

低電圧、長寿命を達成する有機EL用新規電子 輸送材料の開発

東京研究所	新材料・無機分野	副主任研究員	宮下	佑一
東京研究所	企画管理グループ	主席研究員	佐藤	優
東京研究所	新材料・無機分野	主任研究員	田中	剛
	当時：新材料・無機分野	主任研究員	望月	修
東京研究所	新材料・無機分野	主任研究員	本間	陽子
東京研究所	新材料・無機分野	副主任研究員	高森	真由美
(財)相模中央化学研究所	先端物質化学グループ	副主任研究員	相原	秀典
(財)相模中央化学研究所	触媒化学グループ	主任研究員	山川	哲

1. 緒 言

次世代のフラットパネルディスプレイとして有機ELが注目されている。有機ELが注目される理由としては、薄型・軽量、高速応答性、高コントラスト、広視野角など、高いパネル性能を有することが挙げられ、1997年に有機ELパネルが実用化されて以来、携帯電話用のサブディスプレイや携帯音楽プレイヤーなどに採用されてきた。さらに現在では、より大型な携帯電話のメインパネルやテレビとしても商品化されている¹⁾。

有機EL素子の開発は、1987年の米Eastman Kodak社のC. W. Tangらによる薄膜積層型デバイスの提案に端を発する²⁾。Tangらによる有機ELの開発におけるブレイクスルーは、有機材料を2層積層して電荷輸送と発光とに機能分化させたこと、積層する有機物を真空蒸着法により薄膜化したこと、薄膜が結晶化しないアモルファス材料を選定したこと、などであった(図1)。現在ではさらなる多層化による機能分化によって、より高性能な有機EL素子が作製可能となってきた^{3,4)}(図2)。

しかしながら、有機ELにはまだ多くの技術課題が残されている。特にさらなる低消費電力化と長寿命化

は、有機EL素子の商業利用を考えた際に必須である。

消費電力の低減に最も効果的であるのは、より低い電圧での素子駆動を達成することである。この駆動電圧の低下には、電子・正孔の両キャリアに対する高い移動度を有する電荷輸送材料が必要である。代表的な正孔輸送材料としては N, N' -D(1-naphthyl)- N, N' -diphenylbenzidine (・NPD)などの芳香族アミン化合物が挙げられるが、一般にこれらは 10^{-3} cm²/Vs程度の正孔移動度を有している^{6,7)}。一方、汎用的な電子輸送材料であるTris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃)の電子移動度は 10^{-6} cm²/Vs程度であり、正孔

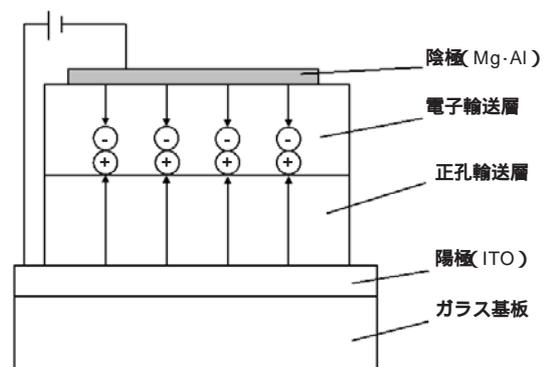


図1 Tangらが提案した有機ELの構造

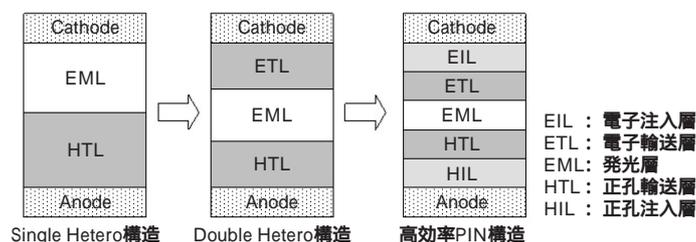


図2 有機EL素子構造の変遷

輸送層と比較してもその移動度は桁違いに小さく、より高い移動度を持つ電子輸送材料の開発が有機EL素子の低電圧駆動の鍵となる。また、電荷輸送材料のHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) およびLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) は、それぞれの電荷の電極からの注入障壁に影響するため、これらの準位によっても素子の駆動電圧が変化する。よって、適切なHOMO・LUMO準位を有する電荷輸送材料の選定が必要である。

一方、素子の寿命については、特に高温下での長期安定駆動が重視される傾向にある。例えば、周囲温度が室温であっても、素子の駆動時には内部抵抗による発熱で温度が上昇することから、50~80 °Cでの安定性が必要となる¹⁾。高温状態での有機薄膜の不均一化が素子の劣化の主な原因と考えられることから⁵⁾、高いガラス転移温度 (T_g) を有する材料が求められる。また、車載用途ではより高温になるため、さらなる高温下での耐久性が要求される。

我々は長年培ってきた電子材料分野での知見を背景に、有機EL材料の開発を行ってきた。今回、有機EL素子の低電圧駆動化と長寿命化が可能な新規電子輸送材料を見出したので報告する。

2. 実験

[1] 実験方法

(1) 電子輸送材料の合成と精製

今回合成した2つの電子輸送材料 (ETM-1, 2) は独自の高収率合成法によって合成した。これらの電子輸送材料は、予めカラムクロマトグラフィー及び再結晶などの一般的な精製手法⁸⁾を用いた後にtrain-sublimation法により昇華することで精製した⁹⁾。昇華精製は残渣および生成物に着色が無くなるまで繰り返し行ない、純度99.9%以上であることをHPLCで確認した。また、有機EL素子作製に用いた市販のAlq₃、NPD, Copper Phthalocyanine (CuPc) も同様の昇華精製を行なった後に使用した。

(2) 材料薄膜の表面観察

真空蒸着法により膜厚が約100 nmの材料薄膜を作製し、その薄膜の表面形状を原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) で観察した。

(3) 材料のCV特性の測定

サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定はBAS[®]社製のALS-600Cを用いた。材料濃度を0.1 mMとし、支持電解質としてTetrabutylammonium tetrafluoroborate (0.1M) を添加した脱水THF中で遷

元サイクルを20回行なった。

(4) ガラス転移温度の測定

ガラス転移温度 (T_g) は示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry; DSC) によって計測した。まず、窒素気流下で材料を加熱・融解したのちに急冷し、アモルファス状の試料を調製した。本試料を室温から20 °C/分の割合で昇温させ、示差走査熱量計にて吸熱量を測定することで決定した。

(5) HOMO・LUMOの測定

石英基板上に膜厚40~50 nmまで材料を真空蒸着し、このイオン化ポテンシャルを測定することでHOMOを決定した。膜厚は[®]アルバック社製のDEKTAK膜厚測定計を、イオン化ポテンシャルは理研計器[®]の大気中光電子分光装置 (AC-3) を用いて測定した。さらに、この薄膜の吸収スペクトルを紫外・可視分光光度計 (GEヘルスケアバイオサイエンス[®] Ultrospec 2100 pro) を用いて測定した。得られた吸収スペクトルの長波長端からエネルギーギャップを算出し、これらの結果からLUMOを決定した。

(6) 移動度評価用素子の作製

移動度評価用素子は真空蒸着で作製した。基板は、2 mm幅のストライプ形状にパターン化された膜厚100 nmのITO (Indium Tin Oxide) 透明基板を用いた。この基板の上に成膜速度約1nm/secで膜厚1~3 μmまで材料を蒸着し、更にITOパターンと直交する2 mmのAlパターンを100 nmの厚さで成膜して2 mm角の動作層とした。成膜した基板を酸素濃度1 ppm以下の窒素雰囲気グローブボックス内に移し、ナガセケムテックス社製のUV硬化樹脂でガラス封止キャップと張り合わせるにより封止した。

(7) 移動度素子評価方法¹⁰⁾

移動度はTOF (Time Of Flight) 法で評価した。TOF装置は、住友重機械メカトロニクス[®]社製のTOF-401を用いた。図3に装置構成を示す。所定の温度に設定した移動度素子にITO電極側からN₂ガスレーザーパルス (337 nm, 0.6 nsec) を照射し、ITOとAl電極間を走行した電荷をオシロスコープで観測した。移動度 (μ) は、電荷が膜厚方向に走行した時間 (t)、有機材料の膜厚 (d) とITOとAl電極間に印加された電界 (E) から、(1式) より算出した。

$$\mu = d/tE \quad (1)$$

(8) 有機EL素子の作製法

有機EL素子は真空蒸着法を用いて作製した。ITO透明基板上に有機材料および電極を蒸着し、ITO/CuPc (25 nm)/NPD (45 nm)/Alq₃ (40 nm)/ETM (20

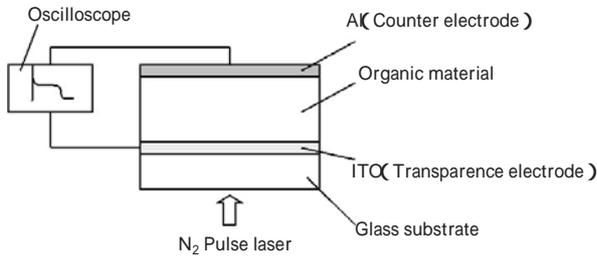


図3 TOF装置の概略図

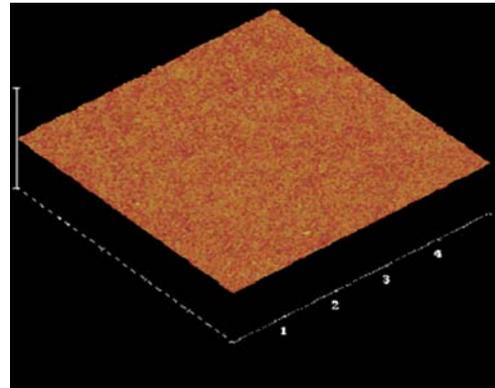


図4 ETM-2薄膜のAFM画像

nm)/LiF(1.0 nm)/Al(100 nm) の多層構造を持つ素子を作製した (ETM = Alq₃, ETM-1, 2)。まず、有機材料 (CuPc, NPD, Alq₃, ETM) を順次真空蒸着法により所定の膜厚まで成膜した後、マスクによりITOパターンと直交する2 mmのパターンでLiFおよびAlを所定の厚さまで成膜して2 mm角の動作層とした。成膜した基板を酸素濃度1 ppm以下の窒素雰囲気グローブボックス内に移し、ナガセケムテックス社製のUV硬化樹脂でガラス封止キャップと張り合わせ、接着部にUV照射することにより素子を封止した。

(9) 有機EL素子の発光特性評価

有機EL素子に直流電流を印加して、発光特性を測定した。なお、輝度計は(株)TOPCON社製のLUMINANCE METER (BM-9)を使用した。

(10) 有機EL素子の寿命評価⁶⁾

有機EL素子の寿命測定を85℃で行なった。この温度条件下、20 mA/cm²の直流定電流で素子を駆動させ、時間経過による素子の輝度および駆動電圧を測定した。

3. 結果

[1] 薄膜特性

有機EL素子を構成する有機薄膜が不均一な状態であると発光面の色むらやダークスポットの形成などが生じる。このため、有機EL材料は均一な薄膜加工性が必要である。図4に真空蒸着したETM-2の薄膜のAFM画像を示した。このように、ETM-2の薄膜には凹凸がほとんど見られず、ETM-2は真空蒸着によって均一な薄膜を形成できることが分かった。また、ETM-1についても同様に凹凸のほとんどない均一な薄膜が得られた。

[2] CV特性

有機EL素子内の駆動中には電子輸送層中を電子が絶えず流れるため、電子輸送層に用いる材料には電気化学的安定性、特に還元に対する耐久性が必要である。

図5にETM-2のCV特性を示す。0~ -2.6 Vの範囲で20回の還元サイクルを行なっても、サイクルにほとんど乱れは生じなかったが、従来用いられてきた電子輸送材料であるAlq₃では還元サイクルに大きな乱れが生じた。この結果からETM-2は還元に対して安定であることが分かった。また同様にETM-1についても還元サイクルに乱れは生じず、還元に対して安定であった。

[3] 材料物性

今回開発した電子輸送材料ETM-1, 2の材料物性値を表1にまとめた。T_gに関してはETM-1が114℃、ETM-2が136℃と有機材料としては比較的高い値を示した。またETM-1, 2には、Alq₃よりも低いHOMO

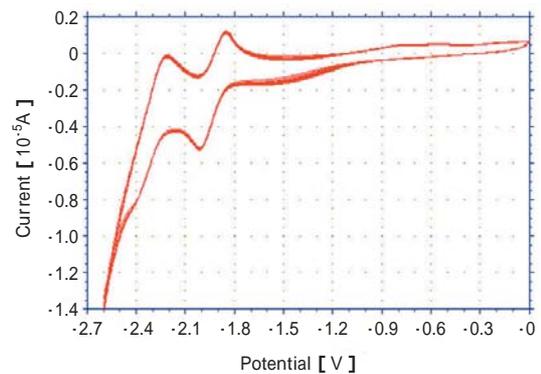


図5 ETM-2のCV特性

表1 ETM-1, 2の材料物性値

	Alq ₃	ETM-1	ETM-2
Tg (°C)	175	114	136
LUMO (eV)	-2.8	-3.0	-3.1
HOMO (eV)	-5.8	-6.2	-6.2
PL film (nm)	515	429	439
Mobility* (cm ² /Vs)	2 × 10 ⁻⁶	5 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁵

* measured at electric field: E^{1/2} = 400 (V/cm)^{1/2}

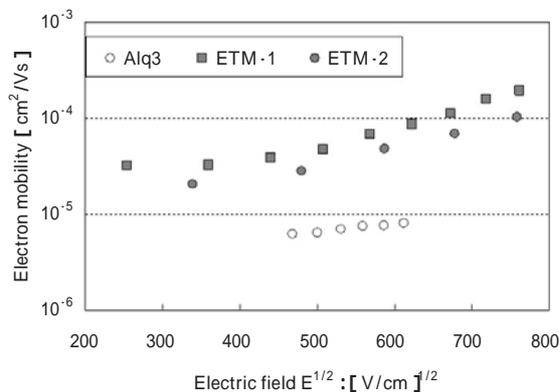


図6 ETM-1, 2の電子移動度

およびLUMO準位を付与し、これが素子性能向上の鍵となると考えられる(後述)。電子移動度についてはAlq₃よりも一桁高い値が得られており、ETM-1, 2は電子輸送性に優れていることが分かった(図6)。

[4] 有機EL素子の特性

(1) 発光特性

ETM-1, 2を電子輸送層に用いた有機EL素子の発光特性を評価した。比較として電子輸送層にAlq₃を用いたものを標準素子とした。図7に素子の電流密度と電圧の関係を示す。各素子の駆動電圧(電流密度100 mA/cm²を得るために必要な電圧)は、ETM-1, 2素子でそれぞれ6.8および6.4 Vであり、Alq₃を用いた標準素子の7.8 Vから1 V以上低下した。

また、電流密度と電力効率の関係を図8に示した。標準素子と比較して、ETM-1, 2を用いた素子では電力効率が改善された。特にETM-1を用いた場合にその効果が大きく、電力効率が約25%改善されている。

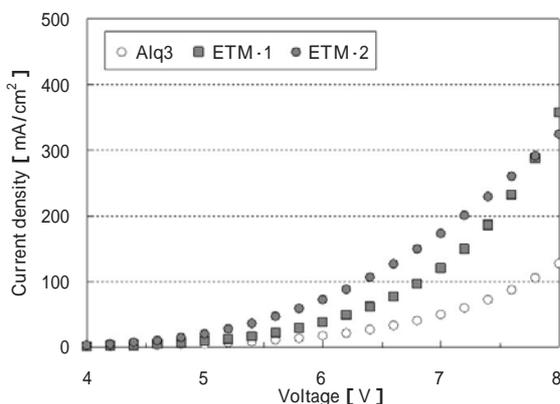


図7 素子の電圧と電流密度

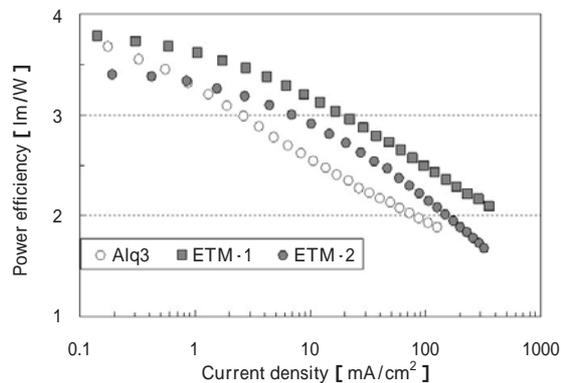


図8 素子における電流密度と電力効率

(2) 寿命

有機EL素子を85 °C、20 mA/cm²の直流電流で駆動させたときの輝度劣化曲線を図9に示した。Alq₃を用いた標準素子の輝度半減期は約150時間で、ETM-1, 2を用いた素子ではそれぞれ230時間および430時間であった。特にETM-2を用いた素子ではAlq₃を用いた素子の約3倍の寿命が得られることが分かった。

また、ETM-1, 2を用いた素子の駆動電圧と時間の関係を図10に示した。150時間での標準素子の電圧上昇は1.10 Vと大きな値を示したが、ETM-1, 2素子の同時間における電圧上昇はそれぞれ0.57, 0.18 V程度であった。

4. 考察

以上のように新規電子輸送材料ETM-1, 2を有機EL素子の電子輸送層に用いることで、Alq₃を用いた標準素子よりも低電圧駆動かつ長寿命化を達成できた。我々はこの要因について以下のように考えている。

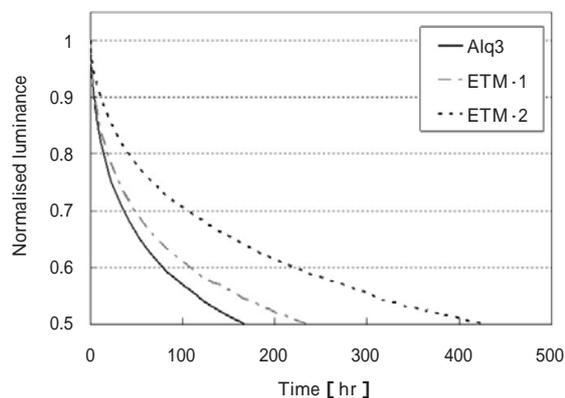


図9 素子の経時変化による輝度の変化

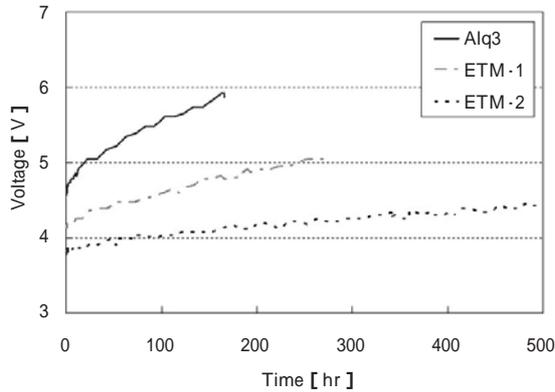


図10 経時変化による駆動電圧の変化

有機EL素子の駆動電圧の低下については、ETM-1, 2がAlq₃よりも高い電子移動度を有することに起因したと考えている。有機EL素子内部に生じる電界が均一であると仮定した場合、電界 ($E^{1/2} = (V/d)^{1/2}$) は有機材料の膜厚 (d) と印加した電圧 (V) より求められる (ここで膜厚 d は積層した有機材料の合計膜厚 130 nm とした)。予想される実用電圧は 5 ~ 8 V であるが、この領域における電界はおよそ 600 ~ 800 [V/cm]^{1/2} である。電子移動度測定 (図 6) から得られたこの電界領域における ETM-1, 2 の移動度は、Alq₃ と比較して 10 倍程度高い。このような優れた電子輸送性により、より低い電圧での電子輸送が可能となった。また、ETM-1, 2 の LUMO が Alq₃ よりも低い準位にあることも駆動電圧低下に寄与したと考えられる⁷⁾。すなわち、LUMO が低下することで陰極からの電子の注入性が改善されたと考えられる。また、電力効率が向上については、ETM-1, 2 の HOMO が Alq₃ よりも低く、大きなホールブロック効果を発揮したためと考えられる。電子輸送層の“深い” HOMO は、発光層から電子輸送層への正孔の透過を防ぎ、これにより発光層での正孔と電子の再結合確率が高まったためである。

素子の寿命については、標準素子の約 3 倍の長寿命が得られた。これは、ETM-1, 2 の CV 特性から明らかのように材料自身が電気化学的に安定なため、注入された電荷による電子輸送層の劣化が抑えられたためだと考えられる。また、標準素子と比べて、低電圧駆動が可能となったことで構成材料に印加される電圧が低減されており、これにより有機材料の分解が抑制され、素子の長寿命化に寄与したものと考えている。

5. 結 言

今回我々は、有機EL素子の低電圧駆動と長寿命化を達成する新規電子輸送材料を開発した。今後、さらに高性能な有機EL材料の開発を目指して検討を行なっていきたい。

参考文献

- 1) 當摩、2008有機ELテクノロジー大全、18 (2008)
- 2) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913 (1987)
- 3) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsuysui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(2) L269 (1989)
- 4) J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 6, 539 (1998)
- 5) E. Han, L. Do, Y. Niidome, S. Saito, *Chem. Lett.*, 73, 6, 729 (1994)
- 6) 時任、安達、村田、有機ELディスプレイ、オーム社 (2004)
- 7) 時任、多賀、豊田中央研究所R&Dレビュー、33、2 (1998)
- 8) J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge University Press (1987)
- 9) H. J. Wanger, R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, *J. Mat. Sci.*, 17, 2781 (1982)
- 10) M. Rope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals*, Oxford University Press, New York (1982)