

# TECHNORIDGE

2011 290

Si 3 CHN

特集

有機エレクトロニクス

# TECHNORIDGE

2011 290



- 2 巻頭言
- 4 有機薄膜太陽電池の実用化のための課題
- 5 有機EL (エレクトロルミネッセンス) の課題
- 6 有機エレクトロニクスにおけるプリントド・エレクトロニクス
- 7 有機半導体材料の精製とその課題
- 8 封止技術とフレキシブル性を実現することの難しさ

## 新しい分野への挑戦

### 和歌山発を目指して

皆さんテレビ、携帯電話、携帯音楽プレーヤー、パソコンなどの製品を思い浮かべてください。昔と比べてコンパクト化、大容量記録、高信頼性など日々性能が進化していると感じていませんか。この背景にはエレクトロニクス分野での様々な技術革新があり、中でも半導体技術は、最も大きな影響を与えた技術の一つといえます。現在使われている半導体は、シリコン (Si) を中心とした無機材料から作られており、今日のエレクトロニクス産業を支えている重要な材料です。一方、近年では、この半導体分野にも新しい分野が注目されてきています。それが有機材料からできた有機半導体分野であり、今回特集する有機エレクトロニクスの中心となる技術分野です。

有機エレクトロニクスという言葉は、化学産業やエレクトロニクス産業に関わりがない企業にはなじみがないかもしれません。しかし、今後有機エレクトロニクス産業の市場は非常に大きくなると予想されており、国内外問わずこの分野に新規参入していきたいと興味を持っている企業がたくさんあります。先に述べたシリコンを中心としたエレクトロニクス産業は、日本の高い技術力が世界をリードしてきましたが、有機エレクトロニクスについては必ずしも日本がリードしているとはいえません。欧米や韓国、中国のこの分野への力の入れようは非常に積極的で、日本も多くの企業が参加して技術力をより高度にしていかなければいけません。

有機エレクトロニクスは「有機」という言葉が付いていますが、有機材料を扱っている企業にしかチャンスがないということはありません。また、「エレクトロニクス」だからといって電子分野にしかチャンスがないということもありません。たしかに主の材料は有機材料ですが、素子を構成する材料は有機材料から金属材料まで様々です。なにより素子を作る過程で多くの製造技術が必要です。開発された材料の能力を最大限引き出すためには、デバイスをどう作っていくかがカギとなります。さらに作製したデバイス进行评估する技術など、関連する技術分野は多岐にわたっています。つまり、有機エレクトロニクス産業は、県内の異分野の企業にとっても新たなビジネスチャンスとなり得る産業といえます。

「有機エレクトロニクスで何が出来るの？」

「どんなところに保有技術を活かせばいいの？」・・・

そのように思っただけの方、是非中身を読んでみてください。今回の特集は、これまでの既存産業に対する当センターの技術の紹介ではなく、新しい産業を提案する形となっています。

新しい分野への挑戦は技術者の醍醐味といえますが、大変な苦勞を伴うと思います。しかし新しいものを生み出していくためには避けては通れない道ではないでしょうか。当センターでは少しでも力になれるように技術支援していきます。本号を読んで有機エレクトロニクス分野に興味を持って頂けたら是非一度ご相談ください。

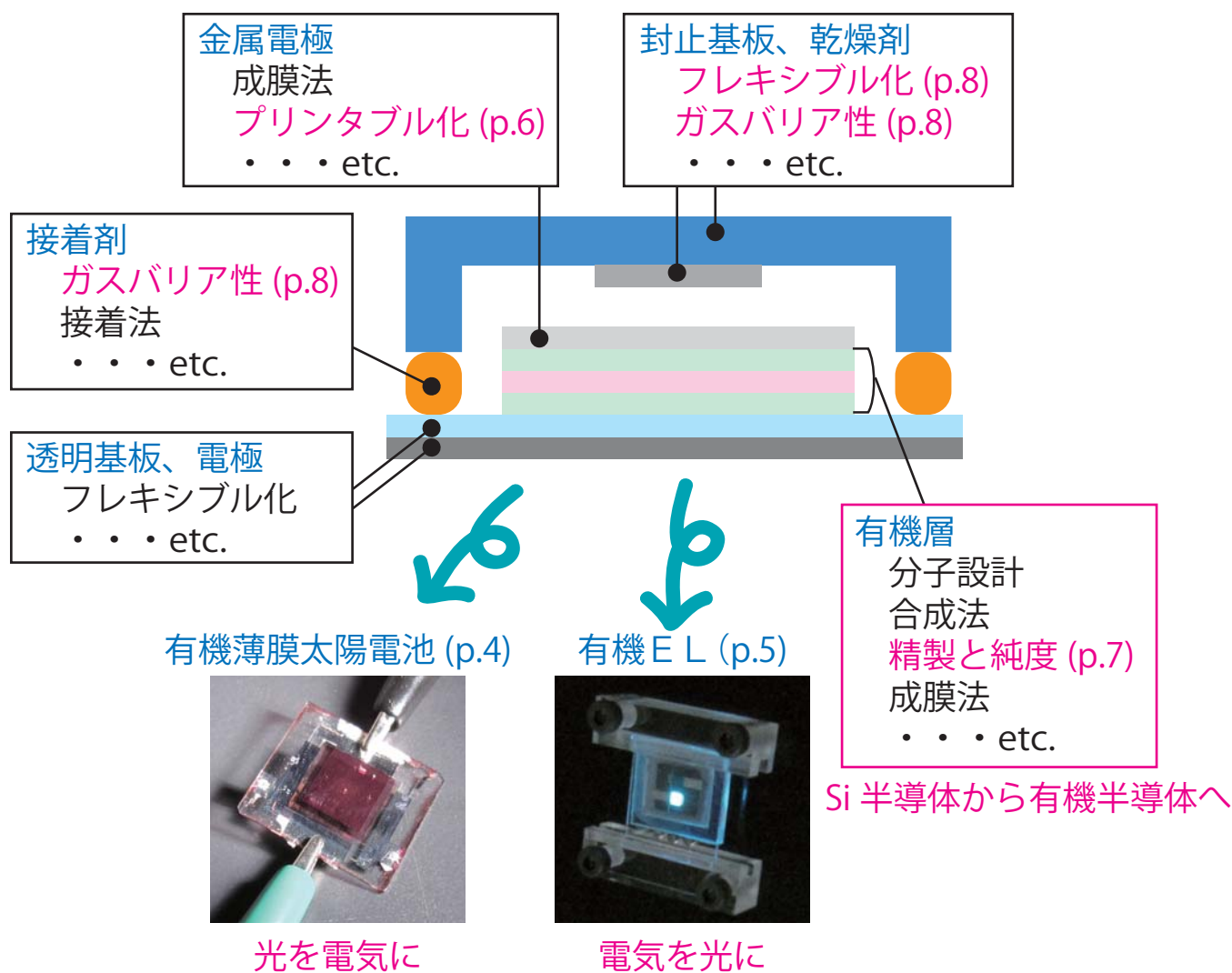


編集担当

もり たけし  
森 岳志

＜ご意見用メールアドレス：technori@wakayama-kg.go.jp＞

さて各ページの内容をよりイメージしやすくするため、本ページでは、有機エレクトロニクスにおいて代表的な素子である有機薄膜太陽電池と有機ELの素子構造を簡単に示しておきましょう。実はこの二つの構造は非常に似ており、一般的には下図（断面図）のようになっています。大きな違いは、有機層がどんなエネルギーを何に変換するかです。有機薄膜太陽電池は光を電気に、有機ELは電気を光に変換しています。有機層は各層が数十 nm (nm: ナノメートル=10 億分の1メートル) なので、素子自体は基板を含めても数 mm にしかありません。ちなみに料理用のラップが数十  $\mu\text{m}$  ( $\mu\text{m}$ : マイクロメートル=100 万分の1メートル) ですので、有機層がいかに薄いかよくわかると思います。前ページでも少し述べたとおり、この薄い領域に図に示す様々な部材があり、それぞれに異なった技術が必要になります。当然、各部分で課題もあり、一つでも問題があると素子全体の性能に影響してしまいます。さらにそれらを正確に組み付ける製造技術には高度な精密さが要求されます。



より優れた素子を作り上げていくためには、作製された素子の特性を評価して、その結果を各技術分野へフィードバックしていくことが必要です。この作業を繰り返しおこなうことで最終製品であるディスプレイ、照明、電池モジュール等の実用化につながっていきます。

次ページ以降では「有機薄膜太陽電池」と「有機EL」の概要と課題を紹介します。さらに、それらに使われる技術の中で、「プリンタブル化」、「材料の精製とその課題」、「封止技術」を取り上げます。いずれも有機エレクトロニクス開発の中でも非常に重要な技術となっていますので、企業様の保有技術で活かせる点があれば積極的に開発に携わっていただきたいと思います。

## はじめに

現在太陽光発電に使われている太陽電池は、シリコン系がほとんどですが、高純度のシリコンの確保や製造コストの問題からシリコン以外の材料を用いた太陽電池の研究開発が進められています。特に有機系の太陽電池は軽量化やフレキシブル性(柔軟性)、資源量の観点から注目され、太陽電池の応用範囲が大きく広がると考えられています。有機系の太陽電池には、有機薄膜太陽電池と色素増感太陽電池がありますが、ここでは有機薄膜太陽電池について紹介します。

## どんな用途があるの？

新しいタイプの太陽電池として注目されている有機薄膜太陽電池は、どのようなところに使用されるのでしょうか。例えば、多彩なデザイン形状をしている自動車のボディー、農業で使われるビニールハウス、サングラス、帽子、ブラインドなど軽さとフレキシブル性を存分に活かした製品が開発されていくでしょう。このように、屋根の上に置くだけでなく、日常生活に関わるあらゆるものと融合できる可能性を持っています。

## 電池の中身は？

有機薄膜太陽電池の構造はおおまかには3ページに示したとおりです。有機層には共役系分子から成る有機半導体材料を用いて、この層で光電変換をおこないます。光電変換層はドナー性とアクセプター性の有機半導体材料を積層または混合(BHJ: bulk hetero junction)しており、成膜が容易で変換効率も良いBHJ型が主流となっています。現在の最高変換効率は8.3%(Konarka社、アメリカ)であり、電卓などに使われている薄膜シリコン太陽電池と同等なレベルにきています。

## 技術的な課題は？

変換効率は大きく向上してきましたが、実用化に

はまだ克服しなければいけない課題が多く残っています。その一つがアクセプターのコストです。現在、アクセプターにはフラーレン誘導体を用いるのが主流ですが、非常に高価なため残念ながら低コストな電池とはいえません。このため、フラーレン誘導体を安価に製造する技術を開発するか、フラーレンに替わる新規アクセプター材料を開発することが望まれています。

有機層の成膜法はスピコート、インクジェット、スクリーン印刷などが開発されています。しかし膜厚の制御、歩留まり、大面積成膜など課題もあります。従って、これらを解決できる技術が開発されれば、製造プロセスに大きなインパクトを与えることになります。さらに成膜法の開発は陰極の形成にも重要です。現在、陰極はアルミニウムなどの金属を用いているため、蒸着法によって成膜しています。蒸着は真空プロセスが必要なため、コストが高く、また平面基板にしか成膜できないといったデメリットがあります。これについては、6ページに掲載しているプリンテッド・エレクトロニクス技術が、有効な方法のひとつとして考えられます。

そして製品として長く使っていくためには耐久性が重要です。有機半導体は水分や酸素の影響を非常に受けやすいため、封止技術によって製品の寿命が左右されます。ガラスで封止するならば容易に塗れる高信頼性の接着剤の開発が必要であり、プラスチックを使うのであれば、前号で特集したプラスチックの劣化が耐久性向上に関係してくるでしょう。

## おわりに

以上述べた課題は一部ですが、材料開発から製造プロセスまで改善すべき点はまだまだあります。だからこそ様々な技術を活かせる可能性があるのではないでしょうか。当センターでは、これまでおこなってきた有機ELの素子作成や評価の技術を活かし、有機薄膜太陽電池の作成、評価もおこなっています。さらに今後有機系太陽電池の研究会なども開催していく予定です。

### 主な太陽電池

シリコン系太陽電池(現在主流の太陽電池)

- 結晶系
- アモルファス

化合物系太陽電池(シリコンを必要としない)

- Cu, In, Ga, Se などを使用

有機系太陽電池(新しいタイプの太陽電池)

- 有機薄膜
- 色素増感

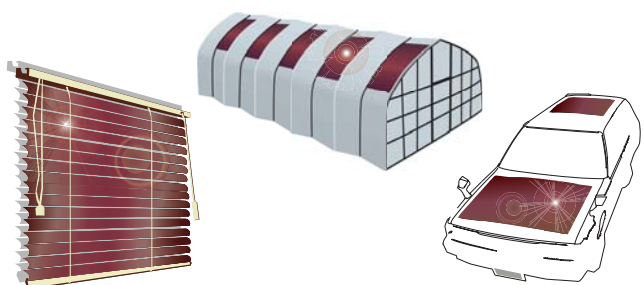


図1. 有機薄膜太陽電池の応用例



## はじめに

ひと昔前のテレビといえば、CRTいわゆるブラウン管が主流でした。しかし、液晶、プラズマ、有機EL等の近年の技術革新により薄型が進み、日本国内ではブラウン管テレビの製造が中止され、量販店等の家電ショップでブラウン管テレビを目にするのがなくなりました。このようにテレビのディスプレイが、どんどんコンパクト化していることを実感している方も多いのではないのでしょうか。中でも有機ELは100nm程度の薄膜で構成されているため、ディスプレイをさらに薄くできる可能性を秘めており、最近、特に注目を浴びています。

## 有機ELの特徴

有機ELの特徴としては、①まず自発光であることです。そのため液晶画面に比べて、明るい屋外でも見やすくなります。②数Vで点灯することから低電圧駆動が可能となります。③面状で光る特徴を有しているため、蛍光灯や点光源のLEDに比べ、照明用としてのメリットがあります。④柔らかくて柔軟性にすぐれたフレキシブルな基板を用いれば、曲げることができる光源として使用することも可能です。⑤有機化合物であるため、様々な色で発光する可能性があります。⑥応答速度が速く、液晶の100倍程度といわれており、視野角が広いことが知られています。⑦また、発光する有機物をインク状にすることができれば、次ページで説明のある、プリンテッド・エレクトロニクスに利用することができます。

最近では、これらの特徴を活かし携帯電話のディスプレイに採用されています。また、蛍光灯の代替としても期待されています。

## 有機EL材料に必要なこと

有機ELの発光材料に必要な条件は、まず、光る物質でなければなりません。簡単に確かめる方法としては、ブラックライトなどの紫外線を照射することです。その物質が蛍光を発するかどうかで確認すること

ができます。また、電気が通ることが必要となります。そのためには、 $\pi$ 共役が広がった共役系分子が有力な材料候補となります。実際の有機ELの場合、ナノメートルのオーダーの薄膜に電気を通します。これは、1cmの厚さの物に数百万Vの電圧をかけた状態とほぼ同じ電界強度が有機材料の薄膜にかかります。有機材料は基本的には絶縁(電気が通り難い)材料ですが、共役系分子の場合、絶縁破壊を起こさずにわずかでずが電流が流れます。

また、有機ELは、物質が外部から電気エネルギーを得て発光する現象をいいます。電気エネルギーは電子と正孔の再結合等に用いられ、これによって励起された有機材料が、基底状態に戻る時に発光します。有機ELの発光には「蛍光」と「リン光」の2種類があります。「蛍光」発光の場合、投入された電気エネルギーの25%しか発光せず、残りの75%のエネルギーは熱等に変換されて失活し、発光には関与しません。そのため、効率よく発光させるためには、「リン光」で発光する材料の探索が必要となります。

## 課題

現在では一部製品化されているものもありますが、前ページの有機薄膜太陽電池と同様に耐久性が重要な課題となっています。特に、色純度が高く耐久性に優れた青に発光する材料が少なく、今後の研究課題ともいわれています。また、現在発光材料の主流は低分子材料であり、蒸着法で成膜しています。塗布法で成膜できる優れた発光性高分子材料が開発されれば、低コスト化につながります。

## 和歌山県工業技術センターでできること

有機化合物、基板、接着剤などのサンプルを提供して頂ければ、素子作製し評価(発光特性、電流電圧特性、発光効率、寿命試験)できます。特に有機半導体材料が必要であれば、本号7ページに記載する昇華精製も行います。



図1. 有機ELの製品例

## はじめに

巻頭言で有機エレクトロニクスとは、シリコン(Si)に代わり有機物を半導体として利用すると述べています。半導体を有機物で作ることで、屈曲性・軽さ・易廃棄性が確保できます。また、有機半導体は、溶媒に溶けるように分子構造を工夫する方向に研究開発が進められています。つまり有機半導体は全てが可溶なものではないため、電子部材を製造するときにSiと同様に真空蒸着などの真空プロセスを用いることがよくあります。しかし現在では有機半導体を溶媒に可溶にし、塗布と乾燥を中心とした大気中でのプロセスを可能にする方向に向かっています。このように有機半導体を溶媒に可溶にして大気中でプロセスをおこなうことをプリントブル・エレクトロニクスと呼んでいます。

## プリントブル・エレクトロニクスからプリントド・エレクトロニクスへ

“印刷できるエレクトロニクス”であるプリントブル・エレクトロニクスがさらに進み、“印刷されたエレクトロニクス”であるプリントド・エレクトロニクスになろうとしています。プリントド・エレクトロニクスとは、Si代替に限定せず、インク状にした導電体・半導体・絶縁体を汎用の印刷技術を用い、印刷により電子部品や電子回路等を描画し、電子部材を製造することを指します。真空プロセスを用いないため、大面積の電子部材の製造に有利なのがプリントド・エレクトロニクスです。

## プリントド・エレクトロニクスのねらうところ

残念ながら、2010年12月の段階では、太陽電池や大型ディスプレイ等に用いられる大型電子部材の製造には真空プロセスが多く用いられています。また、プリントド・エレクトロニクスにより製造される電子部材の性能は、未だSiで作られる部材に及びません。しかし、大面積部材の市場は確実に大きくなっています。さらに、日本の携帯電話のような

高性能で多機能をもつハイエンド機器の要求が強い先進国よりも、ある程度の性能でリーズナブルな機器(ミドルエンド機器)を要求するBRICsのような国々の市場が注目されています。プリントド・エレクトロニクスが狙うべき市場は、Si代替製品ではなく、新たに形成された市場での大面積電子部材やミドルエンド機器にあると考えられています。

## 捺染技術からプリントド・エレクトロニクスへ

さて、“印刷技術を用いてインクで描画する”に話に戻しましょう。和歌山県では地場産業として染色があります。生地に対して、スクリーン印刷版などを用いて糊に分散させた染料の絵柄を印捺し、蒸気などによる加熱を行い、染色することを捺染と呼びます。プリントド・エレクトロニクスは捺染技術の電子部材版に相当します。例えば、基板に対して、スクリーン印刷法にてAg粉末が分散したインクの回路パターンを印刷し、炉内で加熱し、導体回路を形成することです(図1と図2参照)。これらの印刷工程を簡略して示すと図3のようになります。和歌山県では、染料の製造技術を基礎として電子材料向け中間体を製造する産業が発展しました。現在発展中であるプリントド・エレクトロニクスには、導電体・半導体・絶縁体のインク、印刷される基板、印刷プロセスの3点は必須です。そして、この3点の技術は、捺染技術から決して離れた技術ではなく、すぐ隣にある技術です。また、単独の技術だけではプリントド・エレクトロニクスは完成しません。新規市場が期待されているプリントド・エレクトロニクス産業へ、捺染技術をはじめ染料・顔料のインク側や固着剤など基板側の各材料方面からの参入が盛んになっています。

※プリントブル・エレクトロニクスの表現は主に有機半導体を合成する方面からの言い方で、真空プロセスが必要な有機半導体を塗布プロセスを指している。一方、プリントド・エレクトロニクスの表現はインクや印刷機を取り扱う方面からの言い方で、印刷できることが前提のもと、印刷で電気回路や電子部材を製造することを指している。

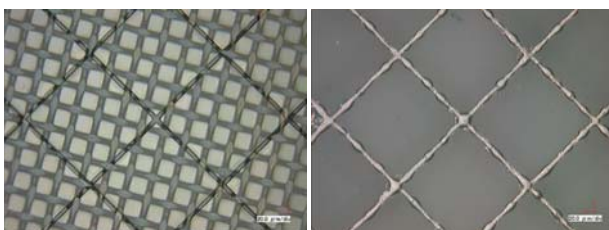


図1. スクリーン印刷版の格子パターン部分の拡大

図2. 図1の版を用いてPETフィルムへ印刷した導電性ペーストのパターン

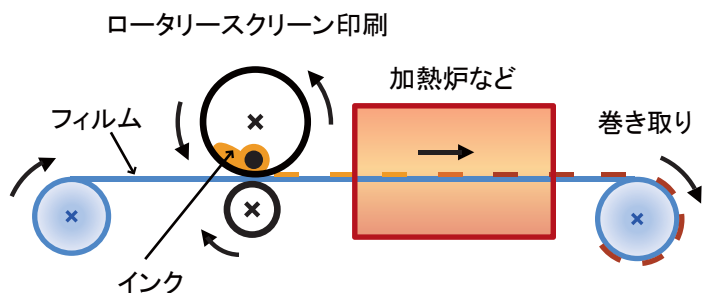


図3. ロール・トゥ・ロール型スクリーン印刷法の一例

## はじめに

エレクトロニクス分野では、半導体材料の純度がその製品の信頼性、効率、機能などを決定する最も重要なファクターとされています。例えば、太陽電池に用いられるシリコン原料には99.99999%（セブンナイン）以上の純度が要求されています。これは、不純物がわずかに含まれただけでも電流の流れが阻害され変換効率が低下するからです。有機エレクトロニクス分野でも同様に有機半導体の持つ機能を最大限に引き出すための高純度化、つまり材料精製が必要不可欠です。そこで、本ページでは有機半導体材料の一般的な精製法とその課題について紹介します。

## 有機半導体材料の精製法

有機半導体材料の精製法で最もポピュラーなのが、カラムクロマトグラフィー法や再結晶法を繰り返す方法です。しかし、この精製法では溶けにくい材料には適応できず、また適応できた材料であっても残留溶媒を完全に除去することは困難です。そこでより有効な精製法として、有機材料の昇華性を利用した昇華精製法（トレインサブレーション法）が用いられています。昇華精製法とは、図1に示しますように $10^{-3}$  Pa程度に真空排気された石英管に適度な温度勾配を持たせ、精製したい材料を昇華させます。析出温度が低い不純物は低温側、高い不純物は高温側に分離されることから、精製したい部分のみを取り出し繰り返し昇華精製すれば材料の不純物が除去されていきます。

## 昇華精製法の課題

一例として、当センターの昇華精製装置を用いて有機ELの蛍光材料である $Alq_3$  (Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium) の精製を行った結果について紹介します。図1に示しますように精製前にくすんだ黄色をして

いた $Alq_3$ は精製後、鮮やかな黄色に変化していることがわかります。また精製回数に対する $Alq_3$ 薄膜(50 nm)の蛍光スペクトルを調べてみると、精製回数に対して蛍光強度が増加しており何らかの不純物が除去されていることがわかりました(図2)。しかし、この昇華精製法にもいくつかの課題があります。それは、①複数回の精製が必要なため材料の収率が低くなる、②精製材料と凝固する温度に近い不純物は除去できない、③昇華性のない高分子材料には適応できないことです。これらの課題に対して、①の精製回数については石英管内に隔壁を設けることで不純物と精製物を効率的に分離する手法が研究されており、1回の昇華精製でも従来の2倍以上の効果が得られています。一方、②と③については昇華精製法では原理的に困難だと考えられています。例えば、今回精製した $Alq_3$ の場合、精製を3回実施しても $Alq_3$ とは別のアルミニウム錯体と思われる物質を分離することはできませんでした。しかしながら、分離できない物質が含まれているにも関わらず蛍光強度は増していることから何らかの不純物は確実に減っています。残念ながら、今回不純物濃度を評価したLC/MS(液体クロマトグラフ質量分析法)ではその原因物質を特定することはできませんでした。

## おわりに

有機エレクトロニクス分野では、有機半導体材料の高純度化のための精製法と分析技術は今のところシリコンに遠くおよびません。また、有機半導体の機能を阻害している原因物質がすべて特定できているわけではありません。これらの技術や知見が今後の有機エレクトロニクス産業発展のカギを握っていると思われる。

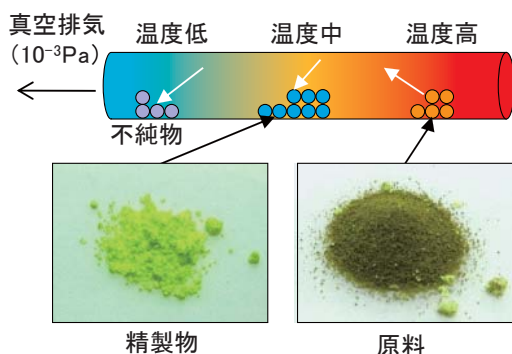


図1. 昇華精製法

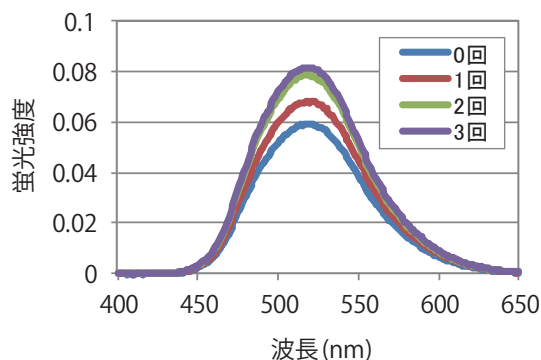


図2. 昇華精製に対する蛍光強度



# 封止技術とフレキシブル性を実現することの難しさ

電子産業部 筈本仁志

## 有機エレクトロニクスといえばフレキシブル？

4、5ページの応用例からもわかるように、有機エレクトロニクスの最大のメリットはフレキシブル性と言われています。また科学雑誌などでフィルム状の有機エレクトロニクス素子を指で曲げている写真を目にされている方もいるでしょう。しかし、実際のところはアメリカのベンチャー企業がプラスチック性の有機薄膜太陽電池を製造販売しているだけで、国内メーカーで販売しているところはありません。本ページでは、有機エレクトロニクスデバイスの構造や使用している部材、有機薄膜の欠点をもとに、フレキシブル性を実現するための課題について紹介します。

## 有機薄膜は水分に弱い

3ページの素子構造の図を見てください。図に示しますように、有機ELはガラス / 透明導電膜 / 有機層 / 電極を封止キャップ（ガラスもしくはメタル缶）とUV接着剤により封止しています。封止キャップ内には不活性ガスを入れ、またUV接着剤からわずかに混入する水分をカットするために水分ゲッター（乾燥剤）が入れられています。最近では、不活性ガスの代わりにパッシベーション膜と充填材が用いられる場合もあります。

これらの構造をみてもお分かりだと思いますが、フレキシブル性が実現できていない最大の原因として基板にガラスが用いられていることが挙げられます。これは、有機薄膜が水分に対して極端に弱いために基板側から有機薄膜への水分透過を完全にカットするためです。有機薄膜の水分に対する影響の一例を示しますと、前ページで紹介した有機薄膜太陽電池を気温 25℃、湿度 85%に放置すると封止を施していない場合、3時間後には変換効率が半減します（図1）。劣化する原因とし

ては、有機薄膜中もしくは有機薄膜と電極との界面に水分が混入し、電気の流れを阻害するためだと考えられています。特に有機ELの場合は、電極に酸化しやすい金属が用いられることがありま

## フレキシブルを実現するためには

それでは、フレキシブル性を実現するための基板にはどのようなスペックが必要なのでしょう？アメリカのGE（ゼネラル・エレクトリック）が目標と挙げた数値を参考にすると、水蒸気透過度：10<sup>-6</sup>g/m<sup>2</sup>/day、透過率：全可視域で透明導電膜を含み 80%、耐熱温度 200℃以上、平坦性：5nm（Ra）以下としています。これらを最終的にはPET プラスアルファ程度の価格で作ることが要求されると考えられます。プラスチックフィルムを製造されているメーカーならこのスペックを実現することが非常に厳しいところがお分り頂けると思います。現在は、基板側に対する要求レベルを下げるために、有機薄膜と電極との界面に薄い酸化チタン膜を設けるなどして水分に対する耐性を高める研究も報告されています。このように数万時間という耐久性を得るには解決しなければならない課題は山積みです。

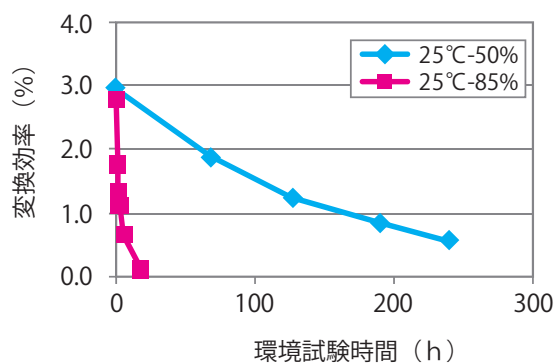


図1. 有機薄膜太陽電池の環境試験

## さいごに

最近、有機エレクトロニクスの分野ではオールジャパンという言葉を目にします。メーカー間、産学官の垣根を越えて有機エレクトロニクス開発で先行された諸外国に追いつき、そして追い越そうとする取り組みです。当センターも和歌山県の企業と協力して、日本のこの分野の技術レベルアップに貢献していきたいと考えています。皆様の優れた技術を使って、有機エレクトロニクス分野で何か「和歌山発」を目指してみませんか？そのためにも積極的な情報交換をしていきたいと考えていますので、私たちからも皆様に伺うこともあるかと思ひます。是非とも有機エレクトロニクス産業発展のためにご協力ください。また本号をご覧になって少しでも興味を持っていたら、いつでもセンターにお問い合わせください。

技術情報誌  
編集・発行  
和歌山県工業技術センター  
和歌山市小倉60番地

発行日  
2011年  
2月25日

印刷  
和歌山県工業技術センター  
紀州商合印刷