

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：有機半導体レーザーの構築とデバイス物理の解明

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

安達 千波矢 (九州大学未来化学創造センター 教授)

3. 研究内容及び成果

近年、有機 EL(有機 LED)の成功に伴い、有機半導体は基礎から応用まで大きな進展を見せている。本研究では、有機 LED の発展を基礎に、電流励起型の有機半導体レーザーの実現を目指した。有機半導体レーザー実現には $\sim 1000\text{A}/\text{cm}^2$ の大電流密度に耐える有機材料やデバイス構造の開発とともに、低閾値で発振可能な新レーザー材料の開発と高電流密度下における励起子失活過程の抑制、薄膜構造による光学伝播特性の制御が必要である。以下、個々の課題について研究内容と成果を述べる。

有機レーザー活性材料の探索と低閾値化の検討

有機半導体レーザーの活性中心としては、適切なレーザー色素を有機半導体ホスト媒体中に分散する必要があり、電流励起に適したホスト - ゲスト系材料の選択が必要である。レーザー色素としては、従来、多くの分子骨格が知られているが、様々な分子間相互作用によって有機半導体固体薄膜中において優れた特性を示す材料は限られている。本研究では広範な材料探索を行い、特に、ビススチリルベンゼン系材料の分子設計指針とデバイス設計について検討を行い、特に bis-styrylbenzene derivatives (BSB)が極めて低い閾値($E_{th}\sim 1.0\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$)を示すことを見出した。励起寿命特性や励起吸収スペクトルの測定等から低閾値化のためのレーザー材料設計を明らかにした。

有機薄膜素子への大電流密度注入の挑戦

有機 LED は高い発光効率が実現されたものの、流し得る電流密度は高々 $\sim 10\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であり、それ以上の電流密度ではデバイスは破壊に至る。本研究では、有機単層デバイスのモデル素子に関し、最大電流密度(J_{max})の膜厚や陰極サイズへの依存性、高熱伝導率基板などを検討し、材料や構造パラメーターを最適化により最大電流密度を上昇させた。特に、放熱性に優れたシリコン、サファイヤ基板を用いた微小デバイスでは、世界最高の $J_{max}>1\text{MA}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度を実現した。また、電流励起発光が可能なpn接合型有機薄膜積層構造においても、積層界面への混合層の導入によって $\sim 1,000\text{A}/\text{cm}^2$ に達する高電流密度を達成した。

電流励起有機レーザーに適した材料とデバイス構造

電流注入による有機半導体レーザーの実現には、大別して有機 LED 型の素子構造と FET(Field effect transistor)型の構造が考えられる。有機 LED 型では、材料の選択の幅が広いことが特徴であるが、有機層が $\sim 100\text{nm}$ と薄いために、陰極として金属電極を用いた場合、電極での光吸収による損失が大きいなどの問題点がある。このため、ITO 等の透明電極を陽極と陰極の両方に用いる必要がある。本研究では、幾つかの有望なデバイス構造を提案・試作し、光励起により、電流励起可能なデバイス構造からの明瞭な ASE(自然放出光の増幅現象)を観測した。特に、陰極構成が ITO(30nm)/MgAg(1nm)においては、最も低い ASE 閾値 $9.0\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ を達成し、光励起ではあるが、電流励起可能なデバイス構造での ASE を実現した。さらに、FET 構造を用いて、電子と正孔の二重注入・蓄積に成功し、FET からの線状の EL 発光に成功した。FET 型発光素子は、従来の素子にない機能性も持つので、今後の展開が期待される。

高電流密度下での励起子失活過程

光や電気励起によって励起子を高密度で生成すると、励起子間の相互作用が生じる。光励起下では、一重項・一重項励起子の相互作用に加え、三重項・三重項励起子の相互作用による失活も生じる。また、電流励起

下では、一重項励起子 - 電荷消滅機構が発生し、これらの失活現象がレーザー発振の障害となる。本研究では、素子構造内で、有機 - 有機ヘテロ界面を無くし、界面に生じる励起子 - ポーラロン消滅を抑制する試みを行った。特に、ヘテロ界面のない有機LEDを、BSB-Cz を発光材料として試作した。構造は、ITO/MoO₃:BSB-Cz/BSB-Cz/Cs:BSB-Cz/Al と ITO/MoO₃/BSB-Cz/Cs:BSB-Cz/Ag の2種類である。これらのデバイスでは、電流密度 1A/cm² ~ 100A/cm² の高電流注入下でも、外部量子効率がほぼ一定に保たれ、失活が抑制された。また、この素子では、光励起による ASE 発振(発振閾値 E_{th}=24.3 μJ/cm²)を測定することにも成功した。

Cutoff モードを利用した電流励起レーザー発振

近年、光導波路構造のカットオフモードに伴う端面発光では、利得閾値が極めて低くなる可能性が見出されている。この現象を、電流励起型の有機半導体レーザーへの応用するために、カットオフモードに伴う端面発光現象の解明と電流励起レーザーへの展開を試みた。素子構造は、レーザー活性層(BSB-Cz)をITO陽極とAg陰極で挟んだ構造からなり、光励起・電流励起下での端面発光スペクトルおよびその偏光特性を測定した。光励起実験では、レーザー作用に不適のAlq₃を用いた素子との比較から、BSB-Czを用いた素子では、カットオフモードに固有の特異な光増幅現象を観測した。特に、発光バンドの著しい狭帯域化が見られ、ピーク波長がBSB-Czの0-1遷移に近づくにつれ半値幅は6.5nmまで小さくなった。さらに、電流励起下では、半値幅が~3nmまで狭まり、光強度は電流に対して非線形に増加した。これらの観測から、電流励起下でカットオフモードによる光増幅が起きている可能性を初めて確認できた。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

本研究は、電流注入による有機半導体レーザーの実現を目指している。有機半導体レーザーは、有機ELの材料とデバイス構造をベースとするが、高い電流密度の励起を要する点が大きく異なる。このため、高励起条件に耐える有機材料・デバイス構造の開発と低閾値で発振可能な新レーザー材料が必要となる。また高電流密度下では、励起子失活が深刻な影響を与えるため、その解明と抑制が重要となる。研究成果は、これら新規材料の合成・評価や物性研究を中心としており、多くの外部発表がなされた。投稿論文は英文53件/和文7件、口頭発表は国際会議24件/国内会議134件、ポスター発表は国際会議46件/国内会議7件である。この他、招待講演が国際会議18件/国内会議18件あり、この分野のリード役を果たしていることを示している。また、特許出願が国内出願14件(研究機関からの出願を含む)/外国出願3件あり、知的財産の確保にも積極的に取り組んだ。

レーザー活性層に用いる材料では、自然放射失活速度定数(kr)が高いとASE閾値が低くなるとの相関があることを見出した。そこで、多数の新規BSB材料を合成し、放射失活速度定数が $kr=1 \times 10^8 \text{s}^{-1}$ に達する4,4-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz)が誕生した。この材料が卓越したASE特性を有することを見出し、光励起ながら連続光のASE発振に成功している。これをレーザーに用いる特許は、外国へも出願されている。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

高密度の電流注入を可能とする有機材料・素子構造を開発し、25 μm²に対して 1.1kA/cm² の電流密度を達成している。有機材料の面では ASE(自然放射増幅)閾値が世界で一番低く、量子効率にも優れた材料BSB-Czの合成に成功している。また、キャリアによる励起子発光失活のメカニズムを明らかにするという物性評価・解析面での成果も出ており、将来の有機デバイスに向けてインパクトのある成果が出ている。現段階では電流励起型有機半導体レーザーの実現には至っていないが、カットオフモードによる光増幅の可能性を示すという最近の成果を得ており、電流励起レーザー発振にもう一步のところまで来たといえる。これらの成果が直ちに超高速、超省電力高性能デバイスにつながるものではないが、有機デバイスは材料の持つ多様性と機械的な柔

軟性から来る応用面での広範性があり、高い将来性を持っており、本プロジェクトで得られた成果の科学的、技術的な貢献は高いと考える。

4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

最終目標である電流注入型有機半導体レーザーの実現には達しなかったが、系統的な実験が行われ、有機レーザー材料の必要条件を満たす新材料の開発、レーザー発振の阻害要因となる励起子発光失活のメカニズムの解明とそれを防ぐための素子構造の提案などに成功し、有機半導体レーザーを含む将来の有機デバイスの発展の道が示されており、研究領域の趣旨に照らして、十分な成果が得られたと判断している。

実用化に向けては産学協同シーズイノベーション化事業顕在化ステージをH18年度に実施しており、産学連携を強化中である。また、有機半導体レーザーの実用化を目指して材料メーカー、デバイスメーカーとの共同研究を開始している。今後は電機、化学メーカーとの共同研究を強化する予定である。

主な受賞として、(1)安達他、第1回 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 論文賞 “有機ELに関する研究”(2004)、(2)安達千波矢、Nano-tech 2004 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 ナノテック大賞 IT・エレクトロニクス部門受賞(2004.3.17-19)、(3)安達千波矢、平成19年度科学技術分野文部科学大臣表彰 科学技術賞受賞、が挙げられる。