



有機発光トランジスタ

有機ELと有機トランジスタの融合

中野谷

— Hajime NAKANOTANI

安達千波矢

Chihaya ADACHI

近年、有機EL素子の発光性と、有機トランジスタのスイッチング特性を融合した“光る”有機トランジスタが注目されている。発光トランジスタは発光素子への応用だけでなく、再結合サイトを可視化できるというユニークな特徴を有していることから、有機トランジスタの動作機構や有機半導体中での電荷再結合・励起子失活過程を理解する上でも重要なツールとなる。

はじめに

有機半導体材料は、その多彩な光学特性と電気特性のためオプトエレクトロニクス材料として近年大きな注目を集め、活発な研究開発が行われている。特に、有機半導体を用いた発光デバイスである有機EL素子は、有機物に電界を印加することによって注入されたプラス（正孔）とマイナス（電子）のキャリアが、有機分子上で再結合して励起子を生成し、その輻射失活によって発光するという非常に興味深い現象を利用したデバイスである。近年では、携帯電話、有機ELテレビの発売など、有機ELディスプレイはすでに我々の身近な存在となっており、有機EL素子は、“光る”有機材料の特徴を最大限に利用した電子デバイスであると言える。このような有機ELに用いられる有機半導体としては、分子間相互作用が比較的弱く、欠陥の

なかのたに・はじめ

九州大学大学院工学府物質創造工学専攻 博士3年

〔連絡先〕 819-0395 福岡市西区元岡 744-WEST4-202

E-mail: nakanotani@cstf.kyushu-u.ac.jp



あだち・ちはや

九州大学・未来化学創造センター 教授

〔連絡先〕 819-0395 福岡市西区元岡 744-WEST4-202

E-mail: adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp

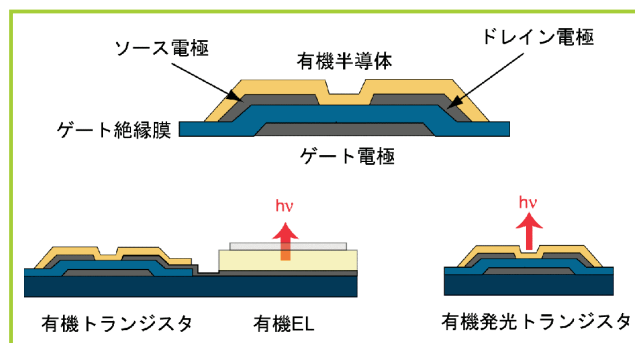


図1 有機トランジスタ構造の概略図（上）と有機発光トランジスタ（下）

ない安定した超極薄膜を形成可能である非晶質（アモルファス）性の有機材料が多用されている。

一方で、有機トランジスタについての研究開発も活発に行われている。有機トランジスタは有機半導体層中に蓄積する電流量を、ソース・ドレイン・ゲート電極に印加する電圧によってスイッチングする素子である（図1）。現在では、例えばペンタセンを用いて、アモルファスシリコンに匹敵する $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の電界効果移動度が達成されている。通常、有機トランジスタは数十～数百 μm オーダーの距離を伝導する電荷を制御する素子である。そのため、これらの有機トランジスタに用いる有機半導体の設計指針は、有機EL素子の場合とは大きく異なり、高速電荷移動度を発現するために、強い分子間相互作用が必要とされる。

このように両デバイスに用いる有機材料の設計指針、またその薄膜形態には大きな差異があるが、両デバイスともに電極から有機半導体中に電荷を注入し、輸送するというプロセスは共通であるため、有機EL素子の発光性と、有機トランジスタのスイッチング特

性を組み合わせた“光る”有機トランジスタを作り出すことができると考えることは自然な考えである。

有機発光トランジスタの特徴

有機発光トランジスタの大きな特徴は、単一素子で発光とそのスイッチング動作の両立を実現できる点にある（図1）。すなわち、発光トランジスタの実現により、画素中のトランジスタ減少に伴う作製プロセスの簡略化・低コスト化だけでなく、画素の開口率の向上など多くのメリットがあると考えられる。また応用上の利点だけでなく、発光トランジスタの実現は、再結合サイトを可視化できるというユニークな特徴を有していることから、有機トランジスタの動作機構や有機半導体中での電荷再結合・励起子失活過程を理解する上でも重要である。

有機発光トランジスタの歴史

2000年にテトラセンや α -sexithiophene (α -6T) 単結晶を活性層とした有機トランジスタ構造において、電荷再結合に基づくEL発光を観測したとする研究がBell研のSchönらによる一連の論文で発表された。これらの論文では、EL発光の観測だけでなく、電流注入による誘導放出の可能性についても言及されており、多くの注目を集めたが、後に捏造と判明したため、2002年に取り下げられた。しかしながら、そのコンセプトに対して、それ以降も有機半導体の新たな可能性を開くデバイスとして関心がもたれ続けていた。そして、“真”の有機発光トランジスタは2003年に2件報告された。一つは単層カーボンナノチューブを活性層としたFETからの赤外EL発光に関するIBMのグループの研究であり¹⁾、もう一つはテトラセン薄膜を用いたFETからの緑色発光を報告したHeppらによる研究である²⁾。これらの報告以降、数多くの有機発光トランジスタに関する研究が報告されるようになった。

有機発光トランジスタの種類

有機トランジスタの動作機構から、有機発光トランジスタの種類を大別すると二つに分類することができる（図2）。一つはトランジスタのチャネル中に単一キャリアのみを蓄積し、ごくわずかに電極から注入された少数キャリアと蓄積されたキャリアが再結合することにより発光する“単極性”発光トランジスタである。もう一つは、チャネル中に両キャリアを蓄積すること

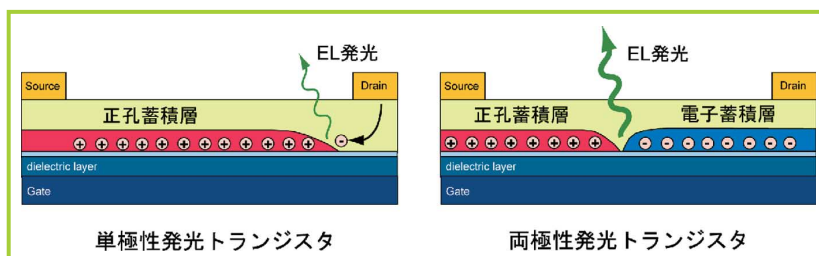


図2 有機発光トランジスタの概略図：単極性発光トランジスタ（左）、両極性発光トランジスタ

が可能で、この蓄積された両キャリアの擬似的なpn接合界面において電荷再結合が生じ、発光する“両極性”発光トランジスタである。両極性トランジスタとしては、p型とn型の異種材料を積層した構造や、混合した構造が提案・報告されているが、本稿では単一材料での両極性トランジスタについて述べる。

両極性発光トランジスタでは、単一の有機半導体中に正孔・電子を同時に蓄積することが可能であるため、単極性型と比較して γ （注入された正孔と電子の注入・輸送バランスと再結合確率までを含んだ効率）を著しく改善することができる。そのため、原理的に理想的な注入バランスでの電荷再結合を実現でき、高い発光効率を得ることができると期待できる。それゆえ両極性発光トランジスタは発光トランジスタとして、最も理想的なデバイスであるといえる。

前述したように、有機EL素子においては高効率発光を得るため、分子間相互作用の小さな（非晶質な）有機材料を、一方、有機トランジスタでは高移動度を発現するために分子間相互作用の強い（結晶性の）有機材料を用いることが重要である。単極性・両極性いずれの場合においても、有機発光トランジスタを発光デバイスとしての観点から考えると、高効率化・高性能化のために重要となることは「いかにして“発光特性”と“高移動度化”という相反する課題を両立させるか」という点に集約される。以下、近年最も精力的な研究が行われている両極性有機発光トランジスタを中心に、その特徴と課題を述べる。

両極性有機発光トランジスタ

一般的な有機半導体材料は、材料中にキャリアの存在しない“真性半導体”であると考えられる。すなわち、電極から正孔または電子を有機半導体の最高被占軌道（HOMO）もしくは最低空軌道（LUMO）準位に注入することさえできれば、有機半導体材料は本質的に両キャリアを輸送できる性質を有しているはずである。しかしながら多くの場合、有機トランジスタは単極性駆動を示す。これは、電極の仕事関数など

のデバイス構造、作製条件、不純物、環境によって大きく影響を受け、その環境下において見かけ上 p 型特性、または、n 型特性を示しているに過ぎないからである。

単一材料による両極性発光トランジスタの初めての報告は、前述した単層カーボンナノチューブ FET である。その後、高い発光量子効率 (Φ_{PL}) を示す低分子、高分子有機半導体をチャネル材料として用いた両極性発光トランジスタが多数報告され、高い EL 発光効率が得られている³⁾。しかしながら、それら有機トランジスタにおける電界効果移動度は、 $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度にとどまっているのが現状である。一方、結晶粒界が存在せず、分子配向が完全に決定されている有機単結晶を用いることにより、この問題を解決するとともに、有機半導体材料におけるキャリア伝導や発光特性の本質的な議論が可能となると期待できる。世界初の有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタは東北大学・岩佐教授のグループにより報告された。Takahashi らはテトラセン単結晶を用い、電極構造の最適化を行うことによって両極性駆動の発現とともに、両極性駆動に基づく EL 発光を報告している⁴⁾。その後、同グループにより、ルブレノ単結晶を用いた高移動度両極性発光トランジスタに関する報告がなされた⁵⁾。しかしながら、これら両極性発光トランジスタにおけるキャリア移動度は、 $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度と非常に高いものの、 Φ_{PL} は 1% 以下と非常に低い。そのため、現状の両極性発光型トランジスタでは、 Φ_{PL} と電界効果移動度の両立が実現されていない。 Φ_{PL} とキャリア移動度の両立が実現できれば、高効率な両極性発光トランジスタだけでなく、電流励起による有機半導体からのレーザ発振も期待される。次節からは、筆者らが近年注目し研究を進めている Oligo(p-phenylenevinylene) (OPV) 誘導体単結晶を用いた両極性発光トランジスタの開発について述べる。

OPV 単結晶の光学特性

筆者らは、結晶性が高く、また高い発光特性を有することが期待できる OPV 誘導体に着目し研究を進めている (図 3(a))⁶⁾。図 3(b) に 4 種類の OPV 単結晶における発光スペクトルと、レーザ光励起下における単結晶からの発光スペクトルを示す。いずれの単結晶においても、励起強度の増加に従い、発光スペクトルの先鋭化が観測され、OPV 単結晶はレーザ活性を示すことがわかる。また、いずれの単結晶においても 40% 以上の Φ_{PL} が観測された。さらに興味深いことに、

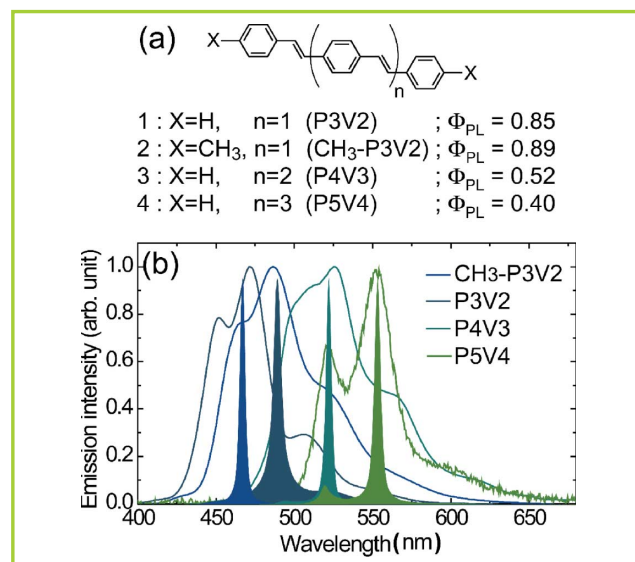


図 3 (a) OPV 化合物の分子構造、(b) 各単結晶の発光スペクトルとレーザ励起下における単結晶単面からの発光スペクトル

量子効率は蒸着薄膜の値よりも非常に高い値を示すことがわかった。特に P4V3, P5V4 単結晶においては 5 倍以上高い量子効率が観測された。これらの結果は、OPV 単結晶は結晶状態においても濃度消光を示さないことを示す結果である。このように OPV 単結晶は結晶状態においても高い発光特性とレーザ活性を示し、有機発光材料として優れた特徴を有するといえる。

OPV 単結晶トランジスタ

有機半導体のキャリア移動度、発光特性は有機材料中の不純物により大きく支配されることが知られている。そこで本研究では、昇華・単結晶精製を繰り返して高純度化を行った OPV 粉末を原料粉末としている。また、有機単結晶の作製法としては溶液から単結晶を成長させる方法が多く利用されるが、電子デバイスとしての応用、特に電子伝導性の発現に対しては、結晶中の極微量な残留溶媒が影響してしまうため、完全にドライプロセスである気相成長法を用いて結晶成長を行う必要がある。高純度化が不十分である原料を用いた場合、両極性を発現することはできても、電界効果移動度、特に電子移動度の高移動度化は不可能であった。このことは、材料中の不純物が結晶中の電子移動度に対して決定的な影響を与えていることを示し、有機半導体材料の高純度精製の重要性・必要性を痛感する事実である。

図 4 に OPV 単結晶をチャネル材料とした単結晶トランジスタにおける n 型出力特性の一例を示す。このように、いずれの素子においても低いゲート電圧領域では、正孔電流に由来する発散電流が、高いゲート電

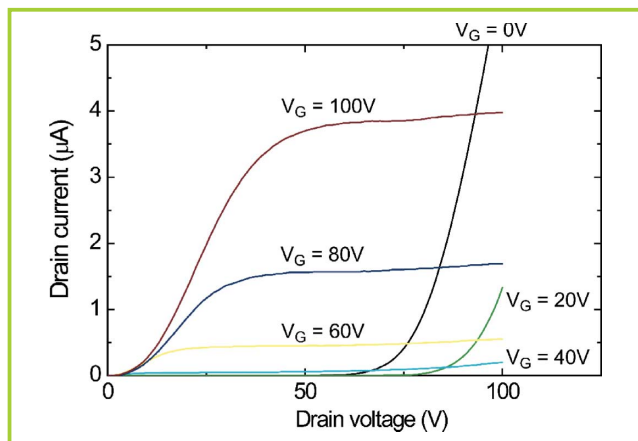


図4 P5V4単結晶を用いた有機トランジスタにおけるn型出力特性

圧領域では電子電流に由来する飽和電流が観測され、両極性トランジスタ特性を観測することができた。このことは、これまでp型有機半導体であると考えられてきた、これらのOPV分子が本質的に両極性の電荷輸送特性を有していることを示す結果である。正孔移動度に関してはすべての素子において $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い移動度が、また電子移動度に関しても $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の移動度を得ることに成功している。特にP4V3、P5V4単結晶トランジスタにおいては $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上と高い電子移動度が得られている。

両極性駆動の発現の結果、蓄積された正孔と電子の再結合によるEL発光が観測される。一例として図5にP5V4単結晶を用いた単結晶トランジスタのp型駆動時の光学顕微鏡写真を示す。非常に明るい直線状のEL発光を明確に観測することができ、トランジスタのチャンネル中で電子と正孔が再結合していることがわかる。また、ゲート電圧の増加に従い再結合サイトが移動する様子も明確に観測された。この再結合サイトの移動は、両極性発光トランジスタ特有の現象である。すなわち、ゲート電圧 -20 V の場合、チャンネル中を流れる電流は電子が支配キャリアであり、チャンネル中にソース電極から注入され始めた正孔と再結合することにより発光が生じるため、発光はソース電極近傍で観測される（図5：写真上部の電極）。一方、ゲート電圧の増加とともに電子電流は減少し、同時にチャンネル中では正孔による蓄積層が形成される。このため再結合サイトはソース電極から離れ、ドレイン電極に向けて移動する。このように両極性発光トランジスタを実現することにより、チャンネル中に形成される電荷蓄積層の可視化が可能となり、それらの分布やキャリア伝導機構を理解するために重要なツールとなることが期待される。

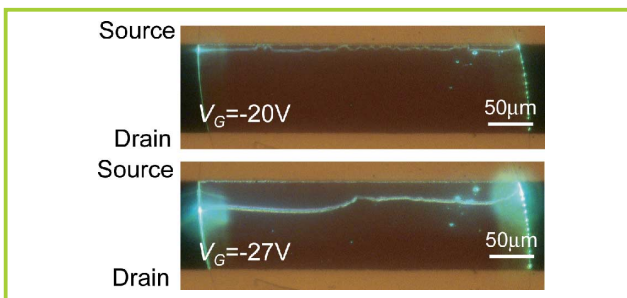


図5 P5V4単結晶トランジスタからのEL発光

電流励起有機レーザに向けて

OPV単結晶トランジスタにおいては、その単結晶端面から非常に明るいELが観測される（図5）。これは、いずれのOPV分子も基板平行方向に対して分子長軸を立てて配向していること、また、いずれのOPV単結晶からもレーザ発振を確認できるという事実からも、単結晶トランジスタにおいて光導波路が形成されていることを示している。また、図5から明らかのように、その再結合サイトは金属電極から数十マイクロメートルのオーダーで離れており、金属電極による光の伝搬損失を極限にまで低減することが可能であることを示している。OPV単結晶のみならず、 α,ω -bis(biphenyl)terthiophene(BP3T)など他の有機単結晶トランジスタにおいても同様の特性が観測されており⁷⁾、これらの有機単結晶両極性発光トランジスタに特異的な特徴は、将来の電流励起有機レーザ実現に対して非常に有利に働くと期待できる。

おわりに

有機発光トランジスタは、そのユニークな特徴のため、有機半導体材料の電荷輸送・励起子再結合過程を理解するため重要な研究対象となることが期待される。また、ディスプレイへの応用だけでなく、これまで実現不可能と思われてきた電流励起による有機材料からのレーザ発振を目にする日も近いかもしれない。

- 1) J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Science* **2003**, 300, 783.
- 2) A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, H. von Seggern, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 157406.
- 3) F. Cicoira, C. Santato, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 3421.
- 4) T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1623.
- 5) T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi, Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 066601.
- 6) H. Nakanotani, M. Saito, H. Nakamura, C. Adachi, a) *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 033308; b) *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 103307.
- 7) S. Z. Bisri, T. Takenobu, Y. Yomogida, H. Shimotani, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1728.