

Title	フルオレン系有機発光トランジスタにおけるポリマーゲート絶縁膜／半導体層界面の電気的光学的特性への影響
Author(s)	伊勢, 雅人; 田中, 仁; 梶井, 博武 他
Citation	電気材料技術雑誌. 2013, 22, p. 35-40
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/76901
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

フルオレン系有機発光トランジスタにおけるポリマーゲート絶縁膜/半導体層 界面の電気的光学的特性への影響

伊勢 雅人、田中 仁、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

種々の絶縁膜とフルオレン系共役高分子: poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (以下 F8BT) を有機半導体層に用いたトップゲート型有機発光トランジスタ (organic light-emitting transistor: OLET) の作製とその電気的光学的特性を検討した。OLET は有機半導体層とゲート絶縁膜の界面にキャリアが流れるので、その界面状態の影響を強く受ける。ポリマーゲート絶縁膜として代表的なアクリル樹脂である poly(methyl methacrylate) (以下 PMMA) やフッ素系アモルファス樹脂 Cytop[®] および炭化水素重合体の poly(cyclohexyl ethylene) (以下 PCHE) を用いて素子を作製した。PMMA を用いた F8BT 素子は両極性を示し、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、黄緑色発光を示した。一方、低誘電率材料である Cytop を用いた素子の場合には正孔電流が増加し、PMMA の発光特性と異なり、主に電子注入電極近傍でのみ発光が得られたことから、正孔のみ伝導している状態で、電極近傍のみ電子が注入されている単極性に近い特性を示した。Cytop と同程度の低誘電率 PCHE の薄膜層による PCHE/PMMA 積層絶縁膜を用いることで、PMMA 絶縁膜を用いた素子に比べて正孔移動度の改善が確認できた。

キーワード：有機発光トランジスタ， トップゲート構造， 両極性， フルオレン系高分子，
ポリマーゲート絶縁膜

Influence of the Interface between Polymer Gate Insulator and Organic Semiconductor Layer on Electrical and Optical Properties of Organic Light-Emitting Transistors based on fluorene-type polymers

Masato Ise, Hitoshi Tanaka, Hirotake Kajii and Yutaka Ohmori

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

The fabrication and electrical and optical properties of top-gate-type organic light-emitting transistors (OLETs) utilizing poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) and various polymer gate insulators are investigated. We fabricated F8BT OLETs with various types of polymer gate insulators such as poly(methyl methacrylate) (PMMA) for acrylic resin, Cytop[®] for amorphous fluoro-polymer and poly(cyclohexyl ethylene) (PCHE) for hydrocarbon polymer. Because the carriers in OLETs run through the interface of insulator/active layer, we investigate the influence of polymer insulators in OLET characteristics. The F8BT devices with PMMA gate insulator show ambipolar characteristics and yellow-green emission. For the OLETs with Cytop, the unipolar characteristics and the increase of hole current are observed. For a device with PCHE/PMMA bilayer insulator, the hole field-effect mobility is improved.

Keywords : Organic Light-Emitting Transistors, Top-Gate-Type, Ambipolar Characteristics, Fluorene-Type Polymers, Polymer Gate Insulators

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をとることができ、かつ、大面積化や低コスト化が可能という特長を持ち近年注目を集めている。また、低温プロセスで作製可能な事から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可能であり、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(organic field-effect transistor: OFET)は電子機器を駆動するためのデバイスとして盛んに研究が行われている。^{[1]-[7]}

有機発光トランジスタ(organic light-emitting transistor: OLET)^{[8]-[12]}は、1つのデバイス構造で、有機発光ダイオードからの発光と電界効果トランジスタのスイッチング特性を兼ね備えた多機能デバイスである。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と期待されている。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。

ソース・ドレイン電極から注入された有機トランジスタの活性層中の電荷キャリアはチャンネルを形成する。適切なソース・ドレイン電極を選択し、両極性材料を用いると電子と正孔の両方のチャンネルを形成することができる。キャリアは、絶縁膜/有機半導体層界面の数ナノメートル付近を伝導し、絶縁膜/有機半導体層界面に引き付けられる事で分子内励起子を形成し発光を生じる。n 型半導体でもある酸化インジウム錫(ITO)の仕事関数は、フルオレン系材料の最高被占軌道(highest occupied molecular orbital: HOMO) 準位と最低空軌道(lowest unoccupied molecular orbital: LUMO)準位の間にあるため、適切な電圧印加により、電子と正孔はともに有機半導体層に注入可能である。それ故、ITO 電極を用いたフルオレン系高分子に基づいたトップゲート型有機トランジスタは、両極性と発光特性を示す。^{[13]-[17]}

本研究では、ソース・ドレイン電極として ITO 電極を、有機半導体材料としてフルオレン系共役高分子を用いたトップゲート型 OLET を作製した。ゲート絶縁膜材料として様々なポリマーを使用し、絶縁膜が単層/積層の場合について OLET の素子特性を評価し、ポリマーゲート絶縁膜/有機半導体層界面の電気的光学的特性への影響を検討した。

2. 実験方法

フルオレン系共役高分子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。^[18]更に成膜方法や熱処理により様々な相状態を有し、光学特性や電気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。本研究では、電子吸引性の benzothiadiazole 基を有するフルオレン系共役高分子の poly(9,9-dioctylfluorene- alt-benzothiadiazole) (以下 F8BT) を有機半導体層に用いた。F8BT (製品名:ADS133YE)は、American Dye Sources Inc.製のものを精製せずそのまま利用した。

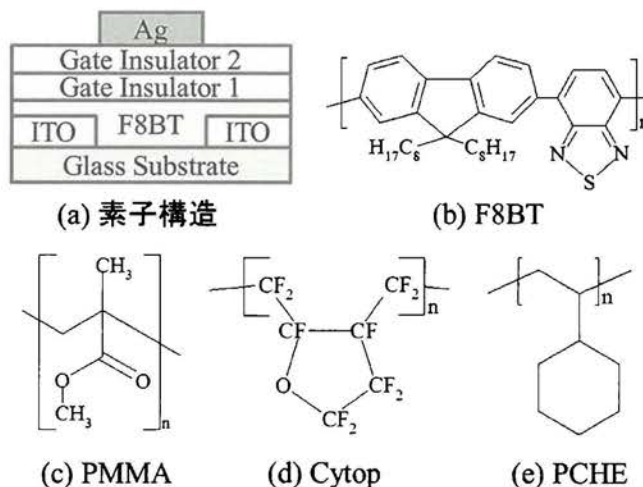


図 1. 本研究で用いた(a)素子構造及び (b)F8BT, (c)PMMA, (d)Cytop, (e)PCHE の分子構造

Fig. 1. (a)Device structure and molecular structures of (b)F8BT, (c)PMMA, (d)Cytop and (e)PCHE used in this study.

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 OLET 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法によりガラス基板上にコーティングされた ITO をパターンニングして、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。用いた素子のチャンネル長、チャンネル幅はそれぞれ 0.1 mm, 2 mm である。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 F8BT をスピコート法により約 100 nm の厚さで成膜し、窒素雰囲気中にて 230 °C にて加熱した。その後、絶縁膜として代表的なアクリル樹脂である poly(methyl methacrylate) (以下 PMMA) やフッ素系アモルファス樹脂 Cytop および炭化水素重合体の poly(cyclohexyl ethylene) (以下 PCHE) をそれぞれスピコート法により成膜し、トップ

ゲート構造素子を作製した。PMMA に比して低誘電率である Cytop を用い、また同程度に誘電率が低く酸素やフッ素原子を含まない PCHE との比較を行うことで素子特性への影響を検討した。Cytop は、旭硝子製、PMMA と PCHE は、Aldrich Inc. 製のものを精製せずそのまま利用した。PMMA, Cytop, PCHE の比誘電率は、それぞれ 3.6, 2.3, 2.3 である。加熱温度はそれぞれ、PMMA と Cytop は 150 °C、PCHE は 100 °C とした。ゲート電極として真空蒸着法により Ag (約 80 nm) を蒸着した。OLET の電気及び光学特性の測定は窒素雰囲気中のドライボックス中もしくは約 10^{-4} Pa の真空度のチャンバー内にて行った。

3. 実験結果及び検討

F8BT を有機半導体層に、絶縁膜に電子トラップとなる -OH 基を有さない PMMA(600 nm) を用いた素子の出力特性を図 2 に示す。p 型及び n 型駆動の両方において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黄緑色発光を確認する事ができた。ドレイン電圧 (V_D) が -100 V の p 型駆動時の移動度、閾値電圧はそれぞれ 7.6×10^{-4} cm²/Vs、-10 V であり、ドレイン電圧が 100 V の n 型駆動時の移動度、閾値電圧はそれぞれ 5.8×10^{-4} cm²/Vs、15 V である。このように両極性は ITO 電極の仕事関数が -4.8 eV であるのに対し、F8BT の HOMO 準位が -5.9 eV、LUMO 準位が -3.5 eV であり、ITO の仕事関数が F8BT 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、p 型、n 型駆動ともに 0 V 付近の電流に非線形な振舞いが確認された。これは正孔注入障壁及び電子注入障壁が大きい為、キャリアの注入に高い電圧が必要となることを示している。

表 1. 各絶縁膜構造における OFET の電気特性

Table. 1. Electrical characteristics of OFETs with each insulator layer structure.

insulator layer	drive mode	mobility [cm ² /Vs]	threshold voltage [V]
PMMA	p	0.76×10^{-3}	-10
	n	0.58×10^{-3}	15
Cytop-A	p	9.3×10^{-3}	-8.6
	n	-	-
Cytop-M	p	2.8×10^{-3}	-30
	n	-	-
PMMA/Cytop	p	0.63×10^{-3}	-12
	n	0.43×10^{-3}	53

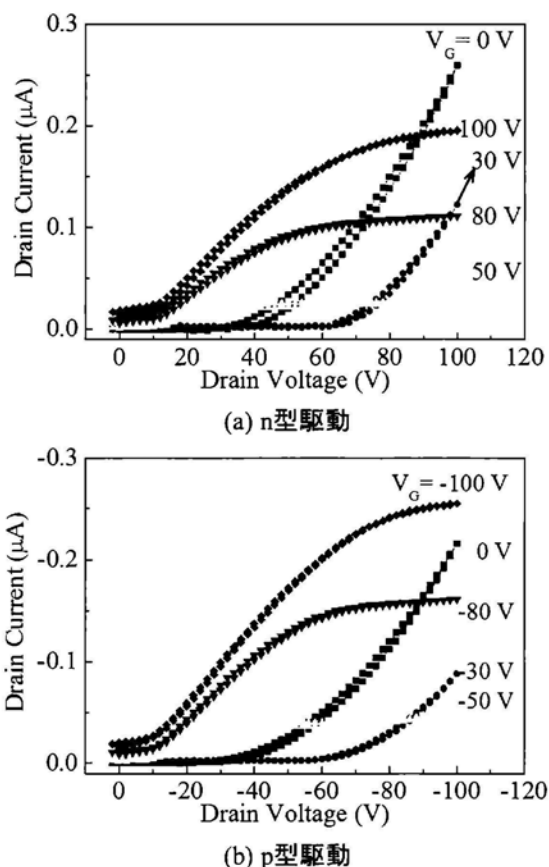


図 2. PMMA 単層を用いた F8BT 素子の出力特性

Fig. 2. Output characteristics of an F8BT OFET with PMMA insulator.

続いて、ゲート絶縁膜に Cytop(500 nm) を用いた素子を作製した。Cytop には末端基の異なる二種類のタイプ、Cytop-A と Cytop-M があり、それぞれ末端基として -COOH 基、アミノシランカップリング剤として働く -CONH~Si(OR)_n を持つ。これらの材料を絶縁膜に用いて素子を作製したところ、ゲート電圧 (V_G) が -100 V の p 型駆動において飽和電流量が Cytop-M では 0.6 μA 流れたのに対し Cytop-A では 2.2 μA と約 4 倍流れた。(図 3) 正孔移動度は Cytop-M の 2.8×10^{-3} cm²/Vs に対し Cytop-A では 9.3×10^{-3} cm²/Vs と約 3 倍の開きがあり、また閾値電圧が Cytop-M では Cytop-A に比べ約 20 V 増大した。一方で n 型駆動時はゲート電圧が 100 V で Cytop-M ではわずかに飽和電流特性を観測できたが、Cytop-A は飽和特性を示さなかった。これは Cytop-A の末端基に含まれる -COOH 基によって絶縁膜/有機半導体層界面を流れる電子がトラップされるためだと考えられ、Cytop-A の素子は、n チャネルが形成されていな

いことが示唆される。よって以降の素子作製においては、n型およびp型の両駆動領域におけるキャリアの挙動を検討するために、Cytrop-Mのみを使用した。

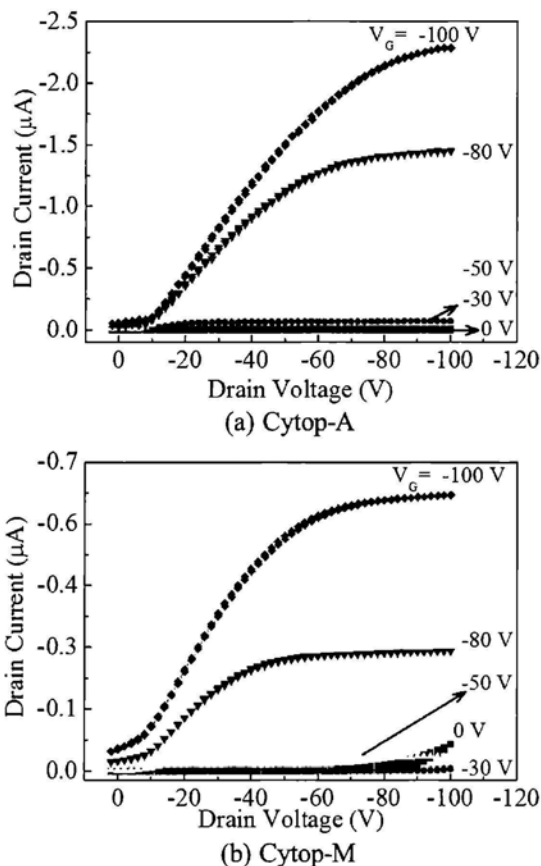


図3. (a)Cytrop-A と(b)Cytrop-M 単層を用いた F8BT 素子の出力特性(p型)

Fig. 3. P-type output characteristics of F8BT OFETs utilizing (a)Cytrop-A and (b)Cytrop-M film.

また、絶縁膜/有機半導体層界面の影響をより検討するため、下層/上層に PMMA/Cytrop (110 nm/600 nm) を用いた積層構造 OLET を作製し、PMMA 単層および Cytrop 単層の素子と特性を比較した。PMMA、Cytrop、PMMA/Cytrop の p 型、n 型駆動時の移動度、閾値電圧を表 1 に示す。PMMA/Cytrop は、積層構造により Cytrop 単層に比べ n 型駆動時の飽和電流が増大し閾値も抑えられた一方で、p 型駆動時は閾値が抑えられたが電流量や移動度は低かった。飽和電流および移動度、閾値電圧より、絶縁膜/有機半導体層界面に PMMA を用いた素子では電子が正孔と同程度によく流れ良好な両極性を示した。一方、比較的誘電率が低いフッ素系樹脂 Cytrop を絶縁膜/有機半導

体層界面に用いた素子は n 型駆動がほとんど観測されず、p 型駆動特性を向上させることがわかる。これより、-100 V と 100 V のドレイン電圧印加時では、Cytrop 単層を用いた素子では主に p チャネルが形成し、正孔が伝導するが、n チャネルがほとんど形成されていないことが示唆される。

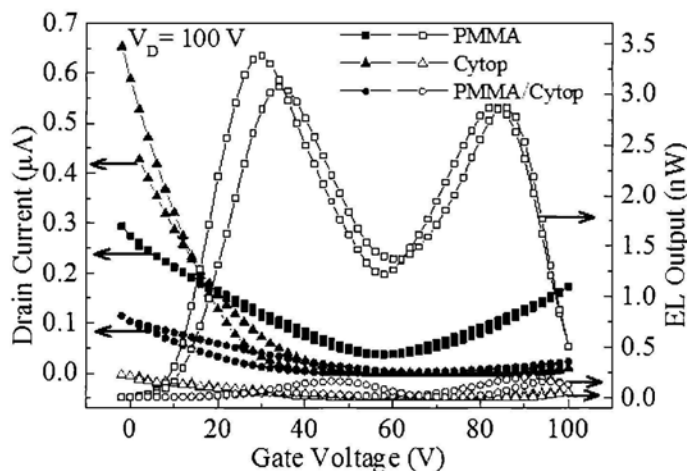


図4. PMMA、Cytrop、PMMA/Cytrop を用いた F8BT 素子の伝達特性と発光強度($V_D=100$ V)

Fig. 4. Transfer characteristics and light output of the F8BT OFETs utilizing PMMA, Cytrop, and PMMA/Cytrop insulators. ($V_D=100$ V)

Cytrop と同程度の低誘電率材料である PCHE を絶縁膜材料として用いた素子に関して検討を行った。図 5 に PCHE/PMMA (110 nm/600 nm) の積層絶縁膜を用いた素子の出力特性を示す。PMMA 単層と同様に p 型、n 型駆動ともに飽和曲線が得られ、両極性に基づく発光を確認できた。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 $5.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、-21 V であり、ドレイン電圧が 100 V の n 型駆動時の移動度、閾値電圧はそれぞれ $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、47 V であった。PCHE/PMMA 積層絶縁膜を用いることで、つまり絶縁膜/有機半導体層界面に PCHE を用いることで、PMMA を界面に用いた素子に比べて正孔移動度の改善が確認でき、また Cytrop を界面に用いた場合と異なり n 型駆動の飽和特性に基づく電子移動度が算出できた。PCHE を 30 nm まで薄膜化させても移動度および閾値電圧はほぼ同じ値を示した。Cytrop を絶縁膜/有機半導体層界面に用いた場合と合わせて、F8BT 有機半導体層上に低誘電率絶縁膜を用いることで、正孔電界効果移動度が改善することが示唆された。F8BT を有機半導体に

用いた素子に対して、絶縁膜に電子トラップとなる -OH 基を有さない PMMA は、電子伝導を妨げないが、正孔伝導に対しては、伝導を妨げていることも示唆された。

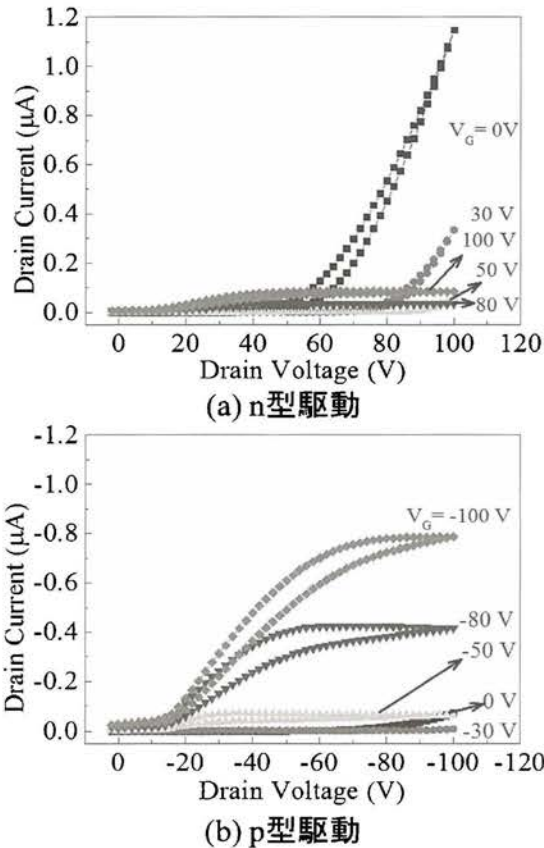


図 5. PCHE/PMMA 積層絶縁膜を用いた F8BT 素子の出力特性

Fig. 5. Output characteristics of an F8BT OFET utilizing PCHE/PMMA bilayer insulator.

4. まとめ

種々のポリマーゲート絶縁膜と F8BT を有機半導体層に用いたトップゲート型 OLET の作製とその電気的光学的特性を検討した。OLET は有機半導体層とゲート絶縁膜の界面にキャリアが流れるので、その界面状態の影響を強く受ける。PMMA を有機半導体層界面に用いた場合は、いずれの素子も n チャンネルが形成され、F8BT 素子は両極性を示し、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、黄緑色発光を示した。一方、PMMA と比較して低誘電率の Cytop を用いた素子の場合、大幅な正孔移動度の増加が観測された。ま

た、PMMA の発光特性と異なり、主に電子注入電極近傍でのみ発光が得られたことから、正孔のみ伝導している状態で、電極近傍のみ電子が注入されている単極性に近い特性を示した。Cytop と同程度の低誘電率の PCHE の薄膜層による PCHE/PMMA 積層絶縁膜を用いることで、PMMA 絶縁膜を用いた素子に比べ正孔移動度の改善が確認できた。

参考文献

- [1] 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] M. Ando, M. Kawasaki, S. Imazeki, H. Sasaki and T. Kamata: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 1849.
- [6] H. Kawaguchi, T. Someya, T. Sekitani and T. Sakurai: *IEEE. Solid-State Circuits* **40** (2005) 177.
- [7] T. Someya, Y. Kato, S. Iba, H. Kawaguchi and T. Sakurai: *IEEE Transactions on Electron Devices* **52** (2005) 2502.
- [8] C. Rost, S. Karg, W. Riess, M. A. Loi, M. Murgia, and M. Muccini: *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 1613.
- [9] M. A. Loi, C. Rost-Bietsch, M. Murgia, S. Karg, W. Riess, and M. Muccini: *Adv. Func. Mater.* **16** (2006) 41.
- [10] J. Zaumseil, C. L. Donley, J.-S. Kim, R. H. Friend, and H. Sirringhaus: *Adv. Mater.* **18** (2006) 2708.
- [11] J. Zaumseil, R. H. Friend, H. Sirringhaus: *Nature Mater.* **5** (2006) 69.
- [12] T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi, and Y. Iwasa: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 066601.
- [13] H. Kajii, K. Koizumi, Y. Hirose, and Y. Ohmori: *Org. Electron.* **11** (2010) 509.
- [14] K. Koizumi, H. Kajii, and Y. Ohmori: *Synthetic Metals* **161** (2011) 2107.
- [15] D. Terashima, Y. Kusumoto, H. Kajii, and Y. Ohmori: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **567** (2012) 39.
- [16] H. Kajii, Y. Kusumoto, I. Ikezoe, and Y. Ohmori: *Org. Electron.* **13** (2012) 2358.
- [17] H. Kajii, D. Terashima, Y. Kusumoto, I. Ikezoe, and Y. Ohmori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 04CK01.
- [18] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 1941.

(2013 年 10 月 25 日受理)



伊勢 雅人

2012 大阪大学工学部電子情報工学科卒, 2013 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.



田中 仁

2013 大阪大学工学部電子情報工学科卒, 2013 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.