新規ベンゾオキサゾール誘導体を用いた 有機発光素子の電界発光特性

学生員 西尾嘉洋 (名古屋大学) 学生員 今泉 要 (名古屋大学)

非会員 山下浩一 (名古屋大学) 正員 森 竜雄 (名古屋大学)

正員 水谷照吉 (名古屋大学) 非会員 宮崎 浩 (新日鐵化学(株))

Electroluminescence Properties of Organic Light-Emitting-Diode with New Benzoxazole Derivatives
Yoshihiro Nishio, Student Member, Kaname Imaizumi, Student Member, Kouichi Yamashita, Non-Member,
Tatsuo Mori, Member, Teruyoshi Mizutani, Member (Nagoya University)
Hiroshi Miyazaki, Non-Member (Nippon Steel Chemical Co., Ltd)

The authors synthesized new fluorescent dyes with benzoxazole group and evaluated the electroluminescent (EL) properties of organic light-emitting-diodes (OLED) with new dyes as emitting material. Our OLED devices consist of 50nm-thick triphenyl diamine derivative (TPD) layer and 50nm-thick benzoxazole dye layer. The typical OLED device showed a luminance of over 300cd/m² at 10V. However, the EL efficiencies of these devices were not necessarily high. Since these benzoxazole dyes have triphenylamine group, the holes easily flew out from TPD to AlLi cathode through benzoxazole dye layer. This leads to increase in the number of holes which do not contribute to hole-electron recombination. Then we synthesized a new benzoxazole dimer derivative without triphenylamine group. When the dimer derivative was doped into oxadiazole derivative (OXD), a blue (an emission peak, 430nm) but weak luminance was observed.

キーワード：有機発光素子、ベンゾオキサゾール誘導体、色素ドーピング法、青色発光

1. はじめに

有機発光素子は、発光材料に適切なけい光色素を選択することで任意の発光色が得られるため、次世代フルカラーフラットパネルディスプレイの有力候補として注目されている。1987年にコダック社のTangらにより正孔輸送層と発光層を組み合わせた二層型素子が報告されて以来、多くの研究者らによって活発に研究開発が進められ、最近ではモノカラータイプのものが実用化に至った[1-6]。フルカラー実現のためには色純度が良く、けい光量子効率の高い発光材料の開発が必要である。現在、緑色発光材料ではアルミキノリノール錯体 (Alq₃) を代表とする金属錯体系材料などが実用化レベルに達しているといえる[7]。青色、赤色発光材料に関しては信頼できる高効率材料開発が必要である。また、発光材料のなかには濃度消光や正孔輸送材料との間にエキサイプレックスや電荷移動錯体を形成するものもあり、この場合には発光材料をドーピング色素として用いたり、適切な正孔輸送材料と組み合わせる必要がある。

現在、有機発光素子に用いる発光材料、電荷輸送材料の分子設計は経験的な手法で行われることが多い。分子の持つ機能性を十分に発現させるためには、分子の骨格または置換基が発光や電荷輸送プロセスでどのような役割を果たしているかを理解する必要がある。著者らはこのような分子設計のための開発知見を得る目的で、ベンゾオキサゾール誘導体に注目し、発光材料として用いた有機発光素子を作成、そのけい光特性、電界発光特性について検討をした。

2. 実験方法

<2.1> 試料作成 図1は本研究で使用した試薬の化学構造式を示す。正孔輸送材料としてトリフェニルジアミン誘導体(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methyl-phenyl)-1,1'-diphenyl-4,4'-diamine: TPD)を用いた。発光材料として新規ベンゾオキサゾール誘導体(2-[2-[4-(Diphenylamino)phenyl]ethenyl]-5-methoxy-benzoxazole: MeO-BO, 2-[2-[4-(Diphenylamino)phenyl]ethenyl]-5-phenyl-benzoxazole: Phe-BO, 2-[2-[4-(Diphenylamino)phenyl]ethenyl]-naphth[1,2-d]

oxazole: NO, 2-[2-[4-(Diphenylamino)phenyl]ethenyl]-naphth [1,2-d]thiazole: NT, 2-[2-[4-(Diphenylamino)phenyl]ethenyl] -5-methoxy-benzoselenazole: MeO-BS, 4,4 bis[2-(2-benz oxazolyl)ethenyl]biphenyl: BBOEBを開発した。ホスト材料にはオキサジアゾール誘導体(1,3-bis(5-p-tert-butyl phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzene: OXD)を用いた[8,9]。本論文では特に区別する必要がない場合は、トリフェニルアミン基を含むベンゾオキサゾール誘導体の総称を TBO系と略する。

図1 用いた有機材料の化学構造式
Fig. 1. The chemical structures of our organic dyes.

試料は陽極であるIndium-Tin-Oxide(ITO)基板と陰極金属との間に有機薄膜を挟んだサンドイッチ型であり、試料面積は $2 \times 2 \text{ mm}^2$ である。ITO基板は、電子ビーム蒸着法による $30 \Omega/\square$ の抵抗率のものを使用した。有機薄膜は真空蒸着法により作成し、蒸着速度は $0.2 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ 程度となるように制御した。蒸着中の真空度は $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下とした。図2は本研究で用いた有機発光素子の基本構造を示す。ITO/TPD(50nm)/新規ベンゾオキサゾール誘導体(50nm)/AlLiの構造を持つ二層型素子である。ダイマ構造

のBBOEBについては基本構造だけでなく、ホスト材料にOXDを用い、BBOEBを1mol%の割合でドーブしたITO/BBOEB(1mol%) doped OXD(100nm)/AlLi 構造を持つ素子も作成した。陰極は、高純度化学製のAlLi合金(Li含有率0.05wt%)を用い、真空蒸着法により作成した。

図2 有機発光素子の素子構造
Fig. 2. The device structure of OLED devices.

<2.2> 測定方法 けい光(PL)スペクトルの測定には、日本分光製のFP-777を用いた。可視紫外吸収スペクトルの測定には、日立製作所製のU-3000を用いた。光吸収により試料のエネルギーギャップを求めた。電界発光(EL)スペクトルの測定には、浜松ホトニクス製のPMA-10を用いた。電界発光特性は、ケースレー製のソースメジャーユニットモデル238を用いて測定した。電圧上昇率は、0.5秒あたり0.5Vである。輝度の測定には、トプコン製の輝度計BM-8を用いて、電流および電圧と同時に測定した。電界発光測定は真空中 ($1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$)、室温で行われた。イオン化ポテンシャルの測定は理研計器(株)AC-1により行った。

3. 実験結果および考察

<3.1> TBO系のPLおよび電界発光特性 図3はTBO系薄膜の吸収スペクトル、図4はPLスペクトルである。括弧内の数値は、Phe-BOのPLピーク強度を1とした場合の相対ピーク強度を示している。オキサゾール環からチアゾール環、セレナゾール環に、ベンゾオキサゾールからナフトオキサゾールすることで吸収は長波長化し、PLピーク波長も長波長側に移る。一般に π 電子共役系が広がると吸収端が長波長化するので、オキサゾール環からチアゾール、セレナゾール環に、ベンゾオキサゾールからナフトオキサゾールにすることで π 電子共役系が広がったと考えられる。

図3 TBO系薄膜の吸収スペクトル
Fig. 3. The absorption spectra of TBO group(thin film).

図4 TBO系薄膜のPLスペクトル

励起波長400nm(MeO-BO, Phe-BO, NO), 420nm(NT, MeO-BS)

Fig. 4. The PL spectra of TBO group (thin film)

Ex. 400nm(MeO-BO, Phe-BO, NO), 420nm(NT, MeO-BS).

図5 ITO/TPD/TBO group/AiLiのELスペクトル

Fig. 5. The EL spectra of ITO/TPD/TBO group/AiLi.

表1 TBOのPL、ELのピーク波長および発光色

Table 1 The PL, EL emission peaks and color of TBO group.

試料名	PLピーク 波長[nm]	ELピーク 波長[nm]	発光色
MeO-BO	504	497	青
Phe-BO	509	500	青
NO	486	507	緑青
NT	513	513	緑
MeO-BS	516	513	緑

図5にITO/TPD/TBO group/AiLiのELスペクトルを示す。オキサゾール環を持つMeO-BO, Phe-BO, NOでは青色の発光が得られた。つまり青色発光材料としてはオキサゾール環にすることが重要である。表1には各試料のPLスペクトルおよびELスペクトルのピーク波長の値、EL発光色をそれぞれ示す。PLスペクトルとELスペクトルはほぼ一致しており、発光はTBO系によるものであることが分かる。

図6はITO/TPD/TBO group/AiLiの輝度-電圧特性である。リファレンスとして、代表的な発光材料であるAlq3を発光材料に用いたITO/TPD/Alq3/AiLiの特性も示す。輝度0.1cd/m²を得るのに必要な電圧を発光開始電圧とすると、Alq3の発光開始電圧はおおよそ3.5Vである。MeO-BOを除く全てのTBOの発光開始電圧は5.4V以下である。特

にチアゾール骨格、セリナゾール骨格を持つNTおよびMeO-BSは、4.4V程度の低い電圧で発光を開始した。

図6 ITO/TPD/TBO group/AiLiおよびITO/TPD/Alq3/AiLiの輝度-電圧特性

Fig. 6. The luminance-voltage characteristics of ITO/TPD/TBO group/AiLi and ITO/TPD/Alq3/AiLi.

図7 ITO/TPD/TBO group/AiLiおよびITO/TPD/Alq3/AiLiの輝度-電流密度特性

Fig. 7. The luminance-current density characteristic of ITO/TPD/TBO group/AiLi and ITO/TPD/Alq3/AiLi.

図8 ITO/TPD/TBO group/AiLiおよびITO/TPD/Alq3/AiLiのEL効率-電流密度特性

Fig. 8. The EL efficiency-current density characteristics of ITO/TPD/TBO group/AiLi and ITO/TPD/Alq3/AiLi.

図7はITO/TPD/TBO group/AiLiの輝度-電流密度特性、図8はEL効率-電流密度特性である。TBO系を発光層に用いた素子では電流密度100mA/cm²での輝度が100cd/m²程度、EL効率が0.1lm/W以下と実用的ではない。同一電流密度で比較した場合には、発光層にTBO系を用いた素子はAlq3を用いた素子に対して、輝度、EL効率共に一

図9 有機材料のエネルギーダイアグラム
Fig. 9 The energy diagram of our organic materials.

二桁ほど低下している。

以上の結果に対して、各試料のエネルギーダイアグラムより検討する(図9)。TBO系の最高被占軌道(HOMO)の値は、正孔輸送層に用いたTPDのHOMOの値にほぼ等しく5.4eV程度であり、最低非被占軌道(LUMO)の値は2.8~3.0eVである。Alq3のHOMOは5.7eVで、LUMOは3.1eVである。そのため発光層にAlq3を用いた場合、正孔はTPD/Alq3界面でブロッキングされるが、TBO系の場合にはTPDからTBOへの正孔注入は容易に行われる。逆にTBO系のLUMOはAlq3のLUMOよりエネルギー的に高い位置にあるため、AILiからTBO系への電子注入はAlq3に比べて行われにくい。また、発光層に用いたTBO系は正孔輸送層に用いたTPDと同様な正孔輸送サイトであるトリフェニルアミン基を有しており、正孔輸送性が強い。そのため、注入された正孔は容易に陰極まで流れ出してしまうと考えられる。その結果、正孔-電子再結合に関与しない正孔電流成分が増加してEL効率が減少したと考えられる。

チアゾール、セレナゾール環をもつ材料NT, MeO-BSが他のTBO系に比べて低電圧で発光を開始しているのは、LUMOに依存していると考えられる。エネルギーダイアグラムより、NT, MeO-BSのLUMOはAILiの仕事関数と同じか低い位置にあるが、Phe-BO, NOのLUMOはAILiの仕事関数より高い位置にある。TBO系は電子輸送性が乏しく陰極からの電子注入に依存しやすいことが考えられる。MeO-BOは他のTBO系より高電圧側から発光し、同一電流密度に対する輝度も低い。しかしながら、PL強度には差がなく(図4)、キャリア注入特性のみでは説明できないので、膜中のキャリア移動過程が重要な要因となっていることが考えられる。

<3.2> BBOEBのPLおよび電界発光特性 図10はBBOEBのクロロホルム溶液(濃度 1×10^{-5} mol/l)、薄膜のPLスペクトル、ITO/TPD/BBOEB/AiLiのELスペクトルを示す。リファレンスとしてAlq3薄膜のPLも示す。溶液のPLは425nm, 450nm付近に強い成分を480nm, 510nm, 550nm付近に弱い成分をもつ青色発光である。しかしながら、薄膜では480nm, 510nm, 550nmのみにPL成分をもつ黄色の発光である。ELは550nmのPL成分からの黄色の発光が主に観測された。

図11はITO/TPD/BBOEB/AiLiの輝度-電圧特性を、図12は輝度、EL効率-電流密度特性を示す。エネルギーダイアグラムより、BBOEBのHOMOはAlq3のHOMOよりエネルギー的に高い位置にあり、LUMOは低い位置にある。そのためBBOEBを発光層に用いた場合、Alq3に比べて正孔は注入し難く、電子は注入し易い。BBOEBを発光層に用いた素子では発光開始電圧は9.5V、電流密度 100 mA/cm^2 での輝度は 10 cd/m^2 、EL効率は $1 \times 10^{-2} \text{ lm/W}$ 程度である。BBOEBを発光層に用いた場合、同一電流密度における輝度はAlq3を用いた素子に対し二桁低い。原因としてBBOEB薄膜の550nmにおけるPL成分が弱いことが考えられる。

図10 BBOEB溶液、BBOEB薄膜、Alq3薄膜のPLスペクトルおよびITO/TPD/BBOEB/AiLiのELスペクトル

Fig. 10. The PL spectra of BBOEB in chloroform, BBOEB thin film with Alq3 thin film and the EL spectrum of ITO/TPD/BBOEB/AiLi.

図11 ITO/TPD/BBOEB/AiLiの輝度、電流密度-電圧特性
Fig. 11. The luminance, current density-voltage characteristics of ITO/TPD/BBOEB/AiLi and ITO/TPD/Alq3/AiLi.

図12 ITO/TPD/BBOEB/AlLiの輝度、EL効率-電流密度特性
Fig. 12. The luminance, EL efficiency-current density characteristics of ITO/TPD/BBOEB/AlLi and ITO/TPD/Alq3/AlLi.

図13 BBOEBの溶液濃度を変化させた場合のPLスペクトル
Fig. 13 The concentration dependance on PL spectra of BBOEB in chloroform.

しかしながら、Alq3薄膜のPL強度はBBOEB薄膜のPL強度と比較して相対的に弱く、PL強度だけではこの結果を説明できない。またLUMOの値でも説明できないので、膜中のキャリア移動過程が重要な要因になっていることが考えられる。

図13はBBOEB濃度を変化させた場合の溶液のPLスペクトルを示す。括弧内の数値は 1×10^{-5} mol/lのPLピーク強度に対する、各濃度の相対PLピーク強度を表わしている。BBOEB溶液の濃度の増加に伴い短波長側のPL成分の消光が生じる。溶液濃度が 1×10^{-2} mol/lになると、425nmおよび450nm付近のPL成分はほとんど消失した。

濃度 1.0×10^{-5} mol/lの溶液と薄膜でPLスペクトルが異なる原因として、励起状態からの無放射遷移が増加する濃度消光が考えられる。この場合は425nmおよび450nmのPLが消光し、その結果溶液では相対的に弱い成分であった510nmおよび550nmのPLが優勢になったと考えられる。BBOEBを青色発光させるためには、ゲスト色素として適切なホスト材料中に低濃度で分散させる必要があることが分かった。

<3.3> BBOEBをドープした有機発光素子のPLおよび電界発光特性 ITO/TPD/BBOEB/AlLiは発光色が黄色で、得られた輝度、EL効率共に不十分であった。そこで我々は、BBOEBをゲスト色素として用いて、青色

発光を得ることを試みた。

オキサジアゾール誘導体(OXD、図1参照)のHOMOは6.5eV、LUMOは2.8eVなので、BBOEBのHOMO、LUMOは共にOXDのHOMO-LUMO間にある。また、OXDのPLとBBOEBの吸収の重なりが大きいので、ホスト材料にはOXDを用いた。

図14 BBOEBをドープしたOXDのPLスペクトルおよびITO/BBOEB doped OXD/AlLiのELスペクトル
Fig. 14. The PL spectrum of BBOEB doped OXD and the EL spectrum of ITO/BBOEB doped OXD/AlLi.

図14はITO/BBOEB doped OXD/AlLiのELスペクトルおよびBBOEB doped OXDのPLスペクトルを示す。BBOEBのドープ濃度は1mol%で、380nmより短波長側のPLはOXDによるものである。OXDの発光が減少しBBOEBからの発光が主であることから、OXDはBBOEBのホスト材料として有効である。ELスペクトルはPLスペクトルと一致しており、BBOEBからの430nmをピークとする青色発光が得られた。

効率の高い青色発光を得るためには、TPDなどの正孔輸送層を積層する必要がある。しかしながら、TPDとOXD分子はエキサイプレックスを生じるために、TPDを正孔輸送層に用いた場合には色純度の良い青色発光を得ることができない。現在我々はOXDに代わるホスト材料の探索と、置換基導入によるBBOEBの濃度消光および電気特性の改善を試みている。

4. まとめ

本研究により得られた知見を以下にまとめる。

1. トリフェニルアミン基を含む新規材料では、オキサゾール骨格からチアゾール、セリナゾール骨格に変えることで、青から緑の発光色を得ることが可能であることを明らかにした。
2. トリフェニルアミン基を含む新規材料を発光層に用いた有機発光素子では、10Vで300cd/m²程度の輝度を得ることができた。しかしながら、発光層にAlq3を用いた素子と比べてEL効率は一〜二桁程度低い。
3. 二量体のBBOEBは、溶液中では青色のPLを示すが、薄膜では濃度消光を生じ黄色のPLを発する。ゲスト材料として適当なホスト材料中に低濃度で分散させることで、青色のPLが得られることを示した。

謝辞

有機薄膜のイオン化ポテンシャルの測定にあたり、御協力頂いた理研計器株式会社の宮田三郎氏、中島嘉之氏に感謝します。

(平成10年 3月24日受付、平成10年 9月 9日再受付)

文 献

- [1]C. W. Tang and S.A.Vanslyke: "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 913.
- [2]C. W. Tang, S. A. Vanslyke, and C. H. Chen: " Electroluminescence of doped organic thin films", *J. Appl. Phys.*, 65 (1989) 3610.
- [3]T. Sano, Y. Hamada and K. Shibata, *Int. Work. on Inorg. and Org. Electro.*, 249.
- [4]H. Nakada and T.Toma, *Int. Work. on Inorg. and Org. Electro.*, 385.
- [5]T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nogayama, A. Yokoi, H. Nakada and M. Tsuchida, *IEEE Trans. Electron Dev.*, 44 1245(1997).
- [6]TDK社エレクトロニクスショー96.
- [7]J. Kido and Y. Iizumi: "Efficient Electroluminescence from Tris(4-methyl-8-quinolinolato)aluminum(III)", *Chem. Lett.*, (1997)963.
- [8]浜田・安達・筒井・斎藤:「有機エレクトロルミネセンス材料としてのオキサジアゾール誘導体の評価」日本化学会誌11 (1991) 1540.
- [9]Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito: "Blue-Light-Emitting Organic Electroluminescent Devices with Oxadiazole Dimer Dyes as an Emitter, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 (1992) 1812.

西尾嘉洋 (学生員) 1973年12月11日生まれ。97年3月名古屋大学工学部電気学科卒業。同年4月名古屋大学大学院工学研究科博士課程前期課程進学。機能性有機薄膜、有機発光素子に関する研究に従事。応用物理学会会員。

今泉 要 (学生員) 1973年10月1日生まれ。98年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程前期課程修了。同年4月名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程進学。有機発光素子の発光機構および界面特性の研究に従事。応用物理学会会員。

山下浩一 (非会員) 1966年2月1日生まれ。90年3月島根大学大学院理学研究科修士課程修了。平成4年新日鐵化学株式会社入社。平成8年5月～平成9年3月名古屋大学大学院工学研究科受託研究員。平成10年4月名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程入学。有機電界発光素子に関する研究に従事。応用物理学会会員

森 竜雄 (正員) 1962年1月17日生まれ。90年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了、同年4月名古屋大学工学部電気学科助手。98年同講師。工学博士。主として機能性有機薄膜の開発、電力用高分子絶縁材料の性能向上に関する研究に従事。応用物理学会、高分子学会各会員。

水谷照吉 (正員) 1941年5月9日生まれ。69年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程満了、69年4月名古屋大学工学部電気学科助手、76年4月同講師、78年2月同助教授を経て87年7月教授。工学博士。73年6月～74年12月カナダ・ラバール大学客員研究員。1973年電気学会論文賞受賞。1997年電気学会業績賞受賞。主として誘電・絶縁材料、半導体材料、薄膜デバイス、有機エレクトロニクスに関する研究に従事。IEEE、応用物理学会、高分子学会各会員。

宮崎 浩 (非会員) 1959年5月1日生まれ。1986年3月北海道大学大学院理学研究科修士課程修了。同年4月新日鐵化学株式会社入社。医薬も含めた種々の機能性有機材料の設計、合成に関する研究に従事。