

ラマン分光法による有機 EL 素子の蓄積電荷と駆動劣化に関する研究

Raman study of the hole accumulation at NPD/Alq₃ interfaces of fresh and aged organic light-emitting diodes

早大先進理工院¹, 次世代化学材料評価技術研究組合(CEREBA)², 産業技術総合研究所(AIST)³

○唐津勇作¹, 古川行夫¹, 奥本肇^{2,3}, 宮前孝行^{2,3}, 筒井哲夫²

Waseda Univ¹, CEREBA², AIST³, Y. Karatsu¹, Y. Furukawa¹, H. Okumoto^{2,3}, T. Miyamae^{2,3}, T. Tsutsui²

E-mail: fc_ochiai@akane.waseda.jp

【緒言】積層型有機 EL では、有機層/有機層界面において電荷が蓄積され、この蓄積電荷は有機 EL の動作や劣化と関連していると考えられている。我々は、差ラマン分光法を用いて、外部電圧で誘起されるラマンスペクトルを得ることにより、界面蓄積電荷を NPD ラジカルカチオンとして分子レベルで検出できることを示した[1]。今回は、差ラマン分光法を用いて、発光・電子移動層である Alq₃ の膜厚の変化や素子の駆動による界面蓄積電荷の変化について検討した。

【実験】ITO(150 nm)/HAT-CN(25 nm)/NPD(45 nm)/Alq₃(x nm)/LiF(1.6 nm)/Al(150 nm) ($x = 60, 39$ nm) の構造をもつ積層型有機ELを作製し、外部電圧 V_{ex} をかけて、基板側から励起光532 nmを入射し、顕微ラマン分光計 (Renishaw inVia) でラマンスペクトルを測定した。さらに、この素子を定電流150 mA/cm²で駆動させ、発光輝度が初期輝度の70と50%となるまで劣化した素子に対し、ラマンスペクトル測定を行った。

【結果と考察】 $V_{ex} = -3.0$ V との差ラマンスペクトルにおいて、NPD 層に注入された正電荷により生成したホール (NPD ラジカルカチオン) の 1321 cm⁻¹ バンドの強度を求めて、Fig. 1 に、 V_{ex} に対してプロットした。60 nm のデバイスでは、 $V_{ex} = 0.0$ V で強度が立ち上がっている。Fig. 3 に示したように、発光する電圧値 V_{th} よりも低い電圧でホールが NPD 層に注入されて、Alq₃ 層との界面に、NPD ラジカルカチオンが蓄積されたと解釈できる。膜厚が 39 nm と薄くなると、バンド強度の立ち上がりが 0.6 V となり、正方向にシフトした。このことは、膜厚が薄くなると、Alq₃ の自発分極に起因する界面電荷が減少することで説明できる。また、Fig. 2 に、駆動前後の素子において、1321 cm⁻¹ バンドの強度を V_{ex} に対してプロットした。駆動劣化 (輝度低下) が進むにつれ、バンド強度の立ち上がりが正方向にシフトした。電圧値の正方向のシフトは、Alq₃ の自発分極に起因する界面電荷の減少を示す。すなわちデバイスを駆動すると Alq₃ の自発分極が減少すると解釈でき、この結果は和周波分光法を用いた実験結果と一致している。

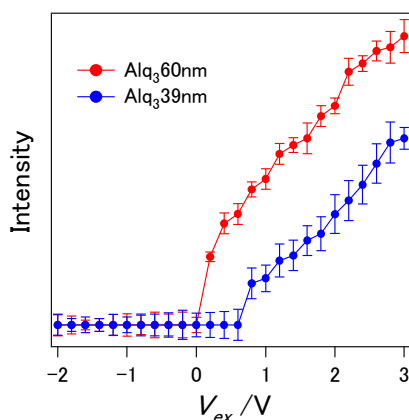


Fig. 1 膜厚変化時のバンド強度

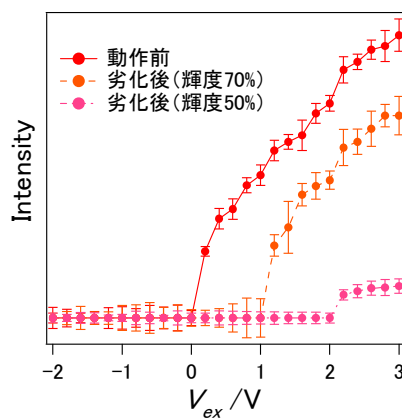


Fig. 2 劣化前後のバンド強度

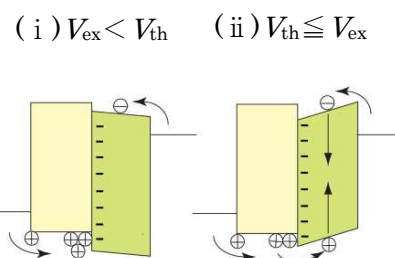


Fig. 3 蓄積電荷と発光メカニズム

[1] 唐津ら, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2015, 11p-D3-1. 本研究の一部は NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構) の次世代材料評価基盤技術開発事業の支援を受けた。