

「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

H16年度は有機レーザーダイオードの実現を目標に主に4つの項目について検討を行った。有機薄膜への超高電流密度の実現においては、昨年度CuPc薄膜に $J=12\text{kA}/\text{cm}^2$ の世界最高の電流注入に成功したが、本年度は発光デバイス構造において、パルス印加により $J=1\text{kA}/\text{cm}^2$ を超える電流注入に成功し、原理的にはレーザー発振が可能な電流領域を実現した。しかしながら、高電流密度下では、活発な励起子失活が生じることがわかり、singlet-singlet, singlet-polaron annihilationの存在を検証した。今後、この問題の解決が電流励起を実現するために最重要課題である。レーザーデバイス構造の形成については、有機薄膜へのダメージレス透明電極の形成技術と干渉露光法によるgratingの形成技術を確立し、電流励起可能なレーザーデバイスの基本構造の構築を完了した。光励起下ではあるが、電流励起可能なデバイスからのレーザー発振にも成功した。また、低閾値を目指した新規材料としてリン光材料について検討を行った結果、強いTriplet-Triplet吸収帯の存在が確認され、レーザー作用の阻害因子となることがわかった。

2. 研究実施内容

【1】OLEDへのパルス電圧印加による高電流密度の実現と励起子Annihilationの抑制

基本的なOLEDであるGlass/ITO/ α -NPD/Alq₃/MgAg/Agのデバイス構造では最大電流密度 $J_{\text{max}}\sim 50\text{A}/\text{cm}^2$ 程度で素子が破壊される。一方、高い熱伝導率を有するSapphire基板を用いることにより最大電流密度は $J_{\text{max}}\sim 300\text{A}/\text{m}^2$ まで向上することをこれまでに報告した。しかしながら、有機レーザーダイオードの実現のためには、電流密度 $J\sim 1000\text{A}/\text{cm}^2$ 以上のキャリア注入が必要であること、さらに、高電流密度域においてジュール熱による励起子の解離が生じ(Singlet-Heat Annihilation, SHA)、外部量子効率の低下が生じることも問題である。そこで本研究では、パルス駆動により発熱を抑制することによって、高電流密度の実現と励起子Annihilationの抑制を試みた。

真空蒸着法により、GlassまたはSapphire基板上にITO(110nm)/ α -NPD(50nm)/Alq₃(50nm)/MgAg(100nm)/Ag(10nm)のデバイス構造を作製し、パルス幅5 μs 、周期50 μs のStepパルスを素子へ印加した。また、陰極サイズは $r=500\mu\text{m}$, 200 μm , 100 μm , 50 μm につ

いて検討した。通常のCW駆動では、陰極半径 $r=50\mu\text{m}$ の時に $J_{\text{max}}=29\text{A}/\text{cm}^2$ であるのに対し、パルス駆動により $J_{\text{max}}=581\text{A}/\text{cm}^2$ まで向上した。さらに、Sapphire基板の陰極半径 $r=50\mu\text{m}$ における素子では、 $J_{\text{max}}=828\text{A}/\text{cm}^2$ に達成した。各陰極サイズにおける J_{max} を比較したところ、 J_{max} は高電流密度域 ($J>1\text{A}/\text{cm}^2$) において大きな陰極サイズ依存性を示した。また、 $r=500\mu\text{m}$ の場合、CW駆動では高電流密度域においてSHAに基づく顕著な外部量子効率の低下が観測された。しかしながら、パルス駆動の場合、高電流密度域においてSHAによる顕著な外部量子効率の低下は観測されず、Singlet-Singlet Annihilation (SSA) に基づく緩やかな外部量子効率の低下が観測された。これらの実験結果より、素子中に発生するジュール熱をパルス駆動により抑制することができたと考えられる。

【2】ビスチリルベンゼン誘導体を発光層に用いた有機EL素子のRoll-off特性

電流励起による有機半導体レーザー(OSL)を実現するためには、反転分布を形成するために素子への高電流密度の注入・輸送が必要になる。我々はこれまでの研究において、短パルス電圧を素子へ印加することにより、 $1000\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の非常に高い電流密度を注入することに成功している。しかしながら、電流励起における問題点として、高電流密度域において励起子annihilationが生じてしまうことが大きな問題となっている。そこで本研究では、非常に低いASE発振閾値を示すBSB-Me(2,5-bis(p-(N-phenyl-N-(m-toryl)amino)styryl)benzene), BSB-OMe(1,4-dimethoxy-2,5-bis(p-(N-phenyl-N-(m-toryl)amino)styryl)benzene), BSB-CN(1,4-dinitrile-2,5-bis(4-(bis(4-methoxy-phenyl)amino)styryl)benzene)を発光中心として用いたOLED素子特性、特に高電流密度域における励起子annihilationについて検討を行った。

真空蒸着法により glass/ITO/ α -NPD(30nm)/6 or 8wt%-BSB:CBP(20nm)/BCP(20nm)/Alq₃(30nm)/MgAg/Ag構造の素子を作製し、OLED特性を測定した。BSB-Me, BSB-OMe, BSB-CNを活性材料として用いた各OLED素子の η_{ext} -J特性をFig. 2に示す。最大外部量子効率はそれぞれ、 $\eta_{\text{ext}}=3.7\%$, 3.7% , 2.3% と蛍光材料としては高い値を示した。しかしながら、 $J=0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下の低電流密度域では外部量子効率がほぼ一定であるのに対し、高電流密度域においては急激な外部量子効率の低下が観測された。このことは、高電流密度域

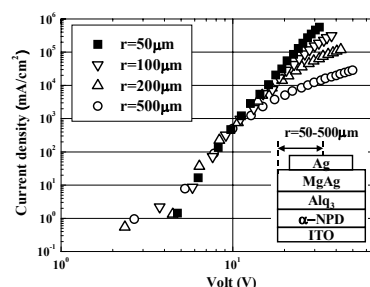


Fig. 1: J-V characteristics depending on cathode radius of ITO/ α -NPD(50nm)/Alq₃(50nm)/MgAg/Ag devices with a glass substrate. $J_{\text{max}}=581\text{A}/\text{cm}^2$ was observed at $r=50\mu\text{m}$.

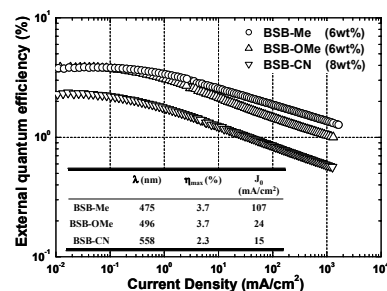


Fig. 2: η_{ext} -J characteristics of glass/ITO/ α -NPD/6(8)wt% X:CBP/BCP/Alq₃/MgAg/Ag devices; X=BSB-Me(\circ), BSB-OMe(Δ) and BSB-CN(∇).

において、singlet-poralon, singlet-singlet, singlet-heat annihilationによる励起子失活が活発に生じていることを示唆する。各素子における効率の半減する電流密度値は、それぞれ $J_T=107, 24, 15\text{mA}/\text{cm}^2$ とBSB-Meを用いた素子が最もroll-offが緩和されることが分かり、ドーパント分子による電荷トラップがannihilationに関与していることが示唆される。

【3】ビスチリルベンゼン誘導体を用いた低閾値光励起型有機DFB固体レーザー

電流励起による有機半導体レーザー(OSL)を実現するためには、活性材料の低閾値化、反転分布を形成するために必要な高電流密度の注入・輸送が必要になる他、DFBやDBRなどの共振器構造の導入が必要になる。我々のこれまでの研究において、ビスチリル骨格を有するBSBが非常に低い閾値を示すことを明らかにしてきた。そこで本研究では、BSB-Me (2,5-bis(p-(N-phenyl-N-(m-toryl) amino) styryl) benzene), BSB-OMe (1,4-dimethoxy-2,5-bis(p-(N-phenyl-N-(m-toryl) amino) styryl) benzene) を活性材料とし、干渉露光法を用いて作製したDFB共振器を導入した光導波路のLasing特性について比較検討をした。

DFB共振器は、glass基板上にスピコートされたレジスト材を波長325nmの励起光を用いた二光束干渉露光法を用いることにより作製した。その後、作製したDFB共振器上に、BSB-Me, BSB-OMeをゲスト分子とし、CBP (4,4'-bis-(N-carbazole)biphenyl) ホスト中に6wt%の濃度で共蒸着法を用いて200nm成膜し、窒素雰囲気下において励起光源として窒素ガスレーザー(337nm)を用い、発光スペクトル及びLasing特性の測定を行った。Fig. 3に得られたBSB-Meの発光スペクトルと溶液中での吸収断面積を示す。DFB共振器の周期を270~290nmの間で変化させることにより、491.3~519nmの間でlasingを観測することに成功した。閾値はDFB周期280nm、発振波長507.8nmの場合(0-1遷移ピークに対応)に最も低く $E_{th}=0.78\mu\text{J}/\text{cm}^2$ を観測した。さらにITO基板上にDFB共振器を作製し、その上に α -NPD(30nm)/6wt%-BSB-Me:CBP(100nm)/BCP(20nm)/Alq₃(30nm)/MgAg(2.5nm)/ITO(20nm)の構造を作製し、素子端面からのレーザー発振の観測にも成功した。発振波長は502.5nmであり、発振閾値は $E_{th}=7.4\mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。

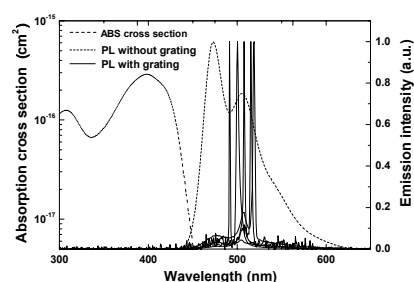


Fig. 3: Emission spectra of 6wt%-BSB-Me doped in a CBP film (200nm) using various grating period in a DFB resonator.

【4】Ir錯体の吸収・誘導放出断面積と増幅自然放出活性

これまでに高いPL量子収率 (η_{PL}) を有するスチルベン系蛍光材料1が有機半導体レーザーの発光中心として良好な特性を示すことを明らかにしてきた。しかしながら蛍光系における問題として電流励起時の励起子生成比の上限 (~25%) が大きな制限になることから、有機LEDと同様に励起三重項状態を経由するレーザー活性媒体の適用が発振閾値低減に有効であると考えられる。今回、我々は発光中心として室温下ほぼ100%の η_{PL}

を示すIr錯体系リン光材料2を用いDFB共振器を導入した際の効果について検討を行った。また錯体の吸収断面積 (σ_{abs}) 及び誘導放出断面積 (σ_{se})、励起状態吸収を測定し錯体薄膜からの増幅自然放出の可能性について考察した。

各錯体に対し濃度既知の溶液の吸収スペクトルより σ_{abs} を、また発光スペクトル、 η_{PL} 、発光寿命より σ_{se} を算出した (屈折率は $n = 1.7$ と仮定)。Fig. 4は緑色リン光錯体 fac-tris(2-phenylpyridyl)iridium(III) [$\text{Ir}(\text{ppy})_3$] の結果であるが、特に σ_{se} の最大値は $3.5 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ と、スチルベン系蛍光材

料の値 ($\sim 2 \times 10^{-16} \text{cm}^2$) に比べ小さいことが判った。これは本来禁制である³MLCT遷移の性質を反映した結果と考えられるが、一方で500 nmより長波長側では σ_{se} が σ_{abs} を上回っていることから誘導放出による増幅の可能性が示唆される。そこでHeCdレーザー (325 nm) を用いた2光束干渉露光法により基板上にグレーティング ($\Lambda = 335 \text{ nm}$, 深さ100 nm) を作成し、これをDFB共振器とした際のスペクトルの変化について検討を行ったところ、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (6wt%):CBP薄膜 (膜厚200 nm) においてグレーティング部分では544nm付近に2次の回折条件に相当する先鋭化されたピークが観測された (inset of Fig. 4)。しかしながら励起強度に対するスペクトル形状の変化は認められず、グレーティングの無い場合と同様に励起強度上昇に伴う発光効率の低下が観測された。これについて誘導放出を抑制する過程 (励起状態吸収) の存在が示唆された。

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、教授)
- ② 研究項目：
 - (1) 有機薄膜への超高電流密度の実現
 - (2) 高電流密度下での励起子失活過程の解明
 - (3) 有機薄膜へのダメージレス透明電極の形成
 - (4) 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 (青色系材料)
 - (II) スチリル系低閾値材料の合成とASE特性 (緑色系材料)
 - (5) レーザー用キャビティの構築

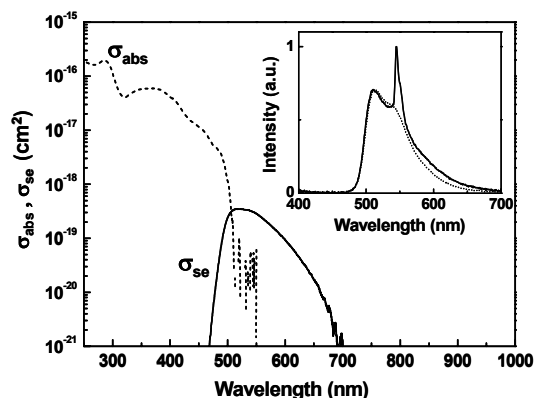


Fig. 4. Absorption (dotted) and stimulated emission (solid) cross-sections of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$. inset: PL spectra of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (6wt%):CBP film (thickness: 200 nm) with (solid) and without (dotted) grating (335 nm period).

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

- Y. Kawamura, H. Yamamoto, K. Goushi, H. Sasabe and C. Adachi
Ultraviolet amplified spontaneous emission from thin films of 4,4'-bis-carbazolyl-2,2'-biphenyl and the derivatives
Appl. Phys. Lett., **84**, 2724 (2004)
- 佐藤喜郎, 合志憲一, 雀部博之, Julie J. Brown, 斉藤正美, 安達千波矢
2つのリン光性ドーパントを含有する白色リン光デバイスの発光機構
電気学会論文誌A, **142**, 414 (2004)
- 小山田崇人, 雀部博之, 安達千波矢
フォトリソグラフィ法によるMgAu合金電極の形成と有機LED・有機FETへの適用
電気学会論文誌A, **124**, 1219 (2004)
- M. Ohkita, C. Adachi, M. Kawano, and T. Suzuki
Synthesis and characterization of hexakis(4-pyridylethynyl)benzene and hexakis(5-pyrimidylethynyl) benzene
Heterocycles, **63**, 1537 (2004)
- T. Oyamada, Y. Kawamura, T. Koyama, H. Sasabe and C. Adachi
Formation of Eu(DPM)₃:BCP chelate complexes by vacuum co-deposition and their application in organic light-emitting diodes
Adv. Mat., **16**, 1082 (2004)
- T. Oyamada, H. Yoshizaki, H. Sasabe, and C. Adachi
Efficient Electron Injection Characteristics of Triazine Derivatives for Transparent OLEDs (TOLEDs)
Chem. Lett., **33**, 1034 (2004)
- K. Hirata, T. Oyamada, T. Koyama, H. Sasabe, T. Imai, and C. Adachi
Electroluminescence as a probe for elucidating electrical conductivity in a DNA-CTMA layer
Appl. Phys. Lett., **85**, 1627 (2004)
- 安藤暢宏, 河村祐一郎, Julie. J. Brown, 雀部博之, 安達千波矢
複数のリン光発光層を含有する白色発光デバイス
電気学会論文誌A, **124**, 1053 (2004)
- Y. Kawamura, H. Sasabe, and C. Adachi
Simple accurate system for measuring absolute photoluminescence quantum efficiency in organic solid-state thin films
Jpn. J. Appl. Phys., **43**, 7729 (2004)
- M. Yoshida, T. Tsuchida, T. Kurata, M. Ikeda, H. Sasabe, and C. Adachi
High efficiency carrier injection characteristics of dixanthene derivatives

in organic light emitting diodes

Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 410 (2005)

- T. Oyamada, H. Sasabe, C. Adachi, S. Murase, T. Tominaga, and C. Maeda
Extremely low voltage driving of organic light-emitting diodes with a Cs-doped phenyldipyrenylphosphine oxide layer as an electron injection layer
Appl. Phys. Lett., **86**, 033503 (2005)
- H. Yamamoto, H. Kasajima, W. Yokoyama, H. Sasabe, and C. Adachi
Extremely high density carrier injection and transport over $12,000\text{A}/\text{cm}^2$ into organic thin films
Appl. Phys. Lett., **86**, 083502 (2005)
- T. Aimono, Y. Kawamura, K. Goushi, H. Yamamoto, H. Sasabe, and C. Adachi
100% fluorescence efficiency of 4,4'-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz) in a solid film and the very low amplified spontaneous emission (ASE) threshold
Appl. Phys. Lett., **86**, 071110 (2005)
- T. Oyamada, S. Okuyama, N. Shimoji, K. Matsushige, H. Sasabe, and C. Adachi
Electroluminescence of 2,4-bis(4-(2'-thiophene-yl)phenyl)thiophene in organic light-emitting field-effect transistors
Appl. Phys. Lett., **86**, 093505 (2005)
- Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi
100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films
Appl. Phys. Lett., **86**, 071104 (2005)

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：9件（CREST研究期間累積件数：9件）