

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25248045

研究課題名(和文)有機・無機ナノハイブリッドレーザーの開発

研究課題名(英文)Development of organic-inorganic nanohybrid laser

研究代表者

堀田 収(Hotta, Shu)

京都工芸繊維大学・その他部局等・教授

研究者番号：00360743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体材料の(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーの結晶を、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛やフォトレジストで作製した回折格子、シリコンとタンタルの酸化物でできた誘電体多層膜といった光共振器と組み合わせてハイブリッド光学デバイスを作製した。これらのデバイスは光励起下で特徴的な狭線化発光を示した。結晶の厚さ、共振器長を変えたデバイスの系統的な観測から、狭線化ピーク位置を解析・設計する手法を確立した。一方、これらの光学デバイスに正孔および電子注入電極を配備したデバイスは、電流注入発光を示した。

研究成果の概要(英文)：We have fabricated hybrid optical devices by combining organic semiconductor crystals of thiophene/phenylene co-oligomers with optical resonators. These resonators were diffraction gratings made of aluminum-doped zinc oxide (AZO), those made of photoresist, and dielectric multilayer mirrors made of silicon and tantalum oxides. The devices showed distinct narrowed emissions under photoexcitation. We systematically observed these emissions from the devices having different crystal thicknesses and different resonator lengths, and developed an analysis technique to design the wavelength positions of narrowed emissions. We deposited hole- and electron-injection contacts on these devices and the devices showed current-injected emissions.

研究分野：光電子機能材料の創製と構造・物性

キーワード：有機・無機ハイブリッド 有機レーザー レーザートランジスター 狭線化発光 回折格子 集束イオンビーム 干涉露光 ナノインプリント

1. 研究開始当初の背景

電流注入で発振する有機レーザーは、これまでその実現に大きな期待がもたれながら、未だ実用的なデバイスが存在していない。有機発光デバイスには、有機発光ダイオード (LED) や発光トランジスタ (LET) [1]がある。これらの素子には、以下の問題があった。

LED では、①デバイス基板の劈開や複雑なマイクロキャビティ構造を必要とし、デバイス構成に大きな制約があった[2,3]。LET では、②駆動電圧が高い (ソースとドレイン電極間、もしくはソースとゲート電極間に約 200 V 程度を印加する) ことがデバイスの破壊等、実験の信頼性や再現性に好ましくない影響をもたらした。③有機半導体材料は電子注入の困難なものが多く、カルシウム (Ca) 等の仕事関数の小さい不安定な電極を用いる必要があった[4]。また両デバイスに共通して、④有機半導体の屈折率が正確に見積もれないためレーザー発振に不可欠なキャビティ構造 (共振器、反射器、回折格子等) の設計が困難であった。⑤無機半導体と有機半導体との間で高密度の電荷再結合を起こして発光強度を向上させるアイデア、実証実験が共になかった。

2. 研究の目的

有機半導体の結晶と無機半導体や誘電体による光共振器を組み合わせたハイブリッド光学デバイスを構築し、有機デバイスの飛躍的な性能向上を図る。これらの素子の特異な狭線化発光現象の解析手法を確立し、狭線化波長を設計する指針を打ち出す。未踏課題であった有機レーザーを開発してブレークスルーを達成することを目的とする。レーザートランジスタ (LT) の創出に主眼を置く。

3. 研究の方法

有機半導体材料として (チオフェン/フェニレン) コオリゴマー (TPCO) を選んだ (図 1)。LT のプロトタイプを確立するために、以下の研究を遂行した。

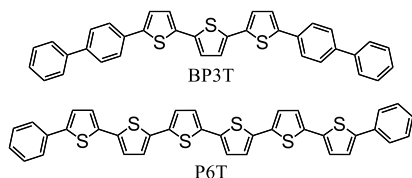


図 1 TPCO 材料の例。

(1) 代表的な金属酸化物半導体材料であるアルミニウムをドーパした酸化亜鉛 (AZO) の薄膜の乗ったシリコン (Si) 基板を準備した。AZO 層は Si 基板を覆う酸化ケイ素 (SiO₂) 層 (厚さ 300 nm) 上にスパッタリングにより製膜された。AZO 層の上にさらにポリマー膜を

積層し、この膜にナノインプリント法により 2 次元回折格子を作製した。二次元回折格子は、直径 230 nm、深さ 200 nm の孔が、480 nm 間隔で三角格子状に配列したものである (図 2)。ポリマー二次元回折格子をマスクとして、AZO を 0.2–0.5 wt% の塩酸でエッチングし、AZO の 2 次元回折格子を作製した。AZO 回折格子の上に昇華再結晶法で成長した TPCO 結晶を貼り付け、光学デバイスを作製した。AZO の回折格子は、光共振器として光増幅によるレーザー発振を容易にするだけでなく、AZO のもつ負のキャリア (電子) を有機半導体層に注入してデバイスにおける電流密度を大幅に向上させる 2 重の役割を担わせることを目的とした。

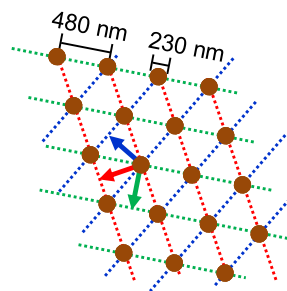


図 2 ポリマー二次元回折格子の模式図。

顕微分光の手法を用い、TPCO 結晶を光励起し、結晶面に平行方向に出射される発光スペクトルを克明に観察した。このとき二次元回折格子の隣接する 2 つの孔を結んだ直線と垂直方向を 0 度とし (図 2 の赤点線に対する赤矢印の方向)、結晶面の法線を軸に、励起光照射位置を中心に、-90 度から +90 度の範囲で結晶を段階的に回転させながら測定した。

(2) 基板上的 AZO 薄膜の表面に、集束イオンビーム (FIB) 装置により平行した数百本の直線の溝からなる一次元回折格子を掘削した (図 3)。この FIB 装置は、ガリウム (Ga) イオンを照射して試料を掘削する。FIB 装置の倍率、イオンビームの絞り径を調整し、異なる周期をもつ複数の回折格子を掘削した。その上に昇華再結晶法で成長した TPCO 結晶を貼り付け、光学デバイスを作製した (図 4)。

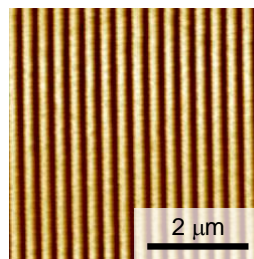


図 3 AZO に掘った一次元回折格子の原子間力顕微鏡像。

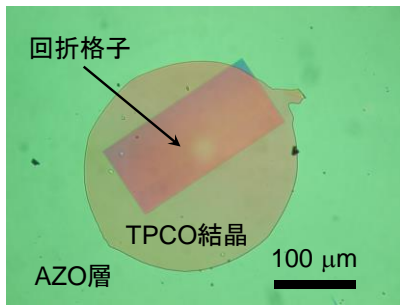


図4 AZOに掘った二次元回折格子にTPCO結晶を貼り付けて作製した光学デバイス。

(1)と同様、顕微分光の手法で結晶膜を光励起し、結晶に平行方向に出射される発光スペクトルを観察した。このとき、結晶面に平行で、回折格子の溝に垂直な方向を角度0度とし、結晶面の法線を軸に、励起光照射位置を中心に、-90度から+90度の範囲で結晶を段階的に回転させながら測定した。

(3) FIB装置により、AZO層の上のTPCO結晶の表面に直接二次元回折格子を掘削した。FIB装置の倍率、イオンビームの絞り径に加え、ビームの結晶上での滞在時間も調整し、TPCO結晶にGaイオンの照射による損傷を与えることなく、回折格子の溝が掘削できる条件を見つけた。回折格子を直接もつTPCO結晶も、(2)と同様に顕微分光測定を行った。

(4) スピンコート法でSiO₂/Si基板上に製膜したフォトリソレジストを二本のレーザーの干渉により露光し、二次元回折格子を作製した。その上にTPCO結晶を貼り付け、光学デバイスを作製した。これを(2)と同様に顕微分光測定を行った。

(5) 上記(2)のTPCO結晶を貼り付けたAZO回折格子に対し、ウェットエッチング処理を施し、有機結晶がAZO層を完全に覆う構造を構築した。この結晶に正孔注入電極として金(Au)層を、電子注入電極として炭酸セシウム(Cs₂CO₃)と銀(Ag)の共蒸着層を配備し、電流注入発光デバイスを構築した。ここで共蒸着層はAgのみの層でさらに覆った(図5)。正孔注入電極に正の、電子注入電極に負の電圧を印加し、シリコン基板を開放して、電流注入による発光を観測した。

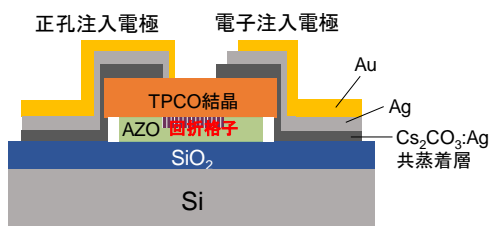


図5 エッチング後にAZO層を覆ったTPCO結晶に電極を配備して作製した電流注入発光デバイス。

(6) SiO₂と酸化タンタル(Ta₂O₅)の積層体からなる誘電体多層膜に分子両末端がシアノ基で置換されたTPCO(図6)の結晶膜を乗せて光学素子を作製した(図7)。この試料をレーザー光で励起し、結晶表面の法線方向に出射される発光を観測した。

また誘電体多層膜に乗せたTPCO結晶に、正孔注入電極としてAuを、電子注入電極としてマグネシウム(Mg)とAgの共蒸着膜を設けて、LED型の電流注入発光素子を構築し、電流注入による発光を観測した。

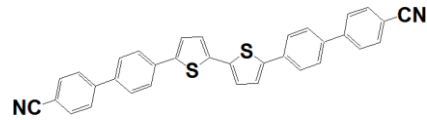


図6 シアノ基で置換されたTPCO。

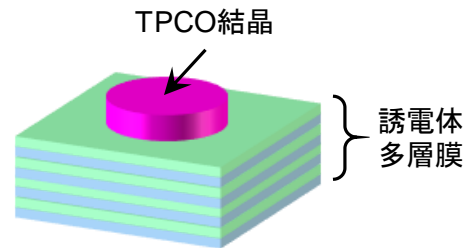


図7 誘電体多層膜に結晶を貼り付けて作製した光学デバイスの模式図。

4. 研究成果

(1) ポリマー二次元回折格子をマスクとして塩酸でエッチングして作製したAZO二次元回折格子は、ポリマー二次元回折格子の孔の部分だけが溶け残り、ポリマーに覆われたAZOがエッチングされていたことを走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた断面観察により明らかにした。これは、ポリマー回折格子の孔には塩酸が入り込まず、ポリマーに浸み込んだ塩酸がAZOを溶かしたものと考えられる(図8)。

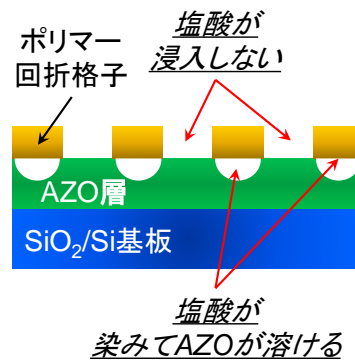


図8 ポリマー回折格子をマスクとしたAZO層のエッチング。

光学デバイスからの発光スペクトルは複数本の狭線化したピークからなった。角度0

度から試料の回転に伴い、スペクトル波長が長波長へと変化した。三角格子の 60 度の回転対称性を反映し、60 度毎に同様の波長にピークが観測された (図 2 の緑、赤および青の矢印の方向を参照)。またそのピーク位置や角度依存性は、ポリマー回折格子の上に直接 TPCO 結晶を乗せて作製した光学デバイスのもので非常に良く似ていた。これにより、AZO による二次元回折格子が、スペクトルの狭線化に効果的であることを明らかにした。

(2) 発光スペクトルは(1)の試料と同様に、複数本の狭線化したピークからなった。しかし角度 0 度を基準に、観測角度の変化に伴い、これらのピークは長波長にシフトするもの (図 9)、短波長にシフトするもの、また、長波長と短波長の両方にシフトするものがあった。

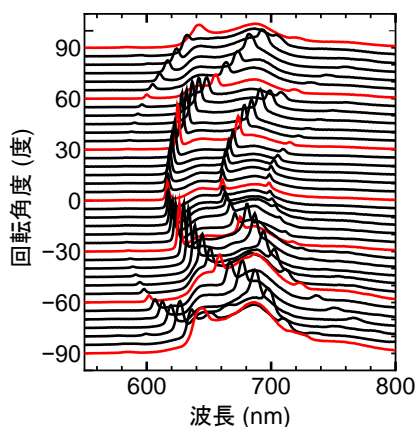


図 9 角度に伴い長波長シフトする光学デバイスからの狭線化発光スペクトル。

様々な回折格子周期、および結晶厚さの光学デバイスに対する系統的かつ克明な観測により、「有機結晶の厚さ」、「位相屈折率」、「回折格子の周期」を元に、狭線化ピークの波長位置、回折次数、横モード次数を割り出す解析手法を開発し、任意の波長で狭線化ピークを生じさせるデバイス・デザインが可能となった。

(3) FIB 装置で TPCO 結晶に深い溝を刻んだ場合、Ga イオンの照射の影響で回折格子部分からの発光が観測されなかった (図 10)。TPCO 結晶を基板から剥離し、加工面とは反対の面から光励起した場合、未加工部分も回折格子加工部分も同様に発光が観測された。そのため、消光は TPCO 結晶内に残った Ga 粒子による励起子の吸収が原因であると予想された。

そこで、非常に弱い Ga ビームを用いて TPCO 結晶に一次元回折格子を掘削した。原子間力顕微鏡 (AFM) の観測により、結晶の表面に溝深さ約数 nm の周期的な溝から成る回折格子が形成されていることを確認した。

また蛍光顕微鏡観察により、結晶に Ga イオンの照射による損傷が殆どなく、掘削後の回折格子位置から発光が観測された。TPCO 結晶に直接回折格子を掘削した場合、数 nm の溝深さでも有効に機能することを明らかにした。

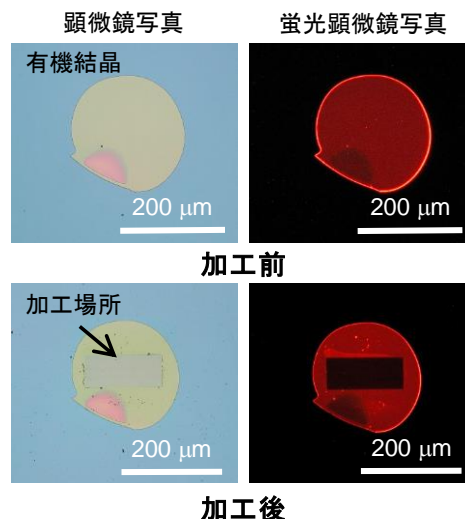


図 10 FIB 加工前後の TPCO 結晶の顕微鏡写真と蛍光顕微鏡写真。

光学デバイスからの発光スペクトルは、一本または複数本の狭線化したピークからなった。これらのピークは、角度 0 度に対し、試料の回転に伴い長波長や短波長にシフトした。特に回折格子の周期が 300 nm よりも短い試料では、ただ一本のピークが観測され、回転に伴いピークは短波長へとシフトした。(2)と同様の解析により、これらのピークは 1 次の回折ピークであることが分かった。1 次の回折ピークを得る加工技術を確立した。

(4) 二本のレーザーの入射角度を系統的に調整し、様々な周期の回折格子を作製した。この上に TPCO 結晶を貼り付けて作製した光学デバイスは、(2)や(3)の結果と同様、複数本のピークからなる発光スペクトルを示した。

複数個の試料に対し、格子周期と実効屈折率の相関を調べ上げ、TPCO 結晶の蛍光スペクトルの最大波長にピークを生じるための回折格子の周期および二本のレーザーの入射角度を割り出した。この設計に従い一次元回折格子を作製し、光学デバイスを作製した。この光学デバイスからは、計算通り、TPCO 結晶の蛍光最大波長に狭線化ピークが表れた。これによりレーザーによる干渉でも任意の波長で狭線化ピークを生じさせるデバイス・デザインが可能となった。

(5) 電流注入発光デバイスの正孔注入電極に正の電圧、電子注入電極に負の電圧 (正、負電圧共に同じ大きさ) を印加すると、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{:Ag}$ 共蒸着電極付近から発光を観測し

た (図 11)。発光の強度は、印加電圧の大きさの増加に伴い強まった (図 12)。

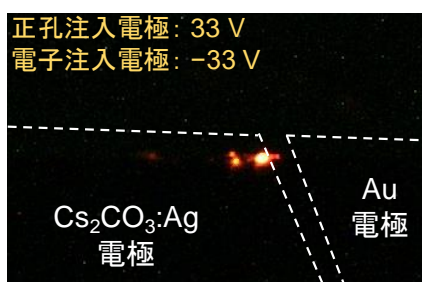


図 11 電流注入発光デバイスの発光の様子。

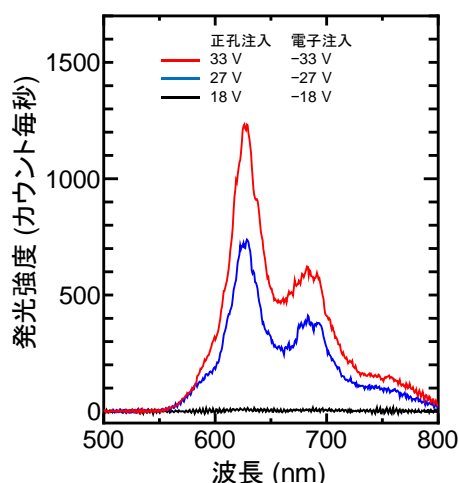


図 12 電流注入発光デバイスの発光スペクトル。

(6) 誘電体多層膜と TPCO 結晶で作製した光学デバイスを波長 355 nm のレーザーにより光励起すると、570 nm に半値幅約 5 nm の非常に狭線化した発光スペクトルが観測された。出力強度が、入力パワー約 14 mW/cm² のところで折れ曲がりを示すことから、これがレーザー発振の閾値であると判断した。

一方、LED 型の電流注入発光素子に 200 V の直流電圧を印加すると、TPCO 結晶部から弱い発光が観測された。

上記の実験を通して LT の創出の要素技術を確認し、本研究の実用的意義および独創性に訴求することができた。

<引用文献>

- [1] A. Hepp, H. Heil, W. Weise, M. Ahles, R. Schmechel, and H. von Seggern, *Physical Review Letters*, Vol. 91, No. 15, p. 157406/4pages, (2003).
- [2] D. Yokoyama, H. Nakanotani, Y. Setoguchi, M. Moriwake, D. Ohnishi, M. Yahiro, and C. Adachi, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 35, pp. L826–L829, (2007).
- [3] X. Liu, H. Li, C. Song, Y. Liao, and M. Tian, *Optics Letters*, Vol. 34, No. 4, pp. 503–505, (2009).

- [4] S. Z. Bisri, T. Takahashi, T. Takenobu, M. Yahiro, C. Adachi, and Y. Iwasa, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 24, pp. L596–L598, (2007).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 27 件)

- ① Hiroyuki Yamamoto, Keiji Obara, Shohei Higashihara, Yuki Obama, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, “Spectrally-narrowed emissions from organic crystals having a one-dimensional grating on their surface,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 16, No. 4, 2016, pp. 3312–3317, 査読有り, DOI: 10.1166/jnn.2016.12281.
- ② Takenori Kitazawa, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, “Optical devices combining an organic semiconductor crystal with a two-dimensional inorganic diffraction grating,” *Applied Physics Letters*, Vol.108, No. 5, 2016, p. 053304/4 pages, 査読有り, DOI: 10.1063/1.4941228.
- ③ Yosuke Tanaka, Kaname Goto, Kenichi Yamashita, Takeshi Yamao, Shu Hotta, Fumio Sasaki, and Hisao Yanagi, “Vertical cavity lasing from melt-grown crystals of cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer,” *Applied Physics Letters*, Vol. 107, No. 16, 2015, pp. 163303/5 pages, 査読有り, DOI: 10.1063/1.4934588.
- ④ Kenichi Yamashita, Takuya Nakahata, Takashi Hayakawa, Yusaku Sakurai, Takeshi Yamao, Hisao Yanagi, and Shu Hotta, “Vertical cavity surface emitting lasing from cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer single crystals,” *Applied Physics Letters*, Vol. 104, No. 25, 2014, p. 253301/4 pages, 査読有り, DOI: 10.1063/1.4885382.
- ⑤ Shu Hotta, Takeshi Yamao, Satria Zulkarnaen Bisri, Taishi Takenobu, and Yoshihiro Iwasa, “Organic single-crystal light-emitting field-effect transistors,” *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 2, No. 6, 2014, pp. 965–980, 査読有り, DOI: 10.1039/C3TC31998A.
- ⑥ Shu Hotta, Takeshi Yamao, and Toshifumi Katagiri, “Exotic optoelectronic properties of organic semiconductors with super-controlled nanoscale sizes and molecular shapes,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 14, No. 3, 2014, pp. 2102–2120, 査読有り, DOI: 10.1166/jnn.2014.8619.
- ⑦ Yoshihide Fukaya, Yuki Obama, Shu Hotta, and Takeshi Yamao, “Spectrally narrowed emissions from organic crystals mounted on

transfer-printed parylene diffraction gratings,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, No. 1S, 2014, p. 01AD08/5 pages, 査読有り, DOI: 10.7567/JJAP.53.01AD08.

[学会発表] (計 5 3 件)

- ① Shu Hotta, “Dual role of highly crystalline organic semiconductors,” 2nd International Symposium on Nanoparticles/Nanomaterials and Applications (ISN2A 2016) (招待講演), 2016年1月21日, Caparica (Portugal).
- ② Takeshi Yamao, “Emission features of organic oligomer crystals equipped with one-dimensional diffraction gratings,” PacifiChem 2015 (招待講演), 2015年12月17日, Honolulu (USA).
- ③ Takeshi Yamao, “Organic oligomer crystals for high-performance device applications,” Light Conference International Conference on Micro/Nano Optical Engineering (ICOME2015) (招待講演), 2015年7月7日, 長春市 (中華人民共和国).
- ④ Shu Hotta, “Challenges for laser oscillation from an organic crystal on an optoelectronic device configuration,” International Conference for Leading and Young Materials Scientists (IC-LYMS 2014) (招待講演), 2014年12月23日, 三亜市 (中華人民共和国).
- ⑤ 山下兼一, 中畑拓也, 山雄健史, 堀田収, 柳久雄, “面内配向有機単結晶による光励起 VCSEL 発振”, レーザー学会第 468 回研究会「有機固体レーザー」、2014 年 11 月 28 日、京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス (京都府京都市)。
- ⑥ 堀田収, “電流注入有機結晶レーザー実現に向けた諸課題”, レーザー学会第 468 回研究会「有機固体レーザー」、2014 年 11 月 28 日、京都工芸繊維大学松ヶ崎キャンパス (京都府京都市)。
- ⑦ Shu Hotta, “High-performance organic light-emitting field-effect transistors,” International Conference on Micro/Nano Optical Engineering (ICOME 2014) (招待講演), 2014年7月3日, 長春市 (中華人民共和国).
- ⑧ Shu Hotta, “Ultrafast optical responses of organic optoelectronic single crystals,” 2nd International Workshop on Ultrafast Laser Optoelectronics (2nd IWULO) (招待講演), 2014年7月2日, 長春市 (中華人民共和国).
- ⑨ Takeshi Yamao and Shu Hotta, “Narrow linewidth emissions from light-emitting transistors combining organic semiconductor crystals and diffraction gratings,” 2013 MRS Fall Meeting &

Exhibit (招待講演), 2013年12月5日, Boston (USA).

- ⑩ 堀田収, “有機半導体結晶の作製とデバイス応用”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演), 2014年3月18日, 青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県相模原市)。
- ⑪ Shu Hotta, “Single crystal growth of organic semiconductors,” 2013 Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG 2013) (招待講演), 2013年6月12日, Cancun (Mexico).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀田 収 (HOTTA, Shu)
京都工芸繊維大学・材料化学系・教授
研究者番号: 00360743

(2) 研究分担者

山雄 健史 (YAMA0, Takeshi)
京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授
研究者番号: 10397606

山下 兼一 (YAMASHITA, Kenichi)
京都工芸繊維大学・電気電子工学系・准教授
研究者番号: 00346115

(3) 連携研究者

小林 久芳 (KOBAYASHI, Yoshihisa)
京都工芸繊維大学・材料化学系・教授
研究者番号: 40128690