



Title	新規アモルファス分子材料を用いる有機EL素子の開発
Author(s)	城田, 靖彦
Citation	大阪大学低温センターだより. 1998, 101, p. 17-23
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/9602
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

新規アモルファス分子材料を用いる 有機 EL 素子の開発

工学研究科 城 田 靖 彦 (内線 7364)

shiota@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、電極から有機物質に荷電担体を注入することにより得られる発光を利用する素子である。1987 年に低分子系有機物質を用いた二層型素子¹⁾、1990 年に π 共役系高分子を用いた単層型素子²⁾が報告されて以来、次世代ディスプレイとしての可能性と基礎科学としての興味から、有機 EL 素子の研究開発が活発になされるようになった³⁾。

有機 EL 素子の構造は、一層あるいは多層の有機薄膜を 2 つの異なった電極で挟んだものである。高性能有機 EL 素子の開発のためには、一般に、発光層のみからなる単層型素子よりも、発光層と電荷輸送層を組み合わせた積層型素子のほうが望ましい。これは、発光材料と電荷輸送材料の適切な組み合わせにより、電極からの荷電担体注入のエネルギー障壁が減少して、注入効率が向上すること、また、電荷輸送層が、電極から注入された正孔あるいは電子が発光層から抜け出ることを防ぐブロッキング層としての役割を果たすことにより、注入された正孔と電子の数のバランスがよくなるためである。したがって、高性能有機 EL 素子の開発のためには、発光材料のみならず正孔輸送材料や電子輸送材料の開発が求められている。

これまでに、高分子および低分子系有機物質を含め、いくつかの発光材料および電荷輸送材料が報告されている。高分子系有機材料に関しては、 π 共役系高分子、とくに poly(*p*-phenylenevinylene) およびその誘導体を中心に研究が進展している。低分子系有機材料に関しては、tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq₃) および *N,N'*-bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD) が、それぞれ、優れた電子輸送性緑色発光材料および正孔輸送材料として広く用いられている。電子輸送材料としては、Alq₃ のほかに、2-(biphenyl-4-yl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD) が用いられている。Alq₃ は、耐熱性に優れているが、蛍光の量子収率は低い。TPD は、Alq₃ との組み合わせにおいて優れた電子的特性を有しているが、その蒸着膜はモルフォロジー安定性に欠け、耐熱性に乏しい。PBD の蒸着膜もモルフォロジー安定性に欠ける。高性能有機 EL 素子の開発のためには、優れた材料の開発が求められている。

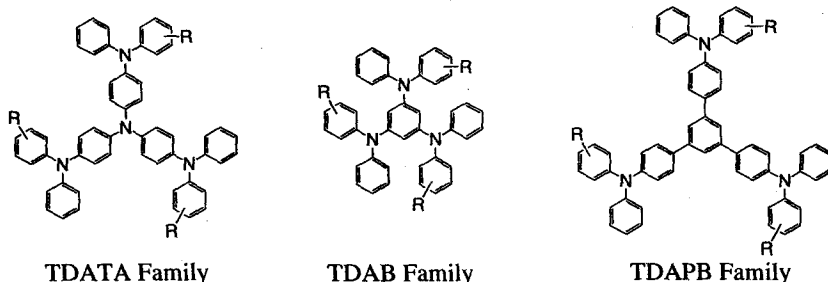
透明性、均質性、等方的性質、優れた成形加工性などの特徴を有するアモルファス物質は、有機 EL 素子用材料の有力な候補となる。しかしながら、低分子系有機化合物は、一般に結晶化しやすいため、通常、融点以下では結晶として存在する。室温以上で安定なガラスを容易に形成する低分子系有機物質の創出は、従来の有機アモルファス材料 (非晶性高分子や低分子物質を非晶性高分子に分散させた高分

子複合系)とは異なった新しい機能性材料の創製の観点から興味深いのみならず、新しい物質系としての有機低分子ガラスを対象とする新しい領域を拓くと考えられる。このような観点からわれわれは、安定なアモルファスガラスを容易に形成する低分子系有機物質(これをアモルファス分子材料あるいは分子性ガラスと呼んでいる)の創製と材料への応用に関する一連の系統的な研究を行っており、その一環として、有機 EL 素子についての研究を行っている。

本稿では、(1) 有機 EL 素子用新規電荷輸送材料ならびに発光材料の創出、(2) 創出したアモルファス分子材料を用いる耐熱性・耐久性有機 EL 素子の開発、(3) 多色発光を目指した有機 EL 素子の開発、および(4) 有機 EL 素子の有機固相/固相界面におけるエキサイプレックスの生成と発光色の制御、の観点から行った最近の研究結果を紹介させていただく⁴⁾。

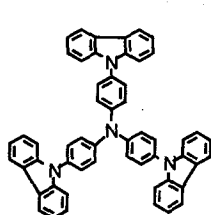
2. 有機 EL 素子用新規アモルファス分子材料の創製

われわれは、光・電子機能を有するアモルファス分子材料創製のための分子設計指針として、 π 電子系スターバースト分子という新しい概念を提出し、この概念に基づいていくつかの系列の新規な π 電子系有機化合物群、4,4',4''-tris(diphenylamino)triphenylamine (TDATA) 系列^{5,6)}、1,3,5-tris(diphenylamino)benzene (TDAB) 系列⁷⁾、1,3,5-tris[4-(diphenylamino)phenyl]benzene (TDAPB) 系列⁸⁾、その他を設計・合成し、それらが、融液を冷却することにより、明確なガラス転移現象を示す安定なアモルファスガラスを容易に形成することを明らかにしている。

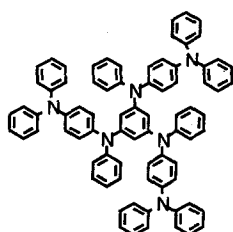


有機 EL 素子の実用化の観点からは、耐熱性・耐久性に優れる素子の開発が求められる。われわれは、提出した分子設計指針に基づき、耐熱性に優れる有機 EL 素子用電荷輸送材料あるいは発光材料として機能するいくつかの新規アモルファス分子材料を開発してきた。創出した分子群のなかで、高いガラス転移温度 (T_g) を有する 4,4',4''-tri(*N*-carbazolyl)triphenylamine (TCTA)⁹⁾、1,3,5-tris[4-(3-methylphenylphenylamino)phenyl]benzene (*m*-MTDAPB)⁸⁾、および 1,3,5-tris[*N*-(4-diphenylaminophenyl)phenylamino]benzene (*p*-DPA-TDAB)¹⁰⁾ は、TPD と同程度のイオン化ポテンシャルを有しており、TPD の代替として用いることができ、かつ、素子の耐熱性の向上をはかることができる。非常に低い固相イオン化ポテンシャルを有していることで特徴づけられる TDATA 系列に属する物質群、4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine (*m*-MTDATA)⁵⁾、4,4',4''-tris(1-naphthylphenylamino)triphenylamine (1-TNATA)¹¹⁾、および 4,4',4''-tris(2-naphthylphenylamino)triphenylamine (2-TNATA)¹¹⁾ は、後述するように、イオン化ポテンシャルが異なる二層の正孔輸送層と発光層を積層した多層型素子 (Fig. 1b) において、ITO 電極と接触する正孔

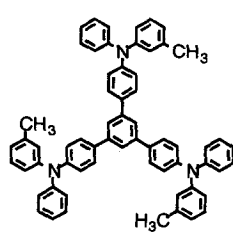
輸送層（正孔注入層）用の優れた材料として機能する。TPD 薄膜が室温大気下に保持しておくくと結晶化するのに対し、われわれが創出したアモルファス分子材料群、とくに *m*-MTDATA のアモルファス薄膜は、長期間結晶化を起こさず、非常に安定である。また、提出した分子設計指針に基づいて創出した電子輸送材料 1,3,5-tris(4-*tert*-butylphenyl-1,3,4-oxadiazolyl)benzene (TPOB)¹¹⁾ も、高い T_g を有し、安定なガラスを形成する。さらに、有機 EL 素子における多色発光の実現の観点から、発光材料として機能する新規アモルファス分子材料、tri(*p*-terphenyl-4-yl)amine (*p*-TTA)¹²⁾、bis{4-[bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}oligothiophene (BMA-nT)¹³⁻¹⁵⁾、などを設計・合成した。これらの材料も、高い T_g を有し、安定なガラスを容易に形成する。



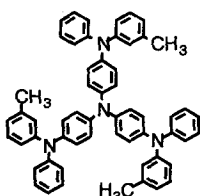
TCTA ($T_g = 151^\circ\text{C}$)



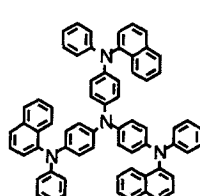
p-DPA-TDAB ($T_g = 108^\circ\text{C}$)



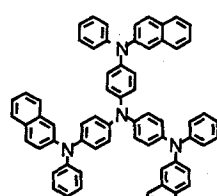
m-MTDAPB ($T_g = 105^\circ\text{C}$)



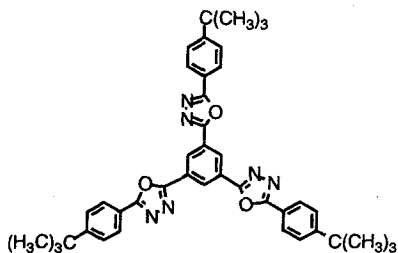
m-MTDATA ($T_g = 75^\circ\text{C}$)



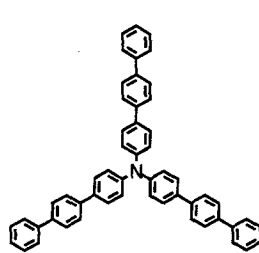
1-TNATA ($T_g = 113^\circ\text{C}$)



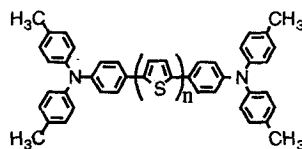
2-TNATA ($T_g = 110^\circ\text{C}$)



TPOB ($T_g = 137^\circ\text{C}$)



p-TTA ($T_g = 132^\circ\text{C}$)



BMA-nT ($T_g = 86 - 98^\circ\text{C}$)

3. 新規アモルファス分子材料を用いる耐熱性・耐久性有機 EL 素子の開発

耐熱性に優れた有機 EL 素子の開発の観点から、創出した高い T_g を有するアモルファス分子材料、たとえば、TCTA、*m*-MTDAPB および *p*-DPA-TDAB を正孔輸送材料、 Alq_3 を発光材料として用いる二層型素子 (Fig. 1a) を作製し、それらの特性について検討した^{9,16,17)}。

作製した二層型素子はいずれも、ITO 電極に対して正の電圧を印加したときに明るい緑色発光を示し、同様の特性を示した。いずれの素子の EL スペクトルも、 Alq_3 のフォトルミネッセンス (PL) スペクトル (蛍光スペクトル) とほぼ一致し、発光が電子と正孔の再結合により生成した Alq_3 の励起一重項状態に基づいていることが示された。

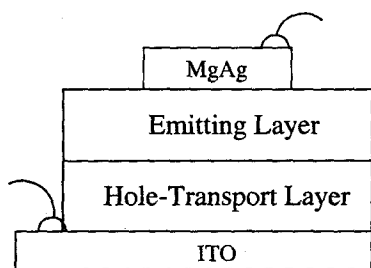


Figure 1(a) Side view of the bilayer device

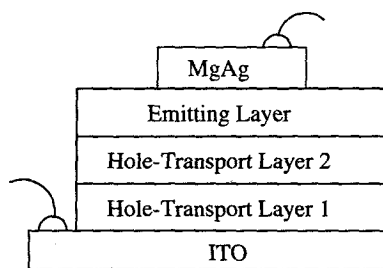


Figure 1(b) Side view of the multilayer device

これらのアモルファス分子材料を正孔輸送層に用いた二層型素子は、TPD を正孔輸送層に用いる二層型素子とはほぼ同程度の優れた特性を示し、かつ、TPD を正孔輸送層に用いた素子と比較して、はるかに耐熱性に優れる。TPD を正孔輸送層、 Alq_3 を発光層に用いた二層型素子は、70 °C 付近まで温度が上がると破壊され、発光しなくなるのに対し、TCTA あるいは *p*-DPA-TDAB を正孔輸送層、 Alq_3 を発光層に用いた二層型素子は、温度上昇とともに輝度は低下するが、それぞれ、150°C、120°C においても安定に作動する^{9,17)}。これは、低分子系有機材料を用いた耐熱性有機 EL 素子の最初の報告例であり、これ以後、耐熱性有機 EL 素子の開発研究が活発に行われるようになった。

また、われわれは、イオン化ポテンシャルの異なる二種類の正孔輸送層を積層し、その上に発光層を積層した新規多層型素子 (Fig. 1b) を提案し、正孔輸送層として *m*-MTDATA および TPD、発光層として Alq_3 を積層した多層型有機 EL 素子 ITO / *m*-MTDATA (600 Å) / TPD (100 Å) / Alq_3 (500 Å) / MgAg (最大輝度 約22000 cd m⁻²、輝度 300 cd m⁻² のときの発光効率 2.3 lm W⁻¹) が、TPD と Alq_3 を用いた二層型素子と比べて、輝度特性においてより優れるとともに、定電流で連続駆動したとき、素子の寿命が著しく向上することを報告した (初期輝度 300 cd m⁻² での連続駆動時の半減期: 300 時間)¹⁸⁾。これは、高耐久性有機 EL 素子構築の最初の報告例であり、それ以降、この多層型素子構造において、*m*-MTDATA が ITO 電極と接触する正孔輸送層として使用され、素子の駆動寿命の著しい向上が報告されるようになった。われわれは、ITO / *m*-MTDATA (350 Å) / NPD (150 Å) / Alq_3 (500 Å) / MgAg 素子 (NPD: *N,N'*-di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl- [1, 1'-biphenyl]-4,4'-diamine) において、初期輝度 300 cd m⁻² のときの輝度半減期 2000 時間を達成している⁴⁾。なお、強い蛍光性物質をドープした素子では、輝度、発光効率が著しく向上するとともに、初期輝度の半減期ならびに連続発光時間もさらに向上する。1-TNATA および 2-TNATA を ITO 電極と接触する正孔輸送層に用いる多層型有機 EL 素子も、*m*-MTDATA を用いた多層型素子とはほぼ同程度の優れた発光特性を示す¹⁹⁾。

4. 新規発光材料を用いる有機 EL 素子の開発

有機 EL 素子でフルカラー表示を実現するためには、赤、緑、青の三原色が必要となる。これまでに、緑色では Alq_3 、青色では distyrylarylene 誘導体などが代表的な発光材料として知られている。赤色の発光材料については、4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran、

Nile Red、あるいはユーロピウム錯体などの蛍光性ドーパントを Alq_3 あるいは正孔輸送層に添加する方法が報告されている。

われわれは、モルフォロジー安定性ならびに耐熱性に優れた有機 EL 素子用青色発光材料の開発の観点から、新規アモルファス分子材料 tri(*p*-terphenyl-4-yl)amine (*p*-TTA) を設計・合成した¹²⁾。*p*-TTA を発光層、*p*-DPA-TDAB を正孔輸送層に用いる二層型素子 ITO / *p*-DPA-TDAB (600 Å) / *p*-TTA (350 Å) / MgAg は、*p*-TTA の蛍光に帰属される濃青色の発光を示す¹⁹⁾。

さらに、有機 EL 素子における多色発光の実現の観点から、オリゴチオフェン骨格を含む新規 π 電子系物質群を設計・合成した。これらの物質群は、高い T_g を有し、正孔輸送性発光材料として機能する¹³⁻¹⁵⁾。新規アモルファス分子材料、2,5-bis{4-[bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}thiophene (BMA-1T)、5,5'-bis{4-[bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}-2,2'-bithiophene (BMA-2T)、5,5''-bis{4-[bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}-2,2':5',2''-terthiophene (BMA-3T)、5,5'''-bis{4-[bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}-2,2':5',2'':5'''-quaterthiophene (BMA-4T) は、それぞれ、青、緑、黄、橙色に発光し、オリゴチオフェンの共役鎖長を変化させることにより発光色を変化させることができる¹⁶⁾。黄色発光の BMA-3T のみを ITO 電極と MgAg 電極とで挟んだ構造の単層型素子および BMA-3T を発光層、 Alq_3 を電子輸送層に用い、ITO 電極と MgAg 電極とで挟んだ構造の二層型素子の性能を比較すると、二層型素子は、単層型素子よりも優れた特性を示し、18 V において輝度 13300 cd m^{-2} 、輝度 300 cd m^{-2} において発光効率 1.1 lm W^{-1} を示した¹⁴⁾。

5. 有機固相／固相界面におけるエキサイプレックス生成とカラーチューニング

積層型有機 EL 素子においては、発光層と電荷輸送層あるいは正孔輸送層と電子輸送層の界面で、材料の組み合わせによりエキサイプレックスの生成の可能性が考えられる。有機固相／固相界面における電荷移動相互作用は、基礎科学の面からだけでなく、エキサイプレックス発光を利用することにより、一定の電子輸送材料に対して正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルを変化させることにより、発光色を制御することが可能であると期待され、応用面からも興味もたれる。

このような観点から、電子輸送性の Alq_3 あるいは TPOB とイオン化ポテンシャルの異なるいくつかの正孔輸送材料との固相／固相界面におけるエキサイプレックス生成と EL 素子のカラーチューニングへの応用について検討を行った。

5.1 Alq_3 と正孔輸送材料とのエキサイプレックス生成

創出したアモルファス分子材料のうち、非常に低いイオン化ポテンシャルで特徴づけられる *m*-MTDATA、1-TNATA および 2-TNATA を正孔輸送材料、緑色発光材料としてよく知られている Alq_3 を発光材料として用いる二層型有機 EL 素子において、正孔輸送材料と Alq_3 との固相／固相界面においてエキサイプレックスが生成することを見いだした²⁰⁾。これらの素子は、黄色の発光を示し、有機固相／固相界面において生成するエキサイプレックスが、発光色に影響を与えていると考えられる。

Alq_3 とイオン化ポテンシャルの低い正孔輸送材料との固相／固相界面におけるエキサイプレックス生成は、 Alq_3 と *m*-MTDATA、1-TNATA および 2-TNATA の等モル混合薄膜の蛍光スペクトル

およびシングルフォトンカウンティング法による蛍光寿命測定により確認した。作製した混合膜の蛍光スペクトルは、*m*-MTDATA、1-TNATA および 2-TNATA を正孔輸送層に用いる二層型素子の EL スペクトルとはほぼ一致し、長寿命成分を含んでいる。また、作製した素子におけるエキサイプレックス生成に基づく発光は、印加電圧依存性を示し、低い印加電圧のときのみ黄色発光を示し、印加電圧が高くなると Alq₃ に基づく緑色発光となる。このことは、エキサイプレックスの生成が Alq₃ と正孔輸送層の界面で起こっていることを示している。

このように、Alq₃ と *m*-MTDATA、1-TNATA および 2-TNATA を積層する素子では、緑色発光ではなく、エキサイプレックス生成に基づく黄色発光になること、および印加電圧の大きさにより発光色を黄色から緑色へ制御できることを明らかにした。

5.2 TPOB と正孔輸送材料とのエキサイプレックス生成

電子輸送材料 TPOB と、イオン化ポテンシャルの異なるいくつかの正孔輸送材料を積層した二層型有機 EL 素子 ITO / 正孔輸送層 (500 Å) / TPOB (500 Å) / MgAg を作製し、有機固相/固相界面におけるエキサイプレックス生成の可能性とそれを用いる EL 発光のカラーチューニングについて検討した^{11,20)}。

作製した素子の発光色は、正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルの大小により、TCTA では緑青色、TPD では青緑色、*p*-DPA-TDAB では黄色、TCTA では橙色に変化することを見いだした。作製したいずれの素子の EL スペクトルにおいても、500 から 600 nm の波長領域にピークを有する新たな発光成分が認められ、これらは、TPOB および正孔輸送材料いずれの単独薄膜の蛍光スペクトルとも異なり、正孔輸送材料と TPOB とを混合した薄膜の蛍光スペクトルとよく一致した。また、EL 発光のピーク波長のエネルギーを正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルに対してプロットすると、ほぼ直線関係が得られた。これらのことは、素子の EL 発光が、TPOB と正孔輸送材料との間で形成されるエキサイプレックスに基づくことを示している。

このように、有機固相/固相界面におけるエキサイプレックスの生成を明らかにするとともに、TPOB を発光層に用いる有機 EL 素子において、TPOB と正孔輸送材料との間で形成されるエキサイプレックスの発光を利用して、正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルを変化させることにより、有機 EL 素子における発光のカラーチューニングが達成できることを明らかにした。

6. おわりに

以上、アモルファス分子材料を用いる有機 EL 素子に関するいくつかの研究結果について述べた。有機 EL 素子は、基礎面からも応用面からも興味深い研究課題である。応用面では、照明用およびフルカラーフラットパネルディスプレイの実用化に向けて今後の研究開発の進展が期待される。

7. 参考文献

- (1) C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- (2) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay,

- R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- (3) 総説：城田靖彦，日本印刷学会誌，**34**，218 (1997)；高分子，**46**，280 (1997)。
 - (4) Y. Shirota, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **3148**, 186 (1997) and references cited therein.
 - (5) Y. Shirota, T. Kobata, and N. Noma, *Chem. Lett.*, **1989**, 1145.
 - (6) A. Higuchi, H. Inada, T. Kobata, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **3**, 549 (1991).
 - (7) W. Ishikawa, H. Inada, H. Nakano, and Y. Shirota, *Chem. Lett.*, **1991**, 1731.
 - (8) H. Inada and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **3**, 319 (1993).
 - (9) Y. Kuwabara, H. Ogawa, H. Inada, N. Noma, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **6**, 677 (1994).
 - (10) W. Ishikawa, K. Noguchi, Y. Kuwabara, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **5**, 559 (1993).
 - (11) Y. Shirota, Y. Kuwabara, D. Okuda, R. Okuda, H. Ogawa, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, and K. Imai, *J. Lumin.*, **72-74**, 985 (1997).
 - (12) A. Higuchi, K. Ohnishi, S. Nomura, H. Inada, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1109 (1992).
 - (13) T. Noda, I. Imae, N. Noma, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **9**, 239 (1997).
 - (14) T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 699 (1997).
 - (15) T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, and Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **9**, 720 (1997).
 - (16) H. Inada, Y. Yonemoto, T. Wakimoto, K. Imai, and Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280**, 331 (1996).
 - (17) K. Itano, T. Tsuzuki, H. Ogawa, S. Appleyard, M. R. Willis, and Y. Shirota, *IEEE Transactions on Electron devices*, **44**, 1218 (1997).
 - (18) Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, and K. Imai, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 807 (1994).
 - (19) H. Ogawa, K. Ohnishi, and Y. Shirota, *Synth. Met.*, **91/1-3**, 243 (1997).
 - (20) K. Itano, H. Ogawa, and Y. Shirota, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 636 (1998).
 - (21) H. Ogawa, R. Okuda, and Y. Shirota, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.