

氏名	岡田 大地
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 8975 号
学位授与年月日	平成 31年 3月 25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	発光性有機マイクロ共振器からなる新しい光機能デバイスの開発
主査	筑波大学 教授 博士(理学) 山本 洋平
副査	筑波大学 教授 工学博士 松石 清人
副査	筑波大学 教授 工学博士 鍋島 達弥
副査	筑波大学 准教授 博士(工学) 近藤 剛弘
副査	筑波大学 助教 博士(工学) 山岸 洋

論 文 の 要 旨

審査対象論文は、発光性有機分子が自己集合的に構築するマイクロ構造体を用いた新しい光デバイスの開発を課題とし、検討を加えたものである。形状の整ったマイクロ構造体が可能とする光閉じ込め効果は、共振発光やレーザー発振を可能とし、好感度センシングや光通信、光集積回路など様々な光コンパクトデバイスへの応用が実現する。とりわけ有機材料からなる光共振器は、簡便な作成プロセスや、優れた光吸収・発光特性から注目を集めている。さらに、その多様な分子構造や分子間相互作用が可能とする特異な励起状態物性は共振器に様々な光・電子機能を付与することが可能となり、これまでになかった新しい光素子の構築が期待できる。本論文では、有機分子の会合状態、分子集合状態を制御することにより、波長変調可能な光共振器および光スイッチ特性を有する光共振器の開発に取り組み、その物性評価を詳細に議論している。また共振器間の光伝搬特性や共振器のアレイ化などを用いて、さらなる新規光学素子の開発に向け検討を行なっている。

第 1 章では、マイクロ光共振器に関する説明と、これまでの既報論文の内容および今後の応用展開について説明をしている。また、レーザー発振の原理や、有機材料を用いることの利点について詳述している。

第 2 章では、エネルギー供与性(ホスト)/受容性(ゲスト)の関係にある 2 種類の炭素架橋フェニレンビレン分子 COPV2、COPV3 を用いることで、蛍光共鳴エネルギー移動を介した高効率レーザー素子の開発に向けた研究を行なっている。これらの分子の混合溶液を用いて析出を行うと、ゲスト分子がホスト結晶中に分散した共結晶が形成する。これらの共結晶は、弱励起下ではエネルギー移動によるゲスト分子

からの発光を示すものの、強励起下ではホスト分子由来のレーザー発振特性が確認されている。この原因について時間分解分光法を用いて詳細に検討を行なっている。速度論的評価より、レーザー発振時の放出速度が、エネルギー移動速度よりも 20 倍程早いことを証明している。そしてエネルギー移動を介した高効率レーザー実現のためには、超高速エネルギー移動を実現する系が必要であることを提唱している。また有機共結晶中に含まれる COPV3 の量が増加すると、その吸収の影響により、COPV2 の発振する振動準位の変調が可能であり、共結晶を用いた波長可変レーザーへの有用性も示している。

第3章では、ポリマー球体中での有機発光分子の会合状態を制御することによる、発光色変調およびそれらの球体共振器を用いた球体間エネルギー伝搬特性についての議論を行なっている。低分子蛍光色素の一つである BODIPY は、分散状態では緑色発光を示す。一方、固体状態では、凝集状態の違いによりその発光色が黄色、橙色、赤色に変化する。析出時の BODIPY 濃度を変化させることで、BODIPY の凝集状態を制御したポリスチレン球体の作成を行い、単一分子から4色の発光色を示す球体の選択的な作成に成功している。また、球体 1 粒子を光励起することで、それぞれの発光色に応じた多色の WGM 光共振の観測にも成功している。さらに、発光色の異なる球体共振器2つを連結し、球体間における光伝搬特性について詳細に評価を行なっており、エネルギードナー側からアクセプター側へと WGM を介して光が伝搬する場合に、接触点において高効率にエネルギー移動が起こることを見出している。この光伝搬特性は発光色の異なる4つの球体を規則的に並べることで観測され、多段階の球体間エネルギー移動カスケードを実現している。共振器を介した高効率かつ長距離な多段階エネルギー移動システムは、新しい光捕集系の構築や、ナノ空間での光制御技術の発展に大きく貢献する結果であると考えられる。

第 4 章では、光異性化分子を用いた共振器開発とそのアレイ化、またそれらを用いた偽造防止システムへの応用に向け研究を展開している。自己組織化を通じて構築された光異性化分子球体から、光による WGM 共振の On/Off スwitching を初めて実現している。また、僅かな構造変化による WGM の特異なモード分裂を実現し、FDTD を用いた理論的解析も行なっている。さらに、基板表面全体に親水・疎水マイクロパターンを施した基板を用いることで、マイクロ構造体が cm^2 スケールの大面積に配列することを見出している。この光異性化分子からなるマイクロアレイを用いると、選択的異性化により、文字やシンボルの書き込み/消去が可能となる。さらに、各構造体は微妙に構造が異なるため、それぞれに固有の WGM パターンを示すことから、各ドットが ID を有する光メモリーの実現に成功している。またこのマイクロアレイに描かれるシグナルは各ドットの ID を含め、唯一無二の複製不可能な絵を作成できることを実験的に示している。本結果は、光スイッチ可能な共振器として、光ゲートや光論理回路への応用が期待できる。また、簡便に大面積のアレイ化が可能であることから、新しい光メモリーやディスプレイ、そして高い防犯能を持つ偽造防止システムへの応用が期待できる。

第 5 章では、ホウ素化合物である BODIPY 分子を用いたマイクロ結晶化およびその発光特性の評価を行なっている。これらは作成過程にて緑色、赤色、緑と赤色発光のヘテロ結晶を構築する。キャリア寿命測定や発光の温度依存性の測定を詳細に行なっており、これらは一般的に報告されている結晶相転移に基づく発光色変化とは異なる、結晶中のキャリアトラップサイトによるものであることを明らかにしている。

上記に示すよう、自己集合や分子間相互作用などを用いることで、波長変調や光スイッチ可能な光素

子を開発するとともに、マイクロスケールからマクロスケールに渡る様々な共振器集積光デバイスの構築を実現した研究論文である。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

本論文は有機分子の会合状態や集合状態に着目し、多様なマイクロ構造体形成や発光色変調を実現しただけではなく、共振器の集積や、アレイ化を通して様々なスケールにて新しい光機能デバイスを構築している点が評価できる。光技術の発展が加速する今日、光信号により情報を扱う光集積回路実現や有機電界駆動レーザーなど様々な微小光デバイス開発に向けた研究が行われている。本研究で議論を行っているエネルギー移動を介した高効率レーザー材料実現のための検討や、分子間相互作用を用いた共振波長変調、共振器を介した多段階・長距離エネルギー移動システムや、リソグラフィーを必要としないボトムアッププロセスによる共振器の大面积配列化の実現は、今後、光の出力・伝達などを効率的かつ高度に制御することが可能な微小な光デバイス実現の鍵となることが期待できる。また有機光共振器をマイクロからマクロスケールへと様々なスケールにてデバイス展開するための重要な指針を与える研究でもある。これらは、有機共振器を用いた新しいデバイス創生研究の発展に大きく寄与するものである。

〔最終試験結果〕

2019年2月12日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。