有機薄膜マルチ構造の真空作製と発光ダイナミクス

藤田 静雄^{*1,2}・藤田 茂夫^{*2}

(受理2001年7月11日, 掲載決定2001年9月6日)

Vacuum Deposition and Luminescence Dynamics of Organic Thin Film Multi-Structures

Shizuo FUJITA^{*1,2} and Shigeo FUJITA^{*2}

^{*1}International Innovation Center, Kyoto University, Kyoto 606-8501

^{*2}Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501

(Received July 11, 2001, Accepted September 6, 2001)

1. はじめに

有機薄膜の高い発光機能は、有機エレクトロルミネセンス (EL) デバイスへの応用に実を結んでいる。今後、発光の高効率化、レーザの実現、白色光源としての応用など幅広い展開が期待されるが、そのためにデバイス構造の観点からすれば、半導体光デバイスの基本構造であるようなダブルヘテロ構造、多層構造といった概念を取り入れてゆくことが不可欠であると考えられる¹⁻³⁾。しかしながら、半導体では多層構造におけるキャリアダイナミクスが価電子帯端と導電帯端の関係によって理解されている一方、有機薄膜においてはそのガイドラインが不明である。一般的には、薄膜を構成する有機材料の最高被占軌道 (HOMO; highest occupied molecular orbital) 準位および最低空軌道 (LUMO; lowest unoccupied molecular orbital) 準位をそれぞれ半導体の価電子帯端、導電帯端エネルギーと等価であるという仮定をおき、有機薄膜デバイスの動作が解析されている。しかしながら、実験的にその妥当性が十分に議論されているとはいえない。本稿では、有機薄膜における分散構造⁴⁾および多層構造^{5,6)} (あわせてマルチ構造と呼ぶことにする)

に対し、発光ダイナミクスを HOMO, LUMO 準位のエネルギーに関連付けて論じ、有機薄膜のマルチ構造におけるデバイス設計の指針を与え将来の応用分野に寄与することを目的とする。

2. 有機薄膜の作製方法と光物性評価法

実験には、有機 EL 用材料としての発光機能が高い材料を用い、研究結果が有機 EL デバイスへの波及効果を持つことを意図した。実際に用いた材料は、アルミニウムキノリノール錯体 (Alq; tris(8-hydroxyquinoline) aluminum), オキサジアゾール誘導体 (t-BuPBD, 以下単に PBD と記す; (2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), シクロペンタジエン誘導体 (PPCP; 1,2,3,4,5-pentaphenyl-1,3-cyclopentadiene), およびジアミン誘導体 (TPD; N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine) である。成膜は 10^{-4} Pa 以下の真空中においてクヌードセルを蒸着源とした分子線蒸着法によって行った。成膜速度は水晶振動子式膜厚計でモニタし、セルの温度により制御して、単層膜の成膜の際にはおおむね $1 \text{ \AA/sec}$ とした。この時の各セルの温度は、Alq: 約 270°C , TPD: 約 190°C , PPCP: 約 180°C , PBD: 約 180°C であった。用いた基板は ITO 付ガラス基板である。

多層構造の作製にあたり、表面平坦性に優れた薄膜を得ることが不可欠である。一般に ITO 表面にはグレイ

^{*1} 京都大学国際融合創造センター (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

^{*2} 京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

図1 ITO上に成膜したTPD表面の原子間力顕微鏡像。

ソの形成による10 nm程度の凹凸が存在する⁷⁾。図1にこの上にTPDを成膜した際の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を示す。AFM 探針が薄膜表面に損傷を及ぼさないよう、測定は非接触モード (NC モード) で行った。TPDの膜厚が増加するにつれて表面の平坦化が進み、膜厚50 nmでは表面のうねりは大きなものとなって、凹凸は2 nm程度となる。この上に他の有機薄膜を成膜しても、界面でのぬれが悪くなることはなく、平坦性は損なわれない。したがって、膜厚5 nm程度の多層構造を作製することが可能であると思われる。実際、X線回折測定において、膜厚5 nmの薄膜を含む多層構造の形成がサテライトピークとして観測された⁶⁾。

有機薄膜のHOMOおよびLUMO準位のエネルギーは、以下の方法によって決定した。まずHOMO準位を紫外光分光法 (UPS) により価電子の結合エネルギーを求める手法により求めた。ここで、UPSスペクトルの

エネルギー軸には、装置トータルの仕事関数が含まれるため、結合エネルギーの値は既知の試料と比較することにより決定する必要がある。そこで、HOMO準位が5.6~5.7 eVと多くの論文で報告されている^{8,9)} Alqを参照試料とした。さらに、試料の光吸収特性を調べ、その吸収端をHOMO-LUMO間隙のエネルギー値とした。これは励起ホトルミネセンス (PL) の長波長端としても定義できるが、吸収端と大きな違いはなかった。このようにして求めたHOMOおよびLUMO準位のエネルギーを図2に示す。

光物性評価は、He-Cd レーザを励起光としたPL^{*3)}、分光されたハロゲンランプを光源とした励起PLおよび光吸収測定、および時間分解PLによって行った。時間

*3 時間分解PLも行っているため、本稿において単にPLと記した場合には、時間積分スペクトルを意味するものとする。

図2 実験に用いた有機材料のHOMOおよびLUMO準位のエネルギー。各材料の分子構造も併せて示す。

分解PL測定では、モードロックチタンサファイアレーザを用いた光パラメトリック増幅器 (OPA) により得られた波長320 nm, パルス幅150 fsのパルスレーザ光を光源とし、ストリークカメラでPLの検出を行った。測定は室温で行った。

一般に有機薄膜は大気中において特性が安定しているとは言い難い。そこで今回の実験にあたり、測定時以外には試料を真空中に保ち、また各種測定もできる限り弱励起 (PL測定等の場合) で短時間に行うよう留意した。また、電気測定のための電極は、試料作製後真空を破ることなく連続して形成した。

3. 有機薄膜の発光モデル

有機薄膜からの発光は、薄膜を構成する分子が励起状

態から緩和する際にエネルギーを光の形で放出することで生じ、式で記せば

$$A^* \rightarrow A + h\nu \quad (1)$$

と表すことができる。ここにAは分子を、*は励起状態を示す。しかし、有機ELデバイスが実現されるに至り、有機薄膜中のキャリア移動と発光を結びつけるために、HOMO準位に正孔が、LUMO準位に電子が注入されてそれらが再結合することで発光するというモデルが用いられるようになった。しかしながら、実際に個々の分子にこのような注入が生じているのかは不明であるし、発光のエネルギーはHOMO-LUMO間隙よりは一般に相当低エネルギーにある**。

このような分子の励起とキャリア輸送のギャップを埋めるための明確なモデルはない。そこで本稿では、発光現象をできる限り「分子の励起状態からの緩和による」と記す立場で論を進める。ただし、ELデバイスではこの立場に限界があるため、「電子と正孔の再結合」という語を用いることにする。

4. 有機薄膜マルチ構造の光物性

4.1 Alq:PBD分散構造の作製と光物性

図2によれば、もしHOMOおよびLUMO準位が半導体の価電子帯、導電帯と等価に考え得るならば、Alq/PBDはタイプI型、Alq/PPCPおよびAlq/TPDはタイプII型の構造であるということができる。タイプI、タイプIIという用語は、半導体ヘテロ構造のエネルギー不連続の様子を示すのに用いられた語であるが、有機薄膜の多層構造において、HOMO, LUMO準位が半導体の価電子帯、導電帯のタイプI、タイプIIの不連続性と同じ関係を持つ場合について、便宜上タイプI、タイプIIという用語を用いることにする。

半導体においては、タイプI型の構造では禁制帯幅の小さい方の材料にキャリアが蓄積されてそこからの発光を生じる。Alq/PBD構造はHOMO, LUMO準位のエネルギーに関して便宜上タイプI型という用語を用いたが、光物性的に半導体のタイプI型の構造と類似した現象が観測されるだろうか。

このような観点から、AlqとPBDの共蒸着により、PBD中にAlqを分散させた構造を作製した。有機薄膜多層構造におけるタイプI型という性質が半導体多層構

** HOMO, LUMO準位を求める際に光吸収や励起PLスペクトルを用いたことから理解できるように、HOMO-LUMO間隙は基底状態から第一励起状態に至るのに必要なエネルギーに等しいと考えられる。分子が第一励起状態に励起されると、分子の構造が緩和して低いエネルギー状態に移りそこで基底状態に戻る。そのため、発光のエネルギーは吸収光のエネルギー、すなわちHOMO-LUMOエネルギー間隙より低い。

図3 Alq : PBD 共蒸着膜における室温 PL スペクトル. PBD の割合をパラメータとする.

図4 Alq : PBD 共蒸着膜における励起 PL スペクトル.

造のタイプ I 型と等価な特性を持つのであれば、例えば PL 測定を行ったとき、PBD と Alq の両方が励起された後、PBD から Alq にエネルギー移動が生じ、Alq からの発光が主に観察できるものと考えられる。共蒸着による成膜では、水晶振動子式膜厚計で分子線強度をモニタして各セル温度を制御し、Alq の割合を1.5%~20%に変化させた。

Alq、PBD 単層膜の PL を測定すると、それぞれの発光ピークは525 nm および400 nm にある。一方、共蒸着膜では図3に示すように、すべての組成において500 nm 付近にピークを持つ発光が大きく現れた。これは Alq からの発光であると思われるが、単層膜に比べて短波長シフトしている。無機半導体の場合には、このような短波長シフトは量子効果として説明されるが、分子性の有機薄膜では、波動関数が個々の分子の性質を強く反映しているため、無機半導体で見られるような量子効果が発現することは考えにくい。この短波長シフトの理由は現在不明だが、Alq 分子が分散されることで分子間の相互作用が弱くなったことと関係しているのではないかとと思われる。

この500 nm の発光に対し、励起波長を変化させた時の PL 強度変化、すなわち励起 PL スペクトルを図4に示す。このスペクトルは、PBD の光吸収スペクトルにはほぼ一致している（ただし Alq の割合が20%の試料のみ、Alq による吸収が380 nm 付近に現れる）。したがって、PL 測定において、励起光は PBD に吸収され、Alq で発光を生じているといえる。Alq の割合がわずか1.5

図5 Alq (5 nm) / PBD (20 nm) 多層構造試料の PL スペクトル.

%でもこのような過程で発光が生じることは、PBD から Alq へのエネルギー移動が相当効率良いものであることを意味している。

4.2 Alq/PBD 多層構造の作製と光物性

Alq 膜厚を 5 nm 一定とし、PBD 膜厚を10~30 nm の間で変化させた Alq/PBD 多層構造を作製した。また周期は基本的に20とした。図5に Alq (5 nm) / PBD (20 nm) 試料の PL スペクトルを示す。Alq からの発光が510 nm にピークを持って現れ、Alq : PBD 分散構造ほどではないが単層膜のピーク525 nm に比べて短波長シフトが見られる。他方 PBD からの発光は観察されない。

図6は時間分解 PL によって得られた Alq および PBD からの発光ピーク強度の時間変化である。この図

図6 Alq/PBD 多層構造試料に対して、Alq および PBD からの発光ピーク強度の時間変化。

には、PBD 単層膜における発光ピーク強度の時間変化も示してある。励起光照射の直後には PBD からの発光

が見られるが、0.1 ns 以内に直ちに減衰し、Alq からの発光が主となって発光が継続する。ここで PBD からの発光減衰時定数は 9 ps であり、PBD 単層膜におけるそれ (1.7 ns) に比べきわめて小さい値である。他方 Alq からの発光減衰時定数は 17 ns 程度で、単層膜の場合 (13 ns) と比べ同等かやや長くなったといえる。以上の結果、PBD の励起状態は ps オーダーで速やかに Alq に緩和し、Alq からの発光が主となることが分かった。

4.3 多層構造の光物性とエネルギーダイアグラム

以上の結果、タイプ I 型のエネルギーダイアグラムを持つ Alq/PBD 多層構造では、発光は HOMO-LUMO エネルギー間隙の小さい Alq から生じるといえる。タイプ I 型の半導体多層構造と類似した現象が見られた。そこで、今度は、タイプ II 型のエネルギーダイアグラムを持つ場合にはどのようなになるかを、タイプ I 型における結果と比較しながら調べることにした。タイプ II 型の多層構造としては、Alq/PPCP および Alq/TPD を対象とした。

いずれも Alq の膜厚を 5 nm 一定に保った構造を作製した。図 7 に各試料の PL スペクトルを示す。タイプ I 型の Alq/PBD の場合、PBD の膜厚が 50 nm 以下において Alq からの発光が主である。タイプ II 型の Alq/PPCP では、PPCP の膜厚が 10 nm 以下では Alq からの発光が主で、基本的には HOMO-LUMO 間隙の大きい PPCP

図7 タイプ I 型の Alq/PBD, タイプ II 型の Alq/PPCP および Alq/TPD 多層構造の PL スペクトル。

表 1

		Alq [nm]/ PBD [nm]	PBD τ [ps]	Alq τ [ns]	τ_{trans} [ps]
Multilayer	Alq/PBD	5/10	$\tau_{\text{ML}} = 6$	15.2	6
		5/15	7	16.7	7
		5/20	9	16.7	9
		5/30	64	16.5	67
Single layer	Alq			12.8	
	PBD		$\tau_{\text{SL}} = 1700$		
		Alq [nm]/ PPCP [nm]	PPCP τ [ps]	Alq τ [ns]	τ_{trans} [ps]
Multilayer	Alq/PPCP	5/5	$\tau_{\text{ML}} = 32$	12.2	36
		5/10	109	10.6	165
		5/20	283	12.1	2290
Single layer	Alq			12.8	
	PPCP		$\tau_{\text{SL}} = 323$		
		Alq [nm]/ TPD [nm]	TPD τ [ps]	Alq τ [ns]	τ_{trans} [ps]
Multilayer	Alq/TPD	5/5	$\tau_{\text{ML}} = 10$	14.9	10
		5/10	25	13.6	26
		5/20	189	12.1	300
Single layer	Alq			12.8	
	TPD		$\tau_{\text{SL}} = 510$		

からそれが小さい Alq への励起状態の移動が起きることがわかる。しかし、PPCP の膜厚が 20 nm 以上になると、PPCP からの発光が大きくなり、PPCP の励起状態はそのまま PPCP 内で緩和して発光を生じると言える。同じタイプ II 型の Alq/TPD でも傾向は同様で、この場合には TPD の膜厚が 10 nm 以上において TPD からの発光が顕著に見られる。このように、タイプ II では、タイプ I で見られたような Alq への速いエネルギー移動は見られない。

このことをさらに詳細に調べるため、時間分解 PL 測定を行った。各構造における構成層からの発光減衰時定数を表 1 にまとめる。いずれの構造においても、HOMO-LUMO 間隙の小さい Alq の発光についての減衰時定数は単層膜と大差ない。他方、HOMO-LUMO 間隙の大きい PBD、PPCP、TPD の発光に関しては、単層膜における発光減衰時定数に比べ明らかに小さい。これは、Alq へのエネルギー移動があるためで、多層膜における時定数を τ_{ML} 、単層膜における時定数を τ_{SL} 、エネルギー移動の時定数を τ_{trans} とすると、

$$\frac{1}{\tau_{\text{ML}}} = \frac{1}{\tau_{\text{SL}}} + \frac{1}{\tau_{\text{trans}}} \quad (2)$$

の関係がある。ここから τ_{trans} を求め、表 1 の中に示した。この結果、タイプ I 型の Alq/PBD 構造では、すべての試料において $\tau_{\text{SL}} \gg \tau_{\text{trans}}$ の関係があり、PBD の励起状態は速やかに Alq に移動して Alq からの発光が生じるが、タイプ II 型の Alq/PPCP および Alq/TPD 構造では、PPCP および TPD 膜厚が 10~20 nm になると τ_{SL} と τ_{trans} は同じオーダーまたは $\tau_{\text{SL}} < \tau_{\text{trans}}$ となり、PPCP および TPD の励起状態が Alq に移行することは困難で、自らの中で緩和して発光を生じることが理解できる。

さて、多層構造のタイプが異なることによって生じる現象をさらに示すため、多層構造各層の膜厚が 6 nm/6 nm または 20 nm/20 nm であるタイプ I 型の Alq/PBD、タイプ II 型の Alq/PPCP または Alq/TPD について、電圧（電界）を印加して PL 測定を行った。これらの試料は、いずれも Alq からの発光が主であるため、光励起によって生じた励起子は Alq に存在しているといえる。この時、タイプ I 型の Alq/PBD では、電界の増加

図8 電界印加 PL 測定結果を説明するための図. 図中 A は HOMO-LUMO 間隙の小さい材料 (Alq), B は大きい材料 (PBD, PPCP, TPD) を示す.

に伴う PL 強度の変化はほとんどなく、他方、タイプ II 型の Alq/PPCP および Alq/TPD では、電界の増加につれて PL 強度が減少するという現象が見られた。この現象は、図 8 のようなモデルを用いて理解できる。タイプ I 型では、光励起によって生じた励起子が Alq (図で A と記した層) に閉じ込められている。電界が印加された場合、非常に強い電界でない限り励起子は電界によって解離されることなく Alq に閉じ込められたままであり、よって PL 強度が変化しないと考えられる。他方、タイプ II 型では、励起子が Alq に閉じ込められているわけではない。したがって、電界によって解離が顕著となり、モデル的には正孔が PPCP または TPD (図で B と記した層)、電子が Alq に分離してしまい、Alq からの PL 強度が減少するものと解釈できる。逆に言えば、電界を印加して行った PL 測定の結果は、タイプ I, II というエネルギー構造の違いによって説明することが可能である。

以上、有機薄膜多層構造において、HOMO, LUMO 準位のエネルギーに関してタイプ I 型とタイプ II 型と分類した場合にそれぞれで見られる光物性は、半導体多層構造におけるタイプ I 型とタイプ II 型の違いとおおむね同様の現象として理解できる。すなわち、有機薄膜における HOMO, LUMO エネルギー準位は、半導体の価電子帯端、導電帯端と同様に考えて光物性への寄与が議論できると言える。ただ、タイプ II 型において、半導体では電子と正孔が異なる層に移動し、それらが界面で再結

図9 多層構造を発光層に持つ有機 EL デバイスの構造.

合するために構成層の禁制帯幅よりも低エネルギーでの発光が見られる。今回の実験ではそのような現象が見られず、タイプ II 型試料における PL スペクトルは、構成層単層の PL スペクトルの重なりで記述できた。これは、有機薄膜では分子間の相互作用が弱く、発光は構成分子に局在して生じること、言い換えれば構成分子が励起状態から緩和することによって生じるためであると理解できる。

4.4 EL デバイス

有機 EL デバイスでは、発光層に注入された電子と正孔が励起子を形成して再結合することで発光が生じるというモデルが立てられている。このモデルによれば、半導体発光デバイスと同様、多層構造に電子と正孔を閉じこめ、再結合確率を高くすることで発光の高効率化を図りうることが期待される。ただし、有機薄膜の場合には、高い密度での閉じ込めにより発光効率が低下するという、いわゆる濃度消光が生じることも考えられる。そこで、一般的な Alq/TPD 二層構造の EL デバイスにおいて、電子輸送性発光層である Alq をタイプ I 型の Alq/PBD 多層構造またはタイプ II 型の Alq/PPCP 多層構造に置き換えた図 9 の構造を持つ EL デバイスを作製し、発光特性を調べた。

図 10 は注入電流に対する発光効率の変化を示したものである。実験に用いた測定系が全光束の測定に対応していないので、効率は相対比較で示した。一般的な二層構造の EL デバイスに比べ、発光層としてタイプ I 型の Alq/PBD 多層構造を用いると効率の向上が見られ、逆にタイプ II 型の Alq/PPCP を用いると効率が低下することがわかる。ここで、Alq/PBD 多層構造において、各層の厚さがいずれも 5 nm の時に効率が最も良くなっている。発光層に電子と正孔が異なる方向から注入された際、両者が最も効果的に出会い、再結合するという概念で構造の最適化を図ることが必要である。例えば、非

図10 有機 EL デバイスにおける注入電流と発光効率の関係。

常に強い閉じこめ効果のある多層構造では、陰極から注入された電子が陰極近辺に局在し、正孔輸送層 TPD から注入された電子は界面近傍に局在することになり、再結合確率は小さくなることが予想される。このことから、5 nm/5 nm の構造において最も効果的に再結合が生じたものと考えられるが、今後このようなキャリアのバランスを考慮した設計手法を確立してゆくことで、有機 EL デバイスの動作の理解と特性向上につながってゆくことが期待される。

なお、Alq/PBD 分散構造を発光層に用いた場合でも、EL デバイスの効率が数倍程度増加した。Alq が均一に分散しているのか、クラスターを形成した形で分散しているのかは不明であるが、このような分散構造では発光中心間の相互作用が小さいために濃度消光が起こりにくい可能性があり、また複数種類の発光中心を分散させて多色または白色発光も期待されよう。

5. ま と め

本稿では、有機薄膜の HOMO および LUMO 準位をそれぞれ半導体の価電子帯、導電帯に対応させることにより、半導体多層構造におけるタイプ I、タイプ II の概

念をほぼ等価に有機薄膜マルチ構造に対して用いることが出来ることを実験的に示した。界面でのキャリア注入等、半導体のバンド構造と等価に考えてよいといった問題は未だあるが、少なくとも発光デバイスに関して有機薄膜マルチ構造を用いることにより発光効率の向上が期待される。したがって、HOMO、LUMO 準位をもとにした構造設計により、高機能・新機能デバイスの発現につながりうるであろうと期待される。

他方、成膜技術の観点で見ると、nm レベルでの界面・膜厚の制御、分散膜にあっては組成の制御が必要である。原料セルの温度は 200°C 以下で正確に制御する必要があり、成長中その場での表面観察や nm レベルでの成膜速度の測定など、半導体の分子線エビタキシ (MBE) 技術の延長にはない有機薄膜特有の技術が求められるであろう。特に MBE における反射電子線回折 (RHEED) とその振動による膜厚制御という、半導体において成長膜の特性と構造制御にとって不可欠な技術が、非晶質で分子間結合の弱い有機薄膜の成膜には用いることが困難である。RHEED に代わるようなその場観察技術や、成長機構の解明による単分子層レベルでの成膜・膜厚制御技術の確立が求められるとともに、非晶質である有機薄膜の配向を単分子層レベルで制御してゆくような成膜技術を開拓してゆく必要があると思われる。

【文 献】

- 1) A. Fujii, M. Yoshida, Y. Ohmori and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) L621.
- 2) N. Tada, S. Tatsuhara, A. Fujii, Y. Ohmori and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) L421.
- 3) T. Mori, K. Obata, K. Miyauchi, T. Mizutani and Y. Kawakami: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 7239.
- 4) M. Asano, T. Nakazawa, K. Ueda, Sz. Fujita and Sg. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) 6233.
- 5) T. Nakazawa, M. Asano, Sz. Fujita and Sg. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) L206.
- 6) Sz. Fujita, T. Nakazawa, M. Asano and Sg. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 5301.
- 7) Sz. Fujita, T. Sakamoto, K. Ueda, K. Ohta and Sg. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 350.
- 8) K. Sugiyama, D. Yoshimura, T. Miyamae, H. Ishii, Y. Ouchi and K. Seki: J. Appl. Phys., 83 (1998) 4928.
- 9) T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito and Y. Taga: Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 2763.