

「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

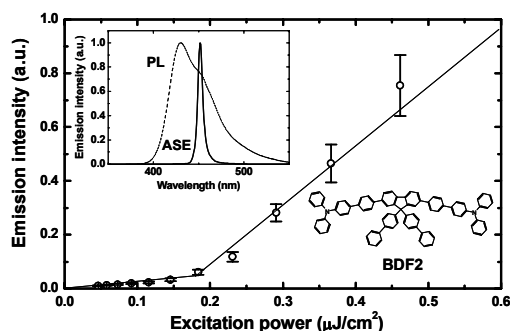
光励起下におけるレーザー作動の低閾値化の検討を行い、極めて低いASE発振を示す新規フルオレン誘導体を見出した。さらに、OLED型およびFET構造における高電流密度特性の検討を行い、有機薄膜への $100\sim 1000\text{A}/\text{cm}^2$ の高電流密度の実現、さらに、高電流密度下での励起子失活について検討を行い、単層型OLED構造によって高電流密度下においてもEL効率の低下を抑制することに成功した。また、超低電圧のOLEDの構築に成功した。これらの成果を統合して、有機レーザーデバイスの実現を目指す。

2. 研究実施内容

(1) 新規フルオレン誘導体を用いた有機固体薄膜からの低閾値 ASE 発振の実現

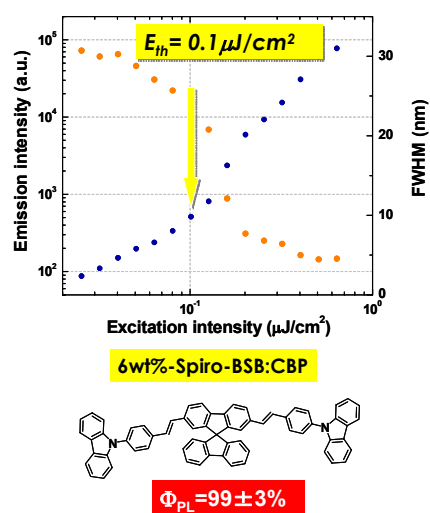
【研究背景】電流励起による有機半導体レーザーを実現するためには、 kA/cm^2 以上の電流密度を素子に注入し誘導放出を起こす必要がある。これまでにビススチリルベンゼン誘導体を活性材料とした有機固体薄膜が非常に低い ASE 閾値を示すことを報告してきた。特に6wt%-BSB-Cz:CBP共蒸着薄膜では発振閾値 $E_{\text{th}}=0.35\mu\text{J}/\text{cm}^2$ を実現した。しかしながら、電流励起による発振閾値のさらなる低下のためには、より低閾値 ASE 発振を可能にする有機レーザー色素の開発が必要となる。本研究では ASE 発振閾値の低下を目指し新規フルオレン誘導体に注目し、強光励起下における ASE 発振特性について検討を行い、ASE 発振に及ぼす置換基効果について検討を行った。

【実験結果】フルオレン誘導体である BDF1(2,7-Bis(N,N-diphenylamino)-9,9-bis(1,1'-biphenyl-4-yl)-9H-fluorene), BDF2(2,7-Bis[4'-(N,N-diphenylamino)-1,1'-biphenyl-4-yl]-9,9-bis(1,1'-biphenyl-4-yl)-9H-fluorene)を活性材料として、CBP(4,4'-bis-(N-carbazole)biphenyl)ホスト中に6wt%の濃度で共蒸着法によってガラス基板上に100nm成膜した。発光スペクトル及びASE特性の測定は、窒素雰囲気下において、窒素ガスレーザー(337nm, 500ps, 20Hz)を励起光源として用いて行った。右図に



6wt%-BDF2:CBP 共蒸着薄膜の発光強度の励起光強度依存性と発光スペクトルならびに BDF2 の分子構造を示す。励起光強度の増加に伴い、スペクトルの狭帯域化と発光強度の急激な増加が観測され、ASE 発振波長と閾値は、 $\lambda=451\text{nm}$ 、 $E_{\text{th}}=0.18\pm 0.05\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($360\text{W}/\text{cm}^2$)であった。この ASE 発振閾値は低分子系有機固体薄膜における ASE 発振閾値としてこれまで報告されている値としては最も低い値である。また、pump-probe 法により BDF2 の励起状態吸収を測定した結果、発光波長域には励起状態吸収は観測されなかった。これらの結果より、6wt%-BDF2:CBP 共蒸着薄膜においては $k_r=1.29(\pm 0.1)\times 10^9\text{s}^{-1}$ と非常に大きな放射速度定数を有していること、さらに誘導放出断面積が発振波長において $\sigma=3.2\times 10^{-16}\text{cm}^2$ と大きく、発光波長において励起状態吸収が存在しないために誘導放出が有効に生じ、 $E_{\text{th}}=0.18\pm 0.05\mu\text{J}/\text{cm}^2$ と非常に低い閾値が得られると結論する。さらにこの共蒸着薄膜における net gain と損失係数の測定を行った結果、それぞれ $\gamma=20\pm 3\text{cm}^{-1}$ 、 $\alpha=5.8\text{cm}^{-1}$ が得られ、この薄膜が高い gain と優れた導波路を形成していることが分かった。一方、BDF1 を活性材料とした場合の ASE 発振閾値は $E_{\text{th}}=1.5\pm 0.1\mu\text{J}/\text{cm}^2$ のやや高い閾値を示した。BDF1 が高閾値を示した原因は蛍光量子効率が $\phi=47\%$ と低く、 k_r が $k_r=3.9\times 10^8\text{s}^{-1}$ と小さいためであると考えられる。

さらに、新規 9,9'-spirobifluorene 誘導体である 2,7-bis[4-(*N*-carbazole)henylvinyl]-9,9'-spiro bifluorene (spiro-SBCz)を開発した。Spiro-SBCz neat film では励起光強度の増加に伴い、スペクトルの狭帯域化と発光強度の急激な増加が観測され、ASE 発振閾値は $E_{\text{th}}=0.43\pm 0.05\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($860\text{W}/\text{cm}^2$)を示し、Spiro-SBCz が neat film でも非常に低い ASE 発振閾値を示すことが分かった。さらに Spiro-SBCz をワイドエネルギーギャップを有する 4,4'-bis-(*N*-carbazole)biphenyl (CBP)ホスト中に 6wt%の濃度でドープした薄膜における蛍光量子収率は $\Phi=93\pm 2\%$ 、蛍光寿命は $\tau=0.85\text{ns}$ の優れた発光特性を示し、ASE 発振閾値も $E_{\text{th}}=0.11\pm 0.05\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($220\text{W}/\text{cm}^2$)の極めて低い値を示した。この ASE 発振閾値は低分子系有機固体薄膜における ASE 発振閾値としてこれまで報告されている値としては最も低い値であり、これは 6wt%-Spiro-SBCz:CBP 共蒸着薄膜が $k_r=1.1(\pm 0.1)\times 10^9\text{s}^{-1}$ の非常に大きな放射速度定数を有しているためである。このように、Spiro-SBCz は電流励起に適した優れたレーザー活性材料であることを見出した。

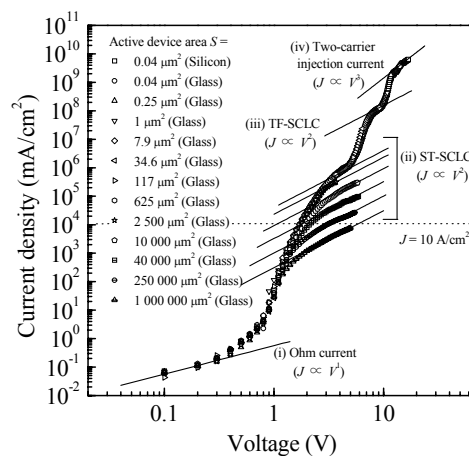


(2) 低電流密度から高電流密度域における CuPc 薄膜素子のキャリア伝導機構

【研究背景】 本研究の目的は、(1)電流励起型有機固体レーザー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 $J_{th}=3.8\text{kA/cm}^2$),(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輸送過程を解明することである。以前の研究で有機薄膜に高電流密度を注入するためには、素子面積の低減と高熱伝導率基板の使用が有用であることを明らかにした。本研究では、フォトリソグラフィと電子線リソグラフィを用いて素子面積を $S=1,000,000\mu\text{m}^2$ から $S=0.04\mu\text{m}^2$ に制御した際の電流密度-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 薄膜素子を作製した。

【実験結果】 ITO 基板(陽極)にレジスト膜をスピコートし、紫外線もしくは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/photoresist insulating layer with a 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。右図に、素子面積を $S=1,000,000\mu\text{m}^2$ から $S=0.04\mu\text{m}^2$ に変化させた際の CuPc 薄膜素子の J-V 特性を示す。素子面積を $S=1,000,000\mu\text{m}^2$ 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 $V_{MAX}=5.0\text{V}$ から $V_{MAX}=14.1\text{V}$ に増加し、最大電流密度も $J_{MAX}=7.6\text{A/cm}^2$ から $J_{MAX}=3.64\text{MA/cm}^2$ に増加した。また低熱伝導率ガラス基板(1.1W/mK)から高熱伝導率シリコン基板(148W/mK)に置き換えることで、さらに最大電流密度が $J_{MAX}=3.64\text{MA/cm}^2$ から $J_{MAX}=6.35\text{MA/cm}^2$ ($V_{MAX}=16.9\text{V}$)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、素子内で発生したジュール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。また、ITO 陽極からの正孔の輸送の律速過程が、低電圧側から (i)Ohm current, (ii)Shallow-trap space-charge-limited current (ST-SCLC), (iii)Trap-free SCLC (TF-SCLC) 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、TF-SCLC が最も電流を流すプロセスであり、 $J=1\text{MA/cm}^2$ 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 (iv)Two-carrier injection cubic law に従うキャリア伝導と考える。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

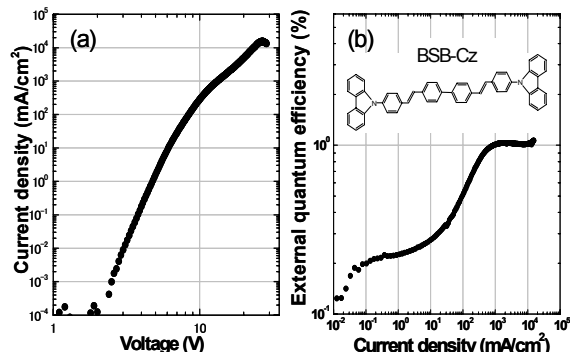


で $J=1\text{MA/cm}^2$ を超えるキャリアを有機薄膜に注入・輸送できただけでなく、通常は素子破壊のために観測できない超高電流密度におけるキャリアの輸送過程を解析できるようになった。

(3) 単層型 OLED の高電流密度下における Roll-off 特性の改善

【研究背景】 レーザー発振のためには有機半導体中で反転分布を形成する必要があるが、高電流密度注入下においては特に励起子-ポーラロン消滅過程により外部量子効率の低下が生じ、反転分布の形成が困難である。そこで本研究では、素子中に存在するヘテロ界面をなくすことにより励起子消滅を抑制することを目的として単層型 OLED を作製し、その高電流密度下における電流-電圧-外部量子効率特性について検討を行った。

【実験結果】 Sapphire/ITO(110nm)基板上に、ホール注入層として MoO_3 を 20nm 蒸着し、BSB-Cz(4,4-bis[(N-carbazole) styryl]biphenyl) を発光層として 200nm 蒸着した。次に 30wt%-Cs:BSB-Cz 共蒸着層を電子輸送層として 20nm 蒸着した。最後にシャドーマスク ($r=100\mu\text{m}$) を用いて金属電極として Al を 70nm 蒸着し、単層型デバイスを作製した。電流 (J)-電圧 (V)-外部量子効率 (η_{ext}) は室温、大気雰囲気下で測定した。右図に (a) 電流-電圧 (J - V)、(b) 電流-外部量子効率 (J - η_{ext}) 特性を示す。素子の最大電流密度は 15A/cm^2 であり、最大外部量子効率は 1.03% であった。ヘテロ界面を有する素子においては電流密度の増加とともに η_{ext} の顕著な低下が観測されるものの、単層型 OLED においては η_{ext} の低下は観測されず、 $1\text{A/cm}^2 \sim 10\text{A/cm}^2$ の高い電流密度域においても η_{ext} の低下は観測されず、一定な η_{ext} 挙動が観測された。これはヘテロ界面が存在しないことによりヘテロ界面で生じるキャリアトラップが減少し、励起子-Polaron 消滅が抑制されたためである。



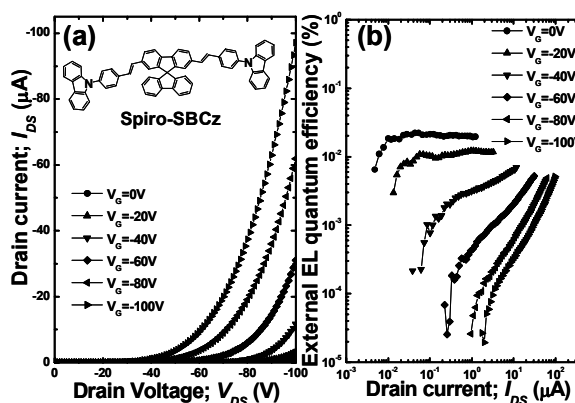
(4) トランジスタ構造による有機レーザー素子への展開

【研究背景】 電流励起による有機半導体レーザを実現するためには、 kA/cm^2 以上の電流密度を素子に注入し誘導放出を起こす必要がある。我々はこれまでにビススチリルベンゼン誘導体ならびにフルオレン誘導体を活性材料とした有機固体薄膜が非常に低い ASE 閾値を示すことを報告してきた。しかしながら、電流励起による発振閾値のさらなる低下のためには、より低閾値 ASE 発振を可能にする有機レーザー色素と高電流密度注入可能で ASE 発振可能なデバイス構造を開発することが必要となる。そこで本研究では、9,9'-spirobifluorene 誘導体を活性材料とする発光型有機トランジスタを作製し、それらの

電流励起下におけるデバイス特性について検討を行った。

【実験結果】 Spiro-SBCz neat film では励起光強度の増加に伴い、スペクトルの狭帯域化と発光強度の急激な増加が観測され、ASE 発振閾値は $E_{th}=0.43\pm 0.05\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($860\text{W}/\text{cm}^2$) であり、spiro-SBCz が neat film でも非常に低い ASE 発振閾値を示すことが分かった。さらに spiro-SBCz を 4,4'-bis-(N-carbazole) biphenyl (CBP) ホスト中に 6wt% の濃度でドーブした薄膜における蛍光量子収率は $\Phi=93\pm 2\%$ 、蛍光寿命は $\tau=0.85\text{ns}$ であり、ASE 発振閾値は $E_{th}=0.11\pm 0.05\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ($220\text{W}/\text{cm}^2$) であった。この ASE 発振閾値は低分子系有機固体薄膜における ASE 発振閾値としてこれまで報告されている値としては最も低い値であり、これは 6wt%-spiro-SBCz:CBP 共蒸着薄膜が $k_r=1.1(\pm 0.1)\times 10^9\text{s}^{-1}$ と非常に大きな放射速度定数を有しているためであると考えられる。次に、高電流密度注入可能なデバイス構造であるトランジスタ構造に着目し検討

を行った。Source-drain 電極として Cr/Au(50nm) を有する Si/SiO₂ (1 μm) 基板上に、真空蒸着法を用いて spiro-SBCz を 100nm 製膜し、有機トランジスタを作製した。チャンネル長は $L=0.6\mu\text{m}$ 、チャンネル幅は $W=1\text{cm}$ である。右図の(a),(b)にそれぞれ $I_{DS}-V_{DS}$ 特性と外部量子効率 $\eta_{ext}-I_{DS}$ 特性を示す。 I_{DS} は短チャンネル効果により明瞭な飽和特性は得



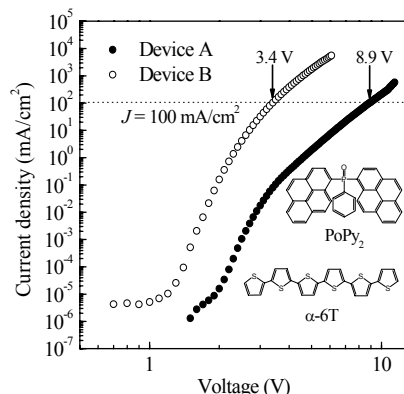
られなかったが、ゲート電圧による変調が観測された。さらに I_{DS} の増加とともに発光強度の増加を観測することができ、最大外部量子効率は $\eta_{ext}=0.02\%$ であった。また、最大電流密度は $V_g=-100\text{V}$ の時に $J=20\text{A}/\text{cm}^2$ であり、この構造において高電流密度注入と発光の観測が実現できることが分かった。

(5) α -6T 正孔注入層と Cs:PoPy₂ 電子注入層を用いた超低駆動電圧有機 EL 素子

【研究背景】有機EL素子の駆動電圧を低減させることにより、(1)有機EL素子のエネルギー変換効率の向上、(2)有機薄膜素子で得られる最大電流密度(J_{MAX})と最大電圧(V_{MAX})の積($P_{MAX}=J_{MAX}\times V_{MAX}$)には相関があり、駆動電圧の低減によって電流励起型有機固体レーザーを実現するために必要な高電流密度を有機薄膜に注入・輸送させることである。本研究では、 α -6T 正孔注入層と Cs:PoPy₂ 電子注入層を用いることで、有機EL素子の駆動電圧の大幅な低減に成功した。

【実験結果】UV-ozone 洗浄した ITO 基板表面に、有機薄膜と金属電極を真空蒸着法で製膜することによって以下に示す素子構造を構築した。Device A: Glass/ITO (100 nm)/ α -NPD (50 nm)/1mol%-DCM-doped Alq₃ (30 nm)/Alq₃ (20 nm)/MgAg (100 nm) Device B: Glass/ITO (100 nm)/ α -6T (40 nm)/ α -NPD (10 nm)/1mol%-DCM-doped Alq₃ (30 nm)/33mol%-Cs-doped PoPy₂

(20 nm)/Al (100 nm) 上記素子の電流密度-電圧-外部量子効率-エネルギー変換効率 (J-V- η_{ext} - η_{power}) 特性を評価した。右図に J-V 特性を示す。従来の α -NPD と Alq3 の代わりに α -6T と Cs:PoPy₂ をキャリア注入層に用いることで、 $J=100\text{mA/cm}^2$ を素子に注入するために必要な駆動電圧が 8.9V (Device A) から 3.4V (Device B) まで低減することができた。この値はこれまでに報告された有機 EL 素子において最も低い駆動電圧である。Hole-only もしくは Electron-only 単層素子を構築し、J-V 特性を評価した結果、 α -6T と Cs:PoPy₂ は代表的なキャリア輸送材料である α -NPD や Alq3 よりも数桁高いキャリア注入・輸送能を示した。この α -6T と Cs:PoPy₂ の高いキャリア注入・輸送能は、 α -6T が高い正孔移動度 ($\sim 0.1\text{cm}^2/\text{Vs}$) を持つことや Cs:PoPy₂ が電荷移動錯体を形成するためであり、このことが有機 EL 素子の駆動電圧の低減に寄与していると考えられる。また、駆動電圧の劇的な低減に伴って、エネルギー変換効率を約 3 倍に向上させることに成功した。



3. 研究実施体制

(1) 「安達」グループ

① 研究者名

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

- ・新規フルオレン誘導体を用いた有機固体薄膜からの低閾値 ASE 発振の実現
- ・低電流密度から高電流密度域における CuPc 薄膜素子のキャリア伝導機構
- ・単層型 OLED の高電流密度下における Roll-off 特性の改善
- ・トランジスター構造による有機レーザー素子への展開
- ・ α -6T 正孔注入層と Cs:PoPy₂ 電子注入層を用いた超低駆動電圧有機 EL 素子

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

(国内)

○ 安達千波矢

発光型有機 F E T

Molecular Electronics & Bioelectronics, Vol.17, 35-38 (2006).

○ 小山田崇人, 安達千波矢

低電圧駆動を目指した低分子有機 E L 素子

- 日本画像学会誌, **45**, 59-65, (2006).
- 古酒慎也, 丸山純夫, 雀部博之, 安達千波矢
可溶性トリス(8-キノリノレート)アルミニウム含有デンドリマーの発光特性
高分子論文集, **63**, 675-680 (2006)
 - 遠藤礼隆, J. Brooks, J. J. Brown, 雀部博之, 安達千波矢
シロキサン化合物を発光層のホスト材料として用いた青色有機 EL デバイスの素子特性
高分子論文集, **63**, 686-689 (2006)
 - 松島敏則, 安達千波矢
有機薄膜への高電流密度の注入と低電流密度から高電流密度域におけるキャリア輸送特性
Molecular Electronics and Bioelectronics, **17**, 1 (2006)
 - 安達千波矢, 小山田崇人, 松島敏則
キャリア注入・輸送層ドーピングによる有機LEDの特性向上
Molecular Electronics and Bioelectronics, **18**, 25 (2007)
 - 安達千波矢, 松島敏則, 中野谷一
有機発光ダイオードから有機レーザーへの応用展開
光学, **11**, 556 (2006)
 - 安達千波矢, 河村祐一郎, 合志憲一, 遠藤礼隆
強リン光性分子薄膜の開発と発光デバイスへの応用
応用物理, **75**, 1465-1470 (2006)

(国際)

- O. Karthaus, C. Adachi, S. Arakaki, A. Endo and T. Wada
Preparation of Micropatterned Organic Light Emitting Diodes by Self-Organization
Molecular Crystals and Liquid Crystals, **444**, 87-94 (2006)
- Kenichi Goushi, Jason Brooks, Julie. J. Brown, Hiroyuki Sasabe, and Chihaya Adachi
Spin-relaxation Process of Excited Triplet States of Ir(ppy)₃
J. Photopolymer Sci. & Tech., **19**, 181-186 (2006).
- J. A. Mikroyannidis, L. Fenenko, and C. Adachi
Synthesis and Photophysical Characteristics of 2,7-Fluorenevinylene-based Trimers and their
Electroluminescence
J. Phys. Chem. B, **110**, 20317-26 (2006).
- Atsushi Takahashi, Ayataka Endo and Chihaya Adachi
Novel Electron-transporting Carbazolyphenylquinolines for the Phosphorescent Organic Light
Emitting Diodes
Jpn. J. Appl. Phys., **45**, 9228-9230 (2006)
- John A. Mikroyannidis, Helen A. Moshopoulou, John A. Anastasopoulos, Minas M. Stylianakis,

Larysa Fenenko, and Chihaya Adachi Novel Blue-Greenish Electroluminescent Poly(Fluorenevinylene-alt-Dibenzothiophenevinylene)s and their Model Compounds
J. Poly. Sci., A: Poly. Chem. **44**, 6790-6800 (2006).

- Takahito Oyamada, Guang Shao, Hiroyuki Uchiuzou, Hajime Nakanotani, Akihiro Orita, Junzo Otera, Masayuki Yahiro, and Chihaya Adachi
Optical and electrical properties of quinqueacetylphenyl derivatives and the application for organic field-effect transistors
Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L1331-1333 (2006)
- T. Matsushima and C. Adachi
Extremely low-voltage organic light-emitting diodes with p-doped alpha-sexithiophene hole transport and n-doped phenyldipyrenylphosphine oxide electron transport layers
Appl. Phys. Lett. **89**, 253506 (2006)
- Toshinori Matsushima, Kenichi Goushi, and Chihaya Adachi
Charge-carrier injection characteristics at organic/organic heterojunction interfaces in organic light-emitting diodes
Chem. Phys. Lett., **435**, 327-330 (2007)
- L. Fenenko and C. Adachi
Influence of heat treatment of an indium-tin-oxide anodes and copper phthalocyanine hole injection layers in organic light-emitting diode
Thin Solid Films, **515**, 4812-4818 (2007)
- Yuhki Terao, Hiroyuki Sasabe and Chihaya Adachi
Correlation of hole mobility, exciton diffusion length, and solar cell characteristics in phthalocyanine/fullerene organic solar cells
Appl. Phys. Lett. **90**, 103515 (2007).
- Hiroshi Kanno, Kaori Ishikawa, Yoshitakta Nishio, Ayataka Endo, Chihaya Adachi, Kenichi Shibata
Highly efficient and stable red phosphorescent organic light-emitting device using bis[2-(2-benzothiazoyl)phenolato]zinc(II) as host material
Appl. Phys. Lett. **90**, 123509 (2007).

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願: 1件 (CREST 研究期間累積件数: 12 件)