次世代先端デバイス動向(7)
有機デバイス

有機 EL デバイスなどとして既に実用化されているが、さらに、高度な機能を発揮するものを創出する試みが精力的に進められている！

1. 有機デバイスとは

エレクトロニクス技術においては、外部刺激によって電子の動きを制御可能な半導体を用いた回路やデバイスを作製することが基本である。

その半導体を構成する材料は、無機材料が主であり、その代表格がシリコン（Si）である。つまり、Si エレクトロニクスが現代エレクトロニクスの進歩を支えてきたと言っても過言ではない。

一方、従来のエレクトロニクスにおいて主役ではなかった有機化合物の中にも、半導体の性質を示すものが少なからず存在する。この有機半導体を用いて作られた回路や素子が有機デバイスである。

すでに、トランジスターはもとより、太陽電池、ディスプレイ、照明などを、有機デバイスによって作製することが、可能になってきている。

このような有機デバイスは、軽量、薄型、フレキシブル、大面積、低コスト化が容易であるという利点から、従来の無機デバイスに代わるものとして発展することが期待されている。

代表的なデバイスとして、有機 EL（ElectroLuminescence）、有機電界効果トランジスター（FET：Field Effect Transistor）、太陽電池などがあり、情報・通信技術の革新的デバイスとして、すでに脚光を浴びつつある。

実際、有機エレクトロニクスは、有機 EL の実用化により大きく開花し、今後は、新たな有機フォトニクスデバイスの創成を目指して、新材料の開発、薄膜デバイス化とナノ構造制御、有機半導体デバイス物理の確立などに関心が移っている。

2. 有機デバイスの原料としての有機半導体

有機デバイスの基本的特性は、電子およびホールのキャリアの注入および移動によって決まる。つまり、その特性は、半導体分子の配列に依存することから、結晶構造と密接に関連している。その点、有機半導体には、分子設計という手段を駆使して、物性を自在に制御できるという特長があり、その点が、無機半導体とは大きく異なるアドバンテージである。

有機 FET では、チャンネル層に Si の代わりに有機半導体を用いる。種々の有機半導体が開発されており、その性能が Si を上回るものも報告されている。

このうち正孔輸送（p）型の有機半導体の方が、電子輸送（n）型に比べて種類が多く、一般的に性能も良好である。

代表的な p 型半導体として、ペンタセン 1 などのアセン類とチオフェンオリゴマーがあり、このうち、ペンタセンを用いて真空蒸着法で作成した FET デバイスのホール移動度は極めて高いという特長ある。

ペンタセンの結晶構造は、ヘリングボーン型である。結晶中のキャリア移動はパイ（π）スタック構造の方が有利であるが、通常のデバイスは多結晶薄膜であり、結晶粒間のホッピングによるキャリア移動にはヘリングボーン型が優れている。

しかし、ペンタセンは大気中での安定性に欠けるため、置換基の導入や新規骨格の π 電子系を構築することで、安定性の向上が図られている。

一方、n 型半導体は、p 型半導体に比べて種類が少なく性能も劣る。代表的な n 型半導体としてはペリレンジミド誘導体 2 などが知られている。

通常、有機 EL においては、厚みは基板と素子を含めてわずか数 mm 程度であり、液晶ディスプレイよりも、さらに軽薄短小化が可能である。

現在、ある程度の高性能化が達成されている有機 EL デバイスは、低分子化合物を用いて、キャリア輸送層と発光層などの多層構造からなっている。蛍光材料を発光層として用いた場合には、理論的に最大外部量子収率は約 5%程度であるが、燐光材料を用いた場合には、約 20%にも達することが予想されている。

そのため、燐光材料の開発が精力的に進められており、具体的には、イリジウム（Ir）や白金（Pt）錯体で 10%を超える外部量子収率が実現されている。

キャリア輸送の半導体の検討も進んでおり、低分子の蒸着法による有機 EL は、スマートフォンなどの小型ディスプレイでは、すでに実用化が始まっている。発光

特性は、分子間の相互作用の影響を強く受け、相互作用により消光したり、エキシマ発光を示したりする。そのため、分子間相互作用が小さい分子を設計することが一般的に行なわれており、結晶構造解析は分子間相互作用を解析する有効な手段となっている。

こうした有機半導体の特長は、プロセスの容易さと構造の柔らかさにある。プロセスに関しては、Si に代表される無機半導体は、デバイス作成時に原子間の共有結合を作らなければならないため、超高真空装置など大型の設備が欠かせないが、有機半導体は、元々安定な分子を用いるため、デバイス作成時にわざわざ原子間の共有結合を作る必要がない。そのため、インクジェットプリンティングのような高速・簡便な方法でデバイスを作製することができる。この点は、大面積回路への応用に適している。

また、有機半導体の構造の柔らかさは、曲げられる表示デバイスなど、これまでにない応用に直結するユニークな性質である。このような性質は、分子間の結合が比較的弱いファンデルワールス力によるもので、構造に対する自由度が大きい。

一方、有機半導体の欠点として、動作速度が遅いことと、酸素や水に弱いことが挙げられる。これらの欠点は、いずれも構造の柔らかさと関連した本質的なものであるため、その克服は容易ではない。

例えば、動作速度が遅いのは、分子の空間的な位置が熱的に揺らぐことで、電荷が分子間を確率的に移動せざるを得ないためであり、Si のように電荷が結晶の周期性を反映して広がった波として固定して振る舞う場合と比べると、動作速度が遅くなることは防ぎにくい。

また、酸素や水に弱いのは、熱揺らぎによって固体中に小さな分子が透過できる隙間が生じて、酸素分子や水分子が浸入し、電荷を持っているラジカルイオンと化学反応するためである。

現状では、こうした問題は簡単には解決しないようにみえるが、有機半導体の分野は、これまでも何度か大きなブレークスルーを経験しており、今後も、ブレークスルーを繰り返しながら、課題を解決し発展していくことが期待されている。

3. 有機デバイスの応用事例

3-1. 有機 EL デバイス

EL とは、電気を通した化合物が光る現象を指し、有機物を用いて作製した EL を有機 EL と呼ぶ。

有機 EL は、高精細・薄型テレビとしての用途が期待されており、すでに製品化が始まっている。

有機 EL デバイスの構造は、ガラスに貼り付けた透明な電極と金属電極で、複数の有機化合物をサンドイッチした構造が一般的である。

例えば、有機化合物 A、B、C をサンドイッチした場合、正極につながれた透明電極から有機化合物 A へと正電荷が移動し、次いで、有機化合物 B へと移動する。一方、負極につながれた金属電極から有機化合物 C へ負電荷が移動し、次いで有機化合物 B へと移動する。有機 EL の動作原理は、有機化合物 B の中で出会った正電荷と負電荷がぶつかり合うことで光を発しながら消滅するという原理に基づいている。

3-2. 有機 FET

有機 FET とは、有機半導体を活性層に用いた FET のことである。

有機 FET は、真空蒸着や溶液塗布によって作製することができ、低コストかつ大面積な電子製品の実現をめざして開発が進められている。

有機 FET には、さまざまな構造が提案されているが、最も一般的な構造は、基板側にゲート電極があり、ソース・ドレイン電極が表面についているという構造である。この構造は、Si 基板上に熱酸化して作成した SiO_2 をゲート絶縁膜として使用した薄膜トランジスターと構造がよく似ている。

有機 FET には、アクリル樹脂の一種であるポリメチルメタクリレート（PMMA：PolyMethyl MethAcrylate）のような有機物をゲート絶縁膜として用いることが可能である。

3-3. 有機太陽電池

有機太陽電池には、無機半導体を使用する太陽電池と同様の原理で発電するタイ

プと有機色素を用いるタイプがある。

無機半導体に比べて、有機半導体では、分子設計の自由度が高いため、光電変換に寄与する光吸収層の吸収波長域を、太陽光に適した分子構造にすることで、変換効率を高めることが可能である。

また、有機半導体は、材料の精製に多くのエネルギーを必要とする無機半導体と比較して製法が簡便なため、生産コストを低くすることができるメリットがある。

現状では、変換効率や寿命の点で多くの課題があるものの、実用化されれば将来の市場で大きなインパクトが期待されるため、熾烈な開発競争が繰り広げられている。

有機太陽電池のうち、安価かつ大量生産が可能なことから有望とみられているのは、導電性ポリマーなどを組み合わせた有機薄膜半導体を用いた有機薄膜太陽電池である。

有機薄膜太陽電池は、ロールツーロールの高速印刷の採用で、コストが大幅に低下すること、軽量なため施工費が格段に安価になることなどから、発電コストを大きく押し下げる効果が期待されている。

また、別のタイプの有機太陽電池として、有機色素を用いる色素増感太陽電池がある。色素増感太陽電池は、有機色素を用いて光起電力を得る太陽電池である。代表的なものはグレッツエル型と呼ばれるもので、2 枚の透明電極の間に微量のルテニウム（Ru）錯体などの色素を吸着させた二酸化チタン（TiO_2）層と電解質を挟み込んだ単純な構造をしている。

製造が比較的簡単で材料も安価なことから、現在主流の Si 太陽電池より大幅に低のコストで製造できるようになるといわれ、有望視されていた時期もあった。

しかし、現在は、効率と寿命をいかに改善するかという課題に直面している。これは、色素増感太陽電池が湿式タイプであることに伴う本質的な課題であり、今後、固体化などの技術開発が避けられない。

4. 有機デバイスの市場規模予測

有機デバイスの国内およびワールドワイド市場規模予測を図・表 1 に、同じく、有機デバイスの応用分野別ワールドワイド市場規模予測を図・表 2 に示す。

有機デバイス市場は、すでに、一部商品が実用化していることから、それなりの

市場を形成しているが、今後、新しい原理に基づく新しいデバイス開発が続いていくとみられており、その発展はこれからが本番である。

【図・表 1. 有機デバイスの国内および WW 市場規模予測
（金額：2020-2040 年予測）】

（単位：百万円）

	2020年予測	2025年予測	2030年予測	2035年予測	2040年予測
国内	384,000	537,000	733,000	921,000	1,098,000
ワールドワイド	3,208,000	4,581,000	6,292,000	8,070,000	9,858,000

（出所：矢野経済研究所推計）

【図・表 2. 有機デバイスの応用分野別 WW 市場規模予測
（金額：2020-2040 年予測）】

（単位：百万円）

応用分野	2020年予測	2025年予測	2030年予測	2035年予測	2040年予測
光デバイス	1,908,000	3,007,400	4,288,000	5,351,000	6,412,100
センサーデバイス	1,128,000	1,310,000	1,598,000	2,092,000	2,494,000
その他	172,000	264,000	406,000	627,000	952,000
合計	3,208,000	4,581,400	6,292,000	8,070,000	9,858,100

（出所：矢野経済研究所推計）

5. 有機デバイスに関連する企業・研究機関の取組動向

5-1. 国立大学法人九州大学

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センターの研究グループでは、有機エレクトロニクスに関する最先端の研究を行なっている。

現在、有機光エレクトロニクスの研究分野は、有機 EL の実用化により大きく開花し、次のステップとして、次世代有機フォトニクスデバイスの創成を目指して、新材料の開発、薄膜デバイス化、ナノ構造制御、有機半導体デバイス物理の確立などが急務となっている。

そこで、有機 EL 素子を基礎技術に据え、有機固体薄膜デバイスにおける電荷注

入過程、電荷輸送、再結合過程の解明、励起子生成・失活過程の解明、高励起密度下での励起子失活過程の解明等に取り組んでいる。また、有機半導体の新材料合成にも積極的に取り組んでおり、すでに、約 1200 種類以上の材料を生み出している。

また、次世代有機フォトニクスデバイスとして、高性能・高付加価値な有機トランジスター、有機太陽電池、有機メモリー、有機レーザーダイオードなどの実現に積極的に取り組んでいる。

これらの個別デバイスの集積化を通して、オール有機物による電子回路の実現や、フレキシブル光電子デバイスなど、従来の Si テクノロジーでは実現できなかった新しい有機半導体エレクトロニクスを切り開いていきたいと考えている。

さらに、将来的には、有機デバイスの研究を基礎に、デバイス特性の飛躍的な向上を目指したナノ構造制技術、無機半導体との融合、生体分子と有機電子デバイス技術を結びつけた新しいバイオフォトニクス分野の創成についても、取り組んでいきたい。

5-2. 国立大学法人京都大学

京都大学化学研究所分子材料化学研究領域の梶弘典教授の研究室では、優れた有機 EL の開発、また、有機 EL の分子・電子レベルでの本質的な理解を目指し、非晶質材料の構造と発光・電荷輸送特性、固体核磁気共鳴法（SSNMR : Solid-State Nuclear Magnetic Resonance）の開発・研究等を行なっている。そのうち、いくつかのトピックスを紹介する。

(1)マルチスケールシミュレーションによる非晶有機薄膜中での電荷輸送解析

2017 年以降、有機 EL は、スマートフォンやテレビなど、中小型から大型に至るディスプレイに広く実用化されてきており、今後、有機 EL の応用はますます広がっていくことが期待されている。

有機 EL は、電気を光に変換するデバイスであるため、発光特性のみならず、電荷輸送特性に関しても、最終的なデバイス特性に大きく影響する。特に、有機 EL に用いられる有機材料は非晶状態にあるため、非晶凝集薄膜内での電荷輸送挙動を明らかにすることは、デバイス特性を理解する上で必要不可欠である。

梶弘典教授の研究室では、これまで、量子化学計算、分子動力学（MD : Molecular

Dynamics）計算、動的モンテカルロ（kMC：kinetic Monte Carlo）計算を併用したマルチスケールシミュレーション（MSS：MultiScale Simulation）により、有機非晶膜内での電荷挙動を分子レベルで明らかにするとともに、有機非晶膜における電荷移動度の予測を行なってきた。

2016 年には、その大枠の計算手法を完成させたが、当時、バイポーラ性有機 EL 材料である 4,4'-N,N'-dicarbazolylbiphenyl（CBP）分子の電荷輸送に関するシミュレーションを行なったところ、正孔移動度は実測をよく再現した一方で、電子移動度に関しての再現性は不十分であった（図 1）。

（出所：京都大学梶弘典教授提供）

【図 1．マルチスケールシミュレーションによる有機非晶膜中の電荷輸送解析】

これまで、非晶凝集系に対する移動度の計算においては、通例、正孔輸送に関しては最高被占軌道（HOMO：Highest Occupied Molecular Orbital）が、電子輸送に関しては最低空軌道（LUMO：Lowest Unoccupied Molecular Orbital）が、電

荷を輸送するものとして取り扱われてきた。

今回、梶弘典教授の研究室では、正孔輸送に関しては、HOMO のみならず HOMO－p 軌道（ここで p = 1, 2, 3, …）を、電子輸送に関しては、LUMO のみならず LUMO＋q 軌道（q = 1, 2, 3, …）を、考慮に入れたマルチスケールシミュレーションを行なった。

その結果、これらの軌道も、HOMO、LUMO のエネルギー準位と近い場合には電荷輸送に大きく寄与することが明らかになった。また、これらの寄与を考慮することにより、電荷移動度の予測性能を向上させることにも成功した（図 2）。

この MSS においては、任意性のある可変パラメーターを一切用いることなく、対象となる分子を設定するだけで、実測の移動度、また、その電界強度依存を定量的に再現できる。そのため、新規分子を合成することなく、計算機上のみで優れた電荷輸送材料をスクリーニングすることも可能となる。

（出所：京都大学梶弘典教授提供）

【図 2．本研究のモデルと電子移動度の電界強度依存性】

⑵高効率青色発光有機 EL 素子の開発

梶弘典教授の研究室では、高性能青色熱活性化型遅延蛍光材料の利用により、外部量子収率 25%を超える高効率青色発光有機 EL 素子の開発に成功した。

ディスプレイや照明などに用いられる有機 EL には、青色、緑色、赤色の、いわ

ゆる三原色を発する発光性有機分子、およびそれらを用いた素子の開発が必須である。なかでも、近年、新たなタイプの有機 EL 材料として、熱活性化遅延蛍光（TADF：Thermally Activated Delayed Fluorescence）材料がある。この TADF 系有機 EL 素子は、従来の蛍光系有機 EL よりもはるかに高性能であるのみならず、燐光系のように Ir や Pt といった資源偏在の問題がある元素を含まないという点で、大きな注目を集めている。

梶弘典教授の研究室では、今回、青色に発光する有機 EL 素子においても、25.9%の外部量子効率（EQE：External Quantum Efficiency）を得るとともに、さらに光取り出しについて工夫することにより 33.3%の EQE を得ることに成功した。

従来の高特性 TADF 系青色有機 EL 素子は、発光波長がやや長く、多くはスカイブルーだった。今回、京都大学の研究グループが開発した素子では、その発光波長が 471 nm、CIE（Commission Internationale de l'Eclairage）座標としては（x, y）＝（0.15, 0.22）と、従来に比べて深い青色を発現している。その結果、これまでより色再現性に優れたディスプレイ、照明への応用が可能となる（図 3）。

ただし、この分野の研究展開は非常に速く、この研究後も益々高特性の材料が開発され続けており（例えば、Miwa et al., Sci. Rep. , 7, 284(2017)）、今後、さらに深い青色と高効率を両立させた有機 EL 素子の開発を目指す。

（出所：京都大学梶弘典教授提供）

【図 3.（上）今回用いた有機 EL の素子構造と各種周辺材料（中左）今回用いた有機 EL 発光材料（中右）素子 B、発光分子 CCX-II を用いた場合の実際の発光の様子（下左）EQE 改善の様子（下右）素子 B、発光分子 CCX-I、CCX-II を用いた場合の CIE 座標】

5-3. 国立大学法人千葉大学

千葉大学大学院工学研究院先進理化学専攻 物質科学コースの山田豊和准教授の研究室では、走査型トンネル顕微鏡（STM：Scanning Tunneling Microscopy）を用いて、次世代 AI、ロボット、スマートシティーなどの実現へ向けた、超小型・超省エネな次世代エレクトロニクス創出物質および新奇物性探索を行なっている。

山田豊和准教授の研究室では、鉄磁石を利用して、これまでの 1000 分の 1 以下の薄さとなる世界最薄の有機分子膜を作製した。

最近になって、有機 EL ディスプレイなど、非常に薄い膜を使用した家電製品が実現したことにより、壁掛けテレビや曲がるテレビが開発されている。また、スマートフォンのディスプレイにも有機分子膜が使われている。

このように分子膜を薄くすることができれば、膜作製に必要な分子の量を節約できるので、省資源化につながるばかりか、薄くすることで、より小さな電力で分子膜を機能させることができ、省エネにも貢献することになる。

例えば、π 共役分子の代表であるフタロシアニン（図 4）などは、分子 1 個の大きさが、約 1 nm×1 nm×0.2 nm と極めて小さい。こうした有機分子に対して構造を自在に制御し、新たな機能を付加させることができれば、無機材料では不可能と考えられていた 1nm サイズの超薄デバイスが実現するかもしれない。

（出所：千葉大学山田豊和准教授提供）

【図 4. フタロシアニンの分子構造】

現在の分子膜の厚さは約 0.001mm 程度である。これでも十分薄いといえるが、千葉大学の研究グループでは、STM 観察から、既存の手法で分子膜を薄くしていくと、室温では 1 個 1 個の分子が動いてしまい、安定な膜にならないが、鉄磁石を用いると、この分子の動きが抑制され、非常に安定な分子膜になることを発見した。しかも、分子膜の厚さを、0.3nm という現在用いられている分子膜の 1,000 分の 1 以下にまで極めて薄くすることに成功した（図 5）。

（出所：千葉大学山田豊和准教授提供）

【図 5. 鉄磁石基板上で実現した世界最薄の有機分子膜の模式図】

図 4 に示したフタロシアニン有機分子を、真空蒸着法を用いて鉄基板上に成膜した。蒸着量が少ないときは、すべての分子が鉄表面の上に吸着する。この場合、フタロシアニン分子と鉄原子の結合が強すぎて、分子 1 個は、その場から動けないため、膜形成に必要な凝集が起こらない。そのため、分子は膜ではなく、ばらばらに孤立した状態になってしまう。

さらに蒸着量を増やすと、鉄表面の約 80%が分子で埋め尽くされるまでは、分子は 1 個ずつで吸着する。80%を超えて蒸着していくと、2 層目以上が成長し始める。特に、2 層目の膜では、分子が秩序的に配列していることが分かった（図 6）。

この膜形成過程は、自己組織化的なもので、分子を集積化して材料・デバイスを

組み立てるボトムアップ・ナノテクノロジーの鍵となる現象である。

重要なことは、今回、こうした観察を室温で行なったことである。この単分子島や単分子膜は室温であっても形状が変化しない。つまり、鉄基板上では、2 層目以上で、室温でも安定で、規則配列を保持した自己組織化単分子ナノ島や単分子膜が形成できることが明らかになった。なお、この 2 層目の単分子膜の厚さは、約 0.16nm という驚異的な薄さである。

（出所：千葉大学山田豊和准教授提供）

【図 6. 鉄基板の上に作製したフタロシアニン分子膜
（上）室温で観察した STM 像（下）分子膜の模式図】

今回用いたフタロシアニンは、インク等に使われる比較的安価な分子であり、なおかつ安定性が高いことから、様々な電子デバイス材料として応用が可能とみられている。

特に、今回基板に用いた鉄表面上では、室温でもフタロシアニン分子 1 個は動かないことから、フタロシアニン分子 1 個を、磁気メモリーの 1 ビットとして機能させることが考えられる。もし、単分子膜を構成する一つ一つの分子（サイズは 1

～2nm）をメモリーとして制御することができれば、現在の 1000 倍以上の情報を記録できる安価で超省エネなハードディスクの実現につながることになる。このような新しい記録デバイスは、情報のクラウド化やビックデータ時代の到来に伴う消費電力増大などの問題の解決につながる可能性がある。

5-4. 国立大学法人筑波大学

筑波大学数理物質系物質工学域の丸本一弘准教授の研究室では、有機分子やペロブスカイトをエレクトロニクスへ応用する有機系エレクトロニクスの研究に取り組んでいる。

導電性高分子や導電性低分子、ペロブスカイトなどを用いた新しい有機・ペロブスカイトデバイスの開発や物性研究、および新しいミクロ特性評価・物性研究法の開発などを通して、有機・ペロブスカイトデバイスの動作機構の解明を目指している。

(1)測定手段としての電子スピン共鳴

丸本一弘准教授の研究室では、マクロな測定手段である伝導・光学測定と合わせて、ミクロな測定手段である電子スピン共鳴（ESR：Electron Spin Resonance）分光を併用している。

ESR は、スピンを持つ電子が静磁場中にある場合に、スピンの反転により生じる電磁波の共鳴吸収現象で、物質中の不対電子を高感度に検出することができ、物質のミクロな情報をもたらす極めて有力な測定手法である。空洞共振器を用いたり外部磁場変調によるロックイン検出を行なうことで、高感度、高精度な測定が可能となる。

有機太陽電池は、発電を続けるうちに、発電量が急激に落ちてしまうという現象が報告されている。素子のどこかに電荷が蓄積されてしまう電荷トラップが原因ではないかという仮説が立てられているものの、原因の特定には至っていない。

丸本准教授の研究室では、有機太陽電池に使われる導電性高分子の特性を研究する中で、太陽電池に電気を通すと、材料面同士の界面で電荷トラップが生じやすいことを、ESR を用いて世界で初めて明らかにした。

丸本准教授が開発した新しい電荷測定法は、すでに産業界に大きな影響を与え始

めている。これによって、デバイス作製の初期段階で、性能評価ができるようになり、歩留まり向上に貢献することができるからである。

丸本一弘准教授が使用している非常にコンパクトな ESR 測定用の有機デバイス構造を図 7 に示す。

（出所：筑波大学丸本一弘准教授提供）

【図 7. ESR 測定用の有機デバイス構造】

⑵有機・ペロブスカイト太陽電池の ESR 研究

ペロブスカイト太陽電池の典型的な正孔輸送材料である spiro-MeOTAD[2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene]、およびそれを用いたペロブスカイト太陽電池構造における積層膜試料について、疑似太陽光照射下での ESR 研究を行ない、spiro-MeOTAD 中の正孔数が、トリフルオロメタンスルホニル（Li-TFSI）ドーピングにより著しく増強し、電荷生成および電荷輸送を向上させていることを、分子レベルのミクロな観点から解明した（図 8）。

（出所：筑波大学丸本一弘准教授提供）

【図 8. 光誘起 ESR 分光装置の模式図】

ESR 測定可能な導電性高分子-フラーレン誘導体ブレンド膜を用いたバルクヘテロ接合型高分子太陽電池を作製し、素子動作時に生じる電荷蓄積の ESR による直接観測に初めて成功した。

その際、電荷蓄積が素子特性の劣化と明瞭な相関を持つことを、ESR と素子特性の同時計測により明らかにし、素子の光劣化機構を分子レベルのミクロな観点から解明した。

(3)有機トランジスターの ESR 研究

イオンゲルを用いた低電圧駆動可能なトランジスターの ESR 研究を行なっている。高電荷密度状態における電荷のスピン状態や伝導機構、有機界面状態のミクロ解析を行なった。

有機半導体材料としては、立体規則性ポリヘキシルチオフェン（RR-P3HT）とルブレン単結晶を用いた。RR-P3HT 薄膜トランジスタ

ーでは、高電荷密度下における電荷キャリア間の 2 次元磁気相互作用と、非磁性電荷キャリア伝導を発見した。ルブレン単結晶トランジスターでは、イオン液体の高電界下における分子配向評価と界面電荷キャリアトラップを研究し、クリーンな有機界面が形成されていることを立証した。

5-5. 国立大学法人東京工業大学

東京工業大学物質理工学院材料系の道信剛志准教授の研究室では、特異的な光物性や伝導性を示す共役系構造を組込んだ高分子を効率良く合成し、その光・電子物性を利用した機能性高分子材料の開発を行なっている。特に、高分子材料の機能評価とデバイス応用に関した研究を展開している。

高い移動度を示す有機半導体高分子は、湿式プロセスで有機デバイスを作製できるため、Si に代わる次世代の基幹材料になると期待されている。特に、平面性が高い共役骨格を利用すると、結晶性が良くなり移動度の向上に繋がるとみられている。

道信研究室では、ベンゾビスチアジアゾール（BBT）と呼ばれる電子アクセプター性の共役骨格に着目し、この骨格を含む有機半導体高分子を合成し、共モノマーや側鎖アルキル基の構造によって、結晶性や基板上での配向が変化するという興味深い現象を見出している。

適切な共モノマーとの共重合体では、アモルファスシリコン（α-Si）を超える高い移動度と大気下での安定性を実現できている。このような有機半導体高分子を用いて、薄膜トランジスターや薄膜太陽電池などを作製し、性能評価を行なっている。

有機半導体高分子については、これまで様々な構造の物質が見出されている（図 9）。

（出所：東京工業大学道信剛志准教授提供）

【図 9．代表的な有機半導体高分子の構造】

道信研究室の最近の成果として、有機半導体高分子の高効率な合成法を確立し、10^5g/mol 以上の高分子量体を得ることに成功した。電子吸引性の sp^2 混成軌道を持つ窒素（N）原子を、高分子の主鎖の適切な位置に配置することで、電子を輸送しやすいエネルギー準位を作り出し、高分子薄膜の結晶性を向上させることができた（図 10）。

（出所：東京工業大学道信剛志准教授提供）

【図 10．道信研究室が開発した窒素原子を含む有機半導体高分子】

この高分子を用いて有機トランジスターを作製した。有機トランジスターの Si 基板上にアミノアルキル単分子膜を成膜すると、正孔がトラップされ、半導体中には電子のみを選択的に流すことができた。

アミノアルキル単分子膜の従来の成膜法には、一般に、ディップコート法が用いられていたが、今回、より簡便なスピンコート法を用いて成膜する手法を開発した。

その結果、ベンゾチアジアゾール型の有機半導体高分子としては、非常に大きい電子移動度 5.35 cm^2/Vs、閾値電圧 1V、オン/オフ電流比 10^7 を示す高性能な有機トランジスターを実現した。また、フレキシブルな導電基板上にデバイス作製することもできた（図 11）。

（出所：東京工業大学道信剛志准教授提供）

【図 11. フレキシブル基板上に作製した有機トランジスター】

太陽電池などで利用されている α-Si を超える高い移動度を実現することが、有機半導体高分子を実用化する際の目安になる。p 型半導体高分子では、すでに 10 cm^2/Vs を超える非常に高い移動度が達成されているが、n 型半導体高分子での成功例は限られており、移動度も p 型に比べると小さい。そのため、高分子の合理的な設計指針とデバイス作製手法の確立が求められていた。

今回、道信研究室で、n 型半導体高分子で、高い移動度が実現できた意義は大きいといえる。

今回の成果は、電子輸送型半導体高分子の明確な設計指針を与えるものであり、効率的な高分子合成法を適用すれば、既存の半導体高分子の性能を、さらに向上できる可能性を示している。また、正孔輸送型半導体高分子と組み合わせることで、全有機高分子型のデジタル回路や熱電変換素子、太陽電池などに応用することが期待される。

5-6. 国立大学法人東京大学

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻の研究グループでは、羽のように軽く、薄く、フレキシブルで、曲面や拍動する面などにも密着する高耐久性の電子回路の開発に成功した。

この回路は、薄さが約 2μm、曲げ半径が約 5μm で、紙のように丸めても壊れないフレキシビリティーを有している。将来的には、医療デバイス、ウェアラブルヘルスモニター、温度センサー、ディスプレイなどへの応用が期待される。

今回、世界最軽量（3g/㎡）かつ最薄（2μm）の高性能有機トランジスター集積回路を、1.2μm 厚のポリエチレンテレフタレート基板上に作製し、超フレキシブルで高耐久な回路を実現することに成功した。

このデバイスは、プラスチック製ラップフィルムの約 5 分の 1 の薄さで、標準的なコピー用紙の約 5 分の 1 の軽さである。

この柔軟なセンサーシステムは、人間の肌のような自由曲面に貼り付けることができるため、将来的には、体温や血圧をはじめとする種々の生体信号を継続的に測定することなども可能である。また、デバイスを生理食塩水に 2 週間以上浸漬しても、電気特性に劣化はみられなかった。さらに、このデバイスを 233%まで伸長したエラストマーに貼り付けたところ、デバイスの電気的・機械的特性劣化はほぼゼロであった。

これらデバイスの作製に不可欠なのは、表面の荒いポリマーフィルムの上に絶縁膜を作製する技術である。成膜には、柔軟な極薄基板へのダメージを防ぐため、高温・高エネルギープロセスが使えないが、今回用いた技術では、室温でのプロセスが可能であり、良好な接着性と自己回復作用を持つアルミニウム酸化膜を 19nm 堆積することに成功した。

また、東京大学の研究グループは、オーストリアのヨハネス・ケプラー大との共

同で、2μm 厚の極薄有機 EL を開発した。この有機 EL は、機械的特性に優れており、非常にフレキシブルで伸縮することもできる。この高いフレキシビリティーを持った有機 EL を用いて、世界初の伸縮ポリマー有機 EL を実現した。

この有機 EL は、肘や手の関節部の曲げに耐えることができるフレキシビリティーを有するため、衣服に LED を取り付けて、さまざまなデザインや広告、安全表示を衣服上に示すことができる。

同様に、人の皮膚と同様の伸長性とフレキシビリティーがあるので、人工皮膚やスマート絆創膏にも応用することができる。

将来的には、ロール単位で購入が可能なほど安価な照明やディスプレイを作ることが期待されており、交通事故等の緊急の場合に任意のメッセージを表示させることなども可能である。

5-7. 私立大学東京理科大学

東京理科大学理工学部先端化学科の研究グループは、自然科学研究機構分子科学研究所、千葉大学、高輝度光科学研究センター、産業技術総合研究所と共同で、分子を非常に規則的に整列させた有機半導体の pn 接合において、電子が素速く動くことのできる波動的な状態になることを実証した。

結晶性の良好な有機半導体 pn 接合を製造する有機半導体エピタキシー技術は、波動的な電子状態を活用して効率的に発電できる、新しいタイプの有機太陽電池の実現を促す可能性がある。

IoT 社会においては、低コストで設置場所を選ばない自立電源が欠かせない。その点、軽くて曲げられるプラスチックの基板の上に、インクジェットプリンターを用いた低コストの印刷プロセスで製造することが可能であり、しかも、環境への負荷が大きい重金属元素や稀少資源を必要としない有機太陽電池は、潜在的に有望である。

しかし、現在の主流である Si 太陽電池など他の種類の太陽電池と比べて、有機太陽電池は光電変換効率が低く、効率の向上が実用化へ向けた課題となっている。

一般の半導体太陽電池は、pn 接合において負の電荷を持った電子と正の電荷を持った正孔とが別々に引き離され、自由に動くことのできるようになったキャリアになることによって発電する。つまり、有機太陽電池では、分子が太陽光を吸収し

てできる励起子が、素子の中を移動して、ドナー分子とアクセプター分子の界面に到達し、そこで電子と正孔に分かれてキャリアを発生させ、そのうえで生成したキャリアを各電極へ高効率に輸送するという複数の要件を満たすことが発電の必要条件になる。

多くの有機半導体において、励起子は、その寿命の短さから 0.1μm 程度の距離しか動くことができないとされている。このため、従来の有機太陽電池では、ドナー分子とアクセプター分子を混ぜ合わせることで、0.1μm 程度まで入り組ませた複雑な構造の pn 接合を作ることが必要とされてきた。

しかし、このような複雑な構造では、分子の並び方が乱れるため、生成したキャリアが電極までスムーズに移動しにくくなる。このことが、有機太陽電池において、光電変換効率を損なう大きな要因となっていた。

キャリアを素速く移動させるためには、電子の状態が複数の分子にまで広がった波としての性質（波動性）をもっていることが欠かせない。

有機半導体材料のなかで波動性を示す電子の状態を実現するためには、分子が非常に規則正しく整列した結晶の状態になっていなければならない。同時に、分子が整列してキャリアが動きやすい状態になると、励起子が移動できる距離も長くなることが知られており、太陽電池としての利用を考えると一石二鳥の効果がある。

つまり、理想的には、ドナー分子とアクセプター分子の両方が規則的に整列した結晶を形成し、両者のなかで実際に電子を波動的な動きやすい状態にすることができれば、有機太陽電池開発の大きな進展につながる可能性がある。

すでに、バルクヘテロ接合型有機太陽電池の生みの親である分子科学研究所の研究グループによって、ドナー分子・アクセプター分子の結晶薄膜を交互に積み重ねた構造をもつ新型の有機太陽電池が提案されている。

一方で、提案されている分子材料は、結晶化させるために電気を流しにくい蝋のような構造（アルキル鎖）の置換基を、分子の外側に取り付けた構造をしているため、p 型半導体と n 型半導体が直接的に接合しているのではなく、薄い絶縁体薄膜によって隔てられているような構造をしている。また、積み重ねた状態での分子の結晶性は明らかではなく、実際にキャリアが波動性を有しているかどうかも検証されていなかった。

これに対し、共同研究グループでは、置換基を持たない裸のドナー分子とアクセ

プター分子からなる結晶性の良好な pn 接合を、有機半導体エピタキシー技術によって作製し、両分子間の界面における結晶構造を正確に決定するとともに、こうした高結晶性の有機 pn 接合の両側で、キャリアが波動的な性質を示すことを実証することに成功した。

今回、分子線エピタキシー法（MBE : Molecular Beam Epitaxy）を有機半導体材料に適用することで、ドナー分子の単結晶上にアクセプター分子を規則正しく整列させた有機半導体 pn 接合を作製することに成功した点で意義深い。

さらに、作製した結晶性 pn 接合を、角度分解紫外光電子分光法（ARPES : Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy、）により計測することで、アクセプター分子の結晶薄膜において、電子が波動的な性質を示す証拠となる価電子バンドの形成を確認した。

今回、ドナー分子として用いたペンタセンは、ベンゼン環が 5 つ連なった構造をもつ代表的な p 型有機半導体分子であり、その単結晶が価電子バンドのエネルギー分散を示すことが、すでに明らかになっている。

一方、アクセプター分子として用いたのは、ペンタセン分子のもつ水素（H）原子をフッ素（F）原子で置き換えてできるフッ化ペンタセンである。

今回、大型放射光施設 SPring-8 の BL19B2 を利用した最先端の薄膜 X 線回折実験により、ペンタセン単結晶の上でフッ化ペンタセンが結晶方位を一様に揃えて高品質な結晶薄膜を形成することを確認した。

さらに、こうして形成されるフッ化ペンタセン結晶薄膜においても、広くエネルギー分散した価電子バンドが形成されていることを、分子科学研究所における ARPES により実証した。

広いエネルギー分散を伴った電子バンドの形成は、電子が素速く移動できる波動的な状態になるための必要条件である。

今回、電子も正孔も波動的な状態を示す有機半導体 pn 接合が、MBE 技術によって実現可能であることを、初めて直接的に証明できたことは、大きな成果である。電子と正孔の両方が波動的な性質を示す有機半導体の pn 接合が実証されたことで、キャリアを生成しやすく電極から取り出しやすい有機太陽電池の新しい技術基盤が確立されたことになる。

有機半導体として用いられる分子材料の形は多彩であり、結晶構造についても無

機半導体材料と比べてバリエーションに富んでいる。また、欲しい機能に応じて分子を自在に設計できることは、有機半導体の大きな特色の一つである。

今後、様々な材料において、波動的な性質を示す有機半導体 pn 接合の作製技術を確立することで、新しいタイプで、より高効率な有機太陽電池が実現することが期待される。

6. 有機デバイスの将来展望

有機デバイスは、すでに、有機 EL など実用化が始まっているが、21 世紀にさらに大きく発展する可能性のある機能性材料として注目されており、今後ますますその研究の重要性が増していくと考えられる。

共役性の高分子や低分子などの有機半導体材料は、導電性や電界発光などの優れた電子および光機能性を併せ持ち、EL 素子、FET、太陽電池などの有機エレクトロニクスへの応用研究が精力的に行なわれている。

これらの機能性の発現機構の解明や特性向上を行なう上で、分子集合体の構造、有機デバイスの界面構造、その中の電荷キャリア状態などの研究は、極めて重要な課題となっており、こうした解明が進むことで、新たなブレークスルーに繋がることが期待される。

【並木】