The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	有機超格子構造とEL素子
Author(s)	大森, 裕; 藤井, 彰彦; 吉田, 正義 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 1996, 93, p. 6-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5729
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

有機超格子構造とＥＬ素子

工学部　大森　裕、藤井彰彦、吉田正義、吉野勝美（吹田7758）
E-mail: ohmori @ ele.eng.osaka-u.ac.jp,

１．はじめに

近年、有機物を用いた電界発光素子（ＥＬ素子）[1-6]の研究は盛んに行われ、発光素子に用いられる有機物質も多岐に亘っている。有機ＥＬ素子は、無機半導体を用いた発光ダイオード（LED）では発光効率の悪い青色の発光も容易にし、フルカラーの薄膜ディスプレーへの応用も期待される。また、導電性高分子を用いた発光素子についても青色から赤色まで作製がされている[3,4]。色素分子を用いた発光素子のなかで高輝度の得られる色素の一つにKodak社のTang等[1]の開発した色素分子Alq_3（8-hydroxquinoline aluminum）が挙げられ、正孔輸送層とのヘテロ構造により高輝度のEL素子が得られている。発光効率の良い色素の開発と薄膜作製技術の進歩により乾電池レベルで駆動する有機EL素子の研究開発が行われている。

一方、無機半導体では原子層レベルで薄膜形成可能な結晶成長技術が開発され量子効果を用いたHEMT（高移動度電界効果トランジスター）、MQW（多重量子井戸）レザーなど優れた特性を持つ素子が実用化している。有機超格子構造[5-10]の研究も近年活発になり、量子サイズ効果の検証が行われている。

ここでは電子輸送性色素Alq_3と正孔輸送性色素TPD(N,N'-diphenyl-N, N'-(3-methyl phenyl)-1,1'-bip henyl-4,4'-diamine)を用いた超格子構造のEL素子特性を中心に述べる。

２．有機超格子構造の作製

本研究で超格子構造作製に用いた色素分子（Alq_3,TPD）の分子構造とEL素子構造の模式図を図１に示す。KnudsenセルにそれぞれAlq_3、TPDを満たし所定の蒸着速度になるように加熱し、機械的なシャッターを交互に開閉する事により有機分子線蒸着法（organic molecular beam deposition: OMBD）により超格子構造を作製した。蒸着時の真空度は10^{-4}Pa以下、TPDの蒸着温度は125-145℃、Alq_3は160-185℃とした。成長時の膜厚及び成長速度は水晶振動子を用いた膜厚計でモニターした。電界発光素子作製は最後に負側の電極としてMgとInを10^{-4}Pa以下の真空中で共蒸着した。発光面積は2×2㎟で、ITOを正にバイアスしたとき順バイアスとなる。

超格子構造が所望の構造になっている事は低角Ｘ線回折により確認した。本実験に用いた分子は結晶構造を持たないため、それぞれの物質が単独のバルクの状態ではＸ線回折は現れないが、超格子構造にすることにより層構造による回折が低角に現れる。

３．Alq_3/TPD超格子構造のフォトルミネッセンス

Alq_3/TPD超格子構造の室温で測定したフォトルミネッセンス（PL）パターンを図２に示す。励起波

長は分光した300nmを用いTPD、Alq_3ともに励起される。400nm付近の発光はTPDからの発光で、520nm付近の発光はAlq_3からの発光に対応する。しかし、同一条件で励起しているにもかかわらず超格子構造のそれぞれの膜厚が薄い短周期構造では、TPDからの発光が減少し、Alq_3からの発光が増加する。このことはTPDで生成された励起子がAlq_3にエネルギー移動し、閉じ込め効果の大きなAlq_3層から発光することで説明される。特にAlq_3からの発光ピーク波長は膜厚が薄くなるに従い、短波長側にシフトする量子サイズ効果が観測される[6]。

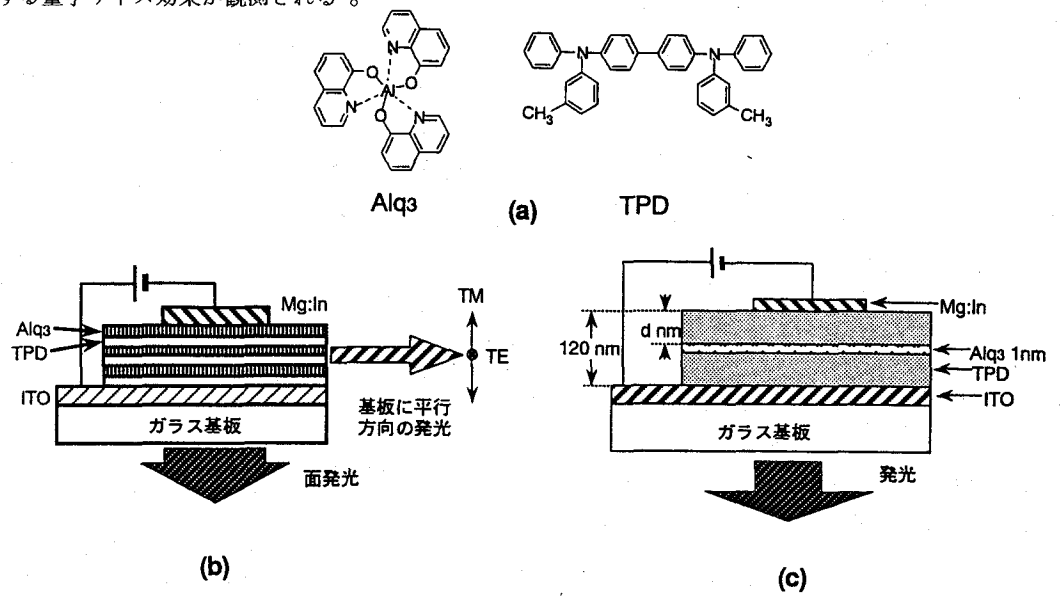

図１　Alq_3、TPDの分子構造及びＥＬ素子構造の模式図。

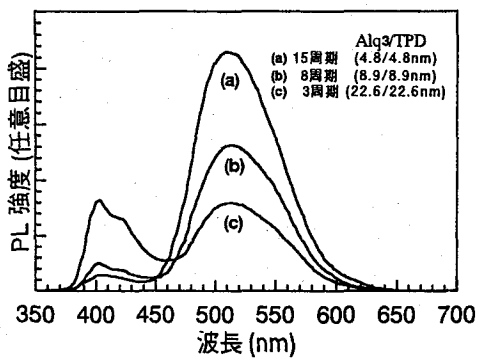

図２　Alq_3/TPD超格子構造のＰＬスペクトル。

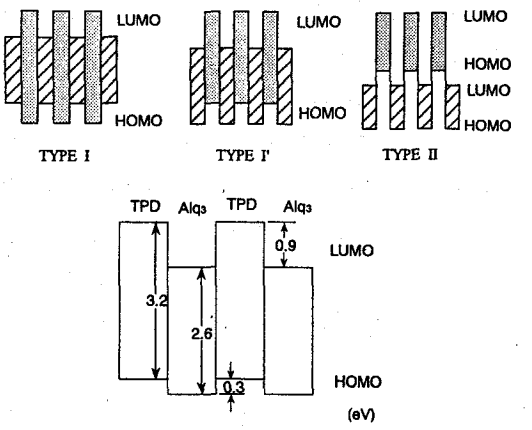

図３　Alq_3/TPD超格子構造のエネルギーバンド構造の模式図。

図３にエネルギーバンド構造の異なる２層を積層して得られる超格子構造のエネルギーバンドダイアグラム[11]を示す。Alq_3/TPD超格子構造はタイプ(I)'に属する。従ってAlq_3のLUMOのエネルギー準位がTPDのエネルギー障壁により量子化されているものと考えるとAlq_3の膜厚が薄くなるに従いAlq_3層

に閉じ込められた電子のエネルギー準位が量子サイズ効果により高エネルギー側にシフトする事が理解できる。Warnier励起子的な量子サイズ効果とFrenkel励起子的な考察が検討されている[12]。TPDのHOMO準位は同様にAlq^3のエネルギー障壁により量子化されるものと考えられるが、PLの観測結果からは膜厚の変化によりピーク位置の変化は観測されない。

4．Alq_3/TPD超格子構造のEL発光

EL素子の電流－電圧特性は1周期のヘテロ構造も超格子構造も共に強い整流性を示し、負バイアス時のリーク電流は少ない。正バイアスしたとき12V程度の印加電圧により発光が観測される。図4の挿入図に示す様に室温において520nm付近にピークをもつAlq_3層からのEL発光が観測される。図4には超格子構造（Alq_3/TPD＝7.8nm/7.8nm、10周期）のELスペクトルを示すが、1周期構造のヘテロ構造素子からも同様のスペクトルが得られる。PLではTPD層からの発光も観測されるが、ELはTPD層からの発光は測定されない。これは、PLではAlq_3層、TPD層の両層で励起子が形成がされるのに対し、ELでは電極から注入された電子、正孔がヘテロ界面を通過するため、特にAlq_3層に閉じこめられた励起子による発光のみ観測されるものと考えられる。Alq_3層からのEL発光を種々の超格子構造を持つ発光ダイオードを比較をすると、図4に示す様に膜厚が薄くなるに従いスペクトルの半値幅が狭くなりさらにピーク波長は短波長側にシフトする。図4はヘテロ構造素子からのシフト量を示す。発光のピーク波長はヘテロ構造素子（Alq_3/TPD＝53.6nm/53.6nm 1周期）は530nm、超格子構造素子（Alq_3/TPD＝7.8nm/7.8nm、10周期）は520nm、半値幅はヘテロ構造素子は113nm、超格子構造素子は87nmである。図5に示す様に電子に対する超格子の障壁は0.9eV、正孔に対する超格子の障壁は0.3eVである。従って電子はAlq_3層に強く閉じこめられるのに対し、正孔は比較的障壁が浅いために弱く閉じ込められる。超格子構造素子ではAlq_3層で強い閉じ込めにより高いエネルギー状態まで電子が詰まることになる。従って、状態密度が大きく、高エネルギー状態からの光学遷移が増しELスペクトルは短波長にシフトしさらに発光のスペクトルはシャープになる。

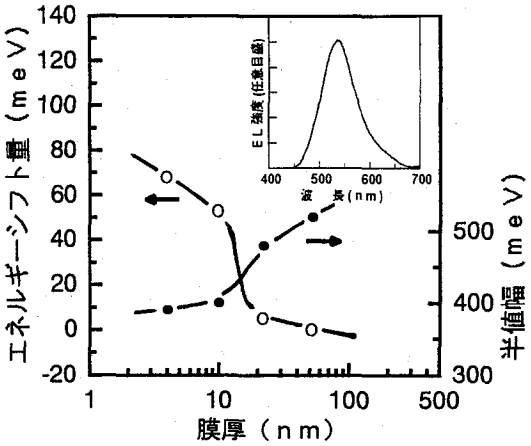

図4　超格子構造EL素子のスペクトルのピーク波長シフト量と半値幅の膜厚依存性。挿入図はELスペクトルの一例。

5．Alq_3/TPD単一量子井戸構造のEL発光

図1に層構造を示す、TPD中にAlq_3を挟んだ単一量子井戸構造のEL発光[13]はTPD中のAlq_3の位置、すなわちdに依存する。dが大きくなるに従い、520nm付近のAlq_3からの発光は急激に減少し、400nm付近のTPDからの発光のみ観測される。図5にd＝20nmのAlq_3/TPD単一量子井戸構造のEL発光スペクトルを示す。印加電圧の増加に従いAlq_3、TPDからの発光はともに増加するが、TPDからの発光はAlq_3

からの発光に比べ増加が大きい。この素子では印加電圧の増加に従い緑色から青の発光成分が増加し白色発光に近づく。即ち、印加電圧に伴い発光色可変のEL素子が実現されることになる。印加電圧の増加に伴い、TPDからの発光が増加することは、低い電圧ではエネルギー的に低い準位を占めるAlq_3に形成された励起子からの発光が支配的であるが、印加電圧の増加に伴い陰極から遠い位置にあるTPDにも励起子が形成されTPDからの発光が増加するものと考えられる。

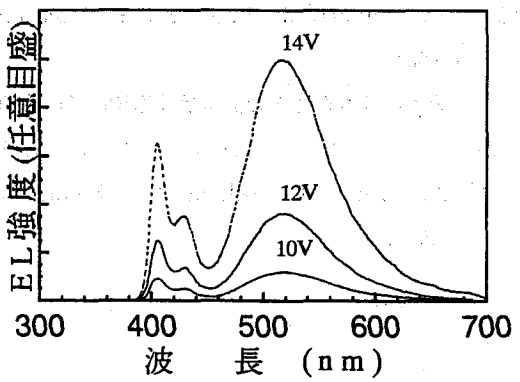

図5　Alq_3/TPD単一量子井戸構造のＥＬ発光スペクトル。

6．むすび

Alq_3/TPD超格子構造EL素子について、以上の結果をまとめると次の事が結論される。

1）Alq_3/TPD超格子構造EL素子は、膜厚が薄くなるに従い発光のピーク波長は短波長側にシフトし、さらに発光スペクトルの半値幅が減少する。このことはエネルギーバンドモデルを用いて説明される。

2）単一量子井戸構造の発光素子により印加電圧の増加に伴い発光色が可変の素子が実現される。このことは、電圧印加に伴う励起子形成過程の変化によって説明される。

参考文献

1) C. W. Tang and S. A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).

2) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L269 (1988).

3) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes: Nature 347, 539 (1990).

4) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1938 (1991).

5) F. F. So, S. R. Forrest, Y. Q. Shi and W. H. Steier: Appl. Phys. Lett. 56, 674 (1990).

6) Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima and K. Yoshino: Appl. Phys. Lett. 62, 3250 (1993).

7) 大森　裕、吉野勝美：有機量子井戸構造EL素子、応用物理、64, 246 (1995).

8) A. Fujii, C. Morishima, M. Yoshida, Y. Ohmori and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys., 33, L1236 (1994).

9) Y. Ohmori, C. Morishima, A. Fujii and K. Yoshino: IEICE Trans. Electron., E77-C, 666 (1994).

10) Y. Ohmori, A. Fujii, M. Yoshida and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys., 34, 3790 (1995).

11) 例えば日本物理学会編「半導体超格子の物理と応用」培風館 (1984).

12) A. A. Zakhidov and K. Yoshino: Synthetic Metals 64, 155 (1994).

13) A. Fujii, M. Yoshida, Y. Ohmori and K. Yoshino: Jpn. J. Appl. Phys., 34, L499 (1995).