

有機エレクトロニクス材料の研究

Research of Organic Electronics Materials

システム工学部：○大須賀秀次、田中一郎、秋元郁子

H. OSUGA, I. TANAKA, I. AKIMOTO

○印研究代表者連絡先：osuga@sys.wakayama-u.ac.jp、電話073-457-8268

要約：有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子の実用化のためには、純色の青色発光材料が非常に重要な材料である。そこで、ベンゾジチオフェンを基本骨格として、新規青色発光材料の系統的な開発を行った。また、一連の研究の中で、単一成分から白色で発光する素子を見いだした。一方、フレキシブルな有機ELディスプレイの駆動ドライバとして有機電界効果トランジスタ（FET）素子の実用化が求められているため、有機FET素子材料への展開も図った。

1. はじめに

近年、有機化合物を半導体産業などのエレクトロニクス分野に電子材料として用いる、有機エレクトロニクス材料に関して世界各国の研究者の間で活発に研究が行われている。応用分野は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）、有機FET（電界効果トランジスタ）、有機太陽電池、有機導電材料、有機感光体など多岐にわたっている。われわれは、縮環した芳香族複素環化合物の合成から発展して、これまでに有機ELや有機FET用の材料を開発してきた。本報告では、これら有機エレクトロニクス材料の分子設計、合成、発光機構ならびに素子作製について概説したい。

2. 有機ELとは

薄くて大きな画面を持つディスプレイを開発するため、世界のハイテク企業で活発な研究開発が行われている。特に液晶パネルとプラズマディスプレイパネル（PDP）を用いた大型のディスプレイが、最近ではかなり安価に市販されている。しかし、かなり改善されてきたものの、液晶にはスイッチ速度が遅いという本質的な欠点があるため動画に残像が見られたり、視野角が狭かったりするという難点がある。一方、PDPも高い駆動電圧が必要であるほか、長時間のイオン衝撃により輝度が劣化するなどの欠点が指摘されている。

有機エレクトロルミネッセンス（EL）とは、薄膜の有機発光材料に電場をかけることによって発光する現象である。有機EL素子は自発光型であり、視野

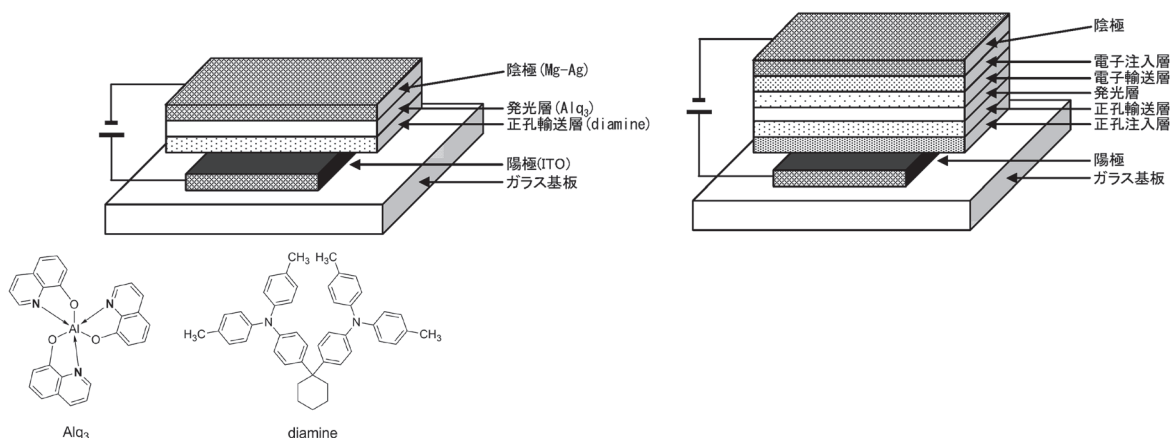


図1 初の実用的な有機EL素子の構造（左図）およびEL素子の基本構造（右図）

角が広く、液晶のようなバックライトが不要であるため薄型化が可能である。また、低電圧駆動ができるため消費電力が低く、高いコントラスト性と高速応答性を併せ持つなどの利点も有している。有機ELに関する本格的な研究が始まったのは約20年前であり、現在は携帯電話、携帯型オーディオなどの小型表示装置や小型テレビに一部実用化されているに過ぎない。しかし、有機ELディスプレイは他のフラットパネルディスプレイにはない利点を数多く持っているため、その開発には大きな期待が寄せられており、今後パソコンのディスプレイやテレビに段階的に実用化されていくものと考えられている。

代表的なEL素子の構成図を図1に示した。左図は、Kodak社のTangらが開発した有機蒸着薄膜を用いた多層式の素子で、初めての実用的な有機EL素子として知られている。右図に示したように、素子構成によっては、ホール注入層、電子輸送層、電子注入層などを追加する場合もあるが、全体としてはガラス基板を入れても約2 mmときわめて薄いものである。発光は、(1)電極から有機膜中へのキャリアの注入(2)注入されたキャリアの対極への移動(3)キャリアの再結合による励起子の生成(4)励起子の拡散(5)励起子からの発光、の5つの過程を経て起こるとされている。

3. 有機EL用青色発光材料の開発

3.1 青色発光材料

有機ELは次世代フラットパネルディスプレイの中でも有望な技術と言われている。これまで有機EL素子の材料として低分子材料、オリゴマー、ポリマーなどさまざまな化合物が利用されてきたが、赤色・青色の発光効率向上や色度改善、耐久性の向上のために新たな有機EL材料の開発が望まれており、研究開発の必要性及び緊急性が非常に高い。フルカラー化の方法はいくつか知られているが、このうち青色発光材料は3色塗り分け法と色変換方式に必要であり、高効率、高色純度、長寿命のものが緊急に求められている非常に重要な材料である。そこで、高輝度・高効率な発光材料が特に求められている青色材料について、色純度が高く高耐久性を有する実用的な発光材料を開発することを目的とした。

3.2 テトラおよびペンタアリールBDTの合成と有機EL素子の作製

われわれはこれまでに、三環性複素環化合物ベンゾジチオフェン(BDT)のビアリール系化合物が熱に安定であり、溶液中で強い蛍光を発することを明らかにしてきた。しかし、薄膜状態にすると、その高

い平面性のため分子間 π スタッキングにより濃度消光が起こることがわかった。そこで、分子間相互作用を抑制する目的で、ベンゼン環のオルト位置に二つのフェニル基、チオフェン環の α 位および β 位にアリール基を導入したポリアアリールベンゾジチオフェン類**1-4**を合成し(図2)、有機EL素子への応用を試みることにした。

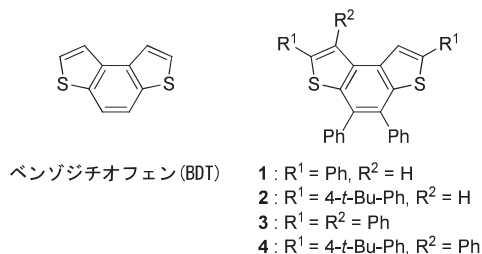
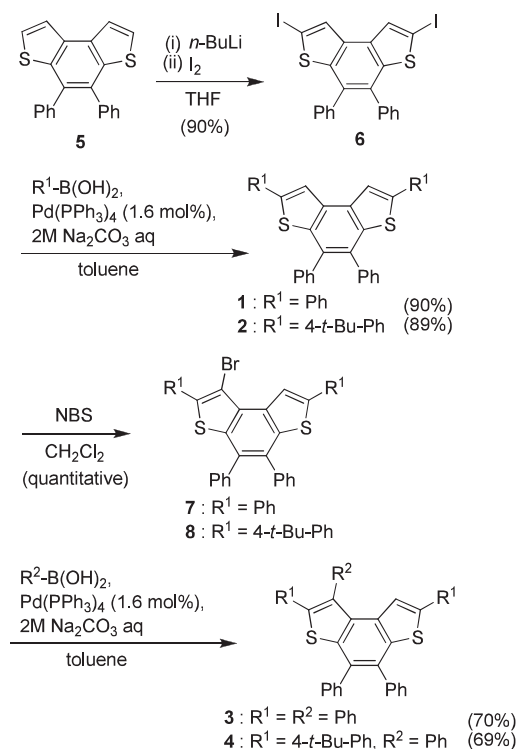


図2 化合物の構造

5を n -BuLiでジリチオ化したあと、ヨウ素で処理してジヨード化し、対応するボロン酸との鈴木カップリング反応を行なうことによって化合物**1**および**2**を得た。さらに CH_2Cl_2 中NBSによってブロモ化することで選択的にモノブロモ体**7**および**8**を合成することができた。最後に、フェニルボロン酸との鈴木カップリング反応を行なうことにより化合物**3**および**4**を合成した。合成した化合物は、再結晶後、昇華により精製を行った(スキーム1)。



スキーム1 化合物1-4の合成

合成した化合物の溶液および薄膜状態の発光スペクトルを図3に示した。溶液では**1-4**はほぼ同じ発光スペクトルを示したが、**1**の薄膜状態の発光スペクトルは溶液状態に比べて70 nm近く長波長シフトした。これはチオフェン環の α 位に結合するフェニル基とベンゾジチオフェンとの平面性が高く、薄膜状態では強い分子間相互作用を生じるためである。**2**については、かさ高い*t*-Bu基の立体効果により発光スペクトルの長波長シフトは**1**に比べて小さくなった。一方、**3**についても、発光スペクトルの長波長シフトは小さかったことから、チオフェン環の β 位のフェニル基は電子状態に大きく影響しないが、立体効果により分子間相互作用を抑制することを示している。これらの結果、*t*-Bu基と β 位のフェニル基をあわせ持つ**4**では、溶液状態と薄膜状態の発光スペクトル間で違いがほとんどなく、効果的に分子間相互作用を抑制できていることが示唆される。

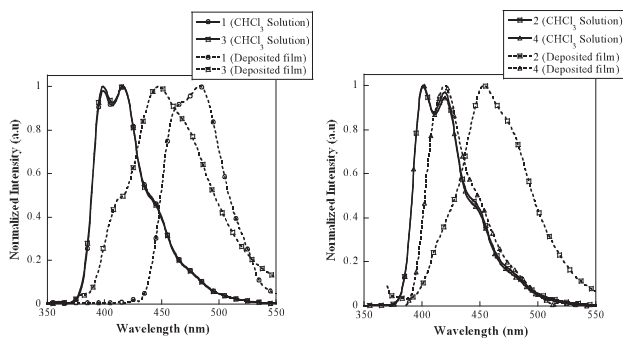


図3 化合物**1, 3** (左) と **2, 4** (右) の発光スペクトル

次に化合物**3**を発光層とした有機EL素子を作製した。図4に素子構成、図5に**3**のCHCl₃溶液および薄膜状態のPLスペクトルとELスペクトル、表1に素子性能を示した。最大輝度 6070 cd m⁻²、CIE色度座標は(0.18, 0.23)で、強い青色発光を示した。素子構造を最適化することにより、さらなる高効率な有機EL素子の開発が可能であると考えている。

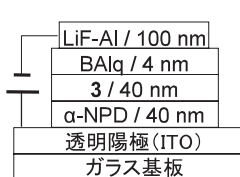


図4 作製した有機EL素子の素子構成

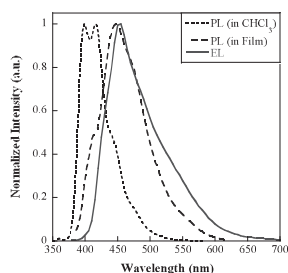


図5 化合物**4**のEL、PLスペクトル

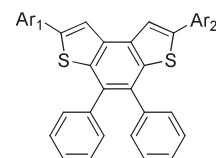
	PL (in solution)	PL (in film)	EL
λ_{em} (nm)	399,416	447	455
turn-on voltage (V)		luminance (cd m ⁻²)	
6.5		6070 (at 13.0 V)	

表1 化合物**4**の発光波長とEL素子の性能

3.3 非対称型BDT誘導体の合成と有機EL素子の作製

前節に示した様な低分子材料については、高真空下で昇華させて成膜する蒸着プロセスが主に利用されている。蒸着法は高純度な試料を用いることが出来るため高効率な素子を作製しやすいが、大型で高価な作製装置が必要となる。一方、素子作製の際に塗布法を用いることにより、発光材料が無駄なく使用され、ディスプレイの大型化、量産化を容易にすることが可能となり、工業的には有利なプロセスである。

そこで、分子間相互作用を抑制して効率の高い発光材料を得る目的でかさ高い置換基を導入するとともに、塗布法によって素子を作製するため、非対称に置換基を導入することによって溶解性を向上させた非対称型ベンゾジチオフェン類**9-15**を合成し、発光材料として有機EL素子への応用を試みることにした (図6)。

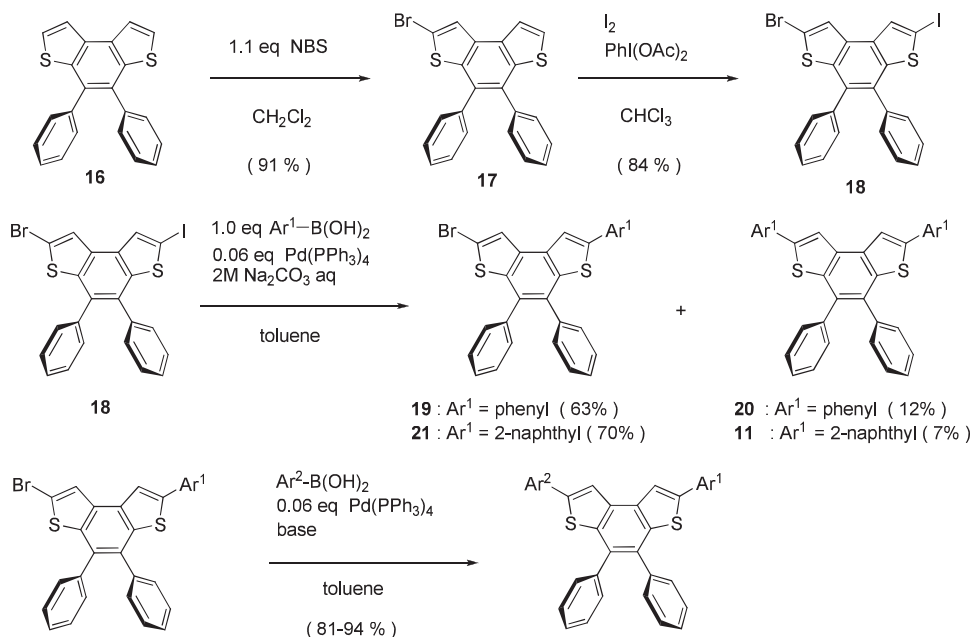


- 9** Ar₁ = Ar₂ = mesityl
- 10** Ar₁ = mesityl, Ar₂ = 2-naphthyl
- 11** Ar₁ = Ar₂ = 2-naphthyl
- 12** Ar₁ = 2-naphthyl, Ar₂ = phenyl
- 13** Ar₁ = 9-phenanthryl, Ar₂ = phenyl
- 14** Ar₁ = 9-phenanthryl, Ar₂ = 2-naphthyl
- 15** Ar₁ = Ar₂ = 9-phenanthryl

図6 化合物の構造

非対称系の新規化合物**10**および**12-14**の合成についてはスキーム2にまとめた。まず、Ph₂-BDT **8**をNBSによってプロモ化した後、PhI(OAc)₂とヨウ素を用いてヨード化し、対応するボロン酸との鈴木カップリング反応を行なうことによって化合物**19**および**21**を得た。さらに、再度鈴木カップリングを行うことにより、非対称系化合物**10**および**12-14**を合成した。合成した化合物は、再結晶後、昇華により精製を行った。

これらの化合物のトルエンに対する溶解度を算出した結果、対称系(0.63~13 wt%)よりも非対称系(1.0



compound	Ar ¹	Ar ²	base	yield (%)
10	2-naphthyl	mesityl	20% NaOH	94
12	2-naphthyl	phenyl	2M Na ₂ CO ₃	93
13	phenyl	9-phenanthryl	2M Na ₂ CO ₃	81
14	2-naphthyl	9-phenanthryl	2M Na ₂ CO ₃	88

スキーム 2 化合物 10 および 12-14 の合成

～54 wt%)の溶解性が高いことがわかった。これは非対称系にすることにより対称系より分子間相互作用が減少し、凝集や結晶化を起こしにくくなったためと思われる。また、化合物9(13 wt%)、15(1.9 wt%)の溶解性が化合物11(0.81 wt%)、20(0.63 wt%)よりも高いが、これはかさ高い置換基を導入したため分子間相互作用が減少したためと考えられる。

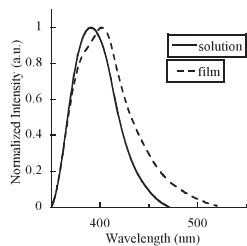


図7 化合物 9 の PL スペクトル

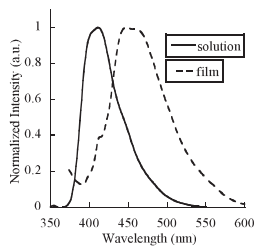


図8 化合物 10 の PL スペクトル

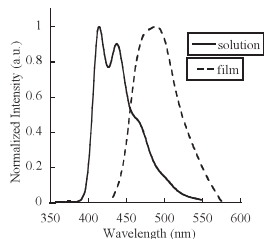


図9 化合物 11 の PL スペクトル

化合物9-11の溶液および薄膜状態のPLスペクトルを図7～9に示した。化合物10の溶液と薄膜の最大発光波長を比較すると37 nm、化合物11では約70 nm長波長シフトした。これは、チオフェン環のα位に置換したナフチル基とBDT部位との間の平面性が高いため、薄膜状態で強い分子間相互作用を起こすためである。一方、化合物9については10 nmの長波長シフトとかなり小さくなった。これは、メシチル基とBDT部位との立体障害によりメシチル基がねじれ、π-πスタッキングを起こしにくくなり、分子間相互作用がかなり減少したためと考えられる。

次に化合物10を発光層とした有機EL素子を作製した。素子構成はITO / α-NPD (50 nm) / TCTA (10 nm) / 10 (40 nm) / BAq (4 nm) / LiF-Alで、図10に化合物

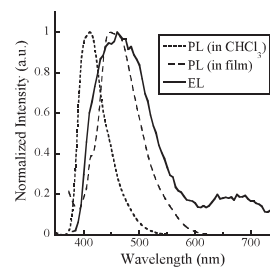


図10 化合物10のEL、PLスペクトル

10のCHCl₃溶液および薄膜状態のPLスペクトルとELスペクトルを示した。

最大輝度 162 cd m⁻²、CIE色度座標は(0.20, 0.24)で、青色領域での発光を示した。今回の素子は最大輝度、効率が低いものとなったが、素子構造を最適化することにより、高効率、高輝度な有機EL素子の開発が可能であると考えている。

4. 有機EL用白色発光材料の開発

4.1 白色発光材料

最近では照明器具の用途に、有機EL素子を応用する例が増えてきている。有機EL素子は面発光であり、非常に薄いパネルが作製できるため、天井面や壁面に有機EL照明パネルを貼り付けるといった新たな照明器具の開発が期待されている。白色光を取り出す方法としては、赤・青・緑の光の三原色を発光する材料を混ぜ合わせたり積層させたりする他、補色関係にある二色、例えば青と黄色に発光する発光する材料を使用する方法などが知られている。

4.2 BDT/TPAコポリマーの合成と有機EL素子の作製

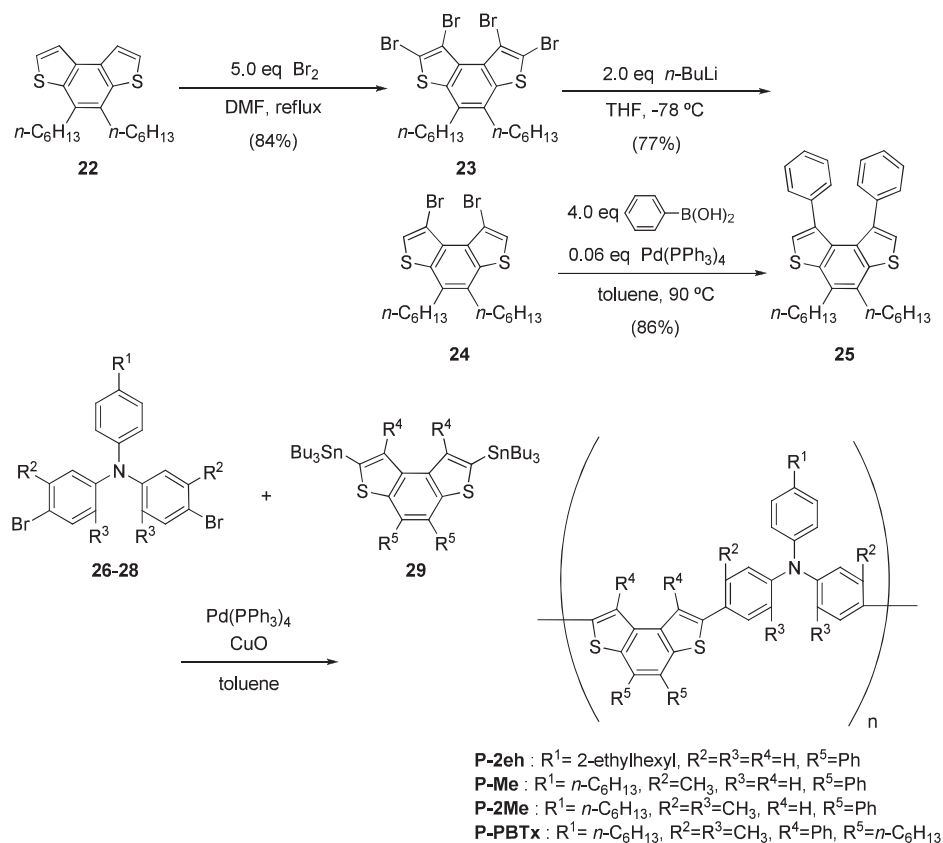
高分子系の有機EL発光材料は、インクジェット印刷を用いると無駄なく低コストで基板上に塗布することができ、その精度も極めて高いために最近注目

を集めている。また、ガラス以外にもプラスチックシートを基板にすることが可能であり、フレキシブルなディスプレイの実現も期待できる。

トリフェニルアミン(TPA)は正孔輸送能力を持つことが知られており、その立体的なかさ高さのために分子間相互作用が抑制され、より高効率な発光材料が期待できることから、BDTとのコポリマーの合成をすることにした。また、置換基を導入することにより、構造やその物性にどのような影響が出るか、熱特性、光学特性、電気化学特性、EL特性によって評価することにした。

まず、モノマーの一つであるTPA誘導体については、アルキルアニリンと対応する臭化物との間のパラジウム触媒を用いたアミノ化反応により合成した。一方、BDTのチオフェン環部のβ位にフェニル基を有する化合物については、まずテトラブromo体を合成し、α位を選択的にジリチオ化、プロトン化したあとに、鈴木反応でフェニル基を導入することにより、合成することが可能となった。コポリマーについては、BDTのビス(トリブチルスズ)誘導体とTPA誘導体のジブromo体との間のStilleクロスカップリング反応により合成した(スキーム3)。

合成したコポリマーの一つP-PBTxを発光層に用いて、ITO/PEDOT:PSS/P-PBTx/Ca/Alの素子構成



スキーム3 コポリマーの合成

で有機EL素子を作製したところ、薄膜の光励起発光スペクトルが450 nm付近に単一のピークを示したのに対し(図1 1)、電気励起ELスペクトルでは大きく二つの発光ピークが観測され、ほぼ白色の発光が得られた(図1 2)。発光機構の考察については、次の5章で詳細に述べる。

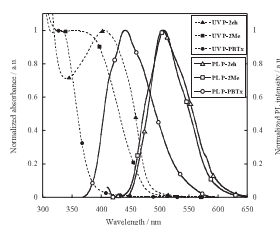


図1 1 P-PBTxのUVおよびPLスペクトル

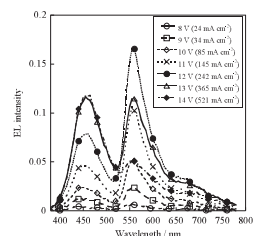
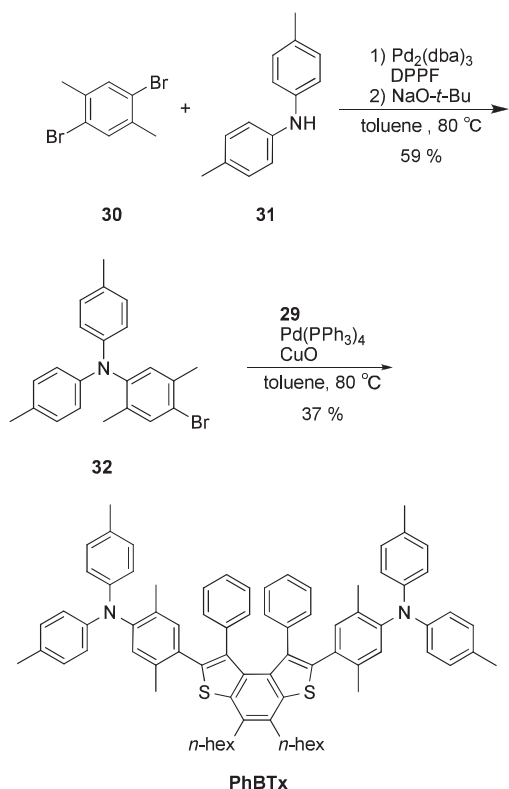


図1 2 P-PBTxのELスペクトル

4.3 低分子系白色発光材料の合成と有機EL素子の作製

次に、白色に発光する機構を詳細に調べるとともに、低分子系白色発光材料への応用を目的とし、六置換ベンゾジチオフェン誘導體PhBTxを合成して、各種物性を調べることにした。

まず、*p*-ジブロモキシレン**30**とジフェニルアミン**31**からPd触媒を用いたアミノ化を行い、トリフェニルアミン誘導體**32**を合成した。最後にジスズ体**29**と



スキーム4 PhBTxの合成

トリフェニルアミン誘導體**32**とのStilleカップリング反応によってPhBTxを得ることができた(スキーム4)。

図1 3に、化合物PhBTxのクロロホルム溶液(1×10^{-5} M)と薄膜における光励起発光スペクトル、およびこの化合物を発光層に用いた有機EL素子の発光スペクトルをそれぞれ示した。溶液と薄膜のPLスペクトルはほぼ一致し、レッドシフトは観測されなかった。したがって、PhBTxはベンゾジチオフェンのβ位に置換されているフェニル基と、α位に置換されているトリフェニルアミンのメチル基による立体反発からねじれた構造を持っており、平面性が低いために薄膜状態でも分子間相互作用は十分に抑制されていることが予測される。ELスペクトルにおいては、PLスペクトルと一致する420 nm付近にピークを持つ発光帯に加え、570 nm付近にピークを持つ発光帯を観測した。この570 nm付近に見られる発光帯は電圧を印加するにつれて減少していった。そのため、13.5 Vにおいて発光色のCIE色度座標は、(0.29, 0.23)で白色発光、15.0 Vにおいては(0.20, 0.13)で青色発光が得られた。その発光の機構の検討については次の5章で述べる。

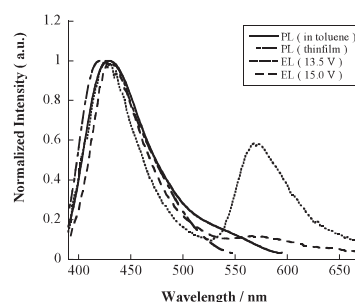


図1 3 PhBTxのPLおよびELスペクトル

5. 白色発光有機EL材料の発光機構

5.1 白色発光有機EL材料の発光特性

有機ELは、広い視野角、優れた動画表示性、軽量・超薄型、フレキシブル、高コントラスト、低電圧駆動が可能などといったこれまでにない特性を有する発光デバイスであり、次世代型ディスプレイや照明などの面で実用化が期待されている。なかでも、ウェットプロセスを介した白色発光デバイスは次世代型照明として注目が集まっている。

最近、特異な発光を示す新規白色発光ポリマー材料(P-BPTx)(図1 4上)が開発された。有機EL素子では、構成している発光材料分子の電子励起状態を電荷注入で生成することにより、分子の蛍光や燐

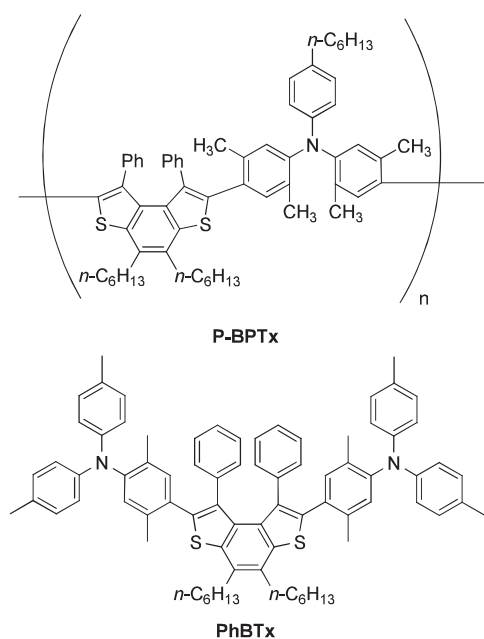


図 1 4 白色発光材料の分子構造

光発光を外部に取り出す仕組みであるため、単一材料の場合通常は、光励起による材料の発光 PL(Photo Luminescence)と電荷注入による発光 EL(Electro Luminescence)とはスペクトルが一致する。しかし、P-BPTx では、PL において青色発光を示すが、EL では PL の波長域に加えて、長波長側のスペクトルが増大して白色発光を示す特異な特徴をもっている。単一材料で白色化する特性は、プロセスの簡略化につながり、EL 素子材料として非常に有益である。

しかし、何故、EL 素子においてのみ白色になるのか、については明らかでない。その発光機構を材料の発光特性と EL 特性を対比的に調べることで解明することが本研究の目的である。

5.2 実験

P-BPTx は青色発光部位とホール担持部位の共重合系である。この白色発光がポリマーに特有の現象なのかを明らかにするために、P-BPTx のモノマーである Ph-BTx (図 1 4 下) も試料として発光特性を調べた。また、対称実験として発光部位の単体分子 6Ph-BDT についても同様に発光特性を調べた。

P-BPTx、Ph-BTx、あるいは 6Ph-BDT をクロロホルムに溶解させ、石英基板上にスピコート法で薄膜を作製し、光吸収スペクトルを室温で測定した。また、Ph-BTx については、1w%、10w%の PMMA 分散膜を同様に石英基板に作製し、発光スペクトルの濃度依存性を調べた。なお、Ph-BTx が PMMA に対し 10w%とは、ほぼ 1mol%に等しい。試料は冷凍機付きクライオスタットに取り付け、5K~室温で PL 発光の温度特性を調べた。N₂ ガスレーザー (励起波

長 337nm) あるいは OPO-YAG レーザ(励起波長 337nm)を用いて発光スペクトル測定および時間分解スペクトル測定を ICCD(PI-MAX, Roper Scientific)を用いて観測した。発光寿命測定は、光電子増倍管 (R3896, HAMAMATSU)を用いて適切なロード抵抗を介してオシロスコープで観測した。

膜全体を励起し発光を観測する巨視的方法の他に、滴下法で作製した濃度の違うスピコート膜試料は、He-Cd レーザ (励起波長 325nm) を用いた顕微鏡下で試料を逐次移動させ、励起スポット (~50 μ m) の膜内の場所を移動させ、発光スペクトルを測定し、発光強度の空間マッピングも行った。

さらに、EL 素子を作製し、その発光特性を調べた。EL 素子は、ITO ガラス基板上に、ホール注入層 PEDOT:PSS(40nm)、発光層 Ph-BTx (P-BPTx、6Ph-BDT) (toluene, 1.5w%)をスピコート法で積層させ、さらに、電子輸送層 Ca(30nm)、陰極 Al(100nm)を真空蒸着法(EO-5, Eiko)で順番に積層させた(図 1 5)。対象としている材料の特性を調べるために、できるだけ単純な素子構造とした。EL スペクトルは素子に電流を注入し、EL 評価装置(EL-1003, プレサイズページ)で測定した。また、EL 素子の時間分解発光スペクトルをパルス電場印加下(Keithley, 2611)で、ICCD(PI-MAX, Roper Scientific)を用いて行った。

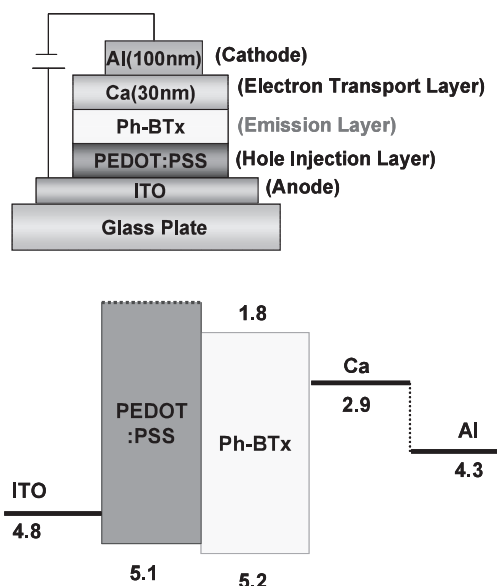


図 1 5 素子構成とエネルギーダイアグラム (Ph-BTx の場合)

5.3 結果

図 1 6 にポリマー材料 P-BPTx、モノマー材料 Ph-BTx、単体分子 6Ph-BDT の薄膜における室温での吸収スペクトル(青線)と、3.68eV (図中矢印)で励起し

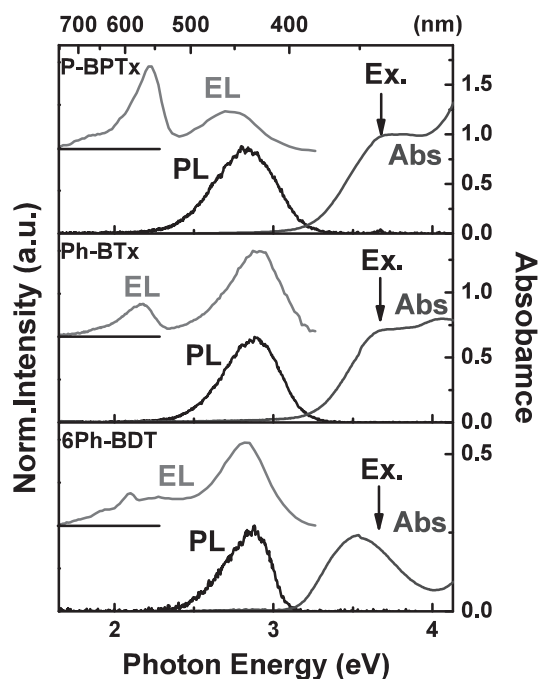


図16 P-BPTx(上段)、Ph-BTx(中段)、6Ph-BDT(下段)の室温での吸収・発光・EL スペクトル

た室温での PL スペクトル(黒線)と、試作した EL 素子の室温での EL スペクトル(赤線)を比較した図を示す。PL スペクトルと EL スペクトルは各最大強度で正規化して示した。それぞれの分子の PL スペクトルは、吸収スペクトルと鏡映対称に青色領域に現れる。P-BPTx、Ph-BTx の青色 PL スペクトルは 6Ph-BDT の青色 PL スペクトルと類似しているため、発光部位であるベンゾジチオフェン誘導体が主に発光に寄与していると考えられる。EL スペクトルにおいてはいずれの試料についても、青色発光帯に加え黄色発光帯が現れ、白色発光を示した。黄色発光帯の相対発光強度はポリマー材料 P-BPTx が最も大きい。

単体分子 6Ph-BDT、モノマー材料 Ph-BTx、ポリマー材料 P-BPTx の順に、青色発光帯の半値幅が広がり、吸収帯ピークと発光帯ピークのエネルギー差である Stokes シフトも大きくなる傾向にある。このことから、分子が大きくなるほど膜試料の不均一性が増し、また、ポリマー分子 P-BPTx の励起状態での格子緩和が大きくなる、と推測される。励起状態での格子緩和が大きくなる原因として、発光部位であるベンゾジチオフェン誘導体に正孔輸送能力を持つトリフェニルアミン誘導体が付加されることでベンゾジチオフェン誘導体の電子状態が変化し、電子格子相互作用が大きくなることが予想される。

P-BPTx の PL スペクトルは、低温でも主な発光ピークは青色領域 440nm (2.81eV) にあり、600nm(2.06eV)付近には極わずかな発光帯が観測さ

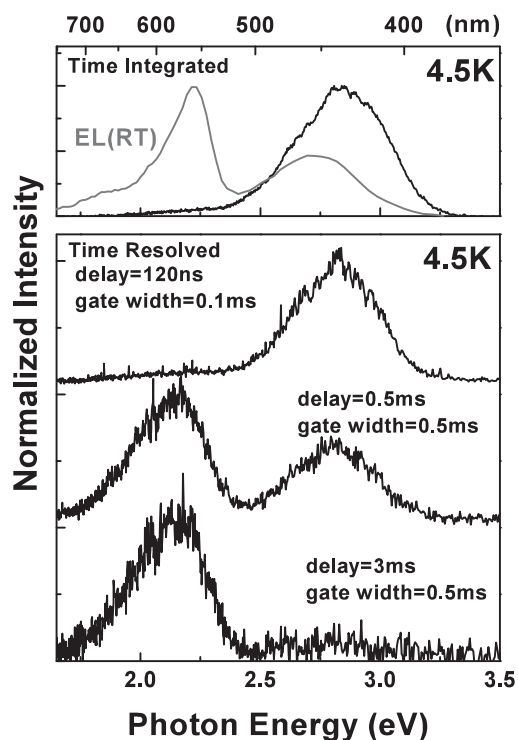


図17 P-BTx の PL 発光スペクトル(4.5, 100, 300 K)(上図)と時間分解スペクトル(4.5K) (下図)

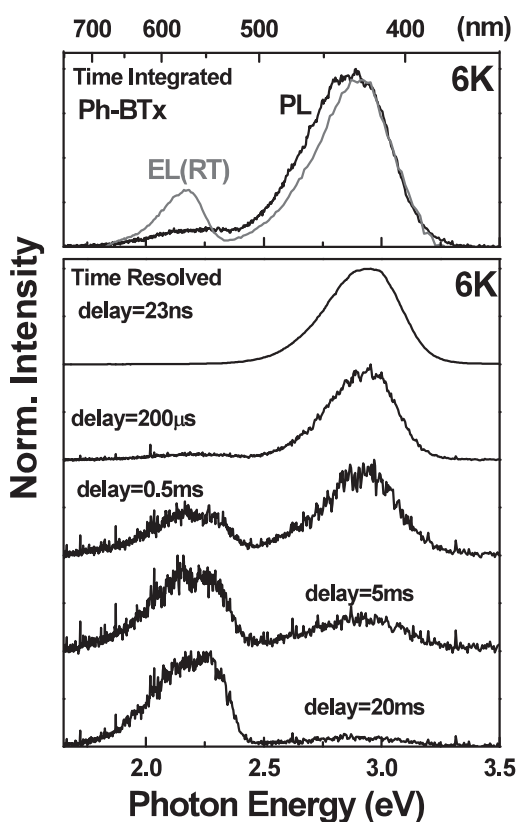


図18 Ph-BTx の吸収スペクトル(300K) と PL スペクトル(5,100,300K)(上図)と時間分解スペクトル(6K) (下図)

れる (図 1 7 上)。室温では 600nm の発光帯はほとんど確認できない。時間分解スペクトルで確認すると、図 1 7 下に示す様に、長波長側の発光帯は 4.5K でパルスレーザーから数ミリ秒遅れた遅い時間領域で主な発光帯となることが分かった。時間応答測定から、600nm での発光帯は、レーザーパルス幅 5ns よりも速い応答をする成分と、22 ms の寿命を持つ発光成分からなる。また、時間分解スペクトルから 440nm でも長寿命成分があることが分かる。

一方、モノマー分子である Ph-BTx の PL スペクトルは、6K において青色領域の 426nm (2.91eV) にピークをもつ発光帯が主で、わずかに赤色領域の 585nm (2.12eV) にピークを持つ発光帯が現れる (図 1 8 上)。温度上昇と共に 585nm の発光帯は減衰した。図 1 8 下に示す様に、時間分解スペクトルからそれぞれの発光帯において、長寿命成分の発光帯を含むことが分かる。時間応答測定から、410nm では時定数 6.8ns 以下の速い成分と、0.82ms の遅い成分をもち、649nm では時定数 6.6ns 以下の速い成分と、26ms の寿命を持つ発光成分からなることが分かった。

以上のことから、ポリマー材料 P-BPTx、モノマー材料 Ph-BTx それぞれの分子は、PL においても低温では青色発光帯に加え、黄色発光帯がわずかに出現し、その発光寿命は数十ミリ秒まで続くことが分かった。青色発光帯と黄色発光帯の発光寿命は異なり、それぞれナノ秒オーダーの速い減衰とミリ秒オーダーの遅い減衰をすることも分かった。両発光帯で発光寿命が異なることは、それぞれの発光始状態が異なることを意味している。通常、このような特徴からは、長波長側の発光帯は短波長側の発光帯三重項発光成分であると議論されることが多いが、この場合、短波長側の発光帯にも長寿命成分が確認されることからその議論は当てはまらない。他に考えられる長波長側の発光帯の出現機構としては、i) 分子内電荷移動励起子発光、ii) 分子間電荷移動励起子発光、iii) エキシマー発光などが考えられる。

単体分子である 6Ph-BDT においても青色発光帯に加え、黄色発光帯が僅かながらも観測されたことから、黄色発光帯が P-BPTx、Ph-BTx での、構成分子部位間(ベンゾジチオフェン誘導体とトリフェニルアミン誘導体間)の電荷移動によるものだとは考えにくい。残る可能性は、iii) 分子間電荷移動励起子か、iv) エキシマー発光の機構である。

図 1 9 に、濃度の違う Ph-BTx 薄膜の発光スペクトルを示す。S/N 比から推測されるように、1w% PMMA 膜の発光強度は弱く、426nm でのピーク強

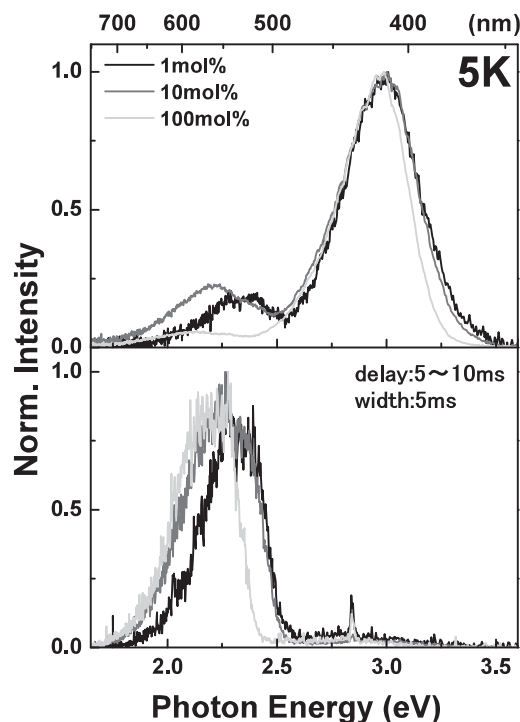


図 1 9 Ph-BTx の PMMA に対する積分スペクトル(上段)と、時間分解スペクトル(下段)の濃度依存性
1mol%(黒線)、10mol%(赤線)、100mol%(緑線)

度は、同程度の発光強度を示す 10w% PMMA 膜と 100%膜の 1/10 程度であった。注目すべき点は、試料濃度が違うと発光スペクトル形状が変わることである。巨視的観測法によるアンサンブル平均的なスペクトルでは、1w%、10w% PMMA 膜で、スペクトル形状が異なるものの、長波長成分が相対的に強い。

試料の濃度と発光スペクトル形状には密接な関係があることが分かった。そこで、敢えて、濃度や膜厚にムラが出やすい滴下法で作製した膜の発光スペクトルを顕微鏡下で観測した。図 2 0(上)に 435nm での発光強度を $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の領域にわたりマッピングした結果を示す。その中の特徴的な点 a,b,c での発光スペクトルを図 2 0(下)に 435nm での強度で規格化して示す。435nm での発光強度が低い領域(c)で、長波長領域の発光強度が相対的に強いことが分かる。つまり、発光スペクトルは不均一性に起因する空間的局所構造に敏感である。従って、分子の濃度や分子同士の重なり方や凝集の仕方の違いがそれぞれの発光帯の発光に大きく影響を及ぼしていると予想され、分子間の重なりに起因する分子間電荷移動励起子発光やエキシマー発光などが長波長側の発光機構として考えられる。

一方、EL 素子においては、白色を示す EL スペクトル形状が電流値、膜状態に依存して変化すること

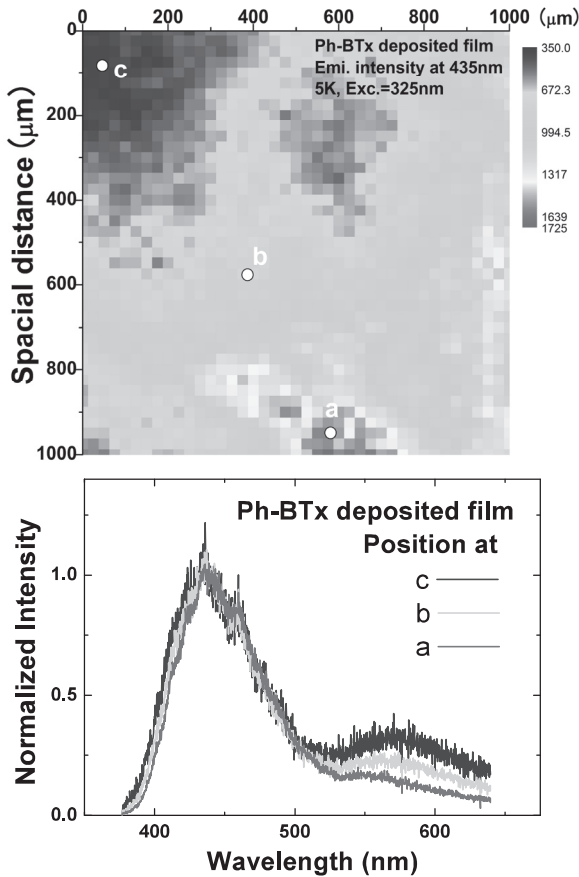


図 20 Ph-BTx 滴下膜の 435nm での発光強度の二次元マップ(上)、マップ上 a,b,c 点での発光スペクトル(下)

が分かっている。そこで、パルスの電荷注入に対し発光スペクトルがどのように推移するかを、時間分解 EL 発光スペクトル測定で調べた。図 2 1 に示す様に、パルス幅を 200ms、測定ゲート幅を 20ms とし、電場印加中のスペクトルを時間分解的に計測した。上図は素子に流れた電流を現している。電流の流れ始めの時間帯 0~20 ms を(a)、電流が安定化した直後の 100~120ms を(b)、電流が途切れる直前の 180~200ms を(c)、途切れる直前と途切れた直後を含む 190~200ms を(d)とした。図 2 2 の時間分解発光スペクトルで、(a)、(b)、(c)の順番に黄色発光帯は増大していくことがわかる。すなわち、電流が安定化してから暫く時間が経過した(c)で黄色発光帯が大きくなっている。従って、青色発光帯と黄色発光帯とは異なった電流依存性を持っており、黄色発光帯の方が青色発光帯よりも電流が流れはじめてから遅い時間帯に増大する。また、時間帯(d)を見ると、青色発光帯の強度はどの時間帯の時よりも小さくなっているが、黄色発光帯の強度に関しては時間帯(c)には及ばないものの、他の時間帯(a)、(b)と同等程度の強度がある。

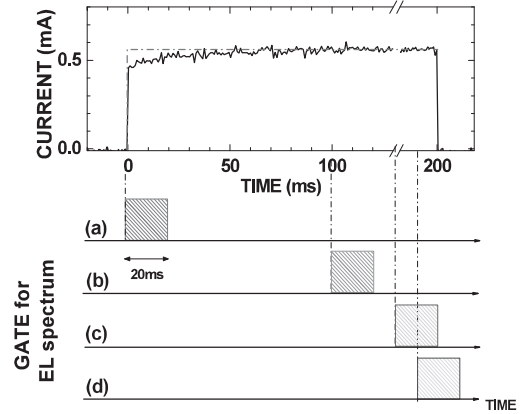


図 2 1 パルス電圧に対する測定のタイミング

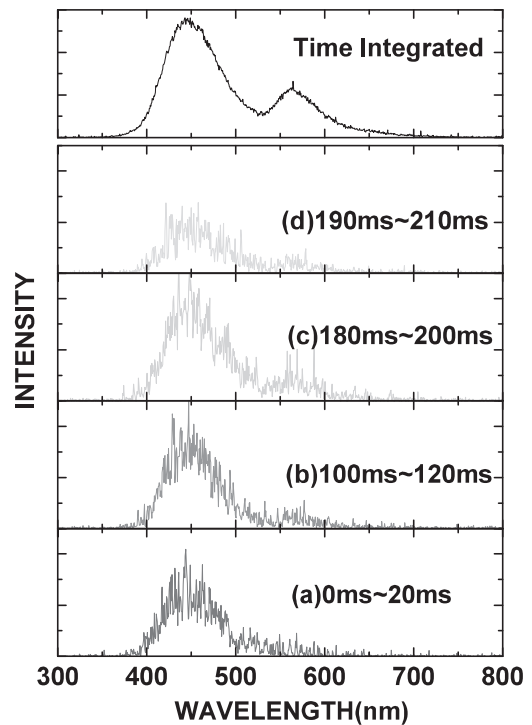


図 2 2 定常 EL 発光スペクトル(黒)とパルス電圧下時間分解 EL 発光スペクトル

図 2 3 に黄色発光帯と青色発光帯の遅延時間 (delay time) に対する強度変化をプロットした。delay time に対し、青色発光帯は飽和傾向、黄色発光帯は増大傾向にあることがわかる。また、delay time 180ms と 190ms の間で両発光帯強度とも急激に下がっているが、その割合が黄色発光帯の方が小さいことがわかる。従って、黄色発光帯の強度の減衰のほうが遅いと言える。

以上のことから、青色発光帯に対する黄色発光帯の相対強度は、膜試料の不均一さや濃度といった局所構造に敏感で、また、電荷注入の状況に応じて変

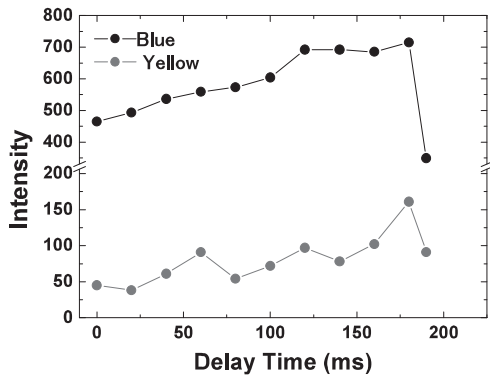


図 2.3 黄色発光帯と青色発光帯の強度変化

化することが分かった。つまり、分子の濃度や分子同士の重なり方や凝集の仕方の違いや、素子内をキャリアがホッピング伝導する過程がそれぞれの発光帯の発光に大きく影響を及ぼしていると想像される。これらを説明する機構としては、分子間電荷移動励起子発光、あるいは、エキシマー発光が考えられる。

5.4 今後の展望

有機 EL は、次世代型ディスプレイや照明などの面で実用化が期待されている。なかでも、ウェットプロセスを介した白色発光デバイスは次世代型照明として注目が集まっている。単一材料で白色化する特徴は、プロセスの簡略化につながり、EL 素子材料として非常に有益である。

本研究では、一分子の白色発光の機構については、分子間電荷移動励起子発光、あるいは、エキシマー発光という点まで絞り込むことができたが、未だ決定的な原因追及に至っていない。それを明らかにするためには、発光の初期過程を調べて、エキシマー形成過程を捉えるか、電場強度に対する発光強度の依存性を捉えるなど、さらに研究を進める必要がある。

6. 有機FETとは

有機電界効果トランジスタ(OFET)とは有機半導体をトランジスタの半導体層に用いた半導体素子である。OFETは半導体層に有機物を用いるため軽量また大面積に均一な素子を作製することができる。さらにシリコンを用いる電界効果トランジスタは、素子作製時に高温のプロセスを必要とするためプラスチックのようなフレキシブルな基板に素子作製することは困難であるのに対して、一般に有機半導体はプラスチックのガラス転移点よりも低い温度で薄膜

が成膜可能である。したがって有機材料を用いた薄膜トランジスタは、軽量かつ柔軟で大面積に低コストで作製できる可能性があるため、平面ディスプレイの駆動回路素子やRFIDタグなどへの応用が期待されている。しかし、有機半導体は無機半導体に比べてキャリア移動度が小さく、十分な速度で動作させることができなかった。そのため、有機薄膜トランジスタのキャリア移動度を、無機材料であるアモルファスシリコンを用いた薄膜トランジスタと同程度の $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上へ向上させるための研究が盛んに行われて来た。

有機半導体における電界効果は1970年代に報告され始め、有機エレクトロニクス素子としての可能性を見出したのは、1987年にKoezukaらによって報告された電解重合により合成したポリチオフェンによるものが初めてといえる。OFETの一般的な構成について図2.4に示す。OFETはゲート電圧を印加することで、有機半導体と絶縁層の界面にキャリアを蓄積し、ソースドレイン電極間に電圧を印加することで電流が流れる半導体素子である。この際、蓄積されるキャリアが正孔の場合はp型半導体、電子の場合はn型半導体と呼ばれる。有機薄膜におけるキャリアの伝導機構は分子間のホッピング機構に支配されており、分子の配向状態が異なったグレイン境界はキャリアトラップの原因となる。そのためOFETの性能向上には有機半導体薄膜の結晶性の向上や大きなグレインを形成することなどが非常に重要であり、性能向上の指針とされている。

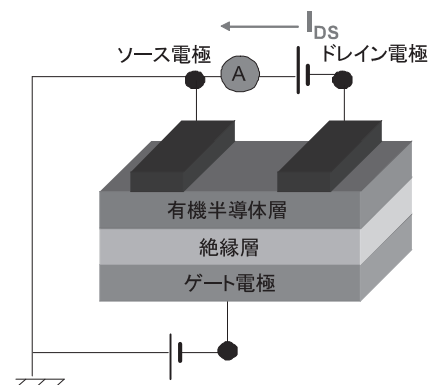


図 2.4 OFET の一般的な構成

現在ではペンタセンに代表されるアセン系やオリゴチオフェン誘導体、カルコゲン原子を含む縮環性化合物のような低分子材料やポリチオフェンなどの高分子材料などを用いたOFETの開発が盛んに行われている。これら近年の研究結果、有機トランジス

タにおけるキャリア移動度の向上が進み、特に有機半導体材料として広く研究されてきたペンタセンを用いたトランジスタでは、アモルファスシリコントランジスタに匹敵するキャリア移動度が達成されている。しかし、ペンタセンは大気中安定性が悪く素子性能が急速に劣化する欠点がある。そこで、われわれはベンゾジチオフェン(BDT)分子が大気中安定性にすぐれているとともに、分子面の平面性が高く強い分子間相互作用による高キャリア移動度が期待できることからベンゾジチオフェン誘導体に着目し、それを用いた有機薄膜トランジスタの研究を行った。

7. BDTダイマー薄膜を用いた有機トランジスタ

7.1 BDTダイマー

図 2 5 (a)に示すBDT分子単体では昇華温度が低すぎるため、本研究では2つのBDT分子を共役二重結合でつないだBDTダイマーを用いた。その構造を図 2 5 (b)に示す。

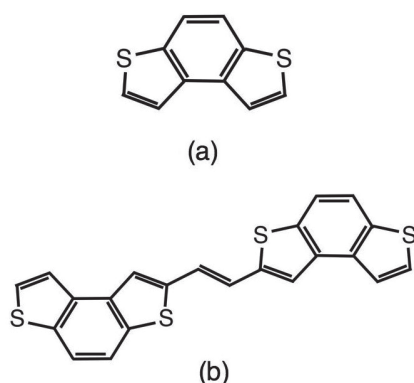


図 2 5 BDT 誘導体の構造

7.2 BDTダイマー薄膜トランジスタの作製

ゲート電極となる n^+ -Si(001)基板上にゲート絶縁膜である熱酸化 SiO_2 膜(厚さ300nm)を作製し、表面処理や種々のバッファ層コーティングを行って厚さ30nmのBDTダイマーを蒸着した。さらにBDTダイマー薄膜上にAuのソース・ドレイン電極をマスク蒸着して図 2 6 (a)および同(b)に示す構造のトランジスタを作製した。BDTダイマー薄膜の評価は原子間力顕微鏡(AFM)観察とX線回折法(XRD)によって行った。トランジスタ特性は自作のプロバと半導体パラメータアナライザを用いて測定し、ドレイン電流-ドレイン電圧特性のゲート電圧依存性からキャリア移動度を算出した。

7.3 BDTダイマー薄膜トランジスタの特性

図 2 7 (a)および(b)はそれぞれヘキサメチレンジ

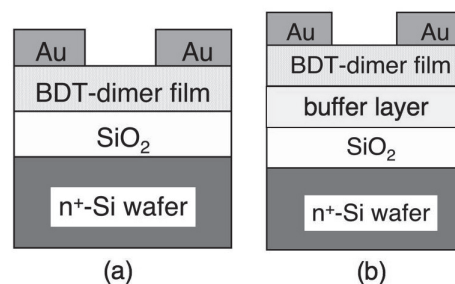


図 2 6 作製した OFET の構成

シラザン(HMDS)表面疎水化処理した SiO_2 上とポリメチルメタクリレート(PMMA)バッファ層上に、レート0.035 nm/sで蒸着した厚さ50 nmのBDTダイマー薄膜表面のAFM像である。 SiO_2 上の場合には表面凹凸が大きく3次的に成長していると考えられる。この薄膜を用いて作製したトランジスタではソース・ドレイン間の抵抗が大きくてトランジスタ特性が得られなかった。しかし、PMMA上に蒸着した場合は比較的均一なサブミクロンサイズの楕円状のグレイン構造が観察され、この薄膜を用いた場合はp型のトランジスタ特性が得られた。また、そのキャリア移動度は $2.5 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。このような薄膜表面モフォロジーの違いが生じた原因は、HMDS処理した SiO_2 とPMMAバッファ層の表面エネルギーの違いと考えられる。(実際、PMMAとBDTダイマーの方が表面エネルギー差が小さいことを実験的に確認した。)

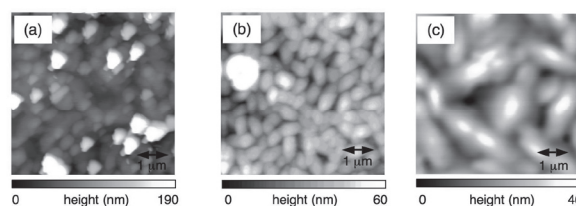


図 2 7 BDT 薄膜の AFM 像

一般に薄膜のグレイン構造はその蒸着レートに依存するので、つぎにPMMAバッファ上に0.02nm/sに低下させたレートでBDTダイマーを蒸着した。その薄膜のAFM像を図 2 7 (c)に示す。グレインの形状は似ているが大きさがミクロンスケールになり、グレイン境界が減少した。これによって、トランジスタを作製したときのキャリア移動度は $1.6 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ となり、2桁向上したことが確認された。また、両者のXRDパターンを比較すると、

図 2 8 (a)に示した高レート蒸着膜は 3 種類の面間隔に対応するピークを示すのに対し、低レート蒸着膜の場合は 2 種類だけなので薄膜の結晶性も向上していることがわかる。

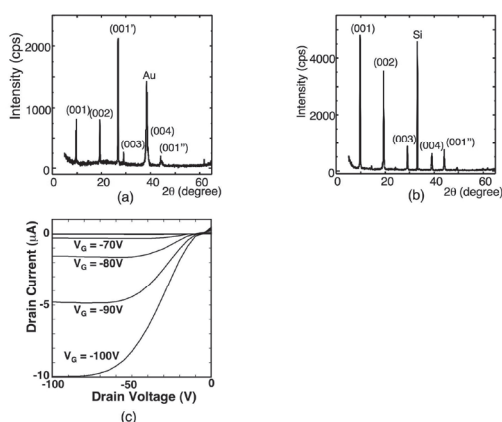


図 2 8 XRD パターンと FET 特性

8. ペンタセン結晶性制御層を用いたBDTダイマー薄膜トランジスタ

8.1 ペンタセン結晶性制御層

ペンタセン薄膜は結晶性が高いので、これをバッファ層に用いてやればBDTダイマー薄膜の結晶性を向上させて高いキャリア移動度が得られると考えられる。しかし、ペンタセン層が厚くなるとそこを主にキャリアが流れてしまい、BDTダイマーの特性を發揮できなくなるおそれがある。そこで、図 2 9 にその構造を示すようにペンタセンの極薄膜をBDTダイマー層の結晶性制御層(CCL)としてSiO₂表面に蒸着したトランジスタを作製した。

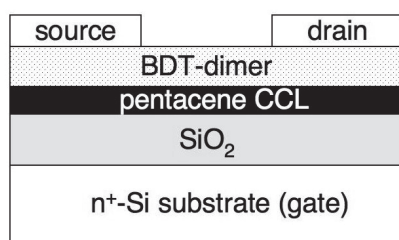


図 2 9 ペンタセンを用いた素子の構成図

HMDS処理したSiO₂上に少量ずつペンタセンを蒸着し、その表面構造をAFM観察すると図 3 0 (a)から同(d)の像が得られた。ペンタセンの平均膜厚が薄い場合は図 3 0 (a)のようにサブミクロンサイズの 2 次元島が形成される。平均膜厚が増大するにしたが

って 2 次元島が大きくなり、図 3 0 (b)のように合体して表面を覆う。さらに蒸着量を増やすと図 3 0 (c)のように 3 次元的な成長となり、最終的には図 3 0 (d)のように良く知られた樹枝状のグレインが形成される。以上の知見より、平均膜厚が1.6nm程度のときに表面被覆率が90%程度のペンタセン薄膜が得られることがわかった。

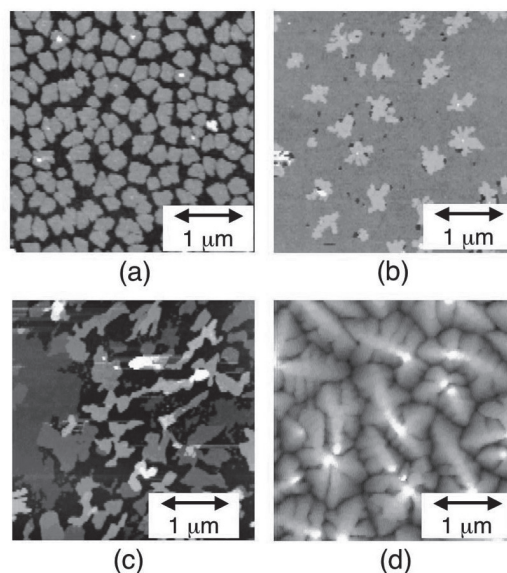


図 3 0 ペンタセン薄膜の AFM 像

8.2 ペンタセン結晶性制御層を用いたBDTダイマー薄膜トランジスタ

前節で述べたペンタセンCCL上にBDTダイマーを蒸着すると図 3 1 にそのAFM像を示した薄膜が得られた。この薄膜は、PMMAバッファ層上に蒸着した場合に比べて、グレインサイズは同程度であるが、その形が平板状になっていて異方性が大きい。したがってグレインそのものの結晶性が向上していると考えられる。

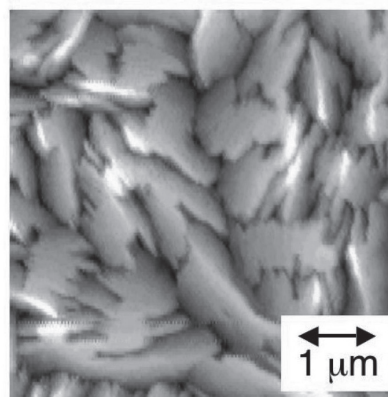


図 3 1 ペンタセン CCL 上の BDT ダイマーの AFM 像

このBDTダイマー薄膜を用いたトランジスタを10個作製し、それらのキャリア移動度を測定した。その分布を図3 2(a)に示す。また、図3 2(b)は比較のためにペンタセンのみを用いて作製した10個のトランジスタのキャリア移動度の分布図である。BDTダイマートランジスタのキャリア移動度は大きくばらついているものの、最大移動度は $1.2\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という高い値が得られている。一方、ペンタセントランジスタのキャリア移動度は8個が 0.06 から $0.4\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の範囲にあり、 $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を越えるような高いキャリア移動度は得られなかった。したがって、高キャリア移動度が得られたのはBDTダイマー薄膜の効果であると考えられる。

また、ペンタセンの平均膜厚が 1.5nm 以上では、成長モードの2次元から3次元への転移がランダムに生じていることが観察されている。したがって、BDTダイマー薄膜トランジスタのキャリア移動度が大きくばらついた原因としては、ペンタセンCCLの再現性が良くないことが考えられる。

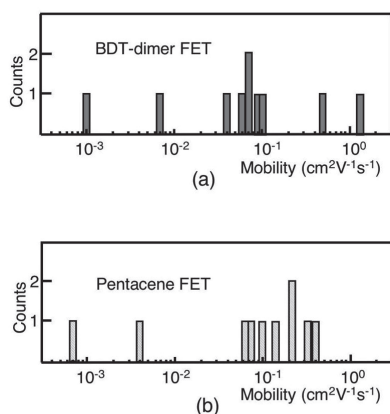


図3 2 キャリア移動度の分布

9. ペンタセン結晶性制御層の再現性向上とBDTダイマー蒸着レートの検討

9.1 ペンタセン結晶性制御層の再現性向上

ペンタセンCCLの再現性が良くない原因はHMDS処理した SiO_2 の表面エネルギー(29mJ/m^2)がペンタセンのそれ(45mJ/m^2)に比べて小さいことであると考えられる。そこで、ペンタセンと表面エネルギーが近いPMMAバッファ層(表面エネルギー 46mJ/m^2)を用いることで再現性の向上を図った。

図3 3(a)~図3 3(d)はPMMAバッファ層上に蒸着したペンタセンCCLのAFM像である。図3 3(a)は平均膜厚 1.0nm 、表面被覆率 63% 、図3 3(b)は平均膜厚 1.4nm 、表面被覆率 81% 、図3 3(c)は平均膜厚

1.6nm 、表面被覆率 83% 、図3 3(d)は平均膜厚 1.8nm 、表面被覆率 87% である。HMDS処理した SiO_2 上の場合と同様にサブミクロンスケールのアイランドが2次的に成長して被覆率が增大する。しかし、3次元的な成長に転移する様子は見られない。HMDS処理した SiO_2 上の場合には3次元転移した割合は29個のサンプル中18個(62%)であったのに対し、PMMA上では92個の試料を作製したが、ゼロであった。

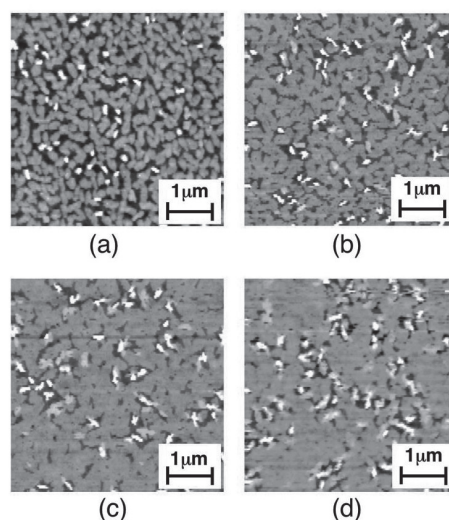


図3 3 PMMA上に蒸着したペンタセンのAFM像

9.2 BDTダイマー蒸着レートの検討

そこで、表面被覆率およそ 90% のペンタセンCCL上におけるBDTダイマー薄膜の蒸着レートを変えてグレインサイズとの関連を検討した。図3 4(a)~同(d)に蒸着レートが 0.002nm/s から 0.18nm/s の場合の膜厚 30nm のBDTダイマー薄膜のAFM像を示す。これらの像からわかるように、蒸着レートが高くて低くてもグレインは小さくなり、レートが 0.01nm/s の場合に最大で 1micron 程度となる。

次に、それぞれのBDTダイマー薄膜を用いて8個ずつのトランジスタを作製し、それらのキャリア移動度を比較した。その結果を図3 5に示す。

まず、それぞれの蒸着レートにおけるキャリア移動度のばらつきは4倍程度であり、HMDS処理した SiO_2 上にペンタセンCCLを作製した場合のばらつきが3桁であったのに比べて大幅に改善されたことがわかる。さらに、キャリア移動度は、BDTダイマーのグレインサイズが最大となる蒸着レート 0.01nm/s のときに最大となり(最大値 $0.76\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)、蒸着レートがそれより大きくなっても小さくてもキャリア移動度は低下する。この結果は、ペンタセン

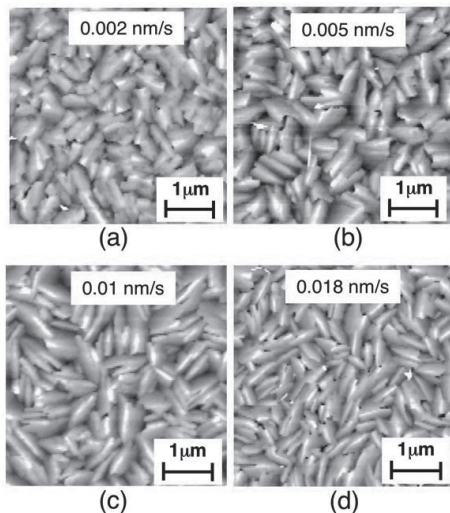


図 3.4 BDT ダイマー薄膜の AFM 像

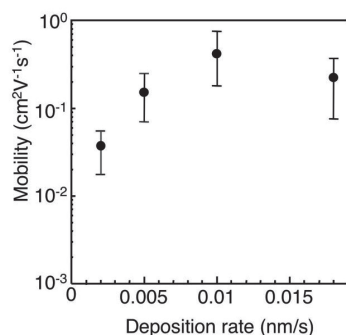


図 3.5 キャリア移動度の分布

CCL/BDT ダイマー薄膜を用いたトランジスタのキャリア移動度がBDTダイマー薄膜のグレインサイズに依存することを示しており、BDTダイマー薄膜におけるキャリア輸送がキャリア移動度に影響していることがわかる。これらのトランジスタでは、ペンタセンCCLの作製条件はすべて同じであるから、蒸着レートが0.01nm/sの場合に高いキャリア移動度が得られたのはBDTダイマー薄膜の効果であると考えられる。

さらに、BDTダイマー薄膜におけるキャリア輸送の効果を検討するために、平均膜厚が1.6nmと1.8nmの2種類のペンタセンCCL上にレート0.002nm/sと0.01nm/sでBDTダイマー薄膜を蒸着し、それらを用いてトランジスタを作製した。それらのキャリア移動度の分布を図3.6(a)および同(b)に示す。

図3.6(a)は蒸着レートが0.002nm/sの場合のキャリア移動度分布である。キャリア移動度はペンタセンCCLの平均膜厚すなわち表面被覆率に依存している。これは、BDTダイマー薄膜のグレインが小さく

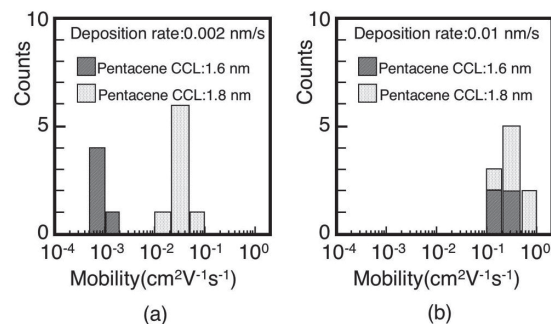


図 3.6 蒸着レートとペンタセン膜厚を変えた場合のキャリア移動度の分布

抵抗が高い場合にはペンタセンCCLにおけるキャリア輸送が移動度に影響することを示しており、表面被覆率が大きい方がペンタセン2次元島同士の接触が多いためキャリアが流れ易く、移動度が高いと考えられる。対照的に蒸着レートが0.01nm/sでBDT薄膜のグレインが大きい場合には、図3.6(b)のようにトランジスタのキャリア移動度が高くなるとともに、ペンタセンCCLの表面被覆率に依存しなくなる。これは、BDTダイマー薄膜の抵抗が低くなるとそこにおけるキャリア輸送が主になるため、ペンタセンCCLの表面被覆率はキャリア移動度に影響しなくなるためと考えられる。したがって、この実験結果も高いキャリア移動度を得られたのはBDTダイマー薄膜の効果であることを示唆している。

10. ペンタセン結晶性制御層を用いたBDTダイマー薄膜トランジスタの接触抵抗とチャネル抵抗

10.1 ペンタセン結晶性制御層の被覆率とBDTダイマー薄膜のグレインサイズ

PMMA バッファ層の導入によりペンタセンCCL/BDTダイマー薄膜トランジスタの特性再現性は向上したが、最大キャリア移動度は $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 未満に留まった。そこで、トランジスタのチャネル抵抗と電極接触抵抗を低減し、さらにキャリア移動度を向上させた。

チャネル抵抗を低減するためにはBDTダイマー薄膜のグレインサイズをさらに増大させる必要がある。一般に薄膜を蒸着する基板表面の平坦性が高いほどグレインは大きくなる。そこで、ペンタセンCCLの被覆率を高めて、その表面平坦性を向上させた。図3.7(a)および同(b)はそれぞれ、表面被覆率が約90%と110%のペンタセンCCLのAFM像である。被覆率が約90%の場合にはPMMA表面も露出していて凹凸が大きく、その二乗平均平方根粗さ(RMS)は1.9nmである。これに対し、表面被覆率を約110%にした場合は、

1層目のペンタセンがPMMA表面を100%覆った上に約10%の被覆率の2層目のペンタセン2次元島が形成されている。したがって表面凹凸が小さくなっており、そのRMSは0.8nmに改善されている。

これらのペンタセンCCL上に蒸着した厚さ30nmのBDTダイマー薄膜のAFM像を図37(c)と同(d)に示す。表面被覆率が約90%のペンタセンCCL上に蒸着した場合のグレインサイズは1ミクロン程度であるが、被覆率が約110%のペンタセンCCL上ではグレインサイズが2-3ミクロンと大きくなっていることがわかる。また、図37(e)はペンタセンCCLと同じ条件で蒸着した厚さ30nmのペンタセン薄膜のAFM像である。ペンタセンのグレインサイズはほぼ1ミクロン程度であり、図37(d)の場合より小さい。

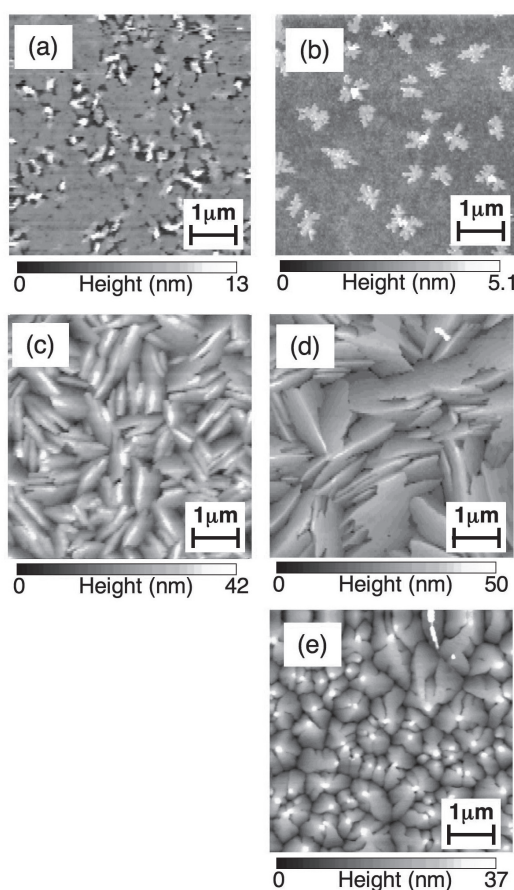


図37 ペンタセンCCL、BDTダイマー薄膜およびペンタセン薄膜のAFM像

10.2 ソース・ドレイン電極接触抵抗の検討

今まで有機薄膜トランジスタのソースおよびドレイン電極にはAuの蒸着膜を使用してきた。しかし、最近ペンタセンなど他の有機材料を用いたトランジ

スタにおいて、導電性有機材料である tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane(TTF-TCNQ)の蒸着膜を有機トランジスタの電極に用いるとAu電極の場合に比べてキャリア移動度が向上することが報告されている。これは、金属/有機界面に比べて有機/有機界面においては、エネルギー障壁が低いと考えられている。そこで、表面被覆率が約110%のペンタセンCCL上に蒸着したBDTダイマー薄膜を用いて、ソース・ドレイン電極材料がAuまたはTTF-TCNQであるトランジスタを作製し、それらのキャリア移動度を比較した。

図38(a)に示すようにAu電極を用いた場合のキャリア移動度は $0.34 \sim 0.64 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、平均 $0.50 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であるのに対して、TTF-TCNQ電極を用いた場合は、 $0.61 \sim 1.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、平均 $0.92 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高い値を示した。これは、前述のように電極接触抵抗の差に起因すると考えられるが、それを明らかにするためにトランジスタの全抵抗、すなわち電極接触抵抗とチャネル抵抗の和をチャネル長の関数としてプロットし(TLMプロット)、図38(b)に示した。この図で接触抵抗は縦軸の切片に、チャネル抵抗は直線の傾きに対応する。このTLMプロットからわかるように、Au電極の場合はTTF-TCNQ電極の場合に比べて接触抵抗が大きく、一方両者の直線の傾きはほぼ同じなのでチャネル抵抗には差がない。したがって、図38(a)におけるキャリア移動度の差は電極材料の違いによる接触抵抗の差を反映していることが確認できた。また、最大のキャリア移動度が得られたトランジスタの出力特性を図38(c)に示した。

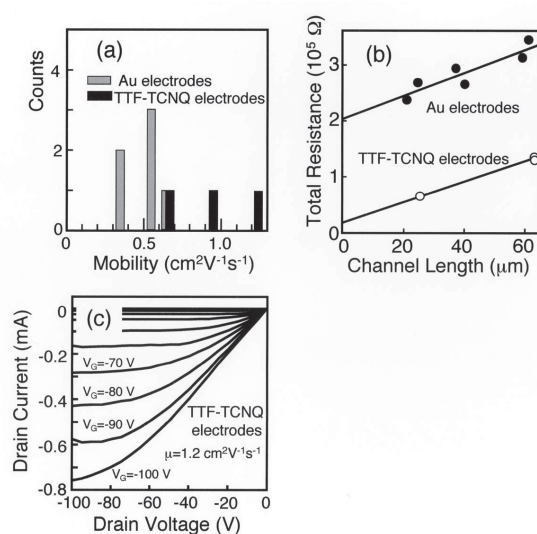


図38 電極をTTF-TCNQに変更した時のキャリア移動度

10.3 ペンタセントランジスタとの比較

BDTダイマー薄膜のグレインを大きくするためにペンタセンCCLの被覆率を約110%としたことによってCCLにおけるキャリア輸送がどの程度ランジスタの特性に影響しているかを検討する必要がある。そのためCCLと同じ条件で蒸着した厚さ30nmのペンタセン薄膜を用いてランジスタを作製し、それらのキャリア移動度とチャネル抵抗を測定した。

図39(a)に示すようにこれらのペンタセントランジスタのキャリア移動度は $0.27\sim 0.38\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、平均 $0.34\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ とペンタセンCCL/BDTダイマー薄膜を用いたランジスタより小さい。また、図39(b)のTLMプロットにおける直線の傾きが、図38(b)の場合より3倍ほど大きいことからペンタセントランジスタのほうがBDTダイマートランジスタよりチャネル抵抗が大きいことがわかる。したがって、ペンタセンCCLの被覆率が大きくなっても、依然としてBDTダイマー薄膜におけるキャリア輸送が高いキャリア移動度に寄与していることが明らかになった。

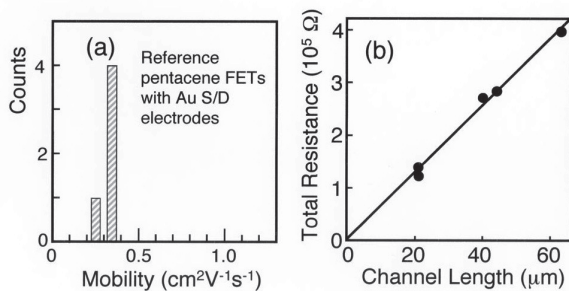


図39 ペンタセントランジスタとの比較

11. おわりに

最後に各技術要素にわけて、本研究のまとめと、今後の課題・展望などについて述べることにする。

【青色発光有機EL材料】

有機ELは次世代フラットパネルディスプレイの中でも有望な技術と言われている。フルカラー化の方法はいくつか知られているが、このうち青色発光材料は3色塗り分け法と色変換方式に必要であり、高効率、高色純度、長寿命のものが緊急に求められている非常に重要な材料である。現在、有機ELの製品化に対して最大の障害となっているのは寿命の問題であるが、素子としての評価が重要であることから、発光材料単体の検討では不十分である。パネルメーカーなど電機産業との協力が必要であると考えているので、このような企業と共同で研究を行う道を検討している。

本研究では、発光材料の基本ユニットであるベンゾジチオフェンにかさ高い置換基を非対称に導入することにより、分子間相互作用が抑制され、溶解性が高くかつ青色で発光する材料が得られることを明らかにした。合成した一連の青色発光材料の中から有望な材料を選択し、有機EL素子を作製したところ、青色領域での発光は得られたものの純色の青色発光からはやや外れた発光が得られた。

発光色を調整し、発光効率を向上させるには単体の発光材料を用いるだけでは限界がある。そこで、現在はドーピング法を用いて素子を作製し、ドーパントの濃度や発光材料の膜厚などに関して最適化を行うことを検討している。しかし、ほぼ純色の青色発光は得られるようになったものの、現状では、高い素子の発光効率は得られていない。発光材料だけではなくホスト材料やキャリア輸送材料など周辺の内容を含めた最適化を行う必要があると考えている。

【白色発光有機EL材料】

有機ELは、次世代型ディスプレイや照明などの面で実用化が期待されている。なかでも、ウェットプロセスを介した白色発光デバイスは次世代型照明として注目が集まっている。単一材料で白色化する特徴は、プロセスの簡略化につながり、EL素子材料として非常に有益である。

本研究では、発光効率の高いベンゾジチオフェン誘導体と、ホール輸送性が高く製膜性に優れるトリフェニルアミン誘導体からなる一連のコポリマーを合成したところ、その中のコポリマーP-BPT_xを用いてウェットプロセスで有機EL素子を作製したところ、光励起で得られた蛍光スペクトル青色領域の発光だけでなく、黄色領域の発光が見られ、青色領域の発光と合わせて、全体では白色で発光する有機EL素子が得られた。

また、黄色領域の発光が有機EL素子の時のみ強く現れることについて、現在は発光機構の解析を行っている。現状では発光効率が悪いので、発光機構の解析結果を基にして、発光材料の構造の最適化および素子構成や素子作製条件のさらなる最適化を行っていく予定である。

【有機FET素子】

本研究では、大気中安定性が高いBDT誘導体を用いた有機薄膜トランジスタの研究を行った。BDTダイマーの真空蒸着膜の結晶性を向上させるためにペンタセンCCLを用いて $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超えるキャリア移動度を達成するとともに、再現性良く高い移動度が得られる素子構造やプロセスを開発した。同時に、高いキャリア移動度にはBDTダイマー薄膜における

キャリア輸送が寄与していることを明らかにした。この結果はBDT誘導体が有機トランジスタ用材料として高いポテンシャルを有することを示している。

有機FET素子については、有機ELディスプレイの駆動ドライバとしての役割を第一にして研究開発が始められた。現在求められている課題としては、キャリア移動度の向上、空気に対する安定性、ウェットプロセスによる素子作製、n型半導体の性能向上などである。これらの課題を解決するため、現在は母体となるベンゾジチオフェン部位にアルキル基を導入して、溶解性の向上およびアルキル基の相互作用によるキャリア移動度のさらなる向上などを狙っている。また、電極材料など周辺材料の最適化および、有機半導体材料の共役平面の拡大などを検討していく予定である。

1 2. 参考文献

- Tanaka, K.; Osuga, H.; Tsujiuchi, N.; Hisamoto, M.; Sakaki, Y., Ortho-Fused Heterocyclic Derivatives as Efficient Electroluminescent Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75* (3), 551-557.
- Yamaguchi, K.; Nakashima, K.; Takamiya, S.; Minami, M.; Doge, Y.; Nishide, Y.; Osuga, H.; Uno, K.; Nakamoto, C.; Tanaka, I., "Organic Field-Effect Transistors Based on Benzodithiophene-Dimer Films." *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46* (29), L727.
- Nishide, Y.; Osuga, H.; Saito, M.; Aiba, T.; Inagaki, Y.; Doge, Y.; Tanaka, K., "Synthesis and Properties of a Series of Well-Defined and Polydisperse Benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophene Oligomers." *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (24), 9141-9151.
- Yamaguchi, K.; Takamiya, S.; Minami, M.; Doge, Y.; Nishide, Y.; Osuga, H.; Uno, K.; Tanaka, I., "Crystallinity improvement of benzodithiophene-dimer films for organic field-effect transistors." *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (4), 043302-3.
- Nishide, Y.; Osuga, H.; Iwata, K.; Tanaka, K.; Sakamoto, H., "Synthesis of Benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophene/triphenylamine Copolymers: Effects of Substituents on Optical and EL Properties." *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81* (10), 1322-1330.
- Matsumoto, Y.; Takamiya, S.; Kurokawa, A.; Osuga, H.; Uno, K.; Tanaka, I., "Carrier transport in benzodithiophene-dimer field-effect transistors with pentacene crystallinity control layers." *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (20), 203305-3.
- Kurokawa, A.; Matsumoto, Y.; Shibamoto, K.; Kajimoto, K.; Osuga, H.; Yamakado, H.; Uno, K.; Tanaka, I., "Contact and channel resistances of organic field-effect transistors based on benzodithiophene-dimer films deposited on pentacene crystallinity control layers." *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (26), 263307-3.