高効率かつ長寿命化な有機 EL デバイスの開発

深 川 弘 彦^{*1}

Development of Highly Efficient and Stable Organic Light-Emitting Diodes

Hirohiko FUKAGAWA^{*1}^{*1}Japan Broadcasting Corporation (NHK), Science & Technology Research Laboratories, 1-10-11 Kinuta, Setagaya-ku, Tokyo 157-8510, Japan

(Received July 30, 2014, Accepted December 16, 2014)

Highly efficient and stable phosphorescent organic-light emitting diodes (PHOLEDs) were demonstrated in view of optimization of emitting and/or carrier transporting materials. The device characteristics of the red PHOLED was improved by selecting a host material, which surrounds the phosphorescent dopant. The host/dopant combination was found to be a crucial factor in obtaining high efficiency and stability in the PHOLEDs. On the other hand, the novel hole-transporting materials were synthesized to improve the efficiency and operational stability of green PHOLEDs. The optimized red and green OLEDs exhibit a maximum external quantum efficiency of about 20% and an expected half lifetime of over 10,000 h with an initial luminance of 1,000 cd/m².

1. はじめに

有機エレクトロルミネッセンス (EL) は液晶に替わる次世代のディスプレイ表示技術として注目されており、応答速度が早い・コントラストが高いといった特長を持つ。また、自発光型のデバイスであり、非常に薄い有機膜から構成されるため、フレキシブルなディスプレイにも適した技術である¹⁻³⁾。近年、一部の携帯電話のディスプレイは液晶から有機 EL ヘシフトしており、さらには77インチの大きさでかつ湾曲した大画面の有機 EL ディスプレイも開発され、有機 EL を利用した製品が身近になりつつある。一方で、ディスプレイ以外にも、超薄型の面光源として有機 EL 照明の開発も進められている⁴⁾。こちらも製品化が進められており、また、近い将来のフレキシブル化を見据えた開発も行われている。

有機 EL を利用したディスプレイや照明の省電力化のためには、高効率な有機 EL デバイスの開発が必要である。現在実用化されている有機 EL デバイスのほとんどは、一重項励起状態からの単純な蛍光発光を利用したものであり、デバイス内において電荷の再結合により生成される励起状態エネルギーの25%しか取り出すことができていない。これに対し15年以上前、通常の蛍光を利用した有機 EL デバイスよりも4倍の発光効率が期待できるリン光有機 EL デバイスが報告され、研究が盛んに行われてきた⁵⁻⁷⁾。また、近年ではデバイス内の励起状態エネルギーを100%取り出すことができる新たな蛍光発光材料 (熱活性化遅延蛍光材料) が報告されており、リン光材料、熱活性化遅延蛍光材料ともに、それらを用いたデバイスでは理論限界に近い発光効率を有するデバイスが多数報告されている⁸⁻¹¹⁾。しかしながら、これら高効率なデバイスの実用化のためには、高い発光効率のみならず長い駆動寿命が必要である。特にリン光材料を用いたデバイスに注目すると、熱活性化遅延蛍光材料に比べてその研究の歴史は長いものの、長寿命化に必要な材料やデバイス構造につ

いて言及した例は少ない。また、高い効率を示す発光材料がイリジウムを含む材料 (イリジウム錯体) に限られており、材料の選択性が乏しいことも課題として挙げられる^{8,9,12)}。

本稿では、赤色・緑色のリン光有機 EL デバイスの高効率化・長寿命化に適した材料・デバイス構成について述べる。まず赤色については、これまで高効率化・長寿命化が困難とされていた白金錯体を発光材料に用いたデバイスの高性能化について説明する¹³⁾。白金錯体と組み合わせる発光層の構成を最適化することで、イリジウム錯体を発光材料に用いたデバイスより長寿命なデバイスを開発した。次に緑色デバイスについては、緑色発光材料に適した正孔輸送材料の開発について説明する。緑色リン光デバイス内の励起状態エネルギーを熱失活させることなく発光として取り出せ、かつ駆動安定性の高い材料を開発した。これら赤色・緑色デバイスの構造を最適化することで、外部量子効率 (通電により注入された電荷数に対してデバイス外部に放出される光子の比, External quantum efficiency: EQE) が20%程度 (通常の蛍光デバイスの外部量子効率は5%程度)、かつ寿命 (初期輝度1,000 cd/m² から連続駆動した場合の輝度半減寿命) が10,000時間を超えるリン光デバイスを実現できたので報告する。

2. 有機 EL デバイスの構造と発光機構

Fig. 1 に有機 EL デバイスの模式図を示す。有機 EL デバイスは主に陽極・正孔注入層・正孔輸送層・発光層・電子輸送層・電子注入層・陰極から構成される。陽極から正孔が、陰極から電子が注入され、発光層で再結合し、発光層材料の励起状態が形成される。その励起状態が基底状態に落ちるときのエネルギーを発光として取り出すことができる。また、発光層は、電荷輸送・再結合の役割を担うホストと発光の役割を担うゲストから構成されている。

3. 赤色・緑色リン光デバイスの高性能化

3.1 赤色発光層構成の最適化

本研究では、ホスト・ゲストの組み合わせがデバイス特性

^{*1} 日本放送協会 放送技術研究所 (〒157-8510 東京都世田谷区砧 1-10-11)

Fig. 1 Multi-layered structure of typical organic light-emitting diode.

に及ぼす影響について調べ、長寿命化・省電力化に有効な発光層構造を検討した。リン光ゲストには、**Fig. 2**中のIr(piq)₃のようなイリジウム錯体が広く用いられている。これは、他のリン光材料よりもイリジウム錯体の方が高い発光効率が期待できるためである⁷⁾。一方、ホストには**Fig. 2**中のCBPのようなカルバゾール誘導体が広く用いられている。これは、カルバゾール誘導体がホストに適した電荷輸送性を有しているためである^{8,9)}。これに対して、**Fig. 2**に示す白金錯体ゲスト TLEC-025・TLEC-027のホストとしてベリリウム錯体である Bebq₂が適している事を見出した¹³⁻¹⁵⁾。そして、発光層に適したデバイス構造を検討した結果、長い連続駆動寿命と高い発光効率を兼ね備える赤色リン光デバイスを実現した。以下、得られた寿命および効率について説明する。

Table 1に発光層の組み合わせに依存した特性を示す。LT80は駆動寿命を表わしており、初期輝度1,000 cd/m²から連続駆動した場合に輝度が800 cd/m²に減衰するまでの時間である。基本的なデバイス構成は、ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonic acid)(PEDOT:PSS, 35 nm)/4,4'-bis[N-(1-naphthyl)N-phenylamino]biphenyl(α-NPD, 40 nm)/ホスト：リン光材料[1 or 6 重量%(wt%), 35 nm]/1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene(TPBI, 40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)である。PEDOT:PSS以外の各有機層は真空蒸着にて成膜した。CBPをホストに用いた場合には、イリジウム錯体であるIr(piq)₃をリン光材料として用いたデバイス

Fig. 2 Molecular structures of guest and host material.

の方が、外部量子効率(EQE)・駆動寿命共に良好な特性が得られていることがわかる¹⁶⁾。これに対して、Bebq₂をホストに用いた場合には、そのデバイス特性が大きく変わっている。Bebq₂をホストに用いることで、Ir(piq)₃・TLEC-025をリン光材料として用いた両デバイスの外部量子効率が向上し、駆動寿命が長くなっている。また、ゲストに依存した特性に注目すると、CBPをホストに用いた場合とは異なり、TLEC-025を用いたデバイスの方が効率・寿命ともに良好な特性が得られている。これまでは、白金錯体よりもイリジウム錯体を用いたデバイスで、高い発光効率を有するデバイスが多数報告されてきたが、この結果よりその特性はホストに大きく依存することが分かる。

Bebq₂をホストに用いることでデバイスの高性能化につながった理由は、Bebq₂からゲストへの効率的なエネルギー移動によるものであると考えられる¹⁷⁾。**Table 1**のDevice Eに注目すると、ゲストであるTLEC-025のドーブ量が1 wt%であるにも関わらず、高い発光効率を得られていることが分かる。通常のリン光デバイスでは、最適ゲスト濃度は6~15 wt%程度とされている。これは、ホスト-ゲスト間のエネルギー移動を利用するよりも、発光層中に存在するゲスト分子で直接電荷の再結合が起こった方が、高い発光効率が期待できるとされてきたためである。これに対して、Bebq₂をホストに用いた場合には、1 wt%で高い発光効率を得られたことから、大多数の電荷はホストで再結合しているにも関わらず、ホストからゲストへのエネルギー移動効率が高く、高い発光効率を得られたと考えられる^{15,17,18)}。駆動寿命は6 wt%の方が長いものの、Bebq₂をホストに用いることで、ホスト-ゲスト間で効率的なエネルギー移動が起こり、一般に不安定とされるホストの励起状態の存在寿命が短くなり、長寿

Table 1 Electroluminescence data for the red devices.

Device	Host	Emitting layer Guest	EQE [%] at 100 cd/m ²	Voltage [V] at 100 cd/m ²	CIE (x, y) at 100 cd/m ²	Lifetime [h] LT80
A	CBP	Ir(piq) ₃ (6 wt%)	12.2	4.3	0.689, 0.321	171
B	CBP	TLEC-025 (6 wt%)	7.1	5.1	0.656, 0.325	54
C	Bebq ₂	Ir(piq) ₃ (6 wt%)	15.0	4.3	0.678, 0.321	482
D	Bebq ₂	TLEC-025 (6 wt%)	17.2	4.4	0.669, 0.330	721
E	Bebq ₂	TLEC-025 (1 wt%)	17.1	4.2	0.658, 0.340	378

命なデバイスが実現できたと考えられる¹⁷⁾。

Bebq₂ と白金錯体を発光層に用い、デバイス構造を最適化したデバイスの特性を **Fig. 3** に示す。正孔注入層を PEDOT:PSS から ND-1501 (日産化学製) に、電子輸送層を ETM-143 (保土谷化学製) に変更した。最適化したデバイスにおいては、ゲストとして TLEC-027 を用いた。TLEC-025 に比べると赤色材料としての発光色度は劣るものの、長い駆動寿命が期待できる材料である。TLEC-027 をゲストに用いて作製したデバイスの Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) 基準の色度点は、(x, y) = (0.657, 0.342) である。最大外部量子効率約 20% が得られており、有機 EL デバイスにおける光の取り出し効率が約 20%~30% であることを考慮すると、注入された電荷はほぼ全て発光として得られていると言える。また、初期輝度 1,000 cd/m² からの輝度半減寿命は 15,000 時間程度と見込まれる¹⁹⁾。このように、適切なホストを用いることで、イリジウム錯体を用いずとも、高い発光効率と長い輝度半減寿命を兼ね備えるリン光デバイスが実現可能である事を実証した。

3.2 緑色リン光デバイスに適した正孔輸送材料の開発

先述のリン光材料のみならず、TADF 材料等の高効率な期待できる発光材料を用いた有機 EL デバイスの高性能化のためには、発光層以外の周辺材料の開発も重要となる。なぜなら、発光材料の励起状態エネルギーよりも周辺材料の励起状態エネルギーが小さい場合、発光材料の励起状態エネルギーが周辺材料により消光されてしまうためである。したがって、緑色や青色のデバイスを高効率化する場合には、バンドギャップ (E_g) や三重項励起状態エネルギー (E_T) が大きい周辺材料が必要であるが、E_g や E_T が大きい材料は一

般に電氣的刺激に対しては不安定な材料となることが多く、長寿命化に適した材料は少ないと考えられる。例えば、先述の長寿命な赤色リン光デバイスに適した α -NPD の E_T は 2.28 eV であり、赤色リン光材料の E_T (2.00 eV 程度) より大きいものの、緑色リン光材料の E_T (2.35 eV 程度) より小さい。したがって、高効率かつ長寿命な緑色リン光デバイスを実現するためには、E_T が大きくかつ駆動安定性が高い正孔輸送材料が必要である。

そこで、緑色デバイスに適した正孔輸送材料の基本分子構造の検討を行った。発光層のホストとして電子輸送性の材料である Bepp₂ を用い、**Fig. 4** に示す各種正孔輸送層 (HTL) 材料に依存したデバイス特性を評価した。デバイス構成は、ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/ α -NPD (10 nm)/各種正孔輸送層材料 (10 nm)/Bepp₂:Ir(mppy)₃ (6 wt%, 35 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm) とした。正孔輸送性材料として知られているフェニルアミン誘導体を主に用いたが、正孔輸送性を持つカルバゾール誘導体 (CzTP) も比較材料として用いた。CzTP 以外の材料の最高占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) のエネルギーはほぼ同じであるが、最低非占有軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) のエネルギーや E_T は材料に大きく依存する (**Table 2** 参照)。電子輸送性の Bepp₂ をホストに用いると電荷の再結合が正孔輸送層/発光層界面で積極的に起こるため、高効率・長寿命化に適した正孔輸送材料に関する知見が得られる²⁰⁾。また、Bepp₂ は先に紹介した Bebq₂ と類似の構造であり、Bebq₂ よりも E_g および E_T が大きい材料である。Bebq₂ とリン光材料の組み合わせでは効率的なエネルギー移動が起こり、そのことが高性能なデバイス実現につながっていると述べたが、Bepp₂ からリン光材料へも効率的にエネルギー移動が起こる。本稿では詳細について述べないが、Bepp₂ をホストに用いた緑色デバイスは CBP をホストに用いた緑色デバイスに比べ、約 20 倍の駆動寿命を示す。

Bepp₂ をホストに用いたデバイス特性をまとめた結果を **Table 2** に示す。電圧・発光効率は電流密度 1 mA/cm² 時の値を示しているが、輝度としては数百 cd/m² が得られる電流

Fig. 3 (a) External quantum efficiency-luminance characteristics of optimized red device using TLEC-027 as guest. (b) Luminance-time characteristics for the optimized device under a constant dc current with an initial luminance of 1000 cd/m².

Fig. 4 Molecular structures of hole-transporting material.

密度値である．表中に示す駆動寿命は初期輝度1,000 cd/m²からの輝度半減寿命である．まず発光効率に注目すると，デバイスの外部量子効率は正孔輸送材料のE_Tに大きく依存する傾向が見て取れる．**Fig. 5**には各種正孔輸送材料のE_Tとそれらを用いたデバイスの電流密度1 mA/cm²時の外部量子効率の相関をプロットした結果を示す．Ir(mppy)₃のE_TよりもE_Tが小さい正孔輸送材料を用いた場合には，極端に外部量子効率が低くなっており，デバイスの外部量子効率は正孔輸送材料のE_Tにはほぼ直線関係にあるのが分かる．一方，駆動寿命はE_Tに依存せず，分子の構造に大きく依存する．特に，中心部分がジフェニルで共通しているα-NPD, TPD, TPD15, ST1411, DBTPBに注目すると，DBTPBを用いたデバイスで最も長い寿命が得られている．よって，ジベンゾチオフェンと正孔輸送性のアミンを組み合わせた材料が，緑色デバイスの高効率・長寿命化に適した材料であると考えられる²¹⁾．

このようにDBTPBを正孔輸送材料に用いることで，ある程度発光効率が高く，長寿命な緑色デバイスが実現できることを見出したものの，DBTPBのE_T (2.37 eV)は緑色リン光材料のE_Tと同程度であり，緑色デバイスの高効率化のためには，よりE_Tが大きい材料開発が必要である．そこで，得られた基本分子構造を基に，よりバンドギャップが大きい材料の開発を行った．その開発した材料HTEBシリーズの一般式を**Fig. 6**に示す．**Table 3**に開発した2種材料

の各種物性を示す．真空蒸着で成膜可能な分子量の材料であり，両材料共にE_TはDBTPBよりも大きい．開発したHTEB-2を正孔輸送層に用いたデバイスの層構成を最適化したところ，**Fig. 7**に示す特性が得られた．最大外部量子効率は23%程度と高く，駆動寿命も10,000時間以上が見込まれる．このように，緑色デバイスに適した正孔輸送材料を開発し，高効率かつ長寿命なリン光デバイスを実現すること

Fig. 6 Chemical structure of the HTEB series.

Table 3 Physical properties of the hole transporting materials.

	DBTPB	HTEB-1	HTEB-2
Molecular weight (g/mol)	700.91	<900	<900
Glass transition temperature (°C)	127	125	117
Fluorescence peak (nm)	406	408	401
Phosphorescence peak (nm)	523	502	480
Eg (eV)	3.0	3.2	3.3
E _T (eV)	2.37	2.47	2.58
HOMO (eV)	5.5	5.8	5.6
LUMO (eV)	2.5	2.6	2.3

Table 2 Electroluminescence data for the green devices.

HTL	HOMO [eV]	LUMO [eV]	E _T [eV]	Voltage [V] (at 1 mA/cm ²)	EQE [%] (at 1 mA/cm ²)	Lifetime [h]
α-NPD	5.5	2.6	2.28	4.4	10.2	1100
HMTDP	5.6	2.3	2.42	4.3	18.3	120
TPD	5.3	2.2	2.36	4.2	15.7	400
TPD15	5.5	2.6	2.30	4.6	15.1	310
ST1411	5.5	2.5	2.36	4.2	16.0	6.5
DBTPB	5.5	2.5	2.37	4.6	17.6	2200
3BTPD	5.7	2.1	2.70	4.4	18.7	11
NPAPF	5.5	2.6	2.26	4.4	8.5	13
CzTp	5.9	2.6	2.65	4.8	13.3	74

Fig. 5 E_T of the hole transporting material verses external quantum efficiency of green device.

Fig. 7 (a) External quantum efficiency-luminance characteristics of optimized green device using HTEB-2. (b) Luminance-time characteristics for the optimized device under a constant dc current with an initial luminance of 1000 cd/m².

ができた。

4. ま と め

赤色・緑色リン光有機 EL デバイスの高効率化・長寿命化に適した材料・デバイス構成について述べた。赤色デバイスについては、白金錯体を発光材料に用い、高い省電力性と実用的駆動寿命を兼ね備えるデバイスを実現した。これまでには、イリジウム錯体を用いたデバイスでのみ高い発光効率・長い駆動寿命が得られるとされてきたが、白金錯体に適したホストを選択する事で、イリジウム錯体を用いたデバイスよりも高効率かつ長寿命なデバイスが得られた。緑色デバイスについては、正孔輸送材料に依存したデバイス特性を調べることで、緑色デバイスの高効率化・長寿命化に適した正孔輸送材料の基本分子構造を見出した。ジベンゾチオフェンとアミノ基を組み合わせることで、大きい E_T と高い駆動安定性を兼ね備える正孔輸送材料を開発した。開発した正孔輸送材料の E_T は最大で 2.58 eV であり、緑色リン光材料の E_T よりも 0.2 eV 程度大きい。この材料を用いることで、高効率かつ長寿命な緑色リン光デバイスが得られた。

得られた赤色・緑色リン光デバイスの外部量子効率はいずれも 20% 程度であり、また、初期輝度 1,000 cd/m² からの輝度半減寿命は 10,000 時間以上と見積もられた。

今後はリン光有機 EL デバイス内の発光挙動を明らかにするとともに、省電力かつ長寿命な青色のリン光有機 EL デバイスに適したホスト・ゲスト材料を開発し、長寿命な有機 EL デバイスの更なる省電力化を進める。

謝辞

TLEC-025・TLEC-027 をご提供いただいた高砂香料工業様、ND1501 をご提供いただいた日産化学様、ETM-143 をご提供いただいた保土谷化学様に感謝致します。正孔輸送材料 HTEB シリーズは関東化学様と共同で開発させていただきました。また、本研究の一部は、総務省の委託研究「究極の省電力ディスプレイ実現に向けた高効率・長寿命有機 EL デバイスの研究開発」として実施したものです。

〔文 献〕

1) Y. Fujisaki, H. Sato, T. Takei, T. Yamamoto, H. Fujikake, S.

- Tokito and T. Kurita: J. Soc. Info. Display, **16/12** (2008) 1251.
2) Y. Nakajima, Y. Fujisaki, T. Takei, H. Sato, M. Nakata, M. Suzuki, H. Fukagawa, G. Motomura, T. Shimizu, Y. Isogai, K. Sugitani, T. Katoh, S. Tokito, T. Yamamoto and H. Fujikake: J. Soc. Info. Display, **19/12** (2011) 861.
3) Y. Fujisaki, Y. Nakajima, T. Takei, H. Fukagawa, T. Yamamoto and H. Fujikake: IEEE Trans. Electron Devices, **59** (2012) 3442.
4) M. C. Gather, A. Köhnen and K. Meerholz: Adv. Mater., **23** (2011) 233.
5) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest: Nature, **395** (1998) 151.
6) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows and M. E. Thompson: Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 4.
7) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest: J. Appl. Phys., **90** (2001) 5048.
8) L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong and J. Kido: Adv. Mater., **23** (2011) 926.
9) K. S. Yook and J. Y. Lee: Adv. Mater., **24** (2012) 3169.
10) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura and C. Adachi: Nature, **492** (2012) 234.
11) H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda and C. Adachi: Nat. commun., **5** (2014) 4016.
12) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson and R. C. Kwong: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 1622.
13) H. Fukagawa, T. Shimizu, H. Hanashima, Y. Osada, M. Suzuki and H. Fujikake: Adv. Mater., **24** (2012) 5099.
14) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio and K. Shibata: Chem. Lett., **22** (1993) 905.
15) W. S. Jeon, T. J. Park, S. Y. Kim, R. Pode, J. Jang and J. H. Kwon: Org. Electro., **10** (2009) 240.
16) A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino and K. Ueno: J. Am. Chem. Soc., **125** (2003) 12971.
17) H. Fukagawa, T. Shimizu, T. Kamada, Y. Kiribayashi, Y. Osada, M. Hasegawa, K. Morii and T. Yamamoto: Adv. Opt. Mater., **2** (2014) 1070.
18) H. Fukagawa, T. Shimizu, Y. Osada, T. Kamada, Y. Kiribayashi, T. Yamamoto and N. Shimidzu: Appl. Phys. Express, **6** (2013) 052104.
19) C. Féry, B. Racine, D. Vaufray, H. Doyeux and S. Cinà: Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 213502.
20) W. S. Jeon, T. J. Park, J. J. Park, S. Y. Kim and J. Jang: Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 113311.
21) H. Fukagawa, T. Shimizu, Y. Kiribayashi, Y. Osada, T. Kamada, T. Yamamoto, N. Shimidzu and T. Kurita: Appl. Phys. Lett., **103** (2013) 143306.