

称号及び氏名 博士（工学） 高田 誠

学位授与の日付 平成 31 年 3 月 31 日

論文名 「有機発光素子の電荷注入および輸送特性に関する研究」

論文審査委員 主査 内藤 裕義 教授

副査 秋田 成司 教授

副査 岡本 晃一 教授

## 論文要旨

有機発光ダイオード(organic light-emitting diode : OLED, 有機 EL) は, 軽量, 柔軟, 面発光, 薄型などの特長を有するため, 従来の無機半導体 LED とは異なる機能を有するフレキシブルディスプレイ, 大面積, 軽量な照明などとして注目されている. フレキシブル OLED では, フレキシブル基板を用いるが, 現在の OLED テレビに採用されている通常構造 OLED をフレキシブル OLED に用いた場合, 高いガスバリア性を有するフレキシブル基板が要求される. 通常構造 OLED は, 金属酸化物透明電極(TCO) を陽極とし, 対向電極を陰極とする構造で, 陰極には, 電子注入性の良好な仕事関数の小さい Ca などの金属が用いられている. 陰極に用いられる金属は化学反応性が高いため, 酸素や水蒸気と反応しないよう  $10^{-6}$  g/(m<sup>2</sup> day) 程度のガスバリア性がフレキシブル基板に要求される.

このため, 大気中で安定した発光を示す逆構造 OLED が注目されている. 逆構造 OLED では, TCO を陰極, 対向電極を陽極とし, 陽極, 陰極間の層構成が通常構造 OLED とは逆となっている. 化学反応性の高い陰極金属を必要としないため, 安価なフレキシブル基板でも安定した駆動が期待できる. しかし, TCO と有機半導体間には大きな電子注入障壁があるため, 電子注入材料の開発や注入機構の解明が必要である.

フレキシブルな逆構造 OLED では, その重要性が認識されて, まだ日が浅いため, 動作機構や素子寿命について十分に調べられていない. 逆構造 OLED の効率的な設計, および, 素子寿命の改善をはかるために, 有機半導体の電荷輸送特性を把握しておく必要がある. 一般に, 半導体の電荷輸送

特性を特徴付ける物理量として、電子、正孔ドリフト移動度、局在準位分布、再結合定数などがある。これまでに、インピーダンス分光により、電子あるいは正孔のみを注入できる単電荷注入素子において、ドリフト移動度、単分子再結合定数、局在準位分布を評価する手法が確立されている。しかし、OLED のような電子、正孔がともに注入される複注入素子では、これらの物理量(複注入素子の場合、再結合定数として二分子再結合定数が評価できる)を評価する手法は確立されていなかった。

本研究では、逆構造 OLED を作製すること、逆構造 OLED の電子注入機構を明らかにすること、および、電荷輸送特性を実際に動作している逆構造 OLED から評価できるようにすることを目的とした。逆構造 OLED 作製法を確立した後、poly(ethyleneimine) (PEI)による電子注入層の機能を明らかにした。さらに、インピーダンス分光測定により、実際に動作している逆構造 OLED から、電子、正孔ドリフト移動度、局在準位分布、二分子再結合定数が同時に評価できることを実証した。これらの研究成果を、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、逆構造 OLED の概要、作製について述べた。陰極に市販の TCO 基板を用いた逆構造 OLED を作製し、逆構造 OLED が発光素子として動作することを示した。また、電解析出により、ZnO 膜を TCO 基板上に製膜し、逆構造 OLED を作製した。作製した素子では、スパッタリング法により製膜した ZnO を用いた逆構造 OLED と同程度の電流効率が得られ、電解析出による ZnO 膜が逆構造 OLED の陰極として適用できることを示した。対向電極まですべて塗布法により作製した逆構造 OLED の実現への端緒を拓くことができた。

第 3 章では、良好な電子注入材料として知られている PEI を Al を添加した ZnO (AZO)電極基板上に製膜し、poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) を発光層とした逆構造 OLED において、PEI の機能を調べた。PEI を AZO 上に製膜することにより、(1) AZO から有機半導体への電子注入障壁の低下、(2) AZO の表面準位の不活性化、(3) 励起子ブロッキング、(4) 正孔ブロッキングなどの機能を発現することがわかった。さらに、AZO(PEI)/F8BT 界面での正孔蓄積(正孔ブロッキング)による電界集中が生じることを逆構造 OLED の静電容量-電圧測定から示した。逆構造 OLED の電流密度-電圧(J-V) 特性を解析したところ、AZO (PEI) から F8BT への効率的な電子注入は、Fowler-Nordheim トンネルによることがわかった。

第 4 章では、電子、正孔移動度が異なる発光材料(F8BT, Super Yellow:SY) を用いた逆構造 OLED の J-V 特性を解析することにより、逆構造 OLED の電荷注入機構を調べた。J-V 特性は、発光閾値電圧以下( $< 2 \text{ V}$ ) では、Schottky 効果を考慮した熱電子放出-拡散電流に従うことがわかった。Schottky 障壁高さを求めたところ、F8BT, SY の場合でそれぞれ約  $0.98 \text{ eV}$ ,  $0.46 \text{ eV}$  となり、内蔵電位測定から求めた AZO(PEI)/発光層間の電子注入障壁にほぼ一致した。発光閾値電圧付近( $2\text{-}3 \text{ V}$ ) では、Fowler-Nordheim トンネル電流に従い、上記の Schottky 障壁高さと同程度のトンネル障壁高さが得られた。発光閾値電圧以上( $> 3 \text{ V}$ ) では、Fowler-Nordheim トンネル電流による効率的な電子注入により、電流は発光(バルク)層に制限されることがわかった。

第 5 章では、実際に動作している逆構造 OLED による電荷輸送特性評価を行った。F8BT を発光層に用いた逆構造 OLED のインピーダンス分光測定により、F8BT の電子、正孔ドリフト移動度を評価した。電子、正孔ドリフト移動度の活性化エネルギーの電界依存性から F8BT の局在準位分布を決定した。F8BT の伝導帯下端、および、価電子帯上端からの局在準位分布はガウス分布で記述でき、

そのエネルギー分布幅はそれぞれ 0.14 eV, 0.17 eV であった。駆動劣化後における F8BT 逆構造 OLED の電荷輸送特性評価により、室温でのドリフト移動度にはほとんど変化がなかったが、移動度の活性化エネルギーは増加していることがわかった。この結果より、劣化後では局在準位分布のガウス分布幅が増加することを明らかにした。

第 6 章では、複注入素子において、インピーダンス分光を用いた二分子再結合定数の評価法を提案した。複注入素子の複素インピーダンスの虚数成分が最大となる周波数から二分子再結合定数の評価が可能であることを示し、デバイスシミュレーションにより、その妥当性を明らかにした。F8BT を発光層に用いた逆構造 OLED において、インピーダンス分光測定から、二分子再結合定数が評価できることを実証した(298 K,  $8.0 \times 10^4$  V/cm において,  $4.3 \times 10^{12}$  cm<sup>3</sup>/s)。この値は、電子、正孔ドリフト移動度から算出した Langevin 再結合定数よりも 2 桁程度小さくなった。実測した二分子再結合定数と Langevin 再結合定数の比は温度に依存しないこと、二分子再結合定数、および、Langevin 再結合定数は同程度の活性化エネルギーを示すことから、F8BT における二分子再結合過程は、Langevin 再結合と同様に電子、正孔ドリフト移動度が支配的であることがわかった。さらに、駆動劣化前後において、実測した電流効率と二分子再結合定数と電流密度から算出した量子効率を比較したところ、非輻射成分が劣化により増大していることが明らかとなった。

第 7 章では、以上の結果を総括し、本研究の結論をまとめた。

## 審査結果の要旨

本論文は、有機発光素子の電荷注入および輸送特性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) 逆構造発光ダイオード (OLED) は、金属酸化物から電子注入を行うため、大気安定性を有し、フレキシブル光源やディスプレイを作製するために重要な OLED である。本論文では、陰極に市販の金属酸化物透明導電基板を用いた逆構造 OLED を作製し、発光素子として動作することを示している。さらに、電解析出により、ZnO 膜を金属酸化物透明導電基板上に製膜し、逆構造 OLED を作製、スパッタリング法により製膜した ZnO を用いた逆構造 OLED と同程度の電流効率が得られることを示している。これにより、電解析出による ZnO 膜が逆構造 OLED の陰極として用いることができることを示している。本成果により、対向電極まで全て塗布法により作製した逆構造 OLED 実現への端緒を拓いている。
- (2) 良好な電子注入材料として知られている poly(ethyleneimine) (PEI) を Al を添加した ZnO (AZO) 透明導電基板上に製膜し、poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) を発光層とした逆構造 OLED において、PEI の機能を調べている。PEI を AZO 上に製膜することにより、(i) AZO から有機半導体への電子注入障壁の低下、(ii) AZO の表面準位の不活性化、(iii) 励起子ブロッキング、(iv) 正孔ブロッキングなどの機能が発現することを明らかにしている。
- (3) 電子、正孔移動度が異なる発光材料(F8BT, Super Yellow : SY) を用いた逆構造 OLED の電流-電圧 (J-V) 特性より、逆構造 OLED の電荷注入機構を明らかにしている。発光閾値電圧以下 (< 2 V) では、Schottky 効果を考慮した熱電子放出-拡散電流、発光閾値電圧付近(2-3 V) では、Fowler-Nordheim トンネル電流、発光閾値電圧以上(> 3 V) では、空間電荷制限電流に起因することを示している。
- (4) 実際に動作している逆構造 OLED においてインピーダンス分光により電荷輸送特性 (電子・正孔ドリフト移動度、局在準位分布) が評価できることを実証している。この成果により、駆動劣化後の電荷輸送特性の変化も評価できることを実証している。
- (5) OLED などの複注入素子において、インピーダンス分光を用いた二分子再結合定数の評価法を提案している。F8BT を発光層に用いた逆構造 OLED において、二分子再結合定数が評価できることを実証している。

以上の諸成果は、大気安定性などの優れた特長を有する逆構造 OLED の作製法を確立、逆構造 OLED の電荷注入特性を明らかにし、さらに、インピーダンス分光法による OLED や有機太陽電池などの複注入素子の 2 分子再結合定数評価法を提案したもので、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。

