

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790031

研究課題名(和文) 高分子ナノファイバーを用いた3次元光集積回路の要素技術の開発

研究課題名(英文) Development of elemental technologies for three-dimensional optical integrated circuits using polymer nanofibers

研究代表者

石井 佑弥 (Ishii, Yuya)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30633440

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：光伝播損失の波長依存性などを測定することにより、高分子ナノファイバー中での光伝播損失の主要原因を解明した。また、有機EL材料のコンポジットからなる高分子ナノファイバーの作製に成功した。同ファイバーの伝播損失を評価したところ、有機EL材料からなる高分子ナノファイバーの伝播損失の中で、最も低い損失で光が伝播することが明らかになった。最後に、絶縁ポリマの相分離を利用して同ファイバーへの異種対電極の形成に成功した。

研究成果の概要(英文)：We revealed the origin of the high optical propagation loss in polymer nanofibers mainly measuring their propagation loss with different wavelengths. Additionally, polymer nanofibers composed of materials used for organic light emitting diodes (OLED) were successfully produced. The optical propagation loss in the produced nanofibers were evaluated. The propagation loss was lowest in that of polymer nanofibers composed of OLED materials. Finally, we succeeded to produce heterogeneous counter electrodes sandwiching the produced fibers.

研究分野：有機光エレクトロニクス

キーワード：ナノファイバ 導波路 エレクトロスピンング 電界紡糸 高分子 有機EL材料

1. 研究開始当初の背景

糸を編み込むように自由自在に形成可能な極小の3次元光集積回路が実現できれば、単なる情報処理の高速化や大容量化にとどまらず、幅広い分野で新しい価値を創造する可能性がある。例えば、生体に装着し五感、健康状態、思考などを高速でモニタする統合ヘルスケア機器であったり、連動して計算や動作の補助を行う多機能スーツなども現実味を帯びてくる。まさに3Dプリンタが近年もたらしめているようなパラダイムシフトが期待される。

近年、情報処理の高速化および大容量化を目指して、シリコンフォトリソグラフィを中心とした光を用いた情報処理技術(光集積回路)の開発が活発に行われている。しかし、この製造プロセスは従来の半導体電子回路製造プロセスを基盤としており、3次元への展開は極めて難しい。高分子ナノファイバーは、そのものが極小の導波路構造を有しており、シリカのナノファイバーよりも軽量かつ機械的に柔軟という特徴を持つ。また、高分子ナノファイバーの作製法の1つであるエレクトロスピンニング法は、高分子溶液を帯電させて噴出するジェット溶液からナノファイバーを作製する手法であり、電界を制御することにより同ファイバーの微細なパターンを形成可能という他のナノファイバー作製法にはない特徴を持つ。加えて同手法は、ウエットプロセスであるため有機半導体材料等の機能性材料を試料溶液に溶かし込むことにより、容易に発光性や導電性を有した機能性ナノファイバーを作製可能である。これらの長所を融合することにより、機能性ナノファイバーを3次元で組み上げて光集積回路を創製することを着想した。本研究では、高分子ナノファイバーを基盤材料として用いた3次元光集積回路の実現を最終目標に見据え、この要素技術の開発を目標とする。

2. 研究の目的

本研究では、高分子ナノファイバーを基盤材料として用いた3次元光集積回路の実現を最終目標に見据え、この要素技術の開発を目標とする。具体的には、以下の目標を研究期間内に達成することを目指す。

- (1) 高分子ナノファイバー中での光伝播損失の主要原因の解明と低損失化
- (2) 導波路一体型高分子ナノファイバー電界発光源の開発

3. 研究の方法

平成26年度は主に、高分子ナノファイバー中での伝播損失の主要原因の解明と低損失化を遂行する。主要原因として以下の損失が考えられ、各損失に関して伝播損失への影響を評価し、低減を進める。

- (1) 添加した有機発光材料による伝播光の再吸収による損失
- (2) 高分子ナノファイバー中における密度の

不均一性に由来する損失

- (3) 高分子ナノファイバーの形状の不均一性に由来する損失

平成27年度は、導波路一体型高分子ナノファイバー電界発光源の作製と特性評価を実施する。始めに、発光性の有機半導体材料を添加した高分子ナノファイバーの作製条件の検討および電極構造の検討と試作を行う。その後、上記電界発光源を作製し、電流電圧特性、電流発光強度特性、導波特性(導波方向におけるスペクトル変化)等を実験的に評価する。

4. 研究成果

始めに、高分子ナノファイバー光導波路中での光伝播損失の主要原因の解明を行った。エレクトロスピンニング法を用いてポリメタクリル酸メチル(PMMA)から成るナノファイバーを作製し、光伝播損失の波長依存性を評価した。ここで、光伝播損失評価のために有機発光材料を微量添加した。得られた損失(数十dB/cm)は、大口径のPMMA系光ファイバーの伝播損失と比して、3桁以上高い値であった。この高損失の原因として以下の損失が考えられた。

- (1) 添加した有機発光材料による伝播光の再吸収による損失

- (2) 高分子ナノファイバー中における密度の不均一性に由来する損失

- (3) 高分子ナノファイバーの形状の不均一性に由来する損失

(1)の損失評価のため、ファイバー中と同濃度の有機発光材料溶液を調製し、吸光度評価から損失を評価した。この結果(1)の損失は全損失の3%未満であることが明らかになり、支配的な損失ではないことが分かった。(2),(3)の損失については、伝播損失の波長依存性から解析した。この結果、(2),(3)の損失が全損失中で同程度寄与していることが明らかになった。実際にPMMAナノファイバーを機械的に延伸し、表面形状をより不均一にし伝播損失を評価したところ、伝播損失の悪化が確認された。また、材料をPMMAから同様に光透過性の高いポリ乳酸のラセミ体に変更し、伝播損失を評価したところPMMAナノファイバーと同程度の伝播損失が得られた。このことから、伝播損失の要因が材料によるものではなくナノファイバーの作製法に由来することが示唆された。

次に、導波路一体型高分子ナノファイバー電界発光源の開発を進めるために、有機EL材料からなる高分子ナノファイバーの作製を試みた。ホール輸送性を示し、有機EL材料として広く用いられているポリビニルカルバゾール(PVK)を材料として、エレクトロスピンニング法を用いてナノファイバーの作製を試みた。ここで、発光材料として4,4-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz)を微量添加した。エレクトロスピンニング法に用いる試料溶液の濃度を変化させることにより、最小で平均直径約300nmの

PVK/BSB-Cz ナノファイバーの作製に成功した(図 1). 加えて同ファイバー中の光導波性を顕微評価系を構築し評価したところ, 光が導波することが確認された(図 2). 伝播損失を評価したところ, 波長 460 nm において 0.049-0.35 dB/μm であった. 前検討と同様に波長 460 nm において BSB-Cz による再吸収損失を評価したところ, 全損失の 2.5%未満であり支配的な損失原因ではないことが分かった.

次に, より電界発光に適した有機 EL 材料のコンポジットを用いてナノファイバーを作製した. 具体的には, エレクトロスピンング法を用いてホール輸送性を示す PVK と電子輸送性を示す 2-(4-biphenyl)-5-(4-tertButylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD)と緑色発光材料である Coumarin 6 (C6)からなる混合ナノファイバー(平均直径:700 nm 未満)を世界で初めて作製した(図 3). PVK と PBD と発光材料のコンポジットは, 広く有機 EL 素子に用いられており, 今後異なる発光材料を用いた多色化や高発光効率化への展開が期待され, 広範な発展が予想される. 次に, PVK/PBD/C6 ファイバー中の光導波性を顕微評価系を構築し評価したところ, 光が導波することが確認された(図 4). 光伝播損失は, 波長 540 nm において 0.005-0.028 dB/μm であることが分かった. 得られた伝播損失は, これまでに報告されている有機 EL 材料からなる高分子ナノファイバーの伝播損失の中で, 最も低い損失であった.

最後に, 電界発光に向けて同ファイバーへの異種対電極形成を検討した. ナノファイバーは極小の円筒構造であるため対電極の形成が難しいが, PVK/PBD/C6 ナノファイバーと絶縁ポリマの相分離を利用することにより, ファイバー直径方向での異種対電極の形成に成功した(図 5). 対電極の形成には成功したものの, 電界発光までには至らなかった. これは, ファイバーの直径が数百 nm と厚いために, 電界発光に必要な十分な電流が供給できなかったためであると考えられ, ファイバーの細径化など電界発光素子により適した素子構造に向けた検討が必要であることが分かった. 以上の成果は, 導波路一体型高分子ナノファイバー電界発光源を実現する上で基盤となる成果であり, 今後の同分野の発展に大いに寄与すると考える.

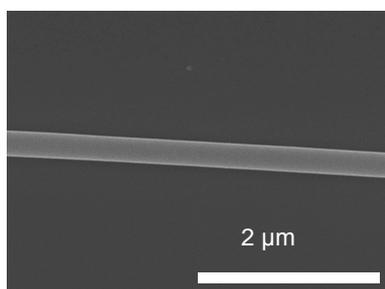


図 1. PVK/BSB-Cz ファイバの走査型電子顕微鏡像.

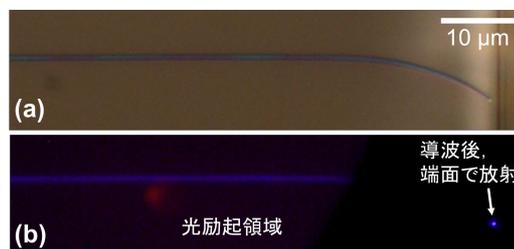


図 2. (a) PVK/BSB-Cz ナノファイバーの光学顕微鏡像. (b) 同ファイバーの胴部に励起光を照射したときの暗視野像. (a),(b)は同位置で観察した像であり, ファイバー端面に発光が導波していることが分かる.

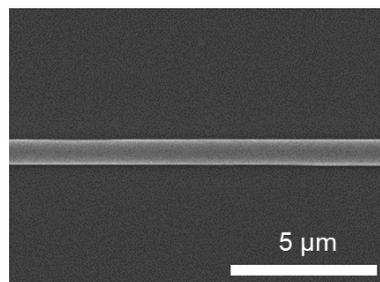


図 3. PVK/PBD/C6 ファイバの走査型電子顕微鏡像



図 4. PVK/PBD/C6 ナノファイバーの胴部に励起光を照射したときの暗視野像. 光励起された位置での C6 の発光が, 同ファイバー中を導波し端面で放射されていることが分かる.

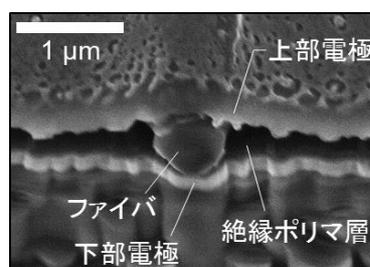


図 5. PVK/PBD/C6 ナノファイバーに異種対向電極を形成したときの断面走査型電子顕微鏡像. 同ファイバーは, 上部電極と下部電極と接しているが, ファイバー以外の部分では上部電極と下部電極の間に絶縁ポリマ層があり電氣的に絶縁されている.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 4 件)

1. Y. Ishii, S. Satozono, K. Omori, M. Fukuda, "Waveguiding Properties in Dye-doped Submicron Poly(*N*-vinylcarbazole) Fibers", *J.*

- Polym. Sci. Pt. B Polym. Phys.* 54, 1237-2344 (2016) 査読有, DOI: 10.1002/polb.24030
2. Y. Ishii, T. Nobeshima, S. Uemura, H. Sakai, M. Fukuda, "Electric Actuating and Optical Waveguiding Poly(DL-Lactic Acid) Nanofibers", *Proc. 2015 IEEE Int. Conf. Electron Devices and Solid-State Circuits (EDSSC)*, pp. 792-795, (2015) 査読有, DOI: 10.1109/EDSSC.2015.7285238
 3. S. Satozono, Y. Ishii, R. Kaminose, M. Fukuda, "Electrospun Poly(vinylcarbazole) Nanofibers", *Proc. 2015 IEEE Int. Conf. Electron Devices and Solid-State Circuits*, pp. 574-577 (2015) 査読有, DOI: 10.1109/EDSSC.2015.7285180
 4. Y. Ishii, S. Satozono, R. Kaminose, M. Fukuda, "Origin of high propagation loss in electrospun polymer nanofibers", *APL Mater.* 2, 066104 (7 pages) (2014) 査読有, DOI: 10.1063/1.4884217

〔学会発表〕(計 13 件)

1. Y. Ishii, S. Satozono, M. Fukuda "Single-Mode Polymer Submicron Fiber Waveguides that are Mechanically Flexible and Wavelength Convertible" (B13.05), *2015 MRS fall meeting & Exhibit*, Boston, USA, Nov. 29-Dec. 4, 2015.
2. 石井佑弥, 里園翔太, 大森啓翔, 福田光男: "ポリビニルカルバゾールサブミクロンファイバの光導波特性評価" (21a-W351-2), 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京都, 2016 年 3 月 19-22 日.
3. S. Satozono, Y. Ishii, K. Omori and M. Fukuda "Propagation Loss in Electrospun Poly(vinylcarbazole) Submicron Fibers", *The 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology*, Penang, Malaysia, Jan. 27-29, 2016.
4. Y. Ishii, S. Satozono, K. Omori, M. Fukuda: "Propagation loss in submicron electrospun polymer fibers" (P-4), *Nanofibers 2015*, Tokyo, Japan, October 15-16, 2015.
5. 石井佑弥, 延島大樹, 植村聖, 酒井平祐, 福田光男: "圧電的挙動を示すポリ乳酸サブミクロンファイバの光伝播損失評価" (14a-2A-10) 2015 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋市, 愛知県, 2015 年 9 月 13-16 日.
6. Y. Ishii, T. Nobeshima, S. Uemura, H. Sakai, M. Fukuda: "Electric Actuating and Optical Waveguiding Poly(DL-Lactic Acid) Nanofibers" (234), *2015 IEEE International Conference on Electron Devices and Solid-State Circuits (EDSSC)*, Singapore, June 2-4, 2015.
7. S. Satozono, Y. Ishii, R. Kaminose, M. Fukuda: "Electrospun Poly(vinylcarbazole) Nanofibers" (139), *2015 IEEE International Conference on Electron Devices and Solid-State Circuits (EDSSC)*, Singapore,

June 2-4, 2015.

8. 里園翔太, 石井佑弥, 上ノ瀬亮平, 福田光男: "ポリビニルカルバゾールナノファイバの作製と光導波" (13a-D4-1), 2015 年第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 平塚市, 神奈川県, 2015 年 3 月 11-14 日.
9. Y. Ishii, R. Kaminose, S. Satozono, M. Fukuda: "Dye-doped Polymer Nanofiber Waveguide" (252-255), *International Conference of Global Network for Innovative Technology (IGNITE-2014)*, Penang, Malaysia, 15-16 Dec. 2014.
10. R. Kaminose, Y. Ishii, S. Satozono, M. Fukuda: "Evaluation of Optical Propagation Loss in Electrospun Nanofibers after Mechanical Drawing" (5P-S6-082b), *The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014)*, Thukuba, Japan, December 2-5, 2014.
11. 上ノ瀬亮平, 石井佑弥, 里園翔太, 福田光男: "高分子ナノファイバ中における光伝播損失要因", 電子情報通信学会(ソサイエティ大会), 徳島市, 徳島県, 2014 年 9 月 23 日-26 日, エレクトロニクス講演論文集, 2, C-13-5, p.93
12. Y. Ishii, S. Satozono, R. Kaminose, M. Fukuda: "Investigation of optical propagation loss in electrospun polymer nanofibers" (9181-41), *SPIE Optics+Photonics 2014*, San Diego, United States, 17-21 August 2014.
13. Y. Ishii, R. Kaminose, S. Satozono, K. Omori, M. Fukuda: "Electrospun polymer nanofiber waveguide doped with an ionic transition metal complex" (R.VII 2), *E-MRS 2014 Spring Meeting*, Lille, France, May 26-30, 2014.

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: プラスチックナノファイバおよび光ファイバならびにプラスチックナノファイバの作製方法
 発明者: 石井佑弥, 植村聖, 延島大樹
 権利者: 国立大学法人豊橋技術科学大学, 国立研究開発法人産業技術総合研究所
 種類: 特許
 番号: 特許願 2016-039381 号
 出願年月日: 平成 28 年 3 月 1 日
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
 豊橋技術科学大学教員紹介用 web ページ
<http://www.tut.ac.jp/teach/main.php?mode=detail&article=716>
 フォトニクス研究室 web ページ
<http://www.photon.eee.tut.ac.jp/index.html>
 Researchmap 研究者情報ページ
<http://researchmap.jp/yishii/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

石井 佑弥 (ISHII, Yuya)

豊橋技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：30633440