

## P-5-03 有機半導体レーザー実現に向けたホスト-ゲスト型高効率発光層の設計

Design of host-guest type of emitting layer with high efficiency:

toward realization of organic semiconductor laser

坂井賢一, 続木武雄, 井上将光, 伊藤恵啓, 藤本哲也, 山本 巖, 本吉谷二郎,  
市川 結, 小山俊樹, 谷口彬雄

Ken-ichi Sakai, Takeo Tsuzuki, Masamitsu Inoue, Yoshihiro Itoh, Tetsuya Fujimoto, Iwao Yamamoto,

Jiro Motoyoshiya, Musubu Ichikawa, Toshiki Koyama, and Yoshio Taniguchi

信州大学 繊維学部

Faculty of textile science and technology, Shinshu University

Toward realization of electrically-pumped organic semiconductor laser, we have tried to design effective emitting layers possessing low lasing threshold. At the first step, solid-state laser action of various organic fluorescent dyes has been estimated by photo-pumping. As a result, styrylbenzene derivatives exhibited better performance than the other dyes, among which 4-4'-bis[4-(di-*p*-tolyl-amino)styryl]biphenyl (DSBP) showed the lowest threshold ( $2\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ). From the molecular orbital calculations, it was suggested that the biphenyl skeleton in the central moiety of DSBP plays a significant role in achieving a higher luminescence efficiency.

【はじめに】 近年の有機発光ダイオード(OLED)研究の進展を背景に,有機レーザーダイオードの開発が脚光を浴びている。<sup>1)</sup> 現状は光励起によるレーザー発振(有機レーザー色素をドープした発光層薄膜に,レーザー光を照射することによる導波発光の利得狭線化)が確認されている段階にあるが,今後電流励起による発振を実現するためには,幾つかの乗り越えなければならない課題がある。なかでもとりわけ重要なのは,レーザー発振には最低でも数百  $\text{A}/\text{cm}^2$  以上の電流密度が必要であり,OLED 素子構造で通電可能な電流密度よりも2桁以上も高いことである,この課題を克服するために我々は様々な試みを行っているが,材料面からのアプローチとしては,より低い励起エネルギーでレーザー発振可能な発光層材料を探索している。

通常発光層はキャリア輸送性材料(ホスト)にレーザー色素(ゲスト)を少量ドープすることにより構成され,ホストからゲストへのエネルギー移動を利用した発光の高効率化,レーザー発振の低しきい値化が図られる。よく用いられる組み合わせのDCM/AI<sub>Q</sub><sub>3</sub>(DCM: レーザー色素, :AI<sub>Q</sub><sub>3</sub> 電子輸送材料)は有効なエネルギー移動系を構築するが,<sup>2)</sup> DCM 自体の発振しきい値は非常に高いため<sup>3)</sup>電流励起に最適の発光層構成とは言い難い。そこでまず,低しきい値化のための色素分子の設計指針を得ることを目的に,代表的な色素溶液レーザー用材料であるオキサゾール系,オキサジアゾール系,スチリル系,フェニレン系分子及びそれら誘導体約50種類を対象に,薄膜での光励起によるレーザー発振特性を評価し,分子の基本骨格としきい値の相関について検討した。また得られた低しきい値色素の最適なホスト材料の選定を試みた。今回は主に色素分子の評価結果と量子化学的考察から導き出された低しきい値化に有効なレーザー色素の分子設計指針について報告する。

【実験】 色素分子はポリカーボネート(PC-BisZ)に対し 5wt%の濃度でドープし,ガラス基板上に膜厚が300nm 程度になるようスピコート成膜した。窒素ガスレーザーを基板に垂直な方向から照射し端面からの導波発光を検出,その利得による狭線化の程度で色素のレーザー活性能を評価した。

【結果】 測定した色素レーザー用材料の大半は、スピコート薄膜においても利得狭線化した発光スペクトルを示した。代表的な基本骨格をもつ色素の測定結果を Table 1 にまとめる。ジスチリルベンゼン (DSB) やジスチリルビフェニル (DSBP) のようなスチリル骨格をもつ色素のしきい値は数  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  と他のものに比べ1桁低く、発光強度は1桁大きいという結果が得られた。中でも DSBP 骨格の色素は最も低いしきい値 ( $2\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) を示した。Fig.1 にその発光スペクトル変化を示す。またビスベンゾオキサゾールチオフェン (BBOT) 骨格の色素は最も利得狭線化し (FWHM=2.6nm), 高いスロープ効率を示した。

【考察】 有機色素がレーザー活性能をもつためには、光の吸収、発光過程において分子の構造変化(振電相互作用)を伴った4準位系が構築される必要がある。分子軌道計算の結果から、最も低いしきい値を示した DSBP の構造変化は、分子中心部のビフェニル部分におけるフェニル-フェニル間の捻れ振動(高次倍音)を介して引き起こされるのに対して、DSB の構造変化は中心のベンゼン環から伸びる2つの  $\sigma$  結合部を基点とした捻れ振動により誘起されると考えられる。つまり、捻れ箇所が1つの DSBP の方が DSB に比べ電子励起にカップルする振動の自由度が少なく、無輻射失活パスが少ないと予測できる。実際、しきい値近傍の DSBP の発光スペクトルには1つの

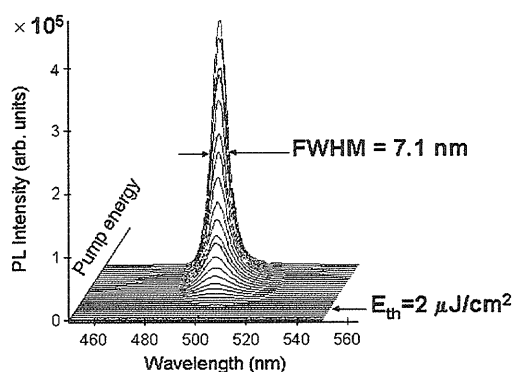
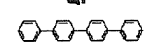
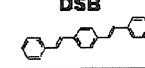
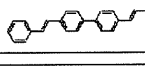
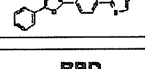
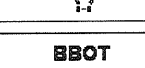
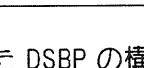


Fig. 1 Emission spectra of 4-4'-bis[4-(di-p-tolyl-amino)styryl]biphenyl with DSBP skeleton at various pumping pulse energies.

【参考文献】 1) V. G. Kozlov, G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. B. Khalfin, J. Wang, S. Y. Chou, and S. R. Forrest, *IEEE J. Quan. Elect.*, 2000, 36, 18. 2) V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, M. Baldo, V. B. Khalfin, G. Parthasarathy, S. R. Forrest, Y. You and M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.*, 1998, 84, 4096. 3) F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, and A. J. Heeger, *Science*, 1996, 273, 884.

Table 1 Gain-narrowing performance of representative dyes in spin-coated film

	Threshold ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	FWHM (nm)	Intensity (cnt.)
QP 	10	88	$7 \times 10^4$
DSB 	4	63	$6 \times 10^5$
DSBP 	2	7.1	$4 \times 10^5$
POPOP 	26	68	$3 \times 10^4$
BPD 	14	57	$5 \times 10^4$
BBOT 	10	2.6	$3 \times 10^5$

振動構造しか見られないのに対し、DSB のスペクトルには2つの振動構造が現れる。また DSBP の蛍光量子収率は DSB より幾分高い。よって、低しきい値化には色素分子の中心にビフェニル骨格を組み込むことで無駄な無輻射遷移を抑制し、蛍光量子収率を高めることが重要であると考えられる。

【謝辞】 本研究は「文部科学省指定による長野・上田地域知的クラスター創成事業」の一環として実施されたものであり、関係者各位に感謝致します。