

「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

(九州大学・未来化学創造センター 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

本年度は、二つの大きな研究成果が得られた。第一に、電子線リソグラフィーを用いて 200nm サイズの超微細有機薄膜デバイスの作製を行い、有機薄膜への $1\text{MA}/\text{cm}^2$ に達する世界最高の電流注入に成功した。CuPc 薄膜を用いたデバイスにおいては、Trap free-SCLC への明確な遷移が観測され、さらに高電流側では double injection に基づく遷移が観測された。このような超高電流領域における JV 特性は、有機半導体特有の伝導機構解明に大きな知見を与える。また、レーザー材料として、これまで開発を進めてきた BSB-Cz が CW 励起でも ASE 発振することを見出した。その他、DFB 共振器構造の作製、高電流密度下での Roll-off 特性の改善について検討を行った。これらの研究成果は、今後の電流励起レーザー発振への可能性を一層進めた。

2. 研究実施内容

【1】有機薄膜への超高電流密度($1\text{MA}/\text{cm}^2$)の実現

本研究の目的は、(1)電流励起型有機固体レーザを実現するために必要な高電流密度を有機薄膜に注入・輸送させること(光励起による Amplified spontaneous emission (ASE)のしきい値エネルギーから求めた電流励起による ASE のしきい値電流密度は $J_{th} \sim 3.8\text{kA}/\text{cm}^2$)、(2)低電流密度から高電流密度 (nA/cm^2 から MA/cm^2) における有機薄膜のキャリア注入・輸送過程を解明することである。有機薄膜に高電流密度を注入するためには、素子面積の低減や高熱伝導率基板の使用が有用であり、これまでに素子面積 $S=7.9\mu\text{m}^2$ の微小有機薄膜素子において $J_{MAX}=128\text{kA}/\text{cm}^2$ の高電流密度を実現した。本研究ではさらに素子面積を低減させるために、電子線リソグラフィを用いてサブミクロンサイズの超微小有機薄膜素子を作製し、電流密度-電圧(J - V)特性と最大電流密度の向上について検討した。高電流密度駆動に対する耐久性や J - V 特性の機構解析を行うためのモデル素子として、CuPc 単層素子を作製した。

ITO 基板(陽極)にレジスト膜をスピコートし、電子線露光を行った。現像液に浸漬することで、レジスト膜に一辺 $X\mu\text{m}$ ($X=1, 0.5, 0.2$) の正方形の貫通孔を形成させた。残ったレジスト膜は良好な絶縁層として使用でき、貫通孔に素子を作製することで、素子サイズを正確に定義することが可能となった。作製した貫通孔の上に CuPc 活性層, MgAg 陰極の順に真空蒸着することで、素子構造

ITO/Resist insulator with “hole”/CuPc(25nm)/MgAg(200nm)/Ag(10nm)のCuPc単層素子を構築し、室温下でDC駆動により J - V 特性を評価した。

Fig.1に電子線リソグラフィーで作製したCuPc薄膜素子(素子面積 $S=1, 0.25, 0.04\mu\text{m}^2$)の J - V 特性を示す。素子面積を $S=7.9\mu\text{m}^2$ から $S=0.04\mu\text{m}^2$ に減少させることで素子破壊に達する最大電圧が $V_{MAX}=9.2\text{V}$ から $V_{MAX}=14.3\text{V}$ に増加し、最大電流密度も $J_{MAX}=128\text{kA/cm}^2$ から $J_{MAX}=3.62\text{MA/cm}^2$ に増加した。この最大電圧と最大電流密度の増加は、素子サイズを減少させることで、素子内で発生した熱が周囲のレジスト膜や電極に効率よく取り除かれ、熱による素子破壊が抑制されたためであると考えられる。また、Fig.1から、ITO陽極からの正孔の注入・輸送の律速過程が、低電圧側から①Fowler-Nordheim(FN)トンネル電流 (ITO/CuPc 界面律速)、② Shallow-trap space-charge-limited current (SCLC) (CuPc バルク律速)、③Trap-free SCLC (CuPc バルク律速)の順に遷移していることがわかる。正孔のみ(もしくは電子のみ)のキャリア伝導では、Trap-free SCLC が最も電流を流すプロセスであり、Fig.1において $J=1\text{MA/cm}^2$ 以降に現れているプロセスは、MgAg陰極からの電子とITO陽極からの正孔の両方が注入された④Double injection (cubic law)に従うキャリア伝導と考えられる。一般的な有機EL素子は $J=10\text{A/cm}^2$ 程度で素子の破壊が生じてしまうが(図中点線が $J=10\text{A/cm}^2$ を示す)、素子サイズをサブミクロンまで小さくすることで $J>1\text{MA/cm}^2$ を超えるキャリアを有機薄膜に注入・輸送できただけでなく、通常は素子破壊のために観測できない超高電流密度におけるキャリアの注入・輸送過程を解析できるようになり、学問的な意義は大きい。

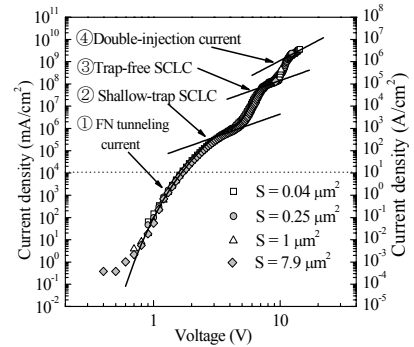


Fig. 1: 超微小 CuPc 単層素子の J - V 特性

【2】CW励起下におけるASE特性と励起吸収

これまでに、ビススチリルベンゼン誘導体(BSB誘導体)が非常に優れたASE特性を有することを報告してきた。特に、4,4'-bis[(N-carbazole)styryl]biphenyl (BSB-Cz)は、PL量子効率が $\phi_{PL}=99\pm1\%$ 、放射失活速度定数が $k_r=1\times10^9\text{s}^{-1}$ と非常に大きな値を有し、パルスレーザ光励起下において、発振閾値 $E_{ASE}=0.32\pm0.1\mu\text{J/cm}^2$ の非常に低い励起光強度でのASE発振が可能であることを報告してきた。一方、CW励起による固体有機レーザは未だ実現されていない。これは、三重項励起状態における励起状態吸収の存在が大きな原因である。そこで、本研究では、BSB-Czを発光材料として用いた場合のCW励起下における発光特性、特にCW励起下におけるASE発振の可能性について検討を行った。

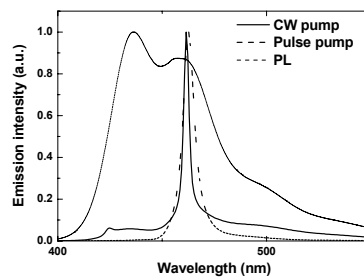


Fig. 2: Emission spectra of 6wt%-BSB-Cz doped in a CBP film (500nm) under continuous wave (CW) and pulse excitation.

BSB-Cz をゲスト分子とし、CBP ホスト中に 6wt%の濃度で共蒸着法によりガラス基板上にドープ膜を 100nm～500nm 成膜し、窒素雰囲気下において、パルス励起光源として窒素ガスレーザ (337nm), CW 励起光源として He-Cd レーザ(325nm)を用いて、発光スペクトル及び ASE 特性の測定を行った。Fig.2 に膜厚 500nm 時の CW 励起下及びパルスレーザ励起下における発光スペクトル及び PL スペクトルを示す。パルスレーザ励起下における ASE 発振波長は $\lambda=462\text{nm}$ (FWHM=6.7nm)であった。さらに、CW 励起下においてもピーク波長 $\lambda=462\text{nm}$ (FWHM=3.4nm)に非常に先鋭なピークが観測された。^(C)の偏光特性を測定した結果、 $\lambda=462\text{nm}$ での発光は TE モードでの発光であることが分かった。このピーク波長は、パルス励起下における ASE 発振波長と同様に BSB-Cz の 0-1 遷移ピークに対応していることから、CW 励起による ASE 発振の可能性が示唆された。

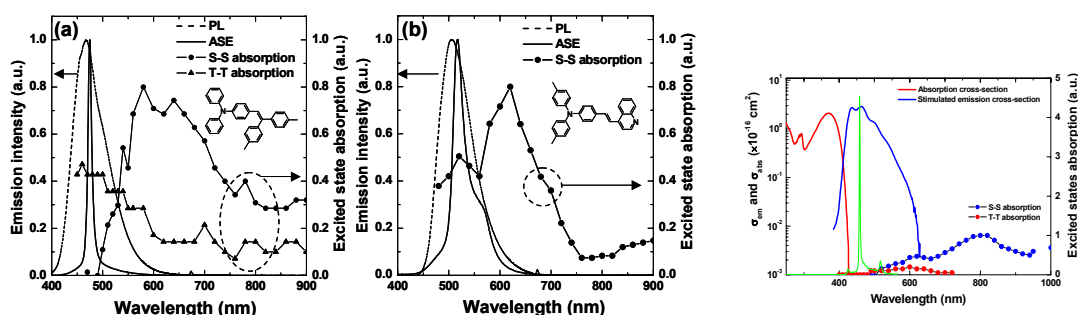


Fig.3: Excited state absorption spectra of singlet and triplet excited states in SBP1(a), SBP6(b) and BSB-Cz(c).

さらに、本研究では、ASE 活性な有機材料の励起状態吸収を測定することにより、ASE 発振閾値の支配因子の解明と励起状態吸収との相関を明らかにすることを目的とした。スチリルベンゼン誘導体である BSB-Cz, SBD1, SBD6 を活性材料として CBP ホスト中に 6wt% の濃度で共蒸着法によりガラス基板上に 100nm 成膜し、窒素雰囲気下において、窒素ガスレーザ (337nm) を励起光源として用いて、発光スペクトル及び ASE 特性の測定を行った。励起状態吸収は pump-probe 法を用いて測定した。Fig.3 に強励起下における発光スペクトルと励起状態吸収スペクトルを示す。 $k_f=3.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ を有する 6wt%-SBD1:CBP 薄膜ではパルス励起下において ASE 発振が生じ、発振閾値は $E_{th}=1.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。これは SBD1 の発光波長に triplet-triplet 励起状態吸収は存在するものの、singlet-singlet 励起状態吸収が存在していないために誘導放出が有効に行われていることを示す。一方、6wt%-SBD6:CBP 薄膜においては、SBD1 と比較して大きな $k_f=3.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ を有しているにもかかわらず、明瞭な ASE 発振は観測されず、スペクトルの狭帯化のみが観測された。これは発光波長域に singlet-singlet 励起状態吸収が存在しているためであると考えられる。さらに、BSB-Cz の発光波長域において singlet-singlet、triplet-triplet 励起状態吸収が存在しないことがわかった。これらの結果は、 k_f に加え、励起状態吸収の存在が ASE 発振を支配する重要な因子であることを示唆している。

3. 研究実施体制

(1)「九州大学(千歳科学技術大学)安達」グループ

①研究分担グループ長：安達千波矢（九州大学未来化学創造センター、教授）

②研究項目：

- 1) 有機薄膜への超高電流密度($1\text{MA}/\text{cm}^2$)の実現
- 2) 有機 DFB 固体レーザ光共振器構造の作製
- 3) CW 励起下における ASE 特性と励起吸収（産総研との共同研究）
- 4) 高電流密度下における Roll-off 特性の改善とメカニズム解明
- 5) 有機レーザーを目指した新規デバイス構造の検討

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文(原著論文)発表

- H. Nakanotani, H. Sasabe, and C. Adachi
“Singlet-singlet and singlet-triplet annihilations in fluorescence-based organic light-emitting diodes under steady-state high current density”, Appl. Phys. Lett., **86**, 213506 (2005)
- H. Nakanotani, T. Oyamada, Y. Kawamura, H. Sasabe, and C. Adachi
“Injection and transport of high current density of $1063\text{A}/\text{cm}^2$ in organic light-emitting diodes under pulse excitation”, Jpn. J. Appl. Phys., **44**, 3659-3662 (2005)
- K. Goushi, H. Sasabe, and C. Adachi
“Phosphorescence decay mechanism of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ in a solid matrix”, J. Photopolymer Sci. & Tech., **18**, 47 (2005)
- Y. Kawamura, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe and C. Adachi
“Intermolecular interaction and concentration quenching of phosphorescent $\text{Ir}(\text{III})$ complexes in a solid film”, Phys. Rev. Lett., **96**, 017404 (2006)
- T. Matsushima, H. Sasabe and C. Adachi
“Carrier Injection and Transport Characteristics of Copper Phthalocyanine Thin Films under Low to Extremely High Current Densities”, Appl. Phys. Lett., **88**, 033508 (2006)
- H. Yamamoto, T. Oyamada, W. Hale, S. Aoshima, H. Sasabe and C. Adachi
“Low-damage indium-tin-oxide formation on organic layers using a unique cylindrical sputtering module and the application for transparent organic light-emitting diodes”, Jpn. J. Appl. Phys., **45**, L213-216 (2006)

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：2 件（CREST 研究期間累積件数：8 件）