

## 導電性高分子のリング型微小共振器構造の 電子・光物性とレーザー応用に関する研究

### Electronic and Optical Properties of Conducting Polymers in Microring Structure and Application for Laser

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻

助手 藤井彰彦

Department of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University

Research Associate, Akihiko FUJII

Novel fluorescent conducting polymers have been synthesized and the electronic and optical properties of conducting polymers in microring structure have been studied. The efficient emission of the polymers could be utilized for the laser application, therefore, the microcavity structures with the polymer thin films have been tried to fabricate. As polymer film fabrication methods, self-assembly and electrodeposition methods have been adopted, and the thickness control with the high resolution have been realized. The obtained films with microring shape have demonstrated the ring laser modes, and been studied in details. Besides, light-emitting devices have been fabricated successfully and discussed the improvement for the realization of polymer laser diodes.

#### 1. 研究目的

主鎖に $\pi$ 電子共役系が発達した高分子である共役系高分子は、導電性高分子とも呼ばれ、基礎科学的にも、エレクトロニクス応用やオプトエレクトロニクス応用という実用的観点からも極めて注目されている。

導電性高分子の中には高効率の蛍光性を有するものが多数存在することから、導電性高分子を発光材料として用いたレーザー発振及びレーザーダイオードの実現は大変興味深い。

側鎖に適当な置換基を導入した多くの導電性高分子は溶解性を有することから加工性に優れており、あらゆる形状にすること

ができ、基板材料の形状に依存した薄膜形状を形成することが可能である。

また、導電性高分子の中には、正もしくは負に帯電したものがあり、そのクーロン力を利用した超薄膜の作製も可能と考えられる。

本研究では、蛍光性の導電性高分子の新規開発、超薄膜作製法の確立、リング型微小共振器の作製とその光学的性質、リングレーザーへの応用について検討した。

#### 2. 研究経過

蛍光性に優れた導電性高分子の合成を行わない、ポリ(3-アルキルチオフェン)

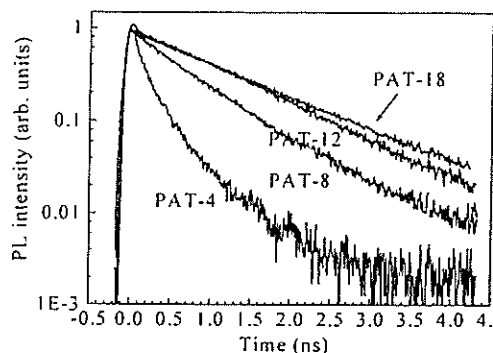


図1 PAT 薄膜の蛍光寿命の側鎖長依存性

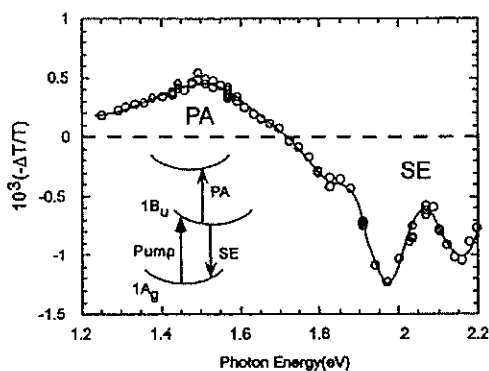


図2 PPV 誘導体薄膜の光変調スペクトル

(PAT)、ポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV) 等の誘導体を得た。特に、水溶性のPPV誘導体の新規開発に成功している。

基本的な導電性高分子の光学的性質として蛍光特性を調べ、フェムト秒パルスの超短パルスレーザーで励起された場合の蛍光強度の時間変化を調べた。図1はPATの蛍光寿命の測定結果であり、側鎖のアルキル基の長さが長くなるほど蛍光の減衰時間が長いことが明らかとなった。また、側鎖長の長い場合は指数関数的に減衰するが、側鎖長が短くなると減衰曲線の形も変化する事が分かる。これらの実験事実は光照射で

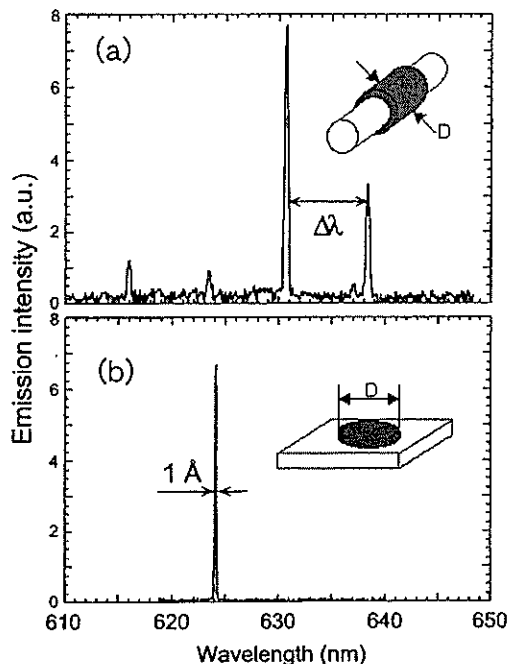


図3 PPV 誘導体リングレーザーにおける発振スペクトル((a)マイクロリング、(b)マイクロディスク)

形成された励起子のダイナミクスを反映するものであり、側鎖長が短くなると鎖間の相互作用が強くなり、励起子の移動、励起子解離などを考慮する必要があることを示すものである。側鎖長の長い導電性高分子は蛍光収率が高くなり、レーザー応用という視点からも興味深い。

図2はPPV誘導体の光変調スペクトルであり、吸収スペクトル、蛍光スペクトルなどのデータを用いて求めた電子状態は典型的な4準位レーザーのものと考えられる。PPV誘導体は蛍光収率が高く、励起強度の増加に伴って、非線形に蛍光強度が上昇しスペクトル幅の減少が起こって、ASE (amplified spontaneous emission)を示す。従って、この高分子をキャビティに入れることによって容易にレーザー発振をさせること

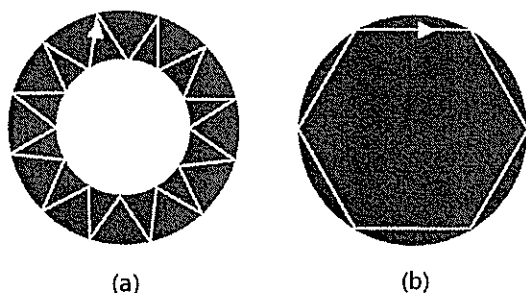


図4 マイクロリング共振器における(a)導波路モードと(b)ウィスパリングギャラリーモード

が出来る。

本研究では、微小共振器としてマイクロリング構造を主として用いた。リング径が大きい場合は多モード発振をしているがリング径が小さくなるにつれて単一モード発振となっていることが分かった。図3にマイクロリング及びマイクロディスクによるレーザースペクトルを示す。これらは、図4に示すような導波路モード及びウィスパリングギャラリーモードで説明できる。

マイクロリングの作製の簡便化には、ウェットプロセスが重要な役割を担う。コア材料の周囲に均一に導電性高分子薄膜を作製するためには、その作製方法の確立も重要である。本研究では、PPVアニオンであるCPMOPPVの開発に成功しており、そのクーロン力と電気化学ポテンシャルを利用した電着法による製膜技術を確立した。電着法によりナノメートルオーダーで膜厚が制御できるようになった。

更にPPVアニオン、PPVカチオンを交互に吸着させるセルフアセンブリ法の導入により、導電性高分子の周期多層構造の作製に成功した。これは、PPVホモ接合の液相エピタキシといえ、更にPPVの超格子構造へと発展する可能性をもっている。

電着法、交互吸着法により非常に平滑な導電性高分子の薄膜が作製可能だけでなく、任意の形状に製膜可能であるため、微小共振器構造への加工に有利である。本研究では、マイクロリング形状や周期構造への薄膜作製に成功している。

このような材料、作製法、形状を利用した電子素子化、特に材料の発光特性を利用した発光素子化、レーザーダイオードの実現は大変興味深い。本研究では、マイクロリング構造のPPV誘導体及びPPV誘導体周期多層構造をITOでコーティングされた光ファイバー上に作製にエレクトロルミネッセンスの観測に成功した。また、マイクロディスク構造のEL素子の作製にも成功している。現時点では、スペクトルの先鋭化やレーザー発振は観測されていない。

高分子レーザーダイオードを実現するためにクリアしなければならない問題の一つとしては、(1)電流注入のための金属電極を施した場合、電極界面での光の伝播損失である。そのため、電荷注入効率を減少させることなく、光の伝播損失を抑制するようなバッファ層の挿入等を検討する必要がある。また、(2)光ポンプによるレーザー発振におけるしきい値から見積もられる電流注入によって実現されるレーザー発振の電流密度は $10^3 \text{ A/cm}^2$ であるが、実際に現在の有機EL素子に注入されている電流密度に比べ1000倍程度の値である。熱失活等の問題もあることから、超短パルス電流注入等の方法による励起を考える必要があるかもしれない。

### 3. 研究成果

以上の研究結果をまとめると、以下のようになる。

(1)蛍光性の導電性高分子の新規開発を行な

い、蛍光寿命やASE等の光学的性質を明らかにした。

(2)PPV誘導体薄膜の作製に電着法、交互吸着法を導入し、膜厚制御及び特種形状基板への製膜に成功した。

(3)リング型微小共振器の作製とその光学的性質を明らかにし、リングモードレーザーの性質を明らかにした。

(4)マイクロリング型発光素子の作製に成功し、導電性高分子レーザーダイオードの可能性について検討した。

#### 4. 今後の課題と発展

導電性高分子を用いたマイクロリング構造の研究は、多くの展開が予想される。マイクロリング型超格子構造は新規光学素子となる可能性があり、その基礎物性、理論解析、機能応用は興味深い。フォトクロミック色素、Eu等の金属錯体等のドーピングにより、多機能化も予想される。マイクロリングレーザーの実現は、これまでのレーザーとは異なった形状のレーザーを作製することが可能となる。さらに、通信用デバイスへの展開が考えられ、多重通信等の可能性が期待される。また、多くの機能応用を図るために新規材料の開発にフィードバックされることと期待している。

#### 5. 発表論文リスト

1. A. Fujii, T. Sonoda and K. Yoshino, "Preparation, Optical Properties and Yellow Electroluminescence of Water-Soluble Poly(*p*-phenylene vinylene)", Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L249-L252.
2. T. Sonoda, T. Fujisawa, A. Fujii and K. Yoshino, "Optical Properties of Self-Assembled Thin-Film of Poly(*p*-phenylene vinylene)s and Its Application to Light-Emit-

ting Devices with Microring Geometry", Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 3227-3229.

3. A. Fujii, R. Ootake, T. Fujisawa, M. Ozaki, Y. Ohmori, T. Laga, H. -F. Lu, H. S. O. Chan, S.-C. Ng and K. Yoshino, "Optical Properties, Spectral Narrowing of Photoluminescence and Blue Electroluminescence of Poly(phenylene pyridine) Derivatives", Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 660-662.
4. S. V. Frolov, M. Shkunov, A. Fujii, K. Yoshino and Z. V. Vardeny, "Lasing and Stimulated Emission in  $\pi$ -Conjugated Polymers", IEEE Journal of Quantum Electronics **36** (2000) 2-11.
5. A. Fujii, R. Hidayat, T. Sonoda, T. Fujisawa, M. Ozaki, Z. V. Vardeny, M. Teraguchi, T. Masuda and K. Yoshino, "Optical Properties of Disubstituted Polyacetylene Thin Films", Synth. Met. **116** (2001) 95-99.
6. T. Fujisawa, R. Ootake, Y. Nishihara, A. Fujii and K. Yoshino, "Fabrication and Optical Properties of Electrodeposited Conducting Polymer Thin Film Based on Poly(*p*-phenylene vinylene) Derivative", Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) L474-L477.
7. A. Fujii, T. Sonoda, T. Fujisawa, R. Ootake and K. Yoshino, "Synthesis and Luminescent Properties of Water-Soluble Poly(*p*-phenylene vinylene)", Synth. Met. **119** (2001) 189-190.
8. R. Ootake, T. Fujisawa, T. Sonoda, A. Fujii, T. Laga, H. -F. Lu, H. S. O. Chan, S. C. Ng and K. Yoshino, "Optical and Electrical Properties of Poly(phenylene pyridine) Derivatives", Synth. Met. **119** (2001) 593-594.
9. R. Hidayat, A. Fujii, M. Ozaki, M. Teraguchi, T. Masuda and K. Yoshino, "PL Dynamics in Disubstituted Polyacetylenes", Synth. Met. **119** (2001) 597-598.