

研究課題別評価

1.研究課題名 分子配列制御した低次元秩序構造による有機発光素子の高機能化

2.研究者氏名 柳 久雄

3.研究の狙い：

本研究では、有機レーザーダイオード(LD)への応用を念頭におき、有機発光デバイスの高機能化を目的として、低次元異方性をもつ発光性分子の配列を制御した結晶性構造を構築することにより、素子の電気特性を向上をさせるとともに、発光の偏光や指向性の付与による発光増幅の実現を目指した。まず、低次元秩序構造の構築として0次元の分子ドット、一次元の分子ロッド、2次元の分子レイヤーを作製し、それらの励起子や光の閉じ込め効果を利用して、光ポンピング下での発光増幅の発現を試みた。さらに、低次元秩序構造を用いた電界効果型トランジスター(FET)素子を作製してそのキャリア注入・輸送特性を評価し、電流注入励起下での増幅発光の可能性を探った。

4.研究結果：

- (1) 有機低次元秩序構造の作製：発光性 共役系オリゴマーである bis(N,N-di-p-tolylamino-p-styryl)benzene (DADSB)、biphenyl-capped thiophene/phenylene co-oligomers (BPnT, $n = 1-4$)を用いて、真空蒸着法 (PVD)、ホットウォール・エピタキシー(HWE)法および溶液再結晶化法により、マイクロメートルスケールのドット状、ロッド状、レイヤー状の有機低次元構造を基板上に作製した。
- (2) 有機低次元秩序構造の光励起発光増幅：(1)の有機低次元構造をNd:YAG パルスレーザーを用いた光ポンピング下で発光測定した結果、それぞれの構造において自然蛍光スペクトルの発光バンド幅が数 nm に狭線化した Amplified Spontaneous Emission (ASE)を観察した。さらに、BPnT 分子が秩序配列した一次元ロッドおよび2次元レイヤー結晶をYAG/OPO パルスレーザーを用いて励起波長を変化させて発光を測定した結果、バンド幅がさらに ~ 0.5 nm にナローイングした複数の発振線が得られた。これらの増幅発光ピークと励起光のエネルギーの差が一定に推移することから、この現象は分子振動準位が関与した誘導共鳴ラマン散乱 (SRRS)に基づくものであると結論づけた。この SRRS 現象は、低次元秩序構造中に生成した集団励起子と発光がコヒーレントに強結合した励起子ポラリトンの生成の可能性を示唆するものと考えられる。
- (3) 有機低次元秩序構造の電流注入・キャリア輸送特性：低次元秩序構造中でのキャリア輸送特性を、BPnT の二次元レイヤーと一次元ロッド結晶の FET 素子を用いて評価した。いずれの素子も、p-チャンネル蓄積モードで動作する良好な FET 特性を示した。正孔移動度 (μ_h)は、分子種および BPnT 結晶の異方性構造により最適化でき、より大きなグレインサイズをもつレイヤー構造において $\mu_h = 0.17 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、チャンネル間を橋渡しするように配向したロッドにおいて $\mu_h = 0.66 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の高いキャリア輸送特性が示された。

5. 自己評価：

当初計画した低次元秩序構造として、共役系オリゴマーを用いてマイクロメータースケールの0次元ドット、1次元ロッド、2次元レイヤー構造をいずれも作製する技術を確立することができた。また、これらの構造中に発光を閉じ込め、微小共振器効果や自己導波路効果に基づいて、光ポンピング下で発光増幅を得るという目的は達せられた。さらに、一次元ロッド状結晶を用いて有機FET素子を作製し、非常に高い正孔注入・輸送特性を得ることができた。しかし、本研究で検討した材料はいずれも電子注入・輸送性は示さず、当初の最終目標であった電流注入励起による増幅発光を実現するには至らなかった。以上のことから、今後、有機レーザーダイオードを実現するために、高い電子注入・輸送能をもつ分子材料の探索と、高効率の再結合発光を可能にする素子構造の工夫が重要であるという明確な課題が残された。一方、当初の研究計画では予想していなかったが、低次元構造の成長過程を分子レベルで観察する過程において、分子ワイヤーや二次元分子クラスターの成長が制御できること、配列吸着した分子格子中で単分子スイッチング現象が起こるという興味深い知見を得た。また、波長可変レーザーを用いた光ポンピング実験において、低次元秩序配列系でのコヒーレントな分子振動に起因すると思われる誘導共鳴ラマン散乱という新しい現象が見出された。これらの結果から、ナノスケールの分子秩序構造が分子ナノオプティクスや分子量子機能デバイス等の新しい研究分野へ発展する可能性をもつことを見出したことが大きな成果である。

6. 研究総括の見解：

共役系オリゴマーを用いてマイクロメータースケールの0次元ドット、1次元ロッド、2次元レイヤー構造を作製する技術を確立し、これらの構造中に発光を閉じ込め、微小共振器効果や自己導波路効果に基づいて、光ポンピング下で発光増幅を得るとともに、一次元ロッド状結晶を用いて有機FET素子を作製し、非常に高い正孔注入・輸送特性を得るという目的を達成するに至ったのは高く評価できる。しかし、電流注入励起による増幅発光を実現するという最終目標には至らなかったが、分子ワイヤーや二次元分子クラスターの成長が制御できることや配列吸着した分子格子中で単分子スイッチング現象が起こるという新しい知見をえることができたので、これらをもとに今後新しい有機発光デバイスに発展させていくものと期待できる。

7. 主な論文等：

1. Hisao Yanagi, Takahiro Ohara and Takayuki Morikawa, "Self-Waveguided Gain-Narrowing of Blue Light-Emission from Epitaxially Oriented p-Sexiphenyl Crystals", Adv. Mater. 13 (19) (2001) 1452-1455.
2. Hisao Yanagi, Naoki Matsuoka, Masatoshi Kondo, Michifumi Nagawa and Yoshio Taniguchi, "Self-Organized Organic Microdots of Fluorescent Diaminodistyrylbenzene Molecules", Langmuir 17 (2001) 5491-5495.
3. Hisao Yanagi, Masatoshi Kondo, Naoki Matsuoka, Michifumi Nagawa and Yoshio Taniguchi, "Gain-Narrowed Light-Emission from Self-Organized Organic Microdots", Chem. Mater. 13 (12) (2001) 4800-4803.
4. Hisao Yanagi, Hiroko Mukai, Kazuya Ikuta, Tatsuya Shibutani, Toshiya Kamikado, Shiyoshi Yokoyama and Shinro Mashiko, "Molecularly Resolved Dynamics for Two-Dimensional Nucleation of Supramolecular Assembly", Nano Letters 2 (6) (2002) 601-604.
5. Hisao Yanagi, Kazuya Ikuta, Hiroko Mukai and Tatsuya Shibutani, "STM-Induced Flip-Flop

- Switching of Adsorbed Subphthalocyanine Molecular Arrays”, *Nano Letters* 2 (9) (2002) 951-955.
6. Hisao Yanagi and Tatsuya Shibutani, ‘Orientation Dependent Phosphorescence from Nanocrystals of Platinum Tetraphenyl Porphyrin Grown on Alkali Halides’, *Thin Solid Films* 438-439 (2003) 33-38.
 7. Atsutoshi Yoshiki, Naoki Matsuoka, Masatoshi Kondo and Hisao Yanagi, ‘Electroluminescence from Self-Organized Microdots of Distyrylbenzene Derivatives’, *Thin Solid Films* 438-439 (2003) 308-312.
 8. Hisao Yanagi, Yoshito Araki, Takahiro Ohara, Shu Hotta, Musubu Ichikawa and Yoshio Taniguchi, ‘Comparative Carrier Transport Characteristics in Organic Field Effect Transistors with Vapor-Deposited Thin Films and Epitaxially Grown Crystals of Biphenyl-Capped Thiophene Oligomers’, *Adv. Func. Mater.* 13 (10) (2003) 767-773.
 9. Hisao Yanagi, Atsutoshi Yoshiki, Shu Hotta and Shunsuke Kobayashi, ‘Stimulated Resonance Raman Scattering from Single Crystals of a Thiophene/Phenylene Co-Oligomer’, *Appl. Phys. Lett.* 83 (10) (2003) 1941-1943.
 10. Hisao Yanagi, Kazuhiko Yamane, Masanori Fukushima and Teruaki Hayakawa, ‘Fluorescent Crystallization of Isomeric Quinolyne-Capped Thiophene Oligomer in Thin Films Grown by Hot-Wall Epitaxy’, *J. Phys. Chem. B* 107 (44) (2003) 12201-12205.

口頭発表

1. 柳 久雄、小原貴裕、森川貴之、p-6P エピタキシャル成長結晶における自己導波青色発光の Gain Narrowing, 第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月 29 日)
2. 近藤正俊、松岡直樹、柳 久雄、名川倫郁、谷口彬雄
有機レーザー色素マイクロドットの形成とその発光特性(2), 第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月 29 日)
3. 渋谷達也、柳 久雄、p-6P エピタキシャル成長した白金ポルフィリン配向結晶の発光特性, 第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月 29 日)
4. 小原貴裕、柳 久雄、Hot Wall Epitaxy 法による有機青色レーザー結晶の成長, 第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月 29 日)
5. 名川倫郁、柳 久雄、堀田 収、D.-M. Smilgies、市川 桔、谷口彬雄、p-6P エピタキシャル成長した白金ポルフィリン配向結晶の発光の Gain-narrowing, 第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001 年 3 月 30 日)
6. 柳 久雄、小原貴裕、Hot Wall Epitaxy 法により成長した p-6P エピタキシャル結晶の青色発光の Gain Narrowing, 電子情報通信学会 :有機エレクトロニクス研究会 (2001 年 9 月 3 日)
7. Hisao Yanagi Takahiro Ohara and Takayuki Morikawa, ‘Gain-Narrowing of Self-Waveguided Light Emission in Epitaxially Oriented p-Sexiphenyl Crystals’, 3rd International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, Los Angeles, September 5, 2001.
8. 生田和也、向井裕子、渋谷達也、柳 久雄、Cu(100)面上に吸着したサブファタロシアン分子の STM スwitching 挙動, 第 49 回応用物理学関係連合講演会 (2002 年 3 月 29 日)
9. 柳 久雄、渋谷達也、向井裕子、生田和也、上門敏也、横山士吉、益子信郎、Cu(100)面上に吸着した白金ポルフィリン分子二次元核成長の STM 観察, 第 49 回応用物理学関係連合講演会 (2002 年 3 月 29 日)
10. Hisao Yanagi, Kazuya Ikuta, Hiroko Mukai and Tatsuya Shibutani, ‘Single-Molecular Flip-Flop Switching of Subphthalocyanines Induced by Scanning Tunneling Microscopy’, Second International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Kyoto, June 4, 2002.
11. 渋谷達也、生田和也、向井裕子、柳 久雄、上門敏也、横山士吉、益子信郎、Cu(100)面上

に吸着したポリフィリン誘導体分子二次元核成長の STM 観察」第 63 回応用物理学会学術講演会 (2002 年 9 月 25 日)

12. 生田和也、渋谷達也、向井裕子、柳 久雄、『Cu(100)面上に吸着したサブフラロシアニンの STM による単分子スイッチング」第 63 回応用物理学会学術講演会 (2002 年 9 月 25 日)
13. Hisao Yanagi and Tatsuya Shibutani, "Orientation Dependent Phosphorescence from Nanocrystals of Platinum Tetraphenyl Porphyrin Grown on Alkali Halides", The 5th International Conference on Nanomolecular Electronics (ICNME2002), Kobe, December 12, 2002.
14. Atsutoshi Yoshiki, Naoki Matsuoka, Masatoshi Kondo and Hisao Yanagi, "Electroluminescence from Self-Organized Microdots of Distyrylbenzene Derivatives", The 5th International Conference on Nanomolecular Electronics (ICNME2002), Kobe, December 12, 2002.
15. 柳 久雄、吉識敦章、堀田 収、小林俊介、『チオフェン/フェニレン)コオリゴマー低次元結晶のラマンレーザー作用」第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003 年 3 月 27 日)
16. 柳 久雄、荒木禎人、小原貴裕、堀田 収、市川 結、谷口彬雄、『チオフェン/フェニレン)コオリゴマー蒸着膜と配向結晶の FET 特性」第 50 回応用物理学関係連合講演会 (2003 年 3 月 29 日)
17. 柳 久雄、山根和彦、福島正憲、早川晃鏡、『チオフェン/キノリン)コオリゴマー蒸着配向結晶の二色性蛍光」第 64 回応用物理学会学術講演会 (2003 年 8 月 31 日)
18. 吉識敦章、柳 久雄、堀田 収、小林俊介、『チオフェン/フェニレン)コオリゴマー低次元結晶の誘導共鳴ラマン散乱」第 64 回応用物理学会学術講演会 (2003 年 8 月 31 日)

招待講演

1. Hisao Yanagi, Shu Hotta and Yoshio Taniguchi, "Electroluminescence and Amplified Spontaneous Emission from Self-organized Crystals of Organic Semiconducting Oligomers", 2nd International Symposium on Organic Molecular Electronics, Riken, Saitama, May 16, 2002.
2. 柳 久雄、分子ナノテクノロジーとフォトニクス」第 13 回光物性研究会 (2002 年 12 月 7 日、大阪市立大学)
3. Hisao Yanagi, Shu Hotta, Musubu Ichikawa and Yoshio Taniguchi, "Low-Dimensional Structures of π -Conjugating Oligomers Towards Organic Semiconductor Laser", Second International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE2), Tokyo, March 7, 2003.
4. 柳 久雄、堀田 収、市川 結、谷口彬雄、「共役系オリゴマー低次元結晶の発光機能と FET 特性」第 50 回応用物理学関係連合講演会 シンポジウム「有機半導体薄膜結晶化の現状 :どこまでわかっているか」(2003 年 3 月 28 日、神奈川大学)
5. 柳 久雄、堀田 収、市川 結、谷口彬雄、「共役系オリゴマー低次元結晶を用いた発光デバイス」第 34 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会(10)有機半導体デバイスの新展開 (2003 年 9 月 9 日、信州大学)

解説記事

1. 柳 久雄、分子ナノエレクトロニクス & フォトニクス - 有機半導体レーザーと単分子スイッチングデバイスの研究開発」Japan NanoNet Bulletin, Vol. 1, 第 3 号 (2003) p.12.

出願特許

1. 特願平 2001-65540 号、発明の名称 :有機半導体結晶の配向成長方法とそれを利用した有機レーザー材料デバイス、特許出願人 :科学技術振興事業団、発明者 :柳久雄、2001 年 3 月 8 日出願
2. 特願平 2001-130458 号、発明の名称 :有機マイクロドットの形成方法及び有機半導体レーザ

一素子、特許出願人 科学技術振興事業団、発明者 柳久雄、谷口彬雄、2001 年 4 月 27 日出願

3. 特開 2003-243745 号、発明の名称 単分子スイッチングに基づく超高密度情報蓄積デバイス、特許出願人 科学技術振興事業団、発明者 柳久雄、2002 年 2 月 20 日出願、公開日 2003 年 8 月 29 日
4. 特願平 2003-083538 号、発明の名称 レーザー材料、特許出願人 科学技術振興事業団、産業技術総合研究所、産業創造研究所、発明者 柳久雄、吉識敦章、堀田収、小林俊介、2003 年 3 月 25 日出願