

Title	発光性高移動度共役高分子複合体の基礎研究とリングレーザー応用
Author(s)	藤井, 彰彦; 尾崎, 雅則
Citation	大阪大学低温センターだより. 2010, 150, p. 16-21
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4981
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

「次世代電子デバイス教育研究開発拠点」

拠点リーダー：谷口 研二（工学研究科）

事業推進者

氏名	所属・役職	GCOEでの役割
谷口 研二	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	拠点リーダー、インテグレーション支援部門長
松岡 俊匡	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	インテグレーション支援部門 デバイスデザイン
尾崎 雅則	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	材料開発支援部門長 教育実践支援室長
大森 裕	先端科学イノベーションセンター・教授	材料開発支援部門 フレキシブルデバイス材料
北岡 康夫	工学研究科（フロンティア研究センター）・教授	材料開発支援部門 高品質結晶育成 連携推進支援室長 兼 産学連携担当
吉村 政志	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	材料開発支援部門 高品質結晶育成
森 伸也	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	評価解析支援部門長
阿部 真之	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	評価解析支援部門 極限計測評価
伊瀬 敏史	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	パワーデバイス部門長
伊藤 利道	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	パワーデバイス部門 半導体パワー
葛原 正明	福井大学工学研究科（電気電子工学専攻）・教授	パワーデバイス部門 パワーデバイス設計
片山 光浩	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	センシングデバイス部門長 戦略研究推進室長
糸崎 秀夫	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	センシングデバイス部門 超伝導磁気センサー
杉野 隆	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	センシングデバイス部門 半導体バイオセンサー
斗内 政吉	レーザーエネルギー学研究センター・教授	センシングデバイス部門 テラヘルツイメージング
永妻 忠夫	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	センシングデバイス部門 テラヘルツイメージング
奥野 弘嗣	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・助教	センシングデバイス部門 生体センサ
兒玉 了祐	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門長 連携推進支援室 国際連携担当
井上 恭	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 量子光デバイス
岡村 康行	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 光制御デバイス
北山 研一	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 フォトニックデバイス
近藤 正彦	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 次世代レーザーデバイス
栖原 敏明	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 集積レーザーデバイス

印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
 太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

発光性高移動度共役高分子複合体の 基礎研究とリングレーザー応用

工学研究科 †藤井 彰彦（内線7758）

尾崎 雅則（内線7757）

† E-mail: afujii@eei.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

共役ポリマーは様々な機能性を有することから、デバイス応用が期待されている。特に薄膜固体化しても濃度消光を起こさず、優れた発光性を示す共役ポリマーが多数存在することから、有機EL素子を中心とした薄膜系の発光デバイス応用が注目されている^[1]。共役ポリマーはそのポリマー主鎖に発達する電子の実効共役長の制御により様々な発光色が得られ、高効率な発光特性を示すものが存在する。また、大きなストークスシフトを示す材料も多数存在し、その発光機構が、レーザー媒質として活用される四準位系レーザー材料と類似の発光過程で説明されることから、反転分布形成が容易と考えられ、レーザー用材料として非常に期待されている^[2]。また、加工性や柔軟性に富んでいるため、フレキシブルデバイス用の材料としても重要な役割を果たすと考えられている。このような共役ポリマーを用いたレーザーダイオードが実現された場合、発振波長の多色化、省電力化、小型軽量化につながり、新概念による発光プロセスや新発想による微細構造を生み出す可能性を有している。

そこで、本稿では高い蛍光量子効率を有する共役ポリマーを発光材料として用いたリングレーザー応用、特にマイクロリング及びマイクロディスク構造のレーザー発振について報告する。さらに、電流注入に基づくレーザー発振のために必要なレーザー媒質の開発として、共役ポリマーの複合体について報告する。

2. 共役ポリマーのリングレーザー応用

共役ポリマー薄膜は直接微細加工により種々の微小共振器構造等とすることが可能である。レーザー共振器には様々な構造が提案されているが、ここでは、マイクロリングやマイクロディスクといった円形のシリンドリカル微小共振器構造を取り扱う。この構造においては、光が円周内に閉じ込められ、導波路モード、もしくはウィスパリングギャラリーモードといったレーザーモードによって共振し、面内の全ての方向にレーザー光が漏れ出すことで観測される。そのため、通常のリングレーザーの場合は、面内では指向性は存在しない。また、高いQ値を示すことから、レーザー発

振が低しきい値でおこることが知られている。

共役ポリマーのマイクロリング構造の作製例としては、直径100 μm 程度の石英ファイバー上に共役ポリマー溶液を塗布させる方法があり、石英ファイバーをコアとして、その円周にリング形状が形成される。このリングの半径がレーザー発振に適切なサイズであることが重要である。別の作製例としては、内径75 μm 程度のガラス製のマイクロキャピラリ内に毛細管現象を利用してキャピラリ内壁への共役ポリマー薄膜を塗布する方法がある。ガラス管内部に塗布された共役ポリマーがリング形状をしており、マイクロリング構造とみなすことができる。ここでは、前述の石英ファイバー上に作製するものと区別するためマイクロキャピラリ構造と呼ぶことにする。これらマイクロリング構造やマイクロキャピラリ構造をパルス幅100ピコ秒の超短パルス光で励起するにより多モードのレーザー発振が観測される。マイクロキャピラリ構造の場合、さらにマイクロキャピラリの

外壁にも共役ポリマーを塗布することで、2重マイクロリング構造とすることができ、同一発光物質によるレーザー発振はもちろん、異種発光物質による2色発光型のレーザー発振も可能となる。図1はポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)(PDAF8)とポリ(1,4(2-ドデシルオキシ-5-メトキシフェニレン)ビニレン)(MDDOPPV)の2重マイクロリング構造による2色発光型導電性高分子リングレーザーの発光スペクトル例であり、青色と赤色のレーザー発振が同時に観測される^[3]。

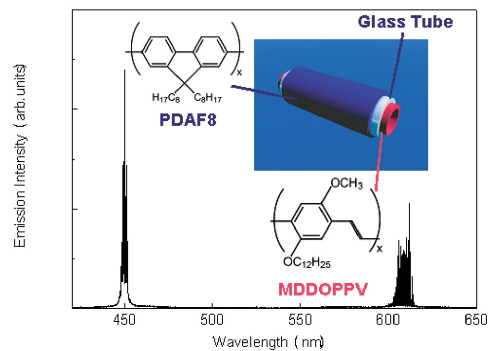


図1 共役ポリマーマイクロキャピラリ構造における2色レーザー発振スペクトル

リングレーザーの実用化を検討する際、常に問題となるのはその指向性であり、リングレーザーの利点を生かしつつ、指向性を上げるための、共振器構造の検討がなされている。ここでは非対称型のマイクロディスク構造として、スパイラル型マイクロディスク構造に注目した。スパイラル型マイクロディスク構造は、円の半径が角度に依存して線形に長くなるように設計されており、0度と360度で半径のミスマッチとなるノッチができる。これにより非対称なマイクロディスク形状となる^[4,5]。

スパイラル型マイクロディスク構造の作製は、石英基板の平面上に作製した共役ポリマー薄膜をフォトリソグラフィ技術とドライ

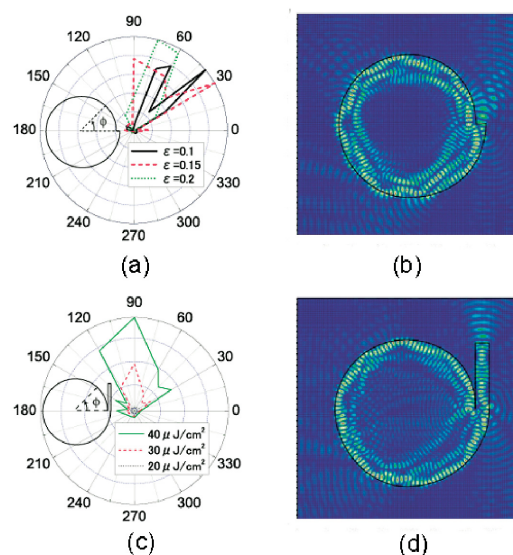


図2 MDDOPPVの非対称型マイクロディスクのレーザー発振時における発光強度の角度依存性及びFDTD法による電界強度分布シミュレーション(a)(b)スパイラルマイクロディスク構造(c)(d)導波路付きスパイラルマイクロディスク構造

エッチング加工により行うことができる。前述のマイクロリング構造の場合と同様に、光励起によりレーザー発振が観測されるが、スパイラル型マイクロディスク構造の場合、図 2(a) に示すような円中心から円周方向への角度に依存した発光強度、つまりレーザー光の指向性が観測される。また、ノッチのサイズを制御することにより、指向性が変化することも見出されている。

スパイラル型マイクロディスク構造の場合、ノッチを出射光窓もしくは散乱点とすることで、発光が指向性をもつが、さらにレーザー光を誘導するために、導波路をノッチと直接結合させた構造が提案されている^[5,6]。この導波路付きのスパイラル型マイクロディスク構造では、図 2(c) のように導波路の方向に依存してレーザー光の指向性が制御できる。これは、実験的だけでなく、FDTD法を用いた電界強度分布のシミュレーションにおいて、図 2(b)(d) のようなディスク内及びレーザー光の放射方向における電界分布となることも明らかになっている^[5]。また、出力されるレーザー光は異方性があり、TEモードとTMモードの間に一定の強度比が存在することがわかっている^[6]。

マイクロディスク構造の場合、有機EL素子と同様に薄膜を作製する過程をとることから、デバイス応用の観点から比較的有効と考えられ、スパイラル型マイクロディスクとすることでレーザーデバイスとして実用化への展開が図られるものと考えられる。

3 . 電流注入用共役ポリマー複合体の開発

有機材料を用いた電流注入型のレーザーデバイス、すなわち有機レーザーダイオードは未だ実現に至っていないが、その実現のためには解決すべき問題点がある。その問題点の一つとしては、レーザー発振に必要な励起のための非常に高い電流密度が必要なことが挙げられる。前述のとおり、光励起によるレーザー発振は既に多数報告があるが、光励起によるレーザー発振しきい値を、電流密度に換算した場合、少なくとも $10^3\text{A}/\text{cm}^2$ のオーダーといわれている。この電流入力 100% 発光に寄与する場合という試算であるため、さらに高い電流密度が要求されることになる。それ故、有機レーザーダイオード実現のための研究としては、(1)低発振しきい値の有機発光材料の開発、(2)高い電流密度で電流注入可能なデバイス構造の開発、(3)有機レーザーダイオードに最適な共振器構造の開発などがある。

しかしながら、現状では有機材料のもつ発光性と導電性はトレードオフの関係にあり、両方の特性に優れた材料はほとんどなく、その材料開発は非常に重要である。発光性と導電性を両立させるための一つの解決策として検討されているのは、発光性に優れた共役ポリマーと電荷移動度の高い共役ポリマーの複合体をレーザー媒質へ適用する提案である。

例えば、n型半導体として知られるフルオレン共重合体(F8BT)と優れた発光性を示すMDDOPPVで構成される複合体薄膜では、マイクロキャピラリ構造において、光励起によるレーザー発振が低しきい値で起こることが明らかになっている。図3にその発振スペクトルを示す。リングレーザーでよく見られる多モード発振のスペクトルが観測される^[7]。

F8BTとMDDOPPVの複合体薄膜において、その導電率と自然放出の増幅現象(ASE)を調べると、図4のようになる。導電率は微量のF8BTの混合により著しく増加する。F8BTとMDDOPPVの

複合体の場合は中間的な領域は存在せず、高い導電率が混合比率に依存せず一定となる。一方、ASEが観測される励起光強度のしきい値を混合比率に対して比較すると、F8BTの混合比率が50～90%において極小値をとることがわかる。レーザー発振は、F8BTとMDDOPPVの単体を含め、すべての混合比率において可能であるが、F8BT単体のしきい値は非常に高く、MDDOPPVとの複合体とすることで、蛍光寿命が短くなり、レーザーしきい値もASEしきい値と同様にF8BTの混合比率が50～90%において極小値をとる。すなわち、F8BTとMDDOPPVを複合体とすることで、電荷移動度の高い共役ポリマーのF8BTから発光性に優れた共役ポリマーのMDDOPPVへの効率的なエネルギー移動が起こり、発振しきい値が増加することなく、図のようにレーザー発振が可能な混合領域が得られた^[8]。また、レーザー発振可能な領域において、高い導電率を有することも明らかになっており、高発光性と高導電性の両立した複合化共役ポリマー薄膜の作製が実現されている。

4. おわりに

共役ポリマーを用いたリングレーザー応用と共役ポリマー複合体の有機レーザーダイオード用材料としての可能性について述べた。共役ポリマーの優れた性質をいかすことにより、従来にはない製造方法、加工方法による作製、ソフトな素材としてのフレキシブルデバイスへの期待など、共役ポリマーをデバイスに用いることによる付加価値は間違いなく存在するといえる。有機半導体単結晶、有機EL素子、有機発光トランジスタの最近の進展は著しく、様々な技術を合わせることで有機レーザーダイオード実現の期待が高まりつつある。但し、依然として克服しなければならない課題が多く存在することも事実であり、今後の研究成果にかかっていると見え、将来画期的な有機レーザーダイオードの開発に期待したい。

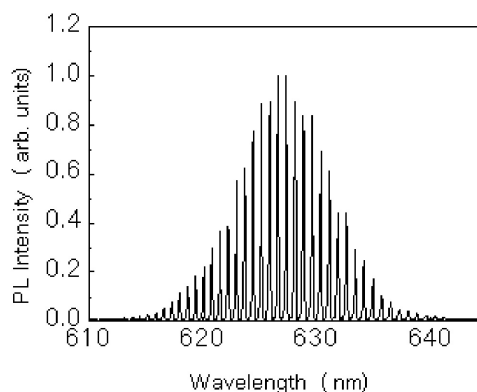


図3 PPV誘導体：F8BT複合体薄膜のキャピラリ構造のレーザー発振スペクトル

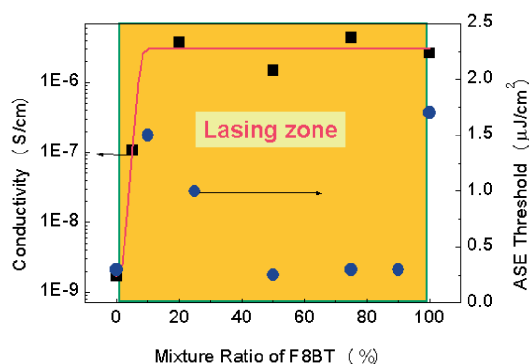


図4 MDDOPPV：F8BT複合体薄膜の導電率とASEしきい値の混合比率依存性（網掛領域はレーザー発振可能な混合比領域）

参考文献

- [1] K. Yoshino, Y. Ohmori, A. Fujii and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 5655 (2007)
- [2] S. V. Frolov, M. Shkunov, A. Fujii, K. Yoshino and Z. V. Vardeny, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 36, 2 (2000)
- [3] Y. Yoshida, T. Nishimura, A. Fujii, M. Ozaki and K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 141903 (2005)
- [4] A. Fujii, T. Nishimura, Y. Yoshida, K. Yoshino and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, L1091 (2005)
- [5] A. Fujii, T. Takashima, N. Tsujimoto, T. Nakao, Y. Yoshida and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, L833 (2006)
- [6] N. Tsujimoto, T. Takashima, T. Nakao, K. Masuyama, A. Fujii and M. Ozaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, 1669 (2007)
- [7] M. Watanabe, N. Yamasaki, T. Nakao, K. Masuyama, H. Kubo, A. Fujii and M. Ozaki, *Synth. Met.*, 159, 935 (2009)
- [8] N. Yamasaki, M. Watanabe, K. Masuyama, Y. Miyake, H. Kubo, A. Fujii and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 101502.