

研究課題別評価書

1. 研究課題名

メタルベース構造を用いた有機発光トランジスタの開発

2. 氏名

中山健一

3. 研究のねらい

新しい原理に基づく有機トランジスタとして、従来の電界効果型有機トランジスタよりも低電圧・大電流動作が可能で「縦型メタルベース有機トランジスタ (Metal-Base Organic Transistor, MBOT)」を考案した。MBOTは、有機ELと同じ面状積層構造であるため、半導体層に発光材料を挿入するだけで、「トランジスタとして電流変調し、かつ面状に発光する」有機発光トランジスタを実現できる。本研究課題では、この全く新しいデバイスの作製・設計手法を確立し、発光MBOTの概念を確立することを目的とした。そのために、MBOT自身の理解が必要不可欠であるため、MBOTの動作メカニズムの解明、電流増幅型トランジスタとしての応用も併せて行った。

4. 研究成果

(1) 有機発光トランジスタの性能向上

MBOTの電流増幅作用は、エミッタから注入された電子がベース電極を高確率で透過することにより達成される。このとき、コレクタ側有機半導体層に有機EL材料を用いることにより、コレクタから注入されたホールと増幅電流の電子が再結合することで発光が観測される。しかし、発光MBOTでは、同じ材料を用いた単独の有機ELデバイスに比べて電流発光効率が著しく(約1桁程度)低く、動作電圧も高くなるという問題があった。この原因について、電気的特性および光学的特性の両面から検討した結果、(1)コレクタ半導体層(Me-PTC)による励起子消光、(2)MBOT層と有機EL層の間の大きなエネルギー障壁、が特に問題であることが分かった。

これを解決するために、MBOTコレクタ層とEL発光層の間に、励起子をブロックすることが可能な大きなHOMO, LUMOギャップを持ち、かつLUMOレベルが両層の中間的なエネルギー準位にある材料を挿入した素子(図1(左))を作製した。

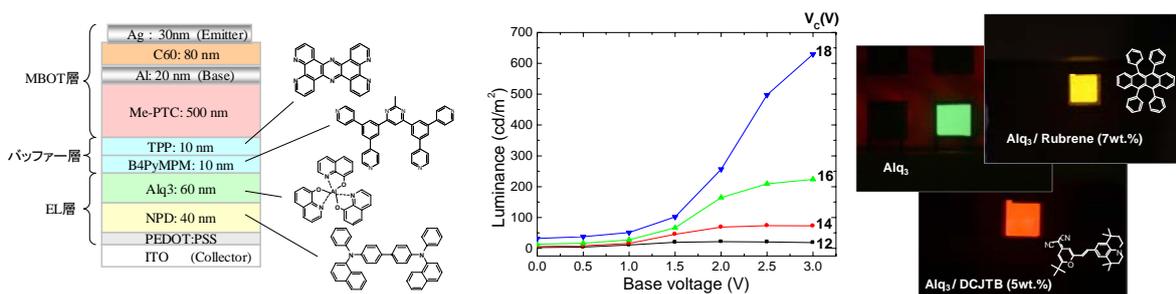


図1 発光トランジスタの素子構造(左)、輝度変調特性(中)、種々のドーパントを用いた発光の様子(右)。

その結果、コレクタ電圧 18V、ベース電圧 3Vで、600 cd/m²以上の輝度変調を実現した図1(中)。また、発光層への蛍光色素のドーピングにより多色化を実現し(図1(右))、特にルブレンをドーパントとして用いた場合に電流発光効率 1.3 cd/Aと、単独の有機ELに近いオーダーまで効率を改善することができた。これらの結果は、有機ELに用いられる材料および手法がそのまま適当であることを示しており、有機発光トランジスタにおける設計指針を確立することができた。

(2) MBOTの応用展開

MBOT は、有機トランジスタとしては極めて珍しい電流増幅型のトランジスタであり、発光タイプではない通常のトランジスタとしても大きな可能性を持っている。そのため、MBOT 自身のポテンシャルを実証するための応用研究も積極的に行った。まず、MBOT における周波数特性を測定し、その遮断周波数が 200 kHz 以上であることを示すとともに、その周波数限界が主にエミッタ・ベース間のキャパシタンス電流で決まることを明らかにした(図2(左))。また、バイポーラトランジスタに似た電流増幅動作を活かした応用として、二段のダーリントン接続回路を作製し、最大で 10 万倍以上の電流増幅率を得ることに成功した(図2(中))。さらに、室温基板での蒸着で作成できるという有機トランジスタの利点を活かし、フレキシブル基板上への素子作製を行い、これがガラス基板上と同様に動作することを実証した(図2(右))。

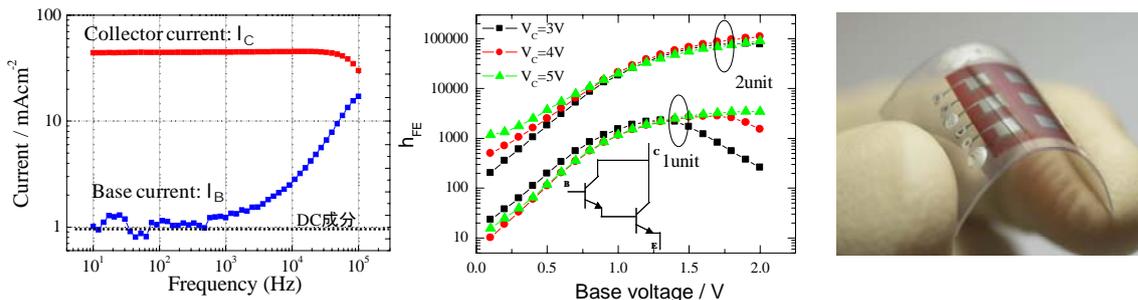


図2 周波数特性の測定(左)、ダーリントン接続による電流増幅(中)、フレキシブル基板上への作製(右)

(3) MBOTの動作メカニズムの解明

MBOT の動作メカニズムにおけるポイントは、エミッタからの電子が高確率でベース電極を透過する点にあり、その結果として電流増幅が観測される。その動作の様子は図3(左)のようなエネルギーダイアグラムで理解されるが、ベース電極という金属中を電子が如何にして透過するかという点が最大の謎であった。また、このような電子透過が首尾よく起こる有機半導体材料は極めて限定されており、その材料選択指針が不明であった。

これらの点を解明するために、有機薄膜のエネルギー的側面と構造的側面の両方から検討を行った。まず、エネルギーレベルの異なる種々の有機半導体をコレクタ層として用いて評価を行ったところ、LUMO レベルが 4.0 eV 程度の深い材料が必要であることが分かった。さらに、HOMO, LUMO がほとんど同じで薄膜構造だけが異なる、アルキル鎖長の異なる一連のペリレンビスイミド化合物を用いて評価を行ったところ、素子性能に大きな性能の違いが出た。SEM 観察等の結果から、これらの有機薄膜は大きな結晶ドメインの集合でできており、さらにその上にベース電極アルミが微結晶として堆積していることが明らかになった。これらのことから、ベース電極の構造が重要なファクターであると考え、図3(右)に示すような、有機結晶グレインの上に堆積した電極の微結晶のエッジを電子が透過するモデルを提案した。

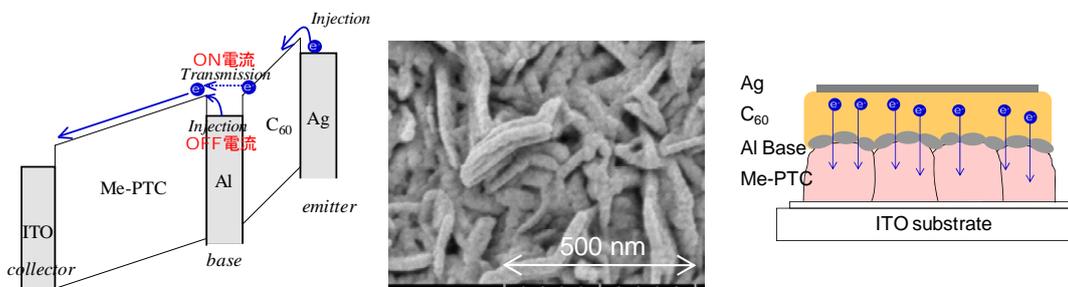


図3 MBOT の電子透過メカニズム(左)、ペリレン薄膜上の Al ベース電極の SEM 像(中)、電子透過を説明するベース電極構造モデル(右)

一方、従来の電子透過メカニズムとは異なる、新しい動作メカニズムの可能性も発見された。これまでに、高い on/off 比を得るために、ベース電極成膜後に大気下加熱処理を行うことが必須であった。しかし、種々の素子構造を検討した結果、図4(左)に示すような LiF/Al ベース電極を用いた素子構造において、大気の影響なしに良好な特性を得ることに成功した(図4(中))。本素子の変調特性は、これまでのものと様々な点で異なっており、コレクタ電圧によってエミッタからの注入電流が増える奇妙な挙動が観測された。これを説明するために様々な角度から検証を行った結果、これまでの電子透過メカニズムと異なる、ベース電極でホール・電子対が発生することで電流変調が起こる、「電荷発生メカニズム」を新たに提案した(図4(右))。

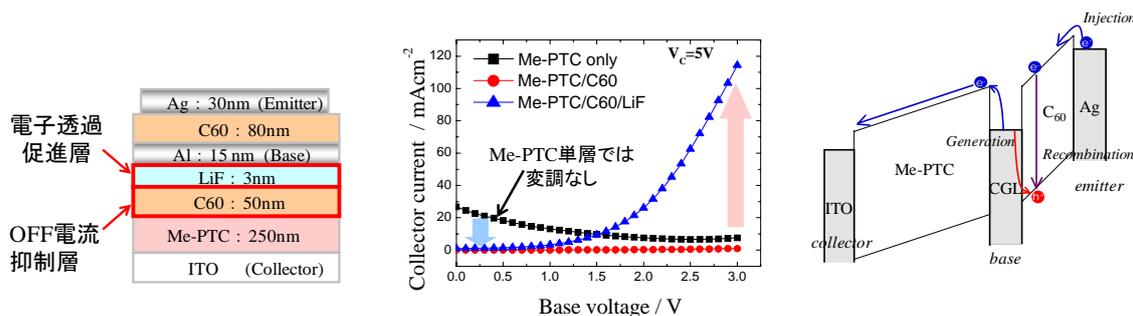


図4 大気下加熱なしで動作する MBOT の素子構造(左)と、その変調特性(中)、電荷発生メカニズム(右)

この電荷発生メカニズムでは、電極で発生したホールがエミッタ層へと注入されると考えるが、通常の MBOT に用いている C60 エミッタ層ではホール注入が困難のように見える。そこで、エミッタ層にp型有機半導体であるペンタセンを挿入して、pnダイオード構造をエミッタ層に持つ新たなデバイスを作成した(図5)。その結果、ホール注入によりエミッタ・ベース間の電流が大幅に増加し、それがトランジスタの on 電流の増加をもたらした結果、大気加熱なしの系としてはこれまで最高の性能を得ることができた。p 型層の挿入という発想は、従来の電子透過メカニズムでは説明できない新しいデバイス設計指針であり、電荷発生メカニズムを証明する結果であると言える。

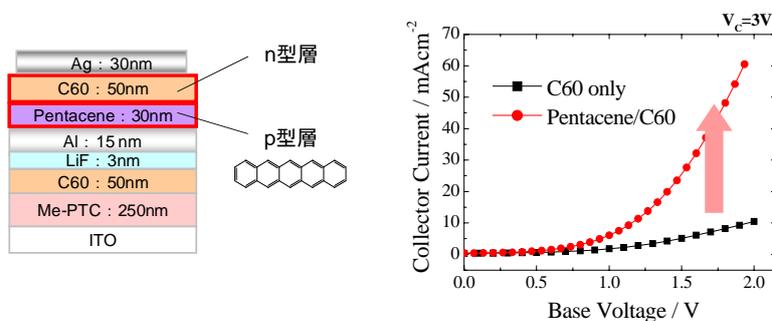


図5 pnダイオード構造エミッタを用いた MBOT の素子構造(左)と、その変調特性(右)

5. 自己評価

本研究課題では当初の目標として、①発光トランジスタの性能向上、②MBOT の動作メカニズムの解明、③MBOT の実用性の検証、という3点を掲げた。

③の実用性については、ダーリントン接続回路などの実証により、一般的な有機 FET とは異なる電流駆動トランジスタとしての実用可能性を十分示すことができたと考えている。

①の発光トランジスタについては、有機 EL 材料と MBOT を組み合わせる上で消光とエネルギー段差が大きな問題であることを明らかにし、有機 EL の手法に従って性能向上ができることを示せ

たが、やや対処療法的で予想された範囲を超えるものではなかった。

②の MBOT メカニズムの解明について、当初想定していた電子透過メカニズムに対しては、LUMO が深いことが必要条件としてあり、そこに薄膜構造が強く関係してくることを明らかにできたが、具体的な電子透過プロセスの物理を解明するまでには至らなかった。しかし一方で、電荷発生変調メカニズムという新たなメカニズムを提案することができ、今後の縦型有機トランジスタ発展へのヒントを示すことができたと考えている。

全体としてみた場合、当初、動作し始めたばかりであった MBOT は、デバイス解析手法の確立、種々の材料スクリーニングを経て動作メカニズムの理解が進み、実用的な性能をある程度設計できるところまで来たと言える。また、多くの応用研究によって、電流増幅型という特長を活かした実用化への糸口をつかめたものと考えている。

6. 研究総括の見解

従来の電界効果型有機トランジスタに対して低電圧動作と大電流動作が可能な縦型有機トランジスタは新しい有機デバイスの一つとして注目される。中山研究者はさきがけ以前に新規の「縦型メタルベース有機トランジスタ」(MBOT)を考案し、さきがけ研究では MBOT を更に高性能化して電流変調が可能で面状発光する有機発光トランジスタを実現すること、MBOT の動作メカニズムを解明し汎用性がある高性能縦型有機トランジスタの設計手法を確立することを目標とした。有機発光トランジスタの性能は、デバイス構造の工夫や用いる材料の合理的な選択により大きく向上し、その有用性を示すことに成功した。また MBOT そのものの動作性能も大きく向上させた。一方、MBOT の動作メカニズムの解明においては、電流増幅の起源として当初想定していた「電子透過メカニズム」を実証する実験結果を得た。更に、電子透過メカニズムとは明確に異なる「電荷発生メカニズム」の存在を見だし、これにより新しい材料を用いた新規デバイス構成を考案して MBOT の大きな発展性を示すことに成功した。

単なる珍しい有機トランジスタでしかなかった MBOT の実用性を検証し世界的な注目を得たことは大きな成果であり、今後の MBOT のデバイス基礎科学の深化と実用分野での研究開発の広がりを期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. K. Yoneda, K. Nakayama, and M. Yokoyama, "Stacked Device of Polymer Light-Emitting Diode Driven by Metal-Base Organic Transistor", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1293-1296 (2008).
2. K. Nakayama, S. Fujimoto, and M. Yokoyama, "Improvement in the on/off ratio of a vertical-type metal-base organic transistor by heat treatment in air", *Org. Electron.*, **10**, 543-546 (2009). (A)
3. F. Suzuki, K. Nakayama, Y. -J. Pu, M. Yokoyama, and J. Kido, LiF/Al Base Electrodes in Vertical Metal-Base Organic Transistors for Heat-Treatment-Free Process, *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press (2010). (A)

②特許

研究期間累積件数: 4件

発明者: 中山健一、城戸淳二、夫勇進、鈴木文人

発明の名称: 有機トランジスタ素子と電子・電気機器

出願人: 科学技術振興機構

出願日: 2008/05/07

発明者：中山健一、城戸淳二、夫勇進、橋本洋平、小熊尚実、平田直毅
発明の名称：機半導体材料、有機半導体薄膜および有機薄膜トランジスタ
出願人：大日精化工業株式会社
出願日：2009/05/11

発明者：中山健一、城戸淳二、夫勇進、八嶋友康、小熊尚実、平田直毅、
河野寿夫
発明の名称：トランジスタ素子
出願人：大日精化工業株式会社
出願日：2009/05/11

発明者：中山健一、城戸淳二、夫勇進、鈴木文人、小熊尚実、平田直毅
発明の名称：トランジスタ素子
出願人：大日精化工業株式会社
出願日：2009/09/04

③受賞

1. 第13回コニカミノルタ画像科学奨励賞，中山健一，（2007年2月8日）（（財）コニカミノルタ画像科学振興財団）
2. 第5回有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞，中山健一，（2007年9月5日）（（社）応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会）
3. 日本液晶学会論文賞，Yo Shimizu, Kazuma Oikawa, Ken-ichi Nakayama, Daniel Guillon,（2008年9月18日）（日本液晶学会）
4. 日本画像学会論文賞，藤本慎也、前田博己、鶴岡美秋、中山健一、横山正明，（2009年6月10日）（日本画像学会）

④著書

1. 中山健一、「有機トランジスタ」第3章－第2節「メタルベース有機トランジスタ（MBOT）」、文伸出版（2007）
2. 中山健一、横山正明、「電子共役系有機材料の創製・機能開発・応用」第12章「縦型メタルベース有機トランジスタの開発と有機 EL 素子の駆動」、シーエムシー出版（2008）

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. Y. Shimizu, K. Oikawa, K. I. Nakayama, and D. Guillon, "Mesophase semiconductors in field effect transistors", J. Mater. Chem., 17, 4223-4229 (2007). (B)
2. Y. Aso, "Electronegative oligothiophenes based on difluorodioxocyclopentene-annulated thiophenes: Synthesis, properties, and n-type FET performances", Org. Lett., 10, 833-836 (2008). (B)