

# ERATOプロジェクトにおける 有機エレクトロニクスへの取り組み

Research on Organic Electronics in ERATO Project

泉 倫 生\*      高 秀 雄\*      北 弘 志\*\*  
Tomoo IZUMI      Hideo TAKA      Hiroshi KITA  
池 本 晃 喜\*\*\*      佐 藤 宗 太\*\*\*      磯 部 寛 之\*\*\*  
Koki IKEMOTO      Sota SATO      Hiroyuki ISOBE

## 要旨

有機エレクトロニクスデバイスは、伸縮性、柔軟性などの特徴を活かして、皮膚や衣服などに貼り付けるウェアラブル端末や生体モニターなど、ユニークな応用が期待されている<sup>1)</sup>。また、有機ELディスプレイの急速な市場拡大に見られるように、エレクトロニクスとしての性能も飛躍的に向上しつつある。

有機エレクトロニクスの研究・開発は、新しい機能材料の創出がキーとなっており、効率的に新規材料を検討するためには、社内のみならず、社外研究機関との連携が重要である。我々は、2014年度から活動しているJST-ERATO「磯部縮退 $\pi$ 集積プロジェクト」において、有機ELや有機スピントロニクスの検討<sup>2) 3)</sup>を行ってきた。

その中で、これまで有機EL材料としては殆ど研究されたことの無かった「大環状芳香族炭化水素化合物」を用いたところ、有機薄膜中のキャリア移動度が特異な挙動を示し、更にその化合物を用いた有機ELデバイスが、シンプルな構成で高効率を達成することが確認されたので詳細を報告する。

多層構造素子の検討では、ホスト材料として、Me置換体を用いた場合に高いEQEを示すことが分かった。過渡りん光スペクトルとAFM測定結果より、薄膜状態での $E_T$ の低下を抑え、逆エネルギー移動による励起子の失活を防止したと考える。単純構造素子の検討では、ベース材料として、5Me-[5]CMPを用いた場合に高いEQEを示すことが分かった。Ir(ppy)<sub>3</sub>上への強い正孔トラップにより、非ドープ層とドープ層界面近傍で正孔ブロック効果が生じ、再結合確率が高まることで、高EQEを実現できたと考える。

## Abstract

Organic electronic devices are expected to be used for unique applications such as wearable terminals and biological monitors attachable to skins and clothes, by virtue of their stretch properties and flexibility<sup>1)</sup>. In addition, as can be seen from the rapid growth of the OLED (Organic Light-Emitting Diode) display market, they are remarkably improving performances as electronic devices.

In the research and development of organic electronics, creating new functional materials is the key. In order to efficiently create new materials, it is important not only to research inside the company but also to collaborate with external research institutions.

We have been studying organic ELs and organic spintronics in JST-ERATO Isobe Degenerate  $\pi$ -Integration Project, which has been working since 2014<sup>2) 3)</sup>.

When we picked up in the project aromatic hydrocarbon macrocycles, which were almost not studied as organic EL materials at all until that time, they showed an unusual behavior of carrier mobility, and the organic EL devices using those materials showed high efficiencies with a simple device structure. The details of such study will be reported in this paper.

In the study of multilayered elements, we found that the element using an Me-substituted compound as a host material showed a high EQE (External Quantum Efficiency). The transition phosphorescence spectra and the AFM measurement showed that the high EQE was due to control of decrease in the  $E_T$  in the thin film state and control of the deactivation of excitons due to reverse energy transition. In the study of simple structure elements, the 5Me-[5]CMP used as the base material showed a high EQE. We consider that the high EQE was achieved, because holes were trapped strongly on Ir(ppy)<sub>3</sub>, a hole blocking effect was therefore caused near the boundary between the neat layer and the doped layer, and recombination probability was therefore increased.

\* 開発統括本部 要素技術開発センター 未来創造室

\*\* 開発統括本部 要素技術開発センター

\*\*\* 東京大学大学院理学研究科

# 1 はじめに

1965年に、W. Helfrichらによってアントラセン単結晶から最初のELが発見されたのち、1987年、C. W. Tangらは、ドナー・アクセプター材料からなる薄膜を積層することで、再結合確率が向上し高効率化することを示した<sup>4)5)</sup>。それ以降、いくつもの有機材料を設計し、さらにその性質の異なる有機材料それぞれを薄膜として積層するという「多層構造による高効率化」が有機ELの設計指針となり、現在の実用化に至っている。

電荷輸送層、電荷阻止層、発光層などの多層構造からなる有機ELデバイスは、各層に要求される異なる機能を発現させるための材料開発が必要である点に加え、多層構造に起因する製造プロセスの複雑化という点も大きな課題となっている。

我々は、産学連携による次世代有機エレクトロニクス技術の獲得を目的として、2014年度からJST-ERATO「磯部縮退π集積プロジェクト」にデバイスグループとして参画し、有機ELに関する研究を実施している。プロジェクトの集積構造体グループである東京大学理学研究科・磯部研究室で合成された大環状芳香族炭化水素化合物は、熱的安定性に優れるなどの利点を有し、また有機EL材料としてはドナー・アクセプターユニットを持たないことから、その特異な電子物性への期待が高い化合物である。我々はこれまでに、これらの化合物の電子輸送材料及び正孔輸送材料としての特性を明らかにしてきた<sup>6)7)</sup>。

本稿では、産学連携活動で得られた成果として、最初に多層構造素子におけるホストとしての大環状芳香族炭化水素化合物の検討結果を示す。次に、単純構造素子のベース材料として、特定の化合物を用いた素子が、高効率を達成することを確認したので、その内容について報告する。

## 2 実験内容

実験に用いた素子構造をFig. 1(a)に、大環状芳香族炭化水素化合物として用いたcyclo-meta-phenylene(以下、CMPと略記する)をFig. 1(b)に示す。単純構造素子は、多層構造素子の正孔輸送層(HTL)、発光層(EML)のホスト、正孔阻止層(HBL)、電子輸送層(ETL)の各材料を一つの有機材料で置き換えた構成となっている。なお、素子は真空蒸着法にて作製した。

## 3 結果および考察

### 3.1 多層構造素子

Table 1に本検討に用いた化合物の熱分解温度( $T_d$ )、励起一重項( $E_S$ )及び励起三重項エネルギー( $E_T$ )を示す。全ての化合物は何れも熱的安定性が高く、溶液状態の励起三重項エネルギー( $E_T$ )は、Ir(ppy)<sub>3</sub>の $E_T(2.4\text{eV}^{\text{8)})$ に対し十分高いため、ホストへの適応が可能であると考えた。

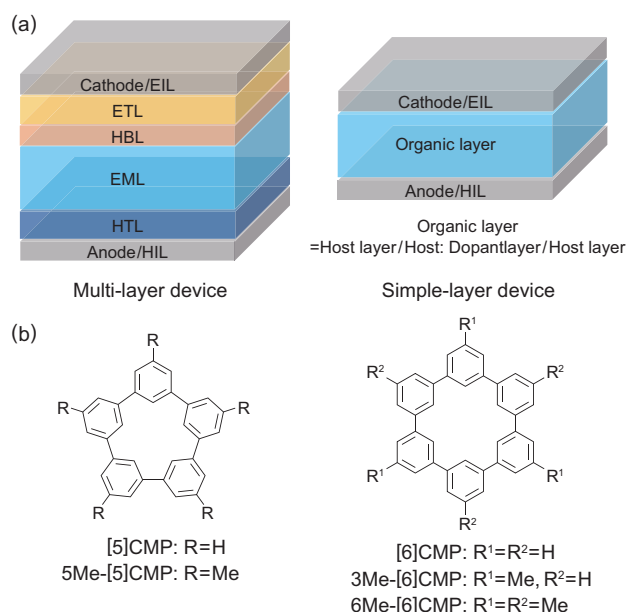


Fig. 1 Architectures of the electro-phosphorescent OLEDs and their chemical structures.

(a) The multi-layer device was assembled with a cathode = Al(100 nm), EIL = LiF(0.5 nm), ETL = Alq<sub>3</sub>(20 nm), HBL = BAQ(10 nm), EML = 6wt% Ir(ppy)<sub>3</sub> in a host material(40 nm), HTL = a-NPD(20 nm), HIL = PEDOT: PSS(30 nm), anode = ITO(110 nm). The simple-layer device was assembled with a cathode = Al(100 nm), EIL = Cs(1.5 nm), organic layer = base material(10 nm)/6wt% Ir(ppy)<sub>3</sub> in base material(40 nm)/base material(10 nm), HIL = PEDOT: PSS(30 nm), anode = ITO(110 nm).

(b) Chemical structures of the CMPs (Cyclo-Meta-Phenelynes). The simple layer element is structured such that the HTL, the host for the EML, the HBL, and the ETL of the multi-layered element are substituted by one organic material. Note that the elements are produced by a vacuum deposition method.

Table 1 Representative physical properties of CMPs.

Host material	$T_d^a$ (°C)	$E_S^b$ (eV)	$E_T^c$ (eV)
[5]CMP	358	3.52	2.73
[6]CMP	451	3.63	2.95
5Me-[5]CMP	369	3.53	2.68
3Me-[6]CMP	428	3.58	2.78
6Me-[6]CMP	433	3.63	2.77

<sup>a</sup>The onset decomposition temperature  $T_d$  was determined by thermogravimetric analysis on a TG-DTA2500 (Netzsch) after an equilibration time of 10 min at 40°C with a heating rate of 10°C min<sup>-1</sup> in flowing helium. <sup>b</sup>The  $E_S$  values were obtained from fluorescence spectra in chloroform at ambient temperature. <sup>c</sup>The  $E_T$  values were obtained from phosphorescence spectra with excitation at the absorption maximum in 2-methyltetrahydrofuran at 77K.

All of the compounds had high heat stability, and the  $E_T$  values in a solution state were sufficiently high with respect to  $E_T(2.4\text{eV}^{\text{8)})$  of Ir(ppy)<sub>3</sub>, which suggested that they were appropriate for application as host materials.

次に、主な素子性能をTable 2に示す。EQEは5Me-[5]CMP(16.8%)、3Me-[6]CMP(12.3%)、6Me-[6]CMP(7.9%)であり、ホストとして適用可能であることを示した。一方、[5]CMPと[6]CMPを用いた素子のEQEは、予想に反して非常に低い値であった。

Table 2 Representative characteristics of multilayer phosphorescent OLEDs.

Host material	EQE (%)	CE (cd A <sup>-1</sup> )	PE (lm W <sup>-1</sup> )	DV (V)
CBP	4.9	17.7	10.2	5.2
[5]CMP	0.0	0.0	0.0	3.1
[6]CMP	1.0	3.7	2.5	4.0
5Me-[5]CMP	16.8	55.1	31.2	6.1
3Me-[6]CMP	12.3	43.1	27.5	5.1
6Me-[6]CMP	7.9	29.2	15.6	5.6

<sup>a</sup> Performances were evaluated at 0.1 mA cm<sup>-2</sup>, and the Lambertian factors for the data calibrations were as follows. For EQE: CBP(4,4'-Bis (carbazoyl) biphenyl) = 0.99, [5]CMP = 1.18, [6]CMP = 0.91, 5Me-[5]CMP = 1.10, 3Me-[6]CMP = 1.04 and 6Me-[6]CMP = 0.99. For PE(Power Efficiency): CBP = 0.97, [5]CMP = 1.04, [6]CMP = 0.84, 5Me-[5]CMP = 1.10, 3Me-[6]CMP = 1.03 and 6Me-[6]CMP = 0.96. CE is the abbreviation of Current Efficiency. DV is an abbreviation of Driving Voltage. EQEs are 5Me-[5]CMP (16.8%), 3Me-[6]CMP (12.3%), and 6Me-[6]CMP (7.9%), which results show that those materials can be appropriately used as host materials. However, the EQEs of the elements made of [5] CMP and [6]CMP are very low, contrary to our expectation.

この結果に対し、過渡りん光スペクトルの検討を行ったところ、Fig. 2 に示すように [5]CMP と [6]CMP では初期に大きな減衰が観察された。このことから、Ir(ppy)<sub>3</sub> からホストへの逆エネルギー移動が示唆される。また、3Me-[6]CMP、6Me-[6]CMP においても若干の減衰が認められたが、5Me-[5]CMP では、ほぼ一次の指数減衰曲線を示し、ホスト材料との相互作用が極めて少ないことがわかった。

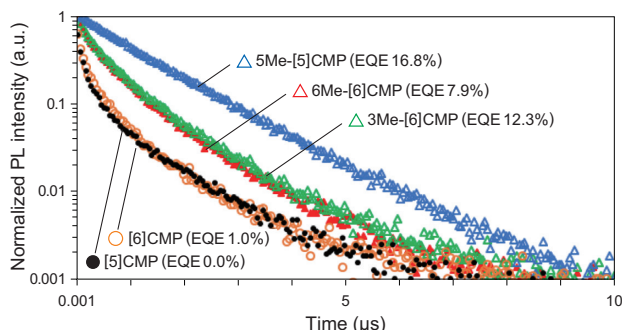


Fig. 2 Photoluminescence decay of Ir(ppy)<sub>3</sub> (6 wt%) at 520 nm in a 40 nm thin film of the host materials with excitation at 335 nm at room temperature.

Regarding [5]CMP and [6]CMP, a large decay is observed at the early stage. This fact implies that there is reverse energy transfer from Ir(ppy)<sub>3</sub> to the host material. Also regarding 3Me-[6]CMP and 6Me-[6]CMP, there is observed a slight decay. However, 5Me-[5]CMP shows almost a first order exponential decay line, which shows that the interaction with the host material is extremely small.

次に、薄膜のAFM測定の結果をFig. 3 に示す。[5]CMP 薄膜は最大 120 nm 程度の凹凸を有する微結晶状態であるのに対し、5Me-[5]CMP は 3 nm 程度の凹凸でアモルファス状態を示すことがわかった。

以上の結果から、Me置換体、特に5Me-[5]CMPでは薄膜状態においても溶液状態での E<sub>T</sub> を反映し、有機ELのホスト材料として適応可能であることが分かった。一方、

結晶性の高い無置換体では、薄膜状態でホスト材料の大きな E<sub>T</sub> の低下が生じ、逆エネルギー移動を経た励起子の失活が生じたものと思われる。

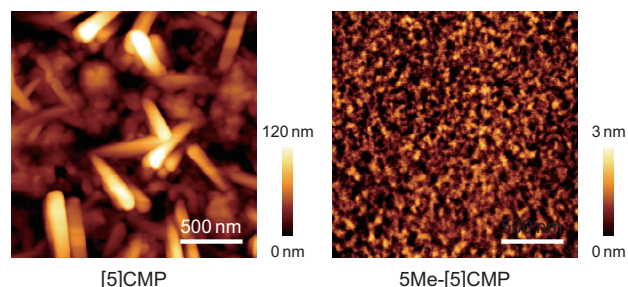


Fig. 3 AFM images of the thin films of [5]CMP (left) and 5Me-[5]CMP (right) deposited on a glass surface.

The thin film of [5]CMP is in a microcrystal state having a maximum surface roughness of about 120 nm, but 5Me-[5]CMP is in an amorphous state having a surface roughness of about 3 nm.

### 3. 2 単純構造素子<sup>9) 10) 11)</sup>

Fig. 4 に各ベース材料と標準的な有機EL材料であるCBP、及び発光ドーパントであるIr(ppy)<sub>3</sub>のエネルギーダイアグラムを示す。

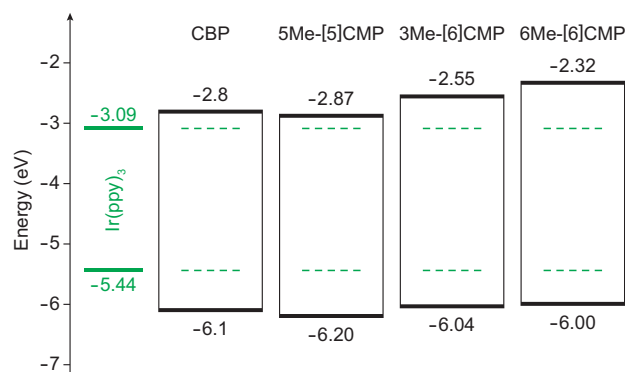


Fig. 4 Energetics of the single-layer OLED.

All the base materials possessed similar energetics especially in the HOMO levels. The HOMO levels were directly measured by photo-electron spectroscopy in air (PESA), and the LUMO levels were estimated using the optical energy gaps obtained from the absorbance onsets of the thin films. The data for CBP were acquired from the literature.<sup>12)</sup>

3Me-[6]CMP and 6Me-[6]CMP had shallow LUMO levels compared with CBP, leading to expectations of electronic blocking. Meanwhile, 5Me-[5]CMP has a value close to that of CBP and is expected to have similar properties.

3Me-[6]CMP、6Me-[6]CMPはCBPに対してLUMO準位が浅く、電子ブロック性が期待される。一方、5Me-[5]CMPはCBPの値に近く、類似の性質を持つことが予想される。しかしながら、Table 3 に示すように、単純構造素子においては5Me-[5]CMPを用いた場合に非常に高いEQE (22.8%) を示し、類似の性質を持つと予想したCBP (4.9%) と大きく異なることがわかった。またFig. 5 のEQE-電流密度曲線より、幅広い電流密度領域で高いEQEを示すことが分かった。

Table 3 Representative performance data of the simple-layer phosphorescent OLEDs<sup>a</sup>.

Host material	EQE (%)	CE (cd A <sup>-1</sup> )	PE (lm W <sup>-1</sup> )	DV (V)
CBP	4.9	9.5	14.0	3.3
5Me-[5]CMP	22.8	94.1	43.5	5.7
3Me-[6]CMP	7.3	30.1	17.3	4.5
6Me-[6]CMP	5.3	21.7	11.4	4.8

<sup>a</sup> Performances were evaluated at 0.1 mA cm<sup>-2</sup>, and the Lambertian factors for the data calibrations were as follows. For EQE: CBP = 1.80, 5Me-[5]CMP = 0.87, 3Me-[6]CMP = 0.81, 6Me-[6]CMP = 0.87. For PE: CBP = 1.56, 5Me-[5]CMP = 0.84, 3Me-[6]CMP = 0.81, 6Me-[6]CMP = 0.90.

The simple-layer element using 5Me-[5]CMP shows an extremely high EQE (22.8%), which is largely different from CBP (4.9%) expected to have similar properties.

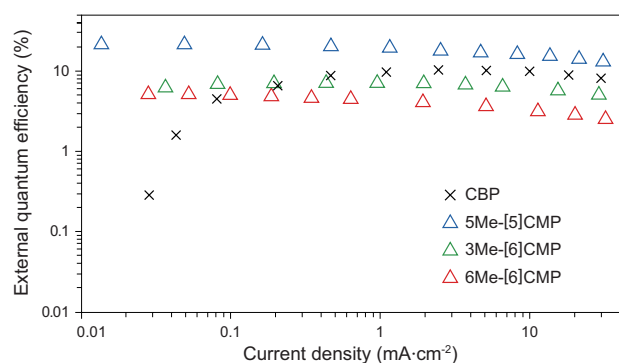


Fig. 5 External quantum efficiency of the simple-layer OLED plotted against the current density.

The EQE-Current density curves show that the EQEs are high over a wide current density range.

次に、各ベース材料の単膜及びIr(ppy)<sub>3</sub>の共蒸着膜の単電荷素子（ホールオンリーデバイス（以下、HODと略記する）、エレクトロンオンリーデバイス（以下、EODと略記する））のキャリアの移動に関する検討を行った。結果をTable 4に示す。EODの結果から、Ir(ppy)<sub>3</sub>ドーピングによる移動度への大きな影響は認められない。一方、HODでは5Me-[5]CMPへのドーピングにより、移動度の著しい抑制が見られた（ $2.2 \times 10^{-5}$  vs.  $9.3 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>）。本現象はIr(ppy)<sub>3</sub>上への正孔トラップと推定するが、CBPと比較して移動度の抑制が顕著なことから、非常に強いトラップであることが分かった。

Table 4 Mobility of HOD (Hole-Only Device) and EOD (Electron-Only Device).

Base material	$\mu$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )(neat)		$\mu$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )(doped)	
	Hole	Electron	Hole	Electron
CBP	$2.1 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-5}$	$6.8 \times 10^{-5}$
5Me-[5]CMP	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$9.3 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-5}$
3Me-[6]CMP	$4.4 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$6.7 \times 10^{-5}$
6Me-[6]CMP	$1.1 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$6.7 \times 10^{-6}$	$3.2 \times 10^{-5}$

<sup>a</sup> The mobilities were estimated at 100 mA cm<sup>-2</sup> from J-V<sup>2</sup> characteristics using Child's law ( $J = 9 \epsilon \mu V^2 / 8L^3$ ) for the neat layers and doped layers. The estimation results of the EOD show that the doped Ir(ppy)<sub>3</sub> does not largely affect the mobilities. Meanwhile, the estimation results of the HOD show that doping in 5Me-[5]CMP remarkably controls the mobilities (neat:  $2.2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, doped:  $9.3 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

以上の結果から、非ドーピング層とドーピング層間の正孔移動度の差によって、界面での正孔密度が高くなり、かつドーパント上への正孔トラップにより局在化され、再結合は界面近傍のドーパント上、及びホスト上で生じると推定する。前者はドーパント上で励起・発光し、後者は近傍にあるドーパントへのエネルギー移動により発光に寄与することから、幅広い電流密度で高いEQEを実現できたものとする。

### 3.3 白色単純構造素子

最後に、青・緑・赤色のりん光エミッターを有する白色単純構造素子を作成した。ELスペクトルをFig. 6(a)に、素子の発光写真をFig. 6(b)に示す。ELスペクトルより、各エミッターからの発光とみられるピークが観察され、比較的良好な白色発光 (EQE=10.9%) を示すことがわかった。

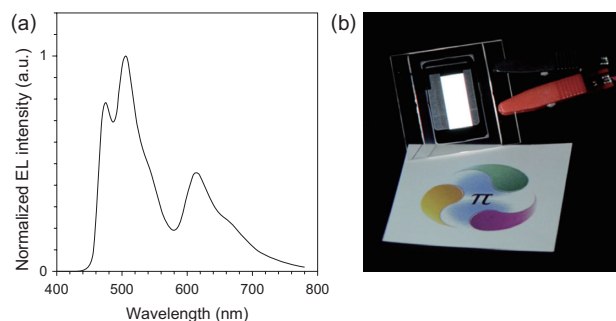


Fig. 6 White OLED with a simple-layer architecture using a blend of three different phosphorescent emitters, fac-Ir(mpim)<sub>3</sub> for blue,<sup>13</sup> Ir(ppy)<sub>3</sub> for green and Ir(pi)q<sub>3</sub> for red.<sup>14</sup> (a) An electroluminescence spectrum at a current density of 0.1 mA cm<sup>-2</sup>. (b) A picture of the device with an emitting area of 16.6 mm × 6 mm.

On the EL spectrum, there are peaks each considered to be emitted light from each emitter, and the spectrum shows that the OLED device exhibits relatively good white light emission (EQE = 10.9%).

## 4 まとめ

これまで、有機EL材料として殆ど研究されたことのない大環状芳香族炭化水素化合物を用いた有機EL素子の検討を行い、以下の知見を得た。

### 1) 多層構造素子の検討

- ・ホスト材料として、Me置換体を用いた場合に高いEQEを示すことが分かった。過渡りん光スペクトルとAFM測定結果より、薄膜状態でのE<sub>T</sub>の低下を抑え、逆エネルギー移動による励起子の失活を防止したと考える。

### 2) 単純構造素子の検討

- ・ベース材料として、5Me-[5]CMPを用いた場合に高いEQEを示すことが分かった。Ir(ppy)<sub>3</sub>上への強い正孔トラップにより、非ドーピング層とドーピング層界面近傍で正孔ブロック効果が生じ、再結合確率が高まることで、高EQEを実現できたものとする。

・これらの結果は、多層構造に起因する材料開発や製造プロセスの複雑化を解決できるアプローチの一つと考え、今後の有機ELデバイスの市場拡大において、重要な発見であると考えます。

新規機能材料の活用による、新しい素子機能の発現や従来にないレベルの素子性能を求めて、今後、よりいっそう、外部研究機関との連携を強化していきたいと考えている。

## 5 謝辞

本研究は、JST ERATO JPMJER1301の支援を受けたものである。ここに謝意を表す。

### ●参考文献

- 1) T. Someya and M Amagai, NATURE BIOTECHNOLOGY, 2019, 37, 382-388.
- 2) K. Z. Suzuki, T. Izumi, X. Zhang, A. Sugihara, S.-T. Pham, H. Taka, S. Sato, H. Isobe, and S. Mizukami, APL Mater, 2017, 5(4), 046101.
- 3) S.-T. Pham, K. Ikemoto, K. Z. Suzuki, T. Izumi, H. Taka, H. Kita, S. Sato, H. Isobe, and S. Mizukami, APL Mater, 2018, 6(2), 026103.
- 4) W. Helfrich and W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett., 1965, 14, 229-231.
- 5) C. W. Tang and S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett., 1987, 51, 913-915.
- 6) W. Nakanishi, T. Yoshioka, H. Taka, J. Y. Xue, H. Kita and H. Isobe, Angew. Chem., Int. Ed., 2011, 50, 5323-5326.
- 7) J. Y. Xue, K. Ikemoto, N. Takahashi, T. Izumi, H. Taka, H. Kita, S. Sato and H. Isobe, J. Org. Chem., 2014, 79, 9735-9739.
- 8) K. Goushi, R. Kwong, J. J. Brown, H. Sasabe and C. Adachi, J. Appl. Phys., 2004, 95, 7798-7802.
- 9) Z. M. Hudson, Z. Wang, M. G. Helander, Z.-H. Lu and S. Wang, Adv. Mater., 2012, 24, 2922-2928.
- 10) C. Cai, S.-J. Su, T. Chiba, H. Sasabe, Y.-J. Pu, K. Nakayama and J. Kido, Org. Electron., 2011, 12, 843-850.
- 11) X. Qiao, Y. Tao, Q. Wang, D. Ma, C. Yang, L. Wang, J. Qin and F. Wang, J. Appl. Phys., 2010, 108, 034508.
- 12) V. I. Adamovich, S. R. Cordero, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, B. W. D'Andrade and S. R. Forrest, Org. Electron., 2003, 4, 77-87.
- 13) K. Udagawa, H. Sasabe, C. Cai and J. Kido, Adv. Mater., 2014, 26, 5062-5066.
- 14) A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino and K. Ueno, J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 12971-12979