

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25288113

研究課題名(和文) 縦型有機発光トランジスタの開発と動作メカニズム解明

研究課題名(英文) Development of light-emitting metal-base organic transistors and elucidation of the operating mechanism

研究代表者

中山 健一 (Nakayama, Ken-ichi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20324808

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：申請者らが独自に展開している、縦型メタルベース有機トランジスタ(MBOT)の構造を用いて、面状に発光する有機発光トランジスタを開発することを目的とした。材料選択幅の広いp型MBOTを用いて、蛍光材料を用いた発光MBOT、さらに燐光材料を用いた発光MBOTを作製し、高い電流発光効率を実現した。また、大気下加熱不要な、新しい原理に基づくp/n積層型MBOTを開発した。MBOT自体の性能を向上させるために、有機半導体薄膜における縦方移動度に着目し、これを評価するための新たな測定手法(CELIV法)の開発や、薄膜構造制御による縦方向移動度の向上、そしてMBOTの性能向上を実現した。性能向上を実現した。

研究成果の概要(英文)：The light-emitting organic transistors have been developed using vertical-type metal-base organic transistors (MBOT). P-type MBOTs have been employed to fabricate light-emitting transistors, and fluorescent materials and phosphorescence materials were used for emissive layer. A new MBOT device having p/n layered structure was invented, which realized current amplification without atmospheric annealing. We also focused on vertical mobility in organic films in order to improve the performance of the MBOT. The CELIV method was developed to evaluate vertical mobility in a thin film. MBOT performance was improved by using several techniques for controlling molecular arrangement.

研究分野：有機材料化学

キーワード：有機半導体 有機トランジスタ 有機EL 有機発光トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

溶液からの低温プロセスで作製することができる有機トランジスタは、シリコン半導体技術ではカバーできないフレキシブル・プリンタブルエレクトロニクスの本命として、フレキシブルディスプレイや印刷 RF-ID タグなどへの応用が期待されている。通常、有機トランジスタといえば電界効果型トランジスタ(有機 FET)のことを指すのに対して、申請者は図1に示すような有機/金属/有機の単純な積層構造デバイスが、バイポーラトランジスタに似た良好なトランジスタ特性を示すことを発見し(Appl. Phys. Lett., 87, 133503 (2005))、「メタルベース有機トランジスタ (Metal-Base Organic Transistor, MBOT)」と命名した。このような縦型トランジスタ構造では膜厚がチャンネル長となるために、フォトリソグラフィや高度なインクジェット技術を用いることなく、容易にチャンネル長を $1 \mu\text{m}$ 以下にすることができる。さらに、FET と異なり面状の電流を流すことができることから、MBOT はわずか 5V 程度の電圧で $1\text{A}/\text{cm}^2$ におよぶ大電流を流すことに成功している。

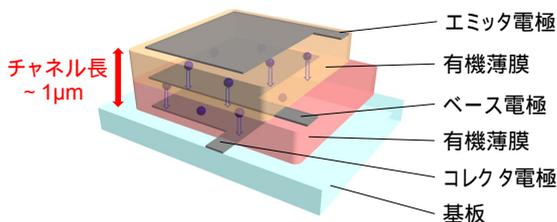


図1 縦型メタルベース有機トランジスタの構造と電流キャリアの流れ

さらに MBOT は、面状デバイスで有機 EL と似た構造を持つことから、コレクタ層内に発光材料を埋め込むことで「電流増幅をしながら発光する」有機発光トランジスタを実現できる。このような発光トランジスタとしては、有機 FET 構造を用いたものが多数報告されている (Phys. Rev. Lett., 91, 157406 など)。しかし、FET では高い結晶性と発光性を両立する専用の材料を開発する必要があり、またその素子構造上、線状の発光しか得られない。これに対して発光 MBOT では完全な面状発光が可能であり、また有機 EL の発光材料をそのまま利用することができる利点がある。実際我々は、種々の発光色の発光 MBOT を、発光材料を変えるだけで容易に実現している。

このような面状の発光トランジスタは、大電流を必要とする有機 EL の駆動回路として有望であり、ディスプレイに加えて大面積の発光を駆動する必要がある有機 EL 照明の制御回路として期待される。しかし、動作原理も含めて新規な系であるためにさまざまな角度からの研究が必要であった。

2. 研究の目的

発光 MBOT は原理的にはうまく動作したが、電流発光効率は単独有機 EL に比べて数分の1程度にとどまった。その主な原因は、当時 MBOT が n 型でしか動作せず、コレクタ層に使える材料が消光を引き起こすペリレン顔料に限られていたことにあった。ところが最近、一般的な p 型材料において MBOT が動作することを見いだした。そこで本研究では、p 型 MBOT における材料選択枝の広さを突破口に、有機発光トランジスタの高性能化、設計指針の確立、材料探索を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) p 型 MBOT を用いた縦型発光トランジスタ
p 型半導体材料は、より種類が豊富で性能も高いことから発光トランジスタとしての設計自由度が高くなることが期待される。発光 FET と異なり、有機 EL 用材料をそのまま用いることができる発光 MBOT の利点を活かして、高性能発光トランジスタを実現することを目標とした。

(2) 燐光を用いた縦型発光トランジスタ

より高い発光効率を実現する燐光材料であるが、取り扱いが難しいために発光トランジスタと組み合わせられた例は少ない。発光 MBOT では、有機 EL の素子構造をそのまま内包することができることから、発光トランジスタとしては高い電流発光効率の実現を目指した。

(3) 加熱不要の新しい MBOT 素子の探索

発光 MBOT を設計する上では、高性能な MBOT を実現するためにどうしても必要となる大気下加熱プロセスをなくすことが重要となる。そのために、極薄ベース電極を必要としない、新しい動作原理に基づく MBOT 構造の探索を行った。

(4) 縦方向高移動度の評価方法の確立

縦型トランジスタにおける性能の最終的な律速因子は空間電荷制限電流量であるため、大電流を追求すると「縦方向に移動度が高い材料」の探索に行き着く。しかしながら、縦方向移動度を評価する手法自体が限られているため、新たな移動度評価方法 (CELIV 法) に着目し、測定方法や解析方法の確立を目指した。

(5) 縦方向高移動度材料の探索と MBOT の高性能化

縦方向の高い移動度を実現するためには、分子の共役平面が基板に対して平行に積層した face-on 配向が求められる。基板表面処理技術と分子間軌道重なり量子化学計算の連携により、分子配向の制御と縦方向移動度及び MBOT 性能の向上を目指した。

4. 研究成果

(1) p型 MBOT を用いた縦型発光トランジスタ

CuP をコレクタ層、pentacene をエミッタ層に用いた p 型 MBOT を基本素子構造として、コレクタ層に発光層を挿入することで発光トランジスタを構成した。まずは、確実に発光を得るために、蛍光発光材料を用いた (図 2)。発光トランジスタで問題となるのは、p 型 MBOT においてもベース電極蒸着後の大気加熱プロセスが電流増幅を得るために必須であるために、すでに蒸着されている有機 EL 層の性能が低下してしまう点にある。そこで、ホール輸送層として通常の NPB に変えて、 T_g が高く耐熱性が高い DMFL-NPB を用いた。また、発光層としてはより発光効率の高い MADN に C545T をドープした層を用いた。

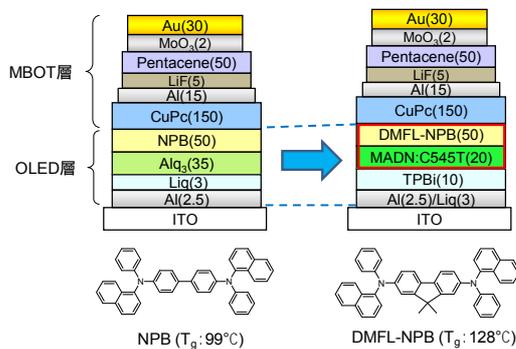


図2 p型 MBOT を用いた蛍光発光トランジスタの素子構造

実際、 T_g の高いホール輸送層を用いることにより大気加熱によるダメージをある程度回避することに成功し、 4000 cd/m^2 以上の発光と、電流発光効率として 1.3 cd/A という性能を得た (図 3)。これは、単独の有機 EL に比べると低いものの、これまでの縦型発光トランジスタとしては最も高い性能である。

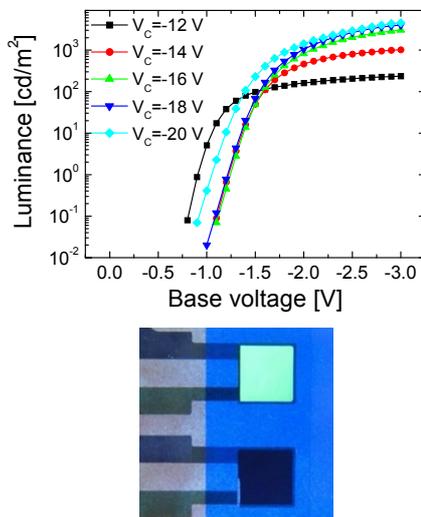


図3 p型蛍光発光 MBOT の輝度変調特性と、発光の様子

(2) 燐光を用いた縦型発光トランジスタ

有機 EL 層の発光効率を向上させるために、燐光材料を発光層に用いたデバイスの検討を行った。燐光材料を用いる場合の課題は、蛍光材料以上に大気加熱に対して敏感である点にあり、これを回避するため最終的に、MBOT 側で大気下加熱不要な作製技術の検討を行った。燐光発光層としては標準的な Ir(ppy)_3 とホスト材料として CBP、ホール輸送層として TAPC を用いた。

種々の検討の結果、ベース電極の成膜時に Al の蒸着レートを遅くする、大気下で加熱せずに静置する、などの方法を導入することにより、有機 EL 層へのダメージを軽減して燐光型発光トランジスタを動作させることに成功した。図 4 に、ベース電圧に対する電流発光効率を示すが、これまでで最高となる、 10 cd/A 以上の電流発光効率を実現した。

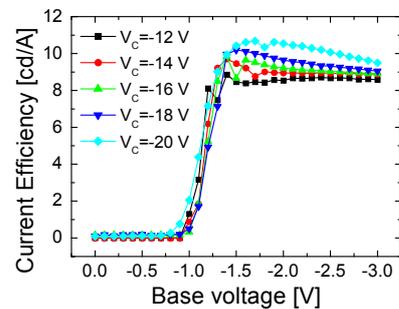


図4 燐光材料を用いた発光 MBOT における電流発光効率

(3) p/n ヘテロ積層構造を有する新しい動作原理に基づく MBOT

大気加熱が不要となる MBOT の素子構造をいろいろと探索する中で、これまでの素子構造とは全く異なる、コレクタ層に n 型半導体、エミッタ層に p 型半導体を用いた、p/n 積層型 MBOT デバイスが首尾良く動作することを見いだした。

図 5 に素子構造を示すが、コレクタ層に n 型のペリレンビスイミド Me-PTC、エミッタ層に p 型の pentacene を用いており、一見、ダイオードのような構造となる。特筆すべきは、大気加熱処理を全く行わずに、 700 mA/cm^2 を超える出力電流と、100 倍を超える増幅率を実現できている点にある。

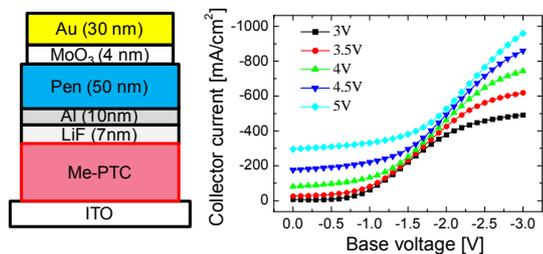


図5 p/n 積層型 MBOT の素子構造と、出力電流変調特性

本素子は、エミッタから注入されたキャリアが、ベース電極を透過してコレクタ電極で収集されるとする、これまでの「電流透過メカニズム」では動作を説明することができないことから、動作メカニズムのための種々の検討を行った。コレクタ側電極の仕事関数を系統的に変化させた結果、コレクタ側からの電子注入が電流増幅に重要であること、さらに、容量測定などからベース電極界面への電子の蓄積が重要であることが示唆された。これらの知見に基づいて我々は、図6に示すような、ベース電圧によってエミッタから注入されたホールが、ベース電極のコレクタ側界面に蓄積した電子と再結合することにより出力電流が観測されるという、「再結合電流メカニズム」を提案した。

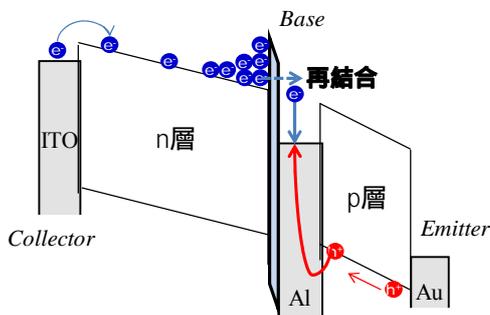


図6 p/n 積層型 MBOT の動作メカニズムを示すエネルギーダイアグラム。

(4) 縦方向移動度評価のための MIS-CELIV 法の開発

発光 MBOT の性能向上のためには、最終的には、MBOT そのものの性能を向上させることが重要であるという結論に達したため、本研究プロジェクトの後半では、主に有機半導体薄膜の縦方向（膜厚方向）移動度の向上に注力した。しかし、デバイスに用いるような薄膜（数百 nm 程度）において縦方向移動度を評価する手法自体が十分に確立されていないことから、我々はこれを実現する新しい評価手法として、CELIV 法 (Charge Extraction by Linearly Increasing) 法に着目した。

本手法は、有機薄膜のサンドイッチ素子に対して、直線的に増加するランプ電圧を印加することにより、有機薄膜中のキャリアを走行させてその変位電流応答波形から移動度を算出する方法であるが、有機薄膜中における熱平衡キャリアは極めて少ないため、そのままでは波形の観測が困難である。これに対して我々は、掃引前にキャリアをあらかじめ注入してから抽出する i-CELIV 法を独自に提案し、シグナルが大幅に増強されることを実証した。

さらに、近年報告された、MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 構造の素子に対して、絶縁層に電荷を蓄積された後にキ

ャリアを抽出する MIS-CELIV 法 (図7) が最も有望な手法であると考え、他グループに先駆けてその測定条件・解析手法等を検討した。

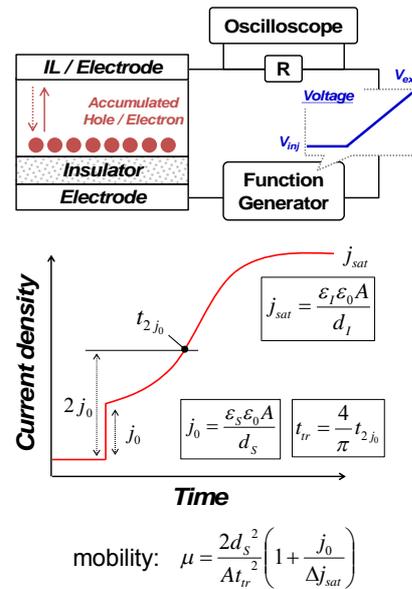


図7 MIS-CELIV 法の測定系と移動度の算出方法

最も標準的な P3HT 薄膜に対して測定した結果を図8に示す。理論通りの過渡応答電流を観測し、移動度を算出することができた。デバイスシミュレーター (Silvaco 社 ATLAS) による解析の結果、絶縁層の膜厚が正確な測定には重要であることを見だし、特に絶縁層の薄い酸化膜を用いた測定系を確立した。

温度依存性、電界強度依存性から、Gaussian Disorder Model 解析を行い、エネルギー的乱れ σ を算出することに成功した。本手法は、シンプルな測定系と実際の素子に近い膜構造・成膜方法で有機半導体薄膜の縦方向移動度を評価できることから、今後の標準的な移動度評価方法としての発展が期待される。

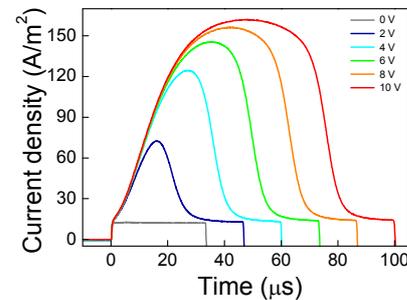


図8 P3HT 単膜における MIS-CELIV 応答波形

(5) 縦方向移動度向上のための材料探索

現在の有機半導体材料では、横型素子である電界効果型トランジスタ (FET) において $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高い移動度が報告されている一方で、縦方向の移動度は高くても $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度である。そのため、縦方向移動度にはまだまだ向上の余地があると言える。縦

型トランジスタである MBOT では、縦方向移動度が性能に直結することから、縦方向移動度の高い半導体薄膜を如何にして作製するかが重要な課題となる。そのためには、 π 共役平面の face-on 配向で π - π スタッキングを縦方向に揃えることにより、分子軌道の重なり の経路を作ることが重要となる。さらに、一次元的なカラム構造よりも、あらゆる方向に対して伝導パスを持つような三次元的伝導が重要であると考えられている。

我々はまず、template layer を使った face-on 構造の誘起を狙った。ITO 基板に対してでも face-on で堆積することが知られている PTCDA を template layer として、その上に蒸着した MePTC 膜が、下地の影響を受けて face-on 配向を示すことを確認した(図9)。実際、この積層膜は高い移動度を示し、n 型 MBOT のコレクタ層として用いたところ、出力電流と電流増幅率の向上が観測された。

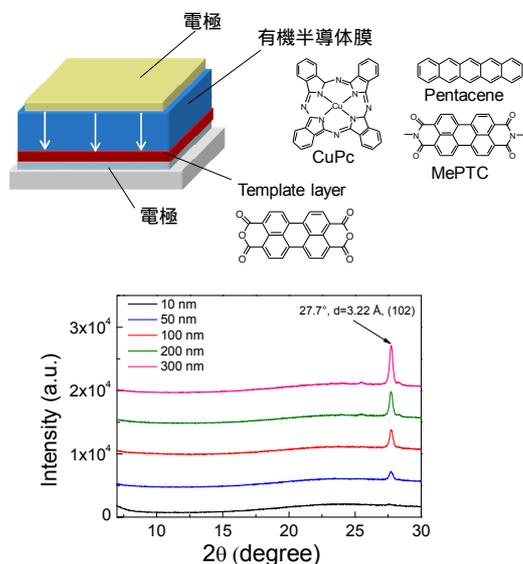


図9 PTCDA を template layer として用いた MePTC 膜における face-on 配向の誘起

本研究ではさらに、結晶構造に対してどの方向にキャリア伝導がよいのかを、量子化学計算ソフトウェアADF を用いた二分子間軌道オーバーラップを計算することにより調査した。図10に、Cambridge Structural Database (CSD)から取得した有機半導体材料の結晶構造と、それに基づいて計算した各方位の transfer 積分を極座標プロットした結果を示す。結晶方位によって transfer 積分は大きく異なり、三次元的伝導にはなっていないことが分かる。MePTC は、P 方向の重なりが有機半導体としてはかなり大きく伝導性に優れる一方で、PTCDA は最大重なりは大きくないが、異方性が少なく三次元伝導に近い軌道重なりが実現されていることが分かった。今後、縦方向移動度向上に適した結晶構造がどのようなものであるか、そして基板に対して適切な配向を誘起する表面処理技術について探求していく予定である。

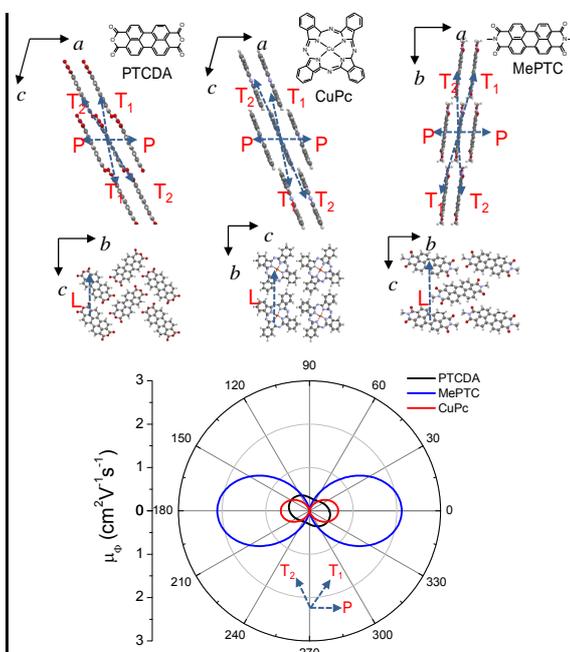


図10 有機半導体材料における単結晶構造と ADF 計算による二分子間 transfer 積分の極座標プロット

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 31 件)

- K. Umetsu, R. Akiba, K. Nakayama, and J. Kido, "Polymer material dependence in the polymer/small molecule metal-base organic transistors", *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 580, 117-124 (2013) 査読有り
- M. Suzuki, T. Aotake, Y. Yamaguchi, N. Noguchi, H. Nakano, K. Nakayama, and H. Yamada, "Synthesis and photoreactivity of a-diketone-type precursors of acenes and their use in organic-device fabrication", *J. Photochem. Photobiol*, 18, 50-70 (2014) 査読有り
- Y. Ueno, T. Yashima, J. Kido, and K. Nakayama, "N-type Metal-Base Organic Transistors Having Thin Collector Layers", *Jpn. J. Appl. Phys*, 53, 01AC03-1-4 (2014) 査読有り
- Y. Yamaguchi, K. Ogawa, K. Nakayama, Y. Ohba, and H. Katagiri, "Terazulene: A High-Performance n-Type Organic Field-Effect Transistor Based on Molecular Orbital Distribution Control", *J. Am. Chem. Soc*, 135, 19095-19098 (2014) 査読有り
- H. Suzuki, N. Yamada, K. Nakayama, and M. Kimura, "Self-organized one-dimensional columns of benzo[b]thiophene-fused tetraazaporphyrins", *J. Porphy. Phthal.*, 18, 259-266 (2014) 査読有り
- Y. Yamaguchi, M. Suzuki, T. Motoyama, S.

Sugii, C. Katagiri, K. Takahira, S. Ikeda, H. Yamada, and K. Nakayama, "Photoprecursor approach as an effective means for preparing multilayer organic semiconducting thin films by solution processes", Sci. Rep, 4, 7151 (2014) 査読有り

C. Katagiri and K. Nakayama, "Comparison of the carrier mobilities of annealed P3HT films using CELIV and SCLC measurements", Mol. Cryst. Liq. Cryst, 629, 193-199 (2016) 査読有り

Y. Yamagauchi, M. Takubo, K. Ogawa, K. Nakayama, T. Koganezawa, and H. Katagiri, "Terazulene Isomers: Polarity Change of OFETs through Molecular Orbital Distribution Contrast", J. Am. Chem. Soc, 138, 11335-11343(2016) 査読有り

[学会発表](計 105 件)

Ken-ichi Nakayama, Kohei Umetsu, Wataru Shinoda, Junji Kido, "Solution-processed metal-base organic transistors using P3HT", International Conference on Flexible and Printed Electronics2013, 2013/9/11, The Shilla Hotel, Jeju Island, Korea. (Invited)

K. Nakayama, "High frequency operation of vertical-type metal-base organic transistors and its application for analogue circuit", International Conference on Synthetic Metals 2016, 2016/6/30, Baiyun International Convention Center, Guanzhou, China. (Invited)

K. Nakayama, T. Okura, C. Katagiri, M. Mamada, J. Matsui, A. Masuhara, M. C. Scharber, M. S. White, C. Yumusak, P. Stadler, N. S. Sariciftci, T. Yoshida, "Single absorber organic solar cells based on intramolecular charge transfer photoabsorption", 2016 European Material Research Society Fall Meeting, 2016/9/19, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland. (Invited)

K. Nakayama, "Electric and photovoltaic properties of supramolecular organic semiconductors based on hydrogen bonding", China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 2017/5/17, Wuhan University, China. (Invited)

中山健一、「メゾフェーズ分子材料による有機光エレクトロニクス」、科学技術振興機構ワークショップ、2013/11/20、科学技術振興機構 東京本部別館(東京都、千代田区)(招待講演)

中山健一、「縦型有機トランジスタの高周波回路への展開」、ナノテクノロジーセンター第5回若手セミナー、2014/2/28、大阪大学産業科学研究所(大阪府、茨木市)(招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 健一 (NAKAYAMA KEN-ICHI)
山形大学・大学院理工学研究科・准教授
(平成 28 年 3 月まで)
大阪大学・大学院工学研究科・教授 (平成 28 年 3 月より)
研究者番号：2 0 3 2 4 8 0 8

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者

城戸 淳二 (KIDO Junji)
山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授
研究者番号：5 0 2 1 4 8 3 8
夫 勇進 (PU Yong-Jin)
山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授
研究者番号：0 0 3 5 0 4 8 9