

日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業



フォトニクス用有機材料の創製とデバイスへの応用

プロジェクト研究

城田 靖彦*

Creation of Photo-and Electro-active Organic Materials and Their Applications to Photonics Devices

Key Words : Photonics, Amorphous Molecular Material, Organic Single Crystal, Liquid Crystal, Organic-Inorganic Hybrid Material

1. はじめに

情報化がますます進展すると考えられる21世紀に向けて、多量の情報を高速に処理する技術が求められており、従来のエレクトロニクスでは困難な高速・多重・並列情報処理を達成するために光子の関与する情報処理システム(フォトニクス)の構築が望まれている。

フォトニクスデバイスを開発する上で鍵を握っているのは材料であり、目的とするデバイスに適した材料の設計が必要である。共有結合あるいはイオン結合が無限につながって構成される無機材料に比べて、有機材料は分子の独立性と弱い分子間相互作用で特徴づけられ、適切な分子設計により、また、結晶・非晶質固体・液晶といった形態制御により、目的とする物性・機能の発現ならびに制御が可能となると考えられる。また、有機材料は、光・電子物性に π 電子が関与することから、素子の高速応答性ならびに大きな非線形光学特性を示す。

本プロジェクト研究では、新規なフォトニクス用有機材料を創製し、それらの構造、反応、物性、機能を解明するとともに、フォトニクスデバイスへの応用をはかる。物質系として、低分子有機化合物、有機高分子、オリゴマー、有機・無機ハイブリッド

系をとりあげ、物質の形態として非晶質固体、単結晶および液晶に着目し、研究を進める。

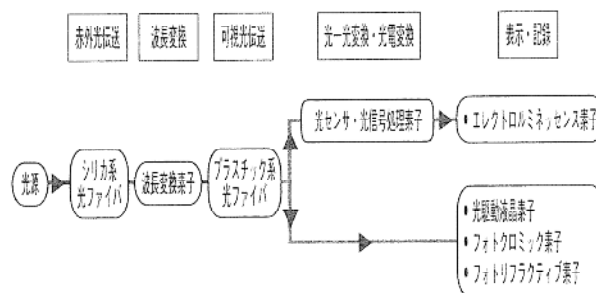


図1 フォトニクスシステム

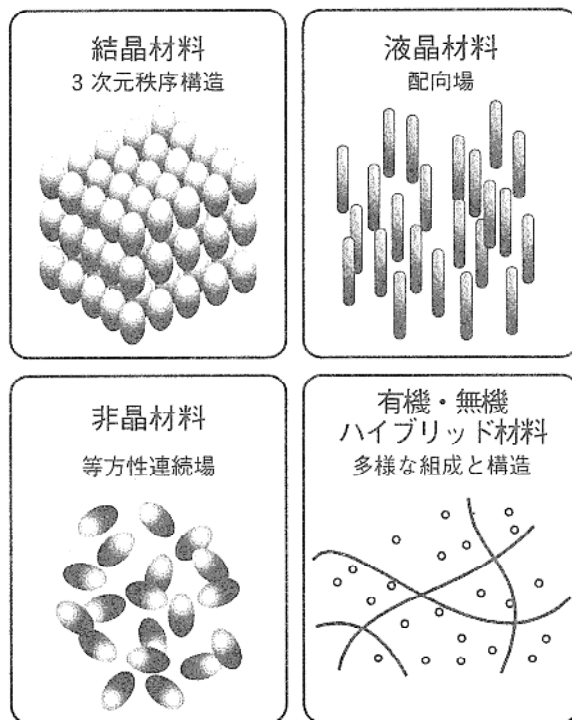


図2 形態制御



*Yasuhiko SHIROTA
1940年2月21日生
1968年(昭和43)大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了
現在、大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻、教授、工学博士、有機材料化学、光化学、高分子化学
TEL 06-6879-7364
FAX 06-6879-7367
E-Mail shirota@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

2. 研究内容

本プロジェクト研究では、4つのグループでテーマを分担し、研究を進める。以下にそれぞれの内容について述べる。

(1) 有機非晶フォトニクス

非晶質固体は、優れた成型加工性・透明性・等方性・均質性などの特徴を有しており、材料として有望な物質系の一つである。一般に、有機低分子化合物は、極めて結晶化しやすく、通常、融点以下では結晶として存在するが、城田らは、アモルファス分子材料と名付けた低分子系有機ガラスの創製に関する系統的な研究を世界に先駆けて行ってきた。

本研究では、光・電子機能性アモルファス分子材料を創製するとともに、それらの構造並びにガラス状態の反応、物性、機能を解明し、フォトニクスデバイス(有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子、フォトクロミズムあるいはフォトリフラクティブ効果を利用する記録・表示素子)への応用をはかる。

これまでに、光・電子機能を有するアモルファス分子材料創製のための分子設計指針として、 π 電子系スターバースト分子という新しい概念を提出し、この概念に基づいて、耐熱性に優れる有機EL素子用正孔輸送材料および発光材料を開発し、それらを用いる有機EL素子について一連の研究を行ってきた¹⁾。創出したアモルファス分子材料のうち、とくに4, 4', 4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine (m-MTDATA), 4, 4', 4''-tris(1-naphthylphenylamino)triphenylamine (1-TNATA) および 4, 4', 4''-tris(2-naphthylphenylamino)triphenylamine(2-TNATA)は、イオン化ポテンシャルが異なる二層の正孔輸送層と発光層を積層した新規多層型素子(図3)において、ITO電極と接触する正孔輸送層用の優れた材料として機能する²⁾。

また、オリゴチオフェン骨格を含む新規アモルファ

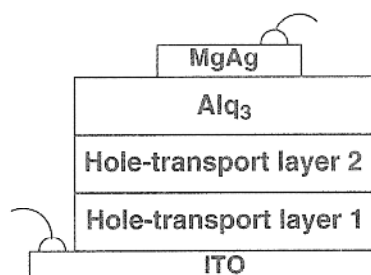


図3 正孔輸送層を積層した新規多層型素子の構造

ス分子材料 bis {4-[bis(4-methylphenyl)amino]phenyl} oligothiophene(BMA-nT, n=1~4)を開発し、これらを発光材料に用いることにより、有機EL素子における多色発光を実現した。BMA-nT(n=1~4)を発光層として用いる有機EL素子は、それぞれ、青、黄緑、黄、橙色に発光し、オリゴチオフェンの共役鎖長を変化させることにより発光色を変えることができる(図4)³⁾。

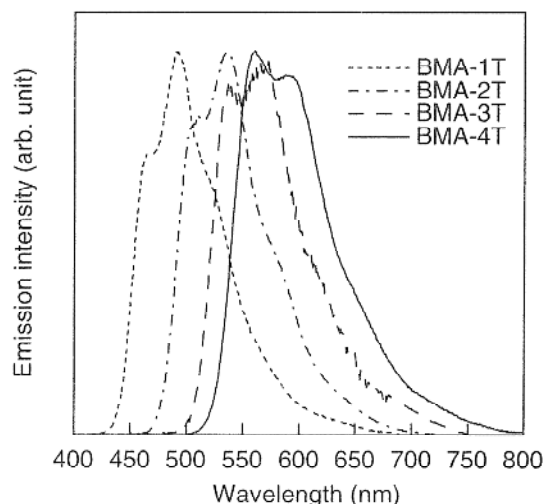
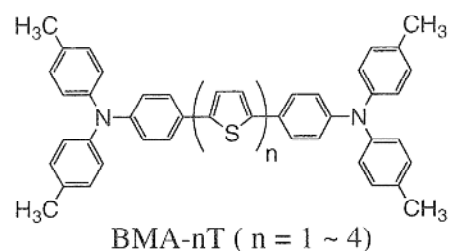


図4 ITO/BMA-nT(n=1~4)/MgAg素子の発光スペクトル

積層型有機EL素子において、発光層と電荷輸送層あるいは正孔輸送層と電子輸送層との界面で、材料の組み合わせによりエキシプレックスの生成の可能性が考えられる。創出したアモルファス分子材料のうち、非常に低いイオン化ポテンシャルで特徴づけられるm-MTDATA, 1-TNATAおよび2-TNATAを正孔輸送層、緑色発光材料として知られているtris(8-quinolinolato)aluminum(Alq₃)を発光層として用いる二層型有機EL素子において、正孔輸送層とAlq₃との固相界面においてエキシプレックスが生成することを見いだした。Alq₃とm-MTDATA, 1-TNATAまたは2-TNATAを積層する素子は、Alq₃に基づく緑色発光ではなく、有機固相/固相

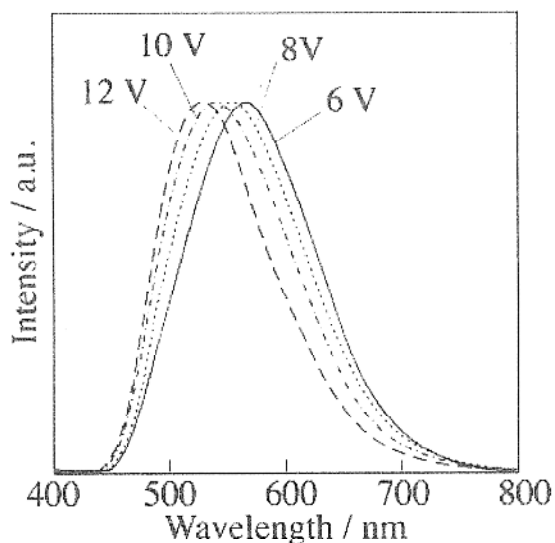


図5 ITO/m-MTDATA/Alq₃/MgAg 素子の EL スペクトル

界面で生成するエキシプレックスに基づく光を発生し、印加電圧の大きさにより、発光色を黄色と緑色との間で制御できることを見いだした(図5)⁴⁾。

その他、これまで開発例の少なかった高性能の電子輸送性アモルファス分子材料bis(dimesitylboroyl) oligothiopheneを開発した⁵⁾。

(2) 有機単結晶フォトニクス

大きな非線形光学効果の発現のためには、分子自身が大きな光学的非線形性を有することとともに、分子集合体の構造を制御する必要がある。有機単結晶材料は、分子が三次元的に高度に配向し、かつその構造が極めて安定であることから、大きな非線形光学特性を発現させるための望ましい形態である。一般に、有機物質は、無機物質に比べて構造的異方性が大きいため高品質の大きな単結晶を得ることが困難であり、単結晶育成技術の確立は急務である。本研究では、高品質大型有機単結晶を育成する技術を確認し、その技術に基づいてより高品質かつ大型の単結晶を育成する。さらに、育成した有機単結晶の非線形光学特性を評価し、光変調素子、波長変換素子、光記憶素子や位相共役素子などの光機能素子実現を目指す。

本プロジェクトメンバーの佐々木らは、これまでに、単結晶シリコンに匹敵する高品質 4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium toluene-p-sulfonate(DAST)単結晶の育成に成功している(図6)⁶⁾。

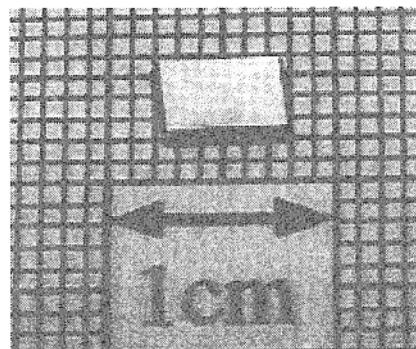


図6 DAST 単結晶

(3) 液晶フォトニクス

液晶は、電場などの外場によって容易に分子配列を自在に制御でき、かつその変化にともなって非常に大きな屈折率変化を誘起できる高機能材料であり、フォトニクス用材料として有望な材料の一つである。すなわち、液晶相-等方相間の光スイッチングおよびリアルタイムホログラムなど「光で光を制御」するプロセスにより、二次元および三次元表示が可能となる。また高分子材料の特徴であるガラス転移現象を活用することにより、熱安定性の高い解像度二次元記録、ホログラム三次元記録が可能となる。

本研究では、液晶相と等方相の二状態を可逆的かつ高い効率で光変換するために、液晶形成団と光応答部位を兼ね備えた新規低分子および高分子系フォトクロミック液晶を設計・合成し、その液晶性、光応答性、非線形光学特性などの基礎物性の評価を行うとともに、表示・記録素子への応用をはかる、さらに、新規液晶材料を用いた全光フォトニクス素子の開発を目指す。

本プロジェクトメンバーの池田らは、これまでに、フォトクロミック分子を分散した液晶あるいは光応答性液晶における光化学反応(分子形状変化)を利用した液晶の光駆動に関する研究を行い、レーザー光照射によって液晶の配向状態を高速かつ可逆的に制御できることを見いだした[液晶相→等方相相転移(オフプロセス)で200μs]。また、等方相→液晶相相転移(オンプロセス)の高速化を目指して、電子供与基と電子吸引基を導入した新規アゾベンゼン液晶を創出し、従来5秒必要であったオンプロセスを500ミリ秒まで短縮することに成功した^{7,8)}。さらに、オンプロセスを高速化するもう一つのアプローチとして、反射モード検出系を開発し、高速化スイッチング(2ミリ秒)を達成した(図7)⁹⁾。

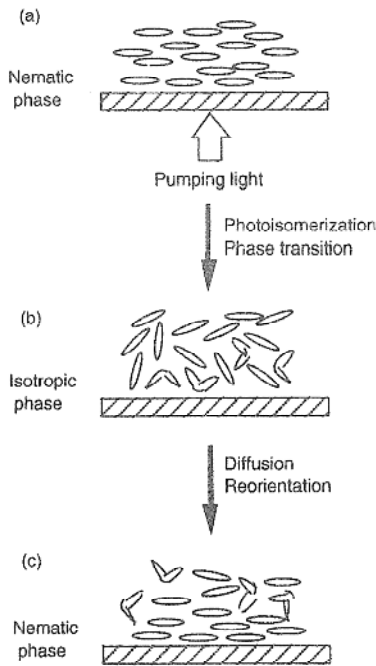


図7 反射モード検出系を利用した光スイッチング機構

(4) 有機・無機ハイブリッドフォトンクス

有機成分と無機成分の組成および構造を高度に制御して作製した有機・無機ハイブリッド非晶材料は、新しい材料として興味をもたれる。本研究では、テトラエトキシシランと有機シランとの脱水縮合反応により作製される有機修飾シリケートに希土類錯体あるいは有機色素を分散させることにより、透光性、耐熱性、耐摩耗性に優れた高輝度発光体を開発する。本プロジェクトメンバーの町田らは、これまでに、 SiO_2 ユニットと有機オリゴマーからなるハイブリッド材料を創出し、さらにこれに希土類錯体を導入することにより新規透明発光体を開発している(図8)。

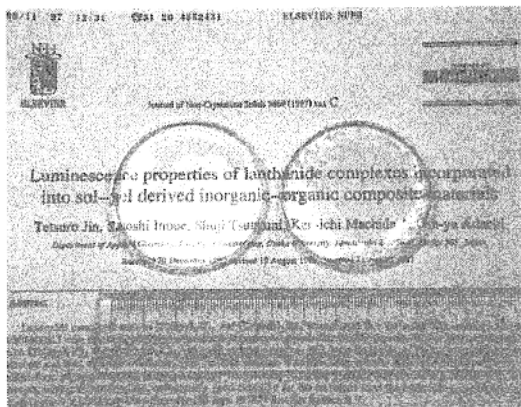


図8 有機修飾シリケートをマトリックスとする透明発光体

さらに、開発したハイブリッドマトリックス内に高分散状態で取り込まれた希土類錯体が、市販の蛍光体に匹敵する極めて高い発光輝度を示すことを明らかにしている^{10, 11)}。

3. おわりに

以上、本プロジェクトの概要とこの2年間に得られた成果の一部について簡単に述べた。有機材料を用いる各種フォトンクスデバイスの構築が可能となれば、有機材料科学の新しい分野の開拓と産業への発展が期待される。

参考文献

- 1) Y. Shirota, *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 3148, 186 (1997) and references cited therein.
- 2) Y. Shirota, Y. Kuwabara, D. Okuda, R. Okuda, H. Ogawa, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami and K. Imai, *J. Luminescence*, 72-74, 985 (1997).
- 3) T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, 9, 720 (1997).
- 4) K. Itano, H. Ogawa, and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.* 72, 636 (1998).
- 5) T. Noda and Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9714 (1998).
- 6) H. Adachi, Y. Mori, Y. Takahashi, T. Sasaki, *J. Crystal Growth*, in press.
- 7) O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, and G. Galli, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1332 (1997).
- 8) O. Tsutsumi, Y. Demachi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, and Y. Nagase, *J. Phys. Chem. B*, 102, 2869 (1998).
- 9) A. Shishido, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, and N. Tamai, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1480 (1997).
- 10) T. Jin, S. Inoue, S. Tsutsumi, K. Machida, and G. Adachi, *J. Non-cryst. Solids*, 223, 123 (1998).
- 11) T. Jin, S. Inoue, K. Machida, and G. Adachi, *J. Alloys Comp.*, 265, 234 (1998).