

有機半導体レーザー

市川 結・谷口 彬雄

有機発光ダイオード(LED)の高性能化により、次世代デバイスである電流励起により発振する有機固体レーザー、すなわち有機半導体レーザーに関する研究開発が活発化してきている。本稿では、ユビキタス情報社会の新たな光通信光源として期待される有機半導体レーザーの研究開発動向を概観し、今後の方向性について言及した。

1. はじめに

有機発光ダイオード(LED)の急速な進歩は、有機分子を用いた電流-光変換が効率100%で行えることを示し¹⁾、また、数 A/cm² 程度の電流密度で有機デバイスを駆動可能であることを示した。この有機LEDの成功は、有機LEDの次世代デバイスである電流駆動有機固体レーザー(有機半導体レーザー)の研究開発に大いなる助力を与え、その結果、最近、有機半導体レーザーの開発競争が世界的規模で行われるようになってきた^{2)~15)}。有機半導体レーザーは、可視光全域にわたる広波長帯域をカバーするコンパクト、低コスト光源として優れたポテンシャルを有し、その実現は来るべきユビキタス情報社会に多大なる影響を与えるものと予想されている。

図1は、色素レーザーと有機固体レーザーの報告件数

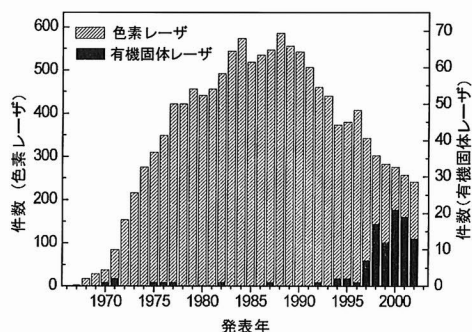


図1 色素レーザーおよび有機固体レーザーに関する研究開発動向の年次推移

(論文, プロシーディングスなど各種出版物および特許)の年ごとの推移を表している。図1は、アメリカ化学会のSciFinder Scholarを用い、トピックス検索で得られた結果を発表年でヒストグラム化することにより作成した。色素レーザーの場合、入力キーワードとして“dye laser”を用い、有機固体レーザーはキーワード: “organic solid-state laser” および “polymer laser” を用いた検索結果の合計を示してある。有機固体レーザーの場合、タイトルを全件チェックし、ノイズは除去してある。若干の検索漏れはあるかもしれないがほぼ現実を把握できているはずである。一方、色素レーザーのデータは、件数があまりに多いのでタイトルのチェックは行わず、検索結果をそのままヒストグラム化してある。すなわち、色素レーザーをツールとして用いた研究も相当数混入しているものと予想される。

1983~1989年ごろ色素レーザーに関する研究開発は極大を迎えている。チタンサファイアレーザー、光パラメトリック発振器など安定で波長可変性の高いコヒーレント光源の出現により、波長可変性をセールスポイントにした色素レーザーの研究開発が漸減傾向にあるものと推察される。一方、有機固体レーザーは1997年ごろ急激に立ち上がってきている。有機LEDの高性能化に刺激され電流駆動有機半導体レーザーの研究が急激に立ち上がってきたものと推察できる^{3), 5), 13), 14), 16), 17)}。またこの頃、ポリマーLEDの材料であるポリ-*p*-フェニレンビニレン(PPV)誘導体薄膜からの光励起レーザー発振が報告され^{2), 18)}、注入型



ICHIKAWA, Musubu (左)

信州大学繊維学部 (386-8567 上田市常田 3-15-1)・助手, 博士(工学). 1995年 大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻博士後期課程修了. 専門は有機エレクトロニクス, フォトニクス, 機能材料科学.

TANIGUCHI, Yoshio (右)

信州大学繊維学部機能高分子学科 (386-8567 上田市常田 3-15-1)・教授, 工学博士. 1972年 大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程修了. 専門は有機エレクトロニクス材料, 光物性, 電子物性研究.

Organic Semiconductor Laser

ポリマーレーザー（電流駆動ポリマーレーザー）の実現が期待され、研究が急速に立ち上がった^{6), 7), 9)~12), 15), 19)}。本稿では、近年急速な盛り上がりを見せる有機半導体レーザー実現に関する研究開発の現状を概観し、今後の展望について述べてみたい。

2. 低しきい値レーザー活性材料

一般に、有機材料の蛍光スペクトルは、励起状態での分子の構造緩和に由来するエネルギー安定化のため、吸収スペクトルと比較してストークスシフトと呼ばれる低エネルギーシフトを示す。そのため、有機分子は四準位系のレーザー材料であり本質的に低しきい値発振が期待できる。しかしながら、溶液中で低しきい値レーザー発振を起こすことが知られている有機材料であっても、固相でレーザー活性を示すとは限らない。PMMAなどの不活性高分子中に分子分散することによりレーザー発振可能なものもあるが、電流励起を考えた場合、レーザー活性材料として不適格である。電流による直接励起を前提に、半導体特性を示す低しきい値レーザー活性材料の探索が光励起レーザー発振測定により行われた。その結果、表1および図2のような材料が低しきい値レーザー活性を示すことがわかってきた。

いずれの系も有機LEDの発光層として利用されているもしくは利用可能と推定されるものである。表から明らかに、そのほとんどがレーザー色素をホスト材料に分

表1 代表的な有機半導体レーザー活性材料

活性材料	しきい値 (kW/cm ²)	報告者
DCM: Alq	0.4	Forrest ¹⁶⁾
DCMII: NAPOXA	0.085	Dodabalapur ²⁵⁾
LD1	6	Taniguchi ²⁶⁾
LD1: P-TPD	0.5	Taniguchi ²⁷⁾
BuEH-PPV	3	Heeger ⁶⁾
BEH-PPV: <i>m</i> -EHOP-PPV	0.5	Heeger ⁷⁾
BP1T (Single crystal)	54	Taniguchi ¹⁴⁾

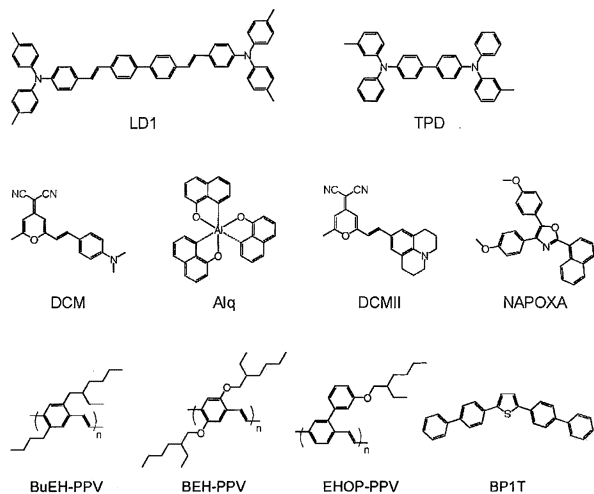


図2 低しきい値レーザー発振が可能な有機半導体材料

散させたホスト・ゲスト系となっており、単独材料で優れたレーザー活性を示すものは少ない。LD1は筆者らが見いだした単独で優れた活性を示すレーザー材料である。また、半導体性共役高分子で高分子LEDの重要な材料であるPPV誘導体も単独薄膜においても優れたレーザー活性を示すことから、フェニレンビニレン系は有機半導体レーザー実現において重要な分子骨格と予想される。また、PPVと並ぶ高分子LEDの重要な材料であるポリフルオレン誘導体も単独薄膜で良好なレーザー活性を示すことが知られている²⁾。現在知られているもっとも低しきい値であるDCMII: NAPOXA系の光励起レーザー発振しきい値(85 W/cm²)を電流密度に換算すると185 A/cm²となる。一般的な素子構造の有機LEDでは到底不可能な大電流密度と思えるが、素子の微小化、パルス駆動などを駆使することにより100 A/cm²以上も可能であり^{16), 20)}、電流励起発振が大いに期待される。なお、しきい値電流密度の見積もりの際、電流による励起子生成効率は25%と仮定した。

上述のレーザー活性材料は、すべて蒸着アモルファス薄膜やポリマー薄膜であるが、最近、良好なレーザー活性を示す有機半導体単結晶が報告されるようになってきた^{13), 14), 21), 22)}。有機半導体単結晶はモルファス薄膜やポリマー薄膜と比較してキャリア移動度ははるかに大きく、電流励起発振を達成する上できわめて有用な材料である。特に堀田によって開発された一連の(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー材料は単結晶状態で良好なレーザー活性を示し^{14), 22), 23)}、また、キャリア輸送特性も優れる²⁴⁾ことから有用な有機半導体レーザー材料と考えられる。結晶状態でのレーザー発振の可否は、分子単独のレーザー活性のみならず結晶構造、分子間相互作用などに数多くの要因が複雑にからみ合うものと考えられ、今後の系統的な研究が待たれる。

3. デバイス構造

大別すると、レーザーデバイスの構造は、(1)導波路型、(2)面発光型に分けられる。導波路型は利得長が長く共振器一往復あたりの増幅率を大きくすることができる。面発光型は面発光デバイスである有機LEDとのデバイス構造面でのマッチングがよく、また並列集積化が可能であることから単独光源だけでなく光情報処理光源として重要である。以下に、それぞれのデバイス構造と課題について詳しく述べる。

3.1 導波路型

図3に一般的な有機LEDの素子構造を示す。図中にあわせて示した光子の大きさ(波長500 nmの光を直径500 nmの球として示してある)と比較するとその膜厚はあまりに薄く、レーザー活性層のみに光を閉じ込めることはで

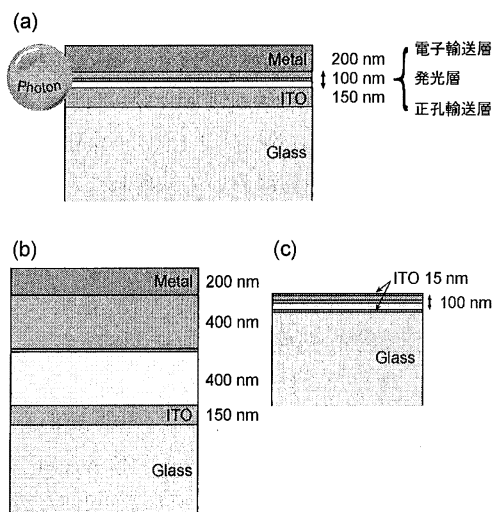


図3 デバイス構造

(a) 有機LED, (b) 厚膜クラッド型有機半導体レーザー, (c) 透明電極型有機半導体レーザー

きず、大きな光損失を有する金属陰極も導波路の一部となりそのため導波路としては損失があまりに大きすぎる。図3に示す構造の有機LEDをスラブ導波路とみなし、その導波損失を大雑把に見積もると数万 cm^{-1} となり、桁外れに大きく波長程度の伝播も期待できない。そこで、電荷輸送性クラッド層を導入した図3(b)の構造^{8), 28)}、透明電極薄膜を電子および正孔注入電極として用いる図3(c)の構造¹⁶⁾が導波型有機半導体レーザー構造として検討されている。クラッド型は厚膜化による駆動電圧の上昇とそれに伴う最大電流密度の低下が問題であり、透明電極型は有機薄膜上への透明電極成膜と効率的な電子注入とが課題である。透明有機LEDの知見から透明電極からの電子注入は解決しつつあるが^{29), 30)}、透明電極成膜時の有機薄膜へのダメージの影響のため高電圧・高電流密度駆動はいまだ困難である。また、厚膜有機LEDの低電圧駆動には谷口らによって提案されたドーピング法が有用と考えられる³¹⁾。しかしながら、光励起により低しきい値レーザー発振が可能な構成のデバイスを電流励起によりレーザー発振が可能なほど高密度励起を行うことは、現在のところ容易なことではない。

導波路型の光共振器は分布帰還型である Distributed Feedback (DFB) や Distributed Bragg Reflector (DBR) が高い光閉じ込めと有機薄膜デバイスとの適合性の良さから本命視されている^{6), 9), 16), 17), 32), 33)}。ソフトマテリアルである有機材料の特徴を活かした、ナノインプリント法を用いた有機DFB, DBRレーザーについても広く研究されている^{15), 19), 34), 35)}。また、光閉じ込めの向上による低しきい値化をねらって2次元DFB有機レーザーの研究も活発化してきている^{36), 37)}。

3.2 面発光型

図3に示す有機LEDの構造は、陰極金属をミラーとみ

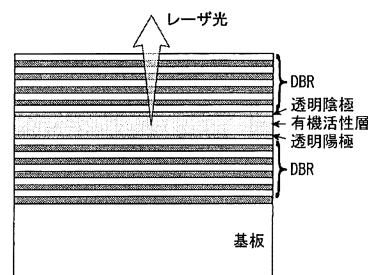


図4 有機VCSELのデバイスの構造

なすと陽極側にもう1枚ミラーを配置することにより垂直共振器面発光レーザー (Vertical Cavity Surface-Emitting Laser: VCSEL) に容易に展開できる。陽極側の反射器として高い反射率を容易に達成できる誘電体多層膜DBRを用い共振器損失を低減させた有機VCSELが発表された^{5), 18)}。金属鏡とDBRを組み合わせた共振器の共振条件は複雑なものとなるのでここでは示さないが、もっとも共振器損失を小さくできる両側のミラーにDBRを使用した場合を考えると、ミラー間の光路長 (屈折率と距離の積) がレーザー波長の1/4の奇数倍が共振条件となるので、有機層厚さ約100 nm, 300 nm, 500 nm, ... が共振条件となる。有機層膜厚100 nmは有機LEDに最適であり、低電圧・高効率電流発光が期待できる。問題点は一方の反射器の反射率がたかだか90%程度の金属鏡を用いていることであり、そのため活性長の極端に短い $\lambda/4$ -VCSELとしては共振器損失が大きく、レーザー発振しきい値は極端に高くなる。報告では数百 kW/cm^2 にもなる^{5), 18)}。電流密度に換算するとおよそ1 MA/cm^2 と桁外れに大きく、パルス駆動などを駆使しても到底到達不可能な電流密度である。有機VCSELの実現には、有機分子の特徴である化学修飾などの合成化学的手法による低しきい値レーザー材料の検討を続けるとともに^{7), 26), 38)}、デバイス構造からアプローチを行う必要がある。たとえば、図4に示すように陰極金属鏡を透明電極とDBRと組み合わせに置き換えることで低しきい値発振が期待できる。しかし、先に述べたように、透明陰極を用いた素子の高電圧・高電流駆動はいまだ困難であり、有機物上への透明電極およびDBR作製技術の発展が有機VCSEL成功の鍵を握ると考えられる。

4. おわりに

本稿では電流励起より発振する有機固体レーザー、すなわち有機半導体レーザーの実現を目指したこれまでの研究開発を概説した。これまで述べてきたように、現状の問題は低しきい値レーザー発振が可能なデバイス構造での高密度電流励起であり、デバイス構造、作製技術、材料の三位一体の開発を必要としている。ただ、上記の問題は有機半導体の低いキャリア移動度が根本的な原因であり、電子、正孔のキャリア移動度がともに0.1~1 cm^2/Vs の

オーダーとなれば解決可能な部分も多い。両極性で高いキャリア移動度を有する有機薄膜材料の開発が有機半導体レーザーの実現のみならず有機LEDの高輝度化、高性能化を図る上でも重要である。その点、有機半導体単結晶は $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のキャリア移動度が期待でき、また最近良好なレーザー活性を示す有機半導体単結晶も見いだされつつあることから、単結晶を用いた有機半導体レーザーが現状では最有力候補と考えられる。単結晶を用いた有機半導体レーザー実現に向け、結晶成長、デバイス構造、素子作製など種々の観点から、革新的な研究開発が重要である。最近、IBMのグループから単一カーボンナノチューブを用いた電界効果発光トランジスタの報告があり³⁹⁾、単一の有機単結晶を用いた発光トランジスタの可能性が期待される。筆者らの研究グループでは、すでにレーザー活性を有する有機半導体単結晶を用いた高移動度($>0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)電界効果トランジスタの開発に成功しており²⁴⁾、現在、電流励起発光、誘導放出の実現に向け精力的に研究開発を行っている。近い将来、有機材料が放つ色彩豊かなレーザー光が世界を明るく照らすものと確信している。

文 献

- 1) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *J. Appl. Phys.*, **90**, 5048 (2001)
- 2) F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, P. Qibing, A. J. Heeger: *Science*, **273**, 1833 (1996)
- 3) A. Dodabalapur, E. A. Chandross, M. Berggren, R. E. Slusher: *Science*, **277**, 1787 (1997)
- 4) S. V. Frolov, W. Gellermann, M. Ozaki, K. Yoshino, Z. V. Vardeny: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 729 (1997)
- 5) V. Bulovic, V. G. Kozlov, V. B. Khalfin, S. R. Forrest: *Science*, **279**, 553 (1998)
- 6) M. D. McGehee, M. A. Diaz-Garcia, F. Hide, R. Gupta, E. K. Miller, D. Moses, A. J. Heeger: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1536 (1998)
- 7) R. Gupta, M. Stevenson, A. Dogariu, M. D. McGehee, J. Y. Park, V. Srdanov, A. J. Heeger, H. Wang: *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3492 (1998)
- 8) N. Tessler: *Adv. Mater.*, **11**, 363 (1999)
- 9) M. Nagawa, M. Ichikawa, T. Koyama, H. Shirai, Y. Taniguchi, A. Hongo, S. Tsuji, Y. Nakano: *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2641 (2000)
- 10) K. P. Kretsch, W. J. Blau, V. Dumarcher, L. Rocha, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, S. Pfeiffer, H. Tillmann, H.-H. Horhold: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2149 (2000)
- 11) M. D. McGehee, A. J. Heeger: *Adv. Mater.*, **12**, 1655 (2000)
- 12) N. Tessler, P. K. H. Ho, V. Cleave, D. J. Pinner, R. H. Friend, G. Yahioglu, P. Le Barny, J. Gray, M. de Souza, G. Rumbles: *Thin Solid Films*, **363**, 64 (2000)
- 13) H. Yanagi, T. Ohara, T. Morikawa: *Adv. Mater.*, **13**, 1452 (2001)
- 14) M. Ichikawa, R. Hibino, M. Inoue, T. Haritani, S. Hotta, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Adv. Mater.*, **15**, 213 (2003)
- 15) J. R. Lawrence, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel: *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4023 (2003)
- 16) V. G. Kozlov, G. Partharathy, P. E. Burrows, V. B. Khalfin, J. Wang, S. Y. Chou, S. R. Forrest: *IEEE J. Quantum Electron.*, **36**, 18 (2000)
- 17) M. Ichikawa, Y. Tanaka, N. Suganuma, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L799 (2001)
- 18) N. Tessler, G. J. Denton, J. H. Friedl: *Nature*, **382**, 695 (1996)
- 19) N. Suganuma, Y. Tanaka, A. Seki, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi: *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **15**, 273 (2002)
- 20) N. Tessler, N. T. Harrison, R. H. Friend: *Adv. Mater.*, **10**, 64 (1998)
- 21) D. Fichou, S. Delysse, J.-M. Nunzi: *Adv. Mater.*, **9**, 1178 (1997)
- 22) M. Nagawa, R. Hibino, S. Hotta, H. Yanagi, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 544 (2002)
- 23) R. Hibino, M. Nagawa, S. Hotta, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Adv. Mater.*, **14**, 119 (2002)
- 24) M. Ichikawa, H. Yanagi, Y. Shimizu, S. Hotta, N. Suganuma, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Adv. Mater.*, **14**, 1272 (2002)
- 25) M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, Z. Bao: *Nature*, **389**, 466 (1997)
- 26) M. Ichikawa, T. Tachi, M. Satsuki, S. Suga, T. Koyama, Y. Taniguchi: *J. Photochem. Photobio. A*, **158**, 219 (2003)
- 27) M. Ichikawa, Y. Tanaka, N. Suganuma, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, in press
- 28) Y. Taniguchi, C. Adachi, T. Koyama, M. Nagawa: USSN 09/395,130 (filed Sep. 14, 1999; already allowed)
- 29) G. Partharathy, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2128 (2000)
- 30) A. Yamamori, S. Hayashi, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3343 (2001)
- 31) A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2147 (1998)
- 32) M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, Z. Bao: *Synth. Met.*, **91**, 65 (1997)
- 33) Y. Oki, K. Aso, D. Zuo, N. J. Vasa, M. Maeda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6370 (2002)
- 34) M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, A. Timko, O. Nalamasu: *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 410 (1998)
- 35) J. A. Rogers, M. Meier, A. Dodabalapur: *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1766 (1998)
- 36) M. Notomi, H. Suzuki, T. Tamamura: *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1325 (2001)
- 37) G. A. Turnbull, P. Andrew, W. L. Barnes, I. D. W. Samuel: *Phys. Rev. B*, **67**, 165107 (2003)
- 38) Y. Okumura, M. Nagawa, C. Adachi, M. Satsuki, S. Suga, T. Koyama, Y. Taniguchi: *Chem. Lett.*, 754 (2000)
- 39) J. A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff: *Science*, **300**, 783 (2003)