

平成 30 年 4 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21211

研究課題名(和文)耐環境性を有する有機EL素子の創成

研究課題名(英文)Low-work function conductors based on magnesium alloy towards low-cost and air-stable organic electronics

研究代表者

中野谷 一 (Nakanotani, Hajime)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90633412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では有機EL素子に用いられる低仕事関数電極における腐食性に着目し、耐環境性の高い低仕事関数電極材料の開発を目指し研究を実施した。結果、マグネシウム元素を母材とし、カルシウムとアルミニウムを少量添加したMg-Ca-Al合金を開発し、それを有機EL素子用陰極電極として利用することで、当初の研究目標であった「耐環境性を有する有機EL素子」を創出することに成功した。本研究の成果は、有機EL産業への汎用的な適用が可能である技術と考えられ、社会的にも大きな波及効果が期待され、大きな成果が得られたものとする。

研究成果の概要(英文)：In the OLEDs, when expose them to ambient air without any encapsulation layer, a non-emissive spots, i.e., "dark spots", are grow up with increase an operational time according to low corrosion resistance of low work-function metal, leading to death of the OLEDs. Thus, encapsulation with a high required performance for prevent the penetration of water and oxygen or complexity of the device architecture is believed to be the solutions for preventing a degradation of OLEDs even in air, but these ideas wreak both an increasing of final fabrication time and production cost. Here, we report on that simple but effective approach to toward "low-cost" and "air-stable" OLEDs, in which a utilization of low WF ternary alloy system based on Mg- Ca-Al that had been overlooked during the long years of research on organic electronics.

研究分野：有機光エレクトロニクス

キーワード：有機EL素子 マグネシウム合金 劣化挙動

## 1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子は、エネルギーを光として取り出す自発光型デバイスであり、高効率発光、低消費電力駆動、軽量化等の優れた特長を有していることから、次世代ディスプレイや照明用光源として期待され、20 年あまりの研究開発期間を経て、現在では中小型表示デバイスとして実用化されるに至った。しかし、有機 EL 素子の耐環境性、すなわち水・酸素存在下における素子安定性は今だ低く、解決すべき大きな課題として未だ存在する。特に、将来のアンビエント社会の実現に求められる技術として注目されているフレキシブル有機 EL 素子の実用化に向けては、水蒸気透過率 $10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 以下と、極めて技術開発障壁の高い封止膜の開発が要求されている(例えば C. Chartne et.al., *Thin Solid Films*, **502**, 99, 2006)。これは、有機 EL 素子用電極として用いられるアルミニウム等の低仕事関数電極が、その低いイオン化傾向により、大気中の水や酸素と反応し“容易に腐食”することが主な原因であるとされている(例えば A. Shaer, et.al., *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 116, 2001)。

この問題の解決のため、従来なされてきた研究では、原子層堆積法等の手法により、酸化アルミニウム等の緻密なバリア薄膜を有機機能性薄膜上に成膜することで、“如何にして、高い水蒸気バリア薄膜を有機 EL 素子上に成膜するか”が研究開発の主目的とされてきた(例えば, M. D. Groner, et.al., *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 051907, 2006)。しかし、これらの封止手法を用いた場合、大型真空設備の導入が必要であることから、製造の高コスト化・タクトタイムの増加・生産歩留まり効率の低下等、様々な製造プロセスに対する課題が生じてしまうことはいままでのない。また、大気安定性を向上させる手法として、活性の低い金を電極として用いる逆構造型有機 EL 素子も提案されている(例えば, H. Fukagawa, et.al., *Appl. Phys. Exp.*, **7**, 082104, 2014)。しかし、新たな電子注入材料の開発が必要であること、金の使用による製造コストの著しい増加等、解決すべき課題が多く、普及していないことが現状である。

## 2. 研究の目的

一方、そもそも有機 EL 素子自身への耐環境性付加を実現することができれば、上記したような封止膜に要求される仕様性能を大きく緩和することが可能となり、結果として生産性向上、製造コストの低下、脱真空封止プロセス、製造工程数の減少等、革新的な技術創出に繋がるのが容易に予測できる。これを実現するための手段は、低仕事関数電極材料への耐腐食性付与であると考えた。この実現は、学術的インパクトのみならず、産業界からもその実現が切望されている。しかしながら、20 年余りの研究開発期間の中でも、このような視点から有機 EL 素子に対する耐環境性付与を目指し、低仕事関数電極の耐腐

食性向上を目的とした研究例はなく、有機エレクトロニクス研究分野における未開拓研究領域として残されている。

## 3. 研究の方法

有機 EL 素子に用いられる陰極材料としては、有機半導体分子の LUMO 準位に対し、効率的な電子注入を行うため、低い仕事関数を示す金属が必要となる。しかしながら、一般的にこれらの金属材料はそのイオン化傾向の高さから、水や酸素と、容易に反応し腐食してしまう。そこで、アルミニウム(仕事関数 $= -4.3 \text{ eV}$ )及びマグネシウム(仕事関数 $= -3.8 \text{ eV}$ )を母材金属材料とし、イオン化傾向が小さく化学的に安定な異種金属(例えば金)を導入した二元系および三元系合金を、共蒸着法により作製しその物性および有機 EL 素子特性について検討を実施した。合金試料の基礎的な物性評価としては、1) 仕事関数測定、2) 表面形状測定、3) 膜密度測定、4) 水蒸気透過率測定、5) 有機/金属界面の密着性評価、及び6) 有機/金属界面の断面観察などを行い、合金化の効果について評価した。また同時に、開発した合金陰極を用いた有機 EL 素子を作製し、EL 特性及び大気安定性評価を行い、合金陰極による劣化挙動の違いを明らかにした。

## 4. 研究成果

本研究では、マグネシウム(Mg)を母材とする Mg 合金電極に着目して研究を進めた。Mg 単体での仕事関数(WF)は $-3.66 \text{ eV}$ と低い WF を有するが、その化学的安定性は乏しい。例えば、乾燥した空気中では安定であるものの、相対湿度の高い環境に Mg 薄膜を保管した場合、容易に腐食が進行する耐食性に乏しい金属である。しかし、Mg 母材に対し異種元素を添加することで、その物理的・化学的性質が変化することが知られており、現在までに多くの検討がなされてきている。本研究では、有機 EL 素子用陰極材料として種々の Mg 合金について検討を進め、Mg 母材に対して数 atm%のカルシウムまたはアルミニウムを添加することで、その低い仕事関数を維持しつつ、有機 EL 素子陰極として用いた場合、未封止条件においても非発光点(ダークスポット)の成長を著しく抑制できることを明らかとした。下記から、本研究で明らかとなった事象についてその詳細を述べる。

### 1) MgAu 合金を用いた有機 EL 素子

まず、Mg 母材に対して、化学的安定性の高い金属元素である金(Au)を添加した MgAu 合金を有機 EL 素子の陰極電極として用い、有機 EL 素子の耐環境性(大気安定性)に対して向上効果があるかを検証した。この実験で用いた MgAu 合金の組成は低真空高感度走査電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製)を用いたエネルギー分散型 X 線分析に

より、Mg:Au = 90:10 atom%であることを確認した。また、電極として用いた金属膜の仕事関数や耐腐食性、反射率などの基礎物性について従来のMgAg合金やAlとの比較を行った。有機EL素子の陰極として、Al、MgAg合金、MgAu合金を陰極として用いた有機EL素子の電気安定性の評価結果を図1(上図)に、発光面の顕微鏡像を図1(下図)に示す。図1(上図)より、Alを陰極に用いた素子では、24時間経過時点でダークスポットの発生による素子面積の著しい減少が生じており、72時間経過後には初期発光面積の半分ほどになることを確認した。また、MgAg合金を陰極に用いた素子においても144時間が経過した時点で、発光面積が初期面積の75%程度まで減少した。一方、MgAu合金を陰極に用いた素子では、240時間経過時点でも発光面積は初期面積の90%以上を維持していることが確認された。これらの事実より、MgAu合金を陰極に用いた場合、AlやMgAg合金を用いた有機EL素子と比較し、未封止環境にお

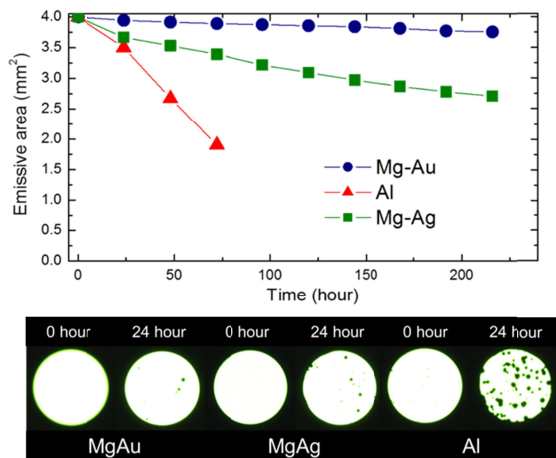


図1: 有機EL素子発光面積の保管時間依存性(上図)と、発光画素の顕微鏡写真(下図)

いてダークスポットの発生を顕著に抑制できることがわかった。

電流密度(J) - 電圧(V)曲線の結果を図2(上図)に、外部量子効率(External Quantum Efficiency: EQE) - 電流密度(J)の結果を図2(下図)に示す。図2(上図)より、電流密度の立ち上がりの電圧に差はなく、電流密度が100 mA/cm<sup>2</sup>に到達する電圧はいずれの陰極を用いた素子においても6.6±0.2Vであった。このことから、MgAu合金を用いた場合でも、Alq<sub>3</sub>層へ対する電子注入効率はほぼ変化していないことが確認された。また図2(下図)より、各陰極を用いた素子でのEQEは1%であることを確認した。これらの結果は、本研究で耐腐食性陰極として用いたMgAu合金が、陰極の役割である電子注入と得られた発光の反射を、従来用いられてきたAlと比べて劣らずに果たしたことを示している。電子注入効率は、陰極材料のWFと電子輸送層の

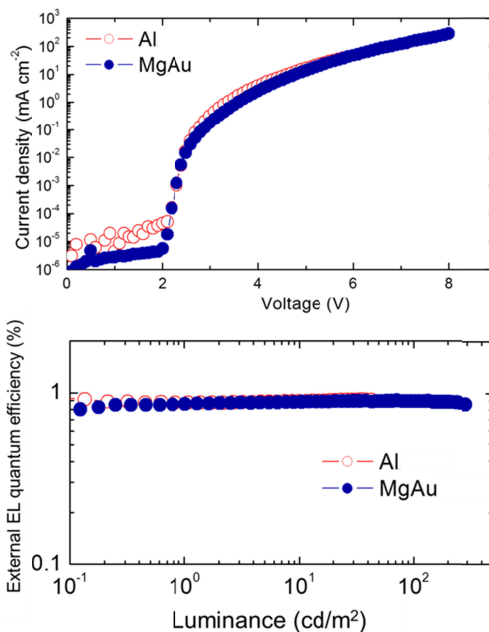


図2: MgAuおよびAlを陰極とした有機EL素子の電流-電圧特性(上図)および、外部量子効率-輝度特性(下図)

LUMO準位間の電子注入障壁の大きさに影響されることが知られている。そのため、MgAu合金はAu由来の高い仕事関数ではなくMgの低い仕事関数を有しており、今回作製した素子の電子輸送層であるAlq<sub>3</sub>のLUMOとのエネルギーギャップが小さかったため、従来陰極と同等の電気特性が得られたと考えた。事実、仕事関数を測定すると、MgAu合金の仕事関数が-3.7 eVと、純粋なMgと同等値を示すことが分かった。

次に作製した合金電極の化学的安定性について評価するため、AC-2を用いて大気暴露後のWFの時間変化について検討を行った。得られた結果を図3に示す。大気中で金属薄膜を静置した場合、Al薄膜では仕事関数が-3.98 eV(初期)から-4.20 eV(24時間後)、MgAg合金薄膜では-3.76 eV(初期)から-3.94

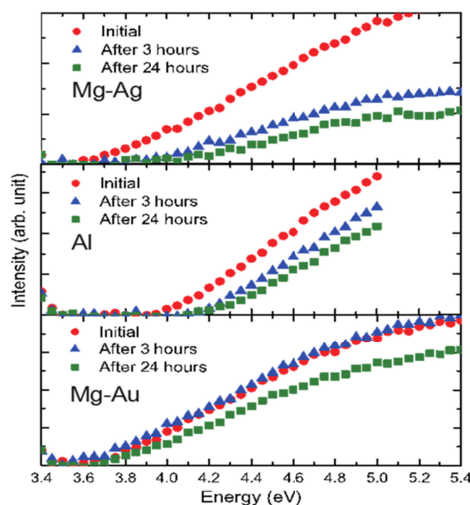


図3: 各陰極材料薄膜における仕事関数の大気暴露時間依存性

eV(24 時間後)へと静置時間とともに変化したのに対して、MgAu 合金薄膜では-3.72 eV (初期)からその仕事関数はほぼ変化せず、24 時間経過後においても-3.71 eV(24 時間後)と低い WF を示した。このことは、大気中で保管した場合においても、MgAu 合金表面が酸化されなかったためだと考えられる。

WF の測定結果より、MgAu 合金電極での耐酸化性は、Al や MgAg 合金に比べて高いことが示唆された。次に、各金属薄膜表面の電子状態についてより詳細な検討を行うため、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) により表面電子状態の測定を行った。Al 薄膜では、大気暴露後試料において酸素と結合して生成したと考えられる  $Al_2O_3$  の Al2p 由来の高結合エネルギー側ピーク (73.7 eV) 強度の増大が観察された。また同様に、MgAg 合金では Mg1s 由来のピーク位置が大気暴露後に 0.34 eV ほど高エネルギー側へシフトすることが観測された。これは Mg が酸化されることで生じる 0.4 eV の化学シフトと判断でき、MgAg 合金の Mg が大気暴露により酸化されたことを明確に示す結果である。一方、MgAu 合金薄膜では、大気暴露後試料においても Mg1s 由来のピーク位置変化は見られなかった。したがって、MgAu 合金薄膜では、表面酸化が Al や MgAg 合金薄膜と比較して進行していないことが XPS 測定により確認された。このことから、高い耐酸化性を有する電極薄膜が、有機 EL 素子の大気安定性を向上させるための鍵であると考えられる。

## 2) MgCa 合金を用いた有機 EL 素子

MgAu 合金による有機 EL 素子の大気安定性向上について明らかにした。しかしながら、MgAu 合金は材料コストの著しく高い Au を使用していること、また可視光領域において反射率が低いという課題がある。本研究の目的は、耐腐食性電極の開発による有機 EL 素子の耐環境性を高めることだが、それと同時に素子製造にかかるコストの低下も掲げている。したがって、金を含まずに耐腐食性を示す合金を開発する必要がある。そこで本章では、Au を含まない耐腐食性 Mg 合金電極の開発を目的とし、Mg と金属間化合物を形成することが明らかとなっているカルシウム (Ca) に着目し、MgCa 合金を用いた有機 EL 素子についての研究を進めた。

図 4 に Al と MgAu、そして Mg94Ca6、Mg90Ca10、Mg78Ca22 を陰極として用いた有機 EL 素子の大気中での発光面積の時間変化の結果を、図 5 に各駆動時間における素子の発光像を示す。Mg-Ca 合金における数字は、各合金での組成比である。図 4 と図 5 より、Mg90Ca10 合金電極を陰極とする素子では、発光面積が 194 時間経過後も  $3.85 \text{ mm}^2$  を維持し、また 150 時間経過後の駆動電圧差が 0.12 V となり、MgAu よりも高い大気安定性を示すことが確認された。一方、Mg94Ca6 合

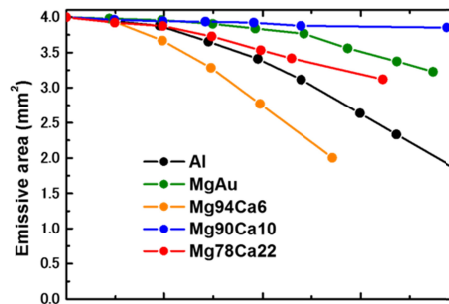


図 4: Mg-Ca 合金電極を用いた有機 EL 素子における、発光面積の保管時間依存性

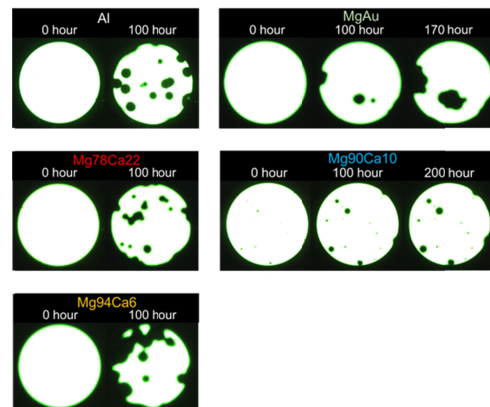


図 5: Mg-Ca 合金電極を用いた有機 EL 素子における、発光面積の顕微鏡写真

金や Mg78Ca22 合金を陰極に用いた有機 EL 素子では高い大気安定性は得られなかった。これは構成元素が同じであっても、組成の違いにより耐腐食性に変化があることを明確に示している。

次に、MgCa 合金電極を用いた有機 EL 素子で観測された耐環境性向上の起源について考察する。Mg 母材に対して Ca 元素を添加した合金材料において、金属間化合物  $Mg_2Ca$  が形成することが知られている。また、 $Mg_2Ca$  相の表面電位は -Mg 相の表面電位よりも大きな値を示すことが判明している。すなわち、合金薄膜中において形成される  $Mg_2Ca$  相は、-Mg 相に対して卑な電位を有していることから、腐食に対する犠牲相として機能していると予想される。その結果、 $Mg_2Ca$  相が優先的に腐食し、放出された電子は -Mg 相へと供給されるため、Mg 相の耐腐食性が向上したものと推測できる。次に観測された濃度依存性について考察する。Ca 元素添加量の増加は、 $Mg_2Ca$  相の連続的形成を誘起する。すなわち、卑金属相が増大する結果、Mg78Ca22 電極では Mg90Ca10 合金を用いた有機 EL 素子よりも劣った大気安定性を示したものと予測できる。Mg64Ca6 合金では、犠牲陽極となる  $Mg_2Ca$  相のバルク中濃度が小さい結果、Mg 相の腐食が優先的に進行し、電極劣化が生じたものと考察できる。

## 3) MgCaAl 合金を用いた有機 EL 素子

$Mg_2Ca$  金属間化合物の利用が、Mg 合金を

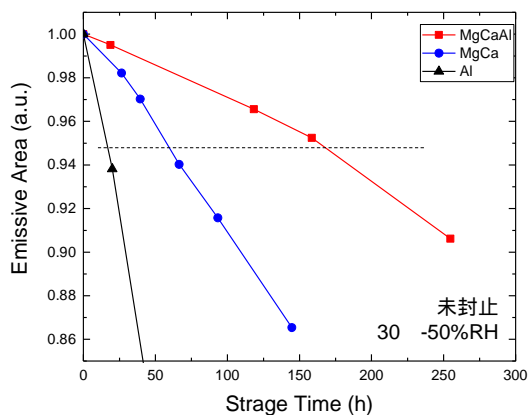


図 6: Mg-Ca-Al 合金電極を用いた有機 EL 素子における、発光面積の保管時間依存性

陰極とする有機 EL 素子の大気安定性を向上させる一つの鍵であることを見出した。しかしながら、Ca 元素の過剰添加は Mg<sub>2</sub>Ca 犠牲相の連続的成長を誘発し、腐食耐性の低下を引き起こすと容易に推測される。すなわち、Mg<sub>2</sub>Ca 犠牲相のバルク中での均一分散が、さらなる耐食性向上のために必要であると考えた。そこで、MgCa 合金にアルミニウム元素を少量添加した Mg-Ca-Al 合金電極について検討を進めた。

図 6 に Al, MgCa(90:10)および MgCaAl(88:9:3) 電極を陰極とした有機 EL 素子における発光面積の保管時間依存性を示す。有機 EL 素子は未封止状態で、30% 相対湿度 50% の環境に保管し、検討を行った。図からも明らかな通り、MgCaAl 合金電極を用いた素子では、150 時間経過後においても発光面積 95% 以上を維持可能であることが確認された。この実験事実より、Al 元素を MgCa 合金に添加することで、MgCa 合金を用いた場合と比較してさらに耐腐食性の向上が可能であることが明らかとなった。

本研究では有機 EL 素子に用いられる低仕事関数電極における腐食性に着目し、耐環境性の高い低仕事関数電極材料の開発を目指し研究を進め、当初の研究目標であった「耐環境性を有する有機 EL 素子」を創出することに成功した。本研究の成果は、有機 EL 産業への汎用的な適用が可能である技術と考えられ、社会的にも大きな波及効果が期待され、大きな成果が得られたものと考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計 5 件)

Hiroya Arai, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, "Magnesium-gold binary alloy for organic light-emitting diodes with high corrosion resistance", Journal of Vacuum Science & Technology B, vol.34, pp 40607

(2015), (査読あり)

DOI: 10.1116/1.4952408

Takahiko Yamanaka, Hajime Nakanotani, Shigeo Hara, Toru Hirohata and Chihaya Adachi, "NIR organic light-emitting diodes for bio-sensing with high operating stability", Applied Physics Express, vol.10, pp074101 (2017), (査読あり)

DOI: 10.7567/APEX.10.074101

Lin-Song Cui, Shi-Bin Ruan, Fatima Bencheikh, Ryo Nagata, Lei Zhang, Ko Inada, Hajime Nakanotani, Liang-Sheng Liao and Chihaya Adachi, "Long-lived efficient delayed fluorescence organic light-emitting diodes using n-type hosts", Nature Communications, vol.8, pp2250 (2017), (査読あり)

DOI: 10.1038/s41467-017-02419-x

Yan Geng, Anthony D'Aleo, Ko Inada, Lin Song Cui, Jong Uk Kim, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, "Donor-σ-Acceptor Motifs: Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters with Dual Upconversion", Angew. Chem. Int. Ed., vol.56, pp 16536 (2017), (査読あり)

DOI: 10.1002/anie.201708876

Chin Yiu Chan, Lin Song Cui, Jong Uk Kim, Hajime Nakanotani and Chihaya Adachi, "Rational Molecular Design for Deep Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters", Advanced Functional Materials, vol.28, pp 1706023 (2018), (査読あり)

DOI: 10.1002/anie.201708876

##### [学会発表](計 4 件)

中野谷 一, "有機エレクトロルミネッセンス素子の進展" 高機能膜フォーラム、2016.10.28、東京大学、東京都文京区

中野谷 一, "熱活性化遅延蛍光分子を利用する高性能有機エレクトロルミネッセンスデバイス" 第 66 回高分子学会年次大会、2017.5.29、幕張メッセ、千葉市美浜区

中野谷 一, "高性能有機光デバイスのための分子デザイン" 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017.3.15、パシフィコ横浜、横浜市西区

中野谷 一, "Excited state engineering for efficient RISC process" 錯体化学会 第 67 回討論会、2017.9.16、北海道大学、札幌市北区

##### [図書](計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：有機発光素子

発明者：中野谷一、塩地雅之、安達千波矢

権利者：国立大学法人 九州大学

種類：特許

番号：特願 2017-214063

出願年月日：2017/4/26

国内外の別：国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

中野谷 一 (Hajime Nakanotani)

九州大学大学院工学研究院応用化学部

門・准教授

研究者番号：90633412