

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22350082

研究課題名（和文） 結晶エンジニアリングによるオリゴマー半導体レーザーの開発

研究課題名（英文） Semiconducting Oligomer Lasers Developed via Crystal Engineering

## 研究代表者

堀田 収 (HOTSUTA SHU)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・教授

研究者番号：00360743

## 研究成果の概要（和文）：

研究代表者自らが開発した（チオフェン/フェニレン）コオリゴマー（TPCO）からなる高品質スラブ結晶を発光トランジスタデバイスに組み込んで電流励起レーザーを開発することを目的とした。TPCO結晶へ1次元または2次元の共振器および回折格子を配備し、レーザー発振の前駆現象と認められる狭線化発光を観測した。p型およびn型のTPCO材料を用いて、交流ゲート電圧法と呼ぶ新規のデバイス駆動法を用いたとき、発光強度および狭線化の程度が高いことを併せて確認した。

## 研究成果の概要（英文）：

We have developed light-emitting field-effect transistors in which a high-quality slab crystal of thiophene/phenylene co-oligomer is incorporated. Using these devices we intended to achieve the current-injected laser oscillation. We observed spectrally-narrowed emissions from the devices when the said device was equipped with a one-dimensional or two-dimensional resonator or diffraction grating. The spectrally-narrowed emissions can be regarded as a precursor phenomenon of the laser oscillation. In particular, we have confirmed exceedingly intense emissions accompanied by an exceptionally narrowed emission lines.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2011年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2012年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

研究分野：光電子機能材料の創製と構造・物性研究

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：(1) 結晶エンジニアリング (2) 有機半導体 (3) (チオフェン/フェニレン) コオリゴマー (4) 発光トランジスタ (5) ナノインプリント法

## 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、有機光デバイスの研究分野で高品質の有機薄膜結晶を用いて有機レーザー等、高性能デバイスを構築する試みがほ

とどなされていなかった。このような状況下で、研究代表者らは、特に有機発光トランジスタに注目し、高品質有機薄膜結晶をデバイスの活性層に適用してレーザーデバイス

を作製することを着想し、研究を開始した。

この時点で、発光トランジスタデバイスの駆動に200 V程度またはそれ以上のソースドレイン電極間の電圧が必要とされ、厳しいデバイス駆動条件が研究を困難にしていた。また、このように厳しい条件を課する必要があるにもかかわらず、デバイス上で狭線化発光等のレーザー発振を窺わせる兆候すら認められなかった。

## 2. 研究の目的

研究代表者自らが開発した(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)からなる高品質スラブ結晶をデバイスに組み込んで電流励起レーザーを開発することを目的とした。このために、(i)欠陥を極小化したスラブ結晶を育成してこれに共振器、または反射器(回折格子)を配備する。(ii)デバイスをダブルヘテロ構造化し、キャリア閉じ込めと光閉じ込めを最大化したデバイスを構築する。(iii)トランジスタ(3極デバイス)とダイオード(2極デバイス)の2種類のデバイスを作製・評価する、等の研究項目を策定した。これらの研究項目を遂行することによって、デバイス構成および共振器配備に関する斬新な要素技術確立し、これらを組み合わせることで有機機能デバイスへの適応範囲を拡充することを図った。

これらの研究目的を達成するために、下記の研究方針を定めた。(i)TPCOの分子末端を化学修飾し、電子およびホール注入、キャリア輸送および発光特性に優れたn型、p型および両極性(アンビポーラ)材料を開発する。(ii)異種のTPCO結晶を組み合わせることで発光特性にすぐれた接合系を開拓する。また、TPCO結晶へ共振器や回折格子を配備する技術確立し、有機レーザー実現のための有力な要素技術とする。(iii)これらの材料開発およびデバイス設計指針に沿って、材料からデバイスにわたる結晶エンジニアリングを確立する。以上のアプローチによって研究思想をレーザーデバイスの構築に集約し、有機デバイス分野におけるブレークスルーを達成することを眼目とした。

## 3. 研究の方法

(1)材料開発：分子両末端に異種の置換基を導入してアンビポーラ材料とする分子設計指針に基づき、さらに多様な性能を示すTPCO材料を開発する。計算化学を援用してキャリア閉じ込め性能の高いダブルヘテロ構造形成に最適なTPCO材料を選定する。

(2)異種のTPCO結晶を用いた接合系の構築：p型およびn型有機半導体結晶を物理的貼付け等によって積層し、積層系の発光特性を調べる。

(3)TPCO結晶への共振器および回折格子

の配備：集束イオンビーム(FIB)および干渉露光法によってデバイス基板あるいはゲート絶縁膜上に回折格子を刻印し、この上にTPCO結晶を貼り合わせる技術確立する。

## 4. 研究成果

(1)TPCOの分子両末端を電子受容基および電子供与基によってそれぞれ化学修飾し、非対称の分子を開発した。特に、電子受容基としてトリフルオロメチル基、電子供与基としてメトキシ基を置換した化合物がアンビポーラ材料として有効に機能することを確認した(雑誌論文①参照)。

(2)p型有機半導体(BP1T)結晶およびn型有機半導体(AC5-CF<sub>3</sub>)結晶を積層した発光層をもつデバイスを作製し、p型またはn型単層結晶からなるデバイスに比べて、10~100倍の発光強度を示すことを確認した。p型およびn型結晶の双方が発光した。p型およびn型結晶を手作業によって積層するだけで良好な接合が確保できたことが特筆に値する。本積層デバイスにおいて、研究代表者および研究分担者が新規に開発した交流ゲート電圧法が効果の高いことを併せて確認した。これらの成果は、発光トランジスタを効率よく、かつ安定駆動させる上で重要性が高い。研究成果を材料系の一流誌に公表し、国内外から注目を集めている(雑誌論文⑦参照)。

(3)ナノインプリント法でフォトニック結晶ライクな2次元回折格子を形成したデバイス基板に、TPCOコオリゴマーからなるp型およびn型のスラブ結晶を貼付け積層して発光トランジスタデバイスとした。このデバイスのゲート電極に交流電圧(振幅:100 V、周波数:50 kHzの矩形波)を印加して、548 nm付近の波長領域に強度の大きい狭線化発光(半波高全幅値:~4 nm)を観測した。このとき、ソース電極とドレイン電極にそれぞれ-90 Vおよび90 Vの直流電圧を印加した。これらの成果を学術誌に投稿した(雑誌論文②参照)。

上述のようにナノインプリント法でフォトニック結晶ライクな2次元回折格子を形成したデバイス基板を発光トランジスタに用いることの有効性を確認した。この手法をさらに発展させるために、回折格子を形成する材料を改良してデバイス性能を向上させた。SU-8と呼ぶフォトレジストポリマーを用いてゲート絶縁膜の耐溶剤性を高め、液相における再結晶プロセスによって当該SU-8膜上にBP1T、BP2T等のTPCO結晶を積層してデバイスとした。このデバイスのゲート電極に交流電圧(振幅:60~110 V、周波数:20 kHzの矩形波)を印加して、結晶種に応じた狭線化発光(半波高全幅値:3 nm)を観測した(雑誌論文①参照)。

本研究以外で発光トランジスタからの狭線化発光はこれまでに観測例がなく、電流注入有機レーザーの実現に向けて有力なデバイス構造およびその駆動法を提示できたところに本研究の意義と重要性がある。これらを通して研究の主要テーマである結晶エンジニアリングの有効性に訴求できた。

#### 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 3 3 件)

- ① Akinori Okada, Yoshitaka Makino, Shu Hotta, and Takeshi Yamao, Current-injected narrow linewidth emissions from organic-crystal light-emitting transistors having a diffraction grating, Phys. Stat. Solidi C, 査読有, Vol. 9, No. 12, 2012, pp. 2545–2548.  
DOI: 10.1002/pssc.201200286
- ② Yoshitaka Makino, Akinori Okada, Shu Hotta, and Takeshi Yamao, Spectrally-narrowed emissions from organic transistors composed of layered crystals laminated on a two-dimensional diffraction grating, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 査読有, Vol. 566, No. 1, 2012, pp. 8–12.  
DOI: 10.1080/15421406.2012.701108
- ③ Takeshi Yamao, Naoki Sakamoto, Shu Hotta, Hitoshi Mizuno, and Hisao Yanagi, Refractive index measurements of well-defined polygon crystals of thiophene/phenylene co-oligomers, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 51, No. 11, 2012, p. 11PD03/6 pages.  
DOI: 10.1143/JJAP.51.11PD03
- ④ Waka Hayashi, Kohei Terasaki, Kentaro Kajiwara, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, Superstructures based upon n- and p-type organic semiconductors: Toward light-emitting device applications, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 51, No. 8, 2012, p. 08HF06/5 pages.  
DOI: 10.1143/JJAP.51.08HF06
- ⑤ Akinori Okada, Yoshihide Fukaya, Shu Hotta, and Takeshi Yamao, Light-emitting field-effect transistors having metal electrodes modified with an organic thin film, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 51, No. 4, 2012, p. 04DK07/5 pages.  
DOI: 10.1143/JJAP.51.04DK07
- ⑥ Takeshi Yamao, Yuki Okuda, Yoshitaka Makino, and Shu Hotta, Dispersion of the refractive indices of thiophene/phenylene co-oligomer single crystals, J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 110, No. 5, 2011, p. 053113/7 pages.  
DOI: 10.1063/1.3634117
- ⑦ Kentaro Kajiwara, Kohei Terasaki, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, Light-emitting field-effect transistors consisting of bilayer-crystal organic semiconductors, Adv. Funct. Mater., 査読有, Vol. 21, No. 15, 2011, pp. 2854–2860.  
DOI: 10.1002/adfm.201100474
- ⑧ Yuhi Inada, Takeshi Yamao, Mari Inada, Toshiaki Itami, and Shu Hotta, Giant organic single-crystals of a thiophene/phenylene co-oligomer toward device applications, Synth. Met., 査読有, Vol. 161, No. 17–18, 2011, pp. 1869–1877.  
DOI: 10.1016/j.synthmet.2011.06.026
- ⑨ Yoshitaka Makino, Taiki Hinode, Akinori Okada, Takeshi Yamao, Naoto Tsutsumi, and Shu Hotta, Spectrally-narrowed emissions from a layered organic transistor equipped with a diffraction grating, Physics Procedia, 査読有, Vol. 14, 2011, pp. 177–181.  
DOI: 10.1016/j.phpro.2011.05.036
- ⑩ Shu Hotta and Takeshi Yamao, The thiophene/phenylene co-oligomers: Exotic molecular semiconductors integrating high-performance electronic and optical functionalities, J. Mater. Chem., 査読有, Vol. 21, No. 5, 2011, pp. 1295–1304.  
DOI: 10.1039/C0JM02290J
- ⑪ Toshifumi Katagiri, Yasuhiro Shimizu, Kohei Terasaki, Takeshi Yamao, Shu Hotta, Light-emitting field-effect transistors made of single crystals of an ambipolar thiophene/phenylene co-oligomer, Org. Electron., 査読有, Vol. 12, No. 1, 2011, pp. 8–14.  
DOI: 10.1016/j.orgel.2010.10.003
- ⑫ Takeshi Yamao, Yoichi Sakurai, Kohei Terasaki, Yasuhiro Shimizu, Hiroshi Jinnai, and Shu Hotta, Current-injected spectrally-narrowed emissions from an organic transistor, Adv. Mater., 査読有, Vol. 22, No. 33, 2010, pp. 3708–3712.  
DOI: 10.1002/adma.201000171

[学会発表] (計 78 件)

- ① Yoshihide Fukaya, Spectrally-narrowed emissions from organic crystals mounted on transfer-printed parylene diffraction gratings, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2013 年 3 月 19 日, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka.
- ② Takeshi Yamao, Improved method for fabricating electrodes of organic light-emitting field-effect transistors, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, 2012 年 11 月 1 日, Ha Long City, Vietnam.
- ③ 丸山宗隆, 有機半導体複合結晶の作製, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 21 日, 名古屋工業大学, 愛知県.
- ④ 深谷佳秀, 有機半導体結晶を用いた発光トランジスタの作製, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 20 日, 名古屋工業大学, 愛知県.
- ⑤ 林和佳, 高品質有機半導体結晶の作製, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 19 日, 名古屋工業大学, 愛知県.
- ⑥ 山雄健史, 二次元回折格子に直接成長した有機結晶からの電流励起狭線化発光, 第 73 回応用物理学学会学術講演会, 2012 年 9 月 12 日, 愛媛大学城北地区, 松山大学文京キャンパス, 愛媛県.
- ⑦ Yoshihide Fukaya, Organic-crystal light-emitting field-effect transistors exhibiting intense emissions, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics, 2012 年 9 月 7 日, Yasuda Auditorium, Hongo Campus, The University of Tokyo, Tokyo.
- ⑧ Munetaka Maruyama, Hybrid crystals based on thiophene/phenylene co-oligomers, 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics, 2012 年 9 月 4 日, Luigans hotel, Fukuoka.
- ⑨ Yusaku Sakurai, Emission and charge transport properties of thiophene-terminated thiophene/phenylene co-oligomer crystals, 9th International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics, 2012 年 9 月 4 日, Luigans hotel, Fukuoka.
- ⑩ Akinori Okada, Current-injected spectrally-narrowed emissions from organic-crystal light-emitting transistors having a diffraction grating, Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, 2012 年 6 月 6 日, Nara Prefectural New Public Hall, Nara.
- ⑪ 山雄健史, (チオフェン/フェニレン) コオリゴマー単結晶の屈折率分散 (II), 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 18 日, 早稲田大学早稲田キャンパス, 東京都.
- ⑫ Waka Hayashi, Superstructures based upon n-type and p-type organic semiconductors: Toward light-emitting device applications, 33rd International Symposium on Dry Process, 2011 年 10 月 11 日, Kyoto Garden Palace, Kyoto.
- ⑬ Akinori Okada, Light-emitting field-effect transistors having metal electrodes modified with an organic thin film, 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2011 年 9 月 29 日, Aichi Industry & Labor Center, Aichi.
- ⑭ 林和佳, n 型有機半導体の結晶作製とデバイス応用, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学津島キャンパス, 岡山県.
- ⑮ 深谷佳秀, (チオフェン/フェニレン) コオリゴマー結晶を用いた有機発光電界効果トランジスタの作製, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 28 日岡山大学津島キャンパス, 岡山県.
- ⑯ 山雄健史, 有機半導体オリゴマー結晶を用いた狭線化発光デバイス, 情報科学用有機材料第 142 委員会「有機光エレクトロニクス部会 第 46 回研究会」, 2011 年 9 月 27 日, 東京理科大学森戸記念館, 東京都.
- ⑰ Yoshitaka Makino, Spectrally-narrowed emissions from organic transistors composed of layered crystals on a two-dimensional diffraction grating, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, 2011 年 9 月 16 日, HYUNDAI hotel, Gyeongju, Korea.
- ⑱ 山雄健史, 有機トランジスタからの電流励起狭線化発光 (IV) ~ 回折格子上の積層有機結晶トランジスタ ~, 第 72 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 9 月 2 日, 山形大学小白川キャンパス, 山形県.
- ⑲ Yoshitaka Makino, Spectrally-narrowed emissions from a layered organic transistor equipped with a diffraction grating, 9th International Conference

on Nano-Molecular Electronics, 2010  
年12月14日, International Conference  
Center Kobe, Hyogo.

- ② 山雄健史, 積層有機結晶発光トランジスタ, 第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月17日, 長崎大学, 長崎県.

[図書] (計2件)

- ① 堀田 収, 株式会社オーム社, 有機半導体デバイス—基礎から最先端材料・デバイスまで—, 3.6節, 第5章概要, 2010, 171-175, 299-300.  
② 山雄健史, 株式会社オーム社, 有機半導体デバイス—基礎から最先端材料・デバイスまで—, 4・1・3項, 2010, 202-206.

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

名称: 第2ゲート電極を有する有機発光トランジスタ

発明者: 山雄健史、堀田収、仙石倫章、山田経世

権利者: 国立大学法人京都工芸繊維大学

種類: 特許権

番号: 特願 2012-31606

出願年月日: 2012年2月16日

国内外の別: 国内

名称: 発光トランジスタ

発明者: 山雄健史、堀田収、櫻井陽一、牧野吉剛、寺崎皓平、岡田哲周

権利者: 国立大学法人京都工芸繊維大学

種類: 特許権

番号: PTC/JP2011/052760

出願年月日: 2011年2月9日

国内外の別: 外国

名称: 有機積層体を含む発光トランジスタ

発明者: 堀田収、山雄健史、寺崎皓平、岡田哲周、梶原健太郎

権利者: 国立大学法人京都工芸繊維大学

種類: 特許権

番号: 特願 2010-248628

出願年月日: 2010年11月5日

国内外の別: 国内

名称: 電気光学導波路およびそれを用いた電気光学素子

発明者: 神原浩久、小勝負信建、小林潤也、山雄健史、堀田収

権利者: 日本電信電話株式会社、国立大学法人京都工芸繊維大学

種類: 特許権

番号: 特願 2010-186649

出願年月日: 2010年8月23日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

名称: 材料の単結晶薄膜製造方法及び単結晶薄膜製造装置

発明者: 山雄健史、堀田収、大田郷史、三木智晴

権利者: 国立大学法人京都工芸繊維大学

種類: 特許権

番号: 特許第 4982845 号

取得年月日: 2012年5月11日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀田 収 (HOTTA SHU)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・教授  
研究者番号: 00360743

(2) 研究分担者

山雄 健史 (YAMA O TAKESHI)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授

研究者番号: 10397606

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: