

低分子有機EL材料の開発状況

東洋インキ製造(株) 榎田 年男^{*}, 金子 哲也^{*}, 木村 康典^{*}

Toshio Enokida

Tetsuya Kaneko

Yasunori Kimura

1. はじめに

有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子材料は、有機感光体や有機太陽電池などの有機エレクトロニクス材料分野の研究をもとに大きく発展してきた。本稿では、有機ELディスプレイに使用される低分子有機EL材料について解説するとともに、東洋インキの開発した材料について説明する。

2. 開発動向

1980年代後半にイーストマン・コダックのC.W. Tangらにより、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持つ有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めた¹⁾。発表当時の素子の駆動寿命は実用には遠かったが、現在の素子駆動時間は1万時間を大きく越え、実用化の目途が立った。

現在、有機EL素子を搭載した各種ディスプレイの開発が盛んである。しかしながら、市場の要求に合った有機ELディスプレイを仕上げるためには、更なる高性能・高品位の有機材料を開発し、提供する必要がある。

我々東洋インキは、それらのディスプレイに対応した有機EL材料を提供するために材料開発を進めている。化学会社が有機EL材料分野に参画する意義は、有機合成技術、分析技術、およびそれらの材料を用いた薄膜周辺技術への応用展開にあると考えている。

^{*} 東洋インキ製造(株) 色材技術統括部 EL開発部
〒300-4247 茨城県つくば市和台27番地
☎0298(64)4501 toshio.enokida@toyoink.co.jp

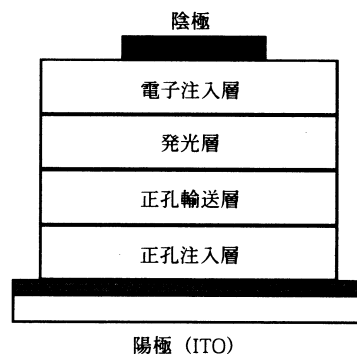


図1 代表的な有機EL素子構成

3. 低分子有機EL材料について

有機EL材料の開発は、より優れたディスプレイのために、正孔注入層から電子注入層までの有機EL全層を通して設計すること、環境安全性に問題のない有機材料を提供すること、その結果、より良い社会生活のために貢献することにある。図1に代表的な有機EL素子構成を示す。我々は以上の各有機層に対応する、より優れた有機EL材料を開発し、新しいディスプレイの提供に役立てたいと切望している。

東洋インキの提供する有機EL材料を表1に示した。既存材料およびオリジナル材料ともに高精製かつ高性能材料であり、有機ELディスプレイを安定的に製造する際に最適であると考えている。

有機EL素子は以下の項目を満足する必要がある。

- ①電極から有機層に効率良く電荷を注入する。
- ②注入された電荷を効率良く発光する分子の近傍に輸送する。

表1 東洋インキの有機EL材料

有機EL材料	型番	化合物	特徴
正孔注入材料	TYH-601	CuPc	高精製材料
	TYH-602	オリジナル	フルカラー用透明性材料
正孔輸送材料	TYH-501	α -NPD	高精製材料
	TYH-502	オリジナル	高Tg材料(144℃)
赤色発光材料	TYR-301	オリジナル	高発光効率材料
緑色発光材料	TYG-201	オリジナル	高発光効率, ノンドーピング材料
電子注入材料	TYE-701	Alq ₃	高精製材料
	TYE-704	オリジナル	高電子注入・輸送性材料

③正孔・電子の再結合確率を上げる。

④再結合後の発光効率を上げる。

そのためには、各有機EL材料が機能的に働くような構成設計をする必要がある。我々は、その設計結果をもとに、それぞれの材料の開発を行っている。その結果、量産性があり、継続して安定品位を有する材料を提供が必須である。

以上の考えに立ち、以下に有機EL材料個々の説明をする。

3.1 正孔注入材料

正孔注入材料としては芳香族アミン化合物が最

も多く使用されている。これは、適切なイオン化ポテンシャル (Ip), 正孔輸送特性, 電気化学的可逆などの理由である。これまで報告された代表的な正孔注入材料としては、ベンジジン型 (2Me-TPD, α -NPD), シクロアルキレン型 (TPAC) は Ip 値が高いので、更に Ip 値の低い材料を開発する必要が出てきた。低 Ip 材料としては、スターバースト型アミン (例えば m-MTDATA) や、ベンジジン型アミンの多量体、および銅フタロシアニン (CuPc) がある。前者を正孔輸送材料、後者を正孔注入材料として区別している。代表的な正孔注入・輸送材料を図2に示す。

正孔注入・輸送材料は有機EL素子特性に大きな影響を与える。特に発光寿命や温度や湿度などの環境特性の改善には、正孔注入・輸送材料の改良が不可欠である。正孔注入・輸送材料としての必要事項をまとめると、以下の項目が挙げられる。

①均質な薄膜形成性がある。

②正孔移動度が高く、輸送電荷量が多い。

③電気化学的に安定である。

④適切なイオン化ポテンシャルと電子親和力が必要。

⑤ガラス転移点温度 (Tg) が高い。

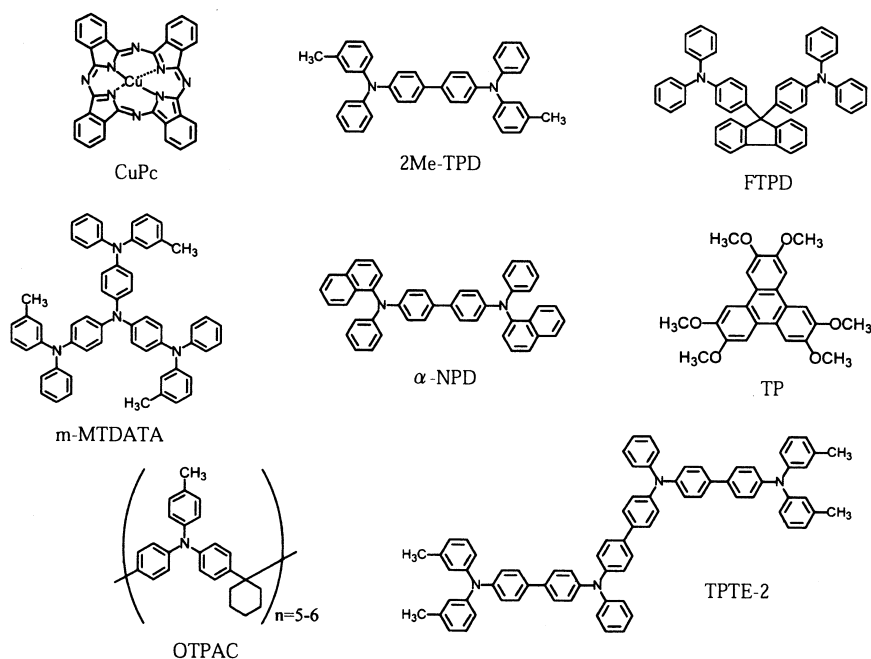


図2 有機EL用正孔注入・輸送材料

以上の特性に加えて、均一で密な薄膜の形成が必要になる。そのような薄膜を形成するためには、立体性を持った化合物を設計する必要があり、薄膜としてはアモルファス状態になる。芳香族アミン構造を持つ化合物は、立体性があり、アモルファス状態の形成に適している。

我々は、 T_g 温度を向上させて更に耐熱性を改良した正孔輸送材料として、耐熱性部位であるフルオレン基を導入したFTPDおよびシクロアルキレン型アミンのオリゴマー (OTPAC) を開発した。代表的な正孔注入・輸送材料を図1に示す。

このように、耐熱性を向上させるためにはバルキーな縮合基を導入するか、トリフェニルアミン骨格などの化学単位を多くして分子量を大きくする方法がある。トリフェニルアミン構造のオリゴマー化により T_g は向上している。 I_p 値はTPACとほとんど変化なかったが、素子の駆動電圧は低くなった。OTPACは T_g 向上とアモルファス化を同時に実現している。また、蒸着 (乾式) 法、および溶剤に溶解した液を塗布して作成しても均一な薄膜を形成することができ、発光輝度、発光効率などの素子特性も、乾式法と湿式法では同じであった。

また、CuPcに代わる低 I_p 正孔注入材料の開発にも着手し、透明な高効率正孔注入材料を開発も進めている。

3.2 発光材料

有機EL素子には、単独化合物で発光層を形成する方法と、正孔もしくは電子輸送性のホスト化合物に蛍光性色素化合物をドーピングする方法がある。代表的な発光材料を図3に示す。単独化合物で使用可能な発光材料としては、Balq, Alq₃, Bebq₂等の金属錯体が代表的である。この単独化合物は、良好な成膜性およびキャリア輸送性を有しているために、発光層のホスト材料として使用される場合もある。

近年では、それらホスト材料に蛍光性のある色素材料を数%程度ドーピングして発光層を形成している場合が多い。ドーピング材料として使用される蛍光性色素材料としては、クマリン、DCM誘導体 (DCJTbなど)、ペリレン、ルブレンなどが報告されている。

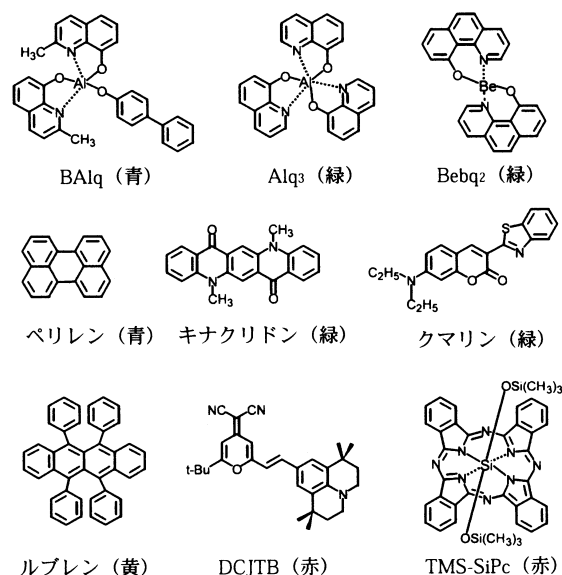


図3 有機EL用発光材料

発光層に単独で使用可能な化合物は、固体で強い蛍光を示す特徴がある。これに対して、ドーピング材料は、固体では濃度消光等のため蛍光が弱い、ホスト材料中に数%ほどドーピングすると強い蛍光を示す。これらのドーピング材料単独では、正孔もしくは電子輸送能力が極めて低く、また、均一な薄膜を形成するようにも分子設計されていない。しかしながら、現在までに報告されているほとんどの素子の発光層はドーピング法により形成されている。これは、既に有機蛍光色素の技術分野が存在し、クマリンなどの蛍光色素が開発済みであったことも1つの理由である。また、ドーピングにより発光効率、最大発光輝度、寿命が向上する例も多く報告されている。耐久性 (寿命) の向上は、発光層内の再結合サイトの経時変化抑制、熱による配向性抑制によるものと思われる。我々は、顔料系発光材料 (NMQやTMS-SiPc) もドーピング材料として開発した。有機EL素子用の発光材料としては、置換基導入により濃度消光を減少させ、化合物本来の持つ緑や赤の蛍光強度を強めている。これにより、顔料系ドーピング材料で問題であった発光寿命も向上できた。

ノンドーピング発光材料の開発は、発光材料としての基本条件に加えて、濃度消光が少なく、正孔もしくは電子輸送性を持たせることにより達成され

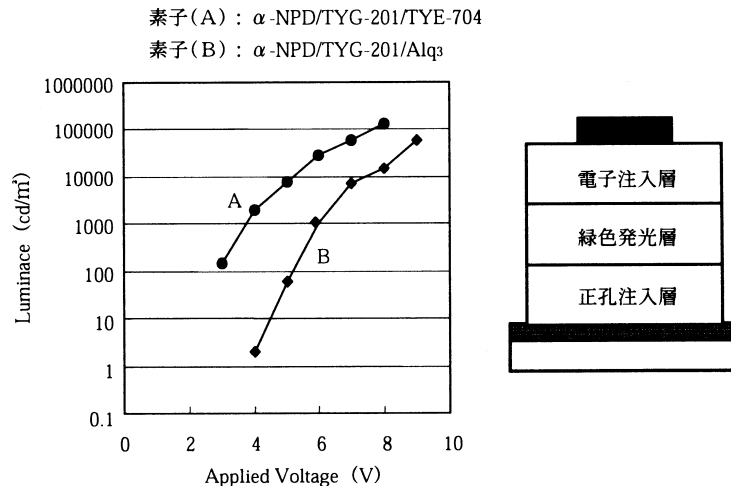


図4 ノンドープ系緑色発光材料の有機EL特性

る。特に我々のノンドープ緑色発光材料 (TYG-201) は図4に示すとおり、最大輝度、発光効率ともに、キナクリドンやクマリンなどの緑色発光色素ドープ系と比較しても極めて良好な特性を示した。各発光材料は、適切な正孔注入層もしくは電子注入層の組み合わせで、発光効率を上げることも可能であり、発光寿命も問題はない。図4に、電子注入材料の違いにより発光輝度、駆動電圧が大幅に改良される一例を示した。

ノンドープ発光層の利点は、電流値、発光時間による発光色度の変化が少ないことも挙げられる。これらの特性値およびその化学構造設計の多様性から、今後の展開を期待している²⁾。

有機EL素子は、ドープやノンドープなどの発光方式や発光材料に限らず、色純度が良く、長寿命の発光層の開発が必須であり、現在その開発の可否がフラットパネルディスプレイとしての位置付けを決定すると言っても過言ではない状況にある。特に高性能赤色発光材料の開発によって、有機EL素子が大きく展開されることになると思われる。我々も高色純度、高発光効率の赤色発光材料の開発に成功しており、これらの材料での貢献をして行きたいと考えている。

赤色発光材料の開発状況について記述する。我々は、まず前記の開発指針に基づき、ホスト材料およびドープ材料の設計を試みて、最適な組み合わせを探索した。その結果、高い色純度および

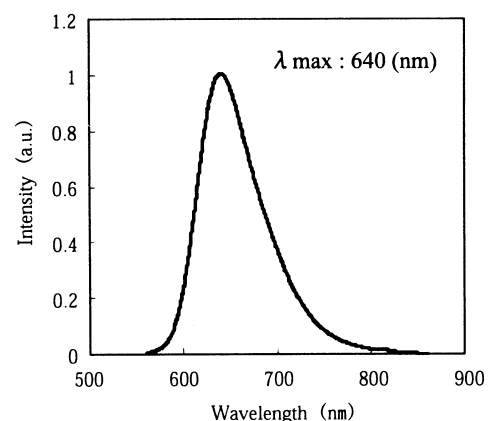
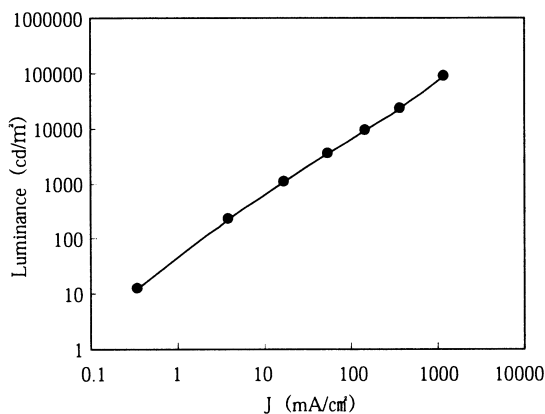


図5 新赤色発光材料のELスペクトル

発光効率を有し、発光寿命の長い材料を見出した。我々の新赤色発光材料のELスペクトルを図5に示す。ピーク波長は640nmであり、鮮やかな赤色発光系である。図6に、図中に示す素子構成で作製した有機EL素子の輝度-電流図を示す。有機EL特性は、17mA/cm²の電流密度で発光輝度1,100cd/m²、色度CIE(x, y) = (0.65, 0.35)、電流効率Ei = 6.5cd/Aであった。

図7には、電流効率と発光輝度の関係を示した。発光輝度20,000cd/m²以上においても、6cd/A以上の電流効率を持ち、色度変化も少なく抑えられている。また、この材料系での寿命評価を継続しているが、従来のAlq₃への蛍光色素ドープ系、および我々の従来まで有していた赤色発光材料系に比



$E_i = 6.5 \text{ (cd/A)} @ 17.0 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$

$\text{CIE (x,y)} = (0.65, 0.35)$

ITO/ α -NPD/新赤色発光層/TYE-704/Mg:Ag

図6 新赤色発光材料を使用した有機EL素子の輝度-電流密度の関係

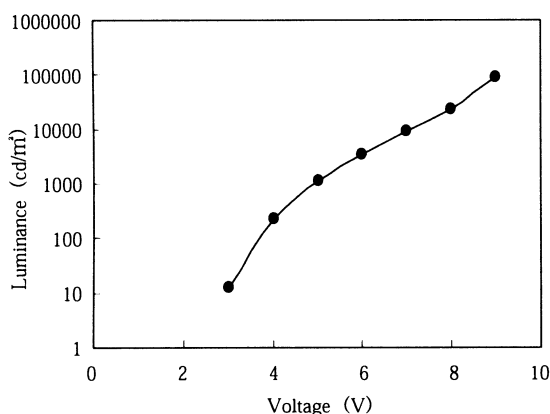


図7 新赤色発光材料を使用した有機EL素子の電流効率-発光輝度の関係

べて、長寿命を達成している。

3.3 電子注入材料

電子注入材料としては、金属錯体系とオキサジアゾール (PBD)、トリアゾール (TAZ) 系化合物などの複素環化合物系が代表的である。発光層の電子輸送性ホスト材料としてもAlq₃をはじめとする金属錯体がある。代表的な電子注入材料を図8に示す。また、これ以外にもバソフェナンスロリン系、珪素系電子注入材料が提唱されている。その中で金属錯体系は、その高耐熱性、アモルファ

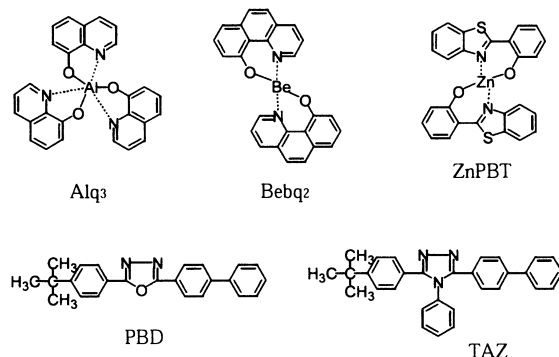


図8 有機EL用電子注入材料

ス性、電極との整合性において電子注入材料として適している。Alq₃は緑色発光材料として用いられていたが、現在では電子注入層や発光層のホスト材料として用いられる場合が多い。その理由としては、Alq₃の発光輝度が充分ではないことや、Alq₃をホスト材料として緑色発光色素をドーピングした方が緑色発光材料としては色純度が良いことが挙げられる。また、8-ヒドロキシキノリンを化学修飾した配位子を使用した金属錯体により、ドーピング用ホスト材料としての発光素子特性、耐熱性、アモルファス性を改良する試みもなされた。

我々は、駆動素子の低電力化、高効率化を目指して、Alq₃に比べて電子注入能力の極めて高い電子注入材料TYE-704を開発した。TYE-704のAlq₃に対する電子注入特性の比較は、図4で明確にした。

4. 今後の課題

本稿では有機EL材料の開発現状と東洋インキ材料について説明してきた。

今後は、更に高寿命、高効率ディスプレイ開発に貢献できる材料の開発供給時期、品質の保証を含む継続的供給方法が大きな課題であると考えている。

参考文献

- 1) T.W. Tang: Appl. Phys. Lett., Vol.51, p.913 (1987)
- 2) 榎田年男: 電子材料, Vol.38, No.12, p.39 (1999).