

平成 30 年 4 月 27 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：16K17972

研究課題名(和文)有機EL素子における光取り出し効率向上を目指した究極の分子配向秩序の実現

研究課題名(英文)Ultimate molecular orientation for enhancement of light-outcoupling efficiency in organic light-emitting diodes

研究代表者

小簀 剛 (Komino, Takeshi)

九州大学・分子システムデバイス国際リーダー教育センター・助教

研究者番号：20547301

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜の中にドーブした発光性分子を薄膜表面に対して完全に水平に配向させることに成功した。さらに、その薄膜を有機ELの発光層に応用したところ、素子の内部で生成された光のうち39%を素子外に取り出すことができた。これは、通常の素子で実現し得るELの光取り出し効率と比べて50%以上も高い効率である。完全な水平配向の実現の鍵は、長い棒状の発光性分子を利用したことにある。さらに、蒸着薄膜のみならず、スピンコート膜における分子配向にも着手した。スピンコート膜の配向形成機構を調査した結果、溶液流動速度が分子配向の支配因子であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Completely horizontally oriented fluorescent guest molecules doped into organic thin films were successfully attained by vacuum vapor deposition. Applying the ultimate orientation to organic light-emitting diodes, light-outcoupling efficiency of 39% was achieved; the value was over 50% higher than those of randomly oriented films. Through the project, it was demonstrated that use of long linear-shaped guest molecules is of great importance for realizing horizontal orientation of the guest molecules.

In addition to the guest orientation control in vapor deposited films, the orientation formation process was investigated even in spin-coated films. The investigation found that the solution flow during deposition is the dominant factor to control orientation.

研究分野：分子集合体物性

キーワード：分子配向 有機EL 光取り出し効率 ゲスト-ホスト薄膜 熱活性化型遅延蛍光 真空蒸着膜 トランスファマトリックス スピンコート薄膜

1. 研究開始当初の背景

近年、優れた分子およびデバイス設計により、EL 内部量子収率はほぼ 100% にまで達しており、EQE の向上に残された課題は光取出し効率の改善のみである。光取出し効率を低下させる主な原因は、電極材料の表面プラズモン共鳴や有機薄膜内における光の導波であり、これらを抑制するには、発光分子の遷移双極子を基板電極に水平方向に揃える必要がある。国外のグループのシミュレーションによると [1,2]、基板に対して分子が完全に水平に配向した場合に見込まれる光取出し効率は、40% 超となることが予想されている。

単一成分の薄膜 (ニート薄膜) では、国内のグループを中心に、過去 10 年の間に数 10 種の低分子材料の分子配向が評価されてきた [3]。実際に、これらの薄膜では、ほぼ完全な水平配向が実現されている。他方、有機 EL デバイス中の発光層には発光色素 (ゲスト分子) が数% の濃度でホストマトリックス中にドーブされた薄膜が用いられるため、ゲスト分子の配向秩序を制御する必要がある。しかしながら、すべてのゲスト分子が基板に対して水平に配向した薄膜は未だ報告されていない。

2. 研究の目的

有機 EL 素子における発光の高効率化において、残る課題は EL 光取出し効率の改善のみである。EL 光取出し効率の向上は、発光色素が基板に対して水平に配向することにより実現することができる。申請者のこれまでの研究から、薄膜表面における分子の動的挙動が配向秩序を支配することが明らかになりつつある。本研究課題ではこの知見に立脚し、素子中に含まれるすべての発光色素が基板に対して水平に配向した状態を実現することを目的とした。さらに、この究極の分子配向秩序を用いて、 $40 \pm 1\%$ 以上の高い EL 光取出し効率を目指した研究を行った。

3. 研究の方法

本研究課題は、ゲスト-ホスト系におけるゲスト分子の配向秩序を極限にまで高めることと、その“究極の配向秩序”を用いた $40 \pm 1\%$ 以上の光取出し効率の達成を目指しており、サブテーマを (1) 材料の選定、(2) 分子配向計測、(3) 光取出し効率の評価と分割し、3つのサブテーマを平行して進めた。研究期間は 24 カ月とした。

(1) 材料の選定：当初予定では、分子動力学 (MD) 計算を用いて高い水平配向性を有するゲスト化合物のスクリーニングを行う予定であったが、Cis-BOX2 を利用することにより簡単に完全水平配向が得られたため、このスクリーニングは行わなかった。Cis-BOX2 は、高い有機 EL 発光効率を呈する熱活性化型遅延蛍光材料の一種であり、当該材料系の中で長い棒状の構造を有することが特徴である。Cis-BOX2 を市販のホスト材

料である CBP および mCBP にドーブした薄膜を主たる対象とした。

(2) 分子配向の計測：ホストマトリックス中に分散したゲスト化合物の分子配向は、角度依存光励起発光 (PL) 測定を用いて評価することができる。この方法は、15 nm 程度の極薄膜から得られる PL 強度を薄膜法線の周りの角度に対して測定するものである。さらに、分子配向 (実際にはダイポールの配向) をシミュレーションのパラメータとして PL 強度の角度依存性を解析することで、分子配向を定量評価することができる。試料作製は、主として真空蒸着法を用いて行い、成膜中の基板温度を 200 ~ 350 K の範囲で調節した。これに加えて、スピンコート薄膜も作成し、これまで困難とされてきた、スピンコート法による分子配向制御にも挑戦した。

(3) EL 光取出し効率の測定：高い水平配向性が得られた材料系および成膜条件を用いて、有機 EL の発光層を成膜し、EL 光取出し効率を計測した。実際に観測される数値は EL 外部量子効率であり、この値は、EL 光取出し効率、発光量子収率、キャリアバランス因子、励起子生成効率の積で表される。キャリアバランス因子および励起子生成効率は 1 と仮定し、発光量子収率を測定することで、EL 外部量子効率から光取出し効率を計算した。さらに、(2) で得られた分子配向を仮定して、トランスファーマトリックス法により光取出し効率を光シミュレーションから計算し、実測値と比較することで本研究結果の妥当性を検証した。

4. 研究成果

(1) 完全水平配向の達成：分子構造に異方性を有することが分子配向発現の要件であることは自明である。そこで、できるだけ異方性の大きな分子を用いて分子配向評価を行った。Cis-BOX2 を CBP ホストマトリックス中にドーブした薄膜を 200 K で成膜したところ、Cis-BOX2 が薄膜表面に対して完全に水平に配向した薄膜を得ることに成功した。一方で、室温で成膜した場合や、mCBP をホストマトリックスに用いた場合は完全な水平配向を得るには至らなかった。このことから、異方的な分子構造、低い成膜温度、およびホストマトリックスの種類が完全配向を得るための条件であることを見出した。異方的な分子配向の重要性は前述のとおりである。低い成膜温度は材料のガラス転移温度と関係しており、成膜中に分子が自発的に薄膜表面に水平配向するためには、ゲストおよびホスト分子のガラス転移温度以下で成膜を行う必要がある。ホストマトリックスの種類がゲスト分子の配向に与える影響については、近年、いくつかの報告があり、前述のように、高いガラス転移温度を有するホスト分子の利用が重要と考えられている。mCBP は CBP と似た分子構造を有し、そのガラス転移温度は CBP のそれに比して高い。しかしながら、mCBP をホストマトリックスに利用した

場合、Cis-BOX2 の完全配向は得られなかった。このことは、一概にホスト化合物のガラス転移温度が高い方がゲスト分子の水平配向性に有利とは限らないことを示唆する。このことを詳しく調べるために、断面 TEM および EELS 測定を行ったところ、CBP 薄膜の膜密度が mCBP 薄膜のそれよりも高いことを見出した。真空蒸着中、蒸着分子は薄膜表面を構成する分子との相互作用により固定化される。したがって、膜密度が高いほど蒸着分子-薄膜表面の分子間相互作用が大きくなることが予想される。この結果から、高いガラス転移温度を有するホスト分子を用いることに加えて、ホスト化合物が高い膜密度を有することもゲスト分子の水平配向を実現する要件であると結論付けた。

(2) EL 光取り出し効率 39% の達成：当初目標 $40 \pm 1\%$ に対して 39% の EL 光取り出し効率を得ることに成功した。用いた薄膜は(1)に述べた Cis-BOX2:CBP を 200 K の基板温度で成膜した薄膜である。この薄膜を成功輸送材料である TAPC と電子輸送材料である PPT で挟んだ積層膜を持ちいて有機 EL を作製した。TAPC および PPT の屈折率は小さく、薄膜導波モードを抑制することができる。トランスファーマトリックス法を用いて光学解析を行ったところ、この高い光取り出し効率が Cis-BOX2 の完全配向に起因することを見出した。尚、得られた外部量子効率は約 34% であり、既報の TADF 材料群の中でも特に高い分類に属する。

(3) スピンコート薄膜におけるゲスト分子の配向制御：(1) および (2) の結果から、本研究課題の当初目標は達成された。そこで、本研究で取り扱う材料系をスピンコート薄膜に拡張し、その配向制御及び配向形成機構の調査に着手した。一般的に、低分子薄膜からなるスピンコート薄膜における分子配向はその制御性に乏しい。一方で、研究代表者が参画する共同研究から、オリゴフルオレンを CBP にドーブした薄膜においては、オリゴフルオレンの分子長軸方向が薄膜表面に対して水平に配向することが見出されていた。しかしながら、その機構は不明であるため、かかる機構解明に資する実験を行った。スピンコート法は、真空蒸着法に比して動的な成膜法である。換言すれば、成膜中に分子間の衝突が頻繁に起こる。その状況で分子配向に秩序が発現するためには、静的な分子間相互作用よりもむしろせん断応力のような動的な外力が作用しているのではないかと考えた。そこで、溶液流動方向を制御し、制御の有無によってゲスト分子の配向性にどのような差異が現れるかを調べた。溶液流動方向の制御をするために、表面に高さ $19 \mu\text{m}$ のグレーティング構造を施した ITO 基板を用いた。スピンコート成膜中、グレーティング構造がマイクロ流路の役割を果たし、グレーティングの刻み方向に溶液流動が誘起される。この基板を用いて、前述のオリゴフルオ

レン (ペンタフルオレン) : CBP 薄膜をクロロホルム溶液から成膜したところ、オリゴフルオレンがグレーティングの刻み方向に配向した。また、スピンコート速度 (すなわち、溶液流動速度) の上昇に伴って、基板面内の配向秩序が向上する結果を得た。このことは、溶液流動がスピンコート法における分子配向制御の支配因子であることを示唆する。

(4) 角度依存 PL 測定系の汎用化：角度依存性 PL 測定は比較的簡便にゲスト分子の配向秩序を計測できる方法である一方で、このことに特化したハードウェアは発売されておらず、また、その結果を解析するための手段も光学シミュレーションに限定されている。そこで、浜松ホトニクス社と共同で当該手法の汎用化を進め、同社から汎用機が発売されるに至った。また、実験結果を解析するために、生データから直接的に配向秩序を算出する計算式を開発した。これらにより、光学実験および光学シミュレーションに明るくない研究者であっても容易にゲスト分子の配向が計測できる基盤を構築することができた。今後、有機 EL 分野に限定されず、当該技術が多くの研究グループに利用されることが期待される。

引用文献

- [1] W. Brutting *et al.*, *Phys. Status Solidi A*, **210**, 44 (2013).
- [2] S.-Y. Kim *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 3896 (2013).
- [3] D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, **21**, 19187 (2011); H.-W. Lin *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **95**, 881 (2004).

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 11 件)

- Komino, T.; Kuwae, H.; Okada, A.; Fu, W.; Mizuno, J.; Ribierre, J.-C.; Oki, Y.; Adachi, C., In-Plane Anisotropic Molecular Orientation of Pentafluorene and its Application to Linearly Polarized Electroluminescence, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **2017**, 9, (32), 27054-27061.
- Komino, T.; Oki, Y.; Adachi, C., Dipole Orientation Analysis without Optical Simulations: The Application to Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Doped in Host Matrix, *Sci. Rep.*, **2017**, 7, (24), 8405.
- Komino, T.; Sagara, H.; Tanaka, H.; Oki, Y.; Nakamura, N.; Fujimoto, H.; Adachi, C., Electroluminescence from Completely Horizontally Oriented Dye Molecules, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, 108, (24), 241106.
- Kim, D. H.; D'Aléo, A.; Chen, X. K.; Sandanayaka, A. S. D.; Yao, D.; Zhao, L.;

Komino, T.; Zaborava, E.; Canard, G.; Tsuchiya, Y.; Choi, E.; Wu, J. W.; Fages, F.; Brédas, J. L.; Ribierre, J. C.; Adachi, C., High-efficiency electroluminescence and amplified spontaneous emission from a thermally-activated delayed fluorescent near infrared emitter, *Nat. Photon.* **2018**, 12, 98-104

Esaki, Y.; Komino, T.; Matsushima, T.; Adachi, C., Enhanced Electrical Properties and Air Stability in High-Density Amorphous Organic Films, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, (23), 5891-5897.

Mamada, M.; Inada, K.; Komino, T.; Potscavage, W. J.; Nakanotani, H.; Adachi, C., Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence from an Excited-State Intramolecular Proton Transfer System, *ACS Central Science*, **2017**, 3, (7), 769-777.

Miwa, T.; Kubo, S.; Shizu, K.; Komino, T.; Adachi, C.; Kaji, H., Blue Organic Light-Emitting Diodes Realizing External Quantum Efficiency over 25% Using Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 284.

Kim, D. H.; Inada, K.; Zhao, L.; Komino, T.; Matsumoto, N.; Ribierre, J. C.; Adachi, C., Organic Light-Emitting Diodes with Horizontally Oriented Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, (5), 1216-1223.

Zhao, L.; Komino, T.; Kim, D. H.; Sazzad, M. H.; Pirat, D.; Mulatier, J. C.; Andraud, C.; Ribierre, J. C.; Adachi, C., Horizontal Molecular Orientation of Light-Emitting Oligofluorenes in Spin-Coated Glassy Organic Thin Films, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, (48), 11557-11565.

Takeda, H.; Chen, C.; Komino, T.; Yoshioka, H.; Oki, Y.; Adachi, C., 0.6-1.6 THz Band Spectroscopy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials, *Opt. Mater. Express* **2016**, 6, (10), 3045-3052.

椎原由宇; 小篁剛; 合志憲一; 興雄司; 安達千波矢, 水平配向性を有するTSBFを用いたノンヘテロ構造型有機発光ダイオード, *レーザー研究* **2018**, 46, (1), 36-40.

[学会発表](計 16 件)

Zhao, L.; Komino, T.; Inoue, M.; Kim, J. H.; Ribierre, J. C.; Adachi, C., Horizontal orientation in solution-processed organic light-emitting diodes. ICSM 2016, Guang Zhou (China), June 2016.

Ribierre, J. C.; Tanaka, T.; Zhao, L.; Komino, T.; Matsumoto, S.; Hashizume, D.; Takaishi, K.; Muto, T.; Uchiyama, M.; Andraud, C.; Aoyama, T.; Adachi, C., Control of molecular orientation and its critical role on the performance of organic semiconductor

devices. SPIE Security + Defense, Symposium, Berlin (Germany), September 2016.

Kim, D. H.; Zhao, L.; Inada, K.; Komino, T.; Matsumoto, N.; Ribierre, J. C.; Adachi, C., Highly efficient organic light-emitting diodes with horizontally oriented thermally-activated delayed fluorescence emitters. KJF-ICOMEF 2016, Fukuoka (Japan), September 2016.

小篁剛; 相良雄太; 田中啓之; 興雄司; 中村望; 藤本弘; 安達千波矢, ゲスト-ホスト系非晶質薄膜におけるゲスト分子の完全配向, 分子科学討論会2016神戸, 兵庫, 2016年 9月.

儘田正史; 稲田工; 小篁剛; 中野谷一; 安達千波矢, 高平面・縮環構造の熱活性化遅延蛍光材料を導出可能な新規分子設計, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 2017年 1月.

小篁剛; 相良雄太; 田中啓之; 興雄司; 中村望; 藤本弘; 安達千波矢, 棒状のTADF分子Cis-BOX2における水平配向とその熱的安定性, 有機EL討論会第24回例会, 東京, 2017年 6月.

Komino, T.; Sagara, H.; Tanaka, H.; Oki, Y.; Nakamura, N.; Fujimoto, H.; Adachi, C., Highly efficient organic light-emitting diodes with completely horizontally guest emitters. CLEO Europe 2017, Munich (Germany), June 2017.

Takeda, H.; Chen, C.; Komino, T.; Yoshioka, H.; Oki, Y.; Adachi, C., THz absorption measurement and electron of organic thermally activated delayed fluorescence materials. CLEO Europe 2017, Munich (Germany), June 2017.

Mamada, M.; Inada, K.; Komino, T.; Potscavage, W. J.; Nakanotani, H.; Adachi, C., High Efficiency Thermally Activated Delayed Fluorescence through an Excited-State Intramolecular Proton Transfer, SPIE International Symposium on Organic Photonics + Electronics, San Diego (USA), August 2017.

儘田正史; 稲田工; 小篁剛; Potscavage, W. J.; 中野谷一; 安達千波矢, 励起状態分子内プロトン移動による熱活性化遅延蛍光の発現, 有機EL討論会第24回例会, 東京, 2017年 6月.

江崎有; 小篁剛; 松島敏則; 安達千波矢, 有機半導体の高密度化による薄膜・デバイス物性の向上, 第12回有機デバイス・物性院生研究会, 京都, 2017年 7月.

江崎有; 小篁剛; 松島敏則; 安達千波矢, 有機アモルファス薄膜の高密度化による電気伝導性および大気安定性の向上, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 京都, 2017年 9月.

小篁剛; 桑江博之; 岡田愛姫子; 付偉欣;

水野潤; Ribierre, J. C.; 興雄司; 安達千波矢, スピンコート法によるゲスト分子の面内配向制御, 第11回分子科学討論会 2017仙台, 宮城, 2017年 9月.

小簗剛; 興雄司; 安達千波矢, 光学シミュレーションを用いない角度依存光励起発光解析, 有機EL討論会第25回例会, 北海道, 2017年 11月.

Komino, T.; Adachi, C., Control of molecular orientation in guest emitters used for organic light-emitting diodes. ICCO2018, Miyagi (Japan), July 2018.

小簗剛, 有機薄膜中の光伝搬および取出しについて, 豊田理研国際ワークショップ 『Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics』, Aichi (Japan), 2018年 10月.

〔図書〕(計 1 件)

小簗剛, 分子配向, 安達千波矢; 藤本弘編, 最先端の有機EL 基礎物理・材料化学・デバイス応用と解析技術, 第II編 第16章, シーエムシー出版, 2017.

〔産業財産権〕

出願状況(計 4 件)

名称: 配向指数の導出方法, コンピュータプログラムおよび装置

発明者: 小簗剛, 分子配向, 安達千波矢; 藤本弘編, 最先端、興雄司、安達千波矢

権利者: 九州大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-91018

出願年月日: 平成 29年 5月 1日

国内外の別: 国内

名称: 有機発光素子

発明者: 松島敏則、安達千波矢、シンセイコウ、サンガランゲ ドン アトゥラ サンダヤナカ、ファティマ ベンシュイク、小簗剛

権利者: 九州大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-133129

出願年月日: 平成 29年 7月 6日

国内外の別: 国内

名称: 有機半導体薄膜の製造法、有機半導体薄膜および有機発光素子

発明者: 江崎有、松島敏則、小簗剛、安達千波矢

権利者: 九州大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2017/ 25482

出願年月日: 平成 29年 7月 13日

国内外の別: 国内

名称: ホスト材料、膜および有機発光素子

発明者: 松島敏則、安達千波矢、シンセイコ

ウ、サンガランゲ ドン アトゥラ サンダヤナカ、ファティマ ベンシュイク、小簗剛

権利者: 九州大学

種類: 特許

番号: 特願 2017-161660

出願年月日: 平成 29年 8月 24日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小簗 剛 (Komino, Takeshi)

九州大学分子システムデバイス国際リーダー教育センター・助教

研究者番号: 20547301

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

小谷正博 (Kotani, Masahiro)

学習院大学・名誉教授