

## ■S2 群 (ナノ・量子・バイオ) -2 編 (ナノエレクトロニクス)

### 4 章 有機ナノエレクトロニクス

(執筆者：染谷隆夫) [2010 年 6 月 受領]

#### ■概要■

シリコンやガリウム砒素など既存の無機半導体材料ではカバーしきれない新領域を開拓するため、有機半導体など有機材料を活用した新しいエレクトロニクスが注目を集めている。有機材料の多くは、低温あるいは室温近傍の温度でプロセスできるため、プラスチックフィルム上に容易に製造することができる。このため、軽量性、薄型性、可撓(とう)性、耐衝撃性に優れる。携帯電話、ノートパソコン、電子書籍用端末などモバイル機器の軽量・薄型化が進む中、今後の更なる改善には有機材料を使ったアプローチが重要になると考えられている。更に、有機材料の魅力は、印刷やリール・ツー・リール (Reel-to-reel) プロセスを利用して、大面積化が容易なことである。そのため、太陽電池、ディスプレイ、大面積センサなど、大面積が求められるアプリケーションでその強みを発揮すると期待される。最近の有機材料の進歩によって、移動度  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を越す塗布型有機半導体材料が報告されるようになり、更には有機太陽電池の効率も 6% を超えている。また、インクジェットをはじめとする印刷プロセスの解像度も上がり、パッシブデバイスだけでなく様々な有機アクティブデバイスが印刷で試作されるようになった。有機デバイスの用途も、軽量性や可撓性を活かした様々な用途が提案されるようになった。フレキシブル有機太陽電池はすでに商品化されており、今後は有機トランジスタや有機 EL を使った様々なフレキシブルディスプレイが市場に登場することとなり、有機ナノエレクトロニクスの大きな発展が期待できる。

#### 【本章の構成】

有機材料 (4-1 節)、プロセス (インクジェットなど) (4-2 節)、有機トランジスタ (4-3 節)、有機太陽電池 (4-4 節)、有機発光デバイス (4-5 節) に関して、材料から各種デバイスまでについて包括的に述べる。

## ■S2 群-2 編-4 章

### 4-1 有機材料

(執筆者：瀧宮和男) [2008 年 12 月 受領]

従来、有機材料は主に絶縁材としてエレクトロニクスに応用されてきた。これは、分子量にかかわらず、通常有機材料が閉核構造をもつため、有機固体中を自在に動くことができるキャリア種をもつことができないことによる。これに対し、近年、注目を集めている有機半導体材料は、拡張  $\pi$  電子系化合物を基本骨格とすることで、原子核に強く束縛されない  $\pi$  電子をもつため、有機材料固体中へのキャリア種（ホール、または電子）の注入が可能となる。そして、無機材料の半導体と同様に、キャリア輸送、電界発光、光電変換などの機能を発現する担体となる。

有機半導体材料とそれを応用したデバイスの一般的な特徴として、軽量、フレキシブル、低環境負荷などがあげられる。一方、材料化学の観点から有機半導体材料の特徴を考えると、構成要素が閉核構造の有機分子であることに起因し、(1) 真性半導体であること、(2) 有機分子が van der Waals 相互作用により凝集した分子性固体であるため、無機半導体と比較して構成要素間の原子（分子）軌道の重なりが小さいこと、(3) 構造の自由度が高く、設計・合成が可能なこと、があげられる。(1) に関しては、後述のように、有機半導体は個々の材料の主要なキャリア種で便宜的に p 型、n 型材料と分類されるが、これは材料のフロンティア軌道のエネルギーレベル (HOMO または LUMO) とデバイスにおいて用いられる電極金属の仕事関数の相対的關係により、どちらのキャリア注入がより容易かということを示しているに過ぎず、本質的なものではないことを意味する。(2) は、キャリア輸送という観点からは負の要因であり、共有結合性固体からなる無機半導体と比較してキャリア移動度が劣ることを示唆する。(3) は、望みの電子状態やプロセス適合性をもつ半導体材料を設計・合成できることであり、他の材料系では見られない有機材料の際立った特徴といえる。

本節では、有機半導体材料、なかでも主に有機トランジスタとして応用されている材料を中心に紹介する。有機半導体材料は、主要キャリア種による分類 (p 型、n 型)、分子量による分類 (低分子材料、高分子材料)、適合する製膜プロセスによる分類 (蒸着法、塗布法) が可能であるが、本節では、主要キャリア種による分類と適合する製膜プロセスによる分類により、p 型蒸着材料、p 型塗布材料、n 型蒸着材料、及び n 型塗布材料の 4 種類の材料系について、これまでに報告されている主要な材料の化学構造と文献記載の電界効果移動度をまとめる (図 4・1)。なお、近年膨大な数の材料の開発と特性が報告されているが、本節ではこれらすべてをカバーするのではなく、今後の応用展開の可能性を考え、それぞれの材料系で括弧内に示す程度の移動度が報告されている材料に主眼をおき紹介する。

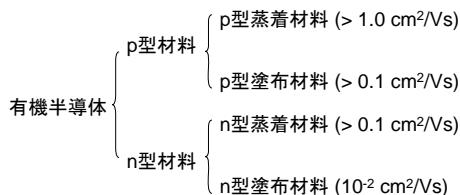


図 4・1 有機半導体材料の分類

#### 4-1-1 p 型蒸着材料

炭素材料のひとつであるグラファイトは、ベンゼン環が平面状に無限に縮合した化学構造をもつが、その一部を切り出した分子構造をもつ縮合多環芳香族は古くから有機半導体として研究されてきた分子群である。このような拡張 $\pi$ 電子系のフロンティア分子軌道を見ると、最高占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbitals : HOMO) のエネルギーレベルが通常用いられる電極金属の仕事関数と比較的良好なマッチングをもつ。このため、多くの拡張 $\pi$ 電子系化合物では、HOMO へのホール注入 (すなわち、HOMO から電極への電子の取り出し) が容易であり、p 型の半導体特性を示す。逆に最低非占有軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbitals : LUMO) への電子の注入は比較的困難であり、後述のように、これが n 型有機半導体材料を探索するうえでの難しさの一因ともなる。

縮合多環芳香族化合物のうち、最も基本的な系のひとつが、ベンゼン環が直線状に縮合したアセン系化合物であり、なかでも 5 環系のペンタセン (図 4・2) は有機トランジスタに用いられる有機半導体を代表する化合物である<sup>1)</sup>。ペンタセンの薄膜トランジスタにおける電界効果移動度は、多くの研究グループにより  $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を越えることが報告されており、最高値は  $5.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達する<sup>2)</sup>。また、現時点においてペンタセンは有機トランジスタの基礎・応用研究における標準的な材料でもある。しかし、ペンタセンは化学的な安定性に欠け、大気中や可視光照射の条件下で分解することが知られている。また、空気を飽和させた希薄溶液中でのペンタセンの半減期は数時間という報告もあり<sup>3)</sup>、半導体材料そのものの不安定性はトランジスタの長期安定性について問題となることが予想される。

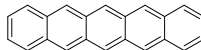


図 4・2 ペンタセンの分子構造

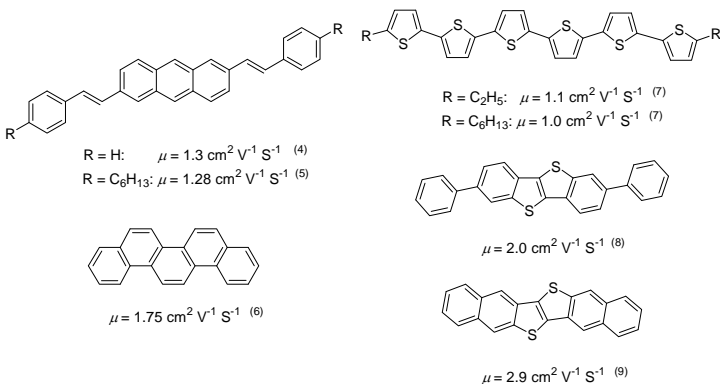
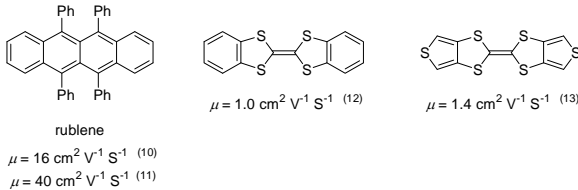


図 4・3 薄膜デバイスにおいて高移動度を示す p 型有機半導体材料

そこで、安定な半導体材料の探索が世界的に行われており、その一つのアプローチとして新規な半導体材料を有機化学的に合成する試みも活発化している。このような研究により、「安定な」p 型半導体材料の報告も少なくない。しかし、ペンタセンに匹敵するようなデバ

イス特性を示す材料は限られており、これまでに蒸着により作製された薄膜デバイスにおいてホール移動度が  $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を越えると報告されている半導体材料の分子構造と移動度を **図 4-3** に示す。

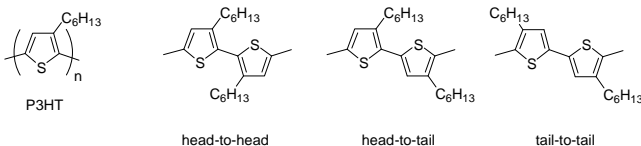
これらの有機半導体の蒸着膜は結晶性の微粒子から構成されており、移動度向上のためには、粒界や結晶性の制御が重要となる。この点については本節では扱わないが、結晶粒界の影響を排除して **intrinsic** な有機半導体のキャリア移動度がどの程度であるか、というのは興味深い問題である。実際に、単結晶試料を用いて作製された有機トランジスタも検討されており、予想どおり薄膜トランジスタの移動度を上回ることが知られている<sup>10)</sup>。気相成長により作製したルブレンの単結晶上に作製されたトランジスタでは最高で  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達する電界効果移動度が報告されており<sup>11)</sup>、薄膜トランジスタよりも一桁程度高い。また、有機半導体の溶液を基板上に直接塗布し基板上に単結晶を成長させ、その特性を評価した単結晶トランジスタも報告されている<sup>12), 13)</sup>。単結晶トランジスタの場合、単結晶試料の作製方法により特性が異なることが問題の一つであり、有機半導体材料の単結晶を作製する汎用的な技術の確立が望まれる。



**図 4-4** 単結晶有機トランジスタ材料

#### 4-1-2 p 型塗布材料

上記のように蒸着により製膜可能な半導体材料が低分子化合物であるのに対し、可溶性の材料を用いた塗布プロセス有機 TFT の研究は、ポリ (3-ヘキシル) チオフェン (P3HT) に代表されるようなポリチオフェン系共役高分子を用いることで開始された<sup>14)</sup>。P3HT には、チオフェン環上のヘキシル基の相対的な位置により 3 種の異なる部分構造が存在し得る (**図 4-5**)。このうち、電子材料として最も望ましい“head-to-tail”の結合様式をもつ位置規則的 (regio-regular) な P3HT (rr-P3HT) が合成できるようになったことが<sup>15), 16)</sup>、P3HT の電子材料としての有用性を高めたといってもよい。実際に、不規則な構造の P3HT に比べ、rr-P3HT では、高分子主鎖中における拡張された共役と固体状態におけるラメラ状の分子配向が特徴であり、塗布により作製されたトランジスタにおいて  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達する移動度を実現する<sup>17)</sup>。その一方で、高度に拡張した共役のため HOMO のエネルギーレベルが高く、大気中で容易に酸化されてしまい、トランジスタにおいて完全なオフ状態を実現できない欠点がある。



**図 4-5** ポリ (3-ヘキシル) チオフェンと三種の結合様式

この問題を解決するため、電子供与性のアルキル基の数を減じることで酸化に対する安定化を図った PQT-12 が開発された。PQT-12 は良好な大気安定性を実現しつつ、rr-P3HT と同程度かそれを凌ぐ程の高い移動度 ( $\sim 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を示すことが報告されている<sup>18)</sup>。

更に、PQT-12 の構造ユニットの中央の無置換ピチオフェン部分を他の縮合芳香環で置き換えたポリマーも開発されており<sup>19)-22)</sup>、これらは安定性と優れた半導体特性を併せもつ高分子材料として注目されている。特に PBTBT は塗布により作製したトランジスタで移動度  $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を実現しており、注目に値する<sup>19), 20)</sup>。

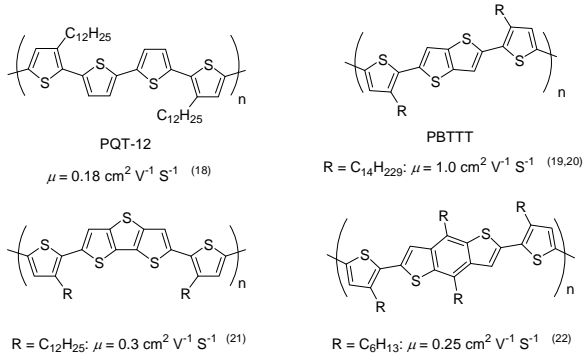


図 4・6 新しい p 型高分子有機半導体材料

高分子材料は重合度（または分子量）の異なる化合物の混合物であるため、その物性は、個々の化合物特性とそれらの組成比から導出される統計的な平均と考えられる。また、合成条件や合成バッチによる依存性を完全に排除することは難しいため、材料の均一性が劣ることは避けがたい欠点ともなり得る。そこで、最近、低分子化合物を用いた可溶性材料の探索も行われており、上記の蒸着系材料の骨格に可溶性置換基を導入した材料が開発されている。このなかでも、ペンタセンの分子短軸方向に嵩高いトリイソプロピルシリルエチニル (TIPS) 基を導入した TIPS-pentacene は (図 4・7)、溶液のキャストにより作製したトランジスタで  $1.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  もの高移動度を実現している<sup>23), 24)</sup>。また、ペンタセン骨格をアントラジチオフェンとした類似の化合物も開発されており、その移動度は  $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達する<sup>25)</sup>。

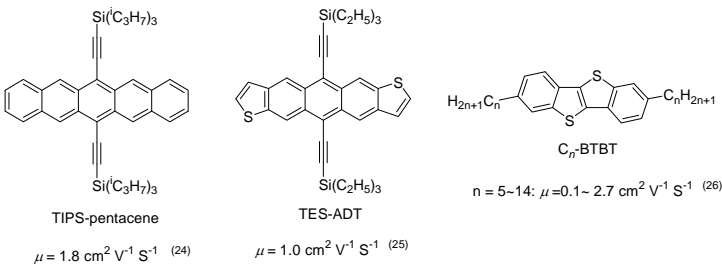


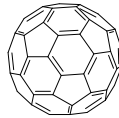
図 4・7 高い特性を示す可溶性 p 型低分子半導体材料

一方、[1]ベンゾチエノ[3,2-b]ベンゾチオフェンの分子長軸方向に長鎖のアルキル基を導入

した  $C_n$ -BTBT (図 4・7) はスピンコート膜を用いたトランジスタで、最高で  $2.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  もの高い移動度を示すことが報告されている<sup>26)</sup>。これらの材料の分子配向の研究から、材料の溶解性を改善する目的で導入された置換基は、薄膜中で材料が自己凝集し規則的な分子配向をとるための「配向基」としての役割も果たしていることが示唆されており<sup>27)</sup>、このことは塗布材料開発の際の指針の一つとして興味深い。

#### 4-1-3 n 型蒸着材料

4-1-1 項で述べたように、一般的な有機  $\pi$  電子系化合物の LUMO のエネルギーレベルと電極金属との仕事関数のミスマッチから、p 型と比較して n 型有機半導体を開発することは容易ではない。このようななかで、比較的低い LUMO エネルギーをもつ材料が C60 であり、蒸着薄膜を用いたトランジスタが 1995 年に報告された<sup>28)</sup>。最近では、プロセスの最適化により移動度  $5.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という報告もあり<sup>29), 30)</sup>、p 型材料のペンタセンと同程度の最高移動度を実現している。しかし、C60 トランジスタは大気中ではその特性を大きく減じることも知られており、大気中でも安定な n 型材料が求められている。



$$\mu = -5.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1} \quad (29,30)$$

図 4・8 C60 の分子構造

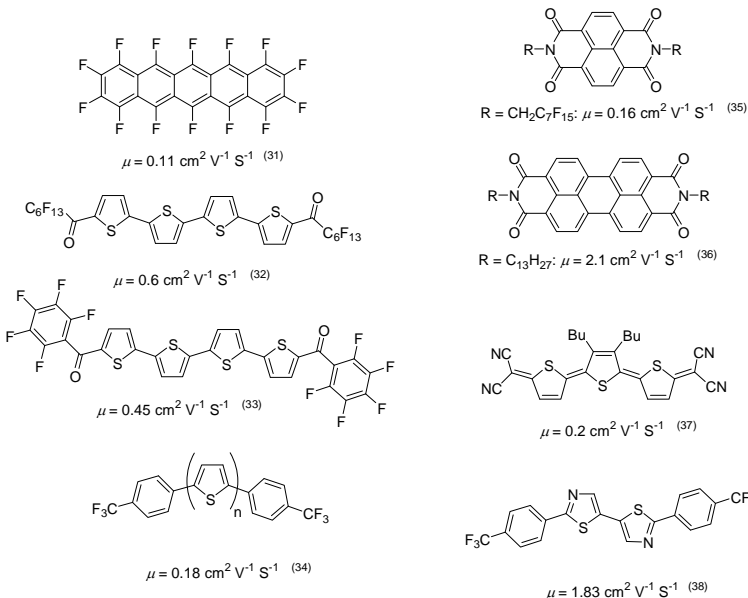


図 4・9 代表的な n 型有機半導体材料

一方, n 型有機半導体を開発する有力な手法として, p 型半導体材料の骨格に強力な電子吸引基を導入することで LUMO のエネルギーレベルを下げる試みが広く行われている. 電子吸引基としては, フッ素 (-F), シアノ基 (-CN), カルボニル基 (-C=O), フルオロアルキル基 (-C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>), ペンタフルオロフェニル基 (-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) などがあげられる. これらの置換基を導入することで開発された主な材料の分子構造を 図 4・9 に示す.

これらの n 型材料は LUMO エネルギーレベルの低下が不十分な場合が多く, トランジスタとした場合, 高い閾電圧を示し, また大気に対する安定性にも問題がある場合が多い. 最近, 電気化学的に決定できる n 型有機半導体材料の還元電位から, 大気安定性に関する指針が提案されている<sup>39),40)</sup>. それによると, 飽和甘こう電極 (SCE) を基準電極として, -0.1 V より高い還元電位をもつ材料が大気安定性を示すとされている. このような材料としては, ジシアノメチレン部位を有するチエノキノイド化合物やナフタレンテトラカルボキシイミド誘導体, ペリレンテトラカルボキシイミド誘導体, 過フッ素化フタロシアニン銅錯体などが知られている. 図 4・10 にこれらの構造と薄膜トランジスタにおける移動度を示す.

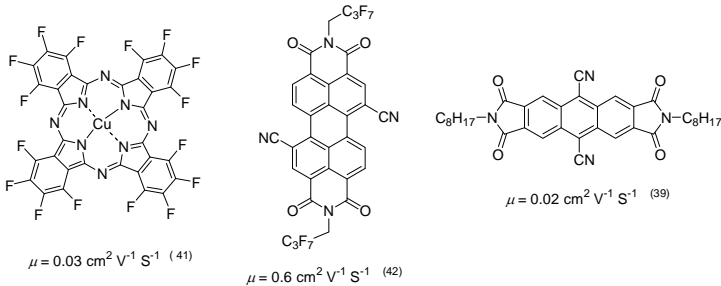


図 4・10 大気中で安定な型有機半導体材料

以上のように, n 型材料に関しても近年の精力的な材料探索研究により, p 型半導体レベルの移動度, 更には大気中での安定化も達成されており, 今後実用化に向けた展開が期待される状況にある.

#### 4-1-4 n 型塗布材料

n 型塗布材料の開発が最も進捗が遅れている材料分野である. 2003 年にラダー状の高分子を用いた塗布によるトランジスタが発表されたが移動度は低いものであった. その後, 可溶性の低分子材料を用いた n 型塗布材料や可溶性フラーレン誘導体も報告されたが, 移動度も低いうえに大気中での安定性に問題があった (図 4・11).

これに対し, 最近, 大気中でも安定で比較的高い特性を示す低分子材料が報告されはじめている. これは, 材料の還元電位 (すなわち LUMO レベル) の調整, 及び置換基の工夫による可溶性の付与とガスバリア性の実現によるところが大きい. また, ポリマー主鎖中への電子吸引部位の導入も試みられており, 塗布可能で大気中でも安定な n 型ポリマー材料も現実のものとなりつつある (図 4・12). このように, 分子構造と物性の相関研究の深化と分子設計指針の明確化により, 従来, 困難とされてきた n 型塗布材料が現実のものとなりはじめたことは, 有機半導体の可能性を示すものであり, 今後の材料開発の更なる展開が期待される.

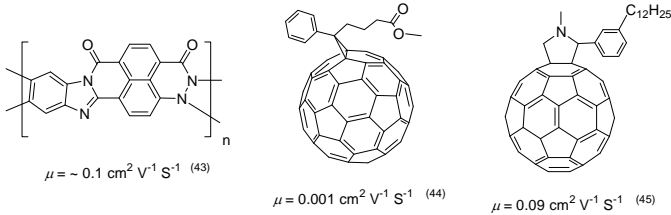


図 4・11 初期の可溶性 n 型有機半導体材料

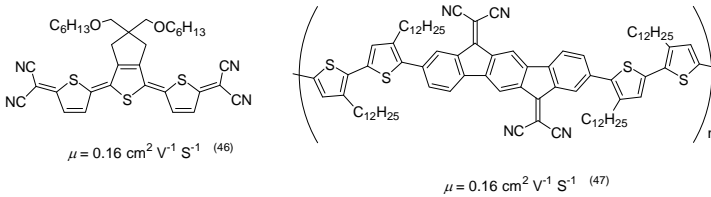


図 4・12 大気中で安定な可溶性 n 型材料

#### ■参考文献

- 1) D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, and D. G. Schlom, "Pentacene organic thin-film transistors-molecular ordering and mobility," IEEE Electron Device Lett., vol.18, pp.87-89, 1997.
- 2) S. Lee, B. Koo, J. Shin, E. Lee, H. Park, and H. Kim, "Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance," Appl. Phys. Lett., vol.88, pp.162109-3, 2006.
- 3) A. Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross, and T. Siegrist, "Photochemical Stability of Pentacene and a Substituted Pentacene in Solution and in Thin Films," Chem. Mater., vol.16, pp.4980-4986, 2004.
- 4) H. Klauk, U. Zschieschang, R. T. Weitz, H. Meng, F. Sun, G. Nunes, D. E. Keys, C. R. Fincher, and Z. Xiang, "Organic Transistors Based on Di (phenylvinyl) anthracene: Performance and Stability," Adv. Mater., vol.19, pp.3882-3887, 2007.
- 5) H. Meng, F. Sun, M. B. Goldfinger, F. Gao, D. J. Londono, W. J. Marshal, G. S. Blackman, K. D. Dobbs, and D. E. Keys, "2,6-Bis[2-(4-pentylphenyl)vinyl]anthracene: A Stable and High Charge Mobility Organic Semiconductor with Densely Packed Crystal Structure," J. Am. Chem. Soc., vol.128, pp.9304-9305, 2006.
- 6) H. Okamoto, N. Kawasaki, Y. Kaji, Y. Kubozono, A. Fujiwara, and M. Yamaji, "Air-assisted High-performance Field-effect Transistor with Thin Films of Picene," J. Am. Chem. Soc., vol.130, pp.10470-10471, 2008.
- 7) M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, and W. Weber, "Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors," Adv. Mater., vol.15, pp.917-922, 2003.
- 8) K. Takimiya, H. Ebata, K. Sakamoto, T. Izawa, T. Otsubo, and Y. Kunugi, "2,7-Diphenyl[1]benzothieno [3,2-b]benzothiophene, A New Organic Semiconductor for Air-Stable Organic Field-Effect Transistors with Mobilities up to 2.0 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>," J. Am. Chem. Soc., vol.128, pp.12604-12605, 2006.
- 9) T. Yamamoto and K. Takimiya, "Facile Synthesis of Highly -Extended Heteroarenes, Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f] chalcogenopheno[3,2-b]chalcogenophenes, and Their Application to Field-Effect Transistors," J. Am. Chem. Soc., vol.129, pp.2224-2225, 2007.
- 10) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, "Elastomeric Transistor Stamps: Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals," Science, vol.303, pp.1644-1646, 2004.
- 11) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, "Very high-mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels," Appl.



- Phys. Lett., vol.90, pp.102120-3, 2007.
- 12) M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, and C. Rovira, "Single-crystal organic field-effect transistors based on dibenzo-tetrathiafulvalene," *Applied Physics Letters*, vol.86, pp.012110-3, 2005.
  - 13) M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, and C. Rovira, "High Mobility of Dithiophene-Tetrathiafulvalene Single-Crystal Organic Field Effect Transistors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol.126, pp.984-985, 2004.
  - 14) Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, "Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility," *Appl. Phys. Lett.*, vol.69, pp.4108-4110, 1996.
  - 15) R. D. McCullough and R. D. Lowe, "Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes)," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp.70-72, 1992.
  - 16) T. A. Chen and R. D. Rieke, "The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer: nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization," *J. Am. Chem. Soc.*, vol.114, pp.10087-10088, 1992.
  - 17) H. Siringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw, "Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers," *Nature*, vol.401, pp.685-688, 1999.
  - 18) B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, "High-Performance Semiconducting Polythiophenes for Organic Thin-Film Transistors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol.126, pp.3378-3379, 2004.
  - 19) I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, and M. F. Toney, "Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility," *Nat. Mater.*, vol.5, pp.328-333, 2006.
  - 20) B. H. Hamadani, D. J. Gundlach, I. McCulloch, and M. Heeney, "Undoped polythiophene field-effect transistors with mobility of  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ," *Appl. Phys. Lett.*, vol.91, pp.243512-3, 2007.
  - 21) J. Li, F. Qin, C. M. Li, Q. Bao, M. B. Chan-Park, W. Zhang, J. Qin, and B. S. Ong, "High-Performance Thin-Film Transistors from Solution-Processed Dithienothiophene Polymer Semiconductor Nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol.20, pp.2057-2059, 2008.
  - 22) H. Pan, Y. Li, Y. Wu, P. Liu, B. S. Ong, S. Zhu, and G. Xu, "Low-Temperature, Solution-Processed, High-Mobility Polymer Semiconductors for Thin-Film Transistors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol.129, pp.4112-4113, 2007.
  - 23) J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, and S. R. Parkin, "Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order," *J. Am. Chem. Soc.*, vol.123, pp.9482-9483, 2001.
  - 24) S. K. Park, T. N. Jackson, J. E. Anthony, and D. A. Mourey, "High mobility solution processed 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene organic thin film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol.91, pp.063514-3, 2007.
  - 25) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, C. C. Kuo, and T. N. Jackson, "Organic Field-Effect Transistors from Solution-Deposited Functionalized Acenes with Mobilities as High as  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ," *J. Am. Chem. Soc.*, vol.127, pp.4986-4987, 2005.
  - 26) H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, and T. Yui, "Highly Soluble [1]Benzothieno[3,2-b]benzothiophene (BTBT) Derivatives for High-Performance, Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol.129, pp.15732-15733, 2007.
  - 27) T. Izawa, E. Miyazaki, and K. Takimiya, "Molecular Ordering of High-Performance Soluble Molecular Semiconductors and Re-evaluation of Their Field-Effect Transistor Characteristics," *Adv. Mater.*, vol.20, pp.3388-3392, 2008.
  - 28) R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, and R. M. Fleming, "C60 thin film transistors," *Applied Physics Letters*, vol.67, pp.121-123, 1995.
  - 29) K. Itaka, M. Yamashiro, J. Yamaguchi, M. Haemori, S. Yaginuma, Y. Matsumoto, M. Kondo, and H. Koinuma, "High-Mobility C60 Field-Effect Transistors Fabricated on Molecular- Wetting Controlled Substrates," *Adv. Mater.*, vol.18, pp.1713-1716, 2006.
  - 30) X. H. Zhang, B. Domercq, and B. Kippelen, "High-performance and electrically stable C60 organic field-effect

- transistors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.91, pp.092114-3, 2007.
- 31) Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, and S. Tokito, “Perfluoropentacene: High-Performance p-n Junctions and Complementary Circuits with Pentacene,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.126, pp.8138-8140, 2004.
  - 32) M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, and T. J. Marks, “Organic Thin-Film Transistors Based on Carbonyl-Functionalized Quaterthiophenes: High Mobility N-Channel Semiconductors and Ambipolar Transport,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.127, pp.1348-1349, 2005.
  - 33) J. A. Letizia, A. Facchetti, C. L. Stern, M. A. Ratner, and T. J. Marks, “High Electron Mobility in Solution-Cast and Vapor-Deposited Phenacyl-Quaterthiophene-Based Field-Effect Transistors: Toward N-Type Polythiophenes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.127, pp.13476-13477, 2005.
  - 34) S. Ando, J.-i. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, “High Performance n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on -Electronic Systems with Trifluoromethylphenyl Groups,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.127, pp.5336-5337, 2005.
  - 35) H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y. Y. Lin, and A. Dodabalapur, “A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility,” *Nature*, vol.404, pp.478-481, 2000.
  - 36) S. Tatemichi, M. Ichikawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi, “High mobility n-type thin-film transistors based on N,N’ -ditridecyl perylene diimide with thermal treatments,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.89, pp.112108-3, 2006.
  - 37) R. J. Chesterfield, C. R. Newman, T. M. Pappenfus, P. C. Ewbank, M. H. Haukaas, K. R. Mann, L. L. Miller, and C. D. Frisbie, “High Electron Mobility and Ambipolar Transport in Organic Thin-Film Transistors Based on a-Stacking Quinoidal Terthiophene,” *Adv. Mater.*, vol.15, pp.1278-1282, 2003.
  - 38) S. Ando, R. Murakami, J.-i. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, “n-Type Organic Field-Effect Transistors with Very High Electron Mobility Based on Thiazole Oligomers with Trifluoromethylphenyl Groups,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.127, pp.14996-14997, 2005.
  - 39) Z. Wang, C. Kim, A. Facchetti, and T. J. Marks, “Anthracenedicarboximides as Air-Stable N-Channel Semiconductors for Thin-Film Transistors with Remarkable Current On-Off Ratios,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.129, pp.13362-13363, 2007.
  - 40) B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, and T. J. Marks, “Tuning Orbital Energetics in Arylene Diimide Semiconductors. Materials Design for Ambient Stability of n-Type Charge Transport,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.129, pp.15259-15278, 2007.
  - 41) Z. Bao, A. J. Lovinger, and J. Brown, “New Air-Stable n-Channel Organic Thin Film Transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.120, pp.207-208, 1998.
  - 42) B. A. Jones, M. J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, and M. R. Wasielewski, “High-Mobility Air-Stable n-Type Semiconductors with Processing Versatility: Dicyanoperylene-3,4,9,10-bis (dicarboximides),” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol.43, pp.6363-6366, 2004.
  - 43) A. Babel and S. A. Jenekhe, “High Electron Mobility in Ladder Polymer Field-Effect Transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.125, pp.13656-13657, 2003.
  - 44) C. Waldauf, P. Schilinsky, M. Perisutti, J. Hauch, and C. J. Brabec, “Solution-Processed Organic n-Type Thin-Film Transistors,” *Adv. Mater.*, vol.15, pp.2084-2088, 2003.
  - 45) M. Chikamatsu, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, K. Yase, and K. Kikuchi, “Solution-processed n-type organic thin-film transistors with high field-effect mobility,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.87, pp.203504-3, 2005.
  - 46) S. Handa, E. Miyazaki, K. Takimiya, and Y. Kunugi, “Solution-Processible n-Channel Organic Field-Effect Transistors Based on Dicyanomethylene-Substituted Terthienoquinoid Derivative,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.129, pp.11684-11685, 2007.
  - 47) H. Usta, A. Facchetti, and T. J. Marks, “Air-Stable, Solution-Processable n-Channel and Ambipolar Semiconductors for Thin-Film Transistors Based on the Indenofluorenebis(dicyanovinylene) Core,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol.130, pp.8580-8581, 2008.

## ■S2 群-2 編-4 章

### 4-2 プロセス

(執筆著：八瀬清志) [2009年3月 受領]

#### 4-2-1 はじめに

有機薄膜デバイスとしての薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor : TFT)、有機電界発光 (Electroluminescent : EL) 及び薄膜太陽電池の構造を図 4・13 に示す。いずれも、基板の上に電極・有機層・上部電極と積層した構造を有するものである。したがって、構造的には、電極と活性層としての有機薄膜をパターンニングし、目的とするデバイス、モジュールあるいはパネル全面にアレイ化する必要がある。この場合、EL ディスプレイにおいては、画素 (ピクセル) ごとに発光層としての赤緑青 (RGB) の色素の塗り分けが必要であり、その制御素子としての TFT においては、画素ごとに配置することが必要となる。現状では、フォトリソグラフィ法を利用した微細パターンの作製が行われているが、将来的には、インクジェット法や各種印刷法を用いた大面積かつ高精細なパターンニング技術の開発が要請されている<sup>1),2)</sup>。

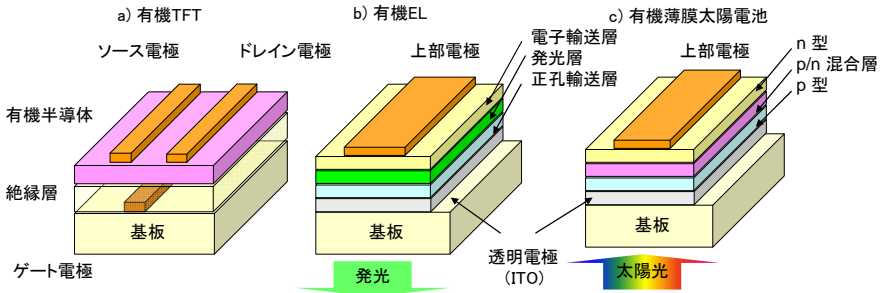


図 4・13 有機薄膜デバイスの構造

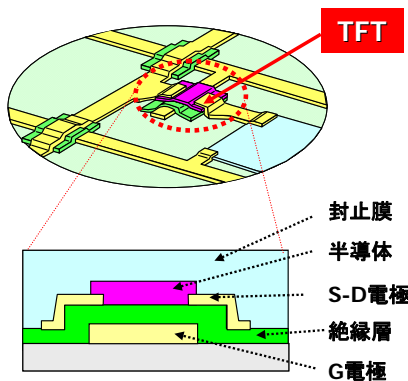


図 4・14 画素制御用薄膜トランジスタ (TFT) と断面構造

LCD, EL, 及び電子ペーパーなどのディスプレイにおいては、100~300  $\mu\text{m}$  角の画素ごと

にスイッチまたは電荷注入用のトランジスタが必要である (図 4・14)。現在、電極、半導体及び絶縁・封止などの電気的性質の異なる部材をインク化することで、プラスチック基板上にパターンを形成する試みが行われており、これによりはじめて表示パネルのフレキシブル化が可能となる。

#### 4-2-2 各種印刷法

有機デバイスを作成する場合、溶液系からのスピコート法が一般的に用いられている。しかし、パターンニングを行う場合には、図 4・15 に示すような各種印刷法がある。

金属板の表面をエッチングで文字や絵をパターンニングした原版をローラに巻き付けたオフセット (a)、凸版 (b)、凹版 (c)、及びグラビア印刷 (d) があり、パターン化したプラスチックシートのメッシュを用いるスクリーン印刷 (e) に加え、版を必要としないインクジェット法 (f) がある。(a) から (e) では粘性の高いインクが、一方、インクジェット印刷 (f) では低いものが用いられている。これらは、いずれも新聞や書籍などを印刷する際に用いられているものである。精細度やインクとしての顔料溶液の濃度や溶媒によって用いる手法を選択している。

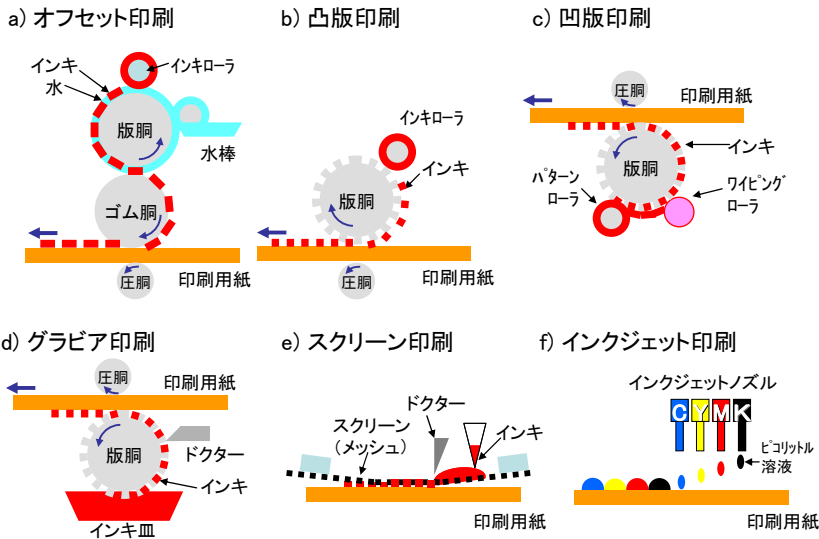


図 4・15 各種印刷法

細かなパターンニングを必要としない有機薄膜太陽電池では、n 型半導体としてのフラーレン誘導体を分散させた p 型の高分子半導体をスクリーン印刷で作製したり、有機 EL ディスプレイの赤 (R)、緑 (G) 及び青 (B) の画素の塗りわけをインクジェット法で行ったりしている。

しかし、図 4・15 に示す既存の印刷法においては、版の微細加工を含めて、精細度において  $10\ \mu\text{m}$  以下にすることが難しい。唯一、インクジェット法では数  $\mu\text{m}$  での描画は可能である。

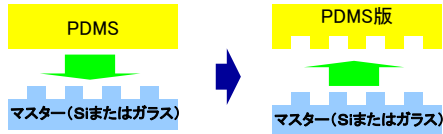
しかし、この場合は、被転写基板表面をフォトリソグラフィ法を用いて、噴出インキが他の部分にいかないように、表面処理したバンク（土手）を予め作製することが必要である。その意味で、工程が多くかかるため、タクトタイムが長くなってしまう。

少なくとも、有機 TFT においては、ソース電極（S）とドレイン電極（D）の間隔（チャンネル長： $L$ ）を小さくすることで、素子のスイッチング特性が良くなることは知られており、数 $\mu\text{m}$ でのチャンネル長を確保できれば、ポリチオフェン（Regio-Regular poly-3-hexylthiophene：P3HT）などの通常の導電性高分子においても、 $10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$  オーダーの移動度と  $10^5$  の on/off 比を保証できる。その意味で、サブ $\mu\text{m}$ での描画が可能なマイクロコンタクトプリント（ $\mu\text{CP}$ ）法が着目されるようになってきた<sup>3),4)</sup>。

#### 4-2-3 大面積・高精細印刷法としてのマイクロコンタクトプリント法

図 4・16 にマイクロコンタクトプリント法の手順を示す。まず、表面を電子ビームまたはフォトリソグラフィを用いて微細なパターンを形成したシリコンまたはガラスをマスターとして、ジメチルシロキサン（シリコーンゴムのモノマー）を滴下し、加熱・固化させる。これを版として、表面に、導電性材料（電極、配線）、絶縁材料及び半導体材料のインクを PDMS 版の表面にコーティングし、所定の被印刷物（プラスチック基板）に転写する。基本的には、凸版印刷と同様な手法であるが、凸版印刷の版胴が金属であるのに対し、このマイクロコンタクトプリント法では、柔軟性に富むシリコーンゴムを用いている。

##### a) PDMS版の作製



##### b) インキングと印刷

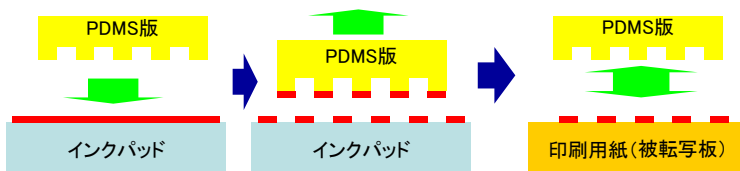


図 4・16 マイクロコンタクトプリント法

既存の印刷法においては、シアン（C）、イエロー（Y）、マゼンタ（M）及びブラック（K）のインキを「塗り分ける」ことで、カラー表示が可能であるが、有機デバイスにおいては、有機半導体、電極、絶縁層などの異なる部材を「塗り重ねる」ことが必要である。そのため、より精度の高い位置合わせに加え、シリコーンゴムのゴム状の弾性（エラストマー性）を利用したコンフォーマル印刷（Comformal Printing）が重要で、数百 nm からサブ $\mu\text{m}$ の段差を有する、すでにパターン印刷した表面、すなわち凹凸表面への印刷技術の開発が必要である。現在、このマイクロコンタクトプリント法を用いて有機 TFT の印刷が試みており、15 cm 角

のポリカーボネートシート上に 100 ppi (画素サイズ:  $254\mu\text{m}$ ) の TFT アレイの印刷に成功している (図 4-17) <sup>5)</sup>。

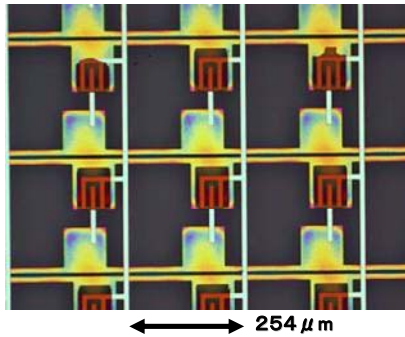


図 4-17 ポリカーボネート基板上に全印刷法で作製した 100 ppi の有機 TFT アレイ (ゲート, ソース・ドレイン電極: 銀ナノ粒子, 半導体: ポリチオフェン, 絶縁層: ポリビニルフェニレン)

#### 4-2-4 おわりに

プラスチック基板上的全印刷有機 TFT の作製と, それによるフレキシブルディスプレイは, 真空を用いない電子デバイスの製造に大きな一歩を示すとともに, ユビキタス情報化社会の実現に近づいたといえる. 以下にフレキシブル・プリンタブル有機エレクトロニクスの展望を, 既存のシリコンを用いたエレクトロニクスとの比較を示す.

- ・材料: シリコン単結晶を除き製膜材料の 90% は除去 ⇔ 必要な部材を必要なところに (省資源プロセス)
- ・プロセス: フォトリソグラフィ (多段工程), 真空・高温 ⇔ 印刷 (高速化も可能), 大気中・室温 (省エネ・短時間プロセス)
- ・製品: 剛直, 落とすと壊れる ⇔ ソフト, 軽い, 曲げることができる, 落としても壊れない
- ・初期投入資本: フォトリソグラフィ・真空ライン及び高品質クリーンルームは高額 ⇔ 印刷装置は電子線描画装置などに比べて安く, 装置内のみのクリーン化で十分

#### ■参考文献

- 1) 八瀬清志, “有機分子デバイスの製造技術 I 真空蒸着法,” 応用物理, vol.77(1), pp.56-60, 2008.
- 2) 八瀬清志, “有機分子デバイスの製造技術 II 印刷法,” 応用物理, vol.77(2), pp.173-177, 2008.
- 3) J. Tien, Y. Xia, G. M. Whitesides, “In Microcontact Printing of SAMs,” A. Ulman (Ed.), vol.24, Academic Press, London, U.K., 1998.
- 4) 藤平正道, “マイクロコンタクトプリンティング,” 日本印刷学会誌, vol.41(5), pp.261-278, 2004.
- 5) K. Matsuoka, O. Kina, M. Koutake, K. Noda, H. Yonehara, and K. Yase, “Polymer Network LCD Driven by Printed OTFTs on Plastic Substrate: Printed Electronics Toward the Realization of Flexible Display,” 15th International Display Workshop (IDW08), vol.AMD1-4L, Dec. 2008 (Niigata).

## ■S2 群-2 編-4 章

## 4-3 有機トランジスタ

(執筆者：工藤一浩) [2009年1月 受領]

## 4-3-1 はじめに

有機材料は、軽量かつ柔軟かく曲げやすいといった特徴に加え、塗布法や印刷などの低温・簡易プロセスによる低価格化が期待できることから、有機薄膜トランジスタ (TFT: Thin Film Transistor) に関する研究が注目されている。特に、有機エレクトロニクス研究分野では、有機 EL (Electroluminescence) 素子などの表示素子を用いたフレキシブルディスプレイや印刷法で作製した有機電子素子を用いた情報タグの実現化をターゲットとして産学連携のもとで研究が推進されている。しかしながら、実用的有機トランジスタの実現には、材料、デバイス構造、作製プロセスの検討に加え、安定性、寿命に関する課題を解決する必要がある。

## 4-3-2 有機トランジスタ構造

有機半導体材料を用いたトランジスタは 1980 年初期から主に日本の研究グループ<sup>1)-3)</sup> から報告され、現在までに数多くの低分子系、高分子系材料が報告されている<sup>4)</sup>。最近では、 $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$  を越える電界効果移動度が得られ、ルブレンなどの単結晶では  $20\sim 40\text{ cm}^2/\text{Vs}$  の高い値<sup>5)</sup> が得られている。有機半導体材料で低分子系材料の多くは蒸着法が使われているが、期待されている塗布法、印刷法においては、高分子系材料を中心に検討されている。図 4-18 に代表的有機半導体の分子構造を示す。

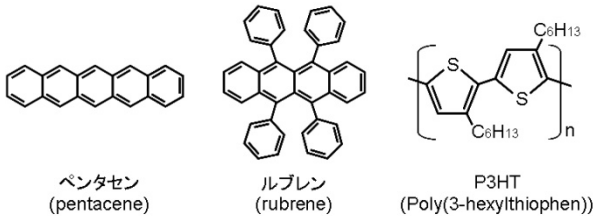


図 4-18 代表的有機半導体の分子構造

有機トランジスタのデバイス構造をキャリアの流れる方向に着目して大きく分類すると、図 4-19 に示すように、キャリアが有機半導体/ゲート絶縁膜界面に沿って流れる横型構造と、キャリアが有機半導体の膜厚方向に流れる縦型構造とに大別することができる。前者は、Si 系トランジスタで主流である横型電界効果トランジスタ (FET: Field Effect Transistor) 構造であり、ソース・ドレイン電極を有機半導体薄膜の上部か下部に形成するかにより、トップコンタクト型とボトムコンタクト型と呼ばれている。一方、縦型トランジスタ<sup>6)</sup> はキャリアが薄膜の膜厚方向に流れる構造で容易に短チャネル化ができることから、有機トランジスタで課題となっている低動作電圧化、大電流化、高速化を実現することが可能である。

一方、有機 TFT をフレキシブル基板上に作製する場合には薄膜作製温度とパターン位置合わせが重要であり、特に印刷法を適用する場合は、ゲート絶縁膜、半導体膜層における材料・溶媒選択と積層界面における混合化と剥離現象を押さえる必要がある。

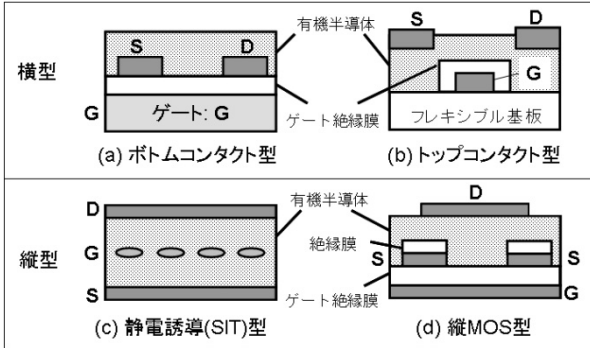


図 4・19 代表的有機トランジスタの構造

### 4-3-3 有機トランジスタの応用展開

現在、最も有機トランジスタが期待されているのは有機 EL や電子ペーパーといったフレキシブルディスプレイ<sup>7),8)</sup>における画素スイッチング、表示素子駆動用トランジスタへの応用である。一方、有機半導体の特徴として印刷プロセスによる低コスト、低環境負荷にあり、多品種、多様に変化する商品流通やセキュリティ管理を印刷情報タグにより行うシステム応用に期待が寄せられている。このような有機 TFT 集積回路において基本になるのは、インバータ回路と CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) デバイスである。CMOS では特性のそろった p チャネル FET と n チャネル FET が必要となり、一般に閾電圧 ( $V_{th}$ ) のばらつきと経時変化が問題となる。将来的には、生体物質を含めた機能性有機材料の特徴を活かしたバイオセンサ、メモリ (記憶) 機能素子やリライタブル (書き換え) 機能やリフレッシュ (回復) 機能といった新しい機能を有する回路として利用できる可能性も秘めている。

### 4-3-4 おわりに

有機トランジスタの性能は有機半導体材料と素子構造の開発により、目ざましい進展があり、有機材料の特徴を活かした応用研究が活発に進められている。今後、有機分子の機能性を有効に引き出す薄膜作製技術と薄膜物性評価技術の確立と印刷法などの低コストプロセス技術の適合により、有機半導体デバイス分野の新しい展開が期待できる。

#### ■参考文献

- 1) K. Kudo, M. Yamashina, and T. Moriizumi, Jpn. J. Appl. Phys., vol.23, p.130, 1984.
- 2) A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, Appl. Phys. Lett., vol.49, pp.1210-1212, 1986.
- 3) H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano, and H. Sakaki, Appl. Phys. Lett., vol.58, pp.1500-1502, 1991.
- 4) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, Adv. Mater., vol.14, pp.99-104, 2002.
- 5) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, Appl. Phys. Lett., vol.90, 102120, 2007.
- 6) K. Kudo, D. X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, and K. Tanaka, Thin Solid Films, vol.331, pp.51-54, 1998.
- 7) K. Nakamura, T. Hata, A. Yoshizawa, K. Obata, H. Endo, and K. Kudo, Appl. Phys. Lett., vol.89, 103525, 2006.
- 8) I. Yagi, N. Hirai, M. Noda, A. Imaoka, Y. Miyamoto, N. Yoneya, K. Nomoto, J. Kasahara, A. Yumoto, and T. Urabe, SID 07 DIGEST, pp.1755-1756, 2007.



## ■S2 群-2 編-4 章

### 4-4 有機太陽電池

(執筆著者：平本昌宏) [2008年12月 受領]

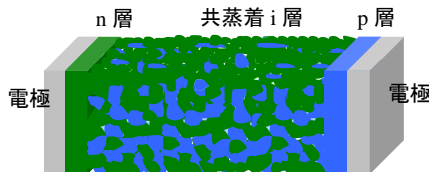
#### 4-4-1 はじめに

有機太陽電池の歴史は古く、1958年の M. Calvin の研究までさかのぼるが、大きなブレイクスルーは、1986年に Ching Tang が、銅フタロシアニンとペリレン顔料の有機半導体 2 層セルにおいて 1%の変換効率を報告したことであり<sup>1)</sup>。低分子系有機薄膜太陽電池は、現在、変換効率が 5%程度に達しており、数年内に 10%を越える可能性をもちはじめている。また、これまでのシリコン系太陽電池とは全く異なる使い方となる可能性が高い。すなわち、シート状で軽く、フレキシブル、多くの色彩で用途によってはステンドグラスのように透明な、低価格有機太陽電池シートが開発され、架台のような重い構造を必要とせず、屋根、壁、窓などに簡便に貼付ける形で、広範に普及することが期待できる。有機太陽電池には、有機 EL と同じく、低分子蒸着薄膜系とポリマー（高分子）系<sup>2)-5)</sup>があるが、両者の物理的本質は同じであり、ここでは低分子系を例にとって解説する。

#### 4-4-2 p-i-n バルクヘテロ接合有機太陽電池

有機半導体を用いた pn 接合型太陽電池<sup>1)</sup>では、p 型有機半導体（ドナー性分子）と n 型有機半導体（アクセプタ性分子）の、異種分子接触における電荷移動を利用して、pn 接合界面で、励起子（exciton、光によって生成した電子とホールが強く結び付いた状態）を自由な電子とホールに分離して、光キャリア生成、すなわち、光電流を発生している。ところが、励起子の移動可能距離が数十 nm 以下と非常に短いため、この距離内に pn 接合界面がないと、光電流が生じない。そのため、光電流を発生できる活性層の幅が pn 接合近傍のわずかに数十 nm 以下しかなく、その厚さでは光をほとんど吸収できないため、太陽光の利用効率は極めて低く、そのため低い効率にとどまっていた。

1991 年に、p 型と n 型の有機半導体を共蒸着などによって混合することで、膜全体に pn 異種分子接触が存在するようにして、全体が活性層で、かつ、太陽光すべてを吸収できる数百 nm の厚い膜を作製するという、p-i-n 接合（p-i-n junction）セルという概念が提出された<sup>6)</sup>（図 4・20）。この有機版 p-i-n 接合は、混合接合層をもつという観点から、バルクヘテロ接合（bulk-heterojunction）とも呼ばれ、有機太陽電池の基本構造となっている<sup>2)-5)</sup>。

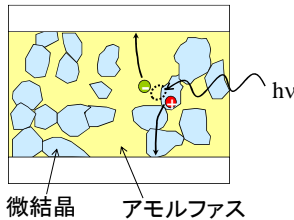


p 型と n 型の有機半導体を共蒸着によって混合した i 層が、p 型、n 型層で挟まれた構造をもつ。i 層バルク全体が光キャリア生成の活性サイトとなる pn 異種分子接触が存在するため、非常に大きな光電流を発生できる。

図 4・20 p-i-n 接合セルの概念

#### 4-4-3 ナノ構造制御技術

有機混合接合を、セルに導入した場合、混合層のナノ構造 (nanostructure) が決定的な重要性をもつ。例えば、フラーレン (C60) : メタルフリーフタロシアン (H<sub>2</sub>Pc) 共蒸着膜の場合、共蒸着するときの基板温度を適切に制御すると、共蒸着膜中に、約 20 nm 程度の大きさの H<sub>2</sub>Pc 微結晶がアモルファス C60 に取り囲まれた、結晶-アモルファスナノ複合構造 (図 4・21) が形成され、発生できる光電流が大きく増大する。これは、異種分子接触が膜全体に存在し、かつ、電子とホールを輸送するためのルートが、パーコレーション (percolation) によって形成されたためである。ポリマー系有機太陽電池においても、このようなルート形成のために熱処理が行われる。

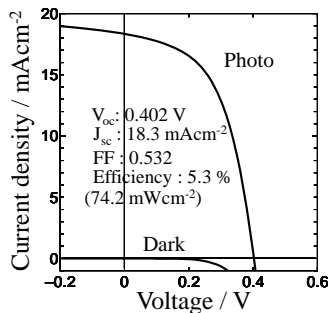


微結晶の大きさは 20 nm 程度。二つの有機半導体界面での高効率の電荷分離、及び、電子と正孔の空間的に分離された輸送を両立できる。

図 4・21 結晶-アモルファス極微細構造における光電流発生メカニズム

#### 4-4-4 有機半導体の超高純度化

有機半導体もシリコンと同じ半導体であるので、その真の性質を出現させるためには、精製によって、シリコンで言われるイレブンナイン (99.99999999 %, 11 N) レベルに、超高純度化する技術が欠かせない。市販されている有機試薬特級 99.9 % というレベルの純度は、こと、太陽電池のような電気的デバイスに应用する際には無意味で、問題になるのは少なくとも ppm レベルの純度である。



セブンナイン (7N) C60 を用いている。

短絡光電流 ( $J_{sc}$ ) : 18.3 mA cm<sup>-2</sup>, 開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) : 0.402 V, 曲線因子 (FF) : 0.53, 変換効率 : 5.3 %。

図 4・22 共蒸着 i 層膜厚が 1 ミクロンの p-i-n セルの電流-電圧特性

例えば、セブンナイン (seven-nine) (7N)C60 を、p-i-n バルクヘテロ接合セルに組み込むと、共蒸着 i 層膜厚を可視光すべてを吸収できる 1 ミクロンもの厚さにすることが可能で、シリコン系太陽電池並みの  $20 \text{ mA/cm}^2$  近い短絡光電流値、5 % 以上の変換効率が得られる (図 4・22)。

#### 4-4-5 大面積セルと長期安定動作

100 nm 以下の非常に薄い有機蒸着膜セルで大面積セル (large-area cells) を作製するのは、上下金属電極のショートのために困難を伴う。それを防ぐために、有機薄膜と蒸着金属との間に、有機、無機半導体の透明保護層 (transparent protection layer) が挿入されることが多い。

例えば、AZO (アルミニウムをドープした酸化亜鉛 (ZnO)) 透明保護層を挿入すると、 $1 \text{ cm}^2$  の面積のセルでも、ショートすることなく歩留まりよく作製できる (図 4・23)。また、このような保護層をもつセルは、1000 時間 (42 日) 程度であれば、ほとんど劣化なしに動作させることができる (図 4・24)。

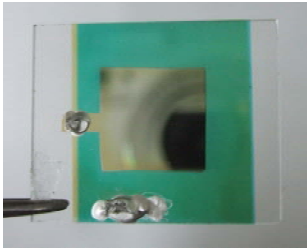
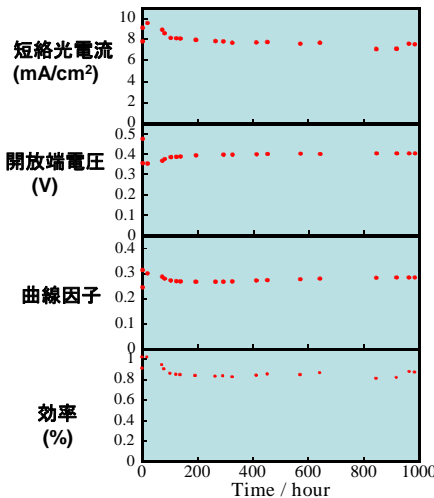


図 4・23 AZO 保護層をもつ p-i-n セルの写真 (面積  $1 \text{ cm}^2$ )



短絡光電流 ( $J_{sc}$ )、開放端電圧 ( $V_{oc}$ )、曲線因子 (FF)、変換効率の 1000 時間にわたる変化を示してある。

図 4・24 AZO 保護層をもつ p-i-n セルの長期動作試験結果

#### 4-4-6 開放端電圧の増大

有機太陽電池の開放端電圧 ( $V_{oc}$ ) は、ドナー性 (p 型) 有機半導体分子の HOMO と、アクセプター性 (n 型) 有機半導体分子の LUMO のエネルギー差で決まっている。これは、pn 接合界面で光生成した自由な電子と正孔は、n 型有機半導体の LUMO と p 型有機半導体の HOMO のエネルギー位置までそれぞれ安定化するのであるから、それらの HOMO-LUMO エネルギー差よりも大きな  $V_{oc}$  は発生し得ない、すなわち、それが  $V_{oc}$  の上限を決めていると考えれば理解できる。

このことは、HOMO-LUMO エネルギー差の大きな組合せを使用すれば、 $V_{oc}$  の上限値が大きくなることを意味している。実際、1 V 程度の非常に大きな  $V_{oc}$  も観測されている。

#### 4-4-7 今後の課題

有機太陽電池の実用化には、効率 10 % 以上の達成が必要である。例えば、以下のような方法によって、これを達成することが期待できる。

- (1) 赤外領域の利用：現在、赤外領域を吸収利用できる適切な有機半導体が知られておらず、そのような有機半導体を発見できれば、 $30 \text{ mA/cm}^2$  の短絡光電流も可能である。
- (2) 大きな開放端電圧と短絡光電流の両立：1 V 程度の開放端電圧を示す有機半導体の組合せがすでに知られており、そのような系において、 $20 \text{ mA/cm}^2$  程度の短絡光電流を実現できれば、効率 10 % を越えることができる。

#### ■参考文献

- 1) C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., vol.48, 183, 1986.
- 2) "Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials and Devices," a book edited by S. -S. Sun and N. S. Sariciftci published by CRC Press (Taylor & Francis), New York, Mar. 15 2005.
- 3) H. Spanggaard, F. C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol.83, 125, 2004.
- 4) H. Hoppe, N. S. Sariciftci J. Mater. Res., vol.19, 1924, 2004.
- 5) K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Rev., vol.107, 1233, 2007.
- 6) M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, J. Appl. Phys., vol.72, 3781, 1992.

## ■S2 群-2 編-4 章

### 4-5 有機発光デバイス

(執筆: 安達千波矢) [2009年3月 受領]

現在, 有機 LED (OLED) は, 陽極と陰極から有機層にそれぞれホールと電子を注入し, 有機層内での電荷移動・再結合により励起子生成・失活(発光)の各プロセスが高効率で実現されている。特に, リン光材料を用いた有機リン光 OLED では, 内部量子効率が $\sim 100\%$ に達する究極のデバイスが実現された<sup>1)</sup>。

OLED の外部量子効率  $\eta_{ext}$  は, ①発光層への電子とホールの注入・輸送・再結合比率 ( $\gamma$ ), ②励起子生成効率 ( $\eta_r$ ), ③励起状態からの内部発光量子収率 ( $\phi_p$ ), ④光取り出し効率 ( $\eta_p$ ) の四つの積からなる (図 4・25)。そのため, 究極の発光効率を実現するためには, 四つの因子それぞれを 100%に近い値に近づける必要がある。

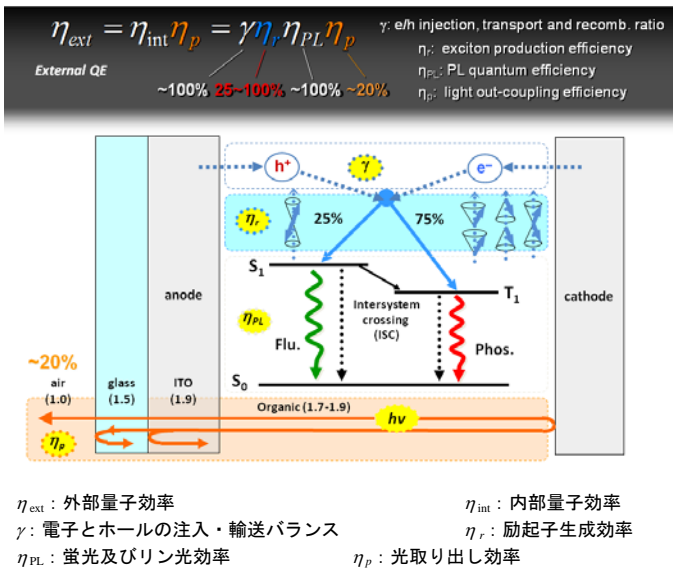


図 4・25 OLED の内部効率と外部効率の関係

ここで,  $\gamma$  は無機半導体類似の p/n 積層構造の形成により電子とホールの注入・輸送・再結合比率を等しくすることにより, また,  $\phi_p$  は蛍光やリン光量子収率の高い材料を用いることにより 100%に近い値を得ることができる。  $\eta_r$  は, 電子とホールが再結合する際にスピン統計則に則り一重項励起状態と三重項励起状態が 1:3 の割合で形成される。そのため, 通常, 蛍光材料を用いる限り,  $\eta_r$  は 25%の低い値にとどまってしまうが, リン光材料を用いれば, 原理的には 75~100%の  $\eta_r$  を得ることが可能になる。

また, 通常のガラス基板上にデバイスを形成した場合, 光導波モードへの結合や陰極金属の消光により, 光取り出し効率  $\eta_p$  は $\sim 20\%$ の低い値にとどまってしまう。よって, 蛍光材料を発光分子として用いる場合は, 最大  $\eta_{ext} = 5\%$  にとどまるが, 三重項励起子を発光遷移過程と

して利用することができれば、原理的には3倍以上、もしくは、系間交差 (ISC: Intersystem crossing) の確率が $\sim 100\%$ であれば、従来より $\sim 4$ 倍に達する高い発光効率を得ることが可能となる。

OLEDは、近年、このような三重項励起状態を発光材料に用いることにより発光効率の大幅な向上が達成された<sup>1)</sup> (図4・26)。これは中心金属に重原子を有する有機金属化合物の内部重原子効果により一重項励起子がすべて項間交差され三重項励起子となり、更に三重項励起子とはいえ、発光遷移の速度定数が $k_r \sim 10^6$ 程度の材料を用いることにより100%に近い効率で発光が実現されている。特にIr系リン光性発光材料を用いることにより、蛍光性発光材料のもつ最大外部量子効率( $\sim 5\%$ )の限界を越え、緑色に関しては、ほぼ理論限界の発光効率(20%)内部量子効率87%、視感効率60 lm/Wまで達している。

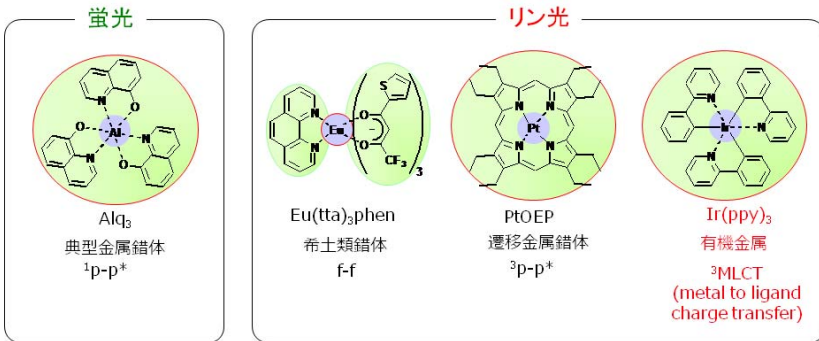


図4・26 リン光発光性を示す有機金属錯体の分子構造

また、最近では、光取出し効率の工夫によって132 lm/Wの緑色デバイスも報告されている<sup>2)</sup>。また、Ir以外にもPt, Au, Ru, Os, Eu, Tbなどの金属錯体が検討されているが、他の錯体は分子間凝集力による濃度消光や発光遷移確率が低いことによる発光強度の低下や重金属の毒性の問題があり、Ir錯体以外の材料は未だ不十分な特性にとどまっている。現在では、赤リン光デバイスが商品化され、次に緑色リン光デバイスの製品化が予定されているが、実用化において最も大きな課題は、色純度の高い高耐久青色リン光材料の開発であり、エネルギーギャップの広いホスト材料の開発と併せて集中的な材料開発が行われている。

青色リン光材料として、フェニルピリジン骨格を中心に、新規骨格であるカルベン型まで広範囲に材料合成が進んでいる<sup>3)</sup> (図4・27)。カルベン骨格を用いると400 nm以下の短波長発光も可能であり、また、発光効率も50%程度の比較的高い値が得られている。また、青色リン光を効率良く発光させるためには、ゲスト分子の励起エネルギーを十分に閉じ込めることが可能な励起三重項エネルギーが高いホスト材料の開発が必要となる。これまでに、CBP, CDBPなどの分子骨格からより共役系の短いSi誘導体やピリジン誘導体が検討され、内部量子効率が100%に迫る色純度の高い青色リン光発光が実現されている。しかしながら、青色デバイスの安定性・耐久性には大きな問題を抱えている。おおよそ発光波長が460 nm以上のOLEDにおいてはデバイスとしての連続駆動安定性が確保されているが、460 nm以下の短波長デバイスでは、その安定性が急激に低下することが多くのデバイスで報告されている<sup>3)</sup>。

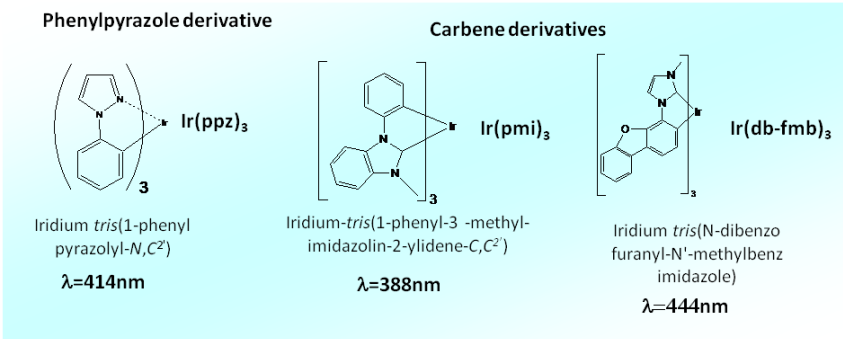


図 4・27 新しい青色リン光の候補材料

リン光デバイスでは、エネルギーギャップの広いホストを一般用いるために、ゲスト分子によるキャリヤトラップが主な電荷輸送・再結合機構として考えられ、このことがデバイスの劣化機構と大きな相関があると考えられる。

今後、安定な青色リン光素子の開発が OLED のキー技術であり、ホスト分子とゲスト分子のエネルギーレベルの相関と劣化機構の解明など、デバイスの作動メカニズムに踏み込んだ設計変更が必要と考えられる。

#### ■参考文献

- 1) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device," *J. Appl. Phys.*, vol.90, pp.5048-5051, 2001.
- 2) J. Birnstock, A. Lux, M. Ammann, P. Wellmann, M. Hofmann, and T. Stubinger, "Novel materials and structures for highly-efficient, temperature-stable, and long-living AM OLED displays," *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers*, vol.37 (2), pp.1866-1869, 2006.
- 3) A. Endo, K. Suzuki, T. Yoshihara, S. Tobita, M. Yahiro, and C. Adachi, "Measurement of photoluminescence efficiency of Ir(III) phenylpyridine derivatives in solution and solid-state films," *Chem. Phys. Lett.* vol.460, pp.155-157, 2008.