有機発光素子における界面の問題*

時 任 静 士^{*1}

Issue of Interfaces in Organic Light-Emitting Diodes

Shizuo TOKITO

NHK Science and Technology Research Laboratories 1-10-11, Kinuta, Setagaya-ku, Tokyo 157-8510, Japan

(Received August 17, 2009, Accepted September 11, 2009)

Organic light-emitting diodes involve several interfaces such as metal/organic, inorganic/organic and organic/organic layers. These interfaces significantly influence the performances, efficiency and lifetime, of the light-emitting diode. In this article, potential barriers for electrons and holes at the interfaces are discussed to control the charge injection and confinement. Insertion of a thin interlayer and doping of a donor or an acceptor into the organic layers at the interfaces reduce the potential barriers.

1. はじめに

非常に薄い有機薄膜に電流を流すことで発光する有機電界発光 (EL) 素子は液晶ディスプレイやプラズマディスプレイに続く次世代のフラットパネルディスプレイとして注目され、すでに携帯電話やデジタルカメラ、さらには小型テレビなどにおいて着実に実用化が進められている¹⁻³⁾。また、環境問題とも絡み省電力な固体照明への応用でも期待されている⁴⁾。有機 EL 素子の基本構造は発光層を陰極と陽極で挟んだ単純な単層であるが、実用的な素子においては、高い発光効率と信頼性の確保の観点から **Fig 1** に示すような多層構造がとられている。複雑なものでは陽極上に、正孔注入層 (HIL), 正孔輸送層 (HTL), 発光層 (EML), 電子輸送層 (ETL), 電子注入層 (EIL) が重ねられ、最後に金属電極が形成された 5 層構成となっている。そのため、酸化物電極と有機薄膜、有機薄膜と有機薄膜、有機薄膜と金属電極といった多数の界面を含むことになる。これら界面は素子の発光効率や信頼性等を大きく左右する。界面の抱える問題を十分に理解し、制御することが有機 EL 素子の高性能化に必要であることは言うまでもない。

最近の有機 EL 素子は開口率の改善、高効率化、長寿命化の観点から、さらに複雑な構造をとるようになってきた。陽極側と陰極側が逆転した構造や陰極に透明金属酸化物を用いる構造などもある。本稿では、混乱を避けるために主として代表的な 2 層構造に限定し、陽極/有機、金属/有機、有機/有機の界面制御の研究動向について筆者らの研究成果や経験的な知見を基に述べることにする。特に、界面での正孔や電子移動に関係する電位障壁の問題を中心に述べる。有機 EL 素子が抱える界面の重要性について少しでも理解して頂ければ幸いである。

2. 陽極/有機界面

正孔輸送層と発光層からなる 2 層型のエネルギー構造を模式的に描くとすると **Fig. 2** のようになる。代表的な正孔

Fig. 1 Schematic structure of organic light-emitting diodes; (a) single layer, (b) two-layer, (c) three-layer, and (d) five-layer structure.

Fig. 2 Energy diagram for a two-layer OLED consisting of hole transporting layer and emitting layer. Anode and cathode are ITO and MgAg, respectively.

* 平成21年 2 月 24 日 日本真空協会2009年 2 月研究例会・日本表面科学会第61回表面科学研究会で発表

^{*1} NHK 放送技術研究所

Fig. 3 Molecular structures of several organic materials used in OLED devices.

輸送材料としては芳香族アミンの α -NPD、発光層としては金属錯体の Alq_3 がある¹⁾。参考として、本稿で取り上げるいくつかの材料の分子構造を **Fig. 3** に示す。この素子に外部から直流電圧を印加すると電流が流れるが、このとき陽極からは正孔が注入され、正孔輸送層の電子が満ちた分子軌道（最高占有分子軌道：HOMO）を移動する。一方、陰極側からは電子が発光層へ注入される。薄膜中を輸送された正孔と電子は正孔輸送層と接する発光層側で再結合し発光に寄与する。そのため、単純に考えれば陽極のフェルミ単位（仕事関数に相当）と正孔輸送層の HOMO 単位との差が正孔に対する電位障壁となる。最も広く使用されている陽極は酸化インジウム錫（ITO）であり、その仕事関数は4.7 eV 程度である。一方、正孔輸送層の HOMO は5.4 eV 程度が代表的であるため、単純には0.7 eV の電位障壁となるが、実際は界面での複雑な現象のため正確な障壁は実測が難しい。たとえば、接合による電荷移動によって形成される界面双極子が真空準位のシフトなどを引き起こす⁵⁾。いずれせよ、多くの場合、ITO と有機層の界面には電位障壁が存在する。この障壁の存在は動作電圧の上昇を招くことになり、余分なジュール熱や界面での高電界の発生により素子寿命を短くすることになる。また、重要な発光効率である電力効率は動作電圧に逆比例する次式で表される。

$$\eta_p \propto \eta_{\text{ext}} V_A / V \quad (1)$$

ここで、 η_{ext} は外部量子効率、 V_A は発光ピーク波長の光エネルギー（eV）、 V は動作電圧（V）である。つまり、動作電圧が低下するほど電力効率は向上することになる。消費電力の低減から言えば、動作電圧が低いほど好ましい。

初期の研究では、この電位障壁を低減するために HOMO 準位が浅い正孔注入層を挿入する手法がとられている。例えば、銅フタロシアニン⁶⁾ やスターバーストアミン⁷⁾ が正孔注

Fig. 4 Current-voltage characteristics of OLEDs with (a) metal oxides layer and (b) PEDOT:PSS as the hole injection layer.

入層として用いられた。これらは HOMO 準位が5.0 eV 程度であるため、ITO と正孔輸送層の中間的な値である。また、プラズマ放電で極薄い炭素系薄膜を形成する方法なども用いられている⁸⁾。筆者は、ITO 表面に金属酸化物を薄く成膜することで正孔注入を改善することを試みた⁹⁾。具体的には、スパッタ成膜法を用いて十数種類の金属酸化物を検討した結果、3種類でその効果を見出した。酸化モリブデン（MoOx）、酸化バナジウム（VOx）や酸化ルテニウム（RuOx）がその代表例である。いずれの薄膜も高抵抗の半導体的な電気伝導度を有し、光透過率も優れている。これら金属酸化物薄膜を ITO 側に用いた正孔輸送層と発光層の2層型有機 EL 素子の結果を **Fig. 4(a)** に示す。ここでの正孔輸送層には TPD を用いている。注入電流の大幅な増大が観測され、明らかに正孔注入が改善されていることを分かる。発光開始電圧と金属酸化物の仕事関数の間に明瞭な相関性が認められ、仕事関数大きいことが正孔注入を促進している

と理解できる．この材料の有効性を見出してから十数年経過しているが，最近，多くの研究者がこの材料に注目してくれている．電位障壁低下の原因に関連する MoOx と有機分子の電子的相互作用が紫外光電子分光法（UPS）や可視吸収スペクトル，レーザーラマン分光法で観測されており，研究が活発化している．

導電性高分子を正孔注入層に用いる例も一般的である．代表的な導電性高分子はポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスルホン酸（PEDOT:PSS）で，元来は高分子 EL 素子の正孔注入層に用いられている¹⁰⁾．この他に芳香族アミン系高分子にルイス酸などをドーブした導電性高分子も開発されている．**Fig. 4 (b)** は α -NPD と Alq_3 の 2 層型素子に PEDOT:PSS を 30 nm ほど挿入した場合の特性である．ITO から直接に α -NPD に正孔を注入するよりは，PEDOT:PSS を介した方が正孔を注入し易くなっている．PEDOT:PSS の仕事関数は約 5.0 eV 付近にあり，ITO と α -NPD の中間的な値に位置する．

最近では，強い電子受容性の分子を陽極側の正孔輸送層にドーブして高導電性にすることで注入障壁を低下させる方法が盛んに用いられるようになってきた．正孔輸送材料と電子受容性分子を同時に真空蒸着することでドーブ層（混合層）を形成する．その比率は 1 : 1 と非常に高濃度である．このドーピングによって多数のカチオンラジカルが正孔輸送層内に生成し，高い導電性を発現する．電子受容性分子の代表例が $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ である¹¹⁾．正孔輸送層である α -NPD の約 5 nm だけに $\text{F}_4\text{-TCNQ}$ をドーブした場合の特性を **Fig. 5** に示す．明らかな注入電流の増大が観測される．また，前述した金属酸化物なども電子受容性ドーパントとして効果的である．特に， MoOx は有用な材料として急速にその利用が広がっている．

以上のように，界面に正孔注入を促進する薄い有機層あるいは無機層を挿入する方法や電子受容性ドーパントを正孔輸送層にドーブすることでの界面制御が行われている．

Fig. 5 Current-voltage characteristics of an OLED with a hole transport layer doped with $\text{F}_4\text{-TCNQ}$. Thickness of the doped region is about 5 nm.

4. 陰極/有機界面

陰極からは発光層あるいは電子輸送層の最低被占有分子軌道（LUMO）準位へ電子が注入される．陰極側も陽極側と同様に電位障壁が存在するため，これを低減させる必要がある．極力 LUMO 準位の深い電子輸送材料や電子注入材料を選択する必要がある．陰極材料としては仕事関数の小さなものの方が電位障壁を小さくできるため，初期には MgAg 合金が用いられたが，その後はより安定な Al が用いられるようになった．但し，Al の仕事関数は 4.2 eV とかなり大きいため電子注入には不適である．そこで，界面に Li_2O_3 や LiF などの酸化物やフッ化物を非常に薄く挿入することで大幅な注入障壁低下が実現できている^{12,13)}．LiF の効果を **Fig. 6 (a)** に示す． α -NPD と Alq_3 の 2 層型素子での結果である．Al だけの場合，動作電圧が高いが，LiF の挿入で明確な電

Fig. 6 Current-voltage characteristics of a two-layer OLED with a LiF thin layer, and (b) a phosphorescent OLED with a thin metal layer between organic layer and Al cathode.

圧低下が観測される。その理由は、いまだ明確ではないが、脱離した Li がドーパントとして効いている、あるいは、LiF 層が界面双極子を形成して真空準位を低下させているなどが報告されている。また、**Fig. 6(b)**のリン光性高分子を発光層に用いた素子の場合、Ca, Ba, Cs の順で、仕事関数が小さい金属ほど電子注入が促進されている¹⁴⁾。実効的な電位障壁が低下していることになり、大まかには仕事関数の値で説明できる。しかし、発光層への拡散によるドーピング効果も否定できない。

一般に、陰極形成は有機層上への真空蒸着法で行うため、有機層への電極金属の拡散や、化学反応の可能性が指摘されている。化学反応については、分子自体を分解させる化学反応ではなく、前述したように金属原子が電子供与性ドーパントとして有機分子に配位する。その電子的相互作用は前述したように可視吸収スペクトルでも観測することができる。最近では陽極側と同じように積極的に界面層にドーピングして電位障壁を低減する方法がとられるようになってきた。この場合、電子供与性のドーパントで、電子輸送層内にラジカルアニオンを生成して高導電性となる。初期の例としては、電子輸送層である Alq₃ に Li をドーピングしている¹⁵⁾。その後、BCP に Cs をドーピングする例が報告されている。最近では、陽極側と陰極側にそれぞれ電子受容性ドーパントのドーピング層(P 層)と電子供与性ドーパントのドーピング層(N 層)を設けた PIN 構造が広く用いられるようになってきている¹⁶⁾。Novaled のグループが報告している例としては、**Fig. 7** に示すように P 層は F₄-TCNQ をドーピングした m-MTDAT 層で、N 層は Cs をドーピングした BCP 層である。I 層はドーピングしていない発光層と正孔輸送層である。当初、ドーピング層の導入は安定性が心配されたが、予想外に大幅な寿命向上が実現できている。

一般に、有機 EL 素子の発光はガラス基板側の ITO を通して外部へ取り出される。このような従来構造をボトムエミッション構造と呼ぶ。しかし、実際のディスプレイでは開口率を大幅に高めることができる上部陰極側から光を取り出すトップエミッション構造が好ましい。この場合、上部電極とし

Fig. 7 Schematic device structure with PIN structure. P layer is doped with an acceptor, N layer is doped with a donor.

て透明な ITO などを用いることになるが、ITO の仕事関数が大きいこと電子注入は困難である。そのため ITO と電子輸送層の間に薄い Mg を挿入することで電子注入を改善している²⁴⁾。この薄い Mg 層の形成は電子注入だけでなく ITO をスパッタ成膜する際のプラズマ中のイオンや 2 次電子で電子輸送層が損傷するのを回避する役割も果している。

5. 有機/有機界面

前述したように有機 EL 素子には有機層と有機層の界面を多数含む。電子輸送層/発光層、発光層/電子輸送層などがその代表例である。一般には、界面に HOMO あるいは LUMO の電位障壁を設けて、注入された電子や正孔の素子内での流れを制御する狙いがある。例えば、**Fig. 2** にも示したように正孔輸送層と発光層の界面では HOMO 側の電子障壁をなるべく小さくして正孔注入を容易にし、逆に LUMO 側の障壁を大きくすることで電子が正孔輸送層側へ通り抜けていかないようにする。この電子の阻止は素子寿命とも深く関係する。多くの正孔輸送材料は芳香族アミン系であり、電子が注入されると分解する可能性が指摘されている。つまり、ラジカルアニオンが不安定ということで、その注入を阻止する必要がある。また、電荷の注入や輸送だけでなく、電子と正孔の再結合で生成した励起子(励起状態)を発光層に閉じ込め効率的に基底状態へ放射遷移させる必要がある。この場合、励起状態のエネルギー準位が重要となる。蛍光性有機 EL 素子の場合、発光に寄与する励起状態は一重項励起状態(S₁)であるため、正孔輸送層や電子輸送層の S₁ のエネルギー準位が発光層よりも大きいことが必要条件となる。

有機 EL 素子の発光効率としては、前述した電力効率の他に電流効率(cd/A)と量子効率(%)があり、それぞれ使い分けられている。発光材料の評価の点では電流効率がよく用いられ、動作機構などの物理現象を理解する上では外部量子効率が適している。外部量子効率は外部から注入した電子数に対する発生した光子数を百分率(%)で表現するもので、次式で表現される¹⁷⁾。

$$\eta_{ext} = \gamma \chi \eta_{PL} \eta_{out} \quad (2)$$

ここで、 γ は電子と正孔の電荷バランス因子、 χ は発光に寄与する励起状態の生成確率、 η_{PL} はその励起状態からの発光量子効率(PL 量子効率)、 η_{out} は素子外への光取り出し効率で、これらを掛け合わせたものが外部量子効率である。電荷バランス因子とは、有機/有機界面の電位障壁を制御することで 100% に近い状態を実現することが可能である。ここで、理想的な有機 EL 素子を仮定すると、「発光の外部量子効率」は 5~7.5% の値が導き出される。この値が一般に言われている蛍光材料での外部量子効率の理論限界値である。

今日まで、明瞭な界面を持つ多層構造にすることで動作電圧を低減するとともに電荷の再結合確率を高めることが進められてきたが、一方では、界面を乱すことで性能を向上させる研究もある。**Fig. 8** に界面状態の異なる素子構造を定性的に示す。古くは、Motrolla の研究グループが **Fig. 8(b)** のように正孔輸送層と発光層、あるいは電子輸送層を混合することで著しい長寿命化を報告している¹⁸⁾。但し、この場合は電荷の閉じ込めが不十分になるため、発光効率が低下して

Fig. 8 Interface structures for an two-layer OLED consisting of hole transport material and emitting material.

いる。発光効率もある程度維持しながら長寿命化ということで傾斜的に混合する例もある¹⁹⁾。また、明瞭な2層界面は電荷閉じ込めでは有効であるが、一方では局所的に高電界となり、ジュール熱の発生や高電界による化学反応が懸念される。それ以外に、界面に蓄積された多量の電荷が励起子と相互作用し解離（消滅）させる可能性も議論されている。これは発光効率の低下をもたらすことになる。

今回、高分子EL素子については殆ど触れなかったが、その構造はFig. 2の2層構造に類似している。正孔輸送層の代わりに正孔注入層としてPEDOT:PSSを用いることで動作電圧を低減させている。しかし、このこと自体が種々の問題を引き起こすことが指摘されている。PEDOT:PSS中の硫黄や残留イオンの発光層への拡散、また、高導電性であるため、この界面での励起状態の消滅がある。この対策として、非常に薄いアミン系高分子を中間層（インターレーヤー）として挿入することで効率の改善と大幅な寿命改善が実現できる²⁰⁾。

6. おわりに

本稿では、有機EL素子の界面に関わる問題、特に電位障壁を中心に述べ、その対応策の現状について述べた。しかし、これら界面の現象についてはまだ十分には解明されていないのが実情である。有機EL素子の性能を究極的なところまで引き出すには材料開発、素子構造の最適化に加えて界面

制御が不可欠である。電位障壁の問題の他に、少しだけ触れた拡散や化学反応の問題、励起子消滅の問題、そのほかに密着性等もある。今後、これら有機ELの界面の問題に界面研究を専門とする方々が参入されることを期待したい。

〔文 献〕

- 1) C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen: J. Appl. Phys., **65** (1989) 3610.
- 2) C. Adachi, S. Tokito, T. Tetsuo and S. Saito: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1998) L713.
- 3) 時任静士, 安達千波矢, 村田英幸: 有機ELディスプレイ, オーム社 (2004).
- 4) B. D'Andrade, Y.-Y. Tsai, C. Lin, P. B. Mackenzie and M. S. Weaver: Information Display, **2/07** (2007) 24.
- 5) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki: Adv. Mater., **11** (1999) 605.
- 6) S. T. Lee, Y. M. Wang, X. Y. Hou and C. W. Tang: Appl. Phys. Lett., **74** (1999) 670.
- 7) Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami and K. Imai: Appl. Phys. Lett., **72** (1998) 2448.
- 8) L. S. Hung, L. R. Zheng and M. G. Mason: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 673.
- 9) S. Tokito, K. Noda and Y. Taga: J. Phys. D: Appl. Phys., **29** (1996) 2750.
- 10) A. Elschner, F. Bruder, H.-W. Heuer, F. Jonas, A. Karbach, S. Kirchmeyer, S. Thurm and R. Wehrmann: Synth. Met., **111** (2000) 139.
- 11) B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, K. Leo and P. Simon: Phys. Rev. B, **64** (2001) 195208.
- 12) T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada and M. Tsuchida: IEEE Transaction Electron Devices, **44** (1997) 1245.
- 13) L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason: Appl. Phys. Lett., **70** (1997) 152.
- 14) M. Suzuki, S. Tokito, T. Igarashi, K. Kondo, T. Koyama and T. Yamaguchi: Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 103507.
- 15) J. Kido and T. Matsumoto: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 2866.
- 16) J. Hung, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo and S. Y. Liu: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 139.
- 17) T. Tsutsui: MRS Bulletin, **22** (1997) 39.
- 18) V.-E. Choog, S. Shi, J. Curless, C.-L. Shieh, H.-C. Lee, J. Shen and J. Yang: Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 172.
- 19) A. B. Chwang, R. C. Kwong and J. Brown: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 725.
- 20) J.-S. Kim, R. Friend, I. Grizzi and J. H. Burroughes: Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 023506.