

令和 5 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18720

研究課題名（和文）絶縁型交流駆動有機ELによるニューロモルフィック機能発現に関する基礎研究

研究課題名（英文）Basic research on expression of neuromorphic functions by AC-driven insulated organic electroluminescent devices

研究代表者

梶井 博武（KAJII, Hirotake）

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00324814

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：半導体分野では人の脳の情報処理を模倣するニューロモルフィックシステムの構築が注目され、脳型コンピューティングにおける人工シナプス素子の動作原理として応用する試みが近年盛んである。本研究では、電気信号の入力頻度により光強度を制御する手法にて情報伝達を行う光シナプスを、強誘電層を組み込んだ交流駆動有機EL(AC-EL)技術により実現を目指し研究を行った。強誘電性によるメモリー性を併せ持つAC-ELにて、その分極状態が発光特性に影響を与え、発光強度が異なることが確認でき、強誘電性を発光へ展開するニューロモルフィック素子への応用が期待できる成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代のニューロモルフィックシステムの構築が注目され、その機構を模倣する手法の1つとして、電気信号の入力頻度により、素子抵抗を制御する電気抵抗変化するメモリスタを、脳型コンピューティングにおける人工シナプス素子の動作原理として応用する試みが近年盛んである。

本研究では、交流駆動有機EL(AC-EL)技術の誘電体層にやわらかい強誘電性ポリマーを採用し、印刷技術で作製可能なデバイス技術を確立した。この作製技術を利用して強誘電性ポリマーを組み込んだAC-EL素子は、電気信号の入力頻度により、光信号で情報伝達を行う光シナプスの動作原理を開発していく上で有機EL技術の応用の可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：From the viewpoint of further development of the semiconductor field, the construction of neuromorphic systems that mimic the information processing of the human brain has been attracting attention, and there have been many attempts in recent years to apply this technology as an operating principle for artificial synaptic devices in brain-based computing.

In this study, we investigated the realization of AC-EL (alternating current driven organic electroluminescent device) technology incorporating ferroelectric polymer layers, which transmits information by controlling light intensity according to the frequency of electrical signal input. We confirmed that the polarization state of the AC-EL, which has memory properties due to its ferroelectricity, affects the luminescence properties and that the luminescence intensity varies with the polarization state of the ferroelectric polymer.

研究分野：電子材料・デバイス工学

キーワード：有機EL 強誘電性 強誘電性ポリマー 交流駆動

1. 研究開始当初の背景

半導体分野では人の脳の情報処理を模倣するニューロモルフィックシステムの構築が大変注目されている。ソフトではなくデバイスレベルからのシステム構築では、脳内で情報伝達やメモリ機能をつかさどっていると考えられるニューロンとシナプスを人工的な素子に置き換える検討が進められている。

一方、発光デバイス技術は、直流 (DC) と交流 (AC) の2つの異なる駆動モードを使用して発展してきている。発光材料と電極間に誘電体を挟んで電極から電子や正孔が流れ込まない真性型の有機 EL は、100 V 以上の高電圧化で発光する報告例が多いが、近年、誘電体として HfO_2 等の高誘電率材料を用いることで、数十 V で駆動可能な真性型の有機 EL が報告されている。片側電極と有機層の間に誘電体を挿入した交流電圧駆動型の有機 EL は、従来の DC 駆動型の OLED (organic light-emitting diode) とは異なる、その特徴的な動作原理から1つのデバイス技術として注目されている。

本研究では、生体のように柔らかい強誘電性ポリマーからなるキャパシタを内包した絶縁型交流駆動有機 EL (AC-EL) を印刷技術で作製し、素子の非線形的な電気光学特性の挙動を明らかにする。この素子によるニューロモルフィック素子機能の発現のため、電気信号ではなく光信号で情報伝達を行う光シナプスの動作原理の探求を行う。

2. 研究の目的

有機電子光デバイスはデバイス自体の柔らかさに加えて、素子作製が低温プロセスであるため、熱に弱いプラスチック基板上に素子を作製することが可能であり、柔軟なデバイスが実現できる。また、電極も含めオール印刷技術で作製した多数の素子を並列に動作させることで大容量の信号処理が可能となる。本研究の目的は、生体のように柔らかい強誘電性ポリマーからなるキャパシタを内包した AC-EL を印刷技術で作製する技術を確認する。そして、ニューロモルフィック素子機能の発現のため、電気信号ではなく光信号で情報伝達を行う光シナプスに向けた AC-EL 特有の非線形的な過渡 EL 特性を評価することで、プリント有機光デバイスによるニューロモルフィックシステムの構築にむけた基礎技術を確認することである。

3. 研究の方法

点光源の無機 LED の応用分野へ面状発光の有機発光デバイスを適用するためには、発光の先鋭化や高い指向性を目指す検討が必要である。発光の先鋭化と指向性がある OLED の作製には、一般的には1次元フォトン結晶である低屈折率と高屈折率層の多層膜誘電体ミラーである distributed Bragg reflector (DBR) 構造上に OLED を作製することで実現される。通常は、真空プロセスにより高屈折率の TiO_2 , SiNx や低屈折率の SiO_2 等からなる絶縁性の誘電体ミラーが形成される。最近、有機 LED 構造に DFB 構造を組み込むことで、レーザー発振が九州大学のグループから報告されており、“温故知新”の技術である光共振器構造を有する有機発光デバイスは再度検討すべき課題である。

光の反射や干渉を利用した誘電体ミラーや反射防止膜等の光学フィルムは、光路長が1/4波長程度の薄膜を多重積層した構造を有する。無機材料は選択できる屈折率の幅が広く、有機材料は柔軟性、加工性に優れている。塗布法による高分子材料のみを用いた誘電体ミラーが検討されており、多くの有機材料の光学屈折率が1.4~1.7程度であるため、層間の屈折率差が十分でないため高い反射率を示すミラーの作製には十層ペア以上の多層膜の形成が必要となる。

溶液プロセスにより簡便な作製工程により多重積層膜の層間の屈折率差を大きくする1つの方法として、比較的屈折率の大きな無機材料と屈折率の低い有機材料を用いた無機・有機ハイブリッド誘電体ミラーの作製が考えられる。

溶液プロセス可能な無機銅系正孔輸送材料の copper(I) thiocyanate, CuSCN は可視域で吸収がなく比較的高い屈折率を有することに着目し、使用した。

フッ化ビニリデン系強誘電性ポリマーは、低屈折率を有する光学材料として機能し、強誘電性をもつため外部電圧で分極状態を変化させることができる。図1に示すフッ化ビニリデン (VDF) と三フッ化エチレン (TrFE) の共重合体である P(VDF-TrFE) 強誘電体ポリマーを誘電体層に用いた AC-EL により、強誘電体の特有の性質を利用し、かつ先鋭化した発光を示すニューロモルフィック素子の実現に向けて、電極以外は全て印刷プロセス可能な電子材料を選択して、強誘電性ポリマーを内包した AC-EL 作製技術の確認を検討した。

共役系高分子材料の中でもフルオレン系発光材料は両極性の電気伝導を有し、発光効率も比較的高く、禁止帯幅の異なる多様な共重合体が開発され、発光色も多様化された。本研究で用いたポリフルオレン系高分子は、熱的、化学的に安定で非常に高い蛍光量子収率を溶液あるいは固体状態で示し、フルオレンの9位にアルキル基を置換することで有機溶媒に可溶となり成形性に優れている。そこで発光層には代表的な黄緑色発光を示すフルオレン系共役高分子 poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), F8BT を用いた。

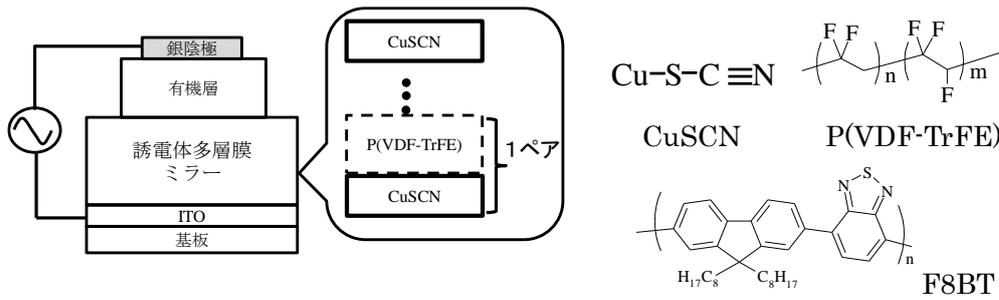


図1 本研究にて用いた代表的な素子構造および分子構造

4. 研究成果

まず AC-EL に組み込む誘電体ミラー[CuSCN/ P(VDF-TrFE)]_p/CuSCN (ペア数 $p=1,2,3 \dots$) の反射スペクトルの中心波長 λ が高屈折率(n_H)材料と低屈折率(n_L)材料のそれぞれの膜厚 d_H , d_L として

$$n_H d_H = n_L d_L = \lambda/4 \quad (\text{光学膜厚})$$

を満たすように膜厚を設定した. スピンコート法での誘電体ミラー作製の際に材料に求められる条件は屈折率比 n_H/n_L が大きいこと, 二種の材料に対する溶媒が互いに直交溶媒であること, 低吸収, 低散乱であることである. 低屈折率である P(VDF-TrFE) (n_L : 約 1.4) は, フッ素系樹脂であるため, 多くの有機溶媒をはじき, 溶液プロセスにおいて P(VDF-TrFE) (n_H : 約 1.9) 上に成膜するのが困難な場合が多い. 種々の溶媒により CuSCN 薄膜形成条件を試行することで, 自乗平均粗さが数 nm の CuSCN 薄膜が, P(VDF-TrFE) 上に成膜可能であり, 高い反射率を示す誘電体ミラーが作製可能となった.

P(VDF-TrFE) と CuSCN は可視域で透明な材料であるが, $n_L d_L = \lambda/4$ で設計した多層膜誘電体ミラーは, 90 % 以上の高い反射率を示し, 膜厚 d_H , d_L を変化させることで, 特定の波長を反射し, 図 2(a) に示すように青, 黄緑, 赤色に色づいて見える. しかしながら, 現状の作製条件では $\lambda/4$ で設計した多層膜誘電体ミラーは, 約 300nm の膜厚の P(VDF-TrFE) 単膜の強誘電特性から推定した残留分極の値より, 大幅に低下し, 分極のヒステリシス特性の形状もかなりひずんだ形をしたカーブが得られた. 膜厚が 100 nm 程度の薄い P(VDF-TrFE) からなる誘電体ミラーの作製では, その強誘電特性は一般に P(VDF-TrFE) 表面の不感層の影響を受ける可能性が考えられた. そこで十分な強誘電特性を得るのに P(VDF-TrFE) 層はより厚い膜が適していると考えられたため, $n_L d_L = 3\lambda/4, 5\lambda/4$ のように $(2i+1)\lambda/4$ ($i=1,2, \dots$) で設計することで強誘電性と誘電体ミラーの特性の両立をはかることを検討した. $n_L d_L = 3\lambda/4$ の条件で設計した CuSCN/P(VDF-TrFE)/CuSCN 誘電体ミラーの写真を図 2(b) に示す. P(VDF-TrFE) と CuSCN の屈折率差が約 0.5 と大きいため, $p=1$ のミラーでも特定の波長を反射するミラー形成が可能であった.

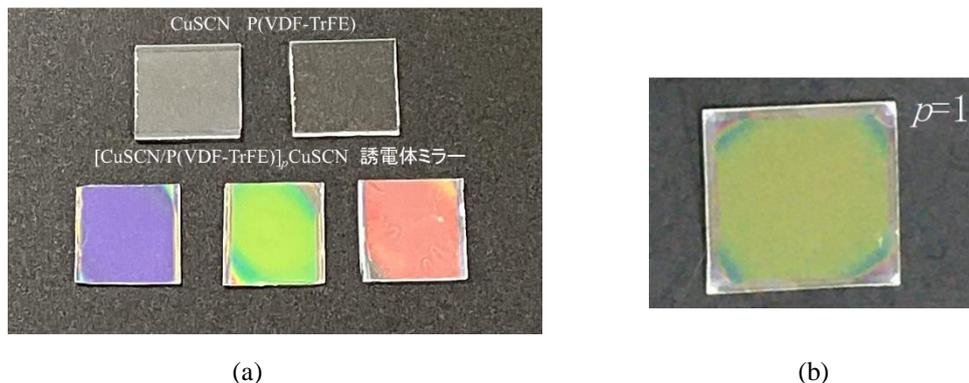


図 2 (a) $n_L d_L = \lambda/4$ で設計した $p=4$ と (b) $n_L d_L = 3\lambda/4$ で設計した $p=1$ の代表的な誘電体ミラーの写真

強誘電体は自発分極の発現機構の違いから変位型と秩序・無秩序型の 2 つに大別され, P(VDF-TrFE) は秩序・無秩序型の強誘電性を示すことが知られている. P(VDF-TrFE) と電極の間に CuSCN を挿入した構造で強誘電性を示すかどうか確認を行った. 図 3 (a) に三角波ダブルパルス測定により求めた ITO/CuSCN/P(VDF-TrFE)/CuSCN/Ag の変位電流密度-電圧特性を示す. +側と-側に強誘電体の分極反転に伴う特徴的なピーク電流が観測される. 電界 E を印加したときの電気変位量 D の変化である $D-E$ 特性は強誘電体特有のヒステリシスループを示すことが図 3(b) から

分かる。ただし、ここでの電界強度は、CuSCN/P(VDF-TrFE)/CuSCN の膜厚から計算している。

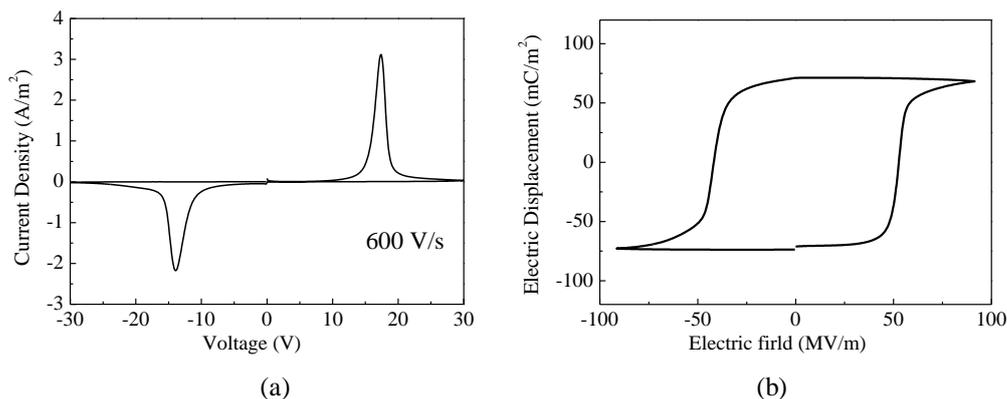


図3 三角波ダブルパルス測定により求めた ITO/CuSCN/P(VDF-TrFE)/CuSCN/Ag の(a)電流密度－電圧特性と(b) $D-E$ 特性

また、 $n_L d_L = 3\lambda/4$ で設計した $p=1$ の強誘電体ミラーを内包した AC-EL において、 $D-E$ 特性評価から、有機 EL 素子への電界分布の影響もあり P(VDF-TrFE)単膜より $D-E$ 特性の波形はひずむが、強誘電体特有の明確なヒステリシスループを示し、素子構造においても分極反転が生じていることを明らかにした。

有機材料の特徴の一つには印刷プロセスで薄膜形成が可能であることが挙げられ、有機材料の特徴を生かし電極形成も含めてオール印刷プロセスでデバイスを形成する研究が行われている。また 1990 年代から高屈折率の TiO_2 や低屈折率の SiO_2 等の誘電体多層膜ミラーからなる微小光共振器を有する有機 EL の発光スペクトルの先鋭化による色純度向上等の発光特性の改善の検討がなされている。

オール印刷プロセスによる有機デバイスの作製には、電極も含めた印刷プロセスが必要である。通常は、透明電極として ITO 電極がしばしば使用される。また、正孔注入層には低導電性の poly(ethylenedioxy thiophene):poly(styrene sulfonic acid), PEDOT:PSS を用いた。

一方、近年、低温処理で溶液プロセス可能な金属ナノ粒子を用いた電極形成が注目されている。その中でも、銀ナノ粒子を用いた場合、 150°C 以下で銀電極形成可能である。そのためにはオール印刷プロセス素子作製の実現に向けて、銀電極から効率的な電子注入が可能なるバッファ層の探索が重要である。近年、極薄膜の高分子電解質を銀陰極と有機層界面にバッファ層として挿入することで、Li や Cs 化合物等を用いず、電子注入が大幅に改善することが報告されている。ここでは、フルオレン系高分子電解質 poly[(9,9-di(3,3'-N,N'-trimethylammonium)propyl fluorene)-alt-co-(9,9-dioctylfluorene)] diiodide salt, PFN の極薄膜 (< 5 nm) を陰極 Ag と発光層の間のバッファ層として用いた素子を作製した。陰極として銀を 120 nm 真空蒸着して作製を行った。

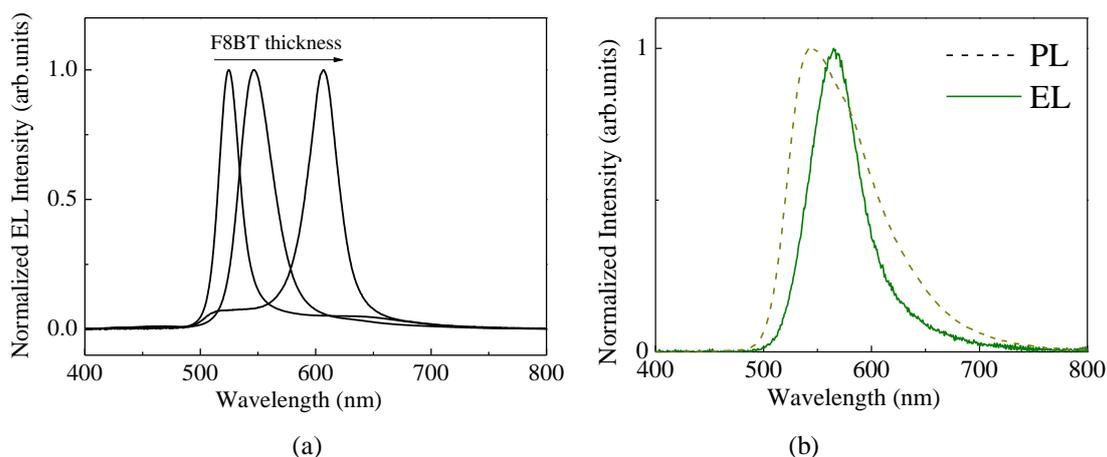


図4 (a)様々な F8BT 膜厚を有する多層膜誘電体ミラーを内包した AC-EL の EL スペクトルと (b) $n_L d_L = 3\lambda/4$ で設計した $p=1$ の強誘電体ミラーを内包した AC-EL の EL スペクトルと F8BT 単膜の PL スペクトル

図4に作製した ITO/誘電体ミラー/PEDOT:PSS/F8BT/PFN/Ag 素子の代表的な EL スペクトルを示す。作製した素子は図1に示す電極以外はすべて溶液プロセスにより作製した [CuSCN/P(VDF-TrFE)]_p/CuSCN 誘電体ミラーを用いた AC-EL である。素子は色純度が向上し、素子の EL スペクトルとともに F8BT 発光の半値幅が約 20~30 nm に大幅に減少した。反射スペクトルと PL

と EL スペクトルのピーク波長が一致しており、誘電体ミラーと銀陰極の間で干渉が起こることにより生じた欠陥モードを利用して緑色発光していることが示唆された。AC-EL 素子の EL スペクトルは、ミラーの反射スペクトルと有機層の厚みに依存していた。発光層である F8BT の厚さを変更するだけで約 20-30nm の半値幅のオレンジ色と緑の発光を得ることが可能であった。(図 4(a)) $n_L d_L = 3\lambda/4$ の条件で設計した CuSCN/P(VDF-TrFE)/CuSCN 誘電体ミラーを内包した AC-EL 素子からも、F8BT 単膜の PL スペクトルと比較して先鋭化した EL スペクトルが得られている。

発光強度が駆動周波数に依存して非線形的に変化し、同じ電圧を印加しても、低周波電圧ではほとんど発光せず、高周波電圧になるほど高い発光強度を示した。50 kHz にて正弦波交流電圧駆動時、素子の電圧と電流密度、発光強度と電流密度と変位電流密度との差分電流密度の過渡応答特性の例を図 5 に示す。素子は直流駆動では発光せず、交流電圧の周波数の増加に伴い発光強度も増加し、光源応用として十分な輝度を示した。一側電圧印加時には電子が注入されないため発光が生じず、正孔がミラー側に蓄積する。+側電圧印加時には、ミラーから擬似連続的に正孔が輸送され、蓄積された正孔と共に発光層で電子と再結合して発光していることが示唆される。

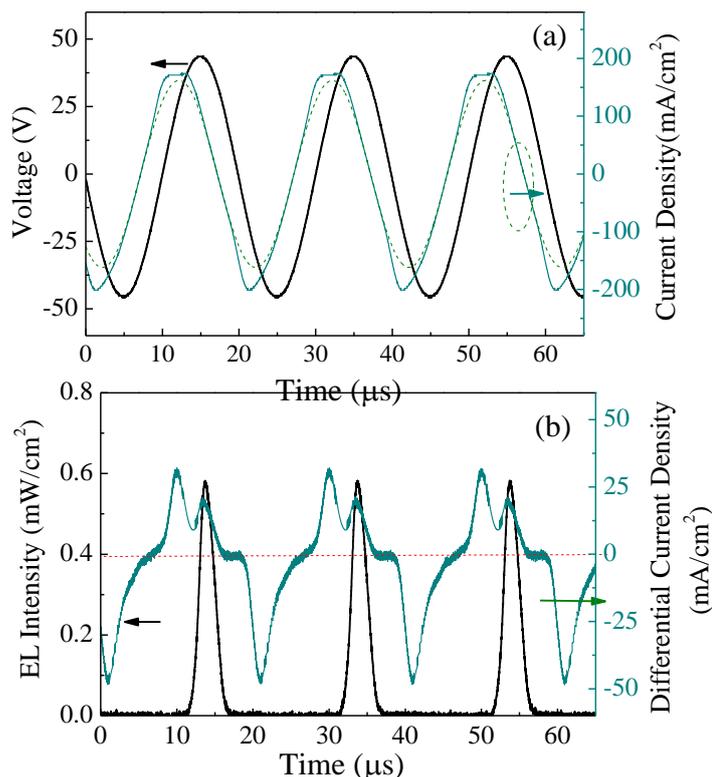


図 5 50 kHz にて正弦波交流電圧駆動時、(a)素子の電圧と電流密度(緑色の点線は推定した変位電流)、(b)発光強度と電流密度と変位電流密度との差分電流密度の過渡応答特性

図 5(b)の電流密度と変位電流密度との差分電流密度を求めることで、+電圧側に 2つのピーク、-電圧側に 1つのピークがあることが推定された。一側(+側)から+側(-側)に電圧が掃引後に生じている 2つの電流ピークは、図 3 で見られた誘電体ミラーの P(VDF-TrFE)の分極反転による寄与であることが示唆された。+電圧側の 2つ目の電流ピークは発光強度のピークと一致していることから、発光に寄与した電流である。素子の過渡特性評価から、まず+電圧側では、分極反転後に発光に寄与する電流が流れ、発光が生じていると考えられる。

ACEL に内包された可変容量である強誘電体膜を、外部刺激 (パルス電圧) により分極反転させてアナログデータとして記憶させ、分極反転状態の違いを発光強度の違いとして検出する手法を確立することを目指して、検討を行った。最後に有機 EL を用いて $n_L d_L = 3\lambda/4$ で設計した $p=1$ の強誘電体ミラーを内包し、弱いマイクロキャビティ効果による発光スペクトルの先鋭化と、強誘電性によるメモリー性を併せ持つ絶縁型交流駆動有機 EL を作製した。P(VDF-TrFE)を内包することで、その分極状態が発光特性に影響を与え、発光強度が異なることが確認でき、強誘電性を発光へ展開するニューロモルフィック素子への応用が期待できる成果が得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kajii Hirotake, Takayama Yuto, Morifuji Masato, Kondow Masahiko	4. 巻 -
2. 論文標題 Fabrication and Characteristics of Weak Microcavity AC-driven Insulated Polymer Electroluminescent Devices with Dielectric Film Mirrors Utilizing Ferroelectric Polymer Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 2022 29th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)	6. 最初と最後の頁 150-151
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.23919/AM-FPD54920.2022.9851280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Hirotake Kajii, Yuto Takayama, Masato Morifuji, Masahiko Kondow
2. 発表標題 Ferroelectric Properties of Dielectric Film Mirrors Utilizing Poly(vinylidene fluoride) Derivatives and Their Applications of AC-driven Insulated Organic Electroluminescence Devices
3. 学会等名 12th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirotake Kajii, Yuto Takayama, Masato Morifuji, Masahiko Kondow,
2. 発表標題 Fabrication and Characteristics of Weak Microcavity AC-driven Insulated Polymer Electroluminescent Devices with Dielectric Film Mirrors Utilizing Ferroelectric Polymer Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Film
3. 学会等名 29th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirotake Kajii, Yuto Takayama, Shinsei Yamada, Maowei Huang, Masato Morifuji, Masahiko Kondow
2. 発表標題 Improved Characteristics of Polymer Light-Emitting Devices Utilizing Solution-Processable Inorganic Materials
3. 学会等名 The 21st International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高山祐人、梶井 博武、森藤 正人、近藤 正彦
2. 発表標題 高分子強誘電体ミラーを内包した絶縁型交流駆動有機ELの発光における先鋭化とメモリー効果
3. 学会等名 応用物理学会関西支部 2022年 度 創設75周年記念講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hirotake Kajii, Yuto Takayama, Shinsei Yamada, Maowei Huang, Masato Morifuji, Masahiko Kondow
2. 発表標題 Improved Characteristics of Polymer Light-Emitting Devices Utilizing Solution-Processable Inorganic Copper(I) Thiocyanate
3. 学会等名 13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梶井 博武、高山 祐人、近藤 正彦
2. 発表標題 絶縁型交流駆動有機EL素子の狭帯域発光に向けた無機銅系CuSCNを用いた無機・有機ハイブリッド誘電体及び半導体ミラーの作製の検討
3. 学会等名 電子情報通信学会2023年総合大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hirotake Kajii, Maowei Huang, Masato Morifuji, Masahiko Kondow
2. 発表標題 Characteristics of Dielectric Film Mirrors Using Ferroelectric Polyvinylidene Fluoride Derivatives and its Application to Color Tunable AC-driven Insulated Organic Electroluminescent Devices with Microcavity Structures
3. 学会等名 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hirotake Kajii, Masahiko Kondow
2. 発表標題 Narrowband Light Detection and Narrowband Emission from Polymer Devices Based on Thick Films
3. 学会等名 The 20th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hirotake Kajii, Yuto Takayama, Maowei Huang, Masato Morifuji, Masahiko Kondow
2. 発表標題 Optical and Electrical Properties of Dielectric Film Mirrors Using Polyvinylidene Fluoride Derivatives towards AC-driven Insulated Polymer Electroluminescent Devices
3. 学会等名 31th Annual Meeting of MRS-J
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梶井博武, 高山祐人, 黄毛蔚, 森藤正人, 近藤正彦
2. 発表標題 無機・有機ハイブリット誘電体ミラーを内包した絶縁型交流駆動有機EL素子の過渡応答特性の検討
3. 学会等名 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院工学研究科電気電子情報通信工学専攻近藤研究室
<http://www.e3.eei.eng.osaka-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	近藤 正彦 (KONDOW Masahiko) (90403170)	大阪大学・大学院工学研究科・教授 (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関