

ポリシラン/有機色素混合薄膜による光機能素子

A Possibility of Functional Devices Based on Polysilane/Organic Dye-Mixed Films

河本 雄二^{1*}、松本 晃¹、鎌田 憲彦¹、幡野 健¹、照沼 大陽¹、相原 聡²
Yuji KAWAMOTO¹, Akira MATSUMOTO¹, Norihiko KAMATA¹, Ken HATANNO¹,
Daiyoh TERUNUMA¹ and Satoshi AIHARA²

¹ 埼玉大学 工学部機能材料工学科

Department of Functional Materials Science, Faculty of Engineering, Saitama University

² NHK 放送技術研究所

NHK Science and Technical Research Laboratories

Abstract

It is attractive to realize symbiotic optical devices by silicon-based one-dimensional polymers, i.e. polysilanes, since they have relatively high mobility of holes and high excitonic oscillator strength for light emission. We fabricated visible (Red, Green, Blue and White) electroluminescence device by utilizing resonant energy transfer from a polysilane to energy-matched organic dye molecules. These pairs can be used as photo-detectors. We have shown also that the combination of the polysilane and dye molecules is effective for a wavelength-selectable photoconductor by observing 520nm light irradiation.

Key Word: Polysilane, Wet Process, Electroluminescence, Photoconduction, Resonant Energy Transfer

1. はじめに

導電性高分子や機能性色素の開発により、有機材料の優れた機能をエレクトロニクス素子で活用しようとする研究が活発になされている。すでに実用化されているものには温度センサ、CD-RやDVD-Rなどの記録メディア、液晶、エレクトロルミネッセンス (EL) [1, 2] などがあり、また非線形光学素子や化学センサ、エネルギー変換素子 (太陽電池) などへの応用にも期待が寄せられている。

一方、有機材料を用いた光導電素子としては、電子写真用の感光体が広く実用化されているが、有機材料を光導電膜に応用することを目的とした研究例は少な

い。ポリシラン (図1) は Si の σ 結合が主鎖に沿って非局在化することにより導電性を示す有機高分子であり、高いホール移動度と1次元励起子の高い発光効率を持っている。[3, 4]

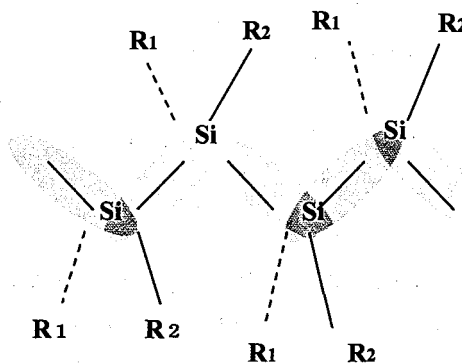


図1 ポリシランの基本構造

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255
電話：048-858-3529 FAX：048-858-9131
Email：sg51915@post.saitama-u.ac.jp

我々はこの特徴を活用するために、共鳴エネルギー移動を用いた可視光 EL、および光電荷を発生させる有機色素とその光電荷を輸送する有機高分子を組み合わせた光導電膜を試作した。

2. ポリシラン/有機色素混合薄膜 EL

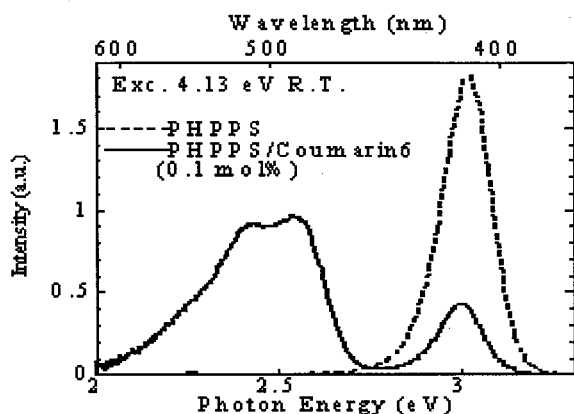


図2 PHPPS 単体 (破線) 及びクマリン 6 との混合薄膜 (実線) の PL スペクトル

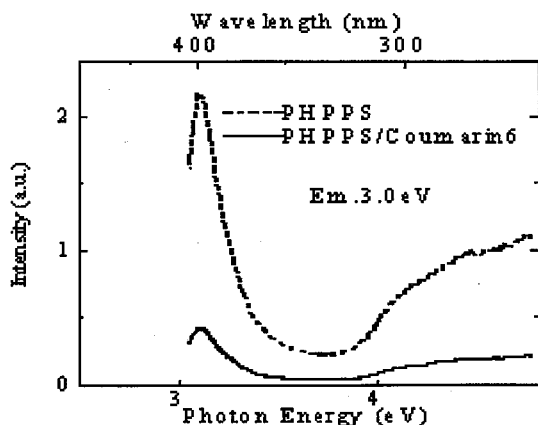


図3 PHPPS 発光 (破線)、クマリン 6 発光 (実線) の PL 励起スペクトル

ポリシランは 1 次元励起子の振動子強度が高いため、その発光エネルギーと重なる吸収帯を持つ有機色素が近傍にあると、高効率な共鳴エネルギー移動が起こる [5]。この過程を利用して、ポリシランの励起エネルギーを有機色素からの可視域発光に変換することが可能

である。一例としてポリシラン (PHPPS) と色素 (クマリン 6) の混合薄膜を成膜し、ポリシランを光励起すると、色素の可視発光が生じてポリシラン自体の発光強度は低下する (図 2 の実線)。このとき色素発光の励起スペクトル (図 3 の実線) には、ポリシラン単体の励起スペクトル (図 3 の破線) の構造が現れ、色素発光がポリシランからの共鳴エネルギー移動であることがわかる。

ITO 電極つきガラス基板上にポリシラン/有機色素混合薄膜をスピコートし、上部電極 (LiF/Al) を真空蒸着することによって EL 素子を作製した [6]。未封止のため 77K においてこの構造で電流を流し、添加色素 (ペリレン、クマリン 6、DCM、ZnTPP) に応じた可視域 EL を確認した。さらにこれらの色素をそれぞれ 5.0、2.5、1.0、0.2 (mol%) の比で混合することにより、混色 EL (図 4) が可能であることを実証した [7]。これは Si 系高分子のウエットプロセスを基盤とする初の可視

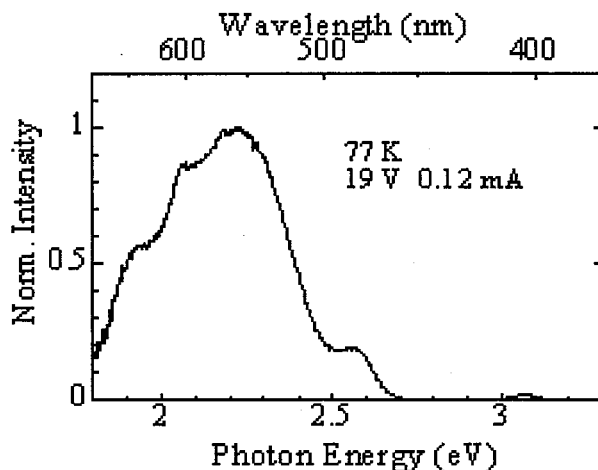


図4 色素混合時の EL のスペクトル

域 EL であり、ポリシランは電流路およびエネルギードナー、有機色素はエネルギーアクセプター及び可視発光分子として機能している [8]。

3. 有機色素添加光導電膜 (PMPS/R6G) の作製

有機色素添加高分子膜は、有機色素を分散させた導電性高分子層を用いたもので、図 5 に示すように、照射した光によって有機色素で発生した電荷を導電性

高分子が輸送する機能分担型の光導電膜である。応答速度の速い光導電膜を得るには、電荷移動度の高い導電性高分子を用いる必要がある。ポリシランは高い正孔移動度 ($10^3 \text{cm}^2/(\text{Vs})$) を持ち、可視域の光を吸収しないので有機色素を分散させる材料としては都合が良い。さらに、側鎖に結合している有機基の作用によって様々の有機溶媒に溶けるため、有機色素とポリシランの混合溶液を塗布することで (ウェットプロセス)、大面積の光導電膜も比較的容易に作製することができる。

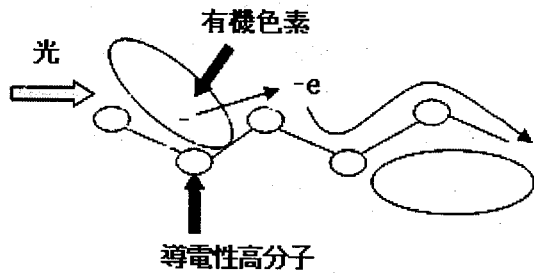


図5 有機色素添加高分子の光伝導の模式図

まず波長 520nm 付近に吸収帯を持つ有機色素として Rhodamine6G (R6G) を選択した [9]。そして石英基板上にクロロホルムに溶かした poly(methylphenyl) silane (PMPS) 20g/l 及び R6G10mol% をスピコートし、真空条件下で乾燥させて PMPS/R6G 混合薄膜を成膜した。作製した膜の UV 吸収スペクトル (図 6) から、R6G の吸収

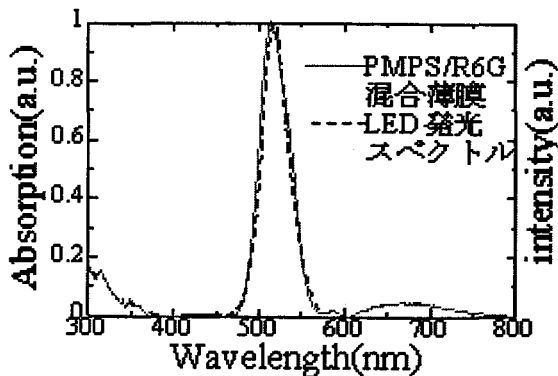


図6 混合薄膜の UV 吸収スペクトルと励起用 LED スペクトル

帯が緑色 LED (日亜化学工業 NSPG546BS 型) の発光スペクトルに合致していることが確認された。

4. PMPS/R6G 光導電素子の作製と測定結果

ITO パターン電極の付いたガラス基板上に PMPS/R6G 混合溶液をスピコートし、その後真空蒸着法で Al 電極を成膜して PMPS/R6G 光導電素子を作製した (図 7)。

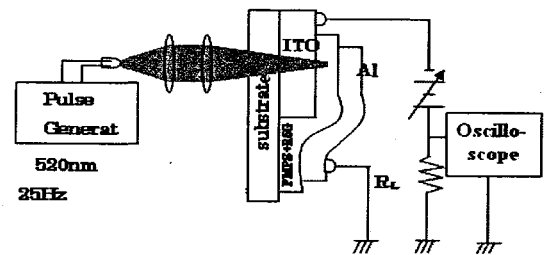


図7 光導電素子とその応答測定系

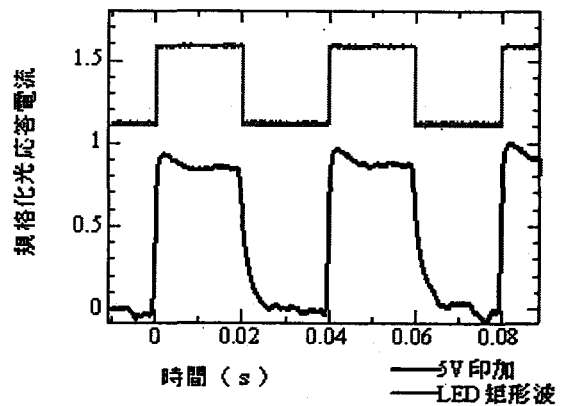


図8 LED 矩形波と規格化光応答電流波形 (5V)

ガラス基板側から緑色 LED の矩形波 (25Hz) を素子に照射し、Al を陽極、ITO を陰極として用い、抵抗の両端電圧をオシロスコープで測定して、光電流を確認した (図 8, 9) [9, 10]。電圧を加えると光電流値は増加した (図 10)。

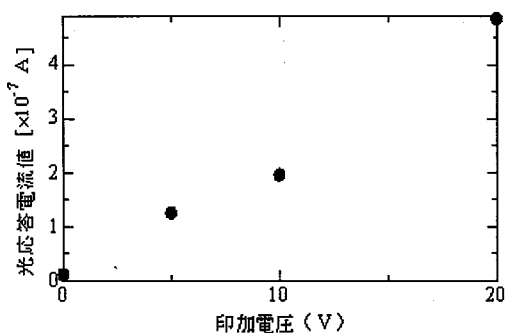
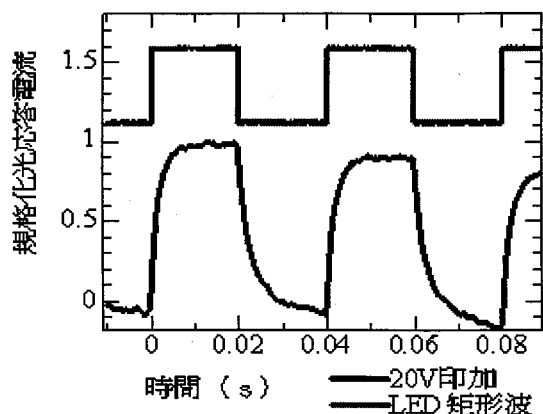


図 10 光応答電流値の印加電圧依存性

5. 結論

ポリシランの導電性と高い振動子強度を利用して、有機色素への共鳴エネルギー移動を介した可視域 EL を実証した。ウェットプロセスで添加したペリレン、クマリン6、DCM、ZnTPP に応じた発光が得られるため、色素の混合による混色発光が容易であり、Si 系発光素子として重要と考えられる。

またポリシラン (PMPS) /有機色素 (R6G) 混合薄膜による光導電膜の作製と評価を行い、基本的なガラス基板/ITO 電極/混合薄膜/上部電極構造で、波長 520nm の入射光に対する光導電性を検証した。キャリアのホッピング過程を反映して、光応答電流値は印加電圧と共に増大した。色素の選択、濃度や膜厚等の最適化により、波長選択性を持った Si 系光導電膜を作製することが可能と考えられる。今後環境、生体適合応用、IC や LSI 基板、SiO₂ との整合性等の観点から、これら光

機能素子のさらなる展開が望まれる。

参考文献

- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., 51, 913, 1987.
- [2] K. Ebihara, S. Koshihara, T. Miyazawa, M. Kira, Jpn. J. Appl. Phys., 35, L1278, 1996.
- [3] R. West, J. Organometallic Chem., 300, 327, 1986.
- [4] T. Kagawa, M. Fujino, N. Matsumoto, Solid State Commun., 57, 635, 1986.
- [5] S. Aihara, N. Kamata, W. Ishizaka, M. Umeda, A. Nishibori, D. Terunuma, K. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., 37, 4412, 1998.
- [6] L. S. Hung, Appl. Phys. Lett., 70, 152, 1997.
- [7] N. Kamata, R. Ishii, S. Tonsyo, D. Terunuma, Appl. Phys. Lett., 81, 4350, 2002.
- [8] N. Kamata, D. Terunuma, R. Ishii, H. Satoh, S. Aihara, Y. Yaoita, S. Tonsyo, J. Organometallic Chem., 685, 235, 2003.
- [9] S. Aihara et al., Appl. Phys. Lett., 82, 511, 2003.
- [10] 河本他, 電子情報通信学会シリコンフォトリソグラフィ研究会, SIPH-2004-9, 2005.