

塗布型有機EL材料の開発



住友化学株式会社

先端材料開発研究所

山内 掌吾

蓬台 俊宏

Development of Printable Materials for Organic Light Emitting Diode

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Advanced Materials Development Laboratory

Shohgo YAMAUCHI

Toshihiro HODAI

Organic light emitting diode (OLED) displays have been employed for several commercial applications, such as mobile phones, TVs, and so on, because of their high-speed response, thinness, and light weight. Printable OLEDs have been given increasing attention owing to their large cost reduction potential, whereas most of OLED displays are fabricated by vacuum evaporation using many vacuum chambers. At Sumitomo Chemical Co., Ltd., we have developed printable OLED materials and have achieved the practical use of it for the first time in the world. In this paper, we give a brief overview of existing printable OLEDs and present a feature of our materials and technologies.

はじめに

世の中に発光材料、光デバイスは数多くあるが、電流を流す材料自体を発光させるエレクトロルミネッセンス (Electro-Luminescence: EL) のデバイス技術は少ない¹⁾。中でも、絶縁体と考えられていた有機材料に電流を流し、しかもRGBの三原色で光らせることを可能にした有機EL (Organic Electro-Luminescence, または Organic Light Emitting Diode: OLED) はまさに常識外れのエポックメイキングな技術である^{2), 3)}。

有機ELは、これまでに、高速応答性や薄型・軽量などの特長を背景に次世代ディスプレイ技術として活発な研究開発が実施され、現在では、テレビやスマートフォンなどのディスプレイとして市場に多く出回るようになった。現在の有機ELディスプレイ製品は、主に発光材料を真空装置内で成膜させる (蒸着法が多用される) ことにより製造されている点で、従来の化合物半導体LEDなどのELデバイス製品と同様である。一方、住友化学では、家庭のインクジェットプリンターと同様に大気下で塗布成膜するという、これまでのELデバイス製造の常識を覆す画期的な製造方法であるプリンテッド (オプト) エレクトロニクス (Printed opto-electronics) を可能にする塗布型有機EL材料を開発してきた。

1981年開始の導電性高分子研究より派生した当社の有機EL材料開発は⁴⁾、ディスプレイメーカーをは

じめとした多様な企業との共同開発を進めながら実用特性に達し、2017年には当社材料を採用した最初のディスプレイ製品が出荷されるに至った。これは、活性層 (発光層) の成膜にインクジェット印刷法を採用した世界で初めてのELデバイス製品である⁵⁾。

塗布型有機ELは未踏の科学技術領域であったが、当社は駆動原理や劣化機構の解明を進めることで実用化への道を切り開いてきた。現在は、ディスプレイ性能の高度化要求に対応するための材料開発を精力的に継続している。本稿では、塗布型有機ELデバイスの材料技術、デバイス技術を概観しながら、当社が開発製造する高分子型有機EL材料の特長と技術を紹介する。

塗布型有機ELの材料要件

1. 有機ELの駆動原理と物性要件

初めに、有機ELの駆動原理と要求される物性を概観する。有機ELデバイスの動作機構は無機半導体LEDを参考に理解することができて、陰極からは電子が、陽極からは正孔が薄膜中に供給され、分子上で両者が出会うことにより励起状態が生成されて発光に至る (Fig. 1)⁶⁾。有機ELデバイスの発光効率 (外部量子効率 EQE : External Quantum Efficiency) は次の式(1)で表される。

$$EQE = \gamma \cdot \eta_{eh} \cdot \phi_{ph} \cdot (1-Q) \cdot \eta_{oc} \quad (1)$$

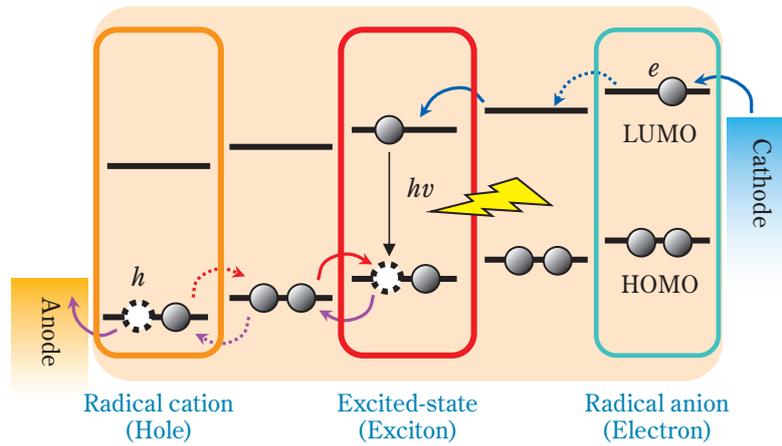


Fig. 1 Schematic of OLED operation mechanism : i) Electrons are injected from the cathode and transported ; ii) holes are injected from the anode and transported to the inside of the layer ; iii) recombination of electrons and holes in a molecule generate excited states that emit light. HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital, LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

ここで、 γ は電子電流と正孔電流のバランス因子、 η_{eh} は電荷再結合による励起状態生成確率、 ϕ_{ph} は励起状態からの発光量子収率、 Q はデバイス構造に依存する消光因子（電極消光等）、 η_{oc} はデバイス内部で発生した光がデバイス外部へ取り出される効率（光取り出し効率）である。

材料に要求される機能としては、①電極から電荷（電子、正孔）を受け取る機能、②電荷を電流として流す機能、③電子と正孔を再結合させて励起状態を生成する機能、④生成した励起状態を光に変換（発光）する機能、が要求され、それぞれ、 γ には①②が、 η_{eh} には③が、 ϕ_{ph} には④が関係する。 Q と η_{oc} は主にデバイス設計に係る因子であるが、特に η_{oc} は後述するマイクロキャビティ効果によってデバイス内での光の発生位置に大きく依存するため、①②③の機能

要件が η_{oc} と密接に関係している。このように、有機EL材料には能動素子としての多様な要件が課されており、相互に関連しながらデバイス特性に直接的な影響を与える。

2. デバイス構造、製造方法と材料要件

次に、デバイス構造および製造方法に関する材料要件について概説する。有機ELデバイスでの有機層は複数の層から構成され、その総膜厚は数10 nm～数100 nmであり、1層の層厚が20 nm以下の場合もあるなど極めて薄い。Fig. 2(a)には典型的な蒸着型有機ELデバイスの層構造とエネルギーバンドの模式図を示す。低分子材料を真空蒸着法で成膜する蒸着型有機ELデバイスは、上記した有機ELに必要な機能①～④を各機能層へ分割して機能特化した材料を開発するこ

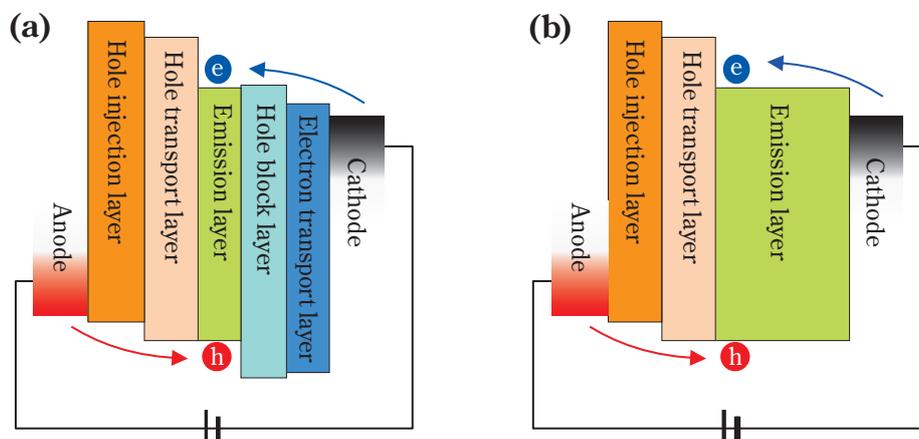


Fig. 2 Comparison of the OLED structure and energy band diagram (a) Device made by vacuum evaporation (small molecule) (b) Device made by solution process (polymer)

とで発展してきた。例えば、現在、TV向けディスプレイパネルとして上市されているWOLED (White OLED) では十数層に及ぶ多層膜で構成されている⁷⁾。

このような多層膜を塗布プロセスで成膜しようとするのが困難が生じる。なぜなら、下層膜の上に上層膜の溶液を滴下した際に、下層膜が溶け出さないような機能を組み込む必要があるからである。下層膜の溶解を防ぐ方法として、一つには下層膜を架橋して硬化させる方法があり、もう一つには下層膜を溶かさぬ溶媒を上層膜用溶液に用いる方法がある⁸⁾。前者の方法では、層数が増える度に硬化プロセスが加わり、多数回に及ぶ硬化プロセスへの耐性が下層材料に求められることとなる。後者の方法では、上層になるほど溶媒選択が狭まり、層数が増えると困難が格段に増すことになる。

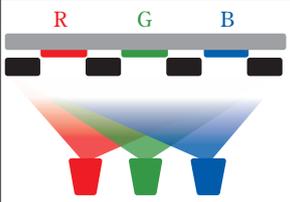
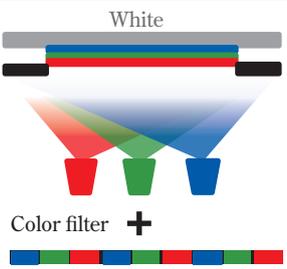
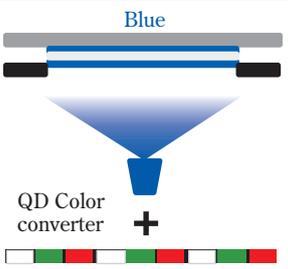
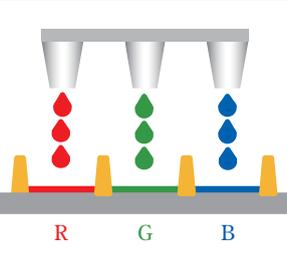
当社の塗布型有機EL材料の開発では、高分子の特長を生かして機能統合型の材料とすることでこの課題を解決した。すなわち、Fig. 2(b)に示すように、層数が非常に少ないデバイス構造でも要求機能①～④を満たし得る材料を開発することで塗布型有機ELを実用化した。

ここで、層数が少ないデバイス構造やインクジェット印刷法のコストメリットについても触れたい。Table 1には各種有機ELディスプレイの製造技術比較を示す。現在、真空蒸着法では3種の技術があるが、スマートフォン等の小型ディスプレイで用いられる蒸着法(a)では、多数の真空蒸着装置や、色ごとに高精度なシャドーマスク (Fine Metal Mask : FMMと呼ばれる) が必要で、FMMの大型化が難しい、材料使用

効率が低いなどの課題がある。蒸着法(b)は大型ディスプレイに用いられており、FMMは不要だが非常に多層でさらに多くの真空装置が必要であり、画素は白色発光のためカラーフィルターが必要であることに加えて、デバイス構造の要請から光取り出し効率の低さによる高い消費電力が課題である。これを解決すべく最近開発された蒸着法(c)ではBlue OLEDのみを形成すれば良いが、量子ドット色変換フィルムに課題を残していると言われている。これら蒸着型有機ELに対し、塗布型有機ELのインクジェット印刷法ではRGB各色を必要な箇所にのみ塗り分けるため材料の無駄がない。三原色画素なのでカラーフィルターを使わないディスプレイ設計も可能である。さらには、FMMが不要なので大画面化が容易であると共に、同一基板上へ異なるサイズのディスプレイを作り込めるなどサイズ自由度が高い。このような製造方法の特長からインクジェット印刷法はディスプレイ製造コストの低減余地が大きく、大画面で高特性のディスプレイを安価に製造可能な技術である⁹⁾。

インクジェット印刷法においては、インクに使われる溶媒の選択は重要であり、無制限にどんな溶媒でも使える訳ではない¹⁰⁾。インク吐出安定化のためには適切な粘度や沸点を有する溶媒を選定する必要があり、また、インクジェットヘッド部にダメージを与える溶媒は避けねばならない。さらに、上述したように有機ELでの機能膜の膜厚は極めて薄く、吐出されたインクで画素内に平坦な膜を得るためには、乾燥中の成膜挙動を精密に制御する必要がある。このようにインクジェット印刷法にも多様な課題があるが、当社の開発

Table 1 Comparison between OLED display manufacturing technologies

	Vacuum evaporation			Printing
	(a) RGB side-by-side	(b) White + Color filter	(c) QD-OLED	RGB printing
Picture				
Features	<ul style="list-style-type: none"> Requires many vacuum chambers Requires fine metal mask 	<ul style="list-style-type: none"> Requires many vacuum chambers 	<ul style="list-style-type: none"> Requires many vacuum chambers Requires a QD-Color converter 	<ul style="list-style-type: none"> Few vacuum chambers Simple process and stack Supports large size and Top-emission
Issues	<ul style="list-style-type: none"> Limited panel size 	<ul style="list-style-type: none"> Complicated layer stacks High power consumption Unsuitable for Top-emission 	<ul style="list-style-type: none"> High power consumption QD color conversion 	<ul style="list-style-type: none"> Material lifetime Limited resolution

する高分子型有機EL材料は、後述するようにインク粘度や成膜性が制御しやすいという利点があり、これらインクジェット印刷法に要求される課題を一つ一つ解決することで製品化を達成した。

3. 住友化学の高分子型有機EL材料

前述のように、当社ではインクジェット印刷法とそのデバイス構造に適用させた機能統合型の有機EL材料を開発してきた。Fig. 3に当社開発材の概要を示す。当社では、蛍光青色発光層材料、燐光緑色発光層材料、燐光赤色発光層材料、およびインターレイヤー材料を開発・製造販売している。

当社の有機EL材料はフルオレンをベースに複数の機能ユニット単位を導入した共重合ポリマーである。Fig. 3内の右図に青色発光層材料を例に化合物概要を示すが、ここでフルオレンは主鎖の主要な構成ユニットであると共に電子輸送を担っており、共重合されたアミンユニット単位は正孔輸送と電荷再結合および発光を担っている。図中にあるように、フルオレンユニット連鎖は共役系を形成し、アミンユニットと一体となって励起状態を形成する。置換基Rには可溶性基を導入してインクジェット溶媒への溶解性を付与している。インターレイヤー材料 (Interlayer : IL) は正孔注入層 (Hole injection layer : HiL) と発光層 (Emission layer : EML) との間に用いられ、正孔輸送層 (Hole transport layer : HTL) であると同時に電子ブロック機能を有している。インターレイヤーは発光層の下層に位置するため、熱架橋性置換基を有するユニットを共重合して、上層インク塗布時に溶解せぬようデバイス製造プロセスへの耐性が付与されている。このように、当社の高分子型有機EL材料はさまざまな機能を一つの高分子鎖中へ統合した極めて高度な機

能統合型材料であり、これらは合成法、精製法も含め全て当社独自の技術である。

次節以降では、当社有機EL材料の長寿命化技術、高効率化技術、インク製品化技術について紹介する。

高分子型有機ELの長寿命化技術

1. 寿命支配因子の解析

寿命は有機ELにおける最大の課題の一つであった。寿命、すなわち、デバイスを駆動し続けた際の発光強度安定性 (EL寿命) を考えるにあたり、長寿命化とは式(1)中の各要素 (材料機能①~④) の変化を最小化することである。われわれは発光強度低下を引き起こす支配因子の解析を長年にわたり続けており、ここではその技術内容の一部を紹介する。

式(1)で挙げた物性の要素を大別すると、(i) 励起状態の発光確率に関わる成分 (ϕ_{ph}) と (ii) それ以外の主に電流の流れ方に関わる成分 ($\gamma, \eta_{eh}, Q, \eta_{oc}$) に分けることができる。われわれは独自の測定手法を開発して両者を区別する解析を可能にした。因子 (i) のみを切り出して評価するためには電流の影響を取り除けばよいから、電流励起ではなく光励起による発光 (Photo-Luminescence : PL) の安定性を測定すればよい。われわれは、発光材料を励起可能な光源と測光計を組み合わせて、励起光を当て続けながら測定サンプルからのPL強度を経時モニタリングする測定装置を開発した。Fig. 4(a)にPL安定性 (PL stability) の評価結果を示す。横軸は励起光の照射時間 t 、縦軸は $t = 0$ で規格化したPL強度である。励起光照射時間が長くなるとPL強度が低下しており、また、励起密度 (初期発光強度) を上げるほどPL強度低下が早くなる様子が見て取れる。このようなPL強度低下は電

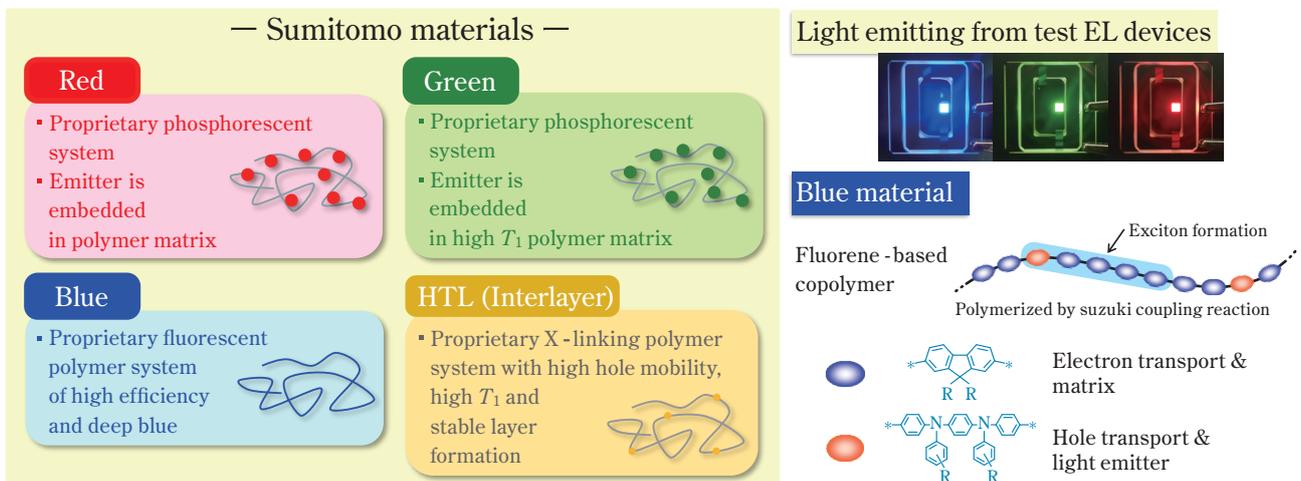


Fig. 3 Portfolio of Sumitomo's solution processable polymer OLED materials

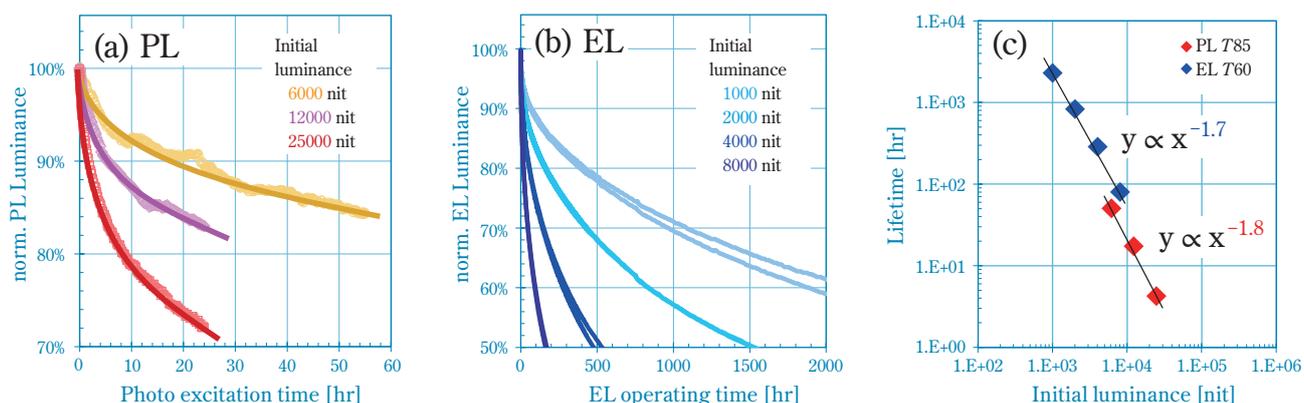


Fig. 4 (a) PL stability and (b) EL stability with different initial luminances (*i.e.*, excitation densities) (c) Dependence of PL and EL lifetime on initial luminance

子電流、あるいは、正孔電流を流しただけでは起きない¹¹⁾。また、EL安定性とPL安定性は異なる材料間で序列が一致していた¹¹⁾。以上より、高分子型有機ELデバイスにおける支配的劣化因子は発光量子収率 ϕ_{ph} の低下であり、それは材料の励起状態経路で起きていることを明らかにした。

次に、励起状態から劣化へ至る素過程について考える。**Fig. 4(b)**は**Fig. 4(a)**の材料を用いたELデバイスにおけるEL安定性評価結果である。ここで、同一の励起密度（PLであれば励起光密度、ELであれば投入電流密度）で励起し続けた際に、発光強度がある割合に低下するまでの時間を「寿命」と定義し、例えば、発光強度が初期の80%まで低下する時間をT80寿命などと表記することとする。**Fig. 4(c)**は、**Fig. 4(a)**、**Fig. 4(b)**を元にPL寿命(T85)とEL寿命(T60)を初期発光強度(励起密度)に対してプロットした図である。PL、ELの寿命は共に励起密度の約2乗に比例しており、

EL劣化とPL劣化は同一の劣化モードであって、前述のようにEL劣化の主因がPL劣化であることがここでも分かる。そしてさらに重要な事実、劣化が一つの励起状態(励起密度の1乗)から起きるのではなく、複数の励起状態(励起密度の約2乗)が関与する過程から生じていることである。

Fig. 4(c)の結果から、われわれは**Fig. 5**のような劣化仮説を構築した。**Fig. 5(a)**に示すように、薄膜中では分子間のエネルギー移動による励起状態(励起子: exciton)の移動拡散(例えば、Förster energy transfer: FRET)と、二つの励起状態が出会うことによる高次励起状態の生成(例えば、singlet-singlet annihilation: SSA)が起きる¹²⁾。このうち、複数の励起状態の関与で生成した高次励起状態の非常に高いエネルギーが化合物の化学結合を切断し、生成した劣化物が励起状態の消光剤として働くことで発光強度低下が起きる、と考えた(**Fig. 5(b)**)。実際、この仮説

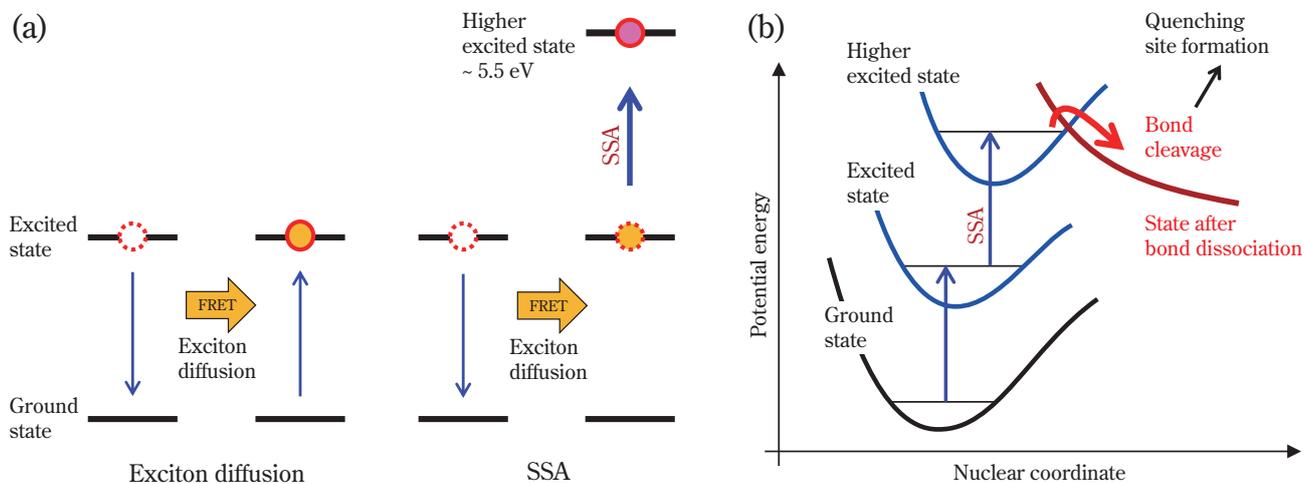


Fig. 5 Schematic of (a) Photo-physical dynamics for the generation of a higher excited state via singlet-singlet annihilation(SSA) (b) Degradation products formation mechanism resulting from the generation of a higher excited state via SSA

は次のモデル実験で確かめられた。FRETによるSSAが原因であれば、膜中の分子間距離を離すことでFRETを抑制してSSAの確率を下げることであれば、膜の耐久性向上につながるはずである。Fig. 6は、モデル発光材料を光学不活性な材料（励起波長に吸収を持たない）で5%に希釈した膜（分子間を離すモデル膜）と100%ニート膜とを比較した結果である。Fig. 6(a)に示すように、PL安定性は5%希釈膜で大きく改善した。過渡吸収分光法による励起子ダイナミクスの解析からこの膜の励起子拡散を評価すると、100%ニート膜（拡散定数 $D = 1.5 \times 10^{-3} \text{ [cm}^2\text{s}^{-1}]$ ）に対して5%希釈膜では励起子拡散が大きく抑制されていた（ D は観測限界以下）。さらに、PL寿命の励起密度に対する依存性はFig. 6(c)に示すように同等（励起

密度の約2乗に依存）であることから、劣化モードは同じで劣化確率が小さくなる（SSAの抑制）ことで耐久性が向上したことが分かり、Fig. 5(b)の劣化仮説は立証された。

これらの検討からさらに、EL劣化挙動のモデル式を導出することができる（Fig. 7）。定式化の基礎は、上述した解析結果を元に“単位時間当たり生成する消光劣化物の量が励起状態の2乗に比例する”と置く点にある（Fig. 7内の式(2)）。式(2)を元に発光強度の時間変化（式(3)）を計算するとFig. 7(a)のような劣化カーブが得られる。この計算結果から T_{90} 寿命の励起密度依存性をプロットするとFig. 7(b)のようになり、モデル式はFig. 4(c)やFig. 6(c)などの実験結果をよく再現できていることが分かる。

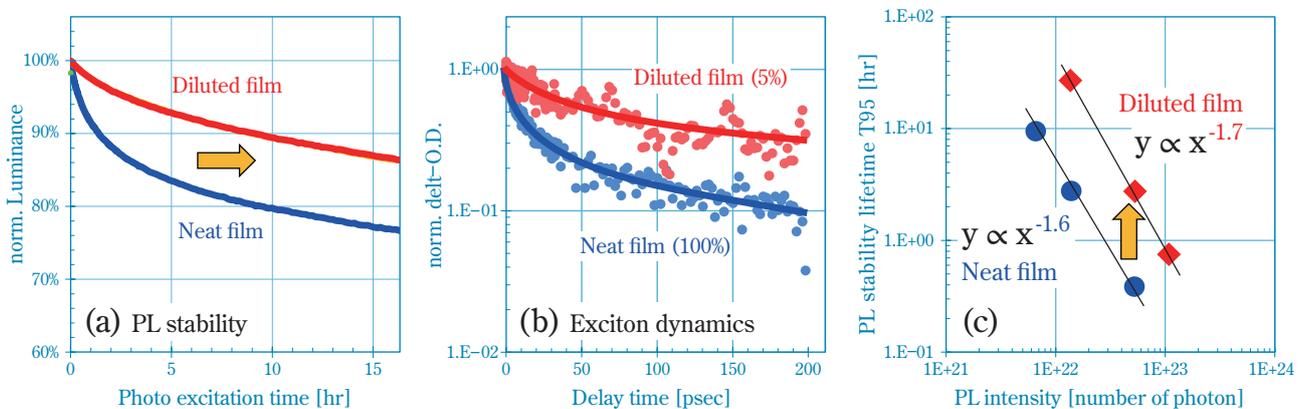
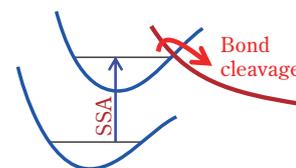


Fig. 6 (a) Comparison of PL stability (b) Time transience of singlet exciton density measured by transient absorption spectroscopy (c) Dependence of the PL lifetime on the initial PL intensity

Quenching site number increment per unit time

$$\text{Eq(2)} \cdots \frac{dN_{QS}(t)}{dt} = k_d \cdot (N_{exc})^2$$

Each quenching site is derived from two exciton processes (SSA)



EL stability curve simulation

$$\text{Eq(3)} \cdots L(t) = L_0 \cdot \frac{k_f}{k_f + k_q \cdot N_{QS}(t)}$$

$N_{QS}(t)$	Number of quenching sites
N_{exc}	Number of excitons
k_d	Quenching site formation coefficient
$L(t)$	EL intensity
L_0	Initial EL intensity
k_f	Exciton emission rate constant
k_q	Quenching coefficient

EL stability curve

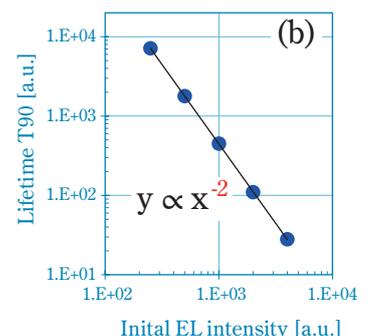
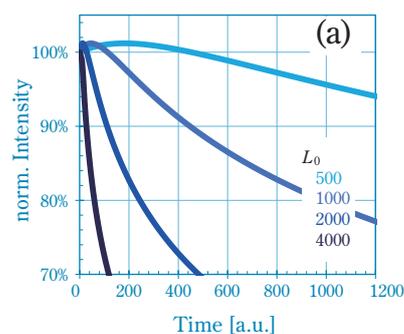


Fig. 7 General description of model adopted for the simulation of the EL stability curve (a) Numerical calculation results obtained from Eq. (3) by varying L_0 (b) Dependence of the calculated lifetime on L_0

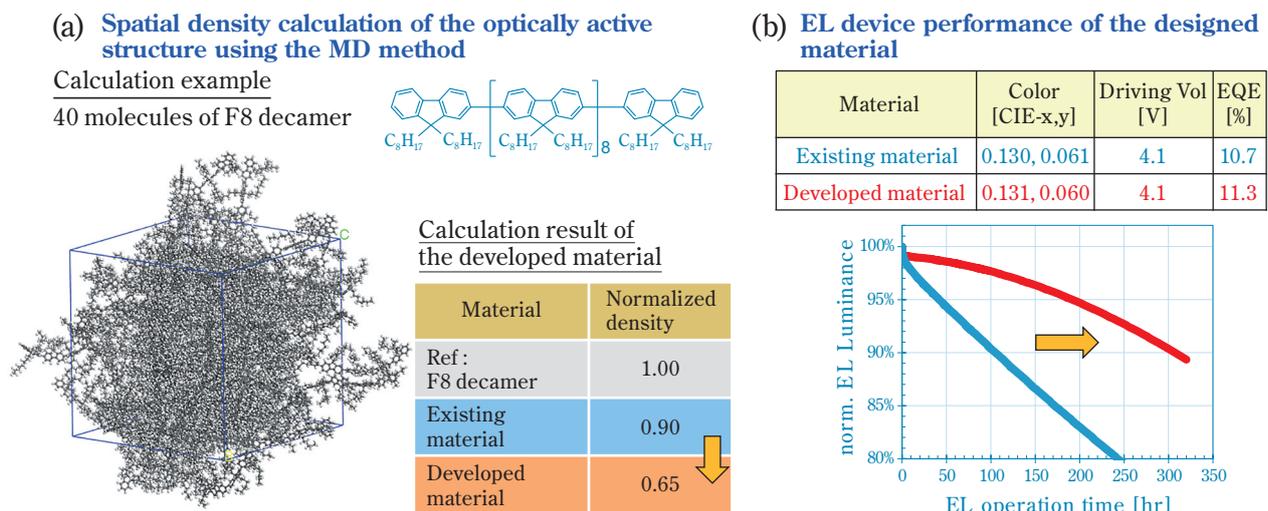


Fig. 8 (a) Figure on the left : molecular configuration of a 9,9-dioctylfluorene decamer (40 molecules) calculated using the molecular dynamics (MD) calculation method. Table on the right : calculation results of the relative spatial density of the optically active structure of the developed material. (b) Comparison of EL device lifetime between the existing and the developed materials. These results confirm the improved lifetime performance provided by our design strategy.

このように当社では、評価手法の開発、主因子の解明、およびその定式化など緻密な解析を実施しており、EL駆動劣化のメカニズム理解に基づいた材料開発を現在も継続している。

2. 長寿命化への材料設計技術

以上の解析結果に基づいた最近の開発事例について紹介する。前述したように、発光材料の分子間の距離を離して励起状態の拡散を抑えることは強力な長寿命化手法である。本方針に基づく設計例とその結果をFig. 8に示す。Fig. 8(a)は分子動力学計算法 (Molecular dynamics calculation method) によりモデル化合物 (9,9-Dioctylfluorene (F8) の10量体 (F8 decamer)) の密度を計算した例である。前述したように、当社材料は可溶性置換基等を有するフルオレンをベースとしたポリマーであるが、励起状態の軌道を形成する光学活性な部位はフルオレンユニット連鎖部である。よって、フルオレンユニット連鎖部が薄膜中に占める密度を計算すれば発光材料の分子間距離の指標として用いることができる。Fig. 8(a)中の表にはフルオレンユニット連鎖部の膜密度の計算結果 (相対値) を示した。モデル化合物に対して、従来の蛍光青色材料は相対密度が0.9程度であったが、分子鎖間の距離を大きくする設計を取り入れた新設計材料は、密度を0.65まで低減させることに成功した。本材料を用いたTop-emission型有機ELデバイス¹³⁾のEL特性をFig. 8(b)に示す。新材料は従来材と同等の駆動電圧と発光効率 (EQE) を維持しつつ、大幅な長寿命化を達成した。

高分子型有機ELの高効率化技術

1. 効率支配因子の解析

次に、高効率化技術について議論する。まず、発光効率を決める原理について振り返ろう。前述のように、有機ELの効率は式(1)の物性因子で記述される。このうち、 ϕ_{ph} は蛍光発光と燐光発光に大別される。電子と正孔の再結合によって生じる励起状態には1重項と3重項の二つの状態があって、その割合は電子spin統計から1:3である。燐光では励起状態の75%を占める3重項励起状態を光へ変換できるため、励起状態の利用効率が高い (失活過程を無視すれば原理上100%)¹⁴⁾。当社材料は、緑色および赤色材料が既に燐光材料であり、高効率発光を達成している。当社の青色材料は、1重項励起状態 (励起状態の25%) を光らせる蛍光材料であるが、3重項制御技術を開発することで通常の1重項発光を超える高効率を得ており、種々の報告をしてきた¹⁵⁾。なお、青色材料で励起状態を100%使い切る技術として、青色燐光材料、TADF材料 (Thermally Activated Delayed Fluorescence) などの開発が進んでいるが¹⁴⁾、高エネルギー故の耐久性の問題、発光スペクトルがブロードであることなどから、ディスプレイ用途としての実用化には至っていない。

さて、式(1)において ϕ_{ph} 以外の項を考えてみると、 γ と η_{eh} については現在の有機ELでは課題ではなく、適切に設計された材料およびデバイスであれば注入電荷の無駄はほとんど起きていないと考えられている。一方、 η_{oc} (光取り出し効率) でのロスが大きく、特に色純度を求められるディスプレイでは問題と

なっている。本稿では、この光取り出し効率に関する解析と材料開発例を紹介したい。

光取り出し効率として議論されているものには、マイクロキャビティ効果、導波モード損失、表面プラズモン損失、分子配向（分子の光放射方向）などがあるが¹⁴⁾、ここではマイクロキャビティ効果について考える。**Fig. 9**にマイクロキャビティ効果のイメージ図を示す（デバイス構造はBottom-emission型）。前述のように有機ELデバイスは非常に薄く総膜厚が発光波長以下であるため、デバイス内部で光干渉が生じる（**Fig. 9(a)**）。**Fig. 9(b-1)**で模式するように、発光層で生じた光（電磁波）はAlなどの反射電極（Cathode）や、屈折率差の大きい界面（例えば図中ではITO/HiL界面）で反射され、多重した進行波と反射波の合波は**Fig. 9(b-2)**に示すような定在波を作る。ここでは反射界面間の距離（cavity長）が重要であり、定在波が立

つためにはcavity長が発光波長の $\lambda/4$ に対して整数倍である必要がある。 $\lambda/4$ 整数倍とcavity長に差があると、多重の結果が定在波にはならず互いに打ち消し合ってしまう。また、電磁波が発生する場所が定在波の腹の位置からずれても、反射界面での位相が合わずに多重の結果が打ち消し合いになる。この様子を光学計算により解析した結果が**Fig. 10**である。**Fig. 10(a)**は、発光層内の $d_1 \sim d_4$ の各位置で光が発生する際のデバイス内部からデバイス外部への光透過スペクトルである（縦軸は相対値）。このモデル計算ではcavity長が530 nmで共振するように設計されているため、最も透過する波長は530 nmであり、この共振波長から離れた波長領域では透過しにくくなっている。また、定在波の腹に近い位置 d_1, d_2 からの発光は透過しやすいが、腹から離れると d_3, d_4 のように透過しにくくなり、波長依存性も変調を受けていることが分かる。こ

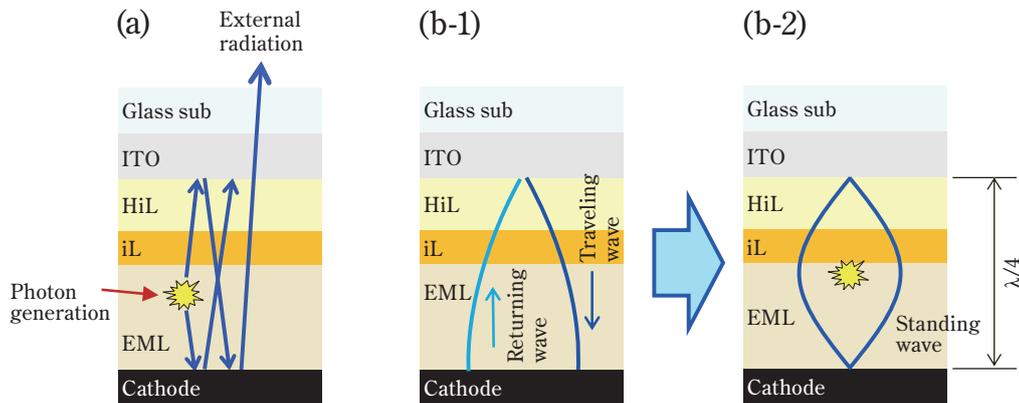


Fig. 9 (a) Illustration of multiple light reflections in an OLED and of (b-1) electromagnetic waves and (b-2) standing wave formation in a device ; HiL : hole injection layer ; iL : interlayer ; EML : emission layer

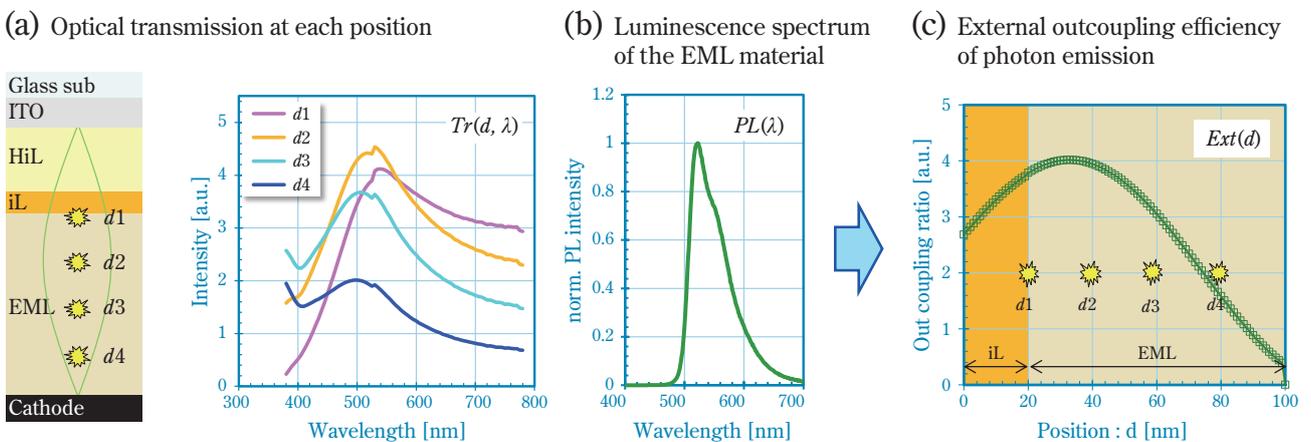


Fig. 10 (a) Optical transmission simulation results from each inner position (from d_1 to d_4) to the outside of the device (b) Luminescence spectrum of the EML material (c) External outcoupling efficiency of photon emission as a function of the photon emitting position in a device

のような光透過スペクトルの発光位置依存性 $Tr(d, \lambda)$ に対して、材料の発光スペクトル自身もFig. 10(b)で示すように波長依存性 $PL(\lambda)$ を持つから、各発光位置 d における光取り出し効率 $Ext(d)$ は $Tr(d, \lambda)$ と $PL(\lambda)$ の掛け算となって、波長域で積分をすれば d の関数として

$$Ext(d) = \sum_{\lambda} Tr(d, \lambda) \cdot PL(\lambda) \quad (4)$$

と表される。 $Ext(d)$ は発光層内でFig. 10(c)のような効率分布をとり、光の発生は発光層内のどこで起きてもよい訳ではなく、光取り出し効率の高い位置で発光させる必要があることが分かる。すなわち、発光層内の光発生分布(励起子分布)を $N_{ex}(d)$ とおけば、最終的な光取り出し効率は d で積分をとって

$$OutEff = \sum_d Ext(d) \cdot N_{ex}(d) \quad (5)$$

となる。

以上のように、有機ELの高効率化においては、マイクロキャビティ効果の影響への対策として、デバイス構造設計により決定される $Tr(d, \lambda)$ 、電流の流れ方(デバイス構造、材料設計の双方に依存)により決定される $N_{ex}(d)$ 、および材料設計により決定される $PL(\lambda)$ の3つを制御する必要がある。

2. 高効率化への材料設計技術

マイクロキャビティ効果への対応のうち、ここでは、 $PL(\lambda)$ の制御について開発例を紹介したい。上記の式(5)を変形して下記の式(6)とし、式(7)で表されるキャビティ効果スペクトル $CAVS(\lambda)$ を導入する。

$$OutEff = \sum_{\lambda} PL(\lambda) \cdot CAVS(\lambda) \quad (6)$$

$$CAVS(\lambda) = \sum_d Tr(d, \lambda) \cdot N_{ex}(d) \quad (7)$$

式(6)の意味するところは、デバイス設計と励起子分布により決定されるスペクトル $CAVS(\lambda)$ に対して、材料の発光スペクトル $PL(\lambda)$ をどのようにマッチングさせるかを考えるところにある。そこでわれわれは、材料の発光スペクトルを狭線幅にして光取り出し効率を改善することを考えた。Fig. 11に例を示す。Fig. 11(a)はTop-emission型デバイス構造(2nd-cavity)でモデル光学計算したキャビティ効果スペクトル $CAVS(\lambda)$ である。Top-emission型デバイスでは光学干渉がより強く働くため¹³⁾、設計した共振波長付近以外の波長域では光がほとんど出て来ずに打ち消し合ってしまうことが分かる。このような $CAVS(\lambda)$ に対して、従来のわれわれの発光材料はFig. 11(b)の黒線に示すスペクトルであった。ここへ $CAVS(\lambda)$ を乗算すると緑線で示すスペクトルとなって、取り出せる光は面積比で39%まで減少してしまい、従来材料では発光の多くが無駄になってしまっていた。これに対し、われわれはFig. 11(c)の黒線に示すスペクトルを有する発光材料を新たに開発した。新材料では発光半値幅(FWHM)は37nmまで狭められ、取り出し光の面積比は53%まで改善した。これは、従来材に対して35%の改善幅である。実際、この材料を用いてELデバイスを作製するとFig. 12のような結果が得られた。ELデバイスにおいても従来材料に対しておよそ1.4倍の高効率化が得られ、解析結果を元にした狭線幅スペクトルという材料設計指針の効果を実証した。

高分子型有機EL材料の製品化技術

1. インク製品に要求される要素の解析

合成した化合物を溶媒へ溶かせばインク製品として

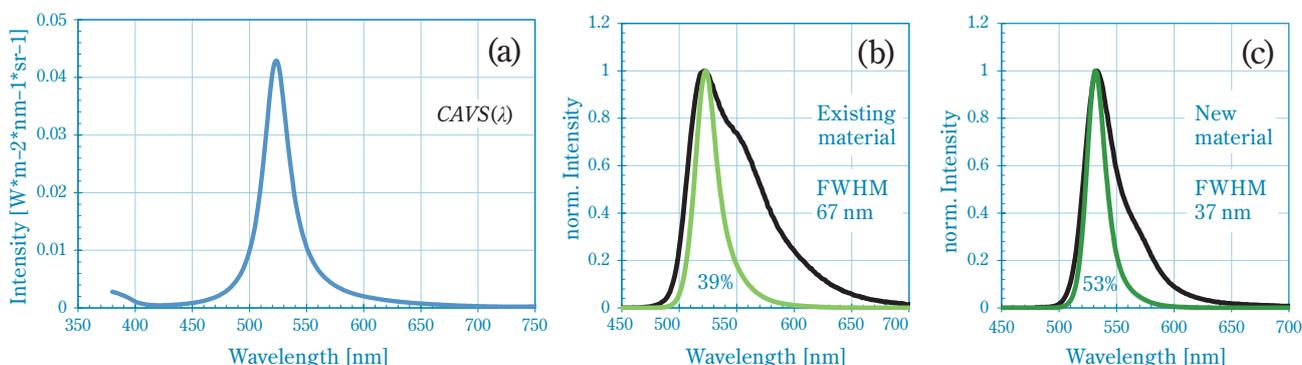


Fig. 11 (a) Simulation result of cavity effect spectrum $CAVS(\lambda)$ (b)(c) Comparison between the PL spectrum of EML (black line) and the spectrum calculated by multiplying the PL spectrum by $CAVS(\lambda)$ (green line) FWHM : Full width at half maximum

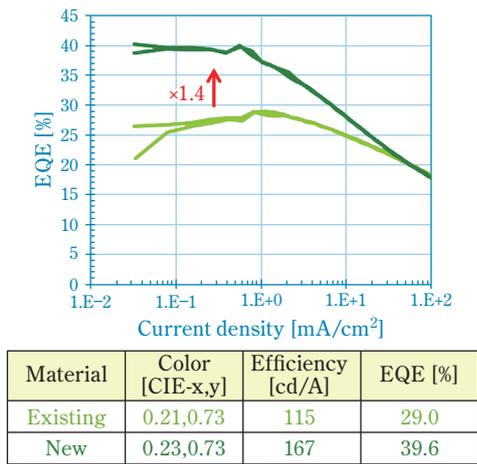


Fig. 12 Comparison of EL efficiency between the existing and the developed materials on Top-emission devices (2nd-cavity) These results confirm the improved efficiency performance provided by our design strategy.

すぐ成り立つ訳ではない。先に触れたように、インクジェット装置から安定的にインクが吐出され、基板上で平坦な膜が形成されるためのインク設計が必要である。また、インクには保管安定性も要求されるなど製品化に必要な技術は多岐にわたる。本稿では平坦な膜を得るためのインク設計技術について紹介する。

初めに、インクジェット印刷法でのディスプレイ製造プロセスについて概説する (Fig. 13)。インクジェット印刷製造法では、陽極が配列された基板上にバンクと呼ばれる画素の隔壁を形成し、このバンク内へ有機ELの各機能層を成膜させる。正孔注入層 (HiL)、正

孔輸送層 (HTL)、発光層 (EML) の各層は、インクジェット装置からのインクの滴下、乾燥とベークを繰り返して成膜され、その後、蒸着プロセスにてEML上に電子注入層、電子輸送層や陰極が形成される (ここで、HiLとHTLはベーク工程で硬化される。また、RGB色ごとに各層の膜厚はそれぞれ異なる)。最後に基板全体が封止されてディスプレイパネルとなる。

このような印刷製造法における技術要素としては、インクジェット装置からのインク液滴の正確かつ安定的な吐出 (液滴体積の均一性、吐出液滴の直進性)、バンクから溶出する不純物の根絶、各有機層 (HiL, HTL, EML) の膜平坦性の精密制御などが必要である。中でも、有機層の平坦性は重要である。なぜなら、バンク内部で膜の厚みに差があると膜厚の薄い部分のみに電流が集中してしまい、他の画素に比べて発光強度が変わる、寿命が短くなるなどの問題が生じて画質品位が低下するからである。

次に、膜平坦性を決定付ける原理について考察する。液滴の乾燥によって形成される膜形状については、コーヒーリング効果などとしてよく議論されており、乾燥中の液滴内に生じるマランゴニ対流が主要メカニズムの一つであると考えられている¹⁶⁾。マランゴニ対流の解析では、次式で表される無次元量のマランゴニ数 Ma が用いられる。

$$Ma = -\frac{\Delta TL}{\mu k} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) - \frac{\Delta CL}{\mu k} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)$$

ここで σ は表面張力、 μ は粘度、 k は熱拡散率、 T は温度、 L は長さ (ここでは液滴サイズ)、 C は濃度である。マランゴニ対流は、温度や溶媒組成、溶質濃度

4 key technical elements for ink-jet device fabrication

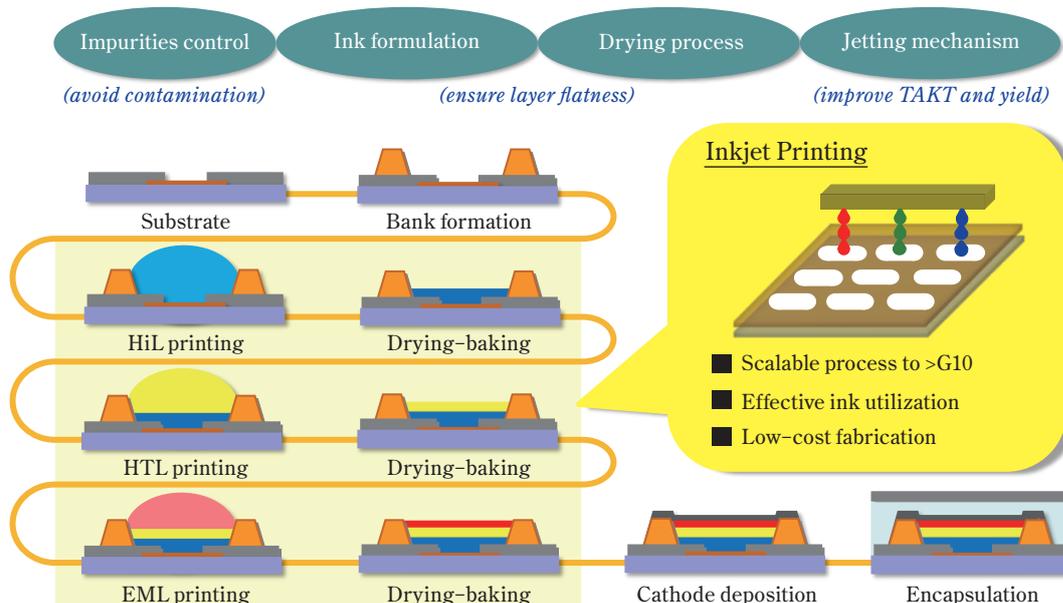


Fig. 13 Schematic of the ink-jet printing (IJP) process for OLED display production

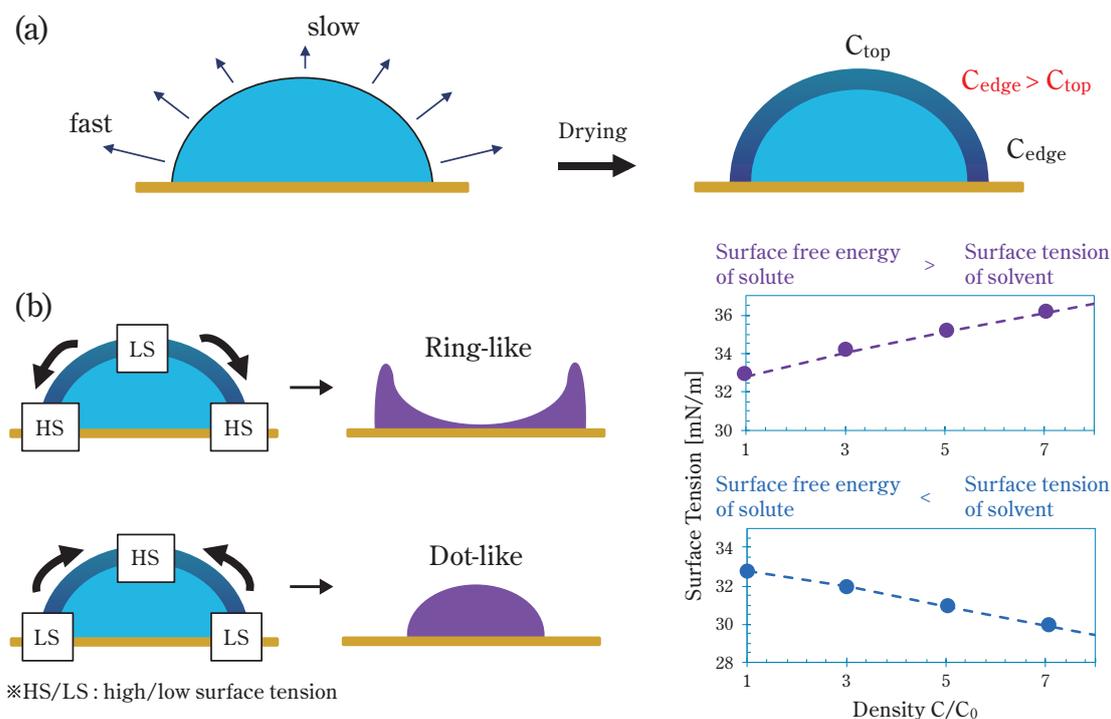


Fig. 14 Schematic of film formation based on the Marangoni convection mechanism

変化によって液滴に生じる表面張力の勾配が駆動力となって、表面張力が低い方から高い方へ液滴内の対流を引き起こす現象である。基板に滴下された液滴では、Fig. 14(a)に図示するように液滴頂点と端部では比表面積差から溶媒の乾燥速度が異なっており、端部の方が乾燥が早い。すなわち、乾燥に伴う液滴表面のポリマー濃度は端部の方がより高濃度化しやすく、頂点は高濃度化しにくい。この時、[溶質の表面自由エネルギー] > [溶媒の表面張力] の関係であれば、端部の表面張力がより高くなることを意味するから、頂点から端部へ向かう対流が生じて溶質が運ばれ、膜形状は凹型となる。逆に、[溶質の表面自由エネルギー] < [溶媒の表面張力] の関係であれば、端部の表面張力は頂点より低くなることを意味するから、端部から頂点へ向かう対流が生じて溶質が運ばれ、膜形状は凸型となる (Fig. 14(b))^{17), 18)}。

当社の有機EL材料は、おおむね、[溶質の表面自由エネルギー] > [溶媒の表面張力] の関係となっている。このため、バンク内では凹型の膜形状に成りやすく、何らかの膜形状制御技術の導入が必要である。当社は、次項で述べるように、バンク内の膜形状を決定付ける新たな因子を見いだすと共に、新しい解析手法を導入してそれを制御する方法論を確立することでこの問題を解決した。

2. インク製品化の設計技術

上述したように、マランゴニ対流が起これば溶質の

偏りは生じてしまう。そこで、われわれは対流そのものを抑えることを考えた。インク粘度を高くすれば対流を小さくできるが、インクジェットヘッドからの安定した吐出には適正な粘度が必要で、むやみにインク粘度を上げることはできない。そこでわれわれはインクの乾燥過程に着目した。吐出時のインク粘度が低くても、バンク内の乾燥過程で溶質濃度が高くなり粘度が上昇すれば、マランゴニ対流を抑えられるはずである。この仮説を確かめるためにFig. 15に示すモデル実験を実施した。まず、Fig. 15(a)のような、固形分濃度に対するインク粘度の依存性が異なるA～Cの3種類のモデルポリマーを準備した。このようなポリマーを用いたインクでは、バンク内で溶媒が乾燥していく過程において増粘挙動に差が出るのが期待される。実際、これら材料をインクジェット成膜した膜の形状はFig. 15(b)のような結果となった。増粘が小さいポリマーCでは凹形状、中程度のポリマーBでは平坦、増粘が大きいポリマーAでは凸形状となっており、増粘挙動の違いによって膜平坦性を制御できていることが分かる。このように、われわれは「乾燥中の増粘挙動」という膜形状を決定付ける新しい制御因子を見いだすことに成功した。

さて、Fig. 15で見たような増粘挙動の違いは、インク中でのポリマー鎖間の相互作用の差によって生じていると考えられ、相互作用が強いほど増粘しやすくなっていると推測される。よって、インク設計をする上では、ポリマー鎖間の相互作用の強さ（凝集性）を

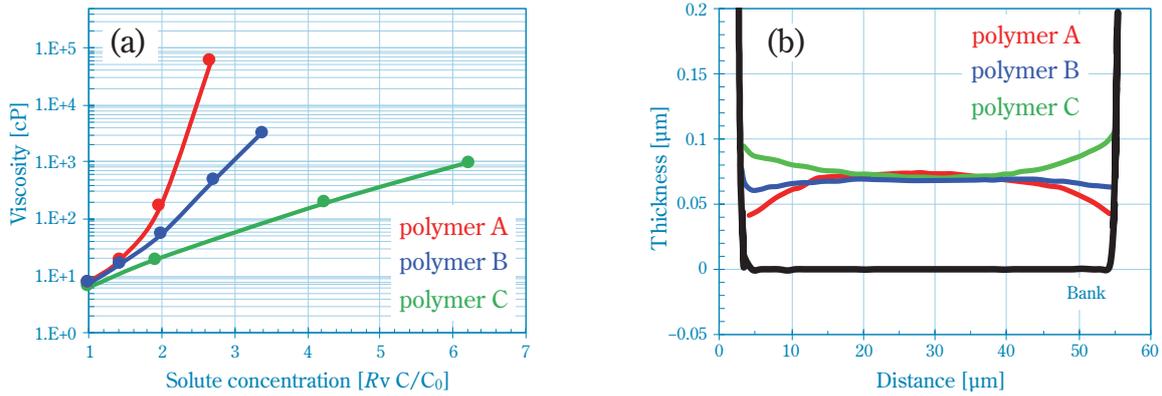


Fig. 15 (a) Dependence of viscosity on solution concentration for three different polymers (b) Film thickness profiles formed by IJP in a bank

定量的に評価し、材料設計指針を得る方法論を確立する必要がある。ポリマー間の凝集性を評価する方法としては光散乱法が知られている¹⁹⁾。溶媒中での凝集粒子のモル質量が大きいほど光散乱が大きくなるので、完全にポリマーが分散していると考えられるTHF溶液での散乱と、一定の凝集をしていると考えられるインクジェット溶液での散乱とを比較することで、ポリマー鎖が何本会合しているかの指標（モル質量比）を得ることができる（これを本稿では凝集性指数：Aggregation factorと定義する）。光散乱法では凝集の程度を見積もることはできるが、凝集のメカニズムを知ることは難しく、分子設計のための直接的情報は得にくい。そこで、われわれは凝集メカニズムに直接迫る解析手法として、新たにNMRによるスピンエコー法を導入した²⁰⁾。スピンエコー法は、スピン歳差運動の位相緩和時間（ T_2 緩和時間）を測定することで、ポリマー鎖中のどの構造がどのくらいの運動性を有する

のかを直接観測することができる手法である。すなわち、インク溶液中である特定の部分構造の運動性が低下していれば、その部位で凝集が起きていると判断できるから、観測結果を分子設計に直接反映させることが可能となる。上述したポリマーA～Cのインクについて、ある特定の共通構造に着目して T_2 緩和時間を観測した結果をFig. 16(a)に示す。横軸は時間、縦軸は共通構造のNMRエコー信号強度である。図から明らかのように、ポリマーC, B, Aの順に T_2 緩和時間が短くなっており、この順に着目した共通構造の分子運動性が低くなっている様子が観測された。Fig. 16(b)中の表には、別途、光散乱法にて評価した凝集性指数との対比を示す。分子運動性が低いほど凝集性指数が大きくなっており、ポリマー鎖中の特定の部分構造で凝集が起きていることを突き止めた。

特定されたポリマー凝集部位の構造や比率を調整すれば分子運動性、さらには増粘性を制御することが可

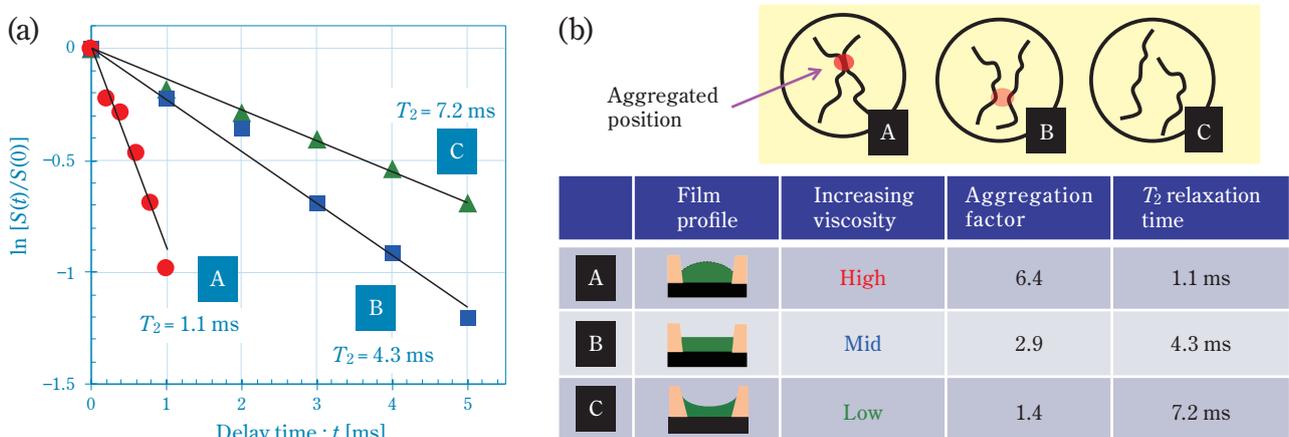


Fig. 16 (a) T_2 relaxation time of the spin-echo signal for polymer A–C inks. (b) Relationship between the film thickness profile, T_2 relaxation time, and aggregation factor for the three ink samples

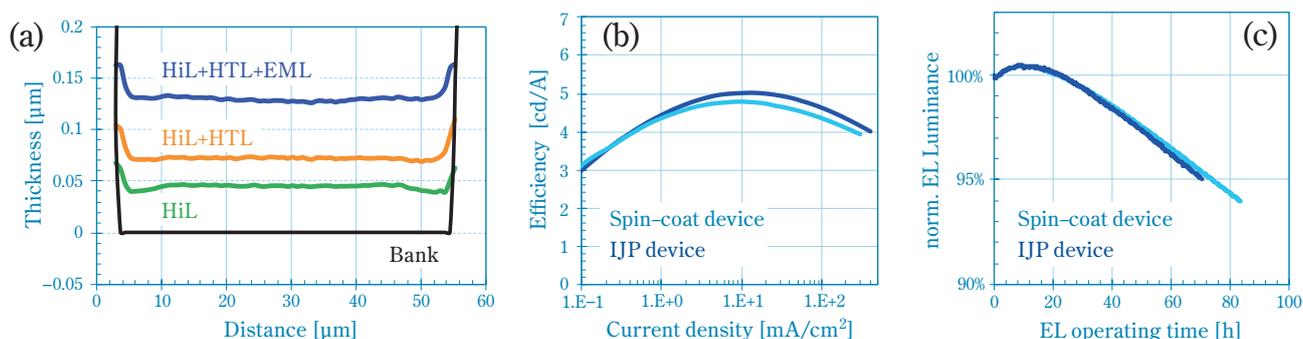


Fig. 17 (a) Film thickness profiles of layers stacked by IJP (b–c) EL device performance of spin-coated and ink-jet printed film : (b) efficiency and (c) lifetime

能である。これら知見を元に設計した材料のデバイス特性をFig. 17に示す。Fig. 17(a)はインクジェット印刷をしたバンク内の膜プロファイルである。各層が極めて平坦に積層されていることが分かる。Fig. 17(b) (c)はインクジェット成膜とスピコート成膜でそれぞれ作製したELデバイスの特性比較である (b)発光効率、(c)寿命)。インクジェット成膜でもスピコート成膜と同等のデバイス特性を発現し得る材料の開発に成功した。

以上、われわれは、「乾燥中の増粘挙動」というバンク内膜形状を決定付ける新しい制御因子を見だし、増粘挙動の解析手法として新たにスピエコー法を導入してそのメカニズムを明らかにすることで、インク製品化に不可欠な膜形状制御技術を確立した。これらの結果は、膜平坦性を支配する材料設計因子を広範囲に制御可能という点で、当社が開発する高分子型有機EL材料の印刷方式量産プロセスにおける優位性を示すものである。

むすびに代えて

以上、塗布型有機ELの概要と当社製品の特長および開発技術を紹介してきた。最後にディスプレイ市場の動向に簡単に触れてむすびとしたい。現在、ディスプレイ市場では高性能化要求が年々高くなっている。画質品位の面では色再現の広色域化と高輝度化がトレンドである。特に、国際電気通信連合 (ITU-R) にて2012年に策定された規格BT.2020は、従来のsRGB (BT.709) やDCI-P3等と比べて極めて広い色域が設定されており、RGB三原色のさらなる色純度向上が要求されている。また、高輝度化に関しては、ディスプレイ用途によっては1000 cd/m²を超える表示平均輝度を要求されるようになっており、発光効率や耐久性の向上が必要である。加えて、高解像度化の要請も常に存在しており、より小さな画素への成膜に対応できるインクの開発も重要である。無論、

消費電力低減も求められ、発光効率改善と共に低電圧化が必要である。当社は、これらディスプレイ性能の高度化要求に対応する材料開発を精力的に続けている。本稿で述べた高効率化、長寿命化、ならびにインク製品化技術はその一端であり、塗布型有機ELが高品位なディスプレイを低コストで提供可能なデファクトスタンダード足り得る技術であると確信している。

有機ELは科学的解明と製造技術開発が同時並行で進展してきた。当社の材料開発も本稿で述べたような多くの新しい科学的知見の上に立脚している。今後も科学的地平の開拓と共に塗布型有機ELの世界を広く社会と共有し、豊かな社会の発展に貢献していきたい。

引用文献

- 1) 日本学術振興会光電相互変換第125委員会編，“発光と受光の物理と応用”，培風館 (2008)。
- 2) C. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913 (1987)。
- 3) J. H. Burroughes *et al.*, *Nature*, 347, 539 (1990)。
- 4) 住友化学(株), JP H3-244630 A (1991)。
- 5) 野田 和宏, “有機EL討論会 第26回例会 プログラム” (2018), p. 2 (講演番号S2-2)。
- 6) 三上 明義, *映像情報メディア学会誌*, 67 (9), 800 (2013)。
- 7) C. W. Han *et al.*, “Advanced Display Technology”, Springer Singapore (2021), p. 199。
- 8) S. Ho *et al.*, *J. Photonics Energy*, 5 (1), 057611 (2015)。
- 9) 低分子有機EL材料を用いたインクジェット印刷法によるディスプレイ試作も試みられているが、いまだ実用化には至っていない。例えば、次の文献を参照：S. Kim *et al.*, *Dig. Tech. Pap. - Soc. Inf. Disp. Int. Symp.*, 53 (1), 391 (2022)。
- 10) 酒井 真理, *電子情報通信学会誌*, 90 (7), 544 (2007)。

- 11) 山内 掌吾 ほか, 有機EL討論会 第10回例会, 講演番号S8-4 (2010).
- 12) F. Fennel and S. Lochbrunner, Phys. Rev. B. 92, 140301 (2015).
- 13) S. Hofmann *et al.*, Appl. Phys. Lett., 97, 253308 (2010).
- 14) “有機ELに関する発光効率向上、部材開発、新しい用途展開” 技術情報協会 (2018).
- 15) 山内 掌吾 ほか, “有機EL討論会 第24回例会 プログラム” (2017), p. 4 (講演番号S6-2).
- 16) J. Fukai, J. Jpn. Soc. Colour Mater, 94 (4), 112 (2021).
- 17) P. O. Babatunde *et al.*, AIChE Lett 59 (3), 699 (2013).
- 18) P. O. Babatunde *et al.*, J. Chem. Eng. Japan, 45 (8), 622 (2012).
- 19) 佐藤 尚弘, 李 妍, 高分子論文集, 75 (4), 293 (2018).
- 20) 松川 真吾 ほか, 高分子論文集, 60 (6), 269 (2003).

PROFILE



山内 掌吾
Shohgo YAMAUCHI

住友化学株式会社
先端材料開発研究所
主席研究員
博士 (理学)



蓬台 俊宏
Toshihiro HODAI

住友化学株式会社
先端材料開発研究所
主席研究員
博士 (理学)