

「超高速・超省電力高性能ナノデバイス・システムの創製」

平成14年度採択研究代表者

安達 千波矢

(千歳科学技術大学光科学部物質光科学科 教授)

「有機半導体レーザーの構築とデバイス物理の解明」

## 1. 研究実施の概要

2003年度は、熱伝導性に富む基板材料の採用により、有機薄膜へ世界最高の $1\text{万A/cm}^2$ を超える高電流密度の注入を実現した。また、高電流密度における励起子失活過程に関する検討を行い、高電流密度下における励起子失活過程を明確にした。さらに有機物への低ダメージスパッタの実現、超低閾値レーザー材料の開発を行った。

## 2. 研究実施内容

### 【1】有機薄膜への超高電流密度の実現

これまで、有機半導体レーザー実現のために有機薄膜への高電流密度化について検討を行い、CuPc薄膜を用いたデバイスにおいて最大電流密度 $J_{\text{max}}=1053\text{A/cm}^2$ を達成した。また、デバイス破壊のメカニズムはデバイスに高電流を流すことでジュール熱が発生し分子の熱振動が活発化し、それによりキャリアの進行が妨げられ、薄膜内に形成された空間電荷により放電が生じるためであると考えている。そこで、本研究では高熱伝導率基板を用いることでデバイス破壊の原因であるジュール熱を薄膜内から効率よく逃がし、更なる最大電流密度の実現を目指した。基板の熱伝導率による最大電流密度依存性を調べるためにGlass、Sapphire、Silicon基板について検討した。それぞれの基板の熱伝導率はGlass基板： $1.1\text{ W/mK}$ 、Sapphire基板： $46\text{ W/mK}$ 、Silicon基板： $148\text{ W/mK}$ である。デバイスはSubstrate/ITO(100nm)/CuPc(25nm)MgAg(100nm)/Ag(10nm)を真空蒸着法により作成し、半導体パラメーターアナライザーを用いてJ-V特性を測定した。また、陰極サイズは $r=500\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ について検討した。熱伝導率の違う各基板において $J_{\text{max}}$ を比較したところ、 $J_{\text{max}}$ は大きな熱伝導率依存性を示した。陰極半径 $r=25\mu\text{m}$ の時、Glass基板では $J_{\text{max}}=1053\text{A/cm}^2$ であったが、Sapphire基板では $J_{\text{max}}=4026\text{A/cm}^2$ を、さらにSilicon基板では $J_{\text{max}}=12222\text{A/cm}^2$ を達成した。Silicon基板での $J_{\text{max}}$ はGlass基板での $J_{\text{max}}$ の10倍以上の値である。また、Silicon基板でのJ-V特性の電極サイズ依存性を比較したところ、低電流密度域( $J\leq 10^3\text{mA/cm}^2$ )ではどの電極サイズにおいても同様のJ-V特性を示すのに対して、高電流密度域においてはJ-V特性に顕著な違いが現れることが確認された。これらの特異なJ-V特性について、現在、メカニズムを検討中である。

サファイアやシリコンなどの高熱伝導性基板上にデバイスを作製することで、単層型有機薄膜(CuPc：フタロシアニン薄膜)において、これまでで世界最高値の $J=12,222\text{A}/\text{cm}^2$ に達する高電流密度の実現に成功した。有機薄膜に $1\text{万A}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度を流すことが原理的に可能であることを示した。また、電流励起発光が可能なp-n接合型積層有機薄膜構造においても $500\text{A}/\text{cm}^2$ の高電流密度を実現した。これらの成果は、有機半導体レーザー実現の一つの重要な課題を解決したことを意味する。

## 【2】高電流密度下での励起子失活過程の解明

有機半導体レーザー実現のためには、高電流密度下においても高い発光効率を維持する必要がある。しかしながら有機LEDでは、電流密度の上昇と共に、発光量子効率が低下する現象が見られる。この問題点を解決するために、高電流密度下での蛍光材料及びリン光材料の励起子失活過程（発光量子効率の低下現象）について詳細に検討を行った。リン光材料、蛍光材料のそれぞれの材料系について実験と理論の両面から検討を行った結果、高電流密度域において、リン光材料では、Triplet-Triplet (T-T) annihilationが、蛍光材料では、Singlet-Singlet (S-S), Singlet-Polaron (S-P) annihilationが電流密度の上昇と共に活発に生じていることがわかった。この様に、高電流密度下では、励起子同士が活発に相互作用していることが明らかとなった。さらに、高電流密度領域では、Joule熱による励起子の解離の存在(Singlet-heat (S-H) annihilation)も示唆された。今後、パルス駆動下での各種annihilation過程の検討を進めると共に材料の励起状態の制御から、これらの失活過程の抑制に取り組む。

## 【3】有機薄膜へのダメージレス透明電極の形成

有機レーザーダイオードの実現のためには、高効率透明有機LEDの作製が不可欠である。特に、ITO等の透明陰極電極の製膜を有機層上へダイレクトにスパッタで形成する場合、低ダメージな製膜が必要とされている。従来のPlanar型のスパッタ製膜では基板に対して酸素プラズマが飛翔することによる有機層へのダメージが大きいこと、また、スパッタ成分の分布に角度依存性が大きいなどの問題点もある。そこで、プラズマをガン内に閉じ込めることによってPlanar型よりも低ダメージな製膜が可能であるConical型のターゲットを用いて透明電極の製膜、OLED特性評価を行った。ConicalターゲットによるITO製膜の最適化について詳細な検討を行った結果、出力50WにおいてAr: 6.0SCCM、O<sub>2</sub>: 0SCCMの時に $R_s=53.3\ \Omega/\square$ の最も低いシート抵抗値を示した。また有機LED素子を作成した結果、RF出力 $R_f: 50\sim 200\text{W}$ の広い範囲において外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}=0.75\%$ が得られた。Conical型では、比較的high powerにおいても有機層への低ダメージな製膜が可能であり高出力、比較的短時間での製膜が可能であることがわかった。

## 【4】レーザー活性材料の分子設計

### (4-1) アリールアミン系材料におけるASE支配因子の探索（青色系材料）

これまで、高い発光量子収率を有し、且つ電流励起可能な分子骨格であるアリールアミン誘導体の近紫外～青色領域での増幅自然放出光 (Amplified spontaneous emission: ASE) について検討を行ってきた。特に、CBP、TPDが $2\ \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下の低い閾値を示す一方、 $\alpha-$

NPDはASE不活性であることを見出してきた。今回、ASE閾値低減に対する分子設計指針を得るべく、各誘導体の発光特性を精査することによるASE支配因子の特定と、分子構造との相関について検討を行った。5種類の誘導体CBP, TPD,  $\alpha$ -NPD,  $\beta$ -NPD, PPDの蒸着薄膜(膜厚100 nm)を作成し、 $N_2$ ガスレーザー( $\lambda = 337$  nm)励起によるASE測定、積分球による量子収率測定、5~300 Kにおける発光強度及び発光寿命測定を行った。量子収率、発光寿命より求めた放射速度定数 ( $k_r$ ) の比較において、ASE活性であるCBP, TPD ( $k_r = 8.7 \times 10^8 s^{-1}$ ,  $6.8 \times 10^8 s^{-1}$ ) に対し、不活性である $\alpha$ -NPD,  $\beta$ -NPD, PPDは $k_r = 0.8$ ,  $1.5$ ,  $0.8 (\times 10^8 s^{-1})$ と小さい値を示した。ここで $k_r$ は吸収スペクトルの面積より求められる振動子強度 (Oscillator strength: OS) に比例すると考えられることから、各誘導体の吸収スペクトルに対しGaussianによる成分分解を行った結果、 $\alpha$ -NPD,  $\beta$ -NPD, PPDにおいて最長波長側に小さなピークの存在が確認された。最長波長成分のOSの相対値は、CBP, TPDの7, 11( $\times 10^7$ )に対し、 $\alpha$ -NPD,  $\beta$ -NPD, PPDではそれぞれ2.2, 3.3, 1.5 ( $\times 10^7$ )となり、 $k_r$ 値と良好な一致を示すことがわかった。このOSの差異について、 $\alpha$ -NPD,  $\beta$ -NPD, PPDに存在する縮合環の立体障害による炭素-窒素結合角のねじれが窒素上のlone pairの $\pi$ 共役系への参加を阻害し、遷移の $n-\pi^*$ 性を高めた結果であると考えられる。また、HOMO-LUMOについても、CBP, TPDの場合HOMO, LUMO共にbiphenyl上に局在化しているのに対し、 $\alpha$ -NPD,  $\beta$ -NPD, PPDではLUMOは縮合環上にあり、両者で異なった遷移を起こす可能性が示された。

#### (4-2) スチリル系低閾値材料の合成とASE特性 (緑色系材料)

これまでレーザー活性層に用いる材料として低閾値を示すスチリルベンゼン誘導体について検討を進めてきた。特に、CBPにスチリルベンゼン系蛍光材料 (SBD)を6wt%ドープした薄膜を用い、光励起下でのamplified spontaneous emission (ASE)特性を調べ、ASE活性の支配要因を分子構造設計の観点から検討した。その結果、特に低い閾値を示す骨格としてdimer骨格のbis-styrylbenzene derivatives (BSB)を見出し、ASE閾値 ( $E_{th}$ )は $\sim 1.0 \mu J/cm^2$ と他のヘテロ環やアゾメチン骨格に比べ、極めて低い閾値を示す骨格であることがわかった。一方、ヘテロ環を含有する分子はASE閾値が $20 \sim 100 \mu J/cm^2$ と高くなる傾向にあり、アゾメチン骨格は $>100 \mu J/cm^2$ の励起エネルギーを与えても発光スペクトルのnarrowingが生じずASEは起こらなかった。ASE閾値の支配因子を解明するためにPL絶対量子効率 ( $\phi_f$ )、蛍光寿命 ( $\tau_f$ )、自然放射失活速度定数 ( $k_r$ ) とASE閾値の関係、Triplet-Triplet absorption、 $n-\pi^*$ 遷移の自己吸収によるASEの抑制原因について検討した。その結果、ASE特性を示す分子は $\phi_f$ 、 $\tau_f$ ではASE閾値との直接的な相関は得られなかったが、 $k_r$ とは大きな相関が見られた。低閾値材料では $k_r \sim 8 \times 10^8 s^{-1}$ 、高閾値材料では $k_r \sim 4 \times 10^8 s^{-1}$ 、ASE不活性な材料では $k_r \sim 1 \times 10^8 s^{-1}$ となり、 $k_r$ の大きさに閾値の大小を判別できることがわかった。また、Triplet-Triplet absorptionは発振波長領域に存在しなかったことから、ASEの阻害となっている原因はTriplet-Triplet absorptionではないことがわかった。さらにヘテロ環を含有する高閾値材料は $n-\pi^*$ 遷移による自己吸収がASEの抑制原因であることがわかった。以上より、閾値を低下させるためには $k_r$ を向上させるのが有効であること

から、蛍光量子効率の向上と蛍光寿命の低下が必要であることがわかる。そこで、蛍光量子効率の向上と蛍光寿命の低下を目指した究極のASE活性材料を目指し、新規bis-styrylbenzene (BSB)の合成とASE特性の検討を行った。数種類の新規BSB材料の合成を行ない、特に4,4'-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz)が極めて優れたASE特性を有する事を見出した。BSB-Czは発振波長 ( $\lambda_{ASE}$ )=461nm、 $E_{th}$ = $0.5 \pm 0.1 \mu J/cm^2$ であり、これまで検討したスチリル系蛍光材料の中で最も低い閾値を示した。PL強度、発光寿命は温度特性を示さないことから、非放射失活が抑制されていることがわかった。蛍光寿命は $\tau_f \sim 1.0 \pm 0.01 ns$ と非常に短い値を示し、蛍光量子収率も100%である究極の材料であることが確認された。また、放射失活速度定数も $k_r=1 \times 10^9 s^{-1}$ に達する非常に大きな速度定数を有することがわかった。

### 3. 研究実施体制

安達グループ

① 研究分担グループ長：安達千波矢（千歳科学技術大学・光科学部・助教授）

② 研究項目：

(I) 有機薄膜への超高電流の実現

(II) 高電流密度下での励起子失活過程の解明

(III) 有機薄膜へのダメージレス透明電極の形成

(IV) レーザー活性材料の分子設計

(I) アリールアミン系材料におけるASE支配因子の探索

(II) スチリル系低閾値材料の合成とASE特性（緑色系材料）

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文発表

○ T. Oyamada, C. Maeda, H. Sasabe and C. Adachi

“Efficient electron injection characteristics of tetra-2-pyridinylpyrazine (TPP) in organic light emitting diodes”

Chem. Lett., 32, 388 (2003)

○ T. Oyamada, H. Tanaka, K. Matsushige, H. Sasabe and C. Adachi

“Switching effect in Cu:TCNQ CT-complex thin films by vacuum co-deposition”

Appl. Phys. Lett., 83, 1252 (2003)

○ W. Yokoyama, H. Sasabe and C. Adachi

“Carrier injection and transport of steady-state high current density exceeding 1000A/cm<sup>2</sup> in organic thin films”

Jpn. J. Appl. Phys., (Express Letter), 42, L1353-1355 (2003)

○ T. Oyamada, C. Maeda, H. Sasabe and C. Adachi

“Efficient electron injection mechanism in organic light-emitting diodes

using an ultra thin layer of low-work-function metals”

Jpn. J. Appl. Phys., 42, L1535-1538 (2003)

- H. Mochizuki, T. Hasui, M. Kawamoto, T. Ikeda, C. Adachi, Y. Taniguchi and Y. Shirota

“A novel class of photo- and electroactive polymers containing oxadiazole and amine moieties in a side chain”

Macromolecules, 36, 3457 (2003)

- H. Yamamoto, T. Oyamada, H. Sasabe, and C. Adachi

“Amplified spontaneous emission under optical pumping from an organic semiconductor laser structure equipped with transparent carrier injection electrodes”

Appl. Phys. Lett., 84, 1401 (2004)

- H. Inomata, K. Goushi, T. Masuko, T. Konno, T. Imai, H. Sasabe, J. J. Brown and C. Adachi

“High-efficiency organic electrophosphorescent diodes using 1, 3, 5-triazine electron transport materials”

Chem. Mat., 16, 1285 (2004)

- X. F. Ren, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, C. Adachi, I. Tsyba, R. Bau and M. E. Thompson

“Organometallic complexes as hole-transporting materials in organic light-emitting diodes”

Inorg. Chem., 43, 1697 (2004)

- Electroluminescence from self-organized “microdomes”

Appl. Phys. Lett., 84, 4696, (2004)

O. Karthaus, C. Adachi, S. Kurimura, and T. Oyamada

- Ir(ppy)<sub>3</sub> triplet exciton confinement and unconfinement by adjacent hole-transport layers

J. Appl. Phys., 95, 7798 (2004)

K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe and C. Adachi

- Unusual phosphorescence characteristics of Ir(ppy)<sub>3</sub> in a solid matrix at low temperatures

Jpn. J. Appl. Phys., (Express Letter), 43, 937 (2004)

K. Goushi, Y. Kawamura, H. Sasabe, and C. Adachi

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（CREST研究期間累積件数：0件）