

【序】近年、有機電界発光素子(OLED)や有機太陽電池といった有機半導体薄膜を用いた電子デバイスに関する研究が盛んに行われている。これらのデバイスにおいて、電極からの電荷注入特性がその発光特性や電気特性において大きな影響を与えていると考えられている。特に、OLED においては電荷注入特性の向上が直接デバイスの駆動電圧の低減に結びつくため、いかに電荷注入効率向上を達成するかがデバイス性能向上の鍵の一つとなっている。上記のデバイスは多層構造を持つ。たとえば、OLED は電極間に有機半導体薄膜を幾層にも挟んだ構造を持っている。そのような多層構造の中では電極金属と有機半導体薄膜との界面(以下、有機/金属界面)は直接、電荷注入に関わるために電荷注入特性向上のためには、その微視的な理解が望まれる。有機/金属界面の微視的理解は、有機半導体薄膜の領域を 有機分子が金属から直接影響が及ぶ領域(通常、数 10 nm の膜厚領域、以下、薄膜領域)と 有機分子が金属から直接影響を受けない領域(以下、厚膜領域)に分けて考えることができる。現在までに、有機/金属界面の薄膜領域においては一般的に界面電気 2 重層の形成による真空準位の跳びが形成され、これによって界面のエネルギー準位接続は大きな影響を受ける事が知られている。[1] 一方で、厚膜領域においては有機半導体薄膜の電荷輸送準位(HOMO や LUMO)が膜厚に対する変化など、極めて基本的な知見に対しても未だ統一的な理解がされていない。また、厚膜領域の電子構造が電荷注入効率に対してどのような影響を及ぼすかに関しても、系統的研究例は極めて少ない。

本研究では電子輸送性有機材料 $F_{16}$ ZnPc(perfluoro-Zn-phthalocyanine 図1(a))薄膜と Tris(8-quinolino-lato)aluminum 図 1(b))薄膜の厚膜領域における電子構造を調べ、それが意図的なドーピングによりどのような変化を受けるか、また、その時の電気特性の変化を調べた。ドープメントには強いドナー性を有する分子TTN (tetrathianaphthacene:図1(c))を用いた。これにより、厚膜領域の電子構造の解明と、その制御の可能性、それによる電荷注入効率への影響を知ることから、厚膜領域における電子構造と電荷注入の関連性を探ることを目的とした。

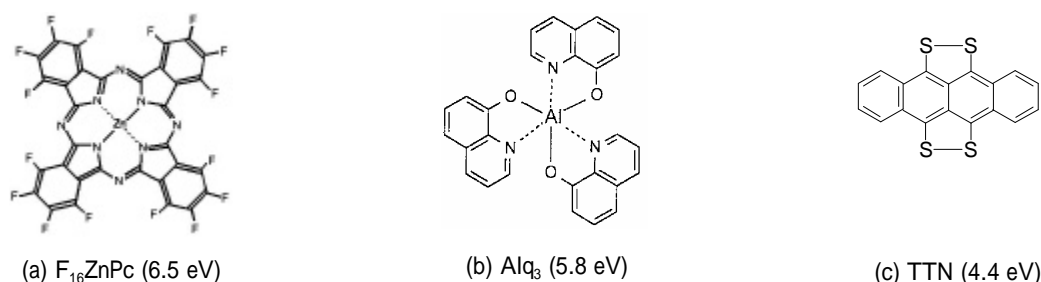


図 1  $F_{16}$ ZnPc,  $Alq_3$ , TTN の分子構造とイオン化ポテンシャル(括弧内の数字)

【実験】 $Alq_3$ 、 $F_{16}$ ZnPc 試料は購入したものを昇華精製して使用した。TTN は合成後、昇華精製し評価した後、使用した。実験は紫外光電子分光(UPS)と 電流-電圧特性(IV 特性)評価を行った。UPS 測定では金属基板、有機薄膜試料を、真空中( $1 \times 10^{-7}$  Pa 以下)で作成したものをそのまま測定を行った。励起光には HeI 共鳴線 ( $h\nu = 21.2$  eV)を用いた。IV 特性評価は、有機薄膜試料を、真空中( $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下)で作成したものをそのまま測定を行った。電極に Mg 電極を用いて行った。

# 【結果・考察】 $F_{16}ZnPc$ 薄膜に対する TTN を用いた n 型ドーピング[2]

図 2 に UPS による  $F_{16}ZnPc$  薄膜の HOMO のエネルギー位置の膜厚依存性を示した。これから無ドーピングの  $F_{16}ZnPc$  薄膜の HOMO ( ) は 5nm 以下の膜厚で形成される界面電気 2 重層の形成の後、上向きに大きく曲がっていく。(ここでは示していないが、140nm 以上の膜厚に渡り曲がる。)この事は、 $F_{16}ZnPc$  薄膜は膜中に僅かに存在する残留不純物の影響を受けて、厚膜の電子構造が決まっている事を示唆している。一方で、TTN を 10%以下ドーピングした  $F_{16}ZnPc$  薄膜の HOMO ( ) は無ドーピングのものとは、大きく変化し、界面電気 2 重層の形成の後、下側に曲がり 30nm 程度で膜厚依存性がなくなっている。このことからドーピングされた TTN 分子が  $F_{16}ZnPc$  薄膜に対して有効にドナーとして働き、イオン化した TTN 分子が空間電荷として働く事によって、HOMO の膜厚依存性を大きく変化させたことを示している。実際に TTN をドーピングした  $F_{16}ZnPc$  薄膜の IV 特性は、無ドーピングのものに比べて、大きく改善することも分かった。(詳細は講演で示す。) この事は、ドーピングによって電子注入障壁が、30nm 程度まで薄くなったことによって、注入効率が向上したためと考えられる。

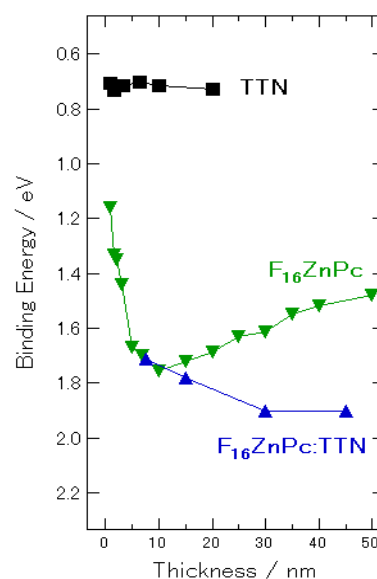


図 2  $F_{16}ZnPc$  薄膜の HOMO のエネルギー位置の膜厚依存性 (原点は基板のフェルミ準位)

## Alq<sub>3</sub> 薄膜に対する TTN を用いた n 型ドーピング[3]

図 3 に Alq<sub>3</sub> 薄膜の IV 特性を示した。図中 'Interface' は上部、下部電極の近傍 10nm のみを TTN (10%以下)でドーピングしたもの、'Bulk' は Alq<sub>3</sub> 薄膜全体に TTN をドーピングしたものの結果を示している。また、それらの下に示したものは無ドーピングのものの結果で、Alq<sub>3</sub> 薄膜の膜厚はいずれも 300nm となっている。この結果は、IV 特性はドーピングによって、劇的に改善し SCLC に従うことからそれは、ドーピングによって、電子注入効率が劇的に向上したためである事を示している。特に、低電圧域においては電流は  $10^4 \sim 10^5$  倍改善している。また、Interface が Bulk より高い特性を示していることから (1)特性改善は、電子注入効率の改善によるもの、(2)界面以外の領域におけるドーピングは、かえって特性を下げる、という事が分かった。しかしながら TTN のイオン化ポテンシャルは 4.4eV 程度であるのに対し、Alq<sub>3</sub> の電子親和力は 2.5eV 程度であり TTN が有効なドナーとして働く事は考えにくい。ため、この特性改善の要因は、単純に上述の場合のように考えることはできない。講演では、電子状態変化を含め、より詳細な議論を行う

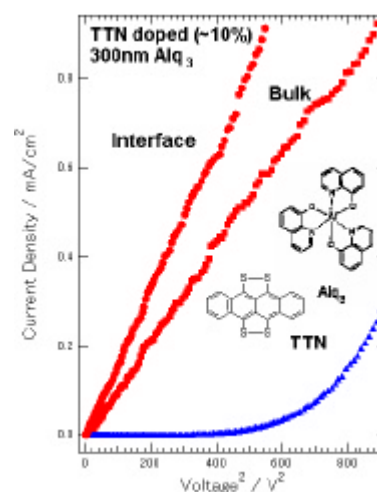


図 3 Alq<sub>3</sub> 薄膜の IV 特性。詳細は文中参照。