

## ● トリアジン系電子輸送材料のドーピング特性

東京研究所 有機電子材料分野 宮下 佑一  
 東京研究所 有機電子材料分野 田中 剛  
 東京研究所 有機電子材料分野 本間 陽子  
 燐化学工業(株) 技術開発部 開発グループ 阿部真由美  
 (公財)相模中央化学研究所 先端物質化学グループ 相原 秀典  
 北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 松島 敏則  
 北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 村田 英幸

### 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<sup>1)</sup>。現在ではスマートフォンや大型広告、照明、テレビなどの大型パネルの実用化も開始している。

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<sup>2)</sup>。Tangらによる有機ELの開発におけるブレイクスルーは、①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、②積層する有機物を真空蒸着法により薄膜化したこと、③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ている<sup>3,4)</sup>(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

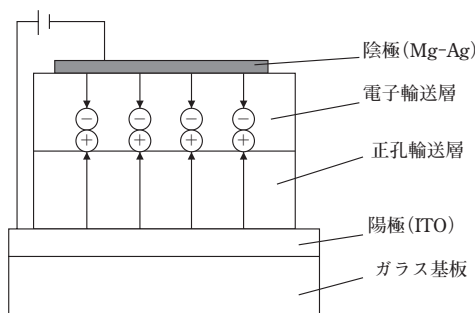


図1 Tangらが提案した有機ELの構造

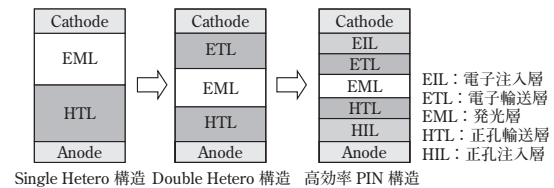


図2 有機EL素子構造の変遷

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'-Di(1-naphthyl)-N, N'-diphenylbenzidine ( $\alpha$ -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 $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs程度の正孔移動度を有している<sup>5,6)</sup>。一方、汎用的な電子輸送材料であるTris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq<sub>3</sub>)の電子移動度は $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/Vs程度であり、正孔輸送層と比較してもその電荷移動度は桁違いに小さく、より高い電荷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ひとつの鍵となる。

また、さらなる低電圧駆動化の手法のひとつに化学ドーピング法がある<sup>7)</sup>。一般的な有機半導体の電荷密度は $10^5 \sim 10^{10}$  cm<sup>-3</sup>程度と非常に小さい<sup>5)</sup>。化学ドーピング法は強力なアクセプタ分子もしくはドナー分子を電荷輸送層へ含有させることで、ドーパント-電荷輸送材料間の電荷移動による自由電荷を発生させ、電荷輸送層中の電荷密度の向上を図る手法である。このような電荷密度の向上により電荷輸送層の導電率が向上し、有機EL素子の低電圧駆動化が可能となる。また、ドーピングにより電極-電荷輸送層界面に疑似オーミック接合形成されることも有機EL素子のさらなる駆動電圧低下につながる。

一方、我々は既に図3に示すトリアジン誘導体MPTが有機EL素子の電子輸送材料として良好な特性を示すことを見出している。このトリアジン誘導体は $5.0 \times 10^5$  V/cmの電界において前述したAlq<sub>3</sub>よりも2桁も高い $1.4 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vsの電子移動度を有し

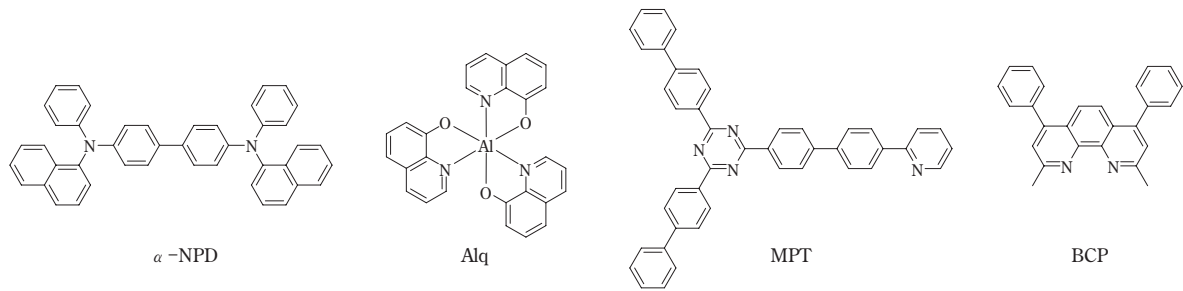


図3 本検討に用いた有機 EL 材料

ており、例えば  $50 \text{ mA/cm}^2$  における緑色蛍光有機 EL 素子の駆動電圧を約  $2.5 \text{ V}$  も低減できるとともに約 1.3 倍の長寿命化を達成できることを報告している<sup>8)</sup>。

今回我々は有機 EL 素子のさらなる高性能化を目的に、MPT 電子輸送層への化学ドーピングについて検討を行なった。その結果、炭酸セシウム ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) をドーピング原料として MPT 電子輸送層にドーピングすることによって有機 EL 素子のさらなる低電圧駆動化と長寿命化を達成することができたので報告する。

## 2. 実 験

### [1] 実験方法

#### (1) 電子輸送材料の合成と精製

今回合成したトリアジン誘導体 MPT は独自の高収率合成法によって合成した。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を用いた後に train-sublimation 法により昇華することで精製した。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% 以上であることを高速液体クロマトグラフィー (HPLC) にて確認した。また、有機 EL 素子作製に用いた市販の Alq<sub>3</sub>、 $\alpha$ -NPD、BCP も同様の昇華精製を行なったものを使用した。これらの材料の分子構造を図 3 に示した。

#### (2) エレクトロンオンリー素子および有機 EL 素子の作製法

下記の素子構造を有するエレクトロンオンリー素子 (A)、(B) および有機 EL 素子 (C) を作製した。

- (A) ITO (150 nm) / Al (50 nm) / MPT (100 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)
- (B) ITO (150 nm) / Al (50 nm) / MPT:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (x vol%, 100 nm) / Al (100 nm)
- (C) ITO (150 nm) / MoO<sub>3</sub> (0.75 nm) /  $\alpha$ -NPD (90 nm) / Alq<sub>3</sub> (30 nm) / MPT (10 nm) / MPT:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (y vol%, z nm) / LiF (0.5 nm) / Al (100 nm)

有機層は真空度  $1-10 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、無機層は  $1-3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  において真空蒸着法で製膜した。ドーピング膜は Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> をドーピング原料として MPT との共蒸着により作製した。MoO<sub>3</sub> と LiF の蒸着速度は  $0.01 \text{ nm/sec}$ 、 $\alpha$ -NPD と Alq<sub>3</sub>、MPT は  $0.1 \text{ nm/sec}$ 、Al は  $0.3 \text{ nm/sec}$  とし、ドーピング層は MPT の蒸着速度を  $0.1 \text{ nm/sec}$  に固定して共蒸着した。素子作製後は酸素濃度 1 ppm 以下の窒素雰囲気グローブボックス内に移し、乾燥剤とともに UV 硬化樹脂 (ナガセケムテック社製) でガラス封止キャップと張り合わせ、接着部を UV 照射することにより素子を封止することで一度も大気暴露せずに素子特性の評価を行った。ドーピング濃度 x, y を 0 から 30 vol% へと変化させたとき、ならびに MPT:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 電子輸送層の膜厚 z を 30 から 100 nm に変化させたときの特性を評価した。

#### (3) エレクトロンオンリー素子の特性評価

エレクトロンオンリー素子に電圧を印加し、各電圧における電流密度を測定した。なお、測定には Keithley 社製の 2400 型ソースメータを用いた。

#### (4) 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 の LUMINANCE METER (BM-9) を使用した。

#### (5) 有機 EL 素子の寿命評価

有機 EL 素子の寿命測定は室温下、 $50 \text{ mA/cm}^2$  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・考察

### [1] 炭酸セシウム (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) の蒸着検討

ドーピング実験に先立ち、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 単体の蒸着挙動について検討した。圧力  $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  において Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

をゆっくり加熱したところ、 $2 \times 10^{-4}$  Pa 程度まで圧力が上昇した。文献によれば  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  は真空中で加熱する事で  $\text{CO}_2$  を放出して  $\text{Cs}_2\text{O}$  の薄膜を生成することが報告されている<sup>9)</sup>。本研究においても  $\text{Cs}_2\text{O}$  として蒸着されていると推定されるが、詳細な組成等については未確認である。そこで本報では、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  の蒸着によって得られた成分を  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物と表記する。

[2] エレクトロンオンリー素子の特性

エレクトロンオンリー素子(A)および(B)の電流密度-電圧特性を図4に示す。 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物をドーピングした素子ではドーピング濃度を10vol%まで増加させることで急激に電流密度が上昇した。ドーピング濃度を10vol%以上に増加させてもさらなる電流密度の増加は見られなかった。キャリア移動度の電界依存性を考慮した SCLC の式は式1のように示される<sup>10)</sup>。

$$J = (9/8) \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \exp(0.89\beta (V/L)^{0.5}) (V^2/L^3) \quad (式1)$$

ここで  $\epsilon_r$  は比誘電率 (本研究では3.0を用いた)、 $\epsilon_0$  は真空誘電率、 $\mu_0$  はゼロ電界における電子移動度、 $\beta$  は電界依存補正係数、 $L$  は膜厚である。ドーピングされていないエレクトロンオンリー素子(A)の電流密度-電圧特性を上記 SCLC 式でフィッティングを試みたところ、理論曲線と良く一致することが分かった。フィッティングの結果、 $\mu_0 = 3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  および  $\beta = 3.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{0.5}/\text{V}^{0.5}$  を見積もった。この結果は既に報告している TOF 法によって求めた実験値 ( $\mu_0 = 5.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\beta = 4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{0.5}/\text{V}^{0.5}$ ) と比較的良い一致を示した<sup>8)</sup>。一方、オームの法則において、電流密度は電圧の一次関数となり、電気導電率  $\sigma$  を用いると  $J = \sigma(V/L)$  と表すことができる。 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物が15vol%ドーピングされたエレクトロンオンリー素子(B)の電流密度-電圧特性を電圧の一次関数としてフィッティングしたところ、その導電率は  $2.4$

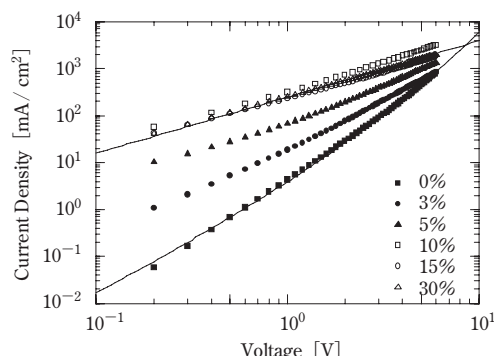


図4 エレクトロンオンリー素子の電流密度と駆動電圧

$\times 10^{-6} \text{ S/cm}$  となった。ドーピングされていない有機半導体の導電率は一般的に  $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ S/cm}$  以下であることから<sup>11)</sup>、ドーピングされたMPT電子輸送層は高い導電性を示すことが分かった。また、トリアジン誘導体MPTのHOMOおよびLUMOは光電子収率分光法(AC-3)と蒸着膜の光学吸収端からHOMOが-6.25 eV, LUMOが-3.07 eVであることを既に報告している<sup>8)</sup>。一方で  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物の仕事関数は-2.2 eVであると報告されていることから<sup>12)</sup>、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物からMPTのLUMO (-3.07 eV)へ電子が移動するものと考えられる(図5)。従って、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物のドーピングによる電流密度の大幅な向上は、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物からMPTへの電子移動によるキャリア密度の増加によって達成されたものと考えている。

[3] 有機EL素子の特性

有機EL素子(C) ( $z = 30 \text{ nm}$ ) の電流密度-電圧特性と電流効率-電圧特性を図6に示す。まず、MPTに  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物を10vol%ドーピングしたところ、駆動電圧が大きく低下した。15および30vol%ドーピングした素子では、10vol%ドーピング時と同等の低電圧化にとどまることが分かった。これらの結果は、エレクトロンオンリー素子の駆動電圧と良い相関を示しており、ドーピング濃度10vol%程度で十分な低電圧効果が得られることが分かった。また、10vol%ドーピングの場合には発光効率が向上したのに対し、それ以上のドーピング濃度にした場合には発光効率が低下した。これは過剰のドーピングによって発光層で生じた励起子が失活されたものと考えられ、ドーパント濃度を高めても必ずしも素子特性の向上にはつながらなかったことが分かった。

有機EL素子(C)を  $50 \text{ mA/cm}^2$  の定電流密度で駆動させたときの耐久性を評価した(図7)。初期輝度は素子によって異なり  $1,500$  から  $2,000 \text{ cd/m}^2$  であった。

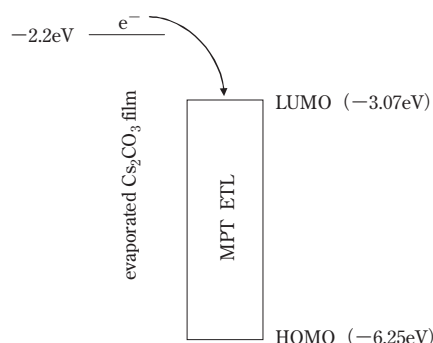


図5 MPTと  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物のエネルギーダイアグラム

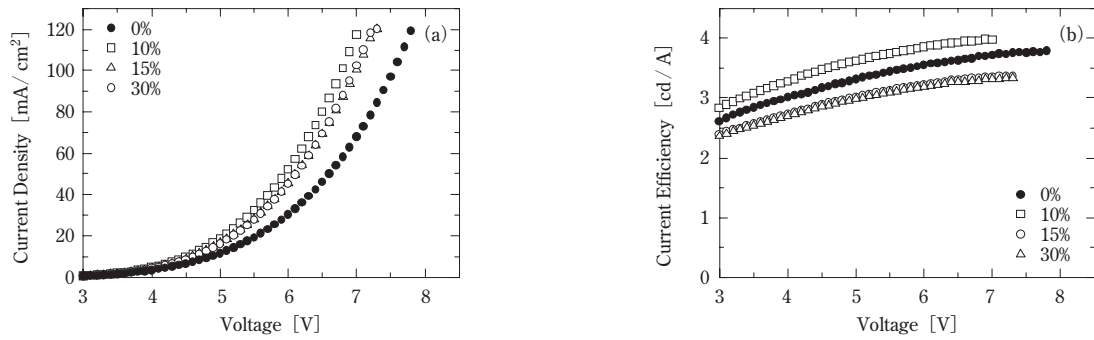


図6 有機EL素子の発光特性のドーピング濃度依存性 (a) 電流密度および (b) 電流効率と駆動電圧

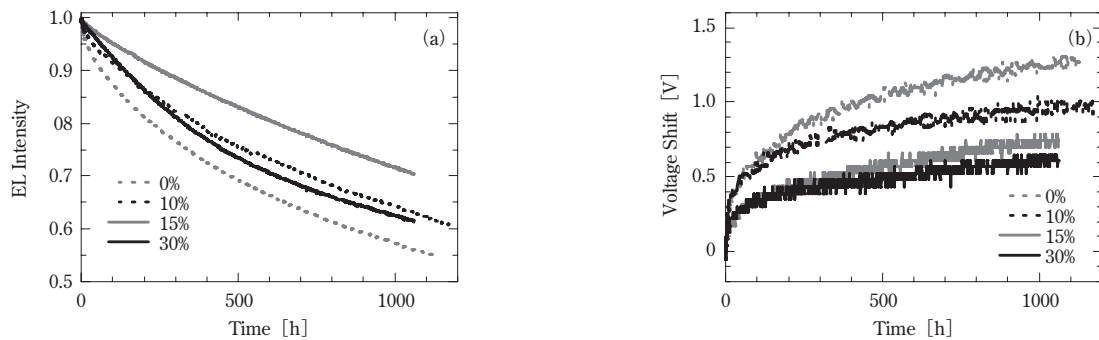


図7 有機EL素子の寿命特性のドーピング濃度依存性 (a) 発光輝度および (b) 駆動電圧の経時変化

評価の結果、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物のドーピングによって輝度の減衰と駆動電圧の上昇が抑制されることが分かった。特にドーピング濃度 15vol% の時に最も長い寿命が得られ、ドーピングを行っていない素子に比べて約3倍長寿命化した。このような長寿命化はドーピングによる駆動電圧低下によって素子にかかる負荷が低減したことに起因すると考えている。

以上のようにドーピングしたMPT電子輸送層を用いることで駆動電圧を大きく低減できることが分かった。エレクトロンオンリー素子の評価結果からドーピングによって大きな導電性向上が見られたことか

ら、ドーピング電子輸送層の膜厚を増加させても有機EL素子の駆動電圧に影響を与えないのではないかと考え、さらなる検討を実施した。有機EL素子(C) ( $x = 10\text{vol}\%$ ) において電子輸送層の膜厚  $z$  を 30 から 100 nm に増加させた場合について評価を行ったところ、駆動電圧の膜厚依存性はほとんどないことが分かった (図8 (a))。また、寿命特性 (電流密度: 50 mA/cm<sup>2</sup>) についても良好な結果が得られており、膜厚増加によって素子寿命に悪影響を及ぼすことがないことを確認した (図8 (b))。この結果は  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  蒸着物を電子輸送層にドーピングすることで、有機EL素子全

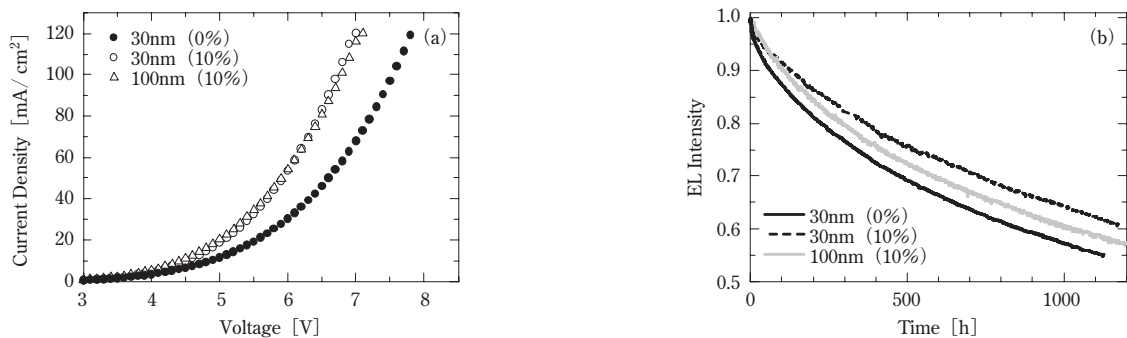


図8 有機EL素子の電子輸送層の膜厚依存性 (a) 電流効率と駆動電圧、(b) 駆動電圧の経時変化

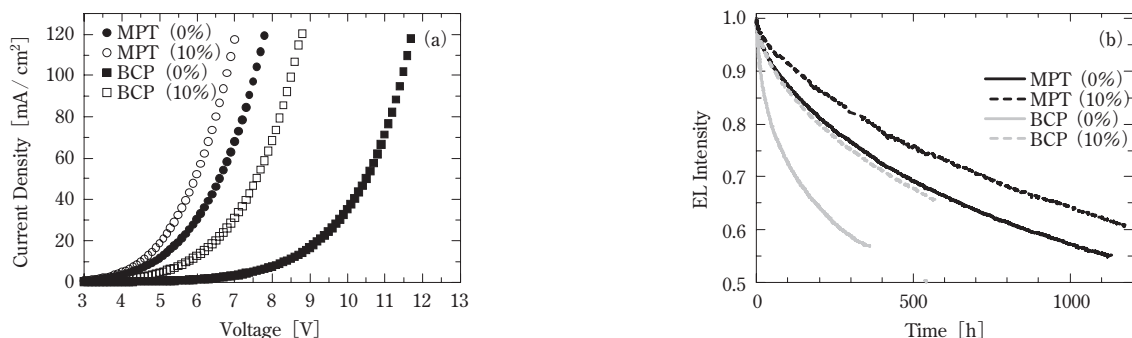


図9 MPTまたはBCPを用いた有機EL素子の特性 (a) 電流密度と駆動電圧、(b) 発光輝度の経時変化

体の駆動電圧のうち、電子輸送層に関する抵抗成分が極めて小さくなったことを示している。よって、駆動電圧の変化を伴うことなく電子輸送層の膜厚を自由に設定することができるため、マイクロキャビティ構造<sup>13)</sup>への適用も容易になると考えられる。マイクロキャビティとは光学長(膜厚)を緻密に設計することで光干渉効果を発現させる手法であり、その効果として色純度の向上などを図ることができる。これにより高性能な有機EL素子を得ることができることから、駆動電圧の膜厚依存性が小さい電子輸送層の提供は大変意義深いものと考えられる。

最後に、トリアジン誘導体MPTと電子輸送層材料として従来用いられているフェナントロリン誘導体Bathocuproine (BCP)との比較を行なった。有機EL素子(C) ( $x = 0, 10\text{vol}\%$ ,  $z = 30\text{ nm}$ )のMPTをBCPに置き換えた素子を作製し、その駆動電圧を測定した(図9(a))。その結果、 $50\text{ mA/cm}^2$ の電流密度における駆動電圧は、未ドーピングのBCPを用いた素子で $10.4\text{ V}$ 、ドーピング素子で $7.6\text{ V}$ であった。一方でMPTを電子輸送層に用いた素子では、未ドーピング素子で $7.2\text{ V}$ 、ドーピング素子の場合には $6.7\text{ V}$ であった。また、寿命評価(電流密度: $50\text{ mA/cm}^2$ )の結果、BCPを用いた素子でもドーピングによって大幅な長寿命化が達成可能であることが分かった(図9(b))。しかしながら、MPTを凌ぐ特性は得られておらず、MPTが優れた特性を持つ電子輸送材料であることを確認することができた。

電子輸送材料の分子構造とドーピング効果と相関については現在のところ不明であるが、今後詳細な検討を行ないたいと考えている。

#### 4. 結 言

今回我々は、トリアジン誘導体MPTを電子輸送層

とした素子のさらなる特性向上を目指し、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ をドーピング原料として用いた素子特性について検討した。その結果、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 蒸着物をドーピングすることで電子輸送層の導電性が大きく向上することが分かった。また、MPTを電子輸送層に用いた有機EL素子へのドーピングによって駆動電圧の低下および長寿命化が実現可能なことが分かった。

今後、さらに高性能な有機EL材料の開発を目指すとともに新規ドーパント材料の開発について検討することを予定している。

#### 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) 時任、安達、村田、有機ELディスプレイ、オーム社 (2004)
- 6) 時任、多賀、豊田中央研究所 R&D レビュー、33、2 (1998)
- 7) 日本学術振興会情報科学用有機材料第142委員会C部会編、有機半導体デバイス—基礎から最先端材料・デバイスまで—、オーム社 (2009)
- 8) T. Matsushima, M. Takamori, Y. Miyashita, Y. Honma, T. Tanaka, H. Aihara, H. Murata, *Org. Electron.*, 11, 16 (2010)
- 9) S. Chen, T. Chu, J. Chen, C. Su, C. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 053518 (2006)
- 10) P. N. Murgatroyd, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 3 151 (1970)

- 11) アンシュガー ヴェルナー、ミヒャエル リメルト、マトリックス材料とドーピング材料とからなる混合物、及び、ドーピングされた有機材料からなる層の製造方法、特開 2007-273978 号公報。
- 12) G. Li, C.-W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 253503 (2006)
- 13) T. Nakayama, Y. Itoh, A. Kakuta, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 594 (1993)