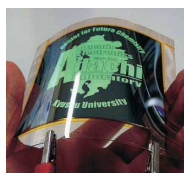




有機 EL 技術の新展開

有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子を起点に新しい有機半導体エレクトロニクスの創製へ



安達千波矢 Chihaya ADACHI

電子写真感光体(OPC)から実用化がスタートした有機半導体デバイスが、今、有機ELによって新たな成長期を迎えている。有機ELは、芳香族有機化合物がアクティブな光電子デバイスとして優れた性能を有していることを実証した。有機半導体の作動機構について分類し、今後の有機半導体エレクトロニクスの方向性について概観する。

有機半導体の分類と特異性

2007年3月にKDDI(AU)からメインディスプレイに有機ELを搭載した携帯電話が発売された。そして、同年4月に開催されたFlat Panel Display(FPD)展(東京ビッグサイト)において、ソニーと東芝の両社から有機ELテレビの量産化がアナウンスされた。特に、ソニーによる厚みが3mmの超薄型有機ELディスプレイのデモンストレーションは本格的な未来の壁掛けテレビの登場を実感させた。そして、これまで登場したディスプレイの中で最も優れた動画表示特性を有機ELは実現した。これまで、有機ELはMP3プレーヤーやカーステレオなどの小型のパッシブディスプレイの用途に限定されてきたが、いよいよ高精細なアクティブ駆動による大型メインディスプレイとしての実用化が開始されたことになる。20年前の1987年当時、有機ELの研究開発を進めていた研究グループは、世界中で、コダック(米国)、出光興産、筆者の属していた九州大学の3グループであったことを思うと有機半導体デバイスに対する隔世の感がある。

有機ELの主役は、炭素化合物から構成される“有機半導体”と言われる芳香族有機化合物集合体である。

あだち・ちはや

九州大学未来化学創造センター 教授

〔経歴〕1991年九州大学大学院博士課程修了。(株)リコー化成製品技術研究所、信州大学、プリンストン大学、千歳科学技術大学を経て2006年から現職。〔専門〕有機半導体材料・デバイス物理。〔趣味〕テニス、トラベル。〔連絡先〕810-0395 福岡市西区元岡744

E-mail: adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp



芳香族有機化合物集合体の薄膜に電圧を印加すると電極から電子とホールが有機層に注入され、それらの再結合によって分子励起子が生成され、励起子が基底状態に戻る際に光が放出される。強電界印加下において、芳香族化合物に存在する π 電子が隣接する分子軌道の重なりを通して電子交換を起こすことによって電子伝導性が発現され、さらに、 π 電子系が可視域にエネルギーギャップを有することが、潜在的に芳香族化合物が光エレクトロニクス材料として優れたポテンシャルを有していることを意味している。

“有機半導体”とは言っても、従来のSiを中心とした無機半導体とはその電気的特性は大きく異なる。有機半導体の起源は1960年代初頭の井口博士らによる芳香族低分子化合物への化学ドーピングによる電荷移動錯体(CT錯体)の発見に始まる¹⁾。そして、1970~90年代にはノーベル化学賞を受賞した白川博士らによって実現されたポリアセチレンを代表とする化学ドーピング法による“導電性高分子”材料へと展開がなされた。このような電子吸引性や電子供与性物質のドーピングによって薄膜中に“電荷”を発生させて半導体としての機能発現を実現しているのが、“第一の有機半導体”の考え方であり、原理的には無機半導体のドーピングによるキャリアー発生の概念と一致した考え方である。

一方、有機ELが用いている有機半導体はこれらのドーピングによる電荷発生手法とは大きくカテゴリーを異にする²⁾。有機ELでは、キャリアーの発生をドーピングによる電荷発生ではなく、有機化合物集合体に電極から強制的に電荷注入を実現して有機層内に電荷を発生させる方法である。この手法によって、1960年

代において、すでにアントラセン単結晶に強制的に電荷注入を実現し、キャリア再結合によるエレクトロルミネッセンスが観測されている。

1980年代後半以降、特に、LB膜、スピコート膜、蒸着薄膜デバイスにおいて、外部からの強制的なキャリア注入による“キャリア注入型有機半導体（第二の荷電発生手法）”に大きな注目が集まった。この手法のポイントは、“100 nm 程度”の有機超薄膜を用いることである。100 nm の超薄膜に 10 V の電圧を印加すると 1 cm に 100 万ボルト（ $\sim 10^6$ V/cm）に達する強電界が有機薄膜内や有機/電極界面に発生し、このような強電界下では、電極-有機層界面のエネルギー障壁を超えて電荷注入（Carrier Injection）が可能になる。電荷注入機構としては、これまでに Fowler-Nordheim 機構によるトンネル注入モデルやショットキー機構による注入モデル、電気二重層の形成による注入障壁の低下が提案されている。そして、一度、電荷が有機層中に注入されてしまえば、本来、隣接する分子間の π 電子の重なりによって有機物は電流を流す能力（移動度の存在）が備わっているため、電子伝導性が生じることになる。

最も基本的な芳香族化合物であるベンゼンの単結晶においてアモルファス Si (a-Si) に匹敵する $\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する移動度が測定されている³⁾。つまりファンデルワールス力という弱い凝集力でも、強電界印加下では電子やホールは分子間を移動できる。少なくとも、一つのベンゼン環が存在すれば、有機化合物は本質的に電気を流すことができることを意味している。芳香族集合体からなる高速道路があり、そこに一般道から強制的に電荷という車を高速道路に入れて上げれば、あとは、最高速度（移動度）が $\mu = 10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という制限速度で車が移動できるというイメージである（図 1）。注入型有機半導体は、このような特異な性質を有するため、いわゆる p 型、n 型半導体性が材料固有の性質では決まらず、電極からのキャリア注入（注入障壁）と輸送特性（移動度）の二つの条件がそろったときに、初めて p 型、n 型性が決定されることになるユニークな半導体である。このような強制的な

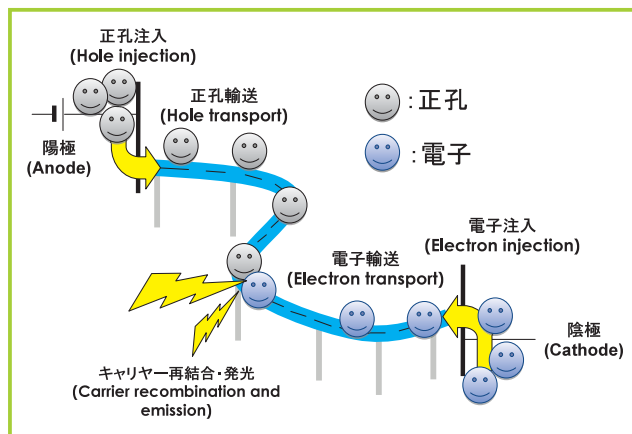


図 1 注入型有機半導体の作動機構イメージ

電荷注入によりキャリア濃度を稼ぐ方法では、分子固有の蛍光性やリン光性などの光学的性質を保持することができるため、導電性と発光機能の両立が可能となる。この点は、有機材料をオプトエレクトロニクス材料として用いることを考えた場合、キャリア注入法は、ドーピング法に比べて大きな優位性を持つ。

有機 EL デバイスを起点に新デバイスの創製へ

最近では、さらに新しい“第三の電荷発生手法”として、FET（Field effect transistor）構造に注目が集まっている。有機半導体層と絶縁層を接触させ、ゲート電圧印加によって高電圧を発生し、電界誘起により有機半導体層にキャリアを発生させる方法である。

有機物を用いたトランジスターに関する研究の歴史は 1980 年代初頭の工藤らによる先駆的な有機トランジスターの報告からスタートする⁴⁾。最近では、テトラセン、ルブレンなどの縮合多環芳香族化合物を用いることにより、電界効果移動度として $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達する値が実現されている。有機物の結晶性の制御（高次構造の制御）により a-Si に匹敵する移動度が実現できた。また、共役系高分子材料を使えば、移動度 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現することも近い将来可能になると期待される。

有機 EL を有機トランジスターで駆動できれば、オールプラスチックのフレキシブルディスプレイ実現への第一歩となるが、さらに考えを推し進めて、有機ト

ランジスターに発光機構を組み込むことができれば、画素としての開口率の向上や回路の簡略化につながる。これまでに、テトラセン、PPV系ポリマー、チオフェン系オリゴマー、テトラフェニルピレンのp型性の有機半導体を用いて、実際にドレイン電極近傍での発光が確認されている⁵⁾。さらに、高効率EL発光を目指し、有機材料の高純度化、高真空での製膜、厳密に電子トラップを制御した絶縁層を準備することによって、電子とホールとの二重蓄積である ambipolar 性も実現された。FETにおいても、従来はp型半導体として認知されていた材料がn型半導体特性を示し、有機半導体材料の特異性を覗かせている。

最近では、電界下でドナー・アクセプター間のCT錯体の形成による薄膜内部での電荷発生（わき出し）（第四の電荷発生手法）が報告されている⁶⁾。光励起による電荷発生はこれまでに OPC（Organic photoconductor）において実用化されてきたが、CT錯体による電荷発生では、今後幅広いデバイス応用が期待される。以上をまとめると、現在、有機半導体を電荷発生の起源に応じて5種類に分類することができる（図2）。今後、それぞれの作動機構解析とともに特徴を生かしたデバイス応用が期待される。



図2 有機半導体の分類と応用デバイス

未来へ向かって

有機材料の優れた特性の一つにレーザー作用がある。ポスト有機ELデバイスとして有機半導体レーザーダイオードの実現が期待されている。高い集積性に加え、

可視域全域での発振の可能性は大きな魅力である。有機半導体レーザーダイオードを実現するためには電流励起により反転分布を形成する必要がある。有機化合物は、多くの場合、4準位エネルギー状態を形成するために、他の化合物系に比べても低い閾値でレーザー発振を起こす。最近、筆者らが開発したビススチリル系（Spiro-BSB）材料では、100 nmの膜厚の光導波路において $0.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の極めて低い ASE（Amplified Spontaneous Emission）閾値が得られている⁷⁾。この場合、光励起による閾値から、電流励起による反転分布を実現するためには、電流密度 $J \sim 10 \text{ A}/\text{cm}^2$ で励起が可能であることを示唆している。現状では、有機半導体レーザー実現の最大の問題点として高電流密度下での特異な励起子-励起子、励起子-電荷相互作用の存在が挙げられる。これらの問題点を解決することによって、今後、有機半導体レーザーの実現が期待できる。

有機物質ならではのソフトな光半導体デバイスの構築を目指して、近い将来、有機ELは有機TFT技術と連携して、超薄型高精細フレキシブルディスプレイを実現することが、産業界からの第一の商品ターゲットとして捉えられている。発光機能、トランジスター機能に加えて、配線、コンデンサー、メモリーなどを含めたすべての電子デバイス部品を有機物質で構築し、信頼性の問題を解決することができれば、従来のSiテクノロジーとは全く違った電子デバイスの世界が広がっていく。また、このような有機半導体デバイスの組織化は、生物系の複雑な情報処理系に近づくことができるかもしれない。今後、自己修復機能や生物の情報処理系を模倣した有機電子回路の創製など新しい有機半導体デバイスの可能性が広がることを期待している。今後、“有機半導体組織工学”のような従来の高分子化学からエレクトロニクスまでのサイエンスを統合した新しい学問領域の創製が必要になる。

- 1) 井口洋夫, 有機半導体, 横書店, 1964.
- 2) 時任静士ほか, 有機ELディスプレイ, オーム社, 2004.
- 3) J. D. Wright, "Molecular Crystals", Cambridge Univ. pr., 1995.
- 4) K. Kudo et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, 23, 130.
- 5) M. Muccini, *Nat. Mat.* **2006**, 5, 605.
- 6) J. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 093507.
- 7) H. Nakanotani et al., *Adv. Func. Mat.* **2007**, in press.