〔総合論文〕

塗布印刷プロセスによる
高性能タンデム有機ELデバイスの開発

千葉 貴之

(受付 2016 年 3 月 30 日・審査終了 2016 年 5 月 8 日)

(早期公開 2016 年 7 月 5 日・DOI:10.1295/koron.2016-0028)

要 旨 複数の発光ユニットと電荷発生層を直列に積層したタンデム有機ELデバイスでは、ユニット数に応じた高性能化が可能になる。塗布プロセスでは、材料の溶解性や塗布溶媒の下層への浸透を十分に考慮する必要がある。また、真空プロセスでは容易に成膜が可能なアルカリ金属や金属酸化物は、有機溶媒に難溶であるため塗布プロセスへの適用が困難である。筆者らは、塗布成膜可能な酸化亜鉛ナノ粒子を開発し、アミン系高分子材料との積層化により優れた電子注入性と溶媒浸透防止を実現した。また、強い電子アクセプター性を示すリンモリブデン酸を電荷発生層に適用し、蛍光高分子型タンデムデバイスの開発に成功した。さらに低分子リン光材料へと展開し、白色タンデムデバイスの開発に成功した。このデバイスは実用的な高輝度 5000 cd/m^2 において、世界最高水準の外部量子効率 28% を達成した。

1 結 言

有機分子の蛍光・リン光発光を利用した有機ELデバイスは、次世代の照明やディスプレイ用光源として大きな注目を集めている^{1)~4)}。照明への応用にはディスプレイよりも一桁高い 5000 cd/m^2 程度の輝度(明るさ)が求められる。通常の有機ELデバイスでは、投入電流に比例して高い輝度が得られる。しかし、有機EL材料の劣化は電流量に依存するためデバイスの耐久寿命は低下してしまう。このことから、輝度と耐久寿命は互いに相反する関係にある⁵⁾。2002年山形大・城戸らは、電荷発生層と電子注入層から成る中間層を介して、複数の発光ユニットを直列に積層したタンデム有機ELデバイスを開発し、高輝度化と長寿命化の両立を初めて報告した⁶⁾。以降、関連報告が相次ぎ、有機ELの高性能化に必要な不可欠な技術としてタンデムデバイスは多くの注目を集めている^{7)~12)}。タンデム構造を有する有機ELデバイスでは、各発光ユニットからの発光をそれぞれ利用するため、駆動電圧と輝度が各発光ユニットの足し合わせとなる。二つの発光ユニットから成るタンデムデバイスでは、同一の電流密度下において通常の有機ELデバイスよりも二倍の電流効率(cd/A)および外部量子効率(%)を得ることができる。このとき、電力効率(lm/W)はほぼ同等であることから、タンデムデバイスが消費電力において不利にはならない^{13), 14)}。また、同一の輝度を得る

のに必要な電流密度は、発光ユニット分の一に低減させることで長寿命化が可能になる¹⁵⁾。タンデム有機ELデバイスでは、各発光ユニットに青、緑、赤色発光層をそれぞれ配置し個別に発光を得る事で、白色発光の制御においても有効である¹⁶⁾。また、低電流密度での駆動により、高輝度下における効率のロールオフを抑制できる。

一般的にタンデム有機ELデバイスの作製には、多積層構造の形成が容易な真空蒸着法が用いられるが(Figure 1(a))、近年では低コストで大面積成膜が可能な塗布印刷プロセス(Figure 1(b))によるタンデムELデバイスの開発が強く望まれている。しかしながら、塗布プロセスでは上層の塗布溶媒が下層の材料を溶解しないことが前提となり、多積層化が難しい。また、塗布プロセスによるタンデムデバイス開発は、有機溶媒に難溶であ

千葉貴之 (CHIBA Takayuki) 山形大学大学院有機材料システム研究科有機デバイス工学専攻(☎992-8510 米沢市城南4-3-16)、山形大学大学有機エレクトロニクス研究センター(☎992-8510 米沢市城南4-3-16)

平成20年山形大学大学院理工学研究科機能高分子工学専攻博士前期課程修了、平成23年山形大学大学院理工学研究科有機デバイス工学博士後期課程修了(博士(工学))、平成21年日本学術振興会特別研究員、平成22年日本学術振興会優秀若手研究員海外派遣事業(カリフォルニア大学ロスアンゼルス校訪問研究員)、平成23年山形大学大学院理工学研究科有機デバイス工学専攻プロジェクト研究員、平成25年山形大学大学院有機材料システム研究科有機デバイス工学専攻プロジェクト教員(助教)、現在に至る。

Figure 1. OLEDs fabrication with (a) vacuum evaporation process and (b) spin-coating process.

る金属酸化物やアルカリ金属を電荷発生層および電子注入層に使用することから、大きな挑戦とされてきた。そこで筆者らは、架橋反応や直交溶媒を利用した塗布プロセスによる多積層化技術を検討し、塗布成膜可能な電子注入層として酸化亜鉛 (ZnO) ナノ粒子の開発を進めてきた。また、ZnO ナノ粒子とアミン系高分子材料の積層膜が電子注入層および溶媒浸透抑制層として機能することを明らかにした。さらに、電子アクセプター性材料であるリンモリブデン酸 (PMA) や導電性高分子 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) を電荷発生層に用いることで、電極以外すべて塗布により成膜したタンデム有機ELデバイスの作製に成功した。溶解性の制御が比較的容易な蛍光高分子のみならず、低分子リン光材料を利用した塗布型タンデム有機ELデバイスを実現した。

2 塗布印刷プロセスによる多積層化技術

2.1 短時間・低温架橋技術によるホール輸送層/発光層の多積層化

塗布印刷プロセスでは、使用する材料の溶解性と上層塗布溶媒の下層への浸透防止が極めて重要であり、下層と上層で溶解性が異なる直交溶媒を用いる手法や、熱・光による架橋反応を利用した材料の不溶化により多積層構造を形成する。塗布型有機ELデバイスの初期の研究段階ではPEDOT : PSSと発光材料のシンプルな二層構造が主流であった¹⁷⁾。水溶性であるPEDOT : PSSは、トルエンやキシレンなどの無極性溶媒やクロロホルムやクロロベンゼンなどのハロゲン溶媒に不溶であるため、それら溶媒を用いることでPEDOT : PSS/発光層の二層構造が容易に形成できる。しかしながら、発光材料へのホール注入障壁や励起子消光などの課題から、ホール輸送性励起子ブロック層をPEDOT : PSSと発光層の間に挿入した三層構造が検討されはじめ、ここで大きな役割を果たしたのが架橋技術の応用である¹⁸⁾。塗布成膜後のUV照射や熱アニールにより共有結合を介した三次元的なネットワークを形成することで、成膜後に材料を不溶化し、さらにその上層への塗布多積層化を可能にしている。光架橋反応の例としては、オキセタンのカ

チオン開環重合^{19)~21)}やアジドのナイトレンラジカル付加反応^{22),23)}が挙げられる。また、熱架橋反応にはスチレンのラジカル重合が挙げられる^{24)~26)}。ホール輸送性を有するアリールアミン低分子材料や高分子材料に架橋性置換基を付与することで、塗布成膜によるPEDOT : PSS/架橋性ホール輸送材料/発光材料の三層構造を実現している。しかし、架橋性置換基の導入は電荷移動度²⁷⁾や発光量子効率の低下²⁸⁾を招くことが報告されている。また、これらの架橋技術はUV照射や長時間の高温熱アニール工程が必要である。

そこで、筆者らは省プロセス化に向けたより簡便な手法として、poly(9-vinylcarbazole) (PVK)を用いた短時間かつ低温での熱アニールによる架橋反応に成功した²⁹⁾。架橋材料として、ヘテロポリ酸であるPMAを電子アクセプターとして用いた (Figure 2(a))。PMAは12個のモリブデン酸が中心のリン原子を囲んだKeggin構造を有している。水やアルコールなどの極性溶媒に容易に溶解し、強い酸化力と強酸性を示す。この架橋反応では、PMAにより生成したカルバゾールラジカルカチオンの酸化カップリングを利用した。通常、PVKカチオンラジカルは反応性が高く、室温下溶液中ではホモカップリングが進行し架橋・沈殿により塗布成膜できない。しかし、溶液中に非共有電子対を有するアセトニトリルを添加することで、カチオンラジカルが溶媒和され、溶液中でのカップリング反応を抑制できることを見いだした (Figure 2(b))。その溶液を塗布成膜し110°Cで3分間乾燥させることでPVKが架橋し、不溶化することを見いだした。この薄膜のUV-vis吸収スペクトルから、カチオンラジカル由来のピークが消失し、架橋反応に消費されたことが示された。架橋PVKをPEDOT : PSSと青色リン光発光層間への挿入により、輝度1000 cd/m²時の外部量子効率は7.0%から15%まで高効率化した。さらに、アセトニトリルのリンス処理により架橋PVK表面の残留PMAを除去することで、外部量子効率が18%に向上した。架橋PVKはPEDOT : PSSから発光層への効率的なホール注入を促進すると同時に、三重項励起子を発光層内に閉じ込めることで高効率化を達成した。

2.2 直交溶媒を用いた発光層/電子注入層の多積層化

塗布成膜による多積層化には、光や熱架橋反応を利用した膜の不溶化以外に、極性が大きく異なる直交溶媒を用いる手法がある^{30)~33)}。フルオレン骨格を有する蛍光高分子材料 poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) や poly(9,9-dioctylfluorene-*alt*-benzothiadiazole) (F8BT) はトルエンや*p*-キシレンに可溶かつアルコール溶媒に不溶であることから、その上層にアルコール溶媒を用いて電子輸送層や電子注入層を塗布成膜することが可能である。一般的に電子注入材料として用いられるアルカリ金属炭酸塩 Cs₂CO₃ はアルコール溶媒に可溶であることから、塗布

Figure 2. (a) Chemical structure of PMA. (b) Reaction mechanism for the cross-linking reaction of PVK. (Reprinted with permission from ref. 36) Copyright 2014, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

Figure 3. (Color online) (a) Air stability characteristics of the device with Liq or Cs_2CO_3 . Closed symbol: without air exposure. Open symbol: with air exposure. Emission images of the device with (b) Liq without air exposure, (c) Liq with air exposure, (d) Cs_2CO_3 without air exposure, and (e) Cs_2CO_3 with air exposure. (Reprinted with permission from ref. 29) Copyright © 2012, American Chemical Society)

成膜可能な電子注入材料として知られている^{34),35)}。しかし、 Cs_2CO_3 は吸湿性が高く大気下で不安定といった欠点がある。

筆者らは、アルカリ金属と有機配位子から成るフェノレート錯体が塗布型電子注入材料として有効であることを明らかにした³⁶⁾。Lithium 8-quinolate (Liq) は2-エトキシエタノールに可溶であり、F8BT 上に塗布成膜できる。Liq の大気安定性を検証するため、Liq および Cs_2CO_3 を窒素環境下で成膜し、温度 25°C ・湿度 45% の条件で 30 分間大気中に放置した後、電極を成膜した。発光イメージから、 Cs_2CO_3 では吸湿に起因する輝点と駆動電圧の上昇が見られた。一方で、Liq は均一な発光面

を維持しており、高い安定性を示している (Figure 3). また、異なる有機配位子を用いた lithium 2-(2-pyridyl)-phenolate (Lipp), lithium 2-(2', 2''-bipyridine-6'-yl)phenolate (Libpp), lithium 2-(isoquinoline-1'-yl)phenolate (Liiqp) についても塗布成膜できる電子注入材料であることを明らかにした (Figure 4). しかしながら、アルカリ金属塩やアルカリ金属フェノラート錯体は電子輸送性が極めて乏しく、膜厚を 1 nm 以下まで薄くしなければならない. スピンコート法やダイコート法などの塗布プロセスでは、大面積を 1 nm の極薄膜で均一に成膜することは極めて困難であり、膜厚の許容範囲を厚くすることが重要である. そこで、電子注入性および電子輸送性が期待される

Figure 4. (a) Chemical structure of solution-processable lithium phenolate complexes. (b) Current density-voltage characteristics with lithium phenolate complexes.

Figure 5. (a) Chemical structure of polymer binder. (b) Current density-voltage characteristics with thin ELLs (8.6 nm) using PV4Py, PVPh2Py, PVPh3Py and PVPh4Py doped with 50 wt% Liq. (Reprinted with permission from ref. 37) Copyright 2014, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

フェニルピリミジン骨格を有するポリビニルフェニルピリジン (PVPhPy: Figure 5(a)) を合成し、バインダーとして Liq を分散した電子注入層を開発した³⁷⁾。ピリジンは電子不足芳香環として深い最低非占有分子軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) 準位や金属との配位能力を有しており、低分子系電子輸送材料の置換基として広く用いられている。電子輸送性が乏しい Liq は、薄膜から厚膜にすることで駆動電圧が大幅に上昇するのに対し、PVPh4Py と Liq の混合膜は厚膜化に伴う駆動電圧の上昇を抑制することを明らかにした (Figure 5(b))。このように、ポリマーバインダーを利用することで膜厚の許容範囲を広げることが可能である。また、塗布成膜可能な電子注入材料としては、ZnO^{38)~40)} や酸化チタン (TiO₂)^{41)~43)} などが報告されている。これらの金属酸化物は前駆体を高温焼成工程 (200–500°C) するゾルゲル法にて成膜するため、耐熱性の乏しい有機膜上への成膜が非常に困難である。そこで筆者らは、塗布プロセス可能な

電子注入層として ZnO ナノ粒子を開発した⁴⁴⁾。ナノ粒子化によりアルコール溶媒への分散と有機膜上への成膜が可能になり、ゾルゲル法と異なり高温での焼成プロセスが不要となる。成膜した ZnO ナノ粒子は上層の塗布溶媒に対して不溶性を示し、さらにその上層に多積層成膜が可能になる。また、Cs₂CO₃ や Liq と混合することで、10 nm の膜厚においても高電圧化することなく、高効率化を達成した。しかし、ZnO:Cs₂CO₃ 混合膜は膜質が非常に粗く (Figure 6(a))、上層に塗布成膜した際に、塗布溶媒の下層への浸透が懸念される。そこで、アルコール可溶性のポリビニルピリジンをバインダーとして添加することで、電子の注入特性を損なうことなく膜質の改善に成功した (Figure 6(b), 6(c))。

3 塗布型蛍光高分子タンデム有機 EL デバイス

タンデム有機 EL デバイスの中間層を構成する電荷発生層および電子注入層は、各発光ユニットから効率的な

Figure 6. (Color online) AFM images of the electron injection layer on top of the emissive layer. (a) ZnO:Cs₂CO₃. (b) ZnO:Cs₂CO₃:PVPy. (c) Current density-voltage characteristics with ZnO:Cs₂CO₃ and ZnO:Cs₂CO₃:PVPy. (Reprinted with permission from ref. 44) Copyright 2012, The Royal Society of Chemistry.)

発光を利用するうえで非常に重要な役割を担っている。電子アクセプター性材料と電子ドナー性材料の積層膜から構成される電荷発生層は、電界印加によりホールと電子対が生成し、ホールは隣接する第二発光ユニットのホール輸送層へ、電子は第一発光ユニットの電子輸送層へと注入され、電極から注入されたホール・電子と再結合し発光する。電子アクセプター性材料は酸化バナジウム (V₂O₅)⁸⁾、酸化モリブデン (MoO₃)⁹⁾、酸化タングステン (WO₃)¹⁰⁾ などの遷移金属酸化物、tetrafluoro-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ)¹³⁾ や hexaazatriphenylene hexa-carbonitrile (HATCN)¹⁴⁾ などの有機分子材料から成り、電子ドナー性材料としてアリアルアミン誘導体のホール輸送材料を使用している。しかし、電子アクセプター性材料の伝導帯 (Conduction Band: CB) や LUMO 準位が非常に深いため、第一発光ユニットに対して大きな電子注入障壁が存在する⁴⁵⁾。このため、生成した電子を効率的に第一発光ユニットへ注入することがタンデム有機 EL デバイスの駆動電圧および効率を決定する重要な要因となる。効率的な電子注入を実現するための手法としては、低い仕事関数を有するアルカリ金属 (Li, Cs) と電子輸送材料の混合膜を用いた化学ドーピングによって注入障壁を低減する方法が挙げられる⁹⁾。しかし、アルカリ金属は大気中の水分や酸素との反応性が高く、有機膜中で容易に拡散することから、デバイスの駆動安定性に課題がある。アルカリ金属よりも大気安定な材料として、Cs₂CO₃ や Rb₂CO₃ などのアルカリ金

属炭酸塩が代替材料として多数報告されている^{11),16)}。また、アルカリ金属ハライド (LiF) やアルカリ金属錯体 (Liq) を極薄膜 Al (1 nm) との積層化によりタンデム有機 EL デバイスの駆動安定性が向上することが知られている^{12),14)}。しかしながら、これらの電子注入層および電荷発生層を構成する金属酸化物、アルカリ金属やアルカリ金属ハライドは有機溶媒に難溶性であり、塗布プロセスへの適応は困難であった。

塗布型タンデム有機 EL デバイスの実現するためには、電子注入層と電子アクセプター性材料を塗布成膜可能にする必要がある。筆者らは電極以外の9層すべてを塗布成膜したタンデム有機 EL デバイスの開発に成功した⁴⁶⁾。Figure 7 にデバイス構造と使用した材料を示す。アミン基含有の脂肪族系高分子材料 polyethyleneimine-ethoxylated (PEIE) は、アルコール溶媒に可溶なことから塗布可能な電子注入材料として近年大きな注目を集めている。PEIE は ITO や ZnO などの酸化物との積層化において、大きな双極子モーメントを形成し、電子注入障壁を大幅に低減することが報告されている^{47)~49)}。また、タンデム有機 EL デバイスの電子注入材料には、電子注入特性以外にも下層を溶解せず成膜が可能であり、さらに上層の塗布溶媒に不溶であることが求められる。そこで、電子注入材料として ZnO ナノ粒子と PEIE をそれぞれ 2-エトキシエタノールに分散・溶解させて、F8BT 上に塗布し、上層塗布による下層の溶解性を確認した。F8BT の塗布溶媒である *p*-キシレンのスピンリンス処

Figure 7. Chemical structure of OLEDs materials, and solution processed light-emitting polymer-based tandem OLEDs structure.

Figure 8. (a) UV-vis absorption spectra of the pristine and *p*-xylene-rinsed films: (b) Quartz / F8BT (80 nm) / PEIE (20 nm), (c) Quartz / F8BT (80 nm) / ZnO (10 nm), and (d) Quartz / F8BT (80 nm) / ZnO (10 nm) / PEIE (20 nm). (Reprinted with permission from ref. 46) Copyright 2014, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

理前後の UV-vis 吸収スペクトルを測定し、その吸光度の変化から ZnO/PEIE 積層膜の溶媒浸透防止性能を評価した (Figure 8(a)). F8BT/ZnO および F8BT/PEIE において *p*-キシレンリンス後に大幅な吸光度の減少を示し、F8BT の溶解を確認した (Figure 8(b), 8(c)). 一方、ZnO と PEIE を積層した構造 (F8BT/ZnO/PEIE) ではリンス前後での吸光度が一致した。これは、ZnO と PEIE の積層膜が F8BT 層への *p*-キシレン浸透抑制が可能であることを示している (Figure 8(d)). また、F8BT 上に成膜した ZnO と PEIE の平均面粗さはそれぞれ 2.19 nm と 0.67 nm であるのに対し、ZnO/PEIE 積層膜では 0.30 nm とより均一

で緻密な膜を形成していることが AFM 測定から明らかになった (Figure 9). さらに、電荷発生層の電子アクセプター性材料 PMA をアセトニトリル溶液により塗布成膜することで、下層の PEIE を溶解せずに多積層化を達成した。さらにその上層に塗布成膜するために、電子ドナー性のアリアルアミン系ホール輸送材料 TFB の *p*-キシレン溶液を用いることで、PMA との積層膜を形成した。各発光ユニットを電荷発生層 PMA/TFB を介して直列に接続したタンデム有機 EL デバイスでは、各発光ユニットの電流効率を足し合わせた 20 cd/A が得られたことから (Figure 10(a)), 塗布成膜した電荷発生層か

Figure 9. (a) AFM images of the solution processed multilayer films: (a) Quartz/F8BT (80 nm)/PEIE (20 nm), (b) Quartz /F8BT (80 nm)/ZnO (10 nm), and (c) Quartz /F8BT (80 nm)/ZnO (10 nm)/PEIE (20 nm). (Reprinted with permission from ref. 46) Copyright 2014, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

Figure 10. (a) Current efficiency-current density characteristics of 1st-LEU, 2nd LEU, and tandem OLEDs. (b) Energy diagram of tandem OLEDs. (Reprinted with permission from ref. 46) Copyright 2014, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

らホール・電子が生成され、各発光ユニットにホールおよび電子が適切に注入されていることを実証した (Figure 10(b)). さらに、同一電流密度下 7.5 mA/cm^2 における耐久寿命測定において、第一発光ユニットのみのデバイスは初期輝度 800 cd/m^2 で輝度半減が 300 時間であるのに対して、二つの発光ユニットを有するタンデムデバイスはより高輝度な 1200 cd/m^2 で輝度半減 600 時間もの長寿命化を達成し、塗布印刷プロセスによるタンデム EL デバイスの優位性を示すことに成功した。

4 塗布型白色リン光タンデム有機 EL デバイス

有機 EL デバイスの更なる高性能化には、高い発光効率を有するリン光材料の活用が必要不可欠である。しかしながら、低分子系のリン光材料やホスト材料は、高分子材料と比較して上層の塗布溶媒に対する溶解性が高くなり、塗布プロセスによる多積層化がより困難となる³³⁾。電極以外をすべて塗布プロセスにて成膜したタンデム有機 EL デバイスは、これまでに筆者らを含め三報のみ報告されているが、いずれの発光ユニットについても上層の塗布溶媒に溶けにくい蛍光性高分子材料に限られていた^{46), 50), 51)}。そこで筆者らは、上層の塗布溶媒に不溶な低分子系のリン光材料やホスト材料を発光ユ

ニットに用いた塗布型タンデム有機 EL デバイスを開発した⁵²⁾。カルバゾールを主骨格とする poly(9-vinylcarbazole) (PVK) はメタノールなどのアルコール溶媒に不溶性を示すことから、リン光発光層の高分子ホスト材料として利用することができる。低分子リン光材料とホスト材料に PVK をバインダーとして添加することで、上層の塗布溶媒に対してより溶けにくくなることが予想される。低分子ホスト材料にはリン光材料よりも十分に高い三重項準位を有するホール輸送性の 4,4',4''-tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine (TCTA) とバイポーラ性の 2,6-bis(3-(9-carbazol-9-yl)phenyl)pyridine (26DCzppy) を用いた。また、青色リン光材料として tris(2-(4,6-difluorophenyl)pyridine)iridium(III) ($\text{Ir}(\text{Fppy})_3$)、緑色リン光材料として tris(2-phenylpyridine)iridium(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)、赤色リン光材料として tris(2-phenyl-1-quinoline)pyridine)iridium(III) ($\text{Ir}(\text{phq})_3$) をそれぞれ使用した (Figure 11)。しかしながら、順構造のタンデム有機 EL デバイスでは ITO 陽極/第一発光ユニット/電子注入層/電荷発生層/第二発光ユニット/電子注入層/Al 陰極となるが、電子注入層として使用する ZnO ナノ粒子の分散液である 2-エトキシエタノールは、メタノールやエタノールといった低級アルコール溶媒よりも溶解性が高く、PVK 含有の発光ユニットの溶解が

Figure 11. Chemical structure of OLEDs materials, and solution processed white phosphorescent tandem OLEDs structure.

Figure 12. UV-vis absorption spectra of the films before and after rinsing with the appropriate solvent: (a) PVK:TCTA:26Dcppy:Ir(ppy)₃ rinsed with 2-ethoxyethanol; and (b) PVK:TCTA:26Dcppy:Ir(ppy)₃ rinsed with water:alcohols. (Reprinted with permission from ref. 52) Copyright 2015, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

確認された (Figure 12(a)). そこで、積層構造を反転させたインバーテッド構造にて発光ユニットと電荷発生層の多積層化を試みた。

インバーテッド構造ではITO陰極/第一発光ユニット/電荷発生層/電子注入層/第二発光ユニット/ホール注入層/Al陽極となり、2-エトキシエタノール以外の塗布溶媒で電荷発生層の成膜が可能になる。電荷発生層として導電性高分子材料PEDOT:PSSを検討した。水溶性であるPEDOT:PSSは疎水表面である発光ユニット上への成膜が困難であったが、メタノールとイソプロパノールの混合液にて希釈することで発光ユニット表面の濡れ性を改善し、発光ユニット上への成膜が可能になった。また、水:アルコール混合溶媒におけるスピリンス前後での発光ユニットの吸光度が一致しており、リン光材料と低分子ホスト材料にPVKを添加した発光ユニットは水・アルコール混合溶媒に溶解しないことを

確認した (Figure 12(b)). しかし、PEDOT:PSS膜の上層に位置するZnOナノ粒子は耐酸性が乏しく、強い酸性を示すPEDOT:PSSとの積層化が困難である。そこで、水酸化ナトリウムの添加によりPEDOT:PSSを中性化し、酸性PEDOT:PSS上に成膜することでZnOナノ粒子との多積層化を達成した。PEDOT:PSSは発光ユニットの塗布溶媒であるテトラヒドロフランに不溶性を示し、PEDOT:PSSの下層に位置する第一発光ユニットに対して溶媒浸透を抑制することが期待される。

緑色リン光材料Ir(ppy)₃を用いたタンデム有機ELデバイスでは、第一および第二発光ユニットの足し合わせた駆動電圧が得られ、電荷発生層から各発光ユニットへの適切な電荷注入を確認した。輝度5000 cd/m²における電流効率および外部量子効率は、それぞれ94 cd/Aと25.2%となり、第一発光ユニットと第二発光ユニットの足し合わせと等価である。さらに、第一発光ユニットに

Figure 13. EL spectra of 1st-LEU, 2nd LEU, and tandem OLEDs. (Reprinted with permission from ref. 52) Copyright 2015, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

青色リン光材料 $\text{Ir}(\text{Fppy})_3$ 、第二発光ユニットに緑色リン光材料 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と赤色リン光材料 $\text{Ir}(\text{phq})_3$ を用いて作製した白色リン光タンデム有機ELデバイスでは、CIE色度(0.31, 0.45)および平均演色性71の白色発光を示した(Figure 13)。また、駆動電圧および発光効率についても同様に各発光ユニットの足し合わせた値が得られ、実用水準輝度 5000 cd/m^2 において世界最高水準の外部量子効率28%・電流効率 69 cd/A を達成した。しかしながら、現状の塗布型リン光タンデム有機ELデバイスの耐久寿命は、実用水準に達しておらず、電荷発生層および電子注入層の開発を今後さらに進めることで、長寿命化が期待される。

5 ま と め

多積層構造を有する有機ELデバイス開発には真空プロセスが必要不可欠であったが、近年では熱・光架橋反応や直交溶媒を用いた塗布印刷プロセスの進展により、塗布プロセスによる有機ELデバイスの多積層化が可能になり、真空プロセスに匹敵する性能が報告され始めている。有機材料以外においても、ナノ粒子化技術の進歩により塗布成膜可能な無機半導体材料が開発されている。本内容では、高分子および低分子からなる有機材料、金属酸化物ナノ粒子や分子状の金属酸化物であるヘテロポリ酸を用いた塗布多積層化技術を中心に研究を進め、低温・短時間での架橋反応や高分子バンダー添加技術を用いて高効率な塗布型有機ELデバイスを開発してきた。また、高分子発光ユニット上に ZnO ナノ粒子とアミン系高分子材料PEIEから成る積層膜において、上層の塗布溶媒に対する浸透抑制効果を明らかにし、電子アクセプター材料PMAを電荷発生層に用いることで、電極以外9層すべてを塗布成膜したタンデム有機ELデバイスの開発に成功した。さらに、低分子材料主体の発光ユニットに高分子バンダー材料PVKを添加するこ

とで、上層の塗布溶媒に対する耐溶媒性を向上させ、高い発光効率をもつリン光材料を用いた塗布型白色リン光タンデム有機ELデバイスを実現した。これまでは耐溶媒性に優れた蛍光高分子材料のみに限定されていたタンデムデバイスにおいて、低分子リン光材料の応用が可能となり、材料の選択性や自由度を大幅に拡大することに成功した。今後に向けて、高分子バンダーを添加しないオール低分子発光ユニットの開発や電荷発生および電子注入材料のさらなる改善を進めていく必要がある。発光効率と長寿命化の両立を実現し、実用水準に到達する塗布型タンデム有機ELデバイスの開発が期待される。

謝 辞 本研究は、山形大学大学院有機材料システム研究科で実施されたものであり、研究室の主催者として本研究をご支援して頂いた城戸淳二教授、夫 勇進准教授、笹部久宏助教、大久 哲助教に感謝いたします。ともに研究を遂行した稲山 智博士、相澤直矢博士、田 昌和博士、河田 総博士、五十嵐正拓氏、渡邊倫健氏、井手田一茂氏、高橋省吾氏、森下徳人氏に深謝致します。本研究の一部はJST戦略的イノベーション創出推進プログラム(Sイノベ)およびJSTセンターオブイノベーション(COI)プログラム、科学研究費補助金基盤研究(A)(#15H02203)の支援を受けて実施されたものであり、この場を借りて感謝致します。

文 献

- 1) J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science*, **267**, 1332 (1995).
- 2) Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulović, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Science*, **276**, 2009 (1997).
- 3) Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature*, **440**, 908 (2006).
- 4) S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, and K. Leo, *Nature*, **459**, 234 (2009).
- 5) R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 061111 (2006).
- 6) T. N. T. Matsumoto, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, and J. Kido, *SID 03 Digest*, 979 (2003).
- 7) L. S. Liao, K. P. Klubek, and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 167 (2004).
- 8) T. Tsutsui and M. Terai, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 440 (2004).
- 9) H. Kanno, R. J. Holmes, Y. Sun, S. Kena-Cohen, and S. R. Forrest, *Adv. Mater.*, **18**, 339 (2006).
- 10) L. S. Liao, W. K. Shusarek, T. K. Hatwar, M. L. Ricks, and D. L. Comfort, *Adv. Mater.*, **20**, 324 (2008).
- 11) T.-W. Lee, T. Noh, B.-K. Choi, M.-S. Kim, D. W. Shin, and J. Kido, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 043301 (2008).
- 12) H. Sasabe, K. Minamoto, Y.-J. Pu, M. Hirasawa, and J. Kido, *Org. Electron.*, **13**, 2615 (2012).
- 13) L. S. Liao and K. P. Klubek, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 223311 (2008).
- 14) T. Chiba, Y.-J. Pu, R. Miyazaki, K. Nakayama, H. Sasabe, and J. Kido, *Org. Electron.*, **12**, 710 (2011).
- 15) Y. Zhang, J. Lee, and S. R. Forrest, *Nat. Commun.*, **5**, 5008 (2014).
- 16) S. Lee, H. Shin, and J.-J. Kim, *Adv. Mater.*, **26**, 5864 (2014).

- 17) P. K. H. Ho, J. - S. Kim, J. H. Burroughes, H. Becker, S. F. Y. Li, T. M. Brown, F. Cacialli, and R. d. H. Friend, *Nature*, **404**, 481 (2000).
- 18) J.-S. Kim, R. H. Friend, I. Grizzi, and J. H. Burroughes, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 023506 (2005).
- 19) X. Yang, D. C. Müller, D. Neher, and K. Meerholz, *Adv. Mater.*, **18**, 948 (2006).
- 20) P. Zacharias, M. C. Gather, M. Rojahn, O. Nuyken, and K. Meerholz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 4388 (2007).
- 21) G. Liaptsis and K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 359 (2013).
- 22) R.-Q. Png, P.-J. Chia, J.-C. Tang, B. Liu, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, S.-H. Khong, H. S. O. Chan, J. H. Burroughes, L.-L. Chua, R. H. Friend, and P. K. H. Ho, *Nat. Mater.*, **9**, 152 (2010).
- 23) J. Park, C. Lee, J. Jung, H. Kang, K. H. Kim, B. W. Ma, and B. J. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 7588 (2014).
- 24) Y.-J. Cheng, M. S. Liu, Y. Zhang, Y. Niu, F. Huang, J.-W. Ka, H.-L. Yip, Y. Tian, and A. K.-Y. Jen, *Chem. Mater.*, **20**, 413 (2008).
- 25) M. S. Liu, Y.-H. Niu, J.-W. Ka, H.-L. Yip, F. Huang, J. Luo, T.-D. Kim, and A. K.-Y. Jen, *Macromolecules*, **41**, 9570 (2008).
- 26) N. Aizawa, Y.-J. Pu, H. Sasabe, and J. Kido, *Org. Electron.*, **14**, 1614 (2013).
- 27) C.-Y. Lin, Y.-C. Lin, W.-Y. Hung, K.-T. Wong, R. C. Kwong, S. C. Xia, Y.-H. Chen, and C.-I. Wu, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3618 (2009).
- 28) G. Liaptsis, D. Hertel, and K. Meerholz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 9563 (2013).
- 29) N. Aizawa, Y.-J. Pu, T. Chiba, S. Kawata, H. Sasabe, and J. Kido, *Adv. Mater.*, **26**, 7543 (2014).
- 30) X. Gong, S. Wang, D. Moses, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **17**, 2053 (2005).
- 31) F. Huang, Y. Zhang, M. S. Liu, and A. K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2457 (2009).
- 32) T. Earmme, E. Ahmed, and S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.*, **22**, 4744 (2010).
- 33) N. Aizawa, Y.-J. Pu, M. Watanabe, T. Chiba, K. Ideta, N. Toyota, M. Igarashi, Y. Suzuri, H. Sasabe, and J. Kido, *Nat. Commun.*, **5**, 5756 (2014).
- 34) J. S. Huang, G. Li, E. Wu, Q. F. Xu, and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **18**, 114 (2006).
- 35) J. Huang, Z. Xu, and Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1966 (2007).
- 36) T. Chiba, Y.-J. Pu, M. Hirasawa, A. Masuhara, H. Sasabe, and J. Kido, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 6104 (2012).
- 37) T. Chiba, Y.-J. Pu, S. Takahashi, H. Sasabe, and J. Kido, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 6038 (2014).
- 38) H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, and M. Sessolo, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 223501 (2007).
- 39) D. Kabra, L. P. Lu, M. H. Song, H. J. Snaith, and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, **22**, 3194 (2010).
- 40) B. R. Lee, E. D. Jung, J. S. Park, Y. S. Nam, S. H. Min, B.-S. Kim, K.-M. Lee, J.-R. Jeong, R. H. Friend, J.-S. Kim, S. O. Kim, and M. H. Song, *Nat. Commun.*, **5**, 4840 (2014).
- 41) K. Morii, M. Ishida, T. Takashima, T. Shimoda, Q. Wang, M. K. Nazeeruddin, and M. Gratzel, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 183510 (2006).
- 42) K. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, S. H. Kim, S. Cho, and A. J. Heeger, *Adv. Mater.*, **19**, 2445 (2007).
- 43) D. Kabra, M. H. Song, B. Wenger, R. H. Friend, and H. J. Snaith, *Adv. Mater.*, **20**, 3447 (2008).
- 44) T. Chiba, Y.-J. Pu, H. Sasabe, J. Kido, and Y. Yang, *J. Mater. Chem.*, **22**, 22769 (2012).
- 45) S. Hamwi, J. Meyer, M. Kröger, T. Winkler, M. Witte, T. Riedl, A. Kahn, and W. Kowalsky, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1762 (2010).
- 46) Y.-J. Pu, T. Chiba, K. Ideta, S. Takahashi, N. Aizawa, T. Hikichi, and J. Kido, *Adv. Mater.*, **27**, 1327 (2015).
- 47) Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen, *Science*, **336**, 327 (2012).
- 48) Y.-H. Kim, T.-H. Han, H. Cho, S.-Y. Min, C.-L. Lee, and T.-W. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3808 (2014).
- 49) S. Hofle, A. Schienle, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, *Adv. Mater.*, **26**, 2750 (2014).
- 50) S. Höfle, A. Schienle, C. Bernhard, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, *Adv. Mater.*, **26**, 5155 (2014).
- 51) S. Hofle, C. Bernhard, M. Bruns, C. Kubel, T. Scherer, U. Lemmer, and A. Colmann, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 8132 (2015).
- 52) T. Chiba, Y.-J. Pu, and J. Kido, *Adv. Mater.*, **27**, 4681 (2015).

[Comprehensive Papers]

Solution-Processed Tandem Organic Light-Emitting Devices

Takayuki CHIBA^{*1,*2}^{*1}*Department of Organic Device Engineering, Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University (4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan)*^{*2}*Research Center for Organic Electronics (ROEL), Yamagata University (4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan)*

Organic light-emitting devices (OLEDs) have progressed rapidly due to their great potential for next generation energy saving lighting and TV applications. The OLEDs comprising plural light-emitting-units (LEUs) stacked in series, separated by a charge generation layer (CGL), called tandem-OLED, have been produced to achieve the high luminance and long operational lifetime simultaneously. However, they can be fabricated only by vacuum evaporation process due to the required multilayer structures, resulting in high cost of the product. Meanwhile, solution-processed OLEDs have also attracted attention for their large area processing, but low fabrication cost. Here, we have developed solution-processed tandem-OLEDs comprising two LEUs and a CGL. The individual components, 1st-LEU and 2nd-LEU are also fabricated independently. A zinc oxide nanoparticle (ZnO) and amine-based aliphatic polymer bilayer is used as the electron injection layer (EIL) and phosphomolybdic acid is used as the electron acceptor of the CGL for tandem-OLEDs with light-emitting polymer based LEU. In addition, we have also demonstrated solution-processed white tandem OLEDs using phosphorescent materials and report their record-breaking high efficiency. Small molecule host materials and blue, green, and red phosphorescent dopants are used in the LEUs. Polymer additives can control the solubility of the LEUs. The bilayer of pristine poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and neutralized PEDOT:PSS is used as an CGL. The phosphorescent two-stacked tandem-OLEDs exhibit extremely high efficiencies: 69 cd/A and 28% EQE at 5000 cd/m² for white phosphorescent devices. Development of these highly efficient solution-processed tandem OLEDs paves the way to printable, low-cost, and large-area white lightings.

KEY WORDS Organic Light-Emitting Devices / Solution-Processed / Tandem Structure / White Emission / Phosphorescent /

Charge Generation / Electron Injection / Nanoparticle / Polymer Binder /

(Received March 30, 2016; Accepted May 8, 2016; Advance Publication July 5, 2016)

[Kobunshi Ronbunshu, 73, 464—474 (2016)]

©2016, The Society of Polymer Science, Japan