# 超低屈折率多孔質正孔輸送層による有機 EL 光取り出し効率の向上

## Super-low-index porous hole-transport layer for high-outcoupling-efficiency OLEDs

山形大学大学院有機材料システム [1], 山形大学有機エレクトロニクス研究センター[2]
○青木 雅治 [1], 熊木 治郎 [1], 横山 大輔 [1,2]
Dept. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ.[1], ROEL, Yamagata Univ.[2]
○Masaharu Aoki[1], Jiro Kumaki[1], Daisuke Yokoyama[1,2]　E-mail: d_yokoyama@yz.yamagata-u.ac.jp

【序論】有機 EL 素子の内部量子効率はほぼ 100%に達しており、外部量子効率(EQE)の改善の余地は通常 20~30%に留まる光取り出し効率(OCE)の向上のみにある。様々な OCE 向上技術の中でも、低屈折率電荷輸送層の利用は OCE を改善できる有力な手法の 1 つであるが[1]、屈折率を大幅に低減させるための具体的な手法は十分に確立されていない。近年我々は、正孔輸送材料 2-TNATA (屈折率 $n$ = 1.81 @ 550 nm (以下、同波長))と安定に蒸着可能な低屈折率フッ素樹脂 poly(perfluoro butenyl vinyl ether) (PBVE, $n$ = 1.34)を共蒸着し、柱状のナノ相分離周期構造を形成させることにより、膜の導電性を維持したまま屈折率を 1.56 まで効果的に低減できることを報告した。この混合膜を有機 EL 素子の正孔輸送層(HTL)として用いることで、通常の素子と比べて OCE と EQE を 1.22 倍に向上できる[2]。本研究では、膜のさらなる低屈折率化に向けて、上記 PBVE 混合膜中の PBVE のみを選択的に溶解･除去することにより、“空気($n$ = 1)との混合膜”である有機半導体の多孔質膜の作製を試みた。また、その多孔質膜を有機 EL 素子に用い、OCE 向上の実証を試みた。

【実験】Si 基板および COP 基板上に正孔輸送材料 TPT1 と PBVE の混合膜を共蒸着により体積比 50:50, 蒸着速度 1.5 Å/s で膜厚 100 nm 成膜し、多入射角分光エリプソメトリー(VASE)および小角 X 線散乱(SAXS)測定を行って、膜の屈折率およびナノ相分離周期構造を評価した。また、この混合膜をフッ素系溶媒に 5 分間浸漬することで PBVE のみを選択的に溶解･除去した後、真空乾燥させることで多孔質膜を作製し、改めて VASE および SAXS 測定を行って屈折率および周期構造を比較した。さらに、多孔質膜を用いた OCE 向上の効果を実証するために、通常の TPT1 層を HTL に用いた参照素子 A: ITO/TPT1 (60 nm)/α-NPD (10 nm)/CBP:Ir(ppy)$_2$(acac) (8wt%, 15 nm)/TPBi (25 nm)/TPBi:$Cs_2CO_3$ (4wt%, 40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)、および TPT1 層を多孔質層に置き換えた素子 B: ITO/porous TPT1 (80 nm)/α-NPD (10 nm)/CBP:Ir(ppy)$_2$(acac) (8wt%, 15 nm)/TPBi (60 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm)を作製した。ここで素子 B 中の多孔質層は TPT1:PBVE 混合層を成膜後、大気に曝すことなくフッ素系溶媒に浸漬し PBVE を溶解･除去して作製した。作製した素子の *J-V-L* 特性、発光角度分布を測定し、EQE を評価･比較した。

【結果・考察】VASE 測定により得られた TPT1 の単独膜、TPT1:PBVE 混合膜、および TPT1 多孔質膜の屈折率（$n_o$ および $n_e$）を Fig. 1 に示す。多孔質化により、膜の屈折率は $n$ = 1.42 まで大幅に低減した。また、多孔質化前後での膜厚変化は 1 nm 以下であり、膜厚がほぼ維持されていることが分かった。続いて、混合膜および多孔質膜の SAXS プロファイルを Fig. 2 に示す。多孔質化の際に細かなナノ周期構造が若干崩れて SAXS プロファイルがわずかに低 $q$ 値シフトするものの、ナノ周期構造は概ね維持される。分子量が大きく表面拡散係数が小さい TPT1 を用いたことにより、多孔質化で表面に曝け出された分子の凝集状態の崩れを抑制することができたと考えられる。素子 A, B の EQE および発光角度分布を Fig. 3 に示す。多孔質膜を用いた素子 B において、最大 EQE は 32.0% (OCE >38%相当)まで向上した。両素子の比較から、本手法で作製された多孔質膜を HTL に用いることにより OCE が 1.4 倍程度にまで大幅に向上することを実証した。

【謝辞】PBVE を提供いただいた AGC 株式会社に感謝の意を表する。
【参考文献】[1] H. Shin *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 4920 (2016). [2] D. Yokoyama *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **9**, 11115 (2021).

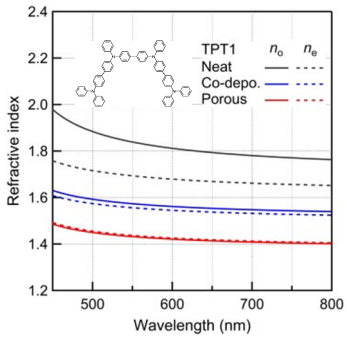


Fig. 1. Anisotropic refractive indices of neat, 50-vol%-PBVE co-deposited, and porous TPT1 films. Inset: Chemical structure of TPT1.

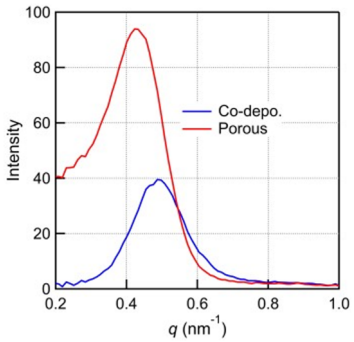


Fig. 2. SAXS profiles of 50-vol%-PBVE co-deposited and porous TPT1 films.

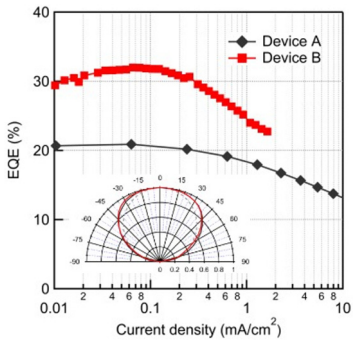


Fig. 3. EQEs of the devices A and B. Inset: Angular distributions of electro-luminescence of these devices.