

# 論文の内容の要旨

論文題目 Development of High-Efficiency Organic Electroluminescent Devices  
高効率有機エレクトロルミネッセンス素子の開発

氏名 神野 浩

## 第1編:本研究の目的

1980年代に有機・高分子材料の光電子機能を利用する「分子電子デバイス」の概念が提案され、導電性高分子や有機光導電体(OPC)をそれぞれ用いた固体電解コンデンサや複写機などが有機電子デバイスとして成功を収めた。現在、これらの技術を基礎に、有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)、有機TFT、有機メモリーや有機太陽電池など有機半導体デバイスの研究が行われている。なかでも有機ELは、1987年にC. W. Tangらが積層有機薄膜への電荷注入で励起分子からの発光を観測して以来、次世代の自発光ディスプレイとして注目を集めた。1997年に実用化が始まった有機ELディスプレイの市場規模は2005年に700億円に達したが、競合する中・小型液晶ディスプレイの市場規模は2兆5000億円であり、有機ELは広く受け入れられるに至っていない。更なる性能向上を目指し、電荷注入・輸送機能や蛍光の内部量子収率に優れた有機材料と素子構造を中心に研究開発が進んでいる。

有機ELは既存の液晶ディスプレイと比べ、薄型軽量化、広視野角、高輝度、高速応答性、広い色再現性範囲、簡便(低コスト)な素子形成プロセスなどの長所をもつ(Fig. 1)。一方、携帯情報機器等の高品位フルカラーディスプレイとして液晶ディスプレイに対し優位性を示すには次の課題を克服する必要がある。

- (i) 低消費電力化:消費電力を下げるために高効率化、低電圧駆動を実現する。
- (ii) 長寿命化:長時間連続発光における輝度減衰を低減する。

本研究では、フルカラーディスプレイの実用化を視野に、赤色・白色発光有機EL素子の高効率化と、長寿命化技術の開発に主眼を置いた。とりわけ赤色発光材料はバンドギャップが狭いためにキャリアトラップとなって高駆動電圧となる問題がある。白色発光素子はカラーフィルターと組み合わせるフルカラー化を図るために重要であり、更なる高効率化が必須であるからである。これらを解決するため、励起エネルギー伝達と有機材料の電荷伝達機構について詳しく検討することにより、新有機材料と素子構造の開発を行った。その結果、赤色・白色有機EL素子ともに世界最高レベルの高効率を達成し、有用な知見を得ることができた。

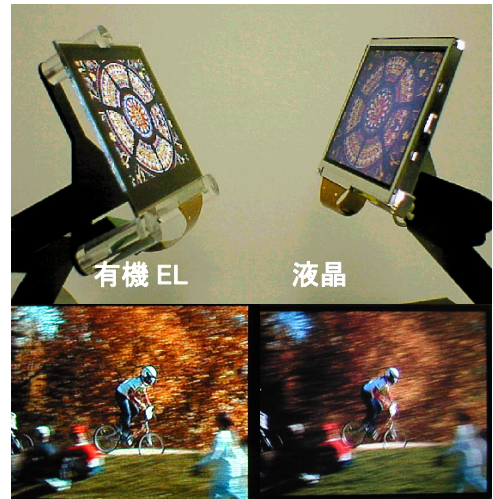


Figure 1.有機EL(左)と液晶ディスプレイ(右)の視野角(上)・応答速度(下)の比較

## 第2編:赤色発光有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化および長寿命化

### 1. rubrene 色素増感法による赤色発光素子

有機ELフルカラーディスプレイでは、赤・青・緑の発光材料による三色塗り分け方式が広く使われている。そのうち赤色有機ELには、電流効率や寿命が低いという短所があった。

通常の赤色発光層(Emitting layer: EML)には、効率と安定性で優れる理由からホスト材料にAlq、蛍光赤色発光ドーパントにDCM類似体を多用する。しかし、高電流密度域ではホスト材料Alqからの発光が起こり、色純度と発光効率が下がる問題があった。その原因として、ホスト材料と赤色発光ドーパントの励起状態のエネルギー差が大きいためエネルギー移動が不完全となると考えた。そこで、ホストAlqと赤色発光ドーパントDCJT

の中間のエネルギーレベルを持ち、高効率な黄色発光ドーパントである rubrene を増感剤として加えた素子を開発した(Fig. 2(a)). DCJTБ 2%のみをドーブする場合と比べ DCJTБ 2%と rubrene 10%をホスト Alq にドーブした素子では、色度 (0.64, 0.36)は変化せず、電流効率と電力効率(at 20mA/cm<sup>2</sup>)がそれぞれ 1.7cd/Aから4.3cd/A, 0.6lm/W から 1.7lm/W と大幅に効率が向上した。rubrene の発光スペクトルと DCJTБ の励起スペクトルが互いに良くオーバーラップすることから、rubrene から DCJTБ への良好な Förster 機構のエネルギー伝達パスが形成された。また、rubrene のドーブ濃度を増すに従い駆動電圧が低下した。これは、rubrene を高濃度にドーブすることで Alq ではなく直接 rubrene 分子への電荷注入および励起子生成が支配的になり、効率向上につながったと思われる。ホストと発光ドーパント間のエネルギー伝達を媒介するこの新規ドーピング手法(Fig.2(b))は、広範囲な有機EL素子に応用可能な技術として重要である。

## 2. rubrene をホスト材料に用いる高効率赤色発光素子

上記のように、赤色発光素子では通常、Alq ホストに DCJTБ 等の DCM 類似体を発光ドーパントに用いる。一方、新しい材料系に基づいた高効率・長寿命な素子の報告例は少ない。そこで、rubrene 色素増感法における知見をもとに、rubrene を赤色発光ドーパントのホスト材料として用いた素子を開発した。rubrene の最高被占軌道(HOMO)の最低非被占軌道(LUMO)はそれぞれ 5.5eV, 3.0eV であり、Alq (5.7eV, 2.8eV)と比べバンドギャップが狭く、赤色発光ドーパントとの励起エネルギーの差が小さく、エネルギー伝達に有利である。Fig. 3 に示す蛍光赤色発光ドーパント DBP をホスト rubrene にドーブした発光層と、電子輸送層(Electron Transport Layer: ETL) DBzA を使用した新規赤色素子(Device E)を作製した。Alq をホストまたは電子輸送層に用いた素子 Device A-D と比較した結果を Table 1 に示す。Device E は 20mA/cm<sup>2</sup> で駆動電圧 3.2V, 電流効率 5.4cd/A, 電力効率 5.3lm/W, 外部量子効率 4.7%, 色度(0.66, 0.34)の特性を示した。更に、安定した素子寿命を示した。これはりん光赤色発光素子を含めて最も高効率の素子のひとつである。rubrene のキャリア輸送性と DBzA の電子注入性が Alq よりも優れている点が主要因であると分かった。本研究における新規材料系での高性能素子は、今後の材料設計および素子構造の指針として有用な結果だといえる。

**Table 1.** Employed materials and performances for devices A-E, (ITO/CFx/NPB (60 nm)/emitting layer (40 nm)/electron-transporting layer (20 nm)/LiF (1nm)/Al) at a current density of 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Device	EML	ETL	Voltage (V)	CIE (x,y)	Current Efficiency (cd/A)	$\eta_p$ (lm/W)	$\eta_{ext}$ (%)
A	Alq	Alq	4.7	(0.31, 0.56)	3.4	2.2	1.1%
B	Alq + 1%DBP	Alq	6.1	(0.60, 0.37)	0.4	0.2	0.3%
C	rubrene	Alq	3.8	(0.49, 0.50)	0.5	0.4	0.2%
D	rubrene + 1%DBP	Alq	3.9	(0.66, 0.34)	2.1	1.7	1.7%
E	rubrene + 1%DBP	DBzA	3.2	(0.66, 0.34)	5.4	5.3	4.7%

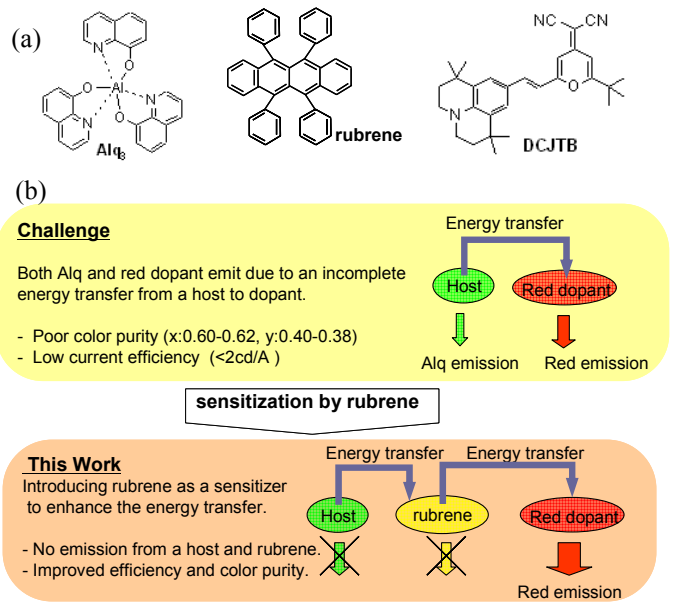


Figure 2. (a) Chemical structures of the organic materials used in the emission layer. (b) Proposed energy transfer mechanisms in the emission layer with or without rubrene.

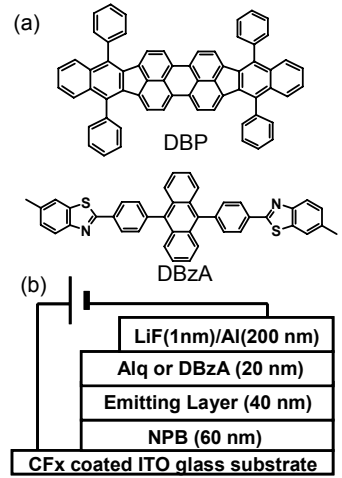


Figure 3. (a) Chemical structures of the organic materials used in the emission layer. (b) Proposed

### 第3編:白色発光有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化

#### 1. 蛍光・燐光材料への一重項および三重項励起エネルギー伝達経路を制御した高効率白色発光素子

三重項励起子と一重項励起子の生成割合は3 : 1である。したがって、一重項励起エネルギーの緩和による蛍光だけでは内部量子効率最高25%、光取り出し効率は約20%であるため外部量子効率は最高5%程度にとどまる。1998年にプリンストン大学のS.R.Forrestらによって、IrやPt等の重金属を含むりん光発光材料ではスピン軌道カップリング(重原子効果)により一重項-三重項の項間交差速度が速くなり、室温でりん光有機EL発光が観測されることが発見された。これにより、内部量子効率が100%となる有機EL素子が可能となり、飛躍的な発光効率が向上した。しかし、一般にりん光は波長が長いものが多く、青色のような短波長の光を放出することは難しく、素子寿命も著しく短い。

そこで、蛍光青色発光ドーパントとりん光緑色、赤色発光ドーパントを用いて内部量子効率が100%となる新しい原理の高効率白色素子を開発した。Fig. 4 (a)に示す通り、青色蛍光発光層で生成した一重項励起エネルギーは蛍光青色発光に消費され、より低エネルギーの三重項励起エネルギーは伝導性スペーサー内を拡散移動し選択的にりん光緑色と赤色発光ドーパントでりん光として消費される。さらに、本素子では、一重項と三重項エネルギーは独立したエネルギー伝達経路で発光に消費されるため、一重項-三重項の項間交差によるエネルギーロス(〜0.8eV)が発生せず、高効率発光となる。外部量子効率と電力効率はそれぞれ $\eta_{ext}=11.0\%$ 、 $\eta_p=22.1\text{lm/W}$ と高効率発光を実現し、電流密度変化に対して安定した発光スペクトルが得られた(Fig. 4 (b))。さらに、三重項励起子の拡散によりTriplet-Triplet annihilationが低減し、高電流密度域での効率低下を抑えられた。この成果は、高効率と長寿命を両立させる新しい素子構造だといえる。

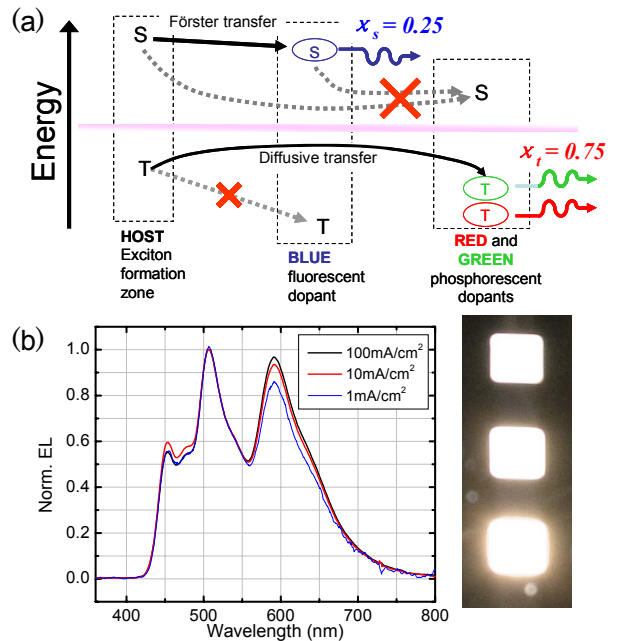


Figure 4. (a) Proposed singlet and triplet energy transfer mechanisms in the fluorescent/phosphorescent white OLED. (b) Electroluminescent spectra vs. current densities.

#### 2. 新規中間層を導入した高効率なスタック構造りん光白色発光素子

近年注目されているスタック構造は、複数の有機EL発光ユニットを積層し隣接する発光ユニットの間に電荷発生層を挟み込んだ構造である。従来の単層発光ユニットと比べn個の発光ユニットをスタックした場合、一定電流密度に対する輝度がn倍(電流効率がn倍)になる(Fig. 5)。電流量が少ない為、素子の長寿命化にもつながる。しかし、スタック構造では発光層でのキャリアバランスを良好に保つことが難しく、更に既知の電荷発生層 $V_2O_5$ や $FeCl_3$ が短波長域での透過率が

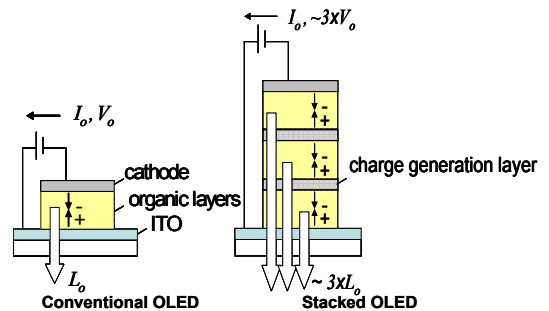


Figure 5. The device structures of the conventional OLED and the stacked OLED.

低いために白色素子の高効率なスタック構造は報告されていなかった。今回、可視領域で高い透過率 (>80%) を有し、かつ電荷注入特性に優れた電荷発生層  $\text{MoO}_3$  を新たに導入した白色スタック素子を開発した。発光層でキャリアを閉じ込める為に、ホールと電子ブロック層を発光層両端に積層した。りん光発光ユニットをそれぞれ 1, 2, 3 層スタックした素子(1, 2, 3-SOLED)の特性を Table 2 にまとめた。発光ユニット数にほぼ比例して外部量子効率 ( $\eta_{\text{ext}}$ ) が増加し、外部量子効率と電力効率はそれぞれ  $\eta_{\text{ext}}=34.9\%$ ,  $\eta_{\text{p}}=22.7\text{lm/W}$  と、きわめて高効率な発光が実現できた。これは白色有機ELをフルカラーディスプレイや照明用途に応用する技術として有望である。

**Table 2:** Characteristics of white SOLEDs.

Device:	Structure <sup>a)</sup>	max $\eta_{\text{ext}}$ (%)	max $\eta_{\text{p}}$ (lm/W)	max efficiency (cd/A)	voltage at $J=10$	CIE (x,y) at $J=10$	Color rendering index
1-SOLED :	EPa	13.6±1.2	28.9±2.5	34.9±3.1	9.2	(0.37, 0.46)	62
2-SOLED :	EPa/ $\text{MoO}_3$ /EPb	24.7±1.9	28.9±2.2	66.6±5.0	18.0	(0.39, 0.45)	64
3-SOLED :	EPa/ $\text{MoO}_3$ /EPc/ $\text{MoO}_3$ /EPc	34.9±2.2	22.7±1.4	77.0±5.0	24.1	(0.35, 0.44)	66
2-SOLED-a <sup>b)</sup> :	EPa/ $\text{MoO}_3$ /EPb	9.8±1.0	4.5±0.5	21.9±2.2	32.6	(0.53, 0.43)	56

a) EP=electrophosphorescent unit consisting of NPD (variable thickness) /  $\text{Ir}(\text{ppz})_3$  (10 nm) / 10 wt% FlzIr : mCP (20 nm) / 10 wt% PQIr : 3 wt%  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  : CBP (5 nm) / Bphen (20 nm) / Bphen : Li ( 1 : 1 molar ratio ) (20 nm) ]. The NPD thickness in each EL element is EPa: 40nm, EPb: 100nm, and EPc: 60nm.

b) The EP element has Bphen (20nm) instead of Bphen:Li (20nm) adjacent to  $\text{MoO}_3$ .