

OLED用青色りん光材料技術の開発 高効率と長寿命の両立

Development of Highly Efficient and Long-Lived Light-Blue Light-Emitting Phosphorescent Materials for OLEDs

伊藤 寛人* 北 弘志* 檜山 邦雅*
Hiroto ITO Hiroshi KITA Kunimasa HIYAMA

要旨

有機エレクトロルミネッセンス（以下、OLEDと略記する）照明は、消費電力削減の観点から、発光効率の高い全りん光型OLEDへの移行が期待されている。コニカミノルタは、2011年に世界で初めて全りん光発光を用いたOLED照明パネル“Symfos OLED-010K”の製品化に成功した¹⁾。しかし、顧客価値を十分に満たすためには、高効率化、長寿命化、及び高色温度化等の性能向上が求められている。長寿命化においては、青色りん光材料を用いた発光デバイスの寿命が課題となっている。

りん光発光材料は、原理的に100%の量子効率が得られるため、高い発光効率が期待できる。一般的に有機分子は、共役系を拡張することで堅牢性を確保できるが、青色りん光発光材料はバンドギャップを大きくせざるを得ないため、必然的に共役系は拡張できない。そのため、OLEDにおける青色発光材料自体の堅牢性は本質的かつ高難易度の課題となっている。

一方、コニカミノルタでは、駆動前後のデバイス分析をした結果、必ずしも青色りん光材料自体の分解が駆動前後の劣化要因ではないことを確認した。加えて、青色りん光発光材料とそれを保持するホスト材料との組み合わせによって、発光寿命性能が大きく変化することを見出した²⁾³⁾。

また本報では、発光基本原理に基づき発光材料とホスト材料とを適切に組み合わせた場合、高効率化と長寿命化の両立が可能となったことを併せて報告する。

今回報告する青色りん光材料は、電球色から温白色照明用途のライトブルー発光材料であるが、この技術はディスプレイや昼白色照明用途のディープブルー発光材料、及び、将来的に低コスト化が見込まれる塗布型材料への適用も可能であり、OLED材料開発の将来性を予見させるものと考えている。

Abstract

To reduce power consumption, organic light-emitting diode (OLED) lighting is expected to shift from partially-phosphorescent to the high luminous efficiency of all-phosphorescent OLEDs. In 2011, Konica Minolta marketed the world's first all-phosphorescent OLED lighting panel, the Symfos OLED-010K¹⁾. But customers' expectations must be further satisfied by higher efficiency, higher color temperature, and longer lifetime. The short lifetime of devices using a blue light-emitting phosphorescent material must be overcome.

Light-emitting phosphorescent materials yield 100% quantum efficiency in principle, so high light-emitting efficiency may be expected, but this depends on the materials' molecular stability. Generally, organic molecules secure molecular stability by extending their conjugations. But, since the band gap of a blue light-emitting phosphorescent material must be wide, it is impossible to extend conjugations. Improving the stability of blue light-emitting phosphorescent materials is essential to extending OLED lifetimes.

In a device using a light-blue light-emitting phosphorescent material before and after driving, we found that the degradation of the material itself did not necessarily cause the device to degrade. We also found that light emission lifetime highly depends on the combination of the light-blue light-emitting phosphorescent material and host material chosen²⁾³⁾. With a proper combination of light-blue light-emitting phosphorescent material and host material, high efficiency and long lifetime are achieved simultaneously.

We studied light-blue light-emitting phosphorescent materials suitable for light bulb or warm white color lighting, but the principles found with these materials also apply to deep-blue light-emitting phosphorescent materials for use in displays and cool-white lighting, as well as to coating materials, apt to be low cost in the future. Our study indicates great potential for the future development of OLED materials.

*アドバンストレイヤーカンパニー 有機材料研究所

1 はじめに

現在 OLED は実用化の途上を迎えている。ディスプレイ用途ではモバイル系中小型パネルの需要が拡大し、テレビ用の大型パネルも製品化が始まっている。しかし、照明用 OLED においては、2011 年以降各社からパネル販売がされているものの、ニッチな市場に留まっている。その要因は、明るさ（ルーメン）あたりの単価の低下が普及の鍵となる照明業界において、性能（発光効率）、コストの両面で未だ LED 照明のレベルに至っていない為と言える。特に明るさの指標となる発光効率はりん光発光材料を用いることで大幅な伸長が期待できるものの、青色りん光材料を用いた発光デバイスの寿命が短いことが、OLED 照明のボトルネックとなっている。

コニカミノルタは、青色りん光材料に加え、それに適合する多種多様なホストや電子輸送材料、正孔輸送材料を自社開発している。それらのライブラリーやデータベースを活用して基礎的な現象・劣化解析を行い、性能向上に結実させているところが他社とは異なる開発スタイルであり、特徴でもある²⁾³⁾⁴⁾。

本報では、材料開発の観点から、青色（ライトブルー）りん光デバイスの最新性能について報告する⁵⁾。

2 青色りん光材料の課題

りん光発光材料は、イリジウムや白金などの中心金属がもたらす重原子効果により励起一重項から励起三重項へ速やかに項間交差が生じ、原理的に 100% の量子効率が得られる (Fig. 1)。しかし他の発光色よりバンドギャップの大きい青色りん光材料の場合、共役系を小さくした分子構造とならざるを得ず、分子自体の脆弱性が課題となる。また、高い励起三重項エネルギーを有するため、系内に存在する微量なクエンチャーの影響を受け易いことも寿命劣化要因の一つになる。更に、発光材料を保持するホスト材料は更に高い励起三重項エネルギーが必要となる⁶⁾。よって、青色りん光発光材料を用いたデバイスの高発光性と長寿命化を両立することは非常に難しく、OLED 材料開発における最大の課題となっている。

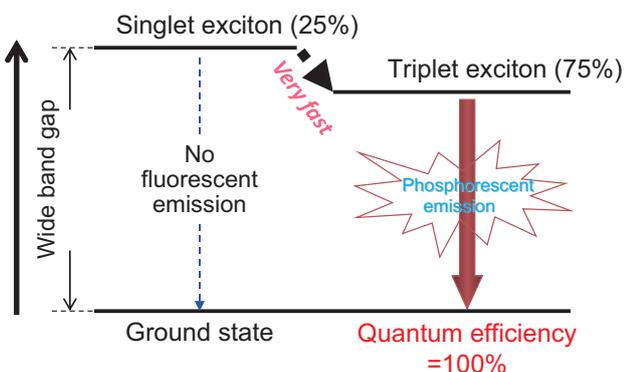


Fig. 1 Quantum efficiency of a phosphorescent emission molecule is 100% in principal, but the molecule is brittle.

3 発光寿命の考え方

デバイス発光寿命への材料の影響は、1) 一分子の問題、2) 二分子間の問題、の二つの現象に分けて考えることができる。1) に関しては、分子自体の堅牢性を向上することが重要である。また 2) については、2-1) 励起子生成の促進、及び 2-2) 励起子失活の抑制、によってデバイス発光の長寿命化が期待される (Fig. 2)。

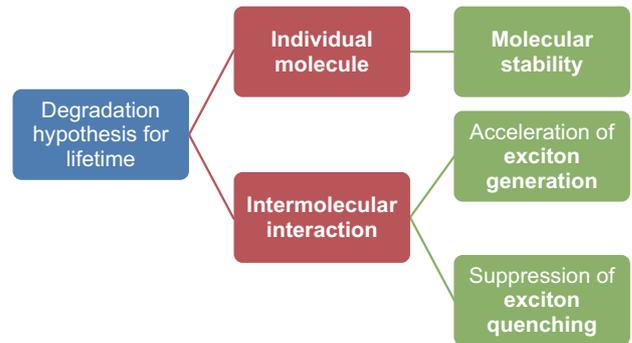


Fig. 2 Breakdown of the lifetime degradation mechanism.

4 材料の劣化解析

まず、各材料の耐久性について確認するため、デバイス駆動前後の定量解析を行った。

駆動前後のデバイス 6 体を解体し、有機膜が全て溶出する有機溶媒を用いて一定面積分の材料抽出液を作製した。抽出液は濾過後に HPLC 測定を行った。得られたクロマトグラムの各材料のピーク面積値から絶対検量線法による定量解析を行った。

Fig. 3 に示されるように、駆動前後において発光材料自体は劣化・分解していない事が分かった。

この分析結果より、検出できない微量な分解物が、励起子のクエンチャーになる可能性もあるが、当該デバイスに使用している材料は、十分な堅牢性を有していると考えた。

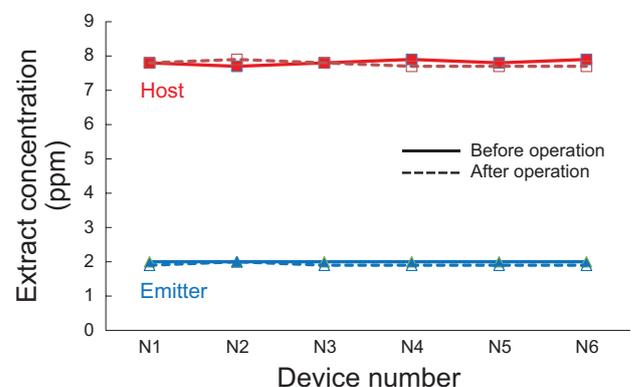


Fig. 3 Degradation analysis of materials in EML by reversed phase HPLC. The data shows that the emission material itself is neither degraded nor decomposed after operation of a device.

5 二分子間設計への着想

次に、発光材料とホスト材料の組み合わせが発光寿命に及ぼす影響について説明する。

Fig. 4 に示したグラフは、青色りん光材料 (BE-1) とホスト材料 (HOST-A) を組合せた時の寿命を100とした時に、BE-2, BE-3, HOST-B, Cそれぞれの組合せで寿命がどのように変化するか、を示している。

HOST-Aでは3つの発光材料で略同等の寿命であり、かつ、BE-1はHOST-B, C, Dに変更してもさほど大きな変化はない。それに対し、BE-2, BE-3は異なる振る舞いを示し、特に、BE-2はHOST-Cとの組合せで約5倍の長寿命化を示した。これらのホスト材料は、発光層用ホスト材料として必要な、電子輸送性、LUMO準位、及びりん光波長の要件を満たしているため、材料単独の機能とは別の制御因子が内在しているものと示唆される。

この発光材料とホスト材料の組み合わせで大きく寿命性能が異なる実験事実から、材料同士の適切な組み合わせを正確に理解し、設計することこそが、寿命向上の鍵であると考えた。

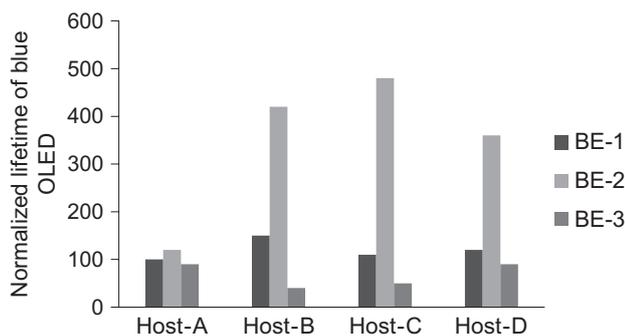


Fig. 4 Relative lifetimes of various combinations of hosts (A, B, C, and D) and blue emitters (BE-1, -2, and -3). Life time of the combination of BE-1 and Host-A is normalized to 100.

6 二分子間設計のアプローチ

6.1 励起子生成の促進

Fig. 5 に青色りん光材料とホスト材料の様々な組み合わせのデバイス性能を示す。そのプロットから発光効率と発光寿命に良い相関関係があることが分かる。

高効率化には、エミッタ励起子の生成確率を向上させることが重要である。例えばFig. 6 中に示すような、発光材料のHOMO、及びLUMO準位がホスト材料の準位より浅い場合、ホスト材料から発光材料への電子移動を促進することが求められる。

我々はその仮説を検証するため、電子移動確率と関係する“パラメータX”と発光効率の相関関係を検証したところ非常によい相関が得られ、仮説が支持されたと考えた (Fig. 6)。

発光効率と発光寿命がトレードオフすると誤解される場合がある。例えば、キャリアブロック層や励起子ブロッ

ク層によって、励起子を発光層中に無理やり閉じ込めた場合も高い発光効率を得られる。しかしながら、層界面で励起子密度が高くなるため、いわゆるアニヒレーションが起り長寿命化は実現できない。

逆にFig. 5 及び6に示した結果は、ホスト材料から発光材料への効率的な電子移動により、発光層中の広い範囲でキャリア再結合が起り、エミッタ励起子を高密度化せず数多く生成できた結果として、長寿命と高い発光効率が両立されたと理解できる。

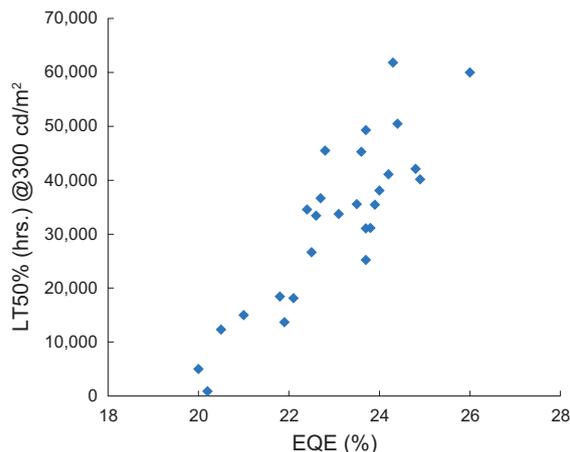


Fig. 5 Performance of OLEDs with various combinations of hosts and light-blue emitters. Emission lifetime (LT50%) has a good correlation with EQE (external quantum efficiency).

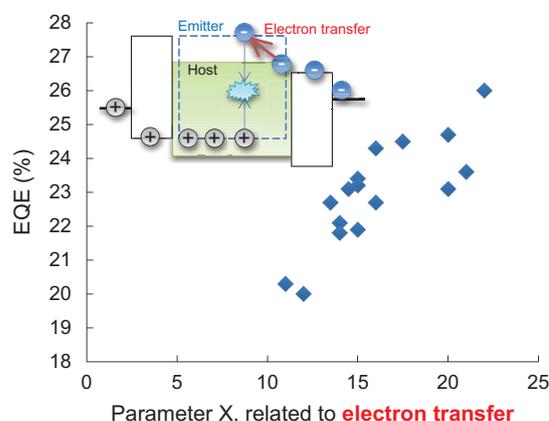


Fig. 6 EQE has a good correlation with parameter X, which relates to electron transfer probability and supports our hypothesis, illustrated in the upper left corner.

6.2 励起子失活の抑制

6.1では、励起子生成過程における二分子間の設計アプローチについて述べてきたが、更なる長寿命化のためには、励起子失活過程の制御が重要となる。

Fig. 7 に示されるように、外部量子効率 (EQE) \approx 23% 付近に異なる寿命性能を持つホスト材料と発光材料の組み合わせのプロットデータが確認できる。つまり、発光効率が略同等で発光寿命のみ変動する該現象に対してア

アプローチすることが、励起子失活過程を解釈する鍵になると考えた。

一つ目のアプローチとして、インピーダンス分光測定法を用い、各有機層の劣化を検証した。インピーダンス分光測定法は、交流インピーダンスの周波数特性から緩和時間の違いを利用して、層毎のキャリア挙動を個別に調べることができる。装置にはSolartron1260+1296を用いた。OLEDに0~2 (V)のDCバイアスを印加し、AC 0.1 (V)の変調を加え、10m~10M (Hz)の周波数で測定した。解析には各層を一つのCR並列回路で表した等価回路を用いた⁷⁾。

長寿命性能を示したOLEDデバイスに対し、駆動前後の各有機層の抵抗値を測定したところ、有意な抵抗値変化はなく、電氣的劣化が無い事が分かった (Fig. 8)。

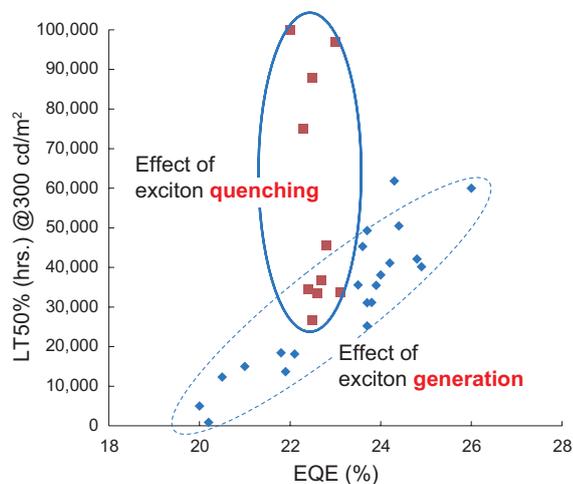


Fig. 7 Performance of OLEDs with various combinations of hosts and light-blue emitters.

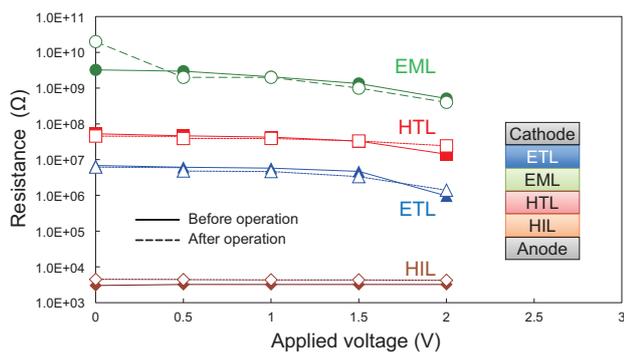


Fig. 8 Degradation analysis of an OLED by impedance spectroscopy. The inset shows a schematic of the OLED.

この解析結果より、Fig. 7に示したプロットデータの寿命性能差は、電氣的な要因による差異ではないかと考えた。そこで、二つ目のアプローチとして、電氣的な二分子間パラメータを想定し、Fig. 7のプロットデータとの相関検証を進めたところ、“パラメータY”とデバイス発光寿命に非常に良い相関が確認された (Fig. 9)。

しかし励起子失活の過程は、様々な要因が考えられるため、上記パラメータで全ての劣化ケースを説明できる訳ではないと考えている。コニカミノルタでは、継続的な基礎解析から更なる現象説明を進めている。

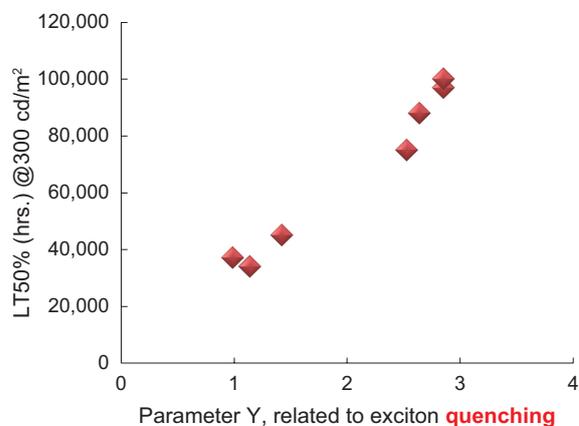


Fig. 9 Correlation of lifetime and parameter Y, which relates to exciton quenching.

7 まとめ

励起子生成及び励起子失活に対して、青色りん光材料と宿主材料を適切に組み合わせることにより、高効率且つ長寿命な青色りん光OLEDを開発した。(EQE = 22%, LT50 = 100khrs. @300cd/m²)

Fig. 10にコニカミノルタの青色りん光OLED寿命変遷を示す。確かに、材料自体を高機能化することは重要であるが、必要条件に過ぎないとも言える。むしろその材料が持つ機能を最大限発揮させるために、各々の発光材料に対して、適切な宿主材料を設計することこそが、高性能OLEDへの鍵であると考えられる。

この高効率化と長寿命化の両立技術は、ディスプレイや昼白色照明用途のディープブルー発光材料、及び将来的に低コスト化が見込まれる塗布型材料への適用も可能であり、OLED材料開発の将来性を予見させるものと考えている。

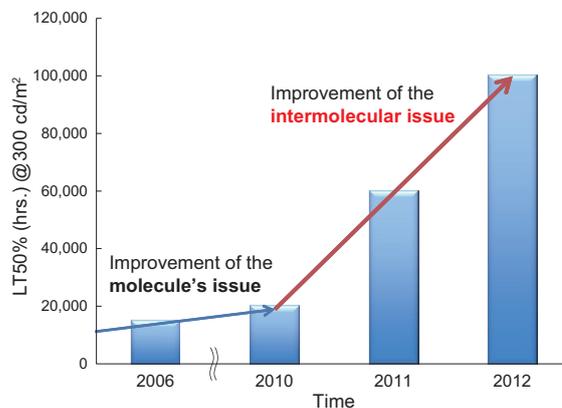


Fig. 10 Progress of Konica Minolta light-blue OLED lifetime.

8 謝辞

本成果の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「次世代高効率・高品質照明の基盤技術開発」プロジェクトの委託を受けて開発したものである。ここに謝意を表する。

●参考文献

- 1) http://www.konicaminolta.jp/about/release/2011/1003_02_01.html
- 2) K.Hiyama: “Development of OLED Lighting using Phosphorescent Emission”, *ICEL 2012* (2012)
- 3) T. Iwasaki: “Recent Progress on High-performance OLED Technologies for Lighting Application”, *LOPE-C 2013* (2013)
- 4) T.Nakayama, K.Hiyama, K.Furukawa and H.Ohtani: “Development of a phosphorescent white OLED with extremely high power efficiency and long lifetime”, *Journal of the Society for Information Display* 16/2, p.231 (2008)
- 5) H.Ito, K.Hiyama and H.Kita: “Development of Highly Efficient and Long-Lived Light-Blue Phosphorescent Material Technology”, *IDW 2013 proceeding to be published*.
- 6) S.Tokito, T.Iijima, Y.Suzuri, H.Kita, T.Tsuzuki and F.Sato: “Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices”, *Appl. Phys. Lett.* 83, p.569 (2003)
- 7) H.Nabeta, H.Naito 有機EL討論会 第15回例会S3-1 (2012)