

有機エレクトロニクスの技術進展と展望

工藤 一浩[†] 大森 裕^{††} 岩本 光正^{†††}

Recent Progress and Prospects in Organic Electronics

Kazuhiro KUDO[†], Yutaka OHMORI^{††}, and Mitsumasa IWAMOTO^{†††}

あらまし 有機材料は、軽量かつ軟ら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への期待が寄せられている。特に、有機材料を用いた有機電子デバイスの性能向上に伴い、国内外の研究機関から太陽電池やフレキシブルディスプレイ、電子ペーパー、情報タグ、各種センサなどの研究が活発に行われている。ここでは、有機材料の機能性を引き出す上で重要な有機材料デバイスの評価技術と期待される有機半導体デバイス、及び今後の応用分野と将来展望について述べる。

キーワード 有機エレクトロニクス、有機半導体デバイス、フレキシブルデバイス、印刷プロセス

1. まえがき

有機材料は、軽量かつ軟ら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への期待が寄せられている。特に、有機材料を用いた有機電子デバイスの性能向上に伴い、国内外の研究機関から太陽電池やフレキシブルディスプレイ、電子ペーパー、情報タグ、各種センサなどの研究が盛んに行われている [1] ~ [3]。例えば、有機エレクトロニクス研究分野では、有機 EL (Electroluminescence) と有機 TFT (Thin-Film Transistor) を用いたフレキシブルディスプレイ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。一方、実用的有機デバイスの実現のためには、材料、デバイス構造、プロセスなどに関して検討を重ねた上で研究を推進する必要がある。すなわち、有機材料を実用レベルのデバイスに応用するには、材料物性の改善のみならず有機材料の特長を生かしたデバイス設計、更には電子機能を引き出す上で分子レベルからのエネルギー

ギー準位制御と表面・界面制御技術が重要である。特に、期待されている印刷法に適した材料開発と目的に適合する機能面 (動作速度、安定性、寿命を含めた性能) の更なる開発研究が切望されている。

ここでは、有機材料の機能性を引き出す上で重要な有機材料デバイスの評価技術、有機発光受光素子、有機太陽電池、有機トランジスタ、有機発光トランジスタといった有機半導体デバイス、及び今後の応用分野と将来展望について述べる。

2. 有機材料デバイスの評価技術

「まえがき」で触れたように、最近、有機トランジスタをはじめ、有機デバイスに関連した分野の研究が活発である。しかし、研究対象の有機デバイスの中で、有機材料が本来もつ機能が生かしきれていないのが実状である。その原因は、金属と有機半導体、金属と絶縁体、有機半導体と絶縁体などの界面で発生する電気・光現象の理解が十分でないこと、有機物の電子物性の特徴が十分に理解されていないことにある。界面で発生する電気現象には、電荷蓄積、再結合、整流性などがあり、これらはデバイス機能の要である。有機太陽電池、有機 EL、有機トランジスタなど、いずれをとってみても界面の制御なしに高性能は期待できない。一方、有機材料は、個々の機能分子を配列・集合させることにより、有機デバイス中で新たな機能を発現する。例えば、配列制御により分子形状に起因する独特な異方性を集合体中で生かすことが可能となる。

[†] 千葉大学大学院工学研究科, 千葉市
Graduate School of Engineering, Chiba University, 1-33
Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, 263-8522 Japan

^{††} 大阪大学先端科学イノベーションセンター, 吹田市
Center for Advanced Science and Innovation, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita-shi, 565-0871 Japan

^{†††} 東京工業大学大学院理工学研究科, 東京都
Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan

分子には、棒状、円盤状、らせん状など様々なものがあるから、分子の幾何形状と有機材料物性との関係は大切になる。特に界面はバルク秩序が崩壊する場所であり、非対称な構造が現れやすく、有機特有の物性が生じるので、その理解は重要である。加えて、有機電子材料には結晶性のもから高分子まで様々なものがある。更に液晶性の材料のように、温度により様々な相も現れる。これらは有機材料の特徴であり、原子の配列秩序によってバンド構造を制御して、機能発現を目指す概念とは大きく異なる。また、柔軟な構造を有することも有機材料の特徴である。このように見えていくと、有機材料デバイスの評価は、有機材料の構造の特徴をとらえ、その物性に結び付いた評価ができることがかぎとなること分かる。

ここで、有機材料デバイスが近年急速に注目されるようになってきた背景を見てみる。従来、有機材料は、高分子絶縁材料の電力ケーブル応用に見られるように、絶縁・被覆材料としての機能に重点が置かれていた。つまり、「電気を通さない」ということが、デバイス中での機能であった。「材料には電界は加えられるが、そこを電極から注入された電荷が移動することはない」という条件のもとで、材料機能が探求されてきたと考えてよい。したがって、「電気を通さない」を本命とする絶縁機能と、電界によって「分極現象が引き起こされる」に着眼する誘電機能とが、デバイスとしての機能の中心であった [4]。前者の代表的な材料はポリエチレンがあり、主に、電力ケーブルの絶縁・被覆材としてのデバイス絶縁機能が探求された。後者の代表例はポリフッ化ビニリデン (PVDF) であり、コンデンサなどの誘電機能が探求された。そこでは、デバイスの絶縁と誘電機能にかかわる評価技術が大きく成長してきたことはいうまでもない。絶縁、劣化、誘電率などに関する評価技術が、低周波から高周波領域に至るまで確立してきている、一方、電気絶縁・誘電という視点ばかりではなく、新しい材料機能という視点からの有機材料研究も開始されてきた。1950 年代の井口・赤松らによる有機半導体の物性研究 [5]、1970 年代の白川らによる導電性高分子の開発と発見など [6]、世界に先駆けて始まった研究はその好例である。これらの研究は結実し、有機導電性材料を新たに提供することとなった。この成果は、一気に有機材料デバイス研究を刺激することとなった。図 1 は、有機半導体材料を用いた有機 TFT の移動度と動作速度が向上してきた歴史を表す図である [7]。ここでの新しい機能は、主に

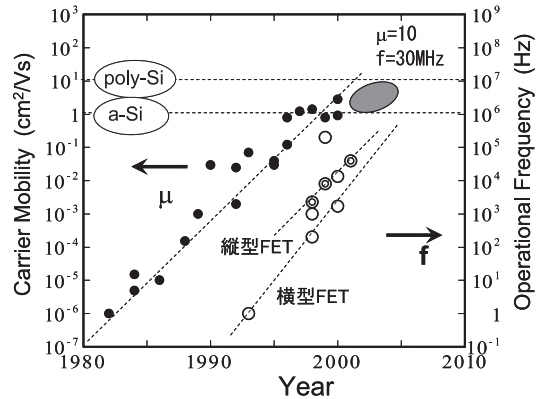


図 1 有機半導体材料の電界効果移動度と有機 TFT の動作速度の向上

Fig. 1 Improvement of field-effect mobility and operational speed of organic semiconductors.

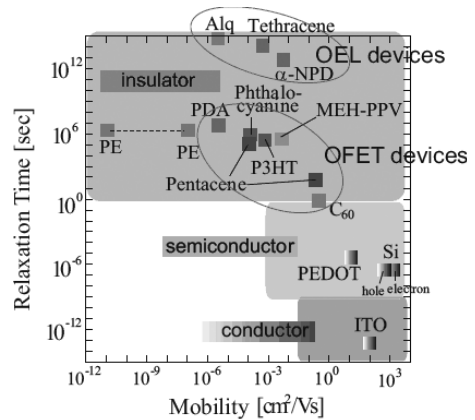


図 2 有機材料の移動度と緩和時間の関係

Fig. 2 Relationship between mobility and relaxation time.

有機材料の中でのキャリア輸送現象と結び付いたものである。新しい機能発現への期待のもと、基礎的研究とデバイス機能に関する研究が、活発化しているゆえんである。しかし、前にも述べたように、有機材料は元来、絶縁・誘電機能をベースとして進展してきたという事実と、有機材料は無機材料と異なり、配列や分子形状など多様な特徴を有しているという点にデバイス評価においても留意しておく必要がある。そのため、現在有機デバイス材料として使われる材料も、その基本的物性は著しく誘電的物質に近いものが大半である。図 2 は、現在使われている有機デバイス材料の誘電緩和時間と移動度の関係を整理したものである。

誘電緩和時間 τ は、誘電率 ϵ と導電率 σ の比とし

て $\tau = \epsilon/\sigma$ として定義される量で、材料中でキャリアがどの程度の時間で広がって定常状態が形成されているかを示す。この図の作成では、キャリア密度として、オーム領域のキャリア密度の値を採用した。この図から、有機材料はキャリア密度が低い物質であり、その緩和時間は長く、キャリアが外部より多量に入らない限り誘電体的であることが分かる。したがって、有機デバイスでは、外部から注入するキャリアの振舞いと、キャリア注入前後のデバイス内の違いに目を向ける必要がある。シリコン半導体では、エネルギーバンド理論を背景として、キャリアの振舞いの様子は明らかであり、今日の半導体産業の基礎となっている [8]。一方、有機材料の界面構造と物性はそれに比して複雑である。その理由は、反面、絶縁・誘電機能が着眼された理由でもあるが、複雑な誘電・分極現象などが界面で引き起こされることもその一因である。有機トランジスタのチャンネルキャリアの移動度も高誘電率ゲート絶縁層の界面では著しい影響を受けるなどである [9]。そして、デバイス評価にあたっては、有機トランジスタ、有機 EL デバイスを問わず、注入するキャリアの振舞いに着目した評価が極めて重要になることが分かる [10] ~ [12]。光電子分光法、TOF (Time of Flight) 法、表面電位法、変位電流法、光第二次高調波 (SHG) 法、ESR (Electron Spin Resonance) 法などが、有機デバイスの注入・蓄積・輸送の評価のため使われている。また、STM (Scanning Tunneling Microscope) 技術など顕微技術と結び付いた評価技術の展開は最近の特徴である。以上の評価技術は、無機系のデバイス評価でも当然用いられるものである。しかし、評価技術を適用するにあたっては、有機物質の特徴をつかんだ評価技術であることがその要となる。最近、筆者は、光第二次高調波法により有機 FET 中を走行するキャリア移動の評価技術を確立した [12]。そこでは、注入したキャリアの輸送を直接観測するという考えではなく、キャリアの作る電界が有機物質を分極する過程を SHG 光としてとらえるというように、有機材料の特徴を的確につかんで評価するということがその基本となっている。また、有機デバイス評価では、フレキシブルな構造とキャリア輸送の物性を結び技術も今後期待される。以上、簡単に有機デバイス評価について述べたが、有機デバイスには様々なものがあり、そこでは有機材料の特徴を見据えた評価法の開発が望まれている。そして、このような評価技術の進展を背景として、有機材料の独特な機能が探求され、3. 以下で述べ

る有機デバイスの研究が行われている。

3. 有機発光素子

3.1 有機発光素子

有機発光素子は有機 EL と呼ばれ、発光材料として用いる有機材料を選択することにより種々の発光色が得られ、可視域をすべてカバーすることができる。高輝度、高効率な有機蛍光材料が多く開発され、フルカラーディスプレイとして実用化されている。有機 EL の動作原理は半導体の発光ダイオードと同じ原理による電流注入型であるので、むしろ有機発光ダイオード (LED: Light Emitting Diode) と呼ぶ方がふさわしく、駆動電圧も低いためにモバイル機器への用途にも適している。有機 EL は自発光であり、発光材料の蛍光寿命に対応した応答速度が得られるために高速で、しかも広い放射角に均一に発光するために視野角の依存性が少ない特長がある。有機材料の発光スペクトルが広い特長を生かして照明への用途として、実用化の開発も行われている。

発光に用いる有機材料は大きく二つに分類される。すなわち色素分子と呼ばれる低分子と導電性高分子と呼ばれる高分子とに大別される。1987年にコダック社の Tang ら [13] によって開発された Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum(III) (Alq_3) 薄膜の発光層とキャリア輸送層とのヘテロ構造素子を分子線蒸着法により作製し、10 V 以下の電圧で発光する素子が実現できたことが、現在の有機 EL がディスプレイ用途に展開する契機となっている。 Alq_3 をはじめとする低分子系の材料は有機分子線蒸着と呼ばれる高真空中で有機薄膜を作製して素子を形成するが、1990年にケンブリッジ大学の Friend らのグループから発表された高分子材料のポリパラフェニレンビニレン (poly(p-phenylenevinylene): PPV) を用いた有機 EL の報告 [14] によって溶液プロセスで成膜できることを示し、印刷技術による素子作製の道が開かれ、日本のプリンタメーカーからインクジェット法により作製された有機 EL ディスプレイが報告されている。有機 EL に用いられる高分子系の発光材料の例を図 3 に示す。高分子系の発光材料の代表的なものとしてポリパラフェニレンビニレン誘導体 (PPV) [14] (poly(2-methoxy, 5-(2'-ethylhexoxy)-1, 4-phenylenevinylene: MEH-PPV) [15], ポリアルキルチオフェン誘導体 (poly(3-alkylthiophene): P3AT) [16], ポリフルオレン誘導体 (poly(9,9-dialkylfluorene): PDAF) [17] などがある。

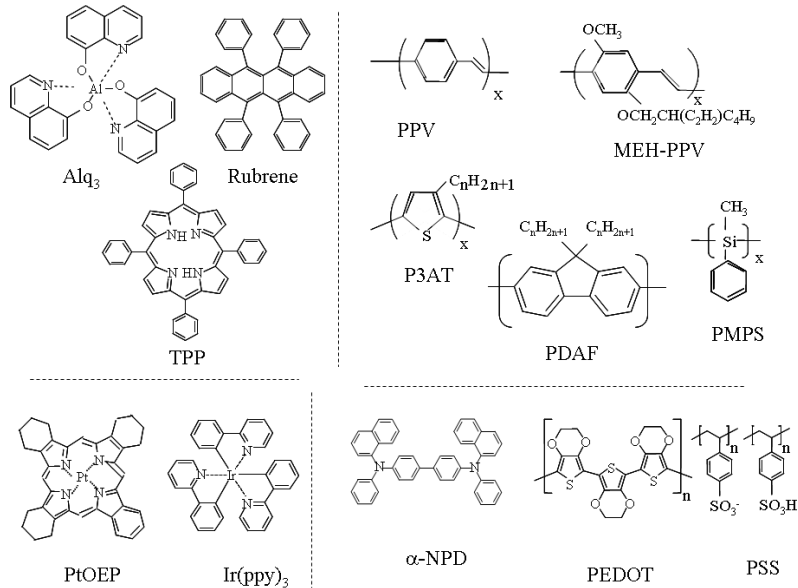


図3 有機 EL に用いられる発光材料の例
Fig. 3 Emissive materials for organic EL.

特に最初に青色 EL として報告された PDAF [17] は、その後、フルオレン誘導体の高い発光効率が再び注目を集めている。高分子材料の特徴の一つに中心骨格の分子構造は同じでも、異なる置換基を設けるか共重合体により異なる発光色が得られる。ポリシラン誘導体 poly(methylphenylsilane) (PMPS) は禁止帯幅が広く、禁止帯端に相当する 351 nm にシャープな発光を示すことが報告されている [18]。高分子材料を用いた有機 EL に用いられる高分子正孔輸送材料として示す水溶性のスルホン酸 poly(ethylenedioxythiophene)/poly(sulfonic acid) : PEDOT/PSS がある。熱処理により高分子化し、その上に異なる溶媒を用いて高分子層を積層した積層構造により発光の高効率化が行われている。

有機 EL の発光効率を大きく進展させる燐光性の発光材料が、米国プリンストン大学と南カリフォルニア大学のグループにより開発された。白金やイリジウムなどの重原子を中心骨格にもつ色素分子、octaethylporphine platinum (PtOEP) [19]、や fac tris(2-phenylpyridine) iridium (Ir(ppy)₃) [20] は従来の EL 材料は一重項励起子からの蛍光であるが、それらの材料は三重項励起子からの燐光を用いるものであり、発光効率が格段に大きくなった。一重項励起子の占有確率が 1/4 であるのに対し、三重項励起子は三

重に縮退した状態であるために 3 倍の占有確率をもつために 3/4 であり、一重項と三重項励起子の両方が発光に寄与すると理論的には 100% の発光効率も期待でき、発光効率の格段の向上が図られた。これらの燐光材料は μ 秒程度の応答速度をもつために、ディスプレイへの用途に十分適用可能であり、青、緑、赤の 3 原色が開発されている。それらの有機 EL に用いられる発光材料の分子図を図 3 に示す。

3.2 有機 EL の応用—ポリマ光集積デバイス—

ポリマ光導波路を基板に用いて有機 EL を電気-光変換素子として直接導波路上に作製した光集積デバイスが提案されている。有機 EL による 100 MHz の信号の発生や有機受光素子により同じく 100 MHz の信号の受光が実現されており、動画信号を有機 EL で光信号に変換して光ファイバで伝送する実験により実証されている [21]。有機分子線蒸着法により、正孔輸送層 (4,4'-bis[N-(naphthyl)-N-phenyl-amino]-biphenyl : α -NPD) にルブレン誘導体 (rubrene) をドープした Alq₃ 発光層、更に電子輸送層として Alq₃ を積層した有機 EL 素子を作製し、8 V の印加電圧で約 30 mW/cm² の発光強度が得られている。この素子はピーク電圧 10 V のパルス電圧を印加することにより 100 MHz の応答が得られている。黄色に発光するルブレン誘導体 (rubrene) のほか、青色 (ジアミン誘導

体 (α -NPD)), 赤色 (ポリフィン誘導体 (TPP)) の色素分子を発光層に用いることにより有機 EL 素子の直接変調により 100 MHz 程度の光パルスが得られることを確認している。また, 有機受光素子も 100 MHz の光信号が受光できることが報告されている [22]。

有機 EL 素子を用いた動画信号の伝送実験では有機 EL 素子により電気信号が光信号に変換され, 100 m の石英系光ファイバを通して光伝送を行い, 鮮明な画像を伝送することができている。また, 直径 1 mm のポリマ光ファイバ (5 m) を用いた実験でも同様の画像信号の伝送ができることが実証されている。伝搬損が少ない石英系の光ファイバを用いることにより長距離の光伝送を行うことが可能となる。

4. 有機太陽電池

4.1 光電変換素子

光エネルギー (信号) を電気エネルギー (信号) に変換する光電変換素子としては, 半導体的性質を有する有機薄膜と金属とのショットキー接合や, 有機/有機系あるいは有機/無機系で薄膜接合を形成したドライ系素子と, グレッツェル (Gratzel) セルに代表される電解液を使用するウエット系素子に大別されるが, 生物の光合成や視覚系における光エネルギー変換を基礎とする研究も最近注目されている。

図 4 に代表的な薄膜系有機光電変換素子構造を示す。有機薄膜作製には, 真空蒸着法, 溶液キャスト法, 電解重合法が用いられる。有機半導体は p 型が多いため, ショットキー接合用電極材料として Al 電極を用いるものが多い。また, 有機薄膜を用いたショットキータイプ素子 (図 4 (a)) の変換効率は無機半導体素子のものに比べ, 約一けた程度低いものが多い。同種の有機半導体材料を用いたホモ pn 接合, 異なる材料を用いた有機/有機または有機/無機ヘテロ pn 接合 (図 4 (b), (c)) [23], 更にはバルクヘテロ接合 (図 4 (d)) と呼ばれる光電変換素子の報告例 [24] がある。また, pn 接合素子はショットキー接合タイプのものに比べ曲線因子 (F.F.: Fill Factor) が大きく, 変換効率も 3% 以上の比較的高い値が得られている。これらの有機 pn 接合素子は各有機膜の組合せ, 膜厚の最適化, 材料純度が大きく特性に関与している。

有機系薄膜は無機半導体薄膜に比べて比較的吸收係数が大きい吸収帯幅が狭いという特徴があるため, 現状では太陽光スペクトルの一部しか光電変換に利用できていない。また, 有機半導体材料の抵抗が高く,

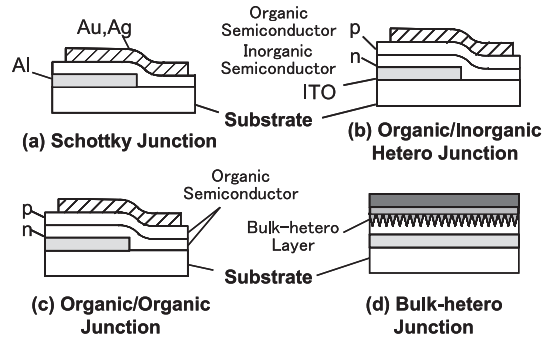


図 4 代表的な薄膜系有機光電変換素子構造
Fig. 4 Typical device structures of thin film organic photovoltaic cells.

光吸収により生成したエキシトンから効率良く解離させ, 光電流として取り出すためには薄膜にする必要がある。よって, 吸収波長特性の異なる薄層セルを多層重ねるタンデム化・スタック化によって吸収波長帯域を広げるという方法が, 光の利用効率向上を図るためには効果的であり [25], [26], これが高効率化に向けた当面の研究開発課題であるといえる。

1991 年 Gratzel が 10% 程度変換効率を示す色素増感太陽電池 [27] を報告した。色素増感太陽電池では, 酸化チタン (TiO_2) 電極を多孔質化またはナノ粒子で修飾し, この電極表面に有機色素を吸着させることで光吸収効率を向上させている。有機色素としてはルテニウム (Ru) 錯体やクマリン系色素, 電解液にはヨウ素を含む水溶液や固体電解質が使用される場合が多い。

5. 有機トランジスタ

有機トランジスタは 1980 年初期から主に日本の研究グループ [28] ~ [30] 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。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 5 に示すように, キャリヤが有機半導体/ゲート絶縁膜界面に沿って流れる横型構造 (図 5 (a), (b)) と, キャリヤが有機半導体の膜厚方向に流れる縦型構造 (図 5 (c), (d)) とに大別することができる。前者は, Si 系半導体 TFT 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, 後者はキャリアが薄膜の膜厚方向に流れるトランジスタ素子である。最近では $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える電界効果移動度 [2] 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 [31] が得られている。有機半導体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,高分子系材料が中心に検討されている.また,有機 FET をプラスチック基板上に作製する場合,ゲート絶縁膜,半導体膜層における材料・溶媒選択と積層化時の界面の混合化とはく離現象を押さえる必要がある.塗布型ゲート絶縁膜として,ポリイミドなどの高分子絶縁膜とゾル-ゲル法を用いたシリコン酸化膜(SiO_x)を用いた報告例がある.

一方,縦型トランジスタ [32] は容易に短チャネル化が可能となり,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.このように,有機 SIT はトランジスタ特性の低電圧化,簡単プロセスによる低価格化,更にはフレキシブル化への要請に対しても応えることができるだけのポテンシャルを有している.縦型トランジスタである静電誘導トランジスタ (SIT: Static Induction Transistor) (図 5 (c)) はプラスチック基板上に作製した場合でもガラス基板上に作製したデバイスとほとんど同じ特性を示し,曲率半径 5 mm 程度凹凸に曲げてモト

ランジスタ特性はほとんど変化せず安定している [33].

一方,有機トランジスタの集積化を目指した研究も増加している.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,一般にしきい電圧 (V_{th}) のばらつきと経時変化が問題となる.特に有機系 FET では n 型 FET の性能と安定性が問題となる.しかしながら,この不安定性が可逆的であれば,メモリ (記憶) 機能素子やリライタブル (書換え) 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.すなわち,人間の脳のような神経回路網素子応用である.ポリチオフェン系 FET において,ガラス転移温度以下での加熱,電圧印加処理で可逆的な V_{th} 制御が報告 [34] されている.

6. 有機発光トランジスタ

有機材料を用いたディスプレイの代表例は液晶ディスプレイであるが,最近ではフレキシブルなシートディスプレイや電子ペーパーの開発が注目されている.既に,アクティブマトリクスディスプレイのスイッチング,ドライバー素子としてアモルファス Si やポリ Si FET を用いた液晶や有機 EL ディスプレイパネルの試作がされているが,FET 素子として現状の有機 FET に置き換えた構造では,有機 FET の電流密度,更には発光特性の面から十分な性能が得られていない.トランジスタ素子と組み合わせたディスプレイの実現には,新規な発光デバイスの構築と集積化が可能であり,今後の研究展開が期待される.有機 EL 素子と有機トランジスタ機能を組み合わせた有機発光トランジスタ素子構造 [35] を図 6 (a), (b) に示す.図 6 (a) は

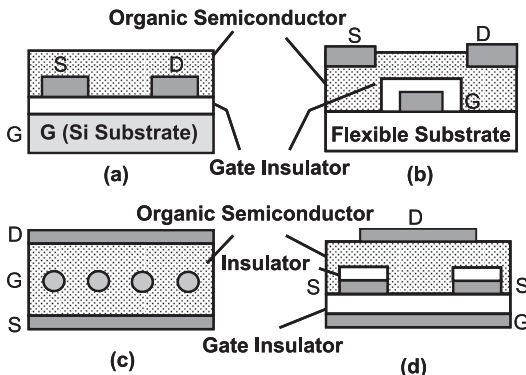


図 5 代表的な横型・縦型有機トランジスタ構造
Fig. 5 Typical lateral-type and vertical-type organic transistors.

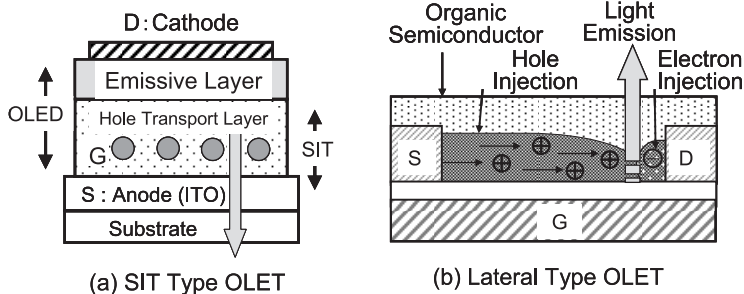


図 6 有機発光トランジスタの素子構造
Fig. 6 Device structures of organic light emitting transistor.

一般的な有機 EL 素子構造とほぼ同じ電極/発光層/正孔輸送層/電極の構造をとるが、正孔輸送層内部にスリット状の Al ショットキーゲート電極を埋め込んだ SIT 型構造をもつ。このゲート電極印加する電圧により、上部-下部 (ドレーン-ソース) 電極間のキャリアの流れを制御し、発光強度を変調する。この有機 EL 素子と縦型有機トランジスタを複合させる利点として、有機発光素子とほぼ同じ作製プロセスで素子作製が可能であり、有機発光素子に効率良く電流注入できる構造でもある。

一方、横型 FET 素子 (図 6 (b)) においても発光性の有機半導体層を用いることによって、トランジスタと発光機能を兼ね備えた有機発光トランジスタを実現することができる。電子注入効率に優れた電極材料の選択や発光性トランジスタの材料探索により、高い発光効率を実現することが報告されている [36], [37]。しかし、両キャリアの再結合する領域が狭いため、面での発光を利用するディスプレイ応用では開口率の向上が今後の課題である。

7. センサ・バイオ・分子素子

有機半導体は種々雰囲気ガスや液中イオンに対して電気物性が大きく変化する特性を利用し、FET 構造にすることによって高感度に検出するセンサを構成することができる。センサ用有機 FET の構造として、図 7 に示すように直接有機半導体層をキャリア伝導

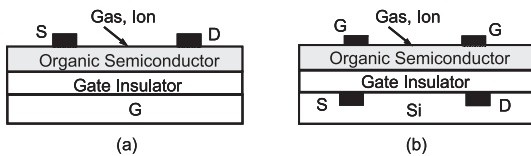


図 7 センサ用有機 FET の構造
Fig. 7 Organic FETs for sensor device.

チャンネル層として使用する構造 [38] と、ゲート電極部に有機膜を使用する素子構造 [39] がある。前者は感応物質に依存したキャリア伝導変化を電流特性として検出するものであり、後者は金属ゲート電極間に形成した有機膜表面に物質が吸着することによって有機ゲート電極の導電率変化としきい電圧シフトを下部のシリコン FET によって高感度に検出するものである。また、生体を司るバイオシステムを模倣するバイオメテックデバイスや医療・臨床に関連するバイオセンサ分野でも注目され、DNA や生体酵素といった生体物質を用いた選択性の高いセンサの研究が進められている。更に、大面積でシート状に作製できる有機デバイスはベッド、イスにも装着でき、日常生活や病院などでのセンサ応用に期待がもたれている。

一方、分子 1 個、あるいはその集合体にデバイス機能をもたせた分子素子は 1974 年のアピラムらによる分子ダイオードの提案 [40] からその流れが始まった。現在のシリコン集積回路の限界を打破する分子素子への期待は高く、プローブ顕微鏡技術や機能性分子の開発により最近活発な研究が進められている。しかしながら、新しい分子材料の開発、接続・配線技術の開発、単分子論理回路の性能・安定性確認など、解決すべき検討課題が残されている。

8. フレキシブル有機デバイスにおけるプロセス技術

有機材料は大量・高速・安価・脱真空などの特徴をもつ印刷プロセスが適用しやすく、フィルム基板にするとロール化も可能であるため、ロール・ツー・ロールで大量に安価で印刷できるようになることが期待されている。印刷技術としては、パターンを直接形成する方法と膜を均一に形成後にパターン化する方法があり、代表的な印刷方式は活版印刷 (フレキソ)、平

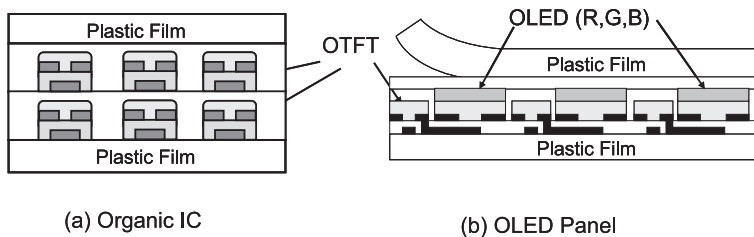


図 8 フレキシブル基板状に集積した (a) トランジスタ回路、(b) ディスプレイ回路の概略図

Fig. 8 Integrated circuits of (a) transistor circuits and (b) display circuits fabricated on flexible substrate.

版印刷(オフセット), 凹版印刷(グラビア), 孔版印刷(スクリーン)などと呼ばれている。また, インクジェット法は特定の場所のみにインク化した有機材料を噴射する手法であり, 材料の使用効率が高いことと, 複数の噴射ノズルを用意することで生産性もかなり高いものが開発されている。また, シリコンプロセスなどの微細加工技術による型版を用いるマイクロコンタクトプリンティング, ナノインプリント法と呼ばれる手法は, 微細パターンの形成が必要な場合には有望な手法である。

印刷法でプラスチック基板上にデバイスを作製する場合の課題は, 高精細度, 高速, 低コストに加えて, 積層化の際のはく離, 界面の溶融化, ゆがみ, 位置合せといった電極材料を含む有機材料に適した印刷法の開発である。特に, フィルム基板は無機系基板に比べて, 表面平坦性, 耐熱性, 応力や熱による伸縮が問題となるため, 印刷プロセスに適した基板材料の開発も重要である。図8にフレキシブル基板上に作製した有機デバイスの概略図を示す。

9. むすび

有機光電子デバイスの研究開発動向について, 筆者らが進めている有機デバイスを含めて紹介した。有機ELは自発光, 低温プロセス, 薄膜, 高速の応答性, フレキシブル性など, その多様な特長を生かし, フレキシブルなディスプレイの用途としてのみならず, 白色発光を利用した色純度の高い照明, 高速の応答性を利用した情報部品など多様な用途が期待でき, 一部は製品と実用化されている。発光材料としてはディスプレイ用途として燐光材料や高分子材料があり, 印刷技術で素子を作製するなど特徴のある素子への応用が期待される。一方, 有機トランジスタを中心とした最近の有機電子デバイスの性能向上は著しく, 新しい機能性有機材料の開発と評価技術の進展により, 薄膜作製プロセスが容易な利点を生かした有機電子デバイスの大幅な進展が期待される。将来的に有機デバイスに期待するところは, より便利な機能と環境・エネルギーに優しい電子デバイスに加えて, 我々人類に大切なヒューマンインタフェースと医療・バイオ分野に貢献することにあると考えている。

文 献

- [1] S.R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," *Nature*, vol.428, pp.911-918, 2004.
- [2] C.D. Dimitrakopoulos and P.R.L. Malenfant, "Organic thin film transistors for large area electronics," *Adv. Mater.*, vol.14, pp.99-104, 2002.
- [3] 有機半導体の応用デバイスについては, 日経エレクトロニクス, pp.110-137 (2002.2.25), 日経マイクロデバイス, no.205, pp.54-74 (2002), no.266, pp.67-73 (2007), などに特集されている。
- [4] G.M. Sessler, *Electrets*, Springer Verlag, New York, 1987.
- [5] 井口洋夫, 有機半導体, 横出版, 1964.
- [6] 白川英樹, 化学に魅せられて(岩波新書), 岩波書店, 2001.
- [7] 工藤一浩(監修), 有機トランジスタ材料の評価と応用, シーエムシー出版, 2005.
- [8] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [9] I.N. Hulea, S. Fratini, H. Xie, C.L. Mulder, N.N. Iossaa, G. Rastelli, S. Ciuchi, and A.F. Morpurgo, "Tunable Frohlich polarons in organic single crystal transistors," *Nature Materials*, vol.5, pp.982-986, 2006.
- [10] 大森 裕(監修), 有機薄膜形成とデバイス応用展開, シーエムシー出版, 2008.
- [11] 岩本光正(監修), 有機絶縁材料の最先端, シーエムシー出版, 2007.
- [12] T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, and M. Iwamoto, "Direct imaging of carrier motion in organic transistors by optical second harmonic generation," *Nature Photon.*, vol.1, pp.581-583, 2007.
- [13] C.W. Tang and S.A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol.51, pp.913-915, 1987.
- [14] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, and A.B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature*, vol.347, pp.539-541, 1990.
- [15] D. Broun and A.J. Heeger, "Visible light emission from semiconducting polymer diode," *Appl. Phys. Lett.*, vol.58, pp.1982-1994, 1991.
- [16] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino, "Visible-light electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophene)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.30, pp.L1938-L1940, 1991.
- [17] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino, "Blue electroluminescent diodes utilizing poly(alkylfluorene)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.30, pp.L1941-L1943, 1991.
- [18] A. Fujii, K. Yoshimoto, M. Yoshida, Y. Ohmori, K. Yoshino, H. Ueno, M. Kakimoto, and H. Kojima, "Electroluminescent diodes utilizing polysilane," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.35, pp.3914-3917, 1996.
- [19] M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, and S.R. Forrest, "Very high-efficiency green organic light emitting devices based on electrophosphorescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol.75,

- pp.4-6, 1999.
- [20] R.J. Holmes, S.R. Forrest, Y.-J. Tung, R.C. Kwong, J.J. Brown, S. Garon, and M.E. Thompson, "Blue organic electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer," *Appl. Phys. Lett.*, vol.82, pp.2422-2424, 2003.
- [21] Y. Ohmori, H. Kajii, M. Kaneko, K. Yoshino, M. Ozaki, A. Fujii, M. Hikita, and H. Takenaka, "Realization of polymeric optical integrated devices utilizing organic light emitting diodes and photo detectors fabricated on a polymeric waveguide," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol.10, no.1, pp.70-78, 2004.
- [22] T. Morimune, H. Kajii, and Y. Ohmori, "Photo-response properties of a high-speed organic photo-detector based on copper phthalocyanine under red light illumination," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol.18, no.24, pp.2602-2604, 2006.
- [23] C.W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell," *Appl. Phys. Lett.*, vol.48, pp.183-185, 1986.
- [24] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, and F. Wudl, "Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene," *Science*, vol.258, pp.1474-1476, 1992.
- [25] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, and S.R. Forrest, "Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol.85, pp.5757-5759, 2004.
- [26] K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori, and J. Sakai, "Open circuit voltage of stacked bulk heterojunction organic solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol.88, 073514, 2006.
- [27] B. O'Regan and M. Graetzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol.353, pp.737-740, 1991.
- [28] K. Kudo, M. Yamashina, and T. Moriizumi, "Field effect measurement of organic dye films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.23, p.130, 1984.
- [29] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, "Macromolecular electronic devices: Field-effect transistor with a polythiophene thin film," *Appl. Phys. Lett.*, vol.49, pp.1210-1212, 1986.
- [30] H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano, and H. Sakaki, "Field-effect transistors using alkyl substituted oligothiophenes," *Appl. Phys. Lett.*, vol.58, pp.1500-1502, 1991.
- [31] 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, 102120, 2007.
- [32] K. Kudo, D.X. Wang, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, and K. Tanaka, "Schottky gate static induction transistor using copper phthalocyanine films," *Thin Solid Films*, vol.331, pp.51-54, 1998.
- [33] Y. Watanabe, H. Iechi, and K. Kudo, "Electrical characteristics of flexible organic static induction transistors under bending conditions," *Appl. Phys. Lett.*, vol.89, 233509, 2006.
- [34] H. Nishimura, M. Iizuka, M. Sakai, M. Nakamura, and K. Kudo, "Poly(3-hexythiophene) field-effect transistor with controllable threshold voltage," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.44, pp.621-625, 2005.
- [35] K. Kudo, "Organic light emitting transistors," *Curr. Appl. Phys.*, vol.5, pp.337-340, 2005.
- [36] T. Sakanoue, E. Fujiwara, R. Yamada, and H. Tada, "Visible light emission from polymer-based field-effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol.84, pp.3037-3039, 2004.
- [37] J. Zaumseil, C.L. Donley, J. Kim, R.H. Friend, and H. Sirringhaus, "Efficient top-gate, ambipolar, light-emitting field-effect transistors based on a green-light-emitting polyfluorene," *Adv. Mater.*, vol.18, pp.2708-2712, 2006.
- [38] L. Torsi, A. Dodabalapur, L. Sabbatini, and P.G. Zamboni, "Multi-parameter gas sensors based on organic thin-film-transistors," *Sens. Actuators*, vol.B67, pp.312-316, 2000.
- [39] M.G.H. Meijer, M. Koudelka-Hep, N.F. de Rooij, D.J. Strike, J. Hendrikse, W. Olthuis, and P. Bergveld, "Gas-dependent field effect transistor with an electrodeposited conducting polymer gate contact," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol.2, pp.138-139, 1999.
- [40] A. Aviram and M.A. Ratner, "Molecular rectifiers," *Chem. Phys. Lett.*, vol.29, pp.277-283, 1974.

(平成 20 年 12 月 22 日受付)



工藤 一浩 (正員)

1977 東工大・工・電子卒, 1982 同大大学院理工学研究科博士後期課程了。同年松下電器産業(株)入社, 1987 千葉大学工学部助教授, 1998 同教授, 2006 千葉大学大学院工学研究科教授, 1998~1999 ロンドン大学客員教授。2002~2006 経済産業省「高効率有機デバイス」プロジェクトのシートディスプレイ研究開発グループリーダー。研究歴: 化合物半導体物性評価, 半導体レーザ, 有機半導体薄膜作製, 有機デバイスの開発に従事。応用物理学会, 電気学会, 高分子学会, MRS 各会員。工博。



大森 裕 (正員:フェロー)

1972 阪大・工・電気卒, 引き続き同大大学院工学研究科博士課程, 電気工学専攻了。1977 日本電信電話公社(現在 NTT)入社, 電気通信研究所研究員を経て, 1989 大阪大学工学部電子工学科助教授。2000 同先端科学技術共同研究センター教授。2004 同先端科学イノベーションセンター教授先端科学技術インキュベーション部門電子材料・システム系分野, 研究歴: NTT: 半導体レーザ, 半導体光デバイス, 光回路の研究, 大阪大学: 導電性有機材料, 有機 EL, 有機電子光デバイスの研究, IEEE, 応用物理学会, MRS, SPIE 各会員, MOC Best Paper Award (2008), 工博。



岩本 光正 (正員)

1975 東工大・工・電気卒, 1981 同大学院博士課程了。工博。同大学技官, 助手, 助教授を経て, 1994 同大学教授, 現在同大学理工学研究科教授, 主として有機電子材料・物性, 有機エレクトロニクス, 有機電子物性評価, 分子膜の物理・エレクトロニクスの研究に従事, 応用物理学会, 電気学会, 日本液晶学会, 高分子学会, 日本表面科学会, 日本素材物性学会, IEEE 各会員。工博。