

塗布型低分子りん光白色マルチ OLED の開発

Development of Solution-processed Phosphorescent-white Multi-SMOLED

及川 和博* 檜山 邦雅* 伊藤 寛人* 北 弘志*
Kazuhiro OIKAWA Kunimasa HIYAMA Hiroto ITOU Hiroshi KITA

大久 哲** 千葉 貴之** 城戸 淳二**
Satoru OHISA Takayuki CHIBA Junji KIDO

要旨

蒸着プロセスを基盤とする有機エレクトロルミネッセンス (OLED) 技術は急速に進歩し、スマートフォンやテレビ用のディスプレイにおいてその最高性能を更新し続けている。厳しいコストおよび品質目標に対処することができれば、OLEDの機能レベルは照明市場に入り込める段階に達してきた。最近では、塗布型 OLED が低コスト製造を具現化するために世界中で提案されている。塗布方式では、大気圧下かつマスクレスで高速多積層成膜が可能となり、デバイス形状、発光色および供給量などの幅広い顧客要望に素早く対応できる可能性を秘めている。しかし、塗布型 OLED では、性能、とりわけ寿命を含む信頼性が蒸着型デバイスに及ばないことが課題となっていた。

近年、蒸着型 OLED は、2つ以上の発光ユニットおよび電荷発生層 (CGL) が積層されたマルチフォトン発光 OLED (マルチ OLED) により飛躍的に性能を向上させ^{4), 5)}、既に工業化されている。このようなマルチ層構造を塗布プロセスで形成することは、一般的には上層塗布溶媒による下層の溶解があるため困難である。

我々は、高輝度および長寿命を達成可能なりん光低分子発光層に着目し OLED 照明開発を行ってきた。その結果、世界初の2つの低分子りん光発光ユニットおよび CGL からなる9層塗布型低分子りん光白色マルチ OLED の開発に成功した。

本稿では、この塗布型マルチ OLED の積層構造、デバイス性能および最近の進捗について報告する。

Abstract

OLED (Organic light emitting diode) technology based on a vacuum deposition process is improving rapidly. Nowadays, the technology has been adopted to various types of displays for mobile phones, wearable devices and TVs. The technology has also reached an applicable level in the lighting market. Recently, solution-processed OLEDs has also been investigated around the world, to realize the potential for low-cost fabrication. However, these performances, especially the lifetime, still not able to reach the level in a similar vacuum-processed device.

Multi-photon-emission OLED (multi-OLED) system comprising two or three stacked light-emitting units and charge generation layers (CGL) has demonstrated its potential to the high performance in a vacuum-processed OLED^{4), 5)}. However, in general, it is difficult to form such a multilayered structure by the solution process because of the low solvent-resistance to the upper layer application.

In order to achieve both high luminance and long lifetime, we have successfully fabricated a solution-processed phosphorescent-white multi small-molecule OLED (SMOLED). This OLED device contained a nine-layer stacked structure with two light emitting units and a CGL.

In this study, we report layer stack design technologies, device performance and current improvement of the solution processed multi-SMOLED.

* 開発統括本部 要素技術開発センター 有機材料研究室
** 国立大学法人山形大学 工学部

1 はじめに

現在、OLED 製造装置の主流は、真空装置や金属マスクを使用する蒸着方式である。しかし、予想される OLED 照明市場拡大期の供給ニーズに応えるため、更なる高生産性・低コストプロセスが望まれている。近年、低コスト製造の具現化のために、材料利用効率の高い塗布型 OLED が世界中で提案されている。塗布方式では、大気圧下かつマスクレスで高速多積層成膜が可能となり、デバイス形状、発光色および供給量などの幅広い顧客要望に素早く対応できる可能性を秘めている。

我々は、OLED 照明の開発について下記3つのコンセプトで取り組んできた。

- 1) 照明としての当たり前品質の早期達成
- 2) 既存照明低コストの実現
- 3) OLED の薄さ、軽さ、柔軟性を活かした差別化

これらの具現化のため、デバイス製造プロセスについては2つのアプローチで開発を行ってきた。一つは蒸着プロセス、もう一方は塗布プロセスである。2014年に我々は、世界最高効率 139lm/W (1,000cd/m², CCT=2,857K) の全りん光白色 OLED デバイスを発表した¹⁾。一方で、2010年にはロールtoロール試作ラインで製造された OLED 照明を実証し、塗布型 OLED の実現可能性を示した。

我々は、既に正孔注入層 (HIL) / 正孔輸送層 (HTL) / 発光層 (EML) / 電子輸送層 (ETL) の塗布4層を含む発光部が単一のシングル発光ユニットのデバイスで 52lm/w, 6,000hr (1,000cd/m²) の高効率、長寿命を達成している²⁾。但し、これらの性能は、特に寿命を含む信頼性において蒸着型デバイスに及ばず、顧客要望に幅広く応えることを困難とさせていた。そこで、我々は塗布-蒸着差のメカニズム解析および独自の可溶性低分子材料の開発に精力的に取り組んできた。その結果、最近の塗布型 OLED の性能は、同構成の蒸着型 OLED の性能にかなり近づいてきている³⁾。

近年、蒸着型 OLED では、2つ以上の発光ユニットおよび電荷発生層 (CGL) が積層されたマルチフォトン発光 OLED (マルチ OLED) により性能を向上させ^{4), 5)}、既に工業化されている。このような多積層マルチ構造を塗布プロセスで形成することは、一般的には上層塗布溶媒による下層の溶解があるため困難である。

最近 Höfle ら、Pu らおよび Chiba らにより塗布型マルチ OLED の報告がなされている⁶⁾⁻¹⁰⁾。彼らは上層塗布溶媒による溶解性を低分子材料よりも低くできる π 共役高分子を発光層に用いている。しかし、一般的に共役高分子材料を発光層に用いると、その高い電子共役性により三重項励起エネルギーを下げることになり、とりわけ白色光成分のうち青色りん光の発光効率および寿命を引き出す分子設計が困難である。そこで、本稿では、りん光

システム設計に最適な低分子発光層に着目し、塗布により作成した低分子全りん光発光ユニットおよび CGL からなる世界初の白色発光マルチ OLED の開発について報告する。

2 マルチ OLED デバイスの構成

本検討のデバイス構造の模式図を Fig. 1 に示す。このデバイスは CGL でつながれた2つの発光ユニットを備える。それぞれの発光要素の配置および各層の膜厚は光学シミュレーションにより設計した。りん光緑赤発光ユニットはユニット1の陽極 (ITO) に隣接するように配置し、りん光青発光ユニットはユニット2の陰極 (Al) に隣接するように配置した。ユニット1の電子注入層 (EIL) として酸化亜鉛粒子 (ZnO) / ポリエチレンイミン (PEI) の2重層を用い、ユニット2の CGL の電子受容層としてリンモリブデン酸 (PMA) を用いた。

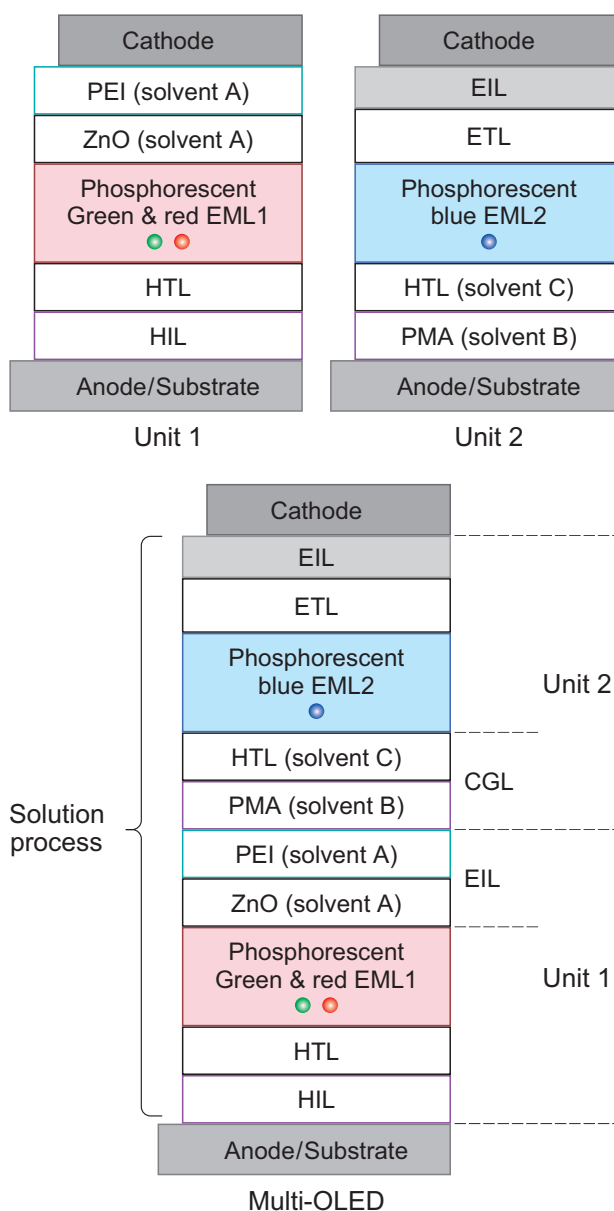


Fig. 1 Layered structure of individual units and the multi-OLED.

塗布インクの溶媒および素材選択は、塗布型 OLED の最も重要な技術である。そこで、下層溶出を回避するための溶媒および材料の選択を行った。検討には、透明基板上にスピコートした膜に対し、一層上層の溶媒のみをスピコート（この作業を以下リンスと略記）し、リンス前後の紫外可視吸収強度変化が無いことを指標として行った。

低分子りん光材料を使用しているユニット 1 の発光層 (EML1) の上層溶媒による溶解を防ぐため、ZnO 粒子および PEI 層にはそれぞれ独自の溶媒 A を用いた。一度 ZnO 粒子層が乾燥されると溶媒 A により再び取り去ることは不可能である。従って、溶媒 A により ZnO/PEI の両層が成膜可能となる。

Fig. 2 に示すように、溶媒 A リンス前後における EML1 の紫外可視スペクトルには吸収変化がない。これは、スピ成膜された EML1 が溶媒 A に溶解しないことを示している。

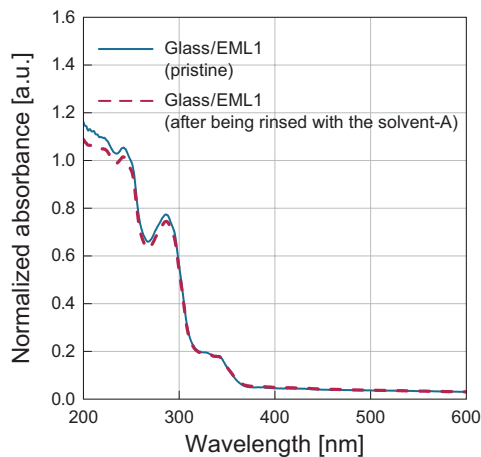


Fig. 2 UV-vis absorption spectra of the film before and after rinsing with solvent-A.

次に、ユニット 2 中の CGL の電子アクセプター層には、上層溶媒 C に不溶な n 型半導体の PMA を極性溶媒 B と共に用いた。低分子材料を EML1 に用いた場合、溶媒 B の浸透が EML1 の性能低下や溶解の要因と成り得る。この極性溶媒の影響を防ぐため、EML1 には複ホスト方式を導入した。

Fig. 3a に示すように、溶媒 B リンス前後における EML1 の紫外可視スペクトルには吸光度変化がない。一方、主ホストのみの場合 (Fig. 3b) においては極性溶媒 B のリンス後に吸光度の減少が見られる。この結果は、複ホスト方式が、塗布プロセスによる多積層構造において重要な役割を果たすことを示唆している。このような機能分離に適した複ホスト方式を導入することで、EML1/ZnO/PEI/PMA/HTL2 の構造が吸光度の減少なく塗布積層することができた (Fig. 4)。

結果的に、低分子りん光材料および溶媒技術の組み合わせにより、塗布プロセスのみを用いる 9 層積層構造を実現した。

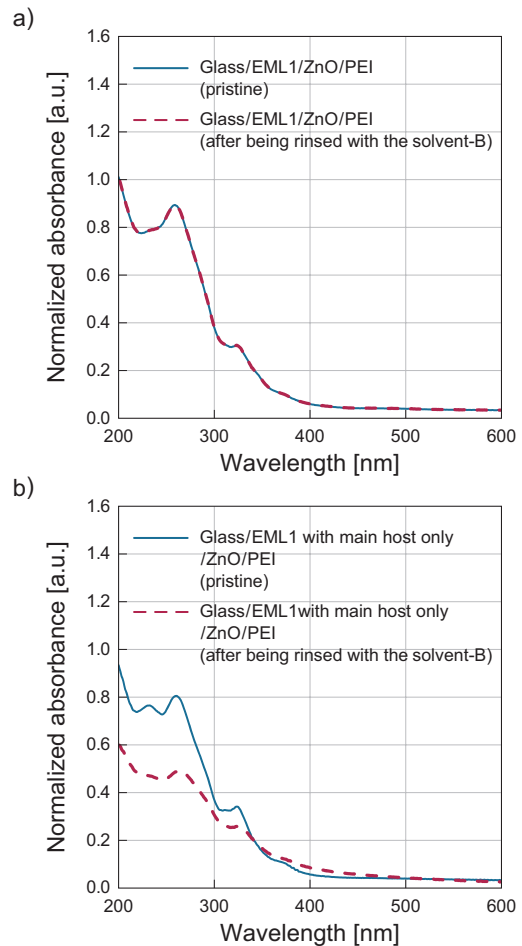


Fig. 3 UV-vis absorption spectra of the film before and after rinsing with solvent-B: a) co-host system and b) main host only system.

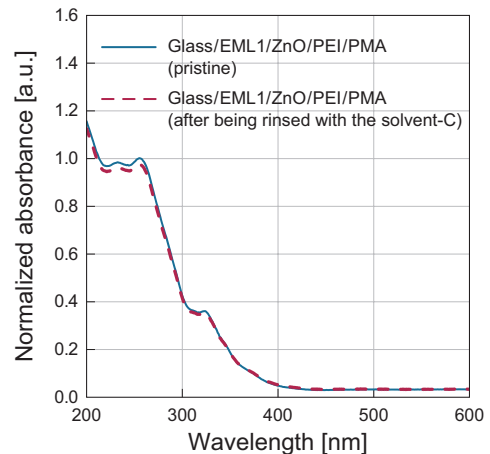


Fig. 4 UV-vis absorption spectra of the film before and after rinsing with solvent-C.

3 マルチ OLED 構造の検証

前述のマルチ OLED 構造が狙い通り形成され、CGL の電荷発生機能が発現しているかどうかの検証を行った。

はじめに、より詳細にマルチ OLED のナノ構造を調査するため、断面透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。Fig. 5 にユニット 1/CGL/ユニット 2 の一連の積層断面画像を示す。この画像から、各ユニット界面は非常に鮮

鏡であるように見え、ユニット1、CGLおよびユニット2を含むマルチOLEDデバイスが問題なく積層できていることが分かった。

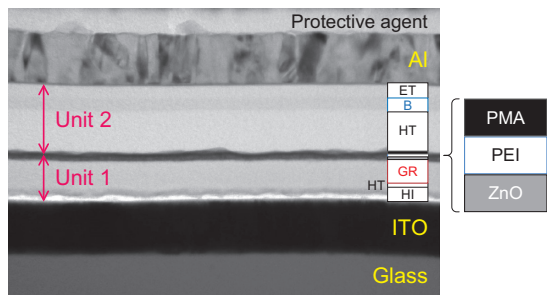


Fig. 5 TEM cross section of multi-OLED device.

次に、CGLの電気的な機能検証のため、陽極ITO/ZnO (10nm)/PEI (20nm)/PMA (10nm)/HTL2 (40nm)/陰極Al (100nm) から成るCGLオンリーデバイス (OD) を作製し、電流密度の電圧依存性を測定した (Fig. 6)。CGLODでは、両電極から注入されるホールおよび電子は、n型半導体であるZnOおよびワイドバンドギャップのHTL2によりそれぞれブロックされるため、電場印加時にCGLで生成された電荷の移動のみが電流として観測される。Fig. 6から、このCGLODの電流密度は1V以下の範囲で急激に増加し、ターンオン電圧が非常に低いことがわかる。このことは中間の3層がマルチOLEDにおいて著しい電圧の減少なしで電氣的に機能する能力があることを示唆している。

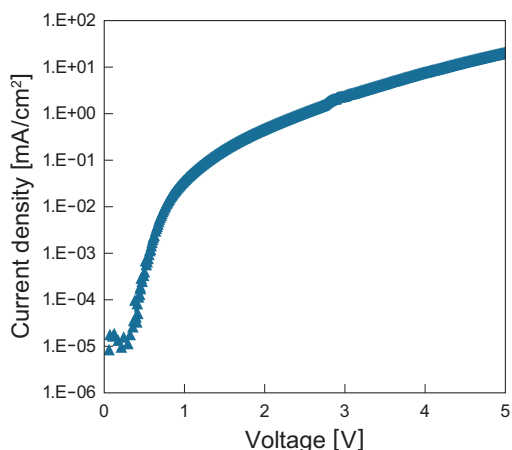


Fig. 6 Voltage - Current density characteristics of the CGL-only device.

4 マルチOLEDの性能

4.1 エレクトロルミネセンス特性

Fig. 7に、ユニット1およびユニット2の各シングルユニットデバイスおよびマルチOLEDのエレクトロルミネセンススペクトルをそれぞれ示した。このスペクトルから、マルチOLEDの白色発光が、ユニット1からの緑および赤色発光、ユニット2からの青色発光から成ることが分かる。

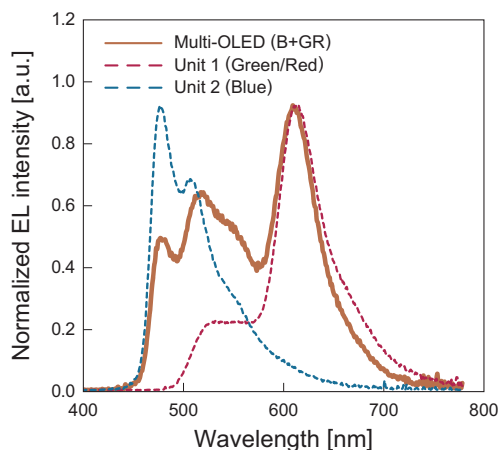


Fig. 7 EL spectra of Unit 1 (green/red), Unit 2 (blue) and white multi-OLED.

次に、ユニット1、ユニット2および白色マルチOLEDの電圧-電流密度曲線および電流密度-外部量子効率 (EQE) 曲線を Fig. 8a および Fig. 8b に示す。

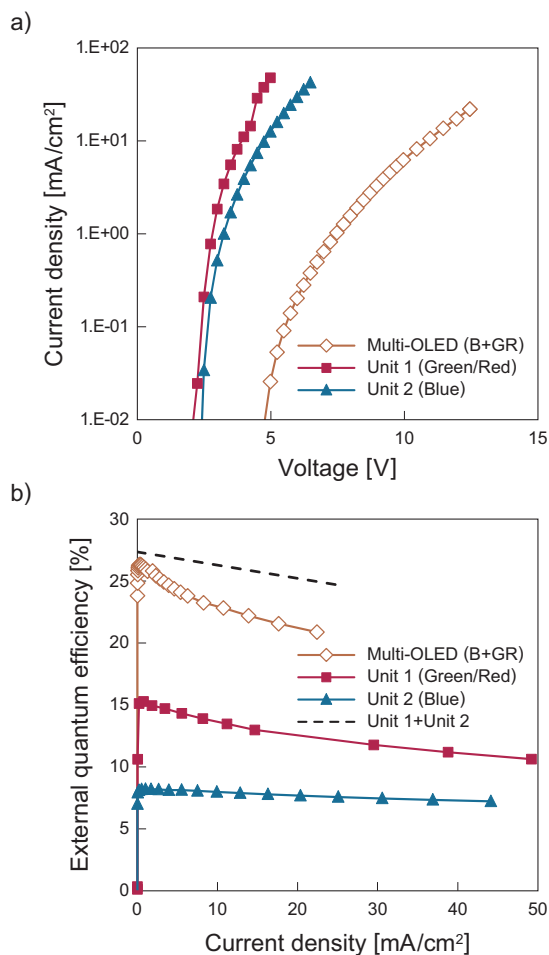


Fig. 8 Device performance of Unit 1 (green/red), Unit 2 (blue) and white multi-OLED: a) Voltage - Current density and b) Current density - EQE (without out-coupling enhancement) characteristics.

Fig. 8a に示す通り、マルチOLEDの駆動電圧はユニット1およびユニット2の対応する値の和の値とほぼ等しい。Fig. 8b の破線はユニット1およびユニット2の値によって見積もられた電流密度-EQE理論曲線である。マ

ルチ OLED の EQE は、高電流密度領域においてやや理論曲線との差異があるものの、1,000~5,000 cd/m² の範囲に対応する 2-10 mA/cm² の領域において、その値は 20% 以上の高い EQE を示した。これらは我々の過去の塗布型シングル白色発光 OLED での検討結果^{2), 3)} よりも高い値である。

これらの結果は、CGL で生成した電子およびホールが低分子全りん光システムのユニット 1 およびユニット 2 へ大きな障壁無しで注入され、全塗布型のマルチ OLED 発光が機能していることを示している。

4.2 駆動信頼性

通常、シングルユニットの OLED に比べ、理想的なマルチ OLED では、同電流量で放出される光子数がユニット数の乗算となる。これにより同電流輝度もユニット数に応じて増大し、寿命の大幅な向上が期待できる。そこで、シングルおよびマルチ OLED の輝度半減寿命 (LT50) までの駆動試験を実施した。

Fig. 9 に白色マルチ OLED の LT50 および各 OLED の LT50 前後の発光部外観を示す。LT50 は、ユニット 1 およびユニット 2 を組み合わせた際に推定されるマルチ OLED の LT50 理論値を試算し、その理論値を 100 とした場合の相対値で示した。両シングルユニットの寿命前後の外観変化は無く、安定に駆動していることが分かる。一方、マルチ OLED は、理論値の半分以下の寿命を示し、加法性が成り立っていない。更に、マルチ OLED の駆動後発光部には通常発光部よりも輝度が低い、いわゆるダークスポット (DS) が見られた。


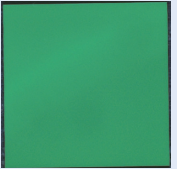


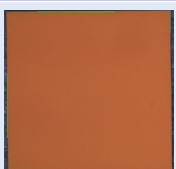
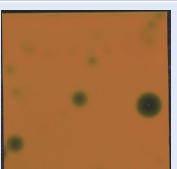
	Appearance		Normalized LT50
	Before LT50	After LT50	
Unit 2			100*
Unit 1			
Multi-OLED			37

Fig. 9 Appearance of luminous area of each single and multi OLED before (left picture) and after (right picture) lifetime test. Normalized LT50 values (right column) were defined at time to half luminance assumed theoretical value of white multi OLED is 100. *Theoretical value was derived from luminance ratio and LT50 of unit 1 and unit 2.

このような信頼性の低下があつては、たとえ高効率が達成されたとしても、OLED の普及を図る上で大きな障害となる。

5 マルチ OLED の駆動信頼性改良

上述の駆動信頼性の問題を解決するため、信頼性低下のボトルネック解析および改良に取り組んだ。

5.1 信頼性低下要因層の特定

まず、信頼性低下の要因層の特定のため、各機能層を蒸着および塗布により作り分けたデバイスの比較解析を行った。解析には、ユニット 1 / 中間層 (ZnO/PEI/PMA) / ユニット 2 から成る 4 つのデバイスを用いた。4 つのデバイスは、各ユニットの成膜プロセスを全蒸着 (a)、ユニット 1 のみ塗布 (b)、ユニット 1 / 中間層を塗布 (c)、全ユニット塗布 (d) により作成した。塗布材料のうち、ポリマーや無機分散体は蒸着が困難であるため、当該層の蒸着には対応する低分子蒸着材料を適用した。これらのデバイスの LT50 後の発光部外観評価結果を Fig. 10 に共に示した。

Multi-OLED	(a)	(b)	(c)	(d)
Structure	Unit 2	Unit 2	Unit 2	Unit 2
Evaporation	CGL ET/EI/AI/HI	CGL ET/EI/AI/HI	CGL ZnO/PEI/PMA	CGL ZnO/PEI/PMA
Solution	Unit 1	Unit 1	Unit 1	Unit 1
Appearance after LT50	Excellent	Excellent	Excellent	Poor (Dark spot)

Fig. 10 Schematic structures and appearance evaluation results of decayed device with (a) all-evaporated, (b)(c) solution-processed/evaporated hybrid and (d) all-solution-processed multi OLED.

LT50 後の DS は、中間層が塗布か蒸着かに関わらず、全塗布で作成したデバイス (d) のみに認められた。固体酸である PMA 積層時には DS の要因は発生しておらず、ユニット 2 の HTL 以降の塗布積層時に発生することが分かった。また、DS 部を詳細に観察したところ、特にユニット 1 の発光強度が著しく低下しており、EIL 以降の塗布積層がユニット 1 に何らかの影響を及ぼしているものと考えられる。

5.2 DS 発生部の解析

一般的に、製造プロセス由来の異物やひび割れなどによる物理的な欠陥が、DS 発生の一因と考えられている。ユニット 2 以降の塗布による影響が、それらの物理的要因によるものか、構成材料由来かを分離するため、LT50 前後のデバイスの断面観察および深さ方向分析を行った。

Fig. 11 にLT50後の断面TEM観察の結果を示す。Fig. 11中の左図は正常発光部、右図はDS発生部の画像である。両画像とも、中間層およびユニット1に大きな欠陥や凝集物はなく、発光部とDS発生部の差は見受けられなかった。この結果から、マルチOLEDの信頼性低下の主要因が物理的な欠陥由来ではないことが分かった。

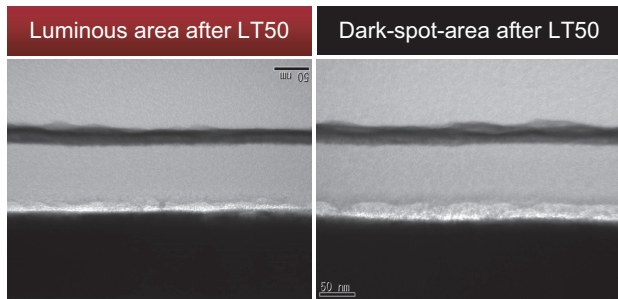


Fig. 11 TEM cross section of the decayed device in a luminous area (left picture) and a dark-spot-area (right picture).

次に、LT50前、LT50後の正常発光部およびLT50後のDS発生部においてTime-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) 分析を行った。ユニット2のHIL材料にはPMAの代わりに、TOF-SIMSでイオン検出が容易であるリンモリブデン酸ナトリウム (PMANa) を用いた。測定結果をFig. 12に示す。Fig. 12中、実線はLT50前、破線はLT50後の正常発光部、点破線はLT50後のDS発生部のNaイオン強度をそれぞれ示している。深さ方向の各層界面の理解のため、Fig. 12上部にスパッタ時間および亜鉛イオン強度 (Fig. 12中灰線) から見積もられる層構成を図示した。

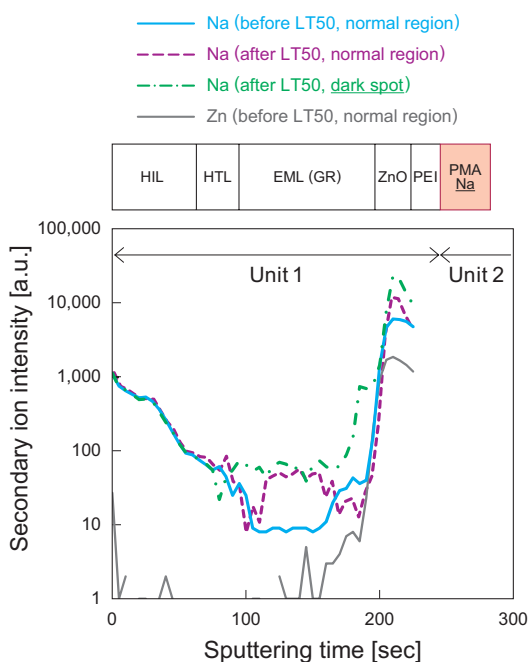


Fig. 12 TOF-SIMS of Na ion at the normal luminous region before LT50 (bold line), the normal luminous region after LT50 (dotted line), dark spot region after LT50 (point dotted line), and Zn ion at the normal region before LT50 (gray line).

LT50前のデバイスには、各層成分由来のNaイオン強度がユニット1全体に広く観測されているのが分かる。また、EMLのNaイオン強度が相対的に低く、発光阻害因子に成り得る不純物の混入が抑えられていることが見て取れる。しかしながら、ETL側の領域にはNaイオンの混入が確認された。また、LT50後には、EMLの中央へNaイオンが移動していることが分かる。更に、DS発生部はNaイオン量が相対的に多いことも分かった。これらの結果は、中間層成分がユニット1のEML全体に拡散していることを示唆している。

以上の結果から、ユニット2の塗布積層時および駆動時に中間層成分がユニット1へ拡散することが、信頼性低下の主因子であると結論づけた。

5.3 信頼性の改良

DS発生抑制および寿命向上策として、①ユニット2積層時の溶媒による物質拡散の抑制および②中間層以降の輝度低下要因物質の排除が有効と考えられる。

上記仮説に基づいて改良を進めた結果、我々は、最新の白色マルチOLEDにおいて、駆動後のDSの解消に成功した (Fig. 13)。LT50は、マルチOLEDの理論値を超えており、寿命においても塗布型マルチOLEDの加法性を実証することができた。

	Appearance		Normalized LT50
	Before LT50	After LT50	
Unit 2			100*
Unit 1			
Multi-OLED			112

Fig. 13 Appearance of luminous area of improved single and multi OLED before (left picture) and after (right picture) lifetime test. Normalized LT50 (right column) values defined at time to half luminance and assumed theoretical value of white multi OLED is 100. *Theoretical value was calculated with luminance and LT50 of unit 1 and unit 2.

Fig. 14 に、最新の塗布型白色シングルOLEDおよびマルチOLEDの相対寿命をまとめた。上述の成果により、塗布型白色マルチOLEDの駆動寿命は、従来のシングルOLEDに比べ1.8倍まで飛躍的に向上した。

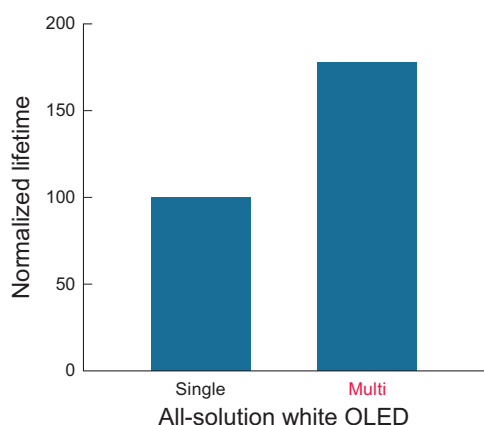


Fig. 14 Normalized lifetime of solution-processed phosphorescent-white single and multi OLED.

6 総括

独自の複ホスト方式を含むりん光発光材料および塗布溶媒設計により、2つの発光ユニットおよびCGLからなる9層塗布型低分子りん光白色マルチ OLED の開発に世界で初めて成功した。

上記 OLED の駆動検証から、

- ① CGL で生成した電子およびホールが両ユニットへ注入され、全塗布型のマルチ OLED が機能していることを示した。
- ② 駆動信頼性低下の要因解析から、主因子としてユニット2塗布溶媒による中間層成分のユニット1への拡散影響が示唆された。該溶媒による素材の拡散抑制および輝度低下要因物質の除去により信頼性の向上を図った。

結果的に、白色塗布型シングル OLED では達成が困難である20%以上のEQEおよびシングルデバイスの1.8倍の寿命を達成した。

今回の成果は、今後予想される OLED 照明あるいはディスプレイの幅広いニーズおよび需要への対応をより確実なものとし、OLED 照明市場拡大において重要なステップとなると信じている。

7 謝辞

本成果の一部は、日本学術振興機構の「戦略的イノベーション創出推進プログラム (S-イノベ)」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) T. Tsujimura, J. Fukawa, K. Endoh, Y. Suzuki, K. Hirabayashi, T. Mori: "Development of flexible organic light-emitting diode on barrier film and roll-to-roll manufacturing: Flexible OLED and roll-to-roll manufacturing", *J. Soc. Inf. Disp.* 22, 412 (2014).
- 2) T. Iwasaki: "Latest Trends and challenges in OLED Lighting Technologies", *Printed Electronics EUROPE* 2012.
- 3) K. Oikawa: "Development of OLED Lighting Applications Using Phosphorescent Emission System", *Plastic Electronics* 2012.

- 4) T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi and J. Kido: "Multiphoton Organic EL device having Charge Generation Layer", *J. Soc. Inf. Disp.* 34, 964 (2003).
- 5) T. Tsutsui and M. Terai: "Electric field-assisted bipolar charge spouting in organic thin-film diodes", *Appl. Phys. Lett.*, 84, 440 (2004).
- 6) S. Höfle, C. Bernhard, M. Bruns, C. Kübel, T. Scherer, U. Lemmer and A. Colmann: "Charge generation layers for solution processed tandem organic light emitting diodes with regular device architecture", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 8132 (2015).
- 7) S. Höfle, A. Schienle, C. Bernhard, M. Bruns, U. Lemmer and A. Colmann: "Solution processed, white emitting tandem organic light-emitting diodes with inverted device architecture", *Adv. Mater.* 26, 5155 (2014).
- 8) Y.-J. Pu, T. Chiba, K. Ideta, S. Takahashi, N. Aizawa, T. Hikichi and J. Kido: "Fabrication of organic light-emitting devices comprising stacked light-emitting units by solution-based processes", *Adv. Mater.* 27, 1327 (2015).
- 9) T. Chiba, Y.-J. Pu, H. Sasabe, J. Kido and Y. Yang: "Solution-processed organic light-emitting devices with two polymer light-emitting units connected in series by a charge-generation layer", *J. Mater. Chem.* 22, 22769 (2012).
- 10) T. Chiba, Y.-J. Pu and J. Kido: "Solution-processed white phosphorescent tandem organic light-emitting devices", *Adv. Mater.* 27, 4681 (2015).

●出典

本稿は International Display Workshop 2015 および International Meeting on Information Display 2017 で発表したものを加筆修正して転載したものである。本稿の著作権は The Institute of Image Information and Television Engineers and The Society for Information Display 並びに The Korean Information Display Society の両者が有する。