

機関番号：33603

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350084

研究課題名 有機半導体と融合する化合物半導体材料の探索及び新規デバイスの創製

研究課題名 Fabrication of Novel electronic devices using organic semiconductor with inorganic semiconductor

研究代表者

渡邊 康之 (WATANABE YASUYUKI)

諏訪東京理科大学・システム工学部・講師

研究者番号：10339129

研究成果の概要（和文）：本研究での主な研究成果は、有機EL、有機トランジスタ、有機太陽電池の3つの有機半導体デバイスについて、化合物半導体を用いる等の新たな視点から得られたものである。有機ELでは、新規素子構造として高発光効率を有する逆転構造を提案した。また、有機トランジスタでは、新規デバイス動作メカニズムとしてバンド伝導有機トランジスタの作製に成功した。さらに、有機太陽電池では、新機能として光合成促進機能を付加した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we came up with new ways of thinking about organic semiconductor devices (organic light emitting diode, organic transistor, organic solar cell) by using inorganic semiconductor. As a result, the performances of organic devices were improved. We proposed the inverted organic light emitting diode using AZO thin film for high luminance. In organic transistor, we succeeded to fabricate organic transistor with high current density by using band conduction materials. In addition to these organic devices as mentioned above, we fabricated new concept organic solar cell with the effect of photosynthesis promotion.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2009年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：有機トランジスタ、バンド伝導、有機EL素子、有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、フレキシブルディスプレイ実現に向けて、国内外の研究機関から低温作製プロセスを利用することにより、プラスチック基板上に作製した薄膜トランジスタ(TFT)に関する研究が盛んに行われている。

(2) 現在、フレキシブルディスプレイ駆動用 TFT の有力候補としては、有機トランジ

スタと酸化半導体薄膜トランジスタなどがある。

(3) 従来の Si 系 TFT 部分を有機 TFT に置き換えただけでは動作速度、動作電圧などの面で十分な特性を得ることは非常に難しい。

(4) 酸化半導体薄膜トランジスタについては性能面では十分と言えるものの、蒸着法などで作製される有機ELと組み合わせ

ることを考えると、酸化物系半導体薄膜はスパッタ法などで作製されることから、作製プロセスの違いから低価格化への期待に対して応えることができるかどうか疑問が残る

2. 研究の目的

(1) 本申請では、上記の有機半導体材料の性能面から来る問題点及び酸化物系半導体のプロセス面から来る問題点を、有機半導体デバイスの高性能化に適合する化合物半導体材料を用いた新規デバイスを開発することによって、一挙に解決しようとするものである。

(2) 本申請のような新機能デバイス開発には、例えば有機半導体/化合物半導体界面の電子状態の詳細な解明と実用化に適したデバイス設計技術が不足しており、基礎研究を重視した基盤研究を推進する必要がある。

3. 研究の方法

(1) 第一段階として、新型 Ambipolar-TFT や新型有機レーザーダイオードなどの積層構造デバイスを実現する上で活性層として利用する p 型有機半導体、n 型化合物半導体のスクリーニングを行う。

(2) 有機半導体/化合物半導体ヘテロ界面を有する素子の電気的特性及び光学的特性などの基礎特性、及び有機半導体/化合物半導体界面の電子状態の解明に焦点を絞って研究を進め、新規現象の発現及び新規デバイスの創製のための知見を系統的な実験を行うことで構築する。

(3) 前年度で得られた基礎的な知見を基に、平成 21 年度からは実際にデバイスを作製し、デバイス特性の評価及び制御を行う。

4. 研究成果

(1) 有機半導体/化合物半導体ヘテロ界面を有する素子の基礎特性の評価を行った。具体的には、真空蒸着法にて基板温度が室温程度で薄膜作製可能な有機半導体材料と低温で薄膜作製可能な化合物半導体材料の探索と有機半導体/化合物半導体ヘテロ界面を有する素子の作製技術及び評価法を確立し、デバイスの活性層として有機半導体材料と化合物半導体材料からなる電子デバイス応用を考えた MOS 構造、並びに、発光デバイス応用を考えたダイオード構造を作成して評価を行った。この際、電気的特性評価は、既存の測定用真空チャンバーと半導体パラメータアナライザなどを用いて行った。

(2) 有機半導体/化合物半導体界面の電子状態の評価を行った。本研究では、主に有機材料研究に特化した超高真空高分解能複合光電子分光装置 (UPS) を用いて行った。

(3) 上記で得られた基礎的な知見を基に、有機トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機太陽電池など実際にデバイスを作製し、

デバイス特性の評価及び制御を行った。

(4) まずは、有機半導体と融合する化合物半導体のデバイス作製プロセス面に着目し、真空蒸着法で作製される有機半導体と真空蒸着法で作製可能な化合物半導体である ZnSe (セレン化亜鉛) の UPS 測定を行った。具体的には、高ドープ ZnSe 単結晶の UPS 測定を行ったが、試料の抵抗値が高く仕事関数等を明らかにするには課題が残った。

(5) そこで、塗布プロセス可能な化合物半導体材料である ZnO に着目し、研究を遂行した。p 型有機半導体であるペンタセンあるいは P3HT と n 型半導体である ZnO を用い CMOS 回路を作製した。その結果から、高性能な CMOS インバータ回路を作製するには、トランジスタの閾値電圧及び移動度を制御することがキーであることがわかった。また、有機半導体と ZnO を用いた発光トランジスタ、太陽電池についても検討を行った。

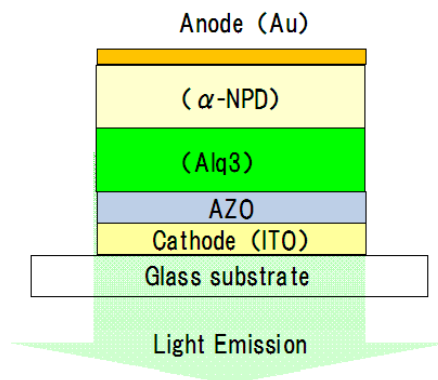


図 ZnO 系半導体を用いた有機 EL

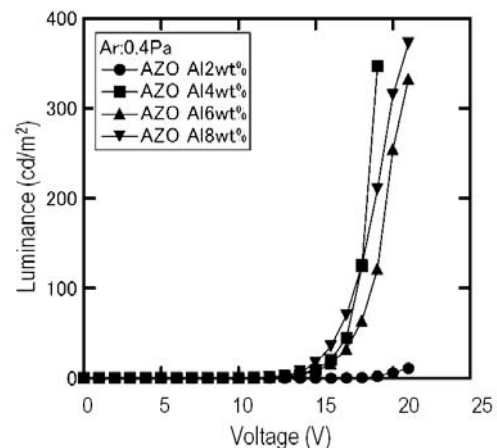


図 1 ZnO 系半導体を用いた有機 EL 発光特性の Al ドープ量依存性

(6) これらデバイスの界面関連現象としては、正孔や電子などのキャリアの注入や輸送に分けることができるが、それらの物性決定要因として、有機半導体と化合物半導体との

キャリア注入障壁だけではなく、有機半導体と化合物半導体の移動度を合わせ込むことが重要であるという結論が得られた。言い換えれば、化合物半導体としてバンド伝導が支配的な ZnO などを用いる場合、有機半導体としてはバンド伝導が支配的な材料を用いることが、今後の発展研究において、高性能有機/無機（化合物）融合半導体デバイス作製するためには最優先課題となる。

(7) 有機半導体と化合物半導体を用いたデバイスを作製する際に、電気的特性と光学的特性の両面からアプローチした。まず、有機半導体と化合物半導体との融合デバイスを作製する上で重要なパラメータの一つである移動度 μ に着目した。有機トランジスタ、有機太陽電池、有機ELなど電子デバイスの高性能化が要求される電子デバイスでは、移動度 μ を大きくすることが不可欠である。本研究で主に用いている酸化亜鉛系材料の移動度は $\mu \gg 1$ であり、結晶性薄膜であることからバンド伝導を示唆する結果が得られた。

(8) しかし、多くの有機半導体薄膜の移動度は $\mu \ll 1$ であり、膜が多結晶であることからホッピング伝導によって支配されていると考えられているのが現状である。有機半導体と化合物半導体を融合した高性能電子デバイスを実現するためには、比較的移動度の高い化合物半導体の電気的特性に有機半導体特性を合わせこむことが不可欠である。高移動度の有機結晶中のキャリア移動を考える場合、分子のパッキング構造はもちろん重要なパラメータとなるが、その結晶内の分子軌道の重なりから形成されるエネルギーバンド構造こそが、有機結晶中のキャリア移動を考える上で最も重要なパラメータであり、本研究では、その有機半導体薄膜中のエネルギーバンド構造を考慮に入れるというデバイス設計指針を基盤にデバイス作製を行い、その成果として図2に示すようにバンド伝導機構を有する有機トランジスタを作製することに成功した。このトランジスタの特性を他の縦型有機トランジスタの性

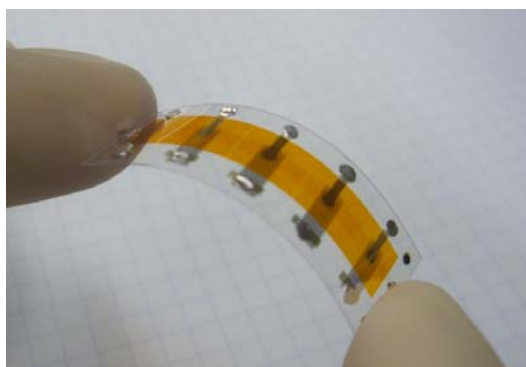


図2 バンド伝導機構を有する有機トランジスタ

能と比較したものを図3に示す。本研究成果で得られたトランジスタ特性が世界のトップレベルの性能を有することがわかる。

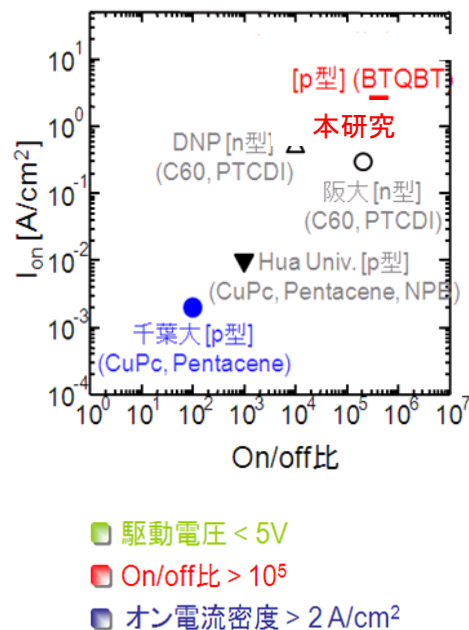


図3 バンド伝導有機トランジスタの特性

(9) さらに、有機半導体と化合物半導体のそれぞれの光学的特性を活かすために、有機半導体と化合物半導体を用いた太陽電池を作製する上で重要なパラメータの一つである吸収や透過率のチューニングを行い、バンドギャップの大きい透明半導体とバンドギャップの比較的小さな有機材料を用いて太陽電池を作製し、光合成促進機能という新たな特性を有する太陽電池の作製に成功した。このような新たな思想による試みは世界初のものであり、今後の発展が期待される。

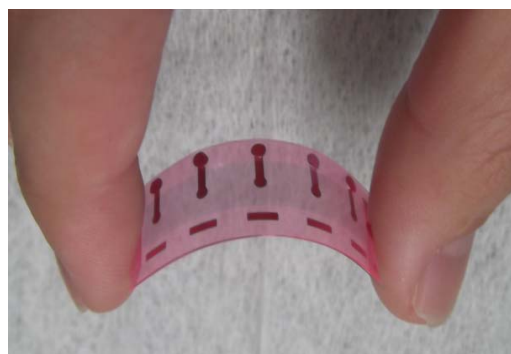


図4 光合成促進機能を有する太陽電池

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Y. Watanabe and K. Kudo, "Vertical type organic transistors for flexible displays", Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 査読有 7415, (2009), Article number 741515.

[学会発表] (計 7 件)

① Y. Watanabe, H. Fukagawa, S. Tokito, T. Fujita, J. Nishida, Y. Yamashita, and K. Kudo, "Organic Thin-Film Transistor Based on Intermolecular Band Conduction", The 5th International Workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPMI-V), January 25-28, 2010, Chiba Univ.

② H. Fukagawa, Y. Watanabe, "Ultra-High Current Operation in an Organic Transistor utilizing Intermolecular Band Conduction", Global COE Workshop on Organic Electronics: Electronic States, Charge Transport and Devices, November 6-7, 2009, Chiba Univ.

③ 深川弘彦, 渡邊康之, 工藤一浩, 藤田智博, 西田純一, 山下敬郎, 時任静士, "分子間エネルギーバンド伝導を利用した大電流駆動有機トランジスタ", 第 70 秋期応用物理学会学術講演会, 2009 年 9 月 8 日, 富山大学.

④ 渡邊康之, 深川弘彦, 時任静士, 藤田智博, 西田純一, 山下敬郎, 工藤一浩, "分子間エネルギーバンド伝導を利用した大電流駆動有機トランジスタ (2)", 第 70 秋期応用物理学会学術講演会, 2009 年 9 月 8 日, 富山大学.

⑤ Yasuyuki Watanabe, Kazuhiro Kudo, "Vertical type organic transistor for flexible sheet display", SPIE Optics + Photonics 2009, 2-6 August 2009, San Diego, CA, United States.

⑥ Y. Watanabe, H. Iechi, H. Yamauchi and K. Kudo, Logic devices with p-channel organic and n-channel inorganic transistors, 2009 Materials Research Society Spring Meeting, April 13-17, 2009, San Francisco, USA.

⑦ Y. Watanabe, H. Iechi, H. Yamuchi and K. Kudo, Complementary circuits based on p-type organic and n-type zinc oxide semiconductors, IEEE Nanotechnology Materials and Device Conference 2008 (NMDC2008), October 20-22, 2008, Kyoto, Japan.

[図書] (計 2 件)

① Yasuyuki Watanabe, Kazuhiro Kudo, World Scientific, "Nanoscale Interface for Organic Electronics (CHAPTER 3. INTERFACE CONTROL OF VERTICAL-TYPE ORGANIC TRANSISTORS)", (2010), pp. 27-47.

② Yasuyuki Watanabe, Masakazu Nakamura, Kazuhiro Kudo, CRC Press, a Taylor & Francis Company. "Organic Electronics: Materials, Physics, Processing and Device Applications (10. Vertical Type Organic Transistors)", (2009), pp. 293-318.

[その他]

ホームページ等

SPIE Newsroom

(<http://spie.org/x36406.xml?ArticleID=x36406>)

フレキシブルプラスチック基板上に作製した折り曲げ可能な縦型有機トランジスタでは、低電圧で大電流駆動が可能であり、有機 EL ディスプレー駆動に必要なレベルを達成し、論理回路においても低電圧化での動作を実証している。この成果は、研究責任者である渡邊康之が研究開発した成果であり、国際会議のホームページ(29 July 2009、:SPIE Newsroom)でも取り上げられ、国内外で注目される技術の一つとなっている。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 康之 (WATANABE YASUYUKI)

諏訪東京理科大学・システム工学部・講師
研究者番号：10339129

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

安達千波矢 (ADACHI CHIHAYA)

九州大学・未来化学創造センター・教授
研究者番号：30283245