



有機発光素子の電荷注入および輸送特性に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2020-04-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 高田, 誠 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00016839

大阪府立大学博士論文

有機発光素子の電荷注入
および輸送特性に関する研究

2019年2月

高 田 誠

目次

第1章 序論	6
1.1 背景	6
1.2 研究の目的	12
参考文献	14
第2章 逆構造有機発光ダイオード	18
2.1 はじめに	18
2.2 金属酸化物電極を陰極とした逆構造 OLED	22
2.2.1 素子作製	22
2.2.2 測定	24
2.2.3 素子特性	25
2.3 電解析出により製膜した ZnO を有する逆構造 OLED	27
2.3.1 素子作製	29
2.3.2 素子特性	31
2.4 まとめ	33
参考文献	35
第3章 金属酸化物からの電子注入機構	38
3.1 はじめに	38
3.2 素子作製と測定	39
3.2.1 逆構造 OLED の作製	40

3.2.2	電子オンリー素子の作製	42
3.2.3	正孔オンリー素子の作製	42
3.2.4	電流-電圧, および, 輝度-電圧測定	43
3.2.5	内蔵電位の測定	43
3.2.6	静電容量-電圧測定	46
3.3	結果と考察	46
3.3.1	PEI を有する逆構造 OLED の素子特性	46
3.3.2	PEI による電子注入障壁の低減	48
3.3.3	金属酸化物からの電子注入特性	49
3.3.4	金属酸化物からの電子注入機構	51
3.4	まとめ	56
	参考文献	57
第 4 章	逆構造有機発光ダイオードの電流-電圧特性	61
4.1	はじめに	61
4.2	有機半導体素子における電流-電圧特性	61
4.2.1	空間電荷制限電流	62
4.2.2	注入制限電流	63
4.3	実験	67
4.3.1	素子作製	67
4.3.2	測定	70
4.4	結果と考察	70
4.4.1	電流-電圧特性の温度依存性	70
4.4.2	熱電子放出-拡散理論による解析	70
4.4.3	電界放出理論による解析	75
4.4.4	空間電荷制限電流による解析	78

4.5	まとめ	85
	参考文献	87
第5章	有機発光ダイオードにおける電子，正孔輸送特性評価	89
5.1	はじめに	89
5.2	電荷移動度評価	89
5.2.1	定常空間電荷制限電流法	90
5.2.2	Time-of flight 法	92
5.2.3	Charge extraction by linearly increasing voltage 法	94
5.2.4	インピーダンス分光法	94
5.3	有機半導体の電荷輸送	97
5.3.1	多重捕獲モデル	98
5.3.2	Gaussian disorder model	100
5.3.3	Correlated disorder model	101
5.3.4	輸送エネルギー	101
5.4	局在準位分布評価	103
5.4.1	過渡光電流法	104
5.4.2	インピーダンス分光法	105
5.4.3	移動度の活性化エネルギーから見積もる方法	106
5.5	実験	108
5.5.1	素子作製	108
5.5.2	測定	110
5.6	結果と考察	111
5.6.1	電子，正孔ドリフト移動度評価	111
5.6.2	局在準位分布評価	115
5.6.3	駆動劣化させた OLED の電荷輸送特性	117

5.7	まとめ	122
	参考文献	123
第6章	有機発光ダイオードにおける二分子再結合定数評価	127
6.1	はじめに	127
6.1.1	有機光電素子における二分子再結合定数	128
6.2	二分子再結合定数評価	129
6.2.1	空間電荷制限電流法	130
6.2.2	Time-of-flight 法	130
6.2.3	Photo-CELIV 法	132
6.3	理論	133
6.3.1	複注入状態の複素インピーダンス	133
6.3.2	インピーダンス分光による二分子再結合定数評価法	134
6.3.3	電荷密度の決定について	135
6.3.4	注入障壁の影響	138
6.3.5	移動度バランスの影響	140
6.4	実験	142
6.4.1	素子作製	142
6.4.2	測定	145
6.5	結果と考察	145
6.5.1	ドリフト移動度評価	145
6.5.2	二分子再結合定数評価	146
6.5.3	駆動劣化による二分子再結合定数の変化	149
6.5.4	F8BT の電流効率の膜厚依存性	152
6.6	まとめ	153
	参考文献	156

第7章 結論	160
謝辞	163
付録A 注入制限電流	165
A.1 熱電子放出理論	165
A.1.1 Schottky 効果	168
A.2 拡散理論	169
A.3 熱電子放出-拡散理論	171
A.4 電界放出理論	173
A.4.1 Fermi-Dirac の分布関数を考慮した場合	176
参考文献	178
付録B ドリフト移動度の活性化エネルギーからの局在準位分布評価	179
参考文献	186
付録C 二分子再結合過程を考慮した複注入状態の複素インピーダンス	187
C.1 はじめに	187
C.2 定常状態における解析	187
C.3 微小交流信号解析	190
参考文献	197

第1章

序論

1.1 背景

有機発光ダイオード (organic light-emitting diode : OLED, 有機 EL) は, 有機半導体を電極で挟んだ構造である. OLED は軽量, 柔軟, 面発光, 薄型などの特長を有し, 有機 EL ディスプレイ, 有機 EL 照明として実用化されている. 有機 EL ディスプレイにおいては, 現在主流の液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイである. 液晶と有機 EL ディスプレイの大きな違いは, 液晶ディスプレイでは液晶の背面にバックライトが必要であるが, 有機 EL ディスプレイは自発光デバイスであるため, バックライトが不要である. このため, 有機 EL のディスプレイには, 薄型, 高コントラストなどの利点がある.

有機 EL 照明は, 面発光であり, 演色性が高く紫外線を含まない特長を有し, デザイン照明への応用にも広がっている. 有機 EL 照明では, 理論的には1ワットあたり200ルーメンの発光効率が実現可能であり, 蛍光灯の約半分の電力で同じ光量を得ることができる [1]. 水銀に関する水俣条約のため, 従来の蛍光灯から無機発光ダイオード照明 (LED 照明), 有機 EL 照明への代替が進んでいるが, LED 照明に比べデザイン性に優れる有機 EL 照明の普及が期待される. 最近では, 有機 EL 照明の応用例として, デザイン性と優れたインテリアの他に, 自動車の車内照明, テールランプへの応用が進められている.

蛍光材料である tris(8-hydroxyquinolato)aluminium (Alq_3) [図 1.1(a), 発光/電子輸送層] と芳香族アミン (正孔輸送層) からなる 2 種類の有機薄膜を積層した OLED が 1987 年に報告されたことを契機に [2], OLED の実用化に向けた研究が本格化した。蛍光材料は、第一世代と呼ばれている。蛍光材料では、電流励起により形成された励起子は、スピン統計則により一重項励起子と三重項励起子が 1 : 3 の割合で形成される [3,4]。三重項励起状態は基底状態へ熱失活し、発光に寄与しないため、蛍光材料の内部量子効率の上限は 25% となる。

その後、三重項励起子から効率的に発光を取り出す燐光発光材料の研究が進められた。白金やイリジウムなどの重金属を含む化合物は、効率的な燐光を示すことがわかり、2001 年には tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) [図 1.1(b)] を発光材料とする OLED で、内部量子効率 100% [5] が達成された。燐光材料は第二世代の有機発光材料である。

2012 年には、安達らにより一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギー差が極めて小さい分子を設計することにより、一重項励起状態からの遅延蛍光を利用して発光効率を向上させる熱活性化遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence : TADF) 材料が開発された [6]。典型的な TADF 分子、1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) を図 1.1(c) に示す。この TADF 材料は、貴金属を使用することなく、低コストでかつ高い発光効率 (内部量子効率 100%) を実現し、第三世代の有機発光材料と呼ばれている。

有機半導体材料には、低分子材料と高分子材料の 2 種類がある。有機 EL ディスプレイでは、図 1.1 に示すような低分子材料を用いた OLED が主流であり、真空蒸着により製膜されている。しかし、真空蒸着による製膜プロセスでは、製造コストが高く、大面積化には工夫が必要であり、低コストを実現することは困難である。これに対して、有機溶媒に可溶性高分子材料を用いると、塗布法による有機半導体層の製膜が可能であり、インクジェット法などの印刷技術を用いることができる。印刷法により、真空蒸

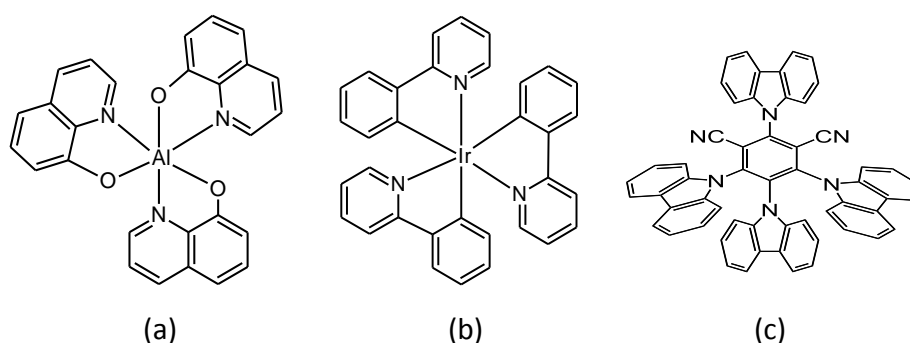


図 1.1 OLED に用いられる典型的な発光材料の化学構造. (a) Alq₃ (蛍光材料), (b) Ir(ppy)₃ (燐光材料), (c) 4CzIPN (TADF 材料).

着に比べて大面積化が容易となる, 任意の部分にのみ有機材料を塗布できるため材料利用効率が高く製造コストが削減できる, 真空蒸着時に用いるマスクが不要であるため製造工程を簡略化できる, などの利点がある.

住友化学, JOLED では, 高分子材料を用いた OLED (polymer LED : PLED) [7–9] の開発, 実用化が行われている [10,11]. 上記のとおり, PLED では, 塗布法による製膜が可能であるため, 低コストな OLED を実現することができる. 図 1.2 に, (a) 低分子材料を用いた積層構造 OLED (small molecular OLED : SMOLED) と (b) PLED の素子構造を示すが, PLED では, 有機半導体層を積層する際に有機溶媒の直交性を考慮する必要があり, SMOLED のような多層積層構造の作製は困難である. そのため, PLED では, 電子, 正孔輸送特性, 発光効率などを一つの高分子に発現させる必要がある. 図 1.3 には, 代表的な高分子発光材料の化学構造を示す. このうち, poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) [図 1.3(d)], Super Yellow PPV copolymer (SY) [図 1.3(e)] は, 高い発光効率を示すため, PLED 研究によく用いられている [12–23]. PLED に用いられる高分子発光材料の多くは蛍光材料であるが, 燐光発光や TADF 発光を示す高分子発光材料の研究も行われている [24,25]. なお, 以下では PLED を OLED と総称する.

図 1.2 に示す酸化インジウムスズ (ITO) ガラス側から発光を取り出すボトムエミッション型 OLED では, ITO が陽極, 上部電極が陰極となる. 陰極には, 一般的に Ca/Al,

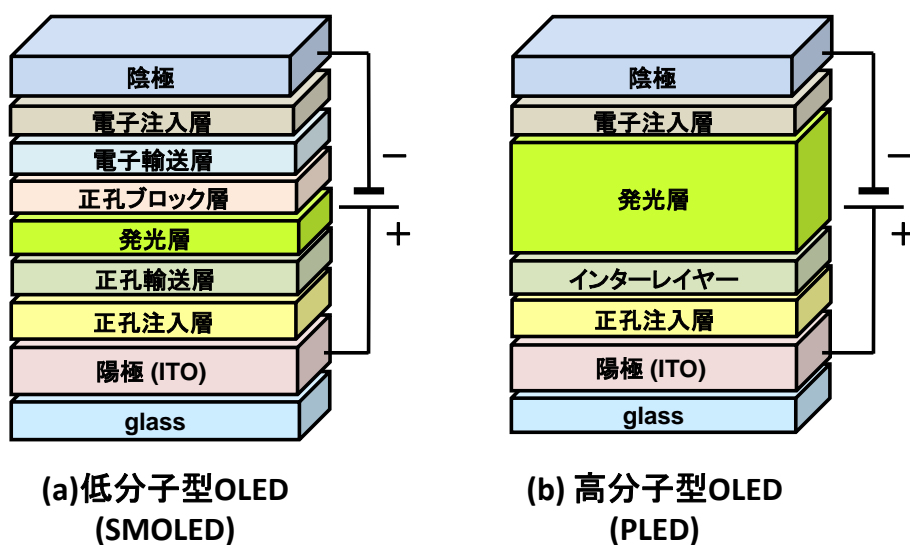


図 1.2 (a) 低分子材料を用いた積層構造 OLED (small molecular OLED : SMOLED), (b) 高分子材料を用いた OLED (polymer LED : PLED) の素子構造.

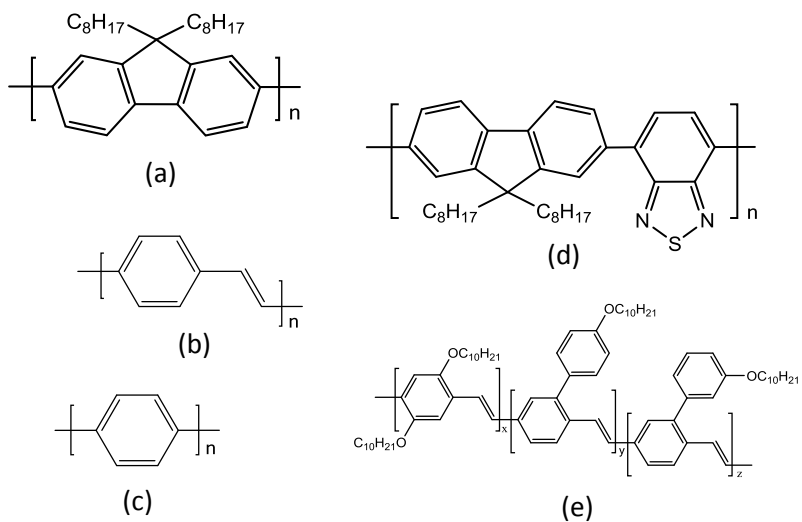


図 1.3 代表的な高分子発光材料の化学構造. (a) polyfluorene (F8), (b) poly(1,4-phenylene vinylene) (PPV), (c) poly(1,4-phenylene) (PPP), (d) poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT), (e) Super Yellow PPV copolymer (SY).

LiF/Al, Mg:Ag などの仕事関数の小さな金属が用いられる。これら電極金属は化学反応性が高いため、厳密な封止構造を必要とし、水蒸気透過率 $10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以上のガスバリア膜が要求される。低コスト化のため簡便な封止でも OLED を動作させるため、ITO を陰極、上部電極には陽極として大気中で安定な Au などを用いた、陽極、陰極間の層構成が図 1.2 に示した通常構造 OLED とは逆である、逆構造 OLED が注目されている [16]。逆構造 OLED では、水蒸気透過率 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 程度の安価なフレキシブルバリア膜でも安定した駆動が期待できる。しかし、 5.0 eV 程度の仕事関数を有する ITO から、有機半導体層へ電子注入を行うため、電子注入材料の開発、および、電子注入機構の解明が重要となっている。

OLED の実用に向けて、有機半導体材料の電子物性を正しく評価し、動作機構や劣化機構の解明に繋げることが重要になる [26]。OLED の発光効率、素子寿命などを支配する電子物性は、新しい素子設計を行う上で非常に重要で、電極/有機半導体における電荷注入障壁、有機半導体層の発光効率、再結合定数、電子、正孔移動度、局在準位分布、電荷寿命などの電子物性を明らかにする必要がある (図 1.4)。電荷注入障壁、

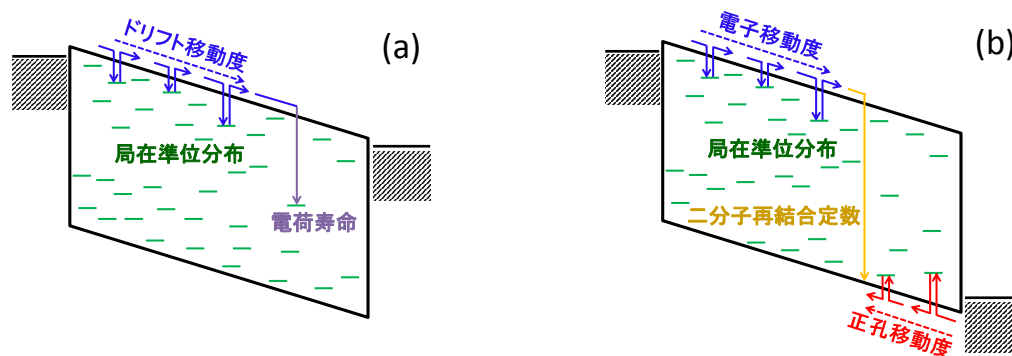


図 1.4 (a) 単電荷注入素子と (b) 複注入素子の模式的なバンド図と電荷輸送過程。

再結合定数、電子、正孔移動度は、OLED の外部量子効率を支配するキャリアバランスに密接に関わっており、これらの評価は極めて重要である。

OLED のキャリアバランスを議論する際、キャリアバランス因子とキャリアインバ

ランス因子が用いられる (図 1.5) [27,28]. キャリアバランス因子 r は,

$$r = \frac{J_r}{J} = \frac{J_p(x=0) - J_p(x=d)}{J} = \frac{J_n(x=d) - J_n(x=0)}{J} \quad (1.1)$$

で与えられ, 再結合に利用された電流成分 J_r と素子を通る全電流 J の比として定義される量である. ここで, d は OLED の層膜厚, $J_p(x=0)$, $J_p(x=d)$ はそれぞれ陽極, 陰極における正孔電流, $J_n(x=0)$, $J_n(x=d)$ はそれぞれ陽極, 陰極における電子電流である. r が 1 に近づくほど, 再結合確率が高くなる.

キャリアインバランス因子 b は,

$$b = \frac{J_p(x=0) - J_n(x=d)}{J} \quad (1.2)$$

で与えられ, 全電流に対する, 陽極における正孔電流と陰極における電子電流の差の割合として定義される. 電子, 正孔の注入電流がバランスしているほど, b は零に近づく (図 1.5). このため, $r = 1$, $b = 0$ で動作する OLED の開発が望まれる.

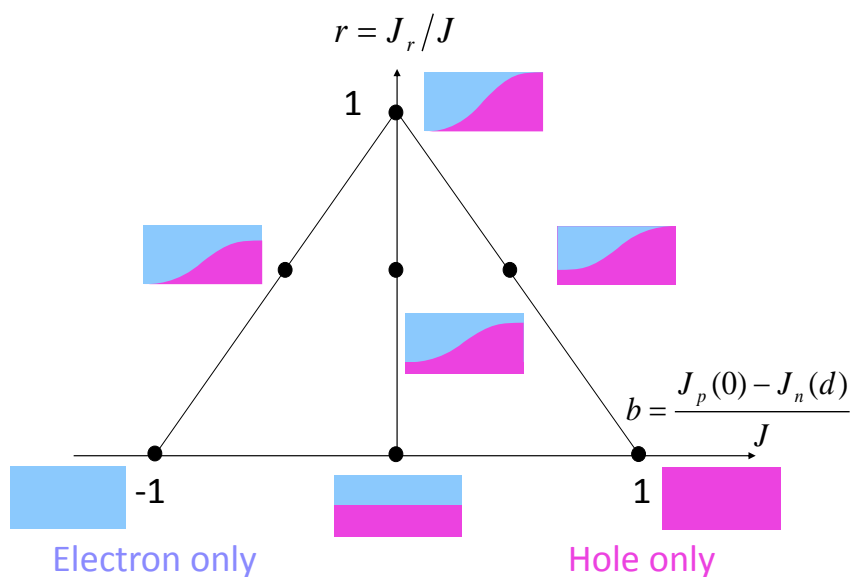


図 1.5 キャリアバランス因子 r とキャリアインバランス因子 b の関係.

これまでに, 有機光電素子の電子物性評価には, 定常空間電荷制限電流法 [29,30], time-of-flight (TOF) 法 [31], charge extraction by linearly increasing voltage (CELIV) 法

[32], インピーダンス分光法 [33–36] が用いられてきた. その中でも, インピーダンス分光法は, 有機光電素子に典型的な 100 nm 程度の半導体膜厚での電子物性評価が可能な手法である. 有機半導体の製膜条件や膜厚の違いにより, その光物性, 電子物性が変化するため [37,38], これらの物理量を実際の素子と同様の構造, 膜厚で評価することは重要である. インピーダンス分光法では, 電子, あるいは, 正孔のみが注入される単電荷注入素子において, 電荷ドリフト移動度 [33,34], 局在準位分布 [35], 電荷寿命 (deep trapping lifetime) [36] を評価する測定手法が確立されている [図 1.4(a)]. しかし, 実際に動作している有機光電素子のような電子, および, 正孔が注入される複注入素子を用いて, これらの電荷輸送特性をすべて評価する測定手法は確立されていない. さらに, 有機光電素子では, 二分子再結合定数も重要な物理量となるが, 単電荷注入素子では二分子再結合定数を評価することができない [図 1.4(b)].

1.2 研究の目的

本論文では, 逆構造 OLED の作製, 逆構造 OLED の電子注入機構, 実際に動作している OLED を用いた電荷輸送特性評価について述べる. 市販の透明導電酸化物 (TCO) 基板上に直接高分子発光材料を製膜した逆構造 OLED, 溶液法である電解析出法により製膜した ZnO 膜を用いた逆構造 OLED が, 発光素子として動作することを示す. 逆構造 OLED 作製法を確立した後, 良好な電子注入材料として知られる poly(ethyleneimine) (PEI) の機能を明らかにし, TCO から発光層への効率的な電子注入機構, 逆構造 OLED の電流-電圧特性について議論する.

さらに, 逆構造 OLED の電荷輸送特性についても調べるため, 実際に動作している OLED から, 電子, 正孔ドリフト移動度, 局在準位分布, 二分子再結合定数が, インピーダンス分光測定により評価できることを実証する. これらの物理量を実際に動作している素子から評価することで, 劣化解析や素子設計などが可能となる. また, 本論文ではインピーダンス分光による二分子再結合定数の新しい評価手法を提案する.

本論文は以下概要に示す7章で構成される。

第1章では、本研究の背景，目的，概要について述べる。

第2章では、逆構造 OLED の製作について述べる。高分子発光材料を用い、陰極に異なる金属酸化物透明導電膜を有する逆構造 OLED，および、電解析出法により製膜した ZnO 膜を陰極に用いた逆構造 OLED の製作と OLED 特性について述べる [39,40].

第3章では、逆構造 OLED における電子注入層の機能について述べる。金属酸化物電極上に電子注入層として、PEI 層を有する逆構造 OLED を作製し、PEI 層により大幅に電流効率が向上することを示す。PEI 層の機能として、電子注入障壁の変化、金属酸化物の表面準位の不活性化、正孔ブロッキング、および、金属酸化物電極からの電子注入機構について考察する [41].

第4章では、逆構造 OLED における電流-電圧特性について述べる。異なる発光層を用いた逆構造 OLED において、逆構造 OLED の電流-電圧特性の温度依存性を測定することにより、逆構造 OLED の電荷注入機構について考察する [42].

第5章では、実際に動作している逆構造 OLED を用いて、電子、正孔輸送特性の評価について述べる。電子、および、正孔輸送の情報を得る手段としてインピーダンス分光法を用い、電子、正孔ドリフト移動度を決定し、得られたドリフト移動度の活性化エネルギーから局在準位分布が評価できることを示す。これらの評価法を用いて、駆動劣化前後の電荷輸送特性の変化についても述べる [43,44].

第6章では、OLED や有機太陽電池などの有機半導体複注入素子の二分子再結合定数を評価する手法を提案する。インピーダンス分光測定による二分子再結合定数評価法の妥当性をデバイスシミュレーションにより示し、OLED のインピーダンススペクトルから、二分子再結合定数が評価できることを実証する [45,46].

第7章では、本研究で得られた結果をまとめ、総括する。

参考文献

- [1] 辛川誠, プリンテッド・エレクトロニクス研究会, PE レポート **2**, 4 (2010).
- [2] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [3] W. Helfrich and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **44**, 2902 (1966).
- [4] L. J. Rothberg and A. J. Lovinger, *J. Mater. Res.* **11**, 3174 (1996).
- [5] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **90**, 5048 (2001).
- [6] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, *Nature*. **492**, 234 (2012).
- [7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [8] 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. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck, *Nature* **397**, 121 (1999).
- [9] M. Gross, D. C. Müller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle, and K. Meerholz, *Nature* **405**, 661 (2000).
- [10] 住友化学株式会社 HP
<https://www.sumitomo-chem.co.jp/>

- [11] 株式会社 JOLED HP
<https://www.j-oled.com/>
- [12] K. Murata, S. Cinà, and N. C. Greenham, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1193 (2001).
- [13] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and H. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2133 (2001).
- [14] M. K. Fung, S. L. Lai, S. W. Tong, S. N. Bao, C. S. Lee, W. W. Wu, M. Inbasekaran, J. J. O'Brien, and S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* **94**, 5763 (2003).
- [15] C. L. Donley, J. Zaumseil, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, H. Sirringhaus, R. H. Friend, and J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12890 (2005).
- [16] K. Morii, M. Ishida, T. Takashima, T. Shimoda, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183510 (2006).
- [17] Y. Zhang and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 143504 (2011).
- [18] L. P. Lu, D. Kabra, and R. H. Friend, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 4165 (2012).
- [19] H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco, and M. Sessolo, *Adv. Mater.* **21**, 79 (2009).
- [20] G. A. H. Wetzelaer, M. Kuik, H. T. Nicolai, and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **83**, 165204 (2011).
- [21] S. Gambino, A. K. Bansal, and I. D. W. Samuel, *Org. Electron.* **14**, 1980 (2013).
- [22] S. Höfle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, *Adv. Mater.* **26**, 2750 (2014).
- [23] S. Burns, J. Macleod, T. T. Do, P. Sonar, and S. D. Yambem, *Sci. Rep.* **7**, 40805 (2017).
- [24] F. Xu, H. U. Kim, J. H. Kim, B. J. Jung, A. C. Grimsdale, and D. H. Hwang, *Prog. Polym. Sci.* **47**, 92 (2015).

- [25] S. Y. Lee, T. Yasuda, H. Komiyama, J. Lee, and C. Adachi, *Adv. Mater.* **28**, 4019 (2016).
- [26] S. Baranovski and O. Rubel, in *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*, ed. by S. Baranovski (Wiley, Chichester, 2006).
- [27] J. C. Scott, S. Karg, and S. A. Carter, *J. Appl. Phys.* **82**, 1454 (1997).
- [28] G. G. Malliaras and J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **83**, 5399 (1998).
- [29] N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2nd ed. (Oxford University Press, London, 1940).
- [30] M. A. Lampert and R. B. Schilling, in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 6, eds. by R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, New York, 1970).
- [31] F. K. Dolezalek, in *Photoconductivity and related phenomena*, eds. by J. Mort and D. M. Pai (Elsevier, Amsterdam, 1976).
- [32] G. Jučka, K. Arlauskas, M. Viliūnas, K. Genevičius, R. Österbacka, and H. Stubb, *Phys. Rev. B* **62**, R16235 (2000).
- [33] H. C. F. Martens, H. B. Brom, and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **60**, R8489 (1999).
- [34] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8965 (2008).
- [35] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 043301 (2009).
- [36] K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 053305 (2015).
- [37] M. C. J. M. Vissenberg and P. W. M. Blom, *Synth. Met.* **102**, 1053 (1999).
- [38] H. Azuma, K. Asada, T. Kobayashi, and H. Naito, *Thin Solid Films* **509**, 182 (2006).

-
- [39] M. Takada, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 03DC06 (2016).
- [40] M. Takada, S. Furuta, T. Kobayashi, T. Nagase, T. Shinagawa, M. Izaki, and H. Naito, *J. Appl. Phys.* **120**, 185501 (2016).
- [41] M. Takada, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Org. Electron.* **50**, 290 (2017).
- [42] M. Takada, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, to be submitted.
- [43] M. Takada, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, "Full characterization of electronic transport properties in working polymer light-emitting diodes via impedance spectroscopy", e-print arXiv:1812.06818.
- [44] M. Takada, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *J. Appl. Phys.* submitted.
- [45] M. Takada, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, "Determination of bimolecular recombination constants in organic double-injection devices using impedance spectroscopy", e-print arXiv:1811.03281.
- [46] M. Takada, T. Mayumi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Appl. Phys. Lett.* submitted.

第2章

逆構造有機発光ダイオード

2.1 はじめに

通常構造の有機発光ダイオード (OLED) は基板方向から発光を取り出すボトムエミッション型の場合、図 2.1(a) に示すように、ガラス基板上に製膜された透明電極 [酸化インジウムスズ (indium tin oxide : ITO)] を陽極とし、その上に、正孔注入層、発光層、電子注入層、陰極を積層した構造である。陰極金属材料には、仕事関数が小さく電子注入性の良好な Ca, Ba, Li 等が用いられるが、これらの金属は水や酸素と激しく反応するため、ディスプレイや照明には厳重な封止が必要となる。厳重な封止構造のため、OLED の特長であるフレキシブル性を活かすことができない。

フレキシブルデバイスでは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド等によるフレキシブル基板を用いる必要がある。フレキシブル基板は、ガラス基板と比べ、ガスバリア性が数桁劣るため上述の Ca, Ba, Li 等を陰極に用いた場合には OLED の劣化が早まる (素子寿命が短くなる) ことになる。比較的量産が容易であるフレキシブルバリア膜の水蒸気透過率は 10^{-1} – 10^{-4} g/(m²·day) 程度であるが、通常構造 OLED では、 10^{-6} g/(m²·day) 以上のバリア膜が要求される。現在では、無機・有機膜を積層した多層構造のバリア膜を導入することにより、OLED の劣化を抑制する試みが行われているが、このバリア膜の導入には複雑で高コストのプロセスが必要とされている。このため、ガスバリア性が高いフレキシブル基板の開発が進められてい

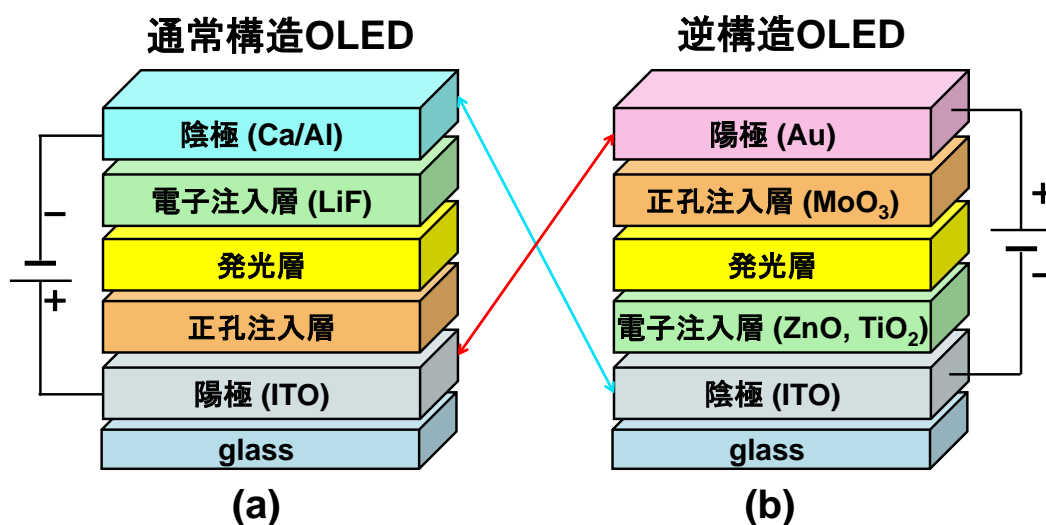


図 2.1 OLED の素子構造 (a: 通常構造 OLED, b: 逆構造 OLED).

ると同時に水や酸素の影響を受けにくい金属酸化物を電荷注入層として用いる OLED の開発も進められている。

上述のボトムエミッション型 OLED の場合、金属酸化物を電荷注入層として用いると、図 2.1(b) に示すように、ITO 透明電極基板を陰極とし、その上に電子注入層 (TiO₂, ZnO など)、発光層、正孔注入層 (MoO₃)、陽極 (Au) を積層した構造となる。図 2.1(b) に示す構造の OLED は、通常構造の OLED と比較して、積層順序が逆であるため、逆構造 OLED [1] と呼ばれる。逆構造 OLED では、金属酸化物を陰極、電子注入層、正孔注入層として用いるので、通常構造の OLED に比べ、水、酸素との反応性が低下し、厳重な封止が不要となる。逆構造 OLED は、ガスバリア性の低いフレキシブル基板を用いても安定な動作を期待でき、フレキシブルディスプレイの実現には不可欠である。深川らは、水蒸気透過率 10^{-4} g/(m²·day) 程度のバリアフィルムを用いた逆構造 OLED において、250 日以上劣化が見られず安定した発光状態を示すことを報告している (通常構造 OLED では、15 日経過時点から顕著な輝度劣化、ダークスポットの発生を観測している) [2] (図 2.2)。

電荷注入層に金属酸化物を用いた逆構造 OLED は、森井らにより、有機・無機ハイブ

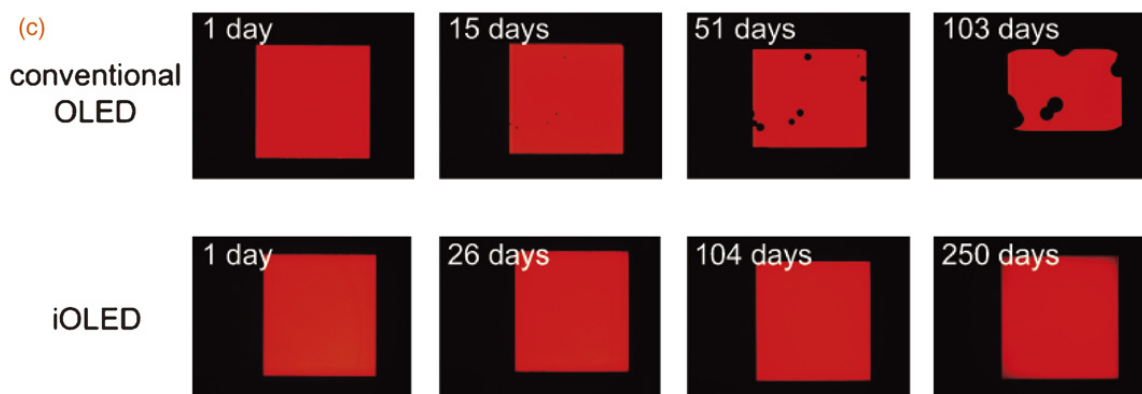


図 2.2 通常構造 OLED と逆構造 OLED の経時劣化特性 [2]. Copyright 2014 The Japan Society of Applied Physics.

リッド発光ダイオード (Hybrid organic inorganic light-emitting diode : HOILED) として発表された [1]. HOILED は, 陰極 (フッ素ドープ酸化スズ : FTO)/電子注入層 (TiO_2)/発光層 [poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) : F8BT]/正孔注入層 (MoO_3)/陽極 (Au) なる構造で, 未封止の状態 (大気下) で 500 cd/m^2 (4.8 V) の発光が得られることを報告している. この緑色蛍光高分子 F8BT [3,4] (図 2.3) は, 高い電子移動度 [5], 高い蛍光量子収率 [6] を示し, 比較的最低非占有分子軌道 (lowest unoccupied molecular orbital : LUMO) 準位が深いため, 逆構造 OLED 研究のプロトタイプとして用いられてきている. 森井らによる HOILED の発表後, 電子注入層に ZnO [7-9], ZrO_2 [10], MgO [11] 等を用いることで電流効率が向上することが報告されている. 一方, 正孔注入層には, MoO_3 [12,13] をはじめとして, V_2O_5 [14], WO_3 [15] が用いられている. これらの金属酸化物は有機半導体との電荷移動を伴う相互作用により, 比較的良好な正孔注入特性を示す [12,13].

しかしながら, 逆構造 OLED の動作機構に関しては不明な点が多い. 例えば図 2.4 に示すエネルギーバンド図から, 逆構造 OLED では電子注入層である金属酸化物と発光層間に大きなエネルギー障壁を有し, 発光素子として動作しないようなバンド構造を有する. それにもかかわらず, 発光素子として動作しているため, 通常構造 OLED と

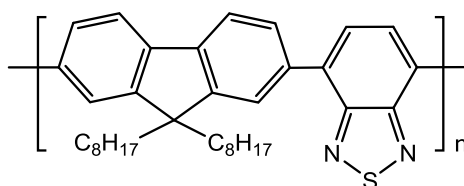


図 2.3 F8BT の化学構造.

異なる動作機構で駆動していると予想される。逆構造 OLED における電子注入機構の解明は、電子注入材料の開発や劣化に関する考察においても重要となる。

本章では、陰極に異なる金属酸化物透明導電膜を陰極に用いた逆構造 OLED、および、溶液法により製膜した ZnO 膜を逆構造 OLED に適用した例について述べ、逆構造 OLED における電子注入機構については、第 3 章で議論する。

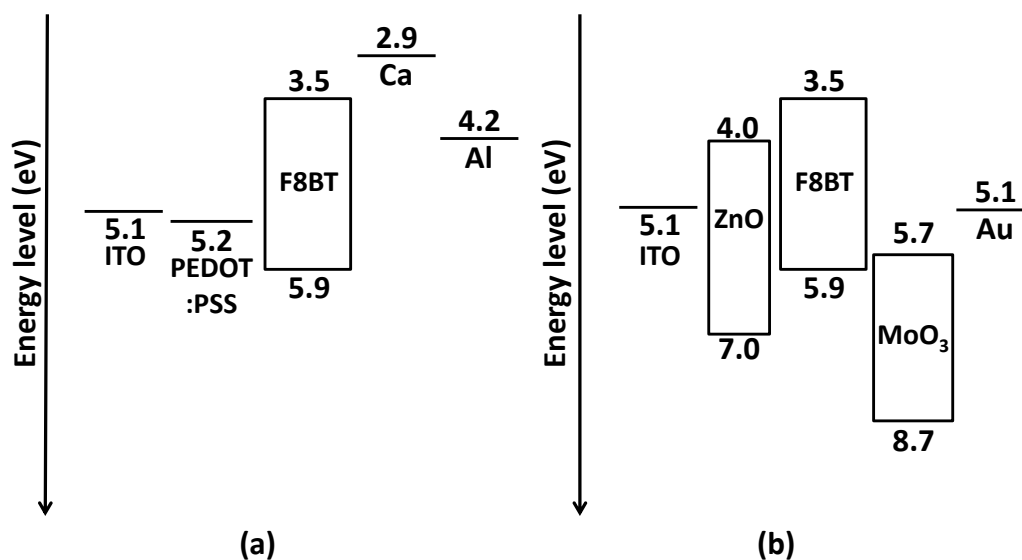


図 2.4 OLED のエネルギーバンド図(a: 通常構造 OLED, b: 逆構造 OLED). ここで, PEDOT:PSS は poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) である.

2.2 金属酸化物電極を陰極とした逆構造 OLED

逆構造 OLED では，金属酸化物を陰極として電子注入を行う．ここでは，異なる金属酸化物透明電極を陰極とし，陰極上に直接発光層を有する素子構造でも逆構造 OLED として動作することを示す．金属酸化物透明電極 (transparent conductive oxide : TCO) 基板には，ITO, Ga を添加した ZnO (GZO), および，Al を添加した ZnO (AZO) を用いた．

2.2.1 素子作製

- TCO 電極基板のパターニング

- (i) ガラス基板上に製膜された ITO, GZO, および, AZO 基板 (型番はそれぞれ 0001, 0072, 0071, ジオマテック) を 36 mm × 36 mm に切り出し, アセトン, および, イソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し, 130 °C のホットプレート上で, 10 分間乾燥させた．用いた TCO 基板のシート抵抗は, ITO 基板で 5 Ω/□, GZO 基板で 20 Ω/□, AZO 基板で 33 Ω/□である．
- (ii) ポジ型のフォトレジスト (S1818G, シップレイ) をスピコート法により製膜した．5 秒間 500 rpm を保ち, さらに 20 秒間 4000 rpm を保つことにより製膜した (500 rpm 5 秒 → 4000 rpm 20 秒)．製膜後, 基板を 90 °C で 5 分間大気下で熱処理を施した．
- (iii) 基板上にフォトマスクを置き, マスクアライナー (M-2Li, ミカサ) で 5 秒間紫外光を照射した．
- (iv) 露光した基板は現像液 (MF-319, ローム・アンド・ハース電子材料) に浸し, 余分な部分のレジストを除去し, 超純水でリンスした．
- (v) 現像した AZO, および, GZO 基板を, 希塩酸 (PH 5-6) でウエットエッチングした．ITO 基板は, 濃塩酸 (PH 1-2) でエッチングした．

- TCO 電極 (陰極) 基板の洗浄

- パターニングした TCO 電極基板を 18 mm × 18 mm に切り出し (図 2.5), アセトン, および, イソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し, 130 °C のホットプレート上で, 10 分間乾燥させた.
- UV/O₃ 処理を 1 時間行うことにより基板の残留有機物を除去した.

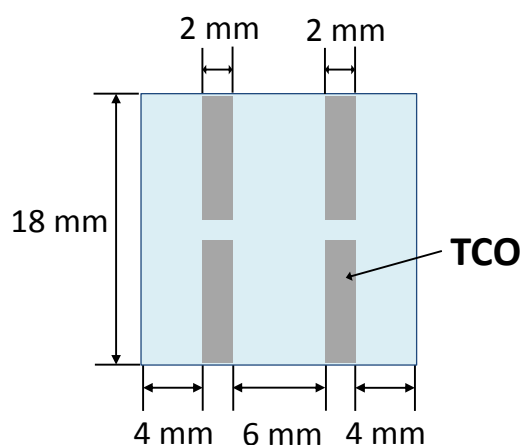


図 2.5 パターニングし, 18 mm × 18 mm に切り出した TCO 電極基板.

- 発光層 (F8BT) の製膜

- 無水クロロベンゼンを溶媒として 0.7 wt% の F8BT 溶液を調製した. 溶液調製は窒素で充填したグローブボックス 中で行った.
- 攪拌機を用い, 60 °C に加熱しながら F8BT を無水クロロベンゼンに溶かした.
- F8BT 溶液からスピコート法により F8BT 薄膜を製膜した. 0.5 秒かけて回転速度 (rpm) を 500 rpm まで徐々に上昇させた後, 5 秒間 500 rpm を保ち, さらに 60 秒間 1000 rpm を保つことにより製膜した (500 rpm 5 秒 → 1000 rpm 60 秒). スピコートは窒素で充填したグローブボックス (露点 -80 °C) 中で行い, 膜厚は 100 nm 程度となるように製膜した.

(iv) 製膜後, 85 °C で 20 分間真空乾燥させた.

- 陽極 (MoO₃/Au) の製膜

(2–3) × 10⁻³ Pa の真空中で MoO₃ (正孔注入層), および, Au を真空蒸着により製膜した.

(i) MoO₃ (シグマ アルドリッチ) の蒸着には, 加熱源にタングステンボートを用いた. 電流源 (SEREM SPE-150C, アルバック機工) を用い, 0.1–0.3 Å/sec の蒸着レートで 10 nm 程度製膜した. 蒸着レートは, 水晶発振式成膜コントローラ (CRTM-9000G, アルバック) を用いて制御した.

(ii) Au の蒸着においても, 加熱源にタングステンボートを用いた. 電流源 (SEAMA PSE-150M, アルバック機工) を用い, 0.03–0.4 Å/sec の蒸着レートで 50 nm 程度製膜した.

- 封止

(i) 封止材として, 二液混合型熱硬化樹脂 (PX681C, Robnor) 用い, 70 °C に保ったホットプレート上で, 封止材を 30 分程度加熱してからガラス基板上で二液を混合した.

(ii) 素子基板上に封止材を塗布し, 封止ガラス基板 (13 mm × 13 mm) を素子基板に張り合わせた. 硬化するまで 12 時間ほどグローブボックス内で静置した.

2.2.2 測定

電流密度-電圧 (J - V) 測定には, 電源として, ソースメータ (Model 2611, ケースレー) を用いた. 輝度-電圧 (L - V) 測定には, 輝度計 (CS-200, コニカミノルタ) を用いて素子正面からの発光輝度を測定した. 測定円径は 1 mm, 測定距離は 300 mm であり, これらに応じて測定角を 0.2° として視度, および, フォーカスを調整し測定した. 電圧は,

0–6 V の範囲で、0.1 V 間隔で変化させた。また、発光 (Electroluminescence : EL) スペクトルの測定は、素子からの発光をマルチチャンネル分光検出器 (PMA11, 浜松ホトニクス) を用いて測定した。なお測定は、すべて大気中で行った。

2.2.3 素子特性

作製した素子の電流密度-輝度-電圧 (J - L - V) 特性を図 2.6 に示す。GZO や AZO を用いた逆構造 OLED の電流は、ITO を用いたものよりも小さくなる結果となった。これは、陰極である TCO のシート抵抗が影響していると思われる。ITO, GZO, および、AZO それぞれの基板を用いた素子のインピーダンススペクトルの等価回路解析から見積もった直列抵抗値は、19, 67, 58 Ω であった。 J - V 特性の 5–6 V の領域の傾きから抵抗値を求めたところ、ITO, GZO, AZO それぞれの基板を用いた素子において、13, 47, 55 Ω であり、等価回路解析から得られた ITO, GZO, AZO 基板の直列抵抗値とおおよそ一致した。また、 L - V 特性において、発光閾値電圧は、ITO, GZO, AZO それぞれを用いた逆構造 OLED において、2.2, 2.0, 1.9 V であった (このとき、1.0 cd/m² の発光輝度が観測されるときに電圧を発光閾値電圧としている)。図 2.7 に逆構造 OLED のバンド図を示すが、TCO の仕事関数が小さいほど、発光閾値電圧が小さくなることがわかる。発光輝度は、1000 mA/cm² の電流密度で、ITO, GZO, AZO それぞれを用いた素子において、9400, 7800, 9600 cd/m² であり、TCO 基板の間で大きな違いが観測されていない。また、図 2.8 には、各 TCO ガラスを陰極とした逆構造 OLED の EL スペクトルを示すが、EL スペクトルも TCO 基板による変化は観測されていない。

図 2.9 に作製した逆構造 OLED の電流効率-電流密度特性を示すが、最大電流効率は ITO, GZO, AZO それぞれを用いた素子において、0.87, 0.78, 0.97 cd/A であった。これまでに報告されているスプレー法により製膜した ZnO を有する逆構造 OLED [素子構造 : ITO/ZnO (50 nm)/F8BT (80 nm)/MoO₃ (10 nm)/Au (50 nm)] の電流効率は 0.34 cd/A [16], 文献 [17] において、ITO/F8BT/MoO₃ /Au 構造の逆構造 OLED の J - V , およ

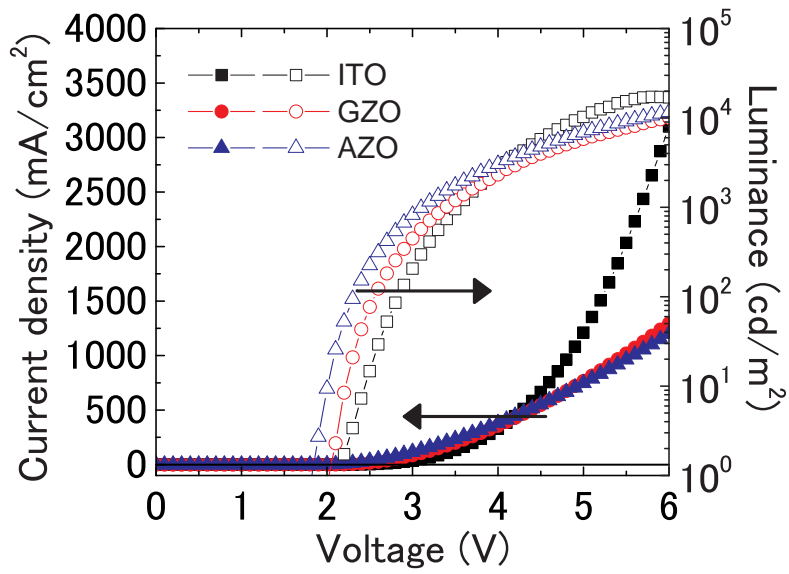


図 2.6 陰極に ITO, GZO, AZO それぞれを用いた逆構造 OLED の J - L - V 特性.

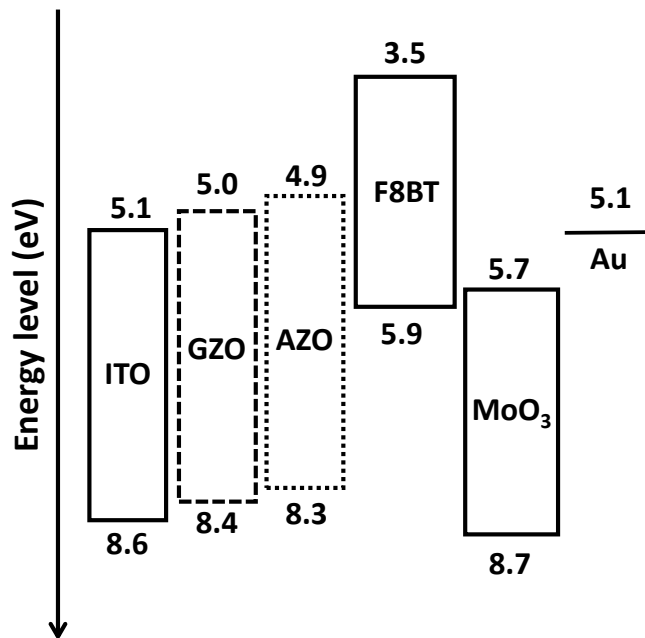


図 2.7 陰極に ITO, GZO, AZO それぞれを用いた逆構造 OLED のバンド図.

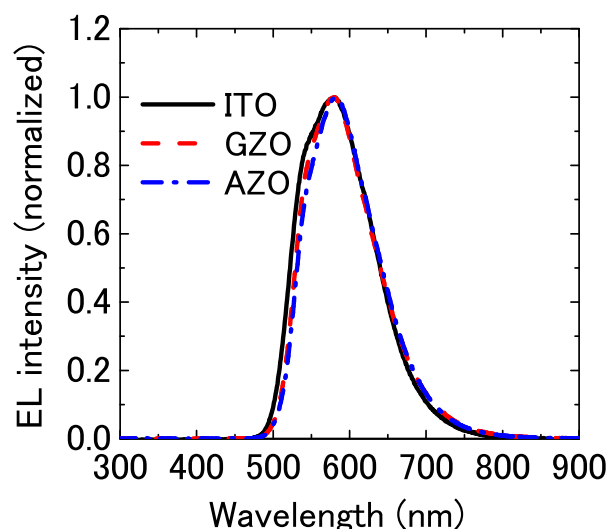


図 2.8 陰極に ITO, GZO, AZO それぞれを用いた逆構造 OLED の EL スペクトル.

び, L - V 特性から見積もった電流効率は 0.01 cd/A であった. 本研究で作製した市販の ITO, GZO, または, AZO 基板を陰極とした逆構造 OLED は, これまで報告されている同構成の OLED よりも良好な電流効率が得られている.

一方, スパッタ法により製膜した ZnO を有する逆構造 OLED [素子構造: ITO/ZnO (20 nm)/F8BT (120 nm)/MoO₃ (10 nm)/Au (60 nm)] の電流効率は 1.5 cd/A であり [18], 本研究で作製した市販の TCO 基板を陰極とした素子よりも高い電流効率が得られている. スパッタ法による ZnO 膜を有する逆構造 OLED の J - V 特性は, GZO や AZO を陰極としたものと同様な結果であり, GZO, および, AZO は, スパッタ法による ZnO と類似の電子注入特性を示すと考えられる. また, スパッタ法による ZnO では, ZnO/F8BT 界面での正孔ブロック性が良好であるため, 電流効率が大きくなると思われる.

2.3 電解析出により製膜した ZnO を有する逆構造 OLED

前述したが, 逆構造 OLED の電子注入層に用いられる金属酸化物として, ZnO [7-9], ZrO₂ [10], MgO [11] が挙げられる. 最近では逆構造 OLED の電子注入材料に ZnO を

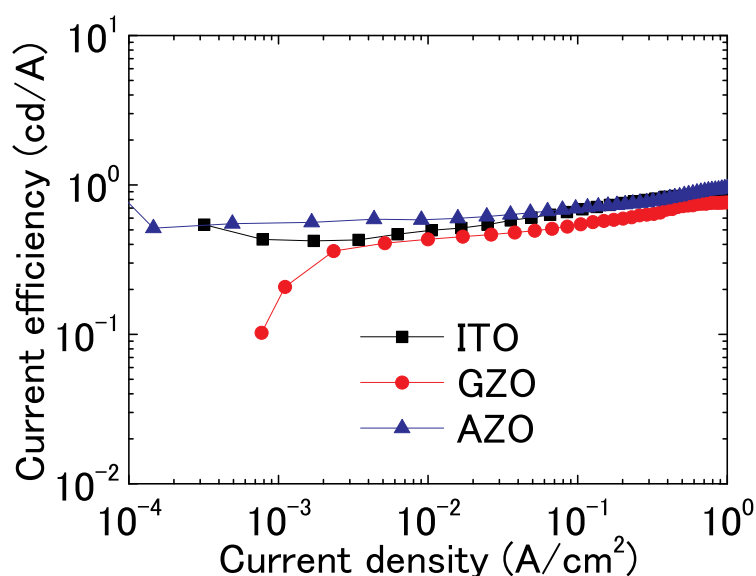


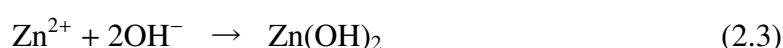
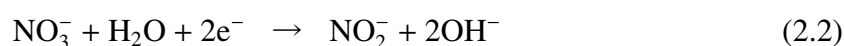
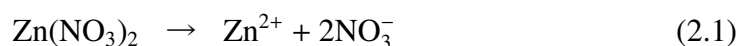
図 2.9 陰極に ITO, GZO, AZO それぞれを用いた逆構造 OLED の電流効率-電流密度特性.

用いた研究が盛んである。これは、ZnO が優れた光学的透明性、高い電子移動度を有し、かつ、資源的にも豊富であるためである。

ZnO の製膜法としては、化学気相成長 (CVD : chemical vapor deposition) 法 [19], マグネトロンスパッタリング法 [20] 等の乾式法, ゴルーゲル法 [21], スプレー法 [22] 等の湿式法がある。湿式法である電解析出法 [23,24] はプリント基板の製造や磁性体, 抵抗体薄膜の製造等の電子部品分野をはじめ, 機械部品分野や装飾部品分野などに応用されている。安全で環境負荷が小さい, 簡便で安価な製膜装置, 膜厚・表面状態の制御が容易, 析出速度が比較的速い等の利点が電解析出法にはある。さらに, 電解析出法は, 同じ湿式法であるゴルーゲル法やスプレー法に比較して, 容易に膜厚を制御することができる, 製膜温度が 100 °C 以下であるため, 低融点基板上に製膜可能である利点も有する。これまでに, 電解析出法により作製された ZnO 膜を用いた太陽電池 [25,26], 紫外光 LED [8,27], 化学センサー [28] が報告されている。ここでは, 電解析出法により製膜した ZnO 膜を逆構造 OLED に使い, OLED として動作することを示す。湿式法により陰極を製膜することができれば, 全塗布プロセスによる OLED の製作を可能に

する。

電解析出法による ZnO の製膜は、電解液である硝酸亜鉛-硝酸ナトリウム水溶液に参照電極を用いて定電流電解することで陰極の ITO, または, FTO 基板上に析出させる。このとき水溶液中の化学反応を下記に示す。



式 (2.1) は硝酸亜鉛の電離, 式 (2.2) は硝酸イオンの還元による水酸化物イオンの発生, 式 (2.3) は水酸化物イオンと溶液中の亜鉛イオンの反応, 式 (2.4) は水酸化物の脱水を表している。

2.3.1 素子作製

ITO, または, FTO 基板上に電解析出させた ZnO 膜を有する逆構造 OLED を作製した。素子構造は, ITO (または FTO)/ZnO/F8BT/MoO₃/Au である。ここでは, TCO 基板の切り出し, および, パターニング, ZnO 膜の製膜工程について述べる。それ以外の作製工程は 2.2.1 項に述べた手法で行った。

- ITO, FTO 電極基板のパターニング

- (i) ガラス基板上に製膜された ITO 基板 (0001, ジオマテック), および, FTO 基板 (AGC ファブリテック) を 50 mm × 18 mm に切り出し, アセトン, および, イソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し, 130 °C のホットプレート上で, 10 分間乾燥させた。ITO 基板のパターニングについて, 基板の切り出し以降の作業は, 2.2.1 項と同様の手法で行った。以下, FTO 基板のパターニング工程について述べる。

- (ii) 3 mm 幅のメンディングテープで基板をマスクングした.
- (iii) FTO 基板は, マスクングした基板を塩酸雰囲気下で亜鉛と酸化還元反応させることでエッチングを行った.

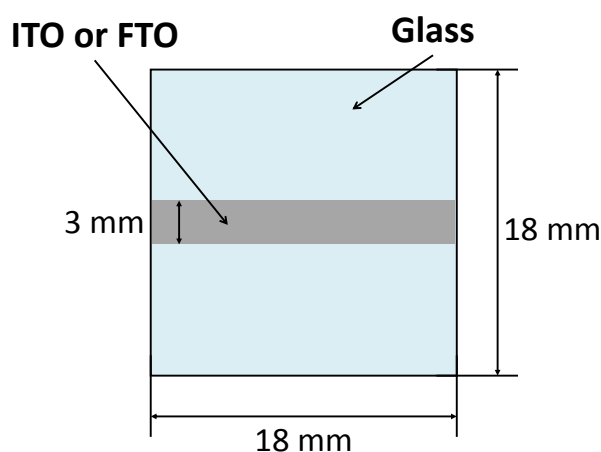


図 2.10 パターニングし, 18 mm×18 mm に切り出した ITO, または, FTO 電極基板.

- 電解析出法による ZnO の製膜

- (i) 0.08 mol/L 硝酸亜鉛六水和物, 0.1 mol/L 硝酸ナトリウム水溶液を作製した.
- (ii) 70 °C に保った熱浴中で調整した水溶液を 10 分から 30 分攪拌した.
- (iii) 2.2.1 項で示す手法で洗浄した ITO (または, FTO) 基板を作用電極, 亜鉛棒を参照電極とし, -0.15 mA/cm^2 で 300–400 秒間定電流電解させることで 80 nm 程度の ZnO を析出させた. このとき, 定電流電解にはポテンショスタット/ガルバノスタット (1287 型, ソーラートロン) を用いた.
- (iv) 反応終了後, 速やかに基板を水溶液から取り出し, 純水で洗浄した. 洗浄後, 450 °C で 30 分程度乾燥させた. 製膜した基板表面の観察には, 走査型電子顕微鏡 (VE-9800, キーエンス) を用いた.

2.3.2 素子特性

ITO, または, FTO 基板上に電解析出させた ZnO を用いた逆構造 OLED の J - V , および, L - V 特性を図 2.11 に示す. ITO, または, FTO を用いた素子の発光開始電圧はそれぞれ 2.4, 2.2 V であり, 6.0 V での発光輝度はそれぞれ 1800, 8600 cd/m^2 であった. 図 2.11(a) に示す J - V 特性より, FTO 上に製膜した ZnO から F8BT への電子注入は, ITO 上に製膜した ZnO からの電子注入よりも効率的であることがわかる.

ITO 基板上にスパッタ法により製膜した ZnO を有する逆構造 OLED [18] の J - V , および, L - V 特性も図 2.11 に示すが, スパッタ法による ZnO を用いた素子の発光輝度は 6.0 V で 10000 cd/m^2 で, FTO 上に電解析出させた ZnO を有する素子と同程度の特性が得られている. さらに, ITO 上に電解析出させた ZnO, FTO 上に電解析出させた ZnO, および, ITO 上にスパッタ法により製膜した ZnO を有する逆構造 OLED の EL スペクトルを図 2.12 に示すが, いずれの素子でも波長 550 nm 付近でピークが観測され, F8BT の photoluminescence (PL) スペクトル [4] と一致している.

図 2.11 から求めた逆構造 OLED の電流効率-電流密度特性を図 2.13 に示す. 得られた最大電流効率は, ITO 上に電解析出させた ZnO を有する素子で 0.57 cd/A (29 mA/cm^2), FTO 上に電解析出させた ZnO を有する素子で 1.5 cd/A (540 mA/cm^2), ITO 上にスパッタ法で製膜した ZnO を有する素子で 1.5 cd/A (360 mA/cm^2) である. FTO 基板上に電解析出させた ZnO 膜を用いた素子の電流効率は, ITO 基板上に製膜した場合よりも高い. 図 2.14 に ITO 基板, FTO 基板上に電解析出させた ZnO, および, ITO 上にスパッタ法で製膜した ZnO の走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope : SEM) 像を示すが, FTO 基板上に析出された ZnO 微結晶の被覆率が ITO 基板上の場合よりも高いため, FTO 基板を用いた素子の方が効率的に F8BT に電子が注入されていると考えられる. さらに, ZnO 微結晶の被覆率の影響は, 図 2.11(a) に示す J - V 特性の発光閾値電圧以下の電流にも見られており, ITO 基板上に電解析出させた ZnO を用いた素子では, FTO 基板上に製膜した場合や, スパッタ法で製膜した場合に比較して, 電流値が大き

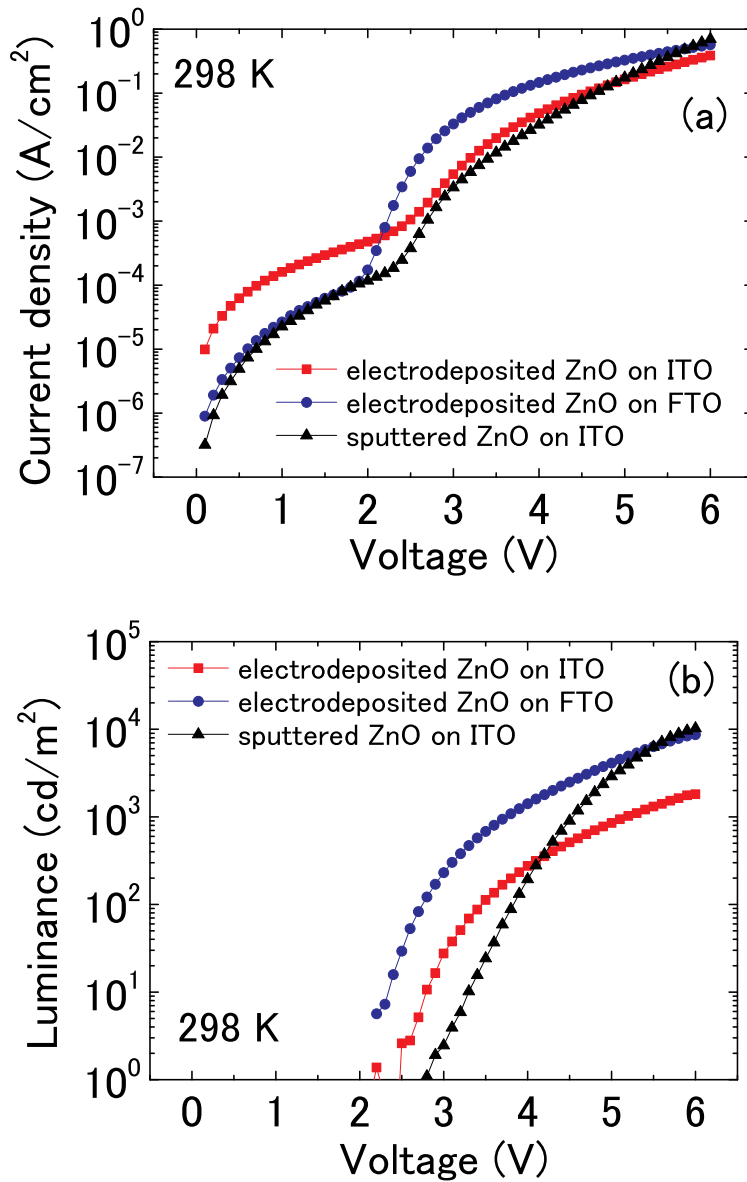


図 2.11 ITO, または, FTO 基板上に電解析出させた ZnO, ITO 基板上にスパッタ法により製膜した ZnO を有する逆構造 OLED の (a) J - V , (b) L - V 特性.

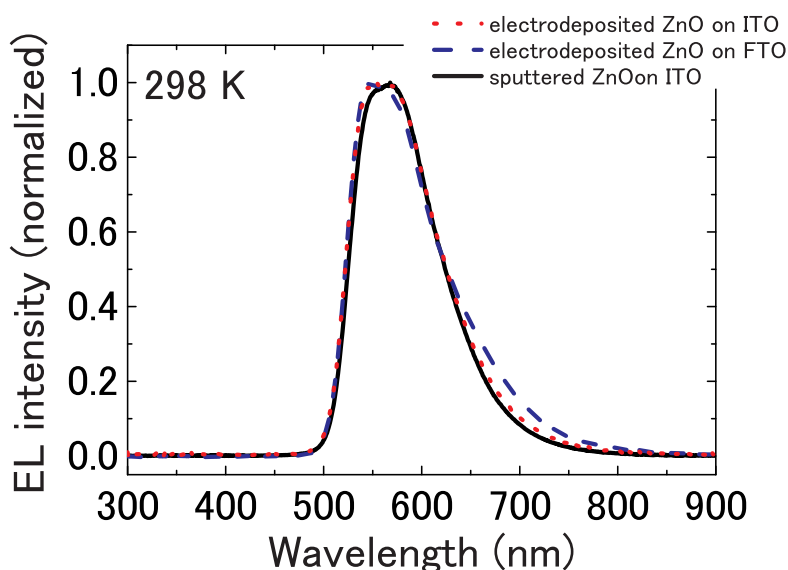


図 2.12 ITO, または, FTO 基板上に電解析出させた ZnO, ITO 基板上にスパッタ法により製膜した ZnO を有する逆構造 OLED の EL スペクトル.

くなっていることがわかる。電解析出により ZnO を製膜する場合は、製膜する下地の基板の選択が重要となる。

2.4 まとめ

本章では、通常構造 OLED とは電極間構造が逆になる逆構造 OLED について述べ、陰極である金属酸化物から発光層へ、大きな電子注入障壁を有するにもかかわらず、電子が注入され、逆構造 OLED が発光素子として動作することを示した。さらに、溶液法である電解析出により製膜した金属酸化物 (ZnO) が逆構造 OLED の電子注入層として適用できることを示した。逆構造 OLED では、大気中で不安定な陰極材料が不要であり、対向電極まですべて塗布法により作製した OLED の実現への端緒を拓くことができた。

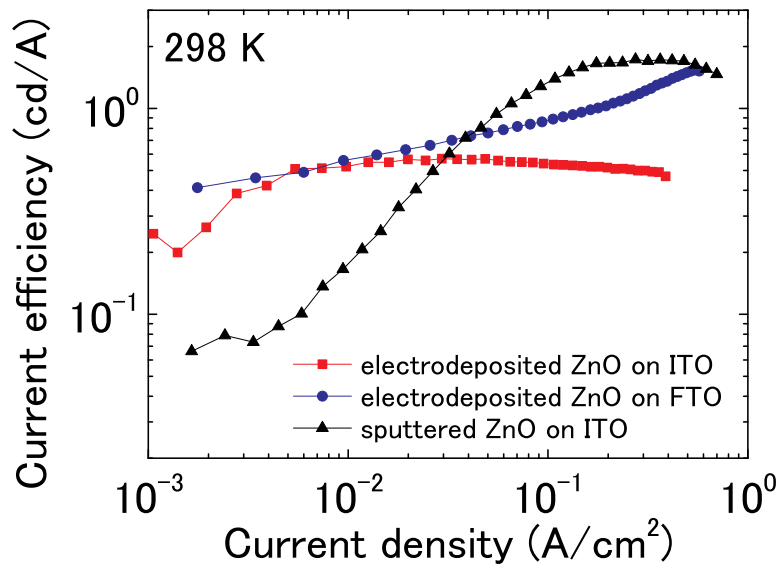


図 2.13 ITO, または, FTO 基板の上に電解析出させた ZnO, ITO 基板の上にスパッタ法により製膜した ZnO を有する逆構造 OLED の電流効率-電流密度特性.

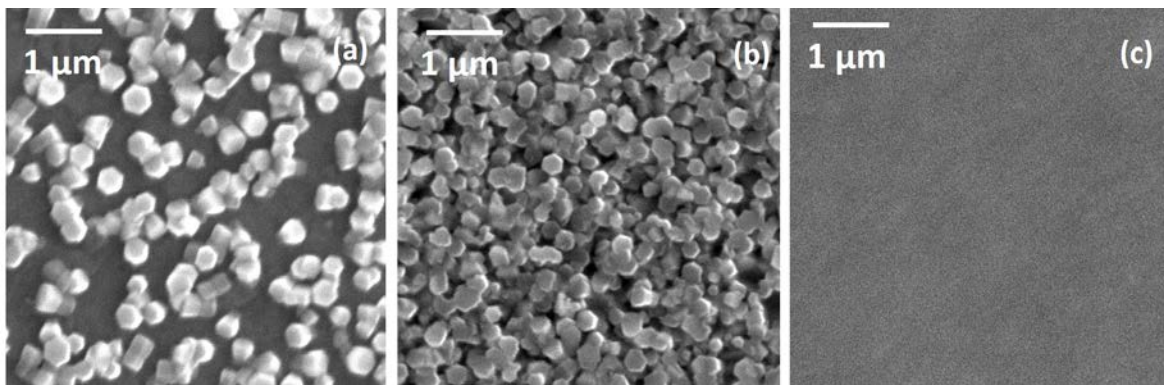


図 2.14 TCO 基板の上に製膜された ZnO の SEM 像 (a: ITO 基板の上に電解析出させた ZnO, b: FTO 基板の上に電解析出させた ZnO, c: ITO 基板の上にスパッタ法により製膜した ZnO).

参考文献

- [1] K. Morii, M. Ishida, T. Takashima, T. Shimoda, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183510 (2006).
- [2] H. Fukagawa, K. Morii, M. Hasegawa, Y. Arimoto, T. Kamada, T. Shimizu, and T. Yamamoto, *Appl. Phys. Express* **7**, 082014 (2014).
- [3] C. L. Donley, J. Zaumseil, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, H. Sirringhaus, R. H. Friend, and J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12890 (2005).
- [4] Y. He, S. Gong, R. Hattori, and J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2265 (1999).
- [5] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and H. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2133 (2001).
- [6] K. Murata, S. Cinà, and N. C. Greenham, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1193 (2001).
- [7] H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repettp, and M. Sessolo, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 223501 (2007).
- [8] R. Könenkamp, R. C. Word, and M. Godinez, *Nano Lett.* **5**, 2005 (2005).
- [9] J. W. Ryan, E. Palomares, and E. Martines-Ferrero, *J. Mater. Chem.* **21**, 4774 (2011).
- [10] N. Tokmoldin, N. Griffiths, D. D. C. Bradley, and S. A. Haque, *Adv. Mater.* **21**, 3475 (2009).
- [11] H. J. Bolink, H. Brine, E. Coronado, and M. Sessolo, *J. Mater. Chem.* **20**, 4047 (2010).

- [12] K. Morii, M. Omoto, M. Ishida, and M. Grätzel, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 366 (2008).
- [13] Y. Nakayama, K. Morii, Y. Suzuki, H. Machida, S. Kera, N. Ueno, H. Kitagawa, Y. Noguchi, and H. Ishii, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3746 (2009).
- [14] J. Wu, J. Hou, Y. Cheng, Z. Xie, and L. Wang, *Semiconductor Science and Technology* **22**, 824 (2007).
- [15] J. Li, M. Yahiro, K. Ishida, H. Yamada, and K. Matsushige, *Synth. Met.* **151**, 141 (2005).
- [16] D. Kabra, M. H. Song, B. Wenger, R. H. Friend, and H. J. Snaith, *Adv. Mater.* **20**, 3447 (2008).
- [17] H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, M. Sessolo, E. Barea, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, J. Prochazka, and L. Kavan, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 145 (2008).
- [18] 古田卓, 修士論文, 大阪府立大学 (2014).
- [19] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, and R. Gavrila, *Thin Solid Films* **403-404**, 485 (2002).
- [20] T. Hata, T. Minamikawa, O. Morimoto, and T. Hada, *J. Cryst. Growth* **47**, 171 (1979).
- [21] Y. Natsume, and H. Sakata, *Thin Solid Films* **372**, 30 (2000).
- [22] D. F. Paraguay, L. W. Estrada, N. D. R. Acosta, E. Andrade, and M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* **350**, 192 (1999).
- [23] M. Izaki and T. Omi, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2439 (1996).
- [24] T. Shinagawa, M. Chigane, K. Murase, and M. Izaki, *J. Phys. Chem. C* **116**, 15925 (2012).

-
- [25] M. H. Kumar, N. Yantara, S. Dharani, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, P. P. Boix, and N. Mathews, *Chem. Commun.* **49**, 11089 (2013).
- [26] M. Izaki, T. Shinagawa, K. Mizuno, Y. Ida, M. Inaba, and A. Tasaka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 3326 (2007).
- [27] O. Lupan, T. Pauporté, and B. Viana, *Adv. Mater.* **22**, 3298 (2010).
- [28] P. K. Basu, S. K. Jana, H. Saha, and S. Basu, *Sens. Actuators B* **135**, 81 (2008).

第3章

金属酸化物からの電子注入機構

3.1 はじめに

第2章では、金属酸化物電極と発光層間に大きな電子注入障壁を有するにもかかわらず、逆構造有機発光ダイオード (inverted organic light-emitting diode : 逆構造 OLED) が発光素子として動作することを述べた。逆構造 OLED では、ZnO などの金属酸化物と発光層間に中間層として電子注入層 (EIL) を挿入することにより、さらなる発光効率、および、素子寿命の向上が報告されている。これまでに Friend らは、炭酸セシウム (Cs_2CO_3) や水酸化バリウム [$\text{Ba}(\text{OH})_2$] を陰極である ZnO 膜上に数 nm 製膜することで、電流効率が大幅に向上することを報告している [1-4]。また、本章で用いる材料である poly(ethyleneimine) (PEI) や poly(ethyleneimine) ethoxylated (PEIE) も炭酸セシウム同様、ZnO 上に数 nm 製膜することにより、良好な電子注入特性が得られることが報告されている [5-7]。PEI は、アミンと脂肪族スペーサーの繰り返し単位からなるポリマーであり、直鎖状と分岐状の PEI が存在する。直鎖状 PEI は、第二級アミンのみで構成され、室温では固体である。一方、分岐状 PEI は、第一級、第二級、第三級アミンを含み、室温では液体である。図 3.1 には、本研究でも用いた分岐状 PEI の化学構造を示す。PEI には様々な用途があり、ラミネートアンカー剤、接着剤、重金属キレート剤などに使用されている。

本章では、第2章でも用いた Al を添加した ZnO (AZO) 基板の上に EIL として PEI 層

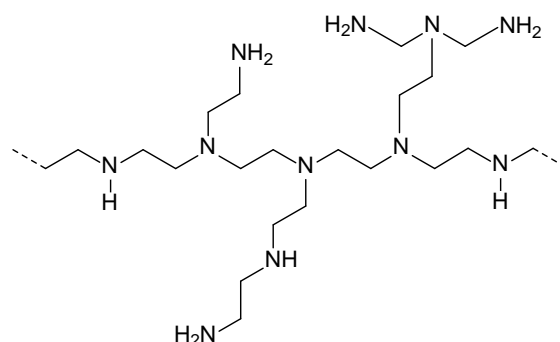


図 3.1 分岐状 poly(ethyleneimine) (PEI) の化学構造.

を有する逆構造 OLED を作製し，EIL による電子注入障壁の変化，EIL の機能，および，金属酸化物電極からの電子注入機構について述べる．

3.2 素子作製と測定

本研究では，poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) を発光層に有する逆構造 OLED を用い，電流-電圧 (J - V) 特性，光起電力測定，および，静電容量-電圧特性から金属酸化物からの電子注入機構を調べた．緑色蛍光高分子 F8BT [8,9] は，高い電子移動度 [10]，高い蛍光量子収率 [11] を示し，比較的最低非占有分子軌道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 準位が深いため，逆構造 OLED 研究のプロトタイプとして用いられてきている．第2章では，陰極に酸化インジウムスズ (ITO)，Ga 添加 ZnO (GZO)，AZO を用い，素子特性に大きな違いが観測されることがわかった．この中でも，AZO は ITO や GZO に対して希少金属元素を含まないため，レアメタルフリーな金属酸化物材料として期待できる．本章では，逆構造 OLED の陰極に AZO を適用した．

3.2.1 逆構造 OLED の作製

- AZO 電極基板のパターニング

- (i) ガラス基板上に製膜された AZO 基板 (0071, ジオマテック) を 36 mm × 36 mm に切り出し, アセトンおよびイソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し, 130°C のホットプレート上で 10 分間乾燥させた.
- (ii) ポジ型のフォトレジスト (S1818G, シップレイ) をスピコート法 (500 rpm 5 秒 → 4000 rpm 20 秒) により製膜した. 製膜後, 基板を 90 °C で 5 分間大気下で熱処理を施した.
- (iii) 基板上にフォトマスクを置き, マスクアライナー (M-2Li, ミカサ) で 5 秒間紫外光を照射した.
- (iv) 露光した基板は現像液 (MF-319, ローム・アンド・ハース電子材料) に浸し, 余分な部分のレジストを除去し, 超純水でリンスした.
- (v) 現像した基板を希塩酸 (PH 5–6) でウエットエッチングした.

- AZO 電極 (陰極) 基板の洗浄

- (i) パターニングした AZO 電極基板を 18 mm × 18 mm に切り出し, アセトンおよびイソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し, 130 °C のホットプレート上で 10 分間乾燥させた.
- (ii) UV/O₃ 処理を 1 時間行うことにより基板の残留有機物を除去した.

- PEI の製膜

- (i) 無水エタノールを溶媒として 0.05–0.5 wt% の PEI 溶液を調製した. 溶液調製は窒素で充填したグローブボックスの中で行った.
- (ii) 攪拌機を用い, PEI を無水エタノールに溶かした.

(iii) PEI 溶液からスピコート法により大気中で PEI 薄膜を製膜した (2000 rpm 30 秒).

(iv) 大気下, 150 °C で 5 分間熱処理した.

- 発光層 (F8BT) の製膜

(i) 無水クロロベンゼンを溶媒として 1.0 wt% の F8BT 溶液を調製した. 溶液調製は窒素で充填したグローブボックス 中で行った.

(ii) 攪拌機を用い, 60 °C に加熱しながら F8BT を無水クロロベンゼンに溶かした.

(iii) F8BT 溶液からスピコート法により F8BT 薄膜を製膜した (500 rpm 5 秒 → 1000 rpm 60 秒). スピコートは窒素で充填したグローブボックス (露点 -80°C) 中で行い, 膜厚は 100–200 nm 程度となるように製膜した.

(iv) 製膜後, 85 °C で 20 分間真空乾燥させた.

- 陽極 (MoO₃/Al) の製膜

(2–3) × 10⁻³ Pa の真空中で陽極として MoO₃ および Al を真空蒸着により製膜した.

(i) MoO₃ (シグマアルドリッチ) の蒸着には, 加熱源にタングステンボートを用いた. 電流源 (SEAMA PSE-150M, アルバック機工) を用い, 0.1–0.3 Å/sec の蒸着レートで 10 nm 程度製膜した. 蒸着レートは, 水晶発振式成膜コントローラ (CRTM-9000G, アルバック) を用いて制御した.

(ii) Al の蒸着には, 加熱源に折り曲げたタングステン線を用いた. 電流源 (SEREM SPE-150C, アルバック機工) を用い, 0.1–2.0 Å/sec の蒸着レートで 50 nm 程度製膜した.

- 封止

- (i) 封止材として、二液混合型熱硬化樹脂 (PX681C, Robnor) 用い、70 °C に保ったホットプレート上で封止材を 30 分程度加熱してからガラス基板上で二液を混合した。
- (ii) 素子基板上に封止材を塗布し、封止ガラス基板 (13 mm × 13 mm) を素子基板に張り合わせた。硬化するまで 12 時間ほどグローブボックス内で静置した。

3.2.2 電子オンリー素子の作製

金属酸化物からの電子注入特性を調べるために、電子オンリー素子 (electron-only device : EOD) を作製した。素子構造は、AZO/PEI/F8BT/Ca/Al である。Ca の蒸着は、加熱源にタングステンボートを用い、10 nm 程度蒸着した。Ca 以外の製膜手法については 3.2.1 項に示した手順に従い作製した。

3.2.3 正孔オンリー素子の作製

逆構造 OLED の発光閾値電圧以上の J - V 特性を調べるために、正孔オンリー素子 (hole-only device : HOD) を作製した。素子構造は、ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/F8BT/MoO₃/Al である。PEDOT:PSS (Clevios PH1000, ヘレウス) は、PVDF フィルターでろ過した後、洗浄した ITO 基板上に 500 rpm 5 秒 → 3000 rpm 60 秒の条件でスピコート法により製膜した。製膜後、150 °C のホットプレート上で 30 分間焼成した。このとき、製膜、および、焼成は大気中で行っており、PEDOT:PSS 以外の製膜手法については 3.2.1 項に示した手順に従い作製した。

3.2.4 電流-電圧, および, 輝度-電圧測定

J - V 測定には, 電源として, ソースメータ (Model 2611, ケースレー) を用い, 室温, 大気下で行った. 輝度-電圧 (L - V) 測定には, 輝度計 (CS-200, コニカミノルタ) を用いて素子正面からの発光輝度を測定した. 測定円径は 1 mm, 測定距離は 300 mm であり, これらに応じて測定角を 0.2° として視度, および, フォーカスを調整し測定した. 電圧は, 0–6 V の範囲で, 0.1 V 間隔で変化させた.

3.2.5 内蔵電位の測定

OLED の素子特性を最適化する上で, 電極から有機層への電荷注入障壁を下げることにより, 駆動電圧の低減や素子効率の改善が期待できる. 仕事関数の測定法としては, 紫外光電子分光法 (UPS) [12] や X 線光電子分光法 (XPS) [13] などが挙げられる. これらの測定では, エネルギー $h\nu$ の光で励起して放出される電子の運動エネルギーを計測して試料の仕事関数 ϕ を求める. 最も高いエネルギーで放出される電子 (E_{Fermi}) は, Fermi 準位の電子が仕事関数分のエネルギー障壁を超えて真空中に放出され, そのエネルギーは $(h\nu - \phi)$ となる. 最もエネルギーの低い電子 (E_{Cutoff}) は, 光で励起された後, 固体中で散乱されてエネルギーを失い, 仕事関数分のエネルギー障壁を超えて真空中に放出され, そのエネルギーは限りなく零に近い. したがって以下の関係式が成り立つ.

$$E_{\text{Fermi}} - E_{\text{Cutoff}} = h\nu - \phi \quad (3.1)$$

しかし, これらの測定法は超高真空化の清浄な表面について測定されたものであり, 同じ電極材料でも様々な値が報告されている. また, OLED, 有機太陽電池や有機トランジスタなどの有機半導体素子を塗布法で作製する場合, 有機半導体表面, 電極表面は必ずしも清浄な表面ではない. そのため, デバイス動作時の実効的な仕事関数と UPS などによる測定結果に大きな差があることを理解しておく必要がある. 有機半導体/電極界面の実効的な注入障壁 (仕事関数) の評価法として, 内部光電子放出法 (IPE) が挙

げられる [14,15]. この測定法では, 界面のエネルギー障壁以上の光照射することで電荷を光励起させて注入させる. デバイス構造による注入障壁評価が可能であるが, ダイオード構造の素子では, 陽極側, 陰極側どちらの注入障壁を評価しているのか, 同定が困難である.

実素子を用いて内蔵電位を評価し, 間接的に電極の仕事関数を求める方法もある. 代表的な測定法である電場変調分光 (EA) 法 [16–18] は, サンプルに電場を印加することで生じる吸収スペクトルや反射スペクトルの微小変化を検出する実験方法であり, 異なる金属でサンドイッチされた有機半導体材料の電場変調信号が零になるときの外部から印加した電圧が内蔵電位となる.

光起電力法 [19] によっても内蔵電位の測定が可能であり, IPE や EA よりも測定が容易である. 本章では, 光起電力法を用いて内蔵電位を求め, 注入障壁の評価を行った. 光起電力測定による内蔵電位の評価法を以下に示す [19].

印加電圧 V が, 内蔵電位 V_{bi} よりも小さい ($V < V_{bi}$) とき, 電子電流 J_n , および, 正孔電流 J_p は, 式 (3.2), (3.3) でそれぞれ表せる.

$$J_n(x) = -e\mu_n n(x) \frac{V_{bi} - V}{d} + eD_n \frac{\partial n(x)}{\partial x} \quad (3.2)$$

$$J_p(x) = -e\mu_p p(x) \frac{V_{bi} - V}{d} - eD_p \frac{\partial p(x)}{\partial x} \quad (3.3)$$

ここで, e は電荷素量, μ は移動度, D は拡散係数, n は電子密度, p は正孔密度である.

電子, 正孔に対する連続の式は,

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = \frac{1}{e} \frac{\partial J_n(x)}{\partial x} - \gamma n(x)p(x) \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial p(t)}{\partial t} = -\frac{1}{e} \frac{\partial J_p(x)}{\partial x} - \gamma n(x)p(x) \quad (3.5)$$

となり, γ は再結合定数である. 定常状態では, 式 (3.4), (3.5) の左辺は, 零となる. $V < V_{bi}$ では, 電荷密度は小さいため, 再結合項は無視できる. 式 (3.2)–(3.5) から, 電

荷密度は,

$$n(x) = \frac{n_c - n_a}{e^{qd} - 1} e^{qx} + \frac{n_a e^{qd} - n_c}{e^{qd} - 1} \quad (3.6)$$

$$p(x) = \frac{p_c - p_a}{e^{qd} - 1} e^{-qx} + \frac{p_a e^{qd} - p_c}{e^{qd} - 1} \quad (3.7)$$

となり, d は素子の膜厚, a と c はそれぞれ陽極 ($x = 0$), 陰極 ($x = d$) を示し, q は,

$$q = \frac{1}{d} \frac{e(V_{bi} - V)}{k_B T} \quad (3.8)$$

である. ここで, T は温度, k_B は Boltzmann 定数である.

移動度と拡散係数間の Einstein の関係を上記の導出で用いた. 定常状態の暗電流密度 J_D は,

$$J_D = J_n + J_p = e \left(\frac{V_{bi} - V}{d} \right) \frac{(\mu_n n_c + \mu_p p_a) - (\mu_n n_a + \mu_p p_c) e^{qd}}{e^{qd} - 1} \quad (3.9)$$

有機半導体材料の励起子は強く結合しているため (有機半導体の励起子の典型的な束縛エネルギーは 0.3–1.0 eV 程度 [20, 21]), 光電荷発生機構は, 主に金属電極/有機半導体界面での励起状態の解離による [22]. そのため, 光照射下での電流密度 J_L を求める過程で, バルクでの光生成を無視できる. J_L は,

$$J_L = J_D + Ie \left(\frac{V_{bi} - V}{d} \right) \frac{(\mu_n g_2 + \mu_p g_3) - (\mu_n g_1 + \mu_p g_4) e^{qd}}{e^{qd} - 1} \quad (3.10)$$

であり, I は光強度, g_1, g_2 は, 陽極, 陰極それぞれで生成された電子密度, g_3, g_4 は陽極, 陰極それぞれで生成された正孔密度である. 開放電圧は, 上記の式から計算することができる. 光照射下の電流と暗電流の差である正味の光電流密度 ΔJ が零であるときの電圧 V_0 は,

$$V_0 = V_{bi} - \frac{k_B T}{e} \ln \left(\frac{\mu_n g_2 + \mu_p g_3}{\mu_n g_1 + \mu_p g_4} \right) \quad (3.11)$$

となる. 上式より V_0 は光強度には依存しないことがわかる. また, 右辺の第2項により, 室温での測定で得られた V_0 は, 実際の V_{bi} よりも小さくなる. これは, 陽極, 陰

極それぞれで生成した光電荷により，拡散電流とドリフト電流の競合が生じるためである．厳密に V_{bi} を評価するためには，低温での測定が必要となる [19]．

本研究では，電源として，ソースメータ (Model 2611, ケースレー) を，光源にはソーラーシミュレータ (HAL-320, 朝日分光) を用い， 100 mW/cm^2 の光強度で測定した．またセル以外の部分に光が照射されるのを防ぐため，セルのサイズ ($2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) と同サイズのマスクを用いた．PEI を有する逆構造 OLED，PEI を製膜していない逆構造 OLED の光起電力測定から，PEI を製膜したときの電子注入障壁の変化を調べた．

3.2.6 静電容量-電圧測定

有機光電素子の静電容量-電圧 ($C-V$) 特性では，ある一定の周波数下で，素子に電圧印加した時における静電容量の測定から電極界面における電荷の蓄積，トラップを評価することができる．また，発光閾値電圧以上では，電荷注入や電荷再結合に関する知見が得られる [23–25]．本章では，インピーダンスアナライザ (1260 型，ソーラートロン)，および，誘電率インターフェイス (1296 型，ソーラートロン) を用いて測定を行った．測定条件は，重畳印加する交流電圧の周波数は 1 Hz ，交流振幅は $100\text{--}200 \text{ mV}_{\text{rms}}$ であり， -1 V から直流電圧を $0.05\text{--}0.1 \text{ V}$ ずつ段階的に増加させながら測定した．

3.3 結果と考察

3.3.1 PEI を有する逆構造 OLED の素子特性

図 3.2 に作製した逆構造 OLED の電流密度-輝度-電圧 ($J-L-V$) 特性を示す．PEI を製膜していない素子では，印加電圧 6.0 V で 3900 cd/m^2 (370 mA/cm^2) の発光輝度であるのに対し，PEI の製膜により，印加電圧 6.0 V で 11000 cd/m^2 (240 mA/cm^2) の発光輝度が得られた．PEI を製膜することにより，電子注入が大幅に向上することに加え，電流閾値電圧以下 ($< 2.0 \text{ V}$) の電圧領域における電流が PEI を製膜していない素子に比較

して、発光閾値以下の電流が4-5桁程度抑えられている。PEIを製膜していない逆構造OLEDでは、電流閾値電圧以下では、AZO/F8BT界面に存在する界面準位を介した再結合電流 [26,27] が支配的であると考えられる。一方、発光が観測される印加電圧3.0 V以上において、PEIを有する逆構造OLEDの電流密度は、PEIを製膜していないものと同程度であるのに対し、発光輝度はPEIを有する素子の方が大きい。PEIを製膜していない素子では、AZO/F8BT界面における励起子消光により、発光輝度が抑制されていると考えられる。PEIの励起子ブロック性については、これまでも検討されており [28], PEIは電子注入を向上させるだけでなく、AZO表面準位の不活性化効果や、励起子ブロック性を有していると考えられる。

図3.3には、電流効率-電流密度特性を示すが、 100 mA/cm^2 の電流密度において、PEIを製膜していない素子で 0.88 cd/A , PEIを製膜した素子で 5.5 cd/A の電流効率が得られており、PEIの製膜により電流効率も1桁程度改善されている。

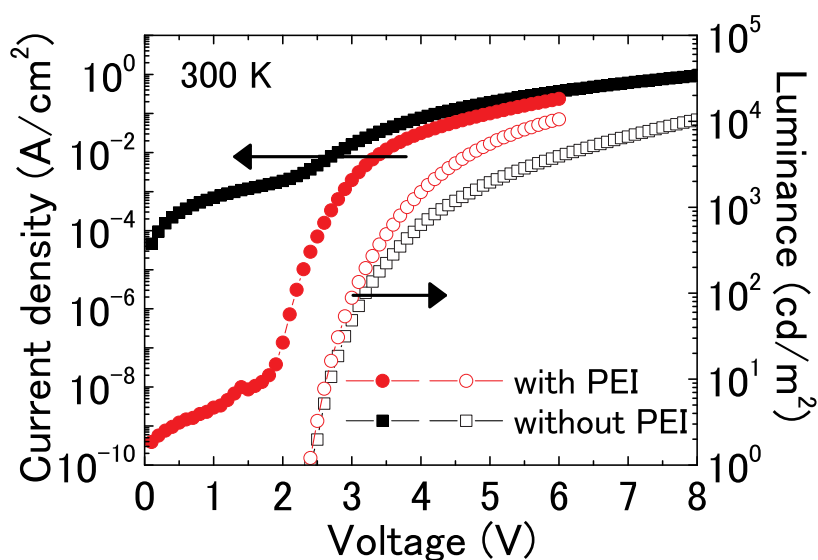


図 3.2 PEIを有する逆構造 OLED の J - L - V 特性.

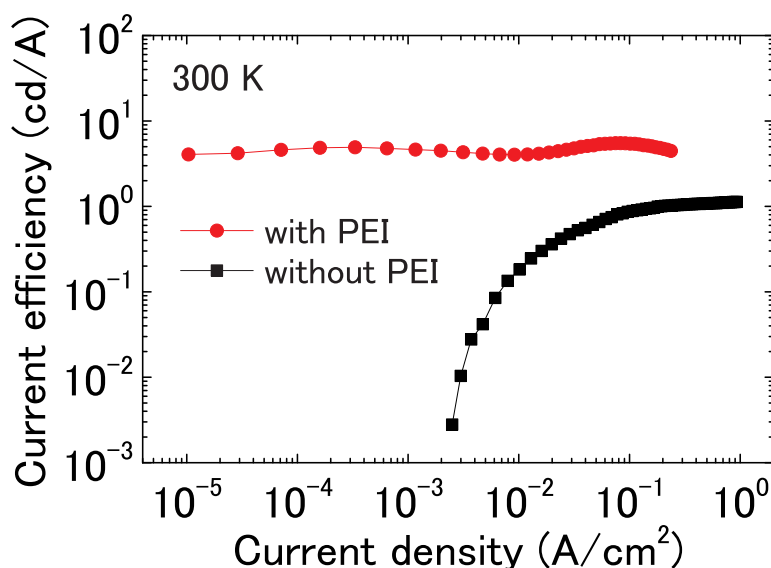


図 3.3 PEI を有する逆構造 OLED の電流効率-電流密度特性. PEI の製膜により, 電流効率は 1 桁程度改善している.

3.3.2 PEI による電子注入障壁の低減

AZO 表面上に PEI を製膜した逆構造 OLED において, PEI による電子注入障壁の変化調べた. 前述したが, OLED の注入障壁を測定するには内部光電子放出を測定すれば良いが, 容易な測定ではないため, 光起電力測定により V_{bi} を求め, PEI を製膜していない素子の V_{bi} と比較することにより, 電子注入障壁を求めた. 図 3.4 に印加電圧に対する正味の光電流-電圧特性を示す. PEI を製膜していない素子, PEI を製膜した素子の V_{bi} は, それぞれ 0.64, 1.0 V であった. 図 3.5 に得られた V_{bi} を用いて求めた逆構造 OLED のエネルギーバンド図を示す. ここで, AZO の仕事関数は光電子分光装置 (AC-2, 理研計器) を用いて評価しており, AZO/PEI 表面の仕事関数, および, MoO_3 の伝導帯下端のエネルギー準位は, AZO の仕事関数を基準として得られた V_{bi} から評価している. MoO_3 の伝導帯下端のエネルギー準位の文献値は, 5.2–6.7 eV [29–31] と測定環境によってばらつきが大きく, エネルギー準位を決定する際の基準値として用いるのは難しい. 図 3.5 中に示している MoO_3 の伝導帯下端のエネルギー準位は, V_{bi}

から求めた値である。

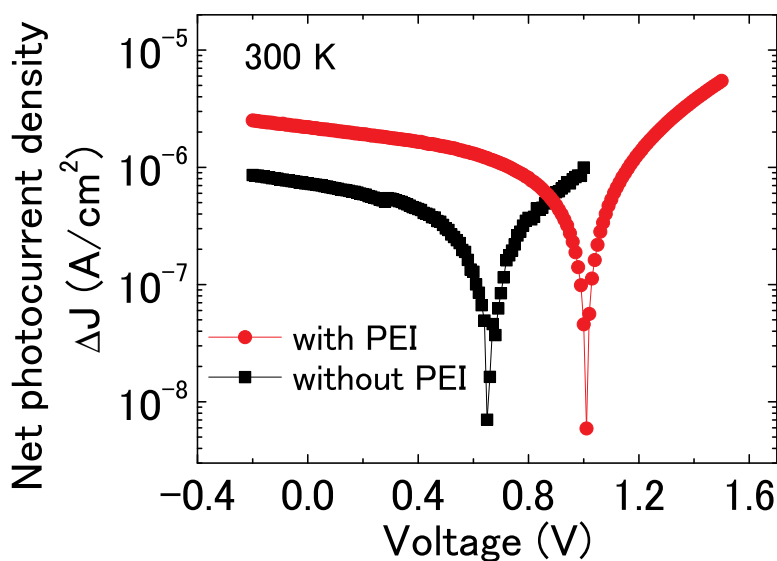


図 3.4 正味の光電流-電圧特性. 光電流が最小となるときの電圧から V_{bi} を見積もると, AZO のみの逆構造 OLED では 0.64 V, PEI を有する逆構造 OLED では 1.0 V であった.

図 3.5 より, PEI を有する逆構造 OLED では, PEI を製膜していない素子に比べ, 電子注入障壁が 0.4 eV 低下しているが, F8BT の LUMO 準位との電子注入障壁差は 1.0 eV と大きい. しかし, PEI を製膜することにより電流効率が大幅に改善されているため, 逆構造 OLED における電子注入は, 単純に注入障壁の低減により改善されているとは言い難く, 異なる機構により電子注入が起こっていると考えられる.

3.3.3 金属酸化物からの電子注入特性

AZO 側からの電子注入特性を調べるために, EOD の J - V 特性を測定した. 図 3.6 には, AZO 上に PEI を製膜した逆構造 OLED と EOD の J - V 特性を示す. 2 V 以下で逆構造 OLED と EOD の J - V 特性がほぼ一致している (逆構造 OLED, EOD とも AZO を陰極としている). そのため, 逆構造 OLED の発光閾値以下の電流は, 陰極側から注入さ

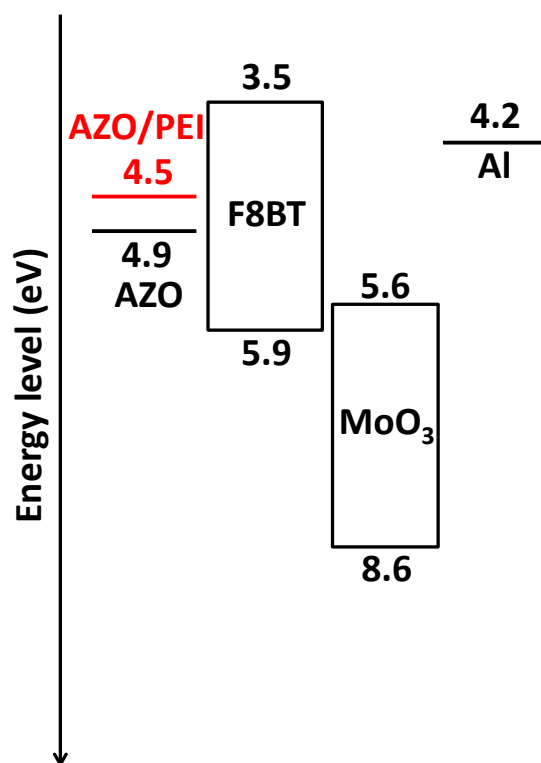


図 3.5 逆構造 OLED のエネルギーバンド図. 光起電力測定から見積もった PEI 薄膜の仕事関数を示す.

れた電子電流が支配的であることがわかる. 一方, EOD に 6V まで電圧を印加しても 10^{-7} A/cm² 程度しか電流が流れず, 逆構造 OLED と比較し, AZO 側より電子が効率的に注入されていないことがわかる. 室温における F8BT の電子移動度は 10^{-3} cm²/Vs, 正孔移動度は 10^{-5} cm²/Vs であるため [32], 図 3.6 における逆構造 OLED の 2 V 以上で急増する電流は, 電子電流が支配的であると考えられる. 図 3.7 には, PEI を製膜したときの逆構造 OLED, および, HOD の *J-V* 特性を示す. 3 V 以上の電圧領域では, HOD で観測される正孔電流よりも, 逆構造 OLED で観測される電流の方が大きいことから, 発光閾値以上では電子電流が支配的であることがわかる. したがって, 逆構造 OLED の 2 V 以上の電流は, 陽極より注入される正孔によって電子注入が促進されることを示している.

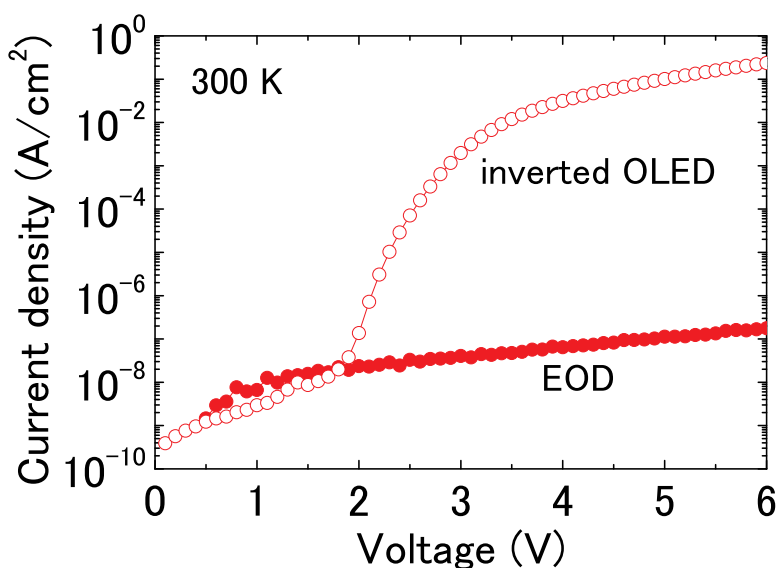


図 3.6 PEI を有する EOD, および, 逆構造 OLED の J - V 特性.

3.3.4 金属酸化物からの電子注入機構

2 V 以上で逆構造 OLED の電流が急増する原因について議論する. 逆構造 OLED の C - V 特性を図 3.8 に示すが, 直流電圧を印加していくと 2 V 付近より, 急激に静電容量が増加し, 2.4 V でピークが見られる. このピークにおける静電容量から膜厚を見積もると 5 nm 程度となり, この値は PEI の膜厚を反映している. このため, 静電容量の増加は PEI と F8BT 界面における正孔の蓄積に由来すると考えられる. さらに, 静電容量は 2.4 V を超えると急激に減少し, 2.6 V 以上では負になり [33], 静電容量が負になる電圧値は, L - V 特性の発光閾値とほぼ一致している. 負の静電容量は, 複注入下で二分子再結合定数が Langevin 再結合定数よりも十分小さい時に生じることがわかっている [33] (有機半導体の二分子再結合は Langevin 再結合であると考えられている. 詳細は第 6 章で述べる). 2 V 以上での電流の増大は, PEI/F8BT 界面での正孔蓄積により生じた鏡像効果による電子注入障壁の低下 [34], あるいは, 電界集中による陰極からの電子トンネル注入の増大 [35] により, 発光効率が向上すると考えられる.

ここでは, AZO (PEI) 側からの電子注入過程を調べるため, 逆構造 OLED の J - V 特

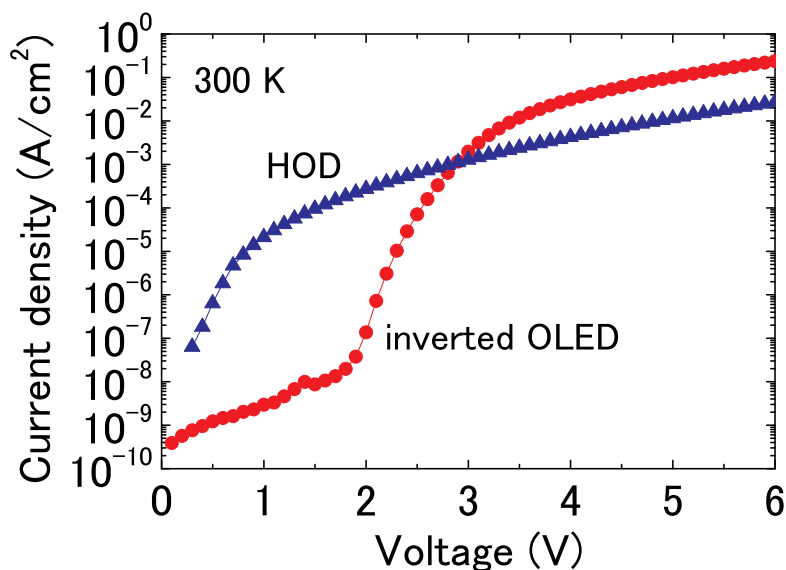


図 3.7 HOD, および, 逆構造 OLED の J - V 特性.

性を熱電子放出による注入機構である Richardson-Schottky (RS) 効果 [34,36–38], および, トンネル注入機構である Fowler-Nordheim (FN) 理論 [35,38] を用いて解析した.

外部電界と鏡像ポテンシャルにより低下した障壁を電子が熱エネルギーにより乗り越える RS の表式を示す. この表式では, 注入障壁のトンネルによる電子注入は無視している.

$$j_{RS} = A^* T^2 \exp \left[- \frac{\phi_{Bn} - (e^3 / 4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^{1/2} F^{1/2}}{k_B T} \right] \quad (3.12)$$

ここで, A^* は Richardson 定数, ϕ_{Bn} は障壁高さ, ϵ_r は比誘電率, ϵ_0 は真空の誘電率, F は電界, h は Planck 定数である. RS の式では, 放出した電子が非局在化した平面波として自由に空間を伝搬していくことが仮定されているため, 電荷輸送がホッピング伝導である有機半導体への適用は注意すべきである. しかし, 高分子半導体と陰極界面における内部光電子放出測定から, 実効的な電子注入障壁が印加電圧の増加により低下し, Schottky 効果を捉えていること明らかとなっている [39]. さらに, 有機半導体材料を用いたダイオードの J - V 特性の解析においても, 高い電荷注入障壁 (0.6 eV 以上) を有する場合, RS の表式で説明できることが報告されている [40–42].

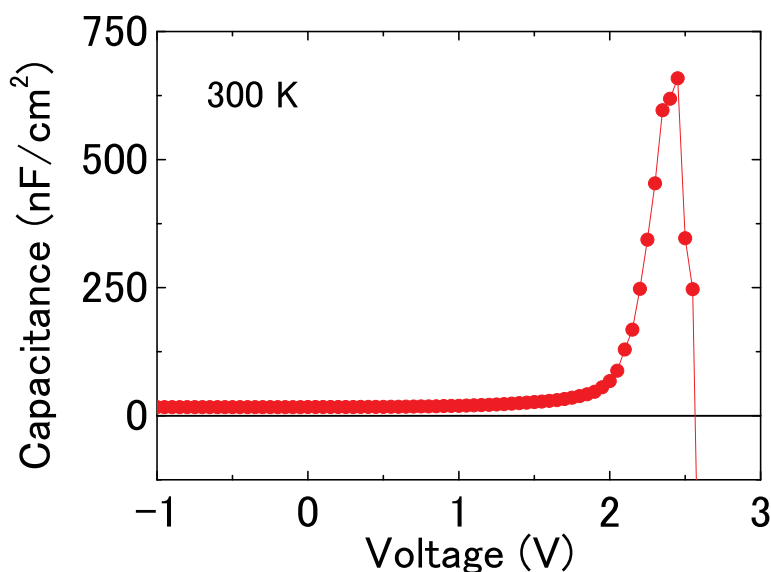


図 3.8 PEI を有する逆構造 OLED の C-V 特性. 測定周波数は 1 Hz.

一方、鏡像効果を見捨て、三角形の障壁に対するトンネルを考慮した FN 電流の表式は次のように表せる。

$$j_{\text{FN}} = \frac{e^3 F^2}{8\pi h \phi_{Bn}} \exp \left[-\frac{8\pi(2m^*)^{1/2} \phi_{Bn}^{3/2}}{3ehF} \right] \quad (3.13)$$

ここで、 m^* は電荷の有効質量であり、他の物理量は式 (3.12) と同様である。トンネル効果には、トンネル障壁幅が狭いことが必要であり、電極と半導体界面の電界が強い場合に生じる。

PEI を有する逆構造 OLED における J - V 特性において、電流を電圧の $1/2$ 乗で図示した RS 表示を図 3.9(a) に示す。0–2 V の領域において、電流が $V^{1/2}$ に比例し、RS の式に従うことがわかる。 $A^* = 120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ と仮定し、式 (3.12) から見積もった Schottky 障壁高さは、0.87 eV であった。OLED の J - V 特性に RS の式を適用する際、アモルファスな有機半導体では、 m^* を決定することは困難であるが、自由電子の質量を m^* と仮定し、解析している報告例が多い [38, 43–46]。本解析においても、F8BT の電子の有効質量を自由電子の質量と仮定しているが、得られた注入障壁は、内蔵電位から見積もった値と同程度であり、妥当な結果が得られている。

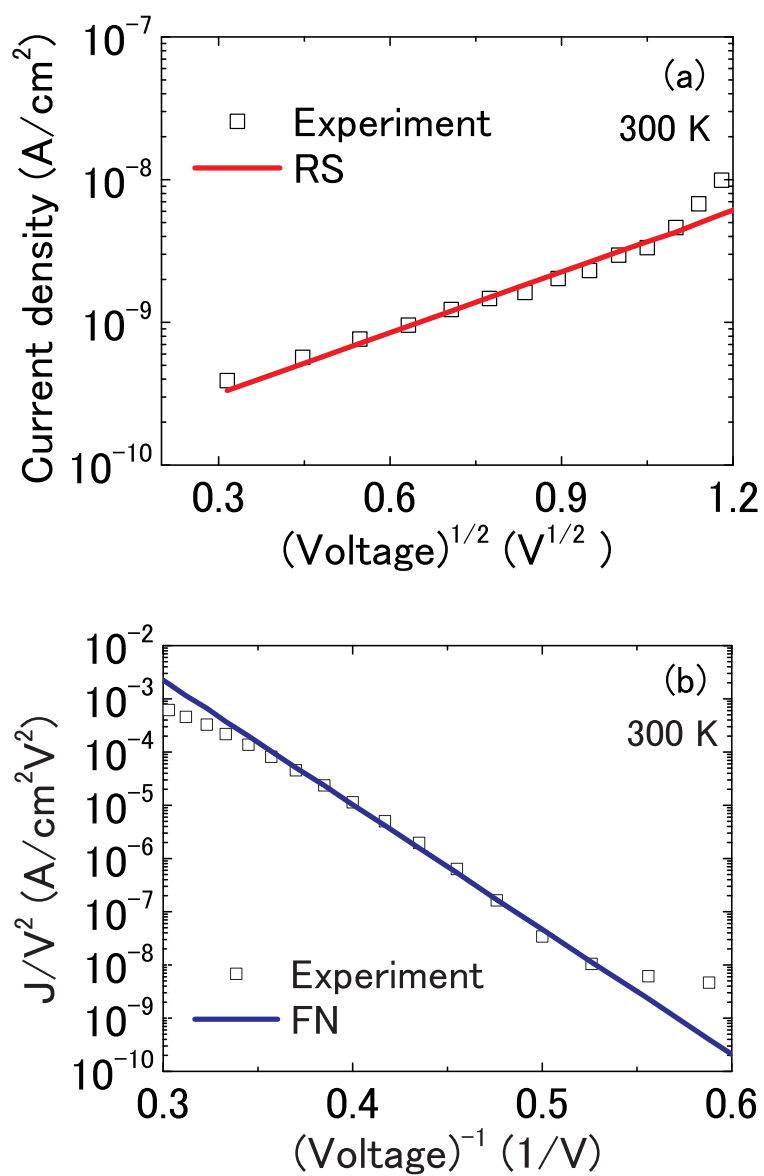


図 3.9 PEI を有する逆構造 OLED における (a) J - $V^{1/2}$ 特性 (RS 表示), および, (b) J/V^2 - $1/V$ 特性 (FN 表示).

2 V 以上の J - V 特性の FN 表示 (縦軸に $\log(J/V^2)$, 横軸に $1/V$ に表示したもの) を図 3.9(b) に示す. 印加電圧 2–3 V の領域において, $\log(J/V^2)$ が $1/V$ に比例しており, FN 理論に従っていることがわかる. 式 (3.13) を用いて解析したところ, 電界集中する膜厚を 5 nm としたとき, トンネル障壁高さは 0.72 eV となった. ここで, 電子の有効質量は, RS の式の場合と同様, 自由電子の有効質量を用いた. RS の式, および, FN の式から求めた障壁高さは, 3.3.2 項で得られた AZO/PEI から F8BT に対応する電子注入障壁とほぼ一致した. また, 電界集中する膜厚は, PEI の膜厚に対応することからも, 得られた障壁高さは妥当である. したがって, 2 V 以下では熱電子放出, 2 V 以上では FN トンネルによる電子注入が支配的になると考えられる. さらに, 作製した逆構造 OLED では, 約 2.4 V より発光が観測されたこと (図 3.2), 静電容量-電圧特性より F8BT と PEI 界面に正孔が 2.0 V で蓄積すること (図 3.8) から, 蓄積した正孔により PEI/F8BT 界面に電界集中が生じ, FN トンネルによる電子注入が起こることが理解できる (図 3.10).

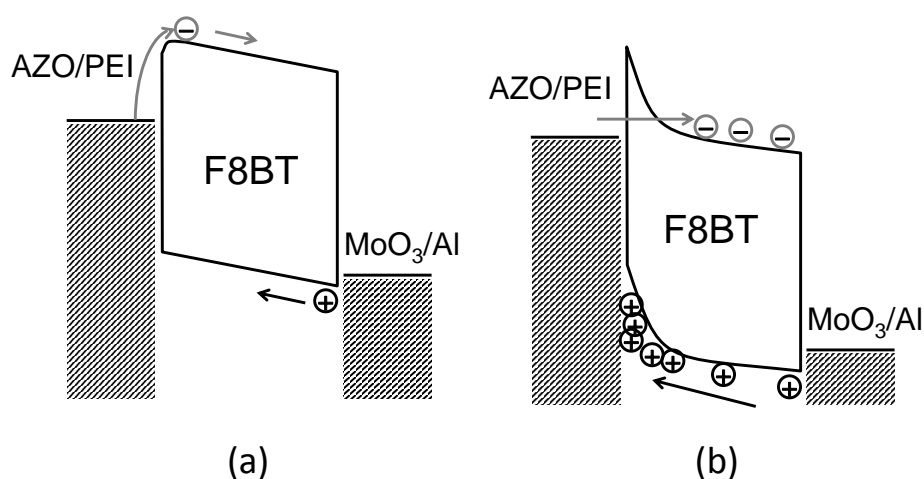


図 3.10 J - V 特性の解析から考えられる逆構造 OLED のバンド図の直流印加電圧依存性 (a: 発光閾値電圧以下, b: 発光閾値電圧以上).

3.4 まとめ

AZO/PEI/F8BT/MoO₃/Al なる素子構造の逆構造 OLED における PEI の機能と電子注入機構を調べた。PEI は金属酸化物上に製膜することにより、以下の機能を有することが明らかとなった。

- (1) 金属酸化物から有機半導体への電子注入障壁の低下
- (2) 金属酸化物の表面準位の不活性化
- (3) 励起子ブロッキング
- (4) AZO/F8BT 界面での正孔蓄積

逆構造 OLED における金属酸化物から発光層への効率的な電子注入は、AZO 陰極と F8BT 発光層間の電子注入障壁を下げるのではなく、AZO(PEI)/F8BT 界面での正孔蓄積による電界集中により生じることが C-V 測定から明らかとなった。また、RS の式、および、FN の式を用いて J-V 特性を解析したところ、両方から見積もった電子注入障壁が一致すること、AZO 陰極から F8BT 発光層への FN トンネルにより、効率的に電子注入が起こることがわかった。

参考文献

- [1] H. J. Bolink, E. Coronado, J. Orozco, and M. Sessolo, *Adv. Mater.* **21**, 79 (2009).
- [2] D. Kabra, L. P. Lu, M. H. Song, and R. H. Friend, *Adv. Mater.* **22**, 3194 (2010).
- [3] Y. Vaynzof, D. Kabra, L. L. Chua, and R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 113306 (2011).
- [4] L. P. Lu, D. Kabra, and R. H. Friend, *Adv. Mater.* **22**, 4165 (2012).
- [5] Yi. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen, *Science* **336**, 327 (2012).
- [6] S. Höfle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, *Adv. Mater.* **26**, 2750 (2014).
- [7] H. Fukagawa, K. Morii, M. Hasegawa, Y. Arimoto, T. Kamada, T. Shimizu, and T. Yamamoto, *Appl. Phys. Express* **7**, 082014 (2014).
- [8] C. L. Donley, J. Zaumseil, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, H. Sirringhaus, R. H. Friend, and J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12890 (2005).
- [9] Y. He, S. Gong, R. Hattori, and J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2265 (1999).
- [10] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and H. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2133 (2001).

- [11] K. Murata, S. Cinà, and N. C. Greenham, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1193 (2001).
- [12] J. W. Rabalais, *Principles of ultraviolet photoelectron spectroscopy* (Wiley, New York, 1977).
- [13] J. M. Hollander and W. L. Jolly, *Acc. Chem. Res.* **3**, 193 (1970).
- [14] V. K. Adamchuk and V. V. Afanas'ev, *Progress in surface science* **41**, 111 (1992).
- [15] 高石真也, 伊東栄次, 電子情報通信学会技術研究報告 OME 有機エレクトロニクス **109**, 19 (2009).
- [16] T. M. Brown, J. S. Kim, R. H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W. J. Feast, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1679 (1999).
- [17] P. J. Brewer, P. A. Lane, A. J. deMello, D. D. C. Bradley, and J. C. deMello, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 562 (2004).
- [18] P. J. Brewer, P. A. Lane, A. J. deMello, D. D. C. Bradley, and J. C. deMello, *Phys. Rev. B* **71**, 205209 (2005).
- [19] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **84**, 1583 (1998).
- [20] S. Barth and H. Bässler, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4445 (1997).
- [21] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 15 (2001).
- [22] H. Bässler, H. Killesreiter, and G. Vaubel, *Discuss. Faraday Soc.* **51**, 48 (1971).
- [23] S. Nowy, W. Ren, A. Elschner, W. Lövenich, and W. Brütting, *J. Appl. Phys.* **107**, 054501 (2010).
- [24] V. Shrotriya and Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **97**, 054504 (2005).

- [25] W. Brütting, S. Berleb, and A. G. Mückl, *Org. Electron.* **2**, 1 (2001).
- [26] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, New York, 1981).
- [27] Y. Harima, H. Okazaki, Y. Kunugi, K. Yamashita, H. Ishii, and K. Seki, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1059 (1996).
- [28] Y. H. Kim, T. H. Han, H. Cho, S. Y. Min, C. L. Lee, and T. W. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3808 (2014).
- [29] M. C. Gwinner, R. D. Pietro, Y. Vaynzof, K. J. Greenberg, P. K. H. Ho, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1432 (2011).
- [30] J. Meyer, A. Shu, M. Krüger, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 133308 (2010).
- [31] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123301 (2009).
- [32] M. Takada, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, "Full characterization of electronic transport properties in working polymer light-emitting diodes via impedance spectroscopy", e-print arXiv:1812.06818.
- [33] M. Takata, K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16**, 3322 (2016).
- [34] W. Schottky, *Z. f. Physik* **14**, 80 (1923).
- [35] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **119**, 173 (1928).
- [36] J. G. Simmons, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 967 (1965).
- [37] W. Brütting, S. Berleb, and A. G. Mückl, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 229 (1965).

- [38] U. Wolf, V. I. Arkhipov, and H. Bässler, *Phys. Rev. B* **59**, 7507 (1999).
- [39] 伊東 栄次, 山田 晃史, 宮入 圭一, 電子情報通信学会技術研究報告 OME 有機エレクトロニクス **108**, 35 (2008).
- [40] I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, N. N. Barashkov, and J. P. Ferraris, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1863 (1998).
- [41] I. H. Campbell and D. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 561 (1999).
- [42] P. A. Lane, G. P. Kushto, and Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 023511 (2007).
- [43] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, and O. Inganäs, *J. Appl. Phys.* **72**, 2900 (1992).
- [44] Y. Yang, Q. Pei, and A. J. Heeger, *Synth. Met.* **78**, 263 (1996).
- [45] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and J. J. M. Vlegaar, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3308 (1996).
- [46] X. Gong, Y. Yang, and S. Xiao, *J. Phys. Chem. C* **113**, 7398 (2009).

第4章

逆構造有機発光ダイオードの電流-電圧特性

4.1 はじめに

第3章では、AZO/PEI/F8BT/MoO₃/Alなる素子構造を有する逆構造有機発光ダイオード(逆構造 OLED)において、陰極である金属酸化物から発光層への電子注入機構について調べた[AZOはAlを添加したZnO、PEIはpoly(ethyleneimine)、F8BTはpoly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole)である]。その結果、効率的な電子注入は、AZO(PEI)/F8BT界面での正孔蓄積による電界集中により生じることが静電容量-電圧(C-V)測定から明らかとなり、電流-電圧(J-V)特性からも発光閾値電圧以下では熱電子放出による注入、発光閾値電圧付近ではトンネル注入により説明できることがわかった。

本章では、異なる温度で測定した逆構造 OLED の J-V 特性を解析にすることにより、第3章で述べた注入機構の妥当性を示し、発光閾値電圧以上の電流についても議論する。

4.2 有機半導体素子における電流-電圧特性

有機半導体素子の J-V 特性は、半導体層中の電荷輸送もしくは、電極から半導体層への電荷注入により支配される。半導体層の電荷輸送に支配される場合は空間電荷制限電流(space charge limited current : SCLC)、電極からの電荷注入に支配される場合は

注入制限電流 (injection limited current : ILC) となる.

4.2.1 空間電荷制限電流

SCLC が起こる条件は, 少なくとも一方の電極から半導体に注入される電荷密度がその熱平衡状態における電荷密度より大きいことである. 有機半導体素子においては, 電極と有機半導体層のエネルギー障壁が低く, 注入制限の影響が小さい場合, すなわちオーミック接触である場合, 素子の J - V 特性は SCLC が支配的となる. 電子, あるいは, 正孔のみを注入する単電荷注入素子において, SCLC の表式は電流連続の式と Poisson の式を定常状態で解くことにより得られる. SCLC の領域では, 電荷注入がされている電極/有機半導体界面で内部電界が零になる [1]. 電荷の拡散を無視し, 局在準位がなく (もしくは, 局在準位が全て満たされ), 移動度が電界に依存しない場合, J - V 特性は Mott-Gurney の式に

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{\tilde{V}^2}{d^3} \quad (4.1)$$

に従う. ここで, ε は誘電率, μ は移動度, $\tilde{V} = V - V_{bi}$, V は電圧, V_{bi} は内蔵電位, d は膜厚である.

局在準位がなく, 移動度が Poole-Frenkel (PF) 型の電界依存性 $\mu(F) = \mu_0 \exp(\gamma \sqrt{F})$ を有する場合,

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_0 \frac{\tilde{V}^2}{d^3} \exp\left(0.89\gamma \sqrt{\tilde{V}/d}\right) \quad (4.2)$$

となる. ここで, μ_0 は零電界における移動度, F は電界, γ は Poole-Frenkel 因子である.

離散的な局在準位を有する場合,

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \theta \frac{\tilde{V}^2}{d^3} \quad (4.3)$$

となる. ここで, $\theta = n/(n + n_t)$ であり, n は自由電荷密度, n_t は離散的な局在準位に捕

獲されている電荷密度である。指数関数分布の局在準位 $g(E)$

$$g(E) = \frac{N_t}{k_B T_0} \exp\left(-\frac{E_C - E}{k_B T_0}\right) \quad (4.4)$$

を有する場合,

$$j = N_C \mu q \frac{\varepsilon l}{N_t q (l+1)} \frac{2l+1}{l+1} \frac{\tilde{V}^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (4.5)$$

となる。ここで、 N_t は全トラップ密度、 k_B は Boltzmann 定数、 T_0 は特性温度、 E_C は伝導帯下端のエネルギー、 N_C は伝導帯の有効状態密度、 q は電荷素量、 T は温度、 $l = T_0/T$ である。

一方、電子、および、正孔が注入される複注入素子における SCLC の表式は、バンド間の直接再結合や局在準位を介した間接再結合などの再結合過程を考慮する必要がある。拡散電流、熱励起により生成された電荷、局在準位を無視した場合、複注入素子の定常状態における SCLC の表式は、

$$j = \left(\frac{9\pi}{8}\right)^{1/2} \varepsilon \left(\frac{2q\mu_n\mu_p[\mu_n + \mu_p]}{\varepsilon\beta}\right)^{1/2} \frac{\tilde{V}^2}{d^3} \quad (4.6)$$

で表すことができる [2]。ここで、 $\mu_{n(p)}$ は電子(正孔)移動度、 β は再結合定数である。電荷の再結合定数が大きい場合、

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon (\mu_n + \mu_p) \frac{\tilde{V}^2}{d^3} \quad (4.7)$$

で表すことができる [2]。

また、Neumann らにより、再結合が無い場合における複注入状態の SCLC の表式が導出されており、電流は電圧の3乗に比例する [3]。

$$j = \frac{q\varepsilon(\mu_n + \mu_p)}{k_B T} \frac{\tilde{V}^3}{d^3} \quad (4.8)$$

4.2.2 注入制限電流

電極から有機半導体への電荷注入については、有機半導体特有の注入モデルは検討されておらず、無機半導体、および、絶縁体への電荷注入理論を用いて議論されてい

る [4–6]. ここでは、電極と有機半導体界面に適用されている代表的な注入制限電流を以下に示す.

- 熱電子放出理論

金属電極から仕事関数より大きな熱エネルギーを得た電子が飛び出す熱電子放出を説明する理論であり、電極から電子が放出される場合の電流密度は次式で示される. この理論では、注入障壁のトンネルによる電子注入は無視している.

$$j_{TE} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (4.9)$$

$$A = \frac{4\pi q m k_B^2}{h^3} \quad (4.10)$$

ここで、 ϕ は金属電極の仕事関数、 m は電子の質量、 h はPlanck定数である. 式(4.9)はRichardson, Dushmanらにより導かれており、Richardson-Dushmanの式と呼ばれている [7, 8]. A はRichardson定数(熱電子放出定数)と呼ばれ、金属の種類によらない定数であり、自由電子の場合、 $A = 120 \text{ A}/(\text{cm}^2 \text{K}^2)$ である.

この理論を電極と半導体界面に適用した場合、電流密度は式(4.11)、(4.12)で表される [9]. 半導体から金属への電流は、

$$j_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

であり、金属から半導体への電流は、

$$j_{m \rightarrow s} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \quad (4.12)$$

である. ここで、 A^* は m を有効質量 m^* で置き換えた実効的なRichardson定数、 ϕ_{Bn} は、電極のFermi準位と半導体の伝導帯下端との差(注入障壁)である.

式(4.12)において、電極表面に強い外部電界を与えると障壁高さが低下する現象(Schottky効果)を考慮すると、式(4.13)で表される.

$$j_{m \rightarrow s} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn} - \sqrt{q^3 F / 4\pi\epsilon}}{k_B T}\right) \quad (4.13)$$

Schottky効果を考慮した式(4.13)は、Richardson-Schottky (RS)の式と呼ばれる.

- 拡散理論

空乏層における電子の拡散を考えた理論である [10]. 空乏層でのドリフト-拡散方程式を解くことで, 式 (4.14) が得られる.

$$\begin{aligned} j_n &\approx q\mu N_C F \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \\ &= j_D \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (4.14)$$

拡散理論における飽和電流 j_D は, 熱電子放出理論における j_{TE} とは異なり, 電界強度に依存する.

- 熱電子放出-拡散理論

Crowell と Sze により提案された理論であり [11], 金属/半導体界面近傍における拡散速度, 表面再結合速度の大きさにより, 注入制限電流が熱電子放出理論, または, 拡散理論に従う. 金属から半導体への注入において, 電流密度は式 (4.15) で表される [11].

$$j_{TED} = qN_C \frac{v_D v_R}{v_D + v_R} \exp\left[-\frac{q(\phi_{Bn} - \sqrt{qF/4\pi\epsilon})}{k_B T}\right] \quad (4.15)$$

ここで, v_D は拡散速度, v_R は表面再結合速度であり, $v_D = \mu F$, $v_R = A^* T^2 / qN_C$ でそれぞれ定義される. 移動度が高い半導体では, $v_D > v_R$ であり, 式 (4.15) は熱電子放出理論が支配的になり, 式 (4.15) は, 式 (4.13) で表される. 一方, 移動度が低い半導体では, $v_D < v_R$ となり, 拡散理論が支配的となり,

$$j_{TED} = q\mu N_C F \exp\left[-\frac{q(\phi_{Bn} - \sqrt{qF/4\pi\epsilon})}{k_B T}\right] \quad (4.16)$$

となる. 一般的に, 有機半導体は移動度が低く, 平均自由行程が短いため, 熱電子放出により電極から半導体へ注入された電荷は界面近傍に存在し, ポテンシャル障壁を拡散して超える必要がある. そのため, 素子を通る電流は熱電子放出ではなく, 電荷の拡散に支配される.

- Scott-Malliaras 理論

Scott-Malliaras らにより提案された金属から有機半導体への電荷注入モデルである [12]. 金属から有機半導体層への熱電子放出と金属/有機半導体界面における再結合を考慮している. このとき, 表面再結合速度は, Langevin 再結合モデル [13] に基づいている. 表面再結合電流を差し引いた金属から有機半導体へ注入される正味の電流密度は,

$$j_{\text{SM}} = 4\psi^2 N_0 q \mu F \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \exp f^{1/2} \quad (4.17)$$

となる. ここで, N_0 は有機半導体内の状態密度, $f = q^3 F / [4\pi\epsilon(k_B T)^2]$, ψ は,

$$\psi = f^{-1} + f^{-1/2} - f^{-1} (1 + 2f^{1/2})^{1/2} \quad (4.18)$$

である.

- 電界放出理論

三角形のトンネル障壁に対して, 極めて高い電界強度において, 電極から半導体層への注入電流を示したものである. このとき, 鏡像効果を無視している. Fowler と Nordheim により示され, 式 (4.19) は Fowler-Nordheim (FN) の式と呼ばれる [14].

$$j_{\text{FN}} = \frac{q^3 F^2}{8\pi h \phi_{Bn}} \exp\left[-\frac{8\pi(2m^*)^{1/2} \phi_{Bn}^{3/2}}{3qhF}\right] \quad (4.19)$$

式 (4.19) では, ステップ関数型の Fermi-Dirac の分布関数を仮定 (0 K 近似) しているため, 温度の項が含まれていない. 注入先である半導体の有限温度における Fermi-Dirac の分布関数を考慮することで, 式 (4.20) が得られる [15].

$$j(T) = \frac{q^2 \pi k_B T}{h^2} \left(\frac{m^*}{2\phi_{Bn}}\right)^{1/2} F \exp\left(-\frac{8\pi \sqrt{2m^*} \phi_{Bn}^{3/2}}{3qhF}\right) \frac{1}{\sin(\alpha \pi k_B T)} \quad (4.20)$$

ここで,

$$\alpha = \frac{4\pi(2m^*)^{1/2} \phi_{Bn}^{1/2}}{qhF} \quad (4.21)$$

である。式 (4.20) は、高温近似での FN の式として知られている。金属/ポリマー半導体界面における注入障壁を介したトンネル電流が式 (4.20) で説明できることが報告されている [16].

4.3 実験

本章では、発光層に F8BT, または, Super Yellow (SY) を有する逆構造 OLED を用い, 異なる温度で測定した J - V 特性の解析から電荷注入機構を議論した。F8BT と SY では, 電子, 正孔移動度が異なる。F8BT の電子移動度は約 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 正孔移動度は約 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である [17] のに対し, SY の電子移動度は約 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 正孔移動度は約 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。

4.3.1 素子作製

- AZO 電極基板のパターニング

- (i) ガラス基板上に製膜された AZO 基板 (0071, ジオマテック) を $36 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ に切り出し, アセトン, および, イソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し, $130 \text{ }^\circ\text{C}$ のホットプレート上で 10 分間乾燥させた。
- (ii) ポジ型のフォトリソレジスト (S1818G, シップレイ) をスピコート法 (500 rpm 5 秒 \rightarrow 4000 rpm 20 秒) により製膜した。製膜後, 基板を $90 \text{ }^\circ\text{C}$ で 5 分間大気下で熱処理を施した。
- (iii) 基板上にフォトマスクを置き, マスクアライナー (M-2Li, ミカサ) で 5 秒間紫外光を照射した。
- (iv) 露光した基板は現像液 (MF-319, ローム・アンド・ハース電子材料) に浸し, 余分な部分のレジストを除去し, 超純水でリンスした。

- (v) 現像した基板を，希塩酸 (PH 5–6) でウェットエッチングした。
- AZO 電極 (陰極) 基板の洗浄
 - (i) パターニングした AZO 電極基板を 18 mm × 18 mm に切り出し，アセトン，および，イソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し，130 °C のホットプレート上で 10 分間乾燥させた。
 - (ii) UV/O₃ 処理を 1 時間行うことにより基板の残留有機物を除去した。
 - poly(ethyleneimine) (PEI) の製膜
 - (i) 無水エタノールを溶媒として 0.1 wt% の PEI 溶液を調製した。溶液調製は窒素で充填したグローブボックスの中で行った。
 - (ii) 攪拌機を用い，PEI を無水エタノールに溶かした。
 - (iii) PEI 溶液からスピコート法により大気中で PEI 薄膜を製膜した (2000 rpm 30 秒)。
 - (iv) 大気下，150 °C で 5 分間熱処理した。
 - 発光層 (F8BT) の製膜
 - (i) 無水クロロベンゼンを溶媒として 1.4 wt% の F8BT 溶液を調製した。溶液調製は窒素で充填したグローブボックスの中で行った。
 - (ii) 攪拌機を用い，60 °C に加熱しながら F8BT を無水クロロベンゼンに溶かした。
 - (iii) PEI を製膜した AZO 基板の上に，F8BT 溶液からスピコート法により F8BT 薄膜を製膜した (500 rpm 5 秒 → 800 rpm 60 秒)。スピコートは窒素で充填したグローブボックス (露点 -80 °C) の中で行った。F8BT では，層膜厚が 100 nm の場合，電極基板のラフネス等によるリークの影響を受けるため，膜厚は 500 nm 程度となるように製膜した。

(iv) F8BT 製膜後, 80 °C で 20 分間真空乾燥させた.

- 発光層 (SY) の製膜

(i) 無水クロロベンゼンを溶媒として 0.5 wt% の SY (PDY-132, シグマ アルドリッチ) 溶液を調製した. 溶液調製は窒素で充填したグローブボックスの中で行った.

(ii) 攪拌機を用い, 60 °C に加熱しながら SY を無水クロロベンゼンに溶かした.

(iii) PEI を製膜した AZO 基板の上に, SY 溶液からスピコート法により製膜した (500 rpm 5 秒 → 800 rpm 60 秒). スピコートは窒素で充填したグローブボックス (露点 -80 °C) の中で行った. SY の場合, スピコートでの厚膜化が困難であるため, 膜厚は 150 nm 程度となるように製膜した.

(iv) 製膜後, 80 °C で 20 分間真空乾燥させた.

- 陽極 (MoO₃/Al) の製膜

(2-3) × 10⁻³ Pa の真空中で陽極として MoO₃, および, Al を真空蒸着により製膜した.

(i) MoO₃ (シグマ アルドリッチ) の蒸着には, 加熱源にタングステンボートを用いた. 電流源 (SEAMA PSE-150M, アルバック機工) を用い, 0.1-0.3 Å/sec の蒸着レートで 10 nm 程度製膜した. 蒸着レートは, 水晶発振式成膜コントローラ (CRTM-9000G, アルバック) を用いて制御した.

(ii) Al の蒸着には, 加熱源に折り曲げたタングステン線を用いた. 電流源 (SEREM SPE-150C, アルバック機工) を用い, 0.1-2.0 Å/sec の蒸着レートで 50 nm 程度製膜した.

- 封止

- (i) 封止材として、紫外線硬化型エポキシ樹脂 (UV RESIN XNR 5516Z-B1, ナガセケムテックス) を素子基板上に塗布し、封止ガラス基板 (13 mm × 13 mm) を素子基板に張り合わせた。
- (ii) 紫外光 (LUV-6, 波長 375 nm, アズワン) を 15–20 分照射することにより、封止材を硬化させた。

4.3.2 測定

J - V 特性は、電気化学測定システム (ModuLab XM MTS, ソーラートロン) を用い、低温プローバー (TTP4, レイクショア) で 200–315 K の温度範囲で測定した。

4.4 結果と考察

4.4.1 電流-電圧特性の温度依存性

作製した F8BT, または, SY OLED の異なる測定温度における J - V 特性を図 4.1 に示す。 J - V 特性の挙動から, (I) 発光閾値電圧以下 (< 2 V), (II) 発光閾値電圧付近 (2–3 V), (III) 発光閾値電圧以上 (> 3 V) の 3 つの電圧領域に分けることができる。 4.2 節で述べた半導体の電荷注入理論を用いて, それぞれの領域の解析を行った。

4.4.2 熱電子放出-拡散理論による解析

第 3 章でも述べたが, 発光閾値電圧以下 (< 2.0 V) において, 陰極である AZO から F8BT 層への電子電流が支配的であり, 注入制限電流により電子が注入されていると考えられる。異なる電子移動度を有する F8BT ($\mu_n \sim 10^{-3}$ cm²/Vs), SY ($\mu_n \sim 10^{-7}$ cm²/Vs) を用いた逆構造 OLED において, 熱電子放出-拡散理論が適用できるか検討した。図 4.2 に, 発光層に (a) F8BT, または, (b) SY を用いた逆構造 OLED の 300 K における J - $V^{1/2}$

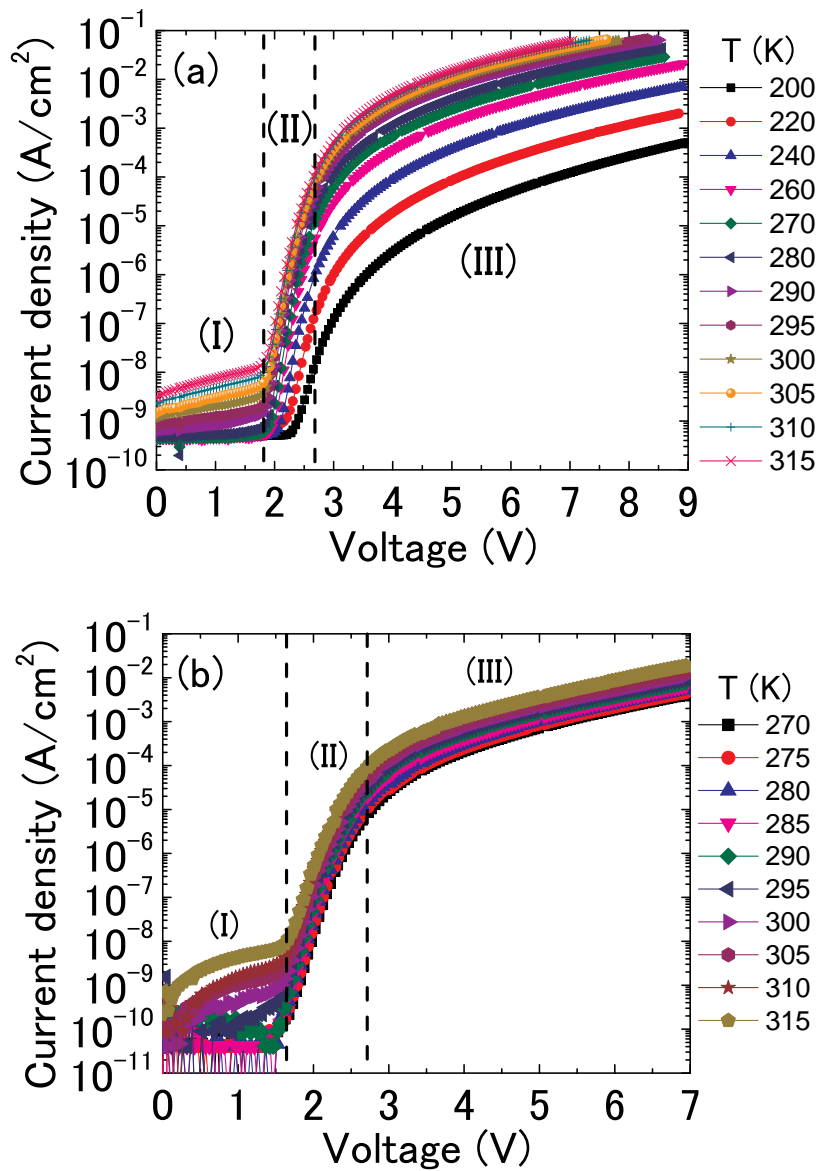


図 4.1 異なる測定温度における逆構造 OLED (a : F8BT, b : SY) の J - V 特性. (I) 発光閾値電圧以下 (< 2 V), (II) 発光閾値電圧付近 ($2\text{--}3$ V), (III) 発光閾値電圧以上 (> 3 V) の 3 つの電圧領域に分けることができる.

特性 (RS 表示) を示す。発光閾値電圧以下の電圧域において、式 (4.13) に示す Schottky 効果を考慮した熱電子放出理論 (RS の式) を用いてフィッティングした結果を実線で、式 (4.16) に示す拡散理論を用いてフィッティングした結果を破線で示す。 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電子移動度を有する F8BT を発光層とした場合は、発光閾値電圧以下の電流は熱電子放出理論、 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の電子移動度を有する SY を発光層とした場合は、発光閾値電圧以下の電流は拡散理論に従っていることがわかる。

熱電子放出-拡散理論による解析により障壁高さを求めた。F8BT 逆構造 OLED において、RS の式を用いた場合、解析から得られた障壁高さは約 0.98 eV であり、第3章で述べた AZO (PEI)/F8BT 間の電子注入障壁とおおよそ一致する値が得られている。このとき、第3章と同様 $A^* = 120 \text{ A}/(\text{cm}^2\text{K}^2)$ と仮定している。一方、SY 逆構造 OLED において、拡散理論を用いた場合、解析から得られた障壁高さは約 0.46 eV であった。光起電力測定から得られた PEI の仕事関数と SY の最低非占有分子軌道 (LUMO) 準位 [18–20] から得られる電子注入障壁は、0.2–0.6 eV であり、拡散理論から得られた障壁高さは、同程度の値を示している。

図 4.3(a) に、290–315 K における F8BT 逆構造 OLED の $J-V^{1/2}$ 特性、図 4.3(b) に、295–315 K における SY 逆構造 OLED の $J-V^{1/2}$ 特性を示す。発光層に F8BT, SY いずれを用いた素子においても、温度の上昇に伴い、発光閾値電圧以下領域の電流が増加している。また、図 4.3(a) に F8BT 逆構造 OLED において式 (4.13) を用いてフィッティングした結果を、図 4.3(b) に SY 逆構造 OLED において式 (4.16) を用いてフィッティングした結果を併せて示す。測定温度を変化させたときに観測される電流の変化は、得られた障壁高さをを用いて熱電子放出理論、または、拡散理論により説明できている。したがって、逆構造 OLED における発光閾値電圧以下の電流は、熱電子放出-拡散理論に従い、熱電子放出理論に従うか、拡散理論に従うかは発光層の電子移動度の大きさにより決まると考えられる。

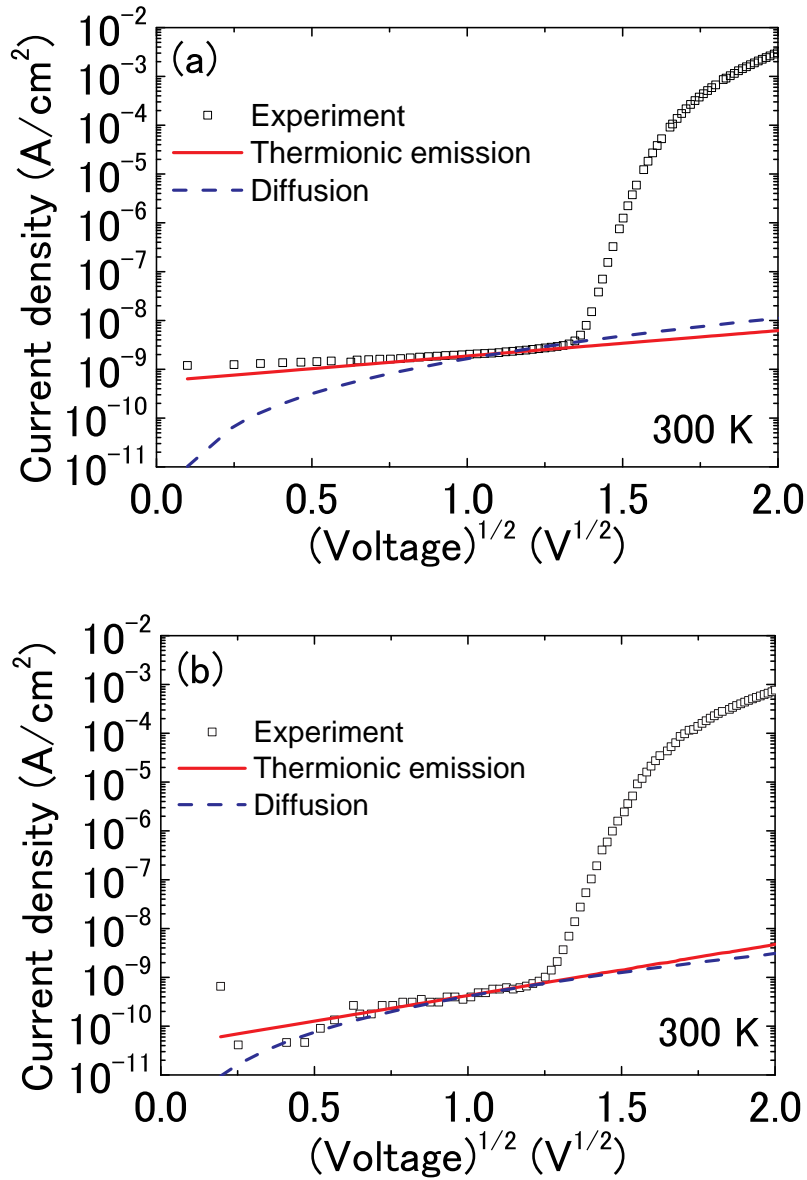


図 4.2 300 K における逆構造 OLED (a : F8BT, b : SY) の J - $V^{1/2}$ 特性.

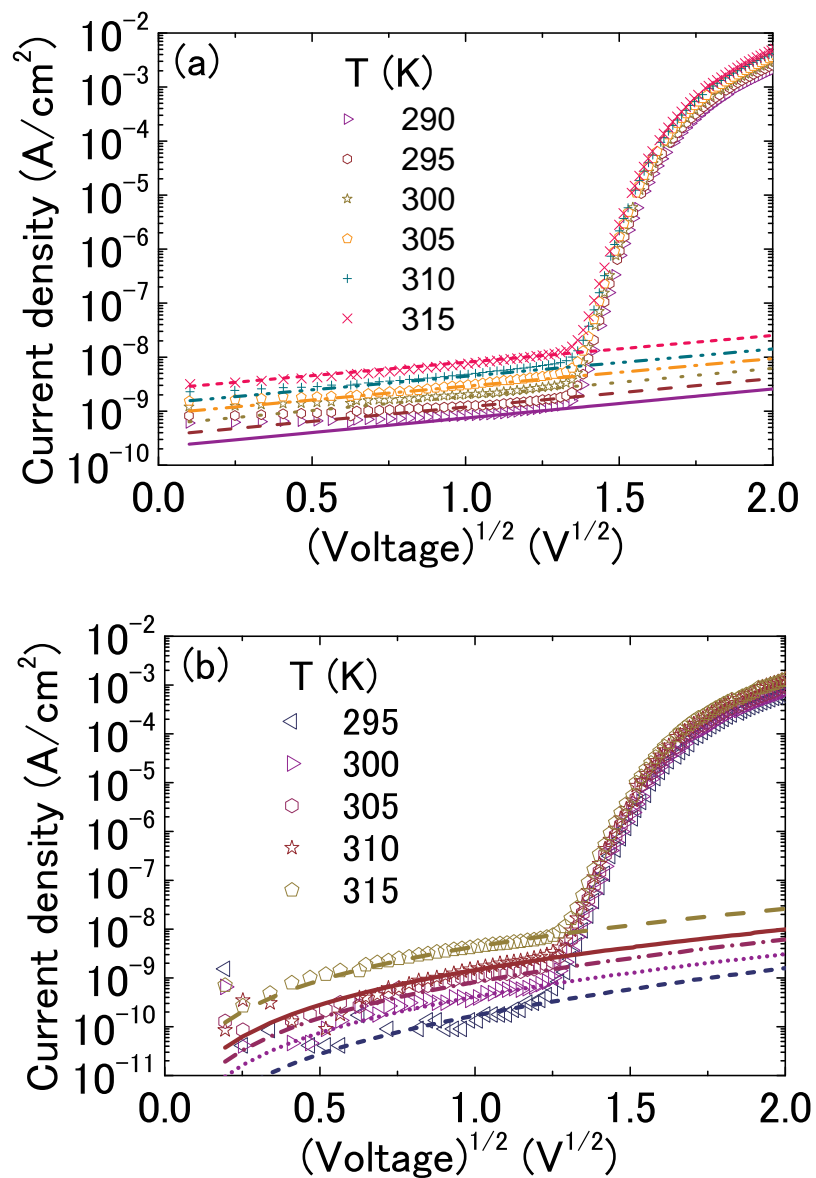


図 4.3 異なる測定温度における逆構造 OLED (a : F8BT, b : SY) の J - $V^{1/2}$ 特性. 各測定温度において, F8BT 逆構造 OLED では式 (4.13) を, SY 逆構造 OLED では式 (4.16) を用いてフィッティングした結果を線で示す.

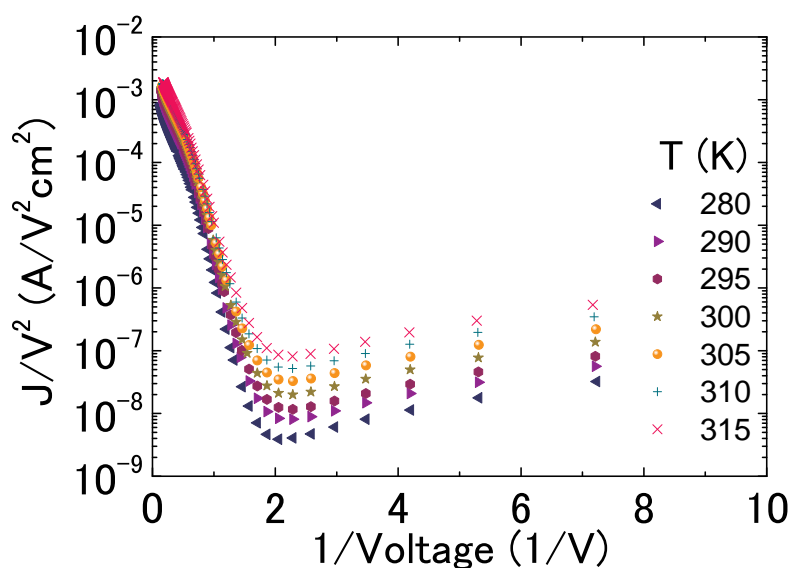


図 4.4 異なる測定温度における逆構造 OLED の J/V^2 - $1/V$ 特性 (FN 表示).

4.4.3 電界放出理論による解析

発光閾値電圧付近の電圧領域 (2–3 V) において、第3章では FN トンネルにより効率的に電子が注入されることを示した。ここでは、発光閾値電圧付近の J - V 特性の温度依存性から、FN 理論の妥当性について議論する。図 4.1(a) で示した異なる測定温度における F8BT 逆構造 OLED の J - V 特性から得られる FN 表示 (縦軸に J/V^2 、横軸に $1/V$ に表示したもの) を図 4.4 に示す。 $1/V = 1.0$ – 1.5 (1/V) の領域では、FN 理論に従うと考えられるが、温度の上昇に伴い電流が増加している。これは、陰極から注入された電子が発光層である F8BT を輸送するときに局在準位の影響を受けているためと考えられる。第5章で詳しく述べるが、OLED に用いられる有機アモルファス半導体の電荷輸送は、ホッピング伝導であるため、電荷輸送を支配的するドリフト移動度は活性化型の温度依存性を示す [21]。そこで、電荷注入先である半導体の Fermi-Dirac の分布関数を考慮したときの式 (4.20) を用いて検討した。

図 4.5 には、300 K における FN 表示、および、式 (4.20) を考慮した表示 (縦軸を $J/[V \sin^{-1}(1/V)]$ とした) を示す。縦軸を $J/[V \sin^{-1}(1/V)]$ とした表示では、 $1/V = 0.5$ –

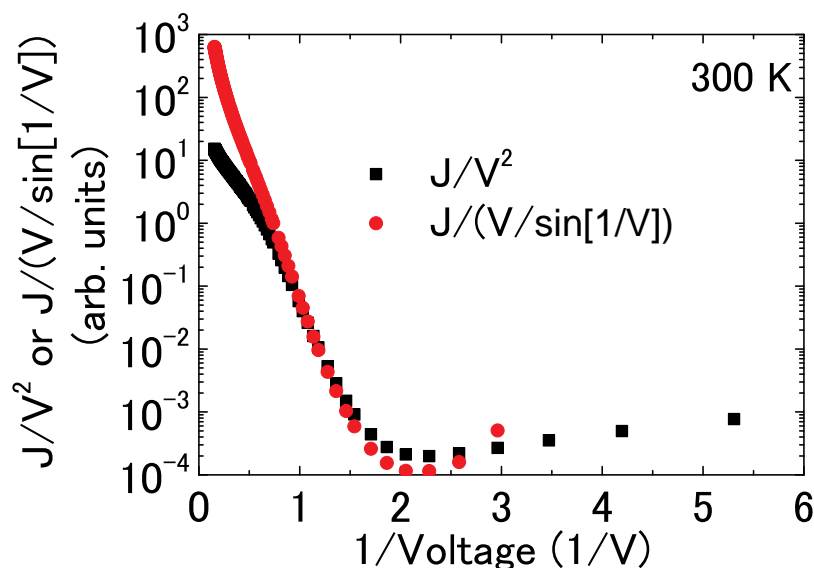


図 4.5 300 K における J - V 特性から得られる FN 表示. 式 (4.20) を考慮した表示 (縦軸を $J/[V \sin^{-1}(1/V)]$ とした) を併せて示す.

1.5 (1/V) の領域で、電流は電圧に対し直線的に変化しており、式 (4.20) に示す電界放出理論の方が、実験結果をよく説明できることがわかる。図 4.6 には、異なる測定温度における F8BT 逆構造 OLED の $J/[V \sin^{-1}(1/V)]$ - $1/V$ 特性を示す。異なる測定温度において、式 (4.20) を用いて求めた障壁高さを図 4.7 に示す。図 4.7 では、熱電子放出理論 [式 (4.13)] から求めた障壁高さも併せて示す。障壁高さは、電子がトンネルする膜厚を 1.5 nm とすると、300 K において 0.98 eV となり、RS の式から求めた障壁高さと同程度の値が得られる。PEI の膜厚は 1–5 nm であること [22,23]、得られた障壁高さは測定温度に依存していないことから、発光閾値電圧付近での電子注入機構は、式 (4.20) を用いた電界放出理論が妥当であると考えられる。

図 4.1(b) で示した異なる測定温度における SY 逆構造 OLED の J - V 特性から得られる $J/[V \sin^{-1}(1/V)]$ - $1/V$ 特性を図 4.8 に示す。1/V = 0.8–1.6 (1/V) の領域において、電流は電圧に対し直線的に変化しており、式 (4.20) の電界放出理論に従っている。式 (4.20) を用いて、温度を変化させたときの障壁高さを吟味した。図 4.9 に異なる測定温度において、式 (4.20) を用いて求めた障壁高さ、および、拡散理論 [式 (4.16)] から求めた障

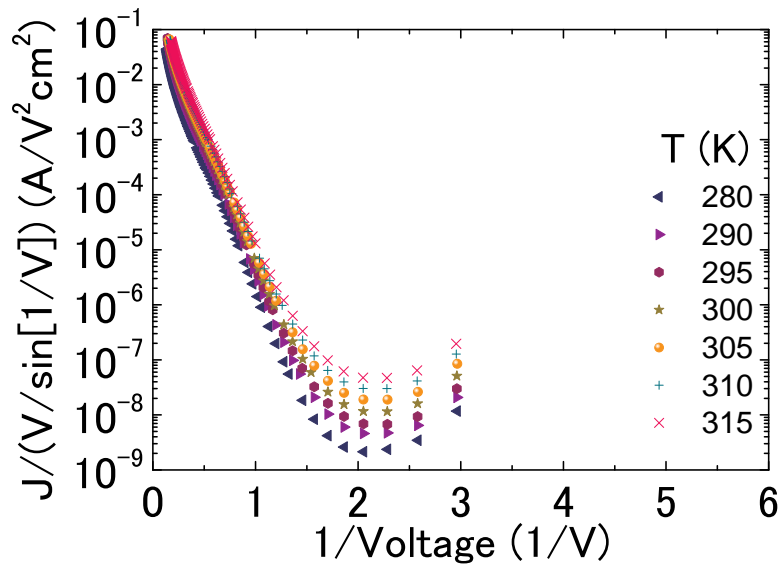


図 4.6 異なる測定温度における F8BT 逆構造 OLED の $J/[V \sin^{-1}(1/V)]-1/V$ 特性.

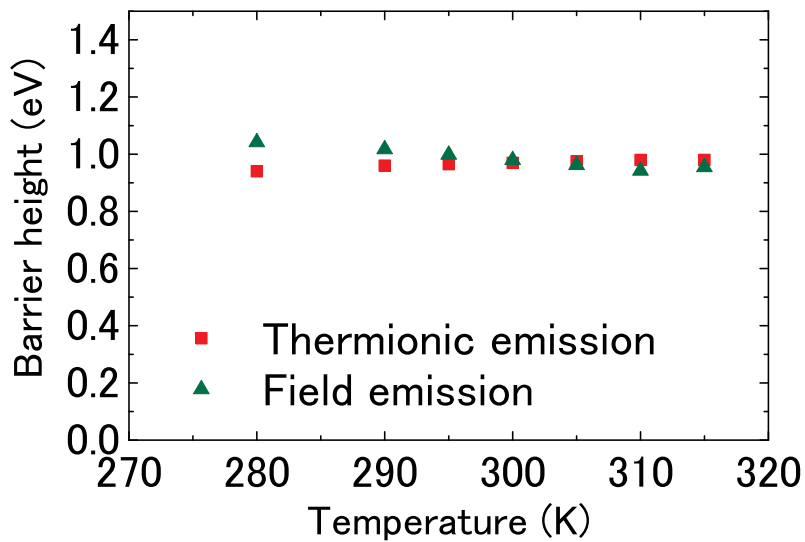


図 4.7 F8BT 逆構造 OLED において、熱電子放出理論 [式 (4.13)], および、電界放出理論 [式 (4.20)] から求めた障壁高さの温度依存性.

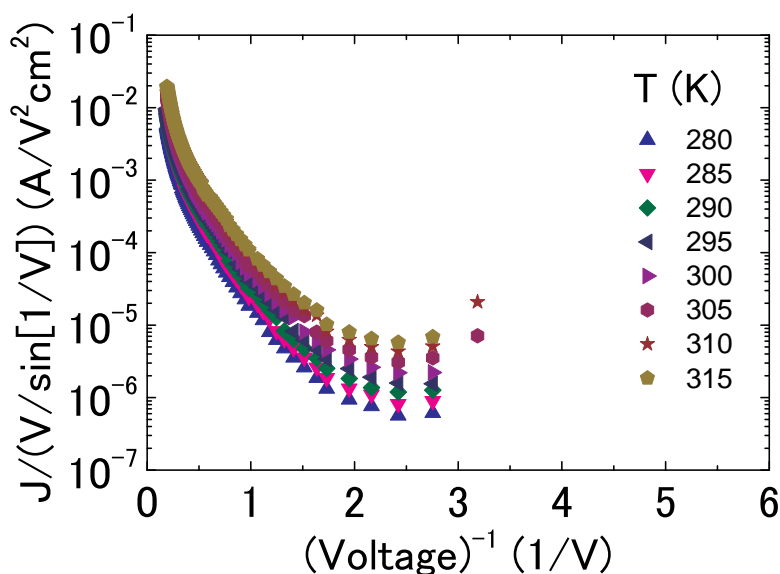


図 4.8 異なる測定温度における SY 逆構造 OLED の $J/[V \sin^{-1}(1/V)]-1/V$ 特性.

壁高さを示す. 障壁高さは, 電子がトンネルする膜厚を 1.7 nm とすると, 300 K において 0.46 eV となり, 拡散理論から求めた障壁高さと同程度の値が得られる. F8BT 逆構造 OLED の場合と同様, PEI の膜厚は数 nm であること, 得られた障壁高さは測定温度により依存していないことから, SY 逆構造 OLED の場合においても, 発光閾値電圧付近では電界放出理論による電子注入機構が妥当であると考えられる.

4.4.4 空間電荷制限電流による解析

発光閾値電圧以上の電圧域における $J-V$ 特性を SCLC により検討した. 図 4.1 で示した異なる測定温度における (a) F8BT, (b) SY 逆構造 OLED の $J-V$ 特性を両対数表示にしたものを図 4.10 に示す. 発光が観測されている印加電圧 3 V 以上の領域では, F8BT, SY いずれの発光層を用いた素子でも, 図 4.10 で電流は電圧に対し直線的に変化している. 図 4.10 において, 印加電圧 3 V 以上の領域から得られる傾き m を図 4.11 に示す. F8BT, SY を用いた素子において, 300 K における電流は, 電圧の 3.2, 3.1 乗にそれぞれ比例しており, 式 (4.6) 示すような電圧の 2 乗則に従わない. 式 (4.8) では, 複注入素

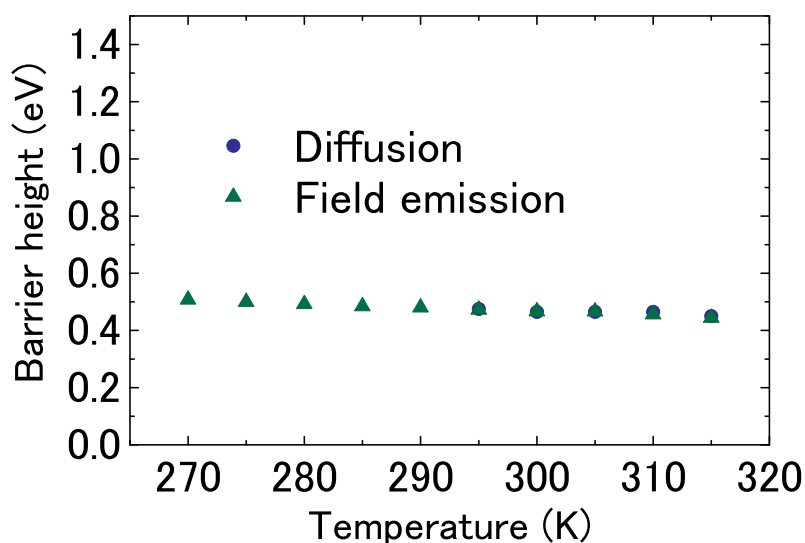


図 4.9 SY 逆構造 OLED において，拡散理論 [式 (4.16)]，および，電界放出理論 [式 (4.20)] から求めた障壁高さの温度依存性。

子の電流が電圧の 3 乗に比例するが，電荷の再結合を考慮していないため，発光が観測されている印加電圧 3 V 以上の領域を説明することができない．発光層に用いている F8BT，および，SY は有機アモルファス半導体であるため，禁制帯内に局在準位を有し，移動度が電界に依存する．そのため，電流が電圧の 2 乗則に従わないと考えられる．

複注入素子においては，局在準位や移動度の電界依存性を考慮した SCLC の表式は導出されていないが，複注入状態においても単電荷注入素子と同様，式 (4.5) に示すような電流が電圧のべき乗に比例すると考えられる．解析的な表式が得られないので，デバイスシミュレーションから複注入素子において，局在準位を考慮したときに得られる SCLC について調べた．デバイスシミュレーションには，デバイスシミュレーションソフトウェア (Atlas, シルバコ) を用い，下記に示す電流連続の式と Poisson の式，および，電流の式をニュートン法にて自己無撞着に解くことにより行った．電流は式 (4.25)–(4.27) に示すようにドリフト-拡散モデルで記述され，定常状態ではドリフト電流と拡散電流の和で表される．

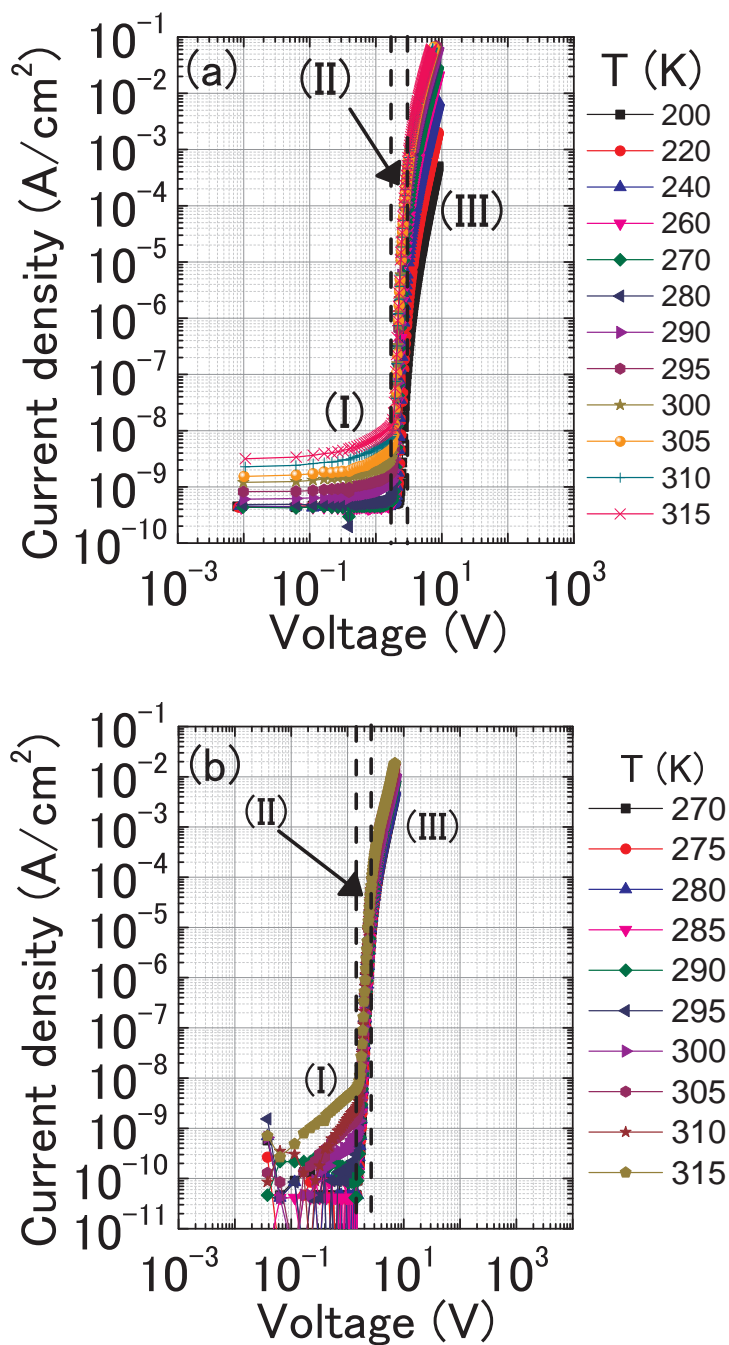


図 4.10 異なる測定温度における逆構造 OLED (a : F8BT, b : SY) の J - V 特性 (両対数表示). (I) 発光閾値電圧以下 (< 2 V), (II) 発光閾値電圧付近 ($2-3$ V), (III) 発光閾値電圧以上 (> 3 V) の 3 つの電圧領域に分けることができる.

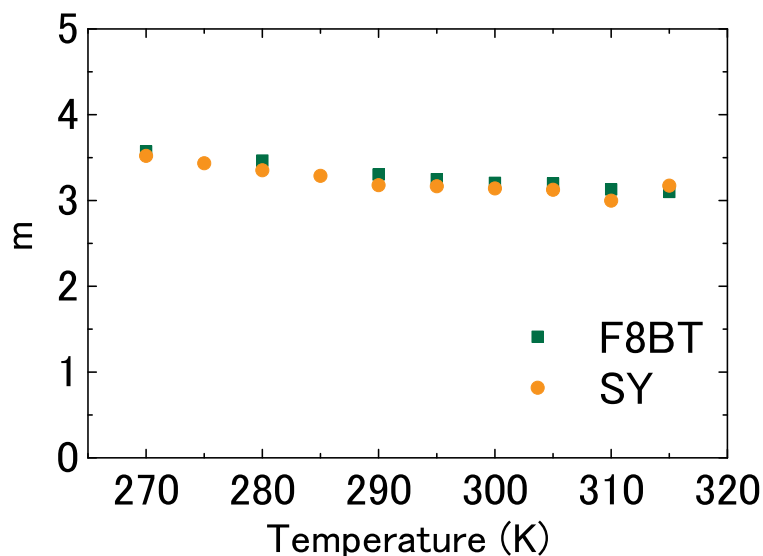


図 4.11 図 4.10 において、印加電圧 3 V 以上の領域から得られる傾きの温度依存性.

電流連続の式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} - \beta(np - n_T^2) \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} - \beta(np - n_T^2) \quad (4.23)$$

Poisson の式

$$\frac{\varepsilon}{q} \frac{\partial F}{\partial x} = p - n \quad (4.24)$$

電流の式

$$J_n = qn\mu_n F + qD_n \frac{\partial n}{\partial x} \quad (4.25)$$

$$J_p = qp\mu_p F - qD_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4.26)$$

$$J = J_n + J_p + \varepsilon \frac{\partial F}{\partial t} \quad (4.27)$$

ここで、 J_n : 電子電流密度, J_p : 正孔電流密度, J : 全電流密度, q : 電荷素量, n : 自由電子密度, p : 自由正孔密度, n_T : 熱平衡状態における電荷密度, $D_n (= k_B T \mu_n / q)$: 電子の拡散係数, $D_p (= k_B T \mu_p / q)$: 正孔の拡散係数, β : 再結合定数である.

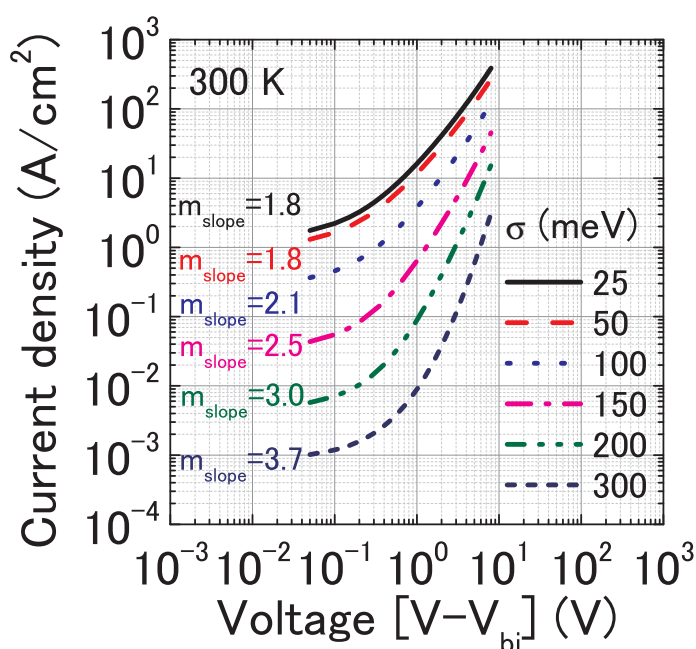


図 4.12 ガウス分布の局在準位密度のエネルギー分布幅 σ を変化させたときの J - V 特性 (デバイスシミュレーション結果).

デバイスシミュレーションでは、単層構造 OLED、発光層の禁制帯内にガウス型の局在準位分布、電極と半導体の接触はオーミック接触を仮定している。表 4.1 に示す物理量を用いて行ったデバイスシミュレーション結果として、ガウス分布の局在準位密度のエネルギー分布幅 σ を変化させたときの J - V 特性を図 4.12 に示す。ここで、二分子再結合定数は Langevin 再結合定数よりも 2 桁小さい ($= 10^{-2}\gamma_L$) と仮定し [24]、伝導帯下端以下、価電子帯上端以上の局在準位分布は同じエネルギー幅を有するガウス分布を仮定した。局在準位密度のエネルギー幅を大きくすると、 m が大きくなるため、発光閾値電圧以上における J - V 特性の傾きは、発光層の禁制帯内の局在準位分布の影響を受けていることがわかる。

測定温度を変化させたときのデバイスシミュレーション結果として J - V 特性を図 4.13 に示す。このとき、 $\sigma = 150$ meV と仮定している。図 4.14 に測定温度を変化させたときの J - V 特性の傾きを示すが、測定温度を下げるほど、 m が大きくなることがわかり、

表 4.1 デバイスシミュレーションに用いた物理量.

測定温度 T (K)	180–320
有機半導体層膜厚 d (nm)	100
素子面積 S (mm ²)	1
有機半導体層の比誘電率 ϵ_r	3.0
伝導帯の有効状態密度 N_C (cm ⁻³)	2.5×10^{19}
価電子帯の有効状態密度 N_V (cm ⁻³)	2.5×10^{19}
陰極の仕事関数 ϕ_{mC} (eV)	3.0
陽極の仕事関数 ϕ_{mA} (eV)	5.0
伝導帯下端のエネルギー準位 E_C (eV)	3.0
価電子帯上端のエネルギー準位 E_V (eV)	5.0
微視的電子移動度 μ_{n0} (cm ² /Vs)	1.0×10^{-3}
微視的正孔移動度 μ_{p0} (cm ² /Vs)	1.0×10^{-3}
二分子再結合定数 β (cm ³ /s)	$10^{-2}\gamma_L$
伝導帯下端の局在準位密度 N_{C0} (cm ⁻³ eV ⁻¹)	1.0×10^{21}
価電子帯上端の局在準位密度 N_{V0} (cm ⁻³ eV ⁻¹)	1.0×10^{21}
ガウス分布のエネルギー分布幅 σ (meV)	25–300
局在準位の捕獲断面積 S_t (cm ²)	10^{-15}

実験結果と同様の挙動が観測されている。これより、局在準位が存在するときの複注入状態の SCLC も単電荷注入状態の場合と同様、電流が電圧のべき乗に比例することがわかる。

したがって、逆構造 OLED の J - V 特性について、発光閾値電圧以下では熱電子放出-拡散理論による注入制限電流に支配されるが、発光閾値電圧以上、かつ、発光が観測される電圧域では、電界放出で効率的に注入された電子により、電流はバルクに制限

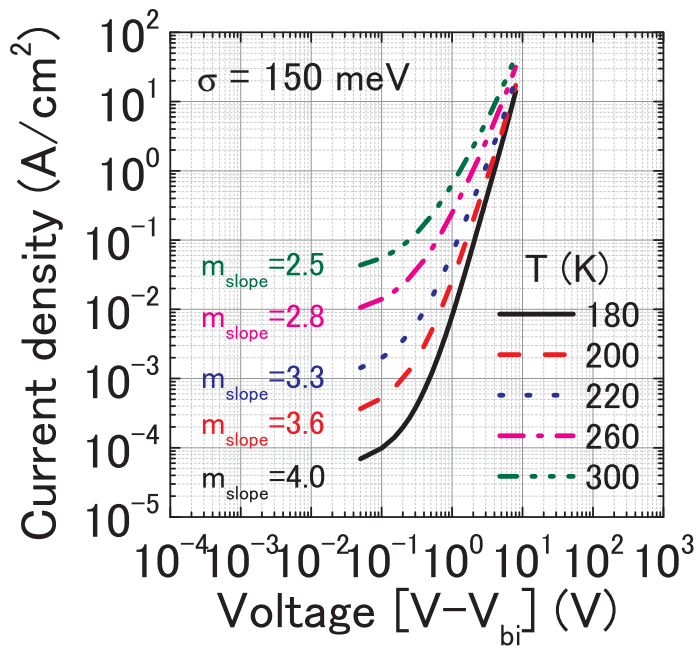


図 4.13 $\sigma = 150 \text{ meV}$ の場合において、測定温度を変化させたときの J - V 特性 (デバイスシミュレーション結果).

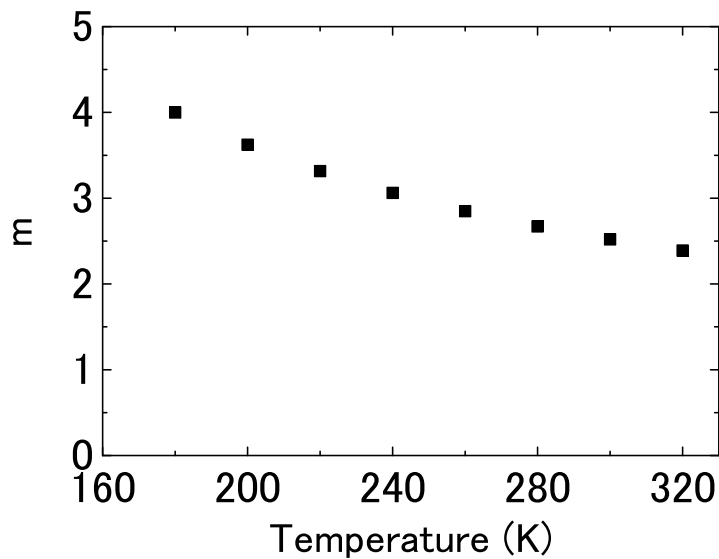


図 4.14 図 4.13 において、測定温度を変化させたときの J - V 特性の傾き m (デバイスシミュレーション結果).

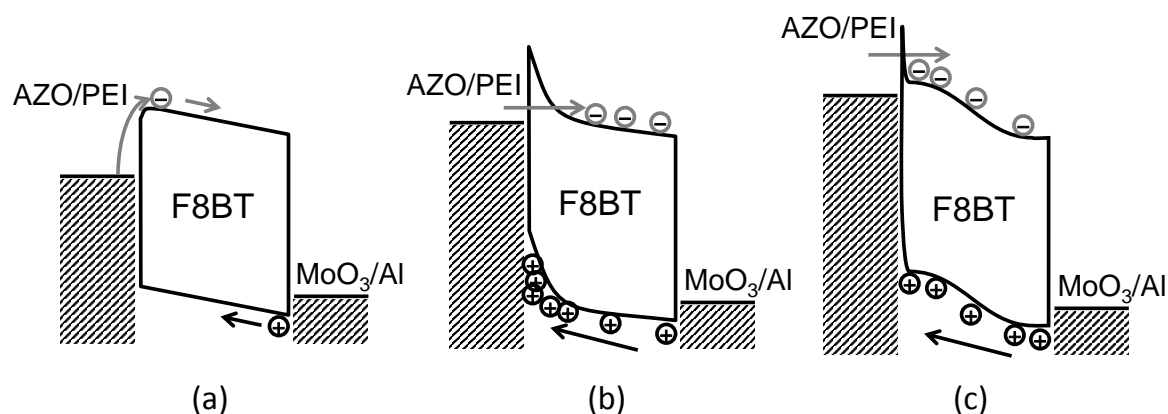


図 4.15 電圧を印加による F8BT 逆構造 OLED のバンド図の変化 (a: 発光閾値電圧以下 [< 2 V], b: 発光閾値電圧付近 [$2 - 3$ V], c: 発光閾値電圧以上 [> 3 V]).

されると考えることができる. 図 4.15 には, F8BT 逆構造 OLED の場合において, 印加電圧を増加させたときにバンド図が変化の様子を示す.

4.5 まとめ

AZO/PEI/F8BT (or SY)/MoO₃/Al なる逆構造 OLED の J - V 特性を解析することにより, 逆構造 OLED の電荷注入機構を調べた. 発光閾値電圧以下 (< 2 V) では熱電子放出理論に Schottky 効果を考慮した熱電子放出-拡散理論に従う. 高い電子移動度を示す F8BT (10^{-3} cm²/Vs 程度) を用いた逆構造 OLED では, 発光閾値電圧以下における電流は熱電子放出理論に従い, 低い電子移動度 (10^{-7} cm²/Vs 程度) を示す SY を発光層に用いた場合, 拡散理論に従うことがわかった. 熱電子放出-拡散理論を用いた解析により得られる Schottky 障壁高さは, PEI/発光層間の電子注入障壁に一致した. 得られた障壁高さを用いて, J - V 特性の温度依存性も説明できることがわかり, 逆構造 OLED の発光閾値以下の電流は, 電子電流が支配的であることが明らかとなった. 発光閾値電圧付近 ($2-3$ V) では, トンネル注入による電荷放出理論に従う. 電界放出理論の表式

から障壁高さを求めたところ、電界がかかる膜厚を 1–2 nm とすると熱電子放出-拡散理論により得られた Schottky 障壁高さと同程度の値が得られた。PEI の層膜厚は、1–5 nm であるため、求めたトンネル障壁高さは妥当な値を示していると考えられる。発光閾値電圧以上 ($> 3 \text{ V}$) ではトンネルによる効率的な電子注入により、電流は F8BT (または, SY) バルク層に制限されることがわかった。

参考文献

- [1] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, Oxford, 1981).
- [2] M. A. Lampert and R. B. Schilling, in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 6, eds. by R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, New York, 1970).
- [3] F. Neumann, Y. A. Genenko, R. Schmechel, and H. Von Seggern, *Synth. Met.* **150**, 291 (2005).
- [4] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, and H. Bässler, *J. Appl. Phys.* **84**, 848 (1998).
- [5] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and C. Scott, *Phys. Rev. B* **58**, R13411 (1998).
- [6] J. C. Scott, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 521 (2003).
- [7] O. W. Richardson, *Philos. Mag.* **28**, 633 (1914).
- [8] S. Dushman, *Phys. Rev.* **21**, 623 (1923).
- [9] H. A. Bethe, MIT Radiat. Lab. Rep. 43-12 (1942).
- [10] W. Schottky, *Naturwissenschaften* **26**, 843 (1938).
- [11] C. R. Crowell and S. M. Sze, *Solid-State Electron.* **9**, 1035 (1966).
- [12] J. C. Scott and G. G. Malliaras, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 115 (1999).

- [13] P. Langevin, *Ann. Chem. Phys.* **28**, 433 (1903).
- [14] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **119**, 173 (1928).
- [15] R. D. Young, *Phys. Rev.* **113**, 110 (1959).
- [16] M. Koehler and I. A. Hümmelgen, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3254 (1997).
- [17] M. Takada, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, "Full characterization of electronic transport properties in working polymer light-emitting diodes via impedance spectroscopy", e-print arXiv:1812.06818.
- [18] S. Höfle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, *Adv. Mater.* **26**, 2750 (2014).
- [19] C. W. Joo, S. O. Jeon, K. S. Yook, and J. Y. Lee, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 105115 (2009).
- [20] C. Y. B. Ng, K. H. Yeoh, T. J. Whitcher, N. A. Talik, K. L. Woon, T. Saisopa, H. Nakajima, R. Supruangnet, and P. Songsiriritthigul, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47**, 015106 (2014).
- [21] W. D. Gill, *J. Appl. Phys.* **43**, 5033 (1972).
- [22] Y. H. Kim, T. H. Han, H. Cho, S. Y. Min, C. L. Lee, and T. W. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3808 (2014).
- [23] M. Takada, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Org. Electron.* **50**, 290 (2017).
- [24] M. Takada, T. Mayumi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Appl. Phys. Lett.* submitted.

第5章

有機発光ダイオードにおける電子，正孔輸送特性評価

5.1 はじめに

有機発光ダイオード (OLED) に用いられる有機半導体層の電荷輸送特性評価は， OLED の高効率化，長寿命化を目指した素子設計や劣化解析を行う上で重要となる．実際に動作している OLED で輸送特性を評価できる手法は，空間電荷制限電流法 [1] や charge extraction by linearly increasing voltage (CELIV) 法 [2]，インピーダンス分光 (impedance spectroscopy : IS) 法 [3] などが挙げられる．

本章では，実際に動作している逆構造 OLED をおいて，電子，正孔輸送特性の直接評価が可能であることを実証する．電子，および，正孔輸送の情報を得る手段として IS 法に着目し，電子，正孔ドリフト移動度を同時に決定し，得られたドリフト移動度から局在準位分布評価を行う．これらの電荷輸送特性評価の応用例として，駆動劣化前後の解析についても述べる．

5.2 電荷移動度評価

OLED に用いられる有機アモルファス半導体 (以下，有機半導体) の電荷輸送は，光励起や電極からの電荷注入により電荷生成された後，印加電界により電荷は局在準位

による捕獲，放出を繰り返しながらドリフトし，再結合によりその寿命を終える．電荷輸送過程は，一般に，ドリフト移動度を測定することにより調べられている．OLEDに用いられる電荷輸送層や発光層は，膜厚が100 nm程度であるため，従来の半導体の測定法では，評価が困難である．また，有機半導体のように極めて低い移動度 (10^{-2} cm²/Vs以下)を有する半導体では，Hall効果による測定法を用いることは難しい．有機半導体のドリフト移動度の測定法として，定常空間電荷制限電流法 [4,5]，time-of-flight (TOF) 法 [6]，CELIV 法 [7]，IS 法 [8] がよく用いられている．

5.2.1 定常空間電荷制限電流法

有機半導体素子においては，電極と有機半導体層のエネルギー障壁が低く，注入制限の影響が小さい場合，すなわちオーミック接触である場合，素子の電流密度-電圧 (J - V) 特性は空間電荷制限電流 (space charge limited current : SCLC) が支配的となる．電子，あるいは，正孔のみの単電荷注入素子において，局在準位がない (もしくは，局在準位が全て満たされている)，移動度が電界に依存しない場合， J - V 特性は Mott-Gurney の式に

$$j_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{\tilde{V}^2}{d^3} \quad (5.1)$$

に従う [4]．ここで， ε は誘電率， μ は移動度， d は膜厚， $\tilde{V} \equiv V - V_{\text{bi}}$ ， V は電圧， V_{bi} は内蔵電位である．

しかし，実際の実験結果では，電圧の2乗則に従わない場合が多い．単電荷注入素子においては，移動度の電界依存性を考慮した場合 [式 (5.2)] や局在準位を考慮した場合 [式 (5.3), (5.5)] の SCLC の表式が導出されている [9]．Poole-Frenkel (PF) 型の電界依存性 $\mu(F) = \mu_0 \exp(\gamma \sqrt{F})$ を有する場合，

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \mu_0 \frac{\tilde{V}^2}{d^3} \exp\left(0.89\gamma \sqrt{\tilde{V}/d}\right) \quad (5.2)$$

と表せる．ここで， μ_0 は零電界における移動度， F は電界， γ は Poole-Frenkel 因子である．局在準位分布が離散的である場合，

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \theta \frac{\tilde{V}^2}{d^3} \quad (5.3)$$

ここで， $\theta = n/(n+n_t)$ であり， n は自由電荷密度， n_t は離散的な局在準位に捕獲されている電荷密度である．指数関数分布の局在準位 $g(E)$

$$g(E) = \frac{N_t}{k_B T_0} \exp\left(-\frac{E_C - E}{k_B T_0}\right) \quad (5.4)$$

を有する場合，

$$j = N_C \mu q \frac{\varepsilon l}{N_t q (l+1)} \frac{2l+1}{l+1} \frac{\tilde{V}^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (5.5)$$

となる．ここで， q は電荷素量， N_t はトラップ密度， k_B は Boltzmann 定数， T_0 は特性温度， N_C は伝導帯の有効状態密度， E_C は伝導帯下端のエネルギー， T は測定温度， $l = T_0/T$ である．

式 (5.2)，(5.5) の場合，電流は2乗よりも早く増加することがわかる．これらの表式で， J - V 特性を解析することにより，移動度，局在準位などの輸送特性を支配する物理量を評価することが可能である．ただし，SCLC であることを確認するために， J - V 特性の膜厚依存性を測定する必要がある．式 (5.1)，(5.3)，(5.5) の場合は，

$$\frac{j}{d} = f\left(\frac{\tilde{V}}{d^2}\right) \quad (5.6)$$

を満たす必要がある．ここで，式 (5.1)，(5.3) の場合は， $f(x) = x^2$ ，式 (5.5) の場合は， $f(x) = x^{l+1}$ となる．式 (5.2) の場合は，一定電界 (\tilde{V}/d) における電流が d^{-1} に比例する必要がある．式 (5.5) では， l の温度依存性も確認する必要がある．

一方，電子，および，正孔が注入される複注入素子における SCLC の表式は，バンド間の直接再結合や局在準位を介した間接再結合などの再結合過程を考慮する必要がある．拡散電流，熱励起により生成された電荷，局在準位を無視した場合，複注入素

子の定常状態における SCLC の表式は，

$$j_{\text{SCLC}} = \left(\frac{9\pi}{8}\right)^{1/2} \varepsilon \left(\frac{2q\mu_n\mu_p[\mu_n + \mu_p]}{\varepsilon\beta}\right)^{1/2} \frac{V^2}{d^3} \quad (5.7)$$

で表すことができる [5]．ここで， $\mu_{n(p)}$ は電子 (正孔) 移動度， β は再結合定数である．上式から明らかとなお，複注入素子では，単電荷注入素子とは異なり，移動度評価はできないことがわかる．

5.2.2 Time-of flight 法

パルス光照射後の光電流変化を追跡する過渡光電流分光の一つに TOF 法による過渡光電流測定があり，ドリフト移動度等の電荷輸送過程に関連する物理量を評価することが可能である．測定系を図 5.1 に示す．測定では電荷注入を阻止するブロッキング電極を設けた試料に電圧を印加しておき，誘電緩和時間内に片方の電極から試料で強く吸収される光を短時間照射し，シート状の電荷分布を照射電極直下に生成する．注入された電荷は電界により走行，対向電極に到達し，この間に外部回路に流れる電流を時間分解して計測する．電荷シートが一定速度で移動する場合，外部回路に流れる電流 $I(t)$ は，

$$I(t) = Q_0/t_t \quad (5.8)$$

で表され，対向電極に到達したとき零になる．電荷シートが対向電極に到達する時間を走行時間 t_t と呼び，

$$t_t = \frac{d}{\mu_d F} \quad (5.9)$$

で与えられる．ここで， Q_0 は注入電荷である． d が既知であれば，ドリフト移動度 μ_d が測定できる．図 5.1 より，印加電界の極性を変えれば電子，あるいは，正孔のドリフト移動度を独立に評価できる (図 5.1 の電界方向では電子のドリフト移動度が評価できる)．TOF 法により明らかになった有機半導体の電荷輸送の実験的特徴として，(1) ド

ドリフト移動度の電界依存性 [$\log(\mu_d) \propto F^{1/2}$], (2) 活性化型のドリフト移動度の温度依存性 [$\log(\mu_d) \propto \exp(-\Delta E/k_B T)$] がある (ΔE は活性化エネルギー). さらに, TOF 法では, ドリフト移動度のみならず, 電荷の光生成効率, 寿命, 飛程, 拡散係数, および, 試料内部の電界分布, 局在準位分布を評価できる [6, 10].

しかし, TOF 測定には通常 $1 \mu\text{m}$ 以上の膜厚が必要である. 前述したが, OLED の電荷輸送層や発光層に用いられる膜厚 ($\sim 100 \text{ nm}$) と大きく異なる. 有機半導体材料では, 膜厚の違いにより, 光, 電子物性が異なることが知られているため [11], 実際に動作している素子か, または, それに用いた有機半導体層の膜厚で移動度測定を行う必要がある.

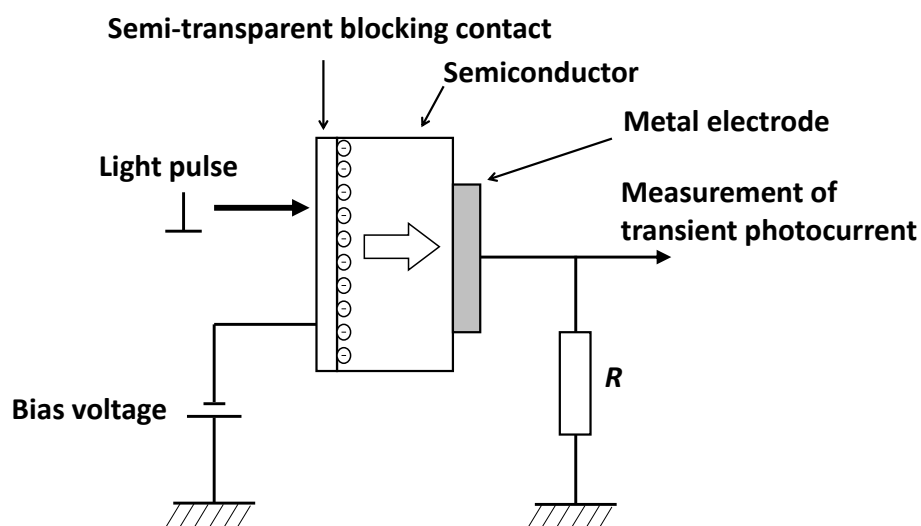


図 5.1 TOF 測定系.

5.2.3 Charge extraction by linearly increasing voltage 法

TOF 法では，ステップ電圧を印加するが，CELIV 法では，三角波の電圧を印加する．三角波の印加により，電圧印加に伴う充電電流は方形波となり，オーム性の電極から注入された電荷のドリフト信号では

$$t_{max} = d \sqrt{\frac{2}{\mu_d A}} \quad (5.10)$$

で電流ピークが得られ，この式より，移動度を決定できる [7]．ここで， t_{max} は電荷の走行に伴う電流ピークが観測されるときの時間， A は印加電圧 $V(t) = At$ として与えられる．Poisson の式，電流連続の式，電流の式を解くことで，三角波の印加により得られる充電電流は， $t \leq t_{max}$ の場合，

$$j(t) = \frac{A}{d} \left[\varepsilon + \sigma_c t \left(1 - \frac{\mu_d A t^2}{2d^2} \right) \right] \quad (5.11)$$

となる．ここで， σ_c は導電率である． $t > t_{max}$ の場合，

$$j(t) = \frac{A}{d} \varepsilon \quad (5.12)$$

となる．上記で述べた CELIV 法は電極から電荷注入を行うが，パルス光の照射により電荷を生成させた後，三角波のパルス電圧を印加することで，外部回路に電流を取り出す手法 (photo-CELIV 法) もある [12]．

5.2.4 インピーダンス分光法

IS 法では有機半導体素子に微小正弦波電圧信号 ($V = V_0 + V_1 \exp[j\omega t]$) を加え，その応答電流信号 ($I = I_0 + I_1 \exp[j(\omega t + \phi)]$) の電流振幅と位相差により，素子内の半導体バルク層や電極/半導体界面層のインピーダンス ($Z_1 = V/I = V_1/I_1 \exp[-j\phi]$) を求めることができる [13]．ここで， V_0 ， V_1 はそれぞれ電圧の直流成分，微小交流成分， I_0 ， I_1 は，電流の直流成分，微小交流成分， ω は角周波数， t は時間である．IS 測定は簡便な

測定，かつ従来法では困難であった 100 nm 程度の薄膜素子に適用可能であり，ドリフト移動度 [8]，局在準位分布 [14,15]，電荷寿命 [16] などの電荷輸送特性を特徴付ける物理量を評価することができる。

IS によるドリフト移動度決定法として，走行時間効果によるサセプタンス B の変化量に見られる屈曲点から走行時間を求める方法 (差分サセプタンス : $-\Delta B$ 法) [8]，コンダクタンス G に現れる走行時間効果からの移動度評価法 ($\omega\Delta G$ 法) [17] がこれまでに報告されている。本章では， $-\Delta B$ 法について述べる。IS 法によるドリフト移動度評価は，単電荷注入モデル (電子，あるいは，正孔のみが注入されることを前提としたモデル) に基づいている [18–20]。解析には，電流の式，電流連続の式，Poisson の式を用いており，拡散電流，捕獲準位の存在は無視している。これらの基本方程式において，空間電荷制限下での微小交流信号解析を行うと，素子のアドミタンス Y_1 は，

$$Y_1 = G_1 + jB_1 \quad (5.13)$$

$$G_1 = \frac{g\Omega^3}{6} \frac{\Omega - \sin\Omega}{(\Omega - \sin\Omega)^2 + \left(\frac{\Omega^2}{2} + \cos\Omega - 1\right)^2} \quad (5.14)$$

$$B_1 = \omega C = \frac{g\Omega^3}{6} \frac{\frac{\Omega^2}{2} + \cos\Omega - 1}{(\Omega - \sin\Omega)^2 + \left(\frac{\Omega^2}{2} + \cos\Omega - 1\right)^2} \quad (5.15)$$

となる [20]。単電荷注入の場合の等価回路は抵抗 R と静電容量 C の並列回路になる。ここで， g は微分コンダクタンスであり，

$$g = \frac{9\varepsilon\mu V_0}{4d^3} \quad (5.16)$$

で表される。 $\Omega (= \omega t_f)$ は走行角である。

式 (5.15) から得られるインピーダンススペクトルとして，静電容量の周波数 (C - f) 特性を図 5.2 (a) に示す。高周波数域においては，注入電荷は交流電界に追従できないため，幾何容量 C_{geo} が測定される。また，電荷の走行時間に対応する周波数域で，低周波数から高周波数にかけて静電容量が増加する現象が観測され，走行時間効果と呼ば

れる．図 5.2(a)において，縦軸を $-ΔB(= -ω[C(ω) - C_{geo}])$ 表示にした $-ΔB-f$ 特性を図 5.2 (b) に示す．図 5.2 (b)において， $-ΔB$ が最大となるときの周波数 f_{max} と走行時間 t_t の関係は，式 (5.17) で表される．

$$t_t = 0.72f_{max}^{-1} \quad (5.17)$$

また， t_t とドリフト移動度 μ_d の関係は，

$$\mu_d = \frac{4}{3} \frac{d^2}{t_t \tilde{V}_0} \quad (5.18)$$

走行時間効果が観測される場合，式 (5.17)，(5.18) を用いることによりドリフト移動度を求めることができる． $-ΔB$ 法は半導体に局在準位が存在しない場合の単電荷注入モデルに基づいて導かれた手法であるが [18–20]，局在準位が存在する場合にも適用でき，その場合に得られる移動度は微視的移動度ではなくドリフト移動度であることがわかっている．

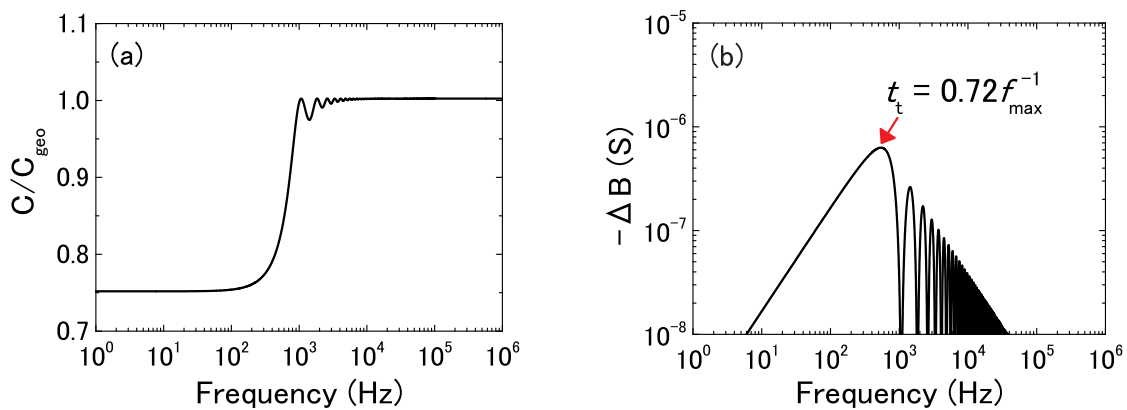


図 5.2 (a) : 式 (5.15) から得られる静電容量の周波数特性，(b) : (a) から得られる差分サセプタンス $-ΔB$ の周波数特性．

さらに，複注入状態の素子のインピーダンススペクトルからは，電子，正孔それぞれの走行時間効果が観測され，電子，正孔ドリフト移動度が同時に評価できることが示されている [3,21,22]．(1) 電子，正孔注入障壁が十分に小さいこと (空間電荷制限状態であること)，(2) 二分子再結合定数が $10^{-1}\gamma_L-10^{-3}\gamma_L$ であること，(3) 局在準位密度が

低いこと，これらの条件を満たす場合，電子，正孔それぞれの走行時間効果が観測され， $-\Delta B$ 法を用いて電子，正孔ドリフト移動度が同時に評価できることがデバイスシミュレーションにより明らかになっている [22]．ここで， γ_L は Langevin 再結合定数である．ただし，電子と正孔，どちらの電荷が高い移動度を示すかわからない場合は，ドリフト移動度の同定のため，電子オンリー素子 (electron-only device: EOD)，[または，正孔オンリー素子 (hole-only device: HOD)] の IS 測定を行い，電子 (または，正孔) 移動度を評価することが必要となる．

5.3 有機半導体の電荷輸送

有機半導体の電荷輸送は，式 (5.19) に示すガウス分布した局在準位間のインコヒーレントなホッピングによると考えられている．

$$g(E) = \frac{N_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E_C - E)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5.19)$$

ここで， σ は局在準位密度のエネルギー分布幅を与え，0.1–0.15 eV 程度の値である [23]． N_0 は局在準位密度の総数で， 10^{20} – 10^{21} cm⁻³ 程度の値を有する．電荷に占有された状態 i から空の状態 j (この2つの状態間の距離は r_{ij}) への遷移は，Miller-Abrahams 型のホッピングレート [24]

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp\left[-\frac{2r_{ij}}{\alpha} - \frac{E_j - E_i + |E_i - E_j|}{2k_B T}\right] \quad (5.20)$$

で記述できる．ここで， α は局在準位に存在する電荷の局在長で 10^{-8} cm と見積もられている [25]． E_i ， E_j は状態 i ，状態 j のエネルギーである． $E_i > E_j$ であれば状態 i ，状態 j のエネルギー差に相当するフォノンの放出， $E_i < E_j$ であれば，フォノンの吸収を伴う． ν_0 は離脱周波数で，フォノン周波数程度 (10^{12} Hz) である [26]．以下に，有機半導体の電荷輸送を議論する際に用いられるモデルを示す．

5.3.1 多重捕獲モデル

多重捕獲モデルでは，バンド端 (移動度端) が明瞭に定義でき，構造不規則性により生じたエネルギー的に分布した局在準位とバンド端の自由電荷とのマルチプルトラッピングを仮定して，電荷輸送過程を記述している [27,28]. 以下の議論は電子を前提とするが，正孔についても同様のことが言える.

多重捕獲モデルでは，指数関数分布する局在準位

$$g(E) = \frac{N_0}{k_B T_0} \exp\left(-\frac{E_C - E}{k_B T_0}\right) \quad (5.21)$$

を仮定する. ドリフト移動度は，

$$\mu_d = \mu_0 \frac{n_f}{n_f + n_t} \quad (5.22)$$

で定義される. n_f は自由電荷， n_t は局在準位に捕獲された電荷密度である. TOF 法では試料を光パルスで励起するが，励起後，光生成された自由電荷は局在準位に捕獲される. この場合，光励起後 t 秒経過すると

$$E_d - E_C = -k_B T \ln(vt) \quad (5.23)$$

の局在準位に大半の電荷が捕獲される (図 5.3 参照). ここで， E_d は demarcation energy であり， E_d よりバンド端側では自由電荷の捕獲と局在準位に捕獲された電荷のバンド端への熱放出が頻繁に生じており， E_d より深い局在準位では自由電荷の捕獲が生じている. 移動度端において，局在準位密度が連続である ($N_C/k_B T = N_0/k_B T_0$) 場合，ドリフト移動度は，

$$\mu_d = \mu_0 \alpha (1 - \alpha) (vt)^{-(1-\alpha)} \quad (5.24)$$

となる. ここで， $\alpha (= T/T_0)$ は，分散パラメータと呼ばれ， $t < t_t$ の場合，過渡光電流 I はドリフト移動度に比例する ($I \propto t^{-(1-\alpha)}$). 走行時間の電界依存性は， $\int_0^{t_t} F\mu(t)dt \cong d/2$ より

$$t_t = v^{-1} \left(\frac{v}{2[1-\alpha]} \right)^{1/\alpha} \left(\frac{d}{\mu_0 F} \right)^{1/\alpha} \quad (5.25)$$

となる．式 (5.23), (5.25) より，

$$t_t = \nu^{-1} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5.26)$$

ΔE は，

$$\Delta E = k_B T_0 \ln\left(\frac{\nu}{2[1-\alpha]} \cdot \frac{d}{\mu_0 F}\right) \quad (5.27)$$

となる．式 (5.9), (5.26) より，ドリフト移動度の温度依存性は，

$$\mu_d = \frac{\nu d}{F} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5.28)$$

となり，熱活性化型の温度依存性であることがわかる．

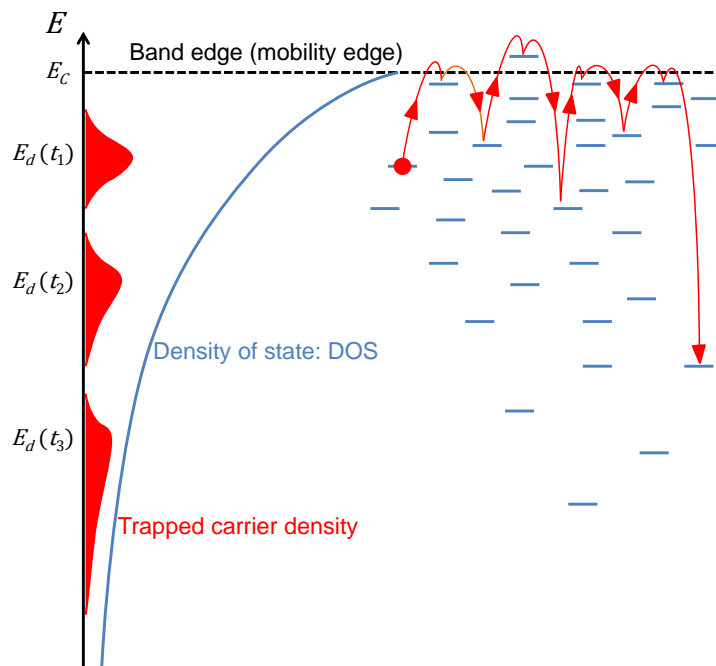


図 5.3 光励起後の電荷の捕獲・放出過程．光励起後，光生成された自由電荷は指数関数分布する局在準位に捕獲され，時間の経過 ($t_1 < t_2 < t_3$) とともに深い局在準位に捕獲されていく．

走行時間を過ぎる ($t > t_t$) と過渡電流は局在準位に捕獲された電荷の熱放出に制限されるようになり， $I \propto t^{-(1+\alpha)}$ となる [29]．バンド端が存在する場合は，小信号条件下で

あれば，電流連続の式，移動度端と局在準位との間の電荷のやり取りを表す速度方程式，Poisson の式を解くことにより過渡光電流が得られる．

ホッピングによって電荷が伝導している場合でも，選択的に電荷伝導が起こるエネルギー準位 (輸送エネルギー) が存在し，このエネルギーがバンド端と同じ働きをする (輸送エネルギーについては，5.3.4 項で後述する)．このため，ホッピング伝導が起きている有機半導体でも多重捕獲モデルが適用される場合が多い．前述した移動度測定法の解釈 (J - V 特性，過渡光電流，複素インピーダンス) の定式化には，多重捕獲モデルが用いられている．

5.3.2 Gaussian disorder model

ホッピングでは，移動度端が存在しない．このため，解析的な取り扱いが極めて難しいため，Monte Carlo simulation に基づく計算シミュレーションが行われている．単純立方格子上の各格子点に，正規分布に従うエネルギー的乱れ (diagonal disorder) と格子点間の幾何学的乱れ (off-diagonal disorder) が存在し，これらが独立に電荷移動に影響を及ぼすと仮定する．式 (5.20) の Miller-Abrahams 型のホッピングレートを仮定した Monte Carlo simulation による数値データから，式 (5.29) に示す gaussian disorder model (GDM) と呼ばれている経験式が得られている [23]．

$$\mu(\hat{\sigma}, \Sigma, F) = \begin{cases} \hat{\mu}_0 \exp\left[-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right] \exp\left[C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)F^{1/2}\right] & (\Sigma \geq 1.5) \\ \hat{\mu} \exp\left[-\left(\frac{2}{3}\hat{\sigma}\right)^2\right] \exp\left[C(\hat{\sigma}^2 - 2.55)F^{1/2}\right] & (\Sigma < 1.5) \end{cases} \quad (5.29)$$

ここで， $\hat{\sigma} = \sigma/k_B T$ ， Σ は幾何学的 disorder の程度を表すパラメータ， C は定数で，典型的な値は $2.9 \times 10^{-4} (\text{cm/V})^{1/2}$ ， $\hat{\mu}_0$ はエネルギー的 disorder が消失したときのドリフト移動度の値である．

電荷輸送性分子の永久双極子がランダムに分布するために静電ポテンシャルに揺らぎが生じるため，diagonal disorder σ は主に双極子に由来することが示されている．実

際に，双極子モーメントの異なる電荷輸送分子の σ は双極子モーメントに比例して大きくなることが示されている [30]. Off-diagonal disorder Σ の起源は，ホッピングサイト間距離の揺らぎ，transfer integral の揺らぎ [31]，伝導電荷のパーコレーション [32] などと考えられている.

5.3.3 Correlated disorder model

電荷輸送性分子の双極子モーメント (分子分散ポリマーの場合は，バインダーポリマーの双極子モーメントの影響もある) と電荷の間の相互作用は長距離相互作用であるため，隣接した分子上の電荷のエネルギーは，近傍の分子のそれと大きく変わらないと考えられる. したがって，分子上の電荷のエネルギーは空間的な位置によってランダムに変化する (GDM) のではなく，滑らかに変化する (局在準位のエネルギーとその空間的な位置との間に相関がある) と考えられる. この様な相関を考慮に入れたモデルとして correlated disorder model (CDM) が知られており，この効果を取り入れてシミュレーションを行うと GDM と比べると，より広い電界の範囲で $\log(\mu) \propto F^{1/2}$ が見られることが示されている [33]. この場合の経験式は

$$\mu(\hat{\sigma}, F) = \hat{\mu}_0 \exp\left(-\frac{9\hat{\sigma}^2}{25}\right) \exp\left[C'_0 (\hat{\sigma}^{1.5} - \Sigma^2) \sqrt{\frac{qaF}{\sigma}}\right] \quad (5.30)$$

となり，GDM とは異なった表式が与えられる [34]. ここで， $C'_0 = 0.78$ ， a は格子間距離である.

5.3.4 輸送エネルギー

輸送エネルギーは有機半導体の電荷輸送を理解するためには，極めて重要な概念である. 指数関数分布 [35,36]，ガウス分布 [37] する局在準位においてその存在が示されている. ホッピング伝導系において，多重捕獲モデルにおけるバンド端 (移動度端) と同じ働きをする局在準位のエネルギーを輸送エネルギーと呼ぶ. ここでは，指数関数

分布する局在準位 [式 (5.21)] で輸送エネルギーを導出する．あるエネルギー E_i からそれよりも深いエネルギーにホッピングする速度は [38]，

$$\nu_{\downarrow} = \nu_0 \exp\left[-\frac{2r(E_i)}{\alpha}\right] \quad (5.31)$$

ここで，

$$r(E) = \left[\frac{4\pi}{3} \int_{-\infty}^E g(E') [1 - f(E', E_F)] dE'\right]^{-1/3} \quad (5.32)$$

$f(E', E_F)$ は Fermi 準位 E_F の Fermi-Dirac 分布関数である．一方，あるエネルギー E_i から E_i よりも高いエネルギー E_x ($E_x > E_i$) にホッピングする速度は，

$$\nu_{\uparrow} = \nu_0 \exp\left[-\frac{2r(E_x)}{\alpha} - \frac{E_x - E_i}{k_B T}\right] \quad (5.33)$$

となる．ここでは，簡単のため α は局在準位のエネルギーによらず一定としている．ホッピング速度が最大になる局在準位のエネルギーは

$$\frac{\partial \nu_{\uparrow}(E_i, E_x)}{\partial E_x} = 0 \quad (5.34)$$

で与えられる．これより求められる E_x は E_i に依存せず，輸送エネルギー E_t であると考えられる．実際， $f(E', E_F) \ll 1$ の場合，指数関数分布する局在準位の輸送エネルギーは，

$$E_t = E_0 \ln\left[\frac{2}{9\pi\alpha^3 N}\right] - 3E_0 \ln\left[\frac{E_0}{k_B T}\right] \quad (5.35)$$

となり， E_i に依存しない [35]．ここで， $E_0 = k_B T_0$ である．上式より，温度が低下すると，輸送エネルギーは深くなることがわかる．ガウス分布 [37] する局在準位においても同様に輸送エネルギーを導出することができる．この場合の輸送エネルギーは，ガウス分布 [式 (5.19)] の $E = 0$ より深いエネルギー側に存在する (図 5.4 参照)．

5.3.2, 5.3.3 項で述べた GDM, CDM は Monte Carlo simulation から得られた経験式であるため，特に物理のコミュニティでは受け入れられていない．しかし，輸送エネル

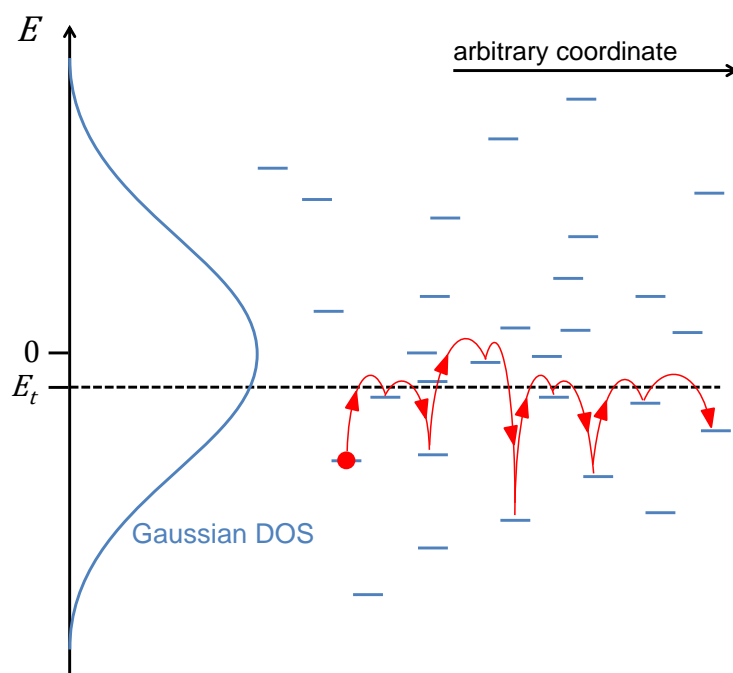


図 5.4 ガウス分布した局在準位における輸送エネルギーと電荷輸送.

ギーの概念を用いると解析的に

$$\mu(T) = \hat{\mu}_0 \exp \left[- \left(C \frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 \right] \quad (5.36)$$

なる移動度の温度依存性が得られている [39]. これは, GDM, CDM で現れる温度依存性に他ならない.

5.4 局在準位分布評価

局在準位分布測定法は, 理論的取り扱いが容易な多重捕獲モデル (5.3.1 項) に基づいている. アモルファス半導体における局在準位分布評価法として, これまでに SCLC 法 [40], 過渡光電流 (transient photocurrent : TPC) 法 [29,41,42], TOF 法 [43], 熱刺激電流測定法 (thermally stimulated current : TSC) 法 [44], IS 法 [45] などが報告されているが, 測定法により評価できる局在準位のエネルギー領域が異なる. SCLC 法では, 得

られた局在準位分布のエネルギー範囲が熱平衡 Fermi 準位近傍の 0.1 eV 程度に限られ、TSC 法では昇温速度一定の下、複数回の温度走引が必要である (測定時間が長く、熱ストレスのため測定試料が破損する場合がある)。

ここでは、連続的に分布した局在準位の評価が可能な TPC 法、TOF 法、IS 法さらに、移動度の温度依存性から得られる活性化エネルギーの電界依存性から見積もる方法について述べる。

5.4.1 過渡光電流法

過渡光電流からアモルファス半導体の局在準位分布を評価する方法は、Orenstein と Kastner の提案した方法 [41] と Simmons と Tam の提案した方法 [29] がある。しかし、これらの手法はそれぞれ、過渡光電流 (TPC) が電荷の再結合時間に影響するため、電荷の再結合時間前、再結合時間後の時間領域にしか適用できない。内藤らは、電荷の再結合時間に依存せず全時間領域に適用可能な、ラプラス変換を用いた方法 (LT 法) を提案した [42]。LT 法により得られる局在準位密度 $g(E'_d)$ は、

$$g(E'_d) = \frac{1}{c_n k_B T} \left[\frac{d}{d \ln s} \left(\frac{I(0)}{\hat{I}(s)} \right) - s \right] \quad (5.37)$$

となる。ここで、 c_n は電子の捕獲係数、 $\hat{I}(s)$ は光電流 $I(t)$ のラプラス変換である。ただし、

$$E'_d - E_C = -k_B T \ln(v/s) \quad (5.38)$$

$$I(0) = q n_0 \mu_0 F \quad (5.39)$$

であり、 n_0 は光注入電荷密度である。

同様に、式 (5.40) を用いて TOF 測定から得られる過渡光電流波形から局在準位分布を決定することができる [43]。

$$g(E'_d) = \frac{1}{c_n k_B T} \left[\frac{1}{B(s)} \frac{d}{d \ln s} \left(\frac{I(0)}{\hat{I}(s)} \right) - s \right] \quad (5.40)$$

ここで，

$$B(s) = \frac{1 - [1 + a(s)t_0] \exp[-a(s)t_0]}{\{1 - \exp[-a(s)t_0]\}^2} \quad (5.41)$$

$$I(0) = \frac{qn'_0\mu_0F}{d} \quad (5.42)$$

$$a(s) = s \left[1 + \int_0^{E_i} \frac{c_n g(E)}{s + \nu \exp(-E/k_B T)} dE \right] \quad (5.43)$$

であり， n'_0 は電極近傍での光注入した電荷密度， E_i は禁制帯中央のエネルギー， t_0 は微視的移動度による走行時間である．

5.4.2 インピーダンス分光法

ISによる局在準位分布は，半導体に局在準位が存在する場合の単電荷注入モデルに基づいて導かれる [46–48]．局在準位を考慮した単電荷注入モデルにおける複素インピーダンスの解析解 Z_1 は式 (5.44) で与えられる．

$$Z_1 = 6\psi R_i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+3} \frac{\Gamma(\psi+1)}{\Gamma(\psi+k+2)} \left(\frac{\psi}{\delta}\right)^k (-j\Omega)^k \quad (5.44)$$

ここで， Γ はオイラーのガンマ関数， $R_i [= 4d^3 / (9\varepsilon\mu_0\delta V_0 S)]$ は微分抵抗， j は虚数単位である．式 (5.44) は電流の式，電流連続の式，Poisson の式，局在準位への捕獲・放出を表す速度方程式を微小交流信号解析することにより得られる [46–48]．ここでは電子による単電荷注入を考えるが，以下の記述は正孔に対しても同様に成り立つ． δ ，および， ψ はそれぞれ以下の式で表される．

$$\delta = \left[1 + \int_{E_V}^{E_C} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right]^{-1} \quad (5.45)$$

$$\psi(\omega) = \left[1 + \int_{E_V}^{E_C} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E) + j\omega} dE \right] \delta \quad (5.46)$$

ここで， E_C ， E_V はそれぞれ伝導帯下端のエネルギー，価電子帯上端のエネルギーである．また， $\gamma_t(E)$ ， $\gamma_c(E)$ はそれぞれエネルギー E の局在準位における放出率，捕獲率であり，以下で表される．

$$\gamma_t(E) = c_n N_C \exp\left(-\frac{E_C - E}{k_B T}\right) \quad (5.47)$$

$$\gamma_c(E) = c_n g(E) \quad (5.48)$$

エネルギー E の局在準位への電荷の捕獲時間 $\tau_c(E)$ は

$$\tau_c(E) = \frac{1}{\gamma_c(E)} = \frac{1}{c_n g(E)} \quad (5.49)$$

と表される．連続分布した局在準位が存在すると，図 5.5 に示すように低周波になるほど静電容量は大きくなり，コンダクタンスは小さくなる．これは，局在準位に関する情報が低周波域の特性に反映されており，これらの特性を解析することにより局在準位分布が算出できることを意味している．

低周波域 ($\Omega \ll 1$) では，式 (5.44) の第一項が支配的になる [45]．これより，局在準位分布は，

$$g(E_d) = \frac{2R_i \omega}{c_n \delta k_B T} \frac{\partial}{\partial \omega} \left[\frac{\omega^2 C(\omega)}{(2R_i \omega C(\omega))^2 + (2R_i \omega G(\omega) - 1)^2} \right] \quad (5.50)$$

で与えられる．ここで， E_d は，

$$E_d - E_C = -k_B T \ln(v/\omega) \quad (5.51)$$

である．しかし，これらの手法は，単電荷注入素子である EOD や HOD が対象であり，電荷の捕獲，放出以外にも，電荷の二分子再結合が影響する複注入素子 (OLED) には適用できない．

5.4.3 移動度の活性化エネルギーから見積もる方法

TOF や IS 測定で得られるドリフト移動度は，式 (5.28) のような活性化型の温度依存性を示す．Marshall らは，各電界におけるドリフト移動度の活性化エネルギーから局

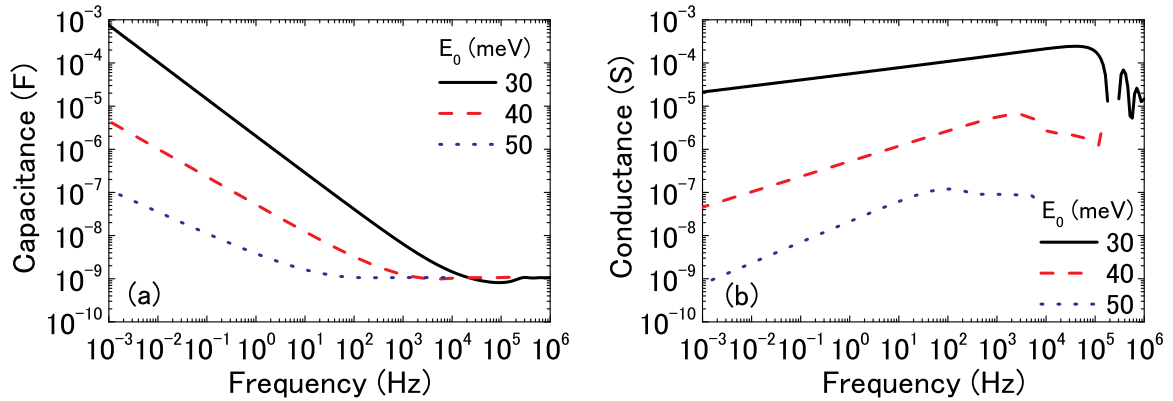


図 5.5 式 (5.21) の特性温度 ($E_0 = k_B T_0$) を変化させたときの式 (5.44) から得られる (a) 静電容量の周波数特性，および，(b) コンダクタンスの周波数特性 (指数関数型局在準位が存在する場合).

在準位分布を求めることができることを示している [49]. 前述した IS 測定による局在準位分布評価法は，OLED などの複注入素子には適用できないが，OLED の電子，正孔ドリフト移動度の温度依存性を IS 測定により評価できれば，本手法を用いた局在準位分布の評価が可能である. この手法は，5.3.1 項で述べた多重捕獲モデルに基づいており，(1) 局在準位が連続的に分布していること (指数関数分布やガウス分布)，(2) 伝導帯下端からの局在準位 E_{th} における電子の捕獲時間は，微視的移動度による走行時間 t_0 と等しいことを前提とし，分散型伝導を示す半導体材料に適用できる. このとき，電子の捕獲時間 τ_C は，

$$t_0 \approx \tau_C = \left[c_n \int_{-\infty}^{E_{th}} g(E) dE \right]^{-1} \tag{5.52}$$

となる. ここで， E_{th} は活性化エネルギー E_a に対応し，

$$E_{th} = -k_B T \ln(\nu t) \tag{5.53}$$

で表される. 式 (5.52) に， $t_0 = d/\mu_0 F$ を代入すると，

$$\int_{-\infty}^{E_{th}} g(E) dE = \frac{\mu_0}{c_n d} F \tag{5.54}$$

となるため， N_t は，

$$g(E_{th}) = \frac{\mu_0}{c_n d} \frac{1}{dE_{th}/dF} \quad (5.55)$$

となる．式(5.55)は伝導帯下端からの局在準位分布の表式であるが，正孔に対しても適用できる．また，本手法は時間領域測定 (TOF 法) の場合における導出であるが，周波数領域測定においても適用可能である [50,51]．周波数領域測定である IS 法でも，本手法が適用可能であることを付録 B で示す．

5.5 実験

5.5.1 素子作製

本章では，poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) を発光層に用いた逆構造 OLED を用いた．

- AZO 電極基板のパターニング

- (i) ガラス基板上に製膜された AZO 基板 (0071, ジオマテック) を 36 mm × 36 mm に切り出し，アセトン，および，イソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し，130 °C のホットプレート上で，10 分間乾燥させた．
- (ii) ポジ型のフォトリソグ (S1818G, シップレイ) をスピコート法 (500 rpm 5 秒 → 4000 rpm 20 秒) により製膜した．製膜後，基板を 90 °C で 5 分間大気下で熱処理を施した．
- (iii) 基板上にフォトマスクを置き，マスクアライナー (M-2Li, ミカサ) で 5 秒間紫外光を照射した．
- (iv) 露光した基板は現像液 (MF-319, ローム・アンド・ハース電子材料) に浸し，余分な部分のレジストを除去し，超純水でリンスした．

(v) 現像した基板を，希塩酸 (PH 5–6) でウェットエッチングした。

- AZO 電極 (陰極) 基板の洗浄

(i) パターニングした AZO 電極基板を 18 mm × 18 mm に切り出し，アセトン，および，イソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し，130 °C のホットプレート上で，10 分間乾燥させた。

(ii) UV/O₃ 処理を 1 時間行うことにより基板の残留有機物を除去した。

- poly(ethyleneimine) (PEI) の製膜

(i) 無水エタノールを溶媒として 0.1 wt% の PEI 溶液を調製した。溶液調製は窒素で充填したグローブボックスの中で行った。

(ii) 攪拌機を用い，PEI を無水エタノールに溶かした。

(iii) PEI 溶液からスピコート法により大気中で PEI 薄膜を製膜した (2000 rpm 30 秒)。

(iv) 大気下，150 °C で 5 分間熱処理した。

- 発光層 (F8BT) の製膜

(i) 無水クロロベンゼンを溶媒として 1.2 wt% の F8BT 溶液を調製した。溶液調製は窒素で充填したグローブボックスの中で行った。

(ii) 攪拌機を用い，60 °C に加熱しながら F8BT を無水クロロベンゼンに溶かした。

(iii) F8BT 溶液からスピコート法により F8BT 薄膜を製膜した (500 rpm 5 秒 → 800 rpm 60 秒)。スピコートは，窒素で充填したグローブボックスの中で行った。膜厚は 200–300 nm 程度となるように製膜した。

(iv) F8BT 製膜後，80 °C で 20 分間真空乾燥させた。

- 陽極 (MoO₃/Al) の製膜

(2–3) × 10⁻³ Pa の真空中で陽極として MoO₃，および，Al を真空蒸着により製膜した。

(i) MoO₃ (シグマアルドリッチ) の蒸着には，加熱源にタングステンボートを用いた。電流源 (SEAMA PSE-150M, アルバック機工) を用い，0.1–0.3 Å/sec の蒸着レートで 10 nm 程度製膜した。蒸着レートは，水晶発振式成膜コントローラ (CRTM-9000G, アルバック) を用いて制御した。

(ii) Al の蒸着には，加熱源に折り曲げたタングステン線を用いた。電流源 (SEREM SPE-150C, アルバック機工) を用い，0.1–2.0 Å/sec の蒸着レートで 50 nm 程度製膜した。

- 封止

(i) 封止材として，紫外線硬化型エポキシ樹脂 (UV RESIN XNR 5516Z-B1, ナガセケムテックス) を素子基板上に塗布し，封止ガラス基板 (13 mm × 13 mm) を素子基板に張り合わせた。

(ii) 紫外光 (LUV-6, 波長 375 nm, アズワン) を 15–20 分照射することにより，封止材を硬化させた。

5.5.2 測定

J-V 測定には，電源として，ソースメータ (Model 2611, ケースレー) を用い，室温，大気下で行った。輝度-電圧 (*L-V*) 測定には，輝度計 (CS-200, コニカミノルタ) を用いて素子正面からの発光輝度を測定した。IS 測定は，電気化学測定システム (ModuLab XM MTS, ソーラートロン) を用い，低温プローバー (TTP4, レイクショア) で 100–300 K の温度範囲，100 mV の交流振幅，10⁰–10⁶ Hz の周波数範囲で測定した。交流振幅は，

本来室温の場合，約 25 meV 以下にする必要があるが，交流振幅を大きくしてもインピーダンススペクトルに変化がないことを確認する必要がある。

5.6 結果と考察

5.6.1 電子，正孔ドリフト移動度評価

180 K で測定した OLED のインピーダンススペクトルから算出した，異なる印加電圧における C - f 特性を図 5.6(a) に示す．直流印加電圧 3.0 V における C - f 特性において，5–10 Hz，および，100–1000 Hz の周波数において，走行時間効果が観測されていることがわかる．走行時間効果が観測される周波数領域は，印加電圧の増加により，高周波数側へシフトしている．直流印加電圧 5.0 V における，各測定温度での OLED の C - f 特性を図 5.6(b) に示す．印加電圧を増加させた場合 [図 5.6(a)] と同様に，温度上昇に伴う走行時間効果の高周波数域へのシフトが観察されている．

図 5.7 には，図 5.6 から得られる $-\Delta B$ - f 特性を示す． $-\Delta B$ - f 特性において観測される 2 つのピークは，電子と正孔の走行時間に起因する．F8BT は電子移動度が正孔移動度に比べ高いことがわかっている [52–54] ため，高周波数側で観測される走行時間効果は，電子の走行に由来し，低周波数域で観測される走行時間効果は，正孔の走行に由来すると考えられる．図 5.8 には，図 5.7 で観測される $-\Delta B$ のピークから求めた電子，正孔それぞれの走行時間の電界依存性を示す．得られた電子，正孔それぞれの走行時間は，電界強度の増加に伴い短くなり [式 (5.9)]，電荷の走行を反映していることが確認できる．

電子，正孔のそれぞれの走行時間の電界依存性から，式 (5.25) を用いて，分散パラメータを求めることができる．図 5.9 には電子，正孔の分散パラメータの温度依存性を示す．得られた分散パラメータは，1 より小さく (0.07–0.36)，分散型伝導を示していることがわかる．

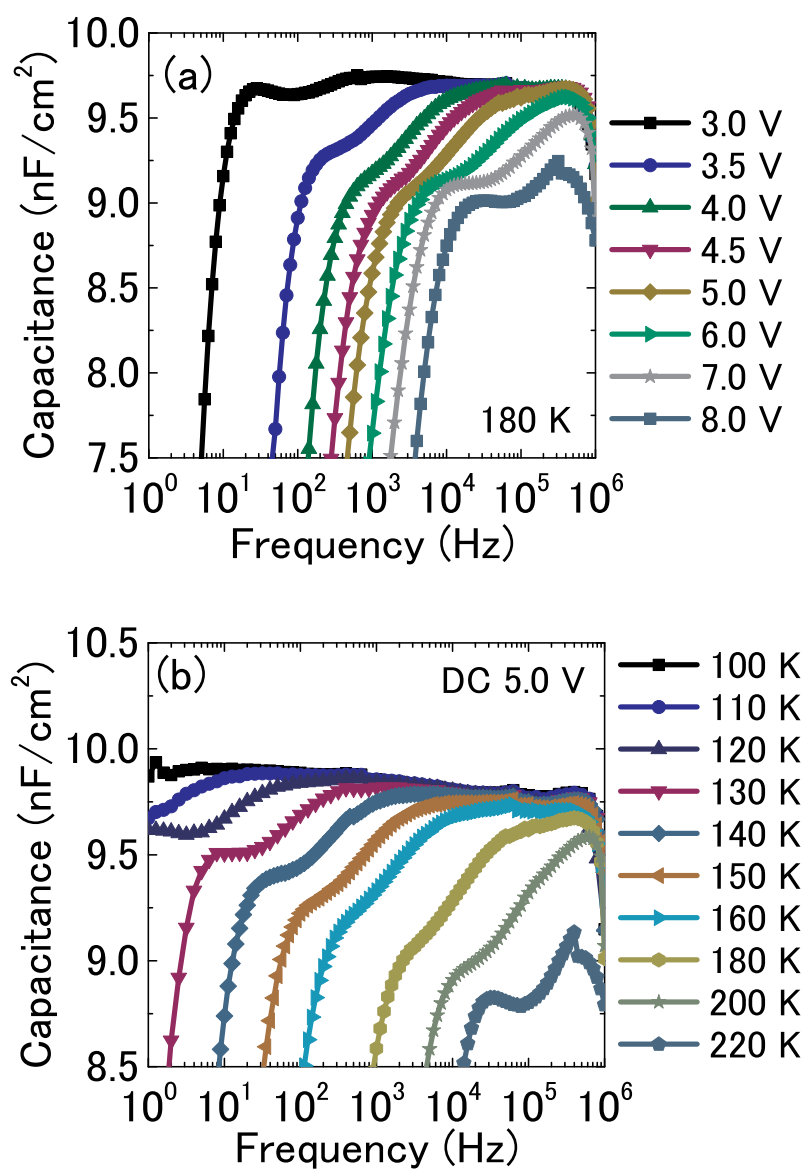


図 5.6 (a) 180 K で異なる印加電圧, および, (b) $V_0 = 5.0$ V で異なる温度における F8BT OLED の静電容量-周波数特性. 電子, 正孔それぞれの走行時間効果が観測される.

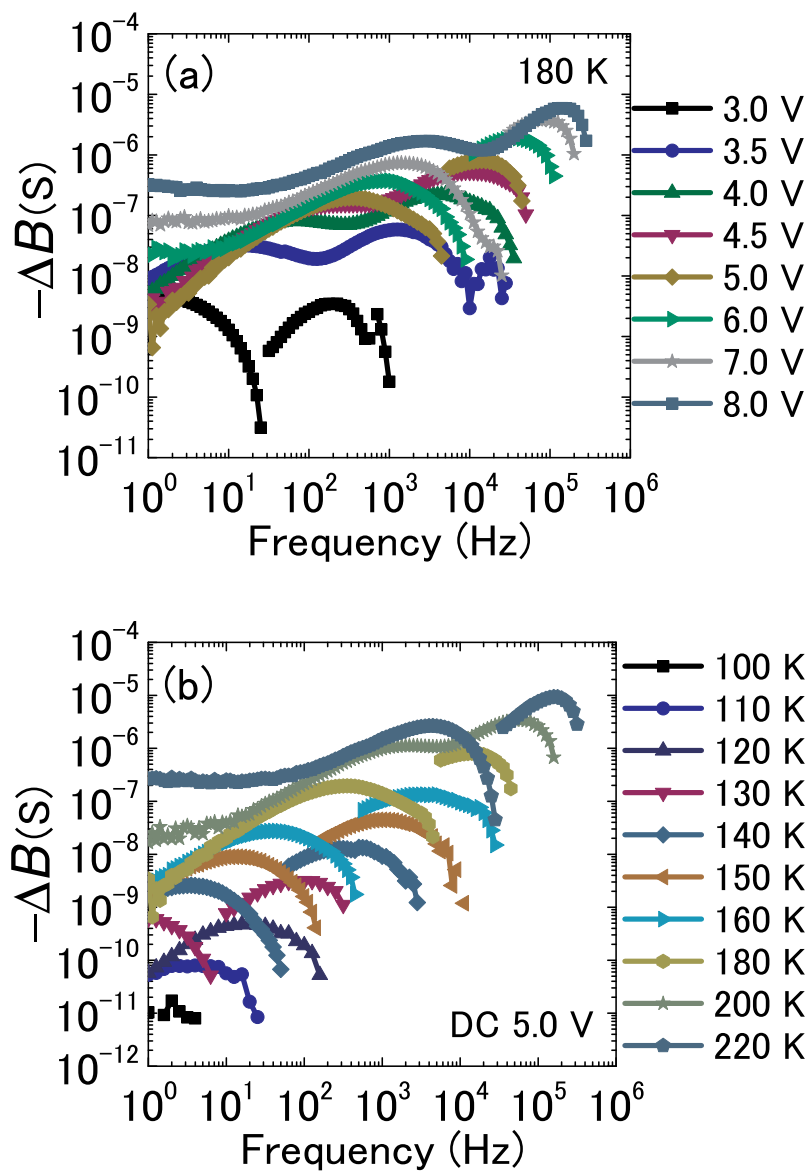


図 5.7 (a) 180 K で異なる印加電圧, および, (b) $V_0 = 5.0$ V で異なる温度における F8BT OLED の差分サセプタンス-周波数特性.

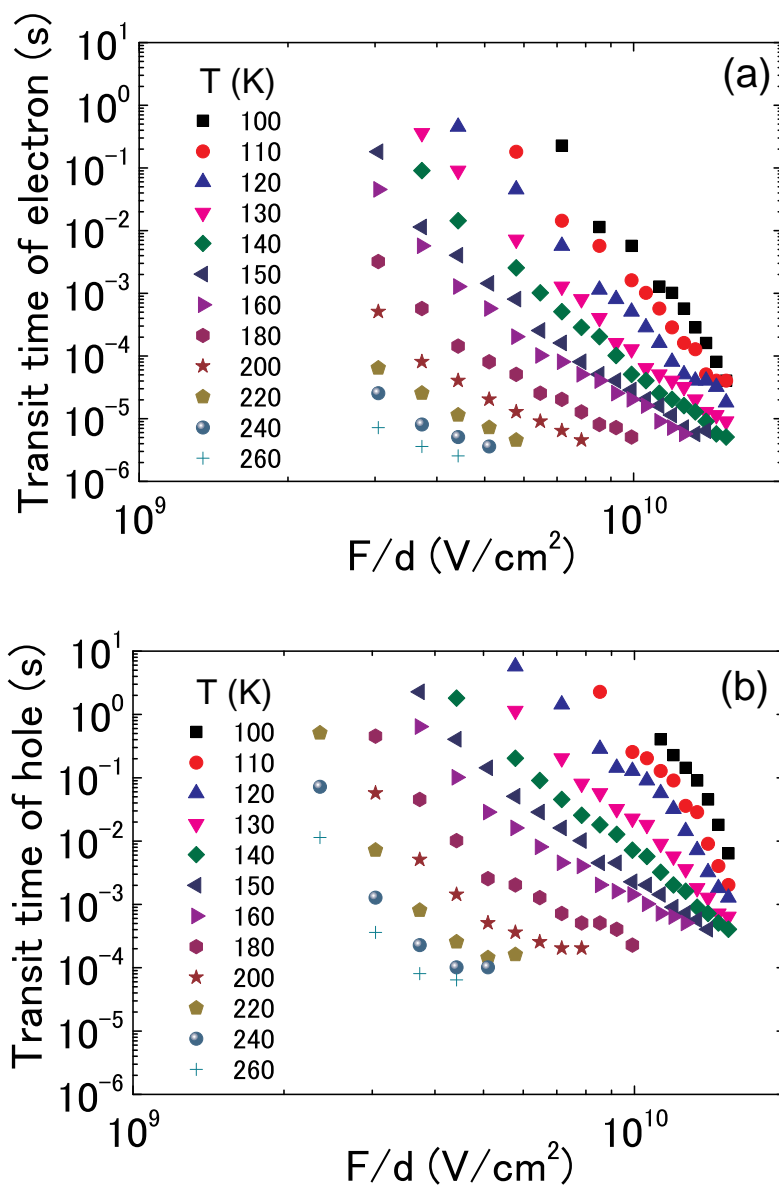


図 5.8 図 5.7 で観測される差分サセプタンスのピークから求めた (a) 電子, (b) 正孔の走行時間の電界依存性.

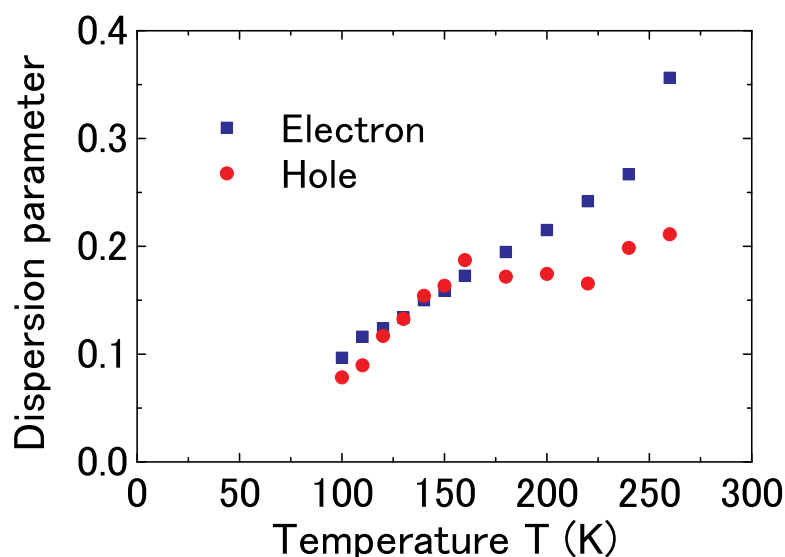


図 5.9 電子，正孔の分散パラメータの温度依存性.

式 (5.17), (5.18), および, 図 5.7 に示す走行時間から OLED における F8BT の電子と正孔のドリフト移動度を求めた. 図 5.10 に様々な印加電圧における電子, 正孔ドリフト移動度の温度依存性を示す. 得られたドリフト移動度は, 活性化型の温度依存性を示している. 図 5.10 から外挿した 300 K での F8BT の電子, 正孔ドリフト移動度は, 文献 [52–54] で報告されている F8BT の電子, 正孔移動度と一致している.

図 5.11 には, F8BT の電子, 正孔ドリフト移動度の温度依存性から得られた活性化エネルギーの電界依存性を示す. 電子ドリフト移動度では, $E_a = 0.067\text{--}0.31\text{ eV}$, 正孔ドリフト移動度では, $E_a = 0.081\text{--}0.47\text{ eV}$ であり, 同じ電界では, 正孔ドリフト移動度の活性化エネルギーの方が大きい.

5.6.2 局在準位分布評価

OLED の IS 測定で評価した F8BT の電子, 正孔ドリフト移動度の活性化エネルギーから算出した. F8BT の伝導帯下端と価電子帯上端からの局在準位分布を図 5.12 に示す. ここで, 式 (5.19) をフィッティングした結果, F8BT の局在準位分布は, ガウス分

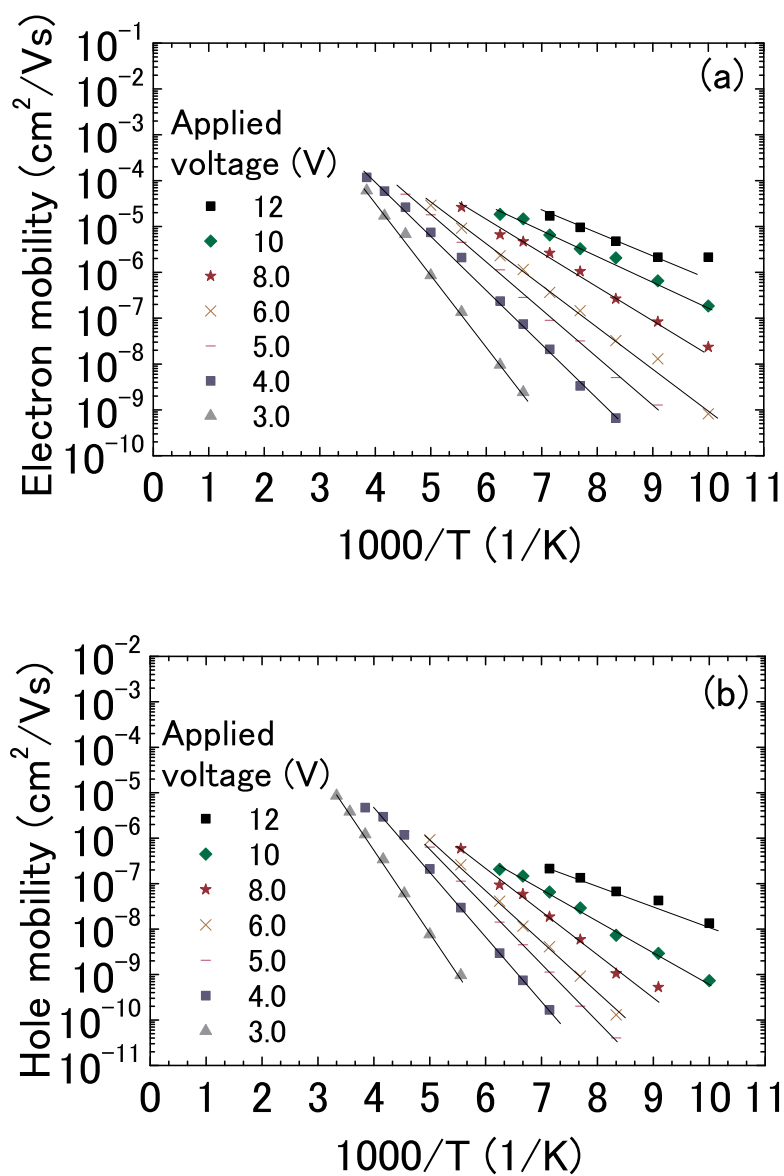


図 5.10 様々な印加電圧における F8BT の (a) 電子, (b) 正孔ドリフト移動度の温度依存性.

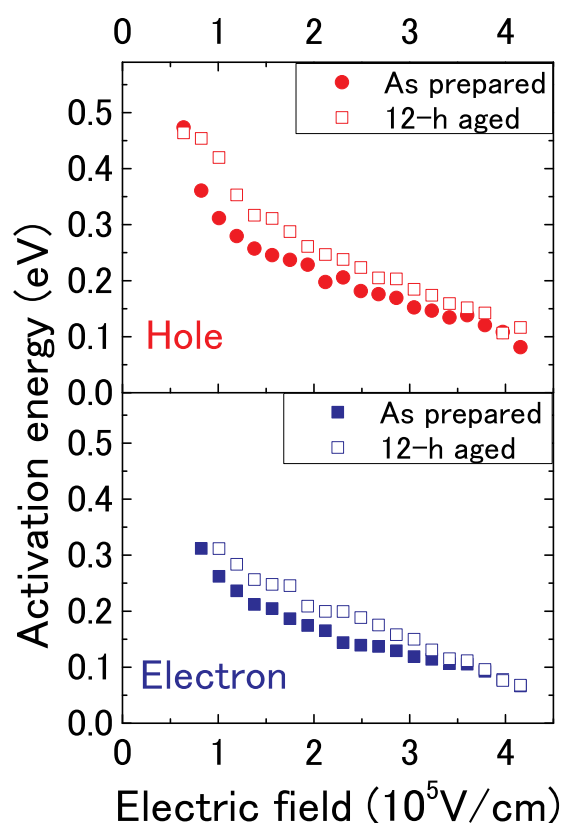


図 5.11 F8BT の電子，正孔ドリフト移動度の活性化エネルギーの電界依存性．黒塗りは駆動劣化前，白抜きは駆動劣化後 (20 mA/cm²，12 時間) である．

布であることがわかる．F8BT の伝導帯下端，および，価電子帯上端からの局在準位密度のエネルギー分布幅 σ_n ， σ_p はそれぞれ 0.14 eV，0.17 eV であった．

5.6.3 駆動劣化させた OLED の電荷輸送特性

以上，IS 法により実際に動作している OLED の電子，正孔ドリフト移動度，局在準位分布の評価ができることを示した．したがって，駆動劣化後の OLED でこれらの電荷輸送特性を評価することが可能である．図 5.13 に 20 mA/cm² の電流密度で，12 時間定電流駆動させたときの印加電圧，および，発光輝度の変化を示す．12 時間の定電

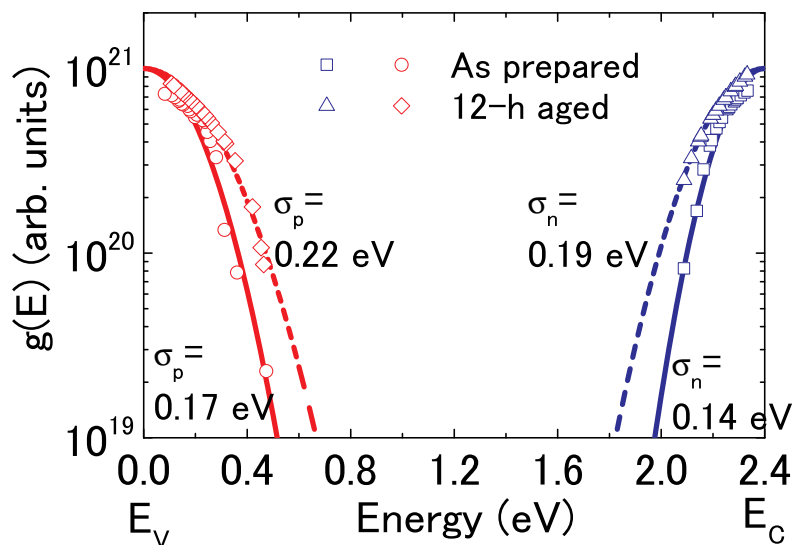


図 5.12 F8BT 禁制帯内における伝導帯下端と価電子帯上端からの局在準位分布. 式 (5.19) をフィッティングした結果も示す. 駆動劣化後 (20 mA/cm², 12 時間) のフィッティング結果は, 破線で示している. 定電流駆動劣化により, 局在準位密度のエネルギー分布幅が大きくなることわかる.

流駆動により, 駆動電圧が 4.0 V から 4.8 V に上昇し, 発光輝度は 1700 cd/m² から 400 cd/m² に減少した. 図 5.14 には, 駆動劣化前後における J - V , および, L - V 特性を示す. 1.0 cd/m² の発光輝度が観測される電圧 (閾値電圧) は, 2.4 V から 2.8 V に増加している. 印加電圧 3.0 V 以上の領域において, 電流密度, 発光輝度ともに, 駆動劣化により減少していることがわかる.

図 5.15 には, 図 5.14 より計算した電流効率-電流密度特性を示す. 20 mA/cm² の電流密度において, 電流効率は 7.2 cd/A から 2.3 cd/A に減少している.

OLED を 12 時間定電流駆動後, IS 測定を行い, 電子, 正孔ドリフト移動度を評価した. 図 5.16 に F8BT の各電圧における電子, および, 正孔ドリフト移動度の温度依存性を示す. 300 K における電子移動度は, 定電流駆動前後において, 1.6×10^5 V/cm の電界強度で, 9.1×10^{-4} cm²/Vs から 7.5×10^{-4} cm²/Vs とほとんど変化していない. 300

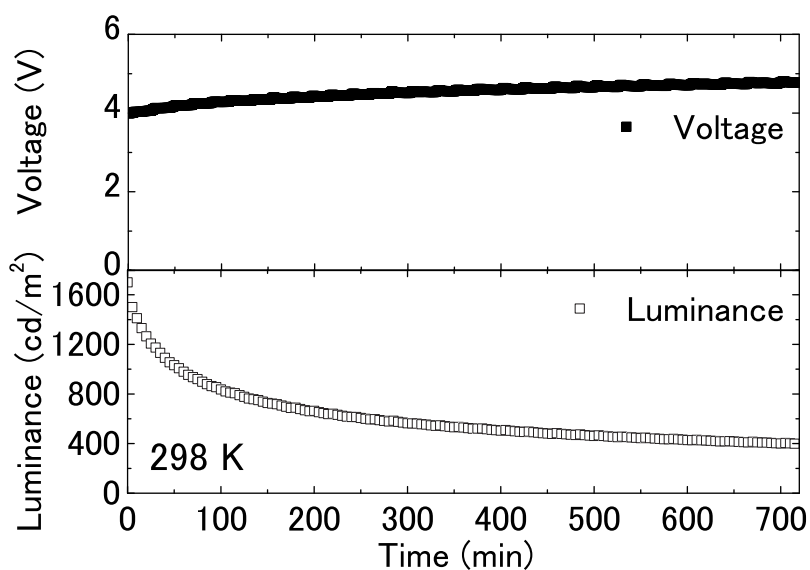


図 5.13 20 mA/cm² の電流密度で，12 時間駆動させたときの印加電圧，発光輝度の変化。

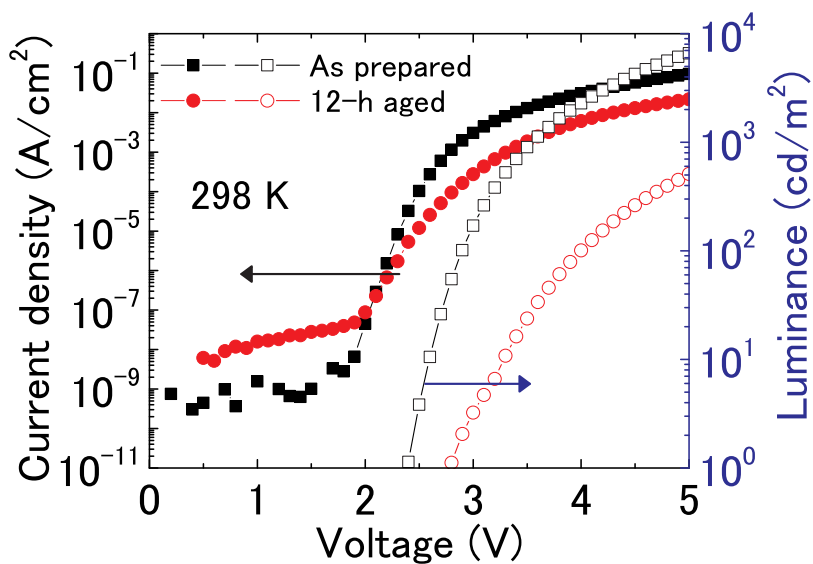


図 5.14 駆動劣化前後における電流密度-電圧，および，輝度-電圧特性。

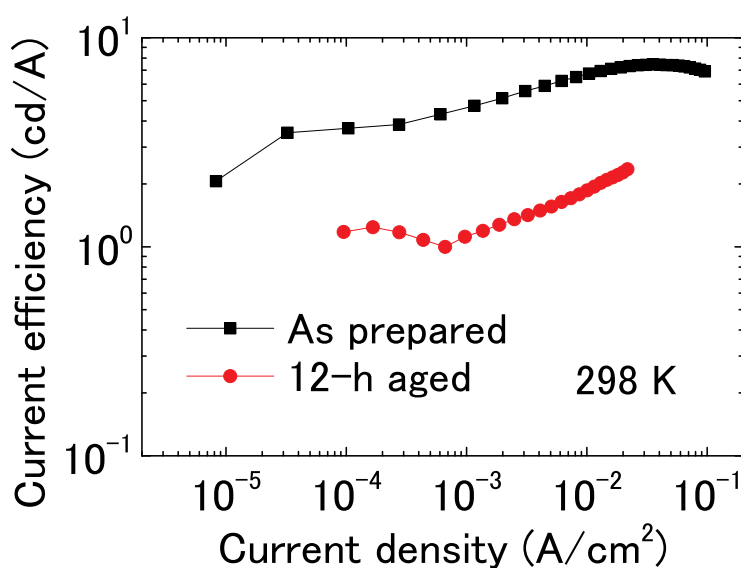


図 5.15 図 5.14 より計算した電流効率-電流密度特性.

Kにおける定電流駆動前後の正孔移動度は， 1.6×10^5 V/cm の電界強度で， 5.8×10^{-5} cm^2/Vs から 1.5×10^{-5} cm^2/Vs とわずかに低下している．一方，図 5.11 に図 5.16 から得られる各電界の電子，正孔ドリフト移動度の活性化エネルギーを示すが，定電流駆動により，増加していることがわかる．

図 5.12 には，図 5.11 から求めた定電流駆動前後における F8BT 禁制帯内の局在準位分布を示す．式 (5.19) をフィッティングして得られた定電流駆動後の OLED における F8BT の局在準位密度のエネルギー分布幅 σ_n ， σ_p は，それぞれ 0.19 eV，0.22 eV であり，定電流駆動前の OLED のよりも大きい．この局在準位密度の分布幅の増大は，非輻射再結合によるフォノン放出により，不規則系が増大するためであると考えられる [55,56]．OLED の定電流駆動により，局在準位密度の分布幅が大きくなることが駆動劣化前後における IS 測定から直接観測できた．

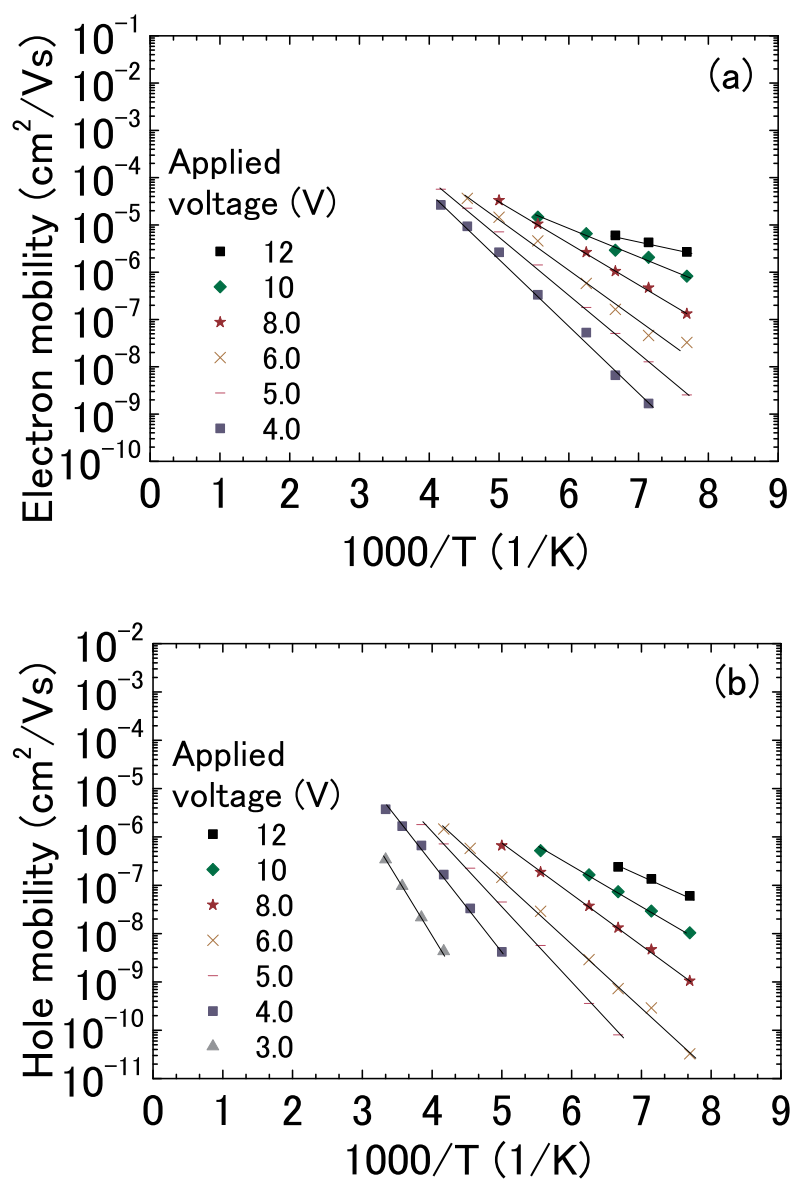


図 5.16 12 時間定電流駆動後の OLED における F8BT の (a) 電子, および, (b) 正孔ドリフト移動度の温度依存性.

5.7 まとめ

実際に動作している F8BT 逆構造 OLED を用いて，IS 測定により，発光層である F8BT の電子，正孔ドリフト移動度の評価を行った．電子，正孔ドリフト移動度の活性化エネルギーの電界依存性から F8BT の禁制帯内の局在準位分布を決定した．F8BT の局在準位はガウス分布であることがわかった (F8BT の伝導帯下端，および，価電子帯上端からの局在準位密度のエネルギー分布幅 σ_n ， σ_p はそれぞれ 0.14 eV，0.17 eV であった)．駆動劣化後における F8BT OLED の輸送特性評価も行った．室温でのドリフト移動度は，ほとんど変化がなかったが，移動度の活性化エネルギーは駆動劣化により，増加していることがわかった．また，駆動劣化後の F8BT の局在準位分布を評価すると，局在準位のエネルギー幅が定電流駆動により増加していることが明らかとなり，実際に動作している OLED における電荷輸送特性評価の有用性を示した．この局在準位密度の分布幅の増大は，非輻射再結合によるフォノン放出により，不規則系が増大するためであると考えられる．

参考文献

- [1] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, and S. Breedijk, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 930 (1997).
- [2] S. Züfle, S. Altazin, A. Hofmann, L. Jager, M. T. Neukom, T. D. Schmidt, W. Brütting, and B. Ruhstaller, *J. Appl. Phys.* **121**, 175501 (2017).
- [3] H. C. F. Martens, J. N. Huiberts, and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1852 (2000).
- [4] N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2nd ed. (Oxford University Press, London, 1940).
- [5] M. A. Lampert and R. B. Schilling, in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 6, eds. by R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, New York, 1970).
- [6] F. K. Dolezalek, *Photoconductivity and related phenomena*, eds. by J. Mort and D. M. Pai (Elsevier, Amsterdam, 1976).
- [7] G. Juška, K. Arlauskas, M. Viliūnas, K. Genevičius, R. Österbacka, and H. Stubb, *Phys. Rev. B* **62**, R16235 (2000).
- [8] H. C. F. Martens, H. B. Brom, and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **60**, R8489 (1999).
- [9] P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D* **3**, 151 (1970).
- [10] T. Nagase, K. Kishimoto, and H. Naito, *J. Appl. Phys.* **86**, 5026 (1999).
- [11] H. Azuma, K. Asada, T. Kobayashi, and H. Naito, *Thin Solid Films* **509**, 182 (2006).

- [12] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, J. Stuchlik, and J. Kočka, *Thin Solid Films* **451-452**, 290 (2004).
- [13] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. (Wiley-Interscience, New York, 2005).
- [14] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 043301 (2009).
- [15] H. Hase, T. Okachi, S. Ishihara, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Thin Solid Films* **554**, 218 (2014).
- [16] K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 053305 (2015).
- [17] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8965 (2008).
- [18] J. Shao and G. T. Wright, *Solid-State Electron.* **3**, 291(1961).
- [19] G. T. Wright, *Solid-State Electron.* **9**, 1 (1966).
- [20] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, Oxford, 1981).
- [21] S. Ishihara, H. Hase, T. Okachi, and H. Naito, *J. Appl. Phys.* **110**, 036104 (2011).
- [22] M. Schmeits, *J. Appl. Phys.* **101**, 084508 (2007).
- [23] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B* **175**, 15 (1993).
- [24] A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- [25] W. D. Gill, *J. Appl. Phys.* **43**, 5033 (1972).
- [26] H. Bässler, *Phys. Status Solidi B* **107**, 9 (1981).

- [27] F. W. Schmidlin, *Phys. Rev. B* **16**, 2362 (1977).
- [28] T. Tiedje and A. Rose, *Solid State Commun.* **37**, 49 (1981).
- [29] J. G. Simmons and M. C. Tam, *Phys. Rev. B* **7**, 3706 (1973).
- [30] A. Hirao and H. Nishizawa, *Phys. Rev. B* **54**, 4755 (1996).
- [31] J. H. Slowik and I. Chen, *J. Appl. Phys.* **54**, 4467 (1983).
- [32] N. Ogawa and H. Naito, *Electr. Eng. Jpn.* **140**, 1 (2002).
- [33] Y. N. Gartstein and E. M. Conwell, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 351 (1995).
- [34] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris, and A. V. Vannikov, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4472 (1998).
- [35] D. Monroe, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 146 (1985).
- [36] S. D. Baranovskii, P. Thomas, and G. J. Adriaenssens, *J. Non. Cryst. Solid* **190**, 283 (1995).
- [37] S. D. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel, and P. Thomas, *J. Phys. C* **9**, 2699 (1997).
- [38] J. O. Oelerich, D. Huemmer, M. Weseloh, and S. D. Baranovskii, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 143302 (2010).
- [39] S. D. Baranovskii, H. Cordes, F. Hensel, and G. Leising, *Phys. Rev. B* **62**, 7934 (2000).
- [40] K. Shimakawa and Y. Katsuma, *J. Appl. Phys.* **60**, 1417 (1986).
- [41] J. Orenstein and M. Kastner, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1421 (1981).
- [42] T. Nagase, K. H. Kishimoto, and H. Naito, *J. Appl. Phys.* **86**, 5026 (1999).

- [43] T. Nagase and H. Naito, *J. Appl. Phys.* **88**, 252 (2000).
- [44] J. G. Simmons, G. W. Taylor, and M. C. Tam, *Phys. Rev. B* **7**, 3714 (1973).
- [45] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 043301 (2009).
- [46] D. Dascalu, *Int. J. Electron.* **21**, 183 (1966).
- [47] D. Dascalu, *Solid-State Electron.* **11**, 491 (1968).
- [48] R. Kassing, *Phys. Status Solidi A* **28**, 107 (1975).
- [49] J. M. Marshall, J. Berkin, and C. Main, *Philos. Mag. B* **56**, 641 (1987).
- [50] C. Longeaud, J. P. Kleider, P. Kaminski, R. Kozłowski, M. Pawłowski, and J. Cwirko, *Semicond. Sci. Technol.* **14**, 747 (1999).
- [51] S. Reynolds, C. Main, D. P. Webb, and M. J. Rose, *Philos. Mag. B* **80**, 547 (2000).
- [52] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and H. Antoniadis, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2133 (2001).
- [53] L. Chua, J. Zaumseil, J. Chang, E. C.-W. Ou, P. K.-H. Ho, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, *Nature* **434**, 194 (2005).
- [54] Y. Zhang and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 143504 (2011).
- [55] D. V. Lang and L. C. Kimerling, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 489 (1974).
- [56] J. D. Weeks, J. C. Tully, and L. C. Kimerling, *Phys. Rev. B* **12**, 3286 (1975).

第6章

有機発光ダイオードにおける二分子再結合定数評価

6.1 はじめに

発光閾値電圧以上の直流バイアスを印加した有機発光ダイオード (OLED) のインピーダンススペクトルには、低周波数域で誘導成分が観測される [1–4]. この誘導成分は、負の静電容量と呼ばれており、OLED の二分子再結合定数や移動度バランスにより、負の静電容量の値が変化することが明らかになっている [5].

本章では、OLED や有機太陽電池 (organic photovoltaics : OPV) などの有機半導体複注入素子のインピーダンス分光 (IS) 測定から二分子再結合定数を評価する手法を提案する. IS による二分子再結合定数評価法の妥当性をデバイスシミュレーションにより検討し、OLED の IS 測定から、二分子再結合定数が決定できることを示す. さらに、駆動劣化前後における二分子再結合定数評価、OLED の発光効率の発光層膜厚依存性と二分子再結合定数の関係について議論し、OLED の素子設計や劣化解析における二分子再結合定数評価の重要性を示す.

第5章では、逆構造 OLED から電子、正孔ドリフト移動度の評価、および、その温度依存性から活性化エネルギーを求め、価電子帯上端、および、伝導帯下端からの局在準位分布が評価できることを示した. 本章で提案する二分子再結合定数評価を行うことにより、実際に動作している OLED から重要な電子輸送特性を全て評価できるこ

とが可能となる。

6.1.1 有機光電素子における二分子再結合定数

有機半導体のような低い電荷移動度 ($1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下) を有する半導体では、二分子再結合過程は Langevin 再結合 [6] であることが知られている。Langevin 再結合では、電荷の平均自由行程が臨界距離より短くなると、再結合は電子・正孔対間のクーロン場中の正孔 (電子) に対して、相対的な電子 (正孔) の拡散により律速される。臨界距離 r_c は、

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0k_B T} \quad (6.1)$$

で表される。ここで、 q は電荷素量、 ϵ_r は半導体の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 k_B は Boltzmann 定数、 T は温度である。有機半導体の比誘電率を $\epsilon_r = 3$ と仮定すると $r_c = 1.9 \times 10^{-6} \text{ cm}$ である。正孔が電子と距離 r_c に位置するとき、正孔の電子に対する相対移動度は電子、正孔移動度の和で表されるので、正孔電流密度 J_{r_c} は

$$\begin{aligned} J_{r_c} &= qp(\mu_n + \mu_p)F \\ &= qp(\mu_n + \mu_p) \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r_c^2} \end{aligned} \quad (6.2)$$

で表される。ここで、 p は正孔密度、 μ_n は電子移動度、 μ_p は正孔移動度、 F は電界である。これより、正孔電流 I_{r_c} は、

$$I_{r_c} = p(\mu_n + \mu_p) \frac{q^2}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (6.3)$$

である。この正孔電流に関わる電荷が、すべて再結合する場合、二分子再結合定数 β を用いると、

$$\beta pq = p(\mu_n + \mu_p) \frac{q^2}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (6.4)$$

となり、 β は式(6.5)で表される。

$$\beta = \gamma_L = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} (\mu_n + \mu_p) \quad (6.5)$$

ここで、 γ_L はLangevin再結合定数と呼ばれる。

1971年Karl, Sommerらにより、アントラセンの二分子再結合はLangevin再結合モデルに従うことが報告されている[7]。しかし、近年では、OLEDやOPVに用いられる有機半導体材料において、観測される二分子再結合定数は、 γ_L よりも1-4桁小さくなることが報告されている[8-13]。

実測された二分子再結合定数が、Langevin再結合定数よりも小さくなることは、OPVにおいては、(1)電子、正孔移動度の遅い方に律速されること[14]、(2)ドナーアクセプター材料の比誘電率の違い[15]、(3)輸送エネルギーの揺らぎ[8]などに起因するとされている。

6.2 二分子再結合定数評価

有機半導体の二分子再結合定数は、複注入素子の空間電荷制限電流(SCLC)の表式をOLEDの電流-電圧(J - V)特性に当てはめることにより見積もられた例をはじめとして、time-of-flight(TOF)法を利用した測定[9,16]、過渡吸収測定[12,17,18]、開放起電力減衰測定[19]、charge extraction by linearly increasing voltage(CELIV)測定、photo-CELIV測定[13,20,21]などから評価されている。ここでは、動作している有機光電素子に適用例のあるSCLC法、TOF法、および、photo-CELIV法について述べる。

6.2.1 空間電荷制限電流法

拡散電流，熱励起により生成された電荷，局在準位を無視した場合，複注入素子の定常状態における SCLC の表式は

$$j_{\text{SCLC}} = \left(\frac{9\pi}{8}\right)^{1/2} \varepsilon \left(\frac{2q\mu_n\mu_p[\mu_n + \mu_p]}{\varepsilon\beta}\right)^{1/2} \frac{V^2}{d^3} \quad (6.6)$$

で表すことができる [22]. ここで， ε は半導体の誘電率である. しかし，複注入状態の SCLC の表式を用いた評価法では，事前に電子，正孔移動度を評価しておく必要がある. また，実際の測定により得られる J - V 特性が，SCLC の表式に従わない (電流が電圧の 2 乗に従わない) 場合が多く，上式を用いて二分子再結合定数を評価することはできない.

6.2.2 Time-of-flight 法

TOF 法を応用した測定として，2つの光源をそれぞれの電極に照射することにより二分子再結合定数を見積もる手法が，Dolezalek らにより初めて報告されている (図 6.1) [16]. はじめに電極 F_1 に光を照射し，電子の TOF 波形を測定する. 次に，電極 F_1 へ光を短時間照射してから時間 t' が経過した後，もう片方の電極 F_2 へ光を照射すると，両電極から光生成された電子と正孔の二分子再結合により電流が減少する. ただし， t' は，電子の走行時間 t_n より短い ($t' < t_n$). 時間 t' において，電極 F_1 で光生成された電子の過渡光電流 i_a と電極 F_2 へ光照射後の電流 i_b の関係は，式 (6.7) で表され，二分子再結合定数 β を見積もることができる.

$$\frac{i_b}{i_a} = \exp\left(-\frac{Q_p}{V} \frac{\beta d}{q\mu_p S}\right) \quad (6.7)$$

ここで， Q_p は生成された正孔の電荷量， S は素子面積， d は膜厚である.

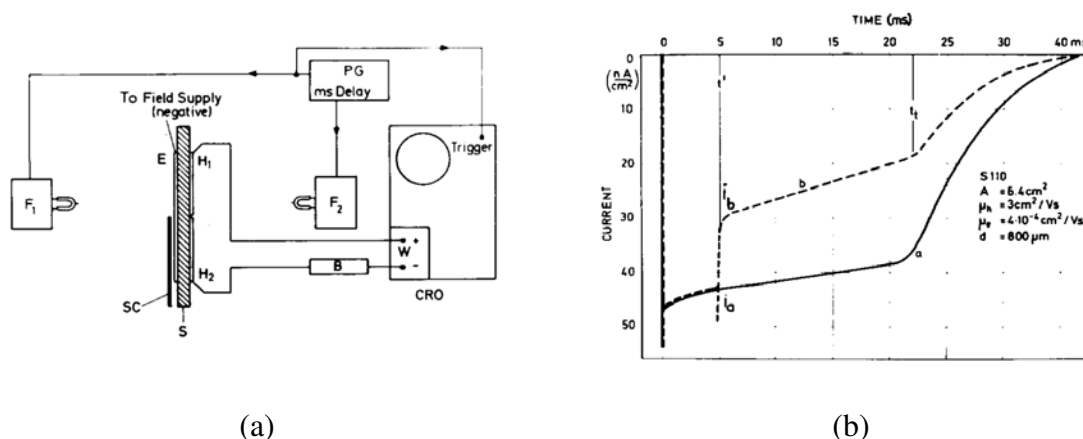


図 6.1 (a) 斜方晶硫黄の再結合定数評価の測定系. 2つの光源を電極に照射することにより二分子再結合定数を見積もる. ここで, F_1 , F_2 : パルス発生器PGからのキセノンフラッシュ光源の照射電極面, S : 硫黄結晶, E , H_1 , H_2 : 金電極である [16]. (b) (a)に示す測定系から観測される過渡電流波形. 波形 a: 電極 F_1 から光照射した場合の電子電流, 波形 b: $t = 0$ で電極 F_1 から, $t = t'$ で電極 F_2 から光照射した場合の電流波形. 電子と正孔の二分子再結合により, 電流が i_a から i_b に減少する [16]. Reprinted from J. Phys. Chem. Solids, 36, F. K. Dolezalek and W. E. Spear, Carrier recombination in orthorhombic sulphur, 819, Copyright (1975), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER].

また, Pivrikas らは, パルス励起光強度を高くしたときの TOF 波形から二分子再結合定数を見積もる手法を提案している [9]. この手法では, 電荷の再結合は二分子再結合のみを考慮しており, 光生成された電荷に対する連続の式は,

$$\frac{dn_{ph}}{dt} = -\beta n_{ph}^2 \quad (6.8)$$

で与えられ, 光生成された電荷の密度 n_{ph} は,

$$n_{ph}(x, t) = \left(\frac{1}{n(0, 0) \exp(-\alpha x)} + \beta t \right)^{-1} \quad (6.9)$$

となる. ここで, $n_{ph}(0, 0) = \alpha L_0$, α は吸収係数, L_0 は単位面積あたりの光子で与えら

れるパルス光の強度である。光生成された電荷密度の減衰 $N(t)$ は

$$\begin{aligned} N(t) &= \int_0^d n_{ph}(x,t)dx - \frac{1}{q} \int_0^t j(t)dt \\ &= \frac{1}{\alpha\beta t} \ln \frac{1 + \beta\alpha L_0 t}{1 + \beta\alpha L_0 t \exp(-\alpha d)} - \frac{1}{q} \int_0^t j(t)dt \end{aligned} \quad (6.10)$$

となる。ここで、 $N(t)$ は時間 t における単位面積当たりの電荷量、 $j(t)$ は過渡光電流密度である。パルス光強度が増加すると、取り出される過渡光電流は、電極表面で電荷が生成する場合 ($\alpha d \gg 1$) は空間電荷に制限され、半導体層内で電荷が生成される ($\alpha d \sim 1$) 場合は回路抵抗により制限される。 $N_{res}(t_e) = 0$ となる時の時間 t_e において、励起光強度が高く ($L_0 \rightarrow \infty$)、かつ半導体層膜厚が薄い場合 ($\alpha d \sim 1$)、式 (6.10) より、取り出された過渡光電流から得られる単位面積あたりの電荷量 Q_e は

$$Q_e = \int_0^\infty j(t)dt = \frac{qdS}{\beta t_e} \quad (6.11)$$

となる。式 (6.11) より、過渡光電流から電荷量を求めると二分子再結合を見積もることができる。しかし、第5章でも述べたが、TOF測定によるドリフト移動度評価では、半導体の層膜厚は $1 \mu\text{m}$ 以上必要である。

6.2.3 Photo-CELIV 法

Photo-CELIV 法は、パルス光により有機半導体層内に電荷生成させた後、三角波のパルス電圧を印加することで、外部回路に流れる電流を測定する手法である [23]。このとき、電流波形から、電荷移動度や電荷密度を求めることができる (図 6.2)。

パルス光照射後から、三角波の電圧を印加するまでの時間 t_{delay} と得られる電荷密度 $n(t_{\text{delay}})$ の関係 (6.12) から二分子再結合定数を得ることができる [20]。

$$n(t_{\text{delay}}) = p(t_{\text{delay}}) = \frac{n(0)}{1 + \beta t_{\text{delay}}} \quad (6.12)$$

ここで、 $n(p)$ は電子 (正孔) 密度である。この表式は、TOF 法の場合と同様、二分子再結合のみを考慮した連続の式から得られる。Photo-CELIV 法には、実際に動作してい

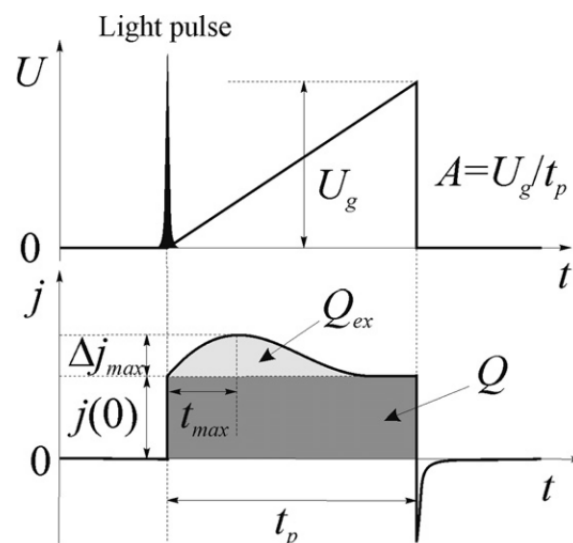


図 6.2 Photo-CELIV 法の概略図： U ：三角波の入力電圧波形， j ：過渡電流波形， $j(0)$ ：初期電流， Δj ：電荷取り出しに由来する過渡電流 [24]. Reprinted from Chem. Phys., 404, N. Nekrašas, K. Genevičius, M. Vilinas, and G. Juška, Features of current transients of photogenerated charge carriers, extracted by linearly increased voltage, 56, Copyright (2012), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER].

る素子から移動度，電荷密度，二分子再結合定数の評価が可能であるが，分散型伝導を示す半導体材料を有する素子では評価が困難であるため，汎用性はない。

6.3 理論

6.3.1 複注入状態の複素インピーダンス

半導体層に電子，正孔が注入された複注入素子である OLED や OPV では，IS 測定から得られる静電容量-周波数 ($C-f$) 測定の低周波数域において，負の静電容量と呼ばれる誘導成分が観測される [1-4]。この誘導成分は，二分子再結合を考慮した複注入状態の複素インピーダンスの解析解からも説明することができ，二分子再結合定数が小さ

い場合において、負の静電容量が観測されることが明らかになっている [5,25]. 二分子再結合を考慮した複注入状態の複素インピーダンス Z の解析解は式 (6.13) で表される.

$$Z = 3R_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+3} \frac{(-j\omega\Theta)^k \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)^{k+1}}{\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right) \left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0} + 1\right) \cdots \left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0} + k\right)} \quad (6.13)$$

ここで、 R_0 は直流電圧に対する抵抗 ($= V_0/I_0$) であり、 V_0 は直流電圧、 I_0 は電流の直流成分である. ω は角周波数、 n_0 は電荷密度の直流成分、 $\Theta = 3R_0C_0/2$ であり、 C_0 は半導体の幾何容量である. この表式の導出過程では、電子、および、正孔の注入電極とともに半導体とオーミック接合を形成している、すなわち $n \approx p$ と仮定している.

6.3.2 インピーダンス分光による二分子再結合定数評価法

誘導成分 (負の静電容量) が観測される低い周波数域、すなわち $\omega\Theta \ll 1$ である場合、式 (6.13) は、

$$Z = R_0 \frac{2 + j\omega/\beta n_0}{3 + j\omega/\beta n_0} \quad (6.14)$$

で近似できる. 式 (6.14) の虚数成分 $\text{Im}[Z]$ は、

$$\text{Im}[Z] = R_0 \frac{\omega/\beta n_0}{9 + \omega^2/\beta^2 n_0^2} \quad (6.15)$$

となる. 式 (6.15) を ω で微分することで、 $\text{Im}[Z]$ が最大となるときの角周波数 $\omega_0 (= 2\pi f_0)$ が得られる. f_0 を用いて二分子再結合定数は、

$$\beta = \frac{\omega_0}{3n_0} = \frac{2\pi f_0}{3n_0} \quad (6.16)$$

で表される. 誘導成分が観測されない場合、すなわち二分子再結合定数が大きい場合では、 β を見積もることができない. 数値計算では、 β が γ_L よりも大きくなる場合、誘導成分が観測されないことが確認できている [5]. また、 β を決定する際に、 n_0 を決定する必要がある. 本章では、実際に動作している複注入素子の J - V 特性から式 (6.17) を用いて n_0 を見積もった.

$$J = qn_0(\mu_n + \mu_p)F \quad (6.17)$$

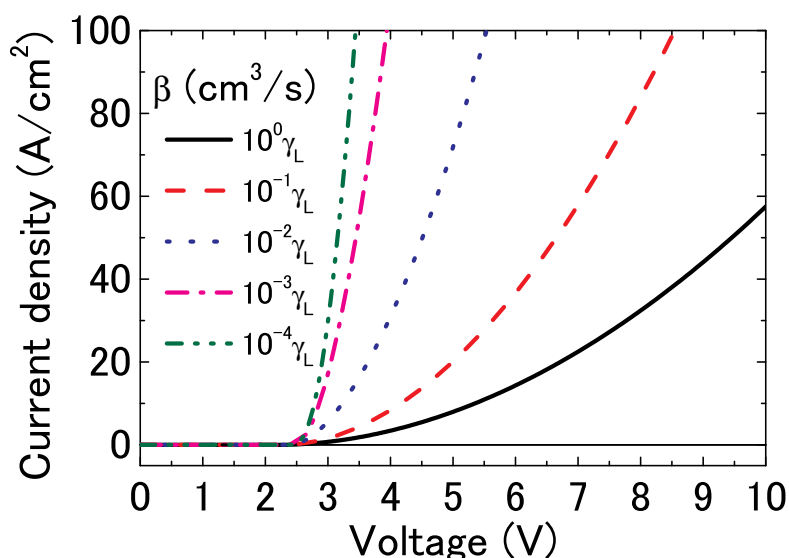


図 6.3 デバイスシミュレーションにより得られた電流密度-電圧特性. 二分子再結合定数は $10^{-4}\gamma_L$ – $10^0\gamma_L$ の範囲で変化させた.

6.3.3 電荷密度の決定について

式 (6.17) を用いた電荷密度の決定の妥当性をデバイスシミュレータ (Atlas, シルバコ) を用いて検討した. 式 (6.13) の導出に際しての仮定と同様に, 有機半導体の禁制帯内に局在準位の存在しない, 電極はオーム性の接触 (注入障壁は零) で, 2つの平面電極の間に挟まれた有機半導体薄膜からなる構造を仮定した. 表 6.1 にデバイスシミュレーションに用いた物理量を示す. 二分子再結合定数は $10^{-1}\gamma_L$ – $10^{-4}\gamma_L$ まで変化させた. また, 半導体の物性は OLED の発光材料として妥当な物理量を用いている [26–30]. 図 6.3 にデバイスシミュレーションにより得られた異なる二分子再結合定数における J - V 特性, 図 6.4 には, 式 (6.17) を用いて J - V 特性から見積もった電荷密度, および, デバイスシミュレーションにより得られた電荷密度の空間分布の平均値を示す. 式 (6.17) を用いて求めた電荷密度は, 空間電荷制限状態であるにもかかわらず, 電荷密度の空間分布の平均値とほぼ同じ値が得られていることがわかる.

OLED や OPV で用いられるアモルファス半導体の場合, 局在準位を有するため, IS

表 6.1 デバイスシミュレーションに用いた物理量.

測定温度 T (K)	300
有機半導体層膜厚 d (nm)	100
素子面積 S (mm ²)	1.0
有機半導体層の比誘電率 ϵ_r	3.0
伝導帯の有効状態密度 N_C (cm ⁻³)	2.5×10^{19}
価電子帯の有効状態密度 N_V (cm ⁻³)	2.5×10^{19}
陰極の仕事関数 ϕ_{mC} (eV)	3.1
陽極の仕事関数 ϕ_{mA} (eV)	5.8
伝導帯下端のエネルギー準位 E_C (eV)	3.1
価電子帯上端のエネルギー準位 E_V (eV)	5.8
電子移動度 μ_{n0} (cm ² /Vs)	1.0×10^{-3}
正孔移動度 μ_{p0} (cm ² /Vs)	1.0×10^{-3}
二分子再結合定数 β (cm ³ /s)	$10^{-4}\gamma_L-10^0\gamma_L$

法で測定できる移動度はドリフト移動度である。局在準位を有する場合、二分子再結合に寄与する自由電荷は、式 (6.17) の μ_n , μ_p にドリフト移動度を用いて決定することができると考えられる。ここでは、デバイスシミュレーションにおいて、局在準位を考慮した電荷輸送モデルとして、Poole-Frenkel モデル (デバイスシミュレーションソフトウェア Atlas における呼称) を用いてシミュレーションを行った。局在準位が存在する有機半導体の場合、ドリフト移動度を用いることで、 J - V 特性による電荷密度の決定が可能であることを示す。デバイスシミュレーションに用いた移動度モデルの表式を式 (6.18) に示す。この表式は、Gill の経験式と呼ばれ [31]、有機半導体の電荷輸送の実験的特徴であるドリフト移動度の電界依存性、および、活性化型のドリフト移動度の

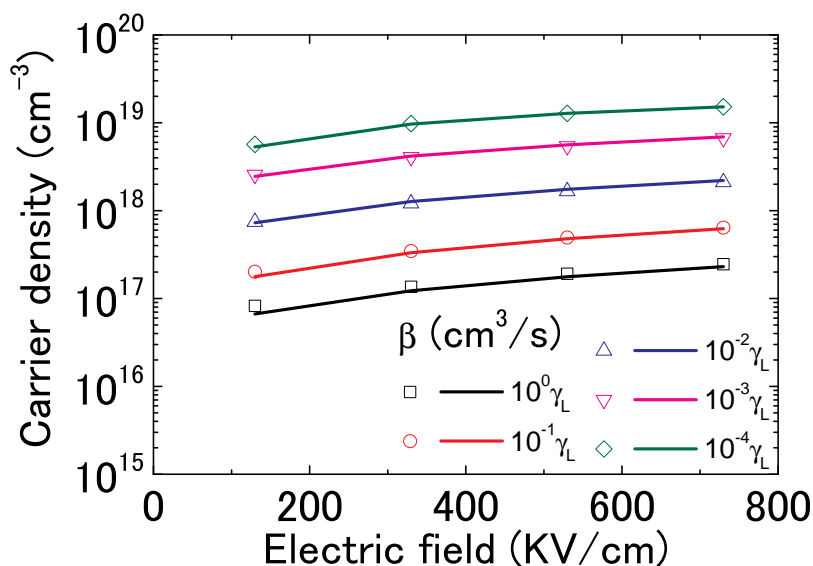


図 6.4 異なる電界強度における，式 (6.17) を用いて電流密度-電圧特性から求めた電荷密度 (記号)，および，デバイスシミュレーションにより得られた電荷密度の空間分布の平均値 (実線)。

温度依存性を表している。

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_0 - \gamma F^{1/2}}{k_B T_{eff}}\right) \quad (6.18)$$

ここで， μ_0 は前置定数 (零電界における移動度)， E_0 は零電界における移動度の活性化エネルギー， γ は物質固有の定数であり，Poole-Frenkel 因子と呼ばれることがある。しかし，式 (6.18) が Poole-Frenkel 効果に由来することを反映したものではない。実際，指数関数分布する局在準位における多重捕獲モデル [32] においても，このような表式でドリフト移動度の電界，温度依存性を表すことができる [33]。この場合の T_0 は指数関数分布の特性温度に対応する。 T_{eff} は，

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \quad (6.19)$$

で表され， T_0 は特性温度であり，異なる印加電界におけるドリフト移動度の温度依存性が一点で交わる温度として与えられる。Poole-Frenkel モデルを仮定して計算したときに用いた物理量を表 6.2 に示す。表 6.2 に示した物理量以外は，表 6.1 に示した物理

表 6.2 Poole-Frenkel モデルに基づくデバイスシミュレーションに用いた物理量.

Poole-Frenkel 因子 γ ($\text{eV V}^{-1/2}\text{cm}^{1/2}$)	3.7×10^{-4}
電子, 正孔の零電界における移動度の活性化エネルギー E_0 (eV)	0.1–0.7
特性温度 T_0 (K)	400–1200
電子移動度の前置定数 μ_{n0} (cm^2/Vs)	1.0×10^{-3}
正孔移動度の前置定数 μ_{p0} (cm^2/Vs)	1.0×10^{-3}
二分子再結合定数 β (cm^3/s)	γ_L

量と同じ値を用いている. 図 6.5 に, E_0 を変化させた場合, T_0 を変化させた場合において, 式 (6.17) を用いて J - V 特性から決定した電荷密度, および, デバイスシミュレーションにより得られた電荷密度の空間分布の平均値を示す. 局在準位を有する半導体の場合でも, ドリフト移動度を用いることにより, J - V 特性から電荷密度を決定することができることがわかる.

6.3.4 注入障壁の影響

本章で提案した二分子再結合定数の評価手法では, オーミック接合を前提としている. しかし, 実際の OLED や OPV の素子構造で理想的なオーミック接合をとることは困難である. そこで, デバイスシミュレータを用いて, 注入障壁が存在する場合においても, 本評価手法が適用可能かどうか検討した. 図 6.6 に正孔注入障壁を $\phi_p = 0$ – 0.2 eV の範囲で変化させたときの, 直流印加電圧 4.0 V における $\text{Im}[Z]$ の周波数 ($\text{Im}[Z]$ - f) 特性を示す. このとき, 電子注入障壁 ϕ_n は 0 eV と仮定した. 正孔注入障壁が 0.15 eV 以上になると, 誘導成分が観測されなくなった. $\phi_p < 0.15$ eV の場合には, 誘導成分が観測されており, そのインピーダンスの虚数成分のピーク周波数から二分子再結合定数を求めた. 図 6.7 に正孔注入障壁を変化させたときにインピーダンスの虚数成分から求めた二分子再結合定数と入力した二分子再結合定数を示す. 入力した二分子再結合

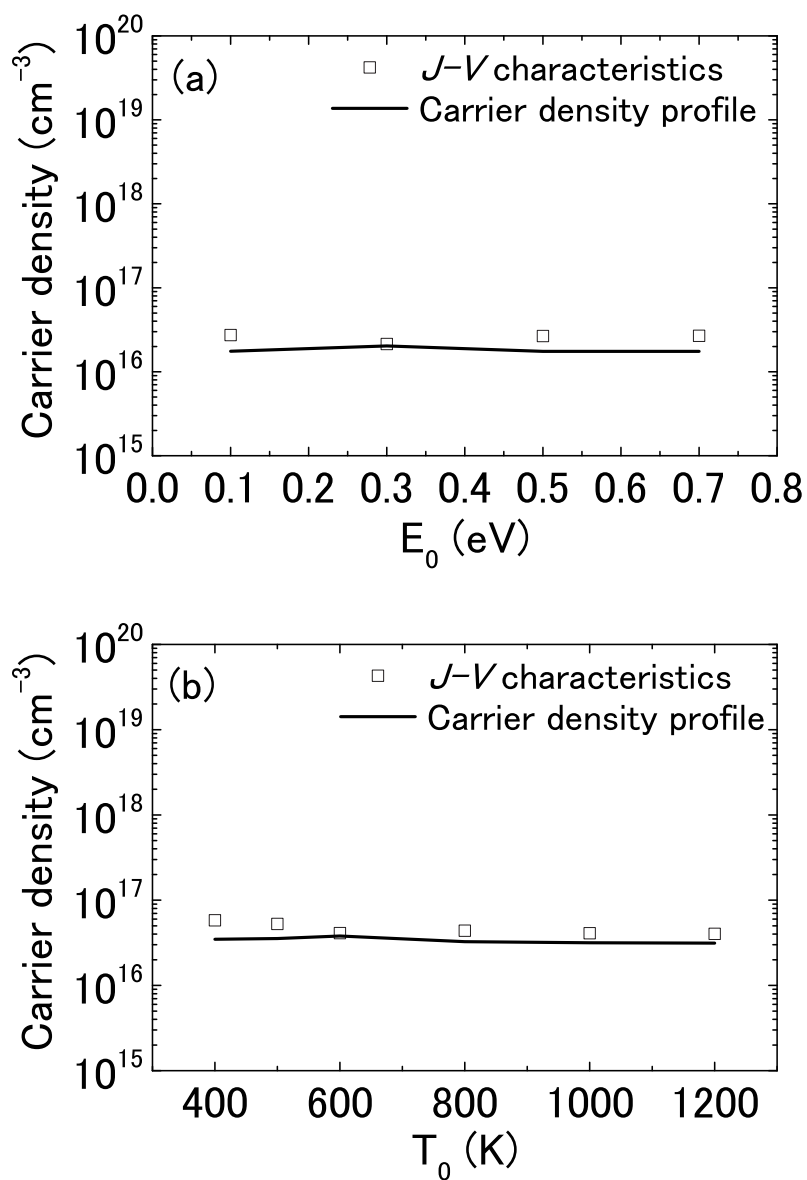


図 6.5 (a) E_0 を変化させた場合, (b) T_0 を変化させた場合において, 式 (6.17) を用いて電流密度-電圧特性から決定した電荷密度 (記号), および, 電荷密度の空間分布の平均値 (実線).

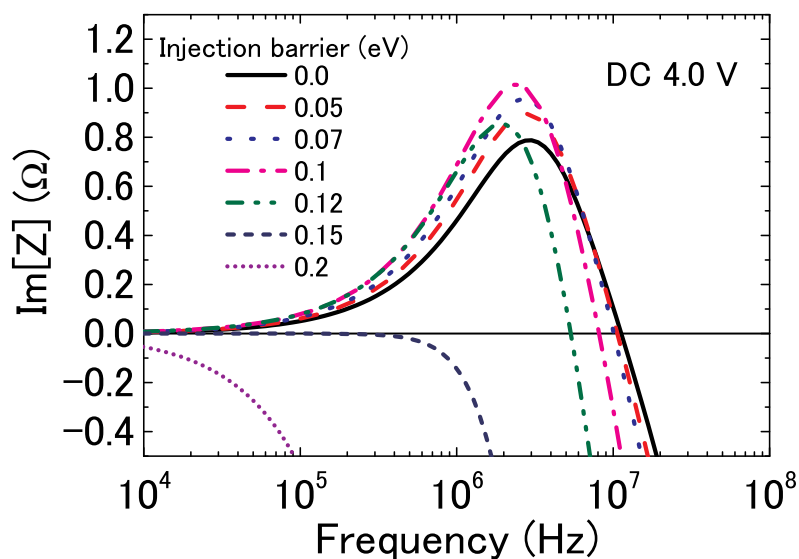


図 6.6 正孔注入障壁を $\phi_p = 0-0.2$ eV の範囲で変化させたときの，直流印加電圧 4.0 V におけるインピーダンスの虚数成分の周波数特性．

定数を $10^{-13}-10^{-10}$ cm³/s の範囲で変化させても，インピーダンスの虚数成分から求めた二分子再結合定数は注入障壁にほとんど依存しないことがわかる．

電子注入障壁，および，正孔注入障壁を変化させた場合において，入力した二分子再結合定数を 10^{-11} cm³/s としたとき，インピーダンスの虚数成分から求めた二分子再結合定数の注入障壁依存性を図 6.8 に示す．陽極，陰極ともに注入障壁が存在する場合でも，入力した二分子再結合定数に対して，同程度の二分子再結合定数を求めることができる．そのため，注入障壁が存在する場合でも，誘導成分が観測されていれば，入力した二分子再結合定数に対して妥当な二分子再結合定数を得ることができる．

6.3.5 移動度バランスの影響

6.3.3, 6.3.4 項では，電子移動度と正孔移動度が等しい，すなわち移動度バランス $\mu_n/\mu_p = 1$ と仮定してデバイスシミュレーションを行った．しかし，実際の OLED や

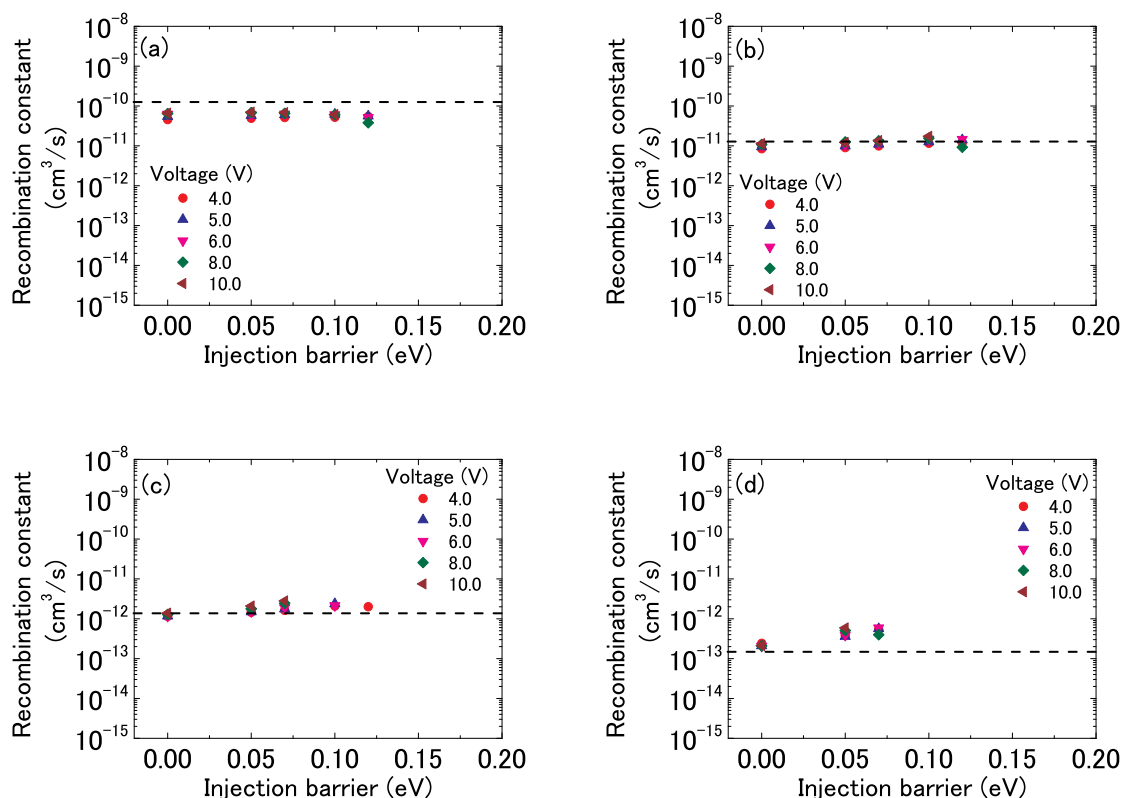


図 6.7 正孔注入障壁を変化させたときのインピーダンスの虚数成分から求めた二分子再結合定数と入力した二分子再結合定数. 入力した二分子再結合定数は破線で示す.

OPV では、移動度バランスが1ではない場合が多い. デバイスシミュレータを用い、移動度バランスを変化させて計算を行った結果として、入力した二分子再結合定数を変化させたときに、インピーダンスの虚数成分から求めた二分子再結合定数の移動度バランス依存性を図 6.9 に示す. 6.3.4 項と同様、入力した二分子再結合定数を 10^{-13} – 10^{-10} cm^3/s の範囲で変化させてデバイスシミュレーションを行ったが、 $\mu_n/\mu_p = 10^{-2}$ – 10^2 の移動度バランスの範囲では、入力した二分子再結合定数に対して妥当な二分子再結合定数が得られていることがわかる.

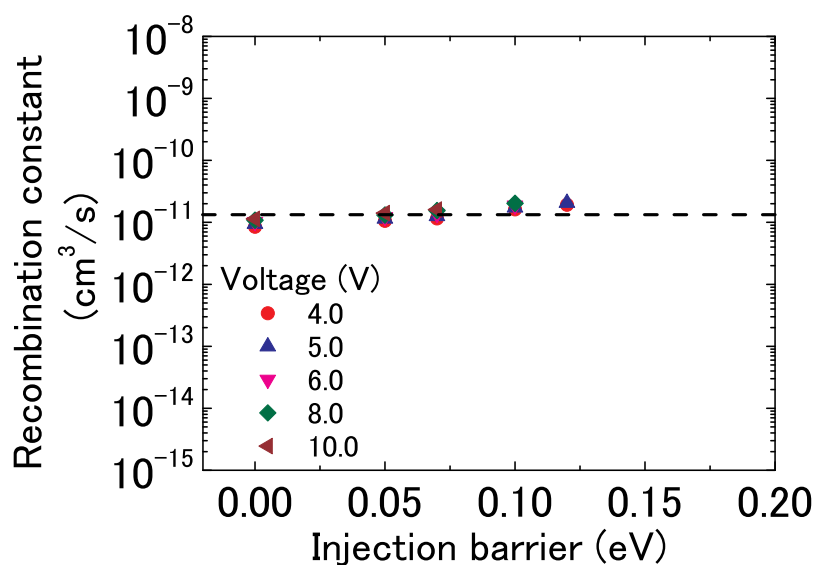


図 6.8 電子, および, 正孔注入障壁を変化させた場合において, 入力した二分子再結合定数を $10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$ としたとき, インピーダンスの虚数成分から求めた二分子再結合定数.

6.4 実験

6.4.1 素子作製

- AZO 電極基板のパターニング

- ガラス基板上に製膜された AZO 基板 (0071, ジオマテック) を $36 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ に切り出し, アセトン, および, イソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し, $130 \text{ }^\circ\text{C}$ のホットプレート上で, 10 分間乾燥させた.
- ポジ型のフォトレジスト (S1818G, シップレイ) をスピコート法 (500 rpm 5 秒 \rightarrow 4000 rpm 20 秒) により製膜した. 製膜後, 基板を $90 \text{ }^\circ\text{C}$ で 5 分間大気下で熱処理を施した.
- 基板上にフォトマスクを置き, マスクアライナー (M-2Li, ミカサ) で 5 秒間紫外光を照射した.

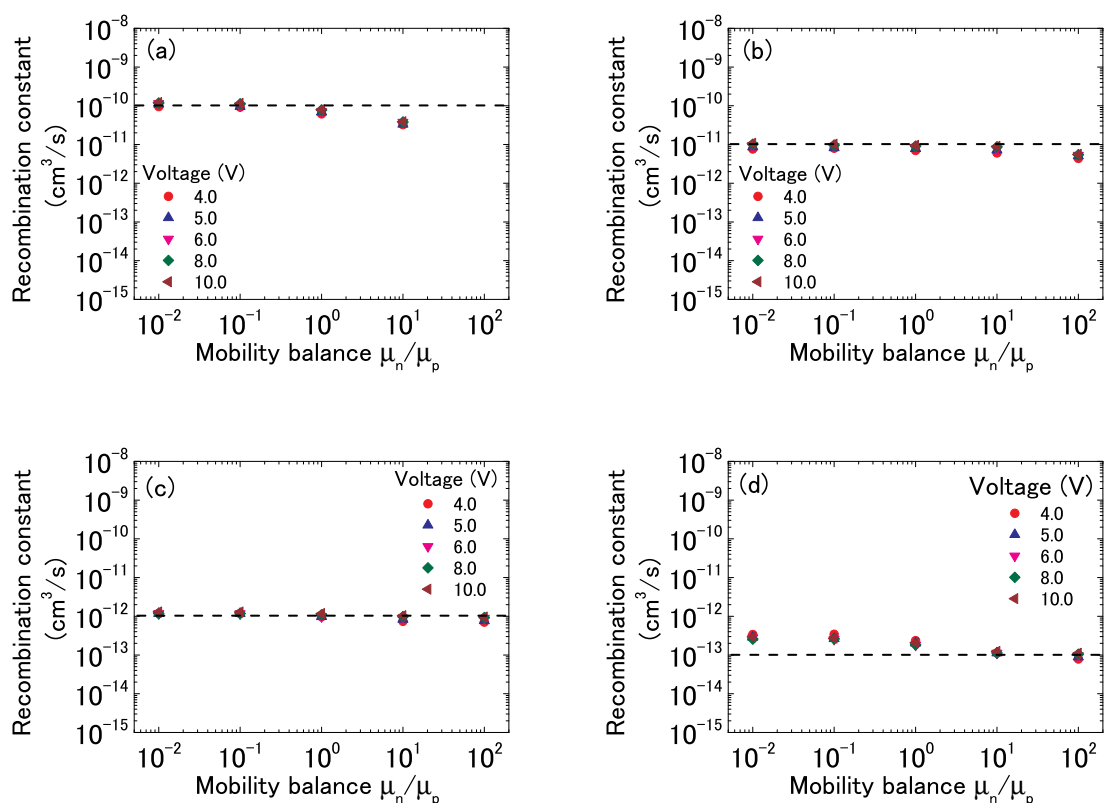


図 6.9 移動度バランス μ_n/μ_p を変化させたときのインピーダンスの虚数成分から求めた二分子再結合定数と入力した二分子再結合定数. 入力した二分子再結合定数は破線で示す.

- (iv) 露光した基板は現像液 (MF-319, ローム・アンド・ハース電子材料) に浸し, 余分な部分のレジストを除去し, 超純水でリンスした.
- (v) 現像した基板を, 希塩酸 (PH 5-6) でウエットエッチングした.

● AZO 電極 (陰極) 基板の洗浄

- (i) パターニングした AZO 電極基板を 18 mm × 18 mm に切り出し, アセトン, および, イソプロピルアルコールで各 10 分間超音波洗浄し, 130 °C のホットプレート上で, 10 分間乾燥させた.
- (ii) UV/O₃ 処理を 1 時間行うことにより基板の残留有機物を除去した.

- poly(ethyleneimine) (PEI) の製膜

- (i) 無水エタノールを溶媒として0.1 wt% の PEI 溶液を調製した。溶液調製は窒素で充填したグローブボックスの中で行った。
- (ii) 攪拌機を用い、PEI を無水エタノールに溶かした。
- (iii) PEI 溶液からスピコート法により大気中で PEI 薄膜を製膜した (2000 rpm 30 秒)。
- (iv) 大気下、150 °C で5 分間熱処理した。

- 発光層 (F8BT) の製膜

- (i) 無水クロロベンゼンを溶媒として1.2 wt% の F8BT 溶液を調製した。溶液調製は窒素で充填したグローブボックスの中で行った。
- (ii) 攪拌機を用い、60 °C に加熱しながら F8BT を無水クロロベンゼンに溶かした。
- (iii) F8BT 溶液からスピコート法により F8BT 薄膜を製膜した (500 rpm 5 秒 → 800 rpm 60 秒)。スピコートは、窒素で充填したグローブボックスの中で行った。膜厚は200–300 nm 程度となるように製膜した。
- (iv) F8BT 製膜後、80 °C で20 分間真空乾燥させた。

- 陽極 (MoO₃/Al) の製膜

(2–3) × 10⁻³ Pa の真空中で陽極として MoO₃、および、Al を真空蒸着により製膜した。

- (i) MoO₃ (シグマアルドリッチ) の蒸着には、加熱源にタングステンボートを用いた。電流源 (SEAMA PSE-150M, アルバック機工) を用い、0.1–0.3 Å/sec の蒸着レートで10 nm 程度製膜した。蒸着レートは、水晶発振式成膜コントローラ (CRTM-9000G, アルバック) を用いて制御した。

- (ii) Al の蒸着には、加熱源に折り曲げたタングステン線を用いた。電流源 (SEREM SPE-150C, アルバック機工) を用い、 $0.1\text{--}2.0 \text{ \AA}/\text{sec}$ の蒸着レートで 50 nm 程度製膜した。

- 封止

- (i) 封止材として、紫外線硬化型エポキシ樹脂 (UV RESIN XNR 5516Z-B1, ナガセケムテックス) を素子基板上に塗布し、封止ガラス基板 (13 mm × 13 mm) を素子基板に張り合わせた。
- (ii) 紫外光 (LUV-6, 波長 375 nm, アズワン) を 15–20 分照射することにより、封止材を硬化させた。

6.4.2 測定

J - V 測定には、電源として、ソースメータ (Model 2611, ケースレー) を用い、室温、大気下で行った。輝度-電圧 (L - V) 測定には、輝度計 (CS-200, コニカミノルタ) を用いて素子正面からの発光輝度を測定した。IS 測定は、電気化学測定システム (ModuLab XM MTS, ソーラートロン) を用い、低温プローバー (TTP4, レイクショア) で 100–300 K の温度範囲、100 mV の交流振幅、 $10^0\text{--}10^6$ Hz の周波数範囲で測定した。

6.5 結果と考察

6.5.1 ドリフト移動度評価

二分子再結合定数を決定する際に、電荷密度を求める必要がある。電荷密度の決定の際に必要な電子、正孔のドリフト移動度は IS により評価した。ドリフト移動度の評価手法は、差分サセプタンス ($-\Delta B$) 法を用い [34], 作製した OLED から電子、正孔ドリフト移動度を評価した。図 6.10 に作製した OLED の直流印加電圧 5.0 V において、測

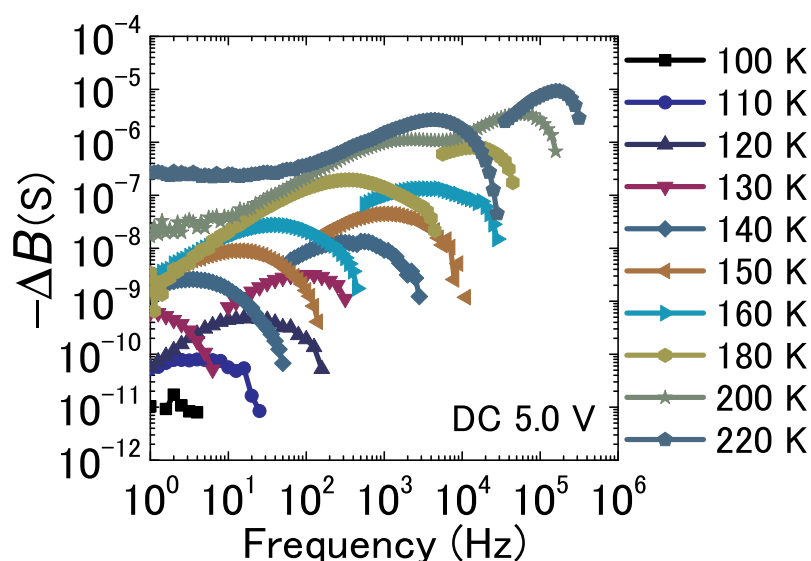


図 6.10 F8BT OLED の直流印加電圧 5.0 V における，測定温度を変化させたときの差分サセプタンスの周波数特性．

定温度を変化させたときの $-\Delta B$ - f 特性を示す．130–220 K の範囲では， $-\Delta B$ のピークが2つあり，電子，正孔のそれぞれの走行時間効果が観測されていることがわかる．図 6.11 には，図 6.10 から $-\Delta B$ 法により評価した F8BT の電子，正孔ドリフト移動度 (μ_{dn} , μ_{dp}) の異なる電界における温度依存性を示す．温度 300 K，電界強度 1.6×10^5 V/cm (直流印加電圧 5.0 V) では， $\mu_{dn} = 9.1 \times 10^{-4}$ cm²/Vs, $\mu_{dp} = 5.8 \times 10^{-5}$ cm²/Vs のドリフト移動度が得られた．

6.5.2 二分子再結合定数評価

異なる直流印加電圧で測定した OLED の $\text{Im}[Z]$ - f 特性を図 6.12 に示す．図 6.12 では，誘導成分が観測されている周波数域のインピーダンスの虚数成分を示しており，直流印加電圧の増加に伴い，インピーダンスの虚数成分のピークが高周波数側へと移動していることがわかる．図 6.12 で観測されたインピーダンスの虚数成分のピーク周波数，および，電子，正孔ドリフト移動度を用いて，OLED の J - V 特性から得られた電

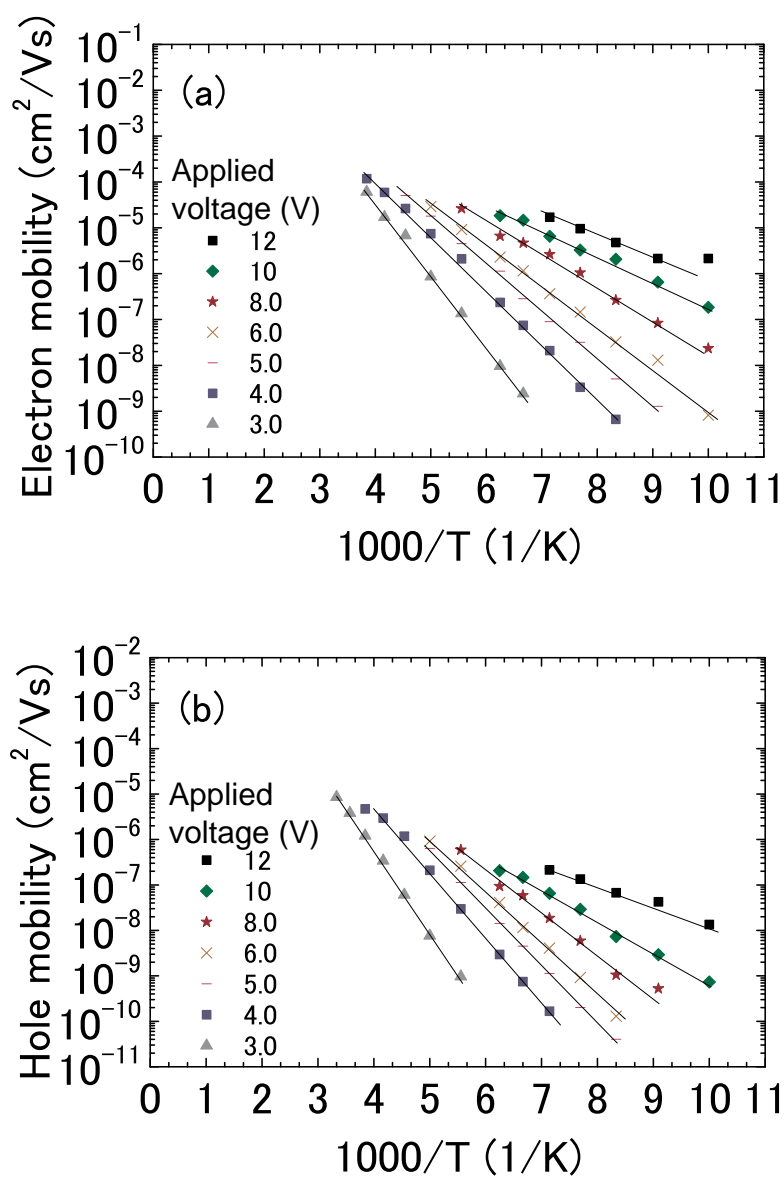


図 6.11 F8BT の (a) 電子, (b) 正孔ドリフト移動度の温度依存性.

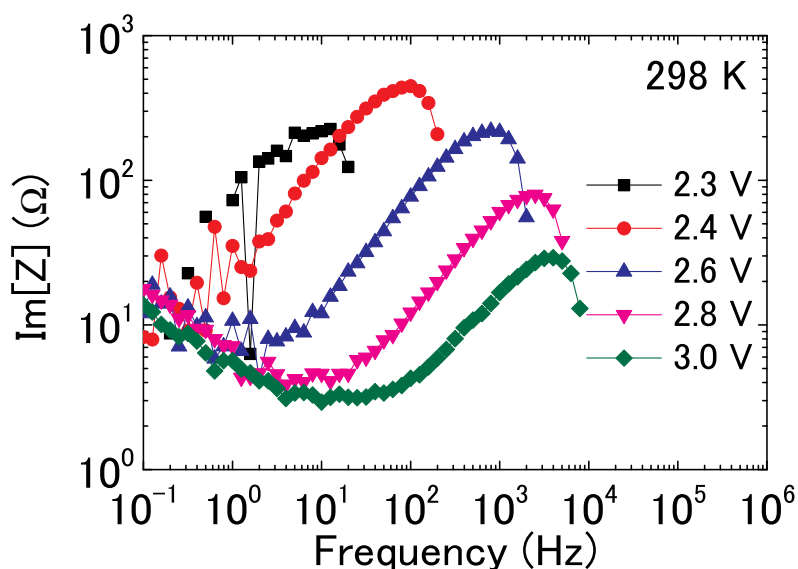


図 6.12 異なる直流印加電圧で測定した OLED のインピーダンスの虚数成分の周波数特性。

荷密度より求めた二分子再結合定数の電界依存性を図 6.13 に示す。温度 298 K，電界強度 8.0×10^4 V/cm (3.0 V) では， 4.3×10^{-12} cm³/s の二分子再結合定数が得られた。このとき，電子，正孔ドリフト移動度から得られた Langevin 再結合定数も併せて示すが，実測した二分子再結合定数は，Langevin 再結合定数と比較して 2 桁小さいことがわかった。F8BT を用いた発光トランジスタ (organic light-emitting field-effect transistor : OLET) において，デバイスシミュレーションによるフィッティングから，F8BT の場合では $\beta = 10^{-3}\gamma_L - 10^{-2}\gamma_L$ であることが報告されており [35]，本章で実測した F8BT の二分子再結合定数と一致した。

6.1.1 項で述べたが，有機半導体では，一般的に実測した二分子再結合定数は Langevin 再結合定数よりも小さくなることが知られている。本章では，F8BT OLED における二分子再結合過程を調べるため，異なる温度での F8BT OLED の IS 測定から，実測した F8BT の二分子再結合定数の温度依存性を検討した。図 6.14 に異なる直流印加電圧で得られた F8BT の二分子再結合定数，および，電子，正孔ドリフト移動度から得られた F8BT の Langevin 再結合定数の温度依存性を示す。得られた二分子再結合定数は活性

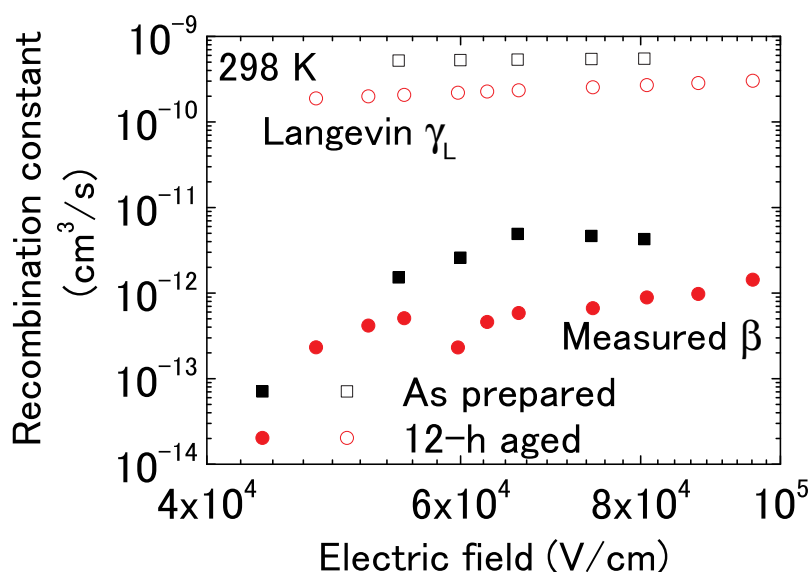


図 6.13 F8BT OLED から実測した二分子再結合定数と電子，正孔ドリフト移動度から求めた Langevin 再結合定数の電界依存性.

化型の温度依存性を示していることがわかる．二分子再結合定数，および，Langevin 再結合定数の温度依存性から得られた活性化エネルギーの電界依存性を図 6.15 に示す．実測した二分子再結合定数の活性化エネルギーは，Langevin 再結合定数の活性化エネルギーとほぼ一致している．図 6.16 には，実測した二分子再結合定数と Langevin 再結合定数の比 β/γ_L の温度依存性を示すが， β/γ_L は温度に依存していないことがわかる．したがって，実測した二分子再結合定数は Langevin 再結合定数より小さくなるものの，F8BT の二分子再結合過程は，Langevin 再結合過程と同様にドリフト移動度に律速されていることがわかる．

6.5.3 駆動劣化による二分子再結合定数の変化

作製した OLED を 12 時間， 20 mA/cm^2 の定電流で駆動させた後，IS 測定により得られた二分子再結合定数の電界依存性を図 6.13 に示す．温度 298 K，電界強度 $8.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$ (3.0 V) では， $8.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ の二分子再結合定数が得られ，駆動劣化前に比べ，

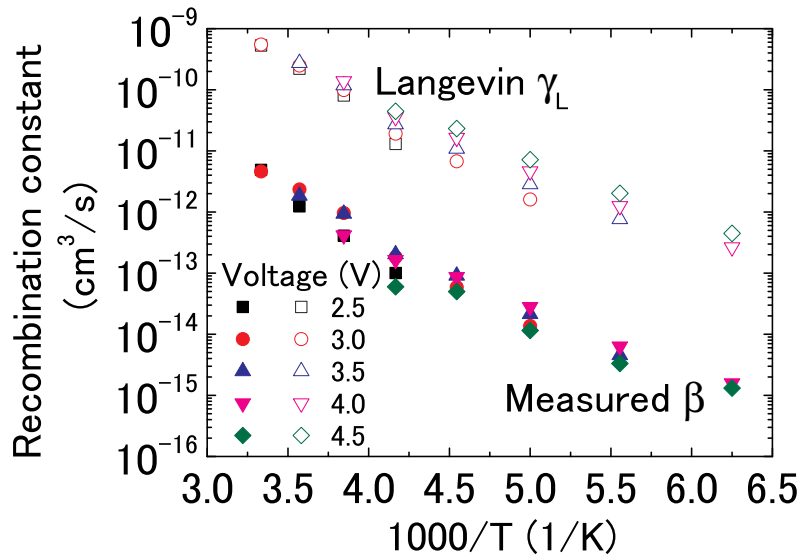


図 6.14 異なる直流印加電圧で実測した F8BT の二分子再結合定数, および, 電子, 正孔ドリフト移動度から得られる Langevin 再結合定数の温度依存性.

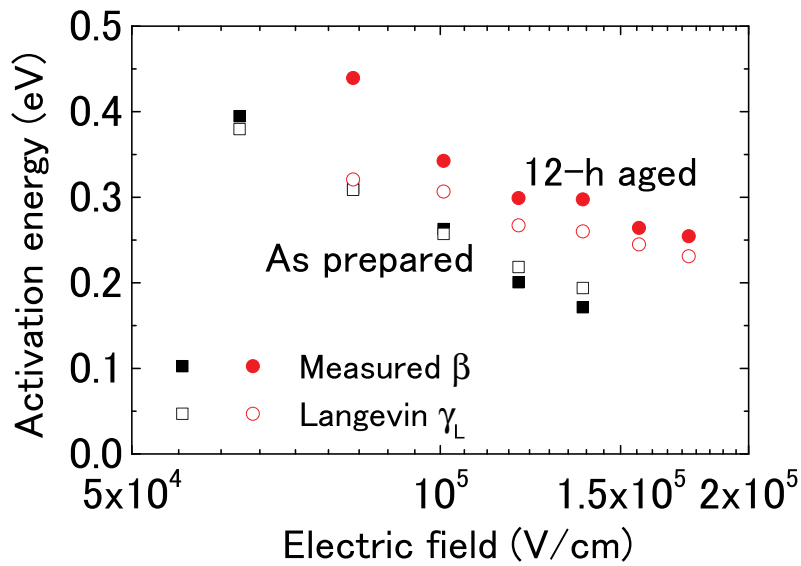


図 6.15 二分子再結合定数, および, 電子, 正孔ドリフト移動度から得られる Langevin 再結合定数の温度依存性から得られた活性化エネルギーの電界依存性.

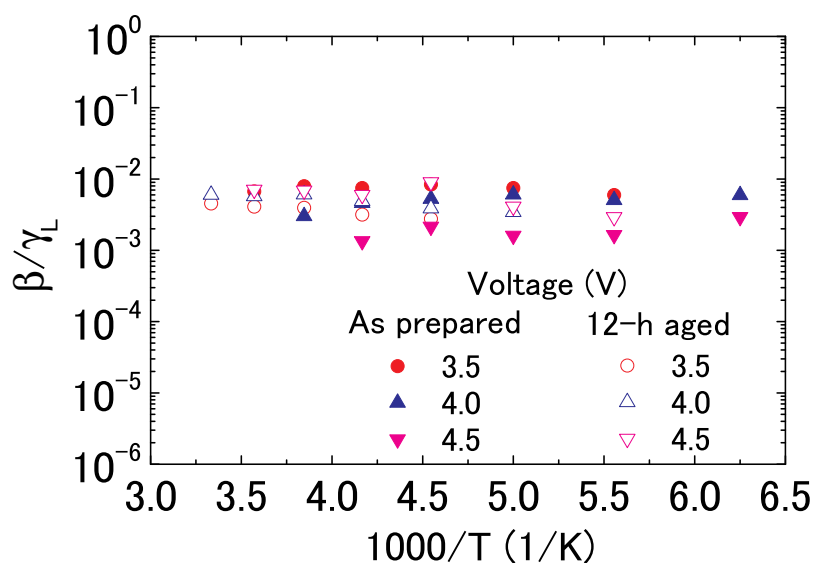


図 6.16 実測した二分子再結合定数と Langevin 再結合定数の比 β/γ_L の温度依存性.

1桁ほど低下した。また、図 6.15 には、駆動劣化後の二分子再結合定数、Langevin 再結合定数の活性化エネルギーの電界依存性を駆動劣化前と併せて示しているが、駆動劣化によって、二分子再結合定数から得られる活性化エネルギーは、Langevin 再結合定数から得られる活性化エネルギーよりもわずかに大きくなっている。一方、図 6.16 に示す β/γ_L の温度依存性は、駆動劣化前後において、ほとんど変化していない。これより、二分子再結合過程そのものは、駆動劣化の影響を受けないことがわかる。

二分子再結合定数と OLED の電流効率の関係を吟味した。実測した二分子再結合定数を用い、得られる電流に対する OLED の効率として、再結合速度を電流密度で割ったもの $\beta np/J$ を定義する (OLED の内部量子効率に対応する)。縦軸を OLED の発光輝度測定から得られる電流効率、横軸を $\beta np/J$ として表示したものを図 6.17 に示す。 $\beta np/J = 10^{21} - 10^{22} \text{ A}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ の領域では、電流効率と $\beta np/J$ は比例関係にあることから、 $\beta np/J$ は電流効率に対応する物理量であることがわかる。駆動劣化により、同じ値の $\beta np/J$ に対して、電流効率が低下していることがわかり、これは電子、正孔の二分子再結合過程において、非輻射成分の占める割合が多くなっていると解釈できる。

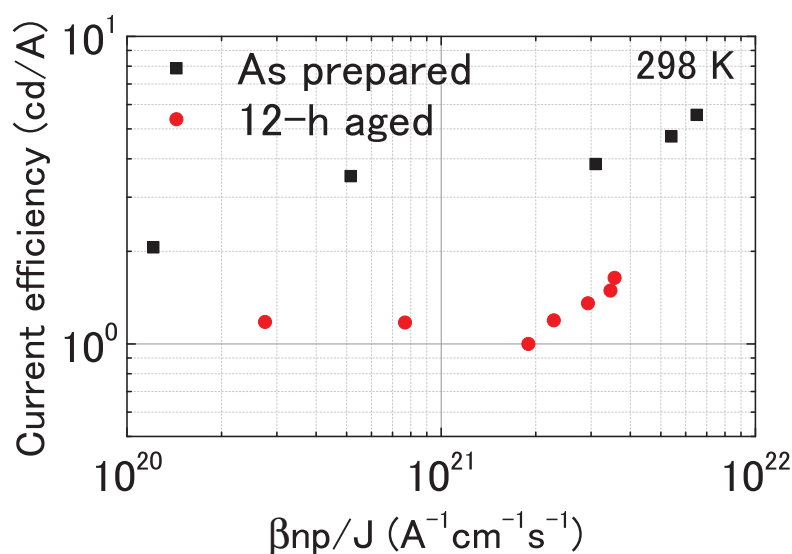


図 6.17 OLED の電流効率と再結合効率の関係. 再結合効率は再結合速度を電流密度で割ったもの β_{np}/J と定義した.

6.5.4 F8BT の電流効率の膜厚依存性

F8BT を用いた OLED において, 発光層である F8BT 層を厚くすることにより, 電流効率が向上することが報告されている (F8BT 層の膜厚を 200 から 1200 nm まで変化させたところ, 電流効率は 12 から 23 cd/A まで向上する) [36]. この原因として, (1) 発光領域の拡大 [37], (2) 三重項-三重項対消滅などが予想されている [38]. 本章では, この電流効率の発光層膜厚依存性は, 本章で明らかにした F8BT の弱い二分子再結合によるものであると推測し, デバイスシミュレーションから電流効率の発光層膜厚依存性を検討した.

表 6.3 にデバイスシミュレーションに用いた物理量をを示す. 二分子再結合定数は, $10^{-3}\gamma_L$ から $10^0\gamma_L$ cm^3/s まで, 発光層膜厚は, 50 から 500 nm まで変化させた. また, 半導体の物性は F8BT の物理量を用い, 注入障壁, および, 局在準位は無視した.

表 6.3 デバイスシミュレーションに用いた物理量.

測定温度 T (K)	300
有機半導体層膜厚 d (nm)	50–500
素子面積 S (mm ²)	1.0
有機半導体層の比誘電率 ϵ_r	3.0
伝導帯の有効状態密度 N_C (cm ⁻³)	2.5×10^{19}
価電子帯の有効状態密度 N_V (cm ⁻³)	2.5×10^{19}
陰極の仕事関数 ϕ_{mC} (eV)	3.5
陽極の仕事関数 ϕ_{mA} (eV)	5.9
伝導帯下端のエネルギー準位 E_C (eV)	3.5
価電子帯上端のエネルギー準位 E_V (eV)	5.9
電子移動度 μ_{n0} (cm ² /Vs)	1.0×10^{-4}
正孔移動度 μ_{p0} (cm ² /Vs)	1.0×10^{-5}
二分子再結合定数 β (cm ³ /s)	$10^{-3}\gamma_L-10^0\gamma_L$

異なる二分子再結合定数における電流効率の発光層膜厚依存性を図 6.18 に示す。二分子再結合定数が小さいほど、発光層膜厚による依存性が大きいことがわかる。F8BT の場合、低い二分子再結合速度、および、移動度バランスがとれていないため、陽極側で支配的な再結合領域を膜厚の増大とともに、陰極側に広がることにより、電流効率が增大するものと考えられる。

6.6 まとめ

複注入素子において、インピーダンス分光を用いた二分子再結合定数の評価法を提案した。本手法の特長は、実際に動作している OLED や OPV を用いた評価であり、電

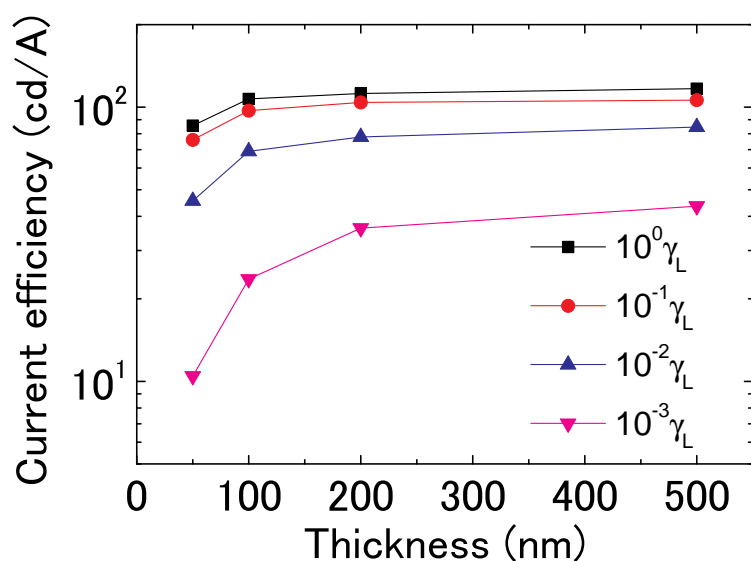


図 6.18 異なる二分子再結合定数における電流効率の発光層膜厚依存性のデバイスシミュレーション結果.

子, 正孔ドリフト移動度, 局在準位分布も同時に評価できることにある. 複注入素子のインピーダンススペクトルにおいて, 誘導成分が観測されるインピーダンスの虚数成分が最大となる際の周波数から二分子再結合定数の評価が可能であることを示した. デバイスシミュレーションでは, 電荷注入障壁, および, 移動度バランスの本評価手法へ影響を調べた. 誘導成分が観測される場合, 0.1 eV 以下の注入障壁が存在しても得られる二分子再結合定数は妥当な値を示しており, また移動度バランスの影響も 10^{-2} – 10^2 の範囲では, 少ないことがわかった. F8BT を発光層に用いた逆構造 OLED では, 温度 298 K, 電界強度 8.0×10^4 V/cm において, 4.3×10^{-12} cm³/s の二分子再結合定数が得られており, 電子, 正孔ドリフト移動度から算出した Langevin 再結合定数よりも 2 桁程度小さいことがわかった. 二分子再結合定数の温度依存性から得られる活性化エネルギーは, Langevin 再結合定数から得られる活性化エネルギーと同程度であること, 実測した二分子再結合定数と Langevin 再結合定数の比は温度に依存しないことから, F8BT における二分子再結合過程は, Langevin 再結合と同様に電子, 正孔ドリフト移動度が支配的であると考えられる.

二分子再結合定数は、OLED や OPV の劣化解析や素子構造の最適化において重要な物理量となる。駆動劣化前後では、実測した二分子再結合定数と Langevin 再結合定数の比は、劣化による変化は観測されなかったが、電流効率、および、二分子再結合定数と電流密度から算出した再結合効率の比較から、非輻射成分が劣化により増大していることがわかった。

F8BT OLED では、発光層の厚膜化により電流効率が向上することが報告されている。デバイスシミュレーションにより、二分子再結合定数が小さいほど電流効率の膜厚依存性が顕著になることがわかった。素子の最適化において、二分子再結合定数が Langevin 再結合定数より小さい場合は、電流効率の膜厚依存性が顕著になるため、二分子再結合定数評価が重要となる。

参考文献

- [1] H. H. P. Gommans, M. Kemerink, and R. A. J. Janssen, *Phys. Rev. B* **72**, 235204 (2005).
- [2] L. S. C. Pingree, B. J. Scott, M. T. Russell, T. J. Marks, and M. C. Hersam, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073509 (2005).
- [3] L. S. C. Pingree, M. T. Russell, T. J. Marks, and M. C. Hersam, *J. Appl. Phys.* **100**, 044502 (2006).
- [4] E. Ehrenfreund, C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 012112 (2007).
- [5] M. Takata, K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16**, 3322 (2016).
- [6] P. Langevin, *Ann. Chem. Phys.* **28**, 433 (1903).
- [7] N. Karl and G. Sommer, *Phys. Status Solidi A* **6**, 231 (1971).
- [8] G. J. Adriaenssens and V. I. Arkhipov, *Solid State Commun.* **103**, 541 (1997).
- [9] A. Pivrikas, G. Juška, A. J. Mozer, M. Scharber, K. Arlauskas, N. S. Sariciftci, H. Stubb, and R. Österbacka, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 176806 (2005).
- [10] C. Deibel, A. Baumann, and V. Dyakonov, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 163303 (2008).
- [11] C. Deibel, A. Wagenpfahl, and V. Dyakonov, *Phys. Rev. B* **80**, 075203 (2009).

- [12] J. Gorenflot, M. C. Heiber, A. Baumann, J. Lorrmann, M. Gunz, A. Kämpgen, V. Dyakonov, and C. Deibel, *J. Appl. Phys.* **115**, 144502 (2014).
- [13] M. Stolterfoht, B. Philippa, A. Armin, A. K. Pandey, R. D. White, P. L. Burn, P. Meredith, and A. Pivrikas, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 013302 (2014).
- [14] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 52104 (2006).
- [15] J. Szmytkowski, *Chem. Phys. Lett.* **470**, 123 (2009).
- [16] F. K. Dolezalek and W. E. Spear, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 819 (1975).
- [17] J. Nelson, *Phys. Rev. B* **67**, 155209 (2003).
- [18] C. G. Shuttle, B. O'Regan, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley, and J. R. Durrant, *Phys. Rev. B* **78**, 113201 (2008).
- [19] J. Bisquert, A. Zaban, M. Greenshtein, and I. Mora-Seró, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13550 (2004).
- [20] G. Juška, K. Arlauskas, G. Sliaužys, A. Pivrikas, A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, M. Scharber, and R. Österbacka, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222110 (2005).
- [21] A. Armin, M. Velusamy, P. L. Burn, P. Meredith, and A. Pivrikas, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 083306 (2012).
- [22] M. A. Lampert and R. B. Schilling, in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 6, eds. by R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, New York, 1970).
- [23] G. Juška, N. Nekrašas, K. Genevičius, J. Stuchlik, and J. Kočka, *Thin Solid Films* **451-452**, 290 (2004).

- [24] N. Nekrašas, K. Genevičius, M. Vilinas, and G. Juška, *Chem. Phys.* **404**, 56 (2012).
- [25] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, Oxford, 1981).
- [26] B. Ruhstaller, S. A. Carter, S. Barth, H. Riel, W. Riess, and J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **89**, 4575 (2001).
- [27] M. Schmeits, *J. Appl. Phys.* **101**, 084508 (2007).
- [28] W. Brütting, S. Berleb, and A. G. Mückl, *Org. Electron.* **2**, 1 (2001).
- [29] P. W. M. Blom and M. J. M. de Jong, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **4**, 105 (1998).
- [30] N. D. Nguyen and M. Schmeits, *Phys. Status Solidi A* **203**, 1901 (2006).
- [31] W. D. Gill, *J. Appl. Phys.* **43**, 5033 (1972).
- [32] T. Tiedje and A. Rose, *Solid State Commun.* **37**, 49 (1981).
- [33] H. Naito and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **49**, 131 (1994).
- [34] H. C. F. Martens, H. B. Brom, and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **60**, R8489 (1999).
- [35] J. Zaumseil, C. Groves, J. M. Winfield, N. C. Greenham, and H. Sirringhaus, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3630 (2008).
- [36] D. Kabra, L. P. Lu, M. H. Song, H. J. Snaith, and R. H. Friend, *Adv. Mater.* **22**, 3194 (2010).
- [37] L. P. Lu, D. Kabra, and R. H. Friend, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 4165 (2012).

- [38] B. R. Lee, E. D. Jung, J. S. Park, Y. S. Nam, S. H. Min, B.-S. Kim, K.-M. Lee, J.-R. Jeong, R. H. Friend, J.-S. Kim, S. O. Kim, and M. H. Song, *Nat. Commun.* **22**, 4840 (2014).

第7章

結論

本論文は、有機発光素子の電荷注入、および、輸送特性評価に関する研究をまとめたものである。本研究では、逆構造有機発光ダイオード (organic light-emitting diode : OLED) を作製すること、逆構造 OLED の電子注入機構を明らかにすること、および、電荷輸送特性を実際に動作している逆構造 OLED から評価できるようにすることを目的とした。以下の第1章から第7章より構成される。

第1章では、本研究の背景と研究目的について述べた。

第2章では、逆構造 OLED の概要、作製について述べた。陰極に市販の金属酸化物透明電極 (TCO) 基板を用いた逆構造 OLED を作製し、逆構造 OLED が発光素子として動作することを示した。また、電解析出により、ZnO 膜を TCO 基板上に製膜し、逆構造 OLED を作製した。作製した素子では、スパッタリング法により製膜した ZnO を用いた逆構造 OLED と同程度の電流効率が得られ、電解析出による ZnO 膜が逆構造 OLED の陰極として適用できることを示した。対向電極まですべて塗布法により作製した逆構造 OLED の実現への端緒を拓くことができた。

第3章では、良好な電子注入材料として知られている poly(ethyleneimine) (PEI) を Al を添加した ZnO (AZO) 電極基板上に製膜し、poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) を発光層とした逆構造 OLED において、PEI の機能を調べた。PEI を AZO 上に製膜することにより、(1) AZO から有機半導体への電子注入障壁の低下、(2) AZO の表面準位の不活性化、(3) 励起子ブロッキング、(4) 正孔ブロッキングなどの機能を発現

することがわかった。さらに、AZO(PEI)/F8BT 界面での正孔蓄積 (正孔ブロッキング) による電界集中が生じることを逆構造 OLED の静電容量-電圧測定から示した。逆構造 OLED の電流密度-電圧 (J - V) 特性を解析したところ、AZO (PEI) から F8BT への効率的な電子注入は、Fowler-Nordheim トンネルによることがわかった。

第4章では、電子、正孔移動度が異なる発光材料 (F8BT, Super Yellow : SY) を用いた逆構造 OLED の J - V 特性を解析することにより、逆構造 OLED の電荷注入機構を調べた。 J - V 特性は、発光閾値電圧以下 (< 2 V) では、Schottky 効果を考慮した熱電子放出-拡散電流に従うことがわかった。Schottky 障壁高さを求めたところ、F8BT, SY の場合でそれぞれ約 0.98 eV, 0.46 eV となり、内蔵電位測定から求めた AZO(PEI)/発光層間の電子注入障壁にほぼ一致した。発光閾値電圧付近 (2–3 V) では、Fowler-Nordheim トンネル電流に従い、上記の Schottky 障壁高さと同程度のトンネル障壁高さが得られた。発光閾値電圧以上 (> 3 V) では、Fowler-Nordheim トンネル電流による効率的な電子注入により、電流は発光 (バルク) 層に制限されることがわかった。

第5章では、実際に動作している逆構造 OLED による電荷輸送特性評価を行った。F8BT を発光層に用いた逆構造 OLED のインピーダンス分光測定により、F8BT の電子、正孔ドリフト移動度を評価した。電子、正孔ドリフト移動度の活性化エネルギーの電界依存性から F8BT の局在準位分布を決定した。F8BT の伝導帯下端、および、価電子帯上端からの局在準位分布はガウス分布で記述でき、そのエネルギー分布幅はそれぞれ 0.14 eV, 0.17 eV であった。駆動劣化後における F8BT 逆構造 OLED の電荷輸送特性評価により、室温でのドリフト移動度にはほとんど変化がなかったが、移動度の活性化エネルギーは増加していることがわかった。この結果より、劣化後では局在準位分布のガウス分布幅が増加することを明らかにした。

第6章では、複注入素子において、インピーダンス分光を用いた二分子再結合定数の評価法を提案した。複注入素子の複素インピーダンスの虚数成分が最大となる周波数から二分子再結合定数の評価が可能であることを示し、デバイスシミュレーション

により、その妥当性を明らかにした。F8BTを発光層に用いた逆構造 OLED において、インピーダンス分光測定から、二分子再結合定数が評価できることを実証した (298 K, 8.0×10^4 V/cm において, 4.3×10^{-12} cm³/s). この値は、電子、正孔ドリフト移動度から算出した Langevin 再結合定数よりも 2 桁程度小さくなった。実測した二分子再結合定数と Langevin 再結合定数の比は温度に依存しないこと、二分子再結合定数、および、Langevin 再結合定数は同程度の活性化エネルギーを示すことから、F8BT における二分子再結合過程は、Langevin 再結合と同様に電子、正孔ドリフト移動度が支配的であることがわかった。さらに、駆動劣化前後において、実測した電流効率と二分子再結合定数と電流密度から算出した量子効率を比較したところ、非輻射成分が劣化により増大していることが明らかとなった。

第7章では、以上の結果を総括し、本研究の結論をまとめた。

謝辞

本論文は、著者が大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻 電子物理工学分野 有機半導体工学研究グループ (内藤研究室) で行った研究をまとめたものである。

本論文をまとめるにあたり、本研究の全般にわたり御指導、御教鞭を賜りました大阪府立大学大学院 工学研究科 内藤裕義教授に深く感謝致します。

本論文を執筆するにあたり、貴重な御助言を賜りました大阪府立大学大学院 工学研究科 秋田成司教授、岡本晃一教授に厚く御礼申し上げます。

平素より様々な御配慮を賜りました大阪府立大学大学院 工学研究科 芦田淳教授、石原一教授、川田博昭教授、戸川欣彦教授、平井義彦教授、藤村紀文教授に深く感謝致します。

本研究を遂行するにあたり、懇切丁寧な御指導、御教鞭を賜りました大阪府立大学大学院 工学研究科 小林隆史准教授、永瀬隆准教授に心より感謝致します。

PEI を御提供下さいました株式会社日本触媒、F8BT を御提供下さいました住友化学株式会社に深く感謝致します。

逆構造 OLED の製作とデバイス特性に対して、御助言、御議論頂きました株式会社日本触媒 森井克行博士に深く感謝致します。

ZnO の電解析出製膜法に関して、御指導を賜りました地方独立行政法人大阪産業技術研究所 品川勉博士、豊橋技術科学大学大学院 工学研究科 伊崎昌伸教授に深く感謝致します。

本研究の一部は、科学研究費補助金 (17H01265)、新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創出」(24102011)、公益財団法人 村田学術振興財団、公益財団法人 アイコ

ム電子通信工学振興財団の支援のもとで行われたものであり、関係者の方々に深く感謝致します。

平素より御助言、御支援頂きました研究室の方々、本論文の執筆に際して御協力頂きました多くの方々に深く感謝致します。特に本研究を遂行するにあたり、御助言、御協力頂きました古田卓氏、高田政志氏、長谷川純也氏、福留淳氏、石原口賢太氏、真弓隆洋氏、布引達也氏、佐野翔一氏に深く感謝致します。

最後に、著者が博士後期課程に進学することに賛同し、温かく支えてくれた家族に感謝します。

付録A

注入制限電流

第4章で、逆構造有機発光ダイオード(OLED)の電流-電圧特性の解析を行った。本付録では、第4章で述べた注入制限電流について詳述する。なお、本付録では電子についての議論を行うが、正孔についても同様である。

A.1 熱電子放出理論

Batheらによる熱電子放出理論では、(1)障壁高さ ϕ_{Bn} が熱エネルギーよりも遥かに大きい、(2)熱平衡は半導体/金属界面で確立される、(3)正味の電流はこの熱平衡に影響を与えない、と仮定している[1]。電流が熱電子放出に制限される場合、電子の擬Fermi準位 E_{Fn} は、空乏層全域にわたって平坦である(図A.1)。これらの前提条件より、電流はバンドの形状に関係なく、障壁の高さのみに影響する。半導体から金属への電流密度 $J_{s \rightarrow m}$ は、障壁を超え、移動するのに十分なエネルギーを有する電子の密度によって与えられる。

$$J_{s \rightarrow m} = \int_{E_{Fn} + q\phi_{Bn}}^{\infty} qv_x dn \quad (\text{A.1})$$

ここで、 q は電荷素量、 $E_{Fn} + q\phi_{Bn}$ は金属への熱電子放出に必要なエネルギーであり、 v_x は半導体から金属へ輸送される電荷速度である。エネルギー E が $E + dE$ に増加する

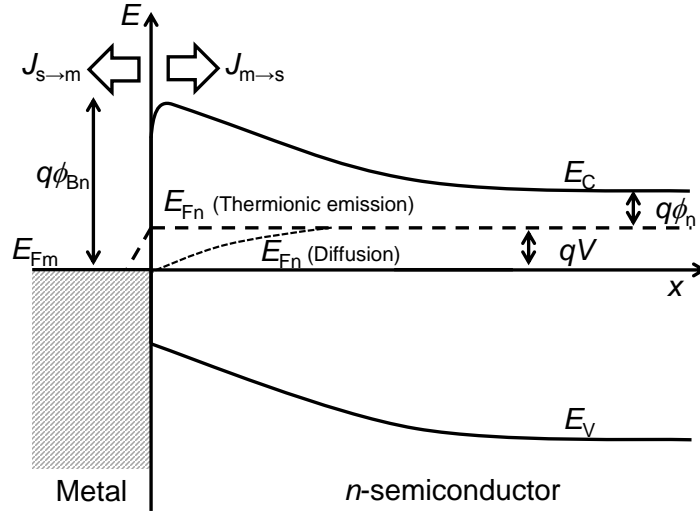


図 A.1 熱電子放出理論，拡散理論。

ときの電子密度 dn は，

$$\begin{aligned} dn &= N(E)f(E)dE \\ &\approx \frac{4\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_C} \exp\left(-\frac{E - E_C + q\phi_n}{k_B T}\right) dE \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

となる．ここで， $N(E)$ は状態密度， $f(E)$ は分布関数， m^* は伝導電子の有効質量， h は Planck 定数， E_C は伝導帯下端のエネルギー， T は温度， k_B は Boltzmann 定数である．

伝導帯の電子の全エネルギーが，運動エネルギーであると仮定すると，

$$E - E_C = \frac{1}{2} m^* v^2 \quad (\text{A.3})$$

$$dE = m^* v dv \quad (\text{A.4})$$

$$\sqrt{E - E_C} = v \sqrt{\frac{m^*}{2}} \quad (\text{A.5})$$

となる．式 (A.3)–(A.5) を式 (A.2) へ代入すると，

$$dn \approx 2 \left(\frac{m^*}{h}\right)^3 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{m^* v^2}{2k_B T}\right) (4\pi v^2 dv) \quad (\text{A.6})$$

となる。式 (A.6) は、速度 v と $v + dv$ 間における単位体積あたりの電子数を表す。 v の x 軸が半導体から金属への輸送方向に対応すると仮定し、各軸方向に分解すると、

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (\text{A.7})$$

となる。 $4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$ と変換することにより、式 (A.1), (A.6), (A.7) から $J_{s \rightarrow m}$ は、

$$\begin{aligned} J_{s \rightarrow m} &= 2q \left(\frac{m^*}{h} \right)^3 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{k_B T}\right) \int_{v_{0x}}^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{m^* v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^* v_z^2}{2k_B T}\right) dv_z \\ &= \left(\frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{m^* v_{0x}^2}{2k_B T}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

となる。 v_{0x} は障壁を乗り越えるために必要な電荷速度であり、

$$\frac{1}{2} m^* v_{0x}^2 = q(V_{bi} - V) \quad (\text{A.9})$$

で与えられる。ここで、 V_{bi} は内蔵電位、 V は印加電圧である。式 (A.9) を式 (A.8) へ代入すると、

$$\begin{aligned} J_{s \rightarrow m} &= \left(\frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \\ &= A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

となる。ここで、

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (\text{A.11})$$

は熱電子放出定数であり、Richardson 定数と呼ばれる。自由電子の場合、 $A^* = 120 \text{ A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2)$ となる。

金属から半導体内に電子が注入される場合、障壁高さは電圧に対して変化せず、半導体内に流れる電流 $J_{m \rightarrow s}$ は印加電圧に依存しない。このとき $J_{m \rightarrow s}$ は、式 (A.10) に $V = 0$ を代入したものと等しい。

$$J_{m \rightarrow s} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \quad (\text{A.12})$$

式 (A.10) と式 (A.12) より,

$$\begin{aligned} J_n &= A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \\ &= J_{TE} \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

となる. ここで,

$$J_{TE} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \quad (\text{A.14})$$

である.

A.1.1 Schottky 効果

熱電子放出面に強い外部電界がかかると, 熱電子放出する電子に鏡像力が働き, 障壁が低下することで電子が放出されやすくなる (図 A.2). これは, Schottky 効果と呼ば

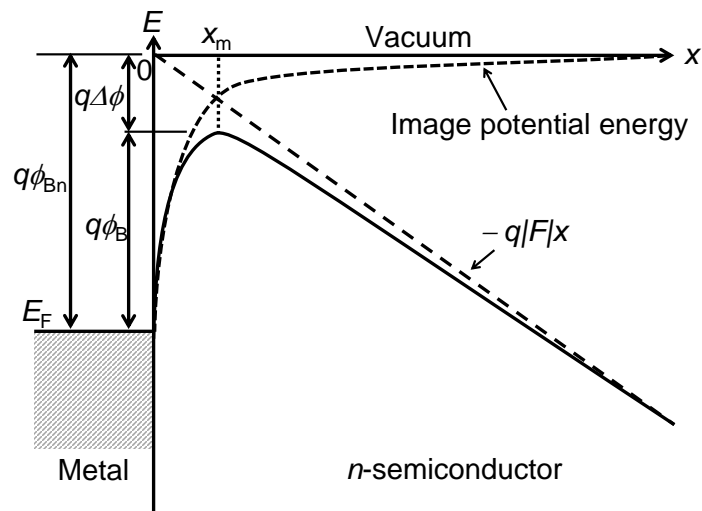


図 A.2 Schottky 効果.

れる. 金属-真空系において, 電子を Fermi 準位から真空中に放出するために必要な最低エネルギーは, 金属の仕事関数 ϕ_{Bn} である. 電子が金属から距離 x にある場合, 金

属表面に正電荷が誘起される。電子と誘起された正電荷との間の引力は、位置 x にある電子と位置 $-x$ にある正電荷との間に存在する力と等しい。これは鏡像力と呼ばれ、このときの正電荷は鏡像電荷と呼ばれる。鏡像力により生じるエネルギー $PE(x)$ は、

$$PE(x) = \int_{\infty}^x \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0(2x)^2} dx = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_0 x^2} \quad (\text{A.15})$$

となる。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率である。このエネルギーは、金属表面から位置 x にある電子の位置エネルギーに対応する。外部電界が印加される場合、

$$PE(x) = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 x} - q|F|x \quad (\text{A.16})$$

となる。式 (A.16) は、 $x = x_m$ で最大値をとる。

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_0|F|}} \quad (\text{A.17})$$

また、このとき鏡像力により、仕事関数は $\Delta\phi$ だけ低下する。

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q|F|}{4\pi\epsilon_0}} = 2|F|x_m \quad (\text{A.18})$$

金属-半導体系の場合、半導体の比誘電率を ϵ_r とすると、

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{q|F|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (\text{A.19})$$

となる。金属から半導体に電子を注入する場合、Schottky 効果による障壁低下を考慮すると、式 (A.12) は、

$$J_{RS} = A^*T^2 \exp\left(-\frac{q(\phi_{Bn} - \sqrt{qF/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)})}{k_B T}\right) \quad (\text{A.20})$$

となる。式 (A.20) は、Richardson-Schottky の式と呼ばれる。

A.2 拡散理論

Schottky による拡散理論 [2] は、(1) 障壁の高さが $k_B T$ よりはるかに大きいこと、(2) 空乏内 ($0 \leq x \leq W_D$) で電子が拡散すること、(3) 電荷密度は電流の流れに影響されない

こと, (4) 半導体は縮退していないこと, を仮定している. 空乏領域内の電流は, 電界と電荷密度に依存するため, 電流の式を用いて解析する. 電子電流の式は,

$$\begin{aligned} J_n &= q \left(n \mu_n F + D_n \frac{dn}{dx} \right) \\ &= q D_n \left(\frac{n}{k_B T} \frac{dE_C}{dx} + \frac{dn}{dx} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

となる. ここで, D_n は拡散係数, n は電子密度, μ_n は電子移動度である. 電流は連続であるため, x に依存しない. $\exp[E_C(x)/k_B T]$ を式 (A.21) の両辺に乘じ, 積分すると,

$$J_n \int_0^{W_D} \exp \left[\frac{E_C(x)}{k_B T} \right] dx = q D_n \left[n(x) \exp \left\{ \frac{E_C(x)}{k_B T} \right\} \right] \Big|_0^{W_D} \quad (\text{A.22})$$

となる. 図 A.1 において, 境界条件として, $E_{Fm} = 0$ (金属の Fermi 準位を基準にしている) とすると,

$$E_C(0) = q \phi_{Bn} \quad (\text{A.23})$$

$$E_C(W_D) = q(\phi_n + V) \quad (\text{A.24})$$

$$n(0) = N_C \exp \left[-\frac{E_C(0) - E_{Fn}(0)}{k_B T} \right] = N_C \exp \left(-\frac{q \phi_{Bn}}{k_B T} \right) \quad (\text{A.25})$$

$$n(W_D) = N_D = N_C \exp \left(-\frac{q \phi_n}{k_B T} \right) \quad (\text{A.26})$$

となる. ここで, N_D はドナー型不純物密度である. 式 (A.22) に, 式 (A.23)–(A.26) を代入すると,

$$J_n = q N_C D_n \left[\exp \left(\frac{qV}{k_B T} \right) - 1 \right] \Big/ \int_0^{W_D} \exp \left[\frac{E_C(x)}{k_B T} \right] dx \quad (\text{A.27})$$

Schottky 効果を見無視すると, 空乏層のエネルギー分布は, Poisson の式を解くことにより得られ,

$$E_C(x) = q \phi_{Bn} - \frac{q^2 N_D}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(W_D x - \frac{x^2}{2} \right) \quad (\text{A.28})$$

となる。このとき、空乏層幅 W_D は、

$$W_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{qN_D} \left(V_{bi} - V - \frac{k_B T}{q} \right)} \quad (\text{A.29})$$

となる。式 (A.28), (A.29) を用いると、式 (A.27) は、

$$\begin{aligned} J_n &\approx \frac{q^2 N_C D_n}{k_B T} \sqrt{\frac{2qN_D (V_{bi} - V)}{\varepsilon_0\varepsilon_r}} \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \\ &\approx q\mu_n N_C F_m \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \\ &= J_D \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

となる。ここで、 F_m は、 $x = 0$ における電界強度である。拡散理論から導かれる式 (A.30) は、熱電子放出理論から導かれる式 (A.13) と類似しているが、拡散理論の場合は、飽和電流密度 J_D が電界強度に依存し、熱電子放出理論の J_{TE} に比較して、温度に対する変化が小さい。

A.3 熱電子放出-拡散理論

Crowell と Sze らにより、熱電子放出理論と拡散理論を合わせた熱電子放出-拡散理論が提案されている [3]。ここでは、電流は拡散速度 v_D 、および、金属/半導体界面の表面再結合速度 v_R に支配される。図 A.3 に示すように、Schottky 効果を考慮したエネルギー分布を考える。ここで、A.1, A.2 節の場合と同様、金属と半導体間の Schottky 障壁高さ ϕ_B は十分大きいとする。 x_m から W_D 間の電子電流は、

$$J = n\mu_n \frac{dE_{F_n}}{dx} \quad (\text{A.31})$$

となる。ここで、

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_{F_n}}{k_B T}\right) \quad (\text{A.32})$$

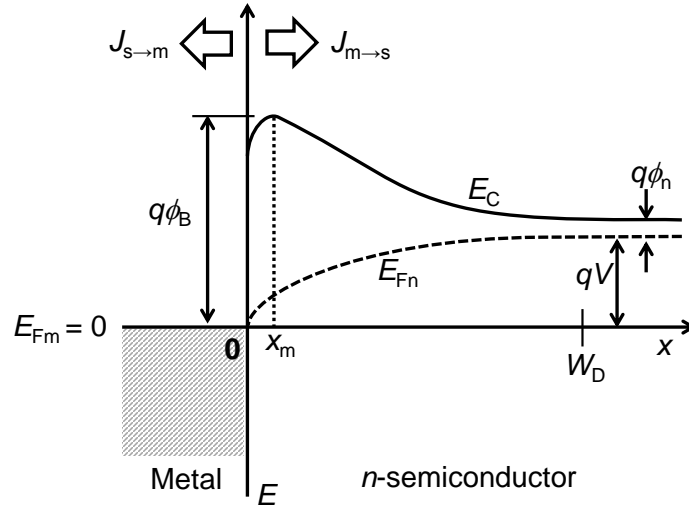


図 A.3 熱電子放出-拡散理論.

で与えられる. x_m から W_D 間で, 温度は一定であり, 電子温度は格子温度に等しいと仮定する. x_m と界面 ($x = 0$) 間で, 電子が表面再結合する場合, x_m での電流は v_R を用いると,

$$J = q(n_m - n_0)v_R \quad (\text{A.33})$$

となる. ここで, n_m は x_m における電子密度であり,

$$n_m = N_C \exp\left[\frac{E_{Fn}(x_m) - E_C(x_m)}{k_B T}\right] = N_C \exp\left[-\frac{E_{Fn}(x_m) - q\phi_B}{k_B T}\right] \quad (\text{A.34})$$

となり, n_0 は $E_{Fn}(x_m) = E_{Fm}$ となるときの電子密度であり,

$$n_0 = N_C \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \quad (\text{A.35})$$

となる. 図 A.3 に示すように, $E_{Fm} = 0$ とすると,

$$E_{Fn}(W_D) = qV \quad (\text{A.36})$$

となる. 式 (A.31), (A.32) より n を消去し, E_{Fn} について, x_m から W_D の範囲で積分すると,

$$\exp\left[\frac{E_{Fn}(x_m)}{k_B T}\right] - \exp\left[\frac{qV}{k_B T}\right] = \frac{-J}{\mu_n N_C k_B T} \int_{x_m}^{W_D} \exp\left[\frac{E_C(x)}{k_B T}\right] dx \quad (\text{A.37})$$

となる。これより、式 (A.33), (A.37) から, $E_{Fn}(x_m)$ は,

$$\exp\left[\frac{E_{Fn}(x_m)}{k_B T}\right] = \frac{v_D \exp(qV/k_B T) + v_R}{v_D + v_R} \quad (\text{A.38})$$

となる。ここで, v_D は

$$v_D \equiv D_n \exp\left(\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \left/ \int_{x_m}^{W_D} \exp\left[\frac{E_C}{k_B T}\right] dx \right. \quad (\text{A.39})$$

で与えられ, W_D から x_m 間の電子の拡散速度である。式 (A.38) を式 (A.33) に代入することで, 熱電子放出-拡散理論の電流の表式 J_{TED} が得られる。

$$J_{TED} = \frac{qN_C v_R}{1 + (v_R/v_D)} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) [\exp(qV/k_B T) - 1] \quad (\text{A.40})$$

ここで, $v_D \approx \mu_n F$ で近似できる。 $x \geq x_m$ において, 電子分布が Maxwell 分布であり, 金属からの電子の逆流を無視すると, 表面再結合速度は,

$$\begin{aligned} v_R &= \int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{m^* v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \left/ \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{m^* v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \right. \\ &= \sqrt{\frac{k_B T}{2m^* \pi}} = \frac{A^* T^2}{qN_C} \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

となる。 $v_R \ll v_D$ では式 (A.13), $v_R \gg v_D$ では式 (A.30) に一致することがわかる。

A.4 電界放出理論

三角形のエネルギー障壁 (図 A.4) に対して, 極めて高い電界強度において, 電極から半導体層へのトンネル注入電流を示す。このとき, 鏡像効果は無視している。Fowler と Nordheim により導出されたトンネル電流の表式は, Fowler-Nordheim (FN) の式と呼ばれる [4]。1次元の時間に依存しない Schrödinger 方程式は,

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + U(x) \Psi = E \Psi \quad (\text{A.42})$$

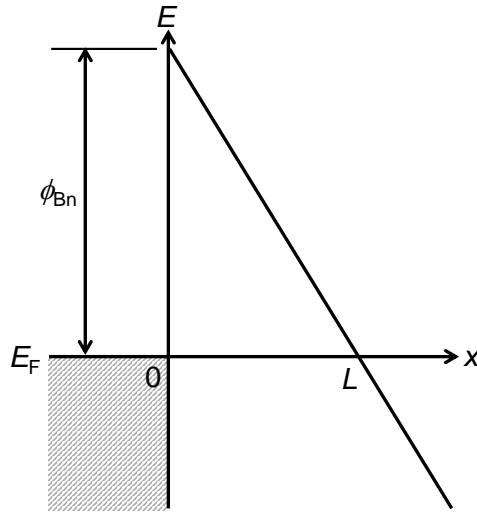


図 A.4 三角形のエネルギー障壁を仮定した電界放出理論.

である．ここで， $\hbar = h/2\pi$ ， Ψ は電子の波動関数， $U(x)$ はポテンシャルである．式 (A.42) は，

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{2m^*(U(x) - E)}{\hbar^2}\Psi \quad (\text{A.43})$$

書き換えることができる． $U(x) - E$ が， x と $x + dx$ 区間内において， x に独立であると仮定すると，この方程式は，

$$\Psi(x + dx) = \Psi(x) \exp\left[-\frac{\sqrt{2m^*(U(x) - E)}}{\hbar} dx\right] \quad (\text{A.44})$$

と解くことができる．空間的にゆっくりと変化するポテンシャルの場合， $x = L$ での波動関数は， $x = 0$ での波動関数を用いて，

$$\Psi(L) = \Psi(0) \exp\left[-\int_0^L \frac{\sqrt{2m^*(U(x) - E)}}{\hbar} dx\right] \quad (\text{A.45})$$

となる．ここで， L はトンネル障壁幅である．この式は，WKB (Wigner, Kramers, Brillouin) 近似と呼ばれる．これより，透過率 T は，

$$T = \frac{\Psi(L)\Psi^*(L)}{\Psi(0)\Psi^*(0)} = \exp\left[-2\int_0^L \frac{\sqrt{2m^*(U(x) - E)}}{\hbar} dx\right] \quad (\text{A.46})$$

となり，三角形のトンネル障壁 [$U(x) - E = qF(L - x)$] 場合，

$$\begin{aligned} T &= \exp \left[-2 \int_0^L \frac{\sqrt{2m^*qF(L-x)}}{\hbar} dx \right] \\ &= \exp \left(-\frac{4\sqrt{2m^*qFL^3}}{3\hbar} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

となる．ここで， $x=0$ のときの $U(x)$ は，トンネル障壁高さ ϕ_{Bn} になるため，

$$L = \frac{\phi_{Bn} - E}{qF} \quad (\text{A.48})$$

と表され，

$$T(E) = \exp \left(-\frac{4\sqrt{2m^*(\phi_{Bn} - E)^3}}{3q\hbar F} \right) \quad (\text{A.49})$$

となる．電流は，

$$J = q \int_{-\infty}^{\infty} T(E)N(E)f(E)dE \quad (\text{A.50})$$

で得られるため，

$$J = \frac{4\pi qm^*}{h^3} \int_{-\infty}^0 \exp \left(-\frac{4\sqrt{2m^*(\phi_{Bn} - E)^3}}{3q\hbar F} \right) EdE \quad (\text{A.51})$$

となる．ここで，FN 理論では，ステップ関数型の Fermi-Dirac の分布関数を仮定 (0 K 近似) している．

$$f(E) = \begin{cases} 1 & (E \leq E_F) \\ 0 & (E > E_F) \end{cases} \quad (\text{A.52})$$

式 (A.51) において，

$$(\phi_{Bn} - E)^{3/2} \approx \phi_{Bn}^{3/2} + \frac{3}{2}E\phi_{Bn}^{1/2} \quad (\text{A.53})$$

と近似すると，

$$J = \frac{4\pi qm^*}{h^3} \exp \left(-\frac{4\sqrt{2m^*\phi_{Bn}^3}}{3q\hbar F} \right) \int_{-\infty}^0 \exp \left(\frac{2\sqrt{2m^*\phi_{Bn}}}{q\hbar F} E \right) EdE \quad (\text{A.54})$$

となる。ここで、

$$\int E \exp(\lambda E) dE = \frac{1}{\lambda^2} \exp(\lambda E) (\lambda E - 1) \quad (\text{A.55})$$

であるため、

$$\begin{aligned} J &= \frac{4\pi q m^*}{h^3} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(\phi_{Bn})^3}{3q\hbar F}\right) \left(\frac{q\hbar F}{2\sqrt{2m^*}\phi_{Bn}}\right)^2 \\ &\times \left[\exp\left(\frac{2\sqrt{2m^*}\phi_{Bn}}{q\hbar F} E\right) \left(\frac{2\sqrt{2m^*}\phi_{Bn}}{q\hbar F} E - 1\right) \right]_{-\infty}^0 \end{aligned} \quad (\text{A.56})$$

これより、

$$J = \frac{q^3 F^2}{8\pi h \phi_{Bn}} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi_{Bn}^3}{3q\hbar F}\right) \quad (\text{A.57})$$

となり、FN の式が得られる。

A.4.1 Fermi-Dirac の分布関数を考慮した場合

式 (A.57) では、式 (A.52) を仮定することにより得られる [5]。ここでは、有限温度の Fermi-Dirac の分布関数を考慮した場合の FN の式を導出する。電子密度分布は、図 A.4 の場合と同様、 $E_F = 0$ とすると、

$$N(E)f(E) = \frac{4\pi m^* k_B T}{h^3} \ln \left[1 + \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right] \quad (\text{A.58})$$

式 (A.49), (A.58) より、

$$\begin{aligned} N(E)T(E)f(E)dE &= \frac{4\pi m^* k_B T}{h^3} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(\phi_{Bn} - E)^3}{3q\hbar F}\right) \\ &\times \ln \left[1 + \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \right] dE \end{aligned} \quad (\text{A.59})$$

E_F 近傍の電子がトンネル電流に寄与するため、 $T(E)$ をマクローリン展開し、2次以降の項を無視すると、

$$N(E)T(E)f(E)dE = \frac{4\pi m^* k_B T}{h^3} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}\phi_{Bn}^3}{3q\hbar F}\right) \times \exp(\alpha E) \ln\left[1 + \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)\right] dE \quad (\text{A.60})$$

ここで、

$$\alpha = \frac{2(2m^*)^{1/2}\phi_{Bn}^{1/2}}{Fq\hbar} \quad (\text{A.61})$$

である。式 (A.50), (A.60) より、

$$J(T) = q \frac{4\pi m^* k_B^2 T^2}{h^3} \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}\phi_{Bn}^3}{3q\hbar F}\right) \int_0^\infty \xi^{\alpha k_B T - 1} \ln\left(1 + \frac{1}{\xi}\right) d\xi \quad (\text{A.62})$$

となる。ここで、 $\xi = \exp(E/k_B T)$ である。式 (A.62) を積分すると、

$$J(T) = \frac{q^2 \pi k_B T}{h^2} \left(\frac{m^*}{2\phi_{Bn}}\right)^{1/2} F \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}\phi_{Bn}^3}{3q\hbar F}\right) \frac{1}{\sin(\alpha\pi k_B T)} \quad (\text{A.63})$$

となり、Fermi-Dirac の分布関数を考慮した場合の FN の式が得られる。

参考文献

- [1] H. A. Bethe, MIT Radiat. Lab. Rep. 43-12 (1942).
- [2] W. Schottky, Naturwissenschaften **26**, 843 (1938).
- [3] C. R. Crowell and S. M. Sze, Solid-State Electron. **9**, 1035 (1966).
- [4] R. H. Fowler and L. Nordheim, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **119**, 173 (1928).
- [5] R. D. Young, Phys. Rev. **113**, 110 (1959).

付録B

ドリフト移動度の活性化エネルギーからの局在準位分布評価

第5章では、実際に動作している有機発光ダイオード (organic light-emitting diode : OLED) のインピーダンス分光測定から電子、正孔ドリフト移動度を評価し、その活性化エネルギーから局在準位分布を求めた。このドリフト移動度の活性化エネルギーから局在準位分布を評価する手法は、時間領域測定 (time-of flight : TOF 法) において提案された手法である [1].

本付録では、インピーダンス分光測定などの周波数領域測定の場合でも、ドリフト移動度の活性化エネルギーから局在準位分布を決定することが可能であることを示す。数値計算では、局在準位が存在する場合における単電荷注入時の複素インピーダンス解析解 [2-4] を用いた。

局在準位を考慮した単電荷注入モデルにおける複素インピーダンスの解析解 Z_1 は式 (B.1) で与えられる。

$$Z_1 = 6\psi R_i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+3} \frac{\Gamma(\psi+1)}{\Gamma(\psi+k+2)} \left(\frac{\psi}{\delta}\right)^k (-j\Omega)^k \quad (\text{B.1})$$

ここで、 Γ はオイラーのガンマ関数、 $\Omega (= \omega t_i)$ は走行角、 $R_i [= 4d^3 / (9\varepsilon\mu_0\delta V_0 S)]$ は微分抵抗、 ω は角周波数、 t_i は電子の走行時間、 d は半導体の膜厚、 ε は誘電率、 μ_0 は微視的移動度、 V_0 は直流印加電圧、 S は素子面積、 j は虚数単位である。式 (B.1) は電流の式、電流連続の式、Poisson の式、局在準位への捕獲・放出を表す速度方程式を微小

交流信号解析することにより得られる [2–4]. ここでは電子による単電荷注入を考えるが, 以下の記述は正孔に対しても同様に成り立つ. δ , および, ψ はそれぞれ以下の式で表される.

$$\delta = \left[1 + \int_{E_V}^{E_C} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right]^{-1} \quad (\text{B.2})$$

$$\psi(\omega) = \left[1 + \int_{E_V}^{E_C} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E) + j\omega} dE \right] \delta \quad (\text{B.3})$$

ここで, E_C , E_V はそれぞれ伝導帯下端のエネルギー, 価電子帯上端のエネルギーである. また, $\gamma_t(E)$, $\gamma_c(E)$ はそれぞれエネルギー E の局在準位における放出率, 捕獲率であり, 以下で表される.

$$\gamma_t(E) = c_n N_C \exp\left(-\frac{E_C - E}{k_B T}\right) \quad (\text{B.4})$$

$$\gamma_c(E) = c_n g(E) \quad (\text{B.5})$$

ここで, c_n は電子の捕獲係数, T は測定温度, $g(E)$ は局在準位分布である.

本付録では, 式 (B.6) に示す伝導帯下端からの局在準位分布を仮定した.

$$g(E) = N_0 \exp\left[-\left(\frac{E_C - E}{E_0}\right)^A\right] \quad (\text{B.6})$$

ここで, N_0 は局在準位密度の総数, E_0 は局在準位のエネルギー分布幅である. A は定数であり, $A = 1.0$ の場合は指数関数型局在準位分布, $A = 2.0$ の場合はガウス型局在準位分布となる. 本付録では, $A = 1.0, 1.5, 2.0$ と仮定したときの局在準位分布を用いて数値計算を行った.

表 B.1 に数値計算に用いた物理量を示す. このとき, 半導体の物性は OLED の発光材料として妥当な物理量を用いており [5–9], 注入障壁は仮定していない. 本評価手法では, 多重捕獲モデル [10, 11] に基づいているため, E_0 は分散型伝導を示す値を用いている.

表 B.1 数値計算に用いた物理量.

測定温度 T (K)	200–320
直流印加電圧 V_0 (V)	0.05–10
有機半導体層膜厚 d (nm)	100
素子面積 S (mm ²)	4
有機半導体層の比誘電率 ϵ_r	3.0
伝導帯の有効状態密度 N_C (cm ⁻³)	2.5×10^{19}
微視的電子移動度 μ_0 (cm ² /Vs)	1.0×10^{-1}
伝導帯下端の局在準位密度 N_0 (cm ⁻³ eV ⁻¹)	1.0×10^{21}
局在準位分布のエネルギー分布幅 σ (meV)	30–200
電子の捕獲係数 c_n (cm ³ /s)	10^{-8}

数値計算結果として、式 (B.6) において、 $A = 1.0$ 、 $E_0 = 30$ meV と仮定した局在準位分布を考慮した複素インピーダンスの周波数特性として、図 B.1 に (a) 温度、(b) 直流電圧を変化させたときの静電容量の周波数 (C - f) 特性を示す。

図 B.1 に示す C - f 特性より、 $-\Delta B$ 法 [12] を用いて評価した各電界におけるドリフト移動度の温度依存性を図 B.2 に示す。有機半導体のドリフト移動度評価において観測される実験的特徴と同様、局在準位存在下における複素インピーダンスの数値計算結果から評価したドリフト移動度は、活性化型の温度依存性を示していることがわかる。

図 B.3 にドリフト移動度の温度依存性から得られる活性化エネルギーの電界依存性を示す。式 (B.6) において、 E_0 を 30, 40, 50 meV で変化させた場合の数値計算から得られる結果を示しているが、活性化エネルギーの電界依存性は、 E_0 に依存していることがわかる。このとき、半導体の電荷輸送が非分散型伝導を示す場合 (例えば、局在準位が離散的な場合) は、活性化エネルギーの電界依存性は観測されない。

図 B.3 で得られる移動度の活性化エネルギーの電界依存性から、式 (B.7) を用いて、

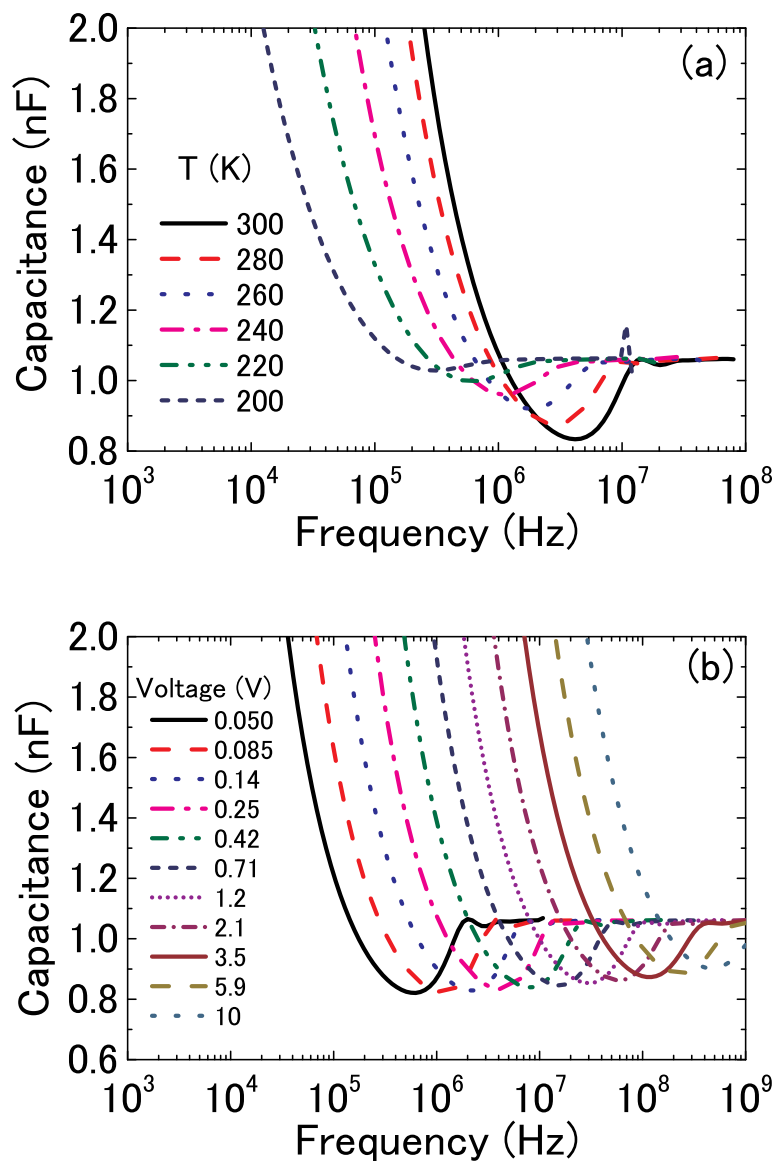


図 B.1 (a) $V_0 = 0.25$ V で異なる温度, および, (b) 180 K で異なる印加電圧における静電容量-周波数特性の数値計算結果. 電子の走行時間効果が観測されている.

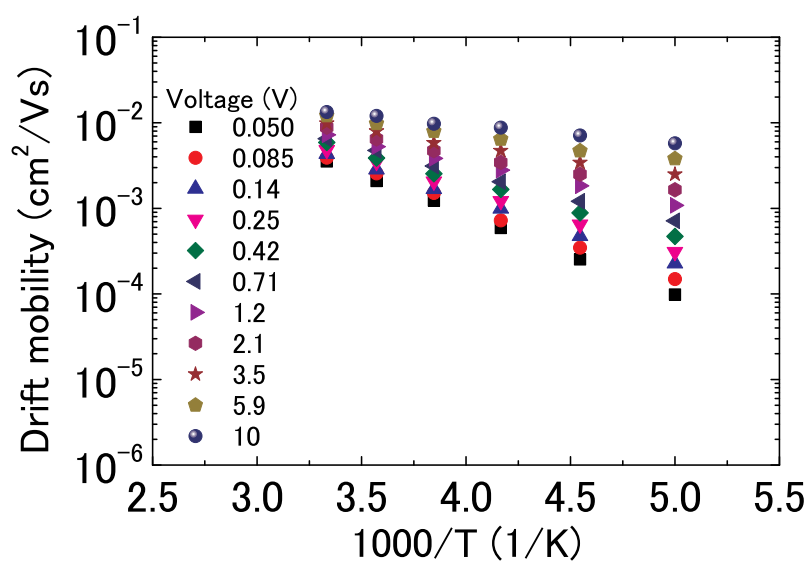


図 B.2 各電界におけるドリフト移動度の温度依存性.

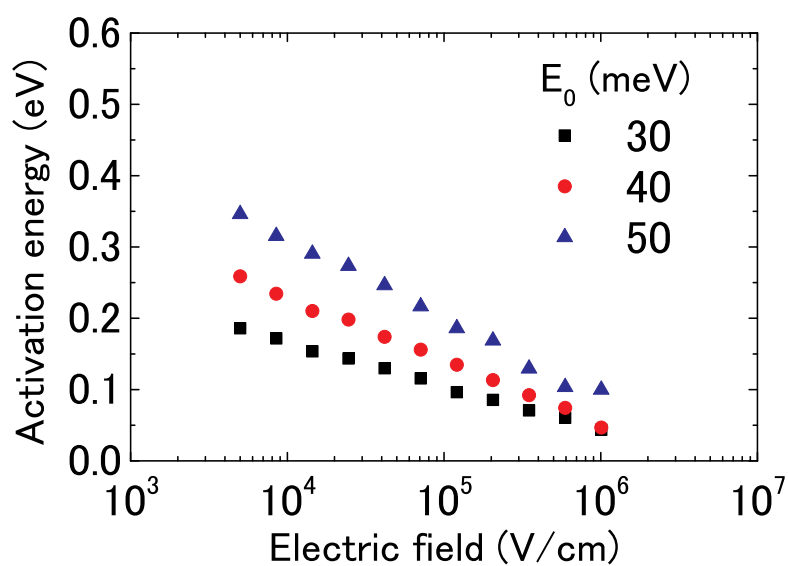


図 B.3 E_0 を 30, 40, 50 meV で変化させた場合のドリフト移動度の活性化エネルギーの電界依存性.

禁制帯内の局在準位分布を求めることができる [1].

$$g(E_a) = \frac{\mu_0}{c_n d} \frac{1}{dE_a/dF} \quad (\text{B.7})$$

ここで、 E_a は移動度の活性化エネルギーである。図 B.4 に、図 B.3、および、式 (B.7) から得られる伝導帯下端からの局在準位分布を示す。得られた局在準位分布は、入力した局在準位分布とよく一致していることがわかる。

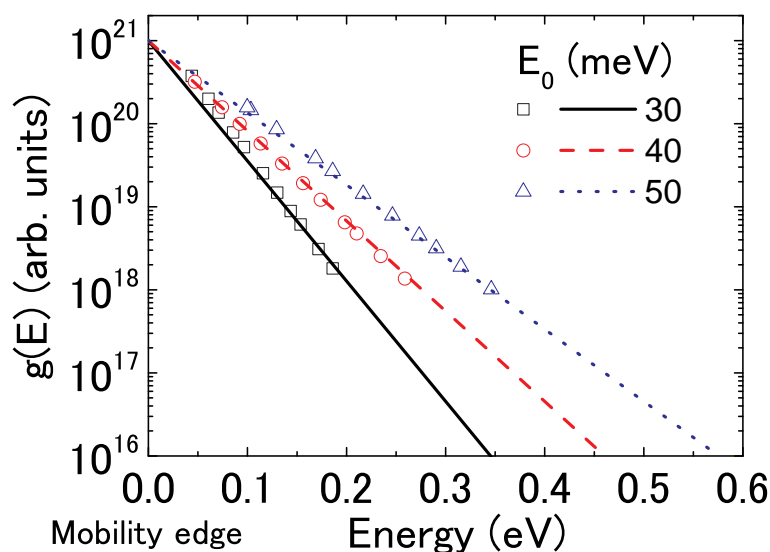


図 B.4 図 B.3、および、式 (B.7) から得られる伝導帯下端からの局在準位分布。

図 B.4 では、多重捕獲モデルで仮定される指数関数型局在準位分布 ($A = 1.0$) [11] の場合における計算結果を示した。指数関数型以外の局在準位分布の場合でも、本評価手法が適用可能か検証した。式 (B.6) において、 $A = 1.5$ の場合、 $A = 2.0$ (ガウス型局在準位分布) の場合を仮定して数値計算を行った。図 B.5 には、式 (B.6) において、(a) $A = 1.5$ 、(b) $A = 2.0$ の局在準位分布の場合に得られる複素インピーダンス、および、ドリフト移動度の解析から求めた局在準位分布を示す。また、図 B.5(a)、(b) それぞれにおいて、式 (B.6) の E_0 を変化させて計算したときの結果も示している。式 (B.7) から求めた局在準位分布は、入力した局在準位分布とよく一致しており、 $A = 1.0$ のみならず $A = 1.5$ 、 $A = 2.0$ の局在準位分布でも適用可能であることがわかった。

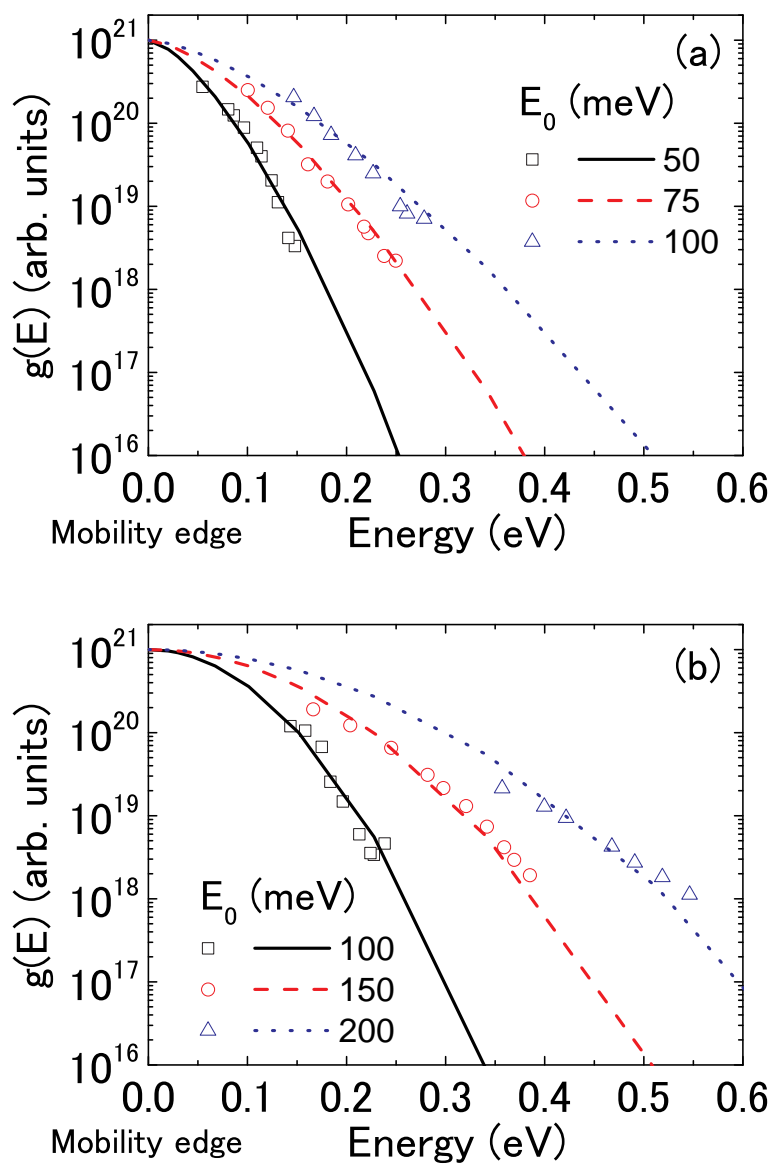


図 B.5 式 (B.7) を用いて求めた伝導帯下端からの局在準位分布. 式 (B.6) において, (a) $A = 1.5$, (b) $A = 2.0$ の局在準位分布を仮定している.

参考文献

- [1] J. M. Marshall, J. Berkin, and C. Main, *Philos. Mag. B* **56**, 641 (1987).
- [2] D. Dascalu, *Int. J. Electron.* **21**, 183 (1966).
- [3] D. Dascalu, *Solid-State Electron.* **11**, 491 (1968).
- [4] R. Kassing, *Phys. Status Solidi A* **28**, 107 (1975).
- [5] B. Ruhstaller, S. A. Carter, S. Barth, H. Riel, W. Riess, and J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **89**, 4575 (2001).
- [6] M. Schmeits, *J. Appl. Phys.* **101**, 084508 (2007).
- [7] W. Brütting, S. Berleb, and A.G. Mückl, *Org. Electron.* **2**, 1 (2001).
- [8] P. W. M. Blom and M. J. M. de Jong, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **4**, 105 (1998).
- [9] N. D. Nguyen and M. Schmeits, *Phys. Status Solidi A* **203**, 1901 (2006).
- [10] F. W. Schmidlin, *Phys. Rev. B* **16**, 2362 (1977).
- [11] T. Tiedje and A. Rose, *Solid State Commun.* **37**, 49 (1981).
- [12] H. C. F. Martens, H. B. Brom, and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B* **60**, R8489 (1999).

付録C

二分子再結合過程を考慮した複注入状態の複素インピーダンス

C.1 はじめに

第6章では、複注入状態における複素インピーダンスの解析解から、二分子再結合定数を決定する手法を提案した。本付録では、二分子再結合過程が存在する複注入時の複素インピーダンスの解析解を導出する。

C.2 定常状態における解析

複注入状態において、定常状態の電荷輸送を記述する基本方程式は、以下に示す電子、および、正孔の電流の式、電流連続の式、Poissonの式である。

$$J_n = q\mu_n \left[(n_T + \delta n)F + D \frac{dn}{dx} \right] \quad (\text{C.1})$$

$$J_p = q\mu_p \left[(p_T + \delta p)F - D \frac{dp}{dx} \right] \quad (\text{C.2})$$

$$J = J_n + J_p \quad (\text{C.3})$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = \beta np \quad (\text{C.4})$$

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = \beta np \quad (\text{C.5})$$

$$\frac{dF}{dx} = \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} (\delta p - \delta n) \quad (\text{C.6})$$

ここで、 J_n は電子の電流密度、 J_p は正孔の電流密度、 J は全電流密度、 δn は注入電子密度、 δp は注入正孔密度、 n_T は熱平衡状態における電子密度、 p_T は熱平衡状態における正孔密度、 $n (= n_T + \delta n)$ は全電子密度、 $p (= p_T + \delta p)$ は全正孔密度、 μ_n は電子移動度、 μ_p は正孔移動度、 D は拡散係数、 β は再結合定数、 ϵ_r は半導体の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 F は印加電界、 q は電荷素量である。 x は電流が流れる方向の位置を表す (図 C.1)。 なお、ここでは局在準位の存在は無視した。 式 (C.4)、(C.5) にそれぞれ $1/\mu_n$ 、 $1/\mu_p$ をかけて加え、式 (C.1)、(C.2) を代入すると、以下の式が得られる。

$$\frac{b+1}{\mu_n} \beta np = \frac{d}{dx} [(n_T - p_T + \delta n - \delta p)F] + D \frac{d^2}{dx^2} (n + p) \quad (\text{C.7})$$

となる。ただし、 $b = \mu_n/\mu_p$ とおいた。式 (C.6) を式 (C.7) に代入すると、

$$\frac{b+1}{\mu_n} \beta np = (n_T - p_T) \frac{dF}{dx} - \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{q} \frac{d}{dx} \left(F \frac{dF}{dx} \right) + D \frac{d^2}{dx^2} (n + p) \quad (\text{C.8})$$

となる。式 (C.8) の右辺は半導体領域では第一項が支配的になるため、以下のように近似できる [1,2]。

$$\frac{b+1}{\mu_n} \beta np = (n_T - p_T) \frac{dF}{dx} \quad (\text{C.9})$$

式 (C.1)、(C.2) を式 (C.3) に代入し、拡散電流を無視すると、

$$J = q\mu_p (b+1) nF \quad (\text{C.10})$$

となる。なお、印加直流電圧 $V \gg k_B T/q$ を満たすとき、拡散電流は無視できる (k_B は Boltzmann 定数、 T は測定温度である)。式 (C.10) を式 (C.9) に代入し、 $F(x=0) = 0$ を境界条件として解くと、以下の式が得られる。

$$J_x = \frac{1}{2} \frac{q\mu_n\mu_p(n_T - p_T)}{\beta p} F^2 \quad (\text{C.11})$$

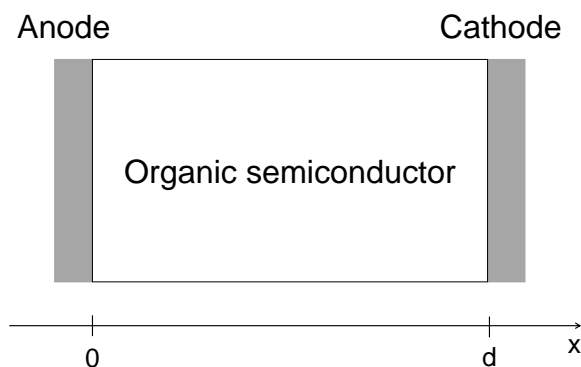


図 C.1 素子構造の模式図.

式 (C.11) より,

$$F = \sqrt{\frac{2Jx\beta p}{q\mu_n\mu_p(n_T - p_T)}} \quad (\text{C.12})$$

$$V = \int_0^d F dx = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2J\beta p}{q\mu_n\mu_p(n_T - p_T)}} d^{\frac{3}{2}} \quad (\text{C.13})$$

が得られる。ただし、 d は半導体層の膜厚である。したがって、以下の電流密度-電圧特性を表す式が得られる。

$$J = \frac{9}{8} q\mu_n\mu_p(n_T - p_T) \frac{V^2}{\beta p d^3} \quad (\text{C.14})$$

C.3 微小交流信号解析

電流の式，電流連続の式，Poisson の式は次のようになる．

$$J_n = q\mu_n(n_T + \delta n)F \quad (\text{C.15})$$

$$J_p = q\mu_p(p_T + \delta p)F \quad (\text{C.16})$$

$$J = J_n + J_p + \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial F}{\partial t} \quad (\text{C.17})$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\beta np + \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} \quad (\text{C.18})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\beta np - \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} \quad (\text{C.19})$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} (\delta p - \delta n) \quad (\text{C.20})$$

ただし，定常状態の場合と同様に，拡散電流は無視できるものとした．式 (C.15)–(C.17) から，以下の式が得られる．

$$J = q\mu_p(b+1)nF + \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial F}{\partial t} \quad (\text{C.21})$$

式 (C.15) を式 (C.18) に代入すると，

$$\frac{1}{\mu_n} \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_n} \beta np + (n_T + \delta n) \frac{\partial F}{\partial x} \quad (\text{C.22})$$

が得られる．同様に，式 (C.16) を式 (C.19) に代入すると，

$$\frac{1}{\mu_p} \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_p} \beta np - (p_T + \delta p) \frac{\partial F}{\partial x} \quad (\text{C.23})$$

が得られる．式 (C.22) と式 (C.23) を足し合わせると，

$$\frac{b+1}{\mu_n} \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{b+1}{\mu_n} \beta np + (n_T - p_T) \frac{\partial F}{\partial x} \quad (\text{C.24})$$

となる.

電流密度, 電荷密度, 電界を以下のように直流成分と微小交流成分に分離して表す.

$$J = J_0 + J_1 \exp(j\omega t) \quad (\text{C.25})$$

$$n = n_0 + n_1 \exp(j\omega t) \quad (\text{C.26})$$

$$F = F_0 + F_1 \exp(j\omega t) \quad (\text{C.27})$$

ここで, j は虚数単位, ω は微小交流電圧の角周波数である. 式(C.25)–(C.27)を式(C.21)に代入すると,

$$\begin{aligned} J &= J_0 + J_1 \exp(j\omega t) \\ &= q\mu_p(b+1)[n_0 + n_1 \exp(j\omega t)][F_0 + F_1 \exp(j\omega t)] + \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} [F_0 + F_1 \exp(j\omega t)] \\ &\simeq q\mu_p(b+1)n_0 F_0 + [q\mu_p(b+1)(n_1 F_0 + n_0 F_1) + j\omega \varepsilon_r \varepsilon_0 F_1] \exp(j\omega t) \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

となる. 式(C.28)より, J_0 と J_1 は以下のように表される.

$$J_0 = q\mu_p(b+1)n_0 F_0 \quad (\text{C.29})$$

$$J_1 = q\mu_p(b+1)(n_1 F_0 + n_0 F_1) + j\omega \varepsilon_r \varepsilon_0 F_1 \quad (\text{C.30})$$

式(C.29)を式(C.30)に代入すると,

$$J_1 = \left(\frac{n_1}{n_0} + \frac{F_1}{F_0} \right) J_0 + j\omega \varepsilon_r \varepsilon_0 F_1 \quad (\text{C.31})$$

となる. ここで, $n \simeq p$ ($n_T + \delta n \simeq p_T + \delta p$)とする. これは電子, および, 正孔の注入電極がともに半導体とオーミック接合を形成しているときに成り立つ. このとき, 式(C.20)は以下のように表される.

$$\frac{dF}{dx} \simeq \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} (p_T - n_T) \quad (\text{C.32})$$

式 (C.27) を式 (C.32) に代入すると,

$$p_T - n_T = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{q} \left[\frac{dF_0}{dx} + \frac{dF_1}{dx} \exp(j\omega t) \right] \quad (\text{C.33})$$

となる. 式 (C.33), (C.26), (C.27) を式 (C.24) に代入する.

$$\begin{aligned} & \frac{b+1}{\mu_n} \frac{\partial}{\partial t} [n_0 + n_1 \exp(j\omega t)] \\ &= -\frac{b+1}{\mu_n} \beta [n_0 + n_1 \exp(j\omega t)]^2 - \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{q} \left[\frac{dF_0}{dx} + \frac{dF_1}{dx} \exp(j\omega t) \right] \left[\frac{\partial F_0}{\partial x} + \frac{\partial F_1}{\partial x} \exp(j\omega t) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.34})$$

式 (C.34) より,

$$\frac{b+1}{\mu_n} \beta n_0^2 = -\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{q} \frac{dF_0}{dx} \frac{\partial F_0}{\partial x} \quad (\text{C.35})$$

$$\frac{b+1}{\mu_n} j\omega n_1 = -\frac{b+1}{\mu_n} 2\beta n_0 n_1 - \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{q} \frac{dF_1}{dx} \frac{\partial F_0}{\partial x} \quad (\text{C.36})$$

となる. 式 (C.35) を式 (C.36) に代入すると,

$$j \frac{\omega n_1}{\beta n_0^2} \left(\frac{dF_0}{dx} \right) = -2 \frac{n_1}{n_0} \left(\frac{dF_0}{dx} \right) + \frac{dF_1}{dx} \quad (\text{C.37})$$

となる. 式 (C.31) より, 以下の式が得られる.

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{J_1}{J_0} - j\omega \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{F_1}{J_0} - \frac{F_1}{F_0} \quad (\text{C.38})$$

式 (C.38) を式 (C.37) に代入すると,

$$\frac{dF_1}{dx} + \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0} \right) \left(\frac{1}{F_0} \frac{dF_0}{dx} + j\omega \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{J_0} \frac{dF_0}{dx} \right) F_1 = \frac{J_1}{J_0} \frac{dF_0}{dx} \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0} \right) \quad (\text{C.39})$$

となる. 式 (C.14) を式 (C.11) に代入すると,

$$\frac{9}{8} q \mu_n \mu_p (n_T - p_T) \frac{V^2}{\beta p d^3} x = \frac{1}{2} \frac{q \mu_n \mu_p (n_T - p_T)}{\beta p} F_0^2 \quad (\text{C.40})$$

となる. これから,

$$F_0 = \frac{3}{2} \frac{V_0}{d} \left(\frac{x}{d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.41})$$

$$\frac{dF_0}{dx} = \frac{3}{4} \frac{V_0}{d} \left(\frac{1}{xd} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.42})$$

を得る。ただし、 V_0 は印加電圧の直流成分である。式 (C.14), (C.41), (C.42) より、以下の式が得られる。

$$\frac{1}{F_0} \frac{dF_0}{dx} = \frac{1}{2x} \quad (\text{C.43})$$

$$\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{J_0} \frac{\partial F_0}{\partial x} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{J_0} \frac{3}{4} \frac{V_0}{d} \left(\frac{1}{xd} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3}{4} C_0 R_0 \left(\frac{1}{xd} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\Theta}{2} \left(\frac{1}{xd} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.44})$$

$$\frac{J_1}{J_0} \frac{\partial F_0}{\partial x} = \frac{J_1}{J_0} \frac{3}{4} \frac{V_0}{d} \left(\frac{1}{xd} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3}{4} I_1 R_0 \frac{1}{d^2} \left(\frac{d}{x} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.45})$$

ここで、 $C_0 (= \varepsilon_r \varepsilon_0 S/d)$ は素子の幾何容量、 S は素子面積、 $R_0 [= V_0/(J_0 S) = V_0/I_0]$ は直流電圧に対する抵抗であり、 $I_1 = J_1 S$ 、 $\Theta = 3R_0 C_0/2$ とおいた。式 (C.43)–(C.45) を式 (C.39) に代入すると、

$$\frac{dF_1}{dx} + \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0} \right) \left[\frac{1}{2x} + j\omega \frac{\Theta}{2(xd)^{1/2}} \right] F_1 = \frac{3}{4} I_1 \frac{R_0}{d^2} \left(\frac{d}{x} \right)^{\frac{1}{2}} \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0} \right) \quad (\text{C.46})$$

となる。ここで、 $P(x)$ 、 $Q(x)$ を以下のように定める。

$$P(x) = \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0} \right) \left[\frac{1}{2x} + j\omega \frac{\Theta}{2(xd)^{1/2}} \right] \quad (\text{C.47})$$

$$Q(x) = \frac{3}{4} I_1 \frac{R_0}{d^2} \left(\frac{d}{x} \right)^{\frac{1}{2}} \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0} \right) \quad (\text{C.48})$$

このとき、式 (C.46) は以下のように表される。

$$\frac{dF_1}{dx} + P(x)F_1 = Q(x) \quad (\text{C.49})$$

また、 $u(x)$ を次のように定義する。

$$\begin{aligned} u(x) &= \exp \left[\int P(x) dx \right] \\ &= \exp \left\{ \int \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0} \right) \left[\frac{1}{2x} + j\omega \frac{\Theta}{2(xd)^{1/2}} \right] dx \right\} \\ &= \exp \left\{ \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0} \right) \left[\frac{1}{2} \log x + j\omega \left(\frac{x}{d} \right)^{\frac{1}{2}} \Theta \right] \right\} \\ &= x^{1 + \frac{j\omega}{2\beta n_0}} \exp \left[j\omega \Theta \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0} \right) \left(\frac{x}{d} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \end{aligned} \quad (\text{C.50})$$

このとき、次式が成り立つ。

$$\begin{aligned}\frac{du(x)}{dx} &= \exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\left(\frac{x}{d}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \\ &\quad \times x^{1+\frac{j\omega}{2\beta n_0}} \left[\frac{1}{2x}\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right) + j\omega\Theta\frac{1}{2(xd)^{1/2}}\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\right] \\ &= u(x)P(x)\end{aligned}\tag{C.51}$$

式 (C.49) の両辺に $u(x)$ をかけると、式 (C.51) より、

$$\begin{aligned}\frac{dF_1}{dx}u(x) + F_1P(x)u(x) &= Q(x)u(x) \\ \frac{d}{dx}[F_1u(x)] &= Q(x)u(x)\end{aligned}\tag{C.52}$$

となる。式 (C.52) より、 F_1 は

$$F_1 = \frac{\int_0^{x'} Q(x)u(x)dx}{u(x')}\tag{C.53}$$

と表せる。ここで、式 (C.53) の右辺の分子を計算する。

$$\begin{aligned}\int_0^{x'} Q(x)u(x)dx &= \int_0^{x'} \frac{3}{4}I_1\frac{R_0}{d^2}\left(\frac{d}{x}\right)^{\frac{1}{2}}\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)x^{1+\frac{j\omega}{2\beta n_0}} \\ &\quad \times \exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\left(\frac{x}{d}\right)^{\frac{1}{2}}\right]dx\end{aligned}\tag{C.54}$$

$x = z^2d$ と置換すると、式 (C.54) は、

$$\begin{aligned}\int_0^{x'} Q(x)u(x)dx &= 3I_1R_0\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\int_0^{z'} \frac{1}{2}d^{\frac{j\omega}{2\beta n_0}}z^{2+\frac{j\omega}{\beta n_0}} \\ &\quad \times \exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z\right]dz\end{aligned}\tag{C.55}$$

となる。これより式 (C.53) は、

$$F_1 = 3I_1R_0\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\frac{\int_0^{z'} \frac{1}{2}d^{\frac{j\omega}{2\beta n_0}}z^{2+\frac{j\omega}{\beta n_0}}\exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z\right]dz}{x'^{1+\frac{j\omega}{2\beta n_0}}\exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\left(\frac{x'}{d}\right)^{\frac{1}{2}}\right]}\tag{C.56}$$

となる。したがって、印加電圧の微小交流成分 V_1 は、

$$\begin{aligned}
V_1 &= \int_0^d F_1 dx' \\
&= 3I_1 R_0 \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right) \int_0^d \frac{\int_0^{z'} \frac{1}{2d} d^{1+\frac{j\omega}{2\beta n_0}} z^{2+\frac{j\omega}{\beta n_0}} \exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z\right] dz}{x'^{1+\frac{j\omega}{2\beta n_0}} \exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\left(\frac{x'}{d}\right)^{\frac{1}{2}}\right]} dx' \\
&= 3I_1 R_0 \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right) \int_0^1 dz' \int_0^{z'} dz \\
&\quad \times \left\{ z' \left(\frac{z}{z'}\right)^{2+\frac{j\omega}{\beta n_0}} \exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)(z - z')\right] \right\} \tag{C.57}
\end{aligned}$$

となる。以上により、微小交流電圧に対するインピーダンス Z_1 は以下のように表される。

$$\begin{aligned}
Z_1 &= \frac{V_1}{I_1} \\
&= 3R_0 \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right) \int_0^1 dz' \int_0^{z'} dz \left\{ z' \left(\frac{z}{z'}\right)^{2+\frac{j\omega}{\beta n_0}} \exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)(z - z')\right] \right\} \\
&= 3R_0 \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right) \int_0^1 \left\{ \left(\frac{1}{z'}\right)^{1+\frac{j\omega}{\beta n_0}} \exp\left[-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z'\right] \right. \\
&\quad \left. \times \int_0^{z'} z^{2+\frac{j\omega}{\beta n_0}} \exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z\right] dz \right\} dz' \tag{C.58}
\end{aligned}$$

ここで、 $m = -j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z$ とおき、式 (C.58) の右辺の z に関する積分の項を A とおくと、

$$\begin{aligned}
A &= \int_0^{z'} z^{2+\frac{j\omega}{\beta n_0}} \exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z\right] dz \\
&= \int_0^{-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z'} \left[\frac{m}{-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)} \right]^{2+\frac{j\omega}{\beta n_0}} \exp(-m) \frac{dm}{-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)} \\
&= \frac{1}{\left[-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\right]^{3+\frac{j\omega}{\beta n_0}}} \int_0^{-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z'} m^{2+\frac{j\omega}{\beta n_0}} \exp(-m) dm \tag{C.59}
\end{aligned}$$

となる。第1種不完全ガンマ関数 $\gamma(a, x)$ [3]

$$\gamma(a, x) = \int_0^x t^{a-1} e^{-t} dt \tag{C.60}$$

を用いれば, 式 (C.59) は

$$A = \frac{1}{\left[-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\right]^{3 + \frac{j\omega}{\beta n_0}}} \gamma\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0}, -j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z'\right) \quad (\text{C.61})$$

と表せる. ここで, $\gamma(a, x)$ は次のような級数展開で表される [4].

$$\gamma(a, x) = e^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{a+k}}{a(a+1)(a+2)\cdots(a+k)} \quad (\text{C.62})$$

したがって,

$$A = \frac{\exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z'\right]}{\left[-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\right]^{3 + \frac{j\omega}{\beta n_0}}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left[-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z'\right]^{3 + \frac{j\omega}{\beta n_0} + k}}{\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0} + 1\right)\cdots\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0} + k\right)} \quad (\text{C.63})$$

が得られる. 以上により, 式 (C.58) は以下のように表される.

$$\begin{aligned} Z_1 &= 3R_0 \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right) \int_0^1 \left\{ \left(\frac{1}{z'}\right)^{1 + \frac{j\omega}{\beta n_0}} \exp\left[-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z'\right] A \right\} dz' \\ &= 3R_0 \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right) \int_0^1 \left(\frac{1}{z'}\right)^{1 + \frac{j\omega}{\beta n_0}} \exp\left[-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z'\right] \frac{\exp\left[j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z'\right]}{\left[-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\right]^{3 + \frac{j\omega}{\beta n_0}}} \\ &\quad \times \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left[-j\omega\Theta\left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)z'\right]^{3 + \frac{j\omega}{\beta n_0} + k}}{\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0} + 1\right)\cdots\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0} + k\right)} dz' \\ &= 3R_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+3} \frac{(-j\omega\Theta)^k \left(2 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)^{k+1}}{\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0}\right)\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0} + 1\right)\cdots\left(3 + \frac{j\omega}{\beta n_0} + k\right)} \end{aligned} \quad (\text{C.64})$$

参考文献

- [1] R. Baron and J. W. Mayer, in *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 6, eds. by R. K. Willardson and A. C. Beer (Academic Press, New York, 1970).
- [2] K. C. Kao and W. Hwang, *Electrical Transport in Solids* (Pergamon Press, Oxford, 1981).
- [3] I. S. Gradstein and F. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products* (Academic Press, New York, 1965).
- [4] 吉田年雄, 中部大学工学部紀要 48 卷 (2012).