

■9 群（電子材料・デバイス）- 1 編（誘電体と磁性体）

1 章 誘電体

■ 概要 ■

【本章の構成】

■9 群 - 1 編 - 1 章

1-1 有機絶縁・誘電・圧電材料

(執筆著者：岩本光正) [2009 年 11 月 受領]

1-1-1 絶縁・誘電性

(1) 比誘電率と絶縁・誘電材料

絶縁材料の機能は電流の流れを断ち切ることである。一方、誘電材料の機能は電荷を蓄積することにある。両者は、電流を流さないという点で共通している。一般に、誘電率の小さい材料が絶縁材料として、誘電率の大きな材料が誘電材料の候補となる。しかし、絶縁・誘電材料の機能を十分に引き出すためには、こうした材料が電子素子中で用いられるときの様子を理解する必要がある。

図 1・1(a)に示すように同じ種類の 2 枚の平行平板電極(電極間距離 L [m], 電極面積 S [m²])の間に電圧 V [V] を加えた場合を考える。平板間に何も無い真空の場合には、電極間に電流は全く流れず、電極上に面密度 $+\sigma_0$ [C/m²] 及び $-\sigma_0$ [C/m²] の電荷が誘導され蓄積された状態となる。 σ_0 の大きさは、真空の誘電率 ϵ_0 ($=8.85416 \times 10^{-12}$ F/m) とすると、電極間に形成される電界 E ($=V/L$) [V/m] を用いて、 $\sigma_0 = \epsilon_0 E$ となる。いま、図 1・1(b)のように、

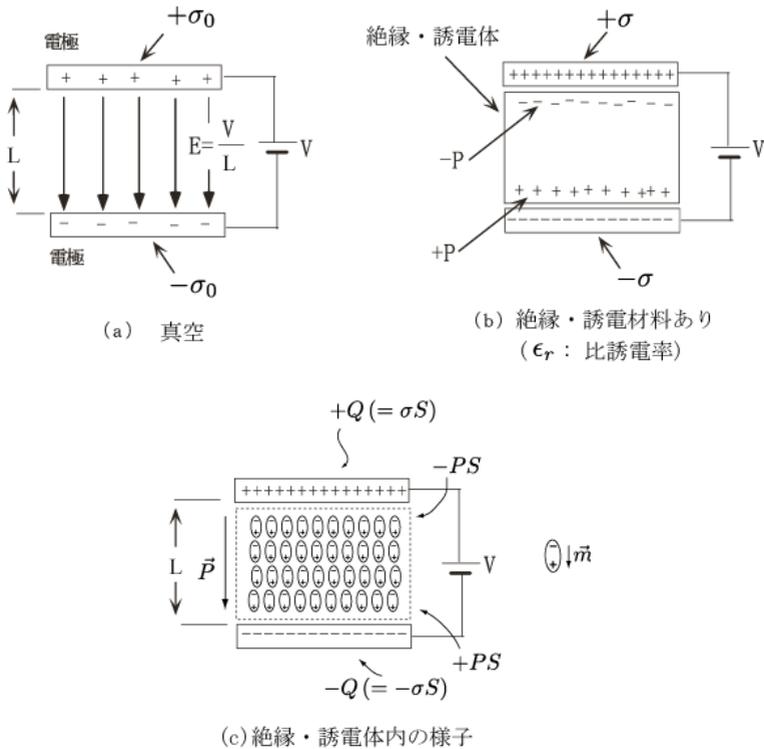


図 1・1 平行平板電極間に電圧 V を加えたときの様子

電圧を加えたままの状態、絶縁体・誘電体材料を挟むと、電極上に誘導され蓄積される電荷の面密度は ϵ_r 倍だけ増加し、 $\sigma = \epsilon_r \sigma_0$ となる。 ϵ_r の値は材料に固有で、比誘電率 (Relative Dielectric Constant) と呼ばれる。したがって、 ϵ_r の値が大きい材料であれば、電極に誘導される電荷は真空のときと比較して格段に多くなる。すなわち、電荷 σ は電池より外部回路を通して供給されるものであるから、誘電率の大きな材料を用いれば、より多くの電荷を活用できることになる。そのため、誘電材料としては比誘電率 ϵ_r の大きな材料であることが必要な条件となる。なお、 ϵ_r の値は真空を基準としたときの値として定義される (真空の比誘電率は 1)。

一方、電流の流れを遮る目的であるならば、電極に蓄積される電荷 σ を大きくする必要はない。加えて、電荷 σ が大きい場合には、電極間の電界 E によって、材料内に電荷が引き込まれる可能性もそれだけ高くなる。したがって、 ϵ_r の値が小さな材料がその候補としてよりふさわしいことになる。表 1・1 に典型的な有機絶縁・誘電材料の比誘電率を示した。なお、平行平板電極系では、電極に蓄えられる全電荷量 $Q (= \sigma S, S: \text{電極面積})$ [C] は、電気容量 $C (= \epsilon_r \epsilon_0 S/L)$ [F] を用いて、 $Q = CV$ で与えられる。すなわち、 Q と V の間には線形な関係がある。

表 1・1 各種材料の比誘電率 ϵ_r

物質名		ϵ_r
気体	空気 (0℃)	1.00059
	水素 (0℃)	1.000264
	二酸化炭素	1.000985
液体	水	81.1
	エチルアルコール	25.8
	アセトン	26.6
固体	雲母	5.6~6.0
	ポリエチレン	2.2~2.4
	ポリイミド	3.2
	チタン酸バリウム	2920
	シリコン	11.8

(2) 誘電分極と誘電率の関係

図 1・1(b) に示されたように、平行な二つの電極間に置かれた材料は電界の中に晒される。その結果、材料を構成する分子・原子内の正負電荷は電界方向に対して逆方向に微視的に変位している。図 1・1(c) はその様子を模式的に示したものである。電極に隣接した材料表面には、面密度 $+P$ [C/m²] 及び $-P$ の電荷が誘起されている (分極電荷と呼ぶ)。分極電荷 P は、微視的な正負電荷の変位によって発生したものであるから、図 1・1(c) に示したように、正負電荷の対 (双極子 (Dipole Moment)) m [C・m] が、単位体積当たり N [1/m³] 個材料全体にわたって均一に分布しているのと等価である。すなわち、 $P = Nm$ である。このように材料内

に正負電荷が変位している状態を誘電分極 (Dielectric Polarization) と呼ぶ。

そこで、巨視的な立場から図 1・1(a)と(b)を比較してみる。外部から眺めると、両者ともに電圧 V が電極間に加えられている。材料側からみると、図 1・1(a)では電極電荷 $+\sigma_0$ 及び $-\sigma_0$ によって電極間の電界 E が形成され、この電圧 V が保持されている。一方、図 1・1(b)では、電極電荷と材料表面の分極電荷による電荷 $+\sigma - P$ と $-\sigma + P$ によって電極間の電界 E と電極間の電圧 V が保持されている。したがって、両者の間には、

$$\sigma_0 = \sigma - P \quad (1 \cdot 1)$$

の関係が成立する。すなわち、

$$P = \sigma - \sigma_0 = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E \quad (1 \cdot 2)$$

である。式(1・2)は、材料を巨視的に見た場合の分極 P と外部から加えた電界 E の関係である。

次いで、微視的な立場から外部電界によって材料内に引き起こされた誘電分極を眺めてみる。誘電分極には、原子内の電子と原子核が互いに電界と逆方向に変位することによって発生する電子分極 (Electronic Polarization)、正負イオン核が逆方向に変位することによって発生する原子分極 (イオン分極)、永久双極子が電界方向に向きを変えることによって発生する双極子分極 (配向分極) (Dipolar Polarization, Orientational Polarization) がある。前者二つの双極子は、電界が存在することによって初めて発生する(誘起双極子 (Induced Dipole Moment))。そのため、誘起双極子の大きさは電界に比例し、その方向も電界に沿った方向と一致する。一方、後者の永久双極子は、電界が零であっても正負電荷の対は存在していて、電界によってその方向が変化するだけである。永久双極子の大きさは固有の値 (μ) をもち、誘電体材料中に分布する。特に、常誘電体と呼ばれる材料中では、双極子間のエネルギー (μ^2 に比例) に比べて、双極子を取り囲む熱エネルギー (kT) (k : ボルツマン定数, T : 絶対温度) の方が大きく、永久双極子は無秩序に材料中に分布している。電界が加えられると、無秩序に分布している双極子は、熱エネルギーに抗して、電界の方向へとその方向を変えようとする。その結果、電界の方向に、電界の大きさに比例した分極が発生する。以上のようにして、電界によって誘起双極子が発生し、永久双極子が方向を変え、材料内には誘電分極が発生する。電界 E_i と誘電分極との関係は、次のように書ける。

$$\begin{aligned} \text{電子分極} \quad P_e &= Nm, & m &= \alpha_e E_i & (\alpha_e: \text{電子分極率}) \\ \text{原子分極} \quad P_a &= Nm, & m &= \alpha_a E_i & (\alpha_a: \text{原子分極率}) \\ \text{双極子分極} \quad P_d &= Nm, & m &= \alpha_p E_i & \text{ただし, } \alpha_p = \mu^2/3kT & (\alpha_p: \text{配向分極率}) \end{aligned}$$

以上より、誘電分極 P は、

$$P = P_e + P_a + P_d = N(\alpha_e + \alpha_a + \alpha_p) E_i = N \alpha E_i \quad (1 \cdot 3)$$

となる。ただし、材料によっては、原子分極や双極子分極がないもの ($\alpha_a, \alpha_p = 0$) もある。なお、式(1・3)で電界を E_i と記述し、式(1・2)の電界 E と区別した理由は、材料内で誘電分極が起きると、図 1・1(c) のように双極子の配列が発生するが、この双極子によって新たな電界 E' が発生するためである。すなわち、微視的にみると $E_i = E + E'$ である。例えば、材料の誘電分極が電子分極だけによる場合には $E' = P/3 \epsilon_0$ (ローレンツ電界, Lorentz Field) である。この関係式を援用すれば、式(1・2)、(1・3)から、

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\alpha N}{3\varepsilon_0} \quad (1 \cdot 4)$$

となる(クラジウス-モソッティ (Clausius-Mosotti) の式). 式(1・4)は, 微視的な分子や原子の分極率(右辺)と巨視的な誘電率(左辺)との関係を表している. すなわち, 式(1・4)は, 誘電率が, 材料を構成する分子, 原子の種類とそれらの密度に関係していることを示している. 表 1・2, 表 1・3 に代表的な原子及び分子の双極子能率や分極率を示した. なお, 光学領域と呼ばれる周波数の高い領域では, 原子分極や双極子分極は, この領域の電界の振動に追従できないため, 電子分極だけが分極に関与することになる. この周波数領域での材料の比誘電率を ε_∞ とすれば, 式(1・4)より,

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{\alpha_e N}{3\varepsilon_0} \quad (1 \cdot 5)$$

となる(ローレンツ-ローレンス (Lorentz-Lorenz) の式). ただし, $n = \sqrt{\varepsilon_\infty}$ で, n は材料の屈折率である. また, 原子分極や双極子分極が追従できる周波数は, 物質により固有の値をもつ. 誘電率の周波数応答特性は誘電分散特性 (Dielectric Dispersion) と呼ばれる.

表 1・2 各種分子の永久双極子能率 μ (デバイ)
1 デバイ = 3.33×10^{-30} [C・m]

分子	μ (デバイ)	分子	μ (デバイ)
NO	0.10	CO ₂	0
CO	0.11	NO ₂	0
HCl	1.04	H ₂ O	1.84
HBr	0.79	H ₂ S	0.93
HI	0.38	CH ₄	0

表 1・3 不活性気体原子の電子分極率

原子	電子分極率
He	0.22×10^{-14}
Ne	0.43×10^{-14}
Ar	1.80×10^{-14}
Kr	2.73×10^{-14}
Xe	4.43×10^{-14}

(3) 強誘電性

常誘電体材料では, 分極の大きさ P は加える外部から加える電界 E の大きさに比例して, 電界 $E = 0$ ならば $P = 0$ である (式(1・2)). 一方, 強誘電体 (Ferro Dielectrics) と呼ばれる材料では, $E = 0$ であっても $P = P_s \neq 0$ であり, かつ, 外部から加える電界の印加方向を逆転すると分極の方向も逆転する. P_s は自発分極と呼ばれる. 図 1・2 は強誘電体の電界 E と分極 P の関係を表している. 最初は $P = 0$ であるが, 電界 E を加えると, E の増加につれて $O \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C$ と非直線的に変化し, 分極 P は飽和する. その後, 電界 E を除いても $P = 0$ とはならず, 最終的に, 図のようなヒステリシスループを描いて安定となる. $E = 0$ のときには $P = P_s$ (残留分極) で, $P = 0$ にするためには逆方向に E_c (抗電界 (Coercive Electric Field)) を加えなければならない. 以上のように, 強誘電体材料の特徴は自発分極をもって安定に存在する. このような材料が存在する理由は, 双極子間の相互作用のエネルギー (μ^2 に比例) が大きく, 双極子間の配列を揃えるエネルギーが熱エネルギーに比べて大きいためである. したがって, 温度を上昇していくと, キュリー温度 (T_c) と呼ばれる温度以上になると, 強誘電体と呼ば

れる材料も常誘電体へと転移する. 表 1・4 は, 強誘電体と呼ばれる強誘電体の P_s と T_c の値の一例を示した. このような材料では, 式(1・2)のように, 分極は電界に対して非線形で増加するので, 電界に対する分極の増加割合 ($\delta P / \delta E$) は極めて大きな値となる. そのため, 比誘電率 ϵ_r ($= \delta P / \epsilon_0 \delta E + 1$) の値は極めて大きい.

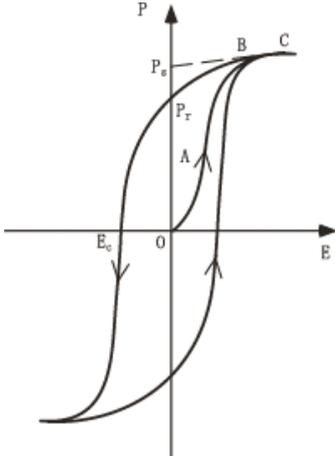


図 1・2 強誘電体の分極 P と電界 E の関係

表 1・4 典型的な強誘電体材料の転移温度 (T_c) と自発分極量 (P_s)

	T_c [K]	P_s [$\times 10^2$ C/m 2]
KH $_2$ PO $_4$	123	4.7
KD $_2$ PO $_4$	213	5.5
BaTiO $_3$	380	26.0
KNbO $_3$	708	30.0

(4) 有機絶縁材料の性能と $\tan \delta$

1-1-1 項(1)の図 1・1(c)で説明したように, 材料が理想的なものであれば, 2 枚の平行平板電極に全電荷量 Q ($= CV$) の電荷が蓄積されるだけである. しかし, この様子を外部から見ると, 電荷を電極に誘導するために $CV^2/2$ [J] の電気エネルギーが必要であり, このエネルギーは電源 V から供給されている. 一方, 電圧 V が加えられると内部には電界 E が形成されるので, 外部から供給された電気エネルギーは, 電極間に置かれた材料内に蓄積され (充電エネルギー), その大きさは単位体積当たり $\epsilon_r \epsilon_0 E^2/2$ となっている. しかし, 実際には図 1・3 に示すように, ごくわずかであるが電極間には漏れ電流が流れる. したがって, 等価回路で記述すると, 容量 C ($= \epsilon_r \epsilon_0 S/L$) と抵抗 $R = \rho L/S$ (ρ [$\Omega \cdot m$] は抵抗率) の並列回路で記述される. 言い換えると, 材料を横切って大きさ V/R ($= I$) の電流 I が流れ, 単位時間当たり V^2/R のエネルギー (単位体積当たり $\sigma_d E^2$, (σ_d ($= 1/\rho$) [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$] は導電率)) が電極間の材料内で消費されている. 材料に角周波数 ω の交流電圧を加えた場合も同様で, 等価回路は, $1/j\omega C$ と G ($= 1/R$) を用いて図 1・3(b)のように示されるが, この場合にも交流の角周波数に応じて, 材料内には, 電気エネルギーの蓄積とエネルギー損失が起きる. もちろん, 絶縁材料の性能は, 単位時間当たりに消費されるエネルギーが小さいほど良い. その目安は, 交流電圧を加えたときの 1 秒間当たりの充電エネルギー (W_e) と損失エネルギー (W_{loss}) の比 (W_{loss}/W_e) で示される. もちろん, この値が小さいほど, 材料の絶縁性能は高い. ところで, この比は交流電界下では, G ($= 1/R$) が存在することによって生ずる素子の位相の遅れ δ を用いて, $\tan \delta = W_{loss}/W_e$ と記述することができる. すなわち, 位相 δ の遅れを考慮すると, 巨視的な交流下での比誘電率 ϵ_r は, $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$ と複素表示され, $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ となるが, こ

の値が W_{loss}/W_e と等しくなる。 ϵ' がエネルギー蓄積にかかわる量で、 ϵ'' がエネルギーの損失にかかわる項である。したがって、材料の単位体積当たりでは、1 秒間当たり、 $W_e = \omega \epsilon' \epsilon_0 E^2/2$ の充電エネルギーが材料内へと導かれる、一方、単位時間当たり、 $W_{\text{loss}} = \omega \epsilon'' \epsilon_0 E^2/2 \doteq \omega (\sigma_d/\omega) E^2/2$ のエネルギー損失 (Energy Loss) がある。ただし、 σ_d は角周波数 ω のときのコンダクタンスで、 $\epsilon'' \doteq \sigma_d/\omega$ と近似した。表 1・5 は、絶縁電力ケーブルで多用されるポリエチレン (Polyethylene) の $\tan \delta$ の値を示している。

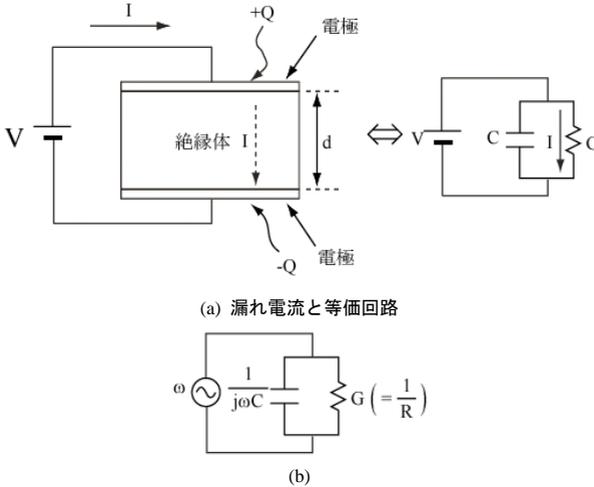


図 1・3

表 1・5 各種絶縁材料の $\tan \delta$ と比誘電率 ϵ_r

	ϵ_r (100 Hz)	$\tan \delta$ (100 Hz)
高密度ポリエチレン	2.30	0.00011
低密度ポリエチレン	2.22	0.0039
ポリメチルメタアクリレート	2.72	0.00115

(5) 漏れ電流と材料の絶縁性・誘電性

前項でふれた漏れ電流の大きさは、絶縁材料の種類、電極材料、更には材料そのものの物性に依存する。漏れ電流 I_d [A] は、キャリアが材料内を電界によって運ばれることで流れる。その電流密度 j_d [A/m²] は、 e を電荷の素量、キャリア密度を n [1/m³]、速度を v [m/sec] として、 $j_d = env$ と記述される。電界 E が小さい範囲では、速度 v は E に比例し、 $v = \mu_s E$ である。ただし、 μ_s [m²/V·s] は移動度で、キャリア密度 n との積からなる $\sigma_d = en\mu_s$ が伝導率となる。また、その逆数 $\rho = 1/\sigma_d$ は抵抗率である。したがって、誘電材料や絶縁材料の電気伝導を理解するためには、キャリア密度 n と移動度 μ_s について、その起原までさかのぼって考えてみる必要がある。

誘電・絶縁材料では、エネルギーギャップは大きく、熱平衡状態に到達したときのキャリ

ア密度 n_0 は極めて小さい。したがって、材料固有の導電率 $\sigma = en_0\mu$ は極めて小さい。そのため、材料の誘電率 $\epsilon (= \epsilon_r \epsilon_0)$ と伝導率 σ_d の比から定まる緩和時間 $\tau = \epsilon / \sigma_d$ [sec] の値は非常に大きい。 τ は、材料中で過剰な電荷があったとき、この電荷が拡がって定常状態が形成されるまでに必要な時間に対応する。絶縁体では τ は極めて長く、いったん、過剰な電荷が材料内のトラップなどに捉えられるとそのまま保持される(帯電)。このような違いを踏まえたうえで、電気絶縁性についての大まかな理解のため、絶縁・誘電材料はエネルギーギャップの大きな材料という扱いがなされている。

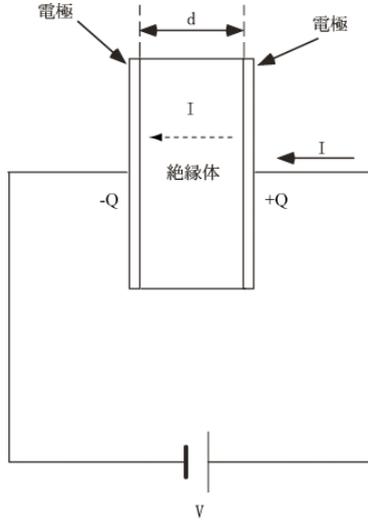


図 1・4

そこで、図 1・4 に示すように電極と絶縁・誘電材料とが一体となった MIM 構造を考える。この構造では、絶縁・誘電材料の電気伝導にあずかるキャリアは、材料内部から供給される n_0 と、電極から供給される注入キャリア n_i である。以下では、簡単のため、注入できるキャリアは電子だけであるとする。まず、理想的な絶縁体を 2 枚の同じ種類の金属電極でサンドイッチし、両電極間には何も電圧を加えないときのエネルギー図を考える(図 1・5(a))。絶縁体を、便宜上、禁制帯幅(エネルギーギャップ(Energy Gap)) E_g が広い半導体であると考えると、熱平衡状態では、伝導帯に励起されている自由電子密度 n_0 と価電子帯に存在する正孔密度 p_0 は等しく、その大きさは禁制帯幅 E_g の大きさに依存し、 $\exp(-E_g/2k_B T)$ に比例した量となる。結晶シリコン半導体の $E_g = 1.1$ eV に対して、絶縁体として代表的なポリエチレンは、5 eV 以上と大きい。すなわち、絶縁・誘電材料では、熱平衡状態のキャリア密度 n_0 は極めて小さい。

そこで、図 1・5(b)を用いて、材料の絶縁性・誘電性を考えてみる。外部より電界を加えても、注入するキャリア密度が小さく、 $n_0 > n_i$ であれば、理想的な材料の絶縁性・誘電性は保たれていると考えてよい。ただし、 $n_i > n_0$ となっても、電極からの注入キャリアによって現れる電流-電圧特性を十分に把握していれば、高い電圧を加えた領域においても使うことがで

きる。注入キャリアに支配される電流には、電極の種類、試料の厚さに依存して、ショットキー電流 (Schottky Current)、空間電荷制限電流 (Space Charge Limited Current)、トンネル電流 (Tunneling Current) などが現れる。なお、キャリア注入は電極と材料の間に形成されている障壁の高さ H に依存する (図 1・5(b))。したがって、同じ誘電・絶縁材料を使用する場合でも、仕事関数 (Work Function) の大きな電極材料を用いた場合に電子注入、すなわち漏れ電流は少なくなる。このように、絶縁・誘電材料を用いる場合には、電極材料と一体として考えることが大切である。

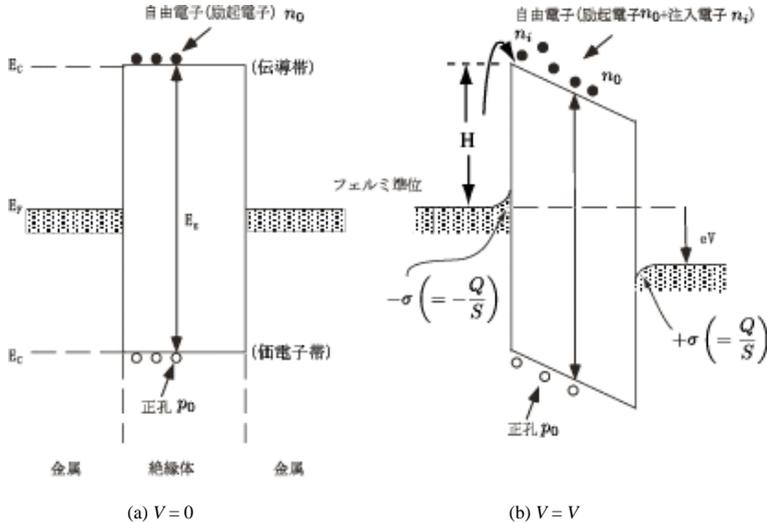


図 1・5

材料に更に大きな電界を加えると、最後には材料そのものが破壊する。破壊は、 10^6 V/cm 以上の高電界領域で発生しやすい。絶縁破壊 (Dielectric Breakdown) の機構には様々なものが考えられている。大別すると、熱破壊と電子なだれによるものがある。いずれの場合にも、絶縁・誘電材料の構造を維持するのに必要なエネルギー以上のエネルギーが外部から加えられたとき破壊が発生する。構造には、原子間の結合、原子配列の様子など様々なものがあるから、破壊の機構も様々である。概略を言えば、熱破壊では、漏れ電流によるエネルギー損失によってジュール熱が発生し、それにより破壊が発生する。一方、電子なだれによる破壊では、電極から加速された電子が、高電界下の材料内で増殖的に衝突を繰り返すことにより生ずる。前者の熱による破壊は温度依存性が著しく、厚い試料で温度の高い領域で発生しやすい。一方、後者では温度依存性は顕著ではないが、低温で薄膜状の材料において発生しやすい。

1-1-2 圧電性・焦電性

前節で、材料に電界を加えると試料内に分極が形成されることを述べた。誘電分極とは、図 1・1(c)に示したように、正負電荷の対 (双極子) m が、材料内で秩序をもって配列した状

態のことである。1-1-1項では、このような状態の形成は電界によってなされると述べた。しかし、電界によらずとも、外部からの刺激(圧力, 熱)などによって、秩序変化が生ずると、誘電分極に変化が生じ、外部には電気応答が現れる。圧力によってもたらされる圧電性、温度によってもたらされる焦電性がある。図1・6は、この様子を表すためのモデル図である。

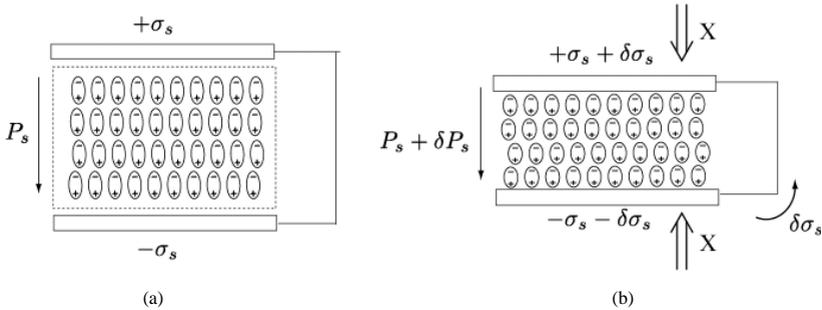


図1・6

材料は、外から電界を加えない状態で既に分極している。したがって、閉回路の二つの電極には分極電荷と逆の符号をもった電荷が誘起されている。いま、電極を加えない状態での分極を $P_s = Nm_s$ とすれば、電極上の電荷は $\sigma_s = -P_s$ となる。したがって、例えば電極間に応力 X [N/m²] を加えて、 P_s が δP_s だけ変化したとすると、電極上の電荷は $-\delta P_s$ 変化すること

表1・6 各種有機材料の圧電定数

ポリフッカビニリデン (PVDF)	$d_{31} = 25 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$ [mV ⁻¹]	(*1a)
PVDF	$30 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$	(*1b)
VDF/TrFE (vinylidene fluoride (VDF) with trifluoroethylene)	$30 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$	(*2a)
VDF/TeFE (vinylidene fluoride (VDF) with tetrafluoroethylene (TeFE))	$30 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$	(*3a)
VDCN/VAC (copolymer of vinylidene cyanide (VDCN) with vinylacetate (VAC))	$8 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$	(*4a)
nylon 11	$4 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$	(*5a)
PVC (polyvinyl chloride)	$0.3 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$	(*6a)
ポリγメチルグルタメート	$d_{36} = 3.0 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$	(*7a)
ポリγベンジルLグルタメート	$d_{36} = 4.0 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$	(*8a)
酢酸セルロース	$d_{36} = 0.1 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$	(*9a)
ポリDプロピレノキシド	$d_{36} = 0.020 \times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$	(*10a)

(*1a) 理科年表(国立天文台編), 丸善, 2003.

(*1b, 2a, 3a, 4a, 5a, 6a) T.Furukawa, IEEE Trans. on EI, 24, 375 (see Table 1), 1989.

(*7a, 8a, 9a, 10a) 和田八三久, “高分子の電気物性,” 裳華房, 1987.

になる。すなわち、外部回路を通して δP_s の電荷が移動する。これが圧電効果であり、 $\delta P_s = dX$ と記述される。係数 d [C/N] は圧電係数と呼ばれる。また、 δP_s は、

$$\delta P_s = \delta N \cdot m_s + N \cdot \delta m_s$$

となるから、その変化は、応力にもなう密度変化（第1項）及び双極子能率の変化（第2項）によってもたらされることがわかる。なお、第2項の変化では、双極子自体の値が変化する（構造の変化など）と双極子の配列の様子が変化する場合の2通りがある。更に、柔らかい構造をもった有機材料（液晶など）では、フレクソエレクトリック効果 (Flexo-electric Effect) と呼ばれる双極子配列の空間的な不均質性 $\nabla \cdot \vec{m}_s$ や $\nabla \times \vec{m}_s$ によりもたらされる分極の変化が、電気応答の原因となる場合もある。表 1・6 は、代表的な圧電材料を示した。

■参考文献

- 1) 岩本光正(編著), “EE Text 電気電子材料工学,” 電気学会・オーム社共同企画, オーム社, 2004.
- 2) 日野太郎, “電気材料物性工学,” 朝倉書店, 1985.
- 3) 犬石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之, “誘電体現象論,” 電気学会, 1973.
- 4) 和田八三久, “高分子の電気物性,” 裳華房, 1987.
- 5) 東京天文台, “理科年表 (2008 年版),” 丸善, 2008.

■9 群 - 1 編 - 1 章

1-2 無機誘電・絶縁材料

(執筆者：舟窪 浩) [2010年7月 受領]

1-2-1 誘電性

誘電体の重要な用途は、電荷を蓄積するコンデンサである。静電容量 C は、

$$C = \epsilon \frac{S}{d}, \quad \epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (\epsilon_r: \text{比誘電率}, \epsilon_0: \text{真空誘電率})$$

で表される。静電容量は、電極面積 (S) を大きくする、電極間距離 (d) を狭くする、比誘電率 (ϵ) を大きくする、という三つの方法で大きくすることができる。電極面積 (S) は、コンデンサの設置面積が限定されている場合は、積層構造を作製したり、電極の表面に凹凸を作って電極面積を広くするなどの方法で大きくすることができる。電極間距離 (d) については、電極間距離を短くしすぎると、絶縁耐圧が低下し、静電容量を蓄積できないという問題点があり、使用する誘電体によって、薄膜化できる理論限界がある。最後に誘電率 (ϵ) は物質の構成元素とその結晶構造によって変化する。

誘電体の静電容量は、通常使用周波数や温度、更には電界などによって変化する。図 1-7 に誘電率の周波数依存性を示した。誘電率はいくつかの成分によって構成されており、各構成成分は、応答可能な周波数が異なるため、結果的に誘電率には周波数依存性 (誘電分散) が観察される。このことは、低周波で大きな誘電率が得られた物質でも、高周波では誘電率が低下してしまう可能性があることを示している。高周波まで安定した特性が欲しい場合は、誘電率の構成成分の限界周波数に注意する必要がある。

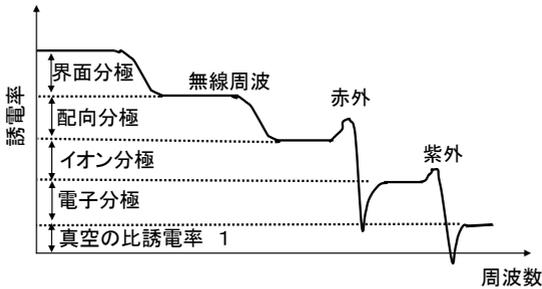


図 1-7 誘電体の誘電率の周波数依存性

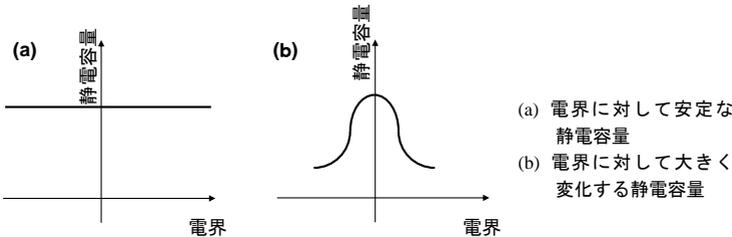


図 1-8 静電容量の電界依存性

静電容量の電界依存性に関しては、通常電界に対して安定した静電容量が要求されるが(図1・8(a)参照)、用途によって、印加電界に対して静電容量が大きく変化する特性(チューナブル特性)が要求される場合もある(図1・8(b)参照)。

誘電率の高い物質の例をいくつかあげる。

1. SiO₂代替酸化物

Si 基板上に作製した電界効果型トランジスタでは、ゲートの酸化物として従来 SiO₂ 基の物質が用いられてきた。しかし、誘電率の大きな物質に置き換えようとする試みが行われている。候補物質は比誘電率 ϵ_r (誘電率 ϵ を真空の誘電率 ϵ_0 で割ったもの)が約 20 までの Al₂O₃ や HfO₂ あるいはこれを基本組成とした物質である。

2. 高誘電率材料

DRAM などのキャパシタ用途の物質も検討されている。比誘電率 ϵ_r が 100 以上の SrTiO₃ や (Ba, Sr)TiO₃、更には 1000 を超える (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ などが候補である。

1-2-2 圧電性

誘電特性のある結晶のうち、特定の結晶構造を有する物質は、機械的な変位を結晶に加えたときに、新規な分極を発する“圧電性”をもつ。このことは、逆に結晶に電界を印加すると結晶に歪が発生する“逆圧電性”をもつことも意味する(図1・9)。

結晶の空間対象性は全部で 32 種類の点群に分類されるが、そのうち 20 種類の結晶構造が“圧電性”を有する。

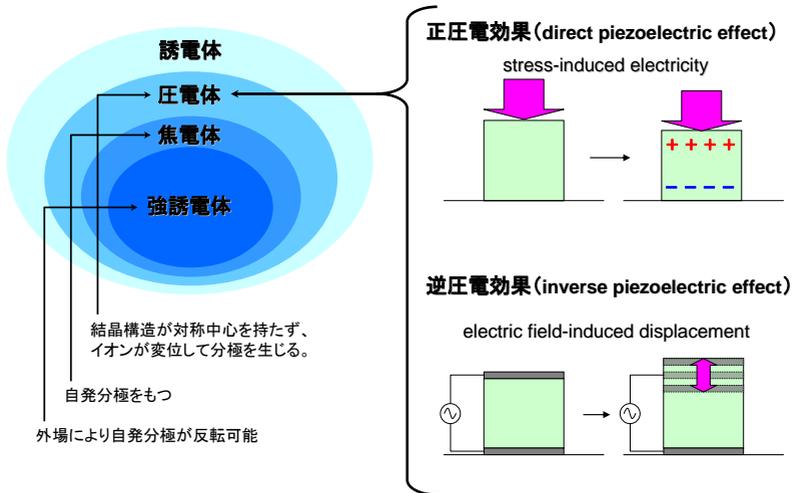


図1・9 誘電体、圧電体、焦電体、及び強誘電体の特徴

1-2-3 焦電性

圧電性を有する結晶構造のうち、10 種類の結晶構造は、電界を加えなくても結晶内に分極が存在する“自発分極”が存在する、“極性結晶”である。これらの物質は、温度を変えるこ

とで自発分極量を変化させることができる“焦電性”を有している。大きな焦電性を得るためには、自発分極の温度依存性が大きい必要がある(図 1・11 参照)。

1-2-4 強誘電性

自発分極のある結晶のうち、電界の印加方向で、自発分極方向が反転できる特性が“強誘電性”である(図 1・9)。最も広く使用されている ABO_3 の結晶構造を有する酸化物強誘電体では、電界を印加した方向によって、図 1・10 のような二つの安定な結晶構造が存在する。

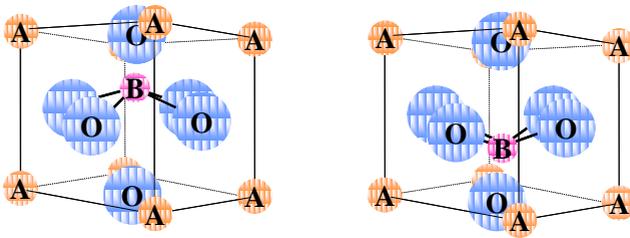


図 1・10 強誘電体材料における二つの安定な結晶構造

結晶の自発分極の起源になっている結晶の歪みである自発歪(Δx)は、 P_s の極性によらないため自発分極値(P_s)の 2 乗と比例関係にある。

$$\Delta x \propto P_s^2$$

図 1・11 に結晶の自発歪、自発分極及び誘電率の温度依存性を示す。温度の上昇にともなうて、結晶の自発歪は減少し、それにともなうて P_s も減少する。そして、ある温度で自発歪は消滅する。この温度をキュリー温度と呼ぶ。キュリー温度以上では、結晶は自発分極を有さないため、通常の誘電体(常誘電体)になる。なお、誘電率は、キュリー温度で最大となり、高温側でも低温側でもキュリー温度から離れるほど低下する。

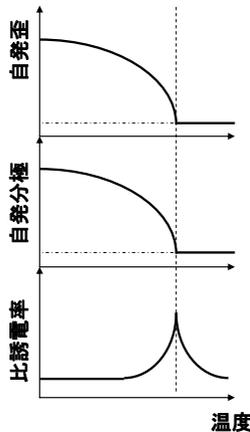


図 1・11 強誘電体の自発歪、自発分極及び比誘電率 ϵ_r の温度依存性

代表的な無機強誘電体物質の結晶構造とその組成を表 1・7 にまとめた。

表 1・7 代表的な無機強誘電体物質とその結晶構造

結晶構造	組 成
ペロブスカイト構造	BaTiO ₃ , PbTiO ₃
ビスマス層状構造	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂
イルメナイト構造	LiTaO ₃ , LiNbO ₃
タングステンブロンズ構造	Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅

強誘電体における分極(P)と変位(s)の電界依存性をまとめたのが、図 1・12 である。自発分極方向と反対方向に電界を印加すると、分極は小さくなり、同時に結晶は負の変位を示す(①)。しかし臨界電界(抗電界)を越えると分極の方向は電界印加方向に反転し(②)、その後は、電界の増加とともに分極は大きくなるとともに、結晶の変位も正方向で大きくなる(③)。④から⑥の挙動は、その後は符号が変転するものの、①から③の挙動と同じである。このように強誘電体では、分極値及び変位とも、電界に対してヒステリシス曲線を示す。

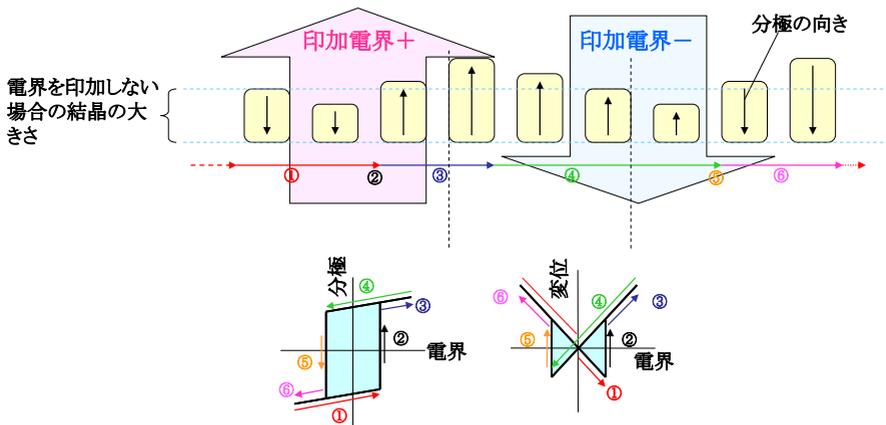


図 1・12 強誘電体における分極

強誘電性を有する結晶は、キュリー温度以上で作製し、室温に冷却すると、分極方向が反対の方向を向いた両方の結晶が共存して、電気的な中性を満たそうとする。この場合、結晶の分極方向の揃った領域を“ドメイン”と呼び、ドメインが反対方向を向いている場合を“180°ドメイン”構造という(図 2・13(a)参照)。LiTaO₃などの結晶は、180°ドメイン構造のみが報告されている。一方、強誘電体の中には180°ドメインとは違う種類のドメイン構造(非180°ドメイン)が存在するものがある(図 2・13(b)参照)。これは結晶の自歪みを緩和するために生成される“強弾性ドメイン”である。Pb(Zr, Ti)O₃などでは、180°ドメインと非180°ドメインの両方が観察される。

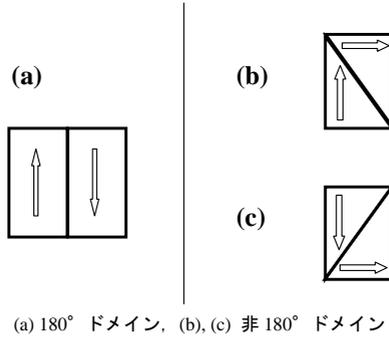


図 1・13 強誘電体のドメイン構造

一般的に強誘電体の圧電特性は非 180°ドメインを有する強誘電体の方が大きな値をもつことが知られており、電界印加による非 180°ドメインの移動が、圧電性に大きく寄与していると考えられている。

■9 群 - 1 編 - 1 章

1-3 有機半導体材料

(執筆: 小野田光宣) [2009 年 12 月 受領]

1-3-1 有機半導体とは

有機材料は、軽量、大面積化が可能、柔軟性を有するなどの特徴を有しているため、印刷が可能である。これらの有機材料の中で、 π 電子系を有するものは半導体的性質を示し、大きくは低分子系有機半導体と高分子系有機半導体に分類できる。シリコン (Si) のような無機半導体と同様に、正孔を電荷担体 (キャリア) とする p 型半導体と、電子を電荷担体とする n 型半導体がある。有機半導体は、Si に比べて伝導に寄与するキャリアの移動度が極端に低いと考えられていたが、結晶構造をとりやすい低分子系半導体の中で、高移動度を有するものが合成されるようになってきている。たとえば、p 型半導体的性質を示すベンゼン環が 5 個結合したペンタセンで $10^{-1} \sim 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ である。

図 1・14 に代表的な低分子系有機半導体の分子構造を示す。

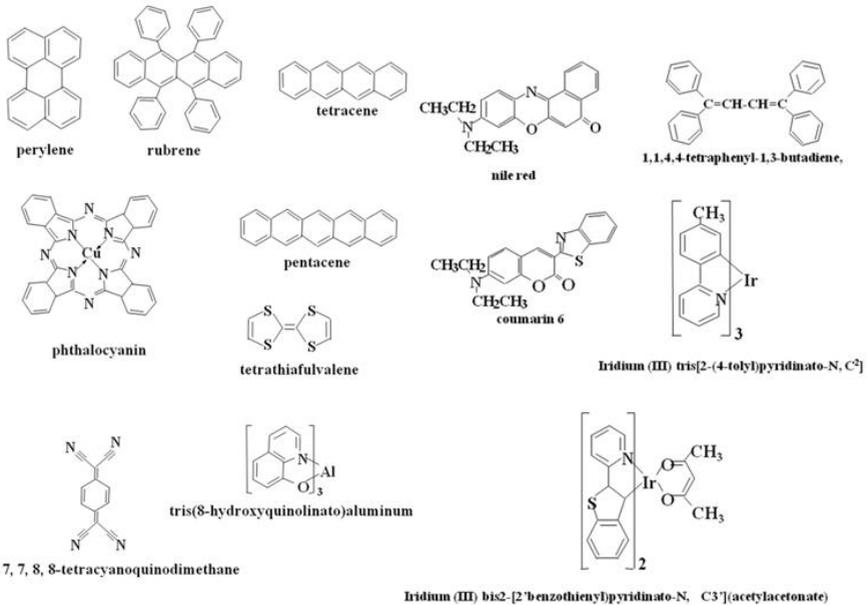


図 1・14 代表的な低分子系有機半導体の分子構造

一方、高分子系半導体のキャリア移動度は、通常 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と低分子系半導体より低く、伝導が分子鎖内あるいは分子鎖間のホッピングに起因している。しかし、正孔移動度が $0.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と高い高分子有機半導体 C16 もある。高分子系有機半導体とは、次節で述べる π 電子系が高度に広がった有機材料を指しており、一般には導電性高分子の呼称で知られている。導電性高分子は共役二重結合を有するため基本的に剛直で分子鎖間相互作用が強く、

不融，不溶であるが，側鎖置換基を導入して分子鎖間相互作用を弱くすると，加工性，成形性を賦与することができる．そのため，低分子系有機半導体に比べてインクジェットや輸転機などの印刷過程が適用できるので，大面積化が可能で経費節減も容易となる．

有機半導体を用いた電子素子，デバイスはまだ基礎研究の段階であり，Siなどの無機材料に比べてその性能はまだプロトタイプのものであるが，電子ペーパー，ICタグ，トランジスタあるいはディスプレイなど湾曲する（フレキシブル）素子を中心とした，Si半導体にはない新規で柔軟な電子素子，デバイス開発がフレキシブルエレクトロニクスとして展開されている．

1-3-2 導電性高分子とその基本的性質¹⁾

主鎖が二重結合と単結合の長い繰り返しからなっている，すなわち，共役系の発達している導電性高分子では二重結合に関与する π 電子が電気伝導に寄与し，吸収スペクトルをはじめとする光学的性質をも決定する．共役系が一次的に鎖状に発達しているか，二次元的な，すなわち面上に発達しているかによって導電性高分子は二つのグループに大別される．前者が絶縁体，半導体としての性質を示すのに対し，後者はグラファイトのように金属的な性質を示す．図1・15に代表的な鎖状導電性高分子の分子構造を示す．ここでは鎖状導電性高分子の基本的な性質について少し説明する．

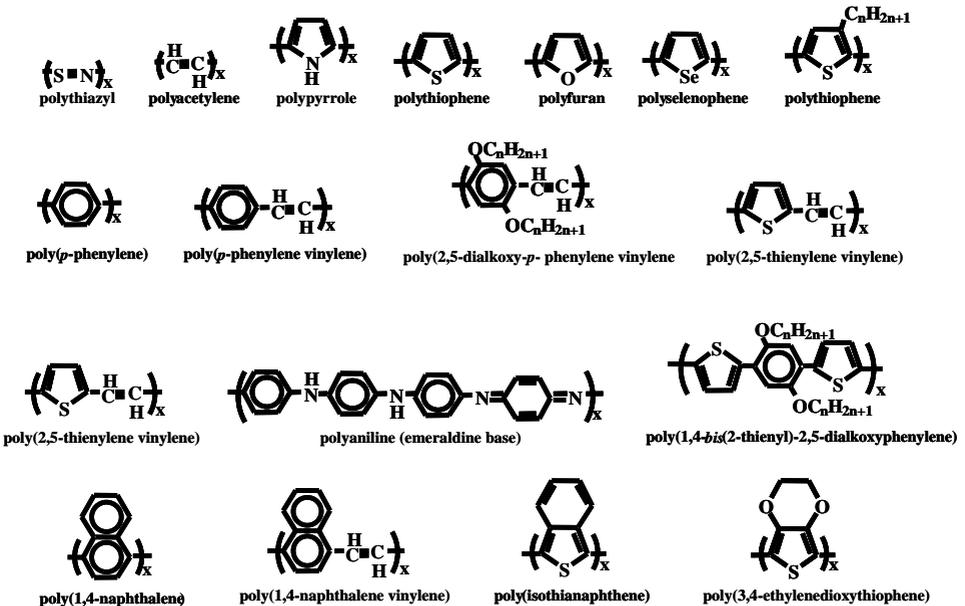


図1・15 代表的な導電性高分子の分子構造

鎖状導電性高分子はその構造から二つの型に分類できる．一つは，主鎖のすべての炭素が等価でとみなせる縮退型導電性高分子であり，トランス型ポリアセリレンがその代表である．

一方、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリ-*p*-フェニレン、ポリ(*p*-フェニレンビニレン)をはじめとするほとんどすべての導電性高分子では、すべての炭素が等価ではなく非縮退型導電性高分子と呼ばれる。

鎖状導電性高分子の最大の特徴は、ドーピングによる絶縁体/金属転移である。すなわち、鎖状導電性高分子にアクセプタあるいはドナーと呼ばれるドーパントをドーピングすると、導電性高分子は絶縁体から金属に転移し、逆に脱ドーピングすれば元の半導体に戻る。この転移によって導電率は10桁以上も上昇するが、到達する導電率は導電性高分子の分子構造及び高次構造に依存し、充分にこれらが制御されれば無機金属の値にも匹敵するあるいは凌駕するものとなる。例えば、ヨウ素をドーピングしたポリアセチレンでは、導電率が 4×10^4 S/cmを越えている。ドーピングにともなって導電率のみならず他の電気的性質、光学的性質、磁气的性質なども激変する。例えば、熱起電力はドーピングにともなって大幅に減少し、更にその温度依存性も絶対温度に比例するという金属的特性を呈する。また、光学的には吸収スペクトルが大きく変化し、帯間吸収は抑制され低エネルギー領域に新たな吸収ピークが現れ、高ドーピング域になるとこれにプラズマ反射が重畳する。磁气的にも高ドーピング域ではパウリ常磁性が現れ、金属としての特徴を示すが、低ドーピング域ではドーピング量に対応して複雑に変化する。

ドーパントには、ドーピングにより高分子主鎖から電子を奪うアクセプタと逆に高分子主鎖に電子を与えるドナーがあり、それぞれp型ドーパント、n型ドーパント、またそのドーピングがp型ドーピング、n型ドーピングと呼ばれているが、それにとまなう性質の特徴は両型のドーピングとも同様である。

ドーピングによる絶縁体/金属転移は、高分子主鎖の共役系とドーピングされたドーパントの間で電子の授受が起こるのにもなると、主鎖の結合距離が変化することにより起こると考えられる。すなわち、格子歪みが起こり炭素原子の位置が少し変化し、主鎖にある π 電子系の電荷と格子歪みがカップルして新しい状態を形成する。トランス型ポリアセチレンのような縮退型導電性高分子ではソリトン、荷電ソリトンモデルで、またポリチオフェン、

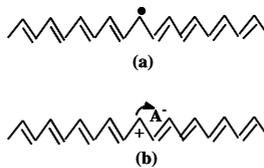


図1・16 トランス型ポリアセチレンの(a)ソリトン、及び(b)荷電ソリトン

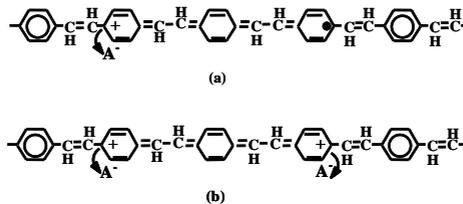


図1・17 ポリ(*p*-フェニレンビニレン)の(a)ポラロン、及び(b)バイポラロン

ポリピロール、ポリ-*p*-フェニレン、ポリ(*p*-フェニレンビニレン)などの非縮退型導電性高分子ではポーラロン、バイポーロンが生じ主要な役割を演じる。図 1・16 はトランス型ポリアセチレンのソリトン及び荷電ソリトンを示し、図 1・17 はポリ(*p*-フェニレンビニレン)のポーラロン、バイポーロンの概念図である。

なお、例えばソリトンや荷電ソリトンの格子歪みは、実際には十数個の炭素原子の位置にわたって広がっている。ソリトンやポーラロンなどの新しい電子状態は禁止帯中に形成され、それに対応して価電子帯上端、伝導帯下端の電子状態は少し後退する。例えば、図 1・18 はソリトンの電子状態を示し、また図 1・19 はドーピングにともなう非縮退型導電性高分子のポーラロン、バイポーロン状態の変化を示す。

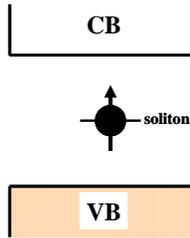
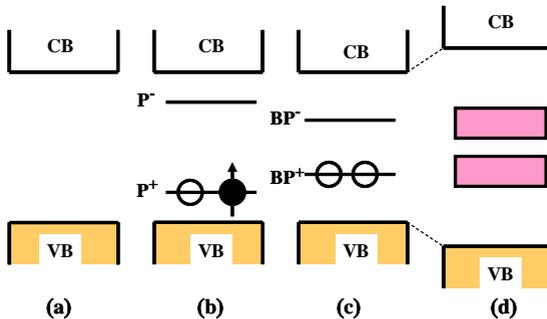


図 1・18 トランス型ポリアセチレンのソリトンの電子状態



(a) 中性状態, (b) ポーラロン, (c) バイポーロン, (d) バイポーロンバンド

図 1・19 ポリ(*p*-フェニレンビニレン)の電子状態のドーピングによる変化

このように極めて特徴的で画期的な性質を示す導電性高分子であるが、ほとんどすべての溶媒に不溶で、加熱しても溶解せず成形性、加工性に乏しかった。ところが、ポリチオフェンにアルキル基を側鎖として導入することによって導電性高分子に溶解性、溶融性を付与できることが見出された。しかも長い側鎖で置換された導電性高分子は、この溶解性、溶融性を備えているだけでなく、温度で色が変化するサーモクロミズム、機械的な応力で色が変化するメカノクロミズムあるいは溶媒により色が変化するソルバトクロミズムなど種々の興味深い新しい性質を有することが明らかとなってきた。このポリ(3-アルキルチオフェン)が

切っ掛けとなって、改めて導電性高分子の溶解性が詳しく調べられ、ポリアニリンなども可溶性を有することが見出され、導電性高分子の研究は新たな段階に至ったといえる。

1-3-3 導電性高分子のエレクトロニクス応用

前章までに述べたように、高分子主鎖に π 電子共役系が高度に発達した導電性高分子は、いわゆる機能性を備えた新素材として非常に注目されている。

導電性高分子が示す性質は、この高分子の主鎖構造とともに、鎖間相互作用、結晶構造、高次構造の影響を大きく受ける。例えば、導電性高分子の導電性を考えてみると、 π 電子系を高分子鎖に沿って一次的に伸ばしたとしても必ず分子鎖間伝導が問題となり、これによってキャリアの移動が制限されてしまう。更に高分子鎖が集合し束となってフィブリルを形成している場合、フィブリル間の電荷移動も導電率を決定する重要な因子となる。他の電気的性質、光学的性質もこれらの影響を受け、それを活用する機能性、性能をも決定するものとなる。したがって、導電性高分子のどの特徴を活かすか、あるいはどの特徴を強調して発現させるのかの選択が導電性高分子の開発及び応用するうえで必要となり、理論的な裏付けによる分子設計はもちろんのこと、分子構成、高次構造の制御を基本とした機能設計が極めて重要となっている。

鎖状共役高分子はドーピングにより半導体あるいは絶縁体から金属に転移し、逆に脱ドーピングにより元に戻る。すなわち、可逆な絶縁体-金属転移が可能である。この転移の機構を説明するために、ソリトン、ポーラロン、バイポーラロン、バイポーラロンバンドなどの新しい概念が導入され、非常に興味深い諸問題を提起したのである。しかもこのドーピングによる絶縁体-金属転移にともなって、導電性高分子の電氣的、光学的、磁氣的性質などが激変するので、これを利用した種々の機能応用が可能であることから、ドーピングという操作は極めて重要な意味をもっている。このような導電性高分子の極めて特徴的な性質を活かした多種多様な機能応用が可能である。すなわち、導電性高分子は、

- ① 金属としての利用
- ② 絶縁体、半導体としての利用
- ③ 絶縁体/金属転移現象の利用
- ④ 可逆なドーピング性の利用
- ⑤ その他の共役系、配向性を反映する性質の利用

などが可能である。

導電性高分子の有する性質を巧みに活用した機能応用例を図 1・20 に示す。

電子素子、オプトエレクトロニクス素子への応用が可能な実用素子が徐々に実現されはじめている。例えば、導電性高分子は金属並みの導電率が得られることから、現在の銅線に代替してプリント基板配線、電力輸送用ケーブルなどに使用するという考えがある。また、導電性高分子の可逆なドーピング-脱ドーピング（酸化-還元）現象を巧みに利用した充電可能な二次電池など、導電性そのものではなく付随的な現象を利用する応用も展開している。更には、導電性高分子は脱ドープ状態で半導体的あるいは絶縁体的性質を示すので、種々の接合素子の作製が可能である。例えば、導電性高分子は金属と接触するとショットキーバリアなどを形成するので、このような性質を利用したダイオード、電界効果トランジスタなどの提案がなされている。

- | | |
|---|----------------------|
| ① 導体 | ② 抵抗体 (可変抵抗体) |
| ③ 電界緩和, 電磁遮蔽 | |
| ④ 電子素子 (ダイオード, トランジスタ, FET, コンデンサ, ...) | |
| ⑤ 太陽電池 | ⑥ 熱起電力 |
| ⑦ 光記録, 印刷 | ⑧ 光スイッチ, 色スイッチ, 表示素子 |
| ⑨ 電極 | |
| ⑩ 電池, 燃料電池 | ⑪ センサ |
| ⑫ サーマクロミズム, メカノクロミズム, ソルバトクロミズム | |
| ⑬ フィルタ, 分離膜, 吸着剤 | |
| ⑭ 触媒, 光触媒 | ⑮ ゲル機能素子 |
| ⑯ アクチュエータ, 分子機械 | |
| ⑰ ニューロン機能素子 | ⑱ 接点材, 発熱体 |
| ⑲ 保護膜 | ⑳ その他 (液晶性, ...) |

図 1・20 導電性高分子の機能応用例

なかでも特筆すべき点としては、導電性高分子と仕事関数の低い金属との接合は、優れた整流性を示すダイオードを作ることができるが、逆にこの整流性接触により導電性高分子の体積内に注入された電荷（電子及び正孔）は放射再結合し電界発光を起こすので、異なった導電性高分子を発光層として用いることにより特有の色の発光が可能となり、可視域すべてをカバーする電界発光 (EL) 素子の研究がなされている。更に、導電性高分子の大部分は可視域に吸収端を有するので、光との相互作用という面からも極めて興味深く、その他多様な機能応用が可能である。導電性高分子の吸収スペクトルは、未ドーブ状態では帯間吸収で決まるが、高ドーブ状態になるとプラズマ反射が重要となり、ドーピング過程で形成されたポーラロン、バイポーラロン状態が吸収スペクトルの変化に大きく影響するため、この絶縁体-金属転移にともなう光学的性質の変化を利用した変色スイッチ、光スイッチなどが提案されており、これは一種のエレクトロクロミズムである。更に、導電性高分子の光照射による異性化、光によるドーピング効果を利用した光記録素子などが提案されている。また、導電性高分子を用いた非線形光学効果も波長変換、光増幅、光メモリなど様々な光学的な機能応用も考えられている。

このほか、電磁波シールド材料、マイクロエレクトロニクス材料などとしての期待も大きい。このように導電性高分子は多様な機能応用の研究がなされており、すでにポリアニリン、ポリアセンをを用いた充電可能な二次電池、ポリピロールを用いたコンデンサなどは実用化されている。

導電性高分子は大面積で柔軟な素子、デバイスが可能であるだけでなく、可逆なドーピング現象と絶縁体-金属転移やソリトン、ポーラロン、バイポーラロンの存在など極めて特徴的な性質を有するので、現存する無機半導体からなるそれとは全く異なった応用展開を図ることができる。つまり、機能応用の研究も初期に提案された原理的なものから、安定性、機械特性、加工性などに優れた導電性高分子が合成できるようになったため、電子素子、オプトエレクトロニクスデバイスへの応用が実現されはじめることとなった。

1-3-4 まとめ

エレクトロニクス技術へ向けた有機薄膜の作製、評価とそれらを用いた薄膜素子の構築が極めて重要であることが指摘されている。機能の多様性と超微細加工による機能の集積化に

は、構造的にも準安定状態を多くもち、多種多様に富んでいる有機材料に多くの期待がよせられ、電子の流れを制御する機能を個々の分子にもたせ、分子サイズの素子を実現するナノ分子エレクトロニクスへの期待は大きい。したがって、有機分子及びそれらで構成される構造体のもつ性質と特徴を電気電子工学分野で活用するために必要となる工学体系として「有機分子素子工学」の展開が必要である。

有機超薄膜の電子素子、デバイス応用を考えた場合、有機分子を規則正しく配列制御することにより電氣的、光学的性質などを分子レベルで制御でき、有機層の厚さが分子スケールに近づくとつれて界面の特異な性質が反映されるなど、従来予想もつかなかった機能を有する素子、デバイスを実現できる可能性を秘めている。機能を発現するということは、電界、光、熱などの外部刺激や不純物などの外的因子と、有機分子内の π 電子、双極子などが受動的、能動的に相互作用することを意味しており、界面電子現象が機能発現の“からくり”と深く関与しているといえる。有機分子素子工学では、電子光機能発現の源の追求がミクロな観点から極めて重要となり、分子コンピュータを目指した単電子トランジスタや分子電子素子などナノテクノロジーと深く関連している。特に、生体超分子の大きさは $\text{nm}\sim\mu\text{m}$ であり、生物の巧みな機能や能力はナノメートルオーダーの分子の組合せからなっており、生物は巨大なナノマシンの集合体と考えられる。現在、無機半導体エレクトロニクスは有機エレクトロニクスへとパラダイムシフトしており、21世紀中頃までには、生物における情報処理をナノサイエンスから人工的に実現できると考える²⁾。

■参考文献

- 1) 吉野勝美, 小野田光宣, “高分子エレクトロニクス,” コロナ社, 1996.
- 2) 岩本光正, 白井博明, 小野田光宣, 杉村明彦, 応用物理, 75 (9), 1120-1125, 2006.

■9 群 - 1 編 - 1 章

1-4 有機ディスプレイ材料

(執筆者：大森 裕) [2013年1月 受領]

有機材料を用いたディスプレイの代表的なものには、液晶を用いたディスプレイと有機材料の発光を用いた有機 EL (Electroluminescence) ディスプレイがある。前者は白色光を液晶のフィルタにより画像を映し出すものであり、後者は発光する多数のダイオードを並べて画像の表示を行うものである。本節では、自発光型ディスプレイとして代表的な有機 EL ディスプレイ材料について述べる。また、有機 EL は自発光であることから、ディスプレイのみならず白色発光による照明機器への応用として研究開発が盛んになされている。

有機 EL の発光は発光に電流を流して電気エネルギーを光にエネルギーに変換するので化合物半導体材料を用いた発光ダイオードと同じ原理であり、欧米では有機発光ダイオード (Organic Light Emitting Diode : OLED) としばしば呼ばれている。発光材料としては、低分子材料のほかに高分子材料があり、最初に実用的な有機 EL 材料としてコダック社で開発されたキノリノール錯体 (8-hydroxyquinoline aluminum : Alq₃)¹⁾ は、キャリア注入により効率良く緑色発光し、ジアミン誘導体などの正孔輸送層との積層構造を形成することにより、更に高い発光効率が実現された。高分子フィルムに電流を流して発光させた材料としての研究は1990年の R. H. Friend 等のグループにより報告された、ポリ(パラフェニレンビニレン) PPV (poly(p-phenylenevinylene))²⁾ フィルムを用いた研究がある。

導電性有機材料を用いて電子デバイスや発光ダイオードなどの光デバイスを作製するためには、薄膜を形成する必要がある。有機材料を用いて薄膜を形成する方法としては、真空中で有機材料を加熱して蒸気にして基板上に薄膜を形成する有機分子線蒸着法と呼ばれる真空プロセスと、有機材料を溶媒に溶かしてスピコート法などの溶液プロセスにより薄膜を形成する方法がある。前者の低分子材料は真空プロセスによる成膜が素子作製に用いられ、後者の高分子材料は溶液プロセスで、インクジェット法などの印刷の原理を用いた有機薄膜を形成する方法が考案されている。低分子材料でもアモルファス材料など、溶媒に可溶な材料も開発されている。

可溶性の材料を用いる特長は、印刷技術で薄膜を形成できることであり、これらの技術をディスプレイの作製に応用して、インクジェット法などの印刷技術を用いて大型のディスプレイや照明の作製に応用されている。

1-4-1 低分子 EL 材料

有機 EL の発光原理は、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が有機発光材料中で出会い、励起子すなわちエキシトン (Exciton) を形成し、この励起子の発光再結合により発光が得られる。したがって、最も簡単な有機 EL 素子の構造は有機発光材料を陽極と陰極の2種の電極で挟んだものであり、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔により有機物質中で形成されたエキシトンの発光再結合により発光となる。

生成された励起子の一部は一重項励起子となり、他の一部は三重に縮退した三重項励起子を形成する。その割合は量子論的に 1 : 3 の割合で生成され、したがって、一重項励起子用いるよりも三重項励起子を用いる方が高い発光効率を得ることになる。しかしながら、一部

の燐光材料と呼ばれるイリジウム錯体などの低分子発光材料^{3),4)}を除いて、多くの蛍光材料は室温において三重項励起子は発光しないのが一般的である。有機 EL に用いられる多くの発光材料は、代表的な低分子 EL 材料であるアルミニウムキノリン (8-hydroxy-quinoline aluminum: Alq₃)¹⁾は一重項励起子からの発光であるのに対し、燐光材料と呼ばれる白金(Pt)³⁾やイリジウム(Ir)⁴⁾などの重元素を分子の中心に含む EL 材料は、重元素効果により室温で三重項励起子が高効率な発光を示す。図 1・21 に低分子 EL 材料 (Alq₃, Rubrene) と燐光材料 (tris(2-phenylpyridine)iridium(III) : Ir(ppy)₃, 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine, platinum(II) : PtOEP)を示す。発光色、すなわち発光エネルギーは励起子が再結合する際のエネルギーであり、したがって有機物質の禁止帯幅である HOMO (最高被占準位) -LUMO (最低空準位) 間のエネルギー差、エネルギーギャップ E_gによって決まることになる。

一般的に用いられる電極として、陽極には光を取り出すために ITO (indium-tin-oxide) 透明電極が陰極は発光層に効率良く電子を注入するために仕事関数の小さな金属、例えばマグネシウム、カルシウム、セシウムなどが用いられるが、これらの金属は酸化されやすいため、安定な金属との積層構造や合金化した電極として用いられる。また、基板にはポリマー基板を用いることにより、折れ曲がる柔軟かいディスプレイとして用いられることがある。

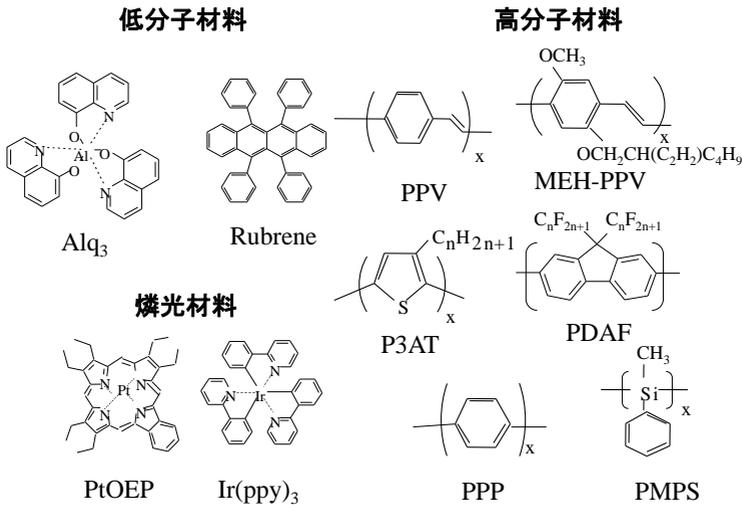


図 1・21 種々の発光材料

1-4-2 高分子 EL 材料

高分子発光材料は骨格によりポリパラフェニレンビニレン (poly(p-phenylenevinylene) : PPV) 誘導体¹⁾, ポリパラフェニレン (poly(1,4-phenylene) : PPP) 誘導体, ポリチオフェン (poly(thiophene) : PT) 誘導体, ポリフルオレン (poly(9,9-dialkylfluorene) : PF) 誘導体, ポリカルバゾール (polycarbazole : PCz) 誘導体などに分類される。

PPV は高分子材料による最初に EL が報告¹⁾された材料であるが、溶媒に可溶性高導電性高

分子とするために側鎖を導入したポリメトキシエチルヘキシオキシパラフェニレンビニレン (poly(2-methoxy,5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-p-phenylenevinylene) : MEH-PPV)⁵⁾ が開拓された。同様に溶媒で可溶なポリパラアルコキシフェニレン (poly(2,5-dialkoxy-p-phenylene) : RO-PPP), ポリ(3-アルキルチオフェン) (poly(3-alkylthiophene) : P3AT)⁷⁾, ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン) (poly(9,9-dialkylfluorene) : PDAF)⁸⁾ などの高分子材料も開拓され溶液プロセスにより薄膜形成ができるようになり、素子作製も容易になった。MEH-PPV はオレンジ色, P3AT は赤色, RO-PPP は青色, PDAF は青色の発光を示す。ポリビニールカルバゾール (poly(vinylcarbazole) : PVCz) は青色の発光を示すが、正孔輸送能に優れるので低分子色素を添加して発光層を形成する際の母材として、しばしば用いられる。

特に最初に青色 EL として報告された PDAF⁸⁾ は、その後、高い発光効率の高いフルオレン誘導体が開発され、再び注目を集めるようになっていく。高分子材料の特徴は、側鎖を選ぶことで発光波長を選択することが可能であり、また、側鎖に電気伝導性の異なる基を付与することも可能で、単層で発光効率が高い導電性高分子の開発も期待できる。高分子発光材料の特徴は、骨格は同じでも側鎖の違いや、共重合体を形成することにより発光波長を制御できることにあり。これらの高分子材料を母材として、低分子色素、燐光材料をドーブし高輝度化、高効率化を目指す試みもなされている。また燐光を発する分子種を高分子主鎖に取り込んで燐光が得られる高分子の開発も行われている。

高効率化のために正孔輸送層との積層構造を形成する方法として、水溶性の高分子正孔輸送材料スルホン酸 poly(ethylenedioxythiophene)/poly(sulfonic acid) : PEDOT/PSS を用いて薄膜を形成した後に、熱処理により高分子化し、その上に有機溶媒などに可溶な高分子発光層を積層した積層構造により発光の高効率化が行われている。

高分子発光材料の特長は、印刷技術を用いた成膜、側鎖による発光波長の選択性にあり、また側鎖に電気伝導性の異なる基を付与することも可能であり、高分子中にそれらの電気伝導性と発光色素を組み込むことにより高分子発光層の単層で発光効率が高い導電性高分子の開発も期待できる。

高分子材料を用いた紫外発光が可能である。シリコン (Si) 主鎖を有するポリシランは、禁止帯幅が広く、光学的には直接遷移型の光学遷移を示す。クロロフォルムなどの有機溶媒にも可溶でポリメチルフェニルシラン (poly(methyl phenylsilane) : PMPS) 薄膜をスピニング法により作製し、350 nm に鋭いピークをもつ近紫外発光の EL が報告⁹⁾ されている。

1-4-3 まとめ

有機 EL 材料として、現状では高分子材料に比べて低分子材料が発光効率、寿命の点で先行しており、燐光材料など的高効率な発光材料も開発されている。燐光材料をポリマー骨格に埋め込み高効率化を目指す試みも行われており、印刷技術によりディスプレイのフルカラー化など、容易な色分け技術が低分子材料にない魅力となっている。素子寿命の点でも PPV 系や、ポリフルオレン系でディスプレイへの応用としての実用化レベルの材料開発も行われている。溶媒に可溶で安定な材料が開発され、薄膜作製プロセスが容易な利点を活かし、有機 EL 材料の今後の更なる進展が期待される。また、有機 EL の高速性を利用した光情報伝送用素子としても報告¹⁰⁾ されており、新たな応用も期待される。

有機 EL ディスプレイの開発は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイなど先行する

ディスプレイと競合関係にあるが、薄膜化、軽量化、省電力化など、それぞれの目的に応じて活用される分野が選択されることになろう。

■参考文献

- 1) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., **51**, p.913, 1987.
- 2) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, Nature, **347**, p.539, 1990.
- 3) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Nature, **395**, p.151, 1998.
- 4) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., **75**, p.4, 1999.
- 5) D. Braun and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett., **58**, p.1982, 1991.
- 6) G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, Adv. Mater., **4**, p.36, 1992.
- 7) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, p.L1938, 1991.
- 8) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, p.L1941, 1991.
- 9) A. Fujii, K. Yoshimoto, M. Yoshida, Y. Ohmori, K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, p.L1365, 1995.
- 10) Y. Ohmori, H. Kajii, Proceedings of IEEE, **97**, p.1627, 2009.

■9 群 - 1 編 - 1 章

1-5 導電性材料, 記録材料

(執筆者: 半那純一) [2013年5月 受領]

1-5-1 有機半導体材料

有機物の多くは $10^{-12} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下の小さな伝導率を示し, 物質の伝導特性による分類に従えば, 絶縁性物質に分類される. しかし, これは必ずしも物質の中を電子や正孔(キャリア)が移動できないことを意味するわけではない. キャリアの移動度が有限な値を示す物質であっても, 熱的に生成されるキャリア濃度が極めて小さい場合も, 伝導率は極めて小さな値となる. 実際, 絶縁性物質と考えられる物質でも, 電極や光照射などによってキャリアが物質内部に注入されると, キャリアは輸送され, 伝導性を示す. 有機半導体と呼ばれる物質は基本的にこのような性質をもつ物質である.

したがって, 有機半導体の示す電荷輸送能を機能としてデバイスに利用する場合は, 光照射や電極による電荷注入が容易で, かつ, 移動度の大きな材料が用いられる.

図 1・22 は, 有機物質の凝集形態と移動度の関係について模式的に示したものである. 従来, 有機半導体としては, アモルファス物質と結晶物質とが知られていたが, 1990 年代に液晶物質における電子伝導が確立され^{1), 2)}, 液晶物質が新しい凝集形態をもつ有機半導体物質として, 認識されるようになった.

移動度は, 図に示すように基本的に分子間距離と分子の配向秩序に依存し, 移動度はアモルファス物質が最も低く, 高いものでも $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下, 液晶物質では $10^{-4} \sim 1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 結晶物質(単結晶)では一般に $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ より大きな移動度を示す場合が多い.

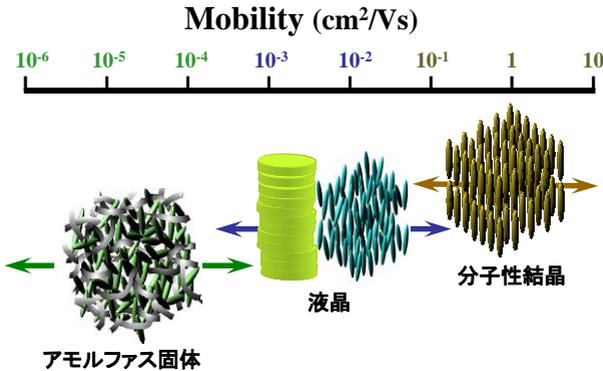


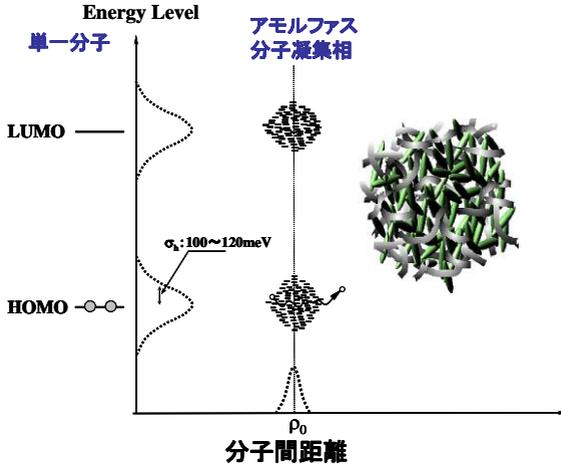
図 1・22 有機分子の凝集形態と移動度

有機半導体のデバイス応用は, 目的に合わせて, 移動度よりも高い均一性が要求される場合は, 真空蒸着や溶液からの塗布によって形成されるアモルファス薄膜が, また, 高い移動度が必要とされる場合には, 同様にして作製される多結晶薄膜が用いられる.

有機半導体における伝導は一般に移動度が $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以下の場合には, ホッピング伝導, 移動度が $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上の場合にはバンド伝導としての取り扱われる場合が多い³⁾.

アモルファス物質の場合, 結晶物質と異なり個々の分子は凝集体の中でランダムに配置し

ているため、個々の分子のエネルギーは均一ではなく、また、分子間距離も平均分子距離を中心に分布する。この分布により、電荷輸送は大きな制約を受け、一般に、Pool-Frenkel 効果に類似した電場、温度の強い依存性が現れる^{4),5)}。アモルファス物質における伝導は、Bassler らによって、図 1・23 に示すように、ガウス型に分布したエネルギー準位と分子間距離に分布をもつ局在準位間におけるホッピング伝導としてモデル化され、その Monte-Carlo シミュレーションによって定式化 (式(1・6)) されている⁶⁾。



個々の分子はランダムに配置されており、分子間距離も濃度で決定される平均的な距離を中心に分布する。

図 1・23 アモルファス凝集体の状態密度のモデル化 (Gaussian Disorder Model)

$$\mu(\sigma, \Sigma, E, T) = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2\right] \exp\left[C\left(\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2 - \Sigma^2\right)E^{\frac{1}{2}}\right] \quad (\Sigma \geq 1.5) \quad (1 \cdot 6)$$

$$\mu(\sigma, \Sigma, E, T) = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2\right] \exp\left[C\left(\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2 - 2.55^2\right)E^{\frac{1}{2}}\right] \quad (\Sigma < 1.5)$$

この式で、 σ は Gauss 型に分布した局在準位のエネルギー分布幅 [eV] と、 Σ は準位間の距離の揺らぎを示す指標、 T は温度 [K]、 E は電界強度 [V/cm]、 C は定数 (典型的な値は 2.9×10^{-4} [cm/V]^{1/2}) である。この特性は、実験結果をよく説明する。

状態密度のエネルギー的な揺らぎ σ は、キャリアと双極子とのクーロン相互作用によって決まり、一般のアモルファス有機半導体材料では 100~120 meV 程度の値となる。双極子の大きな材料ほど σ は大きくなり、温度、電場の依存性が顕著に現れる^{7),8)}。配向秩序をもつ液晶物質では、双極子が >1 Debye 程度の比較的小さい値の場合、 σ の値は 40~60 meV 程度まで小さくなり、室温以上の温度領域では移動度に電場・温度依存性が消失する⁹⁾。

結晶物質の場合、移動度は熱による格子の揺らぎによって移動度は支配され、一般に温

度の低下にともなって移動度は増加し、Naphthalene の単結晶では、室温付近では $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度の移動度であるが、10 K 程度の極低温の領域では移動度は $200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度まで上昇する¹⁰⁾。

有機半導体の電荷輸送は基本的に両極性と考えられ、純度の高い物質の単結晶や液晶相では、正孔、及び電子による両極性の伝導が観測される¹¹⁾。しかし、不純物の混入によりキャリア寿命が短くなると、電子、または正孔の伝導のみが観測されるようになる。大気下では、酸素による電子トラップのために、多くの有機物では高純度の物質であっても、正孔による伝導のみが観測される場合が多く、電子による伝導は、限れた物質で観測される。慣習的に、正孔の輸送が可能な物質を p 型、電子の輸送が可能な物質を n 型と呼ぶ。図 1・24 に代表的な有機半導体の例を示す。

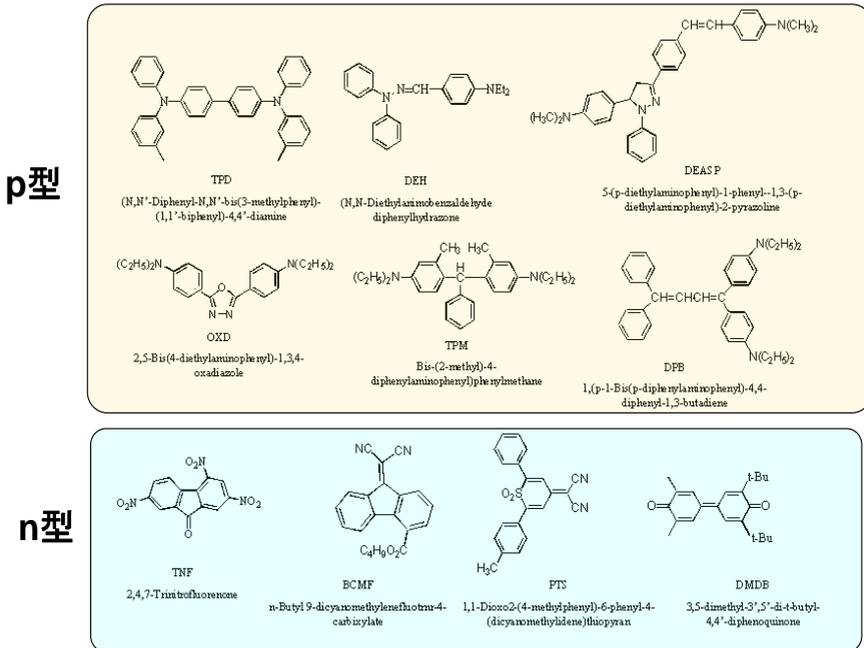


図 1・24 代表的な p 型、及び n 型の有機半導体の例

有機半導体の実用的な応用は、歴史的には、複写機やレーザプリンタなどに用いられる電子写真感光体に実用化されたのが最初である¹²⁾。その後、電荷注入による正孔、電子による再結合に基づく発光を利用した有機 EL 素子¹³⁾に、また白色発光の有機 EL 素子が照明に実用化されている。更に今日では、p 型有機半導体と n 型有機半導体との組み合わせた有機太陽電池¹⁴⁾や有機トランジスタ(有機 FET)¹⁵⁾が実用化を目指して、活発に研究開発が行われている。これらのデバイスには一般に、均一で、大面積の薄膜の形成が容易なアモルファス薄膜が用いられるが、高い移動度を移動度を必要とする有機 FET には、多結晶薄膜が用いられる。

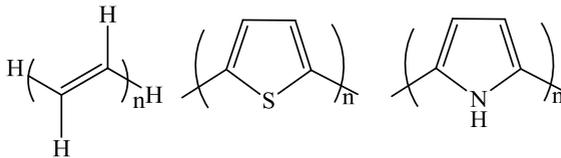
1-5-2 有機導電性材料

有機物がある程度の移動度をもち、熱平衡条件下において十分大きなキャリア濃度を与えることができれば、導体に分類されるような高い伝導率を実現することができる。このような物質は有機導電性材料として、帯電防止剤、電極材料などに用いられる。

代表的な有機導電性材料は大別すると、伝導パスとなる π -電子共役系を主鎖にもつ高分子に酸化性、あるいは還元性の物質をドーピングすることにより、キャリア（正孔、または電子）を高濃度に付与した材料系と、低分子のドナー-アクセプタ分子からなる電荷移動錯体が知られている。

基本的に電荷輸送が可能な有機半導体に、化学試薬や電気化学的な酸化、あるいは還元によって、有機半導体物質の一部を酸化、あるいは還元することによって、電子、正孔の実体である負、あるいは正イオンラジカルを生成させることができれば、伝導率はその濃度に応じて増大する。化学量論比近くまで濃度を増加させると、伝導度は金属様の伝導率まで増加し、導電材料となる。

高分子材料系の最もよく知られた例の一つは Polyacetylene である¹⁶⁾。Polyacetylene はチグラーナッタ型重合触媒を用いて acetylene を重合することによって得られる高分子である。図 1-25 に示すように、2 重結合と単結合が交互に並んだ共役系からなる鎖状の分子構造をもつ。



左より Polyacetylene, Polythiophene, Polypyrrole

図 1-25 代表的な導電性高分子の化学構造

この物質はヨウ素や臭素をはじめとする種々の酸化剤により容易に酸化される。その際、主鎖の 2 重結合を構成する π -電子が奪われ、正にイオン化する。この電荷（正孔）が分子内はもちろん、凝集状態においては分子鎖間を移動し伝導に寄与する。酸化剤のドーピングの量、つまり酸化の度合いに応じて生成する電荷量は増大し、 $(\text{CHX}_y)_x$: $X = \text{Br, I, AsF}_5$, $y = 0.05 \sim 0.1$ では、伝導率は $0.5 \sim$ 数百 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電率を示す。延伸したフィルムでは $3000 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ も達する高い伝導率を示すことが知られている。一方、Polyacetylene に金属 Na をドーピングすると、同様に電子が Polyacetylene に移動し、負にイオン化する。この場合、n 型、つまり電子による伝導が起こり、 $(\text{CHN}_{a_0.28})_x$ では数十 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を越える伝導率を示すことが報告されている。しかし、Polyacetylene はドーピングの有無にかかわらず、基本的に大気下では不安定で、導電材料として実用的に用いられることはない。

Polyacetylene の伝導特性の発見を契機として、材料開発が活発に行われるようになり、高い導電性を示す種々の高分子材料が見出されている。例えば、Thiophene や Pyrrole は電解液の中で電気化学的に陽極酸化するか、化学的に FeCl_3 などの酸化剤を加えて酸化すると、図 1-25 に示した Thiophene や Pyrrole が重合した Polypyrrole¹⁷⁾、Polythiophene^{18), 19)} が得られ、Thiophene 環、あるいは、Pyrrole 環の酸化によって高濃度の正孔が生成され、高い導電性を示

す 20), 21).

実用的な利用に耐える高い導電性と安定性を備えた導電性材料も見出されており, 主に, 帯電防止剤や電気化学的な充放電を利用した電界コンデンサ, 電極材料として利用される. その代表的な物質に図 1・26 に示す Polyaniline²²⁾ や PEDOT・PSS²³⁾⁻²⁵⁾ がある. 特に, PEDOT・PSS は可視域の吸収が小さく, かつ水溶液からコーティングでき, 安定で, 数百 $S \cdot cm^{-1}$ 程度の高い伝導率を示し, 5.1 eV の仕事関数を示すことから, 有機 EL 素子や有機太陽電池などの電荷注入層あるいは電極材料として応用が期待されている.

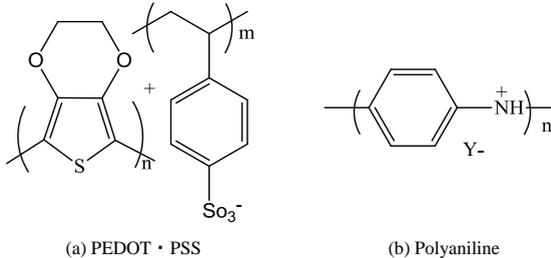
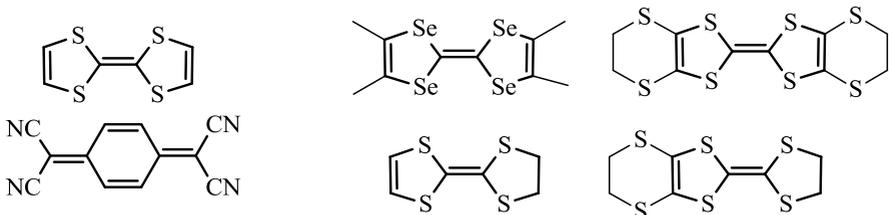


図 1・26 代表的な実用的な導電性高分子の例

高い伝導性を示すもう一群の物質系が知られている. 有機物には化学構造の特徴から, イオン化ポテンシャル (Ip) が小さく, 電子を放出して正にイオン化しやすい物質 (電子供与性物質, ドナー物質と呼ばれる) と, 電子親和力 (Ea) が大きく, 電子を受け取り負にイオン化しやすい物質 (電子受容性物質, アクセプタ物質と呼ばれる) がある. このような物質を混ぜ合わせると, ドナー性の分子の HOMO とアクセプタ性分子の LUMO のエネルギーが非常に近い場合には, 二つの分子は相互に電子的に相関をもつ電荷移動錯体と呼ばれ複合体を形成する. この電荷移動錯体はそのイオン化によってキャリアが生まれ, 一般に高い導電性を示す.

1973 年に見出された Tetrathiafluvalene (TTF) と Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) の 1:1 の組成をもつ単結晶では室温で $300 \sim 400 S \cdot cm^{-1}$ の高い導電率を示し²⁶⁾, 66 K においては, $1.47 \times 10^4 S \cdot cm^{-1}$ にも達する金属的な伝導を示すことが報告されている.

TTF に関連した物質は数多く研究されており, 代表的な例を図 1・27 に示す.



左: TTF-TCNQ (Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane)
 右: TMTTSF (TetramethylTetrasetenofluvalene), BEDT ((Bis(ethylenedithio)-Tetrathiafulvalene)
 DHTTF (Dihydratetrathiafulvalene), EDTDHTTF (Ethylenedithiodihydratetrathiafulvalene)

図 1・27 代表的な低分子電荷移動錯体の例

一方、電子性キャリア（電子や正孔）ではなく、イオンが有機物中を移動でき、かつイオン濃度を上げることができれば、同様にイオン伝導体として利用できる。イオン伝導体として最も良く知られた有機物高分子材料にナフィオンがある²⁷⁾。この物質は Tetrafluoroethylene と Perfluoro[2-(fluorosulfonylethoxy)propylvinyl ether] の共重合体で、図 1・28 に示すように、基本的にポリフルオロエチレン骨格の一部のフッ素をスルホン酸基をもつパーフルオロ側鎖をエーテル結合で置換した構造をもつ、分子量 $10^4 \sim 10^6$ の高分子物質である。コーティングなどによって作製された薄膜では、親水性のスルホン酸をもつパーフルオロアルキルエーテル基からなる直径約 4 nm ほどの逆ミセルが連なったクラスタが形成されている。その表面は水分やプロトン性物質を吸収する能力が高いスルホン酸基で覆われているため、これを伝導パスとしてイオンの輸送が起こるものと考えられている。イオン伝導率は湿度に依存し、およそ $0.01 \sim 0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度である。このイオン導電性を利用して、化学物質やガスなどを検出する各種のセンサやバイオセンサ、電気化学発光素子、有機電解合成の電解液、燃料電池などの用途に用いられている。

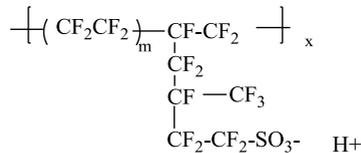


図 1・28 ナフィオンの化学構造

1-5-3 記録材料

情報の記録は、一般に、光、熱、電流などのエネルギーを用いて、記録媒体の用いる材料の物性や化学的特性を変化させることによって行われる。例えば、写真撮影に用いられる写真フィルムでは、光の照射部では、感光材料であるハロゲン化銀微結晶内に Ag のクラスタが形成されることで、記録が行われる。また、ファックスの出力やレジの印字などに用いられる記録紙では、記録ヘッドにより加熱された記録層部位で色素の形成反応が起こり記録が行われる。また、こうした変化は化学的な変化ばかりではない。例えば、データの記録に広く用いられる DVD や CD などの光記録ディスクでは、レーザ光の照射によって生ずる熱によりディスク上に形成された記録用材料の結晶化などの相転移を起こさせるか、あるいは、材料の揮発などによって形成されるピットと呼ばれる微細な凹構造を形成することによって記録を行う。記録した情報の読み出しには相変化やピットによる読み出し光に対する反射率の違いを利用する。

コンピュータを用いた情報処理が普及する以前は、写真フィルムによる撮影や複写機による複写のように、光情報を二次元的にアナログ記録をする方法が広く用いられたが、情報のデジタル化、電子化が普及した今日では、この技術基盤に適合した技術が実用的に広く用いられるようになった。実際、複写機においてもスキャナーにより取り込んだ画像データを書き込み用の半導体レーザや LED を用いて、デジタル的に記録する方式が一般化している。以下に、代表的な記録技術と材料の例を示す。

(1) 電子写真法²⁸⁾⁻³⁰⁾

電子写真法は光を書き込みを用いた光記録方式の一つである。高い光感度をもち、乾式プロセスで、かつ普通紙に記録が可能であるため、複写やプリントアウトの技術としてハードコピーの作製に広く用いられる。記録の原理は、絶縁性の高い光伝導体からなる感光体を帯電させた後、露光を行い、光照射に応じた静電荷のパターンを感光体上に形成させる。これを色材を含む帯電したトナーと呼ばれる粉体で現像し、電荷像をトナーによる可視画像に変換する。最後に、これを普通紙に転写、定着させることによって、ハードコピーを作製する。

初めて実用化された電子写真感光体には真空蒸着法により形成された数 10~100 μm 程度の膜厚をもつアモルファス Se 薄膜が用いられ、有機感光体が一般化するまでの間、広く用いられた。かつてはアモルファス Se の代替として、色素を吸着させた ZnO や CdS などの微結晶を絶縁性の樹脂に分散させた薄膜なども感光体に用いられたが、現在ではアモルファス Si 薄膜を用いた感光体が高速機に用いられるのを除いて、無機材料を用いた感光体はほとんど用いられていない。

有機感光体は、1970 年初期に、Polyvinyl 1N-carbazole (PVK) と 2,4,7-Trinitrofluorenone (TNF) を用いて実用化されたのが最初である。ドナー型材料である PVK とアクセプタ型の材料である TNF によって形成される電荷移動錯体を光伝導体として用いた単層型の感光体であった。現在、広く用いられる典型的な有機感光体は、図 1・29 に示すように、ポリカーボネート樹脂などの機械的強度と絶縁性に優れた樹脂に、Triphenylamine 誘導体などの低分子 p 型有機半導体材料を 50~60 重量%程度、分子状に均一に分散した 20 ミクロン程度の電荷輸送層を、Al ドラム上に形成したフタロシアニンや Bisazo 顔料などの有機顔料をブチラール樹脂などに分散した 1 ミクロン程度の電荷生成層上に積層した構造をもつ。

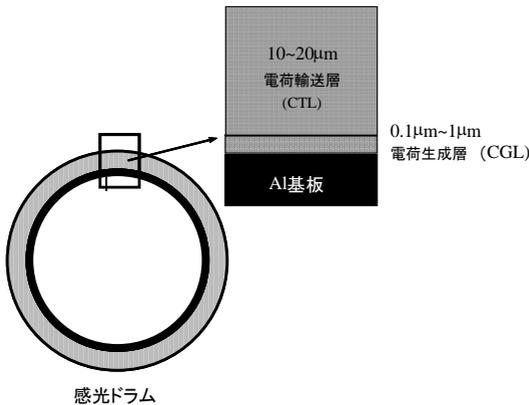


図 1・29 積層型電子写真感光体の構造

図 1・30 に、代表的な画像形成プロセスを示す。このプロセスは発明者である Chester Calson の名をとって、カールソンプロセスと呼ばれる。このプロセスでは、まず、感光体にコロナ放電や電圧を印加したローラーとの接触を利用して、均一に感光体表面に帯電を行う。その後、記録する情報に基づいて on-off 変調された半導体レーザ光をドラム上にスキャンすることによって、露光を行う。露光された部位では、顔料層で吸収された光により生成した電荷

が、感光体表面に蓄積された電荷を中和し、記録情報に基づいた静電荷のパターンが形成される。次に、トナーで現像することにより、形成された静電パターンをトナー画像に変換する。次に、再度、コロナ放電を利用して感光体表面に形成されたトナー像を紙に転写させ、この後、熱可塑性樹脂からなるトナーの加熱による軟化を利用して、紙にトナーを定着することにより、ハードコピーが完成する。感光体は除電、表面に残るトナーの除去を行った後、次のプロセスに用いられる。

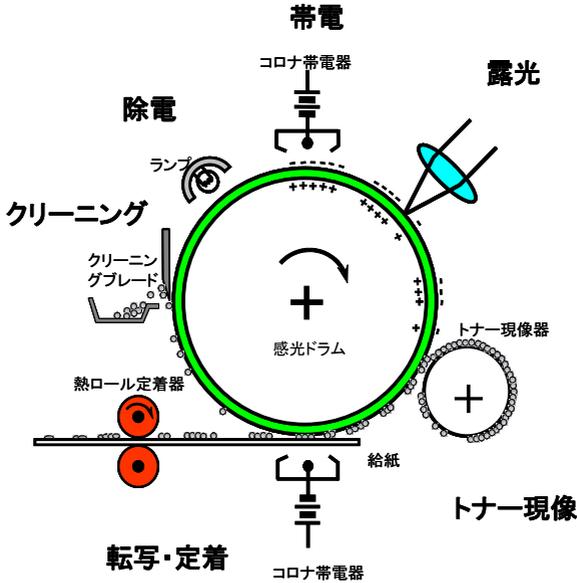


図 1・30 電子写真法による画像形成プロセス

電子写真技術は、実用的に用いられる光記録技術の中でも銀塩写真技術に次ぐ高い光感度を持ち、 $\sim 0.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 程度の露光エネルギーにより記録が可能である。この高い感度がレーザスキャン技術を用いたプリンタへの応用が可能な理由である。

電子写真に用いる感光体材料には絶縁性に優れ、均一で大面積に作製可能な高い光伝導性を示す薄膜材料が求められる。高い感度を実現するためには、光照射により効率良く電荷を形成し、表面、または電極まで電荷を輸送する必要がある。電子写真感光体に利用可能な有機半導体材料は、生成した電荷が寿命内に感光体中を輸送されなければならないため、電荷の寿命内に電荷が移動できる距離、 $\mu\tau E$ (μ : 電荷の移動度、 τ : 電荷の寿命、 E : 電場強度) が膜厚 d よりも大きい必要がある。すなわち、光伝導体の基本特性である電荷の移動度と寿命の積 ($\mu\tau$ 積) が $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}$ 程度必要となる。一般に有機半導体中の電荷の寿命は ms 以上は十分あるため、有機半導体の移動度が $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度あれば、この条件を満たすこととなる。この値は、有機物の単結晶の示す移動度の $1/10^6$ 程度の極めて小さな値であるが、毎分 20~30 枚程度の複写速度をもつ複写機やレーザプリンタには十分利用できる。

一般に、単層型の感光体では、感光体中では材料の光吸収に応じて、電子、正孔が分布し

て生成されるため、帯電された電荷を効率良くキャンセルするためには、電子、正孔のいずれもが十分な $\mu\tau$ 積をもつ必要があり、材料選択は大きな制約を受けることになる。この問題を解決するため、光吸収領域を限定することにより、局所的にキャリアを生成させ、一方のキャリアのみを輸送する方式が広く採用されている。この方法として、顔料などの電荷生成に優れた材料と電荷の輸送に優れた材料を組み合わせた積層型の構造が用いられる。電子の輸送が可能な材料は限られるため、図 1・29 に示したように、電荷の生成に用いる顔料を分散した電荷生成層の上に、正孔の輸送能に優れた有機半導体材料を分散した電荷輸送層を積層し構造が一般的で、負帯電で用いる。図 1・31、図 1・32 に、電荷生成層と電荷輸送層に用いられる代表的な材料の例を示す。

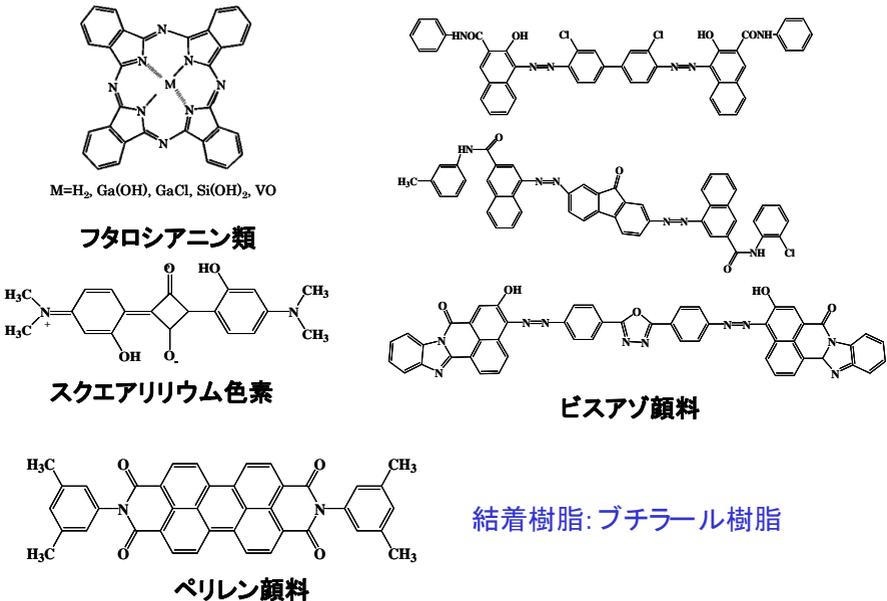
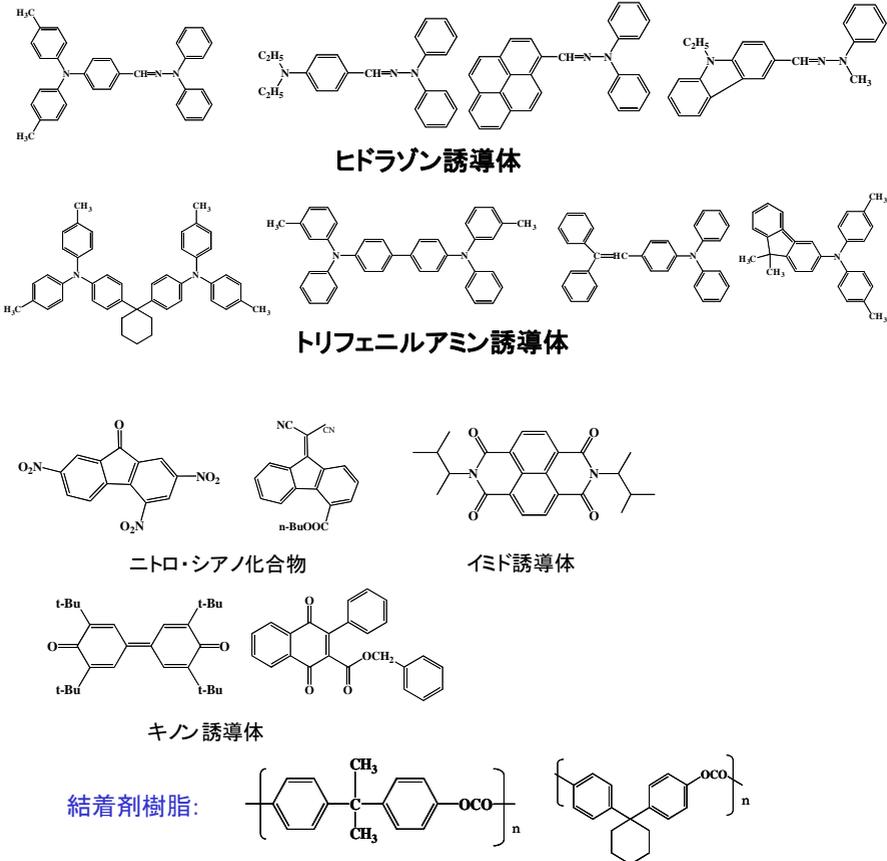


図 1・31 電荷生成層に用いられる代表的な有機顔料

(2) 感熱記録材料³¹⁾

情報の記録に熱を用いる記録方式を感熱記録という。情報の書き込みには、Ta₂N などからなる数十 μ 角程度の大きさをもつ抵抗体を並べた記録用ヘッド(サーマルヘッドと呼ばれる)に通電し、ジュール熱により抵抗体を発熱させるか、あるいはレーザーのパルス照射を行い、光の吸収を利用して、0.1~10 m秒程度の短時間に局所的な加熱を与えることによって行う。普通紙への記録には、染料を含むインクシートや顔料を含むワックス層を2~4 μ mの厚みで塗布したインクシートを紙に密着して重ね、熱による紙へ染料を転写するか、あるいは、ワックス層の熱による熔融を利用して、インクシートから染料を紙への転写することによって行う³²⁾。印刷時のカラープールの作製にも利用される。

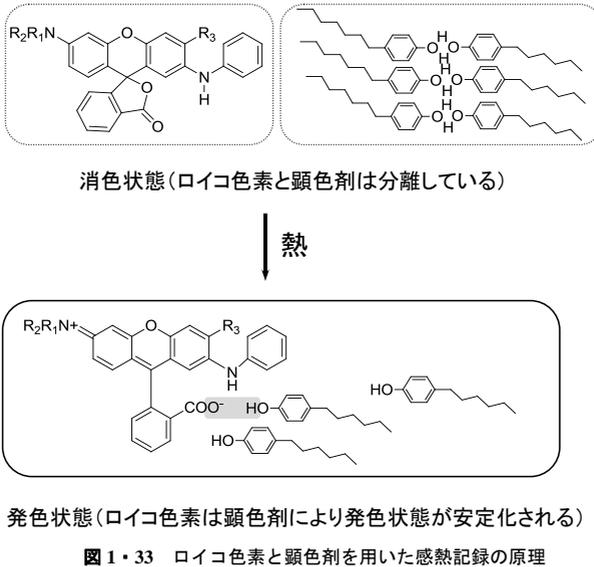


上：正孔輸送材料，中：電子輸送材料，下：結着剤樹脂

図 1・32 電荷輸送層に用いられる代表的な有機半導体材料

これに対し、加熱により発色する材料を紙などに塗布した記録紙を用いて、記録紙に直接、記録を行う方式がある。この方式は簡便であるため、レジの伝票やファクシミリの出力として広く用いられている。代表的な発色には、ステアリン酸鉄とタンニン酸、没食子酸などの有機金属塩と還元剤との反応による着色したキレートの生成やジアゾ化合物とカプラーによるアゾ染料の形成³³⁾、あるいは無色のロイコ染料とフェノール系の顕色剤との組合せに色素の形成³⁴⁾が利用される。

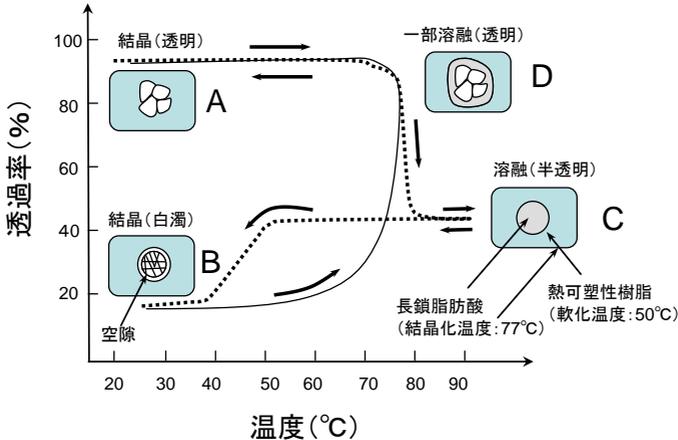
図 1・33 に、代表的なロイコ染料と顕色剤を用いた発色の原理を示す。電子供与性をもつロイコ染料と電子受容性をもつ顕色剤が分散された媒質が熱により加熱されると、相互に分子レベルで接触することができるようになり、両者の反応によりラクトン環が開裂し、発色する。この反応は化学反応であるため、ラクトン環が再び形成されることにより退色が起こる。このため、一般に感熱紙の記録保存性は悪い。



(3) リライタブル記録材料³⁵⁾

記録された情報を消去した後、再び新たな情報を繰り返し記録することが可能な技術をリライタブル記録と呼ぶ。磁気カードや IC カードなどに記録された情報の一部をカード上に表示するために、多く用いられる。

情報の記録と消去を行うためには、一般に熱や光エネルギーが用いられる。代表的な記録の原理には、与えられたエネルギーによる物理的な物性変化と化学的な発色・消色反応を利用するものがある。物理的な物性変化を利用するものの代表的な例が、**図 1・34** に示すポリ塩化ビニルなどの熱可塑性のポリマー材料に長鎖の低分子物質を分散したもので、記録と消去には光散乱の違いを利用する^{36)~38)}。この系では、ポリマー材料中に分散された長鎖低分子物質が熔融状態 (C) から冷却されると過冷却状態を示し、結晶化温度よりも 30~40℃程度、低い温度で結晶化する。このとき、結晶化は、ポリマーの軟化点 (50℃) よりも低い温度で起こるため、結晶化による体積収縮のために高分子と結晶の間には空隙が生じ、光を散乱して白濁した状態 (B) となる。一方、白濁状態 (B) から、融点直下の 80℃付近にまで加熱すると結晶の一部は融解し空隙は埋まり、再び透明な状態 (D) に戻る。この状態から冷却すると、ポリマーは軟化点以上まで加熱されているので、冷却にもなって結晶化が起きても周囲のポリマーも結晶化による体積収縮に追従し空隙は生成されず、透明な状態 (A) となる。これを情報の記録と消去に利用する。書き込みや消去に必要な機器の制御が簡単で、かつ、短時間で書き換えが可能であるというメリットがある。



熱可塑性樹脂の軟化温度と低分子物質の結晶化温度、過冷却状態を経由する結晶化の違いを利用して、低分子物質が結晶化した際の樹脂との空隙の形成による光の散乱を記録に利用する。

図 1・34 長鎖低分子物質と熱可塑性樹脂を用いた書き換え型感熱記録の原理

もう一つの代表的な例がコレステリック液晶の選択反射を利用したものである³⁹⁾。この方法はカラー化が可能であるが、実用的に用いられてはいない。

一方、化学反応による発色を利用する代表的な例が、感熱紙などに用いられるロイコ染料とフェノール誘導体などの顕色剤との可逆的な発色反応を利用するものである。

(4) 光記録材料

光をフォトンモードで信号として記録を行う場合、感光材料が必要となる。最も、代表的なものに、写真用フィルムや医療用の X 線フィルムに用いられるハロゲン化銀の感光性を利用した銀塩写真材料や、現在ではほとんど用いられなくなったが有機ジアゾニウム塩の感光性を利用したジアゾ記録材料⁴⁰⁾、書き換え可能なフォトクロミック材料、高記録密度が期待されるフォトケミカルホールバーニング用材料がある。一方、光記録材料には、光をヒートモードで記録に利用するものもある。デジタル情報の記録に利用される CD や DVD に用いられる光/熱変換型の記録材料が代表的なものである。また、前述の電子写真材料も半導体材料の光電的な効果を利用して、光情報を記録をするという意味では、光記録材料と考えることもできる。同様な、有機半導体材料の光電的な効果を利用したものにホログラム記録などに利用されるフォトリフラクティブ材料がある。以下に、それぞれの代表的な例を示す。

(a) 銀塩写真材料^{41)~43)}

銀塩写真材料は、ハロゲン化銀 (AgCl, AgBr, AgBrI) を感光材料として、その微結晶 (0.1 ~ 数 μm) をゼラチンに分散したものである。写真撮影に用いられる写真フィルムは、ゼラチンと硝酸銀の溶液に NaCl や NaBr などの溶液を加えて得られる AgCl や AgBr などの微結晶を含む感光乳剤をプラスチック基板上に塗布、乾燥して作製される。ハロゲン化銀微結晶

のバインダとして用いられるゼラチンは、フィルムの安定化や感度の向上に寄与する。

感光の原理は、ハロゲン化銀の微結晶中で光照射にともない生成された電子と格子内に含まれる Ag イオンと再結合により Ag のクラスタを生成することによる。生成された Ag クラスタは、現像時における Ag イオンを Ag に還元する触媒として作用し、わずかなフォトンによる高感度な光記録を実現する。Ag クラスタの形成は次のようなプロセスを経て進行する。ハロゲン化銀の微結晶にフォトンが当たると、電子正孔対が生成し、生成した電子は捕獲人為に捕獲され、格子内に存在する格子内 Ag イオンと再結合し、Ag 原子が生成される。更に生成された Ag 原子が電子の捕獲単位となって電子を捕獲し、再び Ag イオンと再結合し、 Ag^2 を形成する。このプロセスが逐次繰り返されることにより、感光したハロゲン化銀の微結晶中には Ag_n のクラスタが形成される。つまり、銀塩フィルムに与えられた光情報は、Ag クラスタを含む感光したハロゲン化銀の密度分布として記録される。フィルムの現像には、フェノールやアミノフェノール誘導体などの弱還元性の薬剤が用いられる。現像の過程ではハロゲン化銀中に生成された Ag クラスタが微結晶の Ag イオンの Ag への還元反応を触媒するため、感光した領域にあるハロゲン化銀の微結晶が選択的に Ag に還元され、生成した Ag による明暗が反転したネガ画像が得られる。現像の後、フィルム中の未感光のハロゲン化銀の感光性のために画像が損なわれるのを防ぐため、チオ硫酸ナトリウムなどの溶液を用いて未感光のハロゲン化銀を溶解・除去（定着）が行われる。ネガ画像からオリジナルの明暗をもつポジ画像を得るためには、もう一度、このプロセスを繰り返す。すなわち、得られたネガ画像をマスクとして、紙などの上に感光乳剤を塗布した印画紙に光照射を行い、印画紙を感光させ、これを現像、定着することによってして、正規の Ag 画像が得られる。これが、白黒の銀塩写真の原理である。

カラー画像を得るためには、基本的に、色の 3 原色を用いたフルカラーの構成原理を用いて、B (青)、G (緑)、R (赤)、に感度をもつ 3 種類のハロゲン化銀からなる感光層を順に積層し、色ごとに 3 層に分離して感光させる。ハロゲン化銀に R、G、B に感度をもたせる（分光増感と呼ばれる）ためには、各波長領域に光吸収をもつ色素をハロゲン化銀表面に吸着させればよい。これには、一般に、シアニン色素が用いられる。カラーネガを得るためには、B、G、R の光情報に対応したネガの色素像をフィルム中に形成させる必要がある。このため、現像時に用いる現像剤（還元剤）に工夫をし、現像剤が Ag イオンにより酸化されてできる現像剤酸化体と化学反応することによって色素を形成する試薬（カプラーと呼ばれる）を用いて、感光された領域にのみ、選択的に色素を形成させる。カプラーの化学構造を工夫することにより、B、G、R に対応して、Y (イエロー)、M (マゼンタ)、C (シアン) の色素をそれぞれの層に形成させることができる。現像時に生成される Ag や未感光のハロゲン化銀は除去され、カラーネガが完成する。カラーポジ画像を得るには、白黒写真と同様に、B、G、R 光に感度をもたせた感光乳剤を紙に塗布したカラー印画紙にカラーネガをマスクとして、白色光を照射し、印画紙を感光させた後、同様に現像、定着を経て最終的に正規のカラー画像を得る⁴⁴⁾。

銀塩写真フィルムを用いた一般的な記録方式は、液体を用いた湿式プロセスが必要であることに加え、即時性に劣ることが大きな問題点であったが、現像とネガ/ポジ反転の仕組みをフィルムに組み込んだインスタント写真も開発されている⁴⁵⁾。医療用に用いる X 線フィルムでは、一旦、対象物を透過した X 線を蛍光版に当て、生成する蛍光画像をカメラで銀塩フ

フィルムに記録する間接撮影と、直接、蛍光版と X 線フィルムを密着させ手配置し、蛍光を直接フィルムに感光させる直接撮影があり、目的に応じて利用される。

(b) フォトクロミック材料

光照射を行うと色が変化し、加熱や別の波長の光を照射することにより、可逆的にもとの状態に戻すことができる物質がある (図 1・35 参照)。このような特性をもつ物質をフォトクロミック材料と呼ぶ。

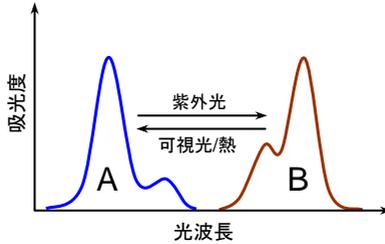


図 1・35 フォトクロミック現象の概念図

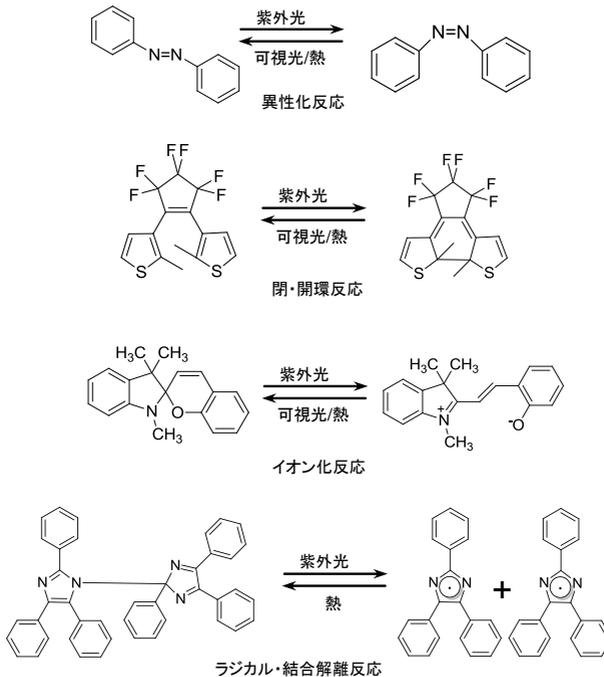


図 1・36 代表的なフォトクロミック反応の例

有機物では、この現象は、図 1・36 に示すように、光吸収に基づく 2 重結合の異性化，結合の解離によるイオン化やラジカルの生成，あるいは，開環や閉環反応などによって，分子の

化学構造が可逆的に変化することによって起こる. 代表的な物質に, アゾベンゼン誘導体⁴⁶⁾, フルギド類⁴⁷⁾, ジアリルエテン誘導体⁴⁸⁾, スピロピラン類⁴⁹⁾, ヘキサアリアルビイミダゾール誘導体⁵⁰⁾ などがある.

フォトクロミック材料は, 光により書き込み, 書き換えが可能な光記録材料や調光レンズとしての応用があるが, 安定性や繰り返し特性, 応答時間などの点で実用的には制限がある.

一方, 光照射による結合の切断により, 発色性のピラジカルの生成をとまなうフォトクロミック材料においては, 生成するピラジカルの再結合を高速にすることができれば, 光照射時だけフォトクロミズムによる発色を実現することができる. このような例に, 図 1・37 に示すビナフチルやシクロファン骨格に, Diphenylimidazole を置換した架橋型イミダゾール二量体が知られている⁵¹⁾. この系では, 紫外光 (365 nm) の照射にとまない, 照射部では架橋したイミダゾール二量体が解離し, 発色性のイミダゾールラジカルが生成する. しかし, 生成したピラジカルは分子内に結合されているため散逸することはなく, 光照射を停止すると, 速やかに分子内で再結合が起きるため, 数百 m 秒程度の短時間で消色する. この物質を添加したアクリル系ポリマーフィルムを記録材料としたリアルタイムのホログラム記録の例が報告されている⁵²⁾.

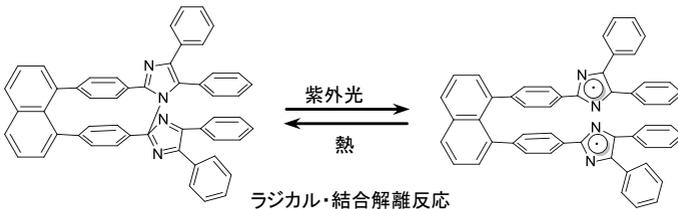


図 1・37 分子内ラジカル反応を利用した光速フォトクロミック消色反応の例

(c) フォトケミカルホールバーニング材料

ポリマーやシリカゲルなどの透明なマトリックス中に色素などの有機分子を分子状に分散した試料の吸収スペクトルは常温で測定したスペクトルと, 例えば液体ヘリウム温度 (4.2 K) のような極低温までで冷却して測定したものと大きく異なることはない. しかし, 図 1・38

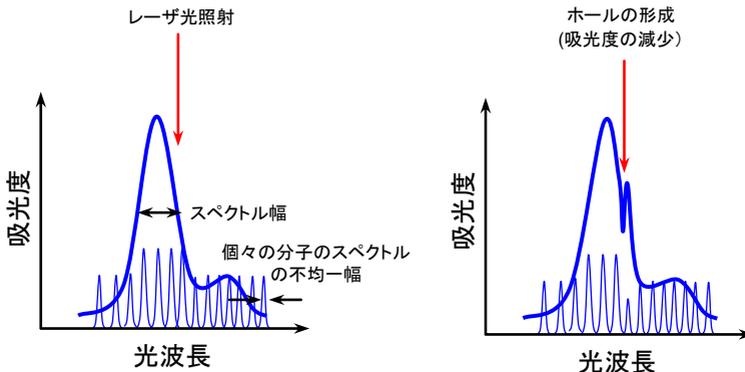


図 1・38 ホールバーニングの概念図

に模式的に示すように、極低温ではフォノンの影響が小さいため、個々の分子の吸収ペクトル幅は分子を取り巻く媒質との相互作用による揺らぎに応じた $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ 程度の半値幅の不均一幅をもつ吸収帯となる。このような状況にある試料に、スペクトル幅の小さいレーザ光を照射すると、その波長に相当する吸収帯をもつ有機分子によってレーザ光は吸収され、分子は励起される。

励起された分子がそのエネルギーによって構造が変化する場合には、その波長に相当する吸収帯をもつ分子の基底状態にある分子の数は減少する。このため、光照射後に試料のスペクトルを測定すると、照射したレーザの波長付近の吸収は減少し、スペクトルにくぼみ（ホールと呼ばれる）が観測されることになる。この現象はフォトケミカルホールバーニング（Photochemical holeburning : PHB）と呼ばれ、1974 年は発見され⁵³⁾、その後、活発に研究が行われてきた^{54), 55)}。

照射するレーザ光の波長を変えると、その波長に吸収をもつ分子のみが構造を変えるため、照射波長ごとにホールを形成させることができる。光吸収によって起こる有機分子の構造変化には、分子の光異性化、光分解、光イオン化などがある。この現象は無機物質でも観測され、この場合は、物質中での光イオン化や準安定準位間の電子遷移などが起源となる。

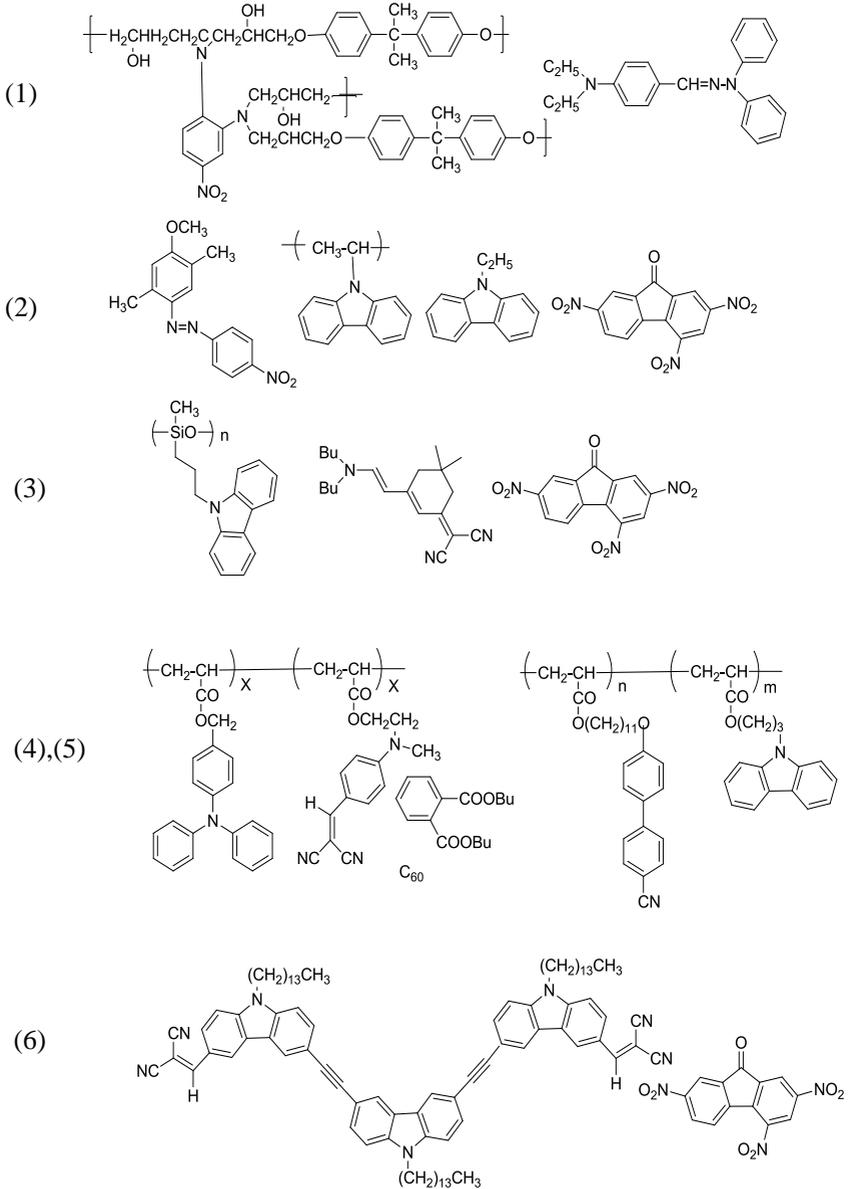
フォトケミカルホールバーニングを利用すると、ホールの形成を情報の 1 ビットに対応させれば、変化した構造変化の緩和が起こるまでの時間（秒～月単位）、情報のメモリとして利用することができる。試料の全体のスペクトル幅、 $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に比べて、個々の分子の不均一幅が十分小さいため、多重記録が可能で、液体ヘリウム温度においては、多重度は $10^3 \sim 10^4$ が期待される。これを利用して、波長多重記録による高密度光記録（メモリ）材料としての応用が期待されるが、最大の課題は、室温で観測可能で、高い波長多重度をもつ材料系をいかに実現するかである。実際に、 Sm^{2+} をドーブしたボレートガラス⁵⁶⁾、多重度は 24 ながら、室温で PHB を観測した例が報告されているが、実用的に興味もたれるレベルにはない。

(d) フォトリフラクティブ材料

光記録材料の中でも、材料の光伝導性を利用して、材料の屈折率の変化を誘起させるフォトリフラクティブ効果と呼ばれる現象を用いた記録方式がある。この現象を誘起する代表的な物質には LiNbO_3 や BaTiO_3 などの無機強誘電体材料や光伝導性ポリマーに非線形光学材料を添加した系がある。この技術は、2 光速結合や 4 光波混合、ホログラム記録などへの応用が期待されている。

図 1-39 に代表的な有機フォトリフラクティブ材料の例を示す^{57)~63)}。これらは、光伝導性材料と非線形光学材料からなり、光照射が行われると、光伝導性により生成されたキャリアのトラップにより形成される空間電荷が系に添加されている非線形光学材料の再配向を促し、屈折率の変化として光記録が行われる。図 1-40 に、空間的に光強度分布をもつ光を照射した場合を例にとり、フォトリフラクティブ効果の発現メカニズムを示す。光強度が空間的分布をもつ場合を考えよう。

図 1-40 の(1)に示すように、光強度の強い領域（明部）では、光照射によりキャリアが多数生成され、光強度の弱い領域（暗部）に拡散し捕獲され、空間電荷を形成する。形成された空間電荷のために、系に添加されている非線形光学材料が再配向し、薄膜中に空間電荷に見合う屈折率の分布が形成される。図に示すように、形成される屈折率の分布と光照射強度



(1) 参考文献 57, (2) 参考文献 58, (3) 参考文献 59, (4) 参考文献 60, (5) 参考文献 61, (6) 参考文献 62)

図 1・39 代表的な有機フォトリフラクティブ材料の例

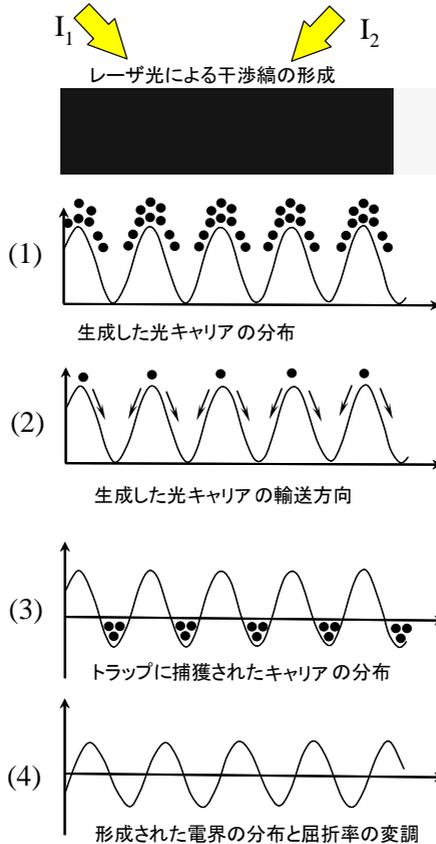


図 1・40 2 光波干渉におけるフォトリフラクティブ効果の概念図

の空間分布は同相とはならず、 $\pi/2$ の位相のずれが生じる。このため、フォトリフラクティブ材料にレーザによる干渉光が照射された場合は、透過光と回折光の位相が整合するため、一方の光波から他の光波にエネルギーの移動が起こることになる。これを利用して、2 光束の混合を行うことができる。

(e) 光ディスク材料

電子データ保存用に用いられる記録用の CD、DVD などの光ディスクは、最も安価で、大容量の光記録媒体である。光ディスクは、図 1・41 に示すように、ポリカーボネート樹脂からなるディスク基材に記録層、反射層、保護層を積層し、接着層を介してもう一枚のディスク基材を張り合わせた構造をもつ。この記録層に、サブミクロンサイズに絞ら込んだレーザ光が照射されると、記録層物質による光吸収により、レーザ光のエネルギーは熱に変換され、これにより、記録層の物質の分解、あるいは相変化が誘起される。このとき、記録部では記録層物質の変化にとまらぬ屈折率の変化、及び既設形状の変形によつて位相変化のために、読み

出し用のレーザ光に対する反射率が変化することになる。読み出しには、記録部と非記録部との読み出し用レーザ光の違いを利用する。光ディスクには、1回のみ書き込みができる追記型と、先書き込んだデータを消去して新たな書き込みが可能な書き換え型がある。

追記型光ディスクに用いる記録層材料には書き込みに用いる赤色半導体レーザ光に対する大きな光吸収係数を持ち、熱分解可能で、耐光性優れた色素が用いられる。代表的な例に、**図 1・42** に示すシアニン色素⁶⁴⁾ やアゾキレート色素⁶⁵⁾、オキソノール色素⁶⁶⁾ などがある。記録層には、色素のほか、耐光性を改善するための安定化剤が添加されることもある。

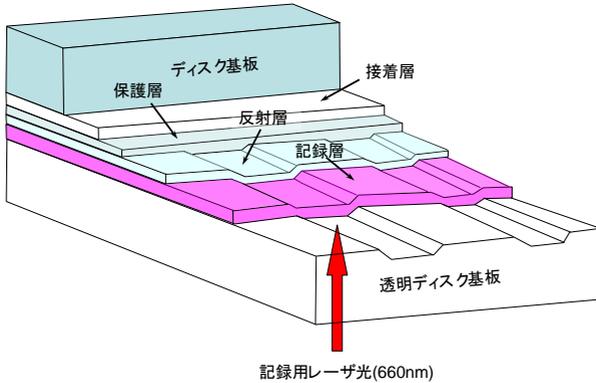
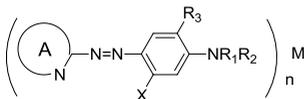


図 1・41 代表的な光ディスクの構造



A: Pyridine, Thiazole, Thiadiazole, Imidazole

XH: COOH, OH, NHCOR, NHSO₃R

R1: Alkyl, Cycloalkyl

R2: Alkyl, OR, SR, Cycloalkyl

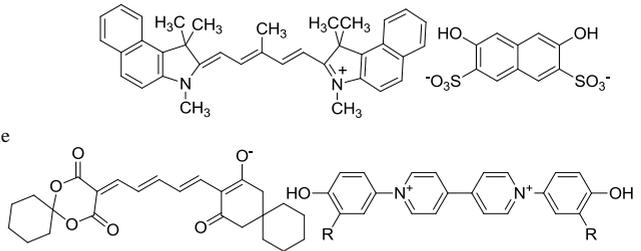


図 1・42 代表的な光ディスク用記録用色素の例

一方、書き換え型光ディスクには、熱による変化の可逆性をもたせるために、熱による、非晶質/結晶などの相変化が利用される。代表的な例に、GeSbTe 系や AgInSbTe 系などの薄膜材料がある。記録層にはこれらの 20 nm 程度の結晶薄膜が用いられる。薄膜層にレーザ光が照射されると、結晶膜は瞬間的に熔融し、液体状態となる。これが、急冷されると、液体状態の乱れた原子配列が室温で凍結されアモルファス相となる。一方、レーザ光の強度を落とし、熔融しない程度の光が照射されると、アモルファス相では原子の動きが活発化され、原子の再配列による結晶化が誘起される。書き換え型光ディスクでは、前者を書き込み、後者を、消去に利用する。記録された情報の読み出しには、読み出し光に対する、アモルファ

ス相と結晶相との反射率の違いを利用する。

代表的な材料に $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ や $\text{Ag}_3\text{In}_{3.8}\text{Sb}_{75.6}\text{Te}_{17.7}$ が知られている^{67), 68)}。これらの薄膜はアモルファス相から結晶相への相転移を誘起させるのに必要なレーザ照射時間は数十 ns と極めて短く、高速の記録と消去が可能であること、またアモルファス相は熱的に準安定状態であるため室温では長く安定であるため、データの長期保存も可能であること、という書き換え型の光ディスク材料として求められる二つの特性を兼ね備えた優れた材料である。

■参考文献

- 1) D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, J. Ringsdorf, P. Schuhmacher, and K. Siemensmeyer, "Transient Photoconductivity in a Discotic Liquid Crystal," *Phys. Rev. Lett.* 70, 457-460, 1993.
- 2) M. Funahashi and J. Hanna, "Fast Hole Transport in a New Calamitic Liquid Crystal of 2-(4'-Hepthylxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole," *Phys. Rev. Lett.* 78, 2184-2187, 1997.
- 3) L. Friedman, "Transport Properties of Organic Semiconductors," *Phys. Rev.*, 133, pp.A1668-1679, 1964.
- 4) P. M. Borsenberger and D. S. Weiss, "Organic Photoreceptors for Xerography," Marcel Dekker, New York, 1998.
- 5) D. H. Dunlap, P. E. Parris, and V. M. Kenkre, "Charge-Dipole Model for the Universal Field Dependence of Mobilities in Molecularly Doped Polymers," *Phys. Rev. Lett.*, 77, pp.542-545, 1996.
- 6) H. Bässler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors, Material," *Phys. Status. Solid, B* 175, 15, 1993.
- 7) A. Dieckmann, H. Bässler, and P. Bosenberger, "An assessment of the role of dipoles on the density - of - states function of disordered molecular solids," *J. Chem. Phys.* 99, pp.8136-8141, 1993.
- 8) S. V. Novikov and A. V. Vannikov, "Cluster Structure in the Distribution of the Electrostatic Potential in a Lattice of Randomly Oriented Dipoles," *J. Phys. Chem.* 99(1995), pp.14573-14576, 1995.
- 9) M. Funahashi and J. Hanna, "Mesomorphic Behaviors and Charge Carrier Transport in Terthiophene Derivatives," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 410, pp.529-540, 2004.
- 10) Watra, R. Stehle, and N. Karl, "Ultra pure high mobility of organic photoconductors," *Appl. Phys. A*, 36, pp.163-170, 1985.
- 11) L. B. Shein, "Temperature independent drift mobility along the molecular direction of As_2S_3 ," *Phys. Rev. B*, 15, pp.1024-1034, 1977.
- 12) W. D. Gill, "Drift mobilities in amorphous charge - transfer complexes of trinitrofluorenone and poly - n - vinylcarbazole," *J. Appl. Phys.*, 40, pp.659-697, 1978.
- 13) C. W. Tang and S. E. VanSlyke, "Organic electroluminescence diodes," *Appl. Phys. Lett.* 51, 913-915, 1987.
- 14) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudi, and A. J. Heeger, "Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions," *Science*, 270, pp.1789-1791, 1995.
- 15) S. F. Nelsona, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson, "Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors," *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1854-1856, 1998.
- 16) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098-1101, 1977.
- 17) T. V. Vernitskaya, and O. N. Efimov, "Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications," *Russ. Chem. Rev.*, 66, pp.443-457, 1997.
- 18) J. Roncali, "Conjugated Poly(thiophene): synthesis, Functionalization, and applications," *Chemical Reviews* 92(4), 711, doi:10.1021/cr00012a009.
- 19) R. D. McCullough, "The Chemistry of Conducting Polythiophenes," *Adv. Mat.*, 10, no.2, pp.93-116, 1998.
- 20) A. G. MacDiarmid, "Synthetic Metals," *Angw. Chem. Int. Ed.*, 40, pp.2581-2590, 2001. doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14.
- 21) J. W. Blatchford and A. J. Epstein, "Resource letter EPA - 1: Electronic polymers and their applications," *Am. J. Phys.*, 64, p.120, 1996.
- 22) J. Yue and A. J. Epstein, "Synthesis of self-doped conducting polyaniline," *J. Am. Chem. Soc.*, 112(7),

- pp.2800-2801, 1990.
- 23) F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, and L. Leenders, "PEDOT / PSS: synthesis, characterization, properties and applications," *Synth. Met.*, 135-136, pp.115-117, 2003.
 - 24) M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, and R. H. Friend, "Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes," *Nature*, 395, 257-260, 1998.
 - 25) Y. Cao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, and A. J. Heeger, "Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene - polystyrene sulfonate as the transparent anode," *Synth. Met.*, 87, 171-174, 2003.
 - 26) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Warlatka, Jr., and J. H. Perstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, pp.948-949, 1973.
 - 27) T. A. Zawodzinski Jr., M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, "Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes," *J. Phys. Chem.*, 95(15), pp.6040-6044, 1991.
 - 28) P. M. Borsenberger and D. S. Weiss, "Organic Photoreceptors for Xerography," Marcel Dekker, New York, 1998.
 - 29) 電子写真学会(編), "電子写真技術の基礎と応用," コロナ社, 1988.
 - 30) E. M. Schaffert, "Electrophotography," in "Handbook of Imaging Materials," Ed. by A. S. Diamond, and D. S. Weiss, Focal press, 1975.
 - 31) K. S. Kasper, "Thermal Imaging Materials," in "Handbook of Imaging Materials," Chap.12, Ed. by A. S. Diamond, and D. S. Weiss, Marcel Dekker, 1991.
 - 32) H. Nakamura, "High quality halftone thermal imaging technology, by thin layer thermal transfer (3T) technology used for FIRST PROOF," *Proc. IS&T's NIP13, Int. Conf. on Digital Printing Technologies*, pp.760-763, 1997.
 - 33) M. Sato, *J. Imaging Techn.*, 11, pp.137-142, 1985.
 - 34) T. Higaki, "Trend of key materials for direct thermal papers.: Hardcopy, and Printing Materials, Media and Process," *Proc. SPIE 1253*, pp.280-289, 1990.
 - 35) 堀田吉彦, "サーマルリライタブル記録," 表面技術, 61, pp.488-492, 2010.
 - 36) Y. Hotta, K. Homohoshi, T. Yamaoka, T. Amanao, K. Tsutsui, and T. Yamaoka, "Mechanistic Study of Thermoreversible Recording Media Composed of Polymeric Films with Dispersed Fatty Acids," *Chem. Mat.*, 7, pp.1793-1799, 1995.
 - 37) Y. Hotta, T. Yamaoka, and T. Amanao, *J. Imag. Sci. Tech.*, 41, 5, 542, 1997. 筒井恭治, 山口岳人, 佐藤清隆, 日本化学会誌, 1995, 1, 8, 1995.
 - 38) 鳥居昌史, 占屋浩美, 立脇忠文, 筒井恭治, *Japan Hardcopy*, 99 論文集, p.333, 1999.
 - 39) N. Tamaoki, A. V. Perfenov, A. Masaki, and H. Matsuda, "Rewritable full-color recording on a thin solid film of a cholesteric low-molecular-weight compound," *Adv. Mat.*, 9, pp.1102-1104, 1997.
 - 40) H. Mustacchi, "Diazo Paper, Films, and Chemicals," in "Handbook of Imaging Materials," Chap.3, Ed. by A. S. Diamond, and D. S. Weiss, Marcel Dekker, 1991.
 - 41) "The Theory of the Photographic Processes," Ed. by T. H. James and C. E. K. Mees, Macmillian, Canada, 1977.
 - 42) J. F. Hamolton, "Conventional Photographic Materials," in "Handbook of Imaging Materials," Chap.1, Ed. by A. S. Diamond, and D. S. Weiss, Marcel Dekker, 1991.
 - 43) K. I. Jacobson and R. E. Jacobson, "Imaging Systems," Chap.2, John Wiley & Sons, New York, 1976.
 - 44) K. I. Jacobson and R. E. Jacobson, "Imaging Systems," Chap.3, John Wiley & Sons, New York, 1976.
 - 45) K. I. Jacobson and R. E. Jacobson, "Imaging Systems," Chap.4, John Wiley & Sons, New York, 1976.
 - 46) G. S. Hartley, *Nature*, "The Cis-form of Azobenzene," 140, pp.281-282, 1937.
 - 47) Y. Yokoyama, "Fulgides for Memories and Switches," *Chem. Rev.*, 100, pp.1717-1739, 2000.
 - 48) M. Irie, "Diarylethenes for Memories and Switches," *Chem. Rev.*, 100, pp.1685-1716, 2000.
 - 49) G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, "Spiropyran and Spirooxazines for Memories and Switches," *Chem. Rev.*, 100, pp.1741-1753, 2000.
 - 50) T. Hayashi, T. and K. Maeda, "Preparation of a New Phototropic Substance," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33, pp.565-566, 1960.
 - 51) F. Iwahori, S. Hatano, and J. Abe, "Rational design of a new class of diffusion-inhibited HABI with fast back-reaction," *J. Phys. Org. Chem.*, 20(11), 857-863, 2007.

- 52) N. Ishii, T. Kato, and J. Abe, "A real-time dynamic holographic material using a fast photochromic molecule," *Sci. Rep.*, 2, 819, 2012.
- 53) B. M. Kharlamov, R. L. Personov, and L. A. Bykovskaya, "Stable Gap in Absorption Spectra of Solid Solutions of Organic Molecules by Laser Irradiation," *Opt. Commun.*, 12, 191, 1974.
- 54) Jean-Pierre Galaup, "Aspects of hole burning and spectro-temporal holography in molecular doped solids," *Low Temp. Phys.*, 32, pp.1008-1019, 2006.
- 55) W. E. Moerner, "Persistent Spectral Hole Burning: Science and Applications, Topics in Current Physics," Springer-Verlag, 1988.
- 56) K. Hirano, S. Todoroki, D. H. Cho, and N. Soga, "Room temperature persistent hole burning of Sm²⁺ in oxide glasses," *Opt. Lett.*, 18, pp.1586-1587, 1993.
- 57) S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, and W. E. Moerner, "P Observation of the photorefractive effect in a polymer," *Phys. Rev. Lett.*, 66, pp.1846-1849, 1991.
- 58) K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, "A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%," *Nature*, 371, 497, 1994.
- 59) H. Chun, W.-J. Joo, N.-J. Kim, I. K. Moon, and N. Kim, "Applications of polymeric photorefractive material to reversible data storage and information processing," *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, pp.368-372, 2003.
- 60) S.-H. Park, K. Ogino, and H. Sato, "Synthesis and characterization of photorefractive polymers with triphenylamine unit and NLO chromophore unit on a side chain," *Polym. Adv. Technol.*, 11, pp.349-358, 2000.
- 61) K. Ogino and T. Goma, *Proc. 21st Century COE Int. Symp. on LCDs and Related Mat. (Tokyo)*, p.14, 2004.
- 62) L. Wang, Y. Zhang, T. Wada, and H. Sasabe, "Photorefractive effect in a photoconductive electro - optic carbazole trimer," *Appl. Phys. Lett.*, 69, pp.728-732, 1996.
- 63) Y. Zhang, L. Wang, T. Wada, and H. Sasabe, "Monolithic carbazole oligomer exhibiting efficient photorefractivity," *Appl. Phys. Lett.*, 70, pp.2949-2952, 1997.
- 64) 南波憲良, "シアニン色素薄膜の光安定性と光記録への応用," *染料と薬品*, 37, pp.185-197, 1992.
- 65) 村山徹郎, 前田修一, 深堀ちよ子, 長尾卓美, "金属キレート化合物およびそれを用いた光学的記録媒," *特公平 7-51673*.
- 66) 稲垣由夫, 森島慎一, 斎藤直樹, 割石孝司, 秋葉雅温, 元木益司, 市嶋靖司, 柴田路宏, 橋本浩一, 久保裕史, "高性能, 高堅牢 DVD ディスク用オクソライフ色素の開発," *FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT*, 51, pp.55-58, 2006.
- 67) N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, "Rapid - phase transitions of GeTe - Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory," *J. Appl. Phys.*, 69, pp.2849-2856, 1991.
- 68) H. Iwasaki, Y. Ide, M. Harigaya, Y. Kageyama, and I. Fujimura, "Completely Erasable Phase Change Optical Disk," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, pp.461-465, 1992.

■9 群 - 1 編 - 1 章

1-6 液晶材料

(執筆者: 杉村明彦) [2009 年 12 月 受領]

液晶相の存在は、1888 年オーストリアの植物学者 F. Reinitzer により発見されている。固相と液相の中間相 (Mesophase) としての物質状態の発見は、新たな物質科学の世界を開くものであった。液晶相の発見後 1958 年までの約 70 年間は、液晶性物質の基礎物理化学の創世期といえる。その後、異方性流体としての液晶性物質の特異な性質への関心の高まりにともない、1968 年に発表された G. H. Heilmeyer 等による「動的散乱モードに関する研究」は、液晶性物質の表示デバイスへの応用研究の出発点といえる。その後の約 10 年間は、幅広い温度領域で液晶相を呈し、表示素子への応用に耐え得る新規な液晶性物質の合成が進み、様々な液晶の光電効果が提案された時期である。今日の液晶テレビに代表される液晶応用発展につながる黎明期であった。この時代までに発表された液晶に関する歴史的な研究成果は、著名なノーベル賞受賞者の P. G. de Gennes による “The Physics of Liquid Crystals”¹⁾ や、歴史的論文を集約した “Crystals That Flow”²⁾ (原著論文が英語以外の言語で書かれた論文は英訳されている) に紹介されている。

液晶 (Liquid Crystal) とは、物質を構成する分子配列にある程度の配向の秩序をもった異方性液体 (Anisotropic Fluid) の総称である。液晶は、異方性結晶相 (分子は規則的な位置に並んでいて、かつ、向く方向も様な状態にある) と物質の物理的性質が方向によって異なる等方性相 (分子は無秩序に並んでいて、かつ、向く方向も無秩序な状態にある) との間に現れるため、液晶相の発見当初は中間相と呼ばれた。液晶相では、液晶分子の配列には、結晶に見られるような規則性はないが、長距離にわたる秩序、すなわち長距離配向秩序 (Long Range Orientational Order) が認められる。この秩序の度合いが、液晶の光学的異方性、電気的異方性 (誘電率、電気伝導率、拡散係数など)・磁氣的異方性 (磁化率)、粘性異方性と密接に関係している。

液晶性を有する物質は、温度上昇にともない、固体と等方性液体との中間相で液晶性を示すサーモトロピック (Thermotropic) 液晶と、固体と等方性液体との溶液状態で液晶性を示すリオトロピック (Lyotropic) 液晶とに分類されている。ここで、等方性液体とは、異方性液体 (液晶) に対する語で、物質の三態の一つである液体状態に対応する。一般に、サーモトロピック液晶性を示す物質は、剛直性棒状分子構造、円盤状構造、またはバナナ形の分子構造をとり、電気双極子を有する有機分子の構成成分である極性基をもっている。サーモトロピック液晶は、その分子配列の違いにより、ネマチック (Nematic)、コレステリック (Cholesteric)、スメクチック (Smectic)、ディスコチック (Discotic) 液晶に分類されている。一方、リオトロピック液晶性を示す物質は、水との共存が必要なため親水基 (Hydrophilic) と疎水基 (Hydrophobic) の両方を有する両親媒性 (Amphiphilic) 分子である。

1-6-1 ネマチック液晶

ネマチック液晶は、図 1・6・1 に示すように、個々の液晶分子の重心位置は空間的に無秩序に分布しているが、その向きは、巨視的に見ると同一の方向に揃った配向の秩序をもつ。しかし局所的に見ると、その向きにずれが認められる。そこで、局所的な配向ベクトルの平均

的方向を表すため、ダイレクタ (\vec{n}) が導入されている (図 1・6・1 に、ダイレクタを \vec{n} で示している). ダイレクタは、向きを表す単位ベクトルで、液晶の物理的性質は、ダイレクタの分布と密接に関係している. 液晶相の特徴である長距離秩序性は、それぞれの分子がダイレクタに沿って配向する度合いを表す配向秩序度 S (Orientational Order Parameter) と呼ばれるパラメータで表現される. 図 1・6・2(a)に示すように、すべての分子が同一方向に配向している結晶相の状態を $S=1$, 各分子の配向性がなく完全にランダム配向した等方相の状態を $S=0$ (図 1・6・2(c)) と定義する. したがって、 $0 < S < 1$ の状態が、ネマチック相となる (図 1・6・2(b)). ここで、配向秩序度 S を更に定式化する. 図 1・6・2(b)に示すように、微少体積 δV 中の配向ベクトル \vec{a} (個々の分子の向く方向に沿って定義した単位ベクトル) が z 方向 (\vec{n}) に沿って配向しているとするとき、 S は分子の頭部と尾部に区別がないことを考慮して ($\vec{n} = -\vec{n}$) 次のように定式化される¹⁾.

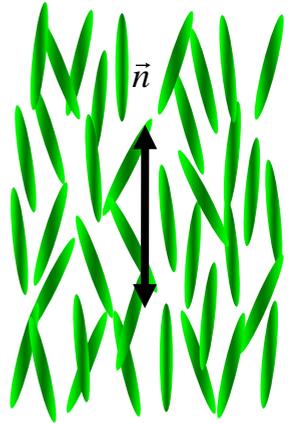


図1・6・1 ネマチック液晶

$$S = \frac{3}{2} \langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle - \frac{1}{2} = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$$

ここで、 θ は配向ベクトルがダイレクタとなす角、 $\langle \rangle$ は微少体積内のすべての分子に対する平均値を表している. また、 $P_2(\cos \theta)$ は、2次のルジャンドル (Legendre) 多項式を表す.

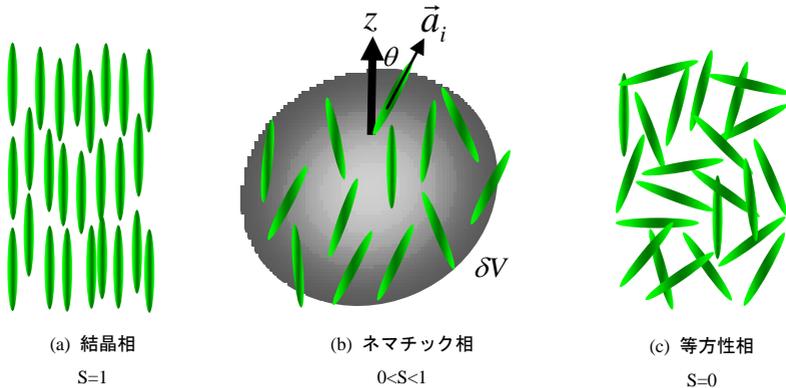


図1・6・2 各相での液晶分子配列の違い

なお、図 1・6・2(b)中では、分子の向きを模式的に矢印で表している. しかし、分子の頭部と尾部に区別がないので、便宜上、分子が z 方向からなす角度を θ としている.

低分子系ネマチック液晶は、基礎・応用の両面から最もよく研究され、今日まで様々な化合物が合成されている^{3),4)}。室温で液晶相を呈する最初のネマチック液晶は、*p*-methoxy benzylidene-*p*-*n*-butylaniline (MBBA)²⁾であり、電流効果型の動的散乱効果を用いた初期の液晶表示用材料として使用された。MBBA 液晶は、負の誘電率異方性 ($\Delta\epsilon < 0$: 液晶分子長軸に平行な誘電率 ϵ_{\parallel} と垂直な誘電率 ϵ_{\perp} の差 $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ を誘電率異方性という) を有し室温での電気・磁気・光学実験の容易さから、幅広くその物性が調べられている³⁾。その後、電界効果型の表示方式である Twisted Nematic (TN) 効果方式への移行にともない、正の誘電率異方性 ($\Delta\epsilon > 0$) を有する 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) 液晶²⁾が開発された。図 1・6・3 に示すように、5CB 液晶の分子構造は、分子骨格にビフェニール基をもち、分子の長軸方向に大きな双極子能率を有するシアノ基と、柔軟なアルキル鎖からなっている。このように、MBBA 液晶と 5CB 液晶は、液晶のもつ様々な異方性の基礎研究に欠かせない材料である。TN 方式から、アクティブマトリックス表示方式への液晶表示応用分野の展開と共に、更にイオン性不純物が少なく、大きな正の誘電率異方性を有するフッ素系液晶材料への開発が進んだ³⁾。その後、大画面液晶テレビ用 In-Plane Switching (IPS) や Vertical Alignment (VA) 表示方式の展開により、大きな負の誘電率異方性をもち、安定で高速なアクティブマトリックス駆動に耐え得る材料の開発が続けられている^{4),5)}。

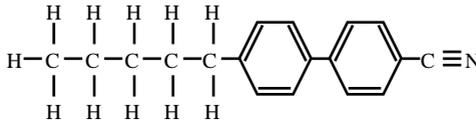


図 1・6・3 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) 液晶の分子構造

1-6-2 コレステリック液晶

コレステリック液晶は、ネマチック液晶のダイレクタの向きが螺旋を巻いた構造である。

図 1・6・4 にダイレクタ配向方向の変化の様子を矢印で示している。螺旋構造の一周期を表すピッチ P が無限大に伸びた構造は、図 1・6・1 のネマチック液晶に相当する。すなわち、キラルな分子が、ネマチック相のダイレクタに垂直な方向を螺旋軸として捻れ構造をとったものがコレステリック液晶といえる。コレステリック液晶層の平均屈折率を n とすると、 $\lambda = nP$ で表される波長の光は、コレステリック液晶層で選択反射される。ピッチは、温度によって変化するため、コレステリック液晶は、温度変化に対して様々な色を呈する。

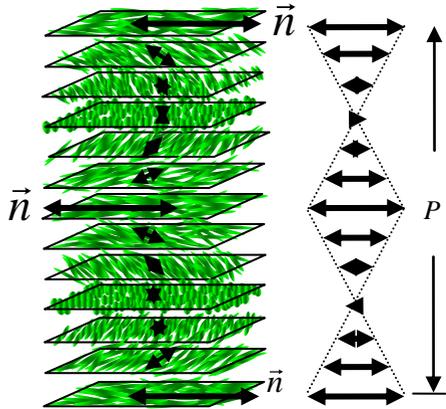


図 1・6・4 コレステリック液晶

1-6-3 スメクチック液晶

スメクチック液晶は図1・6・5(a),(b)に示した構造をもっている。個々の分子の重心位置が同一平面内にランダムに分布した層構造をなしている。各層内での分子の配向方向は、層平面に対して平均的にみると一定である。このため、スメクチック液晶は、ネマチック液晶に比べて秩序性が高く、より結晶に近い性質を有し、一般に粘度も高く流動性も低い。スメクチック液晶は、平均的な方向、すなわちダイレクタの方向の違いにより更に分類されている。図1・6・5(a)のように、ダイレクタが層面に垂直方向に配向した相は、スメクチックA相と呼ばれる。また、図1・6・5(b)のようにダイレクタが垂直方向から一定の方向に傾いている場合は、スメクチックC相と呼ばれる。分子がキラリティをもち、分子長軸に垂直な双極子モーメントを有するスメクチック液晶は、層に垂直な方向を軸とする螺旋構造をとる。この液晶は、強誘電性をもち、キラルスメクチックC相と呼ばれる。

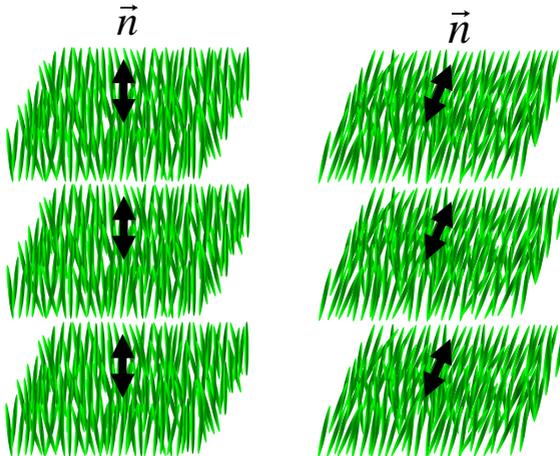


図1・6・5 (a)スメクチックA液晶, (b)スメクチックC液晶

1-6-4 ディスコチック液晶

ディスコチック液晶は、一般に図1・6・6(a)に示すような円盤状分子が積層した構造をもっている。分子の平面に垂直な方向が、一定方向に配向するとき、液晶相を呈する。円盤状分子の重心の位置がランダムで位置の秩序をもたず、円盤が積層した構造で配向の秩序をもつとき、ディスコチック液晶のネマチック相と呼ぶ。更に、分子が位置の秩序を有し、カラムを形成するとき（積層した円盤状分子間の距離はランダムである）、カラムナー（Columnar）ディスコチック液晶と呼ぶ（図1・6・6(b)）。円盤状分子構造を、円錐状やボウル状に変えキラリティを導入することにより、カラム軸方向への分極をもち、かつ電場により反転可能なカラムナーディスコチック液晶が開発されている。これらの液晶は、特異な電子伝導等の電気光学特性を有することから、近年、液晶半導体としての研究が活発に行われている（詳細は1-5節参照）。ディスコチック液晶の詳細については、代表的なS. Chandrasekharの著書“Liquid Crystals”⁶⁾を、ディスコチック液晶の展開については、竹添氏らの解説⁷⁾を参照されたい。

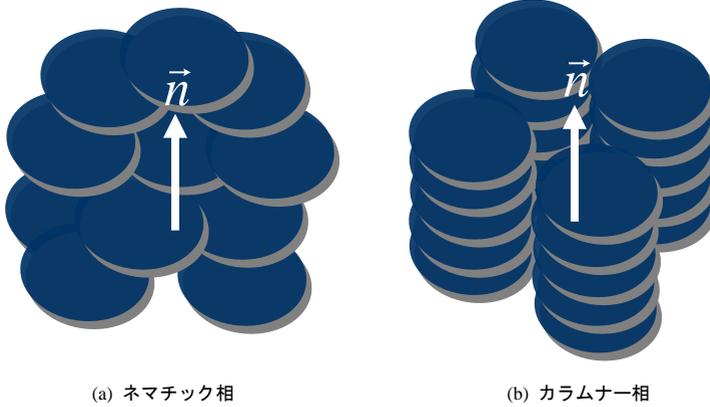


図1-6-6 ディスコチック液晶（ネマチック相では、ディスク分子の重心位置がランダムで、カラムナー相では、分子が柱状に積層している。いずれの相でも、ダイレクタ \vec{n} は、ディスク面に垂直な分子の平均配向方向で定義されている）

1-6-5 リオトロピック液晶

サーモトロピック液晶は、温度変化に対して液晶相を呈するのに対し、リオトロピック液晶は、主に濃度変化に対して液晶相を示し、溶質と溶媒からなる多成分系である。リオトロピック（Lyotropic）液晶は、両親媒性分子からなるものと剛直な棒状分子からなるものがある。両親媒性分子は、親水基（図 1-6-7 中、黒丸で表した部分）と疎水基（図 1-6-7 中、波線で表した部分）を有している。両親媒性分子は、水（溶媒）に溶けた状態で両親媒性に

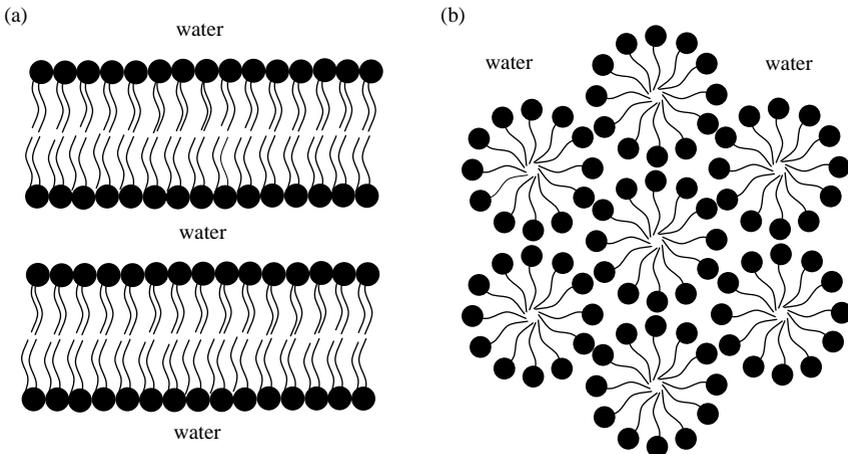


図 1-6-7 リオトロピック液晶相の例（分子サイズは、通常数ナノメートル）。(a)ラメラ相、(b)ヘキサゴナル相

基づく特異な分子集合体を作る。両親媒性分子が水に溶けた状態で、溶質濃度が低い場合は、両親媒性分子は水中に分散し等方性を示す。両親媒性分子濃度が増加すると、図 1・6・7(a)に示すような、ラメラ構造 (Lamellar Phase) を、更に溶質濃度が高くなると図 1・6・7(b)に示すようなヘキサゴナル構造 (Hexagonal Phase) を示す。また、図 1・6・8 に示すように、球殻の外側に親水基を、内側に疎水基を向けた構造をミセル構造と呼ぶ。この構造が横一列に並び柱状をなすとき、柱状ミセルと呼ぶ。この柱状ミセルが規則的に配列し 3 次元格子を形成するとき、キュービック相を示す。この液晶相は、光学的に等方性であり、応用面でも今後の展開が期待されている。一方、溶媒の濃度が低いとき、両親媒性分子は、図 1・6・9 に示すように親水基で水を包み込む内水構造をとり、これを逆ミセル構造と呼ぶ。このように、両親媒性を有する物質は、等方性液体との溶液状態で様々な集合体構造を呈する。

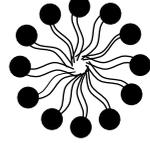


図 1・6・8 ミセル構造

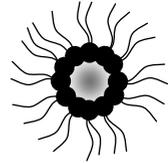


図 1・6・9 逆ミセル構造

■参考文献

- 1) P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals," Oxford University Press 1974; 2nd Edition by P. G. de Gennes and J. Prost, Oxford University Press, 1993.
- 2) T. J. Slukin, D. A. Dunmur, and H. Stegemeyer, "Crystals That Flow," Taylor & Francis, 2004.
- 3) 犬飼 孝, 宮澤和利, "表示用ネマチック液晶化合物の発展の概要," 液晶学会誌, vol.1, no.1, pp.9-22, 1997.
- 4) 高津春義, "液晶材料の開発と工業化," 液晶学会誌, vol.8, no.4, pp.201-215, 2004.
- 5) Peer Kirsch and Matthias Bremer, "Nematic Liquid Crystals for Active Matrix Displays: Molecular Design and Synthesis," Angewandte Chemie, vol.39, no.23, pp.4216-4235, 2000.
- 6) S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals," Cambridge University Press, 1992.
- 7) 竹添秀男, 岸川圭希, "ディスコチック液晶の新展開—極性反転可能なカラムナー相," 液晶学会誌, vol.10, no.2, pp.138-148, 2006.