

博士学位論文要旨等の公表

学位規則（昭和28年4月1日文部省令第9号）第8条に基づき、当該博士の学位の授与に係る論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

氏名	小山田 崇人
学位の種類	博士（理工学）
報告番号	甲第1号
学位授与の要件	学位規程第4条第2項該当
学位授与年月日	平成18年3月18日
学位論文題目	「有機・無機界面制御による 高性能有機光電子デバイスの構築」
論文審査委員	主査 教授 雀部 博之 委員 教授 加藤 洵 委員 教授 川辺 豊 委員 客員教授 安達 千波矢

学位論文要旨

(光科学専攻)

氏名 小山田 崇人

有機・無機界面制御による高性能有機光電子デバイスの構築

最近、有機 LED (light-emitting diode)、有機トランジスタ、有機スイッチング素子、有機メモリー及び有機太陽電池など様々な有機光電子素子の研究が盛んに行われている。特に、高性能なデバイスを得るため、有機材料の基礎的な光・電気特性を明らかにするだけでなく、有機層/電極界面などの有機物と金属、無機化合物の相互作用がデバイス特性に大きな影響を及ぼすことが明らかになり、デバイス物理への解明に繋がること分かった。本論文では高性能有機光電子デバイスを構築するため、有機・無機界面制御を行った。

本論文の2-1章で、有機LEDにおける高いEL発光効率と低駆動電圧を得るため、陰極から有機層への電子注入機構について検討を行った。特に、仕事関数が低い金属であるCs (1.9 eV), Rb (2.2 eV), K (2.3 eV), Na (2.4 eV), Li (2.9 eV)及びCa (2.9 eV)を有機層とAl陰極の界面に極薄膜で挿入して検討を行った。特に、最も仕事関数が低いCsを用いることにより駆動電圧が著しく減少し、10Vで1.9 A/cm²に達する高電流密度が得られた。更に、Fig. 1のCs膜厚依存性から、Cs膜厚が3 nm以下の場合最も駆動電圧が低下することが分かり、有機層/Al界面でのCs:Al合金の形成が高効率な電子注入機構が形成されることが分かった。

本論文の2-2章では、有機LEDの更なる駆動電圧の低減化を図るため、Csと新規電子輸送材料のリン酸化合物である phenyldipyrenylphosphine oxide (POPy₂)を用い、更に高効率電子注入及び輸送機構の解明を行った。特に、電子輸送層に Cs:POPy₂ (atom:molar=1:2)共蒸着膜を用いた場合、これまで低分子材料では達成出来なかった3.9 Vで100 mA/cm²の高い電流密度を得ることができた(Fig. 2)。また、ケルビンプローブ測定及び吸収スペクトルの結果からCs:POPy₂共蒸着膜/Al陰極界面においてはCs:Al合金が形成され、更にCs:POPy₂は電荷移動(CT)錯体が形成されていることが分かり、効率的な電子注入・輸送に大きく寄与していることが示唆された。

更に、有機/無機界面制御を行うことにより有機薄膜中にキャリアを蓄積することができる。本論文の3章では、ゲート電圧を制御することでソース・ドレイン電極

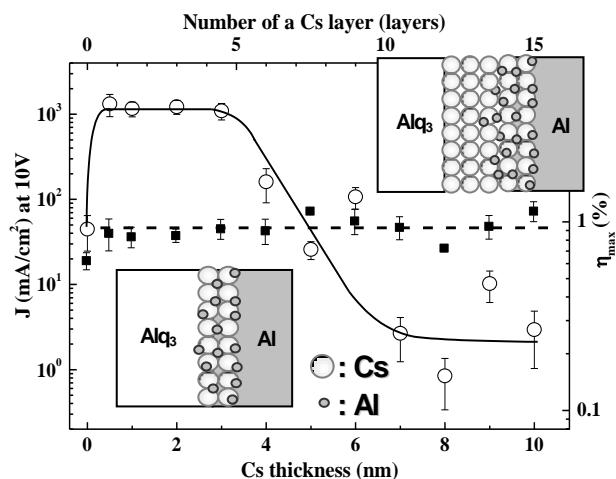


Fig. 1: Current density (J) at 10V and the maximum quantum efficiency (η_{ext}) depending on the thickness of the inserted cathode metal in an ITO(110nm)/ α -NPD(50nm)/Alq₃(50nm)/Cs(x nm)/Al(100nm) devices. Schematic view of Cs:Al configurations are also shown in the inset.

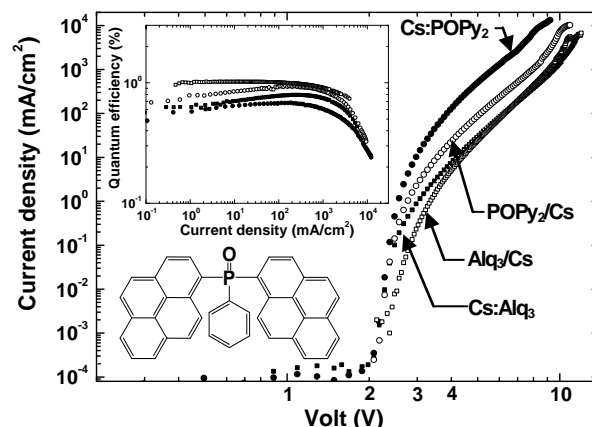


Fig. 2: J vs V characteristics of ITO(110 nm)/ α -NPD (50 nm)/Alq₃(30 nm)/ETL(20 nm)/Al(100 nm) devices with ETL (atom:molar ratio) =Cs:POPy₂ (1:2) [●] and Cs:Alq₃ (2:1) [■]. Control devices (CDs) are ITO(110 nm)/ α -NPD(50 nm)/Alq₃(30 nm)/ETL(20 nm)/Cs(0.5 nm)/Al(100 nm) with ETL= POPy₂ [○] and Alq₃ [□]. (Inset) η_{ext} vs J characteristics of these devices and molecular structure of POPy₂.

より注入されたキャリア及び再結合量を制御できる有機発光型トランジスタの構築を行った(Fig. 3)。つまり、電界効果型の横型有機LEDである。私達は様々な有機LED材料及び有機トランジスタの有機光電材料を検討し、1wt%-rubreneをドーブしたtetraphenylpyrene (TPPy)共蒸着膜を用いることにより、薄膜のPL発光量子収率(Φ_{PL})が $99\pm 1\%$ に達成され、チャンネル長(L_{SD}): 1 μm において $\sim 0.5\%$ の高いEL発光量子収率(η_{ext})を得ることに成功した。このことは、 L_{SD} を減少させることで活性層内部の電界強度が増加し、電子注入効率が向上したことからrubreneによるAuから活性層への電子注入障壁の緩和が要因と考えられる。更に、MgAu/Au, Al/Au, Cr/YAu/Au及びMgAl/Auのambipolar積層電極を用いることにより電子注入効率が向上し、 $\eta_{ext} \sim 0.8\%$ の高いEL発光量子収率を得られた。

更に、私達は有機発光型トランジスタのEL発光及び作動機構を解明するために、局所ドーピング法を用いてEL発光及びキャリア再結合サイトの見積もりを行った。Au楕型電極(40 nm)/Cr(1 nm)/SiO₂(300 nm)/n⁺-Si基板上に活性層としてTPPyを d_1 nm蒸着し、次に、1wt%-Rubrene:TPPyを10 nm共蒸着した。最後にTPPyを d_2 nm蒸着しFETを作製した。チャンネル幅(W)は2 mm、チャンネル長(L_{SD})は0.8 μm について検討した。

Fig. 4に $V_{DS}=-100$ V下での $V_g=0$ V (a)及び $V_g=-100$ V (b)におけるELスペクトルの d_1 膜厚依存性を示す。 $V_g=0$ Vの場合、 $d_1=0$ nmから $d_1=40$ nmにおいてrubreneの発光はTPPyの発光とほぼ同等の発光強度が観測され、更に、 d_1 膜厚を増加させた $d_1=50$ nmから $d_1=70$ nmにおいてはTPPyの発光強度に比べrubreneの発光が著しく減少した。一方、 $V_g=-100$ V場合、 $V_g=0$ Vの場合と同様のELスペクトルの d_1 膜厚依存性が観測され、特に $d_1>40$ nmにおいて顕著なrubreneの発光強度の減少が観測された。この様に、いずれのゲート電圧下においても $d_1>40$ nm以上から極端にrubreneの発光が減少したことより、キャリア再結合・蓄積サイトは V_g に大きく依存せず基本的にはS-D電極の高さに相当($h=40$ nm)に存在することが分かった。更に、 $V_g=-100$ V下においてキャリア再結合サイト($h=40$ nm)内にrubreneドーブ層が存在する場合、TPPyホストの発光強度が $V_g=0$ Vの場合より著しく減少する。このことは、 $V_g=-100$ V下ではSiO₂/活性層の界面近傍にホール蓄積層が形成され、TPPy^{*}-TPPy⁺ annihilationを引き起こしたことが原因として考えられる。

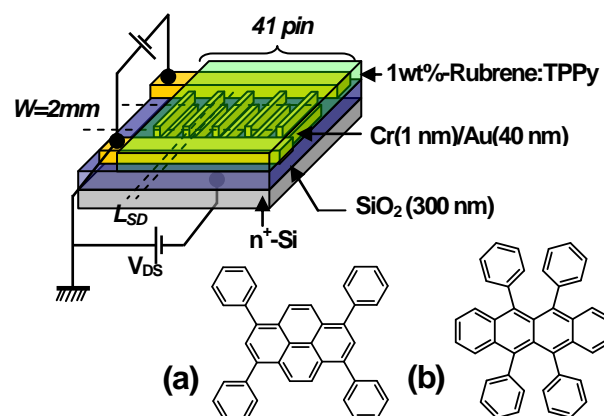


Fig. 3: Schematic view of the organic light-emitting field-effect transistor (OLEFET) structure and molecular structures of TPPy (a) and rubrene (b).

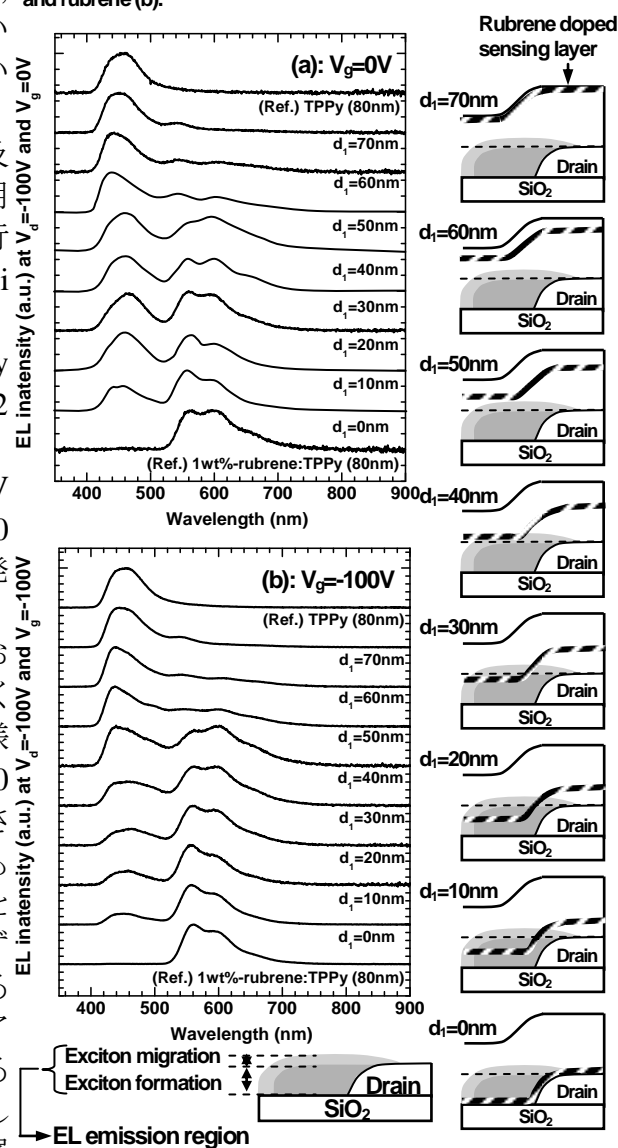


Fig. 4: Electroluminescence (EL) spectra depending on the d_1 thicknesses under $V_g=0$ V and $V_g=-100$ V in OLEFETs with a TPPy(d_1 nm)/1wt%-rubrene:TPPy(10 nm)/TPPy(d_2 nm) multi-layer as an active layers under $V_g=-100$ V. Also shown is a schematics model of EL emission and carrier recombination regions.

論文審査の結果の要旨

本研究は、(1)有機LEDにおけるEL発光効率の向上と低駆動電圧化を目指した電極からの電子注入に関する研究、(2)発光型有機トランジスタ(OLEFET)の開発とその動作原理の解明に関する研究の2部構成となっており、研究発表会(公聴会)では(2)について詳細な発表を行った。

OLEFETとしては、電界効果トランジスタ(FET)のソース・ドレイン電極間をカバーする形でEL発光材料のtetraphenylpyrene(TPPy)を蒸着して薄膜化した横型有機LEDのデバイス構成となっている。発光量子効率を高めるために1wt%-rubreneを共蒸着し、あるいはTPPy層中にTPPy/rubrene超薄膜を挿入(局所ドーピング)する形でOLEFETの発光部位を制御した。従来報告されているOLEFETの発光効率に比べてTPPyを用いたデバイスでは約1桁増大し(0.01%)、さらにrubreneドーピングによって0.3%にまで向上させることに成功している。また、電極の金属種を変えて有機層とのエネルギーレベル(LUMO)を調整することによってキャリアバランスを向上させた。これらの成果を踏まえ、新たな発光型有機半導体デバイスの開発に成功した。

発表後に質疑応答がなされた。質問は、(1)FETにおける金属電極が極めて薄い、厚さの影響はあるか、(2)ゲートバイアス電圧 V_g によるスペクトルシフトの要因は、(3) V_g が100Vは大きい。Active Matrixとするにはかなり不利ではないか、(4)膜厚を極端に薄くしたときの影響、(5)繰返し駆動に対する寿命、等があった。申請者はこれらの質問に対し、適切な説明を施し、自身の研究内容とその周辺知識を十分に理解していることが示された。

以上の結果から、本論文は千歳科学技術大学大学院学則第25条及び千歳科学技術大学学位規程の定めるところにより、博士(理工学)の学位を授与するに十分との結論に達した。