

ポリシラン紫外・近紫外発光ダイオード

星野 聰*・古川 一暁**・江幡 啓介**・鈴木 博之***

多種多様な情報を多量にかつ高速に扱わなければならないマルチメディア情報通信において、光学材料およびそれを用いたデバイスはこれを支える重要な構成要素である。発光ダイオード (LED) をはじめとする全固体発光デバイスもそのうちのひとつであり、情報の伝達や表示などの目的に応じて、材料・デバイス構造・出力・発光波長など高性能化へ向けてのベクトルは多岐にわたっている。

こうした中、発光層に有機化合物や高分子の薄膜を利用する有機 LED が高性能な全固体発光デバイスとして新たに加わろうとしている¹⁾。有機 LED はこれまで、可視域で優れた発光特性を有することから、主としてディスプレイへの応用が念頭におかれて研究開発が進み、その性能が著しく進歩してきた。実用化もすでに始まっており、青や緑の発光を示す有機 LED を用いたカーステレオを店頭で見ることができる。筆者らは有機 LED の次なる発展の方向として紫外や近紫外発光を目標に材料探索、デバイス化の基礎研究を行ってきた²⁻⁴⁾。紫外や近紫外の LED は光情報記録機器の高密度記録および読み出し用の光源として実用化が待たれ、さらには紫外 LED を励起光源として RGB 蛍光体を励起し、フルカラー表示を行うアイデアもあり、幅広い応用が期待されている。有機 LED は、簡単な素子作成行程で面発光デバイスが実現できることから、有機紫外・近紫外 LED も無機半導体系同様に非常に魅力のある研究である。

一般に有機 LED に用いられる発光材料は炭素-炭素二重結合が広がったいわゆる π 共役系を分子骨格に有する

化合物である⁵⁾。各種レーザー色素や π 共役高分子などの π 共役系発光材料の発光領域は一般に可視域にある。 π 共役骨格をもつ化合物の中には、孤立分子として紫外・近紫外域に蛍光性をもつものもあるが、それらも固体の凝集状態となると分子間の相互作用により可視域に波長がシフトしたり、紫外・近紫外域の発光効率が著しく小さくなるといったことが起こる。したがって有機 LED で紫外・近紫外発光を実現するには π 共役化合物以外の材料系から発光材料を探索しなくてはならない。筆者らは、固体の凝集状態でも紫外から近紫外域に半値幅の小さい発光を高い量子収率で示すポリシランに着目した。本稿では、ポリシランのもつ特異的な光・電子物性と LED の動作機構との関連性を考察し、それをふまえた LED 特性改善のポイントについて解説する。

1. ポリシラン単層の LED 特性

ポリシランは Si の一次元鎖を主鎖とし、アルキル基やアリール基などの有機置換基を側鎖にもつポリマーの総称である。ポリシランは主鎖である Si 一次元鎖の σ 共役性により、特徴的な光・電子物性を示すことが知られており、その性質は直接遷移型・ワイドバンドギャップの Si 擬一次元半導体にたとえられる⁶⁾。図 1(A) に種々のポリシランの構造式と、それらの固体フィルムから観測されるフォトルミネセンス (PL) スペクトルを示す。ポリシラン薄膜は側鎖の種類や主鎖のコンフォメーションに応じて、300 から 400 nm の紫外・近紫外領域にピークをもつシャープな発光スペクトルを示す。これは Si 主鎖骨格に非局在化した擬一次元励起子の輻射的緩和に由来しており、比較的量子収率が高い。筆者のグループでは紫外・近紫外の発光特性に優れたポリシランの 100 から 300 nm の薄膜層を、溶液からのスピコート法によって正孔注入電

*NTT 生活環境研究所 (〒243-0198 厚木市森の里若宮 3-1)
E-mail: shoshino@aecl.ntt.co.jp

**NTT 物性科学基礎研究所 (〒243-0198 厚木市森の里若宮 3-1)

***NTT フォトニクス研究所 (〒243-0198 厚木市森の里若宮 3-1)

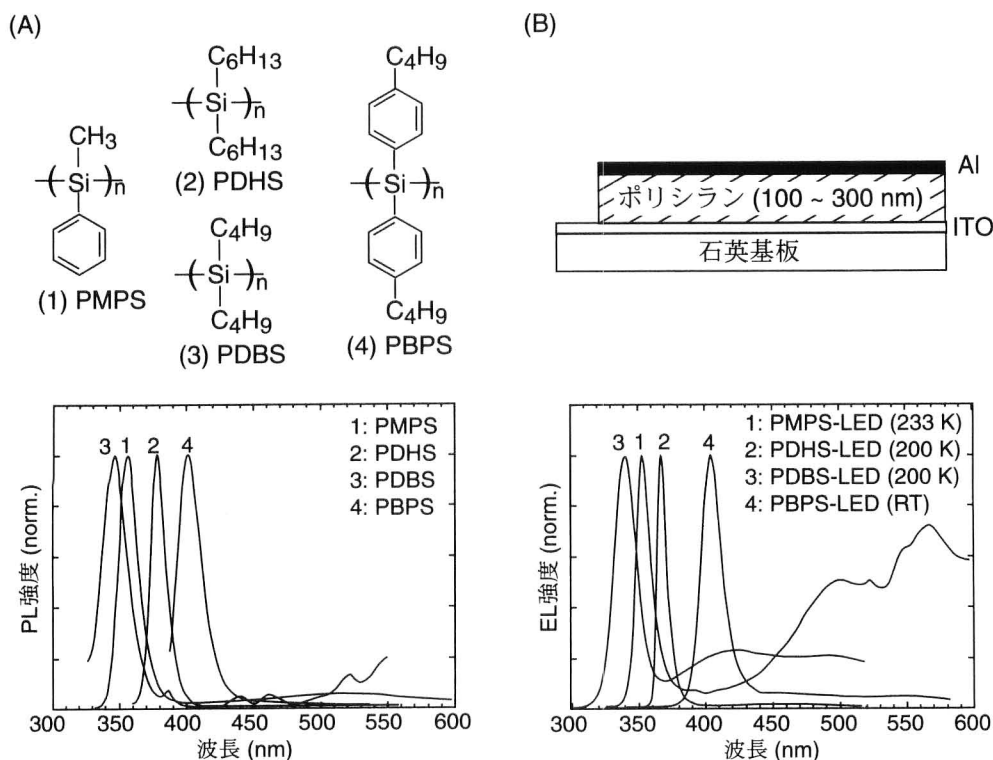


図1 (A) 種々のポリシランの化学構造式とフィルム状態の室温でのフォトルミネセンス (PL) スペクトル, (B) ポリシラン-LEDの構造と種々のポリシラン-LEDのELスペクトル.

極のインジウム-錫酸化物 (ITO) でコートした石英基板上に形成し, ポリシラン層上に電子注入用の金属電極 (主として Al) を真空蒸着することにより図1(B) に示すような構造のLED (ポリシランLED) を作成している.

最初に紫外のエレクトロルミネセンス (EL) が報告されたのは, ポリシランとしては非常に高い正孔輸送能を有することで一般的に知られているポリメチルフェニルシラン (PMPS) を用いた PMPS-LED である^{7,8)}. PMPS-LED は図1(B) のように, 270 K 以下の低温になると Si 主鎖骨格に非局在化した擬一次元励起子に由来する紫外ELに加えて, 400 nm 以上にも広い範囲にELが観測された. PMPS のようにアルキル基とアリール基 (フェニル基) が同一の Si 原子に置換したタイプのポリシランはポリマーの合成中, さらには金属電極の蒸着の際に構造欠陥*が生じる. 可視のELはこの構造欠陥での電子-正孔再結合に基づいて起こる⁸⁻¹¹⁾. 同時に構造欠陥は欠陥準位として紫外ELを生じる擬一次元励起子のエネルギーアクセプターとしても作用するため, 紫外ELの発光効率を下げる原因ともなる. 実際このLEDの外部量子効率⁷⁾は可視部の発光まで含めて 10^{-4} から $10^{-5}\%$ (photons/electron) 程度の低い値である⁷⁾.

*主としてフェニル基の脱離により Si 鎖に分岐が生じたものと考えられている.

次に構造欠陥の影響を少なくするために, 欠陥が生じにくいアルキル基対称置換のポリシランを用いたLEDを作成し, EL特性を調べた^{12,13)}. ポリジヘキシルシラン (PDHS) を用いた PDHS-LED からは図1(B) に示すように, およそ 200 K 以下で, PLスペクトルとよく一致する紫外ELのみが観測され, PMPS-LEDで観測されたような可視部のELはまったく観測されなかった. これはポリマー合成中, さらには素子作成中にPDHSには構造欠陥が生じていないことを表している. このように構造欠陥が生成しにくい分子構造をもつポリシランをLEDに用いることが, 紫外・近紫外域での単色性を維持するためにきわめて重要であることがわかる. 実際, 重合モノマー中に含まれる不純物により Si 鎖に分岐構造が生じたポリジブチルシラン (PDBS) を用いた PDBS-LED では, 同じアルキル対称置換のポリシランであっても分岐部が構造欠陥となるため, 紫外のELに加えて可視部にもブロードなELが観測される^{12,13)}.

2. 室温動作に向けてのポリシランの分子設計

上述したように, ポリシランを用いてLEDを構成し, 外部電極からの電子・正孔の注入によりシリコン主鎖骨格に非局在化した擬一次元励起子を生成させ, 紫外のELを発生させることが「原理的に」可能であることが確認され

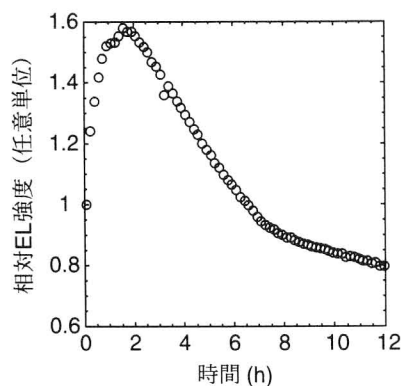


図2 PBPS-LEDを室温、定電圧(30V)で駆動したときの、EL強度の時間変化。

た。しかしながら、PMPSやジアルキル系のポリシランLEDでは、室温では紫外ELが出ない、ELの外部量子効率がかわめて低い、素子寿命がかわめて短い(連続駆動時間が低温でも数十分)など、可視部を発光領域とする有機LED¹⁾に比べて素子特性がかわめて低い。われわれは、ポリシランLEDの特性向上のためには、構造欠陥が生じにくく、素子駆動中に発生するジュール熱に対しても安定性の高い分子骨格を有することが重要であると考えた。さらにPMPSやPDHS、PDBSのように紫外域に発光ピークを有するようなギャップの大きいポリシランでは、キャリアの注入障壁、特に金属電極からの電子の注入障壁が非常に大きく十分な電子の注入が困難という予想から、近紫外域に発光ピークを有するPMPSやジアルキル系ポリシランよりもギャップの小さいポリシランが電子的に有利であると考えた。このような観点からポリシランの化学構造の最適化を検討した結果、ポリビスパラブチルフェニルシラン(PBPS)が非常に優れたEL特性をもつことを見いだすに至った¹⁴⁾。

PBPSは図1(A)に示したように、近紫外域に発光ピークを有するポリシランである。PBPSを用いてこれまでと同様に作成したPBPS-LEDは図1(B)に示すように、PLとよく一致する、発光ピーク405nm、半値幅<19nmの近紫外ELを室温で安定に示した。またPBPS-LEDは耐久性にも優れていることがわかった。図2にこのLEDを室温・定電圧で連続駆動したときのEL強度の時間変化を示す。電圧印加後、1.5時間ほど強度は上昇し、その後緩やかに減衰してゆくが、12時間後も測定開始直後の強度の80%を維持していた。さらにこのLEDの外部量子効率は0.01から0.1% (photons/electron)と、これまでのポリシランLEDが低温で示したELよりも3桁ないしは4桁大きい値となった。

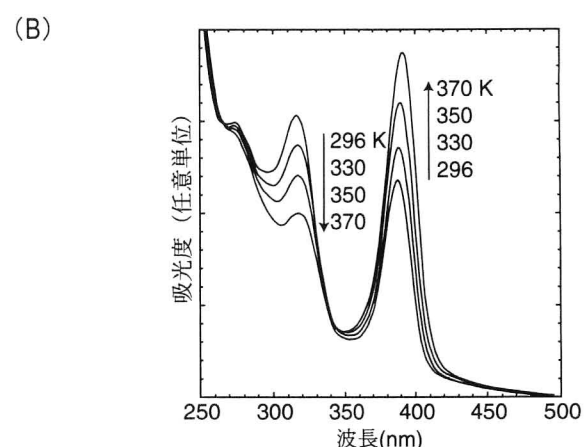
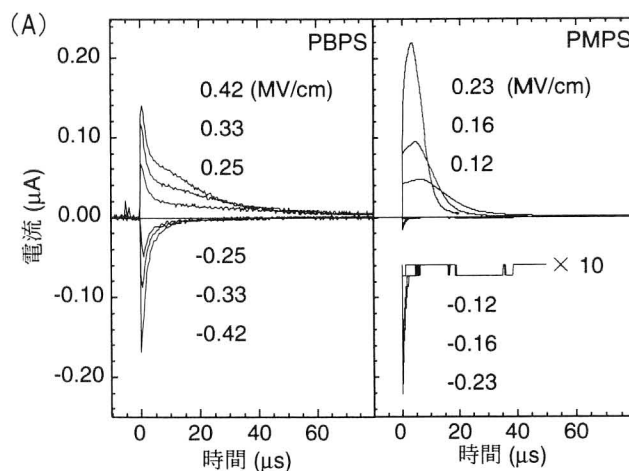


図3 (A) Time-of-flight 法により測定した種々の電界強度におけるPBPSおよびPMPSの過渡電流曲線。測定にはITO/PBPS/Au半透明電極およびITO/PMPS/Au半透明電極で構成されるセルを用いて、励起はそれぞれ386nm, 337nm (<600ps)で行った。(B) PBPSフィルムの吸収スペクトルの温度変化。

3. PBPSの固体物性と高効率近紫外ELの因果関係

他のポリシランに比べて、分子の熱的・化学的安定性がよく、ギャップが小さくキャリア注入が起りやすいPBPSを用いることにより、LEDの特性が飛躍的に向上したことを述べた。われわれはこの桁違いの特性向上の原因が他にも何かあるのではないかと考え、さらに種々の物性測定を行った。その結果、PBPSのもつ他のポリシランには見られない物性を見だし、これらも高効率な近紫外ELの発現に寄与していることを明らかにした^{15,16)}。まずはじめにPBPSのキャリア輸送特性をtime-of-flight法*による過渡電流測定から行った¹⁵⁾。図3(A)にPBPSとリファレンスとしてPMPSの過渡電流曲線を示す。PMPSでは高い正孔輸送性を反映した非分散型の過渡電

*電界を印加した高分子膜等に短パルス光吸収させ、生成したキャリアの電界による移動に伴う過渡電流を観測し、キャリアの移動度を見積もる方法。

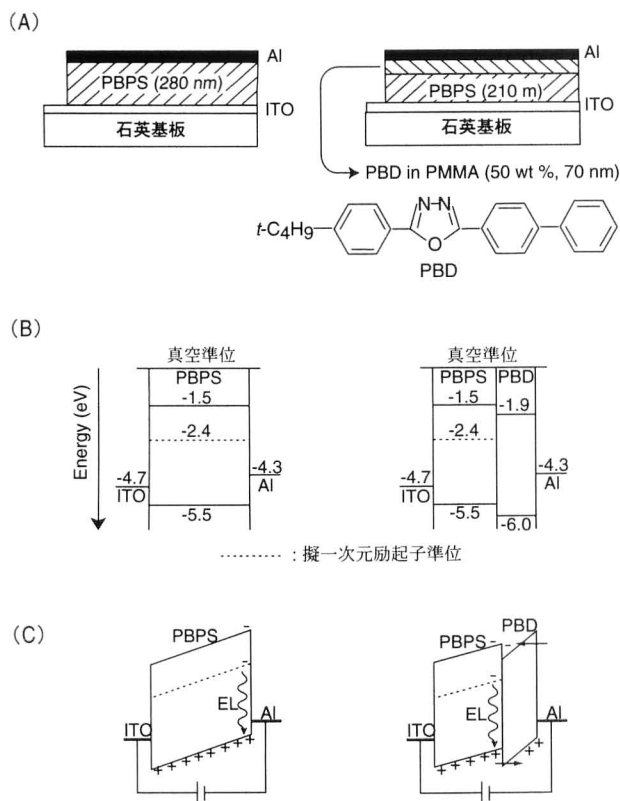


図4 (A) PBPS 単層および二層 LED の構造と PBD の化学構造式, (B) 単層, 二層 LED のバンドダイアグラム, (C) 単層, 二層 LED の動作機構を表した模式図。

流曲線が正側に観測される。一方、電子の輸送挙動を示す負側では、非常に小さなシグナルが観測されるのみで、電子は PMPS 膜中をほとんど移動しないことが現れている。PBPS も PMPS と同様に、 4.2×10^5 V/cm 以上の電界強度で、非分散型の正孔輸送を示す過渡電流曲線が観測された。ここで PMPS と PBPS で最も異なる点は、電子に対する過渡電流曲線である。この曲線には電子のドリフト移動を示す明確な変曲点は見られないものの、 $10 \mu\text{s}$ ほど持続する大きなシグナルは PBPS 膜中で電子もある程度移動していることを明示している。一般的なポリシランが非常に強い p 型のみを示すのと異なり、PBPS はこのようにある程度両極性な性質を有している。このことは電子と正孔の両方を注入することによって励起子を生成するプロセスを経る EL において、PBPS で高い効率を得られた要因となっている。

われわれは次に、PBPS の温度と主鎖の σ 共役 Si 鎖のコンフォメーションの変化に関して、吸収スペクトルから評価した結果、ジアルキルポリシランなどで報告されているサーモクロミズムとは異なる挙動を示すことを確認した¹⁶⁾。図 3(B) にその様子を示す。PBPS を石英基板上にスピンコートし、室温 (296 K) で十分に時間をおいた膜

の吸収スペクトルには、390 nm 付近の Si 主鎖のトランス構造 (Si 原子が同一平面上にジグザグ状に並んだ状態) に起因する吸収と 320 nm 付近のランダム構造 (Si 原子がランダム、または螺旋状に並んだ状態) に起因する吸収の 2 つのピークが現れる。これはポリマー鎖中にコンフォメーションが揃っている部分とランダムな部分が存在していることを示している。一般にトランス構造が安定なポリシランでは、温度上昇とともにポリマー鎖の熱運動によりトランス構造からランダム構造への転移が起こる。たとえば室温付近でトランス構造が安定な PDHS では、温度上昇とともに低温安定型のトランス構造が消失しランダム構造に転移する¹⁷⁾。しかし PBPS では、図 4(B) に示したように温度上昇とともに逆にランダム構造に相当する吸収帯が減少してトランス構造に相当する吸収帯が増加した。PBPS は温度上昇に伴う相転移挙動がポリシランで通常観測されるものとは逆であり、またこの相転移が可逆的に起こることが確かめられた。ポリシラン LED の駆動中にはジュール熱によりポリシラン層の温度上昇が予想されるが、PBPS-LED では、PBPS 層の温度が上昇しても、発光に有利なトランス構造が増えて EL 効率を改善させている可能性がある。たとえば図 2 に示した連続駆動時に電圧印加後、1 時間あまりの間に見られる EL 強度の上昇は、PBPS のこの特異的な相転移挙動と関連しているとも考えられ、その関連性について解明を進めている。

4. 多層構造導入による PBPS-LED の発光効率の改善

ポリシランは広いバンドギャップを有し、電子・正孔を輸送する能力の差が大きいことから、ポリシランの単層 LED ではキャリアの注入・輸送のバランスがとれないため、EL の効率が本質的に上がらないことがこれまでのわれわれが行った PMPS ならびにアルキルポリシランの LED の基礎研究から明らかになっている⁷⁻¹²⁾。PBPS-LED においてもそれが当てはまることを図 4(B) に示した PBPS-LED のバンドダイアグラムを用いて説明する。PBPS-LED に電圧を印加すると、ITO 電極からの正孔の注入が、Al 電極からの電子の注入よりも優先して起こる。PBPS は先に述べたように電子も若干輸送する性質があるが、正孔輸送性が圧倒的に大きいので、素子駆動中の電流を支配するキャリアは ITO 電極から注入された正孔が支配し、正孔は Al 電極のほうへ次々と輸送される。一方 Al 電極からの電子注入はホールが過剰に供給された状態で起こり、さらに注入された電子は PBPS 層中を正孔ほどは移動しないため、Al 電極の界面近傍で正孔と再結

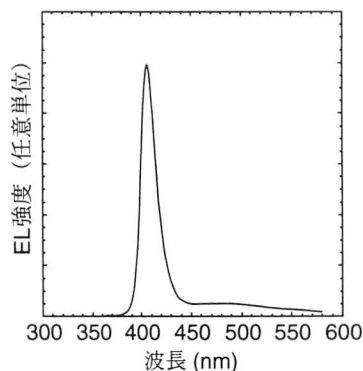


図5 二層LEDのELスペクトル(室温)。

合し励起子を生成する(図4(C))。このような状況では、多量の正孔が励起子を生成せずに素子外へと流出してしまうほか、励起子生成領域が電子注入電極界面近傍となるために励起子の金属電極へのエネルギー移動等による無輻射的失活が起こりやすくなる。PBPSからのELを効率よく発生させるためには、正孔をPBPS層から流出するのをくいとめると同時に外部電極から注入された電子をPBPS層へと効率よく供給し、励起子生成領域を電子注入電極から遠ざける機能をもつ層をPBPS層に積層するのが効果的である。たとえば π 共役ポリマーのポリパラフェニレンビニレン(PPV)を発光層とし、電子輸送/正孔ブロックとして作用するPBD(2-(4'-tert-butylphenyl)-5-(4"-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole)(図4(A))の樹脂分散膜を積層した可視のLEDではPPV単層の素子よりも10倍もの外部量子効率の改善が報告されている¹⁸⁾。そこで筆者らはPBDをポリメチルメタクリレート(PMMA)中に分子分散した薄膜をPBPS上に積層した図4(A)に示す二層構造のLEDを作成し、同じく図4(A)に示した、同じ厚さの単層LEDと特性を比較することにした¹⁹⁾。図4(B)に示したバンドダイアグラムから、PBPSの価電子帯とPBDの価電子帯の間には0.5 eVのエネルギー差があり、このブロック障壁で正孔がブロックされることが予想される。

二層LEDは図5に示すように、単層LEDと同様に室温でPBPSに由来する近紫外ELを示し、PBDからの発光は観測されなかった。図6(A)に駆動電流密度-発光強度特性を示すが、PBDを積層した素子のほうが、閾値電流密度が小さくなり、同じ駆動電流密度で比較した発光強度は約2倍程度、外部量子効率にしておよそ0.2% (photons/electron)まで改善された。一方、駆動電圧-発光強度特性(図6(B))に関しては、二層LEDでは閾値電圧がおおよそ1/2近くまで低下し、同じ駆動電圧で比較した発光強度が2桁以上も大きくなることがわかった。こ

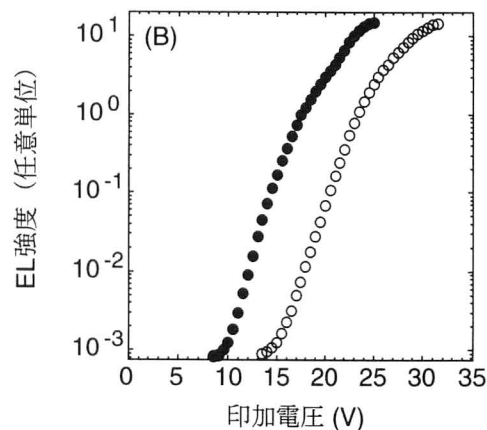
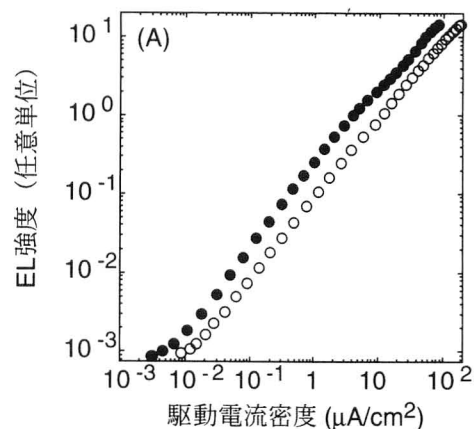


図6 単層および二層LEDの駆動電流密度-発光強度特性(A)と、印加電圧-発光強度特性(B)。○は単層LED、●は二層LEDの値を示す。

のように外部量子効率に関しては2倍程度の改善があり、駆動電圧-発光強度特性に関して大きな改善が見られた結果に対して、電流-電圧特性などの解析を通して二層LEDの動作メカニズムを考察した。その結果、この二層構造LEDでは、PBD層へのPBPS層からの正孔の供給、およびAl層からの電子の注入が局所電界下で起こることが判明した。その様子を模式的に表したものが図4(C)である。バンドダイアグラムから二層LEDの場合もエネルギー的にITOからの正孔の注入がAl電極からの電子の注入よりも優先して起こる。PBPS層に比べて薄いPBD層に局部的に高い電界がかかると、0.5 eV程度の障壁は正孔ブロック障壁とは作用せず、ITO電極から注入された正孔は高い電界の作用もあり、PBD層を抜け出てしまう。外部量子効率が2倍程度の改善に留まったのはこのためである。一方、閾値電圧および電圧-発光強度特性の著しい改善もPBD層にかかる局所電界により説明が可能である。局所電界下でのAl電極からの電子の注入は見かけ上注入障壁が下がるため、低い電圧で起こるようになる。かつPBPSとPBDの伝導帯間のエネルギー差は小さいた

め、注入電子は局所電界の効果も加わってPBPS層へとスムーズに供給される。こうした電子の注入・輸送プロセスより、閾値電圧、および駆動電圧-発光強度特性の改善、またEL発光領域のAl電極から隔離が達成されている。二層LEDの動作特性から得られた結果は、ポリシランのようなワイドギャップの発光材料に対して正孔ブロックの効果を得るためには、PBDよりもさらにイオン化ポテンシャルの大きい材料が必要であることを示している。同時に電界印加による電子注入金属電極の劣化の速さが主に素子寿命を支配するポリシランLEDにおいて、多層化が電圧-発光強度特性の著しい向上を通しての寿命の改善に非常に有効であることも示している。

本稿ではポリシランが紫外・近紫外ポリマーLEDの材料として有望であることを、発光材料ポリシランの基礎電気・光学物性、ならびにポリシランLEDの動作機構の解明を通して明らかにした。近紫外LEDは、すでにGaN系の無機半導体によるものが市場に供給され始めようとしており、いまだ研究段階にあるポリシランLEDは現段階では水をあけられた感がするのは否めない。しかしながらこれからの時代は製造・使用・廃棄いずれに対しても環境に対する配慮を考えていかなければならず、LEDも無機、有機、あるいは高分子などの広い範囲で材料系を探索していくことも必要不可欠であろう。現時点ではポリシランLEDは基礎研究の域を脱してはいないが、これが将来的にエンジニアリングまでに発展することを願っている。

本稿をまとめるにあたりご協力をいただいた生活環境研究所の各位に感謝いたします。

文 献

- 1) 筒井哲夫：“実用化段階を迎えた有機発光 (EL) 素子”，応用物理，**66** (1997) 109-116.
- 2) H. Suzuki, S. Hoshino, C.-H. Yuan, S. Toyoda, M. Fujiki and N. Matsumoto: “Near-ultraviolet light-emitting diodes based on σ -conjugated linear silicon-backbone polymers,” IEEE J. Select. Topics Quantum Electron., **4** (1998) 129-136.
- 3) H. Suzuki, S. Hoshino, C.-H. Yuan, S. Toyoda, M. Fujiki and N. Matsumoto: “Near-ultraviolet electroluminescence from polysilanes,” Thin Solid Films, **331** (1998) 64-70.
- 4) 星野 聡, C.-H. Yuan, 古川一暁, 鈴木博之：“ポリシラン系ポリマー発光ダイオード-紫外・近紫外発光素子へ向け”，応用物理，**68** (1999) 166-170.
- 5) 安達千波矢, 谷口彬雄：“有機エレクトロルミネッセンス材料”，高分子，**47** (1998) 457-460.

- 6) N. Matsumoto, K. Takeda, H. Teramae and M. Fujino: “Electronic structures of silicon-based polymers,” *Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*, eds. J. M. Zeigler and F. W. G. Fearon (American Chemical Society, Washington DC, 1990) pp. 515-541.
- 7) A. Fujii, K. Yoshimoto, M. Yoshida, Y. Ohmori and K. Yoshino: “Ultraviolet electroluminescent diode utilizing poly(methylphenylsilane),” Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) L1365-L1367.
- 8) H. Suzuki: “Temperature dependence of the electroluminescent characteristics of light-emitting diodes made from poly(methylphenylsilane),” Adv. Mater., **8** (1996) 657-659.
- 9) H. Suzuki: “Behavior of charge carriers and excitons in poly(methylphenylsilane) as investigated by electroluminescence from single-layer-light-emitting diodes,” J. Lumin., **72-74** (1997) 1005-1006.
- 10) H. Suzuki: “Light-emitting diodes based on silicon backbone polymers,” Mol. Cryst. Liq. Cryst., **294** (1997) 127-132.
- 11) H. Suzuki and S. Hoshino: “Electron injection process in light-emitting diodes made from polysilanes as manifested by incorporation of electron injecting layers,” Mol. Cryst. Liq. Cryst., **315** (1998) 199-204.
- 12) S. Hoshino, H. Suzuki, M. Fujiki, M. Morita and N. Matsumoto: “Electroluminescent characteristics of one-dimensional silicon chains in dialkyl polysilanes,” Synth. Met., **89** (1997) 221-225.
- 13) S. Hoshino, H. Suzuki, M. Fujiki, M. Morita and N. Matsumoto: “Electroluminescent properties of dialkyl substituted polysilanes,” Mol. Cryst. Liq. Cryst., **315** (1998) 205-210.
- 14) C.-H. Yuan, S. Hoshino, S. Toyoda, H. Suzuki, M. Fujiki and N. Matsumoto: “Room-temperature near-ultraviolet electroluminescence from a linear silicon chain,” Appl. Phys. Lett., **71** (1997) 3326-3328.
- 15) K. Furukawa, C.-H. Yuan, S. Hoshino and H. Suzuki: “Bipolar carrier behavior in a near-ultraviolet electroluminescent silicon polymer: poly[bis(*p-n*-butylphenyl)silane],” Mol. Cryst. Liq. Cryst., **327** (1999) 181-184.
- 16) I. Bleyl, K. Ebata, S. Hoshino, K. Furukawa and H. Suzuki: “Conformational phase transition in a high-efficiency near-ultraviolet electroluminescent diarylpolysilane,” Synth. Met., **105** (1999) 17-22.
- 17) H. Isaka and N. Matsumoto: “One-dimensional heterojunction structure in polysilane,” J. Appl. Phys., **68** (1990) 6380-6382.
- 18) A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend and N. C. Greenham: “Poly(*p*-phenylenevinylene) light-emitting diodes: Enhanced electroluminescent efficiency through charge carrier confinement,” Appl. Phys. Lett., **61** (1992) 2793-2795.
- 19) S. Hoshino, K. Ebata and K. Furukawa: “Near-ultraviolet electroluminescence performance of polysilane-based light-emitting diodes with a double-layer structure,” J. Appl. Phys., **87** (2000) 1968-1973.

(1999年11月29日受理)