

Title	共役高分子によるフレキシブル・プリントブル有機発光デバイス
Author(s)	梶井, 博武; 大森, 裕
Citation	大阪大学低温センターだより. 152 P.14-P.19
Issue Date	2010-10
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/6080
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

「次世代電子デバイス教育研究開発拠点」

拠点リーダー：谷口 研二（工学研究科）

事業推進者

氏名	所属・役職	GCOEでの役割
谷口 研二	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	拠点リーダー、インテグレーション支援部門長
松岡 俊匡	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	インテグレーション支援部門 デバイスデザイン
尾崎 雅則	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	材料開発支援部門長 教育実践支援室長
大森 裕	先端科学イノベーションセンター・教授	材料開発支援部門 フレキシブルデバイス材料
森 勇介	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	連携推進支援室室長（兼）産学連携担当 材料開発支援部門（高品質結晶育成）
吉村 政志	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	材料開発支援部門 高品質結晶育成
森 伸也	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	評価解析支援部門長
阿部 真之	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	評価解析支援部門 極限計測評価
伊瀬 敏史	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	パワーデバイス部門長
伊藤 利道	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	パワーデバイス部門 半導体パワー
葛原 正明	福井大学工学研究科（電気電子工学専攻）・教授	パワーデバイス部門 パワーデバイス設計
片山 光浩	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	センシングデバイス部門長 戦略研究推進室長
糸崎 秀夫	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	センシングデバイス部門 超伝導磁気センサー
斗内 政吉	レーザーエネルギー学研究センター・教授	センシングデバイス部門 テラヘルツイメージング
永妻 忠夫	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	センシングデバイス部門 テラヘルツイメージング
奥野 弘嗣	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・助教	センシングデバイス部門 生体センサ
兒玉 了祐	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門長 連携推進支援室 国際連携担当
井上 恭	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 量子光デバイス
岡村 康行	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 光制御デバイス
北山 研一	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 フォトニックデバイス
近藤 正彦	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 次世代レーザーデバイス
栖原 敏明	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 集積レーザーデバイス

印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
 太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

共役高分子によるフレキシブル・プリンタブル有機発光デバイス

先端科学イノベーションセンター †梶井 博武（内線4213）

大森 裕（内線4212）

† E-mail: kajii@casi.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

近年、次世代のエレクトロニクスデバイスに向けて、有機材料を用いた有機半導体の研究^[1]が盛んに行われている。一般に有機半導体によるデバイスは基板を選ばず、素子の薄型・軽量化が容易で、例えば、ポリマー基板を用いることでフレキシブルな有機発光（electroluminescence：EL）デバイスを作製可能である。（図1）また有機分子には多くの種類があり、分子を選ぶことで電気的、あるいは光学的な性質を選択することができる。作製プロセスも、共役高分子などを溶媒に溶かし、その溶液を基板に塗布する溶液プロセスは、真空プロセスと比べ、比較的簡単かつ大面積素子の作製が容易・低コスト・高スループットなプロセスであるなど、魅力的な特徴を多く持っている。このような有機半導体材料の利点を活かし、フレキシブルな電子機器への応用が期待されている。

一方、デジタルサイネージ等への大面積素子への用途展開におけるポリマー基板に直接作製される陽極に関する課題を考えた場合、直接、応力や衝撃が1番最初に伝わる部分にあたるため、耐応力・耐衝撃性が求められる。ポリマー基板を用いたフレキシブル有機EL素子に対する応力耐性を検討し、人がペン先で強くタッチパネルを叩く程度の圧力を10万回繰り返し与えたところ、陽極にITOを用いた素子ではITO電極の割れが生じ発光面の劣化が観測された。一方、高導電性ポリマー電極を用いた素子（図2）では発光面の劣化はほとんど観測されず、ポリマー電極を用いた有機

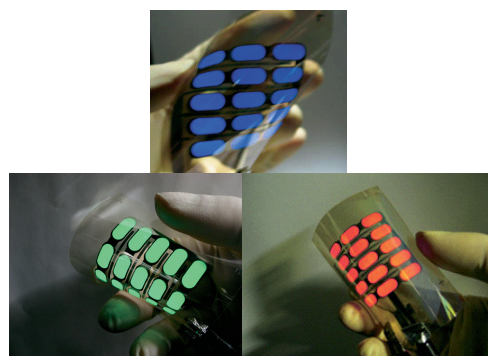


図1 印刷技術によるフレキシブル有機EL

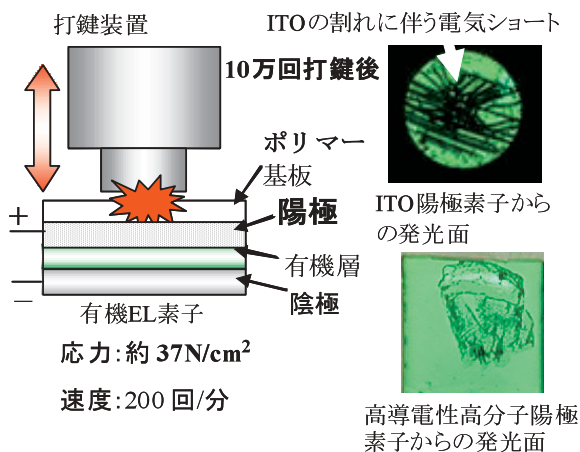


図2 有機EL素子の耐衝撃実験の結果

デバイス作製により応力耐性に優れたフレキシブル有機EL素子が作製できる可能性を見出している^[2]。

有機発光素子（有機EL）に用いられる発光材料は色素分子と呼ばれる低分子材料と 共役高分子などの導電性高分子とに大きく2つに分類される。前者は主として真空プロセスで、後者は溶媒に可溶性高分子を用いることにより溶液プロセスで素子作製が行われる。特に最初に青色ELとして報告されたポリフルオレン誘導体poly(9,9-dialkylfluorene) PDAF^[3]は、骨格は同じでも側鎖の違いや、共重合体を形成することにより発光波長を制御でき、青色から赤色までの発光を実現出来る。本稿では、溶液プロセスを用いて作製する発光素子として、溶媒に可溶性高分子材料として、大阪大学で初めて発光材料に適用したポリフルオレン系の材料に着目し、発光デバイス特性に関して報告する。

2. 共役高分子による有機発光素子

ここでは、有機EL素子の発光材料として広く研究がなされ、有機発光トランジスタへの展開も期待できる共役高分子の中でフルオレン系高分子材料に着目した。この材料は、比較的高い蛍光量子収率や高いホール移動度、優れた熱安定性や化学的安定性を有する特徴から、高分子EL素子の発光材料として広く研究がなされている。(図3) また、フルオレン系高分子材料は、様々な薄膜相を有し、それぞれ蛍光量子収率やホール移動度が異なることが知られており、1 ns程度の蛍光寿命を有している。特に光センサーへの応用を目指し、素子の過渡応答特性の観点から、フルオレン系高分子EL素子の応用例に関して述べる。

導電性高分子鎖の階層的な構造制御の可能性を検討し、一次元鎖状構造のpoly(9,9'-dioctylfluorene) (F8) において 相と呼ばれる配列が制御された薄膜を作製することで、従来のアモルファス相のF8に比べ発光効率がよく、より応答速度の速い有機発光素子が作製できることを明らかにしている^[4,5,6]。

さらに、素子構造に着目したデバイス設計を行うことで、ポリマー光ファイバーの低損失領域に対応する黄緑発光を示すフルオレン共重合体F8BTを用いた高分子発光素子を用いて、30 mW/cm²以上の光出力を有し、100 MHzのパルス電気信号印加時に、それに対応した100 MHzの変調光が得られた。例えば、開発した発光素子を電気-光変換素子として用い、駆動方法の検討することでポリマー光ファイバーを用いて鮮明な動画を伝送することが出来ることを実証している。(図4)

また、一般的に縦型素子である有機EL素子では、アモルファス状態の薄膜への電荷注入による発光特性に関して主に検討されているが、以下に結晶相を用いた有機電界効果トランジスタ(OFET)構造における発光特性について示す。図3, 5に用いた高分子材料の分子構造とトップゲ

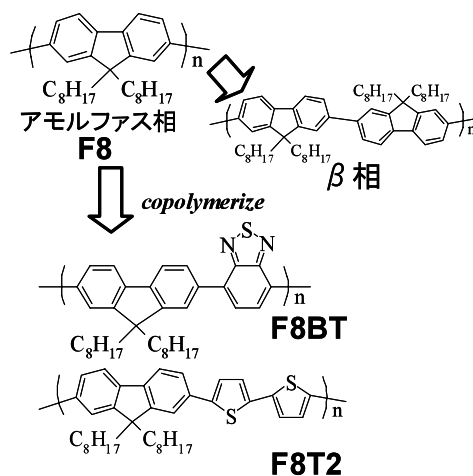


図3 フルオレン系高分子材料

ート型OFETの素子構造を示す。なお、インジウム錫酸化物(ITO)は大気中で比較的安定であり、有機ELに代表される有機デバイスにおいて一般的に正孔注入電極として用いられる。しかし、ITOはn型半導体であることから電子注入電極としても使用可能であることが期待できることに着目して、両極性有機OFETのソース・ドレイン電極として検討を行った。有機電界効果トランジスタのソース・ドレイン電極にITOを用い、結晶相のF8薄膜

作製後に、ゲート絶縁膜として有機高分子絶縁膜を用いたトップゲート構造からトランジスタ特有の飽和特性と両極性の特性が観測された^[7]。ただし、ITOからF8のHOMO, LUMOへのエネルギー障壁が大きいため、図6の出力特性のソース・ドレイン電圧の0V付近では、線形的にソース・ドレイン電流 I_{DS} が増加していない。結晶相のF8薄膜素子から見積もられた電子と正孔移動度は、約 $10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ である。両極性が得られた要因としては、ITOの仕事関数がF8のHOMO, LUMO準位の中央付近に存在することと絶縁膜のPMMAが電子トラップフリーな性質を持つことであると考

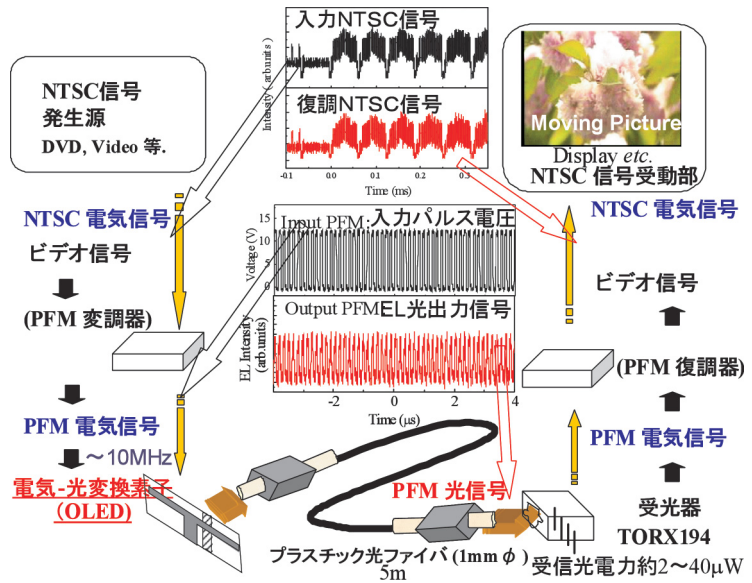


図4 高分子有機EL素子を用いた光リンク素子による動画伝送

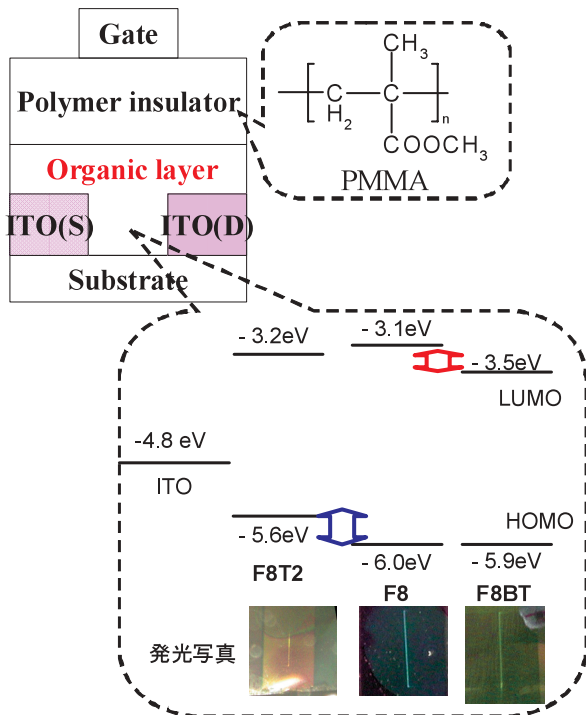


図5 トップゲート型OFET構造

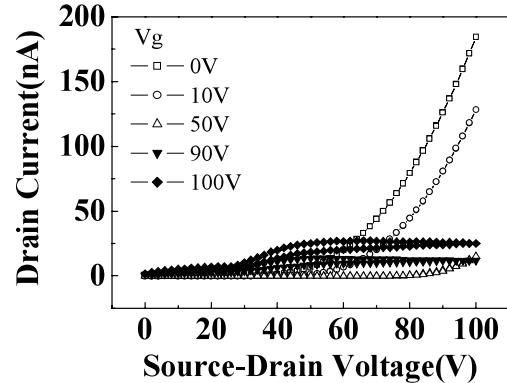
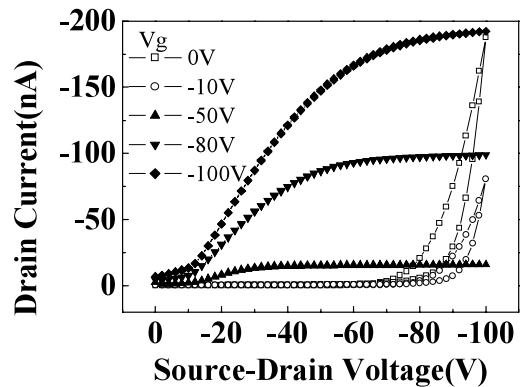


図6 F8を用いたOFET素子の出力特性

えられる。電流はITO電極より注入されたキャリアが絶縁膜 / 有機半導体層界面にチャンネルを形成することで流れる。

このとき両極性が観測された場合、ゲート電圧により制御可能なF8, F8BTとF8T2素子から、それぞれ起因する青色、黄緑色、黄色の発光が観測された。(図5) 得られたそれぞれの発光スペクトルは、薄膜の蛍光スペクトルとほぼ一致したことから、フルオレン系材料に起因する発光であると推察される。ITO電極を用いたことで、HOMO及びLUMOへの注入が可能となったことから、この発光は適切なゲート電圧を印加することによって、有機半導体層に正孔と電子が同時に注入され、絶縁膜 / 有機半導体層界面に誘起され再結合したことによるものである。すなわち、これらの結果はITO電極を用いたフルオレン系共役高分子による有機発光トランジスタを実現したことを意味するものである。また、安定なITO電極を用いた本素子構造を用いることで様々なフルオレン骨格を有する共役高分子材料は両極性特性を有することが明らかになっている^[7]。このトランジスタ特性評価方法は、高分子の結晶相の薄膜物性を検討する方法としても有用である。

4 . おわりに

ポリマー材料をはじめとする、有機材料のエレクトロニクス分野への進出は目覚しく、液晶や有機ELによるディスプレイなどが数多く活躍している。有機ELは発光材料を選択することにより容易に発光波長は可視域をすべてカバーすることができ、高効率な発光材料が開発され薄型のフルカラーディスプレイや照明などの光源に応用されている。また、有機材料は一般的に応答が遅いと考えられがちであるが、有機ELは発光材料を選ぶことにより100 MHz以上の高速の応答性が実現できる。その高速の応答性と成膜プロセスが低温であることの特徴を生かして、有機発光素子、有機受光素子とポリマー導波路を集積化した光集積デバイス^[8]を形成することにより、光インターコネクション、光センサーへの応用も可能となる。

他に印刷技術で作製する有機受光素子について、素子の作製手法やデバイス構造から検討もすすめている^[8,9]。高分子有機ELの高速応答性を明らかにし、その応用として照明や光通信・光センサー分野への展開が期待される。印刷技術で作製した応力耐性に優れ、やわらかく環境にやさしい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、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。

謝辞

ポリフルオレン材料をご提供いただいた住友化学(株)筑波研究所に感謝致します。

参考文献

- [1] K. Yoshino, Y. Ohmori, A. Fujii and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 5655 (2007)
- [2] H. Kajii, Y. Ohmori, H. Maki, Y. Sekimoto, Y. Shigeno, N. Takehara, and H. Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, 460 (2008)
- [3] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, L1941 (1991)

- [4] H. Kajii, D. Kasama and Y. Ohmori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, L3152 (2008).
- [5] D. Kasama, R. Takata, H. Kajii and Y. Ohmori, *Thin Solid Films*, 518, 559 (2009).
- [6] D. Kasama, R. Takata, H. Kajii, J. Inoue, K. Yoshino and Y. Ohmori, *Proc. SPIE*, 7415, 74151N (2009).
- [7] H. Kajii, K. Koiwai, Y. Hirose and Y. Ohmori, *Org. Electron.*, 11, 509 (2010).
- [8] Y. Ohmori, H. Kajii, M. Kaneko, K. Yoshino, M. Ozaki, A. Fujii, M. Hikita, H. Takenaka and T. Taneda, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, 10, 70 (2004).
- [9] T. Hamasaki, T. Morimune, H. Kajii, S. Minakata, R. Tsuruoka, T. Nagamachi and Y. Ohmori, *Thin Solid Films*, 518, 548 (2009).