

共蒸着層をもつ有機発光ダイオードの作製と評価

村田 正哉¹、山本 貴之¹、拝師 基希¹、安藤 太郎²、大谷 直毅¹
同志社大学大学院工学研究科¹、浜松ホトニクス(株)中央研究所²

Fabrication and characterization of organic light emitting diodes with co-deposited layers

M. Murata¹, T. Yamamoto¹, M. Haishi¹, T. Ando², N. Ohtani¹
Doshisha University¹, Hamamatsu Photonics K.K.²

Abstract

We fabricated organic light-emitting diodes (OLEDs) consisting of co-deposited layers by vacuum deposition. The co-deposited layer consists of two organic materials; one is a hole transport material (TPD) and another is an electron transport/emissive material (Alq3). We measured the current-voltage characteristics and electroluminescence spectra. The results indicate that the devices consist of TPD:Alq3 co-deposited layer sandwiched between TPD and Alq3 layers exhibit a lower driving voltage than the simple TPD/Alq3 heterojunction structure. In addition the threshold voltages do not depend on the thickness of TPD:Alq3 co-deposited layer. It was also found that the radiative recombination occurs at the interface of TPD:Alq3 co-deposited layer and Alq3 layer.

1. はじめに

有機発光ダイオード(OLED)は、無機半導体に比べ比較的簡単な作製プロセスにより発光素子を実現でき、さらに発光層材料の選択により容易に発光波長を可視領域全体にわたり広く選択できることから、次世代ディスプレイや照明光源への応用が期待されており、現在盛んに研究が行われている。一般に今日の有機発光ダイオードは、Tangらによって提案された数種類の機能の異なる有機薄膜を積み重ねた多層積層構造によって構成されている[1,2]。したがって、この素子構造を変化させることにより、特性の向上や機能性の付与が可能である[3-6]。

そこで本研究では、有機共蒸着構造を導入することにより、共蒸着層に用いる材料の比率によって電子および正孔注入のキャリアバランスを制御できるのではないかと考え、代表的な正孔輸送材料である TPD (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine) と発光材料である Alq3 (Tris(8-hydroxyquinolato)-aluminium) とを

用いて有機共蒸着構造を真空蒸着法によって作製し、有機共蒸着構造が発光特性に与える効果について検討した。

2. 実験方法

まず、幅 2 mm のストライプ状にパターニングされた ITO(Indium Tin Oxide)付きガラス基板をアセトン、エタノール、2-プロパノール溶媒の順に 10 分ずつ超音波洗浄を行う。次に、高真空多元蒸着装置により、ITO 付き基板上に TPD と Alq3 を真空蒸着する。このとき、蒸着速度および膜厚は水晶振動子式膜厚計により制御した。本研究では、以下の構造のサンプルを作製した。

- ITO / TPD (50 nm) / Alq3 (50 nm) / Al
- ITO / TPD:Alq3=x:y (100 nm) / Al
- ITO / TPD (x nm) / TPD:Alq3=1:1 (100-2x nm) / Alq3 (x nm) / Al
- ITO / TPD (30 nm) / TPD:Alq3=1:1 (70 nm) / Al
- ITO / TPD:Alq3=1:1 (70 nm) / Alq3 (30 nm) / Al

f) ITO / TPD (30 nm) / TPD:Alq3=x:y (40 nm) / Alq3 (30 nm) / Al

ここで、TPD:Alq3 共蒸着層の成膜は蒸着速度を調節することにより制御している。またサンプル構造 b),f)では共蒸着層 TPD:Alq3 の混合比 x:y を変えて作製し、サンプル構造 c)では有機層の各膜厚を変えて合計層厚が 100 nm となるように作製した。蒸着条件は、真空度 1×10^{-4} Pa 以下で基板温度は室温とした。有機薄膜成膜後、マスク交換をして陰極の蒸着を行う。陰極は幅 2 mm の Al 電極とし、ITO と交差して形成する。このため、有効電極面積は $2 \times 2 \text{ mm}^2$ となる。

素子の電流-電圧(I-V)特性は、素子の ITO 陽極と Al 陰極にそれぞれ探針を当て、半導体パラメータ・アナライザ(4155C, Agilent Technologies)を用いて、電圧を 0 V から 20 V まで 0.02 V 間隔で掃引して測定した。また同時に、ファイバマルチチャンネル分光器(USB2000, Ocean Optics)により素子の EL(Electroluminescence)スペクトルを観測した。なお、測定はすべて大気中で行った。

3. 実験結果と考察

Fig.1 と Fig.2 に完全共蒸着構造[サンプル構造 b)]の I-V 特性と EL スペクトルの測定結果を示す。Fig.1 より、完全共蒸着構造では積層構造[サンプル構造 a)]に比べ、電流が流れにくくなっていることがわかる。完全共蒸着構造は単層構造の中に TPD と Alq3 が混合しているため、Fig.3 に示すような 2 つの材料の HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital),LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)準位が混在するエネルギーバンド構造になっているものと考えられる。そして、電極の仕事関数と注入障壁との関係から、ITO 陽極側から TPD へ正孔注入するときに Alq3 がそれを阻害し、Al 陰極側から Alq3 へ電子注入するときに TPD がそれを阻害するため、単純な TPD/Alq3 の 2 層積層構造よりキャリア注入効率が低下したと考えられる。ところが、完全共蒸着構造では低電流にもかかわらず発光が観

測されるとともに、同一電流値における EL 強度が強くなることがわかった。これは、完全共蒸着構造では積層構造に比べ、再結合領域における正負キャリア量のバランスが向上し、発光再結合効率が高くなったためと考えられる。さらに、TPD:Alq3=2:1 の場合が最も電流が流れ、かつ EL 強度が強くなることがわかった。したがって、TPD:Alq3=2:1 の場合が最もキャリア量のバランスがよかったものと考えられる。しかしながら、I-V 特性から積層構造の方がキャリアの注入効率は高いと思われる。以上のことから、キャリア注入効率と発光効率を同時に改善するために、一部を共蒸着層としその左右を TPD および Alq3 層と接触させた素子[サンプル構造 c)~f)]を作製し評価を行った。

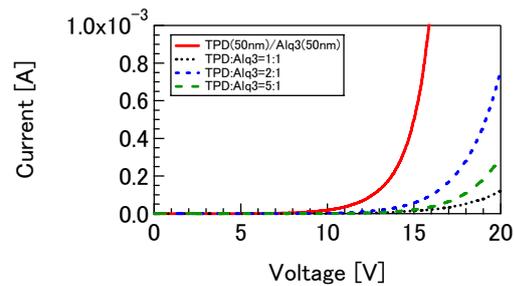


Fig.1 完全共蒸着構造の I-V 特性

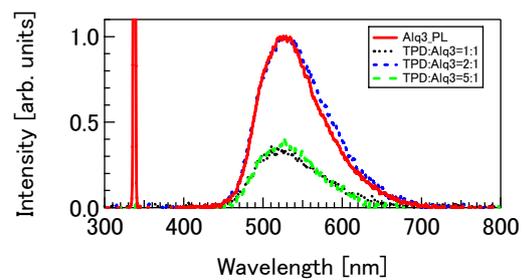


Fig.2 完全共蒸着構造の EL スペクトル

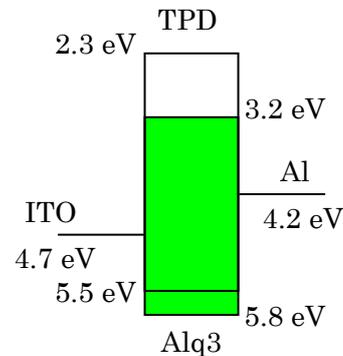


Fig.3 完全共蒸着構造のエネルギー構造

Fig.4 と Fig.5 に TPD/TPD:Alq3/Alq3 の 3 層構造において各膜厚を変えた場合[サンプル構造 c)]の I-V 特性と EL スペクトルの測定結果を示す。その結果、発光開始電圧が 13 V 付近で観測され、積層構造や完全共蒸着構造での発光開始電圧が 15 V 付近であるので低電圧化が示された。また、この部分共蒸着構造において、共蒸着層の膜厚を 10 nm から 70 nm まで変化させた場合でも発光開始電圧にほとんど変化は観測されなかった。

サンプル構造 c)のエネルギーバンド構造は Fig.6 に示すものとなるから、2つの界面、すなわち TPD/TPD:Alq3 と TPD:Alq3/Alq3 のどちらかが発光に寄与していると考えられる。詳細を調べるため、界面を 1 つだけもつ素子構造、すなわち Alq3 層がない構造[サンプル構造 d)]と TPD 層がない構造[サンプル構造 e)]のサンプルを作製した。これらの I-V 特性と EL スペクトルの測定結果を Fig.7 と Fig.8 に示す。その結果、サンプル構造 d)の発光開始電圧が 15 V 付近であるのに対し、サンプル構造 e)では発光開始電圧が 13 V 付近となった。また、EL 強度もサンプル構造 d)よりサンプル構造 e)の方が強いことがわかった。これらの結果から、TPD:Alq3/Alq3 界面の存在が発光開始電圧の低電圧化の要因となっていることが推測される。積層構造における TPD/Alq3 界面では、LUMO の大きな準位不連続(約 1.0 eV)により Alq3 層に注入された電子はすぐに TPD/Alq3 界面の Alq3 部分でトラップされるのに対し、準位不連続が約 0.3 eV と小さい HOMO 準位では TPD に注入された正孔は Alq3 層への移動が容易であるが、TPD/Alq3 界面の TPD 側では輸送されない正孔が蓄積されると考えられる。これに対し、TPD:Alq3 共蒸着層の存在によってキャリアの輸送チャンネルが増大し、TPD:Alq3/Alq3 界面付近に存在する Alq3 における発光再結合に寄与する正孔が増加した結果、低電圧でも発光したと考えられる。

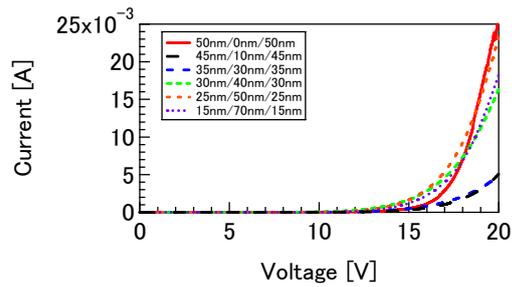


Fig.4 部分共蒸着構造 c)の I-V 特性

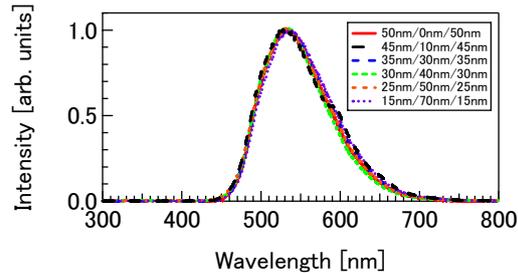


Fig.5 部分共蒸着構造 c)の EL スペクトル

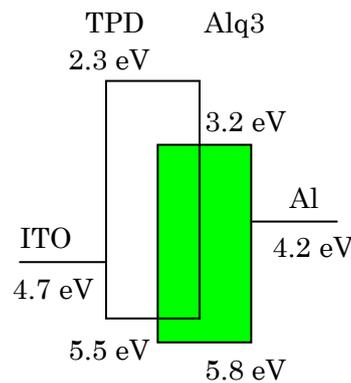


Fig.6 部分共蒸着構造のエネルギー構造

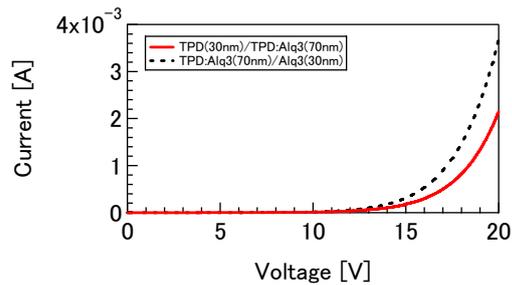


Fig.7 サンプル構造 d),e)の I-V 特性

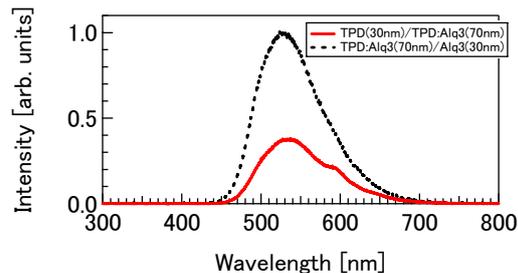


Fig.8 サンプル構造 d),e)の EL スペクトル

さらに、Fig.9 と Fig.10 に有機層界面を共蒸着した部分共蒸着構造で共蒸着層の混合比を変えた場合[サンプル構造 f)]の I-V 特性と EL スペクトルの測定結果を示す。I-V 特性より、部分共蒸着構造では、完全共蒸着構造(Fig.1)と異なり、共蒸着層の混合比が TPD:Alq3=1:1, 2:1, 5:1 のうち、1:1 の場合において最も電流が流れることがわかった。しかし、さらに Alq3 混合比が高い TPD:Alq3=1:2 のサンプルでは電流値が低下した。また、EL スペクトルの測定結果から、混合比を変化させても発光強度はそれほど変化しないことが判明した。

TPD:Alq3 混合比に対するサンプルの特性に関して、以下のモデルが考えられる。前述のように、電子は TPD の LUMO 準位による障壁によってトラップされつつ、Alq3 を伝導チャネルとして輸送される。しかし TPD>Alq3 の条件下では、Alq3 量が少ないため電子輸送が阻害されており、Alq3 量を増大させることにより電流が流れやすくなる。これに対し、TPD<Alq3 の条件下では正孔の輸送が阻害され、電流量が減少する。結果として、両キャリアのバランスが保たれている TPD:Alq3=1:1 において最も電流が流れやすくなったと考えられるが、明確な原因については今後の課題である。

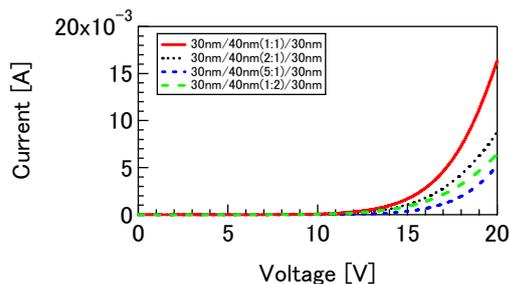


Fig.9 部分共蒸着構造 f)の I-V 特性

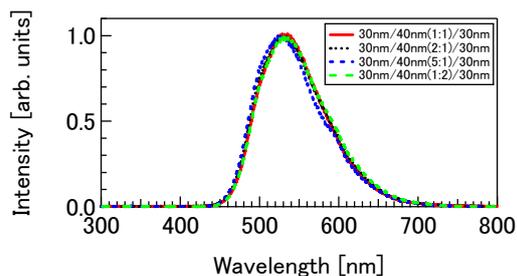


Fig.10 部分共蒸着構造 f)の EL スペクトル

4. まとめ

共蒸着層を有する TPD/TPD:Alq3/Alq3 の 3 層構造の有機発光ダイオードを作製評価し、単純な TPD/Alq3 積層構造に比べ低電圧で発光することを観測した。また、その発光開始電圧は共蒸着層の膜厚に依存しなかった。そして、2 つある界面のうち一方をなくした素子構造では、TPD:Alq3/Alq3 界面を有する素子構造の方がもう一方の素子構造より発光強度が強く発光開始電圧も低電圧であった。したがって、部分共蒸着構造における発光再結合領域は TPD:Alq3/Alq3 界面付近にあることがわかった。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C)18560354 の補助を受けて行われた。記して感謝する。

参考文献

- [1] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, (1987) 913.
- [2] C. W. Tang, et al., J. Appl. Phys. 65, (1989) 3610.
- [3] Y. Ohmori, et al., Appl. Phys. Lett. 62, (1993) 3250.
- [4] M. Uchida, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 32, (1993) L921.
- [5] V.-E. Choong, et al., Appl. Phys. Lett. 75, (1999) 172.
- [6] A. B. Chwang, et al., Appl. Phys. Lett. 80, (2002) 725.