

有機・高分子半導体の集積化に基づく
新規光・電子機能の創出に関する研究

田 畑 顕 一

2019年2月

筑波大学大学院博士後期課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

有機・高分子半導体の集積化に基づく

新規光・電子機能の創出に関する研究

田 畑 顕 一

物性・分子工学専攻

目次

序章

博士論文全体概要	5
----------------	---

第 1 章 金属フリーな単一要素白色発光体としてのカルバゾール—ジベンゾフラン 連結分子の開発

1. 序論

1.1 有機 EL	8
1.2 発光材料	8
1.3 単一材料からの白色発光	8
1.4 分子のねじれとパッキング構造による発光制御	9
1.5 本研究の目的	10

2. 実験方法

2.1 本研究で使用した化合物、材料	12
2.2 本研究で使用した装置	12
2.3 PL・UV 評価膜の作製方法	13
2.3.1 真空蒸着膜	13
2.3.2 スピンコート膜	13
2.4 EL デバイスの作製方法	13

3. 結果・考察

3.1 材料特性	14
3.2 発光特性	14
3.2.1 溶液状態の発光特性	14
3.2.2 薄膜状態の発光特性	15
3.2.3 UV 照射による発光特性変化	16
3.3 UV 照射前後の膜解析	17
3.3.1 HPLC 分析	17
3.3.2 励起スペクトル・吸収スペクトル・PL 差スペクトル	17
3.3.3 X 線回折(XRD)測定	18
3.4 速度解析	19
3.5 分子構造シミュレーション	23
3.6 FT-IR スペクトル	23
3.7 リン光発光のために必要な分子部位に関する検討	24

3.7 有機 EL 素子	25
4 結論	27
5 付録	
5.1 Synthesis of 1.....	28
5.2 Synthesis of 2.....	30
5.3 Synthesis of 3.....	31
5.4 Synthesis of 4.....	32
5.5 Synthesis of 5.....	33

第 2 章 磁場下での真空蒸着による有機トランジスタの特性向上

1. 序論

1.1 有機半導体	40
1.2 有機電界効果トランジスタ(OFET).....	40
1.3 有機半導体における最適な分子配向	41
1.4 銅フタロシアニン(CuPc)の磁気異方性.....	42
1.5 ペンタセンの磁気異方性	42
1.6 本研究の目的	43

2. 実験方法

2.1 本研究で使用した化合物、材料	45
2.2 本研究で使用した装置	46
2.3 外部磁場下での FET 素子作製法	46

3. 結果~CuPc~

3.1 XRD 測定	47
3.1.1 Out-of-Plane 測定	47
3.1.2 In-Plane 測定と偏光吸収スペクトル測定.....	49
3.2 FET 特性評価	50
3.2.1 CuPc.....	50
3.2.2 NiPc, H ₂ Pc	51
3.3 AFM 測定.....	52

4. 結果~ペンタセン~	
4.1 緒言	53
4.2 XRD 測定	53
4.2.1 Out-of-Plane 測定	53
4.2.2 In-Plane 測定	54
4.3 AFM 測定	55
4.4 FET 特性評価	56
4.5 基板加熱による磁場強度変化	57
4.6 XRD ~Out-of-Plane 測定~	58
4.7 AFM 測定	59
4.7.1 無磁場下で作製したペンタセン薄膜	59
4.7.2 平行磁場下で作製したペンタセン薄膜	60
4.8 FET 特性評価	61
4.8.1 無磁場条件	61
4.8.2 平行磁場条件	62
5. 考察	
5.1 磁場の効果	64
5.1.1 CuPc	64
5.1.2 ペンタセン	65
5.1.3 ホッピング伝導による損失	66
6. 結論と今後の課題	69

第3章 発光性マイクロ共振器としての共役高分子球体

1. 序論	
1.1 自己組織化によるナノ構造構築	71
1.2 π 共役系高分子	71
1.3 レーザー発振と Whispering Gallery Mode(WGM)共振器	72
1.4 本研究の目的	73
2. 実験方法	
2.1 本研究で使用した化合物、材料	75
2.2 蒸気拡散法による π 共役系高分子球体の作製	76
2.3 本研究で使用した装置	76
2.3.1 微小領域蛍光発光(μ -PL)	77

3. 結果と解析	
3.1 π 共役高分子の自己組織化によって形成する球体	78
3.2 π 共役高分子の屈折率	80
3.3 発光特性	82
3.3.1 球体形成による特異な発光特性(F8TMT2)	82
3.3.2 発光特性の粒径依存性	85
3.4 発光特性のレーザー励起位置依存性	88
3.5 高分子球体の耐久性評価	89
3.5.1 連続測定による発光特性の変化	89
3.5.2 TiO ₂ の表面被覆による発光特性への影響	90
3.5.3 C ₆₀ の表面被覆による発光特性への影響	91
3.6 基板による発光特性への影響	93
3.7 レーザー励起強度変化によるしきい値評価	94
4. 考察	
4.1 理論計算による理論粒径	96
4.2 粒径による光の閉じ込め効果と WGM 発現のしきい値	97
4.3 曲率による光の閉じ込め効果と WGM 発現のしきい値	98
4.4 球体 EL 素子作製に向けて	99
5. 結果と課題	100
List of Figure	101
List of Table	105
業績リスト	106
謝辞	

序章 博士論文全体概要

軽量・低コスト・大面積化・柔軟性・簡便な作製プロセス等の観点から、有機・高分子半導体デバイス開発が多く行われている。また近年では、新規物性発現や性能向上に向けて、分子パッキングや構造体の制御といったナノ～マイクロサイズの観点での開発が注目されている。本博士課程において私は、分子の構造制御から分子配向制御、集合体形状制御により新規光・電子機能の発現に関する研究を進めた。

第1章では、分子レベルの構造制御に着目することで、重原子を含まない電子供与性-受容性連結分子からなる薄膜が紫外光照射により白色のリン光発光を発現することを見出すことに成功した^[1]。この分子は、カルバゾール(Cz)とジベンゾフラン(DBF)の連結体であり、HOMOがCz部位に、LUMOがDBF部位に分布する。このD-A連結分子は紫外領域に蛍光発光を示し、低温、不活性ガス雰囲気下ではアモルファス状態からの青色領域にリン光を示す。興味深いことに、この分子薄膜に紫外光照射を行うと、新たに材料の結晶状態に由来するリン光バンドが黄緑領域に発現する。これら2種類のリン光バンドの結果、この単一の分子コンポーネントからなる薄膜は白色発光を示す。またどの分子部位が白色リン光に必須であるかも明らかにした。加えて、光照射だけでなく、電流誘起によっても白色発光を誘起可能であることを見出した。本研究で開発した分子デザインは、低コスト、低エネルギー消費の白色EL素子開発における重要な指針を与える。

第2章では、ドメインレベルでの分子配向制御として、有機 π 共役低分子の磁気異方性に着目し、外部磁場下で有機薄膜作製することで有機トランジスタの電荷移動度を改善することに成功した^[2-3]。本研究では、銅フタロシアニン(CuPc)やペンタセンを、基板に対し垂直に磁場を印加した状態で真空蒸着した結果、分子のEdge-on配向性が向上することを見いだした。この現象は中心金属やd電子の有無に関わらず観測されたことから、磁場と有機材料の π 電子の反発によるものと考えられる。実際にCuPcを用いたトランジスタ特性において、無磁場で作製した薄膜と比較して、垂直磁場下で作製したFET素子において出力特性が4倍、電荷移動度が2倍向上することを明らかにした。さらにペンタセンを用いた場合、無磁場で作製した薄膜と比較して、垂直磁場下で作製したFET素子において電荷移動度が9倍、平行磁場下では23倍の特性向上することを明らかにした。これは、垂直磁場ではEdge-on配向性が、そして平行磁場では、ドメインのサイズ増大によるホッピング伝導による損失頻度の減少が寄与していると考えられる。このような磁場印加による簡便な分子配向制御は様々な有機半導体分子の性能を向上させるために非常に有用である。

第3章では、マイクロサイズの構造制御として、有機エレクトロニクス分野における挑戦的課題として挙げられる π 共役系高分子を用いたレーザー発振に向けた研究を行ない、光・電氣的な特性を持つ π 共役高分子のみから構成される球体からのWGM発光の発現に成功した^[4]。これまではレーザー発振を実現する為に、高屈折率な材料で構成する球体などの内部で光を全反射させて閉じ込め増強発光させるWhispering Gallery Mode(WGM)共振発光が、導波路を有するシリカ球や蛍光色素を添加したポリスチレンビーズを用いた光学材料によるWGM発光のみであり、発光特性と導電性を併せ持つ媒体からのWGM発光は報告されていなかった。本研究では、 π 共役系高分子の自己集

合化を利用することで、微細加工や複数の材料を用いることなく、光・電氣的な特性を持つ π 共役高分子からなる球体を作成し、自己集合化球体からの WGM 発光を見いだした。本結果は、作製プロセスの簡便化だけでなく、電荷注入が可能である π 共役系高分子の性質を活かした電荷駆動型の WGM 発光 EL 素子やレーザー発振素子への応用が期待できる。

《参考文献》

- [1] K. Tabata et al., *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 1805824, 1–6.
- [2] K. Tabata et al., *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *101*, 043301, 1–4.
- [3] K. Tabata et al., *Thin Solid Films* **2016**, *603*, 408–412.
- [4] K. Tabata et al., *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5902, 1–5.

第一章

【金属フリーな単一要素白色発光体としての
カルバゾール—ジベンゾフラン連結分子の開発】

1. 序論

1.1 有機 EL

有機エレクトロルミネッセンス(Electroluminescence : EL)素子は、フレキシブル基板上に大面積かつエネルギー負荷の少ないプロセスで作製可能であることから、次世代の発光素子として期待されている。特に有機 EL は薄い、軽い、曲げられるといった無機発光ダイオード(light emitting diode : LED)にはない特徴を有しており、照明やディスプレイのバックライト、テレビやイルミネーションの場面で多く活躍し始めている。さらにこれまでは蒸着法による製造が主であるが、さらなるプロセスコストの低減に向けたスロットダイコーティング法やイメージワイズかつ材料効率の向上に向けたインクジェット法などをはじめとする塗布法の検討が活発に進められている^[1-15]。

1.2 発光材料

有機 EL の開発において欠かせないのが発光材料の開発である。これまで、蛍光材料にかわり燐光材料や TADF 材料の開発が進められてきた^[16-19]。蛍光材料は一重項励起状態のみから発光可能で最大内部量子収率(IQE_{max})が 25%なのに対し、燐光材料は分子内に重原子金属を組み込むことで三重項励起状態からのスピン反転を可能にし高発光性(IQE_{max} = 100 %)を実現した^[17,18]。しかし稀少重金属を含むことから環境負荷が高く、供給量が制限されるなど課題がある。一方熱活性化遅延蛍光(Thermally Activated Delay Fluorescence : TADF)材料はドナーとアクセプター部位を局在化し、一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギー準位差を小さな分子設計とすることで、重原子金属を含むことなく三重項励起状態から一重項励起状態に励起子の逆項間交差を可能にできる^[19]。

1.3 単一材料からの白色発光

照明やディスプレイのバックライトへの応用にむけて、白色発光有機 EL 素子の開発が強く求められている^[5,8,12,14,20,21]。今日の白色発光は、発光色の異なる複数の材料を混合あるいは積層することで構成されている^[1,5,15,20-25]。しかしながら、多段階の作製プロセスが必要であり、また、複数の材料の電子状態や混合比を精緻に制御する必要がある。もし、単一のコンポーネントで白色発光を示す有機材料があれば、これらの課題を克服することができることから、白色発光を示す有機材料の開発が強く求められている。

これまでに、イリジウム錯体や有機無機ハイブリッド材料やトリアゾール誘導体や光酸化ポリカルバゾールなどにおいて、単一コンポーネントでの白色発光が報告されている^[26-34]。イリジウム錯体の例では、発光色の異なる配位子を配位させることによって、一分子から 2 色以上の発光を実現し、白色発光を成し遂げている^[26,27]。トリアゾール誘導体の例では、結晶状態において多分子で相互作用することで monomer、H-dimer、 π -dimer、tetramer と複数の分子状態を形成することで新たな吸収と発光を発現し、ブロードな白色発光を実現している^[33]。しかしながら、これらの材料は、稀少重金属を含み、かつ多段階の合成プロセスが必要なことから環境負荷が高く、供給量が制限される。また、危険なアジド化合物の使用が必要であり、また、結晶構造を作成するために加熱プロセ

スが必要なことから、製造に要する時間とコストが大きくなる。

1.4 分子のねじれとパッキング構造による発光制御

分子のねじれ構造やパッキング構造の変化によって発光性が変化することが知られている。ねじれ構造の変化の例としては、凝集時にこう発光性を示す凝集誘起発光(Aggregation Induced Emission : AIE)特性を有するカルボランを分子骨格に有するアントラセン誘導体である^[35]。実験と電子系のエネルギーなどの物性を電子密度から計算することが可能な密度汎関数理論(density functional theory : DFT)計算より、固体中においてカルボラン部分の回転することで、ねじれ型分子内電荷移動(TICT)が起きることを示し、単一の分子からなる結晶からエネルギー準位の異なる蛍光発光発現可能な分子状態が存在することを明らかにした。さらに本分子骨格が Crystallization Induced Emission Enhancement (CIEE)挙動を導いていることを明らかにしている(Fig. 1-1 a-b)。また AIE 材料は室温条件下で燐光発光を発現することも知られている。

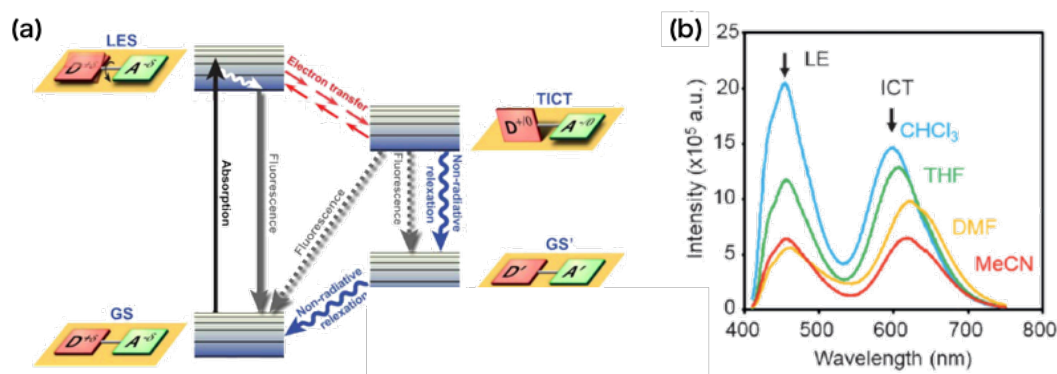


Fig. 1-1. (a) LE 蛍光と TICT 発光のエネルギー準位図と分子のねじれ構造の変化. (b)溶媒違いによる発光性の変化.

さらに、分子パッキングの変化に伴い、単分子状態の燐光とは異なるさらに長波領域に燐光発光を発現可能になることも知られている^[36]。本分子は π - π 相互作用により重原子を含むことなく有機材料から室温条件下で燐光発光発現を可能にしている(Fig. 1-2 a-b)。

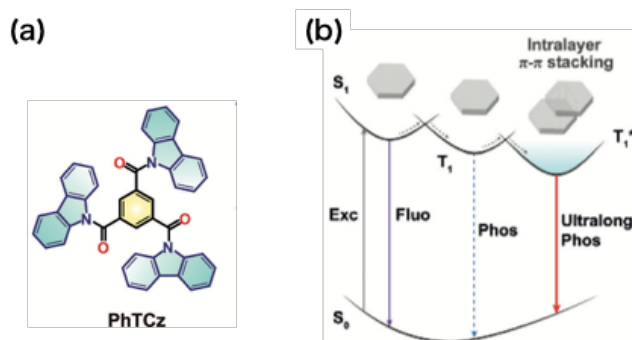


Fig. 1-2. (a) PhTCz の分子構造. (b) パッキング変化によるポテンシャルエネルギー変化図.

1.5 本研究の目的

本研究の目的は、従来白色発光発現の際の課題であった、重原子金属や複雑な分子設計を必要としない単一のコンポーネントで白色発光を示す有機材料を開発することである。本材料の分子設計において TADF 材料の材料設計を基に、Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)をカルバゾール (Cz)部位に、Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)をジベンゾフラン(DBF)部位に分離して連結したドナー(D)-アクセプター(A)連結材料である。この分子設計により、Cz と DBF のねじれによって三重項励準位をコントロールできる。さらに膜状態にした際にアモルファス性を持たせるためにフェニル基やオルトターフェニル基を導入し、単一のコンポーネントからなる薄膜を作成し発光特性を評価した。

《参考文献》-----

- [1] J. P. Yang et al., *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 325, 251–256.
- [2] J. P. J. Markham et al., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2645–2467.

- [3] Z. Ge et al., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 584–590.
- [4] H. Bolink et al., *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 145–150.
- [5] G. M. Farinola et al., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3467–3482.
- [6] D. R. Baigent et al., *Synth. Met.* **1994**, *67*, 3–10.
- [7] K. J. Choi et al., *Org. Electr.* **2015**, *26*, 66–74.
- [8] B. Park et al., *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8614–8621.
- [9] J. Park et al., *Int. J. Prec. Eng. Manufact.* **2015**, *16*, 937–943.
- [10] S. M. Rauppa et al., *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *160*, 113–120.
- [11] J. Chang et al., *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6442–6447.
- [12] C. Y. Chen et al., *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 094501, 1–18.
- [13] H. Gortler et al., *Thin Solid Films* **2013**, *532*, 11–15.
- [14] K. Kim et al., *Nanoscale* **2015**, *7*, 13410–13415.
- [15] B. Geffroy et al., *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572–582.
- [16] C. W. Tang et al., *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [17] M. A. Baldo et al., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *7*, 4–6.
- [18] C. Adachi et al., *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048–5051.
- [19] H. Uoyama et al., *Nature* **2012**, 234–238.
- [20] M. C. Gather et al., *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 233–248.
- [21] B. W. D. Andrade et al., *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1585–1595.
- [22] J. Kido et al., *Science* **1995**, *267*, 5202, 1332–1334.
- [23] Y. Zhao et al., *Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 965–971.
- [24] X. Du et al., *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 183304, 1–5.
- [25] M. Cocchi et al., *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163508, 1–3.
- [26] H. J. Bolink et al., *Chem. Commun.* **2009**, 4672–4674.
- [27] S. Kumar et al., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 3829–3843.
- [28] M. S. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3909–3911.
- [29] M. S. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13572–13573.
- [30] G. E. Wang et al., *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7222–7226.
- [31] M. S. Wang et al., *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13194–13204.
- [32] S. Kushida et al., *RSC Adv.* **2016**, *6*, 52854–52857.
- [33] N. N. Zhang et al., *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9269–9272.
- [34] P. Y. Guo et al., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4525–4528.
- [35] H. Naito et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 254–259.
- [36] S. Cai et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4005–4009.

2. 実験方法

2.1 本研究で使用した化合物、材料

第1章で使用した材料を Fig. 1-3 と表 1-1 に示す。また本化合物 **1-5** はコニカミノルタ株式会社山田哲也博士により合成された。詳細な合成項、NMR 分析等は付録 5 に記載する。

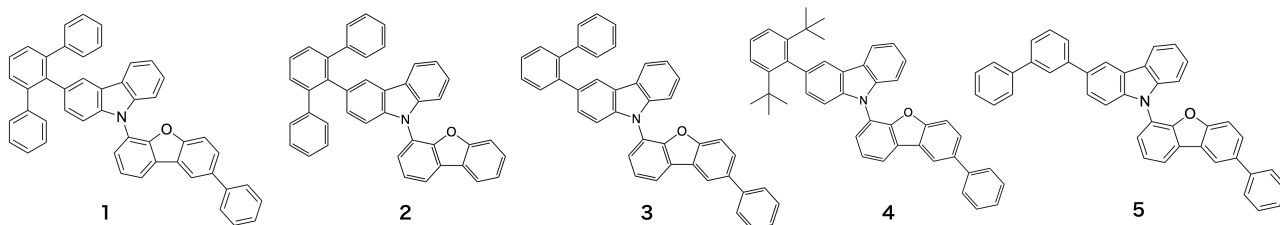


Fig. 1-3. 本研究で使用した材料 **1-5** の分子構造.

表 1-1. EL デバイスで使用した材料.

MoO ₃	関東化学株式会社
1,3-di-9-carbazolylbenzene (mCP)	Lumitec
2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris (1-phenyl-1-H-benzimidazole (TBPI))	Sigma-Aldrich Co.
LiF	Sigma-Aldrich Co.
Al	株式会社高純度化学研究所

2.2 本研究で使用した装置

第1章で使用した材料を表 1-2 に示す。

表 1-2. 第1章で使用した装置.

¹ H and ¹³ C NMR JNM-LA400	日本電子株式会社
GPC LC-9101	日本分析工業株式会社
HPLC LC-2000Plus series	日本分光株式会社
X 線回折 Miniflex600, Smart lab	株式会社リガク
吸光光度計 U-3000	株式会社日立ハイテクサイエンス
分光蛍光光度計 F-7000	株式会社日立ハイテクサイエンス
蛍光寿命測定装置 C11367-1	浜松フォトニクス株式会社
FT-IR FT/IR-4200	日本分光株式会社
絶対 PL 量子収率測定装置 C11347	浜松フォトニクス株式会社
EL 評価装置 CS-1000A/ CS-2000	コニカミノルタ株式会社

2.3 PL・UV 評価膜の作製方法

2.3.1 真空蒸着膜

基板は 3cm 角の石英基板を使用。真空度、蒸着速度はそれぞれ 5.0×10^{-5} Pa、 1.0 \AA s^{-1} の条件下で 30 nm 成膜した。その後大気影響有無を観測するために、成膜後の薄膜に対しガラスキャッピングを大気影響が無視可能な窒素雰囲気下(酸素濃度 10 ppm、水分濃度 3 ppm)のグローブボックス(GB)にて行った。

2.3.2 スピンコート膜

基板は 3cm 角の石英基板を使用。成膜は窒素雰囲気下の GB で実施した。全体の固形分濃度は 0.75 wt% に調液し、スピンコート法(500 rpm, 30 s)で 50 nm の薄膜を作製した。その後 GB 内で 130°C のホットプレート上で 30 分加熱乾燥した。

2.4 EL デバイスの作製方法

3 cm 角のガラス基板の上に成膜された ITO (110) 基板の上に真空蒸着法を用いて順に MoO_3 (3 nm)、mCP (10 nm)、**1** (100 nm)、TBPi (20 nm)、LiF (0.5 nm)、Al (100 nm) を成膜した。各材料の蒸着速度は MoO_3 と LiF が 0.1 \AA s^{-1} 、mPC、**1** と TPBi が 0.5 \AA s^{-1} 、Al は 1.0 \AA s^{-1} の条件で行った。

3. 結果・考察

3.1 材料特性

Fig. 1-4 に Winmoster より最適化構造した分子 **1** の分子軌道計算を示す(汎関数は B3LIP、基底関数は 6-31G* を使用)。HOMO は Cz 部位に、LUMO は DBF 部位に分布することが予測される。分子軌道計算より、HOMO = -5.21 eV、LUMO = -1.21 eV と推定される。

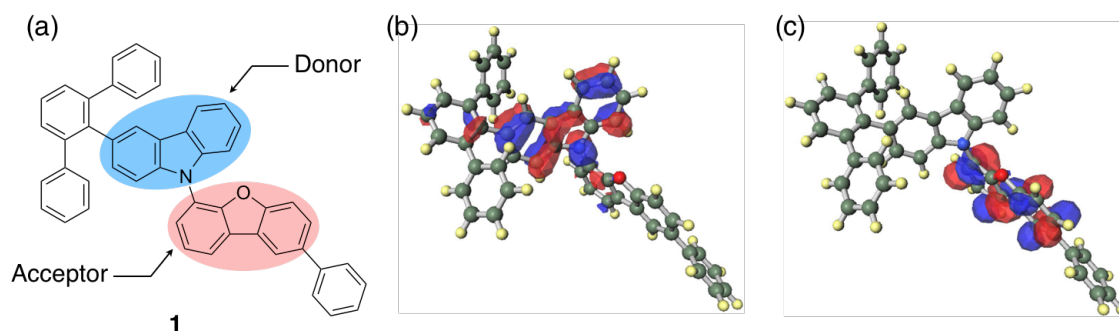


Fig. 1-4. (a) **1** の分子構造と HOMO(青)-LUMO(赤)の概略図. 分子 **1** の最適化構造とその時の(b) HOMO と(c) LUMO の分布図.

3.2 発光特性

3.2.1 溶液状態の発光特性

1 の 2-MeTHF 溶液([**1**] = 1.0×10^{-5} M)の室温(298 K)条件下における発光スペクトルを 280 nm の励起光(λ_{ex})で測定した結果、0-0 と 0-1 バンドに対応する発光波長(λ_{em})350 nm と 365 nm にピークトップを示す蛍光発光を観測した(Fig. 5a)。一方 N_2 ガスバブリングを 5 分間実施すると、微弱ながら $\lambda_{\text{em}} = 441, 475$ nm にピークトップを有する新たな発光を観測した(Fig. 1-5 a inset)。酸素存在下では発現しないことからこの新たな発光は **1** からの燐光発光と考えられる。この発光が **1** からの燐光発光かどうか確認する為に、低温(77K)条件下の溶液スペクトルを観測したところ、 $\lambda = 340\text{--}390$ nm の先鋭化した蛍光バンド(0-0, 0-1, 0-2, 0-3)に加え、 $\lambda = 420\text{--}500$ nm に明確なリン光バンド(0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 0-4)が観測された(Fig. 1-5 b)。この結果より、室温条件下で得られた新たな発光バンドは燐光発光であると考えられる。

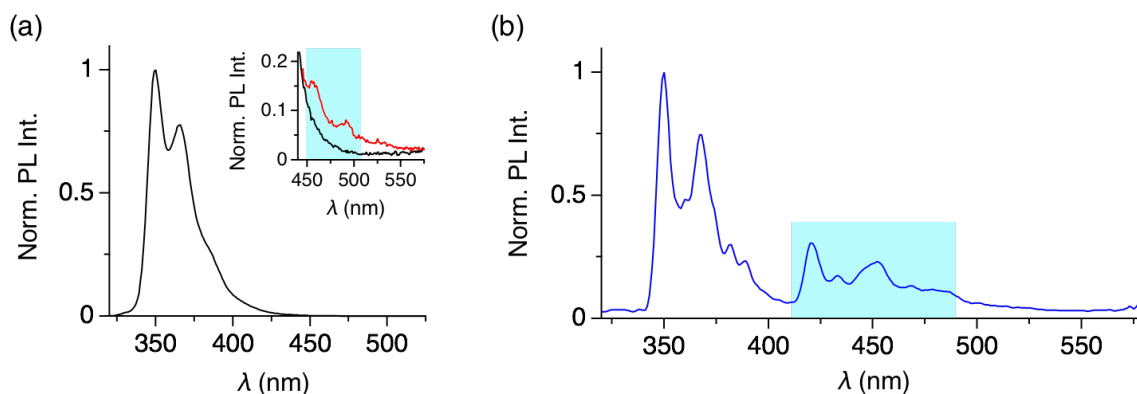


Fig. 1-5. 分子 **1** の 2-MeTHF 溶液の 298 K 条件下 (a, 黒: N₂バブリング無, 赤: N₂バブリング有)と 77 K 条件下(b)における発光スペクトル.

3.2.2 薄膜状態の発光特性

次に、真空蒸着法で石英基板上に分子 **1** を 30 nm 成膜した。溶液発光スペクトルと同様に酸素影響有無を観測するためにガラスキャップ有無の試料を作製した。 $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ で発光スペクトルを測定した結果、0-0 と 0-1 バンドに対応する $\lambda_{\text{em}} = 358, 372 \text{ nm}$ にピークトップを有する蛍光発光のみを観測した(Fig. 1-6 黒)。溶液で得られたスペクトルと比較して 7-8 nm レッドシフトしており、分子間相互作用が発現したためと考えられる。一方、薄膜を不活性ガス下で封入し、同様に発光スペクトルを測定した結果、 $\lambda_{\text{em}} = 358 \text{ nm}, 372 \text{ nm}$ の蛍光に加え、 $\lambda = 540 \text{ nm}$ と 580 nm にピークをもつ新たな発光バンドを観測した(Fig. 1-6 赤)。明確な振動構造を示すことから、この発光はエキシマ発光ではないと考えられる。また酸素存在下ではこのバンドは消失することから、この発光は、凝集状態における **1** のリン光と考えられる。また、この薄膜 **1** の成膜直後の絶対量子収率(Φ_{PL})は 0.13 であった。

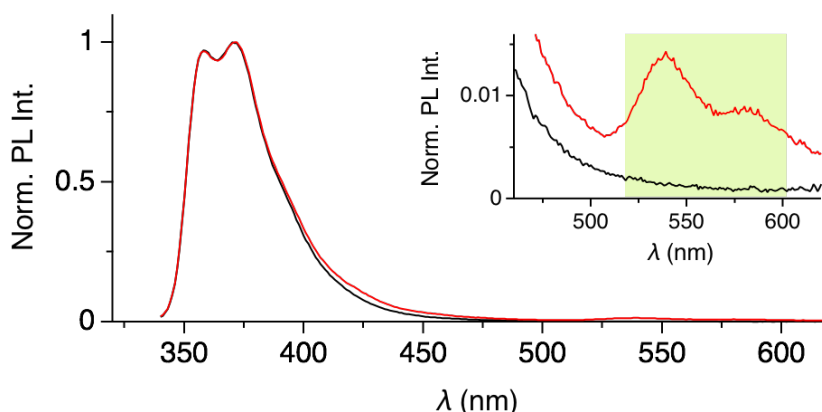


Fig. 1-6. **1** の薄膜の発光スペクトル(黒:ガラスキャッピング無, 赤:ガラスキャッピング有).

新たな発光ピークが凝集状態によって発現するかについて調べるため、**1** のドーブ濃度が異なる薄膜を作製し、発光スペクトルを測定した。試料は PMMA と **1** の混合溶液を調整し、スピスコート法(500rpm, 30s)にて膜厚 50 nm の薄膜を石英上に成膜した。その結果、**1** のドーブ濃度が 15wt% のときには、蛍光発光のみ発現し、 $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$ に発光ピークは観測されなかった(Fig. 1-7 赤)。一方、50wt%まで **1** のドーブ濃度を増加した試料では、蛍光発光に加え、 $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$ に新たにピークが発現した。この結果より、 $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$ に発現する新たな発光は **1** の凝集状態から発現する燐光発光であると考えられる(Fig. 1-7 青)。

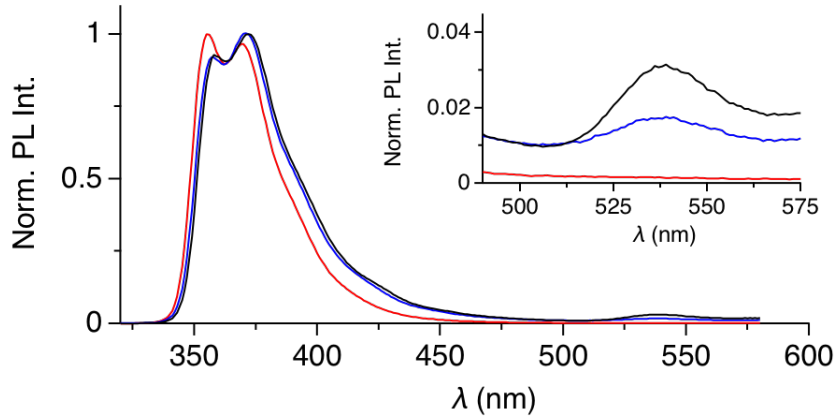


Fig. 1-7. PMMA 中 **1** のドーパ濃度違いの発光スペクトル(赤: 15wt%, 青: 50wt%, 黒: 100wt%).

3.2.3 UV 照射による発光特性変化

1 の薄膜に対し $\lambda = 320 \text{ nm}$ の UV 光を連続照射したところ、 $\lambda = 350\text{--}390 \text{ nm}$ の蛍光強度が大きく低下し、同時に、 $\lambda = 420\text{--}460 \text{ nm}$ 、および $\lambda = 520\text{--}650 \text{ nm}$ の発光バンドが増大する現象が観測された(Fig. 1-8 a)。これまでの発光スペクトル解析より、増大した発光はそれぞれ、**1** の単分子状態からのリン光($\lambda = 420\text{--}460 \text{ nm}$)、および凝集状態からのリン光($\lambda = 520\text{--}650 \text{ nm}$)と考えられる。また紫外光照射時間に対する発光の色度変化を Fig. 1-8 b に示す。紫外光照射前の薄膜においては CIE 座標が $(x, y) = (0.183, 0.098)$ の深青発光であったのが、紫外光照射に伴い色度が変化し、60 分照射後には、 $(x, y) = (0.282, 0.333)$ の白色発光へと変化した(Fig. 1-8 b)。またこのときの Φ_{PL} は 0.10 であった。

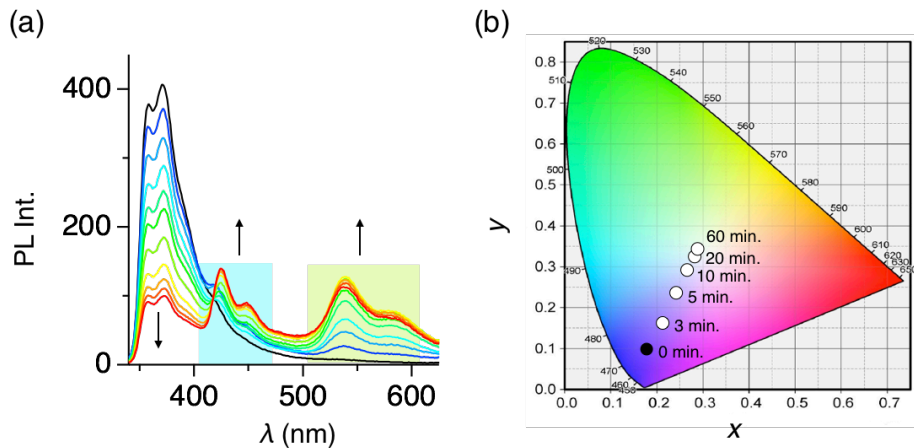


Fig. 1-8. UV 連続照射時の(a) 時間依存 PL スペクトル(黒: 成膜直後, UV 照射 3, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 min). (b) UV 照射による **1** の薄膜の CIE 座標変化(UV 照射時間: 0–60min).

3.3 UV 照射前後の膜解析

次に、**1** の薄膜への紫外光照射により、どのような変化が起こっているかについて検討した。

3.3.1 HPLC 分析

分子そのものの劣化の可能性について、紫外光照射前後の薄膜を CH_2Cl_2 に溶解し、HPLC (JASCO LC-2000Plus series) にて分析を行った。試料は発光スペクトル評価同様、 $\lambda = 320 \text{ nm}$ の UV を 1 時間照射したものを用いた。その結果、UV 照射前後において **1** の分解は検出限界以下であり、劣化物が発光スペクトルに影響している可能性は低いと考えられる (Fig. 1-9)。また、UV 照射後においてリテンションタイムが 5 min 以下に見られる早いピークは、インジェクションショックであり、**1** に関連するものではない。

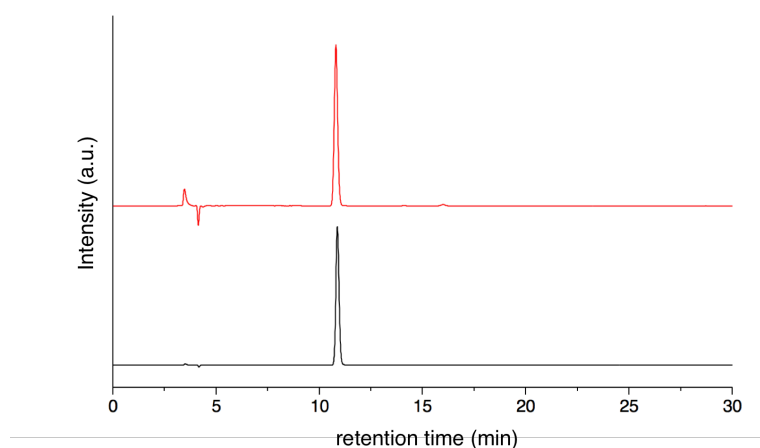


Fig. 1-9. **1** の薄膜の HPLC スペクトル(黒: UV 照射前, 赤: UV 照射後).

3.3.2 励起スペクトル・吸収スペクトル・PL 差スペクトル

紫外光照射後の **1** 薄膜において、 $\lambda_{\text{em}} = 370, 430, 540 \text{ nm}$ における励起スペクトルを測定した。その結果、各発光波長における励起スペクトルにはほとんど違いがなかった (Fig. 1-10 a, 実線)。また吸収スペクトルにも UV 照射前後でスペクトル変化はほぼ観測されず、劣化物が発光スペクトルに影響している訳ではないと考えられる (Fig. 1-10 a, 破線)。

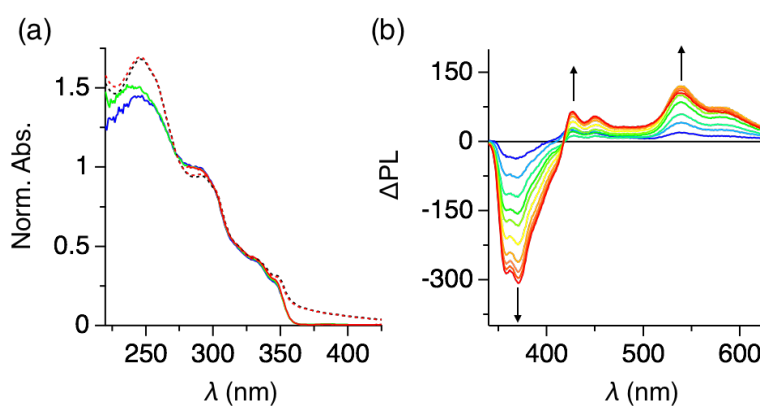


Fig. 1-10. (a) **1** の UV 照射後の励起スペクトル ($\lambda_{em} = 370$ (青実線), 430 (緑実線), and 540 nm (赤実線))と吸収スペクトル(黒破線: 成膜直後, 赤破線: UV 照射後). (b) UV 連続照射時の PL 差スペクトル(黒:成膜直後, UV 照射 3, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 min).

3.3.3 X 線回折 (XRD) 測定

紫外光照射に伴う膜質の変化について XRD 測定を実施した。試料は SiO_2/Si 基板上に真空蒸着法を用いて **1** を蒸着速度 1.0 \AA s^{-1} で 100 nm 成膜した後、 $\lambda = 320 \text{ nm}$ の UV 光を 1 時間照射した。その結果、蒸着直後の薄膜の XRD において、 $2\theta = 5.9^\circ$ ($d = 14.9 \text{ \AA}$) 付近に弱い回折ピークを示すものの、それ以外に顕著な回折は観測されなかった(Fig. 1-12 黒)。それに対して、UV 光照射後の薄膜においては、 $2\theta = 5.2^\circ$ ($d = 16.9 \text{ \AA}$) にブロードで強度の大きな回折ピークが出現した(Fig. 1-11, 赤)。つまり、元々の薄膜は一部の結晶部位を含むアモルファス性の高い状態であるが、紫外光照射により結晶化が促進されたと考えられる。これらの結果より、 $\lambda = 420\text{--}460 \text{ nm}$ の発光は **1** のアモルファス状態からのリン光、 $\lambda = 520\text{--}650 \text{ nm}$ の発光は **1** の結晶状態からのリン光であると考えられる。

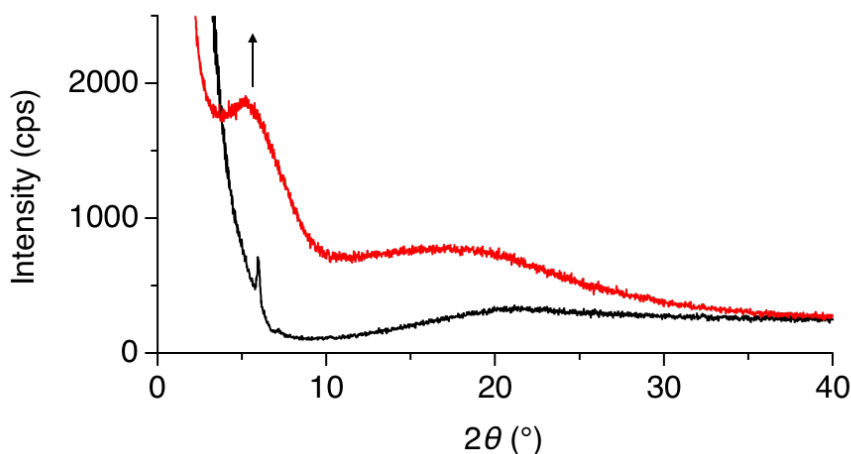


Fig. 1-11. XRD 回折パターン(黒: 成膜直後, 赤: UV 照射後).

一方、作製直後の薄膜を **1** を T_g ($\sim 140^\circ\text{C}$) 以上の温度でアニール処理した結果、 $2\theta = 5.9^\circ$ の回折ピークが消失し、アモルファス状態に起因する $2\theta = 20^\circ$ 付近のブロードな回折が増大した(Fig. 1-12 a, 青)。その薄膜の発光スペクトルにおいては、 $\lambda = 420\text{--}460 \text{ nm}$ のリン光の増大のみが観測され、 $\lambda = 520\text{--}650 \text{ nm}$ のリン光は観測されなかった(Fig. 1-12 b, 青)。紫外光照射後の試料をアニールした場合においても、 $\lambda = 420\text{--}460 \text{ nm}$ のリン光が増大し、 $\lambda = 520\text{--}650 \text{ nm}$ のリン光は減少した(Fig. 1-12 c, 青)。このアニール後の試料に再度 UV 光照射を行うと、アモルファス状態の **1** に由来する $\lambda = 420\text{--}460 \text{ nm}$ のリン光強度が減少し、一方、結晶化した **1** に由来する $\lambda = 520\text{--}650 \text{ nm}$ のリン光強度は増大した(Fig. 1-12 c, 赤破線)。

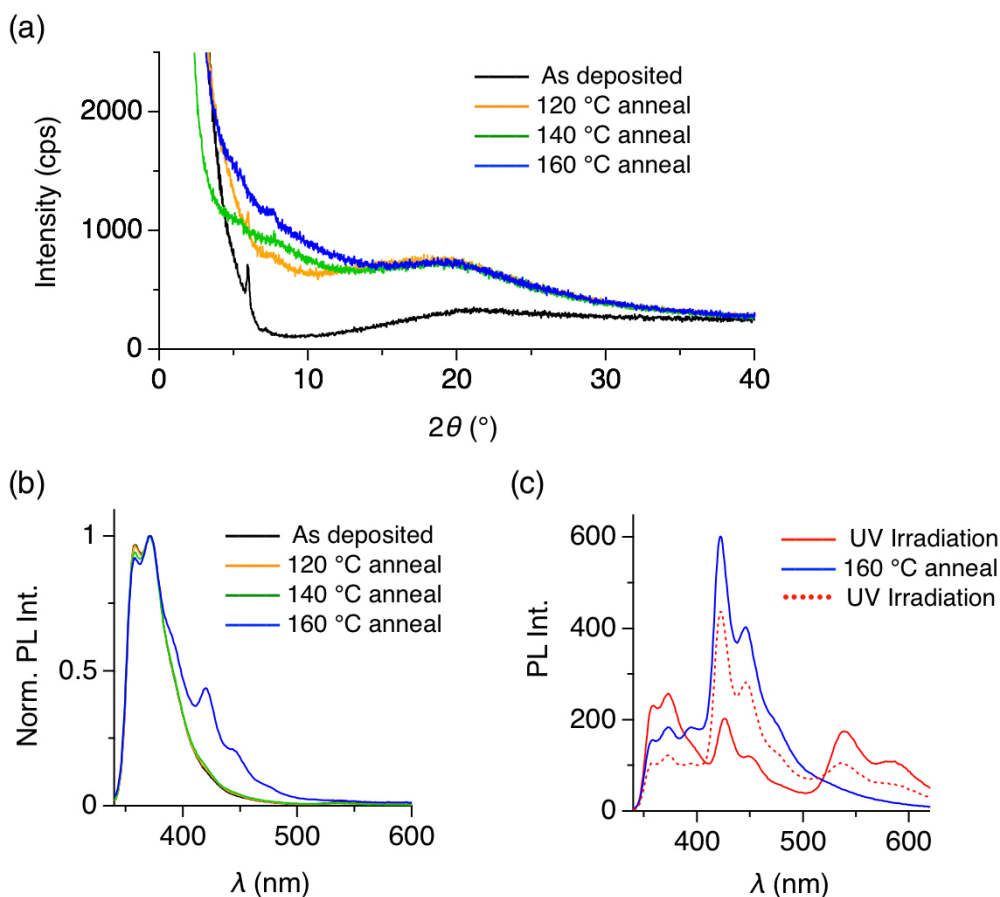


Fig. 1-12. (a) **1** の薄膜の XRD 回折パターン変化と (b) **1** の薄膜の発光スペクトル変化(黒: 成膜直後, 橙: 120 °C 加熱, 緑: 140 °C 加熱, 青: 160 °C 加熱). (c) **1** の薄膜の UV 光照射 1 時間後のスペクトル(赤実線)とその単膜を 160 °C 加熱したスペクトル(青実線)、その後再度 UV 照射したスペクトル(赤破線).

3.4 速度解析

励起状態の速度定数算出のために、UV 光照射有無における分子 **1** 薄膜の蛍光・リン光発光寿命、および発光量子収率を測定した。UV 光照射後の膜に対し $\lambda = 280$ nm で励起した時、光励起後 0.5 ns においては $\lambda = 350\text{--}390$ nm の蛍光のみ観測されるが、20 ns 後にはアモルファス状態に起因する $\lambda = 420\text{--}460$ nm と結晶化した **1** に起因する $\lambda = 520\text{--}650$ nm のリン光が発現し、50 ns 後には結晶化した **1** に起因する $\lambda = 520\text{--}650$ nm のリン光のみが残った(Fig. 1-13 a-c)。1 時間の紫外線照射前の Φ_{PL} は、0.13 から 0.10 に減少した。発光寿命(τ)は、紫外線照射により $\lambda = 360$ nm の蛍光が 2.1 ns から 1.4 ns に、 $\lambda = 540$ nm のリン光は 14.3 ns から 13.4 ns に短寿命化した。また、紫外光照射により新たに発現した $\lambda = 420$ nm のリン光の τ は 5.14 ns であった(Fig. 1-13 d)。

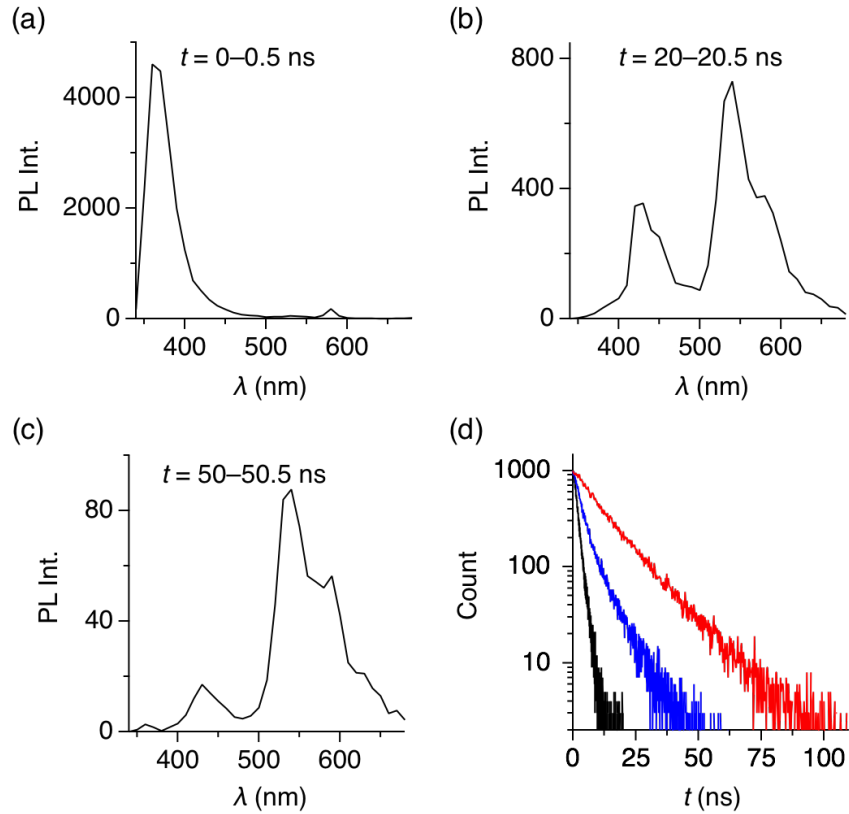


Fig. 1-13. UV 照射後の **1** 薄膜に対し $\lambda = 280 \text{ nm}$ で励起した際の (a) 0–0.5, (b) 20–20.5, (c) 50–50.5 ns 経過の PL スペクトルと (d) 360 nm(黒), 420 nm(青), 540 nm(赤)における発光寿命減衰プロファイル。

これらの結果を元に、**1** の薄膜の励起状態からの失活プロセスについて考察する。紫外線照射前の **1** の薄膜においては、 $\lambda = 350\text{--}390 \text{ nm}$ 蛍光(S_1)と $\lambda = 520\text{--}650 \text{ nm}$ のリン光(T_1)のみが発現しており、絶対量子収率はそれぞれ 0.126 と 0.004 であった。また $\lambda = 360 \text{ nm}$ と $\lambda = 540 \text{ nm}$ における τ は 2.1 ns と 14.3 ns であった。各々の測定結果から各輻射速度を式 1–5 を用いて結果した結果、UV 照射前の **1** 薄膜において S_1 から S_0 への蛍光速度定数(k_r)と S_1 から T_1 への項間交差速度定数(k_{ISC})はほぼ同程度の値となった(表 1-3, Fig. 1-14 a)。

$$\phi_{PL} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_{ISC}} \dots (1)$$

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr} + k_{ISC}} \dots (2)$$

$$k_r = \frac{\phi_{PL}}{\tau} \dots (3)$$

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau} - k_r - k_{ISC} \dots (4)$$

$$k_{ISC360 \rightarrow 540} = k_{r540} + k_{nr540} \dots (5)$$

$$k_{ISC420 \rightarrow 540} = k_{r540} + k_{nr540} - k_{ISC360 \rightarrow 540} \dots (6)$$

$$k_{ISC360 \rightarrow 420} = k_{r420} + k_{nr420} + k_{ISC420 \rightarrow 540} \dots (7)$$

表 1-3. UV 照射前の薄膜 1 の物性と輻射速度.

	total	$\lambda = 360 \text{ nm}$	$\lambda = 420 \text{ nm}$	$\lambda = 540 \text{ nm}$
ϕ_{PL}	0.130	0.126	—	0.004
$\tau \text{ (s)}$	—	2.10×10^{-9}	—	1.43×10^{-8}
$k_r \text{ (s}^{-1}\text{)}$	—	6.00×10^7	—	2.80×10^5
$k_{nr} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	—	3.47×10^8	—	6.97×10^7
$k_{ISC360 \rightarrow 420} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	—	—	—	—
$k_{ISC360 \rightarrow 540} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	—	6.97×10^7	—	—
$k_{ISC420 \rightarrow 540} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	—	—	—	—

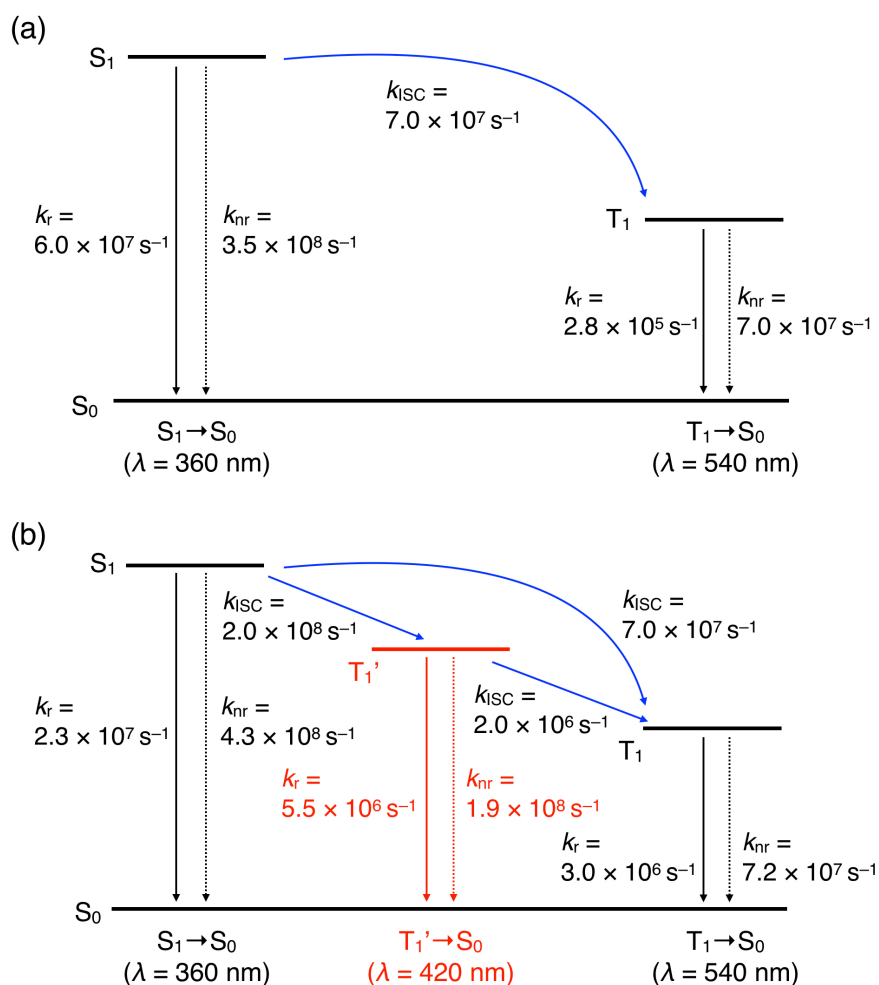


Fig. 1-14. 各エネルギー準位からの輻射速度. (a) 成膜直後、(b)UV 照射後.

一方、紫外光照射後の **1** の薄膜においては、アモルファス状態に起因する $\lambda = 420\text{--}460\text{ nm}$ の燐光 (T_1') が新たに出現する。蛍光の領域を $\lambda = 340\text{--}399\text{ nm}$ 、アモルファス状態の **1** に起因するリン光領域を $\lambda = 400\text{--}499\text{ nm}$ 、結晶状態の **1** に起因するリン光領域を $\lambda = 500\text{--}630\text{ nm}$ とし、その時の絶対量子収率を測定すると、それぞれ 0.032, 0.028, 0.039 となった。また $\lambda = 360\text{ nm}$ 、 $\lambda = 420\text{ nm}$ 、 $\lambda = 540\text{ nm}$ における τ は 1.4, 5.1, 13.4 ns であり、蛍光と結晶状態のリン光の τ は短寿命化した(表 1-4, Fig. 1-15 a-b)。

表 1-4. UV 照射後の薄膜 **1** の物性と輻射速度.

	Total	$\lambda = 360\text{ nm}$	$\lambda = 420\text{ nm}$	$\lambda = 540\text{ nm}$
ϕ_{PL}	0.101	0.032	0.028	0.039
$\tau\text{ (s)}$	—	1.40×10^{-9}	5.14×10^{-9}	1.34×10^{-8}
$k_r\text{ (s}^{-1}\text{)}$	—	2.27×10^7	5.49×10^6	2.98×10^6
$k_{\text{nr}}\text{ (s}^{-1}\text{)}$	—	4.27×10^8	1.87×10^8	7.16×10^7
$k_{\text{ISC } 360 \rightarrow 420}\text{ (s}^{-1}\text{)}$	—	1.95×10^8	—	—
$k_{\text{ISC } 360 \rightarrow 540}\text{ (s}^{-1}\text{)}$	—	6.97×10^7	—	—
$k_{\text{ISC } 420 \rightarrow 540}\text{ (s}^{-1}\text{)}$	—	—	2.00×10^6	—

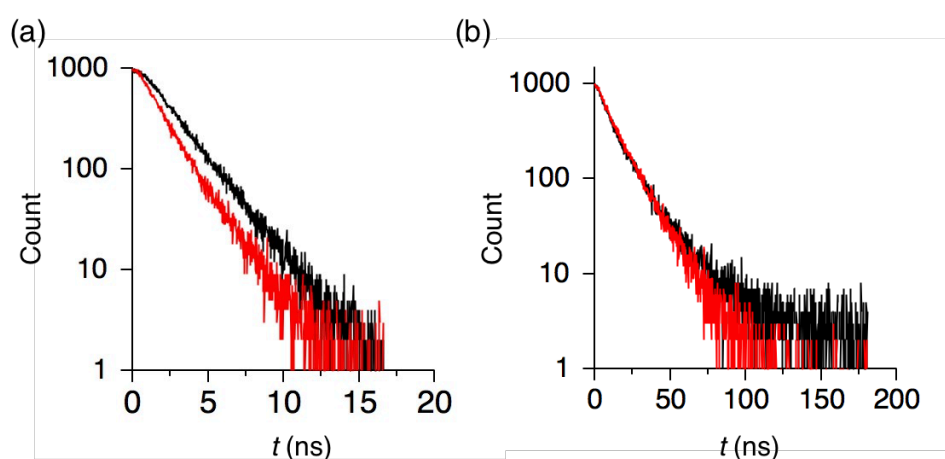


Fig. 1-15. **1** 薄膜の(a) $\lambda = 360\text{ nm}$ と(b) $\lambda = 540\text{ nm}$ における発光寿命減衰変化(黒: 成膜直後, 赤: UV 照射後).

これらの結果より、紫外光照射後の **1** の薄膜においては、新たに出現した T_1' への項間交差が速く ($k_{\text{ISC}} = 2.0 \times 10^8\text{ s}^{-1}$, Fig. 15b)、その結果、 S_1 から S_0 への蛍光が短寿命化し、強度が低下した。また、 T_1' からはリン光発光 ($k_r = 5.5 \times 10^6\text{ s}^{-1}$) に加え、さらに T_1 への項間交差が起こり ($k_{\text{ISC}} = 2.0 \times 10^6\text{ s}^{-1}$)、 T_1 から S_0 へのリン光が $k_r = 3.0 \times 10^6\text{ s}^{-1}$ で起こる。結果として、これら 2 種類のリン光により白色発光が実現したと考えられる。

3.5 分子構造シミュレーション

UV 照射時に T_1' から新たに出現したリン光は、最初のランダム凝集状態から熱力学的に最も安定なアモルファス状態への構造的部分的变化の結果と考えられる。アモルファス状態への構造変化は、UV 照射による励起プロセスを介した局所的な熱アニールによって起こる。 T_1' (アモルファス状態) と T_1 (結晶状態) における分子構造の違いについて解明するため、分子軌道(MO)計算を行った。まず winmoster で導出した基底状態の最安定構造を Fig. 1-16 a に示す。Cz-DBF および Cz-phenyl 基のねじれ角(δ)は、それぞれ 61° であった。また、*ortho*-terphenyl 基のフェニル面は大きくねじれている($\delta = 53\text{--}55^\circ$)。 $\lambda = 420\text{--}460$ nm のリン光を有する T_1' においては、Cz-DBF のねじれ角(δ)のみが変化し、 35° であった(Fig. 1-16 b)。対照的に、 T_1 状態の **1** の分子構造は、CZ-DBF と Cz-フェニル基との間の δ が 2° および 22° であり、*ortho*-terphenyl 基が平面化している($d = 7\text{--}11^\circ$, Fig. 1-16 c)。この平面構造が、連続的な UV 照射時に **1** の結晶化を促進する。UV 照射により **1** の薄膜内にはこの 3 種の分子構造のねじれが異なる状態が存在すると予想される。

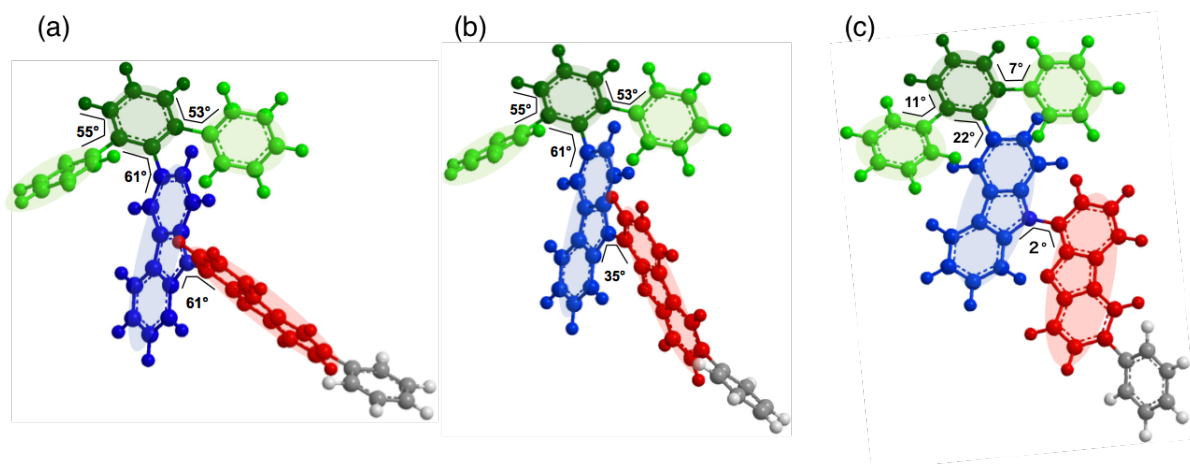


Fig. 1-16. winmoster により推測される分子 **1** の(a) 最安定構造と(b) $\lambda = 418$ nm および(c) $\lambda = 518$ nm にリン光を発する際の分子構造.

3.6 FT-IR スペクトル

分子シミュレーションで示した分子構造のねじれの変化の確からしさを確認するために、UV 照射前後の薄膜に対し FT-IR 測定を行った。試料は PL 評価同様、真空蒸着を用い石英基板上に 30 nm 成膜した。結果、UV 照射前後で C-N 伸縮振動に起因する $900\text{--}1100$ cm^{-1} のスペクトルが大きく変化することを確認した。これは、UV 照射により Cz-DBF のねじれの変化を示唆している結果である(Fig. 1-17)。

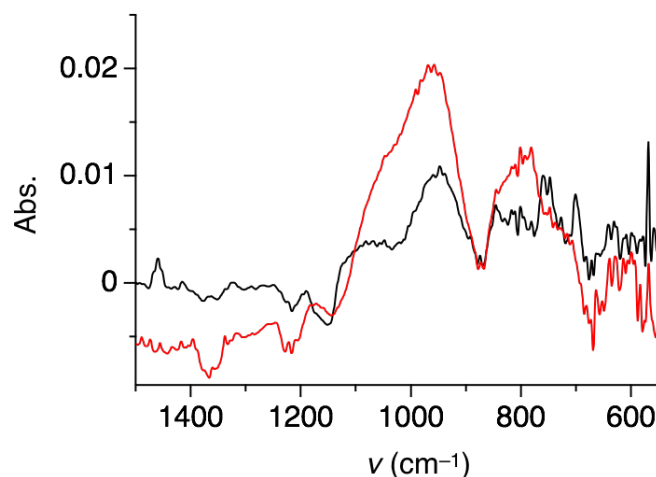


Fig. 1-17. UV 照射前後の **1** 薄膜における FT-IR スペクトル(黒: UV 照射前, 赤: UV 照射後).

3.7 リン光発光のために必要な分子部位に関する検討

どの分子構造が白色リン光に必須であるかを調べるため、異なる置換基を導入した分子 **2-5** を合成し、それらの分子薄膜の UV 照射前後における発光スペクトルの変化を調べた。試料は真空蒸着法により石英基板上に 30 nm 成膜し、励起波長 320 nm にて発光スペクトルを測定した。結果、DBF の 2 位にフェニル基をもたない分子 **2**、および、Cz の 3 位に *ortho*-biphenyl を有する分子 **3** は、UV 光照射を行うと、**1** と同様の 2 種類のリン光の増強が観測された(Fig. 1-18 a-b)。一方、Cz の 3 位に *tertiary butyl* 基、もしくは *meta*-biphenyl 基を導入した分子 **4** および **5** においては、UV 光照射後も発光スペクトルにはほとんど変化が観測されなかった(Fig. 1-18 c-d)。一般に *tertiary butyl* 基やメタフェニレン基は分子間の結晶性を抑制させる嵩高い置換基であることから、**4** と **5** では UV 光照射による結晶化が進行せず、その結果、2 色のリン光発光が起こらなかったと考えられる。

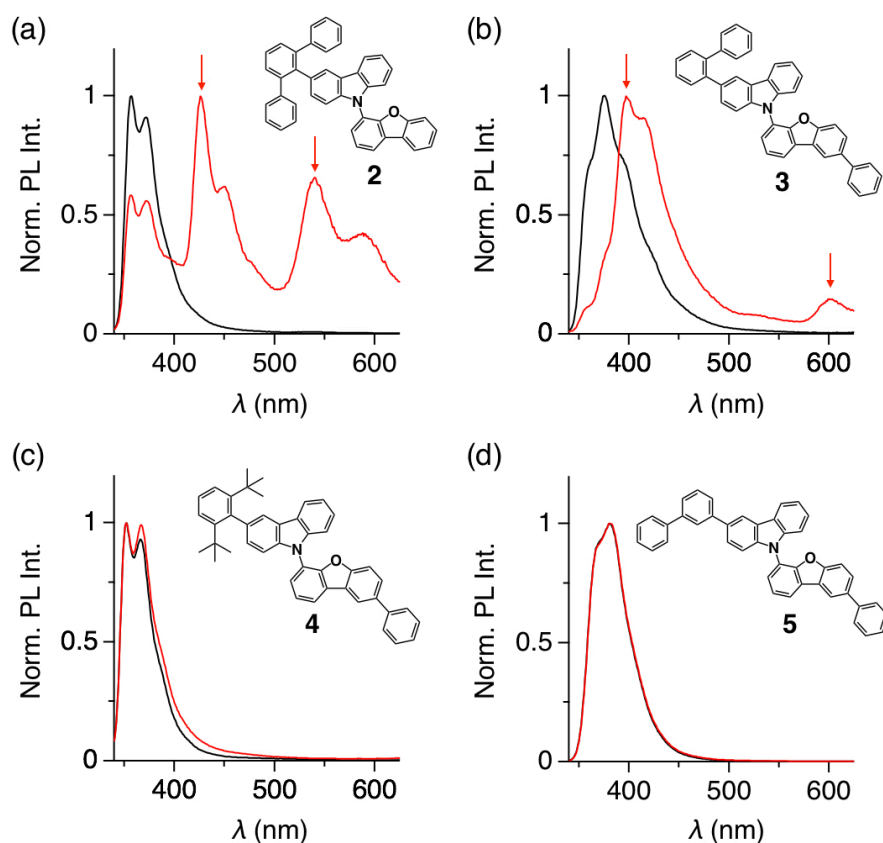


Fig. 1-18. UV 照射前後における(a) **2**, (b) **3**, (c) **4**, (d) **5** の発光スペクトル(黒: UV 照射前, 赤: UV 照射後).

3.8 有機 EL 素子

最後に、**1** を発光層として用い、EL 特性を評価した。真空熱蒸着により、ITO ガラス電極上に MoO_3 (3 nm)/ 1,3-di-9-carbazolylbenzene(mCP) (10 nm)/ **1** (100 nm)/ 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole(TBPI)) (20 nm)/ LiF (0.5 nm)/ Al (100 nm) を積層した。作成した EL 素子に、0.7 mA の電流を流すと、 $\lambda = 400$ nm 付近に **1** の $S_1 \rightarrow S_0$ に起因する EL が最大輝度で観測され、420–460 nm にアモルファス状態の **1** に起因するリン光のショルダーバンド、さらに 520–650 nm に、結晶状態の **1** に起因するリン光発光が観測された(Fig. 1-19 a, 黒)。印加電圧 4 V 付近より EL が観測されはじめ、12 V 付近で最大輝度 1000 cd m^{-2} を記録し、そのときの電流密度は 400 mA cm^{-2} 、最大外部量子収率は 0.6 % であった(Fig. 1-19 b–d)。

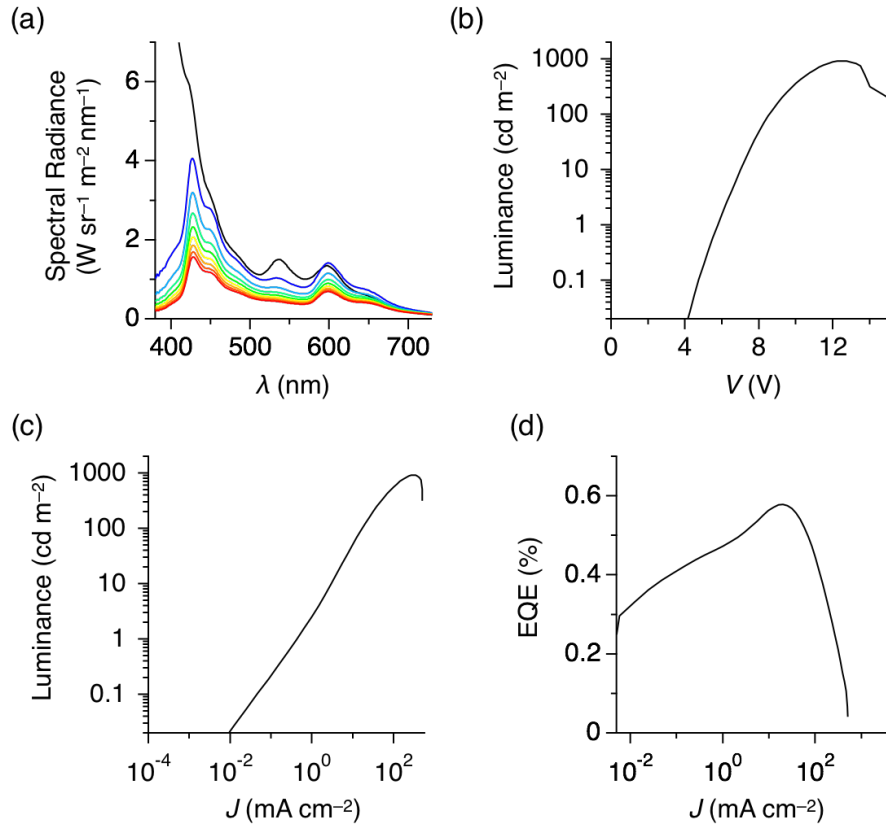


Fig. 1-19. (a) EL スペクトルの初期スペクトル(黒)と経時変化(12, 24, 36, 50, 60, 76, 89, 100min (赤)). (b) 輝度 vs 電圧プロファイル. (c) 輝度 vs 電流密度(J) プロファイル. (d) EQE vs J プロファイル.

さらに電流を流し続けると、 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 付近の蛍光強度が大きく低下し、12 分後にはほぼ2つの三重項励起準位からのリン光に起因する EL スペクトルとなった (Fig. 1-19 a)。色度は($x, y = 0.319, 0.270$)であり、単一分子からほぼ白色の EL を実現した(Fig. 1-20)。

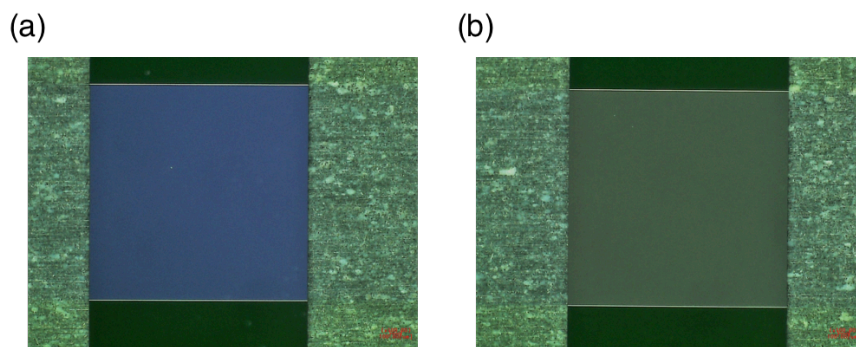


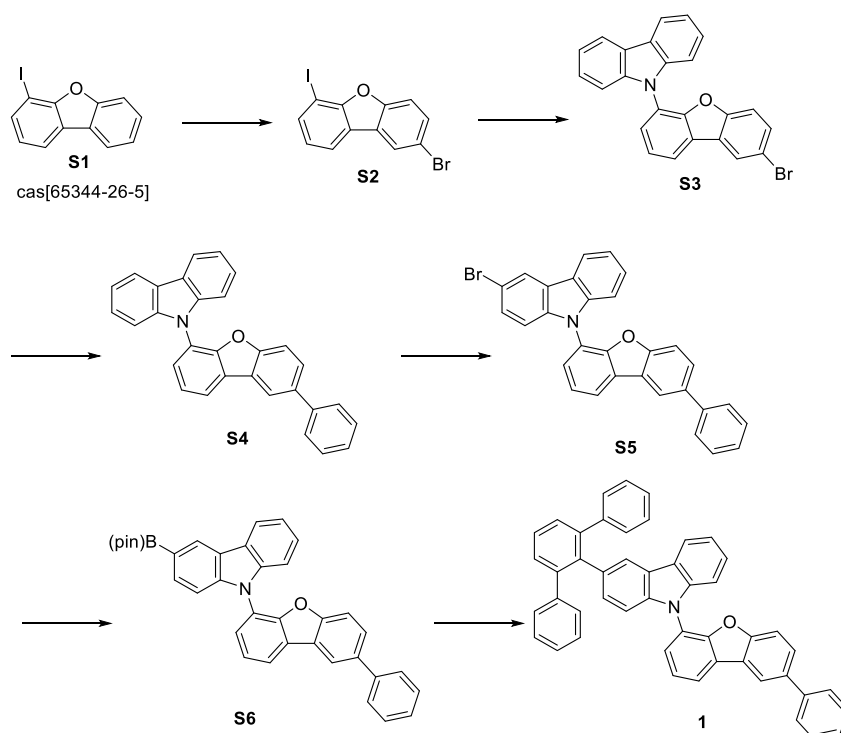
Fig. 1-20. EL デバイスの(a) 初期発光画像と(b) 0.7 mA を 12 min 印加後の発光画像.

4. 結論

本研究では、カルバゾール-ジベンゾフランの連結体であるドナーアクセプター分子のみから白色発光を実現することに成功した。発光色は紫外光を照射することで深青色から白色に変化した。発光スペクトルより、白色発光注には青領域と黄緑領域の2色のリン光がバランスよく配合しており、これら2種類のリン光は、アモルファス状態および結晶状態のD-A分子からのリン光であることを明らかにした。本研究は、重金属元素を含まない単一分子からの白色発光体の開発における新たな設計指針として重要であり、外部環境に応じた発光変化を利用したセンシングや、発光色を変調可能な有機EL材料として期待できる。本研究は *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 1805824/1-6. に発表した。今後は、発光効率の向上検討と電界励起による高効率な白色発光の実現を目指す。

5. 付録

5.1 Synthesis of 1



Synthesis of S2

To an acetic acid (150 mL) solution of **S1** (19.0 g, 64.6 mmol) was added bromine (4.3 mL, 84 mmol) dropwise at 60 °C. The reaction mixture was cooled to 25 °C and stirred for 16 h, solid precipitated out. Filtered the solid washed with water (2 × 100 mL) followed by 10% NaHCO₃ (2 × 50 mL) and dried well under vacuum. The crude product was subjected to re-crystallization from diethyl ether (three times) to yield the **S2** as a white solid (17.3 g, 46.4 mmol, 72% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.04 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.86 (dd, J = 2.8, 7.7 Hz, 2H), 7.60 (dd, J = 1.8, 8.7 Hz, 1H), 7.54 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.12 (t, J = 7.7 Hz, 1H).

Synthesis of S3

To a mixture of **S2** (17.0 g, 46 mmol), carbazole (6.1 g, 36 mmol), potassium phosphate (19.3 g, 91 mmol), dipivoly methane (2.9 mL, 14 mmol) and copper (I) oxide (1.3 g, 9.1 mmol) was added dimethylsulfoxide (DMSO, 170 mL) at 25 °C. After stirring for 8 h at 100 °C, the reaction mixture was cooled to 25 °C and poured into water. The precipitated solid was filtered, washed with water and suck dried to obtain a crude **S3**. Crude **S3** was purified by column chromatography on silica gel gave **S3** as white solid (10.0 g, 24.3 mmol, 53% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.23-8.20 (m, 3H), 8.07 (dd, J = 1.2, 7.6 Hz, 1H), 7.73 (dd, J = 1.2, 7.8 Hz, 1H), 7.45-7.41 (m, 2H), 7.62-7.56 (m, 2H), 7.37-7.34 (m, 3H), 7.26 (t, J = 8.0 Hz, 2H).

Synthesis of **S4**

To a mixture of **S3** (5.00 g, 12.1 mmol), phenylboronic acid (1.48 g, 12.1 mmol), Pd(PPh₃)₄ (699 mg, 0.605 mmol) and potassium carbonate (5.01 g, 36.3 mmol) was added 1,2-dimethoxyethane (50 mL) and water (5 mL) at 25 °C. The mixture was heated under reflux for 6 h. The reaction mixture was cooled to 25 °C, was diluted with ethyl acetate, washed with water and brine, dried over MgSO₄. After evaporation of the volatiles, the residue was subjected to silica gel column chromatography to give **S4** as white solid (4.34 g, 10.6 mmol, 88% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.24 (d, J = 1.72 Hz, 1H), 8.21 (d, J=8.0 Hz, 2H), 8.14 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.72-7.66 (m, 4H), 7.58 (t, J = 7.6Hz, 1H), 7.53-7.47 (m, 3H), 7.44-7.37 (m, 3H), 7.34 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8Hz, 2H).

Synthesis of **S5**

To a CH₂Cl₂ (30 mL) solution of **S4** (3.44 g, 8.40 mmol), NBS (1.50 g, 8.40 mmol) was added at 25 °C. After stirring for 8 h, water was added. The organic layer was washed with water and brine, dried over MgSO₄. After evaporation of the volatiles, **S5** was obtained as white solid. **S5** was used without further purification in the next step.

Synthesis of **S6**

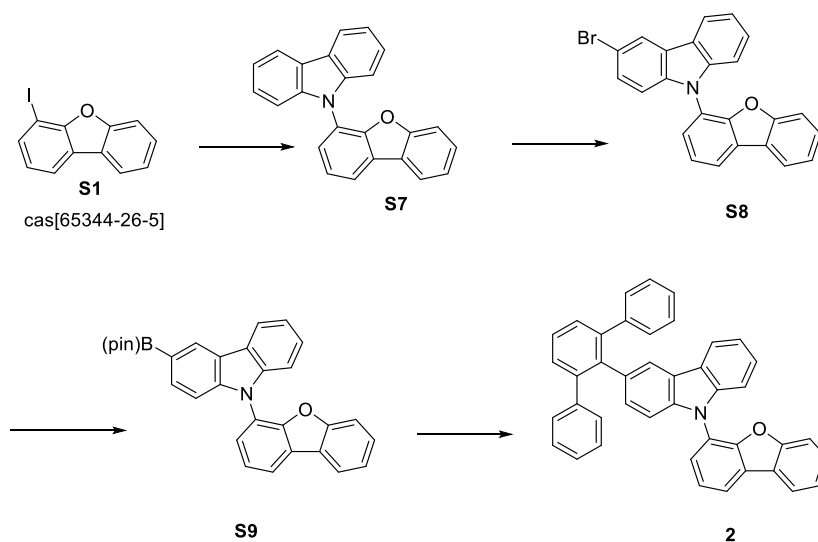
To a mixture of **S5** (3.00 g, 6.15 mmol), B₂(pin)₂ (1.87 g, 7.38 mmol), PdCl₂(dppf)·CH₂Cl₂ (252 mg, 0.308 mmol), and potassium acetate (1.79 g, 18.5 mmol) was added DMSO (30 mL) at 25 °C. The mixture was heated to 90 °C for 12 h. The reaction mixture was cooled to 25 °C and poured into water. The resulting solid was filtered and washed with water. The crude solid was subjected to silica gel column chromatography to give **S6** as white solid (2.27 g, 4.23 mmol, 69% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.71 (s, 1H), 8.27-8.22 (m, 2H), 8.14 (d, J = 8.0Hz, 1H), 7.87 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.71-7.65 (m, 4H), 7.58 (t, J = 8.0Hz, 1H), 7.53-7.47 (m, 3H), 7.44-7.31 (m, 3H), 7.28-7.22 (m, 2H), 1.42 (s, 12H).

Synthesis of **1**

To a mixture of **S6** (1.00 g, 1.87 mmol), 1-iodo-2,6-diphenylbenzene (1.00 g, 2.80 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (97 mg, 0.0934 mmol), SPhos (153 mg, 0.374 mmol), potassium phosphate (1.19 g, 5.6 mmol) was added 1,2-dimethoxyethane (10 mL) and water (2 mL) at 25 °C. The mixture was heated under reflux for 6 h. The reaction mixture was cooled to 25 °C and filtered through a pad of Celite®. The filtrate was extracted with ethyl acetate, washed with water and brine, dried over MgSO₄. After evaporation of the volatiles, the residue was subjected to silica gel column chromatography. The crude **1** was purified with preparative GPC and sublimation under reduced pressure to give **1** as white solid (538 mg, 0.843 mmol, 45% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.19 (s, 1H), 8.05 (d, J = 6.8Hz, 1Hz), 7.88 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.70-7.60 (m, 5H), 7.51-7.46 (m, 7H), 7.40-7.31 (m, 2H), 7.22-7.08 (m, 12H), 6.92-6.86 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 155.7, 151.5, 142.4,

142.3, 141.1, 140.8, 139.5, 139.1, 137.0, 131.5, 130.0, 129.7, 128.9, 127.6, 127.5, 127.24, 127.22, 127.1, 126.7, 126.1, 125.6, 124.6, 123.9, 123.6, 123.0, 122.3, 120.2, 119.9, 119.3, 112.2, 110.3, 109.1 (Fig. 1-21 and 1-22).

5.2 Synthesis of **2**



Synthesis of **S7**

To a mixture of **S1** (17.0 g, 46 mmol), carbazole (6.1 g, 36 mmol), potassium phosphate (19.3 g, 91 mmol), dipivoyl methane (2.9 mL, 14 mmol) and copper (I) oxide (1.3 g, 9.1 mmol) was added DMSO (170 mL) at 25 °C. After stirring for 8 h at 100 °C, the reaction mixture was cooled to 25 °C and poured into water. The precipitated solid was filtered, washed with water and suck dried. The crude solid was subjected to silica gel column chromatography to give **S7** as white solid (10.0 g, 24.3 mmol, 53% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.21 (d, J = 7.6Hz, 2H), 8.10 (d, J = 7.6Hz, 1H), 8.06 (d, J = 7.6Hz, 1H), 7.68 (d, J = 8.0Hz, 1H), 7.56 (t, J = 8.0Hz, 1H), 7.48-7.37 (m, 5H), 7.33 (t, J = 7.6Hz, 2H), 7.26 (d, J = 8.0Hz, 2H).

Synthesis of **S8**

To a CH₂Cl₂ (50 mL) solution of **S7** (5.00 g, 15.0 mmol), NBS (2.67 g, 15.0 mmol) was added at 25 °C. After stirring for 8 h, water was added. The organic layer was washed with water and brine, dried over MgSO₄. After evaporation of the volatiles, **S8** was obtained as white solid. **S8** was used without further purification in the next step.

Synthesis of **S9**

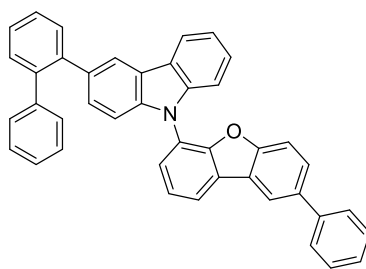
To a mixture of **S8** (5.00 g, 12.1 mmol), B₂(pin)₂ (3.70 g, 14.6 mmol), PdCl₂(dppf)·CH₂Cl₂ (0.495 mg, 0.606 mmol), and potassium acetate (3.57 g, 36.4 mmol) was added DMSO (50 mL) at 25 °C. The mixture was

heated 90 °C for 12 h. The reaction mixture was cooled to 25 °C and poured into water. The resulting solid was filtered and washed with water. The crude solid was subjected to silica gel column chromatography to give **S9** as white solid (3.96 g, 8.62 mmol, 71% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.72 (s, 1H), 8.26 (d, J = 7.64 Hz, 1H), 8.14-8.11 (m, 1H), 8.07 (d, J = 7.52 Hz, 1H), 7.89-7.87 (m, 1H), 7.68 (dd, J = 1.32, 7.78 Hz, 1H), 7.60-7.56 (m, 1H), 7.50-7.34 (m, 5H), 7.32-7.28 (m, 2H), 1.44 (s, 12H).

Synthesis of **2**

To a mixture of **S9** (1.00 g, 2.18 mmol), 1-iodo-2,6-diphenylbenzene (1.16 g, 3.27 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (113 mg, 0.109 mmol), SPhos (178 mg, 0.435 mmol), potassium phosphate (1.38 g, 6.53 mmol) was added 1,2-Dimethoxyethane (10 mL) and water (2 mL) at 25 °C. The mixture was heated under reflux for 6 h. The reaction mixture was cooled to 25 °C and filtered through a pad of Celite®. The filtrate was extracted with ethyl acetate, washed with water and brine, dried over MgSO₄. After evaporation of the volatiles, the residue was subjected to silica gel column chromatography. The crude **2** was purified with preparative GPC and sublimation under reduced pressure to give **2** as white solid (527 mg, 0.938 mmol, 43% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.01 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.87 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.58 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.49-7.30 (m, 8H), 7.21-7.05(m, 12H), 6.91-6.85 (m, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 156.1, 151.0, 142.4, 142.2, 140.8, 139.5, 139.2, 131.5, 130.00, 129.97, 129.7, 127.7, 127.6, 127.1, 126.6, 126.0, 125.9, 125.6, 124.0, 123.8, 123.5, 123.4, 123.2, 123.0, 122.2, 120.8, 120.1, 119.9, 112.1, 110.3, 109.1 (Fig. 1-23 and 1-24).

5.3 Synthesis of **3**

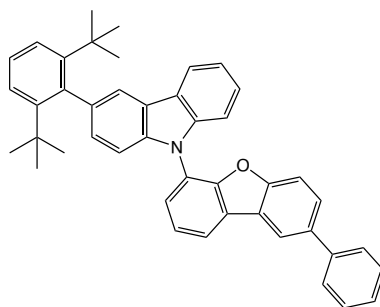


3

To a mixture of **S6** (1.00 g, 1.87 mmol), 2-bromobiphenyl (653 mg, 2.80 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (97 mg, 0.0934 mmol), SPhos (153 mg, 0.374 mmol), potassium phosphate (1.19 g, 5.6 mmol) was added 1,2-dimethoxyethane (10 mL) and water (2 mL) at 25 °C. The mixture was heated under reflux for 6 h. The reaction mixture was cooled to 25 °C, was filtered through a pad of Celite®. The filtrate was extracted with ethyl acetate, washed with water and brine, dried over MgSO₄. After evaporation of the volatiles, the residue was subjected to silica gel column chromatography. The crude **3** was purified with preparative GPC and sublimation under reduced pressure to give **3** as white solid (632 mg, 1.13 mmol, 61% yield). ¹H NMR

(CDCl₃) δ 8.20 (s, 1H), 8.09-8.06 (m, 3H), 7.67-7.59 (m, 5H), 7.54-7.04 (m, 18H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 155.7, 151.7, 141.9, 141.14, 141.10, 141.06, 140.7, 139.6, 137.0, 133.8, 131.1, 130.7, 130.0, 128.9, 128.5, 127.9, 127.51, 127.45, 127.3, 127.2, 127.1, 126.8, 126.3, 126.2, 125.9, 124.5, 123.8, 123.7, 123.6, 122.2, 121.4, 120.3, 120.2, 120.1, 119.3, 112.3, 110.4, 109.6 (Fig. 1-25 and 1-26).

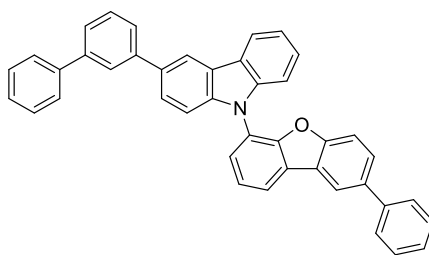
5.4 Synthesis of **4**



4

To a mixture of **S6** (1.00 g, 1.87 mmol), 1-bromo-2,6-diisopropylbenzene (676 mg, 2.80 mmol), Pd₂(dba)₃ · CHCl₃ (97 mg, 0.0934 mmol), SPhos (153 mg, 0.374 mmol), potassium phosphate (1.19 g, 5.6 mmol) was added 1,2-dimethoxyethane (10 mL) and water (2 mL) at 25 °C. The mixture was heated under reflux for 6 h. The reaction mixture was cooled to 25 °C and filtered through a pad of Celite®. The filtrate was extracted with ethyl acetate, washed with water and brine, dried over MgSO₄. After evaporation of the volatiles, the residue was subjected to silica gel column chromatography. The crude **4** was purified with preparative GPC and sublimation under reduced pressure to give **4** as white solid (555 mg, 0.974 mmol, 52% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.23 (s, 1H), 8.13 (t, J = 8.8Hz, 2H), 7.95 (s, 1H), 7.75 (d, J = 7.8Hz, 1H), 7.69-7.66 (m, 3H), 7.59-7.17 (m, 13H), 2.82-2.68 (m, 2H), 1.14-1.04 (m, 12H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 155.8, 151.8, 147.6, 147.5, 141.14, 141.13, 140.1, 139.8, 137.1, 132.5, 128.9, 127.73, 127.70, 127.5, 127.33, 127.26, 126.8, 126.4, 126.1, 124.6, 123.8, 123.6, 123.5, 122.51, 122.45, 122.39, 120.9, 120.4, 120.23, 120.21, 119.4, 112.4, 110.6, 109.7, 30.3, 30.2, 24.3 (Fig. 1-27 and 1-28).

5.5 Synthesis of **5**



5

To a mixture of **S6** (1.00 g, 1.87 mmol), 3-bromobiphenyl (653 mg, 2.80 mmol), Pd₂(dba)₃·CHCl₃ (97 mg, 0.0934 mmol), SPhos (153 mg, 0.374 mmol), potassium phosphate (1.19 g, 5.6 mmol) was added 1,2-dimethoxyethane (10 mL) and water (2 mL) at 25 °C. The mixture was heated under reflux for 6 h. The reaction mixture was cooled to 25 °C and filtered through a pad of Celite®. The filtrate was extracted with ethyl acetate, washed with water and brine, dried over MgSO₄. After evaporation of the volatiles, the residue was subjected to silica gel column chromatography. The crude **5** was purified with preparative GPC and sublimation under reduced pressure to give **5** as white solid (707 mg, 1.26 mmol, 67% yield). ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.45 (s, 1H), 8.25 (d, J = 7.8Hz, 2H), 8.23 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.72-7.27 (m, 23H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 155.8, 151.8, 142.6, 141.8, 141.41, 141.37, 141.1, 140.5, 137.1, 133.7, 129.2, 128.9, 128.8, 127.5, 127.35, 127.32, 127.2, 126.9, 126.4, 126.3, 126.2, 125.6, 125.5, 124.5, 124.2, 123.8, 122.2, 120.5, 120.3, 119.4, 119.0, 112.3, 110.6, 110.4 (Fig. 1-29 and 1-30).

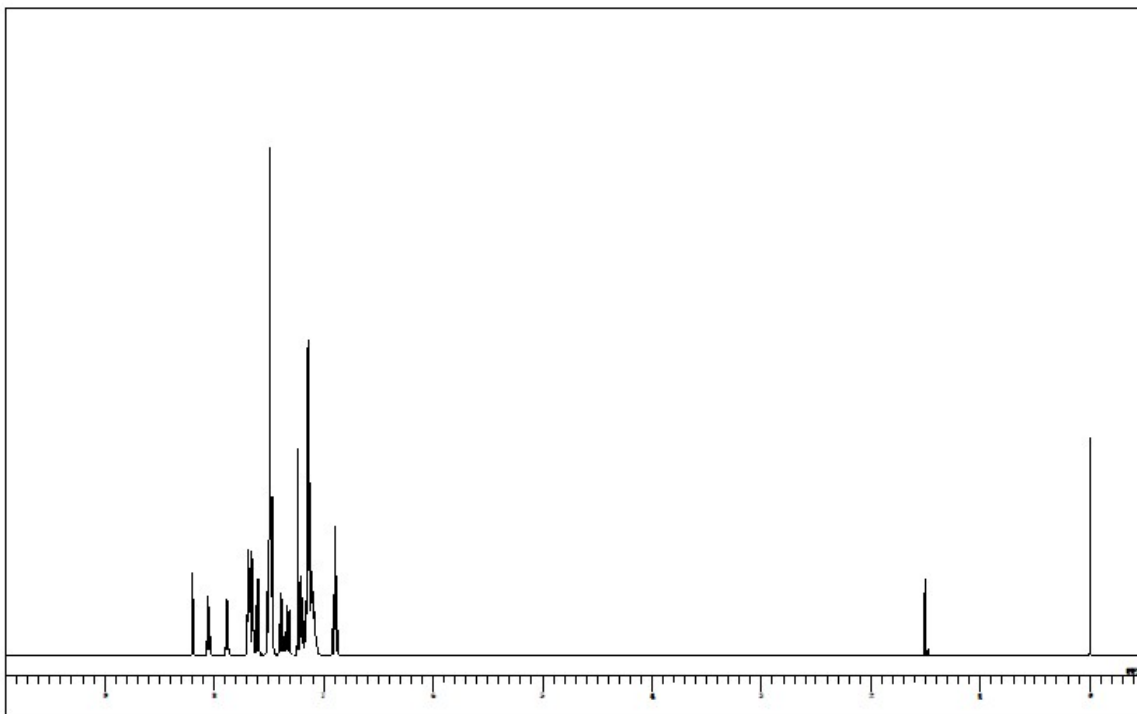


Fig. 1-21. ^1H NMR spectrum of **1**.

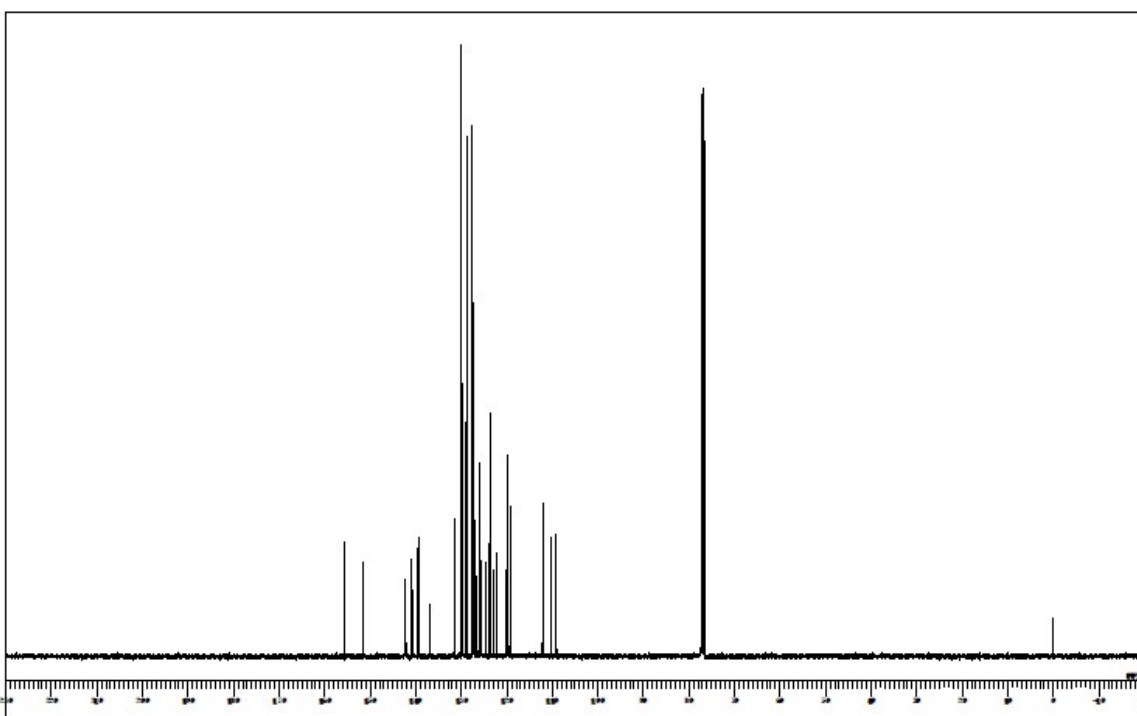


Fig. 1-22. ^{13}C NMR spectrum of **1**.

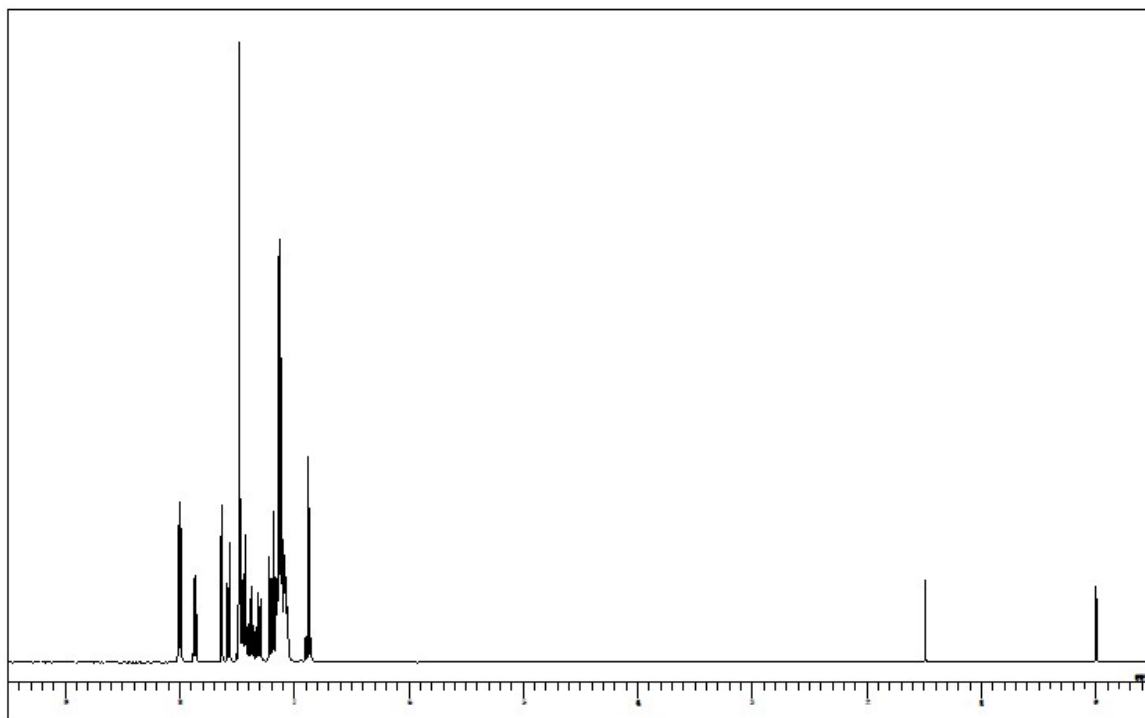


Fig. 1-23. ^1H NMR spectrum of **2**.

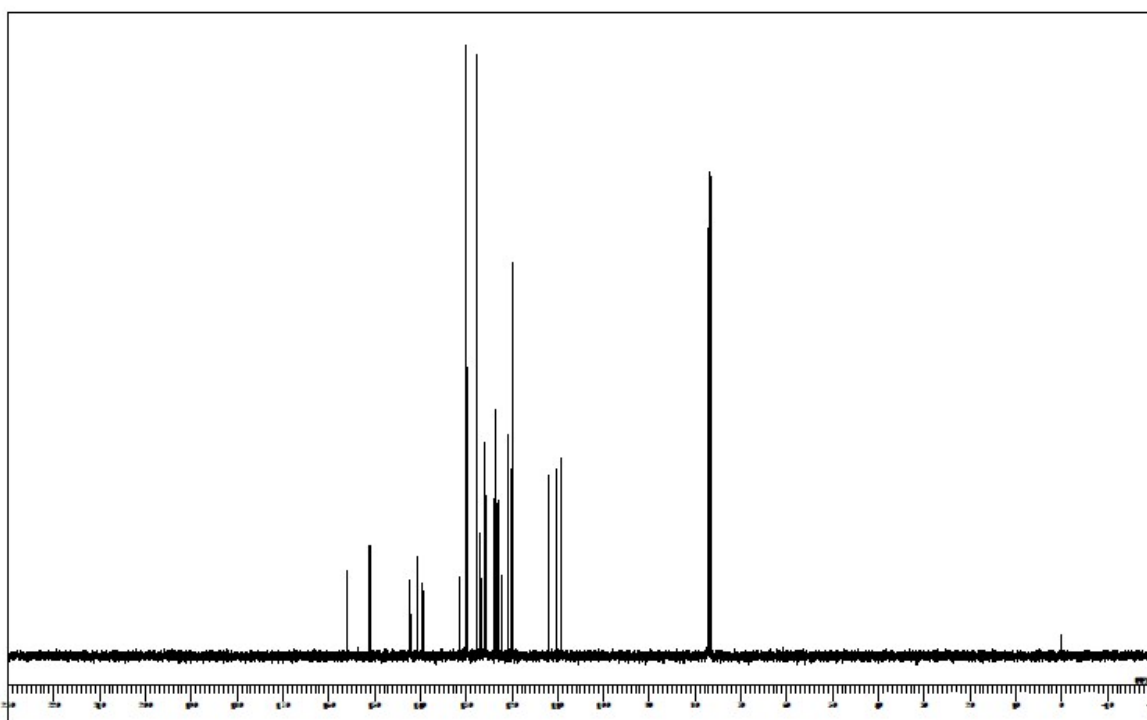


Fig. 1-24. ^{13}C NMR spectrum of **2**.

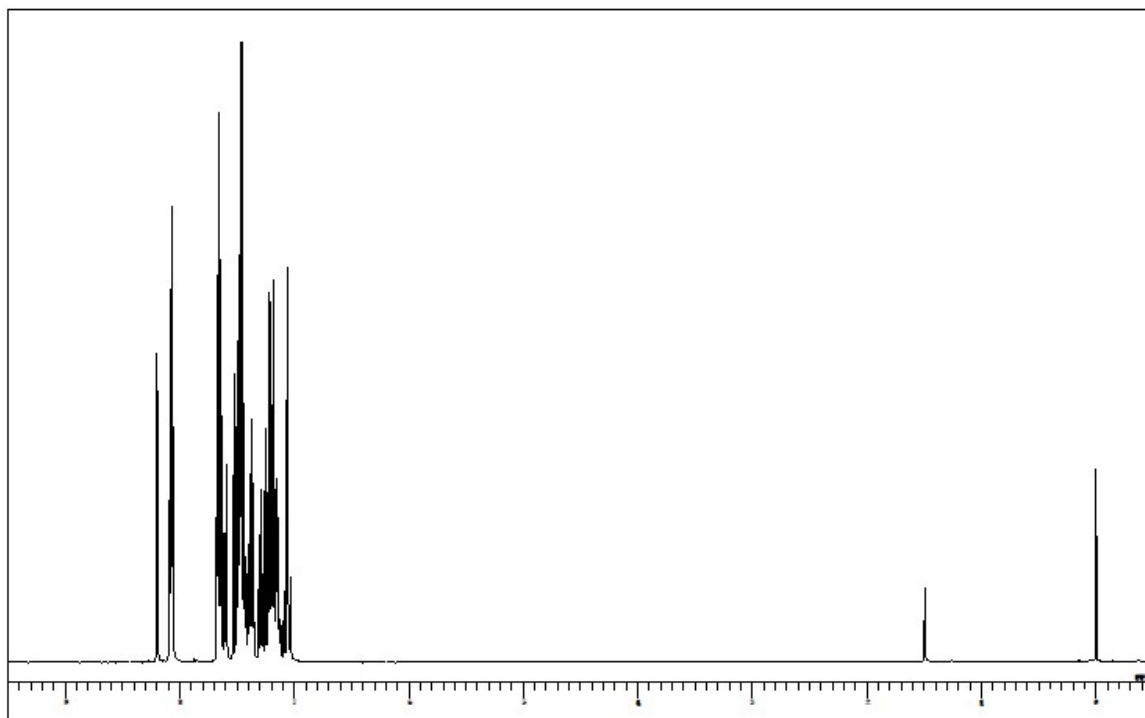


Fig. 1-25. ¹H NMR spectrum of **3**.

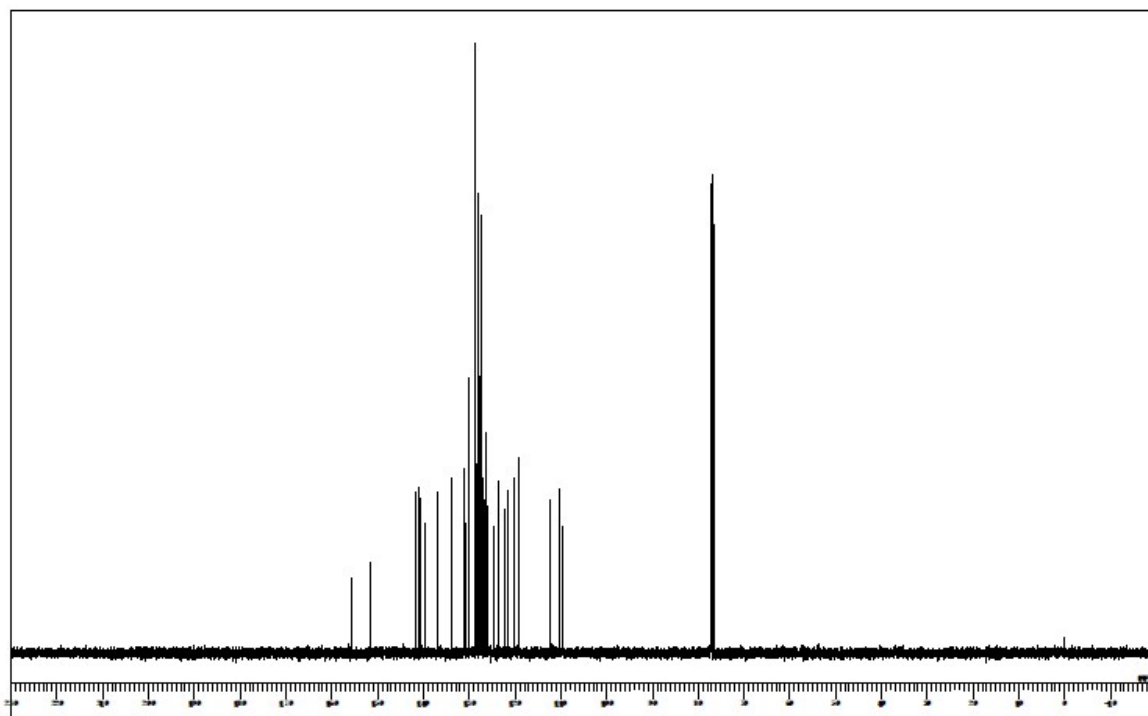


Fig. 1-26. ¹³C NMR spectrum of **3**.

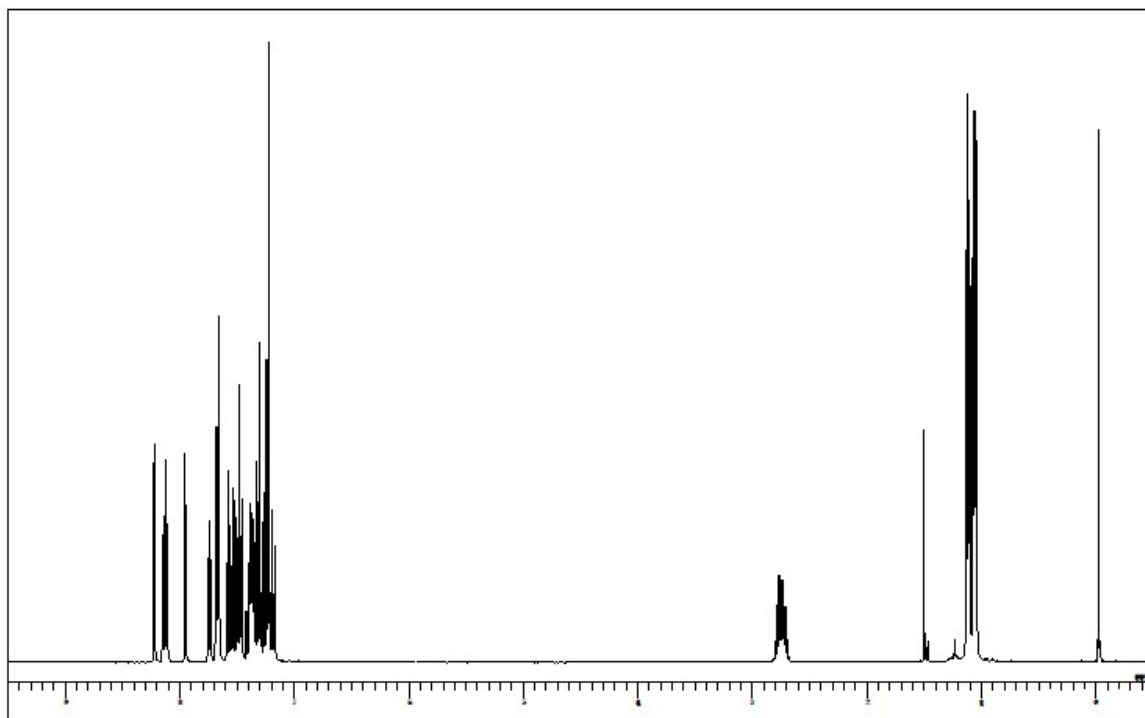


Fig. 1-27. ^1H NMR spectrum of 4.

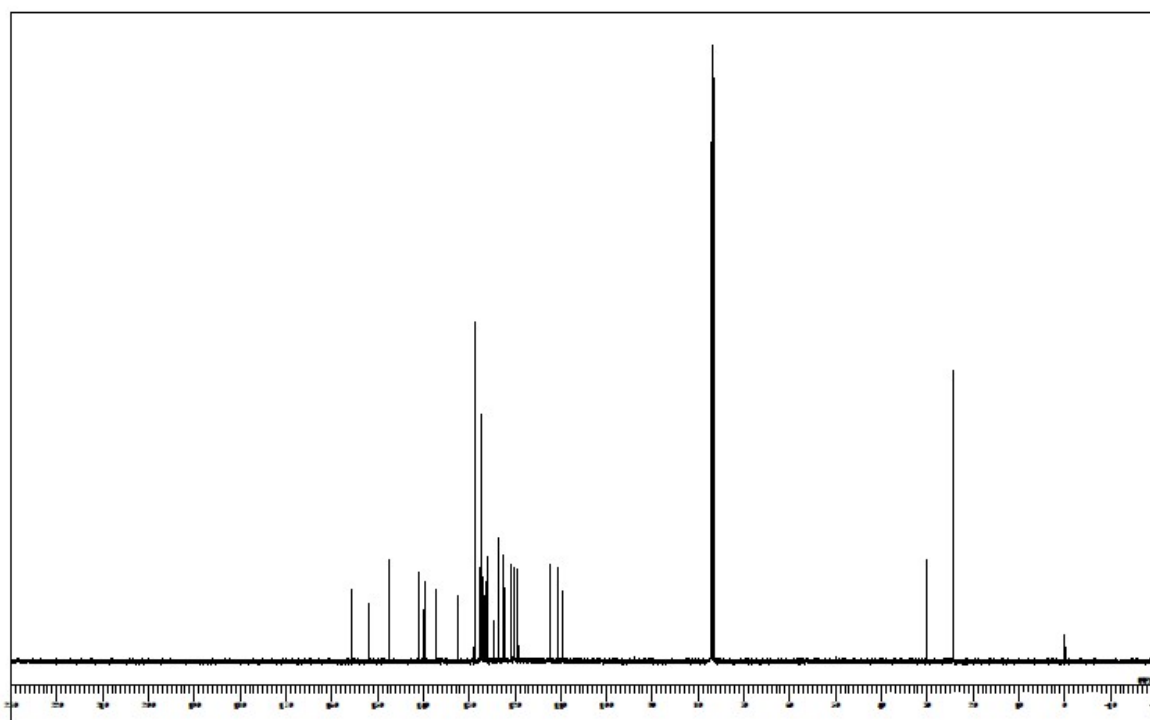


Fig. 1-28. ^{13}C NMR spectrum of 4.

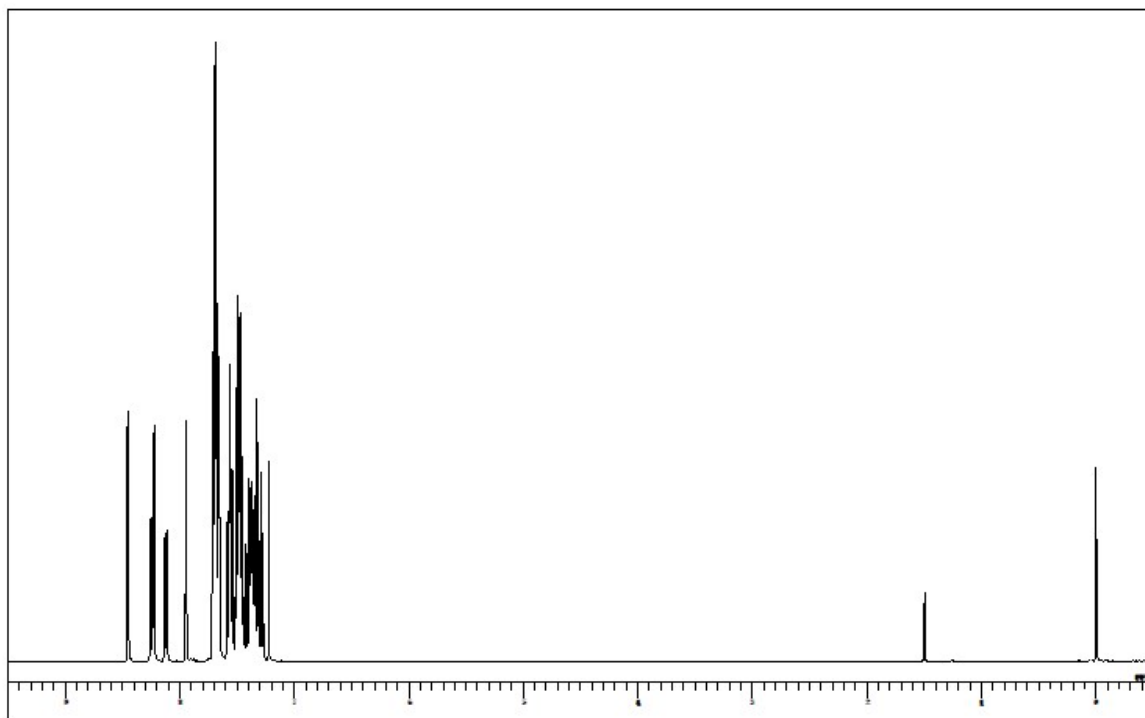


Fig. 1-29. ^1H NMR spectrum of **5**.

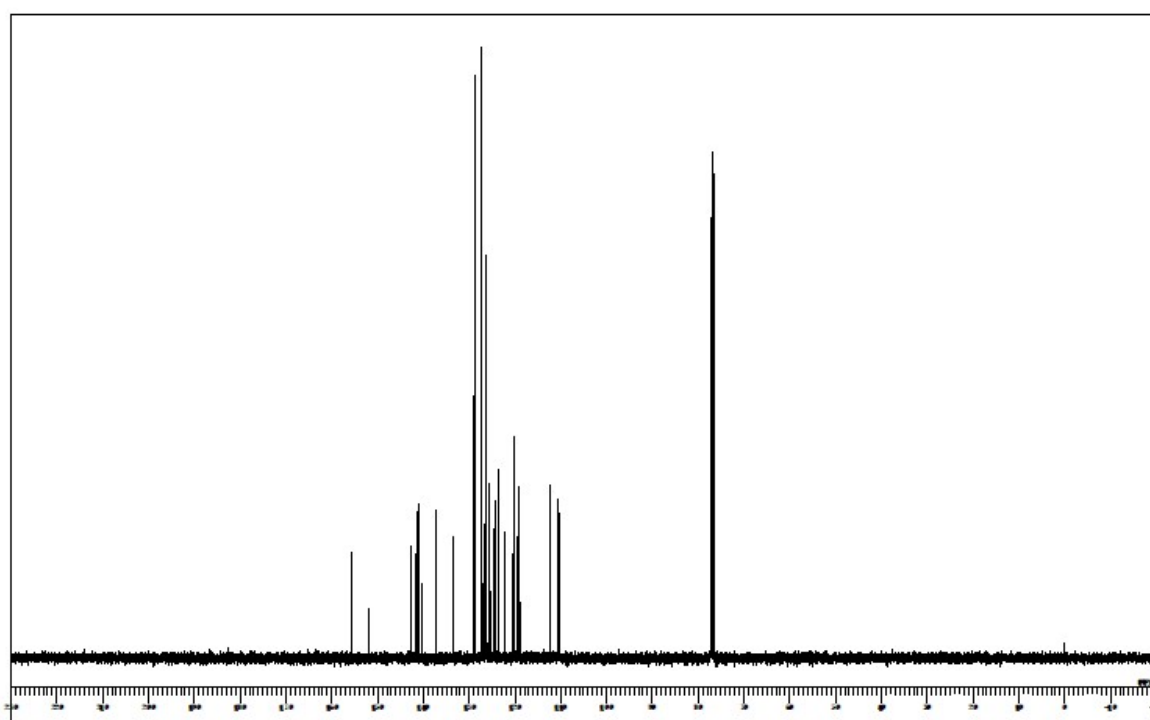


Fig. 1-31. ^{13}C NMR spectrum of **5**.

第二章

【磁場下での真空蒸着による有機トランジスタの特性向上】

1. 序論

1.1 有機半導体

有機半導体とは、半導体の特性を示す有機材料のことである。無機材料と同様に、正孔をキャリアとする p 型半導体と、電子をキャリアとする n 型半導体があり、有機半導体を使った有機トランジスタの研究開発が活発化している。デバイス特性についてはシリコンなどの無機材料と比較すると劣るものの、軽量化、大面積化、フレキシブル化、印刷可能などの利点があることから、電子ペーパーやフレキシブルディスプレイなどへの応用が期待されている。最近では、有機半導体の柔軟性を利用して「曲げられるシート型スキャナ」が試作され、スキャンしにくい本の曲がったページでもフィットして取り込むことができる^[1]。他にも、フレキシブルな電子ペーパーや液晶ディスプレイ、人工皮膚、RFID タグなど、実用化に向けた研究がすすめられている。また、赤外線を変換するデバイスも開発が進められている^[2]。

1.2 有機電界効果トランジスタ(OFET)

支持基板がゲート電極とゲート絶縁膜の役割を果たし、その上に有機半導体層およびソース、ドレイン電極を配置した素子構造を「トップコンタクト・ボトムゲート型」と呼ぶ(Fig. 2-1a)。有機半導体の特性評価には、熱酸化シリコン膜の層を表面にもつ高ドーピングシリコン基板を用いることが多い。またトップコンタクト型有機 FET は作製のしやすさのみならず、有機半導体層とソース/ドレイン電極材料との密着性もよい。そのため、キャリア注入に有利なことから、高移動度が実現しやすいトランジスタ構造である^[3,4]。

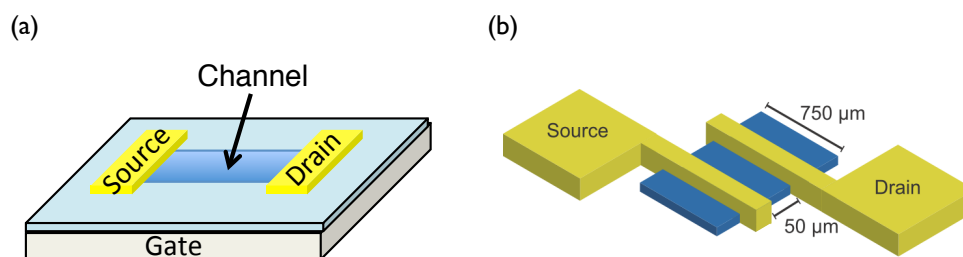


Fig. 2-1. (a) トップコンタクト・ボトムゲート型トランジスタの概略図.

(b) 本研究で用いたチャンネル幅(750 μm)とチャンネル長(50 μm).

動作原理は有機半導体材料を使っているという点を除いて無機半導体と同様である。すなわち、金属電極絶縁層/半導体層のいわゆる MIS 構造キャパシタの半導体層にソース電極からキャリアを供給し、半導体層に蓄積されたキャリアをドレイン電極から取り出している。ソース/ドレイン電極の幅であるチャンネル幅を W 、ソース電極とドレイン電極間の距離であるチャンネル長を L とする。一般的に FET は、ソース電極はアースとつながっており、ゲート電極とドレイン電極に電圧を印加してドレイン電極に流れるドレイン電流(I_d)を制御する。ゲート電極に電圧(V_g)を印加するとソース電極から有機半導体層にキャリアが注入され、有機半導体層にキャリアが蓄積され、電流が流れる。また、このキャリアが蓄積・輸送される部分をチャンネルと呼ぶ。本研究では、チャンネル長を $50\ \mu\text{m}$ 、チャンネル幅を $750\ \mu\text{m}$ とした(Fig. 2-1 b)。

1.3 有機半導体における最適な分子配向

本研究の目的は有機半導体デバイス内の分子配向を制御、最適化することにより、電荷移動特性の向上を実現することである。OFET では電極に対して横方向に電荷を輸送することから、基板に対してディスク状分子が立った(Edge-on)状態で平行配向(Fig. 2-2 a)することにより電荷輸送特性が向上する^[5,6]。また、有機太陽電池(OPVs)においては電極に対して縦方向に電荷輸送がおこることから、基板に対して分子が寝た(Face-on)状態で垂直方向に分子が並ぶ(Fig. 2-2 b)ことにより電荷輸送特性が向上し、光電変換効率の向上が期待できる^[7,8]。

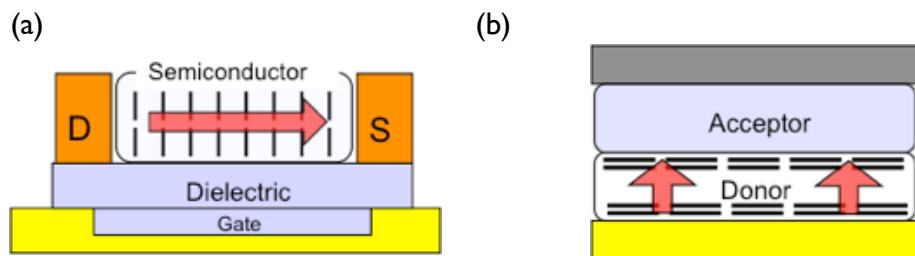


Fig. 2-2. 最適化された分子配向の模式図.

分子が基板に対し(a)立った(Edge-on)配向. (b)寝た(Face-on)配向.

1.4 銅フタロシアニン(CuPc)の磁気異方性

CuPc は、大きく広がる π 共役系からなるディスク状分子で、中心に Cu^{2+} が配位した錯体である。中心金属 Cu^{2+} の配位子場分裂を考えるとスピン $S = 1/2$ をもつ。磁場は d 電子よりも、反磁性の π 電子に影響する。フタロシアニン分子の対称軸に対して平行な磁化容易軸を K_{\parallel} 、垂直方向を K_{\perp} とすると、 π 共役の反磁性異方性 ΔK は次式、

$$\Delta K = (K_{\parallel} - K_{\perp}) \dots (8)$$

で示され、 $(K_{\perp} - K_{\parallel}) > 0$ である(表 2-1)^[9]。つまり、CuPc は磁場に対し K_{\perp} 方向に配向しやすい分子である(Fig. 2-3 a-b)。

表 2-1. CuPc の反磁性 π 電子の磁気異方性.

	$(K_{\perp} - K_{\parallel}) [1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$
CuPc	644

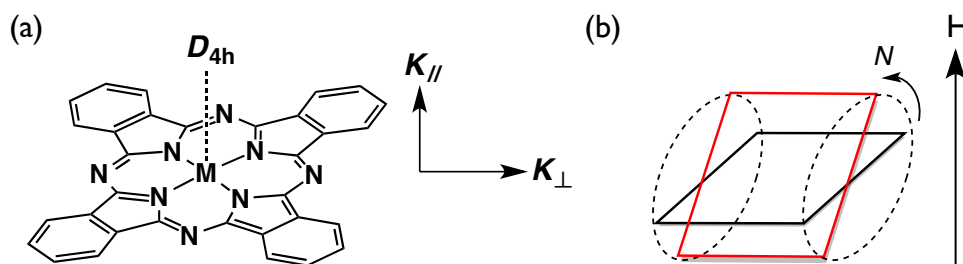


Fig. 2-3. (a) CuPc の分子構造と磁化容易軸. (b) 磁場による分子が受けるトルク(N)と回転の模式図.

1.5 ペンタセンの磁気異方性

ペンタセンは、ベンゼン環が 5 つ直鎖上に繋がった分子構造である(Fig. 2-4 a-b)。また磁場は、反磁性の π 電子に影響することが分かっている。ペンタセンの磁化軸は K_1 、 K_2 、 K_3 、からなり、 K_1 、 K_2 面内に広がっている軸であり、 K_3 は K_1 、 K_2 に対し垂直にのびる軸である。また、 $K_1 (= K_2)$ という事が以前の報告から分かっている。ここで、ペンタセンの磁気異方性は次式、

$$\Delta K = K_3 - K_1 = 3(\chi_M - K_1) \dots (9)$$

で示され、 $271.5 \times 10^{-6} [\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$ である^[10]。

表 2-2. ペンタセンの反磁性磁化率.

	$-\chi_M \cdot 10^3$	$-K_1 \cdot 10^3$	$\Delta K [1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$
ペンタセン	205.4	114.9	271.5

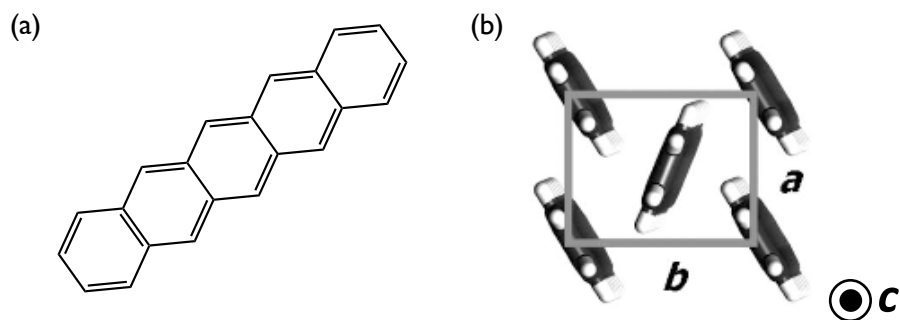


Fig. 2-4. ペンタセンの(a) 分子構造. (b) 分子配列の模式図.

1.6 本研究の目的

本研究の目的は有機半導体デバイス内の分子配向を制御、最適化することにより、電荷移動特性の向上を実現することである。OFET では電極に対して横方向に電荷輸送がおこることから、基板に対してペンタセン分子が立った(Edge-on)状態で平行配向することにより電荷輸送特性が向上する。本研究では高い電気伝導度、化学的安定などの特徴をもち、OFET によく使用される CuPc とペンタセンを用いて研究を行った。分子配向制御の方法として、磁気異方性の観点から、永久磁石による外部磁場下に基板を配置した状態で真空熱蒸着を試みた(Fig. 2-5 a-b)。

加えて、蒸着中の基板加熱や蒸着後のアニールにより分子は、より安定な結晶構造を形成することが報告されている。結晶性の向上によるモロフォロジー変化や FET 特性改善も観測されており、FET 特性改善のための有力な手法の一つとして挙げられる。そのため、ペンタセンを真空蒸着する際には磁場印加に加えて基板加熱(25, 45, 60 75, 90 °C)を行い、結晶性の変化を観測した。また機器のセットアップ上、垂直磁場印加中での基板加熱は行なえないため、無磁場・平行磁場(0.5 T)でのみ測定を行なった。

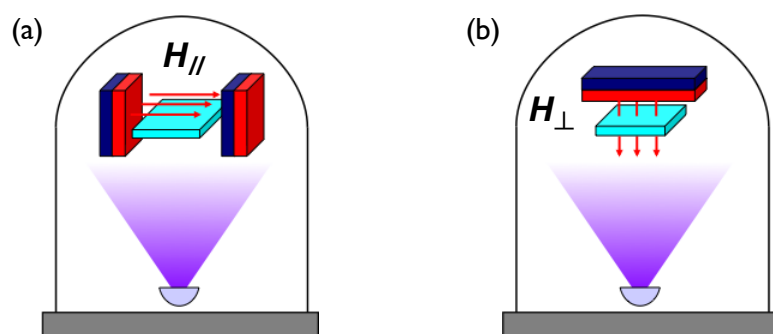


Fig. 2-5. 磁場下での真空蒸着の概略図. (a)平行磁場. (b)垂直磁場.

《参考文献》 -----

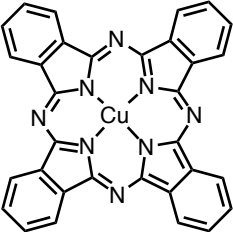
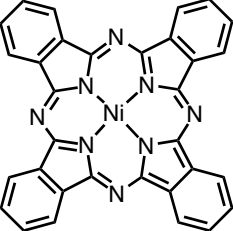
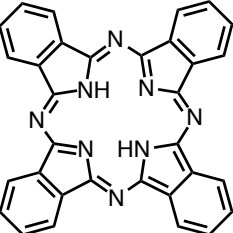
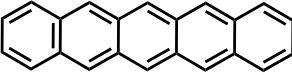
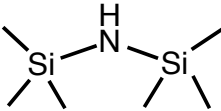
- [1] IEDM2004, San Francisco, CA, December 13–15, **2004**.
- [2] ISSCC2005, San Francisco, CA, February 6–10, **2005**.
- [3] C. R. Newman *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 084506.
- [4] K. Diallo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 183508,
- [5] Z. Fengjiao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2338–2349.
- [6] L. Fabiola *et al.*, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1257–1264.
- [7] Y. Ahou *et al.*, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4146–4152.
- [8] S. M. Yoon *et al.*, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6315.
- [9] C. Uyeda *et al.*, *Mater. Trans.* **2007**, *48*, 11, 2893.
- [10] H. Akamatsu *et al.*, **1956**, *29*, 7.

2. 実験方法

2.1 本研究で使用した化合物、材料

第2章で使用した化合物、材料を表2-3にまとめる。

表 2-3. 第2章で使用した化合物.

化合物名	構造式	購入/入手元
CuPc Copper Phthalocyanine		Sigma Aldrich Co.
NiPc Nickel Phthalocyanine		Sigma Aldrich Co.
H ₂ Pc Phthalocyanine		Sigma Aldrich Co.
ペンタセン		Sigma Aldrich Co.
HMDS 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane		Sigma Aldrich Co.

2.2 本研究で使用した装置

第2章で使用した装置名とモデル、製造業者を表2-4に示す。

表 2-4. 第2章で使用した装置.

装置名・モデル	製造業者
スピコーター 1H-D7	ミカサ株式会社
恒温槽 EC-40R	アズワン株式会社
真空蒸着器 SVC-700TMSG/7PS80	サンヨー電子株式会社
X線回折 MiniFlex 600, Smart Lab.	株式会社リガク
原子間力顕微鏡	エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社
半導体アナライザ SCS4200	KEITHLEY
走査型電子顕微鏡 JSM-5610	日本電子株式会社

半導体アナライザによる出力特性測定では、ゲートバイアスを 0 V から -10 V ずつ -50 V まで印加し、各ゲートバイアスにおいてドレインバイアスを 0 V から -50 V まで印加した。次いで伝達特性測定では、ドレインバイアスを -50 V に固定し、ゲートバイアスを 10 V から -50 V まで印加し測定を行なった。伝達特性から得られたデータをもとに下式(10)を用い電界効果移動度を求めた^[1]。

$$\sqrt{I_d} = \sqrt{\frac{\mu W C_i}{2L}} (V_g - V_{th}) \dots (10)$$

ここで、 I_d : ドレイン電流、 V_g : ゲート電圧、 V_{th} : 閾値電圧、 μ : 移動度、 W : チャネル幅、 L : チャネル長である。また、本研究では $W = 0.75\text{mm}$ 、 $L = 50\ \mu\text{m}$ である。

2.3 外部磁場下での FET 素子作製法

基板作製として 1.5 cm 四方に切り出した $\text{SiO}_2(200\ \text{nm}) / \text{Si}$ 基板上に 1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)を 1-2 滴滴下し、スピコート法(3000 rpm, 60 s)で成膜し、真空オーブン(110°C, 1 h)で乾燥した。その後、HMDS 処理した $\text{SiO}_2(200\ \text{nm}) / \text{Si}$ 基板上に、電極のパッドとしてパッド用マスクで Ti (3 nm) / Au (2 nm) を蒸着した。次いで、有機物質チャネルマスクを用い有機物を無磁場・垂直磁場・平行磁場下で真空蒸着法を用い 15 nm 成膜した。その後電極用マスクを用いて Au (50 nm) の真空蒸着を行った。

《参考文献》-----

[1] 宇野良清 共訳 キッテル固体物理学入門 第8版 丸善株式会社.

3. 結果~CuPc~

3.1 XRD 測定

3.1.1 Out-of-Plane 測定

MPc(M=Cu, Ni)、H₂Pc 薄膜の Out-of-Plane 測定結果を示す。ここで、中心金属にスピンを持たない Ni と、中心金属の無い H₂Pc を用いた理由は、磁場の影響を受ける因子が π 電子であることを調べるためである(表 2-5)。

表 2-5. 磁場の影響を受けると考えられる因子.

CuPc	π 電子 + S = 1/2
H ₂ Pc	π 電子
NiPc	π 電子(S = 0)

試料作製条件は真空蒸着法で有機薄膜 50 nm、磁場強度は 0.35 T で成膜を行なった。その結果、各薄膜の X 線回折パターンで $2\theta = 6.8^\circ$ に鋭いピークが確認された(Fig. 2-6 a-c)。ブラッグの条件式 (11)より格子間隔($d = 12.8 \text{ \AA}$)が求まり、MPc の横幅の長さにはほぼ一致することから、基板に対し Edge-on 配向した結晶構造を形成することが確認できた。

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots (11)$$

また、興味深いことに、基板に対して垂直に磁場を印加したとき各薄膜の(200)の回折ピーク強度が無磁場下で作製した試料と比較して約 1.5 倍の増加がみられた(Fig. 2-6 a-c 赤)。

用いた全ての分子の Edge-on 配向性が垂直磁場下で増大していることから、確かに CuPc において磁場の影響を受ける因子が π 電子であると考えられる。

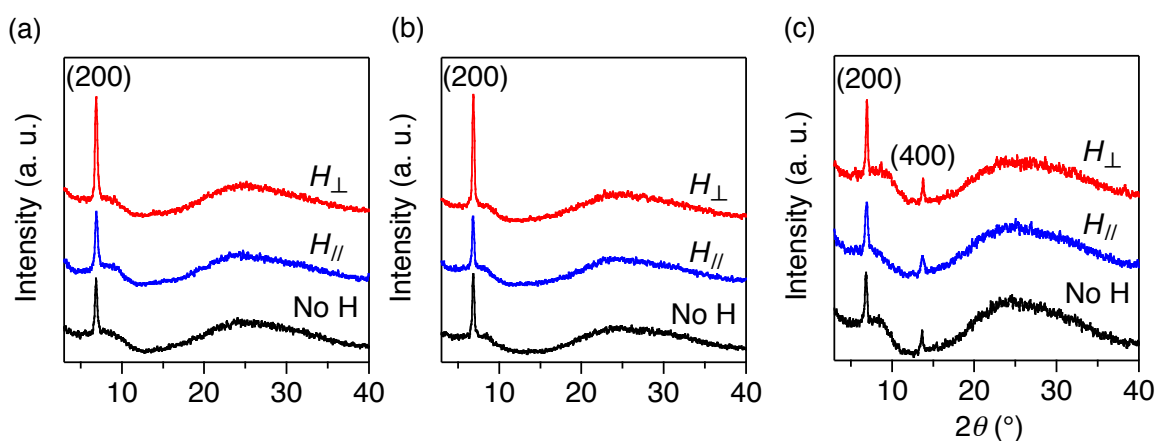


Fig. 2-6. Out-of-Plane 測定(赤:垂直磁場, 青:平行磁場, 黒:無磁場). (a)CuPc. (b)NiPc. (c)H₂Pc.

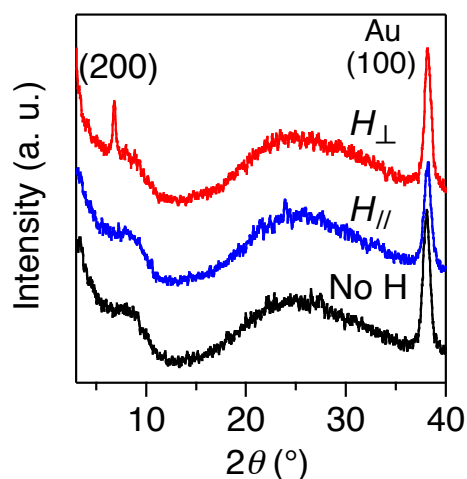


Fig. 2-7. Au(10 nm)上に成膜した CuPc 薄膜の Out-of-Plane 測定.

さらに、この磁場の影響について知るために、Au(10 nm)成膜した基板上で、同様の測定を試みた。Au を用いた理由として、CuPc が金属平面上では基板に対して寝る(Face-on)配向をとることが示されているためである^[1]。

結果として、無磁場・平行磁場では既に知られているように Edge-on 配向性は確認出来なかった。これは、 π 電子と金属の相互作用によって分子平面が基板と向き合うように配向する方がエネルギー的に安定であるためと考えられる(Fig. 2-7)。一方、垂直磁場下で成膜した CuPc 薄膜においては、無磁場・平行磁場で観測されなかった CuPc(200)の回折ピークを得た。垂直磁場により弱いながらも Edge-on 配向したという結果は、磁場によって分子の配向性を変化させたということを示している(Fig. 2-7)。

3.1.2 In-Plane 測定と偏光吸収スペクトル測定

垂直磁場で Edge-on 配向の向上を観測したが、平行磁場での変化は見られなかった。そこで、面内に平行磁場下で作製した試料の面内配向性測定を行なった。また、面内に何かしらの配向性があれば吸収スペクトルに変化が現れると考え、偏光吸収スペクトル測定を行なった。結果、In-Plane 測定からは面内の配向性は観測されなかった(Fig. 2-8 a)。また、磁場下で作製した試料の偏光吸収スペクトル測定においても違いは観測されなかった(Fig. 2-8 b)。

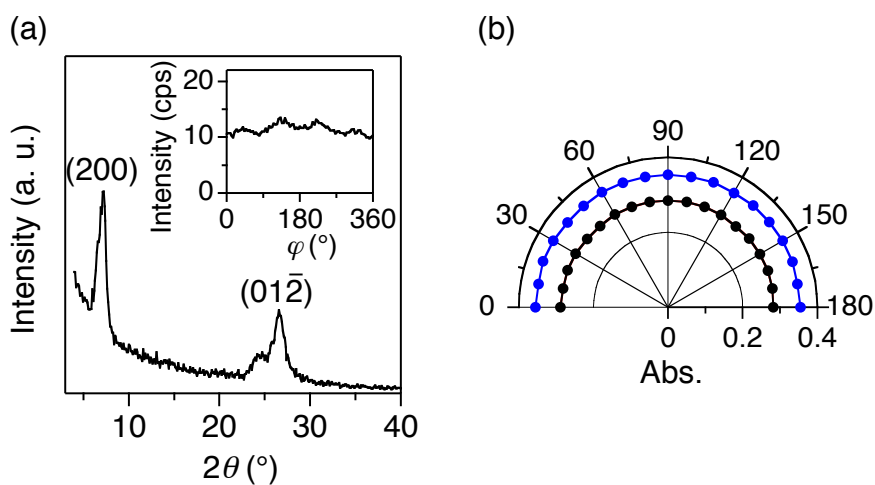


Fig. 2-8. (a)In-Plane 測定. (b)偏光吸収スペクトル測定.(黒:無磁場, 青:平行磁場).

3.2 FET 特性評価

3.2.1 CuPc

有機薄膜 15 nm、磁場強度 0.35 T, 0.5 T で試料作製を行ない、FET 特性(出力特性、伝達特性)を測定した。また、伝達特性から閾値、電界効果移動度を求めた。測定結果を以下にまとめる(Fig. 2-9, 表 2-6)。

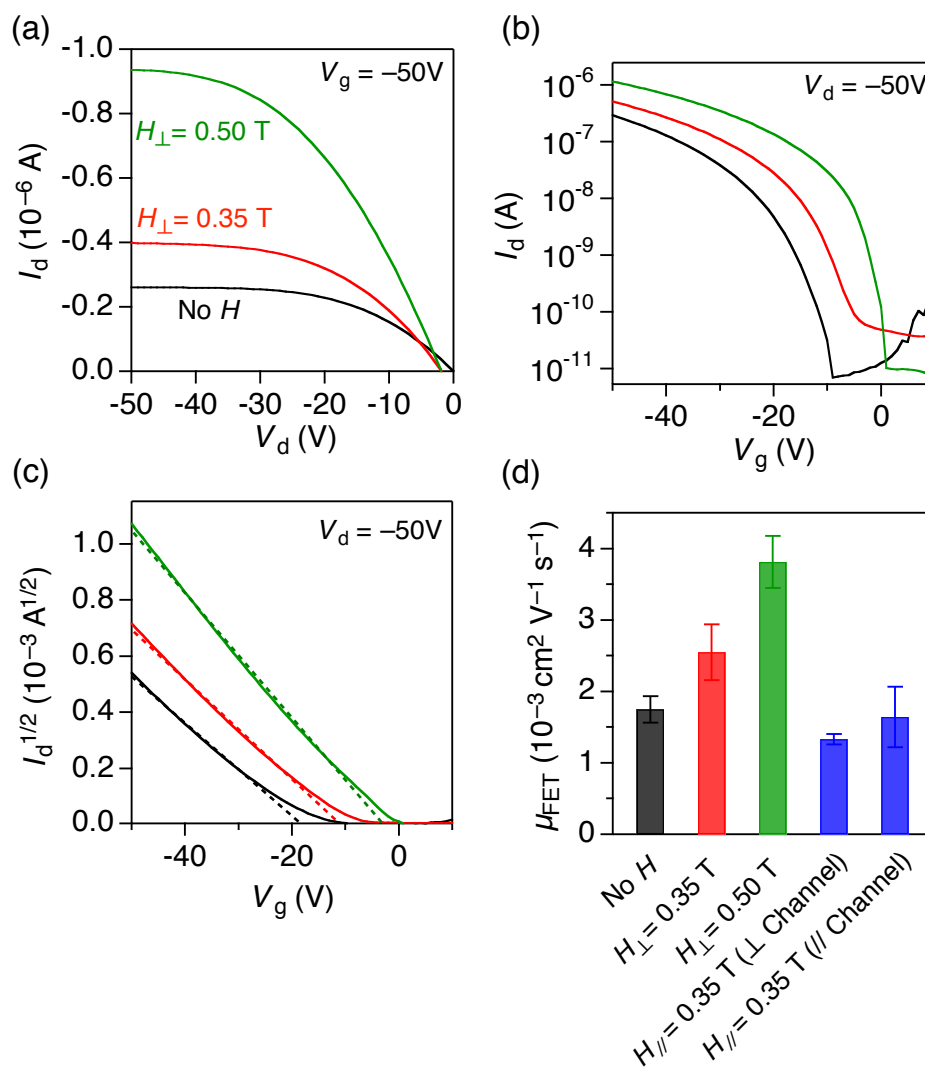


Fig. 2-9. 各 FET 特性比較 (黒:無磁場, 赤:垂直 (0.35 T), 緑:垂直(0.5 T), 青:平行(0.5 T)).
(a)出力特性. (b)伝達特性. (c)しきい値. (d)電界効果移動度.

表 2-6. 磁場下で作製した素子の FET 特性.

	No H	$H_{\perp} = 0.35$ T	$H_{\perp} = 0.5$ T	$H_{//} = 0.35$ T (\perp Channel)	$H_{//} = 0.35$ T ($//$ Channel)
μ_{FET} ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	1.75	2.55	3.81	1.33	1.64
V_{th} (V)	-18.6	-11.0	-1.4	-18.1	-12.8
on/off ($\times 10^4$)	4.2	1.4	16.0	3.0	3.6

結果、無磁場下で作製した FET 素子に対し、出力特性が -2.5×10^{-7} [A]に対し垂直磁場下で作製した素子は -9.2×10^{-7} [A]と約 4 倍の電流値が得られた。また、伝導特性測定から得られた値より電荷移動度を計算すると、無磁場下で作製した FET 素子では $1.77 \times 10^{-3} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$ であったのに対し、垂直磁場下で作製した FET 素子は $3.05 \times 10^{-3} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$ と約 2 倍の移動度を得ることが出来た。これは、垂直磁場により基板に対し分子が立ち、電荷注入障壁が減少したことと、キャリア移動がスムーズになったことが特性向上の理由として挙げられる。実際、しきい値を求めたところ、垂直磁場(0.5 T)印加中で作製した FET 素子のしきい値は -18.6 V から -1.6 V まで低減していることが示された(Fig. 2-9c. 表 2-6)。

3.2.2 NiPc, H₂Pc

NiPc と H₂Pc についても外部磁場印加中で成膜し、FET 素子を作製した。NiPc に関しては少し特性向上が確認出来た、しかし H₂Pc に関しては特性が落ちる結果となった。しかし、いずれも特性が低く正しい特性評価が出来ていないと考える(Fig. 2-10 a-b)。

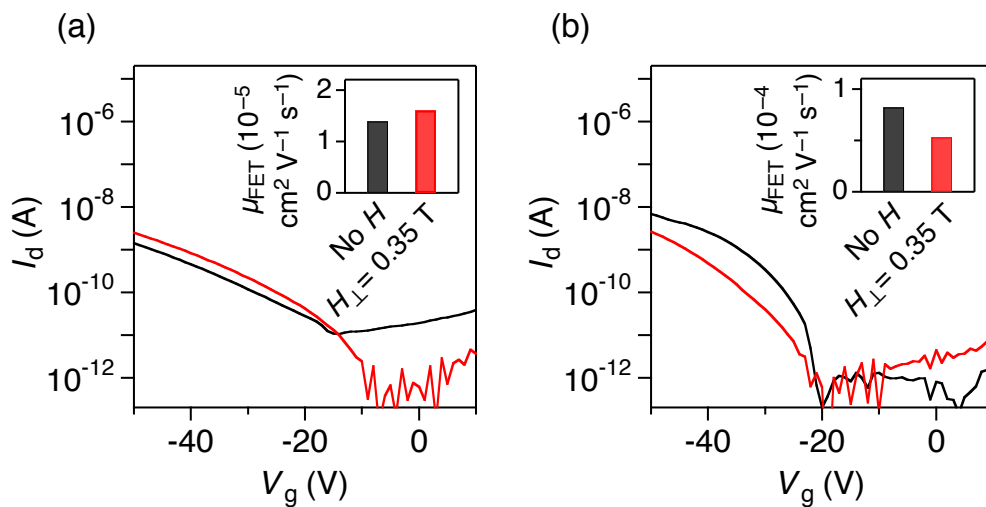


Fig. 2-10. (a) NiPc. (b) H₂Pc の伝達特性と電界効果移動度(Inset).

3.3 AFM 測定

垂直磁場により、電界効果移動度が向上する事を見いだした。そこで、表面状態に変化が無いかわりに AFM 測定を行なった(Fig. 2-11)。

結果、グレインサイズと RMS ラフネスに変化はほぼ無く、グレインサイズは 48 nm から 55 nm、RMS ラフネスは 0.79 nm から 0.75 nm であった(表 2-7)。この結果より、表面状態に特に変化が無い事が明らかとなり、各ドメインの結晶性が向上したという事が示唆された。

表 2-7. AFM の各測定結果.

	No H	Vertical H (0.5 T)
平均粒子径 (nm)	48	55
RMS ラフネス (nm)	0.79	0.75

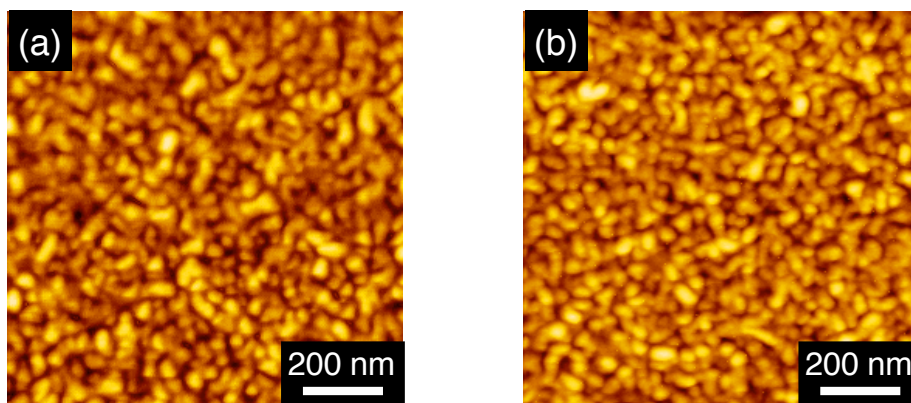


Fig. 2-11. (a) 無磁場下(b) 垂直磁場下で作製した CuPc (50 nm)薄膜の AFM 像.

《参考文献》-----

[1] M. K. Debe *et al.*, *Thin Solid Films* **1990**, 186, 289.

4. 結果~ペンタセン~

4.1 緒言

CuPc の先行研究から磁気異方性をもつ π 共役系分子は外部磁場印加により Edge-on 配向性が向上し、FET 特性改善する事を見出した^[1]。そこで CuPc と同様に π 共役系、磁気異方性をもち、高い移動度が期待出来るペンタセンを磁場(無磁場・垂直磁場・平行磁場)に加え、成膜時に基板加熱を行うことで更なる FET 特性改善を目指した。

4.2 XRD 測定

FET 特性は基板から数分子が電荷輸送に寄与する事から、表面状態の違いを観測する為に XRD、AFM の試料は膜厚を 3 nm(2 分子程度)とした。理想的な分子配向は Edge-on 配向性かつ電極に対し分子が π 共役平面の法線方向にスタックすることが挙げられる^[2,3]。そこで各試料について面外(Out-of-Plane)面内(In-plane)の XRD 測定を行なった結果を次に示す。

4.2.1 Out-of-Plane 測定

測定結果より、 $2\theta = 5.4^\circ$ に鋭いピークが確認された(Fig. 2-12)。ブラッグの条件式より格子間隔($d = 15.4 \text{ \AA}$)が求まり、ペンタセンは c 軸配向していることが分かる。また、無磁場下で作製したペンタセン(001)のピーク強度と比較し、垂直磁場下で作製した試料で 1.2 倍、平行磁場下で作製した試料で 1.1 倍のピーク強度を得られることを見出した。垂直磁場に関しては、ペンタセンの磁気異方性が垂直磁場に影響し Edge-on 配向性を向上させたためだと考えられる。一方、平行磁場を印加した際にも若干ピーク強度が向上した。これは、磁場印加の影響によって、ドメインのサイズが大きくなったのではないかと考えられる。次に In-Plane の測定結果を示す。

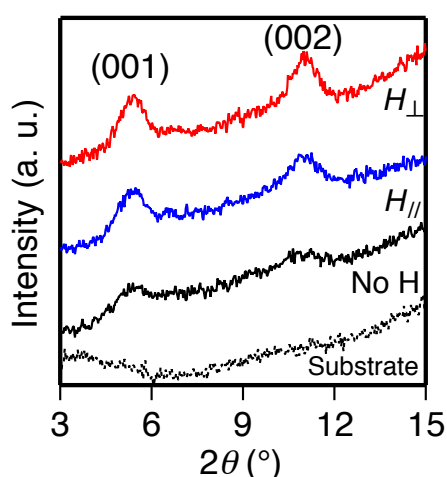


Fig. 2-12. ペンタセン薄膜(3 nm)の Out-of-Plane 測定。
(灰:Si 基板, 黒:無磁場, 青:平行磁場, 赤:垂直磁場).

4.2.2 In-Plane 測定

ペンタセン薄膜において、面内の結晶性が良くないためか、3 nm 薄膜では観測出来なかった。そのため膜厚を厚くし、50 nm で薄膜を作製し、測定を行なった。

結果、平行磁場によって面内の配向性が向上する事を期待していたが面内の異方性は観測されず、In-plane 測定において磁場の影響は無いものと考えられる(Fig. 2-13 a-b)。

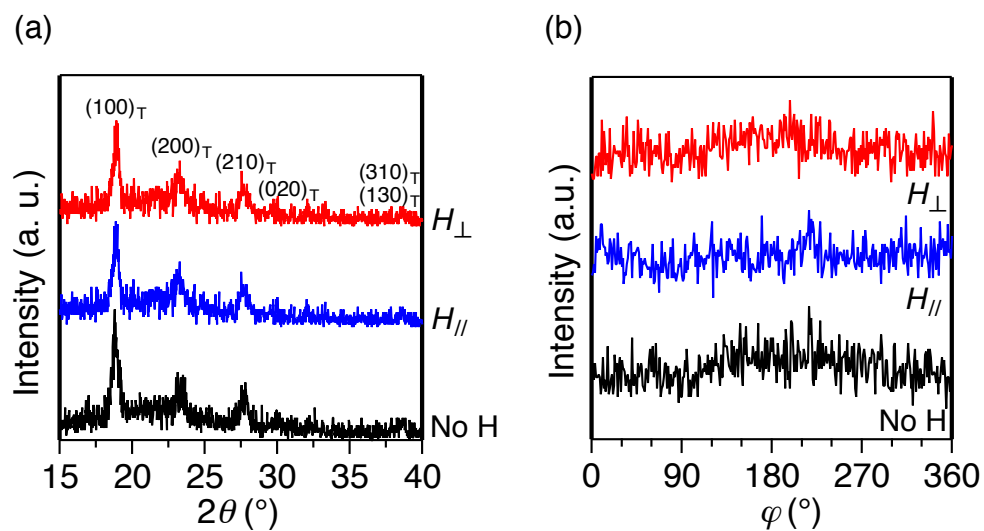


Fig. 2-13. (a) In-Plane 測定. (b) φ 角度依存性.

(黒: 無磁場, 青: 平行磁場, 赤: 垂直磁場).

4.3 AFM 測定

FET 特性に関して基板の表面状態が影響することは前述した。特に FET 素子のキャリア移動度はドメインのサイズやラフネスに大きく影響を受けることが多く報告されている^[4-8]。

表 2-8. AFM 測定における各測定結果.

	No H	Vertical H (0.5 T)	Parallel H (0.5 T)
平均粒子径 (nm)	71.9	71.8	99.6
平均粒子面積 (10^3 nm^2)	4.05	4.09	7.79
粒子数 (個)	97	95	75
RMS ラフネス (nm)	1.91	2.11	1.97

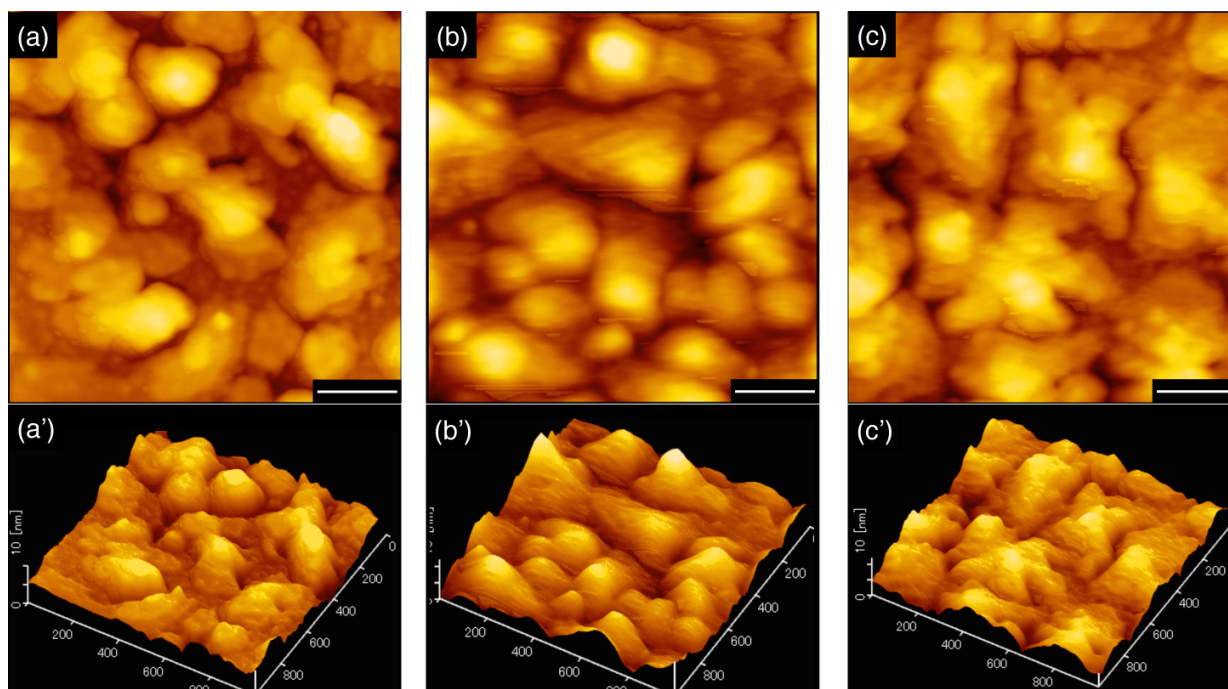


Fig. 2-14. (a) 無磁場. (b) 垂直磁場. (c) 平行磁場下で作製した試料の AFM 2 次元像.

(d) 無磁場. (e) 垂直磁場. (f) 平行磁場下で作製した試料の AFM 3 次元像.

各試料を AFM 観察した結果、無磁場と垂直磁場において、ラフネスやドメインのサイズに大きな変化は見られなかったが、平行磁場下で作製した試料については大きな変化が確認出来た(Fig. 2-14 a-f. 表 2-8)。

4.4 FET 特性評価

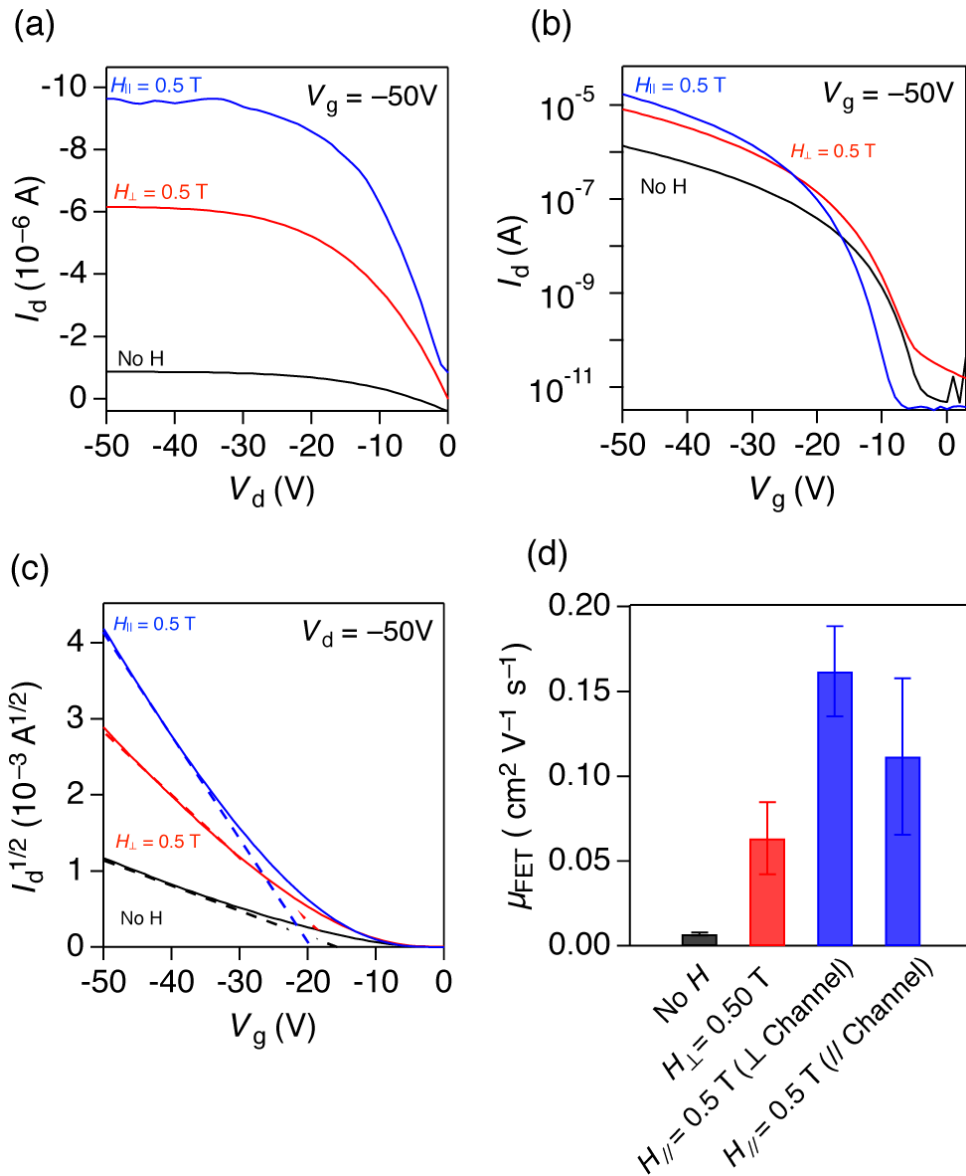


Fig. 2-15. 各 FET 特性の比較(黒: 無磁場, 赤: 垂直磁場(0.5 T), 青: 平行磁場(0.5 T)).

(a) 出力特性. (b) 伝達特性. (c) しきい値. (d) 電界効果移動度.

表 2-9. 磁場下で作製した FET 素子の各 FET 特性.

	No H	$H_{\perp} = 0.5 \text{ T}$	$H_{//} = 0.5 \text{ T}$ (\perp Channel)	$H_{//} = 0.5 \text{ T}$ ($//$ Channel)
μ_{FET} ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	0.007	0.064	0.162	0.112
V_{th} (V)	-13.1	-12.7	-18.6	-23.8

結果、無磁場下で作製した FET 素子と比較して垂直磁場下で作製した素子の出力特性は 7 倍、平行磁場下で作製した素子の出力特性は 11 倍であった。伝達特性に関しては、無磁場下で作製した素子と比較して垂直磁場下で作製した素子は約 9 倍、平行磁場下で作製した素子は約 23 倍であった。さらに、本測定からしきい値を計算すると、無磁場下で作製した FET 素子($V_{th} = -13.1 \text{ V}$)と比較して垂直磁場下で作製した FET 素子のしきい値は -12.7 V と減少した(Fig. 2-15, 表. 2-9)。

ここで、各 FET 特性(出力特性・伝達特性・電界効果移動度)に関して、垂直磁場を印可する事で特性改善した理由は Edge-on 配向性の向上が寄与し、そして平行磁場で特性が向上した理由は、ドメインのサイズが大きくなる事による FET 素子内部の抵抗が減る事に起因すると考えられる。

4.5 基板加熱による磁場強度変化

基板加熱装置の熱でネオジウム磁石の磁場強度低下が危惧される。そこで、基板加熱した際の磁場強度を測定する事で、加熱温度による磁場強度の低下について測定した。結果、基板加熱による磁場強度の大きな変化は無く、基板加熱 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ の際でも 0.5 T を維持している事を確認した(Fig. 2-16)。

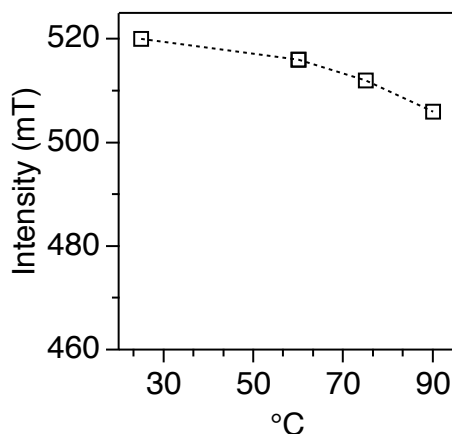


Fig. 2-16. 基板加熱温度に対する平行磁場強度.

4.6 XRD ~Out-of-Plane 測定~

基板温度(25, 45, 60, 75, 90 °C)下でペンタセン(15 nm)を真空蒸着し、結晶性を測定した。結果、無磁場下で作製したペンタセン薄膜の(001)回折ピーク強度は、基板温度 60 °Cの際に最大になった。この挙動は以前に報告されている論文と一致しており、正しい測定が出来ている事を示している。一方、平行磁場で作製したペンタセン薄膜の(001)回折ピーク強度は、基板温度 90 °Cの時に最大になることを見出した(Fig. 2-17)。

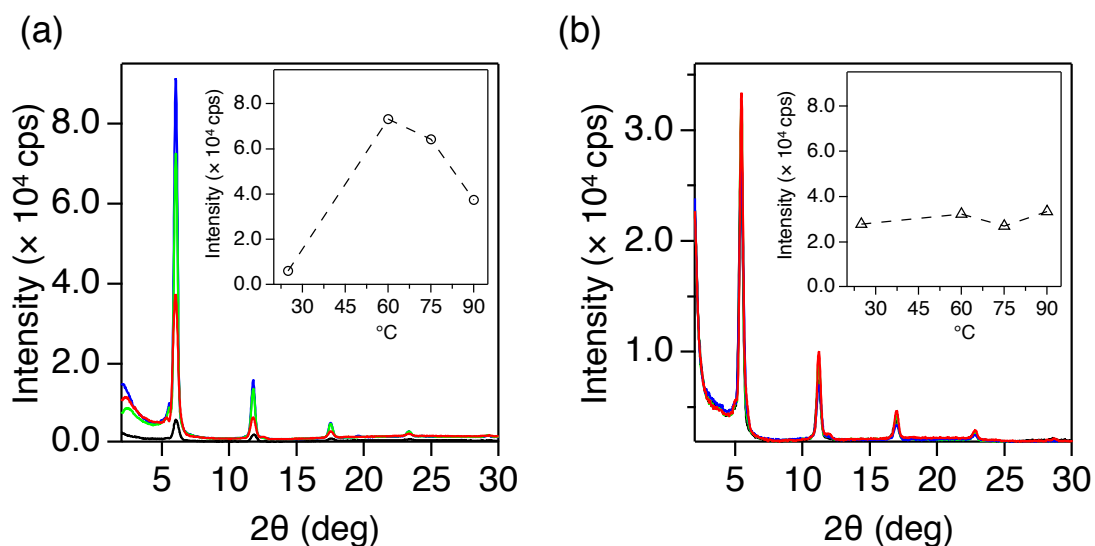


Fig. 2-17. 基板加熱による XRD 回折ピーク強度変化(黒: 25 °C, 青: 60 °C, 緑: 75 °C, 赤: 90 °C). (a) 無磁場下(b) 平行磁場(0.5 T)下における各温度で作製したペンタセン薄膜(15 nm)の回折ピークと基板温度とペンタセン(001)ピーク強度プロット(Inset).

4.7 AFM 測定

4.7.1 無磁場下で作製したペンタセン薄膜

XRD 測定に次いで各基板温度下で作製した基板の表面状態を AFM で観測した($1 \times 1 \mu\text{m}$)。また、測定したドメインのサイズや RMS ラフネスを画像解析から求め、各結果を次にまとめる (Fig. 2-18 a-f)。

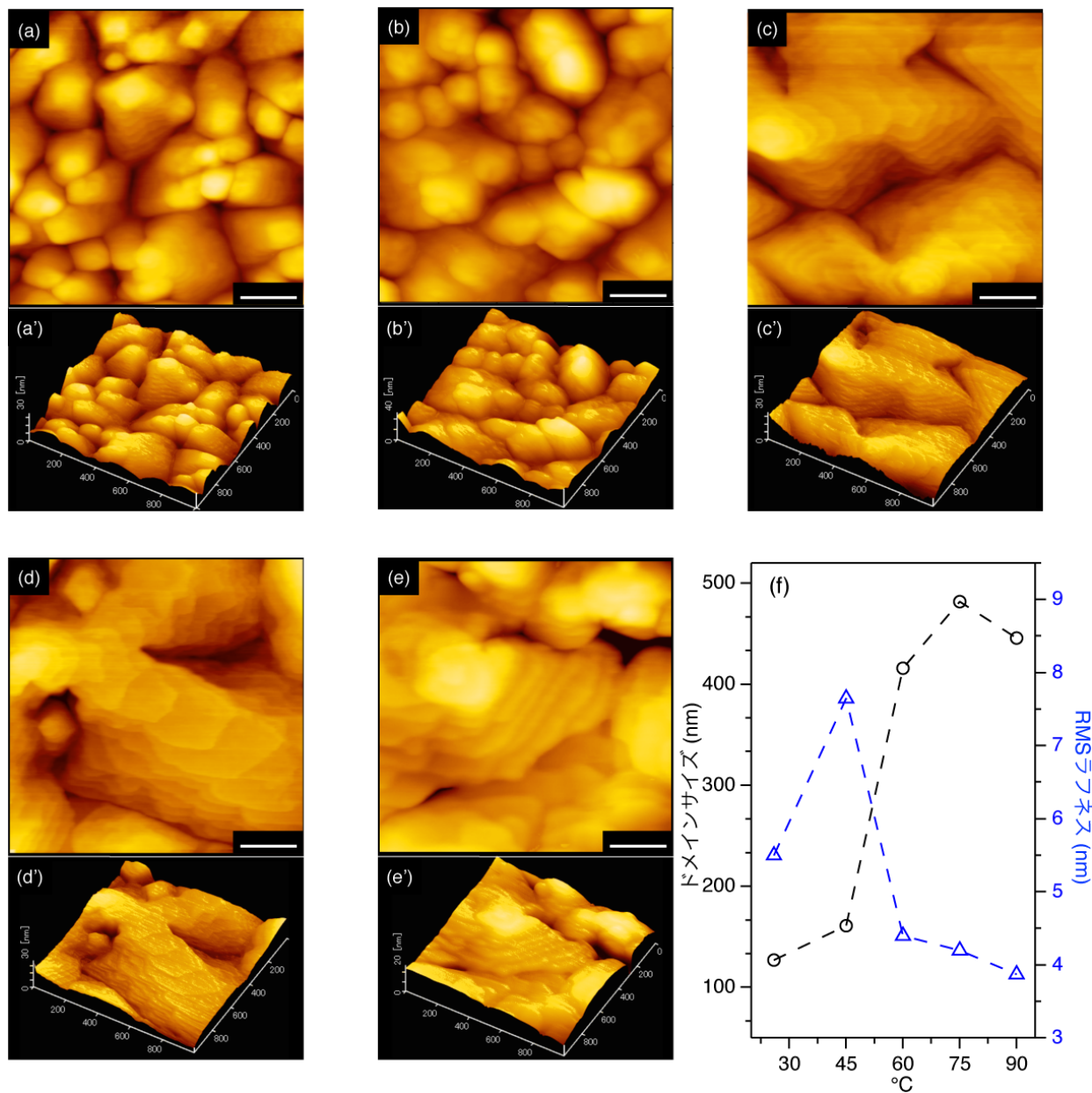


Fig. 2-18. 無磁場下で作製したペンタセン薄膜の AFM 二次元・三次元像. (a)(a') 25 °C. (b)(b') 45 °C. (c)(c') 60 °C. (d)(d') 75 °C. (e)(e') 90 °C. (f) 基板加熱温度に対するドメインサイズと RMS ラフネス変化.

4.7.2 平行場下で作製したペンタセン薄膜

XRD 測定に次いで各基板温度下で作製した基板の表面状態を AFM で観測した($1 \times 1 \mu\text{m}$)。また、測定したドメインのサイズや RMS ラフネスを画像解析から求め、各結果を次にまとめる (Fig. 2-19 a-f)。

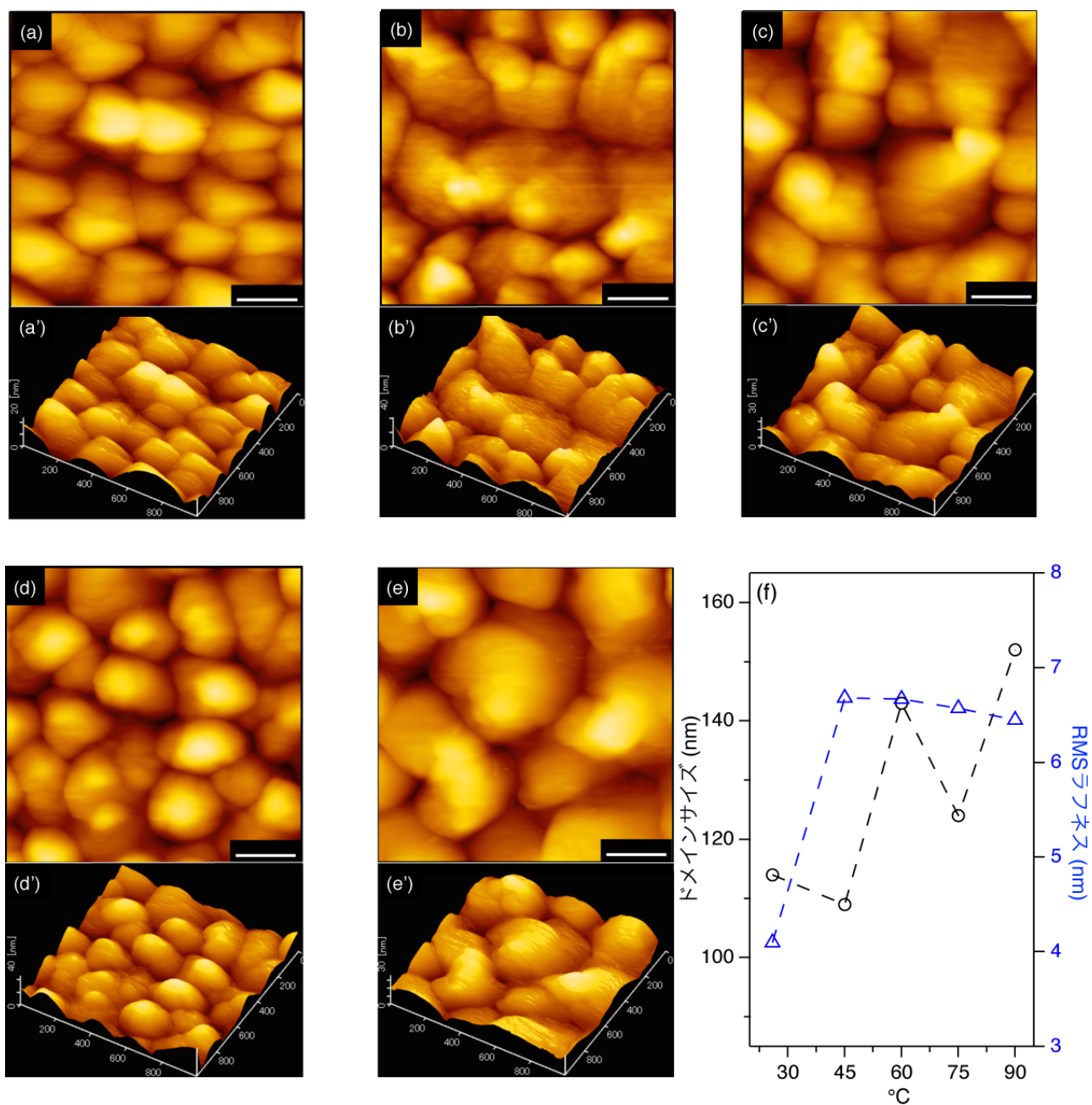


Fig. 2-19. 平行磁場下で作製したペンタセン薄膜の AFM 二次元・三次元像. (a)(a') 25 °C. (b)(b') 45 °C. (c)(c') 60 °C. (d)(d') 75 °C. (e)(e') 90 °C. (f) 基板加熱温度に対するドメインサイズと RMS ラフネス変化.

4.8 FET 特性

4.8.1 無磁場条件

ペンタセン薄膜 15 nm、基板温度 25, 60, 75, 90 °C で試料作製を行ない、FET 特性(出力特性、伝達特性)を測定した。また、伝達特性から閾値、電界効果移動度を求めた(Fig. 2-20, 表. 2-10)

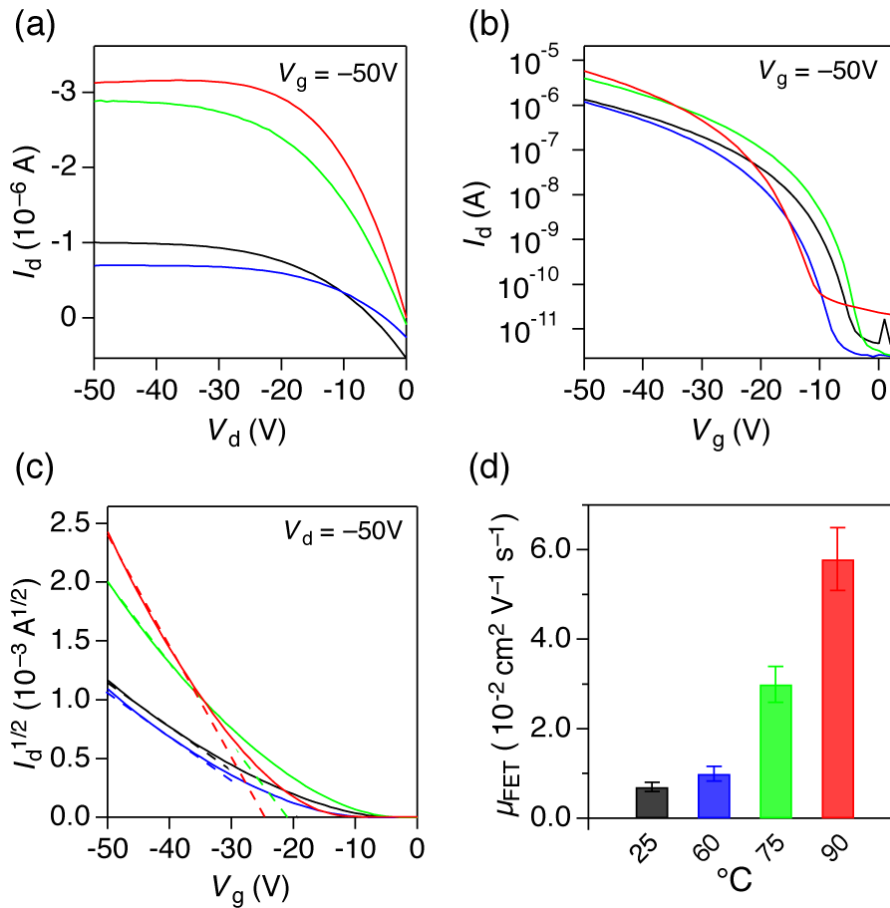


Fig. 2-20. 基板加熱による FET 特性変化(黒: 25 °C, 青: 60 °C, 緑: 75 °C, 赤: 90 °C).

(a) 出力特性. (b) 伝達特性. (c) しきい値. (d) 電界効果移動度.

表 2-10. 無磁場下で作製した FET 素子の各 FET 特性.

基板温度 (°C)	25	60	75	90
μ_{FET} (cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$)	0.007	0.010	0.030	0.058
V_{th} (V)	-13.1	-16.7	-18.2	-15.7

結果として、基板温度を上げていくにつれ出力特性・伝達特性・キャリア移動度全てが向上していく事を見出した。移動度に関しては、25 °C で作製した FET 素子に関して、基板加熱 90 °C で作製した FET 素子は、移動度が約 8 倍向上する結果となった。

4.8.2 平行磁場条件

ペンタセン薄膜 15 nm、基板温度 25, 60, 75, 90 °C で試料作製を行ない、FET 特性(出力特性、伝達特性)を測定した。また、伝達特性から閾値、電界効果移動度を求めた(Fig. 2-21, 表. 2-11)。

結果として、基板温度を上げてても出力特性・伝達特性・キャリア移動度が確認出来なく、基板加熱を行うことで、特性が下がることを見出した。

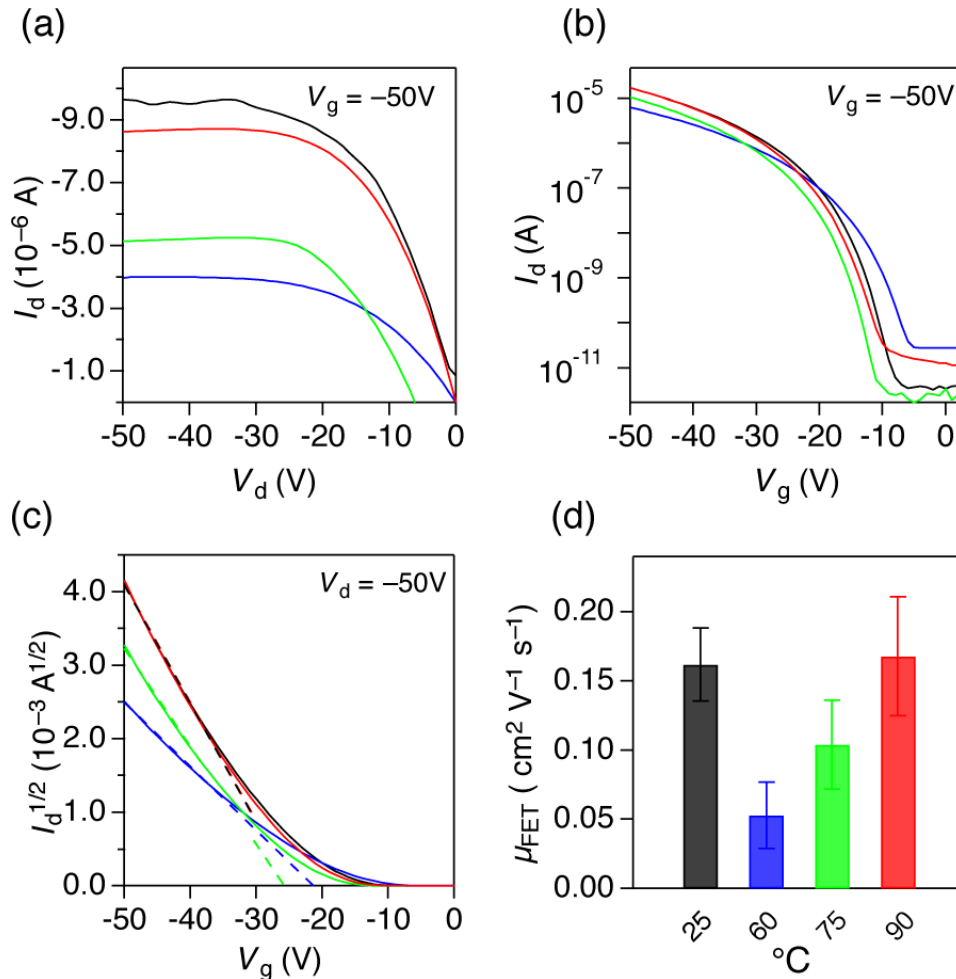


Fig. 2-21. 基板加熱による FET 特性変化(黒: 25 °C, 青: 60 °C, 緑: 75 °C, 赤: 90 °C).

(a) 出力特性. (b) 伝達特性. (c) しきい値. (d) 電界効果移動度.

表 2-11. 平行磁場下で作製した FET 素子の各 FET 特性.

基板温度 (°C)	25	60	75	90
μ_{FET} ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	0.162	0.053	0.104	0.168
V_{th} (V)	-18.6	-18.9	-22.9	-23.2

《参考文献》 -----

- [1] K. Tabata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 043301/1–4.
- [2] Z. Fengjiao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2338–2349.
- [3] L. Fabiola *et al.*, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1257–1264.
- [4] Z. Wang *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, 1300119.
- [5] Y. Li *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2014**, ASAP.
- [6] A. D. Carlo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 263501.
- [7] Y. Zhang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 213304.
- [8] M. Kitamura *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter.* **2008**, *20*. 184011.

5. 考察

5.1 磁場の効果

5.1.1 CuPc

垂直磁場下で有機薄膜を成膜すると、Edge-on 配向性が向上した。ここで、垂直磁場で edge-on 配向性が向上する理由を分子の自由エネルギーと、磁場から受ける回転トルクから考察した。

異方性 ΔK による反磁性分子の回転振動、反磁性の自由エネルギーから考えると、

$$I(d^2\theta/dt^2) = -m\Delta KB^2 \sin 2\theta \dots (12)$$

$$U = -\frac{1}{2}KB^2 \dots (13)$$

と書け、式(8)より異方性エネルギー(磁場配向の与える回転トルク)は

$$\Delta U = -\frac{1}{2}(K_{\parallel} - K_{\perp})B^2 = \frac{1}{2}\Delta KB^2 \dots (14)$$

となる。つまり、外部磁場を印加したとき、磁場を避けるように分子が回転することによって ΔU 分だけ安定な構造をとることを意味している(Fig. 2-22)。

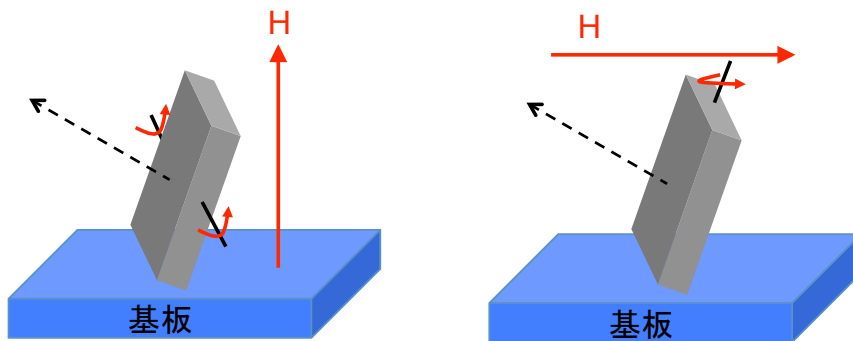


Fig. 2-22. 磁場による分子回転の模式図.

ゆえに垂直磁場で分子に回転トルクを与え、Edge-on 配向をとりやすくなることがわかる。以上の結果、本研究で観測した垂直磁場による Edge-on 配向性の向上という結果の整合性が確認できた。また、それと同時に、垂直磁場印加により FET 特性の閾値も大幅に減少していることが実験結果より分かっている。これらのことから、Edge-on 配向性向上により、電荷注入がスムーズになり(閾値の低下)結果として電流値をはじめ、ホール移動度が向上したということがわかる。

5.1.2 ペンタセン

CuPc 同様、垂直磁場で各 FET 特性が向上した理由は、Edge-on 配向性の向上による閾値の低下が要因と考えられる。次に平行磁場で FET 特性が向上した理由を考察する。

これまでの実験結果より、平行磁場下で作製した試料における Edge-on 配向性や面内の配向性は無磁場下で作製した試料の結果と大きな違いは確認出来なかった。しかし、磁場下で作製した FET 素子においては移動度が約 23 倍とかなり特性が向上している。そこで唯一の違いが観測された表面状態(AFM)に着目した。その理由として、これまでペンタセンのドメインサイズと移動度の研究が多く行われており、それらの間には大きな相関が存在することが報告されているからである^[1-2]。多結晶系における移動度の理論式(15)からも、ドメインの大きさに比例して移動度が向上する事が分かる。

$$\mu = \frac{q\langle v \rangle l}{8kT} \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \dots (15)$$

ここで、 $\langle v \rangle$ は電荷の速度、 l はグレインサイズ、 E_b はグレインバウンダリのエネルギー障壁である。多くの研究において、ドメインサイズのコントロールは、アニールや蒸着速度、蒸着時のガス置換で行っている(Fig. 2-23a)^[1]。また、ドメインサイズが小さくなればなるほど、内部抵抗が向上することも分かっている(Fig. 2-23b)^[2]。

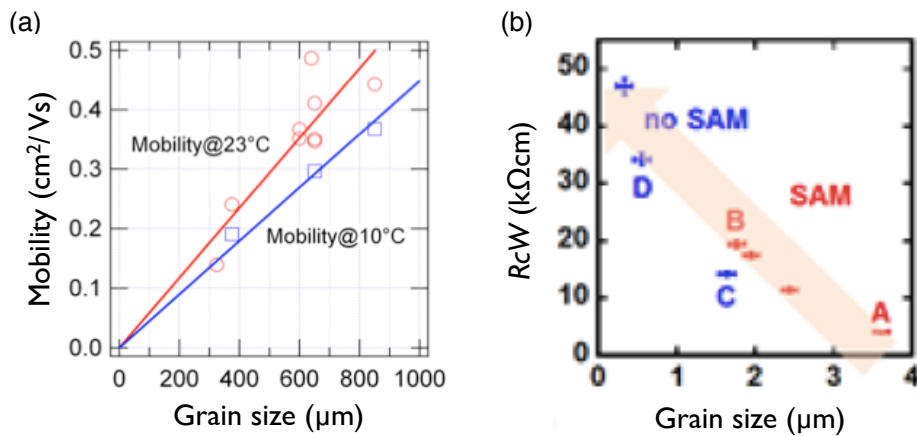


Fig. 2-23. (a) ドメインサイズと移動度の相関. (b) ドメインサイズと内部抵抗の相関.

しかしこれらは、膜厚が 50~100 nm と厚膜のペンタセン表面に対しての研究であり、FET 特性に重要である最表面の議論はされていない。また、Fig. 2-23 と本研究で得られた移動度に整合性が無いことから、厚膜ではなく、3 nm のペンタセン薄膜の AFM 画像から得られた各ドメイン状態から移動度の影響を考察した。

表 8 から各条件下の結果を比較すると、垂直磁場下で作製した試料は、CuPc の時と同様に大きな変化は観測されなかった。しかし興味深い事に、平行磁場下で作製した試料は、ドメインの平均粒径が、無磁場や垂直磁場と比較して大きくなり(71.9→ 99.6 nm)存在する粒子数が減少している(97→ 75)事が分かる。多結晶型トランジスタの主な特性低下の原因はドメイン間のホッピング伝導時の損失であることから、平行磁場印加の際のドメインサイズがおおきくなり、存在粒子数の減少が大きく FET 特性に寄与したと考えられる。また、報告されている移動度より低い値であるのは、FET 素子を作製した際の電極-有機半導体のコンタクト抵抗や、結晶内の分子配向性、結晶ドメイン中の HOMO バンド端揺らぎ等の原因が考えられる^[3-5]。

5.1.3 ホッピング伝導による損失

AFM 測定で得られた①平均粒子径と②粒子数からチャンネルに存在するドメイン数を求める事で、ホッピング伝導の際のみかけの移動度損失(X_{Loss})の算出を試みた(Fig. 2-24, 表 2-13)。ここでチャンネル長は 50 μm である。

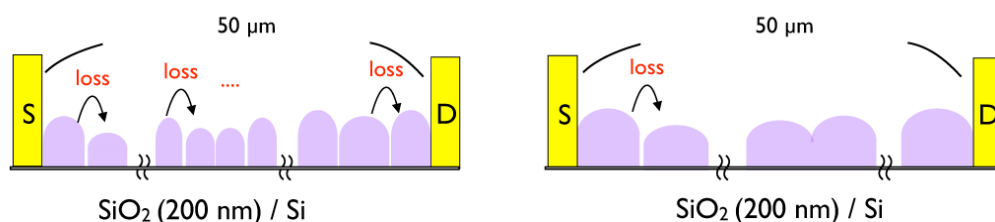


Fig. 2-24. チャンネル間のドメイン数の大小による電荷移動の際の損失頻度イメージ.

表 2-13. AFM 測定における各測定結果とチャンネル間に存在するドメイン数.

	No H	Vertical H (0.5 T)	Parallel H (0.5 T)
①平均粒子径 (nm)	71.9	71.8	99.6
《ドメイン数》	《695》	《696》	《502》
②粒子数 (個)	97	95	75
《ドメイン数》	《492》	《487》	《433》

①まず、結晶性の違いが無い無磁場と平行磁場の平均粒子径から X_{Loss} を計算した。

$$\begin{aligned}\mu_{Parallel\ H} \times X_{Loss}^{193} &= \mu_{No\ H} \\ X_{Loss}^{193} &= \mu_{No\ H} / \mu_{Parallel\ H} \\ X_{Loss} &= 0.983\end{aligned}$$

結果、ドメインの配向性が等しい条件下では、ドメイン間を移動する際の損失が 0.983 という事が明らかとなった。さらに、Edge-on 配向性磁場により向上した垂直磁場と平行磁場の平均粒子径から X'_{Loss} を計算したところ、

$$\begin{aligned}\mu_{Parallel\ H} \times X'_{Loss}^{194} &= \mu_{Vertical\ H} \\ X'_{Loss}^{194} &= \mu_{Vertical\ H} / \mu_{Parallel\ H} \\ X'_{Loss} &= 0.995\end{aligned}$$

と無磁場との比較から得られた値と大きく異なっている。無磁場と垂直磁場の粒子径から求めたチャンネル間のドメイン数は 695, 696 個とほぼ等しい。実際、垂直磁場条件のドメイン数を 695 で計算したところ、同様の $X'_{Loss} = 0.995$ を得た。つまりこの X_{Loss} と X'_{Loss} 差はドメイン内部の結晶性が寄与しているという事が分かる。垂直磁場下で形成したドメイン内の移動度は、無磁場や平行磁場下で形成したドメインと比較して 1.02 倍流れやすくなっているという事が分かる。

②次いで、無磁場と平行磁場の粒子数から X_{Loss} を計算した。

$$\begin{aligned}\mu_{Parallel\ H} \times X_{Loss}^{59} &= \mu_{No\ H} \\ X_{Loss}^{59} &= \mu_{No\ H} / \mu_{Parallel\ H} \\ X_{Loss} &= 0.948\end{aligned}$$

結果、ドメインの配向性が等しい条件下では、ドメイン間を移動する際の損失が 0.948 という事が明らかとなった。さらに、Edge-on 配向性磁場により向上した垂直磁場と平行磁場の平均粒子径から X'_{Loss} を計算した。

$$\begin{aligned}\mu_{Parallel\ H} \times X'_{Loss}^{54} &= \mu_{Vertical\ H} \\ X'_{Loss}^{54} &= \mu_{Vertical\ H} / \mu_{Parallel\ H} \\ X'_{Loss} &= 0.984\end{aligned}$$

結果、こちらも同様に、無磁場との比較から得られた値と大きく異なっており、無磁場下で形成したドメインは1.04倍キャリアが流れやすくなっていることが分かる。

以上の結果より、ドメインの結晶性が同じ条件下でのドメイン間のホッピング損失は0.95~0.98という事を見いだした。また、垂直磁場により結晶性が向上しているドメイン内のキャリアは、無磁場や平行磁場下で形成したドメインよりも1.02~1.04倍流れやすく、見かけのホッピング損失は0.98~0.99ということが分かった(Fig. 2-25)。

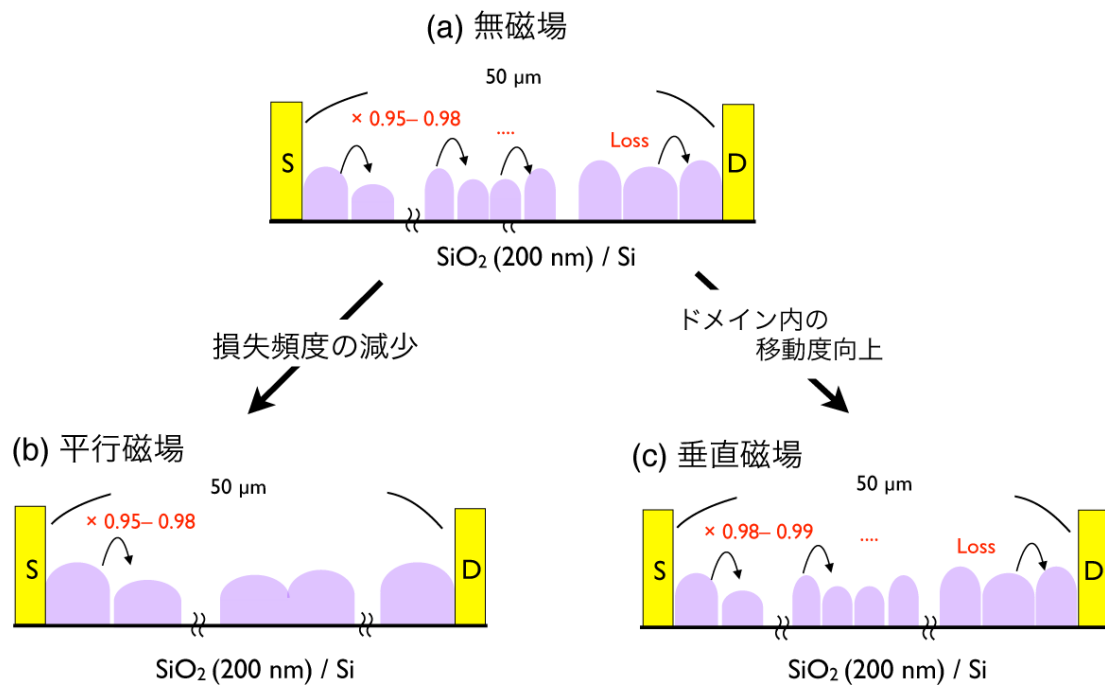


Fig. 2-25. 各磁場下で作製したドメインとホッピング損失の模式図.

《参考文献》

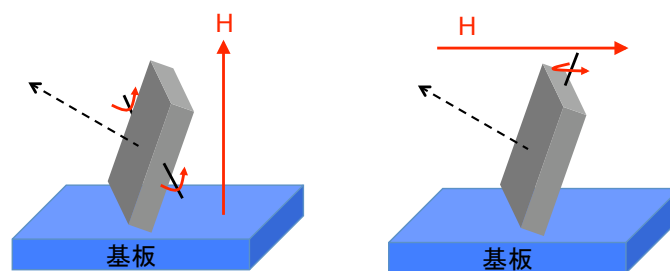
- [1] M. Kitamura *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2008**, *20*, 184011.
- [2] T. Yokoyama *et al.*, *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 041801.
- [3] M. Nakamura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 122112.
- [4] R. Matsubara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 242108.
- [5] N. Ohashi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 162105.

6. 結論と今後の課題

【CuPc】

真空蒸着の際、基板に対して垂直磁場を印加することにより縦の配向性が向上することを見いだした。また、磁場の影響は主に中心金属の d 電子ではなく、 π 電子であることを CuPc、NiPc、H₂Pc の XRD 測定から見いだした。

さらに、垂直磁場(0.5 T)下で CuPc 薄膜を成膜し FET 素子を作製することで、電界効果電荷移動度を無磁場と比較して 2 倍向上させる事に成功した。これは、垂直磁場印加により Edge-on 配向性が向上し、しきい値が大幅に低減することで、ホールの移動がスムーズになり特性改善につながったと考えられる。また、AFM 測定より、表面状態に大きな変化は無く、ドメイン一つ一つの結晶性が向上していることが分かった。本研究は *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 043301 に纏めた。



【ペンタセン】

垂直磁場(0.5 T)下でペンタセン薄膜を成膜し FET 素子を作製することで、電界効果電荷移動度を無磁場と比較して 9 倍向上させる事に成功した。これは、垂直磁場印加により Edge-on 配向性が向上し、しきい値が低減することで、ホールの移動がスムーズになり特性改善につながったと考えられる。さらに、平行磁場(0.5 T)下でペンタセン薄膜を成膜し FET 素子を作製することで、電界効果電荷移動度を無磁場と比較して 23 倍向上させる事に成功した。これは平行磁場印加によるドメインサイズの増大による粒子数低下からホッピングの際の損失確立が低下したものと結論づけられる。また計算結果より、ドメインの結晶性が同じ条件下でのドメイン間のホッピング損失は 0.95~0.98 という事を見いだした。また、垂直磁場により結晶性が向上しているドメイン内のキャリアは、無磁場や平行磁場下で形成したドメインよりも 1.02~1.04 倍流れやすいという事が分かった。本研究は *Thin Solid Films* **2016**, *603*, 408–412. に纏めた。

第三章

【発光性マイクロ共振器としての共役高分子球体】

1. 序論

1.1 自己組織化によるナノ構造構築

近年、ナノテクノロジーの研究が工学、化学、分子生物学、材料化学など様々な分野において進められている。ナノメートルスケールの材料はしばしばバルクの材料は異なる挙動を示す^[1]。例えば、金属を微粒子化し、あるサイズ以下のコロイド溶液とすると、光吸収波長(プラズマ振動数)が長波長側にシフトし、溶液が着色する^[2,3]。これは、ナノ粒子では構成する全原子数に対する表面の原子数の割合が大きくなるため、表面の原子は、結晶内部の原子とは異なる電子状態であることに起因する。さらに、このようなナノ粒子を集積化させることによる材料の高機能化や新規物性の発現に関する研究も盛んに行われている。例えば、ナノサイズの粒子が規則的に並んでいるとブラッグの回折条件を満たす波長の光だけが反射される。それを利用してコロイド結晶センサーや光スイッチ、フォトニック結晶などの研究が進められている^[4-7]。

材料のナノ～マイクロメートルサイズへの微細化にはいくつかの方法があるが、自己組織化により材料を原子/分子レベルから組み上げるボトムアップ法に注目が集まっている^[8-13]。自己組織化とは非常に幅広い概念であり、自然界において様々な場面で見ることができる。たとえば雪の結晶の成長や、生物が DNA を設計図として生体組織を作り出すプロセスなどは自己組織化現象のひとつと捉えることができる^[14,15]。自己組織化現象をうまく利用することにより、数十～数ナノメートルスケールの材料を構築できる。これまでに当研究室では、様々な π 共役系高分子の自己組織化により、直径がサブミクロン～十数ナノメートル程度の非常に形状の整った球状構造体が自己形成することを見いだしている^[8,9]。

1.2 π 共役系高分子

π 共役系高分子は、炭素原子間の一重結合と二重結合が交互に繰り返した π 共役系の分子骨格を有し有機半導体としての優れた電子光機能性を示す有機材料であり導電性高分子とも呼ばれる。導電性高分子は白川らによる金属的な導電率を示すポリアセチレンフィルムの発見に始まる^[16]。ポリアセチレンの導電性は化学ドーピングによるものであり、ドーピングを行う前の高分子は π 共役骨格をもつ有機半導体である。また、薄膜形成が容易であることから、低コストのエレクトロニクス材料として注目されており、高分子 EL 素子、電界効果トランジスタ、太陽電池などへの応用研究が盛んに行われている^[17-20]。

1.3 レーザー発振と Whispering Gallery Mode(WGM)共振器

レーザー(laser)とは、放射の誘導放出による光増幅(light amplification by stimulated emission of radiation)の略称である。レーザーの最も大きな特徴は、周波数・進行方向・位相のいずれかまたは全てが揃っているコヒーレントな波である。レーザーは前述したこの三つの発光現象の内、誘導放出という現象を利用して入射光を増幅させる。吸収されてされる光子の数よりも誘導放出する光子の数が上回る時、レーザー発振する。その為には反転分布状態にする必要がある。

レーザー発振方法として、高屈折率な材料で構成する球体(キャビティ)などの内部で光を全反射させて閉じ込め増強発光させる Whispering Gallery Mode(WGM)共振器が挙げられる。原理としては、球内部において球面に沿う方向に放射もしくは導波路で導入した光が球体内部で全反射を繰り返し、外に出ることなく球の最大直径を周回する(Fig. 3-1)。そして周回の際、1周旋回したところで光の位相が一致する場合に光波が強め合い、それ以外のところでは弱めあう。このような干渉による光強度の増強現象をWGM共振と呼び、WGM共振器から発生しする発光をWGM発光と呼ぶ^[21-25]。WGM発光の条件は、

$$h\pi d = n\lambda \dots (16)$$

で表される。ここで、 h はキャビティ(球体)の屈折率、 d は球体の直径、 n は整数、 λ は発光波長を表す^[26]。WGM発光は特定の位相の揃う波長のみ共振し強め合うことから、レーザー発振に向けた研究が活発に行われている^[27-29]。

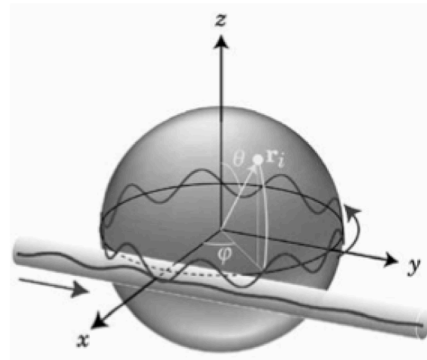


Fig. 3-1. WGM 共振と伝播の模式図.

これまでに無機材料からなるマイクロ球体やマイクロディスク、蛍光色素を添加した高分子や液晶球体、液滴などからの WGM 発光およびレーザー発振に関する研究が報告されてきた(Fig. 3-2 a-b)。しかし、これらの研究にはいくつかの課題が存在する。例えば、無機材料であるシリコンからなるマイクロディスクの場合、光を導波路で導入したり、精密な微細加工技術の必要性であったり、基板の組成に大きく影響されることがある^[29]。また、高分子材料であるポリスチレンビーズ等からの WGM 発光はそれ自身が発光特性を有しないため、発光部位としての色素を添加する必要がある^[30]。

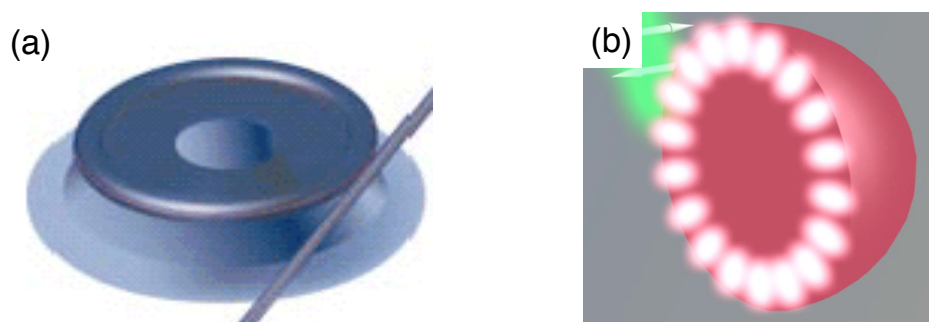


Fig. 3-2. WGM 共振器の例.(a)Si マイクロディスクと(b)色素ドーブポリスチレンビーズ.

1.4 本研究の目的

そこでもし、発光特性を持ち電荷注入が可能な π 共役系高分子で光の閉じ込めを可能とする球状構造体を作製できれば、電力駆動型の WGM 発光 EL 素子やレーザー発振素子の実現が期待できる (Fig. 3-3 a-b)。そこで私は、多くの課題が残る WGM 発光研究において発光特性と導電性を併せもつ π 共役高分子からなる球体からの WGM 発光やレーザー発振を目標とし、自己集合化球体の発光特性に注目し研究を進めた。

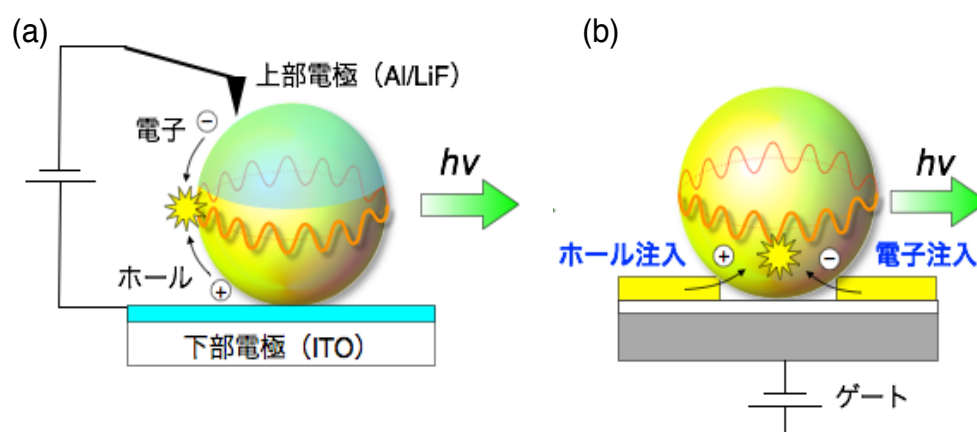


Fig. 3-3. (a)レーザー励起と(b)電界駆動による WGM 共振発光の模式図.

《参考文献》-----

- [1] 岩村修(監修)、廣瀬千秋(翻訳) ナノ粒子科学 NTS 社.
- [2] S. Link *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 4212.
- [3] S. Link *et al.*, *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 8410–8426.
- [4] Y. Huang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17053.
- [5] J. D. Forster *et al.*, *ACS Nano.* **2011**, *5*, 6695.
- [6] J. T. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6117–6120.
- [7] D. G. Rowe, *Nat. Photonics.* **2013**, *3*, 551–553.
- [8] T. Adachi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 870–876.
- [9] L. Tong *et al.*, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3583–3587.
- [10] H. Qi *et al.*, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 675–678.
- [11] Z. Xiao *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1581–1588.
- [12] M. Pang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10234–10237.
- [13] J. Kim *et al.*, *ACS Nano.* **2013**, *7*, 9122–9128.
- [14] J. P. Turner *et al.*, *ACS Chem. Neurosci.* **2014**, *ASAP*.
- [15] Y. Zhao *et al.*, *Langmuir* **2013**, *ASAP*.
- [16] H. Shirakawa *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 579.
- [17] W. H. Koo *et al.*, *Nature Photon.* **2010**, *4*, 222–226.
- [18] S. J. Baek *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 3606–3610.
- [19] H. Xu *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *ASAP*.
- [20] C. C. Chen *et al.*, *ACS Nano.* **2012**, *6*, 7185.
- [21] A. B. Matsko *et al.*, *IPN Prog. Rep.* **2005**, *42–162*, 1–51.
- [22] S. M. Spillane *et al.*, *Nature.* **2002**, *415*, 621–623.
- [23] D. K. Armani *et al.*, *Nature.* **2003**, *421*, 925–928.
- [24] C. E. Finlayson *et al.*, *Semicond. Sci. Technol.* **2006**, *21*, L21–L24.
- [25] X. F. Jiang *et al.*, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, OP260–OP264.
- [26] M. Kuwata-Gonokami *et al.*, *Opt. Lett.* **1995**, *20*, 2093–2095.
- [27] V. G. Kozlov *et al.*, *Nature.* **1997**, *389*, 362–364.
- [28] I. D. W. Samuel *et al.*, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1272–1295.
- [29] K. J. Vahala, *Nature.* **2003**, *424*, 839–846.
- [30] H. Uoyama *et al.*, *Nature.* **2012**, *492*, 234–240.

2. 実験方法

2.1 本研究で使用した化合物、材料

第3章で使用した化合物、試薬、を表3-1, 3-2に示す。

表 3-1. 第3章で使用した化合物.

化合物名	構造式	購入/入手元
F8TMT2 poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(3,3',4,4'-tetramethylbithiophene-2,5'-diyl)]		神原・桑原研究室より提供
2,7-CTMT2 poly[(<i>N</i> -octadecylcarbazol-2,7-diyl)- <i>alt</i> -(3,3',4,4'-tetramethylbithiophene-2,5'-diyl)]		神原・桑原研究室より提供
PTTMT2 poly[(<i>N</i> -(2-ethylhexyl)phenothiazine-3,7-diyl)- <i>alt</i> -(3,3',4,4'-tetramethylbithiophene-2,5'-diyl)]		神原・桑原研究室より提供
AZO-ANI poly[<i>N</i> -(4-octylphenyl)iminoazobenzene-4,4'-diyl]		神原・桑原研究室より提供

表 3-2. 第3章で使用した試薬.

品名	購入元
クロロホルム CHCl ₃ (蛍光分析用特製試薬)	ナカライテスク株式会社
メタノール MeOH(高速液体クロマトグラフ用)	ナカライテスク株式会社

2.2 蒸気拡散法による π 共役系高分子球体の作製

本研究では高分子球体作製法として蒸気拡散法を用いた。方法としては、サンプル瓶(小: 5 mL)の中に、良溶媒に溶解した共役系高分子溶液 2 mL(濃度 1 mg/mL)を入れる。サンプル瓶(大: 50 mL)に貧溶媒 5 mL を入れる。サンプル瓶(大)にサンプル瓶(小)を入れた後、サンプル瓶(大)を密閉する。恒温槽で 25 °C に保ちながら 3 日間静置する。それぞれの溶媒が蒸発し、徐々にサンプル瓶(小)内の貧溶媒の割合が大きくなる。結果、溶解度が徐々に低下し、溶解していた共役系高分子がゆっくりと析出し沈殿を生じる。球体を形成する溶媒の組み合わせは多くあるが、本研究では良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタノールを用いた(Fig. 3-4)^[1,2]。

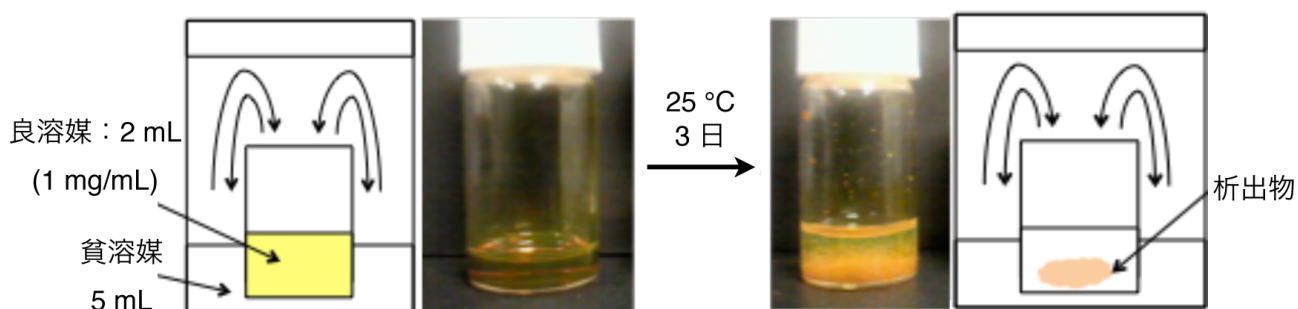


Fig. 3-4. 蒸気拡散法による高分子の自己集合化の模式図.

2.3 本研究で使用した装置

第 3 章で使用した装置に関する情報を表 3-3 に示す。

表 3-3. 第 3 章で使用した装置.

装置名・モデル	製造業者
恒温槽 EC-40R	アズワン株式会社
光学顕微鏡 VH-S5, VH-Z250R	株式会社キーエンス
走査型電子顕微鏡 JSM-5610	日本電子株式会社
集積イオンビーム Helios NanoLab DualBeam	FEIC
スピncerター 1H-D7	ミカサ株式会社
X線電子分光分析法 JPS 9010 TR	日本電子株式会社
分光エリプソメトリー M-2000	J.A.Woollam Co., Inc.
微小領域蛍光発光 Nano 250	Opto Science, Inc
真空蒸着器 SVC-700TMSG/7PS80	サンヨー電子株式会社

2.3.1 微小領域蛍光発光(μ -PL)

一般的な発光特性評価は試料全体からの発光スペクトルを測定するのに対し、 μ -PLは照射光をレンズで絞り局所的な発光特性評価を行う。本測定では、光学顕微鏡で試料の位置合わせをし、405 nmのCWレーザーを試料上部から照射する。その際にスポットサイズを500 nmまで集光することで、局所的な発光特性を観測する(Fig. 3-5)。試料から発生した光をCCDカメラと分光器で解析する。本測定はドイツのDuisburg-Essen大学Axel Lorke研究室で測定した。

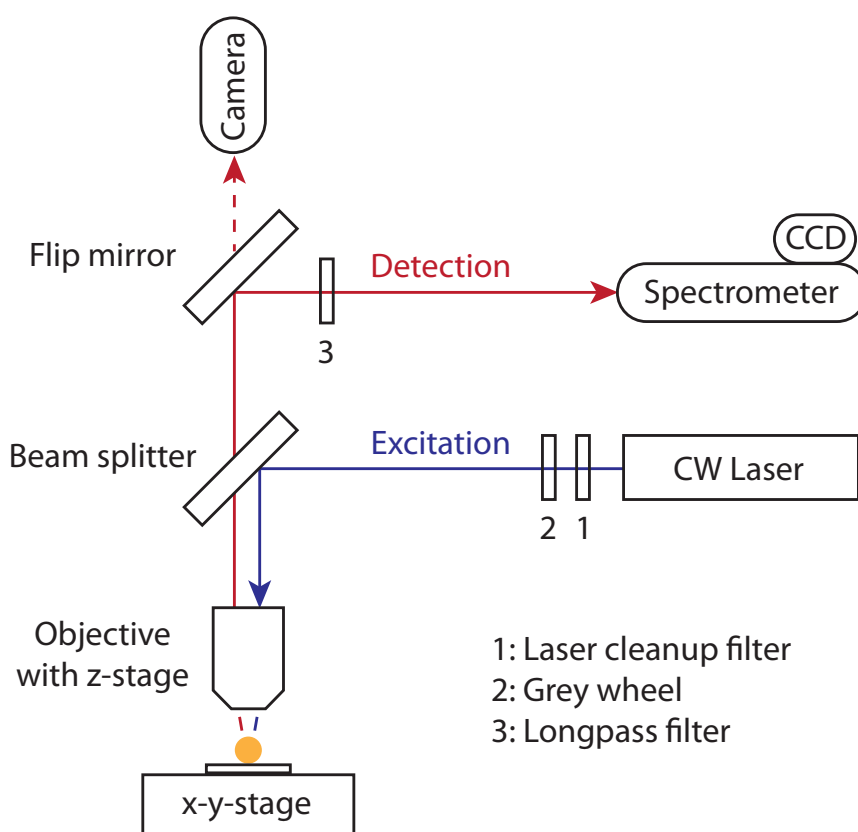


Fig. 3-5. μ -PL 装置の概略図.

《参考文献》

- [1] T. Adachi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 870–876.
[2] L. Tong *et al.*, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 3583–3587.

3. 結果と解析

3.1 π 共役高分子の自己組織化によって形成する球体

蒸気拡散法で用いた分子は F8TMT2($M_n = 31800$, $M_w/M_n = 2.46$)、2,7-CTMT2($M_n = 26000$, $M_w/M_n = 2.76$)、PTTMT2($M_n = 21000$, $M_w/M_n = 2.82$)、AZO-ANI($M_n = 18900$, $M_w/M_n = 2.31$)である。作製した沈殿物をシリコン基板に滴下し、真空引きをして乾燥させ基板上に固定する。その後、チャージアップを防ぐ為に金をスパッタした後、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した(Fig. 3-6)。

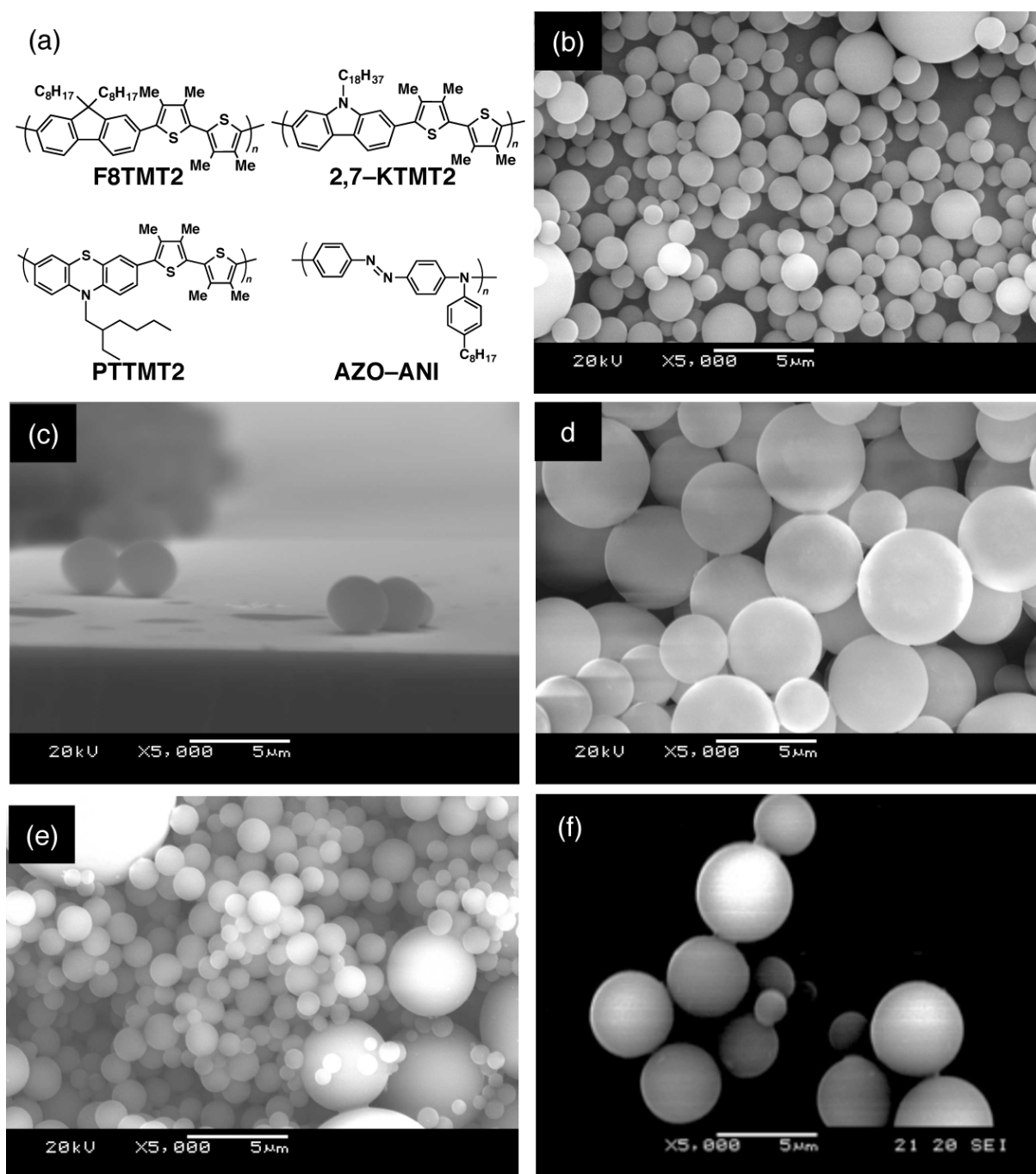


Fig. 3-6. (a)自己集合化で用いた π 共役系高分子と作製した SEM 画像(倍率 5000 倍).
(b)F8TMT2.(c)F8TMT2 の斜観察.(d)2,7-CTMT2.(e)PTTMT2.(f)AZO-ANI.

SEM 画像(基板に対し垂直・上方向からの観察)より確かに自己集合化により π 共役高分子は球体を形成することが分かる(Fig. 3-6c)。

さらに、自己集合化高分子球体の内部構造を知る為に、FIB で作製した球体の切片の TEM 観察を行った(断面透過電子顕微鏡測定：XSTEM 測定)。試料の作製法としては、球体をプラチナで被覆した後、イオンビームでエッチングし球体の切片を作製していく。その切片を TEM 測定を行うことで、球体内部構造を観察した。観察は F8TMT2 球体で行った。結果として、球体内部構造は高分子が充填されている状態で集合化していることを明らかにした(Fig. 3-7 a-d)。

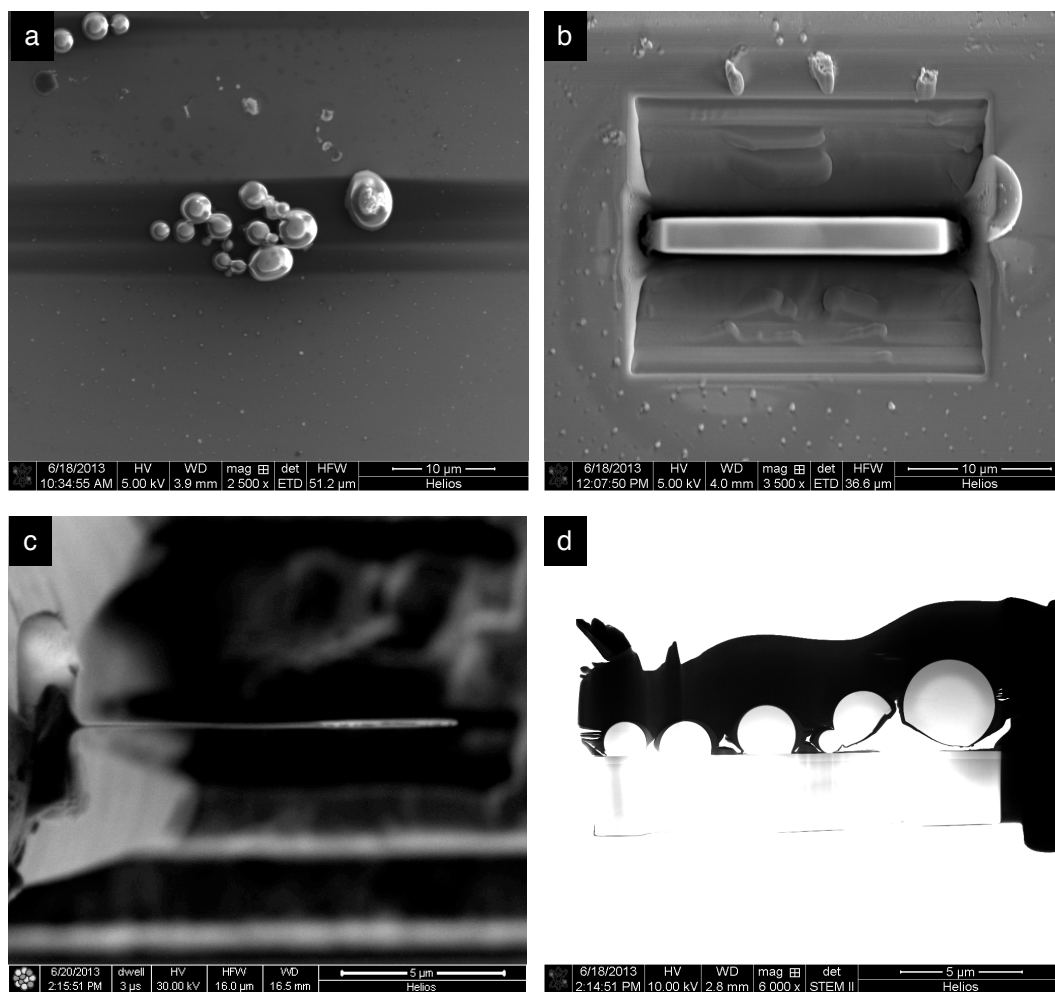


Fig. 3-7. XSTEM 試料作製のプロセス. (a)SEM を用いて超薄切片観察する球体を選択. (b)(c)プラチナの球体の被覆とイオンエッチングによる試料の切り出し. (d)F8TMT2 の STEM 像.

3.2 π 共役高分子の屈折率

WGM 共振発光させるには、キャビティ内部に全反射をさせ光を閉じ込める必要があり、キャビティの屈折率が重要な要因となる^[1,2]。分光エリプソメトリーを用いてポリマーの屈折率を測定した。試料作製としてポリマーの膜を石英基板上に成膜した。分光エリプソメトリーの試料は表面が平滑な厚膜である必要がある。スピコート法やドロップキャスト法だと薄膜や不均一な膜になってしまう。そこで、溶媒雰囲気下のシャーレ中で石英基板上にポリマー溶液ドロップキャストしゆっくり成膜することで均一な厚膜を作製した(Fig. 3-8)。作製した膜厚は触針段差計で3点測定し、平均を膜厚とした。得られた各膜厚を表 3-3 にまとめる。

表 3-3. 各ポリマー塗布膜の膜厚.

化合物名	膜厚 (μm)
F8TMT2	65.6
2,7-CTMT2	38
PTTMT2	89.5
AZO-ANI	30.53

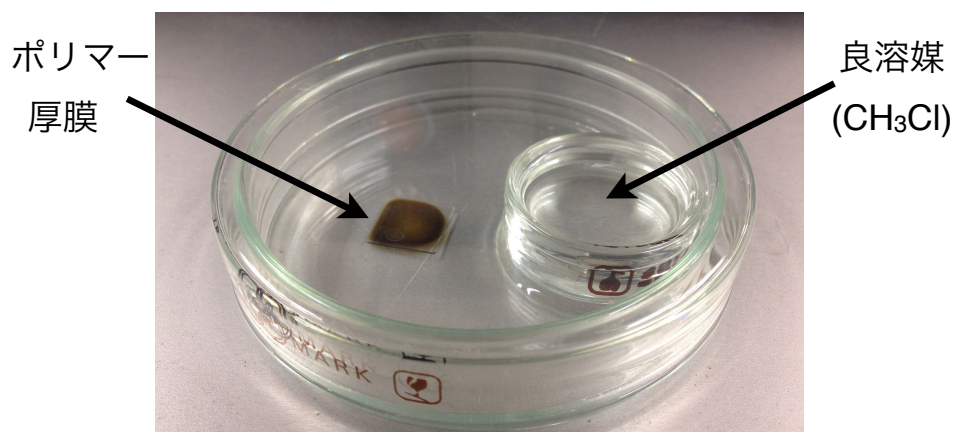


Fig. 3-8. 厚膜の試料作製法.

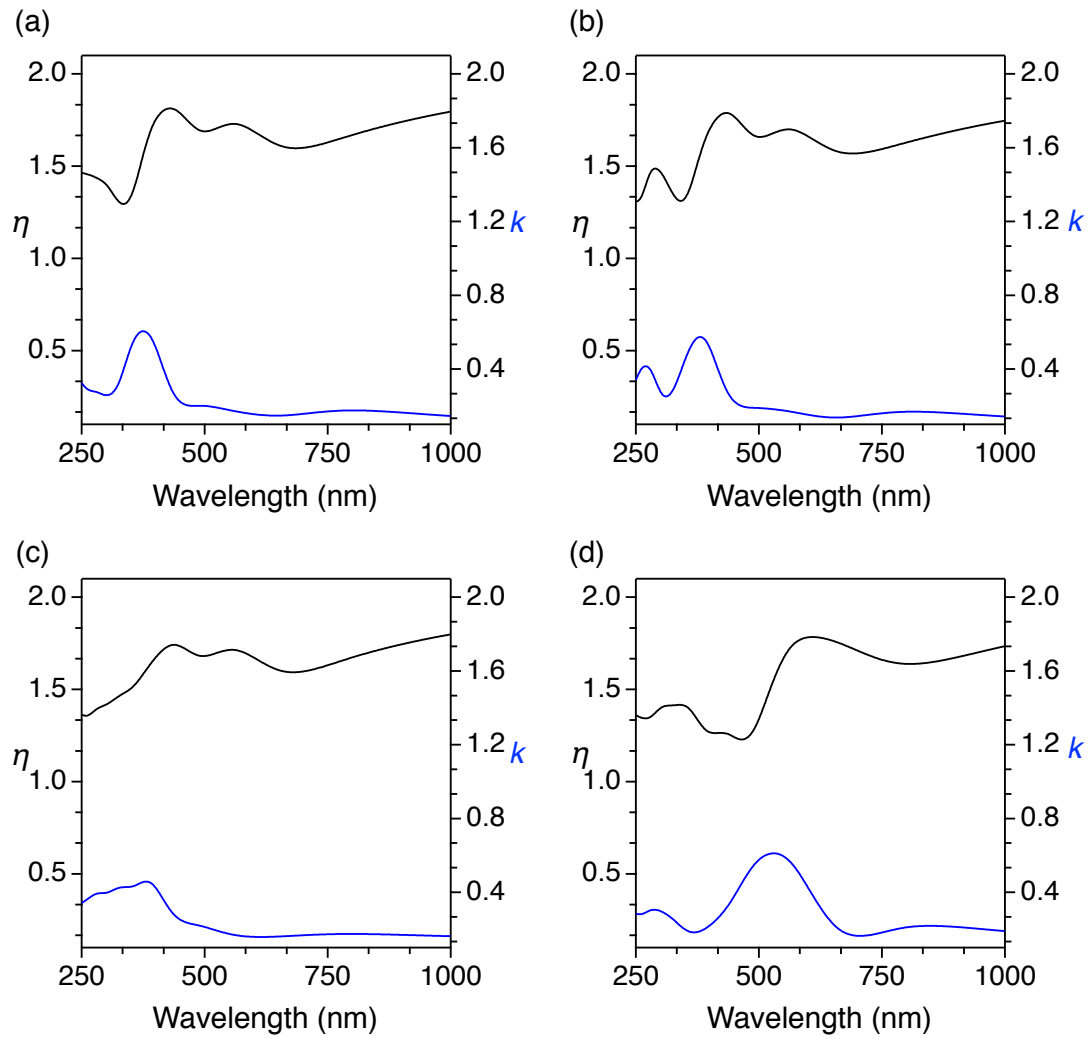


Fig. 3-9. 各ポリマーの屈折率 η (黒)と消衰係数 k (青).

(a)F8TMT2. (b)2.7-KTMT2. (c)PTTMT2. (d)AZO-ANI.

結果、各ポリマーの屈折率は 1.6-1.8 と高い屈折率を持つことが明らかとなった(Fig. 3-9)。これは、各ポリマーが π 共役系を有する事が理由として挙げられる。

3.3 発光特性

3.3.1 球体形成による特異な発光特性(F8TMT2)

SEM 画像の様な球体の集まった(バルク)状態と薄膜状態の発光スペクトルを測定した。すると、バルク状態とポリマー薄膜状態との発光スペクトルの形状は同様のなだらかな発光スペクトルを示すことが分かった(Fig. 3-10 a)。

次に球体 1 粒からの発光特性測定を目的として、球体を基板に分散した状態に固定するために、球体分散溶液(F8TMT2)をスピコート法を用いて SiO₂(200 nm)/Si 基板に成膜した。光学顕微鏡像から、球体が分散した状態に基板に存在することが分かる(Fig. 3-10 b)。

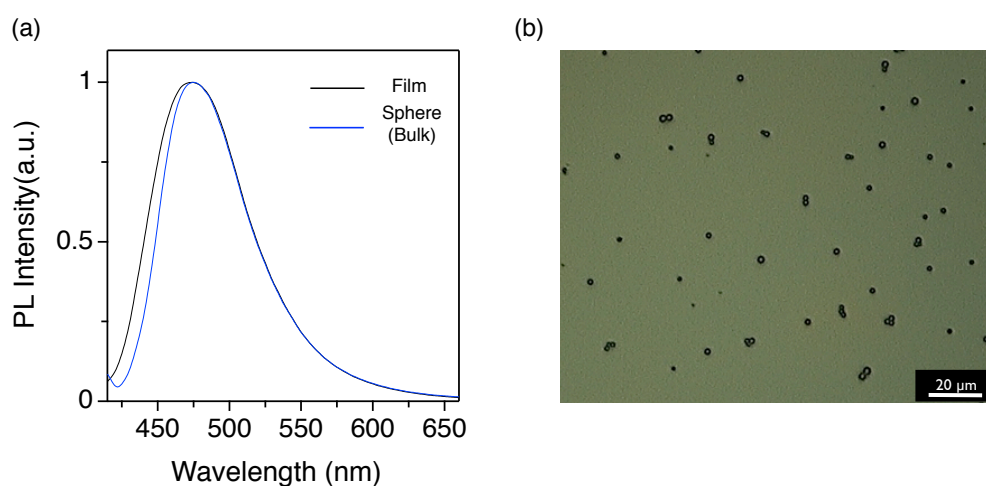


Fig. 3-10. (a)F8TMT2 薄膜(黒)と球体の集まったバルク状態(青)の発光スペクトル.
(b)分散球体の光学顕微鏡像.

この球 1 粒に対し波長 405 nm、スポットサイズ 500 nm のレーザーで球体の端部分を照射し、発光特性を測定した(Fig. 3-11 a)。すると興味深いことに、直径が 2.6 μm の球からは、明らかに周期的な間隔で鋭いスパイクを伴う発光が、ブロードなスペクトルにオーバーラップして観測された(Fig. 3-11b)。

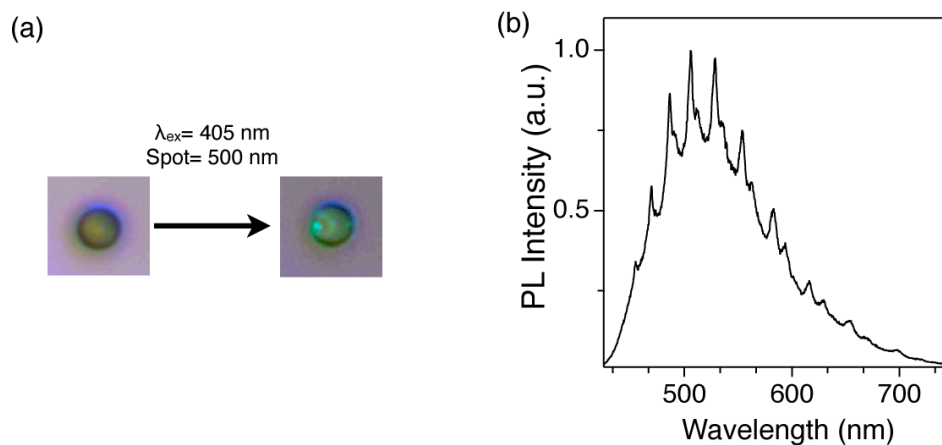


Fig. 3-11. F8TMT2 球体一つの(a)光学顕微鏡像と(b)直径 2.3 μm の発光スペクトル.

ポリマー2-4 についても同様の結果を得た(Fig. 3-12 a-d)。これらのシャープな発光は、球内部で全反射しながら閉じ込められた光の干渉による、いわゆる WGM 発光と考えられる。分光エリプソメトリー測定から共役系高分子は、発光波長領域における屈折率(η_{Polymer})が 1.6–1.8 程度と、空気の屈折率(n_{Air})に対してかなり大きいことから、球内部において球面に沿う方向に発生した発光は全反射が可能となり、外に出ることなく球の最大直径を周回する。ちょうど1周旋回したところで光の位相が一致する場合に光波が強め合い、それ以外のところでは弱めあう。このような干渉の結果、スペクトルに先鋭なピークが出現すると考えられる。

WGM 共振発光であるとする、干渉の条件式は式(1)で示される。観測したスペクトルは周期的に複数の鋭いピークが存在するため式(1)では対応しきれない。そこでより高次の理論式を用いて理論フィッティングを行った^[3]。導入した理論式は、光路長の異なる TE モードと TM モードの条件式である(Fig. 3-13, 式. 17-18)。

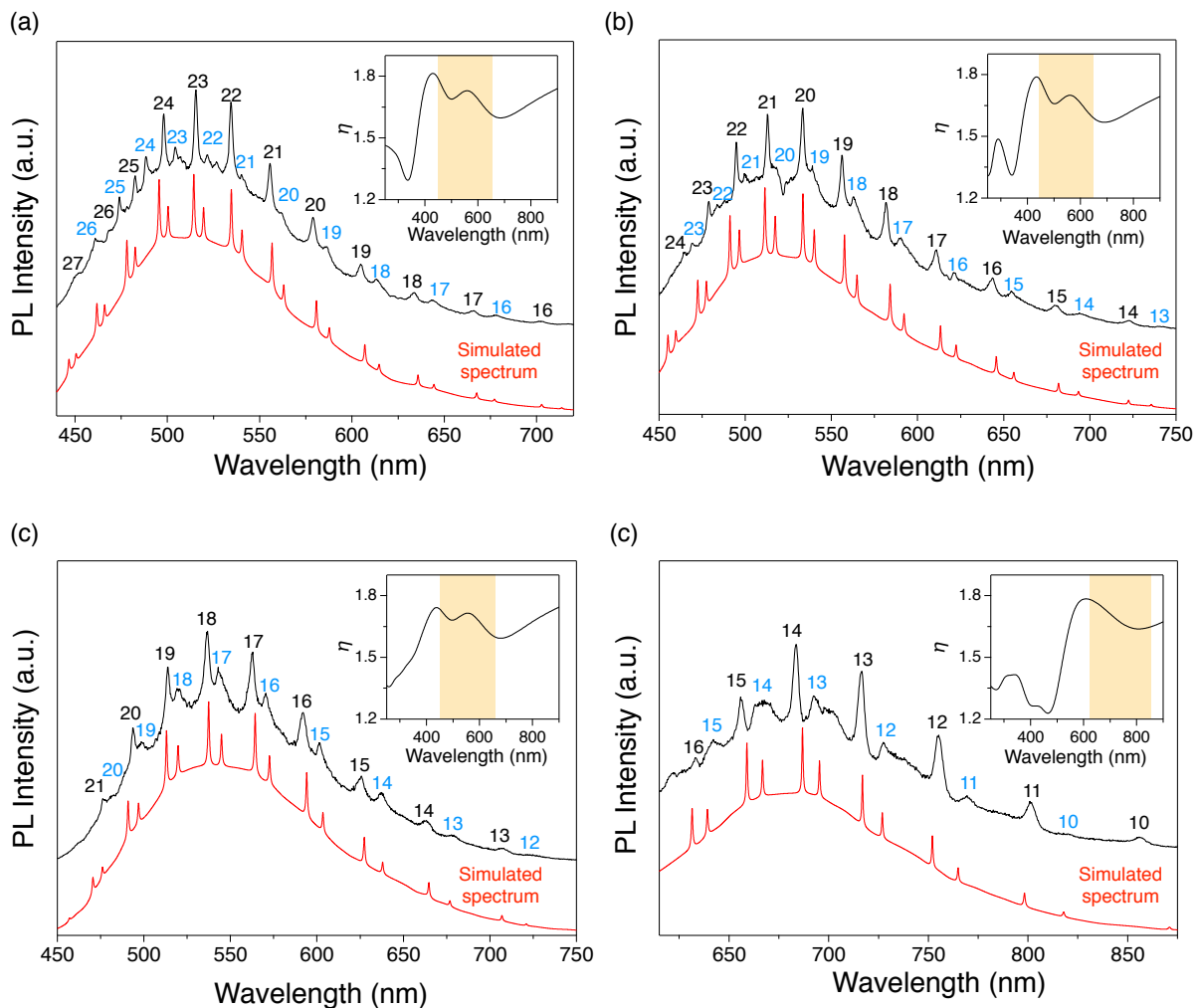


Fig. 3-12. 理論計算(赤)と実測値(黒)の比較と屈折率(inset).

(a)F8TMT2 (2.6 μm). (b)2,7-CTMT2 (2.4 μm). (c)PTTMT2 (2.4 μm). (d)AZO-ANI (2.4 μm).

また、理論計算の際には分光エリプソメトリーで測定した各ポリマーの発光波長の屈折率の実部を用いている。F8TMT2・2,7-CTMT2・PTTMT2 は各波長の屈折率を用い、AZO-ANI については屈折率の平均値を用いた。結果、全てのポリマー球体において、得られたスペクトルとシミュレーションとの間に非常に整合性があることが分かり、確かに今回観測したスペクトルは WGM 共振発光であることを明らかにした。今回、屈折率の実部のみで計算を行なったのは、対応する消衰係数が十分に小さいためである。

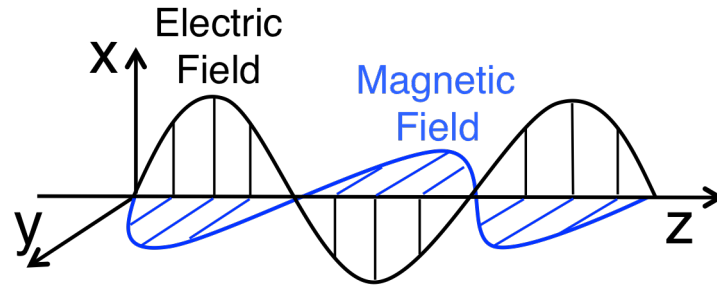


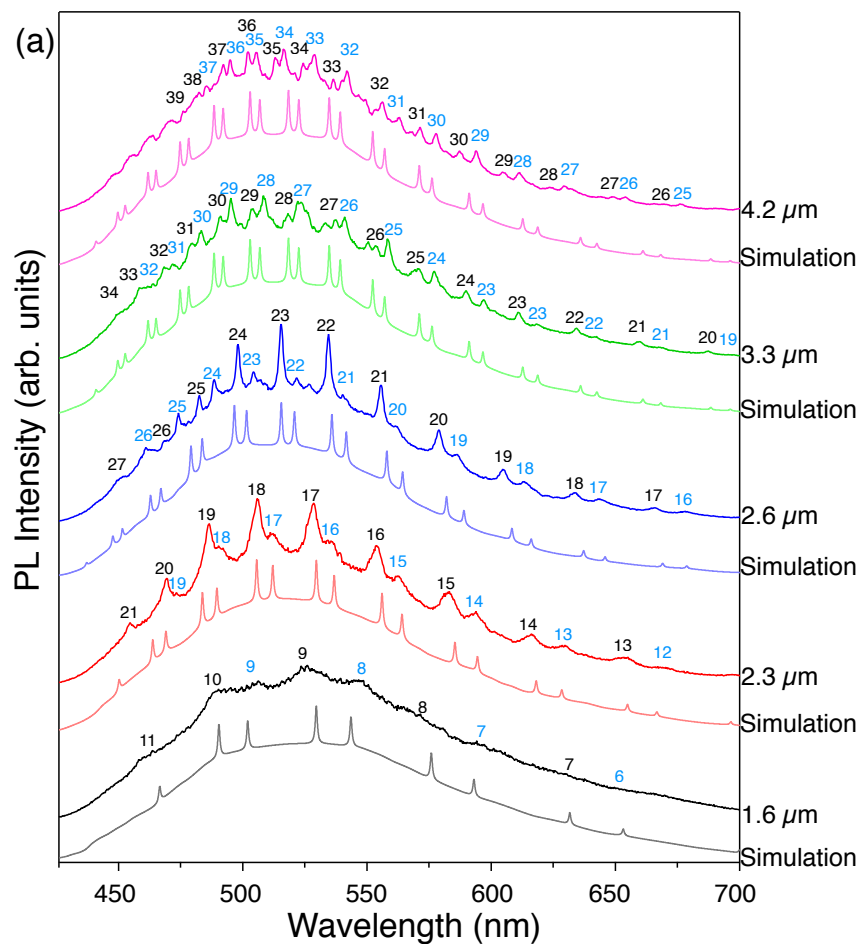
Fig. 3-13. 光の成分の模式図.

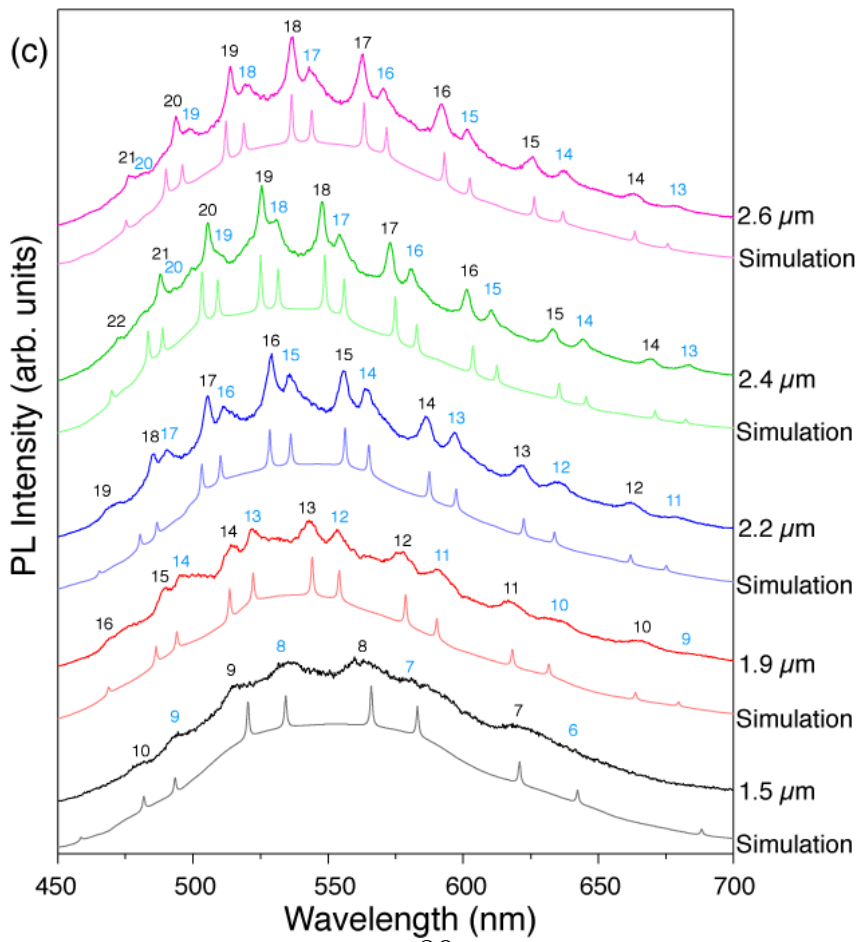
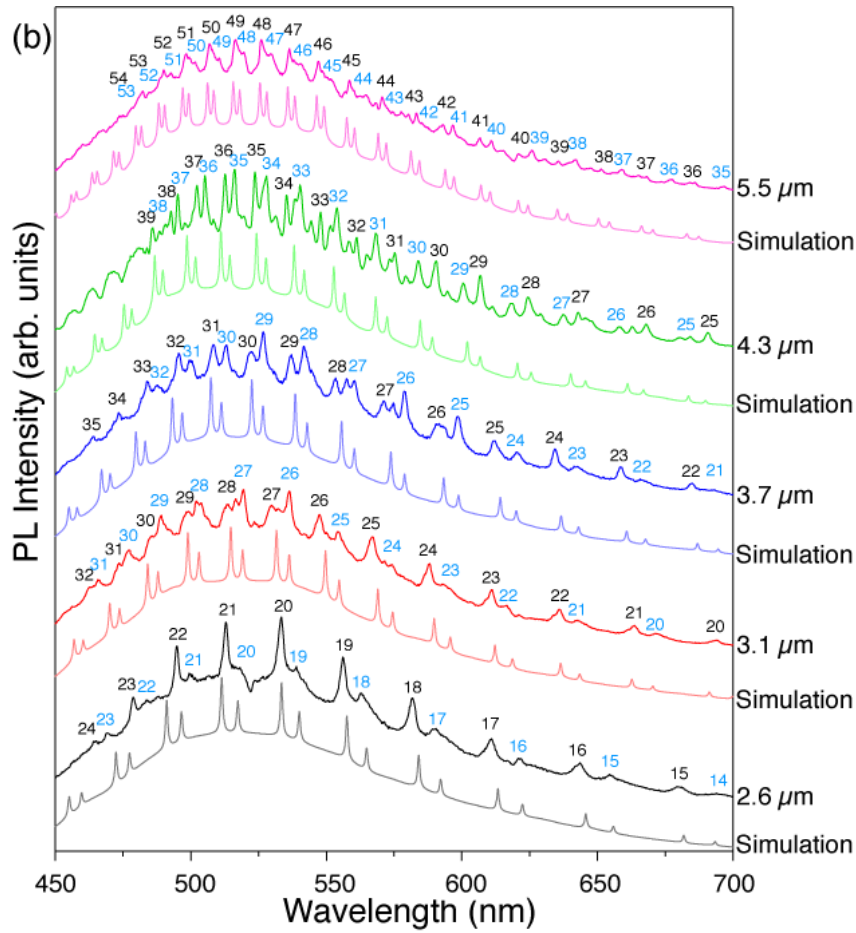
$$\omega_n^E = \frac{c}{a(\epsilon\mu)^{1/2}} \left[n + 1/2 + 1.85576(n + 1/2)^{1/3} - \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\epsilon\mu}{\epsilon\mu - 1} \right)^{1/2} + \frac{3}{10\sqrt[3]{4}} 1.8557^2 (n + 1/2)^{-1/3} - 1.8557(n + 1/2)^{-2/3} \frac{\epsilon^{3/2}}{3\sqrt[3]{2}(\epsilon - 1)^{3/2}} \right] \quad \dots(17)$$

$$\omega_n^H = \frac{c}{a(\epsilon\mu)^{1/2}} \left[n + 1/2 + 1.85576(n + 1/2)^{1/3} - \frac{1}{\mu} \left(\frac{\epsilon\mu}{\epsilon\mu - 1} \right)^{1/2} + \frac{3}{10\sqrt[3]{4}} 1.8557^2 (n + 1/2)^{-1/3} - 1.8557(n + 1/2)^{-2/3} \frac{3\epsilon - 2}{3\sqrt[3]{2}\sqrt{\epsilon}(\epsilon - 1)^{3/2}} \right] \quad \dots(18)$$

3.3.2 発光特性の粒径依存性

ポリマー1に関して様々な粒径について同様の発光特性測定を行った結果、直径が $1.6 \mu\text{m}$ の球においては、若干のショルダーを伴うものの、ブロードな発光スペクトルを示した。一方、粒径が大きくなるにつれ、スパイクの間隔が狭くなり、スパイクが密集したスペクトルへと変化することを見出した。同波長付近にある指数 n (波の数)に着目すると、指数が大きくなっていることが分かる。これは粒径が大きくなることで条件式の左辺(光路長)が長くなり、球体に入る波の数が増えた為である。この結果は、WGM 発光の性質であるため、今回観測した特異な発光現象が WGM 発光である裏付けとなった。また、ポリマー2-4 においても同様の発光特性挙動を示した(Fig. 3-14 a-d)。





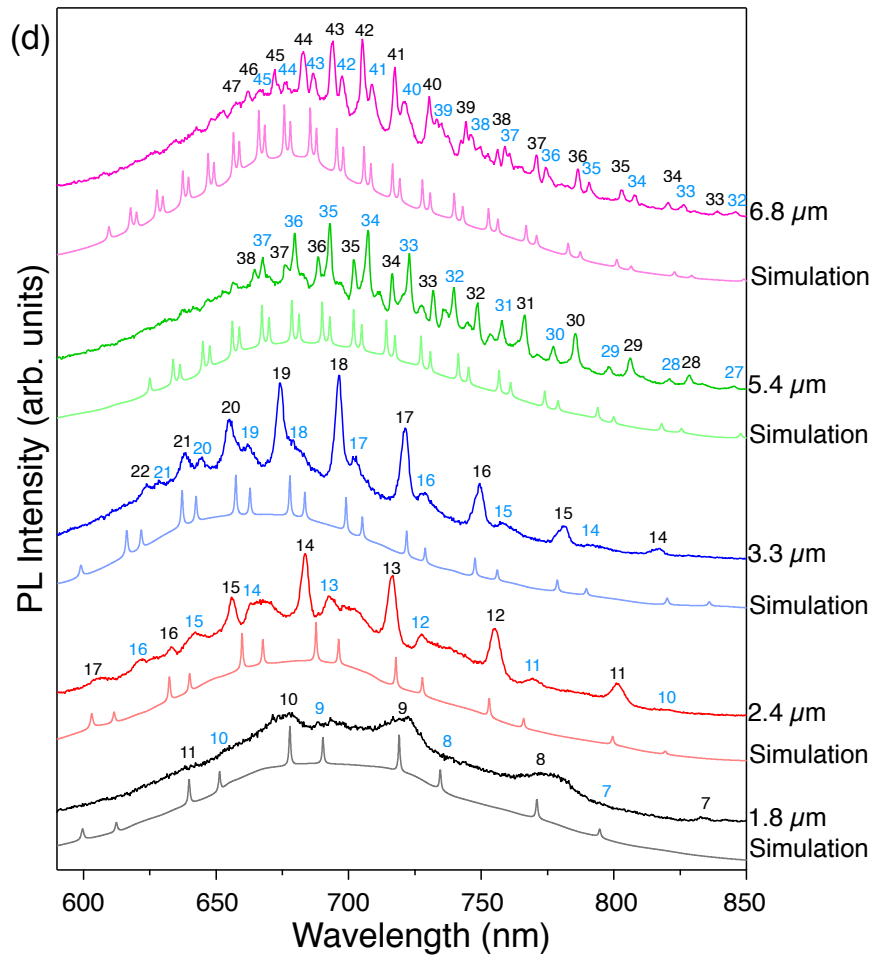


Fig. 3-14. 粒径による WGM 発光特性と理論フィッティング.

(a)F8TMT2. (b)2,7-CTMT2. (c)PTTMT2. (d)AZO-ANI.

3.4 発光特性のレーザー励起位置依存性

この発光が WGM 発光であるという証拠は、励起光照射位置依存性からも確認できる。球体の頂点近傍に照射した場合、発光が球内部を巡回すると必ず基板との接地部位を通過する(Fig. 15a)。基板表面である SiO₂は屈折率(η_{SiO_2})が 1.5 程度と、ポリマーの屈折率に近い為、この部分から光がリークしてしまい、結果として光は巡回を妨げられはっきりとしたピークを持たないブロードなスペクトルとなる。一方、球のエッジ部分を励起した場合、基板との接地方向に向けて巡回した光はリークしてしまうが、赤道方向に発生した光は抜けることがなく巡回することが可能となる(Fig. 3-15 b)。結果、励起位置が球の周辺部位近い程、発光のスパイクがより明瞭に観測される(Fig. 3-15 c)。

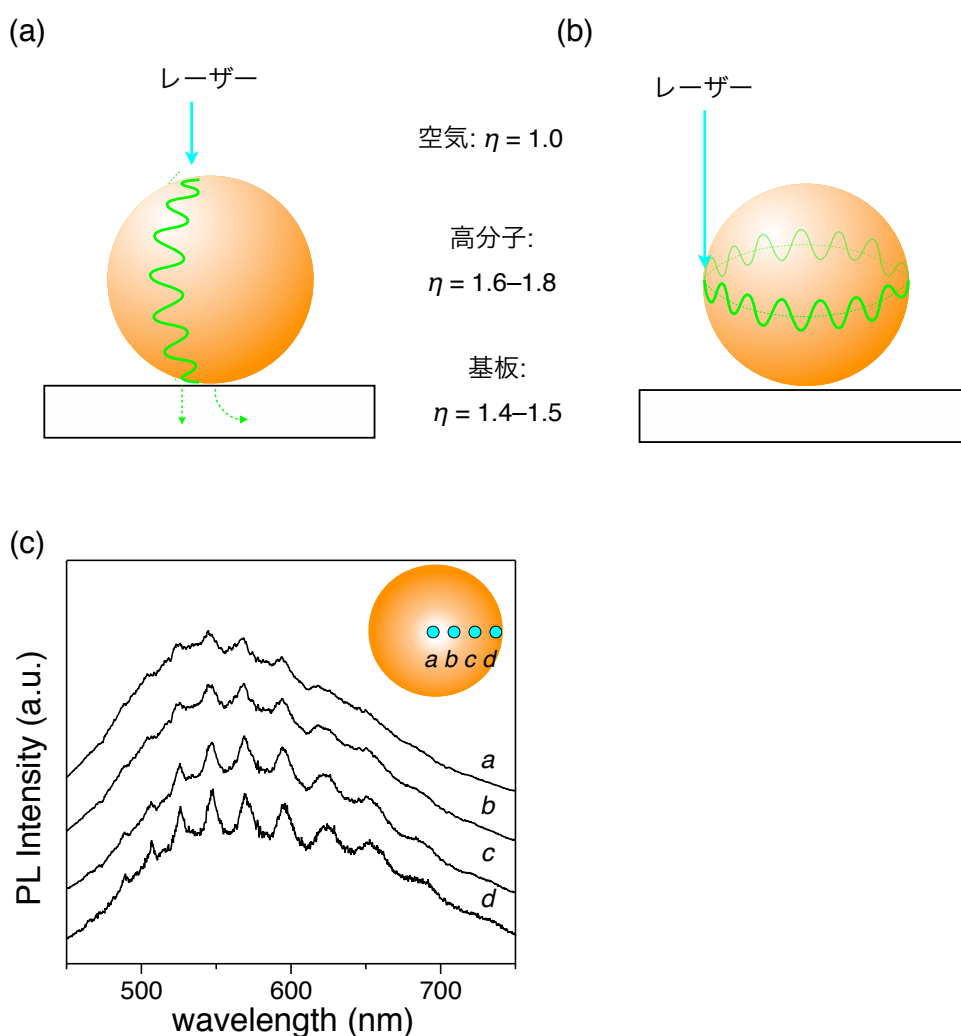


Fig. 3-15. 励起位置による(a,b)光の伝播の概略図と(c)発光スペクトル変化.

3.5 高分子球体の耐久性評価

3.5.1 連続測定による発光特性の変化

作成した π 共役交互共重合体ポリマーからなる球体は、発光体としての役割と共振器としての役割を併せ持ことがこれまでの実験より判明した。そのためデバイス作製や応用に向け、この球体のレーザーに対する耐久性評価を行った。方法として、同一球体に対し 100 回連続レーザー照射を行い発光スペクトルを観測した(Fig. 3-16 a)。WGM 発光の特性評価は、照射 1 回目の発光波長の 525 nm のピーク強度の差を 1 とし、その他スペクトル強度を比較していった。結果、1 回照射後の強度と比較し大幅にピーク強度が落ちていくことが分かった(Fig. 3-16 b)。スペクトルの形状も明らかに鋭いピークでなくなり、全体的にブロードなスペクトルへと変化していることが分かる。

このピーク強度低下の原因として、レーザーの連続照射によりポリマー球体表面がダメージを受け、全反射の効率が低下し WGM 発光特性が低下と考えられる。

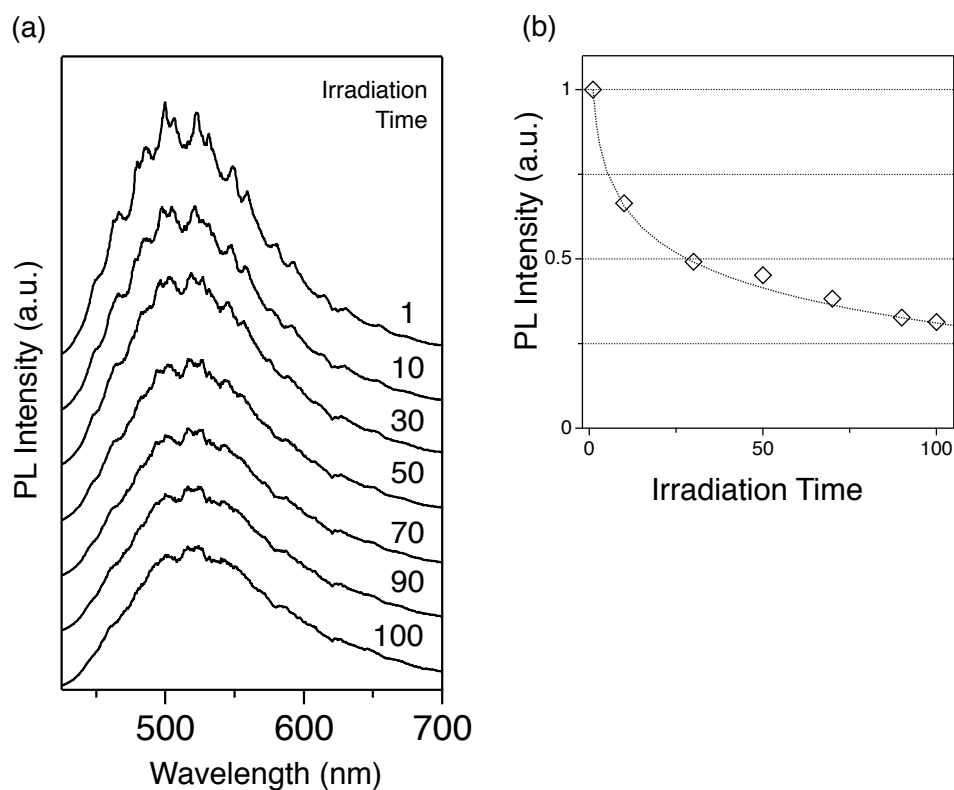


Fig. 3-16. (a)100 回連続測定のスเปクトル変化. (b)525 nm におけるピーク強度変化.

3.5.2 TiO₂の表面被覆による発光特性への影響

3.5.1 で作製した球体の耐久性の低さが課題であることが分かった。そこで、耐久性の向上と更なる光の効率的な閉じ込めを目的とし、より屈折率の高い材料である TiO₂($\eta \sim 2.5$)で球体の表面の被覆を試みた。Tiの膜厚は 5, 20 nm とし被覆方法は真空蒸着法で行い、表面の組成状態を XPS で観測した。また、耐久性評価は F8TMT2 球体と同様の条件で観測した。

XPS 測定の結果、B.E= 406.2 eV のピーク(2p_{3/2})が観測されたことから、Ti が酸化した TiO₂ になっていることが明らかとなった(Fig. 3-17)^[4]。

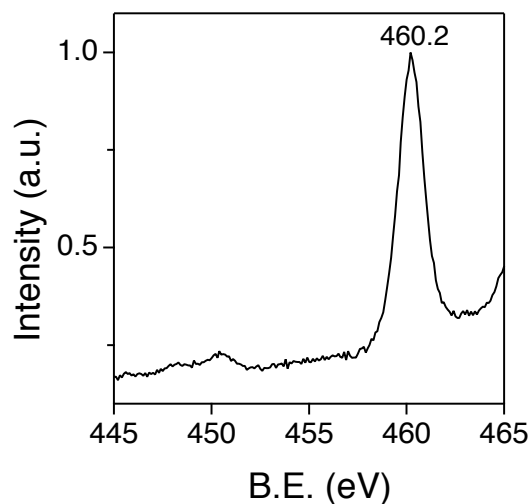


Fig. 3-17. TiO₂を被覆した F8TMT2 薄膜の XPS スペクトル.

また、レーザー連続照射測定の結果、何も被覆しない球体のピーク強度と比較して、100 回照射後もピーク強度を保持していることが分かった(Fig. 3-18 a-c)。TiO₂ がレーザーからの物理的・熱的ダメージを防いだと考えられる。

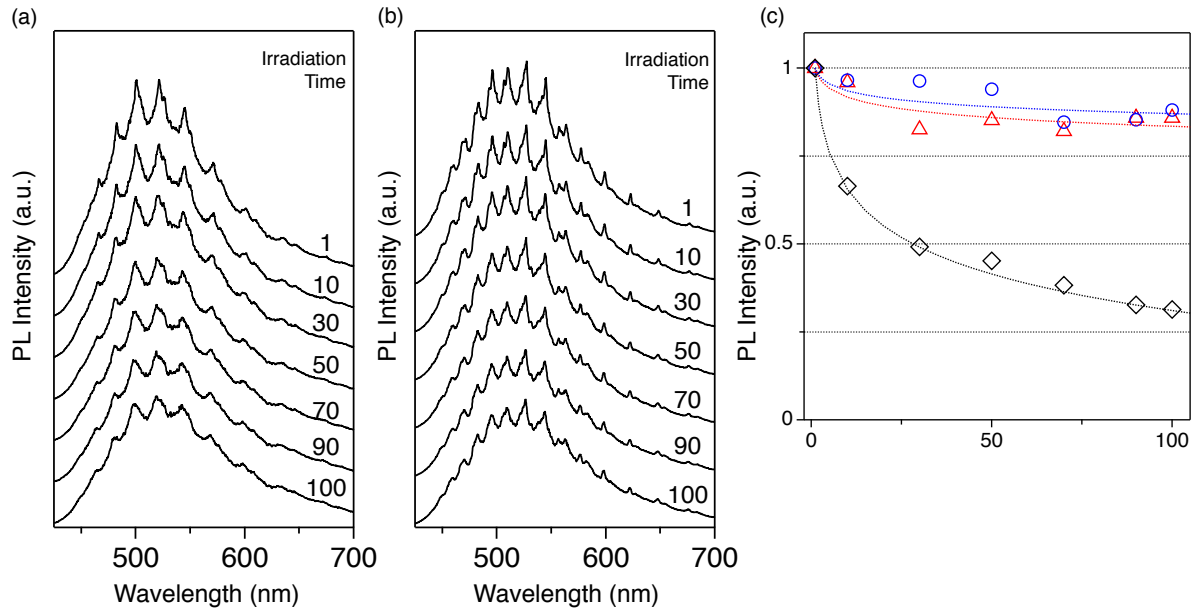


Fig. 3-18. (a)5 nm(b)20 nm TiO₂ 被覆した F8TMT2 球体の WGM 発光スペクトル比較.(c)ピーク強度変化プロット(黒: W/O TiO₂, 青: 5 nm TiO₂, 赤: 20 nm TiO₂).

3.5.3 C₆₀ の表面被覆による発光特性への影響

TiO₂ と同様、蒸着可能で高屈折率であることが分かっている C₆₀ で球体の被覆(20 nm)を行い発光特性評価を試みた。C₆₀ は真空蒸着で成膜し、被覆の様子は XSTEM で観察した。結果、XSTEM 像から C₆₀ は球体を覆うように成膜されていることが明らかとなった(Fig. 3-19)。さらに、μ-PL 測定から、C₆₀ を成膜後も WGM 発光を発現する事を見いだした(Fig. 3-20 a-d)。

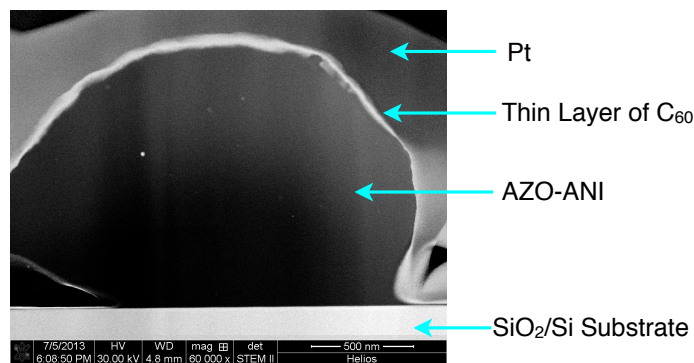


Fig. 3-19. C₆₀ 被覆した AZO-ANI 球体の XSTEM 像.

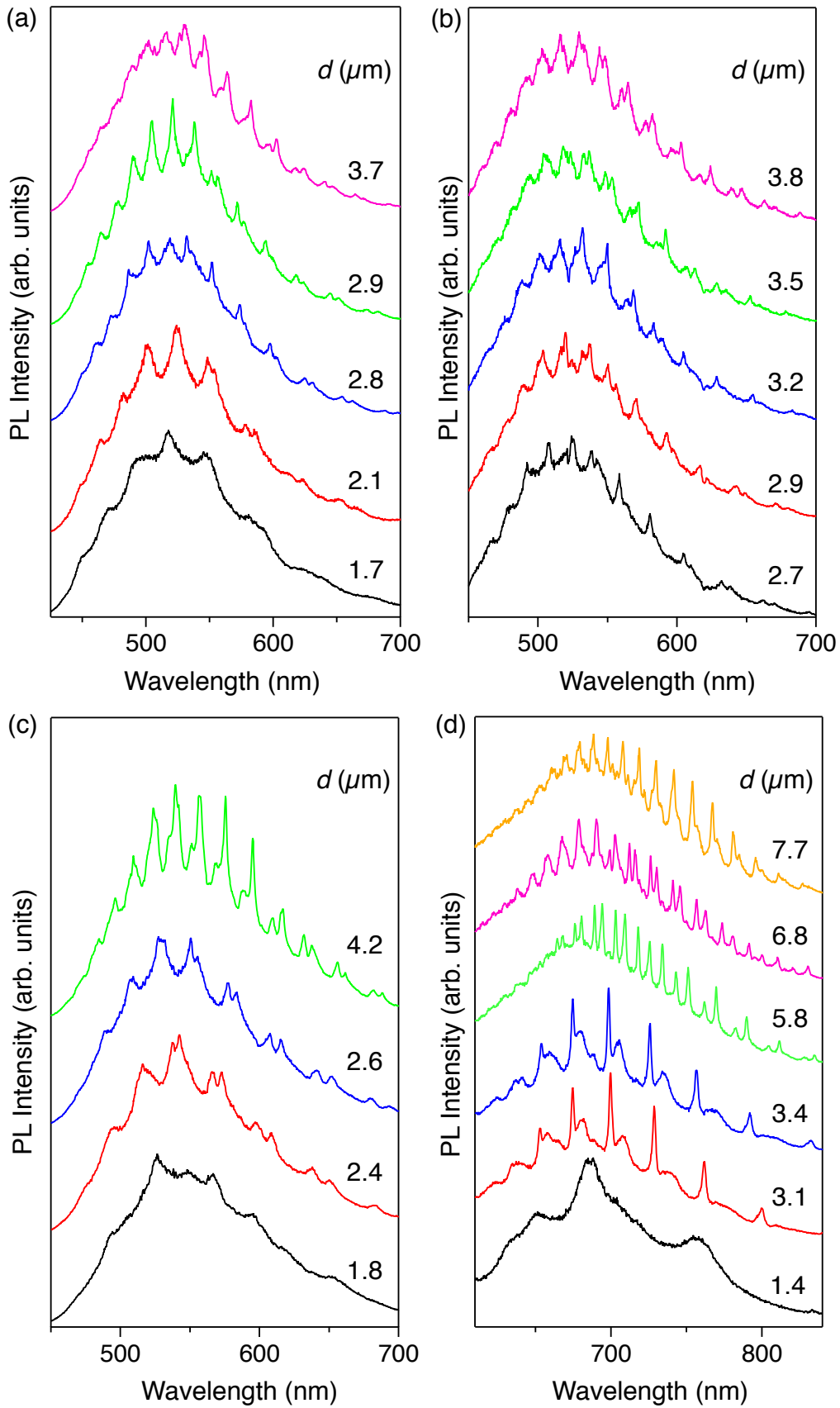


Fig. 3-20. C₆₀ で被覆した高分子球体の発光スペクトル.

(a)F8TMT2-C₆₀. (b)2,7-CTMT2-C₆₀. (c)PTTMT2-C₆₀. (d)AZO-ANI-C₆₀.

3.6 基板による発光特性への影響

更なる WGM 発光特性発現の為に、基板を $\text{SiO}_2(200 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板から石英基板に変え同様の測定を試みた。これまでに用いていた $\text{SiO}_2(200 \text{ nm})/\text{Si}$ を用い発光特性測定を行うと、蛍光共鳴エネルギー移動(Fluorescence Resonance Energy Transfer : FRET)が発生し発光特性低下に影響する可能性があることが分かったからである^[5]。ここで FRET とは、近接した物質間で励起エネルギーが電磁波にならず、電子の共鳴により直接移動する現象のことである。

本測定は、励起波長 532 nm、スポットサイズ 500 nm のレーザーを用いて AZO-ANI 球体の発光特性測定を行っている(@NIMS 長尾研究室)。すると、バックグラウンドが非常に小さく、鋭いピークを持った WGM 発光を得ることに成功した(Fig. 3-21)。Q 値比較を行うと、600($\text{SiO}_2(200 \text{ nm})/\text{Si}$ 基板)から 1400(石英基板)と 2.5 倍の特性向上に成功した。この結果から、レーザー発振しているのではないかと考え、次にレーザー強度による発光特性変化を観測し閾値の有無を測定した。

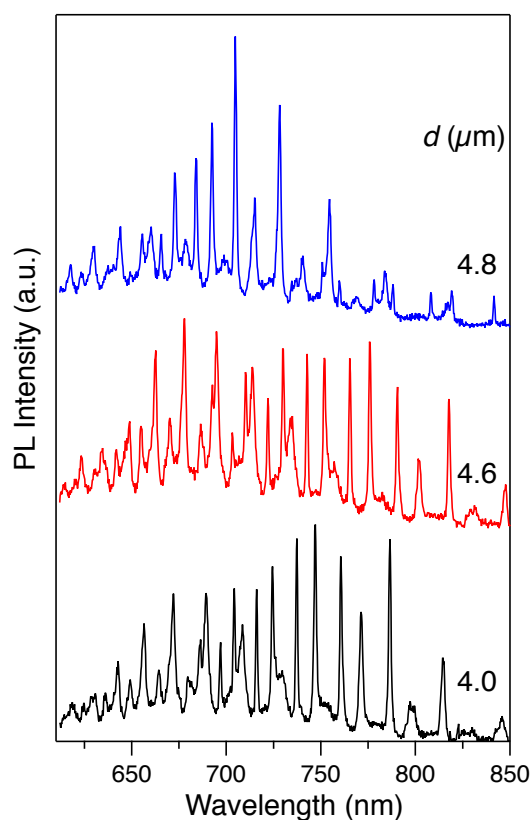


Fig. 3-21. 石英基板上に成膜した AZO-ANI 球体の発光スペクトル.

3.7 レーザー励起強度依存によるしきい値評価

レーザー発振しているか否かを観測する方法として、レーザー励起強度に対する発光強度特性評価が挙げられる。レーザー強度に対して発光強度をプロットすると、あるレーザー強度から急激に発光強度の向上が観測できる。その励起強度がレーザー発振のしきい値とされる^[6,7]。

本測定では、レーザー強度を 1.2, 2.17, 2.91, 5.03, 9.15, 12.3, 16.70, 38.1, 86.5, 146, 199, 322, 561, 665, 1430, 2340 (μW)とし、強度の弱い順にレーザー照射を行った。また、測定の際には AZO-ANI 球体を用い、発光波長 710, 720, 735 nm のピーク強度をレーザー照射強度でプロットした。結果、レーザー強度依存性による閾値は観測できなかった(Fig. 3-22 a)。理由として CW レーザーでは電子密度が足りずレーザー発振出来なかったと考えられる。また、レーザー照射強度が 16.7 μW を超えたあたりからピーク波長が低波長側にシフトしていくことを見出した(Fig. 3-22 b)。その理由として、レーザー励起により π 共役系が切れることで低波長側にシフトしたと考えられる。さらに、測定後に弱い励起強度で測定を行なった時がブルーシフトしたピークが元に戻る事は無かった。

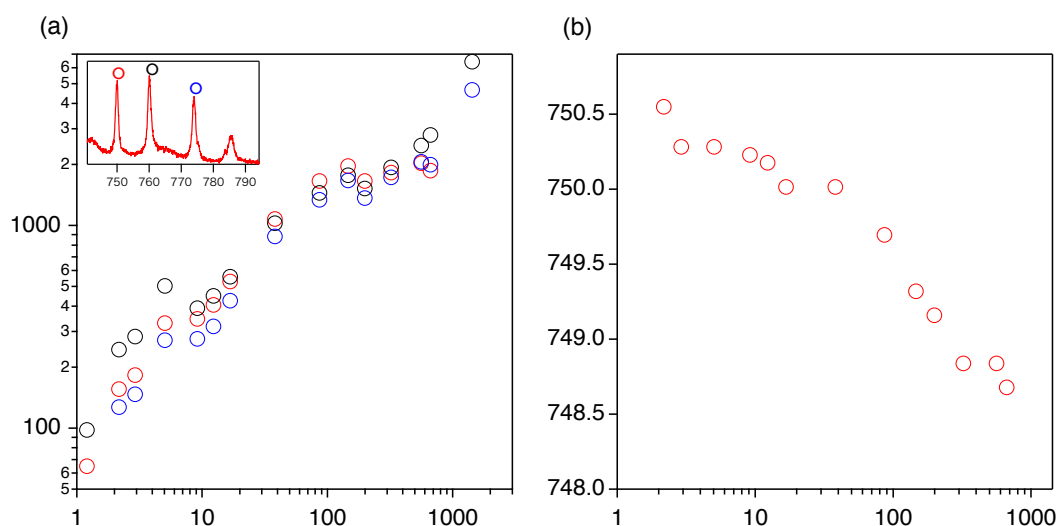


Fig. 3-22. レーザー照射強度に対する(a)ピーク強度(赤: 750 nm, 黒: 760 nm, 青: 775 nm).
(b)赤色マーカーのピーク波長シフト.

《参考文献》-----

- [1] D. K. Armani *et al.*, *Nature*. **2003**, 421, 925–928.
- [2] V. D. Ta *et al.*, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 1362/1–5.
- [3] D. Braam *et al.* *Phys. Rev B.* **2013**, 88, 125302.
- [4] 日本表面学会(編集) X線光電子分光法 丸善株式会社.
- [5] L. Danos *et al.*, *Thin Solid Films* **2007**, 516, 7251–7225.
- [6] V. D. Ta *et al.*, *Appl. Phys Lett.* **2013**, 102, 031107.
- [7] V. D. Ta *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **2012**, 24, OP60–OP64.

4. 考察

4.1 理論計算による理論粒径

WGM 発光の指数付けの際に粒径の値を調整しシミュレーションを行っている。理由として、光学特性評価を行う際に光学顕微鏡を用いており、誤差を含んでいる為である。そこで、理論計算によるシミュレーションで算出した理論上の直径と各最大 Q 値を表 3-5 にまとめる。また、Q 値は次式 19 で表される。

$$Q = \lambda / \Delta\lambda \dots (19)$$

ここで、 λ はピーク波長、 $\Delta\lambda$ はそのピークにおける半値幅である。

表 3-5. 理論計算による真の直径.

F8TMT2	$d (\mu\text{m})^a$	$d (\mu\text{m})^b$	Q_{max}^c	2,7-CTMT2	$d (\mu\text{m})^a$	$d (\mu\text{m})^b$	Q_{max}^c
	1.6	1.38	62		2.6	2.53	310
	2.3	2.25	216		3.1	3.28	291
	2.6	2.71	280		3.7	3.54	292
	3.3	3.35	268		4.3	4.07	470
	4.2	3.92	313		5.5	5.44	445

PTTMT2	$d (\mu\text{m})^a$	$d (\mu\text{m})^b$	Q_{max}^c	AZO-ANI	$d (\mu\text{m})^a$	$d (\mu\text{m})^b$	Q_{max}^c
	1.5	1.38	56		1.8	1.74	97
	1.9	1.90	84		2.4	2.34	210
	2.2	2.18	151		3.3	3.10	241
	2.4	2.49	254		5.4	5.21	559
	2.6	2.32	167		6.8	6.35	547

^a 光学顕微鏡で観察した各球体の直径

^b 理論計算により求めた直径

^c 各 WGM 発光スペクトルの最大 Q 値

4.2 粒径による光の閉じ込め効果と WGM 発現のしきい値

全てのポリマー球体において、2 μm 以下の球体からははっきりとしたピークを持つ WGM 発光は観測できなかった。ここで、直径における WGM 発光の閾値が存在すると考えた。そこで、各 WGM 発光スペクトルの Q 値と粒径のプロットを行った。

結果、図のような近似曲線をひく事ができ、粒径が 2 μm 付近が粒径の閾値であることが明らかとなった。さらに、粒径が大きくなる程最大 Q 値が大きくなることが分かった。また、球体が大きくなると、近似曲線がなだらかになってゆくのは、発生した WGM 発光を自分自身で再吸収してしまうためと考えられる(Fig. 3-23 a-b)。

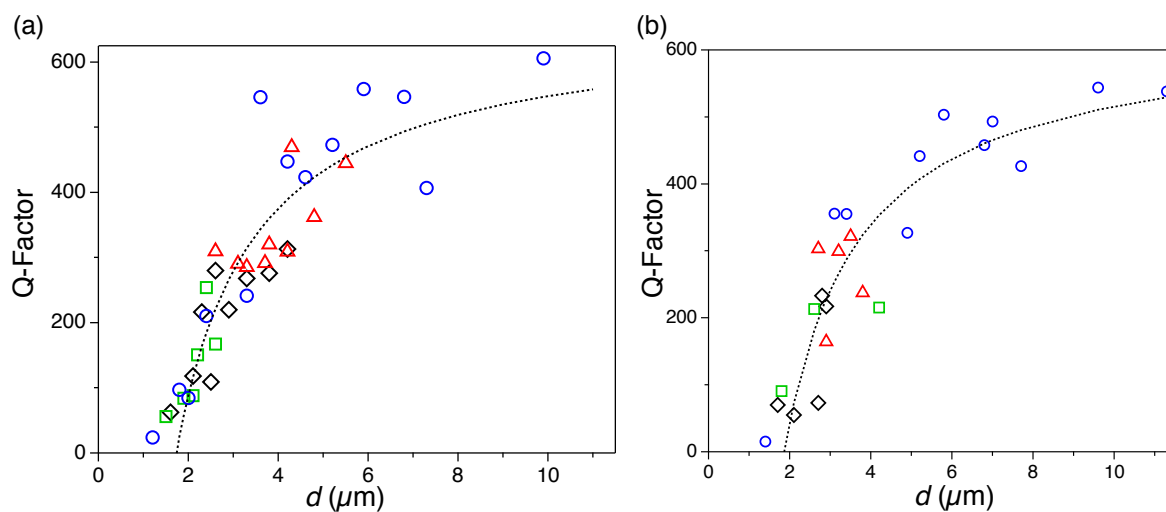


Fig. 3-23. 直径に対する最大 Q 値(黒: F8TMT2, 赤: 2,7-CTMT2, 緑: PTTMT2, 青: AZO-ANI).

(a)表面被覆無し球体. (b) C_{60} 被覆球体.

4.3 曲率による光の閉じ込め効果と WGM 発現のしきい値

WGM 発光発現には粒径の閾値があることが分かったが、これは曲率の観点から説明できると考えた。曲率は半径の逆数で表される。小さい球体の場合、曲率が大きく効率的に光が全反射出来ない。そのためはっきりとしたピークを持たないブロードな発光のみ得られる。一方、大きい粒径の場合、内部で発生した光は全反射しやすくなり効率的な光の閉じ込めが可能となる。そのため、明瞭なピークを持つ WGM 発光を発現する(Fig. 3-24 a)。

以上から WGM 発現には曲率が重要な要因であることがわかる。そこで Q 値と曲率のプロットを行った。結果、今回の測定条件に関して線形的な関係を持つことが分かり、最大 Q 値が 700 程度ということが分かった(Fig. 3-24 b-c)。

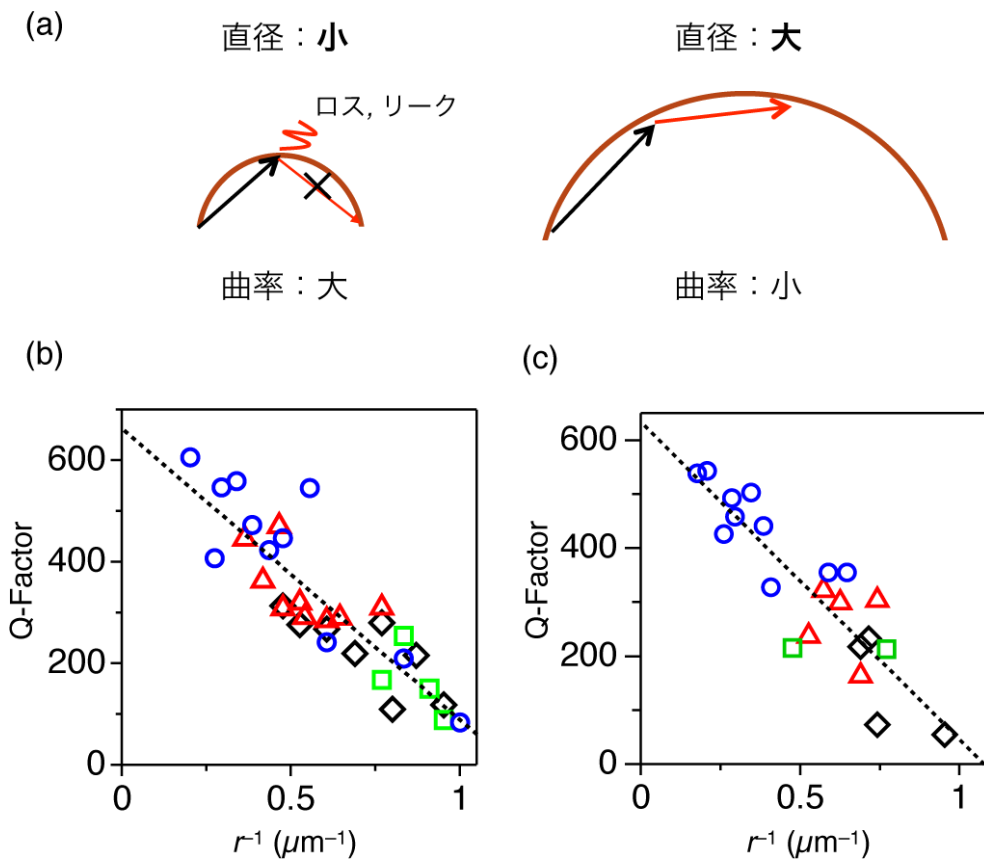


Fig. 3-24. (a)直径(曲率)による全反射のしやすさの模式図.
(b)表面被覆無し球体. (c) C_{60} 被覆球体の曲率に対する最大 Q 値.

4.4 球体 EL 素子作製に向けて

これまでにレーザー励起による WGM 発光を観測することに成功した。電界駆動の球体 WGM 発光の為に球体を上下違う電極を作製しなければならない。そこで球体に Ti 蒸着を行った後、球体をクロロホルムで除去することで基板に上部電極として用いる Ti がまわり込まずに成膜されていないかどうか観察した。基板は $\text{SiO}_2(200\text{ nm})/\text{Si}$ 基板、F8TMT2 の球体を用いている。

結果、球体を除去した基板を SEM 観察すると、蒸着の際に球が存在していなかった部位には Ti が成膜されており、球があった部位は下地のシリコン基板が見えていることが分かる。これより、Ti は回り込むことなく球体に成膜していることが分かる(Fig. 3-25 a-b)。

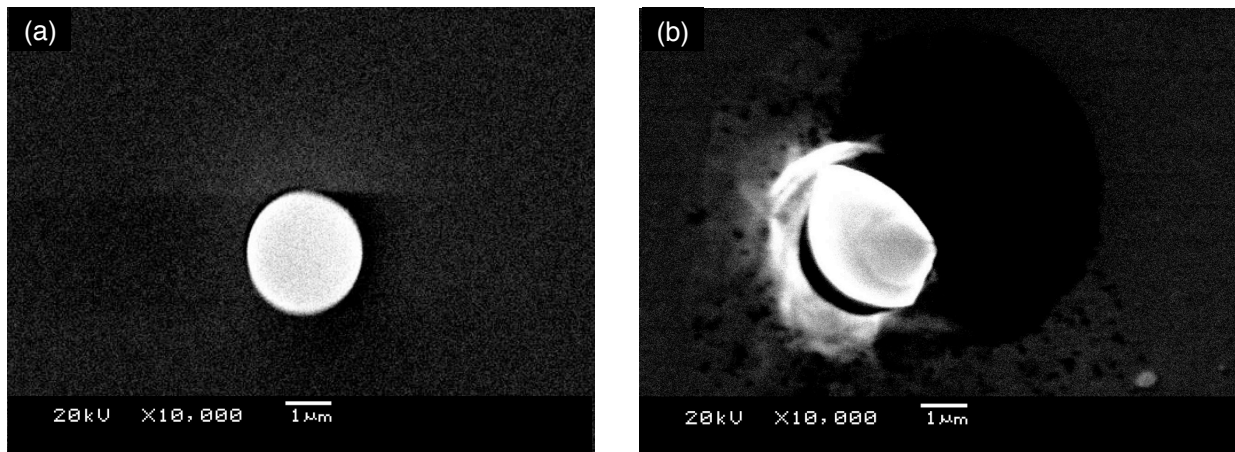


Fig. 3-25. TiO_2 被覆 F8TMT2 の F8TMT2 除去前(a)と除去後(b)の SEM 画像.

5. 結果と課題

結果と今後の課題

初めて π 共役系高分子からなる球体から WGM 共振発光を発現させる事に成功した。本研究で、この自己集合化球体が、①球体そのものが発光特性をもつ、②高い屈折率をもつ、③マイクロサイズの共振器として機能する、という3つの特性を併せもつ“発光性マイクロ共振器”として機能することを明らかにした。また、高分子の自己組織化プロセスにより球体が自律的に形成するため、微細加工技術等が不要で極めて簡便に作製でき、応用展開の面でも大きなインパクトをもつ材料である。さらに、導電性の高い共役系高分子においては、電荷注入による電流誘起 WGM 発光を実現できる可能性があり、新しい有機・高分子電界発光素子の開発につながると考えられる。

今後の課題は、①レーザー励起によるレーザー発振、②電界駆動による WGM 発光測定を試みる。課題解決に向け、より球体に損傷を与えず、瞬間的に強い照射強度を持つパルスレーザーでの測定を行うことで、レーザー励起によるレーザー発振を行なう。さらに、マイクロマニピレーターを用いて球体にコンタクトし電荷注入することで、球体1粒子からの電界発光測定を試みる。本研究は *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5902/1–5.に纏めた。

List of Figure

Fig. 1-1. (a) LE 蛍光と TICT 発光のエネルギー準位図と分子のねじれ構造の変化. (b) 溶媒違いによる発光性の変化.....	9
Fig. 1-2. (a) PhTCz の分子構造. (b) パッキング変化によるポテンシャルエネルギー変化図.....	9
Fig. 1-3. 第 1 章で使用した材料 1-5 の分子構造.....	12
Fig. 1-4. (a) 1 の分子構造と HOMO(青)-LUMO(赤)の概略図. 分子 1 の最適化構造とその時の(b) HOMO と(c) LUMO の分布図.....	14
Fig. 1-5. 分子 1 の 2-MeTHF 溶液の 298 K 条件下 (a, 黒: N ₂ バブリング無, 赤: N ₂ バブリング有)と 77 K 条件下(b)における発光スペクトル.....	14
Fig. 1-6. 1 の薄膜の発光スペクトル(黒: ガラスキャッピング無, 赤: ガラスキャッピング有).....	15
Fig. 1-7. PMMA 中 1 のドーブ濃度違いの発光スペクトル(赤: 15wt%, 青: 50wt%, 黒: 100wt%).....	16
Fig. Fig. 1-8. UV 連続照射時の(a) 時間依存 PL スペクトル(黒: 成膜直後, UV 照射 3, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 min). (b) UV 照射による 1 の薄膜の CIE 座標変化(UV 照射時間: 0-60min).....	10
Fig. 1-9. 1 の薄膜の HPLC スペクトル(黒: UV 照射前, 赤: UV 照射後).....	17
Fig. 1-10. (a) 1 の UV 照射後の励起スペクトル ($\lambda_{em} = 370$ (青実線), 430 (緑実線), and 540 nm (赤実線))と吸収スペクトル(黒破線: 成膜直後, 赤破線: UV 照射後). (b) UV 連続照射時の PL 差スペクトル(黒: 成膜直後, UV 照射 3, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 min).	17
Fig. 1-11. XRD 回折パターン(黒: 成膜直後, 赤: UV 照射後).....	18
Fig. 1-12. (a) 1 の薄膜の XRD 回折パターン変化と(b) 1 の薄膜の発光スペクトル変化(黒: 成膜直後, 橙: 120 °C加熱, 緑: 140°C加熱, 青: 160°C加熱). (c) 1 の薄膜の UV 光照射 1 時間後のスペクトル(赤実線)とその単膜を 160°C 加熱したスペクトル(青実線)、その後再度 UV 照射したスペクトル(赤破線).....	19
Fig. 1-13. UV 照射後の 1 薄膜に対し $\lambda = 280$ nm で励起した際の(a) 0-0.5, (b) 20-20.5, (c) 50-50.5 ns 経過の PL スペクトルと(d) 360 nm(黒), 420 nm(青), 540 nm(赤)における発光寿命減衰.....	20
Fig. 1-14. 各エネルギー準位からの輻射速度. (a) 成膜直後、(b) UV 照射後.....	21
Fig. 1-15. 1 薄膜の(a) $\lambda = 360$ nm と(b) $\lambda = 540$ nm における発光寿命減衰変化(黒: 成膜直後, 赤: UV 照射後).....	22
Fig. 1-16. winmoster により推測される分子 1 の(a) 最安定構造と(b) $\lambda = 418$ nm および(c) $\lambda = 518$ nm にリン光を発する際の分子構造.....	23
Fig. 1-17. UV 照射前後の 1 薄膜における FT-IR スペクトル(黒: UV 照射前, 赤: UV 照射後).....	24
Fig. 1-18. UV 照射前後における(a) 2, (b) 3, (c) 4, (d) 5 の発光スペクトル(黒: UV 照射前, 赤: UV 照射後).....	25
Fig. 1-19. (a) EL スペクトルの初期スペクトル(黒)と経時変化(12, 24, 36, 50, 60, 76, 89, 100min (赤)). (b) 輝度 vs 電圧プロファイル. (c) 輝度 vs 電流密度(J) プロファイル. (d) EQE vs J プロファイル..	26

Fig. 1-20. EL デバイスの(a) 初期発光画像と(b) 0.7 mA を 12 min 印加後の発光画像	26
Fig. 1-21. ^1H NMR spectrum of 1	34
Fig. 1-22. ^{13}C NMR spectrum of 1	34
Fig. 1-23. ^1H NMR spectrum of 2	35
Fig. 1-24. ^{13}C NMR spectrum of 2	35
Fig. 1-25. ^1H NMR spectrum of 3	36
Fig. 1-26. ^{13}C NMR spectrum of 3	36
Fig. 1-27. ^1H NMR spectrum of 4	37
Fig. 1-28. ^{13}C NMR spectrum of 4	37
Fig. 1-29. ^1H NMR spectrum of 5	38
Fig. 1-31. ^{13}C NMR spectrum of 5	38
Fig. 2-1. (a) トップコンタクト・ボトムゲート型トランジスタの概略図. (b) 本研究で用いたチャンネル幅(750 μm)とチャンネル長(50 μm)	40
Fig. 2-2. 最適化された分子配向の模式図. 分子が基板に対し(a)立った(Edge-on)配向. (b)寝た(Face-on)配向	41
Fig. 2-3. (a) CuPc の分子構造と磁化容易軸. (b) 磁場による分子が受けるトルク(N)と回転の模式図	42
Fig. 2-4. ペンタセンの(a) 分子構造. (b) 分子配列の模式図	43
Fig. 2-5. 磁場下での真空蒸着の概略図. (a)平行磁場. (b)垂直磁場	43
Fig. 2-6. Out-of-Plane 測定(赤:垂直磁場, 青:平行磁場, 黒:無磁場). (a)CuPc. (b)NiPc. (c)H ₂ Pc	47
Fig. 2-7. Au(10 nm)上に成膜した CuPc 薄膜の Out-of-Plane 測定	48
Fig. 2-8. (a)In-Plane 測定. (b)偏光吸収スペクトル測定.(黒:無磁場, 青:平行磁場)	49
Fig. 2-9. 各 FET 特性比較 (黒:無磁場, 赤:垂直 (0.35 T), 緑:垂直(0.5 T), 青:平行(0.5 T)). (a)出力特性. (b)伝達特性. (c)しきい値. (d)電界効果移動度	50
Fig. 2-10. (a) NiPc. (b) H ₂ Pc の伝達特性と電界効果移動度(Inset)	51
Fig. 2-11. (a) 無磁場下(b) 垂直磁場下で作製した CuPc (50 nm)薄膜の AFM 像	52
Fig. 2-12. ペンタセン薄膜(3 nm)の Out-of-Plane 測定(灰:Si 基板, 黒:無磁場, 青:平行磁場, 赤:垂直磁場)	53
Fig. 2-13. (a) In-Plane 測定. (b) ϕ 角度依存性. (黒: 無磁場, 青: 平行磁場, 赤: 垂直磁場)	54
Fig. 2-14. (a) 無磁場. (b) 垂直磁場. (c) 平行磁場下で作製した試料の AFM2 次元像. (d) 無磁場. (e) 垂直磁場. (f) 平行磁場下で作製した試料の AFM 3 次元像	55
Fig. 2-15. 各 FET 特性の比較(黒: 無磁場, 赤: 垂直磁場(0.5 T), 青: 平行磁場(0.5 T)). (a) 出力特性. (b) 伝達特性. (c) しきい値. (d) 電界効果移動度	56
Fig. 2-16. 基板加熱温度に対する平行磁場強度	57

Fig. 2-17. 基板加熱による XRD 回折ピーク強度変化(黒: 25 °C, 青: 60 °C, 緑: 75 °C, 赤: 90 °C). (a) 無磁場下(b) 平行磁場(0.5 T)下における各温度で作製したペンタセン薄膜(15 nm)の回折ピークと基板温度とペンタセン(001)ピーク強度プロット(Inset).....	58
Fig. 2-18. 無磁場下で作製したペンタセン薄膜の AFM 二次元・三次元像. (a)(a') 25 °C. (b)(b') 45 °C. (c)(c') 60 °C. (d)(d') 75 °C. (e)(e') 90 °C. (f) 基板加熱温度に対するドメインサイズと RMS ラフネス変化.....	59
Fig. 2-19. 平行磁場下で作製したペンタセン薄膜の AFM 二次元・三次元像. (a)(a') 25 °C. (b)(b') 45 °C. (c)(c') 60 °C. (d)(d') 75 °C. (e)(e') 90 °C. (f) 基板加熱温度に対するドメインサイズと RMS ラフネス変化.....	60
Fig. 2-20. 基板加熱による FET 特性変化(黒: 25 °C, 青: 60 °C, 緑: 75 °C, 赤: 90 °C). (a) 出力特性. (b) 伝達特性. (c) しきい値. (d) 電界効果移動度.....	61
Fig. 2-21. 基板加熱による FET 特性変化(黒: 25 °C, 青: 60 °C, 緑: 75 °C, 赤: 90 °C). (a) 出力特性. (b) 伝達特性. (c) しきい値. (d) 電界効果移動度.....	62
Fig. 2-22. 磁場による分子回転の模式図.....	64
Fig. 2-23. (a)ドメインサイズと移動度の相関. (b)ドメインサイズと内部抵抗の相関.....	65
Fig. 2-24. チャネル間のドメイン数の大小による電荷移動の際の損失頻度イメージ.....	66
Fig. 2-25. 各磁場下で作製したドメインとホッピング損失の模式図.....	68
Fig. 3-1. WGM 共振と伝播の模式図.....	72
Fig. 3-2. WGM 共振器の例.(a)Si マイクロディスクと(b)色素ドーブポリスチレンビーズ.....	73
Fig. 3-3. (a)レーザー励起と(b)電界駆動による WGM 共振発光の模式図.....	73
Fig. 3-4. 蒸気拡散法による高分子の自己集合化の模式図.....	76
Fig. 3-5. μ -PL 装置の概略図.....	77
Fig. 3-6. (a)自己集合化で用いた π 共役系高分子と作製した SEM 画像(倍率 5000 倍). (b)F8TMT2.(c)F8TMT2 の斜観察.(d)2,7-CTMT2.(e)PTTMT2.(f)AZO-ANI.....	78
Fig. 3-7. XSTEM 試料作製のプロセス. (a)SEM を用いて超薄切片観察する球体を選択. (b)(c)プラチナの球体の被覆とイオンエッチングによる試料の切り出し. (d)F8TMT2 の STEM.....	79
Fig. 3-8. 厚膜の試料作製法.....	80
Fig. 3-9. 各ポリマーの屈折率h (黒)と消衰係数k (青). (a)F8TMT2. (b)2,7-KTMT2. (c)PTTMT2. (d)AZO-ANI.....	81
Fig. 3-10. (a)F8TMT2 薄膜(黒)と球体の集まったバルク状態(青)の発光スペクトル. (b)分散球体の光学顕微鏡像.....	82
Fig. 3-11. F8TMT2 球体一つの(a)光学顕微鏡像と(b)直径 2.3 μ m の発光スペクトル.....	82
Fig. 3-12. 理論計算(赤)と実測値(黒)の比較と屈折率(inset). (a)F8TMT2 (2.6 μ m). (b)2,7-CTMT2 (2.4 μ m). (c)PTTMT2 (2.4 μ m). (d)AZO-ANI (2.4 μ m).....	83

Fig. 3-13. 光の成分の模式図.....	84
Fig. 3-14. 粒径による WGM 発光特性と理論フィッティング. (a)F8TMT2. (b)2,7-CTMT2. (c)PTTMT2. (d)AZO-ANI.....	85
Fig. 3-15. 励起位置による(a,b)光の伝播の概略図と(c)発光スペクトル変化.....	88
Fig. 3-16. (a)100 回連続測定のスぺクトル変化. (b)525 nm におけるピーク強度変化	89
Fig. 3-17. TiO ₂ を被覆した F8TMT2 薄膜の XPS スペクトル	90
Fig. 3-18. (a)5 nm(b)20 nm TiO ₂ 被覆した F8TMT2 球体の WGM 発光スペクトル比較.(c)ピーク強度変化プロット(黒: W/O TiO ₂ , 青: 5 nm TiO ₂ , 赤: 20 nm TiO ₂).....	91
Fig. 3-19. C ₆₀ 被覆した AZO-ANI 球体の XSTEM 像	91
Fig. 3-20. C ₆₀ で被覆した高分子球体の発光スペクトル. (a)F8TMT2-C ₆₀ . (b)2,7-CTMT2-C ₆₀ . (c)PTTMT2-C ₆₀ . (d)AZO-ANI-C ₆₀	92
Fig. 3-21. 石英基板上に成膜した AZO-ANI 球体の発光スペクトル	93
Fig. 3-22. レーザー照射強度に対する(a)ピーク強度(赤: 750 nm, 黒: 760 nm, 青: 775 nm). (b)赤色マーカーのピーク波長シフト.....	94
Fig. 3-23. 直径に対する最大 Q 値(黒: F8TMT2, 赤: 2,7-CTMT2, 緑: PTTMT2, 青:A ZO-ANI). (a)表面被覆無し球体. (b)C ₆₀ 被覆球体	97
Fig. 3-24. (a)直径(曲率)による全反射のしやすさの模式図. (b)表面被覆無し球体. (c)C ₆₀ 被覆球体の曲率に対する最大 Q 値	98
Fig. 3-25. TiO ₂ 被覆 F8TMT2 の F8TMT2 除去前(a)と除去後(b)の SEM 画像.....	99

List of Table

表 1-1. EL デバイスで使用した材料.....	12
表 1-2. 第 1 章で使用した装置.....	12
表 1-3. UV 照射前の薄膜 1 の物性と輻射速度.....	21
表 1-4. UV 照射後の薄膜 1 の物性と輻射速度.....	22
表 2-1. CuPc の反磁性 π 電子の磁気異方性.....	42
表 2-2. ペンタセンの反磁性磁化率.....	42
表 2-3. 第 2 章で使用した化合物.....	45
表 2-4. 第 2 章で使用した装置.....	46
表 2-5. 磁場の影響を受けると考えられる因子.....	47
表 2-6. 磁場下で作製した素子の FET 特性.....	51
表 2-7. AFM の各測定結果.....	52
表 2-8. AFM 測定における各測定結果.....	55
表 2-9. 磁場下で作製した FET 素子の各 FET 特性.....	56
表 2-10. 無磁場下で作製した FET 素子の各 FET 特性.....	61
表 2-11. 平行磁場下で作製した FET 素子の各 FET 特性.....	62
表 2-13. AFM 測定における各測定結果とチャンネル間に存在するドメイン数.....	66
表 3-1. 第 3 章で使用した化合物.....	75
表 3-2. 第 3 章で使用した試薬.....	75
表 3-3. 第 3 章で使用した装置.....	76
表 3-4. 表 3-4. 各ポリマー塗布膜の膜厚.....	80
表 3-5. 理論計算による真の直径.....	96

業績リスト

《学術論文》7報

- [1] Kenichi Tabata, Takayuki Sasaki, Yohei Yamamoto. “Magnetic-Field-Induced Enhancement of Crystallinity and Field-Effect Mobilities in Phthalocyanine Thin Films”
Appl. Phys. Lett. **2013**, *101*, 043301/1–4.
- [2] Takayuki Sasaki, Kenichi Tabata, Kazuhito Tsukagoshi, Andreas Beckel, Axel Lorke, Yohei Yamamoto. “Control of molecular orientation and morphology in organic bilayer solar cells: copper phthalocyanine on gold nanodots”
Thin Solid Films **2014**, *562*, 467–470.
- [3] Kosuke Shibasaki, Kenichi Tabata, Yohei Yamamoto, Takeshi Yasuda, Masashi Kijima. “Syntheses and Photovoltaic Properties of Narrow Band Gap Donor-Acceptor Copolymers with Carboxylate-Substituted Benzodithiophene as Electron Acceptor Unit”
Macromolecules **2014**, *47*, 4987–4993K.
- [4] Kenichi Tabata, Daniel Braam, Soh Kushida, Liang Tong, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Andreas Beckel, Axel Lorke, Yohei Yamamoto. “Self-Assembled Conjugated Polymer Spheres as Fluorescent Microresonators”
Sci. Rep. **2014**, *4*, 5902/1–5.
- [5] Soh Kushida, Daniel Braam, Chengjun Pan, Thang Dao, Kenichi Tabata, Kazunori Sugiyasu, Masayuki Takeuchi, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao, Axel Lorke, Yohei Yamamoto
Macromolecules **2015**, *48*, 3928–3933.
- [6] Kenichi Tabata and Yohei Yamamoto “Enhancement of grain size and crystallinity of thin layers of pentacene grown under magnetic field”
Thin Solid Films **2016**, *603*, 408–412.
- [7] Kenichi Tabata, Tetsuya Yamada, Hiroshi Kita, Yohei Yamamoto “Carbazole-Dibenzofuran Dyads as Metal-Free Single-Component White-Color Photoemitters”
Adv. Funct. Mater. **2018**, accepted.

《特許申請》4件

名称：ウィスパリング・ギャレリー・モード発振発現用球状ポリマー粒子及び光学素子
発明者：山本洋平、田畑頭一、アクセルロルケ、ダニエルブラーム。
出願番号：特願 2014-009724号(出願日：2014.1.22)

名称：発光性分子集合体とその発光方法
発明者：田畑頭一、山田哲也、伊藤寛人。
出願番号：特願 2016-102048(出願日：2016.5.23)

名称：発光性有機薄膜、有機エレクトロルミネッセンス素子、表示装置及び照明装置
発明者：菅原隆太郎、田畑頭一、宮田康生。
出願番号：特願 2016-062169(出願日：2016.3.25)

名称：有機金属錯体、有機エレクトロルミネッセンス素子及びその製造方法、表示装置並びに照明装置
発明者：服部貴宗、田畑頭一、植田則子
出願番号：特願 2017-560046(出願日：2016.11.21)

《研究留学》1件

[1] CeNIDE Nanosummer Program(ドイツ Duisburg-Essen 大学 CeNIDE 研究所)
期間：2013年6月2日-7月20日

《受賞》3件

[1] 田畑頭一、Daniel Braam、童亮、櫛田創、桑原純平、神原貴樹、Axel Lorke、山本洋平、
“発光性共振器としての自己集合化共役高分子マイクロ球体”(口頭、講演奨励賞)
第75回応用物理学会秋季学術講演会(2014年9月17-20日、北海道大学)

[2] 田畑頭一、童亮、櫛田創、桑原純平、神原貴樹、山本洋平、Daniel Braam、Axel Lorke
“パイ共役高分子球体からなる発光性マイクロ共振器”(ポスター、優秀ポスター賞)
第4回CSJ化学フェスタ(2014年10月14-16日、タワーホール船堀、東京)

[3] Kenichi Tabata, Takayuki Sasaki, Yohei Yamamoto.
“Magnetic-field Induced orientation in organic semiconductor thin films”(英語口頭優秀講演賞)International Workshop on Nano- and Microstructure Design (IWNMD2012)
(2012年12月21日、筑波大学)

《参加学会》15 件

◎ Kenichi Tabata, Daniel Braam, Soh Kushida, Liang Tong, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Axel Lorke, Yohei Yamamoto. “Whispering Gallery Mode Photoemission from π -Conjugated Polymer Microspheres” The 10th International Polymer Conference (IPC2014)(Epochal Tsukuba)2014 年 12 月 2-5 日(英語口頭)

◎ Kenichi Tabata, Daniel Braam, Soh Kushida, Liang Tong, Axel Lorke, Yohei Yamamoto. “Spherical Resonators from Self-Assembled π -Conjugated Polymers” The 2nd International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures 2014 (FON '14)(Nihon Kagaku Miraikan)2014 年 11 月 26-28 日(ポスター)

◎ 田畑 顕一、Daniel Braam、櫛田 創、童 亮、桑原 純平、神原 貴樹、Andreas Beckel、Axel Lorke、山本 洋平、“パイ共役高分子球体からの WGM 発光”、第 29 回高分子学会関東支部茨城地区若手交流会(つくばセミナーハウス)2014 年 10 月 30-31 日(口頭)

◎ 田畑顕一、童亮、櫛田創、桑原純平、神原貴樹、山本洋平、Daniel Braam、Axel Lorke “パイ共役高分子球体からなる発光性マイクロ共振器”第 4 回 CSJ フェスタ(タワーホール船堀、東京)2014 年 10 月 14-16 日(ポスター、**優秀ポスター賞**)

◎ 田畑顕一、Daniel Braam、童亮、櫛田創、桑原純平、神原貴樹、Axel Lorke、山本洋平 “発光性共振器としてのパイ共役高分子マイクロ球体”、第 63 回高分子討論会(長崎大学)2014 年 9 月 24-26 日(口頭)

◎ 田畑顕一、Daniel Braam、童亮、櫛田創、桑原純平、神原貴樹、Axel Lorke、山本洋平 “発光性共振器としての自己集合化共役高分子マイクロ球体”、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学)2014 年 9 月 17-20 日(口頭、**講演奨励賞**)

◎ 田畑顕一、佐々木貴之、山本洋平 “磁場下での有機蒸着膜作製と電界効果移動度の向上”、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学)2014 年 9 月 17-20 日(ポスター)

◎ Kenichi Tabata, Daniel Braam, Soh Kushida, Liang Tong, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara, Andreas Beckel, Axel Lorke, Yohei Yamamoto. “Self-Assembled Microspheres from π -Conjugated Alternating Copolymers as Fluorescent Resonators”, NIMS Conference 2014(Epochal Tsukuba)2014 年 7 月 1-3 日(ポスター)

◎ 田畑顕一、Daniel Braam、童亮、櫛田創、桑原純平、神原貴樹、Axel Lorke、山本洋平 “パイ共役高分子マイクロ球からの Whispering Gallery Mode 発光”、第 63 回高分子学会年次大会(名古屋国際会議場)2014 年 5 月 28-30 日(ポスター)

◎ Kenichi Tabata, Takayuki Sasaki, Yohei Yamamoto “Magnetic-Field-Induced Enhancement of Crystallinity and Charge Transport Properties in Phthalocyanine Thin Films”. The 3rd German-Japan Nanoworkshop(筑波大学)2013 年 9 月 3 日(ポスター)

◎ 田畑顕一、佐々木貴之、山本洋平 “磁場下で作製した有機半導体薄膜における電界効果移動度の向上”、第 62 回高分子学会年次大会(京都国際会議場)2013 年 5 月 29-31 日(ポスター)

◎ Kenichi Tabata, Takayuki Sasaki, Yohei Yamamoto “Magnetic-field Induced orientation in organic semiconductor thin films” International Workshop on Nano- and Microstructure Design (IWNMD2012)(筑波大学)2012 年 12 月 21 日(英語口頭、**優秀講演賞**)

◎ Kenichi Tabata, Takayuki Sasaki, Yohei Yamamoto

“Magnetic-Field-Induced Orientation and Enhanced Field-Effect Mobilities of Organic Semiconductor Thin Films”. TIMS-台湾精華大学シンポジウム(筑波大学)2012年12月17-18日(ポスター)

◎ 田畑顕一、佐々木貴之、山本洋平

“磁場による有機薄膜の配向制御と電界効果移動度の向上”、高分子学会茨城支部若手講演会(つくばセミナーハウス)2012年11月29-30日(ポスター)

◎ 佐々木貴之、田畑顕一、山本洋平

“有機半導体薄膜におけるドメインのサイズ、位置および配向制御”、(有機系太陽電池つくば地区交流会(産総研並木地区)2012年6月12日(ポスター))

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜りました筑波大学数理物質系物質工学域山本洋平教授に心より感謝いたします。研究の進め方や取り組み方をはじめ、ドイツへの研究留学や多くの学会へ参加する機会を多く与えてくれたことは、私にとって多くの財産となりました。

また社会人博士(早期修了プログラム)では、入学前より多大なるサポートを頂きましたこと誠に感謝しております。本当にありがとうございました。

本研究を進めるにあたり、走査型電子顕微鏡(SEM)、分光エリプソメトリー、X線回折装置の使用方を御教授いただきました、筑波大学大学院数理物質系物質工学域後藤博正准教授、山部紀久夫教授、末益崇教授、鈴木義和准教授に心から感謝いたします。

ドイツデュイスブルグ-エッセン大学のAxel Lorke教授、Andreas Beckel、Daniel Braamからは走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM・XSTEM)、集束イオンビーム(FIB)、微小領域蛍光発光(μ -PL)の使用法とWGM発光の諸解析をご教授いただきました。心から感謝致します。

物質・材料研究機構WPI_MANAの長尾忠昭博士、石井智博士、Dao Thangさんからは、微小領域蛍光発光(μ -PL)の使用方を御教授いただきました。

また、物質・材料研究機構WPI_MANAの塚越一仁博士からは、OFETデバイス作製プロセスや実験を進めるにあたり多くの助言をいただきました。心から感謝いたします。

コニカミノルタ株式会社の山田哲也博士には、第1章の材料合成に携わっていただきました。心から感謝いたします。

最後に、これまで育ててくれた両親、そして支えてくれた家族に深く感謝いたします。