

水素結合を利用した有機半導体への新規電子注入手法

○鈴木 一磨¹ 長谷川 宗弘² 森井 克行^{2,3} 佐々木 翼⁴ 清水 貴央⁴ 深川 弘彦^{1,4}

¹東京理科大学理学研究科, ²日本触媒, ³大阪大学日本触媒協働研究所, ⁴NHK 放送技術研究所

E-mail:1218525@ed.tus.ac.jp

アブストラクト 有機EL素子では電子注入のためにアルカリ金属等の酸素・水分に不安定な材料が不可欠であり、これがフレキシブル基板を用いたデバイス開発のボトルネックとなっている。本研究では、アルカリ金属の代わりに化学的に安定な塩基性材料を用いた新たな電子注入手法を提案する。陰極に隣接した有機層に塩基性材料を添加することで電子注入障壁が低減できることを見出し、この注入障壁の低減が塩基性材料と他の有機材料間で形成される水素結合に起因することを見出したので報告する。

<緒言>

近年の有機エレクトロニクスにおいては、陰極からの電子注入障壁を低減させるために、アルカリ金属等のn型ドーパントが広く使われている。このn型ドーパントによる電子注入障壁の低減のためには、ドーパントの価電子帯や最高占有軌道(HOMO)からホスト材料の最低非占有軌道(LUMO)への直接的な電荷移動が必要であり、イオン化ポテンシャル(IP)が小さい分子性n型ドーパントの研究が進められている[1-5]。しかし、IPが小さい材料ほど酸化・劣化しやすく、例えば大気中の酸素・水分を透過するフレキシブル基板を用いた場合には、n型ドーパントが劣化の要因になってしまう。したがって、フレキシブル有機エレクトロニクスの更なる発展のためには、IPが小さい材料を用いない、全く新しい電子注入技術が必要である。

本研究では、有機合成において広く使われている塩基性材料と他の有機材料間の水素結合を利用することで、陰極から有機半導体への電子注入障壁が低減することを見出した[6]。逆構造OLEDを用いて塩基性材料が及ぼす影響を評価したところ、陰極に隣接した有機層に塩基性材料を添加することで、陰極から効率的に電子を注入することができ、この電子注入効率は添加する材料の塩基性の強さに比例する。したがって、IPが小さい材料を必要とせず、大気中で安定な材料のみを使って電子注入ができるなど、従来のn型ドーパントを用いた電子注入手法と比較しても、いくつかの優れた特徴を持つ。

<実験>

本研究では基板側を陰極とする以下の逆構造OLEDを作製した(図1)。陰極(ITO)/酸化物/中間層/発光層/正孔輸送層/正孔注入層/陽極(AI)である。逆構造OLEDの特性は中間層の電子注入性に大きく依存するため[7]、中間層に図1に示す

塩基性材料を添加し、逆構造OLEDの特性の変化から塩基性材料の効果を評価した。中間層のみ塗布法を用いて成膜し、中間層以降は真空蒸着法で成膜した。

<結果・考察>

図2に添加した塩基性材料のpKaの値とデバイス特性との相関を示す。中間層に塩基性材料を添加することで、逆構造OLEDの電流密度・輝度の増加が観測された。電流密度はpKaの値に比例し、輝度も同様の傾向を示した。よって、塩基性材料の添加は逆構造OLEDの低電圧化に有効であり、塩基性が高い材料の選択が鍵となることがわかった。

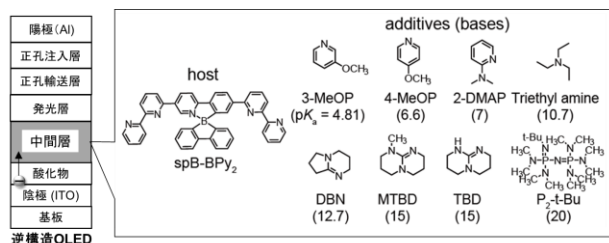


図1 本研究で用いた逆構造 OLED 構造、中間層のホスト材料及び塩基性材料の分子構造

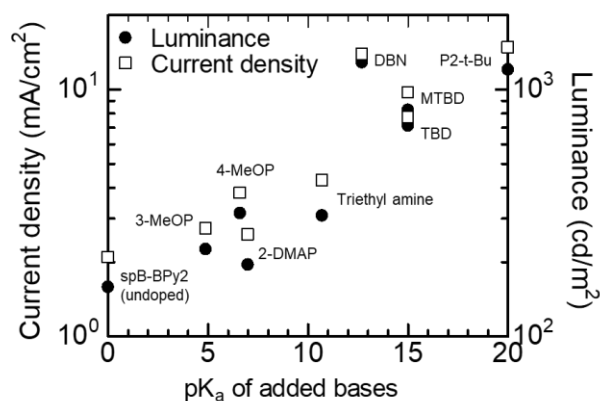


図2 逆構造 OLED に 4.8V 印加した際の電流密度(J)-輝度(L)と塩基性材料の pKa との相関

次に、塩基性材料が電子注入性向上に寄与するメカニズムを検証した。添加した塩基性材料の中で最も素子特性の向上が観測された DBN とホスト材料(spB-BPy₂)を用い、紫外光電子分光法(UPS)により電子状態の変化を調べた。得られた結果を図 3 に示す。DBN の添加により、スペクトルの形状は変わらず、高束縛エネルギー側へのシフトが見られた。DBN の添加により spB-BPy₂ のケミカルポテンシャルにずれが生じ、中間層表面の仕事関数が小さくなるなど、電子が注入しやすくなっている。n 型ドーパントとして知られている N-DMBI を spB-BPy₂ に添加した膜でも類似のスペクトルシフトが観測されており[3]、従来の n 型ドーパントが引き起こすのと類似の電子状態変化を DBN が引き起こしていることがわかる。

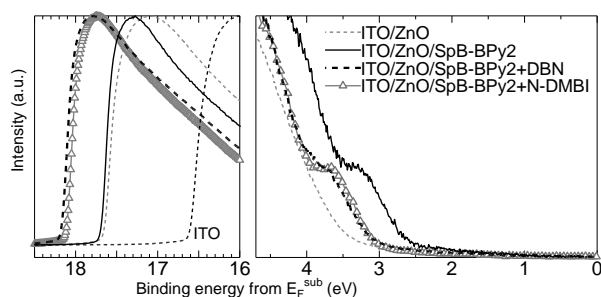


図 3 spB-BPy₂ 単膜と DBN を添加した膜の UPS での測定結果

次にこのシフトの起源が DBN の HOMO から spB-BPy₂ の LUMO への直接的な電荷移動に起因するかを検証した。DBN の IP は Gaussian09 より 6 eV 程度と推測され、また spB-BPy₂ の電子親和力は 2~3 eV 程度であることから、DBN から spB-BPy₂ への直接的な電荷移動は起きていないと考えられる。DBN を spB-BPy₂ に添加した膜の吸収スペクトルを測定したところ、ラジカルアニオンの形成によるスペクトル形状の変化が見られなかった(図 4a)。また、同様に電子スピン共鳴(ESR)により測定した結果、DBN を添加したことによる波形の変化は見られず、不対電子は形成されていない(図 4b)。

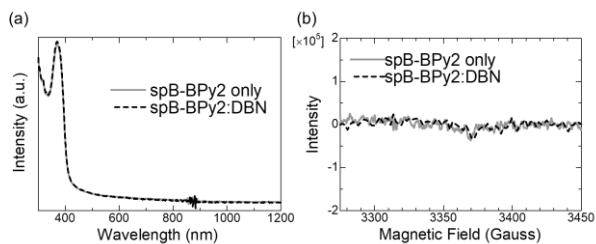


図 4 spB-BPy₂ 単膜と DBN を添加した膜の (a)吸収スペクトル(b)ESR 測定結果

先述の通り、電子注入障壁の低減が直接的な電荷移動に起因しないことから、他の可能性を塩基性材料の特徴に注目して検証した。塩基性材料の一般的な特徴として、窒素の孤立電子対に強い電子供与性を有し、隣接する水素と相互作用することができる。そこで、プロトン核磁気共鳴(¹H NMR)により DBN が spB-BPy₂ 中の水素原子の状態変化に及ぼす影響を測定した。図 5 に得られた結果を示す。spB-BPy₂ に DBN を添加することで 4 つのピーク(a, n, h, k)にシフトが見られ、この部分の水素と DBN が水素結合を形成していることを確認した。水素結合の形成により、DBN と spB-BPy₂ の間で分極が生じる。この分極で生まれた電荷が陰極側に移動することで、電子注入障壁の低減につながる界面電気二重層を形成していることが分かった。界面電気二重層を形成する過程に関する詳細は、当日報告する。

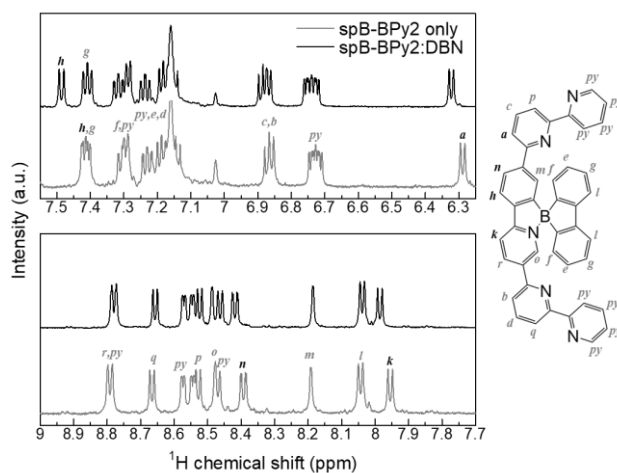


図 5 spB-BPy₂ 単体および DBN を混合した溶液のプロトン NMR スペクトル

文 献

- [1] X. Lin *et al.*, Nat. Mater., **16**, 1209, (2017).
- [2] B. Lüssem *et al.*, Chem. Rev., **116**, 13714 (2016).
- [3] P. Wei *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **132**, 8852 (2010).
- [4] L.Hu *et al.*, Adv. Funct. Mater., **27**, 1703254 (2017).
- [5] Z.Bin *et al.*, Adv. Opt. Mater., **6**, 1800536 (2018).
- [6] H. Fukagawa and K. Suzuki *et al.*, Adv. Mater. doi.org/10.1002/adma.201904201 (2019).
- [7] H. Fukagawa *et al.*, Adv. Mater. **30**, 1706768 (2018).