

# レーザー誘起ナノ細線配線と革新的な ナノ光電子デバイスの開発

平成20年度

教育研究推進事業

成果報告書



平成21年3月

研究代表者

堤直人

大学院・工学科学研究科

高分子機能工学部門・教授

京都工芸繊維大学



## 目次

1.	はしがき	5
2.	研究成果	7
3.	研究論文等リスト	23



## はしがき

有機ナノ構造は、有機物のもつフレキシビリティをいかに発揮できる構造であり、無機半導体に匹敵するあるいはそれ以上の性能の可能性が秘められている。光誘起ナノ構造を用いて、光の増幅や減衰あるいは光のベクトルの制御（方向性の制御）などを自在に行う斬新な光電子デバイスを設計開発することを目的として、本教育研究事業を推進する。

本研究代表者らは、平成15年度より4年間「ナノ構造の創製と光デバイスの構築」の本教育研究推進事業を推進してきた。平成19年度には、具体的に創製した有機ナノ構造を用いて光子を自在に制御した新規な有機光電子デバイスを開発した。平成20年度は、それらをさらに押し進めてきている。

本報告書では、本年度に実施した本教育研究事業に係る3つの研究成果をまとめた。

1. ナノメートルサイズで制御された構造を基盤とする新規光デバイスの構築
2. 新奇有機光電子半導体材料：(チオフェン/フェニレン) コオリゴマー (II)
3. 分子線エピタキシー法による GaAsBi/GaAs 多重量子井戸構造の製作

研究組織は、以下の学域・部門・専攻の枠を超えて横断的に組織した。

### 研究組織

#### 研究代表者

堤 直人      高分子光電子機能      大学院・工芸科学研究科・高分子機能工学部門・教授

#### 研究分担者

堀田 収      光電子機能材料の創製      大学院・工芸科学研究科・高分子機能工学部門・教授

吉本昌広      半導体工学      大学院・工芸科学研究科・電子システム工学部門・教授

研究代表者 堤 直人  
大学院 工芸科学研究科  
高分子機能工学部門 教授



## 研究成果

堤直人

大学院 工学科学研究科  
高分子機能工学部門 教授

### 【研究目的】

現在、フェムト秒レーザーやピコ秒レーザーを励起源とする材料のサブミクロンスケールの加工と光デバイスの構築を意図して研究を進めている。これらに関連して現在進めている研究テーマと今までに得られた成果は以下のとおりである。

#### 1) パルスレーザー（ピコ秒やフェムト秒パルスレーザー）照射によるレーザー誘起周期表面構造（LIPSS）の形成とその応用

われわれの研究グループは、アゾベンゼンポリマーの表面に単パルスレーザーを繰り返し照射することによってレーザー誘起周期表面構造（Laser Induced Periodic Surface Structure, LIPSS）が形成され成長していくことを見出し報告してきている [1、2、3]。LIPSS は照射パルスレーザーの偏光方向に依存して形成されていく [1、2]。すなわち、直線偏光ではそれに沿った直線的な LIPSS が形成され、円偏光では同心円状の LIPSS が形成されていく。LIPSS は、試料内を伝播する光導波モードの光と照射光との干渉によって形成され、従って LIPSS のピッチ間隔は、照射レーザー波長と試料のその波長での屈折率によって決まってくる。本研究では、光照射による LIPSS 形成の際のアゾベンゼンポリマーの分子構造の変化を検討した。

#### 2) フェムト秒パルスレーザー励起の多光子吸収に基づく 3 次元のサブマイクロ構造の構築

フェムト秒レーザーでは多光子励起が容易にできることから、ここ十数年の間にそれを用いた 3 次元のマイクロ構造ファブリケーションの研究が大きく進展してきている。マイクロ構造ファブリケーションでは、多くの場合フォトレジスト材料を用いた構造構築がよく行われているが、本研究グループはフェムト秒レーザー照射による銀イオンの還元と 3 次元ナノ細線配線を目標とする研究を推進している [4]。

#### 3) ロイドミラー法による干渉露光に基づく有機薄膜光導波路の分布帰還（distributed laser, DFB）レーザー素子や分布ブラッグ反射（distributed Bragg reflection, DBR）レーザー素子の構築とそれらの性能評価

有機光導波路レーザー素子も作製の容易さと簡便な測定により評価できることなどから、数多くの研究例が報告されている [5]。われわれの研究グループも分布帰還（distributed feedback, DFB）構造を誘起できるロイドミラー法などを用いた波長可変有機レーザー素子 [6、7、8、9] および表面レリーフ構造を用いて DFB 構造が誘起できるレーザー素子 [10、11] などを既に報告してきている。

#### 4) 基本波と 2 倍波の干渉露光を用いた光ポーリング（all-optical poling）による非線形光学双極子の非対称中心構造 ( $\chi^{(2)}$ 構造) 構築 [12-18]

本報告では、1) と 2) の研究テーマに関して本年度に進めた結果を報告する。

【研究成果】

1) レーザー誘起周期表面構造とキラル構造の構築 [3]

直線偏光による LIPSS 構造の形成では、Fig. 1 に示すように偏光方向に沿った LIPSS が形成され、その方向に分子鎖軸が配向した構造が得られた。互に直交した偏光板 (クロスニコル下) の間にサンプルを挟みこみ、サンプルを 15° ごとに回転させて得た透過光強度のプロットを Fig. 2 に示す。図中の破線は、式(1)

$$I = A^2 \sin^2(2\theta) \sin^2 \frac{\pi\Gamma}{\lambda} \quad (1)$$

に基づく理論曲線である。ここで  $\Gamma$  はレターションと呼ばれる分子の配向の程度を表す尺度であり、 $\Gamma = d(n_{\parallel} - n_{\perp})$  で定義される。ここで  $d$ : 光の行路長、 $n_{\parallel}$ : 偏光方向に沿った屈折率、 $n_{\perp}$ : 偏光方向と直交の方向の屈折率である。この結果より、アゾベンゼン分子が偏光方向と直交した方向に選択的に配向していることがわかる。

分子の配向の程度を式(2) で評価する。

$$r = \frac{1 - D}{1 + 2D} \quad (2)$$

ここで、 $D = A_{\parallel} / A_{\perp}$ : 二色比、 $A_{\parallel}$ : レーザー光の偏光方向に平行な方向の吸収、 $A_{\perp}$ : レーザー光の偏光方向に垂直な方向の吸収である。Fig. 3 より  $r = 0.03$  が求まる。

Fig. 4 に円偏光照射により誘起された LIPSS の AFM 像を示す。同心円状の LIPSS が形成していることがわかる。Fig. 5 にこの試料の円二色 (circular dichroism, CD) スペクトルを示す。右円偏光照射によって誘起された LIPSS 試料からの CD スペクトルを実線で示し、左円偏光照射によって誘起された LIPSS 試料からの CD スペクトルを破線で示す。両者はよい鏡像関係にあり、キラル構造が試料内に誘起されていることを示している。このことは円偏光照射によって非キラルアゾベンゼン分子が集合して超分子構造的なキラル構造を形成していくことを示している。さらに 587 nm に鋭い吸収スペクトルが観測され、これは円 Bragg 反射であり、この波長よりキラルピッチ ( $\Lambda$ ) が計算でき、 $\Lambda = \frac{m\lambda}{n} = \frac{587}{1.740} = 337 \text{ nm}$  が得られた。

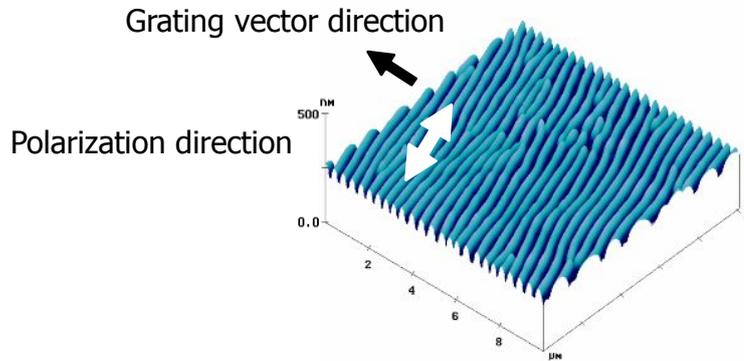


Figure 1. AFM image of LIPSS induced by linearly polarized laser.

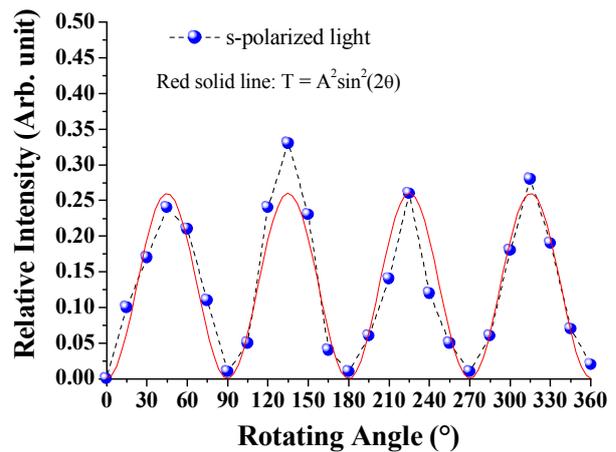


Figure 2. Change of transmitted He-Ne laser light under cross nicol condition when sample is rotated.

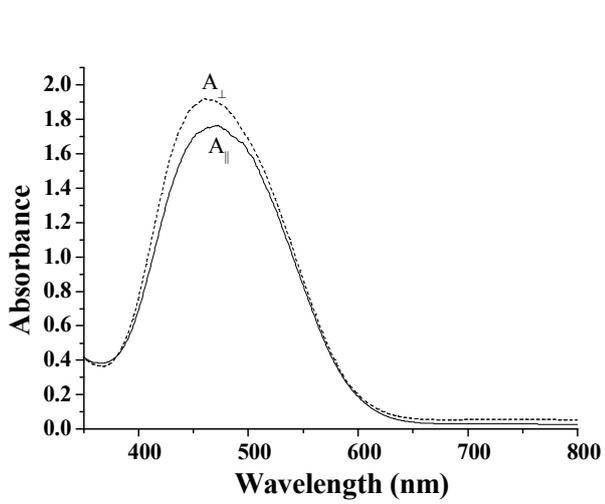


Figure 3. Polarized absorption spectra of LIPSS sample.

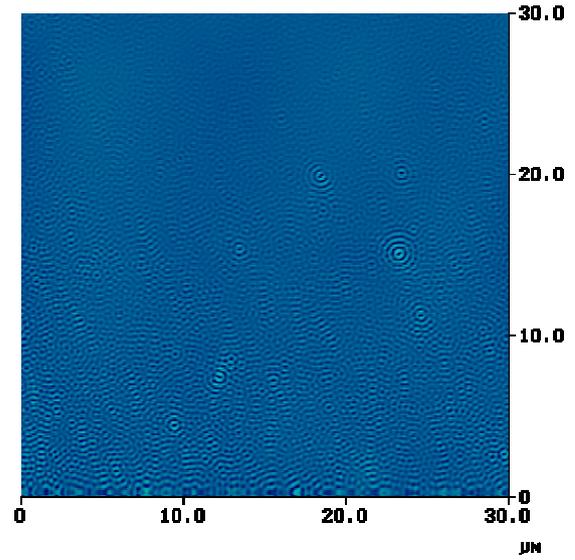


Figure 4. AFM image of LIPSS induced by circularly polarized laser.

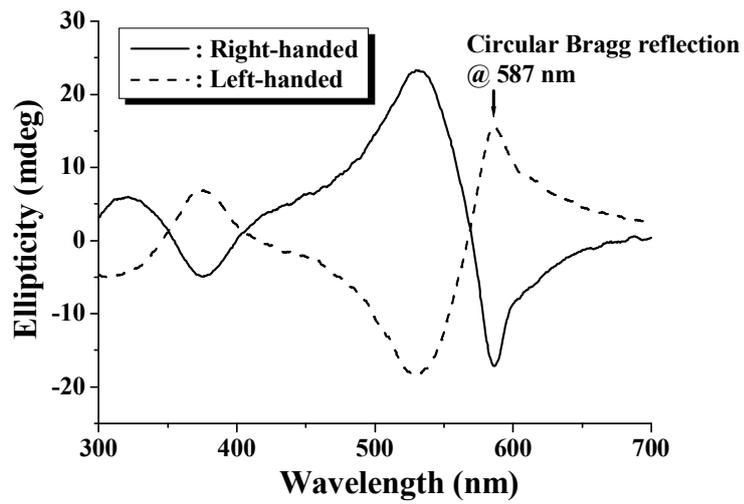


Figure 5. CD spectra of the sample irradiated by the circularly polarized beam.

## 2) フェムト秒レーザー照射による銀イオンの還元とナノ細線配線の構築 [19]

前回の報告 [4] に続き、フェムト秒レーザー照射による2光子吸収励起に基づく銀イオンの還元を検討した。フェムト秒レーザーでは単位時間当たりに非常に大きなエネルギーを注入でき、2光子吸収励起を容易に起こさせることが可能である。本研究では、銀イオンの還元に対する2光子吸収色素濃度およびレーザー照射条件などを検討した。励起レーザーとして、Ti:Sapphire レーザー Mai Tai (パルス幅: 100 fs、発振波長: 800 nm、繰り返し周波数: 80 MHz) および Hurricane (パルス幅: 100 fs、発振波長: 800 nm、繰り返し周波数: 1 kHz) を用いた。硝酸銀/polyvinylpyrrolidone (PVP)/safflomin 溶液から厚さ約 70 ミクロン前後の厚膜をキャストした。油浸対物レンズ (100×, NA = 1.30) を用いて試料膜にフェムト秒パルスレーザー光を集光照射し、2光子吸収励起により銀イオンを還元した。Mai Tai では連続した均一な銀イオンの還元が得られなかった。それに対して、Hurricane では均一な銀イオンの還元を形成できた。

2光子吸収色素 (safflomin) 濃度を 1, 2, 3 wt% と変えた試料を作製した。Safflomin 色素濃度を変えた試料の吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。色素濃度に比例して 400 nm の吸収が増加していく。レーザー照射後に構築された構造物を顕微鏡観察したところ、2光子吸収色素濃度の違いによる大きな差異は認められなかった。

Fig. 7 に Safflomin 3 wt% の試料に誘起したスター型銀細線を示す。レーザーエネルギーは、(a) 100  $\mu$ W、(b) 200  $\mu$ W、(c) 300  $\mu$ W であり、走査速度は 0.05 mm/s である。顕微鏡像より 200  $\mu$ W が最適な照射エネルギーであることがわかる。

### 【今後の展開】

キラル構造をもたないアモルファス材料に円偏光照射により高度なキラリティーをもつヘリックス構造を誘起できた。

2光子励起を用いることで材料内の任意の場所に銀ナノ細線配線が可能となり、これを用いることにより次世代の3次元立体構造半導体デバイスのためのナノ細線配線の構築が容易になると期待できる。特に、寄生容量および配線インダクタンスを減らすことが求められている超高周波デバイスの実装分野への本手法の応用を検討する。

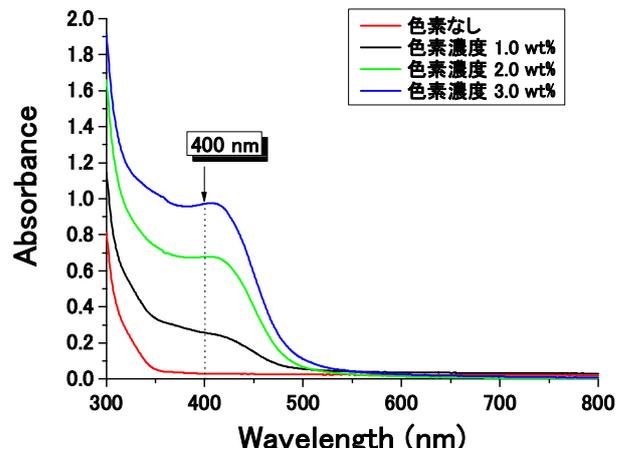


Figure 6. Absorption spectra of sample films.

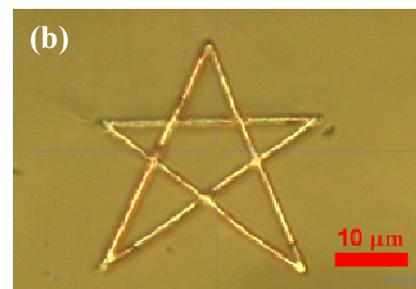
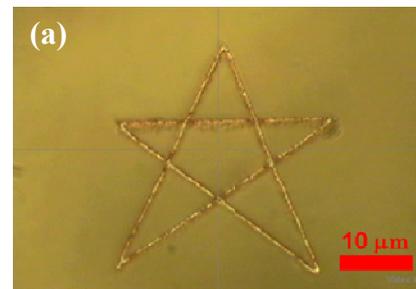


Figure 7. Optical microscope image of silver wire induced by two photon absorption.

本実験は、大学院 高分子機能工学専攻 M1 永田和也君の研究成果に基づく。

#### 参考論文

- 1) N. Tsutsumi, A. Fujihara, “Pulsed laser induced spontaneous gratings on a surface of azobenzene polymer”, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (20), pp.4582-4584 (2004).
- 2) N. Tsutsumi, A. Fujihara, “Self-assembled Spontaneous Structures Induced by a Pulsed Laser on a Surface of Azobenzene Polymer Film”, *J. Appl. Phys.* 101, 033110 (5 pages) (2007).
- 3) N. Tsutsumi, A. Fujihara, K. Nagata, “Fabrication of laser induced periodic surface structure for geometrical engineering”, *Thin Solid Films* 517, pp.1487-1492 (2008).
- 4) 堤 直人「光誘起ナノ構造による光子の制御とそれに基づく新規な有機光電子デバイスの開発」平成19年度教育研究推進事業成果報告書 pp. 8 - 12 (2008) .
- 5) I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Chem. Rev.* 107, 1272 (2007).
- 6) N. Tsutsumi, T. Kawahira, W. Sakai, “Amplified spontaneous emission and distributed feedback lasing from conjugated compound in various polymer matrices”, *Appl. Phys. Lett.* 83 (13), pp. 2533-2535 (2003).
- 7) N. Tsutsumi, A. Fujihara, “Tunable Distributed Feedback Lasing with Narrowed Emission Using Holographic Dynamic Gratings in Polymeric Waveguide”, *Appl. Phys. Lett.* 86 061101 (3 pages) (2005).
- 8) N. Tsutsumi, A. Fujihara, D. Hayashi, “Tunable distributed feedback lasing with threshold in the nJ range in an organic guest-host polymeric waveguide”, *Applied Optics* 45(22) pp. 5748-5751 (2006).
- 9) N. Tsutsumi, M. Yamamoto, “Threshold reduction of tunable organic laser using effective energy transfer” *J. Opt. Soc. Am. B* 23 (5), pp. 842-845 (2006).
- 10) N. Tsutsumi, M. Takeuchi, “All-plastic organic dye laser with distributed feedback resonator structure”, *Thin Solid Films* 516, pp. 2783-2787 (2008).
- 11) N. Tsutsumi, M. Takeuchi, “Ti-sapphire femtosecond pulse pumped laser emission from all-plastic organic waveguide with distributed feedback resonator”, *Optics Commun.* 281, pp. 2179-2183 (2008).
- 12) N. Tsutsumi, Y. Ikeyama, W. Sakai, “Self-organized phase-matched second harmonic generation from all optically induced  $\chi^{(2)}$  polar structures”, *Nonlinear Optics* 22, pp.63-66 (1999).
- 13) N. Tsutsumi, J. Yamamoto, W. Sakai, “Diffraction measurement for grating formed in optically poled polymeric materials”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, pp.2264-2268 (2001).
- 14) N. Tsutsumi, M. Imamura, W. Sakai, Y. Nagase, N. Nemoto, Y. Tian, J. Abe, “All optically induced  $\chi^{(2)}$  polar structures and their optical anisotropy in betaine dispersed in polymer matrix”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41(8), pp.5247-5253 (2002).
- 15) N. Tsutsumi, C. Odane, “Phase-matched noncentrosymmetric structures induced by nonresonant all optical poling in polymeric waveguide” *J. Opt. Soc. Am. B* 20 (7),

pp.1514-1519 (2003).

- 16) N. Tsutsumi, T. Shingu, " $\chi^{(2)}$  Holography Induced by All-Optical Poling" *Chem. Phys. Lett.* 403(4-6) pp.420-424 (2005).
- 17) N. Tsutsumi, K. Nakatani, " $\chi^{(2)}$  polarization induced in molecular glass of conjugated compound by all-optical poling" *Optics Commun.* 259(2), pp.852-855 (2006).
- 18) N. Tsutsumi, Y. Ikegami, "Second-order optical nonlinearities from  $\chi^{(2)}$  gratings induced by holographic all-optical poling" *Optics Commun.* 281, pp. 5905-5909 (2008).
- 19) K. Nagata, W. Sakai, N. Tsutsumi, *Polymer Preprints Japan* 58(1) in press.

## 新奇有機光電子半導体材料:(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(II)

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結晶構造をもち<sup>1)</sup>、結晶における高い発光効率等<sup>2)</sup>、興味深い光電子物性を示す。また、分子両末端を化学修飾して、半導体の極性 (n-あるいは p-型) を適宜制御することも容易である (図 2)<sup>3)</sup>。例えば、図 2 の BP1T-OMe は p-型特性を示す一方<sup>3,4)</sup>、AC5-CF<sub>3</sub> は n-型特性を示す<sup>5)</sup>。また、p-型特性を示す AC5 結晶、および n-型特性を示す AC5-CF<sub>3</sub> 結晶の移動度は共に  $\sim 0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、両極性に関してバランスの取れたレベルを与える<sup>5)</sup>。このことは、TPCO 材料を用いたデバイスの機能拡大に関して大きな意義をもつ。

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<sup>6,7)</sup> を作製し所望の特性を得た。AC5 結晶 (図 1) をレーザー光励起して得た縦多モードレーザー発振スペクトルを詳細に解析して、屈折率として 4.0 と有機高分子物質として格段に高い値を記録した<sup>8)</sup>。Q ファクターも 24500 と極めて高い<sup>8)</sup>。これらの物性は光閉じ込め等が有効に機能するために必要不可欠である。

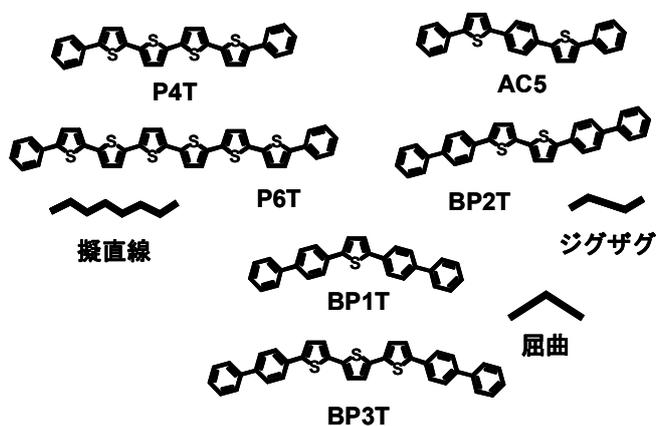


図 1 いくつかの TPCO と分子形状

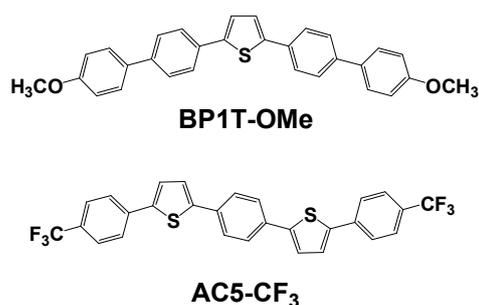


図 2 分子末端を化学修飾した TPCO

以上のように、TPCO 材料は半導体材料としての優れた特性を多く兼ね備えている。ここでは、近年光デバイスとして注目されている有機発光トランジスタ (Organic Light-Emitting Field-Effect Transistor: OLEFET) 応用について述べる。

### 2. 実験

山雄らは OLEFET の駆動方式を新規に開発した<sup>9)</sup>。ポイントは、ゲート電圧に交流を印加することである (図 3 参照)。これによって、従来困難であった負のキャリア (電子) の注入を飛躍的に改善することに成功した。外部量子効率、ゲート電圧に直流を用いた場合 (従来例) と比較して 1 桁高い<sup>9)</sup>。この場合、有機半導体層として BPIT を用いた。これまでの OLEFET は電子注入極として、Mg や Li/Al 合金等、仕事関数の小さい電極を用いて電子注入効率を高める必要があり、デバイスの安定駆動に課題を残していた<sup>10,11)</sup>。これに対して、今回の交流ゲート電圧印加法では金等の安定な金属を用いることが出来、デバイスの安定動作を実現することが可能となった。

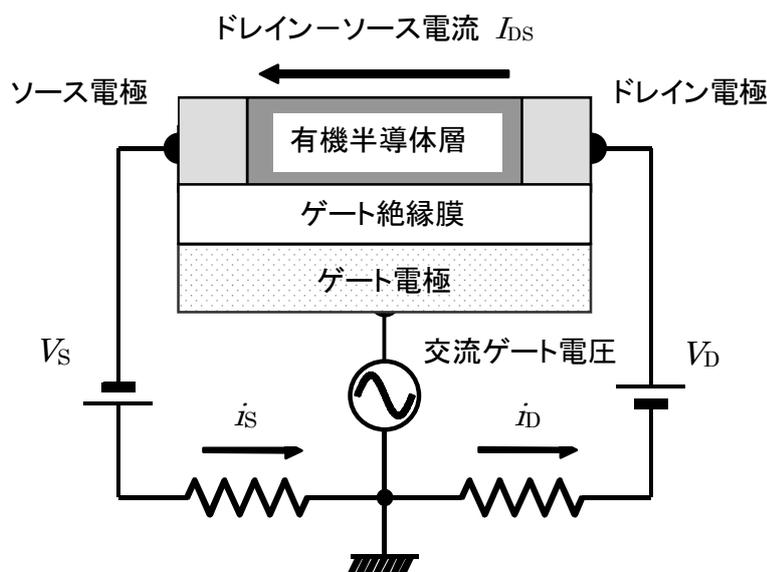


図 3 交流ゲート電圧によって駆動する OLEFET (有機発光トランジスタ)<sup>9)</sup>

### 3. 研究の意義と将来展望

以上のように、TPCO は安定かつ、発光デバイスの素材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、分子末端を様々に化学修飾することによって p-型および n-型の半導体に作り分けることも容易である (図 1,2 参照)。今回は、この材料群の優れた特性をさらに引き出すことを可能にするデバイス駆動方法を開発した。今後、材料とデバイス開発の両面から、さらに改良を重ねて電流注入レーザー発振等のブレークスルーにつなげたい。

### 参考文献

- 1) S. Hotta, M. Goto, R. Azumi, M. Inoue, M. Ichikawa, Y. Taniguchi, "Crystal structures of thiophene/phenylene co-oligomers with different molecular shapes," *Chem. Mater.* **16**, 237–241 (2004).
- 2) S. Kanazawa, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, "Self-waveguided photoemission and lasing of organic crystalline wires obtained by an improved epitaxial growth method," *Chem. Phys. Chem.* **7**, 1881–1884 (2006).
- 3) T. Katagiri, S. Ota, T. Ohira, T. Yamao, S. Hotta, "Synthesis of thiophene/phenylene co-oligomers. V. Functionalization at molecular terminals toward optoelectronic device

- applications,” *J. Heterocyclic Chem.* **44**, 853–862 (2007).
- 4) S. Hotta, M. Goto, 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).
  - 5) S. Hotta, Y. Shimizu, T. Yamao, M. Goto, R. Azumi, “Crystal structure and FET characteristics of an n-type thiophene/phenylene co-oligomer of 1,4-bis{5-[4-(trifluoromethyl)phenyl]thiophen-2-yl} benzene,” *Chem. Lett.* **38**, 294–295 (2009).
  - 6) S. Fujiwara, K. Bando, Y. Masumoto, F. Sasaki, S. Kobayashi, S. Haraichi, S. Hotta, “Laser oscillations of whispering gallery modes in thiophene/phenylene co-oligomer microrings,” *Appl. Phys. Lett.* **91**, 021104/3 pages (2007).
  - 7) F. Sasaki, S. Kobayashi, S. Haraichi, S. Fujiwara, K. Bando, Y. Masumoto, S. Hotta, “Microdisk and microring lasers of thiophene-phenylene co-oligomers embedded in SiO<sub>2</sub> substrates,” *Adv. Mater.* **19**, 3653–3655 (2007).
  - 8) T. Yamao, K. Yamamoto, Y. Taniguchi, T. Miki, S. Hotta, “Laser oscillation in a highly anisotropic organic crystal with a refractive index of 4.0,” *J. Appl. Phys.* **103**, 093115/4 pages (2008).
  - 9) T. Yamao, Y. Shimizu, K. Terasaki, S. Hotta, “Organic light-emitting field-effect transistors operated by alternating-current gate voltages,” *Adv. Mater.* **20**, 4109–4112 (2008).
  - 10) K. Yamane, H. Yanagi, A. Sawamoto, S. Hotta, “Ambipolar organic light emitting field effect transistors with modified asymmetric electrodes,” *Appl. Phys. Lett.* **90**, 162108/3 pages (2007).
  - 11) T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa, “Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal,” *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1623 (2007).

# 分子線エピタキシー法による GaAsBi/GaAs 多重量子井戸構造の製作

吉本昌広

大学院 工学科学研究科  
電子システム工学部門 教授

## 1. はじめに

光通信網の通信容量を飛躍的に増大させ、そのフレキシブルな管理を可能とする方法として、波長分割多重(wavelength division multiplexing : WDM)通信方式がある。WDM 通信は、すでに大陸間や基地局間の光通信に用いられており、現在のインターネットを支えている重要な技術である。一般ユーザの端末まで WDM 通信による超高速大容量通信が実現できれば、一般家庭においても高度なマルチメディア環境を構築できる。

WDM 通信方式では、光ファイバーに波長の異なる複数のレーザ光を通すことで通信容量を大きくしている。混信を防ぐためには、レーザ光の波長の安定化が不可欠である。そのため、現在の WDM 通信方式では半導体レーザをペルチェ素子上に搭載し、この素子に常に電流を流して温度を一定に制御している。一般家庭のパソコンの光通信用モデムにペルチェ冷却素子などの温度制御装置を装備することは、価格や消費電力、占有スペースの点で問題となる。WDM 通信方式を加入者端末まで広げるには、温度変化に対して発振波長が変動しない半導体レーザの開発が必要である。

半導体レーザの発振波長を決める最も基本的な物性定数である禁制帯幅を温度無依存化することで、レーザの発振波長を温度無依存化することができる。禁制帯幅の温度依存性の小さい材料として期待されているものに、半導体半金属混晶がある。通信用レーザ用材料として現在用いられている InGaAsP と同じ III-V 族半導体では、半導体 GaAs と半金属 GaBi との混晶である GaAsBi がある[1,2]。実際に有機金属気相エピタキシャル(MOVPE)法[3]で成長した GaAsBi の禁制帯幅の温度依存性が GaAs の 1/3 になることが確認されている[4]。筆者らは分子線エピタキシャル(MBE)法を用いて GaAsBi[5]や GaNAsBi[6]の成長を行い、PL 発光波長の温度無依存化を明らかにした[7]。GaNAsBi は GaAs 基板に格子整合しながら通信用波長帯 1.3  $\mu\text{m}$  で発光する[7]。

本報告では GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs 量子井戸構造の製作と、その結晶学的および光学的性質について報告する。

## 2. GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs 多重量子井戸構造の製作

GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs MQW 構造を GaAs(001)基板上に MBE 法を用いて製作した。原料に金属 Ga、As および Bi を用いた。As 供給下で基板表面の酸化膜を脱離した。As フラックスを基板に照射した状態で基板温度を 560°C まで上昇した。酸化膜の脱離を確認後、厚さ 300nm の GaAs バッファ層を成長温度 560°C で成長した。このとき、GaAs 層の表面は(2×4)構造となっていることを、反射高速電子線回折法(Reflection high-energy electron diffraction: RHEED)を用いて確認した。次に、基板温度 350~400°C で GaAs バッファ層上に、GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs MQW を Ga と As を供給しながら Bi を交互供給することにより製作した。本研究では、GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 層幅 ( $L_{\text{GaAsBi}}$ ) は 3~12nm、GaAs 層幅 ( $L_{\text{GaAs}}$ ) は 13~16nm の範囲でそれぞれ変化した。最後に、MQW 上に厚さ 20nm の GaAs キャップ層を成長した。

図 1(a)~(c)に、GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs MQW 製作時の典型的な RHEED パターンと RHEED スペキュラービーム強度の振動をそれぞれ示す。GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>層を成長中(図 1(a))は表面が(2×1)構造となり、GaAs 層を成長中(図 1(b))は表面が(1×1)構造となる。図 1(c)に示すように、MQW の成長中は、明瞭な RHEED

振動が確認できる。本研究では、この RHEED 振動から GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 層および GaAs 層の成長レートを見積もり、その値がいずれ 0.6~0.8μm/h の範囲になるよう成長条件を調整した。

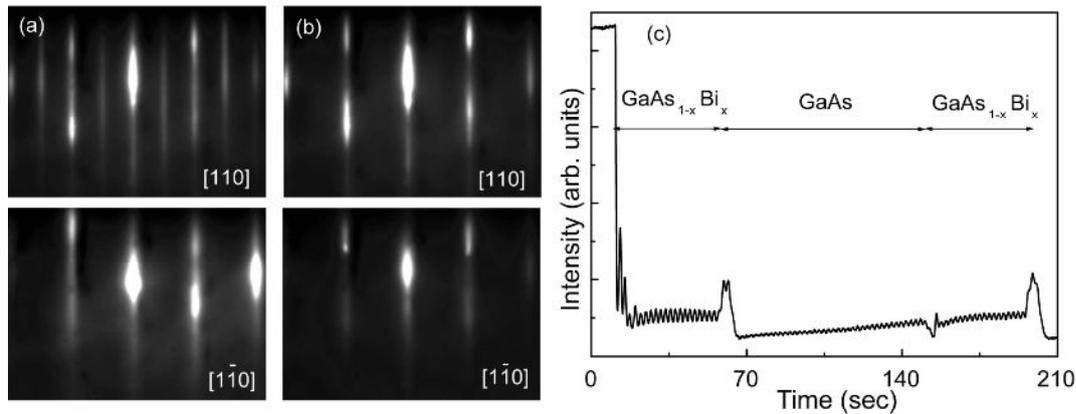


図 1 GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs MQW の (a) GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 層および(b) GaAs 層の成長時の RHEED パターン。(c)スペキュラースポット強度振動

### 3. 構造評価

図 2 に、製作した GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs MQW の X 線回折(X-ray diffraction: XRD)パターンを示す。MQW(a)~(d)は、いずれも GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 層幅が 7 nm、GaAs 層幅が 13 nm、周期数は 24 で、成長温度 350°C~400°C の範囲で製作した。各 XRD パターンで GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs MQW の周期構造を反映した明瞭なサテライトピークが見られる。パターン(a)~(d)の各 0 次回折ピークは、成長温度が高くなるにつれて高角度側にシフトする。また、成長温度が高くなるにつれてサテライトピークの回折強度は小さくなる。これは MQW の成長温度が高くなるにつれて GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> 層内の Bi 含有率が小さくなることを示唆している。

サテライトピークのある角度をそれぞれ  $\theta_m$ 、 $\theta_n$  ( $m$ 、 $n$  は任意の整数)とし、一周期膜厚を  $D$ 、X 線の波長を  $\lambda$  とすると、これらは

$$D = \frac{(m - n)\lambda}{2(\sin \theta_m - \sin \theta_n)} \quad (1)$$

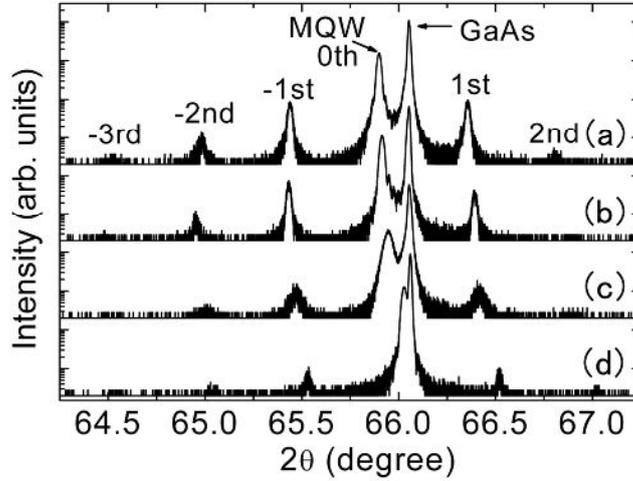


図 2: MQW 構造の X 線回折パターンの成長温度依存性。(a) 350°C、(b) 365°C、(c)380°C、(d) 400°C。

を満たし、この式から一周期膜厚  $D$  を算出できる。また、MQW の 0 次回折ピークの現れる角度と  $2d \sin \theta = n\lambda$  を用いると、MQW 全体の平均の格子定数  $a_{\perp \text{MQW}}$  が求められる。これより、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  層の格子定数  $a_{\perp}$  を次式で算出できる。

$$a_{\perp} = \frac{L_{\text{GaAsBi}} + L_{\text{GaAs}}}{L_{\text{GaAsBi}}} \cdot a_{\perp \text{MQW}} - \frac{L_{\text{GaAs}}}{L_{\text{GaAsBi}}} \cdot a_{\text{GaAs}} \quad (2)$$

ここで  $a_{\text{GaAs}}$  は GaAs の格子定数である。 $L_{\text{GaAsBi}}$  と  $L_{\text{GaAs}}$  には設計値を代入した。 $L_{\text{GaAsBi}}$  と  $L_{\text{GaAs}}$  の設計値の和は、 $D$  の実測値とよく一致することから、 $L_{\text{GaAsBi}}$  と  $L_{\text{GaAs}}$  の実際の値もほぼ設計値通りと考えられる。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  層の Bi 含有率  $x$  は、 $x(\%) = 6.93 \times \Delta 2\theta(^{\circ})$  を用いて算出した。ここで  $\Delta 2\theta$  は、GaAs と  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  の回折角度の差で、格子定数  $a_{\perp}$  と  $a_{\text{GaAs}}$  の差に対応している。また、比例定数 6.93 は、XRD とラザフォード後方散乱分析の結果から求めた[5,8]。

図 2 に示した MQW(a)~(d) の Bi 含有率を、上記の計算方法で算出したところ、それぞれ 2.7%、2.4%、2.0%、0.6% となった。MQW の成長温度が上昇するに従い、Bi 含有率は減少している。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$  MQW における成長温度の増加にともなう Bi 含有率の減少は  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  の成長の際にみられる[5]。成長温度の上昇とともに、成長表面から Bi 原子が再脱離するため、Bi 含有率が減少すると考えられる[5,7]。

図 3 に示すように、 $\text{GaAsBi}/\text{GaAs}$  MQW の表面は平坦であった。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$  MQW の断面を透過電子顕微鏡(Transmission electron microscopy : TEM)を用いて観察した。図 4 に断面 TEM 像の一例を示す。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  層幅は 6 nm、GaAs 層幅は 16 nm、周期数は 10 とした。試料の Bi 含有率 4.8% は、図 2 の XRD スペクトルを示した 4 つの MQW の Bi 含有率よりも高い。図 4(b) の低倍率 TEM 像より、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$  MQW は平坦な界面を有している。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  層と GaAs 層の幅に若干のゆらぎが見られるが、これは Bi フラックスの切り替えを手動で行ったことが原因であると考えられる。図 4(c) は高倍率 TEM 像である。全体に、明瞭な格子像が確認できる。平坦な界面を有した、極端な偏析のない  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$  MQW が製作できることを明確にした。

Bi原子は、III-V族半導体の成長の際にサーファクタントとして用いられてきた[9]。Bi原子は成長時に表面偏析しやすいことが知られている。このことから、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$  MQW は製作不可能と考えられてきた。本研究では、このMQWが製作可能であることを明確にした。



図3  $\text{GaAs}_{0.952}\text{Bi}_{0.048}/\text{GaAs}$  MQW の表面モロロジ

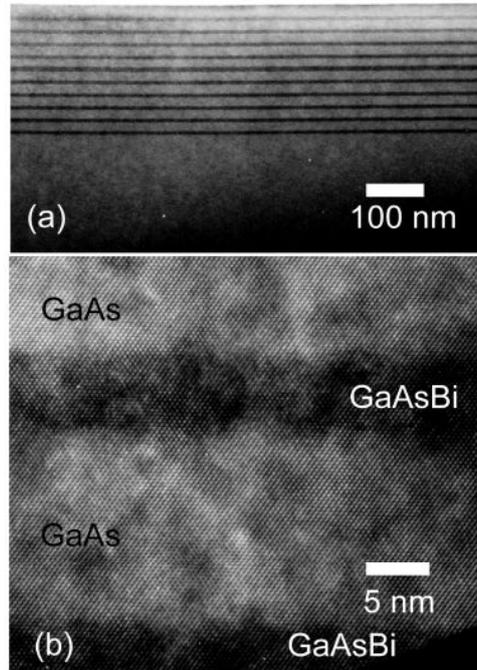


図4  $\text{GaAs}_{0.952}\text{Bi}_{0.048}/\text{GaAs}$  MQW の断面TEM像

#### 4. 発光特性

$\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$  MQW の光学的特性をホトルミネセンス(PL)法により評価した。励起光源として波長が 488 nm の  $\text{Ar}^+$  レーザを用いた。試料は、18K まで冷却可能なクライオスタットに取り付けた。検出器は 300~1700 nm の範囲に感度を持つ、冷却型の InP/InGaAs 光電子増倍管であり、 $-80^\circ\text{C}$  に冷やして使用した。

図5は、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$  MQW の PL スペクトルである。 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  層幅は 7 nm、GaAs 層幅は 14 nm で、周期数は 6~10 とし、Bi 含有率を 3.1%~10.9% まで変化して製作した。各 PL スペクトルの発光強度は規格化されている。Bi 含有率 3.1% から 9.3% の MQW からは、同じ桁の発光強度が得られた。Bi 含有率 10.9% の MQW からは、それらよりも一桁小さい発光強度を得た。MQW の総膜厚が臨界膜厚を超えたために、発光強度が小さくなったと考えられる。Bi 含有率が増加するにつれて、発光波長は長波長側へシフトしている。これは  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  の PL ピーク波長と同様の傾向を示している[7]。 $\text{GaAs}_{0.891}\text{Bi}_{0.109}/\text{GaAs}$  MQW において 1.3  $\mu\text{m}$  での発光が得られている。従来  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$  では達成不可能と考えられていた通信用波長帯での PL 発光の観測に、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x/\text{GaAs}$  MQW を用いて初めて成功した。

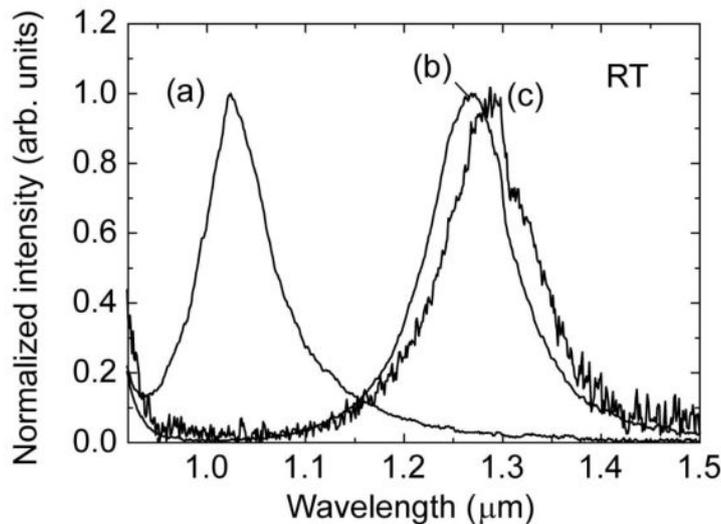


図5 GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs MQW の PL スペクトル。Bi 含有率 (a) 3.1%, (b) 9.3%、(c) 10.9%.

## 5. まとめ

Bi 原子は、III-V 族半導体の成長の際にサーファクタントとして用いられており、Bi 原子は成長時に偏析しやすいことが知られている。このことから、GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs MQW は製作不可能と考えられてきた。本研究では、この GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs MQW 構造を、分子線エピタキシー法を用いて成長温度 350°C から 400°C の範囲で GaAs(001) 基板上に製作できることを明確にした。反射高速エネルギー電子線回折を用いた成長中のその場観察の結果から、この MQW 構造は一原子層ごとに成長していることが確認できた。XRD 測定では、MQW の周期構造に起因するサテライトピークが確認できた。GaAs<sub>0.952</sub>Bi<sub>0.048</sub>/GaAs MQW 構造の断面を、TEM を用いて観察し、平坦な界面と乱れのない格子像を有していることを確認した。GaAs<sub>0.891</sub>Bi<sub>0.109</sub>/GaAs MQW 構造からは、通信用波長帯 1.3 μm における PL 発光を室温において観測した。GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs MQW 構造は、周囲温度の変動に対して発振波長が変化しない通信用半導体レーザの活性層として有望である。

## 参考文献

- [1] K. Oe and H. Asai: Symp. Record Electronic Materials Symp., Izunagaoka, pp.191, 1995
- [2] K. Oe and H. Asai: IEICE Trans. Electron., E79-C, pp.1751, 1996
- [3] K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys, vol.41, pp.2801, 2002
- [4] J. Yoshida, T. Kita, O. Wada, and K. Oe, Jpn. Appl. Phys, vol.42, pp.37, 2003
- [5] M. Yoshimoto, S. Murata, A. Chayahara, Y. Horino, J. Saraie, and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys, vol.42, L1235, 2003
- [6] W. Huang, M. Yoshimoto, Y. Takehara, J. Saraie, and K. Oe, Jpn. J. Appl. Phys, vol.43, L1350, 2004
- [7] W. Huang, K. Oe, G. Feng, and M. Yoshimoto, J. Appl. Phys. Vol.98, pp.053505, 2005
- [8] Y. Takehara, M. Yoshimoto, W. Huang, J. Saraie, K. Oe, A. Chayahara, and Y. Horino, Jpn. J. Appl. Phys, vol.45, L67-69
- [9] P. Laukkanen, M. Ahola-Tuomi, M. Kuzmin, R. E. Perala, I. J. Vayrynen, A. Tukiainen, J. Pakarinen, M. Saarinen, and M. Pessa : Appl. Phys. Lett. **90** 082101 (2007), and references therein.



## 研究論文等リスト

## 研究論文

- 1) N. Tsutsumi, Y. Kono, M. Oya, W. Sakai, M. Nagata, “Recent development of biodegradable network polyesters obtained from renewable natural resources”, *Clean* 36(8), pp.682-686 (2008).
- 2) N. Tsutsumi, A. Fujihara, K. Nagata, “Fabrication of laser induced periodic surface structure for geometrical engineering”, *Thin Solid Films* 517, pp.1487-1492 (2008).
- 3) N. Tsutsumi and Y. Ikegami, “Second-order optical nonlinearities from  $\chi^{(2)}$  gratings induced by holographic all-optical poling”, *Optics Commun.* 281, pp. 5905-5909 (2008).
- 4) N. Tsutsumi, H. Kasaba, “Effect of molecular weight of poly(N-vinyl carbazole) on photorefractive performances”, *J. Appl. Phys.* 104, 073102 (2008).
- 5) M. Nagata, T. Tanabe, W. Sakai, N. Tsutsumi, “Preparation and properties of biodegradable network poly(ester-carbonate) elastomers”, *Polymer* 49, pp.1506-1511 (2008).
- 6) N. Tsutsumi, Y. Ito, W. Sakai, “Effect of sensitizer on photorefractive nonlinear optics in poly(N-vinylcarbazole) based polymer composites” *Chem. Phys.* 344, pp. 189-194 (2008).
- 7) N. Tsutsumi, M. Takeuchi, “All-plastic organic dye laser with distributed feedback resonator structure” *Thin Solid Films* 516, pp. 2783-2787 (2008).
- 8) N. Tsutsumi, M. Takeuchi, “Ti-sapphire femtosecond pulse pumped laser emission from all-plastic organic waveguide with distributed feedback resonator”, *Optics Commun.* 281, pp. 2179-2183 (2008).
- 9) K. Yamane, A. Sawamoto, S. Hotta, H. Yanagi, “Organic heterojunction ambipolar field effect transistors with asymmetric source and drain electrodes,” *Thin Solid Films* 516, 2758–2761 (2008).
- 10) K. Yamane, H. Yanagi, S. Hotta, “Ambipolar field effect transistors with heterojunction of organic semiconductors,” *Thin Solid Films* 516, 3157–3161 (2008).
- 11) T. Yamao, Y. Shimizu, K. Terasaki, S. Hotta, “Organic light-emitting field-effect transistors operated by alternating-current gate voltages,” *Adv. Mater.* 20, 4109–4112 (2008).
- 12) Shu Hotta, Yasuhiro Shimizu, Takeshi Yamao, Midori Goto, Reiko Azumi, “Crystal Structure and FET Characteristics of an n-Type Thiophene/Phenylene Co-oligomer of 1,4-Bis{5-[4-(trifluoromethyl)phenyl]thiophen-2-yl}benzene,” *Chem. Lett.* 38, 294–295 (2009).
- 13) T. Yamao, H. Kuriki, T. Miki, S. Hotta, “A field-effect transistor based upon thiophene/phenylene co-oligomer nanomolecules combined with a composite polymer gate insulator,” *J. Nanosci. and Nanotechnol.* 9, 165–168 (2009).
- 14) Toru Hiramatsu, Naoki Matsuoka, Hisao Yanagi, Fumio Sasaki, Shu Hotta, “Gain-narrowed emissions of thiophene/phenylene co-oligomer single crystals,” *Phys. Stat. Solidi C* 6, 338–341 (2009).
- 15) Takeshi Yamao, Kazunori Yamamoto, Shu Hotta, “A high optical-gain organic crystal comprising thiophene/phenylene co-oligomer nanomolecules,” *J. Nanosci. and Nanotechnol.*, in press.

- 16) Takeshi Yamao, Hiroshi Akagami, Yoshihiro Nishimoto, Shu Hotta, Yuji Yoshida, “Improved Device Performance of Organic Crystal Field-Effect Transistors Fabricated on Friction-Transferred Substrates,” *J. Nanosci. and Nanotechnol.*, in press.
- 17) Takeshi Yamao, Kazunori Yamamoto, Takeshi Inoue, Yuki Okuda, Yuki Taniguchi, Shu Hotta, “Refractive index along the molecular long axis of an orthorhombic thiophene/phenylene co-oligomer crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press.
- 18) Takeshi Yamao, Takeshi Inoue, Yuki Okuda, Takashi Ishibashi, Shu Hotta, Naoto, Tsutsumi, “Gain-narrowed emissions from oligomer crystals assisted by interference exposure”, *Synth. Met.*, in press.
- 19) Takeshi Yamao, Takuya Sakaguchi, Keiichiro Juri, Hiroko Doi, Akira Kamoi, Naotoshi Suganuma, Shu Hotta, “Improvements of morphologies and emission characteristics of highly purified organic oligomer semiconductors,” *Thin Solid Films*, in press.
- 20) Satria Zulkarnaen Bisri, Taishi Takenobu, Yohei Yomogida, Hidekazu Shimotani, Takeshi Yamao, Shu Hotta, Yoshihiro Iwasa, “High Mobility and Luminescent-Efficiency in Organic Single-Crystal Light-Emitting Transistors,” *Adv. Funct. Mater.*, in press..
- 21) T. Yamao, S. Ota, T. Miki, S. Hotta, R. Azumi, “Improved sublimation growth of single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers,” *Thin Solid Films* 516, 2527–2531 (2008).
- 22) T. Yamao, K. Yamamoto, Y. Taniguchi, T. Miki, S. Hotta, “Laser oscillation in a highly anisotropic organic crystal with a refractive index of 4.0,” *J. Appl. Phys.* 103, 093115 (2008).
- 23) T. Yamao, K. Yamamoto, T. Miki, H. Akagami, Y. Nishimoto, S. Hotta, “Polarized laser oscillation from polygon crystals of thiophene/phenylene co-oligomers grown by liquid-phase growth,” *Phys. Status Solidi C* 5, 3194–3196 (2008).
- 24) K. Bando, T. Nakamura, S. Fujiwara, Y. Masumoto, F. Sasaki, S. Kobayashi, Y. Shimoi, S. Hotta, “Optical selection rule for the lower Davydov excitons in co-oligomer single crystals,” *Physical Review B* 77, 045205/6 pages (2008).
- 25) T. Yamao, Y. Taniguchi, K. Yamamoto, T. Miki, T. Ohira, S. Hotta, “Polarized emissions from single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers measured by microspectroscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 4719–4723 (2008).
- 26) K. Yamane, A. Sawamoto, S. Hotta, H. Yanagi, “Organic heterojunction ambipolar field effect transistors with asymmetric source and drain electrodes,” *Thin Solid Films* 516, 2758–2761 (2008).
- 27) T. Hiramatsu, T. Shimada, S. Hotta, H. Yanagi, “Photoluminescence dynamics of thiophene/phenylene co-oligomer thin films based on Förster energy transfer,” *Thin Solid Films* 516
- 28) Y. Tominaga, Y. Kinoshita, K. Oe, M. Yoshimoto, “Structural investigation of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs multi-quantum wells”, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 131915 (3 ページ).
- 29) Y. Tominaga, Y. Kinoshita, G. Feng, K. Oe, M. Yoshimoto, “Growth of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs multi-quantum wells by molecular beam epitaxy”, *phys. stat. sol. (c)* **5** (2008) 2719-2721.
- 30)

国際会議

- 1) Naoto Tsutsumi, Arata Fujihara, Kazuya Nagata, “Fabrication of laser induced periodic structure for geometrical engineering”, *Abstracts, 2<sup>nd</sup> International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials (ISMASM2008)* (Awaji, May 28-29 2008).
- 2) Takashi Ishibashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Organic DFB laser”, *Abstracts 3<sup>rd</sup> International Symposium on Polymer Science* p.41 (2008) (Nagoya, November 10-11 2008).
- 3) Kazuya Nagata, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Photoinduced chiral structures in azobenzene polymers”, *Abstracts 3<sup>rd</sup> International Symposium on Polymer Science* p.42 (2008) (Nagoya, November 10-11 2008).
- 4) Tomohiro Yamaoka, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Ferroelectric properties of ultrathin films of Nylon 11”, *Abstracts 8th International Conference on Nano Molecular Electronics (ICNME2008)* p.156 (2008) (Kobe, December 16-18 2008).
- 5) Takeshi Yamao, Yasuhiro Shimizu, Kohei Terasaki, Shu Hotta, “Enhanced light emission from organic field-effect transistors operated by alternating-current gate voltages,” International Conference on Science and technology of Synthetic Metals (ICSM 2008), Porto de Galinhas, Pernambuco, Brazil, July 6–11, 2008.
- 6) Shu Hotta, Yoichi Sakurai, Tomoharu Miki, Kazuyuki Matsunaga, Fumio Hirato, Takeshi Yamao, Hiroshi Jinnai, “A thiophene/phenylene co-oligomer slab waveguide equipped with a distributed Bragg reflector,” International Conference on Science and technology of Synthetic Metals (ICSM 2008), Porto de Galinhas, Pernambuco, Brazil, July 6–11, 2008
- 7) Takeshi Yamao, Kazunori Yamamoto, Takeshi Inoue, Yuki Okuda, Yuki Taniguchi, Shu Hotta, “Refractive index along the molecular long axis of an orthorhombic thiophene/phenylene co-oligomer crystal,” 2008 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2008), Tsukuba International Congress Center (EPOCHAL TSUKUBA), Ibaraki, Japan, September 23–26, 2008.
- 8) Shu Hotta, Takeshi Yamao, “Ultimate performance of hybridized conjugated polymers with super-controlled sizes and molecular shapes,” 3rd International Workshop on Super-Hierarchical Structures, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, October 20–21, 2008.
- 9) Takeshi Yamao, Takeshi Inoue, Yuki Okuda, Takashi Ishibashi, Shu Hotta, Naoto Tsutsumi, “Laser oscillations in oligomer crystals by interference exposure method,” 18th IKETANI CONFERENCE, International Conference on Control of Super-Hierarchical Structures and Innovative Functions of Next-Generation Conjugated Polymers, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan, October 21–23, 2008.
- 10) Takeshi Yamao, Takuya Sakaguchi, Keiichiro Juri, Naotoshi Suganuma, Shu Hotta, “Improvements of morphologies and electronic properties of highly purified organic oligomer semiconductors,” 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008), Portopia Hotel Kobe, Hyogo, Japan, December 16–18, 2008.

- 11) Takeshi Yamao, Kohei Terasaki, Yasuhiro Shimizu, Shu Hotta, “*Light emission from organic field-effect transistors enhanced by alternating-current gate voltages,*” Invited, IMR Workshop on Organic Light Emitting Devices, Institute for Materials Research, Tohoku University, and Iwanumaya Hotel, Sendai, Japan, January 23–24, 2009.
- 12) Hisao Yanagi, Fumio Sasaki, Shu Hotta, “*Light Amplification by Stimulated Resonant Raman Scattering in Organic Solids,*” Invited, IMR Workshop on Organic Light Emitting Devices, Institute for Materials Research, Tohoku University, and Iwanumaya Hotel, Sendai, Japan, January 23–24, 2009.
- 13) Satria Z. Bisri, Y. Yomogida, S. Tsuda, T. Takenobu, T. Yamao, C. Adachi, S. Hotta, Y. Iwasa, “*Optoelectronic Properties of Organic Single-Crystals Ambipolar Light-Emitting Transistor,*” Invited, IMR Workshop on Organic Light Emitting Devices, Institute for Materials Research, Tohoku University, and Iwanumaya Hotel, Sendai, Japan, January 23–24, 2009.
- 14) Yohei Yomogida, Taishi Takenobu, Satria Zulkarnaen Bisri, Hajime Nakanotani, Masayuki Yahiro, Chihaya Adachi, Takeshi Yamao, Shu Hotta, Yoshihiro Iwasa, “*Ambipolar Light Emitting Transistor based on Highly Photo luminescent Organic Single Crystals,*” IMR Workshop on Organic Light Emitting Devices, Institute for Materials Research, Tohoku University, and Iwanumaya Hotel, Sendai, Japan, January 23–24, 2009.
- 15) Takeshi Yamao, Yasuhiro Shimizu, Hirofumi Kuriki, Toshifumi Katagiri, Shu Hotta, “*Improved FET characteristics of an n-type semiconducting thiophene/phenylene co-oligomer,*” Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5), Miyazaki International Conference Hall, Miyazaki, Japan, March 15–18, 2009.
- 16) Yuki Shigee, Hisao Yanagi, Kohei Terasaki, Takeshi Yamao, Shu Hotta, “*Organic light-emitting field-effect transistor with channel waveguide structure,*” Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5), Miyazaki International Conference Hall, Miyazaki, Japan, March 15–18, 2009.
- 17) N. Matsuoka, T. Hiramatsu, H. Yanagi, F. Sasaki, S. Hotta, “*Characterization of gain-narrowed emission from biphenyl-capped thiophene single crystals,*” Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5), Miyazaki International Conference Hall, Miyazaki, Japan, March 15–18, 2009.
- 18) Yoriko Tominaga, Yusuke Kinoshita, Kunishige Oe, Masahiro Yoshimoto, “*Growth of GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs multi-quantum wells with 1.3 μm photoluminescence emission*”, *50th Electronic Materials Conference*, Santa Barbara, CA, USA.
- 19) Yoriko Tominaga, Kunishige Oe, Masahiro Yoshimoto, “*GaAsBi/GaAs multi-quantum wells with well-defined multi-layered structures*”, *IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference 2008*, 京都.

特許

- 1) 山雄健史、清水康弘、寺崎皓平、堀田収、「発光デバイスの駆動方法及び駆動装置」 特願 2008-29318、

2008年2月8日出願 特許出願人：国立大学法人京都工芸繊維大学.

- 2) 堀田収、山雄健史、陣内浩司、櫻井陽一、松永和之、三木智晴、平等文雄、「有機光学デバイス、その製造方法、及び増幅又は狭線化した光を発する方法」特願 2008-175782、2008年7月4日出願 特許出願人：国立大学法人京都工芸繊維大学.
- 3) 堤直人、浦田稔 「フォトリフラクティブ組成物」特願 2009-032004 平成21年2月13日出願 特許出願人 国立大学法人京都工芸繊維大学、日本触媒.

#### 著書

- 1) 山雄健史、堀田収、「(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー材料の結晶成長と光・電子デバイス応用」*光機能性高分子材料の新たな潮流—最新技術とその展望—*、市村國宏監修、シー・エム・シー出版、2008、第III編第2章 (pp.174-186).
- 2) 堀田収、山雄健史、「寸法と分子形状を超精密制御したハイブリッド共役ポリマーの極限性能」*次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能*、赤木和夫監修、シー・エム・シー出版、2009、第IV編第3章 (pp.358-365).
- 3) Shu Hotta, “Novel Electronic and Photonic Properties of Thiophene-Based Oligomers,” in *Thiophene-Based Materials for Electronics and Photonics* (Eds.: I. F. Perepichka and D. F. Perepichka), John Wiley & Sons, Chichester, UK, in press.
- 4) Hisao Yanagi, Fumio Sasaki, Shunsuke Kobayashi, Shu Hotta, “Novel Photonic Responses from Low-dimensional Crystals of Thiophene/Phenylene Oligomers,” in *Thiophene-Based Materials for Electronics and Photonics* (Eds.: I. F. Perepichka and D. F. Perepichka), John Wiley & Sons, Chichester, UK, in press.

#### 総説

- 1) 堤直人 「有機光導波路を用いた有機レーザーの構築」*未来材料* Vol. 8 Mo. 8 pp. 48-53 (2008).
- 2) 山雄健史、堀田収、「有機結晶デバイスのための薄膜単結晶の成長と物性評価」*科学と工業*、**82(7)**、328-334 (2008).
- 3) S. Hotta, T. Katagiri, T. Yamao, K. Shimizu, H. Yanagi, M. Ichikawa, and Y. Taniguchi, “Development and electronic and photonic characteristics of thiophene/phenylene co-oligomers,” *Int. J. Polym. Mater.* **57(5)**, 515-531 (2008).

#### 国内発表

- 1) 石橋隆志、坂井互、堤直人「有機DFBレーザー素子」*Polymer Preprints, Japan* 57(1) p. 1299 (2008) (横浜 パシフィコ横浜 5月).
- 2) 山岡知広、坂井互、堤直人「ナイロン11超薄膜の強誘電性」*Polymer Preprints, Japan* 57(1) p. 1057 (2008) (横浜 パシフィコ横浜 5月).
- 3) 土肥彰人、坂井互、堤直人「有機フォトリフラクティブ材料」*Fiber Preprints, Japan* 63(1, 2) p. 259 (2008) (東京 タワーホール船堀 6月).

- 4) 永野佑樹、坂井互、堤直人「オプティカルポーリングと  $\chi^{(2)}$  構造形成」 Fiber Preprints, Japan 63(1,2) p. 260 (2008) (東京 タワーホール船堀 6月).
- 5) 西田斉司、坂井互、堤直人「有機ポリマーレーザー」 Fiber Preprints, Japan 63(1,2) p. 269 (2008) (東京 タワーホール船堀 6月).
- 6) 西田斉司、坂井互、堤直人「有機ポリマーレーザー」 Extended Abstracts (The 69<sup>th</sup> Annual Meeting, 2008) The Japan Society of Applied Physics 3a-W-9 p.1178 (2008) (春日井市 中部大学 9月).
- 7) 石橋隆志、坂井互、堤直人「有機固体レーザー」 Polymer Preprints, Japan 57(2) p. 4531 (2008) (大阪 大阪市大 9月).
- 8) 山岡知広、坂井互、堤直人「ナイロン11超薄膜の強誘電性」 Polymer Preprints, Japan 57(2) p. 3953 (2008) (大阪 大阪市大 9月).
- 9) 片桐敏文、坂東誠二、宮田真良、平瀬龍二、石原マリ、山雄健史、堀田収、「溶解性を向上させた(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーの合成とトランジスタ特性」第57回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜、2008年5月28-30日.
- 10) 山雄健史、寺崎皓平、清水康弘、堀田収、「交流ゲート電圧駆動による有機発光トランジスタの発光性能の向上」第69回応用物理学学会学術講演会、中部大学、2008年9月2-5日.
- 11) 片桐敏文、坂東誠二、宮田真良、阪口拓哉、清水康弘、山雄健史、堀田収、「トリフルオロメチル基を導入した(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーの合成と電界効果トランジスタ特性」第57回高分子討論会、大阪市立大学、2008年9月24-26日.
- 12) 赤神 博、西本 善博、山雄 健史、堀田 収、吉田 郵司、「有機半導体デバイス作製に向けた液相結晶成長法の改良」第57回高分子討論会、大阪市立大学、2008年9月24-26日.
- 13) 井上文嗣、石橋隆志、山雄健史、堀田収、坂井互、堤直人、「周期的光学利得を形成したオリゴマー材料のレーザー分光測定」第57回高分子討論会、大阪市立大学、2008年9月24-26日.
- 14) 阪口 拓哉、重里 圭一郎、山雄 健史、堀田 収、「高純度の(チオフェン/フェニレン)コオリゴマーを用いた溶融膜の作製と構造解析」第57回高分子討論会、大阪市立大学、2008年9月24-26日.
- 15) 清水康弘、山雄健史、堀田収、阿澄玲子、「高移動度n型有機結晶トランジスタ」第57回高分子討論会、大阪市立大学、2008年9月24-26日.
- 16) 重里圭一郎、山雄健史、堀田収、「近接蒸着によるオリゴマー有機半導体単結晶の作製とデバイス評価」第57回高分子討論会、大阪市立大学、2008年9月24-26日.
- 17) 西本善博、赤神博、片桐敏文、山雄健史、堀田収、「溶液プロセスによる(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー結晶薄膜の作製」第57回高分子討論会、大阪市立大学、2008年9月24-26日.
- 18) 奥田裕貴、山本一統、山雄健史、堀田 収、「レーザー分光を利用した有機半導体結晶の光学定数の測定」第57回高分子討論会、大阪市立大学、2008年9月24-26日.
- 19) 櫻井陽一、松永和之、三木智晴、平等文雄、山雄 健史、堀田 収、陣内浩司、「マイクロキャビティを備えた有機半導体単結晶薄膜の蛍光特性」第57回高分子討論会、大阪市立大学、2008年9月24-26日.

- 20) 寺崎皓平、清水康弘、山雄健史、堀田収、「有機半導体薄膜を用いた発光トランジスターの高性能化」第57回高分子討論会、大阪市立大学、2008年9月24-26日.
- 21) 山雄健史、寺崎皓平、清水康弘、堀田収、「有機半導体結晶トランジスタからの電流注入狭線化発光」第56回応用物理学関係連合講演会、筑波大学、2009年3月30日~4月2日.
- 22) 富永依里子、木下雄介、尾江 邦重、吉本 昌広、「Fabrication of GaAsBi/GaAs multi-Quantum well structures with 1.3  $\mu$  m」、第27回電子材料シンポジウム、伊豆市
- 23) 富永依里子、木下雄介、尾江 邦重、吉本 昌広、「1.3  $\mu$  m でのホトルミネセンス発光を有する GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs 多重量子井戸構造の製作」、第33回結晶成長討論会、仙台
- 24) 山田和弥、富永依里子、尾江邦重、吉本 昌広、「(100)GaAs 基板上 In<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>As<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs 多重量子井戸構造の製作」、第56回応用物理関係連合講演会、つくば市
- 25) 富永依里子、尾江邦重、吉本 昌広、「GaAs<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>/GaAs 多重量子井戸の構造評価」、第56回応用物理関係連合講演会、つくば市

レーザー誘起ナノ細線配線と革新的なナノ光電子デバイスの開発

平成20年度  
教育研究推進事業  
成果報告書

平成21年3月

研究代表者  
堤直人

〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地  
京都工芸繊維大学  
大学院・工芸科学研究科  
高分子機能工学部門・教授  
Tel:075-724-7810  
Fax:075-724-7805  
E-mail : tsutsumi@kit.jp

京都工芸繊維大学  
研究協力課 研究推進本部  
Tel:075-724-7038  
Fax:075-724-7030  
E-mail : research@kit.jp