

「量子効果等の物理現象」
平成7年度採択研究代表者

筒井 哲夫

(九州大学大学院総合理工学研究科 教授)

「自己組織性分子を用いた新規発光機能材料の設計」

1. 研究実施の概要

有機色素分子を電気刺激で発光させる有機エレクトロルミネッセンス (EL) デバイスを用いた自発光型フラットパネルディスプレイが遂に実用化の段階に達し、有機材料がエレクトロニクス材料の中核として利用できることが実証された。今ここに、有機材料を用いた発光材料を中心とする分子フォトンクス研究に本格的に取り組み、この分野の科学技術を全面開花させる時期が来た。分子性超薄膜を用いるキャリア注入形ELの研究に、分子の自己組織性の概念を導入して発光特性を制御する方向で新しい展開を計ること、分子の自己組織性を利用して構築した光の波長のオーダーの超構造体を持つ分子集合系を探索し、光の放射場の量子光学的制御の研究を新たに開拓することが本研究の目標である。

これまで実施してきた研究は液晶性ガラス、金属キレート錯体、層状ペロブスカイト化合物などの新規発光材料の探索から、真空蒸着法を中心とする各種超薄膜作製手法の開拓、各種超薄膜材料の光物性の研究、新規材料を用いた発光デバイスの作製とそのデバイス物理の研究など多岐にわたっている。我々のチームの特徴は材料探索からデバイス物理まで、有機化学から物性物理まで、にわたる広い視野を常に保ちつつ、未開拓の物質群とそれが示すエキゾチックな物性を探索することであり、到達目標はコンパクトにまとまった成果ではなく、広範な関連分野にインパクトを与える実験事実を数多く提示し続けることにある。

2. 研究実施内容

新規発光材料系の構築の課題は我々研究チーム全体を物質の面から支える最重要課題である。液晶材料を自己組織系発光材料に利用して新しい分野を切り拓く仕事は大きな成果を挙げ、用いる物質系を更に広げた研究を展開してきた。この分野は急速に世界的に関心が高まり競争も激しくなって来ている。発光材料系の広範な探索研究としてキレート錯体の合成と物性研究を展開してきた。一方、物性研究の側から要求が高い物質、例えば永久双極子を組み込んだポリマー、光電子注入材料などを合成するなど表面には現れない重要な仕事もなされた。この点は物理学者のみ

の集団とは異なる特徴があることを強調する。自己組織性材料の新しい展開として、ヘリックスペプチドを自己組織化させた単分子膜の研究に着手した。

微小共振器構造を取り入れたELデバイスの研究では従来原理的確認はできても、デバイスの性能や安定性が不足することが問題であった一次元微小共振器構造型発光デバイスにおいて、共振器構造の新しい設計指針を提示し、極めて高性能で安定な発光デバイスを実証した。成果は世界的に高く評価され、1990年に我々が提案した一次元微小共振器デバイスの先駆性と有用性を実証することに貢献した。微小共振器の効果を高度化する研究として多次元共振器構造の研究を展開してきた。FBI加工によりサブミクロンサイズの多次元構造を作製できることを実証し、微小領域の光物性を観測する手法を確立した。しかし多次元微小共振器構造からの発光特性を精度良く計測するには至っていない。

分子レベルの無機/有機複合体を用いた発光材料系の研究においては、材料合成とその光物性の面では、有機アミン成分に発色団を組み込んだ層状ペロブスカイトの合成に成功し、無機ペロブスカイト半導体層の励起子から有機発色団の三重項状態への効率的なエネルギー移動の発現を見いだした。これは層状ペロブスカイト化合物研究の中では画期的な新展開である。一方、乾式法で高品質の層状ペロブスカイト薄膜を調製する研究も着実な進展を見せている。PbI₂と有機アミン類を共蒸着しないしは交互蒸着することでペロブスカイト薄膜を真空下で調製できることを見だし、その手法の高度化を計ってきた。共蒸着法によれば、NaCl基板などの結晶基板上にエピタキシャル成長できることを実証し、一方交互蒸着法の場合、ペロブスカイト構造の成長は固体相互の拡散律速であることが分かった。

自己組織性分子材料を用いたサブミクロン組織構造体の光物性の研究の関連では、微小球を自己組織的に配列したサブミクロン組織構造体の調製と光物性の研究で着実な進展があった。ポリスチレンやシリカの微小球を二次元的および三次元的に配列する手法について独自の実験研究を進め、配列の秩序やドメインサイズの点で最高レベルの実験試料を調製できた。それを用いて、光物性の実験を行い、2次元配列体についてはおそらく世界最初の可視光領域の光学的バンド図を得た。発光中心を微小球中に埋め込んだ構造体を用いて、発光特性に及ぼすストップバンドの影響を実験的に明らかにした。我々の成果はフォトニック結晶に関する研究でユニークな位置を占めてきたが、この数年この分野の研究者は急速に増えており、量子光学一般に埋没するのではなく、我々の得意とする新しい物質系を創出するという観点を強調して研究を展開することが特に重要な時が来ている。サブミクロン組織構造体構築のもう一つの具体化として、コレステリック液晶を用いる実験を企画したが、顕著な進展がないまま経過してきた。しかし、長年の共同研究のパートナーであるロチェスター大学のグループで大きな進展を見せている。

有機固体中のエネルギー移動に関する研究は従来その実験の難しさから、ほとんど未開拓の領域であった。層状ペロブスカイト薄膜系での半導体励起子から有機発色団の三重項状態への励起エネルギー移動を見いだした。また、微小共振器デバイスやサブミクロンサイズの自己組織体の実験でも励起エネルギー移動現象を利用する場面も多く、有機薄膜中の励起エネルギー移動現象の課題は引き続き研究続行中である。

本研究では焦点を発光現象に絞り、電気励起で発光を実現するという部分は当初直接的な課題としなかった。しかしながら、発光に至る電流励起の過程を研究する中で、大きな進展があった。即ち従来、半導体物理の概念からのみ解釈されてきた電流励起の素過程を、立場を変えて絶縁体の有機固体での現象として考え直すことで全体像の把握に画期的な進展があることを示すことができた。

3. 研究成果の発表 (論文発表)

- M. Era, K. Maeda, T. Tsutsui, "Enhanced phosphorescence from naphthalene-chromophore incorporated into lead bromide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure", *Chem. Phys. Lett.*, 296, 417-420 (1998).
- M. Era, K. Maeda, T. Tsutsui, "Self-organization approach to organic/inorganic quantum-well based on metal halide layer perovskite", *Thin Solid Films*, 331, 285-290 (1998).
- D. O'Brien, A. Bleyer, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, T. Tsutsui, "Efficient LEDs with a conjugated co-polymer as the emissive layer", *Optical Materials*, 9, 173-177 (1998).
- S. Tokito, T. Tsutsui, Y. Taga, R. Takahashi, "Highly bright and sharply directed emission from organic electroluminescent device with a microcavity", *SPIE Proc.*, 3148, 46-52 (1998).
- H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, "Novel Liquid Crystalline Oxadiazole with High Electron Mobility", *Appl. Mater.*, 10(5), 404-406 (1998).
- H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, "Polarized electroluminescence from smectic mesophase", *Appl. Phys. Lett.*, 72(21), 2639-2641 (1998).
- T. Tsutsui, H. Tokuhisa, M. Era, "Charge carrier mobilities in molecular materials for electroluminescent diodes", *SPIE Proc.*, 3281, 230-239 (1998).
- T. Tsutsui, M. Yahiro, D. Zou, "Effect of impurity ions and permanent dipoles for device performance of thin-film electroluminescent diodes", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 488, 611-616 (1998).

- T. Tsutsui, K. Yamamoto, "Spatial emission patterns in organic thin-film EL diodes", SPIE Proc., 3476, 1-10 (1998).
- T. Tsutsui, T. Yamasaki, "Emission from organized molecular systems with the order of emissive wavelength", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 315, 153-162 (1998).
- T. Yamasaki, T. Tsutsui, "Modification of spontaneous emission from periodic array of spherical polystyrene particles containing fluorescent molecules", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 488, 771-775 (1998).
- T. Yamasaki, T. Tsutsui, "Spontaneous emission from fluorescent molecules embeded in photonic crystal consistng of polystyrene microspheres", Appl. Phys. Lett., 72(16), 1957-1959 (1998).
- D. Zou, M. Yahiro, T. Tsutsui, "Improvement of current-voltage characteristics in organic light emitting diodes by application of reversed-bias voltage", Jpn. J. Appl. Phys., 37(11B), L1406-L1408 (1998).
- D. Zou, M. Yahiro, T. Tsutsui, "Spontaneous and reverse-bias induced recovery behavior in organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., 72(19), 2484-2486 (1998).
- 山本幸之助, 筒井哲夫, 有機エレクトロルミネッセンス素子の空間発光分布, 表面, 9, 479-487 (1998)
- S. H. Chen, D. Katsis, A. W. Schmidt, J. C. Mastrangelo, T. Tsutsui, T. N. Blanton, "Circularly polarized light generated by photoexcitation of luminophores in glassy liquid-crystal films", Nature, 397, 506-508 (1999).