

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 5 月 22 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550163

研究課題名（和文） 誘導共鳴ラマン散乱を利用した面発光型有機レーザーの研究

研究課題名（英文） Surface-emitting organic laser based on stimulated resonant Raman scattering

研究代表者

柳 久雄（YANAGI HISAO）

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：00220179

研究成果の概要（和文）：DBR 共振器やフォトニック結晶を組み込んだ面発光型有機レーザーを作製し、色素ドーブポリマーや π 共役系ポリマー薄膜が示す誘導共鳴ラマン散乱を共振器モードにカップリングさせることにより、光励起下において高利得のラマンレーザー発振を実現した。また、電流励起有機レーザーへの展開を目的として、液晶性 π 共役ポリマーを用いてアンビポーラ特性を有する電界効果型発光トランジスタを作製し、交流ゲート電圧駆動下において、電界発光を得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：Surface-emitting organic laser devices were fabricated by introducing DBR resonators and photonic crystals into dye-doped and π -conjugated thin films. Raman laser oscillations were obtained when the stimulated resonant Raman scattering from those polymer films was coupled with the lasing modes of those resonators. Towards future development of electrically pumped organic lasers, light-emitting field-effect transistors with ambipolar carrier characteristics were fabricated with liquid crystalline π -conjugated polymer films, and electroluminescence was successfully obtained under AC-gate operations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学、機能材料・デバイス

キーワード：光学材料・素子

1. 研究開始当初の背景

(1) 将来のユビキタス光情報通信技術として、軽量、小型、フレキシブルな有機光エレクトロニクスデバイスの研究が注目されている。中でもポスト有機ELとして、プラスチックファイバとのマッチングに優れた有機材料を用いた光増幅器やレーザーの開発が期待されている。

(2) これまで、 π 共役系ポリマーや色素ドーブポリマー薄膜を用いて、パルスレーザー光源による強励起下での Amplified Spontaneous Emission (ASE) に基づく光増幅の基礎研究が進められてきた。最近その実用化を目指して、ポリマー薄膜を DBR 共振器やフォトニック結晶に組み込むことにより、半導体レーザー(LD)を用いたパルス励起によ

るレーザー発振が報告され、コンパクトな有機レーザー光源として注目されている。(3) 我々は π 共役系のオリゴマー結晶やポリマー薄膜が示す誘導共鳴ラマン散乱 (SRRS) 現象を利用することにより、共振器をもたない有機固体レーザー作用が得られることを報告している。この SRRS 現象に基づくラマンレーザーは、励起波長のチューニングにより広波長帯域での光増幅を可能にするが、その実用化にあたっては、励起閾値を低下させて連続光 (CW) 光励起下での発振を実現する必要がある。

2. 研究の目的

π 共役系のポリマー薄膜を微小共振器中に組み込むことにより、ASE の低励起閾値化と高利得化をはかるとともに、SRRS を共振器モードにカップリングさせることにより、CW 励起下でのラマンレーザー発振を実現するため、以下の研究を実施する。

(1) DBR 共振器型レーザー

Distributed Bragg Reflector (DBR) ミラーで π 共役系のポリマー薄膜の活性層をサンドイッチした vertical cavity 型素子を作製し、その光学的バンドギャップに生じる stop band edge や cavity mode を利用して、面発光型のレーザー発振を得る。

(2) フォトニック結晶型レーザー

ナノインプリント法を用いて作製した二次元フォトニック結晶基板上にポリマー薄膜の活性層を形成し、フォトニック結晶の一次回折モードによる端面発光型と二次回折モードによる端面および面発光型のレーザー発振を得る。

(3) SRRS カップリングラマンレーザー

上述の DBR 共振器の発振モードやフォトニック結晶の 1 次、2 次回折モードに SRRS をカップリングさせ、両者の相乗効果によって発振励起閾値を低下させることにより、ラマンレーザー発振を実現する。

3. 研究の方法

(1) DBR 共振器型面発光レーザー素子の作製

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 交互多層膜を用いて、 π 共役系ポリマー薄膜の ASE 波長帯域で反射率が 100% になるよう光学設計し、石英基板上に所望の膜厚の $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 交互多層膜を形成することにより、DBR ミラーを作製する。その上に π 共役系ポリマー薄膜をスピコートし、もう一枚の DBR ミラーを張り合わせて面発光型レーザー素子を作製する。

(2) フォトニック結晶型面発光レーザー素子の作製

π 共役系ポリマー薄膜の ASE 波長帯域で 1 次および 2 次の回折モードが得られ

る一次元および二次元フォトニック結晶を光学設計し、光ナノインプリント用のモールドを作製する。石英基板上にスピコートした UV 硬化性樹脂薄膜を用いて、フォトニック結晶のモールドパターンを UV 照射下で転写する。その上に、 π 共役系ポリマー薄膜をスピコートすることにより、フォトニック結晶型レーザー素子を作製する。

(3) レーザー発振と SRRS 特性の測定

(1), (2) で作製した DBR 共振器型レーザー素子およびフォトニック結晶型レーザー素子のレーザー発振と SRRS 特性を評価する。励起源として YAG/OPO 波長可変パルスレーザーを用いて、素子表面から得られる発光の励起強度と励起波長に対する依存性を測定する。SRRS による発光ピークを DBR 共振器あるいはフォトニック結晶による分布帰還型 (DFB) 共振器の回折モードとカップリングさせることにより、低励起エネルギー閾値で発振する素子構造の最適化を行う。

(4) 電流励起面発光型レーザーへの展開

これまでの成果を電流励起面発光型レーザーへ展開するため、微小共振器構造を組み込んだ発光性の π 共役系ポリマー薄膜を用いて有機発光トランジスタを作製し、バイポーラ電源を用いた交流ゲート電圧印加による電界発光を観測する。

4. 研究成果

(1) DBR 共振器型レーザー

DBR ミラーとして石英基板に $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ をスパッタした交互多層膜を用い、活性媒体にはジスチリルベンゼン色素 (DADSB) をドープした poly(vinyl-pyrrolidone) (PVP) 膜を用いた。DBR ミラーは DADSB の吸収帯域 $\lambda=480$ nm で $>70\%$ の透過率をもつ一方、DADSB の蛍光帯域 $498 < \lambda < 549$ nm では $>99.5\%$ の反射率をもつ。この DBR ミラー上に DADSB/PVP 膜をスピコートした後、もう 1 枚の DBR ミラーでサンドイッチすることにより、面発光型のファブリーペロー (F-P) 共振器を形成した。

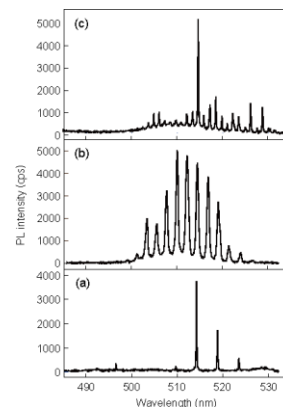


図 1. 膜厚の異なる DADSB/PVP 膜を用いた面発光型レーザーの発光スペクトル

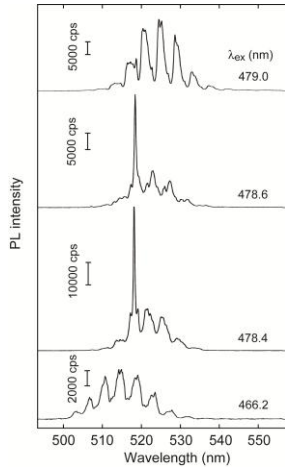


図2 DADSB/PVP膜を用いた面発光型レーザーの λ_{ex} による発光スペクトルの変化

一方のDBRミラーの背面から、スポットサイズ < 1 mm のYAG/OPOレーザーを照射し、もう一方のDBRミラーの背面から放射した発光スペクトルを測定した。図1は、膜厚の異なるDADSB/PVP膜を用いて得られたスペクトルを示す。F-Pモードによる発振ピークが観察され、膜厚が増加するにつれてモード数が増加している。それぞれのモード間隔からキャビティー長(膜厚)を算出すると、(a) 18, (b) 37, (c) 64 μm と見積もられた。次に、励起波長(λ_{ex})を変化させたときの発光スペクトルを図2に示す。 $\lambda_{ex}=466.2$ nm のとき、キャビティー長約 20 μm に対応する発振ピークが現れている。 λ_{ex} を 478.4 nm に増加すると、自己吸収効果によりF-Pモードが長波長側に移動しているが、 $\lambda=518.1$ nm に線幅の狭い強い発光ピークが現れている。このピークは、波長がDADSB分子の伸縮振動によるラマンシフトに一致することから、SRRSによる増幅発光であることが分かる。 λ_{ex} を 478.6 nm にわずかに増加するとこのピーク強度が半減し、さらに λ_{ex} を 479.0 nm にするとほとんど消滅している。このスペクトル変化から、SRRSがF-Pモードに重なったときに両者のカップリングにより発光が増強していると考えられる。このように、DBRミラーを用いたF-P共振器にSRRSをカップリングすることにより、面発光型のポリマラマンレーザー作用を得ることに成功した。

(2) フォトニック結晶型レーザー

電子線リソグラフィ(EBL)と反応性イオンエッチング(RIE)により2次元フォトニック結晶モールドを作製し、光ナノインプリント法により色素ドープポリマー薄膜に共振器構造を転写した。図3挿入図に、作製した2次元フォトニック結晶型モールドの走査型電子顕微鏡像を

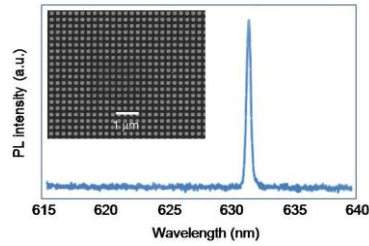


図3. RBドープ膜を用いた2次元フォトニック結晶型面発光レーザーの発振スペクトル

示す。酸化膜付きSi基板に150 nmの正方ドットを300 nmの周期で配列させた正方ドット格子を加工している。ローダミンB(RB)色素を紫外線硬化樹脂に混合した溶液を石英ガラス基板の上にスピコートし、この薄膜上に離型剤を塗布した上記モールドを押し当て、UV光を照射して硬化させた。その後、モールドを剥がすことにより、RB色素ドープ薄膜に2次元フォトニック結晶共振器を組み込んだ。この試料に前面から 60° の入射角度でYAG/OPOレーザーパルスの励起光($\lambda_{ex}=550$ nm)を集光し、基板の垂直前方に放射した発光を測定した結果を図3に示す。波長631 nmに狭線化した単一のピークが見られるため、二次元フォトニック結晶共振器由来の垂直前方への発振が起こったと考えられる。

次にフォトニック結晶の共振モードとSRRSのカップリングによるレーザー発振の増強について検討した。図4に、poly(2,5-bis(octyloxy)-1,4-phenylenevinylene (D00-PPV)をホログラフィ回折格子(格子波数1800/mm)基板上にスピコートした薄膜導波路の発光スペクトルの励起波長依存性の結果を示す。 $\lambda=635$ nm付近にフォトニック結晶共振器の3次の発振モードによる発光ピークが現れている。さらに、 λ_{ex} の増加にともなって、この発振モードとは別の発光ピ

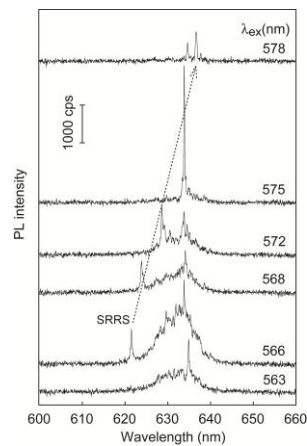


図4 DFB共振器をもつD00-PPV薄膜の λ_{ex} による発光スペクトルの変化

ークが長波長側へシフトしながら現れている。これは、D00-PPV の伸縮振動 (1583 cm^{-1}) による SRRS ピークである。 $\lambda_{\text{ex}} = 566 \sim 572 \text{ nm}$ の励起波長範囲においては、SRRS ピークの強度は 1000 cps 以下でほぼ一定である。しかし、 $\lambda_{\text{ex}} = 575 \text{ nm}$ においては、発振ピークの強度が 3000 cps 以上に著しく増強している。これは、 $\lambda_{\text{ex}} = 575 \text{ nm}$ のとき、シフトした SRRS のピークがちょうどフォトニック結晶の共振器モード ($\lambda = 635 \text{ nm}$) とカップリングしたことを示している。このときの励起閾値は SRRS 単独の閾値よりも低くなっており、SRRS をフォトニック結晶の共振器モードにカップリングさせることにより、低励起閾値、低 ASE ノイズ、高 Q 値の優れた特性をもつポリマーラマンレーザー作用を得ることができる。

以上のような面発光ポリマーレーザーは、半導体レーザーを励起光源として用いることによりコンパクトなマルチカラー光源を簡便に作製することができるので、多数の検体を同時に分析する医療診断用のバイオセンサーなどへの実用化が期待される。

(3) 有機電界発光トランジスタを用いた電流励起レーザーへの展開

これまでの研究成果を今後、電流励起による面発光型ポリマーレーザーへ展開するため、 π 共役系発光性ポリマー薄膜を用いて有機電界効果型発光トランジスタ (OLEFET) を作製し、素子のアンビポーラー特性と交流ゲート電圧駆動における電界発光特性を評価した。液晶性ポリマーとして Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene] (F8T2) を ITO 電極をパターンしたガラス基板上にスピコートした。熱処理を施した後、PMMA 絶縁膜と Au ゲート電極を積層し、図 5 に示すような bottom-contact/top-gate 型 OLEFET を作製した。作製した素子を真空チャンバー内にて電流-電圧特性評価を行った結果、ソース (S) 及びドレイン (D) の電圧がともに負 ($V_b, V_d \leq 0 \text{ V}$) のとき、両極性の動作が確認され、伝達特性からこのときの正

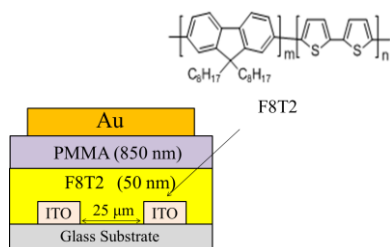


図 5. F8T2 の分子構造と OLEFET の構造模式図

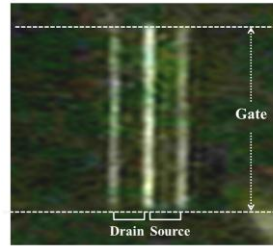


図 6. 交流駆動 ($V_s = V_d = 0 \text{ V}$, $|V_g| = 120 \text{ V}$) による OLEFET 素子からの電界発光像

孔移動度は $3.07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と算出された。また $V_b, V_d \geq 0 \text{ V}$ の場合においても両極性の動作が得られ、電子移動度は $2.54 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と算出された。

次に、ゲート電極に交流電圧を、ソース及びドレイン電極に直流電圧を印加して両極性トランジスタを駆動し、発光測定を行った。まず $V_s, V_d = 0 \text{ V}$ のにおいて、矩形波の交流ゲート電圧の振幅を $0 \sim 120 \text{ V}$ まで変化させた。このとき、図 6 に示すように、ソースとドレイン電極の両端から発光が得られ、発光強度は交流ゲート電圧の振幅及び周波数の増加に伴って強くなった。また、 $V_b = 0 \text{ V}$ のにおいて V_s を負に印加していくにつれて発光強度は増加し、一方 $V_d = 0 \text{ V}$ のにおいて V_b を正に印加していくと発光強度は減少した。

このような印加電圧に依存した発光のメカニズムを解明するため、交流ゲート電圧の波形に対する発光強度の時間応答を測定した。その結果、 $V_s, V_d = 0 \text{ V}$ のとき、 V_g が正の領域では発光が徐々に減衰するのに対して、負の領域では電圧が負に切り替わった瞬間だけ発光が起こっていることが分かった。これは、 V_g が正の領域では電極から電子が注入され、前の半周期で多量に蓄積されていた正孔と再結合するために発光時間が長く、逆に V_g が負の領域では電極から正孔が注入されるが、前の半周期で蓄積された電子の蓄積が少ないため発光時間が短くなったと考えられる。このことは、 V_s を負に印加していくとソース電極両端からの電子の注入量が増加することにより発光のピーク値が増大し、 V_g が負の領域での発光時間が長くなったことから確かめられた。逆に V_b を正に印加していくと、ドレイン電極両端からの電子の注入量が減少し発光のピーク値が減少したと考えられる。また V_s を負に、 V_b を正に同時に印加すると、ソース電極からは電子が、ドレイン電極からは正孔がチャンネル内に注入され、ソース電極近傍まで正孔が輸送されて電子と再結合することにより発光が強まることが明らかになった。

以上のように、液晶性 π 共役ポリマーを用いた top-gate 型の有機トランジスタに交流ゲート電圧駆動法を適用することにより

電界発光を得ることができた。今後、電子注入障壁のチューニングや絶縁膜界面での電子トラップの抑制により電流密度を高めるとともに、前述した共振器構造を導入することにより、電流励起ポリマーレーザーへの展開が期待できる。

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 7 件)

- ① Yusuke Ohtsuka, Atsushi Ishizumi, and Hisao Yanagi, “Light Emitting Field Effect Transistors with π -conjugated Liquid-Crystalline Polymer Driven by AC-Gate Voltages,” *Org. Electron.* **13**(9), 1710-1715 (2012) 査読有.
DOI: 10.1016/j.orgel.2012.05.020
- ② Shunta Imai, Hisao Yanagi, and Shu Hotta, “Ambipolar Field-effect Transistors with Bilayered Thiophene/Phenylene Co-oligomers,” *Org. Electron.* **14**(1), 80-85 (2012) 査読有.
DOI: 10.1016/j.orgel.2012.10.021
- ③ Kazutaka Egami, Tomoya Nakayama, Yuuka Kosaka, Satoshi Tomita, Atsushi Ishizumi, Hisao Yanagi, Kenichi Yamashita, and Kunishige Oe, “Optical Properties of dye-doped polymer films incorporating photonic nanostructures,” *phys. stat. solidi (c)*, **9**(12), 2485-2488 (2012) 査読有.
DOI: 10.1002/pssc.201200225
- ④ Kenichi Yamashita, Hisao Yanagi, and Kunishige Oe, “Array of a dye-doped polymer-based microlaser with multiwavelength emission,” *Opt. Lett.* **36** (10), 1875-1877 (2011) 査読有.
DOI: 10.1364/OL.36.001875
- ⑤ Hisao Yanagi, Hidetaka Miyamoto, Atsushi Ishizumi, Satoshi Tomita, Kenichi Yamashita, and Kunishige Oe, “Surface-emitting dye-doped polymer laser coupled with stimulated resonant Raman scattering,” *Appl. Phys. Lett.* **96** (26), 263304/3 pages (2010) 査読有.
DOI: 10.1063/1.3459967
- ⑥ Kenichi Yamashita, Nobutaka Takeuchi, Kunishige Oe, and , “Simultaneous RGB Lasing from Single-Chip Polymer Device,” *Opt. Lett.* **35** (14), 2451-2453 (2010) 査読有.
DOI: 10.1364/OL.35.002451
- ⑦ T. Morishita, K. Yamashita, H. Yanagi, and K. Oe, “1.3 μm solid-state plastic laser in dye-doped fluorinated-polyimide waveguide,” *Appl. Phys. Express* **3**,

092202/1-3 (2010) 査読有.

DOI: 10.1143/APEX.3.092202

[学会発表] (計 15 件)

- ① Tatsuya Muneishi, Atsushi Ishizumi, and Hisao Yanagi, “Annealing Effect on Light-Emitting FET Characteristics of π -Conjugated Liquid Crystalline Polymer,” 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), March 19, 2013, Fukuoka.
- ② 橋本和昌、柳 久雄、佐々木 史雄、山雄健史、堀田 収、「微細加工した(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー共振器の電界効果型トランジスタ特性」、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2012 年 3 月 28 日、神奈川工科大学.
- ③ 山下兼一、柳 久雄、「光ナノインプリントによる有機薄膜 DFB レーザー」、レーザー学会第 433 回研究会「有機固体レーザー」、2012 年 11 月 9 日、京都工芸繊維大学.
- ④ Kazutaka Egami, Tomoya Nakayama, Yuuka Kosaka, Satoshi Tomita, Atsushi Ishizumi, Hisao Yanagi, Kenichi Yamashita, and Kunishige Oe, “Optical properties of dye-doped polymer films incorporating photonic crystals,” Fifth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA12), June 6, 2012, Nara.
- ⑤ 柳 久雄、「 π 共役オリゴマー・ポリマーの発光増幅機能と有機レーザーへの展望」、学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会 ABC 合同研究会、2012 年 5 月 11 日、東京理科大学.
- ⑥ 江上 一位、小阪 佑香、富田 知志、柳 久雄、山下 兼一、尾江 邦重、「フォトニック結晶を組み込んだ色素ドープポリマー薄膜の光学特性」、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 17 日、早稲田大学.
- ⑦ 大塚雄介、石墨 淳、柳 久雄、「液晶性ポリマーを用いた交流電圧駆動による有機発光トランジスタ」、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15 日、早稲田大学.
- ⑧ 山下兼一、柳 久雄、尾江邦重、「フォトポリマーを母材とした有機色素ドープ DBR レーザアレイの作製」、第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月 30 日、山形大学.
- ⑨ 今井俊太、柳 久雄、山雄健史、堀田 収、「(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーのヘテロ接合膜を用いた両極性有機電界効果型トランジスタ」、第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月 30 日、山形大学.

- ⑩ Tomoya Nakayama, Atsushi Ishizumi, Satoshi Tomita, Hisao Yanagi, Kenichi Yamashita, and Kunishige Oe, "Two-dimensional photonic crystal lasers with dye-doped polymer fabricated by nanoimprint lithography," International Symposium on Molecular Nanotechnology, December 1, 2010, Nara.
- ⑪ Kunishige Oe, Takashi Morishita, Kenichi Yamashita, and Hisao Yanagi, "1.3 μm solid-state dye-doped plastic waveguide Laser," 36th European Conference and Exhibition on Optical Communication (ECOC 2010), September 19-23, 2010, Torino, Italy.
- ⑫ 中山友哉、石墨 淳、富田知志、柳 久雄、山下兼一、尾江邦重、「二次元 DFB 共振器を用いた色素ドープポリマー薄膜の面発光レーザー作用」、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 15 日、長崎大学。
- ⑬ 森下貴史、山下兼一、尾江邦重、柳 久雄、「1.3 μm 色素ドープフッ素化ポリイミド導波炉レーザー」、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010 年 9 月 15 日、長崎大学。
- ⑭ H. Miyamoto, A. Ishizumi, S. Tomita, H. Yanagi, K. Yamashita, and K. Oe, "Surface-Emitting Laser Coupled with Stimulated Resonant Raman Scattering in Dye-doped Polymer Films," International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), July 4-9, 2010, Kyoto.
- ⑮ T. Morishita, K. Yamashita, H. Yanagi, and K. Oe, "Solid-state Dye-doped Plastic Waveguide Laser in Optical Communication Waveband," Photonics North 2010, 1-3 June, 2010, Ontario, Canada.

[図書] (計 2 件)

- ① 柳 久雄、「光ナノ科学への招待」(長谷川靖哉、細川陽一郎、中嶋琢也編著) ケイ・ディー・ネオブック、第 6 章 1-1 「有機 EL と有機発光トランジスタ」、2010、pp.89-91.
- ② 柳久雄
「ひかりエネルギー革命ーグリーンフォトニクスー」(NAIST グリーンフォトニクス研究チーム編著) ケイ・ディー・ネオブック、第 4 章 2 「有機分子を使った発光素子とレーザー」、2012、pp.59-61.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳 久雄 (YANAGI HISAO)
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授
研究者番号：00220179

(2) 研究分担者

山下 兼一 (YAMASHITA KENICHI)
京都工芸繊維大学・大学院工芸科学研究科・助教
研究者番号：00346115

(3) 連携研究者

富田 知志
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教
研究者番号：90360594