

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：34304

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560013

研究課題名（和文） 照明用白色有機EL素子材料の開発研究

研究課題名（英文） Research on white organic light emitting diodes for lighting

研究代表者

坪井 泰住 (TSUBOI TAIJU)

京都産業大学・コンピュータ理工学部・教授

研究者番号：70065861

研究成果の概要（和文）：4種類のエキサイプレックス発光が可能な新規素子から太陽光に近い白色発光を得た。低電流で高効率な素子を目指し青色蛍光発光層と黄色燐光発光層の間に電荷発生層を挿入した白色タンデム型素子を作製し、従来の蛍光燐光ハイブリッド式タンデム型素子の性能より優れた120 cd/Aの電流効率と50 lm/Wのパワー効率を得た。単一分子が複数の色を発光できる分子の合成に低分子と高分子の両者において成功した。

研究成果の概要（英文）：Experimental work was done for organic light emitting diodes (OLEDs) which are highly efficient and functional. An OLED with four exciplexes showed a super-broad band quite similar to solar radiation spectrum. Another OLED with a charge generation layer inserted between blue fluorescence emitting layer and yellow phosphorescence emitting layer showed high efficiencies of 120 cd/A and 50 lm/W. Single molecule which emits multi-color light was successfully synthesized for not only polymer but also small molecule.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：有機分子、有機半導体デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

経済産業省の日本家庭での電力消費統計によれば、消費量総量の16%が照明に使用されている。大きな割合である。省エネが緊急な課題である現在、それに適うと期待される有機EL素子を用いた照明の開発が進められている。しかし未だ理想とされる効率や性能に達していない。理想とする性能に近づく白色有機EL開発が必要となっている。

## 2. 研究の目的

(1) 照明用の白色発光を得るために、赤緑青の3色を発光するゲスト分子3種類をホストに混ぜ3色光を一つの発光層から出す単一発光層方式と赤緑青の3つの発光層を積層し各々の層から発光させる複数層積層方式とがこれまでに採用されている。単一発光層方式では、異種のゲスト分子間でのエネルギー伝達による色変化やゲストとホストとの相分離による劣化、積層方式では、相分離

に加えて RGB 発光層の間での劣化速度の違いによる色変化が生じる欠点がある。

(2) 本研究は先ず、これらの欠点を避ける方法を追及し安定性の高い素子開発に取り組む。単一発光層方式や積層方式では、ホストとゲスト材料がそれぞれ少なくとも6種類必要であり、コスト高になる。また、稼働中での量子効率の低下の問題がある。さらに、不均一濃度分布による劣化がある。そのため新しい方式を考案する。

(3) 一つの新しい方式は、少ない種類の発光分子を用いて白色発光を得る方式である。理想的には1種類の分子からの白色発光である。これを実現する研究に取り組む。

(4) 低電流での高効率化のために、電荷発生層を挿入したタンデム型白色有機 EL 素子方式が提案されている。しかし、この方式による効率は理想から離れてかなり低いのが現状である。より高い効率が得られるタンデム型を追及する。

### 3. 研究の方法

(1) 白色エキサイプレックス素子の作製  
どのような低分子材料でエキサイプレックス発光させると可視波長域に幅広い発光スペクトルが得られるかを調べる。これまでは一種類のエキサイプレックス発光が行われていたが、本研究では複数のエキサイプレックス発光の実現に挑戦する。多種類のエキサイプレックスが形成可能となる条件を調べ、その効率向上のために膜厚や分散濃度の最適化や分子材料の設計合成を行う。

(2) 単一材料で白色発光する高分子  
単一材料による白色発光を高分子有機材料から得るために、赤色発光のイリジウム錯体を高分子骨格の一部にもつフルオレン共重合高分子を設計合成する。イリジウム錯体の濃度を変えその光学特性を調べる。フルオレンホストからの青色発光とイリジウム錯体ゲストの赤色発光との共存による白色発光がどのような条件のもとで可能かを調べ、その機構も解明する。

(3) エネルギー伝達制御による白色化  
ホストからの青色発光とゲストからの黄色または赤色発光による白色発光を低分子有機材料から得るために、いろいろな濃度のイリジウム錯体を青色発光するホスト分子に添加した発光層をもつ有機EL素子を作製する。ホストからゲストへの抑制されたエネルギー伝達により赤色と青色が共存する発光が得られるかどうかを調べ、共存の条件を探る。

(4) タンデム型白色有機EL素子の製作  
高効率な白色発光有機EL素子開発を目指して、低電流で高い電流効率やパワー効率が得られる素子の研究に取り組む。低電流稼働により、省エネルギーだけでなく素子寿命が長くなり安定性が得られるという利点が期待できる。白色は、青緑赤の3原色によらず、製造低コスト化のため青色と黄色の補色2色発光による方法を選び、最適な有機材料の探索を行う。

(5) 重金属不要燐光材料の開発  
重金属を用いずに三重項発光を起こすには、金属以外の元素で重原子効果を引き起こすことである。その元素として臭素やヨウ素が考えられる。このようなアルカリ元素が燐光発光に寄与できるかどうかを検討する。

### 4. 研究成果

(1) 白色エキサイプレックス素子の作製  
正孔捕獲性の高いメチルフェニル-フェニルアミノ系のm-MTDATA 分子と電子捕獲性の高いバソフェナントロリン Bphen 分子との間でエキサイプレックスを形成する素子を作製し、それによる緑色 EL 発光を観測した。その輝度は 8.7V のとき 6620 cd/m<sup>2</sup> の輝度が得られ、かなり高い。

この発展として、これらの材料も用いて白色化させるために、m-MTDATA 正孔輸送層と Bphen 電子輸送層の間に蛍光分子 m-MTDATA とトリ (ジベンゾイルメチル) フェナントロリンアルミニウム錯体 Al(DBM)<sub>3</sub> とを分散させた層を m-MTDATA 正孔輸送層側に挿入し、蛍光分子ビスナフタレン-スピロバイフルオレン系の TPD と Bphen とを分散させた層を Bphen 電子輸送層側に挿入する。即ち、m-MTDATA : Al(DBM)<sub>3</sub> 層 (M1 層) と接触する TPD : Bphen 層 (M2 層) の 2 層を正孔輸送層と電子輸送層の間に挿入した。

M1 層と M2 層との境界で 2 種類の新たなエキサイプレックスが形成による発光を観測した。そのひとつは、電子捕獲性の高い Al(DBM)<sub>3</sub> 分子と正孔捕獲性の高い TPD 分子による。これらのエキサイプレックスに加えて、正孔輸送層と M1 層との境界および M2 層と電子輸送層との境界でエキサイプレックスが形成され、4 種類の幅広いエキサイプレックス発光帯の重ね合わせにより、太陽光のスペクトルに近い超ブロードな色温度の高い白色 EL スペクトルを得た。

(2) 単一材料で白色発光する高分子  
単一分子による白色発光材料開発の一環として、赤色発光のイリジウム錯体 Ir(thq)<sub>2</sub>(dbm) を高分子骨格の一部にもち青色発光するフルオレン PF0 を主鎖骨格とする

フルオレン共重合高分子の有機EL材料として評価を行った。イリジウム錯体の濃度を広範囲に変えた材料について、その光学特性（吸収スペクトル、室温から10Kまでの発光スペクトルおよび励起スペクトル、発光寿命、発光効率、ラマン散乱、赤外分子振動スペクトルなど）を実験的に調べた。照明用白色発光を得るには、2%のイリジウム錯体濃度が最適であることが判明した。さらに高強度発光に至るには、PFOが平面構造をもつベータ相を取ることが必要であることが判明した。フルオレンホストから錯体へのエネルギー伝達は、同一高分子内ではなく隣り合う高分子間で起こっていることを明らかにした。

イリジウム錯体の代わりに0.05 mol%含むピチエニルベンゾチアゾール系のDBT低分子をPFO高分子主鎖骨格にもつPFO-DBT共役高分子を合成した。骨格の中でのDBT濃度が高くなるとDBTによる黄色発光も現れPFOホストからの青色発光と競合することにより白色発光が得られた。この共役高分子の光学特性を光励起発光（フォトルミネッセンス）で確認し、この発光材料を用いた有機EL素子を作製した。高分子薄膜をいろいろな温度でアニールした場合16.5Vで4037cd/m<sup>2</sup>の輝度をもち(0.37, 0.36)のCIE色素座標をもつ白色発光が得られた。アニール温度が100°Cを超えて高くなると低輝度になることが明らかになった。DBT分子からの発光は、溶液中でのいろいろなPFO-DBT高分子濃度での発光特性などから、近接する高分子間でのPFOからDBT分子への鎖間エネルギー伝達によりDBT分子発光が起っていると判明した。

### (3) エネルギー伝達制御による白色化

ホストからの青色発光とドーパントからの黄色または赤色発光による白色発光を低分子有機材料から得るために、0.2、0.5、1.0%の濃度のトリフェニルキノリンイリジウム錯体Ir(piq)<sub>3</sub>をナフタリンビスフェニルベンジジン系のNPBホストに添加した発光層をもつ有機EL素子を作製した。予期に反して、NPBホストからの青色発光は見られず、Ir(piq)<sub>3</sub>ドーパントからの赤色発光と電子輸送層として用いたAlq<sub>3</sub>からの緑色発光とによる赤緑発光を観測した。これにより、電子正孔再結合が発光層と電子輸送層の広い範囲にわたっていることが明らかになった。NPB層に添加されたIr(piq)<sub>3</sub>がトラップとして働き、NPBホストを励起することなくIr(piq)<sub>3</sub>を直接励起したことが判明した。電子輸送層からの発光が可能となる条件が明らかになったので、電子輸送層材料を青色発光可能な材料に変えることによる白色発光化を現在検討中である。

### (4) タンデム型白色有機EL素子

青色発光層と黄色発光層を直接積層する従来の白色有機EL素子構造ではなく、これらの2つの発光層の間に電荷発生層を挿入したタンデム型素子を作製した。青色発光材料としてカルバゾルビニレンービフェニル系のBCzVBi蛍光低分子を用い、黄色発光材料としてイリジウム錯体(fbi)<sub>2</sub>Ir(acac) 燐光低分子を用いた。燐光材料は蛍光材料に理論的に4倍の発光効率をもつため青色発光材料として燐光材料が望ましいが、寿命の長い青色燐光材料が現在無いため比較的高効率なBCzVBi材料を選んだ。電荷発生層としてNPB/金属酸化物を用いた。金属酸化物の代わりにヘキサアザトリフェニレンーヘキサカルボニトリル系の有機分子材料も用い、異なる電荷発生層を挿入した2種類のタンデム型素子を作製した。

金属酸化物電荷発生層素子では、最大電流効率68.1 cd/Aと最大パワー効率29.2 lm/Wを得た。有機材料電荷発生層素子では、最大電流効率60.2 cd/Aと最大パワー効率29.6 lm/Wを得た。金属酸化物の素子が高い電流効率を示した。いずれも、これまでの蛍光—燐光ハイブリッド型の電荷生成層挿入タンデム型で最高効率とされているTyanらによって得られた45.3 cd/Aおよび24.8 lm/Wより高い。しかも、輝度1000 cd/m<sup>2</sup>での電流効率は、金属酸化物素子で68.0 cd/Aとパワー効率は24.6 lm/Wあり、実用化可能な効率である。

上記の効率は、素子表面に光取り出し効率向上のための工夫がされていない素子からのものである。特殊シート膜をITO電極面に貼付した場合と貼付しない場合における素子性能を、30x60 mmの発光サイズの素子を用いて比較した。シート膜の光カップラーを取り付けることにより、70 cd/Aの電流効率が120 cd/Aに向上し、251 lm/Wのパワー効率が50 lm/Wに向上した。素子寿命は12000 時間であった。また、タンデム型についての定説に反し、4Vあたりの非常に低いしきい電圧を観測した。無機LEDの100 lm/Wを超えるパワー効率には至っていないが、これらの効率はタンデム型素子としては世界的レベルで見ても高い。

高効率化をもたらした電荷発生層における電荷発生機構を発光スペクトルおよび光起電力効果などの実験と理論的解析とから追及した。電荷発生層における正孔と電子の生成は、2層からなる電荷発生層のなかで正孔輸送性をもつNPBのHOMO準位で行われていることを明らかにした。

### (5) 重金属不要燐光材料の開発

三重項発光を引き起こすためにヨウ素化合物を増感剤として用いる実験を行った。青色発光のポリビニルカルバゾール PVK に赤色発光のスチリル色素 DCM2 をドープしたものにヨウ素化合物を共添加して、PVK からの蛍

光に加えて緑色燐光を発生させることに成功した。DCM2 からの赤色発光の共存により、白色発光が得られ、ヨウ素による重原子効果を実証した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

- ① H. Wang, Y. Xu, T. Tsuboi, 他 8 名、Energy Transfer in Polyfluorene Copolymer Used for White-light Organic Light Emitting Device, Organic Electronics、査読有、Vol.14、No.3、2013、827-838  
DOI: 10.1016/j.orgel.2012.12.039
- ② T. Tsuboi, Z. F. An, Y. Nakai, 他 4 名、Photophysical Properties of Chirality: Experimental and Theoretical Studies of (R)- and (S)-Binaphthol Derivatives as a Prototype Case, Chemical Physics、査読有、Vol.412、2013、34-40  
DOI: 10.1016/j.chemphys.2012.12.001
- ③ T. Tsuboi, 他 4 名、Recombination zone in white organic light emitting diodes with blue and orange emitting layers, Optical Materials、査読有、Vol.34、No.12、2012、2025-2029  
DOI: 10.1016/j.optmat.2012.03.005,
- ④ L. Duan, T. Tsuboi, 他 3 名、Tandem organic light emitting diodes with KBH<sub>4</sub> doped 9, 10-bis(3-(pyridin-3-yl)phenyl) anthracene connected to the charge generation layer, Optics Express、査読有、Vol.20、No.13、2012、14564-14572  
DOI: 10.1364/OE.20.014564
- ⑤ J.N. Yu, C. Li, B. Wei, 他 5 名、5 番目、Enhancement of efficiency and lifetime of blue organic light emitting diodes using two dopants in single emitting layer, Advances in Materials Science and Engineering、査読有、Vol.2012、2012、247976 (4 頁)  
DOI:10.1155/2012/247976
- ⑥ S. Polosan, I.C. Radu, T. Tsuboi, Photoluminescence and magnetic circular dichroism of IrQ(ppy)<sub>2</sub>-5Cl, Journal of Luminescence、査読有、132、No.4、2012、998-1002  
DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.12.002
- ⑦ T. Tsuboi, Y. Nakai, Y. Torii, Photoluminescence of bis(8-hydroxyquinoline) zinc (Znq<sub>2</sub>) and magnesium (Mgq<sub>2</sub>), Central European Journal of Physics、査読有、Vol.10、No.2、2012、524-528.  
<http://www.springerlink.com/content/plj4h11972102701/>
- ⑧ T. Tsuboi, T. Kishimoto, K. Wako, 他 3 名、Effect of ITO surface treatment on organic light emitting diodes, Journal of Nanoscience and Nanotechnology、査読有、Vol.12、No.4、2012、3692-3695  
DOI: 10.1166/jnn.2012.5662
- ⑨ X. Xing, T. Tsuboi, Y. Nakai, 他 6 名、An alternative way to use the triplet energy of fluorescent dyes in organic light-emitting devices via an external iodide, Organic Electronics、査読有、Vol.13、No.1、2012、195-198  
DOI: 10.1016/j.orgel.2011.10.019
- ⑩ Z.F. An, R.F. Chen, 他 4 名、6 番目、Conjugated Asymmetric Donor Substituted 1,3,5-Triazines: Novel Host Materials for Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, Chemistry - A European Journal、査読有、Vol.17、No.39、2011、10871-10878  
DOI: 10.1002/chem.201190190
- ⑪ T. Tsuboi, H.F. Shi, Y. Nakai, 他 3 名、Vibrational spectroscopy study on  $\alpha$  and  $\beta$  phases in iridium-complex-containing polyfluorenes, Physica Status Solidi (C)、査読有、Vol.8、No.9、2011、2713-2716  
DOI: 10.1002/pssc.201084050
- ⑫ T. Tsuboi, 他 4 名、Electron injection into hole-transporting layer from emission layer in organic light emitting diodes, Physica Status Solidi (C)、査読有、Vol.8、No.9、2011、2903-2906  
DOI: 10.1002/pssc.201084048
- ⑬ T. Tsuboi, A. Penzkofer, E. Slyusareva, 他 1 名、Photoluminescence properties of fluorone dyes in bio-related films at low temperatures, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry、査読有、Vol.222、No.2-3、2011、336-342  
DOI:10.1016/j.jphotochem.2011.07.006
- ⑭ T. Tsuboi, 他 5 名、Photoluminescence properties of copolymers with iridium-complex Ir(thq)<sub>2</sub>(dbm) units in the fluorene main chain, Physics Procedia、査読有、Vol.14、2011、34-37  
DOI: 10.1016/j.phpro.2011.05.008
- ⑮ C. Li, T. Tsuboi, 他 1 名、Recombination zone in organic light emitting diodes with emitting layer of diphenyl-anthracene-derivative host, Physics

Procedia、査読有、Vol. 14、2011、213-216  
DOI:10.1016/j.phpro.2011.05.043

- ⑯ T. Kishimoto, K. Wako, K. Matsuda、他 2 名、5 番目、Degradation of organic light emitting diodes with cleaned ITO and MoO<sub>3</sub> hole-injection layer、Physics Procedia、査読有、Vol. 14、2011、235-238  
DOI:10.1016/j.phpro.2011.05.048
- ⑰ H. Shi、他 6 名、6 番目、Improved Energy Transfer through the Formation of  $\beta$ -Phase for Polyfluorenes Containing Phosphorescent Iridium(III) Complexes、Journal of Physical Chemistry: C、査読有、Vol. 115、No. 23、2011、11749-11757  
DOI: 10.1021/jp201000q
- ⑱ T. Tsuboi、Y. Torii、Selective Synthesis of Facial and Meridional Isomers of Alq<sub>3</sub>、Molecular Crystals and Liquid Crystals、査読有、Vol. 529、2010、42-52  
DOI:10.1080/15421406.2010.495672
- ⑲ T. Tsuboi、Y. Torii、Photoluminescence characteristics of green and blue emitting Alq<sub>3</sub> organic molecules in crystals and thin films、Journal of Non-Crystalline Solids、査読有、Vol. 356、No. 37-40、2010、2066-2069  
DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.033
- ⑳ T. Tsuboi、Recent advances in white organic light emitting diodes with a single emissive dopant、Journal of Non-Crystalline Solids、査読有、Vol. 356、No. 37-40、2010、1919-1927  
DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.034

[学会発表] (計 5 件)

- ① 坪井泰住、White organic light emitting diodes for flat panel lighting、招待講演、FNMA'11 - Functional and Nano-structured Materials、2011年9月8日、西ポリメリアン工科大学、ポーランド
- ② 坪井泰住、Electron-hole recombination zone in white organic light emitting diodes with two emitting layers、招待講演、The 3rd International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASON3)、2011年7月22日、グダンスク大学、ポーランド
- ③ 坪井泰住、Recombination zone in organic light emitting diodes with emitting layer of diphenyl — anthracene-derivative host、The 9th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2010)、2010年12月15日、神戸ポートピアホテル

- ④ T. Kishimoto (代表者)、Degradation of organic light emitting diodes with cleaned ITO and MoO<sub>3</sub> hole-injection layer、The 9th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2010)、2010年12月14日、神戸ポートピアホテル
- ⑤ 坪井泰住、Electron injection into hole-transporting layer from emission layer in organic light emitting diodes、The Fourth International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA2010)、2010年8月18日、ブタペスト国際会議場、ハンガリー

[図書] (計 3 件)

- ① 坪井泰住、照明用途へ向けた高効率白色有機 EL 素子、書籍「これからの蓄・省エネルギー材料の開発における機能性付与技術」、技術情報協会出版、2012、分担執筆、第 7 章第 2 節 [6]、394-401
- ② 坪井泰住、有機 EL 素子の青色発光用ホスト材料の評価、書籍「有機 EL 照明材料の開発と評価技術」、サイエンス&テクノロジー株式会社出版、2010 年、分担執筆、第 8 章 1 節、99-113
- ③ 鳥居康子、坪井泰住、有機金属錯体の合成と評価：発光性電子輸送材料 Alq<sub>3</sub>、書籍「有機 EL 照明材料の開発と評価技術」、サイエンス&テクノロジー株式会社出版、2010、分担執筆、第 8 章 6 節、124-135

[その他]

ホームページ

<http://www.cc.kyoto-su.ac.jp/~tsuboi/>

解説評論

坪井泰住、低コスト白色発光有機 EL 素子開発の現状：固体発光電気化学セル、月刊ディスプレイ、査読無、16 巻、5 号、2010、50-58

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坪井 泰住 (TSUBOI TAIJU)  
京都産業大学・コンピュータ理工学部・教授  
研究者番号：70065861

(2) 研究分担者

谷川 正幸 (TANIKAWA MASAYUKI)  
京都産業大学・理学部・教授  
研究者番号：80207175