

有機積層素子におけるキャリア輸送

高橋 淳一

出光興産(株) 電子材料部

E-mail: junichi.takahashi.2500@idemitsu.com

有機エレクトロニクス素子におけるキャリアダイナミクスは Si 等の半導体デバイスとのアナロジーで議論されるが、実素子の特性を定量的に説明できるには至っていない。本講演ではインピーダンス分光の結果を中心に、有機積層素子の動作特性には通常の半導体素子とは際立った違いが存在することを示し、有機エレクトロニクス素子におけるキャリアダイナミクスにおいて、有機積層素子固有の課題として3つの問題提起を行う。

<1. 緒言>

現代社会が Si を筆頭とする半導体エレクトロニクスの上に成り立っていることは衆目の一致するところである。Si エレクトロニクスが長年にわたる膨大な実験と緻密な理論の両輪の下でここまで発展してきたのに対して、有機エレクトロニクスでは材料の開発が先行し、そのデバイス物理的理解は驚くほど遅れている。我々は有機物を半導体とみなし、HOMO、LUMO をあたかも伝導帯、価電子帯のごとく扱って素子特性を議論しようとしているが、インピーダンス分光を通じて眺める OLED のキャリアダイナミクスは半導体とは著しく異なる。本講演では有機エレクトロニクスのキャリアダイナミクスに対し3つの問題提起を行う。

<2.. 注入と蓄積>

積層 OLED では Giant Surface Potential (GSP)を反映し、発光しきい電圧以下で一部の層にキャリア蓄積が起こる [1,2]。このキャリア蓄積は通常、積層素子における step-by-step のキャリア注入であるとみなされているわけであるが、例えば ITO/ α -NPD/ Alq_3 /LiF/Al 素子では正孔蓄積の起こっている α -NPD 層において導電率(=キャリア密度 x 移動度)は膜厚に反比例しており、体積密度ではなく面積密度においてキャリア密度が一定になっていることがわかる。この結果はエネルギー準位差に応じてキャリア密度の分布平衡が決まるという考えと矛盾し、蓄積キャリアは電極からの注入ではなく、むしろ一定量の局在したキャリア源から供給されていると考える必要がある。

我々はこれを ALCS(Activation of Localized Carrier Source)と名付けた[2]。ALCS は有機積層素子に特徴的なキャリアドーピングではないのか、というのが第一の問題提起である。

<3. Mott-Schottky (MS)式>

半導体の電子素子としての成功は接合形成によるキャリア輸送の制御にある。MS 式は接合におけるキャリアダイナミクスを記述する、半導体物理におけるもっとも基本的かつ本質的な関係式である。この式で表される欠乏層の厚みはビルトインポテンシャル及び外部印加電圧により中性導体領域からキャリアが排除され、取り残された固定イオンが作る空間電荷ポテンシャルを表す。一方有機積層素子ではもともと中性の絶縁体に電圧を印加してキャリアを注入し、導体領域を作る。半導体素子と有機積層素子では導電状態と絶縁状態のスイッチングにおける材料の役割が入れ替わっていることに注意されたい。我々はマックスウェル方程式と連続の式をもとに有機積層素子におけるポテンシャル分布を解析し、MS 式に相当する式を導いた[3]。項を書き換えることで、次式を得る。

$$t = \frac{\varepsilon(V + V_{bi} + E_i l)}{q N_c l} \quad (1)$$

t は蓄積層の厚み、 l は GSP の由来となる自発分極を持つ層の厚み、 N_c は蓄積キャリア密度、 V は外部印加電圧、 E_i は自発分極の大きさを表す。半導体における MS 式とは全く異なる式ではあるが、現れている項は半導体

の MS 式と奇妙な対応関係を持つ。この類似性と相違が半導体と有機物におけるデバイス物理的過程の違いを反映している。半導体素子がフェルミ準位の制御を通じてキャリア輸送を制御するのに対して、有機積層素子では分極を通じてキャリア輸送が制御されている。ここではフェルミ準位はあらわには現れてこない。我々は第二の問題提起として、有機エレクトロニクス材料によってできるデバイスは半導体素子とは異なる範疇の動作ダイナミクスを持つという意味で半導体(semiconductor)に対し、“準導体(quasi-conductor)”という概念を提案する。

＜4. 輸送ダイナミクスの競合＞

有機物は誘電体であるため、通常キャリア輸送は空間電荷制限電流(Space Charge Limited Current)を前提に議論される。しかし実用される積層素子の伝導特性は SCLC ではほとんど定量的な議論は成り立たない。

一方で移動度は局所ポテンシャルのゆらぎを反映して単純な Poole-Frenkel(PF)の式から外れてくるとされる(例 Gaussian Disorder Model)。一般に低分子材料を用いた単電荷素子の電流-電圧(JV)特性では電流しきい電圧から急峻に電流が立ち上がった後、JV 特性の傾きが小さくなる。一見、トラップ制限 SCLC からトラップフリー SCLC への遷移が現れているように見える。しかし、高純度の低分子材料を用いた単電荷素子では、低電圧側の電流立ち上がりは SCLC を反映するべき乗則では表されず、理想係数 1.5 前後のダイオードの式で良く表された。高電圧側の依存は少なくとも3つの場合があり、①電流密度が \sqrt{E} の係数を含めて Schottky Emission(SE)で良く表されるもの、②導電率(J/E)が \sqrt{E} の係数まで含めて PF 式で良く表されるもの、③そのいずれでもなく、空間電荷制限電流の寄与が見られるもの、が得られた。

積層素子においても JV 特性の折れ曲がりには現れるが、低電圧側の立ち上がりは単電荷素子と同様にダイオードの式で良く表されたが、高電圧側での \sqrt{E} 依存はもはや SE でも PF でもうまく表現できず、SE と PF の中間的な依存を示した。一方で、IS スペクトルに蓄積層の緩和信号が現れるものでは JV 特性の折れ曲がりの起こるところで緩和周波数の交差が見られ、キャリア輸送メカニズム自身の移り変わりというよりも、キャリア輸送を律速する層の入れ替わりが起こっていることがわかる。積層素子は本質的にマルチジャンクション、マルチトランスポートである。前記の破綻は個々の材料におけるキャリア輸送の素過程の複雑さに起因するというよりも、積層化して複数の輸送過程が競合することにより、各過程の中間的な依存が現れているためではないだろうか。現在実用されている高純度の低分子材料素子では、ALCS, 熱電子放出, Poole-Frenkel 移動度で十分な定量的記述ができるの

ではないだろうかというのが第三の問題提起である。

＜5. おわりに＞

膨大な実験と理論の下で有機結晶、導電性高分子におけるバンド構造と半導体という概念が確立してきた。本講演で提示する考え方はこれまでの「有機半導体」の考え方とは大きく異なる。果たしてどこまで正しいのかはなはだ不安である。しかし OLED が産業的に大きな成功を収めつつある一方で、我々開発の現場は強烈的な閉塞感を感じてはいないだろうか。今一度原理に立ち返って有機エレクトロニクスを見直してみるものの必要性はいくら強調しても十分ということはないだろう。ご批判をいただければ幸いである。

参考文献

- [1] E. Ito et al., J. Appl. Phys. **92**, 7306 (2002).
- [2] J.Takahashi, H.Naito, Org. Electron. **61**, (2018) 10.
- [3] J.Takahashi, Org. Electron. **65**, (2019) 26.