

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 榊原 陽一

フタロシアニン化合物は、青色の高い着色力をもち化学的安定性と耐光性にすぐれるために、古くから有機顔料の主役として揺るぎない地位を占めている。また近年は、光導電性・光電変換・非線形光学効果・光記録性などの光機能が活発に研究され、その一部はすでに実用化されている。さらに最近では有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子用の発光材料としての可能性が期待されている。材料加工技術の立場から見ると、フタロシアニン化合物は難溶性のためウェットプロセスによる加工は多くの困難を伴うが、きわめて高い熱安定性を誇り真空中で昇華可能であるために、蒸着薄膜化技術が活発に研究されてきた。これまでは単層薄膜あるいは異種化合物との交互積層などの研究が中心であったが、応用上非常に重要な材料形態である高分子分散薄膜についても蒸着薄膜化技術の開発が期待されている。

本論文は、上述のようにすでに有機材料の中では目立って多様な光機能性をもつフタロシアニン化合物に対して、その機能や加工技術に関する基礎研究を展開したものである。中心的な内容は、フタロシアニン固体薄膜の発光の研究、および新しい作製法によるフタロシアニン分散高分子薄膜材料の創製の研究である。また、これらの基礎研究の成果をもとにして、光微小共振器構造の構築および有機 EL 素子の作製という応用研究を展開している。

第1章では、有機光機能材料、フタロシアニンの電子状態・光学遷移と光機能、有機蒸着薄膜について過去の研究例をまとめ、本研究の背景と各章の研究目的について述べている。

第2章では、従来研究がほとんどなされていない固相のマグネシウム及びアルミニウムのフタロシアニン錯体化合物の発光現象に対して、発光量子収率や発光スペクトルを正確に測定した結果を述べている。また、励起子の準位構造が異なる複数の結晶型の薄膜の発光特性を比較することにより、最低励起子準位の光学選択律に基づいた解釈を確立している。さらにこれらの固相薄膜中での無輻射緩和過程の要因を推察し、この過程を抑制する分子構造をもつケイ素フタロシアニンで発光量子収率が2桁以上大きくなることを見出している。また、この化合物の発光挙動を時間分解測定、温度依存性などから詳しく検討し、50 K以下の低温での励起子超放射現象を、フタロシアニンで初めて見出している。

第3章では、色素分散蒸着重合法という新しく考案した作製法によるフタロシア

ニン分散高分子薄膜材料の創製と薄膜構造評価について述べている。この方法により芳香族ポリ尿素薄膜や芳香族ポリアミド酸薄膜の成長中にフタロシアニン化合物を共蒸着すると、フタロシアニンは微結晶として高分子中に分散するが、高分子の重合度は非共存下と同程度であることを透過型電子顕微鏡(TEM)や赤外吸収スペクトル(IR)や紫外可視吸収スペクトル(UV)から明らかにしている。さらにフタロシアニン微結晶を含むポリアミド酸薄膜を 200℃まで加熱すると、高分子の主鎖構造が大きく変化するイミド化反応にともなって微結晶が壊れて分子分散することを、TEM、電子スピン共鳴スペクトル(ESR)、UV などから明らかにしている。

第4章では、色素分散蒸着重合薄膜を光微小共振器素子に応用し、その機能の発現を実証した結果を述べている。微小共振器構造は、光の波長程度の厚さを持つスペーサー層を両側からミラーで挟み込んだ構造であるが、色素分散蒸着重合ポリイミド薄膜のもつ耐熱性、透明性、膜厚制御可能なことなどの特長はスペーサー層として適している。そこで、無機誘電体多層ミラーの上に、発光性低分子アルミニウムキノリン錯体 Alq₃ をドーブしたフッ素化ポリイミド薄膜を1波長に相当する厚さで形成し、さらに無機誘電体多層ミラーを蒸着したところ、ストップバンドと呼ばれる誘電体ミラーの高反射率波長帯中に先鋭化した透過帯が出現し、良好な微小共振器の形成が確認された。以上から、色素分散蒸着重合薄膜材料が、光微小共振器を構成する材料として優れたポテンシャルを持つことを明らかにしている。

第5章では、フタロシアニン化合物の類縁体であるポルフィリン系色素テトラフェニルクロリン(TPC)およびテトラフェニルポルフィリン(TPP)の、赤色有機 EL 発光材料としての可能性を検証している。ホスト材料層中に TPC をドーブした素子は単色性にすぐれた赤色 EL 発光を示し、ポルフィリン系化合物としては最高クラスの最高輝度を得ている。TPP の非ドーブ型単独発光層を挿入した素子でも、隣接層の緑色の発光が共存するものの TPP 層の赤色の発光が得られている。以上から、TPC はドーブ材料としてすぐれ、TPP は単独発光層材料としてすぐれることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、フタロシアニン系化合物の発光物性と新しい薄膜作製法を基礎研究の立場から論じ、それをベースにしたデバイスへの応用として光微小共振器および有機 EL 素子が有望であることを示している。これらの研究により得られた基礎から応用に至る新しい知見は、今後の光機能性有機材料の開発に貢献するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。