

フッ素樹脂を有する超低屈折率正孔輸送層の導電機構解明

○佐々木 樹¹ 鈴木 泰隆¹ 阿部 岳文² 鶴岡 薫² 桑名 保宏²

大内 靖弘¹ 出村 誠也³ 山口 雄生⁴ 石井 久夫⁴ 野口 裕³ 横山 大輔^{1,5}

¹山形大学大学院有機材料システム, ²AGC 株式会社, ³明治大学大学院理工学研究科

⁴千葉大学先進科学センター, ⁵山形大学有機エレクトロニクス研究センター

E-mail: d_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

有機半導体とフッ素樹脂の混合による膜の大幅な低屈折率化は有機 EL デバイスの光取り出し効率向上に寄与する新たな技術であるが、絶縁物であるフッ素樹脂を多く含む混合膜の導電性について詳細な理解が不十分であった。本研究ではその解明を目的として多角的な分析を行い、混合膜中で形成される相分離構造がバルク中の導電パスを確保し、電極界面に存在する絶縁性フッ素樹脂がトンネル注入促進に寄与していることを明らかにした。

< 緒言 >

通常の有機 EL においては、プラズモン吸収やデバイス内部での全反射等の光損失により、発光層で生成された光の多くが実質的な発光に寄与できない。そのため光取り出し効率の改善が求められており、これまで我々は、プロセスコストを増すことのない発光分子の配向制御[1]や複屈折制御[2]等を提案してきた。

さらに近年、有機半導体薄膜の低屈折率化による光取り出し効率の向上が注目を集めている[3]。しかし、従来の低屈折率化の主な手法は既存の低屈折率有機半導体材料の選択のみであり、屈折率の低い材料として知られる電子輸送材料 3TPyMB においても屈折率は 1.65 (波長 600 nm、以下同じ波長) 程度である[4]。

一方で我々は 2012 年に、有機半導体材料に低屈折率材料を共蒸着により混合することで広範囲に渡って能動的に屈折率を制御し、単純な材料選択で達成できる屈折率に比べて極めて低い値を報告している[5]。この手法を光取り出し効率向上の手法として応用し、低屈折率フッ素樹脂の混合により正孔輸送層の屈折率を 1.54 まで低下させ、2 割の EQE および光取り出し効率向上を実証してきた[6-8]。

低屈折率材料の多くは絶縁物であるため、これまで、低屈折率材料の混合は導電性の大幅な低下を引き起こすと考えられてきた[9]。しかし興味深いことに、我々が報告してきた低屈折率フッ素樹脂を有する混合膜では導電性が保持され、さらに、ある一定の混合比までは導電性がむしろ向上する[6]。この結果は、キャリアの導電パスが混合膜内部で形成され、なおかつ、フッ素樹脂混合により導電率もしくはキャリア注入性が改善されていることを示している。しかしこれまで、混合膜内部の相分離構造や、フッ素樹脂による導電性向上の機構に関する検証・解明は不十分であった。

本研究では、相分離構造の分析を目的として、混合膜に対して X 線小角散乱(SAXS)測定を

行った。また、混合膜の導電機構の分析を目的として、混合膜の J - E 特性、電荷移動度の測定等を行い、さらに、電極界面におけるフッ素樹脂極薄膜の導電性への影響を評価した。

< 実験 >

正孔注入材料 2-TNATA (屈折率 1.81) と、低屈折率フッ素樹脂 perfluoro butenyl vinyl ether 重合体 (PBVE : $M_w = 15,000$ 、屈折率 1.34) の混合膜を各種体積比で共蒸着により成膜した。混合膜 300 nm に対して SAXS 測定を行った。また、混合膜を用いた正孔オンリーデバイス ITO/ x vol%-PBVE:2-TNATA (100 nm)/Al の J - E 特性測定および ImZ 法を用いたインピーダンス分光法による正孔移動度評価[10]を行った。さらにフッ素樹脂のキャリア注入性向上の効果調べるため、正孔オンリーデバイス ITO/PBVE (x nm)/ 2-TNATA (100- x nm)/Al の J - E 特性を評価した。加えて、ITO 基板上に成膜した混合膜に対して高感度 UPS 測定およびケルビンプローブ測定を行い、陽極/混合膜界面で形成される中間準位と電気二重層の有無を検証した。最後に、低屈折率化の効果を実証するため、基準デバイスとして Device A : ITO/1 vol%-HAT-CN:2-TNATA (20 nm)/2-TNATA (40 nm)/ α -NPD (10 nm)/8 wt%-Ir(ppy)₂(acac):CBP (15 nm)/TPBi (65 nm)/LiF (1 nm)/Al、および、Device A の層構成の一部を PBVE 混合層で置き換えた Device B : ITO/50 vol%-PBVE:2-TNATA (70 nm)/ α -NPD (10 nm)/8 wt%-Ir(ppy)₂(acac):CBP (15 nm)/TPBi (60 nm)/LiF (1 nm)/Al を作製し、 J - V 特性、EQE、発光角度分布を評価・比較した。Device A および B の電荷輸送層の膜厚は、光学計算(setfos 4.6)により最適化した。

< 結果・考察 >

SAXS 測定の結果を図 1 に示す。この q 値から混合膜内部の相分離に起因する周期性の情報得られる。2-TNATA 単独膜および PBVE 単

独膜においては周期構造を示すピークが見られなかった。一方で、各種体積比の混合膜においては、それぞれで明確なピークが確認でき、体積比の増加に伴って最大ピークでの q 値が増加していることがわかった。 q 値のピークから

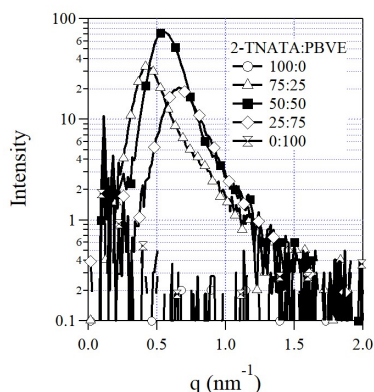


図 1. 2-TNATA:PBVE 混合膜の X 線散乱強度に対する PBVE 体積比率依存性

得られる混合膜内部の構造周期 D は、各種 PBVE 体積比 25、50、75 vol%それぞれにおいて、14.3、11.4、9.4 nm であった。したがって混合膜は相分離構造を有しており、そのスケールは 10 nm 程度と小さいことが示された。

続いて、図 2(a)に各種 PBVE 体積比での正孔オンリーデバイスの J - E 特性を示す。PBVE の体積比率 50 vol%までは導電性が向上し、過去の報告と似た傾向が得られた[6,7]。また同様のデバイスに対して行ったインピーダンス分光法より得られた混合膜の正孔移動度は、いずれも 2-TNATA 単独膜の値($1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)と同程度であった。これは、混合膜中において正孔が 2-TNATA のみで輸送され、PBVE は混合膜の移動度に影響を与えないことを示す。この結果は混合膜中での相分離構造の形成を支持する。また、2-TNATA と PBVE が電荷移動錯体を形成しないことを近赤外吸収スペクトルから確認しており、 J - E 特性の向上はバルクでなく界面に起因していると判断できる。

そこでまず、電極/混合膜界面での正孔注入を促進する中間準位および電気二重層の形成を検証するため、混合膜に対して高感度 UPS 測定およびケルビンプローブ測定を行った。しかし、正孔注入を促進する中間準位や表面電位の存在は認められなかった。

次に、絶縁層での電圧降下を利用したトンネル注入促進効果[11,12]を検証するため、ITO 電極と 2-TNATA 単独膜の界面に PBVE 極薄膜を挿入した正孔オンリーデバイスを作製し、 J - E 特性を評価した。図 2(b)に示すように、PBVE 膜厚が 2 nm までは導電性が改善された。界面に極薄膜を挿入したこれらのデバイスと混合膜デバイスの結果の類似性から、混合膜においても電極界面に存在する PBVE が極薄膜と同様の機構でトンネル注入を促進し、デバイスの電気特性の向上に寄与していると結論する。

以上のように 2-TNATA:PBVE 混合膜では、相分離によりバルク中の導電性が保持され、界面の PBVE のトンネル注入促進効果により一定の

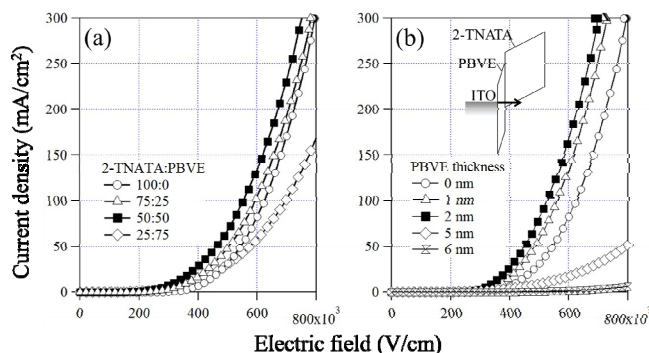


図 2. 各正孔オンリーデバイスの J - E 特性
(a) ITO/x vol%-PBVE:2-TNATA (100 nm)/Al
(b) ITO/PBVE (x nm)/2-TNATA (100-x nm)/Al

体積比まで導電性が向上することが示された。

最後に、低屈折率化の効果検証のため、図 3 に Device A、B の EQE、発光角度分布の結果を示す。Device A、B の EQE の最大値はそれぞれ 23.5%、28.6%であり、1.22 倍の向上がみられた。

光学計算により算出された Device A および B の光取り出し効率は、それぞれ 27.7% および 34.1% であり、PBVE 混合膜の導入により 1.23 倍の向上が確認できた。したがって、光取り出し効率の向上が EQE の改善に寄与している。

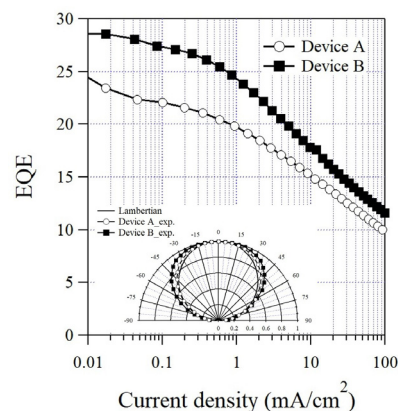


図 3. 基準デバイスの Device A と PBVE 混合層を含む Device B の EQE (発光角度分布により補正) および発光角分布 (電流密度 1 mA/cm^2)

<謝辞>

本研究は AGC リサーチコラボレーション制度の支援を受けて行われた。

文献

- [1] D. Yokoyama, J. Mater. Chem. **21**, 19187 (2011).
- [2] M. K. Callens *et al.*, Opt. Express **23**, 21128 (2015).
- [3] H. Shin *et al.*, Adv. Mater. **24**, 4920 (2016).
- [4] A. Salehi *et al.*, Adv. Opt. Mater. **5**, 1700197 (2017).
- [5] D. Yokoyama *et al.*, Adv. Mater. **24**, 6368 (2012).
- [6] D. Yokoyama *et al.*, IMID, 49-1 (2015).
- [7] 佐々木他, 有機EL討論会第25回例会 S5-4 (2017).
- [8] Sasaki *et al.*, EL2018, O-2 (2018).
- [9] M. Stolka *et al.*, J. Phys. Chem. **88**, 14580 (1984).
- [10] D. C. Tripathi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 033304 (2011).
- [11] S. T. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **84**, 425 (2004).
- [12] Z. Wu *et al.*, Phys. Rev. B **74**, 165307 (2006).