複合酸化物を電子注入層に用いた逆積み透明有機EL素子の検討

Inverted Organic Light Emitting Diodes Comprising Oxide Compounds as Electron-injection Layer

市川正人^{†1}, 手嶋里帆^{†2}, 菅 亮太^{†2}, 山野侑香^{†2},
濱口大地^{†2}, 雷 浩^{†3}, 星 陽一^{†1,†2}, 内田孝幸^{†1,†2}
Masato Ichikawa^{†1}, Riho Tejima^{†2}, Ryota Kan^{†2}, Yuka Yamano^{†2},
Daichi Hamaguchi^{†2}, Hao Lei^{†3}, Yoichi Hoshi^{†1,†2} and Takayuki Uchida^{†1,†2}

あらまし 有機ELの陰極には、アルカリ金属やアルカリ土類金属など活性な材料を、その目的から使用せざるを得ないのが現状である。本研究では、陰極材料の安定性と高効率化の両立を目指して、種々の酸化物の伝導帯の位置に注目し、本来絶縁性を有する材料からの電子注入を検討した。具体的には電子注入層に酸化亜鉛と酸化ジルコニウムを選び、これらを錫添加インジウム透明導電膜 (ITO) 上にスプレーCVD法やスパッタ法によって数nmの薄さの範囲で成膜し、その物性やOLEDにした場合の有効性について検討した。この結果、ITO上に平均膜厚1nm程度の酸化物バッファ層が点在する場合においてOLEDの特性が向上した。

キーワード：電子注入、複合酸化物、透明導電膜、透明有機EL、i-TOLED、DMD

1. ま え が き

有機EL素子 (OLED) は、実用化の引き金となった1987年のTangらの報告¹⁾をきっかけに約30年が経過し、今ではスマートフォンやディスプレイへの搭載も進み、さらに今後、液晶ディスプレイ (LCD) との差別化や高付加価値を付けるべく、さらなる発展を目指している。OLEDの特徴はTangらのブレイクスルーの要点にあるように、有機薄膜を積層した総膜厚数百nmのピンホールのない均一な膜の構築と、活性な陰極 (ここではMg) を (準) 安定に用いる点であり、今でもこれらがOLEDの技術的な進展の原点でもある。

OLEDはこれまでに多くの材料、素子構造、プロセス、封止など多岐にわたって研究がなされ発光材料では蛍光、燐光²⁾、熱活性型遅延蛍光 (TADF) 材料³⁾などの進展、また、光取出し効率ではマイクロレンズ構造、屈折率制御、光散乱+高屈折率材料などの進展を伴って、今では139lm/Wの効率の照明の発表⁴⁾など、目覚ましい技術的な進展を遂げている。

そもそも、電子を注入し易いことは、酸化され易い=大気中で活性であることと通常、同義であるため、効率 (こ

こでは電子注入) を向上させ、かつ、大気中でも安定な材料を見つけることは確かに容易ではない。

この観点からアルカリ金属やアルカリ土類金属以外で電子注入に適した電極材料を探索した場合、エネルギーバンドギャップ幅 (E_g) は大きいものの、酸化物の伝導帯の下端 (CBM) は2.8eV付近に位置しており、OLEDに用いる発光材料の最低非占有分子軌道 (LUMO) の位置に近く、効率的な電子注入が期待できる材料が多くある^{6) 7)}。一般に、これらの酸化物は E_g が3.2eV以上で、伝導帯からの直接励起の概念では絶縁体に分類される材料である。さらに、経験的にもキャリアドーピングが難しい材料であるため、これまで導電性の材料の観点から、ましてやアルカリ金属などの代替として論じられることは少なかった。

OLEDは電流注入型の発光素子であるが、その機能の逆の過程を有するものとして光センサや太陽電池があり、これらの素子においても電極は電子とホールとの授受を行う材料である。この観点に立って陰極材料を見わたした時、グレッツェル太陽電池に用いている酸化チタンが一つの候補となる。2006年に森井、グレッツェルらは高分子OLEDにこの材料を適用し大気中で安定なOLEDと題して酸化チタンを電子注入層に用いた報告を行った⁸⁾。さらに、これらの無機物 (概ねここでは酸化物)・有機ELのハイブリッドとして、Sessoloは概要を述べている⁹⁾。筆者らもその可能性に注目しTiO₂電子注入バッファ層について検討を行ってきた¹⁰⁾。

最近になって、ユニークな酸化物半導体として12CaO・7Al₂O₃ (C12A7) エレクトライドが3eV以下の低仕事関数を

2015年3月2日受付, 2015年7月27日再受付, 2015年8月26日採録

†1 東京工芸大学 大学院工学研究科

(〒243-0297 厚木市飯山1583, TEL 046-242-4111)

†2 東京工芸大学 工学部

(〒243-0297 厚木市飯山1583, TEL 046-242-4111)

†3 中国科学院 金属研究所 材料表面工程研究部

(中国瀋陽市110016)

有しており、OLEDへの陰極バッファ層の可能性が論じられてきた¹¹⁾。おりしも、2014年のInternational Display Workshops (IDW '14)で、アルカリ金属を用いた陰極のOLEDに匹敵する特性が示された¹²⁾。

このような背景の中、筆者らはCBMの位置からZrO₂とZnOを選び、この材料をITO上の電子注入バッファ層として、その仕事関数やフェルミ準位、表面形状の測定とともに逆積型の透明OLED素子と通常の片面発光素子を作製し、複合酸化物バッファ層の検討を行った。

2. 逆積型透明有機ELの作製

2.1 ITO上への薄膜酸化物層の作製

本研究では、酸化物の伝導帯 (CBM) が高い位置にある点に注目し、以前にも報告のあった^{13) 14)} ZnO^{15) 16)} ならびにZrO₂¹⁷⁾を選び、酸化物をEIL (電子注入層) とした。これらの酸化物の作製のプロセス温度は有機膜の耐熱温度あるいはガラス転移温度の百数十℃に比べて高いため、陰極を有機膜の上から設けることは困難である。このため、基板側に陰極を設ける、いわゆる逆積型の構造を選択した。その概念図を図1に示す。

i-TOLEDの構造を取り、比較的耐熱性の高いITO付きガラス上にEILを作製することによって、高いプロセス温度が利用できるため材料選択の幅が広がることになる。本研究では、EILにスプレーCVD法を用いた成膜法と、スパッタ法を用いた成膜法をそれぞれ使い、EIL付き透明基板を用意した。下地の基板には市販のITO付ガラス基板 (LT-G001, Lumtec) を用いた。スプレーCVD法では、ZnO ; 0.0125 mol/LとZrO₂ ; 0.0375 mol/Lを、ZnO : ZrO₂ 混合エタノール溶液として400℃に加熱したホットプレート上でスプレーを行った。なお、スパッタ法ではターゲット材料と装置の制約からZr単体として実験を行った。Zrスパッタ成膜後に大気中、ホットプレート上で400℃で10分間加熱しZrO₂膜とした。それぞれ作製法の概要を表1に、またそれらに対応した作製法の配置図を図2-1、図2-2に示す。

得られたそれぞれの膜について、モルフォロジーについてはFE-SEM (S5800, 日立ハイテク) で、また表面の仕事関数については大気中光電子収率測定装置 (AC-1, 理研計器) を使い、フェルミ準位についてはフェルミ準位測定装置 (FAC-1, 理研計器) とケルビンプローブ (KP6500, McAllister Technical Services) を用いて測定した。FAC-1, KP6500の参照電極はそれぞれAu, SUSであり、測定結果ではKP1とKP2としてそれぞれ示す。作製したOLEDの特性は有機EL発光効率測定装置 (EL-1003, PRECISE GAUGES) によって測定・評価した。

2.2 酸化物電子注入層を用いた有機EL素子の作製

2.1節で作製したEIL付き基板上に、電子輸送層兼ホールブロック層である2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-

図1 逆積型透明有機EL (i-TOLED) の断面概要図

表1 スプレー法とスパッタ法を用いたEILの成膜の概要

Spray CVD method		Sputtering system	
Material	ZrO ₂ /ZnO	Material	Target Zr 50mmφ
Method	Spray CVD	Method	DC sputtering system with a facing target sputtering source (FTS).
Solution	Bis(2,4-pentanedionato) zinc(II) and tetrakis(2,4-pentanedionato) zirconium(IV) (mixed in a molar ratio of 1:3) were dissolved in ethanol.	DC input	400 V, 20 mA
Distance	200 mm	Work pressure	0.53 Pa
Deposition temperature	400 °C	Ar flow rate	100 sccm
Baking time	10 min	Deposition rate	1.0 nm
		After, the Zr film on glass was heated on hot plate 400°C (10min).

図2-1 スプレーCVD法

図2-2 対向ターゲットスパッタ法

phenanthroline (BCP), その上に発光層として、蛍光色素 4-(Dicyano methylene) -2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetra methyljulolidin-4-yl-vinyl) -4 H-pyran (DCJTb) を 2 wt% 添加した Tris (8-hydroxy-quinolino) aluminium (Alq₃), さらにその上のホール輸送層として N, N'-Bis (naphthalen-1-yl) - N,N'-bis (phenyl) -benzidine (NPB) をそれぞれ積層した。そして最後に陽極を蒸着により作製した。

陽極は透明な (a) i-TOLED 作製の場合では、蒸着のみで作製可能な積層構造透明導電膜である誘電体/金属/誘電体 (DMD) 構造を有し、プラズモンを利用した MoO₃ (30 nm) /Ag (10 nm) /MoO₃ (30 nm) (以下材料名の略称として MAM) を用いた¹⁸⁾。また、(b) 金属陽極を用いる場合にはホール注入層として MoO₃ を 10 nm, その上に Al を 100 nm 蒸着し、それぞれの発光素子とした。それらの概略図を図3(a), 図3(b)に示す。

図3 (a) $\text{ZrO}_2:\text{ZnO}$ を陰極バッファに、MAM を陽極に用いた i-TOLED (b) ZrO_2 を陰極バッファに、金属を陽極に用いた i-OLED の素子の断面概略図

3. 結果と考察

3.1 ITO 上での ZrO_2 膜のモルフォロジー

後述するが、本研究に用いた酸化物バッファ層の有効な厚さは極めて薄く、0.1 nm～数 nm の範囲であった。このため、これらの範囲での FE-SEM 観察を行った。この領域での膜形成は、核発生から島状に膜が形成される領域であり、ここで示す膜厚はあくまでも膜成長のレートによって外挿した平均膜厚として示している。ITO 表面と ITO 上へのスパッタ膜から形成した ZrO_2 表面の FE-SEM 像をそれぞれ図4に示す。

基板に用いた ITO 表面は多結晶の場合に特徴的に表れる (400) を頂点とするピラミッド型の無数の突起とサブドメインから構成されている構造¹⁹⁾が観測でき、その上に Zr をスパッタ成膜した場合、細かい数 nm の ZrO_2 と思われる粒子が均一に点在していることがわかる。

3.2 ITO 上での $\text{ZrO}_2:\text{ZnO}$ 膜、 ZrO_2 膜の仕事関数とフェルミ準位

これらの酸化物バッファ層の電子注入性の要因を調べる手掛かりのために、ITO 上の酸化物の仕事関数ならびに、ケルビン法で測定したフェルミ準位の膜厚依存性を図5に示す。(a) はスプレー CVD 法で作製した $\text{ZrO}_2:\text{ZnO}$ 膜のもの、また、(b) はスパッタ法で作製した ZrO_2 膜の値である。

スプレー法を用いて作製した膜表面は、スパッタ膜で ZrO_2 を付与した場合と異なり下地の ITO の微細構造が見

図4 ITO 上に成膜した ZrO_2 薄膜

図5(a) スプレー CVD 法で作製した ITO 上の $\text{ZrO}_2:\text{ZnO}$ 膜の仕事関数と2種の測定器から得られたフェルミ準位

図5(b) スパッタ法で作製した ITO 上の ZrO_2 膜の仕事関数と2種の測定器から得られたフェルミ準位

えず、平均膜厚を定量的に評価できなかったため、ここではスプレー噴霧の回数を横軸として示した。(a)、(b) ともに、約数 nm の範囲と思われる領域で仕事関数、フェルミ準位ともに極大を示した。後述するが、この領域は発光開始電圧の軽減や輝度の向上といった素子特性の向上と類似しており、電子注入性の向上に関わる変化が観測されたものと思われる。

3.3 逆積型透明有機 EL の作製

3.3.1 $\text{ZrO}_2:\text{ZnO}$ を陰極バッファに、MAM を陽極に用いた i-TOLED の特性

図3(a) に対応した i-TOLED を作製し、その輝度－電圧測定結果を図6(a)に示す。バッファ層材料は ZnO 、 ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2:\text{ZnO}$ とした。また、比較のためバッファ層のない素子の特性も示す。スプレー噴霧の回数は10回のものである。

これらより、単層のバッファ層を挿入する場合でも低電圧駆動ならびに輝度向上の特性向上に寄与でき、これらを複合化することで、さらなる特性向上が見られた。

次に、バッファ層の膜厚依存性を調べるために、レート換算の膜厚値で 0 nm から 4 nm の範囲で素子の輝度－電圧特性を調べた。結果を図6(b)に示す。これらの結果より

図6(a) 各種酸化物バッファ層を用いたi-TOLEDの輝度-電圧特性 (上面からの測定)

ITO/Buffer Layer/BCP/Alq₃/DCJTb/NPB/MoO₃/Ag/MoO₃,
Buffer Layer = Without, ZnO, ZrO₂, ZrO₂ : ZnO

図6(b) ZrO₂バッファ層を用いたi-TOLEDの輝度-電圧特性 (上面からの測定)

ITO/Buffer Layer/BCP/Alq₃/DCJTb/NPB/MoO₃/Ag/MoO₃,
Buffer Layer = ZrO₂

図6(c) ZrO₂バッファ層を用いたi-OLEDの輝度-電圧特性 (基板面からの測定)

ITO/Buffer Layer/BCP/Alq₃/DCJTb/NPB/MoO₃/Ag/MoO₃,
Buffer Layer = ZrO₂

0.2 nm～0.5 nmの領域を中心に特性の極大を示していることがわかった。

3.3.2 ZrO₂を陰極バッファにまた、陽極に金属を用いたi-OLEDの特性

本研究では、透明電子注入材料の有効性を明確に示す素子として透明有機ELすなわちi-TOLEDを優先に作製し、MAM透明陽極を用いた。しかし、ITO等の透明陽極と金属陰極を用いた一般の素子からすると陰極は酸化物バッファ層を用い、さらに陽極にMAMを用いる構造を有しているため酸化物バッファ層の有効性の切り分けが難しい。

そこで、これらを明確にするために、陽極にはMoO₃/Alの金属陽極を用いて、ZrO₂膜挿入によるi-OLEDの輝度-電圧特性を測定した。その結果を図6(c)に、また、発光開始電圧の膜厚依存性を挿入図に示す。この場合においてもZrO₂が約0.5 nm～2 nmの領域で特性が向上していることがわかった。

これらの結果から、定量的な有効膜厚については多少の差があるものの、伝導帯のエネルギー単位の観点から適切な酸化物を選んで、単層もしくは複合化させて透明EILとして用いた場合OLEDの特性向上が図れることがわかった。

われわれはZnOの伝導帯の下端(CBM)の上にさらなる注入を促進するZrO₂のCBMのバンドを形成すべく、これらを加えた複合酸化物をEILとして形成した。この結果、新しい注入単位の形成、もしくは元々あった注入経路が有効になることによって、透明電極材料のCBMと有機層のLUMO(ブロードなバンドの裾)の間での経路が形成されたことが示唆される。すなわちスプレイ回数あるいはスパッタ膜厚の変化によって引き起こされるフェルミ単位の移動を伴って、電子注入の促進が起こった可能性が考えられる。また、それらをエネルギー的にステップ上に構成することで、電子が注入促進されたものと思われる。

4. むすび

酸化物バッファ層は複合酸化物バッファ層とすることで陰極としての有用性があることを確認した。これらが有効な領域は、下地に用いた透明導電膜であるITOに点在する場合に顕著に表れることがわかった。また、ZnOやZrO₂を単体で用いるより、複合化して用いることでこれらの効果がさらに有効になることを示した。

これらの電子注入機構においては、透明電極材料のCBMと有機層のLUMOの間での注入促進の結果と思われるが、それらをエネルギー的にステップ上に構成することで何等かの寄与があることが考えられる。

謝辞 本研究はJSPS科研費24560424の助成を受けたものです。

〔文 献〕

- 1) C.W. Tang and S.A. VanSlyke: "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., **51**, 12, pp.913-915 (1987)
- 2) M.A. Baldo, D.F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M.E. Thompson and S.R. Forrest: "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices", Nature **395**, pp.151-154 (1998)
- 3) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi: "Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence", Nature, **492**, pp.234-238 (2012)
- 4) T. Tsujimura, J. Fukawa, K. Endoh, Y. Suzuki, K. Hirabayashi and T. Mori: "Flexible OLED using Plastic Barrier Film and its Roll-to-Roll Manufacturing", SID Symposium Digest of Technical Papers, **45**, 1, pp.104-107 (2014)
- 5) T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada and M. Tsuchida: "Organic EL cells using alkaline metal compounds as electron injection materials", IEEE Transactions on Electron Devices, **44**, 8, pp.1245-1248 (1997)
- 6) H. Hosono: "Exploring Electro-active Functionality of Transparent Oxide Materials", Jpn.J. Appl. Phys., **52**, 090001 (2013)
- 7) 細野秀雄: "酸化物半導体 - 総論 -", 信学誌, **97**, 3, pp.178-186 (2014)
- 8) K. Morii, M. Ishida, T. Takashima, T. Shimoda, Q. Wang, Md. Khaja Nazeeruddin and M. Grätzel: "Encapsulation-free hybrid organic-inorganic light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett., **89**, pp.183510 (2006)
- 9) M. Sessolo and H.J. Bolink: "Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes", Adv. Mater., **23**, 16, pp.1829-1845 (2011)
- 10) T. Matsuzaki, Y. Seki, Y. Yasuda, Y. Sawada, Y. Hoshi and T. Uchida: "Luminance Enhancements in OLEDs Using a TiO₂ Electron Injection Buffer", Proc. of the 19th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2012 (IDW/AD '12), pp.1117-1120 (2012)
- 11) M. Miyakawa, K. Hayashi, M. Hirano, Y. Toda, T. Kamiya and H. Hosono: "Fabrication of highly conductive 12CaO · 7 Al₂O₃ thin films encasing hydride ions by proton implantation", Adv. Mater., **15**, pp.1100-1103 (2003)
- 12) H. Hosono, E. Matsuzaki, Y. Toda, J. Kim, T. Kamiya, S. Watanabe, N. Nakamura and N. Miyakawa: "Transparent Amorphous Oxide Semiconductors for Efficient and Stable Electron Transport Layers in Organic LEDs and Lightings", the 21th International Display Workshops (IDW'14), **21**, pp.649-650 (2014)
- 13) H. Fukagawa, K. Morii, Y. Arimoto, M. Nakata, Y. Nakajima, T. Shimizu and T. Yamamoto: "Highly Efficient Inverted OLED with Air-Stable Electron Injection Layer", SID Symposium Digest of Technical Papers, **44**, 1, pp. 1466-1469 (2013)
- 14) K. Morii and H. Fukagawa: "Air-stable Inverted Organic Light-emitting Diodes", 日本画像学誌, **53**, 6, pp.517-522 (2014)
- 15) 家地洋之, 大河原健, 酒井正俊, 中村雅一, 工藤一浩: "酸化亜鉛透明電極を用いた縦型有機デバイス", 電気学会論誌C, **124**, 6, pp.1207-1212 (2004)
- 16) H. Fukagawa, K. Morii, M. Hasegawa, Y. Arimoto, T. Kamada, T. Shimizu and T. Yamamoto: "Highly efficient and air-stable inverted organic light-emitting diode composed of inert materials", Applied Physics Express, **7**, 082104 (2014)
- 17) N. Tokmoldin, N. Griffiths, Donal D. C. Bradley and Saif A. Haque: "A Hybrid Inorganic-Organic Semiconductor Light-Emitting Diode Using ZrO₂ as an Electron-Injection Layer", Adv. Mater., **21**, 34, pp.3475-3478 (2009)
- 18) M. Shibasaki, T. Matuzaki, K. Sakurai and T. Uchida: "Optical and Electrical Properties of MoO₃/Ag/MoO₃ Multilayer as Transparent Anode in Inverted Top-Emitting Organic Light Emitting Devices by Using Multistep Vacuum Deposition", the 20th International Display Workshops (IDW'13), **45**, 1, pp.1589-1592 (2014)
- 19) Y. Shigesato, S. Takaki and T. Haranoh: "Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films", J. Appl. Phys., **71**, 7, pp.3356-3364 (1992)

いちかわ まさひと
市川 正人 2014年, 東京工芸大学工学部メディア画像学科卒業。現在, 同大学大学院工学研究科メディア工学専攻博士前期課程に在学中。透明電子デバイスに関する研究に従事。

てじま りほ
手嶋 里帆 2013年, 国立沼津工業高等専門学校機械工学科修了。2015年, 東京工芸大学工学部メディア画像学科卒業。現在, 千葉大学大学院融合科学研究科情報科学専攻に在学中。

かん りょうた
菅 亮太 2012年, 東京工芸大学工学部メディア画像学科入学。現在, 同大学に在学中。透明電子デバイスに関する研究に従事。

やまの ゆか
山野 侑香 2012年, 東京工芸大学工学部メディア画像学科入学。現在, 同大学に在学中。透明電子デバイスに関する研究に従事。

はまぐち だいち
濱口 大地 2015年, 東京工芸大学工学部電子機械学科卒業。現在, 同大学大学院工学研究科電子情報工学専攻に在学中。主に有機EL素子用スパッタ成膜プロセスの開発に関する研究に従事。

らい ひょうし
雷 浩 (Hao Lei) 2003年, 中国科学院大連化学物理研究所博士前期課程物理化学専攻修了。2007年～2010年, 東京工芸大学大学院工学研究科ハイパーメディア研究センターポストドクター。2011年, 中国科学院金属研究所材料表面工程研究部所属。現在, 同所副研究員(准教授)。理学博士。

ほし ようし
星 陽一 1976年, 東工大大学院修士課程修了。現在, 東京工芸大学工学部教授。スパッタ法による薄膜作製技術の開発とその薄膜形成への応用に関する研究に従事。工学博士。

うちだ たかゆき
内田 孝幸 1988年, 青山学院大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修了。1988年, 同大学助手。1993年, 東京工芸大学。2008年より, 同大学教授。透明電子デバイス, 特に透明有機ELを中心とした研究に従事。博士(工学)。