

りん光有機EL素子の効率・耐久性向上技術開発

外山 弥*, 佐藤 祐*, 木下 正兒*, 飛世 学*,
河戸 孝二**, 伊勢 俊大***, 滝沢 裕雄***, 山下 清司*

Development of efficiency and stability of phosphorescent organic electroluminescent devices

Wataru SOTOYAMA*, Tasuku SATOH*, Masaru KINOSHITA*, Manabu TOBISE*,
Kouji KAWATO**, Toshihiro ISE***, Hiroo TAKIZAWA***, and Seiji YAMASHITA*

Abstract

We developed stable and efficient blue phosphorescent materials for organic electroluminescent (EL) devices on the basis of the evaluation of their stability under UV irradiation. Structures of organic EL devices with the above-stated materials were improved with the aid of a method to estimate the site distribution of exciton formation in the emissive layer by doping it with a small amount of fluorophore at varied positions. The improved blue phosphorescent organic EL devices showed high external quantum efficiency (7.9%) with a half life of 10,000h at a practical luminance (360 cd/m²).

1. はじめに

自発光、高速応答、薄型軽量などの優れた特徴を持つ有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、携帯端末や小型テレビ用ディスプレイとしての実用化が始まり、照明光源への適用も期待されている。

有機EL素子は、2つの平板電極で厚さ100nmオーダーの有機薄膜を挟んだ構造を持つ。その発光メカニズムは無機半導体LEDに類似しており、電極から注入された正孔と電子がそれぞれの輸送層を通過して発光層に注入され、再結合により分子の励起状態 (励起子) が生成して発光が起こる (Fig. 1)。このとき生成する励起子は、正孔と電子のスピンのランダムな組み合わせにより、25%が一重項励起子、75%が三重項励起子として生じるとされている。このため一重項励起子からの発光を利用する蛍光EL素子の内部量子効率 は最大25%に制限される。

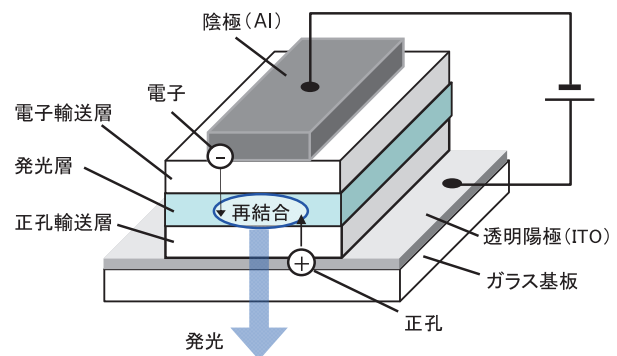


Fig. 1 Structure of a typical organic EL device.

一方三重項励起子からの発光を利用するりん光EL素子では、再結合で生じた75%の三重項励起子に加えて25%生成した一重項励起子からエネルギー移動で生成す

本誌投稿論文 (受理2009年12月11日)

*富士フイルム (株) R&D統括本部
先端コア技術研究所
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

*Frontier Core-Technology Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8577, Japan

**富士フイルム (株) R&D統括本部
解析技術センター
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

**Analysis Technology Center
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8577, Japan

***富士フイルム (株) R&D統括本部
有機合成化学研究所
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

****Synthetic Organic Chemistry Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8577, Japan

る三重項励起子も利用できるため、原理的な内部量子効率の上限は100%となる。重原子を含まない通常の有機材料は室温ではりん光を発しないが、近年室温でりん光を発するイリジウム、白金などの有機金属錯体を発光材料とするりん光有機EL素子が開発され^{1), 2)} 素子構成の工夫により100%に近い内部量子効率の原理検証がなされている^{3), 4)}。

りん光有機EL素子については、実用化に向けた研究が各種研究機関で精力的に進められている。ディスプレイ用途や白色光源用途で必要となる赤、緑、青の3原色それぞれにおいて特性向上が求められているが、特に青色りん光有機EL素子においては、実用化のために効率と耐久性の向上が必須である。われわれは当社の機能性材料に関する分子設計および合成技術、ならびに製膜および解析技術の蓄積を活かし、りん光発光材料と、それを用いたりん光EL素子の開発を行ってきた。本報告では材料・素子開発において有効であった、①紫外線(UV)照射試験による発光層の安定性評価手法、②EL発光層中での励起子生成分布を推定する手法を用いて、りん光有機EL素子の効率・耐久性を向上させたので、これについて紹介する。

2. UV照射試験による安定性評価を用いた発光層材料開発

2.1 発光層膜のUV光による劣化と材料分解

有機EL素子において、長時間駆動時のEL発光効率低下は実用化における最大の障害である。この駆動劣化は発光層のフォトルミネッセンス(PL)効率低下と強く相関していることが知られており^{5), 6)} 発光層の劣化が有機EL素子の駆動劣化の大きな要因であることが示されている。また駆動劣化前後の有機EL素子の化学分析からは、劣化後素子では発光層材料の分解が他層材料よりも顕著であり、さらにその分解には正孔・電子単独の影響は少なく、励起子の影響が重要であることが示されている⁷⁾。以上から、有機EL素子の耐久性向上のためには、励起子に対して安定な発光層材料の開発が重要であると考えられる。われわれは有機EL発光層材料の励起子に対する安定性を、発光層薄膜にUV光を照射した時の照射量に対するPL効率減少量から評価した。この時、同時に発光層薄膜の紫外-可視吸収スペクトルを測定し、吸収強度の変化量から発光層材料の分解量を調べた。

試料としては、石英基板上に製膜した発光層組成の有機膜(厚さ50nm)を用いた。通常有機EL素子の環境に近づけるため、有機膜上にAl膜(厚さ100nm)を蒸着し、窒素中で封止した。一般的に発光層は、主成分であるホスト材料と、少量成分である発光材料(ゲスト)で構成される。今回の検討では、ホスト材料として広く用いられているN,N-dicarbazolyl-3,5-benzene(mCP)と、代表的な青色りん光材料であるbis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-N,C2']iridium picolinate(FIrpic)をそれぞれ参照材料として取り上げた。mCPにFIrpicを10%ド

ープした薄膜にUV光(波長365nm, 220mW/cm²)を照射した時の、照射時間に対する薄膜のPLスペクトルの変化をFig. 2に示す。UV照射量に応じてPL強度が減少し、120分の照射で初期の75%になった。Fig. 3(A)に、UV照射前のmCPホスト/FIrpicゲスト薄膜、およびFIrpic, mCPそれぞれの単独膜の吸収スペクトルを示す。mCPホスト/FIrpicゲスト薄膜において、ホストの吸収端(~360nm)を境に、短波長側が主にホスト、長波長側がゲストの吸収を示しており、UV光は主にゲストが吸収している。Fig. 3(B)に、mCPホスト/FIrpic

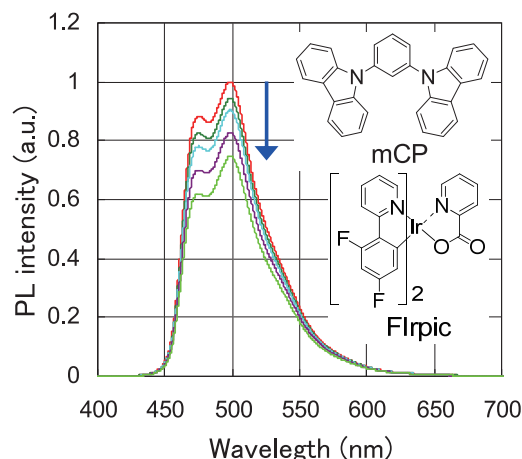


Fig. 2 PL spectra of mCP-10% FIrpic film at various UV irradiation times (0, 10, 30, 60, 120 min). (Inset ; structures of mCP and FIrpic)

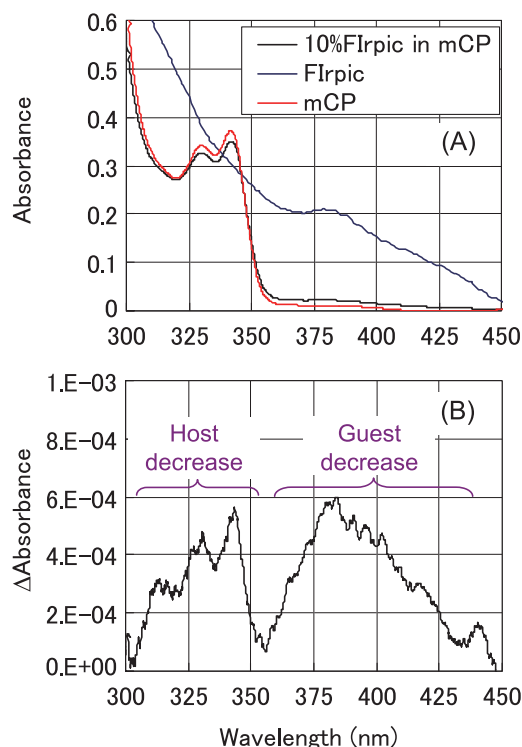


Fig. 3 (A) Absorption spectra of films (50 nm-thick) of 10% FIrpic in mCP before UV irradiation (black), FIrpic (blue), and mCP (red). The arrow indicates the wavelength of UV light (365 nm). (B) Differential absorption spectrum of 10% FIrpic in mCP film between the spectra of before and after UV irradiation (120 min).

ゲスト薄膜の120分UV照射前後の差分吸収スペクトル（照射前から照射後のスペクトルを引いたもの）を示す。差分吸収スペクトルはホスト・ゲスト両方の吸光度減少を示し、UV照射によるそれぞれの材料の分解を示すものと考えられる。吸光度減少量を元の吸光度と比較することにより、UV照射によるホスト・ゲストそれぞれの分解率を見積ることができる。UV照射量に対するPL強度変化、およびホスト・ゲストそれぞれの分解率をFig. 4にまとめた（UV照射量は、照射時間を照射強度およびUV光波長における薄膜の吸光率で補正して示している）。PL強度が初期の75%の時のホスト・ゲストの分解率はそれぞれ0.12%、2.3%であった。膜中の分子数はホストがゲストの約10倍であることから、ホスト・ゲストは同程度の分子数が分解していることを示している。

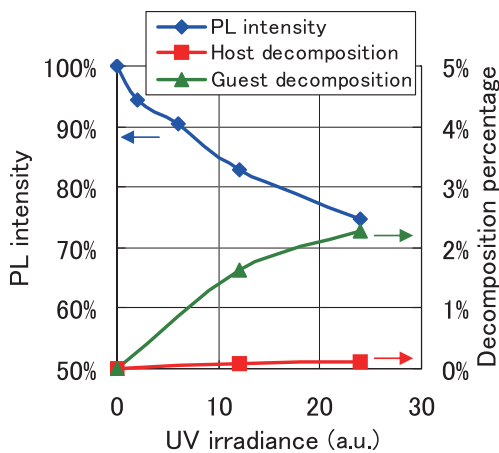


Fig. 4 Plot of PL intensities (blue diamond), decomposition percentages of host (red square) and guest (green triangle) vs. UV irradiance of films of 10% Flrpic in mCP.

2.2 新開発材料のPL特性

われわれはUV光に対する安定性に優れた材料開発のために理論化学計算を活用した分子設計を行なった。ゲストである有機金属錯体材料については、中心金属と配位子の結合を強くして金属-配位子の解離を抑制し、さらに配位子中で構造的に弱点となる部分を排除する分子設計により、新規青色りん光ゲスト材料（BG-1）を開発した。ホストについても、強固な構造で弱点となる結合を排除した構造を有する材料（BH-1）を開発した。

BH-1ホスト/BG-1ゲスト膜とmCPホスト/Flrpicゲスト膜（ゲスト濃度10%）のPLスペクトルをFig. 5に、PL特性のまとめをTable 1に示す。mCPホスト/Flrpicゲスト膜に比べて、BH-1ホスト/BG-1ゲストの膜の発光スペクトルは短波シフトし、さらにスペクトル形状も特に長波長側でシャープになっているため、青色発光としての色純度が向上している。また、この膜のPL量子収率も高い値であった。このようにBH-1ホスト/BG-1ゲスト膜は高効率・高色純度の青色りん光EL素子材料としても有望であることが示唆された。

Table 1 PL properties of Flrpic in mCP and BG-1 in BH-1.

| 薄膜 | PLピーク波長 (nm) | 半値全幅 (nm) | PL量子収率 (%) |
|-------------------|--------------|-----------|------------|
| 10% Flrpic in mCP | 470 | 51 | 88 |
| 10% BG-1 in BH-1 | 467 | 46 | 93 |

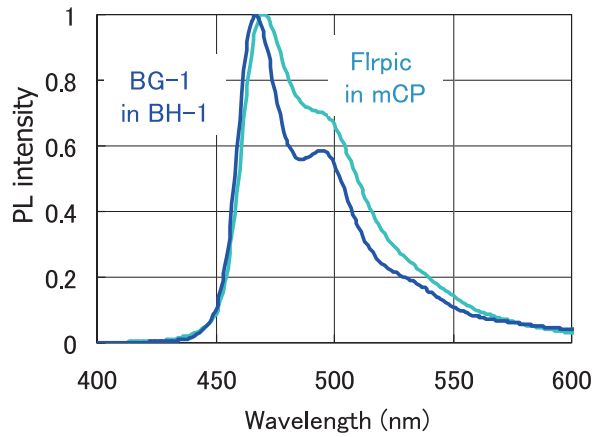


Fig. 5 PL spectra of films of 10% BG-1 in BH-1 and 10% Flrpic in mCP.

2.3 新開発材料を用いた薄膜のUV光安定性評価

mCPホスト/Flrpicゲスト膜を基準として、それぞれの材料を用いた薄膜のUV照射量に対するPL強度減少率を調べた（ゲスト濃度10%）。Fig. 6に示すように、mCPホスト/BG-1ゲスト膜はmCPホスト/Flrpicゲスト膜に比べて約3倍のUV光に対する耐性（同じPL減少率となる時のUV照射量）を示し、さらにBH-1ホスト/BG-1ゲスト膜はmCPホスト/BG-1ゲスト膜の約2倍のUV光に対する耐性を示した。以上から、BH-1ホスト/BG-1ゲストの組み合わせは励起子に対する安定性の高い発光層を形成し、有機EL素子化した時の安定性が期待できることがわかった。

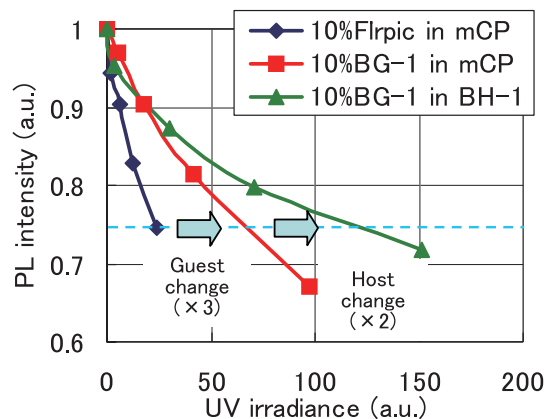


Fig. 6 Plot of PL intensities vs. UV irradiance for films of 10% Flrpic in mCP (blue diamond), 10% BG-1 in mCP (red square) and 10% BG-1 in BH-1 (green triangle).

3. EL 発光層中の励起子生成分布調査と素子化検討

3.1 新開発材料と参照材料を用いた EL 素子の特性比較

BH-1 ホスト/BG-1 ゲストを発光層として EL 素子作製を行ない、その特性を参照材料である mCP ホスト/FIrrpic ゲストを発光層とする素子と比較した。素子構成を Fig. 7 に示す。2つの素子の比較において、発光層組成以外の素子構成は共通化している（この素子構成を構成1と示す）。2つの素子（素子 A, B）の特性を Table 2 に示す。素子 B（BH-1 ホスト/BG-1 ゲスト発光層）は、定電流下での発光輝度が初期の半分となる駆動半減時間が素子 A（mCP ホスト/FIrrpic ゲスト発光層）の30倍以上となり、発光層材料の励起子に対する安定性向上により、EL 素子駆動時の耐久性を大きく向上させることができることを示した。[なおこの向上率（30倍以上）が、2.3節での同様の材料変更による UV 光に対する耐性向上率（約6倍）よりも大きい原因としては、有機 EL 素子中での励起子と正孔または電子の組み合わせによる複合的劣化の存在などが考えられる。]しかし、外部量子効率 [= 内部量子効率 × 素子外への光取り出し効率（約20%）] は、素子 B でむしろ素子 A よりも低下し、PL 量子収率から予想される理論限界値 [= 93% × 20% ≈ 18%] よりもかなり低い。次節では、外部量子効率向上を検討した内容について述べる。

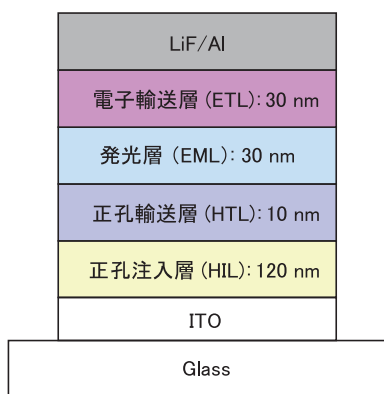


Fig. 7 Structure of a fabricated device.

3.2 励起子生成分布に基づく素子構成改良

有機 EL 素子では発光層中で正孔・電子が再結合することにより励起子が生成する。発光層で生成した励起子が発光層から隣接する HTL, ETL に散逸して消光されることが、EL 発光効率低下の要因の一つと考えられている。このため発光層中ではできるだけ中央付近で励起子が生成し、両側の界面近傍では励起子生成が少ないことが望ましいと予想される。この観点から素子構成を改良するためには、発光層中での励起子生成分布に関する情報が必要となる。われわれは発光層中に（発光材料とは別の）蛍光材料を部分的にドープレシ、この蛍光材料上での正孔・電子再結合確率を EL スペクトル中の蛍光強度から求めることにより、励起子生成分布を推定する手法を開発した。この手法を Fig. 8 に基づき説明する（ここでは発光層厚を 30nm とし、その中で4点の分布を調べるものとする）。(A) 測定対象とする EL 素子 (Device 0) と同構成で、発光層中のそれぞれ特定位置に発光層とは異なる波長で発光する蛍光材料（今回ルブレンを用いている）を微量ドープレシした素子を4個作製する (Device 1 ~ 4)。(B) それぞれの素子に電流通電し、Device 0 を基準として Device 1 ~ 4 の EL スペクトル中の蛍光強度を測定する。(C) Device 1 ~ 4 からの蛍光強度をそれぞれの蛍光材料ドープレシ位置に対してプロットすることにより、Device 0 の発光層中での励起子生成分布が推定される。Table 2 に示した素子 B について励起子生成分布推定の結果では、発光層両側の界面付近、特に正孔輸送層側で励起子生成量が大きいことがわかり、隣接層へ

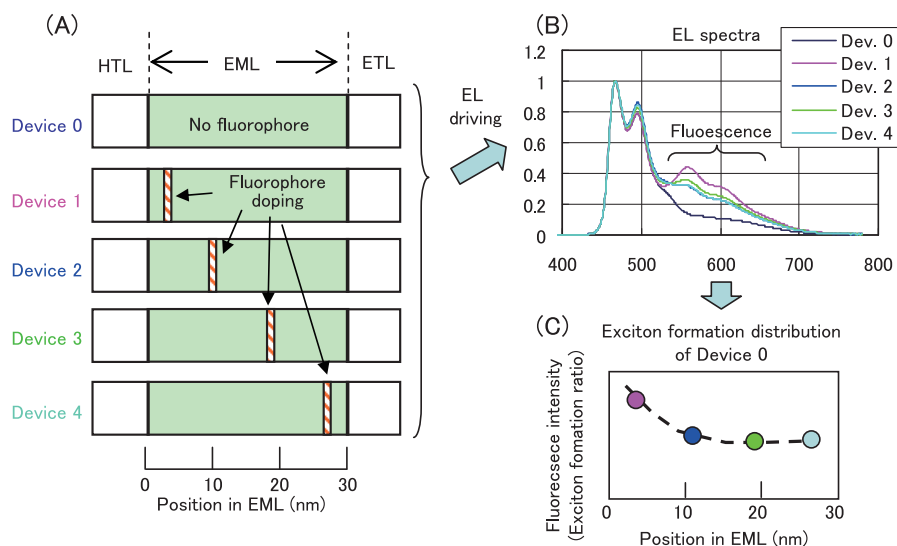


Fig. 8 Concept of estimation of exciton formation distribution in emissive layer by fluorophore doping. (A) Emissive layer structure of test devices. (B) EL spectra of the test devices when driven. (C) Estimated exciton formation distribution of Device 0 by fluorescence intensities of the test devices.

Table 2 EL characteristics of fabricated devices (@360 cd/m²).

| 素子 | ホスト/ゲスト | 構成 | 駆動電圧 (V) | 外部量子効率 (%) | 駆動半減時間 (h) | CIE (x, y) |
|----|-------------|-----|----------|------------|------------|--------------|
| A | mCP/FIrrpic | 構成1 | 7.2 | 7.2 | 110 | (0.15, 0.29) |
| B | BH-1/BG-1 | 構成1 | 7.9 | 6.8 | 4,000 | (0.17, 0.27) |
| C | BH-2/BG-1 | 構成2 | 5.3 | 7.9 | 10,000 | (0.20, 0.28) |

の励起子移動による効率低下の影響が大きいことが予想された (Fig. 9, 青丸プロット)。

種々の素子構成において、この手法を用いて励起子生成分布を推定しながら素子BからのEL特性向上の検討を進めた。まず、①駆動電圧低減のため、正孔注入層 (HIL) および電子輸送層 (ETL) にそれぞれ電荷発生材料をドーピングしてキャリア密度を高め、電荷輸送性を改良した (構成2)。さらに、②構成1で正孔輸送層側寄りであった励起子生成分布を、発光層中の正孔輸送性を向上させることにより発光層中心部に集めることを目的として、BH-1をベースとしてホスト材料をBH-2に改良した。このBH-2/BG-1 (構成2) 素子 (素子C) の励起子生成分布は、発光層界面 (特にHTL側) での励起子生成割合が低下し、発光層全体になだらかな分布となっていることが推定された (Fig. 9, 赤四角プロット)。この素子CのEL特性 (Table 2) は、素子Bから外部量子効率が増え、発光層両側界面からの励起子散逸低減の効果が示された。さらにこの素子では効率だけでなく耐久性も向上した。これは、界面に集中していた励起子生成分布が発光層全体に広がったことが発光層の局所的な劣化を防ぎ、耐久性にもよい影響を与えたためと考えられる。結果として、実用輝度 (360cd/m²) において駆動半減時間が1万時間に到達する青色りん光有機EL素子を開発できた。一方、外部量子効率についてはさらに向上させる余地があり、励起子生成分布をさらに適正化させる検討を進めている。

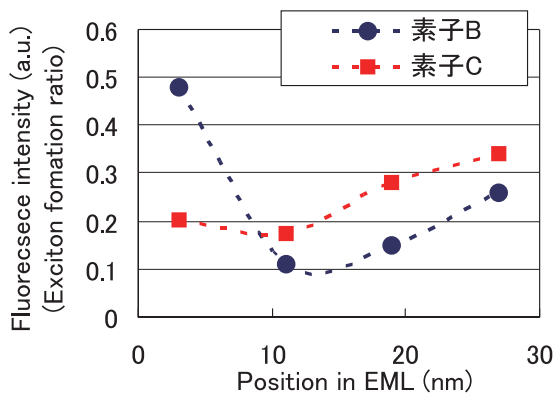


Fig. 9 Change in exciton formation distribution by improvement of HIL, ETL and host.

4. まとめ

UV照射試験により発光層膜の安定性を評価する手法、および新たに開発したEL発光層中での励起子生成分布を推定する手法を用いて、高効率・高耐久性な青色りん光有機EL材料および素子を開発した。UV光に対して高い安定性が示されたホスト・ゲスト材料を用い、励起子生成分布を適正化したEL素子において、良好な効率と耐久性を実現することができた。

われわれはこれらの評価手法を用いて、赤、緑色りん光材料およびEL素子開発も進めてきた。各色りん光EL素子の現状の特性をTable 3に示す。青色だけではなく、緑、赤色りん光EL素子でも良好な効率と耐久性を実現しつつある。今後さらなる材料および素子開発を進め、りん光有機EL素子の実用化に貢献したいと考える。

Table 3 EL characteristics of blue-, green-, and red-emitting devices.

| 素子 | 駆動電圧 (V) | 外部量子効率 (%) | 駆動半減時間 (h) |
|-------------------------------|----------|------------|------------|
| 青 (@ 360cd/m ²) | 5.3 | 7.9 | 10,000 |
| 緑 (@ 1,000cd/m ²) | 4.1 | 15.0 | >50,000 |
| 赤 (@ 300cd/m ²) | 3.5 | 14.1 | >100,000 |

参考文献

- 1) M. A. Baldo; D. F. O'Brien; Y. You; A. Shoustikov; S. Sibley; M. E. Thompson; S. R. Forrest, *Nature* **395**, 151-154 (1998).
- 2) M. A. Baldo; S. Lamansky; P. E. Burrows; M. E. Thompson; S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4-6 (1999).
- 3) M. Ikai; S. Tokito; Y. Sakamoto; T. Suzuki; Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 156-158 (2001).
- 4) C. Adachi; M. A. Baldo; M. E. Thompson; S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **90**, 5048-5051 (2001).
- 5) Z. D. Popovic; H. Aziz; N. -X. Hu; A Ioannidis; P. N. M. dos Anjos, *J. Appl. Phys.* **89**, 4673-4675 (2001).
- 6) N. C. Giebink; B. W. D'Andrade; M. S. Weaver; P. B. Mackenzie; J. J. Brown; M. E. Thompson; S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **103**, 044509-1 - 044509-9 (2008).
- 7) D. Y. Kondakov; W. C. Lenhart; W. F. Nichols, *J. Appl. Phys.* **101**, 024512-1 - 024512-7 (2007).