青色発光低分子材料 ADN 薄膜デバイスの電荷状態の ESR 分光

(¹筑波大数物・²筑波大学学際セ・³JST ALCA) ○大澤文也¹・佐藤豪¹・丸本一弘^{1,2,3}

Electron spin resonance (ESR) spectroscopy of charge states in thin-film devices with a blue-light-emitting oligomer material ADN

OFumiya Osawa¹, Gou Sato¹, and Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

(¹Division of Materials Science, Univ. of Tsukuba; ²TIMS, Univ. of Tsukuba; ³JST ALCA) E-mail: s-osawa@ims.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】有機発光ダイオード(OLED)は高効率な自発光やフレキシブル等の特徴を持ち、次世代 ディスプレイや照明として研究が行われている。しかし、有機発光材料やOLED中の電荷状態や 劣化機構の完全な理解はなされていない。我々はこれまで緑色発光低分子材料である Alq3の電荷 状態について電子スピン共鳴(ESR)分光を用いた研究を行ってきた^[1]。本研究では、青色発光低 分子材料である ADN を用いた OLED およびその各構成材料の金属・絶縁体・半導体(MIS)ダイ オードを作製し、有機薄膜内や有機積層膜界面における電荷状態や電荷注入ダイナミクス等につ て ESR 研究を行ったので報告する。

【実験】作製した MIS ダイオードの構造を Fig. 1 に示す。コンタクト電極は、正孔注入を行うと きは Ni/Au (3/47 nm)、電子注入を行うときは LiF/Al (0.5/100 nm)を用いた。絶縁層に用いたイオン ゲルはイオン液体([EMIM][TFSI])と共重合体高分子(PS-PMMA-PS)で形成され、塗布法によ り成膜した。半導体には OLED で使用する有機材料の TBD (100 nm)、 ADN (60 nm)、 Alq₃ (4 nm) をそれぞれ真空蒸着法により成膜した。窒素雰囲気下にて ESR 試料管に封入し、室温にて ESR 測 定を行った。

【結果】MIS ダイオードにゲート電圧を印加することにより、有機薄膜に蓄積された電荷に由来 する電界誘起 ESR 信号を観測することに成功した。測定例として ADN を用いた MIS ダイオード のカチオン由来の ESR 信号を Fig. 2 に示す。観測された g 値は、UB3LYP/6-31+G(d,p)の基底関数 を用いた Gaussian09 の計算値とほぼ一致した。また、電荷蓄積過程の信号の変化を測定した結果、 信号の尖鋭化とその信号強度の飽和まで 10 分程度要することから、電荷は金属電極界面における トラップ準位に一度捕獲され、その後一定の割合で放出されバルク内を運動していることが示唆 された。更に、有機薄膜を 2 種類積層させた MIS ダイオードを作製して同様の研究を行い、より OLED に近い有機積層薄膜での電荷状態の観測を行った。電圧印加を止めたとき、Alq3/ADN 積層 膜 MIS ダイオードでは ADN アニオン由来と考えられる ESR 信号が残留した。このことから OLED の素子駆動時に電子が蓄積し、ESR 信号が観測される可能性を示した。

[1] D. Son et al., Synth. Met. 2012, 162, 2451.



Fig. 1 Schematic of a MIS diode.



Fig. 2 Dependence of the ESR spectra of the ADN MIS diode on the gate voltage ($V_{\rm G}$).