

報告番号	※ 甲 第 10393 号
------	---------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Study of charge-carrier injection and transport in organic light-emitting diodes  
(有機発光ダイオードにおける電荷キャリア注入及び輸送に関する研究)

氏 名 朴 相 建

## 論 文 内 容 の 要 旨

従来電気電子工学分野において、有機材料は構造体や電気絶縁材料として利用されてきたが、1987年の米国タン氏とヴァンスライク氏の積層型有機 EL 素子の報告以来、急速にアクティブデバイスとしてのポテンシャルを広げてきた。有機 EL 素子は、画質や映像表現で液晶に対抗できる唯一のフラットディスプレイ構成素子として、また半導体 LED が急速に普及している省エネ光源として期待されている。

電界発光現象には高電界によるホットエレクトロンを利用した真性 EL と電子と正孔の再結合を利用した注入型 EL がある。有機 EL 素子の発光機構は半導体 LED と同様な注入型 EL である。有機 EL 素子の発光機構は、陽極と陰極から正孔と電子がそれぞれ注入され、有機分子上で再結合する。有機分子での電気的な再結合の場合には、一重項励起子（分子励起状態）と三重項励起子が 1:3 の割合で生成される。一重項励起子の失活による可視光発光を蛍光、三重項励起子の失活によるものを燐光と呼ぶ。これらの発光は外部にすべて取り出されることはないが、外部光取り出し効率が 20%だとすれば、蛍光材料であれば外部量子効率 5%、一重項をすべて三重項に転換、また逆に三重項を一重項に転換させることができれば 20%を得ることができる。本研究では蛍光材料であるアルミキノリノール錯体( $\text{Alq}_3$ )を利用している。

有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池の構造は、100nm 未満の有機薄膜を多層で利用している。実用化されている有機 EL 素子では、それぞれの有機薄膜に役割分担することにより、機能化を図っている。一例を挙げると、発光した光を基板側から取り出すボトムエミッションタイプでは、陽極として利用するスズドープ酸化インジウム (ITO)、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、金属電極となっている。また、より実用的な燐光材料を利用した有機 EL 素子では、発光層はド

ーピング手法を用いて、ホスト- ゲスト系とするなど共蒸着層を含む多層膜構造を有している。しかしながら、有機材料は本質的に絶縁体であるので、電流は流れにくい。電流を流すためには、電極金属とのマッチングが重要になるので、キャリア注入層は非常に重要な役割を果たす。本研究では、正孔注入材料として、フッ素化自己組織化単分子膜(FSAM)と三酸化モリブデン蒸着膜を利用して、正孔層材料であるナフチル置換ジアミン誘導体( $\alpha$ -NPD)や Alq3 発光層と組み合わせたデバイスの電導特性や発光特性について検討を行った。

本論文の構成は以下のものである。

第 1 章は序章であり、有機 EL 素子の概要や電導、発光メカニズムについて述べた。なお、有機材料特有の用語を無機半導体と比較して説明した。また、3 章や 4 章で取り上げるフッ素化自己組織化単分子膜(FSAM)と三酸化モリブデン蒸着膜についての状況を報告した。最後に法研究の目的について述べた。

第 2 章では用いた有機材料、実験手法について説明した。

第 3 章では、アルキル鎖長の異なる FSAM を利用した有機 EL 素子の特性について検討した。自己組織化単分子膜(Self-assembled monolayer, SAM)とは、アルキル基の分子間相互作用を利用して、分子を自発的に組織化できる有機分子である。SAM の分子構造は、結合部、アルキル(またはアルキレン)部、末端官能基からなる。利用する基板材料により結合が硫黄(チオール)、ケイ素(シロール)などになる。今回使用した FSAM はシロール結合を有し、ケイ素にアルキル基を有しており、水素原子をフッ素原子に置換したフッ素化アルキルシロール誘導体である。

ITO の仕事関数は 5 eV 程度である。FSAM を正孔注入層として利用することにより、FSAM 修飾 ITO の仕事関数が約 5.4-5.5 eV と大きくなる。正孔輸送層 a-NPD の最高占有分子軌道(HOMO)と 5.5 eV とのエネルギー差が小さくなり、ホール注入の障壁高さが小さくなるので、正孔注入が容易となることがわかっている。しかしながら、アルキル基は絶縁材料であるポリエチレンと同じ骨格であるので、絶縁性である。本研究ではその影響を調べるために、アルキル鎖長を変えて、デバイスへの影響を検討した。

炭素数でアルキル鎖長を表すと、 $n = 3, 8, 10, 12$  の 4 種類の  $F_n$ SAM を利用した。まず始めに分子計算によりそれぞれの双極子分極を計算した。富士通の Scigress MO の PM3 計算法で、それぞれ 2.39, 2.71, 2.75, 2.76 [D]と得られた。F 原子の電気陰性度が 4、C 原子のそれが 2.5 であるので、F 原子の数が多い方がアルキル基から結合部のシリコン原子に向かう方向の双極子モーメントは大きくなる。しかしながら、F8 から F12 にかけてはそれほど双極子モーメントの変化は大きくないし、もっとも F 原子が少ない F3 の双極子モーメントも他と大きな差はない。これは  $sp^3$  混成軌道では C-F の個々の双極子モーメントが打ち消しあい、もっとも外側の  $-CF_3$  の影響のみ

が強く作用することに起因する。ITO 表面が FSAM で覆われた場合には、水に対する接触角が  $112^\circ$  近くになるが、F3 では約  $90^\circ$  であった。これは F3SAM の配列が乱れていることを示唆する。FSAM のアルキル鎖長の仕事関数への影響はほとんどなかった。

これらの FSAM を正孔注入材料として利用して、 $\alpha$ -NPD/Alq3 デバイスを作成したところ、電流密度-電圧特性への差は小さかった。しかしながら、アルキル鎖長の長い FSAM の方がわずかに電流が流れやすかった。この原因としては、アルキル鎖長の長い FSAM の方が  $\alpha$ -NPD との界面において形成される遷移領域幅が広くなることが考えられる。この遷移領域の導電性はバルクの  $\alpha$ -NPD よりも高いことが原因であると示唆された。

第 4 章は、酸化モリブデン蒸着膜  $\text{MoO}_x$  と  $\alpha$ -NPD との混合膜について検討した。 $\text{MoO}_x$  は  $\text{MoO}_3$  を真空蒸着することによって得られるが、蒸着時に酸素欠陥が生じ化学量論的組成が崩れる。 $\text{MoO}_x$  を ITO 上に形成させ、正孔注入層として利用すると、駆動電圧が低下する、素子寿命が向上することなどが報告されている。また、正孔輸送材料  $\alpha$ -NPD にドーピング（共蒸着）すると  $\alpha$ -NPD の導電性が向上することが報告されている。本研究では、 $\alpha$ -NPD と  $\text{MoO}_x$  を共蒸着することにより、無機材料との複合化によりより安定で効果的な正孔注入層の形成を目指した。また、基板側から光を取り出すボトムエミッション方式に対して、反対側から取り出すトップエミッション方式では金属電極が利用されるので、金属に対する効果として Ag 電極への形成も検討した。

ITO, Ag, ITO/ $\text{MoO}_x$ (10nm), Ag/ $\text{MoO}_x$ (10nm), ITO/ $\text{MoO}_x$ : $\alpha$ -NPD(1:1, 10nm), Ag/ $\text{MoO}_x$ : $\alpha$ -NPD(1:1, 10nm)の仕事関数はそれぞれ 5.0, 4.7, 5.70, 5.73, 5.36, 5.34 eV である。10nm という膜厚では下部電極の影響は見られず、上部に堆積した薄膜の仕事関数が反映される。 $\alpha$ -NPD の仕事関数は 5.45 eV であるので、 $\text{MoO}_x$  以外は 0.1~0.7 eV のエネルギー障壁が認められる。Ag 電極の利用は透過率が大幅に低下し、ITO が可視光全域で 75%の透過率があるのに対して、膜厚 20nm の Ag 電極では 60%(波長 400nm)から 20%(800nm)という透過率である。

始めに  $\text{MoO}_x$ : $\alpha$ -NPD 共蒸着膜の電気伝導を  $\alpha$ -NPD と比較して検討することを試みた。膜厚 50nm, 100nm の  $\text{MoO}_x$ : $\alpha$ -NPD 共蒸着膜は非常に短絡しやすく、正常な電流電圧特性は測定できなかった。そのため、FSAM 修飾 ITO 基板を利用した。このことは FSAM の利用が電極間の短絡防止に有効であること、均一に成膜していることを示唆している。50, 100 nm の  $\alpha$ -NPD 薄膜は ITO/FSAM の利用によりオーミック注入が実現されており、空間電荷制限モデル(SCLC)で表現できることがわかった。これまで他の報告では、本研究と同様に完全に  $J \propto V^2$  に一致しない。この傾きから得られた  $\alpha$ -NPD の正孔移動度は  $10^{-8}$ - $10^{-9}$   $\text{m}^2/\text{Vs}$  のオーダーである。この値はタイ

ムオブライイト法によって得られた正孔移動度とほぼ一致する。一方、50, 100 nm の MoOx:α-NPD 共蒸着膜の電流は  $J \propto V^2$  で表すことができず、 $J \propto V$  にであった。ただし、0 V 近傍ではオーミックから外れるので、それぞれの直線から外挿した値は一致した。この値は 0.07 V であり、これは FSAM をキャリアがトンネル電導するために必要な電圧であると考えられる。膜厚が異なっても直線の傾きは全く同じであり、この傾きから導電率  $\sigma = 1.03 \times 10^{-4} \text{ S}$  が得られる。α-NPD 分子のおおよその分子密度は分子サイズが 1 nm 程度であることを考慮すると  $10^{27} \text{ m}^{-3}$  であり、仮に 1:1 の比でキャリアが生成されると仮定するとキャリア密度  $n = 10^{27} \text{ m}^{-3}$  になる。これらの値を用いると、MoOx:α-NPD 共蒸着膜の正孔移動度は  $6.44 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{Vs}$  となり、SCLC が生じる移動度よりも小さくなり矛盾する。逆にバンド電導に近い  $10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$  としたとき、キャリア密度は  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  になることがわかった。

ITO, Ag, ITO/MoOx(10nm), Ag/MoOx(10nm), ITO/MoOx:α-NPD(1:1, 10nm), Ag/MoOx:α-NPD(1:1, 10nm)を利用して、α-NPD/Alq3 デバイスを作成した。正孔注入層を挿入したデバイスは、挿入しないデバイスに比べて同電圧での電流上昇が見られた。また、MoOx:α-NPD 共蒸着膜を利用したデバイスの方が MoOx 単独を利用したデバイスよりも電流がよく流れた。共蒸着の優位性が認められる。また、ITO と Ag 電極との比較では、Ag 電極の方が高電圧側で良好であった。発光効率は MoOx:α-NPD 共蒸着膜の利用したデバイスは MoOx を利用したデバイスよりも効率が 1-2 cd/A 程度上昇した。特に Ag 電極を利用したデバイスでは、5-6 cd/A を超えた。これは ITO^Ag 電極のマイクロキャビティ効果で説明される。

MoOx:α-NPD 共蒸着膜の電流-電圧特性の温度依存性を調べたところ、熱活性化エネルギーが小さく、ほぼ 0 であると言えた。MoOx:α-NPD 共蒸着膜の正孔注入材料の利用は、α-NPD との成膜プロセスのマッチングがよく、有効であることが示唆された。

第 5 章は総括であり、前章までの結果をまとめると共に、本研究結果の工学的意義について述べた。FSAM の利用は事前に処理した ITO 基板を利用することにより、真空蒸着における正孔注入層の製膜プロセスを割愛できる。一方、MoOx と α-NPD 共蒸着膜は α-NPD 成膜時に MoOx の成膜を一定時間同時蒸着することにより作成プロセスへの影響は小さい。このように今回の実験結果を利用することに高性能な有機 EL 素子の作成が実現できる。