

塗布系材料の有機EL素子特性

田 中 剛*¹
井 上 貴 弘*¹

The Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes with Solution-Processed Materials

Tsuyoshi TANAKA
Takahiro INOUE

We demonstrated the high performance of an organic light-emitting diode (OLED) using new soluble hole injection material (HIP) and soluble hole transport material (HTP). HIP show characteristic high water solubility and high transparency of visible light. HTP have high purity and high stability. The lifetime of the new soluble materials were improved from that of common materials. We confirmed the possibility that the OLED device using soluble materials achieves higher performance than one using vapor-deposited materials.

1. はじめに

1997年に実用化されて以来、有機ELは、スマートフォン、TV、照明など幅広く使用されている。有機ELは、薄型、軽量、高コントラスト、フレキシブルなど、液晶ディスプレイやLED照明より優れた特徴を有している。特にスマートフォン用途では年率30%以上の成長率が見込まれている。これら有機EL素子の製造は、高い素子性能と高解像が両立できる真空蒸着プロセスで製造されている。

一方、塗布プロセスは、真空蒸着プロセスと比較して製造コスト低減や大面積化、フレキシブル基材との親和性が高いなど、に有利なため中～大型のディスプレイや照明用途への採用が期待されている¹⁾。しかし塗布プロセスは、一部有機EL照明で採用されているものの本格的な実用化に至っていない。その最大の理由は、塗布は蒸着に比べて素子特性が低いことである²⁻⁵⁾。

当社は、有機合成技術、素子評価技術をコア技術として、蒸着系有機EL材料を先行して開発してきた。当社材料は、有機EL素子特性の向上や材料が熱分解しにくい高い耐熱性を特徴としている。この技術を塗布材料の開発に展開した⁶⁻⁸⁾。今回、2つの塗布材料、正孔注入材料(HIP)、正孔輸送層材料(HTP)を独自に開発し、材料の特徴や有機EL素子特性を解析した。開発した正孔注入材料と正孔輸送材料は、材料のポテンシャルを確認するために、Fig. 1に示す蒸着と塗布を組合わせたハイブリッド素子構造で評価した。その結果、塗布素子でも蒸着素子の特性を上回る結果が得られるなど有機EL材料として有用であることを確認した。

2. 実 験 (塗布系正孔注入材料：HIP)

[1] 材 料

今回の研究に使用した有機EL材料の化学構造をFig. 2に示す。なお、材料の比較にはPEDOT:PSSを用いた。

* 1 有機材料研究所 有機EL材料グループ

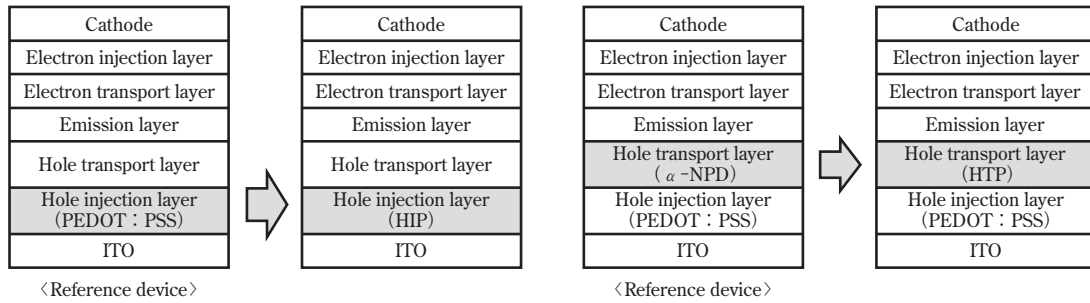


Fig. 1 OLED device structures using soluble materials

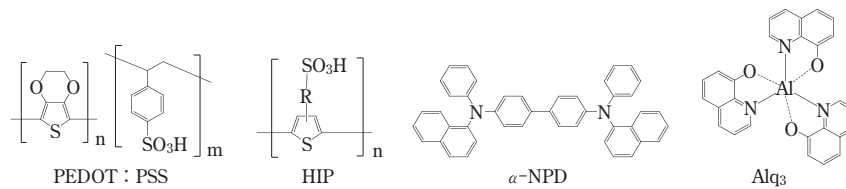


Fig. 2 Chemical structures using soluble OLED device

[2] 物性評価と EL 素子の作製・評価

(1) 物性評価

インクの粘度はコンプリート型粘度計 BROOKFIELD DVISCOMETER DV1™ Prime を用いて測定した。薄膜の HOMO レベルは理研計器製光電子分光装置 AC-3 を用いて測定し、導電率は三菱化学社製ロレスタ® GP MCP-T600 を用いて測定し、表面抵抗率から算出した。なお、HIP 薄膜はガラス基板上に 1000rpm、30 秒のスピコート法で成膜し、大気下、150℃、10 分間乾燥させた膜厚 70nm に調整したものを使用した。

(2) 有機 EL 素子の作製

有機 EL 素子は、膜厚 110nm の ITO 透明電極付きガラス基板上に作製した。基板は、アセトン及び純水による超音波洗浄、イソプロピルアルコールによる沸騰洗浄、UV/O₃ 処理で順次洗浄した。ITO 基板上に HIP を 1000rpm、30 秒のスピコート法により成膜し、大気下で 150℃、10 分間、乾燥工程後、更に真空蒸着法で有機層を成膜、陰極として LiF/Al 層を成膜した。

3. 結果と考察 (HIP)

[1] インク物性と不純物濃度

HIP と PEDOT:PSS の物性値を Table 1 に、不純物濃度を Table 2 に示した。HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) と導電率はほぼ同等な値に調整した。HIP は金属不純物が少ないことが判明した。この理由は、PEDOT:PSS は水には溶けず分散している状態であるのに対して、HIP が水に溶解可能な水溶液であるということが影響していると考えられる。

Table 1 Physical properties of hole injection materials

	PEDOT:PSS	HIP
Appearance	dispersion	solution
HOMO (eV)	5.3	5.3
Viscosity (mPas)	9.7	3.2
Conductivity (S/cm)	6×10^{-4}	8×10^{-4}

Table 2 Concentration of impurities in hole injection materials [ppm]

Hole injection material	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Cr	Li	Ni
HIP	<0.01	0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01

[2] 薄膜物性

(1) 表面形状

ITO 基板上に成膜した薄膜の表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM) により評価した。膜の表面平均粗さ (Ra) は PEDOT:PSS の $Ra = 0.87\text{nm}$ に対し、HIP は $Ra = 0.72\text{nm}$ となり、高平坦性であることを確認した (Fig. 3)。均一な水溶液である HIP は、ITO 基板由来の凹凸が平坦化できているためと考えられる。薄膜素子である有機 EL 素子は、膜の凹凸が素子のリーク原因となる。膜の高い平坦性は、量産製造プロセスにおいて効果的である。

(2) 光透過率

有機 EL 素子の正孔注入層として使用される材料には、光取出し効率の点から、透過率が高いことが望ましい。石英基板上に HIP、PEDOT:PSS をそれぞれ膜厚 70nm に成膜し、光透過率を測定した。HIP が PEDOT:PSS よりも全可視光領域において、約 2% 優れる結果が得られた (Fig. 4)。素子の発光効率向上が期待される。

[3] EL 素子の作製と評価

HIP の有機 EL 素子特性を評価するため、緑色蛍光発光素子を作製した。素子構造は、ITO(110nm)/HIM(70nm)/ α -NPD(50nm)/Alq₃(50nm)/LiF(1nm)/Al(100nm) である。HIM (hole injection material: 正孔注入層) に HIP と PEDOT:PSS とを使用し、素子特性を比較した。電圧-電流密度を Fig. 5、電流密度-電流効率を Fig. 6 に示す。

駆動電圧が HIP と PEDOT:PSS とで同等を達成した。これは HOMO 値と導電率を調整したためと考えられる。発光効率も同等の値が得られた。

また有機 EL 素子を定電流密度で駆動させたときの耐久性を評価した (Fig. 7)。初期輝度は $1000\text{cd}/\text{m}^2$ とした。評価の結果、輝度半減寿命で HIP (1224hr) は PEDOT:PSS (123Hr) の約 10 倍の寿命を示した。また、駆動電圧の経変化 (Fig. 8) から、HIP の方が電圧上昇率も低い。材料の高い電荷耐久性の効果と考えられる。

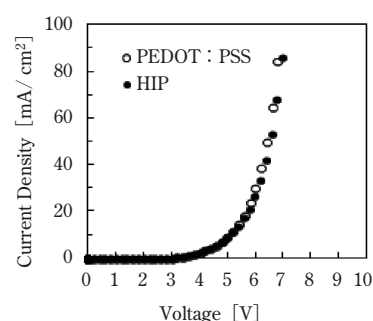


Fig. 5 J-V Characteristics of OLED device

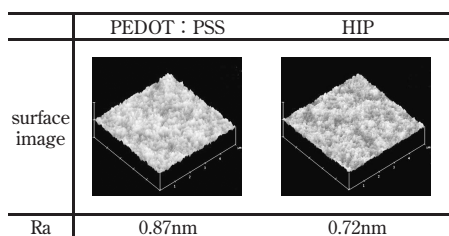


Fig. 3 AFM images of spin-coated film

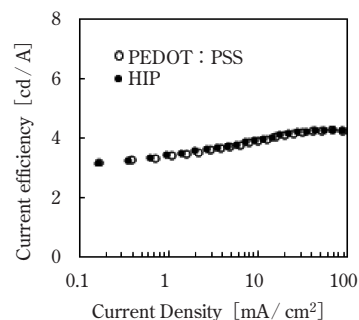


Fig. 6 Current efficiencies of OLED device

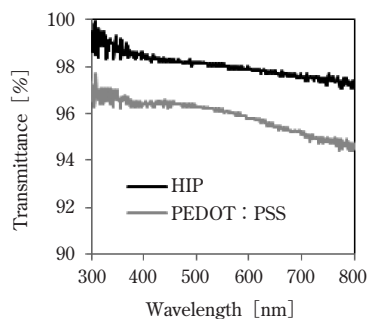


Fig. 4 Transparency of spin-coated film

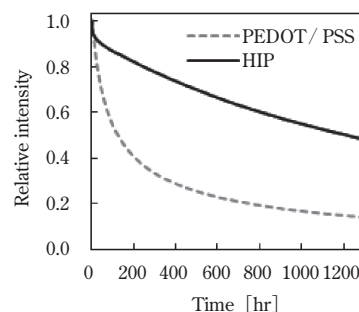


Fig. 7 Lifetime of the OLED device

4. 実 験 (HTP)

[1] 材 料

検討に使用した塗布系正孔輸送材料 HTP と、比較化合物とした蒸着系低分子正孔輸送材料の α -NPD、PEDOT:PSS の化学構造を Fig. 9 に示す。

[2] 物性評価と EL 素子の作製・評価

(1) 正孔輸送材の合成と精製

当社は、アリールアミン材料を効率良く合成する製法を保有している。今回合成した HTP (トリアリールアミンポリマー) は、その手法を用い、高収率で合成した。合成後、有機溶剤と純水によるリパルプ洗浄及び再沈殿などの一般的な精製手法を用いた後、カラムクロマトグラフィーにより吸着処理することで精製した。

(2) 物性評価

蛍光スペクトルおよび燐光スペクトルは日本分光社製の蛍光光度計 FP-6500 を用いて測定した。ガラス転移温度はネッチ社製 DSC200F3 を用いて測定した。高分子化合物の分子量は、東ソー製 HLC[®]-8220 を用

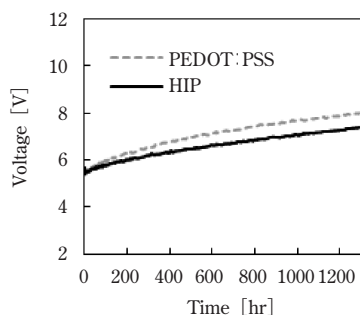


Fig. 8 Driving voltage of OLED device

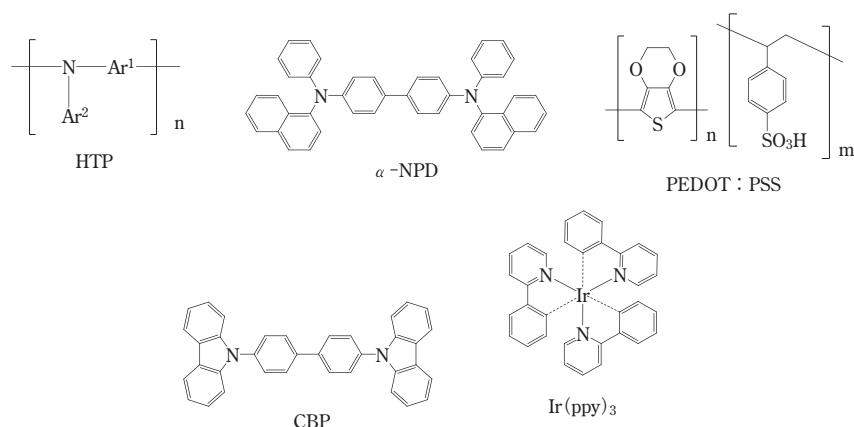


Fig. 9 Chemical structures using soluble OLED device

いて測定し、標準ポリスチレン換算値として算出した。

(3) 塗布成膜条件

PEDOT:PSS は、ITO 基板の上に 1000rpm、30 秒のスピンコート法で成膜し、大気下、150°C、10 分間乾燥させた膜厚 70nm のものを使用した。HTP は 1.2wt% のクロロベンゼン溶液を 1500rpm、30 秒のスピンコート法で成膜し、窒素下、130°C、30 分間乾燥させた膜厚 50nm のものを使用した。

(4) 有機 EL 素子の作製

有機 EL 素子は、膜厚 110nm の ITO 透明電極付きガラス基板上に作製した。基板は、アセトン及び純水による超音波洗浄、イソプロピルアルコールによる沸騰洗浄、UV/O₃ 処理で順次洗浄した。ITO 上に PEDOT:PSS、HTP をスピンコート法で成膜し、更に真空蒸着法で有機層を成膜し、陰極として LiF/Al 層を成膜した。

5. 結果と考察 (HTP)

[1] 材料物性と不純物濃度

HTP と α -NPD との物性値を Table 3 に示す。HTP と α -NPD とでは、HOMO、LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)、励起三重項準位 (T₁) は同等であった。一方、HTP のガラス転移温度 (T_g) は、有機材料としては非常に高く (219°C)、耐熱性に優れた材料であった。また、HTP の金属不純物濃度が低いことを確認した (Table 4)。

Table 3 Physical properties of hole transport materials

	α -NPD	HTP
Appearance	pale yellow solid	white solid
HOMO (eV)	5.5	5.5
LUMO (eV)	2.4	2.4
T ₁ (eV)	2.3	2.3
T _g (°C)	96	219
Molecular weight	589	Mw42,000, Mn27,000

Table 4 Concentration of impurities in hole transport material [ppm]

	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Si	Pd	P
HTP	1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	15	5

[2] EL 素子の作製と評価

(1) 緑色燐光発光素子

HTP の有機 EL 素子特性を評価するため、緑色燐光発光素子 ITO(110nm)/PEDOT:PSS(70nm)/HTM(50nm)/CBP:Ir(ppy)₃(40nm)/ETL(20nm)/LiF(1nm)/Al(100nm) を作製した。なお、HTM (hole transport material) 膜の上にホスト材料である CBP と燐光ドープ材料である Ir(ppy)₃ をドープ濃度が 7wt% になる様に共蒸着して 40nm の発光層を成膜した。更に当社オリジナルの電子輸送材料 (ETL) を蒸着成膜した。

HTM には HTP と α -NPD とを使用し、素子特性を比較した。HTP は塗布、 α -NPD は蒸着で成膜した。電圧-電流密度の関係を Fig. 10、電流密度-電流効率の関係を Fig. 11 に示す。

15mA/cm² 以下の低電圧領域では、HTP は α -NPD よりも低電圧化した。電流効率はほぼ同等であった。NPD と同じ励起三重項準位を有するためと考えられる。次に、有機 EL 素子を定電流密度で駆動させたときの耐久性を初期輝度 1000cd/m² として評価した (Fig. 12)。評価の結果、輝度半減寿命で HTP (323hr)

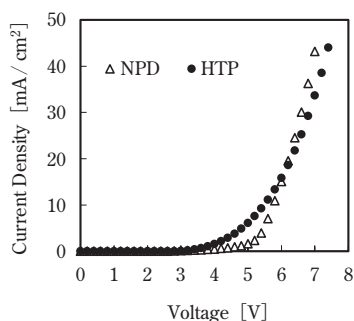


Fig.10 J-V Characteristics of OLED device

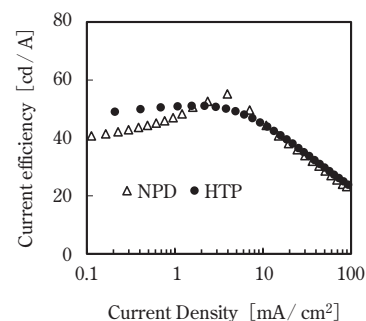


Fig.11 Current efficiencies of OLED device

は α -NPD (303h) より優れた寿命特性を示した。

(2) 単電荷素子 (ホールオンリー素子)

緑色燐光発光素子の評価の結果、HTP と α -NPD とは同等のエネルギーレベルを有するものの、HTP の方が低駆動電圧という結果が得られた。そこで、電荷輸送メカニズムをより詳細に解明するため、HOD (hole only device) を作製した。HOD の素子構造は、ITO (110nm)/PEDOT:PSS(70nm)/HTM(50nm)/Al(100nm) である。

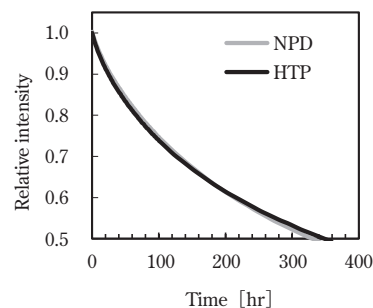


Fig.12 Lifetime of OLED device

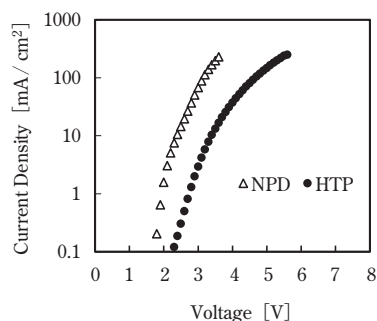


Fig.13 J-V Characteristics of HOD

発光素子とHODとの電圧-電流密度の関係を比較したところ (Fig. 13)、発光素子ではHTPの方が α -NPDよりも駆動電圧が低かったが、HODではHTPの方が高駆動電圧、となる結果が得られた。

HODの評価結果から、 α -NPDはHTPよりも低電圧化している。これは α -NPDがHTPよりも正孔輸送に優れることを示している。しかし、発光素子では同等の電圧になっている。これは発光素子での駆動電圧支配因子は、正孔輸送層から発光層 (CBP) への正孔のエネルギー障壁であり、その障壁が低減していることを示している。

HTPと α -NPDをそれぞれ Gaussian 計算 (B3LYP/6-31G)で構造最適化し、HOMO値を算出したところ、HTPでは4.7eV、 α -NPDでは5.1eVであった。しかし、HTPは、HOMOからHOMO-4の軌道までが4.7~5.1eVの非常に小さなエネルギー差で接近しており、縮退に近い軌道が生じていると示唆される。この結果、発光ホスト材料 (CBP) への正孔輸送だけでなく、発光ドーパント ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) への直接的な正孔輸送も可能となる正孔輸送パスが発生し、正孔輸送層から発光層へ速やかに正孔が受け渡しされ、駆動電圧が低下したものと推定される。

6. まとめ

新規な塗布系正孔注入材料、塗布系正孔輸送材料を開発し、既存の塗布系材料や蒸着低分子材料との有機EL素子性能の比較と解析を行った。

新規正孔注入材料HIPは、汎用のPEDOT:PSSより著しい長寿命を達成した。長寿命化の要因は、材料の高い電荷耐久性に由来すると考えられる。また水溶性という特徴が、高純度化や高い可視光透過性に効果的であった。新規正孔輸送材料HTPは、低分子蒸着材料の α -NPDと同等の性能を示すことを見出した。塗布材料は蒸着材料よりも性能が劣るとの見解が一般

的常識であるが、材料の精密な設計技術、高純度な材料の合成技術を用いることで、塗布材料でも蒸着材料に劣らない特性を示せる可能性を確認した。

7. 文献

- [1] 硯里, 表面技術, 63-6, 7 (2012)
- [2] 岩崎, 有機EL討論会第15回例会予稿集, S2-5 (2012)
- [3] 福島, 山内, 津幡, 有機EL討論会第18回例会, S3-3 (2014)
- [4] D.Yokoyama, J. Mater. Chem., 21, 19187 (2011)
- [5] Satoru Ohisa, Go Matsuba, Norifumi L Yamada, Yong-jin Pu, Hisahiro Sasabe, Junji Kido, Adv. Mater. 7, 1400097(2014)
- [6] 田中, 石川, 月刊ディスプレイ 19-9, 1926 (2013)
- [7] T. Matsushima, M.Takamori, Y.Miyashita, Y.Honma, T.Tanaka, H.Aihara, H.Murata, Organic Electronics, 11, 16 (2010)
- [8] T.Yamamoto, M.Nishiyama, Y.Koie, Tetrahedron Lett. 39, 2367 (1998)