

論文内容の要旨

博士論文題目 Organic Electroluminescence Devices with Microcavity Structure of Thiophene/Phenylene Co-Oligomer Thin Films

((チオフェン/フェニレン)コオリゴマー薄膜を用いたマイクロキャビティ構造を有する有機電界発光素子)

氏名 土器屋 翔平

(論文内容の要旨)

有機電界発光(EL)素子に続く有機発光デバイスとして、有機半導体レーザーの実現が期待されている。すでに光励起下ではレーザー発振が得られているものの、電流励起下においては高密度電流注入の難しさや、注入キャリアによる励起子の失活等、解決すべき課題が残されている。そこで、新たなアプローチとして、通常の励起子からの誘導放出によるフォトンレーザーとは異なるポラリトンレーザーが注目されている。ポラリトンレーザーは、光の波長程度の共振器長をもつマイクロキャビティ中で励起子と光子の強結合によって生成する励起子ポラリトンからのコヒーレントな放射で低閾値でのレーザー発振が可能である。本研究では、強発光性と高電荷移動度の半導体特性を兼ね備えた(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)誘導体を用いてマイクロキャビティ構造をもつ有機EL素子を作製し、光励起下および電流励起下における励起子ポラリトンの生成ならびにその特性を明らかにすることを目的とした。

まずp型の5,5'-bis(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene (BP2T)とその分子両末端をシアノ基で置換したn型の5,5'-bis(4'-cyanobiphenyl-4-yl)-2,2'-bithiophene (BP2T-CN)を用いて単結晶を成長させ、光ポンプ下でレーザー発振を観測し、両者が有機レーザーの活性媒質として有望であることを示した。

次に、p型BP2Tとn型BP2T-CNの真空蒸着膜を用いてその積層順を変えた順型有機EL素子(AI:Li/BP2T-CN/BP2T/ITO)と逆型有機EL素子(Au/BP2T/BP2T-CN/ITO)を作製して電界発光特性を評価した。前者の素子では直立配向したBP2T膜の上にBP2T-CNが斜立配向するため十分な面発光が得られないのに対して、後者の素子ではBP2T/BP2T-CN両分子が基板面に対して寝た配向を取るため電気特性や発光強度が大幅に向上することを明らかにした。

その結果をもとに、分布ブラッグ反射(DBR)ミラーを用いてマイクロキャビティ構造をもつ有機EL素子(Au/MoO₃/BP2T/BP2T-CN/ITO/DBR)を作製し、光励起下および電流励起下における励起子-光子相互作用の評価を行った。角度分解反射スペクトル測定から、上枝・中枝・下枝ポラリトンに対応するエネルギーの分散を観測し、ラビ分裂エネルギーが約250 meVと見積もられたことから、室温で励起子ポラリトンが安定に生成していることを確認した。さらに、光励起下および電流励起下での角度分解発光スペクトル測定から、生成した励起子ポラリトンが最低エネルギー状態に効率よく緩和し発光していることを明らかにした。また、電流密度の増加に対して電界発光強度が超線形的に上昇することから、励起子ポラリトンの生成に三重項励起子が関与している可能性を示した。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、強発光性と高電荷移動度の半導体特性を兼ね備えた(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー(TPCO)誘導体を用いてマイクロキャビティ構造をもつ有機EL素子を作製し、光励起下および電流励起下における励起子ポラリトンの生成ならびにその特性を明らかにすることを目的としたものである。有機電界発光素子に続く有機発光デバイスとして、有機半導体レーザーの実現が期待されているが、電流励起下においては高密度電流注入の難しさや、注入キャリアによる励起子の失活等、解決すべき課題が残されている。そこで、本研究では通常の励起子からの誘導放出によるフォトンレーザーとは異なり、マイクロキャビティ中で励起子と光子の強結合によって生成する励起子ポラリトンからのコヒーレントな放射であるポラリトンレーザーに着目している。

第1章では、有機ELやレーザーに関する研究背景、およびTPCO材料の特性や励起子ポラリトンについて概説した後、本研究の目的について述べている。

第2章では、p型の5,5'-bis(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene (BP2T)とその分子両末端をシアノ基で置換したn型の5,5'-bis(4'-cyanobiphenyl-4-yl)-2,2'-bithiophene (BP2T-CN)を用いて単結晶を成長させ、光ポンプ下でレーザー発振を観測し、両者が有機レーザーの活性媒質として有望であることを示している。

第3章では、p型BP2Tとn型BP2T-CNの真空蒸着膜を用いてその積層順を変えた順型有機EL素子(Ai:Li/BP2T-CN/BP2T/ITO)と逆型有機EL素子(Au/BP2T/BP2T-CN/ITO)を作製して電界発光特性を評価している。前者の素子では直立配向したBP2T膜の上にBP2T-CNが斜立配向するため十分な面発光が得られないのに対して、後者の素子ではBP2T/BP2T-CN両分子が基板面に対して寝た配向を取るため電気特性や発光強度が大幅に向上することを明らかにしている。

第4章では、分布ブラッグ反射(DBR)ミラーを用いてマイクロキャビティ構造をもつ有機EL素子(Au/MoO₃/BP2T/BP2T-CN/ITO/DBR)を作製し、角度分解反射および発光スペクトル測定から、室温で励起子ポラリトンが安定に生成していることを確認するとともに、電流励起下においても生成した励起子ポラリトンが最低エネルギー状態に効率よく緩和して発光することを明らかにしている。

第5章では、今後のレーザー発振の実現に向けて、活性層であるBP2T-CN層を結晶化させる手法として蒸着膜転写法を提案し、10 μm程度のグレインからなるBP2T-CN多結晶膜を成長させることに成功している。

以上のように本論文では、TPCO誘導体が有機レーザー媒質として有用であり、面発光性のp/n接合型有機EL素子にマイクロキャビティ構造を導入することにより電流励起下で励起子ポラリトンが生成することを示しており、学術的に意義がある。よって、審査委員一同は、本論文が博士(工学)論文として価値あるものと認めた。