

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25年 5月 31日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750205

研究課題名（和文） 有機半導体薄膜の能動的屈折率制御による有機調光ミラーの開発

研究課題名（英文） Development of organic switchable mirrors by active control of refractive indices of organic semiconductor thin films

研究代表者

横山 大輔（YOKOYAMA DAISUKE）

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：00518821

研究成果の概要（和文）：有機 EL・有機薄膜太陽電池等に代表される有機半導体デバイスの研究は、近年大きな進歩を遂げてきたが、有機半導体薄膜自身による光制御は過去に検討されていない。本研究において、有機半導体薄膜の分子配向と分子分極率に注目して成膜・分析を行い、有機材料として極めて大きな屈折率差 0.58 を実現した。また、その屈折率差の大きな膜を用いて、反射率 98%、反射帯域幅 100 nm 以上の有機半導体ミラーを作製することに成功し、有機薄膜による光伝搬制御と光導電性を実証した。有機半導体自身による光制御によって、有機半導体デバイスの光学設計における新たな設計自由度を提示できた。

研究成果の概要（英文）：The research on organic semiconductor devices, such as organic light-emitting diodes and organic thin-film photovoltaics, have been significantly developed recently. However, the light control by organic semiconductor thin-films themselves has never been explored. In this study, we fabricated and analyzed the organic semiconductor films in view of the molecular orientation and polarizability, and achieved a refractive index difference of 0.58, which is a very large value for organic materials. Using the films with the large refractive index difference, we also realized organic mirrors having a reflectivity of 98% and a reflection bandwidth of >100 nm, and demonstrated the light propagation control and the photoconductivity. We believe that our results of the light control by organic semiconductors offer new degrees of freedom in optical design of organic semiconductor devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

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：有機半導体、光物性、先端機能デバイス、化学物理、環境対応

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化が環境にとって大きな問題となりつつある現在、CO<sub>2</sub>排出量削減のためにも、照明・空調等の省エネルギー化が求められている。その対策の1つとして、調光ミラーの開発が挙げられている。これまでも金属酸化物の水素化反応等を用いた調光ミラーの研究は行われてきているが、高価な希少金

属材料等を用いていることもあり、未だ実用化には至っていない。

一方、生物界へ目を転じると、類似の機能が昆虫体表面の有機薄膜多層構造によって実現されていることが分かる。ある昆虫の体表面は、屈折率差の高い2材料の多層構造からなるブラッグミラーを構成しており、水分量を調節して屈折率を変調させることによ

り透過率を制御している。生物界に見られるこの事実は、比較的安価な有機物を用いて環境適性・生体適性の高い調光ミラーを人工的にもデバイス化できる可能性を示している。

このような有機ブラッグミラーを人工的に作製し、かつスイッチング可能なデバイスとするためには、屈折率差の大きな2つの有機半導体層を所望の厚みで平滑に交互積層し、かつ適切な外部制御因子により屈折率を変調させることが必要になる。しかしながら、これまで有機半導体薄膜の屈折率は、透明領域で通常1.7~1.8程度と考えられており、その制御に向けた研究は行われていなかった。

そのような状況の中、本研究代表者は、研究構想当時までに、非晶質有機半導体薄膜の分子配向と分極率に注目して膜の屈折率との関係性を明らかにしており、有機半導体薄膜の屈折率制御について高い可能性を示す結果を得てきていた。真空蒸着で成膜された非晶質有機半導体薄膜において、分子形状の異方性が大きい場合、下層によらず分子が膜内で基板水平方向に配向し、その配向性を变化させることで屈折率および複屈折を制御することができる。このような分子配向による屈折率制御に加え、さらに光学ポリマー研究で行われている分子固有の分子分極率制御も合わせることで、膜の屈折率制御が広範囲で可能になると期待された。また、日常的に用いるデバイスとしては、ミラーの特性を電氣的に制御できることが好ましいが、電荷蓄積による屈折率変調等を利用することによって屈折率を電氣的に変化させ、光透過率・反射率を制御できるものと考えた。

以上のような背景を基に、有機半導体薄膜自身の能動的屈折率制御を目指して、本研究を立案した。

## 2. 研究の目的

分子配向および分子分極率に注目した有機薄膜の屈折率制御技術を用いて、屈折率差の大きな有機半導体材料の組を見出す。また、それらの有機半導体薄膜を用いて高反射率・高変調率のブラッグミラーを作製し、低コストで環境適性の高い有機調光ミラーの実現を目指す。仮想的な計算で得られた当初の目標のミラー特性を図1に示す。

## 3. 研究の方法

### (1) 精密な膜厚制御法の確立

ブラッグミラーを作製する上で重要になるのがナノメートルレベルでの膜厚制御であり、その精度がミラーの特性に直結する。その課題を克服するため、成膜中にリアルタイムで透過光計測を行うことができる蒸着装置を用いて成膜を行った。

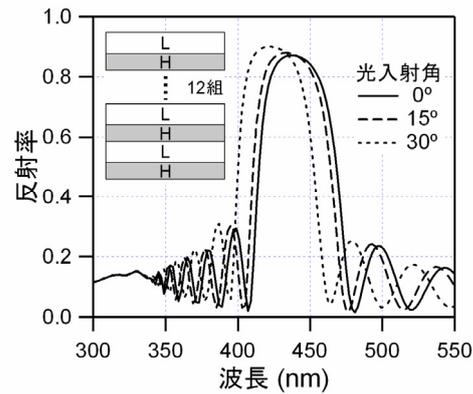


図1. 当初の目標のミラー特性

光学膜厚が  $\lambda/4$  になるところで透過光強度が極値になる (Proc. SPIE 4449, 41 (2001)) という現象を利用すれば、ブラッグミラーを形成するための2材料の成膜切り替えのタイミングを容易に把握することが可能となる。半導体レーザを用いたこの手法により、膜厚精度の高いブラッグミラーの作製が可能となった。

### (2) 屈折率差向上のための材料探索・計算

反射率を向上させ、かつ広い波長域の調光ミラーを実現するためには、2材料層の屈折率差をできる限り大きくする必要がある。そこで、さらに積極的に屈折率差の増大を狙い、基板平行方向に配向性が高いp型高屈折率材料について検討を行った。また、膜のフッ素含有率を高めて分子分極率を低減させ、屈折率を大きく低減させることを狙い、n型材料とフッ素含有材料の混合成膜も行った。これらの膜の屈折率およびその異方性は、多入射角分光エリプソメータを用いて評価を行った。また、分子軌道計算も行い、配向等による屈折率変化の理論的計算も行った。

### (3) 配向性の詳細評価

より正確に分子の配向性を評価するため、赤外分光法による官能基配向の分析を行った。赤外吸収分光測定と赤外分光エリプソメトリとの併用により、分子内の官能基が膜内でどの程度の配向性を有しているかについて、これまで以上に詳細な分析を試みた。

### (4) ブラッグミラーの作製とデバイス化

上記(1)の制御法と(2)で得られた材料系とを組み合わせ、有機半導体ブラッグミラーを作製した。絶対反射率測定計を用いて反射率を測定し、理論計算結果と比較することにより、どの程度まで理想的な膜の光学特性と厚みを実現できたか評価した。また、ITO透明電極付きガラス基板上にブラッグミラー構造を成膜し、さらに極薄Ag電極を成膜してデバイス化して、半導体としての機能を有す

るか評価を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 精密な膜厚制御法の確立

作製した蒸着実験系を図2に示す。当初の計画どおり、小型半導体レーザを真空蒸着機の上部に設置し、下部のパワーモニターによって透過率をリアルタイムで測定することができる。透過率のデータは蒸着中にそのままコンピュータに取り込まれ、蒸着中でも蒸着後でも数値の確認が可能である。ブラッグミラーの反射光として緑光を想定し、532nmの半導体レーザを用いた。本実験系により、精密な膜厚制御が可能となった。

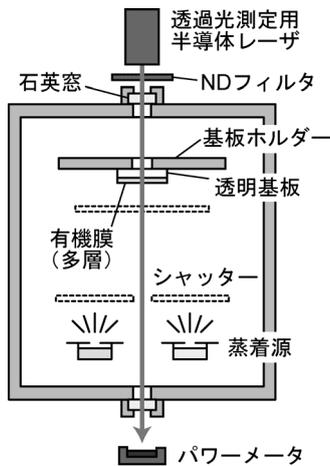


図2. 精密膜厚制御のための蒸着系

##### (2) 屈折率差向上のための材料探索・計算

配向性の高いp型材料であるスチリルベンゼン誘導体を用いることで高い屈折率 (532 nmにおいて約 2.0) を実現できた。また、配向性を有していないオキサジアゾール系n型材料と、フッ素含有率が極めて高いパーフルオロアルカンとを共蒸着により混合成膜することで、低い屈折率 (532 nmにおいて約 1.4) を実現することができた。両者の屈折率差は 0.58 であり (図3)、研究当初に想定していた値を大幅に上回る結果を得た。また、過去に報告されている有機薄膜系の屈折率差として最も高い値であり、有機材料の屈折率が広範囲に制御できることを実証することができた。

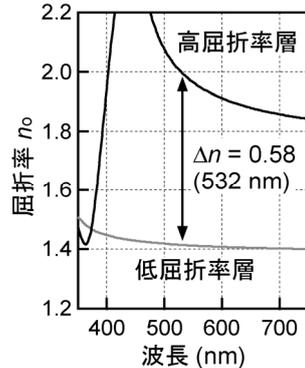


図3. 高屈折率膜および低屈折率膜それぞれの屈折率

##### (3) 配向性の詳細評価

赤外吸収分光測定と赤外分光エリプソメトリーによる結果から、スチリルベンゼン材料の平面的な中央骨格が、基板面に対して水平に大きく配向していることが分かった。過去に得てきた配向性に関する分析結果よりも詳細な、官能基配向に関する情報が分かり、材料選択の重要な指針を得ることができた。

##### (4) ブラッグミラーの作製とデバイス化

前記(2)のとおり、当初の予定より大幅に大きな屈折率差を実現できたため、精密な膜厚制御を行えば少ない層数で高い反射率を達成することができる。あらかじめ理論光学計算を行い、図3に示した屈折率差であれば、高屈折率層/低屈折率層を8回繰り返した「石英/( $HD$ ) $\times H$ 」積層構造 (ここで  $H$  は高屈折率層、 $L$  は低屈折率層、これらを8回繰り返した後に、最後に  $H$  を成膜) により、99%の高い反射率に達することが予想された。

この構造を作製するときリアルタイム測定した反射率を図4に示す。透過率の極値で高屈折率層と低屈折率層の成膜を切り替え、精密な膜厚による積層構造を実現できた。これまで有機半導体材料の屈折率差に注目した研究がほとんどなかったため、このような積層構造の作製方法は、有機半導体研究において過去に報告例のないものである。

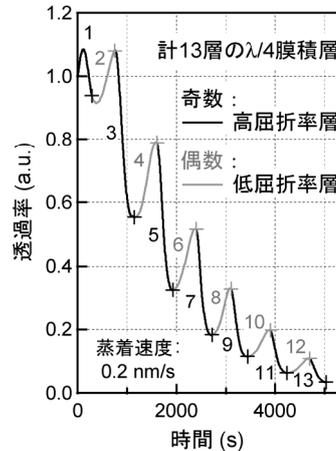


図4. 成膜時のリアルタイム透過率測定による精密膜厚制御の例

図5に、上記の精密膜厚制御によって作製されたブラッグミラーの反射率を示す。当初の目標だった反射率 80% (図1も参照) を大きく上回る、反射率 98% を達成することができた。反射帯域幅も 100 nm を上回り、有機材料を用いたミラーとしては、極めて優れた特性を有する。また、理論計算結果 (反射率 99%) とほぼ同等な実験結果が得られており、精密な膜厚制御によって理想に近い光学構造を正確に実現できたことを示している。

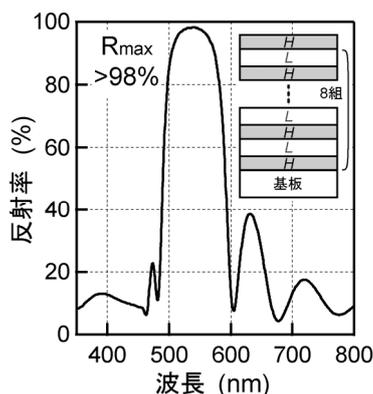


図5. 本研究で作製したブラッグミラー「石英(HL)<sup>8</sup>H」の反射率

さらに、この有機積層膜を透明電極ITOおよび半透明Ag電極で挟んだ構造のデバイスを作製し、導電性および光導電性を測定して半導体としての機能を確認した。その結果、スチリルベンゼン誘導体が吸収する青色の光を照射した際に光電流が発生することが明らかとなり、このデバイスが光導電性を有することが示された。このデバイスが、青色の光に対しては光電流を生じ、緑色の光を反射し、赤色の光を透過する、これまでに例のない特殊な波長選択的機能を有するデバイスであることが分かった(図6)。この結果は、有機半導体自身により、光の制御と電子の制御ができることを意味しており、さらなる制御性の向上が期待される。

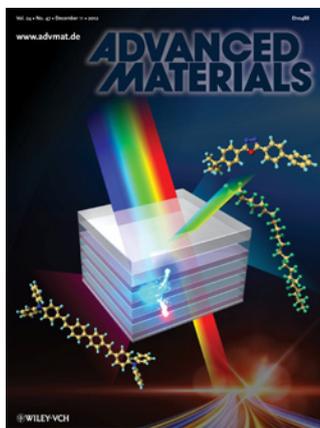


図6. 本研究で作製された積層デバイスによる特殊な波長選択機能の模式図 (Advanced Materials 誌 Back cover 掲載)

以上のように、半導体機能を有した有機薄膜によって大きな屈折率差を実現し、それを利用した有機半導体薄膜自身による光伝搬制御を実証することに成功した。本研究により、有機半導体デバイスの光学設計における新たな設計自由度を提示できたと考える。

今後の課題としては、本研究期間で深く検

討することができなかった光学特性の電氣的制御がある。また、本研究成果は、有機半導体を用いたデバイスにおいて幅広く汎用的に活用できると考えており、例えば、有機ELの光取り出し効率の向上、有機薄膜太陽電池の光吸収効率の向上のために用いることができる。このような実際のデバイスの特性向上に利用することも、今後の大きな研究課題の1つである。さらには、有機半導体レーザーのための光学構造構築に活用することも可能であると考えており、有機半導体を用いた光制御技術とデバイス応用技術のさらなる進展につながるものと期待する。

## 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1件)

① Daisuke Yokoyama, Ken-ichi Nakayama, Toshiya Otani, Junji Kido, "Wide-range refractive index control of organic semiconductor films toward advanced optical design of organic optoelectronic devices", Advanced Materials, 査読有、Vol.24, No. 47, 2012, pp.6368–6373 DOI: 10.1002/adma.201202422

[学会発表] (計2件)

① Daisuke Yokoyama, Ziruo Hong, Junji Kido, "Control of molecular orientation and refractive index – New degrees of freedom for advanced optical design of OLEDs and OPVs", The 4th Asian Conference on Organic Electronics (A-COE2012)、招待講演 No.12, 2012年12月20日、山形大学(山形県米沢市)

② 横山大輔、城戸淳二、"有機EL材料の能動的屈折率制御により作製された有機半導体ブラッグミラー"、第73回応用物理学会学術講演会、11p-H3-7, 2012年9月11日、松山大学(愛媛県松山市)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 有機光学デバイス及びこれを用いた有機電子デバイス

発明者: 横山大輔、城戸淳二

権利者: 国立大学法人山形大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-172725

出願年月日: 平成24年8月3日

国内外の別: 国内

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://dyoko.yz.yamagata-u.ac.jp/>

Advanced Materials 誌の Back cover に掲載  
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201290302/abstract>  
(DOI: 10.1002/adma.201290302)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横山 大輔 (YOKOYAMA DAISUKE)  
山形大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：00518821

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし