

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17067010

研究課題名（和文）超階層構造における共役ポリマーの励起ダイナミクスと高強度発光機能への展開

研究課題名（英文）Excitation Dynamics and High Emission Functionality of Conjugated Polymer with Super-Hierarchical Structures

研究代表者

藤井 彰彦 (FUJII AKIHIKO)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80304020

研究成果の概要：

階層構造を有した共役ポリマー薄膜は電気伝導のみならず、発光性についても優れた性質を示す。また材料の持つ柔軟性や加工性の高さからこれまでにない立体構造、階層構造の作製が可能である。高い蛍光量子効率を有する共役ポリマーを発光材料として用い、分子配向制御、分子複合界面制御によるナノレベルでの分子操作と種々の微細加工技術によるマクロなデバイス構造制御を組み合わせることで、発光性共役ポリマーの階層構造の創成を行い、その励起状態のダイナミクスを明らかにした。更に、共役ポリマーの階層構造が導入されたリングレーザーの構築を行い、電気的性質や光学的性質、光導波路特性、光学異方性等を明らかにした。また、自然放出の増幅現象、超放射、レーザー発振特性の詳細を調べ、更に電荷注入によるレーザー発振の可能性について検討した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	7,400,000	0	7,400,000
2006年度	7,400,000	0	7,400,000
2007年度	7,400,000	0	7,400,000
2008年度	5,300,000	0	5,300,000
年度			
総計	27,500,000	0	27,500,000

研究分野：電気電子材料

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：超階層構造、導電性高分子、リングレーザー

1. 研究開始当初の背景

有機分子・導電性高分子を用いた発光デバイスの開発は活発に検討されており、発振波長の多色化、省電力化、小スペース化、小型軽量化につながり、新概念による発光プロセスや新発想による微細構造が生み出される可能性を有していることから、今後の展開が大いに期待される

重要な分野といえる。しかしながら、電流注入型レーザー、即ち有機レーザーダイオードを実現する技術はこれまでになく、レーザー応用については革新的な概念が必要とされている。レーザー活性層媒質として共役ポリマー薄膜等を導入した場合、その光学的及び電気的異方性、周期性により高性能化が期待され、優れ

た加工性をもつことから次世代材料として優位といえる。

共役ポリマーの中には、薄膜固体化しても濃度消光を起こさず、優れた発光性を示すものが多数存在することから、有機 EL 素子を中心とした薄膜系の発光デバイス応用が注目されている。共役ポリマーはそのポリマー主鎖に発達する π 電子の実効共役長の制御により様々な発光色が得られ、高効率な発光特性を示すものが存在する。また、大きなストークスシフトを示す材料も多数存在し、その発光機構が、レーザー媒質として活用される四準位系レーザー材料と類似の発光過程で説明されることから、反転分布形成が容易と考えられ、レーザー用材料として非常に期待されている。また、加工性や柔軟性に富んでいるため、フレキシブルデバイス用の材料としても重要な役割を果たすと考えられている。このような共役ポリマーを用いたレーザーダイオードが実現された場合、発振波長の多色化、省電力化、小型軽量化につながり、新概念による発光プロセスや新発想による微細構造を生み出す可能性を有している。

2. 研究の目的

本研究では、高い蛍光量子効率を有し、電氣的及び光学的異方性の高い共役ポリマーを発光材料として用い、リング共振器構造の設計と作製を試み、その発光機構の解明とレーザー応用を目的としており、その発光特性を利用した光機能デバイスの開発を目指している。共役ポリマー薄膜は直接微細加工も可能であり、容易にシリンダリカル構造とすることができ、シリンダリカル構造における光学的性質、光導波路特性、光学異方性等を明らかにする。また、自然放出の増幅現象、レーザー発振特性の詳細を調べ、更に電流注入に基づくレーザー発振のために必要なレーザー媒質の開発として、共役ポリマーの複合体の開発について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) ディッピング法、セルフアセンブリ法、電着法等による超階層構造の作製を試みる。共役ポリマー薄膜の表面状態を光学顕微鏡、SEM、AFM等で評価し作製条件を最適化する。
- (2) 共役ポリマー薄膜及びその超階層構造の電子・光物性の評価を行う。特に、発光特性、光学異方性、光導波路特性等の評価する。
- (3) 作製した共役ポリマー超階層構造をリングレーザー型微小共振器とし、ピコ秒オーダーの超短パルス光励起することにより、その発光特性及び光学異方性を調べる。自然放出の増幅現象における発光スペクトル

及び蛍光寿命を測定する。

- (4) 膜厚、長さ、形状といった構造のサイズ効果を明らかにし、レーザーモードの理論的な裏付けを図り、さらにシングルモード発振の実現を図る。また、外因的制御によるスイッチング機構についても検討する。
- (5) フォトリソグラフィ法を応用した共役ポリマーリング共振器構造の作製を試み、SEM 観察によりその評価を行う。共役ポリマー薄膜の加工には、反応性イオンエッチング法を用い、膜表面、断面の平滑性を評価して、エッチング条件を最適化する。
- (6) 電流注入型への発展を考慮して、電子及び正孔を効率的に注入できるキャリア輸送層とレーザー活性層との積層化を試み、積層化に伴うレーザー発振への影響を検討する。キャリア輸送層は共振器内の伝播光を減衰させないような膜厚、屈折率等の条件が必要であり、その最適化を検討する。また、活性層についても電流注入と発光性能が両立させるための複合体も検討する。
- (7) FDTD 法による電界分布シミュレーションを行い、リング共振器構造内の電界分布を明らかにし、膜厚、直径、形状といった構造のサイズ効果を明らかにし、非対称リング共振器構造から得られる複雑なレーザーモードについて理論的な裏付けを図る。
- (8) 電流注入型への発展を考慮して、電子及び正孔を効率的に注入できるキャリア輸送層とレーザー活性層との積層化を試み、積層化に伴うレーザー発振への影響を検討する。キャリア輸送層は共振器内の伝播光を減衰させないような膜厚、屈折率等の条件が必要であり、その最適化を検討する。
- (9) 共役ポリマー薄膜中に 10^3A/cm^2 程度の高い電流密度の電流を注入するための金属電極を検討する。有機分子・高分子薄膜上に金属電極を形成することで電子デバイスが作製でき、光学顕微鏡等によりそのデバイスの作製評価を行う。

4. 研究成果

(1) 共役ポリマーのリングレーザー応用

共役ポリマー薄膜は直接微細加工により種々の微小共振器構造等とすることが可能である。レーザー共振器には様々な構造が提案されているが、本研究では、マイクロリングやマイクロディスクといった円形のシリンダリカル微小共振器構造を用いた。この構造においては、光が円周内に閉じ込められ、導波路モード、もしくはウィスパーリングギャラリーモードといったレーザーモードによって共振し、面内の全ての方向にレーザー光が漏れ出すことで観測できる。そのため、通常のリングレーザーの場合は、面内では指向性は存在しない。また、高い Q 値を示すこと

から、レーザー発振が低しきい値でおこることが知られている。

共役ポリマーのマイクロリング構造の作製としては、直径 100 μm 程度の石英ファイバー上に共役ポリマー溶液を塗布させる方法で行い、石英ファイバーをコアとして、その円周にリング形状が形成された。また、別の作製法としては、内径 75 μm 程度のガラス製のマイクロキャピラリー内に毛細管現象を利用してキャピラリー内壁への共役ポリマー薄膜を塗布する方法で行った。ガラス管内部に塗布された共役ポリマーがリング形状をしており、マイクロリング構造とみなすことができる。ここでは、前述の石英ファイバー上に作製するものと区別するためマイクロキャピラリー構造と呼ぶことにする。これらマイクロリング構造やマイクロキャピラリー構造をパルス幅 100 ピコ秒の超短パルス光で励起するにより多モードのレーザー発振が観測された。マイクロキャピラリー構造の場合、さらにマイクロキャピラリーの外壁にも共役ポリマーを塗布することで、2重マイクロリング構造とすることができ、同一発光物質によるレーザー発振はもちろん、異種発光物質による2色発光型のレーザー発振を実現した。

リングレーザーの実用化を検討する際、常に問題となるのはその指向性であり、リングレーザーの利点を生かしつつ、指向性を上げるための、共振器構造の検討がなされている。本研究では非対称型のマイクロディスク構造として、スパイラル型マイクロディスク構造に注目した。スパイラル型マイクロディスク構造は、円の半径が角度に依存して線形に長くなるように設計されており、0度と360度で半径のミスマッチとなるノッチができる。これにより非対称なマイクロディスク形状となる。

スパイラル型マイクロディスク構造の作製は、石英基板の平面上に作製した共役ポリマー薄膜をフォトリソグラフィ技術とドライエッチング加工により行った。前述のマイクロリング構造の場合と同様に、光励起によりレーザー発振が観測できるが、スパイラル型マイクロディスク構造の場合、円中心から円周方向への角度に依存した発光強度、つまりレーザー光の指向性の観測に成功した。また、ノッチのサイズを制御することにより、指向性が変化することも見出した。

スパイラル型マイクロディスク構造の場合、ノッチを出射光窓もしくは散乱点とすることで、発光が指向性をもつが、さらにレーザー光を誘導するために、導波路をノッチと直接結合させた構造を提案した。この導波路付きのスパイラル型マイクロディスク構造では、導波路の方向に依存してレーザー光の指向性が制御できる。これは、実験的だけで

なく、FDTD法を用いた電界強度分布のシミュレーションにおいて、ディスク内及びレーザー光の放射方向における電界分布となることも明らかにした³⁾。また、出力されるレーザー光は異方性があり、TEモードとTMモードの間に一定の強度比が存在することも明らかにした⁴⁾。マイクロディスク構造の場合、有機EL素子と同様に薄膜を作製する過程をとることから、デバイス応用の観点から比較的有効と考えられ、スパイラル型マイクロディスクとすることでレーザーデバイスとして実用化への展開が図られるものと考えられる。

(2) 電流注入用共役ポリマー複合体の開発

有機材料を用いた電流注入型のレーザーデバイス、すなわち有機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ある。その問題点の一つとしては、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。光励起によるレーザー発振は既に多数報告があるが、光励起によるレーザー発振しきい値を、電流密度に換算した場合、少なくとも $10^3\text{A}/\text{cm}^2$ のオーダーといわれている。この電流入力率が100%発光に寄与する場合という試算であるため、さらに高い電流密度が要求されることになる。それ故、有機レーザーダイオード実現のための研究としては、

(1) 低発振しきい値の有機発光材料の開発、
(2) 高い電流密度で電流注入可能なデバイス構造の開発、(3) 有機レーザーダイオードに最適な共振器構造の開発などがある。

しかしながら、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。それ故、本研究では、発光性と導電性を両立させるための一つの解決策として、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をレーザー媒質へ適用する提案を行い、その特性を調べた。

共役ポリマーには、分子構造の立体規則性に依存して発光性と導電性が著しく異なる共役ポリマーがあるが、ポリチオフェン誘導体はその代表例である。アルキル側鎖長が6のポリ(3-ヘキシルチオフェン)(PAT6)は機能性の高い共役ポリマーとしてよく知られており、チオフェン環の3位の位置に規則正しくアルキル側鎖がついたPAT6(以下、PAT6-RRegとする。)は立体規則性が高く2次元配列を自己組織的に起こす。PAT6-RRegは、主鎖間相互作用が強く、 π スタッキング構造をとることから、固体薄膜中で電荷輸送経路を容易に形成でき、高い正孔移動度を示すことから、有機トランジスタへの応用が期待されている。

一方、アルキル側鎖が3位、もしくは4位に不規則に置換されている立体規則性の低いPAT6（以下、PAT6-RRanとする。）は正孔移動度が低く、電気的特性は劣るが、主鎖間相互作用が弱いことに起因して発光性に優れ、薄膜状態においても高い蛍光量子収率を示す。前述のリングレーザーの発光材料としても用いられ、レーザー発振が報告されている。

これらPAT6-RRegとPAT6-RRanの複合化を行った場合、PAT6-RRegとPAT6-RRanの混合比率に依存して蛍光量子収率と導電率が変化する。PAT6-RRanは35%以上の高い蛍光量子収率を示す。PAT6-RRegを混合すると、混合比20%まで、著しく蛍光量子収率が減少し、50%の混合比までは緩やかな減少となる。さらに混合比を上げていくと再び顕著な減少が起こり、PAT6-RRegの単体では1%以下の低い蛍光量子収率となった。一方、導電率のPAT6-RRegの混合比率に対する変化は、蛍光量子収率の変化と対照的な増加を示した。すなわち、PAT6-RRegが20%程度までは急激な増加を示し、20%から50%まで緩やかな増加となり、50%以上では再び顕著な増加を示した。PAT6-RRan単体とPAT6-RReg単体では4桁程度の導電率の違いがあるが、それらの複合体においては混合比に依存して特異な増加が見られた。電界効果移動度の測定において、正孔移動度を評価した場合においても、導電率の結果と同様の変化を示すことが明らかとなった。

X線回折による回折ピークの強度から結晶化度のPAT6-RRegの混合比率に対する変化を調べると、結晶状態は段階的に増加する傾向にあることがわかった。PAT6-RRegは薄膜状態において主鎖間相互作用が強く、 π スタッキングと呼ばれる配向を微小領域で起こすため、PAT6-RRegの混合比が増すと結晶性が向上すると考えられる。

上記、PAT6-RRegの混合比率に対する蛍光量子収率、導電率、結晶化度の変化を3つの領域に分けて解釈を行った。

- Zone A (PAT6-RReg : 0~20%) 微量の混合によりパーコレーション経路が形成され、導電率が向上し、PAT6-RRanからPAT6-RRegへのエネルギー移動のため蛍光量子収率が減少する。PAT6-RRegの凝集が一部で微小な結晶粒が形成される。
- Zone B (PAT6-RReg : 20~50%) 微小な結晶粒が徐々に成長するが、結晶粒間の接触や結合には至らず、電荷輸送経路やエネルギー移動のための分子界面には実質的な変化がなく、蛍光量子収率および導電率には大きな変化がない。
- Zone C (PAT6-RReg : 50~100%) 強い π スタッキングにより、結晶粒が大きく成長し、結晶粒間の結合ができてはじめるため、導電率の向上と蛍光量子収率の顕著な減少が起こる。

これらPAT6-RRegとPAT6-RRanの複合体薄膜をリングレーザー媒質として用い光励起したところ、Zone A 中のPAT6-RRegが5%以下の領域において、レーザー発振を観測した。

PAT6-RRegが5%程度でもパーコレーション経路は形成され、導電率がある程度向上すると考えられることから、混合比率の調整により、高導電性とレーザー発振を両立させることができることを見出した。

しかしながら、このPAT6-RRegとPAT6-RRanの複合体薄膜の場合、レーザー発振が可能な混合比率領域が小さく、また、必ずしも十分な導電性が得られていない。さらに本来PAT6-RRanからの発光を共振させる必要があるが、PAT6-RRanからPAT6-RRegへのエネルギー移動が起こり、低蛍光量子収率のPAT6-RReg分子上で非発光遷移過程をとるなどの問題点が存在する。それ故、レーザー発振可能な混合比率の領域を広げる試みが必要であり、異なる共役ポリマーの複合化の探索が必要となる。

例えば、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で構成される複合体薄膜では、マイクロキャピラリ構造においても検討し、光励起によるレーザー発振が低しきい値で起こることが見出し、リングレーザーでよく見られる多モード発振のスペクトルを観測した。

F8BT と MDDOPPV の複合体薄膜において、その導電率と自然放出の増幅現象 (ASE) を調べると、PAT6 の結果と同様、導電率は微量の F8BT の混合により著しく増加した。F8BT と MDDOPPV の複合体の場合は中間的な領域は存在せず、高い導電率が混合比率に依存せず一定となった。一方、ASE が観測される励起光強度のしきい値を混合比率に対して比較すると、F8BT の混合比率が 50~90%において極小値をとることがわかった。レーザー発振は、F8BT と MDDOPPV の単体を含め、すべての混合比率において可能であるが、F8BT 単体のしきい値は非常に高く、MDDOPPV との複合体とすることで、蛍光寿命が短くなり、レーザーしきい値も ASE しきい値と同様に F8BT の混合比率が 50~90%において極小値をとる。すなわち、F8BT と MDDOPPV を複合体とすることで、電荷移動度の高い共役ポリマーの F8BT から発光性に優れた共役ポリマーの MDDOPPV への効率的なエネルギー移動が起こり、発振しきい値が増加することなく、レーザー発振が可能な混合領域が大幅に広がった。また、レーザー発振可能な領域において、高い導電率を有することも明らかになっており、高発光性と高導電性の両立した複合化共役ポリマー薄膜の作製に成功した。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕 (計9件)

- 1) T. Nakao, H. Tanaka, Y. Yoshida, N. Tsujimoto, A. Fujii, M. Ozaki, *Thin Solid Films*, **516**, 2767 (2008).
 - 2) N. Tsujimoto, T. Takashima, T. Nakao, K. Masuyama, A. Fujii, M. Ozaki, *J. Phys. D*, **40**, 1669 (2007).
 - 3) K. Yoshino, Y. Ohmori, A. Fujii, M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 5655 (2007).
 - 4) K. Masuyama, A. Fujii, T. Nakao, T. Asao, H. Fukumoto, T. Yamamoto, J. Sakai, R. Hidayat, M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 4724 (2008).
 - 5) A. Fujii, T. Takashima, N. Tsujimoto, T. Nakao, Y. Yoshida, M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L833 (2006).
 - 6) H. Tanaka, Y. Yoshida, T. Nakao, N. Tsujimoto, A. Fujii, M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L1077 (2006).
 - 7) A. Fujii, T. Nishimura, Y. Yoshida, K. Yoshino, M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L1091 (2005).
 - 8) A. Fujii, T. Nishimura, Y. Yoshida, Y. Nishihara, M. Ozaki, K. Yoshino, *Synth. Met.*, **153**, 217 (2005).
 - 9) Y. Yoshida, T. Nishimura, Y. Nishihara, A. Fujii, M. Ozaki, H. K. Kim, N. S. Baek, S. K. Choi, K. Yoshino, *Synth. Met.*, **152**, 209 (2005).
- [学会発表] (計7件)
- 1) A. Fujii, K. Masuyama, M. Watanabe, M. Fujimoto, N. Yamasaki, M. Ozaki, The 3rd International Workshop on Super-Hierarchical Structures, Awaji Umebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, October 20 - 21, 2008.
 - 2) M. Watanabe, T. Nakao, K. Masuyama, N. Yamasaki, A. Fujii, M. Ozaki, 18th Iketani Conference "International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers", Awaji Umebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, October 21 - 23, 2008.
 - 3) T. Nakao, H. Tanaka, Y. Yoshida, K. Masuyama, N. Tsujimoto, A. Fujii, M. Ozaki, Fourth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE4), Tokyo, Japan, March 14-16, 2007.
 - 4) A. Fujii, T. Takashima, N. Tsujimoto, T. Nakao, Y. Yoshida, M. Ozaki, 3rd IUPAC-sponsored International Symposium on Macro- and Supramolecular

- Architectures and Materials (MAM-06), Waseda, Tokyo, Japan, May 28-June 1, 2006.
- 5) A. Fujii, N. Tsujimoto, T. Nakao, T. Takashima, K. Yoshino, M. Ozaki, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM2006, Trinity College Dublin, Ireland, July 2-7, 2006.
 - 6) A. Fujii, 2006 MRS Fall Meeting, Boston, USA, November 27-December 1, 2006.
 - 7) A. Fujii, H. Tanaka, Y. Yoshida, T. Nakao, N. Tsujimoto, M. Ozaki, The 7th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2006), Kobe, Japan, December 13-15, 2006.

[図書] (計7件)

- 1) 藤井彰彦、尾崎雅則「有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上」サイエンス&テクノロジー, (2009) 180-189.
- 2) 藤井彰彦「有機薄膜太陽電池の最新技術Ⅱ」シーエムシー出版, (2009) 256-268.
- 3) 藤井彰彦「次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能」シーエムシー出版, (2009) 372-378.
- 4) 藤井彰彦「有機薄膜形成とデバイス応用展開」シーエムシー出版, (2008) 102-110.
- 5) 藤井彰彦「太陽エネルギー 有効利用最前線 -太陽光・太陽熱・電力を効率よく回収する技術とその応用状況-」エヌ・ティイー・エス, (2008) 238-252.
- 6) 藤井彰彦「柔構造有機エレクトロニクス」電気学会編 オーム社, (2007) 133-138.
- 7) 藤井彰彦「有機エレクトロニクスにおける分子配向技術」シーエムシー出版, (2007) 169-177.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 彰彦 (FUJII AKIHIKO)
 大阪大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：80304020

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者