

## 高反射率導電性有機多層膜ミラーの開発

## Development of a high-reflectance conductive organic multilayer mirror

山形大工<sup>1</sup>, 山形大院有機材料システム<sup>2</sup>, 山形大有機エレ研究センター<sup>3</sup>○沼田 健汰<sup>1</sup>, 會田 航<sup>2</sup>, 相田 峻佑<sup>2</sup>, 佐々木 樹<sup>2</sup>, 横山 大輔<sup>1,2,3</sup>Dep. Polym. Sci. Engineer.<sup>1</sup>, Dep. Org. Mater. Sci.<sup>2</sup>, ROEL<sup>3</sup>, Yamagata Univ.○Kenta Numata<sup>1</sup>, Wataru Aita<sup>2</sup>, Shunsuke Aita<sup>2</sup>, Tatsuki Sasaki<sup>2</sup>, Daisuke Yokoyama<sup>1,2,3</sup>

E-mail: d\_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

【序】有機半導体レーザーの実現のための大きな課題として、レーザー発振に要する励起子密度の低閾値化が挙げられる。低閾値化を行うための手法の1つに垂直共振器型面発光レーザー(VCSEL)構造の構築がある。既に実現されている無機半導体 VCSEL では、CVD エピタキシャル結晶成長によりデバイス内部に高・低屈折率半導体多層膜ミラーを構成し、活性層へ光を閉じ込めることで閾値を低減している。一方、有機半導体材料は材料間の屈折率コントラストが小さいため、有機半導体薄膜による多層膜ミラーの構築は困難であると考えられてきた。そのような中、過去に我々は下層に対する制約のない非晶質有機半導体材料の抵抗加熱蒸着膜を用い、低屈折率材料の混合による低屈折率有機半導体膜を開発することで上記の問題を改善し、反射率>98%の超高反射率有機多層膜ミラーを実現している[1]。しかし十分に屈折率の低い材料の多くは絶縁物であるため、混合に伴う導電性の著しい低下に問題があった。また近年の類似研究として、高屈折率層に MoO<sub>3</sub> を用いて高い導電性を実現した報告例もあるが、MoO<sub>3</sub> 膜の光学特性が不安定であるため反射率は 86%に留まっている[2]。そこで本研究では、混合により低屈折率化と導電性維持の両立を可能とする低屈折率エレクトレット材料を用い、それを含めた3材料の抵抗加熱共蒸着によって、導電性を有する超低屈折率有機薄膜の開発を試みた。さらに、その膜を用いて過去に報告例の無い高反射率導電性有機多層膜ミラーを作製した。

【実験】共蒸着により Si 基板上に m-MTDATA:HAT-CN(87:13 vol %)混合膜(以下 H)、およびそれに加え低屈折率エレクトレット材料 perfluoro butenyl vinyl ether 重合体(PBVE:  $M_w = 15,000$ 、屈折率 1.34 @532 nm)を混合した m-MTDATA:HAT-CN:PBVE(43.5:6.5:50 vol %)混合膜(以下 L)をそれぞれ厚み 100 nm 成膜し、多入射角エリプソメトリーでそれらの屈折率を評価した。また、これらの膜を用いたデバイス:ITO/H or L (100 nm)/Al を作製して電気特性を評価した。さらに、H を高屈折率層(膜厚約 73 nm)、L を低屈折率層(膜厚約 86 nm)として波長 532 nm の光に対する多層膜ミラー:石英/(HL)<sup>12</sup>H を作製し、反射率を評価した。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[1]により正確な光学構造の構築を行った。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)<sup>12</sup>H/Al も作製し、その電気特性を評価した。

【結果・考察】Fig. 1 に混合膜 H および L の屈折率を示す。PBVE の混合により屈折率は 1.82(@532 nm) から 1.56 まで大幅な低減がなされ、混合膜 H と L の間の屈折率コントラストを著しく増大させることができた。Fig. 2 にこれら混合膜の電気特性を示す。混合膜 H においては、m-MTDATA に HAT-CN をドープすることでオーミックな導電特性(導電率  $2 \times 10^{-7}$  S/cm)が得られている。通常はこのような有機半導体膜に絶縁物を多量に混合すると導電性の著しい悪化を伴うが[3]、PBVE を 50 vol% 含む混合膜 L も H に近い導電率( $5 \times 10^{-8}$  S/cm)を示した。この結果は、導電性をほぼ維持したまま屈折率の大幅な低減がなされたことを示している[4]。Fig. 3 に多層膜ミラーの反射率を示す。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 93% の反射率が得られた。この一致は 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、電界強度  $1 \times 10^5$  V/cm の下で  $13 \text{ mA/cm}^2$  の電流密度が得られ、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 93% を有する導電性多層膜ミラーの実現に成功した。今後、高屈折率層の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。

【参考文献】[1] D. Yokoyama *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 6368 (2012). [2] X.-B. Shi *et al.*, *Adv. Mater.* **27**, 6696 (2015).

[3] M. Stolka *et al.*, *J. Phys. Chem.* **88**, 14580 (1984). [4] 佐々木他, 2017 年秋季応用物理学会 6p-A203-11.

【謝辞】PBVE を提供いただいた旭硝子(株)に謝意を表す。本研究は挑戦的萌芽研究 15K13768 の助成を受けた。

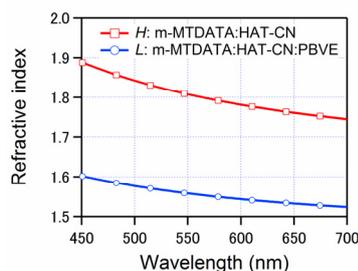


Fig. 1. Refractive indices of the H and L layers.

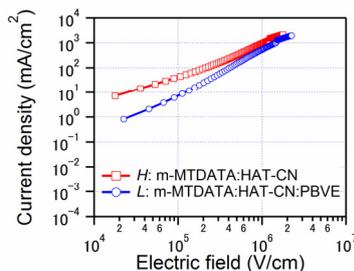


Fig. 2.  $J$ - $E$  characteristics of the devices of ITO/H or L (100 nm)/Al.

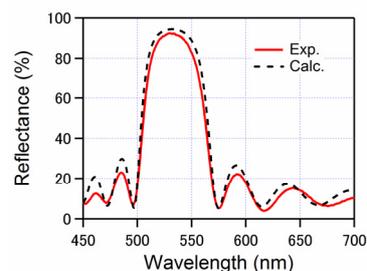


Fig. 3. Reflectance spectrum of the multilayer mirror.