

# マイクロキャビティ型逆構造を用いた有機 EL 素子の高性能化

## Fabrication and characterization of inversed-type microcavity OLED for improving device performance

研究代表者 北見工業大学工学部応用化学系 准教授 木場 隆之<sup>※</sup>

Takayuki Kiba

Light-emitting material generally used in an organic light-emitting diode (OLED) has a wide EL spectrum resulting in low color purity. Therefore, in display applications, improvement in color purity is required for achieving high color rendering. In this study, we fabricated and evaluated the top-emission type inverted OLED (iOLED) with the microcavity structure with CaF<sub>2</sub>/ZnS multilayered film. The fabricated OLEDs have significantly narrowed EL spectra due to the microcavity effect. In addition, we have found the dielectric multilayered films deposited on the top of the OLED can have the role of a protective-layer, inhibiting the dark-spot formation for more than a month.

### 要旨

現在, 有機 EL 素子 (OLED: Organic Light-Emitting Diode) に使われている一般的な発光材料は EL スペクトル幅が広く, 色純度が低い. そのためディスプレイ用途における高演色化のためには色純度の向上が求められる. 本研究では CaF<sub>2</sub>/ZnS 交互積層膜を上部に持つ逆構造トップエミッション型 OLED (iOLED) を作製し特性評価を行った. 観測された EL スペクトルは, マイクロキャビティ効果による顕著な狭帯化が観測された. また, 交互積層膜は OLED の上部に成膜するため素子の保護性能も併せ持ち, カバーガラス等で封止が無い状態でも, 1 ヶ月後までダークスポットの生成が無く, 発光面が維持されることがわかった.

### 1. まえがき

ディスプレイ用途として有機エレクトロルミネセンス (EL) 素子, 有機発光ダイオード (Organic Light Emitting Diode: OLED) が再び注目を集めている. Apple 社が iPhone X に採用したのを始め, ここ数年でスマートフォンやテレビへの応用が急速に進み, 需要が増している. 固体半導体 LED と比較して製造プロセスが簡易であり, 溶液プロセスや印刷技術の進歩と相まって, 固体照明やウェアラブルデバイス等への応用も進んでいる<sup>(1-7)</sup>.

OLED の応用が進む中で, 以下のような解決すべき問題点が存在する. ①一般に有機発光材料はスペク

トル線幅が広く, 色純度が低い. ②発光層, キャリア輸送層を含め有機材料は水・湿気に弱く劣化が早いため, 封止技術が必須である. ③OLED の陽極に多く使われる透明導電膜 ITO は希少資源のインジウムを含む. ④省電力化の要請は常に存在し, デバイスの高効率化は必要不可欠である.

これらの諸問題を解決できるような性能・機能を併せ持つ多層薄膜の開発, および OLED への実装による高性能化が本研究の目的である. 具体的には, 従来の OLED 作製でも用いられている真空蒸着法により, 金属・誘電体ハイブリッド多層薄膜を OLED 上に電極を兼ねて成膜し, ①発光スペクトルの先鋭化, ②水蒸気・酸素に対する封止性能, ③インジウムフリーな透明導電性能, ④マイクロキャビティ効果による外部量子効率の向上, 以上 4 つの機能を併せ持つ新たな OLED 構造を設計し, 高性能化を目論んだ.

図 1 に従来型の OLED の素子構造と, 本研究で提案するマイクロキャビティ型逆構造 OLED の素子構造の模式図を示す. 従来型の有機 EL 構造との相違点は, 陰極・陽極を反転させた逆構造になっている点で, 成膜した上部より光を取り出すトップエミッション型のデバイスとなる. ガラス基板上に陰極 (Al), 電子注入層, 発光層, 正孔注入層を成膜した上に, 透明導電膜として誘電体/金属/誘電体構造の陽極, さらにその上に高屈折率材料・低屈折率材料の繰り返し多層膜による分布ブラッグ反射鏡 (Distribute Bragg Reflector: DBR) を成膜する.

※ 助成決定時 北見工業大学工学部地球環境工学科 助教

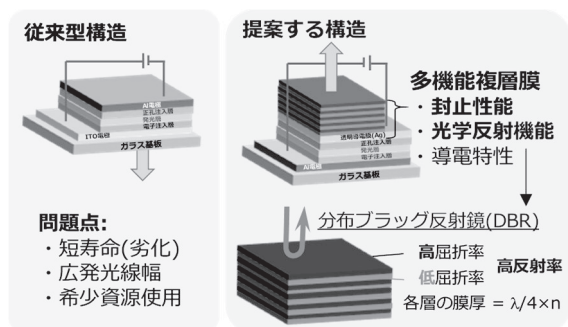


図1 従来型 OLED と今回提案する OLED 素子構造の比較

提案する有機 EL 素子の構造において、陰極の Al 膜と上部 DBR は高反射率であるため、その間に挟まれた材料はマイクロスケールの共振器(=マイクロキャビティ)内に配置される事となる。挟まれた材料の膜厚を望む発光波長に対応させることで、ある特定波長の発光だけを共振により選択的に取り出し発光スペクトルの線幅を細く(高色純度化)、発光強度を増幅すること(高効率化)が可能となる。

従来型の OLED では、基板側に透明電極(ITO)を使用し、表面側に酸化の影響を受けやすい Al 電極を用いるケースが多かったが、本提案構造では基板側に Al 電極とし、その上にデバイス材料を成膜し、その上にさらに厚膜(0.5~1.0 μm)の DBR を積層することで、ダークスポットの原因となる酸素や水分に対する封止性能をもたらし、素子の長寿命化に寄与することを期待する。

本研究で作製する素子構造は、真空蒸着法のみで全ての膜構造を作製することが可能である点が特徴である。OLED に対してマイクロキャビティ効果を使用して発光強度・発光効率を増強しようとする類似の試みは幾つかされている<sup>(8,9)</sup>が、使用される DBR の材料系は SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> のような高融点の酸化物材料が多く、主にスパッタリングで成膜される場合が多い<sup>(10)</sup>。しかし、有機 EL 素子は文字通り有機材料により構成されるため、その上にスパッタにより積層膜を成膜すると、プラズマによるダメージが有機層に入ってしまう発光効率の低下を招いてしまう。したがって基板側の下部 DBR として使用した例<sup>(11)</sup>や、有機層を積層した上に犠牲層としてポリマー膜を挟んで上部 DBR を成膜した例<sup>(12)</sup>など、マイクロキャビティ構造の導入には工夫が必要となるのが現状であった。本研究においては DBR も含め全プロセスを真空蒸着

法で成膜しているため、既存の有機 EL 素子成膜に使用している装置をそのまま使用でき、一貫した製膜が可能となるため、コストダウンや品質の向上が期待できる。

ディスプレイ用途において OLED は、赤・緑・青それぞれの発光素子が高い色純度(=狭線幅発光スペクトル)を持つことにより、高い色再現性が実現される。陰極・陽極双方にインジウムフリーな透明電極を活用することで、単に省資源になるだけでなく非発光時は透明な素子構造が可能であり、自動車等のヘッドアップディスプレイへの応用可能性も広がる。

また、照明分野においても潜在需要が考えられる。既存の固体半導体 LED では電球型のものが普及しているが、基本的に点光源であるため照明用途では光を拡散する媒体が必要となる。一方で OLED による発光パネルであれば、面光源であるため拡散媒体が無くてもムラの少ない照明が可能となる。柔らかな素材へのデバイス作製も可能なことや植物工場やビニールハウス内での照明用光源としての応用なども期待できる。

## 2. 実験方法

本研究において試作した代表的な素子構造を Fig.2 に示す。誘電体 DBR 層を含め、本研究での製膜については、すべての層について抵抗加熱式真空蒸着法で作製した。成膜中は、水晶振動子膜厚計により膜厚と成膜速度を制御した。ガラス基板(Corning, Eagle XG)は、超音波洗浄の後、UV オゾン処理を行って表面を清浄化し、基板として使用した。

材料系については、有機 EL 素子自体については当研究室で作製実績<sup>(13,14)</sup>があり、構造がシンプルな Al(陰極)/LiF(電流注入層)/Alq<sub>3</sub>(電子輸送・発光層)/α-NPD(正孔注入層)/透明導電膜(陽極)を採用した。陽極の透明導電膜としては、条件検討、性能評価についてすでに報告しているインジウムフリーな Ag/MoO<sub>3</sub>の組み合わせ<sup>(15)</sup>とし、導電率・透過率・正孔注入の効率とのバランスを図りながら最適な構造を定めた。

まず、洗浄したガラス基板上に、陰極層として厚さ 150nm の Al 層を蒸着した。続いて、電子輸送層、発光層、正孔輸送層として、それぞれ厚さ 1 nm の

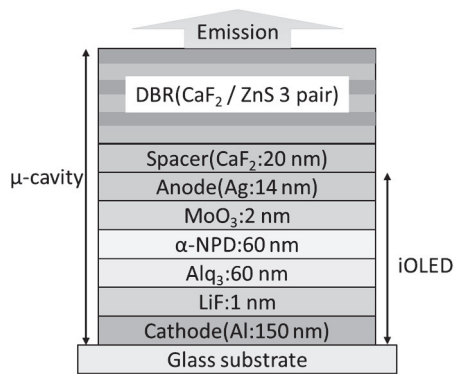


図2 本研究で作製した $\mu$ -cavity iOLED 素子構造

LiF 層, 厚さ 60 nm の  $\text{Alq}_3$  層, 厚さ 60 nm の  $\alpha$ -naphthyl phenylbiphenyl ( $\alpha$ -NPD) 層を連続して成長させた。また, 正孔注入層には厚さ 2 nm の  $\text{MoO}_3$  層を, 陽極には厚さ 14 nm の Ag 層をそれぞれ用いた。

デバイス上部に製膜する DBR については, 既報告の作製例 [21] を参考とし, 他の積層膜と同様の真空蒸着法で成膜が可能な低屈折率材料  $\text{CaF}_2$  ( $n_L = 1.43$ ) と高屈折率材料  $\text{ZnS}$  ( $n_H = 2.38$ ) の組み合わせを選択し, ブラッグ条件を満たす膜厚で複数ペア交互積層した ( $\mu$ -cavity iOLED)。蒸着原料として,  $\text{CaF}_2$  粉末 (純度 99.9%) と  $\text{ZnS}$  粉末 (純度 99.999%) を使用した。まず誘電体多層膜が DBR として機能するかどうかを確認するため, ガラス基板上に 1, 3, 5, 7 ペアの  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  の多層膜を, 基板を加熱無しの室温で成膜した。各層の膜厚を確認するため, 動作電圧 300 kV の透過型電子顕微鏡 (TEM, HITACHI H9000NAR) を用いて, シリコン基板上に蒸着した 7 ペアの  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層膜を観察した。TEM 観察用のサンプル試料は, ミクロトームを用いて作製した。また  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層膜の透過スペクトルは, UV-Vis 分光光度計 (HITACHI U-2910) を用いて, 350~800 nm の波長領域で測定した。鏡面反射スペクトルは, ファイバーベースのモジュール型分光器 (Ocean Optics USB4000) を用いて, 350~800 nm の波長領域で, 垂直入射で測定した。

上部 DBR を素子上に製膜した  $\mu$ -cavity iOLED については, Ag 薄膜の陽極上に, 厚さ 20 nm のスペーサー- $\text{CaF}_2$  層と,  $\text{CaF}_2$  (91 nm) /  $\text{ZnS}$  (55 nm) の多層膜を 3 組形成した。膜厚の設定に関しては,  $\text{Alq}_3$  の緑色発光 (520 nm 付近) のスペクトル線幅が細くなるように, DBR の各層およびキャビティ長に相当する有

機層の総膜厚を設定した。参照用の素子として DBR 無しの iOLED, 陽極に ITO を用いた従来型の順構造 OLED (cOLED) も作製した。

試作した各素子に関して, 電流-電圧特性をソースメータ (Keithley, 2401), EL スペクトルは小型モジュラー分光器 (Ocean Optics, USB-4000), 輝度および色座標は色彩輝度計 (Konica Minolta, CS-200) を用いて測定した。また作製した素子を大気中に暴露した状態で一定期間保存し, その後のダークスポットの発生度合いや, 発光特性の劣化具合を評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$ DBR の作製と光学特性評価<sup>[1]</sup>

図3に, シリコン基板上に蒸着した 7 ペアの  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  の TEM 像を示す。観察された多層構造のうち明るい部分が  $\text{CaF}_2$  層, 暗い部分が  $\text{ZnS}$  層に対応しており, 蒸着した各層が明瞭に分かれている事がわかる。画像解析の結果,  $\text{CaF}_2$  層の平均厚さは  $93 \pm 3$  nm,  $\text{ZnS}$  層の平均厚さは  $60 \pm 3$  nm であることがわかった。これは,  $\text{CaF}_2$  の設計値 (96 nm) および  $\text{ZnS}$  の設計値 (58 nm) とほぼ一致しており, 真空蒸着法による膜厚の制御性が良好であることがわかる。

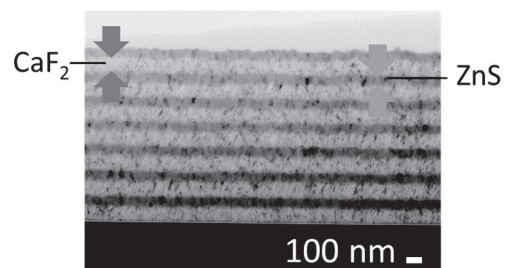


図3 シリコン基板上に製膜した7ペア  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層膜の TEM 像

図4(a)は,  $\text{CaF}_2$  と  $\text{ZnS}$  の単層膜の透過スペクトルである。単層の  $\text{CaF}_2$  は 350~800 nm の波長域で 90% 以上の高い透過率を示し,  $\text{ZnS}$  は 350~800 nm の波長域で 60% 程度の透過率を示している。どちらも単層では高い透過率を示しており, 反射率は小さいと考えられる。図4 (b) と (c) は, それぞれ  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  を 1, 3, 5, 7 ペア組み合わせた多層膜の透過スペクトルと反射スペクトルを示している。各単層膜の透過スペクトルとは対照的に, 3 ペア以上の膜では 400~600 nm の範囲にストップバンドと呼ばれる特徴的

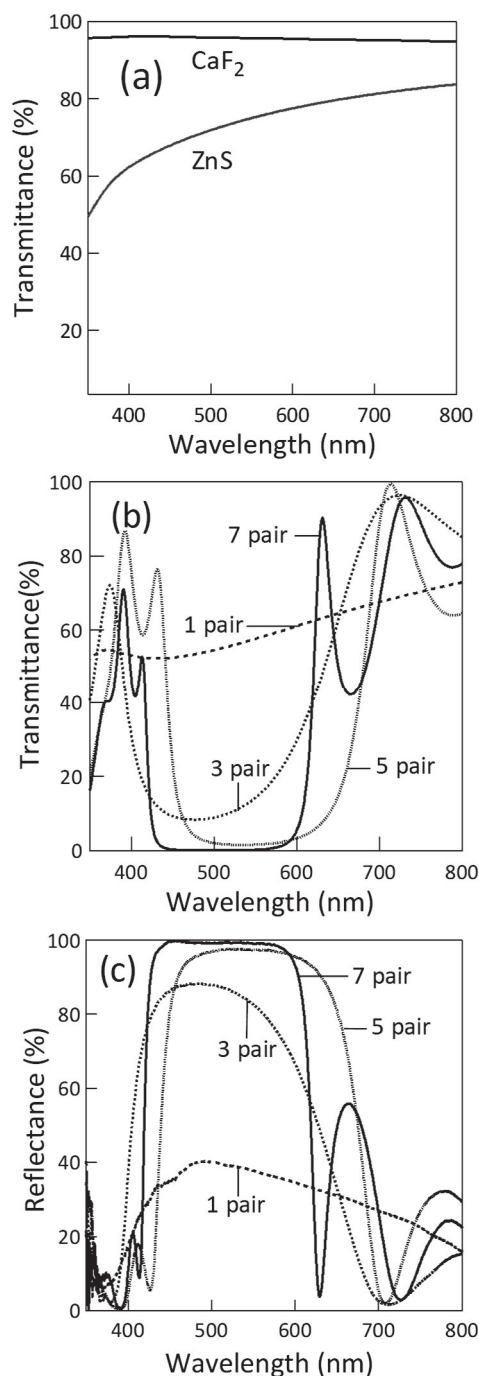


図4 (a)ガラス基板上の単層  $\text{CaF}_2$  (96 nm) および  $\text{ZnS}$  (58 nm) 膜の透過スペクトル (b) 1, 3, 5, 7 ペアの  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層膜の透過スペクトル (c) 1, 3, 5, 7 ペアの  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層膜の鏡面反射スペクトル。

な反射率の上昇が観察された。ストップバンド内の透過率は、ペア数の増加に伴って低下し、これは反射率の増加に対応している。ストップバンドの波長領域では、ペア数の増加に伴い反射率が増加した。7 ペアの  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  膜では、最大反射率は 99.2% であった。測定された多層膜の反射率は、計算された理論

反射率<sup>(16)</sup>と同等であった。7 ペアの  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  の波長 550 nm における透過率は 0.3 %, 反射率は 99.2 % であり、光学的損失が非常に小さいことがわかる。したがって、真空熱蒸着法で作製した 7 ペアの  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  は、400~600 nm の波長域において DBR として使用するのに十分な高い反射率を有している事が確認できた。

### 3.2 $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$ 多層膜の OLED への組み込み<sup>[1]</sup>

この  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層膜を実際に OLED へ応用するための最初の検討として、下面に  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層膜を有する標準的なボトムエミッションタイプの OLED を作製した。このデバイスは、[Al (150 nm) /LiF (1 nm) / $\text{Alq}_3$  (60 nm) / $\alpha$ -NPD (60 nm) / $\text{MoO}_3$  (2 nm) /Ag (14 nm) /3 ペア DBR ( $\text{CaF}_2$  91 nm/ $\text{ZnS}$  55 nm) /ガラス]から構成されている (図 5(a))。この場合、下部の DBR と上部の Al 電極がミラーの役割を果たし、マイクロキャビティ構造となる。しかし、作製した有機 EL 素子は、電流密度-電圧 (J-V) 特性がオーミックになり、電気回路がショートして動作しなかった。図 5(b) は、ガラス基板上的の 3 ペアの DBR 上の Ag 電極 (14 nm) 表面の AFM 像である。画像の中に大きな粒子状の突起物がいくつか見られる。また、Ag 電極上に被覆された有機層の厚さは 60 nm であるにもかかわらず、平均粗さは 5 nm、最大粗さは 55 nm であった。このことから、このデバイスが動作しなかったのは、底面 DBR の粗さが原因で、ショートが生じたものと判断した。

そこで、[3 ペア DBR ( $\text{CaF}_2$  91 nm/ $\text{ZnS}$  55 nm) / $\text{CaF}_2$  スペース (20 nm) /Ag (14 nm) / $\text{MoO}_3$  (2 nm) / $\alpha$ -NPD (60 nm) / $\text{Alq}_3$  (60 nm) /LiF (1 nm) /Al (150 nm) /ガラス]で構成される逆構造の OLED (iOLED)

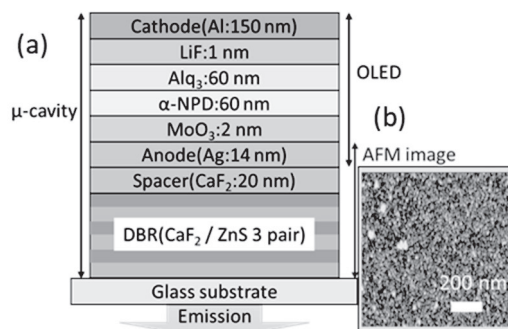


図5 (a) 当初作製したボトムエミッション型 OLED の素子構造 (b) DBR 上 Ag 電極表面の AFM 像



を採用した (図4). この構造では, DBR は上部の Ag 電極上に成膜されており, DBR 膜の粗さの影響を受けることはない. その結果, 逆構造を採用することで, ショートのない動作する OLED を作製することができた. また, OLED 上部に DBR として誘電体多層膜を製膜することから, 素子の保護性能が発現する事も期待できる. 次のセクションで,  $\mu$ -cavity iOLED の光学および電気的特性について評価する.

### 3.3 $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$ 多層膜を用いた $\mu$ -cavity iOLED のデバイス性能評価<sup>[1]</sup>

3 ペアの  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層膜を上部に持つ逆構造 OLED ( $\mu$ -cavity iOLED) と, 上部に何も製膜していない逆構造 OLED (iOLED), およびリファレンスとしての従来型有機 EL (cOLED) について, 電圧, 電流, 輝度などのデバイス性能を評価した. 図 6 (a), (b) は, cOLED, iOLED, および  $\mu$ -cavity iOLED のそれぞれについての J-V および L-V (輝度-電圧) 特性を示す.  $1 \text{ cd/m}^2$  の発光に対応するしきい値電圧は, cOLED では  $3.0 \text{ V}$ , iOLED では  $5.0 \text{ V}$ ,  $\mu$ -cavity iOLED では  $4.4 \text{ V}$  であった. 反転構造を採用したことで, iOLED のしきい値電圧は, cOLED に比べてわずかに上昇した. これは, 陽極として用いる Ag 電極と ITO 電極の仕事関数の違い, あるいは膜の粗さの違いによるものと考えられる. また, DBR を用いた iOLED および DBR を用いない iOLED の最大輝度のピークは約  $3000 \text{ cd/m}^2$  であり, cOLED よりも低い値であった.

図 6 (c), (d) は, それぞれ L-J (輝度-電流密度) プロットと, 電流密度に対する電流効率を示している. すべてのデバイスにおいて, 輝度は電流密度の増加とともに直線的に増加した. また, L-J 曲線の傾きから求めた電流効率は,  $\mu$ -cavity iOLED では cOLED と同程度であり,  $80 \text{ mA/cm}^2$  以下の電流領域ではわずかに高くなっていた. この結果は, DBR 存在下でのマイクロキャビティ効果による発光量の増加を示唆している. 次に, 有機 EL 素子の発光の色特性について, EL スペクトルとその色座標を測定した. 図 7 は, すべてのデバイスの EL スペクトルを示したものである. DBR がなくてもかわらず, iOLED の EL スペクトルは cOLED のそれよりもわずかに狭くなっている. これは, 上部の Ag 薄膜陽極と下部の Al 陰極からなるマイクロキャビティ効果によるものである.

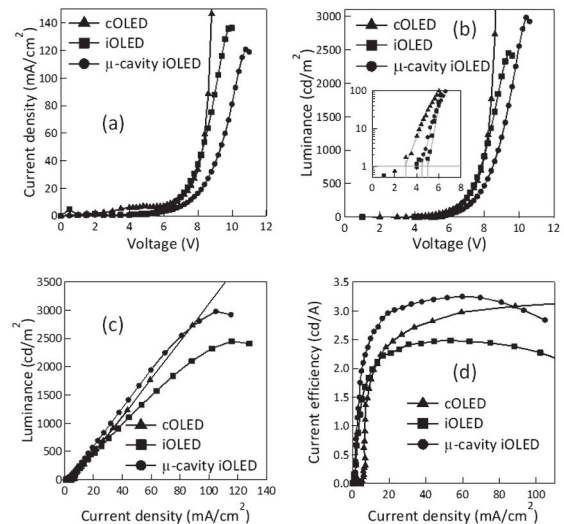


図6 cOLED, iOLED, および3ペア  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  DBR を用いた iOLED それぞれについての (a) J-V (電流密度-電圧) 特性, (b) L-V (輝度-電圧) 特性, (c) L-J (輝度-電流密度) 特性, および (d) 電流効率. (b) の挿入図は L-V 特性をログスケールで示している.

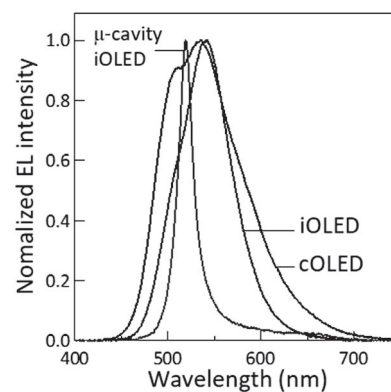


図7 cOLED, iOLED, 3 ペア  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  DBR を用いた iOLED の EL スペクトル.

陽極に用いた厚さ  $14 \text{ nm}$  の Ag 薄膜は,  $520 \text{ nm}$  付近で約  $50\%$  の反射率を持ち, ミラーの役割を果たしている.  $\mu$ -cavity iOLED の EL スペクトルは, 強いマイクロキャビティ効果により  $520 \text{ nm}$  に鋭いピークを示し, 共振器の設計値と一致する  $520 \text{ nm}$  の波長選択性が顕著であることがわかった. このマイクロキャビティの共振器品質係数  $Q$  は, 測定された fwhm:  $\Delta\lambda = 19 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 520 \text{ nm}$  から  $27$  と算出される.

図 8 は, すべてのデバイスからの発光の色座標を, CIE 1931 座標に示したものである. 得られた色座標は, cOLED の  $(0.31, 0.54)$  から, iOLED の  $(0.32, 0.61)$ ,  $\mu$ -cavity iOLED の  $(0.20, 0.72)$  へと変化している.  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層膜を組み込むことで得られる強いマイクロキャビティ効果により, 緑色の発光の色純度が

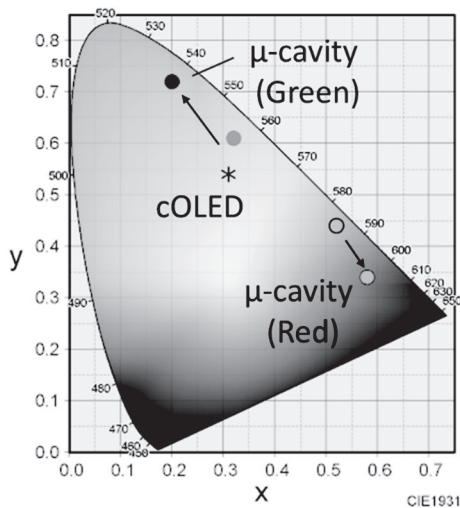


図8 CIE1931 色空間における緑色 cOLED, 緑色 iOLED, 3 ペア CaF<sub>2</sub>/ZnS DBR を用いた緑色 iOLED の色座標, および赤色 iOLED, 3 ペア CaF<sub>2</sub>/ZnS DBR を用いた赤色 iOLED の色座標.

大幅に向上した.

今回開発した  $\mu$ -cavity OLED の電流効率は, DBR を用いない cOLED および iOLED と同等であった. この結果は, OLED 自体の構造を変えることなく, 表面に外部多層膜を導入することで, 色純度の向上を実現できることを示している. この方法の利点は, 有機合成の観点から色純度を向上させるアプローチとは異なり, どのような発光材料にも対応できる事である. 原理的には, スペーサーの厚さを変えて制御できるキャビティ長を調節する事で, 望む波長において狭線幅の EL 発光を得ることができる.

このマイクロキャビティ構造を利用した色純度改善の手法について汎用性を確認するため, 赤色 OLED における色純度向上の実験も行った. オレンジ色の発光体である 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethyl aminostyryl)-4H-pyran (DCM) を発光層に用いた,  $\mu$ -cavity iOLED 素子, DBR を有さない iOLED 素子の作製を行った. キャビティ長は赤色波長の 650 nm の半波長で設計し, DBR のペア数は緑色と同様の 3 ペアとした.

DCM を用いた iOLED 素子では, DBR 層の製膜によってオレンジから赤に発光色が変化した. また図 8 上に DCM を用いた赤色素子の色座標の変化もあわせて示しており, DBR 無しの iOLED: (0.52, 0.44) に対して,  $\mu$ -cavity iOLED: (0.58, 0.34) となり, 赤色 OLED についても色純度を改善することができた. この結果より, マイクロキャビティ構造を利用する色純度

の改善手法は, 発光材料の種類を問わず, OLED に適用可能であることが実証できた.

### 3. 4 CaF<sub>2</sub>/ZnS 多層膜を用いた iOLED のデバイス保護性能評価<sup>[3]</sup>

提案した素子構造による劣化に対する保護特性を検討するため, 作製した緑色  $\mu$ -cavity OLED と cOLED を作製後そのまま封止せずに大気中に放置し, 一定期間経過した後に発光の様子を写真で撮ったものを Fig. 7 に示す. cOLED はわずか一晩で非発光部位(ダークスポット)の形成が顕著に確認されるのに対し,  $\mu$ -cavity OLED においては 1 ヶ月立ってもダークスポットの形成は確認されず, 1000 cd/m<sup>2</sup> を超える発光が維持され観測された.

この保護効果が, DBR として成膜した誘電体交互積層膜が担っているのか, それとも素子構造を反転させたことに依るものかを検討するため, cOLED 上に CaF<sub>2</sub>, ZnS それぞれ単層薄膜を積層したもの, および DBR を有さない iOLED 素子を作製した上で, それらの素子の発光部位の経時変化を観察した. 各素子の 3 日後の発光素子の様子, ダークスポット形成による発光領域の減少具合をプロットしたものを Fig. 8 に示す. cOLED に比べ, 各誘電体を成膜した OLED は成膜から 3 日後でもダークスポットの形成が

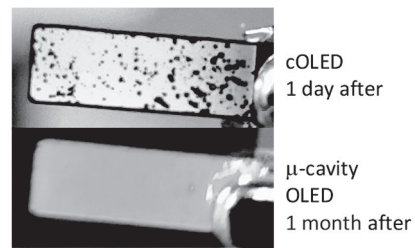


図9 cOLED,  $\mu$ -cavity iOLED の発光部分の経時変化. 各デバイスは作製後カバーガラス等での封止はせず, そのまま大気中に保管.

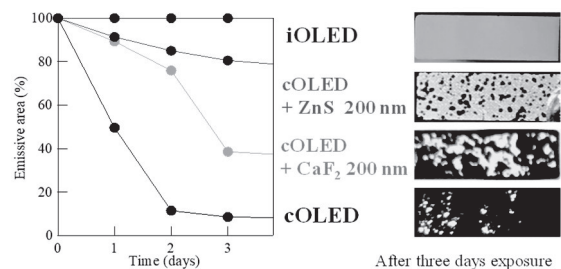


図10 従来型の cOLED とその上に誘電体薄膜を製膜したもの, 逆構造の iOLED それぞれについて素子の発光部の写真と, 素子の発光部分が占める割合の経時変化

抑制されていることが確認できる。また、誘電体材料の違いによる差もあり、 $\text{CaF}_2$  よりも  $\text{ZnS}$  の方がダークスポットの抑制が顕著であった。これは  $\text{ZnS}$  の方がより環境に対して耐性があるためだと考えられる。一方で構造を反転させた iOLED では、3 日後までダークスポットが形成されなかった。これは構造の反転に伴いより劣化のしやすい Al 電極や LiF 層が素子の下部に位置し、その上部に積層した有機層が保護膜として機能しているためではないかと予想される。したがって、本提案での素子構造において発現した保護性能は、反転構造の採用が主要因であると結論できる。

#### 4. まとめと今後の展望

本研究により、真空蒸着法のみで作製された  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層薄膜が DBR として機能するのに十分な光学特性を持つ事が確認され、トップエミッション型の逆構造 OLED の上部に実装し、その高い反射特性によりマイクロキャビティ OLED として機能させることができた。観測された EL スペクトルは、緑色 OLED、赤色 OLED の双方で、顕著な狭帯化が見られ、色純度の向上手法として汎用性があることが確認できた。また、素子構造の上部に DBR として比較的厚い誘電体多層膜を製膜している事、さらに逆構造の採用の双方の寄与により、 $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  交互積層膜を上部に製膜した iOLED は、カバーガラス等による封止無しで大気中に 1 ヶ月保管したのちでも、ダークスポットの発生が無く、発光面全体が維持されていた。

これらの結果より、 $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  交互積層膜と逆構造型の OLED の組み合わせにおいて、特に高色純度化および長寿命化が発現することが確認された。本提案構造に対して、従来の封止処理をさらに施すことにより、さらなる長寿命化を図ることができると考えられる。また、本研究で試作した OLED 素子は緑色・赤色の素子構造でも最もシンプルな部類に入る蛍光材料を使用している。すでに 100% 近い内部量子効率が達成されている、リン光材料や TADF (熱活性化遅延蛍光) 材料などを使用する事で、より実用に近い性能を持つデバイスの実現が期待される。

#### 発表論文

- [1] Fabrication and characterization of microcavity organic light-emitting diode with  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  distributed Bragg reflector, T. Kitabayashi, T. Asashita, N. Satoh, T. Kiba, M. Kawamura, Y. Abe, K. H. Kim, Thin Solid Films 699, 137912 (2020).
- [2] Characterization of  $\text{Ag}/\text{ZnS}/\text{Ag}$  multilayered film as transparent electrode for organic light-emitting diode, M. Ohara, M. Ugajin, T. Kiba, M. Kawamura, Y. Abe, K. H. Kim, Thin Solid Films 704, 137999 (2020).
- [3] 有機 EL 素子を高性能化する  $\text{CaF}_2/\text{ZnS}$  多層薄膜の作製と特性評価, 佐藤 修也, 北林 拓弥, 木場 隆之, 川村 みどり, 阿部 良夫, 金 敬鎬, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会要旨集, 10p-Z27-2, 2020 年 9 月.

#### 参考文献

- (1) A. Coens, M. Chakaroun, A. P. A. Fischer, M. W. Lee, A. Boudrioua, B. Geffroy, G. Vemuri, Experimental optimization of the optical and electrical properties of a half-wavelength-thick organic hetero-structure in a Micro-cavity, Opt. Express. 20, 28 (2012) 29252-29259.
- (2) C. H. Shin, E. Y. Shin, M. H. Kim, J. H. Lee, Y. Choi, Nanoparticle scattering layer for improving light extraction efficiency of organic light emitting diodes, Opt. Express. 23, No. 3 (2015) A133-A139.
- (3) C. S. Choi, S. M. Lee, M. S. Lim, K. C. Choi, D. Kim, D. Y. Jeon, Y. Yang, O. O. Park, Improved light extraction efficiency in organic light emitting diodes with a perforated W03 hole injection layer fabricated by use of colloidal lithography, Opt. Express. 20, No. S2 (2012) A309-A318.
- (4) M. Jahnel, B. Beyer, M. Thomschke, K. Fehse, F. Krujatz, K. Leo, Narrow Bandwidth Top-Emitting OLEDs Designed for Rhodamine 6G Excitation in Biological Sensing Applications, Electronics 4 (2015) 982-994.
- (5) B. Geffroy, P. I. Roy, C. Prat, Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies, Polym. Int. 55 (2006) 572-582.
- (6) C. Xiang, W. Koo, F. So, H. Sasabe, J. Kido, A systematic study on efficiency enhancements in phosphorescent green, red and blue microcavity organic light emitting devices, Light Sci. Appl. 2 (2013) e74.
- (7) W. C. Shen, Y. K. Su, L. W. Ji, High brightness OLED with dual emitting layers, Mater. Sci. Eng. A 445-446 (2007) 509-512.
- (8) H. Cho, C. Yun, S. Yoo, Multilayer transparent electrode for organic light-emitting diodes: tuning its optical characteristics, Opt. Express, 18 (2010) 3404-3414.
- (9) S. Wang, J. Yang, T. Xu, D. Dou, Z. Tang, Z. Gao, M. Chen, K. Guo, J. Yu, J. Plain, R. Bachelot, J. Zhang, B. Wei, Highly efficient and foldable top-emission organic

- light-emitting diodes based on Ag-nanoparticles modified graphite electrode, *Org. Electron.* 64 (2019) 146–153.
- (1 0) I. W. Feng, S. Jin, J. Li, J. Lin, H. Jiang, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> distributed Bragg reflector near 1.5  $\mu\text{m}$  fabricated by e-beam evaporation, *J. Vac. Sci. Technol. A* 31 (2013) 061514.
- (1 1) A. Coens, M. Chakaroun, A. P. A. Fischer, M. W. Lee, A. Boudrioua, B. Geffroy, and G. Vemuri, Experimental optimization of the optical and electrical properties of a half-wavelength-thick organic hetero-structure in a Micro-cavity, *Opt. Express* 20 (2012) 29252.
- (1 2) M. Jahnel, B. Beyer, M. Thomschke, K. Fehse, F. Krujatz K. Leo, Narrow Bandwidth Top-Emitting OLEDs Designed for Rhodamine 6G Excitation in Biological Sensing Applications, *Electronics* 4 (2015) 982.
- (1 3) M. Kawamura, Y. Ishizuka, S. Yoshida, Y. Abe, K. H. Kim, Ag thinfilm on an organic silane monolayer applied as anode of organic light-emitting diode, *Thin Solid Films* 532 (2013) 7–10.
- (1 4) T. Chiba, Y. Kudo, M. Kawamura, Y. Abe, K. H. Kim, Preparation of an indium zinc oxide-silver-indium zinc oxide multilayer film and its application in organic light-emitting diodes, *Vacuum* 121 (2015) 320–322.
- (1 5) M. Kawamura, T. Kiba, Y. Abe, K. H. Kim, Indium-saving effect and physical properties of transparent conductive multilayers, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 987 (2018) 012014.
- (1 6) C. J. R. Sheppard, Approximate calculation of the reflection coefficient from a stratified medium, *Pure Appl. Opt.* 4 (1995) 665–669.