## 分冊タイプ

## 進化する有機薄膜 [用途編]

一電子・光・バイオへの展開 —

2004年8月発行

定価52,250円 (消費税込み)

住べリサーチの調査研究レポート

住ベリサーチ株式会社 技術調査部 〒140-0002 品川区東品川2-5-8 天王洲パークサイドビル16F TEL 03-5462-7051 FAX 03-5462-7040

## 目 次

|  | 頁  |
|--|----|
| 第1章 はじめに   | 1  |
| 你。在一大楼节带 <b>。</b> 此后上广田八四  |    |
| 第2章 有機薄膜の性質と応用分野   | 2  |
| 第3章 有機薄膜の応用分野  | 7  |
| 3.1 ディスプレイ分野への応用 ····································                            |    |
| 3 . 1 . 1 有機EL (OLED、PLED) 用有機薄膜 ····································            |    |
| 3 . 1 . 1 A 有機ELの概要····································                          |    |
| (1) 経 緯  |    |
| (2) 有機ELの原理······  |    |
| (3) 有機薄膜とOLED ····································                               | 9  |
| (4) OLEDの構成 ····································                                 | 9  |
| (5) 構成材料   | 10 |
| (6) 現在の到達点   | 12 |
| 3 . 1 . 1 B 技術的問題点とその対策  | 12 |
| (1) リン光発光層の開発  | 13 |
| (2) 発光の取り出し効率  | 17 |
| (3) 電荷注入効率向上用薄膜  | 19 |
| (4) OLED有機層の厚化······   | 22 |
| 3 . 1 . 1 C 関 連 特 許······  | 25 |
| 3.1.2 液晶表示(LCD)に用いられる有機薄膜  | 29 |
| 3 . 1 . 2 A 液晶配向膜····································                            | 29 |
| (1) カルコン系二量化タイプの改良   | 33 |
| (2) アゾ染料の再配向の利用  | 34 |
| (3) 垂直配向LCDにおけるパターン配向への応用  | 35 |
| 3 . 1 . 3  プラズマディスプレイパネル (PDP) における有機薄膜 ····································     |    |
| (1) プラズマ重合PMMA膜による保護膜  |    |
| 3 . 1 . 4 電界放出ディスプレイ(Field Emission Display: FED)用有機薄膜 ························· |    |
| (1) カーボンナノチューブを用いたエミッタの作製  |    |
| 3 . 1 . 5 エレクトロクロミックディスプレイ用薄膜  |    |
| (1) ポリアニリン/電解質の自己組織化膜の適用   |    |
| (2) ドナーーアクセプタタイプ高分子  | 46 |
| 3 . 2 エレクトロニクス関連分野   | 51 |
| 3 . 2 . 1 有機薄膜トランジスタ····································                         |    |

| 3.2.1 A 開発状況·······  | 52 |
|--|----|
| 3.2.1 B キャリヤ移動度の向上―ペンタセン、チオフェン系 ·······                        | 53 |
| (1) ペンタセンの場合   | 53 |
| (2) チオフェン系の場合  | 53 |
| 3.2.1 C チャンネル長の短縮化   | 55 |
| (1) ソフトリソグラフィ法   | 55 |
| (2) インクジェットプリンタによる方法   | 55 |
| (3) ナノスケール埋め込み印刷法(Nano Imprinting Lithography)                 | 56 |
| (4) コールドウエルディング法(Cold Welding Method)                          | 57 |
| (5) マイクロモールド法  | 59 |
| (6) 近接場フォトリソグラフィ法  | 59 |
| 3.2.1 D 縦型FETの提案····································           | 59 |
| 3.2.1 E 有機薄膜トランジスタの応用  | 60 |
| (1) 集積回路(IC) ·······   | 60 |
| (2) 複合化光素子   | 61 |
| (3) 情報タグ(情報荷札)   | 63 |
| (4) センサーへの応用   | 63 |
| 3.2.1 F 関連特許   | 63 |
| 3.2.2 分子ワイヤ  | 64 |
| (1) ポリフィリン分子による 2 次元配列   | 64 |
| (2) TCNQ系結晶を用いた分子ワイヤ   | 65 |
| 3.2.3 コンデンサーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーーー                 | 66 |
| 3 . 2 . 3 A 有機薄膜コンデンサ ···································      | 66 |
| 3.2.3 B 電解コンデンサ ···································            | 69 |
| (1) アルミ電解コンデンサ   | 69 |
| (2) タンタル高分子電解コンデンサ   | 70 |
| 3.2.4 その他のエレクトロニクス材料   | 70 |
| 3 . 2 . 4 A 超伝導材料·······                                       | 70 |
| 3.2.4B エレクトレット   | 71 |
| (1) PTFE(パルスレーザデポジション)   | 71 |
| 3.2.4 C 透明電極—ポリピロール  | 72 |
|  |    |
| 3.3 オプトエレクトロニクス  | 73 |
| 3.3.1 有機半導体レーザ   | 73 |
| 3.3.1 A 電流励起有機半導体レーザ   | 74 |
| 3 . 3 . 1 B 光励起タイプ有機固体レーザ ···································· | 75 |
| (1) レリーフ回析格子を用いた光励起有機 <b>DFB</b> レーザ                           | 75 |
| (2) 屈折率変調回析格子型光励起有機DFRレーザ                                      | 76 |

| 3 . 3 . 2 通信用有機赤外LED ····································                       | . 77 |
|---|------|
| 3.3.3 回折、位相差機器  | · 79 |
| 3.3.3 A 表面レリーフ回析格子  | · 79 |
| 3.3.3B 位相差マスク····································                               | . 80 |
| 3 . 3 . 4 偏光有機EL····································                            | . 80 |
| 3.3.4 A ラビング法による配列方法  | · 81 |
| 3.3.4 B 液晶を用いた自己配列  | · 82 |
| 3.3.4 C 特殊な基板上への配向  | . 83 |
| 3.3.5 光電流増倍素子   | · 85 |
| 3.3.6 光 導 波 路······   | · 86 |
| 3.3.7 光集積回路(光IC)  | · 87 |
| 3.3.7 A 有機薄膜を用いた光IC   | . 88 |
| 3.3.7 B 光IC用素子の検討····································                           | . 89 |
| 3.3.8 非線形有機薄膜   | • 91 |
|   |      |
| 3.4 センサーへの応用  | • 92 |
| 3.4.1 ガスセンサー  | • 92 |
| 3 . 4 . 1 A アンモニアの検出  | • 92 |
| (1) ポリ (p-キシレン) -Pb ·····   | • 92 |
| (2) アクリレート、メチルアクリレート、ビニルアクリレートなど  | . 93 |
| 3 . 4 . 1 B トルエンの検出—カーボン-EVA····································                | . 93 |
| 3.4.1 C エタノールの検出―ポリピロール·······  | . 93 |
| 3 . 4 . 1 D アセトンの検出―パラジウム/フロロポリマー ····································          | • 94 |
| 3.4.1 E トリメチルアミン、アンモニアの検出―アクリル酸膜  | • 95 |
| 3 . 4 . 1 F リン酸ジメチルメチルの検出―ポリシロキサン膜  | • 96 |
| 3 . 4 . 1 G BTEXの検出―ポリジメチルシロキサン ······  | • 97 |
| 3 . 4 . 1 H ベンゼン他の検出—TiO <sub>2</sub> +PVDF···································· | • 97 |
| 3.4.1 I 酢酸、メタノールなどの検出—ポルフィリンFET····································             | . 98 |
| 3.4.2 湿度センサー  | 100  |
| (1) ナフィオン薄膜   | 100  |
| (2) 熱分解カーボンフィルム   | 101  |
| 3.4.3 イオンセンサー   | 102  |
| 3.4.3 A Cu(II)イオンの検出····································                        | 102  |
| (1) ポリアクリロイルモルフィリン  | 102  |
| (2) チアカリックス(4)アーレン(TCA)   | 103  |
| 3.4.4 臭い、香りセンサー   | 103  |
| 3.4.4 A 油類の検出―ポリエチレン、ポリプロピレン  | 104  |
| 3 4 4 B リモネンの検出― 8-シクロデキストリン  | 105  |

| 3.4.4 C ヘリオトロン(キダチルリソウ香) ····································          | 107 |
|--|-----|
| 3.4.5 バイオセンサー  | 108 |
| 3 . 4 . 5 A グリコシダーゼの固定化—グルコースセンサー ···································· | 108 |
| 3.4.5 B パーオキシダーゼの固定化   | 110 |
| 3.4.5 C コレステロールオキシダーゼの固定化······  | 111 |
| 3.4.5 D ウレアーゼの固定化—ウレアセンサー  | 111 |
| 3.4.5 E 核酸の検出····································                      | 112 |
| (1) DNAの固定化  | 112 |
| (2) ウラシル基の固定化  | 113 |
| 3.4.5 F 免疫センサー   | 113 |
| (1) ポリピロール/ヒト血清アルブミン抗体   | 113 |
| (2) ポリジアセチレン(PDA)―コレラトキシン ····································         | 113 |
| (3) ビオチン化ポリピロール―コレラトキシン  | 114 |
| 3.4.5 G その他のバイオセンサー ····································               | 115 |
| (1) 分子インプリント膜―パラセタモール(アセトアミノフェン)                                       | 115 |
| (2) 再生可能な親和性検知表面   | 115 |
| 3.4.6 その他のセンサー   | 117 |
| 3.4.6 A 光化学センサー  | 117 |
| (1) 酸センサー  | 117 |
| (2) アルカリセンサー   | 117 |
| 3.4.6 B 味センサー  | 118 |
| (1) 味センサー装置  | 118 |
| (2) 導電性高分子、アゾベンゼン、Ru錯体薄膜   | 119 |
| 3.4.6 C 圧力センサー····································                     | 120 |
| (1) ロボット用センサー  | 120 |
|  |     |
| 3.5 電池材料   | 126 |
| 3.5.1 燃料電池への応用   | 126 |
| (1) プラズマコート ナフィオン  | 127 |
| (2) PVAコート ナフィオン   | 127 |
| 3.5.2 2次電池への応用   | 128 |
| (1) (金属Li/ポリマー電解質)界面の安定化   | 128 |
| (2) $V_2O_5$ /ポリピロールからなるカソード   | 130 |
| 3.5.3 太陽電池材料   | 130 |
| 3.5.3 A 色素増感太陽電池への応用   | 131 |
| (1) MEH-PPV (增感剤)—TiO <sub>2</sub> 型固体電池                               | 132 |
| (2) ポリ(3-ウンデシル-2-2'-ビチオフェン)(増感剤)—TiO。固体雷池                              | 133 |

| 3.5.3  | 3 ショットキー型及びヘテロ接合型有機太陽電池への応用                                    | 133 |
|--------|--|-----|
| (1)    | 受光層の膜厚の検討―銅フタロシアニン、ペリレン系                                       | 134 |
| (2)    | ITO表面の平坦化一銅フタロシアニン、ペリレン系                                       | 135 |
| (3)    | ポリペリナフタレン(PPN)系の検討   | 135 |
| 3.5.3  | C ドナー(D)—アクセプター(A) 型太陽電池 ····································  | 136 |
| (1)    | $PAT6 + C_{60} + \pi - \pi \nu + j + j + j - \pi \nu$          | 136 |
| (2)    | MEH-PPV+フラーレン  | 137 |
| (3)    | MEH-OPV5—C <sub>60</sub> ·····                                 | 137 |
| (4)    | ポリフローレーンコポリマーによるヘテロ構造  | 138 |
| 3.5.31 | D 関連特許   | 139 |
| 3.5.4  | 光 2 次電池  | 140 |
|        |  |     |
| 3.6 そ  | の他の応用分野  | 141 |
| 3.6.1  | 誘 電 体 膜  | 141 |
| 3.6.1  | A 強誘電体薄膜—PVDF-TrFE コポリマー                                       | 141 |
| 3.6.1  | 3 低誘電率膜  | 143 |
| 3.6.10 | C 分子キャパシタ―ポリアルキルアクリルアミド系 ·······                               | 144 |
| 3.6.2  | 記録材料への応用   | 145 |
| 3.6.2  | A 光記録材料······  | 145 |
| (1)    | 追記型光ディスクの高速化   | 146 |
| (2)    | 光表面レリーフによるホログラム記録  | 147 |
| (3)    | 近接場光による表面レリーフ記録  | 149 |
| (4)    | 分子メモリ  | 149 |
| (5)    | 関連特許   | 150 |
| 3.6.2  | 3 電界記録膜—PVDF系·······   | 151 |
| 3.6.20 | C 磁 気 記 録······  | 152 |
| 3.6.3  | 磁性材料への応用・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・                   | 153 |
| 3.6.3  | A 有機薄膜を利用した磁性材料  | 153 |
| (1)    | トリブロックコポリマー $/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 複合ナノファイバー                 | 153 |
| (2)    | 磁性ナノコンポジット粒子、中空子   | 155 |
| 3.6.31 | 3 電磁遮蔽材料   | 155 |
| 3.6.4  | 自己組織化単分子膜(SAM)を用いたパターニング                                       | 157 |
| (1)    | マイクロコンタクトプリンティング (μCP) の応用 ··································· | 157 |
| (2)    | トポグラフィカリディレクテッドエッチングの適用  | 158 |
| (3)    | ビフェニルチオール(BPT)SAMのネガレジスト                                       | 160 |
| (4)    | 水系における、SAM膜を用いたパターニング  | 160 |
| (5)    | マイクロコンタクトプリンティング(μCP)を用いた                                      |     |
|        | ハイパーブランチトポリマーパターン  | 162 |

| (6) シロキサン テンプレート····································   | 163 |
|--|-----|
| (7) ポリエチレンイミンのパターン                                     | 164 |
| 3.6.5 分 離 膜  | 165 |
| 3 . 6 . 5 A 気体分離膜····································  | 166 |
| 3 . 6 . 5 B イオン交換膜···································· | 166 |
| (1) Cu <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> の分離 ······      | 166 |
| (2) Li <sup>+</sup> の輸送······                          | 167 |
| (3) 軟 水 化  | 168 |
| 3.6.6 バリヤー膜  | 168 |
| (1) ポリ尿素+Si系   | 169 |
| (2) (アクリル樹脂+金属酸化物)の多層膜                                 | 170 |
| (3) (無機・有機ハイブリッド膜/金属酸化膜)からなるバリヤー膜                      | 171 |
| (4) 超分岐レジンによるバリヤー                                      | 172 |
| 3.6.7 防 食 膜  | 172 |
|  |     |
| 第4章 要約と今後の展望   | 173 |
|  |     |
| 略 語 表  | 182 |