水平配向性を有するTSBF (Ter (9, 9'-Spirobifluorene)) を用いた ノンヘテロ構造型有機発光ダイオード

椎原 由宇^{1,2}, 小簗 剛^{1,2}, 合志 憲一^{1,2,3}, 興 雄司^{2,4}, 安達 千波矢^{1,2,3}

¹九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センター (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744)

²JST ERATO 安達分子エキシトン工学プロジェクト (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744)

³九州大学 WPIカーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744)

⁴九州大学 システム情報科学府 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744)

Non-Heterostructured Organic Light-Emitting Diodes Based on Horizontally Oriented TSBF (Ter (9, 9'-Spirobifluorene))

Yu SHIIHARA,^{1,2} Takeshi KOMINO,^{1,2} Kenichi GOUSHI,^{1,2,3} Yuji OKI,^{2,4} and Chihaya ADACHI^{1,2,3}

¹Center for Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), Kyushu University, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

²Japan Science and Technology Agency (JST), ERATO, Adachi Molecular Exciton Engineering Project, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

³International Institute for Carbon Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

⁴Graduate School and Faculty of Information Science and Electrical Engineering, Kyushu University, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

(Received August 23, 2017)

Horizontally oriented ter (9, 9'-spirobifluorene) (TSBF) based organic light-emitting diodes (OLEDs) were fabricated with the device structure that has no heterointerfaces (anode/n-TSBF/TSBF/p-TSBF/cathode). Optimizing the doping concentration and the thicknesses of n-and p-doped TSBF layers, we found the possibility to suppress the efficiency roll-off characteristics. These results indicate the potential use of TSBF for realizing organic solid-state lasers.

Key Words: Molecular Orientation, Organic semiconductor laser, Organic light emitting diodes, Spirofluorenes

1. はじめに

有機半導体レーザー (OSL) は、多彩な波長選択性や軽量性、大量生産への適合性といった利点から、次世代の分析・通信用光源として期待されており、近年、その実現に向けた研究が盛んに進められている¹⁻⁶⁾。特に、レーザーの発振閾値を低くし、励起子密度を高くすることが重要な課題となっている。

レーザー発振の起こりやすさは、薄膜における自然放射増幅光 (ASE) の閾値から調べることができる。すなわち、誘導放出が起こりやすいほど、ASE閾値が低くなる。ASE閾値を低減するには、導波する光の電場と遷移双極子を平行にすることが有効である。たとえば、TEモードの光を利用したい場合、遷移双極子を基板に対して水平に配向させることが有効である。多くのレーザー色素は分子長軸方向に遷移双極子が存在するため、分子長軸の水平配向を介して遷移双極子の水平配向を実現することができる。完全な水平配向が達成された場合、TEモードの誘導放出断面積と光閉じ込め効率が向上することにより、ランダム配向に比してASE閾値を33%以上も低減することができる。水平配向を利用したASE閾

値低減の試みは、2007年にLinらが報告しており⁷⁾、我々のグループでも、実験および計算の両面からその効果を証明した⁸⁾。有機発光ダイオード (OLED) に用いられる非晶質材料であれば、真空蒸着法を用いて成膜を行い、成膜中の基板温度を調節することで容易に分子配向を制御することができる。しかしながら、水平配向を発現する基板温度や配向秩序の上限は分子によって異なるため、着目する分子における分子配向の基板温度依存性を慎重に見定める必要がある。

他方の課題である励起子密度の向上には、高電流密度下で起こる発光効率の低下 (効率ロールオフ) を抑制する必要がある⁹⁾。蛍光材料は、誘導放出断面積が大きいことからOSL用途に有用であると考えられている。蛍光材料の効率ロールオフを抑制するには、Singlet-Polaron-Annihilation (SPA) による一重項励起子の失活を抑えることが基本戦略となる。通常のOLEDでは、異なる有機層間の界面 (ヘテロ界面) が存在し、ヘテロ界面にキャリアが蓄積することでSPAが助長される。そこで過去に我々は、ASE閾値の低い分子としてよく調べられている4, 4-bis[N-(carbazole)styryl] biphenyl (BSB-Cz) を用いて、数百 nm 程度の厚い発光層の両側に、n型とp型の

ドーパントをドーブしたノンヘテロ構造型のOLEDを提案した¹⁰⁾。この素子構造を用いることで、100 A/cm²もの高電流密度下においても効率ロールオフを抑制することに成功している。

BSB-Czに代表されるスチルベン系の分子以外にも、フルオレン系分子のASE閾値が低いことが知られている¹¹⁾。特に、ter(9,9'-spirobifluorene) (TSBF: Fig. 2 挿入図)は、SPAやその他の励起子失活速度が遅いため、効率ロールオフの抑制に有効である¹²⁾。さらに、水平配向性も示唆されていることから¹³⁾、薄膜内で誘導放出を起こしやすいと考えられる。しかしながら、水平配向性を有する材料は、電子および正孔移動度の差が大きく、効率ロールオフが助長される可能性がある¹⁴⁾。したがって、水平配向性を維持したまま効率ロールオフを抑制することは、OSLの実現に向けた重要な課題となる。そこで本研究では、TSBFにおける分子配向の基板温度依存性を調べると共に、水平配向性を維持したまま効率ロールオフを抑制することが可能なノンヘテロ構造型の素子について検討した。

2. 実験

2.1 光学定数・蛍光量子収率・蛍光スペクトル

TSBFのニート薄膜およびCs, MoO₃をそれぞれドーブした薄膜をシリコン基板(SUMTECサービス(株))上に蒸着し、多角入射分光エリプソメーター(M2000U, J. A. Woollam Co., Inc.)を用いて複素屈折率を測定した。また、蛍光分光光度計(FluoroMax-4, HORIBA Scientific)を用いて、同じ薄膜について光励起発光(PL)スペクトルを測定した。さらに、石英基板上に同様の成膜を行い、絶対PL量子収率測定装置(C11347-01, 浜松ホトニクス)を用いてPL量子収率(ϕ_p)を測定した。TSBFニート膜の ϕ_p は72%であるのに対し、20 wt% Cs: TSBF薄膜の ϕ_p は29.3%、20 wt% MoO₃: TSBF薄膜の ϕ_p は1%以下であった。このことから、ノンヘテロ構造型OLEDにおいて、MoO₃ドーブ層界面で生成した励起子は速やかに無輻射失活することが考えられる。

2.2 OLEDの作製と評価

短冊状の陰極と陽極を交差して作るOLEDでは、素子の外縁部から電流が漏れることがある。これを防ぐために、フォトリソ膜(絶縁体)に円筒状の穴を空け、そこに素子を埋め込むことにより円形の素子(1.0×10^{-2} , 1.0×10^{-4} cm²)を作製した。フォトリソ(フォトニスDL-1000, 東レ)は、洗浄したITO付き基板(厚木ミクロ)上にスピンコート法により塗布し、UV露光を用いて円形にパターニングした後、現像液(NMD-3, 東京応化工業)でエッチング処理を施した。有機薄膜およびアルミニウム電極は、真空蒸着法を用いて成膜した。キャリア注入層にはn型およびp型ドーパントとしてそれぞれ金属CsおよびMoO₃を用い、TSBFと共蒸着を行った。素子構造は後述する。

外部量子効率測定装置(C9920-12, 浜松ホトニクス)を

用いて、直流駆動による素子の電流(J)-電圧(V)-輝度(L)特性および外部量子収率(η_{ext})を、測定した。 η_{ext} とは、『素子に流れた電子数』に対する『素子から取り出される光子数』の割合であり、発光効率を評価する指標として一般に用いられている。 η_{ext} は、内部量子効率(η_{int})を用いて式(1)のように表される。

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \eta_p = \gamma_i \times \eta_r \times \phi_p \times \eta_p \quad (1)$$

ここで、 γ_i はキャリア注入のバランス因子、 η_r は励起子生成効率、 η_p は光取り出し効率である。有機物ではキャリアの再結合時に一重項励起子と三重項励起子が1:3の割合で生成するため、蛍光材料を用いた素子において η_r は25%が上限値となる。また、 η_p は一般的な透明電極であるITO付きガラス基板を用いた素子においては、20-30%程度となる。有機レーザーの実現を目指す上では、 η_{ext} よりもむしろ η_{int} の向上の方が重要であるが、 η_p の見当がつく場合には、実験的に直接求められる η_{ext} も有効な指標となる。

3. 結果と考察

3.1 TSBF薄膜の分子配向

室温で成膜したTSBFニート膜の屈折率(n)および消衰係数(k)のスペクトルをFig. 1(a)に示す。下付きのoおよびeは、それぞれ基板水平および垂直方向を表す。 k のスペクトルを見ると、350 nm付近に π - π^* に由来するピークが現れており、このピークにおける k_o が k_e よりも大きい

Fig. 1 Complex refractive indices of 100-nm-thick (a) neat TSBF, (b) 20 wt% MoO₃: TSBF and (c) 20 wt% Cs: TSBF thin films.

ことから、TSBFの分子長軸が基板に対して水平に配向していることが分かる。配向秩序パラメータ $S = (k_e - k_o) / (k_e + 2k_o)$ は面外方向の配向を評価する指標であり、基板に対して垂直、ランダム、水平であれば、それぞれ $S = 1, 0, -0.5$ となる。 S を200 Kから450 Kまでの基板温度に対してプロットした結果をFig. 2に示す。450 Kから基板温度を下げていくと、 S も徐々に低下し(すなわち、水平に配向し)、約400 K以下で変化が小さくなった。材料のガラス転移温度(T_g)よりも十分に低い温度(約 $0.85 T_g$)で蒸着した膜では、水平配向が発現することが知られており¹⁵⁾、Fig. 2の結果もこれと矛盾しない。一方で、200 Kで蒸着した膜では、配向秩序が消失した。基板温度が低すぎると、熱的に不安定な膜(すなわち、エンタルピーの高い膜)が生成される。OLEDに用いられる材料の多くは、結晶化することで安定な膜に転移するが、TSBFは嵩高く立体的にねじれたスピロ構造を有することにより非晶質を保持するため(結晶化が起こらず)、通常の等方的なガラスに転移したことが考えられる。この現象は、本研究で初めて見出した結果であり、今後、詳しい機構を解明していく予定である。

本研究の観点からFig. 2の重要な点は、室温で成膜した薄膜が $S = -0.32$ の配向秩序を示すことである。 S の基板温度に対する変化は室温付近で小さいことから、TSBF分子を水平に配向させるには室温で蒸着を行えばよいことになる。また、Csドープ膜の S はニート膜と同程度の -0.31 である一方で、 MoO_3 ドープ膜では -0.13 となり、ニート膜よりもランダムに近いことが明らかになった(Fig. 1(b)および1(c))。

3.2 キャリアドープ膜の成膜

3.1項の結果を踏まえて、所望の水平配向を生成するために、素子作製は室温で行った。はじめに、Csおよび MoO_3 のドープ膜がキャリア注入層として機能するかどうかを確認した。有機物にアルカリ金属をドープすると電子注入特性が向上し¹⁶⁻¹⁹⁾、同様に MoO_3 をドープするとホール注入特性が向上することが知られている^{20,21)}。これは、有機物とドープメント間の電子の授受に

Fig. 2 Dependence of S on substrate temperature.

より電荷移動(Charge Transfer: CT)錯体を形成し、キャリアドープが起こるためである。TSBFのニート膜および20 wt% MoO_3 : TSBF, 20 wt% Cs : TSBF膜のエリブソメトリー測定結果をFig. 1(b)および1(c)に示す。両方の k スペクトルから分かるように、近赤外領域にフリーキャリア吸収に由来するピークは確認できなかった。しかしながら、ドープ膜の電気特性を調べると、十分なキャリアドープが生じていることが分かる。Fig. 3は、それぞれ正孔および電子のみを流すITO(100 nm)/20 wt% MoO_3 : TSBF(100 nm)/Al(100 nm)およびITO(100 nm)/20 wt% Cs : TSBF(100 nm)/Al(100 nm)の J - V 特性である。Csドープ膜を用いた素子では、低電圧領域において $J \propto V^3$ となることから、20 wt% Cs : TSBF(100 nm)/Al(100 nm)界面にキャリア注入障壁が存在する。一方、Csドープ膜、 MoO_3 ドープ膜共に、1 V以上の電圧領域では $J \propto V$ となるため、有機層内において、分子に束縛されないフリーキャリアが存在することが分かる。(通常、中性分子から成る十分厚い有機半導体薄膜では、電流が電圧に対して非線形に応答する。)以上の結果から、キャリアドープが示唆されたことから、これらのドープ膜をノンヘテロ構造型素子のキャリア注入層に用いることとした。

3.3 ノンヘテロ構造型OLED

次に、Glass/ITO(100 nm)/ x wt% MoO_3 : TSBF(X nm)/TSBF(200 nm)/ y wt% Cs : TSBF(Y nm)/Al(100 nm)の構造でノンヘテロ構造型素子を作製し、効率ロールオフの小さな素子の可能性について検討した。キャリアドープ層の構成をTable 1に示す。発光層の膜厚は先行研究に倣い200 nmとした¹⁰⁾。 J - V - L 特性をFig. 4に示す。Cの素

Fig. 3 J - V characteristics of the n- and p-doped films.

Fig. 4 J - V - L characteristics of A, B, C, and D.

Table 1 Doping concentration and doped layer thickness of the devices.

	MoO ₃ concentration (x wt%)	MoO ₃ layer thickness (X nm)	Cs concentration (y wt%)	Cs layer thickness (Y nm)
Device A	20	20	20	20
Device B	20	10	20	10
Device C	10	20	20	20
Device D	5	20	20	20

子は他の素子に比して電流をよく流すが、その他の特性には大きな差は見られなかった。 η_{ext} - J 特性およびELスペクトルをそれぞれFig. 5 およびFig. 6 に示す。全ての素子において、 J の増大に伴う η_{ext} の低下が見られた。Fig. 6 から、それぞれの素子において、電圧に対するELスペクトルの変化がほとんど見られないことから、キャリア再結合領域は各電圧に対して変化しないことが分かる。(素子構造が異なるため、素子間で比較した場合には、ELスペクトルは異なる。)一般に、キャリア再結合領域が変化しなければ光取出し効率も変化しないため、この結果は、 η_{ext} の低下が γ または ϕ_p の低下に起因することを示唆する。

ドーピング濃度が同じAとBの特性を比較すると、Bの素子で η_{ext} が著しく低下した。ドーピング濃度が同じであれば、ニート層/ドーピング層界面で起こる励起子失活の速度も同じであるはずであるため、この結果は、ドーピング層膜厚がキャリアバランスに影響を与えることを示している。また、A, C, Dを比較すると、Cの素子において効率ロールオフが最も抑制された。3つの素子の違いはMoO₃のドーピング量であることから、ITOから有機層へのホール注

入効率が異なる。したがって、Cの素子においては、前述のようにキャリアバランスの向上もしくは濃度消光の抑制が考えられる。 $\eta_{\text{ext}} = 1.6\%$, $\gamma = 100\%$, $\eta_r = 25\%$, $\eta_p = 20\%$ を仮定すると、薄膜の状態で72%であった ϕ_p が32%にまで低下していることから、今後、さらに素子構造を改善する余地がある。 ϕ_p 低下の問題はあるものの、本研究では、TSBFを用いてノンヘテロ構造型の素子を作製し、水平配向性を維持したまま、キャリア注入層の膜厚およびドーピング濃度を最適化することで効率ロールオフを抑制し得ることが確認された。

4. まとめ

分子配向の温度依存性から、TSBFを室温で蒸着することで、十分に高い水平配向性を実現し、配向秩序は $S = -0.32$ であった。この結果をもとに、ノンヘテロ構造型のOLEDを室温で作製し、効率ロールオフの挙動を調べた。効率ロールオフを完全に抑えることはできなかったが、既報の素子と同様に、TSBFを用いた素子においても、効率ロールオフは抑制可能であることを確認できた。本研究では、素子の総膜厚が光導波に有効であるか否かについては触れなかったが、今後、光学シミュレーションを用いて、素子の膜厚を最適化する予定である。さらに、上述の結果を基に、効率ロールオフを抑制することで、TSBFを用いたOLED型のOSLを実現することが期待される。

謝 辞

本研究は、JST-ERATO安達分子エキシトン工学プロジェクト(JPMJER1305) および 科 研 費 若 手 (B) (16K17972)の助成により実施されたものである。また、本研究の一部は、文部科学省WPI研究プログラムの支援のもとに実施されたものである。

参考文献

- 1) I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull: Chem. Rev. **107** (2007) 1272.
- 2) N. Tessler: Adv. Mater. **11** (1999) 363.
- 3) N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend: Nature **382** (1996) 695.
- 4) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, et al.: Nature **397** (1999) 121.
- 5) V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest: Nature **389** (1997) 362.
- 6) V. Bulovic, V. G. Kozlov, V. B. Khalfin, and S. R. Forrest: Sci-

Fig. 5 η_{ext} - J characteristics of A, B, C, and D.

Fig. 6 EL spectra of A, B, C, and D.

- ence **279** (1998) 553.
- 7) H. W. Lin, C. L. Lin, C. C. Wu, T. C. Chao, and K. T. Wong: *Org. Electron.* **8** (2007) 189.
 - 8) T. Komino, H. Nomura, M. Yahiro, K. Endo, and C. Adachi: *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 19890.
 - 9) C. Murawski, K. Leo, and M. C. Gather: *Adv. Mater.* **25** (2013) 6801.
 - 10) Y. Setoguchi and C. Adachi: *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 064516.
 - 11) A. J. C. Kuehne and M. C. Gather: *Chem. Rev.* **116** (2016) 12823.
 - 12) M. Inoue, T. Matsushima, and C. Adachi: *Appl. Phys. Lett.* **108** (2016) 133302.
 - 13) Y. Sakai, M. Shibata, and D. Yokoyama: *Appl. Phys. Express* **8** (2015) 096601.
 - 14) T. Komino, H. Nomura, T. Koyanagi, and C. Adachi: *Chem. Mater.* **25** (2013) 3038.
 - 15) S. S. Dalal, Z. Fakhraai, and M. D. Ediger: *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 15415.
 - 16) J. Kido and T. Matsumoto: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2866.
 - 17) V. E. Choong, M. G. Mason, C. W. Tang, and Y. Gao: *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 2689.
 - 18) A. Curioni and W. Andreoni: *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 8216.
 - 19) S. Toyoshima, T. Sakurai, T. Tamia, K. Saito, H. Kat, and K. Akimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008) 1397.
 - 20) H. Ikeda, J. Sakata, M. Hayakawa, T. Aoyama, T. Kawakami, K. Kamata, Y. Iwaki, S. Seo, Y. Noda, R. Nomura, *et al.*: *SID Int. Symp. Dig. Tech. papers* **37** (2006) p.923.
 - 21) W. J. Shin, J. Y. Lee, J. C. Kim, T. H. Yoon, T. S. Kim, and O. K. Song: *Org. Electron.* **9** (2008) 333.