フタロシアニン電界発光素子における NO_2 ガス吸着に伴う電気伝導および発光特性の変化

正員 新保一成 (新潟大) 非会員 皆川正寛 (新潟大)
 非会員 高坂秀明 (新潟大) 正員 加藤景三 (新潟大)
 正員 金子双男 (新潟大)

Conduction and Luminescent Properties Due to NO_2 gas Adsorption
 in Phthalocyanine Electroluminescent Device.

Kazunari Shinbo, Member, Masahiro Minagawa, Non-member, Hideaki Takasaka, Non-member,
 Keizo Kato, Member, Futao Kaneko, Member (Niigata University)

Electroluminescent (EL) devices of metal-free phthalocyanine (H_2Pc) were fabricated and electrical and luminescent properties due to NO_2 gas adsorption were investigated. The device had an ITO bottom electrode (anode)/ H_2Pc (100nm)/Al top electrode (cathode) structure. The Al films were deposited using an oblique deposition method in order to obtain porous structure to enable NO_2 gas adsorption into the H_2Pc layer through the Al film. The conduction currents and the EL intensities of the device increased with NO_2 gas adsorption. Open-circuit voltage generations due to irradiation of monochromatic light at 730 nm and/or due to NO_2 gas adsorption were also observed. It was estimated that the adsorbed NO_2 gas in H_2Pc captured negative electrons at the Schottky barrier of the $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Al}$ interface. It was thought that the increase in the conduction currents and EL intensities due to the gas adsorption was caused by the modification of the depletion layer, and that efficient injection and recombination of carriers due to the NO_2 gas adsorption produced the increase in the EL intensities.

キーワード：フタロシアニン 有機電界発光素子 NO_2 ガス 開放端電圧 センサ

keywords: phthalocyanine, organic electroluminescence device, NO_2 gas, open circuit voltage, sensor

1. まえがき

フタロシアニン (Pc) は、高い耐光性・耐熱性を示す有機色素半導体の一種である。その光・電子機能は結晶形や中心金属により制御可能であり、種々の誘導体が合成され、幅広い分野で盛んに研究が進められている⁽¹⁾。Pcは多くの機能性を有しており、非線形光学効果やエレクトロクロミズムを示すことで知られている他、有機太陽電池や光記録媒体への応用等も検討されている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。また、Pcは一般にp形伝導を示すが、ここに電子供与性または受容性のガスが吸着するとキャリア数と導電率が増減する。これを用いて、主に NO_2 ガスセンサへの応用に関する研究が多く報告されてきている^{(6),(7)}。

また、近年有機電界発光 (EL) 素子に関する研究が盛んに行われているが、PcはITO陽極と正孔輸送層の間のバッファ層として有用であることが知られている^{(8),(9)}。これは、Pcのイオン化ポテンシャルが、ITO電極の仕事関数と、正孔輸送層のイオン化ポテンシャルの中間に位置し、正孔が注入されやすくなること等によると考えられている。また、Pcを発光層とした研究も報告されており、

無金属フタロシアニン (H_2Pc) では青色領域と近赤外領域に分離した発光を示すことが知られている⁽¹⁰⁾。

本研究では、このようなPcの機能に着目し、 H_2Pc を発光層とする単層型有機EL素子を作製すると共に、 NO_2 ガス吸着に伴う電気伝導と発光特性の変化について調べた。特に、ガス吸着による電導電流と発光強度や発光効率の変化、また開放端電圧の発生等を検討した。このようなガス吸着に伴う電気特性や発光特性の変化はこれまであまり調べられておらず⁽¹¹⁾、本研究の結果は素子特性の制御やセンシングデバイス等への応用に有用と考えられる。

2. 試料の作製と実験方法

図1と図2に、それぞれ本研究で使用した無金属フタロシアニン (東京化成株、 H_2Pc) の構造と光吸収特性を示す。図2における紫外域、可視域の吸収はそれぞれBバンド、Qバンドによるものと考えられる⁽¹⁰⁾。作製したEL素子は、下部ITO陽極/ H_2Pc (膜厚 100nm) /上部Al電極 (面積 10mm²) の構造とした。 H_2Pc はp形伝導を示すので、ITO電極と H_2Pc の界面ではオーム接触、Al電極と H_2Pc の界面ではショットキー接触とな

る^(12,13)。電流電圧特性は、ITO電極に正電圧を印加する場合を順方向として測定を行った。上部Al電極は斜方蒸着法により作製した。蒸着源と基板法線のなす角(基板傾斜角 θ)を大きくすることで、自己陰影効果により表面凹凸や小孔の多い薄膜を得ることができる^{(14),(15)}。これにより H_2Pc 層へのガス吸着を行わせることを試みた。なお、作製したAl薄膜表面を、原子間力顕微鏡(AFM, 米国Digital instruments株)を用いて観察した。

電気特性と発光スペクトルの測定は、作製したEL素子をチャンバー内に保持し、0.01Torrの真空中、または N_2 中100ppmの NO_2 ガスを流入させて、それぞれエレクトロメータ(Keithley, 6517)とマルチチャンネルホトディテクタ(大塚電子株, IMUC-7000)を用いて行った。

図1 本研究で用いた無金属フタロシアニンの分子構造

Fig.1. Chemical structure of metal-free phthalocyanine used in this work.

図2 H_2Pc 薄膜の光吸収スペクトル

Fig.2. Optical absorption spectrum of the H_2Pc Film.

3. 実験結果と考察

<3・1> Al薄膜のAFM像 図3(a),(b)に、それぞれ平面蒸着(基板傾斜角 $\theta=0^\circ$)および斜方蒸着($\theta=70^\circ$)で作製したAl薄膜表面のAFM像を示す。斜方蒸着により、明らかに表面凹凸が大きくなっていることがわかる。このような薄膜を電極として使い、 NO_2 中にお

ける電気特性と発光特性を測定した。なお、図(b)のような斜方蒸着したAl電極を用いた素子でのみガス吸着に対する明確な応答が観測された。

(a) 平面蒸着 ($\theta=0^\circ$)

(b) 斜方蒸着 ($\theta=70^\circ$)

図3 Al薄膜のAFM像

Fig.3. AFM images of the Al films evaporated (a) at $\theta=0^\circ$ and (b) $\theta=70^\circ$

<3・2> NO_2 ガス吸着による電気特性の変化 図4に、ITO電極への印加電圧を9V一定とし、 NO_2 ガス吸着による電導電流の変化を測定した結果を示す。あらかじめチャンバー内は0.01Torrまで排気し、その後30Torrまでガスを流入させて時間変化を観測した。ガス流入に伴って、電流値は大きく増加していることがわかる。これに対して、ガス流入を遮断して排気を行うことにより、電流値は減少した。このようなガス流入による電流値の変化は、可逆的に観測された。

図5は、真空中0.01Torr、 NO_2 ガス1Torrおよび30Torr中において測定した電流電圧特性を示したものである。順方向について、縦軸に電流値の対数、横軸に印加電界の平方根を取って示すと、プロットは比例関係となった。伝導機構として次の(1)、(2)式に示されるようなショットキー伝導かプールフレネル伝導を考えた場合、静電容量を用

いて計算した比誘電率から、式中の β_s と β_{PF} は(3)式のように求められた。

$$\text{Schottky Conduction: } I \propto \exp \frac{\beta_s \sqrt{E}}{kT} \quad (1)$$

$$\text{Poole-Frenkel Conduction: } I \propto \exp \frac{\beta_{PF} \sqrt{E}}{2kT} \quad (2)$$

$$\beta_{PF} = 2\beta_s = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}} = 8.28 \times 10^{-24} \quad (3)$$

これに対して、電流電圧特性の直線の傾きから得られた β の実験値を、表1に示した。真空中ではショットキー伝導、ガス吸着後はプールのレンケル伝導に近いという結果になった。図4や図5のような伝導特性の変化については、＜3. 5＞節において詳しく考察する。

図4 ガス吸着前後における電導電流

Fig.4. Conduction current at 9 V before and after flowing NO₂ gas.

図5 種々の雰囲気下における電流電圧特性

Fig.5. Conduction current vs. electric field properties under various atmospheres.

表1 電界発光素子における β の実験値と理論値

Table 1. Experimental and theoretical β of the conduction vs. electric field properties for the H₂Pc EL device.

Theoretical value	Experimental value
$\beta_{PF} = 8.28 \times 10^{-24}$	30Torr: 9.24×10^{-24}
$\beta_s = 4.14 \times 10^{-24}$	1Torr: 5.76×10^{-24}
	0.01Torr: 4.63×10^{-24}

＜3. 3＞ NO₂ガス吸着による電界発光特性の変化

図4から、ガス吸着と共に電流値が増大することを述べたが、図4中の領域(a)～(c)におけるELスペクトルを測定した結果を図6に示す。図中に各スペクトル測定時の電流値も示した。電流の増大と共に、EL強度も大きくなっている。すなわち、ガス吸着によりEL特性が変化することがわかった。なお、EL特性についても、ガス吸着と脱着に伴う強度の増減が可逆的に観測された。また、500nmと780nm以上の領域に発光が見られているが、これらはそれぞれBバンドとQバンドに対応するものであると考えられる。なお、波長780nm以上については、今回使用した測定装置の特性のため測定できなかった。

次に、電導電流を1 mA/mm²一定とし、真空中及びNO₂ガス中におけるEL特性を測定した結果を図7に示す。電流値が一定であるにも関わらず、EL強度が大きくなっていることがわかる。このような発光効率の向上については明確ではないが、ガス吸着によりキャリア注入のバランスや発光過程に何らかの変化が生じたためと考えられる。なお、NO₂ガスの吸着による素子の劣化も観測されるが、詳細はまだ明らかになっておらず、今後調べていく予定である。

図6 種々の雰囲気下におけるELスペクトル(印加電圧9V一定)

Fig.6. EL spectra at 9 V under various atmospheres.

図7 電流密度 1 mA/mm² における真空中または NO₂ ガス中での EL 特性

Fig.7. EL spectra at a constant conduction current density of 1 mA/mm² in vacuum and NO₂ atmosphere.

<3.4> ガス吸着による開放端電圧の発生 フタロシアニン¹は顕著な光起電効果を示すことが知られている。本研究においても、作製した有機EL素子に対して、ガス吸着および光照射による開放端電圧と短絡光電流の測定を行った。照射光は、予め0.01Torrの真空中で測定した短絡光電流の照射光波長依存性において、ピークが観測された波長730nmの単色光を用いた。

図8に測定結果を示す。0.01Torrの真空中および30TorrのNO₂中において光照射したところ、ITO電極を正とする開放端電圧が観測された。次に、光を遮断してNO₂

図8 光照射およびガス吸着による開放端電圧の発生

Fig.8. Open circuit voltage due to light irradiation and NO₂ gas adsorption.

図9 光照射およびガス吸着による短絡光電流の発生

Fig.9. Short circuit current due to light irradiation and/or NO₂ gas adsorption.

ガスを流入すると、暗中でもかかわらず同じ極性の電圧発生が観測された。この状態で光照射すると、さらに電圧が大きくなることがわかった。同様に短絡光電流について測定を行った結果を図9に示す。光照射とガス吸着に対して、図8とほぼ同様の応答が観測された。

これに対して、下部ITO陽極/H₂Pc(膜厚100nm)/上部Au電極とした素子を作製し、開放端電圧の測定を行った。この結果を図10に示す。本素子では、H₂PcとITO、H₂PcとAu両界面がオーム接触となっている。測定は、NO₂ガスの導入と排気を繰り返し、その時

図10 NO₂ ガス吸着による電導電流および開放端電圧の変化 (ITO/H₂Pc/Au素子)

Fig.10. Change of conduction current and open circuit voltage due to influx and exhaust of NO₂ gas for an ITO/H₂Pc/Au device.

の電流と電圧応答を観測している。電流測定における印加電圧は 0.1V である。図 10 において、電導電流はガス流入により変化しており、素子が NO_2 ガスに対して応答していることがわかる。しかし、開放端電圧の変化量は非常に小さかった。これは、開放端電圧の発生に電極金属が大きく関係していることを示している。

＜3. 5＞ バンド構造の概略とガス応答機構 以上のような、 NO_2 ガス吸着に伴う電導電流や EL 強度の増大、電流電圧特性の変化、開放端電圧の発生について考察する。

まず、本素子のバンド構造の概略は図 11 のようになっていると考えられる^(11,12)。素子の両端が開放されている場合を考える。前述したように H_2Pc は p 形伝導を示すため、上部 Al 電極とはショットキー接触となり、空間電荷（空乏）層が形成されていると推察される。ここに上部電極を通して電子受容性の NO_2 ガスが吸着すると、 H_2Pc から電子を奪うことによってガス分子は負に帯電し、また膜中には正孔が発生する。この正孔は空間電荷層中の電界に沿ってドリフトし、ITO 側へ移動する。これに対して、電子を奪って負電荷を持った NO_2 ガスは Al 電極との界面付近に蓄積すると思われる。このようにして発生する正・負電荷の偏りによって、ITO 側に正の開放端電圧を発生させると考えられる。また、素子両端が短絡されている場合は、同様の現象によって外部回路を ITO 側から Al 側へ電流が流れ、同時に負に帯電した NO_2 ガスの存在により空乏層幅は小さくなる。

図 6 の電流電圧特性のプロットの傾きは、真空中ではショットキー伝導、ガス吸着後はプールフレンケル伝導に近いという結果が得られている。明確ではないが、このような変化はガス吸着に伴う高抵抗の空乏層幅の減少に基づくトンネル効果や、またはガス吸着に伴いキャリアの移動サイトとなる準位が形成される等により、Al と H_2Pc 界面における障壁の影響が小さくなったことに起因するものと考えられる。すなわち、ガス吸着後は空乏層の寄与が小さくなるのでバルク制限であるプールフレンケル効果が観察されたと推察される。さらに、 NO_2 ガス吸着に伴い発生した正孔による抵抗率の低下などにより、電導電流および EL 強度が増大するものと考えている。また、真空中においてショットキー伝導に近くなったのは、空乏層の部分に電界が集中することによってプールフレンケル伝導を示す H_2Pc の中性領域にかかる電界が小さくなり、見かけ上傾きが小さくなったためではないかと推察される。ただし、本素子においては他の伝導機構が複合している可能性も考えられるため、今後さらに検討が必要である。なお、図 8 において NO_2 ガスにより発生した開放端電圧は、時間と共に大きく減衰している。これは、 NO_2 ガス吸着が飽和し始め、正孔の発生が減少することと、ITO 電極に蓄積した電荷が測定回路を通して消失すること等に基づくものと考えられる。図 9 の NO_2 ガス吸着による短絡電流の減衰も、同様に吸着の飽和によると思われる。しかし、負に帯電した吸着 NO_2 ガスは素子中にとどまる

ため、ここに述べたような空乏層や電流電圧特性の変化を引き起こしているものとする。

また、図 8 のようにガス吸着時に発光効率が向上する理由については前述したようにまだ明らかではないが、ガス吸着により Al 電極からの電子注入量が増大する、発光プロセスになんらかの変化が生じるなどのことが考えられる。

図 11 ガス吸着によるエネルギー帯図のモデル

Fig.11. A model of the energy band due to NO_2 gas adsorption.

4. まとめ

無金属フタロシアニン (H_2Pc) を発光層とする有機電界発光素子を作製し、 NO_2 ガス吸着に伴う電気特性、発光特性の変化について調べた。 NO_2 ガスの吸着と脱離により電導電流と EL 強度は増減し、可逆性が見られた。これは、吸着した NO_2 ガスが H_2Pc から電子を奪って負イオン化し空乏層幅を変えることや、ガス吸着により生じる準位の寄与などにより、 H_2Pc と Al 界面の影響が小さくなること、またガス吸着によって発生する正孔による抵抗率の低下等のため、電流が流れやすくなることが原因と考えられた。さらに、ガス吸着による開放端電圧や短絡電流の発生も観測された。これは、 H_2Pc と Al 界面の空乏層付近で発生した正孔が内蔵電界に沿って ITO 電極側へ移動することに基づくものと推察された。

本研究の結果は、有機 EL 素子の発光特性の制御や、センシングデバイスなどの構築に役立つものと考えられる。
(平成 12 年 9 月 27 日受付、平成 13 年 3 月 5 日再受付)

本研究の一部は、文部省科研費の補助による。

文献

- (1) 白井・小林:「フタロシアニン—化学と機能—」アイピーシー, 1997
- (2) T.Wakamatsu, K.Saito, Y.Sakakibara, H.Yokoyama: "Enhanced Photocurrent in Organic Photoelectric Cells Based on Surface Plasmon Excitations", Jpn.J.Appl.Phys. 34, L1467 (1995)
- (3) A.Grund, A.Kaltbeitzel, A.Mathy, R.Schwarz, C.Bubeck, P.Vermehren and M.Hanack: "Resonant nonlinear Optical Properties of Spin-Cast Films of Soluble Oligomeric Bridged (Phthalocyanine) ruthenium (II) complexes", J.Phys.Chem., 96, 7450 (1992)
- (4) C.W.Tang: Appl.Phys.Lett., 48 (1986) 183
- (5) M.M. Nicholson and F.A. Pizzarello: "Charge Transport in Oxidation Product of Lutetium Diphthalocyanine", J. Electrochem. soc. 126, 1490 (1979)
- (6) S.Baker, G.G. Roberts, M.C.Petty: "Phthalocyanine Langmuir Blodgett-film gas detector" IEEE proceedings, 130, 260 (1983)
- (7) M.J.Cook: "Langmuir-Blodgett films of Phthalocyanine", Int.J.electronics 76, 5, 727 (1994)
- (8) S.A.VanSlyke, C.H.Chen and C.W.Tang: Electroluminescence device with organic luminescent medium, U.S.Patent, 4, 720, 432 (1988)
- (9) S.A.VanSlyke, C.H.Chen and C.W.Tang: "Electroluminescence devices with improved stability", Appl. Phys. Lett., 69, 2160 (1996)
- (10) A.Fujii, M.Yoshida, Y.Ohmori, K.Yoshino: "Two-Band Electroluminescent Emission in Organic Electroluminescent Diode with Phthalocyanine Film", Jpn.J.Appl.Phys., 35, L37 (1996)
- (11) Fu-Ren fan and L. R. Faulkner: "Photovoltaic effects of metal-free and zinc phthalocyanines. I. dark electrical properties of rectifying cells", J. Chem. Phys. 69(7), 1, 3334 (1978)
- (12) R.O.Loutfy and J.H.Sharp: "Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanine. I. Al/H₂Pc Schottky barrier solar cells", J.Chem.Phys., 71(3), 1211 (1979)
- (13) S.Okuyama, Y.Ito, T.Sugawara, K.Okuyama, and K.Matsushita: Appl.Phys.Lett., 71, 2877 (1997)
- (14) S. Takeda: "Time dependence of current of plasma polymerized polystyrene thin film upon exposure to NO₂ gas", Thin solid Films, 281-282, 539 (1996)
- (15) E.Suzuki and Y.Hoshi: Journal of the Magnetics Society of Japan, Vol.21, Supplement, No.S2, 43 (1997)

新保 一成

(正員) 1967年6月17日生。1995年3月新潟大学大学院自然科学研究科博士課程修了。同年4月同大学大学院助手, 1997年4月同大学工学部講師, 1998年2月同大学工学部助教授, 現在に至る。工学博士。機能性有機薄膜の研究に従事。応用物理学会, 日本液晶学会会員。

皆川 正寛

(非会員) 1974年12月29日生。1998年3月新潟大学工学部電気電子工学科卒業。2000年3月新潟大学大学院自然科学研究科博士前期課程生産システム専攻修了。同年4月沖データ(株)入社。現在, 日本精機(株)勤務。

高坂 秀明

(非会員) 1976年7月9日生。2000年3月新潟大学工学部電気電子工学科卒業。同年4月新潟ダイヤモンド電機(株)入社。現在に至る。

加藤 景三

(正員) 1959年5月21日生。1987年3月東京工業大学大学院理工学研究科博士課程電気・電子工学専攻修了。同年4月新潟大学工学部助手。現在, 同大学院自然科学研究科助教授。工学博士。電気電子材料, 機能性薄膜, 有機エレクトロニクスに関する研究に従事。応用物理学会, 電子情報通信学会, レーザー学会会員。

金子 双男

(正員) 1950年4月1日生。1974年3月新潟大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月東京工業大学助手。1981年4月新潟大学工学部助教授, 1992年4月同教授, 現在に至る。この間, 1986年3月~1987年1月MIT客員研究員。工学博士。電気電子材料, 有機薄膜の研究に従事。電子情報通信学会, 応用物理学会, 日本液晶学会会員。