

Title	ポリアルキルフルオレン有機電界効果トランジスタの 真空紫外光照射による電気的光学的特性への影響				
Author(s)	寺島, 大樹; 楠本, 悠介; 梶井, 博武 他				
Citation	電気材料技術雑誌. 2011, 20(1), p. 26-32				
Version Type	VoR				
URL	https://hdl.handle.net/11094/76862				
rights					
Note					

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ポリアルキルフルオレン有機電界効果トランジスタの真空紫外光照射による 電気的光学的特性への影響

寺島 大樹、楠本 悠介、梶井 博武、大森 裕

大阪大学大学院工学研究科 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1

ポリアルキルフルオレン: poly(9,9dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (F8)を有機半導体層に用いたトップゲート型有機電界 効果トランジスタ(OFET)の作製とその電気的光学的特性を検討した。F8 を用いた OFET は両極性を示し、適切な ゲート電圧を印加する事で、正孔と電子を同時に有機半導体層に注入でき、青色発光を示した。また、溶液プロ セスのみで OFET を作製するため、ゲート電極に銀ナノインクを用いることを検討した。ゲート絶縁膜に用いた アモルファスフッ素樹脂Cytop[®](旭硝子)は撥水性が高く通常その上部に銀ナノインクを用いることができない。し かし、窒素と酸素の混合雰囲気中で真空紫外光を照射することにより、Cytop の表面エネルギーが上昇し、銀ナノ インクを用いてゲート電極を成膜できることが明らかになった。これより、溶液プロセスのみで発光 OFET を作 製できる可能性を見出し、実際に OFET の p 型駆動を確認した。しかし、真空紫外光を照射することにより F8 が 劣化し、OFET の n 型飽和特性が見られなくなり EL 発光を示さなかった。これは真空紫外光照射により、F8 に酸 素由来の結合が生成され、電子トラップとなっていることが示唆される。

キーワード: 有機トランジスタ, トップゲート構造, Cytop, ポリアルキルフルオレン, 銀ナノインク

Influence of Vacuum UV irradiation on electrical and optical properties of organic field-effect transistors based on poly(alkyfluorene)

Daiki Terashima, Yusuke Kusumoto, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori

Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka, 565-0871 Japan

The fabrication and electrical and optical properties of top-gate-type organic field effect transistors (OFETs) utilizing poly(9,9dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (F8) were investigated. The OFETs utilizing F8 showed ambipolar characteristics and blue emission. Then, the Ag nano-ink was used for the gate electrode to fabricate OFETs only in the solution-process. The amorphous fluoro-polymer Cytop (Asahi Glass Co., Ltd.) which has good solution barrier properties was used for the gate insulator and the vacuum ultraviolet (VUV) light was irradiated on Cytop film in the mixture atmosphere of nitrogen and oxygen to decrease water-shedding quality of the film. As a result, the surface energy of Cytop was increased by VUV irradiation, and the gate electrode was fabricated in solution-process on the Cytop film by using the Ag nano-ink. In addition, the p-type output characteristic of OFET was achieved by all solution process method. However, after irradiated VUV light, the photo-degradation of F8 was observed. Consequently, the saturation current of OFETs in the electron enhancement mode markedly decreased, and the EL emission was not observed. It is suggested that the oxygen bindings were generated to F8 film by VUV irradiation, and acted as an electron trap sites.

Keywords : Organic Field Effect Transistors, Top-Gate-Type, Cytop, poly(alkyfluorene), Ag nano-ink

1. はじめに

有機半導体材料は印刷法などの廉価な作製プロセス に応用することができ、大面積化や低コスト化が可能 であることから注目を集めている。また、低温プロセ スで作製可能でプラスチックに代表されるフレキシブ ル基板への応用ができ、柔軟性に富む新しい電子機器 への期待が高まっている。特に、有機電界効果トラン ジスタ(OFET)は電子機器を駆動するためのデバイス として近年盛んに研究が行われている。^{[1]-[8]}

一方、ポリフルオレン材料は高い蛍光量子収率を持 ち熱的、化学的に安定な高分子有機 EL 材料として知 られている。[9] 更に成膜方法や熱処理により様々な相 状態を有し、電気的特性や光学的特性に変化が現れる 事が知られており、OFET の材料として注目を集めて いる。本研究でソース・ドレイン電極として用いた ITO の仕事関数は poly(9,9dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (F8)の HOMO 準位と LUMO 準位の中央付近に位置する。そ のため、適切なゲート電圧を印加する事で、ITO 電極 から正孔と電子を両方とも有機半導体層に注入出来る 事が期待され、絶縁膜/有機半導体層界面に引き付け る事で分子内励起子を形成し発光を生じる有機発光ト ランジスタを実現できる。これにより、従来有機 EL 部と薄膜トランジスタ部に分かれて駆動していた有機 EL ディスプレイが発光トランジスタのみでの駆動が 可能となる為、更なる薄型化や低電圧化に繋がること が期待されている。また、部品点数を大幅に減らす事 が出来るため、作製プロセスの簡略化、低コスト化と いった面においても有望な技術として期待されている。

本研究では、ソース・ドレイン電極として ITO を、 有機半導体層として F8 薄膜を用いたトップゲート・ ボトムコンタクト型 OFET を作製した。また、素子の 作製方法の簡便化を図るため溶液プロセスのみで OFET を作製することを検討し、従来真空蒸着法で作 製するゲート電極に銀ナノインクを用いることを検討 した。銀ナノインクはスピンコート法による溶液プロ セスを用いて成膜することができ、その後、加熱焼成 を行うことで電極として用いることができる。絶縁膜 上に溶液プロセスを用いて電極を作製するため、絶縁 膜には有機層への浸み込みを防ぐ高い安定性が求めら れる。そこで我々は絶縁膜として高い安定性を有する アモルファスフッ素系樹脂 Cytop®用いることを検討 した。しかし、Cytop は非常に撥水性が高いため、そ のまま成膜しただけでは上部に銀ナノインクを成膜す ることができない。そこで、我々は真空紫外光を照射 することにより Cytop の表面改質を行うことを提案し、 膜の撥水性を低下させることを試みた。本研究では、 真空紫外光照射時に起こる OFET の各層への影響と共 に、素子の特性について評価・検討を行った。

2. 実験方法

図1に本研究で作製・検討したトップゲート・ボト ムコンタクト型 OFET の素子構造及び用いた材料を示 す。作製方法はフォトリソグラフィーによりガラス基 板上にコーティングされた ITO をパターニングして、 エッチングをすることでソース・ドレイン電極を形成 した。その後、基板は有機溶媒を用いて超音波バス、 及び UV オゾンチャンバーで洗浄した。次に有機半導 体層としてキシレン溶媒に溶解させた F8 をスピンコ ート法により約80 nmの厚さで成膜し、窒素雰囲気中 にて 290 ℃にて加熱した。その後、絶縁層として poly (methyl methacrylate) (PMMA) と Cytop をそれぞれス ピンコート法により約 300 nm、200 nm の厚さで成膜 し、大気中にてそれぞれ 150 ℃で加熱した。Cytop の みを絶縁膜に用いた場合 F8/Cytop 界面に電子トラップ が発生し、OFETのn型駆動が確認されなかった。そこ で、F8と組み合わせることで両極性が確認されている^[10] PMMA を界面に挿入した。その後、酸素と窒素の混合 雰囲気中で、Cvtop 上からトランジスタへ真空紫外光を 照射し、OFET の各層への紫外光照射の影響を検討した。 その後、ゲート電極として真空蒸着法または溶液プロ セスによりにより Ag 電極を成膜した。用いた素子のチ ャネル長、チャネル幅はそれぞれ 0.1 mm, 2 mm であ る。OFET の電気特性の測定は暗所にて約 10⁻⁴ Pa の真 空度のチャンバー内にて行った。







電気材料技術雑誌 第20巻第1号

J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.20, No.1 2 0 1 1

3. 実験結果及び検討

F8 を有機半導体層に用いた真空紫外光照射なしの OFET の出力特性を図2に示す。p型駆動時及びn型 駆動時の両方において良好な飽和曲線が得られ両極 性を実現する事ができ、更に両極性に起因した青色 発光を確認する事ができた。ドレイン電圧が-100 V の p 型駆動時の移動度、閾値電圧はそれぞれ 0.65× 10⁻³ cm²/Vs、-26 V であり、ドレイン電圧が 100 V 時 のn型駆動時の移動度、閾値電圧はそれぞれ1.5×10-3 cm²/Vs、65 V である。これは ITO 電極の仕事関数が -4.8 eV であるのに対し、F8 の HOMO 準位が-6.0 eV、 LUMO 準位が-3.1 eV であり、ITO の仕事関数が F8 の HOMO、LUMO 準位のほぼ中央付近に位置する事 から、ITO 電極から正孔及び電子の注入が可能である 事によるものと考えられる。また、n型駆動時の閾値 電圧はp型駆動時のそれよりも大きく、n型駆動時の 0V付近の電流に非線形な振る舞いが確認された。こ れは正孔注入障壁に対し、電子注入障壁が大きいた め、キャリアの注入に p 型駆動時よりも高い電圧が 必要となるためと考えられる。



Fig. 2. Output characteristics of an OFET utilizing F8 film.

続いて、ゲート絶縁膜 Cytop の真空紫外光照射によ る膜質への影響を検討した。紫外光には波長 172 nm の Vacuum Ultraviolet (VUV)を用いた。また、紫外光照 射は窒素(98%)と酸素(2%)の混合雰囲気(N₂+O₂)中で 30秒間行った。図1に紫外光照射前後の Cytop 上に滴 下した純水の接触角の変化を示す。Cytop はガラス基 板上にスピンコート法により成膜、焼成加熱し、その 後上部より紫外光を照射した。



Fig. 3. Photographs of water droplets on Cytop films before(a) and after(b) VUV irradiation.

図3より紫外光照射によって純水の接触角が低下し、 膜の親水性が上昇していることがわかる。同様に表面 張力が既知のエチレングリコール(EG)、ジョードメタ ン(DM)を滴下し、それぞれ接触角を測定した。また、 求めた接触角とそれぞれの液体の表面張力より、 Fowkes モデル(式(1))を用いて Cytop の表面エネルギー を求めた。

$$\gamma = \gamma^{a}{}_{s} + \gamma^{p}{}_{s} \qquad (1)$$

.

γは表面エネルギー、γ^d。は分散成分(London 力のみ)、 γ^e。は 極性成分(Debye 力や水素結合力を含む)を示す。 紫外光照射前後における Cytop のそれぞれの液体に対 する接触角と表面エネルギーの変化を表1に示す。

表 1. 紫外光照射前後における Cytop のそれぞれの 液体に対する接触角と表面エネルギーの変化

Table. 1. Contact angles and surface free energy of Cytop films before and after VUV irradiation.

	contact angle [°]			surface free energy [mJ/m ²]		
	H ₂ O	EG	DM	γ ^d s	γ ^p s	Ŷ
Before Irradiation	109°	81°	78°	16	3	19
After Irradiation	90°	65°	77°	14	11	25

論文:ポリアルキルフルオレン有機電界効果トランジスタの真空紫外光照射による電気的光学的特性への影響

表1より紫外光照射によって、Cytop 上のそれぞれ の液体に対する接触角が紫外光照射により低下してい ることがわかる。これは、表面エネルギーの極性成分 である γ^P,が大きく上昇したことにより、Cytopの表面 の親水性が上昇したことが原因であると考えられる。 結果として、紫外光照射前は Cytop の高い撥水性によ り上部に塗布するができなかった銀ナノインク(図 4(a))を、紫外光照射によってパターニングを行うこと で、スピンコート法にて成膜することが可能となった。 (図 4(b))以上の結果より、我々は溶液プロセスのみで 発光 OFET を作製できる可能性を見出した。





(a) 紫外光照射前 (b)紫外光照射後

- 図 4. Cytop 上に成膜した銀ナノインク
- Fig. 4. Photographs of Ag nano-ink formed on Cytop films before(a) and after(b) VUV irradiation.



図 5. 紫外光照射前後の Cytop の FT-IR スペクトル

Fig. 5. FT-IR spectra of Cytop films before and after VUV irradiation.

また、同様に紫外光照射前後の Cytop の FT-IR スペ クトルの変化を図5に示す。フッ化バリウム上にCytop をスピンコート法により成膜し加熱乾燥後、紫外光を 照射した。吸収波長 2350 cm⁻¹ に CO₂結合、1700 cm⁻¹ 付近に C=O 伸縮結合、1200 cm⁻¹ 付近に C-F 伸縮結合、 3500~3800 cm⁻¹付近に O-H 結合が見られた。図 5 より 紫外光を照射することにより C=O 結合や O-H 結合と いった酸素由来の結合が増加することが明らかになっ た。これは紫外光照射により Cytop 薄膜がオゾンに分 解された酸素による影響を受けたためと考えられる。 この結果より、表面エネルギー増加は、Cytop 膜中に 生成した極性基である-OH や C=O 伸縮結合の増加が 膜の表面エネルギーの極性成分の増加に影響を与えた ためであると考えられる。

同様に、紫外光照射による F8/PMMA/Cytop 多層薄 膜の FT-IR スペクトルの変化を図 6 に示す。OFET 作 製時と同様に、フッ化バリウム基板上に F8, PMMA, Cytop をそれぞれスピンコート法により成膜し加熱乾 燥後、紫外光を照射した。吸収波長 1700 cm⁻¹ 付近に C=O 伸縮結合、1500 cm⁻¹付近に C=C 伸縮結合、3000~ 2800 cm⁻¹付近に C-H 伸縮結合、1300~1000 cm⁻¹付近 に C-O-C または C-F 伸縮結合が見られた。一般に紫外 光照射により、F8に本来含まれるアルキル基が酸素由 来の結合に置換されることが報告されている。[11,12] しかし、図6で示すように、本研究で採用した素子構 造では紫外光照射前後で F8 に由来する結合に大きな 変化は見られなかった。



FT-IR スペクトルの変化

Fig. 6. Change of the FT-IR spectra of F8/PMMA /Cytop multilayer films before and after VUV irradiation.

J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.20, No.1 2 0 1 1

続いて、紫外光照射による変化が抑制される原因を 検討するため、F8 単層薄膜(80 nm)、F8/PMMA 多層薄 膜(580 nm)、F8/Cytop 多層薄膜(580 nm)、F8/PMMA /Cytop 多層薄膜(580 nm)の4種類のサンプルを用意し、 PL スペクトルの変化を観察した。それぞれのサンプル はガラス基板上にスピンコート法により成膜し加熱乾 燥後、PL スペクトルを測定した。なお、絶縁膜の膜厚 による影響を考慮しないために、それぞれの膜厚は合 計 500 nm となるように成膜を行った。その後、紫外 光を照射し、再度 PL スペクトルの測定を行った。図7 にそれぞれのサンプルの紫外光照射による PL スペク トルの変化を示す。それぞれのサンプルの紫外光照射 前の PL スペクトルは概ね同様であったため、 F8/PMMA/Cytop 多層薄膜のスペクトルのみを示す。図 より、F8 単層または F8/Cytop 多層薄膜では PL スペク トルが大きく減少しているのに対し、F8/PMMA また はF8/PMMA/Cytop多層薄膜ではPLスペクトルの減少 が抑制されていることがわかる。これは PMMA が波 長 172 nm の真空紫外領域の光を吸収するためである と考えられる。^[13] F8/PMMA 多層薄膜に対し、PMMA の膜厚が少ないF8/PMMA/Cytop多層薄膜のPLスペク トルの減少が大きいことからも、PMMA が紫外光のダ メージを抑制するのに大きく関わっていることが明ら かである。







500

450

PL Intensity (a.u.



図 8. (a)V_D=100 V と(b)V_D=-100 V 印加時の 紫外光照射前後の OFET 伝達特性と発光 強度のゲート電圧依存性



また、p型駆動時、n型駆動時ともに電子電流が多く 流れたときに最も発光していることがわかる。反対に 正孔電流が支配的になるとき、もしくは電流が非常に 少ないときに発光が著しく減少した。これは先述考察 したキャリア移動に加え、ソース/有機半導体層/ド レインでのキャリアの移動を考えて考察を行う。

この状態では、ソース/ドレインには電位差が 100V 生じているため絶縁膜/有機半導体層界面を介さない キャリア移動も存在する。また、印加するゲート電圧 により正孔もしくは電子が絶縁膜/有機半導体層界面 にひきつけられる。F8と ITO 電極の仕事関数の関係よ り正孔のほうが注入されやすいため、有機半導体層に は正孔が電子よりも多数存在する p 型半導体とも言う べき状態であると言える。この状態の下、ゲート電圧 を変化させて電子電流を誘起すると有機半導体層に多 数存在する正孔と再結合をするために強い発光が見ら れたと考えられる。反対に正孔電流が流れる場合は有 機半導体層が正孔でほぼ満たされる。したがってソー ス/有機半導体層/ドレイン間を移動する電子は正孔 と再結合する場合は限りなく ITO 電極近傍であると考 えられ電極での消光の影響を受け、発光が確認されな かったのではないかと思われる。

また、OFET に紫外光を照射した場合、n型、p型どちらの動作でも EL 発光が見られなくなった。これは、 紫外光照射により p型出力特性はほとんど影響を受けないに関わらず、n型駆動時では出力特性を示さなくなり、F8 由来の両極性を失ったことが原因と考えられる。 この原因として、紫外光照射により酸素由来の電子トラップが F8 薄膜中に発生していることが示唆される。 また、紫外光照射前後で図 7 の PL スペクトルがあまり 減少しなかったのに対し、図 8 の OFET の EL 発光スペクトルが大きく減少したことから、OFET におけるキャリア移動は有機層半導体層内に発生したトラップによる影響を受けやすいということが明らかになった。

表 2. ゲート電極の作製方法による OFET の移動度 と閾値電圧の変化

Table. 2. The mobility and threshold voltage of OFET by change of production methods of a gate electrode.

	unit	Ag (evaporation)	Ag nano-ink
mobility	cm ² /Vs	1.1×10 ⁻³	1.1×10^{-3}
threshold voltage	v	-34	-20

次に、銀ナノインクを用いて溶液プロセスでゲート 電極を作製した OFET の出力特性を図9に示す。先述 した結果より、OFET の n 型の出力特性が見られなか ったため、絶縁膜として溶液の浸み込みによる影響を 受けにくい Cytop 薄膜のみを用いた OFET を作製した。 図9に示すようにn型の飽和特性は観察されなかった が、良好な p 型特性を示すことが確認できた。また、 表2に示すように、ゲート電極を真空蒸着法により成 膜した場合と同様の移動度を示し、閾値電圧について は低下が見られた。これは、紫外光照射により F8 薄 膜中に電子トラップができた影響により、F8 薄膜内に ホールが支配的になったため、OFET の閾値電圧が低 下したと考えられる。以上の結果より、Cytop の表面 を真空紫外光照射により加工することによって溶液プ ロセスのみで OFET を作製できることが明らかになっ た。



図 9. ゲート電極として銀ナノインクを用いて作製 した OFET の出力特性

Fig. 9. Output characteristics of an OFET utilizing Ag nano-ink as gate electrode.

電気材料技術雑誌 第20巻第1号

J. Soc. Elect. Mat. Eng. Vol.20, No.1 2 0 1 1

4.まとめ

溶液プロセスのみで OFET を作製するために Cytop の表面を真空紫外光照射により改質することを検討し た。Cytop 上から N₂+O₂雰囲気中で 30 秒間真空紫外光 を照射することにより、Cytop 膜中に極性基である-OH や C=O 伸縮結合が生成し、膜の表面エネルギーの極性 成分表面エネルギーが上昇した。その結果、Cytop の 親水性が増加し、銀ナノインクを溶液プロセスで成膜 できることが明らかになった。溶液プロセスのみで OFET を作製できる可能性を見出し、実際に銀ナノイ ンクをゲート絶縁膜に用いることで、p型トランジス タ駆動を達成した。また、移動度はゲート電極を真空 蒸着法により成膜した場合と同様の値を示し、閾値電 圧については低下が見られた。

しかし、真空紫外光を照射することにより OFET の n型出力特性が見られなくなり、EL 発光を示さなくな ることが明らかになった。PMMA を挿入することによ り、F8 へのダメージは大幅に改善されたが、PL スペ クトルに対し、トランジスタ駆動におけるキャリア移 動は有機層半導体層内に発生したトラップによる影響 を受けやすく、それが n型出力特性の喪失につながっ たと考えられる。

参考文献

- K. Kudo, D. X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Tanaka: Synth. Met. 111-112 (2000) 11
- [2] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu and E. P. Woo: Science 290 (2000) 2123.
- [3] K. Kaneto, W. Y. Lim, W. Takashima, T. Endo, M. Rikukawa: Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 872.
- [4] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C.-W. Ou, P. K. -H. Ho, H. Sirringhaus and R. H. Friend: Nature 434 (2005) 194.
- [5] T. Minakata and Y. Natsume: Synth. Met. 153 (2005) 1.
- [6] M. Ando, M. Kawasaki, S. Imazeki, H. Sasaki and T. Kamata: Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1849.
- [7] H. Kawaguchi, T. Someya, T. Sekitani and T. Sakurai: IEEE. Solid-State Circuits 40 (2005) 177.
- [8] T. Someya, Y. Kato, S. Iba, H. Kawaguchi and T. Sakurai: IEEE Transactions on Electron Devices 52 (2005) 2502.
- [9] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1941.
- [10] H. Kajii, K. Koiwai, Y. Hirose, and Y. Ohmori: Org. Electron., 11 (2010) 509.
- [11] W. Zhao, T. Cao, and J. M. White: Adv. Funct. Mater. 14 (2004) 783
- [12] K. Asada, H. Takahashi, and H. Naito: Thin Solid Films 509 (2006) 201
- [13] S. Onari, J.Phys.Soc.Japan, 26 (1969) 214

(2011年9月10日受理)



寺島 大樹

2010 大阪大学工学部電子情報工学科 卒,2011 大阪大学工学研究科博士前期 課程電気電子情報工学専攻在学中,有 機材料を用いた電子・光デバイスに関 する研究に従事.応用物理学会会員



楠本 悠介

2011 大阪大学工学部電子情報工学科 卒,2011 大阪大学工学研究科博士前期 課程電気電子情報工学専攻在学中,有 機材料を用いた電子・光デバイスに関 する研究に従事.応用物理学会会員



梶井 博武

1996 大阪大学工学部電子工学卒,1998 同大学大学院工学研究科電子工学専攻 博士前期課程修了,2000 同大学大学院 工学研究科電気工学専攻博士後期課程 修了,2000.4 大阪大学助手,2007 大阪 大学助教.現在 大阪大学大学院工学 研究科電気電子情報工学専攻 助教. 有機材料を用いた電子・光デバイスに 関する研究に従事.電子情報通信学 会,応用物理学会,電気学会各会員



大森 裕

1972 大阪大学工学部電気工学卒,1974 同大学大学院工学研究科電気工学専攻 修士課程修了,1979 同大学大学院工学 研究科電気工学専攻博士課程修了, 1977 日本電信電話公社(電気通信研究 所),1989 大阪大学工学部電子工学科 助教授,2000.4 大阪大学 教授,現在 大阪大学大学院工学研究科電気電子 情報工学専攻 教授.有機分子・高分 子の電子・光デバイスに関する研究に 従事.電子情報通信学会,応用物理学 会,米国電気電子学会(IEEE),米国物 理学会(APS)各会員.