

有機-無機ハイブリッド材料による光回路の作製に関する研究

大阪大学 先端科学技術共同研究センター
大森 裕

1. 概要

有機材料を用いた素子は低温プロセスが可能であるため、基板を選ばずポリマー基板にも素子を作製することが可能である。例えば可とう性を有するポリマー導波路を基板として用い、直接ポリマー導波路基板上に数百 nm 程度の膜厚を有する有機受発光素子を作製することで、フレキシブルな光集積回路も作製可能である。また、有機材料は無機材料との複合化により単独の材料にはない新たな機能を付与することも可能となる。有機材料の複合化によっても、新たな機能が発現し高機能化が実現できる。

これらの有機-無機ハイブリッド材料、有機ハイブリッド材料の電子・光デバイスへの応用としては、ガスセンサー、光センサーなどのセンサーとして、またトランジスター、ダイオードなどの電子デバイス、発光ダイオードなどの光素子などへの応用が期待される。

本研究では、ポリマー導波路を基板とした光集積回路を作製することとし、ポリマー基板上に有機 EL(Electroluminescence)素子と受光素子を作製し、前者を光源として、後者を光センサーとして適用することを考慮すると、光源に要求される条件は、発光輝度が比較的高く、高速で応答することが要求される。一方、センサーとしては受光感度が高く、また高速応答性が要求される。発光波長は導波路損失が低減する赤色など長波長の発光波長が有利となる。特に、発光素子においてはドミノ的にエネルギー移動することにより赤色発光の高輝度化を狙った色素二重ドーピングによる EL 素子とルブレンからのエネルギー移動による高輝度で、さらに高速動作する黄色発光有機 EL 素子について述べる。

有機材料を用いて作製した受光素子は可視光領域にバンド幅の広い吸収スペクトルをもつことから、ポリマー基板上に作製することによりフレキシブルなデバイスを実現することが可能である。また、積層構造を工夫することによりキャリアの乖離・移動を高速で起こし、その応答速度を高速化することが期待される。本研究では、コンパクトで軽量かつ高速なフレキシブル光集積デバイス実現[1]のために、その受光部として有機素子を適用し、フタロシアニンを用いて作製した素子の結果について述べる。

2. 研究結果

2. 1 ポリマー光集積回路の概要

ポリマー光集積デバイスを形成する基板となるポリマー光導波路は、重水素化した PMMA をコア材質とする埋め込み型の光導波路で、導波路の一端には45度全反射マイクロミラーを備えている。図1にポリマー光導波回路と有機EL素子（信号発生部）、受光素子（信号受

信部)を集積した光集積デバイスの構成を示す。有機EL素子と有機受光素子は導波路端に形成された45度全反射マイクロミラーの上に形成され、導波路に入射した光は光回路でスイッチングなどの光信号処理を行った後、光コネクタからファイバーリボンを通して外部の光信号処理回路に導かれる。一方、ファイバーリボンから入射した光は、ポリマー導波回路で信号処理を行った後、逆側の導波路端の信号受信部(受光素子)に導かれる。光源となる有機EL素子は有機分子線蒸着法により作製する事ができ、低温プロセスであるためにポリマー光導波路上に直接形成できる。従来、ポリマー導波路は無機半導体レーザー用に開発され、近赤外域で低損失となるように設計されているため、特に短波長側の減衰が大きく、導波路長が長くなるにつれて強度が小さくなり、スペクトル幅の広いAlq₃などの有機ELを光源に用いると出力光のピーク波長も長波長側にシフトする。従って、光源としてはポリマー光導波路の伝搬特性に最適化した光源用有機EL素子の開発、また素子の応答速度の高速化などを検討する必要がある。低温プロセスが可能な有機材料などにより受光素子も直接導波路端に形成することが可能であり、図1に示すポリマー光集積デバイスは、個々の素子を作製した後に実装するのではなく、すべてポリマー基板の上に直接形成できる利点を有する。

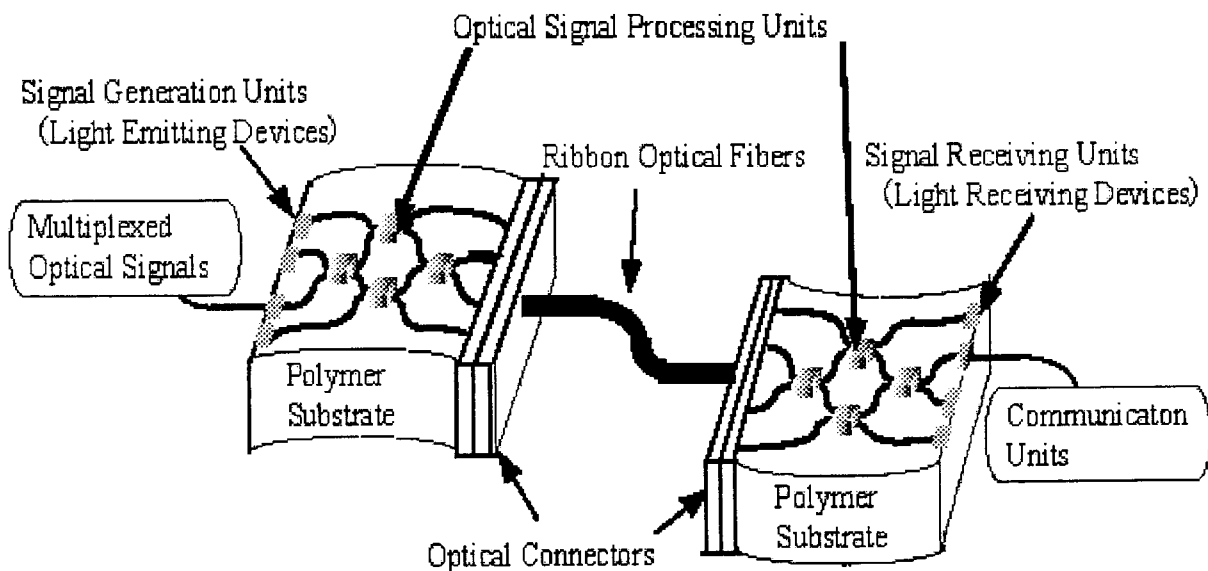


図1 ポリマー光集積回路の概念図

2. 2 有機受光素子の作製と特性評価

まず、受光素子として有機分子線蒸着法により、近赤外から可視光域を吸収するチタニルフタロシアニン(TiOPc)を用いた素子を作製し、その特性について検討を行った。図2に素子構造と有機材料の分子構造を示す。電極材料としては陽極にはITO、陰極にはAlを用

いた。高速の応答速度を得るために受光面積を小さくし、素子のキャパシタンスを減少させることにより応答特性を向上させることができる。その一例として、膜厚 50nm、発光面積 0.01mm² の TiOPc 単層構造素子ではバイアス電圧を印加せずに図 3 に示す様に中心波長が 650nm の赤色発光 LED 光源を用いて入射した光パルスに対し、20kHz の応答速度を持つことを確認した。また、その素子の Cut-off 周波数はバイアス電圧を印加しない状態で 5kHz 程度であったが、バイアス電圧を印加して、さらに多層構造を用いたヘテロ構造素子によりさらに高速応答が期待される。

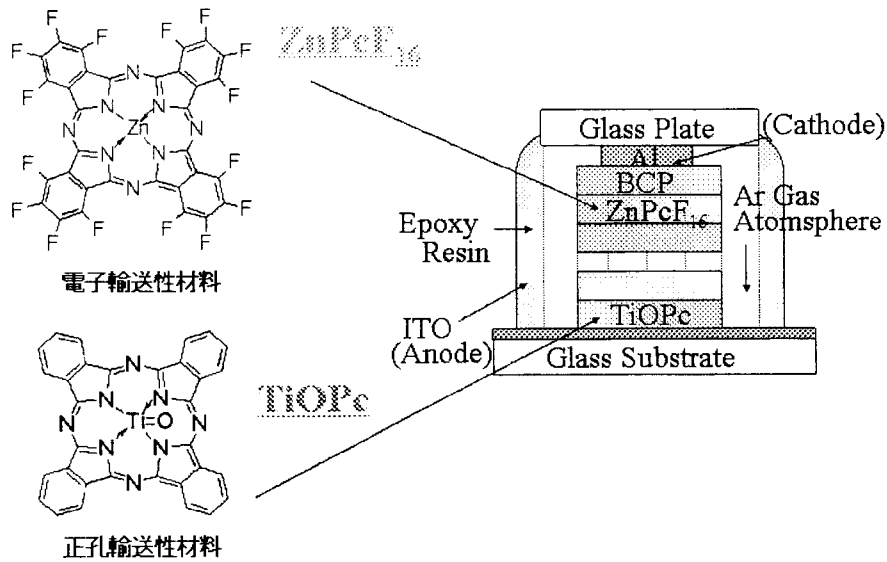
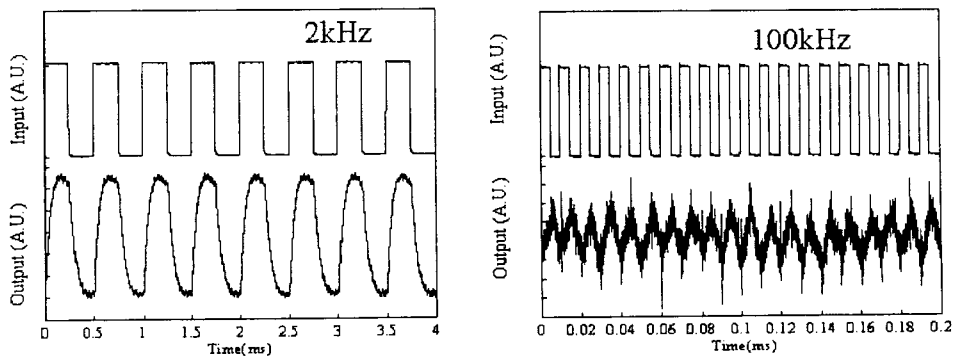
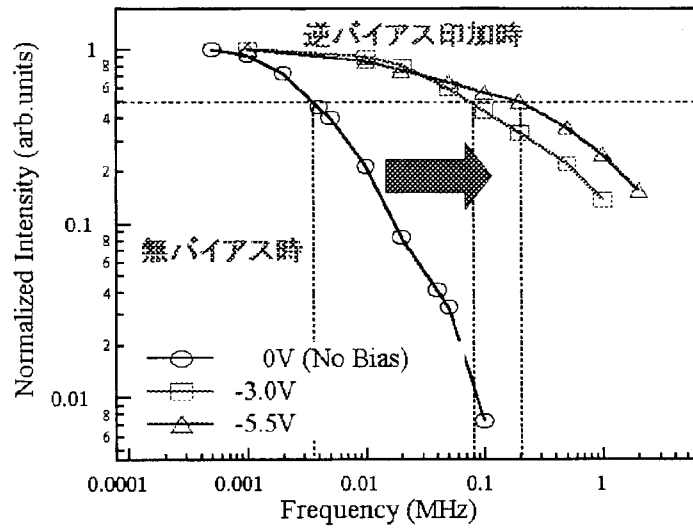


図 2 受光素子の構造と分子構造

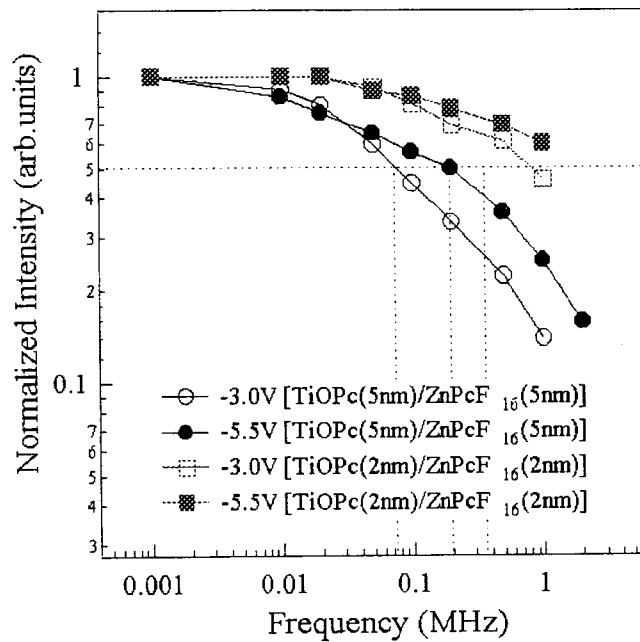


(a) 受光素子のパルス応答波形の一例



ITO/[TiOPc(5nm)/ZnPcF₁₆(5nm)]₃/BCP(10nm)/Al 素子の受光面積0.05mm²

(b) 有機受光素子のバイアス電圧無印可時とバイアス電圧印加時の特性の比較



(c) 有機受光素子のパルス応答遮断周波数

図3 有機受光素子のパルス応答特性

2. 3 有機 EL 素子の作製と発光特性

2. 3. 1 色素二重ドーピングによる赤色発光 EL 素子

色素二重ドーピング EL 素子は ITO (indium-tin-oxide) 基板の上に、TPD (N,N-diphenyl-N,N-(3-methyl-phenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine), Alq₃ (8-hydroxyquinoline aluminum), TPP (5,10,15,20 tetraphenyl-21H,23H-porphine), DCM (4-(di-cyanomethylene)-2-methyl-6-(*p*-dimethylaminostyryl)-4H-pyran) を有機分子線蒸着法により積層し作製された。図4にその分子図と EL 素子の構造を示す。

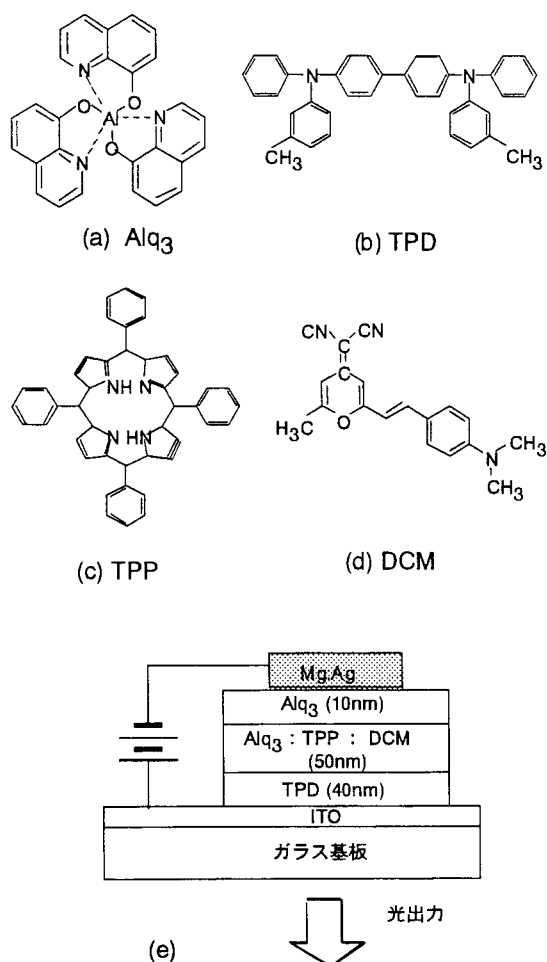


図4 色素二重ドーピング EL 素子の素子構造と色素分子

Alq₃ は本来緑色の発光材料として多く用いられるが電子輸送能に優れるため、ゲスト色素をドーピングしてしばしば電子輸送材料として用いられる事がある。ここでは発光層を形成するホスト材料として用いられており、発光はドーピングしたゲスト分子から生じる。TPD は、電子輸送性の発光層に対する正孔輸送層材料として用いられており、それらの界面が

発光領域を形成する。TPP、DCM は Alq_3 と同時蒸着する事により 2 重ドーピングを行い、発光層を形成する。 Alq_3 中ではそれらのドーパントは発光中心を形成し、ホスト材料である Alq_3 から電子・正孔のキャリア注入を受けて発光中心を形成する。

TPP は室温下では紫色の粉末で、真空蒸着することで黄褐色の薄膜を形成する。TPP は有機の発光材料としては、比較的狭いスペクトルを持ち、653nm と 718nm 付近に二つの鋭いピークを持つ EL 発光を示す。653nm 付近の発光の半値全幅 (Full Width at Half Maximum : FWHM) は 12nm 程度であり、発光層材料に用いることで色純度の高い赤色発光素子の実現が期待されると同時に、単色性の要求される光デバイスへの応用も期待される。2 波長の発光を示すことから、必要に応じてフィルターなどを用いて一つの波長のみ選択することも可能である。

有機分子線蒸着法によりホール輸送層として TPD を 40nm、 Alq_3 中に TPP と DCM を同時蒸着により作製した発光層を 50nm、電子輸送層として Alq_3 を 10nm それぞれ積層する事により得られる。発光層は図 4 (e) に示すように、 Alq_3 層に TPP と DCM を分散させた構造である。これらの素子は発光層中の Alq_3 を電子輸送層と考えれば、電子輸送層を 2 種類の色素でドーピングして TPD 正孔輸送層とのヘテロ接合を形成していると考えられる。有機層を形成した後、陰極として Mg:Ag 合金電極を真空蒸着法により作製し、素子作製後、駆動中の電極の劣化等を防ぐために不活性ガスで封止することにより、室温下で安定に動作させることができる。

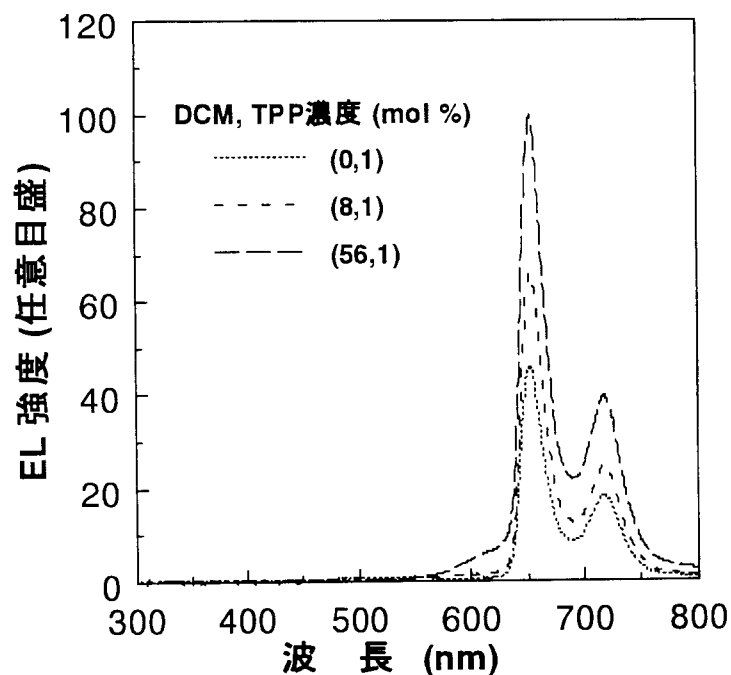


図5 色素二重ドーピング EL 素子の発光スペクトル

図5に、Alq₃にDCMとTPPを3種類の濃度で分散させた素子の電流密度を100 [mA/cm²]としたときのELスペクトルを示す。Alq₃にDCMとTPPを同時に分散させた場合わずかに1 mol%ドープした素子においても、大部分の発光はTPPから生じており、Alq₃からの発光はほとんど観測されない。TPPのみ分散させた素子では520 nm付近にわずかに、Alq₃からの発光が残るが図5からはほとんど判別できないくらい強度は弱い。

TPPのみをドープしDCMをドープしない場合には、Alq₃からの発光成分が残存するが、DCMを少量ドープすることによりAlq₃からの発光成分は完全に消滅する。また、発光層中のDCM濃度がさらに増すと、600nm付近にDCMからの発光成分が新たに生じる。

TPPをドープしないAlq₃/TPD二層構造素子では5V程度のTurn-on電圧であるが、僅かのTPPをドープする事によりTurn-on電圧は増加する。TPPをドープしさらにDCMをドープするとTurn-on電圧はもとに戻り注入される電流は再び増加する。

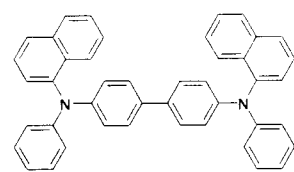
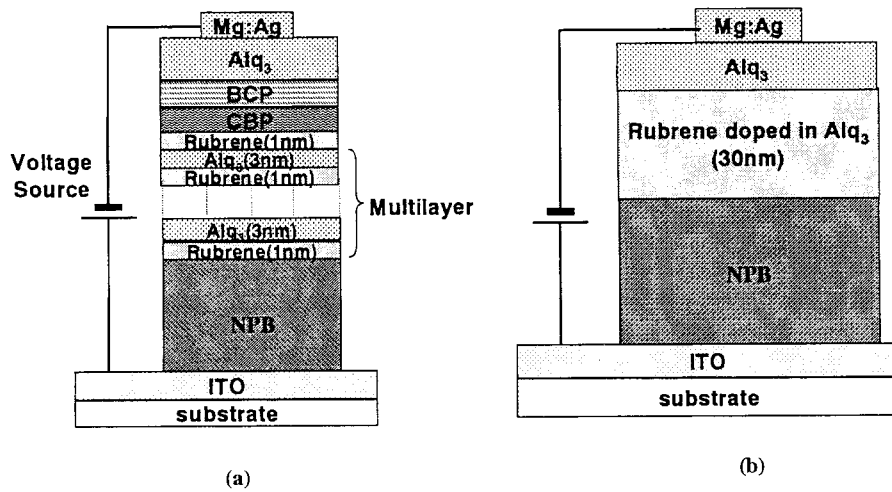
電流・発光強度特性から、Alq₃にTPPを1 mol%ドープした素子で100 [mA/cm²]の電流の密度で0.8 [mW/A]、さらにDCMをドープする事により、同じ電流に対し発光強度増大し、1.6 [mW/A]に達している。

以上の結果から二重ドープ素子の発光機構に関しては、TPPのみをドープしDCMをドープしない場合には、Alq₃からの発光成分が残存するが、DCMを少量ドープすることによりAlq₃からの発光成分は完全に消滅することから、Alq₃からDCMへのフェルスター型のエネルギー移動を経て、DCMからTPPへのエネルギー移動が同時に生じていることが考えられる。DCM濃度が高くなると、TPP分子の濃度が一定であるために、励起されたDCM分子のうち、TPP分子にエネルギー移動せずに、DCM分子が多数存在するために、DCM自身からの発光成分が増大するものと考えられることができる。

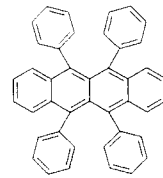
2. 3. 2 ルブレンをを用いた高輝度黄色発光EL素子

図6に発光層として膜厚数nmのルブレ層とAlq₃層の超薄膜を交互に積層した超格子構造素子(a)とAlq₃にルブレンをドープした発光層と正孔輸送層により構成されたヘテロ構造のEL素子(b)、それらを構成する正孔輸送層α-NPD(c)、ルブレRubrene(d)、正孔ブロック層に用いられるCBP(e)、BCP(f)、それぞれの分子構造を示す。発光層にルブレを用いた素子は、どちらの構造の素子も図7の挿入図に示すように、550nm付近にピーク波長を有する黄色発光を示す。従ってこの波長を用いる事により、ポリマー導波路への光源として用いた場合、低損失の伝送が期待できる。

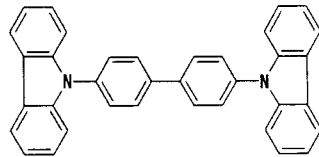
図7にITOガラス基板上に作製した図6(a)に示す超格子構造のEL素子の電圧-電流特性、電圧-発光強度特性を示す。素子構造(a)の超格子構造EL素子からは最大で10mW/cm²程度の発光輝度が得られる。一方、素子構造(b)のヘテロ構造EL素子からも数十mW/cm²程度の発光輝度が観測された。現時点では、ITOの付いたガラス基板上とポリマー基板上にそれぞれに作製した有機EL素子の発光特性は基本的には初期の発光スペクトル、発光強度特性等に大きな違いはない結果が得られている。



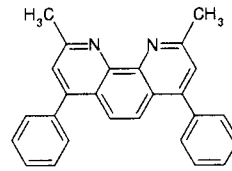
(c) α -NPD



(d) Rubrene



(e) CBP



(f) BCP

図6 ルブレンドープ EL 素子の構造と色素分子

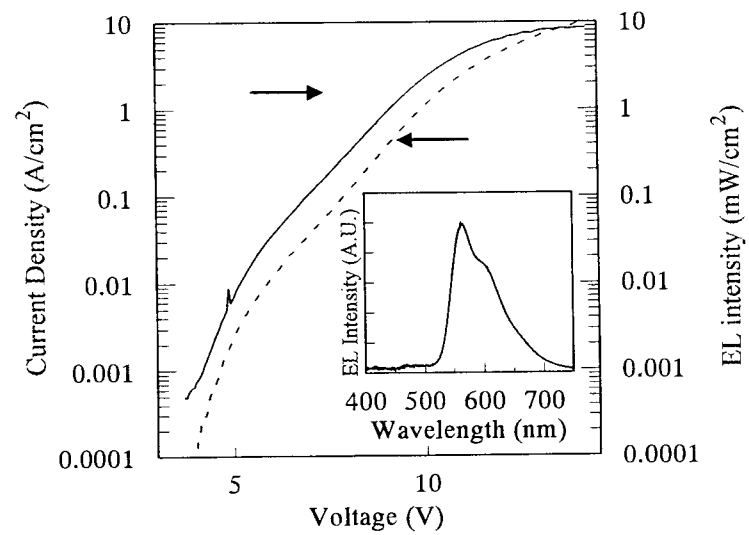


図7 ルブレンドープ EL 素子の電流-電圧-発光強度特性

EL 素子の高速応答特性を調べるため、素子構造(b)の素子に周期 10ns,パルス幅 5ns のパルス電圧で駆動した場合、 0.02mm^2 程度の素子面積で 100MHz 以上のパルス光が発生できることを確認した。また、有機 EL 素子を電気-光変換素子として用い、ポリマー導波路と 100 μm の石英ファイバーを通して動画を用いた光伝送実験を行ったところ、鮮明な画像を伝送することが出来た。図 8 にポリマー基板上に作製した有機 EL 素子の高速のパルス電圧を印加した際の応答特性を示す。現時点では駆動回路などの制限で 100MHz 程度の光パルスが得られることを確認しているが、さらに高速の光信号の発生が期待され、光集積回路光源への適用が可能である事が明らかになった。

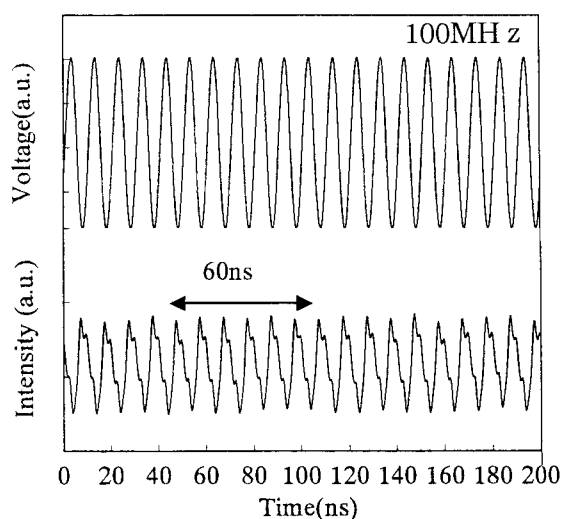


図 8 EL 素子の高速応答特性 (100MHz)

3. まとめ

有機 EL 素子の高輝度化と高速化に向けて色素ドーピングによるエネルギー移動を用いた素子構成について検討を行った。Alq₃ に TPP と DCM の色素を二重にドーピングすることにより TPP からの発光効率が 2 倍以上に増加する事が示された。また発光層にルブレンを用いた素子において高輝度・高速動作が確認され動画伝送を実現できた。

受光素子に関しては現在検討中であるが、高速化を図るために光励起により形成されたキャリアを高速に乖離し、信号として検出するための分子レベルでの積層構造に関して検討を行っている。

参考文献 (論文リスト)

- [1] Y. Ohmori, T. Tsukagawa and H. Kajii, Enhanced Blue Light Electroluminescence Utilizing Heterostructure of *p*-Sexiphenyl and TPD , *Display*, Vol. 22, pp. 61-64 (2001).
- [2] Y. Ohmori, M. Hikita, H. Kajii, T. Tsukagawa, K. Yoshino, M. Ozaki, A. Fujii, S. Tomaru, S. Imamura, H. Takenaka, J. Kobayashi, F. Yamamoto, Organic electroluminescent diodes as a light source for polymeric waveguides toward organic integrated optical devices , *Thin Solid Films*, Vol. 393, pp. 267-272 (2001).
- [3] H. Kajii, T. Tsukagawa, H. Okuno, T. Taneda, K. Yoshino, Y. Ohmori, Enhanced electroluminescence utilizing *p*-sexiphenyl for blue light source , *Thin Solid Films*, Vol. 393, pp. 388-392 (2001).
- [4] Y. Ohmori, H. Kajii, T. Sawatani, H. Ueta, K. Yoshino, Enhancement of electroluminescence utilizing confined energy transfer for red light emission , *Thin Solid Films*, Vol. 393, pp. 407-411 (2001).
- [5] Y. Ohmori, H. Kajii, T. Tsukagawa, T. Taneda, M. Yamazaki, M. Hikita, S. Tomaru, H. Takenaka, Integration of organic electroluminescent diodes and polymeric waveguide devices Characterization of light source for optical integrated circuit , *Proceedings of SPIE*, Vol. 4439, pp. 95-102 (2001).
- [6] 大森 裕, “低分子系有機発光素子とポリマー光回路光源への応用”, *真空*, Vol. 44, pp. 940-947 (2001).
- [7] 大森 裕, “高効率有機 EL 材料の開発動向”, *応用物理*, Vol. 70, pp. 1419-1425 (2001).
- [8] Y. Ohmori, T. Tsukagawa, H. Kajii, Enhanced Blue Light Emission From Sexiphenyl Heterostructure EL Device , *Mat. Res. Soc. Proceedings*, Vol. 660, pp. 5281-5286 (2001).
- [9] H. Kajii, T. Taneda, Y. Ohmori, M. Onoda, A. Yoneda, Optical properties of Zn(II) complex using 1,2-bis(8-hydroquinolin-2-yl)ethan , *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 7, pp. 845-848 (2001).
- [10] Y. Ohmori, T. Tsukagawa, T. Taneda, H. Kajii, Organic Light Emitting Diode Fabricated on ITO-coated PT Substrate for Application on a flexible Electro-Optical Conversion Device , *ITE Letters on Batteries, New Technologies & Medicine*, Vol. 3, pp. 86-89 (2002).
- [11] H. Kajii, T. Tsukagawa, T. Taneda, K. Yoshino, M. Ozaki, A. Fujii, M. Hikita, S. Tomaru, S. Imamura, H. Takenaka, J. Kobayashi, F. Yamamoto, Transient Properties of Organic Electroluminescent Diodes Using 8-Hydroxyquinoline Aluminum Doped with Rubrene as an Electro-Optical Conversion Device for Polymeric Integrated Devices , *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, pp. 2746-2748 (2002).
- [12] H. Kajii, T. Tsukagawa, T. Taneda, Y. Ohmori, Application of Organic Light Emitting Diode Based on the Alq₃ Emissive Layer to the Electro-Optical Conversion Device , *IEICE Trans Electron* Vol. E85-C, pp. 1245-1246 (2002).