別紙 10

「物質と光作用」研究領域 領域活動・評価報告書

-平成21年度終了研究課題-

研究総括 筒井 哲夫

1. 研究領域の概要

本研究領域は、「光機能を物質から取り出す」、「光を用いて物質の本質を調べる」、「光を用いて機能物質を 創成する」という観点で、有機物、無機物、生物関連物質などの凝集体(固体、薄膜、分子集合体、液晶、ゲル など)に対する光の作用について新しい角度から多面的に追求する研究を対象とするものである。

具体的には、物質が演出する多様な電子状態と光との相互作用に関係する化学と物理を対象とする。それ らを応用した将来の革新的なフォトニクス・エレクトロニクス技術につながる光機能材料・電子機能材料の創出、 光デバイス・電子デバイスの原理探索や作製技術確立、生物関連物質の利用技術開拓、超高純度物質の合 成とその物性計測、デバイス応用のための利用環境下での物質の安定性と信頼性の追求などの研究が含ま れる。これらの研究を通して革新的イノベーションにつなげることを希求するものである。

2. 研究課題·研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「物質と光作用」領域に委嘱された領域アドバイザー9名の協力を得て研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考にあたっては、提案された研究課題が戦略目標「光の究極的及び局所的制御とその応用」に合致していることを第一義とした。その上で、さまざまな分野の若手を中心とした個人の独創的な発想に基づいたこれまでにない研究を選抜した。特に、単なる新奇な思いつきではなく、長期的な視野での光関連科学技術の発展につながる基礎的で深みのある研究提案を重視し、更に化学者と物理学者、物質創成専門研究者と構造物性専門研究者、物性研究者とデバイス応用研究者のような異なる専門分野の相補的協力関係の醸成を図れる環境作りという面も勘案した。
- 4. 選考の経緯

ー応募課題につき領域アドバイザー3名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。 続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	109 名	22 名	10 名

5. 研究実施期間

平成 18 年 10 月~平成 22 年 3 月

6. 領域の活動状況

領域会議 : 7回 研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問 : 50回

7. 評価の手続き

評価は、研究総括がこれまでの領域会議での発表内容、最終年度の 10 月から 11 月にかけて実施した面談 における話の内容、最終年度末の研究報告会での発表内容、および各研究者から提出された研究課題別評 価を参照して実施。

(評価の流れ)

平成 20 年 6 月 研究期間が約半分を経過した当該時点の領域会議で、研究総括より、これまでの 1 年 半の成果で纏められるものは纏めてきちんと論文に仕上げることを念頭に置くよう指示 をした。

- 平成 21 年 5 月 最終年度に入った当該時点の領域会議で、研究総括より、残り1年間の研究の進め方 と、さらに纏め方についての心構えに関する指示をした。
- 平成21年 10月~11月 研究総括と技術参事の2名で改めて研究者 10名全員を訪問し、研究の進捗具 合、成果内容とその科学技術的位置付け及び纏め方等について、じっくり時間をかけた 話し合いを実施。
- 平成 22 年 1 月 研究報告会開催
- 平成 22 年 3 月 研究者より領域事務所に研究報告書(案)提出
- 平成22年3月 研究総括による評価
- 平成 22 年 3 月 研究期間終了
- 平成 22 年 3 月 領域活動・評価報告書および研究課題別評価書提出
- 平成 22 年 4 月 研究報告書提出

8. 評価項目

- (1)研究計画書の目標に対する研究課題の達成度
- (2)得られた研究成果の科学技術への貢献
- (3) 計画外成果の科学技術への貢献
- (4) 外部発表(論文、口頭発表、等)、発明出願などの研究成果の発信状況
- (5) 表彰・招待講演などの外部からの評価状況
- 9. 研究結果
 - 生駒忠昭 研究者

室温大気圧という日常的環境中で光照射により巨大な磁気抵抗効果を発現する分子集合体を創出すること は、今後、各種の新規デバイスや測定ツール創製を目指す上で重要である。生駒研究者はこうした目標のもと、 ①自己組織力のある分子から成る素子を作製し②伝導に対するスピン効果の測定と制御動作の確認を行ない ③実験結果の理論解析からその機構を明らかにする、という計画を立てて研究を行なった。具体的には、ポリ ビニルカルバゾール薄膜及び自己組織化ナノチューブを試料として、光照射により生成したキャリヤの振舞い に対する外部磁場効果を詳細に調べ、光照射による巨大磁気抵抗効果の発現を実証した。さらに、磁気抵抗 効果の実験値の解析とキャリヤダイナミックスの量子力学的計算との対比から、磁気抵抗効果の起源は、当初 予測していた光で誘起された励起子のスピン分極ではなく、キャリヤスピンの緩和過程への磁場効果であると の結論に達した。これらの結果は、非磁性有機半導体系物質の磁気抵抗効果の一つの確かな起源を見いだし たことを意味する大きな成果であると言える。加えて、この成果はキャリヤスピン緩和のダイナミックスに由来す る磁気抵抗効果の発現を利用した観測ツール創出の可能性を示すもので、今後、有機半導体のキャリヤ発 生・移動・消滅を調べる新たな手法が開拓されることが期待される。

〇 岡本健一 研究者

今日のエネルギー・環境問題に鑑み、蛍光灯をはるかに上回るエネルギー変換効率の高輝度発光デバイスを開発することは重要である。岡本研究者はプラズモニクスを光学素子に応用することでこの目的を達成すべく、①ナノ構造のデザイン②新規光材料の探索③ナノ微細加工技術の改善④光学測定方法の開発とそれによる観測・評価⑤デバイス作製・評価、という計画を立てて研究を行なった。具体的には、InGaN/GaN上にAg薄膜を形成した試料についてフォトルミネッセンススペクトル及び時間分解発光測定と3次元時間領域差分法を用いたシミュレーションを組み合わせることにより、プラズモニック発光増強の機構を説明し、その知見によりナノ構造の導入による発光増強の制御・最適化に成功して、シリコン微粒子を用いた発光素子や深紫外発光の高効率化に結び付けることができた。実用的な意味において重要なLEDの高効率化の指針を提示できたことは大きな成果である。プラズモンを用いた発光過程の増強の概念は、逆の光過程である受光過程においても利用できるもので、今後のプラズモニック太陽電池応用についての研究展開も期待される。

〇 加藤雄一郎 研究者

カーボンナノチューブの電界発光は、ナノスケールの一次元的構造からの発光として基礎科学、応用の両 面で極めて興味深い研究テーマである。加藤研究者は単一種のカーボンナノチューブからの電界発光の機構 を理解し、その発光の利用可能性を追求することを目標に、①電界発光スペクトルの偏光解析②基板上におけ る電界発光機構の解明③デート電極を利用した電荷汲み上げによる発光④pn接合による電荷注入型電界発 光⑤歪みによる発光特性の制御⑥光構造と電界発光の相互作用、というサブテーマを掲げて研究を行った。 具体的には、得られた知見により観測されている電界発光は加熱効果によるとの見解に達し、これを実験的に 実証して、電子・正孔注入による電界発光を実現するにはカイラリティー的に半導体型であることが明確で且つ バンドギャップが確定できるカーボンナノチューブについて電界発光実験を行うことが重要であるとの認識に至 った。そこで単一種のカーボンナノチューブだけを抽出してそのカイラリティーを蛍光スペクトルから求め、基板 上にバックゲート型の電界効果トランジスタを作製して光伝導度を測定した。こうした一連の精密な実験により、 カイラリティーの明確な単一種カーボンナノチューブの電界発光特性を把握することで発光機構を解明する道 を開拓できた。これは大きな成果と言える。今後、これまで培った技術でカイラリティーの異なるカーボンナノチ ューブを作り分けてそれらの電子物性、光学物性を丹念に調べることで、カーボンナノチューブを用いる電子デ バイスや発光デバイスの本質の解明に貢献することが期待される。

O 立間 徹 研究者

金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴は多様な光機能材料へ応用可能な興味深い現象である。立間研 究者は金属ナノ粒子と酸化チタンのような半導体との界面において起こる局在プラズモン共鳴による光誘起電 荷分離の機構を解明し、この現象の応用展開を図ることを目指して、①金属ナノ構造の作製法の確率②金属 ナノ構造と半導体の接合法の確率③電位分布の測定④界面の設計⑤材料依存性の検討⑥機能の探索、とい うサブテーマを掲げて研究を行なった。具体的には、酸化チタン被覆電極に銀ナノ粒子を担持させた系での光 照射によるスペクトル変化の詳細な観測などから、プラズモン共鳴に基づく電荷分離は金属から半導体への電 子移動によることを解明し、又、電荷分離には光照射による電場増強が寄与することも明らかにした。これによ り、多様な光照射によって光物性、粒子形状変化等の誘起を可能にする道を拓くことに成功した。酸化チタン単 結晶上に析出させた銀ナノ粒子系において偏向光を用いることで異方性を有するナノロッドを形成できることを 発見するなどの新たな進展もあり、総じて大きな成果と言える。今後は、材料系の多様化を図り、更にナノ粒子 のサイズだけでなく形状をも変化させる形態制御技術を確立することで、新たな機能材料・デバイスへの応用 展開が期待される。

〇 中山健一 研究者

従来の電界効果型有機トランジスタに対して低電圧動作と大電流動作が可能な縦型有機トランジスタは新 しい有機デバイスの一つとして注目される。中山研究者はさきがけ研究以前に考案した新規の「縦型メタルベ ース有機トランジスタ」(MBOT)を更に高性能化して電流変調が可能で面状発光する有機発光トランジスタを実 現することを目指して、①MBOTの動作メカニズム解明②有機発光トランジスタの高性能化③新しい展開、とい うサブテーマを掲げて研究を行なった。具体的には、有機発光トランジスタの性能はデバイス構造の工夫や用 いる材料の合理的な選択により大きく向上することを示し、実際にMBOTそのものの動作性能を大きく向上させ ることに成功した。他方、MBOTの動作メカニズムの解明においては、電流増幅の起源として当初想定していた 「電子透過メカニズム」を実証する実験結果を得るとともに、電子透過メカニズムとは明確に異なる「電荷発生メ カニズム」の存在を見出した。特に後者は新しい材料を用いた新規デバイス構成の可能性を強く示唆するもの である。これまで単なる珍しい有機トランジスタでしかないと見られていた MBOTの実用性を検証し世界的な注 目を得たことは大きな成果であり、今後のMBOTの基礎科学面の深化と実用分野での研究開発の広がりが期 待される。

〇 藤田晃司 研究者

光の波長程度の空間スケールで誘電率が不規則に変化した構造体(ランダム媒質)は光のアンダーソン局 在が発現する可能性がある系として、また光機能材料として極めて興味深い研究対象である。藤田研究者は TiO₂などの金属酸化物からなる高屈折率ランダム媒体を調製し、光のアンダーソン局在の実証に挑戦するとと もに、ランダムレーザなど多様な光機能材料を創出することを目指して、①酸化物のサブミクロン空間の制御② 光散乱特性評価③光機能性材料との複合化、というサブテーマを掲げて研究を行なった。具体的には、光吸収 が極めて小さいルチル型TiO₂の多孔体を用い、コヒーレント後方散乱測定や時間分解拡散透過測定を行うこと により、ランダム媒体中における光の局在化の兆候を確認し、この研究結果がまさに光の局在化の実証例であ ると認知されるまであと一歩のところまで漕ぎ着けている。また、高品質のランダム媒体を利用することでランダ ムレーザの発振も実証している。これらは新たな応用につながるものとして大きな成果と言える。今後は、共連 続構造(スポンジ様構造)の多孔構造を持つ金属酸化物多孔体の調製という独自性の極めて高い技術を生か して、様々の光機能材料、そして電子機能、化学的機能をも付与した多様な材料創出への展開が期待される。

〇 増尾貞弘 研究者

単一量子システムからの光アンチバンチングはよく知られた現象であるが、発光性分子の集合体などのマ ルチクロモフォア系における光アンチバンチングの発現に関しては未開拓の分野であった。増尾研究者は有機 ナノサイズ集合体における光アンチバンチング発現のメカニズムを解明することにより、マルチクロモフォア系 がサイズ制御によって単一光子発生源として働くという新しい概念を確立することを目指して、①独自の測定系 の構築②多様な測定対象物の合成③高効率な単一光子発生源の探索および創製、というサブテーマを掲げて 研究を行なった。具体的には、色素のナノサイズ凝集体を用いて凝集体のサイズと光アンチバンチング挙動と の関係を詳細に調べ、励起子移動、励起子消滅の速度が光アンチバンチング挙動を支配することを明らかに するとともに、励起子ダイナミックスの理論計算から実験結果が説明できること示した。さらにマルチクロモフォ ア系の光アンチバンチングの概念を単一発光性π共役ポリマー鎖や量子ドットを含む系へと拡張し、その有用 性を実証することに成功した。マルチクロモフォア系の光アンチバンチングという新しい概念を提唱し、確立した ことは非常に大きな成果である。今後、この概念の下に新しい高性能の単一光子発生源の創製へ向けての展 開と同時に、ここで確立した手法を駆使したナノサイズ凝集体における光物理過程の研究への大いなる発展が 期待される。

O 矢貝史樹 研究者

高度に組織化された色素集合体は、有機光・電子機能材料として着目されてはいたが、実際には集合体形成の手法の体系化が未成熟で、高純度試料の大量調製が困難であるなどの未解決課題が累積していて実践的な材料とはなり難かった。矢貝研究者はこうした困難を打破して超分子色素モジュールによる高機能光学材料を創製することを目標に、①超分子ディスクモジュールを利用した光による機能制御②色素の超分子モジュール化による集積構造と光機能の多様化、というサブテーマを掲げて研究を行なった。具体的には、多重水素結合を用いて色素をナノレベルでグループ化して組織化するという超分子モジュール化の手法を提案し、これによりメロシアニン、ペリレンビスイミド、π共役オリゴマー等の汎用性の高い光・電子機能ユニットを用いて高度に組織化された分子集合体を形成する手法を展開した。そして研究開始時の予想を遙かに凌ぐ多様な階層性を持つ新規の分子集合体の形成に成功した。更に、組織化のメカニズムを分子レベルで理解することを通して、光・電子機能材料として必要な分子組織体を形成するための基本戦略の構築へと近づきつつある。これらは大きな成果と言える。今後、これまでに得た多様な分子組織体を用いて実際に光電変換デバイスや発光デバイス等を作製して光・電子機能材料としての機能を評価し、その結果に基づいて多重水素結合を用いた超分子モジュール化の分子設計戦略の有用性が検証されるものと期待される。

〇 山田容子 研究者

有機半導体デバイスの研究開発において、高純度の薄膜形成技術の確立は必須の課題であり、特に難溶 性アセン類の湿式成膜は難度の高い課題である。山田研究者はこうした課題を解決するとともに、その結果を 新規π共役拡張化合物の合成や機能材料創製へ展開することを目指して、①難溶性π拡張導電性化合物の 可溶性ジケトン前駆体の合成と光反応による導電性化合物への変換②熱および光の二段階で変換する導電 性有機薄膜の設計と合成③有機薄膜の膜構造の検討④ジケトン前駆体以外の光反応可能な可溶性前駆体の 開発⑤溶液プロセスにより作製した有機薄膜半導体のバルクヘテロ型太陽電池や電界効果トランジスタへの 応用⑥ペンタセンと酸素との反応性の高さを利用した酸素センサーの検討、というサブテーマを掲げて研究し た。具体的には、上記①に記載の「ジケトン前駆体法」を様々なアセン類やポルフィンリン類へ拡張し、有機半 導体デバイスの性能向上を図るとともに、ペンタセン、ナフタセン、アントラセン誘導体等についてジケトン前駆 体法を適用して薄膜調製を行い、実際に電界効果トランジスタの特性を調べ、既存の方法によるものを越える 性能を得るまでには至らないものの、本手法の有用性を実証することに成功した。このジケトン前駆体法は新 規の難溶性発光材料の合成に極めて有用であり、π共役拡張アセン類の合成に優れた手法であることが認め られて既に世界各地でこの方法による新規材料の合成が始まっていることからも、この方法を世界に先駆けて 確立したことは大きな成果と言える。今後はジケトン前駆体法の本家として新規の有機半導体化合物の開拓を 進め、有機半導体デバイスに利用可能な多くのアセン系新規有機半導体の創製に寄与することが期待される。

〇 山本晃司 研究者

ファンデアーワールスカで凝集した固体である有機半導体の物性には分子間振動の影響が大きいため、テ ラヘルツ時間領域分光法は電子物性を解析する有用な手法になると期待される。山本研究者は独自に開拓し たテラヘルツ波発生解析法やテラヘルツ分光法を駆使して、有機半導体、特に有機半導体表面におけるキャリ ヤ生成・移動現象の新しい観測手法の開発を目指して、①テラヘルツ時間領域分光法による有機電子物性と 分子間振動モードの相関に関する基礎研究②有機デバイス表面からのテラヘルツ波パルス発光による表面電 場特性の評価法の開発③光ポンプまたは光変調による有機伝電体・有機電荷移動錯体における協奏的な電 子一格子系のダイナミクスの解明、というサブタイトルを掲げて研究した。具体的には、有機半導体一金属界面、 有機半導体表面からのテラヘルツ波発生解析を多くの試料について実施したが、不純物の介在、光酸化の進 行などの問題があり、観測される発生波が有機半導体固有のシグナルと断定するには至らなかった。ただ、有 機半導体デバイスで多用される透明導電性薄膜電極(ITO電極)がテラヘルツ波発生解析法に適応可能であ ることが分かったことは、本手法確立へ向けての一歩前進であると言える。今後は、これまでの研究でなぜ当 初想定した結果が得られなかったのかをよく検討し、その原因を一つ一つ除去することで有機半導体における キャリヤ生成・移動・消滅を無接触で観測できる新しいテラヘルツ分光法を確立すべく努力を続けることが望ま れる。

10. 評価者

研究総括 筒井 哲夫 九州大学 名誉教授

領域アドバイザー氏名(五十音順)

赤木 和夫 京都大学大学院 工学研究科 教授 伊藤 弘昌 科学技術振興機構 イノベーションプラザ宮城 館長 井上 佳久 大阪大学 工学研究科 教授 入江 正浩 立教大学 理学部化学科 教授 Olaf KARTHAUS*1 千歳科学技術大学 総合光科学部バイオ・マテリアル学科 教授 菊池 裕嗣*1 九州大学 先導物質化学研究所 教授 楠本 正 出光興産株式会社 先進技術研究所 上席主幹研究員 下田 達也 北陸先端科学技術大学院大学 ナノマテリアルテクノロジーセンター 教授 徐 超男*1 産業技術総合研究所 生産計測技術研究センター 研究チーム長 玉田 薫 東北大学 電気通信研究所 教授 十倉 好紀 東京大学大学院 工学系研究科 教授 濵口 宏夫 東京大学大学院 理学系研究科 教授 宮崎 英樹*1 物質・材料研究機構 量子ドットセンター グループリーダー

*1 平成 20 年 6 月より参画

(参考)

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論 文	10	115	125
口頭	366	135	501
その他	48	9	57
合 計	424	259	683

※平成 22 年 3 月現在

(2)特許出願件数

国内	国際	計
13	0	13

(3)受賞等

·岡本 晃一

日本光学会学会 ナノオプティクス研究グループ・ナノオプティクス賞 (2008 年 6 月 27 日) 「プラズモニクスの高輝度発光素子への応用」

京都大学VBL若手研究助成優秀賞 (2008 年 7 月 1 日) 「近接場光学顕微鏡を用いた 表面プラズモンによる発光増強の評価」

·加藤 雄一郎

平成 21 年度 文部科学大臣表彰 若手科学者賞

·中山 健一

第13回コニカミノルタ画像科学奨励賞(2007年2月8日)

応用物理学会 第5回有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞 (2007年9月5日)

日本液晶学会 日本液晶学会論文賞 (2008年9月18日)

日本画像学会 日本画像学会論文賞(2009年6月10日)

・藤田 晃司

日本セラミックス協会 2007 年 JCerSJ 優秀論文賞

"Macroporous YAG from Ionic Precursors via Phase Separation Route", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **115**, 925–928 (2007).

International Commission on Glass:国際ガラス委員会 2008 年 Gottardi Prize

The 33rd International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques(HPLC 2008,、Kyoto) 2008 年 Best Poster Award Third Prize

"Sol-Gel Synthesis of Macro-Mesoporous Titania Monoliths and Their Applications to HPLC Separation Media for Phosphorus-Containing Compounds"

・増尾 貞弘

- 日本化学会 第87日本化学会春季年会講演奨励賞(2007年5月) 「有機蛍光性色素からなる単ーナノ結晶の光アンチバンチング」
- 日本化学会 第87日本化学会春季年会優秀講演賞(2007年5月) 「有機蛍光性色素からなる単ーナノ結晶の光アンチバンチング」
- 第55回応用物理学関係連合講演会 講演奨励賞 (2008 年 9 月 2 日) 「ペリレン系ナノサイズ凝集体からの単一光子発生 一凝集状態依存性-」
- 高分子学会 平成20年度高分子研究奨励賞(2009年5月28日) 「顕微蛍光分光法による単一共役高分子・超分子及び分子集合体の発光特性評価」
- 第 31 回応用物理学会論文賞(JJAP 論文奨励賞)(2009 年 9 月 8 日) "Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal"

·矢貝 史樹

- 2008 年光化学討論会最優秀講演賞 「水素結合性ペリレンビスイミド色素の多様な超分子集合形態と制御された色素配向」、1P12
- 第3回関東支部大会(2009)優秀ポスター賞 「シアヌル酸誘導体によるオリゴフェニレンビニレン二量体の会合制御」、P3-035
- 第3回関東支部大会(2009)優秀ポスター賞 「π共役分子によるナノリングとナノコイルの形成」、P3-038

2009 年度光化学協会奨励賞

「多重水素結合によって制御された超分子色素集合体の光機能」

·山田 容子

有機合成化学協会中国四国支部 奨励賞 (2009年)

第1回丸山記念研究奨励賞(2010年)

・山本 晃司

日本赤外線学会 奨励賞(2006) 「イオン液体のテラヘルツ分光」

日本化学会 第87春季年会・若い世代の特別講演会賞 (2007年5月)(2007年3月28日) 「テラヘルツ時間領域分光法を用いたイオン液体の局所構造の解明とその温度依存性」2G1-14

(4)招待講演

国際 35 件

国内 86件

「物質と光作用」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名	研究課題名	現職	研究費
(参加形態) 生駒 忠昭 (兼任)	(研究美施場所) 光誘起巨大磁気抵抗を有する分子素 子の創出 (新潟大学 自然科学系 自然構造科 学系列)	(心募時所属) 新潟大学 自然科学系 自然構造 科学系列 准教授 (東北大学 多元物質科学研究所 助教)	58
岡本 晃一 (専任)	プラズモニクスに基づく高輝度発光デ バイスの開発 (京都大学 大学院 工学研究科)	さきがけ専任研究者:京都大学 大学院 工学研究科 特命准教授 (カリフォルニア工科大学物理学科 上級研究員)	66
加藤 雄一郎 (兼任)	カーボンナノチューブの電界発光 (東京大学 大学院 工学系研究科 総合研究機構)	東京大学 大学院 工学系研究科 総合研究機構 准教授 (Postdoctoral Scholar、Chemistry Department of Stanford University)	55
立間 徹 (兼任)	局在プラズモンを利用した電荷分離 (東京大学 生産技術研究所)	東京大学 生産技術研究所 教授 (同上 准教授)	50
中山 健一 (兼任)	メタルベース構造を用いた有機発光ト ランジスタ (山形大学 大学院 理工学研究科)	山形大学 大学院 理工学研究科 准教授 (山形大学工学部機能高分子工学 科 准教授)	57
藤田 晃司 (兼任)	酸化物の形態制御による微小光共振 器の形成 (京都大学 大学院 工学研究科)	京都大学 大学院 工学研究科 准教授 (同上)	60
増尾 貞弘 (兼任)	有機ナノサイズ凝集体の光アンチバン チング現象の解明 (京都工芸繊維大学 大学院 工芸科 学研究科)	京都工芸繊維大学 大学院 工芸 科学研究科 助教 (同上)	50
矢貝 史樹 (兼任)	超分子色素モジュールによる高機能 光学材料の創製 (千葉大学 工学部)	千葉大学 工学部 助教 (同上)	58
山田 容子 (兼任)	有機導電性化合物の光による高効率 合成 (愛媛大学 大学院 理工学研究科)	愛媛大学 大学院 理工学研究科 准教授 (愛媛大学 理学部 准教授)	58
山本 晃司 (兼任)	テラヘルツ波による有機電子物性の解 明と有機デバイス検査法の開発 (福井大学 遠赤外領域開発研究セン ター)	福井大学 遠赤外領域開発研究センター 准教授 (大阪大学 レーザーエネルギー学 研究センター 特任研究員)	64

1. 研究課題名

光誘起巨大磁気抵抗を有する分子素子の創出

2. 氏名

生駒忠昭

3. 研究のねらい

光を用いて、室温大気中においても巨大な磁気抵抗効果を発現する新しい分子集合体を創出 することにある。

4. 研究成果

近年、有機半導体は新しい光電変換素子の重要な材料として注目されている。キャリア再結合 は光電変換において重要な素過程であるが、再結合を観測できる有力な実験手段がなく、長い間 ランジュバン再結合を前提に解析されてきた。一方、発表者は再結合における電子スピン選択性 に着目した新しい観測法を開発し、有機半導体におけるキャリア再結 電場 磁場

合の実証的研究を行ってきた。これまでの電荷再結合研究の成果を もとに、さきがけ研究では、光キャリア生成の再結合を制御することで 誘起される非磁性有機半導体の磁気抵抗(MR)

$$MR(B) = \frac{\rho_{res}(B) - \rho_{res}(0)}{\rho_{res}(0)} \quad (1)$$

を研究した。本研究の成果はスピントロニクスに資する新しい分子デ バイスの創成につながると期待される。MR 効果に対する光誘起スピ ン偏極の影響を調べるために、分子配向度の異なる次の有機半導体 薄膜を研究対象に選んだ。

薄膜に透明 (ITO)と金 (Au) 電極を取り付 けたキャパシター構造の試料セルにパルスレ ーザー光を照射して観測される光キャリアの 飛行時間型計測を行った(図1)。試料キャパ シターと抵抗(R)を直列につないだ RC 回路を 電源に接続し、定電場(E)を試料に印加した。 膜内を流れるドリフト電流の時間変化(i-TOF) を計測するときは50 ΩのRを用いた。一方、 ドリフト移動で電極に蓄積する電荷の時間変 化(Q-TOF)を計測するときは、Rを1 MΩにし て回路の時定数を長くした。光キャリアで誘 起される R の両端電圧の時間変化(ΔV(t))を オシロスコープで観測した。電磁石あるいは 超伝導磁石を用いて、電荷注入量に対する 磁場効果を観測した。すべての測定は室温 で行った。

ルミクロム(LCH)をドープしたPVCz薄膜のMR の磁場依存性を図2に示した。LCHを選択的に 光照射すると正孔ドリフト移動に起因した電荷信



図1 *RC* 回路とパル ス光を用いた TOF 測 定装置の概念図





号が観測された。LCHは薄膜中で光増感剤なら びに電子受容体として働いている。観測された MR効果は負の値を示した。これは荷電キャリア がLCHの最低励起三重項状態(³LCH)から生成 していることを示している。0.01 T以下の弱磁場 では電子正孔(e-h)対機構に由来した電荷量の 増加で抵抗率(ρ_{ms})の減少がみられる。0.01-1 T までの領域においても抵抗率の減少傾向は続き、 MR比は最大-55%に達した。テトラシアノベンゼ ンをドープしたPCVzの場合に比べて、MR比は 著しく大きいことが分かる。1 T以上の高磁場で MR効果はほぼ飽和している。また、9、0.3、0.07 T付近でキャリア注入量の減少を表す異常ピー ク(LC-1, 2, 3)も検出された。異常ピークが現れ た磁場はほぼ指数関数的に変化していることか ら、e-h対の交換相互作用と関連していると考え られる(図3参照)。



図3 擬一次元格子モデルにおける e-h 対のダイ ナミクスおよび LC ピーク磁場と電子正孔間距離 (アとの相関関係。

MR効果の機構を明らかにするため、Liouville-von Neumman方程式を用いて、光注入e-h対ダ イナミクスの量子力学的計算を行った。e-h対の密度行列をpとすると、e-h対ダイナミクスは次の 運動方程式で記述できる。

$$\dot{\rho}(n,t) = \hat{\mathbf{K}}(n) \cdot \rho(n,t) - i\hat{\mathbf{H}}^{\star}(n) \cdot \rho(n,t) + \hat{\mathbf{R}}(n) \cdot \rho(n,t). \quad (2$$

ここで、 Â、 Ĥ、 Â はそれぞれ反応演算子、有効ス ピンハミルトニアン、緩和演算子である。 n は PVCz 高分子鎖を暗示する擬一次元格子上の格子点(サ イト)を指す(図3参照)。MR 比はρより求めることが できる。

$$MR(B) = \frac{1 - trace \left[\rho(0, t = \infty)_{0}\right]}{1 - trace \left[\rho(0, t = \infty)_{B}\right]} - 1.$$
(3)

電荷ダイナミクス(K項)においては、電子スピン角 運動量は保存され、磁場の影響を受けない。一方、 コヒーレントスピンダイナミクスを表現するH項は交 換相互作用、超微細相互作用およびZeeman相互 作用を含む。R項はいわゆるスピン緩和のことであ り、Redfieldの緩和演算子を用いて表せる。緩和は、 相関時間 τ_c で揺動している局所磁場(δB)によって 誘起され、Zeeman相互作用によって単調に抑制さ れる。

図3に計算結果を示した。スピン緩和を考慮しない計算を行ったところ、MRは低磁場で急激に減少するが、15mT以上で飽和した(図3aの黒線)。これは、e-h 対のhf 機構に由来する。また、70 および



図4 $T_1(a) \ge T_2(b)$ 緩和を考慮したMRの計算 結果

300mT に現れたピークは、e とh の分離距離に依存した交換相互作用によるものである。スピン 縦(T_1)緩和に関しては、相関時間 $\tau = 10^{-10}$ s のとき、低磁場MR 効果に加え高磁場領域で緩やか なMR比の変化が現れた。さらに τ が長くなり緩和が加速されるに従い、MR 比の絶対値が顕著 に増加しており、これらの緩和が巨大MR効果にとって重要な因子であることが分かった。一方、ス ピン横(T_2)緩和はMR効果に寄与しないことも分かった。

[II] 自己組織化ナノチューブ(ヘキサベンゾコロネン 誘導体)

隣接分子の配向がある程度規定される超分子系 ナノチューブ(図5)について研究を行った。このナノチ ューブは、両親媒性鎖で修飾されたグラフェン構造を もつヘキサベンゾコロネン(HBC)分子の自己組織化 により、直径16 nm、長さ数μmの一次元らせん状構 造を有する。また、チューブ表面をトリニトロフルオレ ノン(TNF)のような電子受容体で被覆することができ、 良好な光電変換機能と正孔輸送特性を持つ。

定電場(E=1.0×10⁴ V/cm)を印加したHBC-TNFナノ チューブ薄膜素子に光照射して観測された光誘起電 荷信号の過渡的時間変化を図6aに示した。光照射 後の急激な立ち上がりは光生成キャリア量に相当し、

それ以降の緩やかな信号強度の増加は再結 合を伴うホール移動に由来する電荷量である。 信号強度は照射光強度、印加電場に線形依 存性を示した。ゆえに、ナノチューブ薄膜に注 入されるキャリアは一光子過程で光生成し、空 間電荷効果の無視できるドリフト電流が流れて いると考えられる。また、回路時定数(*RC*)は数 百μsであるために、図の時間領域では外部 回路の充電流による信号の減衰は無視でき る。

電場と平行に50mTの磁場印加した際に観測 された磁気伝導(MC)効果の時間変化を図6b に示した。外部磁場が印加されると電荷量は 増加し、MC効果は時間変化することがわかっ た。電場と磁場方向が平行の場合でも同様な MC効果が観測された。以上のことから、ホー ル効果ではなく、電子-正孔対(e-h)対機構に 由来するMC効果であることが明らかとなった。 正のMC効果は、再結合収率の減少を指示し ており、再結合前駆体であるe-h対のスピン状 態に依存した再結合を反映している(図7)。e-h

図5 (a)電子受容体(TNF)を有する HBC 誘導体ならびに(b)自己組織化で 形成されるらせん状ナノチューブ構造

図6 (a) HBC 選択励起により観測された光誘 起電荷信号(黒線)、照射光強度(灰線)および (b) 観測された磁気伝導(MC)効果とシミュレ ーションの時間変化。

対密度の定常状態近似のもとで、キャリア密度 (n_h)は再結合による二次反応式で表される。

$$\frac{d}{dt}n_h \approx -\frac{k_f}{k_d}k_r \left(k_{isc}\left(B\right), k_s, k_T\right)n_h^2 = -\beta n_h^2 \left(4\right)$$

$$\alpha = \frac{k_s}{k_s + 3k_T} \tag{5}$$

|再結合速度*k,*はe-h対素反応の速度定数の関

数となっており、磁場Bと速度比α((5)式)に依存する。αはe-h対からの再結合のスピン依存性を 表す因子である。(2)式を*Runge-Kutta*法および台形法で数値的に解き、非ジェミネート対のMC効 果の時間変化を計算した。

超微細相互作用に由来した k_{sc} が k_s や k_r より早いと仮定し、計算した結果を図6bに示した。MFE の時間変化は、 βn_{h0} が大きくなるとともに速くなった。 n_{h0} はキャリア初期濃度を表す。MC効果の 時間変化は再結合の速さを反映しており、再結合のスピン選択性がMC効果にとって重要である ことが分かる。また、 α =0.288 のときに観測されたMFEをよく再現し、 k_s は k_r の 1.2 倍早いことが示 唆された。

5. 自己評価

本研究の目標は、電子緩和中に誘起されるスピン分極を用いて MR 効果を増強することであった。研究期間で巨大 MR 効果を示す系を見出すことに成功し、目標は達成したといえる。しかしながら、観測された巨大効果の機構を調べたところ、光誘起スピン分極が原因ではなく、キャリアスピンの緩和が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。当初の目標通りの結論には至らなかったが、非磁性有機半導体の磁気抵抗効果における新しい機構を提案することができた。

6. 研究総括の見解

生駒研究者は、光を用いて室温大気中において巨大な磁気抵抗効果を発現する分子集合体を 創出することを最終目標に掲げ、光キャリア生成・再結合過程を制御することで誘起される非磁 性有機半導体の磁気抵抗効果を研究した。ポリビニルカルバゾール薄膜及び自己組織化ナノチ ューブを試料として、光照射により生成したキャリヤの振舞いに対する外部磁場効果を詳細に調 べ、光照射による巨大磁気抵抗効果の発現を実証した。磁気抵抗効果の実験値の解析とキャリ ヤダイナミックスの量子力学的計算との対比から、磁気抵抗効果の起源は、当初予測していた光 で誘起された励起子のスピン分極ではなく、キャリヤスピンの緩和過程への磁場効果であること が判明した。このことは、非磁性有機半導体の磁気抵抗効果の一つの確かな起源を見いだしたこ とを意味する大きな成果である。

今後、キャリヤスピン緩和のダイナミックスに由来する磁気抵抗効果の発現を観測ツールとして 利用することで有機半導体のキャリヤ発生・移動・消滅を調べる新たな手法が開拓されることを期 待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. "Giant Magnetoresistance due to Electron-hole Pair Mechanism in Poly(*N*-vinylcarbazole)." <u>T. Ikoma</u>, T. Ogiwara, Y. Takahashi, K. Akiyama S. Tero-Kubota, Y. Takahashi, T. Suzuki and Y. Wakikawa, *Synth. Met.*, **160(3-4)**, 285–290 (2010).

2. "Magnetic Field Effect on the Photocarriers in Self-assembled Hexabenzocoronene Nanotubes." Y. Wakikawa, <u>T. Ikoma</u>, Y. Yamamoto, T. Fukushima and T. Aida, *Synth. Met.*, **160(3-4)**, 275-279 (2010).

②特許
 研究期間累積件数:1件
 発明者:生駒忠昭、前田公憲、Kevin Henbest
 発明の名称:磁場応答性の分子性素子と磁場測定方法並びに磁場測定装置
 出願人:JST
 出願日:平成19年3月16日

③著書

1. "Photocarrier generation in poly(*N*-vinylcarbazole) film: Spin whisperer." <u>T. Ikoma</u>, in "Radiation Chemistry". ed. by V. Feldman and D. Stass, 印刷中

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. "Peculiarity in the Electronic Structure of Cu(II) Complex Ferromagnetically Coupled with Bisimino Nitroxides." <u>T. Ikoma</u>, H. Oshio, M. Yamamoto, Y. Ohba and M. Nihei, *J. Phys. Chem. A.* **112(37)**, 8641–8648 (2008).

2. "Spin-correlated Radical Pairs in the Synthetic Hairpin DNA." S. Nakajima, K. Akiyama, K. Kawai, T. Takada, <u>T. Ikoma</u>, T. Majima and S. Tero-Kubota, *Chem. Phys. Chem.* **8(4)**, 507–509 (2007).

3. "Visible Light Induced Paramagnetic Sites in Nitrogen-doped TiO₂ Prepared by a Mechanochemical Method." Y. Yamamoto, S. Moribe, <u>T. Ikoma</u>, K. Akiyama, Q. Zhang, F. Saito, and S. Tero-Kubota, *Mol. Phys.*, **104**, 1733-1737 (2006).

2著書

1. "パルスESR." <u>生駒 忠昭</u>、分子科学アーカイブスVol. 3, No. 1, AC0013(2009 年)分子 科学会(ページ総数:47 ページ)

2. "ESR法."山内 清語、<u>生駒 忠昭</u>、分担執筆、『第5版 実験化学講座 20-1 巻 分析 化学』8章、387-397ページ、日本化学会 編、丸善(2007年)(執筆者総数 67名、ページ 総数:720ページ).

研究課題別評価書

- 研究課題名 プラズモニクスに基づく高輝度発光デバイスの開発
- 2. 氏名 岡本 晃一

3. 研究のねらい

固体発光素子は、低消費電力・小型軽量・長寿命といった点から白熱球や蛍光灯に代わ る次世代光源として期待されており、年々飛躍的に発展してきているが、発光効率やコスト の面でいまだ多くの問題が残されている。本研究では、発光材料表面にナノメートルサイズ の微細加エパターンを持つ金属を作成し、金属界面の特殊な電子振動(表面プラズモン: SP)を利用して、発光材料の高効率化を試みる。これによりすべての蛍光灯・電球を固体素 子に置き換える"照明革命"の早期実現を目指す。

4. 研究成果

さきがけ研究を始めた時点で、ナノ構造をもつ金属薄膜を用いて、InGaN/GaN 系量子井戸 (QW)の青色発光の著しい高効率化にはすでに成功していた。これをデバイス利用したプラズ モニック LED が実現できれば、照明革命の早期実現につながる。そこで本さきがけ研究は、 ①プラズモニック発光増強の機構解明、②発光増強の制御・最適化、③新たな発光材料の開 拓、④デバイス開発の4つの課題によって遂行した。それぞれの課題について、成果を報告 する。

①プラズモニック発光増強の機構解明

広い波長域での発光増強効果をみるため に、様々な発光波長をもつ InGaN/GaN を有 機金属気相成長法によって成長し、試料表 面にナノ構造をもつ Ag 薄膜を蒸着した後、 半導体レーザー(波長: 406 nm)により試料の 裏側から励起し、フォトルミネセンス(PL)スペ クトルを検出した。Ag を蒸着する前の PL ス ペクトルのピーク強度を 1 に規格化すること により、増強された PL スペクトルを Fig. 1 に 示した。QW を 3 周期積層した 3QW(実線)と、 単層 QW(点線)の PL スペクトルは同様の傾 向を示しており、450nm あたりに発光ピーク を持つ試料では 20 倍以上の増強が得られ

Fig. 1増強されたInGaN/GaNのPLスペクトル.

たのに対し、発光波長が長波長になり ωSP から遠ざかるに従って増強効果が弱くなるのが 観測された。

発光増強の機構としては、InGaN量子井戸に生成した電子・正孔対(励起子)の近傍に金属 界面があり、かつ励起子のエネルギーと金属界面のSPの振動数(ω_{sp})が近ければ、励起子 とSPのエネルギーが結合し、励起子が再結合した際にフォトンやフォノンが生じる代わりにSP ポラリトン(SPP)が生じる。このとき、界面にナノ構造があればSP-フォトン結合が起こり、SPP のエネルギーは光として界面から放出される。 このSPを介した新たな発光経路が加わること により、発光速度が著しく速くなり、励起子の 非輻射再結合を抑え、発光の内部量子効率 が向上すると考えている。このようなプラズモ ニック発光増強機構について、検証を行っ た。

まず、励起子-SP 結合により、励起子 →SPP→フォトンを経路する発光過程が存在 しうることは、3次元時間領域差分(3D-FDTD) 法によるシミュレーションで再現できた。Fig. 2

Fig. 2 SPP 発生・光放出の 3D-FDTD 計算.

は Ag/GaN 界面付近に励起子を想定した点光源(波長: 525 nm、 励振強度: 1 V/m)を置いた 場合の電場分布であり、SPP が発生して面内横方向に伝搬するのが再現できた。これは、同 じ振動数の伝搬光と SPP では波長が異なるため通常は結合できないが、双極振動子が界面 近傍にあれば、近接場相互作用によって伝搬光になる前に SPP と結合できることを示してい る。さらに、Ag/GaN 界面に SPP の波長程度のナノ構造をおくことによって、面内を伝搬してき た SPP の波数が変調され、光放出されるのが再現できた。このことから、周期構造を作らなく ても、単独のナノ構造でも十分 SPP から光放出させられることがわかる。

励起子-SP結合過程を定量的に理解するために、フェムト秒パルスレーザーとストリークカ メラを用いた時間分解PL測定を行った。Fig. 3(a)のインセットは得られた発光のタイムプロファ イルであり、Agによって発光速度が著しく早くなることが観測できた。輻射再結合速度の増強 ファクターを波長に対してプロットしたのがFig. 3(a)である。曲線は、Ag/GaN界面におけるSPP の分散曲線の傾き(dk/dw)であり、増強ファクターと非常に近い値を示している。このことか ら、励起子-SP結合速度は、フェルミの黄金律が導くように、SPPの状態密度に大きく支配さ れていることが分かった。従って、SPPのモードを制御することにより、励起子-SP結合の制 御・最適化が可能であ

ると考えられる。実験 結果から見積もった、 励起子-SP結合、SP-フォトン結合の効率と、 最終的に得られる内 部量子効率の波長依 存性をFig. 3(b)に示し た。重要なことは、す べての効率が ω_{SP} に 近い短波長側でほぼ 100%に達していること である。この領域では、 生成した励起子のほと

んどすべてがSPPに変換され、フォトンとして光放出されている。

②ナノ構造による発光増強の制御・最適化

金属の種類やナノ構造、合金等を用いて SP の振動数、SPP の分散を制御できれば、あら ゆる波長において著しい発光増強が得られ、最適条件下においては 100%近い発光効率が 達成できると考えられる。それにより低損失のフルカラー発光素子・ディスプレイや、蛍光体フ リーの高効率白色光源への応用が期待できる。そこで、金属のナノグレーティング構造、共蒸 着、多層膜構造、金属微粒子等を用いて、発光増強効果の制御・最適化を計算と実験の両 面から進め、ある程度低損失での SP 振動数の変調に成功した。

例えば Fig. 4 は、Ag 薄膜を蒸着後、窒素雰囲気下で熱処理を行うことにより作成した Ag ナ

Fig. 4 InGaN/GaN上のAgナノ微粒子アレイの(a)SPM像、(b)顕微PL像、および(c)PLスペクトル

ノ微粒子である。Fig. 4 (a)の SPM 像には、数十ナノメートル程度の微粒子構造がみられる。このような金属微粒子を用いた場合、微粒子表面の閉じた空間に局在した非伝搬モードである局在表面プラズモン(LSP)が発生する。LSP の共鳴条件は、微粒子のサイズ・形・間隔に強く依存することが知られており、膜厚・熱処理温度・熱処理時間によって微粒子のサイズ・形・間隔を調整することにより、SP の共鳴条件をある程度制御することに成功した。Fig. 4 (b)はAg ナノ微粒子によって増強された InGaN/GaN の緑色発光の顕微 PL 像である。発光像は非常に不均一になり、部分的に 20 倍以上も明るくなっている領域がみられた。Fig. 4 (c)は増強された PL スペクトルを元のスペクトルで割った増強比の波長依存性である。Fig. 1 でもみられたように、Ag 薄膜を用いた場合は、緑色発光領域においては一様に 5 倍程度の増強しかないのに対し、Ag ナノ微粒子を用いた場合は、特に 500nm-520nm の波長域において、著しい発光増強が観測された。これは LSP と励起子が共鳴して発光したためであると考えられる。

LED にはこれまでグリーンギャップと呼ばれる効率の谷間があり、高効率な緑色発光 LED を作成することは非常に困難であったが、今回得られた結果は、プラズモニック発光増強によって解決可能であることを示唆している。励起子-SP 結合の条件を自由に制御できれば、任意の波長域において 100%近い発光効率が可能になり、光シンセサイジング、自然色に近いフルカラーデバイス、高効率ディスプレイや、エネルギー損失が少ない蛍光体フリーの白色光源等のデバイス応用が期待できる。

③ナノ構造による発光増強の制御・最適化

プラズモニック発光増 強の最も重要な利点は、 あらゆる発光材料に応 用可能なことであり、有 機色素分子、有機EL材 料、CdSe系半導体微粒 子においてすでに同様 の発光増強・発光速度 増加を確認している。ま た他のグループからも、

様々な発光材料への応 Fig. 5 (a)SiO2中のSiナノ微粒子試料構造と(b)増強されたPLスペクトル 用例が報告されている。さらに本研究では、間接遷移であるためにこれまで発光材料に適さ なかったシリコン系材料に応用することに成功した。Fig. 5(a)はSiO2中に分散させた赤色発光 を持つシリコンナノ微粒子の試料にAuを蒸着したもので、Fig. 5(b)に示したように、70 倍もの 発光増強が得られた。発光の内部量子効率を見積もると、直接遷移半導体並みの約 40%も の内部量子効率が達成できていることがわかった。これを高効率シリコンLEDに実用できれ ば、材料費低減・製造工程の簡略化による大幅なコストダウンが期待できる。

またプラズモニック発光増強は、可視光領域のみにとどまらず、紫外から赤外まで、幅広い 波長域に応用できる。例えば深紫外領域において、これまでの効率の低いランプから、 AlGaN 等を用いた深紫外 LED への期待が集まっているが、現状では満足な効率には達して いない。そこで、アルミニウムをベースにしたプラズモニック増強により、深紫外発光の著しい 増強にも成功した。例え ば 250nm 付近に PL スペ クトルのピークをもつ高 AI 組成の AlGaN/AIN 量子井 戸構造において、4 倍程 度の内部量子効率の増 加が確認できた。

④ 電流注入によるデバイ Fig. 6 プラズモニック LED の考えうるデバイス構造. (a)超薄膜スペー サー層. (b)金属微粒子埋め込み型

<u>④電流注入によるナハ1</u> サ <u>ス開発</u> ま研究にたって明られたした

本研究によって明らかにしたプラズモニック発光増強は、発光効率を改善できるという点で、 これまで知られている電場増強効果によるラマンや蛍光の増強と異なり、高効率 LED の開発 につながるものである。そこで試作中のプラズモニックLED の構造を、Fig. 6 に示した。(a)では p-電極がプラズモン発生の役割も兼ねており、効果的な励起子-SP 結合のためには p-GaN 層を 10²⁰ nm の超薄膜にする必要がある。このため、-p、 -n ドーピングや良好なコンタクト を得るのが困難である。そこで金属ナノ構造を InGaN 発光層の近傍に埋め込んだ(b)の構 造も検討している。しかし、GaN の結晶成長温度は金や銀の融点よりも高いため、金属ナノ構 造の上から GaN を再成長させることは困難で、また外部から InGaN 発光層のすぐ近傍を狙っ て金属微粒子を埋め込むこともまた困難であり、今のところまだ電流注入による著しい発光 増強を確認するにはいたっていない。ごく最近いくつかの他のグループからも、同様の構造に 基づくプラズモニックLED が報告されたが、実用に耐えうるほどの高効率化はまだ達成されて おらず、一刻も早い素子開発が望まれる。

5. 自己評価

本研究は、プラズモニクスに基づく高輝度発光デバイスの開発という最終目標に向けて、 ①プラズモニック発光増強の機構解明、②発光増強の制御・最適化、③新たな発光材料の 開拓、④デバイス開発という4つの課題に取り組んだ。この課題設定と方向性は、妥当であ ったと考えている。①についてはほぼ完全に達成することができた。②については、完全にと までは言い難いが、金属ナノ構造を調整することにより、ある程度制御できるようになったの で、達成のめどはついた。③については、シリコン微粒子を用いて直接半導体並みの高効率 化が達成できた。また AlGaN 系の深紫外発光の高効率化にも成功した。これらをデバイス化 するにはまだいくつかの解決すべき課題が残されているが、発光材料の開拓という点では達 成できたと考えている。最終目標である、④の電流注入によるデバイスの開発までは、残念 ながら現時点ではまだ達成できていない。しかし、本研究によってプラズモニック発光増強の 詳細な機構と、その制御・最適化の方法を示すことができたので、これに基づいて近い将来 にデバイス開発が達成できると確信している。

6. 研究総括の見解

岡本研究者はさきがけ研究の提案時点において、ナノ構造を持つ金属薄膜を用いることで、 プラズモニック発光増強により青色 LED の著しい高効率化に既に成功していて、プラズモニ ック発光増強の機構を解明し、発光増強を制御・最適化し高性能発光デバイスの実現に結 びつけることをさきがけ研究の目標に掲げた。InGaN/GaN 上に Ag 薄膜を形成した試料につ いてフォトルミネッセンススペクトル及び時間分解発光測定と 3 次元時間領域差分法を用い たシミュレーションを組み合わせることにより、プラズモニック発光増強の機構を説明し、その 知見によりナノ構造の導入による発光増強の制御・最適化に成功して、シリコン微粒子を用 いた発光素子や深紫外発光の高効率化に結びつけた。

電流注入によるデバイスの開発に結びつく実験検証にまでは至っていないものの、実用的 な意味において重要なLEDの高効率化の指針を提示できたことは大きな成果である。プラ ズモンを用いた発光過程の増強の概念は、逆の光過程である受光過程においても利用でき るので、今後のプラズモニック太陽電池応用についての研究展開にも大いに期待したい。 7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. K. Okamoto, and Y. Kawakami

"High-efficiency InGaN/GaN light emitters based on nanophotonics and plasmonics" IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, Vol. 15, No. 2, pp. 1190-1209 (2009)

2. K. Okamoto, A. Scherer, and Y. Kawakami

"Surface plasmon enhanced light emission from semiconduc-tor materials" Physica Status Solidi (c), Vol. 5, No. 9, pp. 2822-2824 (2008)

3. K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, G. Maltezos, Y. Narukawa, T. Mukai, Y. Kawakami, A. Scherer

"Surface plasmon enhanced bright light emission from InGaN/GaN" Physica Status Solidi (a), Vol. 204, No. 6, pp. 2103-2107 (2007)

②受賞

1. 岡本 晃一, "プラズモニクスの高輝度発光素子への応用", 日本光学会ナノオプティク ス研究グループ・ナノオプティクス賞受賞, 2008 年 6 月 27 日.

2. 岡本 晃一, "近接場光学顕微鏡を用いた 表面プラズモンによる発光増強の評価", 京都大学VBL若手研究助成優秀賞受賞, 2008 年 7 月 1 日.

③著書

1. 岡本 晃一, Axel Scherer, 川上養一, "表面プラズモンを用いた高輝度発光素子"表面 科学, 第 29 巻, 第 6 号, pp. 343-349, 2008 年 6 月(プラズモニクス/バイオ MEMS 特集 号)

2. 岡本 晃一, "プラズモニクスに基づく高輝度発光素子" 電子情報通信学会誌, 第 91 巻, 第 11 号, pp. 979-986, 2008 年 11 月(進化する先端フォト ニックデバイス特集号).

3. 岡本 晃一, 川上養一, "表面プラズモンを用いた高輝度 LED" 月刊ディスプレイ, 第 15 巻, 第 2 号, pp. 10-16, 2009 年 2 月(LED とデバイス技術特集号)

4. 岡本 晃一, "プラズモニクスが拓く新規光デバイス(仮題)" O plus E, Vol. 32, No. 2, pp.169-174, 2010 年 2 月 (ナノフォトニクス特集号)

5. 岡本 晃一, "プラズモニクスの光デバイス応用", 「フォトニックナノ構造の最近の進展」(シーエムシー出版, 近日出版予定)(分担執筆)

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. Y. Kawakami, A. Kaneta, L. Su, Y. Zhu, K. Okamoto, M. Funato, A. Kikuchi, and K. Kishino "Radiative and nonradiative recombination processes in InGaN/GaN nano-pillars fabricated by post-growth chemically assisted ion beam etching" Journal of Applied Physics, Vol. 107, No. 4, Art. No. 023522 (2010) 2. M. Harada, K. Okamoto, and M. Terazima

"Diffusion of gold ions and gold particles during photoreduction processes probed by the transient grating method"

The Journal of Colloid & Interface Science, Vol 332, No. 2, pp. 373-381 (2009)

②特許

研究期間累積件数:1件(未公開)

1. 研究課題名 カーボンナノチューブの電界発光

2. 氏名

加藤雄一郎

3. 研究のねらい

カーボンナノチューブの電界発光は、そのナノスケールの一次元的構造に由来する特徴 がオプトエレクトロニクスに利用できる可能性がある。単一の単層カーボンナノチューブから なる電界効果トランジスターを作製して顕微分光を行い、電界発光の機構および原理に対す る理解を深めた。

4. 研究成果

カーボンナノチューブは、その直径とカイラリティ(螺旋度)に電子構造が大きく依存し、金属にも半導体にもなりうることが知られている。このうち、半導体カーボンナノチューブは直接 バンドギャップを持ち、一次元構造に由来する偏光特性や、現行の光通信技術と互換性のあ る波長領域、Si基板上で作成可能である、といった特徴を併せ持つため、ナノスケール発光・ 受光素子などのナノオプトエレクトロニクスへの応用の可能性が注目を浴びている。だが、光 物性もカイラリティに依存するため、アンサンブル測定では多種のカイラリティによって発光 波長や吸収波長も広い分布を持ってしまう。そこで、本研究では単一のカーボンナノチューブ を用いて、電界発光、蛍光分光、そして光伝導度の測定を行った。

【単一のカーボンナノチューブの電界発光】

単一のカーボンナノチューブを用いて、カーボンナノチューブが基盤と接触していない、架橋 型電界効果トランジスターを作製し、電界発光を測定(図 1)したところ、半導体型・金属型カー ボンナノチューブの両種が発光することを見出した。まず、発光が起きる位置はゲート電圧に よって変化せず、常にデバイスの中央部分であることを明らかにした。また、架橋構造ではな く、基板上のナノチューブも電界発光を起こすが、架橋構造に比べてはるかに大きい電圧を 必要とすることを見出した。これらの性質は従来の半導体ナノチューブの電界発光では知ら れておらず、電界発光機構として新しい解釈である「加熱発光」を初めて提案した。この電気

加熱発光モデルは、高温状態にある電子のボルツ マン分布により、伝導帯には電子、荷電子帯には正 孔が定常的に存在することになり、それらの電子と 正孔の再結合により発光するというものである。金 属型カーボンナノチューブはフォトルミネッセンスも 示さないため、従来は近赤外波長領域では発光し ないと考えられていたが、この熱励起による発光モ デルにより説明することに成功した。

架橋構造デバイスの電流電圧特性から電子温 度を見積もったところ、1000 Kを越えていることが 示された。また、電子と格子の間にエネルギーボト ルネックが存在し、電子温度は格子温度とは非平 衡にあるため、電子温度がこれほど高温にも関わ らず、ナノチューブ自体は燃え尽きないということを 明らかにした。電子温度に対してボルツマン則に 従って発光強度が増すということも初めて確認

図 1:カーボンナノチューブ電界効果トラ ンジスターの電界発光の像(左)と強度分 布(右)。

した。また、雰囲気圧力や温度を変えて測定を行うことにより、このモデルの信頼性を確認することができた。

【単一のカーボンナノチューブの蛍光分光】

電界発光のスペクトルは、蛍光のスペクトルと比べて線幅が非常に広い。そのため発光スペクトルだけを見てもカイラリティの同定は難しい。カイラリティによってカーボンナノチューブの電子構造は大きく異なるため、更に詳細な解釈を行うためにはカイラリティが分かっているカーボンナノチューブに対して測定を行っていく必要がある。

カイラリティを決めるための一つの方法として蛍光の励起スペクトルの測定が利用可能で ある。励起波長と発光波長のピークの値をバンド計算の結果と比較することによりカイラリテ ィを求めることができる。単一のカーボンナノチューブの蛍光の励起スペクトルの測定のため には高感度な顕微分光測定装置が必要であったため、これを自作して測定を行った。測定 試料としては化学気相成長法で合成した、架橋カーボンナノチューブを用いた。図2の左の 図が単一のカーボンナノチューブの蛍光の励起スペクトルであり、この例では(9,8)というカイ ラルインデックスの単層カーボンナノチューブであることが分かった。さらに、偏光度を測定す ることによりカーボンナノチューブの向きを計測することが可能である(図2右)。

【単一のカーボンナノチューブの光伝導度】

電界発光のスペクトルは一定以上バイアス電圧を印加しなければ測定できない。しかし、発 光の逆の現象である光吸収ではこのような制限はない。光を照射することによって起きる電 気伝導度の測定では、どのような電圧でも光吸収の様子を測定することができる。そこで、バ ックゲート型電界効果トランジスターを作製し、その光伝導度を測定した(図 3)。レーザーを走 査したところ、局所的に伝導度が増加する箇所があり、カーボンナノチューブの位置を反映し

図3:カーボンナノチューブトランジスターの光学顕微鏡像(左)と光伝導度像(右)

図 2: 単一のカーボンナノチューブの蛍光励起スペクトル(左)と偏光特性(右)

ていると考えられる。ゲート電圧によって伝導度が高くなる領域と低くなる領域が存在することを確認した。

5. 自己評価

電界発光機構を理解するという目標はある程度達成できたと考えている。温度依存性・圧 力依存性により加熱の効果により発光するというモデルで説明できることが分かり、他の研 究グループにおいても電子温度がかなり高温になっているという解釈は受け入れられてきて いる。当初は電子・正孔注入による発光も目標としていたが、上述のように加熱発光モデル で実験の大部分が説明できることが分かり、電子正孔注入による発光機構が説得力を持つ ためには、あらかじめカイラリティを明らかにし、半導体型でバンドギャップが何 eV なのか分 かったうえで電界発光の実験をして解釈を行う必要性が出てきた。そこで単一カーボンナノチ ューブの蛍光・光伝導度測定にも取り組んだ。測定に必要な装置類はソフトウェアを含めて 自ら設計・作製したため、データを取れるようになるまで想定以上に時間がかかってしまった が、その分柔軟に各種測定ができるシステムが構築できた。

6. 研究総括の見解

カーボンナノチューブの電界発光はナノスケールの一次元的構造からの発光として、基礎 科学、応用の両面で極めて興味深い。加藤研究者は単一のカーボンナノチューブからの電 界発光の機構を理解し、その発光の利用可能性を追求することを目標に掲げて研究を行っ た。観測されている電界発光は加熱効果によるとのモデルを提唱し、これを実験的に実証し、 電子・正孔注入による電界発光を実現するにはカイラリティーを明らかにし半導体型でバンド ギャップが明確なカーボンナノチューブについて電界発光実験を行うことが重要であるとの認 識に至った。そこで基板上で個別に選択した単一のカーボンナノチューブのカイラリティーを 蛍光スペクトルから求めた上で、バックゲート型の電界効果トランジスタを作製し光伝導度を 測定した。このような一連の精密な実験により、素性を明らかにした単一カーボンナノチュー ブの電界発光を個別に測定することで発光機構を解明できる道を開拓したことは大きな成果 である。

さきがけ研究開始直後に研究拠点を米国から日本に移したことに伴って研究室を一から 立ち上げる必要があり、その影響等で当初は研究進捗に多少の遅れが見られたが、その後 は回復し着実に進展している。今後、カイラリティーの異なるカーボンナノチューブを作り分け てその電子物性、光学物性を丹念に調べることで、カーボンナノチューブを用いる電子デバ イスや発光デバイスの本質の解明に大きく貢献することを期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの ①論文

[1] "Electrically driven light emission from hot single-walled carbon nanotubes at various temperatures and ambient pressures", X. Wang, L. Zhang, Y. Lu, H. Dai, Y. K. Kato, E. Pop, Appl. Phys. Lett. 91, 261102 (2007).

②受賞

平成 21 年度 文部科学大臣表彰 若手科学者賞

③著書

「カーボンナノチューブの電界発光」加藤雄一郎, 応用物理 77, 286 (2008).

④招待講演

Y. K. Kato, X. Wang, D. Mann, A. Kinkhabwala, E. Pop, J. Cao, L. Zhang, Q. Wang, J. Gou, H. Dai, "Electrically driven thermal light emission from individual single-walled carbon

nanotubes", SPIE Optics + Photonics, San Diego, California, USA (August 2007).

⑤学会発表

- [1] "Electrically driven thermal light emission from individual single-walled carbon nanotubes",
 Y. K. Kato, D. Mann, A. Kinkhabwala, E. Pop, J. Cao, X. Wang, L. Zhang, Q. Wang, J. Guo, H.
 Dai, March Meeting of the American Physical Society, Denver, Colorado (March 2007).
- [2] "Confocal imaging and excitation spectra of photoluminescence from carbon nanotubes suspended over trenches of various widths", S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Maruyama, Y. K. Kato, March Meeting of the American Physical Society, Pittsburgh, Pennsylvania (March 2009).
- [3]「単ーカーボンナノチューブ FET 構造を用いた光電流測定」村井智昭, 森坪繁, 嶋田行 志, 村上陽一, 丸山茂夫, 加藤雄一郎, 第 70 回応用物理学会学術講演会, 富山(2009 年 9 月).
- [4]「様々な幅の溝に架橋させたカーボンナノチューブからのフォトルミネッセンス」森坪繁, 村井智昭,嶋田行志,村上陽一,丸山茂夫,加藤雄一郎,第 70 回応用物理学会学術 講演会,富山(2009 年 9 月)
- [5] "Trench width dependence of photoluminescence intensity from individual suspended carbon nanotubes", S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, March Meeting of the American Physical Society, Portland, Oregon (March 2010).

1. 研究課題名 局在プラズモンを利用した電荷分離

2. 氏名

立間 徹

3. 研究のねらい

金属は通常、金属光沢を持つが、これを数 nm から数百 nm 程度のサイズにすると、その電 子の振動が光の電場と共鳴し、光を吸収したり散乱したりする。これを局在プラズモン共鳴 (LSPR)と呼ぶ。とくに金、銀、銅などの貴金属ナノ粒子は、可視光と共鳴して様々な色を呈 することから、古くはステンドグラスやカットグラスなどの彩色に使われた。一般の色素に比 べて吸収断面積が大きいことから、光捕集アンテナとしても注目されている。本研究に先立 ち、この金属ナノ粒子と酸化チタンなどの半導体との界面において、局在プラズモン共鳴に 基づく光誘起電荷分離が起きることを見出した。本研究では、この電荷分離の機構を解明し、 応用展開を図ることを目的とした。

4. 研究成果

透明電極上に酸化チタン膜を被覆し、さらに局在表面プラズモン共鳴を示す金ナノ粒子を 担持させ、この電極と接続した対極とともに電解液に浸漬し、可視光を照射すると、光酸化電 流が観測される。本研究の開始までに、適切な電子ドナーを存在させればバイアス電圧を加 えなくても光電流が得られ、その作用スペクトルがプラズモン共鳴スペクトルと一致すること、 負の光電位が得られることなどを明らかにしていた。この系とは逆に、透明電極上にまずプ ラズモン共鳴を示す金ナノ粒子を電解析出させ、それを酸化チタンで被覆することによって、 電子アクセプター存在下で、光還元電流と正の光電位が得られることを明らかにした。これら のことから、プラズモン共鳴により励起された金ナノ粒子から酸化チタンへ電子が移動するこ とを明らかにした。

酸化チタン上に銀ナノ粒子を担持して可視光を照射した場合にも、光誘起電荷分離が起 こることがわかっている。適切な電子ドナーが存在すれば、金ナノ粒子の場合と同様に光酸 化電流が観測されるが、銀ナノ粒子は徐々に銀イオンに酸化される。電子ドナーが存在しな い場合は、溶解がさらに顕著に起こる。この場合も銀ナノ粒子がプラズモン共鳴によって励 起され、電子が酸化チタンに移動するものと考えられる。その結果、ナノ粒子の電位は正側 にシフトする。その電位は、金を酸化するには不十分だが、銀は酸化され、無色の銀イオン になる。

この溶解過程は、対極と組み合わせた電気化学セルでなくても起こる。銀ナノ粒子を担持 した酸化チタンに、水溶液中などで可視光を照射すれば、上記のような退色が見られる。酸 化チタンに移動した電子は酸素に渡ったり、溶出した銀イオンに再び渡って再析出を起こす。 市販の光触媒用酸化チタンゾルを基板に塗布して焼成すれば、ナノポーラスな酸化チタン膜 が得られるが、硝酸銀とエタノールを含む水溶液などにこの膜を浸漬し、紫外光を照射する と、酸化チタンの光触媒作用によって、エタノールが酸化されると同時に、銀イオンが還元さ れて銀ナノ粒子が析出する。一般的に、この銀ナノ粒子はプラズモン共鳴のため褐色を呈す る。これにたとえば、強い緑色光を照射すると、緑色を呈するようになる。青色光や赤色光を 照射した場合も、照射光の色と同様の色を呈する。これは、照射波長付近で吸収が減少し、 光を透過したり反射したりするようになるためである。つまり、強い緑色光を照射すると、緑色 光を吸収せずに反射するようになるため、室内灯などのもとでも緑色に見える、ということで ある。強い白色光を照射すれば、銀ナノ粒子の吸収がほぼ消失し、無色になる。こうして呈 色した膜に再度紫外光を照射すると、膜は褐色に戻る。この現象を我々は多色フォトクロミズ ムと呼ぶ。本研究では、この現象の解明を試みた。

銀ナノ粒子の光学特性(プラズモン共鳴に基づく光吸収や散乱の強度や波長など)はその サイズや形状などに依存することから、光照射に伴い様々な色に変化するこの現象は、銀ナ ノ粒子の可視光誘起酸化反応によって粒子のサイズや形状が変化することに起因すると推 測された。そこで、酸化チタン単結晶上に銀ナノ粒子を析出させ、光照射に伴う銀ナノ粒子の 形態変化を原子間力顕微鏡(AFM)によって観察した。こうして得られた結果から推定される メカニズムを以下に述べる。まず、銀イオン存在下で紫外光を照射すると、酸化チタン上には さまざまなサイズの銀ナノ粒子が析出する。これらの粒子は一般に、サイズが大きいほど長 波長の光を吸収する。サイズの異なる粒子はそれぞれ異なる波長の光を吸収するため、そ れらの吸収が重なり、結果として褐色を呈する。

これにたとえば緑色光を照射すると、緑色光を吸収する粒子は励起されるが、青色光を吸 収する粒子や赤色光を吸収する粒子は励起されない。励起された粒子は、そのエネルギー によって電子を酸化チタンに渡し、結果として、銀イオンになって吸着水に溶出する。酸化チ タンの伝導帯に移動した電子の一部は、吸着水中の銀イオンと再び反応し、銀を析出させる。 その反応が酸化チタン表面で起これば、新たに小さな粒子が析出し、緑色光を吸収しない銀 ナノ粒子の上で起これば、それらの粒子が成長する。緑色光を吸収する粒子は徐々に小さく なり、緑色光を吸収しなくなる(青色光を吸収するようになる)と、反応が停止する。緑色光を 吸収しない粒子の成長は、それらの吸収波長のレッドシフトをもたらすが、粒子の光吸収断 面積はその体積におおよそ比例するため、吸収の増加ももたらす。結果として、照射光の波 長付近では吸収が減少し、それ以外の波長では吸収が増加する。なお、酸化チタンに移動し た電子のうち、銀イオンと反応しないものは、酸素に移動してこれを還元させる。白色光を照 射した場合はほぼ全ての銀ナノ粒子が励起されるため、銀の再析出ではなく、酸素の還元 が主に起こると考えられる。

実際、酸化チタン単結晶上に光触媒反応によって銀ナノ粒子を析出させ、褐色を呈した状態の試料をAFMで観察すると、直径数 nm から 40 nm 程度まで、さまざまなサイズのものが見られた。これに波長 600 nm の赤色光を照射すると、銀ナノ粒子のうち、大きなサイズのもの(26 nm 以上)の数が減少し、それより小さなサイズのものが増加した。このとき、波長 570 nm 以上の領域で吸収が減少し、それ以下の領域では増加した。一方、波長 480 nm の青色光を照射すると、比較的小さなサイズの銀ナノ粒子(20-32 nm)は減少し、それより大きな粒子と小さな粒子が減少した。このとき、波長 480-550 nm の範囲で吸収が減少し、それ以外の領域では増加した。こうした挙動は、上述のメカニズムによく合っている。

上記のような光電気化学過程によって、銀ナノ粒子のサイズを制御することができた。銀 ナノ粒子を核付けしておいた酸化チタン単結晶に、銀イオンを含む溶液中で微弱な紫外線を 照射すると銀ナノ粒子が成長するが、このとき同時に赤色光を照射すると、大きな粒子の成 長が抑制されるため、小さな粒子が多く析出し、基板は赤色になる。また、青色光を照射する と、大きな核が成長する一方で小さな粒子の生成が抑制されるため、大きな粒子が多く析出 し、基板は青色になる。

この方法を、異方性粒子の配向制御にも応用した。ナノロッドは、長軸に沿った長波長の直線偏光と、短軸に沿った短波長の直線偏光を吸収・散乱することが知られている。そのため、紫外光と同時に、赤色の直線偏光を照射すると、光の電場の方向には成長しにくく、それと 垂直の方向に成長しやすくなる。その結果、偏光と垂直方向にナノロッドを成長させることができた。

ただし、酸化チタン単結晶上で銀ナノロッドがきれいに析出するには、単結晶表面の格子構造と粒子底面の格子構造のマッチングも重要な役割を果たす。このマッチングを適切に利用することで、一軸または二軸配向した銀ナノロッド、二軸配向した三角状銀ナノプレート(いわゆる銀ナノプリズム)などを光触媒反応により析出させることができた。酸化チタン単結晶上に析出させた銀ナノロッドや三角状銀ナノプレートに適当な波長・偏光の可視光を照射することで、プラズモン共鳴に基づく光電気化学反応によって、ロッドを短くすることや、三角状プレートの角を丸くすることなどができた。上記のように銀ナノロッドは偏光選択性を持つ。酸化チ

タン上に二軸配向した銀ナノロッドに近赤外の偏光を照射すると、偏光に長軸が沿ったナノロッドだけが形態変化を示した。つまり、波長選択的かつ偏光選択的な情報記録ができるということである。× 軸に沿う偏光で情報を記録すれば、同じ偏光なら情報を読み出せるが、y 軸に沿う偏光では記録が読めない。こうした反応は、1100 nm の近赤外光によっても起こすことができた。すなわち、目では見えない近赤外域における情報記録が可能である。さらに、銀ナノロッドの酸化溶解反応は、プラズモン共鳴による増強電場の強い領域において優先的に起こることが示唆された。すなわち、増強電場が電荷分離過程を促進していることが推察される。

また、酸化チタンナノ粒子からなる膜上に、適当な条件で銀ナノ粒子を光触媒析出させると、 六角状または三角状の銀ナノプレートが膜に対して垂直に成長することを見出した。これに 空気中で可視光を照射すると、銀ナノプレートと酸化チタン膜との接触部分でのみ、銀の酸 化溶解が起こるため、銀ナノプレートが倒れることがわかった。銀ナノプレートも偏光選択性 を持つため、偏光を照射すれば、特定の方向の銀ナノプレートを優先的に倒すこともできる。 膜に対し垂直な銀ナノプレートは、短軸に沿う偏光に対しては可視域において共鳴を示し、 長軸に沿う偏光に対しては主に近赤外域において共鳴を示すことが明らかとなった。さらに、 転倒した状態においては、いずれの偏光に対しても、主に近赤外域において共鳴を示す。こ のように、倒れる前のナノプレートと、倒れた後の水平なナノプレートとでは、吸収・散乱スペ クトルや偏光選択性が異なるため、粒子の光電気化学的な転倒過程を利用することで、光 学特性の制御も可能である。

そのほか、上記のような光誘起電荷分離には、プラズモン共鳴を示さないような、Au₂₅などの小さな金クラスターも寄与しうることが明らかとなった。

5. 自己評価

金属ナノ構造ー半導体界面における局在表面プラズモン共鳴に基づく電荷分離が、金属 から半導体への電子移動に基づくことを裏付ける結果を得ることができたことや、また増強 電場の寄与を裏付けることができたことなどにおいて、機構解明という当初の目標を達成す ることができた。しかし、その機構に基づいて電荷分離効率を向上させるという目標について は、今後の進捗を待たなければならない。一方で、上記電荷分離プロセスを利用した粒子の 形状や配向の制御法を見出したことや、近赤外域における光学特性制御を可能にしたことな ど、当初の目標を超えた成果も多く得られ、総合的には、目標以上の成果を挙げることがで きたものと考えている。

6. 研究総括の見解

金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴は多様な光機能材料へ応用可能な興味深い現象である。立間研究者は金属ナノ粒子と酸化チタンのような半導体との界面において、局在 プラズモン共鳴による光誘起電荷分離が起こることを既に見出していて、さきがけ研究では 電荷分離の機構を解明し、この現象の応用展開を図ることを目標とした。酸化チタン被覆電 極に銀ナノ粒子を担持させた系での、光照射によるスペクトル変化の詳細な観測などから、 プラズモン共鳴に基づく電荷分離は金属から半導体への電子移動によることを解明し、又電 荷分離には光照射による電場増強が寄与することも明らかにした。これにより、多様な光照 射によって光物性、粒子サイズ等に変化を与えることが可能となった。酸化チタン単結晶上 に析出させた銀ナノ粒子系で偏向光を用いることで異方性を誘起したナノロッドを析出させる などの新たな発見もあった。

今後は、材料系の多様化を図り、更にナノ粒子のサイズだけでなく形状をも変化させる形 態制御技術を確立することで、新たな機能材料・デバイスへの応用展開を期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

- T. Tatsuma, K. Takada, and T. Miyazaki, "UV Light-Induced Swelling and Visible Light-Induced Shrinking of a TiO₂-Containing Redox Gel", Adv. Mater., 19, 1249-1251 (2007).
- K. Matsubara and T. Tatsuma, "Morphological Changes and Multicolor Photochromism of Ag Nanoparticles Deposited on Single-crystalline TiO₂ Surfaces", Adv. Mater., 19, 2802-2806 (2007).
- E. Kazuma, K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, and T. Tatsuma, "Bi- and Uni-axially Oriented Growth and Plasmon Resonance Properties of Anisotropic Ag Nanoparticles on Single Crystalline TiO₂ Surfaces", J. Phys. Chem. C, 113, 4758-4762 (2009).
- I. Tanabe, K. Matsubara, S. D. Standridge, E. Kazuma, K. L. Kelly, N. Sakai, and T. Tatsuma, "Photocatalytic Growth and Plasmon Resonance-Assisted Photoelectrochemical Toppling of Upright Ag Nanoplates on a Nanoparticulate TiO₂ Film", Chem. Commun., 2009, 3621–3623.
- K. Matsubara, K. L. Kelly, N. Sakai, and T. Tatsuma, "Plasmon Resonance-Based Photoelectrochemical Tailoring of Spectrum, Morphology and Orientation of Ag Nanoparticles on TiO₂ Single Crystals", J. Mater. Chem., 19, 5526-5532 (2009).
- ②特許

研究期間累積件数:1件

- 発 明 者:坂井伸行、立間 徹
- 発明の名称:金クラスター修飾金属酸化物半導体とこれを用いた光電極並び に該光電極を備えた光電変換素子
- 出 願 人:独立行政法人科学技術振興機構
- 出 願 日:平成 21 年 8 月 26 日

③著書

1. 立間 徹, "プラズモンナノ材料の最新技術", (7.2 "金属ナノ粒子-半導体系 における光誘起電荷分離とその応用"), シーエムシー, 東京 pp. 245-253 (2009). 1. 研究課題名

メタルベース構造を用いた有機発光トランジスタの開発

2. 氏名

中山健一

3. 研究のねらい

新しい原理に基づく有機トランジスタとして、従来の電界効果型有機トランジスタよりも低電圧・ 大電流動作が可能な「縦型メタルベース有機トランジスタ(Metal-Base Organic Transistor, MBOT)」を考案した。MBOTは、有機ELと同じ面状積層構造であるため、半導体層に発光材料を 挿入するだけで、「トランジスタとして電流変調し、かつ面状に発光する」有機発光トランジスタを実 現できる。本研究課題では、この全く新しいデバイスの作製・設計手法を確立し、発光 MBOTの概 念を確立することを目的とした。そのために、MBOT 自身の理解が必要不可欠であるため、MBOT の動作メカニズムの解明、電流増幅型トランジスタとしての応用も併せて行った。

4. 研究成果

(1)有機発光トランジスタの性能向上

MBOT の電流増幅作用は、エミッタから注入された電子がベース電極を高確率で透過すること により達成される。このとき、コレクタ側有機半導体層に有機EL材料を用いることにより、コレクタ から注入されたホールと増幅電流の電子が再結合することで発光が観測される。しかし、発光 MBOT では、同じ材料を用いた単独の有機 EL デバイスに比べて電流発光効率が著しく(約1桁程 度)低く、動作電圧も高くなるという問題があった。この原因について、電気的特性および光学的 特性の両面から検討した結果、(1)コレクタ半導体層(Me-PTC)による励起子消光、(2)MBOT 層と 有機 EL 層の間の大きなエネルギー障壁、が特に問題であることが分かった。

これを解決するために、MBOT コレクタ層とEL 発光層の間に、励起子をブロックすることが可能 な大きな HOMO, LUMO ギャップを持ち、かつ LUMO レベルが両層の中間的なエネルギー準位に ある材料を挿入した素子(図1(左))を作製した。

図1 発光トランジスタの素子構造(左)、輝度変調特性(中)、種々のドーパントを用いた発光の様子(右)。

その結果、コレクタ電圧 18V、ベース電圧 3Vで、600 cd/m²以上の輝度変調を実現した図1(中)。 また、発光層への蛍光色素のドーピングにより多色化を実現し(図1(右))、特にルブレンをドーパ ントとして用いた場合に電流発光効率 1.3 cd/Aと、単独の有機ELに近いオーダーまで効率を改善 することができた。これらの結果は、有機ELに用いられる材料および手法がそのまま適当できる ことを示しており、有機発光トランジスタにおける設計指針を確立することができた。

(2)MBOTの応用展開

MBOT は、有機トランジスタとしては極めて珍しい電流増幅型のトランジスタであり、発光タイプ ではない通常のトランジスタとしても大きな可能性を持っている。そのため、MBOT 自身のポテン シャルを実証するための応用研究も積極的に行った。まず、MBOT における周波数特性を測定し、 その遮断周波数が 200 kHz 以上であることを示すとともに、その周波数限界が主にエミッタ・ベー ス間のキャパシタンス電流で決まることを明らかにした(図2(左))。また、バイポーラトランジスタ に似た電流増幅動作を活かした応用として、二段のダーリントン接続回路を作製し、最大で 10 万 倍以上の電流増幅率を得ることに成功した図2(中)。さらに、室温基板での蒸着で作成できると いう有機トランジスタの利点を活かし、フレキシブル基板上への素子作製を行い、これがガラス基 板上と同様に動作することを実証した図2(右)。

図2 周波数特性の測定(左)、ダーリントン接続による電流増幅(中)、フレキシブル基板上への作製(右)

(3) MBOTの動作メカニズムの解明

MBOT の動作メカニズムにおけるポイントは、エミッタからの電子が高確率でベース電極を透過 する点にあり、その結果として電流増幅が観測される。その動作の様子は図3(左)のようなエネ ルギーダイアグラムで理解されるが、ベース電極という金属中を電子が如何にして透過するかと いう点が最大の謎であった。また、このような電子透過が首尾よく起こる有機半導体材料は極め て限定されており、その材料選択指針が不明であった。

これらの点を解明するために、有機薄膜のエネルギー的側面と構造的側面の両方から検討を 行った。まず、エネルギーレベルの異なる種々の有機半導体をコレクタ層として用いて評価を行っ たところ、LUMO レベルが 4.0 eV 程度の深い材料が必要であることが分かった。さらに、HOMO, LUMO がほとんど同じで薄膜構造だけが異なる、アルキル鎖長の異なる一連のペリレンビスイミド 化合物を用いて評価を行ったところ、素子性能に大きな性能の違いが出た。SEM 観察等の結果 から、これらの有機薄膜は大きな結晶ドメインの集合でできており、さらにその上にベース電極ア ルミが微結晶として堆積していることが明らかになった。これらのことから、ベース電極の構造が 重要なファクターであると考え、図3(右)に示すような、有機結晶グレインの上に堆積した電極の 微結晶のエッジを電子が透過するモデルを提案した。

図3 MBOT の電子透過メカニズム(左)、ペリレン薄膜上の AI ベース電極の SEM 像(中)、電子透過を説明 するベース電極構造モデル(右)

一方、従来の電子透過メカニズムとは異なる、新しい動作メカニズムの可能性も発見された。こ れまでに、高い on/off 比を得るために、ベース電極成膜後に大気下加熱処理を行うことが必須で あった。しかし、種々の素子構造を検討した結果、図4(左)に示すような LiF/AI ベース電極を用い た素子構造において、大気の影響なしに良好な特性を得ることに成功した(図4(中))。本素子の 変調特性は、これまでのものと様々な点で異なっており、コレクタ電圧によってエミッタからの注入 電流が増える奇妙な挙動が観測された。これを説明するために様々な角度から検証を行った結 果、これまでの電子透過メカニズムと異なる、ベース電極でホール・電子対か発生することで電流 変調が起こる、「電荷発生メカニズム」を新たに提案した(図4(右))。

図4 大気下加熱なしで動作する MBOT の素子構造(左)と、その変調特性(中)、電荷発生メカニズム(右)

この電荷発生メカニズムでは、電極で発生したホールがエミッタ層へと注入されると考えるが、 通常の MBOT に用いている C60 エミッタ層ではホール注入が困難なように見える。そこで、エミッ タ層にp型有機半導体であるペンタセンを挿入して、pnダイオード構造をエミッタ層に持つ新たな デバイスを作成した(図5)。その結果、ホール注入によりエミッタ・ベース間の電流が大幅に増加 し、それがトランジスタのon電流の増加をもたらした結果、大気加熱なしの系としてはこれまでで 最高の性能を得ることができた。p 型層の挿入という発想は、従来の電子透過メカニズムでは説 明できない新しいデバイス設計指針であり、電荷発生メカニズムを証明する結果であると言える。

図5 pnダイオード構造エミッタを用いた MBOT の素子構造(左)と、その変調特性(右)

5. 自己評価

本研究課題では当初の目標として、①発光トランジスタの性能向上、②MBOT の動作メカニズムの解明、③MBOT の実用性の検証、という3点を掲げた。

③の実用性については、ダーリントン接続回路などの実証により、一般的な有機 FET とは異な る電流駆動トランジスタとしての実用可能性を十分示すことができたと考えている。

①の発光トランジスタについては、有機 EL 材料とMBOTを組み合わせる上で消光とエネルギー 段差が大きな問題であることを明らかにし、有機ELの手法に従って性能向上ができることを示せ たが、やや対処療法的で予想された範囲を超えるものではなかった。

②の MBOT メカニズムの解明について、当初想定していた電子透過メカニズムに対しては、 LUMO が深いことが必要条件としてあり、そこに薄膜構造が強く関係してくることを明らかにできた が、具体的な電子透過プロセスの物理を解明するまでには至らなかった。しかし一方で、電荷発 生変調メカニズムという新たなメカニズムを提案することができ、今後の縦型有機トランジスタ発 展へのヒントを示すことができたと考えている。

全体としてみた場合、当初、動作し始めたばかりであった MBOT は、デバイス解析手法の確立、 種々の材料スクリーニングを経て動作メカニズムの理解が進み、実用的な性能をある程度設計で きるところまで来たと言える。また、多くの応用研究によって、電流増幅型という特長を活かした実 用化への糸口をつかめたものと考えている。

6. 研究総括の見解

従来の電界効果型有機トランジスタに対して低電圧動作と大電流動作が可能な縦型有機トランジスタは新しい有機デバイスの一つとして注目される。中山研究者はさきがけ以前に新規の「縦型メタルベース有機トランジスタ」(MBOT)を考案し、さきがけ研究では MBOT を更に高性能化して 電流変調が可能で面状発光する有機発光トランジスタを実現すること、MBOT の動作メカニズム を解明し汎用性がある高性能縦型有機トランジスタの設計手法を確立することを目標とした。有 機発光トランジスタの性能は、デバイス構造の工夫や用いる材料の合理的な選択により大きく向 上し、その有用性を示すことに成功した。また MBOT そのものの動作性能も大きく向上させた。一 方、MBOT の動作メカニズムの解明においては、電流増幅の起源として当初想定していた「電子 透過メカニズム」を実証する実験結果を得た。更に、電子透過メカニズムとは明確に異なる「電荷 発生メカニズム」の存在を見いだし、これにより新しい材料を用いた新規デバイス構成を考案して MBOT の大きな発展性を示すことに成功した。

単なる珍しい有機トランジスタでしかなかった MBOT の実用性を検証し世界的な注目を得たこと は大きな成果であり、今後の MBOT のデバイス基礎科学の深化と実用分野での研究開発の広が りとを期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. K. Yoneda, K. Nakayama, and M. Yokoyama, "Stacked Device of Polymer Light-Emitting Diode Driven by Metal-Base Organic Transistor", Jpn. J. Appl. Phys., **47**, 1293-1296 (2008).

2. K. Nakayama, S. Fujimoto, and M. Yokoyama, "Improvement in the on/off ratio of a vertical-type metal-base organic transistor by heat treatment in air", Org. Electron., **10**, 543-546 (2009). (A)

3. F. Suzuki, K. Nakayama, Y. -J.. Pu, M. Yokoyama, and J. Kido, LiF/Al Base Electrodes in Vertical Metal-Base Organic Transistors for Heat-Treatment-Free Process, Jpn. J. Appl. Phys., in press (2010). (A)

②特許

研究期間累積件数: 4件 発 明 者: 中山健一、城戸淳二、夫勇進、鈴木文人 発明の名称: 有機トランジスタ素子と電子・電気機器

出願人:科学技術振興機構

出願日: 2008/05/07

発明者:中山健一、城戸淳二、夫勇進、橋本洋平、小熊尚実、平田直毅 発明の名称:機半導体材料、有機半導体薄膜および有機薄膜トランジスタ 出願人:大日精化工業株式会社 出願日: 2009/05/11

発明者:中山健一、城戸淳二、夫勇進、八嶋友康、小熊尚実、平田直毅、 河野寿夫

発明の名称:トランジスタ素子

出 願 人: 大日精化工業株式会社

出願日: 2009/05/11

発明者:中山健一、城戸淳二、夫勇進、鈴木文人、小熊尚実、平田直毅 発明の名称:トランジスタ素子

出 願 人: 大日精化工業株式会社

出 願 日: 2009/09/04

③受賞

1. 第13回コニカミノルタ画像科学奨励賞,中山健一,(2007年2月8日)((財)コニ カミノルタ画像科学振興財団)

2. 第5回有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞,中山健一,(2007 年 9 月 5 日)((社)応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会)

3. 日本液晶学会論文賞, Yo Shimizu, Kazuma Oikawa, Ken-ichi Nakayama, Daniel Guillon, (2008 年 9 月 18 日)(日本液晶学会)

4. 日本画像学会論文賞, 藤本慎也、前田博己、鶴岡美秋、中山健一、横山正明, (2009 年 6 月 10 日)(日本画像学会)

④著書

 中山健一、「有機トランジスター」第3章-第2節「メタルベース有機トランジスタ (MBOT)」、文伸出版(2007)

2. 中山健一、横山正明、「電子共役系有機材料の創製・機能開発・応用」第12章 「縦型メタルベース有機トランジスタの開発と有機 EL 素子の駆動」、シーエムシー 出版(2008)

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

 Y. Shimizu, K. Oikawa, K. I. Nakayama, and D. Guillon, "Mesophase semiconductors in field effect transistors", J. Mater. Chem., 17, 4223-4229 (2007).
 (B)

2. Y. Aso, "Electronegative oligothiophenes based on difluorodioxocyclopenteneannelated thiophenes: Synthesis, properties, and n-type FET performances", Org. Lett., 10, 833-836 (2008). (B) 1. 研究課題名 酸化物の形態制御による微小光共振器の形成

2. 氏名

藤田晃司

3. 研究のねらい

半導体エレクトロニクスでは電子が主役であり、それを物質中である状態に任意に保持して 局在化させることができるので、多様で高度な機能が発現する。一方で、オプトエレクトロニクス における光は、物質を透過するか物質中で吸収されるので、局在化させて留めておくことは通 常困難である。このため、誘電率が光の波長程度の空間スケールで変化した微視的構造体を 用いて、ある波長の光を完全に空間領域から排除したり、逆に、局在化させて長い時間媒質に 留めたりすることにより、光の導波性や自然放出寿命などを制御する技術が待望されている。

本研究では、光の波長程度の空間スケールで誘電率が不規則に変化した構造体(以後、ラ ンダム媒質と呼ぶ)に焦点を当て、光との相互作用の理解と機能開拓の観点からの取り組みを 行った。ランダム媒質に光が入射すると、通常はその光は散乱されて媒体中を拡散するだけで あるが、散乱強度が高くなるにつれて、光の伝播、閉じ込め、回帰(多重散乱光の干渉)が起こ り、極限的には「光のアンダーソン局在」と呼ばれる、光の進行が許されない局在状態へ転移 すると考えられている。本研究では特に、金属酸化物ベースの新規ランダム媒質を合成すると ともに、そのような媒体での光の局在化の実証、さらには、光の干渉効果に基づいた光機能性 材料の創製を目指した。

- 4. 研究成果
- (1) 高屈折率酸化物への多孔構造形成

ランダム媒質において光を効率よく閉じ込めるためには、高屈折率で吸収の少ない物質のサ ブミクロン空間を制御する必要がある。本研究では、相分離を伴うゾルーゲル法により、高屈折 率かつワイドバンドギャップの酸化物へのマクロ多孔構造形成を試みた。この手法では、金属 アルコキシドや金属塩を出発物質として用い、ゾルーゲル転移と重合誘起相分離を並行して誘 起させる。そのような条件では、スピノーダル分解が起こり易く、その結果ゲル相と溶媒相の絡 み合った特徴的なスポンジ状構造(共連続構造)が発達する。共連続構造は時間と共に粗大 化・断片化を起こすので、相分離の開始とゾルーゲル転移の発現を調整することにより、様々な 周期波長をゲル構造内に凍結することができる。この後、溶媒相を除去すると占められていた 空間がマクロ孔(細孔径>50 nm)になる。得られた材料では、連続貫通のマクロ孔がモノリス (バルク)全体に均一に存在しており、光散乱中心としての役割を果たすため、気孔率や細孔径 をパラメーターして光輸送特性の正確な制御が期待される。

これまで、相分離を伴うゾルーゲル法はシリカ(SiO₂)およびその関連物質の多孔体合成技術 として発展してきた。一方で、SiO₂以外の酸化物の系では、ゾルーゲル反応の制御が困難であ るため、相分離によるマクロ多孔構造形成は実現していなかった。このため、本研究ではまず、 非シリカゾルーゲル系の重合反応の制御法、ならびにゾルーゲル転移と重合誘起相分離の並行 誘起の条件、を詳細に検討した。その結果、チタニア(TiO₂)、ジルコニア(ZrO₂)、アルミナ (Al₂O₃)等、SiO₂よりも高い屈折率を有する金属酸化物の系において、共連続マクロ多孔構造 が形成される合成条件を見出した。TiO₂モノリス多孔体では特に、反応条件(出発組成や温度) の調整により細孔径や気孔率の広範な制御が実現している。さらに、この手法はY₃Al₃O₅ (YAG)などの複酸化物のマクロ多孔性材料の合成にも応用できることを明らかにした。 (2) TiO₂モノリス多孔体での光拡散輸送特性

ルチル型TiO2の特徴は、可視域での光吸収量が極めて小さいこと、ならびに、その領域での 屈折率が高いことである(屈折率~2.7)。このため、ルチル型TiO2のサブミクロン空間の正確な 制御により、可視-近赤外域での大きな光散乱と光閉じ込め効果が期待される。ランダム媒質 での光散乱強度の指標となるのは、輸送平均自由行程/*(近似的に、1回あたりの光散乱で光 が進む距離に相当)である。/*が光の波長(*λ*=2πk、kは波数)より短くなり、k/*~1の関係 (Ioffe-Regelの条件)を満たすと、波の干渉効果が顕著になり光の輸送が許されなくなると考え られている。

ランダム媒質に光が入射すると、後方散乱光強度の角度依存性にピークが現れることが知られている。これは、コヒーレント後方散乱ピークと呼ばれ、ランダム媒質に特徴的な現象である。本研究では、*λ*=488 nmで得られたコヒーレント後方散乱ピークを解析し、TiO₂多孔体の/* を系統的に評価した。その結果、気孔率がほぼ一定の条件で細孔径を数マクロメートルから 100ナノメートル程度まで減少させると、/*が単調に減少し、k/*の値としては3程度まで小さくな ることが明らかになった。細孔径の減少による/*の減少傾向は二次元の時間領域差分法(FD TD)による計算結果とも一致した。さらに、k/* ~3 をもつTiO₂多孔体において時間分解拡散透 過測定を行った結果、光が通常の拡散モデルで予想されるよりも長時間媒質内に留まっている 様子が観測され、光の局在化の兆候が現れることが示唆された。

(3) 酸化物多孔体でのランダムレーザー

ランダム媒質中に光学的な利得が存在すると、光は増幅されながら散乱される。散乱が十分 に強くなると、光が媒質内に長く留まって十分に増幅される結果、発光スペクトルは利得が最大 となる波長においてピークを示すと予測される。この現象は、外部から作りこんだ共振器を必要 とせず、ランダムに分布した散乱体が共振器の役割を果たすため、ランダムレーザーと呼ばれ ている。このレーザー発振の一つの特徴は、光励起下で、複数のシャープな発振ピーク(スパイ ク構造)をもつ発光スペクトルが現れることである。しかしながら、スパイク構造の出現は、光散 乱強度が強い系だけでなく弱い系でも観測され、発振機構については不明な点が多い。

本研究では、金属酸化物ベースのマクロ多孔性材料を使って、ランダムレーザーの系統的な 研究を行った。マクロ多孔体では、微粒子集合体と違って散乱強度の不均一性を招く凝集が起 こらないことに加えて、モノリス形状であるためハンドリングも容易である。また、連続貫通のマ クロ孔に屈折率の異なる溶液を浸透することで局在に近い領域からバリスティックな領域まで 幅広い範囲の散乱強度をもつ媒質を系統的に作り分けることができる。

- (3-1)共連続TiO₂多孔体をランダム媒質として用い、マクロ孔に有機色素(ローダミン 6G)溶液を浸 透させて、レーザー発振の観測とその機構解明を試みた。ピコ秒レーザー(532 nm)で光励起し た結果、k/*~5 程度の強散乱試料(マクロ孔径 100 nm)では、励起光強度がある閾値以上で 発光スペクトルに顕著なスパイク構造が現れレーザー発振が確認された。さらに、レーザー発 振の機構解明のため、精密ステージの上に試料を載せて一方向に試料位置を微小変化させて、 蛍光スペクトルを測定した。一連の発光スペクトルの解析から、TiO₂多孔体では数マイクロメー トル程度の長さスケールの微小領域に光が閉じ込められ、レーザー発振が起こっていることが 示された。
- (3-2)共連続SiO₂多孔体(マクロ孔径 3µm)をランダム媒質として用い、マクロ孔に有機色素(ローダミン 6G)溶液を浸透させて、ピコ秒レーザー(532 nm)励起下でのレーザー発振の有無を調べた。有機色素の溶媒としてメタノール(屈折率 1.334)とベンジルアルコール(屈折率 1.540)を用い、2 つの溶媒の体積比を変化させて、SiO₂骨格(屈折率n=1.459)との屈折率差(∠n)を系統的に制御した。その結果、散乱強度が弱い領域において、2 つのタイプのランダムレーザーが観測された。具体的には、屈折率差が極めて小さいとき(∠n=0.002)、発光スペクトルに顕著なスパイク構造が現れ、レーザー発振が確認された。屈折率差が∠n=0.008 程度まで大きくなると、ランダムレーザーは一旦観測されなくなるが、屈折率差がさらに大きくなり∠n=0.020 程度になると、再びランダムレーザー発振が現れた。スペクトルの解析やモード数の変化から、∠n=0.002 の場合は、共連続マクロ孔がマイクロキャビティの役割を果たしており、∠n=0.020 程度の場合は、

系全体にわたる発光の長距離輸送が関与していることが示唆された。一連の結果は、散乱体 の配置を変化させずに∠nのみを変化させたことによって明らかにされた成果であり、マクロ孔 がモノリス全体に均一に存在し、かつ、連続貫通孔であることの特長が活かされていると考えら れる。

- (3-3)本研究課題とは異なるが、(3-2)と関連して、金属微粒子を分散させたポリマーにおいても、 弱散乱領域でのランダムレーザーが観測された。金属微粒子分散系では、誘電体微粒子分散 系よりもレーザー発振の閾値が低いことから、表面プラズモンによる散乱断面積の増大など、 金属微粒子特有の効果がレーザー発振に寄与していることが示唆された。
- (4) 酸化物多孔体での光記録効果

ランダム媒質に光反応性物質が存在すると、多重散乱光の干渉パターンが空間的な吸光度 の変調として記録される。干渉パターンは入射光の波長だけでなく入射角や偏光に依存するた め、1 つのスポットに複数の情報を書き込むことができ、大容量光記録媒体への応用が期待さ れる。本研究では、さらなる高機能化のため、Sm²⁺: SiO₂多孔体を用いて外場応答性の付与を 試みた。Al₂O₃を少量ドープしたSiO₂系では、SmイオンはSm²⁺として存在し、可視域のレーザー 光照射によりSm²⁺からSm³⁺への光イオン化が起こる。このような光反応性の多孔体のマクロ孔 に液晶(5CB)を浸透させて、温度変化による光記録の制御を行った。マクロ孔のサイズが揃っ ていることに起因して液晶のNematic-Isotropic相転移が精度よく起こり、温度変化による情報 の多重化が達成された。一方で、新規な光記録用媒体としてCe³⁺:Y₃Al₅O₁₂ (YAG)多孔体を検討 した結果、Ce³⁺の 4f-5d遷移の光励起(442 nm)によりCe⁴⁺への光イオン化が効率よく起こり、高 速での情報の書き込みが可能であることが示唆された。

5. 自己評価

制御された多孔構造をもつ金属酸化物は、触媒担体、吸着剤、分離媒体、センサー、エネル ギー変換、フォトニクスなど、様々な分野で革新をもたらす要素になり得るため、簡便かつ信頼 性の高い多孔構造形成技術の開発が求められている。様々なゾルーゲル系において、重合反 応の制御法を提案し、さらにスピノーダル分解を誘起して多孔構造形成に成功したことは、金 属酸化物の新たな可能性を開拓するという意味で、大きな成果であると考えている。

得られた多孔性材料は連続貫通したマクロ孔をもち、細孔径分布が揃っているため、異種材料との複合化が容易であるという特長をもつ。そのような特長を活用して、本研究では光学材料への応用の可能性を模索し、その結果、ありふれた酸化物のTiO2やSiO2系において光の局在化の実証やランダムレーザーの機構解明に向けた研究が進展した意義は大きい。特にTiO2系では、「光のアンダーソン局在」という不規則系の光波の輸送現象の本質的な問題を、電子系での金属 – 絶縁体転移と関連させて深く議論できそうであり、現在も研究を進行中である。しかしながら、光の局在化の実証やランダムレーザーの機構解明等、基礎研究に注力しすぎて、本研究の目標の一つである、光機能開拓の研究が不十分であったことは反省点である。作製するデバイスイメージの具体性を欠いていたことが原因であり、様々な光関連分野の研究動向を調査してより具体的なデバイスイメージもつことの重要性を痛感している。ただし、本プロジェクト期間中に、TiO2やZrO2の共連続多孔性材料が液体クロマトグラフィー分離媒体として高性能を示すことがわかり、この材料系のポテンシャルの高さが明らかになりつつある。本プロジェクトで得られた基礎的知見をもとに、材料形態の特長を十分活かした光機能の創製が今後の課題である。

6. 研究総括の見解

光の波長程度の空間スケールで誘電率が不規則に変化した構造体(ランダム媒質)は光の アンダーソン局在が発現する可能性がある系として、また光機能材料として極めて興味深い。 藤田研究者は、ゾルーゲル系で重合反応を制御しながらスピノーダル分解を誘起させる手法に より多孔性の金属酸化物からなるランダム媒質を作製する独創的な手法を開拓してきており、 この手法を用いてTiO,などの金属酸化物からなる高屈折率ランダム媒体を調製し、光のアンダ ーソン局在の実証に挑戦するとともに、ランダムレーザなど多様な光機能材料を創出すること を目標とした。光吸収が極めて小さいルチル型TiO2の多孔体を用い、コヒーレント後方散乱測 定や時間分解拡散透過測定を行うことにより、ランダム媒体中における光の局在化の兆候を確 認し、この研究がまさに光の局在化の実証例であると認知されるまであと一歩というところにき ていることは大きな成果である。また、高品質のランダム媒体を利用することでランダムレーザ の発振が実証されたことは、新たな応用につながるものである。

今後は、共連続構造(スポンジ様構造)の多孔構造を持つ金属酸化物多孔体の調製という 独自性の極めて高い技術を生かして、様々の光機能材料、そして電子機能、化学的機能をも 付与した多様な材料創出への展開を期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの ①論文

- J. Konishi, K. Fujita, S. Oiwa, K. Nakanishi, and K. Hirao, "Crystalline ZrO₂ Monoliths with Well-Defined Macropores and Mesostructured Skeletons Prepared by Combining the Alkoxy-Derived Sol-Gel Process Accompanied by Phase Separation and the Solvothermal Process", *Chem. Mater.* 20, 2165-2173 (2008).
- S. Murai, K. Fujita, T. Hirao, K. Nakanishi, K. Hirao, and K. Tanaka, "Scattering-Based Hole Burning through Volume Speckles in a Random Medium with Tunable Diffusion Constant", *Appl. Phys. Lett.* 93, 151912–(1–3) (2008).
- X. Meng, K. Fujita, S. Murai, and K. Tanaka, "Coherent Random Lasers in Weakly Scattering Polymer Films Containing Silver Nanoparticles" *Phys. Rev. A* 79, 053817-(1-7) (2009).
- X. Meng, K. Fujita, S. Murai, J. Konishi, M. Mano, K. Hirao, and K. Tanaka, "Random Lasing in Ballistic and Diffusive Regimes for Macroporous Silica-Based Systems with Tunable Scattering Strength", *Opt. Express* (2010) in press.
- 5. S. Murai, K. Fujita, J. Konishi, K. Hirao, and K. Tanaka, "Random Laser Emission from Localized Mode in Strongly-Scattering Systems Composed of Macroporous Titania Monoliths and a Dye Solution"(投稿中).

②特許

研究期間累積件数:3件

 発明者:田中勝久、藤田晃司、村井俊介、川瀬園子 発明の名称:ガラス基材の表面改質方法、および表面改質ガラス基材 出願人:国立大学法人京都大学 特開 2008-094713(平成 20 年 4 月 24 日)

他2件は公開前

- ③受賞
 - 1. 2007 年 JCerSJ 優秀論文賞(日本セラミックス協会):Y. Tokudome, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Kanamori, K. Miura, K. Hirao, and T. Hanada, "Macroporous YAG from Ionic Precursors via Phase Separation Route", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **115**, 925–928 (2007).

- 2. 2008 年 Gottardi Prize (International Commission on Glass:国際ガラス委員会): K. Fujita
- 2008 年 Best Poster Award Third Prize in *The 33rd International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques*(HPLC 2008, Kyoto):
 K. Fujita, J. Konishi, K. Nakanishi, K. Morisato, S. Miyazaki, and M. Ohira, "Sol-Gel Synthesis of Macro-Mesoporous Titania Monoliths and Their Applications to HPLC Separation Media for Phosphorus-Containing Compounds"

④著書

- 1. 藤田晃司「ガラスおよびその関連物質における不規則性を活用した光機能」 日本セラミックス協会第41回ガラス部会夏季若手セミナーテキスト、pp. 40-50 (2009).
- 2. S. Murai, K. Fujita, X. Meng, and K. Tanaka, "Random Dispersion of Metal Nanoparticles Can Form a Laser Cavity" *Chem. Lett.* (Highlight Review) (2010) in press.
- 3. K. Fujita, "Sol-Gel Synthesis of Non-SiO₂-Based Porous Monoliths Utilizing Sol-Gel Process Accompanied by Phase Separation" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (Review) (2010) (投稿中).

⑤招待講演

- 藤田晃司「形態制御された酸化物における光の局在化」、
 平成19年秋季第68回応用物理学会学術講演会、2007/9/7(北海道工業大学)
- 藤田晃司「形態制御された酸化物の内部界面を利用した機能探索」、
 日本セラミックス協会 2008 年年会第8回ハイブリット研究会、2008/3/20(長岡技術科学大学)
- 3. Koji Fujita 「Photon Localization in Porous Materials: Novel Random Media for Light」、

The 9th European Society of Glass (ESG) Conference with Annual Meeting of International Congress on Glass (ICG), June/23/2008, (Trenčín, Slovakia)

- 4. 藤田晃司「制御された多孔構造をもつ金属酸化物での光の局在化」、
 日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、2008/9/19(北九州国際会議場)
- 5. 藤田晃司「液相法を用いて作製された光多重散乱媒体での光の閉じ込め・増幅機能の創出」、日本化学会第89春季年会、2009/3/27(日本大学船橋キャンパス)

1. 研究課題名

有機ナノサイズ凝集体の光アンチバンチング現象の解明

2. 氏名

増尾 貞弘

3. 研究のねらい

光アンチバンチングとは、ある時空間に存在する光子数が1つのみとなる、すなわち光子が離 散的に存在することである。一般に、このアンチバンチングは単一原子やイオン、発光性分子など いわゆる「単一量子システム」からの発光において観測されてきた。複数の発光性分子からなる 凝集体などの「マルチクロモファ系」は、光励起により同時に複数の励起子が生成し、それらはそ の寿命内で光子を発する確率をもつため、アンチバンチングを示さないことが常識であった。

本研究のねらいは、マルチクロモファ系であってもそのサイズをナノメートルスケールに制御し、 励起子同士の消滅を巧みに利用することにより、アンチバンチングを示すことを立証することであ る。アンチバンチングを示す有機ナノ凝集体のサイズ、および光アンチバンチングのメカニズムを 系統的に解明することを目的とした。

また、本研究の意義として以下の点が挙げられる。

<u>新たな単一光子発生源の創製となる</u>

光アンチバンチングを示すものは、「単一光子発生源」となる。究極の暗号通信である量子暗号 通信などの次世代量子情報技術の確立には、高効率な単一光子発生源が必要不可欠であるこ とから、近年、単一光子発生源に関して多くの研究が行われている。本研究は、マルチクロモファ 系、つまり分子集合体などであってもサイズ制御により単一光子発生源として働くことを世界に先 駆けて立証するものであり、超分子化学の技術などを駆使することにより様々な発光特性を有す る高効率な単一光子発生源の創製へとつながる。

微小領域における励起子ダイナミクスについて新たな知見を与える

発光デバイスや太陽電池などの高効率化に向けて、励起子ダイナミクスについて知見を得ることは今後益々重要になると考えられる。これまで、そのダイナミクスの測定方法は、過渡吸収、寿命、発光収率測定などに限られていた。本研究は、光アンチバンチング測定という新たな観点から微小領域における励起子ダイナミクスについて新たな知見を与える。

ナノ物質・ナノ材料の全く新しい光機能となる

分子凝集体をナノサイズの空間に閉じこめることにより現れる、有機ナノ凝集体のこれまでにない新しい光機能であり、「ナノ」の有効性を示す画期的な結果となる。

4. 研究成果

4-1. 発光性分子から作製したナノサイズ凝集体の光アンチバンチング挙動

様々な発光性分子を用いて試みた結果、光耐久性などの問題から、主に図4-1に示す4種類の ペリレンビスイミド誘導体を用い研究を遂行した。再沈法、および液中レーザーアブレーション法 によりこれらのナノサイズ凝集体を作製した。ナノサイズ凝集体のサイズは、電界放射型走査電 子顕微鏡(FE-SEM)、および原子間力顕微鏡(AFM)により見積もっ た。サイズは、用いる化合物、および作製方法に依存して若干異 なったが、おおよそ幅・高さが 65nm程度までの凝集体が作製され た。単ーナノサイズ凝集体の光アンチバンチング測定は、フェムト 秒パルスレーザーを励起光源とし、共焦点顕微鏡下で行った。 DMPDIについて測定結果の一例を図 4-2 に示す。光子相関ヒスト グラム(c)において遅延時間 0 のピークがその他の時間における ものより低くなっている。0 における検出回数とその他の時間にお ける回数の比をg⁽²⁾(0)として求めると、この場合0.07となり、この単 ーナノサイズ凝集体は高い確率でアンチバンチングを示している ことを意味する(g⁽²⁾(0)が 0 に近づくほどアンチバンチングの確率 が高いことを意味する)。アンチバンチング挙動は、励起光強度に 依存せず作製したほとんどのナノサイズ凝集体において観測され ることを見出した。一方、サイズが数μmのものからは、アンチバ ンチング挙動は観測されなかった。この結果は、複数の発光体か らなる分子凝集体であってもサイズをコントロールすることにより、 光アンチバンチングを示すことを世界に先駆けて実験的に立証し たものである。

図 4-1 用いたペリレンビス イミド誘導体の化学構造 式。(a)DMPDI,(b)PDIC8, (c)DBPDI,(d)TPPDI。

凝集状態の違い(結晶、非晶)とアンチバンチング挙動の相関を調べたところ、結晶状態を形成 する DMPDI(a)、および PDIC8(b)においては他のペリレンビスイミド誘導体と比較しアンチバンチン グを示す確率が高くなり、最も非晶性が強い TPPDI(d)においては、アンチバンチングを示す確率 が最も低くなることを見出した。この結果は、凝集体中での励起移動・励起子消滅の速度が凝集 状態に依存することに起因するためだと考えられる。ナノサイズ凝集体水分散液の過渡吸収測定 から励起子消滅速度を見積もったところ、結晶状態を有するものにおいては励起子消滅速度が速 いことがわかり、この考えを支持している。

また、図 4-2(a)(b)に示すように発光強度・寿命が時間共に変化する挙動が、ほとんどの単一ナ ノサイズ凝集体において観測された。発光の偏光測定などの結果から、この挙動はナノサイズ凝 集体中において発光する場所が時間と共に変化していることに起因していることがわかり、これは 複数の発光体から構成されるナノサイズ凝集体特有の発光挙動であることを明らかにした。

以上の結果から、複数の発光体から構成される分子凝集体であってもサイズを制御することに

よりアンチバンチング挙動が観測されるこ とを見出した。しかしながら、この系の問 題点は、ナノサイズ凝集体のサイズを明 確に制御することが困難なことであった。 つまり、得られるサイズは数十 nm の分布 を持ち、また化合物によってもサイズが異 なることから、アンチバンチングを示すサ イズを明確に特定するには至らなかった。 そこで、発光性共役ポリマー鎖を用い、こ の問題解決を試みた。

国 4-2 DMPDI 単一 アンサイス凝集体の測定結果。(a)発光強度の時間変化、(b)発光寿命の時間変化、(c)光子相関ヒストグラム。

4-2. 単一発光性共役ポリマー鎖の光アンチバンチング挙動

発光性共役ポリマーは、モノマーユニット十数個が1つのクロモファとして振る舞う特徴を示す。 そのため、ある程度分子量が高いものであれば、単一ポリマー鎖が複数のクロモファを有すナノ サイズ凝集体と捉えることができ、そのサイズは分子量、およびコンフォメーションにより制御可能 であると考えた。そこで、異なる3つの分子量(M,=55,000, 125,000, 2,600,000)を有する共役ポリマ ー(ポリフェニレンビニレン誘導体:MEH-PPV)を用い、分子量、およびそのコンフォメーションとアン チバンチング挙動の相関を詳細に検討した。コンフォメーションの制御は、不活性なホストポリマ ー中(ポリメチルメタクリレート:PMMA、およびポリスチレン:PS)に共役ポリマーをドープすること

で、相溶性の関係に基づき行った。PMMA中におい てMEH-PPV鎖は、よりつぶれたコンフォメーションを 形成することが報告されており、発光スペクトル測 定からも同様の知見が得られた。単一MEH-PPV鎖 のアンチバンチング測定より得られたg⁽²⁾(0)のヒスト グラムを図 4-3 に示す。このヒストグラムから、分子 量が低くなる、および同じ分子量であってもPMMA 中でつぶれたコンフォメーションを形成する場合、 *g*⁽²⁾(0)の値が小さくなっておりアンチバンチングを示 す確率が高くなっていることがわかる。次に、PMMA 中よりもさらにつぶれたコンフォメーションを形成し た場合のアンチバンチング挙動を調べるために、極 低 濃 度 の 母 液 から 再 沈 法 を 行うことで 単 一 MEH-PPV鎖からなるナノ粒子を作製した。分子量 2.600.000 では作製されたナノ粒子のサイズは約 20 nmのほぼ単分散であった。より低濃度の母液を用 いても、このサイズに違いが見られなかったことか らナノ粒子は単一MEH-PPV鎖がつぶれて形成され ていると考えられる。分子量 125,000、および 2,600,000の単一ナノ粒子について得られたg⁽²⁾(0)の ヒストグラムを図 4-4 に示す。よりつぶれたコンフォ メーションであるナノ粒子にすることで、PMMA中よ りもさらに小さいにg⁽²⁾(0)を示していることがわかる。 以上の結果は、分子鎖の空間的なサイズが小さく なるにつれて、生成した励起子同士が消滅する速 度が速くなるためアンチバンチングを示す確率が高

くなると考えられ、サイズとアンチバンチング挙動には明確な相関があることを初めて示した結果 である。

さらに詳細なサイズとアンチバンチング挙動の相関について知見を得るため、溶液中の共役ポ リマー鎖に対し、蛍光相関分光法(FCS)とアンチバンチング挙動測定の同時測定を行った。その 結果、良溶媒中の広がったコンフォメーションの場合、FCS 測定から MEH-PPV 鎖の流体力学半 径は、それぞれ7、16、30 nm と求まり、7 nm のものについては明確なアンチバンチング挙動が観 測された。この結果は、PS 中の結果と同じ傾向であった。また、コンフォメーションの変化に伴うア ンチバンチング挙動をより直接的に測定するため、分子量2,600,000(流体半径30 nm)の溶液に貧 溶媒を加えながら測定を行ったところ、貧溶媒の増加に伴い流体力学半径は小さくなり、それに 伴いアンチバンチングを示す確率が高くなる傾向が見られた。以上のことから、アンチバンチング 挙動は、その発光体のサイズと明確な相関があることを示すことに成功した。

4-3. アンチバンチング挙動のメカニズム

共同研究者により行われた理論計算と本実験で得られた結果を比較検討し、アンチバンチング 挙動のメカニズムにアプローチした。計算では、励起子数、励起子消滅速度(k₂)、輻射速度(k₁)、無 輻射速度(k_m)をパラメーターとし、アンチバンチングの確率との相関を求めた。その結果、まず、ア ンチバンチングを示すにはk₂>>(k₁ + k_m)となる条件が重要であることが理論的にも示された。また、 アンチバンチングの確率は、k₂とk₁ およびk_mの相対比で決定され、k₁またはk_mがk₂と競争的になる とアンチバンチングの確率は低下することが示された。本実験で用いた系のようなk₂>k₂となる場合、 k_m>k₂となる、つまり発光強度が低下するにつれてアンチバンチングの確率が低下することが示さ れた。実験から得られた単一サイズ凝集体の発光強度とアンチバンチング挙動の相関を求めたと ころ、この計算結果と同じ傾向になることが確認されたことから、ナノサイズ凝集体のアンチバン チング挙動は、これらのパラメーターを考慮することにより定性的には理解することが可能である ことがわかった。今後、定量的な比較を行うことにより、より詳細なメカニズムの解明が可能になる と考えている。

4-4. 局在プラズモン増強による単一光子発生源の高効率化

金属ナノ構造の局在プラズモンにより発光増強した場合の発光挙動として、発光強度の増加に 伴い、発光の短寿命化、ブリンキング(発光の明滅)の減少、または、光耐久性の向上などが報告 されている。これらの挙動は、高輝度、高繰り返しに単一光子を発生可能な「高効率な単一光子 発生源」の創製につながると考えた。しかしながら、発光増強した場合のアンチバンチング挙動に ついては全く知見が得られていなかった。本研究では、特にマルチクロモファ系がプラズモンによ り発光増強された場合のアンチバンチング挙動に注目した。そこで、まずは発光体としてコロイド

20

0 60

ns

赵 40

/ 20 20

銀 100

状量子ドット(QD)を用い検討を行った。量子ドットもまた、上述のナノサ イズ凝集体と同様に光励起により単一量子ドット内に複数の励起子が 生成する系である。金属ナノ構造として銀ナノ粒子(AgNPs)を用い、図 4-5のような試料を作製し、単一 QDの発光挙動の測定を行った。その 結果を図 4-6 に示す。銀ナノ粒子近傍の量子ドット(緑と青)では、発光 強度の増加につれ、ブリンキングの減少、発光の短寿命化が観測され、 それに伴いアンチバンチングを示しにくくなる相関があることを初めて 見出した。

一般に局在プラズモンによる発光増強は、次の3 つの組み合わせにより説明される。(1)局在プラズモ ンの増強電場による吸収の増加(生成励起子数の増 加)。(2)励起子による局在プラズモンの誘起・光放射 (輻射速度の増加)。(3)金属による励起子の消光(無 輻射速度の増加)。AgNPs がない場合の単一 QD に ついて励起光強度依存性を測定したところ、生成励 起子数が増加してもアンチバンチング挙動は観測さ れ、ブリンキングの増加が観測された。これは励起子 同士の消滅(オージェ過程)が高効率に起こるためで あり、オージェ過程が起こると QD のイオン化が誘起 され、これがブリンキングの増加につながる。よって、 (1)のみでは観測された発光挙動を説明できず(2)(3) も起因すると考えられる。つまり、(1)により複数の励 起子が生成し、オージェ過程と競争的に(2)および(3) の過程が起こる。そのため、発光の短寿命化に伴い、 ブリンキングの減少、およびアンチバンチングの確率 低下が観測されたと考えられる。この結果は、金属ナ ノ構造の局在プラズモンを巧みに利用することにより、 発光デバイスや太陽電池などへのデバイス応用にお

AgNPs

QDs in PMMA

coverslip

図 4-6 単一 QD の発光挙動。(a)発 光強度の時間変化。(b)光子相関ヒ ストグラム。(c)発光減衰曲線。赤: AgNPs なし、緑、青: AgNPs あり。緑 と青は、同じ試料中の異なる単一 QD から得られた結果である。

いて好まれざる過程である励起子の消滅過程を抑制可能であることを示唆している。これは、マ ルチクロモファ系と局在プラズモンが相互作用した系のアンチバンチング挙動を測定することによ り初めて得られた知見である。

【謝辞】

再沈法によるナノサイズ凝集体の作製は、東北大学多元物質科学研究所及川研究室で行って いただいたものであり、及川英俊教授、中西八郎教授、笠井均准教授、増原陽人助教(現山形大) には多大なご指導・助言をいただきました。また、理論計算は、産総研立矢正典先生、関和彦先 生により行われたものであり、有意義な議論をさせていただきました。皆様に心より感謝申し上げ ます。

5. 自己評価

本研究は、複数の発光体からなる分子凝集体などであっても、そのサイズをナノメートルスケー ルに制御することにより、アンチバンチングが観測されることを実験的に立証し、そのメカニズムま でも系統的に解明することを目標として研究を行った。ペリレンビスイミド誘導体から作製したナノ サイズ凝集体を用いることにより、サイズが数十 nm 程度までのものはアンチバンチングが観測さ れること、また、アンチバンチングの確率は凝集状態に依存すること等を実験的に見出すことに成 功した。しかしながら、この系ではアンチバンチングを示す明確なサイズの特定には至らなかった。 原因は、ナノサイズ凝集体の明確なサイズ制御が難しいことであった。そこでこの問題を解決する ために共役ポリマーを用いた。その結果、狙いどおりアンチバンチングを示す明確なサイズを見 積もることができ、共役ポリマー鎖の空間サイズ制御によりアンチバンチングの確率を制御可能 であることを示すことに成功した。アンチバンチングのメカニズムについては、理論計算と合わせ て考察した。当初の考えどおり、速い励起子消滅速度が重要であることが理論計算からも示され た。また、アンチバンチングの確率は、励起子消滅、輻射、無輻射速度のバランスで決まることも 示され、実験結果と定性的には一致することがわかった。つまり、ナノサイズ凝集体(マルチクロモ ファ系)のアンチバンチングは、基本的にはこれらの速度を制御することにより、制御可能であると いうことまではわかった。詳細なメカニズムの解明には、今後、より定量的な評価が必要である。 以上のことから、当初の目標は概ね達成できたと考えている。

さらに、アンチバンチング測定を駆使することで量子ドットー金属ナノ構造系の励起子ダイナミク スにもアプローチした。そして、発光増強が観測される場合にはアンチバンチングを示す確率が低 下することを初めて見出した。この結果は、プラズモンとの相互作用により励起子消滅過程が抑 制されることに起因していると考えており、アンチバンチング挙動を測定することにより初めて得ら れた知見である。今後、プラズモンとの相互作用を巧みに利用することにより励起子ダイナミクス のコントロールが可能になり、アンチバンチング測定を駆使することにより詳細な検証が可能にな ると考えている。

6. 研究総括の見解

単一量子システムからの光アンチバンチングはよく知られた現象であるが、発光性分子の集 合体などのマルチクロモフォア系における光アンチバンチングの発現に関しては未開拓の分野で あった。増尾研究者は、マルチクロモフォア系であっても、そのサイズをナノメートルスケールで制 御すれば光アンチバンチングを示す場合があることを見いだし、さきがけ研究では有機ナノサイズ 集合体における光アンチバンチング発現のメカニズムを解明することにより、サイズ制御によって マルチクロモフォア系が単一光子発生源として働くという新しい概念を確立することを目指した。色 素のナノサイズ凝集体を用いて、凝集体のサイズと光アンチバンチング挙動との関係を詳細に調 べ、励起子移動、励起子消滅の速度が光アンチバンチング挙動を支配することを明らかにし、一 方で励起子のダイナミックスの理論計算から実験結果が説明できることも示した。マルチクロモフ オア系の光アンチバンチングの概念は単一発光性π共役ポリマー鎖や量子ドットを含む系へと拡 張され、その有用性が実証された。

マルチクロモフォア系の光アンチバンチングという新しい概念を提唱し、確立したことは非常に 大きな成果である。今後、この概念の下に新しい高性能の単一光子発生源の創製へ向けての展 開と、更に、ここで確立した手法を駆使したナノサイズ凝集体における光物理過程の研究への大 いなる発展を期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの ①論文

"Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal"
 <u>S. Masuo</u>, A. Masuhara, T. Akashi, M. Muranushi, S. Machida, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Oikawa, A. Itaya

Jpn. J. Appl. Phys., **46**, L268–L270 (2007)

"RESEARCH HIGHLIGHTS" in Nature Photonics, 1, 253 (2007).

- "Influence of Molecular Weight and Conformation on Single-Photon Emission from Isolated Conjugated Polymer Chains"
 <u>S. Masuo</u>, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 233114-1-233114-3 (2008)
- "Single-Photon Emission from a Single Nanoparticle Consisting of a Single Conjugated Polymer Chain"
 <u>S. Masuo</u>, T. Tanaka, T. Murakami, A. Masuhara, S. Machida, H. Kasai, H. Oikawa, A. Itaya Synth. Met., 159, 805-808 (2009)
- 4. "Fluorescence Dynamics of Individual Charge-Transfer Complexes in Polymer Films Revealed by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy"
 <u>S. Masuo</u>, Y. Yamane, T. Endo, S. Machida, A. Itaya *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11590-11596 (2009)
- "Photon Statistics in Enhanced Fluorescence from a Single CdSe/ZnS Quantum Dot in the Vicinity of Silver Nanoparticles"
 <u>S. Masuo</u>, H. Naiki, S. Machida, A. Itaya, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 193106-1- 193106-3 (2009).
- 2受賞
 - 第87日本化学会春季年会講演奨励賞(2007年5月)
 「有機蛍光性色素からなる単ーナノ結晶の光アンチバンチング」
 - 2. 第87日本化学会春季年会優秀講演賞(2007年5月) 「有機蛍光性色素からなる単ーナノ結晶の光アンチバンチング」
 - 3. 第55回応用物理学関係連合講演会 講演奨励賞(2008年9月2日) 「ペリレン系ナノサイズ凝集体からの単一光子発生 -凝集状態依存性-」
 - 4. 平成20年度高分子研究奨励賞(2009年5月28日)
 - 「顕微蛍光分光法による単一共役高分子・超分子及び分子集合体の発光特性評価」 5. 第31回応用物理学会論文賞(JJAP論文奨励賞)(2009年9月8日)
 - "Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal"

③著書

- 1.「有機ナノ結晶からのアンチバンチング光の発生」 <u>増尾貞弘</u>、板谷明,光学,37,472-474 (2008)
- 2.「有機ナノサイズ構造体の光機能」
 <u>増尾貞弘</u>(分担執筆), 超分子 サイエンス&テクノロジー、エヌ・ティ・エス出版、2009 年5月
- 3.「共役ポリマー超階層構造のナノサイズ化による単一光子発生源の創製」 <u>増尾貞弘</u>、板谷明、町田真二郎(分担執筆) 次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、シーエムシー出版、2009年1月
- 4. "Formation of Nanosize morphology of Dye-doped Copolymer Films and Evaluation of Organic Dye Nanocrystals using Laser"
 A. Itaya, S. Machida, <u>S. Masuo</u> (分担執筆), *Molecular Nano Dynamics*, Wiley-VCH, 2009年9月
- 5.「光子アンチバンチング現象」

④国際講演

1. X X III International Conference on Photochemistry (ICP2007)(29 July-3August 2007, Cologne, Germany)

"Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Nanocrystal"

<u>S. Masuo</u>, A. Masuhara, M. Muranushi, S. Machida, H. Kasai, H. Oikawa, A. Itaya.

2. XXII IUPAC Symposium on Photochemistry2008 (28 July - 1 August 2008, Gothenburg, Sweden)

"Photon Antibunching in the Emission from Single Organic Nanostructures"

<u>S. Masuo</u>, A. Masuhara, N. Nishi, M. Muranushi, T. Murakami, Y. Matsuda, S. Machida, H. Kasai, H. Oikawa, A. Itaya

3. MRS fall meeting 2008 (1-5 December 2008, Boston, USA)

"Single-Photon Emission from Single Nanostructures Consisting of Fluorescent Molecules"

<u>S. Masuo</u>, A. Masuhara, N. Nishi, M. Muranushi, T. Murakami, S. Machida, H. Kasai, H. Oikawa, A. Itaya

4. XXIV International Conference on Photochemistry (19-24 July 2009, Toledo Spain) "Single-Photon Emission from Isolated Conjugated Polymer Chains in Rigid Polymer Matrices and in Fluid Solvents"

S. Masuo, M. Hosugi, S. Machida, A. Itaya

 MRS fall meeting 2009 (30 November-5 December 2009, Boston, USA)
 "Photon Statistics in Enhanced Fluorescence from a Single CdSe/ZnS Quantum Dot in the Vicinity of Metal Nanostructures"
 S. Masuo, H. Naiki, T. Tanaka, S. Machida, A. Itaya

1. 第87回日本化学会春季年会(2007年3月25-28日、関西大学千里山キャンパス) 「有機蛍光性色素からなる単ーナノ結晶の光アンチバンチング」 増展点別、増原限し、キョク研究所の東京の、佐井、佐、東西の、東川茶供、振

<u>增尾貞弘</u>、増原陽人、赤司健明、町田真二郎、笠井均、中西八郎、及川英俊、板谷明

2. 2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会(2008年3月27-30日、日本大学船 橋キャンパス)

「ペリレン系ナノサイズ凝集体からの単一光子発生 -凝集状態依存性-」 <u>増尾貞弘</u>、増原陽人、西 信弘、村主 舞、村上 巧、松田佳久、町田真二郎、笠井 均、及川英俊、板谷 明

- 第70回応用物理学会学術講演会(2009年9月8日-11日、富山大学)
 "Photon Antibunching in the Emission from a Single Organic Dye Nanocrystal" Sadahiro Masuo (JJAP論文賞受賞講演)
- 光化学討論会2009(2009年9月16日-18日、桐生市市民文化会館)
 「金属ナノ構造近傍における単一量子ドットの光アンチバンチング挙動」
 <u>増尾貞弘</u>、内貴博之、田中照久、町田真二郎、板谷明
 「サイズ制御した有機構造体からの単一光子発生」
 <u>増尾貞弘</u>

⑤国内講演

研究課題別評価書

- 研究課題名 超分子色素モジュールによる高機能光学材料の創製
- 2. 氏名

矢貝史樹

3. 研究のねらい

高度に組織化された色素集合体は、光合成をはじめとする生体機能の根幹を担うだけでなく、 ボトムアップ的手法による成型・加工が可能なフレキシブル有機光電材料として注目を集めてい る。色素の有する光学的・電子的特性は、その集積構造に大きく左右される。例えば光合成集光 器官などでは、色素の空間的配置がタンパク質によって固定化され、ユニークな集積構造を取る ことによって、効率的な光捕集やエネルギー・電子の伝達が行われている。人工的に高度に組織 化された色素集積体を創製することができれば、常識を超えた機能や予想をはるかに凌ぐ性能を 持った高機能有機材料を創出できると考えられる。本研究課題では、高い指向性を有する多重水 素結合素子を用いて色素をナノレベルでグループ化してから組織化するというアプローチ、すなわ ち、"超分子色素モジュール"を形成させてから組織化することにより、種々の機能性色素を多様 な集積構造へと導き、高機能かつユニークな色素材料の創製を目指した。

4. 研究成果

本研究では、メロシアニン、ペリレンビスイミド、π共役オリゴマーなどの機能性分子にメラミン、 バルビツール酸、シアヌル酸(図1)などの多重水素結合部位を導入し、多重水素結合による自己 集積の制御を試みた。以下で、機能性分子ごとに得られた成果を説明する。

図 1. メラミンとバルビツール酸およびシアヌル酸との相補的水素結合様式

1) メロシアニン

非線形光学材料として有用なメロシアニンをターゲットにし、超分子色素モジュール法を用いた 材料形態の多様化を試みた。バルビツール酸を水素結合部位として有するメロシアニンの構造は 変えず、混合するビスメラミン(BM)水素結合素子の連結鎖長を変化させた。すると、水素結合を 介して1+1会合体、伸長した超分子ポリマー、折りたたまれた超分子ポリマーなど、種々の超分 子色素モジュールが形成され、これらが階層的に集積することにより、ゲル、液晶、ナノファイバー などの多様な色素材料が形成された(図2)。さらに、超分子色素モジュールの概念からは外れる が、コレステロールを会合補助基として導入し、溶媒の極性によりメロシアニンの積層構造を変化 させ、蛍光色を大きく変化されことにも成功した。

図2. BMを用いたメロシアニン色素の材料形態の多様化

2)ペリレンビスイミド

優れた n 型半導体特性を示すことで活発に研究されているペリレンビスイミドに対しても、超分 子色素モジュール法を適用した。分子デザインとして、ペリレンビスイミドのイミド基にアルキル連 結鎖を介してメラミン水素結合部位を導入した。シアヌル酸誘導体と混合すると、連結鎖長に応じ て超分子色素モジュールが形成され、会合に用いる溶媒や混合比を変えることで、様々なナノ構 造を有するゲルやナノファイバーを得ることができた(図3a)。いくつかの材料は、FP-TRMC (flash-photolysis microwave conductivity、同研究領域の関修平研究者との共同研究)測定によっ て、高い電子輸送特性を有することも明らかになっており、太陽電池などへの応用が期待される。 さらに、超分子色素モジュールの安定性を比較するために調製した参照化合物が、シアヌル酸と の会合により、ペリレンビスイミドにおいては珍しい J 会合体(色素が head-to-tail 型に積層)を形 成することも見出した。この J 会合体は、温度によって H 会合体(色素が face-to-face 型に積層) 状態を相互に変換できるという特徴を持つ(図3b)。温度による積層構造の変化は固体状態でも 起こり、刺激に応答する色素材料としての展開が期待される。

図3. メラミンで修飾されたペリレンビスイミドとシアヌル酸誘導体との会合

3) π 共役オリゴマー

ペリレンビスイミドとは対照的に p 型の半導体特性を示すオリゴー(p-フェニレンビニレン)(OPV) やオリゴチオフェン(OT) π 共役オリゴマーに対しては、メロシアニンと同様、バルビツール酸水素 結合部位を導入して BM と混合するという手法を考えた。興味深いことに、バルビツール酸を導入 した OPV 分子は、低極性有機溶媒中で自己集合し、溶液濃度に応じてナノリング、ナノテープ、ナ ノコイルなどの湾曲した平坦なテープ構造に由来するナノ構造を形成した(図4)。これらのナノ構 造体は溶液濃度を変化させると、可逆的に相互変換が可能であるという興味深い挙動を示した。 また、アルキル側鎖の種類を変化させることにより、ナノ構造の選択的な形成が可能になりつつ ある。

図4. バルビツール酸を有する OPV 分子の形成するナノ構造

ー方、π共役部位を OT に変えると、湾曲した構造は形成されず、直線的な円筒状ナノ構造の みが得られた(図5)。このナノロッドは高いホール輸送能を有することが FP-TRMC 測定より明ら かになり、太陽電池材料などへの応用が期待される。バルビツール酸を有する OPV も OT も共に 粉末 X 線回折によって分子がカラム状に集積していることが示されたこと。よって、バルビツール 酸部位が水素結合により環状のオリゴマーを形成し、これが階層的にスタッキングすることによっ て図 4 や図 5 で示したナノ構造を形成すると考えられる。

Barbituric-acid-functionalized OT

図5. バルビツール酸を有する OT 分子の形成するナノ構造

バルビツール酸を有する OPV や OT 分子をいくつかの BM と会合させると、相補的水素結合の 形成によるナノ構造の劇的な変化が観測された。しかしながら、これらの共会合体を溶液中で長 期間保存すると、メラミンの塩基性によってバルビツール酸部位が加水分解されてしまうことが明 らかになった。これに関しては、すでに対応策が練られている。

また、水素結合部位としてメラミンやウレアを OPV に導入した分子も合成した。メラミンを有する OPV 分子は、相補的水素結合素子であるシアヌル酸の水素結合サイトの数を変化させることによ り1/2/3量体を作り分けることに成功し、それによって蛍光波長を制御することができた(図6 a)。また、メラミン含有 OPV を二量化した分子では、ゲスト分子の添加や排除によってゲル化能を 可逆的に制御することに成功した(図6b)。また、ウレアを有する OPV 分子に対しては、溶媒や濃 度を変化させることで、分子レベルから材料レベルに及ぶ階層的な集積構造の制御に成功した。

図6. シアヌル酸誘導体によって変化するメラミンを有する OPV 分子の a) 発光挙動と b) ゲル化 挙動

5. 自己評価

本研究の目標は、機能性色素を多重水素結合で修飾し、超分子モジュール化することによって、 i)多様な集積構造およびナノ~マイクロスケールの新奇な構造体を作ること、ii)それらの光学的・ 電子的特性を精査し、ユニークな物性を創出することである。i)に関しては、当初の予想をはるか に凌ぐ多様な集積構造やナノ構造の構築が実現できたと考えている。その主な理由は、多重水 素結合素子が示す予想外の会合挙動を見過ごすことなく詳細に検討したことによって、その結果 をもとに新たな分子設計や研究方針を打ち立てることができたからと言える。例えば、研究成果の 3)で述べたバルビツール酸単独による自己集合がこれにあたる。この発見により、新たに4つの 研究テーマが生まれている。ii)に関して、いくつかの色素については、その色素の新しい局面とい える光学特性を引き出すことができた。例えば、研究成果の2)で述べたペリレンビスイミドからな る刺激応答性 J 会合体がこれにあたる。しかしながら、多く色素集積体に関しては構造に関する 調査で多くの時間を要し、その機能特性について未だ検討できていない。今後の研究課題であ る。

6. 研究総括の見解

高度に組織化された色素集合体は、有機光・電子機能材料として着目されてはいたが、集合体 形成の手法の体系化が未成熟であり、高純度の試料の大量調製が困難であるなどの未解決課 題が累積していて、実践的な材料とはなり難いというのが実状であった。矢貝研究者は多重水素 結合を用いて色素をナノレベルでグループ化して組織化するという超分子モジュール化の手法を 提案し、これによりメロシアニン、ペリレンビスイミド、π共役オリゴマー等の汎用性の高い光・電 子機能ユニットを用いて高度に組織化された分子集合体を形成させる手法を開発した。そして研 究開始時の予想を遙かに凌ぐ多様な階層性を持つ新規の分子集合体の形成に成功した。更に、 組織化のメカニズムを分子レベルで理解することを通して、光・電子機能材料として必要な分子組 織体を創製するための基本戦略の構築へと近づきつつあることは大きな成果である。

今後、これまでに創出した多様な分子組織体を用いて、実際に光電変換デバイスや発光デバイ ス等を作製し、その光・電子機能材料としての機能の評価を通して多重水素結合を用いた超分子 モジュール化の分子設計戦略の有用性が検証されることを期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

- 1.Interconvertible Oligothiophene Nanorods and Nanotapes with High Charge Carrier Mobilities
 - Shiki Yagai, Tetsuro Kinoshita, Yoshihiro Kikkawa, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Yoshihito Honsho, Shu Seki, *Chem. Eur. J.* **15**, 9320–9324 (2009).
- 2.Reversible Transformation between Rings and Coils in a Dynamic Hydrogen-Bonded Self-assembly

Shiki Yagai, Shun Kubota, Hikaru Saito, Kanako Unoike, Takashi Karatsua, Akihide Kitamura, A. Ajayaghosh, M. Kanesato, Yoshihiro Kikkawa, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5408–5410 (2009).

3.Transformation from H- to J-aggregated Perylene Bisimide Dyes by Complexation with Cyanurates

Shiki Yagai, Tomohiro Seki, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Frank Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 3367–3371 (2008).

4.Diversification of Self-Organized Architectures in Supramolecular Dye Assemblies Shiki Yagai, Tetsuro Kinoshita, Masatsugu Higashi, Keiki Kishikawa, Takashi Nakanishi, akashi Karatsu, Akihide Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 13277-13287 (2007). 5.Gelation-Assisted Control over Excitonic Interaction in Merocyanine Supramolecular Assemblies

Shiki Yagai, Manabu Ishii, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8005–8009 (2007).

②特許

研究期間累積件数:1件

- 発明者:矢貝史樹、関朋宏
- 発明の名称:有機色素及び有機半導体エレクトロニクス素子
- 出 願 人:国立大学法人 千葉大学
- 出 願 日:平成20年2月6日
- ③受賞
 - 1.関 朋宏、2008 年光化学討論会 最優秀学生発表賞、「水素結合性ペリレンビス イミド色素の多様な超分子集合形態と制御された色素配向」、1P12
 - 2.田澤 強、第3回関東支部大会(2009)優秀ポスター賞、「シアヌル酸誘導体によるオリゴフェニレンビニレン二量体の会合制御」、P3-035
 - 3.斎藤 光、日本化学会 第3回関東支部大会(2009) 優秀ポスター賞、「π共役分 子によるナノリングとナノコイルの形成」、P3-038
 - 4.矢貝史樹、2009 年度光化学協会 奨励賞、「多重水素結合によって制御された超 分子色素集合体の光機能」

④著書

- 1.水素結合によるペリレンビスイミド色素集積体の光学特性とナノ構造の制御 矢貝史樹、光化学、39、27-31(2008).
- 2.非共有結合によるポリマー化を利用した機能性色素の自己組織化 矢貝史樹、関朋宏、表面、46、457-468(2008).
- 3.水素結合によって形成される超分子ポリマー
- 矢貝史樹、オレオサイエンス、9、3-11(2008).
- 4.相補的多重水素結合型超分子ポリマー
 - 矢貝史樹、超分子サイエンス&テクノロジー(監:国武豊喜修)、エヌ・ティー・エス、 262-272 (2009).
- 5.多重水素結合によって制御された機能性色素の自己集合
 - 矢貝史樹、有機合成化学協会誌、67, 1231-1239 (2009).

- 1. 研究課題名 有機導電性化合物の光による高効率合成
- 2. 氏名

山田 容子

3. 研究のねらい

有機材料は、通常用いられる無機材料(シリコン)と比べ、プラスチックフィルム上に薄膜作成し、 機械的フレキシビリティー、軽量性、耐衝撃性、薄型 性などの特性を実現でき、またその機能が分子構 造にあるため、製造工程を簡略化し、溶液プロセス で短期間に低コストで薄膜作成できるという利点を もつ。そのため、半導体特性を示す有機化合物が、 有機電界効果トランジスタ(OFET)、有機薄膜太陽電 池などの新デバイスの基礎材料として注目されてい る。ペンタセンは 1.5 cm²V⁻¹s⁻¹以上という高い電荷 移動度を持つため、有機トランジスタの材料として、

図1 ペンタセンジケトンからペンタセンへの トルエン中での光反応

また薄膜における結晶構造や界面構造と導電特性との関連等、基礎的知見を得るために盛んに 研究されているが、有機溶媒への溶解度が極めて低いためコストの高い真空蒸着を必要とする。 そこで溶解度を改善するための手段として、置換基の導入による溶解度向上及び、可溶性前駆 体で溶液塗布した後、熱でペンタセンへと変換する熱変換型前駆体法が報告されている。

2005年に我々はペンタセンのジケトン前駆体に光照射することで溶液中あるいは薄膜中で定量的にペンタセンへと変換する反応を報告した。光変換反応を利用するため、プラスチック基板などにもデバイスを作ることができ、またパターンニングも可能になる。また、脱離基が2つのCO分子であるため、薄膜中に残存せず、分子量が小さいために変換時の膜の収縮も小さいことが予想され、既存の前駆体法よりも優れた電荷移動度の達成が期待された。そこでこのジケトン前駆体の溶液塗布と光変換による有機薄膜デバイスの作成、及びその特性評価を目的に研究を行った。また本光反応を様々なアセンやポルフィリン類の合成へと応用し、新規π共役拡張化合物の合成や発光材料の開発に展開した。

4. 研究成果

(1)ペンタセンジケトンの溶液塗布と光反応によるペンタセン有機薄膜トランジスタの作成と性能 評価

ペンタセンジケトン溶液をスピンコートした後、120°Cに加熱しながら光照射してOFET素子を作成し、その電荷移動度を測定したところ、電荷移動度 0.34 cm²V⁻¹s⁻¹、on/off比 2.0 × 10⁶を達成した(*Jpn J. Appl. Phys*, **2009**, *48*, 051505/1-5)。この値はMullenやIBMグループにより報告された熱変換型前駆体法と同等以上の結果であった。また、蒸着法が苦手とするボトムコンタクトで素子を作成したところ、電荷移動度 1.9 × 10⁻² cm²V⁻¹s⁻¹、on/off比 2.4 × 10⁵の値を達成した(図 2)。いずれの場合もアモルファス性の前駆体薄膜から結晶性薄膜が得られていることをXRDや光学顕微鏡、AFMで観察し確認した。結晶成長が基板に左右される蒸着法では苦手とされるボトムコンタクト型で、トップコンタクト型に匹敵する性能を示した(光化学討論会 2009)。

図2 ペンタセンジケトンの溶液塗布と光照射により作成した(Left)ボトムコンタクトFETのI-V曲線: μ = 1.9 x 10⁻² cm² V⁻¹s⁻¹; I_{on}/I_{off} = 2. 4×10⁵; (Center) XRDスペクトル;及び(Right)溶液塗布により作成したペンタセン薄膜のAFM.

またペンタセンに加え、ナフタセン、アントラセン誘導体においても同様に素子を作成し、電荷移動度を測定したところ、蒸着法で作成された素子には劣るものの、OFET特性が観測された (表1)。石英基板上に前駆体法で作成した薄膜について、時間分解マイクロ波吸収伝導度測定 法(TRMC法)による電荷移動度を評価したところ、ペンタセンで9 cm²V⁻¹s⁻¹、ナフタセンとアントラ セン誘導体でいずれも 0.8 cm²V⁻¹s⁻¹以上の電荷移動度を示した(光化学討論会 2009)。

前駆体	移動度/cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	On/Off 比	Σµ/ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ (TRMC 法)	蒸着法による移動度/cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
1	$4.7 \mathrm{x} 10^{-2} (0.34)$	$1.4 x 10^{6}$	5	>1.0
2	$3.4 \mathrm{x} 10^{-3}$	$5.1 \mathrm{x} 10^5$	2	0.072 Suzuki et.al. <i>Angew.Chem.</i> 2003
3	$1.4 x 10^{-4}$	7.8	1(9)	$0.012 (R = C_6 H_{13})$ Wen-Jun Liu, et al. <i>Org. Lett.</i> 2007
4	$3.6 \mathrm{x} 10^{-5}$	4.2	0.9	0.063 Meng et. al. J. Am. Chem. Soc. 2005
5	$6.4 \mathrm{x} 10^{.5}$	$8.2x10^{3}$	0.8	0.50 Meng et. al. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2005 Yamashita et. al. <i>Chem. Mater.</i> 2005

(2) ジケトン前駆体の発光材料への応用

置換アセン類は優れた発光材料として有機 EL の分野などで 利用されている。我々はピレン連結アントラセンのジケトン前 駆体が、光変換型の潜在性発光材料として優れていることを 見いだした。ジケトン前駆体ではほとんどピレンの発光が見ら れないのに対し、ピレンを光励起すると、効率よくジケトン部位 へのエネルギー移動が起こり、それに続くジケトンの脱離反応 が起こった(図3)。光反応の量子収率は3%であった。ピレン 連結アントラセンでは、86%以上の高い量子収率でピレンから の発光が観測された(日本化学会第 88 回春季年会(2008))。

一方、有機 ELの分野では、置換ナフタセン類が広く用いられ ている。我々は、前駆体法を利用して、発光材料置換ナフタセ ンのジケトン前駆体の合成と、アセンへの光変換に成功した (図4)(日本化学会第90回春季年会(2010))。

図3 ピレン連結アントラセン前駆体の 光反応

図4 発光性ナフタセン誘導体前駆体 の光反応

(3) ジケトン前駆体を利用した新規アセン類の合成法の開発

ペンタセンは溶解度が低く、ペンタセンの誘導体化は限られた位置に限定されているのが現状 である。我々は、光変換型前駆体法を利用して、1,4,8,11 位に置換基を有するペンタセン置換体 の合成に成功した(図5)(*Tetrahedron Lett.* 2010, *51*, 1397–1400)。光反応による前駆体から置 換ペンタセンへの吸収スペクトルの変化を図6に示す。この種のペンタセンは 6,13 位が無置換 のため酸化されやすく不安定であり、これまでほとんど報告例がなかった。また熱反応を利用し た前駆体法では、反応温度が高すぎるためペンタセンが得られないが、本手法では、最終段階 に室温でペンタセン構造へと変換可能なため、合成が可能になった。

(a) Isoamyl nitrite, *dry*-THF, 60 °C to reflux, 1.5 h; DDQ, *dry*-CH₂Cl₂, *n*, overnight; **3a**: 54%; **3b**: 58%; (b) OsO₄, NMO, THF, *n*, overnight; **4a**: 73%; **4b**: 63%; (c) *dry*-DMSO, TFAA, Et₃N, *dry*-CH₂Cl₂, - 60 °C, 1.5 h; **5a**: 45%; **5b**: 63%; (d) hn (460 nm), **6a**: quant.; **6b**: quant.

図5 1,4,8,11 置換ペンタセンの合成

図6 1,4,8,11 フェニル置換ペンタセンのトルエン 中アルゴン雰囲気下での光反応における吸 収スペクトルの変化

(4) ポルフィリン類ジケトン前駆体の合成と光反応メカニズムの解明

ベンゾポルフィリンは優れた有機半導体として知られており、熱変換型前駆体を用いた溶液塗 布法の開発が愛媛大で報告されている。光変換型前駆体法をポルフィリン類に応用するために、 まずモノアンスラポルフィリン(H₂P-mA)及びそのパラジウム錯体(PdP-mA)のジケトン前駆体 (H₂P-DK及びPdP-DK)を合成し、光反応の詳細なメカニズムを検討した(図7)(*J. Mater. Chem.* **2010**, DOI:10.1039/B923220F)。

Soret 帯(410nm)及び Q 帯(540nm)に光を照射したところ、アンスラポルフィリンへの変換に成功した。PdP-DKの光反応の量子収率は、Soret帯励起の場合、トルエン中で0.54%、ベンゾニトリル中で 0.027%と大きく異なった。その反応メカニズムを詳細に検討したところ、ベンゾニトリル中ではポルフィリンの励起一重項状態からジケトン部位への電子移動が競争的に起こり、トルエン中に比べ脱離反応が遅くなることを明らかにした。

図7 (a)ポルフィリンジケトンの光反応; (b) B3LYP/3-21G(*)レベルで計算された PdP-DK の HOMO 及び LUMO の電子分布; (c)PdP-DK のベンゾニトリル中の光反応メカニズム

5. 自己評価

本研究は、

- ① 光変換型ジケトン前駆体を利用した有機デバイスの作成と性能評価
- ② ジケトン前駆体を利用した、新規化合物の合成法の開発
- の2本立てで行ったので、それぞれについて評価する。

① 光変換型ジケトン前駆体を利用した有機デバイスの作成と性能評価

今回合成したアセン前駆体は、いずれも光反応により導電性アセン薄膜へと変換することがで き、デバイス作成の新しい手法を提案することに成功した。ジケトン前駆体の溶液塗布と光照射に よるアセンへの変換では、芳香環の数、置換基の位置と構造などの化合物の構造に加え、表面 処理法、光照射とアニーリングでコントロールされる薄膜結晶状態など、様々なファクターが特性 に絡んでおり、それぞれの化合物における薄膜作成法を最適化するには至らなかった。今回の研 究により、前駆体法は蒸着法とは異なるものであり、これまでに蓄積された蒸着法で蓄積されたノ ウハウが必ずしも溶液塗布法には応用できないため、より詳細な条件検討が実用化には必要で ある。一方蒸着法では特性の出にくいボトムコンタクト型でトップコンタクト型に匹敵する OFET 特 性がでるなど、蒸着法にはない長所を有することも明らかとなった。

さらにさまざまなアセン系発光材料の可溶性前駆体としても活用可能であることを見いだした。 これら難溶性発光材料の前駆体の合成と光変換に成功し、今後の新しい研究展開の糸口となっ た。

② ジケトン前駆体を利用した、新規化合物の合成法の開発

アセンジケトン前駆体が、π共役拡張アセン類の優れた合成ツールとして有効であることを見いだした。例えば 1,4,8,11 位置換ペンタセンは、大気安定性に劣るためこれまで合成報告例が なかったが、本光反応を利用することで、合成に成功した。また、我々の報告した合成法を利用 して、Neckers のグループがヘキサセン、ヘプタセンの合成に初めて成功したことも、本手法が π共役拡張アセン類に有効であることを示している。

ー方ジケトン部位の100倍以上の強い吸収を有するポルフィリン類に応用しても、同様に本 光反応が起こることが確認できた。このことは、今後ベンゾポルフィリンやフタロシアニンのよう な有機半導体化合物や、π共役拡張ポルフィリン類の合成にも適用できることを示しており、今 後さらに広く展開可能である。

6. 研究総括の見解

有機半導体デバイスの研究開発において、高純度の薄膜形成技術の確立は必須の課題であ り、特に難溶性アセン類の湿式成膜は難度の高い課題である。山田研究者はペンタセンのジケト ン前駆体への光照射により、薄膜中で定量的にペンタセンへ変換できることを見いだし、さきがけ 研究においてはジケトン前駆体法を様々なアセン類やポルフィンリン類へ拡張し、有機半導体デ バイスの性能向上を図るとともに、新規π共役拡張化合物の合成や機能材料創製へ展開するこ とを目指した。ペンタセン、ナフタセン、アントラセン誘導体等についてジケトン前駆体法を適用し て薄膜調製を行い、実際に電界効果トランジスタの特性を調べ、既存の方法によるものを越える 性能を得るまでには至らないものの、本手法の有用性を実証することに成功した。更に薄膜調製 法やデバイス作製法にデバイス専門家の技術を加えれば、実用化を視野に入れた有望な技術に 発展すると期待される。又、ジケトン前駆体法は新規の難溶性発光材料の合成に有用であること、 π共役拡張アセン類の合成には優れた手法であることを示したことは大きな成果である。

今後、ジケトン前駆体の合成技術を駆使して、新規の有機半導体化合物の開拓を行い、有機 半導体デバイスに利用可能な多くのアセン系新規有機半導体が創製されることを期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. H. Yamada, D. Kuzuhara, K. Ohkubo, T. Takahashi, T. Okujima, H. Uno, N. Ono, S. Fukuzumi, Synthesis and photochemical properties of a-diketoporphyrins as precursors for p-expanded porphyrins. *J. Mater. Chem.* **2010**, DOI:10.1039/B923220F.

2. H. Yamada, T. Okujima, and N. Ono, Organic semiconductors based on small molecules with thermally or photochemically removable groups (Review) *Chem. Commun.* **2008**, 2957-2974.

3. S. Katsuta, H. Yamada, T. Okujima, H. Uno, Ohotochemical synthesis of tetraaryl-substituted pentacenes, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1397-1400.

4. H. Yamada, E. Kawamura, S. Sakamoto, Y. Yamashita, T. Okujima, H. Uno, N. Ono. Effective photochemical synthesis of an air-stable anthracene-based organic semiconductor from its diketone precursor. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7501–7504.

②特許

研究期間累積件数:1件 発明者:桝本 茜、菊池憲裕、小野 昇、宇野英満、中島容子(山田容子). 発明の名称:半導体素子の製造方法 出願人:キャノン株式会社、国立大学法人愛媛大学 出願日:平成19年8月31日

③受賞

1. 有機合成化学協会中国四国支部 奨励賞 2009 年
 2. 第1回丸山記念研究奨励賞 2010 年

④著書

 小野 昇,山田容子,低分子有機半導体材料の開発 『有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久 性向上』分担執筆,サイエンス&テクノロジー株式会社 2009 年
 小野 昇,山田容子,荒牧晋司 変換型半導体材料の開発とその応用『低分子有機半導体の 高性能化』分担執筆,サイエンス&テクノロジー株式会社 2009 年

⑤ 招待講演

1. 山田容子,山下裕子; 小野 昇, Highly effective photochemical synthesis of organic semiconductors

2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience 2007 年 11 月 22-25 日, 韓国慶州 2. 山田容子、有機低分子半導体の光による高効率合成とデバイスへの応用

- SORST シンポジウム(2) フレクシブルデバイス/マテリアルの未来像 2009 年 2 月 12-13 日 東京(コクヨホール)
- 3. 山田容子, 小野 昇, 塗布型低分子半導体の開発とエレクトロニクスへの応用 2009年電子情報通信学会大会 2009年3月17-20日 松山(愛媛大)
- 4. 山田容子, 溶液塗布型低分子有機半導体材料の開発 CREST 有機太陽電池シンポジウム 2009 年 7 月 13 日 京都(京都大)
- 5. H. Yamada, J. Hashizume, T. Kusunoki, K. Nakayama, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, Carrier Mobilities of Acene Films Prepared by Solution Process of Their Photo-Convertible a-Diketone Precursors

IKCOC-112009 年 11 月 9-13 日 Rihga Royal Hotel Kyoto (京都)

- 1. Hiroko Yamada, Yuko Yakmashita, Hiroo Kawano, Tetsuo Okujima, Hidemitsu Uno, Noboru Ono Photochemical synthesis of semiconducting acene compounds from diketone precursors 国際有機電子移動化学シンポジウム(ISOTEC2007)2007 年1月 7-10 日 神奈川(慶応大学)
- 2. HirokoYamada, YukoYamashita, Hiroo Kawano, Noboru Ono, Photochemical synthesis of acene compounds for organic electronics from diketone precursors(poster)
 - XXIII International Conference on Photochemisty; 2007 年 7 月 29 日-8 月 3 日, Cologne, Germany
- 3. Yuko Yamashita, Hiroko Yamada, Noboru Ono, Synthesis and photochemistry of diketone precursor of tetracene

XXIII International Conference on Photochemisty; 2007 年 7 月 29 日-8 月 3 日, Cologne, Germany

- 4. Daiki Kuzuhara, Tetsuro Takahashi, Hiroko Yamada, Noboru Ono Synthesis and photoclevage reaction of diketoneprecursor of anthraporphyrin (poster) 2007 Korea-Japan symposium on Frontier Photoscience 2007 年 11 月 22-25 日, Hundai Hotel Gyeongju Korea
- ⑦ 国内会議
- 1. 山下裕子・奥島鉄雄・山田容子・小野昇、有機導電性アセン類の光化学による合成 第87回日本化学会春季年会 2007年3月25-28日 大阪(関西大)
- 谷本泰志・山田容子・小野昇、ピレン連結アントラセンのαジケトン前駆体の合成と物性 2. 日本化学会第88回春季年会 2008年3月26-30日 東京(立教大学)
- 勝田修平・山田容子、ノナセンの合成研究 日本化学会第89春季年会, 2009年3月27-30日 船橋(日本大学)
- 4. 山田容子·橋詰純平·河野裕郎·楠貴博·本庄義人·関 修平·中山健一·小野昇·宇野英満、 光変換型前駆体を利用した溶液塗布によるアセン薄膜の作成と伝導度特性、 2009年光化学討論会 2009年9月16-18日 桐生市市民文化会館
- 勝田修平・山田容子・宇野英満・奥島鉄雄、光反応を用いた置換ペンタセンの合成と物性 2009年光化学討論会 2009年9月16-18日 桐生市市民文化会館

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. A. Masumoto, Y. Yamashita, S. Go; T. Kikuchi, H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, H. Uno, Organic Thin-Film Transistor from a Pentacene Photo Precursor, Jpn J. Appl. Phys, 2009, 48, 051505/1-5.

②特許

発 明 者:山田容子、奥島鉄雄、小野 昇、葛原 大軌

発明の名称:ポルフィセン及びその製造法、フィルム、半導体材料、蛍光色素並びに太陽電池

出 願 人:三菱化学株式会社、国立大学法人愛媛大学

出 願 日:平成20年9月25日

⑥ 国際会議

③著書

1. 小野 昇, 山田容子, 奥島鉄雄, Synthesis of Porphyrins Fused with Aromatic Rings. The Porphyrin Handbook **2010**, in press.

研究課題別評価書

1. 研究課題名

テラヘルツ波による有機電子物性の解明と有機デバイス検査法の開発

2. 氏名

山本 晃司

3. 研究のねらい

テラヘルツ時間領域分光法を用いて、分子間振動による有機低次元伝導体の電気伝導特 性を解明し、動的な観察に基づく低次元物性の研究領域を推進させます。また、テラヘルツ 波発生解析による有機半導体の表面電場解析法を確立し、有機デバイス検査法を開発しま す。この方法を用いれば、効率的な有機素子開発が可能になるものと期待されます。

4. 研究成果

1 テラヘルツ(= 1 THz)とは 10¹² Hzであり、一般的に、テラヘルツ波は 3 cm⁻¹から 300 cm⁻¹ (1 cm⁻¹ = 0.03 THz) の周波数領域の電磁波をさす。テラヘルツ時間領域分光法やテラヘルツ発生解析法で用いる電磁波は、サブピコ秒のパルス幅を持つパルス(図1(左図))であり、3 cm⁻¹から 200 cm⁻¹にわたるエネルギー分布をもつ (図1(右図))。これらの方法では、テラヘルツ波の電場を検出するため、電場の振幅と位相の情報を利用することができ、物質の複素屈折率や複素電気伝導率などの実部・虚部のスペクトルを同時に測定することができる。

テラヘルツ領域の応答を観測することによって、電子や原子・分子の低エネルギー集団運動の物性を調べることができる。例えば、無機半導体のテラヘルツ領域の応答から、キャリア特性を調べることができる。窒化物半導体(AlInN)のテラヘルツ時間領域分光測定によって、テラヘルツ領域の複素電導率の虚部が負になることを見出し、AlInN がドルーデ型伝導特性を示さず、局所的なポテンシャルの揺らぎによるキャリアの後方散乱の寄与が大きいことを示した(T.-T. Kang, K. Yamamoto, et al. Opt. Lett., 34, 2507(2009))。

近年、有機半導体を用いたエレクトロニクス素子への応用研究が精力的に行われており、有機半 導体は次世代の光・電子素材として期待されている。有機半導体素子では、金属電極を通して有 機層にキャリアの注入および取り出しが必須であり、有機半導体一金属界面が素子特性や機能 を決定する重要な因子となっている。有機半導体と金属の接続において、Mott-Schottky モデル で仮定されている「界面での真空準位の一致」の仮定がほとんどの場合満たされておらず、接合 時に生じる界面電気二重層によって有機半導体と金属の真空準位がずれることが明らかになっ ている。このことは、有機半導体と金属の電子準位が既知であったとしても、それらを接続したと きにできる接合界面における電子準位は決定できないことを意味している。 テラヘルツ波による分光のほかに、発生す るテラヘルツ波そのものを解析することによ って、非接触で表面・界面における伝導特 性を調べることができる(テラヘルツ波発生 解析、図 2)。バンドギャップよりも大きいエ ネルギーのフェムト秒パルスを照射すること によって界面に流れる電流が時間変化する ことにより、テラヘルツ波が発生する。放射 テラヘルツ波の強度だけでなく、電流の流 れる向きの違いによりテラヘルツ波の極性 が反転するため、界面に流れる電流の方向 をも調べることができる。有機半導体-金属 界面の電気伝導特性を明らかする上で画 期的方法であると考え挑戦するとともに、非 接触法である特性を生かした検査技術への 応用を目指して研究を行った。

図2 テラヘルツ発生解析装置の概略図

縦型メタルベース有機トランジスタ(Ag-C₆₀-Al-ペリレン顔料(Me-PTC)-ITO)をターゲットに 選び、フェムト秒パルスチタンサファイアレーザーからの基本波(波長 800 nm)による励起でテラヘ ルツ波発生解析実験を行った。その結果、この素子からテラヘルツ波の発生が確認された。そこ で、複数の有機半導体-金属界面のうち、どの界面からテラヘルツ波が発生しているかを検証す るため、Ag-C₆₀およびAg蒸着膜のみに対して同様の測定を行った。その結果、時間を経た銀蒸 着膜(酸化)のみからでもテラヘルツ波が発生することがわかり、有機半導体-金属界面から発 生したものではないことが明らかになった。このことから、テラヘルツ波発生解析では、電極自身 の酸化も問題になることが判明した。

加えて、数10ナノメートルの厚さの金属でもテラヘルツ波が透過しないことがわかり、テラヘルツ 波を取り出す方法も改良する必要が生じた。ただ、その過程でITO 電極は50%以上のテラヘルツ 波が透過することが判明し、ITO 電極に対してテラヘルツ波発生解析法の適用可能であることが わかった。

これらの測定において、観測されたテラヘルツ波の再現性の問題も生じた。有機半導体素子を 空気中に暴露しているため、有機半導体が酸化や光反応により劣化している可能性がある(有機 半導体を取り扱う上での本質的な問題)。また、有機半導体の移動度(<1 cm²V⁻¹s⁻¹)は、無機半 導体の移動度(InAs: 30000 cm²V⁻¹s⁻¹)よりもはるかに値が小さいため、テラヘルツ波として検出で きるのかという問題も考えられる。

5. 自己評価

キャリアの移動に起因するテラヘルツ波を検出することで、非接触に有機半導体デバイスの電 気伝導特性を明らかするとともに検査技術への画期的な応用を目指した。有機半導体界面にお ける表面電場や有機半導体ー金属界面における準位差に起因するテラヘルツ波検出の研究を 行ったが、有機半導体におけるキャリアの移動度が無期半導体の移動度よりも4桁以上に小さい ことが大きな問題となり、テラヘルツ波の検出に至らなかった。有機半導体バルクに対してはより 移動度の大きい系、または有機半導体ー金属界面では界面での電子移動が高速に起こる系に 対する研究が必要条件であることが明らかになった。

6. 研究総括の見解

ファンデアーワールスカで凝集した固体である有機半導体の物性には分子間振動の影響が 大きいため、テラヘルツ時間領域分光法は電子物性を解析する有用な手法になると期待される。 山本研究者は独自に開拓したテラヘルツ波発生解析法やテラヘルツ分光法を駆使して、有機半 導体、特に有機半導体表面におけるキャリヤ生成・移動現象の新しい観測手法の開拓を目指し た。有機半導体—金属界面、有機半導体表面からのテラヘルツ波発生解析を多くの試料につい て実施したが、不純物の介在、光酸化の進行などの問題があり、観測される発生波が有機半導体固有のシグナルと断定するには至らなかった。有機半導体デバイスで多用される透明導電性薄膜電極(ITO電極)がテラヘルツ波発生解析法に適応可能であることがわかったことは、本手法確立へ向けての一歩前進である。

今後、キャリヤ移動度が高く、キャリヤ密度が制御可能な系を慎重に選択して実験を行うこと が望まれる。又、無機半導体と比較してキャリヤ移動度が数桁低いと想定されること、キャリヤ密 度を制御することが容易でないことなどの有機半導体固有の物性値限界を考慮して定量的な数 値解析を行い、測定装置の感度向上がどのレベルまで必要かを見積もることも重要である。この ような努力により、有機半導体におけるキャリヤ生成・移動・消滅を無接触で観測する新しいテラ ヘルツ分光法が誕生することを期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. Kohji Yamamoto, Masahiko Tani, and Masanori Hangyo, "Terahertz time-domain spectroscopy of imidazolium ionic liquids," J. Phys. Chem. B 111(18), 4854 -4859 (2007).

②受賞

1. 日本赤外線学会 奨励賞(2006) 山本晃司「イオン液体のテラヘルツ分光」

2. 日本化学会 第87春季年会(2007)若い世代の特別講演会 山本晃司、「テラ ヘルツ時間領域分光法を用いたイオン液体の局所構造の解明とその温度依存性」 2G1-14、日本化学会第87春季年会、2007.325-28、関西大学千里山キャンパス、 大阪

③著書

1. 山本晃司、8.4.1「有機液体のテラヘルツ分光」(pp 541-546)、書名"テラヘルツ 技術総覧"、NGT コーポレーション(2007 年 11 月)

2. 山本晃司,山口真理子,谷 正彦,萩行正憲、「テラヘルツ波による爆発物と 引火性液体の探知」、日本赤外線学会誌、vol. 16, No.1, pp38-43 (2007 年 3 月)

3. 山本晃司、谷正彦、萩行正憲、「テラヘルツ時間領域分光法の基礎と分子科学研究への応用」、液晶、第12巻、第2号、pp94-110 (2008)

4. 山本晃司、「テラヘルツ波による爆発物と引火性液体の探知」、検査技術、第
 14巻、2月号、pp1-7 (2009)

5. 山本晃司、谷正彦、北原英明、萩行正憲、「テラヘルツイメージング」、ぶんせき (日本分析化学会)、9月号、pp 483-489 (2009).

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. Ting-Ting Kang, Masatomo Yamamoto, Mikiyasu Tanaka, Akihiro Hashimoto, Akio Yamamoto, Ryota Sudo, Akifumi Noda, D. W. Liu, and Kohji Yamamoto, "Terahertz characterization of semiconductor alloy AlInN: negative imaginary conductivity and its meaning," Opt. Lett. 34(16), 2507–2509 (2009).

2. Masaya Kawase, Tadashi Saito, Masafumi Ogawa, Hideki Uejima, Yasutoshi Hatsuda, Sonoya Kawanishi, Yoshihiko Hirotani, Michiaki Myotoku, Kenji Ikeda, Keisuke Takano, Masanori Hangyo, Kohji Yamamoto, and Masahiko Tani, "Terahertz Absorption Spectra of Original and Generic Ceftazidime," Analytical Sciences, 25, 1483–1485 (2009)