

Poster presentation | 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.4 Organic light-emitting devices and organic transistors

📅 Wed. Sep 18, 2024 4:00 PM - 6:00 PM JST | Wed. Sep 18, 2024 7:00 AM - 9:00 AM UTC 🏢 P08
(Exhibition Hall A)

[18p-P08-1~18] 12.4 Organic light-emitting devices and organic transistors

[18p-P08-1]

Electron-Spin-Resonance Study on Light-Emitting Electrochemical Cells Using Ir(mppy)₃ as Guest Molecules

ORika Nanto¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Mika Nakajima¹, Chaoran Luo¹, Yukihiro Shimoi¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3} (1.Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba, 2.IQSST, Univ. Tsukuba, 3.TREMS, Univ. Tsukuba)

[18p-P08-2]

ESR Study on Molecular Orientations in Organic Electrochemical Transistors with Liquid Crystalline Semiconductors

OSayo Okabe¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Rinto Shiokawa¹, Jiaxi Wang¹, Yukihiro Shimoi¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3} (1.Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba, 2.IQSST, Univ. Tsukuba, 3.TREMS, Univ. Tsukuba)

[18p-P08-3]

Direct observation of gate voltage dependence in charge carrier mobility of organic semiconductors

O(PC)Wookjin Choi¹, Wakana Matsuda¹, Shu Seki¹ (1.Kyoto Univ.)

[18p-P08-4]

Calculation of Metal-Insulator Phase Transition Dynamics in α -(BEDT-TTF)₂I₃

ORyo Watanuki¹, Ryosuke Ando¹, Takuro Watanabe¹, Ryota Kobayasi¹, Masatoshi Sakai¹ (1.Chiba Univ.)

[18p-P08-5]

Characterization of exciplex upconversion OLED devices by displacement current measurement

O(M1)Hikaru Nagahama¹, Masahiro Morimoto², Shigeki Naka² (1.Univ. of Toyama, 2.Faculty of Engineering, Univ. of Toyama)

[18p-P08-6]

Device characteristics of upconversion organic light-emitting diodes using soluble fullerene derivatives with different substituents

O(M1)Kazuki Kojima¹, Moeto Okuda¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2,3}, Takashi Nagase^{1,2} (1.Osaka Metropolitan Univ., 2.RIMED, 3.Ritsumeikan Univ. RISA)

[18p-P08-7]

Insertion of strong acceptor hole injection layer into exciplex upconversion OLED and its dependence on film thickness.

O(M1)Amon Mizuno¹, Masahiro Morimoto², Shigeki Naka² (1.Univ. of Toyama, 2.Faculty of Engineering, Univ. of Toyama)

[18p-P08-8]

Exploration of Upconversion Layers for Exciplex Upconversion-type Green OLEDs

○(M1)Sou Kamiya¹, Masahiro Morimoto², Shigeki Naka² (1.Univ. of Toyama, 2.Faculty of Engineering, Univ. of Toyama)

[18p-P08-9]

Concentration Dependence of Upconversion Layers for Solution-processed Exciplex Upconversion-type OLEDs

○(M1)Yuu Maekawa¹, Masahiro Morimoto², Shigeki Naka² (1.Univ. of Toyama, 2.Faculty of Engineering, Univ. of Toyama)

[18p-P08-10]

Evaluation of Organic EL Devices with MgAg Cathode Formed by Sputtering

○Hiroki Sugawara¹, Toshiharu Uchida¹, Yukio Matsumoto¹ (1.Canon Tokki Corp.)

[18p-P08-11]

Control of synaptic characteristics of floating-gate organic transistor memories

○Shusei Hattori¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2,3}, Takashi Nagase^{1,2} (1.Osaka Metropolitan Univ., 2.RIMED, 3.Ritsumeikan Univ. RISA)

[18p-P08-12]

Variation of contact resistance in organic FETs when only the gate dielectric interface is varied

○Riki Matsumoto¹, Pandey Manish², Hiroaki Benten¹, Masakazu Nakamura¹ (1.NAIST, 2.IIT)

[18p-P08-13]

Characteristics of organic thin-film devices using anthracene derivatives with pentafluorophenyl groups

○Takeshi Yasuda¹, Ryota Sato², Takaki Kanbara², Junpei Kuwabara^{2,3} (1.NIMS, 2.Univ. of Tsukuba, 3.TREMS, Univ. of Tsukuba)

[18p-P08-14]

Exploring Ring Structures with High Transfer Integrals for High-Mobility Organic Semiconductors

○(M2)Koki Ozawa¹, Tomoharu Okada¹, Hiroyuki Matsui¹ (1.ROEL, Yamagata Univ.)

[18p-P08-15]

Real-Time AFM Observation of Ph-BTBT-C10 Thin Films near Liquid Crystal Transition Temperature

○(M2)Daichi Ikejima¹, Hiroyuki Matsui¹ (1.ROEL, Yamagata Univ.)

[18p-P08-16]

Fabrication of Microelectronics Circuits with Electrophotographic Printing

○Hinata Oshida¹, Kaito Kozuki¹, Chen Yi Ngu¹, Raiki Hanazaki¹, Masaaki Matsuoka¹, Kang Uk Lee¹, Masatoshi Sakai¹ (1.Chiba Univ.)

[18p-P08-17]

Surface Plasmon Resonance and Photoresponse of Pentacene Phototransistor with Organic Solar Cell

○(M2)Yuma Maeyama¹, Masahiro Minagawa², Sachiko Jonai¹, Yasuo Ohdaira¹, Akira Baba¹, Keizo Kato¹, Kazunari Shinbo¹, Tianshuo Wang¹ (1.Niigata Univ., 2.Nagaoka Univ.)

[18p-P08-18]

Development of organic transistor multiarray for biosensing devices

○Daichi Nagai¹, Ibuki Haneda^{1,2}, Kornchanok Watyam¹, Masahiro Minagawa¹, Kazunari Shinbo² (1.NIT.,Nagaoka College, 2.Niigata Univ.)

Ir(mppy)₃ をゲスト分子に用いた発光電気化学セルの 電荷状態の電子スピン共鳴研究

Electron-Spin-Resonance Study on Light-Emitting Electrochemical Cells Using Ir(mppy)₃ as Guest Molecules

筑波大院数物¹, 筑波大量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³

○(M2)南藤 理花¹, 山口 世力^{1,2}, 中島 美華¹, 羅 超然¹, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, IQSST, Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³

○R. Nanto¹, S. Yamaguchi^{1,2}, M. Nakajima¹, C. Luo¹, Y. Shimoi¹, K. Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2320362@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機材料を用いた発光デバイスとして、有機発光ダイオード（OLED）とともに発光電気化学セル（LEC）が研究されている。両者は、自発光、軽量、フレキシブル等の特徴を持つ。LECは、有機発光材料とイオン液体の混合材料を電極で挟んだ単純な構造のため、OLEDと比べ低製造コストの利点がある。一方、課題として、低応答速度、短寿命、低輝度等が挙げられる。Ir錯体の発光は、燐光のため効率がよく、配位子選択により発光波長が可変で、これをゲスト分子に用いたLECが盛んに研究されている^[1,2]。本研究ではIr錯体によるLECの特性向上メカニズムを明らかにするため、Ir錯体をゲスト分子に用いたLEC素子を作製し、未解明な部分の残る素子駆動状態での電荷状態について電子スピン共鳴（ESR）法により研究した。

【実験】作製したLECの構造をFig. 1に示す。ゲスト材料にIr錯体であるIr(mppy)₃（発光色：緑）を用いたLECを作製した。ホスト材料としてPVK、OXD-7の混合物を用い、イオン液体にはKCF₃SO₃を用いた。陽極は石英基板上のITO、陰極はAlである。発光層をスパインコート法、Al電極は真空蒸着法で製膜した。作製したLEC素子の配線とESR試料管内への封止を窒素雰囲気下で行った。

【結果】Fig. 2に室温でのESR測定結果を示す。0 VでIr錯体のアニオン由来の可能性がある信号が観測された。また、印加電圧の上昇とともに信号強度の増加が確認され、再び0 Vまで電圧を低下させると測定開始時の0 Vでの信号とほぼ同様の線形を示した。したがって、電圧変化で得られた信号は電気化学ドーピングされたIr錯体のアニオンに起因すると示唆される。ESR信号の起源を特定するために、密度汎関数理論（DFT）計算を行った。Fig. 3に、得られたIr(mppy)₃アニオンとカチオンのスピン密度分布を示す。アニオン分子ではIr原子上ではなく配位子にスピンの存在しており、自由電子に近いg因子となる。これは上記の信号と矛盾しない。

参考文献：[1] J. Liu, *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 1524 (2017)., [2] R. Bai, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1907169 (2020).

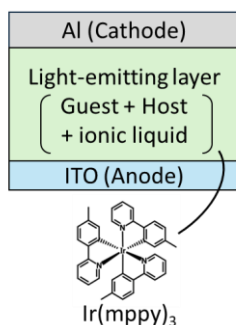


Fig. 1. Device structure of the LECs fabricated in this study.

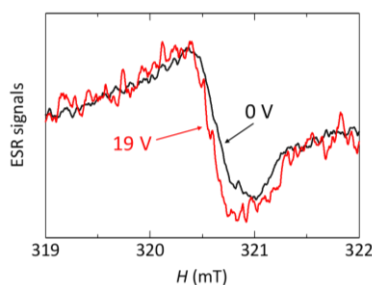


Fig. 2. ESR spectra of the LECs using Ir(mppy)₃ with and without a voltage of 19 V.

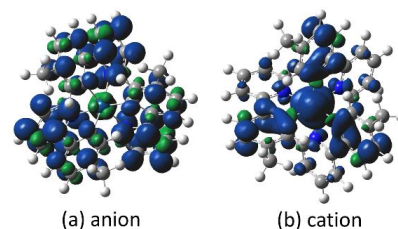


Fig. 3. Calculated spin density distribution of Ir(mppy)₃: radical (a) anion and (b) cation.

液晶性半導体を用いた有機電気化学トランジスタ内部における分子配向の ESR 研究

ESR Study on Molecular Orientations in Organic Electrochemical Transistors with Liquid Crystalline Semiconductors

筑波大院数物¹, 筑波大量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³

○(M2)岡部 沙代¹, 山口 世力^{1,2}, 塩川 凜人¹, 王 佳曦¹, 下位 幸弘¹, 丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, IQSST, Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³, ○Sayo Okabe¹, Seira Yamaguchi^{1,2}, Rinto Shiokawa¹, Jiaxi Wang¹, Yukihiro Shimoi¹, Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: s2320328@u.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機半導体を用いた有機トランジスタは、軽量でフレキシブルであり、印刷プロセスにより低コストかつ大面積に作製できるなどの無機トランジスタには無い特長をもつ。有機トランジスタに用いる有機半導体材料として、液晶性 p 型半導体材料である Ph-BTBT-10 (Fig. 1) が提案されている^[1]。これまで類似の分子構造をもつ C₈-BTBT および C₁₀-DNNT トランジスタの電子スピン共鳴 (ESR) 研究について報告があるが^[2-4]、Ph-BTBT-10 トランジスタの ESR 研究はなされていない。本研究では、電荷キャリア濃度を増強するため有機電気化学トランジスタ (OECT) 構造を採用し、ESR を用いて分子配向を微視的な視点から研究した。

【実験】作製した OECT の構造を Fig. 1 に示す。Ph-BTBT-10 半導体層は、窒素雰囲気下でスピコート法により成膜した。電解質層として、イオン液体 ([EMIM][TFSI]) と共重合体高分子 (PS-PMMA-PS) からなるイオンゲルをドロップキャスト法により形成した。ゲート電極 (Ni/Au (3 nm/57 nm)) ならびにソースおよびドレイン電極 (各 Au (60 nm)) は、真空蒸着法により成膜した。作製した素子の配線を窒素雰囲気下で行い、ESR 試料管に封入した後、室温と低温条件下で ESR 測定を行った。

【結果】OECT の動作はヒステリシスが大きくなるという傾向がある一方で、本研究で作製した OECT はヒステリシスが比較的小さい安定したトランジスタ動作を示した。室温条件下での ESR 測定では、ゲート電圧 (V_G) の絶対値の増加とともに、ESR 信号強度が増加した (Fig. 2)。観測された信号は Ph-BTBT-10 の正孔であると同定され、ESR 信号強度の増加は Ph-BTBT-10 中に正孔が蓄積していることを意味する。低温条件下での ESR 測定では、Fig. 3 に示すような Ph-BTBT-10 の分子配向に由来する明瞭な異方性が観測された。この結果は先行研究^[2-4]の結果と矛盾しない。さらに、複数の分子に対する密度汎関数理論計算を行い、分子配向の解析も進めている。

参考文献：[1] H. Iino, T. Usui, and J. Hanna, Nat. Commun. **6**, 6828 (2015)., [2] H. Tanaka *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 081306(R) (2011)., [3] H. Matsui *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 035308 (2012)., [4] Y. Kinoshita *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 033301 (2014).

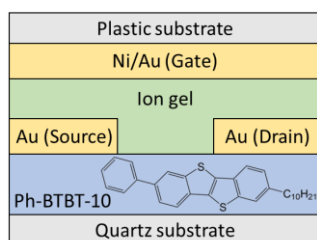


Fig. 1. Structure of the Ph-BTBT-10 OECTs used in this study.

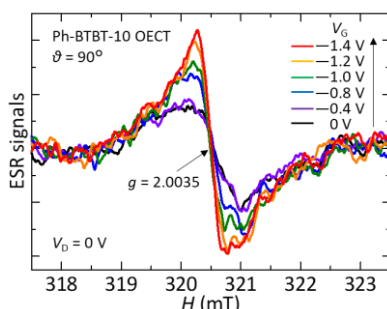


Fig. 2. V_G -dependent ESR spectra of the Ph-BTBT-10 OECTs at room temperature.

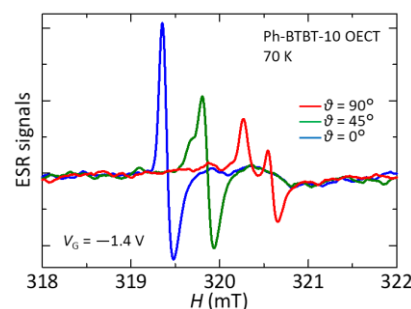


Fig. 3. ESR spectra of the Ph-BTBT-10 OECTs at different substrate angles at 70 K.

有機半導体における電荷キャリア移動度のゲート電圧依存性の直接観察

Direct observation of gate voltage dependence

in charge carrier mobility of organic semiconductors



京大院工¹, ^{○(PC)}崔 旭鎮¹, 松田 若菜¹, 関 修平¹

Kyoto Univ.¹, ^{○(PC)}Wookjin Choi¹, Wakana Matsuda¹, Shu Seki¹

E-mail: choi.wookjin.8p@kyoto-u.ac.jp

有機半導体の電荷キャリア移動度を見積もる方法として Field Effect Transistor (FET) は良く用いられているが、測定される電荷キャリア移動度はかけたゲート電圧の大きさによって大きく変化する非線形性は良く報告されていた。この非線形性に対する研究は盛んに行われ[1]、接触抵抗や垂直伝導、少数キャリアトラップなどが原因として挙げられている。本研究では、マイクロ波伝導度 (TRMC) 測定法を用いてさまざまな有機半導体の電荷キャリア移動度のゲート電圧依存性を調べた。TRMC 測定法はマイクロ波を用いて電荷キャリアをナノスケールで揺さぶるだけで、その移動度を測定する方法であり[2]、マイクロ波共振器の中に Metal-Insulator-Semiconductor (MIS) 素子を挿入し、素子に電荷注入を行った際に引き起こされる誘電損失を評価する方法である。MIS 素子は石英基板にゲート電極として金を蒸着し、その上に絶縁層として SiO₂ をスパッタ後、さまざまな高分子をスピコートした。その上にさまざまな有機半導体を蒸着またはスピコートし、最後に電極として金を蒸着した。

TRMC 測定法は完全な非接触測定法であるため、上で非線形性の原因として挙げられた接触抵抗や垂直伝導、少数キャリアトラップは TRMC 測定に影響を及ぼさない。しかしながら、TRMC 測定法においてもゲート電圧が低い時より、ゲート電圧が高い時の電荷キャリア移動度が低い非線形性が見られた。X線回折 (XRD) と原子間力顕微鏡 (AFM) 測定結果を解析した結果、観測された非線形性の原因は表面の乱れによるものであると考えられる。

[1] H.-I. Un et al., *Adv. Sci.* **2019**, 6, 1900375.

[2] W. Choi et al., *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 110, 153303.

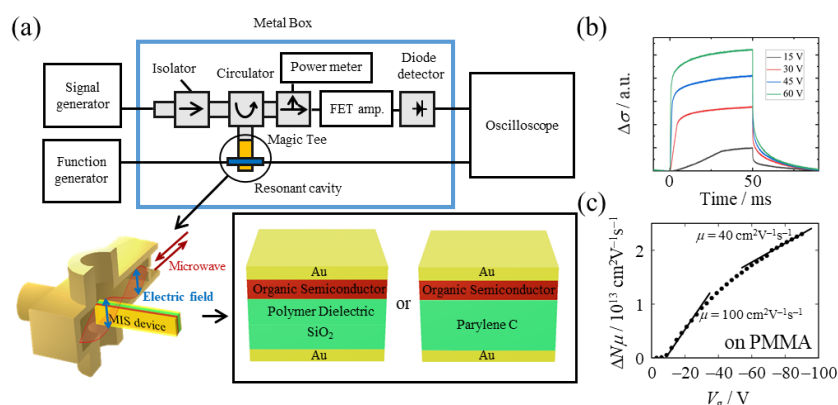


Fig. (a) Schematic diagram of the waveguide arrangement and the device structure. (b) Typical profiles of the microwave response induced by the gate bias application. (c) Correlation between the conductivity ($\Delta N\mu$) derived from the microwave signal and the gate bias (V_g).

α -(BEDT-TTF)₂I₃における金属-絶縁体相転移ダイナミクスの計算 Calculation of Metal-Insulator Phase Transition Dynamics in α -(BEDT-TTF)₂I₃

千葉大院工 綿貫凌, 安東龍一, 渡邊拓朗, 小林亮大, 酒井 正俊

Department of Electrical and Electronic Engineering, Chiba University,

Ryo Watanuki, Ryosuke Ando, Takuro Watanabe, Ryota Kobayashi, Masatoshi Sakai

E-mail: sakai@faculty.chiba-u.jp

強相関物質は、電子間のクーロン相互作用（電子相関）が電気伝導に影響を及ぼす電子材料である。我々は電子相関に起因する金属-絶縁体相転移（M-I 転移）に注目し、M-I 転移を利用した相転移型トランジスタの研究を行ってきた^[1-4]。相転移型 FET では高速動作が期待されている^[5]。

本研究では、過去に当研究室でゲート電圧による変調が確認された α -(BEDT-TTF)₂I₃ を用いた相転移型 FET^[1]の動作の理解を目的として、汎用量子模型ソルバーパッケージ HPhi^[6]を用いた 2 次元モデル計算を実施した。 α -(BEDT-TTF)₂I₃ は有機強相関材料の一つであり 147 K において M-I 転移を示す。単位胞内の 4 つの BEDT-TTF 分子が 2 次元伝導面を形成し、M-I 転移温度以下で主にサイト間クーロン相互作用に起因する電荷秩序相（絶縁相）を示す。

始状態として電荷秩序相を採用して伝導面内方向の外部電場を印加した場合に、単位格子内の独立サイト A, A', B, C における電荷密度の時間発展を計算した結果を図 1, 2 に示す。外部電場が 1×10^7 V/m 以下の領域では各サイトの電荷密度が時間に対して揺らぐものの、不可逆な変化は起こらなかった。一方、 3×10^8 V/m の強電場を印加した場合は図 2 のようにどの独立サイトの電荷密度も約 20 fs で 0.25 (quarter-filling の金属相に対応)に収束した。この結果は電荷秩序相が融解して金属相に変化したことに対応している。講演ではこのような金属-絶縁体相転移のダイナミクスについて計算した結果を報告する。HPhi および mVMC^[7]による計算におきまして、東京大学物性研究所の井戸先生には多大なアドバイスを頂きました。

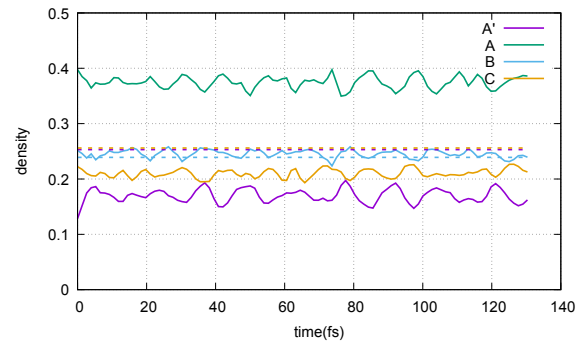


図 1. 電荷密度の時間発展(外部電場 = 3×10^6 V/m)

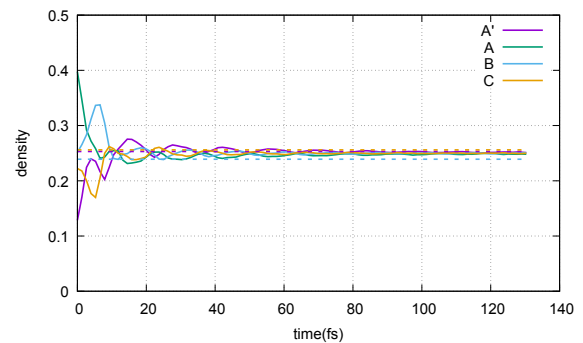


図 2. 電荷密度の時間発展(外部電場 = 3×10^8 V/m)

- [1] R. Ando et al., Solids, 4, 201 (2023). [2] H. Watanabe et al., Solids, 3, 311 (2022). [3] M. Sakai et al., J. Nanosci. Nanotechnol. 16, 3267 (2016). [4] M. Sakai et al., Physical Review B 76, 045111 (2007). [5] D. M. Newns et al., Appl. Phys. Lett. 73, 780 (1998). [6] M. Kawamura et al., Comp. Phys. Commun. 217, 180 (2017). [7] T. Misawa et al., Comp. Phys. Commun. 235, 447 (2019).

変位電流測定法によるエキサイプレックス アップコンバージョン型有機 EL デバイスの特性評価

Characterization of exciplex upconversion OLED devices

by displacement current measurement

富山大・院理工 °永濱 輝, 森本 勝大, 中 茂樹*

Univ. of Toyama, °Hikaru Nagahama, Masahiro Morimoto and Shigeki Naka*

*E-mail: nak@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

従来の有機 EL デバイスは、発光層内で電荷再結合し発光するため、発光材料のエネルギーギャップ相当の電圧印加が必要とされてきた。我々は低電圧化の戦略として、エキサイプレックスアップコンバージョン型有機 EL (ExUC-OLED)を見出した^{1,2)}。ExUC-OLED では三重項三重項アップコンバージョン(TTU)を経由することで低電圧化に成功しているが、その動作機構の詳細な解析は進んでいない。本研究では、ExUC-OLED の詳細な動作機構の解明を目的として、変位電流測定法(DCM)³⁾を用いて、ExUC-OLED の電荷の注入、輸送、蓄積過程の評価を行った。

2. 実験

ExUC-OLED は、indium-tin-oxide (ITO)透明電極付き基板上に正孔注入層として MoO₃ (30 nm)、発光層兼ドナー層として rubrene (60 nm)、アクセプタ層として N,N'-ditridecyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-C₁₃) (30 nm)、電子注入層として LiF、陰極として Al (70 nm)を真空蒸着法により成膜した。また、比較としてアクセプタ層を 1,3,5-tris (1-phenyl-1Hbenzimidazol-2-yl) benzene (TPBi) (30 nm)とした従来型 OLED を作製した。Figure 1 にエネルギーダイアグラムを示す。

3. 結果・考察

輝度(L)-電圧(V)特性[Fig. 2(a)]から、発光開始電圧は従来型と ExUC-OLED でそれぞれ約 2.8, 1 V と ExUC-OLED で低電圧駆動が確認できた。DCM 特性[Fig. 2(b)]では、従来型と ExUC-OLED に印加する三角波電圧の周波数は 50 Hz とした。まず従来型 OLED では、-2.5~1.2 V の範囲では電荷注入は生じず、1.2 V 印加時から一方の電極からの電荷注入が始まり、変位電流成分の増加が確認できた。2.6 V を超えるともう一方からの電荷注入が始まり、実電流が流れ始めた。また逆方向掃引では 2.8~1.2 V にかけて、界面に蓄積していた電荷の放出に対応する変位電流値の変化が確認できた。ExUC-OLED では、-4.5~1 V の範囲で電荷注入は生じず、1 V を超えると正孔と電子が同時に注入し実電流が流れ始めた。また逆方向掃引では、従来型で確認された電荷の放出は見られなかった。PTCDI-C₁₃と比較して TPBi は LUMO が浅いため、陰極側の電子注入障壁の存在が示唆され、陽極側の注入障壁は小さいことから、界面に蓄積していた電荷は正孔である可能性が高いと考えられる。また ExUC-OLED では、電荷の蓄積、放出は見られなかったため、正孔と電子はバランス良く D/A 界面で再結合していると考えられる。

本研究の一部は JSPS 科研費(24K00921)、NEDO 若サポ(JPNP20004)の助成を受けた。

参考文献

- 1) S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Opt. Mater., **10**, 2101710 (2022).
- 2) T. Masuda, M. Morimoto, and S. Naka, Phys. Status Solidi A, **220**, 2300239 (2023).
- 3) Y. Tanaka, Y. Noguchi, M. Kraus, W. Brütting and H. Ishii, Org. Electron., **12**, 1561 (2011).

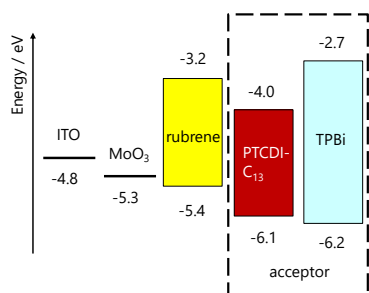


Fig.1 Energy diagram of ExUC-OLED and conventional-OLED.

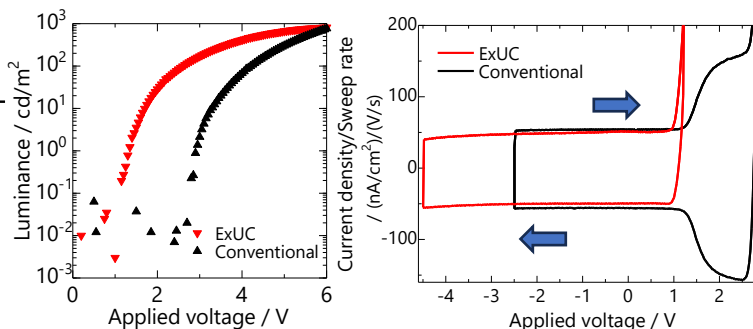


Fig.2 (a) L - V curves and (b) DCM curves of ExUC-OLED (PTCDI-C₁₃) and conventional-OLED (TPBi).

置換基の異なる可溶性フラーレンを用いたアップコンバージョン 有機発光ダイオードのデバイス特性

Device characteristics of upconversion organic light-emitting diodes using soluble fullerene derivatives with different substituents

大阪公立大¹, 大阪公立大 分子エレクトロニックデバイス研², 立命館大 RISA³

○小島 和綺¹, 奥田 萌斗¹, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2,3}, 永瀬 隆^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, RIMED², Ritsumeikan Univ. RISA³

○Kazuki Kojima¹, Moeto Okuda¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2,3} and Takashi Nagase^{1,2}

E-mail: sj24740n@st.omu.ac.jp

近年、有機発光ダイオード (OLED) の駆動電圧を低減する三重項-三重項消滅 (TTA) を介したアップコンバージョン (UC) による EL 発光が大きな注目を集めている[1,2]。アクセプターに C60、ドナーにルブレンを用いて真空蒸着により作製した 2 層膜の OLED では、ドナー/アクセプター界面で形成された電荷移動 (CT) 状態のエネルギーがルブレンの三重項準位にエネルギー移動することで UC により 1 V 程度の発光閾値電圧が得られる[1]。本研究では、溶液プロセスにより作製可能な低電圧 OLED の開発に向けて、図 1(a)に示す置換基の異なる可溶性フラーレン誘導体 (PCBM、PCBO、PCBD、C60MC12) を用いてアクセプター層をスピンコート法により塗布成膜し、ドナー層にルブレンを真空蒸着した逆構造 OLED (iOLED) を作製し、特性評価を行った。

図 1(b)、1(c)に各 iOLED から得られた電流密度-輝度-電圧特性及び EL スペクトルをそれぞれ示す。図 1(b)に示す様に PCBM と C60MC12 を用いた場合にルブレンのバンドギャップエネルギー (2.2 eV) よりも低い電圧から発光が得られ、C60MC12 以外を用いた iOLED ではルブレン以外の発光ピークが長波長領域で観測されることが分かった。730 nm 付近の EL 発光はアクセプター層内での電子と正孔の再結合に起因するが、図 1(c)に示す結果はフラーレン誘導体のアルキル鎖長が長くなることでルブレン層からアクセプター層への正孔の流入が抑制されることを示唆している。また、CT 励起子の輻射再結合に起因した 840 nm 付近の EL 発光がアルキル鎖長の増加に伴って減少し、C60MC12 を用いた際には大幅に減少することが分かった。以上の結果は、ドナー/アクセプター界面での CT 相互作用の抑制にアクセプター分子のアルキル鎖が関与していること[2]を支持している。高い結晶性を有する C60MC12 膜の表面ではアルキル鎖が高秩序に配向し[3]、ルブレンとフラーレン間の CT 相互作用を抑制するスペーサーとして効果的に機能することで、良好な TTA-UC 発光が得られたものと考えられる。

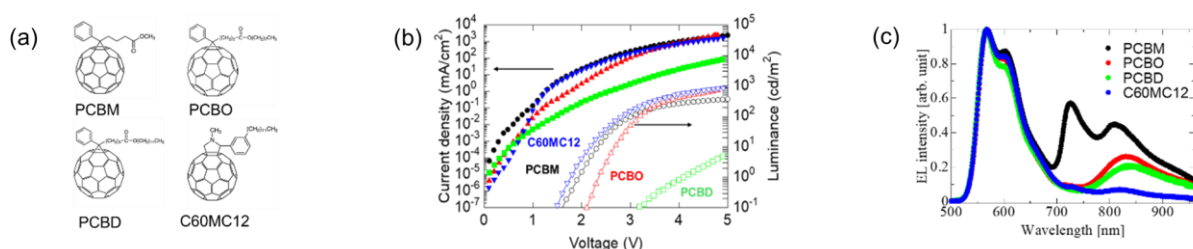


Fig. 1 (a) Chemical structures of soluble fullerene derivatives used in this study. (b) Current density-luminance-voltage characteristics and (c) EL emission spectra at 3.1 eV of iOLEDs with spin-coated fullerene acceptor layers and vacuum-deposited rubrene donor (emitter) layers.

参考文献 [1] A. K. Pandey, Sci. Rep. **5**, 7787 (2015). [2] S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Opt. Mater. **10**, 2101710 (2022). [3] Y. Horii, M. Ikawa, M. Chikamatsu, R. Azumi, M. Kitagawa, H. Konishi, and K. Yase, ACS Appl. Mater. Interfaces **3**, 836 (2011).

謝辞 本研究は、公益財団法人ひょうご科学技術協会及び科学研究費補助金 (JP20K21007, JP21H04564, JP24K00931) の支援のもので行われた。

Exciplex upconversion 型有機 EL への 強アクセプタ性正孔注入層の挿入と膜厚依存性

Insertion of strong acceptor hole injection layer into exciplex upconversion OLED and its dependence on film thickness

富山大・院理工 °水野 亜紋, 森本 勝大, 中 茂樹*

Univ. of Toyama °Amon Mizuno, Masahiro Morimoto and Shigeki Naka*

*E-mail: nak@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

Exciplex upconversion 型有機 EL (ExUC-OLED) はドナー/アクセプタ (D/A) 界面で生成した exciplex のエネルギーが発光層の三重項状態へ移動し、三重項三重項 upconversion (TTU) することで超低電圧駆動が可能である^{1,2)}。一方、強い電子受容性を持つ dipyrzino[2,3-*f*:2',3'-*h*]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile (HAT-CN) は正孔注入層として有効であるが、過剰な正孔注入により輝度が低下することが報告されている³⁾。本研究では、ExUC デバイスへの強アクセプタ性正孔注入層の挿入とその膜厚依存性について検討した。

2. 実験

Figure 1 に作製したデバイスのエネルギーダイアグラムを示す。Indium-tin-oxide (ITO) 透明電極付き基板上に正孔注入層として強アクセプタ性の HAT-CN ($x=0, 5, 10, 20, 30$ nm)、発光層兼ドナー層に rubrene を 60 nm、アクセプタ層に N,N'-ditridecyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI- C_{13}) を 30 nm、電子注入層に LiF、負極に Al を真空蒸着法で成膜した。

3. 結果と考察

Figure 2 (a) に HAT-CN の膜厚依存の電流密度(J)-電圧(V)特性、Figure 2 (b) に輝度(L)- J 特性を示す。HAT-CN (5 nm) のデバイスは 3 V において、電流密度が 478 mA/cm² と最も高くなった。しかし、高電流密度側で発光輝度が大きく低下した。これは、HAT-CN による過剰な正孔注入によって

D/A 界面に正孔が蓄積することで励起子失活が生じ、TTU 効率が低下したと考えられる。HAT-CN (20 nm) のデバイスは 3 V において、電流密度が 103 mA/cm² と低下した。一方で、高電流密度側での発光輝度の低下は見られなかった。これは、厚膜化によって正孔の注入が制限され、上述の励起子失活が抑制されたことによるものと考えられる。また、 J - V 特性を見ると膜厚増加ごとに徐々に高電圧化していることから正孔の注入が制限されていることがわかる。

本研究の一部は JSPS 科研費(24K00921)、NEDO 若サポ(JPNP20004)、北陸未来共創フォーラムの助成を受けた。

参考文献

1. S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Optical Mater., **10**, 2101710 (2022).
2. T. Masuda, M. Morimoto, and S. Naka, Phys. Status Solidi A, **220**, 2300239 (2023).
3. 青山悟, 野沢聡汰, 清家善之, 森竜雄, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 18p-PA5-3 (2018).

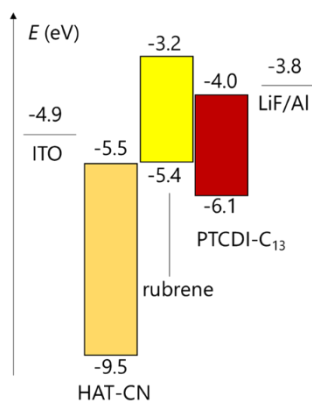


Figure 1 Energy diagram of ExUC devices.

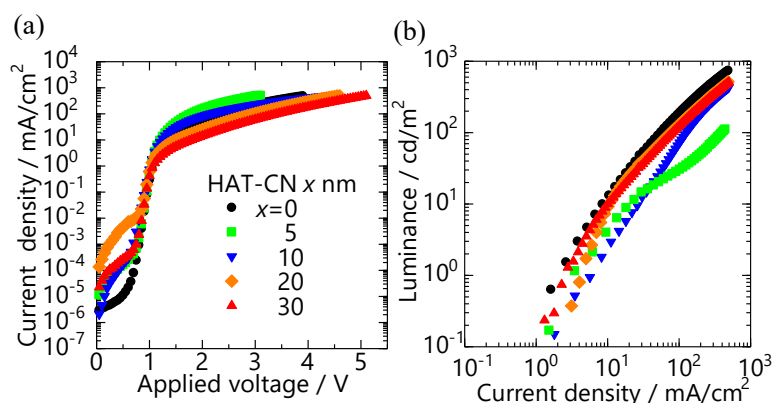


Figure 2 (a) J - V curves and (b) L - J curves of varying HAT-CN film thickness devices.

Exciplex Upconversion-type Green OLEDsにおける アップコンバージョン層の探索

Exploration of Upconversion Layers for Exciplex Upconversion-type Green OLEDs

富山大・院理工 神谷 壮, 森本 勝大*, 中 茂樹

Univ. of Toyama, Sou Kamiya, Masahiro Morimoto*, and Shigeki Naka

*E-mail: morimoto@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

有機 EL(OLED)は、発光層でキャリア再結合し発光するため、発光材料のエネルギーギャップに相当した駆動電圧が必要となる。低電圧化の戦略として、我々は Exciplex Upconversion 型有機 EL (ExUC-OLED)を見出した¹⁻³⁾。しかしながら、赤色、青色の報告はあるものの、ディスプレイの構成色 RGB の一つとして欠かせない上、視感度が高くディスプレイ性能への影響が高い緑色の研究は進んでいない。本研究では、緑色発光ドーパントもしくは、緑色三重項三重項アップコンバージョン(TTU)材料を用いた緑色 ExUC-OLED を作製し、デバイス特性を評価した。

2. 実験

ExUC-OLED は indium-tin-oxide (ITO)透明電極付き基板上に正孔注入層として MoO₃ (10 nm)、ドナー層として α , β -ADN もしくは、緑色 TTU 層兼ドナー層として BA-TAD (50 nm)、アクセプタ層として HFI-NDI (50 nm)、電子注入層に LiF、陰極に Al (70 nm)を真空蒸着法により成膜した。緑色発光ドーパントとして 1.0 wt%の TTPA (Fig. 1)を用いた。

3. 結果, 考察

輝度(L)-電圧(V)特性(Fig. 2)より、発光開始電圧(@1.0 cd/m²)は ADN+TTPA では 2.2 V、BA-TAD では 1.7 V となり、ともに発光材料の E_g 以下での発光が得られ、ExUC の駆動を確認した。ADN+TTPA の高電圧駆動は、TTU ホストである α , β -ADN の最高被占軌道(HOMO)が BA-TAD と比べ深いことで、exciplex エネルギーが高いことに起因すると考えられる。EL スペクトル(Fig. 3)より、ADN+TTPA では単一ピーク波長(525 nm)を持つのに対し、BA-TAD では 460~700 nm のブロードな発光波長が得られた。これより、ADN+TTPA では、TTU ホストである α , β -ADN のエネルギーを、分散状態の緑色発光ドーパントに移動できたと考えられる。一方で、BA-TAD は単一分子からの発光だけでなく、分子間相互作用や会合体からの発光が得られたと考えられる。

本研究の一部は JSPS 科研費(24K00921)、NEDO 若サポ(JPNP20004)の助成を受けた。

参考文献

- 1) S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Opt. Mater., **10**, 2101710 (2022).
- 2) T. Masuda, M. Morimoto, and S. Naka, Phys. Status Solidi A, **220**, 2300239 (2023).
- 3) S. Izawa, M. Morimoto, K. Fujimoto, K. Banno, Y. Majima, M. Takahashi, S. Naka, and M. Hiramoto, Nat. Commun., **14**, 5459 (2023).

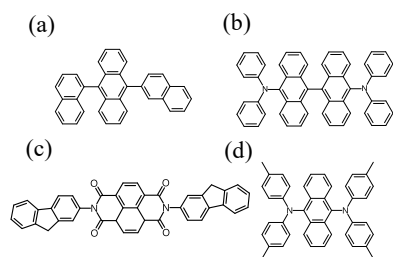


Fig. 1 Chemical structures of
(a) α , β -ADN (b) BA-TAD
(c) HFI-NDI (d) TTPA.

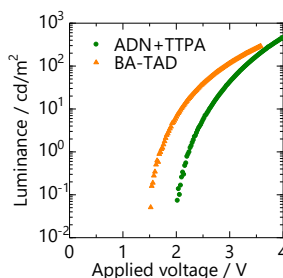


Fig. 2 L - V curves of ExUC-OLEDs
of ADN+TTPA and BA-TAD devices.

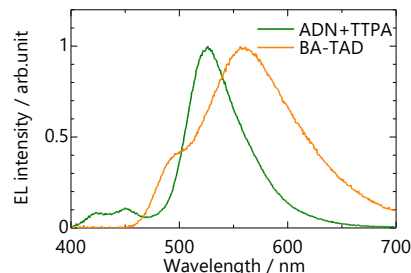


Fig. 3 EL spectra of ExUC-OLEDs
of ADN+TTPA and BA-TAD devices.

Exciplex Upconversion-type OLEDs における 塗布型アップコンバージョン層の濃度依存性

Concentration Dependence of Upconversion Layers for Solution-processed

Exciplex Upconversion-type OLEDs

富山大・院理工 [○]前川 遊, 森本 勝大*, 中 茂樹

Univ. of Toyama, [○]Yuu Maekawa, Masahiro Morimoto* and Shigeki Naka

E-mail: morimoto@eng.u-toyama.ac.jp

1. はじめに

有機 EL では、発光層内でキャリア再結合し発光するため発光材料のエネルギーギャップに対応した駆動電圧が必要となる。低電圧化の戦略として、我々はエキサイプレックスアップコンバージョン型有機 EL (ExUC-OLED)を開発した¹⁻³⁾。しかし、ドナー層における、三重項三重項アップコンバージョン(TTU)効率と分子間状態との関係に関する解析はあまり進んでいない。本研究では、塗布法によりアップコンバージョン層を成膜し、アップコンバージョン材料として rubrene をベースに、置換基とポリマードーパ濃度の影響について検討した。

2. 実験

Indium-tin-oxide (ITO)透明電極付き基板上に正孔注入層として ethanol 溶媒に希釈した poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)溶液をスピコート成膜し、真空中 200°C で 5 min ベーク処理した。アップコンバージョン層兼ドナー層として rubrene、TBRb (Fig. 1) の 1.0 wt% chloroform 溶液をスピコート成膜した。その後、アクセプタ層を 2,7-di(9H-fluoren-2-yl)benzo[*lmn*][3,8]-phenanthroline-1,3,6,8(2H,7H)-tetraone (HFI-NDI)、電子注入層を LiF、陰極を Al として真空蒸着法で成膜した。またドナー層に polyvinylcarbazol (PVCz : Mw =25000~50000)(30, 60 mol%)をドーパした ExUC-OLED を作製した。

3. 結果・考察

Rubrene に比べて TBRb は電流密度が向上したが、発光効率が大幅に低下した。これは、高い *tert*-butyl 基が存在することでドナー層の結晶化を抑制し膜の均一性が向上する一方で、分子間距離が離れ TTU 効率が低下したためと考えられる。rubrene+PVCz は rubrene に比べて電流密度が低下したが、ほぼ同様の発光効率を示した。これは、PVCz をドーパすることにより rubrene と PVCz がドナー層で相分離を起こしており、ドナー層での伝導性が低下する一方で、D/A 界面に rubrene が集中することで、PVCz が TTU の阻害をしていないためと考えられる。このことから、ドーパしたデバイスにおいても ExUC 機構が発現し、低電圧駆動が実現している (Fig. 2)。

本研究の一部は JSPS 科研費(24K00921)、NEDO 若サポ(JPNP20004)の助成を受けた。

参考文献

- 1) S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Optical Mater., **10**, 2101710 (2022).
- 2) T. Masuda, M. Morimoto, and S. Naka, Phys. Status Solidi A, **220**, 2300239 (2023).
- 3) S. Izawa, M. Morimoto, K. Fujimoto, K. Banno, Y. Majima, M. Takahashi, S. Naka, M. Hiramoto, Nat. Commun., **14**, 5459, (2023).

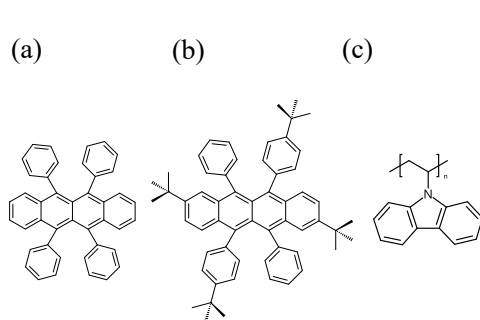


Fig. 1 Chemical structures of (a) rubrene
(b)TBRb (c) PVCz.

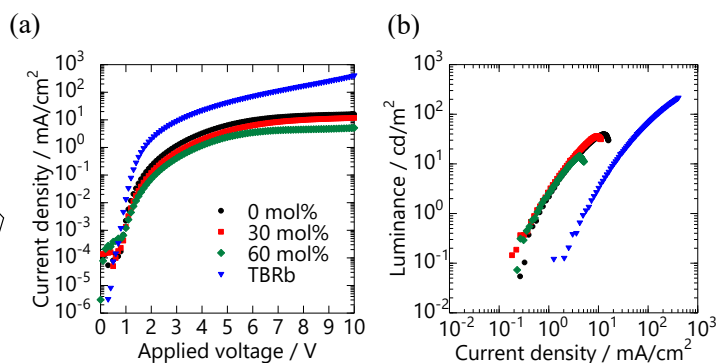


Fig. 2 (a) *J-V* curves and (b) *L-J* curves of ExUC-OLEDs
doped PVCz at different concentration and TBRb devices.

スパッタ法による MgAg 陰極成膜した有機 EL 素子の評価 Evaluation of Organic EL Devices with MgAg Cathode Formed by Sputtering

キヤノントッキ株式会社, °菅原 洋紀, 内田 敏治, 松本 行生

Canon Tokki Corp. °Hiroki Sugawara, Toshiharu Uchida, Yukio Matsumoto

E-mail: sugawara.hiroki@mail.canon

【はじめに】

有機 EL パネルの大型化に伴い, 上部電極を真空蒸着する際には膜厚分布均一性や電源の大容量化, 熱対策などの課題が想定される. そこで我々は材料利用効率の高いロータリーカソードと呼ばれる円筒型ターゲットを用いた上部電極の成膜を検討している[1]. Al をスパッタで成膜した素子は蒸着素子と比較して電流輝度効率が半減し, 駆動電圧が 3V 程度の上昇を確認した[2].

スパッタによる上部陰極を形成した有機 EL 素子の発光特性が低下した原因の 1 つとして, スパッタ成膜時のプラズマに有機層が直接さらされるためと考えられる. 今回は膜厚が薄く 1 分程度の短時間で成膜できる MgAg を上部電極としたトップエミッション素子を作製して評価したので報告する.

【実験方法】

ITO/Ag 合金/ITO からなる反射陽極がパターン形成されたガラス基板に, α -NPD(100nm), Alq3(120nm) を成膜し, 体積比で 1:9 の MgAg(14nm) を蒸着またはスパッタで成膜した発光サイズ 1cm 角の素子を作製した. 陽極端部の段差による電流リークを防ぐために有機膜厚を厚くしており, 緑色の波長 520nm 付近の二次共振長を利用したマイクロキャビティ構造である.

【結果】

有機 EL 素子の正面輝度電圧特性は蒸着素子に比べて 2V 程度上昇した. 正面輝度電流特性は 50~70%に低下し, Al 電極のボトムエミッション素子と同等の結果が得られた.

駆動電圧の上昇対策としてスパッタ装置の改善に加え, 電子注入層として LiF(1nm) を挿入した素子を作製・評価した. 図 1 に示すように蒸着素子と比べて発光開始電圧が 1V 以下, 電流輝度効率が同等の特性を得ることができた.

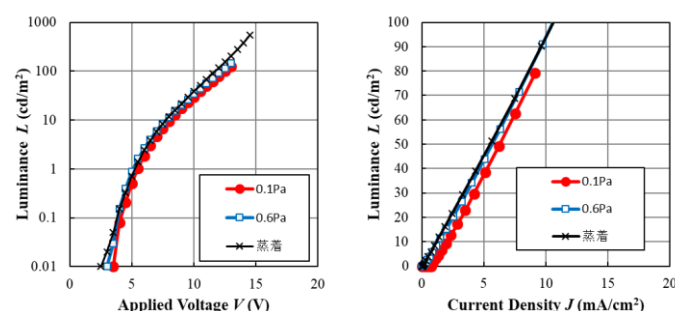


図 1: 改善後の上部電極スパッタ素子の特性

【参考文献】

- [1]内田他, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 15a-P8-6 (2017).
- [2]菅原他, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会予稿集, 5p-PA2-27 (2017).

フローティングゲート有機トランジスタメモリの シナプス特性の制御

Control of synaptic characteristics of floating-gate organic transistor memories

大阪公立大¹, 大阪公立大 分子エレクトロニックデバイス研², 立命館大 RISA³

○服部 秀政¹, 小林 隆史^{1,2}, 内藤 裕義^{1,2,3}, 永瀬 隆^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, RIMED², Ritsumeikan Univ. RISA³

°Shusei Hattori¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Hiroyoshi Naito^{1,2,3}, Takashi Nagase^{1,2}

E-mail: sh239871@st.omu.ac.jp

1. はじめに これまでに我々は、トップゲート構造の有機トランジスタ (OFET) に高分子絶縁体と可溶性低分子半導体の混合膜において生じる垂直相分離により形成したフローティングゲート層 (FG 層) を積層することで光照射下で大きな閾値電圧シフトを示す不揮発性メモリとして動作することを報告した[1]。更に、半導体層に poly(3-hexylthiophene)を用いた OFET メモリが赤色光照射下でイメージセンサの画像認識のプリプロセッシングに適したシナプス特性を示すことを見出し[2]、半導体層に青色光照射下でキャリア生成が行われる dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) を用いることでシナプス特性の起源を明らかにし、パターン認識応用に対するアナログシナプスデバイスとしての有効性を示した[3,4]。本研究では、図 1(a)に示す PMMA、TIPS-pentacene 及び[6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) の混合膜 (重量比 80:17:3) を FG 層に用いた DNTT FET メモリにおいて、ソース-ドレイン電極に pentafluorobenzenthio (PFBT) 処理を施すことで光応答性のシナプス特性の制御が可能となることが分かったので報告する。

2. 結果及び考察 図 1(b)に示す様に、青色光照射下では DNTT 層で光生成された電子が正のゲート電圧によって TIPS-pentacene に蓄積し、伝達特性の閾値電圧が正側にシフトする。一方、赤色光照射では主に TIPS-pentacene で光キャリア生成が行われ、正電圧印加下で正孔が DNTT 層に移動することで TIPS-pentacene に電子が蓄積され、同様に正側の閾値電圧シフトが生じる。DNTT FET メモリのソース-ドレイン Au 電極に PFBT 処理を施した際には、図 1(c)に示す様に、未処理の場合に比べて正側及び負側への閾値電圧シフト量が増加することが分かった。図 1(d)は負のゲート電圧印加後に青色及び赤色 LED 光 (465/660 nm) の照射下でパルス状の正ゲート電圧 (60 V, 100 ms) を 10 秒毎に 10 回印加した際のドレイン電流の変化であり、特に PFBT 処理を施したメモリにおいて赤色光下でのパルス電圧印加後に電流が大きく減衰し、図 1(e)の 30 回の電圧印加後の保持特性にもその影響が強く現れることが分かった。以上の結果は、PFBT 処理によってソース-ドレイン電極から DNTT 層への正孔注入が増加し、TIPS-pentacene への正孔蓄積が増加したことに由来しているものを考えられ、応用上重要となる短期記憶に関わるシナプス特性を制御することが可能となった。

参考文献 [1] F. Shiono *et al.*, Org. Electron. **67**, 109 (2019). [2] 森川他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会 11-159 (2022). [3] 服部他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 11-072 (2023).[4] 服部他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 11-365 (2024).

謝辞 本研究は関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団、双葉電子記念財団、マツダ財団、科学研究費補助金 (JP20K21007, JP21H04564, JP24K00931, JP24K01330) の助成を受けて行われた。

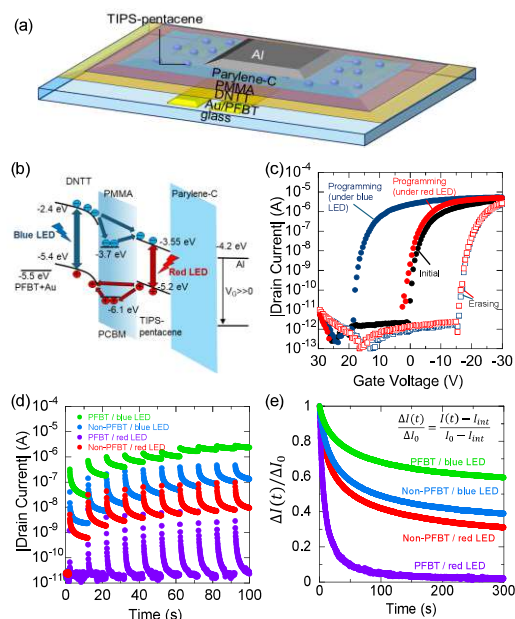


Fig. 1. (a) Structure of top-gate DNTT FET memory. (b) Energy band diagram for the programming operation under blue or red LED light. (c) Transfer characteristics of DNTT FET memory measured after programmed under blue or red LED (465/660 nm) light and erasing in the dark (d) Light intensity dependence of recorded current after the application of repeated voltage pulse under blue and red LED light. (e) Normalized retention characteristics after 30 pulse voltage applications.

有機 FET におけるゲート絶縁膜界面のみを 変化させたときの接触抵抗の変化

Variation of contact resistance in organic FETs when only the gate dielectric interface is varied

奈良先端大¹, インド工科大², [○](M2) 松本 理希¹, Manish Pandey², 辨天 宏明¹, 中村 雅一¹
NAIST¹, IIT², [○]Riki Matsumoto¹, Manish Pandey², Hiroaki Benten¹, Masakazu Nakamura¹

E-mail: matsumoto.riki.mt4@ms.naist.jp

〔諸言〕 有機電界効果トランジスタ (OFET) は、大面積に印刷によってフレキシブル回路が形成できることから注目され、その性能向上のための研究が日々行われている。性能指標のうち、電界効果キャリア移動度 (μ) が特に重要である[1]。みかけの移動度はソース/ドレイン電極の接触抵抗 (R_c) に強く影響され、素子の小型化には R_c の低減が求められる。 R_c は、半導体/絶縁膜界面のキャリアトラップ密度、金属の仕事関数、有機半導体膜のモルフォロジーや膜厚などのパラメータに依存する。低分子半導体を用いた先行研究の多くでは、半導体/ゲート絶縁膜界面が R_c に及ぼす影響を調べるため、絶縁膜以外の構造を固定した状態で各素子の R_c を測定していた[2]。しかし、低分子薄膜では蒸着や印刷によって絶縁膜上で結晶成長が成されるため、絶縁膜の表面エネルギーが異なると低分子薄膜の配向やモルフォロジーも異なってしまう。そのため、純粋に半導体/絶縁膜界面が R_c に与える影響を分離することが困難であった。

本研究では、そのような配向変化やモルフォロジー変化の影響を排除するため、高分子半導体膜を浮遊薄膜転写法 (FTM) によって液体基板上で形成し[3]、各種絶縁膜を形成済みの基板上に転写する方法で素子を作製した。したがって、膜の構造は絶縁膜の表面エネルギーや粗さに影響されない。このようにして作製した OFET における R_c の V_G 依存性を測定し、半導体/絶縁膜界面キャリアトラップが R_c にどのような影響を与えるかを調べた。

〔実験方法〕 4 種類のゲート絶縁膜 (CYTOP、PMMA、polystyrene、SiO₂) を用いてボトムゲート・トップコンタクト (BGTC) 構造の p チャンネル OFET を作製した。チャンネル長は 25、50、100、200、400 μm とし、Transfer Line Method (TLM) で R_c の解析を行った。移動度と R_c の V_G 依存性をそれぞれ測定した。各絶縁膜やその上に転写された半導体膜のモルフォロジーは原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。また、絶縁膜上のキャリアのトラップにより、絶縁膜の種類によって R_c が変化するという仮説に基づき、チャンネル長が 200 μm のデバイスについて、ゲートに -60 V を長時間印加するバイアスストレス試験も行った。

〔結果〕 図 1 は、4 種類の絶縁膜を用いた素子における R_c の V_G 依存性を示す。注入障壁や膜厚方向キャリア輸送過程はすべて同じであるにも関わらずゲート絶縁膜によって大きく R_c が異なり、いずれも R_c が V_G の減少とともに増加した。これらの差や変化は、 R_c が半導体/絶縁膜界面トラップに大きく依存していることを示唆している。ソース/ドレイン電極下のチャンネルエクステンション領域を横方向に流れる際の抵抗が律速となっており[4]、界面トラップ状態密度のエネルギー分布[5]がその振る舞いを決めていると考えられる。半導体層にキャリアが蓄積されるほど、より多くの界面トラップがキャリアで満たされ、その結果、局所的なキャリア移動度が增大すると考えられる。

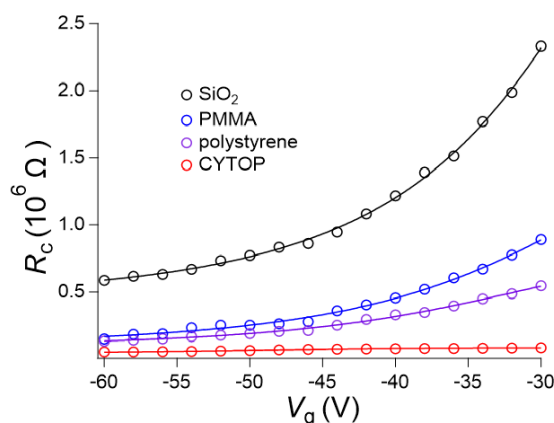


Fig. 1 V_G dependence of R_c in each device.

[1] Paterson et al., *Adv. Electron. Mater.* **5**, 1800723 (2019). [2] Liu et al., *J. Phys. Chem. C* **117**, 12337 (2013). [3] Pandey et al., *J. Mater. Chem. C* **7**, 13323 (2019). [4] J.-G. Yang et al., *Org. Electron.* **37**, 491 (2016). [5] Minari et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 053508 (2007).

ペンタフルオロフェニル基を有するアントラセン誘導体を用いた有機薄膜デバイス特性

Characteristics of organic thin-film devices using anthracene derivatives with pentafluorophenyl groups

NIMS¹, 筑波大院数理物質², 筑波大 TREMS³, [○]安田 剛¹, 佐藤 亮太², 神原 貴樹², 桑原 純平^{2,3}

NIMS¹, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³,

[○]Takeshi Yasuda¹, Ryota Sato², Takaki Kanbara², Junpei Kuwabara^{2,3}

E-mail: YASUDA.Takeshi@nims.go.jp

【緒言】ペンタフルオロフェニル基を付与した有機半導体は高い電子親和力を有するため、電子輸送材料として機能することが古くから知られている。また、上記有機半導体の原料であるペンタフルオロベンゼンは、C-Br との直接的アリール化反応や C-H との脱水素型クロスカップリング反応が可能であり、少ない合成ステップ数（低コスト）で有機半導体が合成可能であることが知られている。本研究では、ペンタフルオロフェニル基を有する様々なアントラセン誘導体を簡便な方法で合成し、その中で高い結晶性を示した図 1 の 2,6-DPA-F を有機薄膜トランジスタ（有機 TFT）の電子輸送材料、アモルファス性を示した TAAnt1 を有機 EL の発光材料として用いた薄膜デバイスを作製したので、その特性を報告する^{1,2}。

【実験】有機 TFT はゲート Si/HMDS 処理 SiO₂/2,6-DPA-F/ソース・ドレイン電極の構造を作製した。2,6-DPA-F 薄膜およびソース・ドレインの Ag あるいは Mg:Ag 電極は真空蒸着法で作製した。2,6-DPA-F 薄膜形成後は、大気に一度も曝さずデバイスを作製し、窒素雰囲気中で測定を行った。有機 EL は ITO/PEDOT:PSS/PVCz/TAAnt1/TPBi/LiF/Al の構造を作製した。スピンコート法で PEDOT:PSS、PVCz を製膜後、TAAnt1、TPBi、陰極を真空蒸着法で製膜し、窒素雰囲気中で測定を行った。

【結果と考察】有機 TFT のトランスファ特性を図 2 に示す。典型的な n 型特性を示し、Ag 電極を用いた場合の電子移動度は $1.4 \pm 0.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であったが、電極を Ag から Mg:Ag に変えた場合、 $0.12 \pm 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にまで向上した。これは 2,6-DPA-F の LUMO 準位が 3.66 eV であり、Mg の仕事関数 3.7 eV から電子が注入され易くなり、TFT の電流から算出する電子移動度が向上したと考えられる。また有機 EL の最大 EQE は 1.3% が得られ、TAAnt1 は発光材料として機能することが分かった。当日は、各薄膜の物性や有機 EL の構造を変化させた場合の特性等も合わせて報告する。

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 JP23K04884 の支援により行われた。

【参考文献】[1] R. Sato, T. Yasuda, T. Hiroto, T. Kanbara, and J. Kuwabara, *Chem. Eur. J.*, **29**, e202203816 (5 pages) (2023). [2] R. Sato, K. Chen, T. Yasuda, T. Kanbara, and J. Kuwabara, *Org. Chem. Front.*, **10**, 2955-2962 (2023).

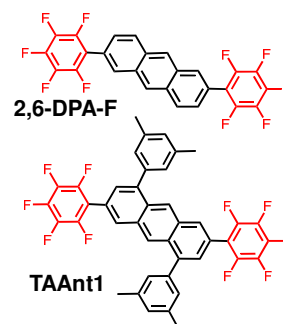


Fig.1 Chemical structures of 2,6-DPA-F for OTFTs and TAAnt1 for OLEDs.

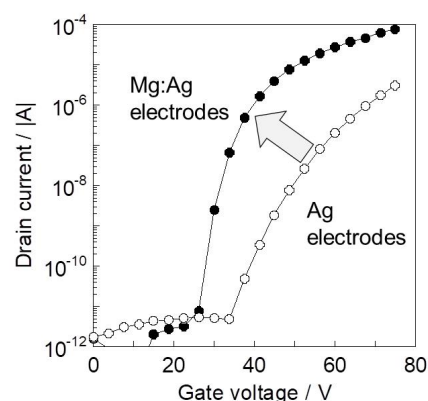


Fig.2 Transfer characteristics of OTFTs using 2,6-DPA-F.

高移動度有機半導体に向けた移動積分の大きい環状構造の探索

Exploring Ring Structures with High Transfer Integrals

for High-Mobility Organic Semiconductors

山形大 ROEL¹ °(M2)尾沢 昂輝¹, 岡田 智悠¹, 松井 弘之¹

ROEL, Yamagata Univ.¹ °Koki Ozawa¹, Tomoharu Okada¹, Hiroyuki Matsui¹

E-mail: t231591m@yamagata-u.ac.jp, h-matsui@yz.yamagata-u.ac.jp

■ はじめに

有機半導体は分子間の移動積分が大きいほど移動度が高いと期待される。以前、私たちはこの分子間移動積分 t を $t = \sum_{i,j} u_{i,j}$ のように、原子間ごとの移動積分 $u_{i,j}$ に分解する原子間移動積分を開発した。そして、27,718 個の化合物の原子間移動積分を算出して統計解析をすることで、移動積分が大きくなる構造としてチオン(S=R)やアミン(NR₃)を有したチオウレアのような構造が共通していることを報告した^[1]。本研究では、原子間移動積分を特定の部分構造に関連する部分だけを足し合わせる部分構造間移動積分を算出し、統計解析をすることで移動積分が大きくなる環状構造を明らかにすることを目的とした。

■ 研究手法

まず、120 万件を超える有機化合物などの結晶構造を収録したケンブリッジ結晶構造データベースから「一つ以上の環状構造を持つこと」や「HOMO の値が $-5.4 \sim -5.0$ eV」等の条件で p 型トランジスタに適した化合物の結晶構造を 28,681 個抽出した。これらの結晶構造に含まれるすべての非等価な隣接分子対について DFT 計算 (B3LYP/6-31G**) を行い、1216 種類の環状構造間の移動積分を算出した。最後に、環状構造別に移動積分のヒストグラムを作成し、移動積分が大きくなる環状構造を探索した。

■ 結果

エラーを除いた 27,718 個の化合物に対して DFT 計算を行い、得られた環状構造別の移動積分のヒストグラムの一部を Fig. 1 に示す。ここでは結合次数で区別せず、原子の種類と結合の有無のみを考慮した。有機半導体で最も頻繁に使用されるベンゼン環と比べて、チオフエンやピロールのような構造は僅かに移動積分が高い傾向にあり (Fig. 1a, b, c)、さらにイミダゾールのような構造の移動積分はより高い傾向にあることが明らかとなった (Fig. 1d)。

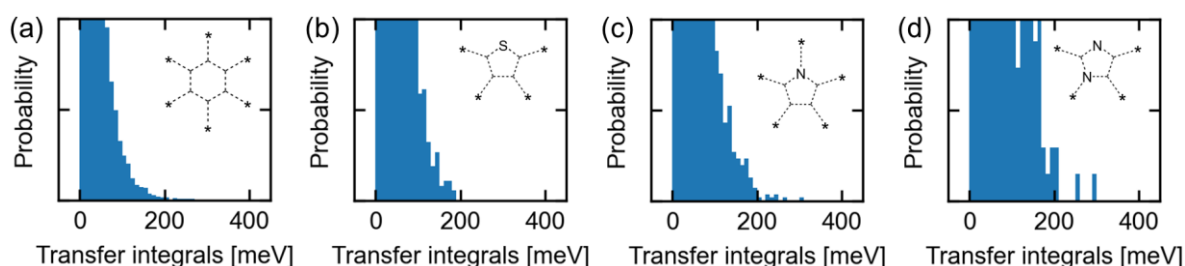


Fig. 1 Histogram of transfer integrals between substructures. Asterisk atom is dummy atom.

■ 謝辞 本研究の一部は、JST, CREST, JPMJCR18J2 の支援を受けたものである。

[1] Koki Ozawa et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2024**, 25, 2354652. DOI: 10.1080/14686996.2024.2354652

液晶性有機半導体 Ph-BTBT-C10 薄膜の 液晶転移温度近傍におけるリアルタイム AFM 観察

Real-Time AFM Observation

of Ph-BTBT-C10 Thin Films near Liquid Crystal Transition Temperature

山形大 ROEL¹ °(M2) 池島 大智¹, 松井 弘之¹

ROEL, Yamagata Univ.¹, °Daichi Ikejima¹, Hiroyuki Matsui¹

E-mail: t231590m@st.yamagata-u.ac.jp, h-matsui@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】半那らは、有機トランジスタ材料に液晶性を付与することにより、低分子系材料の課題であった成膜性と耐熱性を改善し、同時に $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える高移動度を発現する液晶性有機半導体 Ph-BTBT-C10 を開発した^[1]。Ph-BTBT-C10 は 2 分子長に相当する約 5.2 nm 周期の層状結晶構造や、液晶相を反映した 1 分子長に相当する約 2.6 nm 周期の層状結晶構造を有し、液晶転移温度近傍での熱処理による構造変化が報告されているが、その過程は未だ明らかでない。本研究では、Ph-BTBT-C10 薄膜の結晶相からスメクチック E (SmE) 液晶相への相転移温度近傍における構造変化の過程を温度可変原子間力顕微鏡 (AFM) でリアルタイム観察した結果を報告する。

【実験結果】ドロップキャスト法によってシリコンウエハ上に Ph-BTBT-C10 薄膜を作製し、AFM 観察を行った。温度変化によるドリフトを抑えるため、ステージ温度を 110 °C まで昇温したのち一定に保ち、すぐに AFM 観察を開始した。AFM 像を 8.45 分間隔で連続して計 10 枚撮影したところ、構造変化の過程をリアルタイムで観察することができた。時間経過とともに、小さな結晶粒は徐々に消失し、2 分子長に相当する 5.2 nm のステップを有するテラス構造が二次元的に成長した。今後は詳細な解析を元に分子の拡散や再配列のダイナミクスを明らかにする。

【参考文献】 [1] H. Iino, T. Usui, and J. Hanna, *Nat. Commun.* **6**, 6828 (2015).

【謝辞】 温度可変 AFM 装置をご提供いただきました熊木治郎名誉教授に感謝申し上げます。

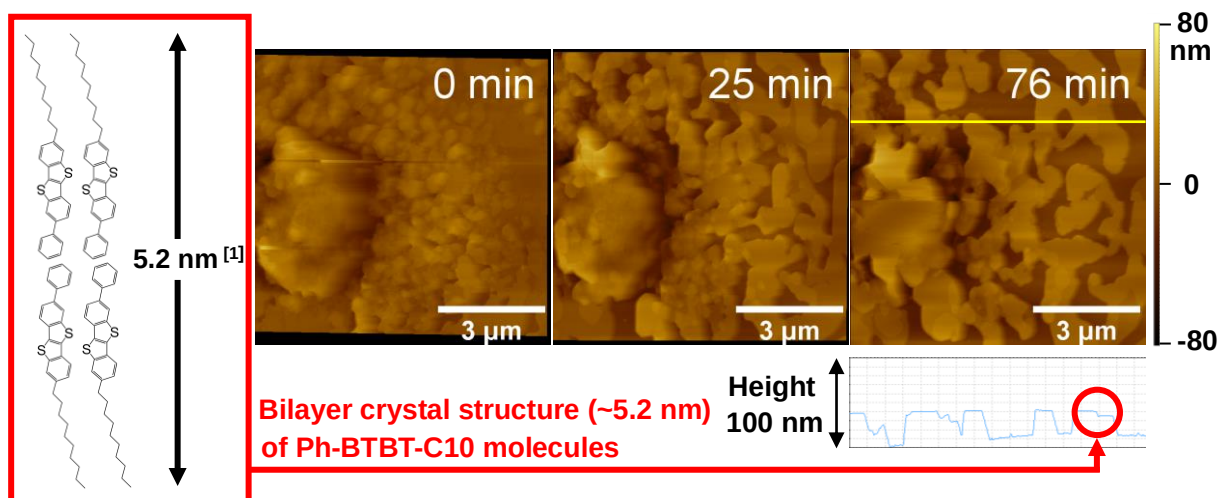


Figure (left) Bilayer crystal structure of Ph-BTBT-C10 molecules.

Figure (right) Surface topography of a Ph-BTBT-C10 thin film observed by AFM at stage temperature of 110 °C and its height profile.

電子写真プリンテッドエレクトロニクスによるマイクロエレクトロニクス回路の描画

Fabrication of Microelectronics Circuits with Electrophotographic Printing

千葉大院工

押田陽, 上月魁人, ウ チェンイ, 花崎来希, 松岡政暁, イ カンウク, 酒井正俊

Department of Electronical and Electronic Engineering, Chiba University,

Hinata Oshida, Kaito Kozuki, Chen Yi Ngu, Raiki Hanazaki, Masaaki Matsuoka,

Lee Kang Uk, Masatoshi Sakai

E-mail : sakai@faculty.chiba-u.jp

社会の IoT 化が進行中の現在、印刷技術によりデバイスを作製するプリンテッドエレクトロニクスに注目が集まっている。プリンテッドエレクトロニクスではインクを用いた印刷技術が主流だが、有機溶媒の毒性や環境負荷、インク調製上の添加物の必要性、重ね塗りが困難な場合がある等の課題があった。これらの課題を解決するため、我々は電子写真ベースのトナー型印刷によってデバイスを作製するプロセスを提案し、これまで金属、絶縁体、半導体粒子のパターニングと薄膜化を行ってきた^[1-4]。本研究では様々な電子材料を積層することによって IC 内部回路の試作をした結果について報告する。

Fig.1 は Ag/Ni ナノトナーを用いて作製した電極パターンの光学顕微鏡写真である。Fig.1 に示されるように、線幅 10 μm で楕形の S/D 電極がパターニングされた。現在のセットアップで描画可能な最小線幅は 5 μm L/S である^[1]。また、Ag/Ni ナノトナー現像剤を用いて現像されたパターンの元素組成を調べたところ、Ag が 94.1%であった。この方式で形成した Ag ストライプパターンをフラッシュランプにより光焼結した電極の体積抵抗率として 0.515 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ を得た。一方、電極として Ag、半導体層として C₈-BTBT 層を形成し、絶縁体層として TMR-P10 をスピスコートしたものを積層することで試作した NOT 回路を Fig.2 に示す。C₈-BTBT 粒子はラミネーターの加熱ローラーに通すことで熔融し、透明な薄膜を形成した^[3]。講演では、その他様々な電子材料の現像および製膜についても報告する。本研究は JST の A-STEP(JPMJTM22B3)の支援のもと遂行されました。

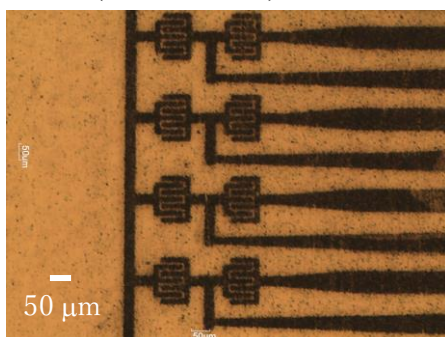
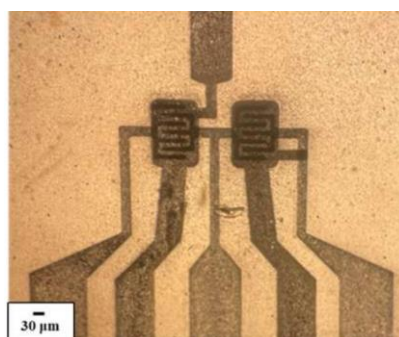
Fig.1 線幅 10 μm の S/D 電極

Fig.2 試作した NOT 回路

[1] C. Ngu, et al., Appl. Sci. 14, 2668 (2024). [2] F. Sawamura, et al., Appl. Sci. 12, 9616 (2022).

[3] M. Sakai et al., Phys. Rev. Applied 8, 014001 (2017). [4] T. Sasaki et al., Adv. Elec. Mater., 2, 1500221 (2016).

有機太陽電池積層ペンタセン薄膜ホトトランジスタ における表面プラズモン共鳴と光応答

Surface Plasmon Resonance and Photoresponse of Pentacene Phototransistor with Organic Solar Cell

新潟工¹, 長岡高専² °前山 悠真¹, ワン テンショウ¹, 皆川 正寛², 城内紗千子¹,
大平 泰生¹, 馬場 暁¹, 加藤 景三¹, 新保 一成¹

Niigata Univ.¹, NIT, Nagaoka Coll.², °Yuma Maeyama¹, Tianshuo Wang¹, Masahiro Minagawa²,
Sachiko Jonai¹, Yasuo Ohdaira¹, Akira Baba¹, Keizo Kato¹ and Kazunari Shinbo¹

E-mail: kshinbo@eng.niigata-u.ac.jp

有機ホトトランジスタ (OPT) は、増幅機能をもつ光検出器でありフレキシブル化が可能であることから、様々な応用が期待されている。表面プラズモン共鳴 (SPR) は強い電場を伴い、有機薄膜の光吸収を増強し OPT を高性能化させる方法として提案されている。我々は前回、プラズモニック有機太陽電池 (OSC) を複合化した OPT を報告した[1]。今回は、このプラズモニック太陽電池複合 OPT について光強度依存性や SPR との関係についてさらに検討したので報告する。

作製した試料の構造を図 1 に示す。前回は DVD-R ディスクに ITO 薄膜をスパッタしたものを用いたが、今回は作製を容易にするため市販の ITO ガラス基板を用いた。まず、正孔輸送層である PEDOT:PSS、発電層である P3HT:PCBM をスピスコートにより堆積した。この上に PDMS レプリカモールドを用いて DVD-R のグレーティング (周期 $0.74\ \mu\text{m}$) を転写し、さらに Al を真空蒸着して有機太陽電池 (OSC) とした。グレーティング構造への p 偏光照射によって Al 電極上に伝搬型 SPR が励起され、プラズモニック有機太陽電池として利用できる。Al 上に形成される Al_2O_3 層に薄い CYTOP を重ねて絶縁層とし、その上に有機層としてペンタセン、ソース・ドレイン電極として Au を堆積して OPT とした。ITO 電極に印加するゲート電圧に OSC の発生電圧を加えて OPT を動作させる。図 2 に、入射角 $\theta = 80^\circ$ で種々強度の白色 p 偏光を ITO 側から照射したときのドレイン電流を示す ($V_D = -2.0\ \text{V}$, $V_G = -1.0\ \text{V}$)。表面プラズモンが励起される p 偏光照射時に OSC の発生電圧が高くなり、それに伴いドレイン電流も増加した。光入射角依存性やペンタセン側から光入射した場合など、詳細は当日報告する。[1] 前山他 : 2023 秋応物 19p-P03-11

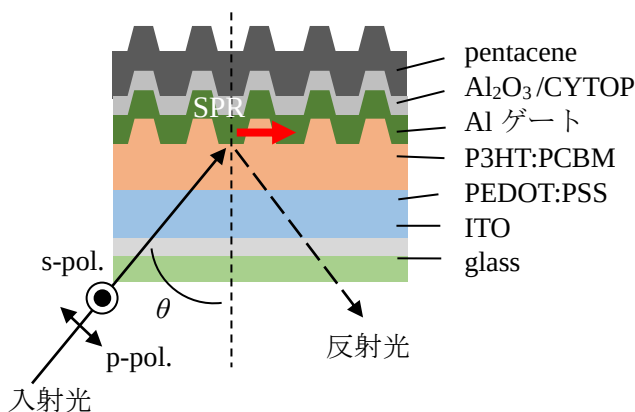


図 1 試料構造 (S・D 電極図示なし)

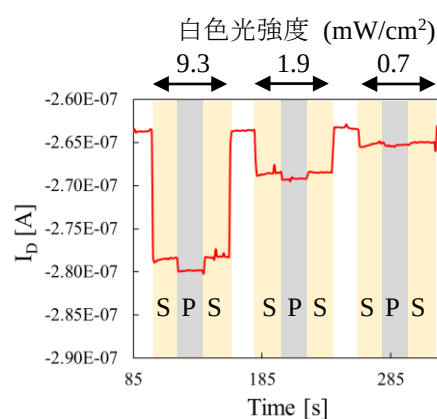


図 2 光照射によるドレイン電流の変化

バイオセンシングデバイスを目指した有機トランジスタマルチアレイの開発 Development of organic transistor multiarray for biosensing devices

長岡高専¹, 新潟大学², (B)羽田 伊吹^{1,2}, (B)長井 大地¹,

(B)コンチャノック ワットイエーム¹, 皆川 正寛¹, 新保 一成²

NIT., Nagaoka College¹, Niigata Univ.², Ibuki Haneda^{1,2}, Daichi Nagai¹, Kornchanok Watyam¹,

Masahiro Minagawa¹, Kazunari Shinbo²

E-mail: m-mina@nagaoka-ct.ac.jp

【はじめに】 これまでに、我々は organic field-effect transistor (OFET) の Ag nano-ink 電極表面を酸化処理することでコンタクト抵抗を大幅に低減し、出力電流を増大できることを報告した^[1]。本研究では、基板上に作製した上記 OFET において、電極表面の酸化時間をエリアごとに変えることで、同一基板上で特性の異なる有機トランジスタを複数個持つマルチアレイの作製を試みたので報告する。

【方法】 本研究では、gate electrode/n-type Si wafer/SiO₂ (300 nm)/source (S)-drain (D) electrodes/organic layer (70 nm) の構造を持つ bottom-contact OFET を作製した。S-D electrodes には Ag nano-ink (5 wt % dispersion in ethylene glycol and isopropyl alcohol) を使用した。また、電極形成は octadecyltrichlorosilane (OTS) 処理した基板上的電極を形成する部位のみを親水処理し、親撥パターンニング法にて形成した。その後、金属マスクを用いて電極表面を部分的に覆い (Fig. 1), UV 光の照射時間を制御することで、同一基板上に異なる仕事関数を持つ電極を作製した。酸化時間は 0, 300, 600, 1800 s とした。その後、再度 OTS 処理を行い、半導体層として pentacene (70 nm) を真空蒸着法で形成した。

【結果・考察】 Fig. 2 (a) に本研究で作製した OFET の伝達特性を示す。Ag nano-ink 電極表面の酸化時間の増加に伴い、僅かではあるがドレイン電流値は増加することが確認された。これは、電極表面の酸化によってホール注入性が改善されたためと考えられた。また、Fig. 2 (b) に酸化時間と $V_{GS} = -2$ V 時のドレイン電流値の関係を示す。各伝達特性においてドレイン電流値の差異が確認された。したがって、電流の閾値を定め、各伝達特性のドレイン電流値と閾値の大小関係を判定することで、高感度センシングデバイスに応用できるのではないかと考えられた。

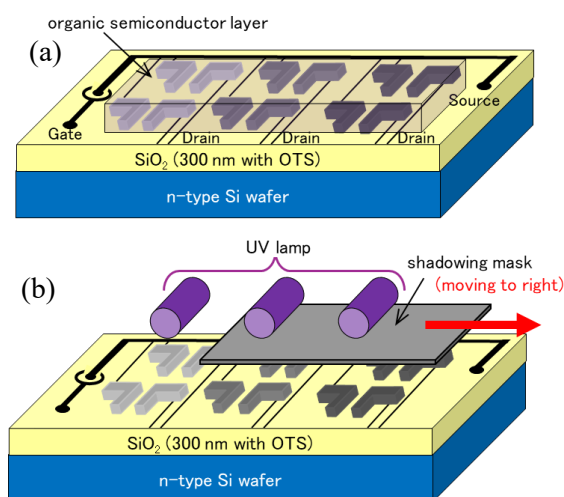


Fig. 1 (a) Component structure of organic transistor multiarray. (b) Oxidation treatment by electrode covering with shadowing mask.

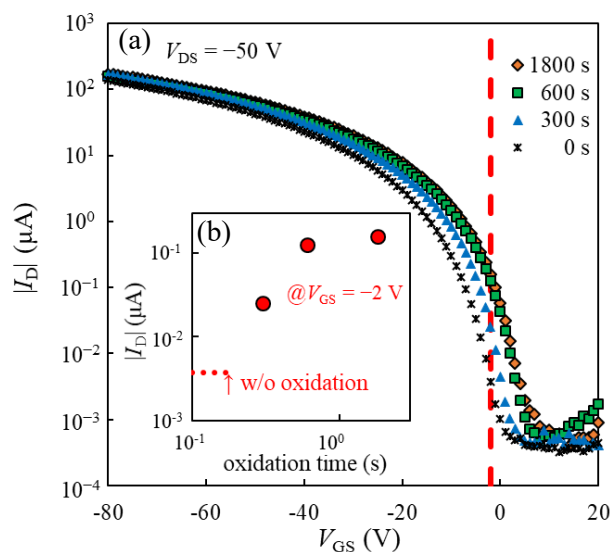


Fig. 2 (a) Transfer characteristics of organic transistor multiarray in different oxidation time. (b) Drain current values for each transfer characteristic at $V_{GS} = -2$ V.

【参考文献】

[1] 小林, 曾根 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-PA5-21 (2018).