

平成22年4月19日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2009

課題番号：19560018

研究課題名（和文）白色EL素子用有機発光材料の研究

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

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）：

単一ドーパント発光材料による有機EL白色発光化のために、複合配位子分子、蛍光材料の燐光強度増大化、ホストの発光との共存、エキサイプレックス（EX）発光、青色発光用高効率ホスト材料、の研究を行った。複合配位子材料から緑色と赤色の発光、蛍光体の燐光体増感による緑色蛍光と赤色燐光の発光、赤色発光燐光材料を微量添加した青色蛍光体薄膜から白色発光、4つの蛍光分子材料の混合層で形成された4種類のEXによる超ブロードな白色光、を得た。

研究成果の概要（英文）：

We studied organic materials which give white light emission in organic light emitting diodes with a single dopant emitter. We obtained dual emission from mixed-ligand iridium complex, dual emission of fluorescence and phosphorescence from fluorescent materials by phosphor-sensitization, dual emission from thin film of blue emitting host lightly doped with red emitter, and very broad white emission from four exciplexes which are formed in two layers with four fluorescent molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
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EL、多波長発光分子、白色有機EL素子、有機EL照明、有機ELテレビ

## 1. 研究開始当初の背景

色コントラストが高く、応答速度が速く、自発光型で高輝度な、紙のように薄く、軽く

て持ち運び便利で、折り曲げられ、しかも低電力で作動するディスプレイが望まれている。この次世代薄型ディスプレイとして第一

候補にあげられるのが、有機分子のエレクトロルミネッセンス (EL) を利用するディスプレイである。有機ELディスプレイは、携帯電話の背面やデジタルカメラなどに現在使われているがその使用範囲は狭く、大型サイズのテレビへの実用化には至っていない。

これまで単色発光有機EL素子の研究に重点が置かれていた。それに比べ、赤、緑、青色を一つの素子から発光させる白色有機EL素子の実用化は遅れている。白色有機EL素子は、テレビ用ディスプレイだけでなく、薄型であることから携帯電話機などの液晶ディスプレイ用のバックライトに使用でき、また照明に使える。壁に貼り付けできる薄型平面照明が実現できる。白色有機EL素子の応用範囲は広い。特に、照明として使う場合、そのメリットは大きい。現在通用している蛍光灯や白熱電灯と異なり、水銀を含まず、低消費電力で済み、発熱をほとんど伴わず、大きな容積を必要としないからである。

テレビや照明などの発光電気製品の省エネルギー化にも、高輝度高安定な白色有機EL素子の開発研究が求められている。

## 2. 研究の目的

白色化の方法は、赤、緑、青色発光の有機EL材料を各々独立発光させる「3色独立発光方式」と、青色発光を蛍光変換膜でG(グリーン)、R(レッド)に変換する「色変換方式」がある。後者の方式は、変換効率や発光強度に解決しなければならない問題がある。

「3色独立発光方式」には、赤、緑、青色を発光するゲスト分子3種類を同一のホストに混ぜRGB光を一つの発光層から出す「単一発光層法」、赤、緑、青色の発光層を隣り合わせて積層し各々の層から発光させる「積層発光層法」、がある。これらの方法では、異種のゲスト分子の間でのエネルギー伝達による色変化や相分離による劣化が起る。各発光材料の間での劣化速度の違いによる色変化と不安定性などが2つの方法に共通して生じる。また、多種類のホストやドーパント材料を必要とする。

製造コストの低下と製造の簡便さを考えると、1種類のホストと1種類のドーパント材料で、しかも発光層は一層であることが望ましい。それに適う方法と材料を、分光学的測定により探索し評価を行う。

## 3. 研究の方法

### (1) 分子設計と分子合成

分子構造の一部をどのように変えれば、発光波長と発光強度が変わるかを知る必要がある。分子の骨格を変えずに配位子分子の一部を変え異なる分子を金属イオンに配位させる。それにより、それぞれの配位子分子が独立して発光に至ることがある。分子全体の対称性が変わり、LC発光の発光遷移確率が大きく向上することもある。イリジウム系を中心にして合成を試みた。

### (2) 合成分子材料評価

作製した材料の光吸収、光励起発光および蛍光寿命を10-300Kの温度領域で測定した。さらに発光効率を室温で測定し、試料の発光機構の解析および新しい分子の光学的評価を行った。評価の結果を検討し、白色発光に至らしめることができる条件を探索した。

### (3) 有機EL素子作製と白色化評価

試作した分子材料の中から発光強度の高く白色化が可能な評価の高い分子材料を用いて、電子輸送層や正孔輸送層材料との適合性を考慮し、多層構造有機EL素子を作製し、そのEL測定を行い、白色発光素子としての評価に取り組んだ。

## 4. 研究成果

単一材料による白色発光化の方法として、(1)複合配位子の利用、(2)蛍光材料の燐光の利用、(3)ホスト分子の利用、(4)エキサイプレックスの利用、に取り組み、材料の探索や、白色化を可能にする条件および理論的根拠の確立の研究を行った。

赤色や緑色や青色発光分子をそれぞれの発光に至らしめるためには、そのホスト材料が必要になる。1種類のホスト材料で補うには、青色発光用高効率ホスト材料を選択する必要がある。従来のCBPやmCPホストでは、青色発光に対して効率が悪く劣化が大きい。そのために、(5)青色発光用高効率ホスト材料の研究にも取り組んだ。

(1)に関しては、複合配位子をもつ材料での異なる配位子からの緑色と赤色の発光を、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Q}$ 分子から得た。 $\text{Irppy}$ と $\text{IrQ}$ 準位からの発光であると結論できた。2色発光が可能になったのは、ppy配位子分子面とキノリンQ配

位分子面とがほぼ直角になっており、ppyからQへのエネルギー移動が抑制されたためとTDDFT計算から判明した。溶液中では、安定した多色発光を得られたが、有機EL素子にした場合、緑色の発光が不安定で赤色が強い発光となった。これは、1分子内ではエネルギー伝達は生じないが、素子内での薄膜状態では、分子間距離が短くなるため分子間でのエネルギー移動が起ったためと考えた。エネルギー移動を避けるための分子構造の変形や最適濃度の研究に、現在も取り組んでいる。

(2) に関しては、蛍光体の通常ゼロに近い燐光強度を、燐光材料をホストにしてその三重項準位からのエネルギー伝達を利用して、蛍光体から蛍光強度と同程度の強度で光る燐光を発生させる方法である。Bebq<sub>2</sub>やAlq<sub>3</sub>の蛍光体をIr(ppy)<sub>3</sub>燐光体で増感することにより、緑色蛍光と赤色燐光とからなる発光スペクトルを得た。この経験をもとに現在、1種類の蛍光材料から青色蛍光と赤色燐光とが共存した白色発光を得ることができる材料探索を行っている。

(3) に関しては、ドーパント濃度を1%以下にし、ホストからのエネルギー伝達を抑制し、ホストとドーパントの両者から発光を取り出し、白色発光に導くものである。一例として、青色発光のホストに赤色発光のイリジウム錯体を0.2%ドープし、光励起による白色発光を得た。EL素子では、素子構造が原因で赤色発光と電子輸送層からの緑色発光とが観測された。白色EL発光を取り出すための素子構造の改良を現在行っている。

(4) に関しては、これまでの文献では、1つの素子に1種類のエキサイプレックス形成が報告されている、m-MTDATA正孔輸送層とBphen電子輸送層の間に蛍光分子m-MTDATAとAl(DBM)<sub>3</sub>とを混合した層をm-MTDATA正孔輸送層側に挿入し、蛍光分子TPDとBphenとを混合した層をBphen電子輸送層側に挿入し、4種類のエキサイプレックスを形成させることができた。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分子によるものである。電子輸送層および正孔輸送層に使われる分子を活用することにより、4種類のエキサイプレックス発光帯の重なりから270nmのバンド幅の超ブロードな白色ELの発生に成功した。低発光効率分子のため有機EL素子には使用できない蛍光材料が、白色発光への材料として活用できることも示した。

(5) に関しては、従来の青色発光用ホス

トと知られているmCP分子を変形しシリコンを接続原子としたSimCP2を新規合成した。SimCP2をホストにしたFIRpic分子の発光効率は18%近く得られ、これまでのホストより優れた結果を得ており、その理由を電荷移動度、ガラス点移転、三重項エネルギー準位から明らかにした。

#### 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 T. Tsuboi and 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, 2010, 印刷中、査読有
- ② T. Tsuboi: Recent advances in white organic light emitting diodes with a single emissive dopant, Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 印刷中、査読有
- ③ T. Tsuboi and Y. Torii, Selective Synthesis of Facial and Meridional Isomers of Alq<sub>3</sub>, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2010, 印刷中、査読有
- ④ T. Tsuboi, A. K. Bansal and A. Penzkofer, Fluorescence and phosphorescence behavior of TPD doped and TPD neat films, Thin Solid Films Vol.518, No.2, 2009, 835-838. 査読有
- ⑤ T. Tsuboi, S.W. Liu, M.F. Wu, and C.Ti Chen, Spectroscopic and electrical characteristics of highly efficient tetraphenylsilane-carbazole organic compound as host material for blue organic light emitting diodes, Organic Electronics Vol.10, No.7, 2009, 1372-1377. 査読有
- ⑥ J.Z. Zhu, W.L. Li, L.L. Han, B. Chu, G. Zhang, D.F. Yang, Y.R. Chen, Z.S. Su, J.B. Wang, S.H. Wu, T. Tsuboi, Very broad white emission spectrum based organic light-emitting diodes by four exciplex emission bands, Optics Letters Vol.34, No.19, 2009, 2946-2948. 査読有
- ⑦ T. Tsuboi, W.S. Jeon and J.H. Kwon, Observation of phosphorescence from fluorescent organic material Bebq<sub>2</sub> using phosphorescent sensitizer, Optical Materials Vol.31, No.12, 2009, 1755-1758. 査読有
- ⑧ T. Tsuboi, A. K. Bansal and A. Penzkofer, Temperature Dependence of Fluorescence and Phosphorescence of the Triphenylamine Dimer

- 3-methyl-TPD, *Optical Materials* Vol.31, No.6, 2009, 980-988. 査読有
- ⑨ T. Tsuboi, H. Murayama, S.-J. Yeh, M.-F. Wu and C.-Ti Chen, Photoluminescence Characteristics of Blue Phosphorescent Ir<sup>3+</sup>-Compounds Flrpic and FlrN4 Doped in mCP and SimCP, *Optical Materials* Vol.31, No. 2, 2008, 366-371. 査読有
- ⑩ T. Tsuboi and N. Aljaroudi, Energy transfer between Ir(ppy)<sub>3</sub> molecules in neat film and concentration quenching of phosphorescence, *Optical Materials* Vol.30, No.9, 2008, 1375-1381. 査読有
- ⑪ D.F. Huang, S.S. Sun, C.Y. Wu, T.J. Chow, S. Polosan and T. Tsuboi, The preparation of (8-hydroxyquinolato) bis(2-phenylpyridyl)-iridium complexes and their photophysical properties, *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol.55, No.2, 2008, 439-448. 査読有
- ⑫ S. Polosan, T.J. Chow and T. Tsuboi, Density functional theory analysis of a mixed-ligand iridium compound for multi-color organic light emitting diodes, *Journal of Physical Organic Chemistry*, Vol.21, No.4, 2008, 315-320. 査読有
- ⑬ T. Tsuboi, S. Polosan, D.F. Huang and T.J. Chow, Optical characteristics of organic light emitting diode with IrQ(ppy)<sub>2</sub>-5Cl and its emitter, *Thin Solid Films*, Vol.516, No.9, 2008, 2788-2793. 査読有
- ⑭ D. Wang, W.L. Li, B. Chu, Z.S. Su, D.F. Bi, D.Y. Zhang, J.Z. Zhu, F. Yang, Y.R. Chen, and T. Tsuboi, Highly efficient and luminant green organic light-emitting diodes from single exciplex emission, *Applied Physics Letters*, Vol.92, No.5, 2008, 053304-1 - 3. 査読有
- ⑮ T. Tsuboi and N. Aljaroudi, Electronic relaxation processes in the T<sub>1</sub> state of phosphorescent fac-tris(2-phenylpyridine) iridium molecule in 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl host, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.47, No.2B, 2008, 1266-1270. 査読有
- ⑯ J.Z. Zhu, W.L. Li, B. Chu, B. Li, Z.Z. Hu, Z.Q. Zhang, and T. Tsuboi, Lighting object-based non-doped-type white organic light emitting diode by using N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-benzidine)-4,4'-diamine as the chromaticity-tuning layer, *Optics Letters*, Vol. 32, No. 24, 2007, 3537-3539. 査読有
- ⑰ F. Yan, W.L. Li, B. Chu, T.L. Li, J.Z. Zhu, D.F. Bi, L.L. Han, C.H. Cheng, G.T. Du and T. Tsuboi, Sensitized electrophosphorescence of infrared emission diode based on copper phthalocyanine by an ytterbium complex, *Applied Physics Letters*, Vol.91, No.20, 2007, 203512-1-3. 査読有
- ⑱ D.Y. Zhang, W.L. Li, L.L. Han, D.F. Bi, X. Li, D.F. Yang, F. Yan, H.H. Liu, D. Wang and T. Tsuboi, Low efficiency roll-off at high current densities in Ir-complex based electrophosphorescence diode with exciton diffusing and fluorescence compensating layers, *Applied Physics Letters*, Vol.91, No.18, 2007, 183516-1-3. 査読有
- ⑲ T. Tsuboi and N. Aljaroudi, Photophysics and electroluminescence of organometallic compounds with d-electrons, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.442, No.1-2, 2007, 55-60. 査読有
- ⑳ T. Tsuboi, W. S. Li, I. Chao, S.W. Liu and J. K. Wang, The quest of high-performance host materials for electrophosphorescence blue dopants, *Advanced Functional Materials* 17, No.12, 2007) 1887-1895. 査読有
- [学会発表] (計 1 2 件)
- ① T. Tsuboi, Conditions for enhancement of phosphorescence intensity in organic fluorescent materials, 第6回中国有機分子高分子発光学術会議, 中国, 2009.
- ② T. Tsuboi, White Organic Light Emitting Diodes for Super-Thin Flat Panel Lighting, The 6<sup>th</sup> International Workshop on Functional and Nanonstructured Materials (FNMA09), スルモナ会議場(イタリア), 2009.
- ③ Y. Torii, T. Tsuboi, Selective Synthesis of Facial and Meridional Isomers of Alq<sub>3</sub>, The 13th Japan-Korea International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2009), 広島大学, 2009.
- ④ T. Tsuboi, M.F. Wu, S.W. Liu, C.Ti Chen, New Host Material for Highly Efficient Blue Organic Light Emitting Diodes, The 13th Japan-Korea International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2009), 広島大学, 2009.
- ⑤ T. Tsuboi, A.K. Bansal, A. Penzkofer, Fluorescence and Phosphorescence Quantum Yields of Blue Fluorescent TPD, The 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008), 神戸ポートピアホテル, 2008.
- ⑥ T. Tsuboi, M.F. Wu, S.W. Liu, C.Ti Chen,

Spectroscopic characteristics of organic ultra-violet emitting tetraphenylsilane-carbazole compound with high glass transition temperature, morphological stability and carrier mobility, The 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008), 神戸ポートピアホテル, 2008.

- ⑦ T. Tsuboi, Enhancement of Phosphorescence from Organic Fluorescent Materials by Sensitization, The 8th International Meeting on Information Display, International Display Manufacturing Conference and Asia Display (IMID/IDMC/ASIA DISPLAY 2008), 韓国国際展示場(韓国), 2008
- ⑧ T. Tsuboi, Observation of phosphorescence from fluorescent organic materials using phosphorescent sensitizer, International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials (IWASOM08), グダンスク大学(ポーランド), 2008
- ⑨ T. Tsuboi, Photophysics and electroluminescence of phosphorescent organometallic compounds used for organic light emitting diodes, The 11th Conference on Luminescence of China (CLC2007), 長春北東師範大学(中国), 2007
- ⑩ T. Tsuboi, Relaxation Processes in the  $T_1$  state of Phosphorescent Organometallic Ir-com- pounds, The 23rd International Conference on Photochemistry 2007 (ICP2007), ケルン大学(ドイツ), 2007
- ⑪ T. Tsuboi, Conformation of organic molecules in OLED thin films, The International Display Manufacturing Conference (IDMC 2007), 貿易センター(台湾), 2007.

[図書] (計 6 件)

- ① 坪井泰住, 他, サイエンス&テクノロジー株式会社出版, 「有機EL照明システムの高輝度・高効率・長寿命化技術と開発動向」第 8 章 1 節, 有機EL素子の青色発光用ホスト材料の評価, 2010, 印刷中
- ② 鳥居康子, 坪井泰住, サイエンス&テクノロジー株式会社出版, 「有機EL照明システムの高輝度・高効率・長寿命化技術と開発動向」第 8 章 6 節, 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>, 2010, 印刷中
- ③ 坪井泰住, 他, 技術情報協会出版, 「有機EL技術開発の最前線—高輝度・高精細・長寿命化・ノウハウ集—」, 2008, pp. 197-207
- ④ 坪井泰住, 他, KK情報機構出版, 「FPDの比較と製造プロセス～各種部材への要求特性

と性能評価～」, 2008, pp. 316-330

- ⑤ 坪井泰住, 他, KK情報機構出版, 「ラベル・研究初期で必要となる発光素子, 発光デバイス開発のための基礎技術・装置・測定, 評価法」, 2008, pp. 159-182
- ⑥ T. Tsuboi et al., Nova Science Publishers, 「Trends in Optical Materials Research」, 2007, pp. 55-90

[その他]

解説記事 (計 4 件)

- ① 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 5月号特集「LED・有機EL照明」第16巻5号, 2010, 印刷中
- ② 坪井泰住, 単一発光材料を用いる白色有機EL素子への新しい取組み, 月刊「マテリアルステージ(Material Stage)」第9巻第10号, 2010, pp. 72-77
- ③ 坪井泰住, 白色高分子有機EL素子開発の動向, 国際技術情報誌 M&E (Mechanical Material Manufacturing and Electronics Equipment Engineering)4月号, 2009, pp. 159-164
- ④ 坪井泰住, 有機燐光分子薄膜の濃度消光, 月刊ディスプレイ, 第13巻9号, 2007, pp. 21-29

国際会議議事録掲載論文 (計 3 件)

- ① T. Tsuboi and N. Aljaroudi, Electronic Relaxation Processes in the  $T_1$  State of Phosphorescent Ir(ppy)<sub>3</sub>, Proceedings of the 14th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence EL2008, 2008, pp.455-458.
- ② T. Tsuboi, W.S. Jeon and J.H. Kwon, Enhancement of Phosphorescence from Organic Fluorescent Materials Beq<sub>2</sub> and Alq<sub>3</sub> by Sensitization, Digest of Technical Papers of IMID/IDMC2008, 2008, pp.1509-1512.
- ③ A.K. Bansal, A. Penzkofer, W. Holzer and T. Tsuboi, Photodynamics of OLED triplet emitters Ir(ppy)<sub>3</sub> and PtOEP, Proceedings of The 6<sup>th</sup> International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-6), Molecular Crystals and Liquid Crystals Vol.467, No.1, 2007, pp.21-31.

社会活動: 有機EL関連企業研究者向け公開講演 (計 9 件)

- ① 坪井泰住, 照明白色有機ELの開発と今後の展開; エレクトロニックジャーナル第226回テクニカルシンポジウム「有機EL

照明の最善線：徹底検証」2009、東京

- ②坪井泰住、照明用有機EL材料開発の現状とその評価； 第5回「オルガテクノ2009」専門セミナー「有機EL技術」セッション、2009、東京
- ③坪井泰住、有機EL材料と照明の技術動向；サイエンス&テクノロジーKKセミナー「次世代照明の最新技術と市場展望」、2009、東京
- ④坪井泰住、高分子白色有機EL素子の開発状況、技術情報協会講演会「高分子有機ELの材料開発動向と素子の劣化機構」、2009、東京
- ⑤坪井泰住、有機EL素子材料の評価と白色有機EL素子の開発、サイエンス&テクノロジーKK「研究者・技術者のためのセミナー」、2008、東京
- ⑥坪井泰住、照明用有機EL材料の開発と評価、技術情報協会 電気電子材料通信系セミナー「次世代照明LED・有機EL照明の技術動向」、2009、東京
- ⑦坪井泰住、照明用途での展開も注目される有機EL、プレスジャーナル主催「有機EL入門」セミナー、2008、東京
- ⑧坪井泰住、有機EL発光材料の分光データ解析と評価技術、技術情報協会「有機EL」講習会、2008、東京

高校生向け講演会（計4件）

- ①坪井泰住、テレビと照明に技術開発はなぜ必要か、青森県立八戸工科学院、2010、青森県八戸市
- ②坪井泰住、テレビの進化 一液晶プラズマテレビから有機ELテレビへ、そして一、京都市立紫野高校、2008、京都

ホームページ

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

## 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