

研究分担者 堀田 収
 大学院 工学科学研究科
 高分子機能工学部門 教授

1. はじめに

近年、ペンタセンやルブレン等の天然物縮合多環炭化水素あるいはオリゴチオフェンや、オリゴフェニレン等の直鎖分子等、オリゴマー系有機半導体の物性が活発に研究されている。我々はこれらの化合物をモデルに、(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー (TPCO) と呼ぶ、分子サイズと形状を精密制御した一連の次世代共役オリゴマー材料を新規に開発しつつある (図 1)。これらの材料はユニークな構造をもち¹⁾、興味深い光電子物性を示す²⁾。このことは結晶底面に対する分子 (即ち、遷移電気双極子モーメント) の直立として理解できる¹⁾。

TPCO は、耐熱性、耐酸化性等の環境安定性を備えたロバスト (強靱) な材料であり、半導体プロセスに耐える。この特徴を生かして、マイクロリングレーザー^{3,4)}を作製し所望の特性を得た。ここでは、従来の液相および気相結晶成長法を改良した新たな結晶成長法^{5,6)}によって得た TPCO 材料の単結晶薄膜について、最近見出した特異な光学的性質を報告する。

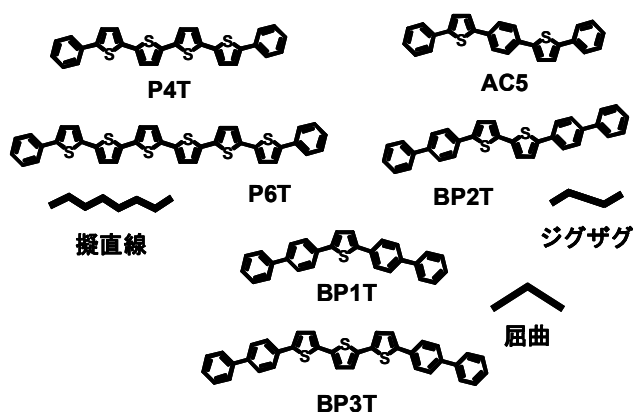


図 1 いくつかの TPCO と分子形状

2. 実験

山雄らは液相における高品質単結晶薄膜作製法を新規に開発した⁵⁾。単結晶薄膜は六角形等の明瞭な幾何形状をもち、高品質で欠陥が少ない。この結晶を用いて (異方) 屈折率等の光学定数を決定し⁷⁾、トランジスタ等のデバイス応用を研究している^{5,6)}。TPCO 結晶は光励起すると端面のみが強く発光し、結晶内部からの発光は全く観察されない (図 2 挿入図参照)。

図 2 に、AC5 結晶 (図 1 参照) をレーザー光励起して得たレーザー発振スペクトルを示す。540, 544 および 546 nm 付近に結晶両端面を共振器とした、縦多モードに由来するレーザー発振に基づく発光スペクトルが明瞭に観察される。539~547 nm の波長帯における等間隔のモード群の FWHM は約 20 pm であった。モード間隔から屈折率を計算し、吸収端より長波長側で 4.0 と有機高分子物質として格段に高い値を記録した⁸⁾。Q ファクターも 24500 と極めて高い⁸⁾。

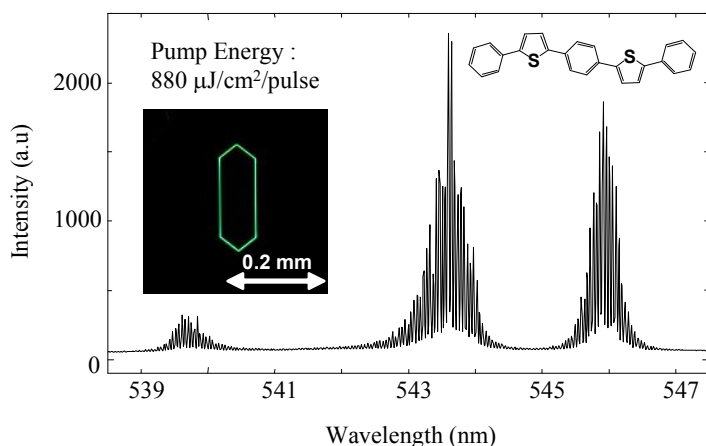


図 2 AC5 単結晶薄膜からのレーザー発振スペクトル⁸⁾。
挿入図は単結晶薄膜の顕微蛍光像。(スペクトルは、別の結晶に関して測定した。)

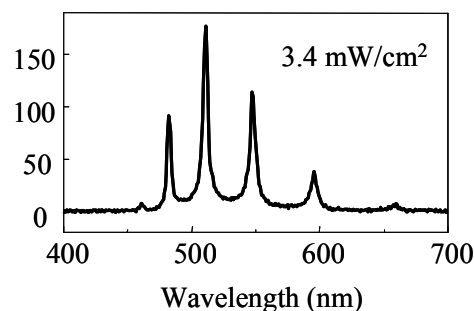


図 3 端面からの狭線化スペクトル⁹⁾
(励起強度: 3.4 mW/cm²)。

さらに、AC5 結晶端面を水銀ランプでスポット光励起し、 $\sim 90 \text{ mW/cm}^2$ あるいはそれ以下の弱い励起強度で、482 nm, 510 および 547 nm の位置に狭線化し (FWHM: $\sim 4 \text{ nm}$) c -軸に強く偏光した強い発光線を観測した⁹⁾。このうち、547 nm の発光線は、上記のレーザー発振と関係があるものと考えられる。図 3 に励起強度が 3.4 mW/cm^2 の場合の狭線化スペクトルを示す。この励起強度は、用いた装置で制御し得る最低限のエネルギーであり、事実上、無閾値狭線化発光といえる。

特徴的な狭線化あるいはレーザー発振を示すスペクトル線は共に c -軸に強く偏光し、偏光比は 500 を超える¹⁰⁾。この光は結晶内を導波し、上述した高い屈折率および Q ファクターを与える。このため高い光閉じ込めが期待でき、レーザー媒質として最適である。図 2 に示した結晶端面のみからの発光は、このことを裏付ける。なお、導波光は励起子に由来する発光と考えられる。詳細は、文献を参照されたい^{11,12)}。

3. 研究の意義と将来展望

以上のように、TPCO はレーザー材料として高いパフォーマンスをもつ有機半導体であることを示した。チオフェンとフェニレン (ベンゼン) との組合せによって様々な分子形状をもつ多様な分子が設計できる (図 1 参照) ことも、TPCO 材料の強みである。また、分子末端を色々に化学修飾することによって p 型および n 型の半導体に随意に作り分けることも容易である¹³⁾。さらには、結晶や配向薄膜において高い移動度を確認しており⁵⁾、発光トランジスタに応用して効率の良い発光を観測している^{14,15)}。このように、電子材料として高いポテンシャルをもち、応用展開の可能性は幅広い。

今後は、このような高いポテンシャルを活かして高機能先端デバイスにつなげたい。最終目標として、今世紀に入って実現が待ち望まれている有機半導体への電流注入によるレーザー発振を達成したい。

参考文献

- 1) **S. Hotta**, M. Goto, and R. Azumi, "Peculiar crystal structure of a thiophene/phenylene co-oligomer of 2,5-bis(4'-methoxybiphenyl-4-yl)thiophene," *Chem. Lett.* **36**, 270–271 (2007).
- 2) T. Yamao, T. Ohira, S. Ota, and **S. Hotta**, "Polarized measurements of spectrally-narrowed emissions from a single crystal of a thiophene/phenylene co-oligomer," *J. Appl. Phys.* **101**, 083517/5 pages (2007).
- 3) S. Fujiwara, K. Bando, Y. Masumoto, F. Sasaki, S. Kobayashi, S. Haraichi, and **S. Hotta**, "Laser oscillations of whispering gallery modes in thiophene/phenylene co-oligomer microrings," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021104/3 pages (2007).
- 4) F. Sasaki, S. Kobayashi, S. Haraichi, S. Fujiwara, K. Bando, Y. Masumoto, and **S. Hotta**, "Microdisk and microring lasers of thiophene-phenylene co-oligomers embedded in SiO₂ substrates," *Adv. Mater.* **19**, 3653–3655 (2007).
- 5) T. Yamao, T. Miki, H. Akagami, Y. Nishimoto, S. Ota, and **S. Hotta**, "Direct formation of thin single crystals of organic semiconductors onto a substrate," *Chem. Mater.* **19**, 3748–3753 (2007).
- 6) T. Yamao, S. Ota, T. Miki, **S. Hotta**, and R. Azumi, "Improved sublimation growth of single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers," *Thin Solid Films* **516**, 2527–2531 (2008).
- 7) T. Yamao, Y. Taniguchi, K. Yamamoto, T. Miki, S. Ota, **S. Hotta**, M. Goto, and R. Azumi, "Anisotropic refractive indices of organic crystals of thiophene/phenylene co-oligomers determined by microspectroscopic measurements," *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 7478–7482 (2007).
- 8) T. Yamao, K. Yamamoto, Y. Taniguchi, T. Miki, and **S. Hotta**, "Laser oscillation in a highly anisotropic organic crystal with a refractive index of 4.0," *J. Appl. Phys.*, in press.
- 9) T. Yamao, K. Yamamoto, Y. Taniguchi, and **S. Hotta**, "Spectrally-narrowed emissions occurring near an interface between a single crystal thiophene/phenylene co-oligomer and a glass substrate," *Appl. Phys. Lett.* **91**, 201117/3 pages (2007).
- 10) T. Yamao, K. Yamamoto, T. Miki, H. Akagami, Y. Nishimoto, and **S. Hotta**, "Polarized laser oscillation from polygon crystals of thiophene/phenylene co-oligomers grown by liquid-phase growth," *Phys. Status Solidi C*, in press.
- 11) K. Bando, T. Nakamura, S. Fujiwara, Y. Masumoto, F. Sasaki, S. Kobayashi, Y. Shimoi, and **S. Hotta**, "Optical selection rule for the lower Davydov excitons in co-oligomer single crystals," *Physical Review B* **77**, 045205/6 pages (2008).
- 12) T. Yamao, Y. Taniguchi, K. Yamamoto, T. Miki, T. Ohira, and **S. Hotta**, "Polarized emissions from single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers measured by microspectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- 13) T. Katagiri, S. Ota, T. Ohira, T. Yamao, and **S. Hotta**, "Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. V. Functionalization at molecular terminals toward optoelectronic device applications," *J. Heterocyclic Chem.* **44**, 853–862 (2007).
- 14) K. Yamane, H. Yanagi, A. Sawamoto, and **S. Hotta**, "Ambipolar organic light emitting field effect transistors with modified asymmetric electrodes," *Appl. Phys. Lett.* **90**, 162108/3 pages (2007).
- 15) K. Yamane, A. Sawamoto, **S. Hotta**, and H. Yanagi, "Organic heterojunction ambipolar field effect transistors with asymmetric source and drain electrodes," *Thin Solid Films* **516**, 2758–2761 (2008).