

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4737854号
(P4737854)

(45) 発行日 平成23年8月3日(2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 S 3/16 (2006.01)	HO 1 S 3/16
HO 1 S 3/213 (2006.01)	HO 1 S 3/20 B
C 0 7 D 333/08 (2006.01)	C 0 7 D 333/08
C 0 7 D 333/18 (2006.01)	C 0 7 D 333/18
C 0 9 K 11/06 (2006.01)	C 0 9 K 11/06

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-81917 (P2001-81917)
(22) 出願日	平成13年3月22日 (2001.3.22)
(65) 公開番号	特開2002-275459 (P2002-275459A)
(43) 公開日	平成14年9月25日 (2002.9.25)
審査請求日	平成20年2月1日 (2008.2.1)

(出願人による申告) 国等の委託研究成果に係る特許出願 (平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構再委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(73) 特許権者	000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(74) 代理人	100082692 弁理士 蔵合 正博
(74) 代理人	100081514 弁理士 酒井 一
(72) 発明者	堀田 収 大阪府門真市大字門真1006番地
	松下電器産業株式会社内
(72) 発明者	谷口 彰雄 長野県上田市中央3丁目14番の2 メナージュうえだ60 2号

最終頁に続く

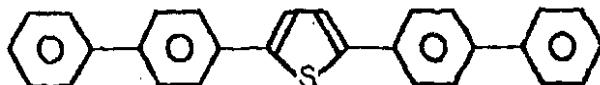
(54) 【発明の名称】 レーザー発振デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下に示される分子構造を有するチオフェンと、フェニレンとが直接結合した構造を有するコオリゴマー化合物を含む有機レーザー材料の結晶を、
水に分散させた後、基板上に滴下、乾燥、固定して形成した薄膜を具備した、
レーザー発振デバイス。

【化 1】



10

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子工業の分野で利用し得る、有機レーザー材料に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、有機材料を用いた有機レーザーデバイスが提案されている。これらに関する記載としては、例えば、J. H. Schon, Ch. Kloc, A. Dodabalapur, and B. Batlogg, *Science*, 289, 599 (2000) などにみられ、該文献には、テトラセン単結晶に、電界レーザー発振が

20

観測されたことが記載されている。また、D. Fichou, S. Delysse, and J.M. Nunzi, *Adv. Mater.* 9, 1178 (1997).などにおいて、オリゴチオフェン単結晶に対して、光励起による蛍光スペクトルの狭線化(ゲイン・ナロウイング)が確認されている。後者の例は、レーザー発振の前段階の現象と解釈することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これまでに試作されたデバイスにおいては、大きな電流量もしくは入力が必要であり、また発振波長も限られるので、実用上大きな問題を残している。また、Fichouらの例では、スペクトル狭線化の程度が小さく、レーザー発振が困難であることを窺わせる。

10

【0004】

従って、本発明の目的は、レーザー材料として実用上有用であり、光励起による蛍光スペクトルに対して優れた狭線化を示す有機レーザー材料を提供することにある。

本発明の別の目的は、多様な電子物性を実現し、発光スペクトルを任意に変化させて様々な発光色を実現することが可能な有機レーザー材料を提供することにある。

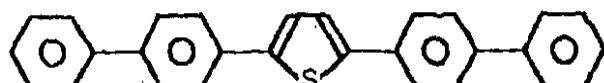
【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明によれば、以下に示される分子構造を有するチオフェンと、フェニレンとが直接結合した構造を有するコオリゴマー化合物を含む有機レーザー材料の結晶を、水に分散させた後、基板上に滴下、乾燥、固定して形成した薄膜を具備した、レーザー発振デバイスが提供される。

20

【化2】



【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

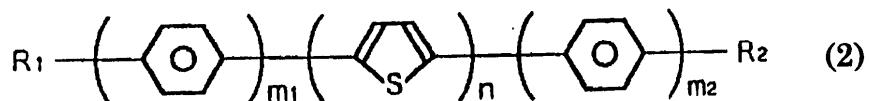
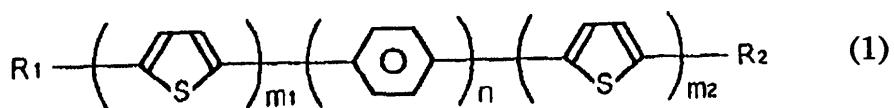
本発明の有機レーザー材料は、チオフェンと、フェニレン又はフェニルとが直接結合した構造を有するコオリゴマー化合物(以下、化合物(A)という)、およびチオフェンとナフタレンとが直接結合した構造を有するコオリゴマー化合物(以下、化合物(B)という)の少なくとも1種類の化合物を含む。これら化合物は、単結晶又は薄膜等の形態として使用することができる。

30

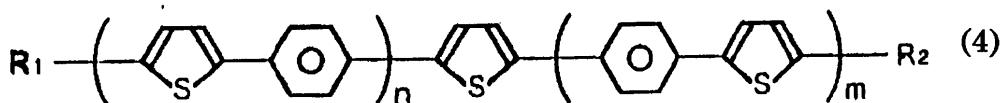
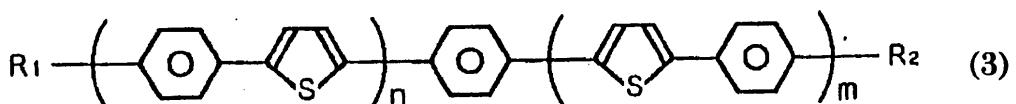
【0007】

本発明の有機レーザー材料に用いる化合物(A)又は化合物(B)としては、例えば、以下の式(1)~(7)で示される化合物等が挙げられる。

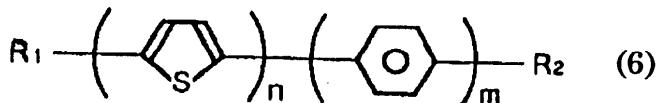
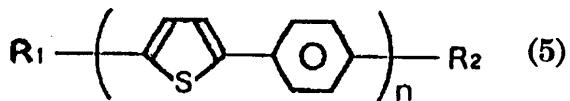
【化1】



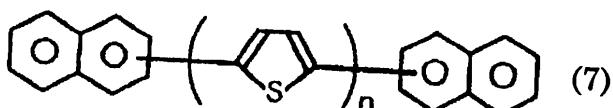
10



20



30

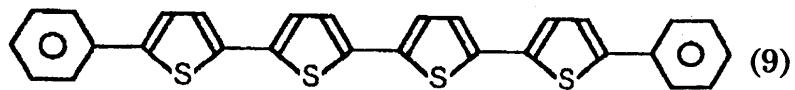
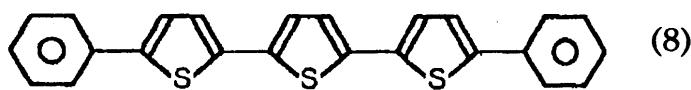


式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基又はハロゲン基を示し、 n 、 m 、 m_1 及び m_2 は、それぞれ独立に1又はそれ以上の整数を示す。 n 、 m 、 m_1 及び m_2 の上限値は、本発明のレーザー材料としての特性が維持されるのであれば、適宜決定することができる。

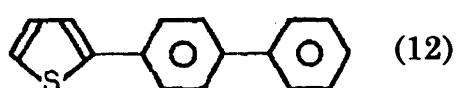
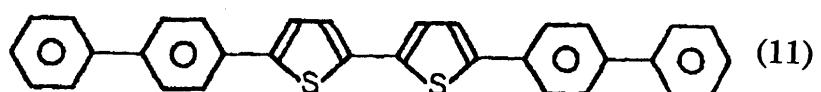
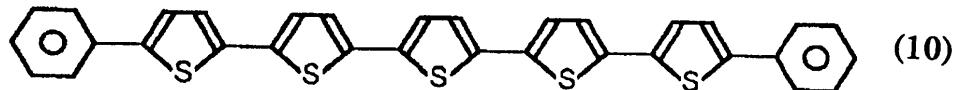
40

【0008】
前記式(1)～(7)で示される具体的な化合物としては、以下の式(8)～(34)で示される化合物等が挙げられる。

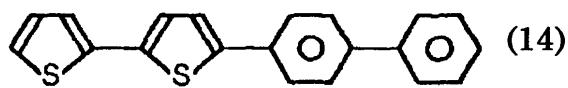
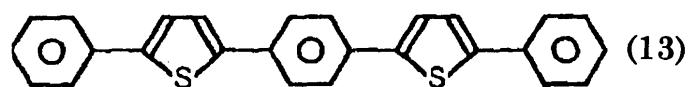
【化2】



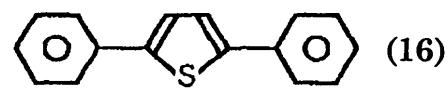
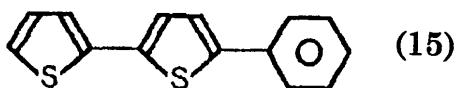
10



20



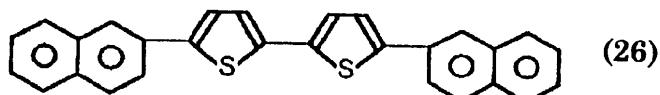
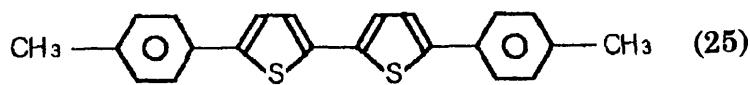
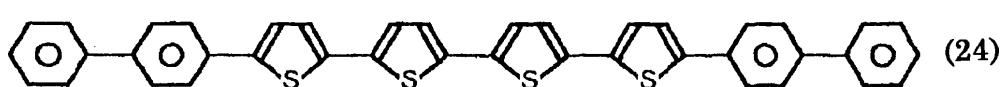
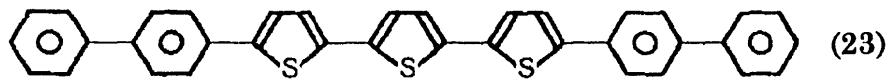
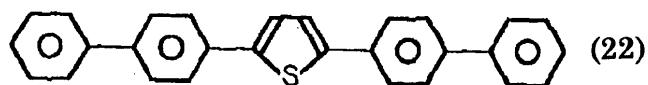
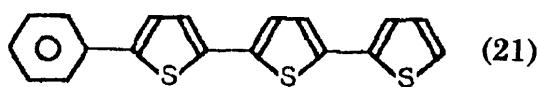
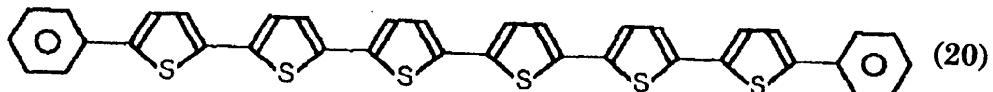
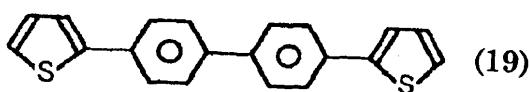
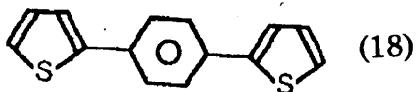
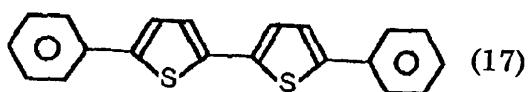
30



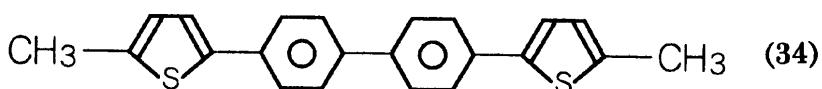
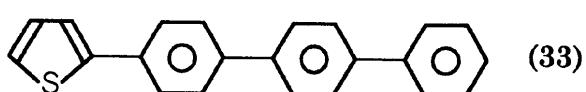
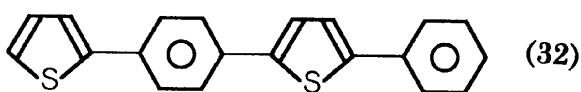
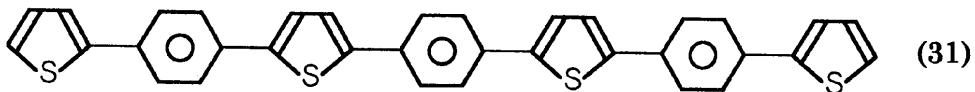
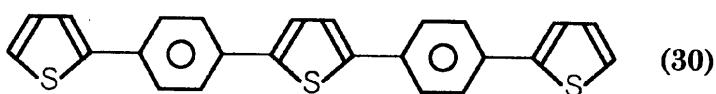
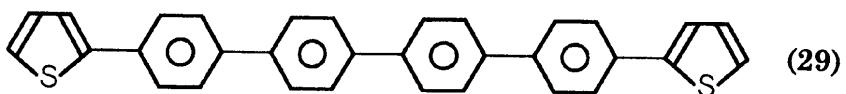
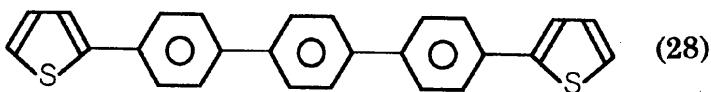
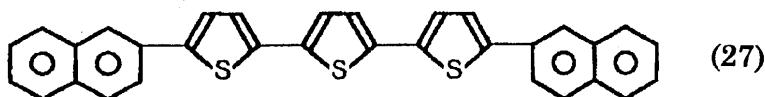
40

【 0 0 0 9 】

【 化 3 】



【0010】
【化4】



【0011】

上記化合物(A)および(B)の例示としては、チオフェン環およびベンゼン環のそれぞれ2-、2,5-および1,4-の部位に結合、若しくは置換基を有する構造の化合物を列挙したが、それ以外の部位で結合、若しくは置換したチオフェン環やベンゼン環を含む化合物も有効に例示できる。また、ナフタレン環についても、例示した2-の部位へ結合したものの他、1-の部位等へ結合したものも有効に例示できる。

更に、化合物(A)および(B)の上記例示は、チオフェン環とベンゼン環とからなる化合物、若しくはチオフェン環とナフチレン環とからなる化合物を例示したが、化合物(A)および(B)としては、分子中に、チオフェンと、フェニレン又はフェニルとが直接結合した構造を有するか、若しくはチオフェンとナフタレンとが直接結合した構造を有するものであれば、2種類あるいはそれ以上の種類の芳香環、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、アズレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピロール環、フラン環も

しくは類似の芳香族炭化水素からなる環状化合物、複素環状化合物等が任意に結合した直線状に連なった化合物も例示することができる。

【0012】

上記化合物(A)および(B)は、いずれも芳香環が連なった構造を有するので、耐熱性や耐環境性にも優れ、長期間安定に使用し得る。これは、これら化合物が有するパイ電子が分子全体に非局在化することから生じる優れた効果である。

上記化合物(A)および(B)は、公知の合成方法等を駆使して得ることができる。例えば、特開平2000-26451号公報に記載された方法等を参照して製造することができる。

【0013】

本発明の有機レーザー材料は、化合物(A)または(B)分子中のチオフェン、フェニレン、フェニル又はナフタレンの数および配列を適宜変えることによって、多様な電子物性を実現することができる。これに伴い、発光スペクトルを任意に変化させて様々な発光色を実現することも可能となり、種々の色のレーザー光を発振させることができるとなる。更に、これらの化合物を適宜積層化等の手段で複合化させれば、それぞれに応じて優れた効果を発揮させることができる。

【0014】

本発明の有機レーザー材料は、結晶化した場合、該結晶中で遷移モーメントの方向が結晶面に対して直立もしくは、直立に極めて近い配向形態となる。このことは、薄膜とした場合に、遷移モーメントが基板に対して直立することに対応する。この結果、光は結晶面もしくは基板面に対して平行に放射され、かつ伝搬し、例えば、発光スペクトルの狭線化の程度が高い状態となり、従って、レーザー発振を極めて効率的に生じさせることができる。

また、本発明の有機レーザー材料を結晶や薄膜とすることにより、該結晶や薄膜自体を導波路として、更に、該結晶や薄膜の端面をファブリー・ペロー共振器として作用させることができる。

【0015】

本発明においては、例えば、上記有機レーザー材料を、結晶や薄膜の形態とし、該結晶や薄膜に回折格子を取り付ければ、レーザー発振を容易に起こし得るデバイスとすることができます。この点は、半導体レーザーの場合に準じる。従って、本発明の有機レーザー材料を用いて、回折格子の形態に応じて、分布帰還型レーザーまたは分布プラッグ反射型レーザーを作製することができる。

【0016】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例1

上記式(22)で示される構造の化合物の結晶を、蛍光顕微鏡によって観察した。結果を図1に示す。また、X線による構造解析の結果、この結晶は板状の単結晶であり、結晶面に対し分子軸が直立に配向していることが分かった(図2)。

次に、この結晶を水に分散させた後、石英板上に滴下、乾燥、固定して光励起を行った。励起光には窒素ガスレーザー(波長337nm)を用い、結晶面に対して垂直に励起光を照射した。発光は結晶面に対して水平方向から取り込み、電荷結合素子を用いてスペクトル観察を行った。結果を図3に示す。

図3において、破線は通常の蛍光スペクトル、実線はレーザー励起による発光スペクトルを示す。レーザー励起による観察の結果、発光スペクトルにおいて波長465nmおよび494nmのピークは鋭い狭線化(ゲイン・ナロウイング)を示すことが分かった。この際、半値幅(FWHM)は、前者のピークで約2nm、後者のもので約3nmであった。これらのピークはそれぞれ、0-0および0-1遷移に一致する。

上記の狭線化は、D. Fichou, S. Delysse, and J.-M. Nunzi, Adv. Mater. 9, 1178 (1997)に記載されているものに比べてより狭線化の程度が高く、有機レーザー材料としてよ

り優れることが分かる。Fichouらの文献による有機レーザー材料の半値幅は約8nmである。

本実施例における鋭い狭線化は、遷移モーメント（分子軸）の方向が結晶面（a b面）に対して直立することに起因するものとして理解できる。この様子は、図2からも明らかである。なお、式(22)で示される構造の化合物の結晶は、単斜晶系（P 21 / n）に属し、格子定数はそれぞれ、 $a=7.601\text{Å}$, $b=5.830\text{Å}$, $c=43.742\text{Å}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=93.53^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$ であった。

【0017】

【発明の効果】

本発明の有機レーザー材料は、チオフェンと、フェニレン又はフェニルとが直接結合した構造を有するコオリゴマー化合物や、チオフェンとナフタレンとが直接結合した構造を有するコオリゴマー化合物を含むので、レーザー材料として実用上有用であり、光励起による蛍光スペクトルに対して優れた狭線化を示す。また、多様な電子物性を実現し、発光スペクトルを任意に変化させて様々な発光色を実現することが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

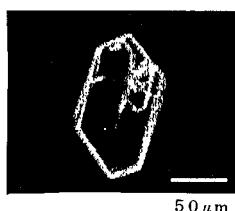
【図1】式(22)で示される化合物の結晶を蛍光顕微鏡で観察した結果を示す図である。

【図2】X線構造解析によって測定した、式(22)で示される化合物の結晶構造を示す図である。

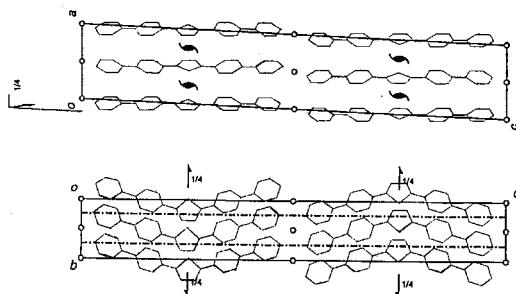
【図3】式(22)で示される化合物結晶の蛍光スペクトルおよびレーザー励起による発光スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

20

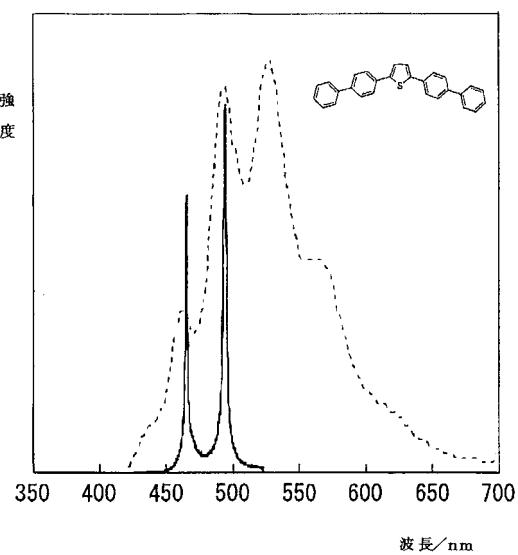
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 柳 久雄
兵庫県宝塚市栄町二丁目1-1 W705

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開2000-026451(JP, A)
特開平05-094876(JP, A)
特開2001-270027(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01S 3/00- 3/30

C07D 333/00-333/80

C09K 11/06

CA/REGISTRY(STN)