

高分子半導体による pn接合デバイス作製技術

九州大学先導物質化学研究所
藤田 克彦



KYUSHU UNIVERSITY

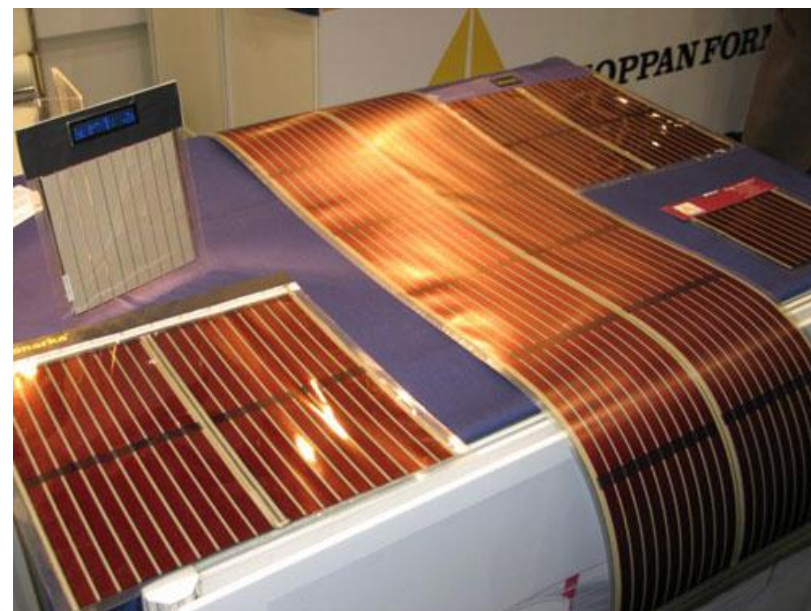
- **高分子半導体**は塗り工程で電子デバイスを作製するプリンテッドエレクトロニクスでのアクティブ材料として期待されている
- 高分子デバイスは有機EL、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタなどが開発されているが、**無ドーブ**で用いられる
- 高分子半導体の**p型ドーブ**は40年以上前から知られており、導電性膜として広く応用されている
- 高分子半導体のn型ドーブは共通溶媒に溶解するドーパントが見いだされていない等の理由で**実施例がほとんどない**
- 高分子半導体のpn接合はこれまで実現されていない

高分子半導体とプリントドエレクトロニクス



プリンタによるロジック
回路の作製

電極上に塗布
有機トランジスタ

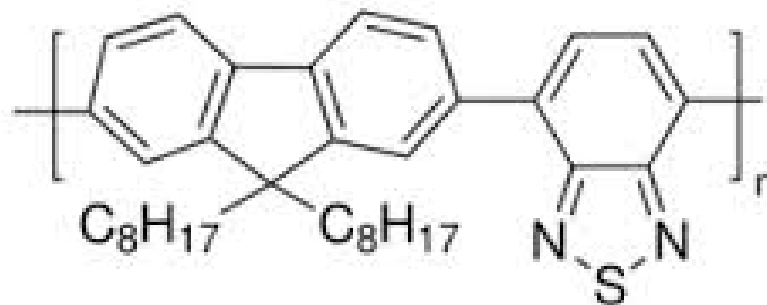
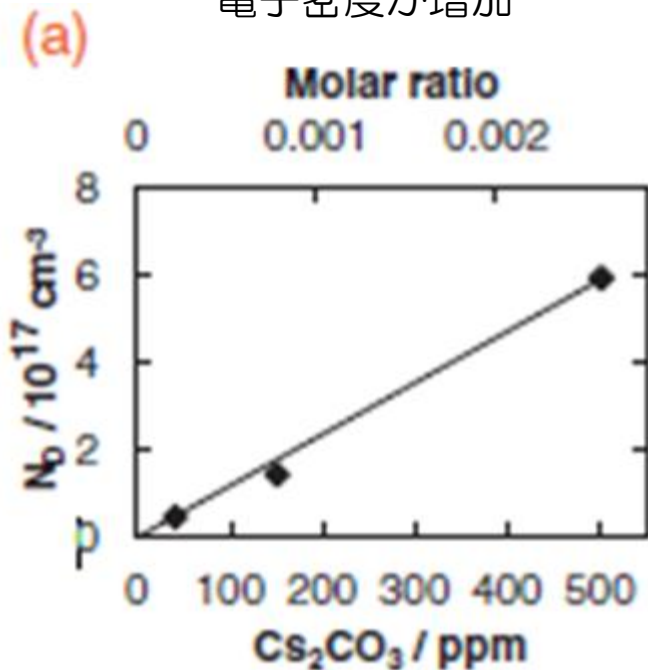


印刷により作製された有機太陽電池

二電極間にサンドイッチ
有機太陽電池、有機EL

→ 低コスト大面積デバイス製造

C₆₀へのCs₂CO₃ドーピング濃度に伴って
電子密度が増加

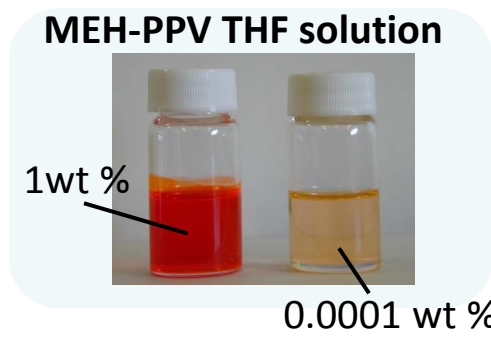
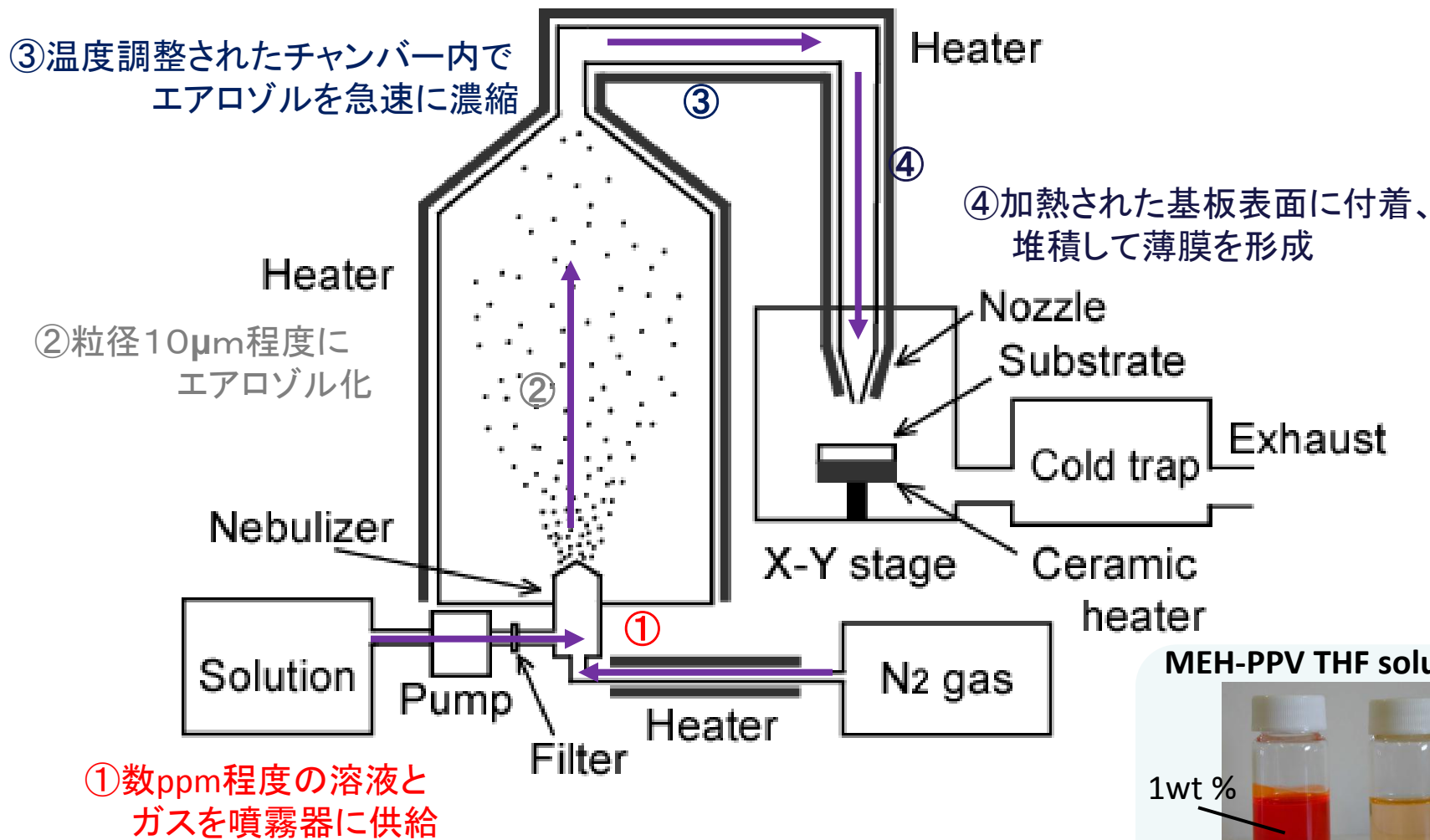


- n型ドーパント：Cs₂CO₃
THFにppmレベルで可溶

N.Ishiyama et al., Appl. Phys. Express,
6, 012301 (2013), Fig.3.(a)

超希薄溶液から成膜を行うことのできる
ESDUS法を用いてポリマーへのn型ドーピングを実施

Evaporative Spray Deposition using Ultradilute Solution (ESDUS) 法



ESDUS (Evaporative Spray Deposition using Ultraditule Slution)

- ◆ 1 非真空の溶液プロセスである
- ◆ 2 PLED, OFET、OPV など有機デバイスを ppmレベルの超希薄溶液から作製できる
難溶性材料を素子化することができる
- ◆ 3 スピンコート膜に比べ有機ELの効率が高くなる
- ◆ 4 ピクセルごとの塗り分けができる
- ◆ 5 同溶媒に可溶性材料を不溶化プロセス無しに積層することができる
積層構造型の高分子デバイスを自在に設計できる

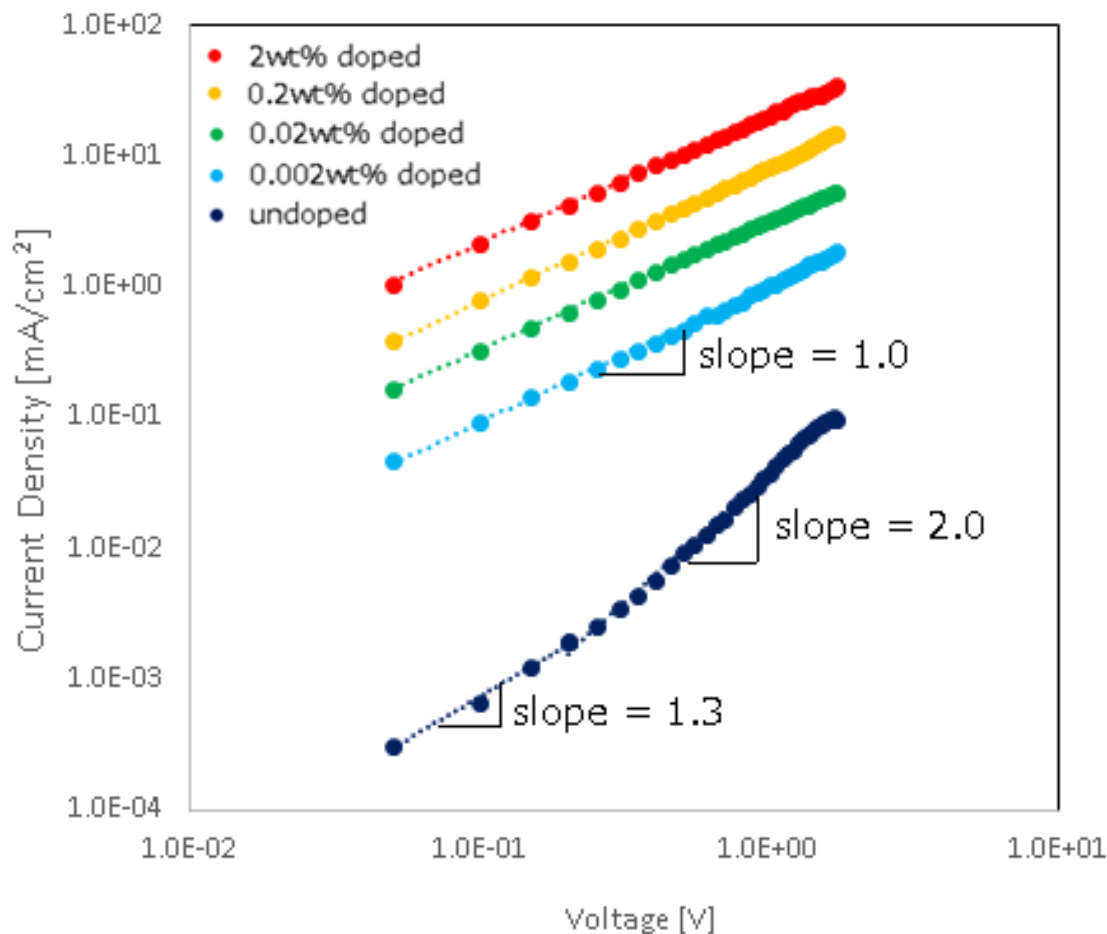
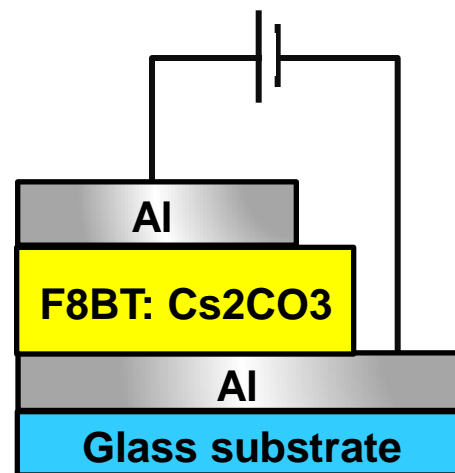
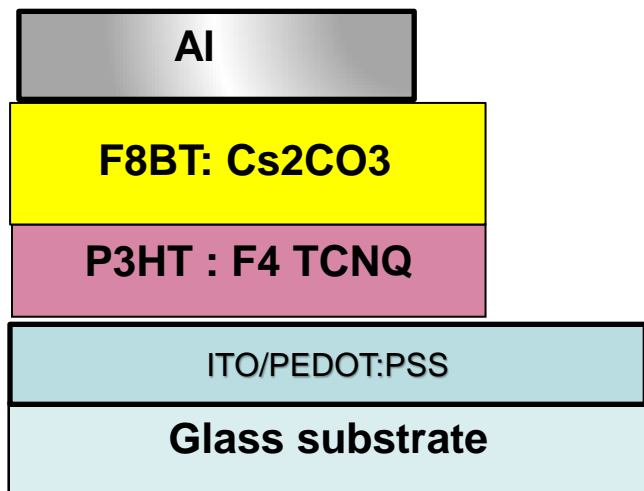


Fig1. J-V特性 (log-log)

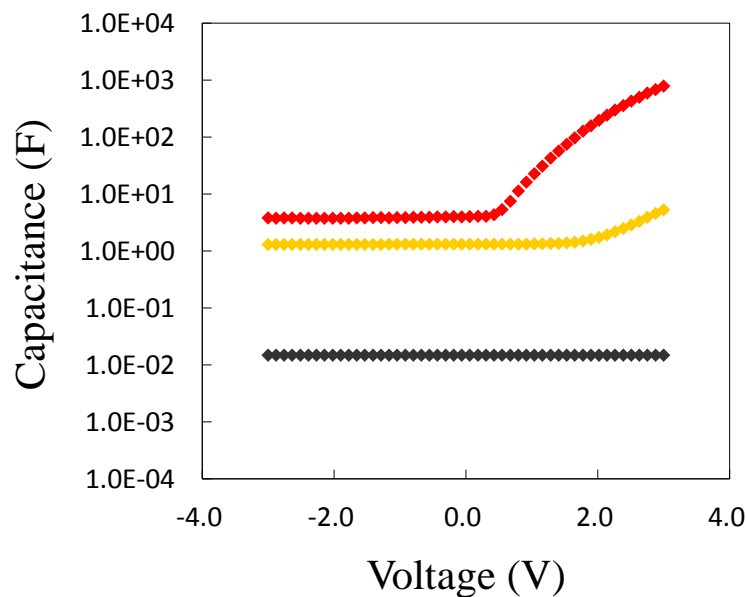
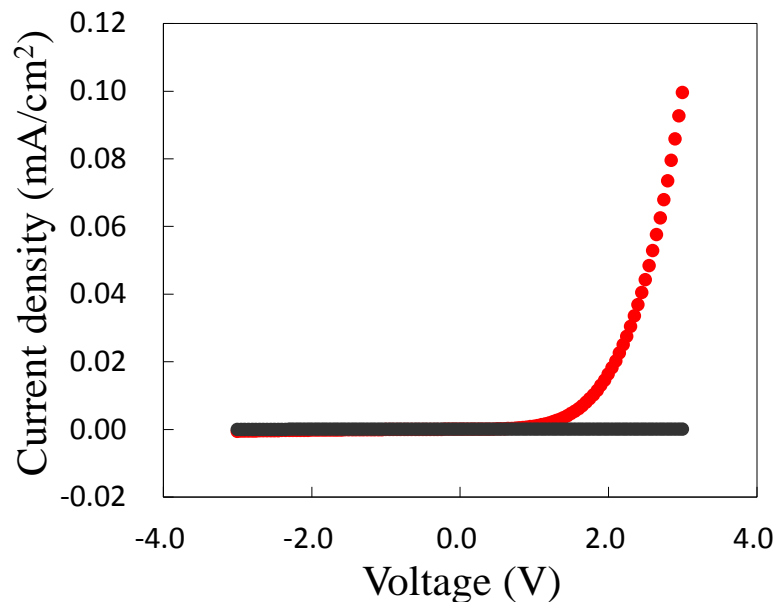


$$J = e\mu N \frac{V}{L}$$

μ : キャリア移動度 L: 膜厚
 ϵ : 膜の比誘電率 ϵ_0 : 真空誘電率
 e : 電気素量 N: キャリア密度



良好な整流特性
順バイアスで容量上昇



従来技術とその問題点

従来、高分子半導体をデバイス化する技術としては、スピンコート法、ブレードコート法、インクジェットプリント法、グラビアプリント法などが知られているが、 n 型ドーピングを可能とするものはない。

上記の方法では高分子半導体を積層するためには、下層を溶かさない工夫が必要（直交溶媒の利用、架橋反応による不溶化処理等）だが、利用できる材料の組み合わせが限られる、材料の劣化等の問題がある。

新技術の特徴・従来技術との比較

本法では高分子半導体の超希薄溶液からの成膜により、痕跡量のドーパント溶解でn型ドーブを実現することに成功した。

電子輸送性高分子のn型ドーブにより、導電率を3-4桁向上させることに成功した。成功輸送性高分子のp型ドーブ層と積層することにより、高分子pn接合型ダイオードの作製に初めて成功した。

想定される用途

ロールツーロール等の連続プロセスと組み合わせることで、低コスト大面積の有機デバイスを製造する。

導電率の向上した高分子薄膜を使用できることから、厚膜利用が可能となり歩留まりの向上が期待できる。

ドープ型pn接合に基づいた新たなプリントドデバイスが創製できる。

実用化に向けた課題

現在、実験室レベルでのダイオード作製が可能なところまで開発済み。シャドウマスクによる μm スケールの塗り分けも可能。今後、大面積塗布について実験データを取得し、ロールツーロールに適用していく場合の条件設定を行っていく。実用化に向けて、大面積対応装置を確立する必要もあり。

企業への期待

素子特性の向上のための高性能高分子半導体材料の提供を期待する。

プリントドデバイスを開発中の企業、素子印刷分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

発明の名称：

成膜方法、成膜装置、有機太陽電池の製造方法、有機発光素子の製造方法、有機トランジスタの製造方法、有機太陽電池、有機発光素子および有機トランジスタ

出願番号：特願2014-164720

出 願 人：九州大学

発 明 者：藤田克彦、水谷直貴、林田寿徳

産学連携の経歴

2002年－2005年 NEDO産業技術研究助成採択

2003年－2004年 JST RSP事業に採択

2007年－2012年 NEDO次世代大型有機EL基盤技術
開発再委託に採択

2011年－ 製造装置メーカー共同研究

お問い合わせ先

九州大学産学官連携本部

知的財産グループ

T E L 092-832-2128

F A X 092-832-2147

e-mail transfer@imaq.kyushu-u.ac.jp