

有機EL燐光緑ホスト材料の開発

Development of Phosphorescent Green Host Material for Organic Light Emitting Diode

甲斐孝弘*	古森正樹	吉村和明
Takahiro KAI	Masaki KOMORI	Kazuaki YOSHIMURA
山本敏浩	小川淳也	多田匡志
Toshihiro YAMAMOTO	Junya OGAWA	Masashi TADA
上田季子	池永裕士	坂井満
Tokiko UEDA	Yuji IKENAGA	Mitsuru SAKAI

抄 録

理論上100%の効率で電気エネルギーを光エネルギーに変換することができる有機EL燐光素子は1990年代後半に発表された。一方で、その実用化のためには駆動電圧、駆動寿命の大幅な改善が必要であった。日鉄ケミカル&マテリアル(株)は有機ELの発光機構に基づいた燐光緑ホスト材料の探索を進め、燐光素子の特徴である高い発光効率を維持しながら、実用レベルの低駆動電圧、長駆動寿命を示す燐光緑ホスト材料を開発し、世界に先駆けて実用化を果たした。

Abstract

The phosphorescent organic light emitting diode, OLED, which is theoretically capable of converting electrical energy into light energy with 100% conversion efficiency, was announced in the late 1990s. However, to put it to practical use, significant improvements in driving voltage and driving lifetime were required. By searching for phosphorescent green host materials based on the light-emitting mechanism of OLED, Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. developed several phosphorescent green host materials that exhibit a practical level of low driving voltage and long driving lifetime while maintaining the high luminous efficiency of the phosphorescent OLED and became the first in the world to commercialize it.

1. 緒 言

1.1 実用的有機EL素子の提案

有機物に電圧を印加し、それにより注入された電子と正孔が再結合し発光する有機ELの原理は1960年代に知られており、1987年、米Eastman Kodak社のTang等により実用化の可能性が示された²⁾。Tang等の発表は図1に示すとおりトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体(Alq₃)を使用した蛍光素子であり、三つの技術的な進展があった。一つは機能分離型の素子構造の採用であり、正孔輸送材料からなる正孔輸送層と電子輸送性能を併せ持つ発光材料からなる発光層の2層構造とすることで電荷を閉じ込め、再結合確率を向上した。二つ目は非晶質有機材料を選定し真空蒸着法により数十nm程度の薄膜とし、低電圧での電荷注入を実現したこと。三つ目は仕事関数の

小さな安定した金属を陰極に用いることで、電子の注入性を向上させるとともに酸化耐久性を向上したことである。これらにより安定的に有機物を発光させることに成功し、

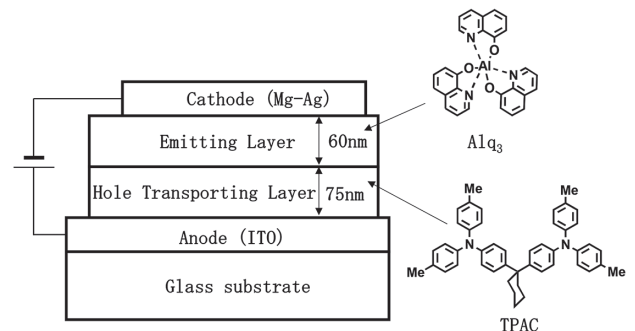


図1 Tang等が提案した有機EL蛍光素子²⁾
Fluorescent OLED device structure proposed by Tang et al.²⁾

現在実用化されている有機 EL 素子もこれらの着想を踏襲している。

1.2 実用的有機 EL 燐光素子の提案

有機物からの発光は一重項励起状態から発光する蛍光と三重項励起状態から発光する燐光がある。通常の有機材料では 75% の確率で生成する三重項励起状態からの発光 (燐光) の確率は極めて低く大部分は熱失活するため、25% の確率で生成する一重項励起状態からの発光 (蛍光) しか得られない。つまり投入した電気エネルギーの 75% は損失することになる。これに対して、1999 年、米プリンストン大学の Forrest 等によりイリジウム錯体を発光材料に用いることで重原子効果により室温での三重項励起状態からの発光 (燐光) を可能にし、更に項間交差により一重項励起状態が三重項励起状態に変換されることで、理論上、投入した電気エネルギーの全てが光エネルギーに変換される燐光素子が発表された³⁾。

Forrest 等が発表した燐光素子を図 2 に示す。トリス(フェニルピリジン) イリジウム錯体 Ir(ppy)₃ を発光材料に用い、電荷および励起エネルギーを輸送するホスト材料と混合した発光層とし、正孔阻止層を伴う素子構成とすることで燐光素子の外部発光量子効率の理論値とされていた 5% (燐光内部量子効率 25% と光取り出し効率 20% の積) を明らかに超える 8% の発光効率を実現した。更にその後の複数の機関での精力的な研究により、外部発光量子効率はその上限値とされていた 20% (内部発光量子効率 100% と光取り出し効率 20% の積) に迫り⁴⁻⁷⁾、更にはそれを超える発光効率が発表され⁸⁾、燐光素子が従来の蛍光素子に対して 4 倍の発光効率を示すことが明らかになっていった。

1.3 燐光緑ホスト材料の開発課題

先述の燐光素子は、その有用性と実用可能性の点で大きな衝撃を業界に与えたが、駆動電圧や駆動寿命の面で実用

レベルに引き上げるためには大きな改善が求められた。燐光緑ホスト材料に求められる様々な要求物性の中で、とりわけ後述する高い三重項励起エネルギー (T1 エネルギー) が必要になることが従来の蛍光素子材料や日鉄ケミカル & マテリアル(株)が既に開発していた燐光赤ホスト材料と比較して大きく異なる点であった。日鉄ケミカル & マテリアルが燐光緑ホスト材料の開発に着手した 2004 年当時、外部発光量子効率の上限値に迫る効率を得るために必要な T1 エネルギーを有し、かつ低駆動電圧特性ならびに長寿命特性を示す材料は世の中に知られておらず、新規の緑ホスト材料を見出す必要があった。

2. 本 論

2.1 有機 EL 素子の発光機構、特性改善指針

一般的な有機 EL 素子の構造を図 3 に示す。発光機構の概要としては (1) 両電極より注入された正孔と電子がそれぞれ電荷輸送層、電荷阻止層を介して発光層に注入される。続いて (2) 発光層に注入された両電荷 (正孔、電子) は、ホスト材料上または発光材料上を移動し発光材料上で再結合し励起する (直接再結合型)、またはホスト材料上で再結合し、発光材料へのエネルギー移動により発光材料が励起する (エネルギー移動型)。最後に (3) 得られた励起状態の発光材料が発光する過程からなる。

以上を踏まえホスト材料の機能に着目すると、発光層への電荷注入、発光層内の電荷輸送、ならびにホスト材料から発光材料へのエネルギー移動の各過程を効率的に行うことで素子特性が向上することになる。即ち、各過程における損失を抑えることで発光効率は向上し、抵抗を小さくすることで駆動電圧は低減する。また各過程でホスト材料がとる荷電状態、励起状態といった活性状態において高い耐久性を有する分子構造とすることで駆動寿命が改善する。

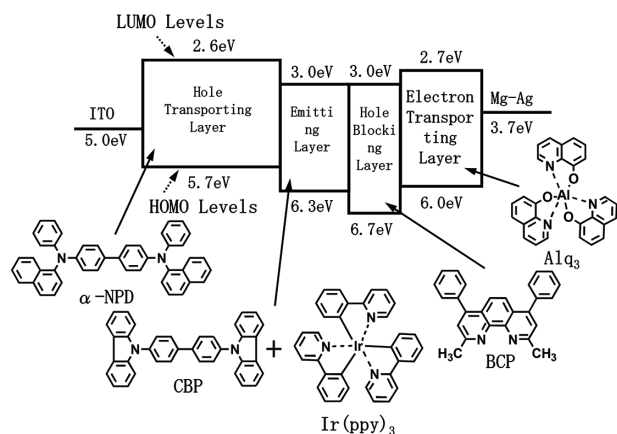


図 2 Forrest 等が提案した有機 EL 燐光素子³⁾
Phosphorescent OLED device structure proposed by Forrest et al.³⁾

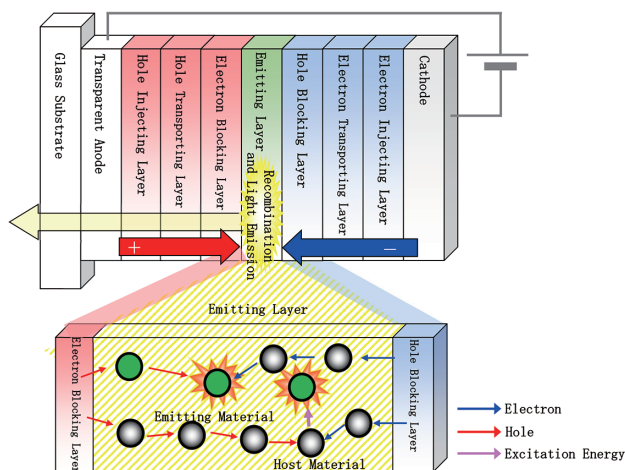


図 3 有機 EL 素子構造、発光機構
Device structure of OLED and light emitting mechanisms

2.2 低電圧／長寿命 電子注入輸送性ホスト材料の開発

ホスト材料から発光材料へのエネルギー移動を効率的に行い、発光材料からホスト材料への逆エネルギー移動を抑制するためには、ホスト材料の T1 エネルギーを一定値以上に設定することが重要となる。一方、発光層内の電荷注入、輸送過程における抵抗を小さくするためには HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) の各準位、ならびに正孔、電子の各移動度の適正化が重要となる。イリジウム錯体系発光材料は正孔輸送材料や電子阻止材料に対して高い HOMO 準位を有することから発光材料に正孔が注入され、その後、正孔はホッピング伝導により発光層内を移動することができる。一方、電子注入においてはイリジウム錯体系発光材料は電子輸送材料や正孔阻止材料に対して高い LUMO 準位を有することから電子は発光材料に注入されにくい。従って電子注入性の高い、つまり LUMO 準位の低いホスト材料を適用することが低電圧化に有効と考えられた。以上のことから燐光材料の特徴である高い発光効率を維持しながら低駆動電圧、長寿命特性を両立するためには高 T1 エネルギーかつ低 LUMO 準位を有し、これを耐久性の高い分子構造で具現化することが材料設計における鍵となった。

T1 エネルギー、LUMO 準位などの材料物性の推算は日本製鉄(株)(旧：新日本製鉄(株)) 先端技術研究所と共同で確立したシミュレーション技術を活用した。短時間でかつ良好な精度での物性推算を可能とする当技術を素子特性と材料物性ならびに分子構造の関係解明に活用するとともに、適正物性を有する分子構造を絞り込むための一次スクリーニングとして活用することで、効率、電圧の改善を進めた。一方、素子寿命の改善に対しては荷電状態、励起状態に対する高い耐久性を示す分子骨格の探索を進めた。これらの取り組みにより、それまで有機 EL 素子への適用例が無かった新規の分子構造を有するホスト A を見出した。ホスト A は Forrest 等の発表で使用され、当時、燐光緑ホストの標準材料として用いられていた 4, 4'-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)ピフェニル(CBP)と比較して高い電子注入性を示すとともに、発光材料への効率的なエネ

ギー移動を為し得る高い T1 エネルギーと優れた耐久性を有した。また、高い電子注入輸送性により、それまで燐光素子に必須と言われた正孔阻止層を省略でき、素子構成の簡略化も実現した。

表 1 に素子評価結果を示す。ホスト A は CBP に対して低駆動電圧特性および長寿命特性を示すことが確認され、更なる素子構成の最適化により理論値に迫る外部発光量子効率 18%、ならびに寿命(輝度半減時間) 60000 時間(いずれも 1000cd/m² 時)の画期的な特性を実現した⁹⁾。本特性を達成したホスト A はパッシブマトリックス型有機 EL ディスプレイや照明に採用され、世界に先駆けて有機 EL 燐光緑ホスト材料の実用化を果たした。

2.3 低電圧／長寿命 混合ホスト材料の開発

ホスト A は当時の緑ホスト材料と比較して低電圧、長寿命特性を示す材料であったが、スマートフォン等のアクティブマトリックス型有機 EL ディスプレイへの適用に向けては更なる寿命特性の改善が必要であった。ホスト A を用いた有機 EL 素子は、ホスト A の高い電子注入輸送性のために発光層中の電荷バランスの偏りが生じ、発光領域は電子阻止層近傍の狭い領域に偏在し、そのため一部の発光層材料への局所的な負荷の集中による発光層材料の劣化、あるいは隣接層への電子または励起子の漏れによる隣接層材料の劣化が寿命特性低下の原因になっていると考えられた(図 4 (1))。

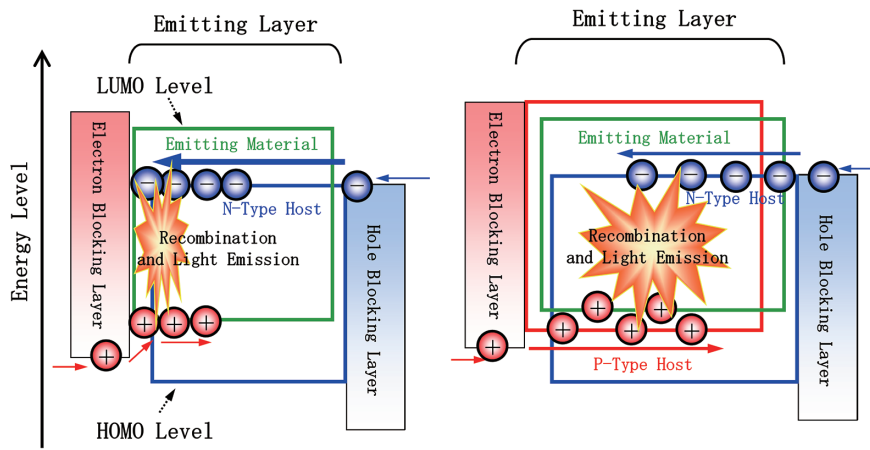
そこで電子注入輸送性ホスト(N型ホスト)に正孔注入輸送性ホスト(P型ホスト)を混合することで、発光層中の電子注入輸送性を抑制するとともに正孔注入輸送性を向上させ、正孔と電子の注入輸送バランスを整えることで発光領域を拡張し、発光層中の局所的な材料劣化および隣接層材料の劣化を解消することを考えた(図 4 (2))。本コンセプトの実現のために正孔注入輸送性に影響する HOMO 準位ならびに正孔移動度に着目した P 型ホスト材料の設計指針を設定した。加えて、混合ホストを広く実用化させるためには、単独ホストを前提としたパネル製造装置、製造技術でも製膜できるように蒸着速度が一致する 2 種のホスト材料を予備混合した混合ホスト材料が必要であった。以上

表 1 ホスト A の素子評価結果
Device evaluation results of Host A

Host	Device structure*	Current density [2.5 mA/cm ²]			Current density [12.5 mA/cm ²]
		Driving voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Current efficiency (cd/A)	20% luminance decay lifetime (hrs)
CBP	A	6.9	310	12.4	250
Host A	A	5.7	740	29.6	550
Host A	B	4.5	860	34.4	370

* Device Structure A: ITO(110nm) / HIL(20nm) / HTL(20nm) / Host-Green Emitter 7%(30nm) / HBL(10nm) / ETL(40nm) / EIL(1nm) / Al(100nm)

* Device Structure B: ITO(110nm) / HIL(25nm) / HTL(40nm) / Host-Green Emitter 7%(40nm) / ETL(20nm) / EIL(1nm) / Al(100nm)



(1) When N-type host is used as a single host, the light emission region is localized near the Electron Blocking Layer. (2) When N-type host and P-type host are used as a mixed host, the light emission region is widely distributed.

図4 電荷注入輸送性と発光領域の関係
Relationship between charge injection/transporting properties and light emission region

表2 混合ホスト B, C の素子評価結果
Device evaluation results of Mixed Host B and C

Host	Current density [2.5 mA/cm ²]				Current density [20 mA/cm ²]
	Driving voltage (V)	Luminance (cd/m ²)	Current efficiency (cd/A)	External quantum efficiency (%)	5% luminance decay lifetime (hrs)
Host A	2.7	1536	61.5	16.6	63
Mixed Host B	3.0	1550	62.0	16.2	187
Mixed Host C	3.1	1641	65.2	17.2	375

* Device Structure : HIL(25nm) / HTL(30nm) / EBL(10nm) / Host-Green Emitter 5%(40nm) / HBL(5nm) / ETL(15nm) / EIL(1nm) / Al(70nm)

のことから、P型ホスト材料適用による発光領域拡張および2種ホスト材料の蒸着速度調整の開発コンセプトに基づき、材料探索を進めることで混合ホストBを見出した。

混合ホストBの素子評価結果を表2に示す。混合ホストBはホストAに対して0.3Vの電圧上昇は観られたものの、3倍もの寿命改善を実現し、アクティブマトリクス型有機ELディスプレイへ適用可能な低駆動電圧、駆動寿命を達成した。図5には混合ホストBの蒸着過程における混合比率安定性の評価結果を示す。蒸着膜中の混合比率は蒸着初期から蒸着後期に渡り、一定の比率で保持されていることが判る。

更にその後の検討において、P型ホスト材料の正孔注入輸送性の改善ならびに高耐久性化を図った混合ホストCを見出した。混合ホストCは混合ホストBに対して約2倍の寿命特性を示し(表2)、現在スマートフォン等のディスプレイに使用されている。

2.4 有機EL材料の製品化

日鉄ケミカル&マテリアルではコールドロール中に含まれる数多くの芳香族化合物群の有効活用、高付加価値化の検討を進める中で、芳香族有機化合物の合成、精製技術を蓄積してきた。これらの技術を駆使することで1998年以降、

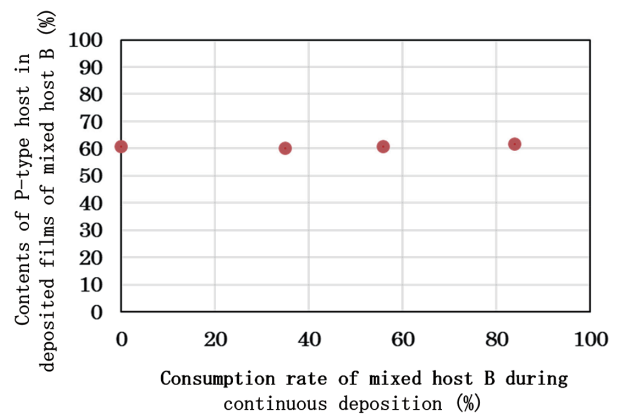


図5 混合ホストBの蒸着工程における混合比率安定性
Stability of mixture ratio of mixed host B during deposition process

有機EL素子の電荷輸送層、電荷注入層に用いられる公知材料の製品化を果たし、更に2000年代以降、自社開発の燐光赤・緑ホスト材料の製品化を実現した。日鉄ケミカル&マテリアルでこれまで確立した有機EL素子特性に影響を与える微量不純物をppmオーダーで制御、管理する技術、ならびに最終昇華精製工程も含めて年間tonレベルでの生産を可能とする技術は有機ELパネルメーカーに広く認知され、高品質材料の安定供給を継続している。

3. 結 言

本論中では燐光緑ホスト材料の開発について述べた。日鉄ケミカル&マテリアルでは現在これらの開発蓄積，ならびに見出した高特性材料を発展させることで，更なる高特性緑ホスト材料，ならびに未だ実用化されていない蛍光青材料を凌駕する高効率を実現するための高特性青ホスト材料の開発に取り組んでいる。

参考文献

- 1) Helfrich, W., Schneider, W.G.: Phys. Rev. Lett. 14, 229 (1965)
- 2) Tang, C.W., VanSlyke, S.A.: Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
- 3) Baldo, M.A., Lamansky, S., Burrows, P.E., Thompson, M.E., Forrest, S.R.: Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
- 4) Tsutsui, T., Yang, M-J., Yahiro, M., Nakamura, K., Watanabe, T., Fukuda, Y., Wakimoto, T., Miyaguchi, S.: Jpn. J. Appl. Phys. 38, L1502 (1999)
- 5) Watanabe, T., Nakamura, K., Kawakami, S., Fukuda, Y., Tsuji, T., Wakimoto, T., Miyaguchi, S.: Proc. SPIE. 4105, 175 (2001)
- 6) Thompson, M.E., Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Forrest, S.R., Baldo, M., Burrows, P.E., Adachi, C., Zhou, T.X., Michalski, L., Rajan, K., Brown, J.J.: Proc. SPIE. 4105, 119 (2001)
- 7) Adachi, C., Baldo, M.A., Forrest, S.R.: Appl. Phys. Lett. 77, 904 (2000)
- 8) Yang, M-J., Tsutsui, T.: Proc. 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence. 2000, p.227
- 9) 日鉄ケミカル&マテリアル(株)(旧:新日鐵化学(株))プレスリリース. 2006年12月21日



甲斐孝弘 Takahiro KAI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 有機材料開発センター
グループリーダー
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80
〒804-8503



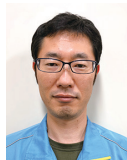
多田匡志 Masashi TADA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
ディスプレイ材料事業部 有機EL営業部
マネジャー



古森正樹 Masaki KOMORI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
MCND事業部 MCND製造部 班長



上田季子 Tokiko UEDA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
知的財産部 マネジャー



吉村和明 Kazuaki YOSHIMURA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 基盤技術センター
グループリーダー 博士(工学)



池永裕士 Yuji IKENAGA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 有機材料開発センター
研究員



山本敏浩 Toshihiro YAMAMOTO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
執行役員



坂井 満 Mitsuru SAKAI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
ディスプレイ材料事業部 有機EL営業部
マネジャー



小川淳也 Junya OGAWA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 有機材料開発センター
主任研究員