電子用機能性有機材料の最近の状況

Functional Organic Materials for Future Optoelectronics

斎藤 省吾*

1. はじめに

有機材料と電子技術のかかわりは絶縁材料から始まり、その後レジストと呼ばれる感光性材料、光ファイバ材料、電子写真に用いられる光導電性材料、センサやトランスデューサとしての圧電・焦電性フィルム、表示デバイスに用いられる液晶材料、などへと範囲を広げていった。絶縁材料以降の新しい分野に共通することは、なんらかの形で光が関与している分野への応用であることである。最近では、有機電子材料の多くのものを光・電子機能性有機材料と呼ぶほどになっている。

わが国における光・電子機能性有機材料の研究開発を活発にさせた動機の一つは、大学間にまたがる特定研究や重点領域研究あるいは総合研究と通産省主導型の次世代産業基盤技術研究開発制度が実施された点にある。特に、後者においては導電性高分子材料、光反応性材料、および非線形光学材料についての研究開発が企業へと委託された。このような経過を経て、わが国は、国際的に眺めて、表記課題についての研究開発がもっとも活発な国に位置付けられるようになった。

ここでは、実用化レベルに達している材料についての紹介を避け、基礎研究レベルにある有機材料の事例を紹介する。そして、機能を効果的に発現させるに当たっては、従来からの汎用高分子材料の研究とは異なる細かい注意が必要であることを指摘したい。

2. 基礎研究レベルにある有機材料

1991年に発足した文部省主導の創成的基礎研究（いわゆる新プログラム）の「人工制御機能性分子システムの研究」は、まさに光・電子機能性有機材料の基礎研究に相当するものである。この中では、以下のような基礎研究課題が進行中である。

- ・光反応の素過程
- ・フラーレン類(C₆₀)薄膜および単結晶の構造と物性
- ・ポリシランの光物性
- ・光機能と電子機能の集積化
- ・電気・光および光・電気変換薄膜素子
- ・新規アモルファス有機材料の創出
- ・分子メモリ材料、など

海外に目を転ずるならば、1992年7月末に米国で開かれたGordon研究会議“Electronic Processes in Organic Materials”の討論課題は、

- ・光化学ホールバーニング（分子メモリ）
- ・電子移動と光によるキャリア生成
- ・有機エレクトロルミネッセンス
- ・非線形光学材料、など

であった。

このような内外の状況を眺めれば、現在の研究の動向を知ることができるであろう。以下では、二、三の研究面のトピックスを取り上げる。

3. 有機エレクトロルミネッセンス(EL)は材料とデバイス

蛍光色素の蒸着膜と有機半導体蒸着膜をFig.1のように積層した形のデバイスから、キャリア注入形のELデ

*Shogo Saito. 九州大学・総合理工学研究科/Graduate School of Eng. Sciences, Kyushu Univ.

Fig.1 Structures of organic electroluminescent devices.

バイスが提案されて約5年が経過した^{1,2)}。これらは面状の高輝度光源、フルカラーのフラットパネルディスプレイなどへの応用が期待され、活発な研究開発活動が内外で進められている。このデバイスの動作原理は、蛍光色素薄膜（発光層）内で注入電子と注入正孔の再結合を行わせて蛍光性分子の一重項励起状態を作り、その放射失活を利用するものである。

発光強度は、1)電子および正孔の注入効率、2)注入キャリアの再結合効率、3)再結合による一重項励起子の生成効率、4)蛍光色素分子の蛍光量子収率、に比例する。さらに、発光のエネルギー効率は、デバイスの駆動電圧に逆比例する。このように考えると、有機ELデバイスに用いられる材料に対する要請は、以下のようにまとめることができる。

- 1) 発光層材料は固相で高い蛍光量子収率を有し、安定で均一な薄膜を形成できる能力に富み、適切なキャリアや輸送能をも有すること。
- 2) キャリヤ輸送層材料としては電子輸送用と正孔輸送用の両者が必要であり、ともに安定で均一な薄膜を形成できる

能力に富むこと。

実際の研究においては、発光層材料には数十種に及ぶ多数の蛍光色素の蒸着膜が用いられている。蛍光色素の多くは試薬として購入されたもの、あるいは実験室的に合成されたもの、など多岐にわたっている。ここでは、有機化合物の多様性が生かされ、青色から赤色にわたる可視域の任意の色の発光が可能になっている。重要なことは、高純度原料を用意することである。その理由は、不純物分子は発光に対する消光剤あるいはキャリア移動におけるトラップとして働いてしまうからである。最近では、非晶性高分子中に蛍光色素分子を分散させた材料の塗膜、あるいは蛍光を発する高分子の塗膜を発光層に用いる動きが目立つようになった。しかし、発光効率の点では色素蒸着膜系に及ばないのが現状である。その理由の一つは、上記の好ましくない不純物の影響にあるのかもしれない。

キャリアや輸送層材料には、しばしば電子写真感光層材料として開発されたものが用いられる。その例を Fig.2 に示す。トリフェニルアミン誘導体は正孔輸送層用の材料であり、オキサジアゾール誘導体は電子輸送層用の材料である。

デバイスの設計に当たっては、発光層およびキャリアや輸送層材料のいずれについても、あらかじめ薄膜状態で、1)イオン化電位、2)電子親和性、3)励起エネルギー、のような基礎的性質を明らかにしておくことが有効である。重要なことは、発光層への注入電子と注入正孔の数を増やし、その上で両者の数のバランスを保つことである。Fig.1のSH-A形は発光層が電子輸送性、SH-B形は発光層が正孔輸送性である場合に適した構造であり、発光層が電子と正孔のいずれをも効果的に輸送する能力がある場合はDH形デバイスが好ましい結果を与える。

適切な材料選択とデバイス設計を行った上、デバイス作製を厳密に行うならば、きわめて高い輝度の発光を得

Fig.2 Examples of carrier transport materials.

Fig. 3 Relations between the luminance at fixed current of 100 mA / cm² and thickness of the emission layer in DH and SH-B devices.

ることができる。駆動電圧 10 V, 注入電流 100 mA / cm² で 1,000 cd / m² の発光は多くの系で比較的容易に達成することができる。発光層材料としてキノリノール・アルミニウム錯体からなる母体に少量のキノリリドンを追加した蒸着膜を用いた SH-A 形デバイスで、注入電流 1 A / cm² で 68,000 cd / m² の輝度が得られている³⁾。この特性は、発光効率 5 lm / W に相当するものである。このデバイスは緑色発光系であるが、オレンジ系で 2.5 lm / W, 青色および赤色発光系で 1 lm / W というデバイスが実現している³⁾。このような効率は無機半導体からなる発光ダイオードの特性を凌駕するものであり、いまや残された問題は長期間安定性のみ、というレベルにきている。

デバイスの厚さを薄くすることは駆動電圧を下げ、発光のエネルギー効率を向上させるために有効である。Fig. 3 は、ナフトスチリル誘導体色素を発光層とする SH-B 形および DH 形デバイスで、発光強度を発光層の厚さの関数として測定した結果を示している⁴⁾。SH-B 形デバイスでは発光層厚が 30 nm 以下になると急激に発光強度が低下している。これは、キャリア再結合によって生成された一重項励起子から近距離の金属性電極への励起エネルギーの移動が起こってしまい、放射失活過程による発光が起こる確率を減らしてしまうためである。一方、DH 形デバイスでは、発光層を挟む約 50 nm 厚の二つのキャリア輸送層が存在するため、無放射失活過程である電極への励起エネルギー移動をかなり回避することができ、発光層厚が 5 nm になっても発光強度低

下をもたらさない。ただし、DH 形デバイスでは二つのキャリア輸送層のいずれの励起エネルギーも発光層のそれより高くしておくことが必要条件であり、この条件が満足されて、きわめて薄い発光層内への一重項励起子の閉じ込めが実現されているのである。

Fig. 3 を眺めれば、有機 EL デバイスの厚さは発光波長と同程度あるいはそれ以下であることが想像できるであろう。デバイスの外側の電極は内部からの発光に対して反射鏡の役割を演じていることを考えるならば、有機 EL デバイスの多くは光学的マイクロキャビティを形成していることに気付く。ここでは、

- 1) 光の干渉効果が発現し、光は多重反射をくり返しなが
- 2) 励起子は、自由空間に存在するのではなく、きわめて強い電磁場の中に置かれているので、その自然放射の確率が変化している。

という効果が期待される。換言すれば、DH 形 EL デバイスの dimension を調節することによって、外部への光の放射パターンを制御したり、放射強度を制御することができるはずである。光マイクロキャビティの立場で、指向性の高い高輝度光源や低閾値のレーザデバイスをめざす研究も始められている。

有機 EL デバイスで利用している物理過程の逆は、太陽電池として利用できる過程であることを指摘しておきたい。色素の精製や蒸着膜形成に厳密な注意を払った接合形成を含む有機 EL デバイスの研究は、強く意識しない中に、有機太陽電池の研究に寄与しつつある。自然太陽光下で 1% 以上のエネルギー変換効率をもつ有機太陽電池は、いつの間にか実現していたのである。

4. 非線形光学材料

π 共役系を含む有機分子に関する基礎研究の一つは、2 次あるいは 3 次の非線形光学効果を発現する材料の研究開発へと発展しつつある。有機分子の分極 p は、レーザ光の中のような強い電場 E の中では、

$$p = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots$$

と表される。ここで、 α , β , γ はそれぞれ 1 次、2 次および 3 次の分極率である。分子集合体である材料レベルでの分極 P は、

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots$$

と表現することができる。2 次あるいは 3 次の非線形光学材料とは、非線形感受率 $\chi^{(2)}$ あるいは $\chi^{(3)}$ が大きい材料のことである。これら非線形光学材料は、たとえば第二高調波発生や第三高調波を発生する波長変換素子、あるいは二つの光の和・差振動数の光の発生、光スイッチ、

光双安定素子など、将来のフォトニクスを構築するための重要なデバイスを実現するためのものである。有機材料は、その光非線形性が分子内の電子分極の非線形性に由来するため、超高速応答性に最大の特徴がある材料群とみなされている。

2次非線形光学材料は、まず β が大きい分子を合成し、それを固体中で反転対称中心をもたないように配列させることで実現される。 β を大きくするためには、 π 共役系を挟んで電子供与基と電子受容基を結合させるという分子設計指針が確立されている。この指針に基づいて作られた分子は非常に極性が強く、固体中では互いの極性を打ち消すような対称心をもつ配列をとり易く、材料設計条件である固体中での非対称配列を実現することはむずかしい。これを解決するため、

- 1) 分子中の置換基などを変化させ、合成された分子で単結晶を作り、対称心をもたない極性結晶を探す……crystal engineering
 - 2) 親水基と疎水鎖をもつ両親媒性分子の中に β が大きい原子団を組み込み、ラングミュア法によって単分子膜ずつ基板に採取して、非対称累積膜を作る。
 - 3) β が大きい分子を適切な高分子媒体中に分散させた材料を作り、直流高電場による分極処理を施して分散分子の非対称配列を実現させ、物理的あるいは化学的手法でその固定化を図る。
- という三つの手法が検討されている。1)は正攻法であるが大型の単結晶の作製と加工性に問題点も含み、2)は厚

Fig.4 Relation between second harmonic intensity and numbers of layer in asymmetric LB multilayer.

Fig.5 An example of nonlinear optical device by using asymmetric LB multilayer.

膜の作製に、3)は特性の長期信頼性確保に問題点を残している。

ここでは、2)のラングミュア累積膜を用いた2次非線形光学材料の例を示す。Fig.4は、 β が大きいフェニルピラジン誘導体両親媒性分子(C12PPy)の単分子膜とアラキシン酸 $C_{19}H_{39}COOH$ 単分子膜を互いに親水基どうしが向い合うようなヘテロY(あるいは交互Y)形に累積して非対称累積膜を作り、その2次高調波(SH)強度を累積層数の関数として測定した結果である⁹⁾。SH強度は、理論的予測通りに、累積層数の2乗に比例して上昇している。この手法によれば、累積層数が約400を越えて膜厚が1 μm 以上になる。

Fig.5は、このような累積膜を非線形導波路に利用したデバイスの一例である。YAGレーザからの光を入射すれば、2倍の振動数をもつ緑色光をプリズムを通して出すことができる。

3次非線形光学材料を作るためには、分子超分極率 γ を大きくしなければならない。 γ は π 共役連鎖の長さや密接な関係があり、 π 共役長が長いほど γ は指数関数的に大きくなり、 $\chi^{(3)}$ が大きい材料が作れる。この材料設計指針は、いわゆる導電性高分子の設計指針の一つと合致する。したがって、3次非線形光学材料の開発は光学的品質にすぐれた導電性高分子膜を用いて挑戦されることが多い。

π 共役連鎖からなる高分子は剛直な棒状の構造をとるため溶媒が存在せず、成形加工性に乏しく、光学的品質にすぐれた膜を得ることは至難の技である。この問題点を克服したのが、いわゆる前駆体経由合成法である。その一例をFig.6に示す。これは、 π 共役高分子であるポリ(2,5チエニレンビニレン)膜を作る目的で、まず有機溶媒可溶性である前駆体高分子を合成し、その塗膜を作った後、 CH_3OH を脱離させる反応を進めて目的とする高分子膜を得る方法である。このような手法は、光学的品質にすぐれた π 共役系高分子膜を作るために確かに有効であり、事実Fig.6の生成物は金属反射を示す

PRECURSOR POLYMER
(soluble in organic solvents)

POLY(2,5-THIENYLENEVINYLENE)

Fig. 6 Synthesis of poly (2,5-thienylenevinylene)
via a soluble precursor.

Tab.1 Third-order nonlinear optical properties of poly
(arylenevinylene) thin films.

		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\chi^{(3)}(10^{-10}\text{esu})$
PPV	LB film	460	2.5
	cast film	420	1.2
MO-PPV	LB film	530(II)	2.9
		510(L)	0.75
	cast film	470	0.32
PTV	LB film	540	3.1
	cast film	530	1.3

PPV

MO-PPV

PTV

膜で π 共役鎖が発達していることを示唆し、ある程度の 3 次非線形感受率 $\chi^{(3)}$ が得られている。

しかし、前駆体経由法によって作られた高分子膜中の π 共役鎖長はあまり長いものではなく、 $\chi^{(3)}$ 値も理想的な値に比べればかなり低い、という好ましくない結果を内蔵していることに気が付く。前駆体高分子が可溶性であるということは、溶液中および前駆体膜中で高分子の形態が糸まり状であって棒状ではないことを意味する。 CH_3OH の脱離反応を進めても、高分子が棒状に伸び切ることは考えられない。長い π 共役鎖はあくまでも棒状である。そこで、前駆体経由法で得られる π 共役高分子膜中の π 共役鎖を長く伸ばすという問題が生れる。この問題を解決するため、前駆体から π 共役高分子への転換反応を進めながら膜に延伸処理を施してみたり、

Vol.9, No.2

前駆体として水溶性の陽イオン高分子電解質を作ってラングミュア法を併用して伸びた形の前駆体高分子膜を作り、その後転換反応を進める、というようなきめ細かい材料製造法が試みられている。

Tab.1 に、単純な前駆体経由法によって得られた π 共役高分子膜とラングミュア (LB) 法によって伸びた前駆体高分子を経由した得られた膜について、 $\chi^{(3)}$ 値を比較した結果を示す⁶⁾。

有機非線形光学材料の開発は、単なる有機分子の合成のみでなく、薄膜あるいは固体中の分子配向の制御という問題を解決しなければ効果が上がらない。

5. 光メモリ材料

フォトクロミズムと呼ばれる色変化を伴う可逆的光化学反応を利用して、フォトンモードによる高密度光メモリを作ろうという試みは、かなり古くから進められていた。フォトクロミズムとは Fig.7 のような可逆反応系のことであり、ここでは化合物 B から化合物 A へは熱反応で戻ることとも認めた表現にしてある。また、Fig.7 には、フォトクロミズムを光メモリに応用する場合に制御しな

Fig.7 Photochromic reaction with the aim of optical data storage medium.

Fig.8 Examples of organic photochromic reaction with high reliability.

Fig.9 Thermal stability of colored states of photochromic diarylethene derivatives (A : absorbance).

ければならない重要項目も書いてある。この反応を光メモリ媒体に利用することができれば、記憶の最小単位は分子であるので、きわめて高密度のメモリ媒体を開発することができるはずである。

実用化を阻害していた最大の難点は、くり返し使用寿命に限られている点であった。正逆反応は純粋にAとBの間で行わなければならないのであり、非可逆系に入ってしまう副生成物の生成は許されない。阪大（現九大）入江とわれわれは、Fig.8に示すような分子内電子環状系の生成と解裂という系を用いて、くり返し寿命の問題点をほぼ克服した。特に、Fig.8の上段に示す入江の系は10⁴回以上の正逆反応くり返し使用が実験的に確認されている。

第二の問題点は、不安定種Bから安定種Aへの熱反応速度の制御であった。フォトクロミック反応を光メモリに利用する時は、無限に遅い熱反応速度が要求される。Fig.8下段に示したわれわれの系は、この問題をクリアすることができなかった。入江の系はすばらしい熱安定性を示し、この第二の問題点をクリアした。Fig.9にその特性の一例を示す。ここでは、80℃という厳しい環境

に3ヶ月間保持されても不安定種の着色は消えずにメモリ状態が保持され、光刺激によって完全に消色し、再び光着色できる、という結果が示されている。後に、入江らは彼らの系は光反応によってのみ正逆方向に進行することを示している。

次の問題は、非破壊読み出しに関する問題である。情報の読み出しに光を用いれば、多かれ少なかれ蓄積された情報の消去を伴う場合が多い。分子Aと分子Bの吸収波長帯域を充分に分離し、しかも第3の波長の光を用いて屈折率変化で読み出せばこの問題はクリアできるが、実用上はかなり複雑なシステムが要求される。入江らは同一波長の光のみを用いるゲート形フォトクロミズムまで提案している。これは、フォトクロミック反応を進めるには閾値以上の強度をもつ光を、読み出しには閾値以下の弱い光を用いようという提案である。筆者の知る限り、入江らの系は最も進歩したフォトクロミック光メモリとみなすことができる。

参 考 文 献

- 1) C.W.Tang and S.A.VanSlyke: Appl. Phys.Lett., **51**, 913 (1987)
- 2) C.Adachi, S.Tokito, T.Tsutsui and S.Saito: Jpn.J. Appl.Phys., **27**, L 269 (1988)
- 3) 脳本健夫: 学振第125委, 第8回EL部会 (1992)
- 4) C.Adachi, T.Tsutsui and S.Saito: Appl.Phys.Lett., **57**, 531 (1990)
- 5) 江良正直, 筒井哲夫, 斉藤省吾: 応用物理, **60**, 586 (1991)
- 6) 斉藤省吾: 第6回「大学と科学」公開シンポジウム, 21世紀の材料科学, 105 (1992)

〔執筆者紹介〕

斉藤省吾 (さいとう しょうご)

昭和30年東京理科大学理学部卒業, 同年電気試験所(現電子技術総合研究所)入所, 昭和55年九州大学大学院総合理工学研究科教授, 有機電子材料の研究に従事。工学博士, 日本化学会, 高分子学会等の会員