

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560007

研究課題名(和文) 有機 EL デバイスの過渡発光過程の観測

研究課題名(英文) Observation of transient emission in organic light-emitting devices

研究代表者

中 茂樹 (NAKA SHIGEKI)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・准教授

研究者番号：50242483

研究成果の概要(和文)：

有機 EL デバイスの動作メカニズムの解明を目的とし、有機 EL デバイスへの光キャリア発生層を導入し、色素レーザ照射によるキャリア生成に基づく直流特性および過渡応答特性の評価を行った。キャリア発生層およびデバイス構造の検討によって、直流特性において、レーザ光照射により明確な電流増加が観測された。また、発光過渡応答を得るには至らなかったが、界面のキャリア注入を示唆する電流過渡応答を得た。

研究成果の概要(英文)：

For evaluation of operation mechanisms of the organic light-emitting devices (OLEDs), DC and transient response characteristics of OLEDs inserted a photo carrier generation layer were examined. Enhancement of current density under photo irradiation was observed by optimization of carrier generation layer and device structure. In addition, transient response of current was observed to suggest carrier injection at organic/metal interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：有機半導体、半導体物性、電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

近年、液晶、有機エレクトロルミネッセンス(EL)デバイス、有機トランジスタ、有機太陽電池など機能性有機材料を用いた有機デバイスの研究が盛んに行われている。特に有機ELデバイスは11インチテレビの実用化に至っている。実用化の域に達した感のある有機ELデバイスではあるが、その動作メカニズムの詳細がすべて解明したわけではない。有機ELデバイスの発光メカニズムとしては大まかには無機LEDと同様と考えて差し支えないが、多数の異なる材料薄膜の界面を持つ有機ELデバイスにおいては、その界面でのキャリアの移動、あるいは注入と発光の過渡現象について報告例は少ない。本研究者は、これまでにタイム・オブ・フライト(TOF)法を用いた有機EL材料の移動度評価について検討を行い、従来報告例の少なかった大きな電子移動度を持つ材料の評価に成功している。そこで、本研究者は、これまでのTOF法によるキャリア移動度評価の実績を元に、キャリア移動のみならず、キャリア移動と同時に発光の過渡現象を測定し、有機ELデバイスの動作メカニズム解明の手がかりを探りたいと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、有機ELデバイス構造において、TOF法を応用し、過渡光電流波形とともに、発光の過渡現象を捉えることによって、電流挙動と同時に発光挙動を観察し、キャリア注入障壁となる界面でのキャリア注入過程と発光過程を同時に評価することによって、有機ELデバイスの動作メカニズムを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

有機薄膜のTOF法による移動度評価は、電圧を印加した電極間に挟み込んだ有機薄膜に極短パルス光を照射し、一方の電極近傍でキャリアをシート状に発生させ、その過渡光電流波形からそのキャリアが膜内を走行する時間を観測することによって、移動度を評価する方法である。また、有機ELデバイスは電極間に挟み込んだ有機薄膜に電圧を印加することによって両電極からキャリアを注入し、発光させる現象である。有機ELデバイスは一般に有機薄膜を積層し、その多層膜が電極対に挟みこまれた構造を有しており、キャリア注入障壁となる界面が多数存在する。本研究では、有機ELデバイス構造において、TOF法による評価を行うため、光照射による電流および発光増加が可能なデバイス構造を作製し、検討を行った。

陽極にはindium-tin-oxide (ITO)、ホール輸送層としてbis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine (α -NPD)、発光層として

Al (50 nm)	Al (50 nm)	Al (50 nm)
α -NPD (50 nm)	α -NPD (50 nm)	Alq ₃ (20 nm)
CGL (50 nm)	CGL (20 nm)	α -NPD (7.4 μ m)
Alq ₃ (50 nm)	BCP (10 nm)	
α -NPD (50 nm)	CBP+Ir(ppy) ₃ (30 nm)	
ITO (160 nm)	α -NPD (50 nm)	Al (20 nm)
	ITO (160 nm)	
Device A	Device B	Device C

図1 デバイス構造

tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq₃) または 4,4'-N,N-dicarbazolebiphenyl (CBP) をホスト材料とし、*fac*-tris(2-phenylpyridine) iridium (Ir(ppy)₃)を5 wt% ドープした薄膜、電子輸送層として2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)、陰極にはAlを用いた。キャリア発生層(CGL)材料としてはtitanyl phthalocyanine (TiOPc) および fullerene (C60)を用いた。デバイス構造を図1に示す。

Device A および Device B において、陰極側の α -NPDは、Al陰極からの電子の注入をブロックために挿入した。

直流特性評価には励起光源として波長633 nmのHe-Neレーザを用い、過渡応答評価時の極短パルス光源としては、窒素レーザ(波長337 nm)または色素レーザ(650 nm)を用いた。直流特性時の発光輝度測定には、レーザ反射光成分を除去するため、バンドパスフィルタを使用した。

4. 研究成果

Device A において、CGL層として、TiOPc単層、C60単層、およびTiOPc+C60(1:1)混合層について検討を行った。TiOPc単層をキャリア発生層として使用し、膜厚や成膜条件の検討を行った結果、いずれも不安定な特性が得られた。原因として、TiOPcの結晶構造が平面的で、蒸着時に結晶化しやすく膜にむらができることが考えられる。またC60単層においては、光照射の有無によるデバイス特性の変化は見られなかった。J-V特性を図2に示す。

そこで、CGLとして混合層を用いることで、アモルファス化し、均一な膜を得ることで、特性の改善を図った。混合材料として、まずアモルファス材料として知られているホール輸送材料 α -NPDをTiOPcと混合し、検討を行った。 α -NPDとTiOPcの混合比は1:1である。順バイアス時は、レーザ光を照射することで、特性に変化が見られたが、逆バイアス側では特性にばらつきが見られ、不安定であった。次に、TiOPcとC60の混合を試みた。作製した素子の光強度による特性の変化を検討するため、レーザ光をNDフィルタにより減光した。J-V特性を図3に示す。He-Ne

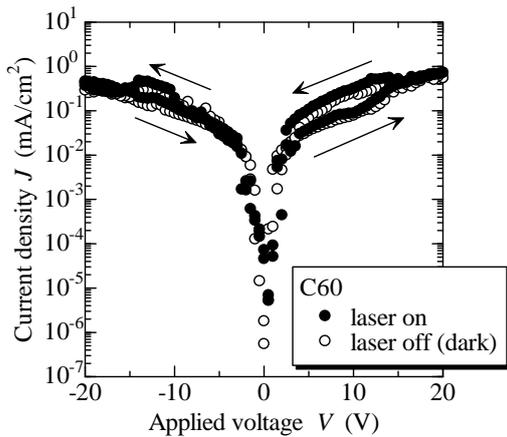
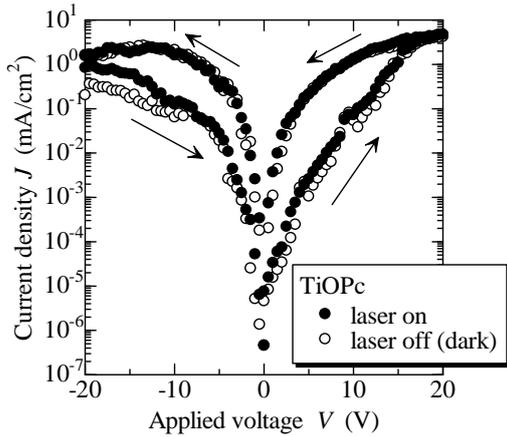


図 2 Device A の J-V 特性 1

レーザを照射することで、明確な電流の変化が見られ、安定した特性が得られた。順バイアス時の電流密度の増加が大きいことから、光照射によりキャリア発生層でキャリアが発生し、発光層 Alq₃ に注入されていることを示唆している。電圧 10 V 時の光強度依存性を図 4 に示す。電流密度が光強度に比例していることから光強度に比例してキャリアが発生し、Alq₃ 膜内に注入されているという結

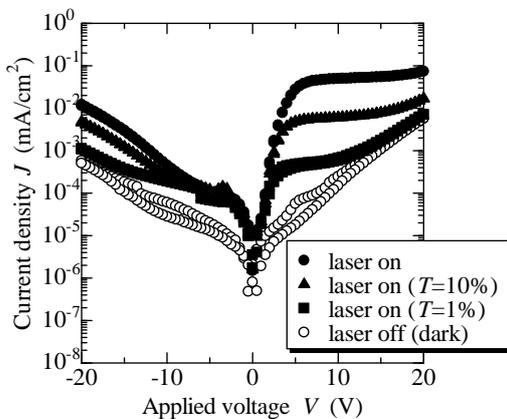


図 3 Device A の J-V 特性 2

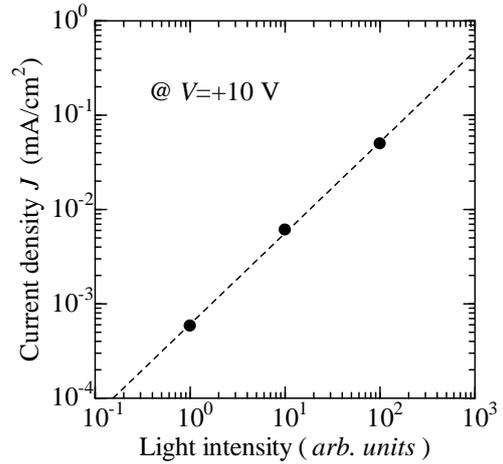


図 4 Device A の電流—光量特性

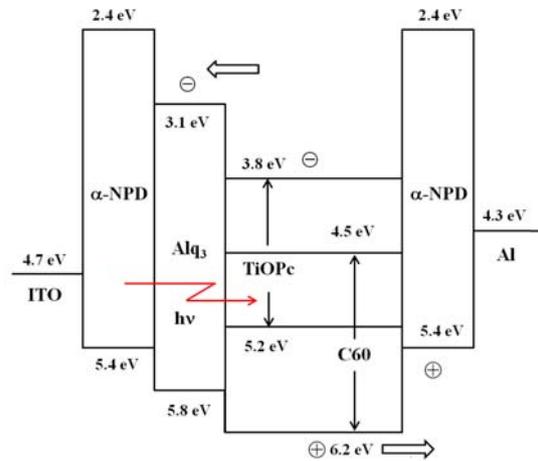


図 5 Device A のエネルギーバンド図

果が得られた。図 5 にエネルギーバンド図を示す。レーザを照射しない場合、陰極側の α-NPD により電子の注入を制限しているため、陽極からの正孔の注入および正孔輸送が電流として表れており、レーザ光を照射することで、キャリア発生層内で発生したキャリアの輸送により電流密度が増加している。しかしながら、Alq₃ からの十分な発光は得られなかった。

次に発光強度の増加を狙い、発光層として CBP+Ir(ppy)₃ を用いたデバイス (Device B) の検討を行った。図 6 に J-V 特性を、図 7 にエネルギーバンド図を示す。Device A と同様に、順バイアス時はレーザ光に比例して電流密度が変化し、最大 500 倍近い電流の増加が見られた。逆バイアス時は、BCP でホールがブロックされ電流の増加は見られなかった。また、レーザ照射部で Ir(ppy)₃ からの発光が確認され、電流密度 100 mA/cm² 時で 200 cd/m² の輝度を得た。

直流特性において、レーザ照射による電流

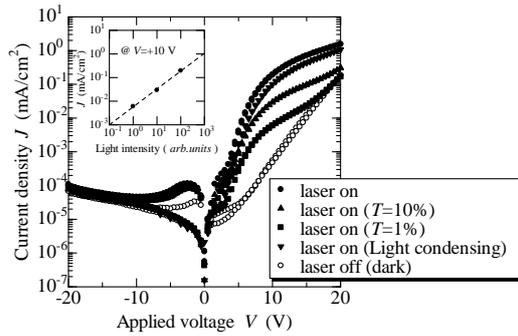


図 6 Device B の J-V、L-J 特性

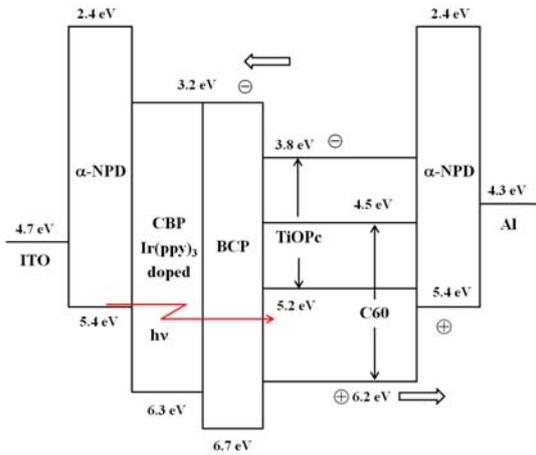


図 7 Device B のエネルギーバンド図

増加と発光増加が観測されたことから、図 8 に示す測定系を用いて過渡光応答について検討を行った。図 9 に Device B での過渡光応答波形を示す。印加電圧を変化させることで電流波形が増加することから過渡光応答を示していることは明らかであるが、非常に複雑な応答を示した。まず、極短パルス照射により CGL 層でキャリアが発生し、電子が BCP へ、ホールが Al 陰極側の α -NPD に注入され、電界により移動することで外部回路に誘導電流が流れる。図 7 に示したエネルギーバンド図から、TiOPc および C60 から BCP への電子注入にはバリアが存在し、CGL で発生したキャリアの一部は CGL 内に空間電荷として存在し、各層に印加されている電界の変動を引き起こすことなどで、複雑な電

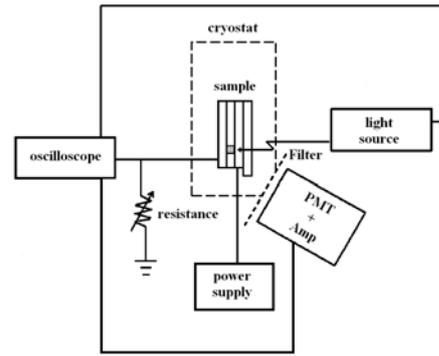


図 8 過渡応答測定系

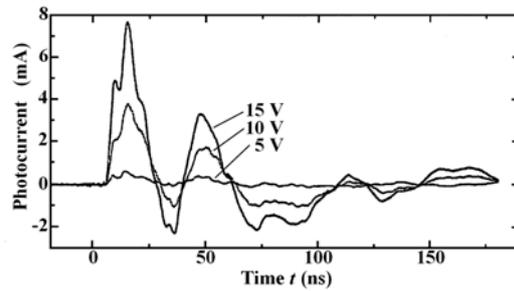


図 9 Device B の過渡応答

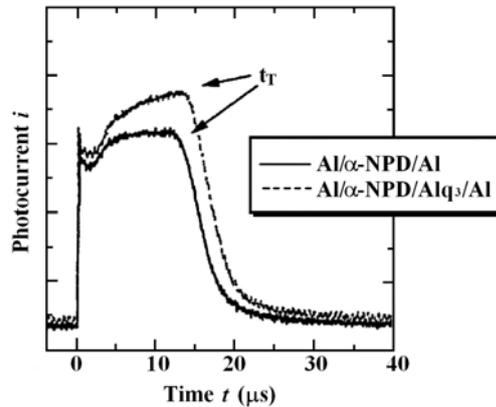


図 10 Device C の過渡応答

流応答を示しているものと考えられる。

このように多数の界面を有する Device B のような構造では十分な解析が行えないと判断し、デバイス構造の単純化を試みた (Device C)。光照射側の電極の仕事関数の小さな Al の半透明膜 (20 nm) を用いることで α -NPD へのホール注入の抑止し、発光層として Alq₃ を用いる 2 層構造とした。ここで α -NPD は 7.4 μm と厚くし、337 nm の極短パルス光で α -NPD を直接励起した。 α -NPD の 337 nm での吸収係数は十分大きく、光照射電極近傍でのみキャリアが発生すると考えられる。図 10 に光照射側電極をプラスとしたときの Alq₃ の有無による過渡光電流波形を示す。 α -NPD 単層デバイスの過渡光電

流波形は典型的な非分散型の応答を示し、キャリアヤ走行時間から移動度を見積もった結果、報告されている値と一致した。また、Alq₃の挿入により時間と共に電流が増加していることが示された。これは α-NPD 内をホールが移動し、Alq₃層に近づくことで Alq₃の電界が強くなり、Al 陰極から Alq₃への電子注入が促進されたことによる電流の増加に起因すると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Y. Okawa, S. Naka, and H. Okada, “Enhancement of Electron Injection in Organic Light-Emitting Diodes with Photosensitive Charge Generation Layer”, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol.50, 2011, 01BC11-1~01BC11-3.

[学会発表] (計 2 件)

① 大川、中、岡田、電子発生を利用したレーザ書込有機 EL 素子特性、2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会、2010.8.30(予稿集発行日)、講演番号 16p-ZK-14、(発表日 2010.9.16)、長崎大学(長崎)。

② Y. Okawa, S. Naka, and H. Okada, “Enhancement of Carrier Injection of Organic Light-Emitting Diodes by External Light”, 第 3 回有機・無機電子材料とナノテクノロジーに関する国際シンポジウム, 2010.6.22 (予稿集発行日), 講演番号 P2-5 (発表日 2010.6.24), 富山国際会議場(富山)。

6. 研究組織

(1)研究代表者

中 茂樹 (NAKA SHIGEKI)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・
准教授

研究者番号 : 50242483