

## 目次

### I. 研究計画

1. 研究の趣旨
2. 研究計画
3. 共同研究の目標
4. 研究全体像
5. 研究体制

### II. 経費

1. 所要経費
2. 使用区分

### III. 研究成果

#### 1. 研究成果の概要

- (1) 研究目標と目標に対する結果
- (2) 共同研究の目標に対する達成度
- (3) 当初計画どおりに進捗しなかった理由
- (4) 科学的・技術的価値について
- (5) 科学的・技術的波及効果について
- (6) 社会的・経済的波及効果について
- (7) 民間企業との役割分担及び産学官での共同研究によって得られた効果について
- (8) 研究成果の発表状況

#### 2. 研究成果:サブテーマ毎の詳細

- (1) サブテーマ 1 フレキシブル基板材料の改良、および生産材料の選定、解繊技術の検討  
および見極めに関する研究
- (2) サブテーマ 2. 1 発光トランジスタ素子の構築に関する研究  
サブテーマ 2. 2 発光トランジスタ材料および素子構造の開発
- (3) サブテーマ 3 有機薄膜太陽電池の構築に関する研究
- (4) サブテーマ 4 高効率光記録材料の合成に関する研究
- (5) サブテーマ 5 4要素技術の統合によるフレキシブル・ユビキタス端末の実現

### IV. 実施期間終了後における取組みの継続性・発展性

### V. 自己評価

1. 目標達成度
2. 研究成果
3. 研究計画・実施体制

## I. 研究計画

■プログラム名:産学官連携共同研究の推進 (事後評価)

■課題名:フレキシブル・ユビキタス端末の実現

■代表研究機関名:国立大学法人京都大学

■研究代表者名(役職):年光 昭夫(教授)

■共同研究機関名:ローム(株)

■共同研究機関代表者名(役職):神澤 公(副本部長)

■研究実施期間: 3年間

■研究総経費

代表研究機関での研究総経費(調整費充当分): 総額 385百万円(間接経費込み)

共同研究機関での研究総経費: 総額 346百万円(間接経費込み)

### 1. 研究の趣旨

いつでもどこでも情報を入手できるユビキタス端末が熱望されている。さらに、携帯性を向上させるためにはフレキシブルである事も要求される。しかし、現在のシリコン系材料を使ったトランジスタや太陽電池ではプロセス温度も高く、プラスチック基板の上には形成が困難なため、薄くて軽いという要求には応えられないものであり価格も高い。フレキシブル・ユビキタス端末の実現には、製造工程もシンプルな有機系エレクトロニクス・デバイスが適している。そこで、国立大学法人京都大学と5社(日本電信電話(株)、パイオニア(株)、(株)日立製作所、三菱化学(株)、ローム(株))が行ってきた共同研究の中から見出した知見(①発光トランジスタを構成する有機化合物および素子構造の開発②高効率有機太陽電池の開発③高密度3次元光記録材料の設計と合成④フレキシブル・透明・低熱膨張係数材料の開発)の統合発展を図ると共に異業種企業の技術融合により、薄くて軽いフレキシブル・ユビキタス端末を実現する。

### 2. 研究計画

国立大学法人京都大学のシーズ技術は以下の通りである。

- ①有機発光トランジスタの開発:有機発光素子にアクティブ駆動機能を付与した。新規有機化合物を合成し3端子素子に蒸着することにより、発光を実現し、ゲート電圧による変調を確認した。
- ②高効率有機太陽電池の開発:ドナー性ポリマーとホール輸送材料の交互積層膜と、アクセプター分子層の組み合わせで光電変換デバイスの作製に成功した。金属電極形成工程を除き、すべてウェットプロセスで形成可能という特徴を有する。
- ③高密度3次元光記録材料の設計と合成:特異な構造を有する環状化合物が高効率2光子吸収材料となることを見出した。2光子吸収による分子開裂で屈折率変化を増幅することも確認した。また、新原理である高励起三重項経由二段階吸収反応材料系の開発に成功した。ここでは、半導体レーザー波長(660nm, 410nm)を使用した光書込みを実証した。
- ④生物由来のナノ繊維(バイオナノファイバー)を補強材料とするフレキシブル、透明、低熱膨張係数材料の開発およびそこへの発光材料の装着、発光デバイス化:このような材料設計のコンセプト自体が世界で初めてである。ナノファイバーは主としてバクテリアセルロース(微生物合成セルロース)由来、複

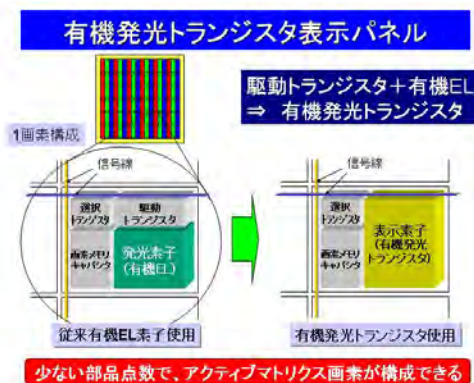
合する樹脂は硬化樹脂(熱硬化、UV 硬化)を使用して、ナノコンポジット、発光 デバイスとしての機能確認、原理確認を推進している。達成した性能は樹脂コンポジットとして、線熱膨張係数 $\leq 10\text{ppm}$ 、平行光線透過率  $\geq 85\%$ (ディスプレイ用ガラス基板 90%)、吸水率=ポリカーボネート樹脂並(1%以下)、耐熱温度  $230^{\circ}\text{C}$ である。これらはバイオナノファイバーの細線化、表面の化学修飾(OH 基のキャップ)、樹脂との複合化技術の改良 により達成された。試作発光デバイスとして発光面積  $3\times 5\text{cm}$  角の OLED 素子を組み、初期発光は特に問題の無いことを確認した。

これらは質の高い、革新的な研究成果ではあり、約50件におよぶ特許により、その権利を確保している(別紙参照)。4つの技術を基に事業展開を計る上での基本特許網として位置付けている。

しかし、実用に結び付けるにはさらに解決すべき問題を残している。この解決を目指した共同研究の計画は以下の通りである。

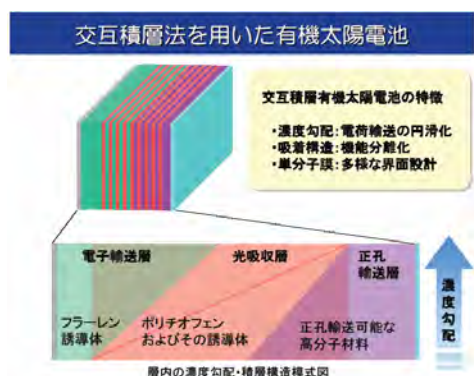
- ① 新規有機材料による高輝度有機発光トランジスタの実現(目標値  $1000\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光面積の大きいデバイス構造の開発(右図に例を示す)、および駆動電圧を低減させる材料の設計。具体的には、ピレン系芳香族化合物に導入する置換基の構造変換を試み、さらに、ドーパントの検討を行う。

国立大学法人京都大学松重和美教授、千歳科学技術大学(九州大学)安達千波矢教授が研究推進の中心となり、パイオニア(株)土田正美、ローム(株)神澤公、下地規之が技術支援、共同研究を行う。また、新規有機材料の設計、合成は国立大学法人京都大学檜山爲次郎教授が中心となり、三菱化学(株)前田修一が大量合成を受け持つ。

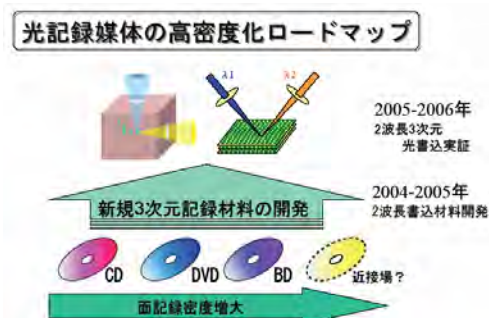


- ② 有機太陽電池の高効率化のための、光吸収材料および電子輸送材料の設計と合成を行う。前者にはホール輸送材料と色素を組み合わせた交互積層可能な高分子を合成して用い、後者には、交互積層可能なフラーレン誘導体を用いる。高分子の静電荷を利用して多層膜を形成する交互積層法を用いる点がナノ構造制御の鍵である。また、デバイス化では、それら材料のナノ構造を制御し、電子及び正孔の取り出し効率を向上させ、端末駆動に要求される変換効率4%を実現する。

国立大学法人京都大学伊藤紳三郎教授が研究推進の中心になり、(株)日立製作所板橋武之がデバイス化などの検討を行う。



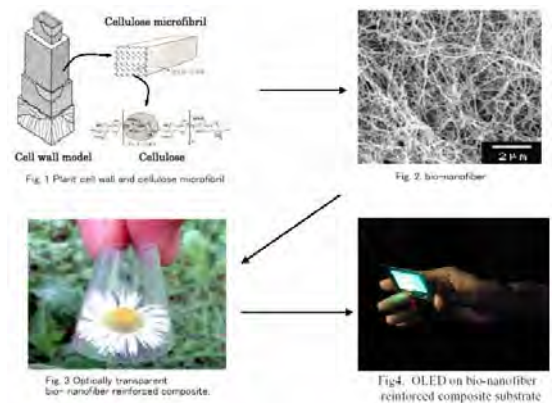
- ③ 半導体レーザー書込みを可能とする高効率3次元光記録材料の開発(目標値  $1\text{GB}/\text{cm}^3$ )、およびフレキシブル化に対応した光導波路構造化を行う。具体的には、高励起三重項を生成するオリゴチオフェ



ン化合物と、エネルギー移動によって屈折率変調可能な有機化合物との組合せにより三次元光記録を実現する。

国立大学法人京都大学檜山爲次郎教授、大須賀篤弘教授が新規有機材料の設計、合成を行い、日本電信電話(株)森田雅夫、栗原隆がメモリ、および通信デバイスの作製を担当する。

④ バイオナノファイバーとしてのさらなる高性能化として、耐湿性(現状ポリカーボネート並。寸法精度向上の観点でさらに 1/2 に低減することを目標とする)・耐熱性(現状 230°Cまでは確認。目標は 300°C以上として熱可塑樹脂との押出機混合、射出成形プロセスに適合することを目標とする)の向上のための表面の化学修飾(水酸基の保護、保護基の構造変化)を行う。さらに、バイオナノファイバーコンポジットとしてのさらなる高性能化を目指し、透明性の向上(現状 300 $\mu$ 厚で内部ヘーズ 3%、目標は 1%以内=ディスプレイガラス基板並におく)を検討する。また、フレキシブル基板需要に応じるだけの高い生産性とコスト見込みを有し、かつ同程度の性能を有する繊維原料の発見、およびその解繊プロセス技術(ナノ繊維化技術)の開発も目指す。具体的な目標としてバイオナノファイバー材料として¥1000/Kg 以下、フレキシブル基板として無アルカリガラス並(約¥6000/Kg)を目指す。生産性の観点では連続プロセス(ロールプロセス)を目標とする。さらに、発光素子化による問題点洗い出しとその解決、素子試作技術の確立(初期発光特性はほぼ問題の無いことが確認できている。目標は歩留まり向上、信頼性(寿命)向上のための基礎技術確立)を検討する。これらの研究は国立大学法人京都大学矢野浩之教授が中心となって推進し、市場調査、生産工程の検討は三菱化学(株)半田敬信が中心となって行う。フレキシブル基板に装着した発光トランジスタと有機デバイスの曲げ耐性の評価および高耐性構造の構築については国立大学法人京都大学藤田静雄教授が中心になって推進する。また、有機デバイスへのフレキシブル基板の適用についての評価をパイオニア(株)土田正美が行う。



5社の各々の得意分野での協力があれば、国立大学法人京都大学の学術レベルは十分にこれらの課題を解決する能力がある。しかし、実用面からの検証も必要なだけに、これまでとは異なる大スケール合成あるいは大面積デバイス試作にも対応できる塗布プロセスを採用し、技術の一貫プロセスを確立するための研究体制を構築する。

さらに、フレキシブル・ユビキタス端末の実現のために各社の技術の統合を行う。



### 3. 共同研究の目標

安全・安心・快適な社会を実現するため、いつでもどこでも情報を入手できるユビキタス端末が熱望されている。その端末のイメージは下図の通りである。この実現のためには、フレキシブルな基板とディスプレイ、それを駆動させるための電源、情報を蓄積するためのメモリが必要で、さらにそれらをインテグレートする技術を開発しなければならない。そのために、国立大学法人京都大学の持つ有機デバイスに関するシーズ技術の発展をはかり、これと民間企業 5 社の持つ技術開発力をマッチングさせて当該端末を実現する。



本研究の成果により実用化が期待されるフレキシブル・ユビキタス端末

実施期間中の年次目標を以下のように設定した。

#### ○1年目の目標

- ① 発光トランジスタ用有機材料の合成
- ② 太陽電池の薄膜化。有機太陽電池デバイスの構築・光電変換効率 $\geq 0.5\%$
- ③ 高密度光記録材料の合成。高効率 2 段階吸収材料の開発。
- ④ フレキシブル基板生産材料の選定、解繊技術、コンポジット化技術の基礎を確立。

#### ○2年目の目標

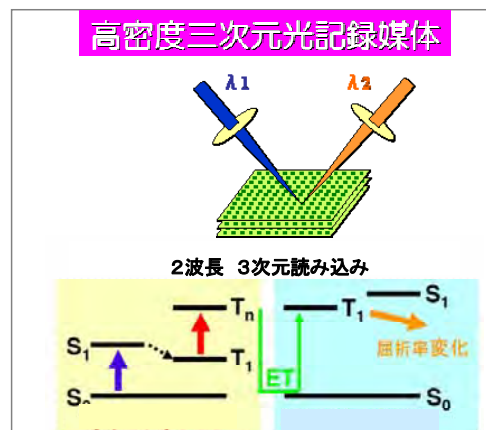
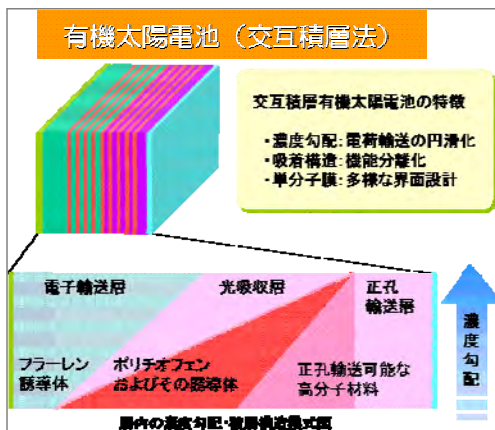
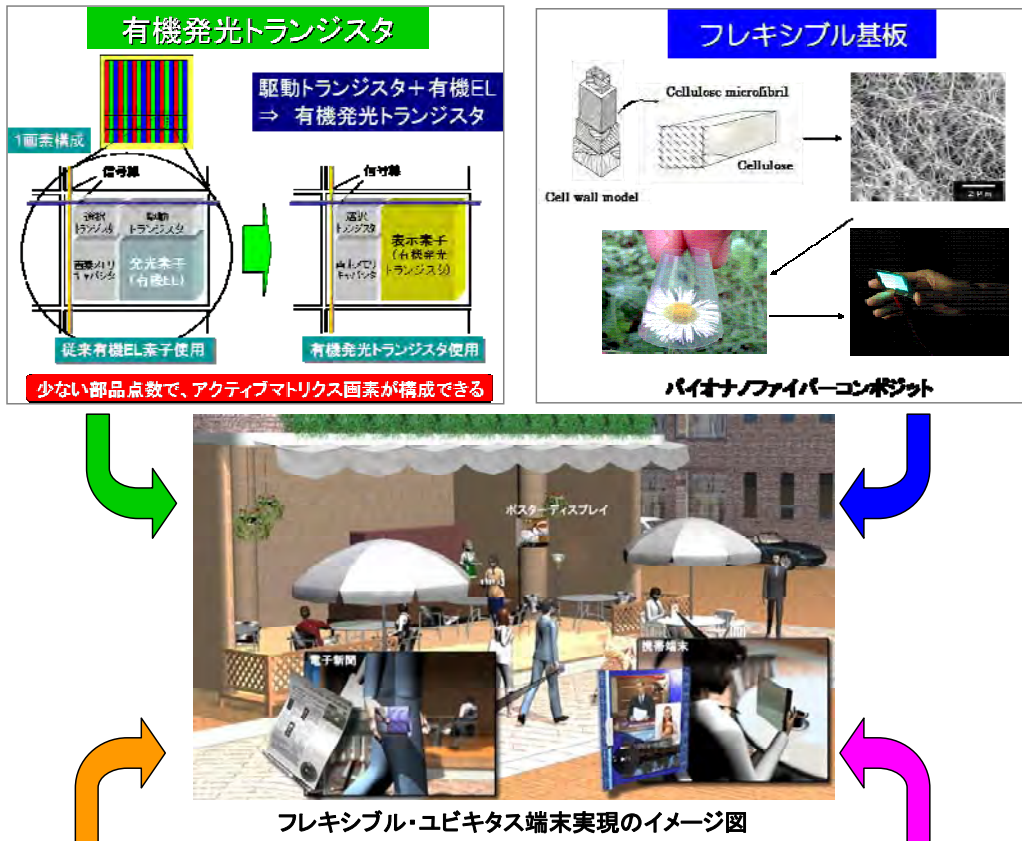
- ① 発光トランジスタのデバイス構造の確立
- ② 太陽電池の製造プロセス化技術の基礎を確立、高効率化・光電変換効率 $\geq 4\%$
- ③ 高密度光記録方式の動作原理確認。高効率 2 段階光記録材料の 3 次元光書込の検証
- ④ フレキシブル基板材料の化学修飾

#### ○3年目の目標

- ① 発光トランジスタ、高密度光記録システムのプロトタイプの試作。試作した太陽電池で発電し、デバイスを駆動させる。(補助電源あり)
- ② 3次元光記録メディアの開発・試作
- ③ 4 要素技術の統合によるフレキシブル・ユビキタス端末の実現

4. 研究全体像:

フレキシブル・ユビキタス端末の実現  
 (京都大学・九州大学・NTT・パイオニア・日立製作所・三菱化学・ローム)



5. 研究体制:

## 研究推進体制

	【経費受給期間代表者・責任代表者】 年光昭夫(京都大学)	【共同研究機関代表者】 神澤 公(ローム(株))
フレキシブル基板	【研究分担者】矢野浩之(京都大学)	三菱化学(株) 根本明史 バイオニア(株) 宮口 敏 ローム(株) 下地規之
発光トランジスタ	【研究分担者】松重和美(京都大学) 【研究分担者】安達千波矢(九州大学)	ローム(株) 下地規之 バイオニア(株) 宮口 敏
高密度光記録材料	【研究分担者】檜山爲次郎(京都大学) 大須賀篤弘(京都大学) 藤田静雄(京都大学) 中條善樹(京都大学)	日本電信電話(株) 栗原 隆
有機薄膜太陽電池	【研究分担者】伊藤紳三郎(京都大学)	(株)日立製作所 相馬憲一
4要素技術の統合	【研究分担者】日本電信電話株式会社 バイオニア(株) (株)日立製作所 三菱化学(株) ローム(株)	栗原 隆 宮口 敏 相馬憲一 根本明史 下地規之

実施体制一覧

研究項目	担当機関等	研究担当者
<p>(調整費受給機関)</p> <p>1. フレキシブル・ユビキタス端末の実現に関する研究</p> <p>(1)フレキシブル基板材料の改良、および生産材料の選定、解繊技術の検討および見極めに関する研究</p> <p>(2. 1)発光トランジスタ素子の構築に関する研究</p> <p>(2. 2)発光トランジスタ材料および素子構造の開発</p> <p>(3)有機薄膜太陽電池の構築に関する研究</p> <p>(4)高効率光記録材料の合成に関する研究</p>	<p>京都大学産官学連携センター</p> <p>京都大学生存圏研究所</p> <p>京都大学大学院工学研究科</p> <p>九州大学未来化学創造センター</p> <p>京都大学大学院工学研究科</p> <p>京都大学大学院工学研究科</p>	<p>◎年光 昭夫(教授)</p> <p>○矢野 浩之(教授)</p> <p>○松重 和美(教授)</p> <p>○安達千波矢(教授)</p> <p>○伊藤紳三郎(教授)</p> <p>○檜山爲次郎(教授)</p>
<p>(民間共同研究機関)</p> <p>1. フレキシブル・ユビキタス端末の実現に関する研究</p> <p>(1)フレキシブル基板材料の改良、および生産材料の選定、解繊技術の検討および見極めに関する研究</p> <p>(2. 1)発光トランジスタ素子の構築に関する研究</p> <p>(2. 2)発光トランジスタ材料および素子構造の開発</p> <p>(3)有機薄膜太陽電池の構築に関する研究</p> <p>(4)高効率光記録材料の合成に関する研究</p> <p>(5)4要素技術の統合によるフレキシブル・ユビキタス端末の実現</p>	<p>ローム(株)</p> <p>日本電信電話(株)</p> <p>(株)三菱化学科学技術研究センター</p> <p>パイオニア(株)</p> <p>ローム(株)</p> <p>(株)日立製作所</p>	<p>◎神澤 公</p> <p>○森田雅夫(H17)</p> <p>○栗原 隆(H18,19)</p> <p>○前田修一(H17,18)</p> <p>○根本明史(H19)</p> <p>○土田正美(H17)</p> <p>○宮口 敏(H18,19)</p> <p>○下地規之</p> <p>○板橋武之(H17,18)</p> <p>○相馬憲一(H19)</p>

◎ 代表者

○ サブテーマ責任者



## II. 経費

### 1. 所要経費

(直接経費のみ)

(単位:百万円)

研究項目	担当機関等	研究担当者	所要経費			
			H17年度	H18年度	H19年度	合計
(調整費受給機関)						
1. フレキシブル・ユビキタス端末の実現に関する研究						
(1)フレキシブル基板材料の改良、および生産材料の選定、解繊技術の検討および見極めに関する研究	京都大学生存圏研究所	矢野 浩之	16	19	8.6	43.6
(2. 1)発光トランジスタ素子の構築に関する研究	京都大学大学院工学研究科	松重 和美	52.2	27.5	15.3	95
(2. 2)発光トランジスタ材料および素子構造の開発	千歳科学技術大学 九州大学未来化学創造センター	安達千波矢	6.3	10.9	18.8	29.7
(3) 有機薄膜太陽電池の構築に関する研究	京都大学大学院工学研究科	伊藤紳三郎	10	18.3	19.2	47.5
(4) 高効率光記録材料の合成に関する研究	京都大学大学院工学研究科	檜山爲次郎	16	20.5	37.6	74.1
所要経費(合計)			100.5	96.2	99.5	296.2

(民間共同研究機関)						
1. フレキシブル・ユビキタス端末 の実現に関する研究	ローム(株)	神澤 公				
(5) 4要素技術の統合によるフレ キシブル・ユビキタス端末の実現	日本電信電話(株)	栗原 隆	24	22	22	68
	(株)三菱化学科学 技術研究センター	根本明史	25	23	21	69
	パイオニア(株)	宮口 敏	25.7	20.1	24.9	70.8
	ローム(株)	下地規之	25	23	20	68
	(株)日立製作所	相馬憲一	25	25	20	70
所要経費 (合計)			124.7	113.1	107.9	345.8

## 2. 使用区分

### 【調整費受給機関】

(単位:百万円)

	(1)フレキシブル 基板材料の改 良、および生産 材料の選定、解 繊技術の検討お よび見極めに関 する研究	(2. 1)発光トラ ンジスタ素子の 構築に関する研 究	(2. 2)発光トラ ンジスタ材料お よび素子構造の 開発	(3) 有機薄膜 太陽電池の構築 に関する研究
設備備品費	0	0	0	0
試作品費	0	0	0	0
消耗品費	16	35.8	19.2	24.4
人件費	27.6	46.6	13.6	12
その他	0	12.6	3.2	11.1
間接経費	15.6	21	10.8	19.6
計	59.2	116	46.8	67.1

	(4)高効率光記 録材料の合成に 関する研究	計
設備備品費	0	0
試作品費	0	0
消耗品費	28.7	124.1
人件費	4.8	104.6
その他	40.6	67.5
間接経費	21.8	88.8
計	95.9	385

## 【民間共同研究機関】

(単位:百万円)

研究参画機関名	(5)4要素技術 の統合によるフ レキシブル・ユビ キタス端末の実 現
設備備品費	96
試作品費	70.9
消耗品費	37.6
人件費	133.6
その他	7.7
計	345.8

### III. 研究成果

#### 1. 研究成果の概要

本研究では、フレキシブル・ユビキタス端末を実現するために以下の4つの要素技術開発を進め、さらにそれらの技術統合を図ることを目標として異業種からなる企業連合と国立大学法人京都大学の連携研究を推進した。

- ① 発光トランジスタを構成する有機化合物、および新規デバイス構造の開発
- ② 高効率有機太陽電池の開発
- ③ 高密度3次元光記録材料の設計と合成
- ④ フレキシブル、透明、低熱膨張係数材料の開発、および耐湿性、耐熱性向上のための化学修飾、大量生産可能で低コストの繊維材料の探索及び解繊方法の確立。発光デバイス化

研究の遂行に当たり、フレキシブル基板の材料設計と各要素機能素子の構造設計を併行して実施するために、表1に列記するサブテーマ1から4を設定した。企業側が同席する研究推進委員会での討議を経て、それらの最適化、技術統合を効率よく実施し、機能素子の動作に必要な要件を基板特性にフィードバックする体制を取った。さらに、サブテーマ5を設定し、企業5社の連携を中心とするフレキシブル・ユビキタス端末の実現に向けた研究を推進した。

表1.1 サブテーマの構成

研究テーマ	フレキシブル・ユビキタス端末の実現に関する研究
サブテーマ 1	フレキシブル基板材料の改良、および生産材料の選定、解繊技術の検討 および見極めに関する研究
サブテーマ 2.1	発光トランジスタ素子の構築に関する研究
サブテーマ 2.2	発光トランジスタ材料および素子構造の開発
サブテーマ 3	有機薄膜太陽電池の構築に関する研究
サブテーマ 4	高効率光記録材料の合成に関する研究
サブテーマ 5	4要素技術の統合によるフレキシブル・ユビキタス端末の実現

フレキシブル基板としては、木材由来のマイクロフィブリルで補強したプラスチック透明基板に極薄ガラスを貼付けたものを採用することに決定した。ここで用いたガラス板は厚さ 50  $\mu\text{m}$  であり、単体としては脆弱であるが、上記透明基板に貼付けた複合素材は、企業5社が直近の商品イメージとして重要であると指摘した「薄く、軽く、壊れない」というイメージを満たしていることが確認された。本研究で見出されたセルロースの構造制御により、セルロース単体での透明基板作成を可能とし、更なる展開の端緒となった。ナノサイズの空隙を有する構造体が透明性を有することを実証し、新たな用途展開の道を拓くことができた。

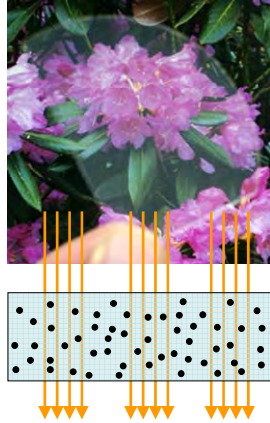
バイオナノファイバーを充填材として弾性体に均一分散することにより強度を向上させるコンセプトの実用性が実証されたことにより、国立大学法人京都大学から構造材料への応用が提案され、平成19年度大学発事業創出実用化研究開発事業に「変性バイオナノファイバーの製造および複合化技術開発」のテーマとして採択された。



従来のコンセプト

### 透明繊維補強材料

エレメントを小さくする  
空隙に樹脂含浸を行う



新概念

セルロース結晶は  
本来透明である！

### ナノ空隙透明材料

空隙を小さくする  
表面を平滑にする

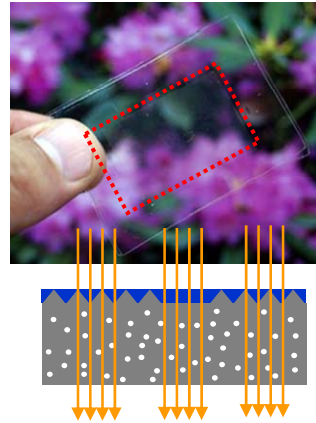


図1.1 バイオナノファイバー ナノ空隙透明材料

有機発光トランジスタ(OLET: Organic Light Emitting Transistor)の素子構造については、国立大学法人京都大学で研究を進めた4端子型素子構造を基にローム(株)で考案した面発光型素子を採用することに決定した。図1.2に変遷を示すように、ピレン系の化合物により横型の有機発光電界効果トランジスタ(LE-OFET:Light Emitting Field Effect Transistor)の機能が発現し、縦型のPN接合型OLET(PN junction Organic Light Emitting Transistor)との融合により面発光型有機トランジスタ(Q-OLET)が誕生した。

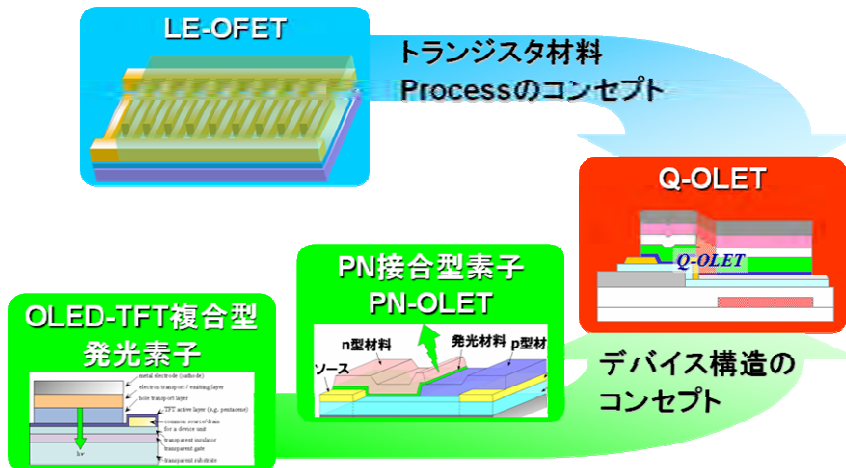


図1.2 有機発光トランジスタ構造の変遷

発光トランジスタ用有機材料としては、以下に述べる理由により、国立大学法人京都大学、九州大学が協力して開発したオリジナルなピレン誘導体を採用することに決定した。すなわち、上記化合物はこれまで報告された有機化合物としての最高値に匹敵する移動度を有しており、成膜時の透明性が高いことや

薄膜自体の平滑性が高いためである。

これらの素材を用いて、80 x 60 ピクセルの白色モノカラーディスプレイ(対角 2.1 インチ)を、主としてローム(株)において作製した。発光輝度は 4V 駆動で 1000cd/m<sup>2</sup> であり、計算上は目標とする輝度を達成したといえる。なお、ここでの配線は3色フルカラー発光を想定したものであり、別途実験により、3色フルカラー発光が可能であることを確認している。

有機薄膜太陽電池の素子構造としては、国立大学法人京都大学で開発した交互吸着膜・バルクヘテロ接合膜・チタニア膜を複合化したハイブリッド構造を採用することに決定した。この素子構造での光電変換効率が現状で 3% であり、近日中に 4% を超える見込であることから、太陽電池パネルの面積は、ユビキタス端末のイメージを重要視し、90 mm x 80 mm の基板を4連したものを採用した。計算上はこの面積で上記3色フルカラーディスプレイを駆動することができるが、太陽光発電は光源による発電量変動が大きく、室内で用いることも想定する必要があることから、発電した電力をリチウム充電機に蓄電することとし、充電に必要な電圧は、日本電信電話(株)環境エネルギー研究所で開発された昇圧回路により確保することとした。太陽電池素子実装においては上記発光トランジスタほどの高精細な構造制御は必要ではなく、基板の熱膨張性に厳密な数値は求めなくてよいため、フレキシブル基板材料としては市販の PET (ポリエチレンテレフタレート)を採用した。

これらの素材を用いて、主として(株)日立製作所において有機薄膜太陽電池パネルを作製した。光電変換効率は現時点では 1% 前後と見積もられ、満足できるものではないが、製造工程に関する問題が明確になったことにより、企業努力により解決する道を拓いたといえる。

三次元光記録方式について、二段階吸収型ホログラム記録方式と二光子吸収型光反応ビット記録方式について検討し、後者を採用することに決定した。用いる有機材料には、二光子吸収特性と後続する屈折率変化ともに高い効率が要求されるが、これを満たす化合物として、国立大学法人京都大学で開発した炭素共役系にホウ素原子を組み込んだ有機ホウ素ポリマーを採用した。光記録媒体については日本電信電話(株)を中心とする企業5社の商品戦略を軸に検討を行い、従来の回転光ディスク方式ではなく、新たに積層構造を構築することとした。フェムト秒レーザーを用いた書込みにおいては、記録面を光学的に位置決めする共焦点光記録システムを開発した。また、記録再生系においては、シートビームを入射して記録ビットからの散乱輝点を CCD カメラで撮像する一括再生光学系を構築した。

これらの研究成果のモデル系の構築は、主として日本電信電話(株)が中心になって行った。すなわち、積層媒体の作製法を確立し、フェムト秒レーザーを用いて予め媒体に光記録された情報を、別途準備した読取装置により取出し、上記透明フレキシブル基板上に作製したでディスプレイに表示することに成功した。

上記4要素技術を統合したフレキシブル・ユビキタス端末のプロトタイプとして、ブックレットタイプの端末を作製した。フレキシブルディスプレイと三次元光メモリーチップは表紙裏に配置され、太陽電池パネルは使い勝手を重視した結果、別葉としている。蓄電池を含む制御回路ユニット、光記録読取装置は現時点で入手可能な材料から構築したために必ずしも「ユビキタス」とはいえない大きさであるが、原理的にはブックレットサイズにすることが可能であることを示すことができた。

## (1) 研究目標と目標に対する結果

- ① 目標：発光トランジスタを構成する有機化合物、および新規デバイス構造の開発  
結果： 発光トランジスタを構成する有機化合物としては、本プロジェクトで合成と評価を

繰返しながらか成した百数十種類の有機化合物の中から、ピレンにスチリル基を導入した化合物（図1.2-1）を選定した。この化合物はこれまでに報告された有機化合物としての最高値に匹敵する移動度を有し、成膜時の透明性が高いことや薄膜自体の平滑性が高いためである。後に述べるプロトタイプ作製のため、この化合物のグラムオーダーでの合成を実現した。

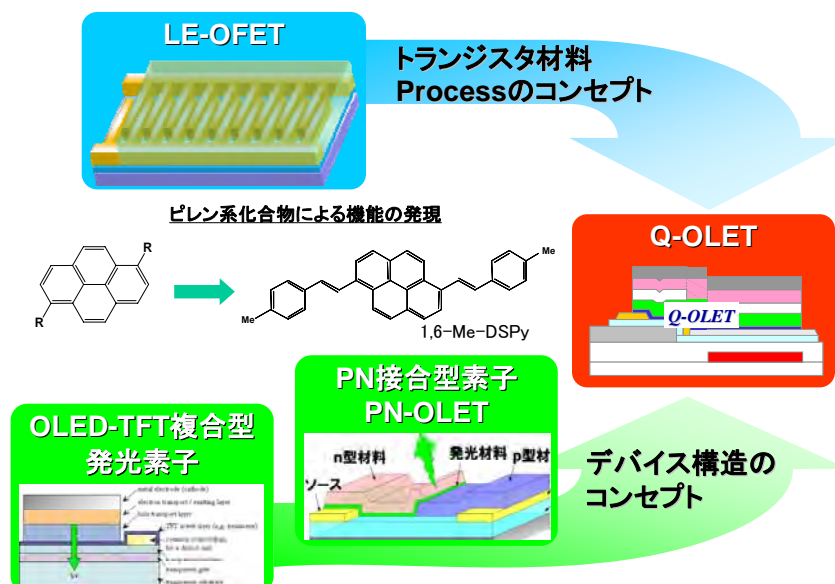


図 1.2-1 有機発光トランジスタ構造の変遷

また、発光トランジスタの素子構造としては、国立大学法人京都大学で研究を進めた4端子型素子構造を基にローム(株)で考案したフルカラーフィルター付き面発光型素子を作製した（図1.2-1）。

上記ピレン誘導体をこの素子構造に組み込むことにより、駆動電圧の低減に成功し、輝度としては  $1000\text{cd/m}^2$  (5 V駆動) を越えることを確認した。ドーパントについては赤色発光体を合成し、上記ピレン誘導体を励起子移動層とする発光に成功した。これは、ドーパントがキャリアトラップにはならないことを示した、学術的には重要な知見である。しかし、フルカラー表示のためには、上記カラーフィルターを用いた場合の方が色調が鮮やかであるため、実用化を目指した企業の意見を採用し、カラーフィルターを用いてフルカラー発光を実現した。

## ② 目標：高効率有機太陽電池の開発

結果：有機薄膜太陽電池の素子構造としては、国立大学法人京都大学で開発した交互吸着膜・バルクヘテロ接合膜・チタニア膜を複合化したハイブリッド構造を採用した。ここで用いるフラーレン誘導体や長波長吸収高分子材料については、本プロジェクトで設計、合成した化合物を用いた。交互吸着膜を含むナノ構造制御が電子やホールの移動を有効に制御し、光電変換効率というマクロな物性に大きく寄与することを明らかにすることができた。現状ではこれらの材料を用いた素子での光電変換効率は 3% であるが、膜厚、ポリマーとフラーレンの組成、添加剤による相分離構造の最適化を行うことにより、4%の目標を達成することは確実と見込まれる。

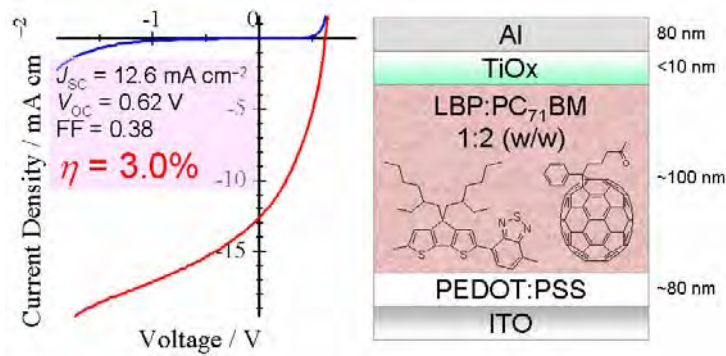


図 1.2-2. LBP/PC<sub>71</sub>BM バルクヘテロ接合素子の素子特性と構造

③目標：高密度 3 次元光記録材料の設計と合成

結果：3次元光記録方式について、二段階吸収型ホログラム記録方式と二光子吸収型光反応ビット記録方式について検討し、いずれの方式についても有機材料の合成、必要な光反応による物性変化については好結果を得た。前者にはオリゴチオフェン誘導体、後者には炭素共役系にホウ素原子を組み込んだ有機ホウ素ポリマーを用いた。最終年度での選択と集中について大学と企業で討論を行い、産業的インパクト、研究期間内での実用性判断の可否を基準にして、後者を選択することに決定した。この有機ホウ素系ポリマーを用いて積層構造の光記録媒体を作成し、フェムト秒レーザーを用いる書込み、CCDカメラによる再生を実現した。この過程で記録面を光学的に位置決めする共焦点光記録システムを開発し、シートビームを入射して記録ビットからの散乱輝点をCCDカメラで撮像する一括再生光学系を構築した。なお、この過程で保証される記録密度は1.6GB/cm<sup>3</sup>であることを確認した。

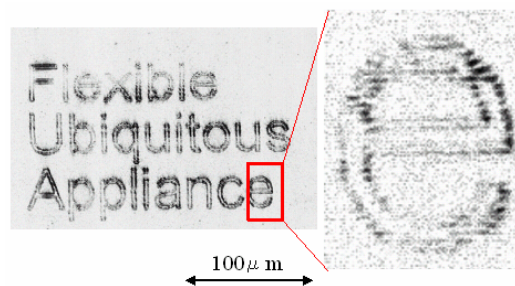


図 1.2-3 二光子記録体からの再生像

④ 目標：フレキシブル、透明、低熱膨張係数材料の開発、および耐湿性、耐熱性向上のための化学修飾、大量生産可能で低コストの繊維材料の探索及び解繊方法の確立。発光デバイス化

結果：バイオナノファイバーの入手源としては、地球上で最も豊富に存在する資源の1つである木材を用いることに成功した。これにより、透明性（内部ヘイズ値 <1%）基板の製造価格を原理的には1000円/Kg以下とすることを可能にした。木材の解繊、バイオナノファイバーの製造過程は、企業での製造工程としての検討段階に達している。

発光トランジスタ素子の実装のためのフレキシブル基板としては、木材由来のマイクロファイブリルで補強したプラスチック透明基板に極薄ガラスを貼付けたものを採用することに決定した。な

お、ここで用いたガラス板は厚さ 50  $\mu\text{m}$  であり、単体としては脆弱であるが、上記透明基板に貼付けた複合素材は、企業 5 社が直近の商品イメージとして重要であると指摘した「薄く、軽く、壊れない」基板に必要とされる暫定目標（厚さ 0.5mm 以下、重量はガラスの 1/5 以下、曲げ半径 5cm 以下）を満たしていることが確認された。

本研究で見出されたセルロースの構造制御により、セルロース単体での透明基板作製が可能となり、更なる展開の端緒となった。ナノサイズの空隙を有する構造体が透明性を有することを実証し、新たな用途展開の道を拓くことができた（図 1.2-4）。

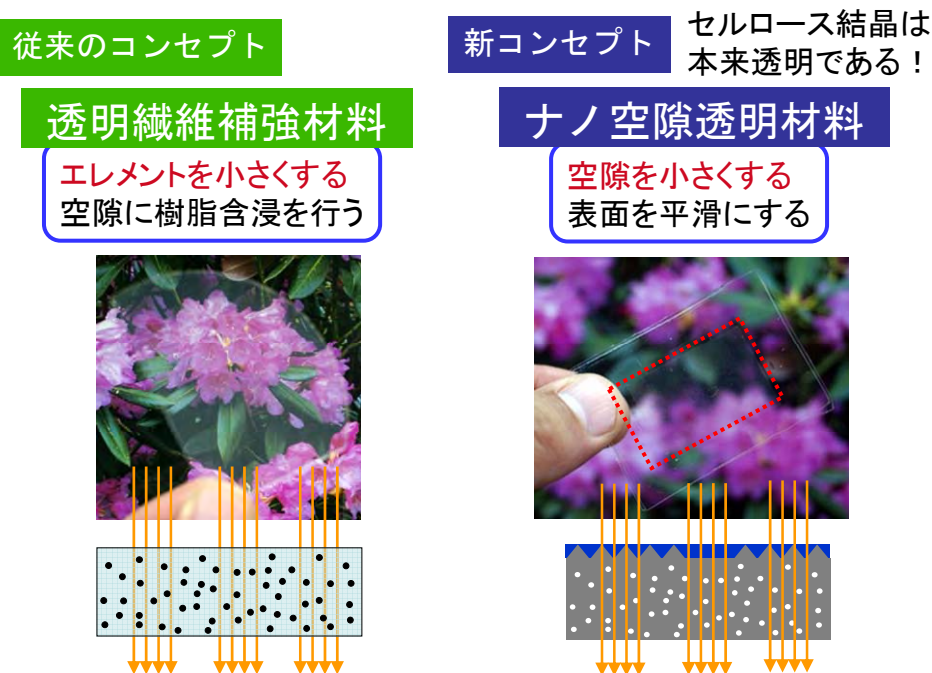


図 1.2-4 バイオナノファイバー ナノ空隙透明材料

表面の化学修飾については、各種保護基による水酸基の修飾に成功した。上述のフルカラーフイルター付き面発光型素子の実装工程を 230°C 以下で行うことが可能となったため、企業と大学で検討の結果、計画段階での数値目標（耐熱性 300°C 以上）については到達する必要がないとの判断に至った。

⑤ 目標：フレキシブル・ユビキタス端末を実現するために 4 つの要素の技術的統合を図る

結果：上記 4 要素技術を統合したフレキシブル・ユビキタス端末のプロトタイプとして、図 1.2-5 に示すブックレットタイプの端末を作製した。フレキシブルディスプレイと 3 次元光メモリーチップは表紙裏に配置され、太陽電池パネルは使い勝手を重視した結果、別葉としている。蓄電池を含む制御回路ユニット、光記録読取装置は現時点で入手可能な材料から構築したために必ずしも「ユビキタス」とはいえない大きさであるが、仕様を定めて部品設計から行えば、ブックレットサイズに納まることは確認している。

ディスプレイ部の詳細は、80 x 60 ピクセルの白色モノカラーディスプレイ（対角 2.1 イン



チ)である。なお、別途実験により、3色フルカラー発光を確認している。

光電変換効率が近日中に4%を超える見込であることから、太陽電池パネルの面積は、ユビキタス端末のイメージを重要視し、90 mm x 80 mmの基板を4枚重ねたものとした。太陽光により発電した電力を蓄電し、上記ディスプレイを駆動することに成功している。

三次元光メモリについても、積層媒体の作製法を確立し、予め媒体に光記録された情報を、上記読取装置により再生し、ディスプレイに表示することに成功した(光記録システムのプロトタイプ製の作製)。



図 1.2-5 試作デザインの提案

## (2) 共同研究の目標に対する達成度

フレキシブルデバイス端末の基板を構成する新たな材料としてバイオナノファイバー複合材料の開発に成功した。さらに、バイオナノファイバーの入手源については、地球上で最も豊富な資源の1つである木材の解繊に成功し、企業による生産の道を拓くことができた。さらに、バイオナノファイバー補強透明基板に極薄ガラスを貼付けることにより有機発光トランジスタの実装に成功し、フレキシブルディスプレイ基板としての有用性を実証できた。発光トランジスタ素子の作製工程での耐熱性の数値目標を達成した。

バイオナノファイバーの化学修飾による耐熱性向上は当初の数値目標には到達しなかったが、バイオナノファイバーのナノ空隙透明材料の開発に成功し、新たな素材としての可能性を提示した。

有機発光トランジスタに用いる有機材料の合成に成功した。三種類の独創的な素子構造が国立大学法人京都大学で開発され動作が確認された。それらの素子構造を融合させるコンセプトに基づいて企業から新たな構造が提案され、輝度についての目標を達成するとともに、3色カラーフィルターを用いるフルカラー表示も実現した。ドーパントについては赤色を実現するに留まったが、上記代替技術によりフルカラー表示の目標は達成した。

有機薄膜太陽電池の素子構造としては、交互吸着膜、バルクヘテロ接合膜を複合化したバイブリッド構造を採用することにより、光電変換効率を3%まで向上させた。これはバルクヘテロ膜の膜厚、組成についての最適化を行う前の数値であり、これらの最適化により当初の目標である

光電変換効率 4% を大きく越える見通しを得て、更なる向上を目指した研究の具体的な指針を提示することができた。

3次元光記録方式について、二段階吸収型ホログラム記録方式と二光子吸収型光反応ビット記録方式について検討し、いずれの方式についても有機材料の合成に成功し、必要な光反応による物性変化については過去の報告例を大幅に上回る好結果を得た。企業の判断に基づいて、二光子吸収型光反応ビット記録方式を選択し、光記録法および積層媒体作製法を確立した。さらに光記録媒体を用いた一括光再生システムを用いた情報読み出しに成功したことから、光記録システムのプロトタイプを作製したといえる。なお、この過程で保証される記録密度は 1.6GB/cm<sup>3</sup> であることを確認し、当初の数値目標を達成した。

上記4要素技術の統合によるフレキシブル・ユビキタス端末のプロトタイプの作製については、企業の商品化に必要なイメージについて徹底した討論を行い、「薄く、軽く、壊れない」というコンセプトを前面に打ち出したものとする事とし、ポケットや鞆に入れて持ち運べるブックレットタイプとすることに決定した。使い勝手を考慮してディスプレイ（光メモリ付き）と太陽電池は別葉とし、昇圧回路や蓄電池を含む制御ボックス、光記録読取装置も作製した。後者は市販の部品を使用したため、現在ではユビキタスとはいえない大きさであるが、仕様が定まり、部品の設計から製造を行えば、ユビキタスサイズにすることが可能であることを確認した。

以上、代替技術の開発による到達や原理的には到達可能であることを証明することができ、当初の目標は達成したと評価できる。

さらに加えて、本研究成果を実用に近づける活動を継続して進めるため、現メンバーばかりでなく必要に応じて新たなパートナーを加え、選択集中型の新体制を発足させた。ここでは代表的な2つのアプローチを例示する。

① 有機太陽電池パネルの市場性を高める試みとして、パネル構成の簡略化およびフレキシブル形状の追求を回路面で支えるワンチップ昇圧技術について、開発元の NTT エレクトロニクス(株)を新体制の情報共有メンバーに加えて、小型軽量フレキシブル化をさらに促進させる体制を構築した。

②透明フレキシブル基板の量産技術を確立するため、透明化コンセプトや製造技術の革新的変革を推進するプロジェクトを発足させた。プロジェクトには本 MF 研究参加メンバー全員が加わり、役割を明確にして目的の達成と幅広い用途開発を行うこととした。

### (3) 当初計画どおりに進捗しなかった理由

当初の計画どおりに進展した。

### (4) 科学的・技術的価値について

有機EL、液晶、Eインクの技術をフレキシブル基板に適用したディスプレイの研究開発は本研究実施期間中に進展を見せている。

本研究の特徴はユビキタス端末のメモリ、表示、電源の三要件を有機系エレクトロニクス・デバイスで実現する

#### ① セルロースナノファイバー

鋼鉄の5倍の強度、石英ガラス相当の低熱膨張を有する、無尽蔵のバイオナノファイバーである。枯渇性資源材料を性能的に凌駕する「もの作り」を植物資源で実現する「植物材料イノベーション」の基本エレメントとして期待されている。本研究は、このバイオナノファイバーを用いて、透明プラスチック材料の透明性を損なうことなく強度補強、低熱膨張化に成功したものである。本研究の科学的価値は、バクテリアの産生するセルロースナノファイバーをモデル材料として用い、世界で初めてナノファイバーによる透明補強の有効性、ナノファイバーへの化学処理の有用性を明らかにしたこと、そのような透明補強を、持続型資源で、かつ地球上に最も豊富に存在する、植物資源由来のセルロースナノファイバーにより達成し、バイオナノファイバー透明シート材料の実用化をより現実的なものとした点にある。本開発研究の技術的価値は、フレキシブルでありながら、ガラスのような低熱膨張性を有するという本透明材料の優れた特性を損なうことなく、吸湿性の低下、更なるフレキシビリティの向上などの技術的改善を行ったことにある。それにより、次世代のエレクトロニクス・デバイス用ディスプレイパネル製造プロセスとして期待されている、“Roll to Roll”プロセスへの本材料の適用が可能になったといえる。

#### ② 有機発光トランジスタ

◇ 高性能発光トランジスタ用材料の開発を行い、材料と発光トランジスタ特性との関係から材料設計指針を提案した。

◇ 有機トランジスタには適用不可能と考えられていた高発光効率な色素のドーピングに成功し、キャリア輸送機能と発光機能を分離した機能分離型発光トランジスタを実現した。

◇ 発光トランジスタの電気特性及び外部量子効率を中心とした発光特性の解析から、発光機構を提案した。

◇ 両極性(ambipolar性)実現のため必要な技術開発を行い、ゲート絶縁膜の電子トラップの被覆、キャリア注入に有利な異種金属電極の使用、およびその簡便な作製法、さらに材料精製の方法及び重要性について、実験事実に基づいて詳細に検討し、ambipolar性発光トランジスタの実現へ向け大きな成果を得た。

◇ ambipolar性発光トランジスタを、2.8eVもの大きなワイドバンドギャップを有する材料を用いて世界で初めて実現した。本成果は、有機半導体が本質的に真性半導体であることを示す重要な成果の一つである。

◇ 発光トランジスタからの光取り出し効率について世界で初めてFDTD法(有限差分時間領域法)を用いてシミュレーションに成功し、さらに高効率化に必要なデバイス構造について提案した。

#### ④ 有機薄膜形成技術と太陽電池への応用

交互吸着法やスピコート法など、ウェットプロセスによる高分子薄膜の作製技術を駆使して、共役高分子などの有機電子材料のヘテロ多層薄膜構造を実現した。これにより多様なヘテロ界面構造を設計・構築することができ、光電変換に至る重要な素過程(励起子発生→励起子拡散→界面電荷分離→電荷輸送)における構造因子・支配因子を明らかにすることができた。さらにこの知見を元に、高効率化のための合理的な素子設計を可能にし、設計コンセプトの有効性を実験的に証明した。これらの研究過程で発見した価値ある新規事実を挙げると、

◇ 共役高分子における励起子拡散長が約10 nmであることを膜厚効果により明らかにし、光電変換素子における光捕集層の最適膜厚を与えた。

◇ 高感度分光測定を薄膜太陽電池に適用することにより電荷分離過程の中間体を捕捉し、励起子や電荷種の生成・消滅過程を解析することに成功した。

◇ ヘテロ接合型素子やバルクヘテロ型素子において、わずか数 nm の共役高分子薄膜が電子ブロック層として働き、HOMO-LUMO レベルの制御を可能にすることを見出し、ひいては開放電圧の向上に極めて有効であることを示した。

◇ この知見をもとにヘテロ接合型とバルクヘテロ型素子の両方を構成要素としてもつハイブリッド型太陽電池を発明した。

◇ 高分子薄膜作製技術を光電変換素子に展開し、従来のドライプロセスではなく、高分子電子材料を活用したウェットプロセスにて高効率の光電変換特性を実現した。

以上のように、設計された界面ナノ構造に基づいて、素子の変換効率というマクロな特性を議論した点が特に科学的価値が高いといえる。その結果、構造の最適化により材料特性を最大限引き出すことに成功している。また nm の精度で膜厚を制御した多層膜構造の太陽電池をウェットプロセスで実現した点は、従来にはない手法であり技術的に価値が高いといえる。

#### ⑤ 光ディスクの高密度化の必要性と価値

光ディスクの高密度化の必要性と価値については、最近磁気ディスクやフラッシュメモリの高密度化と低価格化が急速に進んでいる現状の中で、疑問視する声がある。しかし、可搬性に優れ、レアメタルを使わず環境に優しい元素で構成される高密度光ディスクの意義が下がることはなく、磁気ディスクやフラッシュメモリを補完する形で進展することが必要であると思われる。光ディスクの高密度化にこれまで主として寄与してきたのは光源の短波長化であるが、現状のブルーレイディスクの 10 倍以上の高密度化を光源の短波長化で達することは不可能に近いと予想される。これを考えると、光メモリ記録層を多層化することは、実現可能な技術という観点で最も現実的な方向である。その意味で、本研究が目指した「多層光メモリの開発」という課題そのものの必要性と価値は極めて高いといえる。本課題自体の価値を踏まえたうえで、具体的に得られた成果に関してその科学的・技術的価値を以下に記す。

◇ 二光子吸収と結合断裂とを同じ材料で生じさせるという新しい概念での光メモリを提唱し、有機ホウ素ポリマーという具体的な材料を探索しえた。これまで有機材料の二光子吸収をメモリに応用するという観点はあったが、二光子吸収による励起状態のエネルギーを別の化合物に移動させて状態変化を生じさせるという原理に基づいていた。そのためエネルギー移動にかかる損失があった。それに対し本研究の成果は、二光子吸収の利用効率が圧倒的に優れている。

◇ 有機ホウ素化合物において分子設計と光吸収特性から二光子吸収効率の向上を図る指針を明確にした。これにより今後本研究成果の一層の進展を期すことができる。

◇ ポンプ・プローブ法により二光子吸収係数を信頼性良く求める手法を開発した。これは今後の材料開発と二光子吸収を応用した光非線形応用の定量評価に寄与する。

◇ これまで報告されていた二光子吸収記録材料では他の材料に分散させる必要があった。それに対し有機ホウ素ポリマーは材料自体をスピニングで成膜可能であるため、分子密度が高く、記録に必要なパワーの低減等記録特性の向上に寄与するという価値がある。

◇ 光導波路構造と一括再生方式の採用により、高速読み出しを可能としたことは独創的な成果で、今後の新しい技術的な方向性を示したことで価値が高い。

## (5) 科学的・技術的波及効果について

有機系エレクトロニクス材料およびデバイスの導入により企業5社が直近の商品イメージとして重要である「薄く、軽く、壊れない」フレキシブル・ユビキタス端末の実現を計る斬新な取組みから以下の科学的・技術的波及効果が期待される。

### ① 大画面ディスプレイの“Roll to Roll”プロセスによる作製

バイオナノファイバー補強透明基板がフレキシブルディスプレイ基板として使用可能であることを示したことにより、次世代大画面ディスプレイ基板作製に必須とされている“Roll to Roll”プロセスの導入が可能になった。これは大きな技術的ブレークスルーであり、今後、この透明基板材料および関連技術を、我が国発のキーマテリアル、先進技術として活用し、世界をリードしていくことが期待される。さらに、本透明材料によってナノファイバーによる透明補強の有効性が明らかになったことで、現在、世界中で研究が進められている高分子系ナノファイバーの製造とその利用研究についても拍車をかける結果となった。

### ② 有機電子材料の設計指針の提案

有機発光トランジスタ用材料の材料設計指針として、分子のスタッキングを促進して電子移動を容易にする要素と、分子集合に適度な乱れを与えて励起子の寿命を長くする要素を組み合わせる手法が有用な設計指針であることを示した。この指針を利用して、様々な材料の開発が可能となった。また、色素ドーピングした有機発光トランジスタの実現も同じコンセプトに基づくものであり、有機材料の新たな活用の道を拓くことができた。

また、発光トランジスタをディスプレイとして用いるだけでなく、電流注入型有機半導体レーザーの新しいデバイス構造として提案し、トランジスタ構造での電流励起型有機レーザーの開発の発端となった。

### ③ ナノ構造制御によるマクロな高機能化

高効率光電変換素子の開発過程において、多彩な電子機能性有機材料や無機材料のナノスケールの精度での薄膜化が、構造制御に基づくマクロな高機能につながることを示すことができた。これは電子デバイス全般に適用可能な基盤知識・技術として、今後の開発研究に大きな波及効果を与えるものといえる。

さらに、従来はナノスケール精度の多層薄膜を設計・構築するためには真空蒸着法などのドライプロセスを要したが、ウェットプロセスのみでも同様の多層薄膜を実現できたことにより、“Roll to Roll”プロセスなどの大面積かつ大量生産への展開が可能となり、工業的にも実用面での波及効果が大きいといえる。

### ⑤ 二光子吸収メモリの優位性の実証

多層光メモリという概念は古くからある。現にDVDやブルーレイディスクは片面2層の記録層を持ちレーザーの焦点調整により所望の層に記録するという方法をとっており、本研究で採用した記録方式はこれと構造的には同じである。しかしこれまでの技術の問題は、ある層への書き込み時に、同じ波長で原理的に書き込みが可能な光が多層に照射されていることにあり、よって両者を分離するのは強度比でしかない。そのため、例えばブルーレイディスクでは層の間隔を 25  $\mu\text{m}$  と大きくする必要がある。それに対し二光子吸収を用いる本技術では、二光子吸収確率が光強度の 2 乗に比例するため記録層の間隔が狭くても特定の層への選択的な記録が可能である。実際本報告書において 10  $\mu\text{m}$  以下であれば可能と記したが、最適化により数  $\mu\text{m}$  以下でも可能と思われる。

さらに、二光子吸収による記録ピットのサイズは一光子吸収に比べ小さい。つまり、本研究の成果は、



二光子吸収を用いるという点において従来技術に比した圧倒的な優位性がある。また一括再生方式は現状の装置構成でブルーレイディスク(36 Mbps)と同等の転送速度を持ち、光学系の改良でいっそうの進展が可能である。一方で、これらの技術は現行のブルーレイディスクの構造を活かしたままで材料を変えることで採用可能なものであり、ブルーレイディスクをさらに多層化・高密度化・高速化するという直近の課題に対しても応用可能な考えであるという点できわめて大きな波及効果を持つ。本研究成果の最大の優位性および波及効果を踏まえたうえで、光メモリ分野における科学的・技術的波及効果をまとめて以下に列記する。

◇ 二光子吸収特性が優れているということは光非線形性が大きいということと等価である。光非線形性は光波長変換、光スイッチング等の光情報処理に寄与する現象であるから、本研究によって得られた分子設計指針は多様な光非線形材料の開発と機能の創成につながるという波及効果がある。

◇ スピンコーティングと接着法の併用で 10 μm 間隔でコア・クラッド層の多層構造を形成する技術を確立した。この技術は、多層光ディスクはもとより光集積デバイス等を形成するときの基盤技術として利用しうる波及効果がある。

◇ 半導体評価に用いられてきた装置をもとに有機材料の光非線形物性を評価する技術を得た。半導体に対する光物性評価は多様な観点で行われていることから、この技術をもとに有機材料に対する光物性を多様な観点から評価できるようになり、これが新たな光機能の創成につながるという波及効果がある。

## (6) 社会的・経済的波及効果について

現在の携帯端末は様々な形態で導入されているが、今回作製したプロトタイプは以下の点で従来の物と異なる。

◇ 消費するエネルギーを太陽光などの使用環境に存在するものから一部でも調達する事を目指している。フレキシブル有機薄膜太陽電池は、低消費電力モバイル機器をはじめとする小型機器に直接搭載し電力供給するにはふさわしく、蓄電池と組み合わせて、蓄電池で消費されるエネルギーの一部を絶えず補給し続ける『エネルギーアシストデバイス』として利用することが期待される。また、既存の太陽電池では捕捉することが難しかった間接光線などのエネルギーを吸収できるため、このエネルギーアシストデバイスが屋内向けの種々の民生デバイスの新たな市場開拓へつながると考えられる。

◇ 表示部については従来の硬く平らなものから、しなやかで曲面といったデザイン性の高い表示部の実現を示唆すると共に携帯端末の宿命であるハンドリング時の落下に対して割れにくいという特徴を実現できる。又、生物由来の材料を用いている為、環境に配慮した構成となっている。

◇ 従来 Si 等の無機半導体および多くの金属を使って作製されていた端末機器に対して有機材料でほとんど構成できる、コストメリットの優れたデバイス実現の可能性を示した。これにより将来環境によりやさしい機器の導入が実現できる可能性を示している。

技術の統合に関して、フレキシブル基板上への単純な集積ではなく、各デバイスの機能と特徴を分析した上で、それぞれに最適なアプライアンスフォームを吟味したこと、さらに機器メーカーの商品化のためのデバイス制御技術に立脚した各アプライアンス間のインタフェース技術により、応用シーンを実感できる統合イメージに纏め上げることができた。

本研究の社会的・経済的波及効果は 4 要素技術の統合による製品が市場に投入された際に最大となるが、その一つでも派生的に応用された製品が投入されることにより波及効果が蓄積される。

◇ ユビキタスシーンでの個人のプレゼンス・アクティビティを高めるツールとして、電子名刺など、フレキシブルで表示能力が高く印刷情報に比して格段の情報量を有するパーソナルコンテンツの実現手段としてアピールする。特にオフ・ネット時の豊かな情報環境を実現する情報メディアとして新市場開拓の尖兵とすることを継続して検討する。

◇ 本研究で提案された「GBキューブ」(目標に掲げた1GB/cm<sup>3</sup>の光メモリ媒体の具体的なプロダクトイメージ。詳細は113ページ参照)は、新たなユビキタスシーンにおいて、パーソナルコンテンツやローカルコンテンツの流通マーケットを構築するキーデバイスとなる可能性が高い。また、それらコンテンツ製造においては、強力な編集ビジネスの創出が喚起され新たな知識産業となることにより、世の中の雇用機会を高める貢献も期待できる。

◇ ノートPC(プレ・ユビキタス端末)の盗難等によるセキュリティ問題が浮上し、大容量の機密ファイル蓄積やメール情報のダウンロードを規制する動きが顕在化。偽造困難な認証技術、閲覧専用ホットコンテンツのパッケージメディア化などのニーズが高まっている。これらを本研究の成果を実用化するための新たな追い風として捉え、電子名刺など公開性の高い限定情報の記録メディア化、ホットスポットでのダウンロードサービスや閲覧性能の高い表示デバイスとの更なる融合を目指す必要性が認識された。

#### (7) 民間企業との役割分担及び産学官での共同研究によって得られた効果について

有機系材料によるディスプレイ、太陽電池、メモリ機能を有機材料基板上に実現する多岐に渡る包括的研究が実施された。基本的な役割分担はデバイス基礎特性を国立大学法人京都大学が実現し、企業が実用化の観点から改良を加える体制を取った。国立大学法人京都大学に端を発するシーズを5社の企業のニーズに結びつけ4本の糸から織り成す技術統合が協奏により実現された。一つのテーマでも実現が困難である課題を四つ束ねて、限られた予算、人員等の資源の中で解を見出す作業はシナジー効果が実現されたからに他ならない。

今回目標としたディスプレイ、太陽電池、メモリというデバイス機能は「光と電荷移動のインタラクション」というテーマに集約される。有機化合物の合成を集約的に実施し、3つの機能の評価を行い、分子設計にフィードバックをかけることができた。それらの知見がデバイスを形成する基板特性の設計に反映され、デバイスプロセス技術にまでフィードバックをかけることが企業との融合的な体制の下で実現された。

ディスプレイ用として検討した材料が官能基の工夫により光メモリ機能を発現するなどの効果が包括的なテーマの下で産学官での共同研究を集約的な場として活用して、大学と複数の企業の英知を結集することで実現された。国立大学法人京都大学・九州大学の研究チーム間の討議を企業が、5社の企業間の協調を大学が促す相互関係が構築されたことは、本研究が「産産学学官」連携(大学が企業と企業の連携推進に、また、企業が大学と大学の連携推進に貢献し、これらにより産学官連携がさらに推進される)という新たなモデルの実現を示すものである。

以下に企業側の主たる分担の観点から得た意見を列記する。

##### ◆日本電信電話(株)

- ・当初の枠組み(大学のシーズと企業のニーズを融合)は、革新的な有機合成と情報流通ソリューションデバイスの開発という切口で、十全に機能した。
- ・研究期間中の新たなシナジーとして、ポストクの有する問題解決能力の高さ、学生のモチベー

ーションの強さが、企業のシステムティックな開発スタイルにインパクトをもたらした。

- ・通信企業と材料メーカーとのレンジの広いコラボレーションにより、目的に適した分子設計が効率的に行われ、これが、さらに大学の高い合成技術に結びついた。

- ・企業のシーズとして、ローム(株)の白色発光材料、日本電信電話(株)の昇圧回路、パイオニア(株)の光ピックアップデバイスなどが、開発段階から試作段階まで幅広く課題解決に寄与した。

- ・議論の中で生まれたブレークスルーとしては、低熱膨張ナノファイバーコンポジットと薄板ガラスのハイブリッド化、太陽電池のアライアンスイメージのブラッシュアップなどを挙げる事ができる。

#### ◆パイオニア(株)

各要素技術はアライアンスでの成果という位置づけのため、プロトタイプ作製の観点でまとめると:大学と異業種企業の集まりであるため、プロトタイプの作製時には容易に役割分担が可能となり、無駄な重複を持つことなく進める事ができた。

また、包括的産学融合アライアンスの共同活動を通して大学や各社間で忌憚のない意見交換ができる土台ができていた事、さらに、関連企業のリソースも適宜活用できた事が本研究活動を促進する上で大きなプラス要因となっていた。

#### ◆(株)日立製作所

本試作に伴い、国立大学法人京都大学の持つ新規有機材料の設計とメカニズム解析に基づいた有機太陽電池のデバイス構成が提案された。

国立大学法人京都大学提案の新規有機太陽電池デバイス構成と、(株)日立製作所の有する液晶やプラズマディスプレイ(PDP)のプロセス技術を活用したモノづくりによって、フレキシブル有機薄膜太陽電池のモジュール化が実現できると考えられる。

#### ◆三菱化学(株)

透明基板材料に要求される特性は、利用環境によって様々である。すなわち本研究で開発された透明・低熱膨張率材料において、ディスプレイ基板として利用するには透明度と熱膨張率ばかりでなく、耐熱性、成形性その他様々な物性が必要となる。実用材料開発においては、最終利用形態を想定した開発目標の設定が不可欠であり、基板材料から最終デバイスまでを統一的なプロジェクトで運用することで、材料が持つべき特性を明確化しながら開発をすることが可能となった。

#### ◆ローム(株)

液晶や有機ELテレビがベースにしている技術は、バックプレーンにSi系TFTを用いた、アクティブマトリクス技術である。寸法精度、プロセス耐熱温度を考えると今のところガラス基板でしか実現できない。一方、軽いフレキシブル基板を用いたプロセスも多くの研究機関で研究されてきた。Si系TFTを別のガラス基板で作成し、フレキシブル基板上に転写する技術や、Si系TFTを低温で形成しようとする試みである。又本質的に低温で形成可能な有機半導体TFTを用いたアクティブマトリクスディスプレイ技術も提案された。しかしこの様にフレキシブル基板上に形成したTFTプロセスに続いて、発光素子や液晶層を形成し

なければならず、非常に複雑なプロセスとなってしまう、なかなか実現出来ないでいた。

この様な中で国立大学法人京都大学を中心とした包括的産学融合アライアンスでは、トランジスタと発光素子を融合した有機発光トランジスタの研究に注力してきた。本研究においては、大学の研究で生み出された種々のアイデアから新規構造有機発光トランジスタを実用化の視点から融合した構造を企業が考案した。実際にフレキシブル基板上に形成しその有効性を実証することができた。

包括的産学融合アライアンスで研究してきた有機発光トランジスタにおいて以下の様な特徴が出現した。

- ◇ トランジスタ機能を持った発光デバイスであるため、TFT 部、発光部を同一基板上に形成できる。
- ◇ アクティブマトリクス回路にしたときの部品が少なくて済み、開口率の大きいディスプレイを形成する事が可能になる。
- ◇ 低温プロセスで形成可能であり、印刷などの低コストプロセスの活用も期待できる。

## (8) 研究成果の発表状況

### 1) 研究発表件数

	原著論文発表(査読付)	左記以外の誌面発表	口頭発表	合計
国内	該当なし	19件	135件	154件
国外	32件	該当なし	8件	40件
合計	32件	19件	143件	194件

2) 特許等出願件数: 国内 10件、国外 2件、合計 12件

3) 受賞等: 6件

- 1) 能木雅也、矢野浩之、半田敬信: 第54回日本木材学会大会最優秀ポスター賞, 「バクテリアセルロースを用いた透明繊維強化材料におけるアセチル化処理の効果」, 2005年7月
- 2) M. Nogi, S. Ifuku, K. Abe, K. Handa and H. Yano: IAWPS2005 最優秀ポスター賞, 「Optimization of high transparency and low thermal expansion in bacterial cellulose nanocomposites」, 2005.11.27-30
- 3) 能木雅也、矢野浩之: 日本材料学会第56期優秀講演発表賞, 「折り畳めるバクテリアセルロースナノファイバー透明コンポジット」, 2007年5月
- 4) 国立大学法人京都大学国際融合創造センター (菅沼直俊、下地規之、奥良彰、松重和美)、ポスター賞: 「PN 接合有機発光トランジスタ」, 2006年7月26日、オルガテクノ® 2006 「有機テクノロジー展示会/国際会議」
- 5) Naotoshi Suganuma, Noriyuki Shimoji, Yoshiaki Oku, Kazumi Matsushige, Outstanding Meeting Paper: “Novel Organic Light-Emitting Transistors with PN-hetero-boundary Carrier Recombination Sites Fabricated by Lift-off Patterning of Organic Semiconductor Thin Films” (S13.4), 2006年11月27日、2006 MRS Fall Meeting
- 6) 大北英生: 2007年度光化学協会奨励賞, 「高分子系の光化学初期過程の解明と制御」, 2007.9.27

4) 原著論文(査読付)

#### 【国外誌】

- 1) S. Iwamoto, H. Yano, A. N. Nakagaito and M. Nogi: 「Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers」, *Applied Physics A*, 81, 1109-1112, (2005)
- 2) M. Nogi, K. Handa, A. N. Nakagaito, and H. Yano: 「Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix」, *Applied Physics Letters* .87, 1, (2005)
- 3) M. Nogi, S. Ifuku, K. Abe, K. Handa, A. N. Nakagaito, H. Yano: 「Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites」, *Applied Physics Letters*, 88, 133124, (2006)
- 4) M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, S. Ifuku, H. Yano: 「Property enhancement of optically transparent bio-nanofiber composites by acetylation」, *Applied Physics Letters*, 89, 233123, (2006)
- 5) S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo and H. Yano: 「Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS」, *Biomacromolecules*, 8, 1973-1978, (2007)

- 6) K. Abe, S. Iwamoto, H. Yano: 「Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood」, *Biomacromolecules*, DOI: 10.1021/bm700624p
- 7) M. Nogi, H. Yano: 「Transparent nano composites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in electronics device industry」, *Advanced materials*, in press
- 8) S. Iwamoto, K. Abe, H. Yano: 「The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics」, *Biomacromolecules*, in press
- 9) T. Oyamada, S. Okuyama, N. Shimoji, K. Matsushige, H. Sasabe, and C. Adachi: 「Electroluminescence of 2,4-bis(4-(2'-thiophenyl)phenyl)thiophene in organic light-emitting field-effect transistors」Appl. Phys. Lett., **86**, 093505 (2005)
- 10) Takahito Oyamada, Hiroyuki Uchiuzo, Seiji Akiyama, Yoshiaki Oku, Noriyuki Shimoji, Kazumi Matsushige, Hiroyuki Sasabe and Chihaya Adachi : 「Lateral organic light-emitting diode having field effect transistor characteristics」J. Appl. Phys., **98**, 074506 (2005)
- 11) Takahito Oyamada, Seiji Akiyama, Masayuki Yahiro, Mari Saigou, Motoo Shiro, Hiroyuki Sasabe, and Chihaya Adachi: 「Unusual photoluminescence characteristics of tetraphenylpyrene (TPPy) in various aggregated morphologies」Chem. Phys. Lett., **421**, 295-299 (2006)
- 12) Takahito Oyamada, Hiroyuki Sasabe, Yoshiaki Oku, Noriyuki Shimoji, and Chihaya Adachi : 「Estimation of carrier recombination and electroluminescence emission regions in organic light-emitting field-effect transistors using local doping method」Appl. Phys. Lett., **88**, 093514 (2006)
- 13) Jun-ichi Nishide, Takahito Oyamada, Seiji Akiyama, Hiroyuki Sasabe, and Chihaya Adachi: 「High Field-Effect Mobility in an Organic Thin-Film Transistor with a Solid-State Polymerized Polydiacetylene Film as an Active Layer」Adv. Mat. **18**, 3120-3124 (2006)
- 14) Tomo Sakanoue, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi, Hiroyuki Uchiuzou, Takayoshi Takahashi and Akio Toshimitsu: 「Ambipolar light-emitting organic field-effect transistors using a wide-band-gap blue-emitting small molecule」Appl. Phys. Lett., **90**, 171118 (2007)
- 15) Tomo Sakanoue, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi, Yoshiaki Oku, Noriyuki Shimoji, Takayoshi Takahashi and Akio Toshimitsu: 「Preparation of alignment-free asymmetric contact electrodes and their application in light-emitting organic field-effect transistors」Appl. Phys. Lett. **92**, 053505, (2008)
- 16) Naotoshi Suganuma, Noriyuki Shimoji, Yoshiaki Oku and Kazumi Matsushige: 「Novel Organic Light-Emitting Transistors with PN-Hetero-Boundary Carrier Recombination Sites Fabricated by Lift-off Patterning of Organic Semiconductor Thin Films」, *Journal of Materials Research* **22**, 2982-2986 (2007).
- 17) Naotoshi Suganuma, Noriyuki Shimoji, Yoshiaki Oku, Suguru Okuyama and Kazumi Matsushige: 「Organic Light-Emitting Transistors with Split-Gate Structure and PN-Hetero-Boundary Carrier Recombination Sites」, *Organic Electronics* **9**, 834-838 (2008).
- 18) T. Fushimi, A. Oda, H. Ohkita, S. Ito, "Photocurrent Generation in Heterostructured Ultrathin Films Fabricated by Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolytes Bearing Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(II) and Ferrocene Moieties", *Langmuir*, **21**, 1584-1589 (2005).
- 19) T. Fushimi, A. Oda, H. Ohkita, S. Ito, "Fabrication and Electrochemical Properties of Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Polymer Films Bearing Ferrocene Moieties", *Thin Solid Films*, **484**, 318-323 (2005).

20) T. Sakakiyama, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, Y. Tsujii, T. Fukuda, "Fabrication and Electrochemical Properties of High-Density Graft Films with Ferrocene Moieties on ITO Substrate", *Chem. Lett.*, **34**, 1366-1367 (2005).

21) H. Ohkita, K. Sakai, S. Ito, "Photoelectrochemical Properties of Nano-Structured Polymer Ultrathin Films on Conductive Substrates", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**, 707-710 (2005).

22) S. Ito, J. Kuno, K. Yamashita, M. Ohoka, H. Ohkita, Y. Tsujii, T. Fukuda, "Photofunctional Ultrathin Films by High-Density Graft Polymerization", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**, 687-690 (2005).

23) N. Kudo, Y. Shimazaki, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, "Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells Based on Conducting Polymer and SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Chemically Modified with Fullerene Derivative", *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **91**, 1243-12347 (2007).

24) N. Kudo, S. Honda, Y. Shimazaki, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, "Improvement of Charge Injection Efficiency in Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells by Chemical Modification of Metal Oxides with Organic Molecules", *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183513-3 (2007).

本論文は、掲載誌において2007/05のTop 20 Most Downloaded Articlesとして紹介され重要成果との評価を受けています。

25) M. Ogawa, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, "Improvement in Conductive and Photovoltaic Properties of Layer-by-Layered Poly(*p*-phenylenevinylene) Thin Films by Low-Temperature Conversion", *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 223107-3 (2007).

26) H. Benten, M. Ogawa, H. Ohkita, S. Ito, "Design of Multilayered Nanostructures and Donor-Acceptor Interface in Solution-Processed Thin-Film Organic Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1563-1572 (2008).

本論文は、掲載誌において2008/05のMost Accessed Articlesとして紹介され重要成果との評価を受けています。

27) S. Yamamoto, J. Guo, H. Ohkita, S. Ito, "Formation of Methanofullerene Cation in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells Studied by Transient Absorption Spectroscopy", *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2555-2562, (2008)

本論文は、掲載誌においてAdvances in Advances として紹介され重要成果との評価を受けています。

28) M. Ogawa, M. Tamanoi, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, "Fabrication and Photovoltaic Properties of Multilayered Thin-Films Designed by Layer-by-Layer Assembly of Poly(*p*-phenylenevinylene)s", *Solar Energy Mater. Solar Cells*, submitted

29) K. Masuda, M. Ogawa, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, "Hybrid Solar Cells of Layer-by-Layer Thin Film with Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction", *Solar Energy Mater. Solar Cells*, submitted

30) H. Benten, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, "Layer-by-Layer Deposition Films of Copper Phthalocyanine Derivatives; Their Photoelectrochemical Properties and Application to Solution-Processed Thin-Film Organic Solar Cells", *Thin Solid Films*, in press.

31) Shimizu, M.; Schelper, M.; Mochida, K.; Hiyama, T.; Adachi, M.; Sasaki, Y.; Akiyama, S.; Maeda, S.; Kanbara, H.; Mori, Y.; Kurihara, T., A Novel Strategy for Two-Photon Holographic Recording: Stepwise Two-Photon Absorption of  $\alpha$ -Quinque thiophene Followed by Energy Transfer to an Aryl Azide, *Advanced Materials*, **19**, (14), 1826-1829, (2007).

本論文は、掲載誌において Advances in Advances として紹介され重要成果との評価を受けています。

32) K. Hirabayashi, H. Kanbara, Y. Mori, T.Kurihara, M Shimizu, T. Hiyama, “Multilayer holographic recording using a two-color-absorption photopolymer,” APPLIED OPTICS, Vol. 46, No. 35 , pp. 8402-8410, (2007).

5) その他の主な情報発信 (一般公開のセミナー、展示会、著書、Web等)

① 展示会: 「フレキシブル・ユビキタス端末の実現に向けて」, オルガテクノ 2006, 2006.7.25-27



## 2. 研究成果:サブテーマ毎の詳細

### (1) バイオナノファイバー補強透明フレキシブル基板の作製

(分担研究者名: 矢野浩之 所属機関名: 国立大学法人京都大学)

#### 1) 要旨

これまでに酢酸菌の産出するバクテリアセルロース(BC)の幅が約50nm(可視光波長の1/10)で、かつ均一であることに着目し、透明樹脂との複合により、世界で初めて透明で、シリコン結晶に匹敵する低熱膨張係数を有し、鋼鉄並の強度で高弾性かつフレキシブルな繊維強化複合材料を開発した。それを踏まえ、本研究では有機デバイスにおけるフレキシブル基板への適応を目的に、バイオナノファイバーのさらなる高性能化、大量生産可能で低コストの繊維材料の探索及び解繊方法の検討を行った。

その結果、BC表面の選択的アセチル化は、透明材料の吸湿性低減、透明性向上、耐熱性向上に効果があること、アセチル化置換度には最適置換度が存在することが明らかになり、BCにおける最適置換度は0.5であることを見いだした。また、低弾性樹脂をマトリクスに使用すると、マトリクスの熱膨張が大きくても、わずか5%の繊維率で、極めて低熱膨張(2ppm/K)で、かつ折り曲げられる透明材料が得られることを見出し、その原理についても明らかにした。さらに、このBC透明材料と薄層ガラスとの複合材料を開発し、有機EL素子発光に成功した。本材料は従来のBC透明基板の欠点であるガスバリア性および表面平滑性を改善した上、従来のガラス基板に対して、軽量化、強度および作業性を向上したものである。

一方、バクテリアセルロース以外のナノファイバー原材料として、木粉を原料に、ネバードライ条件で解繊処理を行うことにより、非常に均一な繊維径(20nm)を有するナノファイバーの製造に成功した。この植物系ナノファイバー補強透明材料を基板として有機EL素子の作製とその発光に成功、さらに低弾性樹脂と高弾性樹脂の混合樹脂をマトリクスにした植物系ナノファイバー補強透明材料を開発し、超フレキシブル基板としても有機EL素子の作製とその発光に成功した。

この様に、バイオナノファイバー透明材料は3年間にわたる開発研究の結果、曲げられる低熱膨張透明材料から折り曲げられる低熱膨張透明材料へと特性が飛躍的に向上した(図 1.1)。バイオナノファイバー強化透明複合材料はガラスの脆さ、ポリマーの高熱膨張を克服した透明素材として、フレキシブルディスプレイの基板材料や半導体封止材としてのエレクトロニクス・デバイスへの応用はもちろん、光導波路基材や非球面レンズ、各種電気機器用透明筐体、自動車用窓材など、幅広い用途への展開が期待できる。



図 1.1 バイオナノファイバー透明材料における3年間の研究成果

#### 2) 目標と目標に対する結果

目標1:フレキシブル、透明、低熱膨張係数材料の開発、および耐湿性、耐熱性向上のための化学修飾  
結果1-1:アセチル化処理により吸湿率0.5%の達成と透明性の向上に成功。

- 1-2:アセチル化処理により耐熱性の大幅向上に成功。
- 1-3:BC透明材料を基板として有機EL素子の作製とその発光に成功。
- 1-4:BC透明材料を基板とした光導波路フィルムの作製とその光伝播に成功。
- 1-5:BCコンポジットがガラス並みの高熱伝導性を有することを発見。
- 1-6:少量のBC繊維による低弾性透明樹脂補強により、熱膨張が小さく、かつ折りたためる透明材料の開発に成功。
- 1-7:超フレキシブルBC透明材料補強によりガラス薄板の高強度化に成功。
- 1-8:超フレキシブルBC透明材料補強ガラス薄板上での有機EL発光に成功。

## 目標2:フレキシブル基板生産材料の選定、解繊技術、コンポジット化技術の基礎を確立

- 結果2-1:グラインダーによる木材パルプからのナノファイバー製造とそれを用いた透明繊維強化材料の開発に成功。
- 2-2:コットン・テンセル・キュブラ・微結晶性セルロースからのナノファイバー製造と透明繊維強化材料の開発に成功。
- 2-3:ネバードライ技術により木粉からの20nm均質ナノファイバー製造に成功。
- 2-4:木粉ベースのナノファイバーを用いてBC透明材料を上回る透明性を達成。
- 2-5:無電解銅メッキによる導電性セルロースナノ繊維の開発に成功。
- 2-6:植物系ナノファイバーシートの表面平滑化による透明材料製造技術を開発。
- 2-7:透明材料用植物系ナノファイバーシートの実用化にむけた最適アセチル化度の解明と透明材料製造技術を開発。
- 2-8:植物系ナノファイバー補強透明材料を基板として有機EL素子の作製とその発光に成功。
- 2-9:低弾性樹脂と高弾性樹脂の混合樹脂をマトリクスにした植物系ナノファイバー補強透明材料を開発し、超フレキシブル基板として有機EL素子の作製とその発光に成功。
- 2-10:100%植物系ナノファイバーの折り畳められる低熱膨張透明材料の開発に成功。

### 3)研究方法

#### ○フレキシブル透明基板作製

バクテリアセルロース:バクテリアセルロース(BC)中に残存する酢酸菌をアルカリ処理により除去した。その後、アセトン置換および120℃・0.2MPaのホットプレスで水分除去を行い、アセチル化処理を行った。アセチル化処理の反応液にトルエン/酢酸/無水酢酸/過塩素酸を用いた。置換度を0.5に調整し、目的の厚さまで圧搾後、アクリル系樹脂に減圧下で12時間含浸した。この含浸BCシートに紫外線を照射し、アクリル系樹脂を硬化させてBCナノファイバー強化透明材料を作製した。

木粉:木粉に、トルエン・エタノール抽出による脱脂処理を施した後、亜塩素酸ナトリウム/酢酸を用いてリグニン除去処理を、アルカリ処理によりヘミセルロース除去処理を行った。ヘミセルロース処理後の試料をアセチル化処理のためアセトン置換を行い、反応液(トルエン/酢酸/無水酢酸/過塩素酸)に投入した。置換度を0.7に調整し、グラインダーを用いて機械的解繊処理を行い、含水セルロースナノファイバーを得た。これをフィルター上で濾過、水分除去することによりナノファイバー不織布を作製し、アクリル系樹脂に減圧下で12時間含浸した。この含浸木粉シートに紫外線を照射し、アクリル系樹脂を硬化させて木粉ナノファイバー強化透明材料を作製した。

#### ○性能評価

試作したフレキシブル透明基板は以下の手法を用いて性能評価を行った。

**透明性:**紫外/可視分光光度計を用いて、波長200–1000nm間の直線透過率(%)を測定し、透明性の評価を行った。

**熱膨張率:**熱・応力・歪測定装置を用いて、50–150°C間の線熱膨張係数(ppm/K)を測定した。

**強度:**材料試験システムを用いて、弾性率・引張強さ・圧縮強さ・ひずみを測定した。

**吸湿性:**20°C、相対湿度50%雰囲気下に置いた試料について乾燥重量をベースに求めた。

**有機EL素子作製:**フレキシブル透明基板上にバリア膜を成膜後、有機EL材料を蒸着し、発光の確認を行った。

4) 研究結果(数字は、下記成果発表論文の番号に対応)

### 1: フレキシブル、透明、低熱膨張係数材料の開発、および耐湿性、耐熱性向上のための化学修飾

#### 1-1: フレキシブル、透明、低熱膨張係数材料の特性解析(三菱化学(株)と共同)

バイオナノファイバーによる補強は樹脂の屈折率や周囲の温度に依存しない透明性を持つことを発見した<sup>(2)</sup>(図 1.2(a)(b))。また、繊維含有率をコントロールすることにより、熱膨張率、吸湿性、透明性との関係を解明した<sup>(4)</sup>(図 1.2(c))。

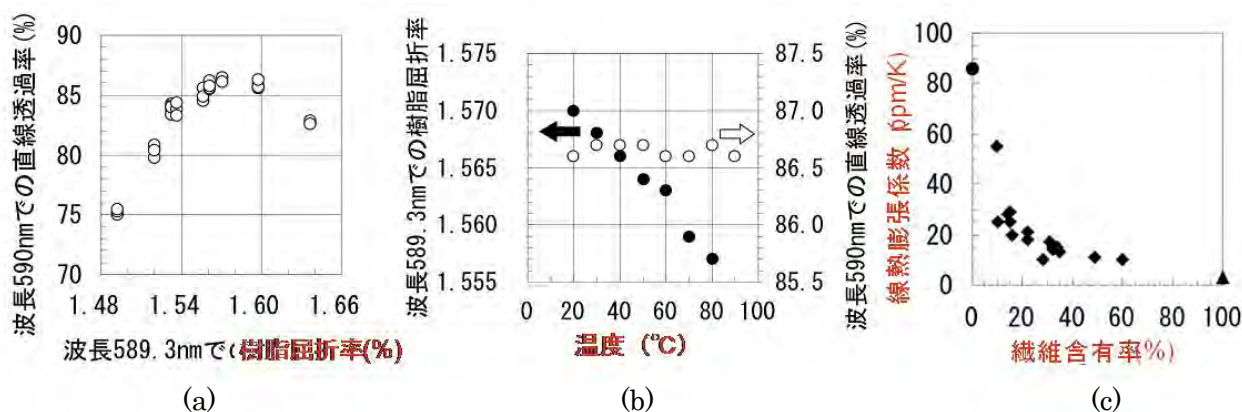


図 1.2 バイオナノファイバーコンポジットの特性 – 樹脂屈折率(a)、温度(b)、繊維含有率(c)

#### 1-2: 化学修飾による耐湿性、耐熱性の向上(三菱化学(株)と共同)

バイオナノファイバーのアセチル化によりアクリル樹脂相当の吸湿性(0.43%)を達成した(図 1.3(a))。

また、この処理により240°C、3時間の熱処理でも変色しない高耐熱化に成功した<sup>(5)</sup>(図 1.3(b))。

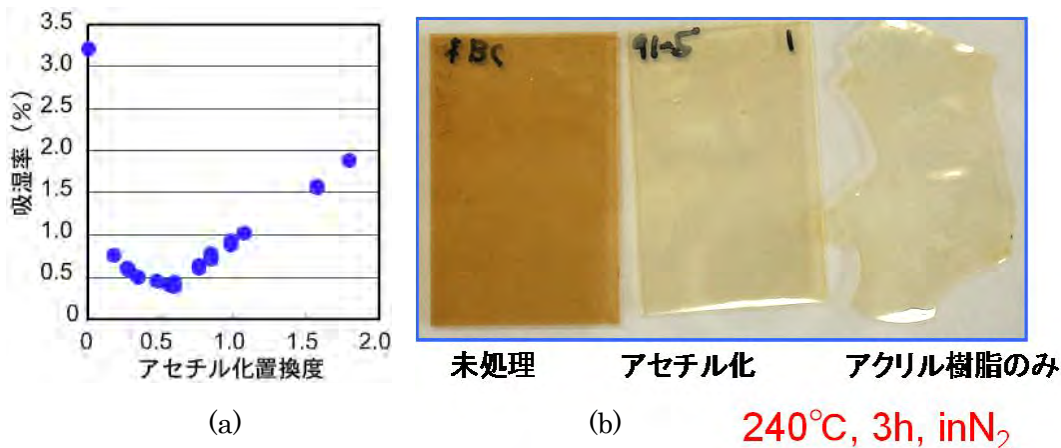


図 1.3 アセチル化による効果 – 耐湿性(a)、耐熱性(b)

### 1-3: 折り曲げられる低熱膨張材料の開発 (三菱化学(株)と共同)

低弾性樹脂(アクリル系樹脂、ヤング率 10MPa)をマトリクスに選択すると、マトリクスの熱膨張が大きくても、わずか5%の繊維率で、極めて低熱膨張(4ppm/K)で、かつ折り曲げられる透明材料が得られることを見出した(図 1.4(a) (b))。このメカニズムに関して、BCがナノファイバーネットワークが積層されたマルチレイヤー構造を形成しており(図1.4(c))、面内方向において高弾性かつ低熱膨張性であるため、柔らかい樹脂の熱膨張が面内で拘束されることを明らかにした<sup>(7)</sup>(図 1.4(d))。

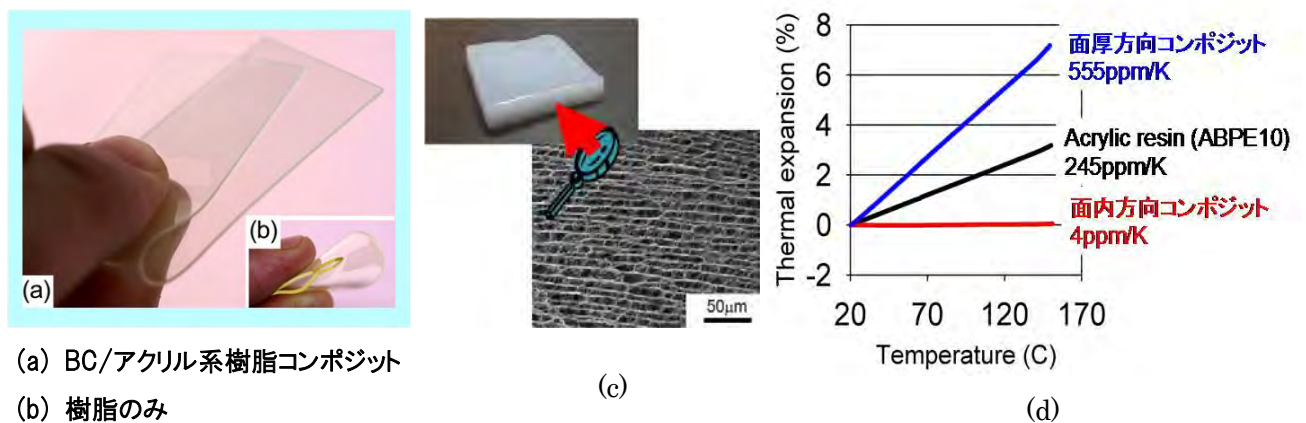


図 1.4 折り曲げられる低熱膨張BCナノコンポジットの開発(a,b)とメカニズムの解明(c,d)

### 1-4: 曲げられるガラス基板の開発(ローム(株)、三菱化学(株)と共同)

低熱膨張・フレキシブルコンポジットと薄板ガラスとの貼り合わせにより、コンポジットに表面平坦性とガスバリア性を、ガラスにフレキシブル性を付与することに成功した(図 1.5)

。

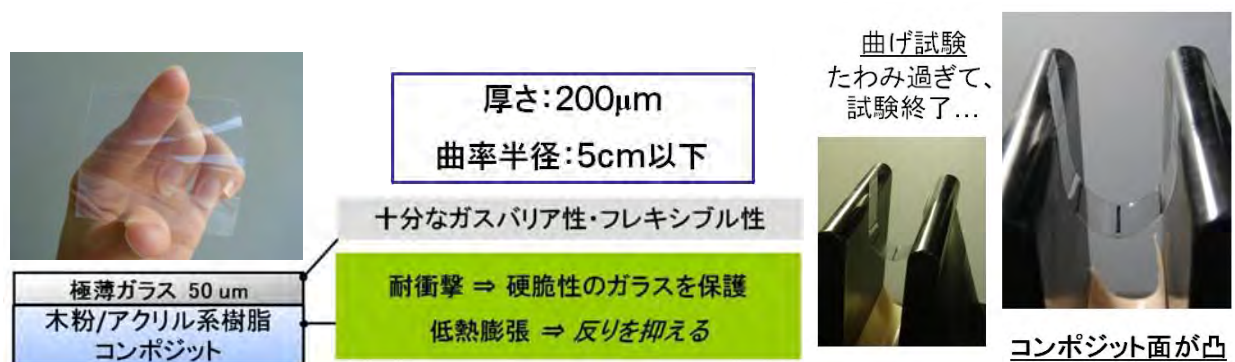


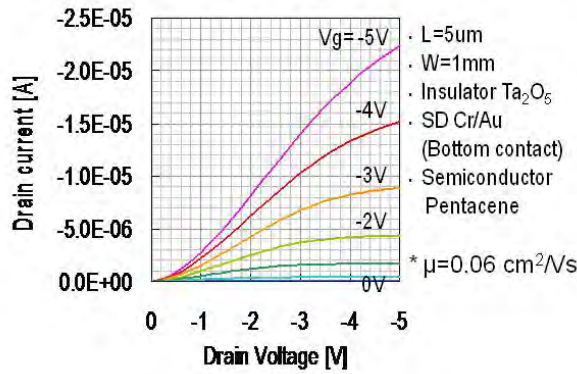
図 1.5 バイオナノファイバーコンポジットとの貼り合わせによる曲がるガラス材料の開発



1-5: バイオナノファイバー透明材料裏打ちガラス基板の電子デバイス応用(ローム(株)、三菱化学(株)と共同)

バイオナノファイバー透明材料でガラス基板を裏打ちすることで、通常のガラス基板上の有機EL素子と同等の発光特性を示す、フレキシブル電子デバイスの作成を可能にした(図 1.6)。

■有機トランジスタ特性



■有機EL特性

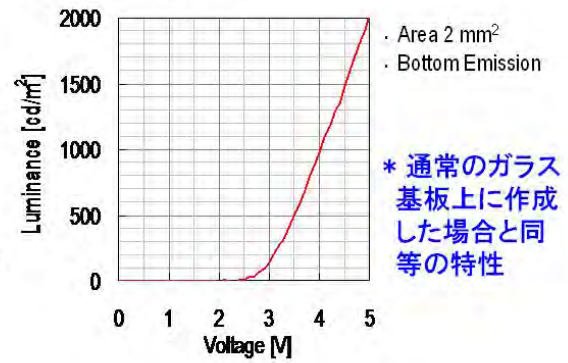


図 1.6 バイオナノファイバーとの貼り合わせにより開発した曲がるガラス材料上での有機トランジスタおよび有機EL特性

2: フレキシブル基板生産材料の選定、解繊技術、コンポジット化技術の基礎を確立

2-1: 植物材料から均一ナノファイバー製造を可能に(三菱化学(株)と共同)

バクテリアセルロース以外のナノファイバー原材料として、植物繊維をベースとしたセルロース材料(木粉、木材パルプ、コットン、微結晶セルロース、等々)について検討した結果、木粉を原料とし、ネバードライ条件で解繊処理を行うことにより、非常に均一な繊維径(20nm)を有するナノファイバーの製造に成功した。得られた繊維はBCに比べはるかに細く(図 1.7(a))、繊維補強透明材料の透明性も高かった<sup>(1,6)</sup>(図 1.7(b))。

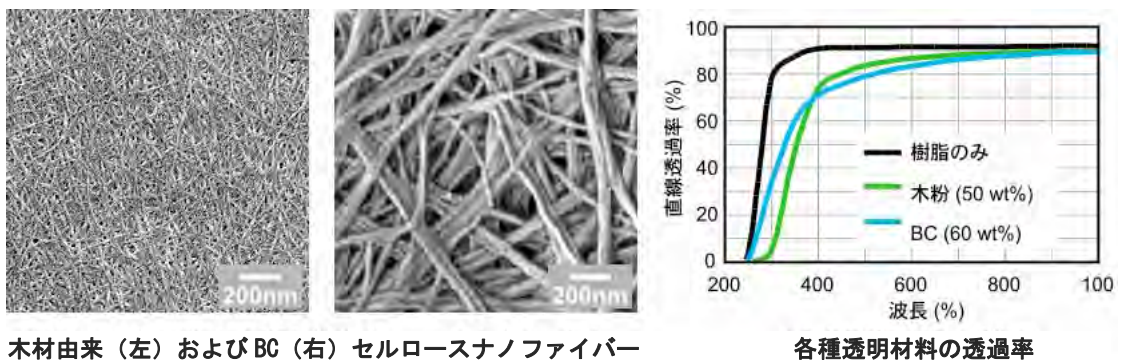


図 1.7 植物材料からのナノファイバー製造(a)とそれを用いた繊維補強透明材料の特性(c)

## 2-2: 木材セルロースナノファイバーの製造プロセスの開発(三菱化学(株)と共同)

木粉を原料とし、ネバードライ条件で解繊処理を行う技術について連続プロセスを可能にする処理条件等を明らかにした。本プロセスでは、1回の解繊処理でナノファイバーが得られるため、処理による繊維の破壊や切断が最小限に抑えられ、低熱膨張性の透明材料が作製可能となった(図 1.8)。



図 1.8 木材からのナノファイバー製造プロセス

## 2-3: 木粉ベースBNF基板上でのフレキシブル有機EL素子化(パイオニア(株)、三菱化学(株)と共同)

柔らかい樹脂(アクリル系樹脂、ヤング率 30Mpa)と硬い樹脂(耐熱性メタクリル系樹脂、ヤング率 4GPa)の混合条件の最適化により、熱膨張が小さい(16.8~21.0ppm)透明BNF複合材料を開発し、曲げられる、超フレキシブル有機EL素子基板の製造に成功した。この基板上に作成した素子の発光時の写真を図 1.9に示す。



☆発光良好なパネルを作製  
☆曲率半径20mm程度の曲げも可能

図 1.9 木粉由来のナノファイバーを用いた超フレキシブル有機EL素子基板

## 2-4: 空隙のナノサイズ化による新規セルロース透明材料の開発

セルロースナノファイバーシート空隙のナノサイズ化と表面の平滑化により、セルロース主体の透明材料の作製に成功した(図 1.10)。この材料はナノファイバー故のフレキシビリティを利用し、ナノファイバー間の空隙をナノサイズにまで減少するようシート製造技術を改良したもので、フィルムラミネートやスピコートによる表面平滑化で、樹脂含浸を行うことなく透明シートの製造が可能になった。フィルムラミネートによる透明化により樹脂選択の幅が広がった。また、この材料は透明電極等の無機透明材との複合化やインクジェットによる透明化のような先進的な加工プロセスを可能にする。



図 1.10

新規セルロース  
透明材料の概念図

## 5) 考察・今後の発展等

本研究は、世界で初めてナノファイバーを用いて、透明プラスチック材料の強度補強、低熱膨張化に成功したもので、1)原料が持続型資源で、かつ地球上に最も豊富に存在する有機資源材料:セルロースであること、2)実際に透明基板として有機EL素子の作製に成功していること、3)次世代のフラットパネルディスプレイ製造プロセスである“Roll to Roll”プロセスの実現を可能にするフレキシビリティを有していること、などから世界的に注目されている。本材料に関しては、基礎的な開発研究はほぼ終え、今後は、その実用化、事業化に向けた更なる研究開発ステージへの移行が必要な状況である。我が国が、今後、この透明基板材料を我が国発のキーマテリアルとし、有機EL用透明基板、あるいは有機太陽電池用透明基板の分野において世界をリードしていくためには、1)均一なナノファイバーをより低コストで木質資源から製造する技術の実用化開発、2)ナノファイバー溶液から短時間でシートを作製する技術の実用化開発、3)導電性、誘電性等、新たな機能をナノファイバーに付与するための基礎技術開発、を早急に行う必要がある。また、セルロースナノファイバー材料は、近年、欧米で急激に研究が活発になっている研究領域であり、関連技術の早期権利化が必要である。

## 6) 関連特許

・基本特許(当該課題の開始前に出願したもので、当該課題の基本となる技術を含む特許)について  
2004年7月27日出願、「繊維強化複合材料及びその製造方法並びに配線基板」、(発明者) 矢野浩之、杉山淳司、能木雅也、栗原隆、松浦徹、半田敬信、(出願人) 国立大学法人京都大学、日本電信電話㈱、パイオニア(株)、(株)日立製作所製、三菱化学㈱、ローム(株)、特許出願、特願2004- 218962  
平均繊維径が4~200nmの植物又はBC繊維と透明樹脂との複合により製造した、低熱膨張性、高強度、高弾性でフレキシブルな繊維強化複合材料に関する研究

## 7) 研究成果の発表

(成果発表の概要)

1. 原著論文(査読付き)	8報 (筆頭著者: 8報、共著者:なし)
2. 上記論文以外による発表	国内誌: 11報、国外誌:0報、書籍出版: 2冊
3. 口頭発表	招待講演: 9回、主催講演:なし、応募講演: 13回
4. 特許出願	出願済み特許:5件 (国5件、国外:0件)
5. 受賞件数	3件

### 1. 原著論文(査読付き)

- 1) S. Iwamoto, H. Yano, A. N. Nakagaito and M. Nogi: 「Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers」, *Applied Physics A*, 81, 1109-1112, (2005)
- 2) M. Nogi, K. Handa, A. N. Nakagaito, and H. Yano: 「Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix」, *Applied Physics Letters* .87, 1, (2005)
- 3) M. Nogi, S. Ifuku, K. Abe, K. Handa, A. N. Nakagaito, H. Yano: 「Fiber-content dependency of the



optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites], *Applied Physics Letters*, 88, 133124, (2006)

4) M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, S. Ifuku, H. Yano: 「Property enhancement of optically transparent bio-nanofiber composites by acetylation」, *Applied Physics Letters*, 89, 233123, (2006)

5) S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo and H. Yano: 「Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: dependence on acetyl-group DS」, *Biomacromolecules*, 8, 1973-1978, (2007)

6) K. Abe, S. Iwamoto, H. Yano: 「Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood」, *Biomacromolecules*, DOI: 10.1021/bm700624p

7) M. Nogi, H. Yano: 「Transparent nano composites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in electronics device industry」, *Advanced materials*, in press

8) S. Iwamoto, K. Abe, H. Yano: 「The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics」, *Biomacromolecules*, in press

## 2. 上記論文以外による発表

国内誌(国内英文誌を含む)

1) 矢野浩之: 「バイオナノファイバー: セルロースマイクロフィブリルの可能性」, *Cellulose Communications*, 12 (2), 63-68, (2005)

2) 矢野浩之: 「セルロースナノファイバーを用いた高強度ナノコンポジット」, *農林水産技術研究ジャーナル*, 28 (10), 20-24, (2005)

3) 矢野浩之, 能木雅也, 半田敬信, 久保田広文: 「ナタデココから作る有機ELディスプレイ」, *バイオサイエンスとインダストリー*, 63 (11), 28-29, (2005)

4) 矢野浩之: 「樹の気持ちを材料に」, *紅萌(国立大学法人広報誌)*, No.9, 9-12, (2006)

5) 矢野浩之: 「生物の力を借りるIT材料」, *銀行倶楽部*, No.283, 2-3, (2005)

6) 矢野浩之: 「セルロース系ナノコンポジット」, *繊維と工業*, 62 (12), 356-358, (2006)

7) 矢野浩之, 半田敬信, 宮寺敏之: 「フレキシブル有機ELディスプレイ材料の開発動向」, *自動車技術*, 60 (5), 102-105, (2006)

8) 矢野浩之: 「バイオナノファイバーを使った複合材料」, *工業材料*, 54 (5), 40-43, (2006)

9) 矢野浩之, アントニオ・リオ・ナカガイト, 岩本伸一郎, 能木雅也: 「セルロースナノファイバー複合材料」, シーエムシー出版 『環境調和型複合材料の開発と応用』 藤井透編, 65-71, (2005)

10) アントニオ・リオ・ナカガイト, 矢野浩之: 「Nanocomposites based on cellulose microfibril」, *American Chemical Society "CELLULOSE NANOCOMPOSITES: PROCESSING CHARACTERIZATION, AND PROPERTIES" ACS SYMPOSIUM SERIES 938*, 151-168, (2006)

他3編

国外誌

該当なし

## 3. 口頭発表

#### 招待講演

- 1) 矢野浩之:「Cellulose microfibril reinforced nanocomposites」, IBC International Botanical Congress, 2005.7.18
  - 2) 矢野浩之:「セルロース系ナノファイバーコンポジットの展開」, 先端技術フォーラム・日本機械学会年次大会, 2005.9.20
  - 3) 矢野浩之、アントニオ・リオ・ナカガイト, 岩本伸一郎, 能木雅也:「Cellulose microfibril reinforced nanocomposites」, IBC International Botanical Congress, 2005.7.19
  - 4) 矢野浩之:「セルロース系ナノ繊維複合材料」, 第88回プラスチック成型加工学会講演会, 2006.1.26
  - 5) 矢野浩之、アントニオ・リオ・ナカガイト, 岩本伸一郎, 能木雅也, 半田敬信:「Optically transparent composites reinforced with cellulosic nanofibers」, Polymer Nano-composites and Spring-8, Harima International Forum, 2006.1.27
  - 6) 矢野浩之:「セルロースナノファイバー複合材料」, プラスチック成型加工学会年次大会環境部門, 2006.5.24
  - 7) 矢野浩之:「セルロース系ナノファイバー複合材料」, 日本レオロジー学会高分子加工技術研究会, 2006.10.23
  - 8) 矢野浩之:「セルロース系ナノコンポジット」, 高分子学会エコマテリアル研究会, 2006.10.26
- 他 1 編

#### 主催・応募講演

- 1) 矢野浩之, 岩本伸一郎, アントニオ・リオ・ナカガイト, 能木雅也, 半田敬信:「Study on optically transparent composites reinforced with nanofibers」, International Symposium on Wood Science and Technology, IAWPS2005, 2005.11.27-30
  - 2) 矢野浩之, アントニオ・リオ・ナカガイト, 伊福伸介, 岩本伸一郎, 能木雅也, 阿部賢太郎:「バイオナノファイバーコンポジット」, 第55回高分子討論会, 2006.9.20-22
- 他11編

#### 4. 特許出願

	出願・公告等の日付	「発明の名称」	発明者氏名	出願人名	特許等の種類・番号
1)	2006/6/29	繊維樹脂複合材料	矢野浩之、能木雅也、伊福伸介、阿部賢太郎、半田敬信	国立大学法人 京都大学、日本電信電話(株) パイオニア(株)、(株)日立製作所、三菱化学(株)、ローム(株)	特許出願 特願 2006- 179866
2)	2006/7/19	ナノファイバーシート及びその製造方法並び	矢野浩之、能木	国立大学法	特許出願

		に繊維強化複合材料	雅也、伊福伸介、阿部賢太郎、半田敬信	人 京 都 大 学、日本電 信電話(株)、 パイオニア (株)、(株)日 立製作所、 三 菱 化 学 (株)、ローム (株)	特願 2006-197106
3)	2006/7/19	繊維強化複合材料及 びその製造方法	矢野浩之、能木 雅也、伊福伸介、 阿部賢太郎、下 地規之	国立大学法 人 京 都 大 学、日本電 信電話(株)、 パイオニア (株)、(株)日 立製作所、 三 菱 化 学 (株)、ローム (株)	特許出願 特願 2006- 196935
4)	2006/10/26	繊維強化複合樹脂組 成物並びに接着剤及 び封止剤	矢野浩之、能木 雅也、伊福伸介、 阿部賢太郎、竹 澤由高	国立大学法 人 京 都 大 学、日本電 信電話(株)、 パイオニア (株)、(株)日 立製作所、 三 菱 化 学 (株)、ローム (株)	特許出願 特願 2006- 290598
5)	2007/3/28	フレキシブル基板	矢野浩之、能木 雅也、伊福伸介、 阿部賢太郎、栗 原隆	国立大学法 人 京 都 大 学、日本電 信電話(株)、 パイオニア (株)、(株)日 立製作所、 三 菱 化 学 (株)、ローム (株)	特許出願 特願 2007-83666

- 1) ナノファイバーシートに非結晶性合成樹脂(熱可塑性又は紫外線硬化型アクリル系樹脂等)を含浸させて製造した、低熱膨張性、高強度、高弾性で破壊歪が非常に大きな繊維樹脂複合材料に関する研究
- 2,6) 木粉を原料とし、ネバードライ条件で解繊処理を行うことにより、十分な微細化を達成でき、セルロース繊維の結晶度が大きいナノファイバーシートに関する研究
- 3) 植物系ナノファイバーシートにコート層でコートして平滑化することで形成した、高透明な繊維複合材料に関する研究
- 4) 繊維(セルロースやBC)と流動状のマトリックス樹脂(アクリル樹脂、メタクリル樹脂等)とを含む高透明な接着剤及び封止剤に関する研究
- 5) 透明材料と薄板ガラスとの複合材料により形成された、曲げ強度及びガスバリア性が共に高く、表面平滑性が改善されたフレキシブル基板に関する研究

#### 5. 受賞件数

- 1) 能木雅也、矢野浩之、半田敬信:第54回日本木材学会大会最優秀ポスター賞,「バクテリアセルロースを用いた透明繊維強化材料におけるアセチル化処理の効果」, 2005年7月
- 2) M. Nogi, S. Ifuku, K. Abe, K. Handa and H. Yano:IAWPS2005 最優秀ポスター賞,「Optimization of high transparency and low thermal expansion in bacterial cellulose nanocomposites」, 2005.11.27-30
- 3) 能木雅也、矢野浩之:日本材料学会第56期優秀講演発表賞,「折り畳めるバクテリアセルロースナノファイバー透明コンポジット」, 2007年5月

## (2. 1) 有機発光トランジスタ材料の開発

(研究分担者名:安達千波矢 所属機関名:九州大学)

### 1) 要旨

本研究では、有機発光型電界効果トランジスタ(Light-emitting organic field-effect transistor:LE-OFET)を利用した自発光型ディスプレイ実現のために、新規材料の開発と動作機構の解析を行った。

新規材料開発では、160種類に及ぶ材料を探索・合成し評価を行った結果、ピレン骨格とスチリル骨格が非常に良いLE-OFET特性を示すことが分かった。ピレン誘導体では、EL量子効率  $\eta_{\text{ext}}=0.01\%$ 、ホール移動度  $\mu=1.7\times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示した1,3,6,8-tetra(phenyl)pyrene (TPPy)を出発物質として、新規材料開発を行った。その結果、二量化することによってEL量子効率を  $\eta_{\text{ext}}=0.33\%$ まで向上でき、移動度に着目すると(p-methylstyryl)benzeneをピレン骨格の1,6位に置換したMe-DSPyを用いて  $\mu=0.1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現することができた。しかし、Me-DSPyでは発光波長がTPPyの455nmから520nmへと長波長シフトしたために、青色発光するLE-OFET材料の開発を目指し、スチリル骨格を有する新規LE-OFET材料の開発を行った。その結果、4,4'-bis(styryl)biphenyl (BSBP)を開発し、発光波長443nm、PL量子効率20%、移動度  $\mu=0.01\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現した。

動作機構の解析による素子構造の最適化の検討では、ソースドレイン電極を電子とホールそれぞれの注入に有利な電極を用いた非対称電極を作製し効率の向上に成功した。さらに、材料の精製やゲート絶縁膜上に存在する電子トラップの除去などを行い、バンドギャップの大きなBSPBを両極(ambipolar)性駆動することに成功し、さらなる高効率化への指針を示した。また、LE-OFETでは、光取り出し効率の低さが高効率化を妨げる一因になっていると考えられることから、有限差分時間領域(FDTD)法を用いてLE-OFET構造からの光取り出し効率を精密にシミュレートした。その結果、評価に用いたゲート電極を兼ねた酸化膜付き $n^+-\text{Si}$ 基板上に作製したAuのソースドレイン電極基板から、ゲート電極に反射板として作用するAgを用い、さらにソースドレイン電極には透明なインジウム-スズ酸化物(ITO)電極を用いることによって、基板正面方向の光取り出し効率を、3.2%から19.5%まで向上できることが分かった。これら研究期間中の最新の研究成果は、発光トランジスタ素子の構築グループコーディネーターの下地氏(ローム株))を中心に、参画企業五社の代表者及び国立大学法人京都大学産学連携センター年光教授と毎月研究会を行い情報を共有し、パネル化へ最適な材料の選択やさらなる高効率化へ向けた材料設計、及び新しい素子構造への展開を行いLE-OFETの基礎を固めパネル化へ向け貢献した。

### 2) 目標と目標に対する結果

#### ① 目標:発光トランジスタ材料の開発

結果:

我々は、160種類に及ぶ材料を探索・合成し評価を行った結果、ピレン骨格とスチリル骨格が非常に良いLE-OFET特性を示すことが分かった。ピレン誘導体では、比較的良い特性を示したTPPyを出発物質として、新規材料開発を行った。その結果、二量化することによってEL量子効率を  $\eta_{\text{ext}}=0.33\%$ まで向上でき、移動度では(p-methylstyryl)benzeneをピレン骨格の1,6位に置換したMe-DSPyを用いて  $\mu=0.1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現することができた。しかし、Me-DSPyではPL発光量子効率が5%程度まで減少し、発光波長もTPPyの455nmから520nmへと長波長シフトしたために、青色発光するLE-OFET材料の開発を目指し、スチリル骨

格を有する新規LE-OFET材料の開発を行った。その結果、styryl-biphenylの二量化体であるBSBPを開発し、発光波長443nm、PL量子効率20%、移動度  $\mu = 0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を実現した。移動度としては、LE-OFETパネルの実現には十分な性能を達成できたが、PL発光量子効率は濃度消光により低く、EL量子効率の向上は実現できなかった。そこで、色素ドーピング型トランジスタの開発を行った。しかしながら、開発した材料をホストとしてPL量子効率の高い色素をドーパントとして多くの組み合わせを試みたものの、色素ドーピングすることにより、ドーピングした色素がキャリアトラップとなってトランジスタ特性が消失してしまうことが分かった。その中で、ゲスト材料にrubreneやtetraphenyl-di-benzoperiflanthene (DBP)を用いると、TPPyやDSPyへドーピングしてもOFET特性にはほとんど影響を与えず、PL発光量子効率とEL量子効率を向上できることを明らかにした。

## ②目標：発光トランジスタの動作機構と新規デバイス構造の構築

結果：

### ②-1. 非対称電極の作製法の開発とLE-OFETへの応用

一般的なOFETは、ホールまたは電子の一方を制御するユニポーラー型FETである。しかし、発光トランジスタを実現するためには、活性層へ両キャリアを注入し再結合させる必要がある。そこで、ソースとドレイン電極に、それぞれホール及び電子注入に有利な金属を用いて非対称電極を作製し、キャリア注入効率を向上させることにより、EL外部量子効率の向上に成功した。この非対称電極は、フォトリソグラフィーで作製した電極パターン上へ、基板を金属蒸着源に対して斜めに配置することにより、フォトレジストの陰を利用して作製できることから、フレキシブル基板にも十分に応用できる技術であり、高性能LE-OFETの実現へ向けて重要な技術開発ができた。

### ②-2. LE-OFETのambipolar駆動

モデル材料としてBSBPを用い、材料の昇華精製を繰り返し行い、ゲート絶縁膜上に存在する電子トラップを表面処理層で覆うことによって、非対称電極を応用したLE-OFETでは、Au対称電極と比べて発光効率が増加し、発光輝度の向上も観察できたことから、電子注入効率を改善できたと考えられる。一般的にバンドギャップが広い材料では、金属電極からの両キャリア注入は難しく、ambipolar駆動は困難と考えられていたが、バンドギャップの広いBSBPを用いて、純度を十分に高くし、高真空下で測定することによって、ambipolar駆動することに成功した。

### ②-3. 発光機構の解析

活性層にホール輸送性の強いTPPyを用いてLE-OFETの発光特性を詳細に解析した。発光機構は、デバイスの構造に依存し、チャンネル長が大きくソース-ドレイン電極間の印加電界強度が  $1 \text{ MV}/\text{cm}^2$  以下の時は飽和領域で発光するFETモード、チャンネル長が小さく  $1 \text{ MV}/\text{cm}^2$  以上の電界強度になるときは、ドレイン電極からのキャリア注入が引き起こされ発光するELモードの二つの機構が存在することを示した。さらに、TPPy活性層内部にrubreneドーピング層を極薄膜 ( $d=10 \text{ nm}$ ) の厚みで挿入し、LE-OFET素子のJ-V-L特性及びELスペクトル解析を行い、EL発光サイト及びキャリア再結合サイトを見積もった結果、発光領域がゲート電圧に依存せず、EL発光領域はソース-ドレイン電極の高さ ( $40 \text{ nm}$ ) まで広がっていることが明らかとなった。

また、OFET中で発生した光の外部への取り出し効率は未知であり、素子構造の設計に非常に重要とな

る。FDTD法を用いて光り取り出し効率をシミュレートした。その結果、評価に用いたゲート電極を兼ねた酸化膜付き $n^+$ -Si基板上に作製したAuのソースドレイン電極基板から、ゲート電極に反射板として作用するAgを用い、さらにソースドレイン電極には透明なインジウム-スズ酸化物 (ITO) 電極を用いることによって、基板正面方向の光取り出し効率を、3.2%から19.5%まで向上できることが分かった。

#### ②-4. 産学連携によるLE-OFETパネル化へ向けた取り組み

本研究で開発した新規材料及び素子構造について、発光トランジスタ素子の構築グループコーディネーターの下地氏(ローム(株))を中心に、参画企業五社の代表及び国立大学法人京都大学産学連携センター一年光教授と研究会を通して検討した結果、有機半導体材料の基礎特性及び精製を含む生産性、さらにデバイスの安定性、LE-OFET特性の経時劣化などの観点から、ホスト材料に移動度 $\mu_h=0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ を実現でき、ドーピングによって高発光効率化を達成したMe-DSPyをパネル化への材料として選択した。

### 3) 研究方法

研究結果の項に記載

### 4) 研究結果

LE-OFETは、制御素子であるトランジスタと発光素子である有機EL素子を単一のデバイスで実現できるため、有機ELディスプレイの駆動回路の簡略化が図れ、さらに、上部電極を必要としない構造であることから、予め基板上に配線や電極を作製しておき、その上に有機薄膜を製膜するだけで発光デバイスを容易に作製できる特徴がある。そのため、近年、LE-OFETは様々な観点から研究が行われ、高いPL内部量子効率や高移動度を有する有機半導体材料の開発、チャネル長依存性、ソースドレイン電極材料の最適化や非対称電極の採用、両極性(ambipolar特性)の発現、キャリア輸送メカニズム及び発光機構の解明が行われ、徐々に高性能化のためのデバイス設計が明らかにされてきた。

#### ①発光トランジスタ材料の開発

現在、発光機能とトランジスタ機能を同時に示す材料としてはpoly[9,9-di(ethylhexyl) fluorene] (PF2/6)、poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] (MEH-PPV)、Tetraceneなど、極めてわずかな化合物しか報告されておらず、発光機能を維持しながらキャリア移動度を向上させることは未だ大きな課題となっている。そこで、我々は、LE-OFETの駆動電圧の低下と高効率発光を実現するために、新規ピレン誘導体およびビススチリル誘導体を合成し、高発光効率と高キャリア移動度の両立を目指した。ピレン誘導体の合成は、1,3,6,8-テトラ置換体については、対応するテトラブROM化体をピレンの臭素化により合成し、それを有機金属化合物と交差カップリングさせることにより合成した。また、2,7-ジ置換体については、イリジウム触媒とビス(ピナコラート)ジボロンを用いてピレンの2,7位をまずジボリル化し、これを対応するハロゲン化アリールとカップリングする方法により合成した。

我々は、160種類に及ぶ材料を探索・合成しフォトリソグラフィ法を用いて微細加工可能であり、実デバイス化に有利なボトムコンタクト型LE-OFET素子を作製し評価を行った(図1)。本研究で見出した良好



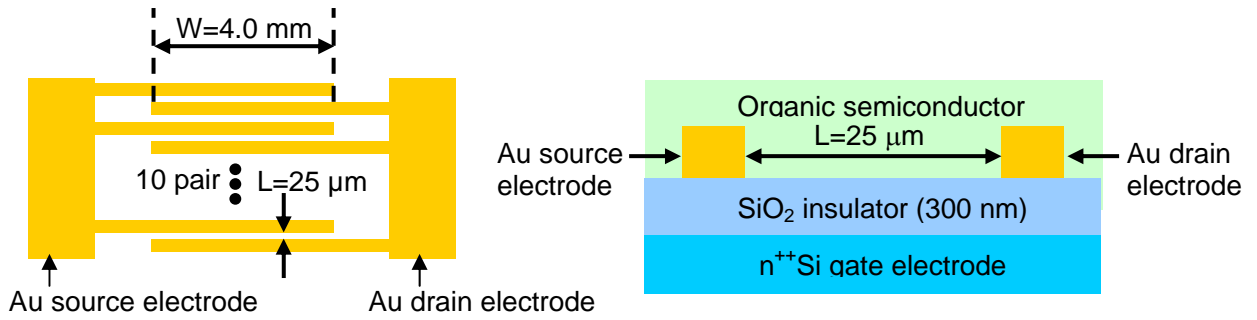


図 2. (2.1) 1 評価に用いたトランジスタの構造

な特性を示す代表的な材料の構造及びドーピングに用いた色素の構造をそれぞれ図2. (2.1) .2と図2. (2.1) .3に示した。その結果、ピレン骨格とスチリル骨格が非常に良いLE-OFET特性を示すことが分かった。ピレン誘導体では、EL量子効率  $\eta_{\text{ext}}=0.01\%$ 、ホール移動度  $\mu=1.7\times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示した1,3,6,8-tetra(phenyl)pyrene (TPPy)を出発物質として、新規材料開発を行った。その結果、二量化することによってEL量子効率を  $\eta_{\text{ext}}=0.33\%$ まで向上できたが、移動度は  $\mu=2.8\times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、十分な特性を得ることはできなかった。そこで、TPPyの1,6位を置換したMe-DSPyを開発し、移動度  $\mu=0.1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現することができた。しかし、Me-DSPyではPL発光量子効率が5%程度まで減少し、発光波長もTPPyの455nmから520nmへと長波長シフトしたために、青色発光するLE-OFET材料の開発を目指し、スチリル骨格を有する新規LE-OFET材料の開発へと展開した。その結果、BSBPを開発し、発光波長443nm、PL量子効率20%、EL外部量子効率は  $\eta_{\text{ext}}=0.0012\%$ 、移動度  $\mu=0.031\text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現した。さらに、置換基のパラ位にアルキル基を付加し、LE-OFET特性を評価したところ、ヘキシル基を付加したHex-BSBPで移動度は、 $\mu=0.1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで向上できたが、PL発光量子効率は64%に留まった。移動度と

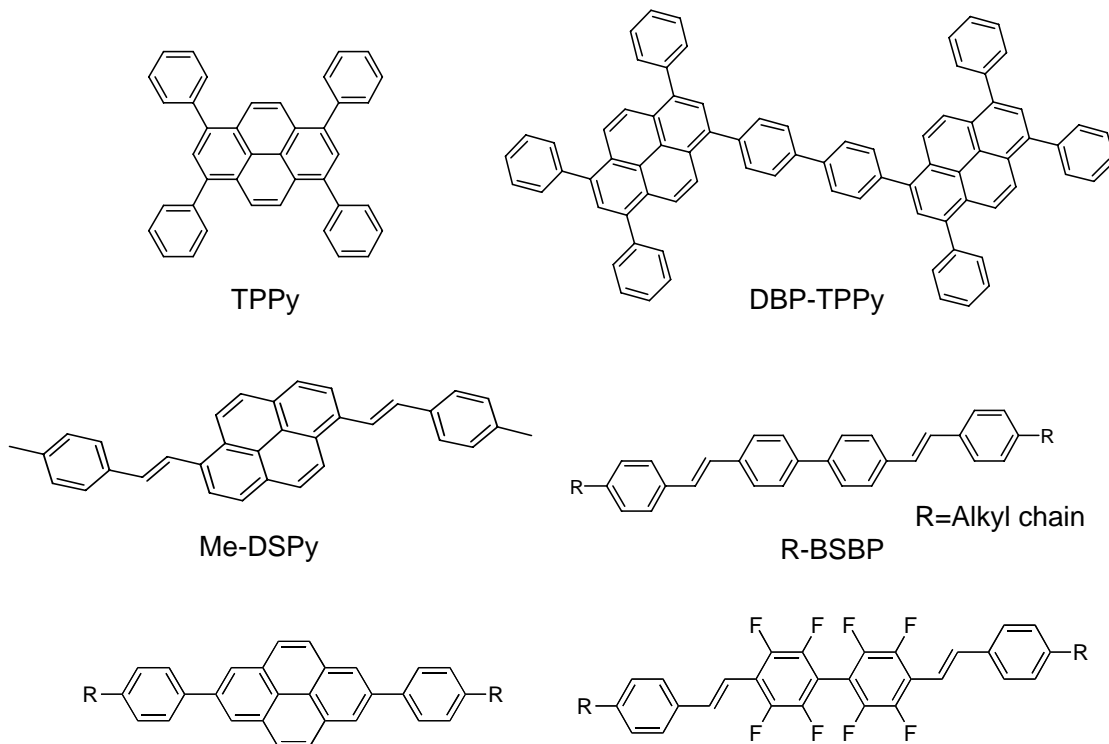


図 2. (2.1) .2 本研究で合成した代表的な材料の化学構造式

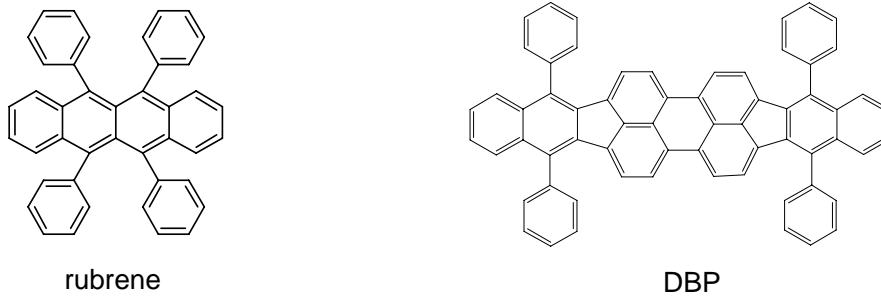


図 2.(2.1).3 ドーピングに用いた色素の化学構造式

しては、LE-OFETパネルの実現には十分な性能を達成できたが、PL発光量子効率 $\eta_{PL}$ は濃度消光により低く、EL量子効率の向上は実現できなかった。さらに本研究で開発できた新規材料は、青～緑色発光を示すことから、PL発光量子効率の向上と多色化を実現するため、色素ドーブ型トランジスタの開発を行った。しかしながら、開発した材料をホストとしてPL量子効率の高い色素をドーパントとして多くの組み合わせを試みたものの、色素ドーブすることにより、ドーブした色素がキャリアトラップとなってトランジスタ特性が消失してしまうことが分かった。その中で、ゲスト材料にrubrene(発光波長580nm)やDBP(発光波長615nm)を用いると、TPPyやDSPyと組み合わせてもOFET特性にはほとんど影響を与えず、発光波長を制御できPL発光量子効率とEL量子効率を向上できることを明らかにした。

## ②発光トランジスタの動作機構と新規デバイス構造の構築

### ②-1. 非対称電極の作製法の開発とLE-OFETへの応用

一般的なOFETは、ホールまたは電子の一方を制御するユニポーラー型FETである。しかし、発光トランジスタを実現するためには、活性層へ両キャリアを注入し再結合させる必要がある。そこで、ソースとドレイン電極を、それぞれホール及び電子注入に有利な金属を用いて非対称電極を作製し、キャリア注入効率を向上させることを試みた。非対称金属電極は、図2.(2.1).4に示したように、フォトリソグラフィーで作製した

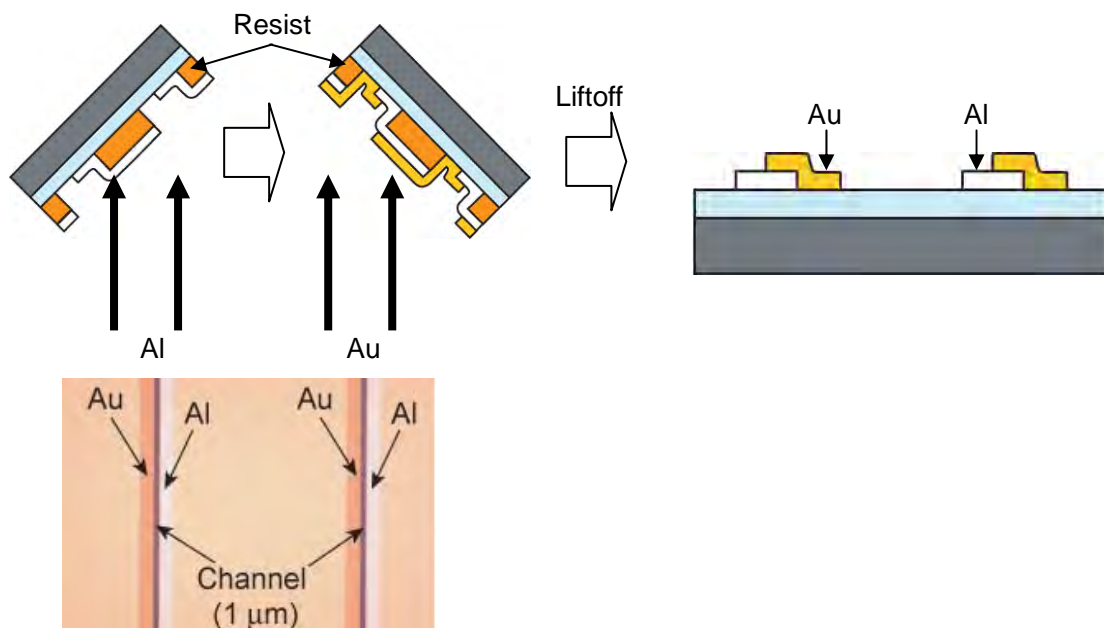


図 2.(2.1).4 対称電極の作製法と顕微鏡写真

電極パターン上へ基板を金属蒸着源に対してそれぞれ斜めに配置することにより、フォトリソの陰を利用して作製した。このチャンネル長 $10\ \mu\text{m}$ の非対称電極基板とBSBPを用いて作製したLE-OFETの特性を図5に示す。図2.(2.1).5(a)に示したAu対称電極を用いた素子の特性と、(b)に示したAu-Al非対称電極を用いたLE-OFETの特性を比較すると、同一駆動条件での電流値はおよそ50倍増加し、明るい発光を得ることができた。この時のEL量子効率 $\eta_{\text{EL}}$ は $3 \times 10^{-4}\%$ であった。さらに、(d)、(e)に発光の様子を示した。

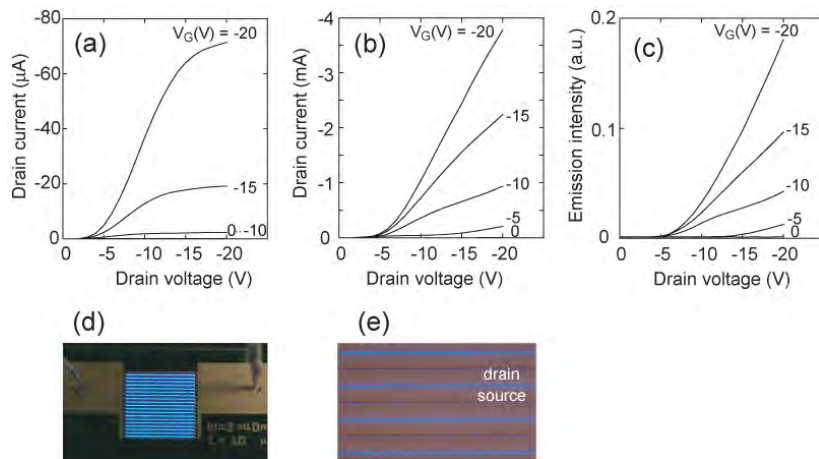


図2.(2.1).5 (a)Au 対称電極と(b)Al-Au 非対称電極での  $I_d$ - $V_d$  特性及び、(c)非対称電極での発光特性と(d)発光の様子、(e)顕微鏡写真

## ②-2. LE-OFETのambipolar駆動

これまで、材料設計の面から有機発光型トランジスタの高効率化について検討を行ってきた。しかし、トランジスタとしての性能向上のためには、 $\pi$  共役系が拡大した強い分子間相互作用を持つ分子を探索する必要がある。ところが、発光の面から材料の多色化を達成するためには、バンドギャップが大きく青色発光する材料が望まれ、発光効率の面からは濃度消光を避けるために分子間相互作用が小さいものが必要であり、これらの両立は非常に困難である。さらに、電極には、一般的な Au と Cr の積層電極を使用しており、その仕事関数はそれぞれ、 $5.3 \sim 5.5\ \text{eV}$  および  $4.5\ \text{eV}$  と大きく、ホール注入には有利であるが、電子注入には高い注入障壁となる。また、動作原理よりドレイン電極近傍で発光するため、電極へのエネルギー失活が避けられない。そこで、EL 効率を向上させるためには、電子の注入障壁を下げるのが求められる。本研究では、デバイス構造の面から、Au よりも電子注入に有利な Al(仕事関数: $4.0 \sim 4.3\ \text{eV}$ ) 電極を

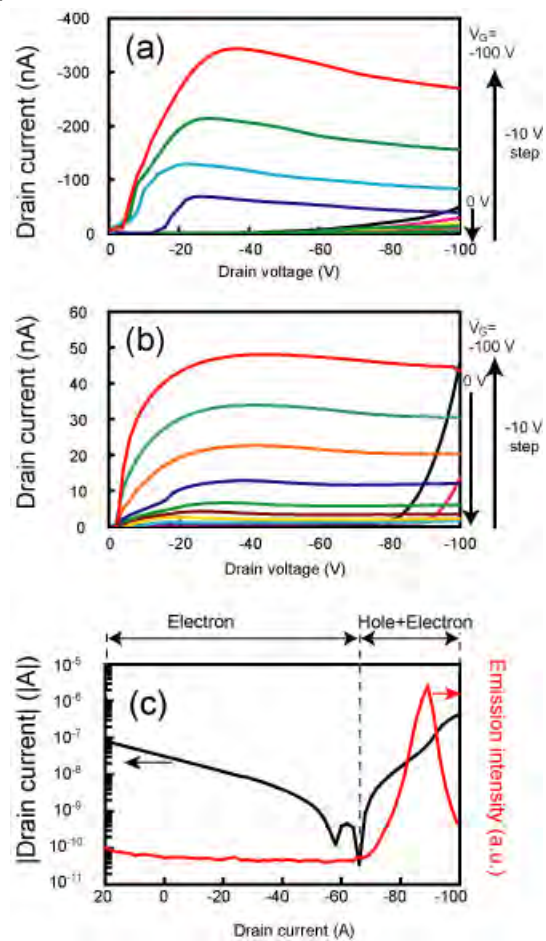


図2.(2.1).6 BSBPを用いた ambipolar 性 LE-OFET の特性。(a)p 駆動、(b)n 駆動、(c)発光特性

ソースドレイン電極に用いた OFET を作製し、ambipolar 性の LE-OFET の実現を試みた。有機半導体層には、移動度が  $\mu = 0.031 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、EL 外部量子効率  $\eta_{\text{ext}} = 0.0012 \%$  を示した BSBP を昇華精製を 5 回繰り返して用いた。基板には、これまでと同じく 300 nm の熱酸化膜付きヘビードープシリコン基板を、ゲート電極兼基板として用いたが、絶縁膜表面に存在する電子トラップを除去するため、100 nm のポリメタクリル酸メチル(PMMA)を塗布した。さらに、伝導キャリアが電子である n 型 FET では、アクセプター性の酸素が吸着すると特性が消失してしまうことから  $10^{-6} \text{ Pa}$  以下の真空下で素子の作製と評価を行った。

図 2. (2.1).6(a), (b)に示したように、ソースドレイン電極に Al を用いた LE-OFET では、p 型駆動、n 型駆動共にそれぞれゲート電圧に依存した電流が観察され、ambipolar 性が発現し、発光を得ることができた。低ゲート電圧時に観察される発散電流は、p 型駆動であれば電子、n 型駆動であればホールに起因した電流である。ホール注入には不利な Al を電極に用いたことにより、ホール移動度は  $\mu_{\text{h}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  へと低下したが、これまで観察できなかった電子の飽和電流から移動度が算出でき、電子移動度は  $\mu_{\text{e}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。図 2. (2.1).6 (c) に示したように、ホール電流の支配域で最も強い発光が観察され、金属電極への失活を防ぐことができるソースドレイン電極間に発光領域が位置したときの発光強度は低かった。これは、電子注入に有利な Al を用いたものの、電子の移動度が期待するほど向上できず、ホールと電子の移動度に 2 桁の差があるためである。しかし、バンドギャップが 2.9 eV もある有機半導体で ambipolar 性を初めて確認できた材料であり、最大発光強度を得た領域での EL 外部量子効率は、 $\eta_{\text{ext}} = 0.5 \%$  とこれまでと比べ 2 桁も発光効率を向上することができた。これらの結果より、ユニポーラー性の強い単一材料を用いても、キャリア注入に適した電極の選択、精製、絶縁膜表面の電子トラップ、作製・測定雰囲気(酸素による影響)を制御することによって、ambipolar 性を実現でき、EL 効率の向上が実現できることが明らかとなった。

### ②-3. 発光機構の解析

LE-OFET素子の詳細なEL発光メカニズムを解明するために、チャンネル長を変化させたLE-OFETの発光特性の解析を行った。図2. (2.1).7に示したようにユニポーラー型でチャンネル長が広く、ソースドレイン電極間の印加電界強度が  $1 \text{ MV}/\text{cm}^2$  以下の時は、飽和領域で発光するFETモード、 $1 \text{ MV}/\text{cm}^2$  以上になるときは、ドレイン電極からのキャリア注入が引き起こされ、ELモードで発光する機構を提案した。さらに、TPPy活性層内部にrubreneドープ層を極薄膜( $d=10\text{nm}$ )の厚みで挿入し、LE-OFET素子のJ-V-L特性及びELスペクトル解析を行い、EL発光サイト及びキャリア再結合サイトの解析を行った。OFETでは、キャリア蓄積層はゲート絶縁膜から数分子層(数 nm)と考えられているが、 $V_{\text{g}}=0 \text{ V}$ 及び $-100 \text{ V}$ 印加時において、ドーピング位置を変化させたLE-OFETのEL発光スペクトルの観察から、キャリア注入、再結合、EL発光領域がゲート電圧に依存せずソースドレイン電極の高さ(40nm)まで広がっていることを明らかにした。

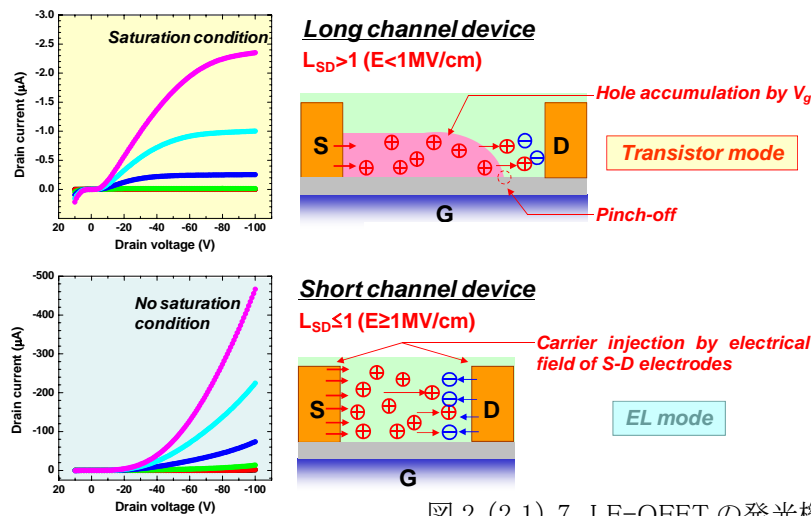


図 2. (2.1).7 LE-OFET の発光機構

次に、OFET中で発生した光の外部への取り出し効率は、素子構造の設計によって変化することが予想され、非常に重要なファクターとなる。そこで、FDTD法を用いて光取り出し効率をシミュレートした。図2. (2.1).8にそのモデル図を示す。図2. (2.1).9には、実際に評価に用いたゲート電極を兼ねた酸化膜付き $n^+$ -Si基板の上に、Auのソースドレイン電極を有する基板での電極の位置関係や、発光部位と光放射強度分布の関係を示す。図2. (2.1).10に、ゲート電極に反射率の高いAl、ソースドレイン電極にITO透明電極を用いた構造の計算結果を示す。この結果より、光取り出し効率は向上し、Siゲート電極やソースドレイン電極で大きな吸収損失があることが分かり、LE-OFETの低い効率の原因の一つが明らかになった。ゲート電極にSi、Al、Ag、ソースドレイン電極にAu、Ag、ITOを用いた基板からの光取り出し効率を計算した結果、シリコンそのものをゲート電極として用いるよりも、Agを用いることによって反射光を利用できるため約2倍、ソースドレイン電極をこの結果より、ゲート電極には反射率の高いAgを用い、ソースドレイン電極を透明化することによって、約3倍光取り出し効率を向上できることから、平均光取り出し効率も3.2%から19.5%まで6倍効率を向上できることを明らかにすることができた。

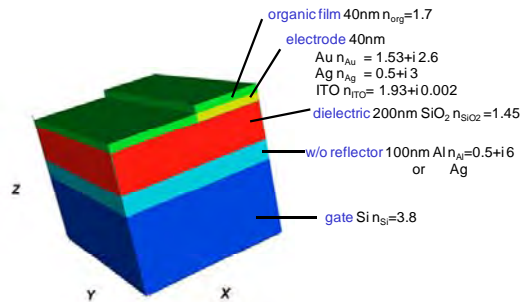


図 2. (2.1).8 FDTD 法で用いた 3 次元モデル。波長 500nm、電極から 40nm の位置で発光し、発光層の双極子モーメントは等方的と仮定した。

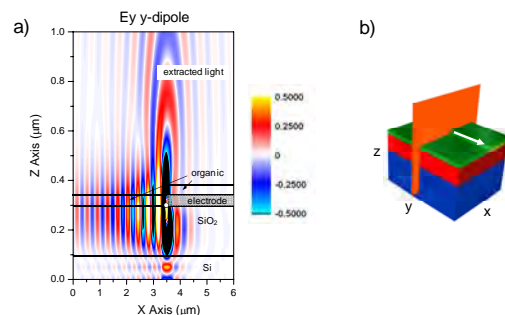


図 2. (2.1).9 (a) y 軸方向での光放射強度の分布の計算結果と電極や発光点との関係(b)のオレンジの面で切断した。



図2.(2.1).11に、電極の末端の形状と光取り出し効率の関係について示した。これまでのFDTD法では、理想的な直角に切れた電極形状を用いていたが、フォトリソグラフ法によって作製した電極は、数百nmに渡って傾斜を持っている。そこで、実際の電極形状に近いモデルをたて、計算を行った。その結果、電極端から約100nm発光位置が離れると、光取り出し効率はくさび形形状で10%、直角型形状で約8%となることが分かった。光取り出し効率に有利なくさび形電極でも、発光位置が電極に近いと8%程度にしかならない。このことから、高効率化のためにambipolar性LE-OFETを実現し、発光領域をソースドレイン電極中央付近へ制御することが有効な手段であることが明らかとなった。

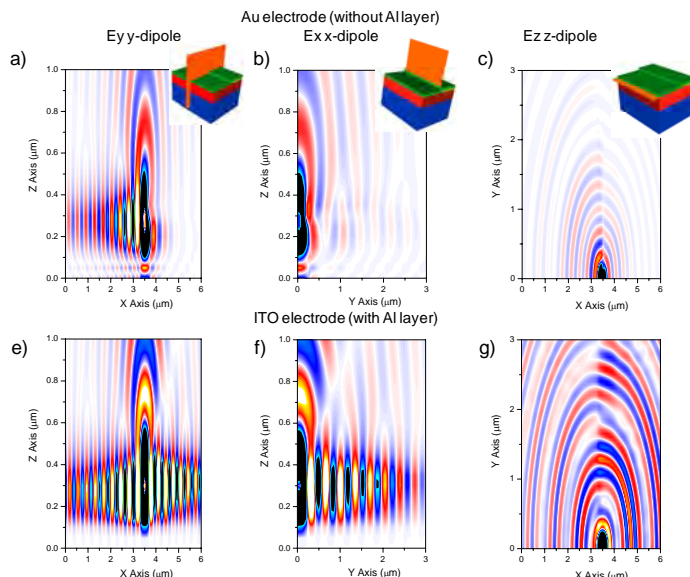


図 2.(2.1).10 各切断面での光放射強度の分布計算結果。上段は、一般的な Au 電極を用い、Si ゲート基板上に形成した構造。下段は ITO 透明電極とゲート電極に Al を用いた構造。

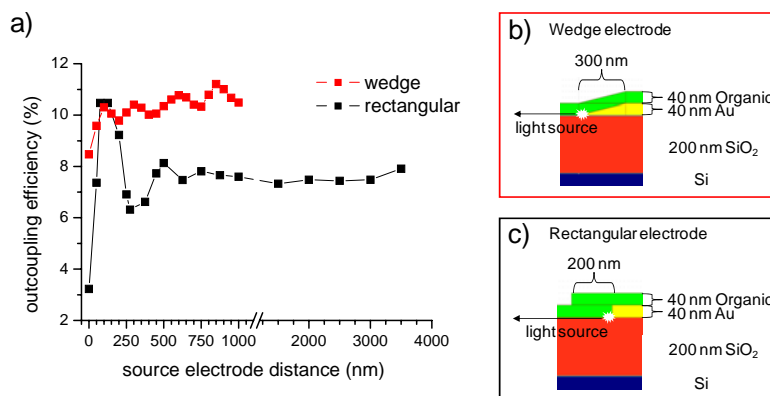


図 2.(2.1).11 (a)電極形状の与える光取り出し効率への影響、(b)くさび形電極構造、(c)直角型電極構造

#### ②-4. 産学連携によるLE-OFETパネル化に向けた取り組み

パネル開発向け本研究で開発した新規材料及び素子構造について発光トランジスタ素子の構築グループで検討した結果、Me-DSPyを発光トランジスタパネル材料へ選択した。この材料は、研究会を通してグループ内で設計し最適化に成功した材料である。Me-DSPyは、ホール移動度  $\mu_h = 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を実現でき、図2.(2.1).12に示したように非常に高い安定性を達成することができた。さらに、ヒステリシスが見られず、Me-DSPyを宿主材料にDBPなど発光色素のドーピングによって、FET特性を損なうことなく発光効率を向上させることが可能であり、LE-OFETパネル化材料として非常に適した材料を開発することができた。

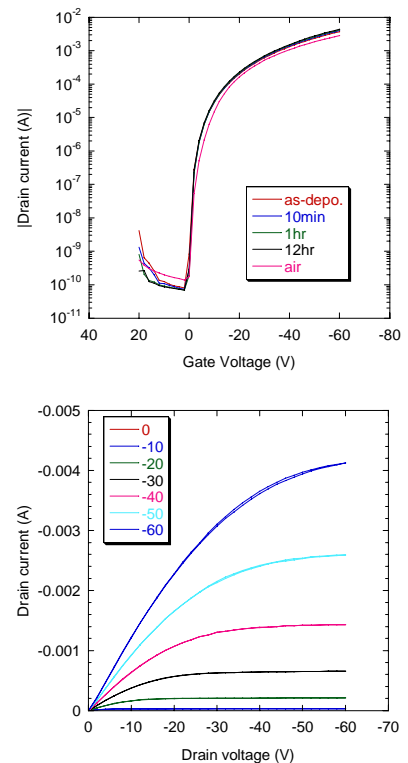


図 2.(2.1).12 Me-DSPyを用いた LE-OFET 特性の安定性

#### 5) 考察・今後の発展等

材料開発においては、余裕を持ってパネルを駆動できる移動度  $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上、PL発光効率率は $\approx 100\%$ を目指した。移動度とPL発光量子効率の向上は、分子の相反する性質を制御しなければならないため、その数値目標には及ばなかったが、LE-OFETにドーピング手法を用いることができることを明らかにした。そのため、ドーパントにエネルギー移動可能なワイドバンドギャップを有する宿主材料の開発を行えばよいことになり、材料選択の幅を広くすることができた。また、EL発光効率の向上のためには、発光領域をソースドレイン電極中央付近に制御することが必要であり、これをFDTD法でシミュレートできたことから、ゲート電極の高反射率化とあわせて、パネルの高効率化に生かすことができる。さらに、発光領域を制御する手段としてambipolar性発現に必要な電子トラップの除去や電極金属の仕事関数制御など条件も示すことができた。さらに、大学中心の材料開発では、基礎物性評価だけに終始してしまう傾向があるが、実用化を目指した企業の研究者との深い議論によって、効率だけではなく生産性や安定性にも優れたMe-DSPyをLE-OFETパネル化材料として見出すことができ、有機トランジスタと有機ELを融合した発光型有機トランジスタパネルの実現へ向け大きく貢献した。

#### 6) 関連特許

- 1) 2003/8/23出願、「有機半導体装置及びその製造方法」、発明者氏名：小山田崇人、安達千波矢、出願人氏名：国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、パイオニア(株)、(株)日立製作所、三菱化学(株)、ローム(株)、特願2003-307219、発光トランジスタの動作機構と新規デバイス構造の構築
- 2) 2004/1/21出願、「有機半導体装置、ならびにそれを用いた表示装置及び撮像装置」、発明者名：安達千波矢、菅沼直俊、出願人氏名：国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、パイオニア(株)、(株)日立

製作所、三菱化学(株)、ローム(株)、特願2003-307219、発光トランジスタの動作機構と新規デバイス構造の構築

3) 2004/12/28出願、「新規チオフェン誘導体及びそれを用いたトランジスタ素子」、発明者:安達千波矢、小山田崇人、檜山爲次郎、清水正毅、江尻恵美子、八尋正幸、秋山誠治、出願人氏名:国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、パイオニア(株)、(株)日立製作所、三菱化学(株)、ローム(株)、特願2004-380140、発光トランジスタ用新規材料開発

## 7) 研究成果の発表

(成果発表の概要)

1. 原著論文(査読付き)	7報(筆頭著者: 報、共著者:7報)
2. 上記論文以外による発表	国内誌:2報、国外誌: 報、書籍出版: 冊
3. 口頭発表	招待講演: 回、主催講演: 回、応募講演:18回
4. 特許出願	出願済み特許: 2件(国内0件、国外:2件)
5. 受賞件数	該当無し

### 1. 原著論文(査読付き)

1) T. Oyamada, S. Okuyama, N. Shimoji, K. Matsushige, H. Sasabe, and C. Adachi:

「Electroluminescence of 2,4-bis(4-(2'-thiopheneyl)phenyl)thiophene in organic light-emitting field-effect transistors」Appl. Phys. Lett., **86**, 093505 (2005)

2) Takahito Oyamada, Hiroyuki Uchiuzo, Seiji Akiyama, Yoshiaki Oku, Noriyuki Shimoji, Kazumi Matsushige, Hiroyuki Sasabe and Chihaya Adachi :「Lateral organic light-emitting diode having field effect transistor characteristics」J. Appl. Phys., **98**, 074506 (2005)

3) Takahito Oyamada, Seiji Akiyama, Masayuki Yahiro, Mari Saigou, Motoo Shiro, Hiroyuki Sasabe, and Chihaya Adachi:「Unusual photoluminescence characteristics of tetraphenylpyrene (TPPy) in various aggregated morphologies」Chem. Phys. Lett., **421**, 295-299 (2006)

4) Takahito Oyamada, Hiroyuki Sasabe, Yoshiaki Oku, Noriyuki Shimoji, and Chihaya Adachi :「Estimation of carrier recombination and electroluminescence emission regions in organic light-emitting field-effect transistors using local doping method」Appl. Phys. Lett., **88**, 093514 (2006)

5) Jun-ichi Nishide, Takahito Oyamada, Seiji Akiyama, Hiroyuki Sasabe, and Chihaya Adachi:「High Field-Effect Mobility in an Organic Thin-Film Transistor with a Solid-State Polymerized Polydiacetylene Film as an Active Layer」Adv. Mat. **18**, 3120-3124 (2006)

6) Tomo Sakanoue, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi, Hiroyuki Uchiuzo, Takayoshi Takahashi and Akio Toshimitsu:「Ambipolar light-emitting organic field-effect transistors using a wide-band-gap blue-emitting small molecule」Appl. Phys. Lett., **90**, 171118 (2007)

7) Tomo Sakanoue, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi, Yoshiaki Oku, Noriyuki Shimoji, Takayoshi Takahashi and Akio Toshimitsu:「Preparation of alignment-free asymmetric contact electrodes and their application in light-emitting organic field-effect transistors」Appl. Phys. Lett. **92**, 053505, (2008)



## 2. 上記論文以外による発表

国内誌(国内英文誌を含む)

1) 内生蔵広幸, 小山田崇人, 雀部博之, 安達千波矢:「TPTPTとNTCDA共蒸着膜を用いた発光型有機電界効果トランジスタにおける2極性特性」電気学会論文誌C, **126**, 1107-1111 (2006)

2) 内生蔵広幸, 八尋正幸, 安達千波矢「第6.5章ピレン誘導体用いた有機発光型トランジスタ材料の開発と高効率化」有機エレクトロニクスにおける分子配向技術, (株)シーエムシー出版(2007)

国外誌

該当無し

## 3. 口頭発表招待講演

該当無し

主催・応募講演

1) 小山田崇人, 奥良彰, 下地規之, 秋山誠治, 松重和美, 雀部博之, 安達千波矢:「局所ドーピング法による有機発光型トランジスタの EL 発光及びキャリア再結合サイトの解析」, 第 66 回応用物理学会秋季講演会(2005)

2) 小山田崇人, 秋山誠治, 屋代恒, 雀部博之, 安達千波矢:「TPPy蒸着膜の薄膜凝集状態と粉末結晶状態の相関」, 第 66 回応用物理学会秋季講演会(2005)

3) 小山田崇人, 奥良彰, 下地規之, 秋山誠治, 松重和美, 雀部博之, 安達千波矢:「有機発光型トランジスタにおけるキャリア再結合サイトの特定とゲート電圧による励起子消滅」, 第 66 回応用物理学会秋季講演会(2005)

4) 内生蔵広幸, 秋山誠治, 小山田崇人, 松重和美, 雀部博之, 安達千波矢:「ピレンダイマーを用いた発光型有機 FET のデバイス特性」, 第 66 回応用物理学会秋季講演会(2005)

5) 内生蔵広幸, 小山田崇人, 秋山誠治, 松重和美, 雀部博之, 安達千波矢:「高速電荷移動度を目指した有機発光型トランジスタ用材料の開発」, 第 66 回応用物理学会秋季講演会(2005)

6) 西出順一, 小山田崇人, 秋山誠治, 雀部博之, 安達千波矢:「高速移動度を目指したポリジアセチレン薄膜のトランジスタ特性」, 第 66 回応用物理学会秋季講演会(2005)

7) 小山田崇人, 奥良彰, 下地規之, 秋山, 松重和美, 雀部博之, 安達千波矢:「局所ドーピング法による有機発光型トランジスタの EL 発光機構の解明」第 53 回応用物理学会関係連合講演会(2006)

8) 小山田崇人, 奥良彰, 下地規之, 秋山, 松重和美, 雀部博之, 安達千波矢:「有機発光型トランジスタにおけるキャリア再結合サイトの特定とゲート電圧による励起子消滅」第 53 回応用物理学会関係連合講演会(2006)

9) 内生蔵広幸, 小山田崇人, 秋山, 松重和美, 雀部博之, 安達千波矢:「高速電荷移動を目指した有機発光型トランジスタ用材料の開発」第 53 回応用物理学会関係連合講演会(2006)

10) 坂上知, 内生蔵広幸, 八尋正幸, 松重和美, 安達千波矢:「チャンネル長 1 $\mu$ m 以下の Au-Al 非対

称型電極による発光性有機トランジスタの高効率化」,第 67 回応用物理学会学術講演会(2006)

11) 内生蔵広幸, 秋山, 高橋隆由, 坂上知, 八尋正幸, 雀部博之, 安達千波矢:「ビススチリル系トランジスタ材料の高速移動度への展開」, 第 67 回応用物理学会学術講演会(2006)

13) 内生蔵広幸, 秋山, 高橋隆由, 坂上知, 八尋正幸, 雀部博之, 安達千波矢:「ピレン誘導体を用いた発光性有機トランジスタのデバイス特性」,日本化学会西日本大会(2006)

14) 坂上知:「発光性有機トランジスタの基礎物性と高性能化」第14回142C部会, 福岡(2006)

15) Tomo Sakanoue, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi:「Ambipolar Light-emitting Organic Field-effect transistor using a Wide-band-gap Blue-emitting Molecule」, IMID , Daegu, Korea(2007)

16) 坂上知, 内生蔵広幸, 八尋正幸, 松重和美, 安達千波矢:「青色発光材料を用いた Ambipolar 発光性トランジスタの作製」, 第54回応用物理学関係連合講演会(2007)

17) 八尋正幸, 内生蔵広幸, 坂上知, 高橋隆由, 岡田敏生, 秋山, 奥良彰, 下地規之, 松重和美, 年光昭夫, 雀部博之, 安達千波矢:「ピレン誘導体を用いた発光トランジスタの高性能化」, 第54回応用物理学関係連合講演会(2007)

18) Robert Gehlhaar, 坂上知, 八尋正幸, 安達千波矢:「発光性有機FET における光取出し効率の検討」第55回応用物理学関係連合講演会(2008)

#### 4. 特許出願

	出願・公告等の日付	「発明の名称」	発明者氏名	出願人名	特許等の種類・番号
1)	2005/8/26 出願	有機半導体発光装置およびそれを用いた表示装置	小山田崇人、内生蔵広幸、安達千波矢、高橋隆由、秋山誠治	国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、パイオニア(株)、(株)日立製作所、三菱化学(株)、ローム(株)	PCT/JP2005/0155 25
2)	2005/8/30 出願	有機半導体発光装置およびそれを用いた表示装置	小山田崇人、内生蔵広幸、安達千波矢、高橋隆由、秋山誠治	国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、パイオニア(株)、(株)日立製作所、三菱化学(株)、ローム(株)	TW 094129704

1) 発光性有機トランジスタの基本構造、特に発光特性のチャンネル長依存性、及び有機半導体活性層に、単層及び発光中心を活性層にドーピングした発光性有機トランジスタに関する基本特許。

2) 発光性有機トランジスタの基本構造、特に発光特性のチャンネル長依存性、及び有機半導体活性層に、単層及び発光中心を活性層にドーピングした発光性有機トランジスタに関する基本特許。

#### 5. 受賞件数

該当無し

## (2.2)有機発光トランジスタの素子構造の開発

(研究分担者名:松重和美 所属機関名:国立大学法人京都大学)

### 1) 要旨

本研究では、新規有機発光トランジスタ構造を考案しその実現と高性能化に取り組んだ。作成したのは、p 型有機材料と n 型有機材料による電荷の進行方向に垂直なヘテロ接合界面が電荷チャネルの途中に存在し、なおかつその界面に発光特性に優れた蛍光材料が挿入された素子構造である。この構造は、“発光領域への電子とホールを別々の材料で分担する”とともに“発光機能と電荷輸送機能もそれぞれの機能に適した材料で分担する”機能分離型の構造である。

機能分離型の構造は、低い動作電圧で効率よく発光を得る方法として非常に有効であると考えられるが、我々の研究以前に同様の構造・コンセプトに基づいた素子が報告された例はない。その最大の理由は、機能分離型構造を作成するにはチャネルの途中に数  $\mu\text{m}$  以下の位置精度で有機半導体薄膜をパターンニングする技術が必要だからである。本研究では、有機半導体薄膜をサブマイクロオーダーの解像度でパターンニングする技術を開発し、チャネルの途中に pn ヘテロ接合構造を有する有機発光トランジスタ (PN-OLET) を初めて実現した。

PN-OLET ではこれまでドレイン電圧(ソース/ソース電圧)が 15 V のとき約  $120 \text{ cd/m}^2$  の発光輝度を達成した。また、スプリットゲート構造や完全構造など PN-OLET の機能を補完する構造を考案・実現することにより、電流・発光の On/Off 比や発光効率についても改善の指針を見いだした。今後、作成プロセスや使用する発光材料の最適化によって、素子性能の更なる向上が強く期待できる。

### 2) 目標と目標に対する成果

本課題の目的は、実用に適う性能を有する新規有機発光デバイスを実現することにある。本研究では、この目的を達成するために MOS 型電界効果トランジスタを基にした素子構造を考案・実現し、その素子構造で十分な素子特性を実現するための検討を行った。

新規有機発光デバイスの研究を行うにあたっては、既に基礎研究のフェーズから製品化のフェーズへと移行しつつある有機発光ダイオード(有機 EL、OLED)に対して、機能面や性能面においてより優れた素子を実現する必要がある。本研究で有機発光トランジスタ(OLET)の開発に取り組んだ理由は、OLET が点灯/消灯を制御する駆動トランジスタと電界発光素子の両方の機能を有していることから、未来のフレキシブルディスプレイの画素としてだけでなく、電界発光のメカニズムなど科学的な観点からも魅力的な素子だと考えたからである。OLED と比較した場合、OLET に期待される特徴として、発光素子自身がアクティブ駆動機能を有するということが挙げられる。すなわち、発光素子がゲート電圧によって自らの発光を制御する能力を持つことで、ディスプレイの回路は単純化され、その結果優れたプロセスアビリティと発光の開口率の向上が期待できる。

本研究で実現を目指した OLET は、電荷を有機半導体/絶縁膜界面に沿って流す横型の素子構造であり、典型的な有機トランジスタに見られる MOS-FET に準ずる構造を有するものである。我々が研究を開始する時点で、既に千葉大学などの研究グループによって、素子基板に垂直な方向に電荷を流す縦型発光トランジスタ構造が提案されていた。しかし、ゲートによる電荷量の制御が必要なトランジスタの場合、OLED などの縦型構造において顕著になる電極/有機界面の影響よりも、有機半導体材料そのものの性質が支配的な横型構造の方が、素子特性についてより本質的な議論が出来ると考え、本課題では横型

構造を採用した。

また、横型OLETについても、本研究の以前に幾つかの報告がなされていたが、それらはいずれも単一の材料系からなる活性層にソース・ドレイン間電荷チャネルを有するものであった。単一の材料系中の電子とホールの電界効果移動度には通常大きな差があり、さらに移動度や電導度などの電気的性能と薄膜状態の蛍光量子収率などの光学的性能はトレードオフの関係にある。それゆえ、単一材料系からなる既存の OLET は、科学的な観点から多くの問題提起をしたものの、電荷バランスや発光効率においては難があり、実用に適うレベルの素子性能の実現には至っていない。

そこで、従来の課題を解決するために本研究で考案し、実現したのが「PN 接合有機発光トランジスタ」(PN-OLET)である。PN-OLETは“発光領域への電子とホールの輸送を別々の材料で分担する”とともに“発光機能と電荷輸送機能もそれぞれの機能に適した材料で分担する”機能分離型の素子である。また、PN-OLET の開発の過程で、動作電圧や電流発光の On/Off 比をさらに改善するための機能補完構造の開発も行い、目的通りの効果を得た。

プロジェクト開始当初に設定した素子性能の達成目標は、ドレイン電圧(ソース/ソース電圧)が 10 V のとき発光輝度  $1000 \text{ cd/m}^2$ であった。この目標は、市販されている液晶モニターの白色部分の輝度が凡そ  $500 \text{ cd/m}^2$ であることを基にして定めた。一方で、本研究期間中に実際に達成できたのはドレイン電圧 10 V のとき数十  $\text{cd/m}^2$ 、15 V のときでも約  $120 \text{ cd/m}^2$ 、30 V では  $160 \text{ cd/m}^2$  であった。現時点では目標通りの性能は未達成であるが、今後の研究次第で PN-OLET でも実用に適う性能が実現できると考えている。その理由と今後取り得る方策について本報告書で述べる。

なお、本研究の成果のポイントは、単なる発光トランジスタの性能という数値的なものだけでなく、研究の過程で生み出された種々のプロセス技術(有機薄膜の加工技術)にもあると考えている。これらは、将来的に有機エレクトロニクス産業に広く貢献しうる技術になると強く期待している。これらの技術の詳細も本報告書で述べる。

### 3) 研究方法

#### (a) PN ヘテロ接合有機発光トランジスタ

本研究課題において実現した有機発光トランジスタ(OLET)の基本構造であるPNヘテロ接合有機発光トランジスタ(PN-OLET)の素子構造を図2.(2.2).1に示す。この素子は、2つの電荷注入電極(ソース/ドレインまたは電子ソース/ホールソースと呼ぶ)の間の電荷チャネルの半分を

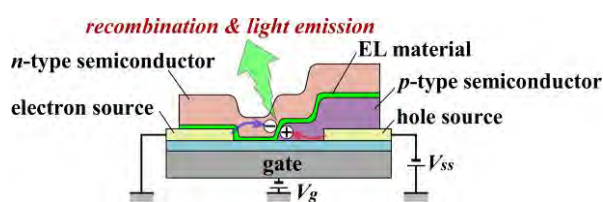


図 2.(2.2).1:PN-OLET 構造の概念図

覆うようにパターニングされた p 型有機半導体材料薄膜の上に、有機発光ダイオード(OLED)で用いられる材料に準ずる積層型発光材料層と n 型有機半導体材料層が全面に成膜された構造を有する。この素子構造においては、両ソース電極から注入されそれぞれ p 型、n 型有機半導体薄膜を介して供給された電子とホールがチャネルの中心の発光層において再結合・発光するという動作機構が想定される。

PN-OLET の基本コンセプトは、“発光領域への電子とホールの輸送を別々の材料で分担する”とともに“発光機能と電荷輸送機能もそれぞれの機能に適した材料で分担する”ことであり、この2種類の「機能分離」によって次に示すような特徴が期待できる。

1. 電荷輸送を担うp型、n型有機半導体にそれぞれ高移動度材料が利用できるので、低いソース/ソース電圧(ドレイン電圧)およびゲート電圧で素子を動作させることができる。
2. 発光材料層には OLED において発光効率や発光色について実績がある材料を用いることができるので、OLED に準ずる発光効率と色選択性が期待できる。
3. 再結合・発光サイトを、電荷注入金属電極から離れた位置に形成することができるので、金属電極の吸収による発光エネルギーの損失を最小限に抑えることができる。
4. 電子とホールが活性層内を同時に流れる同時二極駆動(アンビポーラ)型の素子においては、電子電流量とホール電流量はトレードオフの関係にあるために、ゲート電圧が低いときにホールソース(ドレイン)から大量のホールが注入されてしまい、その結果ゲート電圧に因る電流・発光の On/Off 制御が困難になる。PN-OLET もアンビポーラ状態を実現することで発光を得ているが、PN-OLET の場合パターニングされたホールソース側の有機半導体層が電荷を堰き止めるので、ゲート電圧による見かけ上の電流・発光の On/Off 制御が可能になる。
5. 両ソース電極間距離(チャンネル長)が数  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  と長くても発光に十分な電流値を得ることが可能で、電極のパターニングを歩留まりよく行うことができるので、例えば電極も印刷で形成するようなプリンタブルエレクトロニクスへの展開も容易である。

PN-OLET 構造は、本研究において独自に開発した「有機半導体層のリフトオフ微細パターニング法」により初めて実現したものであり、この手法により高い再現性を持って作成することができる。

図 2.(2.2).2 に p 型有機半導体薄膜のパターニングプロセスの概略を示す。有機半導体のリフトオフパターニング法は、余分な薄膜を剥離・除去する際のリフトオフ液に、アセトンなどの有機溶媒ではなくフォトレジストのための水系アルカリ現像液を用いることを基本とする手法である。通常のリフトオフでは、パターニングしたい材料の薄膜の下に形成したフォトレジストパターンを有機溶媒によって溶解させるが、リフトオフする層を成膜する前に予めフォトレジストを感光しておくことによって、アルカリ水溶液でも同様のリフトオフを行うことができる。有機半導体薄膜の多くは有機溶媒の浸食を受け、溶解や剥離によって構造的な損傷を受けるが、アルカリ水溶液を用いる場合には外観の損傷がほとんど無く、電気特性の劣化も軽微であるので、広範な種類の有機半導体材料のパターニングに利用できる。また、作成

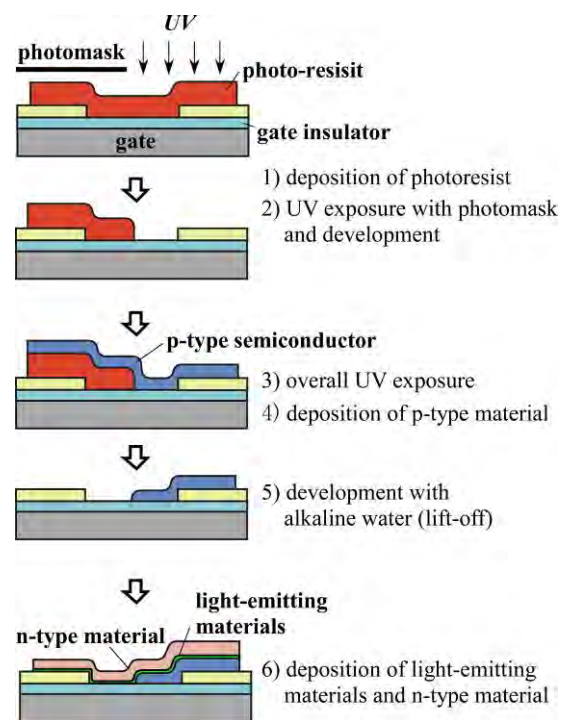


図 2.(2.2).2: 有機薄膜のパターニングプロセス

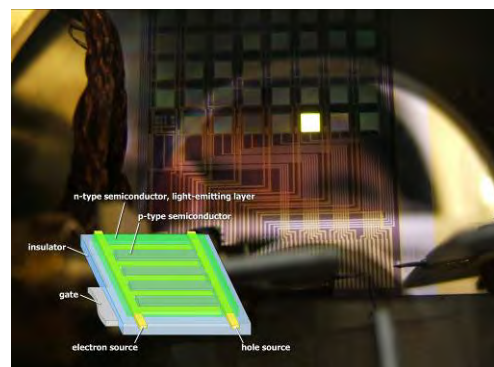


図 2.(2.2).3: 発光の様子と発光面の概念図



可能な最小加工サイズも優れており、現在までに幅  $0.5 \mu\text{m}$  のスリットパターンが高品質に形成できることを確認した。(それ以下のサイズは未検証)

「有機半導体薄膜のリフトオフ微細パターニング法」は単純な発想に基づく手法であるが、PN-OLET の作成だけでなく、例えば有機集積回路において隣接する微細有機トランジスタ間のリーク電流を防止する切り離し加工(アイソレーション加工)や OLED ディスプレイの高精細画素パターニングなどさまざまな局面での産業的な利用が期待できる有用な技術であると考えている。

以上のようにして作成した PN-OLET の 1 セグメントは対向した電子ソース/ホールソース電極に沿った細線状の発光領域を有するので、図 2.(2.2).3 の挿入図のように多数のセグメントを高密度に平行に配列させて発光面を構成した。図 2.(2.2).3 の写真は、ソース/ソース間距離が  $3 \mu\text{m}$  の素子による発光セグメントを  $1 \text{mm}$  当たり 166 本並べて発光面を構成した例である。

有機半導体材料および発光材料は、p 型半導体材料にペンタセン、n 型半導体材料に C6-NTC (N,N'-dihexyl-1,4,5,8-naphthaleneterracarboximide)、発光層内の電子輸送/発光材料には  $\text{Alq}_3$ 、ホール輸送材料には TPD を用いた。またペンタセンと TPD の界面には CuPc(銅フタロシアニン)を、C6-NTC と  $\text{Alq}_3$  の界面には BCP(bathocuproine, 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)を、それぞれの界面エネルギー障壁の低減のために挿入した。

素子特性の評価は、 $1 \text{ mPa}$  の真空・室温下において、フォトダイオードを組み合わせた半導体パラメータアナライザで電流特性と発光特性を同時に測定することにより行った。また、素子駆動の際は電子ソースおよびホールソースをそれぞれ通常の有機電界効果トランジスタのソース、ドレインとみなし、電子ソース側をグラウンド電位にとって、これを基準にホールゲートまたはゲートの電位を変化させた。前述の通り、パターニングされた半導体層側をこのようにドレイン電極とすることで低ゲート電圧時のホール電流の抑制が期待できる。

#### (b) 機能補完構造(スプリットゲート型 PN ヘテロ接合有機発光トランジスタ)

PN-OLETを試作することにより、このような構造を持った素子が目論見通りの動作をすることが実証できた。また、前述の期待通り、PNヘテロ接合構造を導入することにより、従来のアンビポーラ素子に比べ高い On/Off 比が実現できることもわかった。

しかしながら、素子特性の向上を検討する過程で、改善を有する 2 つの問題点が浮き彫りになった。第一点目は、電流・発光強度の On/Off 比が、改善されたとはいえ以前として未だ十分な値ではないということである。PN-OLET の発光面は、並行に配列した細線状の発光領域からなるが、できるだけ高い発光強度を得るためには、この細線状発光領域の幅、すなわちチャンネル長を狭くして高密度で並べる必要がある。ところが、チャンネル長が短くなるのに伴い電流・発光強度の On/Off 比が極端に低下することが試作により明らかになった。これは、素子内の寄生抵抗の影響による短チャンネル効果に類似した効果に因るものであると考えられる。第二点目は、素子の動作電圧が OLED に比べて依然として高いということである。

PN-OLET 構造の導入によって、単一材料系型の OLET で  $80\sim 100 \text{ V}$  以上のドレイン電圧を要する発光強度を  $15 \text{ V}$  以下で得ることができるようになったが、OLED では半分の  $7 \text{ V}$  以下で同等の発光強度を得ることができる。

そこで、これら 2 つの問題を解決するために、

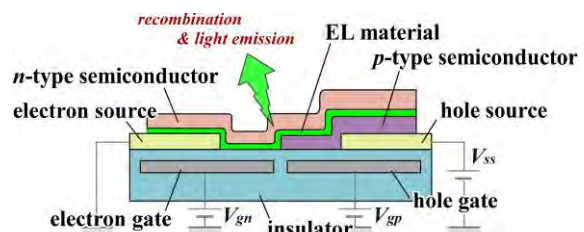


図 2.(2.2).4: スプリットゲート型 PN-OLET の概念図

本研究では「スプリットゲート構造」という機能補完構造を考案し、PN-OLET への導入を検討した。以下にそれぞれの詳細を記す。

特性改善のために考案した機能補完構造の 1 つである「スプリットゲート型PN接合 PN-OLET」【特開 2005-209455, 2005 年 8 月 4 日, PCT Int. Appl.】の概念図を図 2.(2.2).4 に示す。この構造は、電子およびホール蓄積を別々のゲートで制御することにより、アンビポーラ型有機トランジスタ特有の Off 電流を低減し On/Off 比を向上させるというコンセプトに基づいている。スプリットゲート構造に期待される効果には、電流・発光の ON/Off 比の改善に加え、電荷バランスの改善とそれに伴う発光効率の向上がある。

素子基板の作成は次のように行った。まず、フォトリソグラフィにより膜厚 50 nm のアルミニウム合金からなるスプリットゲートを絶縁材料基板上に形成した。続いて、その上に膜厚 250 nm の SiO<sub>2</sub> ゲート絶縁膜を化学気相成長(CVD)法で成膜した。最後に、膜厚 50 nm の金からなる電子ソース、ホールソースをゲートのスプリットがチャンネルの中間にくるように位置を合わせてフォトリソグラフィで形成した。また、有機半導体層は、基本 PN-OLET 構造と同様のプロセスを用いて素子基板上に形成した。

電流特性と発光特性の測定は、基本 PN-OLET 構造と同様に、電子ソースをグラウンド電位に固定し、一方でホールソースの電位をいわゆる静特性測定時のドレイン電極と同じように掃引することにより行った。この際、電子ゲートの電位は一回の掃引ごとに一定の間隔で変化させ、一方、ホールゲートの電位はひとまとまりの測定の間ある一定の値に保った。また、PN-OLET 構造でのスプリットゲート構造の効果の検証に先立って、p 型材料と n 型材料を積層したタイプのアンビポーラ型有機トランジスタでスプリットゲート構造の効果の検証も行った。

#### 4) 研究結果

##### (a) 基本構造 PN 接合有機発光トランジスタ<sup>[原著論文 1]</sup>

図 2.(2.2).5 に、典型的な PN-OLET のソース/ソース電流(ドレイン電流)と発光輝度のソース/ソース電圧(ドレイン電圧)依存性を示す。ソース/ソース電流、発光輝度共にゲート電圧によって変調される様子が観測された。これより、PN-OLET 構造が目論見通り自らの発光を制御するアクティブ機能を有することが示された。また、ここに特性を示す素子の場合、30 V 以下の低ソース/ソース電圧領域においては、ゲート電圧が+60 V と -30 V の時の比で電流、発光輝度共に 100 以上の On/Off 比を示した。また、チャンネル長 3 μm、166 line/mm の発光ラインアレイからソース/ソース電圧 20 V の時におよそ 130 cd/m<sup>2</sup>、15 V の

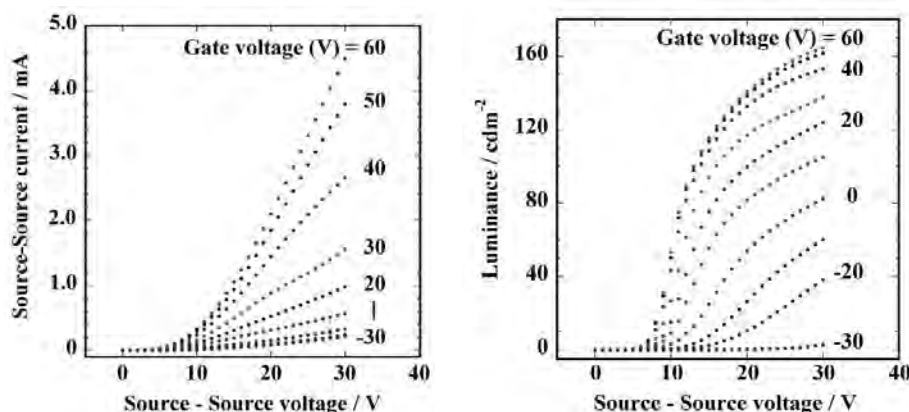


図 2.(2.2).5: PN-OLET の電流特性(左)と発光輝度特性(右)

時に  $120 \text{ cd/m}^2$  の発光輝度が得られている。

図 2.(2.2).6 に、PN-OLET の外部量子効率のソース/ソース電圧依存性を示す。外部量子効率はソース/ソース電圧の変化によって極大値を取る。この挙動は、ゲート電位とホールソース電位の変化に伴うチャンネル内の電子蓄積量とホール蓄積量の反転に起因すると考えられる。ただし、反転のタイミングは各電極の電位の関係から単純に予測されるものとは異なるので、両電荷量のバランスは各有機層間や電極/有機層間の界面障壁など電極の電位の関係以外の要因の影響も受けている可能性が高い。

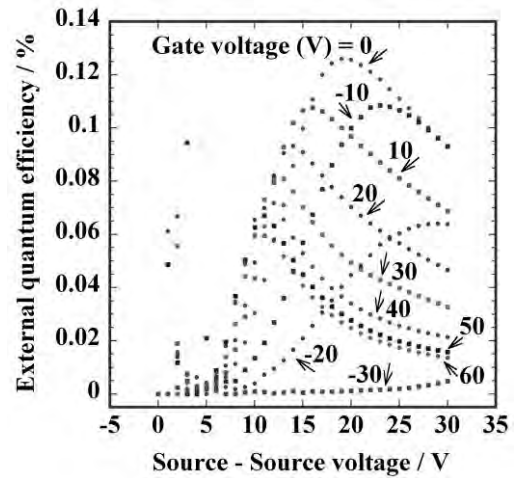


図 2.(2.2).6: PN-OLET の外部量子効率特性

(b)機能補完構造の効果(スプリットゲート構造) [原著論文 2]

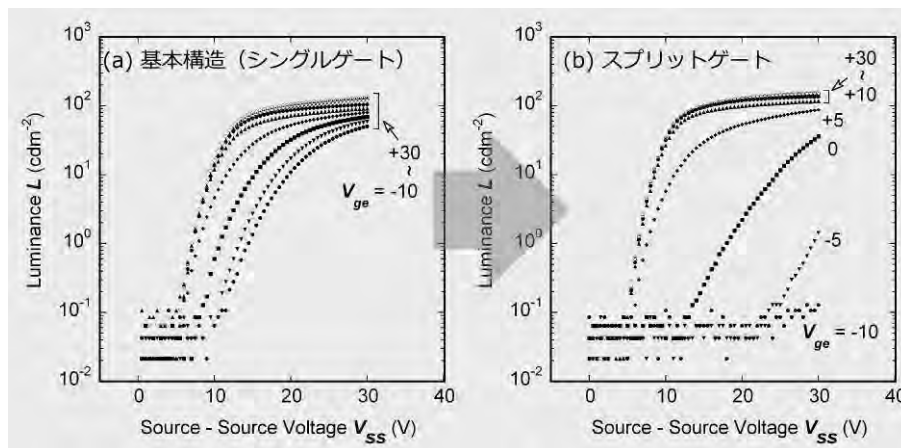


図 2.(2.2).7: スプリットゲート導入前(a)と後(b)の発光輝度特性における On/Off 比の変化

図 2.(2.2).7(a), (b)に、基本型の PN-OLET とホールゲートの電位を  $+60 \text{ V}$  に保った場合のスプリットゲート型 PN-OLET の発光輝度のソース/ソース電圧依存性を示す。両素子は同一基板上に作成されており、有機層の作成は全て同時に行われた。スプリットゲートの導入により、高ゲート電圧時の発光輝度をほとんど変化させずに、低ゲート電圧時の電流・発光輝度を低く抑えることに成功した。なお、電流においても同様の効果が見られた。図 2.(2.2).8 にスプリットゲート素子の電流・発光輝度の On/Off 比のホールゲート電圧依存性を示す。On/Off 比は、電子ゲート電圧が  $-10 \text{ V}$  の時(Off)と  $+30 \text{ V}$  の時(On)の電流値( $I_{ss}$ )および輝度( $L$ )の比とした。ソース/ソース間

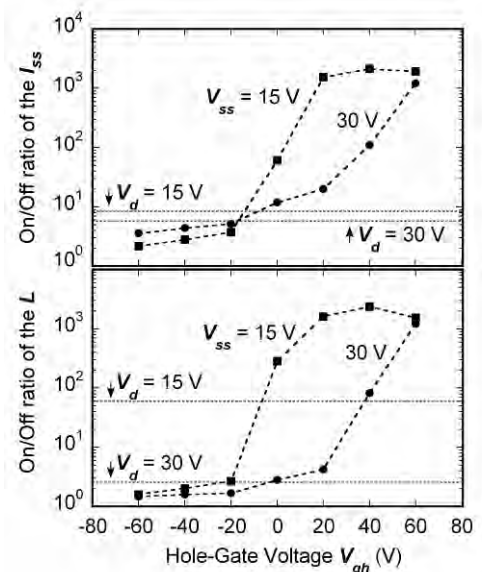


図 2.(2.2).8: On/Off 比のホールゲート電圧依存性



電圧( $V_{gs}$ )が 15 V, 30 V のいずれでも、ホールゲート電圧のプラス方向への増加に伴って On/Off 比が飛躍的に改善され、ホールゲート電圧が+60 V の時には電流・発光輝度共に 1000 以上の値が達成された。一方、ホールゲート電圧がマイナス方向へ変化するのに伴いこれらの On/Off 比は基本 PN-OLET の時よりも低くなった。ホールゲート電圧の選択は、低ゲート電圧時に観測される Off 電流、およびそれに伴う Off 発光が主として望まれないホール電流に起因するという推測に基づいている。よってホールゲートをホールの蓄積を抑制するプラスの電位に固定することにより、Off 電流が抑制されるという目論見通りの結果が得られたことになる。

### (C) 超薄型フレキシブル有機トランジスタの開発

フレキシブル表示装置のようなフレキシブル・ユビキタス端末を実現するためには、基板が曲がってもその上に形成されている電子デバイスの素子特性が変わらないような環境を実現する必要がある。我々はこの課題に対するアプローチの方法として、基板変形の影響が素子特性に及びにくい「超薄型デバイス構造」を提案している。本プロジェクトでは超薄膜フレキシブル基板上に有機トランジスタを作製する手法の開発と曲げ変形の限界での安定動作の実現を達成した。超薄膜基板上に有機トランジスタの作製を実現するために、剛性の高いガラス基板上に基板、絶縁膜および金属電極を安定して形成する条件を探索し、その結果電極以外すべてプラスチックの有機薄膜トランジスタで a-Si TFT に近い特性の観測に成功した。また、薄膜基板とその上に形成する有機トランジスタの電極・絶縁膜を一貫したプロセスで形成することによる「超薄型デバイス構造」の作製手法を開発し、作製条件を最適化することで総厚みが 6  $\mu\text{m}$  以下の世界最高レベルの薄さと曲げ曲率半径 0.5mm での有機トランジスタ素子の安定動作を実現した。以下に研究成果の詳細を示す。

#### i) 溶液剥離法による超薄型フレキシブルトランジスタの作製

フレキシブルデバイスでは曲げ曲率半径が小さくなる過程で半導体装置の特性は変化し、塑性変形や破壊が引き起こされる。通常の半導体装置は変形させることが極めて難しいが、PET や PEN などの厚さ 100  $\mu\text{m}$  程度のプラスチックフィルム上に形成することで、ある程度曲げることが可能となる。しかし、基板厚みが数十～100  $\mu\text{m}$  程度では大きく変形させた後に回復できない形状変化が生じ、デバイス特性も安定しない。そこでこのような問題を回避する手法として基板厚みを極限的に薄くした低ひずみ構造を実現する手法を検討した。

ガラス基板を支持基板として、その上に剥離層となるアルミニウムを数 nm 蒸着し、ポリイミドワニス(日立化成工業(株)製)をスピコート法により塗布して厚さ約 5  $\mu\text{m}$  の超薄膜基板を作製した。その上にゲート電極 (Cr 0.5nm/Au 50nm) をマスク蒸着した後、基板とは異なるポリイミドワニスを塗布してゲート絶縁膜とした。さらにその上にソース・ドレイン電極をフォトリソグラフィによりパターンニングした後、Cr 0.5nm/Au 100nm を蒸着、リフトオフ工程を経て電極を形成し、最後にペンタセンを 50nm 蒸着して有機トランジスタを作製した。

上記で得られた有機トランジスタを弱アルカリ溶液に浸漬するとアルミニウムが溶解し厚さ約 5  $\mu\text{m}$  の基板上の超薄型フレキシブルトランジスタが得られた。剥離の様子と得られた素子の概観を図 2.(2.2).9 に示す。得られた素子の特性を測定した結果、剥離前後において大きな特性変化はなく、移動度は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ , On/Off 比 4桁, リーク電流値が  $10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2 \sim 10^{-9} \text{ A}/\text{cm}^2$  であった。図 2.(2.2).10 に得られた有機トランジスタの  $I_d-V_d$  特性を示す。



図 2.(2.2).9 超薄膜基板上に形成した有機トランジスタ

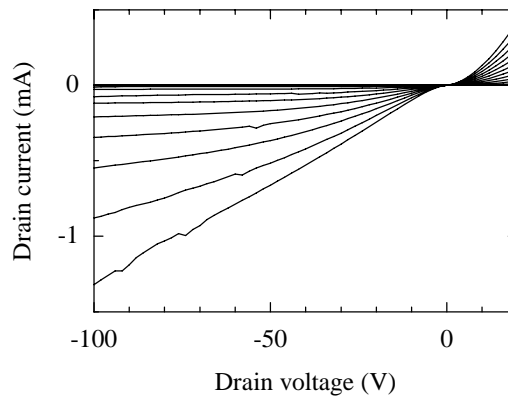


図 2.(2.2).10 ポリイミド絶縁膜を用いたペンタセントランジスタの  $I_d$ - $V_d$ 特性 ( $V_g = +20 \sim -60$ )

## ii) 『PLATE to ROLL 法』による超薄型フレキシブルトランジスタの作製

支持基板上に超薄膜基板を作製し、その上に有機トランジスタを形成して、アルカリ溶液により剥離する手法で基板厚みを極限的に薄くした超薄膜構造のフレキシブルトランジスタを実現した。しかしながら上記 i) で検討した手法では大面積化や水や酸素に弱い有機 EL などの発光デバイスを形成した場合、プロセス中の素子特性の劣化が懸念される。また基板厚みが極めて薄いため、剥離後のハンドリングが難しいといった課題が明らかとなった。そこで、新たな手法として溶液を用いることなくドライプロセスにて剥離する手法を検討した。上記 i) と同様に支持基板上にトランジスタなどのデバイス形成を行った後、最終的に適切な径のロッドを用いて巻き取ることで、超薄膜フレキシブルデバイスを剥離する。この手法により剥離前までの工程を既存の半導体デバイスプロセスの適用が可能であり、さらに剥離後はロッドに巻きついた状態で得られるためハンドリングも容易となる。図 2.(2.2).11 および図 2.(2.2).12 に本製造プロセスの概略図を示す。

剥離法の条件探索の結果、ガラス支持基板上にシランカップリング剤を用いた疎水化処理により、良好な剥離条件が実現できることが明らかとなった。また、溶液浸漬法の時に比べて素子面積を約 20 倍 (100mm×100mm) とした場合でも、安定して剥離することが可能となり、大面積化への可能性の示唆が

得られた。

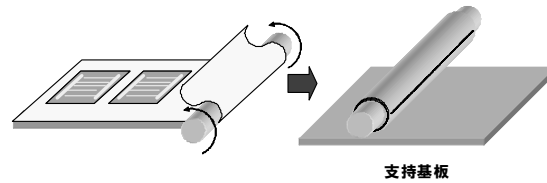


図 2.(2.2).11 『Plate to Roll』法の概略図

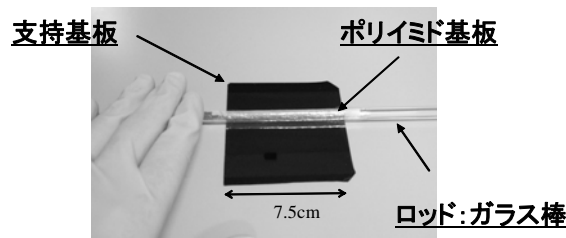


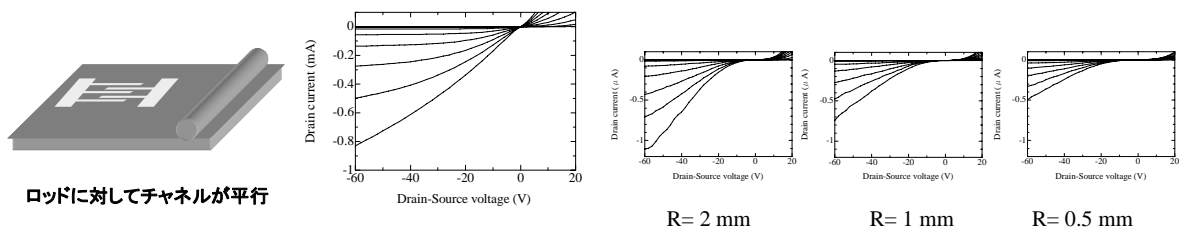
図 2.(2.2).12 基板剥離の様子

### iii) 超薄膜基板上的フレキシブル有機 FET の特性評価

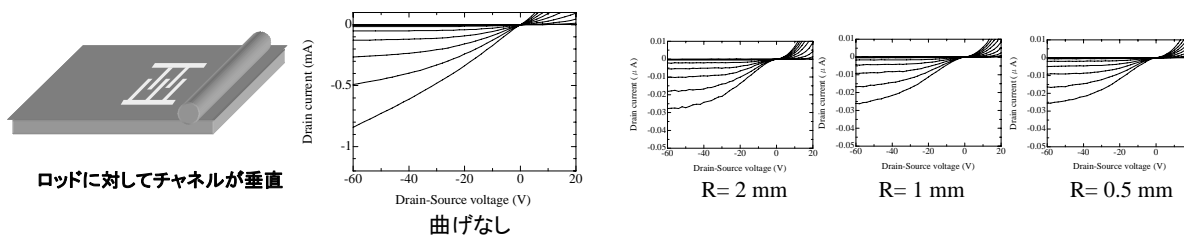
ポリイミド絶縁膜を用いた有機 FET を平面状からロッドで巻き取る『Plate to Roll 法』により形成し、トランジスタ特性と曲げ特性との相関的評価を実施した。曲げ曲率半径は 0.5 mm, 1 mm, 2 mm のロッドを使用し、有機トランジスタをロッドに巻きつけた状態で測定を行った。なお、ロッドへの巻きつけは素子部に圧縮方向の力が作用する方向とし、同一の素子を用いてそれぞれのロッドで測定を実施した。なお、巻き付け方法は FET のチャンネル方向が巻きつけ方向に対して垂直および平行方向について検討した。

図 2.(2.2).13 に得られた  $I_d-V_d$  特性を示す。チャンネル方向に関わらず、剥離前後において極めて大きなドレイン電流値の低下が認められた。これは剥離の際、素子部に引張りの力が生じるため内部に損傷が生じている可能性が考えられる。また、ロッドに対してチャンネル方向が平行な場合、ロッド径が小さくなるに従い、電流値も小さくなることが観察された。一方、ロッドに対してチャンネル方向が垂直な場合、ロッド径の変化に伴う電流値の変化はほとんど認められなかった。

また、チャンネルに対してロッドが垂直な素子では、ドレイン電流値にほとんど差が認められないが、これは基板厚みが十分に薄いためひずみの影響を受けにくいことを示唆するものであり、薄膜基板を用いることでデバイス特性を損なわずに高いフレキシビリティが実現できることを示唆するものである。



(a)チャンネルがロッドに対して平行な場合



(b)チャンネルがロッドに対して垂直な場合

図 2.(2.2).13 ロッド径を変化させたときの  $I_d$ - $V_d$ 特性

( $V_g = +20 \sim -60$ )

### 5) 考察・今後の発展など

図 2.(2.2).6 に示したように、PN-OLET の外部量子効率 $\eta_{ext}$ はソース/ソース電圧の変化によって極大値を取る。この挙動は、ゲート電位とホールソース電位の変化に伴うチャンネル内の電子蓄積量とホール蓄積量の反転に起因すると考えられる。ただし、反転のタイミングは各電極の電位の関係から単純に予測されるものとは異なるので、両電荷の量のバランスは各有機層間や電極/有機層間の界面障壁など電極の電位の関係以外の要因の影響も受けている可能性が高い。

ペンタセンや C6-NTC などの有機半導体薄膜の電気抵抗は、TPD と Alq<sub>3</sub> からなる発光層の抵抗に比べて桁違いに小さいことから、両ソース電極間における電圧降下の大部分は発光層に集中していると考えられる。それゆえ、PN-OLET の電流・発光の立ち上がり電圧 (turn-on 電圧) は本来 Alq<sub>3</sub>/TPD を用いた OLED と同等の 3 V 以下にまで低減できるはずである。ところが、基本 PN-OLET 構造の最適化の過程で導入した CuPc や BCP など界面障壁低減層の効果によって研究開始当初と比べれば大幅な低電圧化に成功しているものの、基本 PN-OLET で達成できた立ち上がり電圧は 5~10 V であった。また、この主たる原因が電子ソースと n 型有機半導体層との間の余分な Alq<sub>3</sub>/TPD 層の存在にあると考えて導入した完全 PN-OLET 構造であったが、前述の通り現時点では完全構造による明確な動作電圧の低減を達成することができていない。ただし、その原因は、完全構造のコンセプトそのものではなく、完全構造の作成手法である「有機半導体薄膜のリフトオフ微細パターンニング法」およびその応用技術自体がまだ発展途上で、十分な最適化が終わっていないためにプロセス中の有機薄膜の物理的・化学的ダメージが依然として存在することにあると考えている。

また、スプリットゲート構造については、本構造の導入によって飛躍的な電流・発光の On/Off 比が達成

できたものの、期待していた電荷バランスの改善による発光効率の向上は観測されなかった。このことから、電子ソース/n型有機半導体層界面の余分な発光層の影響が素子特性において支配的な要素であることが伺われる。それゆえ、完全 PN-OLET 構造において十分な特性が達成された後にスプリットゲートと統合することによって、実用に適う素子特性が実現できると考えている。

以上より、PN-OLET の性能を向上するためには、今後(1)「有機半導体薄膜のリフトオフ微細パターニング法」およびその応用技術の最適化と(2)発光層に用いる材料の種類最適化の2点が求められるが、言い換えれば、この2つの課題を解決することによりPN-OLET 構造による実用に適う素子特性の実現も強く期待できるものと考えている。

なお、本研究で開発したスプリットゲートは、PN-OLET だけでなく単一材料系型の有機発光トランジスタの電荷バランス改善にも利用でき、さらに非発光のアンビポーラ素子特性にも新たな展開をもたらさうコンセプトであることを重ねて強調する。また、『研究方法』の項でも述べたが、PN-OLET の実現に向けた検討の過程で考案した「有機半導体薄膜のリフトオフ微細パターニング法」と応用技術は、本研究で作成した PN-OLET だけでなく、例えば有機集積回路における隣接する微細有機トランジスタ間のリーク電流を防止する切り離し加工(アイソレーション加工)や OLED ディスプレイの高精細画素パターニングなどさまざまな局面で応用が可能であり、有機エレクトロニクス産業において普遍的に重要な技術となる可能性がある。

## 6) 関連特許

基本特許(当該課題の開始前に出願したもので、当該課題の基本となる技術を含む特許)について  
2003年7月15日出願、「有機半導体装置およびその製造方法、並びに表示装置」、発明者:八尋 正幸、出願人:国立大学法人京都大学・日本電信電話(株)・パイオニア(株)・(株)日立製作所・三菱化学(株)・ローム(株)、特開 2005-38631、発光トランジスタの原理全般に関連する特許

・2004年1月31日出願、「有機半導体装置、並びにそれを用いた表示装置および撮像装置」、発明者:菅沼直俊・安達千波矢、出願人:国立大学法人京都大学・日本電信電話(株)・パイオニア(株)・(株)日立製作所・三菱化学(株)・ローム(株)、特開 2005-209455、スプリットゲート電界効果トランジスタに関する特許、PCT Int. Appl. WO2005/072018

・2004年8月30日出願、「有機半導体発光装置およびそれを用いた表示装置」、発明者:菅沼直俊、出願人:国立大学法人京都大学・日本電信電話(株)・パイオニア(株)・(株)日立製作所・三菱化学(株)・ローム(株)、特願 2004-250601、PN ヘテロ接合型有機発光トランジスタ構造の着想の基になった特許

## 7) 研究成果の発表

(成果発表の概要)

1. 原著論文(査読付き)	2 報
2. 上記論文以外の発表	国内誌 2 報
3. 口頭発表	招待講演:2 回、応募講演:11 回(国際学会 2 回、国内学会 9 回)
4. 特許出願	出願済み特許:2 件 (国内 2 件、国外 0 件)
5. 受賞件数	2 件

(1)原著論文

- 1) Naotoshi Suganuma, Noriyuki Shimoji, Yoshiaki Oku and Kazumi Matsushige: 「Novel Organic Light-Emitting Transistors with PN-Hetero-Boundary Carrier Recombination Sites Fabricated by Lift-off Patterning of Organic Semiconductor Thin Films」, *Journal of Materials Research* **22**, 2982-2986 (2007).
- 2) Naotoshi Suganuma, Noriyuki Shimoji, Yoshiaki Oku, Suguru Okuyama and Kazumi Matsushige: 「Organic Light-Emitting Transistors with Split-Gate Structure and PN-Hetero-Boundary Carrier Recombination Sites」, *Organic Electronics*, (2008), in Press

(2)上記論文以外による発表

- 1) FPD Magazine E Express 2006 年 9 月 15 日号に掲載  
第 67 回応用物理学会学術講演会でのスプリットゲート素子に関する発表内容(国内学会 4)が特集された
- 2) FPD Magazine E Express 2006 年 8 月 15 日号に掲載  
オルガテクノ® 2006 「有機テクノロジー展示会/国際会議」(国内学会 5)での PN 接合有機発光トランジスタに関する内容が特集された

(3)口頭発表

【招待講演】

- 1)菅沼直俊、松重和美:「横型 PN ヘテロ構造を有する有機発光トランジスタの開発」、東京ビックサイト、高分子学会 印刷・情報記録・表示研究会 07-2 印刷・情報記録・表示研究会 発光性有機トランジスター有機 EL 素子と有機トランジスタの融合ー、2007 年 7 月 18 日
- 2) 菅沼直俊、松重和美:「有機/金属・絶縁膜界面の制御による有機 TFT の高性能化と応用デバイスの開発」、東京理科大学 森戸記念館、日本学術振興会 情報科学用有機材料第 142 委員会 有機光エレクトロニクス部会第 12 回研究会、2006 年 2 月 22 日

【国際学会(審査あり)】

- 1) N. Suganuma, N. Shimoji, Y. Oku, K. Matsushige: 「Lateral PN-hetero-boundary organic light-emitting transistors with split-gate structure」、メルパルク長野(長野県長野市)、EM-NANO 2007 (2007 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies)、2007 年 6 月 19 日(水)~22 日(金)
- 2) N. Suganuma, N. Shimoji, Y. Oku, K. Matsushige: 「Novel Organic Light-Emitting Transistors with PN-hetero-boundary Carrier Recombination Sites Fabricated by Lift-off Patterning of Organic Semiconductor Thin Films(S13.4)」, Hynes Convention Center & Sheraton Boston Hotel, Boston, MA, USA)、2006 Material Research Society Fall Meeting、2006 年 11 月 27 日(月)~12 月 1 日(金)

【国内学会】

- 1) 香取重尊・小松徳太郎・栗原 隆・下地規之・松重和美 「ポリイミド薄膜基板上に形成した超薄型有機フレキシブル FET 素子の特性」千歳アルカディア・プラザ、電子情報通信学会研究会、2006 年 8 月 25 日
- 2) 菅沼直俊、下地規之、松重和美、「PN 発光トランジスタの特性向上のための薄膜パターンニング技術の

研究-PN 接合有機発光トランジスタ (5)」、北海道工業大学、第 68 回応用物理学会学術講演会、2007 年 9 月 8 日

3) 菅沼直俊、下地規之、奥良彰、奥山優、松重和美、「スプリットゲート型 PN 接合有機発光トランジスタ - PN 接合有機発光トランジスタ (4)」、北海道工業大学、第 68 回応用物理学会学術講演会、2007 年 9 月 8 日

4) 菅沼直俊、下地規之、奥良彰、松重和美:「スプリットゲート有機発光トランジスタ」、東京ビックサイト、オルガテクノ® 2007 「有機テクノロジー展示会/国際会議」、2007 年 7 月 18 日-20 日

5) 菅沼直俊、下地規之、奥良彰、松重和美:「スプリットゲートによるアンビポーラ TFT の電荷バランス制御-PN 接合有機発光トランジスタ (3)」、立命館大学草津キャンパス、第 67 回応用物理学会学術講演会、2006 年 9 月 1 日

6) 菅沼直俊、下地規之、奥良彰、松重和美:「PN 接合有機発光トランジスタ」、パシフィコ横浜、オルガテクノ® 2006 「有機テクノロジー展示会/国際会議」、2006 年 7 月 25 日-27 日

7) 菅沼直俊、下地規之、奥良彰、松重和美:「有機薄膜微細パターンニング法による PN 接合有機発光トランジスタ」、国立大学法人京都大学吉田キャンパス、ナノ学会第4回大会、2006 年 5 月 19 日-21 日

8) 菅沼直俊、下地規之、奥良彰、松重和美:「PN 接合有機発光トランジスタ (2)-基板処理プロセスの改善による素子特性の向上」、武蔵工業大学、第 53 回応用物理学関係連合講演会、2006 年 3 月 25 日

9) 菅沼直俊、下地規之、奥良彰、松重和美:「PN 接合チャンネルを有する有機発光トランジスタの作製」、徳島大学、第 66 回応用物理学会学術講演会、2005 年 9 月 11 日

(4)特許出願

	出願日	発明の名称	発明者	出願人	特許番号
1)	2006. 9. 28	有機材料装置の製造方法	菅沼直俊 奥良彰 下地規之	国立大学法人京都大学・日本電信電話(株)・パイオニア(株)・(株)日立製作所・三菱化学(株)・ローム(株)	特開 2008-085200
2)	2007. 6. 29	半導体装置および半導体装置の製造方法、ならびに表示装置	香取重尊、 栗原隆	国立大学法人京都大学・日本電信電話(株)・パイオニア(株)・(株)日立製作所・三菱化学(株)・ローム(株)	特願 2007-173283

- 1) 完全 PN-LET 構造の作成方法を含んだ有機薄膜の多層パターンニングの手法に関する特許
- 2) 基板厚さを極限的に薄くしてひずみを回避する素子構造に関する部分と、そのような素子を溶液およびロッドを用いて剥離する技術に関する部分



(5) 受賞件数:2 件

- 1) 国立大学法人京都大学国際融合創造センター（菅沼直俊、下地規之、奥良彰、松重和美）、**ポスター賞**:「PN 接合有機発光トランジスタ」、2006 年 7 月 26 日、オルガテクノ® 2006 「有機テクノロジー展示会/国際会議」（国内学会 6）
- 2) Naotoshi Sugauma, Noriyuki Shimoji, Yoshiaki Oku, Kazumi Matsushige, **Outstanding Meeting Paper**: “Novel Organic Light-Emitting Transistors with PN-hetero-boundary Carrier Recombination Sites Fabricated by Lift-off Patterning of Organic Semiconductor Thin Films” (S13.4), 2006 年 11 月 27 日、2006 MRS Fall Meeting（国際学会 2）

### (3)有機薄膜太陽電池の作製

(分担研究者名：伊藤紳三郎 所属機関名：国立大学法人京都大学)

#### 1)要旨

国立大学法人京都京都大学と5社(日本電信電話(株)、パイオニア(株)、三菱化学(株)、ローム(株)、(株)日立製作所)による包括的産学融合アライアンスにおいて見出した研究成果を基に、交互吸着法により複数の機能を有する層を精密に構築した「機能複合素子」と光捕集能と正孔輸送能に優れた有機共役材料と電子輸送能と安定性に優れた金属酸化物を複合化した「有機-無機複合素子」の二通りの素子構造を対象に本プロジェクトを開始した。「機能複合素子」については、モデル系を用いて動作原理を実証するとともに、交互吸着法の特長を活かして界面構造と素子特性の関係を詳細に検討し、界面でのわずかに1 nmの構造の違いが素子性能を決定づけていることを明らかにした。これらの知見を基に素子構造を検討した結果、PNヘテロ接合膜を交互吸着法により精密に設計することによって素子特性を向上できることを見出した。その結果、エネルギー変換効率は0.25%にまで向上した。一方、「有機-無機複合素子」ではモデル系を用いて多孔膜の効果を実証することができた。また、交互吸着法による複合化にも同時に取組み、成膜法を確立するとともに得られた薄膜が導電性を有することを実証した。

次年度には、PNヘテロ接合膜をベースとした「PN接合素子」を検討し、膜構造の最適化を行った。その結果、吸収した光量に対する光電変換効率(IQE)は50%以上にも達することが分かった。この値は、ウェットプロセスのみで作製した多層型有機薄膜太陽電池としては最高の変換効率である。しかし、最適化した光捕集層の膜厚はわずか10 nmであるため、エネルギー変換効率は低いままであった。そこで、素子中に存在している光捕集にも電荷輸送にも寄与しない不活性化化合物を光捕集等の機能を有する化合物に置き換えることを検討した。その結果、エネルギー変換効率は飛躍的に増加し、およそ1%にまで向上した。「有機-無機複合素子」については、無機半導体界面に有機色素を化学修飾することにより、電荷分離効率を大幅に向上できることを実証した。また、交互吸着膜により作製した複合膜についても光電変換機能を示すことを実証した。

最終年度では、デバイス化に用いる素子構造の検討を年度当初に行った。これまでに得られた知見から総合的に検討した結果、光捕集効率の向上が最も重要な課題であると判断し、不活性層の活性化に重点を置いた交互吸着膜・バルクヘテロ接合膜・TiO<sub>x</sub>膜を複合化したハイブリッド太陽電池をデバイス化に用いる素子構造として採用した。ハイブリッド化による効果を検証した結果、

2005	2006	2007
<b>機能複合素子</b> 交互吸着による機能複合素子 動作原理の実証 界面効果の実証 <b>η ~ 0.25%</b>	<b>PN接合素子</b> 交互吸着とスピノコートによるPN接合多層素子 交互吸着膜構造の最適化 <b>IQE ~ 50%</b> 不活性層の活性化 <b>η ~ 0.96%</b>	<b>ハイブリッド素子</b> ハイブリッド素子 交互吸着膜・バルクヘテロ膜・TiO <sub>x</sub> 膜のハイブリッド化 <b>η ~ 1%</b>
<b>有機-無機複合素子</b> TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> 多孔膜系 多孔膜効果の実証 <b>η ~ 0.1%</b> 交互吸着膜系 膜作製条件確立 導電性の実証	TiO <sub>2</sub> 多孔膜系 色素修飾効果の実証 <b>η ~ 0.24%</b> 交互吸着膜系 光電変換能の実証	バルクヘテロ素子 熱処理最適化 <b>η ~ 2.9%</b> 狭バンドギャップ ポリマー素子 <b>η ~ 3.0%</b>

図 3.1. 3年間の研究成果概要

交互吸着膜は光捕集能に加えて整流特性も向上し、短絡電流、開放電圧がともに増加することを実証した。バルクヘテロ接合膜を用いた素子では、その広い電荷分離界面ゆえに短絡電流を大幅に増加させることができた。バルクヘテロ接合膜のみでのエネルギー変換効率は2.9%に達成した。当初目標である4%を実現するためにはさらに光捕集効率を向上する必要があると判断し、より長波長の太陽光を吸収可能な狭バンドギャップポリマー(LBP)の合成を行い、バルクヘテロ接合膜による素子作製を行った。現状で

は素子構造の最適化を行っていないため外部量子収率は30%程度にとどまり、従来素子の半分程度の値であるにもかかわらず、得られた短絡電流は従来素子を上回るものであり、エネルギー変換効率では3%を達成した。この結果は、光捕集能は従来化合物の2倍のポテンシャルを有することを示しており、最適化により当初目標の4%を超えることは確実である。また、TiO<sub>x</sub>膜についてはAl電極による有機薄膜層の劣化を阻止することにより素子特性の再現性が飛躍的に向上することが分かった。さらに、Al電極との電子的接合を改善し、FFの向上効果も有することを明らかにした。このように複数の要素技術を並行して詳細に検討した結果、現時点では統合に至っていないものの、これらの技術を統合することによって当初目標を超える高効率な有機太陽電池を開発する指針を得ることができた。(図3.1)

## 2) 目標と目標に対する結果

### ①目標：有機太陽電池デバイスの構築・光電変換効率 $\geq 0.5\%$

結果：光電変換効率は目標値には及ばなかったものの0.25%を達成し、ウェットプロセスの多層型有機薄膜太陽電池としては最高性能を示すことができた。

### ②目標：太陽電池の製造プロセス化技術の基礎を確立、高効率化・光電変換効率 $\geq 4\%$

結果：デバイス化のためにスケールアップした交互吸着膜製造装置を作製した。不活性材料を活性材料に置き換えることにより、光電変換効率を1%にまで向上することができた。

### ③目標：試作した太陽電池で発電し、デバイスを駆動させる。(補助電源あり)

結果：交互吸着膜・バルクヘテロ接合膜・TiO<sub>x</sub>膜を複合化したハイブリッド素子における個々の要素を最適化し、光電変換効率2.9%を達成した。また、LBPを用いた素子では光電変換効率3%を達成した。個々の要素技術の向上を優先した結果、統合には至らなかったものの、調和のとれた統合を実現すれば目標の光電変換効率を超えることが確実となった。

## 3) 研究方法

本課題の基盤技術である交互吸着法についてまず初めに説明する。交互吸着法とは、正または負に帯電した基板に電荷有する化合物を静電引力により吸着させる方法である。負電荷を持つ基板を例にとると、図3.2のように正に帯電した化合物を溶解した水溶液中に浸漬すると、静電引力により正に帯電した化合物が負に帯電した基板表面に吸着する。吸着により基板表面が正電荷の化合物で覆われると、基板表面の電荷は正電荷を帯びるので、正電荷の化合物は自動的に吸着が停止する。したがって、1回の吸着により形成される正電荷化合物の膜厚はわずか数nmにとどまる。また、過剰に吸着した成分は純水等で洗浄することにより取り除くことができるので、1回の吸着量は定量的に再現することができる。続いて、負電荷を有する化合物が溶解した水溶液に浸漬すると、同様に静電引力により負電荷化合物が吸着し、表面電荷が反転すると吸着は停止する。この吸着操作を必要な回数だけ繰り返すことにより、所望の膜厚をナノメートルの精度で制御した超薄膜を簡便に得

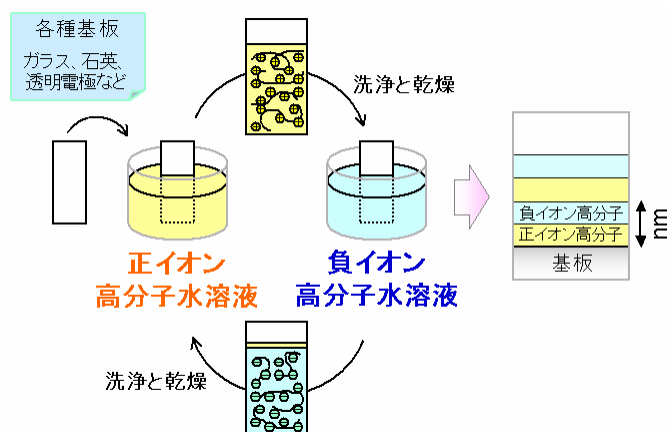


図 3.2. 交互吸着膜の作製工程

る。この吸着操作を必要な回数だけ繰り返すことにより、所望の膜厚をナノメートルの精度で制御した超薄膜を簡便に得

ることができる。同手法は Roll-to-Roll プロセスへの展開が既になされており、大面積化、大量生産に向けたウェットプロセスによる超薄膜作製法である。

本課題で検討した素子のうち交互吸着法を利用した素子の構造と作製方法について以下に順に概説する。

【機能複合素子】素子構造の模式を図 3.3 に示す。ITO 基板上にポリアニオンである PEDOT:PSS と Ru 錯体色素を側鎖に有するポリカチオンを用いて交互吸着法により多層膜を作製し、その上に電子アクセプターであるフラーレンを含むフィルムをスピコート法などの手法により作製する。PEDOT:PSS は正孔輸送能優れ、Ru 錯体色素を有する高分子は光捕集能に優れている。これらを交互に積層した交互吸着膜は、光捕集能と正孔輸送能とを併せ持つ機能複合層として機能する。本課題ではこのような層構造を有する素子を機能複合素子と名付けた。

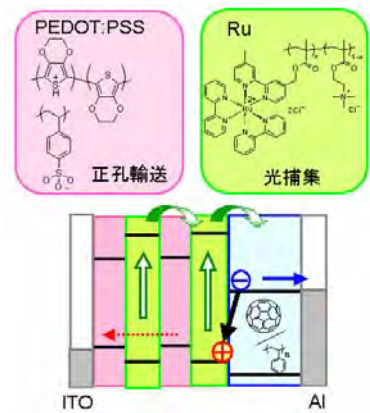


図 3.3. 機能複合膜の素子構造

【PN接合素子】代表的な素子構造を図3.4に示す。ITO基板上にエチレングリコールを添加したPEDOT:PSS水溶液をスピコートし、厚さ80 nmの正孔輸送層を作製した。熱処理により不溶膜としてから、PPVの前駆体カチオンとPSSアニオンを用いて交互吸着法により所望の膜厚の光捕集層を精密に構築した。さらに、電子アクセプターであるフラーレンを80 wt%含むポリスチレン膜をスピコート法により作製した。この素子の特長は、成膜工程がすべてウェットプロセスでありながら、ドライプロセスである真空蒸着により作製した多層素子のように精密に光捕集膜の膜厚を制御している点である。

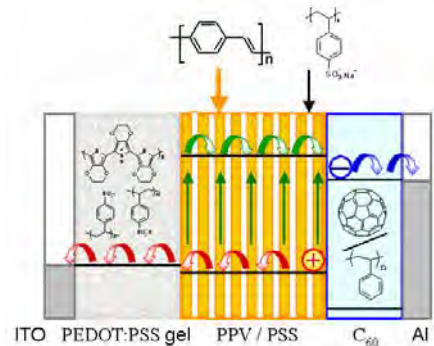


図 3.4. PN 接合素子の素子構造

【ハイブリッド素子】代表的な素子構造を図 3.5 に示す。PPV/PSS層まではPN接合素子と同じ構造である。その上には、電子アクセプターのフラーレンだけではなく、光捕集と正孔輸送能を兼ね備えたP3HTとのブレンド膜をスピコートにより作製した。このブレンド膜はバルクヘテロ接合膜と同じ構造である。さらにその上にTiO<sub>2</sub>膜をゾル・ゲル法により作製し、最後にAl電極を蒸着した。バルクヘテロ接合膜の電極界面にナノ薄膜を導入している点が特長である。

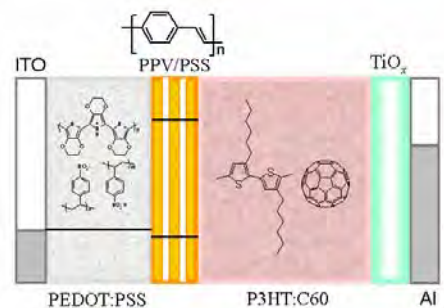


図 3.5. ハイブリッド素子の素子構造

#### 4) 研究結果

初年度に検討した「機能複合素子」については、まず溶液系でのモデル実験により光電変換特性の動作原理の実証を行った<sup>1-5)</sup>。さらに、交互吸着法により様々な界面構造を設計・構築し、素子特性との関係を詳細に検討した結果、電荷分離界面でのわずか1 nmの構造の違いが素子性能を決定づけていることを明らかにした<sup>9,12)</sup>。これらの知見を基に、光捕集能を有するPPV層と電子輸送能を有するフラーレン層との界面構造を最適化したPN接合膜を交互吸着法により精密に構築することにより、エネルギー変換効率は0.25%にまで向上した<sup>8,9)</sup> (図3.6)。一方、「有機-無機複合素子」ではモデル系を用いて多孔膜による電



荷分離界面の増加効果を実証することができた。また、 $\text{SnO}_2$ や $\text{TiO}_2$ ナノ粒子と電解質高分子を用いた交互吸着膜による有機-無機材料の複合化にも同時に取組み、成膜法を確立するとともに得られた複合膜が導電性を有することを実証した。市販の $\text{SnO}_2$ ナノ粒子の粒径は15 nmであったためナノメートルの精度での膜厚制御が困難であったが、(株)日立製作所が開発した粒径4 nmの $\text{TiO}_2$ 粒子を導入することによって厚さ数nmのナノ複合膜を実現することができた。

次年度には、PN接合素子の構造最適化と光電変換効率の定量化を行った。その結果、わずか10 nmのPPV光捕集膜から $1 \text{ mA cm}^{-2}$ 近い短絡電流が得られ、吸収した光に対する光電変換効率すなわち内部量子収率(IQE)は50%以上にも達することが分かった<sup>9,10)</sup>。この値は、ウェットプロセスのみで作製した多層構造を有する有機薄膜太陽電池としては最高の変換効率である。また、この結果は同時に10 nmのPPV光捕集膜では得られる光電流に限界があることを示しており、光捕集能を向上させることが最も重要な課題であることを明確にした。そこで、素子中に存在している光・電子的に不活性な化合物を光捕集能の高い化合物に置き換えることを検討した。

その結果、PPVのカウンターアニオンとして用いていたPSSをPPVアニオン(MPS-PPV)に、フラーレンのバインダーとして用いていたポリスチレンをP3HTに、さらに可視域に吸収を持たない $\text{C}_{60}$ を可視域に吸収帯を有する $\text{C}_{70}$ に置き換えた素子を作製することにより、エネルギー変換効率はおよそ1%にまで向上した<sup>11)</sup>(図3.7)。結果的に得られた素子構造は、PPV/MPS-PPVの交互吸着膜とP3HTと $\text{C}_{70}$ のバルクヘテロ接合膜のハイブリッド構造を有しており、同構造が素子特性の向上に有効であることを見出すきっかけとなった。また、「有機-無機複合素子」については、無機半導体界面に有機色素を化学修飾することにより、電荷分離効率を大幅に向上できることを実証した<sup>6,7)</sup>。また、交互吸着膜により作製した複合膜についても光電変換機能を示すことを実証した。

最終年度では、交互吸着膜・バルクヘテロ接合膜・ $\text{TiO}_x$ 膜を複合化したハイブリッド太陽電池がデバイス化に最も適した素子構造であると判断し、同素子構造の研究に焦点を絞った。ハイブリッド化による効果を検証した結果、正極界面に導入した交互吸着膜は光捕集能に加えて整流特性の向上にも寄与し、短絡電流、開放電圧をともに増加する効果を有することを実証した<sup>11)</sup>。また、バルクヘテロ接合膜の熱処理条件の検討を窒素雰囲気下のグローブボックス中にて行った。従来は真空オープン内にて行っていたため、昇温および降温に時間を要し、正確な熱処理条件を検討するのが困難であったが、グローブボックス

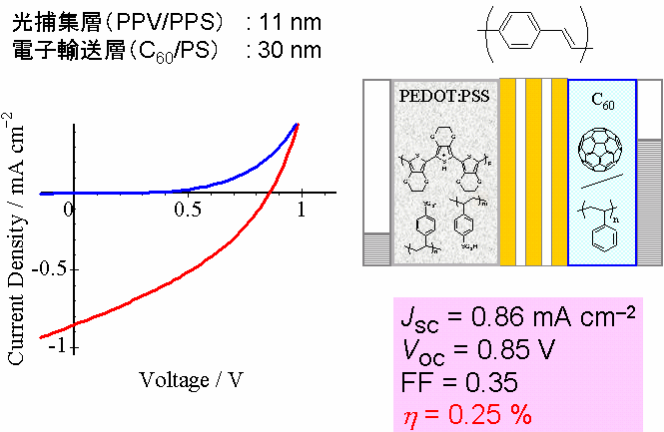


図 3.6. 最適化した PN 接合素子の素子特性と構造

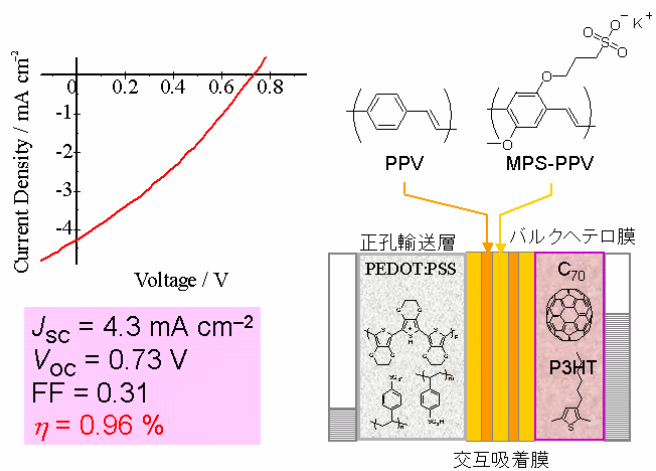


図 3.7. 光捕集材料を導入した PN 接合素子の素子特性と構造

の導入により、熱処理条件を詳細に検討することができた。その結果、重量組成比1:0.8のP3HTとPCBMのブレンド膜を用いた素子では150 °C、30分のアニール処理を施すことによりエネルギー変換効率2.9%を達成することができた。同グローブボックスは(株)日立製作所のリースにより導入したものであり、デバイス開発のノウハウを有する企業との連携の成果である。一方で、さらなる光捕

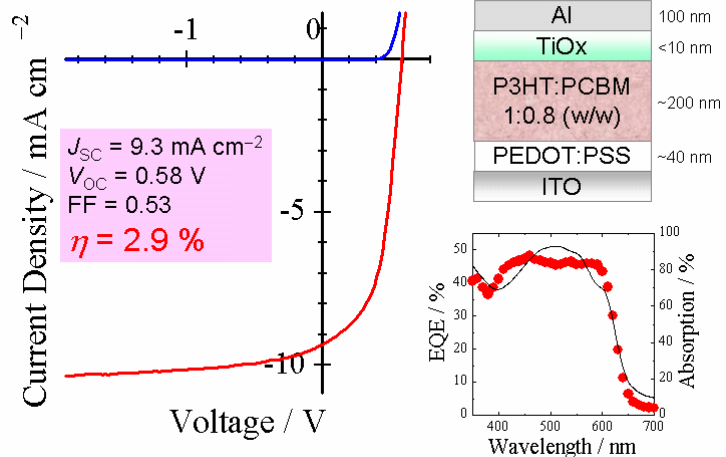


図 3.8. P3HT/PCBM バルクヘテロ接合素子の素子特性と構造

集効率の向上を目指して、より長波長領域にまで吸収帯を有するLBPの合成を行った。バルクヘテロ接合膜による素子特性を評価したところ、外部量子収率(EQE)は30%程度にとどまり、熱処理条件を最適化したP3HT/PCBM素子の半分程度の値であった。しかし、得られた短絡電流はP3HT/PCBM素子を上回るものであり、PCBMに換えてPC<sub>71</sub>BMを用いた素子ではエネルギー変換効率3%を達成した(図3.9)。この結果は、LBPの光捕集能はP3HTの2倍のポテンシャルを有していることを示しており、最適化により当初目標の4%を超えることは確実である。また、負極界面に導入したTiO<sub>x</sub>膜については、Al電極との電子的接合の改善によりFFが向上することを明らかにした。また、Al電極蒸着時における有機薄膜層の劣化を防止する効果もみられ、素子特性の再現性が飛躍的に向上した。

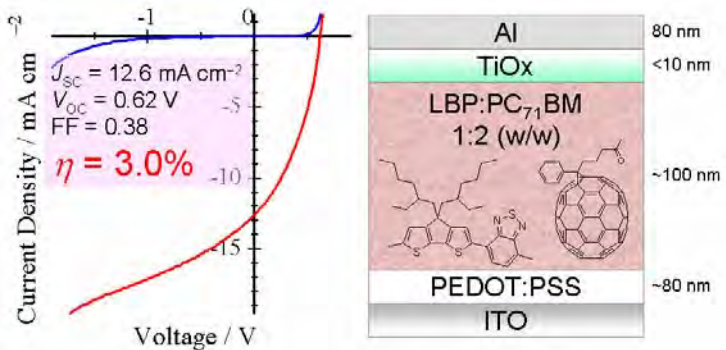


図 3.9. LBP/PC<sub>71</sub>BM バルクヘテロ接合素子の素子特性と構造

### 5) 考察・今後の発展等

最終年度に検討したバルクヘテロ接合膜による素子については、P3HT/PCBMの組み合わせで $J_{sc} = 9.3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.58$ ,  $FF = 0.53$  の素子特性を実現し、エネルギー変換効率では 2.9% を達成した。図3.10に示すように、P3HTの吸収端を 620 nm 程度として、AM1.5G の太陽光から変換できる最大の電流密度を求めると、およそ $15 \text{ mA cm}^{-2}$  程度

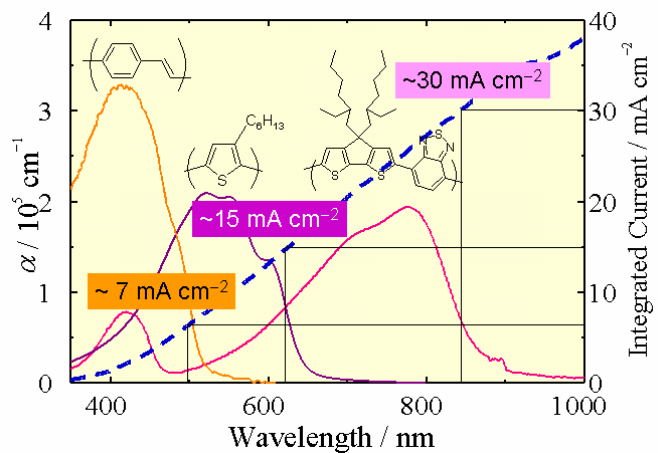


図 3.10. 各種共役高分子の吸光係数(実線)と太陽光から取り出し可能な最大電流の理論値(破線)

であるので、EQEとしてはすでに 50% を超える値に達していると予想される。実際のEQE測定は 50% を下回っているが、測定順序の関係から素子が既にやや劣化している可能性がある。現状ではアニール条件の最適化のみを行ったが、膜厚や組成等をさらに最適化することにより  $J_{SC} > 10 \text{ mA cm}^{-2}$  を実現できる見込みをすでに得ている。つまり、バルクヘテロ接合膜のみの素子でもエネルギー変換効率として 3.5% 以上がすでに見込まれる。

一方、LBPとPCBMとの組み合わせでは、逆バイアス条件で光電流が増大し続けていることから、素子構造の最適化により光電流のさらなる増加が見込まれる。LBPの吸収端を 840 nm 程度として同様に最大取り出し電流を評価すると、P3HTのおよそ2倍の  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  と計算される。したがって、現状のEQEは 30% 程度であるが、50% 程度に改善するだけで短絡電流値は  $J_{SC} \approx 15 \text{ mA cm}^{-2}$  にまで増加すると期待され、LBPの光捕集能力の高さを実証することができた。

これまでの成果を基に、今後期待される素子特性の向上について試算した結果を次表にまとめた(図 3.11)。

【P3HT】 P3HTを用いた素子では、バルクヘテロ接合膜の膜厚や組成等をさらに最適化することにより、EQEとして 60% 程度にまで改善可能であると期待される。実際、 $J_{SC}$  としては  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  に達しつつあるので、エネルギー変換効率としては  $10 \times 0.6 \times 0.6 \approx 3.6\%$  が見込まれる。したがって、 $J_{SC} > 10 \text{ mA cm}^{-2}$ 、 $FF \approx 0.6$  の特性を保持したまま、PPV交互吸着膜とのハイブリッドにより開放電圧が現状の 0.6 V から 0.7 V に改善すれば、エネルギー変換効率は  $10 \times 0.7 \times 0.6 = 4.2\%$  と計算され、すでに目標値である 4% を超えることが予想される。



	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	$V_{OC} / \text{V}$	FF	$\eta / \%$
 P3HT	現状	9.3	0.58	0.53 2.9
	最適化	>10	~0.6	~0.6 >3.6
	ハイブリッド化	>10	>0.7	~0.6 >4.2
	理論限界	~15	0.8	~0.6 ~7
 LBP	現状	12.6	0.62	0.38 3.0
	最適化	~15	~0.6	~0.55 >4.9
	ハイブリッド化	~15	>0.7	~0.55 >5.8
	(P3HT並み)	20	>0.7	~0.6 >8.4
	理論限界	~30	0.8	~0.6 ~14

図 3.11. 単層素子での素子特性の試算

【LBP】 LBPを用いた素子では、バルクヘテロ接合膜の膜厚や組成等を最適化することにより、EQEとして 50% 程度にまで改善できると期待されるので、 $J_{SC}$  としては  $\sim 15 \text{ mA cm}^{-2}$  を見込める。電荷輸送特性は P3HTほど高くないため、FFはやや低めの 0.55 程度であると見積もれば、エネルギー変換効率としては  $\sim 15 \times 0.6 \times 0.55 \approx 4.9\%$  が見込まれる。同様に、PPV交互吸着膜とのハイブリッドにより開放電圧が 0.7 V に改善するとしてエネルギー変換効率を求めると、 $15 \times 0.7 \times 0.55 = 5.8\%$  と計算され、こちらの系でも目標値の 4% を超えることはほぼ確実である。さらに、LBPの電荷輸送性を補完する工夫をすることにより、EQEをP3HT系と同じく 60% 以上にまで向上することができれば、エネルギー変換効率として  $20 \times 0.7 \times 0.6 = 8.4\%$  も実現可能な範囲である。以上のように、現状では統合に至っていないものの、各要素技術を統合することによって当初目標(4%)を大幅に超える高効率な有機太陽電池を開発する指針を得ることができた(図3.11)。以上の推算は、光吸収後の電荷発生と輸送過程を最適化するという技術目標を達成することにより得られる結果である。これにさらに、実用素子としての光学的設計(例えばタンデム化による積層や多重反射波の利用)や電気的設計などを加味することにより、理論限界により接近できる可能性がある。



最後に、同課題により開発してきた素子の短絡電流値(青丸)とエネルギー変換効率(赤四角)の変遷を図3.12に示す。機能複合素子では、短絡電流は $1 \text{ mA cm}^{-2}$ 、エネルギー変換効率も 0.25% にとどまっていたが、PN接合素子の構造最適化とともに不活性層の活性化による光捕集効率を改善した結果、短絡電流は数 $\text{mA cm}^{-2}$ へ増加し、エネルギー変換効率も 1% にまで向上した。そして最終年度では、LBP

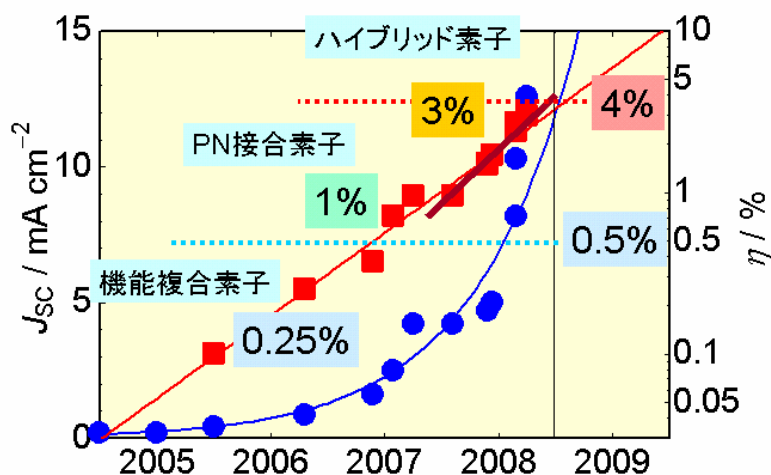


図 3.12. 本研究での短絡電流と変換効率の変遷

図 3.12 ●短絡電流値 ■エネルギー変換効率  
を用いたバルクヘテロ接合素子により、短絡電流は $\sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$ にまで増加し、エネルギー変換効率 3% を達成することができた。エネルギー変換効率を表す右軸が対数表示であることから分かるように、この3年間で素子特性を文字通り指数関数的に増加させることができた。最終年度の開発スキームを維持すれば、2008年度半ばには 4% を超えることが予測され、さらに協働企業の素子化技術を活用すれば、さらに性能は向上するものと期待される。(図3.12)

## 6) 関連特許

基本特許(当該課題の開始前に出願したもので、当該課題の基本となる技術を含む特許)について

1) 出願日：平成15年5月7日、名称：「交互積層構造を有する高分子薄膜、これを用いた光電素子、及び太陽電池」、発明者：伊藤紳三郎、大北英生、出願人：国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、パイオニア(株)、三菱化学(株)、ローム(株)、(株)日立製作所、出願番号：特願2003-129380

【概要】多層構造からなる有機薄膜太陽電池における層構造をナノメートルの精度で構築する技術を含む当該課題の最も基本となる特許である。

2) 公開日：平成16年12月16日、名称：「交互積層構造を有する高分子薄膜、これを用いた光電素子、及び太陽電池」、発明者：伊藤紳三郎、大北英生、出願人：国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、パイオニア(株)、三菱化学(株)、ローム(株)、(株)日立製作所、公開番号：特開2004-356626

【概要】上記特許1に固体素子の実施例を加えた優先権主張による特許である。

3) 出願日：平成16年11月1日、名称：「多層構造の有機薄膜を有する光電素子、その製造方法、及び太陽電池」、発明者：伊藤紳三郎、大北英生、出願人：国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、パイオニア(株)、三菱化学(株)、ローム(株)、(株)日立製作所、出願番号：特願2004-317552

【概要】交互吸着膜の相互貫入性に着目し、異なる機能を有する材料を交互に積層することにより構築した複数の機能を有する機能複合素子に関する基本特許である。

4) 出願日：平成17年9月2日、名称：「グラフト薄膜を用いた光電素子及び太陽電池」、発明者：伊藤紳三郎、辻井敬亘、大北英生、出願人：国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、パイオニア(株)、三菱化学(株)、ローム(株)、(株)日立製作所、出願番号：特願2005-235794

【概要】透明電極基板に機能モノマーを精密重合法することにより高密度なグラフト鎖を任意の順列で作製した光電変換素子に関する特許であり、有機-無機複合膜の基本技術が含まれる。

7) 研究成果の発表

(成果発表の概要)

1. 原著論文(査読付き)	13 報 (筆頭著者: 13 報、共著者: 該当なし)
2. 上記論文以外による発表	国内誌: 2 報、国外誌: 該当なし、書籍出版: 該当なし
3. 口頭発表	招待講演: 11 回、主催講演: 2 回、応募講演: 53 回
4. 特許出願	出願済み特許: 1 件 (国内 1 件、国外:0 件)
5. 受賞件数	1 件

1. 原著論文(査読付き)

1) T. Fushimi, A. Oda, H. Ohkita, S. Ito, "Photocurrent Generation in Heterostructured Ultrathin Films Fabricated by Layer-by-Layer Deposition of Polyelectrolytes Bearing Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(II) and Ferrocene Moieties", *Langmuir*, **21**, 1584-1589 (2005).

2) T. Fushimi, A. Oda, H. Ohkita, S. Ito, "Fabrication and Electrochemical Properties of Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Polymer Films Bearing Ferrocene Moieties", *Thin Solid Films*, **484**, 318-323 (2005).

3) T. Sakakiyama, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, Y. Tsujii, T. Fukuda, "Fabrication and Electrochemical Properties of High-Density Graft Films with Ferrocene Moieties on ITO Substrate", *Chem. Lett.*, **34**, 1366-1367 (2005).

4) H. Ohkita, K. Sakai, S. Ito, "Photoelectrochemical Properties of Nano-Structured Polymer Ultrathin Films on Conductive Substrates", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**, 707-710 (2005).

5) S. Ito, J. Kuno, K. Yamashita, M. Ohoka, H. Ohkita, Y. Tsujii, T. Fukuda, "Photofunctional Ultrathin Films by High-Density Graft Polymerization", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**, 687-690 (2005).

6) N. Kudo, Y. Shimazaki, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, "Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells Based on Conducting Polymer and SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Chemically Modified with Fullerene Derivative", *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **91**, 1243-12347 (2007).

7) N. Kudo, S. Honda, Y. Shimazaki, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, "Improvement of Charge Injection Efficiency in Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells by Chemical Modification of Metal Oxides with Organic Molecules", *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183513-3 (2007).

本論文は、掲載誌において2007/05のTop 20 Most Downloaded Articlesとして紹介され重要成果との評価を受けています。

8) M. Ogawa, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, "Improvement in Conductive and Photovoltaic Properties of Layer-by-Layered Poly(*p*-phenylenevinylene) Thin Films by Low-Temperature Conversion", *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 223107-3 (2007).

9) H. Benten, M. Ogawa, H. Ohkita, S. Ito, "Design of Multilayered Nanostructures and Donor-Acceptor Interface in Solution-Processed Thin-Film Organic Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1563-1572 (2008).

本論文は、掲載誌において2008/05のMost Accessed Articlesとして紹介され重要成果との評価を受けています。

10) S. Yamamoto, J. Guo, H. Ohkita, S. Ito, "Formation of Methanofullerene Cation in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells Studied by Transient Absorption Spectroscopy", *Adv. Funct. Mater.*, in press

本論文は、掲載誌においてAdvances in Advances として紹介され重要成果との評価を受けています。

11) M. Ogawa, M. Tamanoi, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, "Fabrication and Photovoltaic Properties of Multilayered Thin-Films Designed by Layer-by-Layer Assembly of Poly(*p*-phenylenevinylene)s", *Solar Energy Mater. Solar Cells*, submitted

12) K. Masuda, M. Ogawa, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, "Hybrid Solar Cells of Layer-by-Layer Thin Film with Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction", *Solar Energy Mater. Solar Cells*, submitted

13) H. Benten, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, "Layer-by-Layer Deposition Films of Copper Phthalocyanine Derivatives; Their Photoelectrochemical Properties and Application to Solution-Processed Thin-Film Organic Solar Cells", *Thin Solid Films*, submitted

## 2. 上記論文以外による発表

国内誌(国内英文誌を含む)

1) 伊藤紳三郎, 大北英生, "光電変換を目指した高分子機能材料の開発とナノ構造の設計", 日本化学繊維研究所講演集, **62**, 1-12 (2005).

2) 伊藤紳三郎, 大北英生, 小川倫弘, 増田幸治, "超薄膜技術によるプラスチック太陽電池の設計", 日本化学繊維研究所講演集, 印刷中

国外誌

該当なし

## 3. 口頭発表

招待講演

1) Shinzaburo Ito: 「Design of Layer-by-Layer Structures for Fabricating Polymer Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell」, Honolulu, Pacificchem 2005, 2005.12.

2) 伊藤紳三郎: 「交互吸着膜で構築された界面の設計と光電変換」, 東京, 日本液晶学会 分子配向エレクトロニクス研究フォーラム, 2006.4.14

3) Shinzaburo Ito: 「Design of Nano-Structured Layer-by-Layer Polymer Films for Photo-Electric Energy Conversion」, Taiwan, The 5th Polymer Physics Conference in Taiwan, 2006.6

4) 大北英生: 「ウェットプロセスによる高効率プラスチック太陽電池を開発」, 高分子学会事務局, 第15回ポリマー材料フォーラム 広報記者発表, 2006.11.7

5) 大北英生: 「マイクロ・フェムト秒過渡分光法による高分子薄膜太陽電池におけるキャリア生成および電荷再結合ダイナミクスの解明」, 京都国際会議場, 第56回高分子年次大会, 2007.5.31

6) 大北英生: 「p-nヘテロ接合型高効率電荷分離界面の構築法」, 京大会館, 第3回有機太陽電池シンポジウム, 2007.7.17

7) 大北英生: 「ウェットプロセスによるプラスチック太陽電池の作製と界面設計」, 東京都中小企業振興公社, 情報機構セミナー, 2007.8.22

- 8) 伊藤紳三郎:「高分子ナノ構造構築による光・電子機能制御」, 京都, 第48回マテリアルズ・テーラリング研究会, 2007.12.22
- 9) 大北英生:「有機太陽電池の作製・評価と界面設計～最新動向から光電変換プロセス挙動の解明まで～」, きゅりあん, 情報機構セミナー, 2008.5.15
- 10) 大北英生:「プラス電荷も運ぶフラーレン: 電子輸送性材料の両極性を実証」, 高分子学会事務局, 第57回高分子学会年次大会 広報記者発表, 2008.5.16
- 11) 大北英生:「総論 有機薄膜太陽電池の基礎と最新動向、高分子系有機薄膜太陽電池の現状と動向」, 総評会館, 電子ジャーナルテクニカルセミナー, 2008.6.5

#### 主催・応募講演

- 12) Hiroaki Bente:「Fabrication of PPV Ultrathin Films by Layer-by-Layer Deposition Technique and Their Application to Organic Solar Cells」, Tsukuba, The 7th AIST International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials, 2006.1.18
- 13) Hiroaki Bente:「Fabrication of the PPV Nanolayered Films by Layer-by-Layer Deposition Technique and Their Application to Organic Solar Cells」, Kyoto, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry, 2006.4.4
- 14) Naomi Kudo:「Photocurrent Generation of Layer-by-Layer Deposition Films Containing Copper Phthalocyanine Derivatives」, Kyoto, XXIst IUPAC Symposium on Photochemistry, 2006.4.4
- 15) Hiroaki Bente:「Design of Multilayered Nanostructures and Donor-Acceptor Interface in Thin-Film Organic Solar Cells by Layer-by-Layer Deposition Technique」, University of Cologne, XXIII International Conference on Photochemistry, 2007.7.31
- 16) Kohji Masuda:「Fabrication and Photovoltaic Properties of Layer-by-Layer Organic Ultrathin Films」, Metz, 2007 European Conference on Molecular Electronics, 2007.9.5
- 17) Hideo Ohkita:「Solution-Processed Multi-Layered Organic Thin-Film Solar Cells」, Metz, 2007 European Conference on Molecular Electronics, 2007.9.6
- 18) Kohji Masuda:「Hybrid Solar Cells of Layer-by-Layer Thin Film with Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction」, Fukuoka, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2007.12.6
- 19) Hideo Ohkita:「Solution-Processed Multilayered Polymer Solar Cells」, Fukuoka, 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2007.12.6
- 20) Michihiro Ogawa:「Multilayered Polymer Solar Cells Prepared by All Solution Processes」, San Francisco, 2008 MRS Spring Meeting, 2008.3.25

#### 4. 特許出願

	出願・公告等の日付	「発明の名称」	発明者氏名	出願人名	特許等の種類・番号
1)	平成19年 8月29日	光電変換素子、その製造方法、および太陽電池	伊藤紳三郎、 大北英生、増	国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、	特願 2007-222521

			田幸治	パイオニア(株)、三菱化学(株)、ローム(株)、(株)日立製作所	
--	--	--	-----	----------------------------------	--

1) 不活性層の活性化に関する研究から得られた成果であり、交互吸着膜とバルクヘテロ接合膜とをハイブリッドした素子に関する特許である。

#### 5. 受賞件数

1) 大北英生、2007年度光化学協会奨励賞 :「高分子系の光化学初期過程の解明と制御」, 2007.9.27

#### (4) 三次元光記録材料の開発

(分担研究者: 檜山爲次郎、大須賀篤弘、藤田静雄、中條善樹、所属機関名: 国立大学法人京都大学)

##### 1) 要旨

高密度光記録の実現には、媒体奥行き方向への光記録を可能とする高効率3次元光記録材料の開発が必要である。我々は、その実現方式として、段階的・二光子吸収(以後、二段階吸収と記す)および非線形二光子吸収(以後、二光子吸収と記す)の活用、積層光導波路構成と一括光再生の提案を行った。特に材料開発においては、二段階吸収方式、二光子吸収方式それぞれに関して、京大独自の高効率材料の分子設計を行い、高純度かつ高収率の合成法を確立した。また、光記録・再生の検証においては、多層記録および一括再生に適した光導波路型媒体を実現した。

##### 2) 目標に対する成果

###### ①目標: 三次元光記録材料の開発

結果: 二段階吸収方式、二光子吸収方式を提案し、それぞれの方式において最適な材料の分子設計および合成を行い、所定の目的を達成できる材料を実現できた。

- ・ 二段階的吸収方式においては、二段階吸収過程と屈折率変調反応を別々の分子種に機能分担させ、これら分子種間をエネルギー移動により連動させる新方式を開発した。
- ・ 二光子吸収方式においては、新規に合成した置換ポルフィリン化合物および有機ホウ素化合物が、熱効果を排除してなお大きな二光子吸収断面積を有することを証明した。

###### ②目標: 新たに開発した三次元光記録材料を用いた光記録特性の検証

結果: 二段階吸収方式、二光子吸収方式ともに光記録実験に成功し、開発した材料の有用性を実証することが出来た。

- ・ 二段階吸収方式においては、屈折率変調反応に増感機能を有するフォトポリマーを採用することにより、従来方式に比べ8桁以上の回折効率向上に成功した。
- ・ 二光子吸収方式においては、有機ホウ素ポリマーの二光子吸収分子鎖断裂反応を光記録に活用する方式を見出し、ビット記録と導波路型一括再生により、光記録再生の基本動作を確認することが出来た。

###### ③目標: 三次元光記録材料を用いた光メモリ媒体の作製

結果: チェニレン型の有機ホウ素ポリマーを用いた積層光導波路型媒体を作製した。

- ・ 共焦点方式による三層媒体の各光記録層の光学的判別、全反射型導波路ミラー方式による層個別に再生光入力できることを確認した。
- ・ 試作した三層媒体において、各層独立に二光子記録し、位相差顕微観察により三層とも同一品質の光記録状態を確認した。
- ・ 二段階吸収材料についても、複数の単層媒体を貼り合わせることで三層媒体を構成し、各層個別記録および三層同時再生を実現した。

### 3) 研究方法

#### 3) - 1 二段階吸収材料

##### 分子設計と合成

三次元光記録の手段としてホログラム記録が盛んに研究されているが、この記録様式は複数の記録層を積層して作成する記録媒体には応用することができない。なぜならば、記録のためにある層へ参照光と物体光を照射すると、それらが通過する他層のデータが消去されてしまうからである。この問題を解決する有望な手法として、高励起三重項状態を経由する二段階励起型ホログラム記録がある。原理を簡単に説明すると、記録層に第一励起光(ゲート光)を照射してその層のみを一重項励起状態 $S_1$ へと励起し、これが項間交差により最低三重項励起状態 $T_1$ となったところで、ここに第二励起光(ホログラム光)を照射することにより高励起の三重項励起状態 $T_n$ を発生させて、これが光化学反応して媒体の屈折率変化(情報の書き込み)を引き起こすものである(図2.4.1a)。このような機構によるホログラム記録有機材料としてピアセチルやカルバゾールが報告されている。しかしながら、これらの材料はその $S_0-S_1$ 遷移や $T_1-T_n$ 遷移の効率が低いことに起因して、ホログラムの記録・再生効率を示す指標となる参照光の回折効率がきわめて低く、実用化はむずかしいのが現状である。そこで、われわれは $S_0-S_1$ 遷移や $T_1-T_n$ 遷移の効率が高い有機材料としてオリゴチオフェンに着目した。ただし、高励起三重項状態のオリゴチオフェンそれ自体は構造変化などを伴う化学反応しにくいいため、ここに光化学反応を起こすことのできるエネルギー受容体を共存させる方式を考案した(図2.4.1b)。

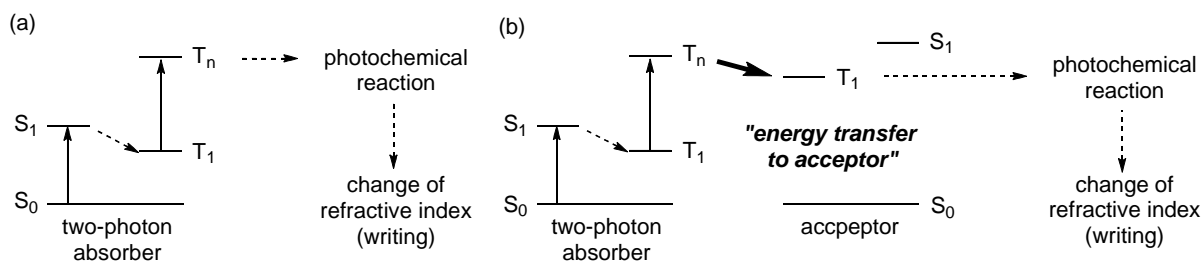


図2.4.1 二段階光反応のスキーム

$S_0-S_1$  遷移と  $T_1-T_n$  遷移のための吸収波長が十分離れていることと対応する波長のレーザーが入手容易であることを要件として、 $S_0-S_1$  遷移が 417 nm、 $T_1-T_n$  遷移が 630 nmであるチオフェン5量体 **1** に着目した。その一方、**1** は有機溶媒への溶解度がきわめて低く、素子作成がむずかしいので、チオフェン5量体の溶解度を制御するために、両端にトリオルガノシリル基が置換したチオフェン5量体 **2** を設計し、図2.4.2に示すスキームに従って合成した。



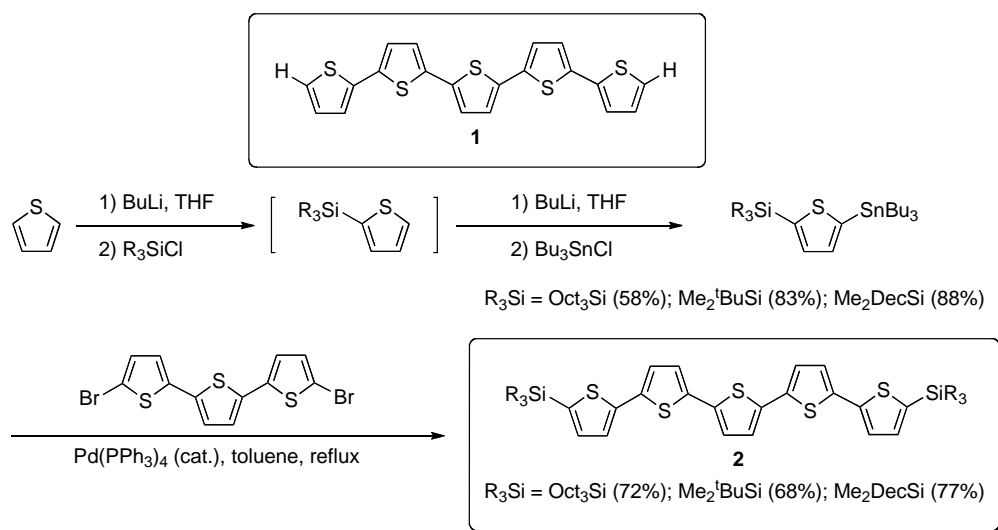


図2.4.2 チオフェン5量体の合成スキーム

合成したシリル置換チオフェンは、期待通り有機溶媒に可溶であった。また、 $S_0-S_1$  遷移は 428 nm、 $T_1-T_n$  遷移は 660 nmであり、これらの波長もGaNレーザー (410 nm) および半導体レーザー (660 nm) のものとほどよく一致していた。

#### 屈折率変調最大化のための材料設計

図 2.4.1b に示した反応スキームは、吸収過程と反応過程とを機能分担させ、両者がトレードオフとなる関係から脱却せしめ各過程の効率を最大化しようとした点に特徴がある。上述のオルガノシリル置換チオフェン5量体(置換ペンタチオフェン)は、まさに、機能分担により前者すなわち二段階吸収効率を格段に向上させるものである。後者については、二段階吸収材料からのエネルギー移動を受ける屈折率変調反応の開始剤と実際の屈折率変調の場となるマトリクス材料を新たに開発しなければならない。本研究では、屈折率変調反応として、水素引き抜き反応と光重合反応、開始剤としてアジド化合物と芳香族カルボニル系化合物のラジカル発生材料を比較検討した。

#### (3)–2 二光子吸収材料

##### 材料

本研究に用いる二光子吸収材料の設計指針は、基本波(波長:800nm)に実吸収(一光子吸収)がなく、かつ、基本波波長において大きな二光子吸収断面積を有することである。そのためには、際限なく $\pi$ 共役系を拡大するのではなく、吸収端が基本波より短波長であること限られた規模の $\pi$ 共役系を骨格とし二光子吸収過程に寄与の大きい分子軌道において効果的な分極が実現するようにヘテロ原子や電子的プッシュプル効果の大きな置換基を導入するなどの分子設計が必要である。

このような設計指針に基づいて、大須賀グループにより2種類の置換ポルフィリン化合物が合成され、また、中條グループにおいて2種類の有機ホウ素ポリマーが開発された。それぞれの分子構造を図 2.4.3 に示す。中でも有機ホウ素ポリマー主鎖のホウ素-炭素結合は炭素-炭素結合に比べて結合エネルギー

が低い場合、二光子吸収により効率よく開裂する可能性を有している。

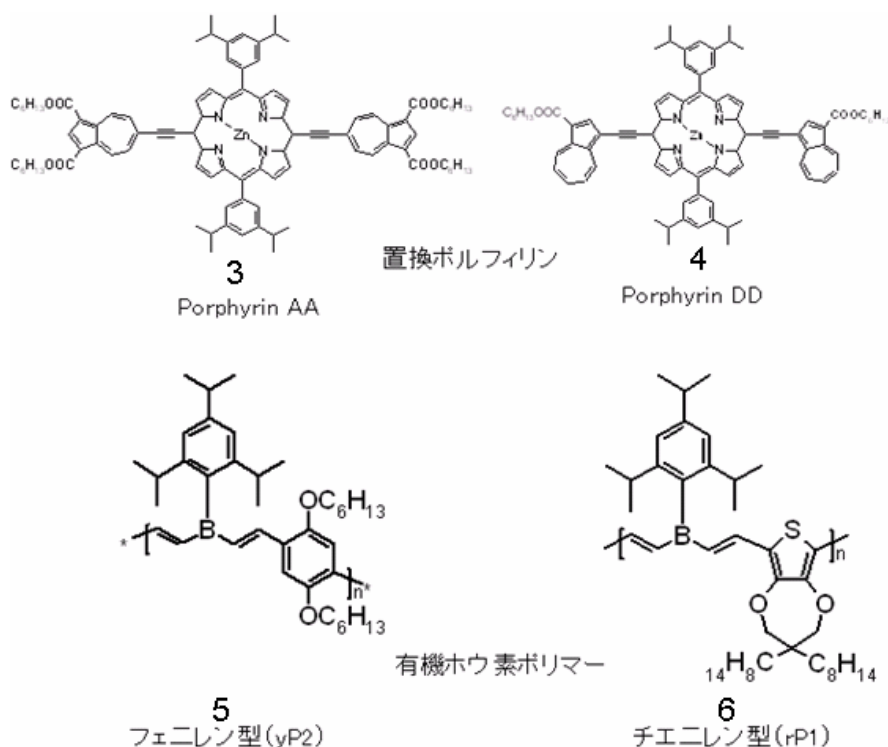


図 2.4.3 新たな分子設計によって合成した二光子吸収材料の分子構造

### 二光子吸収特性の評価方法

二光子吸収特性はポンプ・プローブ系によって評価した。ポンプ・プローブ法(図 2.4.4)は、ポンプパルスとプローブパルスのタイミングをずらしたときの信号や、試料への入射光強度を変えたときの信号、さらには偏光特性などといった二光子吸収特有の信号を見ることによって、観測している信号が二光子吸収由来のものであることの確認ができる。そのため、シングルビーム測定ゆえに熱由来の信号の分離が困難な Z-scan 法よりも信頼性が高いことが知られている。

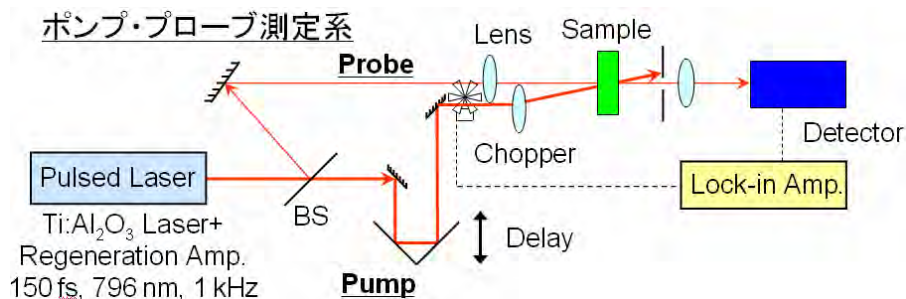


図 2.4.4 ポンプ・プローブ型二光子吸収測定系

光源としてはフェムト秒の高出力チタンサファイアレーザ(波長:796 nm)を用いた。測定試料には、各種

材料のテトラヒドロフラン(THF) 溶液を光路長 5 mm の光学セルに封入したものを用いた。なお、ポンプ・プローブ法は相対値測定であるため、標準試料としてニトロベンゼンを用いた。ニトロベンゼンの二光子吸収係数  $\beta$  の絶対値は Z-scan 法により求めたものを用い、 $\beta = 0.025 \text{ cm/GW}$  とした。また、二光子吸収係数は材料分子の密度や濃度に比例して増大する量であるため、材料そのものの二光子吸収効率の指標には二光子吸収断面積  $\delta$  を用いた。二光子吸収断面積は、 $\delta = (h\nu / N_A) \cdot (\beta / C)$  で与えられる。ここに、 $\nu$  は光の周波数、 $C$  はモル濃度、 $h$  はプランク定数、 $N_A$  はアボガドロ数である。この式から、二光子吸収断面積は  $\beta / C$  プロットの傾きから得られることが分かる。二光子吸収断面積の単位としては GM ( $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} / \text{photon} \cdot \text{molecule}$ ) を用いる。

### 二光子吸収反応による吸収変化と屈折率変化の評価方法

石英基板上の薄膜試料(膜厚:0.23 $\mu\text{m}$ )に、ポンプ・プローブ系と同様の波長光源(フェムト秒の高出力チタンサファイアレーザ、波長:796 nm)を用いて一定時間照射し、吸収スペクトルの経時変化を測定した。試料位置でのレーザーのスポット径は直径 1.8 mm, 照射エネルギー密度は 19 mJ/( $\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ )、プローブ光には Xe ランプを用いた。

屈折率変化についても、同様の試料、同様の光源を用いた。レーザーを一定時間照射後、レーザー照射領域における屈折率を分光エリプソメトリ装置により測定した。レーザー照射領域の直径は 2 mm、測定は  $300 \mu\text{m}$  に集光して行った。レーザー光の尖頭値は  $30 \text{ GW}/\text{cm}^2$ 、照射時間は 0-60 分とした。試料の膜厚は、フェニレン型が 210 nm、チエニレン型が 130 nm である。測定波長は 600 nm から 800 nm の間とした。この波長域は材料の実吸収が小さく、予定する再生光波長(660nm)を含んでいる。

### 光記録再生方式の提案

これまで報告されている二光子吸収型光メモリは、共焦点光学系を用いてピットを一点ずつ記録・再生していく方式(bit-by-bit 方式) がほとんどである。一般に、高密度化が進むほど信号検出の困難性は増大するため、この方法を踏襲する限り、大容量化と高速性の矛盾を解決できない。本研究においては、多数の記録ビットをビットマップとして一括して取得する方法を採用し、上記課題に対する解決策とした。

本研究で提案する媒体の構成および記録・再生の原理を図 2.4.5 に示す。光記録層は導波路コア上に設定され、各層は深さ方向に独立して存在する。したがって、記録時には各記録面を正確に検出する必要があり、再生時には各導波路を選択して励振する必要がある。

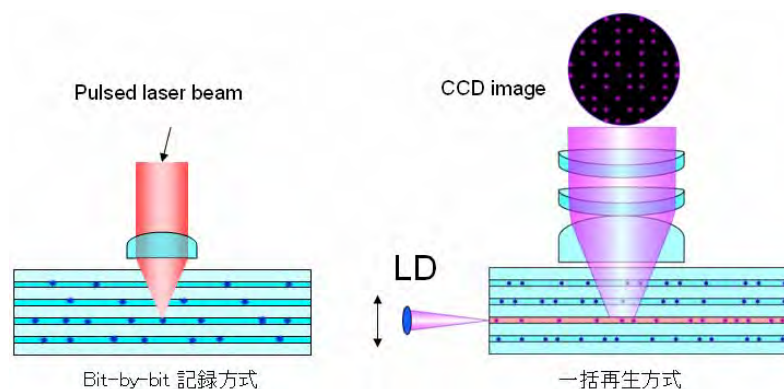


図 2.4.5 光導波路型光記録媒体構造と記録・再生

具体的には、記録系においてフォーカスエラー検出機構を有する  $1\mu$  の精度の共焦点光学系を採用し、理論上  $0.78\mu\text{m}$  径のスポット記録が可能な構成を実現した。再生系は、微動ステージを用いて所望の導波路に半導体レーザ(波長  $660\text{nm}$ , 出力  $2.2\text{mW}$ )の光を結合することで任意の層選択が可能となり、他層へのクロストークの無いことも確認した。上述したビットマップの一括取得方式とは、屈折率変化の起きている記録点で生じた散乱光を上部から CCD を用いて 2 次元的に一括撮像し画像処理を経た後、高速シリアル信号を取り出す方法であり、撮像素子、符号復号技術、信号処理技術の高度化に再生速度の飛躍的向上が期待される。

#### 4) 研究成果

##### 4) - 1 二段階吸収材料

##### 二段階吸収過程の高効率化

二段階吸収によって高エネルギー状態となる置換ペンタチオフェンからのエネルギー移動およびその後の反応が確実に誘起されることを最低条件として、エネルギー受容性と高活性な後続反応が期待されるビス(アジドフェニル)スルホン(7)とシクロオレフィンポリマー(ゼオネックス)を選定した。ビス(アジドフェニル)スルホンについては、置換ペンタチオフェンの三重項準位、高励起三重項準位、ビス(アジドフェニル)スルホンの三重項準位を計算および実測により求め、これらの相関を詳細に検討して選定した。

二段階吸収材料:ビス(ジメチルヘブチルシリル)ペンタチオフェン(2)、エネルギー受容体兼反応開始剤:ビス(アジドフェニル)スルホン、反応場となるマトリクスポリマー(ゼオネックス)を所定の濃度で溶解混合させた後、ブレードコート法および熱圧着法を組み合わせることにより薄膜サンプル(膜厚: $250\mu\text{m}$ )を調製した。このようにして得られた記録用薄膜サンプルを図2.4.6の光学系内に設置してホログラム記録の実験をおこなった。入射光強度は、ゲート光が  $0.037\text{W cm}^{-2}$ 、参照光、物体光ともに  $10\text{W cm}^{-2}$  とした。

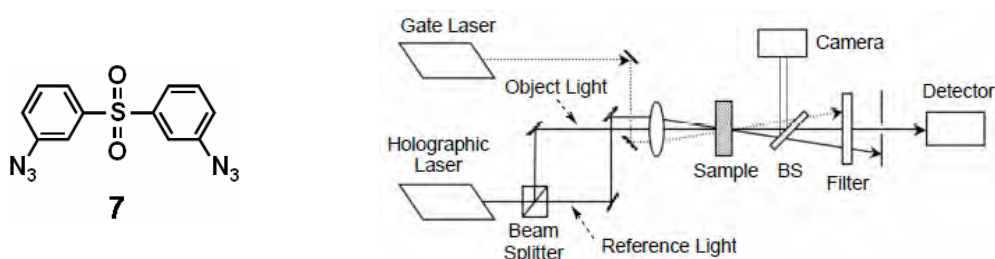


図 2.4.6 二段階ホログラム記録光学系

記録結果を図2.4.7のグラフに示す。グラフ(a)より、ゲート光照射時には回折効率が照射時間の2乗に比例して上昇すること、および非照射時には回折効率が一定すなわち変化しないことがわかった。また、スルホン(7)を含まない薄膜サンプルの実験では、ゲート光およびホログラム光を同時に照射しても、回折パターンはまったく観測されなかった。これらの結果により、ケイ素置換チオフェン5量体による二段階光吸収過程とアジドスルホンによる屈折率変調過程をエネルギー移動により連動させる新方式の有効性が明らかになった。さらに、図2.4.7(b)に示すように、従来材料の一つであるピアセチルと比較すると、このシステムの効率は2桁以上向上していることも確かめることができた。

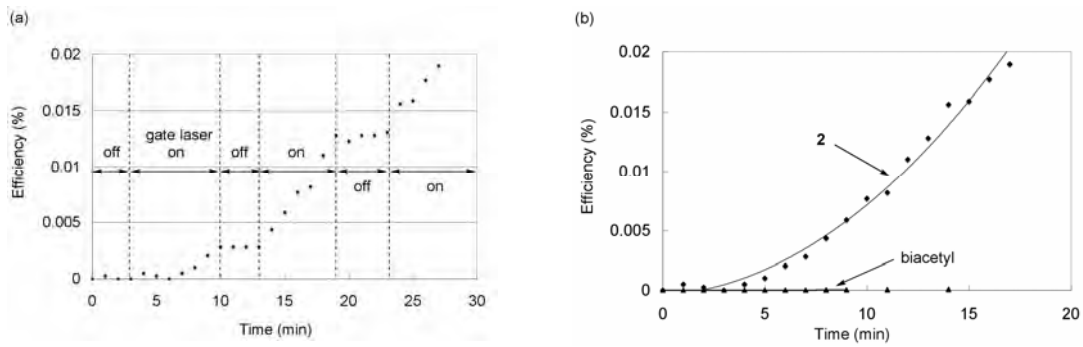


図2.4.7 二段階プログラム記録特性

(a) 二段階反応に伴う回折効率の変化、(b) 従来材料との比較

#### 屈折率変調反応過程の効率化

開始剤としてビス(アジドフェニル)スルホンを固定し、マトリクス兼反応場として、シクロオレフィンポリマー(ゼオネックス)とフォトポリマー(TP-1G)を比較した。評価方法は前項に準じた。結果を図2.4.8に示す。

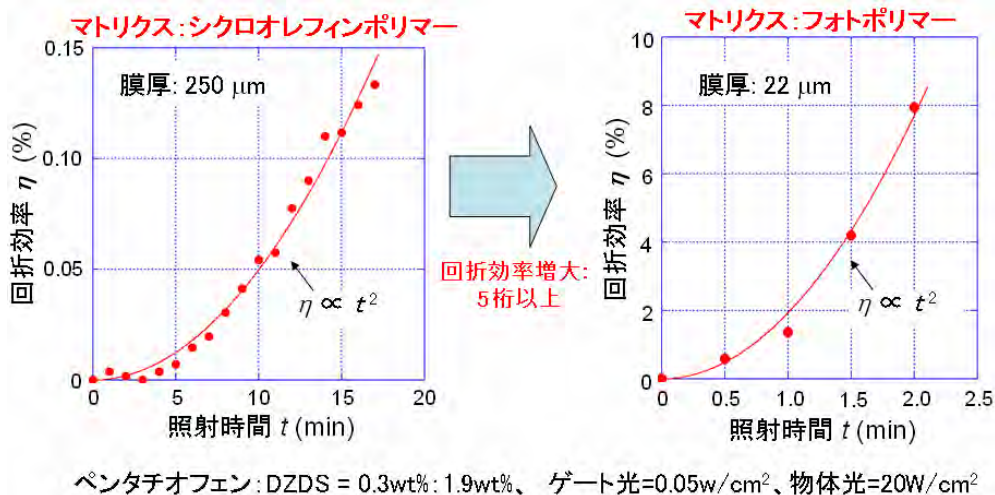


図2.4.8 フォトポリマーマトリクスの採用による回折効率の飛躍的向上

#### (4) - 2 二光子吸収材料

##### 二光子吸収特性の評価結果

図 2.4.3 で示した4種類の二光子吸収材料(ポルフィリン系2種、有機ホウ素ポリマー系2種)の二光子吸収特性の評価結果を、表1にまとめて示した。

ポルフィリン AA(3)および DD(4)は、 $\pi$ 電子系を拡大することなく適切な置換基導入により二光子吸収断面積を増大させる概念により合成された新材料である。これら分子の吸収ピーク波長は、ポルフィリン AA で 580 nm および 720 nm、ポルフィリン DD で 470 nm および 680 nm であり、二光子吸収の光源として想定する波長 800 nm 付近では一光子吸収は排除されている。二光子吸収断面積を測定した結果、ポルフィリン AA で 2700 GM、ポルフィリン DD で 680 GM というポルフィリンのモノマー材料としては大きな値が得られた。ポルフィリン AA において二光子吸収断面積の値が大きいのは、吸収端の長波長



化に示されるように  $\pi$  電子系の広がりにも勝るためと推察される。ただし、ポルフィリン AA では、吸収端波長が基本波長にかなり接近しているため、高濃度溶液状態や薄膜状態では、一光子吸収の影響が無視できなくなる可能性がある。

表1 二光子吸収材料の係数比較

ジアリールエテン誘導体	$\delta$ (GM)	$\lambda$ (nm)	
モノマー (1)	0.76	775	
二光子吸収増強ダイマー (2)	10 - 44	770	Z-scan
アゾ芳香族化合物 (3)			
DR1	150	750	Z-scan
DR19	185	750	Z-scan
DR13	490	750	Z-scan
有機ホウ素ポリマー・ポルフィリン化合物			
ポルフィリンAA	2700	796	Pump-probe
ポルフィリンDD	680	796	Pump-probe
ホウ素ポリマー	500	796	Pump-probe

(1) Sekkat et al. Opt. Commun. **222**, 269 (2003)

(2) Saita et al. ChemPhysChem **6**, 2300 (2005)

(3) De Boni et al. ChemPhysChem **6**, 1121 (2005)

有機ホウ素ポリマー(5,6)は、 $\pi$  電子系高分子の主鎖中にホウ素原子を導入した高分子材料である。ホウ素原子は  $sp^2$  混成軌道をとるため、空の p 軌道を介して  $\pi$  電子系が、緩やかに、かつ、特異な分極をもって一次元的に広がっていることから、 $\pi$  電子系の極度な拡大を伴わずに二光子吸収効率を大きくする可能性を持っている。THF に溶解した試料の吸光度を測定した結果、吸収ピーク波長は、フェニレン型(5)で 430 nm 付近、チエニレン型(6)で 450 nm 付近であり、チエニレン型で吸収端がより長波長側にシフトしている。このことから、チエニレン型においてより  $\pi$  電子系が適切に増強されていることが推察される。有機ホウ素ポリマーは励起後直ちに分解反応を伴うため、二光子吸収断面積の評価が極めて難しいが、詳細な検討の結果、フェニレン型・チエニレン型ともに 450 GM 程度の大きな二光子吸収断面積を有することが分かった。

#### 二光子吸収反応による吸収変化と屈折率変化の評価結果

ポルフィリン AA および DD は、二光子吸収後速やかに熱的に安定状態に復帰してしまい、励起後にスペクトル変化や屈折率変化を誘発する現象は見出せなかった。これら両ポルフィリンをを光記録等に応用するためには新たな分子設計を加える必要があり、ヨウ素置換等を試みたが、効果の大きい後続反応を見出すには至らなかった。

一方、我々は有機ホウ素ポリマーが実吸収(一光子吸収)により  $\pi$  共役分子鎖の開裂反応を起こしスペクトルや屈折率を大きく変化させることを本研究の当初に見出していた。これら材料は、二光子吸収によっても図 2.4.9 に示すように顕著な反応性を示すことが明らかになったので、この特性を二光子吸収記録に応用すべく詳しい研究を行った。

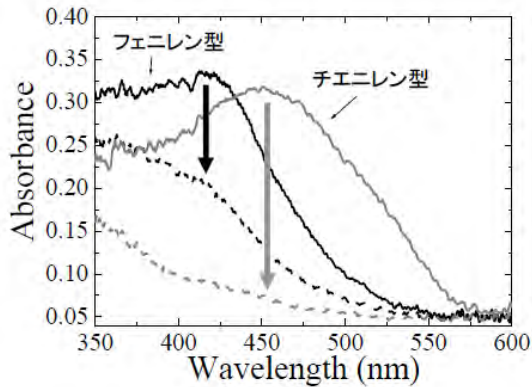


図 2.4.9 二光子吸収に伴うスペクトル変化

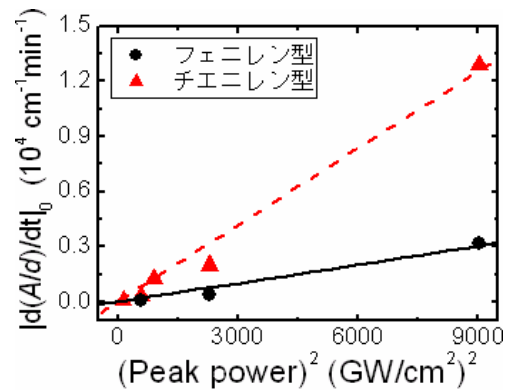


図 2.4.10 吸光度の初期減少速度のパワー依存性

図 2.4.10 は、基本波照射に伴う有機ホウ素ポリマー薄膜の吸光度減少の初期速度を照射パワー（レーザーパルスの尖頭値）に対してプロットしたものである。吸光度減少の初期速度は結合断裂の起こりやすさを表すと考えられるので、これが照射パワーの2乗に比例するという事は、この吸光度変化が二光子吸収現象に起因すると結論できる。この図の直線の傾きが大きいほど感度が高いことを意味するので、チエニレン型はフェニレン型のほぼ 4 倍の光記録特性を有すると推察される。また、フェニレン型、チエニレン型は、ともにレーザー光の照射に伴う屈折率の減少が確認され、その度合は吸収同様にチエニレン型において顕著であり、レーザー光を 60 分照射後の波長 600 nm における屈折率変化量  $\Delta n$  はフェニレン型で 0.011、チエニレン型で 0.066 であった。二光子記録媒体のモデル媒体として、ナノインプリント法によって記録点と周囲の屈折率差  $\Delta n$  が 0.004 の媒体を作製し、導波路再生法により描画パターンを確認した。この結果から変調屈折率差がコア内に屈折率差  $10^{-3}$  レベルの記録点が有機ホウ素ポリマー記録層の二光子吸収現象に基づく結合断絶により形成されれば、本研究で提案している積層光導波路型一括撮像方式により、データ再生が可能であると考えた。

#### 光導波路型媒体を用いた二光子吸収記録および一括再生の実験結果

本研究で開発した二光子吸収材料：有機ホウ素ポリマーのうち、高効率であったチエニレン型材料を二光子吸収記録層に採用して、二光子記録再生用光導波路型媒体を作製した。まず、ガラス基板上に光硬化性樹脂を用いて下部クラッド層、およびコア層を成膜し、その上に有機ホウ素ポリマー層を成膜した。これら各層はスピコート法で作製した。上部クラッド層としては、コアよりも十分に屈折率の低い空気またはポリカーボネートと接着剤から成る DVD 用保護シールを用いた。構造を図 2.4.11 に示す。

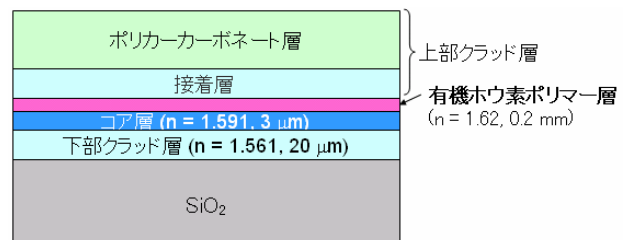


図 2.4.11 単層導波路媒体の構造



二光子記録条件は、記録光強度 5.7 mW (尖頭値 60 GW/cm<sup>2</sup>)、露光時間 500 ms、最小記録ピッチ 1 μm とした。画像取得条件は、ゲイン 10、フレーム速度 40 fps、実視野 1 mmφとした。この条件において、1 μm ピッチで記録された各ピットを明確に再生することができた。この時の再生速度は 31.4 Mbps となる。CD の再生速度が 1.2 Mbps、DVD の再生速度が 11.1 Mbps であることを考えると、極めて高速の再生が可能になったことを意味する。

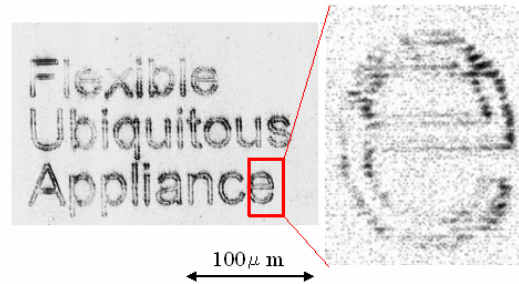


図2.4.12 二光子記媒体からの再生像

### 積層導波路光導波路型媒体を用いた二光子吸収記録および一括再生の実験結果

単層媒体での知見を基に、記録層にチエニレン型有機ホウ素ポリマー、コアにポリメタアクリル酸メチル (PMMA)、クラッドに粘着性高分子を使い、ラミネート法およびスピンコート法を駆使して、三層媒体を製作した。媒体表面から各記録層までの共焦点信号の間隔は媒体の設計値と一致しており、三層全ての記録層から共焦点信号が検出できることが確認できた。

続いて、二光子記録実験

を行った。使用した記録光学系および記録条件は単層媒体での記録実験に準じ、各層の記録位置(媒体奥行き位置)は、上述した共焦点反射信号を検証して設定した。図 2.4.13 は、三層媒体の構造と断面写真、および、光記録領域の位相差顕微鏡観察画像を示すものである。層間隔 16 μm を隔てて、三層ともほぼ同一品質での光記録が実現していることを示している。

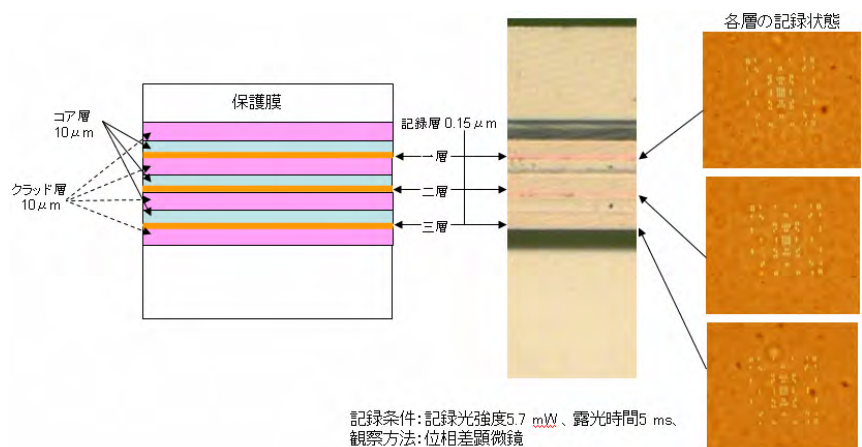


図 2.4.13 三層媒体の構造・断面写真と光記録領域

## (5) 考察・今後の発展

### (5) - 1 二段階吸収材料

二段階吸収を基盤とするホログラム記録方式に関して、二段階吸収過程と情報記録過程を分離する新発想の有効性をケイ素置換チオフェン5量体とアリアルアジドを使って実証できた。さらに、反応マトリクスとしてフォトポリマーを採用すると、従来方式に比し8桁以上の回折効率を達成することができた。この研

研究成果は、三次元ホログラム記録実現のための重要なそして大きな一歩と確信している。本研究分野における更なる発展という面では、本成果の機能分離型二段階吸方式の反応過程(エネルギー受容を含む)にフォトクロミック化合物等を用いることで、三次元リライタブル光記録が実現する可能性が極めて高いと考えられる。

さらに、本研究で有用性が実証された機能分離型二段階吸方式は、現行の一段階吸収型ホログラム記録の分野で解決困難な課題となっている再生劣化を本質的に解消しうる技術となりうる点でも、学会・産業界から大いに注目されている点を強調したい。

#### (5) - 2 二光子吸収材料

本研究で開発した有機ホウ素ポリマーは、二光子吸収によって高効率で高エネルギー状態に達し、そこで $\pi$ 共役鎖が断裂して大きな屈折率変化を起こすという特筆すべき性質を有していた。同時開発していたポリフィリン化合物が、巨大な二光子吸収断面積を有しながら光記録に活用できる反応を何一つ実現できなかったことと対照的である。 $\pi$ 共役鎖の断裂は前述のフォトポリマーのような連鎖反応ではないが、屈折率が $\pi$ 共役長に顕著に依存する性格を有しているだけに、光記録に活用すべき反応としては極めて効果的であると考えることが出来る。

また、本研究では、記録媒体の構成として積層導波路を採用しており、積層方向(媒体奥行き方向)を層ごとに独立して任意に記録・再生できる優れた特徴を有している。すなわち、再生光が導波する層では、二光子記録された全ビットは同時に散乱源となって輝点化するため、一括してビットマップとして撮像が可能となり、これによって大容量記録と高速再生を両立して実現できる。このことは他の機関で検討されている従来の光ディスクと変わらないビット単位の再生方式に対して大きなアドバンテージとなる。

材料に立ち返って議論すれば、これまで二光子吸収記録材料としては一光子吸収によりスペクトルや屈折率が大きく変化するジアリールエテンやアゾ化合物のようなフォトクロミック材料を転用して、巨大レーザーパワー照射による二光子吸収によって分子を励起し所望の光記録状態を実現する手法が試みられてきた。一方われわれは、非線形光学材料開発の知見を活かし、二光子吸収断面積が大きくかつ二光子吸収により光記録特性が発現する材料を探索するという極めて挑戦的なアプローチを行った。二光子吸収断面積の大きな化合物は、一般的に大きな $\pi$ 共役系を有している。 $\pi$ 共役系は分子吸光係数が大きく、これを効果的に開裂することができれば、光記録に応用可能な大きなスペクトル変化・屈折率変化をもたらすことが可能と考えたからである。結果として、当初の予想通りの材料を開発することができた。光機能材料設計の分野においても大きな成果と考えられる。

#### 6) 関連特許 なし

#### 7) 研究成果の発表

(成果発表の概要)

1. 原著論文(査読付き)	2報 (筆頭著者: 2報、共著者: 0報)
2. 上記論文以外による発表	国内誌: 0報、国外誌: 0報、書籍出版: 0冊
3. 口頭発表	招待講演: 0回、主催講演: 0回、応募講演: 24回
4. 特許出願	出願済み特許: 2件 (国内 2件、国外: 0件)
5. 受賞件数	0件

1. 原著論文(査読付き)

1) Shimizu, M.; Schelper, M.; Mochida, K.; Hiyama, T.; Adachi, M.; Sasaki, Y.; Akiyama, S.; Maeda, S.; Kanbara, H.; Mori, Y.; Kurihara, T., A Novel Strategy for Two-Photon Holographic Recording: Stepwise Two-Photon Absorption of  $\alpha$ -Quinque thiophene Followed by Energy Transfer to an Aryl Azide, *Advanced Materials*, 19, (14), 1826–1829, (2007).

本論文は、掲載誌において *Advances in Advances* として紹介され重要成果との評価を受けています。

2) K. Hirabayashi, H. Kanbara, Y. Mori, T. Kurihara, M. Shimizu, T. Hiyama, “Multilayer holographic recording using a two-color-absorption photopolymer,” *APPLIED OPTICS*, Vol. 46, No. 35, pp. 8402–8410, (2007).

2. 上記論文以外による発表 なし

3. 口頭発表

招待講演 なし

主催・応募講演

1) Masaki Shimizu, Michael Schelper, Tamejiro Hiyama, Masafumi Adachi, Yutaka Sasaki, Seiji Akiyama, Shuuichi Maeda, Hirohisa Kanbara, Yuhei Mori, and Takashi Kurihara, Holographic Memory Materials Based on Stepwise Two-photon Absorption of Oligothiophenes, 2005 MRS Fall Meeting, 2005.11.28–12.2, Boston, DD5.16.

2) 森、安達、佐々木、秋山、前田、神原、栗原、清水、Schelper、檜山:「オリゴチオフエンを用いた二段階吸収型ホログラフィック記録媒体I」, 2006年春季 第53回応用物理学関係連合講演会, 2006.03.

3) 神原、森、栗原、清水、Schelper、檜山、安達、佐々木、秋山、前田:「オリゴチオフエンを用いた二段階吸収型ホログラフィック記録媒体II」, 2006年春季 第53回応用物理学関係連合講演会, 2006.03.

4) 堀口、藤田、山雄、堀田、神原、栗原、中野、勝田、大須賀、中村、前田:「ポルフィリン化合物の二光子吸収特性」, 2007年春季 第54回応用物理学関係連合講演会, 2007.03.

5) 清水、Schelper、檜山、安達、佐々木、秋山、前田、神原、森、栗原:「オリゴチオフエンの2段階吸収を基盤とするホログラム記録材料」, 船橋, 日本化学会第86春季年会, 2006.03.27.

6) 堀口、藤田、山雄、堀田、神原、栗原、中野、森、大須賀、長田、中條、秋山、前田:「新規  $\pi$  電子系有機化合物の二光子吸収特性」, 機構デバイス研究会, 2006.06.

7) 檜山、清水:「2段階吸収を基盤とするホログラム記録材料の開発」, (独) 日本学術振興会・創造機能化学第116委員会合同分科会, 東京, 2006.06.06.

8) 堀口、藤田、山雄、堀田、神原、栗原、藤野、長田、中條、秋山、竹之内、前田:「有機ホウ素化合物の二光子吸収結合断裂 II」, 応用物理学会2006年秋季第67回学術講演会, 2006.08.

9) 神原、森、栗原、清水、M.Schelper、檜山、安達、佐々木、前田:「オリゴチオフエンを用いた二段階吸収ホログラフィック記録媒体 III」, 応用物理学会2006年秋季第67回学術講演会, 2006.08.

10) 森、神原、平林、栗原、安達、佐々木、前田、清水、檜山:「オリゴチオフエンを用いた二段階吸収ホログラフィック記録媒体II」, 電子情報通信学会 LQE/OPE/CPM/EMD 合同研究会, 2006.08

11) 堀口、藤田、山雄、堀田、神原、栗原、藤野、長田、中條、秋山、竹ノ内、前田:「有機ホウ素ポリマーの二光子吸収結合断裂」, 電子情報通信学会 機構デバイス研究会(EMD), 2006.12.

12) 神原、平林、森、栗原、清水、檜山:「ペンタチオフエンを用いた高効率な二段階吸収型ホログラフィック記録媒体」, 2007年春季 第54回応用物理学関係連合講演会, 2007.03.

13) 堀口、藤田、山雄、堀田、神原、栗原、藤野、長田、中條、秋山、竹ノ内、前田:「有機ホウ素化合物の二光子吸収特性」, 2007年春季 第54回応用物理学関係連合講演会, 2007.03.

- 14) 神原, 平林, 森, 栗原, 清水, 檜山:「ペンタチオフェンを用いた高効率な二段階吸収型ホログラフィック記録媒体」第 54 回応用物理関連連合講演会, 2007.03.
- 15) 堀口, 藤田, 山雄, 堀田, 神原, 栗原, 藤野, 長田, 中條, 秋山, 竹ノ内, 前田:「有機ホウ素化合物の二光子吸収特性」, 第 54 回応用物理関連連合講演会, 2007.03.
- 16) 香取, 石塚, 岡田, 藤田, 神原, 平林, 八木, 栗原:「二光子吸収特性を利用した有機ホウ素化合物の用いた導波路構造型多層光メモリへの応用」, 電子情報通信学会技術研究報告 2007.8.
- 17) 神原, 平林, 森, 栗原, 清水, 檜山:「ペンタチオフェンを用いた二段階吸収型多層ホログラフィック記録媒体」, 第 68 回応用物理学会学術講演会, 2007.08.
- 18) 石塚, 香取, 岡田, 藤田, 神原, 平林, 八木, 栗原:「有機ホウ素化合物を用いた二光子吸収型光メモリの記録再生」, 第 68 回応用物理学会学術講演会, 2007.08.
- 19) 栗原, 藤田:「二光子吸収記録・一括光再生型三次元光記録材料」, 第 55 回応用物理学関係連講演会シンポジウム, 2008.03.
- 20) 香取, 石塚, 岡田, 藤田, 神原, 平林, 栗原:「有機ホウ素化合物を用いた二光子吸収型光メモリの記録再生Ⅱ」, 第 55 回応用物理学関係連講演会シンポジウム, 2008.03.

#### 4. 特許出願

	出願の日付	「発明の名称」	発明者氏名	出願人名	特許等の種類・番号
1)	平成 19 年 1 月 30 日	積層導波路型三次元記録媒体、情報記録方法及び情報再生方法	栗原隆、八木生剛、神原浩久、藤田静雄、堀口嵩浩、大森滋和、石塚知明	国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、(株)日立製作所、パイオニア(株)、ローム(株)、三菱化学(株)	特 願 2007-019382
2)	平成 19 年 3 月 20 日	光記録媒体	檜山爲次郎、清水正毅、神原浩久、平林克彦、森裕平、栗原隆	国立大学法人京都大学、日本電信電話(株)、(株)日立製作所、パイオニア(株)、ローム(株)、三菱化学(株)	特 願 2007-072656

- 1) 二光子吸収記録媒体の構成と一括再生方法に案する研究。新規な情報記録方法の発明を含む。
- 2) 二段階吸収ホログラム記録における屈折率変化反応の効率を飛躍的に向上させる材料の新規な組み合わせに関する研究

5. 受賞件数 なし

## 5. 4 要素技術の統合によるフレキシブル・ユビキタス端末の実現

(研究分担者名:栗原 隆、所属機関名:日本電信電話(株))

(研究分担者名:宮口 敏、所属機関名:パイオニア(株))

(研究分担者名:相馬憲一、所属機関名:(株)日立製作所)

(研究分担者名:根本明史、所属機関名:三菱化学(株))

(研究分担者名:下地則之、所属機関名:ローム(株))

### 1) 要旨

#### 1.1 発光トランジスタ素子のフレキシブル基板への実装

発光トランジスタの素子構造については、国立大学法人京都大学で研究を進めた4端子型素子構造を基にローム(株)で考案した面発光型素子を採用することに決定した。

発光トランジスタ用有機材料としては、以下に述べる理由により、国立大学法人京都大学、九州大学が協力して開発したオリジナル化合物であるピレン誘導体を採用することに決定した。すなわち、上記化合物はこれまで報告された有機化合物としての最高値に匹敵する移動度を有しており、成膜時の透明性が高いことや薄膜自体の平滑性が高いためである。

フレキシブル基板としては、木材由来のマイクロフィブリルで補強したプラスチック透明基板に極薄ガラスを貼付けたものを採用することに決定した。なお、ここで用いたガラス板は厚さ 50 mm であり、単体としては極めて脆弱であるが、上記透明基板に貼付けた複合素材は、企業5社が直近の商品イメージとして重要であると指摘した「薄く、軽く、壊れない」というイメージを満たしていることが確認された。

これらの素材を用いて、80 x 60 ピクセルの白色モノカラーディスプレイ(対角 2.1 インチ)を、主としてローム(株)において作製した。発光輝度は 4V 駆動で 1000cd/m<sup>2</sup> であり、計算上は目標とする輝度を達成したといえる。なお、ここでの配線は3色フルカラー発光を想定したものであり、別途実験により、3色フルカラー発光が可能であることを確認している。

#### 1.2 有機薄膜太陽電池パネルの作製

有機薄膜太陽電池の素子構造としては、国立大学法人京都大学で開発した交互吸着膜・バルクヘテロ接合膜・チタニア膜を複合化したハイブリッド構造を採用することに決定した。この素子構造での光電変換効率が現状で 3% であり、近日中に 4% を超える見込であることから、太陽電池パネルの面積は、ユビキタス端末のイメージを重要視し、90 mm x 80 mm の基板を4連したものを採用した。計算上はこの面積で上記3色フルカラーディスプレイを駆動することができるが、太陽光発電は光源による発電量変動が大きく、室内で用いることも想定する必要があることから、発電した電力をリチウム充電電池に蓄電することとし、充電に必要な電圧は、日本電信電話(株)環境エネルギー研究所で開発された昇圧回路により確保することとした。太陽電池素子実装においては上記発光トランジスタほどの高精細な構造制御は必要ではなく、基板の熱膨張性に厳密な数値は求めなくてよいため、フレキシブル基板材料としては市販の PET (ポリエチレンテレフタレート)を採用した。

これらの素材を用いて、主として(株)日立製作所において有機薄膜太陽電池パネルを作製した。光電変換効率は現時点では 1% 前後と見積もられ、満足できるものではないが、製造工程に関する問題が明確になったことにより、企業努力により解決する道を拓いたといえる。

### 1.3 三次元光記録媒体の作製

三次元光記録方式について、二段階吸収型ホログラム記録方式と二光子吸収型光反応ビット記録方式について検討し、後者を採用することに決定した。用いる有機材料には、二光子吸収特性と後続する屈折率変化ともに高い効率が要求されるが、これを満たす化合物として、国立大学法人京都大学で開発した炭素共役系にホウ素原子を組み込んだ有機ホウ素ポリマーを採用した。光記録媒体については日本電信電話(株)を中心とする企業5社の商品戦略を軸に検討を行い、従来の回転光ディスク方式ではなく、新たに積層構造を構築することとした。フェムト秒レーザーを用いた書込みにおいては、記録面を光学的に位置決めする共焦点光記録システムを開発した。また、記録再生系においては、シートビームを入射して記録ビットからの散乱輝点を CCD カメラで撮像する一括再生光学系を構築した。

これらの研究成果のモデル系の構築は、主として日本電信電話(株)が中心になって行った。すなわち、積層媒体の作製法を確立し、フェムト秒レーザーを用いて予め媒体に光記録された情報を、別途準備した読取装置により取出し、上記透明フレキシブル基板上に作製したでディスプレイに表示することに成功した。

### 1.4 4要素技術の統合

上記4要素技術を統合したフレキシブル・ユビキタス端末のプロトタイプとして、図1に示すブックレットタイプの端末を作製した。フレキシブルディスプレイと3次元光メモリーチップは表紙裏に配置され、太陽電池パネルは使い勝手を重視した結果、別葉としている。蓄電池を含む制御回路ユニット、光記録読取装置は現時点で入手可能な材料から構築したために必ずしも「ユビキタス」とはいえない大きさであるが、原理的にはブックレットサイズにすることが可能であることを示すことができた。

## 2) 目標と目標に対する結果

### 5.2.① 目標:

バイオナノファイバー補強フレキシブル透明基板への有機発光トランジスタの実装

### 5.2.① 結果:

木材由来のバイオナノファイバー補強透明プラスチック基板に極薄ガラスを貼付けた基板を作製した。また、発光トランジスタの素子構造としては、国立大学法人京都大学で研究を進めた4端子型素子構造を基にローム(株)で考案したフルカラーフィルター付き面発光型素子を作製した。これらの素材を用いて、80 x 60 ピクセルの白色モノカラーディスプレイ(対角 2.1 インチ)を、ローム(株)において作製した。発光輝度は4V駆動で 1000cd/m<sup>2</sup> であり、3色フルカラー発光を確認した。

### 5.2.② 目標:

有機薄膜太陽電池パネルの作製

### 5.2.② 結果:

有機薄膜太陽電池の素子構造としては、国立大学法人京都大学で開発した交互吸着膜・バルクヘテロ接合膜・チタニア膜を複合化したハイブリッド構造を採用することに決定した。この素子構造での光電変換効率が現状で 3% であり、近日中に 4% を超える見込であることから、太陽電池パネルの面積は、ユビキタス端末のイメージを重要視し、90 mm x 80 mm の基板を4連したものを採用した。

### 5.2.③ 目標:

3次元光記録媒体の作製

### 5.2.③ 結果;

記録方式として二光子吸収型光反応ビット記録方式を、二光子吸収特性と後続する屈折率変化ともに高い効率を有する有機化合物として本プロジェクトで開発した炭素共役系にホウ素原子を組み込んだ有機ホウ素ポリマーを採用した。この化合物を用いて積層構造の光記録媒体を作成し、フェムト秒レーザーを用いる書込、CCDカメラによる再生を実現した。この過程で記録面を光学的に位置決めする共焦点光記録システムを開発した。さらに、媒体深さ方向に多層化した光導波路層ごとに任意に光入射し、層内に複数形成された記録ビットからの光散乱による輝点群を一括してCCDカメラで撮像し、得られたビットマップを画像処理して高速デジタル転送できる再生光学系を構築した。

### 5.2.④ 目標:

4要素技術の統合によるフレキシブル・ユビキタス端末のプロトタイプ of 作製

### 5.2.④ 結果

上記4要素技術を統合したフレキシブル・ユビキタス端末のプロトタイプとして、ブックレットタイプの端末を作製した。フレキシブルディスプレイと3次元光メモリーチップは表紙裏に配置され、太陽電池パネルは使い勝手を重視した結果、別葉としている。蓄電池を含む制御回路ユニット、光記録読取装置は現時点で入手可能な材料から構築したために必ずしも「ユビキタス」とはいえない大きさであるが、仕様を定めて部品設計から行えば、ブックレットサイズに納まることは確認している。

## 3) 研究方法

木材由来のバイオナノファイバー補強透明プラスチック基板の作製と極薄ガラス板の貼付けは国立大学法人京都大学で行った。

この基板上での有機発光トランジスタ素子の作製は、当初国立大学法人京都大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの試作室で行う予定であったが、ローム(株)の高度な研究設備と熟練した研究者を活用して研究の進捗を加速すべきであるとのローム(株)の強い意向により、ローム(株)で行った。

有機薄膜太陽電池パネルの作製についても、実用サイズでの製造検討を早く進めたいとの(株)日立製作所の申し出により、国立大学法人京都大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの試作室ではなく、(株)日立製作所で研究を行った。

3次元光記録媒体の作製については、有機化合物の合成と評価については国立大学法人京都大学で行い、記録媒体の作製は日本電信電話(株)で行った。

4要素技術の統合のための制御ユニットの設計、製作は、パイオニア(株)後中心となって行った。なお、ここには日本電信電話(株)の作製した昇圧回路を組み込んだ。



#### 4) 研究成果

##### 2. 5. 4. 1 面発光型有機トランジスタ(Q-OLET)によるフルカラーディスプレイ

次世代の高品質フラットパネルディスプレイとして有望な有機 EL (Organic Light Emitting Diode, OLED)を用いたディスプレイには、OLED のみから構成されるパッシブマトリクス駆動型と OLED とスイッチングトランジスタ(SW Tr)、駆動トランジスタ(DR Tr)及びキャパシタから構成されるアクティブマトリクス駆動型がある。製造の容易さから、部品点数の少ないパッシブマトリクス駆動型が有機 EL ディスプレイとして最初に量産化されている。しかし、有機 EL ディスプレイの大画面化や高精細化の為にアクティブマトリクス駆動型が必須であり、現状ではポリシリコン TFT や a-Si TFT を SW Tr や DR Tr に用いたアクティブマトリクス駆動型有機 EL ディスプレイの開発が精力的に進められている。

しかしながら、次世代のユビキタス端末としてフレキシブルディスプレイを念頭に置いた場合、発光素子だけでなく、トランジスタも柔軟性に富んだ有機材料で構成する事が望ましいと考えられる。これまでに我々は、次世代の有機エレクトロニクスの創製を目指した包括的産学融合アライアンスの枠組みにおいて、スイッチング機能を有する有機発光素子(有機発光トランジスタ)が原理的に動作可能であることを確認してきた(4要素技術の一つ)。これは駆動トランジスタと発光素子を一体化する技術であり、これにより部品点数の削減が可能になり、パッシブマトリクス駆動型と同等な製造設備でアクティブマトリクス駆動型の有機発光デバイスを製造することが可能になる。

本プロジェクトにおいて、シンプルな構造である線発光型の有機発光トランジスタ(OLET)の開発を進めていく中で、これまでの報告例の中の最高値と並ぶ移動度を有する有機半導体材料を新規に合成する事に成功した。同時に、素子構造についての研究を進める中から、面発光型の OLED と高移動度有機トランジスタとの複合素子の作成に着想した。ローム(株)を中心とする5社の商品戦略を検討する中で、早期の事業化を目指す必要性が強く主張され、本プロジェクトではこの素子構造を採用することが決定した。

上記を踏まえて開発した高移動度な有機半導体材料を用いる新構造の面発光型有機トランジスタ(Q-OLET)の構造を図2. 5. 1に示す。DR Trと OLED が一体化しており、この技術により SW Trも含めてアクティブ駆動の有機発光素子を一括形成する事が可能になる。なお、Q-OLET 素子において、スイッチング素子(SW Tr 及び Dr Tr)は OLED 層を上部に積層した有機トランジスタ(OLED 積層 OTFT)であり、発光素子は下層に有機トランジスタ層を配備した OLED(OTFT 挿入 OLED)である。

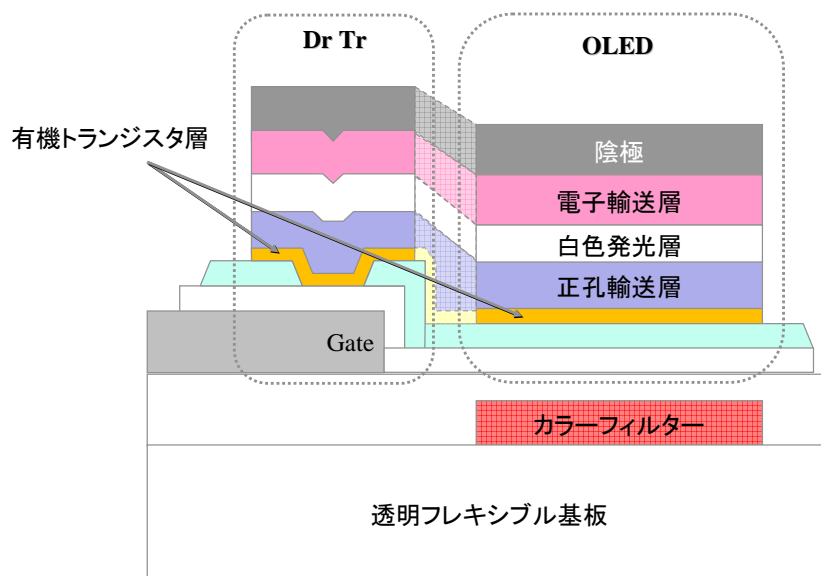


図2. 5. 1 面発光型有機トランジスタ(Q-OLED)構造

本プロジェクトで新規に合成したオリジナルな有機半導体材料は百数十種類に上るが、その中でピレン系骨格を有する OTFT158(図2. 5. 2)を選んだ。その根拠としては、OTFT158 は有機トランジスタとして移動度が高いことに加えて透明性が高く、薄膜自体の平滑性が高い事が特徴である。これにより、OLED の色合いを最大限に引き出せると共に OTFT 薄膜の結晶性に起因する OLED の陰極-陽極間ショート不良を避けることが可能になると考えた。

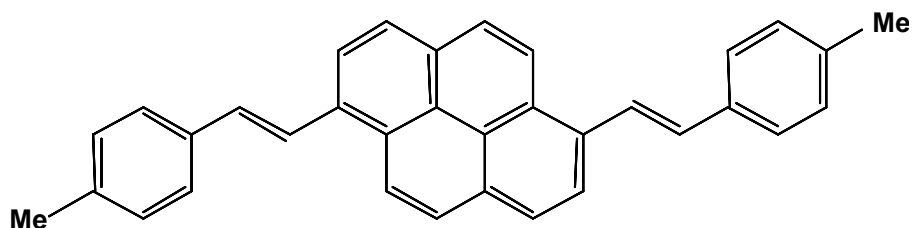


図2. 5. 2 OTFT158(ピレン系、1,6-Me-DSPy)

アライアンスで開発した4要素技術の一つであるセルロース系ナノファイバーを主成分とする透明フレキシブル基板は、フレキシブル基板でありながら耐熱性が高く(230℃)、ガラス並みに熱膨張係数が小さい事が最大の特徴である。これを用いることにより、フレキシブルディスプレイを大面積化する事や高精細化する事が容易になる。この基板に上記有機発光素子を実装するために様々な検討がなされたが、最終的には極薄ガラス板(厚さ 50 μm)を貼付けることとした。このガラス板は単独では極めて脆弱であるが、ナノファイバー補強透明フレキシブル基板に貼付けることにより、実用には十分な柔軟性を有する。同時に必要とされるガスバリア性も有することが確認され、この段階で提案時にあった疑問や不安も全て払拭された。

上記ガラス薄膜貼付けの透明フレキシブル基板を用い、トランジスタ部には、Al ゲート電極、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ゲ

ート絶縁膜を配し、Cr/Auソース・ドレイン電極をパターンニングした。OLED 部にはITOアノード電極をパターンニングし、トランジスタ部と OLED 部の絶縁分離にレジストパターンニング層を用いた基板を作製し、適切な表面改質処理後に有機半導体層、白色 OLED 層の順に真空蒸着法により一括成膜し、Q-OLED を完成させる。フルカラーディスプレイを試作する場合は、Al ゲート電極形成前に RGB3 原色用のカラーフィルターをパターンニングし、その段差を平坦化層で埋め込む必要がある。

フレキシブルディスプレイデモ用試作パネルの概要(平面図)を図2. 5. 3に示す。左図の全体図に示されるように上部にテストパターンを配備した  $80 \times 60 \times 3$ (RGB)ピクセル(サブピクセルは計 14,400)のフルカラーディスプレイであり、ディスプレイ部のピクセルの構造は右図に示す通りである。

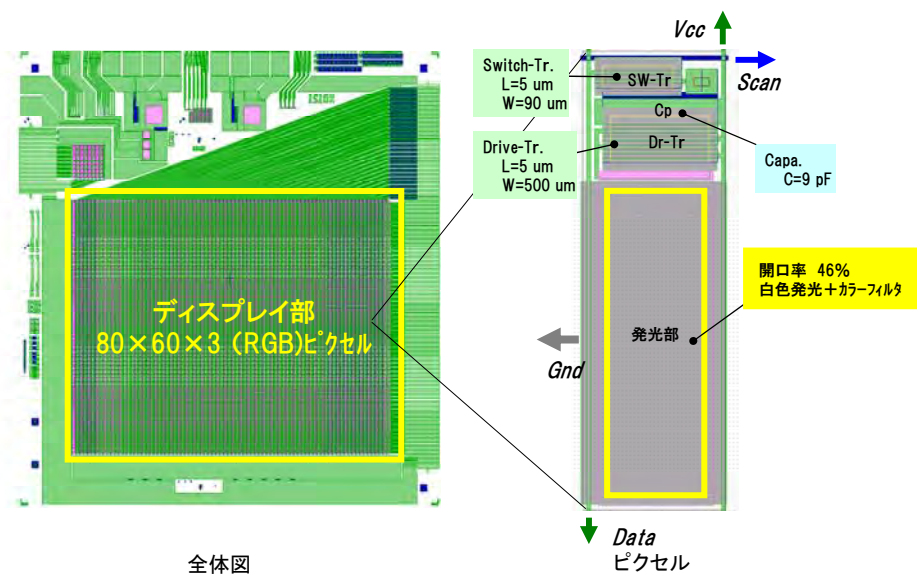


図2. 5. 3.  $80 \times 60$ ディスプレイパネル概要

1つのサブピクセルのサイズは  $180 \mu\text{m} \times 540 \mu\text{m}$  であり、SW Tr のチャンネル長は  $5 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅は  $90 \mu\text{m}$ 、DR Tr のチャンネル長は  $5 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅は  $500 \mu\text{m}$ 、キャパシタ部の設計容量は  $9\text{pF}$  である。発光部の開口率を 46%とし、白色発光とカラーフィルターの組み合わせによりフルカラーを実現する。

表2. 5. 1に本フレキシブルディスプレイ設計の根拠となるパラメーター一覧を示す。フルカラーディスプレイ輝度の目標としては携帯電話のメイン画面並みの  $120\text{cd}/\text{m}^2$  を目標とした。発光部の開口率が 46%であり、カラーフィルターの透過率(減光率)を 22%、アクティブ動作の Duty を 90%とすると、白色 OLED の発光輝度として  $1300\text{cd}/\text{m}^2$  が必要になる。その為にはサブピクセル当たり  $5 \mu\text{A}$  の駆動電流が必要と算出された。ディスプレイの駆動電圧としては、DR Tr 部で消費する電圧 (3V)、OLED で消費する電圧 (6V)と配線での電圧降下分 (1.5V)を合わせておよそ 10V 駆動となる。ディスプレイの消費電力としては、 $(5 \mu\text{A}/\text{ピクセル}) \times (80 \times 60 \times 3(\text{RGB})\text{ピクセル}) \times (10\text{V}) = 0.7\text{W}$  と 1W 以下となる。

表2. 5. 1. ディスプレイパネルパラメータ一覧

画素サイズ/開口率		
サブPXL 縦	540	um
サブPXL 横	180	um
サブPXL面積	9.7E-04	cm <sup>2</sup>
発光部 縦	361	um
発光部 横	125	um
発光面積 (サブPXL内)	4.5E-04	cm <sup>2</sup>
開口率	46.4%	

画素数		
PXL 縦	80	pcs
PXL 横	60	pcs
色数	3	
サブPXL総数	14400	pcs

OLED 駆動電流		
電流密度	1.1E-02	A/cm <sup>2</sup>
OLED電流 (サブPX)	4.89E-06	A
OLED電流 (全画面)	0.070395	A

OLED 駆動電圧		
トランジスタ - Vd	3	V
OLED - VF	6	V
配線ドロップ	1.549	V
計	10.549	V

輝度		
単体OLED輝度	1300	cd/m <sup>2</sup>
Duty	90%	
フィルター透過率	22%	
開口率	46%	
最終輝度	119	cd/m <sup>2</sup>

×

•白色発光輝度として、1,300 cd/m<sup>2</sup>  
•RGBフルカラーパネルとして、120 cd/m<sup>2</sup>

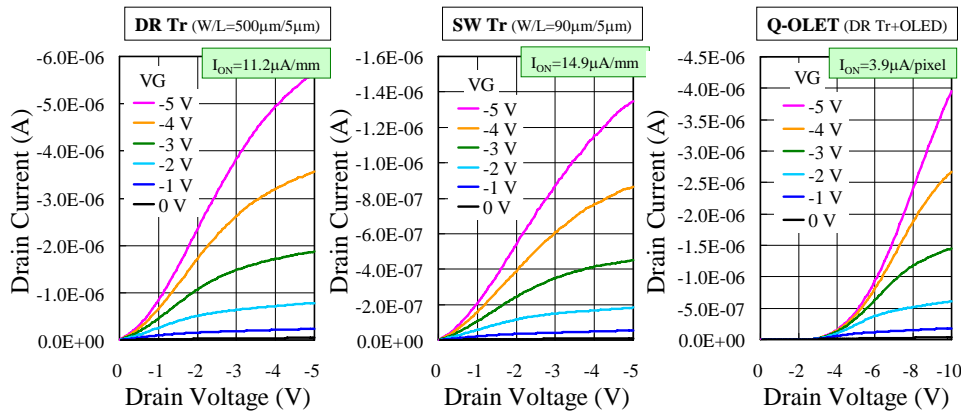
OLED消費電力 (全画面)		
	0.74	W

Q-OLET ディスプレイ開発における最初の課題は、5V という低電圧駆動で OLED 積層 OTFT に必要な電流駆動能力があるかという事であるが、試作評価のテストパターン (TEG: test element group) の一つである OLED 積層 OTFT において 5V 駆動で 18  $\mu$  A/mm 得られれば十分と言える。

現時点のディスプレイ作製において、本プロジェクトオリジナルな有機トランジスタ材料である OTFT158 で得られる駆動電流は OLED 積層前で 10  $\mu$  A/mm であり、ON 電流として十分ではない。これに対しては、更なる OTFT158 材料の高性能化及び成膜基板表面の改質処理の最適化により解決できる見通しである。また、更なる課題として、OLED 積層化並びにフレキシブル化 (薄膜封止化) に伴う ON 電流の低減を最小化する必要がある。

Q-OLET を用いたディスプレイを作成し、素子構造及び製作工程の評価を行った。サイズは 80  $\times$  60 ピクセルの白色モノカラーディスプレイ (対角 2.1 インチ) である。有機材料、フレキシブル基板上での素子作成工程が技術的に未成熟であることから、基板としてはガラス基板及び透明フレキシブル基板 (本プロジェクトオリジナルな木粉由来のセルローズで補強した透明基板 (以下木粉コンポジット基板と略称する) と従来一般的に用いられてきた PEN (ポリエチレンナフタレート) 基板)、高移動度な有機半導体材料には本プロジェクトオリジナルな OTFT158 と Pentacene とを用いた。信頼性を確保する為の封止方法としては、シート乾燥剤を付したザグリガラス封止とした。

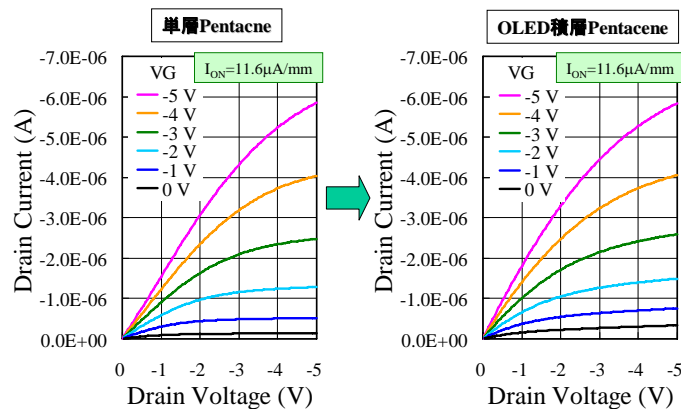
図2. 5. 4は OTFT 層としてリファレンス材料である Pentacene (t=10nm) を用いた Q-OLET をガラス基板上に試作した 80  $\times$  60 ディスプレイのピクセル TEG である、DR Tr、SW Tr、Q-OLET の評価結果である。DR Tr の ON 電流が 11.2  $\mu$  A/mm、SW Tr の ON 電流が 14.9  $\mu$  A/mm であり、Q-OLET としての ON 電流として 3.9  $\mu$  A/ピクセルが得られた。これは目標値の 80% である。



ガラス基板上のQ-OLET(有機トランジスタ層:Pentacene)

図2. 5. 4. Q-OLETピクセル TEG の評価結果

図2. 5. 5は OLED 積層化に伴う OTFT の ON 電流の変化に関して評価した結果を示す。基板はガラス基板で、OTFT 材料はペンタセンであり、単層ペンタセン及び OLED 積層ペンタセンの DR Tr の評価結果である。ここではいずれも ON 電流が  $11.6 \mu\text{A}/\text{mm}$  であり、OLED 積層化による ON 電流の低減は見られない。一方、OLED 積層化により OFF 電流が数倍増大している。

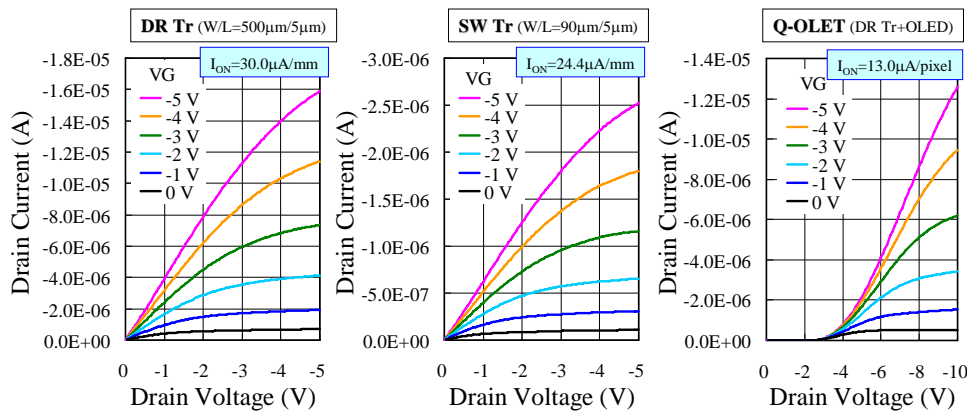


ガラス基板上の単層／積層Tr(有機トランジスタ層:Pentacene)

図2. 5. 5. トランジスタ TEG の評価結果

基板作製時のチャネル界面の清浄化が特性向上に必須であることを示した結果が図2. 5. 6である。基板は PEN 基板を用いたフレキシブル基板で、OTFT 材料はペンタセンである。基板試作時にチャネル界面を十分に清浄化する事により、ピクセル TEG の DR Tr、SW Tr、及び Q-OLET の ON 電流が大きく増大し、DR Tr で  $30.0 \mu\text{A}/\text{mm}$ 、SW Tr で  $24.4 \mu\text{A}/\text{mm}$  が得られた。Q-OLET としての ON 電流は目標値

の 2.7 倍である  $13.0 \mu\text{A}/\text{ピクセル}$  を達成した。



ガラス基板上のQ-OLET(有機トランジスタ層: Pentacene)

図2. 5. 6. Q-OLET 特性の基板表面処理効果

次に本プロジェクトオリジナルな木粉コンポジット基板を用いてフレキシブルディスプレイを試作する時の課題と解決方法を示したのが図2. 5. 7である。フレキシブル基板にはガスバリア性を付与する極薄のガラス基板を具備しており、プロセス時の基板ハンドリングを容易にするため、裏面には厚さ  $300 \mu\text{m}$  のガラス基板を裏打ちしている(試作完了後に裏打ちの  $300 \mu\text{m}$  厚ガラス基板は剥離除去して再利用する)。

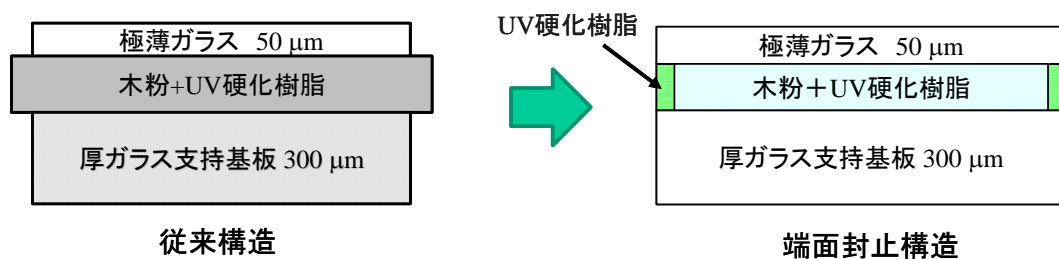
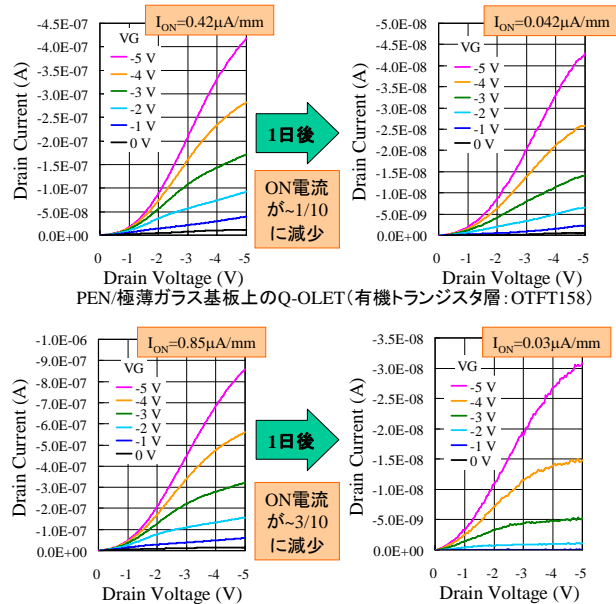


図2. 5. 7. バイオナノファイバーコンポジット基板

従来構造は左図に示すように、木粉コンポジット基板が上下のガラス基板からはみ出しており、このはみ出した端面部分からパターニングプロセスであるリフトオフで用いるアセトンが浸入して木粉コンポジットが変質してしまうという課題があった。そこで、木粉コンポジットより上下のガラス基板のサイズを大きくして、凹んだ端面部をUV硬化樹脂でコーティング保護し、溶剤が浸入できないようにする事で変質を無くす事を可能にした。

OTFT層としてOTFT158を用いたQ-OLETディスプレイをPEN/極薄ガラス基板上及び木粉コンポジット/極薄ガラス基板上に試作した結果を、図2. 5. 8に示す。いずれもOLED積層OTFTのTEGの結果である。チャンネル界面を十分に清浄化しているが、どちらの基板の場合も  $1 \mu\text{A}/\text{mm}$  未満の低いON電流

しか得られておらず、現状では OTFT158 を用いた場合は十分な輝度を得ることが出来ないといえる。また、OTFT158を用いた場合、そのON電流の経時劣化が大きい事も明らかとなった。ただし、開発品の木粉コンポジット基板を用いる事による OLED 積層 OTFT の特性劣化がない事は確認されている。



木粉/極薄ガラス基板上的Q-OLET(有機トランジスタ層:OTFT158)

図2. 5. 8. Q-OLET 特性の経時変化

次に、ペンタセンをOTFT層として木粉コンポジット/極薄ガラス基板上にQ-OLETディスプレイ及び白色OLED単体を試作した結果を図2. 5. 9に示す。チャンネル界面を十分に清浄化する事でOLED積層OTFTのON電流が $22 \mu A/mm$ となり、木粉コンポジットを用いた場合でも目標値( $18 \mu A/mm$ )を超える事が確認出来た。この木粉コンポジット/極薄ガラス基板を用いた白色OLEDは4Vで $1000 cd/m^2$ の特性を示し、これは通常ガラス基板と同等の発光特性であり、木粉コンポジット/極薄ガラス基板の性能が十分である事が示された。



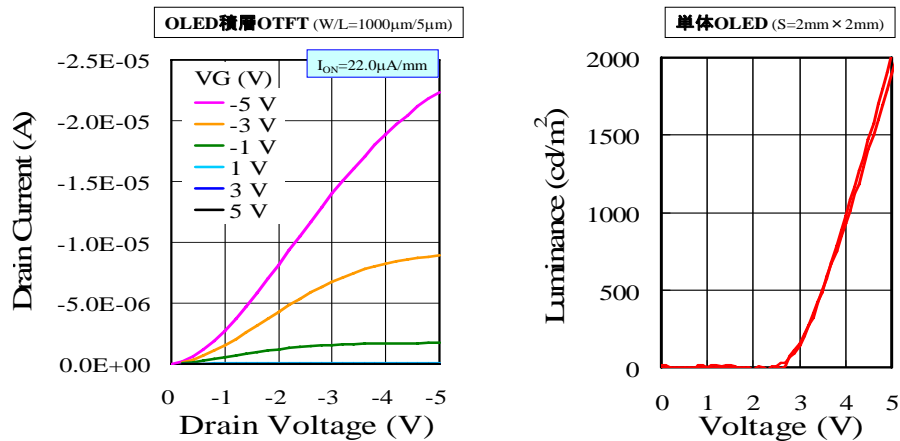


図2. 5. 9. コンポジット基板上の Q-OLET、OLED 特性

この結果をもって、本プロジェクトの目標は達成できたと評価できる。しかし、OTFT 層としてペンタセンを用いているため、近い将来の高画質化の検討などで問題が発生する恐れがあり、OTFT158 を用いて同等の成果を得るべく検討を続けることが必要であるとの認識で5社と国立大学法人京都大学の考えは一致している。

面発光型有機トランジスタ 80×60 ピクセルディスプレイパネルの作成と評価を行った。OTFT 層にペンタセンを用いて PEN/極薄ガラス基板の上に作り込んだ白色 Q-OLET ディスプレイの出来ばえ評価結果を図2. 5. 10に示す。

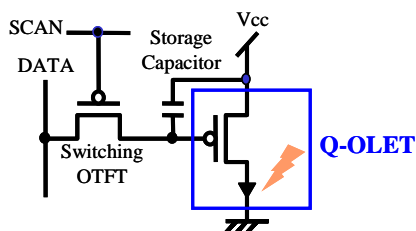


図2. 5. 10 面発光型有機トランジスタ 80×60 ピクセルディスプレイパネル

左上部にピクセル回路図を示し、発光の様子を中央部に写真で示している。京大 IIAP の文字と、金閣寺の大文字のパターンを発光させる事に成功した。確かに面発光有機トランジスタだけを用いて、アクティブマトリクス駆動の成功した事を示している。このパネルの白色発光輝度として、最大輝度 300cd/m<sup>2</sup> の白色ディスプレイを得ることに成功した。白色発光時の輝度目標値は、約 600cd/m<sup>2</sup> であるから 5 割程度の達成率であるが、駆動時の信号を入力するタイミングや入力電圧を調整する事で対応できると考えている。

今後は、フレキシブルフルカラーディスプレイの周辺技術として重要な薄膜封止技術だけでなく、白色 OLED 技術とカラーフィルター技術の性能向上も並行して進めて、フレキシブルディスプレイの商品化を図る予定である。

#### 2. 5. 4. 2 三次元光記録メディアの開発・試作

本研究で開発を進めた三次元光記録メディアは、「超大容量」かつ「高速転送」を特徴とし、それぞれの具現化技術は、「超多層構造」と「光記録情報一括再生方式」である。一方、「フレキシブル・ユビキタス端末の実現」にフォーカスして本技術の特徴をさらに明瞭に発揮させる媒体の特徴として、小型・非回転・ライトワンス型を顕在化して、ユビキタスユース・マガジンセンスの少量多品種型コンテンツメディアとしてアピールできる試作形態を選んだ。

実際に媒体作製に使用する三次元光記録材料としては、本研究で並行開発してきた二段階吸収ホログラム材料と二光子吸収ビット記録材料があり、二段階吸収ホログラム材料については、その開発コンセプトの独自性から、材料分野で最も権威ある学術雑誌:Advanced Materials誌において Advances in Advances(最重要成果)の評価を受けた。また、フォトポリマー増感度法により、従来比8桁の回折効率向上を実現し、三層導波路を構成し三層独立記録・同時再生を実証したが、産業的インパクトや本研究期間内での実用性判断等を考慮して、媒体および再生装置の設計と作製の原理が明快な二光子吸収ビット記録方式を採用することとした。二光子吸収材料としては有機ホウ素ポリマーを採用した。この材料は、sp<sup>2</sup> 混成を成すホウ素原子の空のp 軌道を介して  $\pi$  電子系が一次的に形成されており本質的に高効率な光非線形性が期待できる上、光励起状態から  $\pi$  電子共役鎖の断裂現象を起こす性質を有しており、新たな光記録材料として着目した。モデル化合物の分子設計と合成、モデル化合物での知見をポリマー材料の設計と合成へ反映させることを繰り返し、二光子吸収断面積の評価、 $\pi$  共役鎖断裂に伴う屈折率変化の確認を経て、最も高効率な有機ホウ素ポリマーの開発に成功した。

二光子吸収方式では、光記録面の直下に導波路コアを配して、コアを導波する光が屈折率変調された光記録点により散乱される(輝点が形成される)様子を導波上の特定領域の他の全ての輝点とともに一括して撮像する方式を採っている。この場合、光導波路はホログラム記録に必要なシングルモードである必要はなく、導波路や再生装置の設計マージンが大きく、将来の媒体や装置の小型化に際しても有利と考えられる。また、輝点配列がそのままビットマップ情報を形成しているので、計算機ホログラムのような高度な演算処理を必要としない。

図 2. 5. 11 に試作した再生専用ドライブ装置の写真と構成図を示す。再生光学系の中核にはパイオニア(株)製の光ピックアップ装置を活用している。他の部品群も既製品であるが必要に応じて部品レベルから専用に設計することでユビキタス用途に適した小型化が可能である。

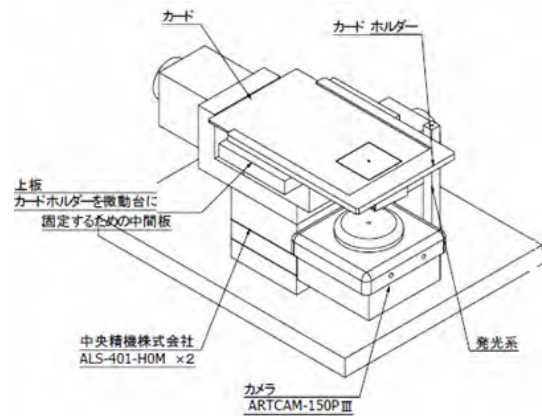


図2. 5. 11. 試作ドライブ装置(一括光再生方式、サイズ:150X100X100mm<sup>3</sup>)

#### 2. 5. 4. 3 フレキシブル有機太陽電池

要素時術の統合を検証するために必要なエネルギーは以下の3要素に供給される。

- ① 発光トランジスタ自体の発光に寄与するエネルギー
- ② 発光トランジスタを駆動させるためのドライバ回路の消費エネルギー
- ③ 光メモリ読み出し装置に必要なエネルギー

本試作においては①の発光トランジスタの発光に対するエネルギー供給をフレキシブル太陽電池から供給することにした。発光トランジスタの発光に要するエネルギーは約 130mW 程度と見積もられる。90mm × 80mm の基板を 4 連して得られる太陽電池モジュールを光電変換効率を 2% に設定し、出力を 1 sun, AM1.5 条件下で 504mW とする仕様とした。

太陽光発電は光源による負荷変動が大きく、直接太陽電池と駆動デバイスを接続すると、駆動デバイスの瞬時のエネルギー供給には追従しきれない場合が生じる。この問題を回避するために、本試作では太陽電池で生成したエネルギーを一度リチウム充電機に充電し、リチウム充電機が出力変動に対応する方法をとった。また、ユビキタス用途を考えた場合、太陽電池セル全面に満遍なく均一な太陽光が照射されていると想定できる場合はむしろ少なく、一部が陰になる場合が多いと考えられる。この場合、セルを直列接続したモジュールの場合、陰になった部分が大きな電気抵抗となるために出力が大きく減少することが予想される。これを回避するために、太陽電池モジュールは 4 連並列に接続する構造にし、リチウム充電機の充電に必要な電圧は日本電信電話(株)・環境エネルギー研究所で開発された昇圧回路を介することによって、0.25V 以上の電圧を 5.1V まで昇圧して確保することにした。

フレキシブル太陽電池の作製手順について以下に列記する。

##### ①フレキシブル基板の固定

フレキシブル基板の固定はソーダライムガラス上にフレキシブル基板を固定する方法をとった。

##### ②フレキシブル基板への集電極配線

本試作で用いたフレキシブル基盤 (PEN 125 μm / ITO 300 nm) はシート抵抗が 10 Ω / □ あり、試作に要する大面積電池では内部抵抗が大きくなるため、集電極が必要である。集電極は配線の密着性、配線高さを低くするための比抵抗などを考慮して、アルミニウムを蒸着して作製した。

##### ③基板平滑化薄膜の塗布

基板平滑化を目的として正孔輸送材料である PEDOT-PSS を塗布した。

#### ④交互吸着膜塗布

電子のリーク防止と開放電圧の増大を目的として、交互吸着膜を作製した。

#### ⑤バルクヘテロ接合層塗布

バルクヘテロ接合層は P3HT と PCBM の *o*-ジクロロベンゼン溶液をスピコートして得た。

#### ⑥裏面電極の蒸着

裏面電極はアルミニウムを蒸着した。

図2. 5. 12にフレキシブル基板の抵抗分布について示した。図中は基板サイズ 60mm×60mm に 1cm ピッチで線幅 1mm のアルミニウム配線を施した基板抵抗を基板 1cm×1cm の領域ごとに測定した結果である。図中に示すように、アルミニウムを配線すると抵抗は大きく減少し、2Ω程度まで減少した。この抵抗値はアルミニウムの配線厚み 50nm で実現できており、有機薄膜の厚さ(合計約 150 nm)の 1/3 に過ぎないため、有機薄膜の塗布には大きな影響を与えないと予想できた。

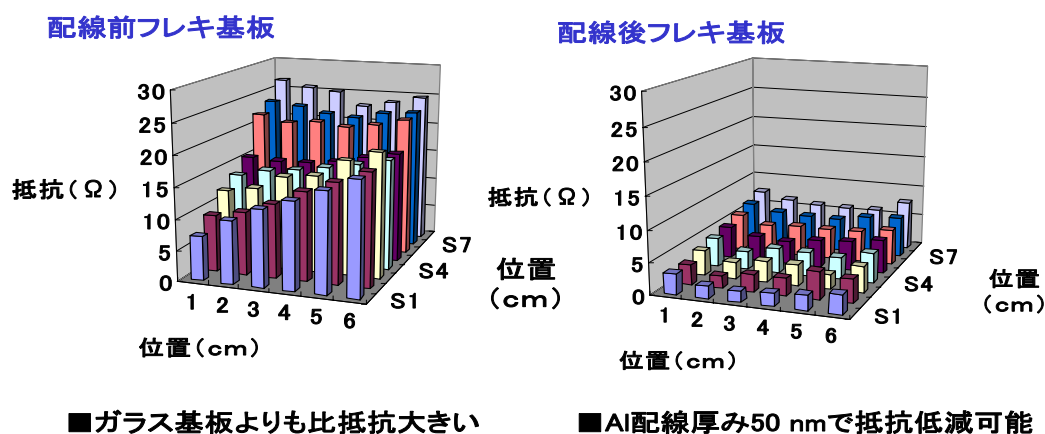


図2. 5. 12. フレキシブル基板の抵抗分布

フレキシブル基板にて予備試作した結果をスライド4に示す。フレキシブル基板(80×100 mm)で試作した有機薄膜太陽電池は短絡しており、ほとんどの電流は漏れていることがわかった。試作セルの評価結果、抽出された課題は以下のとおりである。

- ①電極端子部分に大きな段差があり、この段差に対してアルミニウムが覆い切れていない。
- ②短絡原因として基板ラフネスの影響が懸念される。
- ③基板全面に均一に塗布できておらず、塗布ムラが短絡の原因と考えられる。

これらの課題に対して、以下のような対策を実施した。

- ①電極端子部分の大きな段差を埋めるために、銅製の粘着テープを電極端子部分に設置した。
- ②基板ラフネスを調べた結果、スライド5に示すように、約 800 nm のたわみと約 200 nm の突起部分があると判明した。これらのラフネスは塗布する有機薄膜の厚みである 150 nm よりはるかに大きく、小型ガラス基板と同様なプロセスに基づくスケールアップでは回避が難しいと考えられる。

③塗布ムラの原因のひとつに基板濡れ性が考えられるために、PEDOT-PSS およびバルクヘテロ構造に使用される溶媒を用いて接触角を測定した。PEN 上に堆積された ITO 基板の親水性を付与するためにオゾン処理を施した。接触核が 77 度から 20 度に減少し、濡れ性が向上した。PEDOT 薄膜上にバルクヘテロ接合膜の溶媒である *o*-ジクロロベンゼン、クロロベンゼン、クロロホルムでそれぞれ接触角を測定した結果、いずれも10度以下の接触角であり、濡れ性は十分にあることがわかった。したがって、塗布ムラの原因は単に溶媒の濡れ性だけでなく、溶媒の揮発性や溶液のチクソ性など、他の要因と混在していると推測できた。

フレキシブル有機薄膜太陽電池の開発課題が明らかになったので、厚膜化による短絡防止を試みた。*o*-ジクロロベンゼンを溶媒にした P3HT と PCBM の混合溶液の濃度を従来の 1wt% から 2wt% に増加させた場合の塗工性を調べた結果、1wt% ではムラが大きかったが、2wt% の場合、塗布の均一性が向上し、さらに膜厚は 1wt% 溶液の 70 nm から 120nm へ厚膜化もできた。溶液濃度の増大で塗工性が向上したことから、チクソ性の向上が均一塗布に必要であることが示唆された。

ガラス基板は平滑性が高いため、まずガラス基板で大型化が可能であることを実証することを優先実施した。図2. 5. 13に示すように 40×40mm ガラス基板で試作した結果、ポストアニール処理後で 1.3% の効率を得た。高効率化にはさらに作製雰囲気などの改善が必要である。配線を施した基板で有機薄膜太陽電池の駆動が可能であることを実証できた。

### 平滑なガラス基板使用で効率1.3%(実効面積 5.46 cm<sup>2</sup>)達成

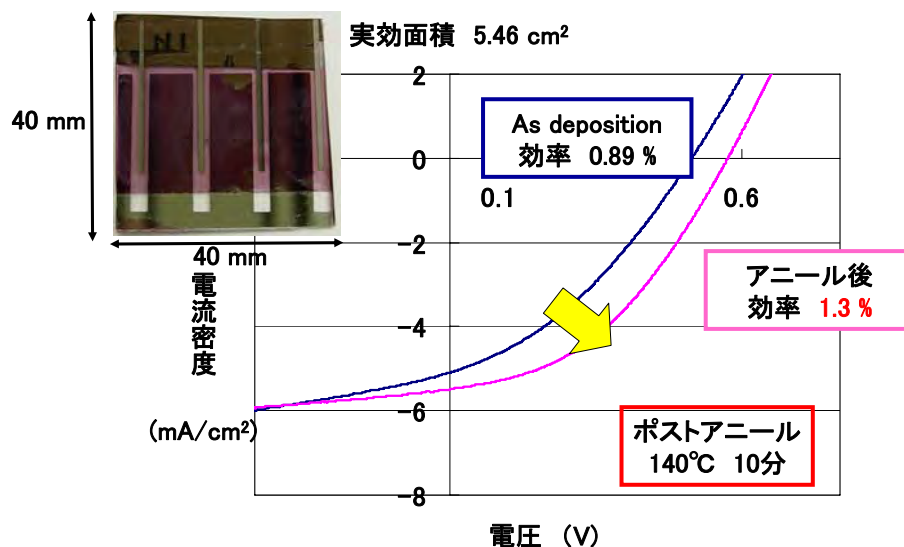


図2. 5. 13. 40mm×40mm ガラス基板での測定結果

図2. 5. 14にフレキシブル・ユビキタス端末のデザインを示す。(株)日立製作所デザイン本部の協力を得て、有機薄膜太陽電池を用いたフレキシブル・ユビキタス端末の概念として、①従来の太陽電池という印象を与えないデザイン、②携帯性を持たせた素材、③柔らかな印象、を挙げた。この概念に基づいて手帳型のユビキタス端末をデザインし、試作したものを図2. 5. 18に示す。



図2. 5. 14. 試作デザインの提案

#### 2. 5. 4. 3 試作モデル制御ボックス

光メモリ，Q-OLET ディスプレイ，有機太陽電池の試作モデルを統合する制御ボックスの概要を述べる。

図2. 5. 15に制御ボックスのブロック図を示す。左側のPC（パソコン）や光メモリ再生装置より画像データが取り込まれ、コントローラにより所望のデジタル信号に変換され、データドライバとスキャンドライバで60x(RGB)x80画素のQ-OLET ディスプレイを駆動する。プロトタイプの試作回路であるので、費用の面からICチップとして小型化する事ができないためどうしても、小型低消費電力対応には適しない。したがって回路電源には外付けのバッテリーを使用、パネル発光に寄与する電源のみ有機太陽電池によって充電したLiバッテリーを用いることで対応している。

図2. 5. 16に制御ボックスの概要を示す。本制御ボックスではA4サイズ強となっているが、IC化する事で、手帳サイズ以下の大きさにする事は技術的には何ら問題ない。



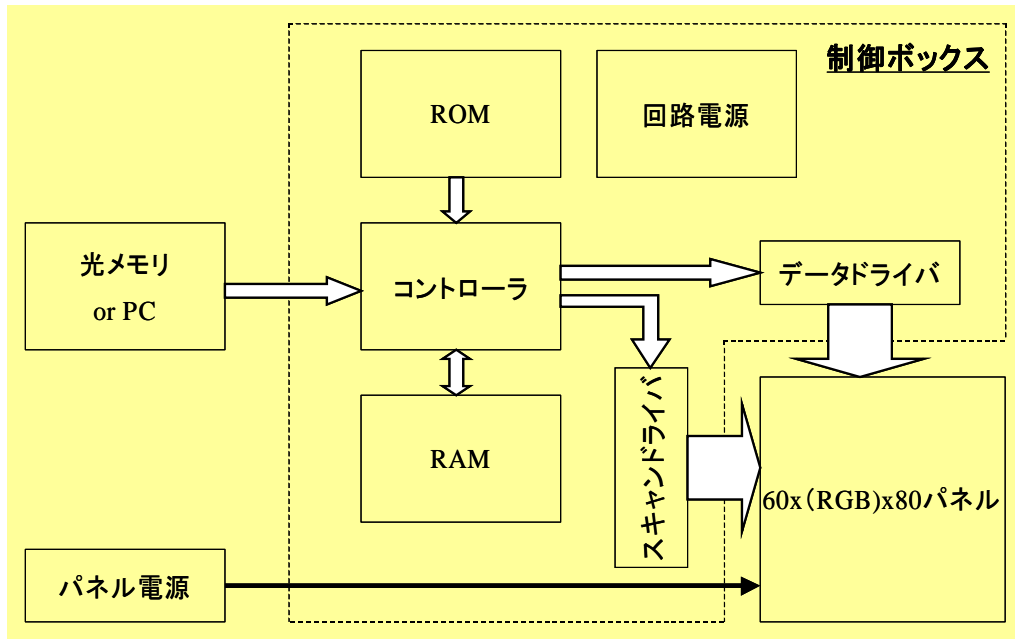


図 2. 5. 15 制御ボックスのブロック図

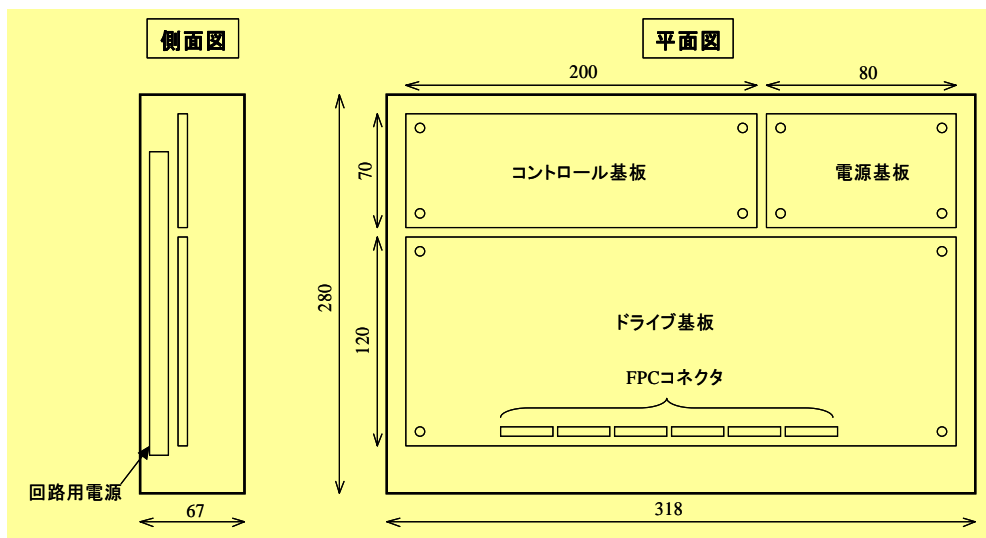


図 2. 5. 16 デモシステムボックス

次にパネル駆動回路の概要を記述する。各画素の回路を図 2. 5. 17 に示す。回路は 2 T F T 1 C 構成となっており、今回のシステムでは良く知られたアナログ駆動にて駆動する。今回の駆動はパネルの基本動作実験を重視するため、アナログ駆動自体は通常の方法で行っている。従って図 2. 5. 18 に示すようにスキャンライン毎に一定周期で順次選択され、そのタイミング時にデータラインに印加された電圧が駆動 T F T のゲートに蓄積される。このゲート電圧に対応した電流が駆動 T F T を介して有機 E L に流れる。尚、本システムのフレーム周波数は 60Hz である。



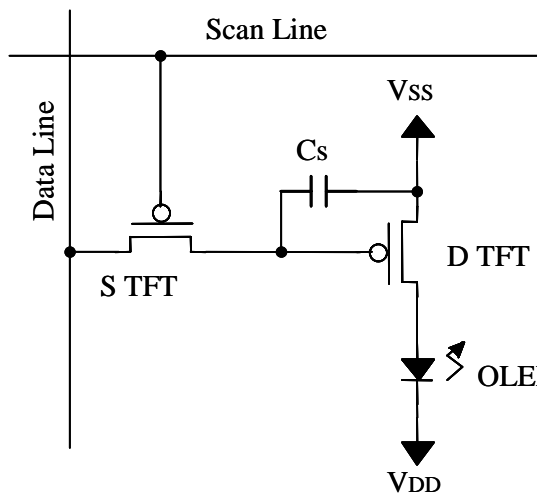


図 2. 5. 17. 各画素回路

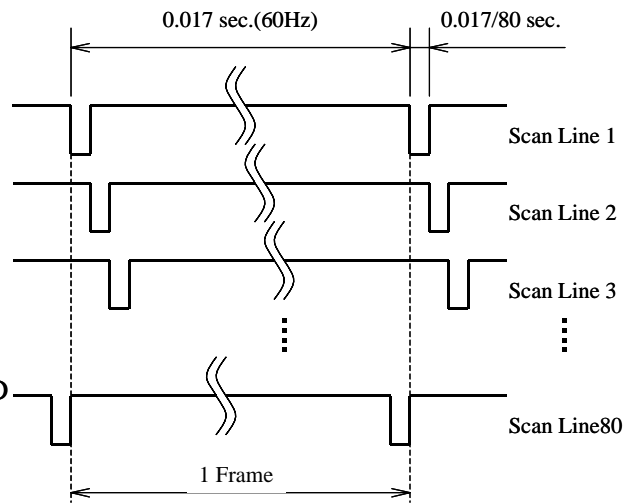


図 2. 5. 18. スキャンパルス

図 2. 5. 20 に駆動回路の全体ブロック図を示す。タイミングコントローラからの信号により、スキャンラインは線順次で駆動され、データ処理回路からのデジタル信号は複数の DA コンバータによってアナログ信号に変換されスキャンのタイミングにリンクしてドライバへ転送される。

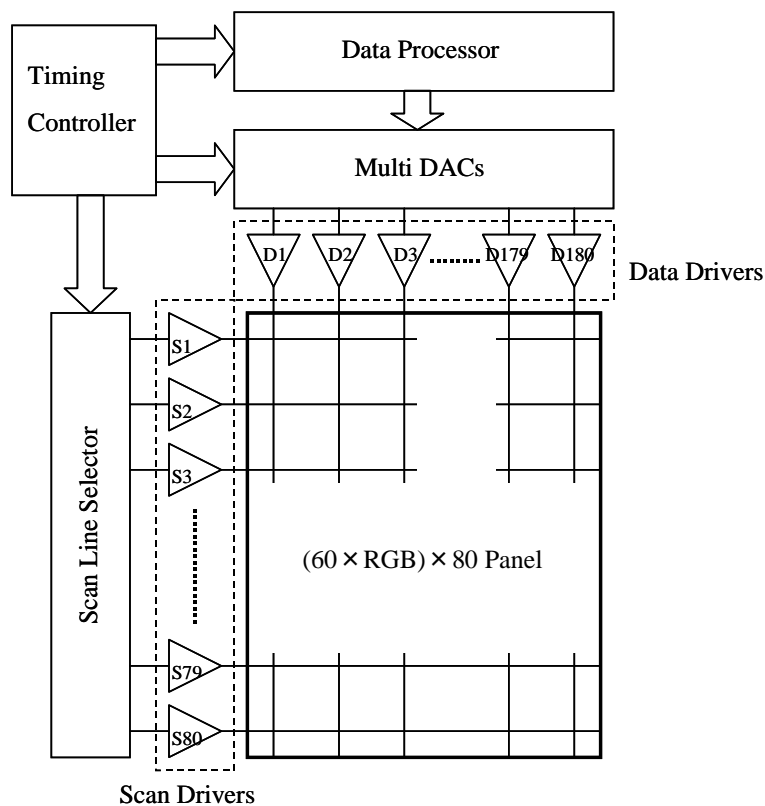


図 2. 5. 19. 駆動回路の全体ブロック図

実験治具としての性格およびパネルの性能ばらつきへの対応を考慮して、駆動回路の駆動電圧範囲は十分な余裕度を確保すると共に各種の駆動電圧が容易に設定可能になるように設計した。

表2. 5. 2に主要な項目に対する設定可能な電圧範囲を示す。このような回路を実現するためには汎用のICを多数組み合わせる用いざるを得ず、小型化に関してはある程度目をつぶることとした。尚、将来的には、通常のディスプレイコントローラおよびドライバと同様にIC化による小型化は十分に可能である。

表2. 5. 2 回路の最大出力電圧

項目	設定範囲
VSS-VDD	≒ 30V
VDATA	± 10V
VSCAN	± 15V

### 2. 5. 5 考察・今後の発展等

(研究成果からの考察を記入して下さい)

(当初の目標に達しなかった場合は、その要因等についても記述して下さい)

図2. 5. 20にフルカラーフレキシブルディスプレイ設計の根拠となる回路シミュレーション結果を示す。

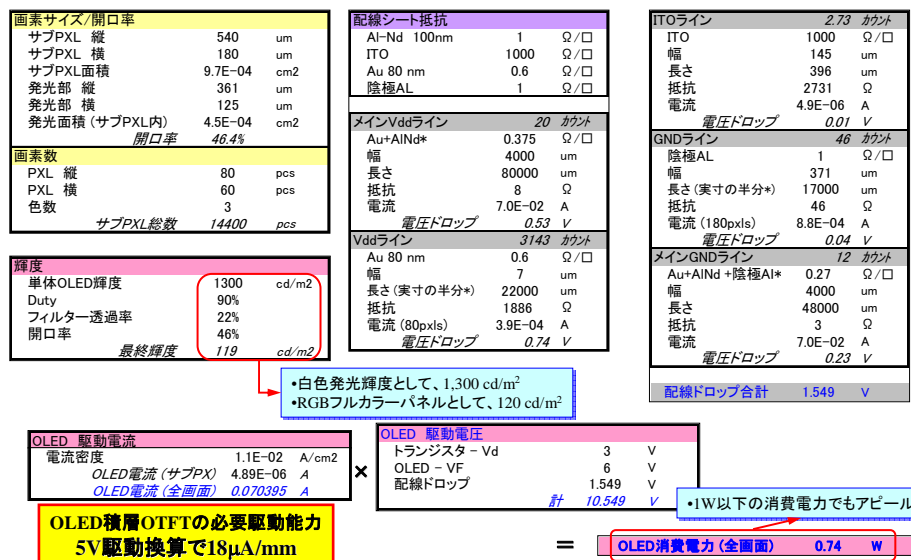


図2. 5. 20. 回路シミュレーション結果

フルカラーディスプレイ輝度は携帯電話のメイン画面並みの120cd/m<sup>2</sup>を目標とした。発光部の開口率を46%、カラーフィルターの透過率(減光率)を22%、アクティブ動作のDutyを90%とすると、白色OLED

の発光輝度として1300cd/m<sup>2</sup>、サブピクセル当たり5 μ Aの駆動電流が必要となる。ディスプレイの駆動電圧としては、トランジスタ部で3V、OLED部で6V)となり、配線での電圧降下分の1.5Vを合わせて10V駆動となる。ディスプレイの消費電力は(5 μ A/ピクセル) × (80 × 60 × RGBピクセル) × (10V) = 0.7Wと1W以下となる。

フルカラー化の為にRGBカラーフィルタープロセスの結果を図2. 5. 21に示す。RGB塗り分け後の写真を左に、クリアフィルターで平坦化したRGBパターンを右図に示す。今回試作した白色発光と組み合わせた場合に得られる色度は、R: (x, y)=(0.65, 0.34)、G: (x, y)=(0.35, 0.56)、B: (x, y)=(0.14, 0.21)で、全体的な透過率は15%であった。緑色発光の改善と透過率の最適化により、色鮮やかで明るいフルカラーフレキシブルQ-OLEDディスプレイが実現できるものと考えている。

■ **コンタクトアライナーによる条件出し(ガラス基板上)**

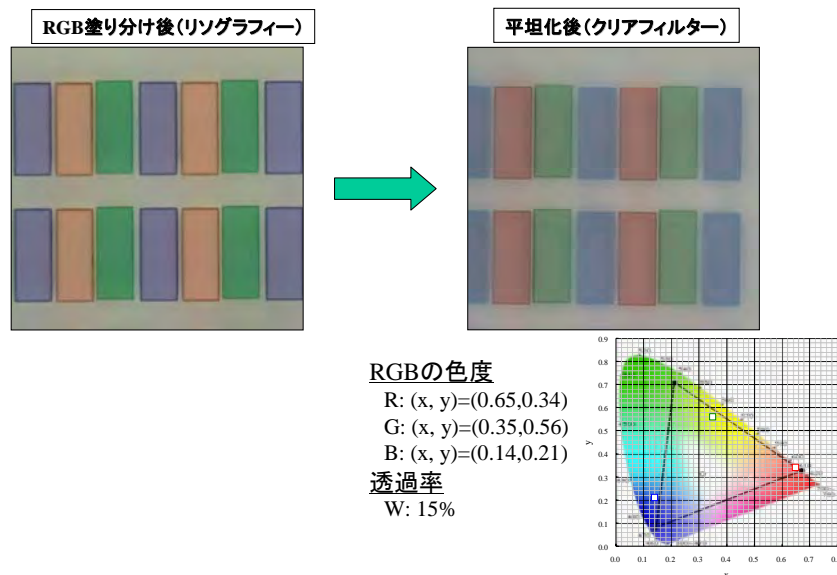


図2. 5. 21 RGBカラーフィルタープロセス結果

フレキシブルフルカラーディスプレイの周辺技術として重要な薄膜封止技術だけでなく、白色OLED技術とカラーフィルター技術の性能向上も並行して進めて、フレキシブルディスプレイの開発を進め、同時並行に開発している有機太陽電池、3次元有機光メモリと統合モジュールにより統合し、ユビキタス端末の実現を目指す。

次に、光メモリの記録容量について考察する。本研究で開発した符号方式、本研究で保障される記録密度、さらに原理的に達成可能な極限記録密度について、実現可能な容量を試算し、商品化のイメージと併せて図2. 5. 22に示した。本研究で保障される記録密度を採用した場合、1立方センチメートルあたり1.6GBの記録が可能であることが分かった。



図2. 5. 22. 媒体の将来イメージ(形状、容量、使われ方)

最後に光メモリの実用化イメージに関して述べる。内外で検討されている二光子吸収記録媒体は、従来の回転方式の円盤型光ディスク形状で、これを超多層とする概念で研究開発されている。それに伴ってデータ再生も基本的にはビットバイビットであり、媒体奥行き方向に広がる高密度記録点を1ビットずつ再生しなければならない、層選択や信号認識の確度を高めるほど再生速度が犠牲になる宿命を背負っている。

一方、本研究の二光子記録媒体は、積層導波路媒体方式を採用しているため、層単位で一括して光再生が可能であり適正な符号化技術を採用すれば、CCDなどの撮像素子の性能向上に比例して転送速度を上げることが可能である。既に本研究レベルにおいても30Mbpsの転送を実現している。また本方式では、層選択光導波が可能な $\mu$ オーダーの位置制御装置(マイクロプリズムだけを上下させるのみ)と結像用レンズ以外の機械駆動は不要で、媒体自体を高速に回転しなければならない旧来の光ディスクに対して、大きな優位性を持っている。したがって媒体形状は、大面積よりも小型超積層が適しており、たとえば、一辺1cm程度のキューブ形状あるいは容量に応じて薄型のプレートタイプが候補となる。媒体が小型で読出装置に機械駆動部分が少ないことは、ユビキタスシーンでの大容量メモリとして有効であることを示唆する。

また、コンテンツ面でユビキタスシーンでのユーザーニーズに鑑みれば、コンビニやキオスクなどのノマディックなホットスポットで所望のコンテンツ(地域性、趣味性、深層性に特化した少量多品種のデータが

ライトワンスされたマガジン・センスのもの)を安価に入手できるような商品イメージが適していると思われる。したがって、ユーザーは小型ROMとして、あるいは、ノマディックスポットで所望のレシピから選択方式で高速ダウンロードしてその場その時のニーズに合わせたマイキューブを入手することもできる。このようにあらゆるユビキタスシーンで収集した光キューブ媒体は、帰宅後、一度きりのサーバストレージによりホームネットワーク上にアーカイブ化することも可能となり、家庭はユビキタス拠点としての重要度を増していく。

#### 2.5.6 関連特許

該当なし

#### 2.5.7 研究成果の発表

##### 1. 原著論文(査読付き)

該当なし

##### 2. 上記論文以外による発表

該当なし

##### 1. 特許出願

該当なし

##### 5. 受賞件数

該当なし

#### IV. 実施期間終了後における取組みの継続性・発展性

本研究の実施期間終了後も国立大学法人京都大学と日本電信電話(株)、パイオニア(株)、(株)日立製作所、三菱化学(株)、ローム(株)の5社は「フレキシブル・ユビキタス端末の実現」に向けた事業化の検討を継続することに合意している。

その根拠としては、2002年度発足当初は2006年度までの契約であった「有機系エレクトロニクス・デバイス」をテーマとする国立大学法人京都大学と5社による包括的産学融合アライアンスの枠組み2008年度まで継続する契約が締結されている。2008年度の予算施行と2009年度以降の継続に関する協議を2008年度末に行うことが国立大学法人京都大学と5社の幹部からなる戦略委員会で決議されている。

三菱化学(株)は蓄電池で消費されるエネルギーの一部を絶えず補給し続ける『エネルギーアシストデバイス』のコンセプトを有機太陽電池の有力な商品分野として位置付け、本研究の成果の実用化を検討している。日本電信電話(株)からのDC-DC変換技術、(株)日立製作所からの商品設計技術の供与を受けることを含めて2008年内に商品化のための試作品を完成させる計画である。

サブテーマ1の「フレキシブル基板材料の改良、および生産材料の選定、解繊技術の検討および見極めに関する研究」に関しては、国立大学法人京都大学と5社で経済的な波及効果が大きい透明基板以外の用途への展開を図ることに合意し、本研究により得られた知的財産の活用に関して検討が行われている。その足がかりとして、国立大学法人京都大学がNEDOの大学発事業創出実用化研究開発事業に申請した「変性バイオナノファイバーの製造および複合化技術開発」のテーマは2007年度から採択された。事業の概要として次のように記載されている。

「国立大学法人京都大学生存圏研究所において、効率の良い植物ナノ繊維化技術が開発され、鋼鉄のように強い繊維強化材料や射出成形可能な高植物度ナノ材料等、構造材料としての優れた特徴が見出されている。本事業では、これらに新たな国立大学法人京都大学シーズ技術を加え、PP樹脂、ゴムおよび不飽和ポリエステル樹脂との複合化に優れた変性バイオナノファイバーの製造ならびにその複合化技術の実用化研究開発を行う。」

本研究による成果を元とすることが判る。三菱化学(株)が参画企業の一員に加わりバイオナノファイバーの用途を拡大し、より安価で高品質なバイオナノファイバー原料を調達することを期している。

各社から今後の取組みについて得た記述を以下に列記する。

##### ◆三菱化学(株)

三菱化学(株)は石油化学、機能化学、医薬・バイオを事業の柱とし、20年後のあるべき姿に向かって事業構造を整えつつある。この中で有機表示デバイス材料は機能化学部門における中核材料として、また光学用ポリマーフィルムは高機能樹脂の中核をなす材料として開発が続けられている。

長く化学産業の中核であったポリマー事業は、特に汎用樹脂のマーケットにおいて飽和が顕著になりつつある。そのような事業環境の中で、化学メーカー間では高機能樹脂を求めて開発競争を続けており、ディスプレイ関連材料や光学用途向け樹脂フィルムなどが最大のターゲットとなっている。三菱化学(株)も従来から蓄積してきた有機合成技術・高分子技術を基盤とし、新たな有機高機能材料の開発を進めてきた。この分野の発展は新たな巨大マーケットの創出となる。一方でこれら技術の完成は社会の要請であり、未来を創出するための第一歩ともなりえる。

有機材料をベースとしたディスプレイは、構造的な薄さ、軽さとフレキシビリティにより独自の活用方法が急速に発展することが期待される。またこれを実現するための熱膨張率が小さく透明性の大きなプラスチック基板、制御用の有機トランジスタ、可搬性を著しく拡大する有機太陽電池、そして高密度の情報を記録するための光記録材料はユビキタス情報社会で最も必要とされるデバイスと考えられるので、今後も開発を継続する。

#### ◆パイオニア(株)

パイオニア(株)は、1988年より有機ELの研究を開始し、1997年には世界で初めて有機ELパネルを搭載した製品を上市した。2000年には、樹脂基板を用いたフレキシブルディスプレイの開発を行い、試作品の展示を行っている。次世代ディスプレイとして有機ELをメインの軸に据え、有機薄膜トランジスタや有機太陽電池等、各種有機機能デバイスの実用化を目指して研究を進めている。

商品像としては、フレキシブルなアクティブマトリクス有機ELディスプレイの実現を目標としており、デバイス特性、信頼性、フレキシビリティ、プロセスサビリティ、コストなどの項目を満足しうる性能のデバイス開発が急務となっている。

本研究で検討している生物由来のナノファイバーを用いた樹脂基板は、熱膨張係数が従来の樹脂基板に比して、大幅に低減したものが得られており、デバイスのプロセスサビリティ改善、ディスプレイの高精細化に威力を発揮するものと期待される。また、有機発光トランジスタによるデバイスは、プロセスの簡略化やコスト低減効果が期待される。

#### ◆(株)日立製作所

地球温暖化への一層の対策が重要視されており、CO<sub>2</sub>削減に向けたひとつの試みとして太陽光発電や風力発電といった再生可能エネルギーが注目されている。従来、太陽光発電は系統電源と接続したkWレベルの発電規模が大部分を占めていたが、各種家電品の待機消費電力への対策促進を指示した米国大統領令(2000年)などを背景にした小規模なエネルギーへの対策も求められるようになってきた。そのため、今後も太陽光発電の民生分野への応用が拡大すると考えられる。

屋内での使用を含めた小規模発電用途として、軽量・フレキシブルな太陽電池デバイスの要求が今後高まると予想した。

フレキシブル太陽電池はアモルファスシリコン系、無機薄膜系、色素増感系、有機薄膜系での検討が進められており、それぞれ以下のような特徴がある。

- (1) 可視域での光吸収強度が大きいこと
- (2) 印刷などの他のデバイス作製プロセスの活用が期待できる
- (3) 現状民生向けで普及しているリジッド基板のアモルファスシリコン太陽電池よりも低コスト化が可能である

その中でも特に有機薄膜太陽電池は可視域で広い吸収があり、室内光への適用に有利であり、溶液塗布プロセスを駆使して他の薄膜太陽電池よりも安価に製造できると考え、フレキシブル太陽電池として有機薄膜太陽電池の開発に着手した。

有機薄膜太陽電池の将来の適用事例として、(1)低消費電力ディスプレイの給電および(2)ポスターディスプレイ組み込みやポスター型壁発電について、その実現可能性を試算した。その結果、低消費電力ディスプレイは駆動電圧が5V程度必要であるが、種々の駆動方式で消費電力が数 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であること



が実証されていることから、屋内の光強度(500 lx程度)であっても十分駆動可能である。また、ディスプレイに占める太陽電池部分の面積も10%程度と低く抑えられることがわかった。さらに、低消費電力ディスプレイを駆動するためのトランジスタ回路は有機電界効果トランジスタが適用可能であることから、給電する有機薄膜太陽電池と駆動制御する有機電界効果トランジスタを類似の溶液プロセスで作製可能であると考えられる。

◆ローム(株)

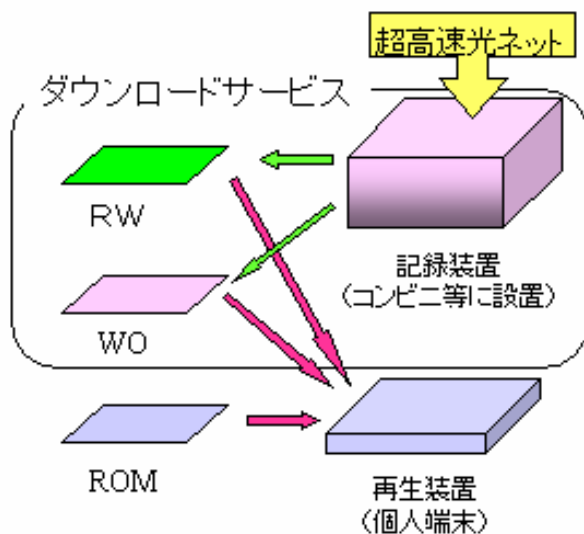
有機発光トランジスタの適用により、VGAクラス以上のディスプレイをパッシブマトリクス並みの比較的簡単なプロセスで形成する事が可能になる。又、低消費電力駆動駆動が可能になり太陽電池等のモバイル用電源を用いる事が期待できる。

ローム(株)はこれらの技術を、次世代のモバイル用ディスプレイ技術として位置づけ実現・商品化を継続する。

◆日本電信電話(株)

小型・媒体回転不要・大容量な光書込媒体として活用することにより、ホットスポットでのコビキタス端末向け高速ダウンロードサービス、大容量アーカイブサービスなどの可能性が開ける。

2015年の光メディアの世界市場規模3000億円において、上記サービスを主市場として、500～1000億が見込まれる。



図IV.1 光メモリの用途展開

## V. 自己評価

### 1. 目標達成度

フレキシブルデバイス端末の基板を構成する新たな材料としてバイオナノファイバー複合材料の開発に成功した。さらに、バイオナノファイバーの入手源については、地球上で最も豊富な資源の1つである木材の解繊に成功し、企業による生産の道を拓くことができた。さらに、バイオナノファイバー補強透明基板に極薄ガラスを貼付けることにより有機発光トランジスタの実装に成功し、フレキシブルディスプレイ基板としての有用性を実証できた。発光トランジスタ素子の作製工程での耐熱性の数値目標を達成した。

バイオナノファイバーの化学修飾による耐熱性向上は当初の数値目標には到達しなかったが、バイオナノファイバーのナノ空隙透明材料の開発に成功し、新たな素材としての可能性を提示した。

有機発光トランジスタに用いる有機材料の合成に成功した。三種類の独創的な素子構造が国立大学法人京都大学で開発され動作が確認された。それらの素子構造を融合させるコンセプトに基づいて企業から新たな構造が提案され、輝度についての目標を達成するとともに、3色カラーフィルターを用いるフルカラー表示も実現した。ドーパントについては赤色を実現するに留まったが、上記代替技術によりフルカラー表示の目標は達成した。

有機薄膜太陽電池の素子構造としては、交互吸着膜、バルクヘテロ接合膜を複合化したバイブリッド構造を採用することにより、光電変換効率を3%まで向上させた。これはバルクヘテロ膜の膜厚、組成についての最適化を行う前の数値であり、これらの最適化により当初の目標である光電変換効率4%を大きく越える見通しを得て、更なる向上を目指した研究の具体的な指針を提示することができた。

3次元光記録方式について、二段階吸収型ホログラム記録方式と二光子吸収型光反応ビット記録方式について検討し、いずれの方式についても有機材料の合成に成功し、必要な光反応による物性変化については過去の報告例を大幅に上回る好結果を得た。企業の判断に基づいて、二光子吸収型光反応ビット記録方式を選択し、光記録法および積層媒体作製法を確立した。さらに光記録媒体を用いた一括光再生システムを、用いた情報読み出しに成功したことから、光記録システムのプロトタイプを作製したといえる。なお、この過程で保証される記録密度は1.6GB/cm<sup>3</sup>であることを確認し、当初の数値目標を達成した。

上記4要素技術の統合によるフレキシブル・ユビキタス端末のプロトタイプの作製については、企業の商品化に必要なイメージについて徹底した討論を行い、「薄く、軽く、壊れない」というコンセプトを前面に打ち出したものとするとし、ポケットや鞆に入れて持ち運べるブックレットタイプとすることに決定した。使い勝手を考慮してディスプレイ（光メモリ付き）と太陽電池は別葉とし、昇圧回路や蓄電池を含む制御ボックス、光記録読取装置も作製した。後者は市販の部品を使用したため、現在ではユビキタスとはいえない大きさであるが、仕様が定まり、部品の設計から製造を行えば、ユビキタスサイズにすることが可能であることを確認した。

以上、代替技術の開発による到達や原理的には到達可能であることを証明することができ、当初の目標は達成したと評価できる。

さらに加えて、本研究成果を実用に近づける活動を継続して進めるため、現メンバーばかりでなく必要に応じて新たなパートナーを加え、選択集中型の新体制を発足させた。ここでは代表的な2つのアプローチを例示する。

- ① 有機太陽電池パネルの市場性を高める試みとして、パネル構成の簡略化およびフレキシブル形状の追求を回路面で支えるワンチップ昇圧技術について、開発元の NTT エレクトロニクス株式会社を新体制の情報共有メンバーに加えて、小型軽量フレキシブル化をさらに促進させる体制を構築した。
- ② 透明フレキシブル基板の量産技術を確立するため、透明化コンセプトや製造技術の革新的変革を推進するプロジェクトを発足させた。プロジェクトには本 MF 研究参加メンバー全員が加わり、役割を明確にして目的の達成と幅広い用途開発を行うこととした。

## 2. 研究成果

透明バイオナノファイバー補強透明基板の開発において、木材の解繊による低コスト化の見通しを得て実用化への道を拓いた。バイオナノファイバー単体の構造体のナノ空隙制御が透明性を付与する新たなコンセプトを見出し、今後の材料設計に新たな指針を与えた。

有機発光トランジスタ材料の設計、合成においては、電子の高移動度と発光材料へのエネルギー移動という二律背反を解決するため、分子の部分構造の貢献を独立に制御し、最適解を得る方法が有用であることを明らかにした。また、素子構造の開発においては、厳密な実験の中から電子とホールそれぞれの移動を制御できることを明らかにし、精密な素子構造設計の道を拓いた。

有機薄膜太陽電池の作製においては、ナノ構造の制御により電子の移動を制御することができ、マクロな物性の制御に繋がることを明らかにした。これにより有機化合物の特性を十分に発揮することが可能になり、太陽電池だけでなく、有機系エレクトロニクス全般の大きな可能性を明らかにすることができた。

二光子吸収、二段階吸収いずれの過程においても、物質（系）を適切に選択すれば、それに伴う屈折率変化は、これまでの報告に比べて数桁大きいことを明らかにした。これは今後のこの分野に研究の発展に大きなインパクトを与えるものである。

以上の研究成果は学術論文として公表するとともに、産業界にとっても重要な商品開発指針となることを共同研究の進捗を通して明らかにすることができた。

## 3. 研究計画・実施体制

国立大学法人京都大学と九州大学の研究者（研究分担者）と企業各社の研究開発担当者が一堂に会して研究の進捗状況の把握と今後の研究開発方針の立案に関する討論を行う機会を年に数回開催した。また、これとは別にサブテーマ毎に大学と企業の研究者が討論を行う機会を1-3ヶ月に一度程度設定した。これらの場で、大きな研究方針から個々の実験条件の提案まで各種の問題について忌憚のない討論が行われ、大学と企業の役割分担も含め、双方が本質的に重要な仕事を行える環境が整えられた。これにより、大学の研究者は学術的に重要な研究に専念でき、商品化に繋がる研究では企業が十分に実力を発揮することができた。これが上に記した目標達成度、研

究成果に繋がったものと評価している。

この中で「フレキシブル・ユビキタス端末」の商品化に関する企業の要望も明らかになり、「薄く、軽く、壊れない」というコンセプトでプロトタイプを作製する方針も決定された。幾つかの代替技術についても、これらの場で提案、討論が行われ、採用することが決定された。採用に至る討論の中では、「当初の計画案に記した（数値）目標の達成も大事であるが、本プロジェクトの採択された理念に沿って企業が商品化を具体的に検討できる研究計画の方がもっと大事である」との意見が出され、全ての企業が同意した経緯がある。

このような経緯から、プロトタイプの作製は国立大学法人京都大学のベンチャー・ビジネス・ラボラトリーの試作室ではなく、各企業の研究所で行うこととなった。さらに、今後も、参加各企業が自社の商品戦略に沿って「フレキシブル・ユビキタス端末の実現」に向けた研究を、国立大学法人京都大学、九州大学の協力のもとで継続、発展させてゆく素地が形成されたものと評価している。