

有機エレクトロニクス

有機ELディスプレイ



大面積
安価 (ペンキのようなもの)
高コントラスト(自発光) 液晶 10³→有機EL 10⁶
薄型
軽量

有機EL照明



有機エレクトロニクス

有機EL + 有機トランジスタ



フレキシブル



フレキシブルスキャナー

有機エレクトロニクスの御三家
有機EL (Electroluminescence)
有機トランジスタ
有機太陽電池



有機太陽電池

有機エレクトロニクス

RF IDタグ



安価
容易プロセス

印刷エレクトロニクス

インクジェット印刷など

ペンキでICを作成

光伝導 (Photoconductivity)

Time of Flight (TOF)法

高純度単結晶

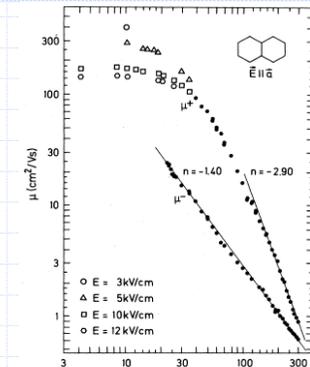
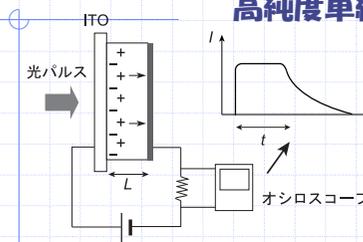


表 TOF法で測定した有機結晶の各結晶軸方向の移動度 (cm²/Vs)

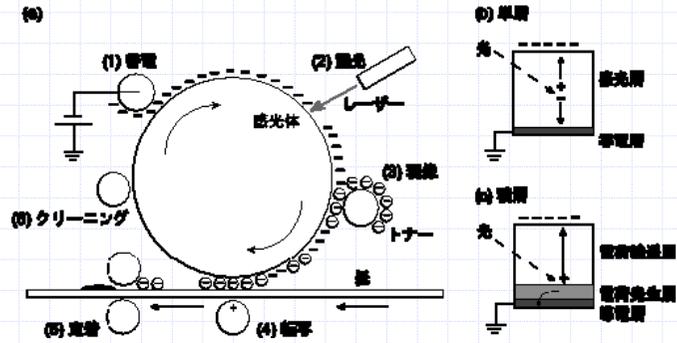
	ホール a/b/c	電子 a/b/c
ナフタレン	0.94/1.48/0.32	0.62/0.64/0.44
アントラセン	1.13/2.07/0.73	1.73/1.05/0.39
ペリレン	活性化型	2.37/5.53/0.78
ターフェニル	0.6/-/0.80	0.34/1.2/0.25

N. Karl, Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series Group III 17a-i (1985).

有機半導体 (Organic Semiconductor)

光伝導 (Photoconductivity)

電子写真 C. F. Carlson (1938)
コピー・レーザー・プリンター



空間電荷制限電流

非常に絶縁的な物質へのキャリア注入

$$J = e n \mu E \rightarrow \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{en}{\epsilon} = \frac{J}{\epsilon \mu E}$$

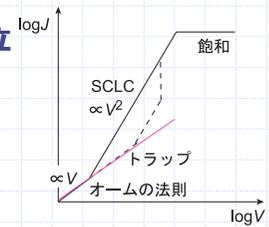
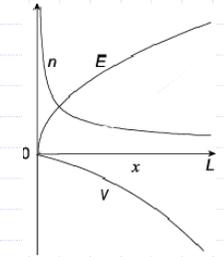
積分 $\rightarrow E = \left(\frac{2J}{\epsilon \mu} \right)^{1/2} x^{1/2}$

n は $x = 0$ の注入電極付近に偏っている
 E も $x = 0$ 付近で傾きが大きい

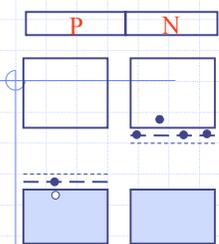
x について膜厚 L の範囲で積分すれば V

$$V = \int_0^L E dx = \left(\frac{8J}{9\epsilon \mu} \right)^{1/2} L^{3/2} \rightarrow J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{L^3}$$

電流は電圧の2乗に比例・オームの法則不成立
移動度 μ が求まる
空間電荷制限電流
(space-charge-limited current, SCLC)



PN接合



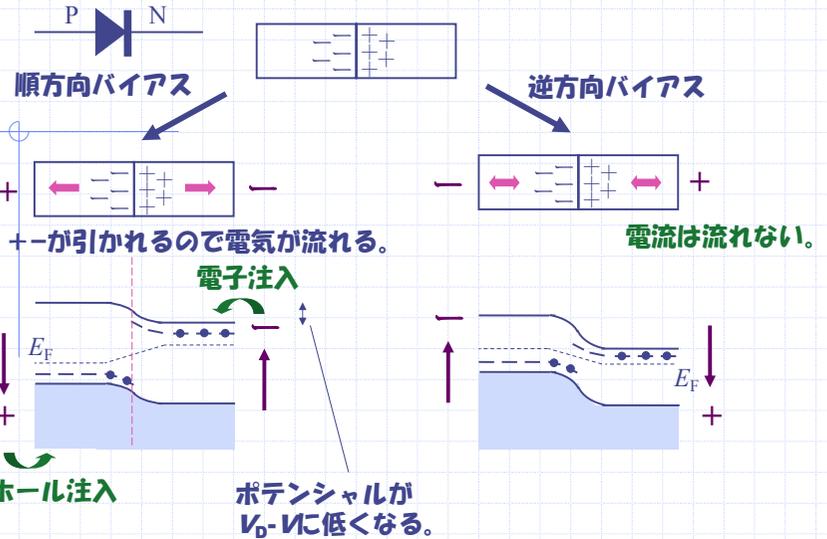
接合では必ず E_F = 一定になるようにポテンシャルが曲がる。

接合付近で多数キャリアが居なくなる。
 \rightarrow 正味+

\rightarrow 欠乏層 (Depletion Layer)

接合面が多数キャリアと反対符号に分極する。

キャリアが居ないので、PN接合の抵抗の大部分は接合面による。



N領域での多数キャリア $N_e = N_e^0 e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}}$

P領域での少数キャリア $N_e' = N_e^0 e^{-\frac{E_c - E_F + eV_D}{k_B T}} \rightarrow N_e' = N_e e^{-\frac{eV_D}{k_B T}}$

バイアス V をかけるとこれは $N_e' = N_e e^{-\frac{e(V_D - V)}{k_B T}}$ となる。

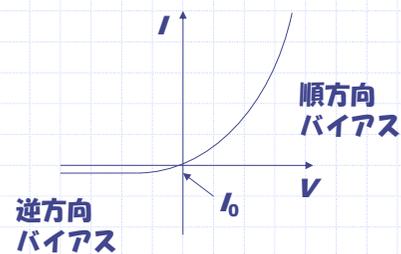
N → P への多数キャリアの移動 (電子の拡散電流) $\propto N_e$

P → N への少数キャリアの移動 (電子の発生電流) $\propto N_e'$

全電流 $I \propto N_e' - N_e = I_0 (e^{eV/k_B T} - 1)$

(ホールについても同様の式が成立)

($I_0 = N_e e^{-eV_D/k_B T}$ は V によらない。)



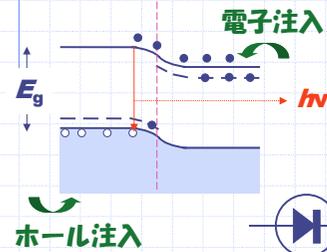
順方向のみ電流が流れる。
(ダイオード)



特殊なダイオード

発光ダイオード

順方向バイアスで注入されたキャリアが再結合するときに光放出

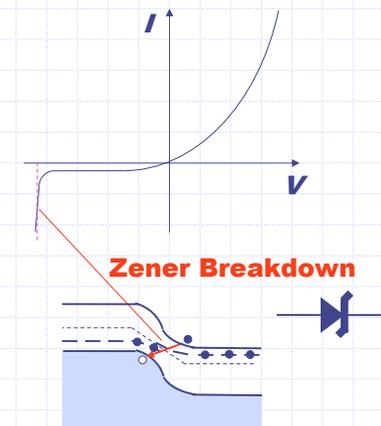


LED: Light Emitting Diode
EL: Electroluminescence

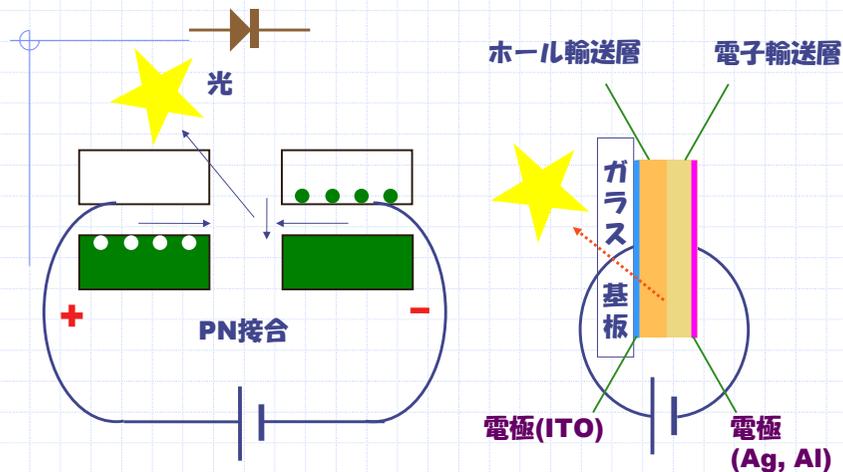
$h\nu$ の大きさは E_g で決まる。

ツェナーダイオード

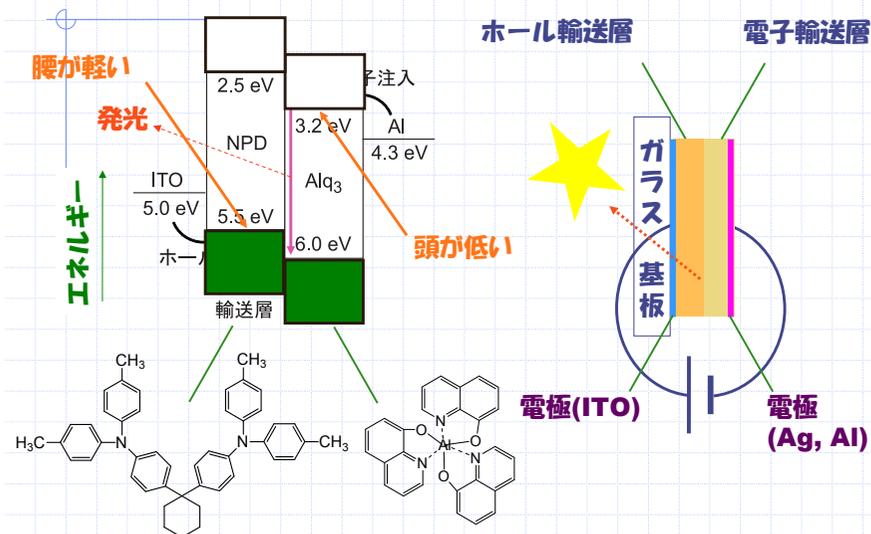
逆方向バイアスをかけて基準電圧を発生。

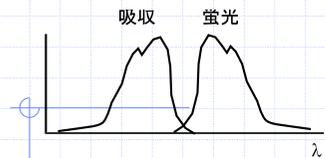


有機発光ダイオード Light Emitting Diode (LED) 有機EL (Electroluminescence)



有機発光ダイオード Light Emitting Diode (LED) 有機EL (Electroluminescence)

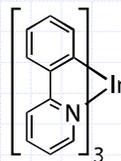
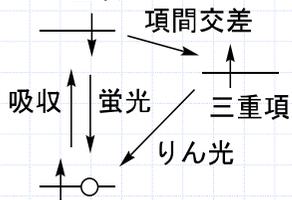




蛍光量子収率

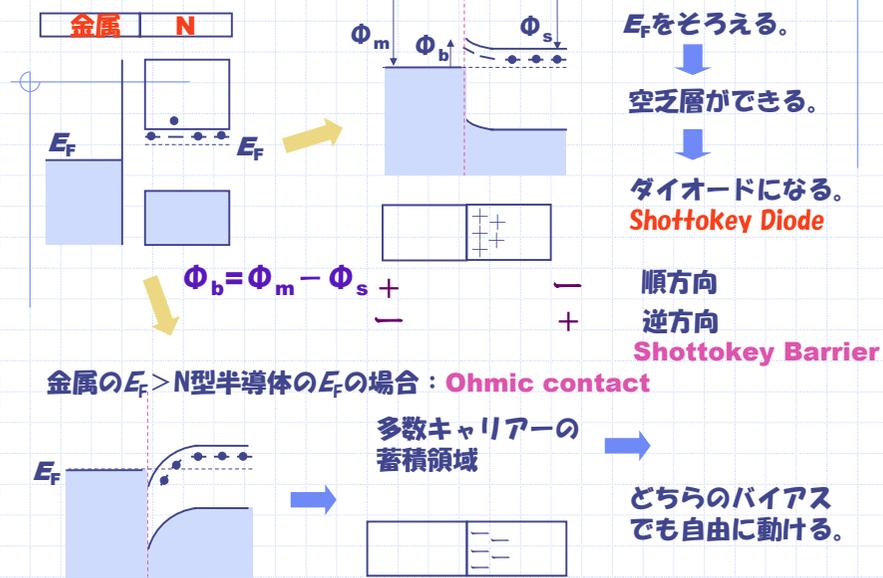
ベンゼン	0.07	ナフタレン	0.23	アントラセン	0.36
テトラセン	0.21	ピレン	0.65	ペリレン	0.94
ルズレン	~1.0	フルオレン	0.80		
ビフェニル	0.18	ターフェニル	0.93	PPV	0.08
TPD	0.35	Alq ₃	0.25	セクシチオフェン	0.40

一重項



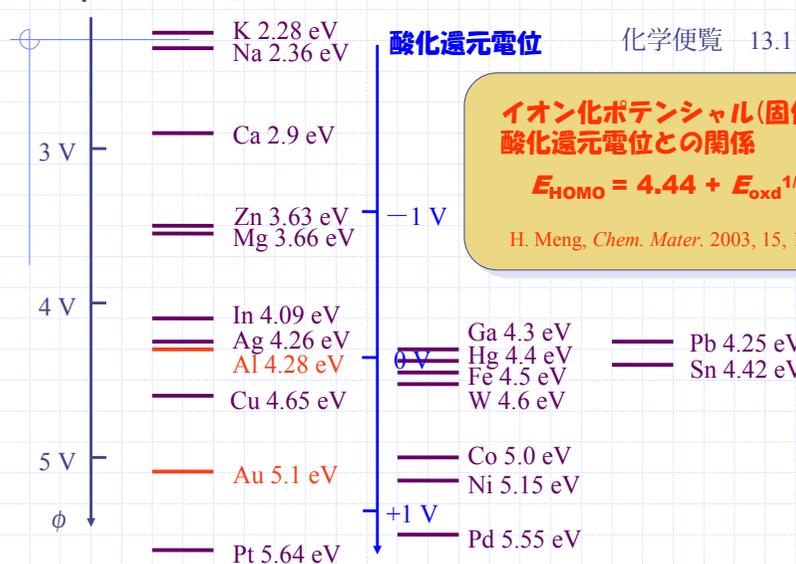
蛍光 (Fluorescence) 一重項から 25%
りん光 (Phosphorescence) 三重項から 75%

金属半導体接合

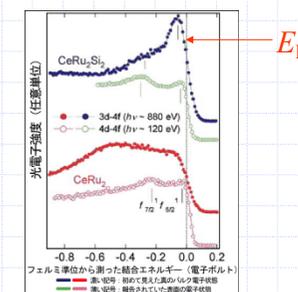
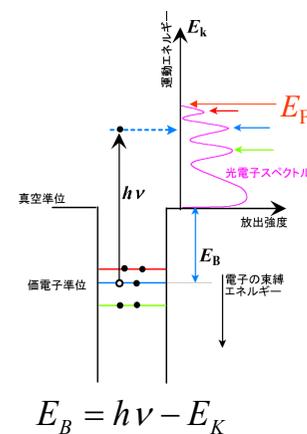


金属の仕事関数 (work function)

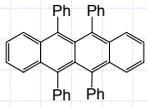
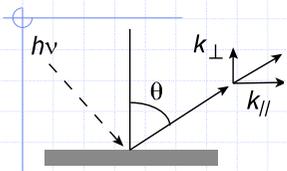
E_F の位置、半導体のイオン化ポテンシャルに相当



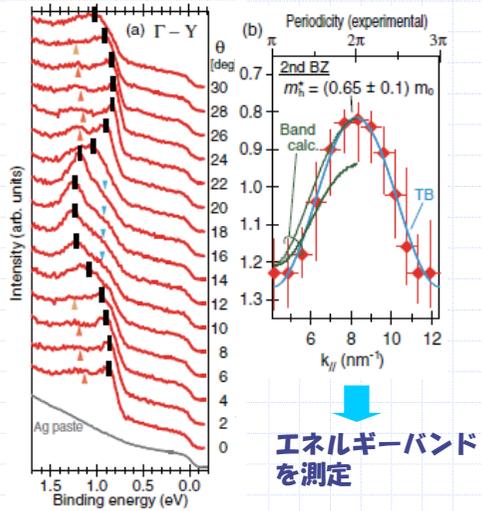
光電子分光



角度分解光電子分光



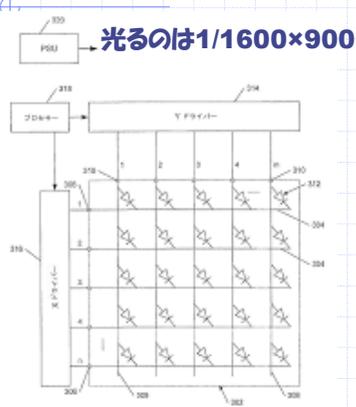
Rubrene単結晶



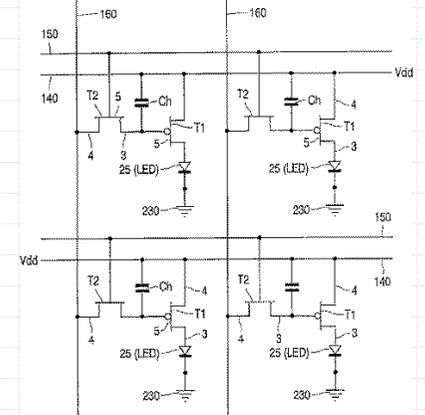
エネルギーバンドを測定

ディスプレイの走査線

パッシブマトリックス

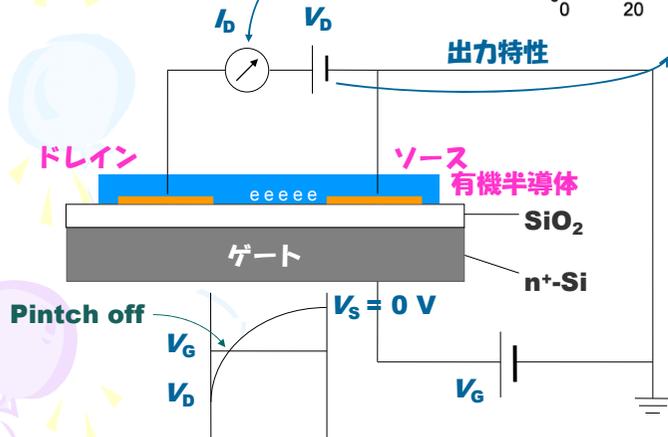
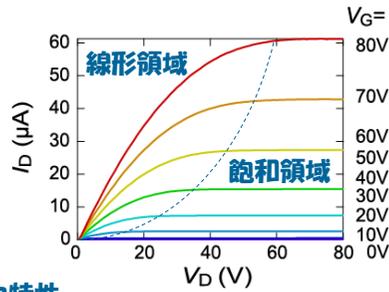


アクティブマトリックス

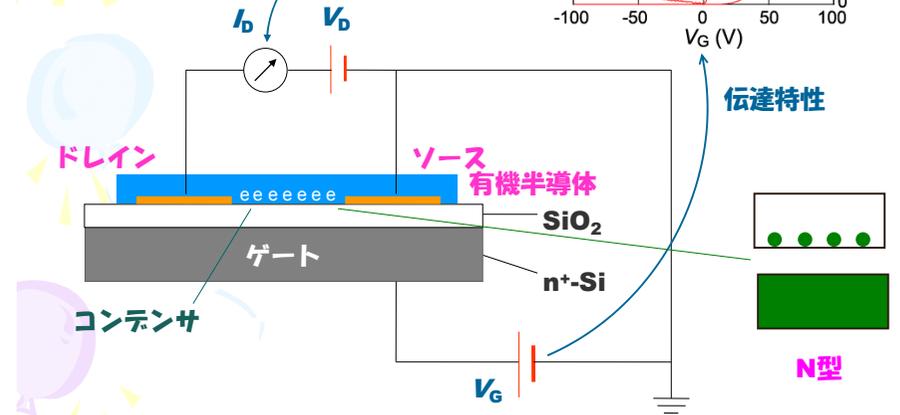
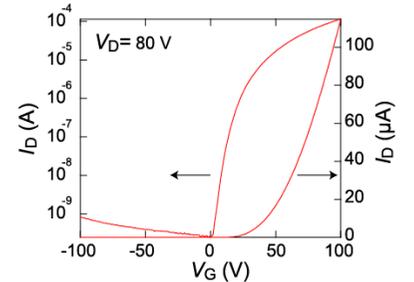


次が来るまで信号を記憶
→トランジスタが必要

有機トランジスタの動作

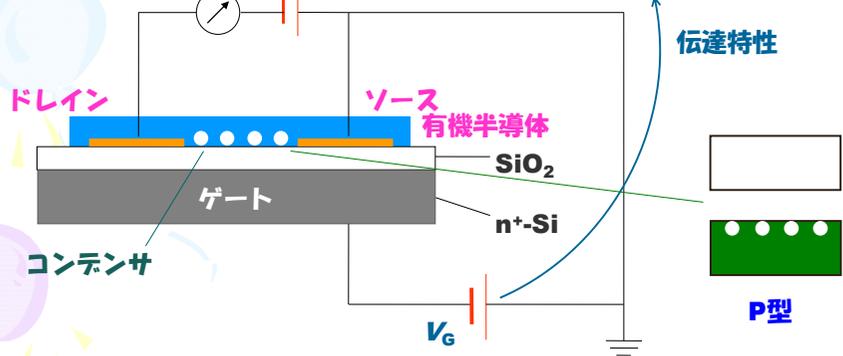
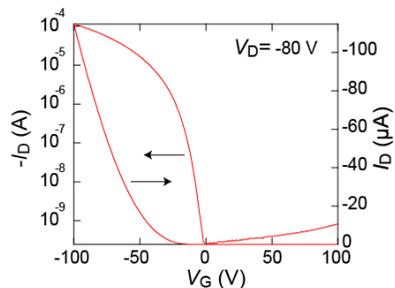


有機トランジスタの動作



有機トランジスタの動作

オス
♂



伝達特性

電界効果トランジスタの特性 (Gradual Channel Approximation)

半導体界面の電荷

$$Q = C(V_G - V_T)$$

電圧 $V(x)$ は x だけで決まる

$$Q(x) = C(V_G - V_T - V(x))$$

$\sigma = ne\mu$ において ne が $Q(x)$ に相当し、

電場は $E_x = -dV(x)/dx$ なので

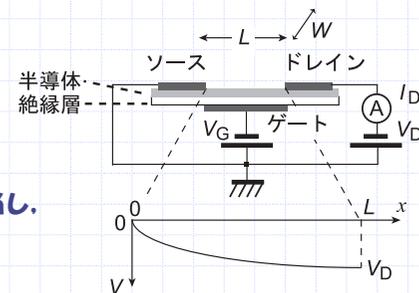
$$I_D = WQ(x)\mu(-dV(x)/dx)$$

$Q(x)$ を入れて積分すると

$$\int_0^L I_D dx = \int_0^{V_D} WC\mu(V_G - V_T - V(x))dV$$

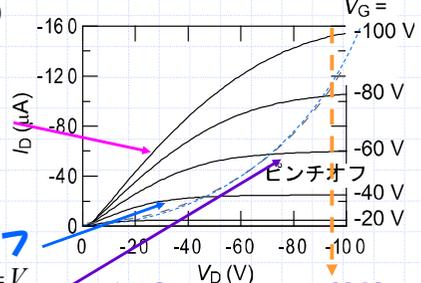
I_D はどこでも一定なので、積分を実行して

$$I_D = C\mu \frac{W}{L} [(V_G - V_T)V_D - \frac{1}{2}V_D^2]$$



$$I_D = \frac{W\mu C}{L} ((V_G - V_T)V_D - \frac{1}{2}V_D^2)$$

出力(output)特性

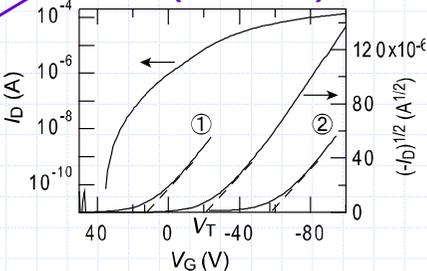


線形領域

ピンチオフ

$$V_G - V_T = V_D$$

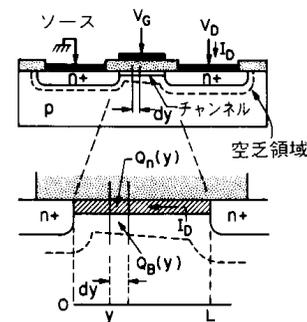
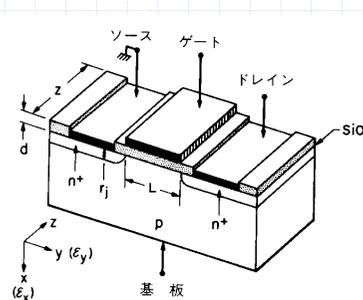
伝達(transfer)特性



飽和領域

$$I_D = \frac{1}{2} C\mu \frac{W}{L} (V_G - V_T)^2$$

Siの単結晶MOSFETとの違い



MOS反転層中の少数キャリアが電荷を運んでいる。

cf. 有機では多数キャリアが電荷を運ぶ。

ソースまたはドレインとの間に逆バイアスのPN接合が存在。

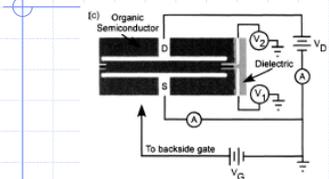
(off currentが得やすい。)

cf. 有機ではソース、ドレイン電極との間はオーミック。

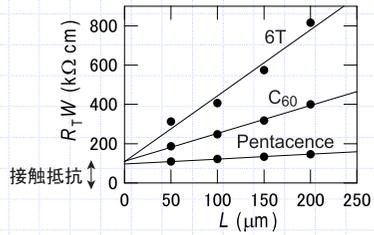
(off currentが得にくい。)

接触抵抗の測定

① 四端子法

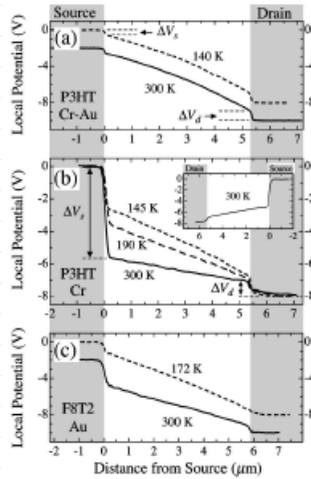


② トランスファーライン法



森・長谷川 有機トランジスタの評価と応用II (2008)

③ Scanning Probe Potentiometry



移動度 μ の理論計算

マーカス理論 (Marcus theory)

$$\mu = \frac{ea^2}{k_B T} k_{ET}$$

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} t^2 \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{\lambda}{4k_B T}\right]$$

再配向エネルギー (reorganization energy)

$$\lambda = \lambda^{(1)} + \lambda^{(2)}$$

電荷移動反応のポテンシャルエネルギーが放物線的

→ 活性化エネルギー $G^* = \lambda / 4$

λ : 0.1~0.3 eV程度

Bredas, *Chem. Rev.* **104**, 4971 (2004);
107, 926 (2007).

- ① 中性分子Dの形のD⁺
- ② 構造最適化したD⁺
- ③ D⁺の構造でのD
- ④ 構造最適化したD

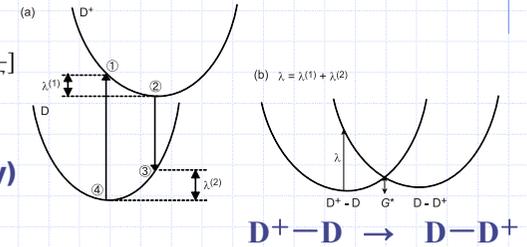
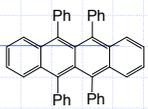


Table 4. B3LYP/6-31G** Estimates of the Relaxation Energies Obtained from eqs. 41 and 42 for the Thiophene Oligomers T_n (with n the Number of Thiophene Rings)

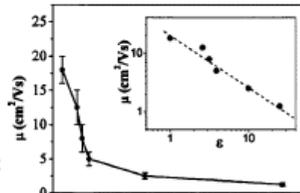
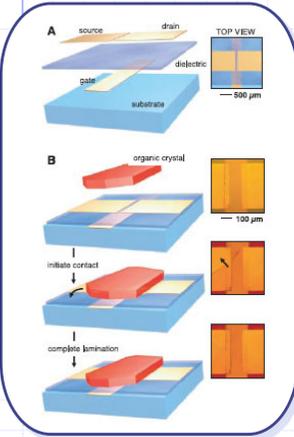
molecule	$\lambda_{D^+}^{(1)}$ (meV)	$\lambda_{D^+}^{(2)}$ (meV)
T1	200	204
T2	187	237
T3	162	211
T4	153	192
T5	142	172
T6	136	165
T7	126	147
T8	119	137

単結晶有機トランジスタ

Rubrene



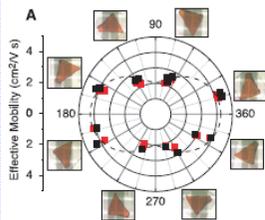
単結晶
2003 1 cm²/Vs
2003 8 cm²/Vs
2004 20 cm²/Vs
(air-gap stamp)



ゲート絶縁層の誘電率

Stassen, *APL*, **85**, 3899 (2004).

$$cf. C = \frac{\epsilon S}{d}$$

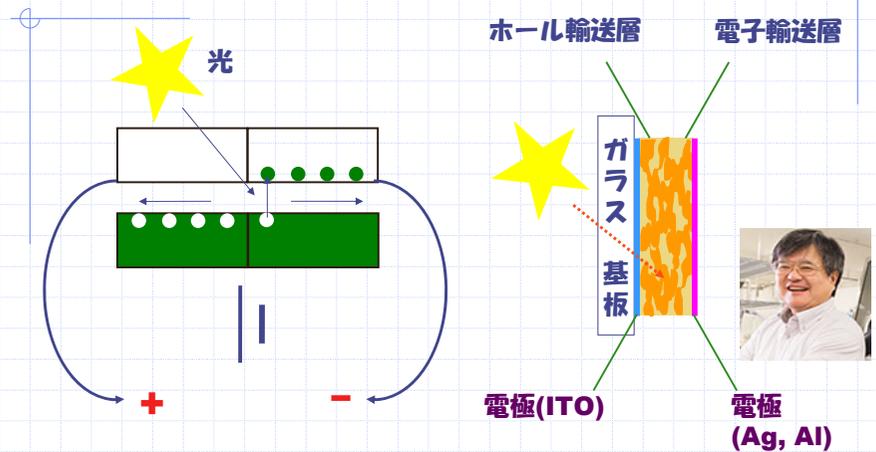


単結晶の異方性

Sunder, *Science*, **303**, 1644 (2004).

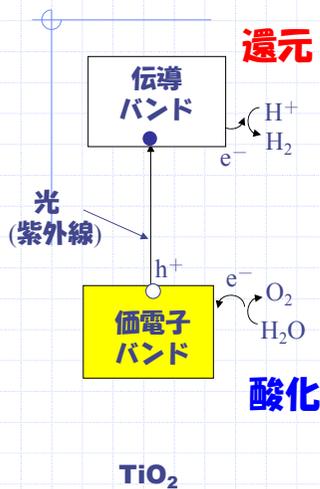
有機薄膜太陽電池

動作を反転

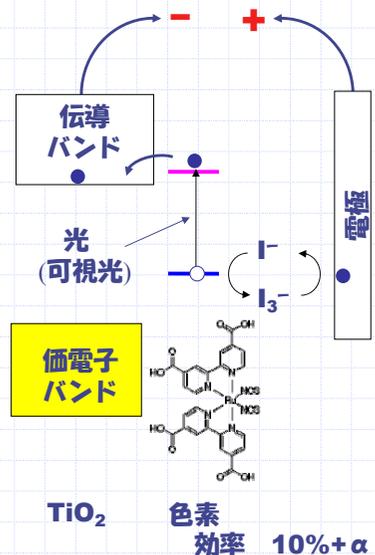


スクランブル → バルクヘテロジャンクション
効率~10%

光触媒

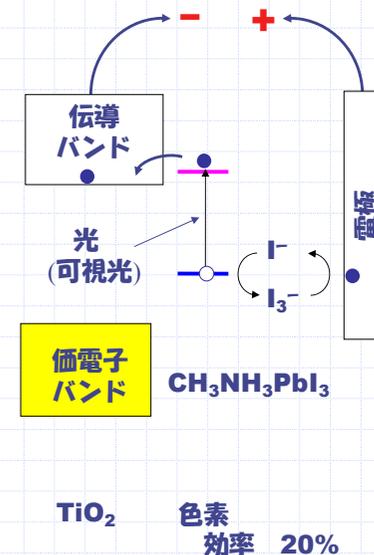


色素増感太陽電池



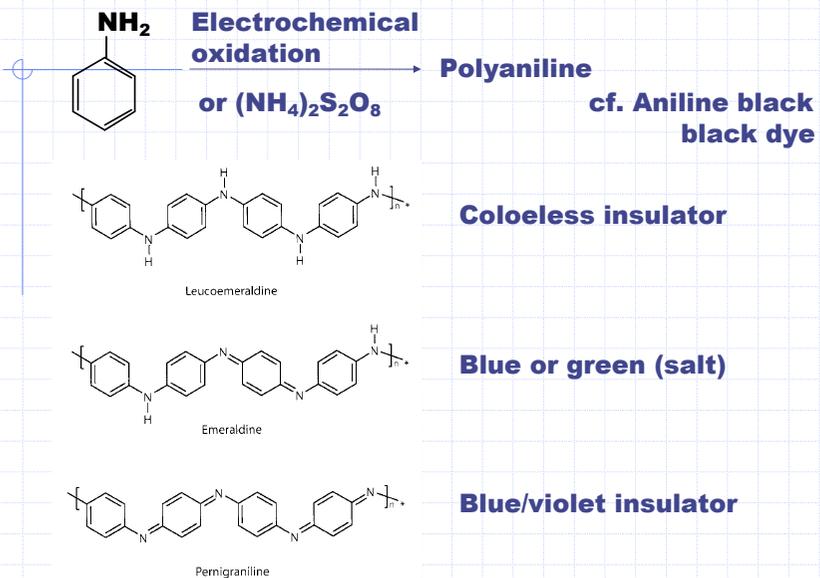
ペロブスカイト色素増感太陽電池

- 効率
- Si薄膜 15%
- Si単結晶 25%
- 化合物半導体 >30%
- 有機薄膜 10%
- 色素増感 10%+ α
- ペロブスカイト 20%

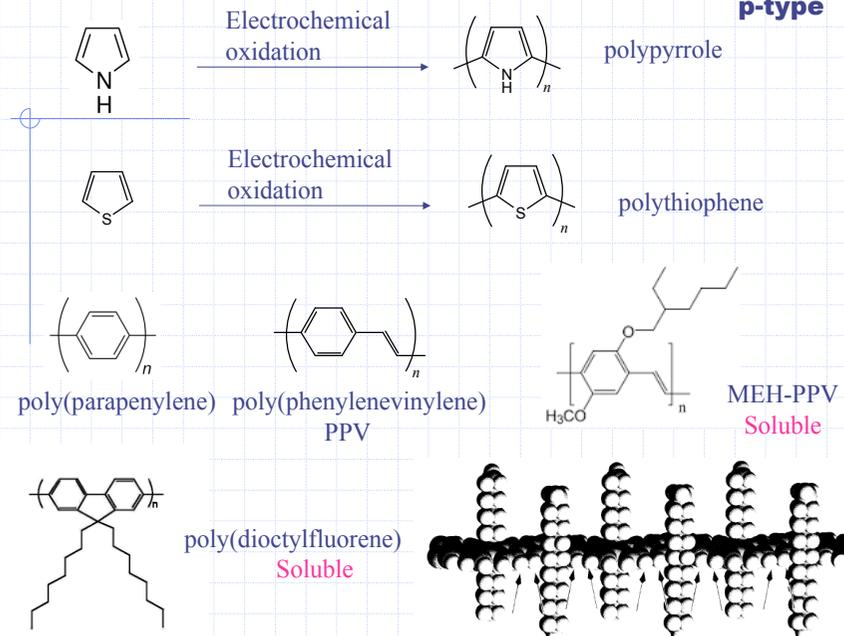


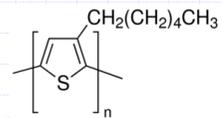
Polyaniline (PANI)

p-type



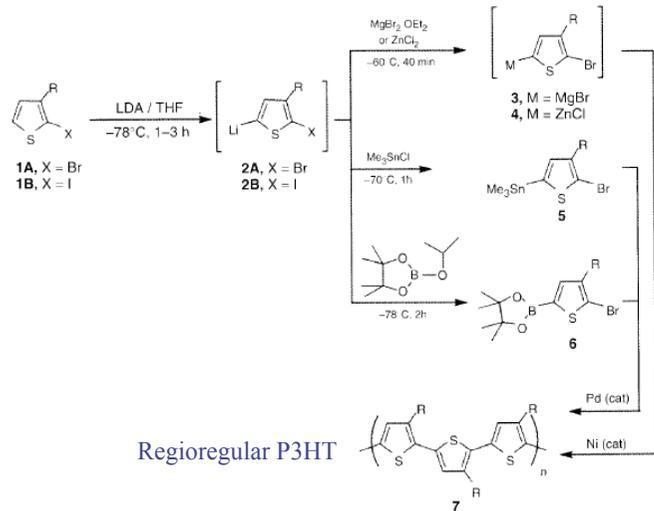
p-type



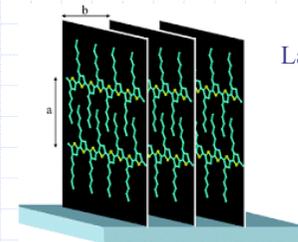
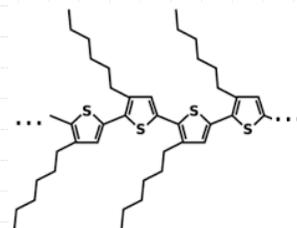
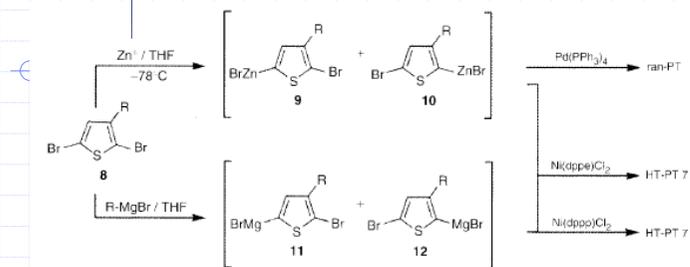


Regioregular
poly(3-hexylthiophene)
P3HT Soluble

p-type



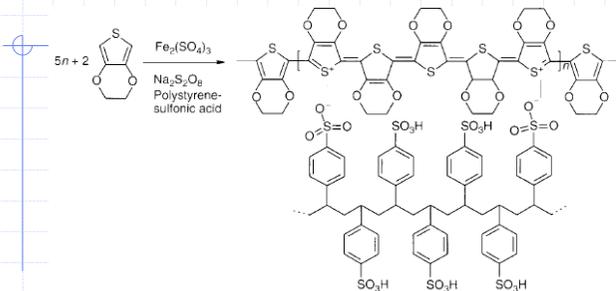
Rieke Zinc: $ZnCl_2 + K \rightarrow Zn + 2KCl$



Lamella structure

PEDOT/PSS

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)

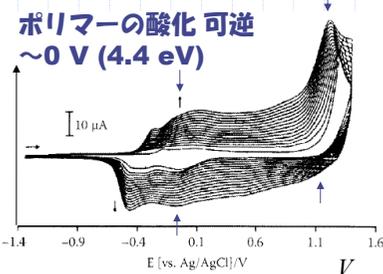


Transparent and flexible conducting film
from aqueous solutions



EDOTの電気化学酸化

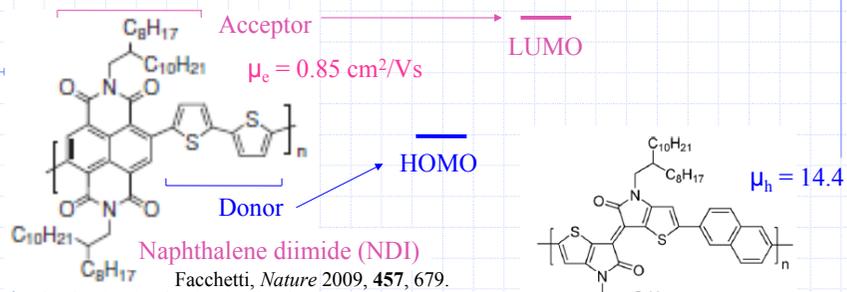
モ/マーの酸化 (電解重合) 不可逆
~1.4 eV (5.8 eV)



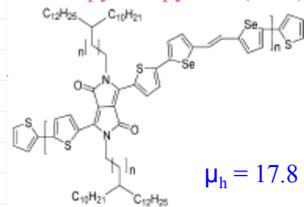
PEDOT/PSSの応用

1. 電解コンデンサ電極
→直列抵抗の低下
2. 透明電極
3. 帯電防止塗料
4. 有機ELのホール注入層
5. 有機薄膜太陽電池電極
6. エレクトロクロミズム
7. 有機トランジスタ電極

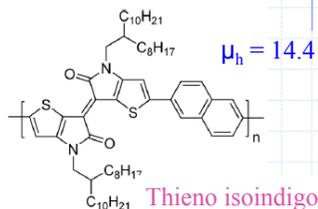
Donor-Acceptor-Type Polymers



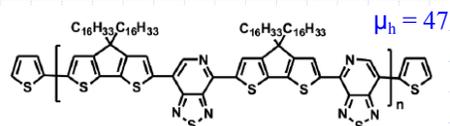
Diketopyrrolopyrrole (DPP)



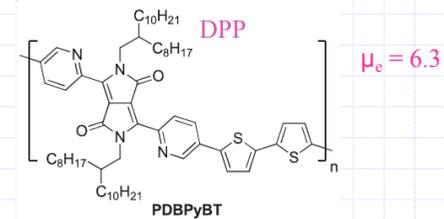
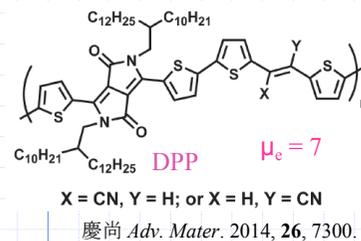
蔚山 *Chem. Mater.* 2015, **27**, 1732.



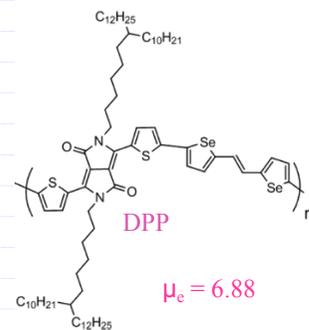
蔚山 *JACS* 2014, **136**, 9477.



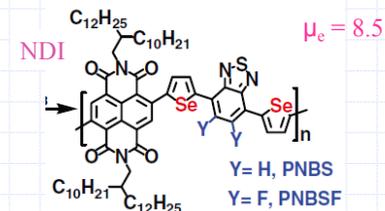
Heeger, *Nano Lett.* 2014, **14**, 2764.



Waterloo *Adv. Mater.* 2014, **26**, 2636.



慶尚 *Chem. Mater.* 2016, **28**, 2287.



北京 *Adv. Mater.* 2017, **29**, 1602410.