

有機半導体材料の設計とハイパフォーマンス光源

研究分担者 堀田 収
大学院 工学科学研究科
高分子機能工学部門 教授

重点領域研究推進プロジェクトの遂行に当たって、新規の有機半導体材料を設計し、そのハイパフォーマンス光源としての利用を研究した。この結果、超高彩度のフルカラー光源を構築する指針を確立した。ここでは、特に材料設計と設計指針に沿って得た種々の新奇材料に関してまとめる。

1. 緒言

近年、有機半導体材料の開発とデバイス化の研究が活発に行われ、実用化も間近の観がある。半導体材料の代表的かつ特徴的な性質は電気伝導性と発光特性である。それぞれの特長を生かして様々なデバイスが設計されることは無機半導体の場合に対応する。

本稿では、有機半導体の材料設計とハイパフォーマンス光源としての利用可能性について、過去および最近の研究動向に基づいて考察、検討する。

2. 有機半導体材料のいろいろ

有機半導体は、骨格に動きやすい π 電子をもった共役二重結合の存在に特徴付けられる材料である。一部、骨格に σ 電子をもつ化合物（ポリシラン等）もある。ここでは、主に前者の材料を扱う。有機半導体材料は、さらに低分子系のものと高分子系のものとに大別でき、中間的な分子量をもつものとしてオリゴマー系のものである。

低分子ないしはオリゴマー材料の一例として、天然に存在する芳香族炭化水素化合物がある。赤松ら¹⁾が世界に先駆けて臭素をドーブしたペリレン[図 1 (e)]が $\sim 1 \text{ S/cm}$ 程度の導電率を示すことを明らかにした(1954年)のが、事実上の有機半導体研究の始まりである。高分子材料はポリアセチレンやポリチオフェンに代表され、白川ら²⁾のポリアセチレン薄膜の合成以来、導電性高分子として種々のものが提案・開発された。最近研究開発が活発に行われている高分子材料やオリゴマー材料の多くは、合成によるものである。有機半導体材料のいくつかを図 1 (低分子・オリゴマー材料) および図 2 (高分子材料) に掲げる。

有機半導体材料は、不純物をドーブすることによってキャリアを発生させることができ、高導電化する。不純物として電子受容体（アクセプター）および電子供与体（ドナー）をドーブして、それぞれ、**p**型半導体および**n**型半導体として働く。上述の臭素ドーブペリレンは、**p**型半導体である。不純物の存在しない半導体は真性半導体であり、一般に導電性は低い。これらの名称は、無機半導体の場合に準じる。以上、分子量から見た区別および不純物の有無による性質の違いから見た区別を図 3 に示す。

図 1 において化合物 (a) ~ (h) はドーブによって **p** 型半導体になりやすく、(i) ~ (k) は **n** 型半導体³⁾になりやすい。一般にドーブ状態にある有機半導体の化学的安定性は高くなく、特にデバイスに用いる場合は真性半導体として用いることが多いことを注意すべきである。

有機半導体に優れた伝導性や発光特性を付与するために材料の設計指針が重要になる。この材料設計指針は、有機材料の特徴である優れた加工性と両立するものであることが求められる。半導体特性は、分子を構成するユニットの化学種（モノマー）とその個数および配列に支配されるので、それらを最適

化することがポイントである。

分子中の、①モノマー種、②その個数および③配列の組み合わせは無限にあるとあってよく、それを如何に最適化するかは、かなりの程度試行錯誤や経験に頼る必要があるので、種々の発想に基づいた材料開発が不可欠である。例えば、図 1 の化合物 (g) は、元来、電子写真の材料として開発された。この開発の経緯からトリフェニルアミン骨格が良好なホール輸送材料として働くことが良く知られているので、このセグメントを他のモノマー種と組み合わせて化合物 (h) ⁴⁾ のような材料が開発された。これらの化合物は、電界発光 (Electroluminescence: EL) 材料として検討されている。EL 材料には透明性が要求されるので、化合物 (g) や (h) ではメチル基等を側鎖に導入して結晶化を防ぐことにより、この要求を満足させる。

ポリアセチレンやポリチオフェン (図 2) のような材料は、モノマー種だけで構造が決まるように思えるが、分子量分布や様々なコンフォメーションの存在まで考慮すると、それらを制御する材料設計指針の確立が必須である。図 2 (d) の化合物は F8T2⁵⁾ と略称される。この材料はピチオフェンとフルオレンとが分子内で複合化された構造をもち (コポリマー)、これに応じて優れたキャリア輸送特性と発光特性とを両立する。ポリチオフェン誘導体を例にとると、図 4 のような材料がこれまでに開発されている。トランスに配置した 2 つのチオフェン環からなる並進周期 (0.78 nm) を変えずにレジオレギュラータイプのもの ⁶⁾ (b) もしくは、PEDOT⁷⁾ と略称される化合物 (c) とすることができる。化合物 (b) は側鎖のヘキシル基によって可溶性が付与される。ヘキシル基の存在は一見、導電性にとっては阻害要因と思われるが、インターディジテーション (入れ子構造) による主鎖配列の向上によってむしろ導電性が向上することは注目すべきである。PEDOT はドープ状態が安定であり、様々な用途に供されている。

3. 有機半導体材料の分子設計と結晶構造設計

前節で有機半導体材料の設計指針の概略を述べた。ここでは近年筆者らが開発した新規の有機半導体材料を例にとり、分子設計による構造規制について、より具体的に説明する。新規材料は、チオフェンとフェニレン (ベンゼン) を構成要素とする一連のコオリゴマー材料であり、(チオフェン/フェニレン) コオリゴマー (TPCO) ⁸⁾ と名付けた。図 5 において、化合物群を (i) 末端フェニル置換オリゴチオフェン、(ii) 末端チェニル置換オリゴフェニレン、(iii) ブロックコオリゴマーおよび (iv) 交互コオリゴマーに大別してある。これらの材料は、分子長と構成要素の配列様式の違いによって様々な分子形状と結晶構造を系統的に生み出す ⁹⁾。

分子形状は図 5 に模式的に示すように直線、擬直線、ベント (ブーメラン)、ジグザグおよび飛行機翼形など、様々なバリエーションがある ⁸⁾。これに応じて結晶形態も独特のものが見られる ⁹⁾。BP1T の結晶 ^{9b)} では、分子軸が結晶底面 (*ab*-面) にほぼ直立し、分子軸と結晶底面の法線とのなす角度は 1.0° である。BP *n*T (*n* = 2~4) の対応する角度も、2.6° またはそれ以下と小さい ^{9a)}。これらは、直線分子からなる結晶における対応する角度 (~20°) ¹⁰⁾ と比べると極めて小さい。

オリゴマー材料の特徴は、分子サイズと形状を厳密に制御できるところにある。また、目的や要求に応じて結晶性の高い材料および低い材料 (アモルファス) に設計することも容易である。また、置換基による修飾は、異なった結晶形態を生み出すことにも注目すべきである。例えば、BP1T の分子両末端にメトキシ基を導入して斜方晶に属する結晶とし、分子軸の厳密な直立が実現できる ¹¹⁾。これらの結晶構造設計は、有機ハイパフォーマンス光源の開発にも密接に関係する (次節)。また、このような置換基の導入は、分子内の電子エネルギーの調節を通して有機半導体の機能に多様性を与えることにも寄与

する。

4. 有機ハイパフォーマンス光源

有機材料を光学材料と見たとき、大きな特徴の一つは発光色の多彩にある。有機材料は、人間の可視域波長（400～700 nm）の光を容易に発生させることが出来るので、特に応用上のメリットが高い。分子材料の発光色は、主に分子の HOMO（最高被占軌道）および LUMO（最低空軌道）のエネルギー準位差で決まる。一般に π 共役系の延長が大きいほどこのエネルギー差は小さくなり、発光は長波長シフトする。このことは、有機半導体において分子サイズを変えたり、適当な置換基を導入することで容易に達成され、可視域の全波長帯をカバー（フルカラー化）することも可能である。

前節で述べた TPCO はこの目的に打って付けの材料である。分子サイズに加えてチオフェンとフェニレンの分子内配列を変えて（図 5）、HOMO および LUMO 準位を随意に調節できるので、フルカラー化に特に適する。

ハイパフォーマンス光源としての要因の一つに色再現がある。これは、色度図¹²⁾と呼ばれる、 xy 平面に座標化した色領域のうち、ヨットの帆形の内部領域を（緑の部分も含めて）どの程度広くかつ忠実に表現できるかという問題である。特に、辺縁部は最も彩度の高い単色光（線スペクトル）に対応する。帆形の部分の左端と右端とは、それぞれ、380～410 nm（紫）および 700～780 nm（真紅）の波長の光に対応する。このため、それらの両端を含む全ての波長での線スペクトルをもつ光を発生させることができれば、最良の色再現が出来たことになる。帆形の内部の全ての色は、これらの線スペクトルをもつ光の混合で再現可能である。

このように見ると、有機半導体材料からどのような波長の線スペクトルが得られるかを調べるのが優先課題となる。筆者らは、これに関していろいろな TPCO 結晶をレーザー励起して発光スペクトルを克明に解析した。

筆者らは、P6T¹³⁾および BP1T¹⁴⁾単結晶に関して、前者では 689 nm、後者では 466 および 493 nm 付近に縦マルチモードに帰属されるレーザー発振の明瞭な線スペクトルを観察した。BP1T 結晶では、短波長側のモードの方がより大きい強度を示した。また、BP1T 結晶の長手の軸（ b 軸）に平行な偏光をもつレーザー光で励起したときの方が軸に垂直な偏光をもつレーザー光励起の場合よりも発光強度が大きい。半波高全幅値（FWHM）は、P6T および BP1T に対して、それぞれ 38 pm および～70 pm であった。モード間隔は、P6T および BP1T に対して、それぞれ 121 pm および～630 pm であった。

市川ら¹³⁾ および清水ら¹⁴⁾ は、それぞれ P6T および BP1T の単結晶における一組の平行結晶端面がファブリー・ペロー共振器として機能することを指摘している。現在のところ、単結晶の品質（特に平行結晶端面の品質）の良しあしや、単結晶におけるレーザー照射部位をわずかに変えることなどによって、レーザー発振が観測されないことがある。ただ、この場合でもレーザー発振に相当する波長域に、微細構造はないものの狭線化したスペクトルが観測される。これは、自然放射増幅光（Amplified Spontaneous Emission: ASE）に帰属され¹⁵⁾、FWHM は数 nm 程度である。

これらのレーザー光や ASE は色度図で辺縁部の右端および左端近くに対応する。P6T および BP1T という 2 種類の材料に限っただけでも、このように高彩度の発光が実現できたことの意義は大きい。TPCO では、これらの材料以外でも可視光域のいろいろな波長で ASE を示す材料が多く見出されているので¹⁵⁾、高彩度のマルチカラーを産み出すのに好適の材料系である。

TPCO 結晶における分子軸の直立配置は、遷移電気双極子モーメントを結晶底面（ ab 面）に直立させることに寄与する。この配置は、結晶端面からの誘導放射（レーズンングおよび ASE）に有利に働くと

いうことを意味する⁹⁾。

5. デバイス化と将来課題

以上、ハイパフォーマンス光源としての TPCO の優位性を解説した。次のステップは、これらの材料のデバイス化である。発光デバイスの形態としては、EL に用いられる 2 電極型のデバイスおよび電界効果トランジスタ (Field-Effect Transistor: FET) に代表される 3 電極型のものが挙げられる。著者らは、これまでに TPCO を用いて両タイプのデバイスを検討し、共に良好なデバイス特性を得た^{16,17)}。本稿では、発光トランジスタ (Light-Emitting Transistor : LET) について現状を整理し、将来を展望する。

LET のデバイス動作原理は、ソースおよびドレイン電極から極性の異なるキャリア (ホールと電子) を個別に注入してチャンネル部分でこれらを合体 (再結合) させるところに特徴がある。図 6 に、有機半導体結晶を用いたボトム・コンタクト型のデバイス構造を示す。

ベル研の Schön ら¹⁸⁾ による電流注入レーザーデバイスをはじめとする LET に関する発表データに対して疑惑が発生して以来、LET に関する研究は暫くの間、停滞していた。2003 年に、Hepp ら¹⁹⁾ はテトラセン[図 1 (c)]を用いて FET 構造上で電流注入による発光を観察し、この分野に新たな進展をもたらした。その後、Muccini ら²⁰⁾ は、p-型半導体としてクインケチオフェン[図 1(a)]、n-型半導体としてペリレンテトラカルボキシリックジイミド[図 1 (k)]のジトリデシル誘導体を用いて“p-n 接合”タイプの LET デバイスを作製した。彼らは、このデバイスにおいてゲート電圧を最適化してデバイス中での電子とホールとのバランスを調整し、発光デバイスとすることができるとしている。このデバイスは、キャリア注入バランスを最適化して発光デバイスおよび非発光デバイスの双方に作り分けることができる。

安達ら²¹⁾ は、(チオフェン/フェニレン) コオリゴマー (AC'5) 薄膜を用いて LET を作製した。デバイス形態は、Hepp ら¹⁹⁾ と同じくボトム・コンタクト型 FET である。ソース・ドレイン間の距離 (チャンネル長) が 9.8 μm のデバイスでは、(発光性を示さない) 通常の FET 特性が得られ、ドレイン電流は高いドレイン電圧領域で飽和する (ピンチオフ)。しかしながら、チャンネル長が 0.8 μm のデバイスではこのようなピンチオフは観測されず、ドレイン電圧の増加と共に、ドレイン電流が単調に増大し、AC'5 薄膜からの顕著な発光につながるとしている。キャリアの再結合領域はドレイン電極のごく近傍に限られ、短チャンネルデバイス (チャンネル長 : 0.8 μm) ではこの付近の電場が著しく増大してドレイン電極からの電子注入とキャリア再結合 (即ち発光) を促進するとしている。

これまでの有機発光デバイスの主流は 2 電極型の EL デバイスである。この場合も、発光は両極から注入されたホールと電子との再結合に基づく。このため、3 電極型の LET デバイスは、ゲート電極を備える点で一見して構造的な冗長さをもつように思える。ところが、LET デバイスの優位性は以下の点に存する。(i) 2 電極デバイスと異なり、FET における電荷の注入は原理的にゲート絶縁膜からなるキャパシタの充電によってなされるので、ショットキー障壁の形成に付きまとう電極材料に対する制約は大きな問題にならない。(ii) ゲート電極に印加する電圧に比例した量の電荷が注入されるので、電荷・電流密度を増大させるのに有利である。

有機半導体結晶の中に 10 cm^2/Vs を超える移動度を示すものがあり²²⁾、優れた電荷輸送性能と発光特性を組み合わせる電流注入型の有機レーザーを実現する試みは、有機光電子デバイスの性能を測るベンチマークとしても極めて挑戦的である。

6. まとめ

以上、有機半導体材料の設計とハイパフォーマンス光源としての利用について述べた。特に、TPCO材料をケーススタディとして高彩度フルカラー光源を構築する可能性を探った。この材料や他の有機半導体材料および関連の光電子デバイスは、来るべきプラスチックエレクトロニクスおよびフォトニクス時代を切り拓くための有力なツールを提供するものと信じる。

7. 参考文献

- (1) H. Akamatu, H. Inokuchi, and Y. Matsunaga, *Nature* **173**, 168 (1954).
- (2) T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **12**, 11 (1974).
- (3) (a) Y. Inoue, Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, and S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3663 (2005). (b) S. Ando, R. Murakami, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14996 (2005).
- (4) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **10**, 1 (2000).
- (5) H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, and D. D. C. Bradley, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 406 (2000).
- (6) R. D. McCullough and R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70.
- (7) X. Crispin, S. Marciniak, W. Osikowicz, G. Zotti, A. W. Denier Van Der Gon, F. Louwet, M. Fahlman, L. Groenendaal, F. De Schryver, and W. R. Salaneck, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **41**, 2561 (2003).
- (8) (a) S. Hotta, S. A. Lee, and T. Tamaki, *J. Heterocyclic Chem.* **37**, 25 (2000). (b) S. Hotta, H. Kimura, S. A. Lee, and T. Tamaki, *J. Heterocyclic Chem.* **37**, 281 (2000). (c) S. Hotta, *J. Heterocyclic Chem.* **38**, 923 (2001). (d) S. Hotta and T. Katagiri, *J. Heterocyclic Chem.* **40**, 845 (2003).
- (9) (a) S. Hotta, M. Goto, R. Azumi, M. Inoue, M. Ichikawa, and Y. Taniguchi, *Chem. Mater.* **16**, 237 (2004). (b) S. Hotta and M. Goto, *Adv. Mater.* **14**, 498 (2002).
- (10) S. Hotta and K. Waragai, *J. Mater. Chem.* **1**, 835 (1991).
- (11) S. Hotta, M. Goto, and R. Azumi, *Chem. Lett.* **36**, 270 (2007).
- (12) 金子隆芳, *色彩の科学*, 岩波新書, pp. 93–98 (1988).
- (13) M. Ichikawa, R. Hibino, M. Inoue, T. Haritani, S. Hotta, K. Araki, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Adv. Mater.* **17**, 2073 (2005).
- (14) K. Shimizu, Y. Mori, and S. Hotta, *J. Appl. Phys.* **99**, 063505 (2006).
- (15) (a) M. Nagawa, R. Hibino, S. Hotta, H. Yanagi, M. Ichikawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 544 (2002). (b) M. Ichikawa, R. Hibino, M. Inoue, T. Haritani, S. Hotta, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Adv. Mater.* **15**, 213 (2003).
- (16) M. Suzuki, M. Fukuyama, Y. Hori, and S. Hotta, *J. Appl. Phys.* **91**, 5706 (2002).
- (17) M. Ichikawa, H. Yanagi, Y. Shimizu, S. Hotta, N. Suganuma, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Adv. Mater.* **14**, 1272 (2002).
- (18) (a) J. H. Schön, A. Dodabalapur, Ch. Kloc, and B. Batlogg, *Science* **290**, 963 (2000). (b) J. H. Schön, Ch. Kloc, A. Dodabalapur, and B. Batlogg, *Science* **289**, 599 (2000). (c) J. H. Schön, Ch. Kloc, and B. Batlogg, *Nature* **406**, 702 (2000).
- (19) A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, and H. von Seggern, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 157406

(2003).

(20) C. Rost, S. Karg, W. Riess, M. A. Loi, M. Murgia, and M. Muccini, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1613 (2004).

(21) T. Oyamada, H. Sasabe, C. Adachi, S. Okuyama, N. Shimoji, and K. Matsushige, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 093505 (2005).

(22) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, *Science* **303**, 1644 (2004).

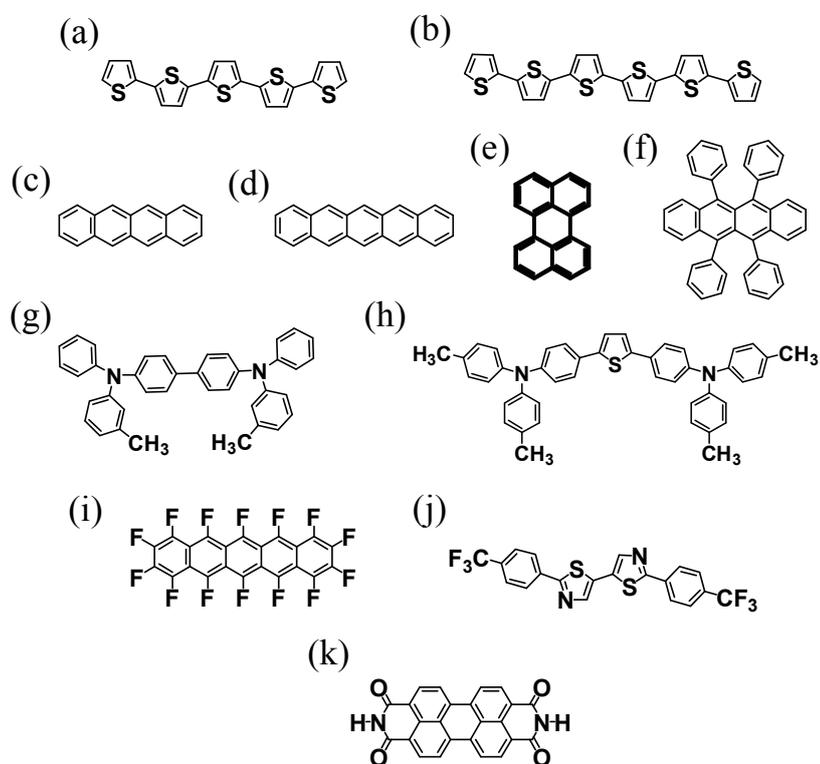


図 1 低分子およびオリゴマー系有機半導体材料のいろいろ。

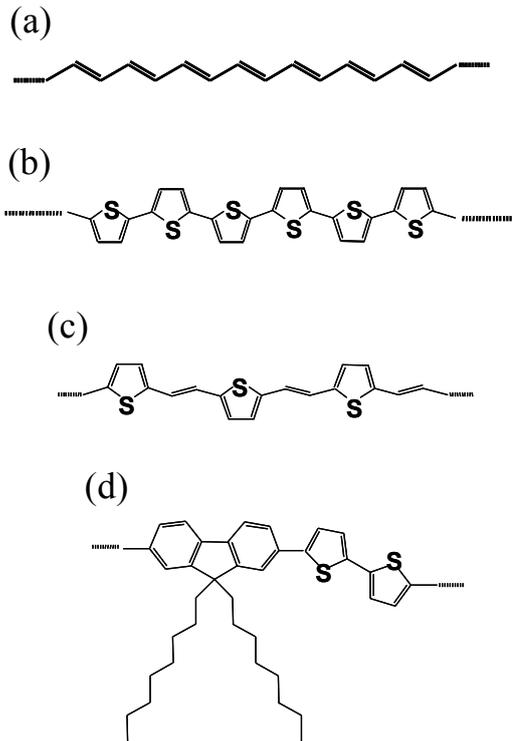


図2 高分子系有機半導体材料のいろいろ。

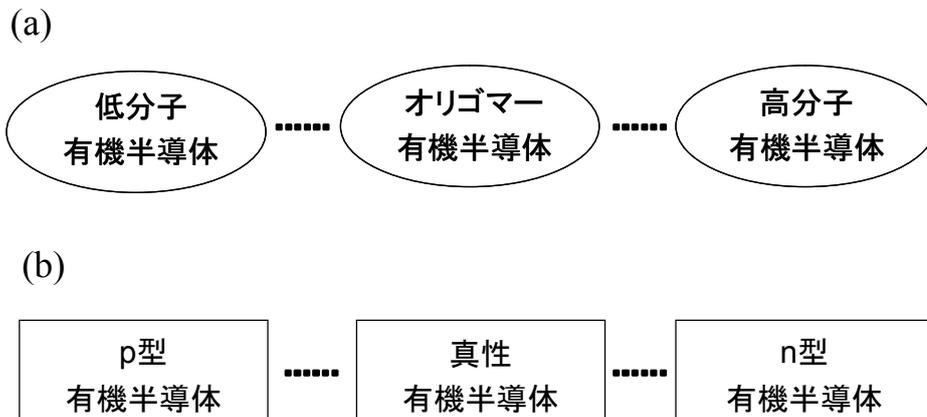


図3 分子量および不純物の有無による有機半導体の区別。

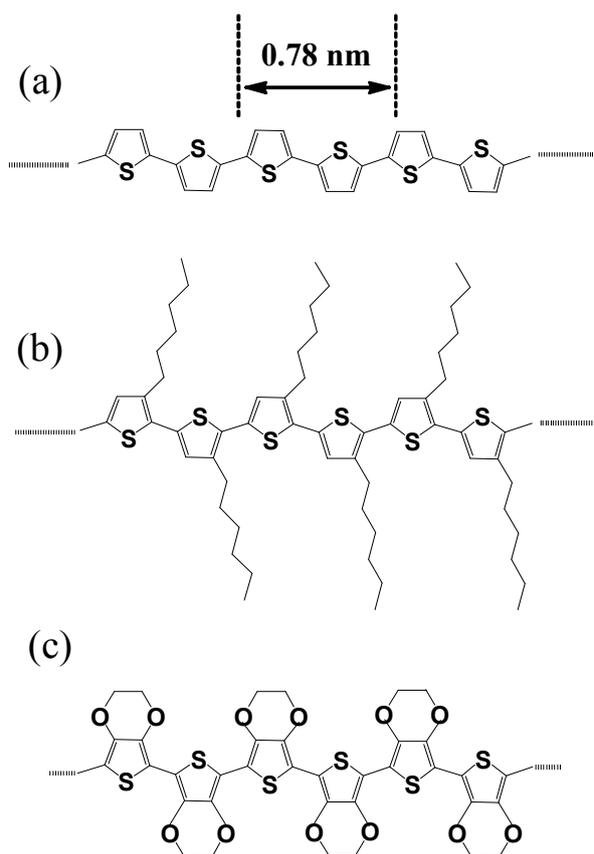


図4 いくつかのポリチオフェン誘導体。

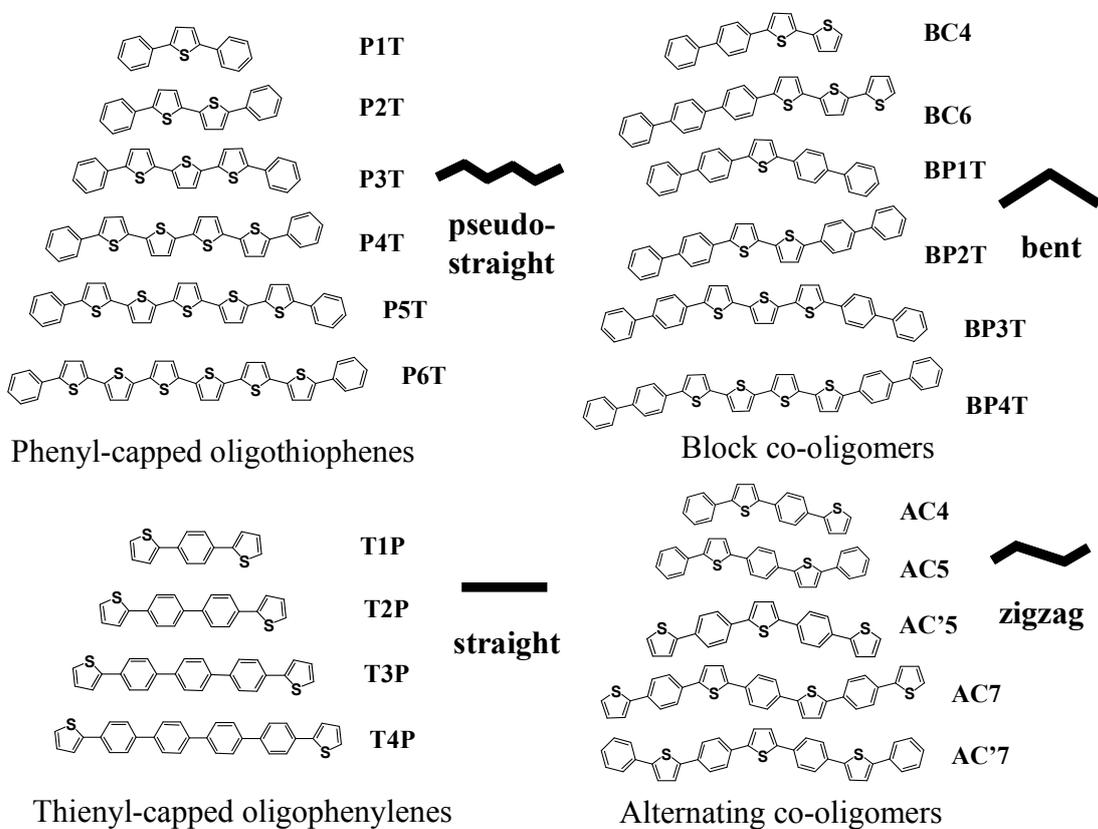


図5 いろいろな(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーの分子構造と形状。

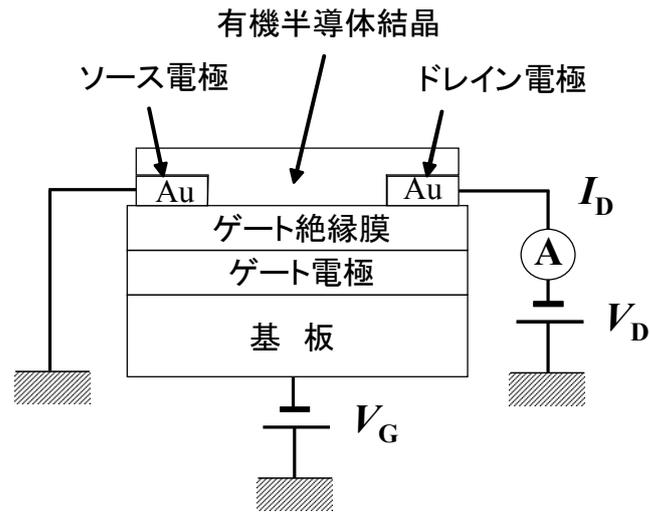


図 6 ボトム・コンタクト型有機結晶トランジスタの断面構造模式図。