キノリノール系有機電界発光素子の 電気伝導に与える電極の効果

正員 宮入圭一 (信州大)

正員 富山正康 (キャノン)

非会員 中村紀和 (新光電気工業)

非会員 前原 隆 (新光電気工業)

The Effect of Electrode Materials on the EL Characteristics of Organic EL Devices having 8-Quinolinol Complexes as an Emitting Layer

K.Miyairi, Member (Shinshu Univ.), M.Tomiyama, Member (Canon Inc.)

N.Nakamura, Non-member, T.Maehara, Non-member (Shinko Electric Industries CO.,LTD)

In this study, electric conduction of the organic EL device prepared from 8-quinolinol complexes as an emitting layer has been investigated. As the cathode metal with low work function gives the high luminous efficiency, the barrier between the cathode and the electron transport layer controls the electron injection from the cathode. Temperature dependence of current density is very weak and activation energy is independent of electrode materials. Electron injection under high electric field is well explained by tunneling theory. Hopping process is proposed as electron migration. Holes excessively injected from the anode accumulate in the interface between two organic layers and contribute to the enhancement of the electric field at the cathode.

キーワード：有機電界発光素子、電位障壁、トンネル効果、電界強調

1. まえがき

有機電界発光素子は1987年にコダック社のC.W. Tangらが有機材料を用いた二層構造の電界発光素子を作成し、実用的輝度を実現することに成功¹⁾して以来、現在実用化を目指して研究が内外で活発に行われている。現在では発光効率が0.5%程度と低く、実用化には効率を上げると共に経時変化、耐久性等についても検討の必要がある。高効率化には素子の電気伝導特性の機構を解明することが不可欠である。本研究ではTangらの提唱した二層構造の有機電界発光素子を作成し、その電気伝導機構を調査することを目的とした。使用する有機材料としては広く一般に用いられているTPDおよびAlq₃とした。TPDとAlq₃との二層構造の有機電界発光素子はよく使用されている。しかしながら、電気伝導に関しては陰極に仕事関数の小さな電極材料を用いることにより発光効率が向上することが報告され、AlとLiの合金を用いた素子も作成されている²⁾が、陰極界面の電気的特性への役割については十分に検討されていない。本論文では有機電界発光素子の発光及び電気伝導特性に与える電極材料の影響、また、変位電流法³⁻⁶⁾を用

いて電極からのキャリアの注入における電極材料の役割を調べた。

2. 素子の作成及び実験方法

(2.1) 電気伝導特性の測定

図1には電子輸送性材料である8-キノリノールアルミニウム錯体 (Alq₃) と正孔輸送性材料であるテトラフェニルジアミン (TPD) の化学構造を示した。電極としては陽極に透明電極 (ITO: シート抵抗20Ω/□以下) を、陰極には電極材料の影響を調べるため仕事関数の異なる金属としてアルミニウム、金、マグネシウムを使用した。各層の膜厚はITOが約200nmであり、正孔輸送層、電子輸送層及びAl、Auは約100nmであるが、Mgは約300nm蒸着したものの上にMgの酸化を防ぐためAgを30nm蒸着した。有機電界発光素子の面積は0.04cm²であり、ITO基板 (松浪ガラス製) 上に真空蒸着する前にITO基板を洗浄し⁷⁾、正孔輸送層、電子輸送層および陰極の順で蒸着した。

有機電界発光素子に印加する電圧にはパルス電圧を使用し、パルス振幅を変化させた。パルス電圧のパルス幅は

10msで、パルス繰り返し周期は25ms、すなわち周波数40Hzとした。有機電界発光素子の特性の測定は真空中で行った。

〈2.2〉 変位電流特性の測定

変位電流法による測定に用いる基板にはn-Siを熱酸化処理により表面に厚さ40nmのSiO₂を形成したものを用意し、その裏面のSiO₂をフッ酸(HF)で除去し、下部電極としてAlを蒸着した。SiO₂上には有機材料を素子と同じ膜厚100nmで蒸着し、その上に上部電極を蒸着して素子を作成した。なお、上部電極には主にAlおよびAuを使用した。印加する三角波の周波数は0.01Hzとし、測定はすべて真空中で行った。なお、基板としてn-Siを使用しているのでSiO₂上の上部電極に負バイアスを印加したとき、n-Si中のSiO₂側で電子が下部電極側に移動してしまい空乏層が形成され、容量が減少して変位電流が減少するので、n-Siの空乏化を防ぐため有機材料には光吸収によるキャリアの発生がなく、n-Siではキャリアが発生するような長波長光を照射し、n-Siに反転状態を形成して測定した³⁻⁶⁾。このために照射した赤外LEDのピーク波長は940nmである。

図1 TPD及びAlq₃の化学構造

Fig.1 Chemical structure of TPD and Alq₃

3. 実験結果及び検討

〈3.1〉 電気伝導の電極材料依存性

図2には陰極金属が異なる有機電界発光素子の発光強度-電界特性を示す。この特性より陰極に用いた電極材料によって発光強度-電界特性が変化しており、明らかに電極依存性が認められる。また、図3に示す電流密度-電界特性においても発光強度の場合と同様に、電極依存性がある。見方を変えて、発光強度と電流との関係を見ると電極材質とは無関係にほぼ同一直線上にあり、発光が注入電流に比例して行われていることを示している。図2および図3に示した電極依存性では陰極に用いた金属の仕事関数が小さいほど発光強度及び電流密度が同一電界に対して大きい値を示し、陰極-有機界面の電位障壁が電子の注入を支配していることを示している。このことは入力電力に対する発光強度、すなわち素子の発光効率が陰極に仕事関数の小さな電極材料を用いることにより高くなることを示している。有機電界発光素子の実用化に際して発光強度を上げるために高い電界における電子的過程を明らかにしておくことは非常に重要である。電子輸送層にAlq₃を用いた素子の電極依存性の高電界側に対するショットキープロットを図4に示した。ショットキープロット($\ln J : \sqrt{E}$)が直線関係を示す現象としてはショットキー効果のほかにプール・フレンケル効果も考えられる⁸⁾。しかしながら、本実験結果は電極依存性を示しているのでプール・フレンケル効果は否定的である。そこでショットキー効果についてのみ検討する。

cathode ◇:Mg/Ag ●:Al □:Au

図2 EL強度-電界特性の電極依存性

Fig.2 Electrode dependence of EL intensity-electric field characteristics

cathode ◇:Mg/Ag ●:Al □:Au

図3 電流密度-電界特性の電極依存性

Fig.3 Electrode dependence of current density-electric field characteristics

ショットキー効果による電流密度は次式で与えられる。

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{\beta_s \sqrt{E} - \phi_D}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\beta_s = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式(1)、式(2)に従いショットキープロットの傾き β_s よりAlq₃の比誘電率 ϵ_r を算出し、ショットキー効果の妥当性の確認を行った。表1には図4の直線の傾きより求めた比誘電率を示した。

表1 ショットキープロットの傾き β_s より求めた比誘電率 ϵ_r

Table 1 Values of ϵ_r from gradient β_s of Schottky plots

	Mg/Ag	Al	Au
ϵ_r	1.05	0.43	0.55

表1に示したように比誘電率が1程度あるいは1以下の値は物理的に不合理であるばかりでなく、変位電流法より求めたAlq₃の比誘電率4.1に比べかなり小さい値となっている。このことより高電界における電気伝導がショットキー効果による電極からの電子の注入として解釈される可能性は少ないと考えられる。電子輸送層にAlq₃を用いた素子の電極依存性の高電界側に対してファウラープロット

($\ln(J/E^2) : 1/E$) をした結果を図5に示した。高電界

側でよい直線関係を示しておりトンネル効果が考えられる。このトンネル効果による電流密度は次式で与えられる。

$$J = AE^2 \exp(-B/E) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$A = \frac{2.2e^3}{8\pi h \phi_D} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$B = \frac{8\pi}{2.96he} (2m)^{1/2} \phi_D^{3/2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

理論式から明らかなように図5の直線より求められる傾きBは式(5)で表わされ、この傾きBは ϕ_D の3/2乗に比例するという関係がある。この ϕ_D は電子が陰極金属から半導体ある

図5 Alq₃を電子輸送層に用いた有機EL素子のファウラープロット
Fig.5 Fowler-plots of current density-electric field characteristics of ITO/TPD/Alq₃/cathode

図4 Alq₃を電子輸送層に用いた有機EL素子のショットキープロット
Fig.4 Schottky-plots of current density-electric field characteristics of ITO/TPD/Alq₃/cathode

図6 B- ϕ_D 特性
Fig.6 B- ϕ_D characteristic

いは誘電体にトンネルする場合の障壁高さであり、金属の仕事関数から電子親和力を引いたものである。一般に有機分子では1つの分子にエネルギー準位が存在しているが、そのうち電子で満たされた最高の準位を最高被占準位(HOMO)、空の最低の準位を最低空準位(LUMO)という。そして、真空準位からHOMOおよびLUMOまでのエネルギーがそれぞれイオン化ポテンシャル(I_s)および電子親和力(χ)と呼ばれている⁹⁾。有機分子薄膜は無定形の集合体であるため個々の分子間の相互作用により I_s 、 χ の値に多少のバラツキが存在するが、 I_s 、 χ の値はある値を中心に分布していると考えられる。ここでは測定された値からエネルギーバンドモデルを適用し、次のような式に従い電位障壁の高さ ϕ_b を求めた。

$$\phi_b = \phi_m - \chi = \phi_m - (I_s - E_g) \quad \cdots \cdots (6)$$

ここで ϕ_m は陰極の仕事関数、 E_g は電子輸送層のエネルギーギャップである。そこでAlq₃のイオン化ポテンシャルが5.66eVである¹⁰⁾ことから蛍光スペクトルのピーク波長より $E_g=2.36$ eVを求め、式(6)に従い電位障壁の高さ ϕ_b を求め、表2に示した。まお、陰極の仕事関数 ϕ_m の値には光電子放出により測定された値、すなわち、Mg、AlおよびAuにはそれぞれ3.79eV、4.20eV及び4.82eV¹¹⁾を使用した。

表2 陰極金属と電子親和力から求められる
電位障壁の高さ ϕ_b

Table 2 Values of potential barrier height ϕ_b

	Mg/Ag	Al	Au
ϕ_b (eV)	0.49	0.90	1.52

図7 電流密度-電界特性の温度依存性
Fig.7 Temperature dependence of current density-electric field characteristics of ITO/TPD/Alq₃/cathode

傾きBと表2に示した ϕ_b との間の関係を図6に示した。この図よりBは ϕ_b の3/2乗に比例するという関係がほぼ成り立っており、有機電界発光素子の高電界における電気伝導はトンネル効果による電流が支配的であることを支持しているものと考えられる。

〈3.2〉 電気伝導の温度依存性

陰極にAlおよびAuを用いた素子の電流密度の温度依存性の測定結果を図7に示す。温度変化の範囲はTPDのガラス転移点が52°Cであり、TPDは結晶化すると発光効率が低下する¹²⁾との報告があることから室温から50°Cまでと

図8 Al/Alq₃/OS素子の変位電流特性
Fig.8 Displacement current characteristics of Al/Alq₃/OS device

図9 Au/TPD/OS素子の変位電流特性
Fig.9 Displacement current characteristics of Au/TPD/OS device

した。図7に示した測定結果は電流密度の温度に対する変化は小さく、特に高電界においてはその変化の割合は小さくなることを示している。このように高電界における電流の温度依存性が小さいこともトンネル電流であることを支持している。この若干の温度依存性はキャリアの移動に関係したものと思われる。すなわち、前述のように本実験で用いた材料は結晶体ではなく、無定形に近く、多くの不純物準位が存在する。キャリアの移動はこの準位をホッピングすることによって行われるため熱活性化過程が電流の温度依存性となって現れたものと考えられる。アレニウスプロットより電気伝導の活性化エネルギーを求めたところおよそ0.32eVであり、電極材料に依存していない。すなわち、注入されたキャリアが有機材料の中を平均0.32eVの障壁をホッピングして移動していくと考えられる。また、本実験とは別の高分子を用いた電界発光素子の電気伝導がトンネル電流によって支配されている¹³⁾との報告もある。以上の検討結果より有機電界発光素子の電気伝導においてキャリアの注入はトンネル効果によって、また、キャリアの移動はホッピング過程による可能性が大きいと考えられる。

(3.3) 変位電流特性に与える電極材料の影響

トンネル効果によるキャリア注入の際の電極-有機界面について変位電流法によって検討した。Al/Alq₃/SiO₂/n-Si素子の変位電流特性をAl/SiO₂/n-Si素子の変位電流特性と合わせて図8に示した。SiO₂とAlq₃とを積層した場合、静電容量の直列接続となるので全容量の減少により変位電流値が減少するが、上部電極に負バイアスを印加したとき電圧上昇時に電子の注入が観測され、負バイアスが減少するとき電子の排出が観測されている。これはAlq₃が電子輸送性であることから、陰極とAlq₃との界面の電位障壁を通して電子の注入が存在することを示している。

Au/TPD/SiO₂/n-Si素子の変位電流特性をAu/SiO₂/n-Si素子の変位電流特性と合わせて図9に示した。SiO₂とTPDとを積層した場合にもAlq₃の場合と同様に変位電流値は減少する。上部電極に正バイアスを印加したときに正孔の注入が観測され、正バイアスの減少するとき正孔の排出が観測され、陽極とTPDとの界面には正孔の注入が存在することがわかる。

ITOの仕事関数は4.7~4.9eVである^{13, 14)}との報告があることからITOは仕事関数からみてAlよりむしろAuに近い。すなわち、Auを用いた場合はほぼITOを陽極に用いた素子の特性と考えてよいものと思われる。変位電流特性の結果からAlq₃中にAlから注入される電子の数に比べ、TPD中にAuより注入される正孔の数はかなり多いことがわかる。また、Alq₃は正孔に対しては輸送性がないことからTPDとAlq₃との界面に正孔が過剰に注入、蓄積されて空間電荷となっていることが考えられる。

(3.4) 電位障壁の検討

ファウラープロットの傾きBを式(5)に代入し、mとして

自由電子の質量を用いて電位障壁の高さ ϕ_b を求めた結果を表3に示す。この結果を表2と比較すると表2に示した ϕ_b よりかなり小さい。この原因として有効質量mが知られていないこと、界面に電荷がトラップされ、界面電界が印加平均電界と異なっていること等いくつかの原因が考えられる。このため高電界においてトンネル効果によって電気伝導が支配されていると定性的には考えられるにしても定量的にはさらに検討を要する。3.3節の変位電流特性で述べたように有機界面には電荷の蓄積がある。この蓄積されている正孔が陰極電界の大きさに影響を与え、表2と表3の電位障壁の値の差が生ずることも一因であることが考えられる。

表3 ファウラープロットの傾きBを用いて式(5)より計算される電位障壁の高さ ϕ_b

Table 3 Values of ϕ_b evaluated from the gradient B of Fowler plots

	Mg/Ag	Al	Au
ϕ_b (eV)	0.175	0.314	0.522

トンネル効果によって電流密度が支配される場合、トンネル理論により計算される電流密度は実測値の電流密度よりかなり小さい。TPDの正孔移動度は $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ ¹⁵⁾のオーダーで大きく、TPD側の抵抗値はAlq₃に比べて小さいと思われる。このため印加電界がAlq₃側に多く分圧されることも陰極の電界の変歪に影響していると考えられる。

4. むすび

本研究の結果をまとめると次のようになる。

- (1) 電気伝導の電極依存性から陰極-有機界面は電位障壁によって電子の注入を支配していることがわかった。高電界における陰極からの電子の注入についてショットキープロットおよびファウラープロットより検討を行った結果、電子の注入はトンネル効果によって支配されていると理解された。
- (2) 電気伝導の温度依存性から電流の温度依存性は小さく、活性化エネルギーは電極材料に依存しないことがわかった。このことから電子の移動はホッピング過程によって支配されていると考えられる。
- (3) 変位電流法によってキャリアの注入現象についてさらに検討を行った結果、Alq₃は電子輸送性、TPDは正孔輸送性の確認ができ、陽極からは正孔が過剰に注入されていることがわかった。
- (4) トンネル効果によって電気伝導が支配されていると定性的には理解されるが、定量的には検討を要するが、その原因としては陽極から過剰に注入された正孔が空間電荷となって陰極側の電界強調に寄与していること、電子の有効質

量が静止質量より小さいことなどが考えられる。

(平成7年3月20日受付)

文献

- 1) C. W. Tang and S. A. VanSlyke: "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., 51, 913-915, 1987
- 2) 村山・川見・永山・米本・舟木・脇本・仲田・今井: "緑色有機EL素子の高輝度・高効率化", パイオニア技報No. 9, 16-23, 1994
- 3) 江草・源間・三浦・東: "有機EL素子の動作機構", 信学技報, OME90-40, 25-30, 1990
- 4) 江草・渡辺・三浦: "有機EL素子の接合構造と発光特性", 信学技報, OME92-19, 19-24, 1992
- 5) 江草: "有機接合界面の電子物性", 表面化学, Vol. 15, No. 19, 566-572, 1994
- 6) Syun EGUSA, Akira MIURA, Nobuhiro GENMA and Makoto AZUMA: "Carrier Injection Characteristics of Organic Electroluminescent Devices", Jpn. J. Appl. Phys., 33, 2741-2745, 1994
- 7) 吉見・杉村・森・水谷: "有機発光素子の高性能化におけるITO-TPD界面制御の効果", 信学技報, OME91-51, 43-48, 1991
- 8) 犬石・中島・川辺・家田: "誘電体現象論", 電気学会, 220-242, 1973
- 9) 岩本・工藤・八瀬: "有機超薄膜エレクトロニクス", 培風館, 1-22, 1993
- 10) 佐野・藤田・藤井・西尾・浜田・柴田: "新規キノリノール錯体系発光材料を用いた有機EL素子の評価", 信学技報, OME92-32, 63-68, 1992
- 11) H. D. Michaelson, "ELECTRON WORK FUNCTIONS OF THE ELEMENTS" HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 51, 87-89, 1970
- 12) 吉見・森・水谷: "スクアリウム色素ドーパ有機発光素子の特性", 信学技報, OME92-54, 69-74, 1993
- 13) I. D. Parker: "Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes", J. Appl. Phys., 75, 1656-1666, 1994
- 14) Ei-ichiro AMINAKA, Tetsuo TSUTSUI and Shogo SAITO, "Electroluminescent Devices Using 9,10-Bisstyrylanthracene Derivatives", Jpn. J. Appl. Phys., 33, 1061-1068, 1994
- 15) 森・水谷: "有機発光素子", 1990年度電気関係学会東海支部連合大会予稿集S10-13

宮入 圭一

(正員) 1943年5月22日生まれ。72年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了。工学博士。94年4月信州大学工学部教授、現在に至る。固体誘電体の電気物性、特に薄膜の高電界現象に関する研究に従事。70年電気学会論文賞。応用物理学会、高分子学会、電子情報通信学会。

富山 正康

(正員) 1970年4月12日生まれ。95年3月信州大学大学院工学系研究科博士前期課程修了。現在、キャノン(株)に勤務。

中村 紀和

(非会員) 1961年10月28日生まれ。86年3月東京都立大学大学院工学研究科修士課程修了。現在、新光電気工業(株)に勤務。日本化学会。応用物理学会。

前原 隆

(非会員) 1952年8月2日生まれ。77年3月信州大学大学院工学研究科修士課程修了。現在、新光電気工業(株)に勤務。日本化学会。