

有機デバイス用キャリア注入電極改良のための基礎研究 Study on Improvement of Carrier Injection Electrode for Organic Light-Emitting Diodes

森 竜雄[†], 栢田 剛^{††}
Tatsuo Mori[†], Takeshi Masuda^{††}

Abstract Organic light-emitting diodes (OLEDs) are promised as a high-definition flat display and a energy conservation flat lighting source. OLED panels have been already commercialized 10 years ago. However, the manufacturing cost of OLEDs is not low. Therefore, OLED devices are preceded by liquid crystal displays and LED lighting source. In this study, we try to develop the low cost encapsulation materials and methods.

1. 緒言

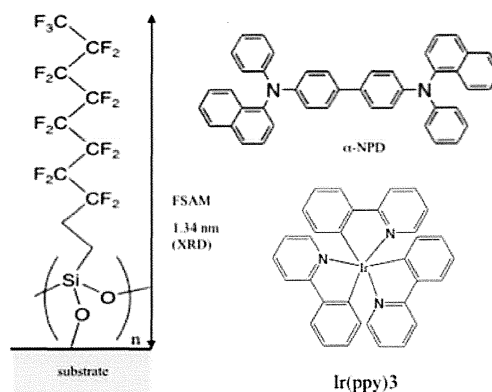
1987年にコダック社 Tang と VanSlyke 博士が発表した積層型デバイスは従来の有機電界発光素子と区別するために日本では有機 EL 素子と呼称された。その後、急速に発展を続け、薄型ディスプレイや面照明光源に実用化された。薄型ディスプレイの候補として、PDP, SED, FED, 無機 EL などが挙げられてきたが、液晶ディスプレイの急速な低価格化の前に、それらのディスプレイ開発や製造は中止された中で、高画質などの長所ゆえになんとか有機 EL がディスプレイの一製品として踏みとどまっている。有機 EL と同じ注入型 EL である半導体 LED の低価格化が顕著になるにつれ、点光源である LED が液晶ディスプレイにおける光拡散技術を利用して、面光源としても市場を広げつつある。こちらは有機 EL 照明光源の単価の高さがやはりネックとなっている。

また有機薄膜太陽電池も変換効率が 10%を超え、フレキシブル太陽電池への期待が高まってきた。このデバイスも有機 EL と同様に ITO 電極を利用している。ITO から有機層へのキャリア注入 (有機 EL) または有機層へのキャリア抽出 (有機太陽電池) は重要な要因である。これらを効率よく行うためには材料間のエネルギーマッチング、良好な密着性が重要となる。本研究は ITO 電極を自己組織化単分子膜(SAM)で事前に修飾した形で提供できるかどうかを検討するものである。

2. 実験方法

2.1 実験試料

基本的な素子構造は ITO/HAT-CN(40nm)/NPD(20nm)/Ir(ppy)₃-CBP(30nm, 6mol%)/BA1q(10nm)/ETM-521(30nm)/LiF(0.8nm)/Al(150nm)とした。HAT-CN は正孔注入材料、NPD は正孔輸送材料、発光層としてはホスト材料にバイポーラ半導体の CBP に緑色発光を示す燐光材料である Ir(ppy)₃、BA1q は励起子ブロッキング材料、ETM-521 は電子輸送材料である。表面修飾としては ITO に、未処理(試料 A)、アミノ SAM(表面にアミノ基が付いたもの、試料 B)、メチル SAM(無置換のアルキル基タイプの SAM、試料 C)、フッ素化 SAM(水素をフッ素で置換したもの、試料 D)を行って評価した。



[†] 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

^{††} 有限会社 Q-Lights (花巻市)

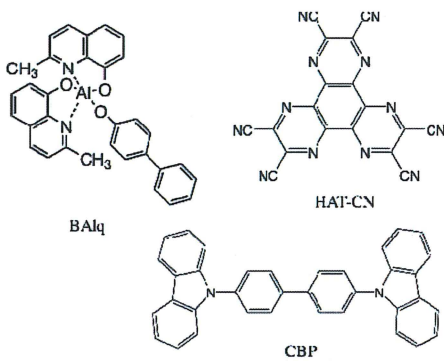


図1 用いた有機材料

2.2 実験方法

素子はQ-Lightsで作製し、ガラス封止を行い、電流電圧測定まで行った。その後、愛工大にてインピーダンス測定を行い評価した。

3. 実験結果

図2に電流密度-電圧特性の比較を示す。正孔注入層に各種SAMを利用した試料と未処理試料とでほとんど差が認められなかった。アミノ基を頂部に持つSAMは親水性が強く、アルキル基やフッ素置換したアルキル基を持つSAMは疎水性が強い。アミノ基も極性が強いので、フッ素置換したSAMと同様に表面ダイポールが大きくなり、ITO電極の仕事関数が影響を受ける。特に無置換アルキルを持つSAMはダイポールの大きさが小さいと共に向きが逆となるため、本来効果として小さいと考えられる。しかしながら、SAMの影響は認められなかった。これは元々正孔注入層として利用しているHAT-CNが強力な正孔注入材料として作用しているためだと考えられる。

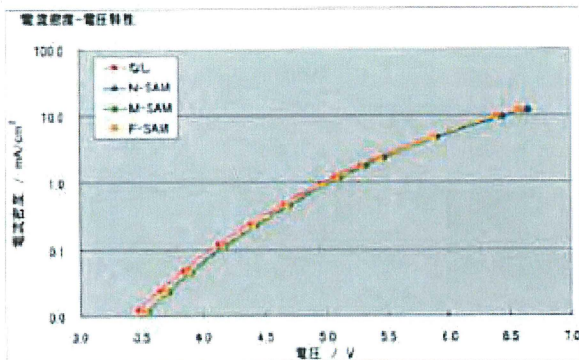


図2 電流密度-電圧特性へのSAMの影響

図3に電流密度に対する輝度効率を示す。こちらも効率の変化は認められない。注入型ELでは、正孔電流と電子

電流とのバランスが重要であり、一方のキャリアのみ増加してカウンタキャリアが増加しなければ発光効率は低下してしまう。本試料ではほとんど効率が同じである。これは良好な電子注入層を利用している場合には、電子注入が追従できるので変換効率は変わらないというシンプルな二層型蛍光材料デバイスと同じである。

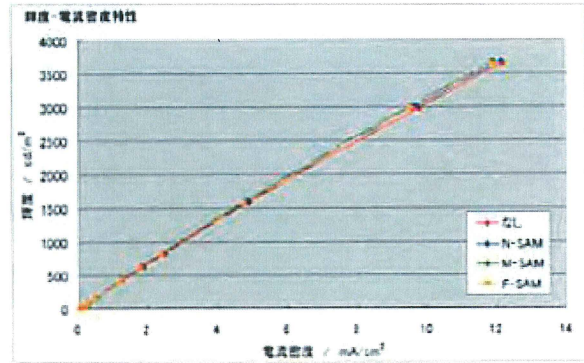


図3 輝度-電流密度特性へのSAMの影響

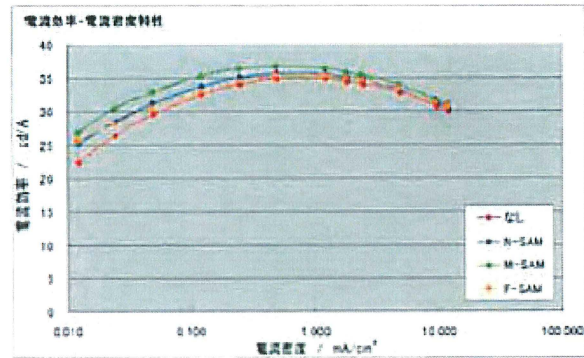


図4 電流効率-電流密度特性へのSAMの影響

図4に電流効率と電流密度との関係を示す。未処理試料では最大電流効率は35 cd/Aに達しなかったが、SAM処理により、低電流側の電流効率を大きく改善できることがわかった。電流密度に対する電流効率はSAMを利用した方が良好であった。特にメチルSAMを利用した試料が最も良好であり、37 cd/Aに達した。今後への期待が持てる。

図5にインピーダンス測定法により得られたZのCole-Coleプロットを、図6にZのボード線図を示す。ここでは4.5V及び5.0VのDCバイアス電圧を印加し、素子を発光させた状態でのZを測定した。バイアス電圧を上げるとZは小さくなり、カットオフ周波数は上がった。また、バイアス5.0V時では約1kHz以下で”負のキャパシタンス”と呼ばれている誘導成分(電流に対して電圧の位相進み)が観測された。円弧は駆動電圧の上昇と共に小さくなっている。これら一連の特性は従来の報告と一致している。

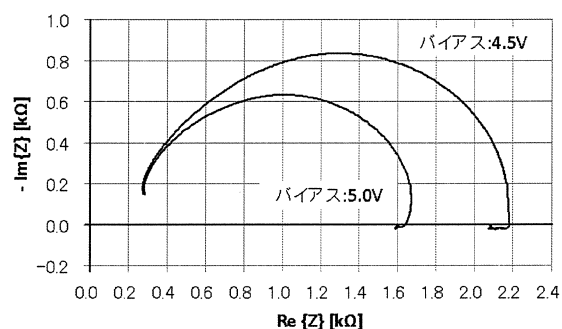


図5 発光時のZ (Cole-Coleプロット)

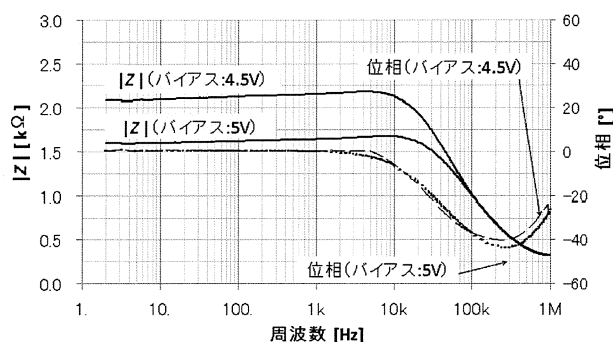


図6 発光時のZ (ボード線図)

また試料への誘電特性から、素子寿命の予測や劣化程度が判定できる可能性があり、今後より発展的な検討をする必要があることが示唆された。

4. 結言

ITO電極にSAMを修飾することにより、仕事関数や密着性を解決できる。SAMを利用することにより燐光材料を利用した有機EL素子の低電流領域の発光効率を改善できることを見出した。強力な正孔注入材料であるHAT-CNを利用した場合には、必ずしも正孔注入はそれ以上改善されなかった。これはすでに良好な正孔注入が実現できていることを示唆する。今後は誘電特性と素子寿命の相関性を明らかにすることが科学的には興味深い。工学的には、SAM処理に伴うコストと効果に対するパフォーマンスを検討し、SAM修飾ITO基板の商用化が可能であるかを検討する。