

平成 30 年 5 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289087

研究課題名(和文) 界面工学に基づく積層型有機発光トランジスタのキャリア輸送と面発光に関する基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental study on carrier transport and in-plane emission in bilayer organic light-emitting transistors based on interfacial engineering

研究代表者

梶井 博武 (Kajii, Hirotake)

大阪大学・工学研究科 ・准教授

研究者番号：00324814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体/絶縁膜、有機/有機、ゲスト/ホスト、有機/金属界面の界面工学の観点から、有機発光トランジスタ素子の移動度、外部量子効率及び発光パターンの改善に関して研究を行った。トランジスタ構造で面発光を実現する上で薄膜転写法による両極性フルオレン系結晶性高分子を用いたヘテロ構造化による新しい手法を開発した。改良した薄膜転写法にて種々の配向した積層薄膜の形成とそれを用いたデバイス作製を実現した。積層素子の各層のエネルギー準位、閾値と移動度が主に各層のキャリア輸送に大きな影響を与え、各層に正孔と電子のチャネルを分離することで面発光を実現した。

研究成果の概要(英文)：From the viewpoints of interfacial engineering such as organic/dielectric, organic/organic, guest/host, and organic/electrode interfaces, the improved external quantum efficiency, field-effect mobility, and emission pattern of top-gate-type organic light-emitting transistors (OLETs) based on ambipolar fluorene-type polymers are investigated. The concept of using an ambipolar bilayer semiconducting heterostructure in OLETs is introduced to provide a new approach to achieve surface emission. The fabrication of various oriented bilayers based on crystallized conjugated polymers is demonstrated by using improved film transfer processes. There are three factors that affect the transport of carriers, i.e., the energy level, threshold voltage, and mobility of each layer for heterostructure OLETs. This work is anticipated to be useful for the development of in-plane light-emitting transistors.

研究分野：工学

キーワード：電子・電気材料 電子デバイス 分子性固体 ヘテロ構造 薄膜転写 光物性 有機発光トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

高温の製造プロセスを必要とするため環境負荷が大きいシリコン半導体を中心とした産業を補完し、環境に配慮した豊かな社会を実現するために、有機半導体を中心としたエレクトロニクスデバイスに関して更なる研究開発及びその原理の追及が必要不可欠である。

有機トランジスタは、結晶性の単層薄膜を中心に、移動度の向上が検討されている。近年、特に有機発光 (EL) 素子と有機トランジスタを組み合わせた新デバイスの検討がなされており、有機トランジスタに発光機能を持たせた有機発光トランジスタ素子 (OLET) は、トランジスタと発光部とを別々に有する従来のデバイスに比べ、作製プロセスの簡略化、デバイスのコンパクト化が期待できるデバイス化技術である。

有機 EL 素子は、ディスプレイや照明用途に適した面発光素子であり、主に素子の積層化と発光層へのドーピング手法の確立により特性改善を図ってきた。特に、実用面を考えると、積層界面間でのキャリアの伝導過程と発光過程及びホスト・ゲスト間でのエネルギー移動過程が重要な要素である。

OLET においても、印刷プロセスによる結晶性積層薄膜の形成技術の確立とヘテロ構造 OLET に基づく素子の機能性向上が重要な課題である。

2. 研究の目的

有機結晶性薄膜に基づく従来の横型素子である有機発光トランジスタは、線発光であるため、アモルファス系材料に基づく面発光素子である有機 EL に比べて、欠点とされてきた。

本研究では、印刷プロセスにより作製された積層 OLET において、積層構造の両極性を有する両界面に形成された p-チャネルと n-チャネルの 2 つのチャネル内で、それぞれ正孔と電子が同時に各層に伝導する状態を実現する。それにより両有機層の移動度とエネルギー準位の差が、キャリア伝導と発光特性に与える影響を明らかにし、界面工学に基づくデバイス物理の解明と面発光に必要な界面形成技術とその評価法を確立する。さらにチャネルが形成する伝導路にドーパしたドーパントとホスト材料との発光遷移過程や伝導機構を検討し、高効率・発光色可変発光トランジスタを実現することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で採用したトップゲート型素子構造の場合、有機高分子絶縁膜/有機半導体界面に相当する有機半導体のモフォロジーを直接、原子間力顕微鏡により観測することが可能となる。また、ゲート電極が有機半導体層の上部に形成するトップゲート構造を用いることで、絶縁膜による有機層の封止効果や素子作製プロセスの簡略化も期待できる。本研究で有機半導体に従来、高い蛍光量子収率

を持つ有機 EL 材料として知られ、OLET への展開も期待できる共役高分子の中で主にフルオレン系材料に着目し研究を行った。ポリアルキルフルオレンは最初に青色有機 EL として報告された高分子材料であり、フルオレンの基本骨格を有し加工性に優れ、熱処理等によりその膜の相状態が種々に変化する。適切な加熱処理により共役高分子は分子凝集状態が変化し自己組織的に結晶性薄膜を形成する。

従来の手法として分子構造の異なりによる可溶性溶媒の異なりを利用して積層構造を作製するだけでなく、種々の界面形成を行うことを目的に、分子間の弱い結合性である特徴を利用して熱転写法による有機層の貼り合わせにより種々の積層薄膜の作製を試みた。それによりエネルギー準位の異なる共役高分子を用いて積層構造の形成を行った。

自作した熱転写装置を用い、薄膜転写手法の 1 種である poly (dimethylsiloxane) (PDMS) 版を用いたコンタクトプリント法における条件の最適化と加熱手法を改良して、従来ほとんど実現されていない 10nm オーダーの薄膜の均一性の高い結晶性高分子半導体薄膜の積層薄膜化を試みた。

さらにフルオレン系共役高分子は主鎖の配向を制御することにより電気及び光学的特性に異方性が現れる。OLET として実施例が報告されていない配向した高分子結晶性薄膜の積層化を実現するため、溶媒下で行う浮遊薄膜転写法と従来のコンタクトプリント法の両手法を改良して配向を任意に制御した積層薄膜形成も行った。

水分・酸素の極微量でも含まれると急激に電子伝導が妨げられて両極性特性が失われるため、不活性ガスで満たされたドライボックス中に発光トランジスタの測定系を構築して細心の注意を払い、結晶性高分子トランジスタ素子の両極性のトランジスタ特性の計測を行った。

一方、ソース・ドレイン (S/D) 電極間のチャネル領域の発光パターンを観測するため、顕微鏡下において高真空中で OLET 特性を測定できる測定系を構築して、ゲート・ドレイン電圧掃引時の発光特性の計測を行った。

4. 研究成果

活性層が単層の OLET の場合、S/D 電極から注入された OLET の活性層中の電荷キャリアはチャネルを形成する。適切な S/D 電極を選択し、両極性材料を用いると電子と正孔の両方のチャネルを形成することができる。キャリアは、絶縁膜/有機層界面の数ナノメートル付近を伝導し、絶縁層/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、線状の発光を生じる。フルオレン系共役高分子を用いた通常の単層型の OLET では S/D 電極間で線状発光が得られる。(図 1(a))

まず、青色と緑色発光材料の poly(9,9-dioctylfluorene), F8 と poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), F8BT による結晶性薄膜

を活性層にそれぞれ用いた単層 OLET の特徴を下記に示す。図 2 にスピコート法で作製した F8BT 単層 OLET と F8 単層 OLET のドレイン電圧(V_D)を 150V 印加時のドレイン電流 (I_D) とゲート電圧 (V_G) の関係を表す伝達特性を示す。単層 OLET ではドレインとゲート電極に正電圧を印加することで、ドレイン電極から正孔が、ソース電極から電子が注入される。図 2 に示すように、OLET の伝達特性は”V 字”型になり、両極性動作を示す。正孔と電子移動度は約 $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。正バイアスの場合、”V 字”の左側が正孔電流、右側が電子電流に対応する。電子の閾値電圧を比較すると、F8BT 単層が約 30 V、F8 単層が約 90 V と大きく異なっている。これは図 3 のエネルギーダイアグラムから分かるように、F8BT と F8 の LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 準位の差に起因しており、S/D 電極の ITO の仕事関数と F8BT の LUMO 準位の差が小さい F8BT の方が電子の閾値電圧が小さくなる。この F8BT と F8 の閾値電圧の差と LUMO 準位の差がヘテロ構造 OLET の電気光学特性を理解する上で重要になる。また、電極から注入された正孔と電子が有機半導体層/絶縁膜界面に p チャネルと n チャネルを形成し、線状に発光する。

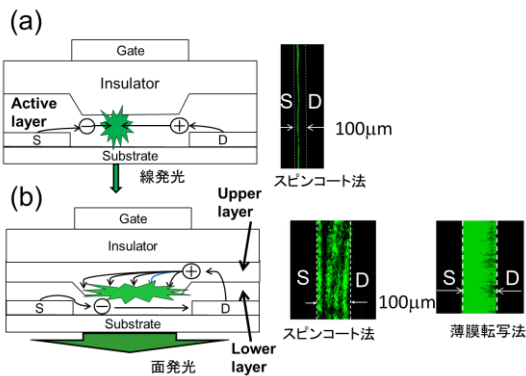


図 1 (a)F8BT 単層 OLET と (b)F8BT/F8 積層 OLET の素子構造と発光像

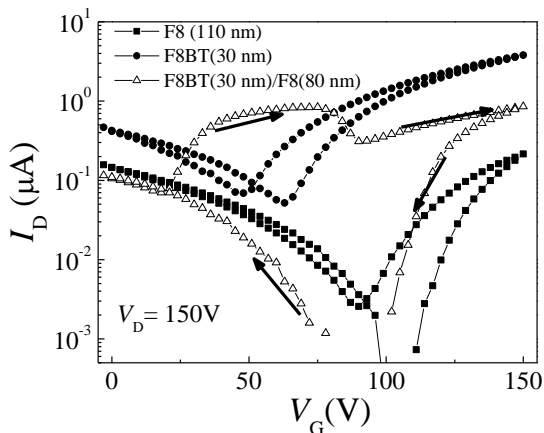


図 2 F8, F8BT 単層と F8BT/F8 積層構造 OLET の伝達特性

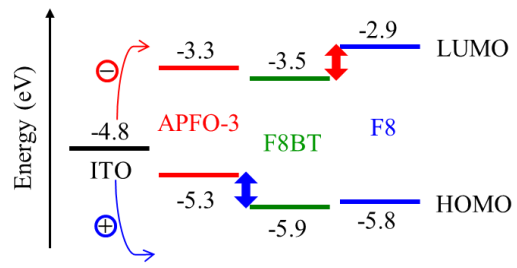


図 3 エネルギーダイアグラム

スピコート法により膜厚が約 30 nm の F8BT 下層と約 80 nm の F8 上層薄膜を形成したヘテロ構造 OLET の伝達特性から電子電流が 2 段階に変化していることがわかる。低ゲート電圧印加時は F8BT と F8 の HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) 準位のエネルギーはほとんど差がないためであり、正孔では F8 を主に流れる。これは F8BT が F8 よりも電子閾値電圧が低く、F8BT の LUMO が F8 よりも低いため、図 3 のエネルギーダイアグラムから F8 が電子ブロック層としての役割を果たし、F8BT 層に低ゲート電圧で電子が伝導することが可能であることを示唆している。

一方、電子の閾値電圧は F8BT の方が F8 よりも低いため、ゲート電圧を大きくするにつれて電子の伝導が主に F8BT のみから F8 側にも伝導するようになる。従って、ヘテロ構造 OLET ではゲート電圧を増加する順方向掃引時に、単層 OLET の”V 字”型とは異なる”W 字”型の伝達特性を示すようになる。

図 1(b)にヘテロ構造 OLET の発光パターンを示す。図 1 (b)は電子が F8BT 下層を流れ、正孔が F8 上層を主に流れるゲート電圧を印加した時の様子であり、単層 OLET では観測されなかった S/D 電極間にて面状に発光する現象が得られた。この現象はチャンネル全体で再結合が行われているために起こったと考えられ、正孔が F8-絶縁膜界面だけではなく F8-F8BT 界面にも流れていることが示唆される。即ち、活性層の膜厚に比べて S/D 電極間が 100 μm で十分長いにもかかわらず、活性層膜厚が 100 nm 程度の横型トランジスタ構造でも、面内(in-plane)にわたって、キャリア再結合領域を形成することが可能であることを示している。

しかしながらスピコート法のみで作製した積層素子では面状発光面の不均一性がみられ、上層の薄膜形成に問題があることが示唆された。そのため、最適化した薄膜転写手法を導入することで上部層成膜時の下部層の溶解やダメージを防ぐことができ、比較的容易に有機層の積層が可能となった。F8 と F8BT の複素屈折率を用いて、F8BT/F8 界面の F8BT 側に励起源があると仮定して有機デバイスシミュレータ Setfos (サイバネットシステム) を用いてスペクトル解析を行った。 $V_G=20 \text{ V}$ 時の実験結果とシミュレーション結果が良い一致を示している。(図 4)発光像の結

果からも薄膜転写法を用いることで、S/D 間で均一な F8 上層膜厚が成膜されていることを示している。薄膜転写手法により積層高分子結晶性薄膜の形成手法の確立と上層の膜厚を変えることによってキャリアバランスを制御した結果、ヘテロ構造からの均一な面発光を達成した。(図 1(b))

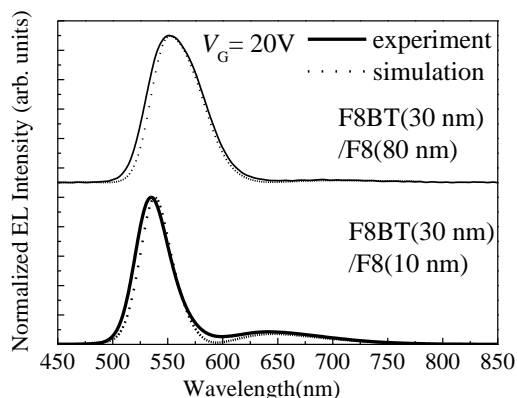


図 4 種々のヘテロ構造素子からの EL スペクトルとシミュレーション結果

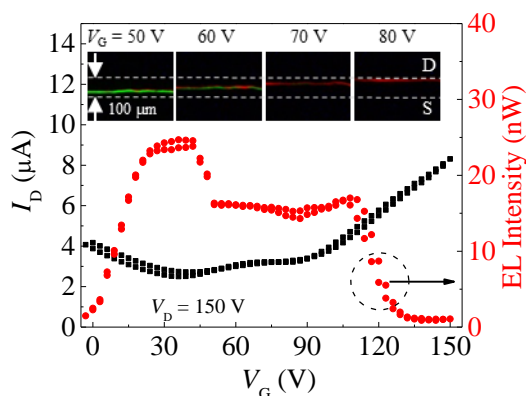


図 5 F8TBT/F8BT ヘテロ構造 OLET の電気光学特性と発光像

両有機層の移動度とエネルギー準位の差がキャリア伝導と発光特性に与える影響を明らかにするため、異なる HOMO・LUMO 準位を有する材料によるヘテロ構造型素子として、赤色発光材料である poly(9,9-dioctyl fluorene-co-dithienyl-benzothiadiazole), F8TBT と緑色発光材料である F8BT をそれぞれ下層と上層に用いた素子を作製した。F8TBT(30 nm)/F8BT(80 nm)素子における電気光学特性と発光像の代表的な例を図 5 に示す。

HOMO 準位に差があるため、ゲート電圧を大きくするにつれて上層まで正孔が注入できなくなり、正孔の伝導が下層に切り替わる。一方、LUMO 準位に差がないため、閾値電圧を超えると上層まで電子が注入される。よって、電子伝導性に優れた上層 F8BT に電子、正孔伝導性に優れた下層 F8TBT に正孔の伝導が可能となる。(図 3) このように正孔と電子の伝導が各層で分離されることで、膜厚方向の発光再結合位置が変化し、多色発光が得

られると同時に、ヒステリシスが少なく、広いゲート電圧の掃引範囲で一定の発光強度が維持可能である。すなわち、ゲート電圧を変化させることで多波長発光可能な微小光源素子への応用が期待できる。

種々のヘテロ構造素子の特性評価からヘテロ構造 OLET において面状発光を得るには正孔と電子のチャネルを分離する必要がある、適切なエネルギー準位と移動度が異なるフルオレン系高分子材料を用いて実現できた。トップゲート型ヘテロ構造 OLET を作製し、上層に配向薄膜を用いて正孔移動度を向上させると、下層を流れる電子との再結合率が高くなり外部量子効率が向上した。積層素子において配向薄膜を用いて上層と下層の移動度のバランスをはかることで、面発光領域の発光特性改善が可能であることが明らかになった。

電界効果型による電荷輸送でチャネル形成により駆動する OLET は、より高移動度材料を用い、S/D 電極間のチャネル長を短くすることで電流量を増大させ、単位面積あたりでより高出力化が可能である。適切な絶縁膜を選択し、代表的なドナー・アクセプタ高分子である F8BT を用いた OLET を作製し、電子移動度がある特定の熱処理温度領域においてその他の熱処理温度の約 10 倍となることを見出した。この要因を調べるために原子間力顕微鏡観察を行ったところ、グレインサイズが増大し、熱処理温度の異なる F8BT 薄膜の X 線回折測定から、三次元的に適切な分子鎖の重なりが電子移動度向上に寄与していることが判明した。また、電子の移動度が高い中間相では、結晶粒界における電子トラップ密度の減少により、高い最大外部量子効率を得られることを明らかにした。さらにドナー・アクセプタ型フルオレン系 F8TBT の加熱プロセスを最適化することで、OLET の活性層に用いて $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の正孔移動度と両極性を示し、それに伴い活性層内のキャリアバランス及び発光強度・効率の改善が可能であることが示された。高分子である利点を活かし必ずしも結晶性の高い状態を利用せず、電気光学特性の改善が可能であることを明らかにした。

有機半導体層の加熱に伴う凝集状態の変化に着目して活性層に発光材料をドーブした発光トランジスタ構造を検討し、絶対 PL 量子収率等の光学測定から励起子ダイナミクスやエネルギー移動過程を検討し、 150°C 以下の低温でかつ印刷プロセスにて燐光発光ドーパントからの燐光が得られ、発光色可変及びホスト材料の発光効率よりドーブ系素子を用いることで 2 倍以上の改善を達成した。

電極-有機薄膜界面における電荷注入・励起子失活と発光特性の相関を調べるため、ITO や銀ナノワイヤ材料を S/D 電極に、カーボンナノチューブ材料をゲート電極に用いた OLET を作製し、電気光学特性比較を行い、

電極/有機層薄膜近傍での励起子失活の影響により、ITO 電極と銀ナノワイヤ電極との素子間で、電極近傍での発光時の特性が大きく異なることが明らかとなった。特に優れた電気伝導性や光透過性の性質を有する多層カーボンナノチューブ自立膜シート f-CNT を S/D 及びゲート電極に用いた素子では、ITO 電極と比較してキャリア注入特性が改善した。キャリア注入改善の要因には、f-CNT が F8BT 活性層と同じ π 共役系の伝導体であること、ワイヤ形状の f-CNT が活性層 F8BT と相互浸透した界面を形成して接触面積が向上したことが示唆された。また、透明なナノワイヤ電極を組み合わせて素子を作製することで、透明な発光トランジスタの作製に成功した。電極界面処理として自己組織化単分子膜等を用いることで、素子へのキャリア注入も改善できた。

薄膜転写技術によるヘテロ構造化高分子発光トランジスタの面発光の実現について示した。印刷技術で作製可能なフレキシブル有機エレクトロニクスデバイスの実現に向け、電極部分を含むオール溶液プロセス OLET の実現の可能性を示せた。

以上の結果から、応用面からは S/D 電極間から面状発光するヘテロ構造 OLET は、S/D 電極を微細化することで微小光源を容易に作製できることから、バーチャルリアリティや拡張現実用のマイクロディスプレイや光部品やセンサー用の微小光源への適用が期待される。また、発光由来層に配向膜を用いることでヘテロ構造ポリマー面発光トランジスタに偏光発光特性を付加可能である。分子の自己組織化と分子配向を含む高次構造を制御し、有機材料の特徴を生かした分子スケールのデバイスへの応用が期待される。

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 14 件)

- ① Hirotake Kajii, Fundamental and future prospects of printed ambipolar fluorene-type polymer light-emitting transistors for improved external quantum efficiency, mobility, and emission pattern, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、Vol. 57, 2018, pp. 05GA01-1-11 DOI:10.7567/JJAP.57.05GA01
- ② Hirotake Kajii, Organic light-emitting and photodetector devices for flexible optical link and sensor devices: Fundamentals and future prospects in printed optoelectronic devices for high-speed modulation, IEICE Electronics Express, 査読有、Vol. 14, No. 20, 2017, pp. 20172002-1-16. DOI:10.1587/elex.14.20172002
- ③ Hirotake Kajii, Takahiro Ohtomo,

Yutaka Ohmori, Electroluminescence emission patterns of organic light-emitting transistors based on crystallized fluorene-type polymers, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有、Vol. 56, No. 3S, 2017, pp. 03BA01-1-5 DOI: 10.7567/JJAP.56.03BA01

- ④ Yutaka Ohmori, Takahiro Ohtomo, Kazuya Hashimoto, Hitoshi Tanaka, Koichi Hiraoka, Shiro Iwata, Katsumi Yoshino, Alex Cook, Anver A. Zakhidov, Hirotake Kajii, Printable Organic Light-Emitting Devices and Application for Optical Signal Transmission, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 査読有、Vo. 16, No. 4, 2016, pp. 3228-3234 DOI: 10.1166/jnn.2016.12317
- ⑤ Takahiro Ohtomo, Kazuya Hashimoto, Hitoshi Tanaka, Yutaka Ohmori, Masanori Ozaki, Hirotake Kajii, Improved carrier balance and polarized in-plane light emission at full-channel area in ambipolar heterostructure polymer light-emitting transistors, Organic Electronics, 査読有、Vol. 32, 2016, pp. 213-219 DOI:10.1016/j.orgel.2016.02.037
- ⑥ Hirotake Kajii, Hitoshi Tanaka, Yusuke Kusumoto, Takahiro Ohtomo, Yutaka Ohmori, In-plane light emission of organic light-emitting transistors with bilayer structure using ambipolar semiconducting polymers, Organic Electronics, 査読有、Vol. 16, 2015, pp. 26-33 DOI: 10.1016/j.orgel.2014.10.032

他 8 件

[学会発表] (計 54 件)

- ① Hirotake Kajii, Takayuki Mashimo, Masahiko Kondow, Improved characteristics of top-gate-type organic light-emitting transistors based on Super Yellow emissive layers with various annealing temperatures, 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2018), 04-3, May 31-June 2, 2018, Sunmesse Tosu, Saga, Japan
- ② Hirotake Kajii, Polymer Light-Emitting Transistors for Flexible Printed Micro-Light Sources, 8th International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2017), S03-I01, Sep. 4-7, 2017, The Shilla Hotel, Jeju Island, Korea
- ③ Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Unique emission properties of heterostructure polymer

- light-emitting transistors based on crystalline conjugated polymer films, The 16th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-16), Oct.17-Oct.18, 2016, Shinoki Cultural Complex, Kanazawa, Ishikawa, Japan
- ④ 梶井博武、大友隆弘、近藤正彦、大森裕、結晶性フルオレン系高分子薄膜を用いた有機発光トランジスタにおける発光スペクトル解析、OME2016-37、2016年電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会、2016年9月30日、大阪大学銀杏会館
- ⑤ Hirotake Kajii、Takahiro Ohtomo、Kazuya Hashimoto、Y. Ohmori、In-plane Light Emission of Polymer Light-Emitting Transistors with Heterostructure, I-24、The 7th Asian Conference on Organic Electronics 2015(A-COE2015), Oct.28-Oct.31, 2015, Peking University, Beijing, China
- ⑥ 梶井博武、大友隆弘、橋本和弥、田中仁、大森裕、ヘテロ構造を有する積層型フルオレン系高分子発光トランジスタの上層による発光特性制御、15p-1G-4、第76回応用物理学会秋季学術講演会、2015年9月13-16日、名古屋国際会議場
- ⑦ 梶井博武、大友隆弘、橋本和弥、大森裕、フルオレン系高分子配向薄膜を用いた積層有機面発光トランジスタの発光特性、S10-13、有機EL討論会第20回例会、2015年6月18-19日、千葉大学けやき会館
- ⑧ 梶井博武、橋本和弥、大友隆弘、田中仁、大森裕、ポリフルオレン系積層発光トランジスタのキャリア伝導異方性と面発光に向けた検討、CS-2-3、2014年電子情報通信学会ソサイエティ大会、2014年9月23~26日、徳島大学
- ⑨ H. Kajii、H. Tanaka、I. Ikezoe、M. Hara、T. Ohtomo、Y. Ohmori、Improved Light-Emitting Properties of Bilayer Polymer Light-Emitting Transistors with Phosphorescent Dye Doped in Fluorene-Type Polymers、K-6-4、International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2014)、Sep. 8-11, 2014, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Ibaraki, Japan
- ⑩ 梶井博武、両極性フルオレン系高分子トランジスタの電界効果移動度と発光特性改善、OI-6、OME-5、応用物理学会北陸・信越支部「第2回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム」、2014年7月11~12日、信州大学工学部

他44件

〔図書〕(計 1件)

- ① 梶井博武 他、(株)技術情報協会、有機ELに関する発光効率向上、部材開発、新

しい用途展開、2018、606 (pp.554-563)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.e3.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・准教授

研究者番号：00324814

(2) 研究分担者

近藤 正彦 (KONDOW, Masahiko)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90403170