次世代フォトニクスデバイスとしての有機発光トランジスタ

中野谷 一*・安達千波矢*,**,†

*九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター 福岡県福岡市西区元岡744 (〒819-0395)

**JST ERATO 安達分子エキシトン工学プロジェクト 福岡県福岡市西区元岡744 (〒819-0395)

†Corresponding Author, E-mail: adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp

(2014年8月25日受付, 2014年10月9日受理)

要 旨

有機発光トランジスタは電流励起レーザーなどの新しいフォトニクスデバイスとして期待されているが、未だ、その基本素子特性の向上が必要とされている。特に活性層に対する課題は、「いかにして“高い発光特性”と“高移動度化”という相反する課題の両立」という点に集約される。われわれは、この課題の根本的な解決を図るため、有機半導体結晶への発光色素分子ドーピング技術に着目した。本稿では、機能分離型有機半導体結晶を利用した有機発光トランジスタの光増幅特性および電気特性について紹介する。

キーワード：有機単結晶，有機発光トランジスタ，色素ドーピング，光増幅

1. はじめに

有機EL素子 (Organic light-emitting diode : OLED) や、有機発光トランジスタ (Organic field-effect transistor : OFET) に代表される有機光エレクトロニクス素子は、有機分子を半導体層とする電子デバイスであり、低環境負荷、軽量・フレキシブル、低温製造プロセスや低コスト化の可能性といった有機分子ならではのユニークな特徴を有していることから、次世代のエレクトロニクスデバイスとして、近年、大きな注目を集めている。これらの有機光エレクトロニクス分野で用いられる有機分子は、各々のデバイスが示す特徴的な素子機能を最大限に引き出すため、高度に分子設計された π 共役系有機化合物が一般的に用いられる。例えば、OLEDの重要な素子機能は“電界発光 (Electroluminescence : EL)”である。ELは、有機半導体層に注入された電子および正孔の再結合過程により生成された励起分子が、基底状態へと輻射遷移することにより得られる。そのため、高いEL効率を得るためには、発光に寄与する有機分子自

身の発光量子収率が高い必要がある。特に、OLEDの発光層として用いられる π 共役系有機化合物は、固体状態においても高い発光量子収率を示す必要があるが、多くの場合、固体状態では強い分子間相互作用が働くために、その発光量子収率は濃度消光と呼ばれる分子間相互作用により著しく低下する。そのために、現在では、ゲスト-ホスト系が幅広く用いられている。一方OFETは、有機半導体層に注入された電荷の流れ (電流) を、素子に印加するゲート電圧により制御するスイッチング素子であり、その重要な素子機能は“電荷輸送”である。一般的に有機分子間の電荷輸送能力 (いわゆる電荷移動度) は、隣接する有機分子の π 共役電子軌道の重なりに大きく依存することが知られているため、OFETに用いる π 共役系有機化合物は、強い分子間相互作用が発現可能な結晶性の有機分子を設計する必要がある。

近年、有機薄膜の凝集形態として「有機単結晶薄膜」が注目されている。電荷輸送の観点から、有機分子が弱いVan der Waals力により自己集積化することで形成される単結晶状態では、電荷輸送に対する阻害因子となる分子配列の乱れや結晶粒界がその結晶バルク中には存在しないため、アモルファス薄膜や微結晶有機薄膜では達成が困難な非常に高い電荷輸送能力が期待される。事実、アモルファスシリコンを凌駕する $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い電界効果移動度が得られている。一方、発光の観点から有機単結晶を見た場合、ある種の有機単結晶は結晶状態でも100%に近い高い発光量子収率を示すが、一般には多くの有機単結晶は強い濃度消光を示す。よって、高電荷移動と高発光効率を両立させることは、重要な研究課題である。われわれは、この課題を解決するため、有機半導体単結晶へのドーピングを提案し、電荷輸送能はおもにホスト分子に、そして発光特性はドーパント分子に担わせる機能分離型有機半導体結晶の開発を行っている。特に、出口デバイスとして有機半導体レーザーの実現を目指している。本稿では、近年われわれが研究して

〔氏名〕 なかの 一はじめ
〔現職〕 九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター 助教
〔趣味〕 娘と遊ぶこと
〔経歴〕 2010年九州大学大学院工学府物質創造工学専攻博士後期課程修了。(株)リコー研究開発本部先端技術研究センター、公益財団法人九州先端科学技術研究所有機デバイス研究室を経て、2014年より現職。有機エレクトロニクスデバイス、とくに有機EL素子、有機トランジスタに関する研究に従事している。

〔氏名〕 あだち ちはや
〔現職〕 九州大学大学院工学府応用化学部門 教授、最先端有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA) センター長
〔趣味〕 ジョギング、読書、旅行
〔経歴〕 1991年九州大学大学院博士後期課程修了。(株)リコー、信州大学繊維学部、プリンストン大学、千歳科学技術大学を経て、2005年より九州大学工学部勤務。新しい有機機能性分子の設計とデバイス機能の発現に関する研究に従事している。

きた“発光色素をドーピングした”有機結晶の話題を中心として、その光学特性および電気特性、さらには有機半導体レーザーの実現を目指した有機発光トランジスタの展開について紹介する。

2. 有機単結晶への色素ドーピング

有機固体薄膜において高い発光量子収率を得るために有用な手法として、高いエネルギーを示す有機分子を“ホスト”材料とし、そのマトリックス中にアクセプターとしてエネルギーの低い発光色素をドーピングしたホスト・ゲスト系薄膜が多用されている。これは、ホスト媒体中に極微量のゲスト分子を分散されることにより、ゲスト分子間で生じる濃度消光と呼ばれる消光過程を抑制するだけでなく、ホスト分子の励起状態からゲスト分子への高効率なエネルギー移動を可能とする。そのため、ホスト・ゲスト系の有機薄膜は、適切な分子系およびドーピング濃度を選択することにより、ほぼ100%に達する高い発光量子収率を示すことが可能となる¹⁾。ホスト（エネルギードナー）分子からゲスト（エネルギーアクセプター）分子への効率的なエネルギー移動を実現するためには、(1) ドナー分子の発光スペクトルとアクセプター分子の吸収スペクトルの重なりが十分に大きいこと、(2) アクセプター分子の吸光係数が大きいこと、(3) ドナー・アクセプター分子間距離が十分に小さいことを満たすことが必要条件となる。エネルギー移動機構としては、双極子-双極子相互作用（フェルスター）による機構と、電子交換相互作用に基づく機構が知られているが、一般的に電子交換相互作用は短距離型のエネルギー移動機構であり、そのエネルギー移動効率は低い。一方、双極子-双極子相互作用によるエネルギー移動は、長距離型のエネルギー移動過程であり、そのエネルギー移動半径は10 nm程度まで達し、効率的なエネルギー移動が期待される。

ホスト・ゲスト系の概念は古くから知られており、たとえばR. C. Powellらは、アントラセン（anthracene）単結晶中に極微量のテトラセン（tetracene）分子がドーピングされた系の発光メカニズムは、anthracene分子の一重項励起状態から、tetracene分子の一重項励起状態への双極子-双極子相互作用に基づく長距離エネルギー移動であることを1969年に報告している²⁾。さらにI. Zschokke-Gränacherらは、tetracene分子を不純物として含むanthracene結晶に対して、電子および正孔を電極から注入することでtetracene分子からの電荷再結合に基づくELが得られることを報告している³⁾。このように有機結晶への色素ドーピングの概念は、1960年から1970年代に萌芽的な基礎研究がなされてきたが、得られたEL発光効率が低いことや、当時用いられた有機結晶サイズが大きく（～数mm）、駆動電圧が著しく高いこと等の技術的な課題のため、電子デバイスを指向した継続的な研究は停滞している。しかし近年、再び、種々の有機分子を用いたドーピング結晶が作製され、その光学物性に関する研究が報告されている⁴⁻⁸⁾。

一般に、種々のゲスト分子をホスト結晶中に分散することは容易ではない。これは、ホスト分子が自己集積し結晶を形成する際、分子骨格が大きく異なるゲスト分子を分散させようとすると、ホスト結晶の結晶格子が乱れることになるため、良質な

結晶を得ることができないためである。そのため、有機単結晶（ホスト結晶）に対し、別種の有機分子（ゲスト分子）をドーピングするためには、ホスト分子の分子骨格に相似したゲスト分子を選択する必要がある。図-1（a）にわれわれが検討を行ったホスト・ゲスト系の分子構造を示す。ホスト分子としては、oligo(p-phenylenevinylene) (OPV) 誘導体であるP3V2分子およびP5V4分子を用い、ゲスト分子としては、tetraceneおよび α,ω -di(biphenyl)-terthiophene (BP3T) 分子をそれぞれ用いた。いずれの分子も棒状の分子骨格を有しており、かつそれぞれのホスト・ゲスト系の組み合わせに対して同程度の分子長を有する分子であることがわかる。また図-1（b）にそれぞれの分子の発光および吸収スペクトルを示す。いずれのホスト・ゲスト系においても発光と吸収スペクトルの重なりが存在していることから、十分にホスト分子からゲスト分子へのエネルギー移動が生じることが予想される。

有機単結晶の作製法としては溶液から単結晶を成長させる方法が多く利用されるが、電子デバイスとしての応用、とくに電子伝導性を発現させるためには、結晶中の極微量の残留溶媒が素子特性に影響を与えることが懸念されるため、われわれは完全にドライプロセスである気相成長法⁹⁾を用いて結晶成長を行っている。また、十分に昇華・単結晶精製を行った各有機半導体材料を原材料とすることで、意図しない不純物の混入を防いでいる。事実、精製が不十分である原料を用いた場合、光学物性に対する顕著な影響は観測されなかったが、後述するような良好な両極性電荷輸送を発現させることは困難であった。このことは、材料中の意図しない不純物が結晶中の電荷輸送特性に対して決定的な影響を与えていることを示している。

図-2に作製したtetracene-P3V2結晶とBP3T-P5V4結晶の紫外線励起下（365 nm励起）での光学顕微鏡写真および発光スペクトルを示す。いずれのドーピング結晶においても、ホスト分子からの発光は著しく弱くなり、ゲスト分子に由来する発光が支配的に観測されたことから、ホスト分子からゲスト分子へのエネルギー移動が生じていることがわかる。また、P3V2単結晶では、その結晶表面からの発光はほぼ観測されず、結晶端面からのみ非常に強い発光が観測される。同様な特性はP5V4単結晶においても観測されている。これは、各OPV単結晶のX線単結晶構造解析ならびXRD測定より、いずれのOPV分子も基板平行方向に対して分子長軸を立たせて配向していることが確認されていることから、基板平行方向に対してOPV分子の遷移双極子モーメントが揃っていることが一つの原因であると考えられる。ところが、P3V2単結晶に対してtetracene分子をドーピングした結晶においては、その発光は表面からも観測される。これは、tetracene分子の遷移双極子モーメントが分子短軸方向に存在するため、その結晶中の光導波特性が変化したためであると考えられる¹⁰⁾。このように、適切なドーピング分子を選択することにより、有機結晶の発光色のみならず、その光導波特性をも変化させることが可能となる。

3. 有機単結晶からの誘導放出

有機結晶をレーザー光などにより強励起した場合、ある種の有機単結晶においては、光の誘導放出現象が観測される¹¹⁻¹³⁾。

図-1 (a) 本研究で用いた有機半導体材料の分子構造, (b) それぞれの有機半導体材料の発光と吸収スペクトル

図-2 各有機結晶の紫外線励起下における光学顕微鏡写真

低コストレーザ光源のみならず、波長可変レーザ光源として期待される電流注入型有機半導体レーザの実現は、OLEDの実用化に続く有機エレクトロニクス分野での大きな挑戦的研究課題となっている。しかし、未だ電流励起によるレーザ発振は実現されていない。これは、有機半導体薄膜に対し、反転分布を形成するために必要な大電流密度の注入が困難であることが大きな技術課題の一つであるためである。しかし上述したように、有機単結晶は優れた電荷輸送特性を示すことから、従来の有機薄膜では困難な大電流密度の素子への注入が可能となる。そのため近年では、電流励起による有機単結晶からのレーザ発振を指向した研究が近年盛んに報告されている。しかしながら、一般的に有機単結晶におけるレーザ発振閾値は、有機固体薄膜において観測される閾値よりも高い。これは、有機単結晶自身の発光量子収率が低いことに起因すると考えられ、低閾値レーザ発振を実現するためには、その発光量子収率の向上が必要不可欠となる。われわれは、BP3T分子をP5V4結晶中にドーピングすることで、著しくその発光量子収率を向上させることができるとともに、結晶からのASE (Amplified spontaneous emission, 増強された自然放射光) 発振閾値も低減可能であることを見いだした¹⁴⁾。

図-2に示すように、BP3T分子をドーピングした有機結晶は、tetracene分子をドーピングした場合は異なり、その発光は結晶表面からではなく、結晶端面からのみ強く観測されることが

図-3 (a) P5V4, BP3T および 3 wt %-BP3T : P5V4 有機結晶の発光スペクトルと、強光励起下における ASE スペクトル。(b) 各有機結晶の ASE 発振特性。矢印はそれぞれの結晶での ASE 発振閾値を示す。

わかる。これは、BP3T分子の遷移双極子モーメントが分子長軸にあることにより、結晶中においてその発光が強く閉じ込められており、結晶中を導波した光が結晶端面から放射していることを示す結果である。またさらに、P5V4ホスト結晶中において、そのBP3T分子は分子長軸を基板垂直方向に対し配向してドーピングされている事実を示すものである。図-3 (a) に各有機結晶の発光スペクトルおよび強光励起下でのASE発振スペクトルを示す。それぞれの有機結晶を窒素ガスレーザなどの励起光源により励起した場合、励起光強度の増加に従い、明確な発光スペクトルの狭線化が観測され、いずれの有機結晶もASE活性であることがわかった。図-3 (b) に各結晶の光励起下におけるASE発振特性を示す。各結晶でのASE発振特性について検討を行った結果、BP3T分子を3%の濃度でドーピングすることにより、発振閾値が $3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と、未ドープ結晶と比較し、約1/6の励起エネルギー密度でASE発振が可能となることを見いだした。また、この発振閾値はBP3T単結晶の場合と比較しても低い値である。この発振閾値が低下した要因としては、ホスト結晶 (P5V4) 単独の場合、蛍光量子効率 (Φ_{PL}) = 40%であるのに対し、BP3T分子を約3%の濃度でドーピングすることで Φ_{PL} = 90%と著しい効率の向上を観測したことから、ホスト分子からゲスト分子への効率的なエネルギー移動が生じ、さらに、BP3T分子間での濃度消光が抑制され、 Φ_{PL} が向上したためであると考えられる。BP3T-P5V4結晶でのレーザ発振閾値は、従来の有機半導体結晶からのレーザ発振閾値としては最も低く、有機固体薄膜系で観測される発振閾値と比較しても遜色の

ない値であり、本手法の有用性を強く示す結果である¹⁴⁾。

4. 色素ドーピングした有機結晶の電荷輸送特性

ドーピング有機結晶の電気輸送特性、とくにその電界効果移動度を明らかにすることは重要であるものの、それらに関する研究例は少数の報告に留まっている⁵⁾。そこで、有機結晶への色素ドーピングが電荷輸送特性に与える影響について明らかにするため、BP3T:P5V4共結晶を用いた有機トランジスタを作製し、その電荷輸送特性についての評価を行った。

有機半導体材料の電荷移動度を測定する手段としては、過渡光電流測定法 (TOF法) がよく知られている。また、有機半導体材料を活性層とする有機トランジスタを作製することにより、その有機半導体材料の電界効果移動度を評価することができる。一般的な有機半導体材料は、 π 電子共役系有機分子の集合体であり、材料中に外因的なキャリアの存在しない“真性半導体”であると考えることができる。すなわち、電極から正孔または電子を有機半導体の最高被占軌道 (HOMO) もしくは最低空軌道 (LUMO) 準位に注入することさえできれば、有機半導体材料は本質的に両キャリアを輸送できる性質を有しているはずである。しかしながら、有機トランジスタにおいては、有機半導体材料の“正孔”と“電子”移動度の両電荷に対する輸送特性を素子特性から評価することは容易ではない。これは、p型特性 (正孔輸送)、または、n型特性 (電子輸送) の発現が、電極として用いる金属材料の仕事関数などのデバイス構造や作製条件、および不純物や素子作製環境によって大きく影響を受けるためである。よって、注意深くデバイスの構成や作製条件に注意を払うことによって、p型とn型の両極性を発現させることも可能である。

単一材料による両極性発光トランジスタの初めての報告は、IBMの研究グループにより報告された単層カーボンナノチューブFETである¹⁵⁾。その後、可視域に発光波長を有し、高い発光量子収率を示す低分子、高分子有機半導体をチャネル材料として用いた両極性発光トランジスタが多数報告され、高いEL発光効率が得られている¹⁶⁾。そして、世界初の有機単結晶を用いた両極性発光トランジスタは東北大学・岩佐教授の研究グループにより報告されたテトラセン単結晶トランジスタである¹⁷⁾。彼らは、電極構造の最適化を行うことによって両極性駆動の発現とともに、両極性駆動に基づくテトラセン分子由来のEL発光を報告している。その後、同グループにより、テトラセンやルブレネ単結晶を用いた高移動度両極性発光トランジスタの実現と、 KA/cm^2 に達する大電流密度の注入に関する報告もなされている¹⁸⁾。われわれの研究グループにおいても、結晶状態での高い発光量子収率を示すOligo(p-phenylenevinylene) (OPV) 誘導体単結晶に着目し、これまでp型半導体であるとされてきたOPV単結晶が両極性有機トランジスタ構造において本質的に両極性電荷輸送特性を有していることを明らかにしてきた¹⁹⁻²¹⁾。

本研究で用いた有機結晶トランジスタ構造の概略図を図-4 (a) に示す。絶縁層として膜厚300 nmの酸化シリコン (SiO_2) を用い、 $\text{n}^+\text{-Si}$ ウェハ自身をゲート電極ならびに基板として使用した。両極性有機トランジスタを実現するためには、素子中に存在するキャリアトラップ、とくに電子トラップを極力低

図-4 (a) 作製した有機結晶トランジスタ構造の概略図。(b) 3 wt %-BP3T:P5V4有機結晶を活性層とした有機結晶トランジスタの出力特性。(c) 3 wt %-BP3T:P5V4有機結晶を活性層とした有機結晶トランジスタにおけるトランジスタ駆動時の光学顕微鏡写真。

図-5 P5V4, BP3Tおよび3 wt %-BP3T:P5V4有機結晶のXRD回折パターン

減させる必要がある。絶縁膜と使用される SiO_2 表面に存在する-OH基が、電子トラップとして機能することがChuaらにより報告されており²²⁾、この-OH基によるトラップを低減させるために、膜厚20 nmの高分子材料、たとえばPMMA層をディピンング法により $\text{SiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ 基板上に成膜した。この基板上に有機半導体結晶を静電的に貼り付け、トランジスタ活性層を作製し

た。シャドーマスクを結晶上にアライメントした後、基板をグローブボックスから金属チャンバへ大気暴露することなく搬送し、真空蒸着法を用いてソース・ドレイン電極を製膜した。そして作製した素子を、大気暴露することなく測定チャンバへと搬送し、素子特性の測定を行った。

上記したように、有機半導体の両極性を発現するためには、有機半導体材料に効率的に両電荷を注入する必要がある。効率的な有機結晶への電荷注入を実現するためには、有機半導体材料／金属電極界面に存在する電荷注入障壁を低減すること、すなわち接触抵抗を減少させる必要がある。これまでの研究において、この有機半導体材料／金属電極界面に極薄膜の酸化モリブデン層を挿入することにより、酸化モリブデンと有機半導体材料界面で電荷移動錯体が形成され、有機半導体材料に対する正孔のキャリアドーピングが生じる結果、著しく接触抵抗を低下できることを見いだしている^{21,23)}。そこで、本検討では正孔注入電極として酸化モリブデン／Agの積層電極を、電子注入電極としてCa電極を用いた非対称電極構造を採用した。図-4(b)にドーブ結晶をチャネル活性層として用いたトランジスタの出力特性を示す。出力特性においてはp型駆動時（ゲート電圧を0 Vから−100 Vに掃印した場合）、低ゲート電圧印加時において電子電流による発散電流が観測され、ゲート電圧の増加に伴い正孔電流による明確な飽和電流が観測された。一方、n型駆動時においても同様なトランジスタ特性が観測された。この出力特性の特徴は、チャネル中に両電荷が注入・蓄積していることを示している。このように、明確なp型とn型トランジスタ駆動を確認することに成功し、本研究において開発した有機ドーブ結晶は、本質的に正孔・電子の両キャリアを輸送可能な電荷輸送性を有していることが分かった。さらに、スイッチング機能の指標となるトランジスタの電界効果移動度は、正孔・電子ともに $>0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。この電界効果移動度は、ホスト結晶であるP5V4単結晶の電界効果移動度と一致している²⁰⁾。これらの結果は、極少量の色素ドーピングは、発光特性に対してのみ影響を与え、そのホスト結晶自身の電荷輸送特性に対してはほぼ影響を与えていないことを示している。

両極性駆動の実現により、トランジスタチャネルからのEL発光を観測することができる。図-4(c)に示すように、正孔と電子両キャリアの同時注入の結果、トランジスタチャネル中において電荷再結合が生じ、トランジスタ駆動とともに明るいEL発光を観測することにも成功した。また、図-4(c)はソース・ドレイン電圧−100 Vの条件で、p型トランジスタ駆動した場合の電荷再結合位置のゲート電圧依存性を示している。ゲート電圧の変化により、チャネル中で電子と正孔が再結合する位置が変化していることが明確に確認された。これは、ゲート電圧の変化に伴い、チャネル中に形成される正孔に対する電荷蓄積のピンチオフ点が変わっていることを示しており、両極性発光トランジスタ特有の現象である。とくに理想的な電荷注入バランス（正孔と電子の再結合割合が1:1になる場合）が実現される電圧条件（この場合ゲート電圧−45 V付近）では、その再結合位置はトランジスタチャネルのほぼ中央に位置し、最も高いEL発光効率を得られる。また、トランジスタからのEL発光は光励起の場合と同様に、その結晶端面から強く観測され、

電流励起の場合においても発光は結晶中に効率的に閉じ込められていることを示している。

ここで、BP3T分子のドーピングがP5V4ホスト結晶の結晶性に与える影響について明らかにするために、各有機半導体結晶のXRD測定を行った結果を図-5に示す。BP3T分子を約3 wt%の濃度でドーピングした結晶のX線回折パターンは、P5V4単結晶のX線回折パターンとはほぼ一致していることが観測された。また、BP3T-P5V4ドーブ結晶のX線回折パターンにおいて、BP3T単結晶のパターンはまったく観測されなかった。これらの結果は、P5V4単結晶の結晶格子中に、BP3T分子は凝集することなくドーピングされていることを示す結果である。このことは、上記したように、両分子とも直線上の分子構造を有しており、その分子長も $31.27 \text{ \AA}$ (P5V4)、 $28.82 \text{ \AA}$ (BP3T)と近い値を有しているためであると考えられる。一方、BP3T分子を10 wt%以上の濃度でドーピングした場合、その回折パターンはP5V4単結晶のパターンとは一致しない結果が得られている。これは、高濃度でドーピングを行った場合、BP3T分子が凝集していることを示す結果であり、ホスト結晶の電荷輸送特性を維持するためには、BP3T分子を3 wt%程度の低濃度でドーピングする必要があることを示している。

5. 有機結晶トランジスタからのレーザー発振の可能性

これまでの検討において、有機半導体結晶中にレーザー色素分子をドーピングすることにより、その電荷輸送特性を維持したまま、光励起下におけるASE発振閾値を大幅に低減させることが可能であることを明らかにした。ここで、電流励起による有機半導体レーザーの実現に向け、金属電極を有するトランジスタ構造においてASE発振の可能性を明らかにするため、光励起によるトランジスタ構造からのASE発振の可能性について検討を行った。図-6に有機結晶トランジスタの有機活性層を窒素ガスレーザーにより光励起した場合のトランジスタ構造からのASE発振特性の結果を示す。金属電極を有するトランジスタ構造においても、光励起下において明確な発光強度の非線形増加と発光スペクトルの狭線化が観測され、ASE発振可能であることがわかった。金属電極を有しない場合、その発振閾値は $3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、トランジスタ構造では $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、金属電極を有するトラ

図-6 3 wt% BP3T:P5V4有機結晶を活性層とした有機結晶トランジスタにおける光励起下でのASE発振特性。矢印はASE発振閾値を示す。

ンジスタ構造においても、その発振閾値を増加させることなく ASE 発振が可能であることを示す重要な結果である。これは、トランジスタ構造でのチャネル幅が 100 μm 程度と広く、有機 EL 素子とは異なり、金属電極による光の伝搬損失の影響がきわめて小さいためであると考えられ、電流励起型有機半導体レーザーの実現に向け、本検討で用いた発光型有機トランジスタ構造はきわめて有望な構造であると結論することができる。

6. まとめ

ホスト結晶に「電荷輸送特性」を、そしてゲスト分子に「発光特性」を担わせる機能分離型有機半導体結晶を提案し、ホスト結晶の電荷輸送特性を維持しつつ、その発光特性の大幅な改善が可能であることを見いだした。機能分離型有機半導体結晶は、有機単結晶の強い分子間相互作用に基づく高電界効果移動度の発現とドーピングされた発光色素による高発光特性の両立が可能であり、将来の電流励起型有機半導体レーザーの実現に向け、有用な手法になり得る技術である。

本稿で紹介した研究成果の一部は、総合科学技術会議により精度設計された最先端研究開発支援プログラム (FIRST) により、日本学術振興会を通して助成されたものです。

文 献

- 1) Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi: *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 071104 (2005).
- 2) R. C. Powell, R. G. Kepler: *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 636 (1969).
- 3) I. Zschokke-Gränacher, H. P. Schwob, E. Baldinger: *Solid State Commun.*, **5**, 825 (1967).
- 4) H. Wang, F. Li, B. Gao, Z. Xie, S. Liu, C. Wang, D. Hu, F. Shen, Y. Xu, H. Shang, Q. Chen, Y. Ma, H. Sun: *Cryst. Growth Des.*, **9**, 4945 (2009).
- 5) J. Li, S. Takaishi, N. Fujinuma, K. Endo, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Okamoto, K. Sawabe, T. Takenobu, Y. Iwasa: *J. Mater. Chem.*, **21**, 17662 (2011).
- 6) H.-H. Fang, S.-Y. Lu, L. Wang, R. Ding, H.-Y. Wang, J. Feng, Q.-D. Chen, H.-B. Sun: *Org. Electron.*, **14**, 389 (2013).
- 7) M. Maruyama, T. Yamao, S. Hotta, H. Yanagi: *Displays*, **34**, 442 (2013).
- 8) H. Wang, Y. Zhao, Z. Xie, H. Wang, B. Wang, Y. Ma: *Cryst. Eng. Commun.*, **16**, 21 (2014).
- 9) R. W. I. DeBoer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, V. Podzorov: *Phys. Status Solidi A*, **201**, 1302 (2004).
- 10) H. Nakanotani, M. Saito, H. Nakamura, C. Adachi: *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1610 (2010).
- 11) H. Yanagi, T. Ohara, T. Morikawa: *Adv. Mater.*, **13**, 1452 (2001).
- 12) M. Ichikawa, R. Hibino, M. Inoue, T. Haritani, S. Hotta, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Adv. Mater.*, **15**, 213 (2003).
- 13) R. Kabe, H. Nakanotani, T. Sakanoue, M. Yahiro, C. Adachi: *Adv. Mater.*, **21**, 4034 (2009).
- 14) H. Nakanotani, C. Adachi: *Adv. Opt. Mater.*, **1**, 469 (2013).
- 15) J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff: *Science*, **300**, 783 (2003).
- 16) F. Cicoira, C. Santato: *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 3421 (2007).
- 17) T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa: *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1623 (2007).
- 18) T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi, Y. Iwasa: *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 066601 (2008).
- 19) H. Nakanotani, R. Kabe, M. Yahiro, T. Takenobu, Y. Iwasa, C. Adachi: *Appl. Phys. Exp.*, **1**, 091801 (2008).
- 20) H. Nakanotani, M. Saito, H. Nakamura, C. Adachi: *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 033308 (2009).
- 21) H. Nakanotani, M. Saito, H. Nakamura, C. Adachi: *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 103307 (2009).
- 22) L. -L. Chua, J. Zaumseil, J. -F. Chang, E. C. -W. Ou, P. K. -H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend: *Nature (London)*, **434**, 194 (2005).
- 23) H. Nakanotani, H. Kakizoe, C. Adachi: *Solid State Commun.*, **151**, 93 (2011).

Organic Light-Emitting Transistors for Next-Generation Photonic Devices

Hajime NAKANOTANI* and Chihaya ADACHI*,**,†

*Center for Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi, Fukuoka, Fukuoka, 819-0395

**JST, ERATO, Adachi Molecular Exciton Engineering Project, 744 Motoooka, Nishi, Fukuoka, Fukuoka, 819-0395

† Corresponding Author, E-mail: adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp

(Received August 25, 2014; Accepted October 9, 2014)

Abstract

To improve device performance of organic light-emitting transistors, enhancement of both light-emitting and carrier transport properties in organic semiconducting layers are essentially required, *i.e.*, the combination of high photoluminescence efficiency and high charge carrier transport ability. To solve this issue, we developed dye-doped organic crystal based organic light-emitting transistors that possess light amplification ability, but keeping high carrier mobilities. This report describes the optical and electrical characteristics of organic light-emitting transistors having dye-doped organic crystals as an active layer.

Key-words: Organic single crystals, Organic light-emitting transistors, Dye-doping, Light amplification