

称号及び氏名 博士（工学） 石原 慎吾

学位授与の日付 平成 23 年 9 月 30 日

論文名 「有機発光ダイオードのインピーダンス分光による
ドリフト移動度評価」

論文審査委員 主査 内藤 裕義

副査 堀中 博道

副査 河村 裕一

論文要旨

有機発光ダイオード (organic light-emitting diode: OLED) は、自発光、高コントラスト、低消費電力、フレキシブル、印刷で素子作製が可能等の特長を有しており、次世代の表示素子や照明素子として期待されている。数年前から、OLED は携帯電話のディスプレイ等を中心に市場投入され始め、2007 年には 11 インチサイズの OLED TV が発売された。OLED 照明では、2010 年、間接照明に用いられる OLED 照明の量産が開始された。このように、OLED は製品に必要な性能を達成し、製品化され始めている、しかしながら、技術的に確立された液晶ディスプレイや蛍光灯等の既存製品と市場で競い合うためには、OLED の動作原理や劣化機構を解明し、寿命や効率等の性能を更に改善する必要がある。そのため、素子特性を非破壊で調べる事ができ、かつ、劣化過程を追跡できる手法の確立が望まれる。

インピーダンス分光 (impedance spectroscopy: IS) 測定は微小正弦波電圧信号を素子に印加し、その応答電流信号の振幅と位相から、印加電圧信号の周波数の関数としてインピーダンススペクトルを得る手法である。OLED 中では、電極からの電荷注入、輸送、界面での蓄積、局在準位での捕獲・放出等の複数の過程を経て、電子と正孔が再結合することにより発光する。そのため、OLED の動作原理や劣化機構を解明することは容易でない。IS 測定では、時定数の異なる複数の過程を分離する事ができるため、OLED の等価回路や、移動度、局在準位の分布等の物理量を決定できる。等価回路やこれらの物理量を決定する事は、動作原理及び劣化機構の解明に有用であると共に、OLED の性能向上の重要な指針となる。

本研究では、OLED のキャリア電荷輸送機構を解明するため、IS 法を用いた移動度評価における課

題を解決する事を目的とした。これらの研究成果について、以下の7章にまとめた。

第1章では、本研究の背景と研究目的について述べた。

第2章では、OLEDの実例として、ディスプレイ、照明等の広い用途に用いられる白色OLEDの高性能化のために提案した2段マルチフォトンエミッション (multiphoton emission: MPE) 構造白色OLEDの性能について述べた。2段MPE白色OLEDは、電流効率の低い青色蛍光エミッタを青色発光層に用いた単色発光ユニットと効率の高い赤色、緑色燐光エミッタを赤色、緑色発光層に用いた多色発光ユニットを電荷発生層を介して積層した構成である。同構成は、電流効率の低い青色光の発光輝度を高められ、低い駆動電圧で高効率、長寿命な特性を得ることができる。2段MPE白色OLEDは、1000 cdm^{-2} での色度が(0.26, 0.34)、駆動電圧が14.1 V、電流効率が20.7 cdA^{-1} 、電力効率が4.6 lmW^{-1} 、初期輝度1000 cdm^{-2} での輝度半減時間が13000 \pm 300 hrと良好な特性を得た。2段MPE白色OLEDでは、複数の発光層でキャリアの再結合が行われる。このため、さらなる高性能化には、各発光層のキャリア移動度を評価し、再結合を含めたキャリア輸送過程の最適化が必要である。第4章以降の成果を用いることで、各発光層のキャリア移動度評価が可能となる。

第3章では、本研究に用いた実験方法について示した。特に、IS法の測定手順や、解析手法について述べた。インピーダンススペクトルにはOLED中に生起する様々な物理現象に関する情報が含まれているため、目的に沿った測定や解析を行うことで様々な物性評価が可能であることを示した。

第4章では、IS法を用いた移動度評価が実用的なOLED材料に適用できるか調べるため、高性能緑燐光OLEDの発光層に用いられる緑燐光エミッタ [tris(2-phenylpyridine) iridium: Ir(ppy)₃]を添加したカルバゾール誘導体 (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl: CBP) 薄膜の正孔注入素子のIS測定を行った。Ir(ppy)₃を添加したCBP薄膜を用いた正孔注入素子のIS測定では、静電容量及びコンダクタンスの周波数特性において極小値が観測された。静電容量の周波数特性では、トラップ準位に起因する低周波数域での容量増加と高周波数域での走行時間効果による容量増加の重ね合せにより極小値が観測される事を見出した。また、コンダクタンスの周波数特性では、酸化インジウムスズ (ITO)電極の直列抵抗による高周波数域でのコンダクタンスの増加と走行時間効果によるコンダクタンス減少の重ね合せにより極小値が観測される事を見出した。静電容量の周波数特性を用いる- ΔB 法、コンダクタンスの周波数特性を用いる $\omega \Delta G$ 法から算出された移動度はよく一致した。得られた正孔移動度は $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ となり、CBP薄膜の正孔移動度に比べて、6~7桁低い値となった。この移動度の低下は、Ir(ppy)₃が深い正孔トラップとして機能するためと考えられる。CBP薄膜の正孔注入素子のIS測定では、走行時間効果が観測されなかった。これは、注入電極とCBPの正孔注入障壁が0.9 eVと大きいことによる。このことから、Ir(ppy)₃を添加したCBP薄膜では、注入電極との注入障壁が0.3 eVと低いIr(ppy)₃に直接注入されることにより、走行時間が観測されたと考えられる。IS測定法では、 $10^{-10} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と非常に低い移動度の評価が可能であった。このため、エミッタがトラップとして機能するホスト-ゲスト系の高効率発光層のキャリア移動度の評価に有効であることがわかった。Ir(ppy)₃を添加したCBP薄膜では、Ir(ppy)₃の濃度を2.0 wt%、3.5 wt%、5.3 wt%と増やしていくと正孔移動度が増加した。これは、正孔がホスト材料であるCBP間の伝導だけでなく、Ir(ppy)₃間を伝導する事を示唆している。

第5章では、アルミキノリノール錯体 (tris(8-hydroxy-quinolinato) aluminum: Alq₃) 薄膜の電子注入素子、正孔注入素子、及び両キャリア注入素子に対してIS測定を行った。Alq₃の電子移動度

は、電界強度 $1.9 \times 10^5 \sim 3.8 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ において、 $6.0 \times 10^{-8} \sim 1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の値となった。この値は、飛行時間 (time-of-flight: TOF) 過渡光電流法で測定した電子移動度とほぼ一致した。有機半導体薄膜のキャリア輸送特性が膜厚に依存しない場合、IS 法、TOF 過渡光電流法で得られるキャリアのドリフト移動度は等しくなる。 Alq_3 薄膜は膜厚によらずアモルファスであるため、キャリア輸送特性が膜厚に依存しないと考えられる。 Alq_3 の正孔移動度測定では、注入電極と Alq_3 薄膜の間に注入障壁を低減するため、正孔輸送材料 (4,4'-bis [N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]-biphenyl: NPB) 極薄膜を挿入した。NPB 極薄膜によりインピーダンススペクトルで走行時間効果が観測され、正孔移動度の評価が可能となった。本結果は IS 法による初めての Alq_3 の正孔移動度評価である。測定された Alq_3 の正孔移動度は、電子移動度に比べて 1 桁以上小さな値であり、TOF 過渡光電流法で測定された正孔移動度とほぼ一致した。ワイドバンドギャップを有する有機半導体薄膜では、注入電極とのキャリア注入障壁を低減させるキャリア注入層を用いる事により、IS 測定によるキャリア移動度の評価が可能となることを実証した。

正孔、電子の両キャリアが注入される両キャリア注入素子での IS 測定では、2 つの走行時間が観測された。これらの走行時間から算出された 2 つの移動度は、 Alq_3 の電子移動度、正孔移動度に一致した。Schmeits のシミュレーション結果によると、2 つの移動度が分離して観測されるのは、再結合定数がランジュバン定数の $1/100 \sim 1/1000$ の範囲にある。このことから、 Alq_3 の再結合定数は、 $1 \times 10^{-15} \sim 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ と見積れる。両キャリア注入素子は、OLED の発光層への電子、正孔が注入された状態のキャリア輸送を模擬している。そのため、両キャリア注入素子での電子及び正孔移動度の同時測定は、OLED の発光機構及び劣化機構の解明に重要となる。

第 6 章では、NPB/ Alq_3 積層膜に対するキャリア輸送のシミュレーションと IS 測定を行った。シミュレーションから、NPB/ Alq_3 積層膜内部では、移動度の低い Alq_3 薄膜内の電界、正孔キャリア密度が空間電荷制限電流下の分布と同様な分布となった。シミュレーションから得られた静電容量の周波数特性から算出された正孔移動度は NPB の膜厚に依存せず、 Alq_3 の正孔移動度とほぼ一致した。NPB/ Alq_3 積層膜の IS 測定から算出された正孔移動度は、NPB 膜の膜厚を Alq_3 膜の膜厚と同等以上にしても、 Alq_3 の正孔移動度とほぼ一致し、シミュレーションと矛盾のない結果が得られた。現行の高性能 OLED では、発光層のエミッタがトラップとして機能する 경우가多く、有機積層膜中では発光層のキャリア移動度が低くなる。そのため、多積層 OLED の IS 測定により、発光層のキャリア移動度評価が可能となることを示せた。

第 7 章では、以上の結果を総括して本研究の結論をまとめた。

審査結果の要旨

本論文は、有機発光ダイオード(OLED)のインピーダンス分光によるドリフト移動度評価に関する研究をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

- (1) ディスプレイ、照明等の広い用途に用いられる白色 OLED の高性能化のために 2 段マルチフォトンエミッション (MPE) 構造白色 OLED を提案した。2 段 MPE 白色 OLED は、電流効率の低い青色蛍光エミッタを青色発光層に用いた単色発光ユニットと効率の高い赤色、緑色燐光エミッタを赤色、緑色発光層に用いた多色発光ユニットを電荷発生層を介して積層した構成で、 1000 cdm^{-2} の色度が(0.26, 0.34)、駆動電圧が 14.1 V、電流効率が 20.7 cdA^{-1} 、電力効率が 4.6 lmW^{-1} 、初期輝度 1000 cdm^{-2} での輝度半減時間が $13000 \pm 300 \text{ hr}$ と良好な特性を得た。
- (2) 高性能緑燐光 OLED の発光層に用いられる緑燐光エミッタ [tris(2-phenylpyridine) iridium: Ir(ppy)₃]を添加した 4,4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl (CBP) 薄膜の正孔注入素子のインピーダンス分光 (IS) 測定より、正孔移動度を $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と決定した。IS 測定法では、このような非常に低い移動度の評価が可能であることを示した。
- (3) tris(8-hydroxy-quinolino) aluminum (Alq₃) 薄膜の電子注入素子、正孔注入素子において IS 測定を行い、Alq₃ の電子移動度を、 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と決定した。Alq₃ の正孔移動度測定では、注入電極と Alq₃ 薄膜の間に 4,4'-bis [N-(1-naphthyl)- N-phenyl-amino]- biphenyl (NPB) 極薄膜を挿入し、正孔移動度の評価を可能にした。ワイドバンドギャップを有する有機半導体では、キャリア注入層を用いることにより、キャリア移動度の評価が可能となることを実証した。
- (4) 正孔、電子の両キャリアが注入される両キャリア注入素子での IS 測定では、2 つの移動度が評価でき、Alq₃ の電子移動度、正孔移動度に一致することを示した。これより、OLED 発光層での電子、正孔移動度の同時測定が可能であることを実証した。
- (5) NPB/Alq₃ 積層素子の IS 測定から算出された正孔移動度は、NPB 膜の膜厚を Alq₃ 膜厚と同等以上にしても、Alq₃ の正孔移動度とほぼ一致した。積層型 OLED の IS 測定により、発光層のキャリア移動度評価が可能であることを実証した。

以上の諸成果は、OLED のドリフト移動度評価におけるインピーダンス分光の有用性を実証したもので、電子物理工学分野に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うことに必要な能力と学識を有することを証したものである。

学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。