

## 燐光材料を用いた有機 EL 素子の発光特性

岡野嵩史, 岡田和之\*

### Emission Characteristics of Organic-light-emitting-diode with Phosphorescent Materials

Takafumi OKANO and Kazuyuki OKADA\*

#### Abstract

The organic-light-emitting-diodes(OLED) with two phosphorescent materials doped into host material of 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl(CBP) or 1,3-Di-9-carbazolylbenzene(mCP) were developed. The improvement of current efficiency in the OLED with Bis[2-(4,6-difluorophenyl)pyridinato-C2,N](picolinato)iridium(III) (FIrpic) and Tris[2-phenylpyridinato-C2,N]iridium(III)(Ir(ppy)<sub>3</sub>) was experimentally observed. In the OLED with the layer blended two phosphorescent dopants, the dopant with lower excitation level than the other would have great influence on the current efficiency.

Keywords : Organic-light-emitting-diode, Phosphorescent material, Blending luminescent dopants

#### 1 はじめに

有機 EL (Electro Luminescence) とは、ガラスやプラスチックなどの上に有機薄膜を形成し、これに電気 (Electro) を流すと発光するものである。

有機 EL のアプリケーションとしてディスプレイ分野、照明分野への展開が期待されている。しかし、有機 EL 素子には克服すべき課題が残されており、その一つとして発光効率の改善が挙げられる。従来の有機 EL では励起三重項状態からの発光である蛍光を利用していたため、発光効率は約 5% が理論限界値となっていた。<sup>[1]</sup> そこで励起三重

項状態からの発光である燐光を用いることで発光効率を向上させることに注目が集まっている。近年では Ir(ppy)<sub>3</sub> などの様々な燐光材料が開発され、徐々にではあるが効率が改善されてきている。<sup>[2]</sup>

本研究では、イリジウム (Ir) を使用した二種類の発光材料を同一ホスト上に混入することにより、さらなる効率の改善を目指した。二種類のホスト材料と三種類の発光材料を組み合わせて四種類の EL 素子を設計し、それぞれの発光特性を測定・評価した。

## 2 有機 EL 素子の設計

有機 EL から放射される光は、励起一重項状態からの発光である蛍光と、励起三重項状態からの発光である燐光の2つに大別することができる。一重項、三重項それぞれの励起子生成の割合は1対3であるため、本研究では燐光を利用した。

燐光発光 EL 素子ではホスト材料に発光剤であるゲスト材料を混入することで発光層を成膜する。ゲスト材料の混入割合はホスト材料の質量に対して数パーセントから十数パーセントが良いとされている。<sup>[4]</sup> これは濃度消光による発光輝度の低下を防ぐためである。

ホスト材料には CBP または mCP を使用した。発光を担うゲスト材料には青色発光剤として FIrpic を、緑色発光剤および赤色発光剤としてそれぞれ Ir(ppy)<sub>3</sub>、Tris[1-phenylisoquinoline-C2,N]iridium(III) (Ir(piq)<sub>3</sub>) を用いた。さらに、発光層で十分なキャリアを確保するため、電子ブロックの機能及びホール輸送の機能を持つ N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD)、ホールブロックの機能及び電子輸送の機能を持つ 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) を使用した。また、ホールを注入しやすくする機能を持つ Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) を用いた。設計した素子のエネルギー準位図を図 2.1 に示す。TPD の高い LUMO 準位及び BCP の低い HOMO 準位により、発光層に十分なキャリアが蓄積する構造とした。効率改善を確認するための基準となる素子 A は、ホスト材料 CBP に発光剤 Ir(ppy)<sub>3</sub> を 15[wt%] 混入した。素子 B はホスト材料 CBP に発光剤 Ir(ppy)<sub>3</sub> および FIrpic を合計 15[wt%] となるように混入した。素子 C は素子 B のホスト材料を mCP に変更した素子である。素子 D はホスト材料 CBP に発光剤 Ir(ppy)<sub>3</sub> および Ir(piq)<sub>3</sub> を合計 15[wt%] となるように混入した。これらをまとめたものを表 2.1 に示す。

## 3 有機 EL 素子の作製手順

基板として ITO 膜付ガラス (20×20[mm]) を使用し、エッチング処理により幅 7[mm]の陽極を形成した。正孔注

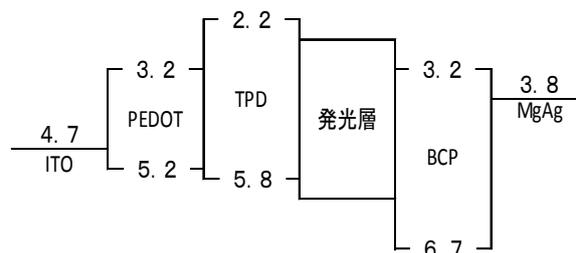


図 2.1 設計した素子のエネルギーバンド図

(図中の数値の単位は[eV])

表 2.1 各素子に用いた発光材料

素子	発光層		
	ホスト	ゲスト (発光剤)	
A	CBP	Ir(ppy) <sub>3</sub> [10wt%]	Ir(ppy) <sub>3</sub> [5wt%]
B	CBP	Ir(ppy) <sub>3</sub> [10wt%]	FIrpic [5wt%]
C	mCP	Ir(ppy) <sub>3</sub> [10wt%]	FIrpic [5wt%]
D	CBP	Ir(ppy) <sub>3</sub> [10wt%]	Ir(piq) <sub>3</sub> [5wt%]

入層として、PEDOT : PSS とプロパノールを 1 : 1 で混合して攪拌した溶液をガラス基板上の陽極面を覆う形でスピコートした。次に、真空蒸着装置を用いて電子ブロック機能を持つ TPD を蒸着した。同様に、発光層として燐光ホスト材料とゲスト材料を共蒸着により成膜した。その後、ホールブロック層として BCP を蒸着し、最後に Mg/Ag 陰極を作製して素子を完成した。この金属電極の幅は約 7[mm]であり、短絡を避けるために陽極と直交するように形成した。

## 4 計測装置の配置

発光輝度の計測には輝度計 (TOPCON、BM-9) を使用した。発光スペクトルの計測にはファイバマルチチャンネルフォトメータ (分光計器株、K-1013) を使用し、計測点からフォトメータへの導光には光ファイバを用いた。ファイバのコア径は 0.4[mm]、ファイバ入射端面と素子の発光面との距離は 2[mm]である。また、デジタルマルチメータ (三和電気計器株、PC20) と PC Link Plus を用いて駆動時の電流を計測・記録した。

5 実験結果および検討

5-1 発光剤混合型 EL 素子の発光特性

作製した EL 素子の輝度及び駆動電流を測定し、素子の発光面積より電流効率を求めた。ただし、同じ構造の素子であっても輝度と電流にバラつきが見られたため、最大・最小値を除外して平均を求めた。

ホスト材料 CBP に緑色発光剤のみを混入した素子 A と、緑色発光剤と青色発光剤を混入した素子 B の輝度・駆動電流及び電流効率を表 5.1 に示す。単一発光剤の素子 A では最高輝度が 7005[cd/m<sup>2</sup>]であり、二種類の発光剤を混入した素子 B では 3925[cd/m<sup>2</sup>]であった。しかし、EL 素子に注入されたキャリアの量、つまり、素子に流れた電流によって輝度の変動するため、単純に輝度のみを比較することはできない。電流効率を比較してみると、素子 B の方が高い。発光剤の混入割合が同じであれば、二種類の発光剤を混入することで濃度消光による効率の低下を阻止できていると思われる。また、発光層へ注入された電子と正孔が再結合した際に生じるエネルギーを単一の発光剤だけではすべて受け入れることが出来ず、熱失活成分も存在していると推測する。二種類の発光剤を混入すると、熱失活していたエネルギーがもう一つの発光剤へ移り、効率向上につながったと考える。

表 5.1 素子 A と素子 B の測定結果

	最高輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	駆動電流 [mA]	電流効率 [cd/A]
素子 A	7005	50.8	6.76
素子 B	3925	24.9	7.73

5-2 ホスト材料の違いによる発光特性への影響

二種類の発光剤を混入すると、電流効率の向上が確認できた。素子 B で用いたホスト材料 CBP は HOMO 準位が 5.7[eV]であるため、青色発光剤 Flrpic の HOMO 準位 5.8[eV]を完全に内包することができない。HOMO 準位が 6.1[eV]の mCP をホスト材料とすると、ホスト材料から青色発光剤へ正孔の移動がスムーズになり、さらなる効率の向上が期待できる。青色および緑色発光剤を CBP に混入

した素子 B と、同じ発光剤を mCP に混入した素子 C のエネルギー準位図を図 5.1 に、結果を表 5.2 に示す。最高輝度・電流効率ともに CBP を用いた素子 B の方が高い値である。これには CBP と mCP の LUMO 準位が関係していると考えられる。CBP の LUMO 準位は 2.6[eV]であるのに対し、mCP の LUMO 準位は 2.4[eV]と高くなっている。このため、電子の移動にさらなるエネルギーが必要となる。また、LUMO 準位が高くなるため TPD でブロックされる電子が少なくなる。このため、キャリアバランスが崩れ、輝度が低下したと考える。HOMO 準位よりも LUMO 準位が電流効率の改善に大きく影響すると思われる。

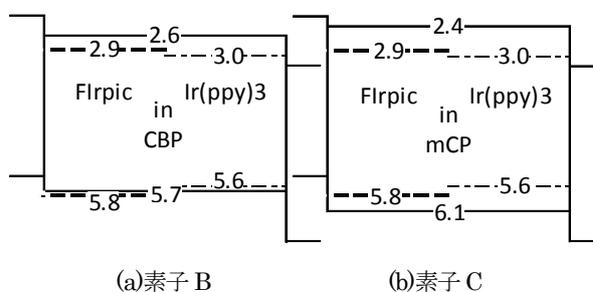


図 5.1 素子 B と素子 C の発光層のエネルギー準位 (図中の数値の単位は[eV])

表 5.2 素子 B と素子 C の測定結果

	最高輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	駆動電流 [mA]	電流効率 [cd/A]
素子 B	3925	24.9	7.73
素子 C	346.8	29.1	0.58

5-3 混入発光剤の違いによる発光特性への影響

LUMO 準位が高くなることで発光層への電子注入が悪化することからホスト材料には CBP を使用した。また、CBP のエネルギーギャップ内に収まるエネルギー準位を持つ発光剤である Ir(ppy)<sub>3</sub> 及び Ir(piq)<sub>3</sub> を使用した素子 D を作製した。エネルギー準位図を図 5.2 に示す。また、素子 B と合わせて測定結果を表 5.3 にまとめた。

素子 D の最高輝度は 1100[cd/m<sup>2</sup>]、電流効率は 0.99[cd/A]であり、素子 B と比べ低い。素子 B と素子 D の発光スペクトルを図 5.3 に示す。素子 B の発光ピーク波長は 516[nm]

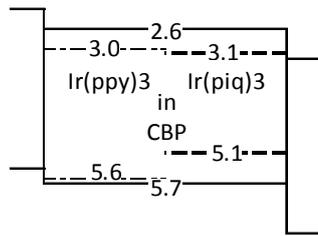


図 5.2 素子 D の発光層のエネルギー準位  
(図中の数値の単位は[eV])

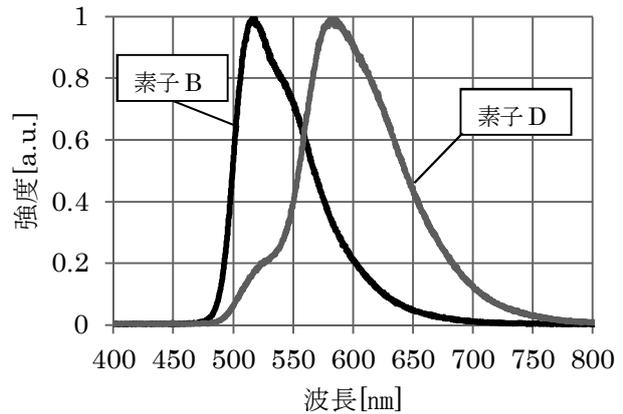


図 5.3 素子 B と素子 D の発光スペクトル

であり、緑色発光剤 Ir(ppy)<sub>3</sub>からの発光である。ホスト材料に対して青色発光剤が 5[wt%]、緑色発光剤が 10[wt%]である。再結合の際に生じるエネルギーは二種類の色素分子をそれぞれ励起するが、混入割合の高い発光剤の励起確率が高い。また、エネルギーは励起状態のより低い分子に移るため、青色発光剤から緑色発光剤へ遷移する。そのため、緑色発光剤の発光が強く観測された。

一方、素子 D の発光ピーク波長は 583[nm]であり、赤色発光剤 Ir(piq)<sub>3</sub>からの発光である。素子 D では、516[nm]にもわずかに発光成分がある。ホスト材料に対して緑色発光剤が 10[wt%]、赤色発光剤が 5[wt%]である素子 D では、再結合時のエネルギーの多くが混入割合の高い緑色発光剤へ移り、さらに励起状態のより低い赤色発光剤へと遷移する。しかし、混入割合の低い赤色発光剤では、緑色発光剤から遷移するエネルギーをすべて受け入れることが出来ずに熱失活する成分が存在する。このため、発光強度が低下したと推測する。

発光剤を混合させる場合には LUMO 準位がより低く、強く発光する発光剤の比率を高くすることが効率の改善へつながると考える。

## 6 まとめ

本研究では二種類の燐光発光剤を混入させることで有機 EL 素子のさらなる効率改善を目指し、輝度・駆動電流・電流効率の観点から発光特性を測定・評価した。

CBPに緑色発光剤Ir(ppy)<sub>3</sub> および青色発光剤FIrpic を混入することで電流効率の改善を確認した。

二種類の発光剤を混入する場合、LUMO 準位がより低い発光剤の混入割合を高くすることが EL 素子の電流効率改善につながる。

## 参考文献

- [1] 今野英雄, THE CHEMICAL TIMES, No.1 (通巻 199 号) (2006).
- [2] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999).
- [3] B. D. Chin, M. C. Suh, M. H. Kim, S. T. Lee, H. D. Kim, and H. K. Chung, Appl. Phys. Lett. 86, 133505 (2005).
- [4] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi, Appl. Phys. Lett. 86, 071104 (2005).

表 5.3 素子 B と素子 D の測定結果

	最高輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	駆動電流 [mA]	電流効率 [cd/A]
素子 B	3925	24.9	7.73
素子 D	1100	54.5	0.99