

有機材料による電子・光デバイスの開発

大森 裕

先端科学イノベーションセンター
電子材料・システム系分野

概要: 印刷技術で作製可能な有機材料による電子・光デバイスとして有機EL素子、有機受光素子、有機電界効果トランジスタ素子に関する開発に取り組んだ。高導電性高分子電極を用いることで応力に対して耐久性に優れたフレキシブルな有機EL素子が作製できることを実証した。塗布法による導電性高分子とフラーレン誘導体を用いたバルクヘテロ構造有機受光素子を検討し、有機分子は特定波長に吸収を持つ性質を利用して、波長選択性と高速応答性を兼ね備えた素子を実現した。有機電界効果トランジスタ素子の有機半導体層/電極界面及び有機半導体層/絶縁膜界面に着目して検討を行うことで、p型及びn型素子の低電圧化と高移動度化を図り、塗布法による相補型回路の作製の可能性を示した。

はじめに

次世代型の電子システムを構築するために、有機材料と無機材料の利点を生かした「有機-無機ハイブリッド新機能材料の創製と新機能デバイスシステムの構築」を研究課題としている。当分野では新電子材料と光・電子システム分野を融合した形態をとり、フレキシブル素子、プリンタブル電子・光デバイスの研究開発と次世代型の新電子システムの研究に取り組んでいる。

主な研究内容は、下記の4項目である。

- (1) 有機材料によるフレキシブル電子・光集積デバイスに関する研究開発
- (2) 有機電子デバイスの物性評価とデバイス物理の解明
- (3) 有機ELディスプレイ、有機トランジスタに関する研究
- (4) プリントブル有機電子デバイスの研究開発

本稿では、当分野で研究を展開する「有機材料による電子・光デバイスの開発」に関しての塗布法による有機発光素子、受光素子、トランジスタ素子に関する3つの研究成果を報告する。

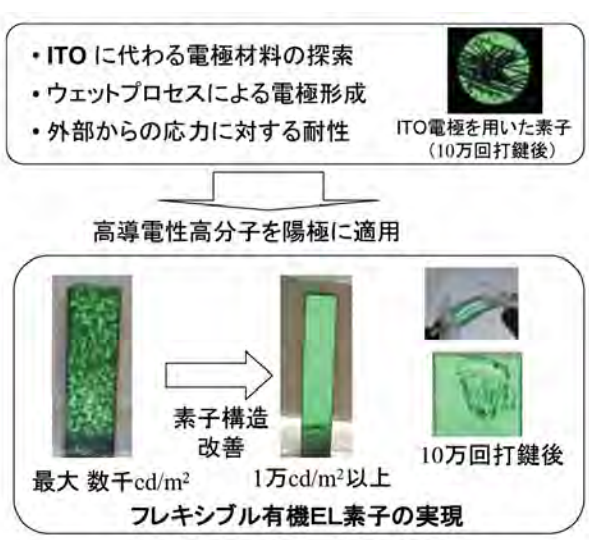
研究成果

<フレキシブル有機ELに向けた塗布法による電極形成>¹⁻²⁾

有機デバイスにおいて、電極形成は真空蒸着法により行われるのが現状であるが、有機デバイスを印刷技術で作製するためには、電極形成も塗布法で作製することが有利な条件となる。有機ELデバイスの陽極には他のフラットパネルディスプレイと同様に酸化インジウム錫 (ITO) が用いられるが、近年

のディスプレイの量産により、特に希少金属であるインジウムの枯渇に関する資源問題、またそれによる価格の高騰が危惧され始めている。そのため、ITO陽極に替わる新たな電極材料が求められている。更にITOを厚く形成した場合、打鍵等の衝撃を加えた時に割れやすいという欠点が存在する。フレキシブル素子を実現するには、機械的な応力によりひび割れが生じるITOに代わるフレキシブル性の良い電極を開拓する必要がある。

そこで、高導電性高分子PEDOT:PSSに着目して、塗布法によって形成した陽極を用い、緑色発光材料のアルミキノリノール錯体を発光層とした有機EL素子を作製した。更に素子構造の改善として高分子電極上に塗布法にて成膜可能な正孔注入層を形成することで、電極の凹凸の緩和、正孔輸送層との密着性の改善、及び発光層の平坦化に伴う発



光層中の電界の均一化を達成し、高分子電極を用いた素子から、発光輝度1万cd/m²以上の素子特性を達成した。

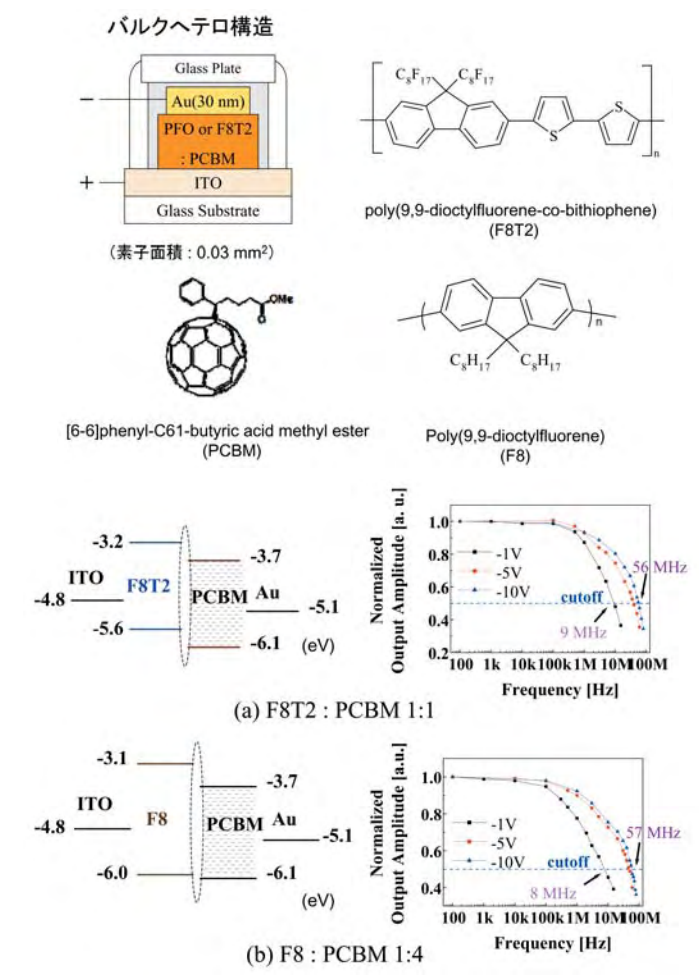
また、プラスチック基板上に作製した素子を用いて、打鍵試験機を用いた応力耐性を調べたところ、ITO陽極を用いた有機EL素子を数万回打鍵後測定するとITO電極に割れに伴う発光面にひび割れたダークスポットが観測されるのに対し、10万回打鍵後も応力によりPEDOT:PSS電極が割れにより発光面に亀裂が生じることはなく、応力に対して耐久性に優れたフレキシブルな有機EL素子が作製できる可能性が示唆された。

<塗布法による有機受光素子の開発>³⁾

特定波長に感度を有し、光電変換機能のある有機受光素子は、光通信デバイスや、カラーセンサーへの応用が期待できる。しかし、太陽電池に応用するために素子の光電変換効率を向上させるための研究は盛んに行われているが、光センサーへ応用する際に重要な高速応答特性に関する議論はあまりなされていない。そこで、導電性高分子の中でも安定かつ比較的高移動度のフルオレン系

材料F8T2、F8にフラーレン誘導体PCBMを混合し、塗布法によって作製したバルクヘテロ構造の有機受光素子の特性について検討を行った。特に、受光素子として光センサーへ応用する際に重要となる特定波長に対する高い感度と高速な周波数応答性に着目した。

PFOとPCBMの界面に比べて、F8T2とPCBMの界面にはヘテロ界面が形成され、光吸収によって生成された励起子が乖離されやすいと考えられる。そのため、F8T2:PCBM素子、PFO:PCBM素子ともに特定の波長に対する受光感度を有し、特にF8T2:PCBM素子は低電圧印加時でも大きな光電流が得られた。それぞれの系で大きな光電流が得られた重量比F8T2:PCBM=1:1、PFO:PCBM=1:4の素子についてレーザー波長408nm入射時の周波数応答特性を評価したところ、逆バイアス印加に伴い励起子の乖離が促進され、キャリアが加速されるようになり、-10V印加時には素子の遮断周波数が50MHzを越える高速応答を達成した。光センサー応用の受光素子として十分適用できることを実証した。



<塗布法による有機電界効果トランジスタの開発>⁴⁾

有機電界効果トランジスタ (OFET) の作製方法において、塗布法は真空蒸着法に比べ低コスト・高スループットなど多くの魅力的な利点を持っている。有機半導体層/電極界面は、有機半導体へのキャリア注入において重要であり、n型OFETでは注入されるキャリアは電子なので、ソース、ドレイン電極の仕事関数は低い方が良い。塗布法により、比較的高移動度な電子輸送性薄膜を作製可能な有機半導体材料PCBMを用いて検討を行った。n型OFETに対する電子注入促進のためキャリア注入層、コンタクト層を挿入することによる有機-電極界面の分子・原子オーダーでのナノスケールでの幾何学的な改質と電気的特性の改善による電極界面でのキャリア注入効率の改善やその注入機構に関する検討を行った。フッ化物を用いて有機/電極界面を最適に設計することで、n型OFETの駆動電圧を大幅に低減することが可能であり、素子の低消費電力化に寄与することができた。

また、将来的に印刷プロセスにて作製するためには、有機半導体層だけでなく絶縁膜層も塗布法で作製する必要があるものと考えられる。有機薄膜/絶縁膜界面に着目してポリマーゲート絶縁膜を用いたウェットプロセスによるn型有機トランジスタの検

討を行い、側鎖に異なる割合でフェノール基を含んだシロキサンポリマー系材料を検討した。シロキサンポリマーの側鎖のフェノール基の割合を減少させることによって有機トランジスタ中のキャリア移動度が向上することを見出し、側鎖のフェノール基の割合を減少させたシロキサンポリマーを絶縁膜に用いたOFETから移動度は0.024 cm²/Vsが得られ、側鎖全てがフェノール基で構成されたシロキサンポリマーを用いた時に比べ2倍の移動度を得た。

OFETは様々な素子構造をとりうるが、それぞれ作製プロセスが異なるため、半導体/絶縁膜界面や半導体/金属界面状態が異なり、トランジスタ特性に大きく影響を与える。そこで、有機薄膜作製後に、ゲート絶縁膜としてシロキサンポリマー絶縁膜を用いたトップゲート構造を検討し、デバイス特性への影響を調べた。トップゲート構造をとることで有機ポリマー絶縁膜/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、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とることで、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。高い移動度が期待され、有機溶媒に可溶性なpoly (3-hexylthiophene) (P3HT) を用いてトップゲート構造FETを作製し、特性を検討した。

トルエン溶液を用いた場合、トップゲート型構造素子は、正孔移動度 0.0043 cm²/Vs と 閾値電圧 V_{th} -6.6 Vであり、一方、比較に作製したボトムゲート構造素子は、正孔移動度 4.0×10^{-5} cm²/Vs、 $V_{th} = -0.3$ Vで、トップゲート構造素子の方が、約100倍移動度が改善した。トップゲート構造の作製プロセスは絶縁膜をスピンコートするという点を除けば有機ELの作製プロセスと基本的に同じであり、集積化のプロセスにも適している。また、塗布法により作製したP3HTを用いたトップゲート型p型OFETとPCBMを用いたボトムゲート型n型OFETによる相補型回路を作製し、インバータ動作を確認し、塗布法による電子回路作製の可能性を示せた。

最後に

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ウェットプロセス電子・光デバイスの実現の可能性を述べた。当研究室では、有機デバイスの高機能化とそのデバイス物理を明らかにする研究を進めている。それら成果を基にして、次世代電子システムの構築に向けたシーズを提案していきたい。

参考文献

- [1] Yutaka Ohmori, Hirotake Kajii, Yuichi Hino, Organic Light Emitting Diodes Fabricated by a Solution Process and Their Stress Tolerance, IEEE Journal of Display Technology, Vol.3, No. 2, pp. 238-244 (2007).
- [2] Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Hideki Maki, Yasuhiro Sekimoto, Yasuhiro Shigeno, Naoya Takehara, and Hiroshi Nakagawa, Organic Light-Emitting Diodes with Highly Conductive Polymer Electrodes as Anode and Their Stress Tolerance, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 47, No. 1, pp. 460-463 (2008).
- [3] Yutaka Ohmori, Tatsunari Hamasaki, Taichiro Morimune, and Hirotake Kajii, High-speed organic photo-detectors fabricated by vacuum and solution processes and application for optical transmission, Proc. SPIE Vol. 6999, pp. 69990W-1-8 (2008).
- [4] Yutaka Ohmori, Hirotake Kajii, Shohei Fukuda, Toshiyuki Ogata, and Motoki Takahashi, Effect of hydroxyl group on the characteristics of solution processed n- and p-type OFETs using poly(p-silsesquioxane) derivatives as a gate insulator, MRS Symp. Proc. Vol. 1029, 1029-F03-01-08 (2008).

