

りん光発光を利用した有機EL材料の開発

Development of OLED Materials Utilizing Phosphorescent Emission

高 秀 雄*
Hideo TAKA

北 弘 志*
Hiroshi KITA

要旨

りん光発光を利用した有機EL素子は、次世代の有機EL素子として注目されている。2006年にわれわれが、外部量子効率17%、素子の半減寿命16,000時間の青色りん光素子（白色りん光素子では電力効率64 lm/W、素子の半減寿命10,000時間）を報告して以来、日増しに、素子の発光性能や耐久性改善に対する要望が高まり、キーとなる有機材料の性能向上に対する要求は強い。一方で、業界標準と呼べる有機EL素子材料は未だ見出されておらず、新規な高性能性材料創出に対する期待は大きい。われわれはこれまでに、独自の分子設計により有機EL材料を開発してきた。一方、新しい合成技術やそれにより構築される特異な分子構造を持つ新たな有機EL材料創製への試みも行っている。そこで本報では、コニカミノルタにおけるりん光素子材料開発に対する取り組みを紹介する。

Abstract

An organic light-emitting diode (OLED) utilizing phosphorescent emission has attracted attention as the next generation OLED. Since 2006, when we reported a phosphorescent blue OLED with 17% external quantum efficiency (EQE) and a 16,000-hour lifetime (and in a white OLED, power efficiency of 64 lm/W and a 10,000-hour lifetime), the desire for an OLED having improved power efficiency and durability has grown, and demand for improved features of the key organic material is strong. However, no industry standard OLED material has yet been discovered, and the creation of new, highly functional materials has been hoped for. At Konica Minolta, we have developed OLED materials via original molecular designs. Further, we have been investigating new synthesis technologies and have created new OLED materials whose unique molecular structure is made possible by new synthesis technologies. In this report, the development of materials for a phosphorescent OLED is presented.

*コニカミノルタテクノロジーセンター(株)
材料技術研究所 先端材料開発室

1 はじめに

有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子は、厚さ100 nmほどの有機薄膜を2枚の電極で挟んだ構造の発光デバイスである（Fig. 1）。その素子に電界をかけることで面状の発光が得られ、さらに省電力、軽量であることから照明用途への適用が期待されている。

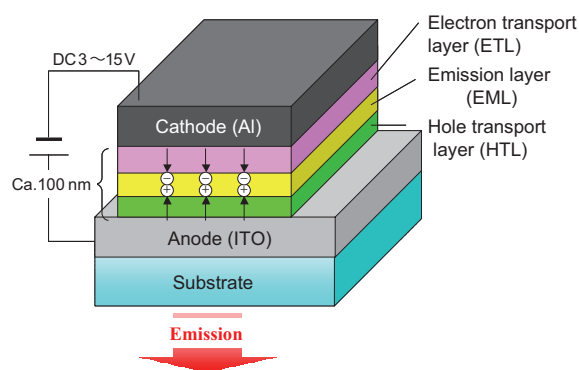


Fig. 1 Typical OLED device structure.

その発光メカニズムは化合物半導体を用いる無機LEDと似ており、両側の電極から注入される正孔と電子の再結合により生成される励起分子が基底状態に失活する際に放出される光を「発光」として利用するものである。再結合により生成する励起分子は励起1重項と励起3重項の2種類あり、励起1重項からの発光を蛍光、励起3重項からの発光をりん光と呼ぶ。原理的に励起1重項と励起3重項の生成確率は1:3であることから、蛍光を利用した有機EL素子の場合、発光として利用出来る割合（内部量子効率）は、最大で25%であり、残り75%以上は熱になって失活をしてしまうことになる。

一方、励起3重項からの発光である、りん光を利用した有機EL素子の場合、励起1重項から励起3重項への項間交差を加えると内部量子効率は100%となる。このため、励起3重項からの発光であるりん光の方が、原理的に発光効率が高く消費電力の観点では優れている。しかしながら、りん光が室温で発光するケースは稀であり、最初に発見されたのは、蛍光方式より10年以上後のことである¹⁾。以来、りん光発光を利用した有機EL素子（以降、「りん光有機EL素子」と略す）については、国内外を問わず多くの企業や大学等の研究機関において、有機材料や有機EL素子構成に関する精力的な取り組みがな

されてきた。特に緑色りん光素子においては、一般的に言われている光取り出し効率を考慮すると、概ね100%の内部量子効率が達成され^{2), 3)}, また青色りん光素子⁴⁾や、赤色りん光素子⁵⁾においても、高い発光効率が報告されている。

このように、実用化へ向け大きな期待が寄せられるりん光有機EL素子であるが、素子の耐久性（連続駆動時の経時的な発光効率の低下）や電力効率 (lm/W) 等を含めたさらなる性能向上が求められており、とりわけ新しい有機材料の創出に対する重要性が増している。本報では、新しい有機EL材料開発に関わる、われわれの取り組みについて紹介する。

2 自社におけるりん光素子材料の開発

2.1 発光ホストおよび周辺材料の開発

りん光有機EL素子は、複数の有機層から成る積層型の素子構造を有する事が好ましい。これは各層毎に機能を細分化することで性能向上を果たしてきた背景と密接な関係がある。機能層としては要である“発光層”を中心に、正孔輸送層、および電子輸送層、さらに必要に応じて正孔注入層、電子注入層、正孔阻止層や電子阻止層等も使用される。これらの各機能層を構成するための有機材料が必要となる。特に、発光層を構成する発光ドープメントと呼ばれる発光材料と発光ホストと呼ばれる発光補助材料に対する期待は高いが、同時に技術課題も残されている。

Fig. 2 に蛍光発光とりん光発光の模式図を示す。励起3重項のエネルギーは励起1重項エネルギーに比べ低くなるため、りん光発光で蛍光発光と同一の発光色を得るには、より広いバンドギャップが必要となる。そのため、エネルギー的に不安定な分子に、どの様にして安定性を付与するか（分子設計）、そして安定に使用するか（層設計）が大きな技術課題になる。

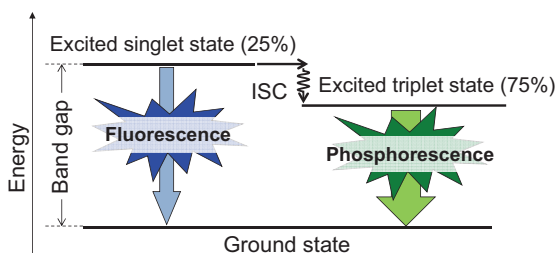


Fig. 2 Fluorescence emission and phosphorescence emission.

われわれは、様々な角度からこの命題に取り組んでおり、そのいくつかでこの課題をクリアしてきた。以下にその一例を紹介する。すでに、青色りん光素子の外部量子効率向上に対し、青色発光ドープメント (FIrpic) よりも高い励起3重項エネルギーを有するCDBP (Fig. 3) を発光ホスト材料として用いた時、外部量子効率が大きく改善できることを報告している²⁾。

発光ホスト材料として用いたCDBPは、緑色発光ホスト材料としてよく知られたCBPの中心ビフェニレン部位が、2つのメチル基の立体的な効果により、ねじられていることに特徴がある。結果、CBPに対し、りん光波長で約50 nm短波化し、高い励起3重項エネルギーを実現した。

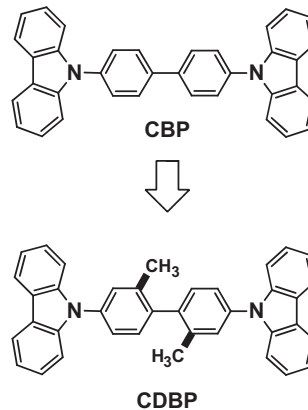


Fig. 3 Molecular structure of CDBP.

更にわれわれは、発光層に隣接する層に対し、同様なねじれ構造による高い励起3重項エネルギーを有する材料HT-1およびHB-1 (Fig. 4) を開発した。

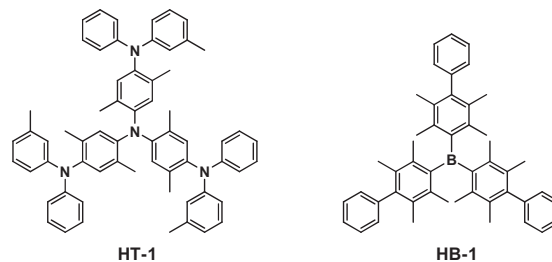


Fig. 4 OLED materials with staggered structure: HT-1 and HB-1.

正孔輸送層、正孔阻止層にHT-1およびHB-1を用いた有機EL素子 (Fig. 5) を作製し、その有効性を検証した。

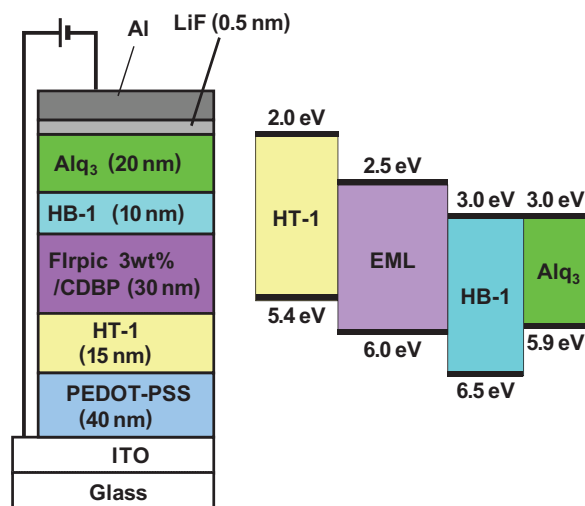


Fig. 5 OLED structure using high triplet exciton energy materials.

この有機EL素子では、発光輝度10～1000 cd/cm²という実用域において外部量子効率で18%を達成した。このように、発光層および隣接層に高い励起3重項のエネルギーを持つ材料を用いることで、りん光有機EL素子の発光効率を大きく向上できることがわかった。

2.2 発光ドーパントの開発

一方、発光ドーパントに関しては、分子の堅牢性向上と発光性の観点から種々の遷移金属錯体の開発を行って来た。Fig. 6 に示したように、多くの発光ドーパントにおいては、その発光波長と発光寿命の間に好ましくない相関があり、短波長（青色）域での耐久性に大きな課題があることが示唆された。そのような中、われわれが開発した遷移金属錯体が、前述の相関から大きく外れ、上記ジレンマの解消が可能であることを明らかにした。この錯体を用いた有機EL素子においては、外部量子効率17%，発光寿命（半減）16,000時間を達成した。この青色りん光素子をベースに電力効率64 lm/W，発光寿命（半減）10,000時間超の白色有機EL素子を開発し、これまで困難とされてきたりん光有機EL素子における発光効率との両立が可能であることを提唱した⁶⁾。

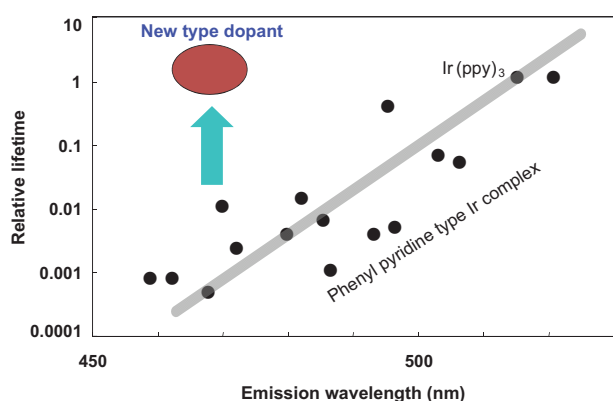


Fig. 6 Relationship between emission wavelength and relative lifetime of the OLED devices.

3 有機EL材料開発における外部研究機関との取り組み

現在良く知られている有機EL材料の多くは電子写真用材料をルーツとした化合物が多く、その材料タイプは幅広いとは言えない。しかしながら、有機EL素子材料が幅広く検討されるにつれ、多くの有機化合物が適用可能であることが分かってきた。一方で、有機EL素子性能向上に関しては、有機EL材料が占める役割は大きく、新しい機能性材料の創出が開発のキーとなっている。このような状況の中、新しい機能性材料を実現するためには、“新しい合成反応”やそれによって産み出される“特異な分子構造”の創出が必要であると考え、社内のみならず、外部研究機関との連携も実施している。次にその具体例を紹介する。

3.1 新規な合成方法の活用

有機EL材料合成上、炭素-炭素形成を伴う非対称ビアリール化反応は最も重要な反応の一つであり、例えば鈴木-宮浦カップリング、右田・小杉・スティルカップリングなどのクロスカップリング反応が広く活用されている。一方で、2001年に東北大学工学研究科・大井秀一教授らによって、Ru触媒を用いた2-アリアルピリジンの位置選択的（オルト位）アリアル化反応が報告されている（Fig. 7）⁷⁾。

この反応の特徴は、これまでのクロスカップリング反応とは異なり、反応基質に有機金属試薬を用いずにダイレクトアリアル化が進行する点と、そのアリアル化反応が位置選択的に起こることである。われわれはこの様な特徴ある合成反応を利用する事で、今までにない新しい分子が合成可能となり、その結果として新たな機能を発現できるのではと考え、共同でその合成検討を進めている。この反応で合成された化合物の中には、青色りん光有機EL素子の発光ホストおよび電子輸送材料として良好な結果も見出されている⁸⁾。

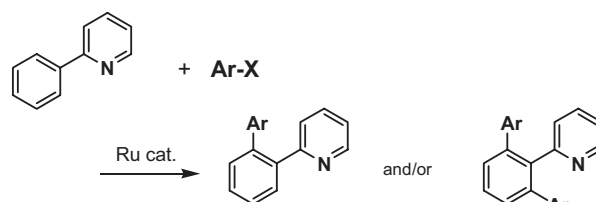


Fig. 7 Direct ortho arylation of 2-arylpyridines.

3.2 新規な有機-無機ハイブリッドポリマーの活用

京都大学工学研究科・中條善樹研究室では、以前よりアリアルボランユニットを含有するπ共役系ポリマーの合成、およびその物性について種々の検討が行われている。この一連の研究の中で、2007年にホウ素キノラート構造を主鎖に有する共役系ポリマー BQ-1 (Fig. 8) の合成方法とその発光特性に関する報告がなされている⁹⁾。

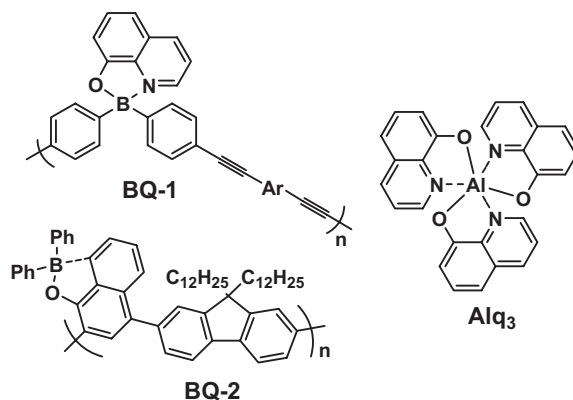


Fig. 8 Molecular structure of organoboron quinolate polymers and Alq₃.

ホウ素ポリマー BQ-1 は、緑色の蛍光発光材料として知られている Alq₃ の類縁体とみなせることから、当初、

その発光性能に焦点が当てられていた。一方でAlq₃は、電子輸送材料としても有用な材料であり、このホウ素ポリマーが、電子輸送性を有することも期待ができる。このような仮説のもと、種々のホウ素ポリマーについて検討を行ったところ、ホウ素ポリマー BQ-2がAlq₃同等の優れた電子輸送特性を示す事を見出した¹⁰⁾。

3.3 新規な分子構造の活用

東北大学理学研究科・磯部寛之研究室で合成された^{si}DPBA (disilanyl Double-Pillared BisAnthracene) (Fig. 9) は、その特異な構造と電子状態に特徴を持つ新しい化合物である¹¹⁾。

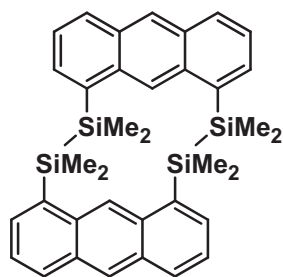


Fig. 9 Molecular structure of ^{si}DPBA.

具体的には、①アンチ配座による階段型の分子構造、②ジシラニル結合のσ-π共役の効果による非平面状の拡張π共役系、③分子の剛直性による非常に小さなStokes shift (5 nm) が特徴であり、従来の有機EL材料とは一線を画す化合物であることから、その発展性は興味深い。Table 1には、緑色りん光素子での正孔輸送層または電子輸送層に用いた時の有機EL素子の発光特性を示した。

Table 1 Performance of OLEDs operated at a constant current density of 2.5 mA/cm².

Device ^(a)	HTL	ETL	V ^(b) [V]	EQE ^(c) [%]
1	α-NPD	Alq ₃	7.5	3.4
2	α-NPD	^{si} DPBA	6.7	11.0
3	^{si} DPBA	Alq ₃	8.7	3.1

(a) Device configuration: ITO (100 nm)/PEDOT:PSS (20 nm)/HTL (20 nm)/CBP:[Ir(ppy)₃] (40 nm)/(HBL; 10 nm)/ETL (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (110 nm).

(b) Driving voltage. (c) External quantum efficiency.

上記有機ELデバイス評価の結果から、電子輸送材料として用いた時、良好なEL発光特性を示すことがわかった。

4 まとめ

CDBPやHT-1の様に、従来から用いられている有機EL材料をベースに分子構造のモディファイを行うことで、りん光有機EL素子へ適合させて行く技術は、有機

EL材料開発の有効な手段であり、さらなる性能の向上が可能であると確信している。一方、第3章で紹介したように、今までに知られていない新しい合成手法やそれにより構築される新しい分子にも大きな期待を寄せている。今後、これまで以上に、外部研究機関との連携を拡大しながら、新しい機能発現や従来にない安定性・耐久性などを求めて、有機材料の新規創製を行っていきたいと考えている。

5 謝辞

ご紹介させて頂きました各研究機関の先生方、ならびに実際に材料創出に携わって頂いた研究者の皆様方には、分子設計や合成技術におきまして、多大なるご協力を頂き感謝を申し上げます。また「有機ホウ素ポリマー」に関しましては、独立行政法人・科学技術振興機構の援助を受け研究開発活動を行わせて頂いておりますことを感謝いたします。

●参考文献

- 1) M. A. Baldo, S. Lamnsky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999).
- 2) M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki and Y. Taga, Appl. Phys. Lett., 79, 156 (2001).
- 3) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001).
- 4) N. Chopra, J. S. Swensen, E. Polikarpov, L. Cosimbescu, F. So, and A. B. Padmaperuma, Appl. Phys. Lett., 97, 33304 (2010).
- 5) R. Pode, J. S. Ahn, W. S. Jeon, T. J. Park, J. H. Kwon, Current Applied Physics 9, 1151 (2009).
- 6) T. Nakayama, K. Hiyama, K. Furukawa and H. Ohtani, Journal of the Society for Information Display (SID), 16(2), 231 (2008).
- 7) S. Oi, S. Fukita, N. Hirata, N. Watanuki, S. Miyano, and Y. Inoue, Org. Lett., 3, 2579 (2001).
- 8) 日本特許 特許第3925265号
- 9) Y. Nagata and Y. Chujo, Macromolecules 40, 6 (2007).
- 10) A. Nagai, S. Kobayashi, Y. Nagata, K. Kokado, H. Taka, H. Kita, Y. Suzuri and Y. Chujo, J. Mater. Chem., 20, 5196 (2010).
- 11) W. Nakanishi, S. Hitosugi, A. Piskareva, Y. Shimada, H. Taka, H. Kita and H. Isobe, Angew. Chem. Int. Ed., 49, 1 (2010).