

論文内容の要旨

博士論文題目

Preparation of thiophene/phenylene co-oligomers nanocrystals and size effects on their optical properties

(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーナノ結晶の作製とその光学特性に及ぼすサイズ効果

氏名 甚上 知美

(論文内容の要旨)

π 電子共役系の有機半導体結晶である(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)の電子励起状態は分子間相互作用の結果、多数の分子間に非局在化した状態で存在する。TPCO結晶のサイズをナノメートルまで小さくしたナノ結晶では、光学特性はバルク結晶とは異なるものになる。物質の大きさによってその特性にさまざまな影響が現れる現象はサイズ効果と呼ばれている。本研究では、TPCO有機半導体ナノ結晶を作製し、その結晶サイズの減少に伴い光学特性がどのように変化するかを観測し、その原因について解明すること、さらには実際にナノ結晶を発光体として利用した有機EL素子の作製を行い、その性能評価と実用化の可能性について議論することを目的とする。

TPCOナノ結晶作製のため独自に開発した改良型再沈法を用い、試料濃度と溶液のpHを調整することにより、ナノ結晶のサイズ分布を制御できることを示した。その光学特性の評価から、ナノ結晶のサイズが数百nmよりも小さくなった場合に発光スペクトルがブルーシフトする現象を発見した。その理由について、量子計算やマイクロフォトルミネッセンスの結果から、波動関数の空間的広がりが制限されることによる量子サイズ効果、バンド構造を構成する分子数の減少によるサイトシフト効果の影響が重要であることを解明した。また、 $1\mu\text{m}$ 以下の微小なナノ結晶においても、光励起による発光増幅現象が起きることを初めて観測し、BP2T-CNナノ結晶を利用した有機EL素子において輝度 2120cd/m^2 、外部量子効率 1.83%の電界発光素子を作製することに成功した。これはバルクのTPCO薄膜を利用した電界発光素子と比較して7倍以上の輝度に相当し、ナノ結晶の発光素子としての優れた特性を示す結果である。

本研究から得られた有機半導体ナノ結晶に関する知見は将来の高性能な有機発光デバイスの開発に寄与するものと考えられる。

(論文審査結果の要旨)

甚上知美氏は、ナノメートルサイズの有機半導体結晶(ナノ結晶)をサイズ選択的に作成する手法を考案し、ナノ結晶が示すバルク結晶とは異なる光物性について研究し、その発現理由についてサイトシフト効果、量子サイズ効果、結晶のソフト化など多様な観点から議論を行った。また、実際に作成したナノ結晶を元に発光素子の開発とその特性評価も行った。結晶の励起状態の波動関数の広がり空間的に限定された条件においては、その電子波動関数のバンド形状は大きく変化し、結果的に光学特性も変化する。従来、ナノ結晶の研究は主に無機半導体量子ドットで進められて来たが、カドミウムなど有毒な元素を含み、かつ高コストであることが問題である。本論文では、有機半導体を材料とすることで、これらの問題を解決した、環境負荷の低い新たな発光デバイスの確立を目指し、研究を行っている。

本論文は、上記の背景と目的を述べた第1章から、総括を述べた第10章までの全10章から構成されている。第2,3章では基本的な光学特性評価手法、量子化学計算手法について紹介している。第4章ではナノ結晶との比較のためにチオフェンフェニレンコオリゴマー(TPCO)バルク結晶の作成手法、結晶構造及び光学特性について述べた。第5章では、TPCOナノ結晶の二つの作成手法について述べ、新たに開発した改良型再沈殿法において、試料濃度及び溶媒のpHが析出する結晶のサイズ分布、結晶性にどのように影響を与えるかについて議論した。第6,7章では作成したナノ結晶の光学特性の評価を行い、異なる結晶サイズごとの発光スペクトルから、粒子サイズが小さくなるにつれて発光がブルーシフトすることを見出した。その理由について発光寿命測定、顕微発光測定など手法を用いて観察と考察を行い、サイトシフト効果、量子サイズ効果の寄与が認められることを明らかにした。第8章では結晶表面における格子のソフト化の影響について ab-initio 計算によって見積もりを行い、その影響が非常に小さいことを示した。第9章では、作製した有機EL素子のカソードルミネッセンス計測を行い、結晶サイズ $>800\text{nm}$ の黄色発光を示す試料において、 2120cd/m^2 の輝度、1.83%の外部量子効率を得ることに成功した。

以上、本論文ではこれまであまり研究が進んでいなかった有機半導体ナノ結晶の分野において、ナノ結晶のサイズ選択的作成手法を確立し、サイズ効果の発現原因についての考察を行い、EL素子における優れた発光特性を明らかにした。本論文の成果はナノサイズの有機半導体結晶の作成手法、光学特性について新たな知見を与え、将来の高効率発光デバイスの開発に寄与するものと考えられる。従って、審査員一同は、本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。