

塗布型有機EL素子のインピーダンス分光

Impedance Spectroscopy in the Development of Solution-Processed OLED

鍋田 博之*
Hiroyuki NABETA

岩崎 利彦**
Toshihiko IWASAKI

檜山 邦雅***
Kunimasa HIYAMA

若松 秀明*
Hideaki WAKAMATSU

北 弘志****
Hiroshi KITA

内藤 裕義*****
Hiroyoshi NAITO

要旨

我々は次世代の照明やディスプレイへの応用を目指して有機EL素子（Organic Light Emitting Diode, 以下OLEDと略記する）の技術開発を進めている^{1,2)}。OLEDの生産プロセスは、蒸着型と塗布型が知られている。塗布型OLEDは、大面積化や低コストの点で有利であるが、一般に塗布型OLEDは蒸着型OLEDより性能が劣る課題があった³⁻⁵⁾。

蒸着と塗布のOLED製造プロセスの違いが性能に及ぼす影響を明らかにするため、両プロセスにて作製可能な材料を開発し、それを用いて塗布型および蒸着型2種のOLEDを作製した。作製したOLEDは、4層の有機層からなり、発光層（Emission Layer, EML）はホスト材料と青色りん光ドーパントの混合層である。

これら2種においてSEMによる断面観察では蒸着と塗布の差異は認められなかったが⁴⁾、塗布型OLEDの性能は劣っていた。これらのOLEDの電気特性の違いに注目しインピーダンス分光（Impedance Spectroscopy, IS）測定^{6,7)}を行ない、初めて塗布型OLEDと蒸着型OLEDの微少な差異を検出できた。IS測定結果に等価回路解析を実施した結果、塗布型OLEDでは実際の層数より1層少ない3層構成の等価回路が適合した。

界面混合をモデル化した素子のIS分析により、塗布型OLEDでは界面混合が生じていることが示唆された。さらにEMLを蒸着、塗布で作分けした2層素子により、実際に塗布素子で界面混合が起きていることを確認した。

性能が改良された塗布型OLED⁴⁾では、実際の層数と等しい4層構成の等価回路になった。改良により界面混合も解消されたと考えられる。

以上の結果から、ISが塗布型OLEDにおける微少な電気特性の変化を検出でき、現象の解明に有用なことを示した。IS分析は、塗布型OLEDの改良に寄与し、将来の高付加価値なOLED製品開発に貢献できる。

Abstract

In developing organic light emitting diodes (OLEDs) for lighting and display^{1, 2)}, the distinction between evaporation-processed OLEDs and solution-processed OLEDs is central. Each has its pros and cons: evaporation-processed OLEDs give superior performance, while solution-processed OLEDs offer low production cost and large-scale production capability³⁻⁵⁾.

To see how the two processes affect OLED performance, we employed new materials usable in either process and present in each layer of two types of OLED. Each OLED had four organic layers, with the emission layer (EML) being a mixture of blue phosphorescent emitters (dopants) and host materials. The performance of the solution-processed OLED was inferior to that of the evaporation-processed OLED, but cross-sectional SEM images revealed no observable difference between the two⁴⁾.

However, impedance spectroscopy (IS) detected small but measurable differences in the electronic properties of the two types of OLED^{6,7)}. Applying equivalent circuit analysis to our IS observations resulted in a 3-layer model that well fit the solution-processed OLED designed as a 4-layer device.

IS analysis of a model OLED with an artificial interfacial mixing layer suggested interfacial mixing between the organic layers of a solution-processed OLED. Further, 2-layer devices with both solution-processed and evaporation-processed EMLs clearly exhibited interfacial mixing in the solution-processed OLED. A newly developed solution-processed OLED⁴⁾ with improved performance well fit a 4-layer model equivalent circuit. Interfacial mixing appeared to be eliminated in this OLED. To conclude, IS analysis proved useful in developing solution-processed OLEDs and promises further aid in the development of higher performance OLEDs.

*開発統括本部 要素技術開発センター 分析・シミュレーション技術開発室

**OLED事業部 開発部

***開発統括本部 要素技術開発センター 有機材料研究室

****開発統括本部 要素技術開発センター

*****大阪府立大学

1 はじめに

OLEDは生産プロセスにより、蒸着型と塗布型に分類される。OLEDの照明デバイス用途では大面積が必要であり、低コストで量産するためには塗布型が有利である。

塗布型OLEDは、ポリマー材料を用いる場合と低分子材料を用いる場合とに分けられる。OLEDの発光寿命が材料の不純物によって短くなることは旧来から知られており、最近では高純度の精製が可能な低分子材料を用いて塗布する技術³⁾が注目されている。従来、有機低分子では困難とされていた成膜性や積層適性についても、材料とプロセスの両面から技術革新がなされ、実際に有機層のほぼ全層を低分子化合物で形成する塗布型OLEDも作製できるようになってきており、また同時に発光性能も向上している。しかしながら、蒸着型OLEDに比べて塗布型OLEDは、効率、寿命ともに現状では劣っており、更なる性能改良が必要である^{4, 5)}。

成膜プロセスの違いがOLED性能に及ぼす影響を把握することを目的として、蒸着、塗布の両プロセスにて作製可能かつ有機層全層をほぼ同じ有機材料で構成されたOLEDを開発した。これらのOLEDが有する極薄有機膜の、膜質の微小な違いや界面の情報を検出する手段として、極微小な電気特性の差を検出できるインピーダンス分光 (Impedance Spectroscopy, IS) の活用を検討した。

2 塗布型 OLED の概要

作製したOLEDは、ホール注入層 (Hole Injection Layer, HIL) / ホール輸送層 (Hole Transport Layer, HTL) / 発光層 (Emission Layer, EML) / 電子輸送層 (Electron Transport Layer, ETL) の、4層の有機層からなる⁴⁾。また、発光層はホスト材料と青色りん光ドーパントの混合層である (Fig. 1)。

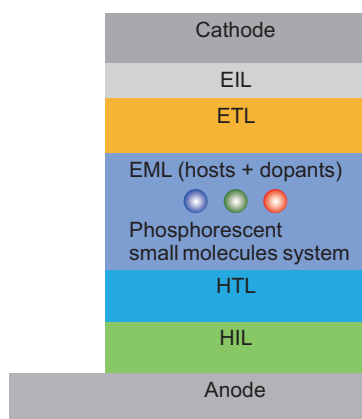


Fig. 1 OLED layer structure used in this research.

From top down: cathode, EIL (electron injection layer), ETL (electron transport layer), EML (emission layer), HTL (hole transport layer), HIL (hole injection layer), and anode. The HIL, HTL, EML, and ETL are organic layers. The EML includes dopants and host materials. Both evaporation and solution processes are applicable to all four organic layers using nearly the same materials.

蒸着型OLEDと塗布型OLED各々の断面をSEMで観察した。観察結果をFig. 2に示す。SEMで観察する限りにおいては蒸着型OLED (Fig. 2 (a))と塗布型OLED (Fig. 2 (b))の各層の状態には差がなかった。すなわち有機層4層を塗布プロセスで作製しても4層の積層構造が確認され、層間の混合や界面の乱れ等は確認されなかった。

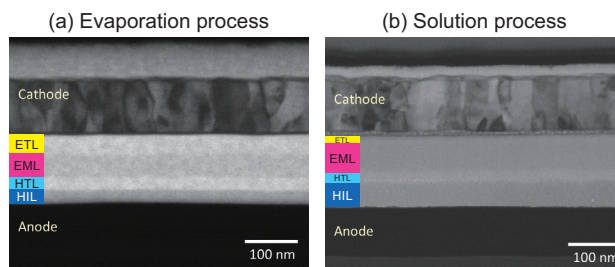


Fig. 2 SEM cross-sectional images of OLEDs.

(a) An all-evaporation-processed OLED and (b) an all-solution-processed OLED. In each, the interfaces between the organic layers were clear and obtained without turbulence at the layer interfaces.

しかしOLED性能を比較した結果、塗布型OLEDは蒸着型OLEDに比して、外部発光量子収率で90%、発光素子寿命においては40%という結果になり、蒸着型OLEDよりも塗布型OLEDの方が低い性能を示した。

このような性能差を引き起こす塗布と蒸着の違いは何かという観点で、インピーダンス分光による解析を行った。

3 OLEDにおけるインピーダンス分光

3.1 インピーダンス分光の原理

インピーダンス分光は、OLEDの電気特性を詳細に解析する目的で活用されはじめている。インピーダンス分光測定では、広帯域の周波数でOLEDに交流電圧を印加してインピーダンスを計測する。インピーダンス分光測定結果に対して、等価回路による解析が有用である。模式図をFig. 3に示す。

一般的には、RC並列回路 (Fig. 3中の黒色) が有機半導体層の良い等価回路になる。RC並列回路において、インピーダンス Z から計算されるモジュラス M 「 $M=j\omega Z$, j は虚数単位, ω は角周波数, Z はインピーダンス」は、周波数を掃引した時に複素平面上で半円を描く。この半円を M プロットと称し、半円の径からは相当する有機半導体層の容量が、頂点から時定数や抵抗が求められ、有用である。

なお参考のため、単純な回路要素である抵抗 R (Fig. 3の赤)、キャパシタ C (Fig. 3の青)、RC直列回路 (Fig. 3の緑) の M プロットもあわせて示した。これらの M プロットは点または直線となる。

さらに多層構成のOLEDにおいては、等価回路としてCR並列回路要素の個数が層の数に応じて直列で増えるモデルが提案されている⁶⁾。実際のインピーダンス分光

測定結果から、等価回路の回路パラメーターを最適化してフィッティングを行ない、有機半導体層の電気特性を推察する。

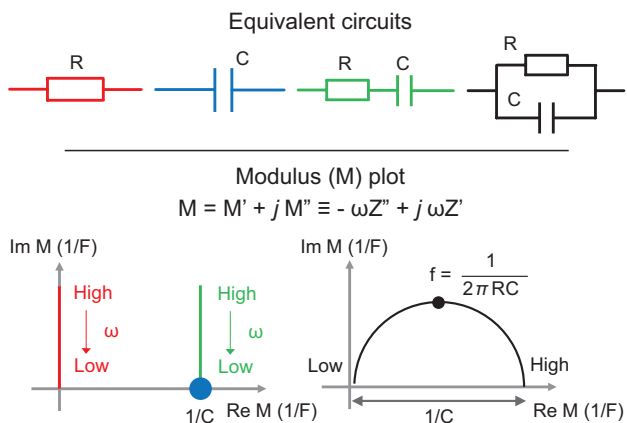


Fig. 3 Impedance spectroscopy.

Equivalent circuits, seen at the top, consist of a resistor (R) and a capacitor (C) connected either in series (green) or in parallel (black). Below, in the equation above the modulus (M) plots, in the equation, $M = j\omega Z$, M is the modulus, j is an imaginary unit, ω is angular frequency, and Z is the complex impedance. With the in-parallel equivalent circuit, the M-plot shows a hemicycle trajectory of the modulus calculated from the impedances of the circuit components when frequencies shift from low to high. The connected-in-parallel equivalent circuit, applied to the organic semiconductors used in the OLED, is the best model of the OLED's electric properties.

本研究で用いる3層、4層のOLEDの等価回路をFig. 4に示す。Fig. 4においてConstant Phase Element, CPEとは「 $Z_{CPE} = 1 / [(j\omega)^p T]$ 」, jは虚数単位, ω は角周波数, pはCPE-pパラメーター, TはCPE-Tパラメーターで電気容量と等価で定義され, 理想的キャパシタ (p=1) からの乖離をモデル化した回路要素である。理想キャパシタからの乖離の物理的意味は, キャリアトラップや構造の乱れなどが提案されている。我々の研究結果ではCPEの導入により多層OLEDのフィッティング精度が向上した⁷⁾。

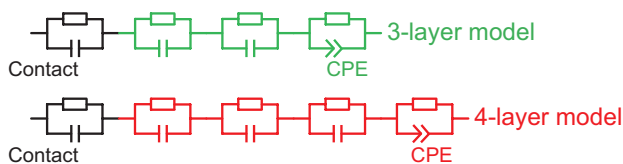


Fig. 4 Equivalent circuits of 3- and 4-layer OLEDs used in this study.

Each parallel circuit corresponds electrically to an OLED layer. Models consisting of three or four parallel circuits arranged in series are referred to as 3-layer and 4-layer models, respectively. The CPE (constant phase element) ensures a good fit between the equivalent circuit models and OLED measurement. The additional parallel circuit (in black) is the contact element between the OLED and measurement apparatus.

3.2 インピーダンス分光測定と等価回路解析

インピーダンス分光測定装置にはSolartron社製インピーダンスアナライザー 1260と誘電体インターフェイス 1296を用いた。測定周波数は10 (mHz)~10 (MHz),

AC振幅100 (mV), DCバイアスを0~1.5 (V)とした。等価回路解析ソフトウェアにはScribner社製ZView 3.3cを用いた。

4 蒸着/塗布型OLEDのインピーダンス分光結果

OLEDはFig. 1の4層構成で, 素子サイズは2 (mm)×2 (mm)とした。各層を全て蒸着で作製した蒸着型OLEDと, 全て塗布で作製した塗布型OLEDの2種類の素子を測定した。

4.1 蒸着型OLED

Fig. 5は蒸着型OLEDに0~1.5 (V)までの順方向のDC電圧を印加しながら測定したインピーダンス分光の結果 (Mプロット)である。蒸着型OLEDでは, 有機層の4層をそれぞれ一つのCR並列回路で記述した等価回路 (Fig. 5挿入図), すなわち4層モデルによって, 精度良くフィッティングできた。

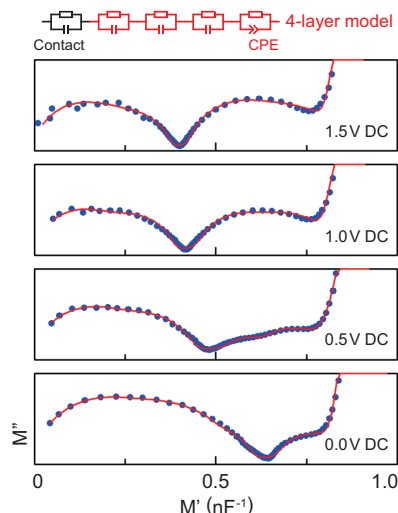


Fig. 5 M plots of an all-evaporated 4-layer OLED whose layer structure is shown in Fig. 1.

The DC biases were 0.0V, 0.5V, 1.0V, and 1.5V. As shown in the figures, the 4-layer evaporation-processed OLED (blue dots) and the 4-layer equivalent circuit model (red lines) were a close fit.

4.2 塗布型OLED

成膜プロセスを全層塗布に置き換えた塗布型OLEDにおけるインピーダンス分光測定結果をFig. 6に示す。蒸着型OLEDの等価回路モデルと比べCR並列回路の個数が一つ少ない等価回路 (Fig. 6挿入図), すなわち3層モデルによってフィッティングされることが分かった。つまり電気的には, 塗布型OLEDは蒸着型OLEDより層が一つ少ない3層素子のような挙動を示している事を意味する。一方で, Fig. 2のSEM観察結果から分かるように, 塗布型OLEDでも明確に4層が形成されている。このことは, SEM観察で同様に見えている両素子が, 電気的な特性においては異なるものであることを, ISにより非破壊で初めて測定できた結果であると言える。

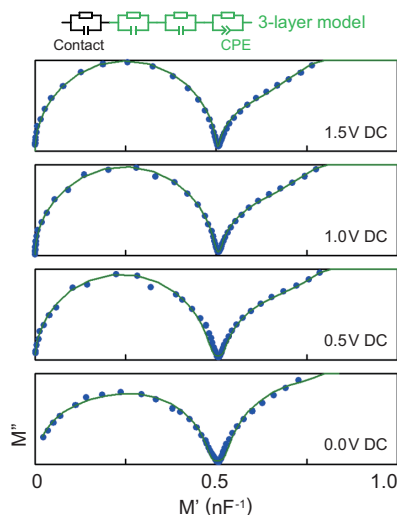


Fig. 6 M plots of an all-solution-processed 4-layer OLED, all of whose layers were solution processed using nearly the same materials and same layer structure used in the evaporation-processed OLED in Fig. 5. The DC biases were 0.0V, 0.5V, 1.0V, and 1.5V. The 4-layer OLED (blue dots) and the 3-layer equivalent circuit model (green lines) were a close fit. This indicates that the number of circuits in the equivalent circuit model is one less than the number of layers of the all-solution-processed OLED. The all-solution-processed 4-layer OLED was found to behave electrically like a 3-layer OLED.

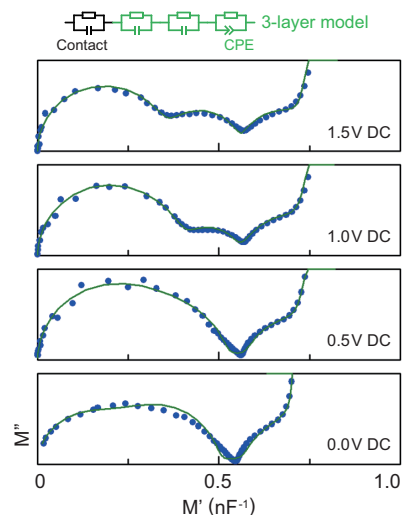


Fig. 7 M plots of a mixed-layer model of 4-layer OLED. A 10 nm thick mixed layer of HTL material and dopant was layered between the HTL and EML. All layers were produced using the evaporation process. The DC biases were 0.0V, 0.5V, 1.0V, and 1.5V. The green lines are the fitting curves of the 3-layer equivalent circuit model. The number of circuits in the equivalent circuit model is one less than the number of OLED layers. This suggests that there is a mixing of dopants and HTL host materials in the solution-processed OLED.

4.3 蒸着型と塗布型の差異についての考察

蒸着型と塗布型で用いている材料はほぼ同じであるのに、あたかも層の数が減ったかのような結果となった原因として、塗布により形成された各層の膜質の違いによる微小なリーク点の形成や、各層の間のごく僅かな厚さ領域における混合などが考えられる。これらの塗布型固有のキャリア注入パスを經由することで、蒸着型と比べて低いDC電圧からでも徐々にキャリアが注入されてしまいISからは層の分離ができなくなったものと推察した。

5 界面混合モデル素子のインピーダンス分光

5.1 蒸着により界面混合層を形成したOLED

4.3の塗布型OLEDの状態仮説のうち層間の混合に注目した。仮説検証のため、蒸着により各層の混合層をそれぞれ含む素子により、塗布型OLEDのMプロットの再現を試みた。

HIL/HTL混合、HTL/ドーパント混合、HTL/ホスト：ドーパント混合の3種類の界面混合モデルOLEDを作製した。基本構成、各層の膜厚はFig. 1と同様とし、隣接した層の材料を各々50%共蒸着した10nmの混合層を層間に挿入した。全膜厚は同一に揃えた。

3種のモデル素子の中から、HTL/ドーパント混合の場合のIS測定結果をFig. 7に示す。Fig. 6の塗布型OLEDと類似の結果が得られた。等価回路も3層モデルの方が4層モデルより良く合う結果となった。

一方、HIL/HTL混合、HTL/ホスト：ドーパント混合では、4層モデルが最適であった。つまり混合層を入れてもインピーダンスの観点では4層が保たれているの

で、HIL/HTL混合、HTL/ホスト：ドーパント混合は塗布型OLEDの状態を再現していないと考えられる。

以上のことから、塗布型OLEDにおける界面混合がHTLとドーパントの間で起こっていることが示唆された。

5.2 塗布/蒸着 2層素子

5.1で示唆されたHTL/ドーパントの界面混合の可能性を直接検証するため、HTL/EML 2層素子の作製と評価を行なった。HTLは塗布のみとし、EMLは蒸着と塗布の2種類とした。その結果をFig. 8に示す。

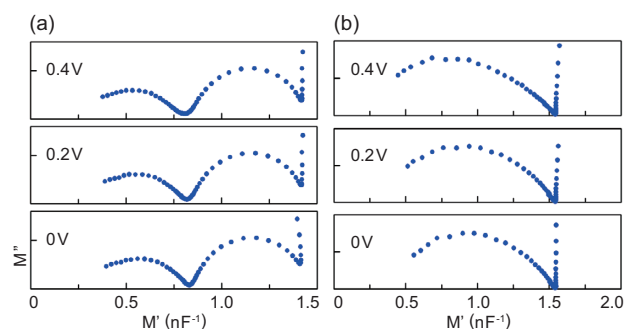


Fig. 8 M plots of HTL/EML double layer devices (a) and (b). The DC bias were 0.0V, 0.2V, and 0.4V. (a) The HTL was coated via the solution process and the EML via the evaporation process. Two semicircles are clearly separated. (b) Both the HTL and the EML were coated via the solution process, resulting in only one semicircle. This confirmed that there was a mixing of materials at the HTL/EML interface when both layers were produced through the solution process.

Fig. 8 (a) のEML蒸着の結果では明確な2個の半円が表れたので、EMLが蒸着の時はHTLと混合していないと

考えられる。対してEML塗布の結果, Fig. 8 (b) は一個の半円だけが表れた。この結果から, HTL塗布, EML塗布の場合に, 混合層が形成されていることが確認できた。

5.3 モデル素子についての考察

モデル素子の結果を模式図にまとめた (Fig. 9)。

蒸着型 OLED, 蒸着 EML 2層素子では, HTLとEML, 特にホストが界面に障壁を築いていて, HTLのホールがEMLに入れず, Mプロットの半円は二つになると考えられる。

一方, 塗布型 OLED, 塗布 EML 2層素子では, Mプロットが一個の半円になる。HTLと塗布 EMLが混合層を作り容易にキャリアが注入される。また, HTLとドーパントが混合層を形成して同様の現象が起こっていると考えられる。

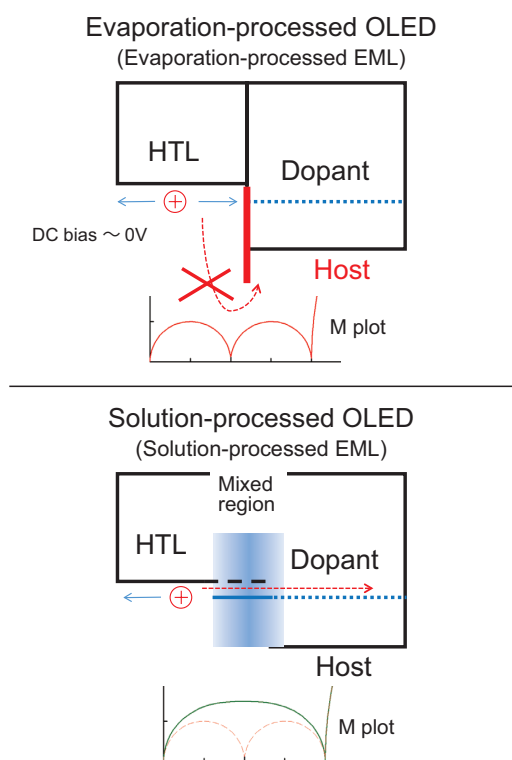


Fig. 9 Difference in the M plots of the evaporation- and solution-processed model OLEDs.

In the evaporation OLED, holes cannot be injected into the EML from the HTL at low DC bias voltages, perhaps because the EML material, especially the host material acts as an injection barrier. Thus, the M plots of the evaporation OLED clearly show two separate semicircles. In the solution OLED, holes can easily be injected into the EML through the mixed region of the HTL and the EML (dopant) at low voltages. Thus, the M plots of the solution OLED present a single, merged semicircle.

6 改良した塗布型OLEDのインピーダンス分光

これまで述べた検討結果から, 従来の塗布型 OLED では HTLとEMLの界面に混合が生じ, 性能に悪影響を及ぼしていること, また混合の要因は塗布EMLにあることが明らかになった。

塗布 EMLの詳しい解析と, それに基づいた塗布 EMLの材料, プロセス, 層設計それぞれの改良を組み合わせることで, 塗布型 OLEDの性能が大幅に改良できた⁴⁾。改良した塗布型 OLEDは蒸着型 OLEDに対して, 外部発光量子収率で95%, 発光素子寿命においては85%となった。この改良後の塗布型 OLEDについて, インピーダンス分光による分析をおこなった。

改良した塗布型 OLEDのインピーダンス分光測定結果を Fig. 10 に示す。改良した塗布型 OLEDでは, 蒸着型と同様に4層構造に対応した複数の半円が見られるようになった。さらに等価回路も, 改良前の3層モデルから4層モデルにほぼ戻った。

この結果から, 改良された塗布型 OLEDでは界面の混合がおおむね解消されて, 蒸着型に近い界面の状態が実現されたと考えている。

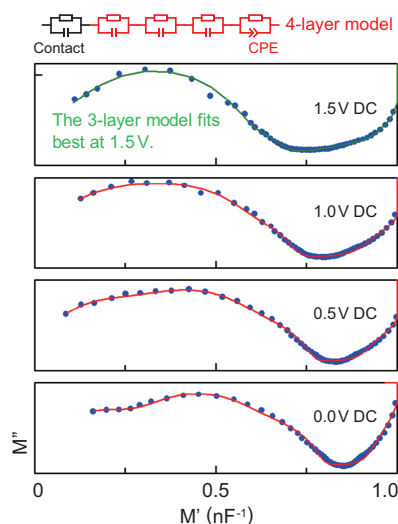


Fig. 10 M plots of an improved solution-processed OLED in which the materials, production process, and layer design were improved over the OLED shown in Fig. 7.

The performance of this improved solution OLED nearly equaled that of the evaporation OLED seen in Fig. 6. The red lines are the fitting curves of the 4-layer equivalent circuit model. The number of units in the equivalent circuit of this solution OLED equals the number of layers in the OLED. Note that at 1.5V, a 3-layer model was a close fit, as the green curve shows.

7 総括

インピーダンス分光により, 他法では検出できなかった塗布型 OLED内部の微小な電気物性変化を, 非破壊で高感度に測定できた。

得られた結論として, 1) 塗布型 OLEDでは, 蒸着型 OLEDより1層少ない等価回路になった。2) モデル素子の検討から, 塗布型 OLEDにおける等価回路の変化, すなわち層の減少は, HTLとドーパントの混合によって起こることがわかった。3) 改良された塗布型 OLEDでは, 等価回路における層の減少は起こらず, 蒸着型と同じ等価回路になった。つまり界面混合は解消したと考えられる。

以上の結果から、インピーダンス分光が塗布型OLEDに特有の課題解明に有効なことを示した。さらに今後も、インピーダンス分光は電気物性評価技術の基盤として、高付加価値なOLED技術や製品開発への貢献が期待できる。

8 謝辞

本成果の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「次世代高効率・高品質照明の基盤技術開発」プロジェクトの委託を受けて開発したものである。

ここに謝意を表する。

●参考文献

- 1) http://www.konicaminolta.jp/about/release/2011/1003_02_01.html
- 2) 北 弘志, 応用物理, vol.80, 290, (2011)
- 3) N. Herron, et.al., SID Digest, vol.32, 469, (2010)
- 4) T.Iwasaki, 14th OLEDs WORLD SUMMIT 2012, (2012)
- 5) 岩崎利彦, 高分子, vol.62, 178, (2013)
- 6) Y.Terao, K.Kawaguchi, M.Nishiura, H.Kimura, T.Saito, M.Ichiwaka, T.Okachi and H. Naito, IDW'08, 979 (2008)
- 7) 鍋田博之, 内藤裕義, 有機EL討論会 “第15回例会”, S3-1, (2012)

●出典

本稿は有機EL討論会 “第16回例会（2013）” の予稿を加筆修正して転載したものである。本稿の著作権は有機EL討論会ならびに執筆者の両者が有する。