

液状 π 共役系分子を発光層に有する有機 EL 素子

○平田 修造¹ 久保田 是史¹ Heo Hyo Jung¹ 平田 修^{1,2} 合志 憲一¹ 八尋 正幸^{1,3} 安達 千波矢¹

¹九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター(OPERA), ²日産化学工業株式会社, ³九州先端研(ISIT)

E-mail: † hirata@kyushu-u.ac.jp, adachi@kyushu-u.ac.jp

本研究では液状発光層を有する EL 素子（液体 EL 素子）の提案と素子特性の向上について報告する。液状発光層へ電解質をドーピングすることにより、電極からのキャリア注入が改善され、発光開始電圧の低電圧化に成功した。さらに、酸化物半導体からなるホールブロック層を陰極界面に挿入することで、再結合バランスの改善に成功した。この液体 EL 素子から、100 cd/m²以上の最大輝度と 0.4%を超える外部量子効率を得られた。

< 緒言 >

この 25 年間の間に、室温で固体状態の π 共役系分子を用いた有機 EL 素子の研究は、現在のフラットパネルディスプレイや照明の分野を先導する研究に成長した。

本発表では、有機 EL 素子の新たな可能性として、室温で液体状態の π 共役系分子を発光層に用いた EL 素子（液体有機 EL 素子）の素子特性について報告する。液体有機 EL 素子は、素子を大きく曲げた場合でも、電極と発光層との剥離が生じないと考えられ、曲げに強い EL 素子の実現が期待される。また、液状発光体を循環させながら EL 発光を得ることが可能になる。例えば、図 1(a)は、ギャップが保持された 2 枚の ITO 電極中に、液体発光体を毛細管現象で側面から注入しながら電圧をかけた場合の素子の様子である。液状発光体が移動するに従って、電界発光領域が移動していく様子がわかる（図 1(a)の①から④）。また、図 1(b)の①から②のように電気励起によって液体発光体が劣化したとしても、図 1(b)の②から③にかけて側面から新しい液体発光体を注入し置換することで、置換された箇所が元の状態に回復する。

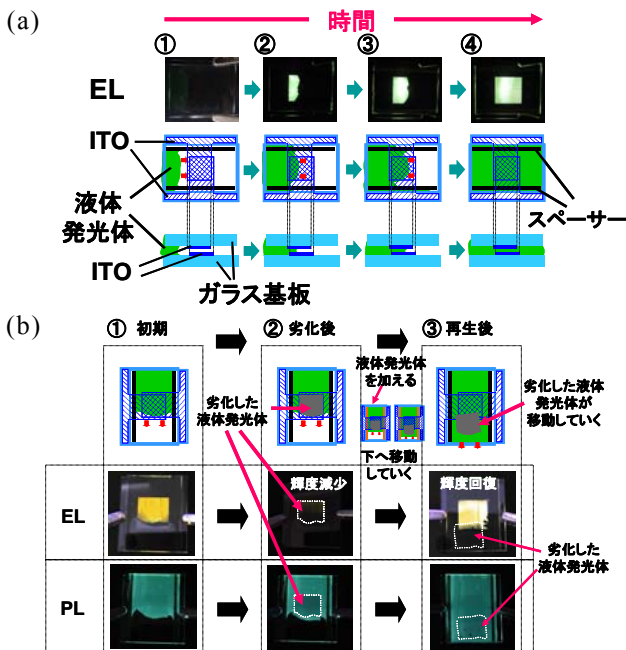


図 1 液体発光体の流動性を利用した劣化フリーな EL 素子のデモンストレーション

この特性は液状の発光層に特有の特性であり、劣化フリーな EL 素子の実現が期待される。

我々は、これまでに、液状のカルbazol誘導体にルブレンをドーピングした発光層を有する液体 EL 素子からの電界発光を報告している[1]。しかし、この素子は、最大輝度が 1 cd/m²以下、外部量子効率(Φ_{EL})が 0.03%以下と低い。

本発表では、液体 EL 素子の液体発光層に電解質をドーピングし、さらに陰極界面に TiO₂ をホールブロック層として導入することで発光特性が著しく向上することを見出した。この液体 EL 素子からは、100 cd/m²以上の最大輝度と 0.4%以上の外部量子効率を得られた。

< 実験 >

図 2(a)に示す 2-Ethyhexyl-9-carbazole(EHCz) ホスト中に、ゲスト化合物として LQ1 を 16.7 wt%、電解質として TBAHFP を 0.1wt%溶解させることで、液状の発光体を作製した。次に、陽極 ITO に PEDOT:PSS をスピコート法により成膜した。一方、陰極側 ITO 基板上に RF スパッタ法により 0.04 nm/s の速度で TiO₂ を成膜した。次に、PEDOT:PSS が成膜された基板上に、図 2(a)の液状発光体を少量滴下し、TiO₂ が成膜された基板を用いて、液体発光体を挟みこみ、クリップで固定することで、図 2(b)に示す構造の EL 素子を作製した。膜厚は誘電率測定により測定した。

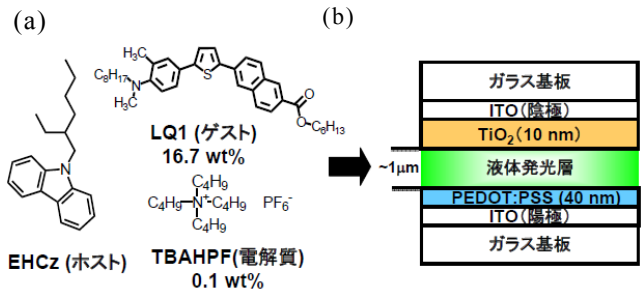


図 2 用いた化合物の化学構造(a)と作製した液体 EL 素子の構造(b)

< 結果・考察 >

図 3 に発光層中に用いた化合物の UV-Vis 吸収、PL スペクトル、および図 2(b)に示す構造の液体 EL 素子のエネルギーダイアグラムを示す。

図 3 から、EHCz と TiO₂ 界面の EHCz 側の領域で、LQ1 の発光が観測されることが予想される。

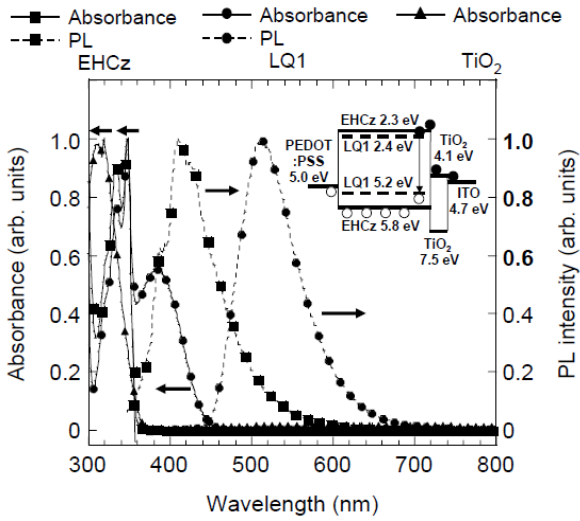


図 3 発光層で用いた化合物の光学スペクトル

図 4(a)に、ITO/PEDOT:PSS/0.1 wt%-TBAHFP, 16.7 wt%-LQ1, EHCz (1.1 μm)/ITO の EL 素子における、TBAHFP のドーピングの有無による電流密度 (J)-電圧 (V)-輝度 (L) 特性の違いを示す。電解質をドーピングしない場合、30 V 付近から SCLC に基づくキャリア注入が観測される。図 3 に示すように、陰極側の注入障壁が大きいいため、この注入はホール注入に依存していると考えられる。一方、電解質のドーピングにより、EL 発光が観測されるようになる。このことは、電解質ドーピングにより効率よく電子も注入されることを示している。液体発光体の場合、電圧を印

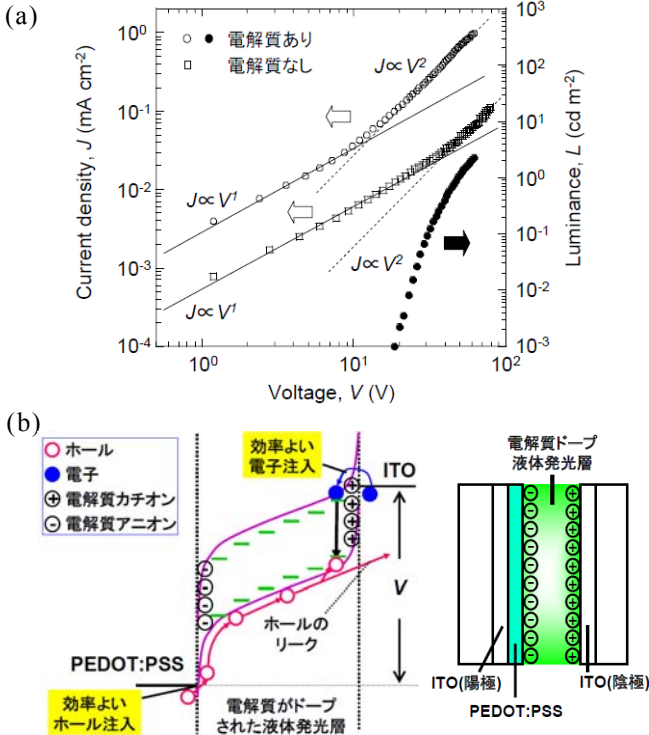


図 4 図 2 の EL 素子の電解質の有無による J - V - L 特性の変化(a)と電解質ドーピングされた素子のエネルギーダイアグラム(b)

加すると、電解質のカチオンとアニオンは、それぞれ陰極と陽極側に移動していくと考えられる。その結果、図 4(b)に示すように電極界面で電気二重層が形成され、ホールや電子の注入が増加すると考えられる。このような電解質ドーピングによるキャリア注入特性の改善は、高分子を発光体に用いた電気化学セルの研究において報告されている[2]。しかし、図 4(b)に示すように、電解質のドーピングに関わらず、依然として電子注入はホール注入よりも生じにくいと考えられ、ホールと電子の再結合バランスが悪いことが示唆される。

図 5 に、ITO/PEDOT:PSS (40 nm)/0.1 wt%-TBAHFP, 16.7 wt%-LQ1, EHCz (1.1 μm)/TiO₂ (10 nm)/ITO の EL 素子における TiO₂ 層の有無による J - V - L 特性の違いを示す。TiO₂ 層を介層することで、 J - V 曲線に大きな違いはないが、輝度と Φ_{EL} の大幅の向上が確認され、100 cd/m² の最大輝度と 0.4 % の Φ_{EL} が得られた。TiO₂ は、液体発光体に不溶であるだけでなく、図 3 に示すように、価電子帯の準位が 7.5 eV と低く良好なホールブロック機能を有する。このため、陰極へのホールキャリアのリークが抑制され、キャリア再結合バランスが改善されたと考えられる。図 5 の TiO₂ 層を有する液体 EL 素

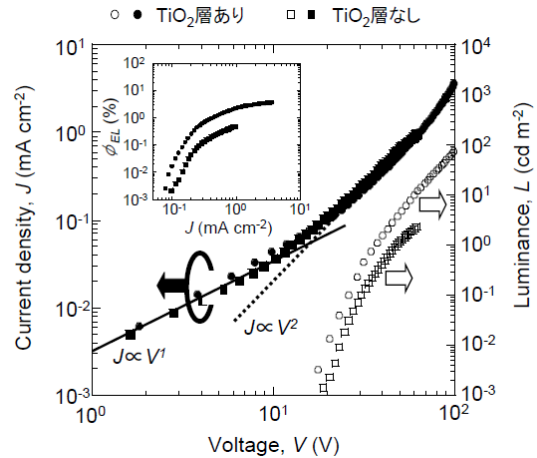


図 5 図 2 の EL 素子の TiO₂ 層の有無による J - V - L 特性と Φ_{EL} - J 特性(挿入図)の変化

子に用いた液体発光体の蛍光量子収率が 55 % であることから、キャリアバランスが十分である場合、 Φ_{EL} は 2.7 % まで上昇するはずである。しかし、実際は 0.4 % に留まっている。このことから、図 2(b)に示す EL 素子内に励起子失活となるようなメカニズムが残っていることが示唆される。TiO₂ は、電導帯の準位が 4.1 eV と低いために、励起子を失活することが知られており[3]、これが一つの失活因子と考えられる。今後、更なる高効率化のために、TiO₂ から励起子失活が生じないようなホールブロック材料の変更が必要になる。

文 献

- [1] D. Xu, and C. Adachi, Appl. Phys. Lett. **95** 053304 (2009).
- [2] Q. Pei et al, Science **269** 1086 (1995).
- [3] N. Tokmoldin et al, Adv. Funct. Mater. **21** 3475 (2009).