

塗布型有機 EL 素子の室温プロセス化を目指した 還元リンモリブデン酸正孔注入材料

Reduced phosphomolybdic acid hole injection materials for solution-processed organic light-emitting devices toward room temperature processing

○遠藤 康平¹、大久 哲^{1,2,3}、春日 恒祐¹、夫 勇進^{1,2,3}、千葉 貴之^{1,2,3}、城戸 淳二^{1,2,3}
(1.山形大有材シス、2.山形大有エレ研セ、3.山形大有機材料セ)

○Kohei Endo¹, Satoru Ohisa^{1,2,3}, Kosuke Kasuga¹, Yong-Jin Pu^{1,2,3}, Takayuki Chiba^{1,2,3}, Junji Kido^{1,2,3}
(1. Grad. Schl. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics (ROEL),
3. Frontier Center for Organic Materials (FROM))

E-mail: s.ohisa@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

[緒言]

塗布型有機 EL は簡便な方法で作製が可能のため、大面積化・生産性において有利とされている。塗布型ホール注入層 (HIL) として、Keggin 構造 (Fig. 1) を有するリンモリブデン酸 (PMA) の優れたホール注入性が報告されている。¹⁾ しかし、良好なホール注入には成膜後の高温ベイクによる PMA の還元が必要である。この高温処理はデバイス製造時の高コスト化の原因となる上、PET などの樹脂基板を用いるフレキシブルデバイスの作製には適さない。本研究では成膜後の高温ベイクを必要としない、室温プロセスで低電圧駆動するホール注入層の開発を行った。

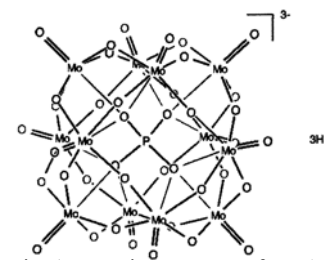


Fig. 1. Keggin structure of PMA

[実験方法・結果・考察]

PMA の Acetonitrile (MeCN) 溶液を蒸発皿上に均一に広げ、窒素下のもとで 200 °C 300 分加熱すると、黄色から濃青色への変色が観察され、PMA の還元が示唆された。ここで、成膜前に PMA を加熱処理したものを red-PMA、していないものを単に PMA とし、成膜後の加熱処理をベイクと呼ぶ。この加熱サンプルを回収し、種々の有機溶媒への溶解性を調べたところ、直鎖アルコールが高い溶解性と溶液安定性を示し、濃青色の溶液が得られた (Fig. 2)。本研究では塗布溶媒として、PMA は MeCN または 1-Butanol (BuOH)、red-PMA は 1-Butanol を用いて成膜した。以下では PMA および red-PMA について還元の程度と有機 EL デバイスの駆動電圧の比較・検証を行った。

PMA の還元の程度を調べるために、石英基板上に塗布成膜 (10 nm) し、窒素下でベイクした膜の UV-vis-NIR 吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルを Fig. 3 に示す。全ての試料で見られる紫外領域の吸収は PMA の Keggin 構造に由来するものである。長波長領域に見られるブロードな吸収は加熱により酸素が脱離することで、 Mo^{6+} が還元して生成した Mo^{5+} に由来する吸収であり、red-PMA ノンベイク、200 °C ベイクは PMA 200 °C ベイクと同様に長波長領域の吸光度を示した一方、PMA ノンベイクでは吸収は見られなかった。これは成膜前の加熱還元プロセスが有効に行えたことを示している。

PMA の成膜前の加熱還元がどのように駆動電圧に影響するかを検証するために、有機 EL デバイスを作製した。デバイス構造は [ITO (130 nm) / HIL (10 nm) / NPD (30 nm) / CBP: 8 wt% Ir(ppy)₃ (30 nm) / BAlq₂ (10 nm) / Alq₃ (40 nm) / Liq (1 nm) / Al (100 nm)] である。PMA および red-PMA を HIL として用いた。成膜は HIL のみ塗布、それより上層は真空蒸着で行った。デバイスの電流密度 - 電圧 (J - V) 特性を Fig. 4 に示す。red-PMA ノンベイクは PMA 200 °C ベイクとほぼ同等の駆動電圧となり、PMA の成膜前の加熱還元によって駆動電圧の低下が見られた。

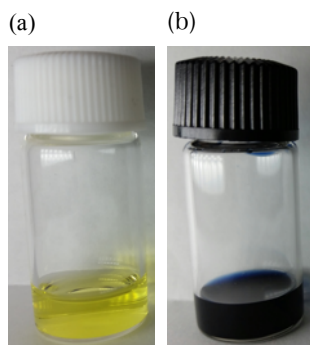


Fig. 2. Pictures of (a)PMA and (b)red-PMA solutions

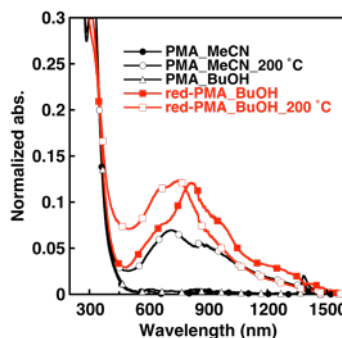


Fig. 3 UV-vis-NIR spectra

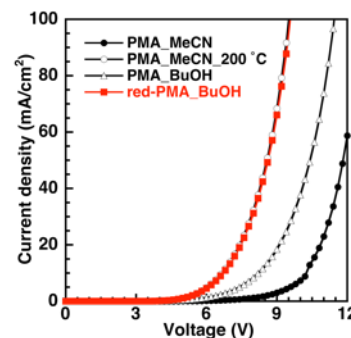


Fig. 4 J - V characteristics

[結論]

本研究では PMA を成膜前に加熱還元することで成膜後の高温ベイクを必要とせずに良好なホール注入性を実現し、塗布 HIL 成膜の室温プロセス化を達成した。

[参考文献]

1) S.Ohisa *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 20946–20954