

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656206

研究課題名(和文)有機電子・光デバイスにおける印刷プロセスによる陰極の構成方法

研究課題名(英文)Cathode Formation for Organic Electro-Optical Devices by Solution Process

研究代表者

大森 裕 (Ohmori, Yutaaka)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50223970

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：印刷プロセスで電極を含めてエレクトロニクス素子を作製することは、デバイス作製の分野に画期的な進展をもたらす。本研究では金属ナノ粒子、カーボンナノチューブ、金属ナノワイヤを電極材料として用いた有機発光素子、有機発光トランジスタを作製し、電極を含めた印刷プロセスで素子を実現した。陰極からの電子注入の高効率化を実現するために、有機導電性層と電極との界面に高分子電解質薄膜や金属化合物薄膜の挿入層を形成することにより発光特性の向上を実現した。

研究成果の概要(英文)：In order to realize all-solution processed devices, organic opto-electronic devices have been investigated. Organic light emitting devices have been developed utilizing metal-nano particle, carbon nano-wire, or silver nano-wire electrodes. The devices have been fabricated by solution process, and thin film polyelectrolyte blend or metal compounds are inserted between organic conductive layer and electrode. Highly efficient light emitting devices have been realized.

研究分野：電気電子工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料

キーワード：有機導体 分子性固体 電気・電子材料 有機電子光素子 有機発光素子 溶液プロセス 印刷プロセス 有機界面

## 1. 研究開始当初の背景

印刷プロセスで有機エレクトロニクス素子を容易に作製することは次世代の素子作製技術として重要である。印刷プロセスで成膜可能な移動度の大きな有機材料が開発されているが、電極とくに陰極を印刷プロセスで作製することが課題として残されている。その背景には陽極に用いられる材料は一部金属ナノインクとして開発されているが、陰極を形成する金属材料は、低仕事関数の金属が用いられるがそれらは大気中で酸化され易く不安定であるなどの問題点を抱えている。電極を含めて印刷プロセスでエレクトロニクス素子を作製することは、大面積の素子を簡便な方法で作製できる利点があり、すべて印刷プロセスでエレクトロニクス素子を作製することにより、この分野の画期的な進展をもたらすことが期待される。

## 2. 研究の目的

有機エレクトロニクス素子を作製するためには大きく分けて導電性層、絶縁性層、電極層を形成する必要がある。その中で電極層、特に電子を効率よく注入できる陰極を印刷プロセスで作製することが課題として残される。その背景には陽極に用いられる材料は比較的安定な金属を用いるが、陰極を形成する金属材料は、仕事関数の小さな金属が用いられる。陰極材料には一般的には低仕事関数の金属が用いられ、それらは大気中で酸化され易く不安定であるなどの問題点を抱えている。エレクトロニクス素子を印刷技術で作製することは、大面積の素子を簡便な方法で作製できる利点があり、近年多くの分野で注目を集めている。電極を含めてすべて印刷技術でエレクトロニクス素子を作製することができるなら、プリントドエレクトロニクスの分野は画期的な進展をもたらす、飛躍的に進展することが期待される。

印刷プロセスでエレクトロニクス素子を作製することはフレキシブルな大面積の素子を容易に作製できる利点があるが、電極の形成は金属薄膜を用いて作製する事が多く、とくに陰極を印刷プロセスで作製することがその素子の特性を左右する要因となっており、課題として残されている。その背景には陽極に用いられる材料は比較的安定な金属を用いるためにナノインクとして一部開発されているが、陰極を形成する金属材料は、仕事関数の小さな金属が用いられるために、それらの低仕事関数の金属は大気中で酸化され易く不安定であるなどの問題点を抱えている。本研究では、そのような不安定な金属を用いることなく、素子特性の向上を期待できる陰極の構成法を考案し、電極を含めてすべて印刷プロセスでエレクトロニクス素子を作製することにより、プリントドエレクトロニクスの分野に大きな進展をもたらす

すことを目的とする。

## 3. 研究の方法

印刷プロセスでエレクトロニクス素子を作製することはフレキシブルな大面積の素子を容易に作製できる利点があるが、電極の形成は金属薄膜を用いて作製する事が多く、とくに陰極を印刷プロセスで作製することがその素子の特性を左右する要因となっている。その背景には陽極に用いられる材料は比較的安定な金属を用いるためにナノインクとして一部開発されているが、陰極を形成する金属材料は、仕事関数の小さな金属が用いられるために、それらの低仕事関数の金属は大気中で酸化され易く不安定であるなどの問題点を抱えている。本研究では、そのような不安定な金属を用いることなく、素子特性の向上を期待できる陰極の構成法を考案し、電極を含めてすべて印刷プロセスでエレクトロニクス素子を作製する。さらに、電極形成方法に関しては、陰極 - 有機半導体層の界面についても個別に検討を行う。

### (i) 電極 - 有機界面の検討

界面の評価には現有の原子間力顕微鏡の他、材料の光学的特性の評価には光吸収法、フォトルミネッセンス法など光学的な測定装置を併せて評価を行う。マルチチャンネル検出器により発光波長、発光スペクトルなど発光特性の厳密な測定から基礎的な物性評価を行なう。ポリマー材料を発光層とする素子においては電極との界面に薄膜層を挿入することにより電子注入の向上を図ることが期待される。素子の抵抗成分、インダクタンス成分、キャパシタンス成分などを測定することにより、電流注入動作時の素子特性の評価を行う。

### (ii) 金属ナノ粒子電極を用いた有機発光素子の検討

加熱することで金属薄膜が得られる市販の金属ナノ粒子を入手し、電極形成を行う。効率よく電子注入を行うために電極層と有機導電層に間に薄膜挿入や表面処理のための単分子層の挿入を行う。このことにより金属 - 有機界面に電氣的にスムーズな接合状態の形成を検討する。

### (iii) 電極形成と素子への適用

フラーレン誘導体は電子輸送能が大きな材料として知られる。印刷プロセスで作製する陰極材料として、炭素系の材料としてカーボンナノチューブ、可溶性のフラーレン誘導体など電極の対象とし、発光素子の作製を試みる。電極形成に金属ナノ粒子を電極として用いる場合、加熱処理を行いナノ粒子から金属電極を形成する。その際に熱処理の際に有機薄膜界面が変質し、金属が有機薄膜中に拡散し素子特性を劣化させることがしばしば

起こる。従って、溶液プロセスで作製した電極金属が有機薄膜中に拡散することを防ぐために、有機薄膜による金属ナノ粒子の拡散防止のためのコンタクト層の形成、また拡散しにくい有機材料の探索も併せて行う。

#### (iv) 発光素子への適用と高特性化

印刷プロセスにより作製する発光素子として有機導電層に両極性高分子材料を用いて有機発光トランジスタを作製し、その電気伝導特性と合わせて発光特性に関する検討を行う。溶液プロセスによる素子作製において、電極構成を検討し電極界面への薄膜挿入層による電子注入の高効率化を図る。

### 4. 研究成果

作製プロセスが簡易な印刷プロセスでエレクトロニクス素子を作製することは将来のデバイスに魅力ある技術である。本研究の目的は電極をも含めて印刷プロセスで素子作製を行う基盤技術を確立することにある。本年度は主として、電極として金属ナノインクを用い、電極からの効率のよい電子注入を実現するための検討を行った。すなわち陰極-有機半導体層界面に着目して、印刷プロセスで作成された電極からの電子注入プロセスの検討を行った。また、オール印刷プロセスで作製した素子における電極界面に種々の薄膜を挿入することにより、陰極からの効率のよい電子注入を実現するための素子の検討を行った。その主な検討結果を下記に記します。

#### (i) 電極 - 有機界面の検討

金属ナノインクを用いた電極構成では、ナノインクを焼成する際の加熱プロセスで金属ナノ粒子が有機層中に熱拡散することが判明している。従って、金属ナノ粒子が拡散しない有機層が必要となる。フッ素含有ポリマー材料を用いて、銀ナノ粒子の拡散を防ぐことを検討した。このような有機薄膜を挿入する事により電子トラップが界面に形成され、結果として電子注入が十分に行われぬ事が判明した。この事を防ぐために、積層構造の有機薄膜の形成、有機単分子膜の挿入などを行い、有機単分子膜の挿入により電子注入が十分の向上が図られることが明らかになった。具体的には発光トランジスタなどの発光素子を作製し、電子注入と正孔注入の過程について検討を行い、電子-正孔の両キャリアが注入できる電極構成を実現した。

#### (ii) 可溶性炭素化合物、金属ナノワイヤによる電極形成

可溶性のフラーレン誘導体、グラフェンなどの炭素材料からの電子の注入過程について発光トランジスタなどの素子を作製し、電子注入と正孔中の両キャリアの注入過程について検討を行った。さらに、金属ナノワイ

ヤ電極を用いた電極構成についても発光トランジスタを作製して検討を行い、発光デバイスを実現した。

(iii) 薄膜挿入層による高効率な電子注入  
電子注入の向上を目指して炭酸セシウムやフルオレン系共役高分子電解質薄膜を銀電極界面とスピンコート法により形成した。炭酸セシウム( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )と高分子電解質の混合薄膜をポリアルキルフルオレン系発光層 Poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT)との界面に挿入した発光素子において電子注入が向上し高効率な発光素子を実現した。

#### (iv) カーボンナノチューブ電極を用いた電極構成と発光素子への適用

トランジスタ構造の素子に電子と正孔の両キャリアを効率よく両極性導電性層に注入することにより発光が得られる。本研究では、ソース・ドレイン電極に多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を用いたプリント有機発光トランジスタ(OLET)を作製した。有機層には、ポリアルキルフルオレン系発光層(F8BT)を用いた。有機層の成膜には、固体薄膜を転写して成膜するコンタクトプリント法(CP法)を用いた。絶縁層としてPMMAをスピンコート法により成膜し、ゲート電極にはMWCNTを接着した。高い移動度、低い閾値電圧を示し、注入改善が示唆され、MWCNTが有機層と相互浸透したネットワークを形成して接触面積が向上したことが考えられる。この事より、MWCNTを用いたオールプリント有機発光トランジスタを実現した。

### 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 1 件)

1. Tatsuro Yamamoto, Hirotake Kajii, and Yutaka Ohmori, "Improved Electron Injection from Silver Electrode for All Solution-Processed Polymer Light-Emitting Diodes with  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ : Conjugated Polyelectrolyte Blended Interfacial Layer", *Organic Electronics*, Vol. 15, pp. 1077-1082 (2014), DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.02.019>

〔学会発表〕(計 6 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, Hongo Campus, The University of Tokyo, Tokyo, Japan (S14-I3, September 6, 2012) (Invited Talk)

2. Yutaka Ohmori, Hirotake Kajii, Daiki Terashima, and Yusuke Kusumoto, "Printed Organic Light Emitting Devices Utilizing Poly(alkylfluorene) Polymers", The 12th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-12), Okinawa Industry Support Center, Naha, Okinawa, Japan, December 3-4, 2012, (December 3, 2012) (Invited Talk)

3. Yutaka Ohmori, Hirotake Kajii, Daiki Terashima, and Yusuke Kusumoto, "Carrier Conduction and Light Emission by Modification of Poly(alkylfluorene) Interface under Vacuum Ultraviolet Light Irradiation", The American Physical Society March Meetings, Baltimore convention center, Baltimore, Maryland, USA, March 17-22, 2013, (F33-8, March 19, 2013.) DOI:<http://meetings.aps.org/link/BAPS.2013.MAR.F33.8>

4. Yutaka Ohmori, "Organic Light Emitting Devices Utilizing Ambipolar Polymeric Materials and Printable Electrodes", The 13th International symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-13), Queen's University, Kingston Ontario Canada, September 9-10, 2013 (September 10, 2013) (Invited Talk)

5. 大森 裕, 寺島大樹, 楠本悠介, 梶井博武, "銀ナノインクを用いたフルオレン系ポリマー発光トランジスタの作製", 2012年 秋季第73回応用物理学学会学術講演会, 2012年 9月 11日(火)~14日(金), 愛媛大学城北地区(愛媛県松山市文京町3), 松山大学文京キャンパス(愛媛県松山市文京町 4-2), (13a-H2-3, 2012年 9月 13日)

6. 大森 裕, 梶井博武, 景山 弘, 井上 淳, 吉野勝美, "溶液プロセスによる有機発光・受光素子の高効率・高感度化", 2013年電子情報通信学会ソサイエティ大会, 2013年 9月 17日~20日, 福岡工業大学(福岡県福岡市), (C-13-6, 2013年 9月 20日)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0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

大森 裕 (OHMORI YUTAKA)

大阪大学・大学院工学研究科・教授