

「溶液プロセスを用いたアップコンバージョン型低電圧有機発光ダイオードの開発」

大阪公立大学 大学院工学研究科 電子物理系専攻

永瀬 隆

1 研究の背景と目的

有機発光ダイオード (OLED) を用いたディスプレイは、液晶ディスプレイと異なりバックライトが不要であることから、薄膜、軽量であり、コントラスト化やフレキシブル化が可能といった特長を有する。ウェアラブルデバイスや車載ディスプレイへの応用も期待されており、希少金属を用いない熱活性化遅延蛍光材料の開発等、様々な研究が行われている。一方、OLED は液晶に比べて駆動電圧が一般に高く、 100 cd/m^2 の輝度を得る際に比較的高い電圧印加を必要とし、OLED の駆動電圧の低減は重要な課題の一つとなっている。しかしながら、一般に OLED の発光は発光性の有機半導体 (エミッター) の一重項または三重項の形成を介して行われるため、エミッター材料のバンドギャップエネルギーを超える電圧を印加しないと十分な発光輝度を得ることができない。

OLED の駆動電圧を低下させる方法の一つとして、ドナー性の有機半導体とアクセプター性の有機半導体の界面で生成された電荷移動 (CT) 励起状態を介したアップコンバージョン (UC) 過程を利用した蛍光発光 (図 1) が近年注目を集めている。これまでに、ドナー材料 (エミッター)

ー) にルブレン、アクセプター材料に C_{60} を用いた OLED において幾つかの報告が行われており、ルブレンのバンドギャップエネルギーの 2.2 eV の半分程度の 1 V から EL 発光が得られること

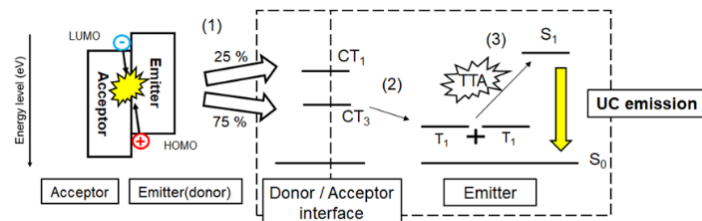


図 1. アップコンバージョン過程を用いた低電圧有機発光ダイオードの動作原理.

が明らかになっている[1-4]。さらに最近では、ペリレンジイミド系の n 型低分子半導体である $\text{C}_8\text{-PTCDI}$ を使い、ルブレンに発光性の分子ドーパントを添加することで、印加電圧 1.5 V で 100 cd/m^2 以上の高い輝度で発光する OLED も報告されている[5]。一方、これまでに報告されている UC-OLED では、陰極や電子注入層に Ca や Li 、 Ba 等の大気安定性が低い材料を用いる必要があり、また、塗布、印刷法を用いた溶液プロセスによる作製が困難という問題がある。そこで本研究では、大気安定性の向上に適した逆構造 OLED を使い、溶液プロセスを用いて作製可能な低電圧 UC-OLED を開発することを目的とした。

2 研究方法・研究内容

図 2 に作製した逆構造 OLED (iOLED) の構造と用いた有機材料の化学構造を示す。ガラス基板上にフォトリソグラフィを用いて ITO 電極をパターンニングし、polyethylenimine (PEI) をスピニング法により塗布することで電子注入層を形成した。

アクセプター材料としてナフタレンジイミド (NDI) 系高分子半導体である poly{[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophene)} (PNDI-2T) または poly{[N,N'-bis(2-octyldodecyl)naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-2,5-

thiophene} (PNDI-T)、発光性のドナー材料としてルブレンをを用いた。これらの NDI 高分子の UC-OLED のアクセプター層としての機能性を評価するため、PEI/ITO 電極を有する基板上にクロロベンゼンに溶解した NDI 高分子をスピスコートし、その後、ルブレンを真空蒸着することでドナー層を成膜した。ルブレン層上に正孔注入層として MoO₃、アノード電極として Al をメタルマスクを介した真空蒸着により形成し、iOLED を作製した。また、ドナー、アクセプターの両層を溶液プロセスのみで作製するため、PDI 高分子とルブレンをクロロベンゼンに溶解し、塗布成膜によって自発的に生じる膜垂直方向の相分離 (垂直相分離) を利用して、UC-iOLED の作製を試みた。作製した iOLED は窒素雰囲気中で紫外線硬化樹脂で封止し、大気中、室温で電流-電圧-輝度 (J - L - V) 特性や EL 発光特性を評価した。

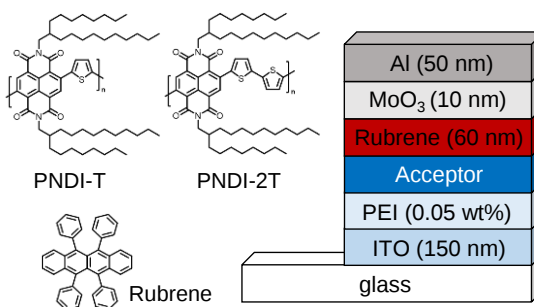


図 2. 本研究で作製した逆構造 OLED の構造と用いた有機半導体の化学構造。

3 研究成果

図 3(a)にスピスコート法を用いて塗布成膜した NDI 高分子層上にルブレンを真空蒸着した iOLED の J - L - V 特性を示す。作製した iOLED は 1 V 付近から発光し始め、同時に作製したルブレん蒸着膜のみを有する iOLED と異なり低電圧で発光が得られた。輝度 1 cd/m² を示す印加電圧 (発光閾値電圧) は 1.3 V 程度となり、図 3(b)に示す EL スペクトルはルブレんに由来した発光を示すことが分かった。アクセプター LUMO 準位とドナー HOMO 準位のエネルギーの差から CT 励起子のエネルギーを見積もることができ、PNDI-T/ルブレん及び PNDI-2T/ルブレんではどちらも 1.4 eV となる。こ

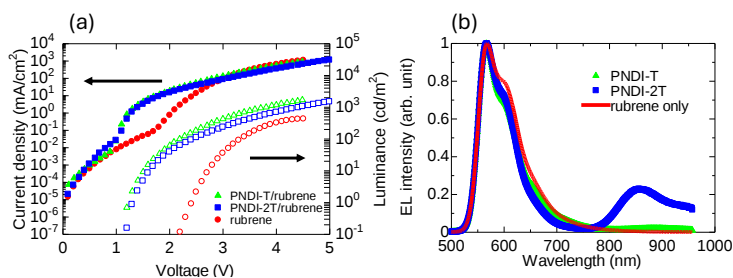


図 3. (a) 塗布成膜した NDI 高分子層上に真空蒸着したルブレん層及び蒸着したルブレん層のみを有する iOLED の J - L - V 特性と (b) EL スペクトル。

のエネルギーがルブレんの三重項のエネルギーの 1.14 eV よりも大きいことで、ルブレんへのエネルギー移動が起こり、図 1 に示した三重項三重項消滅 (TTA) によってエネルギーの高いルブレんの一重項にアップコンバージョンされることで低電圧発光が

得られたものと推測できる。一方、図 3(b)の EL スペクトルにおいて PNDI-2T を用いた場合に長波長側に発光ピークが観測されることが分かった。この様な長波長の発光は PNDI-2T が PNDI-T よりも浅い HOMO 準位を有することで、アノード電極からルブレ層に注入された正孔が PNDI-2T 層に流入し、カソード電極から注入された電子と再結合することで生じたものであり、PNDI-T を用いることで抑制できることが明らかとなった。

ドナー、アクセプター両層の塗布成膜に際して、PNDI-T とルブレの混合溶液をガラス基板にスピコートし、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて表面観察を行った (図 4)。PNDI-T のみの薄膜の表面では、高分子半導体膜に特徴的な繊維状の構造が見られているが、ルブレを混合することで表面構造が大きく変化し、ルブレの混合比を増加させることで、表面に粒状の構造が現れることが分かった。この粒状の構造はルブレの凝集によるものと考えられ、混合膜上部に分子量が小さいルブレが偏析されることを示唆している。

図 5(a)、(b)に PNDI-T または PNDI-2T とルブレを重量比 1:5 で混合した半導体膜を用いた iOLED の J - L - V 特性と EL スペクトルをそれぞれ示す。発光閾値電圧は両素子で共に 1.3 V となり、図 3 に示したそれぞれの層を順に成膜した iOLED と同等の特性が得られることが分かった。以上の結果は、塗布成膜中に NDI 高分子とルブレが垂直相分離し、NDI 高分子が混合膜の下部、ルブレが上部に主に偏析されること

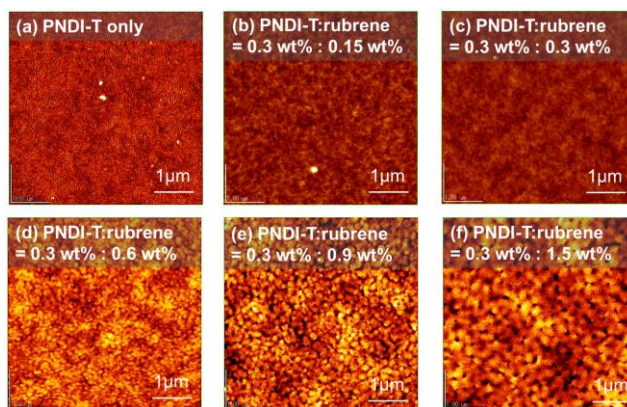


図 4. (a) 塗布成膜した PNDI-T 薄膜及び PNDI-T:ルブレ混合膜の AFM 像: クロロベンゼンに対する PNDI-T:ルブレの濃度 (b) 1:0.5, (c) 1:1, (d) 1:2, (e) 1:3, (f) 1:5 wt%.

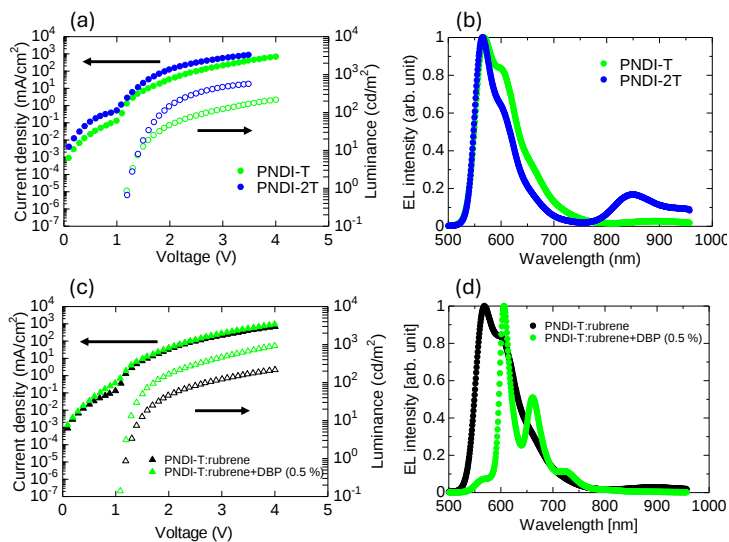


図 5. (a) PNDI-T 及び PNDI-2T とルブレの混合溶液から塗布成膜により作製した iOLED の J - L - V 特性と (b) EL スペクトル. (c) 発光性ドーパント (DBP) を添加した PNDI-T:ルブレ塗布膜を用いた iOLED の J - L - V 特性と (d) EL スペクトル.

で、逆構造においてキャリア注入に有利な構造となり、また、アップコンバージョン過程に適したドナー/アクセプター界面が形成されていることを強く示唆した結果と考えられる。また、ルブレンの一重項からのエネルギー移動を可能とする発光性ドーパント (DBP) を PNDI-T:ルブレン混合溶液に少量添加し、塗布成膜によって iOLED を作製した結果、図 5(c)、(d)に示す様に大幅に発光輝度が増加し、DBP に由来した発光が明瞭に観測できることが分かった。その結果、溶液プロセスを用いて作製した OLED において、1.6 V の電圧印加で 100 cd/m^2 の輝度を達成することが可能となった[6]。

塗布型 UC-OLED の開発においては可溶性フラーレン誘導体 (PCBM) 等の利用も有効と考えられるため、ルブレン蒸着膜を用いて可溶性フラーレン誘導体のアルキル鎖の長さや結晶化が及ぼす影響を調べた。可溶性フラーレン誘導体を用いた iOLED の発光閾値電圧や発光特性はアルキル鎖の長さに大きく依存し、アルキル鎖が高秩序に配向することで発光輝度を大幅に改善できることが分かった[7]。

4 生活や産業への貢献および波及効果

近年、有機 EL (OLED) を用いたディスプレイはスマートフォンにて広く普及しており、大型テレビでの利用も増えつつある。自動車のエレクトロニクス化も急速に進んでおり、既に後部ミラーやサイドミラー、メーター類にまで液晶ディスプレイが用いられており、将来的には OLED ディスプレイの利用が期待されているが、実応用には低電圧化や低コスト化が重要になるものと考えられる。また、現在の発光方式で OLED を青色発光させた際には材料が劣化することで素子寿命が短くなることが知られている。アップコンバージョン過程を用いた低電圧 OLED は日本を中心に最近研究が活発化しており、現在は無機 LED を用いても実現困難な青色発光の低電圧 OLED が開発されており、高効率に向けた研究が進められている。更に研究が進展し、高効率かつ長い素子寿命に加えて、低コスト化を可能とする溶液プロセスを用いた低電圧 OLED の開発が進むことで大きな波及効果が期待できる。

【参考文献】

- [1] A. K. Pandey, Sci. Rep. **5**, 7787 (2015).
- [2] C. Xiang, C. Peng, Y. Chen, and F. So, Small **11**, 5439 (2015).
- [3] X. Qiao, P. Yuan, D. Ma, T. Ahamad, and S. M. Alshehri, Org. Electron. **46**, 1 (2017).
- [4] S. Engmann, A. J. Barito, E. G. Bittle, N. C. Giebink, L. J. Richter, and D. J. Gundlach, Nature Commun. **10**, 227 (2019).
- [5] S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, and M. Hiramoto, Adv. Opt. Mater. **10**, 2101710 (2022).
- [6] 奥田萌斗, 小林隆史, 内藤裕義, 永瀬 隆, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 講演予稿集 11-066 (2024).
- [7] 小島和綺, 奥田萌斗, 小林隆史, 内藤裕義, 永瀬 隆, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 講演予稿集 11-277 (2024).