

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600079

研究課題名(和文) レーザー発振を目指した発光トランジスタと光共振器の融合

研究課題名(英文) Light-emitting organic single-crystal transistors with a grating resonator

研究代表者

竹延 大志 (Takenobu, Taishi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：70343035

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機材料は優れた発光特性を有しており、有機ELは既に実用段階にある。また、光照射によりレーザー発振することも知られており、次の目標として有機材料を用いたレーザー素子実現が期待されている。本研究課題は、有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタとグレーティング構造を組み合わせ、共振器構造を有する発光トランジスタ作製を試みた。ナノインプリント法を用いた有機単結晶加工技術を開発し、発光トランジスタの発光スペクトル制御に成功した。本技術は、今後の有機材料を用いたレーザー素子実現における基盤技術となる。

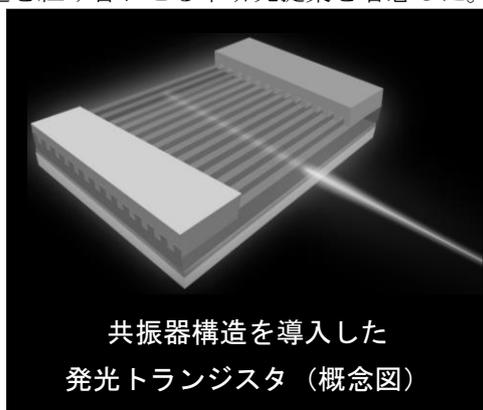
研究成果の概要(英文)：It is already known that, as proven by commercially available organic light-emitting diodes, organic materials are nice lasing medium under photo-excitation and the electrically driven organic lasers are important next research target. Here, we try to combine organic single-crystal light-emitting transistors with one dimensional grating resonators. For this purpose, we firstly developed the fabrication method based on nano-imprinting lithography technique to introduce 100-nm scale one dimensional grating structure into organic single crystals. And, finally, we have successfully combined them and controlled the optical properties of light-emitting transistors, which is very important milestone for future lasing devices.

研究分野：デバイス物理

キーワード：有機レーザー

1. 研究開始当初の背景

有機材料は極めて多彩な発光色・優れた発光効率・液相法による成膜性が共存する稀有な材料であり、様々な発光素子への利用が可能である。特に、表示素子・通信技術などの分野ではレーザー光の多色化が強く求められており、適用材料が限定された無機材料ではなく、無限に近い種類を有する有機材料を用いたレーザー素子実現に大きな期待が寄せられている。しかしながら、有機 EL 素子にはレーザー発振に不可欠な大電流密度と高効率発光の両立が困難であり、電流励起レーザー発振は未だ実現していない。応募者は、有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタ作製に世界で初めて成功し(Adv. Funct. Mater. 2007)、その後も素子特性を大幅に向上させ(Phys. Rev. Lett. 2008, Adv. Funct. Mater. 2009, Adv. Mater. 2011, Sci. Rep. 2012)、近年では有機 EL の限界を数桁上回る大電流密度と高効率発光の両立に成功した(Adv. Mater. 2012)。一方で、大電流密度下での詳細な発光特性解明から数 kA/cm^2 以上の高電流密度下における発光効率の減少が明らかとなった。つまり、光共振器を用いたレーザー発振しきい値の大幅な低減が電流励起レーザー発振実現の最後のピースである事を見出し(Adv. Mater. 2012)、単結晶両極性発光トランジスタに光共振器構造を組み合わせる本研究提案を着想した。



2. 研究の目的

本研究の目的は、応募者が技術と知見を蓄積してきた『有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタ(Sci. Rep. 2012, Adv. Mater. 2012, Adv. Mater. 2011, Adv. Mater. 2009)』への光共振器構造導入による、レーザー発振しきい値の大幅な低減と電流励起レーザー発振の実現である。

応募者は、有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタを用いて極めて大きな電流密度($> 100 \text{ kA/cm}^2$)を実現し、電流励起レーザー発振の可能性を見出した。本研究は、応募者にノウハウが蓄積された絶好の機会を逸することなく、共振器構造導入によりレーザー発振しきい値を大幅に軽減し、世界に先駆けて有機材料を用いたレーザー発振素子作製技術の基盤を構築する。

3. 研究の方法

本研究の目的は、応募者が技術と知見を蓄積してきた『有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタ』への共振器構造導入によるレーザー発振しきい値の大幅な低減と電流励起レーザー発振の実現である。そのため、共振器構造の作製技術および発光トランジスタへの共振器構造実装技術を確認する必要がある。具体的な研究項目としては、以下の三つがあげられる。

- ① 共振器構造作製技術
- ② 共振器構造実装技術
- ③ 共振器構造を有する発光トランジスタの発光特性評価

平成 26 年度は①共振器構造作製技術および②共振器構造実装技術の構築を行った。また、平成 27 年には、①②に加え、③共振器構造を有する発光トランジスタの発光特性評価を行った。

4. 研究成果

平成 26 年度

① 共振器構造作製技術

2 種類の共振器構造を試みた。1 つには有機単結晶の端面を用いたファブリペロ共振器を利用した。さらに、ナノインプリント法を用いたナノメートルスケールでの有機単結晶加工技術を確認し、単結晶表面に作製したグレーティング構造を共振器として用いた。つまり、どちらの場合でも、有機単結晶自体を共振器として利用した。

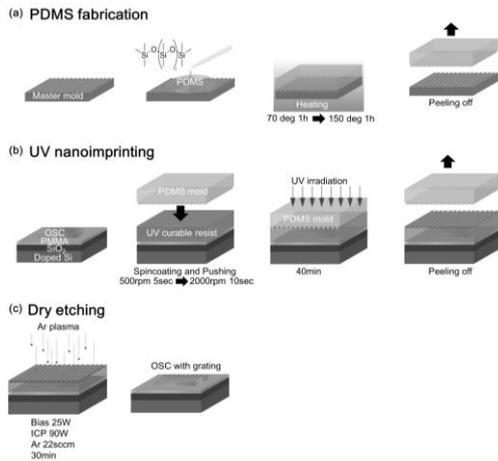
(i) 有機単結晶の端面を用いたファブリペロ共振器

有機材料は比較的低温(数百度)での単結晶成長が可能であり、一部の材料では平行な結晶端面によるファブリペロ共振が実現することが知られている。特に、代表者が大密度電流と高効率発光を実現してきた材料(5,5'-bis(4-biphenyl)-2,2':5',2'-terthiophene, BP3T)においてもファブリペロ共振が実現することが知られており、このような自然成長した共振器を利用した。具体的には、結晶成長条件(温度・キャリアガス流量・キャリアガス圧力・成長時間)の徹底的な最適化と、高分解な発光スペクトル測定・解析結果のフィードバックにより、高い Q 値を有するファブリペロ共振が観測され、確かに発光トランジスタと共振器構造の結合が確認された。ただし、このような共振器は作製が比較的容易であるが、共振器長が $100 \mu\text{m}$ 前後と発光波長に比べ非常に大きく、単一モードでのレーザー発振は期待できない。

(ii) グレーティング構造を用いた単結晶共振器

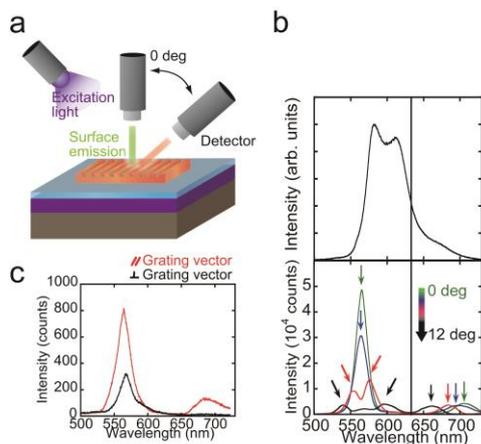
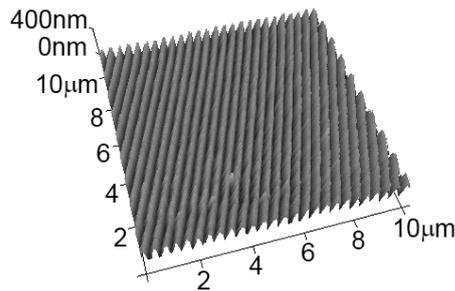
ナノインプリント法を用いた微細加工技術を有機単結晶に導入した。具体的な加工方法を図にまとめた。大きく 3 工程に分かれており、電子線リソグラフィ技術でシリコン

基板上に作製したグレーティング構造を、第1段階としてPDMSへ転写し、第2段階として有機単結晶(OSC)上に製膜したUV硬化樹脂に転写する。最終的には、UV硬化樹脂をドライエッチングすることにより有機単結晶表面全体にピッチ数百ナノメートルの微細なグレーティング構造を導入した。



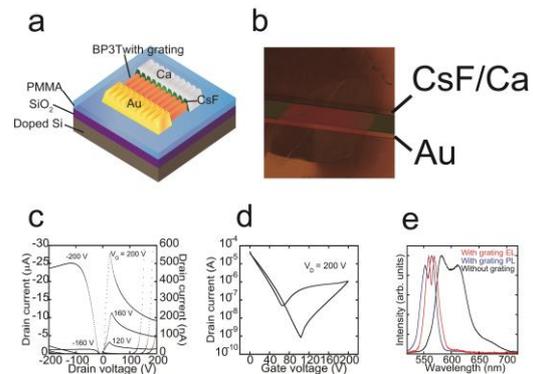
有機単結晶 (OSC) の加工プロセス

結果、下図のような数百ナノメートルスケールのグレーティング構造の導入に成功した。



得られたグレーティング構造に光学特性を明らかにするため、上図に示すように精密な角度依存性を調べた結果、加工を施した基板は確かにグレーティングとして機能しており、構造の最適化により単一モードの共振器構造として機能することも明らかとなった。

また、予定を前倒して、グレーティング構造を導入した発光トランジスタ作製を平成26年度中に行い、発光スペクトルが制御された両極性発光トランジスタの作製にも成功した。



上図 a に素子の模式図を、b に素子の写真を示す。上図 c および d はトランジスタ特性であり、確かに両極性トランジスタとして駆動していることがわかる。さらに、光励起および電流励起発光も確認され、通常の発光スペクトルとは異なる、グレーティング構造により制御された発光が観測された。これらは、将来のレーザー素子実現に向けた極めて重要な基盤技術である。

平成27年度

本研究の目的は、応募者が技術と知見を蓄積してきた『有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタ』への光共振器構造導入による、電流励起レーザー発振実現への基盤構築である。既に、当初の目的であった (i) 共振器構造作製技術の確立、(ii) 単結晶両極性トランジスタへの共振器構造実装技術の確立、(iii) これらの光学的な評価、(iv) これらを用いた大電流密度の実現、などの研究項目は初年度に達成した。そこで、平成27年度は、これらの研究項目をさらに推進させるだけでなく、より加工性の優れた高分子薄膜に対しても同様の研究を進め大きな成果をあげた。以下、項目ごとに詳細を示す。

(i) 共振器構造作製技術：ナノメートルスケールのグレーティング構造を有した基板に有機高分子と電解質を用いた発光素子である Light-Emitting Electrochemical Cell (LEC) を作製し、高分子発光素子へのピッチ数百ナノメートルの微細なグレーティング構造を導入に成功した。

(ii) 共振器構造実装技術：上記素子構造は、同時に実装の成功も意味する。

(iii) 発光特性評価：グレーティング構造を導入による発光スペクトルの変化が観測された。

(iv) 追加項目：昨年度中に当初の目的を概ね達成したため、LECの高性能化にも挑戦した。具体的には、パルス駆動と低温駆動の組み合わせにより $1\text{kA}/\text{cm}^2$ を大きく超える大電流密度を実現した。加えて、ナノ秒電圧パ

ルスを用いたナノ秒パルス駆動にも挑戦し、1重項励起子の消光を大幅に抑えた大電流密度素子駆動にも成功した。

上記は、現状では予備的な結果ではあるが、今後の大きな展開が期待される。現段階では論文作成に至っていないが、学会においては多くの発表機会を得、電解質を用いた機能性素子や印刷法を用いたフレキシブル・ストレッチャブルエレクトロニクスへと発展可能な研究の一環として様々な場で発表を行った。

加えて、有機単結晶に関してはレーザー発振を妨げる要因に関しての考察を進めた。具体的には、熱・ポーラロン・励起子間相互作用などが原因として挙げられているが、これらを同一材料にて系統的に明らかにし、本質的な問題を炙り出した。こちらも予備的な結果にとどまるが、ポーラロンの影響は大きくなく、熱及び励起子間相互作用が主たる原因である可能性を示唆する結果を得た。これらは、将来のレーザー素子実現に向けた極めて重要な基盤技術である。

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 1 件)

1. “Ambipolar light-emitting organic single-crystal transistors with a grating resonator”, K. Maruyama, K. Sawabe, T. Sakanoue, J. Li, W. Takahashi, S. Hotta, Y. Iwasa, T. Takenobu, Scientific Reports 2015, 5, 10221 (査読あり) DOI: 10.1038/srep10221.

[学会発表] (計 13 件)

以下は代表者および連携研究者による招待講演のみを示す。これら以外に、研究協力者による一般公演は30件以上行った。

1. 竹延大志, 電解質を用いた新しい機能性素子, 第53回高分子学会関東支部茨城地区活動講演会, 2015/12/1, 筑波大学 (茨城県・つくば市)
2. 竹延大志, 電解質を用いた新しい機能性素子, 日本化学会中国四国支部大会, 2015/11/14, 岡山大学 津島キャンパス (岡山県・岡山市)
3. 竹延大志, 電解質を用いた新しい機能性素子, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/13, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)
4. T. Sakanoue, T. Takenobu, High performance organic light-emitting devices based on light-emitting polymers and ionic liquids, IMID 2015, 2015/8/20, Daegu (Korea)
5. 竹延大志, 電解質を用いた新しい機能性素子, 日本化学会「低次元系光機能材料研

究会」第4回研究講演会, 2015/5/29, 化学会館 (東京都・千代田区)

6. T. Takenobu, Extremely high current density in organic light-emitting devices, EMRS2015, 2015/5/14, Lille (France)
7. T. Takenobu, Flexible and stretchable transistors based on nano materials, 2014 IWFPE, 2014/11/6, Jeonju (Korea)
8. T. Takenobu, Ion-based flexible and printed devices, 2014 IWFPE, 2014/11/5, Jeonju (Korea)
9. 竹延大志, プリンテッドエレクトロニクス, 早稲田大学各務記念材料技術研究所オープンセミナー, 2014/10/29, 早稲田大学 西早稲田キャンパス (東京都・新宿区)
10. T. Takenobu, Ion-driven organic and TMDC devices, FET2014, 2014/10/19, Mitsui Garden hotel (Chiba・Kashiwa)
11. T. Takenobu, Organic light-emitting transistor, IFSOE 2014, 2014/9/24, Moscow (Russia)
12. 竹延大志, 大面積原子層薄膜を用いた新機能素子, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014/9/18, 北海道大学 札幌キャンパス (北海道・札幌市)
13. T. Takenobu, Extremely high current density in organic light-emitting devices, NIMS Conference 2014, 2014/7/2, Tsukuba International Congress Center EPOCHAL TSUKUBA (Ibaragi・Tsukuba)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹延 大志 (Takenobu Taishi)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号: 70343035

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

坂上 知 (Sakanoue Tomo)
早稲田大学・理工学術院・研究院准教授
研究者番号: 60615681