

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550208

研究課題名(和文)有機結晶 p n 積層による固体レーザーの創製と発光メカニズムの解明

研究課題名(英文)Development of solid-state lasers fabricated with laminated p- and n-type organic semiconductor crystals, and analysis of their emission mechanism

研究代表者

山雄 健史 (Yamao, 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 1,290,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機半導体で電流注入レーザー発振する素子の実現を目標に、観測システムと素子構造の開発を行った。数100 kHz以上の周波数の交流電圧の下で素子を流れる電流と素子からの発光の時間変化を詳細に観測するシステムを新たに構築した。

素子構造に有機発光電界効果トランジスタを採用し、様々なp型とn型の有機材料を組み合わせる、有機結晶と無機半導体とで積層構造をつくる、などの材料面での工夫と、ゲート絶縁膜に回折格子を構築する、複数のゲート電極を配備する、など構造面での工夫を行った。これにより電流励起で高輝度発光する、もしくはスペクトルが著しく狭線化する素子を実現した。

研究成果の概要(英文)：In the present studies, development of a new observation system and improvement of device structures have been carried out for a future realization of the organic semiconductor devices that indicate current-injected laser oscillations. The constructed system enables elaborated measurements of time variations of both currents flowing in the device and light emissions from that device under application of alternating current voltages having frequencies over 100 kHz.

Organic light-emitting field-effect transistors were chosen for a target device. Bright light emissions or spectrally-narrowed emissions were achieved in the following devices: (i) Both p- and n-type organic materials were used for an emitting layer. (ii) Inorganic semiconductors were combined with organic crystals. (iii) Diffraction gratings were engraved on gate insulator layers. (iv) Dual gate electrodes were incorporated into the devices.

研究分野：化学

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：高性能レーザー 先端電子デバイス 有機半導体 有機結晶 酸化物半導体 駆動方法

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクス分野では、有機固体素子による電流注入レーザー発振が渴望され、その実現に向け国内外で様々な研究が行われてきた。レーザー素子を実現する有機固体発光素子の構造には、二極素子である有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）と、ソース、ドレイン、ゲートの三つの電極をもつ有機発光電界効果トランジスタ（以下、OLEFET）がある。

有機EL素子では、陽極から正孔を、陰極から電子を有機発光層へ注入し、再結合させて発光させる。有機EL素子の基板をへき開して導波路構造にし、電流注入発光のスペクトルの半値全幅（FWHM）が6.5 nmになる狭線化発光を観測した例や、有機半導体層を幾層もの誘電体層の積層構造で挟んだマイクロキャビティ構造をもつ有機EL素子でFWHM~2.0 nmのレーザー発振の報告例があった。

一方、OLEFETでは、ソースドレイン間に一定電圧を印加し、その中間の電圧をゲート電極に加えることで有機半導体層内に電子と正孔が同時に注入され、再結合して発光する。有機結晶に異種類の金属から成るソース／ドレイン電極を採用した素子や、有機半導体発光層に外部光共振器（回折格子）を配備した素子、複数の有機薄膜層を積層した素子など、有機材料や構造を工夫した様々な素子が提案されてきたが、満足できる狭線化発光の実現には至らなかった。

研究代表者は、OLEFETによるレーザー発振の実現が困難であった大きな要因として、素材の性能が低く最適構造が見出されていない、効率的なデバイス駆動方式が見出せない、デバイス設計指針、製造プロセスが確立できていない、の3つを挙げた。これらの問題を解決すべく、以下の要素技術を開発した。

(1) 高品質・高機能な有機結晶の成長

気相法や液相法で、光学レベルで欠陥のない高品質な有機オリゴマー結晶の作製に成功した。結晶内で光の閉じ込めが有効に機能するため結晶端からの発光が支配的となり、光励起下でレーザー発振を実証した。また結晶を用いたデバイスで高い電子およびホール移動度 (~1 cm²/Vs) を実現した。

(2) 斬新なデバイス駆動方式の開発

OLEFETのゲート電極に交流電圧を印加して発光させる斬新な駆動方法（交流ゲート駆動法）を開発した（図1）。交流ゲート駆動法により、従来の直流電圧印加時に比べ、発光効率を1桁以上増大させた。交流周波数の増加に応じて発光効率が向上する。電子注入極にMgAg、ホール注入極に金を用い、矩形波の交流ゲート電圧を用いてTPCOスラブ単結晶から半値全幅（FWHM）が~1.1 nmである狭線化発光を観測した。

(3) 有機結晶によるpn積層構造体からの高輝度発光

OLEFETの発光層として、正孔と電子をそ

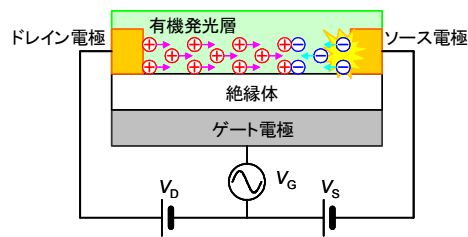


図1 交流ゲート駆動法

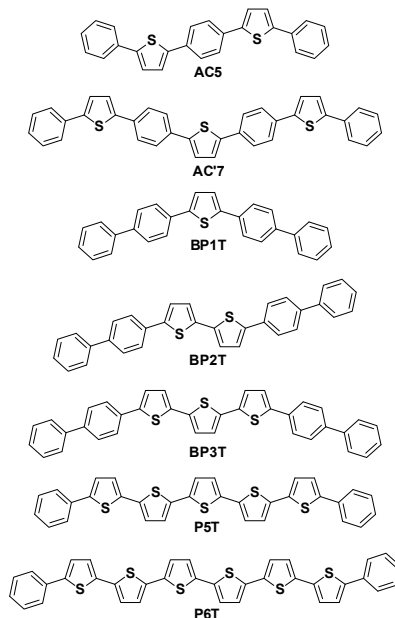


図2 TPCOの例 (p型)

れぞれキャリアとするp型とn型の(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー (TPCO: 図2) の結晶を積層させたデバイスを作製した。交流ゲート駆動法により発光させたpn積層TPCO結晶OLEFETで、p型やn型の単層結晶で作製したデバイスと比較して、一桁以上大きい発光輝度と最大2%の外部量子効率を実現した。

2. 研究の目的

本研究では、上述の要素技術を駆使し、有機固体レーザー素子の実現に向けた最適デバイス構造を追及することを目標に、以下の項目の実施を目的とした。

(1) OLEFETを流れる電流とそれに伴う発光の詳細な時間分解観測システムの構築

素子中のキャリア輸送や発光現象のダイナミクスは、電極材料の選択や素子構造の決定に重要な役割を演じる。

(2) 有機半導体結晶と光共振器の基礎物性評価

有機結晶を用いた素子では、材料本来の性質ばかりでなく、結晶体としての性質も重要である。特に光デバイスにおける最も重要なパラメータは材料の屈折率である。単一材料や複合材料で結晶を成長し、その基礎物性

を評価した。

レーザー素子には、光共振器（回折格子）も不可欠である。高い効率を示す回折格子の作製方法を追及した。

(3) 高輝度・高効率発光素子の作製と評価：

発光層や電極金属、素子構造を工夫し、高輝度発光する素子構造を探索した。

3. 研究の方法

(1) 発光・キャリア輸送時間分解観測システムの構築

研究代表者らが開発した「交流ゲート駆動法（図1参照）」は、発光トランジスタのソースおよびドレイン電極に直流電圧を印加し、ゲート電極に交流電圧を印加して、素子からの発光を効果的に増大させる。これまでは、素子のゲート電極に印加した電圧、素子からの発光、素子を流れる電流を、光電子増倍管と4チャンネルのストレージ型デジタルオシロスコープとを組み合わせたシステムを用いて観測してきた。このシステムでは周波数が数kHzを超えると観測ができなかった。そこで本研究費で購入した「小型・絶縁8ch高速マルチレコーダ」と高速光電子増倍管、光電子増倍管用増幅器を組み合わせ、新たなシステムを構築した。

(2) 基礎物性評価

① ハイブリッド有機半導体結晶の成長

2種類のTPCOから構成されるハイブリッド結晶を成長した。TPCOにはBP1TとBP3Tを選んだ（図2参照）。2種類の気相成長法および1種類の液相成長法を用いて、ハイブリッド結晶を作製した。これらの発光スペクトルや構造解析を実施した。

② 有機半導体結晶の屈折率分散の評価

p型、n型および両極性を示す様々なTPCOの結晶を、液相および気相成長法を駆使して成長した。これらの結晶の中から、2つの結晶端面がお互いに平行面を形成する良質な結晶を選定した。この結晶を光励起で発光させ、上記の平行面に垂直方向に出てくる蛍光スペクトルを詳細に観測した。平行面の効果で、蛍光スペクトルに干渉波が加わる。その波形を詳細に解析して屈折率を決定した。

③ 回折格子の作製

光反応するフォトリソグラフを二本のレーザー光を干渉させて露光することで、深い波型の溝をもつ回折格子を作製した。さらに市販の回折格子の上で高分子膜を蒸着重合し、それを基板上に転写したのもも作製した。

(3) 発光素子の作製と評価

優れた発光および電子物性をもつTPCO材料を用い、以下の様々なタイプの電流励起発光するOLEFETを作製した。

① 積層結晶のpn材料の組合せ、および積層順番の最適化

p型およびn型のTPCO材料の最適な組合せを探るため、複数の材料から各々p型およびn型材料を1種類ずつ選択し、それを順次

真空蒸着して薄膜OLEFETを作製した。

次いで、p型とn型の結晶を積層したものを発光層とするデバイスを作製した。p型およびn型結晶の積層順を変えた素子も作製した。これらの素子では、ソースおよびドレイン電極が、両方の結晶共に配備されたサンドイッチ型の構造をもつ。

② 電極金属の修飾

TPCO結晶に電子および正孔注入電極金属を堆積する前に、TPCO薄膜を結晶上に蒸着し、キャリア注入電極が有機薄膜で修飾されたOLEFETを作製した。キャリア注入や発光の仕方について詳細に調べた。

③ 酸化半導体/有機半導体複合OLEFETの作製

p型とn型のTPCO結晶の積層構造に代え、p型TPCO結晶と、電子を多く含む酸化半導体を積層した素子を作製した。TPCO結晶自身をマスクとして酸化半導体をエッチングして（図3）、理想的な有機/無機ハイブリッド構造を構築した。これを用いて発光トランジスタを作製し、電流励起発光させた。

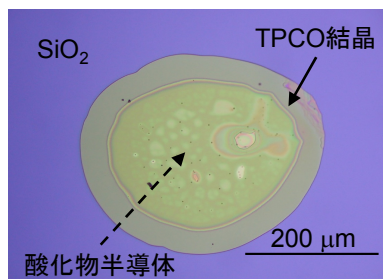


図3 TPCO結晶とエッチングされた酸化半導体

④ 光共振器を備えたデバイスの作製

ゲート絶縁膜上にナノインプリント法で二次元回折格子を作製した。BP1T、BP2T、BP3Tの結晶を、液相成長法を用いて回折格子上に直接成長した。正孔注入電極に金を、電子注入電極にn型有機半導体薄膜を配置してOLEFETを完成した。

⑤ ダブルゲート構造をもつ素子の作製

有機発光層の上面および下面にそれぞれゲート絶縁膜とゲート電極をもつダブルゲートOLEFETを作製した（図4）。この素子は、トップゲートとボトムゲートのOLEFETを併せた構造をもつ。

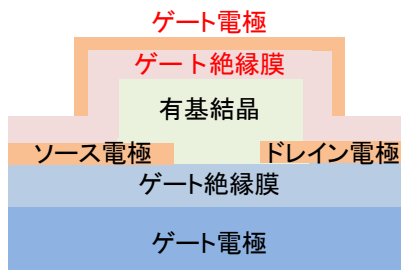


図4 ダブルゲートOLEFET

4. 研究成果

(1) 発光・キャリア輸送時間分解観測システムの構築

新たな観測システムにおいて、観測時間を長くし、積算量を増やすことにより、小さい発光面積の素子に対しても発光位置を正確に捉え、200 kHz までの周波数に対し、素子を流れる（ソースドレイン）電流を、精度よく観測することに成功した。

(2) 基礎物性評価の結果

① ハイブリッド有機半導体結晶の発光

ハイブリッド結晶は、BP1T 単独および BP3T 単独の結晶の中間の発光色を示した。一方で結晶構造や電界効果移動度は BP1T のそれらに近かった。これらの結果は、BP3T 分子がドーパントとして BP1T マトリックス結晶中に分散した構造をもつことを示す。

ハイブリッド TPCO 結晶による発光色の繊細なチューニングの可能性を示した。

② 有機半導体結晶の屈折率分散

図 5 は、様々な TPCO 結晶を調べて得た屈折率分散を示す。これらの値は光共振器の共振器長と共に、レーザー発振波長決定のための重要なパラメーターである。

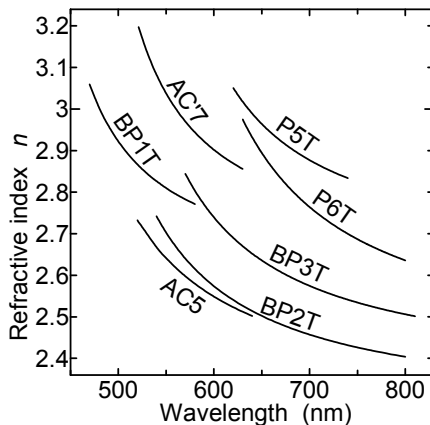


図 5 TPCO 結晶の屈折率分散

③ 回折格子の作製

レーザーの干渉で作製した回折格子の溝は、これまでは約 50 nm 程度の深さしか達成できなかった。今回 100 nm 以上（最大 200 nm 程度）まで深くすることに成功した。市販の回折格子上で高分子膜を転写して作製した回折格子でも、明瞭な周期構造が観測できた（図 6）。

これらの回折格子の上に有機結晶を貼り付けて作った素子を紫外および紫の光で励起すると、半値全幅が 10 nm 以下の狭線化した発光が得られた（図 7）。様々な厚さの結晶を用いた系統的な測定により、有機結晶の厚さと、屈折率、回折格子の周期を用いて狭線化した波長を決める方法を確立しつつある。

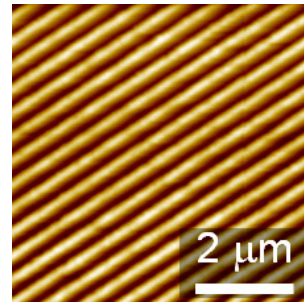


図 6 回折格子の原子間力顕微鏡像

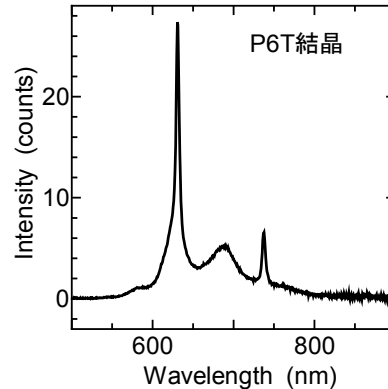


図 7 回折格子上の TPCO (P6T) 結晶からの狭線化発光

(3) 発光素子の特性評価

① 積層 pn 結晶デバイスの特性

積層結晶デバイスは、p 型および n 型の結晶の積層の順番に関係なく、共に発光に有効であることを明らかにした。得たデバイスの発光輝度や外部量子効率の比較から最適な組み合わせを決定するとともに、各々の材料の HOMO や LUMO 準位、金属の Fermi 準位を比較して、その妥当性を確認した。これらの結果は、結晶デバイスへ適応可能な基礎的な知見となる。

② 修飾電極をもつ OLEFET の特性

有機半導体で電極金属を修飾した素子は、正孔と電子のどちらのキャリア注入の効率も上げる働きをすることを見出した。電流励起発光の輝度も向上した。有機薄膜層による金属電極の修飾は、発光デバイス以外の素子にも有効である可能性を見出した。

③ 酸化物半導体 / 有機半導体複合 OLEFET の作製

有機 / 無機ハイブリッド構造 OLEFET を電流励起発光させたスペクトルを図 8 に示す。酸化物半導体を用いることで、従来、交流ゲート電圧を印加しないと発光し難かった TPCO 結晶 OLEFET が、直流電圧の印加のみで発光するようになった。酸化物半導体の導入によるキャリア注入かキャリア・バランスの改善が示唆される。電極金属の工夫により、印加電圧を下げる必要がある。

④ 光共振器を備えたデバイスの作製

二次元回折格子を備えた TPCO 結晶 OLEFET に「交流ゲート駆動法」で電流注入

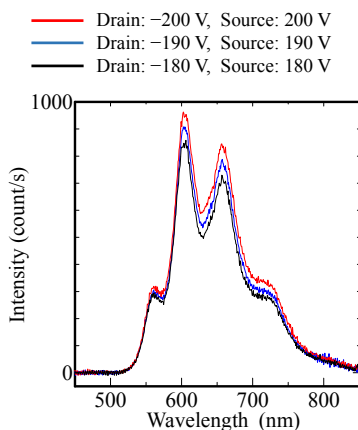


図 8 有機/無機ハイブリッド構造 OLEFET からの電流注入発光スペクトル

を行うと、スペクトル幅が狭くなる狭線化発光を示した。最小で、FWHM~3 nm を実現した。回折格子は光共振器として作用し、レーザー発振の閾値の低減が期待される。

⑤ ダブルゲート構造をもつ素子の特性

ダブルゲート OLEFET の両方のゲート電極を同時に用いた場合、それぞれ片側のゲート電極を用いた場合に比べ、同じ電圧印加条件で約 2 倍のドレイン電流が流れた。さらに両方の電極に同じ交流電圧を印加させながら電流励起発光させたところ、片側しかゲート電極をもたない素子に対し、半分程度のゲート電圧の大きさで発光が観測された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 25 件)

- ① Takenori Kitazawa, Yoshihide Fukaya, Shu Hotta, and Takeshi Yamao, “Light emissions from organic crystal field-effect transistors with dual gate contacts,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 53, No. 5S3, p. 05HB05/4 pages, 2014, DOI: 10.7567/JJAP.53.05HB05
- ② Shohei Higashihara, Keisei Yamada, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, “Light-emitting field-effect transistors combining organic and metal oxide layers with partitioned heterogeneous source and drain electrodes,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 53, No. 5S1, p.05FT01/7 pages, 2014, DOI: 10.7567/JJAP.53.05FT01.
- ③ Yusaku Sakurai, Waka Hayashi, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, “Phase refractive index dispersions of organic oligomer crystals with different molecular alignments,” *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 53, No. 2S, p. 02BB01/6 pages, 2014, DOI: 10.7567/JJAP.53.02BB01.
- ④ Munetaka Maruyama, Takeshi Yamao, Shu Hotta, and Hisao Yanagi, “Hybrid crystals

based on thiophene/phenylene co-oligomers,” *Displays*, 査読有, Vol. 34, No. 5, pp 442–446, 2013, DOI: 10.1016/j.displa.2013.08.010.

- ⑤ Akinori Okada, Yoshitaka Makino, Shu Hotta, and Takeshi Yamao, “Current-injected narrow linewidth emissions from organic-crystal light-emitting transistors having a diffraction grating,” *Physica Status Solidi C*, 査読有, Vol. 9, No. 12, pp. 2545–2548, 2012, DOI: 10.1002/pssc.201200286.
- ⑥ Kentaro Kajiwara, Kohei Terasaki, Takeshi Yamao, and Shu Hotta, “Light-emitting field-effect transistors consisting of bilayer-crystal organic semiconductors,” *Advanced Functional Materials*, 査読有, Vol. 21, No. 15, pp. 2854–2860, 2011, DOI: 10.1002/adfm.201100474.

[学会発表] (計 69 件)

- ① 深谷佳秀, 北澤武範, 山雄健史, 堀田収, “デュアル・ゲート構造を有する有機発光電界効果トランジスタ”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014/3/19, 青山学院大学相模原キャンパス.
- ② Takeshi Yamao and Shu Hotta, “Narrow linewidth emissions from light-emitting transistors combining organic semiconductor crystals and diffraction gratings (招待講演),” 2013 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2013/12/5, Hynes Convention Center, Boston, MA, USA.
- ③ 山田経世, 山雄健史, 堀田収, “金属酸化物半導体層をもつ有機薄膜発光トランジスタ”, 第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013/9/18, 同志社大学京田辺キャンパス.
- ④ 山雄健史, 岡田哲周, 牧野吉剛, 堀田収, “二次元回折格子上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 回応用物理学会学術講演会, 2012/9/12, 愛媛大学城北地区松山大学文京キャンパス.
- ⑤ Yoshihide Fukaya, Atsushi Inoue, Shu Hotta, and Takeshi Yamao, “Organic-crystal light-emitting field-effect transistors exhibiting intense emissions,” The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2012), 2012/9/7, Yasuda Auditorium, Hongo Campus, The University of Tokyo.
- ⑥ 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」, 2011/9/27, 東京理科大学森戸記念館.

〔産業財産権〕

○出願状況（計2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

番号：PCT/JP2013/53682

出願年月日：2013年2月15日

国内外の別：国外

名称：有機太陽電池およびその製造方法

発明者：堀田収、山雄健史、岩本尚樹、大賀健司、中村昌、中川貴雄、荻野賢治

権利者：国立大学法人京都工芸繊維大学

種類：特許

番号：特願 2013-26847

出願年月日：2013年2月14日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山雄 健史 (Takeshi Yamao)

京都工芸繊維大学・工学科学研究科・准教授

研究者番号：10397606

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し