

## 燐光材料を用いた有機EL素子の長寿命化の可能性

Possibility to prolong the lifetime of organic EL cells using an organic phosphorescent material as a guest emitter.

川見 伸, 中村 健二, 脇本 健夫

Shin Kawami, Kenji Nakamura, Takeo Wakimoto

宮口 敏, 渡辺 輝一

Satoshi Miyaguchi, Teruichi Watanabe

**要旨** 従来の蛍光材料を用いた有機エレクトロルミネッセント(EL)素子に比べ、燐光材料を用いた有機EL素子は遙かに高い外部量子効率を示すが、長寿命を示す素子の報告が無かった。

この燐光有機EL素子の長寿命化の可能性を探り、初期輝度818cd/m<sup>2</sup>で半減寿命3,000時間、初期輝度100cd/m<sup>2</sup>であれば20,000時間を超えると予想される性能を確認した。

**Summary** Organic Electroluminescent(EL) cells using an organic phosphorescent material as a guest emitter has an extremely higher external quantum efficiency than using usual organic fluorescent material, but there is no report of prolonging lifetime of organic phosphorescent EL cells.

We investigate the possibility of prolonging the lifetime of organic phosphorescent EL cells and confirmed that the capacity of the lifetime is 3,000 hours at the first luminance of 818cd/m<sup>2</sup>, and the lifetime is possibly over 20,000 hours if the first luminance is 100cd/m<sup>2</sup>.

キーワード： 燐光材料, 有機EL

### 1. まえがき

有機EL(Electro Luminescence)ディスプレイは、自発光であり、視野角が広く、コントラストが高く、また応答速度が速い、といったLCDに無い特長があるため、ことに近年は開発が盛んになってきている。

東北パイオニア(株)において、1997年に世界で初めて緑単色の有機ELディスプレイの量産に成功し、車載用FM文字多重レシーバに採用された。また、現在ではマルチカラーのディスプレイ

を生産し、カーオーディオ表示パネルや携帯電話表示パネルに採用されている。しかし、すでに実用化した単色あるいはマルチカラーのディスプレイにおいても、あるいは、今後の開発目標であるフルカラー有機ELディスプレイにおいても、RGB各色のEL素子のさらなる特性向上、寿命向上は不可欠の課題と言って良い。

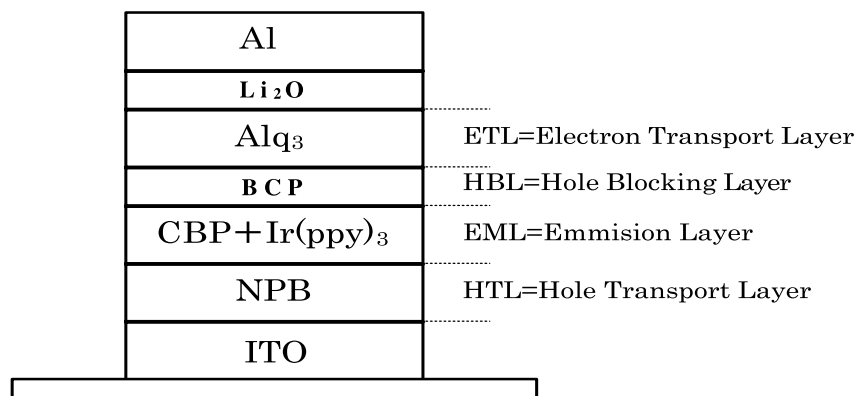
1999年、Baldoらの発表したイリジウム錯体(Ir(ppy)<sub>3</sub>)を発光材料として用いた緑色素子(図1)は、これまでの蛍光材料を用いた素子とは異なる

り、燐光を用いた素子であり、いままでの常識を覆す高い外部量子効率を示した<sup>(1)</sup>。有機ELの発光メカニズムにおいて、キャリア再結合後の一重項励起子と三重項励起子の発生確率は1:3と言われており、一重項励起子のみが発光に寄与する従来の蛍光材料を用いた素子よりも、三重項励起子が発光に寄与する燐光を用いた素子の方が、単純計算で3倍の発光効率を得られるということになる。実際、当社における追試においても、その外部量子効率は実に15%を越えている(2.5mA/cm<sup>2</sup>駆動時)<sup>(2)</sup>。

残念なことに、Baldoらの発表した構造の素子は寿命が短く、DC2.5mA/cm<sup>2</sup>駆動でせいぜい100時間程度で輝度が半減してしまう<sup>(2)</sup>。もちろん、

この半減寿命では到底実用にはならない。この寿命が短い原因として、発光機構に燐光が関与すること自体が短寿命であるとする意見も多い。もし、燐光を用いること自体が短寿命の原因であるならば、その他の考えられる短寿命の要因、たとえばドーパントであるIr(ppy)<sub>3</sub>の安定性、ホスト材であるCBP、またホールブロッキング層BCPの安定性、各材料の純度などの改良を検討しても意味がないということになる。

したがって、燐光有機EL素子の短寿命の原因が本当に燐光を用いたものによるものなのかどうか、確認する必要がある。そこで、今回、図1に示すBaldoらの発表した素子を基本とし、長寿命化の可能性を探っていくことにする。



ITO/NPB/CBP+Ir(ppy)<sub>3</sub>/BCP/Alq<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>O/Al  
110/25/35(8.6wt%)/10/40/1.5/100nm

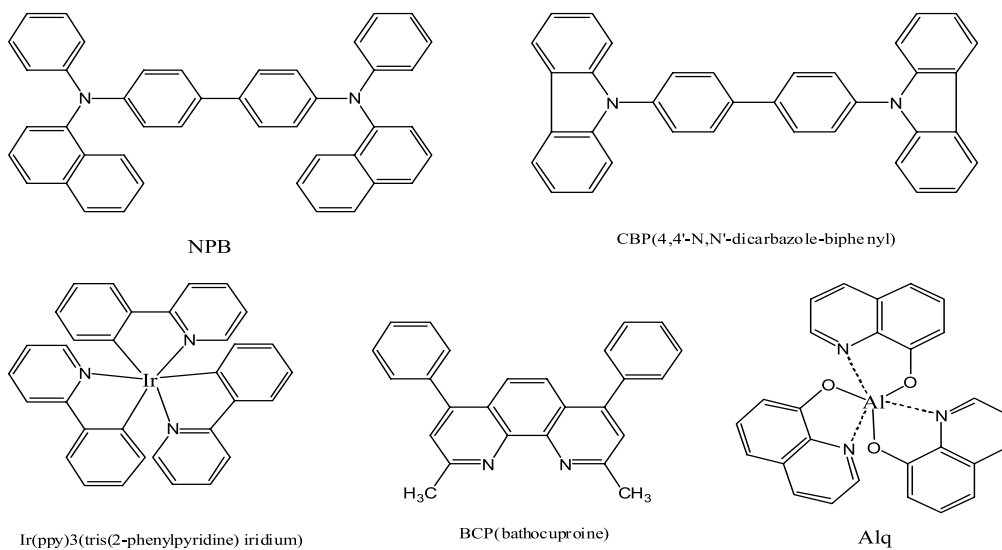


図1 Ir 錯体を用いた燐光素子基本構造と各材料

## 2. 燐光素子長寿命化策その1

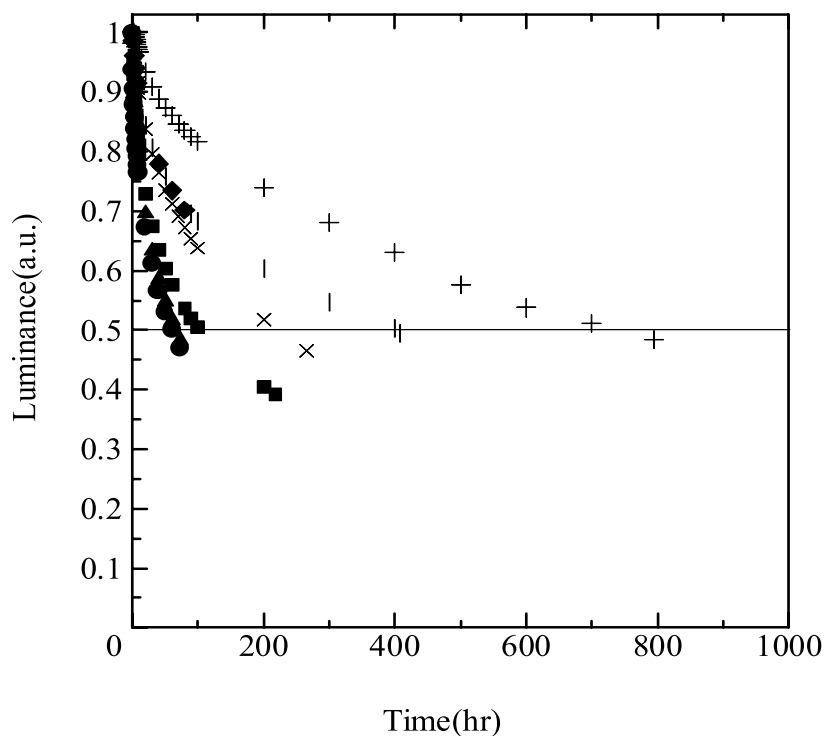
### $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 濃度の最適化

ドーパントである  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の濃度は5 ~ 8wt% 付近で最も高い外部量子効率を示すことはすでに確かめられている。しかし、過去の、蛍光を用いた有機EL素子での数々の実験の経験から、必ずしも最も効率の良いドーパント濃度の時、最も寿命が長くなるというわけではない。むしろ、効率と寿命が一致しない場合が多い。多少効率が落ちたとしても、寿命が延びるのであれば十分意味がある。したがって、まず、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  濃度と寿命の関係を調べることにした。

図2は2.5mA/cm<sup>2</sup>でDC定電流駆動した  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  各濃度の素子の寿命曲線である。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  濃度が5 ~

8%付近の外部量子効率の高い素子は、寿命は100時間程度であり、また、濃度がそれ以上濃くても、寿命は同じく短い。しかし、濃度が薄くなって行くにしたがって、量子効率は下がるが寿命は徐々に延びているのがわかる。最も寿命が長かったのは  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  濃度が2.9wt%の時で、このときの寿命が約700時間であり、8.6wt%の場合の実に7倍にも及んでいる。量子効率は11.4%とかなり減少してしまっているが、それでも従来の蛍光素子に比べて高効率である。2.9wt%よりさらに濃度を下げると、今度は逆に寿命が短くなっていった。このように、ドーパント  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の濃度を最適化することで、ある程度の効率は犠牲になるが、寿命を大幅に延ばせることが確認できた。

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ conc. (wt%)	luminance(cd/m <sup>2</sup> ) at 2.5mA/cm <sup>2</sup>	External quantum efficiency(%)
● 11.4	1167	12.9
▲ 8.6	1338	14.8
■ 5.7	1361	15.1
◆ 4.1	1191	13.0
+ 2.9	1015	11.4
× 0.6	606	7.1



### DC Lifetime

図2  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 濃度と寿命変化

### 3. 燐光素子長寿命化策その2

#### ホール注入層(HIL)の導入

従来の燐光素子において、NPBを単体でホール輸送層(HTL)として用いるよりも、ITOとNPBの間にホール注入層(HIL)としてCuPc(図3)を導入した方が、寿命は伸び、さらに定電流駆動時の駆動電圧上昇は抑えられることが確認されている。この方法を燐光素子にも応用してみた。

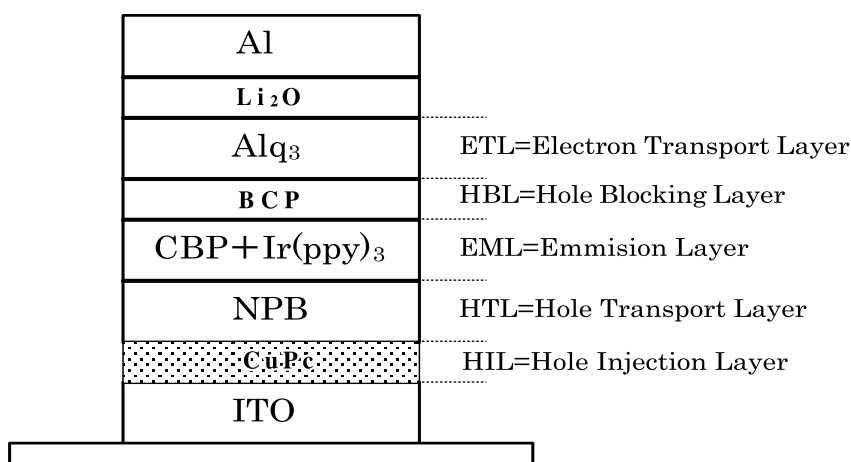
図3のように、透明電極ITOとNPB層の間にCuPc層を導入する。今回の実験では、前項で最も寿命の長かったIr(ppy)<sub>3</sub>濃度2.9%の素子において、CuPc層の有無によって寿命を比較した。結果は図4に示す。この場合も2.5mA/cm<sup>2</sup>のDC定電流駆動で寿命を測定した。

まず寿命自体に関しては、CuPcを挿入した場合、CuPc無しの素子に比べて、外部量子効率はや

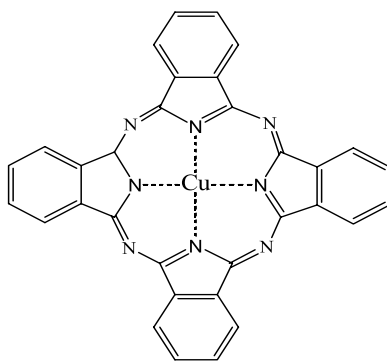
25%の低下を見ているが、逆に半減寿命は約300時間伸び、1,000時間に近づいている。この効率の低下に関しては、各有機層が島状にならないための最低限の膜厚を確保したため、発光サイトとガラス/ITO界面までの光学膜厚の最適化が崩れ、干渉光の効率的利用ができなくなったことが原因である。

また、もう一つの目的である駆動電圧上昇の抑制効果に関しても、図4で明らかなように、CuPcの無い素子の場合、駆動電圧の上昇が非常に急であるが、CuPcを導入することによって駆動電圧上昇を抑制できた。

CuPcをHILとして使用する方法は、寿命にも、また、駆動電圧の上昇にも良い影響を及ぼしていることが確認された。



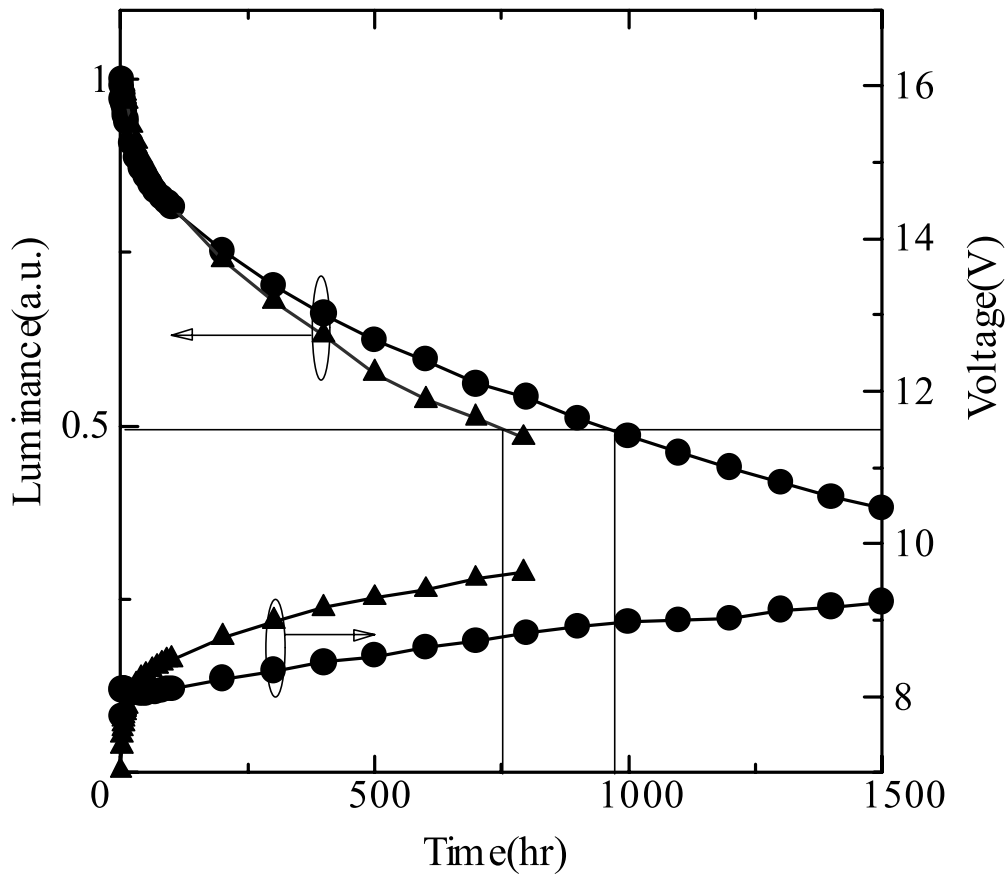
ITO/CuPc/NPB/CBP+Ir(ppy)<sub>3</sub>/BCP/Alq<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>O/Al  
110/25/25/35(2.9wt%)/10/40/1.5/100nm



CuPc

図3 CuPcをHILとして導入した素子構造とCuPc

	luminance(cd/m <sup>2</sup> ) at 2.5mA/cm <sup>2</sup>	External quantum efficiency(%)
● CuPc	790	8.6
▲ non-CuPc	1015	1.4



## DC Lifetime

図4 CuPcを挿入した素子の寿命変化

### 4. 燐光素子長寿命化策その3

#### ホールプロッキング層(HBL)の変更

ホールプロッキング層(HBL)として用いられているBCPは、材料としての安定性が低く、寿命を短くしている原因の一つと考えられる。そこで、BCPの代わりとして、同じく電子輸送剤であり、素子に使用した場合の安定性にも一定の評価がされているBAIqをHBLとして用いてみた(図5)。

2.5mA/cm<sup>2</sup>のDC定電流駆動で寿命を測定した結果を図6に示す。BAIqを用いることで、寿命はさらに大幅に延び、2.5mA/cm<sup>2</sup>駆動時、初期輝度

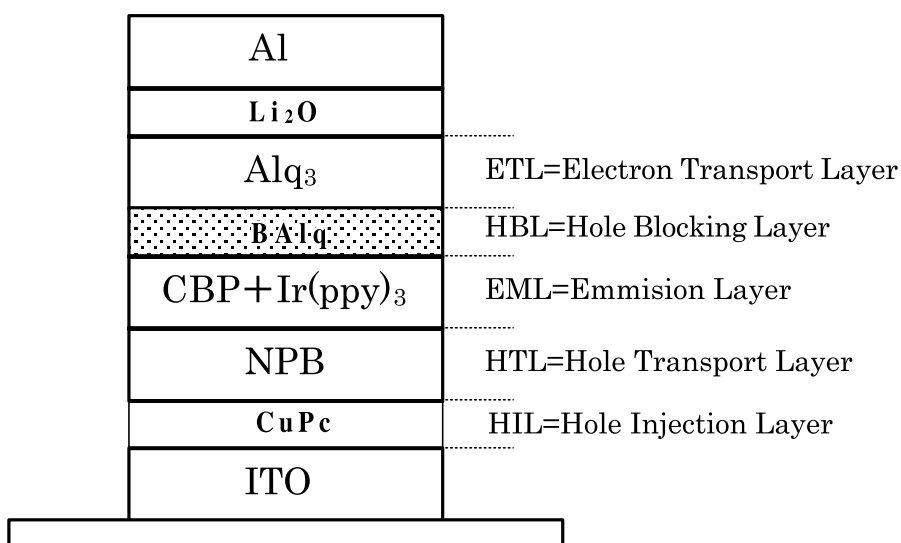
626cd/m<sup>2</sup>において、約3,000時間に達した。これは、実験開始当初の100時間に比べ約30倍であり、一連の長寿命化策が大きな効果を上げたことを示している。我々の従来の蛍光素子と同様に初期輝度と半減寿命の関係が反比例したとすると、初期輝度100cd/m<sup>2</sup>では寿命は約20,000時間となる。ただし、同時に、効率はさらに20%ほど落ちて外部量子効率が6.8%となってしまった。この効率の低下は、HBLとしての性能がBCPよりもBAIqの方が落ちるためと思われるが、この効率は、現行の緑素子と比べて1.5倍程度であり、超

高効率であるという燐光素子のメリットがかなり削がれていることも確かである。そこで最後に、この効率を上げるために、光学膜厚の最適化を行った。前項で述べたとおり、各有機膜の最低限の膜厚を確保すると、現行のITO膜厚(110nm)では最適な光学膜厚にすることができないため、ITO膜厚を50nmとし、NPB層の膜厚を変更した。結果は表1に示す。

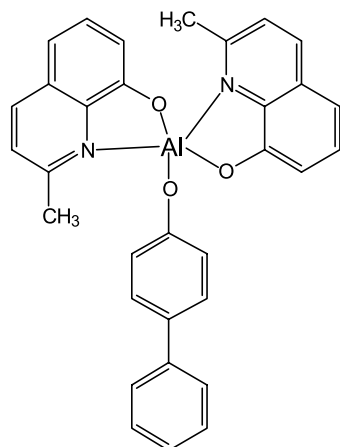
この光学膜厚の最適化によって、外部量子効率は6.8%から9.1%まで回復した。この素子は9%

という高い外部量子効率を維持しながら、寿命は2.5mA/cm<sup>2</sup>時、初期輝度818cd/m<sup>2</sup>で約3,000時間であり、初期輝度100cd/m<sup>2</sup>換算では20,000時間を大きく超える寿命を示すと思われ、効率と寿命の双方に優れた性能を示している。

以上の実験によって、燐光材料を使った素子でも寿命を大幅に延ばしうる可能性は確認できたわけであり、今後は寿命をさらに延ばしつつ、さらなる高効率を出せる様な材料開発及び素子設計が目標となるだろう。



ITO/CuPc/NPB/CBP+Ir(ppy)<sub>3</sub>/BAlq/Alq<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>O/Al  
110/25/25/35(2.9wt%)/10/40/1.5/100nm



BAlq

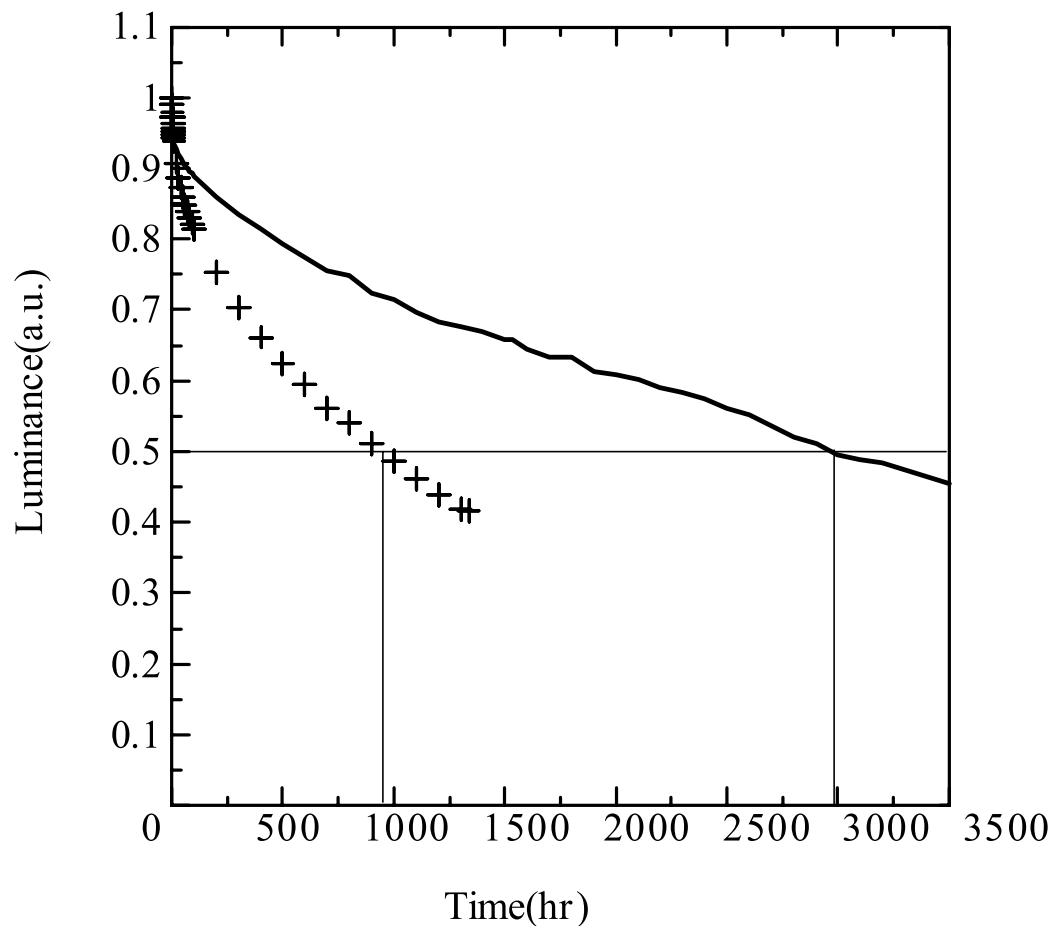
図5 HBLとしてBAlqを用いた素子構造とBAlq

表 1 光学膜厚最適化結果

ITO(x nm)/CuPc(25nm)/NPB(y nm)/CBP(35nm)+Ir(ppy)<sub>3</sub>(2.9%)/BAIq(10nm)/Alq<sub>3</sub>(40nm)

ITO thickness x(nm)	NPB thickness y(nm)	CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>	Luminance (cd/m <sup>2</sup> )	External quantum efficiency(%)
110	25	0.3025	0.6291	626	6.8
50	45	0.3007	0.6362	818	9.1

Hole Blocking Layer	luminance(cd/m <sup>2</sup> ) at 2.5mA/cm <sup>2</sup>	External quantum efficiency(%)
+ BCP	791	8.6
— BAIq	626	6.8



## DC Lifetime

図 6 HBL として BAIq を用いた素子の寿命変化

## 5. まとめ

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を用いた燐光素子は、従来の蛍光素子では考えられない高発光効率を示すが、寿命が約100時間と短く、実用的ではないと見られていた。しかし、

1.  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ のドーブ濃度を寿命の観点から最適化

2. ホール注入層としてのCuPc層の導入

3. ホールブロッキング層BCPのBAIqへの変更という方法によって、最終的に2.5mA/cm<sup>2</sup>時、初期輝度818cd/m<sup>2</sup>で約3,000時間まで寿命が延びることを確認した。燐光材料を使った素子は決して短寿命ではなく、方法によっては寿命を延ばせることを示すことができた。

今回の実験では行わなかったが、ホスト材CBPの変更、ゲスト材 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の変更、各材料の高純度化など、燐光素子にはまだまだ検討すべき点が多い。さらなる高効率、長寿命、また、他の色(赤、青)を得られる可能性も十分にある。

本稿の結果により燐光素子に長寿命化の可能性が示されたことで、燐光素子の研究は今後も継続すべき重要な課題であると考える。

## 6. 謝辞

本研究にあたり、多大なご助言をいただきました九州大学の筒井教授、梁氏、八尋氏に深く感謝します。

## 参考文献

- (1) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thomson, Appl. Phys. Lett. 75, 4(1999)
- (2) T. Tsutsui, M. J. Yang, M. Yahiro, K. Nakamura, T. Watanabe, T. Tsuji, Y. Fukuda, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, No. 12B, P. L1502-L1504, (1999)

## 筆者

川見 伸(かわみ しん)

- 総合研究所, ディスプレイ研究部
- 1992年4月
- 有機ELディスプレイの研究開発, 東北パイオニア(株)での事業化を経て, 現在 総合研究所にて有機ELディスプレイの開発に従事.

中村 健二(なかむら けんじ)

- 総合研究所, ディスプレイ研究部
- 1999年4月
- 現在, 総合研究所にて有機ELディスプレイの開発に従事.

脇本 健夫(わきもと たけお)

- 総合研究所, ディスプレイ研究部
- 1986年4月
- プロジェクションテレビのレンズ開発を経て, 現在, 総合研究所にて有機ELディスプレイの開発に従事.

宮口 敏(みやぐち さとし)

- 総合研究所, ディスプレイ研究部
- 1976年4月
- 磁気ヘッドの開発, 光集積回路の研究開発を経て, 現在, 総合研究所にて有機ELディスプレイの開発に従事.

渡辺 輝一(わたなべ てるいち)

- 東北パイオニア(株), OEL事業部, 開発部
- 1991年4月
- SHG青色レーザー開発を経て, 現在, 東北パイオニア(株)にて有機ELディスプレイの事業化に従事.