

赤色燐光素子の実用化検討

Red phosphorescent OLEDs for Practical Use

辻大志, 結城敏尚, 内城強

Taishi Tsuji, Toshinao Yuki, Tsuyoshi Naijo

要旨 発光層ホストに bis(2-methyl-8-quinolinolato)(p-phenylphenolato) aluminum(BAlq),あるいは, NS11 を用いることにより, 高効率, 長駆動寿命の赤色燐光素子を, ホールプロッキング層なしの素子構造で実現することができた。CIE 色度座標(0.65, 0.35)で電流効率 12cd/A, 初期輝度 700cd/m²で輝度半減寿命 30,000 時間以上の特性が得られている。また, ハイ・デューティー・パルス駆動においても, 蛍光素子以上の効率を有し, パッシブマトリックスの量産ディスプレイに採用された。

Summary We have developed high-efficiency, long-life organic light-emitting diode (OLED) devices by introducing red phosphorescent dopants into bis(2-methyl-8-quinolinolato)(p-phenylphenolato)aluminum (BAlq) and NS11. The devices exhibited luminance efficiency of 12 cd/A at CIE color coordinates (0.65, 0.35). The Luminance half-decay lifetime is expected to be over 30,000 hours at an initial luminance of 700 cd/m². Moreover, the devices had higher efficiency than fluorescent devices under high-duty pulse driving. We have successfully incorporated these devices into commercial OLED displays.

キーワード : 有機 EL ディスプレイ, エレクトロルミネッセンス, 燐光, 効率, 駆動寿命, パッシブマトリックス

1. まえがき

有機 EL ディスプレイは自発光型でバックライトが不要であり, その原理的, 構造的な特徴から LCD よりもさらに軽量・薄型・高視野角・高コントラスト・高速応答の FPD としてさまざまな商品分野で注目されている。

東北パイオニアでは, パイオニア総合研究所での基礎研究をもとに, 1997 年から有機 EL パネルの量産を開始して以来, カーステレオ, 携帯電話のメインや背面ディスプレイへとその用途展開を進めてきた。実用化初期の発光色は緑

単色であったが, 青色, 黄色, 橙色, 赤色, 白色へと表現できる色の種類も増え, モノカラー, エリアカラー, フルカラーへと製品自体も急速に進歩してきている。

有機 EL ディスプレイは, その名の示すように有機化合物のエレクトロルミネッセンスを利用したものである。これまで実用化されたすべての有機 EL パネルは蛍光材料の発光を利用したものであったが, 東北パイオニアでは, 2003 年 11 月に世界で初めて燐光材料を使用した有機 EL パネルの量産供給を開始した。富士通株式会

社製のNTTドコモ携帯電話「ムーバ F505iGPS」, 「ムーバ F506i」, 「FOMA F900iC」, 「FOMA F900iS」の背面ディスプレイに用いられている。

燐光材料を用いた有機ELは、蛍光材料よりも最大で4倍の電流輝度効率の向上が見込まれ、低消費電力化に大きく寄与する。そのため燐光材料の実用化は、モバイル機器向け有機ELディスプレイの発展にとっては特に重要である。

2. 有機EL燐光素子

1999年、Baldoらの発表したイリジウム錯体を燐光材料として用いた緑色素子は、これまでの蛍光発光による素子とは異なり、燐光発光による素子であり、いままでの常識を覆す高い外部量子効率を示した⁽¹⁾。有機EL素子の電氣的励起過程において、重項励起子と三重項励起子の生成確率は1:3といわれている。蛍光材料を用いた素子では、生成された励起子の25%に相当する一重項励起子のみが発光に寄与し、それ以外は熱失活などにより消失している。

一方、燐光材料を用いた素子では、残りの75%に相当する三重項励起子も発光に寄与する。事実、これまでに高効率の有機EL燐光素子が報告され、外部量子効率は19%に達している⁽²⁾。素子から外部への光の取出し効率を20%と仮定すると、内部量子効率はほぼ100%となる。このような高効率な有機EL素子を用いることで、高輝度、低消費電力のディスプレイを実現できる。

有機EL燐光素子の燐光材料には、Ir(ppy)₃に代表される重金属錯体が用いられ、重元素効果により室温での燐光発光を可能としている。また、そのホスト材料としては、4,4'-N,N'-dicarbazol-biphenyl(CBP)に代表されるカルバゾール系化合物が広く用いられている。CBPはバイポーラ性を有し、励起子生成領域は30nmに及んでいる。ホールを、CBPとIr(ppy)₃から形成される燐光層内に閉じ込め、電子との再結合確率を高め、また、生成された励起子のエネ

ルギー散逸を防ぎ、高効率を得るためには、燐光層に隣接してホール(励起子)ブロッキング層が設ける必要がある。ホールブロッキング層に用いる材料の選択は重要であり、素子の発光効率、駆動寿命を左右する。例えば、燐光層がCBP:Ir(ppy)₃からなる素子にホールブロッキング層として2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCP)を用いると、外部量子効率8.6%、輝度半減寿命900時間(駆動電流2.5mA/cm²)との結果が得られている。一方、BCPに換えて、ホールブロッキング層をbis(2-methyl-8-quinolinolato)(p-phenylphenolato)aluminum(BAlq)とすると、外部量子効率6.8%、輝度半減寿命3000時間(駆動電流2.5mA/cm²)となり、外部量子効率は20%減になってしまうが、駆動寿命は3倍に改善される⁽³⁾。

一方、BCPのような電子輸送性材料を燐光層ホスト材料に用いる提案も成されている^{(2)・(4)}。CBPをホストに用いた素子とは異なり、BCPをホストに用いた素子の励起子生成領域は非常に狭いものとなっている。励起子はホール輸送層/燐光層界面に形成され、その後、約15nm拡散するといった報告が成されている⁽⁴⁾。このように狭い領域に三重項励起子を高密度に閉じ込めることは、高駆動電流域で効率が低下するといったロールオフ現象を引き起こす三重項-三重項励起子消滅の促進につながる。また、BCPに代表される電子輸送材料を燐光層ホストに用いたのでは、モルフォロジ的な不安定さもあり、長寿命の素子は望めないと考えられていた。

3. 電子輸送性材料の燐光層ホストへの応用検討

電子輸送性材料であるAlq₃、BAlq、BCPおよび1,3-bis(N,N-t-butyl-phenyl)-1,3,4-oxadiazole(OXD-7)を、各々、赤色燐光材料であるbis(2-(2'-benzo[4,5-]thienyl)pyridinato-N,C3')iridium(acetylacetonate)(btp₂Ir(acac))のホストとした素子の特性を評価した。素子構造は、ITO(110nm)/NPB(80nm)/電

子輸送性材料: $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ (47.5nm) / Alq_3 (30nm) / Li_2O (0.5nm) / Al (100nm) である(図1)。表1に各材料のEL特性をまとめる。 BAIq をホストに用いた素子が最も高い効率を示した。 Alq_3 をホストに用いた素子の効率は低く、これは Alq_3 の励起三重項準位が低いためである。同様に、BCPあるいは、OXD-7をホストに用いた素子も効率が低いが、BCPおよびOXD-7は、 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ より十分に高い励起三重項準位を有することが報告されている⁽⁴⁾。低効率の原因として、ホール輸送層であるNPBから発光層へのホール注入効率が低いことが考えられる。励起子生成領域がホール輸送層と発光層との界面に限定され、生成した励起子が十分長い距離を拡散しないならば、三重項-三重項励起子消滅が顕著になることと、発光層に隣接するホール輸送層(NPB)へのエネルギー散逸が顕著になることが予想される。

図2には、 BAIq ホスト素子およびBCPホスト素子において、発光層と電子輸送層である Alq_3 の総膜厚を77.5nmに固定し、発光層膜厚を10nmから70nmまで変化させていったときの外部量子効率およびCIE_xの変化を示す。 BAIq ホスト素子においては、発光層膜厚が厚くなるにつれ、外部量子効率およびCIE_x値が増加し、発光層膜厚40nmから飽和した。これに対して、BCPホスト素子においては、両者とも発光層膜厚15nmで飽和した。以上の結果より、 BAIq ホスト素子は40nmに及ぶ広い発光領域を有することが分かった。

次に、 BAIq ホスト素子の駆動寿命を評価した。図3に2.5mA/cm²の定電流で連続駆動したときの輝度劣化曲線を示す。 BAIq ホスト素子の輝度半減寿命は、初期輝度180cd/cm²で13,000時間であった。また、図3には比較のため、CBPホスト素子の輝度劣化曲線も示す。

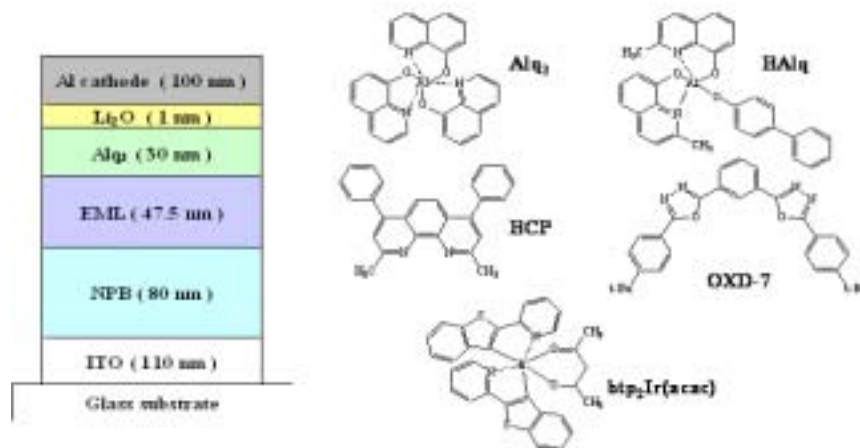


図1 素子構造のと電子輸送性材料

表1 電子輸送性材料をホストに用いた素子のEL特性

Hosts	Color coordinates		Luminance cd/m ²	E.Q.E %	Voltage V
	CIE _x	CIE _y			
Alq_3	0.684	0.316	42	2.2	4.4
BAIq	0.680	0.319	179	8.6	6.5
BCP	0.680	0.319	133	6.1	5.3
OXD-7	0.679	0.320	59	2.8	4.1

Driving Current density of 2.5 mA/cm²

BAIq ホスト素子の駆動寿命はCBP ホスト素子より、4 倍長いといった結果となった。

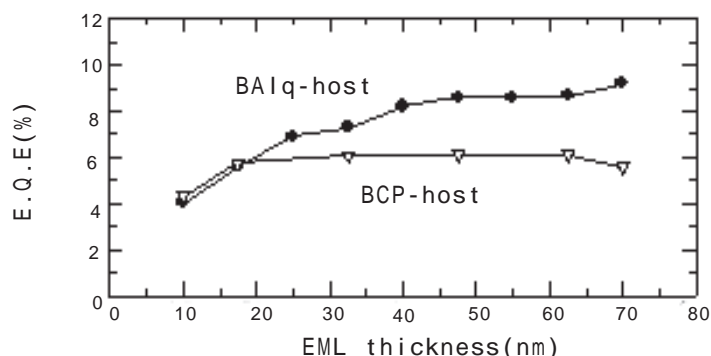
以上のように、BAIq をホストに用いることにより、高効率、長駆動寿命の赤色燐光素子を実現できることが分かった。

我々は高効率、長駆動寿命、高耐熱性の燐光素子の実現を目指して、さらにホスト材料の検討を行った。50 種類以上に及ぶ化合物の中で、

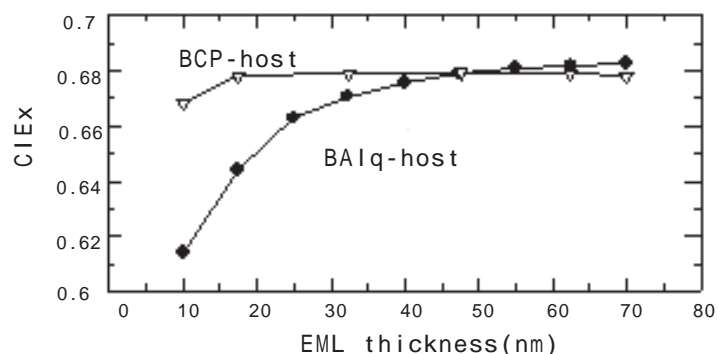
駆動寿命も含め、良好な特性を示す化合物：NS11(新日鐵化学株式会社)を見出すことができた。BAIq と比較して、NS11 を発光層ホストに用いることにより駆動電圧が低減し、さらに、高電流域での電流効率が改善されている。

4. 新規赤色燐光材料の組合せ

NS11 をホストとし、新規赤色燐光材料



(a) 発光層膜厚と外部量子効率(%)



(b) 発光層膜厚と色度座標CIEx

図 2 発光層膜厚の変化に対する量子効率およびCIEx の変化

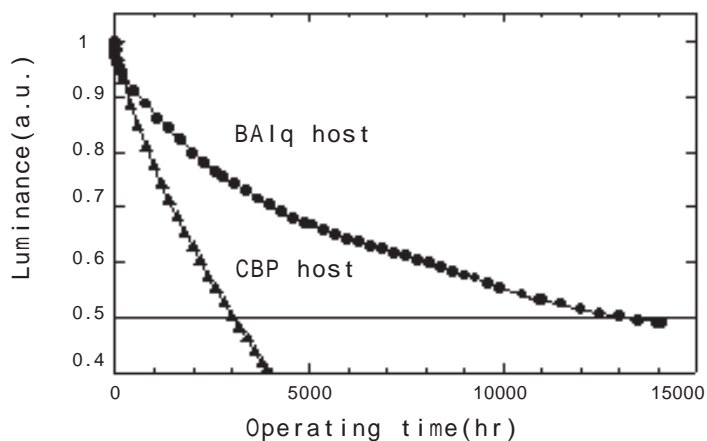


図 3 BAIq ホスト素子とCBP ホスト素子の駆動寿命

(Universal Display Corporation)と組み合わせた素子を作製した。素子構造は、ITO(110 nm)/CuPc(25nm)/NPB(55nm)/NS11:新規燐光材料(47.5nm)/Alq₃(30nm)/Li₂O(0.5 nm)/Al(100 nm)である。外部量子効率12%、色度座標(0.65,0.35)で電流効率12cd/Aが得られた。図4に5.5mA/cm²の定電流で連続駆動したときの輝度劣化曲線を示す。輝度半減寿命は、初期輝度700 cd/m²で30,000時間以上であると予想される。

また、パッシブマトリックスディスプレイへの応用を念頭に置き、1/128 デューティ・パルス駆動での輝度 - 電流特性を評価した。図5に赤色蛍光素子とともに、その結果を示す

(注：ピーク電流密度に対して輝度をプロット)。NS11と新規赤色材料を組み合わせた素子には、1/128 デューティ・パルス駆動300cd/m²においても蛍光素子よりも高効率を示した。また、パルス駆動に伴う色度変化も無く、測定した範囲内においては、色度座標(0.65,0.35)を維持していた。以上のような結果から、NS11と新規赤色燐光材料とを組み合わせた素子は、パッシブマトリックスディスプレイに適用可能と判断した。

一方、BAIqをホストとしbtp₂Ir(acac)をドープした素子は、パルス駆動では蛍光素子より効率が低い結果となった。新規赤色燐光材料とbtp₂Ir(acac)の燐光寿命を測定したところ、

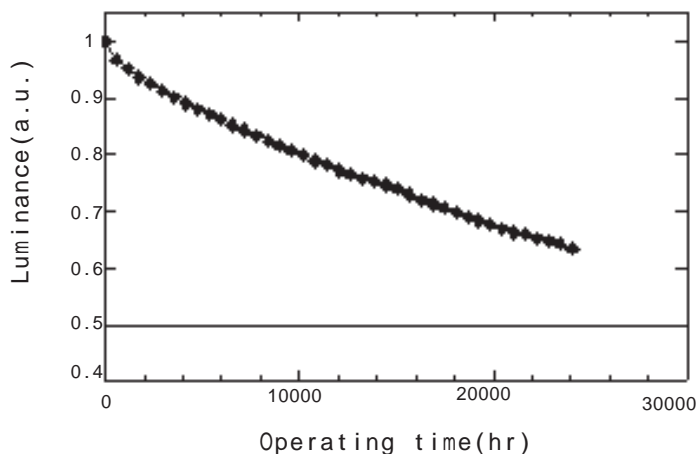


図4 NS11と新規赤色燐光材料とを組み合わせた素子の駆動寿命

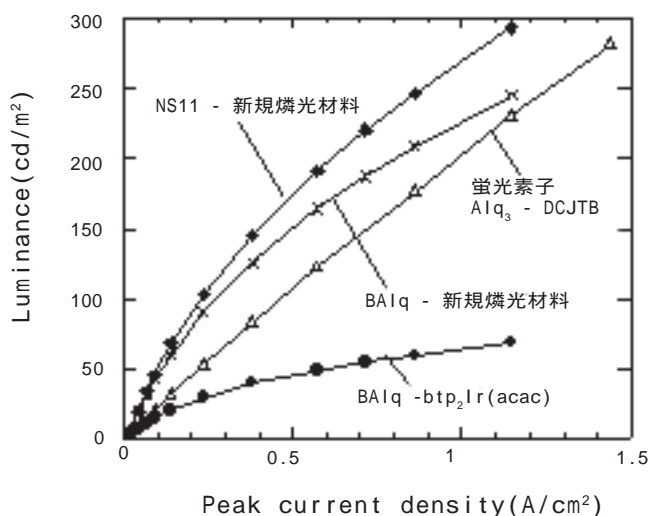


図5 1/128 デューティ・パルス駆動での輝度 - 電流特性

新規赤色燐光材料の燐光寿命は1.6 μ secであり， $\text{btp}_2\text{Ir(acac)}$ のおよそ1/4の燐光寿命であった。NS11により実現できた広い発光領域と新規赤色燐光材料の短い燐光寿命により，三重項 - 三重項励起子消滅が軽減され，パッシブマトリックスディスプレイへの応用が可能になったと考える。

5. 赤色燐光素子の実用化

このように開発された赤色燐光素子は実用化され，現在，携帯電話の背面ディスプレイに採用されている。表2に仕様を示す。赤色燐光素子により，赤色の色純度が向上し，フルカラーパネルとしての色再現性は，NTSC標準色座標に対して48%から70%に向上した。

表2 2003年12月発売のムーバF505iGPSに搭載された赤色燐光素子を使用したパネルの仕様

Type	Passive Matrix
Size	1.1 inch diagonal
Resolution	96 × RGB × 72
Colors	4096
Luminance	100 cd/m ²

6. まとめ

発光層ホストにBAIq，あるいは，NS11を用いることにより，高効率，長駆動寿命の赤色燐光素子を，ホールブロッキング層なしの素子構造で実現することができた。CIE色度座標(0.65,0.35)で電流効率12 cd/A，初期輝度700 cd/m²で輝度半減寿命30,000時間以上の特性が得られている。また，ハイ・デューティー・パルス駆動においていも，蛍光素子以上の効率を有し，パッシブマトリックスの量産ディスプレイに採用された。

7. 謝辞

この赤色燐光素子を実用化するため，ご援助

いただいた方々に感謝いたします。新日鐵化学株式会社には，ホスト材料の基礎開発から量産対応に至るまで，多大なるご尽力を賜りました。また，新規赤色燐光材料は，米国Universal Display Corporationより供給されたものです。この場を借りて感謝を申し上げます。

参考文献

- (1) M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M. E. Thompson and S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
- (2) C. Adachi, M.A. Baldo, M.E. Thompson and S.R. Forrest, J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
- (3) 川見伸，中村健二，脇本健夫，宮口敏，渡辺輝一 パイオニア技報，11, 13 (2001)
- (4) C. Adachi, M.A. Baldo, S.R. Forrest and M.E. Thompson, Appl. Phys. Lett. 77, 904 (2000)

筆者紹介

辻 大志 (つじ たいし)

技術開発本部 総合研究所 表示デバイス研究部。主な経歴：追記型光ディスクの開発などを経て，1998年より有機ELディスプレイの研究開発に従事。

結城 敏尚 (ゆうき としなお)

東北パイオニア 有機EL事業部 統轄技術本部 第一技術部。人工皮革の開発，高分子強誘電体の研究などを経て，1999年より有機ELディスプレイの開発に従事。工学博士

内城 強 (ないじょう つよし)

東北パイオニア 有機EL事業部 統轄技術本部 第一技術部。主な経歴：入社以来有機ELディスプレイの開発に従事。