① Hirotake Kajii, Daiki Terashima, Yusuke Kusumoto, Ikuya Ikezoe, and Yutaka Ohmori, Printable Top-Gate Type Polymer Light-Emitting Transistors with Amorphous Fluoropolymer Insulators Patterned by Using the Vacuum UV Treatment, 2012 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2012), September 26, 2012, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan.
- ② Hirotake Kajii, Y. Kusumoto, I. Ikezoe and Y. Ohmori, Printable Organic Light-Emitting Transistors Based on Crystallized Organic Films for Display Applications, International Union of Materials Research Society - Int'l Conf. on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012) 2012 年 09 月 24 日 Pacifico Yokohama, Japan
- ③ Hirotake Kajii, Yusuke Kusumoto, Ikuya Ikezoe and Yutaka Ohmori, Fabrication and Characteristics of Ambipolar, Phosphorescent Organic Light-Emitting Transistors Utilizing Liquid-Crystalline Fluorene-Type Polymers as the Host, 2012 MRS Spring Meeting, April 9 - April 13, 2012, Moscone West Convention Center - San Francisco, California, USA.
- ④ Hirotake Kajii, Yusuke Kusumoto, Daiki Terashima, and Yutaka Ohmori, Top-Gate-Type, Ambipolar, Light-Emitting Transistors Utilizing Liquid-Crystalline Fluorene-Type Polymers, ナノ界面制御電子デバイスの国際討論会 (IDC-NICE), 2011 年 10 月 19-22 日、Kyushu National Museum, Dazaifu, Japan.
- ⑤ Hirotake Kajii, Yusuke Kusumoto, Daiki Terashima, Yutaka Ohmori, Ambipolar, Light-Emitting Transistors Utilizing Liquid-Crystalline Semiconducting Polymers, Sixth Photonics Center Symposium "Nanophotonics in Asia 2011" Organized by Photonics Center, Osaka University, Shima Kanko Hotel Classic, Ise, Mie, Japan.
- ⑥ 梶井 博武、楠本 悠介、池添 郁也、大森 裕、燐光材料の熱拡散ドーブ共役高分子薄膜を用いた燐光有機発光トランジスタの開発、M&B E 研究会、「有機分子・バイオエレクトロニクスの最新研究トレンド」、2012 年 6 月 22-23 日、三重大学 (三重県、津市)
- ⑦ 梶井 博武、楠本 悠介、大森 裕、液晶能を有する導電性高分子を用いた燐光有機発光トランジスタ、薄膜材料デバイス研

究会、2011 年 11 月 5 日、龍谷大学 アバンティ 響都 (きょうと) ホール、京都府京都市.

他 17 件

〔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

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