

有機単結晶材料を用いた有機半導体レーザーの実現と作動機構の解明

研究代表者名

九州大学・未来化学創造センター・安達 千波矢

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・岩佐 義宏、
九州大学・未来化学創造センター・八尋 正幸、
東北大学・金属材料研究所・竹延 大志

1. はじめに

有機ELに続く次世代有機半導体デバイスとして有機半導体レーザーの実現が期待されている。有機半導体レーザー実現のためには、低閾値材料の開発が第一に必要なが、我々は、ビススチリルベンゼン誘導体(BSB-Cz)をレーザー活性層に用いた有機薄膜において、ASE(Amplified Spontaneous emission)閾値が $E_{th}=0.1 \cdot J/cm^2$ の極めて低い値をこれまでに実現した。BSB系材料は、ドープ薄膜においては、ほぼ100%の蛍光量子収率を示すこと、放射速度定数が $K=10^9$ と極めて高い値を有することから優れたレーザー材料であることを明らかにした。これらの特性は、これまで報告されている有機レーザー材料の中で最も優れた値である。

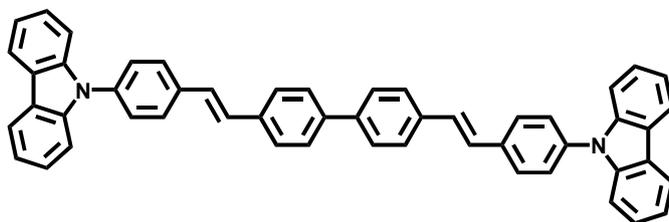


図1 : BSB-Cz

しかしながら、高性能なレーザー材料の開発には成功したものの、これらの材料を活性層に用いた積層薄膜デバイスにおいては、高電流密度下において励起子間相互作用(exciton-exciton, exciton-polaron 相互作用)による励起子失活やポーロン・励起子・電極等の光吸収による光伝播損失のため、電流励起における利得閾値は光励起に比べ大きく、その低減に向けた根本的な対策が必要とされている。これらの問題点を解決するためには、有機薄膜中におけるキャリア移動度の向上や励起子拡散長の向上が必要であり、このために、従来のアモルファス凝集状態を用いた薄膜素子から、より分子配向性に富む単結晶デバイスへの展開が必至である。

そこで、本研究では、これまで開発してきたBSB系レーザー材料の単結晶を作製し、単結晶上へのFET構造を形成し、電流励起レーザーの実現を目指す。BSB系材料は、固体薄膜中においても50%以上の蛍光量子収率を有し、レーザー活性を示す。さらに、アモルファス薄膜においてもFET活性を示すことを確認している。

FETデバイスとしては、板状の結晶形態が必要であり、岩佐研の保有するオリジナル技術であるガスフロー昇華法および薄層溶液からの結晶成長を試みる。BSB誘導体としては、これまで50種類の誘導体を保有しており、置換基の制御によって、薄膜板状単結晶の成長を実現する。九大安達研の材料技術と東北大岩佐研の結晶成長技術およびFET作製技術を融合して、世界発の有機半導体レーザー実現を目指す。

上述した様に、有機材料を用いたレーザーは、溶液系の色素レーザーがすでに数十年前から実用化されているとともに、有機半導体固体を用いた光励起レーザー発振も約10年前に実現されているが、波及効果の大きい電流注入による有機半導体レーザーは長年の努力にもかかわらず実現に到っていない。一方で有機トランジスタの基礎研究が急激に進んだため、有機半導体中の電子輸送に関して比較的弱い指導原理で進められてきた有機半導体レーザー研究に、新たな基盤ができる情勢になった。そのため、我々は、今こそ、電子・光物性の

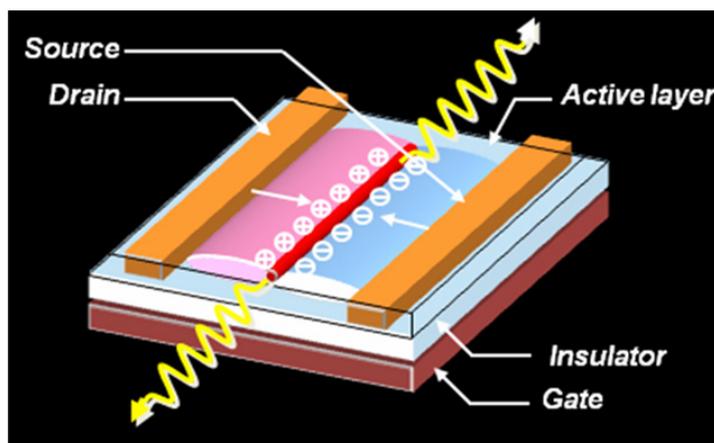


図2 : FET型有機半導体レーザー

融合としての有機半導体レーザー実現の条件が整ったと考えている。そこで、ICC-IMR との共催により国際ワークショップの開催も大きな目的とした。本ワークショップの目的は、有機 EL、有機トランジスタ、光デバイスの専門家の意見交換を行うとともに、各分野で蓄積されてきた知見を統合して、近い将来、有機半導体レーザーを実現するための戦略を練ることである。上述したように、有機レーザー実現に向けての基礎的知見を集積することが期待されるとともに、このワークショップで形成されるコミュニティの中からその目的を実現するチームを出すことが期待される。特に、アジア地域から研究者を集め、アジアにおける研究者コミュニティ形成の機会にすることも期待される。

2. 研究経過

本研究を進めるにあたり、二段階での研究展開を行った。まず、前半は有機デバイス作製を得意とする金研・岩佐グループの光特性測定を九州大・安達グループがサポートする事によって、テトラセンおよびルブレンを用いた両極性発光トランジスタにおける発光効率の電流密度依存性を明らかにした。これにより、安達グループが持つ測定手法を、岩佐グループに導入する事を目指した。一方、後半においては、岩佐グループが安達グループの両極性単結晶デバイス作製をサポートし、お互いに特異な分野で技術交流を行った。研究成果については、以下において詳しく報告する。また、1月23・24日の日程で ICC-IMR との共催により国際ワークショップの開催も行った。

3. 研究成果

上述したように、まずはテトラセンおよびルブレンを用いた両極性発光トランジスタにおける発光効率の電流密度依存性を明らかにした。より具体的には、岩佐グループが両極性トランジスタを作製し、安達グループと共同で外部量子効率の測定を行った。実際に作製した両極性トランジスタの伝達特性を図3に示した。特徴的なV字を示しており、右上がりの曲線は電子電流の増幅を示しており、左上がりの電流は正孔電流の増幅を示している。このように作製した両極性トランジスタは、電子と正孔の再結合によって発光する事も確認している。その上で、電流電圧特性と発光強度を同時に観測し、本デバイスの外部量子効率の電流依存性を求めた。図4に最終的に得られた結果を示す

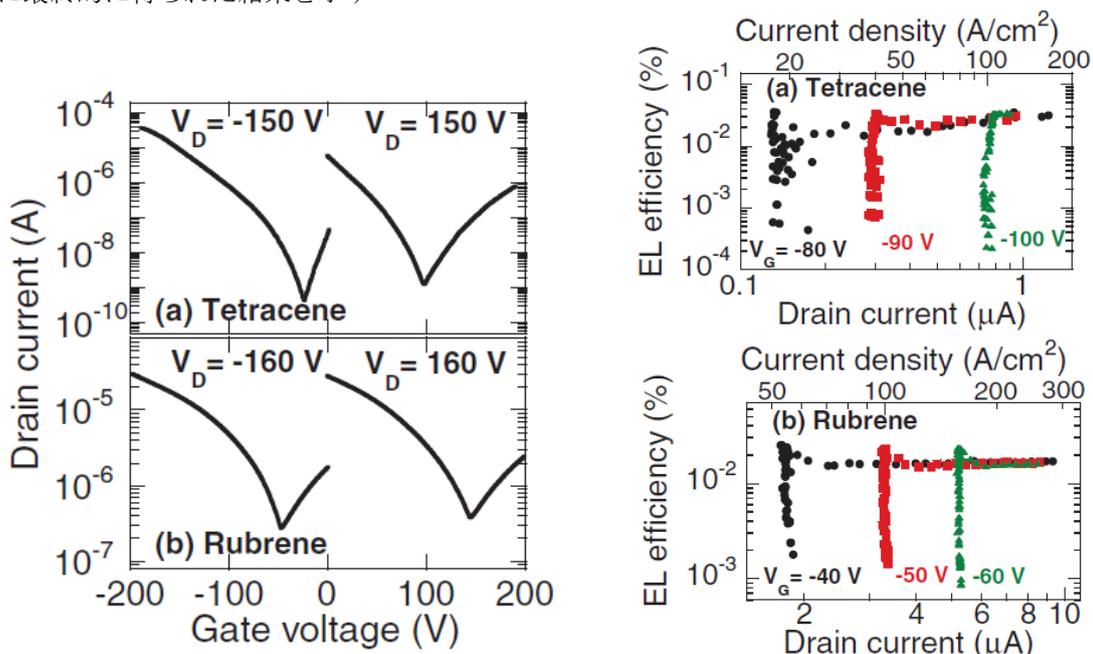


図3 両極性トランジスタの伝達特性

図4 両極性トランジスタの外部量子効率

テトラセンおよびルブレン共に、特徴的な外部量子効率の電流依存性が得られた。まず、各ゲート電圧において電流量が少ない領域では一定の電流量を保ちながら効率が一桁以上上昇している。この領域は単極性トランジスタの飽和領域であり、活性層はホールによって占められている。そのため、電子は電極近傍でのみ存在し、その注入効率は印加電圧に比例して上昇する。この注入効率の変化を受けて、外部量子効率も上昇している。しかしながら、十分なドレイン電圧を印加するとトランジスタは両極性化し、活性層に擬似的なPN接合が形成される。この時、両方のキャリアは共に高効率で注入され、ドレイン電圧を増加させると高い外部量子効率を維持しながら電流量（つまりは輝度）が増加する。一般的に、有機ELダイオードの場合、外部量子効率の電流依存性は、約 1 A/cm を境に激減する事が知られている。この現象の理解は業界において様々な議論が行われており完全な理解には至っていないが、将来的なレーザー発振実現には必ず解決する必要がある。極めて重要な事に、今回両極性トランジスタにおいては数百 A/cm においても外部量子効率の変化が観測されなかった。この理由としては、トランジスタにおいては蓄積電荷による低抵抗化によるジュール熱の影響改善、デバイス構造に由来する電極による励起子消滅の軽減、擬似的なPN構造による優れたキャリアバランス等が

あげられる。最終的な結論にはより詳細な研究が不可欠であるが、両極性トランジスタを用いた電流励起レーザー素子実現を期待させる重要な結果である。本成果は、Physical Review Letter 誌に掲載された (“High Current Density in Light-Emitting Transistors of Organic Single Crystals”, T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi and Y. Iwasa, PHYSICAL REVIEW LETTERS 100, (6), 066601 (2008))。

次に、当初の目的の一つであった、BSB 系材料を用いた両極性単結晶トランジスタの作製および発光の観察を行った。具体的には、1,4-Bis(4-methylstyryl)benzene (BSB-Me、図 5a 挿入図)を用いた。図 5a に示すように、本材料は青色発光材料であり、テトラセン (緑) やルブレン (赤) と比べて発光効率が高いだけでなく、将来の発光素子応用を考える上では極めて重要な材料といえる。作製したデバイスの模式図および顕微鏡写真を図 5b に示す。上述したテトラセンやルブレン同様、市販の SiO₂/Si 基板上に PMMA 薄膜をスピコート法で製膜し、SiO₂ 表面上の電子トラップの影響を軽減させた。この上に、薄片状の BSB-Me 単結晶を貼り付け、さらに結晶上に電極金属を蒸着しデバイスを完成させた。デバイス作製および測定は、全て嫌気下で行っている

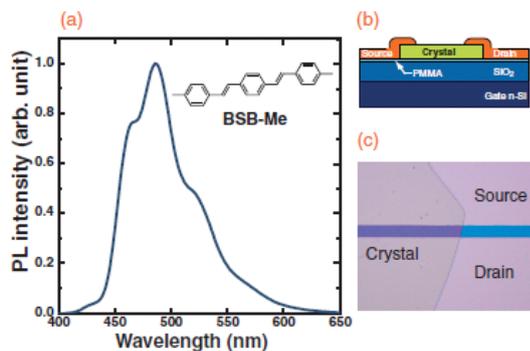


図 5 BSB-Me を用いた両極性トランジスタ

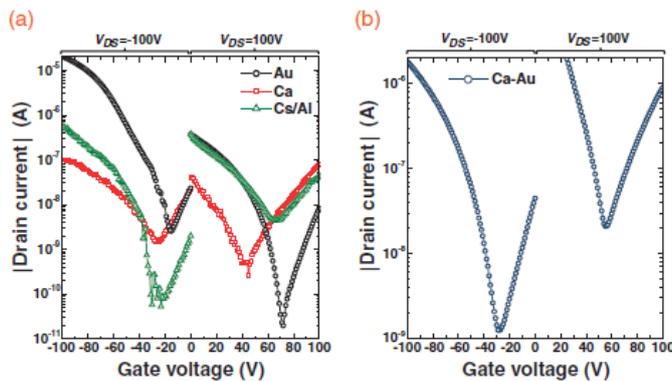


図 6 様々な電極を用いた伝達特性

実際に、様々な電極に対して得られた伝達特性を図 6 に示す。図 3 と非常に類似しており、特徴的な両極性伝導が確認された。様々な電極金属を試みた結果、キャリア注入障壁は基本的に電極の仕事関数と強い相関があり、有機単結晶・電極界面でのフェルミレベルのピン止め効果が比較的弱い事を示唆している。その一方で、電極の種類に関わらず両極性キャリア注入が観測されており非常に興味深い。このように両極性伝導が観測された為、発光の観測を行った。図 7 に伝達特性と発光特性を示した。まず、明確な青色発光が観測されている (挿入図)。さらに、両極性領域において高効率の発光が実現している事もわかる。以上のように、本研究課題の大きな目標であった BSB 系レーザー材料の単結晶を作製し、単結晶上への FET 構造の形成に成功した。更に、明確な発光の確認にも成功した。本成果は、Applied Physics Express 誌に掲載された (“High Current Density in Light-Emitting Transistors of Organic Single Crystals”, T. Takenobu, S. Z. Bisri, T. Takahashi, M. Yahiro, C. Adachi and Y. Iwasa, PHYSICAL REVIEW LETTERS 100, (6), 066601 (2008))。

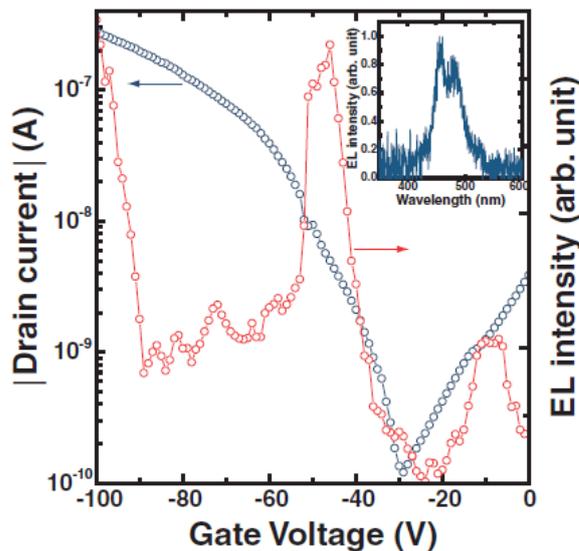


図 7 伝達特性および発光特性

最後に、1月23・24日の日程で ICC-IMR との共催により国際ワークショップの成果について報告する。近年、有機電界発光 (有機 EL) を用いた携帯電話の販売台数が爆発的に増えている。加えて、携帯電話だけでなく有機 EL パネルを用いたテレビも発売されており、有機 EL という言葉が一般市民に浸透するとともに、有機エレクトロニクスの実力や有用性が認知され始めている。その追い風を受けて、有機エレクトロニクスの基礎的材料研究にも光が当たり、有機トランジスタや有機太陽電池などの研究が盛んになりつつある。このような研究の奔流のなかで、本研究会においては1日目に有機 EL に残された研究課題 (寿命と輝度の両立等) をはじめ、有機 EL の照明応用の可能性と現状、さらには2日目に有機半導体に求められる次世代の機能として注目される電流注入による有機半導体レーザーの実現可能性等が世界的に最先端の研究者達によって議論された。

まず、有機 EL に残された問題の一つである寿命と輝度の両立は、特に寿命の向上には有機・無機および有機・有機界面が極めて重要であるとの共通見解が得られた。このような問題を解決する為の具体的な研究結果も多数報告され、活発な議論が行われた。現状では、これらの知見はかなり進展しており、照明応用に十分な基準まで寿命と輝度の両立が実現しつつある。特に、山形大の城戸教授より最新の照明応用が紹介され、

トヨタ・レクサスの新モデルにおいて車内等の一部に白色有機ELが採用されるなど、着実に応用化が進んでいる事が報告された。



図8 城戸先生の講演

有機ELの究極の進化形とも言える有機材料を用いたレーザーは、溶液系の色素レーザーがすでに数十年前から実用化されているとともに、有機半導体固体を用いた光励起レーザー発信も約10年前に実現されているが、波及効果の大きい電流注入による有機半導体レーザーは長年の努力にもかかわらず実現に到っていない。一方で有機トランジスタの基礎研究が急激に進んだため、有機半導体中の電子輸送に関して比較的弱い指導原理で進められてきた有機半導体レーザー研究に、新たな基盤ができる情勢になった。そのため、我々は、今こそ、電子・光物性の融合としての有機半導体レーザー実現の条件が整ったと考えている。本ワークショップの目的は、有機EL、有機トランジスタ、光デバイスの専門家の意見交換を行うとともに、各分野で蓄積されてきた知見を統合して、近い将来、有機半導体レーザーを実現するための戦略を練ることであり、2日目は有機レーザーの可能性に関して活発な議論が行われ、実現の可能性を示唆する興味深い報告や議論が多数行われた。



図9 集合写真とポスター発表

また本研究会は、有機レーザー実現に向けての基礎的知見を集積することが期待されるとともに、このワークショップで形成されるコミュニティの中からその目的を実現するチームを出すことが大きな目的であった。特に、研究部共同利用・重点研究とICCが共催で国際ワークショップを開催することによって国内外、特にアジア各国の著名な研究者が一堂に会する機会を実現できた。強調すべき成果として、今回のワークショップ中に第1回 Asian Conference on Organic Electronics（9月、福岡開催予定）開催が決定され、我々自身の研究の加速のためにも、国外・国内コミュニティにおける国際的ヴィジビリティの強化のためにも、極めて有効であったといえる。



図10 外国人招待講演者

4. ま と め

以上のように、本研究においては、これまで開発してきた BSB 系レーザー材料の単結晶を作製し、単結晶上への FET 構造を形成し、電流励起レーザーの実現を目指した。より具体的には、本研究を進めるにあたり、二段階での研究展開を行った。まず、前半は有機デバイス作製を得意とする金研・岩佐グループの光特性測定を九州大・安達グループがサポートする事によって、テトラセンおよびルブレンを用いた両極性発光トランジスタにおける発光効率の電流密度依存性を明らかにした。これにより、安達グループが持つ測定手法を、岩佐グループに導入する事を目指した。一方、後半においては、岩佐グループが安達グループの両極性単結晶デバイス作製をサポートし、お互いに特異な分野で技術交流を行った。技術交流は極めて成功に終わり、今後の電流励起レーザー実現の為の基盤が確立されたといえる。また、1月23・24日の日程で ICC-IMR との共催により国際ワークショップの開催も行った。