

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月22日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22750167

研究課題名（和文）配向分極した有機膜を含む有機 EL 素子における素子特性と劣化機構の解明

研究課題名（英文）Device properties and degradation mechanisms of organic light-emitting diodes composed of organic layers with orientation polarization

研究代表者

野口 裕 (Yutaka Noguchi)

千葉大学・先進科学センター・助教

研究者番号：20399538

研究成果の概要（和文）：本研究の成果は次の通りである。1) 有機薄膜素子に使用される複数の極性分子の蒸着膜では、自発的に配向分極が生じる。2) 有機ヘテロ界面に生じる界面電荷の起源は配向分極により生じる分極電荷である。3) 界面近傍における極性分子の存在は蓄積電荷の拡散を妨げる。4) 極性有機膜の成膜中の光照射が、素子の電荷蓄積特性を変化させ、素子寿命を低下させる。以上により、有機半導体素子において永久双極子モーメントがデバイス特性に強く影響する重要なパラメータであることを示した。

研究成果の概要（英文）：Findings of this study are as follows: 1) Several polar molecules that are commonly used in organic semiconductor devices spontaneously forms orientation polarization in their evaporated films. 2) The origin of interface charge at organic hetero interfaces is polarization charge originating from the orientation polarization. 3) Presence of polar molecules in the vicinity of organic hetero interface suppresses charge dispersion. 4) Light irradiation during the film formation of a polar molecule changes the charge accumulation property in the resultant devices, and causes a shorter lifetime. These findings indicate that permanent dipole moment is an important parameter that strongly affects on the device properties of organic semiconductor devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：有機 EL 素子

1. 研究開始当初の背景

Tang らによる有機エレクトロルミネセンス(EL)素子および有機太陽電池における積層構造の提案以来、有機半導体デバイスは機能を分担させた複数の有機半導体層を積み重ねることによって、高性能化を実現してきた。積層の結果デバイス内に生じるヘテロ

界面は、電荷注入、電荷分離、電荷再結合、電荷蓄積等、デバイスの重要な特性を決定づける場となっている。その中でも有機 EL 素子における電荷蓄積現象は、デバイスの動作特性・劣化メカニズム支配する要因の一つであり、その正確な理解は、より適切な界面設計の指針となる。例えば、発光層近傍に蓄積

された電荷は、電荷再結合確率を向上させる一方で、過剰な蓄積電荷はエキシトンのクエンチャーとして働き、化学的に不安定なイオンとなって素子劣化を促進させることも報告されている。

有機ヘテロ界面における電荷蓄積は、(i)エネルギー障壁、(ii)移動度差、(iii)界面電荷密度、(iv)再結合確率、により決定される。このうち、(iii)界面電荷は、2001年に Bruettingらによって、 α -NPDとAlq₃を用いた標準的な2層構造素子の界面で発見された。彼らは、静電容量-電圧 (C-V) 特性から、陽極から α -NPD層への正孔注入は、デバイスのビルトイン電圧 (V_{bi}) よりも低電圧 (V_{inj}) で起き、 V_{inj} はAlq₃の膜厚に比例して負にシフトすることを見いだした。この現象は、 α -NPD/Alq₃界面に、膜厚に依存しない一定量の負の界面電荷を仮定することにより説明された。また、Kondakovらは、同様の構造を持つ有機EL素子において、素子駆動による発光効率の低下に比例して、 V_{inj} が正にシフトすること（見かけの界面電荷量が減少すること）を報告している。界面電荷は、 V_{inj} および素子動作状態における最低の蓄積電荷量を規定するだけでなく、駆動劣化とも密接な関わりを持つ重要なパラメータだが、有機ヘテロ界面における電荷蓄積現象は多くの場合、エネルギー障壁や移動度差によって説明され、界面電荷の寄与については、あまり重要視されてこなかった。その原因として、(i)界面電荷の起源が明らかにされていないこと、(ii)界面電荷がAlq₃を使用したデバイスに特有の現象と考えられていたこと、が挙げられる。

一方で、ItoらはAlq₃のダイポールモーメント (4.1 D) が蒸着膜において自発的に若干の配向性を持つことにより、膜厚に比例した表面電位 (50 mV/nm) を生じることを報告している。この表面電位は、膜厚 560 nm で 28 V にも達し、巨大表面電位 (GSP) と呼ばれている。我々は、Alq₃蒸着膜の配向分極により膜表面に誘起される分極電荷密度 (1.3 mC/m²) と、有機EL素子界面で報告されている界面電荷密度 (-1.1 mC/m²) が膜厚に依存しないこと、互いに近い絶対値を示していることに着目し、界面電荷の起源をAlq₃蒸着膜の配向分極とする「配向分極モデル」を提案した。

また、我々は、Alq₃分子を含む素子において、その蓄積電荷量が環境光などの素子作製条件により大きく変化することを見出し、Alq₃蒸着膜が持つ配向分極との関連を指摘していた。有機EL材料には永久双極子を持つものは多いが、それが発光効率やその劣化特性に与える影響は深く研究されていなかった。

2. 研究の目的

本研究ではAlq₃以外の有機EL材料(図1)についても配向分極と界面電荷との対応を示し、さらに素子特性、劣化特性との関連を調べることにより、その一般性、重要性を裏付ける。有機蒸着膜の配向分極に着目し、素子作製条件の依存性に関するミクロスコピックな原因の究明、および素子内の蓄積電荷が素子特性やその劣化特性に及ぼす影響について広く一般に明らかにすることを目的とした。

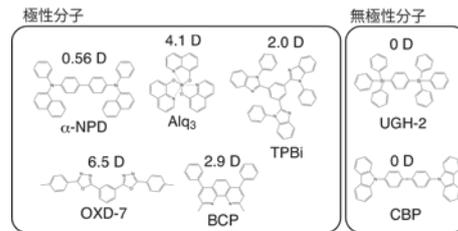


図 1 本研究で使用した分子の構造およびダイポールモーメント

3. 研究の方法

- (1)有機EL素子で使用される代表的な極性分子について、その蒸着膜に自発的な配向分極が生じることをケルビンピロブによる表面電位測定により調べる。
- (2)極性分子膜を含む積層構造素子を作製し、変位電流評価法 (DCM)、インピーダンス分光 (IS) 法により、ヘテロ界面における電荷蓄積特性を調べる。(1)との対応を調べる。
- (3)光照射下で作製したAlq₃膜を含む有機EL素子について、劣化試験およびDCM測定を行い、結果を暗状態素子と比較することで、作製環境と、電荷蓄積特性および素子特性との相関を調べる。

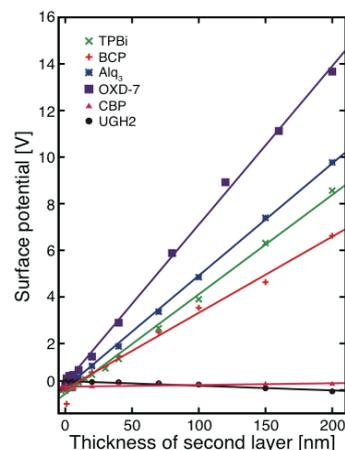


図 2 極性分子膜の表面電位

4. 研究の成果

(1) Alq₃ 分子だけでなく、TPBi, BCP, OXD-7, Bphen といった他の有機 EL 材料でもその蒸着膜に膜厚に比例した表面電位が生じることを見いだした。一方、無極性分子 (UGH-2, CBP) では、同様の現象が起きないことを確認した。(図 2) これらの結果は、上記極性分子の蒸着膜において、永久双極子が自発的に配向し、配向分極を生じていることを示す。永く Alq₃ に特有と考えられてきた有機薄膜の配向分極現象が広く一般に現れうることを示した重要な成果である。配向分極が自発的に発現する機構については未だ不明であるが、最近、上記分子とは逆極性の配向分極を持つ材料を発見したので、これを利用して配向分極発生のメカニズムを検討している。

(2) 極性分子膜を含む積層構造素子では、配向分極により生じる分極電荷の分だけ、余分に電荷蓄積が起きる (図 3、V_{acc} から V_{th} までの積分に相当) ことを見いだした。DCM 測定により得られた蓄積電荷量と表面電位測定から見積もられた分極電荷量とを比較したところ、両者には明確な相関が見られることがわかった (図 4)。この結果は、有機ヘテロ界面に存在する界面電荷の正体が、分子膜の配向分極に起因する「分極電荷」であることを強く裏付けるものである。(図 4)。すなわち、極性分子を使用した有機 EL 素子の界面では、「界面電荷」による余剰蓄積電荷が存在し、それによって素子特性が大きく影響を受けている可能性がある。

さらに、分子の極性の有無は、蓄積後の電荷の挙動にも影響することがわかった。図 5 (a)、(b) は、BCP (極性) 素子および UGH2 (無極性) 素子の C-V および C-f 特性である。(a) を見ると BCP 素子では、界面電荷が存在するため負バイアス (-1.1 V) から正孔注入が開始していることがわかる。UGH2 素子では、1.2 V 付近である。BCP 素子では正孔注入後のキャパシタンスは一定値 (~1.75 nF) を示すが、UGH2 素子では、電圧増加に伴い上昇している。同様の現象は、CBP (無極性) 素子でも観測されたが、OXD-7 (極性) 素子では観測されなかった。C-f 特性からも、やは

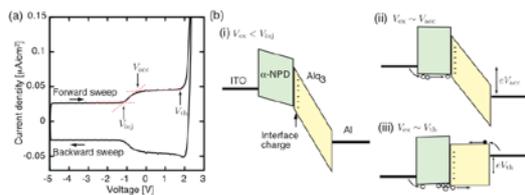


図 3: 極性分子膜を含む積層型素子における典型的な DCM 特性と電荷蓄積過程

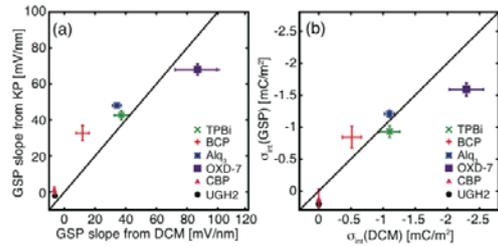


図 4 蓄積電荷と分極電荷の関係

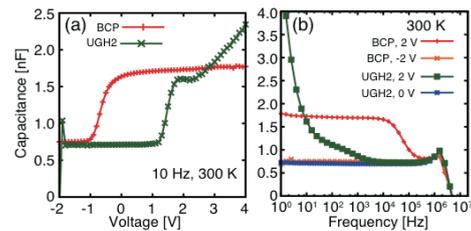


図 5 BCP 素子、UGH2 素子の (a) C-V 特性、および (b) C-f 特性

り低周波数領域でのキャパシタンスの発散が UGH2 素子のみで見られている。これらの結果は、極性分子膜を含む界面では、蓄積電荷の面内方向の拡散が抑制されていることを示唆している。界面付近に存在する分子の永久双極子がヘテロ界面近傍のポテンシャルの乱れを誘起し、面内方向の電荷移動を抑制すると考えられる (図 6)。

これらの研究成果により、これまで深く考慮されていなかった有機半導体分子の永久双極子モーメントが、一般に、積層型素子のヘテロ界面における電荷蓄積機構に強く影響を与えることが明らかになった。この成果により、有機 EL 討論会第 12 回例会において講演奨励賞を受賞した。

(3) 光照射下で成膜した Alq₃ 分子膜中を含む有機 EL 素子では、暗状態で作製した通常素子と比較して発光効率が低く劣化しやすいことがわかった (図 7)。光照射素子では Alq₃ 膜中に蓄積される電荷 (正孔) 量が多いことが、DCM 特性により確認されており、これらが発光効率や素子寿命の低下をもた

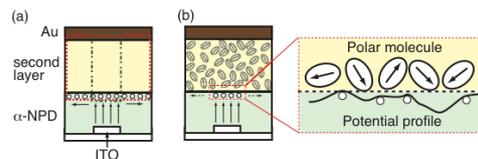


図 6 永久双極子による電荷拡散の抑制

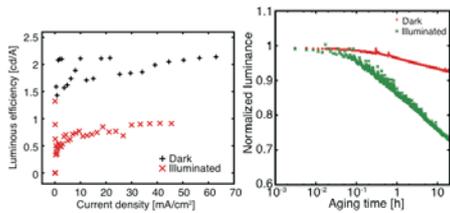


図7 光照射素子および通常素子の(左) 発光効率と、(右) 劣化特性

らすものと考えられる。電子輸送層（この場合は Alq₃）における過剰な正孔の存在は、分子の化学的な変化を促し、劣化要因となることが知られており、我々の結果は、同様のメカニズムで説明できる。

一方で、光照射素子は通常素子よりも高いコンダクタンスを示す傾向があった。Alq₃膜の電子移動度測定でも、同様の傾向が確認された。これらの結果から光照射 Alq₃膜に生じる電荷蓄積要因は、分子配向度の向上による可能性が示唆された。

本研究成果によって、有機膜成膜中の環境光が素子特性及び劣化特性に影響することが明らかになった。光照射によって有機膜に生じる変化のミクロスコピックな原因については、現在も継続して研究している。

本研究課題で得られた成果から、有機半導体素子において永久双極子モーメントがデバイス特性に強く影響する重要なパラメータであることが明らかになった。今後の材料開発に重要な設計指針を与えるものと考えられる。

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 2 件)

1. Yutaka Noguchi, Yukimasa Miyazaki, Yuya Tanaka, Naoki Sato, Yasuo Nakayama, Tobias D. Schmidt, Wolfgang Bruetting, Hisao Ishii, Charge accumulation at organic semiconductor interfaces due to a permanent dipole moment and its orientational order in bilayer devices, *Journal of Applied Physics in press*.

2. Yutaka Noguchi, Naoki Sato, Yukimasa Miyazaki, Hisao Ishii, Light- and ion-gauge-induced space charges in tris-(8-hydroxyquinolate) aluminum-based organic light-emitting diodes, *Applied Physics Letter*, Vol. 96, 2010, pp. 143305-1~143305-3.

[学会発表] (計 10 件)

1. 野口 裕、分子の永久双極子に起因する有機/有機界面の電荷蓄積現象、日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会 合同研究会 (招待講演) 2011年10月28日、東京理科大学森戸記念館

2. 野口 裕、宮崎行正、田中有弥, Wolfgang Bruetting, 石井久夫、分子のダイポールモーメントと有機ヘテロ界面の電荷蓄積、第12回有機EL討論会、2011年6月30日、日本科学未来館みらいCANホール (講演奨励賞受賞)

3. Yutaka Noguchi, Interface charges and orientation polarization in organic light-emitting diodes, COE Start-up International Workshop "Organic Semiconductors Towards the Next", 2010/11/11, Chiba University (Chiba)

4. Yutaka Noguchi, Yukimasa Miyazaki, Yasuo Nakayama, Wolfgang Bruetting, Hisao Ishii, Charge accumulation mechanisms at organic hetero interfaces: Interface charge and orientation polarization [invited], The 10th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices 2010 (IDC-NICE 2010), 2010/10/28, Haevichi hotel (Jeju, Korea)

[その他]

<http://ishii-lab.cfs.chiba-u.ac.jp/pukiwiki/index.php?%B3%D8%B2%F1%C8%AF%C9%BD>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野口 裕 (Yutaka Noguchi)

千葉大学・先進科学センター・助教

研究者番号：20399538

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし