

次世代電子デバイスのための 有機エレクトロニクス材料開発

尾崎 雅則

大阪大学大学院工学研究科
電気電子情報工学専攻

あらまし： シリコンなどの無機材料に代わって次世代の電子デバイスを実現するための有機電子光機能材料の開発を行っている。中でも、自己組織性を有する液晶材料、高い電子光機能性を有する導電性高分子を中心に、次世代ディスプレイ、新規光機能デバイス、高効率薄膜太陽電池、有機レーザーなどの開発を行った。具体的には、三次元自己組織構造を有するコレステリックブルー相液晶の安定化と構造解明・機能化、液晶のナノ構造配向制御方法の開発とそれを用いた新機能電子光デバイスの開発、液晶デバイスの三次元配向マッピング手法の開発、相互浸透界面構造の制御による高効率有機薄膜太陽電池の開発、電流注入有機レーザー実現に向けた複合化新規導電性高分子材料の物性解明とデバイス化、自己組織的に形成される周期構造を活用したフォトリソニック結晶の開発と液晶の外場応答性を利用したチューナブル・フォトリソニック結晶・プラズモニク結晶の開発などの卓越した成果を得た。

はじめに

本研究室では、液晶、共役系高分子などの分子材料を用いた、新しいエレクトロニクス・フォトリソ材料・デバイスの可能性を探求している。特に、自己組織化や大きな外場応答性などの分子の性質を積極的に活用した分子機能材料・デバイスを開発している。そこで、本拠点における有機材料に基づく次世代デバイス実現のための基幹技術の開発を推進し、新材料開発の観点から教育研究を支援している。

具体的には、(1) 高性能・高機能ディスプレイなどの次世代液晶デバイス実現を目指して、コレステリックブルー相などの新材料の開発、光直接描画法による微小領域での液晶配向制御手法の開発、共焦点顕微鏡を用いた三次元液晶配向マッピング手法の開発を行っている。(2) ポストシリコン次世代有機エレクトロニクスデバイス実現を目指して、我々のグループが世界で初めて提案した π 共役系高分子/フラーレン複合体における光誘起電荷移動に基づくドナー・アクセプター型有機薄膜太陽電池の高効率化、複合導電性高分子とマイクロキャピラリ共振器構造における π 共役高分子電流注入レーザーの開発を行っている。(3) 次世代フォトリソニック結晶実現を目指して、コレステリック液晶の自己組織化螺旋周期構造を用いたフォトリソニック結晶の開発、液晶の外場応答性を利用したチューナブル・フォ

トリソニック結晶・プラズモニク結晶の開発を行っている。以下に、それぞれの成果をまとめている。

1. 次世代液晶デバイス実現に向けた 新材料・新手法の開発

(a) 三次元螺旋周期構造を有するコレステリック ブルー相液晶の安定化と構造解明

液晶のカイラリティを増大させていくと三次元螺旋構造が発現する。すなわち、液晶分子は、カイラリティによってお互いにねじれ構造を形成しようとするが、このねじれの方向は必ずしも一次元的である必要はなく、液晶分子は分子軸に垂直面内のあらゆる方向にねじれようとする。しかしながら、総ての方位にねじれて三次元空間を無理なく埋め尽くすことは不可能で、必然的にトポロジカルな配向欠陥(欠陥)を含むことになる。その結果、このような配向欠陥が共存した三次元螺旋周期構造が形成され、コレステリックブルー相(BP)と呼ばれている。このBPは配向欠陥の存在によりエネルギー的に不安定であり、元々極めて狭い温度範囲(1~2℃)においてのみ発現していた。我々は、三次元高分子ネットワークなどの構造内にBP液晶を導入することによりBPの温度範囲拡大に成功した。すなわち、液晶/高分子相分離によって形成させた空隙径数 μm 程度の高分子ネットワーク構造や、セルロースメンブレン内にBP液晶を浸透させることにより、BP発現温

度が10数度以上に拡大することを確認した。この場合の温度範囲拡大は熱力学的に本質的なBPの安定化は顕著ではないが、高分子ネットワークの三次元界面における分子運動のピン止め効果がBPの安定化に寄与していることを確認した。さらに、高分子ネットワークの表面状態の制御により温度拡大範囲が変化することから、ネットワーク界面の状態がピン止め効果に大きな影響を及ぼしていることも確認した。

(b) 液晶のナノ構造配向制御方法の開発とそれを用いた新機能電子光デバイスの開発

従来のラビング法や光配向法では実現できないサブミクロンサイズの微細領域で液晶の配向制御をおこなうことにより、配向状態のフラストレート状態に起因する新しい現象が期待され注目されている。また、液晶の任意領域での微細配向制御が可能となれば、これまでにない新規の光デバイスの実現が期待できる。そこで、我々は、レーザー直接描画による高分子の光重合を利用して任意形状の微細グレーティング構造を作製し、液晶にサブミクロンオーダーの配向性を付与する手法を開発した。グレーティング作製にあたってはフェムト秒レーザーを用いて二光子励起重合過程を利用することにより100~200nm程度の微細構造を実現し、グレーティング形状と液晶分子の表面アンカリング強度との関係を明らかにした。TN型などの光スイッチング素子以外の応用例として、軸対称偏光素子を実現した(図1)。

(c) 液晶デバイスの三次元配向マッピング手法の開発

従来の液晶配向の観察手法は、一般にセル内部の二次元情報の取得にとどまっていた。しかし、セル内部の三次元情報がデバイス性能の解析においてきわめて重要である。そこで、我々は、共焦

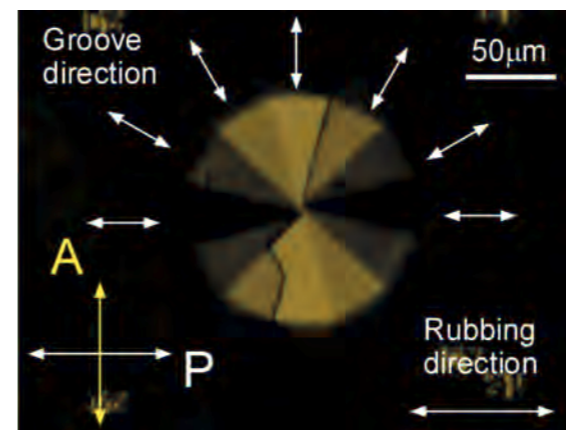


図1 マイクログレーティング構造の微細配向制御により作製した軸対称偏光素子(偏光顕微鏡像)

点蛍光顕微鏡を用いて、液晶デバイス内の液晶分子の三次元配向状態を解析する手法を開発した。特に、フェムト秒レーザー光を光源とした二光子励起共焦点顕微鏡を用いることにより高い空間分解能で、しかも液晶分子の配向ゆらぎなどの影響を抑えた分子配向状態の解析が可能であることを明らかにした。また、この手法を用いて、平面配向したコレステリック液晶の螺旋構造が電界印加により消失する過程を三次元的にとらえることに成功した。

2. 次世代有機エレクトロニクスデバイス実現に向けた 新材料の開発

(a) 相互浸透界面構造の制御による高効率有機 薄膜太陽電池の開発

有機光電デバイスにおいて効率的な光電変換を得るためには、ドナー/アクセプタ界面面積が大きい上に、電荷輸送経路が確保されている必要がある。従来技術では、数百ナノメートルの薄膜中にドナー分子とアクセプタ分子のネットワーク形成において効率的な光誘起電荷分離と電荷輸送の両立が困難であった。そこで、我々は共役ポリマー/フラーレン分子界面構造のサイズが励起子拡散長以下に相当するスケールとするための作製要素技術を確認し、その微細な界面構造においてドナー層、アクセプタ層内の微結晶化もしくは高配向化した構造となるための作製技術を開発し、光電変換特性の大幅な改善を行い、さらに効率改善のための基礎研究を行った。

C₆₀/導電性高分子相互浸透型ヘテロ接合の作製において、基本的な素子構造はITO/C₆₀/PAT6/Auとし、C₆₀薄膜は真空蒸着法、PAT6薄膜はスピコート法で製膜した。C₆₀薄膜上にPAT6の溶液をスピコートした際に、C₆₀薄膜表面は凹凸のある形状になりながら、上部に導電性高分子層が形成され、C₆₀とPAT6が入り組んだ界面を形成する。そのため、従来の有機ヘテロ接合型素子(ITO/PAT6/C₆₀/Au)に比べ、外部量子効率(EQE)やエネルギー変換効率などの光電変換特性が大きく改善された。

また、C₆₀の真空蒸着時の基板温度を制御することによりC₆₀薄膜の結晶性が向上した。室温蒸着時に見られなかった100nm程度の結晶粒径の微結晶が150℃の基板加熱蒸着時にはAFM観察に

よって確認され、エネルギー変換効率が150℃の基板加熱温度で最適であることを明らかにした。C₆₀薄膜中の電子移動度は、室温蒸着でC₆₀薄膜を作製した場合に0.01cm²/Vsであるのに対し、基板加熱温度150℃で作製した場合には0.36cm²/Vsとなり、エネルギー変換効率との関連性が示された。同様にPAT6層の結晶性改善のために、溶媒雰囲気処理について検討した。クロロホルム蒸気雰囲気にてPAT6層表面をさらすことで、結晶性と電荷輸送特性が向上し、光電変換特性の改善に成功している。その他、酸化物半導体層挿入効果、酸化物半導体ナノ構造体層挿入効果を見出し、光電変換効率に有効であることを明らかにした。

(b)電流注入有機レーザー実現に向けた複合化新規導電性高分子材料の物性解明とデバイス化

有機材料を用いたレーザーダイオードは未だ実現に至っていないが、その実現のためには解決すべき問題点が多い。その一つとしては、レーザー発振に必要な励起のための非常に高い電流密度が必要なことが挙げられる。すなわち、現状では有機材料のもつ発光性と導電性はトレードオフの関係にあり、両方の特性に優れた材料はほとんどなく、その材料開発は非常に重要である。そこで、発光性と導電性を両立させるための一つの手法として、発光性に優れた共役ポリマーと電荷移動度の高い共役ポリマーの複合体のレーザー媒質への適用を提案した。

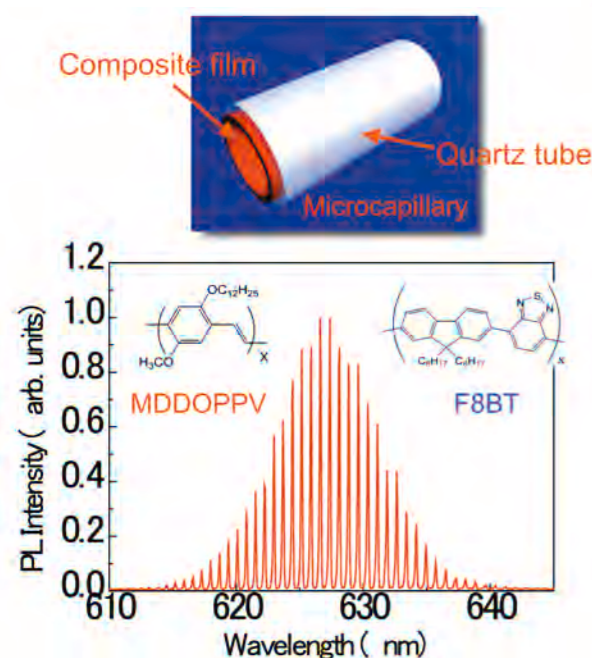


図2 マイクロキャピラリ構造におけるF8BT/MDDOPPV複合体薄膜のレーザー発振スペクトル

複合化を行う共役ポリマーの材料としては、n型半導体として知られるフルオレン共重合体(F8BT)と優れた発光性を示すMDDOPPVを用い、複合体薄膜を作製した。この複合体薄膜をマイクロキャピラリ内に製膜した構造において、光励起によるレーザー発振が低しきい値で起こることを明らかにした(図2)。

F8BT/MDDOPPV複合体薄膜における自然放出の増幅現象(ASE)とレーザー発振特性を調べると、複合状態にも関わらず、MDDOPPV単体と同様の発光特性を保持していることが明らかになった。また、蛍光寿命の測定により、F8BTからMDDOPPVへのエネルギー移動は10ピコ秒以下で起こっており、高速かつ高効率にMDDOPPVにエネルギーが供給され、効率よく発光が起こっていることが明らかになった。

この複合体薄膜の電気的性質を調べるため、有機EL素子を作製し、電圧—電流—発光強度特性を測定したところ、F8BTの性質を反映して注入可能な電流値が大幅に増大することがわかった。また、電流注入時に起こる発光についても、それぞれの単体に比べ最高輝度、発光効率ともに大幅に増大することが明らかになった。すなわち、レーザー発振可能な複合体薄膜において、高い導電性とEL特性を有しているといえ、高発光性と高導電性の両立した共役ポリマー複合体薄膜の作製に成功した。

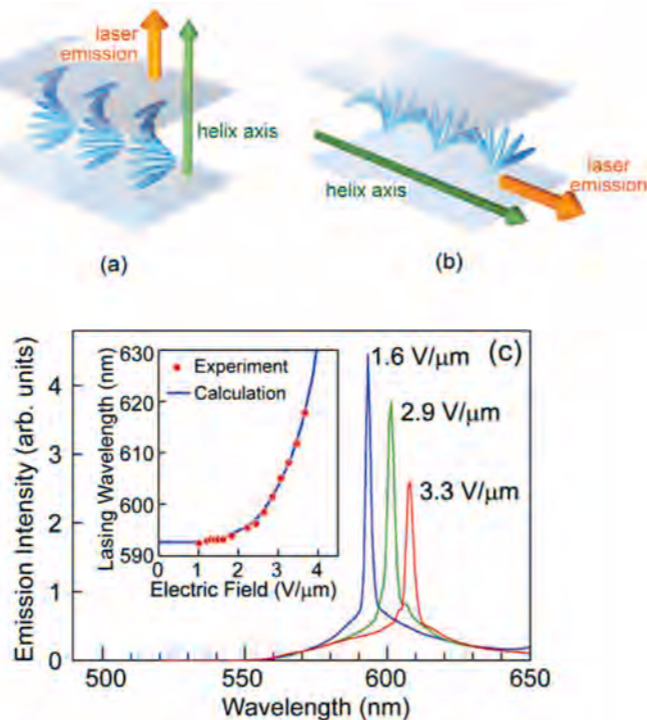


図3 面内配向コレステリック液晶レーザー(b)と電界によるレーザー発振波長制御(c)

3. 次世代有機フォトニクスデバイス実現に向けた新材料の開発

(a)自己組織的に形成される周期構造を活用したフォトニック結晶の開発

液晶は、自発的な秩序状態を形成する。我々は、カイラル液晶の自己組織化螺旋周期構造をフォトニック結晶と捉え、カイラルフォトニック結晶を提案し、ストップバンド端における群速度異常を利用したレーザーデバイス等への機能応用研究を行ってきた。一方、周期構造の規則性を乱したいわゆるフォトニック欠陥において光の局在化がおこるが、我々は、前述のカイラル螺旋周期構造における螺旋欠陥構造を提案・実現してきた。

特に、螺旋構造内に螺旋周期の局所的に異なった欠陥部位を導入する手法として、二光子励起共焦点レーザー顕微鏡を用いて、光重合性コレステリック液晶を局所的に高分子化し、その高分子化した螺旋構造の周期を局所的に変調することを提案した。作製した螺旋欠陥において光局在による欠陥モードの発現が確認され、また、その欠陥モードに起因するレーザー発振を観測した。

(b)液晶の外場応答性を活用したチューナブル・フォトニック結晶・プラズモニック結晶の開発

液晶の自己組織化構造は電界によりその構造を変調・再配列させることができる。そこで、この液晶の自己組織化ソフト秩序の利点を生かし、外的因子により光の伝搬、局在などを静的・動的に自在に制御可能な、いわゆる液晶チューナブル・フォトニック結晶を提案し・実現してきた。しかしながら、これまで、コレステリック液晶では連続的なフォトニックバンドギャップ(PBG)の制御は実現できていなかった。そこで、我々は、螺旋軸がセル面内に存在する面内配向コレステリック液晶構造を作製し、電界印加による螺旋ピッチの連続的な制御を行い、PBGの連続制御を実現し、それに伴うレーザー発振波長の制御に世界で初めて成功した(図3)。

4. おわりに

当研究室では、次世代電子デバイスの基盤材料の一つと期待される有機材料の開発を通して各部門の教育研究を支援している。とくに、液晶などの自己組織化能を有するスマート分子の活用と、π共役系の発達した導電性高分子の応用をその中心テーマとしている。このような次世代新規材料に

より、高機能、軽量・安価、省エネルギー・低環境負荷な電子デバイスが実現されるものと確信して研究を推進している。

参考文献

[1] M.Ojima, T.Noma, H.Asagi, A.Fujii, M.Ozaki and H.Kikuchi: *Appl. Phys. Express*, **2**, 021502 (2009)
 [2] C.H.Lee, H.Yoshida, Y.Miura, A.Fujii and M.Ozaki: *Appl.Phys.Lett.*, **93**, 173509 (2008)
 [3] H.Yoshida, S.Suzuki, C.H.Lee, Y.Miura, K.Tokuoka, A.Fujii and M.Ozaki: *Proc. of 14th Int. Display Workshops (IDW '08)*
 [4] S.Morita, A.A.Zakhidov, K.Yoshino: *Solid State Commun.*, **82**, 249 (1992)
 [5] A.Fujii, T.Shirakawa, T.Umeda, H.Mizukami, Y.Hashimoto, K.Yoshino: *Jpn.J.Appl.Phys.*, **43**, 5573 (2004)
 [6] Y.Yoshida, T.Nishimura, A.Fujii, M.Ozaki, K.Yoshino: *Appl.Phys.Lett.*, **86**, 141903 (2005)
 [7] T.Matsui, M.Ozaki and K.Yoshino: *Phys.Rev.E*, **69**, 061715 (2004)
 [8] M.Ozaki, R.Ozaki, T.Matsui and K.Yoshino: *Jpn.J.Appl.Phys.*, **42**, L472 (2003)
 [9] H.Yoshida, C.H.Lee, Y.Matsuhisa, A.Fujii and M.Ozaki: *Adv. Mater.*, **19**, 1187 (2007)
 [10] M.Ozaki, M.Kasano, D.Ganzke, W.Haase, K.Yoshino: *Adv. Mater.*, **14**, 306 (2002)
 [11] M.Ozaki, M.Kasano, T.Kitasho, D.Ganzke, W.Haase, K.Yoshino: *Adv. Mater.*, **15**, 974 (2003)
 [12] R.Ozaki, T.Matsui, M.Ozaki and K.Yoshino: *Appl.Phys.Lett.*, **82**, 593 (2003)
 [13] Y.Matsuhisa, R.Ozaki, K.Yoshino and M.Ozaki: *Appl.Phys.Lett.*, **89**, 101109 (2006)