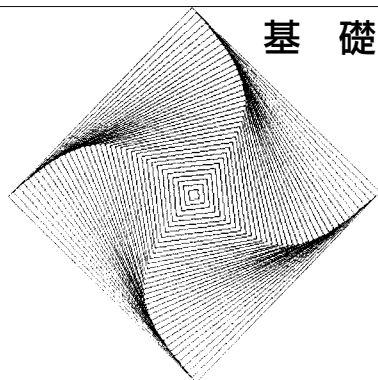




〈有機分子エレクトロニクスの基礎と応用〉 有機分子エレクトロニクス 概論

大 森 裕

有機材料はこれまで絶縁材料として主に用いられてきたが、導電性の有機材料の発見は、その後の研究により有機材料の電子・光デバイスへの応用に大きな進展をもたらした。有機薄膜の形成は主として真空プロセスで行われる低分子材料と溶液プロセスで行われる高分子材料の2種類に大きく分類されるが、溶媒に可溶な有機材料は印刷技術で素子作製ができ、大面積に簡単に素子を作製できる特徴がある。多くの導電性の有機材料が研究開発され、エレクトロニクスの分野で活躍している。本稿では主として、導電性の有機材料とその電子・光デバイス、特に有機発光素子とトランジスタへの適用について概観する。

Keywords : organic electronics, conducting polymer, insulating polymer, organic light emitting diodes, organic thin film transistors, organic molecular beam deposition, vacuum process, solution process, organic thin film

1. ま え が き

有機材料はこれまで絶縁材料として用いられ、身の回りの電源のコードは高分子材料で被覆され、電力ケーブルや通信ケーブルなども、その被覆は絶縁性高分子が用いられている。ここで、あえて絶縁性につけたのは、本稿で述べる有機材料とは電気的な性質が異なる高分子であるからである。2000年に筑波大学名誉教授の白川英樹博士、ペンシルベニア大学のアラン・マックダイアミッド (A. G. MacDiarmid) 教授、カリフォルニア大学サンタバーバラ校のアラン・ヒーガー (A. J. Heeger) 教授の3教授がノーベル化学賞を受賞された研究業績はこれらの導電性高分子に関する業績であり、絶縁性の高分子のみならず、導電性の有機材料が電子・光デバイスへ応用されていることを示すものである。導電性の有機材料の発見は、その後の研究により有機材料の電子・光デバイスへの応用に大きな進展をもたらした。

従来、高分子材料は溶媒に溶けない安定な材料としての側面と、有機溶媒などに可溶な材料の側面があり、後者の材料は、有機材料を用いた有機デバイス作製に適用され、しかも、これらの有機材料は溶媒に溶け、印刷技術で製膜でき、素子を作製することができる特徴がある。有機材料を用いて電子素子を作製する場合には、溶媒に可溶であることが簡便な素子作製には有利である。

本稿では主として、導電性の有機材料とその電子・光デバイス、特に有機発光素子とトランジスタへの適用について概観する。ここで述べる材料はその一部にすぎないが、

導電性の有機材料^{1,2)} はコンデンサー、太陽電池、二次電池、トランジスタ、発光ダイオードなどの電子デバイス、光デバイスなどへ応用され、実用化されているものもある。多くの有機材料が研究開発され、エレクトロニクスの分野で活躍している。

2. 導電性有機材料

導電性の有機材料として、低分子材料と高分子材料があるが、私たちの身の回りで多く用いられている高分子材料を例に絶縁性と導電性について述べる。私たちの身の回りで使われている、例えばゴミ袋などにも使われているポリエチレン (polyethylene) は、電気的に見てきわめて優秀な絶縁材料である。これらの材料は石油化学の成果によるもので、大きな面積のものが比較的容易に安価に手に入る。

物質には電気を流す導体と流さない絶縁体があるが、高分子には絶縁性の高分子と導電性の高分子が存在する。図1に、絶縁性高分子と導電性高分子の例を示す。前者は、例えばポリエチレンなどに代表される高分子で、ほかにポリ塩化ビニル (polyvinyl chloride)、ポリテトラフルオロエチレン (polytetrafluoro ethylene) (テフロン®)、ポリスチレン (polystyrene)、ポリエチレンテレフタレート (polyethyleneterephthalate) など、身の回りでよく使われている石油を原料として作られる高分子である。図1(a)に、絶縁性高分子の分子構造を示す。

一方、導電性の高分子の一つにポリアセチレン (polyacetylene) があり、先に述べたポリエチレンと似通った分子構造をもつが、電気的性質は異なる。ポリアセチレ

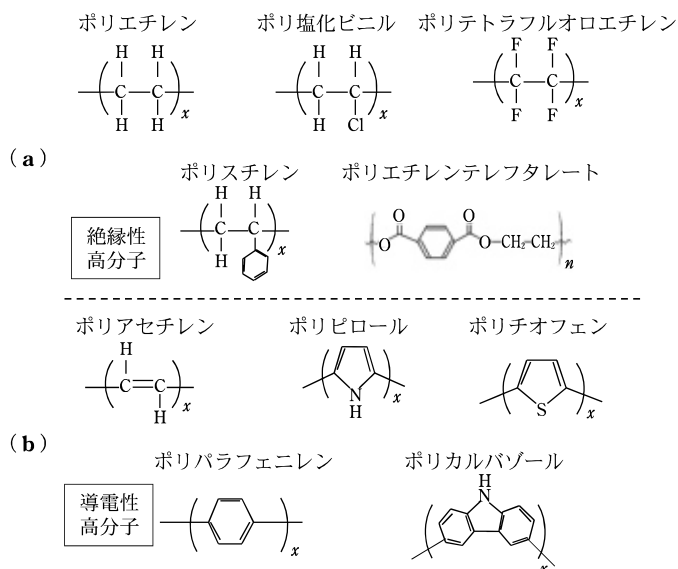


図1 絶縁性高分子と導電性高分子の例。(a)絶縁性高分子の分子構造, (b)導電性高分子の分子構造。

ン, ポリピロール(polypyrrole), ポリチオフェン(polythiophene), ポリパラフェニレン(polyparaphenylene), ポリカルバゾール(polycarbazole)などの導電性の高分子は, 先の絶縁性高分子とは電気的にもまた光学的にも性質が異なり, 導電性高分子は着色しているものがある。導電性高分子の分子構造を図1(b)に示す。

電流を流すか流さないかの違いは, 導電性高分子は炭素と水素の結合が二重結合と単結合で交互に結ばれた, いわゆる共役系の結合に対し, 絶縁性高分子は単結合のみで結ばれていることによる。これらの絶縁性高分子は, 高分子鎖に沿う炭素間の結合を自由に動くことができる電子が存在しないために絶縁性を示す。一方, 導電性高分子は二重結合と単結合が交互に存在するために, 二重結合から離れて高分子鎖に沿って自由に動ける電子が多く存在し, この電子によって電気伝導性が与えられる。これらの高分子中に電荷輸送性の原子や分子を添加して, さらに導電性を上げることができる。

導電性有機材料を用いて電子デバイスや発光ダイオードなどの光デバイスに適用するためには, 薄膜を形成する必要がある。有機材料を用いて薄膜を形成する方法としては, 真空中で加熱して蒸気にして基板上に薄膜を形成する, 有機分子線蒸着法と呼ばれる真空プロセスと, 有機材料を溶媒に溶かして, スピンコート法などの溶液プロセスにより薄膜を形成する方法がある。特に, 後者の溶液プロセスでは, 印刷の原理を用いたインクジェット法などにより, 有機薄膜を形成する方法が考案されている。溶媒に可溶な導電性高分子を用いた電子デ

バイスや光デバイスの作製の利点は, 素子作製と同時に形状の形成ができる点である。したがって, 導電性の有機材料の中でも溶媒に可溶な高分子材料などが開発されて, 有機電子・光素子の作製に用いられている。

3. 有機発光材料とデバイス

高分子発光材料の特長は, スピンコート法などにより, 大面積で膜厚の均一な薄膜を比較的容易に製膜できることにある。したがって, 印刷技術により 40 インチ(対角約 1 m)の有機発光素子(Electroluminescence: EL)を用いたディスプレイを日本のメーカーが試作し, 2004 年に発表した例がある。高分子系の材料は側鎖を選ぶことで発光波長を選択することが可能であり, また, 側鎖に電気伝導性の異なる基を付与することも可能で, 単層で発光効率が高い導電性高分子の開発も期待できる。溶媒による可溶性を付与するためにも側鎖を付与することがある。

有機 EL に用いられる発光材料は, 大きく分けると低分子系と高分子系に分類される。それらの発光材料の例を図2に示す。

低分子系の発光材料としては, 1987 年に今の有機 EL の研究開発の発端となった C. W. Tang らにより発表されたアルミニウムキノリン(8-hydroxyquinoline aluminum: Alq₃)³⁾, その後, 高効率な発光材料として, 白金(Pt)やイリジウム(Ir)などの重元素を含み室温で三重項励起子がリン光となる, いわゆるリン光材料^{4,5)}が開発された。図2(a)に, 低分子発光材料(アントラセン, Alq₃, ルブレネン)とリン光材料(tris(2-phenylpyridine)iridium(III): Ir(ppy)₃, 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-por-

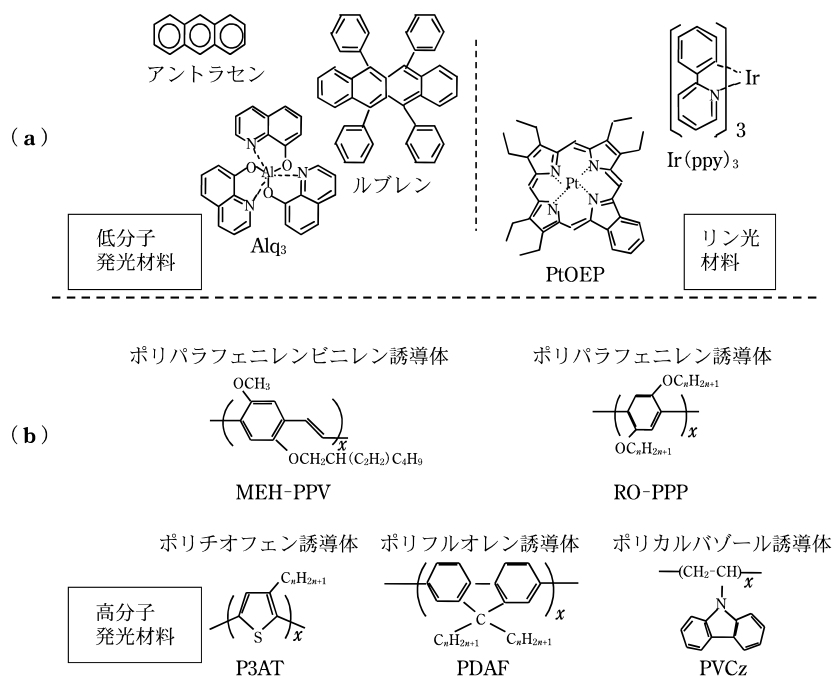


図2 低分子, 高分子の発光材料の例。(a)低分子発光材料, リン光材料の分子構造, (b)高分子発光材料の分子構造。

phine,platinum(II):PtOEP)の例を示す。

高分子発光材料は骨格により、ポリパラフェニレンビニレン (poly(p-phenylenevinylene): PPV) 誘導体, ポリパラフェニレン (poly(1,4-phenylene): PPP) 誘導体, ポリチオフェン (poly(thiophene): PT) 誘導体, ポリフルオレン (poly(9,9-dialkylfluorene): PF) 誘導体, ポリカルバゾール (polycarbazole: PCz) 誘導体などに分類される。

PPVにより、高分子材料を用いて、最初に低電圧で黄色のELが報告⁶⁾されたが、溶媒に可溶な導電性高分子とするために、側鎖を導入したポリメトキシエチルヘキシオキシパラフェニレンビニレン (poly(2-methoxy,5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-p-phenylenevinylene): MEH-PPV)⁷⁾が開拓された。ポリパラアルコキシフェニレン (poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene): RO-PPP), ポリ(3-アルキルチオフェン) (poly(3-alkylthiophene): P3AT)⁸⁾, ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン) (poly(9,9-dialkylfluorene): PDAF)⁹⁾などの高分子材料も、スピコート法により簡単に薄膜の作製ができ、素子作製も容易となった。それらの分子構造を図2(b)に示す。MEH-PPVはオレンジ色、P3ATは赤色、RO-PPP、PDAFは青色の発光を示す。ポリビニルカルバゾール (poly(vinylcarbazole): PVCz) は青色の発光を示すが、正孔輸送能に優れるので、低分子系の色素を添加して発光層を形成する際の母材としてしばしば用いられる。

特に最初に青色ELとして報告されたPDAF⁹⁾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るようになっていく。高分子系の発光材料の特徴は、骨格は同じでも側鎖の違いや、共重合体を形成することにより発光波長を制御できることにあり、発光効率も異なる。例えば、フルオレン骨格を有する高分子材料で青色から赤色までの発光を実現できる。これらの高分子材料を母材として、低分子系の色素、三重項からのリン光発光をするリン光材料をドーブし、高輝度化、高効率化を目指す試みもなされている。

4. 有機光デバイス的高速化

有機ELの応用としては、薄型テレビなどへの応用が盛んに行われ、フルカラーディスプレイとして研究開発されている。有機ELは実用となる素子寿命も達成され、将来の薄膜ディスプレイとして期待されている。

一方、有機ELはダイオードとしての発光原理から高速の応答が可能であり、また素子作製が低温プロセスであり、有機薄膜は結晶構造をもたない特徴を有しているので、高分子基板に直接素子を作製することが可能である。さらに、高分子導波路を基板として、有機発光素子、有機受光素子を導波路上に直接作製し、高分子導波路と集積化したポリマー光集積デバイス¹⁰⁾が実現可能となる。

ここで述べるポリマー光集積デバイスは、オフィスや家

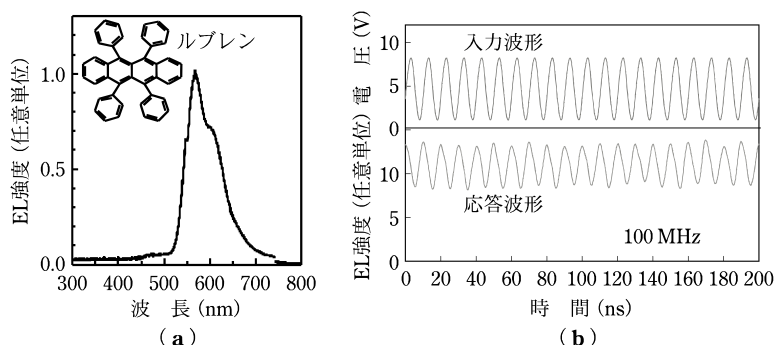


図3 有機発光素子のスペクトルと応答特性。(a)ルブレンをドーブした有機発光素子の発光スペクトルの例,(b)有機発光ダイオードを100 MHzのパルス電圧で駆動した応答特性。

庭などの比較的短距離を光信号で結ぶLAN (Local Area Network)を想定し、数百 MHzの光信号の送受信を有機デバイスで行うことを考えている。高分子材料で形成されており、可とう性があるので携帯端末などに実装して、情報伝達を光信号で行うことが可能になる。

有機ELの素子構成は、正孔輸送層にジアミン誘導体 (N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,10-biphenyl-4,4'-diamine: α -NPD), 発光層はAlq₃に発光材料ルブレン (5,6,11,12-tetraphenyltetracene: rubrene)をドーブし、さらに電子輸送層はアンドープのAlq₃とした積層構造である。この発光素子の発光スペクトルを図3(a), 100 MHzのパルス電圧印加に対する応答波形を図3(b)に示す。基板としては高分子基板のほか、ガラス基板を用いて素子作製が行われるが、ほぼ同程度の発光特性が得られる。ここに示す素子は8 Vの印加電圧で約70 mW/cm²の発光輝度が得られ、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。素子面積は、素子の浮遊容量を最小限にするために0.03 mm²としている。ほかの発光材料について調べてみると、蛍光寿命に律則された応答速度が得られており、さらに蛍光寿命の短い色素を発光材料に用いることにより、さらなる高速応答が期待される。

有機発光ダイオードを用いて、動画信号を電気-光変換し、100 mの石英系光ファイバーを通して光伝送実験を行ったところ、鮮明な画像を伝送することができた。また、直径1 mmの高分子光ファイバーを用いた実験でも、同様の画像信号の伝送ができていた¹⁰⁾。

次に、有機受光素子的高速化¹¹⁾について述べる。赤色に光吸収帯をもつ銅フタロシアニン (copper phthalocyanine: CuPc) 40 nmを光吸収層とし、ペリレン誘導体 (N,N'-bis(2,5-di-tert-butylphenyl)3,4,9,10-perylene-dicarboximide: BPPC) 40 nmとのヘテロ接合によりpn接合を形成し、受光素子とした。図4(a)に、波長640 nm, 出力100 mW/cm²の光信号を正弦波に変調し照射した際の、有機受光素子の光出力の周波数特性を示す。パルス電圧を増すに従い高周波特性は改善されるが、この素子では、逆バイアス6 V以上の電圧では暗電流も増加する。印加電

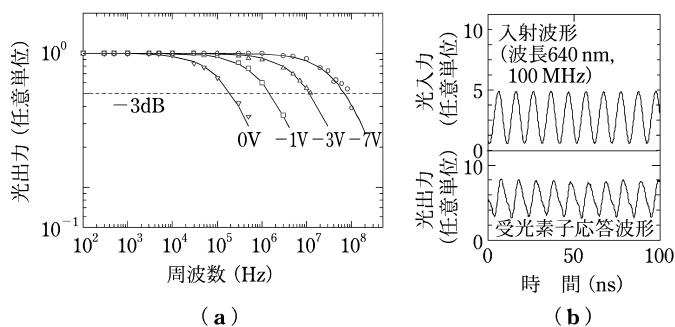


図4 有機受光素子の応答特性。(a)有機受光素子の周波数応答のバイアス電圧依存性、(b)有機受光素子に100 MHzのパルス光を照射したときの応答特性。

圧 -7 V では出力が3 dB減衰する遮断周波数は70 MHzとなっており、図4(b)に示すように、100 MHzの信号まで受光することが可能である。ここでは、浮遊容量を抑えるために素子面積は 0.03 mm^2 とした。

このほかに、受光部分がCuPcとBPPCの超格子構造の素子を比較したが、信号周波数が低いときは出力電流値が大きいが、周波数依存性が大きく、高周波では信号強度が減少し、また、2層積層したヘテロ接合素子では周波数依存性が小さいが、低周波時の出力信号は小さい。一方、CuPcとBPPCの混合層を光吸収層とした受光素子では、低周波時の出力信号は超格子構造と同程度であり、周波数依存性も小さいことが判明している。先の有機発光ダイオードと同様の光伝送系で動画信号を有機受光素子で受光し、画像を再生することが実現されている¹¹⁾。

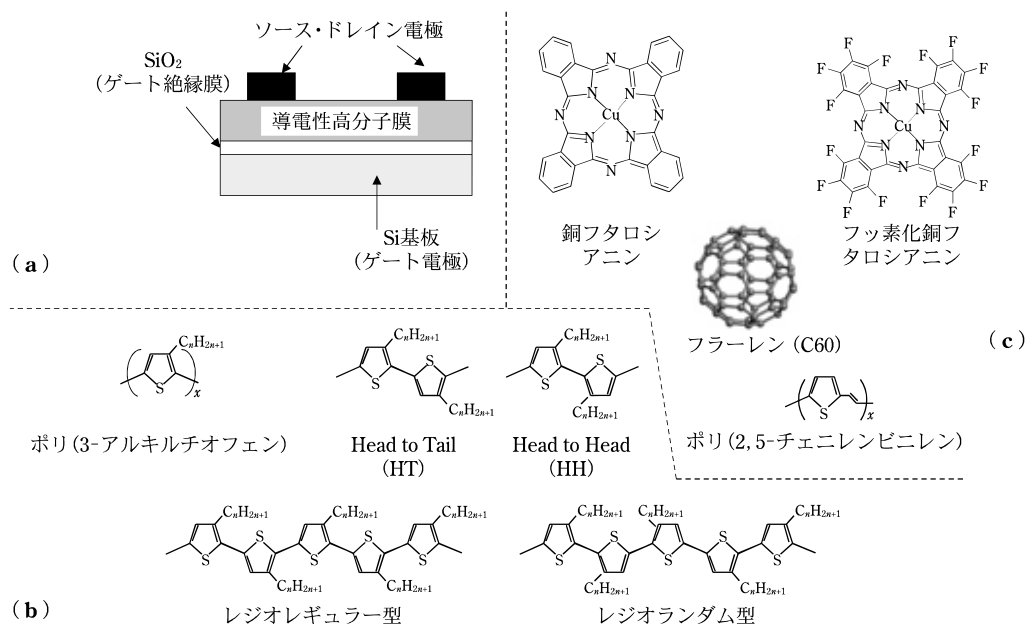


図5 有機電子材料とトランジスタ構造の例。(a)トランジスタ構造の例、(b)ポリ(3-アルキルチオフェン)の高分子鎖の結合の仕方、(c)有機半導体材料の例。

5. 有機電子材料とデバイス

図5に、有機トランジスタなどに用いられる導電性の有機材料の分子構造とトランジスタの構造の例を示す。シリコン基板上に酸化シリコンをゲート絶縁膜として作製されたトランジスタの構造の例を図5(a)に示す。導電性高分子材料による電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor:FET)の例としては、ゲート電極と導電性高分子膜との間に絶縁層を設けたMetal Oxide Semiconductor(MOS)型がある。シリコンを基板として用いた場合、基板表面を酸化することにより絶縁膜(SiO_2)を形成し、絶縁膜基板上に導電性高分子膜を塗布して素子が作製されている。シリコンを基板に用いることにより平坦で、またゲート酸化膜が容易に形成できる利点がある。

当初、高分子材料は、重合すると不溶不融の材料とされていたが、側鎖にアルキル鎖などを導入することにより可溶性が付与されるようになり、溶液プロセスを用いて薄膜の形成が可能となり、有機デバイスの作製が容易になった。例えば、ポリチオフェンにアルキル基を付与することによりP3ATが形成され、クロロフォルムなどの有機溶媒に可溶性高分子となり、しかも加熱によって可融となる。側鎖を付与することは可溶性を付与するだけでなく、高分子のエネルギーバンド構造や導電性にも変化を与える。例えばP3ATを例にすると、側鎖のアルキル鎖長の違いにより溶解温度が変化し、アルキル鎖長が長くなるに従い低温で溶解するようになる。また、温度によっても主鎖のねじれに変化が生じ、エネルギーバンド幅が変化し、したがって色の変化が生じ、電気伝導性も変化する。P3ATのみならず、ほかの導電性高分子でも同様の特性を示すものがある。

P3ATは比較的安定な導電性高分子材料で、トランジスタやダイオード¹²⁾を形成する材料として用いられている。また、図5(b)に示すように、P3ATは高分子の側鎖の配列に2通りあり、主鎖と側鎖の配列がHead to Tail (HT)で規則正しく並んだレジオレギュラー(regioregular)型と、主鎖と側鎖の配列が不規則でHead to Tail (HT)とHead to Head (HH)が不規則に占めるレジオランダム(regiorandom)型の2通りがあり、レジオランダム型ではトラン

ジスタから求めた移動度が $\mu=10^{-3}\sim 10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度であるのに対し、レジオレギュラー型の高分子材料では $\mu=0.05\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度となることが報告されている¹³⁾。チオフェン環が規則的に配列したレジオレギュラー型の高分子では、分子の配列により電気伝導性が増した結果、移動度の向上が図られたことになる。

側鎖の異なる P3AT について、トランジスタの移動度 μ が調べられている。側鎖の炭素数を n とすると、炭素数が増すに従い移動度は低下する。 $n=4$ では $\mu=10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、 $n=6$ では $\mu=3\times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、 $n=12$ では $\mu=10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、 $n=18$ では $\mu=10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ となっており、炭素数の増加に従い、移動度は指数関数的に減少している。このことは、側鎖が長くなるに従い、電気伝導に寄与する主鎖間での電子の移動に影響を及ぼし、電気伝導を抑制しているといえる。

P3AT は正孔がキャリアとなる p 型の電気伝導を示す。p 型の電気伝導を示すトランジスタで有機結晶ペンタセン (tetramethylpentacene: TMPC) を用いたトランジスタ¹⁴⁾では $1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度が報告されており、n 型の有機トランジスタと組み合わせたインバーターが有機トランジスタで実現されている。

図 5(c) に、トランジスタなどに用いられる導電性有機材料の例を示す。CuPc は p 型の電気伝導を示すが、フッ素化銅フタロシアニン (CuPcF₁₆) は電子がキャリアとなる n 型の電気伝導を示し、インバーターの作製も試みられている。塩素で置換した銅フタロシアニン (CuPcCl₁₆) も同様に n 型の電気伝導を示し、大気中でも安定とする報告がなされている¹⁵⁾。ポリ (2,5-チエニレンビニレン) (poly (2,5-thenylenevinylene): PTV) も、移動度の大きなトランジスタを形成するために合成された導電性高分子材料である。

ほかにも n 型の電気伝導を示すものに、炭素原子が 60 個集まった集合体 C60 (フラーレン) がある。1985 年に、ロバート・カール (R. F. Curl, Jr.) 博士、ハロルド・クロトー (Sir H. W. Kroto) 博士、リチャード・スモーリー (R. E. Smalley) 博士によって発見され、3 人は 1996 年度のノーベル化学賞を受賞した。フラーレンを用いたトランジスタ^{16,17)}が作製されていたが、その後、有機溶媒に可溶性なフラーレン誘導体 ([6,6]-phenyl C61-butyric acid methylester: PCBM) が開発され、溶液プロセスで n 型のトランジスタが作製されており、電子移動度 $\mu=0.01\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度¹⁸⁾が報告されている。有機トランジスタは素子作製が容易な利点を利用して、使い捨てにもなる情報認識ラベルなどへの応用が期待されている。

6. お す び

導電性有機材料として、有機発光素子やトランジスタな

どに用いられている材料を主に紹介した。有機材料を用いた電子・光デバイスは折り曲げることができ、印刷技術による素子作製など、シリコンや化合物半導体にはない特徴をもつ材料として、今後のエレクトロニクスの分野での進展が期待される。

文 献

- 1) 吉野勝美: 分子とエレクトロニクス (産業図書, 1991).
- 2) 吉野勝美: 導電性高分子のはなし (日刊工業新聞社, 2001).
- 3) C. W. Tang and S. A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
- 4) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest: Nature **395**, 151 (1998).
- 5) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest: Appl. Phys. Lett. **75**, 4 (1999).
- 6) 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: Nature **347**, 539 (1990).
- 7) D. Braun and A. J. Heeger: Appl. Phys. Lett. **58**, 1982 (1991).
- 8) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1938 (1991).
- 9) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1941 (1991).
- 10) Y. Ohmori, H. Kajii, M. Kaneko, K. Yoshino, M. Ozaki, A. Fujii, M. Hikita and H. Takenaka: IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **10**, 70 (2004).
- 11) T. Morimune, H. Kajii and Y. Ohmori: IEEE Photon. Technol. Lett. **18**, 2602 (2006).
- 12) Y. Ohmori, H. Takahashi, K. Muro, M. Uchida, T. Kawai and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L610 (1991).
- 13) Z. Bao, A. Dodabalapur and A. J. Lovinger: Appl. Phys. Lett. **69**, 4108 (1996).
- 14) A. L. Briseno, R. J. Tseng, S. Li, C. Chu, Y. Yang, E. H. L. Falcao, F. Wudl, M. Ling, H. Z. Chen, Z. Bao, H. Meng and C. Kloc: Appl. Phys. Lett. **89**, 222111 (2006).
- 15) M. Ling, Z. Bao and P. Erk: Appl. Phys. Lett. **89**, 163516 (2006).
- 16) A. Dodabalapur, H. E. Katz, L. Torsi and R. C. Haddon: Appl. Phys. Lett. **68**, 1108 (1996).
- 17) K. Tada, H. Harada and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L944 (1996).
- 18) T. D. Anthopoulos, D. M. Leeuw, E. Cantatore, C. Tanase, J. C. Hummelen and P. W. M. Blom: Appl. Phys. Lett. **85**, 4205 (2004).

(2007 年 2 月 5 日 受理)



おおもり 裕
大森 裕

1972 年大阪大学工学部電気工学科卒, 77 年同大大学院工学研究科博士課程修了, 工学博士。同年日本電信電話公社 (現在 NTT), 89 年大阪大学工学部電子工学科, 現在, 同先端科学イノベーションセンター教授。主に導電性有機材料, 有機 EL, 有機電子・光デバイスの研究に従事。