

キャリア注入と EL 効率のロールオフ現象との相関性

○森 竜雄 青山 悟 清家善之

愛知工業大学 大学院工学研究科 電気電子工学専攻

t2mori@aitech.ac.jp

逆構造には不向きな α -NPD/Alq3 二層試料において、正孔注入材料 HAT-CN と MoOx を利用した素子では、HAT-CN 試料の方が正孔注入が良好であり、電子注入も促進され EL 効率も高かった。EL 効率では最大に達した後、急激に効率が減少した。これはロールオフ現象にキャリア注入が影響している可能性を示唆し、順構造でキャリア注入層の影響を確認した。この効率低下はキャリア輸送能に対してキャリア注入が追従できないことが原因である。

<緒言>

有機 EL 素子では、発光効率が電流の増加と共に低下するロールオフ現象が知られている。一般にこのロールオフ現象原因として、種々の励起子相互作用が原因であると指摘されている[1]。また、発光効率の低下にはキャリアバランスが関与しているとしばしば指摘されるが、積層型素子では、定常状態時には電流連続に支配されるので、理論的には大きく変動することは困難である。我々は電流連続を利用して Alq3 ベースの二層試料の電子電流を評価した[2,3]。その際に高電流領域では適切な挙動が評価できなかった。本発表では、キャリア注入がロールオフの振る舞いに影響を与えることを報告する。

<実験方法>

用いた試料は逆構造型素子、ITO/PEI/Alq3 (50nm)/ α -NPD(50nm)/ MoOx or HAT-CN (10nm)/Ag と順構造素子 ITO/ w/ or w/o FSAM / α -NPD(50nm)/Alq3(50nm)/w/ or w/oLiF/Al である。MoOx, HAT-CN, FSAM[4]は正孔注入材料、PEI, LiF は電子注入材料である。FSAM は気相法、PEI は浸漬法、他は真空蒸着法で作製した。

<結果・考察>

Alq3 薄膜の電子親和力 3.1eV は小さいので、LiF/Al の仕事関数 2.9eV と異なり、ITO/PEI の 4.4eV では逆構造素子への電子注入はかなり厳しい。図 1 は 2 種類の異なる正孔注入層を有する逆構造試料の電流密度-電圧特性である。HAT-CN 試料の方が電流は良く流れ、発光閾電圧も 2V ほど低い。電流の増加は発光の開始と関係があるので、電子注入と共に正孔注入も増加していることを示唆する。PEI の堆積には若

干ばらつきが認められるので、両者の試料の差は電子注入性の違いである可能性も否定できないが、2V という差は PEI を利用した試料でのばらつき~1V よりも大きい。実際に正孔輸送部分 Al/ α -NPD(50nm)/ MoOx or HAT-CN (10nm)/Ag では HAT-CN 試料の方が正孔電流が流れやすい。

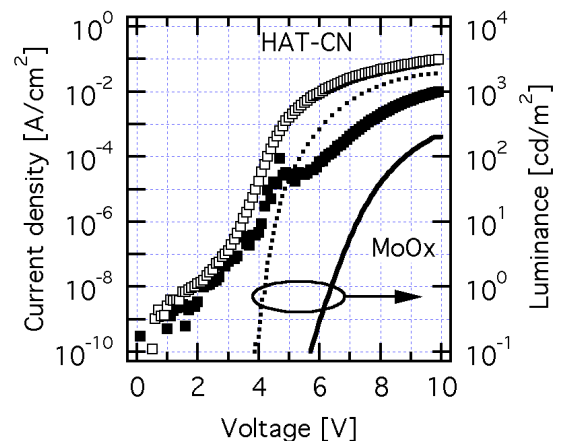


図 1 ITO(cathode)/PEI/Alq3 (50nm)/ α -NPD (50nm)/ MoOx or HAT-CN (10nm)/Ag(anode) の電流密度 - 輝度 - 電圧特性

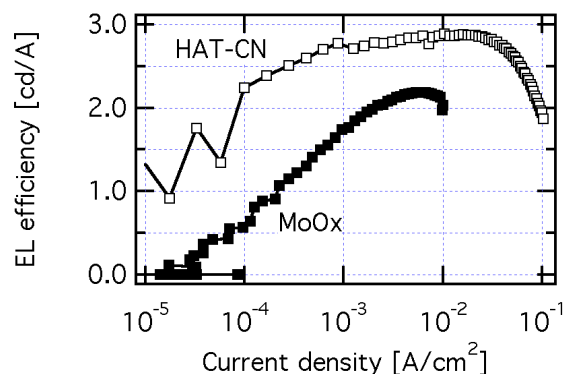


図 2 図 1 の EL 電流効率と電流密度の関係

図 2 は EL 電流効率である。HAT-CN 試料は

MoOx 試料に比べ、効率が良く、最大値となる電流値も高電流側にシフトしている。両者ともピークを迎えたあと、急激に EL 効率が低下している。

注入の影響を確認するために、順構造素子で確認を行った。正孔注入層には FSAM、電子注入層には LiF を用い、それぞれ利用しない試料を含め 4 種類で比較した。図 3 は順構造素子での電流密度-電圧特性、図 4 はそれらの EL 電流効率である。同一電流下で、もっとも電流が良く流れるのは正孔注入・電子注入両層を有している試料であり、もっとも流れないのは両層とも有していない試料である。ITO と α -NPD の間の正孔注入障壁に比べ、Alq3 と Al の電子注入障壁が大きいので、その影響が大きく、2 番目に電流が良く流れるのは、LiF を有した試料である。FSAM 導入によって電子注入が促進され LiF がなくても電流は流れている。

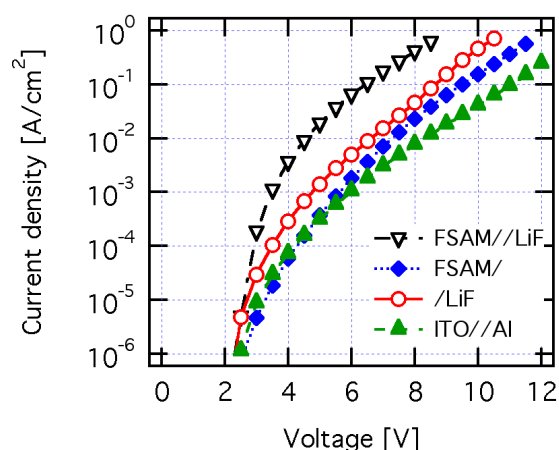


図 3 キャリア注入条件を変えた 4 種類の試料の電流密度-電圧特性： 基本的な層構造は ITO(anode)/ α -NPD(50nm)/Alq3(50nm)/Al(cathode)。

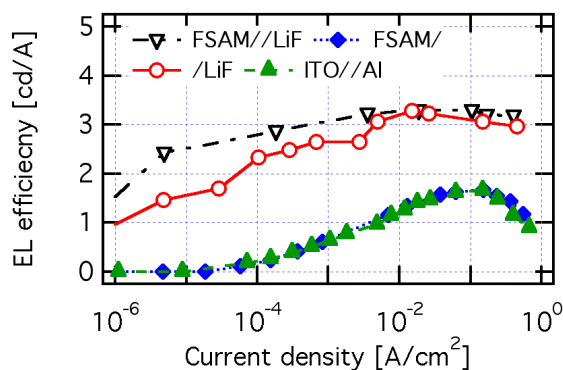


図 4 図 3 の試料の EL 電流効率と電流密度の関係

EL 電流効率の最大値を示す電流密度は試料によってほとんど差がないが、最大値後の効率の低下は電子注入の悪い試料で顕著である。Giebink らのリン光有機 EL[1]や Masui らの TADF 有機 EL[5]の結果からでも明らかのように効率の高い試料では最大値は低電流領域で観測される。最大値となる電流密度はリン光および TADF 試料では、 10^{-5} - 10^{-4} A/cm² であるが、Alq3 では 10^{-2} - 10^{-1} A/cm² である。これらのロールオフの原因として、T-T 消滅が主と考えられる。

キャリア注入が阻害されている場合の効率低下は、キャリア注入によるキャリア密度の増加ではなく電界上昇に伴う移動度の上昇により、見かけ上電流上昇したため、再結合領域への十分なキャリア供給が行われないために EL 効率が低下することが原因である。そのため、不十分な電子注入となる ITO/PEI や Al 単独の利用では、電子注入不足により急激な EL 効率の低下が生じる。駆動電圧の上昇はバルク中の電界上昇を招き、電界消光による PL 量子効率の低下により EL 効率の低下が説明される。本結果は最適化された素子構造で生じるロールオフ現象とは異なるかもしれないが、EL 効率の低下にキャリア注入が影響することを示唆する。

謝辞

FSAM の実験に関しては、今西雅人氏、西川尚男博士に感謝する。本研究の一部は愛知工業大学 研究プロジェクト「グリーンエネルギーのための複合電力技術開拓」および愛知工業大学教育研究特別助成により実施した。

文 献

- [1] N. C. Giebink and S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, **77**, 235215 (2008).
- [2] T. Mori, M. Imanishi, T. Nishikawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **29**, 311 (2016).
- [3] 大林、阿南、清家、森、有機 EL 討論会第 27 回例会, S7-3 (2018).
- [4] T. Mori, M. Imanishi, and T. Nishikawa, *Appl. Phys. Exp.*, **4**, 071601 (2011).
- [5] K. Masui, H. Nakanotani, C. Adachi, *Organic Electronics*, **14**, 2721 (2013).