酸化アルミニウム超薄膜挿入による 有機EL素子の電極／有機界面の改善

非会員 黒 坂 剛 孝 (大阪大)

非会員 多 田 典 生 (大阪大)

正 員 大 森 裕 (大阪大)

正 員 吉 野 勝 美 (大阪大)

Improvement of Electrode/Organic Layer Interfaces by Insertion of Monolayer-like-Aluminum Oxide Film

Kurosaka Yoshitaka, Non-member, Tada Norio, Non-member, Ohmori Yutaka, Member, Yoshino Katsumi, Member (Osaka University)

Improvement of electrode/organic interface has been studied in organic electroluminescent diodes which consist of 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3) and diamine derivative (TPD). Mono-layer size aluminum oxide (Al_2O_3) layer was inserted between TPD and indium tin oxide (ITO) anode. The improvement of emission has been observed in the diode with Al_2O_3 layer of 0.5 - 1nm in thickness inserted in the interface of anode metal and organic molecule. The mechanism of increase in emission efficiency has been discussed.

キーワード：有機EL素子、電極／有機界面、酸化アルミニウム超薄膜、アルミニウムキノリン、有機LED

1. はじめに

Tang 等が積層構造を用いること⁽¹⁾により低電圧で発光可能な、蛍光色素等の有機材料を用いた素子を開発して以来、有機EL(Electroluminescence)ダイオードは盛んに研究^{(2)~(4)}が行われてきており、薄型の平面フルカラーディスプレイへの応用も期待されている。有機ELの発光波長は可視域のみならず、近赤外⁽⁵⁾から近紫外域⁽⁶⁾に及び、白色⁽⁷⁾⁽⁸⁾など様々なスペクトルをもつ素子が研究開発されている。また、様々な方法でRGBフルカラーの発光の試み^{(9)~(12)}が行われている。有機ELの特徴として、プラスチックのフィルム上に素子を形成することによりフレキシブルな素子を作製した例も報告⁽¹³⁾されている。

フルカラーディスプレイを有機ELで実現するためには、発光効率、発光輝度、素子寿命などについて、より優れた特性をもつ素子を実現する必要がある。そのうち、素子の発光効率を改善するための試みも種々検討されており、その1つとして電極-有機薄膜界面へのバッファ層の挿入⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾がある。

本研究では、ホール輸送層に N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD)、発光層に 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3) を用いた有機ELダイオードについて、キャリアの注入バランスの改善に

より発光効率が改善されることを目的に、indium tin oxide (ITO) 陽極と TPD の界面に無機物である酸化アルミニウム (Al_2O_3) 薄膜をバッファ層として挿入し、発光効率が改善された機構について検討した。また、挿入する酸化アルミニウムの膜厚依存性についても検討した。

2. 実 験

図1に本研究で用いた有機材料の分子構造とEL素子の素子構造を示す。図1(a)は Alq_3 、図1(b)はTPDを示す。有機薄膜は、有機分子線蒸着法(OMBD)を用いて作製した。有機分子線蒸着法は、約 10^{-5} Pa以下の真空中で行った。まず、有機材料をKセル(Knudsen cell)に導入し、昇華温度まで加熱して基板に積層する。最後に、陰極としてマグネシウムと銀の合金を約 10^{-5} Pa以下の真空中で真空蒸着した。 Al_2O_3 層の作製は、約 10^{-5} Pa以下の真空中で真空蒸着したアルミニウム薄膜を、空气中で約10分間酸化することにより行った。尚、このような酸化方法により Al_2O_3 薄膜が作製可能であることは、Li等により確認され報告されている⁽¹⁶⁾。

また、蒸着したアルミニウム薄膜の膜厚を Al_2O_3 層の膜厚とした。

図1(c)に本研究で用いた素子構造の模式図を示す。エッチングによりパターニング後洗浄をしたITO基板は、ア

図1 (a)Alq₃の分子構造, (b)TPDの分子構造, (c)実験に用いた素子の構造

Fig.1. Molecular structures of organic materials used in this experiment and schematic description of EL diode. (a) 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq₃), (b) N,N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD), (c) Schematic description of EL diode.

ルゴンガスを循環させたドライボックス中に導入し、ドライボックス中にある蒸着装置をもちいて有機薄膜及び電極の積層を行い、陰極の酸化を防ぐために、ドライボックス内雰囲気中でガラス板とエポキシ樹脂を用いて封止した。薄膜形成については、有機分子線蒸着法により行い、ITOをコートしたガラス基板の上に、バッファ層としてAl₂O₃を0~1nm、ホール輸送層としてTPDを60nm、発光層としてAlq₃を60nm、陰極としてMgとAgの合金を積層した構造となっている。Mg:Ag合金は重量比で1:1のMgとAgを同じタンタル製のボート上で加熱することにより作製した。膜厚は水晶振動子を用いた膜厚計(日本真空技術、CRTM-5000)によりモニターし、in-situで測定を行った。素子の発光領域の面積は4mm²とした。素子はITO電極を正にバイアスした場合を順バイアスと定義した。電気的特性の評価には、電源としてはプログラマブル直流電圧/電流源(ADVANTEST R6145)、電流の測定にはデジタル・マルチメーター(ADVANTEST TR6848)、発光強度の測定にはフォトダイオード(Hamamatsu Photonics S1337-66BQ)を用いた。フォトダイオードの出力電流は1kΩの抵抗で電圧変換し、その値をデジタル・マルチメーター(ADVANTEST R6450)で測定した。印加電圧は直流電圧を電源により自動掃引して、その時に素子を通る電流値と発光強度を測定した。電源と電流計、電圧計はパーソナルコンピュータ(NEC PC-9801DX)とGPIBインターフェイスを使って接続し、その自動制御により得られた測定データはコンピュータで処理した。また、得られた発光スペ

クトルの形状はAl₂O₃の挿入により変化しないため、フォトダイオードの出力電圧を輝度計(MINOLTA LS-100)を用いて輝度に換算した。また、全ての測定は室温で行った。

3. 結果と考察

〈3・1〉 陽極-正孔輸送層界面へのAl₂O₃薄膜の挿入効果
図2(a)にITO-TPD界面に、Al₂O₃の膜厚をそれぞれ0nm, 0.5nm, 1nmとした素子の電流-印加電圧特性を示す。順バイアス印加時、印加電圧の増加に伴って電流は非線形に増加するが、逆バイアス印加時には電流はほとんど流れず、整流特性を示す。また、挿入するAl₂O₃の膜厚が増加するにしたがって電流は減少する。Al₂O₃を挿入しない素子では、電流の立ち上がりの閾値電圧が約15Vであるのに対して、1nmの膜厚のAl₂O₃をITOとTPDの界面に挿入した素子では、電流の立ち上がり閾値電圧は約25Vである。1nmのAl₂O₃薄膜の挿入により閾値電圧は約10V高くなる。

この素子は、順バイアス印加時には注入電流の増加に従いAlq₃からの緑色の発光が得られ、逆バイアス印加時には発光を示さない。また電流-電圧特性と同様に、発光強度-印加電圧特性の閾値電圧もAl₂O₃薄膜の挿入により高電圧側へシフトする。

この素子の発光強度-電流特性を図2(b)に示す。注入電流に対する発光強度との関係から、Al₂O₃を挿入しない素子に比べて、Al₂O₃を挿入した素子の方が同じ電流に対する発光強度は増加している。これより、Al₂O₃を挿入した素子の方が注入キャリアに対する放出光子の割合が大きく、従って、注入キャリアに対する放出光子の比から発光効率を求めると、図2(c)に示す様に発光効率が高くなっている。また、この図は適度な膜厚のAl₂O₃薄膜の挿入により発光効率が増加することを示している。発光効率はAl₂O₃薄膜を挿入しない素子では約2cd/Aだが、1nmの膜厚のAl₂O₃薄膜を挿入した素子では約3.2cd/Aであり、発光効率は約1.5倍に向上していることが分かる。0.5nm, 2nmと比べると、1nmのAl₂O₃を挿入した素子において、最も効率が向上しており、1nmの膜厚が一番大きな発光効率を与えていることが明らかになった。

〈3・2〉 Al₂O₃薄膜の挿入の効果に対する考察 Al₂O₃薄膜を挿入することにより発光効率が向上する理由については以下のように考えられる。

使用したITO基板の表面粗さはAtomic Force Microscope (AFM, JSTM-4200A)での観察により数nm以上であることが分かった。このことから、堆積されたAl₂O₃はITO表面にアイランド状に存在すると考えられる。陽極から注入される正孔の数よりも陰極から注入される電子の数が多い場合、絶縁物であるAl₂O₃がアイランド状に存在することにより正孔の注入が抑制され、注入バランスが改善されて発光効率が向上する可能性がある。Al₂O₃の挿入により同一駆動電圧下での電流が減少したことは、正孔の注入が抑制されるということと説明が可能である。

また、Al₂O₃を挿入することにより駆動電圧が高くなっ

図2 ITO/Al₂O₃ xnm/TPD 60nm/Alq₃ 60nm/Mg:Agの電気的特性 (a) 電流-印加電圧特性, (b) 発光強度-電流特性, (c) 発光効率-電流密度特性

Fig. 2. (a) Current-Voltage characteristics, (b) EL Intensity-Current characteristics, (c) Emission Efficiency-Current Density characteristics of the device with aluminum oxide layer inserted between ITO and TPD.

ていることに着目すると、駆動電圧が高いために、より大きなエネルギーを持っている正孔の割合が増加していると考えられる。ITO 電極から注入された正孔は正孔輸送層 TPD を通って発光界面に到達するが、正孔輸送層中に正孔をトラップする欠陥が存在している可能性が考えられる。大きなエネルギーを持った正孔は、正孔輸送層中でトラップされる確率が減少し、うまく発光層に到達し発光に寄与する可能性がある。その結果、発光に寄与する正孔の割合が増加し発光効率が增大する可能性がある。しかし、正孔輸送層中に存在するトラップの効果はさほど大きくないと考えられる。

発光領域で形成された励起子は、電極で発生するプラズモンとの相互作用により、発光せずに解離してしまう可能性がある。ITO 電極上に絶縁物である Al₂O₃ 薄膜が挿入されることにより、プラズモンが発光界面近傍に及ぼす相互作用が減少し、発光に寄与する励起子の割合が増加し、発光効率が増加した可能性が考えられる。

有機物を金属の上に堆積すると、有機物の準位が真空中とは異なるということを石井らは指摘している⁽¹⁷⁾。ITO 上に堆積した TPD と、Al₂O₃ 上に堆積した TPD の電子準位に違いがある可能性があり、そのために注入条件が変化したとも考えられる。

以上に示した原因について、現時点では実験結果のみからは定量的に特定することは出来ないが、特に、過剰な正孔の注入が抑制されることにより、注入される電子と正孔の数のバランスが改善され、それらの効果の相乗効果により発光効率が増加したと考えられる。

4. 結 論

ITO と TPD の間に適当な膜厚の Al₂O₃ 蒸着膜を挿入することにより、発光効率が増加することを見いだした。また、発光効率が改善される機構について、過剰な正孔注入が抑制され、発光効率が改善されたと考察した。

謝 辞

本研究は、文部省科学研究費補助金の援助を受けて行われた。

(平成 10 年 3 月 24 日受付, 同 10 年 7 月 21 日再受付)

文 献

- (1) C. W. Tang and S. A. VanSlyke: "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett. **51**,913(1987).
- (2) C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen: "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys. **65**,3610(1989).
- (3) C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito: "Blue light-emitting organic electroluminescent devices", Appl. Phys. Lett. **56**,799(1990).
- (4) Y. Ohmori, A. Fujii, M. Uchida, C. Morishima and K. Yoshino: "Fabrication and characteristics of 8-hydroxyquinoline aluminum/aromatic diamine organic multiple quantum well and its use for electroluminescent diode", Appl. Phys. Lett. **62**,3250(1993).

- (5) A. Fujii, M. Yoshida, Y. Ohmori and K. Yoshino: "Two-Band Electroluminescent Emission in Organic Electroluminescent Diode with Phthalocyanine Film", Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L37(1996).
- (6) A. Fujii, K. Yoshimoto, M. Yoshida, Y. Ohmori and K. Yoshino: "Ultraviolet Electroluminescent Diode Utilizing Poly(methylphenylsilane)", Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1365(1995).
- (7) J. Kido, H. Shinoya and K. Nagai: "Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly(N-vinylcarbazole)", Appl. Phys. Lett. **67**, 2281(1995).
- (8) J. Kido, M. Kimura and K. Nagai: "Multilayer White Light-Emitting Organic Electroluminescent Device", Science **267**, 1332(1995).
- (9) C. C. Wu, J. C. Sturm and R. A. Register: "Integrated three-color organic light-emitting devices", Appl. Phys. Lett. **69**, 3117(1996).
- (10) Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest and M. E. Thompson: "Three-Color, Tunable, Organic Light-Emitting Devices", Science **276**, 2009(1997).
- (11) J. R. Sheats: "Stacked Organic Light-Emitting Diodes in Full Color", Science **277**, 191(1997).
- (12) N. Tada, A. Fujii, Y. Ohmori and K. Yoshino: "Three Color Emission of Organic Electroluminescent Device with Vapor Deposited Multilayer Structure", IEEE Journal of Quantum Electronics **4**, 125(1998).
- (13) P. E. Burrows, G. Gu, V. Bulovic, Z. Shen, S. R. Forrest and M. E. Thompson: "Achieving Full-Color Organic Light-Emitting Devices for Lightweight, Flat-Panel Displays", IEEE Trans. Electron Devices **44**, 1188(1997).
- (14) S. A. Van Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang: "Organic electroluminescent devices with improved stability", Appl. Phys. Lett. **69**, 2160(1996).
- (15) L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason: "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", Appl. Phys. Lett. **70**, 152(1997).
- (16) F. Li, H. Tang, J. Andereg and J. Shinar: "Fabrication and electroluminescence of double-layered organic light-emitting diodes with the Al₂O₃/Al cathode", Appl. Phys. Lett. **70**, 1233(1997).
- (17) H. Ishii and K. Seki: "Energy Level Alignment at Organic/Metal Interfaces Studied by UV Photoemission: Breakdown of Traditional Assumption of a Common Vacuum Level at the Interface", IEEE Trans. Electron Devices **44**, 1295(1997).

黒坂 剛 孝 (非会員) 1973年12月15日生まれ。97年3月大阪大学工学部電子工学科卒業。現在、大阪大学大学院工学研究科修士課程在学中。蛍光色素などの有機材料を用いた電子・光デバイスの研究に従事。

多田 典 生 (非会員) 1972年4月12日生まれ。96年3月大阪大学工学部電子工学科卒業。現在、大阪大学大学院工学研究科修士課程在学中。蛍光色素などの有機材料を用いた電子・光デバイスの研究に従事。

大 森 裕 (正員) 1949年6月27日生まれ。72年3月大阪大学工学部電気工学科卒業。77年3月大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程修了。同年日本電信電話公社電気通信研究所入社。89年11月大阪大学工学部電子工学科助教授。現在に至る。現在は主に有機分子・高分子の電子・光デバイスの研究に従事。電子情報通信学会、応用物理学会、日本物理学会、IEEE、APS、MRS 各会員。工博。

吉 野 勝 美 (正員) 1941年12月10日生まれ。64年3月大阪大学工学部電気工学科卒業。69年3月大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程修了。大阪大学工学部電気工学科助手、講師、助教授を経て、88年大阪大学工学部電子工学科教授、現在に至る。主に導電性高分子、光機能性高分子、強誘電性液晶等の有機電子材料に関する研究に従事。81年応用物理学会賞、90年大阪科学賞、97年電気学会著作賞受賞。電子情報通信学会、日本物理学会、高分子学会、レーザー学会、日本材料学会、IEEE、APS 各会員。工博。