

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13768

研究課題名(和文)有機半導体レーザ用格子整合条件フリーハイブリッドミラーの実現

研究課題名(英文) Realization of a lattice-match-free hybrid mirror for organic semiconductor lasers

研究代表者

横山 大輔(Daisuke, Yokoyama)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授

研究者番号：00518821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体を用いた電流励起のレーザ発光デバイスの実現のためには、注入電流密度および光閉じ込め効率の不足などの問題点を克服する必要がある。本研究では、垂直共振器型面発光レーザ(VCSEL)構造に注目し、これを有機半導体デバイスで構築するための構成要素として、下層との格子整合条件の制限がない高導電性高反射率多層膜ミラーを平滑性の高い非晶質有機・無機材料の真空共蒸着により作製することを目指した。有機半導体材料、ドーパント材料、フッ素樹脂の共蒸着混合系により、反射率96%、平均導電率 2.4×10^{-8} S/cmの導電性多層膜ミラーを実現した。

研究成果の概要(英文)：To realize current-excitation organic laser devices, it is necessary to overcome problems of lack of injected current density and optical-confinement efficiency. In this study, we focused on the structure of vertical cavity surface emitting laser (VCSEL) and tried to fabricate a high-conduction and high-reflectance lattice-match-free multilayer mirror as a component for laser devices by vacuum co-deposition of amorphous organic and inorganic materials with a smooth surface. Using mixed co-deposited films with an organic semiconductor, dopant, and fluorine resin, we realized a conductive multilayer mirror with the reflectance of 96% and average electrical conductivity of 2.4×10^{-8} S/cm.

研究分野：有機半導体デバイス

キーワード：有機半導体レーザ 多層膜ミラー 屈折率 垂直共振器表面発光型レーザ VCSEL 有機半導体 無機酸化半導体

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機半導体レーザ実現に向けた課題

近年有機 EL 等の有機半導体発光デバイスの研究が飛躍的な進歩を遂げ、今後のさらなる応用が期待されている。その新たな応用の1つとして、有機半導体を用いた電流励起のレーザ発光デバイスの実現が望まれている。未だ国際的にも実現されていないデバイスであり、その実現は学術的にも意義が高く、また、高い材料自由度(発光波長の自由度)、軽量性、低コスト性等の面から、応用上も価値の高いデバイスになりうるものとして期待されている。

その実現に向けた大きな課題となっているのが、主に(i)電流密度の不足と(ii)光閉じ込め効率の不足の2つである。有機半導体は、レーザ発振に必要な4準位系を分子そのものが持ちうるためレーザ発振閾値を低減できるものと期待されるが、その一方で、無機半導体に比べ導電性に劣り、かつジュール熱発生による熱にも弱いため高い電流密度を注入することが難しく、また、劈開やエッチング等により微細な共振器構造を作ること容易でない。そのため、閾値まで励起子密度を上げることができず、また、閾値そのものを十分に下げることが容易でない状況となっている。これら2つの課題を克服することが、電流励起の有機半導体レーザの実現に必須となっている。

(2) 着想に至った経緯

上記の課題(ii)の克服に向けて、我々は劈開やエッチングを必要としない VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser: 垂直共振器型面発光レーザ)構造に注目してきた。無機半導体を用いた VCSEL においては、一族化合物を格子整合条件の下 CVD エピタキシャル成長させ、組成の違いにより生じる屈折率差を利用してデバイス内部でブラッグミラーを構成し、デバイス内の活性層に十分に光を閉じ込めレーザ発振閾値を低減させることに成功している。一方、有機半導体を用いた発光デバイスにおいては、膜は平滑性を担保するために非晶質材料が用いられており、エピタキシャル成長等による精密な単結晶成長を利用することができない。このような問題があるため、有機半導体発光デバイスの有機活性層の上下に高導電性のブラッグミラーを直接設けて光を閉じ込めるという研究は過去に見られず、そのような構想も論じられることがなかった。デバイス外部(電極の外側)に絶縁性の誘電体ブラッグミラーを設けた例は過去に多数あるが、電極の光吸収に伴う光損失が大きいため、その構造ではレーザ発振は実現できない。高導電率・超高反射率のミラーを、格子整合条件を持たない有機活性層の上下に直接設けることが重要である。

このような着想に基づき、これまで我々は非晶質有機半導体材料を用いた VCSEL 構造の

構築を試みている。非晶質有機半導体材料と絶縁性低屈折率材料を適宜共蒸着により混合することで、有機物でも屈折率差 0.59 を実現できるという成果(Yokoyama et al., Adv. Mater. 2012)を得ており、これにより反射率 98%を越える導電性ブラッグミラーを実現している。しかしながら、絶縁物の混合に伴い導電性の著しい低下も伴い、有機レーザのデバイス内部に導入するためのブラッグミラーとしては導電性に大きな問題が残されていた。

2. 研究の目的

本研究では、有機半導体レーザ実現のための重要課題として“格子整合条件フリーな高導電率・超高反射率ハイブリッドブラッグミラー”を真空蒸着で作製することを目指した。まず、可視域において透明であり、かつ真空中で抵抗加熱蒸着が可能な無機・有機材料の混合ハイブリッド膜により、屈折率を 1.5~2.0 の範囲で制御した上で、導電率 $>10^{-5}$ S/cm を達成することを目指した。また、実際に高導電率の高・低屈折率膜を真空蒸着により交互積層することで、高導電率 $>10^{-5}$ S/cm、超高反射率 $>99\%$ を有するブラッグ反射ミラーを作製することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 高導電率化・平滑化と透明性の確保

導電性が比較的高い無機蒸着材料を主体とし、平滑性の向上および導電性のさらなる向上を狙いとして非晶質有機半導体材料を 1~30 mol%の範囲で混合した。蒸着可能な無機材料としては、金属酸化物、金属フッ化物を中心に検討を行った。これに有機半導体材料を混合することで導電率の向上を試みた。

無機材料は、有機半導体材料への少量ドープによる効果が既に検討されている既報のもの(MoO_3 、 V_2O_5 、 WO_3 等)から検討を始めた。なお、過去の実験により、 MoO_3 単独層の導電率は $\sim 10^{-7}$ S/cm、屈折率が 2.0~2.1 であることが分かっている。有機半導体材料は、有機 EL に用いられるホール輸送材料の中から、電荷移動錯体が形成しやすいよう HOMO レベルが浅い材料を中心に、TAPC、-NPD、m-MTDATA、2-TNATA 等を選択した。

これら無機・有機半導体を共蒸着したハイブリッド混合蒸着膜を膜厚約 100 nm で Si 基板上および石英基板上に成膜し、屈折率、平滑性、透明性をそれぞれエリプソメトリー解析、AFM 観察、紫外・可視・近赤外吸光度測定により評価した。また、混合蒸着膜を ITO ガラス基板上に膜厚約 100 nm で成膜し、さらにその上に Al 膜を蒸着してデバイスを作製して、ソースメータにより電流-電圧測定を行って導電性を評価した。

(2) フッ素樹脂混合による低屈折率化

無機・有機半導体材料の混合以外にも、効果的に屈折率を制御できる材料・手法を探索

した。特に、著しく低い屈折率を有するフッ素樹脂に注目し、その混合による屈折率低減の効果と導電性への影響を調べた。ホール輸送材料としては上記(1)と同様に TAPC、-NPD、m-MTDATA、2-TNATA 等を選択し、これに導電性を高めるためのドーパント材料 HAT-CN、および低屈折率フッ素系樹脂 perfluoro butenyl vinyl ether 重合体 (PBVE : Mw = 15,000、屈折率 1.34 @600 nm) を 3 材料共蒸着により混合した膜を Si 基板上、石英基板上、ITO ガラス基板上に膜厚約 100 nm で作製し、上記(1)と同様の手法で、屈折率、平滑性、透明性、導電性を評価した。

(3) 電荷移動錯体形成の分析

導電性の向上に寄与できる電荷移動錯体の形成を分析するため、上記(1)および(2)で作製した膜の赤外分光測定を行い、ホール輸送材料の分子振動の変化を追跡した。各種混合膜を膜厚約 100 nm で Si 基板上に成膜し、FTIR 分光光度計により赤外吸収スペクトルを測定した。また、密度汎関数法計算 (B3LYP/6-31G(d)) 構造最適化・振動数計算で得られた各種有機半導体材料の中性種およびイオン種の赤外吸収スペクトル計算値を、実測のスペクトルと比較し、振動吸収帯の帰属を行いつつ電荷移動錯体形成の分析と評価を行った。

(4) 誘電率・電荷移動度の評価

上記(2)で作製したデバイスと同様のものを用い、インピーダンスアナライザによりインピーダンス測定 (10 Hz ~ 1 MHz) を行った。得られたデータの等価回路解析を行って誘電率を評価し、さらに ImZ 法による電荷移動度評価も行った。

(5) 積層化とデバイス応用

高屈折率層として m-MTDATA:HAT-CN (61:39 vol%) 混合膜 (以下 H)、低屈折率層として、m-MTDATA:HAT-CN:PBVE (43.5:6.5:50 vol%) 混合膜 (以下 L) を採用し、高反射率導電性ブラッグミラーの作製を行った。波長 532 nm の光の反射を想定し、膜厚は $\lambda/4n$ に相当するように H : 71.1 nm、L : 85.6 nm とした。これらを用い、多層膜ミラー : 石英 / (HL)¹²H を作製し、反射率を評価した。なお、成膜時には、532 nm 半導体レーザーを用いた in situ 透過率測定により正確な光学構造の構築を行った。また、これと同時に多層膜ミラーに電極を付与したデバイス : ITO / (HL)¹²H / Al も作製し、その電気特性を評価した。

また、広い範囲での屈折率制御が有機発光デバイスに与える影響についても、理論的な試算を行った。有機 EL デバイスの一部 (ホール輸送層、電子輸送層) の屈折率を変化させて光取り出し効率を計算し、本研究で開発した屈折率制御技術と混合膜が有機半導体デバイス一般に対して利活用できるか検討を行った。

4. 研究成果

(1) 無機・有機半導体混合膜の諸物性

屈折率と平滑性

無機酸化物半導体 MoO₃、V₂O₅、WO₃ の蒸着膜は屈折率が 2.0 ~ 2.3 といずれも高く、表面平滑性も良好 (AFM 像の表面粗さ RMS 値 1.0 nm 以下) であった。これらの特性は導電性多層膜ミラーの高屈折率層としての条件を満たしている。これらと有機半導体 (屈折率 1.8 程度) の混合膜も、表面平滑性は高く、有機半導体の混合量に応じて屈折率が少し低くなったものの、高屈折率層として用いることができると考えられる。

しかしながら、無機酸化物半導体に特有の問題点があることも明らかになった。蒸着直後の蒸着膜を真空チャンバー内でエリプソメトリー測定を行うことにより、無機酸化物の蒸着膜の屈折率が、真空蒸着後の窒素曝露 (真空リーク時) および大気曝露 (大気開放時) のいずれに対しても変化を示してしまうということが分かった。多層膜ミラーの作製時には、in situ 過率測定により正確な光学構造の構築を行っており、屈折率の変化が重大な問題となる。つまり、作製時と作製後とで屈折率が異なると、ミラー使用時の光学膜厚が所望の値から大きくずれてしまうこととなる。この変化は、無機酸化物半導体が酸素欠損を多く有しており、特に大気中の酸素に対して化学変化を起こしやすいためと想定しており、容易に克服することが難しい問題であると考えている。

導電性

MoO₃ : -NPD (x vol%) 混合膜の電流密度-電界強度特性を図 1 に示す。MoO₃ 単独膜 (0 vol%) が 9×10^{-7} S/cm の導電率を有しているが、それに -NPD を混合した膜もそれとほぼ同等の導電率を示し、混合による導電率の向上は見られなかった。この結果は、V₂O₅、WO₃ を用いても定性的には同様であり、他のホール輸送材料を用いても混合による導電性の向上は見られなかった。

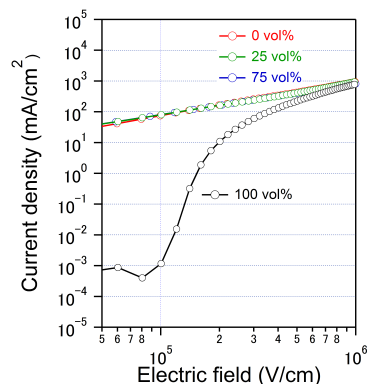


図 1 . MoO₃ : -NPD (x vol%) 混合膜の電界強度-電流密度特性

透明性と電荷移動錯体形成

上記で導電性の向上が見られなかったため、無機酸化物半導体と有機半導体との間で電荷移動が起こっていない可能性も考え

られたが、いずれの無機酸化物半導体に -NPD を混合しても 500 nm 近傍には可視吸収が見られ、電荷移動錯体の形成が確認された。ただし、この吸収はその波長領域の透明性の悪化も意味するため、導電性多層膜ミラーの特性としては問題がある。赤外吸収スペクトルからも -NPD のカチオン種に対応する振動吸収帯が見られ、電荷移動は確実に起こっていることが分かった。しかしながら、無機酸化物半導体蒸着膜が有している酸素欠損に起因する高い導電性に対して、電荷移動で生じるフリーキャリア量は少なく、有機半導体材料の混合が導電性の向上につながらなかったものと考えられる。

(2) フッ素樹脂混合膜の諸物性

屈折率と平滑性

図 2 に m-MTDATA:HAT-CN (x vol%) 混合膜の屈折率を示し、この 13 vol% の膜について全体の 50 vol% を PBVE で置き換えた 3 材料混合膜 m-MTDATA(43.5 vol%):HAT-CN(6.5 vol%):PBVE(50 vol%) の屈折率を図 3 に示す。図 2 の結果から、HAT-CN の混合比増加に伴い屈折率が少しずつ高くなり、高屈折率化の制御に利用できることが分かる。また、図 3 の結果から、その膜に PBVE を混合することにより、著しい屈折率の低減が可能であり、低屈折率化の制御に適しているも分かった。また、AFM 観察の結果から、これらの膜はいずれも平滑性が良好であることも示された。

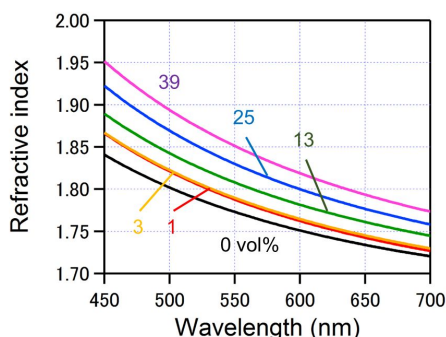


図 2 . m-MTDATA:HAT-CN (x vol%) 混合膜の屈折率

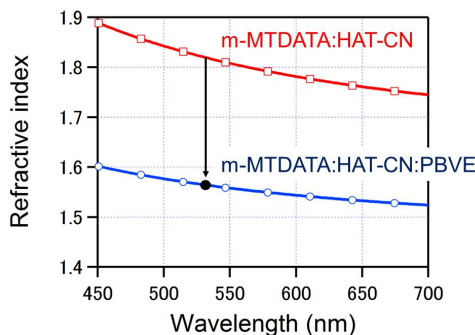


図 3 . m-MTDATA(43.5 vol%):HAT-CN(6.5 vol%):PBVE(50 vol%) 混合膜の屈折率

導電性と電荷移動度

図 4 に、(A) 2 材料混合膜デバイス ITO/m-MTDATA(87 vol%):HAT-CN(13 vol%)/Al、(B) 3 材料混合膜デバイス ITO/m-MTDATA(43.5 vol%):HAT-CN(6.5 vol%):PBVE(50 vol%)/Al、(C) 3 材料混合膜デバイス ITO/m-MTDATA(43.5 vol%):HAT-CN(6.5 vol%):LiF(50 vol%) の電流密度-電界強度特性を示す。デバイス(B)の導電性は、フッ素樹脂 PBVE を全体の 50 vol% 混合したことにより、デバイス(A)に比べ導電性は低くなっているものの、著しい低下は見られず、導電率は 7×10^{-8} S/cm であった。全体の半分絶縁性の高いフッ素樹脂を混合しても導電性がある程度維持できるという結果は重要であり、このことは他の絶縁物 LiF を同等混合したデバイス(C)の結果(何桁も低下)と比べてみても特異な振る舞いであることが分かる。

また、m-MTDATA(87 vol%):HAT-CN(13 vol%) 混合膜についてインピーダンス測定から得られた移動度は 10^{-5} cm²/Vs 台であることが分かり、さらに PBVE 混合による低下も見られなかった。この結果は、PBVE の混合がキャリアの輸送を阻害していないことを示しており、導電機構を理解する上で重要な結果である。今後この混合膜の導電機構を明確にするための解析実験を進めていく。

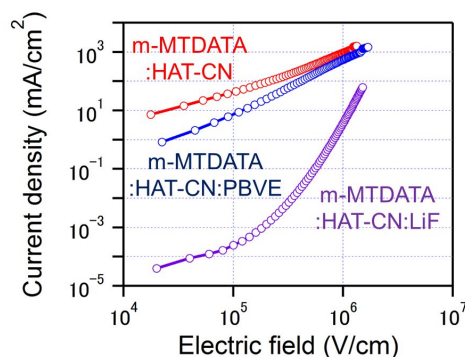


図 4 . デバイス(A) ~ (C) の電流密度-電界強度特性

透明性と電荷移動錯体形成

m-MTDATA:HAT-CN:PBVE の 3 材料混合膜は、混合により可視域に新たな吸収帯を生じることなく、透明性は極めて良好であった。また、m-MTDATA および HAT-CN 間で十分な電荷移動とフリーキャリア発生が起こっていることは、赤外吸収スペクトルから明確となっており、HAT-CN の混合が可視域の透明性を維持した導電性の向上に大きく寄与していることが分かった。

(3) デバイス応用

以上のように、2 材料混合膜 m-MTDATA:HAT-CN を高屈折率層として利用でき、3 材料混合膜 m-MTDATA:HAT-CN:PBVE を低屈折率層として利用できることが分かったため、これらを用いたデバイス応用を検討した。

導電性多層膜ミラー

図5、図6に作製した多層膜ミラー：石英/ $(HL)^{12}H$ （ここで H は m-MTDATA:HAT-CN (61:39 vol%)、 L は m-MTDATA:HAT-CN:PBVE (43.5:5.6.5:50 vol%)）の反射率およびサンプル写真を示す。測定値は各層の屈折率・膜厚から算出した計算値と概ね良好に一致し、最大で 96%の反射率が得られた。この計算値との良好な一致は、in situ 透過率測定により正確な光学構造が構築された結果である。また、膜全体の平均導電率として 2.4×10^{-8} S/cm が得られ、多層膜ミラーとしての導電性も確認することができた。以上から、過去に報告例の無い蒸着可能な高反射率 96%を有する導電性多層膜ミラーの実現に成功した。

当初の目標に比べ達成値は未だ劣っているが、真空蒸着で作製できる高導電性多層膜ミラーとして過去に報告されていない高い反射率 96%を達成した。今後の大きな課題は導電性の向上であり、レーザデバイスの実現に必要な目標値に向け2桁以上改善する必要があるため、さらなる材料探索・開発が必須となる。

また今後、高屈折率層のさらなる開発や高電圧パルスの使用により、VCSEL への応用に向けた反射率のさらなる向上と電流密度到達最大値の増大を目指していく。

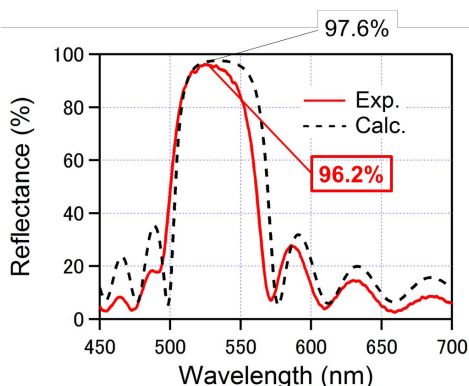


図5．導電性多層膜ミラーの反射率

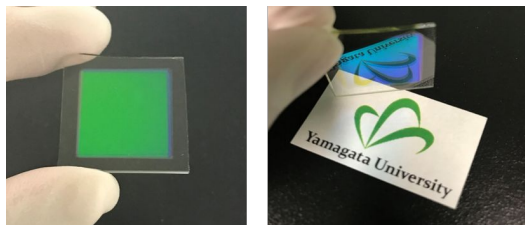


図6．導電性多層膜ミラー(左)と緑光を選択的に反射している様子(右)

有機発光デバイス

m-MTDATA:HAT-CN:PBVE の混合比率によりホール輸送材料の屈折率を 1.56 から 1.87 の広い範囲で制御可能であることが示されたため、この範囲を念頭に有機 EL デバイスの

光取り出し効率の屈折率依存性を試算した。屈折率を制御できるのはデバイス内の一部の膜であるが、適切なデバイス設計により約 1.2 倍の光取り出し効率の向上を見込めることが明らかとなった。

5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

M. K. Callens, D. Yokoyama, K. Neyts, Anisotropic materials in OLEDs for high outcoupling efficiency, Optics Express, 査読有, Vol. 23, pp. 21128-21148, 2015, DOI: 10.1364/OE.23.021128

〔学会発表〕(計7件)

沼田 健汰、會田 航、相田 峻佑、佐々木 樹、横山 大輔、高反射率導電性有機多層膜ミラーの開発、2018 年春季応用物理学会 20p-A204-3、2018/3/20 (早稲田大学西早稲田キャンパス、東京都新宿区)

佐々木 樹、鈴木 泰隆、阿部 岳文、鶴岡 薫、桑名 保宏、野口 裕、横山 大輔、超低屈折率正孔輸送層による高効率有機 EL の光取り出し効率向上、有機 EL 討論会第 25 回例会 S5-4、2017/11/16 (北海道大学札幌キャンパス、北海道札幌市)

佐々木 樹、鈴木 泰隆、阿部 岳文、鶴岡 薫、桑名 保宏、野口 裕、横山 大輔、超低屈折率有機正孔輸送層による有機 EL 光取り出し効率の向上、2017 年秋季応用物理学会 6p-A203-1、2017/9/6 (福岡国際会議場、福岡県福岡市)

Daisuke Yokoyama, Molecular orientation in OLEDs: Order in disorder in amorphous organic films, ISOME2016 (9th International Symposium on Organic Molecular Electronics), 2016/5/19 (新潟大学駅南キャンパス、新潟県新潟市) (招待講演)

Daisuke Yokoyama, Recent Progress on the understanding of molecular states in OLED films: molecular orientation, packing, and mixing, IDW '15 (The 22nd International Display Workshops), 2015/12/9 (大津プリンスホテル、滋賀県大津市) (招待講演)

鈴木 泰隆、會田 航、横山 大輔、有機半導体材料とエレクトレット材料の混合により作製された超低屈折率電荷輸送層、2015 年秋季応用物理学会 14p-2A-7、2015/9/14 (名古屋国際会議場、名古屋市)

Daisuke Yokoyama, Yasutaka Suzuki,
Wataru Aita, Super-low-index hole
transport layers and their applications
for high outcoupling of OLEDs, IMID2015
(The 15th International Meeting on
Information Display), 2015/8/21 (Daegu,
Republic of Korea) (招待講演)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称：電荷輸送層および有機光電子素子並び
にその製造方法

発明者：横山 大輔、阿部 岳文、桑名 保宏

権利者：山形大学、旭硝子株式会社

種類：特許

番号：特許願 2016-242466

出願年月日：2016年12月14日

国内外の別：国内

名称：電荷輸送層および有機光電子素子なら
びにその製造方法

発明者：横山 大輔、阿部 岳文、桑名 保宏

権利者：山形大学、旭硝子株式会社

種類：特許

番号：特許願 2017-021388

出願年月日：2017年2月8日

国内外の別：国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://dyoko.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横山 大輔 (YOKOYAMA, Daisuke)

山形大学・大学院有機材料システム研究
科・准教授

研究者番号：00518821