

有機半導体レーザー実現に向けた研究開発の現状と課題

市川 結, 谷口 彬雄

信州大学 繊維学部機能高分子学科 (〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1)

Recent Progresses and Problems in Research and Development on Organic Semiconductor Lasers

Musubu ICHIKAWA and Yoshio TANIGUCHI

Department of Functional Polymer Science, Shinshu University, 3-15-1 Tokita, Ueda, Nagano 386-8567

(Received April 7, 2004)

Recent, remarkable progress in organic semiconductor devices, typified by organic light-emitting diodes, has opened a door to the next type of organic device: the organic semiconductor laser. In this paper, we describe recent progress and future problems in research and development on organic semiconductor lasers.

Key Words: Organic semiconductor laser, Organic light-emitting diode, Organic semiconductor, Organic device

1. はじめに

近年, 有機発光ダイオードが急速に高性能化を遂げ, その一部はすでに商品化されている. 電子写真用材料であるOPC(Organic Photoconductor)の研究とそのコピー機への広範囲な実用化を端緒とする有機材料の中での電子・ホール振舞いの研究が, 有機LEDの高性能化を通して大きく花開いたわけである. さらに近年, それらの研究を基礎とし, 電子・ホールの注入, 輸送, 再結合といった有機半導体デバイスに関する基本プロセスの解明も, 理論的, 実験的に大きく進展した. これらの理論・実験両面の成果が有機半導体デバイスの新たな展開を可能にするものと思われる. その一つが大量の電子・ホールをコントロールし有機材料からの電流励起により直接レーザー光を得ることのできるデバイス, 有機半導体レーザー(OSL: Organic Semiconductor Laser)である¹⁻³⁾. 有機LEDにおいて効率100%の電流-光変換が可能であることが示され⁴⁾, また, 色素レーザーとして有機材料がレーザー活性材料として広く用いられてきた背景を考え合わせると, 電流励起により直接レーザー発振を行う有機レーザーが現実的な研究開発課題となることは自明であろう. 有機半導体レーザーは, 色素レーザーと半導体レーザーの特徴を併せ持つ近紫外から近赤外光領域にわたる広波長帯域をカバーするコンパクトなコヒーレント光源になると考えられ, さらに有機材料の特徴である柔軟性や, 塗布や蒸着などの低温プロセスへの高い適合性が生かされれば, プラスチック基板などを用いてフレキシブル半導体レーザーデバイスを作製することも

可能になると予想されている. 本稿では, 有機半導体レーザー実現に向けた研究開発の現状を概観し, 今後の課題について述べる.

2. 有機半導体材料のレーザー活性

現在, 百種類を越えるレーザー色素が販売されている. 一つのレーザー色素の発振波長可変域は, およそ数十ナノメートルから数十ナノメートル程度であり, 色素によっては百数十ナノメートルにもおよぶ. さらに色素を交換することにより, 発振波長域は可視光域を中心に紫外光領域から赤外光領域まで, およそ330 nmから1300 nmまで達する. この非常に優れた波長可変性と波長選択性がレーザー活性材料としての有機色素の魅力である. 加えて, 有機レーザー材料は大きな利得係数をもち, 低い値, 高効率レーザー発振が可能であることが知られている. このように有機材料は, レーザー活性材料として極めて有用なものである.

レーザー活性材料の光増幅率(A)は, レーザー媒体の利得係数(g), 光損失係数(α)と活性光路長(d)を用いて $A = \exp[(g - \alpha)d]$ で与えられ, 利得が損失を上回る($g - \alpha > 0$)ことがレーザー発振には必要である. 利得係数は分子の誘導放出断面積(σ_{SE}), 反転分布密度(ΔN)を用いて, $g = \sigma_{SE} \Delta N$ で与えられる. より小さな励起パワーで大きな利得係数を得ることが低しきい値発振につながるわけであるから, 誘導放出断面積が大きな材料を用い, 低パワー励起で大きな反転分布密度を得ることが重要である. レーザー色素は, 最低励起一重項状態(蛍光状態)が

レーザー活性準位であり、大きな輻射遷移速度定数($\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$)を持ち、高活性(誘導放出断面積が大きい)である。しかしながら、レート方程式による簡単な解析から明らかのように、反転分布生成効率はレーザー活性準位の寿命に比例するため、レーザー色素の反転分布密度は、レーザー色素の輻射遷移速度が速いことに対応し、小さくなる。すなわち、誘導放出断面積と反転分布生成効率は相反的である。誘導放出断面積はアインシュタインのB係数、反転分布生成効率に関連する輻射遷移速度はアインシュタインのA係数で与えられるので、よく知られた関係式 $A/B = 8\pi h\nu^3/c^3$ から、電子遷移の低振動数化すなわち長波長化でトレードオフは軽減され、低しきい値レーザー発振が可能になると予測される。しかし、電子遷移の低エネルギー化は、無輻射遷移確率の増大による励起状態寿命の減少を引き起こす場合もあり、低しきい値レーザー発振のためには、電子遷移の長波長化とあわせ、分子内振動モードの減少も重要となる。

半古典的アプローチにより上述のような低しきい値レーザー色素の設計指針が与えられるが、レーザー媒質中では利得のほかに吸収や散乱による損失がある。たとえば、レーザー活性媒質の基底状態や励起1重項状態や励起3重項状態などの種々の状態の光吸収が損失として作用する。また、有機半導体レーザーを考えた場合、活性材料は固体状態で使用されるので、凝集体の形成などによる濃度消光が原因でレーザー活性を失う場合も考えられる。そのため、固体状態で低しきい値レーザー発振が可能な材料の開発が重要な課題となる。以下に我々が行った低しきい値レーザー材料の探索について述べる。

高分子LEDの材料として有名なポリ-p-フェニレンビニレン (PPV: poly-p-phenylene vinylene) 誘導体は、固体状態でも非常に優れた発光量子収率を示し、また電荷輸送性にも優れることから、スチリルベンゼン誘導体は有機半導体レーザーの活性材料として有望な材料系の1つと考えられる。そこで、種々のスチリルベンゼン誘導体を合成し、そのレーザー活性を調べた⁵⁾。ガラス基板上に材料単独膜を100 nm真空蒸着により堆積することにより、有機層をコアとし空気およびガラス基板をクラッドとする薄膜スラブ導波路型試料を作製する。窒素ガスレーザー(波長337 nm, パルス幅500 ps, 繰り返し周波数10 Hz)を励起光源とし、NDフィルタにより調光したのち、シリンドリ

カルレンズを用い $1 \times 5 \text{ mm}^2$ のサイズに絞込み、Fig. 1に示すように有機層上方から垂直に入射させ、試料からの導波発光を素子端で検出した。レーザー活性の評価は導波発光の利得による狭線化より評価した。Fig. 1に用いたスチリルベンゼン誘導体を示す。

LD1~4が利得狭線化を起こした発光、いわゆる増幅された自然放光(ASE: Amplified Spontaneous Emission)を示した。特にLD1は材料単独膜において極めて良好な利得狭線化特性を示した。Table 1を見る限り、利得狭線化が観測された材料と、観測できなかった材料の間に発光特性(相対PL強度, ストークスシフトなど)の明確な相関は見られない。強いてあげるとすればやはり発光収率が重要なようである。一方、分子構造との相関には特徴的な点が見られた。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

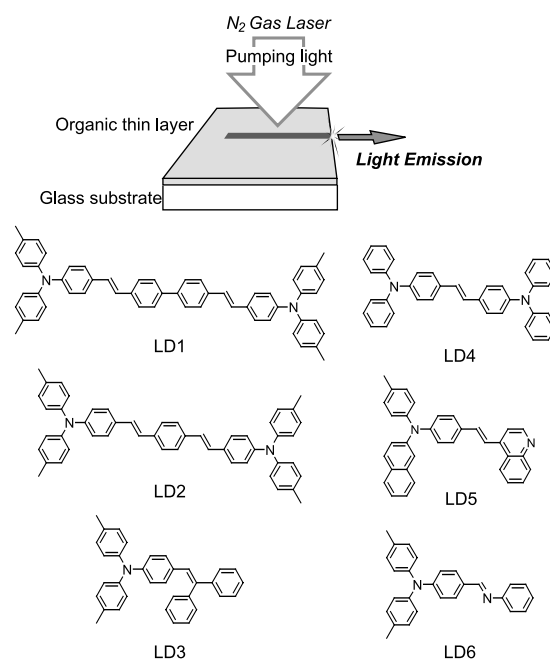


Fig. 1 Chemical structures of highly fluorescent styryl benzene derivatives in neat thin films and experimental set-up for laser activity measurement of their thin films.

Table 1 Photoluminescence (PL) properties and gain-narrowing performance of self-waveguided neat thin films of styryl benzene derivatives.

Material	Threshold ^{a)} ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	FWHM ^{b)} (nm)	λ_{max} of PL (nm)	PL Strength ^{c)}	Stokes Shift (nm)
LD1	3.0	4.8	477, 505	405	76
LD2	13.1	4.0	482, 515	200	71
LD3	21.5	6.3	476	208	101
LD4	10.7	3.0	440, 469	93	76
LD5	---	---	520	246	108
LD6	---	---	468	24	99

^{a)} Excitation (incident) laser energy density threshold for gain-narrowing.

^{b)} Spectral width of gain-narrowed emission at full width of full maximum.

^{c)} Relative strength.

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、ジ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ー色素であるクマリンやローダミンはヘテロ環や極性基を持ち、分子間で強く相互作用するため材料単独固体膜ではASEを示さない。

また、Table 2およびFig. 2に示すように、スチリルベンゼン誘導体以外にも優れたレーザー活性を示す有機材料が報告されている。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。Table 2から明らかなように、そのほとんどがレーザー色素をホスト材料に分散させたホストゲスト系となっている。Table 1のLD1単独系とTable 2のLD1:TPDホストゲスト系との比較から明らかなように、Förster型のエネルギー移動に基づくホストゲスト系は、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するためしきい値の低下に効果的である⁶⁻⁸⁾。

以上の低分子系有機レーザー材料の他に、高分子レーザー材料がある。高分子材料のレーザー活性は、主に、ケンブリッジ大の研究グループおよびHeegerらによって検討された^{7,9-12)}。高分子LEDの重要な材料であるPPV誘導体は単独薄膜においても良好な優れたレーザー活性を示し、また、置換基の導入によりそのレーザー活性を向上させることが出来る。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⁹⁾。さらに最近、ポリフルオレンコポリマー(CPDHFPV)をポリビニルカルバゾール(PVK)に5 wt% ドープした系においてしきい値20 nJ/cm²の低しきい値ASEも報告されている¹³⁾。

上述の低分子化合物薄膜やポリマー薄膜などアモルファス材料系以外に、良好なレーザー活性を示す有機半導体単結晶が最近報告されるようになって来た¹⁴⁻¹⁷⁾。単結晶はア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極めて有用な材料である。特に堀田ら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¹⁶⁻¹⁸⁾、また、キャリア輸送特性も優れる¹⁹⁾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作用するため、今後の系統的な研究が待たれる。

さて、この節の最後に、現状のレーザー発振しきい値励起パワー密度から電流駆動レーザー発振に必要な電流密度を見積もっておく。Table 2にあるCPDHFPV:PVK系が、現在知られている最も低しきい値光励起レーザー発振を示すが、このしきい値(25 W/cm²)を電流密度に換算するとおよそ55 A/cm²となる。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。この電流密度は、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、パルス駆動等を駆使することにより100 A/cm²以上も可能であり^{2,20)}、電流励起発振が大いに期待される。

3. デバイス構造

有機半導体レーザーのデバイス構造として、(1)導波路型、(2)面発光型が提案されている。導波路型は利得長が長く共振器一往復当たりの増幅率を大きくすることができ、DFBやDBRなどの分布帰還型共振器との組み合わせにより低しきい値発振が可能である。一方、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光情報処理光源への展開が期待される。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。

Table 2 Laser oscillation threshold of representative organic materials.

Material	Threshold ^{a)} (kW/cm ²)	Reported by
DCM: Alq	0.4	Forrest ²⁾
DCMII: NAPOXA	0.085	Dodabalapur ⁴²⁾
LD1: P-TPD	0.5	Taniguchi ³⁵⁾
BuEH-PPV	3	Heeger ²⁵⁾
BEH-PPV:		
m-EHOP-PPV	0.5	Heeger ⁷⁾
CPDHFPV: PVK	0.025	Kim ¹³⁾
BP1T	54	Taniguchi ¹⁷⁾
(single crystal)		

a) Power density threshold compensated by pulse width of used laser as an excitation source.

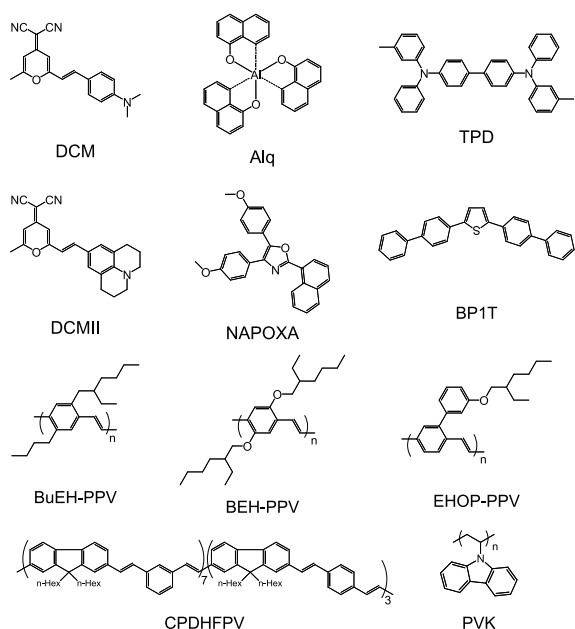


Fig. 2 Organic semiconductors reported as a low threshold laser material.

3.1 導波路型

Fig. 3aに示すように、一般的な有機LEDは、100 nm程度の機能分離された多層有機薄膜(電子輸送層、発光層、正孔輸送層などから構成)を電子および正孔注入用の陰極および陽極のサンドイッチした構造となる。有機LEDをスラブ型導波路としてみた場合、有機層はあまりにも薄く、回折のため波長程度の広がりをもつ光を有機層中に完全に閉じ込めることは非常に難しい。すなわち、大きな光損失を有する金属陰極も導波路の一部となる金属クラッド導波路となり、光伝播損失が著しい。その導波損失はおおよそ数 cm^{-1} となり、桁外れに大きく波長程度の光伝播も期待できない。そこで、数百nm厚さの電荷輸送性クラッド層を導入した構造^{1,21)}、透明電極薄膜を電子および正孔注入電極として用いた構造²⁾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が課題である。透明有機LEDの見聞から透明電極から有機薄膜への効率的な電子注入が達成されつつあるが^{22,23)}、透明電極のスパッタ成膜が有機薄膜へダメージを与えるため高電流密度駆動を行うには課題が多い。一方、クラッド層を有する厚膜有機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²⁴⁾。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低光伝播損失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。

導波路型有機半導体レーザーの光共振器として、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^{2,6,25-28)}。最近、光閉じ込めの向上による低しきい値化を狙って2次元DFB有機レーザーの研究も活発化してきている^{29,30)}。

ソフトマテリアルである有機材料の特徴の一つである優れた加工性を生かし、ナノインプリント法と呼ばれる簡便な微細構造作製法を用いることにより、有機固体DFB、DBRレーザーを容易に作製することが可能であ

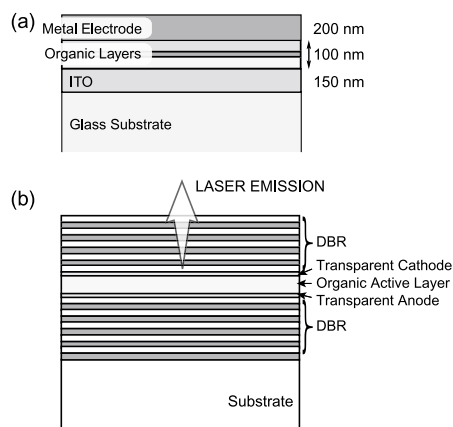


Fig. 3 Device structures of organic LED (a) and organic VCSEL (b).

る³¹⁻³⁵⁾。回折格子を作製したいポリマー表面に回折格子の鋳型を接触させ、ポリマーのガラス転移温度以上に加熱しポリマーに鋳型の形状を転写する。ガラス転移温度程度に加熱するのみであるから、反応性イオンエッチングなどのLSI作製技術とは異なり、ソフトに(非破壊的に)形状加工を行うことができる。一例として、活性材料にLD1:P-TPD(TPD誘導体を主鎖骨格とする電荷輸送性高分子材料)を用いナノインプリント法により作製した有機DFBレーザーを以下に示す³⁵⁾。レーザーデバイス作製手順を以下に示す。まず、基板上にフォトリソグラフィを用いてグレーティング形状(周期: 300 nm)を有する原型を作製する。作製した原型上にシリコン系のエラストマーをキャストし硬化後剥離し、エラストマー製の転写型を得る。基板上に活性材料であるLD1:P-TPDを130 nm スピン塗布し乾燥後、エラストマー型を接触させ、P-TPDのガラス転移温度以上に加熱し、冷却後エラストマー型を剥離し、有機DFBレーザーを得る。作製したレーザーの発光スペクトルをFig. 4に示す。496 nmにレーザー発振に由来する線幅の狭い鋭い発光が観測される。このレーザーの発振しきい値はおおよそ $250 \text{ nJ/cm}^2 \text{ pulse}$ (0.5 kW/cm^2)であり、低しきい値でレーザー活性を示すソフトマテリアルとナノインプリント法の組み合わせにより、このように低しきい値レーザーを極めて容易に作製することができる。このことは、有機材料を用いたレーザーデバイスのポテンシャルのひとつを示している。

3.2 面発光型

面発光型デバイスである有機LEDは垂直共振器面発光レーザー(Vertical Cavity Surface-Emitting Laser: VCSEL)とマッチングがよい。有機LEDの金属陰極をミラーと見なし、陽極側にもう一枚ミラーを配置することによりVCSELへと展開でき、実際、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光励起有機VCSELが発表された^{10,36)}。共振条件から適切な有機層膜厚を見積もってみる。最も共振器損失を小さく出来る両側のミラーにDBRを使用した場合、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、有機層の屈折率を1.5、発光波長を600 nmとすると、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

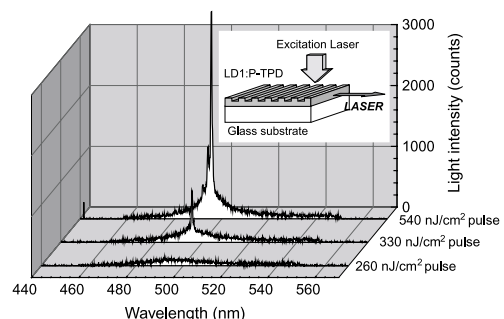


Fig. 4 Emission spectra of optically driven organic DFB laser fabricated by nano-imprinting.

発光が期待できる。問題は、もう一方の反射器として反射率が高々90%程度の金属鏡を用いていることであり、そのため活性長が短く共振器一往復あたりの光利得の小さい $\lambda/4$ -VCSELとしては、共振器損失が極めて大きいことである。そのため、レーザー発振しきい値は極端に高く、報告によるとレーザー発振しきい値は数100 kW/cm²にも達する^{10,36)}。電流密度に換算するとおよそ1 MA/cm²と桁外れに大きく、パルス駆動等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、低しきい値レーザー材料の検討を続けるとともに^{5,7,8)}、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、Fig. 3 (b)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. 有機LEDデバイス中の電荷密度と電流励起レーザー発振のための課題

この節では、簡単な物理モデルを用いて有機LED中の励起子・電荷密度比を見積もることにより、デバイス中の電荷が電流励起レーザー発振に与える影響について考察する。

有機半導体中の電子-正孔再結合過程(励起子生成過程に対応)は、一般にランジュバン再結合に従うと考えられている³⁷⁾。不純物準位などによる電荷の捕獲・生成過程を無視すると、電子、正孔の電流連続の方程式は

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dz} - \gamma np, \quad \frac{dp}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dJ_p}{dz} - \gamma np \quad (1)$$

となる。ここで、 n , p は電子および正孔の密度、 J_n , J_p は電子および正孔電流密度、 γ はランジュバン再結合速度定数、 e は電気素量をあらわす。ランジュバン再結合速度定数は電子および正孔のキャリア移動度を μ_n , μ_p 、有機半導体の誘電率を ϵ として、 $\gamma = e(\mu_p + \mu_n)/\epsilon$ で与えられる。式(1)の γnp がキャリア再結合による励起子生成を表している。このキャリア再結合によって生成される一重項Sおよび三重項励起子Tのレート方程式は、

$$\frac{dS}{dt} = f\gamma np - \frac{S}{\tau_s}, \quad \frac{dT}{dt} = (1-f)\gamma np - \frac{T}{\tau_T} \quad (2)$$

とあらわされる。ここで、 f は一重項励起子生成効率(通常は1/4と考えられている)、 τ_s , τ_T は一重項および三重項励起子の寿命を表し、また、簡単化のため励起子-励起子消滅や項間交差など過程は省略した。

式(2)に対して定常状態近似($d/dt = 0$)を行うことにより、定常状態における発光層中の励起子密度と電荷密度との関係を表す以下の式が得られる。

$$\frac{S}{P} = F_s = f\gamma n\tau_s, \quad \frac{T}{P} = F_T = (1-f)\gamma n\tau_T \quad (3)$$

すなわち励起子-電荷密度比(F_s および F_T)は再結合速度定数を通してキャリア移動度に比例し、またキャリア密度と励起子寿命に比例することがわかる。さらに見通しをよくする為、電荷再結合により励起子生成が起こる領域の電荷バランスは1($n=p$)であり、さらに電子、正孔のキャリア移動度は互いに等しい($\mu_n = \mu_p = \mu$)とする。すると、キャリア密度は、電流密度 J 、電界強度 E を用いて、 $n = p = J/2e\mu E$ と表すことができる。よって、

$$F_s = \frac{f\tau_s J}{eE}, \quad F_T = \frac{(1-f)\tau_T J}{eE} \quad (4)$$

が得られる。100 nm厚の有機LEDに10 V印加すると、最大で500~1000 mA/cm²の電流を流すことができる。この場合、 $E = 10 \text{ V}/100 \text{ nm} = 1 \text{ MV/cm}$ として、 $f = 0.25$ 、比誘電率を3、 $\tau_s = 1 \text{ ns}$ とすると $F_s \sim 5 \sim 10 \times 10^{-4}$ が得られる。すなわち、発光層内では少量のレーザー活性を示す一重項励起子に対し極めて多数の電荷キャリアが存在している。有機半導体材料中の電荷は、分子上をホッピングにすることにより輸送され、ホッピングサイトである分子上に局在化している。そのため、有機半導体の電荷輸送状態は分子のラジカルカチオンやラジカルアニオンである。一般に、有機分子のラジカルイオンは紫外可視から近赤外領域に電子遷移に由来する化学種固有の光吸収を持つため、励起子に対して大過剰存在する電荷キャリアによる光吸収は重大な光損失として作用し、レーザー発振を妨げる。また、式(4)から明らかなように、高電界強度による高電流密度駆動ではこのような状況を変えることはできず、レーザー発振を達成することは困難であると予想される。すなわち、キャリア移動度の向上による低電圧・大電流密度駆動が重要である。有機LEDに用いられるアモルファス有機半導体材料の移動度は、これまで報告されている最大のもので $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、通常は $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。一方、 $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高いキャリア移動度が容易に得られる有機半導体結晶^{19,38-40)}は、優れたレーザー活性を示すものが開発されつつあることから^{14,17)}、今後、有機半導体レーザー実現のキーマテリアルになるものと思われる。

一方、三重項励起子の場合、 $\tau_T = 1 \mu\text{s}$ とすると先ほどと同じ条件で $F_T \sim 2$ が得られる。励起子寿命の長い三重項励起子は、励起子蓄積が可能であり反転分布密度の増大、励起子・キャリア密度の増大などが期待できる。さらに、電流励起による励起子生成プロセス(スピン相関のない電子・正孔の再結合により生成される励起子は一重項が1に対して三重項が3となる)の観点からも一重項励起子より有利である。問題は、優れた活性を有するりん光性レーザー材料の開発にある。

5. まとめ

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観した。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、それぞれの面で重要な技術課題がある。さらに、キャリア移動度の低い有機半導体ではデバイス中に電荷キャリアであるラジカルイオン種が高密度に存在するため、それら化学種による光吸収が大きな損失として作用し、電流励起レーザー発振をさらに困難なものとする。ただ、上記のいずれの問題も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 $0.1 \sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のオーダーとなれば解決可能なものと予想される。すなわち、有機半導体レーザーの実現のためには、両極性で高いキャリア移動度を有する有機材料の開発が肝要である。高移動度有機材料は有機半導体レーザーのみならず有機LEDの高輝度化、高性能化を図る上でも重要である。

高キャリア移動度有機材料という観点から考えると、有機半導体レーザー材料として有機半導体結晶が最有力候補と思われる。有機材料であっても単結晶とすることにより $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高いキャリア移動度を容易に得られ⁴¹⁾、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出されつつあることから、有機半導体単結晶は有機半導体レーザー材料として、極めて有望である。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現在必要とされている。

参考文献

- 1) N. Tessler: Adv. Mater. **11** (1999) 363.
- 2) V. G. Kozlov, G. Partharathy, P. E. Burrows, V. B. Khalfin, J. Wang, S. Y. Chou, and S. R. Forrest: IEEE J. Quantum Electron. **36** (2000) 18.
- 3) 市川 結, 谷口 彬雄: 高分子 **52** (2003) 750.
- 4) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest: J. Appl. Phys. **90** (2001) 5048.
- 5) M. Ichikawa, T. Tachi, M. Satsuki, S. Suga, T. Koyama, and Y. Taniguchi: J. Photochem. Photobiol. A **158** (2003) 219.
- 6) M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, and Z. Bao: Synth. Met. **91** (1997) 65.
- 7) R. Gupta, M. Stevenson, A. Dogariu, M. D. McGehee, J. Y. Park, V. Srdanov, A. J. Heeger, and H. Wang: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 3492.
- 8) Y. Okumura, M. Nagawa, C. Adachi, M. Satsuki, S. Suga, T. Koyama, and Y. Taniguchi: Chem. Lett. (2000) 754.
- 9) F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, P. Qibing, and A. J. Heeger: Science **273** (1996) 1833.
- 10) N. Tessler, G. J. Denton, and J. H. Fried: Nature **382** (1996) 695.
- 11) S. V. Frolov, W. Gellermann, M. Ozaki, K. Yoshino, and Z. V. Vardeny: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 729.
- 12) M. D. McGehee and A. J. Heeger: Adv. Mater. **12** (2000) 1655.
- 13) T. -W. Lee, O. O. Park, D. H. Choi, H. N. Cho, and Y. C. Kim: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 424.
- 14) D. Fichou, S. Delysse, and J. -M. Nunzi: Adv. Mater. **9** (1997) 1178.
- 15) H. Yanagi, T. Ohara, and T. Morikawa: Adv. Mater. **13** (2001) 1452.
- 16) M. Nagawa, R. Hibino, S. Hotta, H. Yanagi, M. Ichikawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 544.
- 17) M. Ichikawa, R. Hibino, M. Inoue, T. Haritani, S. Hotta, T. Koyama, and Y. Taniguchi: Adv. Mater. **15** (2003) 213.
- 18) R. Hibino, M. Nagawa, S. Hotta, M. Ichikawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi: Adv. Mater. **14** (2002) 119.
- 19) M. Ichikawa, H. Yanagi, Y. Shimizu, S. Hotta, N. Suganuma, T. Koyama, and Y. Taniguchi: Adv. Mater. **14** (2002) 1272.
- 20) N. Tessler, N. T. Harrison, and R. H. Friend: Adv. Mater. **10** (1998) 64.
- 21) Y. Taniguchi, C. Adachi, T. Koyama, and M. Nagawa: USSN 09/395, 130 (filed Sep. 14, 1999; already allowed), (1999).
- 22) G. Partharathy, C. Adachi, P. E. Burrows, and S. R. Forrest: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2128.
- 23) A. Yamamori, S. Hayashi, T. Koyama, and Y. Taniguchi: Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 3343.
- 24) A. Yamamori, C. Adachi, T. Koyama, and Y. Taniguchi: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2147.
- 25) M. D. McGehee, M. A. Diaz-Garcia, F. Hide, R. Gupta, E. K. Miller, D. Moses, and A. J. Heeger: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1536.
- 26) M. Nagawa, M. Ichikawa, T. Koyama, H. Shirai, Y. Taniguchi, A. Hongo, S. Tsuji, and Y. Nakano: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 2641.
- 27) M. Ichikawa, Y. Tanaka, N. Suganuma, T. Koyama, and Y. Taniguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L799.
- 28) Y. Oki, K. Aso, D. Zuo, N. J. Vasa, and M. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 6370.
- 29) M. Notomi, H. Suzuki, and T. Tamamura: Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 1325.
- 30) G. A. Turnbull, P. Andrew, W. L. Barnes, and I. D. W. Samuel: Phys. Rev. B **67** (2003) 165107.
- 31) M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, A. Timko, and O. Nalamasu: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 410.
- 32) J. A. Rogers, M. Meier, and A. Dodabalapur: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1766.
- 33) N. Suganuma, Y. Tanaka, A. Seki, M. Ichikawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi: J. Photopolym. Sci. Tech. **15** (2002) 273.
- 34) J. R. Lawrence, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel: Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 4023.
- 35) M. Ichikawa, Y. Tanaka, N. Suganuma, T. Koyama, and Y. Taniguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 5590.
- 36) V. Bulovic, V. G. Kozlov, V. B. Khalfin, and S. R. Forrest: Science **279** (1998) 553.
- 37) W. Helfrich and W. G. Schneider: J. Chem. Phys. **44** (1966) 2902.
- 38) J. Takeya, C. Goldmann, S. Haas, K. P. Pernstich, B. Ketterer, and B. Batlogg: J. Appl. Phys. **94** (2003) 5800.
- 39) K. Nakamura, M. Ichikawa, R. Fushiki, T. Kamikawa, M. Inoue, T. Koyama, and Y. Taniguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L100.
- 40) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers: Science **303** (2004) 1644.
- 41) L. B. Schein: Phys. Rev. B **15** (1977) 1024.
- 42) M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, and Z. Bao: Nature **389** (1997) 466.

レーザーワード

Förster型エネルギー移動(Förster Energy Transfer)

分子間の電子的励起エネルギーの移動過程のひとつ。Förster型エネルギー移動は、エネルギー供与体(D)とエネルギー受容体(A)間の励起エネルギーの共鳴により誘起されるため、共鳴機構とも呼ばれ、Dの発光スペクトルとAの吸収スペクトルの重なり積分が大きいほどエネルギー移動速度(効率)が増大する。D-A間の遷移双極子モーメントの結合によりエネルギー移動が起こるため、分子間の接触を必要とせず、接触距離をはるかに越える長い距離

(約10 nm)でも起こる。そのため分子分散系においても効率の高いエネルギー移動が可能である。一方、Dexter型と呼ばれる交換相互作用によるエネルギー移動は、D-A間に分子的接触を必要とする。これらのエネルギー移動は非輻射型と呼ばれ、D分子からの蛍光放射をA分子が吸収し励起状態生成が起こる過程(再吸収エネルギー移動機構)とは区別される。

(市川 結)