

いは、電子が注入されチャンネルを形成する。すなわち有機トランジスタにおいては電極 / 活性層界面から注入されたキャリアが活性層 / ゲート絶縁膜界面に蓄積されることにより電流を制御している。MOS-FET ではドーピング種によって p 型あるいは n 型半導体としての機能が決まるが、有機半導体では電極の仕事関数と活性層の HOMO-LUMO の準位から、ホールあるいは電子いずれが注入されるかが決まり p 型あるいは n 型半導体として機能する。さらには、後述するようにその両方を注入し発光させるなど新しいデバイスの可能性も見出されている。

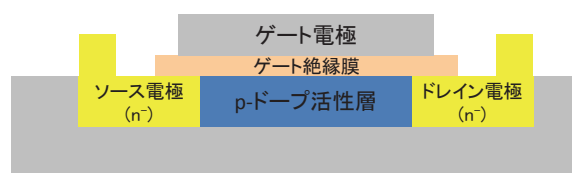


図 4 MOS-FET 構造の模式図

電極 / 活性層界面におけるキャリア注入については、有機トランジスタを例に挙げ後述するが、いかに注入障壁を低減するかによってその特性が大きく左右されるのは、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機 EL 素子、いずれの素子においても重要なポイントである。また、実際にキャリアが流れる活性層 / ゲート絶縁膜界面の状態もその特性を決める上では重要な役割を担っており、こちらも後ほど詳細に説明する。

1.3 有機薄膜太陽電池における界面

有機太陽電池は大きく別けて有機薄膜太陽電池とグレッツェルセルを代表とする色素増感太陽電池に分類される。前者の原型は Tang らによって 1986 年に銅フタロシアニンとペリレン誘導体の積層膜を用いて発表され¹⁵⁾、後者の原型は Graetzel によって 1991 年に発表されている。本稿では界面に注目していることから有機薄膜太陽電池についてのみ触れる。

p 型有機半導体(ドナー性材料)と n 型有機半導体(アクセプター性材料)を縦に積層した p-n ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池は有機半導体素子よりも若干早くから研究開発がなされてきている。図 2(a)に一般的な素子構造を示した。ドナー層あるいはアクセプター層が光を吸収し、エキシトンが形成される。このエキシトンがドナー層 / アクセプター層界面に到達すると電荷分離が起こり、それぞれのキャリアがアノード、カソードに運ばれ電流を流す。すなわち有機太陽電池においてもドナー層 / アクセプター層界面、アノード / ドナー層、カ

M. Baldo らプリンストン大学のグループによる常温燐光発光材料の発見等²²⁾、産・学の精力的な材料・デバイスに関する研究がなされ、現在では発光素子として実用化されるまでに至っている。有機 EL 素子は、“光る”有機材料の特徴を最大限に利用した素子であると言える。

有機 EL 素子においても、電極からいかに効率よくキャリアを注入するか、また、有機層自身もヘテロ接合であることからいかに界面での障壁をなくしてキャリアの受け渡しを行うかといった界面でのキャリアの挙動が特性を決める上で重要となる。

1.5 金属電極 / 有機界面

有機エレクトロニクスデバイスにおいて、金属電極 / 有機物層の界面における現象を理解する事は重要であり、界面状態を制御する事がデバイス特性向上には不可欠である。予備知識として有機 EL 素子で一般的に用いられる図 5 で示されるようなエネルギー準位図を用いて金属電極 / 有機物層の界面について説明する。

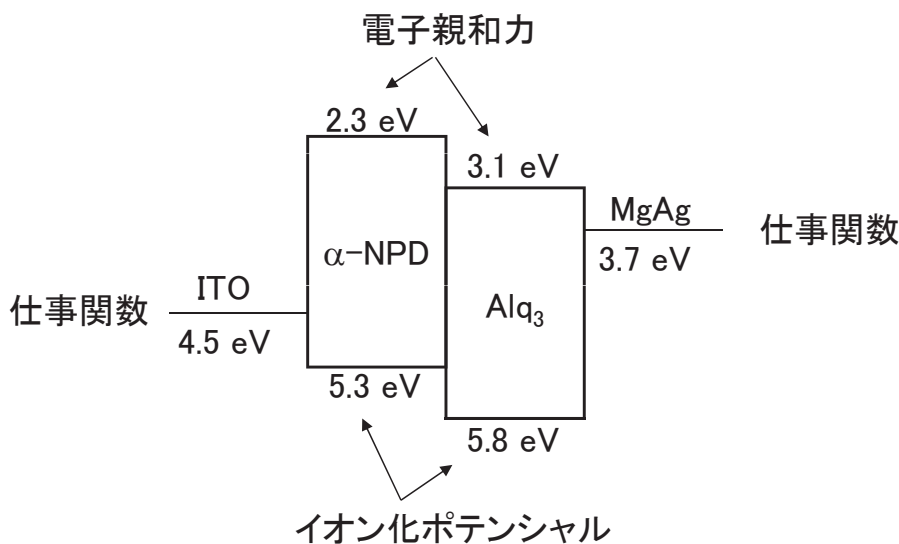


図 5 有機 EL 素子のエネルギー準位図

ITO 電極や MgAg 電極などの金属電極は横線で表されているのに対して、有機物層は箱のような形状で表されている。まず、金属から説明すると、金属は原子が集まって固体として存在しており、また、その荷電子帯の電子は多くの準位が密集したエネルギーバンドを形成し、その電子は固体全体に広がって存在している。一般的に金属は伝導体が半分まで電子に満たされており、その一番エネルギーの高い準位が Fermi 準位と呼ばれている。この Fermi 準位と真空準位の差を仕事関数と呼び、金属表面から電子を一つ取り出すのに必要な最低の

2. 有機半導体界面の制御・分析技術

2.1 有機半導体界面の制御技術 ～抵抗・ギャップを減少させる方策等～

2.1.1 イントロダクション

近年では、有機半導体の概念が広く認知され、有機半導体材料を活性層とする有機トランジスタについての研究開発も活発に行われている。有機トランジスタは有機半導体層中に流れる電流量を、ソース・ドレイン・ゲートの3つの電極に印加する電圧によってスイッチングする素子であり、有機半導体の持つ“電荷を輸送する”という特徴を積極的に利用する素子である。有機半導体材料の電界効果移動度に関する最初の研究は1984年にK.Kudoらのグループにより報告された¹¹⁾。当時の電界効果移動度は 10^{-6} cm²/Vs程度であったが、現在では、材料開発やゲート絶縁膜界面の制御を行うことによって、例えばルブレン単結晶を用いて、アモルファスシリコントランジスタを凌駕する30 cm²/Vs以上の電界効果移動度が達成されている²³⁾。

有機EL素子や有機トランジスタなどの有機半導体デバイスの特徴を最大限に引き出すためには、それらに用いる有機材料の設計指針、薄膜形態について、その機能発現のために適した材料設計、材料選択がなされる必要がある。例えば、有機EL素子では、発光効率を高めるため分子間相互作用が比較的弱く、欠陥のない安定した超極薄膜を形成可能である非晶質性の有機材料が多く使用される。一方、有機トランジスタは有機EL素子とは異なり、 μm オーダーの距離を伝導する電荷を制御する素子であり、これら有機トランジスタに用いる有機半導体材料の設計指針は、強い分子間相互作用に基づく高速電荷移動度の発現である。このため、有機トランジスタに使用される多くの材料は、結晶性の薄膜を形成することが多い。しかしながらこれら有機半導体素子の動作原理を考えると、電極から有機半導体中に注入した電荷を輸送するというプロセスは共通である。これは、 π 電子共役系有機分子の集合体である有機半導体材料は、本質的には材料中にキャリアが存在しない“真性半導体”であるためであり、それゆえ、有機半導体の“本来”の半導体特性を引き出すためには、いかに効率的に電極から有機半導体中に電荷注入を行うかが、非常に重要な技術的課題となっている。

2.1.2 電極表面処理

効率的な電荷注入を行うためには、電極材料の仕事関数と有機半導体材料の最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO)もしくは最低空軌道(Lowest Unoccupied

比較すると一般に困難である。これは、多くの有機半導体材料は 3.0eV 程度の電子親和力を示すため、安定な有機ドナー材料を用いることが困難であるためである。そのため、n 型ドーパント材料としては Li や Cs などのアルカリ金属が広く用いられている。特に、有機 EL 素子の電子輸送材料として知られる tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃) / 電子注入電極 (Al) の界面に、フッ化リチウム (LiF) 極薄膜を挿入すると、著しく素子の駆動電圧が低下することが知られており、その界面状態について多くの研究が行われている。例えば T. Mori らは、UPS 測定により Alq₃ / Al 界面に LiF を挿入することにより、フェルミレベルのシフトが生じていることを明らかにしている²⁶⁾。また、電子輸送材料として知られる BCP や BPhen と Li や Cs を共蒸着することにより薄膜の電気伝導度が向上することが報告されている。T. Oyamada らは PoPy2 と Cs を共蒸着した薄膜を、有機 EL 素子の電子輸送層として用いることにより、印加電圧 3.9 V で 100 mA/cm² に達する電流密度が得られ、駆動電圧を大幅に低下することができることを報告し、この原因は PoPy2: Cs 共蒸着薄膜中で電荷移動錯体が形成されたためであると結論している²⁷⁾。

報告例は少ないものの、有機ドナー材料を用いた n 型ドーピングに関する研究も行われている。K. Harada らは図 8 に示した Ru 錯体をドナー材料、ZnPc をマトリックス材料とした素子において、 2.7×10^{-6} S/cm に達する電気伝導度が得られ、有機ドナー分子を用いた n 型ドーピングが可能であることを報告している²⁸⁾。

2.1.5 界面ドーピング

近年、A.F.Morpurgo らのグループは、電荷移動錯体として知られる TCNQ 単結晶と TTF 単結晶を張り合わせた界面において、電荷移動 (CT) に基づく金属伝導が発現することを明らかにした。この結果は、ドナー / アクセプター界面での電荷移動現象を用いることにより、半導体界面においてのみ、高密度な電荷をドーピングすることが可能であることを示している。このような“界面”キャリアドーピングの特徴は、ドナー / アクセプター界面近傍のみにホール(または電子)をドーピングすることができる点である。有機 EL 素子において、ITO 電極とホール輸送材料の界面に、金属酸化物である酸化バナジウムや酸化タンゲステン、酸化モリブデンを挿入することにより、著しく素子の駆動電圧が低下することが S. Tokito らにより報告されている²⁹⁾。近年、T. Matsushima らは ITO/ α -NPD 界面に 1 nm 以下の MoO_x 極薄膜を挿入することにより、有機半導体と MoO_x 界面において電荷移動が生じることでオーミック接合が形成され、素子駆動電圧の低下のみならず素子駆動寿命の大幅な増加が可能であることを明らかにした³⁰⁾。

共蒸着法によりバルクドーピングした有機半導体薄膜は、高いキャリア密度を示すもの

3. 界面制御技術を用いた新たな有機電子デバイス

3.1 有機半導体材料の極性制御 ～有機発光トランジスタ～

一般的に有機半導体材料は、 π 電子共役系有機分子の集合体であり、材料中にキャリアの存在しない“真性半導体”であると考えることができる。すなわち、電極からホールまたは電子を有機半導体材料の最高被占軌道(HOMO)もしくは最低空軌道(LUMO)準位に注入することさえできれば、有機半導体材料は本質的に両キャリアを輸送できる性質を有しているはずである。この考え方は、有機EL素子のみならず、有機トランジスタや有機太陽電池を取り扱う上で重要な考え方となる。しかしながら多くの場合、有機トランジスタは単極性駆動を示す。これは、電極の仕事関数などのデバイス構造、作製条件、不純物、環境によって大きく影響を受け、p型特性(ホール輸送)、または、n型特性(電子輸送)を示しているにすぎないからである。このことは、デバイスの作製条件などに十分に注意を払うことによって、有機半導体のp型/n型特性を制御できることを意味している。本節では、有機半導体の極性制御を行い、有機発光トランジスタ素子の研究開発に取り組んだ筆者らの取り組みについて紹介する。

有機半導体の極性制御を行う上で、有機半導体と電極界面の電荷注入障壁を制御することは重要な因子となる。例えば T. Yasuda らは、代表的な p 型半導体として有名なペンタセンに対し、ソース/ドレイン電極として、仕事関数が $-5.1 \text{ eV} \sim -4.9 \text{ eV}$ の Au を電極材料として用いると、HOMO へホールが注入され p 駆動トランジスタとして動作するが、電子トラップとして働く酸素を遮断し、仕事関数の小さな Ca (-2.9 eV) を用いると、LUMO へ電子が注入され n 型トランジスタとして駆動することが可能であることを報告している⁴⁶⁾。また近年では、絶縁膜界面に存在する電子トラップを高分子絶縁膜により被覆し、有機半導体/絶縁膜界面の電子トラップを除去することにより、これまで p 型半導体であると考えられてきた有機半導体材料においても n 型半導体特性を発現可能であることが多数報告され^{47,48)}、有機半導体材料は本質的に両キャリアを輸送可能であるという認識が深まっている。

上記したように、有機半導体材料では分子設計と界面制御を行うことにより、電子とホールのいずれのキャリアを制御することが可能となる。特に、ゲート電圧とドレイン電圧の制御によって選択的にホール、もしくは電子、さらに、両方を同時に誘起させることができる“両極性”トランジスタは、活性層に発光機能を持たせることにより、ゲート電圧で制御できる発光素子(両極性有機発光トランジスタ)を実現できる。両極性有機発光トランジスタの