

有機電子材料科学領域の立ち上げに当たって

大阪大学大学院工学研究科

生命先端工学専攻物質生命工学コース 教授

中山 健一

1. はじめに

筆者は、大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻博士後期課程を平成12年3月に修了し（指導教員は横山正明名誉教授）、同専攻にて助手を務めた後、平成18年より山形大学に助教授として着任した。JSTさきがけ研究員およびヨハネス・ケプラー大客員研究員等を兼任した後、このたび平成28年3月より、大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻物質生命工学コースに教授として着任し、有機電子材料科学領域を立ち上げさせていただくことになった。筆者が入学した当時の物質・生命工学専攻は、大学院重点化の中で化学・物理・生物の境界領域を担当する専任専攻として誕生したところであり、筆者はその第一期生となる。

筆者が一貫して携わってきた分野は、「有機エレクトロニクス」という分野であり、通常は電気を流さないと考えられてきた有機分子を半導体材料として用いてさまざまな電子デバイスを実現するという、まさに化学と物理の融合分野である。本稿では、筆者がこれまで取り組んできた研究を紹介させていただきつつ、有機エレクトロニクス分野の魅力と可能性について解説する。

2. 有機エレクトロニクス分野の魅力

近年、有機ELが広くスマートフォンに用いられるようになり、悲願の大型有機ELテレビも現実的な価格になりつつある。しかし実は、最初に実用化された有機デバイ

スは電子写真感光体であり、現在ほとんどのコピー機、レーザープリンターに使われている。

有機エレクトロニクスという分野は大まかに言って、図1に示す概念で構成されている。まず、本分野の金科玉条として「フレキシブル」と「プリンタブル」があり、それを実現する材料として図2に示すような低分子材料と高分子材料がある。前者は多様な分子デザインが可能で結晶性薄膜の作製に向いており、後者は成膜性が良く塗布プロセスに用いることができる。出口（応用）としては、有機EL、有機トランジスタ、有機太陽電池の三つのターゲットが研究されており、最近、熱電変換への展開も見られる。基本的な原理はシリコンなどの無機半導体に倣いながら、薄く軽く、やわらかい、新しいエレクトロニクス応用を切り拓こうというのが本分野である。

産業として見た場合、日本は有機ELの研究をいち早くスタートさせて技術的な主導をとりながら、製品化では韓国勢の後塵を拝することになってしまった。しかし市場がある程度見えてきた現在、材料に強みを持つ日本勢がこれから巻き返していくものと期待される。近い将来巨大産業に発展すると言われているIoT（Internet of Things）も、より薄く軽く安価なデバイスを要求しており、有機エレクトロニクス分野にとっては追い風になると期待している。



図1 有機エレクトロニクス分野の重要概念

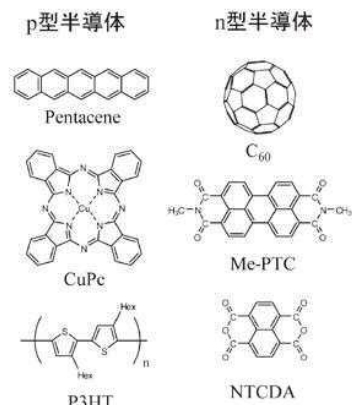
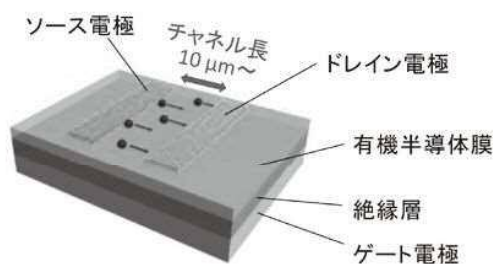


図2 典型的な有機半導体材料

3. 新しい原理に基づく有機トランジスタ

筆者らは有機トランジスタ分野において、独自の新しい原理に基づくデバイスの研究を行ってきた。現在研究されている有機トランジスタは基本的に図3(a)に示すような電界効果型トランジスタ(Field Effect Transistor, FET)であり、性能に最も大きな影響を与えるチャネル長は電極のパターニング精度によって決まる。これに対して筆者らは、図3(b)に示すような全く異なる素子構造を持つ縦型メタルベース有機トランジスタ(MBOT)を考案し、その性能の向上、新しい応用の開拓を行ってきた。MBOTは膜厚方向に電流を流すため、チャネル長が膜厚に対応することから、100nm程度の極めて短いチャネル長を容易に実現できる。さらに、面全体がチャネルとして働くことから、本質的に大電流・低電圧動作に適した構造である。

(a) 通常の有機FET構造



(b) 縦型メタルベース有機トランジスタ

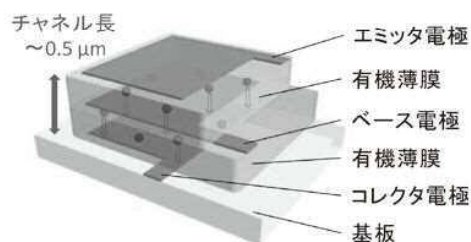


図3 (a) 通常の横型有機FETの構造と、
(b) 縦型有機トランジスタの構造

MBOTは圧倒的な大電流動作を可能にするだけでなく、バイポーラトランジスタと同じような電流増幅特性を示すという特徴を持っている。図4に素子動作時のエネルギーダイアグラムを示す。出力電圧(V_C)を印加した状態でわずかな入力電圧(V_B)が印加されると、大量の電子がエミッタ電極から注入される。ここで重要なことは、この入力電流の大部分がベース電極を高確率で透過するという点であり、それにより入力電流より出力電流変化が大きくなり電流増幅が観測される。これは、バイポー

ラトランジスタでベース層を少数キャリアが拡散して透過するプロセスと似ており、「金属電極がベース層の役割を果たしている」という意味でメタルベース有機トランジスタと呼んでいる。

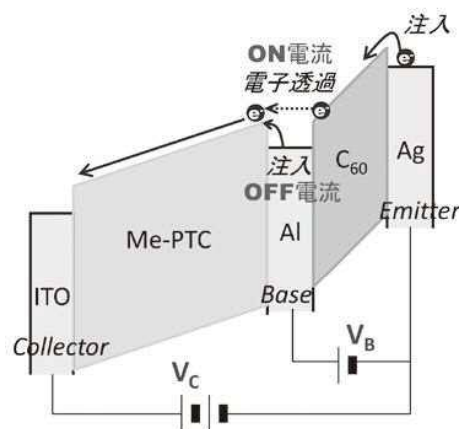


図4 MBOTの動作メカニズム

このような特性を持つMBOTが狙う応用のターゲットとして、大電流・高周波を必要とする無線通信回路が挙げられる。現在、有機トランジスタを使った13.56MHz帯のRF-IDタグに関する研究がさかに行われているが、これらは基本的にパッシブ型であり、有機トランジスタ回路を使って電波を発生させるアクティブ型の研究はほとんど行われていない。これに対して縦型有機トランジスタは、異なる素子構造に基づくスケーリングによってこれを解決できる可能性がある。

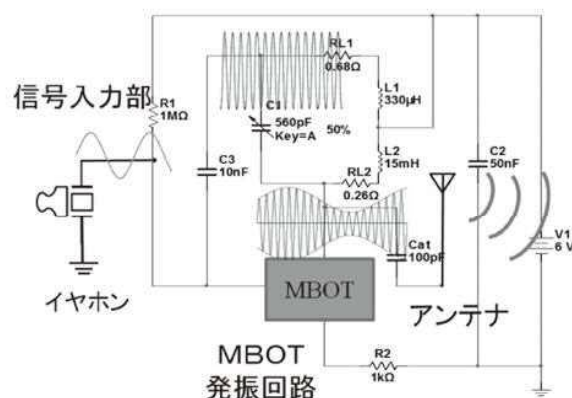


図5 MBOTを用いたAM変調回路

実際我々は、MBOTを用いて高周波発振回路を実現することに成功した。コイル二つとコンデンサー一つから成るHartley発振回路を構成して、1 MHzを超える周波数での発振を確認した。これはラジオで言うところの中波帯の周波数に対応することから、これを搬送波としてAM変調トランスミッタを実現することにも成功した(図5)。

本結果は、有機トランジスタがFETによるCMOSデジタル回路だけでなく、アナログ・高周波回路にも応用することができるという可能性を示す結果である。

MBOTのもう一つの特徴はその素子構造が面状・サンドイッチ構造であることから、有機ELとの親和性が高いことである。有機EL材料をMBOTの半導体層に挿入することにより、電流増幅と同時にその電流で光る「発光トランジスタ」を実現することができる（図6）。無機半導体には対応するデバイスがないという珍しい例であり、有機ELディスプレイの高開口率化、有機EL照明の調光回路などへの応用が考えられる。

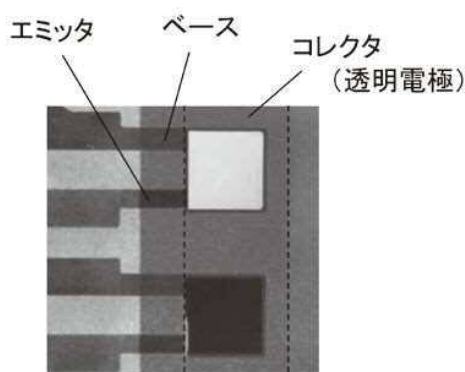


図6 MBOT構造を用いた有機発光トランジスタ

4. 有機半導体電気伝導の基礎的な理解にむけて

有機エレクトロニクスという分野を学問として捉えた場合、その核心は「有機分子によって構成された薄膜の中で、電子や光がどのように振る舞うか？」という点にあると考えて良い。有機物は基本的には絶縁体であり、そもそも有機物にどのように電気が流れるかという問題は古くから議論されてきたが、まだ明らかにすべきことが多くある。有機半導体材料の特徴は、その構成単位が分子であり、ファンデルワールス力による弱い凝集に基づく固体であるという点にある。その結果、電子は分子内に局在することからキャリア移動度は小さく電気が流れにくいという宿命を背負う一方で、弱い凝集固体であるからこそ溶媒に溶ける、あるいは室温で均質な膜が形成できるといったメリットにもつながっており、いわば諸刃の剣である。

本分野の究極の目標は、「分子構造を見ればデバイス性能が予測できる」ことにあるが、その間には図7に示すような深い階層構造が横たわっており、その道はなかなか険しい。有機化学の視点から一分子の性質だけを見てもデバイス特性の予測は困難であるし、半導体工学の

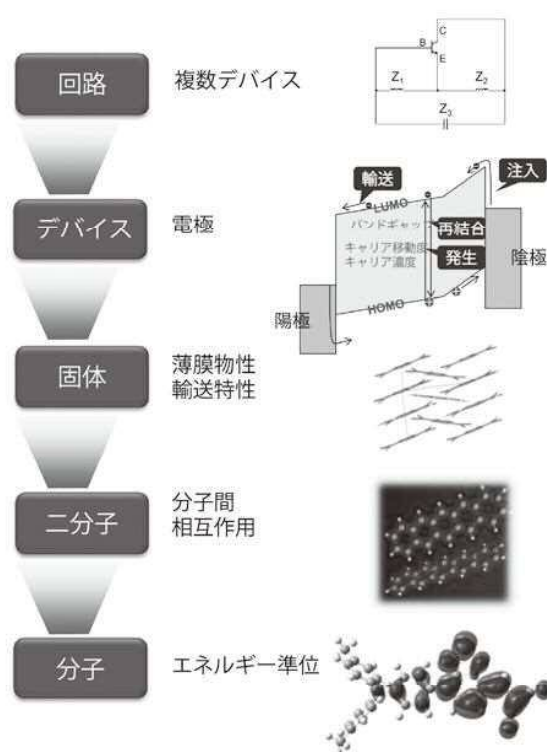


図7 有機半導体デバイスを理解するための学問的階層構造

理論でデバイス特性をいくら説明してみたところで、その材料の性質と結びつけられなければ性能向上にはつながらない。しかしこの難しさこそが逆に本分野の魅力でもある。 π 共役系分子を生み出す有機合成化学と、固体物理化学、そしてデバイス特性を記述する半導体工学、さらには電子回路に至るまで、極めて広い学際的な融合分野である。

有機半導体の性能は、HOMO, LUMOといったエネルギーレベルと、電気の流れやすさを表すキャリア移動度によって主に特徴付けられる。キャリア移動度を測定する手段はいろいろとあるが、どれも一長一短がありすべてを満足する測定方法がない（図8）。我々は、CELIV（Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage）法など新しい移動度の測定方法を模索すると共に、分子構造と結晶構造、移動度の関係を解明していくことを目標としている。

近年の飛躍的な計算能力の向上により、分子の性質から移動度を予測すること、そして移動度を用いてデバイス特性をシミュレーションすることが現実的になってきている。これらのツールを用いて、各学問分野のセンスを融合することにより、分子から薄膜、そしてデバイスまでのシームレスな理解を得ることが可能になると期待

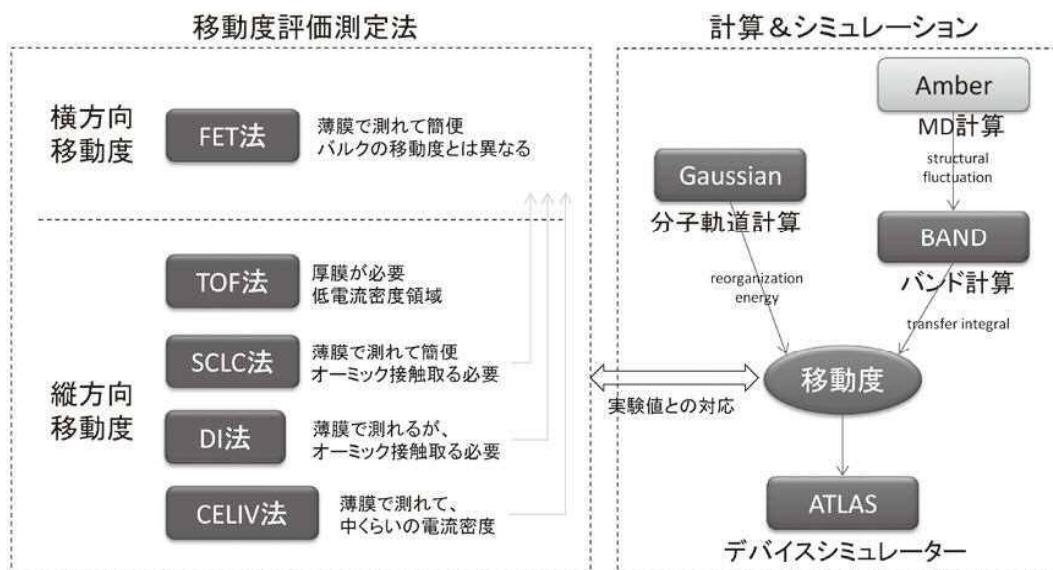
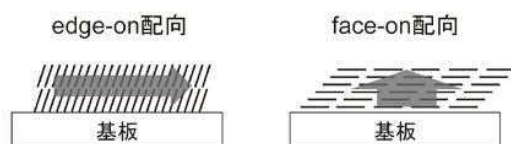


図8 さまざまなキャリア移動度測定方法と移動度とデバイス特性のシミュレーション手法

している。

特に最近筆者が関心を持っているのは、有機薄膜の縦方向移動度である。一般的に、有機FET用材料は基板に対してedge-on配向（平面状分子が基板に対して立った配向、図9）をすることで、 π - π 相互作用による大きな軌道重なりがチャネル面内に形成されるよう設計されている。一方、縦型デバイスでは膜厚方向に高いキャリア移動度が求められるため、face-on配向することが望ましい。いくつかの理由により現在の縦方向移動度は $0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以下と低いが、新しい材料の開発と分子配向技術によって $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ オーダーにまで向上させることができれば、縦型のデバイス（有機EL、有機太陽電池、そして縦型トランジスタ）において、これまでと全く異なる可能性が拓ける可能性がある。


 図9 平面 π 共役系分子の基板上での配向様式

5. 有機薄膜太陽電池の新しい材料を求めて

筆者のグループでは有機薄膜太陽電池の研究も行ってきた。JSTのCRESTプロジェクト（研究代表者：奈良先端大 山田容子教授）において、通常の高分子を用いたバルクヘテロ型素子ではない新しい系として、低分子塗布系の太陽電池材料の探索を行なった。その中で、光前駆体法を用いた、塗布積層型のp-i-n有機太陽電池の作製に

成功した（図10）。光前駆体は可溶で塗布成膜が可能であり、その後光化学反応により不溶性の半導体膜を得ることができる。これにより次の層を再び重ね塗りすることができ、塗布系でありながら異種接合を持つp-i-n素子を実現した。

この「異なる材料の積層で機能分離による性能向上を実現する」というのも、電子写真感光体以来の有機エレクトロニクスの常套手段である。ビルディングブロックである有機分子は結合が閉じているために、無機半導体でしばしば問題となるダングリングボンドが存在しない。そのため、異種材料であっても界面で致命的な問題が発生することなく、目的とする機能に合わせて積層することができる。

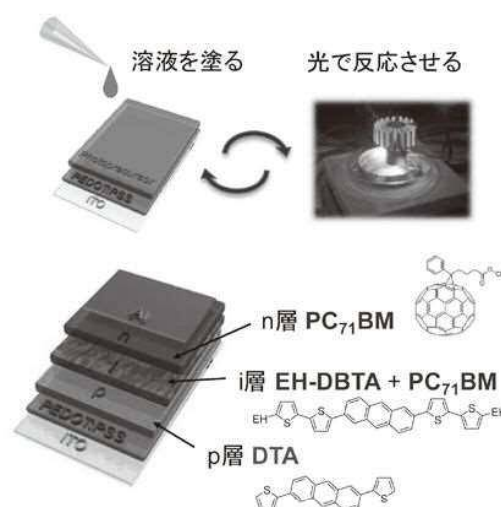


図10 光前駆体を用いた、塗布積層型p-i-n有機太陽電池

6. 有機エレクトロニクス

太陽電池から発展して現在筆者らが取り組んでいるのが、有機材料におけるエキシトン（励起子）に関する研究である。有機半導体（ π 共役電子系）の一つの魅力は、光子と非常に強い相互作用を示し吸収・発光ともに様々な興味深い性質を示す点にある。フォトン吸収した分子は励起状態となり、固体中では（限られてはいるが）周りに拡がった励起子状態を形成し、そこからの電荷分離により例えば太陽電池が実現する。

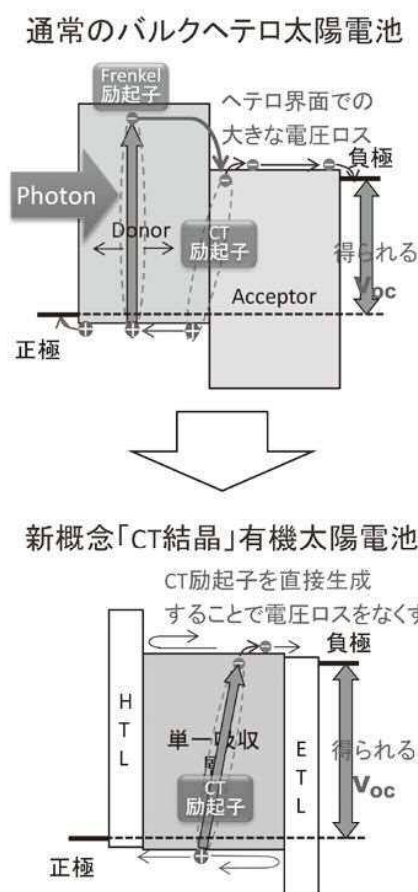


図11 従来のバルクヘテロ型太陽電池の原理と、電荷移動（CT）光吸収を用いた単層太陽電池の原理

現在主流のバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池は、ドナーとアクセプターの二成分系であり、その界面で効率的な光キャリア発生を実現している。しかしそれは同時に界面での緩和過程を含むために、光電圧の大きな損失につながっている。筆者らは界面のない単一成分で、半導体バルクの性質として自発的な電荷分離ができないか検討を行っており（図11）、これを実現する材料として分子内電荷移動光吸収を持つ材料に注目している（図12）。この電荷分離過程には先のキャリア移動度も深く関係することが理論的に示されており、エキシトンと電子の振る舞いが融合した「有機エレクトロニクス」という分野の開拓につながると期待している。

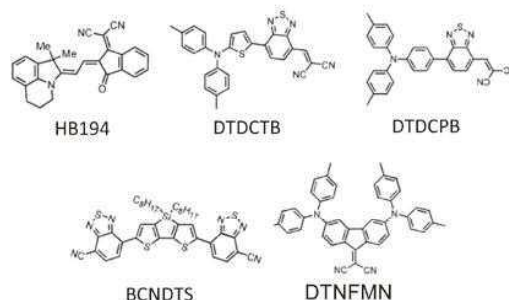


図12 分子内CT光吸収を持つ材料群

7. おわりに

本稿では筆者が大阪大学にて有機電子材料科学領域を立ち上げるにあたり、これまで従事してきた有機エレクトロニクス分野の歴史および動向と、研究の紹介をさせていただいた。化学と物理を両輪とする有機エレクトロニクス分野はまだ歴史が浅く、今後、学問分野としての深化に貢献したいと考えている。

最後に、これまで研究を一緒に進めてくれたポスドク・学生諸君、支援をいただいたJST、NEDO、学術振興会、そして共同研究者の皆様に感謝の意を表したい。

（平成7年卒 9年前期 12年後期）