

平成 21 年 6 月 4 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550183

研究課題名（和文）螺旋構造を持つ液晶性半導体のレーザーへの応用

研究課題名（英文）Application of Liquid Crystalline Semiconductors with a Helical Structure to Laser Emission

研究代表者

舟橋 正浩（FUNAHASHI MASAHIRO）

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：90262287

研究成果の概要：キラル部位として、ピナフチル、イソソルビドを有する二量体型オリゴチオフェン誘導体を合成した。これらの物質が室温付近でコレステリックガラス相を示し、スピンコート法により薄膜形成できた。枝分かれしたアルキル鎖を有するフェニルターチオフェン誘導体を合成したところ、室温でネマティック相を示す液晶性半導体を合成することができた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：液晶、コレステリック、有機半導体、レーザー、液晶性半導体

1. 研究開始当初の背景

有機半導体を用いた光電子デバイスが、その低生産・廃棄コスト、柔軟性のため注目されている。特に、有機半導体レーザーが実現すれば外場による発振波長のチューニング、柔軟な基板上に作成できるなど、学術的にも産業的にもインパクトが大きい。現在、導波路型やコレステリック液晶を利用した光励起によるレーザー発振が広範に検討されているが、電気励起によるレーザー発振の成功例はない。

レーザーには光増幅のための共振器構造が不可欠である。効率的な光閉じ込めのために、光の波長スケールの微細加工が必要であり、現在実用化されている無機半導体を用い

たレーザーにおいては半導体の微細加工技術を用いて作成したブラッグ分布帰還形の共振器構造が用いられている。それに対して、コレステリック液晶においては、分子の自己凝集により自発的に共振器構造が形成されるので注目されている。現在、蛍光色素を添加したコレステリック液晶の光励起によるレーザー発振が実現されているが、有機半導体を用いた電気励起によるレーザー発振は例がない。

有機材料を用いたレーザー発振に関しては主に、分子性結晶を用いたもの、共役高分子を用いたもの、コレステリック液晶を用いたものが検討されている。いずれの系においてもレーザー発振に伴う発光スペクトルの

狭帯域化などが観測されている。しかし、コレステリック液晶を利用したレーザー発振に関しては、電気的には絶縁体である市販のコレステリック液晶に少量の蛍光色素を添加した系でしか検討がなされていないため、電気励起によるレーザー発振は根本的に不可能である(F.Araoka et al., J. Appl. Phys., 94, 279 (2003).)。分子性結晶、共役高分子を用いた系に関しては、電荷注入による発振は原理的には可能であり、高励起状態密度下、大電流・大キャリア密度下での発光過程が検討されている。しかし、レーザー発振可能な高品位の分子性結晶の作成は容易ではなく、大面積化も困難である。共役高分子においては、キャリア移動度が低く、大電流を流すのが困難である。高キャリア移動度のコレステリック液晶半導体を実現できれば、コレステリック相の螺旋構造に基づく共振器構造により、低励起エネルギーでレーザー発振が可能であることに加えて、キャリア移動度が大きいことから、大電流を流すことが可能になり、容易に高励起状態密度を実現できるものと期待できる。

液晶性半導体には、申請者が開発したスメクティック液晶半導体以外に、ディスコティックカラムナー相を利用するもの(W. Pisula, et al., Adv. Mater., 17, 684 (2005).)、低分子ネマティックガラスを利用したものが知られている(K. L. Woon, et al., 15, 1555 (2003).)。ディスコティックカラムナー相では高いキャリア移動度が観測されているが、螺旋構造の導入は困難である。低分子ネマティック相において、キラリティーを導入することにより螺旋構造を構築し、円偏光発光を実現した例は知られているが、キャリア移動は低く、レーザー発振は実現されていない。

申請者のスメクティック相での電子伝導についての検討から、液晶分子の共役系の拡大がキャリア移動度の向上に有利であることが明らかになっている(M. Funahashi, Adv. Mater., 17, 595 (2005).)。コレステリック相においては分子の配向秩序がスメクティック相に比べて低次であるため、スメクティック相にくらべて高速の電子伝導には不利であるが、電子共役系を大きくすることにより、コレステリック相においても高いキャリア移動度を実現することが可能である。

2. 研究の目的

本提案では有機半導体の電気励起によるレーザー発振を目指し、コレステリック液晶性を有する有機半導体の分子設計と合成を行い、そのキャリア移動度と光電物性の評価を行う。さらに、電界発光素子を作成し、その発光特性、大電流、高励起状態密度下での発光過程を検討する。

本研究では、1. 電子共役系の拡張、お

よび、分子パッキングの高密度化により、キャリア移動度を通常の有機アモルファス半導体より3桁高く、分子性結晶より一桁低い $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に向上させる。2. 直線性の良い分子構造をもつコレステリック半導体を合成し、分子配向性の向上させ、光閉じ込めの効率化をねらう。ついで、得られたコレステリック半導体を用いて電界発光素子を作製し、その発光特性、大電流・高励起状態密度下での発光過程を検討する。

3. 研究の方法

本提案では有機半導体の電気励起によるレーザー発振を目指し、平成19年度にコレステリック液晶性を有する有機半導体の分子設計と合成を行い、そのキャリア移動度と光電物性の評価を行う。平成20年度以降、コレステリック液晶性半導体を用いて電界発光素子を作成し、その発光特性、大電流、高励起状態密度下での発光過程を検討する。申請者は有機合成に加えて、電子物性評価、光物性評価の経験があるため、合成と物性評価を平行して研究を進める。

平成19年度

・コレステリック半導体の分子設計と合成
a) 電子共役系の拡張、分子パッキングの高密度化によるキャリア移動度の向上

分子を密にパッキングさせることにより移動度を向上させることを考え、ターチオフエンやクォーターチオフエンをベースとして、直線性のよいコレステリック液晶分子を合成する。具体的には、ターチオフエンやクォーターチオフエンをキラルなスペーサーでつないだ二量体型液晶を合成する。

b) 分子配向性の向上による光閉じ込めの効率化

直線性のよい分子を使用すれば必然的に配向性(オーダーパラメーター)も向上するものと考えられる。広い領域に渡って良好な配構成を実現するため、基板のラビングや光配向膜を利用した配向処理を検討する。

・キャリア移動度の評価

Time-of-Flight法によりキャリア移動度を評価する。レーザー発振のためには大電流を効率的に流す必要があるため、キャリア移動度を $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上を目標とする。電荷輸送機構を明らかにして材料設計にフィードバックして研究を進める。

・反射スペクトルの評価

コレステリック液晶の光励起によるレーザー発振において、蛍光スペクトルと反射バンドが重なった場合、反射バンドの低エネルギー側でレーザー発振することが知られてい

る。合成したコレステリック液晶性半導体の蛍光スペクトルのピークが反射バンドの低エネルギー側のエッジに来るように、反射バンドを調整する必要がある。本申請では、アキラルな液晶性半導体を混合することにより反射バンドの調整を行う。

従来のコレステリック液晶を用いた光励起によるレーザー発振においては、非蛍光性のコレステリック液晶に蛍光色素が添加された系で検討がなされていたため、濃度消光による蛍光収率の低下がなかった。本申請では、電気伝導を可能にするため、クロモフォアの密度が高く、濃度消光による蛍光収率の低下が懸念される。分子設計、アニールなどにより分子の配向秩序を向上させることと、蛍光収率の高い蛍光色素や Eu 錯体を添加し、Förster 型のエネルギー移動を利用して、添加した色素を発光させるなどの工夫を行う。電気励起によるレーザー発振の検討においては、液晶性半導体に大電流を流せるかどうか、および、高電流密度下での蛍光収率の低下が問題となる。ガラス転移温度の高い材料を用いて、デバイスの熱的な安定性を高める、デバイス作成環境をクリーンにすること、動作時のジュール熱を除去できるよう測定系を工夫するなどにより対応する。

4. 研究成果

室温付近でコレステリックガラス相を示すオリゴチオフェン誘導体の合成を検討した。キラル部位として、ビナフチル、イソソルビドを有する二量体型オリゴチオフェン誘導体を合成し、これらの物質が室温付近でコレステリックガラス相を示すこと、スピコート法により薄膜形成が可能であることが明らかとなった。

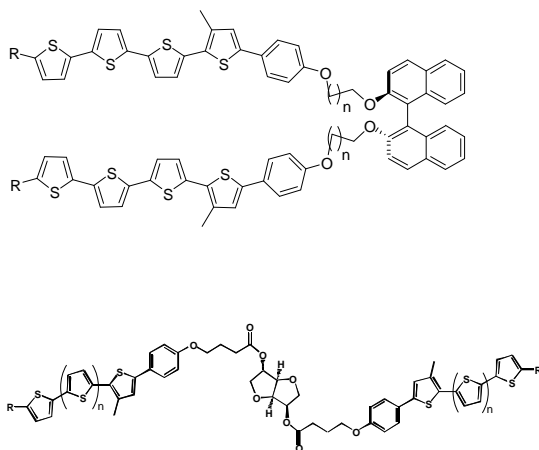


図 1 ガラス性コレステリック相を示す液晶性半導体の分子構造

また、これらの液晶材料の発光特性、電荷輸送特性を検討した。これらのキラルオリゴチオフェン誘導体はコレステリック相において、 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度のホール・電子移動度を示した。この値は有機アモルファス半導体と同程度であった。電気伝導に關与するオリゴチオフェン部位がさらに密にパッキングするよう、更なる分子構造の最適化を検討する必要がある。

選択反射バンドは、これらのコレステリック液晶にアキラルなオリゴチオフェン誘導体を混合することにより 400 nm の青領域から 700 nm の赤領域まで容易に変調できた。これらの物質の蛍光スペクトルが選択反射バンドと重なる場合には円偏光蛍光が観測された。円偏光二色比は最大で 5 に達した。また、蛍光スペクトルが選択反射バンドと重ならない場合は、選択反射バンドの低エネルギー側のエッジで蛍光スペクトルの変形が起こった。蛍光スペクトルのピークが反射バンドの低エネルギーが得和のエッジに重なるように、液晶材料の混合比を調整して光励起を行ったところ、蛍光スペクトルの変形が起こり、反射バンド端での若干の光増幅が見られた。

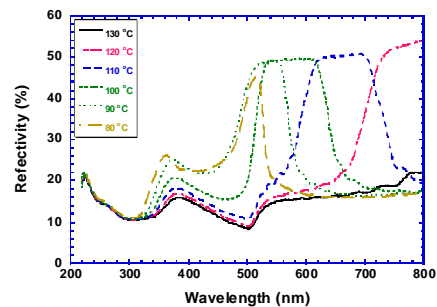


図 2 ビナフチル基を有する二量体型オリゴチオフェン液晶の反射スペクトル

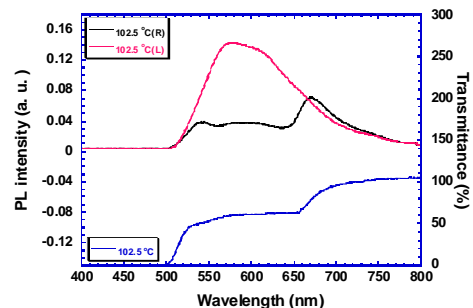


図 3 ビナフチル基を有する二量体型オリゴチオフェン液晶フィルムから得られる円偏光発光 (温度 102.5 °C)

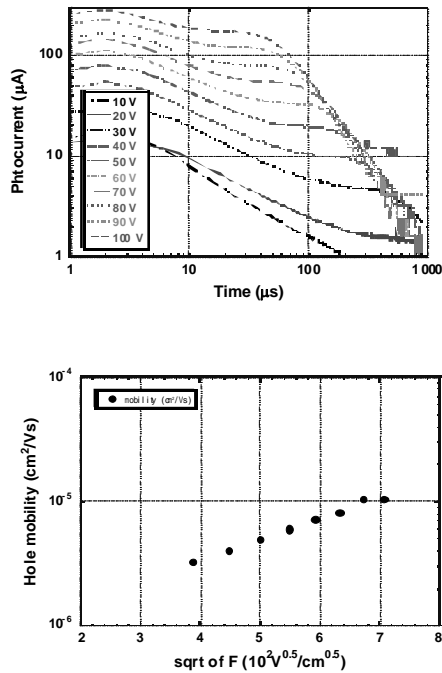


図4 (a) 30 でのホールの過渡光電流。試料厚さは 2 μm、励起光は Nd:YAG レーザーの第三高調波。(b) 30 でのホールの移動度の電界強度依存性。

枝分かれしたアルキル鎖を有するフェニルターチオフェン誘導体を合成したところ、室温でネマティック相を示す液晶性半導体を合成することができた。キャリア移動度を Time-of-Flight 法によって求めたところ、室温付近でのキャリア移動度は 5 X 10⁻⁴ cm²/Vs に達し、スメクティック A 相並みの高いキャリア移動度を示すことが明らかとなった。

予測外の結果として、フェニルターチオフェン誘導体にフッ素を導入したところ、強誘電性と光導電性を兼ね備えた液晶性半導体を合成することができた。この化合物はキラルスメクティック C 相で 500mC/m² の大きな自発分極と 2 X 10⁻⁴ cm²/Vs のホール移動度を示すことがわかった。

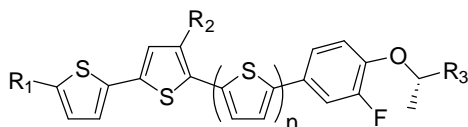


図5 強誘電性を示す液晶性半導体

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

1. M. Funahashi and N. Tamaoki, "Organic Semiconductors with Helical Structure Based on Oligothiophenederivatives Exhibiting Chiral Nematic Phase" *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 475, 123-135 (2007).

2. M. Funahashi, "Development of liquid crystalline semiconductors with high carrier mobility and their application to thin-film transistors" *Polymer Journal*, in press (2009).

3. 舟橋正浩、玉置信之「螺旋構造を持つ液晶性半導体」*光技術コンタクト* 2月号 p.84-89 (2009).

[産業財産権]

出願状況(計2件)

1. 舟橋正浩、玉置信之「ホール伝導性コレステリック液晶化合物」特願 2007-211446、特許公開 2009-046402 出願 2007年6月

2. 舟橋正浩、玉置信之「液晶化合物」特願 2007-227544 出願 2007年12月

取得状況(計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

舟橋 正浩 (FUNAHASHI MASAHIRO)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：90262287