

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 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21685014

研究課題名（和文）デンドリマー型リン光錯体による塗布型有機 EL 素子の高効率化

研究課題名（英文）Dendrimer-type phosphorescent metal complexes for solution-processed organic-light-emitting devices

研究代表者

夫 勇進 (PU YONG-JIN)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：00350489

研究成果の概要（和文）：樹枝状に分岐した電荷輸送性アリアルデンドロンを置換したデンドリマー型イリジウム錯体を合成した。かさ高い置換基に被覆されたリン光錯体は、凝集状態においても濃度消光を抑制し、極めて高い発光量子収率を維持した。塗布プロセスにより有機 EL 素子を作製し、高効率化を達成した。

研究成果の概要（英文）：Phosphorescent iridium complexes covalently fully-surrounded by dendronized aryl groups were synthesized. The dendron-type phosphorescent complexes exhibited high photoluminescence quantum efficiency even in aggregated film state, due to the suppressed concentration quenching. The organic light-emitting devices with the complexes were fabricated from solution-process, and showed high efficiencies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	15,600,000	4,680,000	20,280,000
2010 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2011 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	21,300,000	6,390,000	27,690,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的機能

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）は、次世代フラットパネルディスプレイ・白色照明技術として多くの注目を集めている。現在一部実用化されている携帯電話や音楽プレイヤー用の小型表示パネルや小型テレビパネルは、すべて低分子有機 EL 材料を真

空蒸着などのドライプロセスにより成膜・画素形成し作製されている。また、これらパネルの大型化研究が近年精力的に行われているが、現時点においては低分子を利用したドライプロセスが本命視されている。照明用途においても主要メーカーのアプローチは低分子ドライプロセスが主である。しかし、将来的に有機 EL テレビや有機 EL 照明のさらな

る大型化・低コスト化を考えたとき、印刷法などのウェットプロセスは非常に潜在能力の高い技術である。

一方で、有機 EL 発光材料には励起三重項を利用する蛍光材料と励起三重項を利用するリン光材料がある。リン光材料は蛍光材料に比べ内部量子効率の上限が 4 倍高いため、有機 EL 材料の高効率化の手法として大きく期待されている。しかし、励起三重項エネルギーを閉じこめるためにホストや電荷輸送層などの周辺材料の制約が多く、また現時点において素子寿命が蛍光タイプに比べ短い。長寿命が達成されつつある赤色発光においてのみ、唯一リン光材料が一部採用されている。

したがって、ドライまたはウェットプロセス、蛍光またはリン光の組み合わせにおいて、「ウェットプロセス + リン光材料」方式は大面積・低コスト・高効率に適した最も期待される究極の有機 EL 素子の方式である。

イリジウム錯体に代表されるリン光錯体の可溶化には、ポリスチレンやポリフルオレン等のポリマーに側鎖として担持置換したものや、共役ポリマーと共重合し主鎖中に組み込んだものなどがある。ポリマーアプローチでは、末端官能基や残留触媒・開始剤、分子量分布が発光特性や素子寿命へ及ぼす影響が懸念されている。Paul Burn (当時 英 Oxford 大、現在 豪 Queensland 大)らは、樹枝状に分岐したアリールデンドロンを置換したデンドリマー型イリジウム錯体を開発し、塗布プロセスによる高効率有機 EL 素子を報告している (Adv. Mater. 14, 975 (2002); Appl. Phys. Lett. 80, 2645 (2002))。このような可溶性低分子アプローチは、ポリマーとは異なり分子量分布がなく高純度化が容易である。また、かさ高いデンドロンによりバインダーへの分散なしで単膜での高い発光量子収率を達成している。

2. 研究の目的

本研究では、塗布型リン光有機 EL 素子の蒸着型素子に匹敵する高効率化とそれを可能にする可溶性リン光錯体群の創出を目的とする。

3. 研究の方法

薄膜状態で高い発光量子収率 (PLQY) を示すリン光性デンドリマー錯体 mCP6 を合成 (図 1)、さらにデンドロン類似構造を有するバイポーラ性可溶性ホスト材料合成し、デンド

リマー錯体を分散させることで、濃度消光を抑制し、さらなる PLQY の向上および塗布型リン光有機 EL 素子の高効率化を検討した。

類似構造を有する可溶性ホスト材料として BCzPPm を合成した (図 2)。同定は $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、EI-MASS、元素分析にて行った。

合成した BCzPPm をリン光性デンドリマー錯体 mCP6 のホスト材料として応用し、PLQY の測定および塗布型リン光有機 EL 素子を作製した。

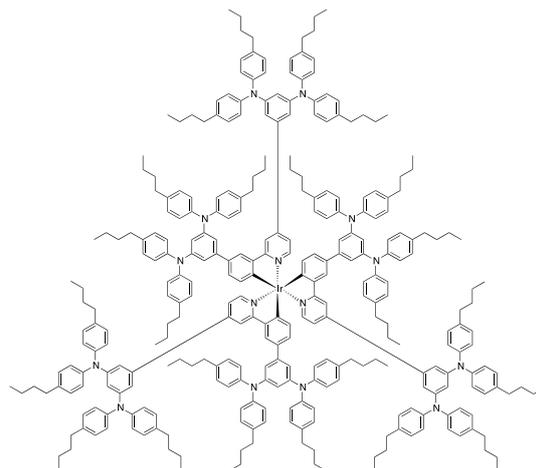


図 1. デンドリマー型リン光錯体 mCP6 の化学構造式

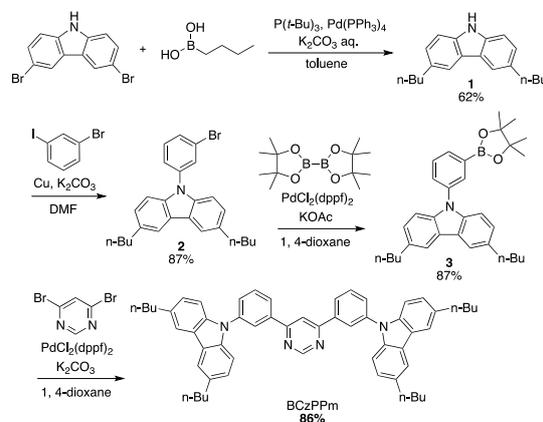


図 2. 合成スキーム

4. 研究成果

浜松ホトニクス製積分球を用いて薄膜の PLQY を測定した。励起光の波長は 331 nm とした。測定サンプルは、石英基板上に 1,2-ジクロロエタン溶液からスピコートにて成膜後、 80°C にて 10 分間加熱乾燥させた。

表 1. 塗布リン光錯体の発光量子収率

	PLQY (%)
mCP6	66
BCzPPm: 45wt% mCP6	72

mCP6 を BCzPPm に分散させることで、PLQY が向上した。ホスト材料である BCzPPm により mCP6 の分子間距離が増大し、濃度消光が抑制されたため PLQY が向上したと考えられる。

ITO 基板上に polyethylenedioxythiophene (PEDOT): polystyrene sulfonic acid (PSS) (CLEVIOS P VP AI4083) および発光層をスピンコートにて成膜した。電子輸送層、電子注入層、陰極は真空蒸着にて成膜した。発光層は mCP6 単膜または BCzPPm: 45wt% mCP6 を用いて比較した。電子輸送層に B3PYPB、電子注入層に LiF、陰極に Al を用いた。

素子構造は以下の通りである。

素子 A : ITO (130 nm) / PEDOT: PSS (40 nm) / mCP6 (60 nm) / B3PYPB (60 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

素子 B : ITO (130 nm) / PEDOT: PSS (40 nm) / BCzPPm: 45wt% mCP6 (60 nm) / B3PYPB (60 nm) (図 3) / LiF (1 nm) / Al (100 nm)

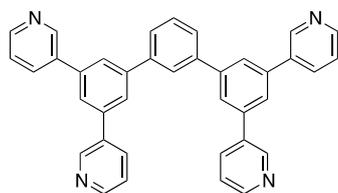


図 3. B3PYPB の化学構造式

EL スペクトルはいずれも dendrimer 錯体由来の発光スペクトルを示した (図 4)。mCP6 を BCzPPm に分散させることで素子効率が低下した。電流密度-電圧特性 (図 5, 6) より BCzPPm を用いた素子は大きく高電圧化している。発光層に用いた材料の HOMO レベルは mCP6 のコアである Ir(ppy)₃ が 5.3 eV、mCP6 の dendron が 5.9 eV、BCzPPm が 6.0 eV である。したがって、HOMO レベルが 5.2 eV である PEDOT: PSS と dendron やホストの間には大きいホール注入障壁が存在するため、ホールは Ir(ppy)₃ に直接注入されることが考えられる。このとき、ホスト材料を用いると Ir(ppy)₃ の濃度が相対的に薄くなるため、PEDOT: PSS からのホール注入が低下し、素子が高電圧化した。

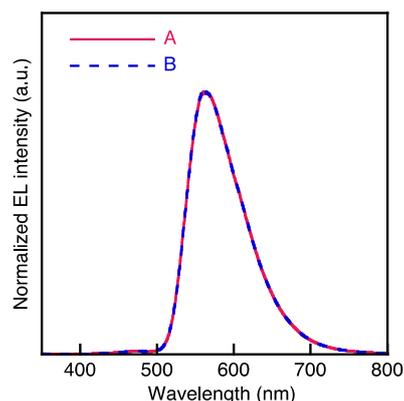


図 4. EL スペクトル

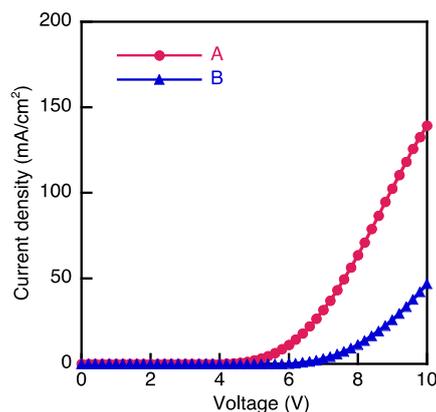


図 5. 電流密度-電圧特性

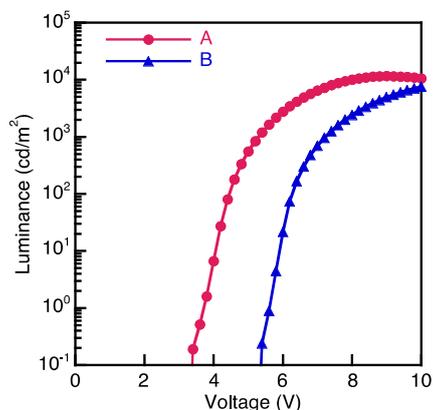


図 6. 輝度-電圧特性

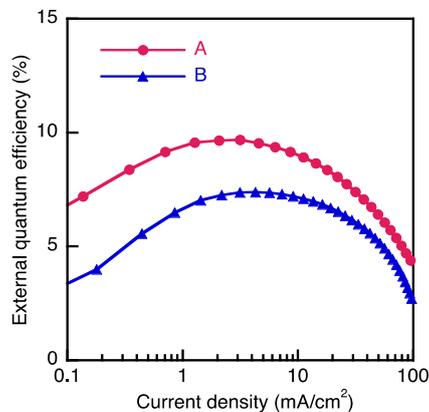


図 7. 外部量子効率-電流密度特性

と考えられる。素子 A において、100 cd/m² 時に、電流効率 24 cd/A、外部量子効率 8.5% であった。

さらなるキャリアバランスの最適化を目指し、発光層 mCP6 の膜厚を 40 nm とし、電子輸送層に B4PyMPm を用いた素子 ITO / PEDOT: PSS (40 nm) / mCP6 (40 nm) / B4PyMPm (60 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm) を作製した。100 cd/m² 時に、電流効率 32 cd/A、外部量子効率 12% の極めて高い効率を達成した (図 7)。B4PyMPm の HOMO は 7.3 eV と非常に深いためホールブロック性能が高く、キャリアバランスが向上したと考えられる。

被覆 dendron および中心コアのイリジウム錯体の HOMO、LUMO 準位と周辺電荷輸送層の HOMO、LUMO 準位のマッチングは高効率化に非常に重要であり、発光材料の光学特性だけでなく、電気特性の付与における設計指針となる。

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 2 件)

①(査読有) Yong-Jin Pu, Noriaki Iguchi, Naoya Aizawa, Hisahiro Sasabe, Ken-ichi Nakayama, Junji Kido, "fac-Tris(2-phenylpyridine)iridium (III)s, covalently surrounded by six bulky host dendrons, for a highly efficient solution-processed organic light emitting device", Organic Electronics, 12, 2103-2110 (2011).

DOI: 10.1016/j.orgel.2011.08.015

②(査読有) Noriaki Iguchi, Yong-Jin Pu, Ken-ichi Nakayama, Masaaki Yokoyama, Junji Kido, "Synthesis, photoluminescence and electroluminescence properties of iridium complexes with bulky carbazole dendrons", Organic Electronics, 10, 465-472 (2009).

DOI: 10.1016/j.orgel.2009.01.014

[学会発表] (計 5 件)

① (招待講演) Yong-Jin Pu, et al., "Highly Efficient Multilayered Solution-Processed Organic Light Emitting Devices", 韓国化学工学会春季年会 Flexible & Printed Electronics

International Symposium for Green Technology, 濟州島, 韓国, 2012 年 4 月 26 日.

② (招待講演) Yong-Jin Pu, et al., "Highly Efficient Multilayered Solution-Processed Organic Light Emitting Devices", 3rd Asian Conference on Organic Electronics, 台湾, 2011 年 11 月 6 日.

③ Yong-Jin Pu, et al., "Solution processable small molecules for organic light emitting devices", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, ハワイ, 米国, 2010 年 12 月 19 日.

④ Yong-Jin Pu, et al., "Phosphorescent iridium complexes having dendronized carbazole or diphenylamine groups for a solution processable organic light emitting device", 11th Pacific Polymer Conference, ケアンズ・オーストラリア, 2009 年 12 月 7 日.

⑤ Yong-Jin Pu, et al., "Phosphorescent Iridium complexes having dendronized carbazole or diphenylamine for a solution processable organic light emitting device" 1st Asian Conference on Organic Electronics, ザ・ルイガンズ福岡(福岡市), 2009 年 9 月 3 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

夫 勇進 (PU YONG-JIN)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 00350489

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: