

レーザ活性色素材料の構造-物性相関： 有機半導体レーザ実現に向けて

(信州大繊維) ○坂井賢一 ・ 続木武雄 ・ 本吉谷二郎 ・ 井上将光 ・ 伊藤恵啓 ・
市川 結 ・ 藤本哲也 ・ 山本 巖 ・ 小山俊樹 ・ 谷口彬雄

【はじめに】 近年の有機発光ダイオード(OLED)研究の進展を背景に、有機レーザダイオードの開発が脚光を浴びている。¹⁾⁻³⁾ 現状は光励起によるレーザ発振(レーザ色素の希釈薄膜に、レーザ光を照射することによる導波発光の利得狭線化)が確認されている段階にあるが、今後電流励起によるレーザ発振の実現に向けて、以下に示すような課題が指摘されている。

- (1) レーザ発振に必要な電流密度($\sim \text{kA}/\text{cm}^2$)とOLED構造に通電可能な電流密度(数 A/cm^2)の差を如何に埋めるか?
- (2) OLED 駆動時に素子内部に蓄積するポーラロンの吸収を如何に回避してエキシトン発光からの利得を取り出すか?
- (3) 金属電極による伝播損失を如何に低減させるか?

我々は課題(1)を克服するための材料面からのアプローチとして、より低い励起エネルギーでレーザ発振可能な発光材料を探索している。今回、ベンゼン、エチレン、オキサゾールなどの π ユニットが σ 結合を介して直鎖状に連結した構造をもつ色素溶液レーザ用材料を中心に、薄膜での光励起によるレーザ発振特性を評価し、分子の基本骨格としきい値の相関について検討した。⁴⁾

一方、課題(2)に対し、Tessler 等はポーラロン減衰後にエキシトンの利得を取り出すパルス電圧駆動型素子を提案しているが、⁵⁾ それにはレーザ活性能をもつ長寿命発光材料が必要不可欠である。我々は、近年高い発光効率の達成が可能なことでも注目されている燐光性発光色素を対象にしたレーザ活性材料の開発を試みており、当日はその結果についても報告する予定である。

【実験】 色素分子はポリカーボネート(PC-BisZ)に対し 5wt%の濃度でドーブし、ガラス基板上に膜厚が 300nm 程度になるようスピンコート成膜した。窒素ガスレーザを基板に垂直な方向から照射し端面からの導波発光を検出、その利得による狭線化の程度で色素のレーザ活性能を評価した。

【結果】 今回測定した直鎖構造をもつレーザ色素のほとんどは、ポンプ光のエネルギー増加に伴い、Fig. 1 に示すような利得狭線化した発光(増幅自然放出光, ASE)スペクトルを示した。代表的なものを Table 1 にまとめる。これら直鎖状色素に対して、クマリンやローダミン骨格のレーザ色素で

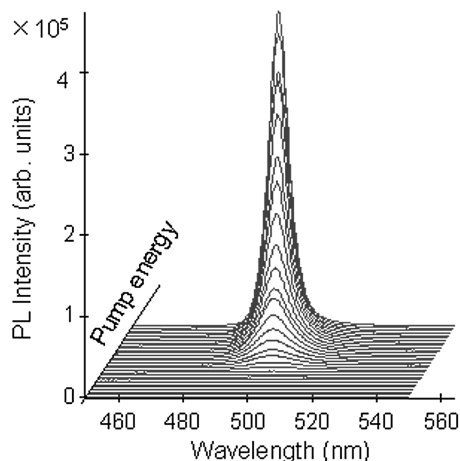
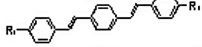
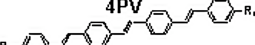
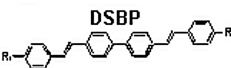
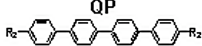
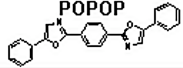
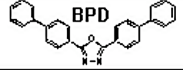
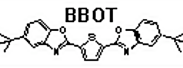


Figure 1. Change in emission spectra of 4-4'-bis[4-(di-p-tolyl-amino)styryl]biphenyl by increasing pump energy.

Table 1. Gain-narrowing performance of representative linear-chain-structured dyes in spin-coated film.

	Threshold ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	FWHM (nm)	Intensity (10^4 cnt.)
 3PV	4	6.3	60
 4PV	5	13.7	20
 DSBP	2	7.1	40
 QP	10	8.8	7
 POPOP	26	6.8	3
 BPD	14	5.7	5
 BBOT	10	2.6	30

R_1 : di-*p*-tolylamino group. R_2 : diphenylamino group.

Frank-Condon 振電準位, (iii) S_1 の平衡点, (iv) S_0 における S_1 からの Frank-Condon 振電準位. つまり ASE は (iii) から (iv) へのパイロニック遷移で生ずる.

分子軌道計算の結果から, 最も低いしきい値を示した DSBP の電子遷移に伴う構造変化は, 分子中心部に存在する 2 つのベンゼンの間の σ 結合における捻れ振動を介して起こると予測されるのに対し, 3PV では中心のベンゼン環から伸びる 2 つの σ 結合部を基点とした捻れ振動が関与するものと考えられる. このような状況は, 分子を構成する π ユニットの数 (N) が偶数か奇数かに依存する. つまり $N=6$ の DSBP は, $N=5$ の 3PV や $N=7$ の 4PV に比べ電子遷移にカップルする振動の自由度が少なく, 無輻射失活パスが少ないと推測される. これは奇数個の π ユニットからなる色素のしきい値近傍の発光スペクトルにのみ ASE に寄与しない振動構造が現れることから支持される.

よって, レーザ色素の低しきい値化には偶数個の π ユニットからなる直鎖状色素を設計し, ASE に関わらないパイロニック遷移を抑制することでレーザ発振波長での蛍光量子収率を高めることが重要であると考えられる.

【謝辞】 本研究は「文部科学省指定による長野・上田地域知的クラスター創成事業」の一環として実施されたものであり, 関係者各位に感謝致します.

【参考文献】

- 1) N. Tessler, *Adv. Mater.*, **11**, 363 (1999).
- 2) V. G. Kozlov, G. Parthasarathy, P. E. Burrows, V. B. Khalfin, J. Wang, S. Y. Chou, and S. R. Forrest, *IEEE J. Quan. Elect.*, **36**, 18 (2000).
- 3) M. D. McGehee, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **12**, 1655 (2000).
- 4) K. Sakai, T. Tsuzuki, J. Motoyoshiya, M. Inoue, Y. Itoh, M. Ichikawa, T. Fujimoto, I. Yamamoto, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Chem. Lett.*, to be published.
- 5) N. Tessler, D. J. Pinner, V. Cleave, P. K. H. Ho, R. H. Friend, G. Yahiolglu, P. Le Barny, J. Gray, M. de Souza, and G. Rumbles, *Synth. Met.*, **115**, 57 (2000).

は ASE を観測することが出来なかった. よって希釈薄膜状態でのレーザ発振には直鎖状色素が有効であることが判った. 中でも 3PV, 4PV, DSBP のようなスチリルベンゼン骨格をもつ色素のしきい値は数 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ と他のものに比べ 1 桁低く, 発光強度は 1 桁大きいという結果が得られた. 最も低いしきい値は DSBP の 2 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった. 一方, BBOT は最も利得狭線化し (半値全幅 FWHM = 2.6nm), 高いスロープ効率を示した.

【考察】 有機色素のレーザ発振も無機の場合と同様のレーザ 4 準位モデルによって説明される: (i) 基底状態 S_0 の平衡点, (ii) 励起状態 S_1 における S_0 からの