

有機EL素子における正孔輸送層 / 発光層界面でのエキシプレックス形成

松 本 直 樹
西 山 正 一

Exciplex Formation at HTL/EML Interface in Organic Light-Emitting Diodes

Naoki MATSUMOTO
Masakazu NISHIYAMA

Multilayer structures composed of emitting and charge transporting layers have been used extensively in organic light-emitting diodes (OLEDs). Although multilayer structures efficiently confine charge carriers and molecular excitons, OLED characteristics are largely affected by the chemical and physical interaction at organic/organic interfaces. One of the important intermolecular interactions observed at organic/organic interfaces is the formation of a charge-transfer excited state complex, namely an exciplex. We investigated exciplex formations between emitting layer (EML) and hole transporting layer (HTL) that have various highest occupied molecular orbital (HOMO) levels. Exciplex formations at HTL/EML interface were strongly dependent on the HOMO levels of HTLs and decreased electroluminescence quantum efficiencies of OLEDs. Additionally, we found that exciplex formations at HTL/EML interface were influenced by the width of electron-hole recombination zone in EML.

1. はじめに

有機EL素子では、発光効率を向上させるために、電荷輸送層（正孔輸送層、電子輸送層）と発光層を積層した有機多層構造が広く採用されている。これは、電荷輸送と発光の機能を分離することにより、電極から注入された電子と正孔を発光層内で効率的に再結合させることが可能になるためである。一方、有機多層構造では、積層界面において異分子が接触するため、異分子間で様々な分子間相互作用を引き起こす可能性がある。特に、有機EL素子では、ラジカル種（ラジカルカチオン、ラジカルアニオン）や励起子のような活性な分子が絶えず生成しているため、分子間相互作用は発光効率や耐久性に大きな影響を及ぼす。現在、我々はPd(P^iBu_3)₂を反応触媒とするアリアルミノ化反応^{1,2)}を用いて正孔輸送材料（HTM）の開発を進めているが、高効率、高耐久性な材料を設計するためには、積層界面での分子間相互作用についても考慮する必要があると考える。

積層界面における相互作用としては、電子ドナー分子（D）と電子アクセプター分子（A）間のエキシプレックス形成が挙げられる³⁻⁵⁾。エキシプレックスは、励起状態分子と基底状態分子の電荷移動相互作用により形成される分子間錯体であり $[D^*(A^*)+A(D)$ (D^+A^-)]^{*}。その発光スペクトルは励起状態分子の発光よりも長波長に現れるのが特徴である。これまでに、発光スペクトルが変化するエキシプレックスの特徴を利用した白色発光素子⁶⁻⁸⁾や、カラーチューニング⁹⁻¹¹⁾に関する報告例もあるが、一般的にはEL発光効率が低下するため、エキシプレックス形成は回避しなければならない。これまでに我々は、様々なHOMOレベルを有するHTMと代表的な緑色発光材料、Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq_3)とのエキシプレックス形成について、混合膜の光物性から解析してきた。その結果、 Alq_3 とHTMの間にHTMのHOMOレベルに応じた相互作用が存在することを見出し、発光スペクトルが殆ど変化しないエキシプレックス形成の存在を明らかにした (Fig. 1)²⁾。本稿では、発光スペクト

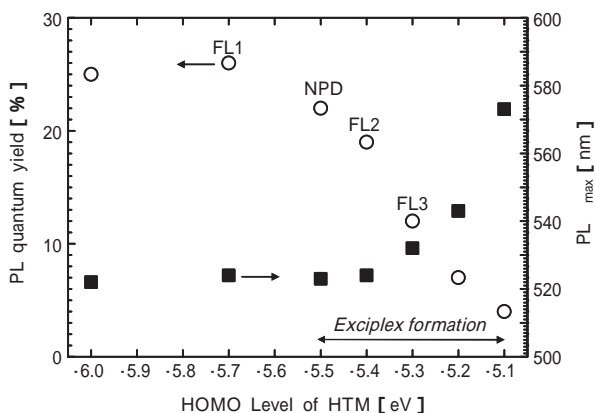


Fig. 1 PL quantum yield (○) and PL_{max} (○) of 50 mol% HTM:Alq₃ co-deposited films as function of HOMO levels of HTMs

ルが変化しないエキシプレックス形成が実素子特性に及ぼす影響について報告する。

2. 実験

[1] 材料

検討に使用したHTMとAlq₃の分子構造及びHOMOレベルをFig. 2に示す。FL-1、FL-2、FL-3はこれまで我々が開発したフルオレン系HTMである。全ての材料は昇華精製した後に使用した。尚、Alq₃との混合膜では、FL-1を除き、NPDP、FL-2、FL-3がエキシプレックスを形成する¹²⁾。

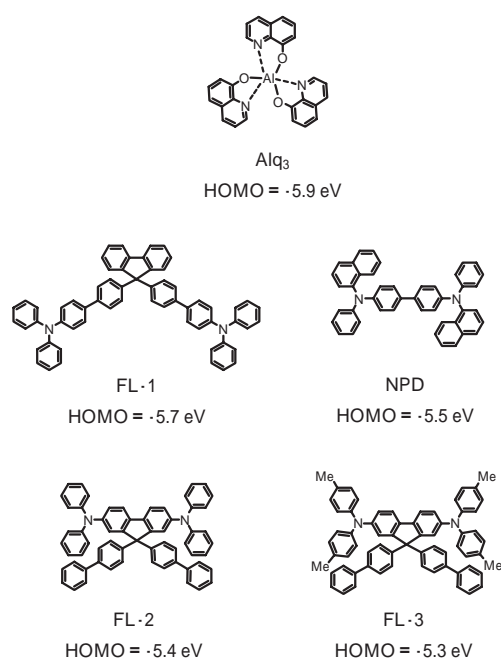


Fig. 2 Chemical structures and HOMO levels of Alq₃ and HTMs

[2] EL素子の作製と評価

有機EL素子は、膜厚110 nmのITO透明電極付きガラス基板上に作製した。基板に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による表面洗浄を順次行ったものを使用した。ITO上に真空蒸着法で有機層を成膜し、更に陰極としてMgAg/Ag層を成膜した。

作製した素子の電流 - 電圧特性及び外部量子効率の測定には半導体パラメータ・アナライザ (Agilent E5273A) 及び光パワーメータ (Newport 1930C) を使用し、ELスペクトルはファイバ光学分光器 (Ocean Optics UBS2000) で測定した。

3. 結果と考察

[1] Exciplex形成がEL素子特性に及ぼす影響

(1) HTM/Alq₃積層型EL素子 (素子I)

HTM/Alq₃界面でのエキシプレックス形成とEL素子特性の相関を解析するために、積層型素子 (素子I) ITO/CuPc(20nm)/HTM(30nm)/Alq₃(50nm)/MgAg(100nm)/Ag(10nm) を作製した。正孔注入層として、ITOとHTMの間にCuPc (copper phthalocyanine) を使用した。外部量子効率 (η_{ext}) - 電流密度 (J) の関係及びELスペクトルをFig. 3に示す。FL-2及びFL-3を正孔輸送層として使用した素子の η_{ext} は、FL-1およびNPDPをHTMとして用いた素子と比較して低い値を示した。 η_{ext} の低下は、HTM/Alq₃界面で生成したAlq₃励起子と基底状態のFL-2およびFL-3がエキシプレックスを形成したためであると考えられる。また、ELスペクトルは何れの素子も一致しており、スペクトルの変化を殆ど伴わないという点でHTMとAlq₃の

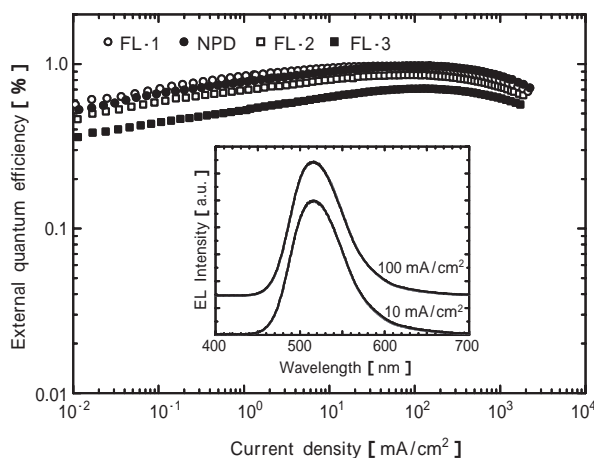


Fig. 3 η_{ext} - J characteristics of OLEDs. Inset: EL spectra of OLEDs

共蒸着膜の発光特性と同様の結果を与えた。一方、NPDは混合膜においてエキシプレックスを形成したが、積層型素子では η_{ext} の低下は確認されなかった。
 (2) 10mol%・HTM:Alq₃混合層を発光層とするEL素子(素子II)

Alq₃とHTMが混合された状態でのエキシプレックス形成の影響を確認するために、10mol%・HTM : Alq₃混合層を発光層に用いた素子(素子II)、ITO/CuPc(20nm)/FL-1(30nm)/10mol%・HTM : Alq₃(20nm)/BCP(10nm)/Alq₃(20nm)/MgAg(100nm)/Ag(10nm)を作製した。ここでは、Alq₃とエキシプレックスを形成しないFL-1を正孔輸送層、BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)を正孔阻止層として使用した。また、リファレンスとして発光層にHTMを混合しない素子も作製した。 η_{ext} - J 特性およびELスペクトルをFig. 4に示す。HTM:Alq₃混合層を発光層とする素子では、FL-2、FL-3と同様、NPDでも η_{ext} の低下が確認された。従って、Alq₃と混合した状態では、NPDも素子内でエキシプレックスを形成することが明らかになった。ELスペクトルは積層素子と同様、エキシプレックス形成の有無にかかわらず一致していた。

(3) 素子構造と外部量子効率の関係

Fig. 5に積層型素子(素子I)および混合発光層素子(素子II)の η_{ext} とHTMのHOMOレベルの関係を示す。また、混合発光層素子については、混合膜の蛍光量子収率から見積もった理論外部量子効率も示した。尚、理論値は次式¹³⁾

$$\eta_{ext} = \eta_p \cdot \eta_r \cdot \eta_{PL}$$

から算出した。それぞれ、 η_p は電荷バランス、 η_r は光取出し効率、 η_{PL} は励起子生成効率、 η_{PL} は発光量子

収率である。10mol%・HTM : Alq₃混合膜の η_{PL} 実測値はそれぞれ、0.21 (FL-1)、0.17 (NPD)、0.16 (FL-2)、0.09 (FL-3)であり、最大外部量子効率時の η_p 、 η_r はそれぞれ1.0、0.20、0.25と仮定した。素子Iと素子IIの η_{ext} 値を比較すると、エキシプレックスを形成しない素子(FL-1)では同等であったが、エキシプレックスを形成する素子(NPD、FL-2)では素子IIが低い値を示した。本結果から、素子Iでは、HTMとAlq₃励起子の接触面積が小さいため、エキシプレックス形成の影響を受け難いと考えられる。また、素子IIにおいて η_{ext} の実測値が理論値と比較して低かった原因は、素子駆動時の電界によってエキシプレックス形成が促進されたためであると考えられる¹⁴⁻¹⁷⁾。

[2] 正孔輸送層 / 発光層間の正孔注入障壁と励起子生成領域の関係

積層型素子では、Alq₃の励起子がHTMに接している場合にのみ、エキシプレックスを形成する。即ち、積層型素子におけるエキシプレックス形成の有無はAlq₃の励起子が生成する位置にも依存する。そこで、発光層内に発光ドープトである5,6,11,12-tetraphenyl-naphthalene (Rubrene)を局所ドープし、Alq₃励起子の生成領域を解析した。素子構成はITO/CuPc(20nm)/FL-3(20nm)/HTL(10nm)/Alq₃(x nm)/1mol%・Rubrene : Alq₃(5nm)/Alq₃(45-x nm)/MgAg(100nm)/Ag(10nm)であり、xを5 nm刻みで0 nmから25 nmまで変化させた。HTMにはFL-1、NPD、FL-3を使用した。x=0、5、15、25nm時のELスペクトルをFig. 6に示す。何れの素子もx=0nmの時、Rubreneの発光(556nm)が強く、Rubreneのドープ位置をHTLと発光層の界面から離れた際にAlq₃からの発光(532nm)が大きくなった。本結果は、Alq₃の励起子

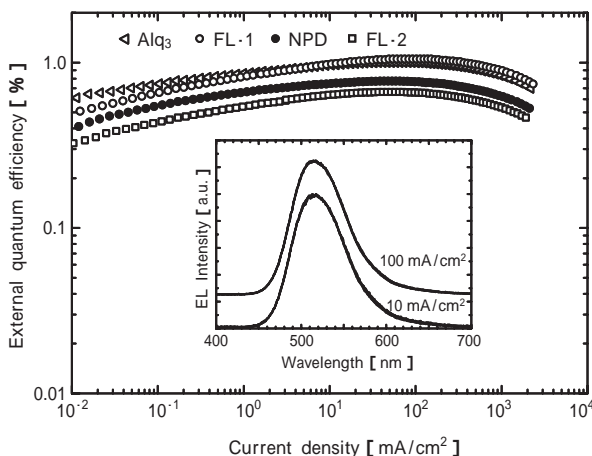


Fig. 4 η_{ext} - J characteristics of OLEDs. Inset: EL spectra of OLEDs

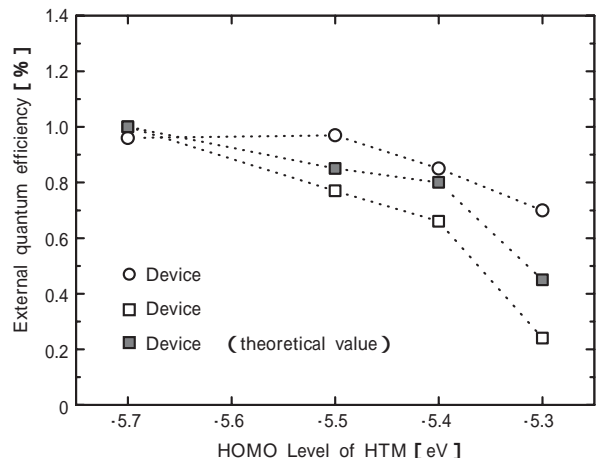


Fig. 5 Plots of maximum η_{ext} values of OLEDs as a function of HOMO levels of HTMs

がHTL/Alq₃界面で生成していることを示し、従来の結果と一致した^{18,19)}。ここで、本結果を基に、次式¹⁸⁾

$$I_{\text{ext}}(x) = P_L(\text{Alq}_3) \left[1 - \frac{d}{L} \exp\left(-\frac{x}{L}\right) \right] + P_L(\text{Rub} : \text{Alq}_3) \frac{d}{L} \exp\left(-\frac{x}{L}\right)$$

を用いて発光層内における正孔と電子の再結合領域(L)を見積もった。dはRubreneのドープ幅(5nm)、P_L(Alq₃)及びP_L(Rub : Alq₃)はそれぞれ、Alq₃ニート膜と1mol%・Rubrene : Alq₃膜の蛍光量子収率であり、実測値である0.20と0.77を用いた。Fig. 7に最大値とxの関係を示す。実験結果を上式でフィッティングしたところ、FL-1素子ではL = 24nm、NPD素子ではL = 15nm、FL-3素子ではL = 11nmで最も良い一致が得られた。本結果から、HOMOが深いHTMを

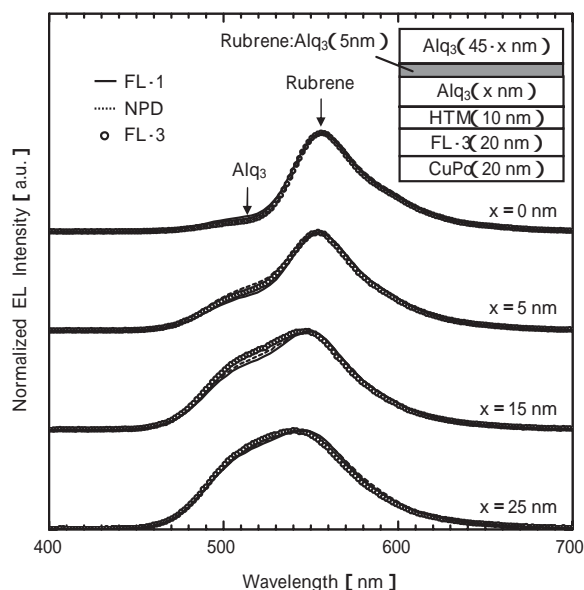


Fig. 6 EL spectra of OLEDs

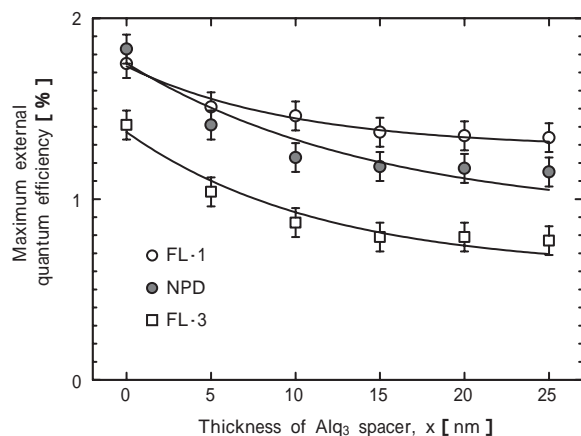


Fig. 7 Plots of maximum I_{ext} values of OLEDs as a function of x

用いた素子では、再結合領域がHTM/発光層界面から発光層内部まで広がっていることが明らかになった。つまり、HTM/Alq₃層間のエネルギー障壁が小さい素子では、Alq₃層に注入された正孔が層内部にまで移動し、HTM/Alq₃界面付近でのAlq₃の励起子生成が減少していると考えられる。従って、NPDを用いた積層型素子では、再結合領域の広がりがエキシプレックス形成に起因する I_{ext} の低下を示さない原因の一つであると考えられる。

4. まとめ

HTM/Alq₃積層型素子とHTM : Alq₃混合層を発光層とする素子を作製し、HTMとAlq₃とのエキシプレックス形成がEL素子特性に及ぼす影響を解析した。

素子の外部量子効率にはHTMのHOMOレベルに応じて変化し、積層型素子では-5.3eV、-5.4eVのHTM、混合型素子では-5.3eVから-5.5eVのHTMを使用した際に外部量子効率の低下が確認された。本結果はHTM : Alq₃混合膜の光物性(蛍光量子収率)と同様の傾向を示しており、発光スペクトルの変化を伴わないエキシプレックス形成が外部量子効率の低下原因であると考えられる。また、発光層内における正孔と電子の再結合領域を解析したところ、再結合領域はHTM/Alq₃界面の正孔注入障壁に依存することが明らかになった。従って、HTM/Alq₃素子では、界面の正孔注入障壁を制御することによっても、エキシプレックス形成による発光効率の低下を抑制することが可能であると考えられる。

5. 謝 辞

本研究は、九州大学未来化学創造センター安達千波矢教授との共同研究の成果である。

6. 文 献

- 1) M. Nishiyama, T. Yamamoto, and Y. Koie, *Tetrahedron Lett.*, 39, 617 (1998)
- 2) T. Yamamoto, M. Nishiyama, and Y. Koie, *Tetrahedron Lett.*, 39, 2367 (1998)
- 3) N. Tamoto, C. Adachi, and K. Nagai, *Chem. Mater.*, 9, 1077 (1997)
- 4) T. Noda, H. Ogawa, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, 11, 283 (1999)

- 5) M. Cocchi, D. Virgili, G. Giro, V. Fattori, P. Di Marco, J. Kalinowski, and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2401 (2002)
- 6) C.-L. Chao and S.-A. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 426 (1998)
- 7) M. Berggren, G. Gustafsson, and O. Inganäs, *J. Appl. Phys.*, 11, 7530 (1994)
- 8) J. Feng, F. Li, W. Gao, S. Liu, Y. Liu, and Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3947 (2001)
- 9) K. Itano, H. Ogawa, and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 636 (1998)
- 10) K. Okumoto and Y. Shirota, *J. Lumin.*, 87-89, 1171 (2000)
- 11) J. A. Osaheni and S. A. Jenekhe, *Macromolecules* 27, 739 (1994)
- 12) N. Matsumoto, M. Nishiyama, and C. Adachi, *J. Phys. Chem. C*, 112, 7735 (2008)
- 13) T. Tsutsui, *Mater. Res. Soc. Bull.*, 22, 39 (1997)
- 14) M. Yokoyama, Y. Endo, and H. Mikawa, *Chem. Phys. Lett.*, 34, 597 (1975)
- 15) H. Sakai, A. Itaya, and H. Masuhara, *J. Phys. Chem.*, 93, 5351 (1989)
- 16) N. Ohta, M. Koizumi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Tanimoto, Y. Hatano, M. Yamamoto, and H. Kono, *J. Phys. Chem.*, 100, 19295 (1996)
- 17) N. Ohta, T. Kanada, I. Yamazaki, and M. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, 292, 535 (1998)
- 18) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, 65, 3610 (1989)
- 19) Y. Ohmori, T. Sawatani, Y. Kurosaka, and K. Yoshino, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32, 87 (1999)

著 者

氏名 松本直樹
Naoki MATSUMOTO
入社 平成14年4月1日
所属 南陽研究所
ファインケミカルグループ
副主任研究員

氏名 西山正一
Masakazu NISHIYAMA
入社 昭和62年4月1日
所属 南陽研究所
ファインケミカルグループ
主任研究員