

氏 名 坂上 知

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 919 号

学位授与の日付 平成 18 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 発光性有機トランジスタに関する研究

論文審査委員	主 査 教授	小川 琢治
	助教授	鈴木 敏泰
	教授	宇理須 恆雄
	助教授	佃 達哉
	教授	安達 千波矢（九州大学）
	教授	冨田 博一（大阪大学）

有機半導体を用いた発光ダイオード (LED)、電界効果トランジスタ (FET)、フォトディテクタなどの電子デバイスの研究開発が盛んに行われている。これらの有機エレクトロニクスデバイスは軽量、フレキシブル、大面積化が可能といった特徴を有することから、ユビキタス社会を実現するためのキーテクノロジーとして大きく注目されている。有機半導体をデバイスの活性層に用いた場合、金属電極から有機薄膜へのキャリア注入特性がデバイス全体の特性に大きく影響をおよぼすことが知られている。実際、有機 LED では陰極、陽極材料の選択や、キャリア注入層の挿入などによってキャリア注入特性を制御し、発光特性を向上させている。有機 FET においても、ケルビンプローブフォース顕微鏡観察によって、ソース電極/有機薄膜界面に電圧降下が生じることが報告されており、キャリア注入が FET 特性に大きく影響をおよぼしていると考えられる。そこで本研究では有機 FET における有機半導体/電極界面に着目し、キャリア注入特性の解明・制御を目的とした。

低仕事関数金属である Al (仕事関数: 4.1 eV) や Mg (3.8 eV)、Ca (2.9 eV)などを有機 FET に適用することによって電子注入特性が向上することが報告されている。しかし、低仕事関数金属は大気中の水や酸素と容易に反応して表面酸化膜を形成してしまうため、有機分子との急峻な界面を作製することは困難である。本研究では Al を電極とするボトムコンタクト型 FET を作製し、電極の作製から有機半導体薄膜の作製、およびデバイス測定まで一貫して大気にさらさず行うことによって Al の表面酸化膜の形成を防ぎ、Al と有機分子が作る急峻な界面がデバイス特性におよぼす影響について検討した。

半導体層には N 型有機半導体として知られている N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (PTCDI-C13) を用いた。Au を電極とするデバイスでは、ゲート電極に正電圧を印加すると電流量が増加するエンハンスメント型の特性を示し、しきい値電圧は 13 V であった。この特性は N 型有機 FET では一般的な特性であり、ゲート電圧の印加によって有機/絶縁層界面に電子が蓄積されるということを示している。一方、Al 電極を有するデバイスではゲート電圧が 0 V にもかかわらず電流が観測され、負電圧の印加とともに電流量が減少する N 型のデプレッション型特性を示した。しきい値電圧は -18 V であった。光電子分光による研究から、低仕事関数金属と電子受容性の分子が接触すると、金属から有機分子へと電子移動が生じることが報告されている。ここで作製したデバイスでは、PTCDI-C13/Al 界面で Al から PTCDI-C13 へ電子移動が起こったため、ゲート電圧が 0 V であっても電子が絶縁層界面に蓄積され、チャネルを形成して電流が観測されたと考えられる。一方、3 時間大気にさらした Al 電極を用いたデバイスでは、しきい値電圧は -5 V に上昇した。大気にさらすことによって Al 電極表面に薄い酸化膜が形成され、界面での電子移動がさまたげられた結果であると考えられる。電子受容性有機分子/低仕事関数金属界面における電子移動は FET 特性のしきい値電圧に大きく影響をおよぼすことを示した。

注入特性を制御することにより新しいデバイスの有機 FET の電極に新規な構造を適用することによって積極的に有機/電極界面を制御し、電子とホールを同時注入を達成して FET から可視発光を観察した。

最近、P 型と N 型のいずれにも動作可能な ambipolar (同時両極性) 動作が可能な有機 FET に関する研究に興味を持たれている。このような ambipolar FET は、電子とホールを同時に有機薄膜中へ注入することができるため、キャリアの再結合による発光が期待され、スイッチングと

発光機能を兼ね備えた新規発光デバイスとなる可能性がある。実際、単層カーボンナノチューブの ambipolar FET では、赤外発光が観測されている。有機 FET においても、電子とホール の同時注入を達成することによって、FET から発光が観察されることが報告されている。しかし、一般的な有機 FET の構造ではソース電極とドレイン電極は同じ金属を用いているため、電子注入とホール注入の両方に適したデバイス構造とはなっていない。本研究では一般的な Au/Cr 積層型電極の他、電子注入の効率化を目的とした Au/Al 積層型電極、およびソース電極を Au/Cr、ドレイン電極を Al とする非対称型電極 (Au/Cr-Al 電極) を有するデバイスを作製し、発光効率の向上を目指した。

デバイスの活性層には Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) を用いた。Au/Cr 電極ではドレインおよびゲート電圧を -100 V としても発光が観察されなかった。一方、Au/Al 電極および Au/Cr-Al 電極を有するデバイスでは、ゲートおよびドレイン電圧の印加とともに発光が観察され、発光強度をゲート電圧によって直接制御することができた。特に Au/Cr-Al 電極を有するデバイスでは、駆動電圧、発光強度、発光効率ともに大きく向上させることができた。このデバイスの FET 特性には、ゲート電圧が 0 V 時に電流の急激な上昇が見られた。これは ambipolar FET でよく見られる挙動であり、ドレイン電極から注入された電子がソース電極へと向かって流れたものであると考えられる。ソース電極に仕事関数の高い Au (5.1 eV) を、ドレイン電極に仕事関数の低い Al を利用することによって、電子とホールのいずれに対しても効率よいキャリアの注入を実現し、発光効率を向上させることができた。

論文の審査結果の要旨

ここ数年、有機半導体を活性層とする有機電界効果トランジスター (Organic Field-effect Transistor: OFET) に関する研究が国内外で活発に行われている。OFET には、①電極と有機半導体、②ゲート絶縁膜と有機半導体、③測定雰囲気と有機半導体の3つの界面が存在し、その幾何学的・電子的構造が FET 特性を決めている。①は主としてキャリアの注入特性に影響を与え、②はキャリアの輸送特性に影響を与える。③は、注入特性および輸送特性の両方に影響を与え、素子の寿命を決める。そのため、OFET におけるキャリア注入・輸送機構の解明と、素子の高効率化のためにはこれら3つの界面の構造制御が不可欠である。

坂上知氏は、特に①の電極/有機半導体界面の構造制御に焦点を絞り、ゲート電圧を印加しなくてもドレイン電極 ソース電極間に電流が流れるデプレッション型トランジスターの実現と、正孔と電子の同時注入と再結合による発光型トランジスターの実現を行い、その結果を5つの章で構成される博士論文としてまとめた。

第1章では、OFET に関する研究の歴史、国内外の動向を詳細にまとめ、本研究の着想に至った経緯、目的、意義を簡潔に述べている。

第2章では、実験に関して詳しく解説している。特に、電極の作製方法に関しては、従来の問題点とともに本研究において工夫を行った点に関して述べており、3章以降の実験結果を議論する上で有益な情報となっている。

第3章では、金属表面の酸化膜の有無による OFET 特性に関して議論している。通常電極は、表面に薄い酸化膜が存在するが、本研究では、グローブボックス内で電極の処理を行うことにより、酸化膜の形成を回避している。電子親和力の大きなペリレン誘導体やフラーレンを超高真空中で蒸着して OFET を作製したところ、酸化膜のあるアルミニウム電極を用いた OFET では、ゲート電圧を印加した際に電流が流れるエンハンスメント型で動作するのに対し、酸化膜のない電極を用いた OFET では、デプレッション型で動作することを見いだしている。電子親和力の大きな有機分子が、酸化膜のないアルミニウム電極に接触した際に、電極から分子へ電子が移動し、この電子がゲート電圧を印加しない場合でもチャンネルを形成するためであると考察を加えており、OFET のスイッチング特性を制御するための重要な指針を与えている。

第4章では、電極の仕事関数を制御することにより、ソース電極およびドレイン電極より正孔および電子を効率よく注入し、有機半導体中でのキャリアの再結合により発光を観察している。2回リソグラフィーや金属メッキ法といった独創的な方法により、2種類の金属電極を有する OFET を作製している。発光性 OFET (Light-emitting OFET: LEOFET) はスイッチング機能とともに発光機能を備えており、新しい表示装置や有機レーザーの基本となるとともに、有機発光ダイオードにおける発光メカニズムを解明する糸口を与えると期待され、本研究の果たした役割は大きい。

第5章では、本研究のまとめとともに、OFET における今後の基礎的・応用的展開について詳述している。

本論文の内容は、独創的であり、有機エレクトロニクスの発展に大きく寄与すると判断される。本研究内容は、既に国際学術誌に論文として発表済み (Appl. Phys. Lett. 誌 1報、Chem. Lett. 誌 1報) である。以上より、本申請論文は博士 (理学) の学位論文として十分であると判断した。