
縦型有機発光デバイスの特性

Characteristics of Vertical Type Organic Light Emitting Devices

家地 洋之*
Hiroyuki IECHI

工藤 一浩**
Kazuhiro KUDO

要 旨

近年、フレキシブル、低コスト、しかも簡単なプロセスで作製できる有機ディスプレイが注目されている。しかしながら、有機トランジスタは有機材料が高抵抗・低キャリア移動度であるため、低電流・低速動作である。我々はそれらを改善する縦型有機発光トランジスタを提案している。縦型構造を有する有機静電誘導トランジスタ (SIT) は、チャンネル長が有機半導体薄膜の膜厚に相当するため、チャンネル長を短くすることが可能となり、有機半導体のような高抵抗・低移動度の材料においても低電圧駆動、高速動作が期待され、有機発光ダイオードと組み合わせた場合には、高速応答の有機発光トランジスタ (OLET) が実現できる。本報告では、まず、有機半導体材料としてペンタセン蒸着膜を用いたSITと横型トランジスタ (TFT) を作製し、その特性について比較する。つぎに、有機ディスプレイ素子の透明電子注入層として酸化亜鉛 (ZnO) を用いた素子も提案しているので、ZnO薄膜を用いた有機発光ダイオード (OLED) 素子の試作と発光特性の解析結果を示す。さらに、縦型有機発光トランジスタの構成要素としてZnO薄膜を用いたSITの作製と評価結果について示す。ここで得られた結果から、ZnO-SIT構造を用いたOLETは、フレキシブルシートディスプレイのキーとなる素子として期待される。

ABSTRACT

Organic devices have much attention for flexible, low cost, and ease of processing displays in recent years. However, organic transistors have some disadvantages of current density and speed of operation, because of their high resistivity and low carrier mobility. To improve their performance, we propose the vertical type organic light emitting transistors (OLET). The excellent characteristics of the static induction transistor (SIT) arise from the vertical structure with a very short distance between the sources and drain electrodes. We can realize OLET combined SIT and organic light emitting diode (OLED). The first, we have compared characteristics of lateral- and vertical-type transistors using pentacene evaporated films. Furthermore, we propose here to employ ZnO thin film as a transparent electron injection layer in organic display devices. We describe basic characteristics of OLED using unintentionally doped ZnO thin film as an electron injection layer and the fabrication and characterization of SIT with using ZnO film. The results obtained here demonstrate that the OLET using ZnO-SIT structure is expected as a key element for flexible sheet displays.

* 研究開発本部 先端技術研究所
Advanced Technology R&D Center, Research and Development Group

** 千葉大学 工学部
Faculty of Engineering, Chiba University

1. まえがき

近年、フレキシブル、低コスト、しかも簡単なプロセスで作製できる有機ディスプレイが注目されており、我々は縦型有機発光トランジスタ（OLET：Organic Light Emitting Transistor）を提案している^{1), 2), 3)}。縦型構造を有する静電誘導トランジスタ（SIT：Static Induction Transistor）はチャネル長が半導体薄膜の膜厚に相当するため、横型トランジスタ構造よりもチャネル長を短くすることが可能となり、有機半導体のような高抵抗・低移動度の材料を用いた場合においても低電圧駆動、高速動作が期待され、有機発光ダイオード（OLED：Organic Light Emitting Diode）との組み合わせにより高速応答のOLETが実現できる。本論文では、まず、有機半導体材料として代表的なペンタセン蒸着膜を用いた横型トランジスタ（TFT：Thin Film Transistor）と縦型構造を有するSITを作製し、静特性と周波数応答性について比較し、SITが有利であることを示す^{4), 5), 6), 7), 8), 9), 10)}。つぎに、OLETの動作原理を簡単に示した上で、新規OLETについて述べる。従来、ほとんどの有機半導体材料がp型の半導体であることから、N,N'-diphenyl-N,N'-di(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine（ α -NPD）などの正孔輸送材料層にSITを形成しているが、素子の構造・性能・機能のバリエーションを広げる観点から電子輸送層にもSITを形成したいと考えており、我々は電子輸送性の機能を持ち、かつ、可視光領域で透明な金属酸化物である酸化亜鉛（ZnO）系に着目している。フラットパネルディスプレイやシートディスプレイにおいては、デバイス構成の上で透明電極が不可欠であることから、現在、金属酸化物系の透明電極として、錫（Sn）ドーピングIn₂O₃（インジウム錫酸化物（ITO））系、ノンドーピングまたは不純物ドーピング酸化錫（SnO₂）系、およびZnO系が実用可能である。これらの材料はその応用面から抵抗率および加工性でITO系、高温酸化性雰囲気での耐性でSnO₂系、還元性雰囲気やプラズマ耐性や透光性でZnO系がそれぞれ有利と考えられている。ITO、SnO₂系は古くから研究がなされており^{11), 12), 13)}主流となっているが、ZnO系は比較的新しい材料であり、スパッタ法による成膜を中心に多くの研究がなされているものの、広く実用されるには至っていない。ZnOは六方晶系の結晶構造をもつn型のワイドギャップ半導体であり、励起子による室温レーザ発振¹⁴⁾や透明薄膜トランジスタ^{15), 16), 17), 18), 19)}が報告されている。

このようなことから、ZnO薄膜の性質を利用することにより、透明電極としてのみならず、半導体としての性質も利用してやれば、有機半導体薄膜との組み合わせ²⁰⁾により、例えば、有機SITやOLETを形成した場合に、ZnO薄膜と有機半導体材料の界面近傍でpn接合を実現することにより、リーク電流の低減や応答速度の向上が期待できる。ここでは、高周波（RF：Radio Frequency）マグネトロンスパッタ法によりガラス基板上にZnO薄膜を成膜して、成膜条件によりZnO薄膜の優性配向の関係が制御可能であることを示し、OLETの高性能化を実現する前段階として、ZnO薄膜を用いたOLED素子を試作し、発光特性の解析と評価を行った結果について示す^{21), 22), 23), 24), 25)}。つぎに、OLETの構成要素としてのZnO薄膜を用いたSITを試作し、トランジスタ特性の評価結果について示す^{26), 27), 28), 29)}。

2. 有機SITの動作原理

トランジスタは3端子デバイスであり、大別すると、多数キャリアと少数キャリアの両極性（bipolar）を使うバイポーラ接合型トランジスタと多数キャリアが動作の本質である電界効果トランジスタ（FET：Field Effect Transistor）に分類できる。SITは西澤潤一氏によって実現されたシリコン半導体を用いた縦型トランジスタ構造のデバイスであり³⁰⁾、埋め込み型ゲート電極構造の縦型FETに位置付けられる。無機SIT素子ではn型半導体中にp型ゲート電極を埋め込む方法で、スリット状の構造をもつゲート電極により素子の伝導チャンネル内のポテンシャルを制御している。これを有機半導体に応じたものが有機SITである。有機SITは有機半導体とショットキー接合を形成するゲート電極をソース・ドレイン電極間に挟まれた半導体層中に埋め込んだ構造をしており、ゲート電極に逆方向バイアスを加えると空乏層が広がり、さらにゲート電圧を加えていくと、ゲート近傍からキャリアが掃き出され、ゲート近傍が全て空乏状態へと変化する。この状態になるとピンチオフ点はソース電極に限りなく近づくため、キャリアはもはやチャンネルの影響を受けなくなり、ゲート電極により作り出される電位障壁の高さによって制御される。有機SIT素子内における電子ポテンシャルの3次元分布をFig.1に示す。ソース電極を基準にとれば、チャンネルのピンチオフ点は拡散電位分布点だけ高い位置にあり、さらにキャリアの流れ

を実質的に制御する鞍部点ポテンシャルはピンチオフ点よりも高い位置にある。キャリアはこのゲート電極間の鞍部状となるパスを通り、ドレイン電極側に流れることになる。伝導チャンネル中の空乏層巾が増加する（障壁が高くなる）方向にゲート電圧 (V_G) を加えると、キャリアに対して大きな障壁を作り、ソース部分から電子はチャンネルに注入されない。そして、 V_G に引き上げられた部分だけ鞍部点ポテンシャルの障壁が高くなり、電流が制限される。 V_G により伝導チャンネル中に形成された鞍部点ポテンシャル高さを制御することによりソース電極から注入されるキャリアを制御できる。

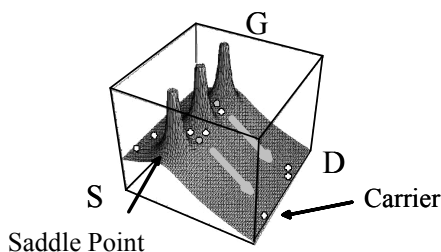


Fig.1 Potential map of SIT.

3. ペンタセンTFTとSITの作製

3-1 素子構造と作製方法

ペンタセンを用いた有機TFTと有機SITを作製した。素子構造と測定回路をFig.2(a)と(b)に示す。Fig.2(a)は有機TFTであり、低抵抗p型シリコン (Si) 基板 (100) 面に熱酸化により二酸化ケイ素 (SiO_2) 膜を形成し、裏面に真空蒸着法によりアルミニウム (Al) バックゲート電極を形成してある。各層の膜厚は、 SiO_2 : 200nm, ペンタセン: 100nm, Alゲート電極: 500nm, Auソース, ドレイン電極: 150nmに設定した。チャンネル長: $100\mu\text{m}$, チャンネル幅: $4\text{mm} \times 30$ である。ペンタセンの蒸着は蒸着源温度 220°C で行った。Fig.2 (b)は有機SITであり、ガラス基板 (CORNING社製 1737F厚さ1.1mm) 上のITOをフォトリソグラフィー法により、帯状の電極パターンにエッチング処理を施した後、酸素プラズマ処理を10分間行った後に第一のペンタセン薄膜, スリット状ゲート電極, 第二のペンタセン薄膜, ドレイン電極を真空蒸着法により逐次形成す

ることにより作製した。各層の膜厚は、ITOソース電極:110nm, 1stペンタセン:100nm, Alゲート電極:50nm, 2ndペンタセン:100nm, Auドレイン電極:150nmに設定した。蒸着時の基板温度は室温であり、到達真空度は約 $1.0 \times 10^{-5}\text{Torr}$, ペンタセンの蒸着源温度は 220°C で行った。スリット状Alゲート電極のライン&スペースは $20\mu\text{m}$, 素子の有効面積は約 2.25cm^2 である。Fig.3はペンタセンの分子構造である。ペンタセンを用いたTFTの移動度はペンタセン薄膜のグレインサイズの大型化や絶縁膜の工夫により $1.0\text{cm}^2/\text{Vsec}$ を超えることが報告されている^{31), 32), 33)}。

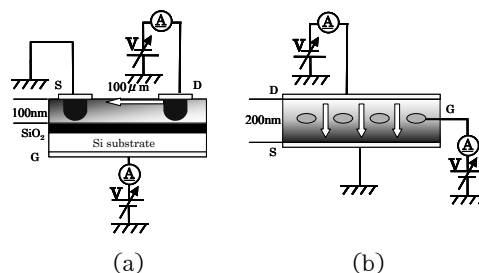


Fig.2 Device structure and measurement circuit.

(a) Pentacene TFT (b) Pentacene SIT

Pentacene

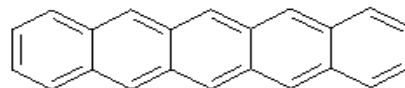


Fig.3 Molecular structure of Pentacene.

3-2 測定結果と考察

3-2-1 ペンタセンTFT

素子の静特性をFig.4(a)に示す。測定はすべて真空中、暗状態で行った。素子の静特性はほぼ良好な飽和特性を示している。on/off比は5桁、飽和領域で算出した電界移動度は $1.8 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であった。つぎに、ゲート電極に正弦波交流電圧を印加して素子の動特性 (周波数応答特性) を測定した。測定条件はソースドレイン間電圧を -10V , ゲート電圧は -5V と -15V で変調した。Fig.4(b)に示すように遮断周波数 (f_c) 3.0Hz が得られた。

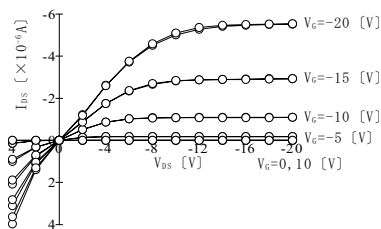


Fig.4(a) Static characteristics of Pentacene TFT.

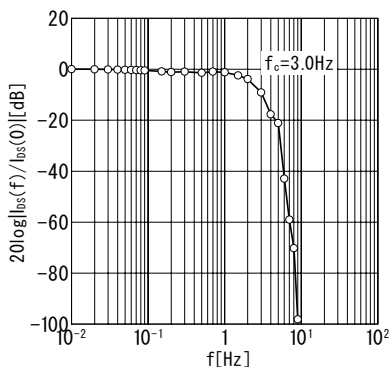


Fig.4(b) Frequency characteristics of Pentacene TFT.

3-2-2 ペンタセンSIT

Fig.5(a)はドレイン電圧を0Vから-5Vまで変化させ、ゲート電圧を-0.5Vから0.5Vステップで+2Vまで変化させたときのドレイン電流の変化を示すペンタセンSITの静特性である。p型半導体であるペンタセン半導体中に空乏層が広がる向きである正方向のゲート電圧に対してドレイン電流が制限されているのがわかる。

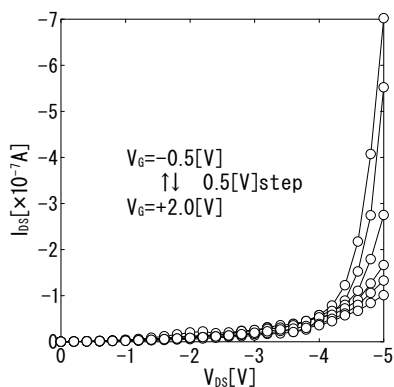


Fig.5(a) Static characteristics of Pentacene SIT.

つぎに、ペンタセンTFTと同様に動特性を測定した。測定条件は、ソースドレイン間電圧は-5V、ゲート電圧は-0.5Vと+2Vで変調した。Fig.5(b)に示すように遮断周波数(f_c) 7.5KHzが得られた。測定はすべて真空中、暗状態で行った。電流を縦方向に流すSITは横型のTFTと比較して、動作電圧が低く、動作周波数が3桁程度向上することが確認され、同一の有機半導体材料を用いるならば有機SITが有利であることが明らかになった。

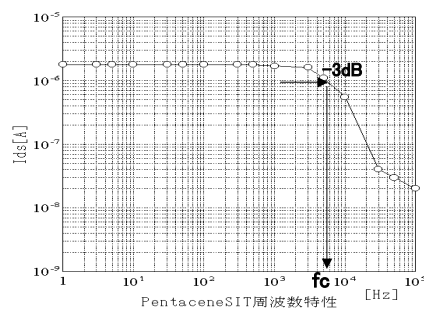


Fig.5(b) Frequency characteristics of Pentacene SIT.

4. 有機発光トランジスタの動作原理

有機発光ダイオード (OLED) は高効率自発光素子として注目を集め、発光材料を代えることでフルカラー化が容易であることから、液晶に代わる次世代の表示用デバイスの本命として高輝度・高効率化に向けた研究が盛んにおこなわれている。動作原理は無機半導体の発光ダイオードと同様に電流注入型の2端子デバイスである。OLEDをディスプレイに応用展開するには駆動方式の検討が重要であり、高精彩フルカラーを実現するにはアクティブマトリクス駆動方式の検討が必要である。1998年にBell研とペンシルバニア州立大学はTFTのドレイン電極とOLEDの陽極を共通電極とした構造で、TFTとOLEDを横に並べて配置した横型有機発光トランジスタを提案している^{34), 35)}。このデバイスは比較的容易にデバイス動作を確認できるものの、寸法が大きく構造が複雑で応答速度が遅いという欠点を持っている。そこで、我々はSITとOLEDを積層方向に組み合わせたOLETを提案している。Fig.6に示すように、SIT部分でのキャリア制御によりOLEDの発光制御もおこなうものである。このデバイスならば、トランジスタ部分と発光部分を一つのユニットで構成でき、簡単なプロセスで高速応答のフルカラーディスプレイを実現できる。

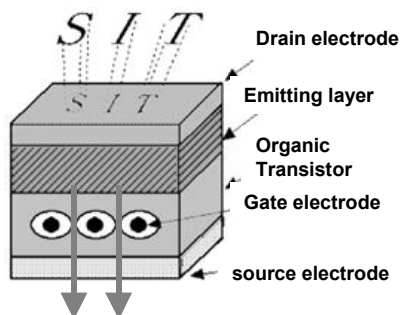


Fig.6 Vertical type organic light emitting transistor.

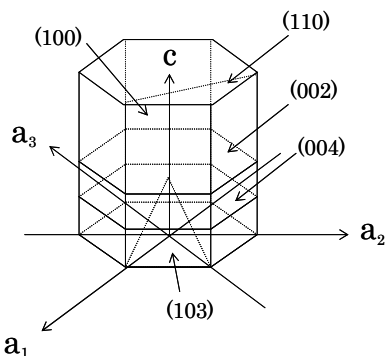


Fig.7 Crystal system and unit cell of ZnO.

5. ZnO薄膜の形成と縦型有機発光デバイスへの応用

5-1 ZnOの結晶構造

ZnOは六方晶系の結晶構造をもつn型のワイドギャップ半導体であり、有機半導体薄膜との組み合わせにより、縦型デバイスの性能向上が期待される。Fig.7に示すように、軸長と軸間隔は、 $a=b \neq c$ 、 $\alpha = \beta = 90^\circ$ 、 $\gamma = 120^\circ$ で与えられ、面指数 (hkl) と格子定数 d は、次式(1)で与えられている³⁶⁾。ここで、 $a=3.2648 \text{ \AA}$ 、 $c=5.2194 \text{ \AA}$ である。Fig.8に示すX線回折標準データを参考に、ZnOのX線回折ピークは、基板上でc軸が優性配向である場合には、(002)面間隔を反映した回折ピーク $2\theta = 34.335^\circ$ と(002)面に対して30分の1ほどの反射強度の(004)面からの $2\theta = 72.362^\circ$ が観察される。一方、c軸に垂直な優性配向である場合には、(100)面の面間隔を反映した回折ピーク $2\theta = 31.619^\circ$ と(110)面の $2\theta = 56.313^\circ$ が観察される。もし、ZnO薄膜の優先配向を制御することができれば、前述のc軸が優性配向であるかc軸以外が優性配向であるかによって、物理的な意味を付け加えることができるようになる。すなわち、電気的な性質を制御することができると考えている。

$$d = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (1)$$

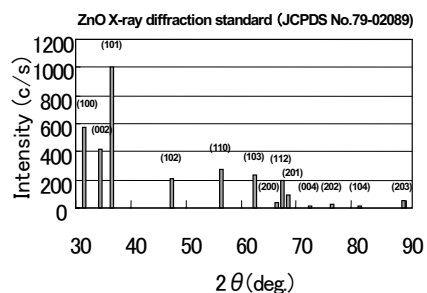


Fig.8 Standard X-ray diffraction pattern of ZnO.

5-2 ZnO薄膜の形成

成膜はSHIMADZU製HSM-952RFスパッタ装置を使用した。ZnOターゲットは真空冶金(株)製、 $\phi 152.4$ 、5mm厚、純度99.9%を使用した。ZnO薄膜は、ガラス基板(CORNING社製 1737F厚さ1.1mm)上に成膜した。ZnO薄膜の成膜条件は、スパッタ装置チャンバー内の成膜時の圧力を $1.8 \sim 1.9 \times 10^{-3}$ Torr、RFパワー密度を 1.65 W/cm^2 にそれぞれ固定した上で、アルゴン (Ar) ガスと酸素 (O_2) ガスの流量比を変化させて設定した(表1参照)。

Table 1 Deposition condition.

	Gases	P[Torr]	RF[W/cm ²]
1	Ar	1.9×10^{-3}	1.65
2	Ar:O ₂ =1:1	1.8×10^{-3}	1.65
3	Ar:O ₂ =1:9	1.8×10^{-3}	1.65

5-3 ZnO薄膜のX線回折による評価

X線回折装置はPHILIPS社製X'pert proを使用した。CuK α 線を用い、管球電圧40kV、管電流50mA、発散スリットおよび

び散乱スリットはそれぞれ1.0deg.に設定した。RFスパッタ法によりガラス基板上に成膜したZnO薄膜のX線回折パターンをFig.9に示す。Fig.9(a)はアルゴン (Ar) ガス流量10ccmで成膜したZnO薄膜のX線回折パターンである。二つの回折ピーク、(002)面と(103)面からの回折が観察され、c軸に対して垂直に優先配向する面方位(002)とc軸に対して斜めに優先配向する面方位(103)が、混在していることを示している。これに対して、Fig.9(b)に示すようにArガス流量5ccmと酸素(O₂)ガス流量5ccmの混合ガスでは、強い(002)面と弱い(004)面が観察され、(103)面からの回折ピークは観察されない。これは、c軸が基板に対して強く優先配向した膜であることを示している。Fig.9(c)は、Arガス流量1ccm、O₂ガス流量9ccmで成膜したZnO薄膜のX線回折パターンである。(002)面のみが観察される。これらの観察結果から、RFスパッタ法により成膜したZnO薄膜は、その優先配向の制御が可能であることがわかった。また、Arガス流量5ccmとO₂ガス流量5ccmの混合ガスにより成膜したZnO薄膜は、Fig.9(b)の回折強度がFig.9(a)およびFig.9(c)より一桁程度大きいことから、c軸優先配向性が最も強いことがわかった。

5-4 Glass/ITO/ZnO/Au構造の電気的性質

ZnO薄膜の電気特性の評価を行った。作製手順は、ITO膜厚110nmコートガラスにITO電極パターンをリソグラフィ法により作製後、前述のRFスパッタ法によりITO上にZnO薄膜を成膜した。また、陽極として真空蒸着法によるAuを用いた。有効素子面積は2.25mm²である。ZnO薄膜は、前述の3種類の条件で成膜した。3種類の膜の条件は、(002)面と(103)面の回折が観察されたArガス流量10ccmと、(002)面と(004)面の回折が得られ回折強度が他と比較して一桁程度大きく観察されたArガス流量5ccm、O₂ガス流量5ccmと、(002)面からの回折のみが観察されたArガス流量1ccm、O₂ガス流量9ccmである。Auの蒸着は真空度2.0×10⁻⁶Torr、基板温度は室温で行った。測定はすべて真空中、暗状態にて行った。Arガス流量10ccmで成膜した試料 (Fig.9(a)) では、±1Vの印加電圧範囲で±数十μAオーダーの電流が流れ、低抵抗のオーミック接触であった。これは、RFスパッタによる成膜中にO₂が枯渇して亜鉛 (Zn) リッチになったことに起因するか、あるいは、ZnO薄膜中の粒界近傍に形成された電流パスによるリーク電流によるものと考えている。Arガス流量5ccm、

O₂ガス流量5ccmで成膜した試料 (Fig.9(b)) で、立ち上がり電圧0.9V、ブレークダウン電圧-1.3V程度のダイオード特性を確認した。その結果をFig.10に示す。Arガス流量1ccm、O₂ガス流量9ccmで成膜した試料 (Fig.9(c)) は、他に比べ高抵抗であった。

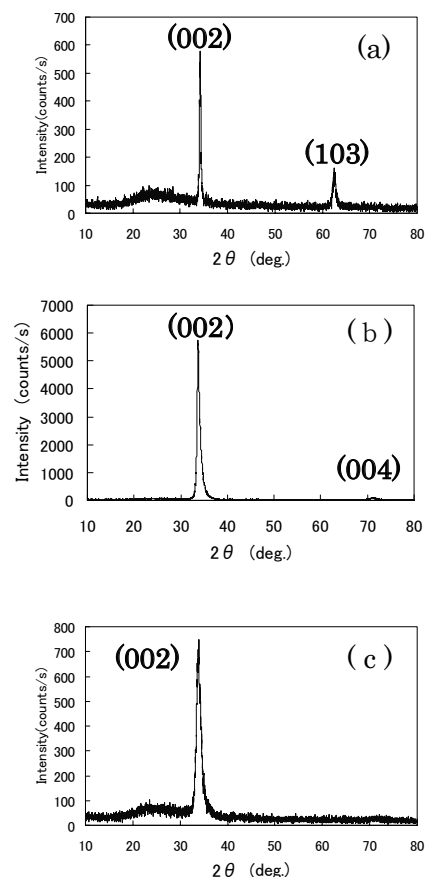


Fig.9 X-ray Diffraction pattern of ZnO Thin Films.
(a) Ar 10ccm (b) Ar 5ccm, O₂ 5ccm
(c) Ar 1ccm, O₂ 9ccm

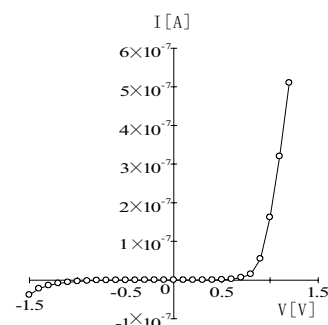
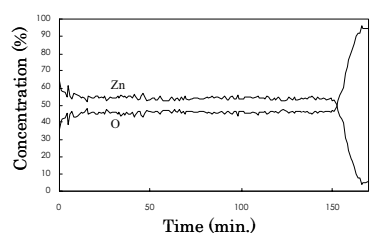


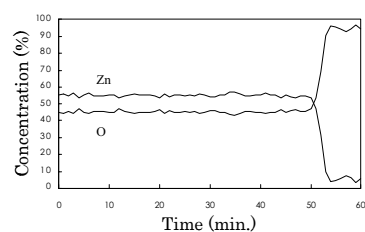
Fig.10 I-V characteristic of Au(+)/ZnO/ITO(-).

5-5 ZnO薄膜のスパッタオージェ電子分光による評価

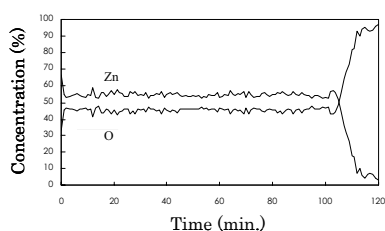
ZnO薄膜のストイキオメトリを評価するために、膜厚の深さ方向のZnとOの元素濃度プロファイルを測定した。測定は、ULVAC-PHI社製オージェ電子分光装置SAM-60を使用した。電子銃の加速電圧3kV、試料電流10nA、イオン銃の加速電圧2kV、スキャン幅2mm×2mmとした。Fig.11(a)Ar 10ccm, (b)Ar 5ccm O₂ 5ccm, (c)Ar 1ccm O₂ 9ccmは、それぞれZnO薄膜の深さ方向の組成、ZnとOの元素濃度プロファイルである。図に示すように、どの試料においても、1:1の組成を示し、深さ方向においてほとんど均一であった。ZnO薄膜の厚さは、Fig.11(a)1.2μm (b)0.61μm (c)0.51μmである。トータルスパッタ時間が異なっているのは、サンプル毎にスパッタリングレート調整したためであり、測定に影響は無いものと考えている。



(a)



(b)



(c)

Fig.11 Atomic concentration profile of ZnO films.

5-6 ZnO薄膜の吸収スペクトルによる評価

Fig.12は、本実験でガラス基板上的ITOの上にArガス流量5ccm, O₂ガス流量5ccmで成膜したITO-ZnO薄膜の透過スペクトルとAlq₃の発光スペクトルである。ITO-ZnO薄膜の透過スペクトルはAlq₃の発光スペクトルのメインピークと重なっておらず、さらに可視領域において高い光学的透過性を示すことが確認された。前述の三種類の混合ガスの条件、Arガス流量10ccmと、Arガス流量5ccm, O₂ガス流量5ccmと、Arガス流量1ccm, O₂ガス流量9ccmで成膜したそれぞれのZnO薄膜における透過スペクトルにほとんど差が無く、このことから、ZnO薄膜の透明電極としての有機LEDへの応用は有効であると考えられる。

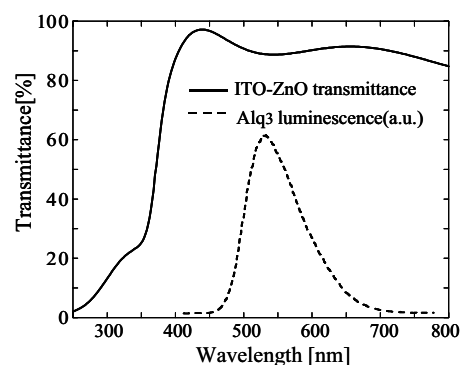


Fig.12 Transmittance spectrum of ITO/ZnO thin film & Emission spectrum of Alq₃.

5-7 ZnO薄膜OLEDのバンドダイアグラム

Fig.13は、ZnO薄膜を用いたOLEDのエネルギーバンドダイアグラムを示している。ITO, Au電極の仕事関数, ZnOの伝導帯と価電子帯, 有機半導体材料のLowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) 準位とHighest Occupied Molecular Orbital (HOMO) 準位は、一般的によく知られている値を用いた^{37), 38)}。我々はZnO薄膜に対して、幾つかの効果を期待している。第一に、すでに述べたように、ZnO薄膜が可視光に対して透明な電極として機能することである。第二に、ZnO薄膜がデバイス構成において電子注入・輸送層であること。第三に、ZnO薄膜層とAlq₃層の界面近傍が正孔ブロック層としても機能することである。また、高い発光効率を実現するために、化合物半導体のレーザーダイオードがそうであったようにダブルヘテロ構造が望ましいと考えており、ダブルヘ

テロ構造により発光層がキャリアの井戸の役割を果たすことができれば、電子と正孔のキャリアバランスを良くすることができることから、キャリアの再結合確率が安定し、発光効率が向上するものと期待している。発光層はtris (8-hydroxyquinolinolato) aluminum (Alq₃)、正孔輸送層はα-NPD、正孔注入層は銅フタロシアニン (CuPc) 層を配置した。本提案によるデバイス構造は、それぞれの層においてキャリアの注入、輸送、発光などの機能を分離できることから各層の膜厚の設計が容易になるものと考えている。

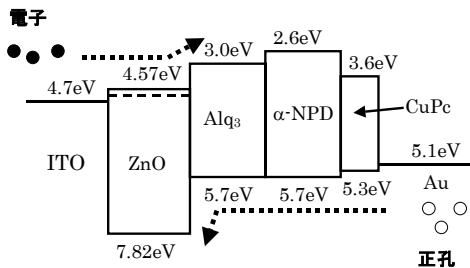


Fig.13 Energy Band Diagram of ZnO-OLED

6. ZnO薄膜を用いた有機LED素子の作製

6-1 有機LED構造と作製方法

ZnO薄膜を用いたOLEDを作製した。素子構造と測定回路をFig.14(a)に示す。ITOコートガラス基板をフォトリソグラフィにより、帯状の電極パターンにエッチング処理を施した後、酸素プラズマ処理を10分間行った。これらの過程を経たITOコートガラス基板上に前述のArガス流量5ccm, O₂ガス流量5ccm, ガス圧1.8~1.9×10⁻³ Torr, スパッタ時の電力密度1.65W/cm²でZnO薄膜を作製した。スパッタ成膜時の基板温度は室温で行った。つぎに、ZnO薄膜の上に有機材料、陽極材料を真空蒸着法により逐次形成することによりOLEDを作製した。OLEDの発光層はAlq₃、正孔輸送層はα-NPD、正孔注入バッファ層として、CuPcを使用した。陽極は、Auを用いた。蒸着時の基板温度は室温であり、到達真空度は約1.0×10⁻⁵Torr、各材料の蒸着源温度はAlq₃ : 270°C、α-NPD : 280°C、CuPc : 400°Cで行った。各層の膜厚は、ITO : 110nm、ZnO : 75nm、Alq₃ : 55nm、α-NPD : 60nm、CuPc : 20nmに設定した。この素子におけるZnO薄膜は、陰極側からの電子を輸送する電子輸送層と陽極側から注入された正孔を発光層

であるAlq₃とZnOの界面近傍でブロックする正孔阻止層として機能することが期待される素子構造である。

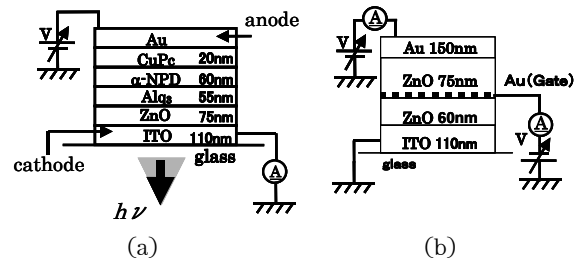


Fig.14 Device structure and measurement circuit.

(a) Organic LED (b) ZnO-SIT

6-2 測定結果と考察

素子の電流密度 - 輝度特性をFig.15に示す。測定は、すべて真空中、暗状態で行った。素子の発光輝度は、ITO/ZnO側から測定した。輝度計は、MINOLTA製LS-100を用いた。発光の立ち上がり電圧は約15Vであった。Fig.15に示すように7.6mA/cm² (22V) 時の発光輝度は、約500cd/m²に達した。今後、改善の余地があるものの、新しい構造であるZnO-OLEDが動作したことにより、素子の原理が確認された。ZnOの価電子帯上端が7.82eV、Alq₃のHOMO準位が5.7eVであるから、正孔のブロック層としての働きは十分と考えられる。一方、ZnOの伝導帯下端である4.57eVからAlq₃のLUMO準位である3.0eVへの差が電子の障壁となっていると考えられ、電子と正孔のバランスが崩れて十分に発光に結びついていない可能性がある。また、ZnO薄膜の表面荒れの影響も考えられる。表面状態の様子を原子間力顕微鏡 (AFM) にて観察した結果をFig.16に示す。Fig.16(a)はガラス基板上的ITO膜厚110nmに酸素プラズマ処理を10分間施した後、AFMにて観察したITO表面像である。Fig.16(b)は同様に、酸素プラズマ処理を10分間施したITO薄膜の上に、前述のZnO膜厚75nmを成膜したZnO/ITO/Glass構造の素子のZnO表面像である。観察範囲は、それぞれ1.5μm×1.5μmである。また、それぞれの図中右側に表面粗さの分布が記してある。Fig.16(a)のITO表面において、ITO表面の平均の2割粗さRMS (Root Mean Square) 値は0.989nmを示した。一方、Fig.16(b)のITO-ZnO表面はITO表面よりも細かく粗い粒界になっており、そのRMS値は4.15nmであった。OLEDにおいては各層の表面の平坦性はブレークダウン電圧やリーク電流の防止に対して重要な要素であるので、より平坦な表面状態のZnO薄膜を実現することにより素

子の動作を改善できるものと考えている。また、ZnO薄膜の電気的性質とOLEDの性能の関係を詳しく調査することも重要であり、よりOLEDに適したZnO薄膜を得ることにより、素子の電気的性質の改善につながるものと考えている。

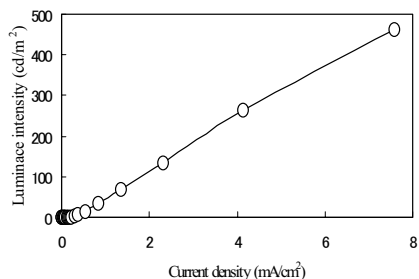
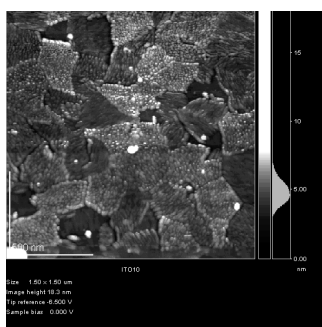
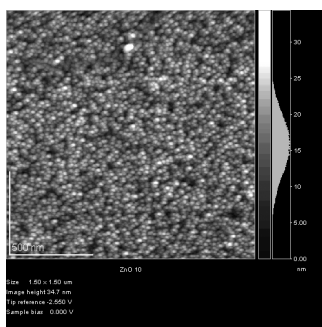


Fig.15 Characteristics of OLED using ZnO.



(a)



(b)

Fig.16 AFM Topographic Images of ITO & ZnO/ITO Surface.
(a) ITO surface (b) ZnO surface

7. ZnO薄膜を用いたSIT素子の作製

7-1 SIT構造と作製方法

ZnO薄膜を用いたSITを作製した。素子構造と測定回路を

Fig.14(b)に示す。各層の膜厚は、ITO : 110nm, ZnO : 60nm, Al : 50nm, ZnO : 75nm, Au : 150nmである。ZnO薄膜はITOコートガラス基板上に前述のArガス流量5ccm, O₂ガス流量5ccm, ガス圧1.8~1.9×10⁻³ Torr, スパッタ時の電力密度1.65W/cm²で作製した。スパッタ成膜時の基板温度は室温で行った。

7-2 測定結果と考察

Fig.17はドレイン電圧を0Vから0.6Vまで変化させ、ゲート電圧を0.025Vから0.025Vステップで-0.05Vまで変化させたときのドレイン電流の変化を示すZnOSITの静特性である。Fig.18は上記動作条件時のドレイン電圧とゲート電流特性である。リーク電流であるゲート電流は、動作電流であるドレイン電流に対して7桁程度小さい値が確認され、世界で初めて電子輸送材料を用いたSITを実現した。

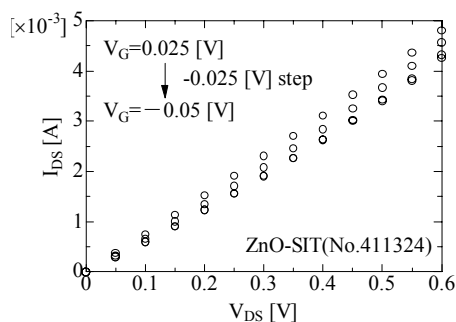


Fig.17 Static characteristics of ZnOSIT.

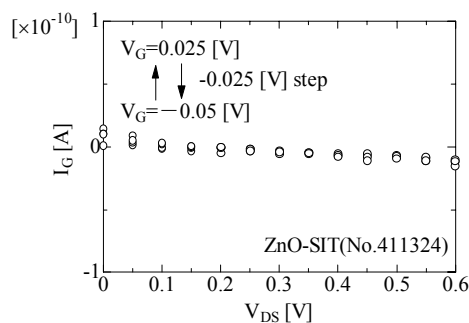


Fig.18 VD-IG characteristics of ZnOSIT.

8. まとめ

有機半導体材料としてペンタセン蒸着膜を用いたTFTとSITを作製し、静特性と周波数応答性について比較し、SITが有利であることを示した。また、RFマグネトロンスパッタ法により成膜したZnO薄膜の優性配向は、成膜条件により制御可能であることを示し、ZnO薄膜を用いたOLEDを作製し、発光輝度470cd/m² (22V, 7.6mA/cm²)を確認した。これにより、ZnO薄膜は透明電極としてのみならず、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層として有機半導体薄膜と組み合わせて用いることが可能であることがわかった。さらに、ZnOSITの静特性を世界で初めて示したことにより、ZnO薄膜を用いた縦型有機発光デバイスは、フレキシブルシートディスプレイのキーとなる要素として期待できる。

謝辞

本研究は、経済産業省の資金に基づく「高効率有機デバイスの開発事業 (NEDOプロジェクト)」に関するものである。関係各位に感謝します。

文献

- 1) K.Kudo, D.X.Wang, M.lizuka, S.Kuniyoshi, K.Tanaka: "Organic static induction transistor for display devices", *Synthetic Metals*, Vol.111-112, pp.11-14 (2000)
- 2) K.Kudo,S.Tanaka,M.lizuka,M.Nakamura: "Fabrication and device characterization of organic light emitting transistors" *Thin Solid Films*,Vol.438-439, pp.330 (2003)
- 3) 田中論, 家地洋之, 飯塚正明, 中村雅一, 工藤一浩: 「ペンタセンを用いた有機LED駆動用トランジスタの作製」電子情報通信学会論文誌J85-C, pp.1083 (2002)
- 4) 田中論, 柳沢啓友, 飯塚正明, 中村雅一, 工藤一浩 「ペンタセン蒸着膜を用いた縦型・横型有機トランジスタ」電気学会論文誌C, Vol.123 No.5 pp.853-857 (2003)
- 5) Y.Watanabe, H. Iechi, M. lizuka and K. Kudo : 『Pentacene static induction transistor with fine gate electrode』 *The International Symposium on Super-functionality*, (2004)
- 6) 渡辺康之, 家地洋之, 飯塚正明, 工藤一浩: 「ペンタセン蒸着膜を用いた静電誘導トランジスタの作製及びその特性」信学技報, OME2004-129, p.51, (2005)
- 7) 家地洋之, 渡辺康之, 飯塚正明, 工藤一浩: 「ペンタセン蒸着膜を用いた静電誘導トランジスタの作製及びその特性」有機エレクトロニクス研究会, (2005)
- 8) 渡辺康之, 家地洋之, 飯塚正明, 工藤一浩: 「ITO基板上に作製したペンタセン静電誘導トランジスタの特性」平成17年電気学会全国大会, K407-A3, pp.1-2, (2005)
- 9) 渡辺康之, 家地洋之, 飯塚正明, 工藤一浩: 「ショットキーゲート電極を用いたペンタセン静電誘導トランジスタの特性」第52回応用物理学学会学術講演会, 30a-YG-10, (2005)
- 10) 渡辺康之, 家地洋之, 工藤一浩: 「ソース電極表面処理によるペンタセン静電誘導トランジスタの特性向上」第66回応用物理学学会学術講演会 (2005)
- 11) K. L. Chopra, S.Major and D. K. Pandya: "Transparent conductors – A status review", *Thin Solid Films*, Vol.102, No.1, pp.1-46 (1983)
- 12) A.L.Dawar and J.C.Joshi: "Semiconducting transparent thin films: Their properties and applications", *J Mater Sci.*, Vol.19, No.1, pp.1-23 (1984)
- 13) 内海健太郎: 「有機EL用ITOターゲット」, 月間ディスプレイ, 9月号, pp.58-61 (2002)
- 14) Y. Segawa: "Optical properties of excitons in ZnO-related materials in U.V. region", *OYO BUTURI*, Vol.67, No.11, pp.1295-1298 (1998)
- 15) Y.Ohya, T.Niwa, T.Ban, and Y.Takahashi: "Thin Film Transistor of ZnO Fabricated by Chemical Solution Deposition", *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.40, pp. 297-298 (2001)
- 16) K.Nomura, H.Ohta, K.Ueda, T.Kamiya, M.Hirano, H.Hosono: "Thin Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor", *Science*, Vol.300, pp. 1269-1272 (2003)
- 17) R.L.Hoffman, B.J.Norris, and J.F.Wager: "ZnO based transparent thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.* Vol.82, pp. 733-735 (2003)
- 18) P.F.Carcia, R.S.McLean, M.H.Reilly, and G.Nunes, Jr: "Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by RF magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.* Vol.82, pp. 1117-1119 (2003)
- 19) J.Nishi, F.M.Hossain, S.Takagi, T.Aita, K.Saikusa, Y.Ohmaki, I.Ohkubo, S.Nishimoto, A.Ohtomo, T.Fukumura, F.Matsukusa, Y.Ohno, H.Koinuma, H.Ohno, and M.Kawasaki: "High Mobility Thin Film Transistor with Transparent ZnO Channels", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.42, L 347-L349 (2003)
- 20) K.Kudo and T.Moriizumi: "Photovoltaic Effects of Merocyanine-ZnO

- Cells”, *Jpn.J.Appl.Phys.* Vol.19, No.11, pp. L683-L685 (1980)
- 21) H.Iechi, T.Okawara, M.Iizuka, M.Sakai, M.Nakamura, K.Kudo :
“Investigation of Vertical Type Organic Device Using Thin-Film ZnO
Transparent Electrode,” *ICEL4*, Aug.27 o -11, KOREA (2003)
- 22) 家地洋之, 酒井正俊, 中村雅一, 工藤一浩 : 「ZnO透明電極を用
いた有機LEDの作製 (II) 」, 第64回応用物理学会学術講演会
(秋季), 口頭講演31p-YL-7 (2003)
- 23) 家地洋之, 酒井正俊, 中村雅一, 工藤一浩 : 「ワイドギャップ
ZnO半導体薄膜を用いたSITの作製」第51回応用物理学会28p-
ZN-8 (2004)
- 24) H. Iechi, M. Sakai, K. Nakamura, M. Iizuka, M. Nakamura, K. Kudo:
“VERTICAL TYPE ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICE USING
THIN-FILM ZnO ELECTRODE」*ICSM2004*, O-29, AUSTRALIA
(2004)
- 25) 家地洋之, 大河原健, 酒井正俊, 中村雅一, 工藤一浩 : 「酸化亜
鉛透明電極を用いた縦型有機デバイス」電気学会論文誌C特集号,
Vol.124No.6 pp.1207-1212 (2004)
- 26) 家地洋之, 渡辺康之, 酒井正俊, 中村雅一, 工藤一浩 : 「ワイド
ギャップZnO半導体薄膜を用いたSITの作製 (II) 」第65回応物学
会学術講演2a-ZR-10 (2004)
- 27) H. Iechi, M. Sakai, M. Nakamura, K. Kudo : “Vertical Type Organic
Light Emitting Transistor using Thin-Film ZnO”*SSDM2004* A-4-3,
Tokyo (2004)
- 28) H. Iechi, M. Sakai, M. Nakamura, K. Kudo : “Vertical type organic
devices using thin-film ZnO” *IDC-NICE2004* OA-2, KOREA (2004)
- 29) 家地洋之, 工藤一浩: 「ワイドギャップZnO半導体薄膜を用いた
縦型有機デバイス」平成17年電気学会全国大会シンポジウム
(21世紀における有機エレクトロニクス) S9-6 (2005)
- 30) J.Nishizawa, T.Terasaki, and J.Shibata: “Field-Effect Transistor
versus Analog Transistor (Static Induction Transistor)”, *IEEE Trans.*
Electron Devices, ED22, pp.185-197 (1975)
- 31) M.Shtein, J.Mapel, J.B.Benziger and Stephen R. Forrest: “Effects of
film morphology and gate dielectric surface preparation on the
electrical characteristics of OVPD pentacene thin-film transistors”
Appl Phys Lett 81 pp268 (2002)
- 32) Y.Kato, S.Iba, R.Teramoto, T.Sekitani and T.Someya : “High mobility
of pentacene field-effect transistors with polyimide gate dielectric
layers” *Appl Phys Lett.* 84 pp3789 (2004)
- 33) T.Sekitani, S.Iba, Y.Kato, and T.Someya : “Pentacene field-effect
transistors on plastic films operating at high temperature above
100°C” *A.P.L.* 85 pp3902 (2004)
- 34) H.Sirringhaus, N.Tessler and R.H.Friend: *Science*, 280 pp1741 (1998)
- 35) .Dodabalapur, Z.Bao, A.Makhija, J.G.Laquindanam, V.R.Raju, Y.Feng,
H.E.Katz and J.Rogers : *Appl.Phys.Lett.*, 73 pp142 (1998)
- 36) B. D. Cullity: “ *Elements of X-RAY Diffraction*”, second edition,
Massachusetts, USA (1977)
- 37) S. M. Sze : “*Physics of Semiconductor Devices 2nd Edition*”, WILEY-
INTERSCIENCE (1981)
- 38) 和田正信 : 「電子材料ハンドブック」, 朝倉書店 (1970)