



## 多層構造を有する高効率塗布型有機 EL 素子の開発

相澤直矢

大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,  
Osaka University, Suita, Osaka, 565-0871, Japan.

E-mail: aizawa@chem.eng.osaka-u.ac.jp

### 要旨

近年、印刷技術を用いて省エネルギーで製造できる塗布型有機 EL が注目を集め、研究開発が盛んに行われている。塗布型有機 EL の実用化の課題である発光効率の向上には、異なる有機材料を積層し、電荷輸送や発光といった機能を各層に分離することが有効である。しかし、上層を塗布積層する際に、塗布溶媒による下層の再溶解を防ぐ必要がある。本研究では、従来の低分子材料の二量体または三量体が、上層塗布に使用するアルコール系溶媒に対して十分な耐性を持つことを実証した。これにより、塗布型白色有機 EL において、蛍光灯に匹敵する高い電力効率  $88 \text{ lm W}^{-1}$  を達成した。また、塗布により形成した積層膜の界面構造が、電流密度に依存しない安定な白色発光を可能とすることを見出した。

### 1. 序論

有機 EL デバイスは、一般的に 4 層以上の異なる有機材料で構成されている。この多層構造により、電荷注入、電荷輸送、発光といった機能を異なる有機層が担うことで、デバイスの発光効率や耐久性が向上することが知られている<sup>1-5</sup>。このような多層構造は、真空蒸着法により容易に実現できるが、製造コストが高い。一方、低コストな塗布法では、上層を塗布積層する際に、塗布溶媒による下層の再溶解を防ぐ必要がある。そこで、耐溶媒性の高い高分子材料の開発が進められてきた<sup>6-10</sup>。また、成膜後に架橋反応を行い耐溶媒性の高い薄膜を得る方法も検討されてきた<sup>11-19</sup>。しかし、高分子材料は、合成バッチ間ごとに、分子量分布や純度のばらつきがあるため、デバイス性能の再現性に課題がある<sup>20-23</sup>。さらに、これまで報告されている高分子白色有機 EL デバイ

スの電力効率の最高値は  $25 \text{ lm W}^{-1}$  であり、蒸着型有機 EL デバイスと比べて、低い値に留まっている<sup>24,25</sup>。

一方、低分子材料は、合成の再現性が高く、分子構造とデバイス性能の相関が比較的明確に議論可能である。しかし、低分子材料は、耐溶媒性が低く、塗布により多層構造を形成することができない。その結果、低分子塗布型有機 EL デバイスでは、電子輸送層を真空蒸着する必要がある、大面積化や低コスト化に課題がある<sup>26</sup>。

本研究では、従来の低分子材料を、二量体または三量体にするすることで、アルコール系溶媒に対して十分な耐性を持つことを示し、発光層や電子輸送層を含む 4 層を全て塗布積層した有機 EL デバイスの作製に成功した。

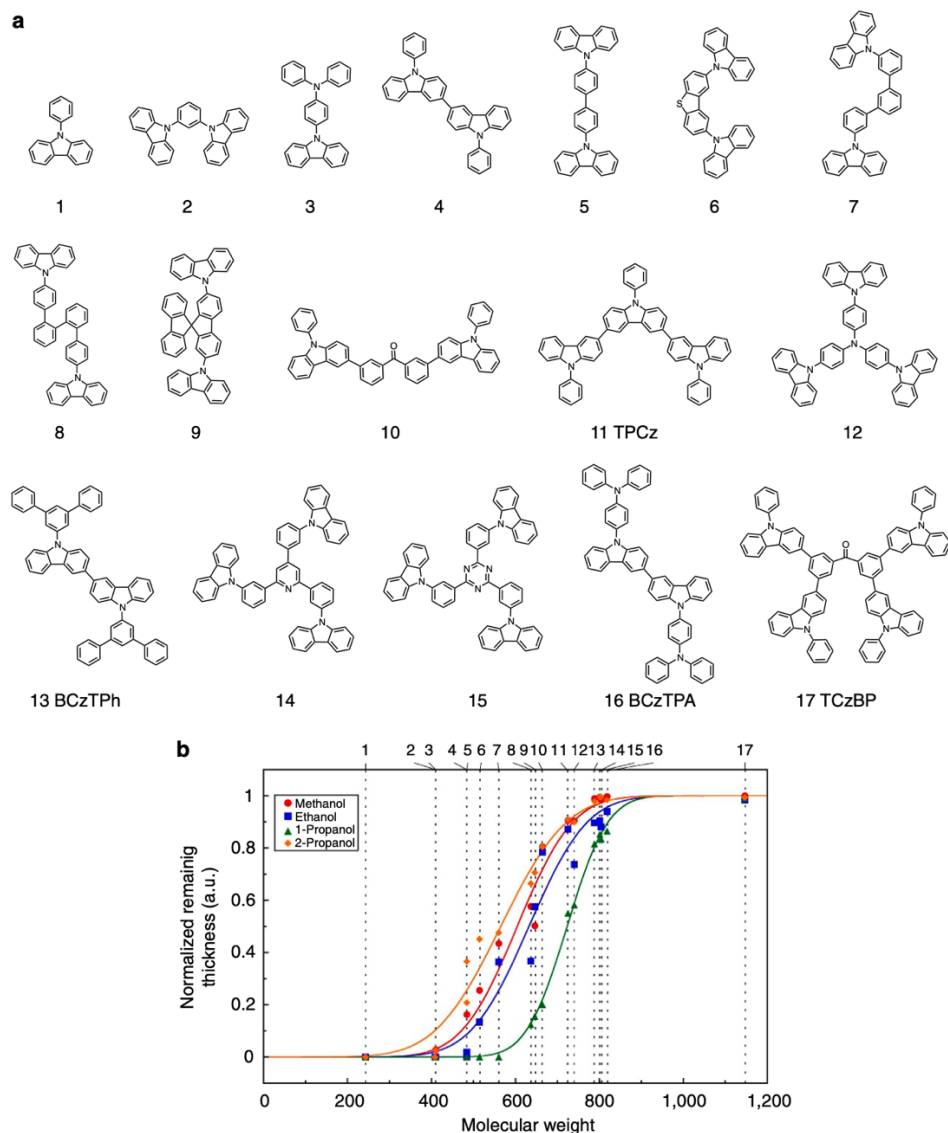


Fig. 1 (a) Molecular structures of the host materials arranged in order of increasing molecular weight. (b) Plots of normalized remaining thickness of the molecular thin films after rinsing with a variety of alcohols as a function of molecular weight. The solid lines represent the best fit to the cumulative distribution function.

## 2. 結果と考察

様々な分子量を有する 17 種類の低分子材料 (Fig. 1a) の薄膜の耐溶媒試験を行った。その結果、アルコール系溶媒に対する耐性が分子量の増加とともに向上することを見出した (Fig. 1b)。メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールを用いた洗浄後に 95% の膜厚を保持するための分子量の閾値を、それぞれ 775、811、

849、767 と見積もった。この結果は、従来の低分子材料を二量化または三量化するだけで塗布積層を可能とし、必ずしも高分子材料は必要ではないことを示している。また、デバイスの発光効率や耐久性への悪影響が懸念される水を溶媒として使用せずに、発光層上に電子輸送層を塗布できる点も有用である<sup>27-30</sup>。

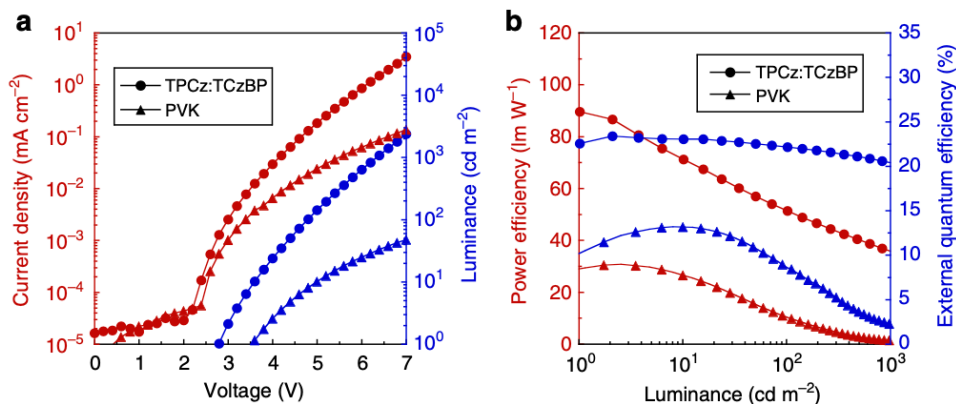


Fig. 2 (a) Current density–voltage, luminance–voltage (b) power efficiency–luminance and external quantum efficiency (EQE)–luminance characteristics of the solution-processed green OLEDs.

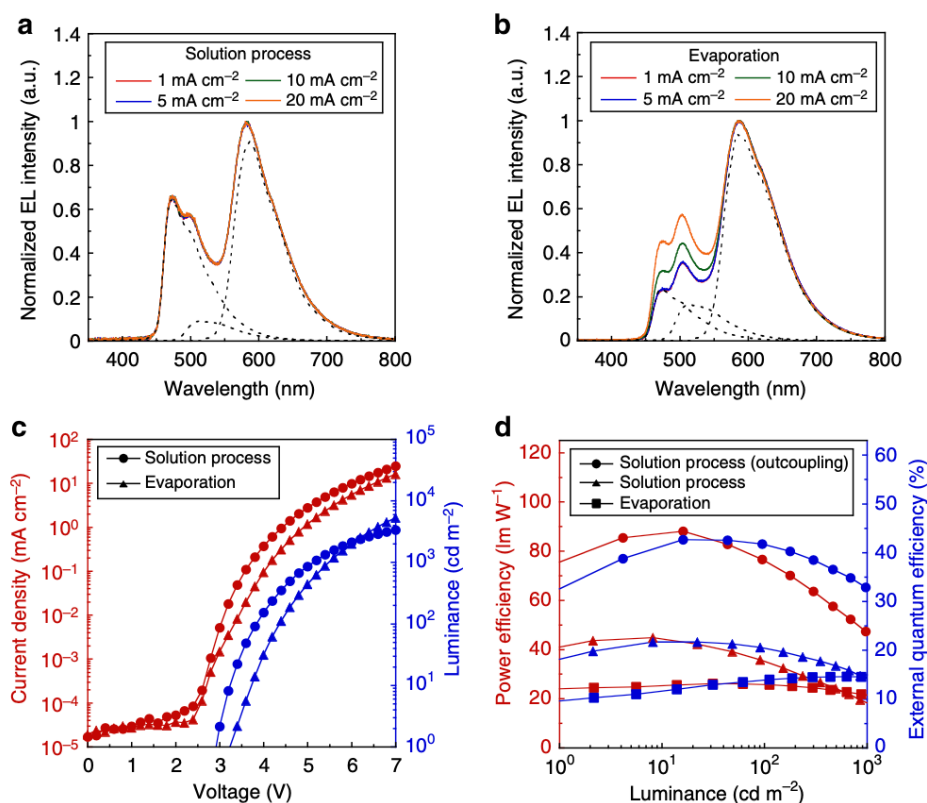


Fig. 3 (a,b) EL spectra of the white OLEDs with the solution-processed electron-transporting layer (ETL) (a) and the evaporated ETL (b) under varying current densities. The dashed lines represent the contributions of the three emitters determined by spectral fitting of the EL spectra at 1.0 mA cm<sup>-2</sup>. (c) Current density–voltage, luminance–voltage (d) power efficiency–luminance and EQE–luminance characteristics, for the white OLEDs.

耐溶媒試験の結果に基づいて、2種類の低分子材料 3,3':6',3''-Ter(9-phenyl-9H-

carbazole) (11, TPCz)と 3,3',6,6'-Tetrakis(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)benzophenone (17, TCzBP)を緑色リン光材料 Tris(2-

phenylpyridine)iridium(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )のホスト材料として用いて、塗布型有機 EL デバイスを作製した。電子輸送層にはメタノールで塗布可能な 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi)を用いた。また、一般的な高分子ホスト材料である Poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK)を比較として用いた。

作製した緑色デバイスは、輝度  $100 \text{ cd m}^{-2}$  時の電力効率  $52 \text{ lm W}^{-1}$  と外部量子効率 22%を達成した (Fig. 2)。これらの効率は、PVK を用いたデバイスの値より高く、蒸着型有機 EL デバイスに匹敵する値である<sup>31</sup>。

白色デバイスには、4,4'-(3,3'-Bi(9H-carbazole)-9,9'-diyl)bis(2,6-diphenyl)benzene (13, BCzTPh)と 4,4'-(3,3'-Bi(9H-carbazole)-9,9'-diyl)bis(*N,N*-diphenyl)aniline (16, BCzTPA)をホスト材料として用いた。電子輸送層には、2-プロパノールで塗布可能な、1,3-Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl)benzene (BPOPB)を用いた。白色を実現するために緑色リン光材料  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  (0.2wt%)、赤色リン光材料 Tris(2-phenyl-1-quinoline)iridium(III) ( $\text{Ir}(\text{pq})_3$ ) (0.7wt%)、青色リン光材料 tris(2-(4,6-difluorophenyl)pyridine)iridium(III) ( $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ ) (12wt%)を用いた。

一般的に、白色有機 EL デバイスの EL スペクトルは、電流密度や輝度に依存して変化してしまう。興味深いことに、作製した塗布型デバイスの EL スペクトルに大きな変化は見られず (Fig. 3a)、輝度  $100 \text{ cd m}^{-2}$  から  $1000 \text{ cd m}^{-2}$  時の CIE 色度座標の変化  $\Delta x, y$  はわずか 0.002, 0.002 であった。比較として、同材料の電子輸送層を真空蒸着したデバイスの  $\Delta x, y$  は 0.054, 0.002 であった。この安定な EL スペクトルは、白色発光層を構成する青、緑、赤色発光材料のうち緑と赤色発光材料が、電子輸送

層の塗布積層によって発光層表面から溶出することで、緑と赤色発光材料の発光過程が青色発光材料からの励起エネルギー移動に限定されることに起因していると考えられる。この仮説は、発光層のフォトルミネッセンス測定や飛行時間型二次イオン質量分析の結果からも支持されている。

作製した白色デバイスは、CIE 色度座標 0.43, 0.43、演色評価数 70 の白色において、輝度  $100 \text{ cd m}^{-2}$  時の電力効率  $34 \text{ lm W}^{-1}$  と外部量子効率 21%を達成した (Fig 3c,d)。さらに、半球レンズを用いてガラス基板に閉じ込められた光子を取り出すと、最大電力効率は蛍光灯と同等の  $88 \text{ lm W}^{-1}$  まで向上した<sup>32</sup>。

### 3. 結論

本研究では、低分子有機 EL 材料の溶解性を分子量により制御し、積層構造を有する塗布型有機 EL デバイスの開発に成功した。開発した有機 EL デバイスは、蛍光灯に匹敵する高い電力効率  $88 \text{ lm W}^{-1}$  を達成した。本研究成果は、塗布型有機 EL デバイスの材料選択の自由度を広げるとともに、塗布型有機 EL の高効率かつ低コストな次世代照明としての可能性を示した。

### 4. 謝辞

助成頂いた公益財団法人高柳健次郎財団と共同研究者に深く感謝申し上げる。

### 5. 参考文献

1. Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
2. Reineke, S. et al. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature* **459**, 234–238 (2009).

3. Kido, J., Kimura, M. & Nagai, K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device. *Science* **267**, 1332–1334 (1995).
4. Sun, Y. & Forrest, S. R. High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 263503 (2007).
5. Duan, L. et al. Controlling the recombination zone of white organic light-emitting diodes with extremely long lifetimes. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3540–3545 (2011).
6. Gong, X., Wang, S., Moses, D., Bazan, G. C. & Heeger, A. J. Multilayer polymer light-emitting diodes: white-light emission with high efficiency. *Adv. Mater.* **17**, 2053–2058 (2005).
7. Huang, F., Shih, P.-I., Shu, C.-F., Chi, Y. & Jen, A. K. Y. Highly efficient polymer white-light-emitting diodes based on lithium salts doped electron transporting layer. *Adv. Mater.* **21**, 361–365 (2009).
8. Ho, P. K. et al. Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes. *Nature* **404**, 481–484 (2000).
9. Ye, T., Shao, S., Chen, J., Wang, L. & Ma, D. Efficient phosphorescent polymer yellow-light-emitting diodes based on solution-processed small molecular electron transporting layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 410–416 (2011).
10. Earmme, T. & Jenekhe, S. A. Solution-processed, alkali metal-salt-doped, electron-transport layers for high-performance phosphorescent organic light-emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 5126–5136 (2012).
11. Yang, X., Müller, D. C., Neher, D. & Meerholz, K. Highly efficient polymeric electrophosphorescent diodes. *Adv. Mater.* **18**, 948–954 (2006).
12. Ma, B. et al. New thermally cross-linkable polymer and its application as a hole-transporting layer for solution processed multilayer organic light emitting diodes. *Chem. Mater.* **19**, 4827–4832 (2007).
13. Png, R.-Q. et al. High-performance polymer semiconducting heterostructure devices by nitrene-mediated photocrosslinking of alkyl side chains. *Nat. Mater.* **9**, 152–158 (2009).
14. Liu, M. S. et al. Thermally cross-linkable hole-transporting materials for improving hole injection in multilayer blue-emitting phosphorescent polymer light-emitting diodes. *Macromolecules* **41**, 9570–9580 (2008).
15. Zacharias, P., Gather, M. C., Rojahn, M., Nuyken, O. & Meerholz, K. New crosslinkable hole conductors for blue-phosphorescent organic light-emitting diodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4388–4392 (2007).
16. Cheng, Y. J. et al. Thermally cross-linkable hole-transporting materials on conducting polymer: synthesis, characterization, and applications for polymer light-emitting devices. *Chem. Mater.* **20**, 413–422 (2008).
17. Zhong, C., Liu, S., Huang, F., Wu, H. & Cao, Y. Highly efficient electron injection from indium tin oxide/cross-linkable amino-functionalized polyfluorene interface in inverted organic light emitting devices. *Chem. Mater.* **23**, 4870–4876 (2011).
18. Solomeshch, O. et al. Wide band gap cross-linkable semiconducting polymer LED. *Synth. Met.* **157**, 841–845 (2007).
19. Köhnen, A. et al. Highly color-stable solution-processed multilayer WOLEDs for lighting application. *J. Mater. Chem.* **20**, 3301–3306 (2010).
20. Sirringhaus, H. et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **401**, 685–688 (1999).

21. Ahn, S. I. et al. OLED with a controlled molecular weight of the PVK (poly(9-vinylcarbazole)) formed by a reactive ink-jet process. *Org. Electron.* **13**, 980–984 (2012).
22. Brown, P. et al. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B* **67**, 064203 (2003).
23. Deng, L. et al. Living radical polymerization of bipolar transport materials for highly efficient light emitting diodes. *Chem. Mater.* **18**, 386–395 (2006).
24. Reineke, S., Thomschke, M., Lußsem, B. & Leo, K. White organic light-emitting diodes: Status and perspective. *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1245–1249 (2013).
25. Krummacher, B. C. et al. Highly efficient white organic light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 113506 (2006).
26. Zhang, B. et al. High-efficiency single emissive layer white organic light-emitting diodes based on solution-processed dendritic host and new orange-emitting iridium complex. *Adv. Mater.* **24**, 1873–1877 (2012).
27. Ikeda, T. et al. Enhanced stability of organic light-emitting devices fabricated under ultra-high vacuum condition. *Chem. Phys. Lett.* **426**, 111–114 (2006).
28. Yamamoto, H. et al. Improved initial drop in operational lifetime of blue phosphorescent organic light emitting device fabricated under ultra high vacuum condition. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 033301 (2011).
29. Lin, K. K., Chua, S. J., Wei, W. & Lim, S. F. Influence of electrical stress voltage on cathode degradation of organic light-emitting devices. *J. Appl. Phys.* **90**, 976 (2001).
30. Nicolai, H. et al. Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers. *Nat. Mater.* **11**, 882–887 (2012).
31. He, G. F. et al. High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double-emission layers. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3911–3913 (2004).
32. Aizawa, N. et al. Solution-processed multilayer small-molecule light-emitting devices with high-efficiency white-light emission. *Nat. Commun.* **5**, 5756 (2014).