

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14090

研究課題名(和文) 架橋カーボン/無機ハイブリッド電子注入層を用いた有機レーザーの高寿命化・高効率化

研究課題名(英文) Enhancement of durability and efficiency of organic laser devices using cross-linked carbon / inorganic hybrid electron-injection layers

研究代表者

稲田 雄飛 (Inada, Yuhi)

京都工芸繊維大学・材料化学系・助教

研究者番号：90770941

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機半導体結晶を発光層に用いた電流注入型レーザートランジスタの電極耐久性および電子注入効率の改善を目標に、架橋カーボン/無機ハイブリッド材料を用いた新たな電子注入層の開発を行った。主な結果は下記の2点である。

可視レーザー照射によって架橋したフラーレン層を無機電極と有機半導体結晶の間に挿入することにより、電極の耐電圧を向上させた。

電子の輸送に焦点を置いた実験を行い、有機半導体層中の不純物が電子の輸送を阻害している可能性を示唆する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、長年の努力の末に実現されて間もない電流注入型有機半導体レーザーの実用化に寄与するものである。本研究の主な成果は、電極にナノカーボン材料を複合することで、有機半導体結晶を発光層に用いたトランジスタの電極の耐電圧を向上させたことである。電流注入型有機半導体レーザーは、有機分子の設計次第で多様な発光色が得られることに加え、電流注入駆動方式によってデバイスを小型化できる点に特徴があり、実用化を目指した研究が始動している。このようなレーザーデバイスの開発は、光化学・光物理などの学術分野だけでなく、多分野にわたる産業への応用に直結しており、本研究が進展すれば、学術的・社会的ともに意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, cross-linked carbon / inorganic hybrid electron-injection layers were developed for the enhancement of electrode durability and electron-injection efficiency in current-injected organic laser transistors. The major results are shown below.

1) The voltage durability of electrodes was enhanced by inserting the cross-linked fullerene layer formed through visible laser irradiation between inorganic electrodes and organic semiconductor crystals.

2) The experiments focused on the observation of electron transport was carried out. The results suggested that electron transport was possibly hindered due to impurities in the organic semiconductor layers.

研究分野：化学

キーワード：有機 レーザー カーボン ハイブリッド 電流注入

1. 研究開始当初の背景

テレビや携帯電話など、近頃の電子情報機器の発展が目覚ましく、人類の生活や社会に大きな変革をもたらしている。2000年のノーベル化学賞で一躍有名になった導電性高分子の発見は、「有機物が電気を流す」という、従来の常識を覆す概念を与えた。この発見を機に有機デバイス分野は一層の発展を遂げ、有機物を使って「電気で光るデバイス」(有機発光ダイオード (LED)、いわゆる有機 EL) が実現・商品化されたのも記憶に新しい。一方、レーザー光は、色・向き・タイミングの揃った高品質な光で LED 光源では容易には達成不可能であり、光化学・光物分野に新たな学問領域を切り開いた。有機 LED にレーザーの価値を付与した電流注入型有機レーザーは、最先端デバイスとして位置づけることができ、長年渴望され続けてきた。ごく最近、有機 LED とはデバイス構造が少し異なる有機結晶発光トランジスタからの電流注入レーザー発振と見られる現象が報告され、本分野の研究が一層過熱しつつある。有機レーザーデバイスの駆動には有機半導体層への大電流の注入が必要になるが、そのための電極は機械的に脆弱であり、電流注入効率が低いとしばしば電極の破損が起こる。次に取り組むべき課題は、デバイスの耐久性や効率を向上させることであると考えた。

一方、研究代表者はこれまで、電流注入型有機レーザー開発の傍ら、フラーレンやグラフェンなどのナノカーボン材料の部分骨格に相当する分子の合成を行ってきた。また、それらの分子にレーザー光を照射し、結合解離・分子間架橋・芳香族化を経て炭素化体を合成する研究も行ってきた。特に、フラーレンは光や電子線の照射によって分子間で架橋反応が起こるため、機械的な強度の向上が期待できる。このような経験から着想を得て、架橋カーボン材料を使って電流注入型有機レーザーデバイスの電極耐久性や電流注入効率の改善を目指そうと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、架橋カーボン/無機ハイブリッド材料を鍵とした新たな電子注入層の設計により、有機半導体結晶を発光層に用いた電流注入型レーザートランジスタの電極耐久性および電子注入効率の同時改善を目指す。

3. 研究の方法

カーボン材料には、光や電子線によって架橋可能なフラーレン C₆₀ [図 1(a)] を用いた。有機半導体には、BP3T とよばれる発光性のオリゴマー [図 1(b)] を用いた。

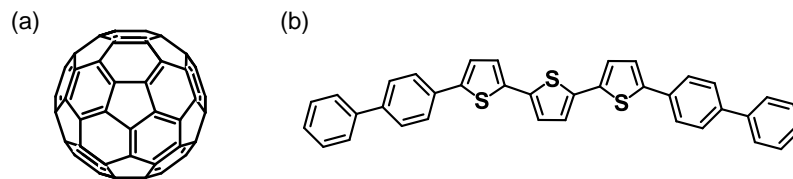


図 1. (a) フラーレン C₆₀ および (b) BP3T の構造式。

(1) 架橋カーボン/無機ハイブリッド電極の作製・評価

① 架橋条件の検討

BP3T の単結晶を昇華再結晶法で得た。酸化膜付きシリコン基板に BP3T 単結晶を貼り付け、その上から C₆₀ を真空蒸着した。C₆₀ 分子の架橋処理として、水銀ランプ光、CW レーザー光 (波長: 450 nm)、パルスレーザー光 (波長: 355 nm, 532 nm) および電子線の照射を検討した。なお、大気中の酸素が C₆₀ の架橋反応を阻害するため、C₆₀ 薄膜の製膜から C₆₀ の架橋処理までの間、窒素雰囲気下で試料を取り扱った。

② 架橋 C₆₀ 薄膜の構造評価

①で得られた試料の架橋反応の進行度を調べるため、ラマン分光測定を行った。

(2) 有機結晶トランジスタの作製・電流-電圧特性評価

① 有機結晶トランジスタの作製

酸化膜付きシリコン基板に BP3T 単結晶を貼り付け、その上にソース電極・ドレイン電極として一對の銀電極をつけた電界効果型トランジスタデバイスを作製した (図 2)。基板のシリコン部分をゲート電極として用いた。単結晶と銀電極の間に、電流注入層として架橋 C₆₀ 薄膜を挿入したもの、架橋処理を行っていない C₆₀ 薄膜を挿入したもの、何も挿入しないものの 3 種類のデバイスを作製した。

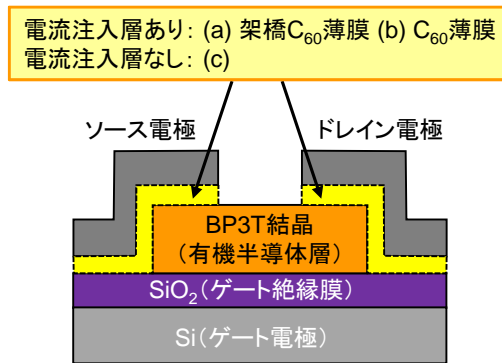


図2. 作製したデバイス構造の模式断面図. 電流注入層として (a) 架橋 C_{60} 薄膜、(b) C_{60} 薄膜を挿入したものの. (c) 電流注入層なし.

② 電流-電圧特性評価

真空中にて、①で作製したデバイスの電流-電圧特性を調べた。ソース電極を接地 ($0V$) し、ソース電極-ゲート電極間にゲート電圧 V_G を印加することで、ソース・ドレイン電極から有機半導体層に電荷キャリア (正孔または電子、あるいはその両方) を注入し、チャネルに蓄積させた。同時にソース電極-ドレイン電極間にドレイン電圧 V_D を印加し、チャネルを流れる電流 (ドレイン電流 I_D) を測定した。

③ 電子輸送の観測

BP3T は正孔と電子の両方のキャリアを輸送可能な両極性の有機半導体材料であることが知られている。しかしながら、実験(2)で電子の輸送が観測されなかったという結果を受け、電子の輸送を観測することに主眼を置いた実験を行った。電子の注入・輸送に影響を及ぼす不確定な要因を排除するため、電流注入層は用いず、結晶の代わりに薄膜を用いることで実験系を単純化した。

(a) 電子が注入されていない、(b) 電子の輸送が阻害されている、のどちらか一方でもあてはまれば電子の輸送は観測されないはずである。(a) に関しては、ソース・ドレイン電極に仕事関数の小さなカルシウムを用いることで電子の注入を容易にすることができる。(b) に関して、電子の輸送を阻害する原因 (トラップ) となるものは、(i) 大気中の酸素・水分、(ii) ゲート絶縁膜表面の極性基、(iii) 有機半導体層中の不純物、の3つが考えられる。(i) の影響は、デバイスの作製から電気測定を行うまでの間、試料を大気に曝すことなく取り扱うことで、低減できる。(ii) は、ゲート絶縁膜の表面を疎水性の薄膜で覆うことによって改善できる。(iii) の不純物は、材料の精製を繰り返すことで取り除ける。以下では、ソース・ドレイン電極に銀またはカルシウムを用い、(i) と (ii) に対策を施した上でデバイスを作製し、電子輸送の観測を試みた。

① 有機薄膜トランジスタの作製

窒素ガスを充填したグローブボックスと真空蒸着機が連結した装置を用いることで、デバイス作製から電気測定までの間、試料を大気に曝すことなく取り扱った。電気測定を行う装置の都合上、実験 (2)-①で使用していた酸化膜付きシリコン基板を、酸化インジウムスズ (ITO) 電極がパターニングされたガラス基板に変更した。ITO 電極をゲート電極とし、この上にポリスチレンを製膜してゲート絶縁膜とした。これをグローブボックスに移してアニールし、吸着した酸素や水分を極力取り除いた。ポリスチレン膜の上に、真空蒸着によってテトラテトラコンタン ($C_{44}H_{90}$; 疎水性絶縁薄膜)、BP3T (有機半導体) の順に薄膜を堆積させた後、銀またはカルシウムを真空蒸着することでソース・ドレイン電極を形成した (図3)。

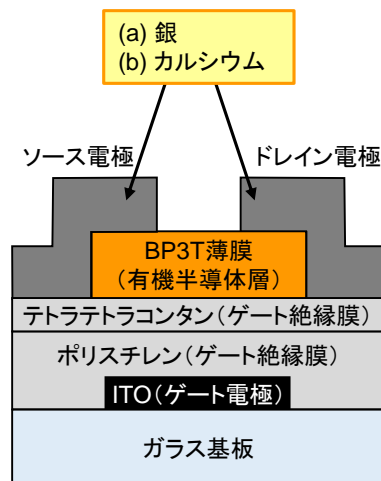


図3. 電子の輸送を観測するために作製したデバイス構造の模式断面図. ソース・ドレイン電極として (a) 銀、(b) カルシウムを用いたもの.

② 電流－電圧特性評価

窒素雰囲気中にて、①で作製したデバイスの電流－電圧特性を調べた。電圧印加の方法は、実験 (2)－②と同様である。

4. 研究成果

(1) 架橋カーボン／無機ハイブリッド電極の作製・評価

実験 (1)－①で検討した条件のうち、架橋の進行に効果的だったのは、波長 532 nm のパルスレーザー光照射であった。C₆₀ 薄膜のラマン分光測定では、1469 cm⁻¹ 付近に C₆₀ 分子の対称性に関連するピークが顕著に観測された [図 4(a)]。このピークは低波数側にシフトしてブロード化した [図 4(b)]。この結果は、C₆₀ の分子の対称性が崩れ、C₆₀ が重合して架橋が進んだことを示唆している。

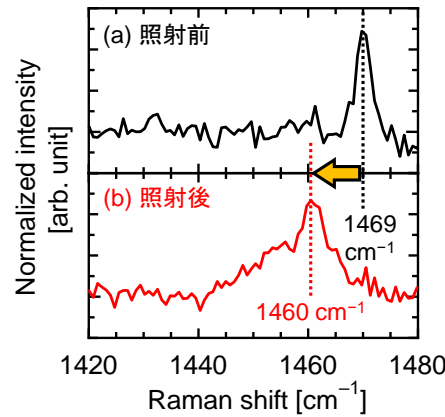


図 4. 波長 532 nm のパルスレーザー照射前後での BP3T 結晶上の C₆₀ 薄膜のラマンスペクトル. (a) 照射前. (b) 照射後.

(2) 有機結晶トランジスタの作製・電流－電圧特性評価

実験 (2)－②で測定した電流－電圧特性を図 5 に示す。電流注入層なしの場合では、ゲート電圧を 120 V まで増大させたところでソース電極（この電圧印加条件では電子注入側）が破壊された [図 5(a)]。一方、電流注入層ありの場合では、ゲート電圧を 160 V まで増大させても銀電極は破壊されず [図 5(b)(c)]、電極耐久性の向上がみられた。しかし、いずれの場合においても正孔の輸送のみが観測され、電子の輸送は観測されなかったため、電子注入効率の評価は困難であった。

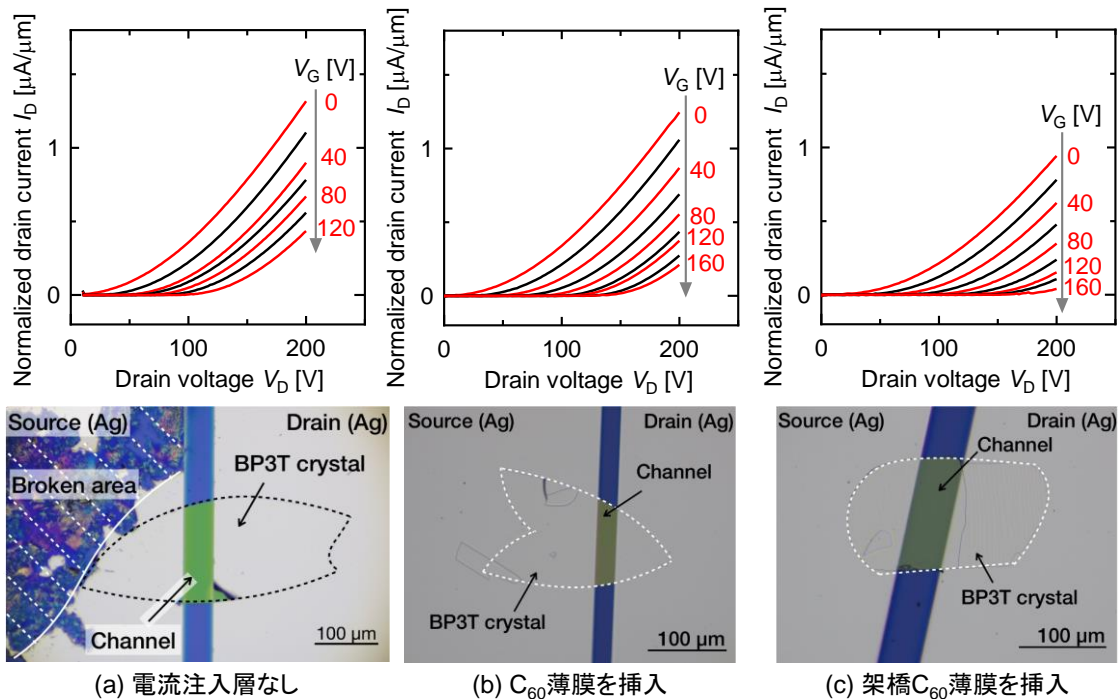


図 5. 実験 (2) で作製した有機結晶トランジスタの電流－電圧特性およびデバイスの顕微鏡写真. (a) 電流注入層なし. 電流注入層として (b) C₆₀ 薄膜、(c) 架橋 C₆₀ 薄膜を挿入したもの. ドレイン電流 I_D をチャネル幅で規格化し、スパイクノイズは除去した. チャネル長は全て 47 μm であった.

(3) 電子輸送の観測

実験 (3)–②で測定した電流–電圧特性を図 6 に示す。ソース・ドレイン電極に銀を用いた場合では、正孔が輸送される p 型のトランジスタ特性が観測され [図 6(a)の左半分]、電子が輸送される n 型のトランジスタ特性は観測されなかった [図 6(a)の右半分]。ソース・ドレイン電極にカルシウムを用いた場合は、p 型、n 型いずれのトランジスタ特性も観測されなかった [図 6(b)]。p 型のトランジスタ特性が観測されなかったのは、カルシウム電極から正孔を注入するのが容易でないためと考えられる。実験 (3) では、(i) 大気中の酸素・水分、(ii) ゲート絶縁膜表面の極性基について対策を講じた上で、カルシウムを用いて電子注入を促進した。それにもかかわらず電子の輸送が観測されなかったことから、カルシウムが電極として働いているとすれば、(iii) 有機半導体層中の不純物が電子をトラップしている可能性が示唆される結果となった。今後の課題は、(iii) の可能性を検証することである。

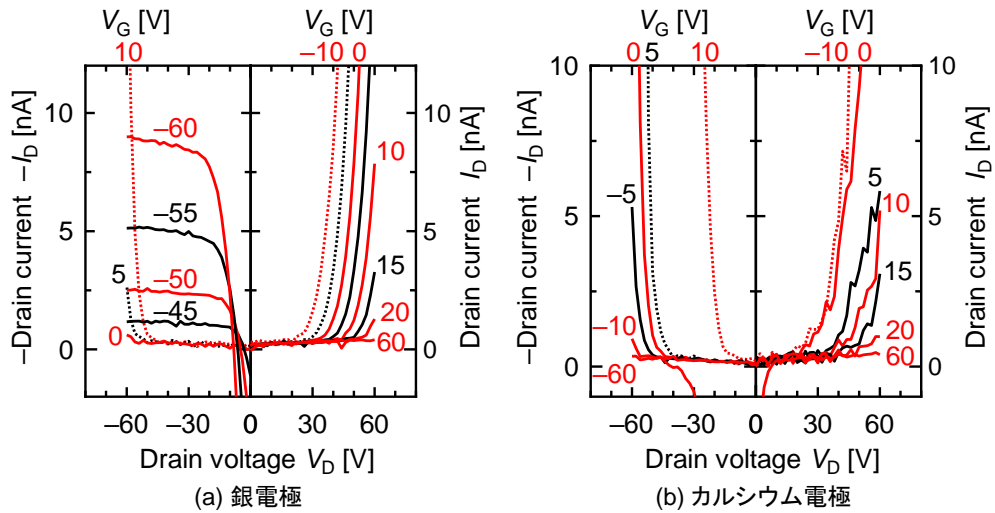


図 6. 実験 (3) で作製した有機薄膜トランジスタの電流–電圧特性. ソース・ドレイン電極として (a) 銀、(b) カルシウムを用いたもの.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----