

有機デバイスの動向と展望

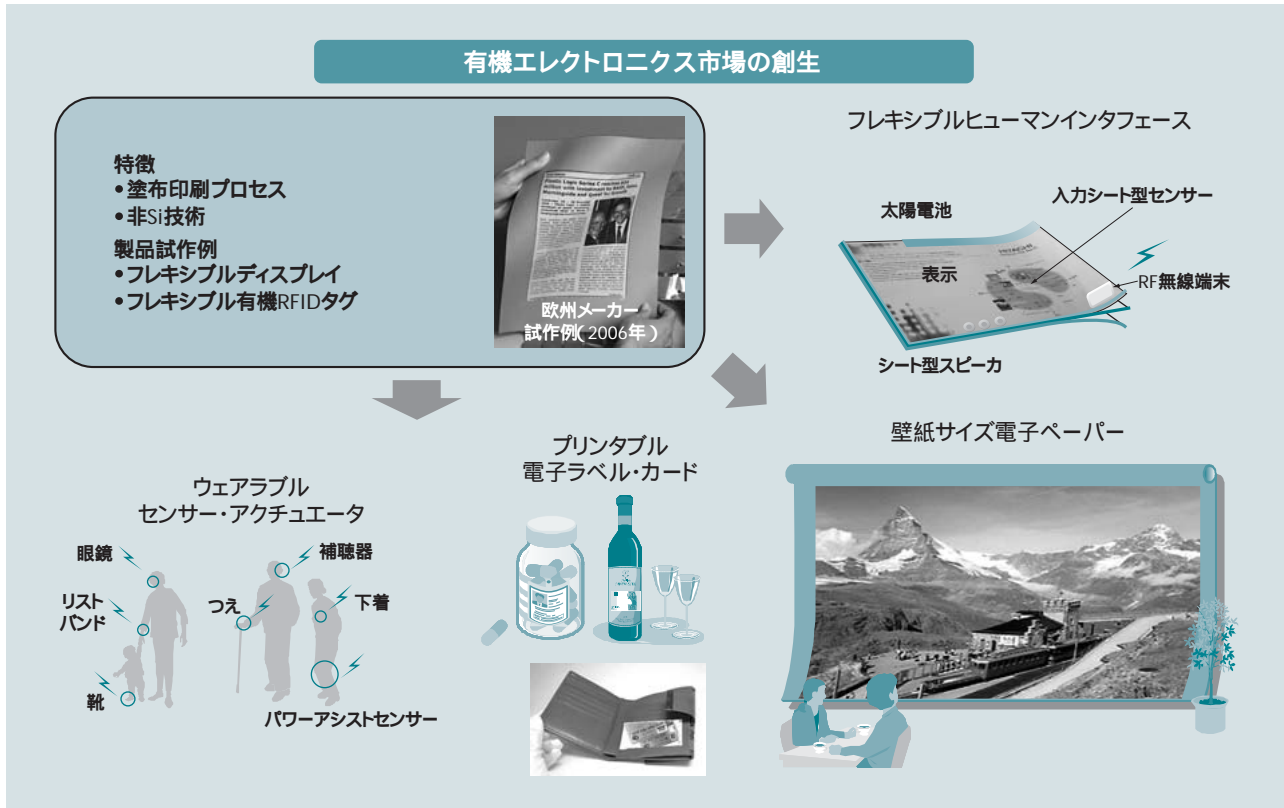
R&D Prospects of Organic Electronic Devices

新井 唯 Tadashi Arai

川崎 昌宏 Masahiro Kawasaki

石橋 雅義 Masayoshi Ishibashi

芝 健夫 Takeo Shiba



注:略語説明 RFID(Radio-frequency Identification)

図1 有機エレクトロニクス市場の展望

2006年に欧州のベンチャー的な会社からフレキシブル電子ペーパーが発表された。これを皮切りに、有機エレクトロニクス産業の可能性が広がり、全印刷工程で作製できるフレキシブルな電子デバイスの研究開発が開始されている。

有機エレクトロニクスは、塗布や印刷プロセスを用いて、フレキシブルなプラスチック基板上に、室温に近い低温でディスプレイ、回路、電池、センサーなどの機能を集積できる技術として注目されており、さまざまな有機デバイスの研究開発が進められている。最近では、OLED(有機発光ダイオード)を用いた有機EL(エレクトロルミネッセンス)ディスプレイが製品化されるに至り、有機半導体を用いたデバイスの実現性が見え始めている。

このような背景から、日立グループは将来の新たな有機エレクトロニクス事業の創出に向け、有機TFT(薄膜トランジスタ)、有機アクチュエータなどの有機デバイスの研究開発を進めており、塗布印刷プロセスを想定して、塗布型材料によるデバイスの試作を行い、動作確認に成功した。

1.はじめに

ネットワークが隔々に行き渡り、放送と通信が融合・連携する社会では、あらゆる場面で情報を活用できるネットワーク環境が実現される。直接人間との接点になるインタフェースや、多地点で情報を収集し提供する機器は、より快適に、バリアフリー、シームレスに両者をつなげることが求められるとともに、大きく使いやすい、収納しやすいなど、要求も多様化してくる。そこで、フレキシブル、ウェアラブル、大面積、多地点分散など、既存技術では実現困難な価値を創出できる新しいエレクトロニクスにより、これらの要求に応えることが期待される。

このような価値の創出に向けて、従来のSi半導体に加え、有機半導体、酸化物半導体などを用いたエレクトロニクスの研究開発が進められている。中でも有機エレクトロニクス技術は、従来の真空プロセスや、マスクを使ったフォトリソグラ

フィープロセスを利用せずに、塗布印刷で連続して比較的大面積のデバイス集積基板を形成することをめざしており、前述の新しいエレクトロニクスを実現する高いポテンシャルを有する。また、製造時の工程数や装置コストを削減し、エネルギー消費やレアメタル材料の利用などによる環境負荷を低減するので、従来のSi技術と比較しても、より適した技術であると言える。このように有機エレクトロニクスは、既存技術の置き換えではなく、新たな価値をもたらす技術として考えられている（図1参照）。

ここでは、塗布型低分子系材料を用いた有機TFT（Thin Film Transistor）とナノコンポジット材料を用いた有機アクチュエータに関する材料の検討、デバイス試作、特性評価を行った結果と、有機材料・デバイスの計測技術、製造へのニーズや課題、将来の有機エレクトロニクス、およびそれがもたらす事業への展開について述べる。

2. 有機デバイスの開発動向

有機エレクトロニクスの基盤となる有機デバイスは、OLED（Organic Light Emitting Diode）、有機TFT、有機メモリ、有機太陽電池、有機センサー・アクチュエータなど、さまざまな機能を有する。これらのデバイスの研究は、大学や研究機関の基礎研究から始まっているが、製品化に向けては、塗布型半導体や金属インクなどのナノテクノロジー材料、印刷や連続搬送などのプロセス装置技術に負うところが多いため、さまざまな材料や装置メーカーが連携して、研究開発を進めている。またアプリケーションとしては、ディスプレイ、電池、RFID（Radio-frequency Identification）、センサーなどを実装した機器や、これらを活用したシステム事業が想定されるため、セットアップメーカーやシステム事業を行う会社も連携し、製品化に取り組んでいる。

これらの有機デバイスの製品化に際して重要なことは、デバイスの性能向上に加えて、特性ばらつきなどの安定性や信頼性を向上することである。例えば、有機デバイスの代表的な例であるOLEDは、1987年に低分子系材料であるAlq₃（Al錯体）でのOLED材料・デバイスの開発に始まり、約20年の歳月を経て、低分子系材料によって製品に必要な輝度や劣化寿命改善が得られた。また、将来の塗布印刷プロセスを想定し、高分子系材料とプロセスに関する技術も、発光効率と信頼性向上をめざして開発が進んでいる。

有機TFTでは、1986年にポリチオフェン材料を用いた最初の有機FET（Field Effect Transistor）動作が確認されて以来、高分子系材料と低分子系材料の双方で研究開発が続けられ、特に2000年以降活発になっている。年々TFT性能が向上し、最近では低分子系材料であるペンタセンや、その誘導体を用いたTFTの性能に関する報告が多くなされており、移

動度が10 cm²/Vsに近い材料・プロセス技術がすでに開発されている。これは、液晶フラットパネルディスプレイの画素TFTに用いられているアモルファスSi-TFTより高い性能を有するものである。今後は十分な安定性と信頼性の確保に向けて研究開発が進められる。現在、これらのデバイス以外にも、有機太陽電池などのさまざまな有機デバイスの実現に向けて、材料、プロセス、デバイス技術の研究開発が進められており、必要な性能、安定性、信頼性がいずれにも得られれば、製品化が可能になると考えられる。

日立製作所は、ポストSi事業を担う新たな事業の創出をめざして、各研究所と日立グループ会社との連携や、大学、材料メーカーとの社外共同研究の下、有機TFT、有機アクチュエータ、有機EL（Electro-luminescence）などの有機デバイスと、これらに関するナノテクノロジー材料および基盤技術の研究開発を、精力的に進めている。

3. 有機TFT

3.1 有機半導体材料

2000年以降、有機半導体材料系論文が急増し、研究が盛んに行われるようになってきた（図2参照）。これはここ数年で、移動度がアモルファスSiに匹敵する性能が出始め、応用分野が見え始めたためである。また、注目すべき点として溶液化が可能な高性能半導体材料が開発され始めたことがある。開発当初、高性能半導体材料の低分子材料は蒸着形成であった。溶液化が可能な材料は、高分子半導体であり、移動度が低分子と比較して2けたほど低いものであった。高性能材料が溶液化されることにより、特長を生かせ、低コストな塗布・印刷による高性能デバイスが作製可能になる。

3.1.1 蒸着型低分子有機半導体

低分子化合物の場合、化学構造が単一に特定されるため、

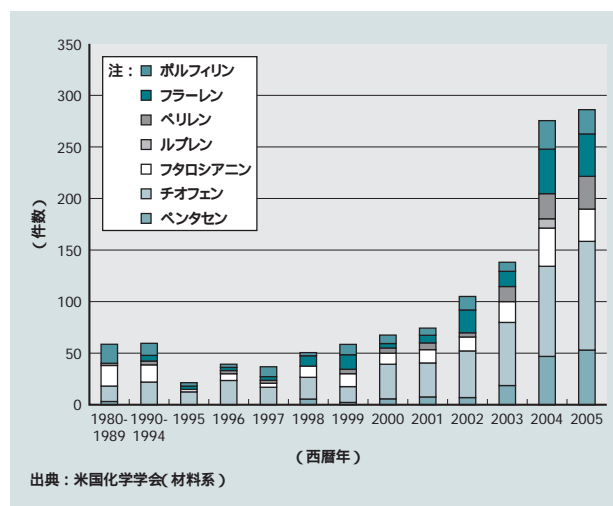


図2 有機半導体材料系論文数の推移

ここ数年で応用分野が見え始めたこともあり、有機半導体材料系論文が急増し、研究も進んでいる。

精製が容易であり不純物が少ない。さらに、蒸着形成によって結晶性の半導体材料となるため、この結晶中で分子が配列し、高移動度が期待できる。これまでに蒸着型低分子化合物としては、ペンタセンを代表とする縮合多環系化合物、フタロシアニン誘導体¹⁾、オリゴチオフェン誘導体²⁾、縮合チオフェン誘導体などが検討されてきた。これらの化合物では、0.1~1 cm²/Vs程度の移動度が報告されている。最近ではペンタセンや、蒸着ではない単結晶ルブレンにより、約10 cm²/Vs前後と、アモルファスSiを上回る移動度の報告例もある³⁾。

3.1.2 塗布型高分子半導体

高分子半導体材料の歴史は古く、ポリチオフェンなど共役系の高分子材料の研究開発が行われている。溶液からデバイス形成可能なため、Siプロセスのような大がかりな真空装置が不要で、低コストでデバイス作製可能なために早くから注目されていた。しかし、高分子材料の場合、どうしても分子量の分布ができてしまい、不純物の除去も困難であるため、移動度は低分子材料より1~2けた低い値となっている。

3.1.3 塗布型低分子有機半導体

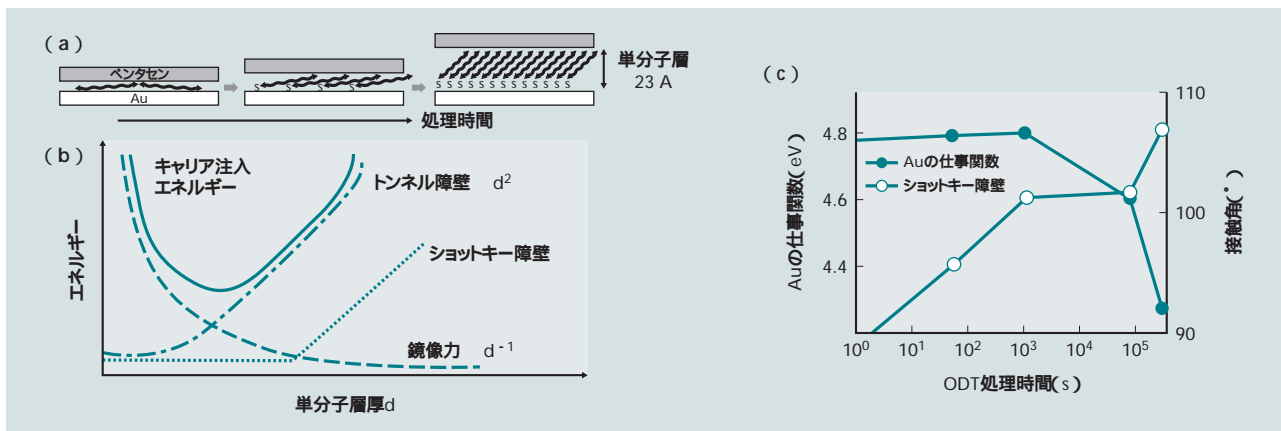
低分子有機半導体は高性能であるが、有機材料の特長である低コスト化溶液プロセスへの適用は溶剤に難溶であるために困難であった。最近では、この問題点を解決するため、低分子化合物に置換基を導入したり、前駆体形式にする技術の検討や溶解プロセスの検討が行われている。

置換基を導入して可溶化に成功した例では、TIPS-ペンタセンが有名である。移動度では、蒸着に匹敵する1 cm²/Vs以下の報告もなされている。前駆体形式では、ペンタセン誘導体⁴⁾が有名である。これに対して、日立グループは材料メーカーと連携してペンタセンを加熱した溶液に溶かす方法の検討を行っており、蒸着ペンタセンを上回る移動度を達成している。

3.2 界面制御技術

有機TFTの高性能化をめざす場合、材料開発に加えて、(1)有機半導体 電極、および、(2)有機半導体 ゲート絶縁膜の界面を制御することが重要である。(1)は注入効率に直接影響し、(2)を制御することにより、電子のトラップを抑えて輸送能力を高めることが可能となる。(1)の場合、電極材料の仕事関数を変化させることによってp型/n型を変化させる試みもなされている。

日立グループでは、SAM(Self-assembled Monolayer: 自己組織化単分子膜)を用いてソース/ドレイン電極表面を修飾することにより、仕事関数を制御して注入効率を上げる工夫をした⁵⁾。電極/半導体界面のコンタクト抵抗Rcは、図3(a)の左図のようにSAM分子が横たわり、疎に吸着した場合は減少し、図3(a)の右図のようにSAM分子が立ち上がり、密に吸着した場合は増加する。図3(b)に、電極/半導体界面のキャリア注入エネルギーのモデルを示す。SAM分子が立った状態で密に吸着すると、Rcが増加する。この原因はAu(ソース・ドレイン電極)の仕事関数の減少である。図3(c)に示したように、20分を超える処理ではAuの仕事関数が減少し、それと同量分ショットキー障壁が増加する。また、トンネル障壁の増加も考えられる。SAM分子内には伝導に寄与する捕獲準位がないため、キャリアは電極から半導体内の捕獲準位に単分子層をトンネルによって移動しなければならない。この必要なエネルギー(トンネル障壁)は単分子層厚dの2乗に比例するため、SAM分子が立つにつれて急増する。一方、SAM分子が横たわり疎に吸着した状態で、SAM分子の吸着がない場合に比べRcが減少するのは、鏡像力減少のためと推測した。電極からホールが半導体内の準位に捕獲されると、電極は一時的に負に帯電する。このためホールには、電極に戻される力が働く。この鏡像力は、電極表面とキャリアが最初に捕獲される準位との距離の1/4倍、つまりほぼ単分子層厚の1/4倍に



注:略語説明 SAM(Self-assembled Monolayer), ODT(On-die Termination)

図3 SAM(自己組織化単分子膜)による、電極から有機半導体へのキャリア注入制御

SAM処理時間に対するSAM成膜状態模式図を(a)に、キャリア注入モデル図を(b)に、SAM(ODT)処理時間に対する電極(Au)の仕事関数の変化と電極上での接触角の変化を(c)に示す。

比例する。電極/半導体界面におけるキャリア注入エネルギーは、ショットキー障壁、トンネル障壁、鏡像力の和であると考えられ、図3(b)のようにある厚さで極小値を得ることになる。

3.3 塗布・印刷形成技術

有機TFTの長所の一つとして、蒸着装置を使用せずに、塗布・印刷プロセスのみで形成できることによるコスト低減が挙げられる。インクジェットなどの印刷技術を使用した、有機TFTの作製について検討を開始しているグループもあり、塗布・印刷製造は、今後進展が予想される分野である。しかし、印刷での精度(位置合わせなど)はせいぜい20~30 μm程度であり、微細パターンを必要とする高性能デバイス作製は、まだ困難な状況である。

3.3.1 塗布材料を用いた有機TFT

日立グループは、塗布材料を用いてTFTアレイ試作を行っている。これまで有機半導体を塗布形成することにより、飛躍的に保存安定性を向上した(図4(a)参照⁶⁾)。これは、図4(b)に示すように蒸着では初期段階で複数の核が形成され、おのおのが結晶成長する。このため、結晶と結晶の境界が溝となりこの部分が酸化されやすく、この膜中のキャリアの伝導特性が悪くなる。塗布形成する場合、図4(c)に示すように大きな結晶粒となり、蒸着のときに見られた境界が極端に少なくなる。このため、伝導特性の向上に加えて、劣化要因の酸化が抑えられ、保存安定性が向上できた。この塗布膜技術により、電界効果移動度で1 cm²/Vs以下の性能を有するTFT動作を確認し、ディスプレイの画素駆動TFTや、RFIDなどの集積回路への適用可能性を示すことができた。

3.3.2 自己整合塗布電極作製法

印刷での精度は20~30 μm程度なので、回路性能向上の観点から、下部電極(ゲート)と上部電極(ソース・ドレイン)の合わせ精度は重要である。日立グループは、印刷で高い合

せ精度を実現するために、裏面露光法に感光性SAMを組み合わせた方法を提案している⁷⁾。プラスチック基板上に導電性高分子膜のパターンを形成し、20 μm間隔の矩(く)形パターンを自己整合した。今後、印刷技術を組み合わせることで、全塗布印刷による高性能デバイスの作製をめざす。

4.有機アクチュエータ

4.1 有機アクチュエータ

刺激を与えることにより形状が変化するゲルや強誘電体高分子などの有機材料を、アクチュエータへ応用しようとする研究は1970年代から行われてきた。最近では、導電性高分子や白金メッキをしたイオン導電性高分子、カーボンナノチューブシートなどを材料に使用したアクチュエータが、軽くて低駆動電圧で動作することから注目されている⁸⁾。これらのアクチュエータは、基本的には電解質溶液内で動作するが、揮発性のイオン性液体を膜内に内在させることにより、大気中でも動作できるように工夫した報告もなされている。ここでは、このような電気信号で動作を制御できる有機材料を用いたアクチュエータのことを「有機アクチュエータ」と呼ぶ。

これまで開発してきたCNP(Carbon Nano-particles:炭素ナノ微粒子)コンポジット材料を用いた有機アクチュエータについて以下に述べる。

4.2 CNPコンポジットアクチュエータ

日立グループは、電解質溶液中で動作するタイプと大気中で動作するタイプの2種類の有機アクチュエータを開発してきた⁸⁾⁹⁾。両者の動作原理は異なるが、使用する材料は基本的に同じ構成である。開発した有機アクチュエータに使用する材料の構成概念図と電子顕微鏡写真を図5に示す。導電性の微粒子であるCNPを高分子バインダーに分散させた構造で、CNPコンポジット材料と呼んでいる。CNPコンポジット材料は次の特徴を持つ。

- (1) 導電性の微粒子であるCNPを含むため、有機材料としては電気伝導度が高く、CNPの種類、含有量を変えることで、材料の電気伝導度を任意に設定することができる。条件を最適化すれば、CNPの含有率を変えることで、電気伝導度を6けた以上変えることができる。
- (2) 高分子バインダーに、必要に応じた特性の材料を使用することができる。電解質溶液中動作型にはイオン導電性材料を、大気中動作型には熱膨張係数が大きな材料を使用する。また、可溶性の高分子材料を用いれば、インク化することができ、印刷でアクチュエータを作製することができる。
- (3) 導電性微粒子と高分子材料で構成されるため、軽量でフレキシブルなアクチュエータフィルムを作製することができる。

このCNPコンポジット材料を使用した有機アクチュエータを、

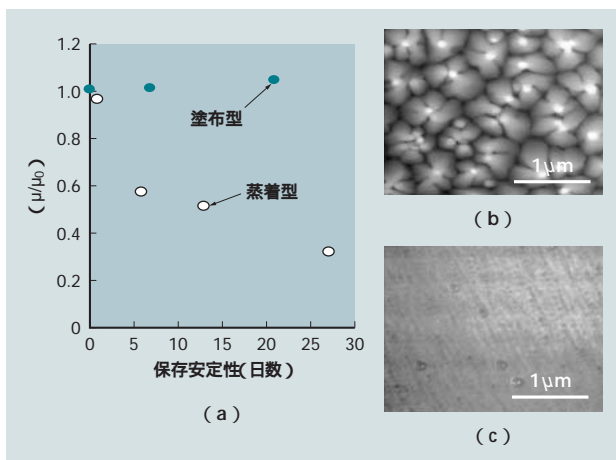
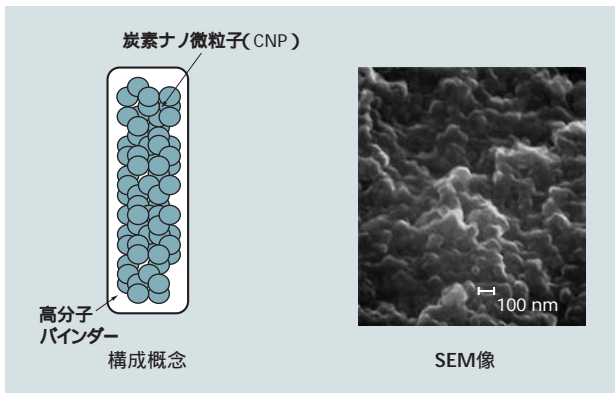


図4 プロセスの違いによるペンタセンの挙動

蒸着型、塗布型ペンタセンTFTの保存安定性比較を(a)に、蒸着ペンタセン表面のAFM像を(b)に、塗布型ペンタセン表面のAFM像を(c)に示す。



注:略語説明 CNP(Carbon Nano-particles)
SEM(Scanning Electron Microscope)

図5 アクチュエータ材料の構成概念と電子顕微鏡写真
今回開発したアクチュエータに使用する材料の構成概念とSEM像を示す。

CNPコンポジットアクチュエータと呼んでいる。ここでは大気中で動作するアクチュエータを中心に述べる。

4.3 大気中動作CNPコンポジットアクチュエータ¹⁰⁾

大気中動作CNPコンポジットアクチュエータの動作原理を図6に示す。アクチュエータ膜の両端に電位差をかけると、CNPコンポジットアクチュエータ材料は導電性であるため、アクチュエータ膜に電流が流れ、ジュール熱が発生する。ジュール熱が発生するとアクチュエータ膜の温度が上昇し、熱膨張によりアクチュエータ膜は膨張する。アクチュエータ膜に電圧を印加するのをやめると、自然冷却によって元の温度に戻り、形状も元に戻る。この電気信号で制御できる熱膨張による形状変化を利用してアクチュエータとして使用している。そのため、前述した電解質溶液中動作CNPコンポジットアクチュエータとは異なり、大気中で動作させることができ、また対向電極といったアクチュエータ膜以外のものを必要としないことから、駆動システムが単純になるといった利点がある。

このように、このアクチュエータでは、ある一定の変位量を得るためには、アクチュエータ膜をある一定の温度にするためのジュール熱が必要となる。同じジュール熱量を得るにも、膜の電気抵抗が違えば必要とされる電圧値は異なる。すなわち、アクチュエータ膜の電気抵抗を変えることにより、必要な駆動電圧を調整することができる。CNPコンポジット材料は電気伝導度を変化させることが容易であるため、駆動電圧を任意の値に設定することができる。また、CNPコンポジット材料はバインダーも必要に応じた材料を使用することができるため、変位が大きくなるように、バインダーとして熱膨張率の大きい高分子材料を使用している。

CNPコンポジットアクチュエータ膜の両端に矩形波を入力した際の、アクチュエータ膜に流れる電流と、アクチュエータ膜の変位量の典型的な変化を図7に示す。電圧を印加すると膨張し、切ると元の形状に戻る。ある一定温度以内で続ける限

り、この膜の形状変化は可逆的に続けることができる。しかし、電解質溶液中動作CNPコンポジットアクチュエータとは異なり、形状を変化させ、その状態を維持するためだけでも電流を流し続けなくてはならない。つまり、形状を維持するだけでも電力が消費される。

電解質溶液中で動作するCNPコンポジットアクチュエータと、大気中で動作するCNPコンポジットアクチュエータのアクチュエータ特性を表1に示す。比較しやすいように、いずれもCNPにライオン株式会社の「ケッチェンブラック」を、バインダーにデュボン社の「ナフィオン」を使用したCNPコンポジット材料を使用している。

CNPコンポジットアクチュエータ膜は、溶液プロセスで作製できる。そのため、CNPコンポジット材料を工夫することにより、さまざまな印刷方法でアクチュエータを作製することができる。このような技術を利用して、触覚を刺激する触覚伝達デバイスや、突起部分が動いて文字を表示する動的な点字デバイス、さらにはセールスプロモーション用のオブジェなどへの展開が期待される。

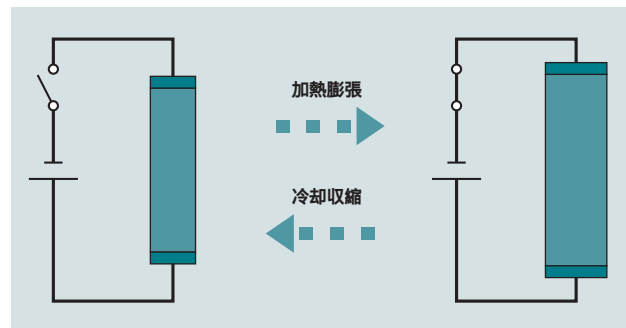


図6 大気中動作CNPコンポジットアクチュエータの動作原理
電気信号で制御できる熱膨張による形状変化を利用してアクチュエータとして使用している。

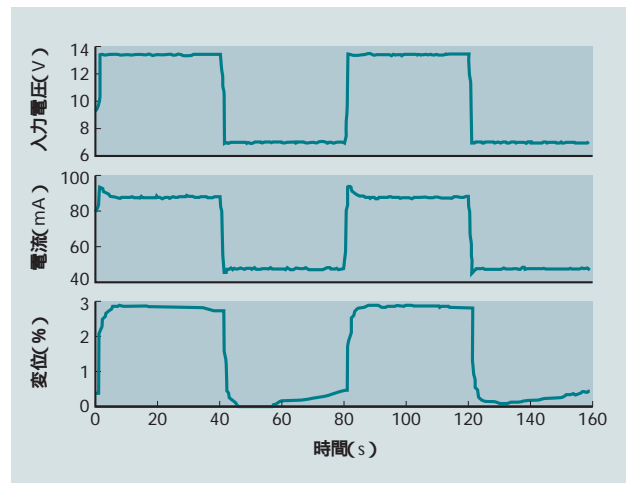


図7 大気中動作CNPコンポジットアクチュエータ膜の電流と変位量
アクチュエータ膜に流れる電流とアクチュエータ膜の変位量の変化を示す。

表1 CNPコンボジットアクチュエータの特性

電解質溶液中動作CNPコンボジットアクチュエータと、大気中動作CNPコンボジットアクチュエータのそれぞれの特性を示す。

特性	電解質溶液中動作	大気中動作
動作原理	電気二重層に蓄えられた電荷による。	自己発熱に伴う熱膨張
伸縮率	最大 4% 実用的 2%	最大 4% 実用的 2%
駆動電圧	数ボルト	数ボルト～数十ボルト
動作速度	30 Hz以上の 入力信号にも追従	30 Hz以上の 入力信号にも追従
発生応力	最大約5 MPa	最大約5 MPa
寿命	10万回以上の 伸縮動作が可能	1万回以上の 伸縮動作が可能
特長	変形を維持するためのエネルギーがほとんど不要	構成・加工が簡単のためデバイス作製が容易

5. 有機材料適用デバイスの計測、製造へのニーズ・課題

有機材料をデバイスに適用する研究開発は、数十年間行われ、最近応用が見え始めてきた。これは、Si技術では困難な、フレキシブル、塗布印刷形成可能といった特長・価値を見いだし始めたことによる。フレキシブルなデバイスを作製する場合には、基板もフレキシブルであるため、これまでのSiウェーハやガラス基板とは異なる搬送方法や、位置合わせ機構が必要となる。フレキシブル基板としてプラスチックを用いる場合は、さらに熱工程による歪(ひず)み、たわみなども考慮する必要があり、二次元方向の位置合わせに加えて、Z方向すなわち三次元方向の位置合わせが必要となる。

製造にはQC (Quality Control:品質制御)による生産性向上が不可欠であるが、塗布・印刷工程でデバイスを作製する場合、ロールツーロールになる可能性が高く、検査工程に由来とは異なる技術が要求されることが想定される。さらに有機材料であるため、これまでの光や電子線での検査ではデバイスが劣化する可能性があり、検査光の波長や、電子線の加速電圧に制約がかかる。したがって、新たな計測技術に基づく検査・QC技術が、重要になると考えられる。

6. おわりに

ここでは、有機デバイスの開発動向と、有機TFTとナノコン

ボジット材料を用いた有機アクチュエータに関する材料の検討、デバイス試作、特性評価を行った結果、有機材料・デバイスの計測技術、製造へのニーズや課題、および将来の展望について述べた。

複数の市場調査会社のデータによると、有機ELディスプレイや、その他の有機エレクトロニクス関連の市場が大きく成長するのは、2015年以降と言われている。この成長市場において事業を大きく拡大するためには、小さな市場の段階から、製品づくりや事業に参加することが必要であり、先駆的に始めることによって技術の完成度を高め、さまざまな技術の知財、ノウハウを持った企業が主導権をとると考えられる。

日立グループは、ここで述べたように、新しいナノテクノロジー材料と、そのプロセス・デバイスの基礎検討、デバイス性能の確認を通して、塗布材料を用いた有機エレクトロニクスによるディスプレイ、RFID、アクチュエータなどの可能性を示すことができた。これは、デバイス・回路のアレイ化や機能集積の可能性に加えて、付随する材料や装置事業への展開の可能性を示すものであり、第一歩を踏み出したと言える。次の段階は、これらを集積したエレクトロニクス機器を実証し、材料、製造・計測装置、セットアップ、システムの各事業に結び付けていくことが肝要と考える。将来の新たな有機エレクトロニクス事業の創出をめざして、ばらつきや信頼性まで含めたデバイス性能のさらなる向上と、塗布印刷による機能集積化技術の構築に向けて、研究開発を進める所存である。

参考文献

- 1) Z. Baw, et al.:Appl. Phys. Lett.,69(20),pp.3066-3068(1996)
- 2) 堀田: 電子系有機固体,季刊化学総説, No.35, p.217~221,日本化学会(1998)
- 3) V. C. Sundar, et al.:Science,303, pp.1644-1646(2004)
- 4) A. R. Brown, et al.:J. Appl. Phys.,79(4),pp.2136-2138(1996)
- 5) M. Kawasaki, et al.:Ext. Abst. SSDM, pp.690-691(2003)
- 6) M. Kawasaki, et al.:SID '07 Digest, pp.1761-1764(2007)
- 7) T. Arai, et al.:J. J. Appl. Phys.,46, pp.2700-2703(2007)
- 8) Y. Bar-Cohen, et al.:Electroactive Polymer(EAP)Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges, SPIE(2001)
- 9) 石橋,外:炭素微粒子混合イオン導電性高分子材料を用いた伸縮型高分子アクチュエータ,高分子加工,54巻,8号, p.374~379,高分子刊行会(2005)
- 10) 石橋,外:大気中で動作する軽くて柔らかな有機アクチュエータ,メカライブ,6月号, p.310~311,日本機化学会(2006)

執筆者紹介



新井 唯
1995年日立製作所入社,中央研究所 ナノエレクトロニクス研究部 所属
現在,有機化合物のエレクトロニクス応用,ナノ材料開発に従事
工学博士
応用物理学会会員,日本化学会会員



川崎 昌宏
1999年日立製作所入社,中央研究所 ナノエレクトロニクス研究部 所属
現在,有機半導体デバイスプロセスの開発に従事
応用物理学会会員,SID会員



石橋 雅義
1991年日立製作所入社,中央研究所 ナノエレクトロニクス研究部 所属
現在,有機エレクトロニクス,有機メカトロニクスの研究開発に従事
工学博士
応用物理学会会員,日本化学会会員,高分子学会会員



芝 健夫
1977年日立製作所入社,中央研究所 ナノエレクトロニクス研究部 所属
現在,有機エレクトロニクス応用,デバイス開発に従事
工学博士
IEEE会員,電子情報通信学会会員