

平成 28 年 5 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390060

研究課題名(和文)電流注入型有機半導体マイクロレーザーの開発

研究課題名(英文)development of current injected organic semiconductor lasers with microcavities

研究代表者

佐々木 史雄 (Sasaki, Fumio)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・上級主任研究員

研究者番号：90222009

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：電流注入型有機半導体レーザーの実現を目指して、結晶性有機半導体材料(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)のダブルヘテロ構造形成とそれによるEL特性向上を進める。単結晶的な有機積層膜を形成するために、無機半導体でも実績のあるスライドボート法を適用し、局所的にでも単結晶的なダブルヘテロ積層構造形成可能な条件を探索する。結晶性積層膜形成条件をレーザー分光により測定・評価し、ダブルヘテロ構造での光励起発振に成功した。また、注入型レーザーに必須なpn接合形成を有機半導体に対するドーピングにより行い、TPCO系有機半導体の蒸着膜での低抵抗化に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to realize current injected organic semiconductor lasers, we develop the formation processes of double-hetero structures and improvements of electro-luminescence properties in thiophene/phenylene co-oligomers (TPCO) crystalline organic semiconductor system. To form the multi-layer structures with organic single crystalline properties, we develop the slide boat method, which is utilized in inorganic semiconductor systems and explore the condition for the single crystalline double-hetero structure formation in TPCO semiconductors. We have evaluated the condition for making the crystalline film formation by using the laser spectroscopy and succeeded the optical pumped lasing in the double-hetero structures. We also adopted the doping technique to form the pn junction of organic semiconductors and succeeded the low resistivity film formation by using the deposition method in TPCO organic semiconductors.

研究分野：有機半導体

キーワード：有機半導体レーザー マイクロキャビティ ダブルヘテロ構造 スライドボート法 (チオフェン/フェニレン)コオリゴマー pnドーピング 有機EL

### 1. 研究開始当初の背景

結晶性有機半導体材料(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)は、室温で高い発光効率を示し、トランジスタ動作や EL の観測など光学特性、伝導特性共に有機半導体として優れた特性を有している。特に、発光トランジスタ(LET)素子では電界効果移動度が  $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  を超え、しかも注入電流増大に伴い発光スペクトルが狭線化しかかる現象や、交流駆動の FET により狭線化した発光も観測されており、レーザー発振の前兆とも言うべき観測が報告されている。さらに FET 素子では大きな電流密度も実現し、半導体レーザーとしての実用水準に近い平方センチメートル当たり 10kA に達したことも報告されている。

これらの優れた特性は、いずれも気相法または液相法により、単結晶を作製した後、基板に貼り付けて素子を作製しており、産業技術として用いるには非常に問題がある。また、上記 LET の場合は動作電圧が 100V 程度とかなりの高電圧下でのみ両極性が得られ、p 型 n 型キャリアをバランスよく注入するにもかなりの工夫が必要である。

一方、主に III-V 族無機半導体からなる半導体レーザーの発展を見ると、いかに良質な半導体結晶薄膜のヘテロ接合を形成するかが大きな課題で有り、未だその学術的・産業的基盤技術は進展を続けている。特に、ヘテロ界面における電子正孔再結合から生じる光とキャリアを効率よく閉じ込めるために、ダブルヘテロ構造、量子井戸構造、さらには量子ドット構造と発展しつつある。有機半導体系においても、ダブルヘテロ構造の有効性が報告されているが、やはり光励起での発振に止まっている。

### 2. 研究の目的

これらこの系の持つ優れた材料特性を保持したまま、半導体レーザー共振器が形成できれば、電流注入発振も十分に起きうる水準になってきたが、キャリアと光閉じ込めの両立や電極周辺のデバイス設計など解決すべき課題は多い。我々は半導体加工プロセスを用いて、直径 1 ミクロン級のマイクロディスクという有機結晶を用いた物としては世界最小水準の微小共振器の作製に成功し、発振閾値をバルク薄膜部の 2% まで低減することを実現してきた。この技術をダブルヘテロ構造(または量子井戸構造)を有した LD 型デバイスに適用するために、まず、積層可能な薄膜結晶作製法の開発を行う。手法としては III-V 族半導体でも実績のある液相エピタキシーによる 3 層構造からなる結晶性薄膜作製を第 1 の目的とする。

また、通常電極となる金属は光吸収が大きく、共振器モードに接する位置にあると発振を阻害することは明らかである。そこで、本研究では近年開発が進みつつある有機半導体に対する直接的ドーピングを行い、電極からの電流注入障壁を下げると同時に、電極口

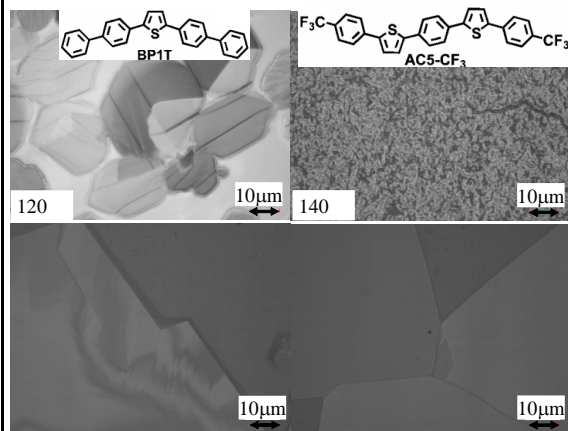


図 1 各作製法による TPCO 系有機半導体の顕微鏡写真

スが無視できる低抵抗な光学的パツファ膜導入を第 2 の目的とする。

### 3. 研究の方法

今までに我々は TPCO 系材料の内、2,5-bis(4-bi-phenyl)thiophene(BP1T)について重点的に研究を進めてきた。BP1T では高温蒸着膜で局所的ではあるが、単結晶的な品質の薄膜が形成できることを示し、これで微小共振器を作製してきた。図 1 にその顕微鏡写真を示す。しかし、この蒸着手法だと BP1T では数十ミクロンの大きさの単結晶的膜が多少の重なりはあるが、離散的に基板上に形成できるが、他の TPCO 系材料だと必ずしもうまくいかないことがわかっている。例えば、図 1 の右上には 1,4-bis{5-[4-(trifluoromethyl)phenyl]thiophen-2-yl}benzene (AC5-CF3)の高温蒸着膜を示しているが、細かな粒界からなる多結晶膜になっていることがわかる。また、BP1T の場合でも単結晶的な膜を得るには非常に平坦性の良好な基板が必要で、Si の熱酸化膜上か、あるいはサイトップ(旭硝子社製のフッ素樹脂)のように高温耐性が有り、かつ平坦性の良好なポリマー膜上でしか良好な膜が形成できなかった。一方、図 1 の下側に示すよう、溶液からのキャスト膜だと比較的平坦な単結晶的な膜が形成でき、しかも基板依存性もさほど無いことがわかってきた。例えば、図 1 下図にあるような平坦な結晶が熱酸化膜やサイトップ上だけでなく、通常のプレパレートや、比較的表面凹凸の激しい ITO 電極上などでも形成できることを確認している。

このように溶液からの成長だと基板との相互作用が比較的小さくなるため平坦かつ良好な結晶性の高い薄膜形成が期待できる。単なるキャスト膜だとダブルヘテロ構造のような積層膜を作るのが困難なので、III-V 族無機半導体材料等で積層膜作製の実績のあるスライドポートを用いた液相エピタキシー法を TPCO 系薄膜に適用し、結晶性積層膜を作製する手法を開発する事を本研究の主目的とした。

#### 4. 研究成果

##### (1) スライドボード装置について

図 2 にスライドボード装置の概要を示す。独立に温度制御可能なるつぼ 3 つを備え、基板温度も独立に制御出来る構造になっている。ルツボ中で融液、または高密度気体となった原料がルツボ下部のスリットから漏れ出し、ポート上に付着する。スリットは放電加工で形状の平坦性を担保し、幅は 50 $\mu\text{m}$  とした。ここの形状が悪いと原料の吹き出しにムラが出来、膜厚ムラなどに繋がることわかった。但し、原料の付着によりスリットが詰まることもあるので、この辺りの構造や機構などは今後改善の余地があることがわかった。

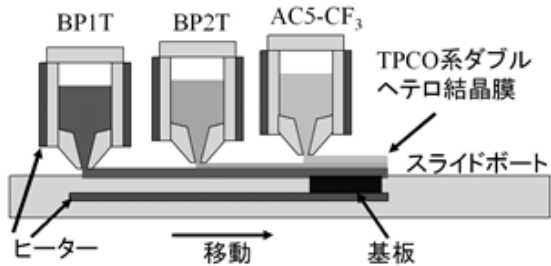


図 2 スライドボード法の概要図

次に、ポートを一定速度でスライドし、ポート上に置いた基板上に薄膜が形成される。今回、基板表面に陽極となる ITO を形成した基板を用いているので、1 つめのつぼに p 型となる BP1T を、2 つめのルツボには i 型となる 5,5'-bis(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene (BP2T), 3 つめには n 型となる AC5-CF<sub>3</sub> を導入した。3 層積層した後に、上部電極として Mg/Ag からなる陰極を蒸着し EL 素子を作製できる。この装置全体をグローブボックス中に設置し、酸素濃度 500ppm 以下の窒素雰囲気中で薄膜成長を行った。スライド速度は 0.1mm/s 程度なので現在作製している 10mm 角程度の素子であれば 100 秒程度で 3 層積層膜が出来る。これは蒸着法などに比べると非常に高速であり、試験研究などで使うには有用な特徴である。スライド速度の可変範囲は 1 桁程度変えても同程度の膜が出来ることは確認しているが、高速スライドに対応するには、原料供給量を多くする必要がある。その場合、成膜時以外の原料ロスやノズル部分のつまりなどの課題を解決する必要はありそうである。

さらに、ダブルヘテロ構造として積層膜を構成するためには i 層となる BP2T が最も光学ギャップが小さい、即ちレーザー発振波長が長い必要がある。同系列の材料である場合、主な吸収帯などの光学特性はさほど変わらないので、長波長側のギャップを持つ材料ほどその発振波長では高屈折率になる。従って、エネルギー的にはキャリア閉じ込めが、光学的には屈折率差による光閉じ込めが機能し、i 層に両者を集中できる。これがダブルヘテロ構造の利点として機能し、広く半導体レー

ザー作製に用いられているのであるが、TPCO 等の有機オリゴマー系の場合、分子長が長くなるほど光学ギャップは長波長シフトするが、同時に融点など熱的特性も高温側にシフトする点に留意する必要がある。表 1 にこの 3 材料の融点を記した。

表 1 各 TPCO 材料の融点

オリゴマー分子	融点
BP1T	334
BP2T	358
AC5-CF <sub>3</sub>	277

ここでは、BP1T 薄膜上に、より高融点の BP2T 薄膜を形成した場合、下地の BP1T 膜が劣化せず、かつ BP2T 膜が良好に形成できるかがポイントとなる。今回用いた各材料の融点を表 1 に記す。これらの成膜と光励起発振特性について次に述べる。

##### (2) スライドボード法によるダブルヘテロ積層膜作製とその光励起発振特性

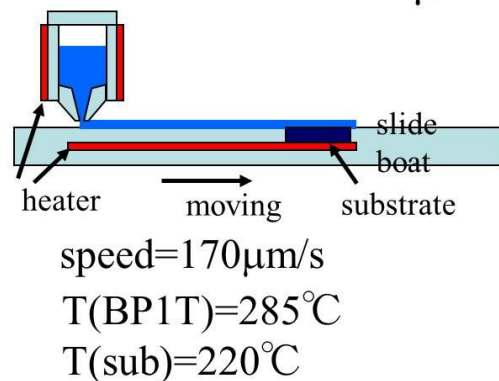
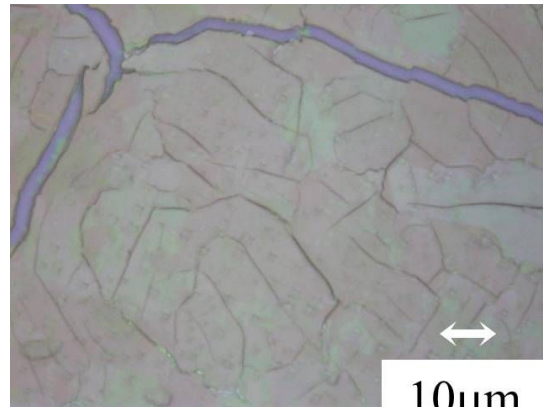


図 3 スライドボード法による BP1T 単層膜作製条件と顕微鏡写真

実際に作製した薄膜の顕微鏡写真と光励起での発振スペクトルを図 3-6 に示した。図 3.4 は BP1T 単層膜の場合、図 5.6 は BP1T/BP2T/AC5-CF<sub>3</sub> のダブルヘテロ積層膜の場合である。光励起には、フェムト秒チタンサファイアレーザーの第 2 高調波(繰り返し 1kHz, パルス幅~200fs、励起エネルギー



3.12eV)を用い、測定は室温、大気中で行った。それぞれルツボの設定温度、基板温度、スライド速度も図中に示してある。図3の顕微鏡写真からわかるよう大小のクラックや、粒状の析出物等も多少見られるが、局所的には数十ミクロン程度の平坦な単結晶的な膜が形成できていることがわかる。この膜を光励起すると図4に示すよう $400\mu\text{Jcm}^{-2}$ 程度の励起密度でスペクトルが狭線化を示し、光増幅が生じていることがわかる。ここで、光増幅ピークの2.38eV(521nm)は、通常のBP1Tの発振ピークである01帯2.67eV(465nm)や02帯2.50eV(495nm)からかなりずれている。今回、原料を東京化成から購入した物を昇華精製しないで使っているため、原料自身にかなり酸化不純物が含まれていることに起因するようである。

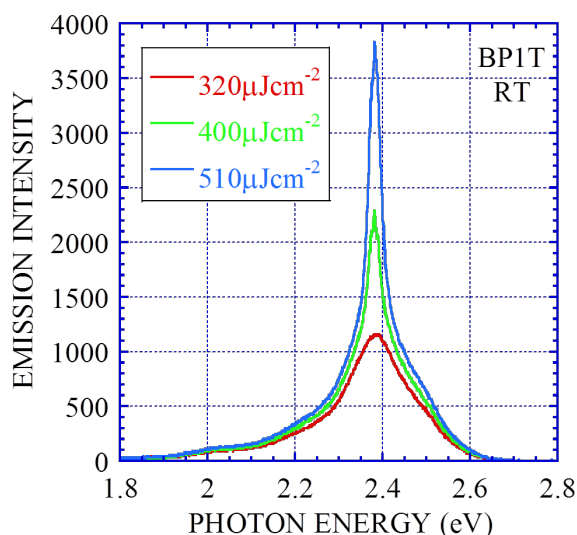
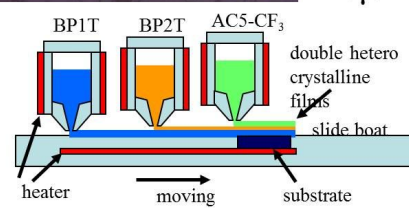
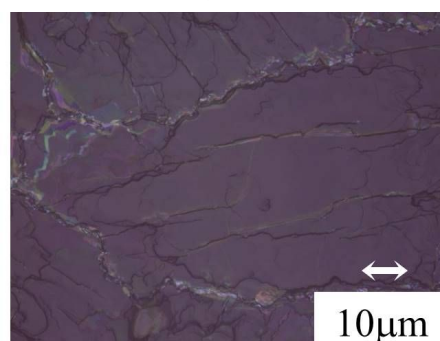


図4 BP1T単層膜の光増幅スペクトル

同様にBP2T, AC5-CF<sub>3</sub>の単層膜でも光励起での増幅が確認できる同様の多結晶状薄膜が得られており、膜自身のモルフォロジーは高温蒸着法に比べ、原料や基板依存性が少ないことも確認済みである。従って、電極として使えるITO基板上へも同程度の結晶性薄膜が形成できることも実証できた。

図5にはBP1T/BP2T/AC5-CF<sub>3</sub>のダブルヘテロ積層膜の場合を示した。顕微鏡写真からわかるよう、数十ミクロンにわたる平坦な単結晶的薄膜形成が出来ており、図3の単層膜とさほど遜色が無いモルフォロジーが得られていることがわかる。図6に示すよう光励起で増幅することも確認できている。この時の光増幅ピークである2.23eV(555nm)はBP2Tの01帯2.36eV(526nm)や02帯の2.19eV(565nm)の何れともずれているが基本的には02帯に相当する物と思われる。同じ原料から作製したBP2T単層膜でも同じエネルギー位置にピークを示したので、BP2Tの原料の違いによるのかもしれない。(ここでBP2Tはシグマアルドリッチから購入した物を使用した。)いずれにせよ、光増幅閾値は $660\mu\text{Jcm}^{-2}$ 程度と多少高めでもまだ改善の余地

はあるが、一応、ダブルヘテロ構造でも光励起発振が確認できる多結晶状の薄膜作製に成功したと言える。



speed=170μm/s

T(BP1T)=260°C, T(BP2T)=350°C

T(AC5-CF<sub>3</sub>)=300°C, T(sub)=240°C

図5 スライドボート法によるBP1T/BP2T/AC5-CF<sub>3</sub>ダブルヘテロ積層膜作製条件と顕微鏡写真

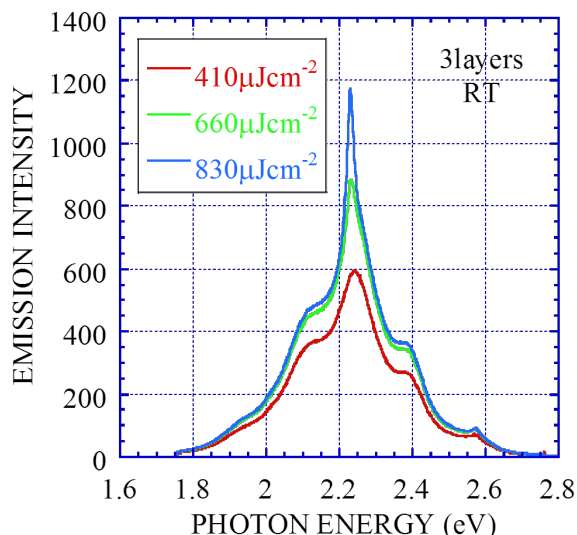
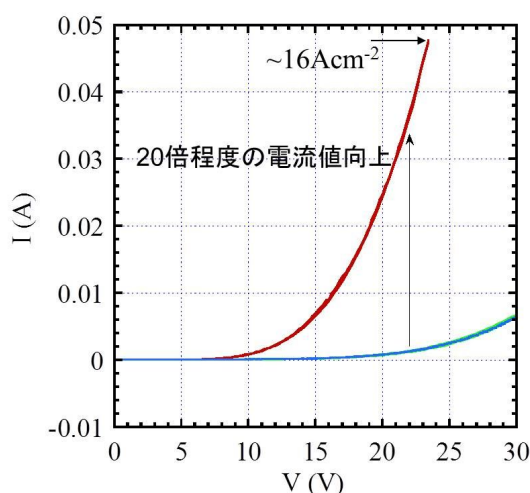


図6 BP1T/BP2T/AC5-CF<sub>3</sub>ダブルヘテロ積層膜の光増幅スペクトル

作製条件を多少変化させ、下地のBP1Tが厚く付くようにするとBP1Tが光励起発振するような膜を作ることも可能である。同様に最上層のAC5-CF<sub>3</sub>が光励起発振する膜も可能であるが、現状膜厚の制御性がまだ十分では無い点や、10mm角基板の中でもそれなりに膜厚ムラが有るので、そのあたりの制御性や一様性を担保するにはまだ、課題が残っている。

(3)EL素子作製

まず TPCO 系有機半導体での p 型、n 型ドーピングの効果が大きいことを示す。ここでは通常の蒸着膜を用いて、近年広く用いられている共蒸着法でのドーピングを行った。陽極となる ITO 基板の上に  $\text{MoO}_3$  を 2% ドーピングした p 型 BP1T を 50nm 蒸着後、BP1T のみ、 $\text{AC5-CF}_3$  のみの蒸着膜をそれぞれ 150nm 蒸着後、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  を 2% ドーピングした n 型  $\text{AC5-CF}_3$  を 50nm 積層した。最後に Mg/Ag を蒸着し陰極として用いた。比較のため、ノンドープの BP1T と  $\text{AC5-CF}_3$  それぞれ 200nm 蒸着した積層膜と EL 特性を比較した。その I-V 特性を図 7 に示す。



p-BP1T= $\text{MoO}_3$ -2% doping  
n- $\text{AC5-CF}_3$ = $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -2% doping  
ITO/p-BP1T(50nm)/BP1T(150nm)  
 $\text{AC5-CF}_3$ (150nm)/n- $\text{AC5-CF}_3$ (50nm)/Mg/Ag  
ITO/BP1T(200nm)/  
 $\text{AC5-CF}_3$ (200nm)/Mg/Ag

図 7 TPCO 系 EL 素子の I-V 特性

図からわかるよう、およそ 20 倍程度の電流値の向上が得られた。この時、EL 発光強度も電流値の増大に伴って増大するが、およそ 5 倍程度の増大にとどまった。単なる pn 接合なので、キャリア閉じ込め効果が少なく、電流値ほどの増大が EL 強度では得られないことも判明した。

また、スライドボード法で作製したダブルヘテロ積層膜での EL 素子についても何枚か試作したが、リークのある素子しか現状得られていない。図 8 左に示すよう、スライドボード法で作製した積層膜だけだと素子がリークして測定できなかった。膜中クラックやピンホールが多いためと思われるが、それを確認するために、図 8 右に示すよう、最下部と最上部に蒸着膜を導入した。その結果リークは無くなったが、逆に電流密度は非常に小さく、通常の蒸着膜で作製した素子に比べ 1/1000 程度の値で、かつ不安定であった。即ち、クラックやピンホール中の蒸着膜部分のみ、電流が流れていると考え、クラック・ピンホールの面積は素子全体のおよそ

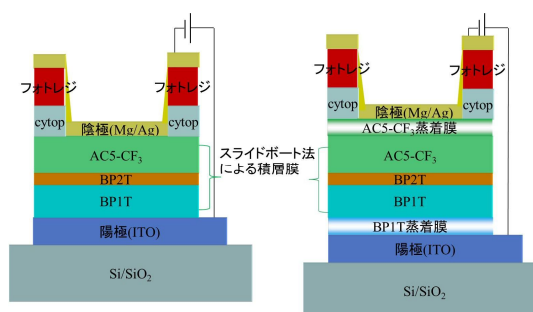


図 8 スライドボード法により作製した EL 素子構造

1/1000 程度であると考えられる。試作した EL 素子の面積がおよそ  $3 \times 10^{-3} \text{cm}^2$  程度なので、この 1/1000 程度の面積の素子が出来れば、クラック・ピンホール部分の無い EL 素子が作製できる可能性が高い。直径 10 ミクロン程度のマイクロディスクで EL 素子ができれば、ほぼそれに対応できるので、リークのない素子が形成できる可能性がある。しかしながら、現状そちらもパターニングやその電極形成時のプロセス段階で有機膜の剥がれ等の課題があり、10 ミクロン級サイズの EL 素子形成には至っていない。

膜中のクラックやピンホールの低減、及び共振器形成プロセスの改善、スライドボード法でのドーピング層形成などが今後の課題としてあげられるが、本研究により光励起発振可能な結晶性有機ダブルヘテロ構造が実現できた事は、今後に繋がる成果であると思われる。

## 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 15 件)

1. 佐々木史雄、望月博孝、周 英、園田与理子、阿澄玲子, Optical pumped lasing in solution processed perovskite semiconducting materials: Self-assembled microdisk lasing, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 55, pp. 04ES02-1-5, 2016, <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.04ES02>
2. 土器屋翔平、佐々木史雄、堀田収、柳久雄, Improved electroluminescence with reversed bilayers of thiophene/phenylene co-oligomer derivatives, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 55, pp.03DC13-1-5, 2016, <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.03DC13>
3. 田中庸介、後藤要、山下兼一、山雄健史、堀田収、佐々木史雄、柳久雄, Vertical cavity lasing from melt-grown crystals of cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer, APPLIED PHYSICS LETTERS, 107, pp.163303-1-5, 2015, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4934588>
4. 佐々木史雄、川口喜三、望月博孝、原市

- 聡、石塚知明、大塚照久、富江敏尚、渡辺秀治、下位幸弘、山雄健史、堀田収、Effects of pn Doping in Thiophene/Phenylene Co-oligomers Thin Films, MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS, 620, pp.153-158, 2015, <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2015.1095439>
5. 田中庸介、後藤要、山下兼一、山雄健史、堀田収、佐々木史雄、柳久雄、熔融成長TPCO 結晶を用いたマイクロキャビティからのレーザー発振、レーザー学会第486回研究会報告「有機固体レーザー」、RTM-15-73, pp.7-11、2015
  6. 佐々木史雄、周英、園田与理子、阿澄玲子、望月博孝、Nguyen Van Cao、柳久雄、ペロブスカイト系半導体における光励起レーザー発振：自己形成微小共振器、レーザー学会第486回研究会報告「有機固体レーザー」、RTM-15-72, pp.1-5、2015
  7. 佐々木史雄他、レーザー学会第468回研究会報告「有機固体レーザー」、RTM-14-48, pp.3-6、2014
  8. 柳久雄他、Optically pumped lasing from single-crystal cavity of p-phenylene oligomer, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 5, pp.045013-1-4, 2014, <http://dx.doi.org/10.1088/2043-6262/5/4/045013>
  9. 望月博孝他、Large gain for crystalline thin films of thiophene/phenylene co-oligomer by photo-pumping with femtosecond laser pulses, JOURNAL OF LUMINESCENCE, 155, pp.338-342, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.06.049>
  10. 望月博孝他、Crystallization of thiophene/phenylene co-oligomers by dropping of their solutions into poor solvents, THIN SOLID FILMS, 554, pp.89-94, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.024>
  11. 佐々木史雄他、Processing condition dependence of time-resolved photoluminescence in thiophene/phenylene co-oligomer microcavities, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 53, pp.01AD07-1-4, 2013, <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.01AD07>
  12. 佐々木史雄他、(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーを用いた有機 EL 素子の改善、レーザー学会第447回研究会報告「有機固体レーザー」、RTM-13-36, pp.13-16、2013
  13. 阪東一毅他、Fabry-Perot modes and optical waveguide effects in individual thiophene/phenylene co-oligomer nanoneedle crystals, APPLIED PHYSICS LETTERS, 103, pp.023304-1-4, 2013, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4813554>
  1. 土器屋翔平他、蒸着膜転写法によるシアノ基置換TPCO誘導体多結晶膜からの発光増幅特性、応用物理学会、2016/03/20
  2. 鳥井一輝他、エピタキシャル成長させたTPCO 単一ニードル結晶からの光励起レーザー発振、応用物理学会、2016/03/20
  3. 佐々木史雄他、ホルムアミジニウム系ペロブスカイト半導体の光励起レーザー発振、応用物理学会、2016/03/20
  4. 佐々木史雄他、Optically Pumped Lasing of Perovskite Semiconducting materials: Solution Processed Microcavity, Green Photonics Workshop on Exciton-Polaritons and their laser applications, 2015/10/2
  5. 佐々木史雄他、Optical Pumped Lasing in Solution Processed Perovskite Semiconducting Materials: Self Assembled Microdisk Lasing, SSDM2015, 2015/09/29
  6. 佐々木史雄他、ペロブスカイト系有機半導体の光励起レーザー発振：溶液プロセスによるファブリペロー微小共振器形成、応用物理学会、2015/09/14
  7. 佐々木史雄他、スライドポート法によるダブルヘテロ構造有機結晶薄膜作製、応用物理学会、2015/03/12
  8. 佐々木史雄他、Effects of pn Doping in Thiophene/Phenylene Co-oligomers Thin Films, KJF-ICOMEF、2014/09/22
  9. 柳久雄他、p-sexiphenyl 単結晶キャビティの光励起レーザー発振、応用物理学会、2014/09/19
  10. 佐々木史雄他、スライドポート法による融液からの有機結晶薄膜作製、応用物理学会、2014/09/19
  11. 佐々木史雄他、有機結晶からなるマイクロディスク共振器のパーセル効果、応用物理学会、2014/03/18
  12. 石塚知明他、TPCO の価電子帯上端構造のEUPS測定とDFT計算スペクトルとの比較、応用物理学会、2014/03/18
  13. 佐々木史雄他、(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーからなるダブルヘテロ構造有機発光素子、応用物理学会、2013/09/18
  14. 望月博孝他、Preparation of Thiophen/Phenylene Co-Oligomer Crystals from Dropping of Their Solution into Poor Solvents, I C C G E 1 7、2013/08/11

〔その他〕  
ホームページ等  
<https://unit.aist.go.jp/esprit/group/opsd.html>

6. 研究組織  
(1)研究代表者  
佐々木史雄 (SASAKI, Fumio)  
産業技術総合研究所電子光技術研究部門  
上級主任研究員  
研究者番号：90222009

〔学会発表〕(計30件)