

We described recent our researches associated with organic semi-conductor lasers(OSLs). Nowadays, in addition to OSLs and OLEDs, the other organic electronics devices are receiving a great deal of attention by many researchers. Further advances in organic electronics will be achieved in the near future.

### 1. はじめに

有機材料の中での電子・ホールの振舞いの研究は、電子写真用の OPC(Organic Photo-conductor)の研究、有機 LED(OLED: Organic Light Emitting Diode)の研究の研究開発の課程で、電子・ホールの注入、輸送、再結合といった基本的なプロセスの解明が、理論的にも、実験的に大きく進展してきた。これらの理論・実験両面からの成果が次なる新たな展開を可能ならしめたものが有機半導体レーザ(OSL)である<sup>1-3)</sup>。

有機半導体レーザはその膨大な種類の材料の可能性により、任意の発振波長の可能性を秘めている。有機半導体レーザ実現のための主要な技術課題の概略と研究現状を我々の研究を中心に紹介する。

### 2. 電流注入構造の設計

電流注入型レーザには、金属電極から大量の電子、ホールを注入する必要がある。その為の素子構造として、FET(Field Effect Transistor)型、OLED(Organic Light Emitting Diode)型が考えられる。

FET型においては、ソースとドレインから夫々電子とホールが注入され、ゲート電圧の制御により再結合し、発光する。OLED型ではOLED素子の動作原理で、電子とホールが注入され、再結合による発光を膜面に並行な方向で取り出そうというものである。

FETによるキャリアの注入は、例えば、BP2Tにより実現されている<sup>4)</sup>。BP2Tの薄膜結晶を製作し、その結晶を図1に示すFET構造の素子を基板上に作製した。そのFET特性を測定したところ、良好な特性が得られた。ホール注入のpチャンネル蓄積モードであり、有効に電荷の注入が行われている。また、そのモビリティは $0.7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった<sup>4)</sup>。

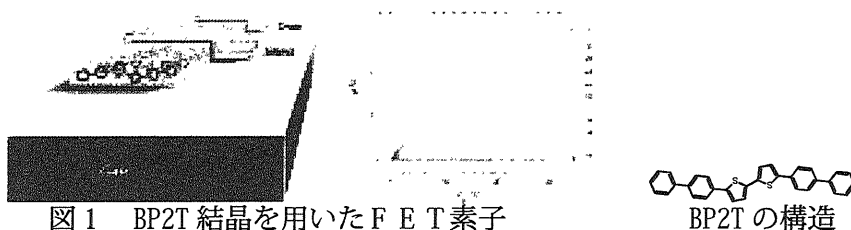


図1 BP2T結晶を用いたFET素子

BP2Tの構造

レーザ発振のためには電子の注入も必要であり、実現のために新たな分子設計、材料合成が行われている。

OLED型の電荷注入に関しては、OLED素子の飛躍的な高効率化が必要であり、FET型と共に研究開発が進められている。

### 3. 光共振器構造の設計

有機半導体レーザの共振器構造として、図2に示すDFB(Distributed Feedback)やDBR(Distributed Bragg Reflector)などの分布帰還型共振器が最適であると考えている。レーザ活性領域全域、又は両側に適切な周期の回折格子導波路が光学的に結合されており、活性層内で発生、増幅された光は、回折格子導波路内で反射され、再び活性層内に帰還される。

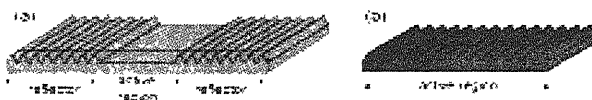


図2 (a)DBRレーザの導波路構造、(b)DFBレーザの導波路構造

#### 4. 有機材料の設計

有機半導体レーザを開発する上で、無限の可能性を秘める有機合成的アプローチが有効である。従来から色素レーザ用として用いられている色素であっても、固体状態ではレーザ発振しないものも多く、固体状態で低しきい値でレーザ発振する材料の探索が重要である。

分子構造との相関には特徴的な点が見られている<sup>5)</sup>。増幅された自然放出光 (Amplified Spontaneous Emission; ASE) の発生が観測された材料は、分子の対称性が高く、またヘテロ環や共役窒素原子を持たないものである。この結果は、分子間相互作用の強弱の観点で整理することができる。ヘテロ環や共役窒素原子は分子間相互作用を促進し、蛍光の自己消光を誘起する。対称性の低下は分子内に双極子を誘起し、分子の凝集を促進する。一方、ASE が観測された材料のほとんどは、両末端のトリフェニルアミン基を有しており、トリフェニルアミン基がその大きな立体障害により分子凝集を効果的に抑制しているものと考えられる。よく知られているレーザ色素であるクマリンやローダミンは、材料単独固体膜では ASE を示さず、ヘテロ環や極性基を持つため分子間で強く相互作用する。

低しきい値化には材料合成以外のアプローチもある。最もよく研究されているのは、フェルスタタイプ励起エネルギー移動を利用したエネルギーホスト/ゲスト系である<sup>6,7)</sup>。ホスト/ゲスト系とすることにより、活性材料の濃度消光を抑制し、また、ホストの光吸収とゲストの発光スペクトルによって構成される大きな実効ストークスシフトにより、利得波長領域における吸収損失を低減できる。電流励起において必要な活性コア層へのキャリア輸送性の付与と、しきい励起エネルギー低減を目的とし、有機 LED 用ホール輸送材料として有名な TPD (テトラフェニルベンジジン誘導体) に色素をドープしたホスト/ゲスト系を設計した。この系において、利得狭線化の起こるしきい励起エネルギー密度  $0.5 \text{ mJ/cm}^2$  が達成されている<sup>7)</sup>。

#### 5 各種レーザの実例

##### 5.1 レリーフ回折格子を用いた光励起有機 DFB レーザ<sup>8)</sup>

石英基板上に、2 光束干渉露光法により、深さ 40nm、周期 300nm の回折格子を作製し、活性層として、ゲスト材料である色素<sup>9)</sup>をホスト材料である TPD にドープ濃度 10vol% で共蒸着 (130nm) した。素子構造と素子の発光スペクトルを図 3 に示す。励起密度が  $0.24 \mu\text{J/cm}^2$  と小さい時は、色素の自然発光に由来するブロードな発光が観測されるのみであるが、励起密度が  $1.2 \mu\text{J/cm}^2$  と大きい場合、線幅の細いスペクトル (0.8nm) が波長 504nm 付近に観測される。回折次数  $m=2$  とすると、ブラッグ波長は 507nm となった。有効屈折率の計算に用いた様々な材料の屈折率、各層の膜厚の誤差等を考えると、この値は図 3 に見られる鋭い発光位置とよく一致する。半値幅も 0.8nm と狭いこと、またピーク波長が回折格子のブラッグ波長と一致すること、また閾値をもっていることから、504nm にピークを持つこの鋭い発光はレーザ発振によるものであると考えられる。発光強度の励起強度依存性では、励起光強度の増加に伴い非線形的に増加する。このことから、この鋭い発光はレーザ発振に由来するものであると言える。また、レーザ発振閾値は、およそ  $0.4 \mu\text{J/cm}^2$ 、 $0.8 \text{ kW/cm}^2$  となった。

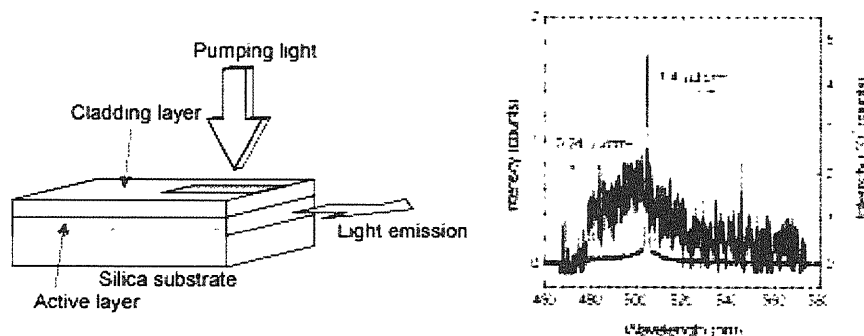


図 3 石英回折格子を用いた有機 DFB レーザ

##### 5.2 屈折率変調型回折格子を用いた光励起有機 DFB レーザ<sup>9)</sup>

PLC 法を用いた屈折率グレーティングの作製について簡単に述べる。シリカ基板上に、RF スパッタ法によりゲルマニウムをドープしたコア層を  $6 \mu\text{m}$  堆積させた。シリカ基板とドープコア層の相対屈折率は 0.8% である。このコア層に UV 光を照射し、屈折率グレーティングを形成する。パターンピッチは 400nm である。

活性層は、DCM などをレーザ色素とし、これを PMMA に分散させた。また、エネルギーホストとして Alq を添加した。それぞれの組成比は、PMMA に対し Alq を等量 (wt)、レーザ色素を Alq に対し 3~10mol% とした。それぞれの活性材料をグレーティング上に膜厚約 160nm~320nm でスピン塗布した。図 4 に素子構造を示す。

図 4 に励起光強度がそれぞれ 270 と 1300 さらに  $13000 \cdot \text{J/cm}^2$  の場合の素子発光スペクトルを示

す。励起光強度が小さい場合、その発光スペクトルは、DCM からの自然発光に由来する 609nm 付近にピークを有するブロードなものとなる。

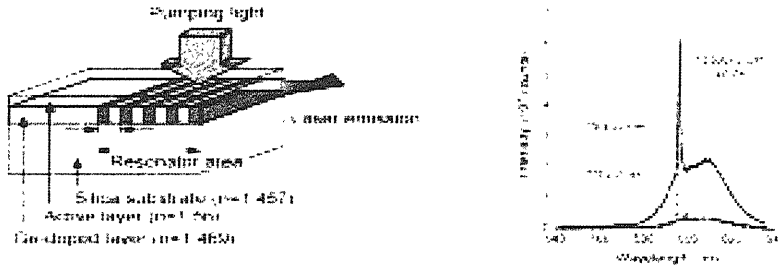


図4 屈折率変調型回折格子を用いた有機DFBレーザの素子構造と発光スペクトル

一方、高励起光強度の場合、その発光スペクトルは低エネルギー密度励起のものとは著しく異なり、609nm 付近にピークを有する自然発光のバックグラウンドに加え、596nm に非常に鋭い発光が見られる。この鋭い発光の半値幅は、自然発光を差し引くとおよそ 1.6nm であった。

屈折率回折格子の Bragg 波長を見積もると 592nm となった。有効屈折率は、導波路解析より  $n_{eff} = 1.48$  とし、回折次数  $m=2$  とした。有効屈折率の計算に用いた各層の材料の屈折率、膜厚の誤差等を考えると、この値は図 1 1に見られる鋭い発光位置とほぼ一致するといつてよい。半値幅が 1.6nm と狭く、また、ピーク波長が回折格子の Bragg 波長と一致すること、また、高励起光強度の場合のみ観測されることから、596nm にピークを持つ鋭い発光はレーザ発振によるものであると考えられる。すなわち、この素子は、形状変化を伴わない屈折率グレーティングをレーザ共振器とした DFB レーザであると言える。この回折格子の相対屈折率は非常に小さくおよそ 0.1% 程度である。このような小さな相対屈折率、すなわち低回折効率グレーティングであっても光共振器として有効に作用し DFB レーザを形成することができることが実験的に示されたわけである。物理的エッチングを伴わず、露光のみで容易に作製できる PLC グレーティングを DFB レーザの回折格子に用いることができる意義は大きい。

### 5.3 有機 DBR レーザ<sup>10)</sup>

分布帰還型光共振器の周期 600nm、高さ 50nm(ただし DBR の活性領域は 1mm)での光励起による発光スペクトルを Fig.1 に示す。ASE(Amplified Spontaneous Emission)のピークとは異なるところに鋭いスペクトルが DFB, DBR 素子から観測された。DFB レーザは FWHM=0.2nm、しきい値=0.2mJ/cm<sup>2</sup>であった。DBR の FWHM=0.3nm、しきい値=0.05mJ/cm<sup>2</sup>であった。今後、素子構造、材料の最適化により更なる特性の向上が期待できる。

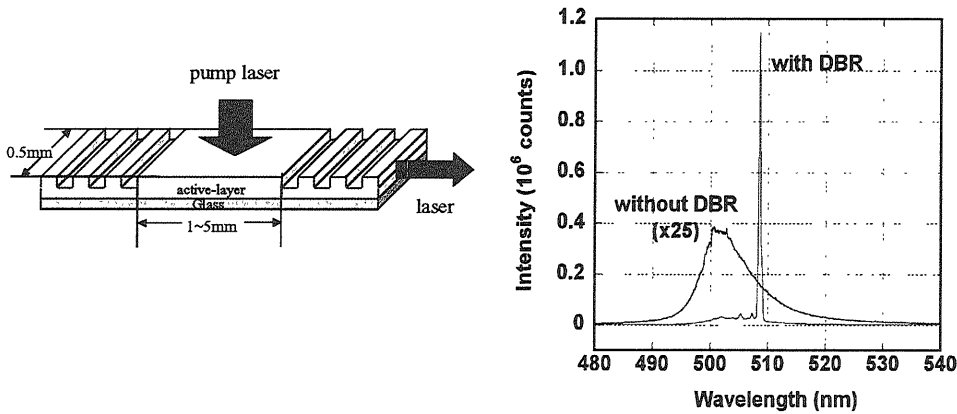


図5 有機DBRレーザの概念図と発振スペクトル

### 5.3 発振波長制御光励起有機DFBレーザ<sup>11)</sup>

グレーティングピッチを制御することにより、レーザ発振波長のスキャンが可能となる。基板がプラスチックで構成されていることにより、グレーティングピッチは基板の機械的伸び縮みで制御可能である。

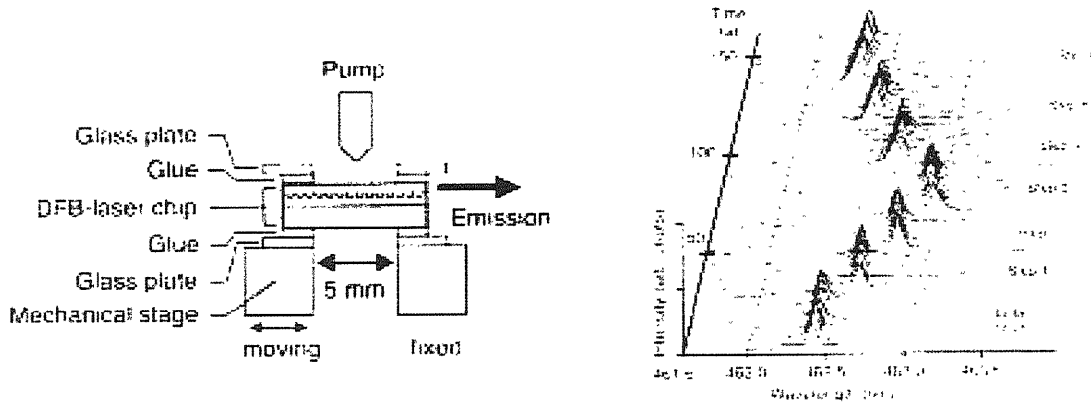


図6 波長制御光励起有機DFBレーザの概念図と発振波長

図6に波長制御光励起有機DFBレーザの概念図と発振波長の様子を示す。この様に、1 nm程度の波長の制御が実現できた。この波長制御は温度変化による波長のずれを修正し、発振波長の安定したレーザを実現する技術としても、重要である。

## 6. おわりに

有機半導体レーザの研究開発について、我々の最近の研究成果を中心に概観した。

現在最も低い換算しきい電流密度は  $200\text{A}/\text{cm}^2$  である。なお、この換算しきい電流密度は、電流-光変換量子効率を100%と仮定し求めた。一方、有機EL素子の最大電流密度は、駆動電圧10~20V程度でおよそ  $1\text{A}/\text{cm}^2$  である。およそ200倍程度の開きがある。低デューティパルス駆動により、数10V程度の高電圧で有機EL素子は駆動可能であることを確認している<sup>12)</sup>、 $20\sim 80\text{A}/\text{cm}^2$  駆動は可能であると予想される。活性材料、導波路、共振器の検討により、しきい電流密度をさらに数分の1程度に低減することは十分可能であり、金属電極による大きな伝播損失など解決しなければならない課題はあるが、有機ELベースの有機半導体レーザは十分射程圏内である。また、この金属電極による導波路の大損失化に関しては、谷口らによって提案されている電荷輸送層への化学ドーブ<sup>13,14)</sup>が効果的と考えられ、今後の有機ELデバイスの有機半導体レーザへの展開が期待される。

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」の一環として実施したものであり、関係者各位に感謝いたします。

## 7. 参考文献

- 1) 谷口彬雄, 応用物理, 70, 1294(2001).
- 2) 谷口彬雄, 光化学, 31, 92(2000).
- 3) 市川結, 有機半導体エレクトロニクス, 53, (2002).
- 4) M. Ichikawa, H. Yanagi, Y. Shimizu, S. Hotta, N. Suganuma, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Adv. Mater.*, 14, 1272 (2002).
- 5) M. Ichikawa, T. Tachi, M. Satsuki, S. Suga, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *J. Photochem. Photobiol. A*, (to be submitted).
- 6) R. Gupta, M. Stevenson, A. Dogariu, M. D. McGehee, J. Y. Park, V. Srdanov, A. J. Heeger, and H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3492 (1998).
- 7) Y. Okumura, M. Nagawa, C. Adachi, M. Satsuki, S. Suga, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Chem. Lett.*, 754 (2000).
- 8) M. Ichikawa, Y. Tanaka, N. Suganuma, T. Koyama, and Y. Taniguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 L799 (2001).
- 9) M. Nagawa, M. Ichikawa, T. Koyama, H. Shirai, Y. Taniguchi, A. Hongo, S. Tsuji, and Y. Nakano, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2641 (2000).
- 10) N. Suganuma, A. Seki, Y. Tanaka, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi: *J. of Photopolymer Science and Technology*, 15, 273-278 (2002).
- 11) K. Suzuki, K. Takahashi, Y. Seida, K. Shimizu, M. Kumagai and Y. Taniguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 L249 (2003).
- 12) M. Ichikawa, Y. Horiba, H. Nakatani, M. Yamada, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 2252 (2002).
- 13) A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2147 (1998).
- 14) A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *J. Appl. Phys.*, 86, 4369 (1999).