

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655173

研究課題名(和文) 浮遊ゲート発光トランジスタの開発

研究課題名(英文) Development of Light-Emitting Transistors with a Floating Gate

研究代表者

堀田 収 (Hotta, Shu)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・教授

研究者番号：00360743

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)：アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(AZO)の導電性薄膜を浮遊ゲートとした有機発光トランジスタを開発した。ゲート絶縁膜の上にAZO薄膜と有機半導体薄膜を順に積層した素子では、低電圧駆動(-10 V)による高輝度発光を実現した。AZO薄膜とゲート絶縁膜で有機薄膜を挟み込んで構成を変えた素子では、低電圧(10 V未満)発光に加え、 $113 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ もの高いホール移動度を達成した。

有機薄膜を結晶に変えた素子では、当初100 V以上の駆動電圧が必要であったが、AZOのエッチング、電極形成法と電極金属の修飾などの工夫により、100 V以下での高輝度発光を実現した。

研究成果の概要(英文)：We have developed organic light-emitting transistors having an aluminum-doped zinc oxide (AZO) layer as a floating gate electrode. We observed bright light emissions under low applied voltages (-10 V) from devices in which the AZO and organic semiconductor layers were deposited in this order on a gate insulator layer. The devices having the organic layer sandwiched between the AZO and insulator layers indicated a high carrier mobility of $113 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ along with light emission under low applied voltages (< 10 V).

We have used an organic crystal for the emission layer of the transistor. At first, we needed to apply voltages more than 100 V to the device for light emission. As a result of developing methods of etching of AZO layers, and fabrication and modification of carrier injection electrodes, we achieved the bright light emissions under applied voltages less than 100 V.

研究分野：光電子機能材料の創製と構造・物性研究

キーワード：有機半導体 (チオフェン/フェニレン) コオリゴマー 金属酸化物半導体 発光トランジスタ 浮遊ゲート 移動度

1. 研究開始当初の背景

デバイス応用に向けて様々な有機半導体材料が開発されてきた。これらの材料は、分子設計によって多彩な発光色を示し、発光量子収率も極めて高い。そのような有機半導体の中で、研究代表者が開発した(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー (TPCO) は結晶状態で高い発光性能と電気伝導性を示す一連の材料である。これまで研究代表者は、ホール伝導を示す p 型と電子伝導を示す n 型の 2 種類の TPCO の結晶薄膜を貼り合わせるだけで優れた pn 接合を形成できることを実証し、発光効率の向上につなげた[1]。さらに n 型 TPCO 膜が p 型 TPCO 膜に全面的に覆われ、電極に接していない場合でも優れた効果を生み出すことを確認した。しかし、有機半導体のキャリア移動度は高々 $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低く、キャリア密度が小さい。これらのことが低電圧で高輝度発光するデバイス設計の制約となってきた。

一方、ITO (酸化インジウム・スズ) 以外に AZO (アルミニウムをドープした酸化亜鉛) に代表される金属酸化物半導体材料は高い伝導性や優れた透明性をもつ。これらの材料は、有機半導体材料にない大きなキャリア密度、特に電子密度で特徴付けられる。有機半導体と金属酸化物半導体を含む無機半導体を積層して有機デバイスを作製する試みが広く行われてきた。これらの多くは、電気接触の改善やキャリアパスの確保が主目的であり、pn 接合の形成に基づく発光デバイス構築の研究例はあまり見られず、あっても効果が大きくなかった[2]。

2. 研究の目的

本研究では、有機/金属酸化物半導体の間で pn 接合を形成し、金属酸化物半導体をデバイス中で浮遊ゲートとして用いることによって、金属酸化物半導体中に高密度で存在する電子を有機半導体層に注入する。有機半導体は p 型半導体、金属酸化物半導体は n 型である。浮遊ゲートと有機半導体層を積層した発光トランジスタを開発し、発光トランジスタに高い発光効率を付与する。これらを通して、これまでに例のない斬新なヘテロ接合光デバイスを構築することを目的とする。

3. 研究の方法

有機半導体材料として TPCO を、金属酸化物半導体材料として AZO を選んだ。浮遊ゲート発光トランジスタのプロトタイプを確立するために、以下の研究を遂行した。

(1) 簡易なデバイス構成を可能にするため、TPCO の蒸着膜(薄膜)を利用してデバイスを作製した。トランジスタのゲート絶縁膜(シリコン酸化膜)上に AZO 薄膜をスパッタリングの手法によって形成し、浮遊ゲートを構成

した。AZO の「浮遊ゲート」が電極と直接接触せず、有機半導体層に完全に覆われる構成とするため、浮遊ゲートを覆うように TPCO 薄膜を真空蒸着によって形成した。有機/金属酸化物半導体による pn 接合層へホールおよび電子を注入するため、仕事関数の異なる複数の金属(金、銀、マグネシウム)を用いてホールおよび電子注入電極を構築した。図 1 にデバイス構造を示す。

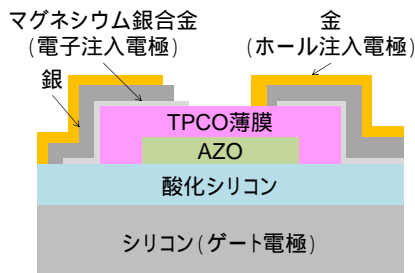


図 1 TPCO 蒸着膜を用いた浮遊ゲート発光トランジスタ

(2) 上記の浮遊ゲート発光トランジスタに対し、ホールおよび電子注入電極からのキャリアの注入を効果的にするため、パーティションで電子注入電極とホール注入電極の形成場所を完全に仕切り、両種の電極材料が混合しないように工夫した。

(3) ゲート絶縁膜に対して TPCO 薄膜と AZO の位置関係を変えた浮遊ゲート発光トランジスタを作製した。AZO 薄膜を石英基板上に形成した基板を準備し、その上に TPCO 薄膜を蒸着した後、ゲート絶縁膜、ゲート電極を構築した。図 2 に示すように、AZO 薄膜とゲート絶縁膜が TPCO 薄膜を挟み込むデバイスの構造とした。

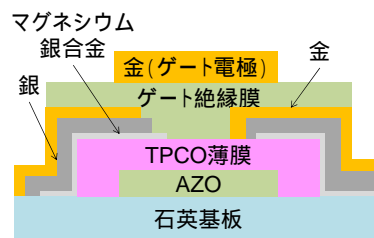


図 2 AZO 薄膜とゲート絶縁膜で TPCO 蒸着膜を挟んだ浮遊ゲート発光トランジスタ

(4) 有機半導体層に気相法で成長した TPCO 結晶を用いた浮遊ゲート発光トランジスタを構築した。デバイスの構造を図 3 に示す。

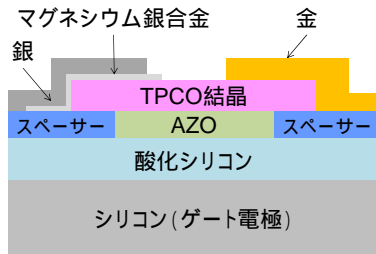


図3 TPCO結晶を用いた浮遊ゲート発光トランジスタ

(5) 有機結晶を用いた浮遊ゲート発光トランジスタにおいて、有機結晶とAZO薄膜との密着性を向上させるために、以下の工夫を行った。

AZO薄膜上に貼り付けた有機結晶をマスクとして用いてAZO薄膜をエッチングした。

電子注入電極とホール注入電極の形成時にパーティションで両電極の形成場所を仕切って双方の電極材料が混合しないようにした。これらの電極金属を金属酸化物や金属炭酸塩で修飾してホールおよび電子の注入効率を向上させた。

以上のようにして作製したデバイスの駆動条件を探り、デバイスの発光強度および発光位置を調べた。

4. 研究成果

(1) 浮遊ゲートの無い発光トランジスタでは、ホール注入電極と電子注入電極との間に数十V以上の直流電圧を印加する必要があった。さらに、研究代表者らの考案した「交流ゲート電圧駆動法」[3]により、数十Vの振幅をもつ交流電圧をゲート電極に加える必要があった。本研究の浮遊ゲート発光トランジスタでは、ゲートに電圧を印加することなく、接地した状態において、キャリア注入電極へ低電圧(～10V)を印加するだけでデバイスが高輝度発光した。そのとき、ホール注入電極近傍から強い発光が観測された。(雑誌論文 参照)

(2) パーティションで電極を切り分けた浮遊ゲート発光トランジスタでは、有機半導体材料および電子注入電極やホール注入電極の材料を変えることにより発光形態の相違が観察された。(1)の結果と異なり、主要な発光は電子注入電極側および、電子注入電極側とホール注入電極側の両方で起こった。(雑誌論文 参照)

(3) 有機半導体薄膜層をAZO薄膜とゲート絶縁膜で挟んだ素子では、 $113 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ もの高いホール移動度を達成した。これは現況の有機トランジスタにおいて最高レベルと考えられる。高移動度に加え、これまでの素子と比べてもさらに低い電圧(3V程度)で発光ト

ランジスタからの電流注入発光を実現したことが本研究の顕著な成果の一つである。

(4) TPCO結晶を用いた浮遊ゲート発光トランジスタでは、蒸着膜のデバイスの場合と比べ発光を観察するために高い電圧(～100V)を印加することが必要であった。しかし蒸着膜のデバイスと異なり、主な発光場所はチャンネルの中央部分(電子注入極とホール注入極の中間部分)であった。

(5) TPCO結晶を用いた浮遊ゲート発光トランジスタの特性を以下のように改善した。

AZOが有機結晶の面積より一回り小さくなるようエッチングできるため、ホール注入電極や電子注入電極との意図しない接触(短絡)を防ぐことに成功した。本手法により有機結晶とAZOの密着性が向上し、チャンネル部分から安定した発光を観測した。

100V以下の印加電圧で高輝度発光を実現できることを明らかにした。

以上のように、有機結晶を用いて、低電圧の印加でトランジスタのチャンネル部分から安定した発光を生み出す発光デバイスを作製することに成功した。

上記の実験を通して浮遊ゲート発光トランジスタのプロトタイプを確立し、本研究の実用的意義および独創性に訴求することができた。

<引用文献>

- [1] K. Kajiwara, K. Terasaki, T. Yamao, S. Hotta, "Light-emitting field-effect transistors consisting of bilayer-crystal organic semiconductors," *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, 2011, pp. 2854-2860.
- [2] H. Nakanotani, M. Yahiro, C. Adachi, K. Yano, "Ambipolar field-effect transistor based on organic-inorganic hybrid structure," *Applied Physics Letters*, Vol. 90, 2007, p. 262104/3 pages.
- [3] T. Yamao, Y. Shimizu, K. Terasaki, S. Hotta, "Organic light-emitting field-effect transistors operated by alternating-current gate voltages," *Advanced Materials*, Vol. 20, 2008, pp. 4109-4112.

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4件)

Yuki Obama, Yusaku Sakurai, Takenori Kitazawa, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, "Organic light-emitting transistors

with a thin metal layer covering a diffraction grating," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 印刷中.

DOI: 10.1016/j.orgel.2014.04.010.

Takeori Kitazawa, Yoshihide Fukaya, Shu Hotta, and Takeshi Yamao, "Light emissions from organic crystal field-effect transistors with dual-gate contacts," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, 2014, p. 05HB05/4 pages, 査読有り, DOI: 10.7567/jjap.53.05hb05.

Shohei Higashihara, Keisei Yamada, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, "Light-emitting field-effect transistors combining organic and metal oxide layers with partitioned heterogeneous source and drain electrodes," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, 2014, p. 05FT01/7 pages, 査読有り, DOI: 10.7567/jjap.53.05ft01.

Keisei Yamada, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, "Light-emitting field-effect transistors having combined organic semiconductor and metal oxide layers," *Advanced Materials*, Vol. 25, 2013, pp. 2860-2866, 査読有り, DOI: 10.1002/adma.201300456.

[学会発表](計10件)

山本浩之、山田経世、山雄健史、堀田収、"有機・無機半導体を積層させた発光デバイスの作製と動作比較"、第63回高分子討論会、2014年9月26日、長崎大学文教キャンパス(長崎県・長崎市)。

小原圭司、山田経世、山雄健史、堀田収、"無機半導体を複合させた有機発光トランジスターの作製と特性評価"、第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学文教キャンパス(長崎県・長崎市)。

山田経世、山雄健史、堀田収、"金属酸化物半導体層をもつ有機薄膜発光トランジスタ(II)"、第75回応用物理学会秋季学術講演会、2014年9月20日、北海道大学札幌キャンパス(北海道・札幌市)。

Shu Hotta, "High-performance organic light-emitting field-effect transistors," *International Conference on Micro/Nano Optical Engineering (ICOME 2014)* (招待講演), 2014年7月3日、长春市(中華人民共和国)。

Keisei Yamada, Shohei Higashihara, Keiji Obara, Hiroyuki Yamamoto, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, "Organic light-emitting transistors combined with an oxide semiconductor," *The International Conference on Science and Technology*

of Synthetic Metals (ICSM) 2014, 2014年7月2日, Turku (Finland).

Shohei Higashihara, Keisei Yamada, Yoshihide Fukaya, Shu Hotta, and Takeshi Yamao, "Light-emitting field-effect transistors combining organic and metal oxide layers with partitioned heterogeneous source and drain electrodes," 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013年9月18日, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)。

山田経世、山雄健史、堀田収、"金属酸化物半導体層をもつ有機薄膜発光トランジスタ"、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013年9月18日、同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)。

Shohei Higashihara, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, "Fabrication of light-emitting transistors having a layered organic semiconductor and inorganic semiconductor," 第62回高分子討論会、2013年9月12日、金沢大学角間キャンパス(石川県・金沢市)。

Keisei Yamada, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, "Development and evaluation of organic light-emitting transistors with multi-layered structure," 第62回高分子討論会、2013年9月12日、金沢大学角間キャンパス(石川県・金沢市)。

山田経世、山雄健史、堀田収、"有機半導体を用いた浮遊ゲートトランジスタの開発"、第61回高分子討論会、2012年9月20日、名古屋工業大学(愛知県・名古屋市)。

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 第2ゲート電極を有する有機発光トランジスタ

発明者: 山雄健史、堀田収、仙石倫章、山田経世

権利者: 国立大学法人京都工芸繊維大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2013/53682

出願年月日: 2013年2月15日

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀田 収 (HOTTA, Shu)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授
研究者番号: 00360743

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

山雄 健史 (YAMAOKA, Takeshi)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：10397606