

称号及び氏名 博士（工学） 佐藤 朱里

学位授与の日付 令和 3 年 9 月 25 日

論文名 積層型有機発光ダイオードのインピーダンス分光法による
劣化解析と電子物性評価に関する研究

論文審査委員 主査 内藤 裕義 教授

副査 平井 義彦 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) ディスプレイは、高コントラスト、高応答速度、低視野角依存性、超薄型などの優れた特徴を有する。OLED は、1997 年にパイオニアにより車載用単色ディスプレイとして実用化され、2007 年にサムスン SDI により大量生産技術が構築されて以降、超高画質のスマートフォンやテレビに欠かすことのできないディスプレイとなっている。超薄型という特徴を活かし、局面構造や折り曲げ構造などを取り入れた斬新なデザインのスマートフォン製品が開発され、現在では、OLED ディスプレイはハイエンドモデルを中心に多くのスマートフォンに搭載されている。大型テレビ用の OLED パネルの量産手法も確立され、現在では 10 社以上が OLED テレビを販売している。また、OLED は、照明パネル、自動車のテールランプ、建物や電車の窓などにも応用されており、OLED の産業的価値は一層高まっている。OLED の特性や寿命をさらに向上させることにより、高性能ディスプレイへの需要を満たすだけでなく、新しい製品市場を開拓することも可能となる。

上述のように OLED が産業的価値の高い素子となる過程で、高効率化、低消費電力化などの特性向上を図るべく、材料、素子構造開発、製品開発に膨大な人材、資金が注がれた。その結果、現在市販されている製品に搭載されている OLED は多層構造となった。多層 OLED の動作機構には、単層 OLED と同様な電極からのキャリア（正孔および電子）注入過程、有機層内のキャリアの輸送過程、発光層でのキャリアの再結合による発光過程の他にも、有機層界面でのキャリア蓄積、有機層中の分子の分極に起因する界面誘導電荷などに関連する多くの過程が存在する。このため、多層 OLED の

特性や素子寿命を向上させるためには、有機層に用いる材料やその膜厚、層構成などを変化させた OLED を多数作製し、最適な条件を探索する手法が用いられ、最適化には多大な労力と時間を要する。さらに、多層 OLED の長寿命化を図るには劣化した有機層を特定する手法が重要となる。

多層 OLED における有機層界面でのキャリア蓄積や界面誘導電荷などに関する知見、あるいは、劣化過程を観測するためには、動作している OLED を直接評価できる手法が重要となる。本研究では、簡便かつ非破壊での測定が可能なインピーダンス分光 (Impedance Spectroscopy : IS) 法を用い、積層型 OLED の劣化過程の観察、界面電荷が OLED 特性に与える影響の調査、電子電流と正孔電流のバランスが OLED の効率および劣化過程に与える影響の調査を目的とした。これらの研究成果について、以下の 5 章にまとめた。

第 1 章では、本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、積層型 OLED の劣化過程を検討した。正孔輸送層 (Hole Transport Layer : HTL) に N,N' -di(1-naphthyl)- N,N' -diphenylbenzidine (α -NPD)、発光層 (Emissive Layer : EML) に tris-(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq_3) を有する二層 OLED を作製し、定電流での連続駆動により輝度を初期輝度の 75% まで劣化させた。劣化前後の α -NPD/ Alq_3 二層 OLED の IS 測定を行ったところ、複素モジュラス虚部 (imaginary part of modulus : $Im[M]$) の周波数 (frequency : f) 依存性 ($Im[M]$ - f スペクトル) にピーク周波数の異なる 2 つのピークが見られた。これらの 2 つのピークのうち、劣化後の OLED では低周波数側のピークのみが低周波数側にシフトした。2 つのピークの起源を明らかにするために α -NPD 層の膜厚を変化させた OLED の IS 測定を行い、高周波数側のピークは α -NPD 層、低周波数側のピークは Alq_3 層に由来することを明らかにした。これにより、劣化による低周波数側のピークの低周波数側へのシフトは、 Alq_3 層の高抵抗化に起因することがわかった。 Alq_3 層由来のピークの低周波数側へのシフトと Alq_3 層の電子物性の関連を調べるために、デバイスシミュレーションを行った。 Alq_3 層の電子移動度を変化させた場合の $Im[M]$ - f スペクトルのシミュレーションを行ったところ、電子移動度の低下に伴って Alq_3 層由来のピークが低周波数側にシフトすることを見出した。以上の結果より、 α -NPD/ Alq_3 二層 OLED の連続駆動による劣化は Alq_3 層の電子移動度の低下に起因すると結論付け、電子移動度の低下の原因を議論した。

第 3 章では、積層型 OLED における有機薄膜界面に誘起される界面電荷と OLED 特性との関係を検討した。界面電荷量の制御により OLED 特性を向上させることができる可能性がある一方で、その関係性を調べた報告例はほとんどない。界面電荷と OLED 特性との関係を調べるために、異なる正孔輸送材料を有する HTL/ Alq_3 二層 OLED を作製し、IS 測定を行った。正孔輸送材料には、ほぼ同じ最高被占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO) の準位を有する α -NPD、[di-[4-(N,N -ditolyl-amino)-phenyl]cyclohexane] (TAPC)、4,4',4''-Trimethyltriphenylamine (p-TTA)、9,9',9''-triphenyl-9H,9'H,9''H-3,3':6',3''-tercarbazole (tris-PCz) の 4 材料を用いた。静電容量 (capacitance : C) - 電圧 (voltage : V) 特性より、4 つの正孔輸送材料がほぼ同じ HOMO 準位を有するにも関わらず、4 つの OLED 間で陽極から HTL への正孔注入開始電圧が異なること、 α -NPD/ Alq_3 OLED、TAPC/ Alq_3 OLED では正孔注入開始電圧が負となることを見出した。正孔注入開始電圧の値を用いて算出した HTL/ Alq_3 界面電荷密度は、全ての HTL/ Alq_3 二層 OLED で負の値となり、その絶対値は α -NPD/ Alq_3 OLED において最も大きく、TAPC/ Alq_3 OLED、p-TTA/ Alq_3 OLED、 α -NPD/ Alq_3 OLED の順に小さくなった。HTL/ Alq_3 界面電荷密度を変化させて C-V 特性のデバイスシ

シミュレーションを行ったところ、負の界面電荷密度の絶対値を大きくするにつれ、正孔注入開始電圧は正の値から負の値となり、実験結果を再現した。HTL/Alq₃ 界面電荷密度の絶対値が最も大きい α -NPD/Alq₃ OLED が最も低い電流効率を示したことより、界面電荷は OLED 特性に影響を与えていることが明らかになった。電流効率の低下は、界面電荷により Alq₃ 中の一重項励起状態が無輻射失活しているためと考えられる。文献値とあわせて、二層 OLED の界面電荷密度と HTL と EML・電子輸送層 (Electron Transport Layer : ETL) に用いる材料の永久双極子モーメントの差との関係を調べたところ、界面電荷密度は永久極子モーメントの差に比例することを見出した。以上の結果より、積層型 OLED の高効率化には、HTL と EML・ETL の双極子モーメントの差を小さくすること (界面電荷密度の絶対値を小さくすること) が有効であることを示した。

第 4 章では、積層型 OLED の負の静電容量と電流効率および素子寿命との関係を検討した。様々な電子デバイスで静電容量の値が負となる負の静電容量が観察されており、単層 OLED では、電子電流と正孔電流のバランスが良い時に現れることが示されている。電子電流と正孔電流のバランスを変化させることにより負の静電容量が変化するため、負の静電容量と電流効率および素子寿命との関係を調べることは重要である。電子電流と正孔電流のバランスを変化させるために、陰極に仕事の関数の異なるフッ化リチウム (lithium fluoride : LiF) /アルミニウム (aluminium : Al)、マグネシウム銀合金 (magnesium (Mg) and silver (Ag) alloy : Mg:Ag)、Al を用いた α -NPD/Alq₃ OLED を作製した。これらの 3 つの OLED では、電流効率、素子寿命ともに電子注入障壁が小さい順 (LiF/Al, Mg:Ag、Al 陰極の順) に良好となった。3 つの OLED の IS 測定を行ったところ、静電容量の周波数依存性 (C-f スペクトル) において、全ての OLED が負の静電容量を示した。効率および寿命と同様に、電子注入障壁が小さい順に大きな負の静電容量の絶対値が観測できた。電子注入障壁を変化させて C-f スペクトルのデバイスシミュレーションを行ったところ、電子注入障壁が小さくなると負の静電容量の絶対値が大きくなり、実験結果と矛盾のない結果が得られた。デバイスシミュレーションより、二層 OLED でも、単層 OLED と同様に電子電流と正孔電流のバランスが良く、再結合定数がランジュバン再結合定数より小さな時に負の静電容量が発現することが分かった。以上の結果より、負の静電容量の絶対値が OLED 内の正孔電流と電子電流のバランスの指標となり、正孔電流と電子電流のバランスの良い OLED ほど電流効率が高く、素子寿命が長いことを明らかにした。

第 5 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、積層型有機発光ダイオードのインピーダンス分光法による劣化解析と電子物性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) インピーダンス分光 (IS) 法とデバイスシミュレーションを用い、積層型有機発光ダイオード (OLED) の劣化要因を調べている。連続駆動により輝度が低下した N,N' -di(1-naphthyl)- N,N' -diphenylbenzidine (α -NPD) / tris-(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq_3) 2層 OLED のインピーダンススペクトルの変化から、連続駆動により Alq_3 層が高抵抗化したことを示している。連続駆動によるインピーダンススペクトルの変化をデバイスシミュレーションで再現することにより、劣化要因は Alq_3 層の電子移動度低下に起因することを明らかにしている。
- (2) IS 法により、異なる正孔輸送層 (HTL) を有する HTL/ Alq_3 2層 OLED の OLED 特性と HTL/ Alq_3 界面電荷密度の関係を調べている。ほぼ同じ最高被占有軌道 (HOMO) 準位を有する 4 つの正孔輸送材料を HTL に用いた HTL/ Alq_3 2層 OLED の IS 測定を行い、(i) HTL への正孔注入開始電圧が 4 つの OLED で異なること、(ii) 正孔注入電圧から HTL/ Alq_3 層間の界面電荷密度を見積もり、界面電荷密度の値は負であり、その絶対値が大きい OLED は電流効率が低いこと、(iii) 界面電荷密度は HTL および発光層 (EML) に用いた材料の双極子モーメントの差に比例することを見出している。これにより、OLED の電流効率を向上させるためには、HTL および EML に用いる材料の双極子モーメントの差を小さくすることが重要であることを示している。
- (3) インピーダンススペクトル中に現れる負の静電容量の大きさと OLED の電流効率および素子寿命との関係について調べている。異なる仕事関数を有する 3 つの材料を陰極に用いた α -NPD/ Alq_3 2層 OLED は電子注入障壁が小さい順に高い電流効率かつ長い素子寿命を示したが、この順に大きな負の静電容量の絶対値を観測している。高い電流効率の OLED が大きな負の静電容量の絶対値を示すのは、電子電流と正孔電流のバランスが最も良く、キャリア再結合量が多いためである。電子電流と正孔電流のバランスが悪くなるほど輝度 75% 残存寿命 (LT75) は短くなったが、この原因は、 Alq_3 のカチオンラジカルが過剰に生成されるためである。負の静電容量の絶対値が正孔電流と電子電流のバランスの異なる OLED の電流効率および素子寿命と相関があることを明らかにし、正孔電流と電子電流のバランスを評価する指標となることを示している。

以上の諸成果は、積層型 OLED の長寿命化、高効率化に関する知見を示したもので、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。