The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	新機能有機・無機ナノ複合エレクトロニクス、オプトエレクトロニクスデバイスの提言 I
Author(s)	吉野, 勝美
Citation	電気材料技術雑誌. 2006, 15, p. 23-26
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/76840
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

新機能有機・無機ナノ複合エレクトロニクス、オプトエレクトロニクスデバイスの提言 I

吉野　勝美

島根大学プロジェクト研究推進機構
〒690-0816　島根県松江市北陵町2

大阪大学先端科学イノベーションセンター
〒565-0871　大阪府吹田市山田丘2-1

長崎総合科学大学新技術創成研究所
〒851-0193　長崎県長崎市網場町536

Proposal of Novel Electronics and Optoelectronics Devices Based on Organic-Inorganic Nano-Structured Material I

Katsumi YOSHINO

Research Project Promotion Institute, Shimane University
2 Hokkuryo-cho, Matsue, Shimane 690-0816 Japan

Center for Advanced Science and Innovation, Osaka University
Yamada-Oka 2-1, Suita, Osaka 565-0871 Japan

Institute for Innovative Science and Technology, Nagasaki Institute of Applied Science
Aba-Machi 536, Nagasaki-city, Nagasaki 851-0193 Japan

近年、有機材料をエレクトロニクス、オプトエレクトロニクスデバイスに活用しようとした研究開発が大幅に進展しているのは、液晶デバイス、導電性高分子キャパシタの成功例を見れば明らかであり、更に、有機 FET、有機 EL などの研究も実用の段階に近づきつつある。しかし、これら有機デバイスの実用化が大きく広がるためには、競合する無機デバイスの高い性能に勝るものが実現することが、大きく必要である。しかしながら、なかなかそれが充分なレベルには達していないと云うのが実情である。

これは有機材料のもつ無機材料に比べると一見エレクトロニクス、オプトエレクトロニクスデバイスへの応用には不利と見られる特性があるためと見られることが多かった。

一方、かなり以前から有機、無機の複合化によってこれを解決し、より高い機能、性能のものを実現しようと云う試みがいろいろなされてきているが、充分なレベルに達しているとは云いがたい。

ところが、最近ナノテクノロジーの大幅な進展によって、従来にない、或いは従来から期待されながらナノスケールの作製技術が充分でないため実現できなかったようなデバイスを作製することが充分に可能となってきたため、新たな視点で有機・無機ナノ複合デバイスが期待されることとなった。ここではあらためて、有機、無機材料の特性を考え、それらを生かしたデバ

イスの実現の可能性を、簡単に考察し、多くの研究者、技術者がこの分野に参入することを期待していくつかの提言を行う。

無機材料と有機材料の電気的、光学的性質の起源の違いを少し考察してみる。

無機材料では電子帯構造で云えば、一般的には価電子帯、伝導帯などの許容帯のエネルギー幅が広く、その結果、電子、正孔などのキャリアの移動度は大きく、中には数万、数十万 $cm^2/V\cdot sec$ に達するものもある。一方、電子、正孔などは空間的に局在した存在ではなく、広がった存在となっているため、結果として励起子もワニア励起子でその広がりも大きく、その重なりを反映する振動子強度も小さく、吸収係数、発光確率も小さい。従って、空間的に極めて小さな領域に閉じ込めることによって新たな特性を持たせたのが、一次元、二次元、三次元的な量子閉じ込め、量子ドット、量子細線などである。

一方、有機材料の中でも共役系の発達した共役分子、導電性高分子などでは禁止帯幅は無機半導体並であり様々に制御可能であるが、伝導帯、価電子帯などの幅が小さいものが多く、結果として電子、正孔などは動きにくく移動度は小さいものが多い。一方、励起子はフレンケル励起子でその空間的広がりは小さく、結果として振動子強度が大きく遷移確率が高く、吸収強度も大きく、発光効率も高い。勿論、局在性は強い。

この両者のデバイスと云う視点で見た利点を生かし、弱点を補い、更に複合化による新しい機能を求めるものが有機・無機複合デバイスである。特に、有機・無機の電子的相互作用を強くし結合を高め、ハイブリッド効果を発現させるためにはナノスケールの距離で複合化することが不可欠であり、有機・無機ナノ複合デバイスと云うことになる。

例えば、量子ドットと有機分子の高い発光効率を生かしたデバイスを考えてみる。これを用いることによって注入型のレーザーが実現できる。有機 EL はかなりの性能のものが実現されているが注入型の有機レーザーはこれまで実現できていない。しかし、これも可能となってくる。

即ち、無機半導体の量子ドットの上に発光性の有機分子或いは導電性高分子薄膜を形成する。量子ドットに電子、正孔を注入することにより比較的に容易に EL 発光、レーザーを実現できるが、このように量子ドット、有機薄膜を複合化することで、量子ドットに電荷注入により発光させようとすると、形成された励起子のエネルギーが有機薄膜に移動し、フレンケル励起子が形成される。この無機ドット中の励起子と有機膜中の励起子間の距離が充分に近ければ、励起子間の結合は強く、エネルギー移動の確率は高くその速度は極めて速い。そのため、量子ドット中で発光する前にエネルギー移動が起こり有機分子あるいは導電性高分子での発光性再結合確率が高いため有機発光が見られる。有機材料はその禁止帯幅を様々に設計製作することが容易に出来るので、様々なスペクトルの有機 EL が容易に実現でき、更にこれをキャビティ中に置けば、レーザー発振にいたることになる。有機分子は多用なスペクトルの発光が容易に得られるので、様々な発信波長の有機レーザーが実現できる。

即ち、注入が容易で、かつキャリアの移動度の高い無機材料と発光効率の高い有機材料のナノ複合体で有機レーザーが実質的に実現したこととなる。

マイクロキャビティ構造、フォトニック結晶構造との複合化で更に多様な可能性がある。例えば、ナノといっても100ナノ程度の周期構造である場合、いわゆるフォトニック結晶としての効果が現れる。フォトニック結晶ではフォトニックバンドギャップ（Photonic band gap）が存在し、そこではあるエネルギー範囲の光の存在と伝播が禁止され、欠陥の導入によって局在状態が発現することになるので、これによって新しい機能を持ったデバイスが可能となる。数十ナノの周期構造であれば紫外線領域でこれが実現できる。

一方、フォトニックバンド構造の特異性、たとえばある波数におけるバンドの傾き、曲率の変化を使うことで負の屈折率を実現することも可能である。負の屈折率を持つ物質中では通常の物質の中での光の振る舞いと全く異なった特徴を発現させることが可能となる。実際にそれを示した例が発表されている。

この現象をチューナブルフォトニック結晶効果と組み合わせることによって興味深いデバイスが可能となる。即ち、例えば、ナノ周期構造を有する有機・無機複合体を作製し、これを構成する有機物質の屈折率が電場、温度などの外場、外的因子によって制御可能なとき、フォトニックバンド構造そのものをダイナミックに制御できることになるので、電場、温度などによって負の屈折率そのものを動的に制御することができる。これによって、光ビームの集束状態、進行方向などさまざまなものが制御できるのでオプトエレクトロニクスデバイスとして画期的なものが可能となる。多孔性の人工オパール、その反転オパール、レプリカなどの連結したナノスケール多孔中に液晶などの有機分子・高分子を浸透するなどの方法でこれが実現できる。

一方光電変換素子、具体的には太陽電池などでも大きな可能性を有している。

有機材料である、共役分子、共役高分子、いわゆる導電性高分子などには光に対する吸収係数がきわめて大きいものがある、しかしそれらの中でのキャリア移動度は一般的には小さく、電子、正孔などの電極へ取り込む効率が小さくなり、結果として変換効率の向上がはかれない場合が多い。ここにおいても電荷移動の容易な無機物質と複合化することで効率の大幅な上昇が図れる。

無機材料である酸化チタンと色素を用いるいわゆる色素増感型太陽電池は有機無機複合体であるがキャリアの移動度は低く電荷集積効率がよくない。ここにおいても更に第３無機物質と複合化することが考えられる。

一方、小生らの提案になる導電性高分子・C_{60}タイプを基礎とする太陽電池はやはり電荷集積の効率が低いが、ここに導電性高分子と共に無機材料を活用するのも有効である。

具体的には無機の量子ドット、無機ナノ粒子などを使うことになるが、例えば、ZnO ナノ粒子と導電性高分子の間では有効な電荷移動が起こっていることを確認している。

また、導電性高分子に比べてフタロシアニンなどは吸光度が大きいことから目的の領域に近い所、例えば負極の近辺にフタロシアニンのナノ薄膜を形成し、更にカーボンナノチューブ、アルカリ金属などをドープし太陽電池の特性を上げることが出来る。尚、アルカリ原子のドーピンググそのものも、Li フタロシアニンなどをドープし、これを処理することにより、Li を脱離させることで可能なので、この現象を利用することも得策である。更に、カーボンナノチューブをパーコレーション導電路が出来る直前の濃度まで分散させることにより電子集積の確率を大幅に向上させ、太陽電池の変換効率をあげることが出来る。

即ち、光吸収から、励起子生成、移動、解離、最終的にはキャリアの電極への移動まで全ての段階で有機・無機ナノ複合体が有効に活用できる。

ナノ構造とマクロ構造の複合化が更に新しい可能性をもたらす。

玉虫の美しい色の起源を調べているうち興味深いことが明らかとなった。玉虫の神秘的な色合いは一種の干渉効果であるが、フォトニック結晶効果と云うことも出来、構造の周期性に由来している。主たる周期性は、数百ナノと見られる。これが実際の色を主として決めているが、実は表面に数十ミクロンサイズの孔が数十ミクロンの距離で二次元的に分散していることが明らかになった。これは明瞭な周期性を持っていないがある距離の相関、規則性があるようである。これが光の散乱にも影響を与えていると考えられるが、この存在が単なる金属的な色でなく特有のやわらかさもある色合いの発現をもたらしているように考えられる。このようにナノ構造とマイクロ構造の複合化もまた微妙な効果

の発現をもたらす例がある。

有機ナノ構造、無機ナノ構造、有機・無機ナノ構造を有する物質には美しい色を呈するものが多く、表紙に示すのはそのような物質の例である。表紙に示すものの内、右下の花と葉以外は全て周期構造に由来するものであり、宝石のオパールは無機ナノ構造、玉虫、孔雀の羽などは有機ナノ構造、鮑の貝内面は有機・無機ナノ構造に由来している。尚、アンモナイトは有機・無機ナノ構造が数億年経って無機ナノ構造として残り美しい色を呈している例である。

このような有機ナノ構造、無機ナノ構造、有機・無機ナノ構造は単に美しいだけでなく様々な機能素子、デバイスの可能性をもたらす。

例えば、有機・無機ナノ周期構造で外場により有機層の屈折率が変化すれば、外場により色の制御が可能となり、ディスプレイ応用をもたらす。また、周期が可視光の波長より大幅に小さい場合、色としての変化は現れないが、光の散乱状態の制御が可能であり、二次元周期構造とした場合、ディスプレイ、電子ペーパーなどへの応用が期待される。

更に、周期的でなくとも二次元的に有機物質中に無機ナノ粒子が、或いは無機物質中に有機ナノ粒子が分散している場合も、外場による有機物質の屈折率変化を利用して光散乱を制御できるのでディスプレイ、電子ペーパーなどへの応用が可能となる。また、有機物質中に無機ナノサイズ粒子が分散し、これが外場による離合集散により、数ナノ、数十ナノと数百ナノサイズの間で大きさを繰り返し変えることが出来れば光散乱が大きく変化するのでこれによっても書き込み、消去が可能となる。

尚、表紙左下は淡水産の珪藻に見られるシリカのナノ構造であるが、実際にこの中にクロロフィルなどの有機分子が含まれる状態で珪藻は存在しており、珪藻の生体としての作用、機能の中でこのナノ構造がどのような役割りを演じているかは興味深いところである。

（2006年5月12日受理）