

1.2 電子注入材料の重要性

実用化には有機 EL 素子の駆動電圧を下げる必要がある。駆動電圧の低減は電力効率の向上に繋がる。有機 EL の電極から有機層へのエネルギー障壁は高電圧化、低効率化に繋がる。電極の金属と有機層の間への 0.5-1.0 nm の極薄膜のアルカリ金属化合物の挿入は素子の劇的な低駆動電圧化に効果がある。1997 年、Mason らは Mg/Ag に変えて LiF/Al を陰極に用いることにより、素子の大幅な低電圧化が可能になるとともに発光効率が 1.4 倍になることを報告した⁴⁾。100 mA/cm² 時では、Al のみと比べて 7V も駆動電圧が低下する。同様に、脇本らはアルカリ金属化合物である Li₂O, NaCl, KCl などの無機物を用いることにより、有機 EL 素子の大幅な低電圧化が実現できることを示した⁵⁾。これらの例は、陰極から電子輸送材料へのエネルギー障壁を低減することにより、大幅なデバイスの低電圧化が可能であることを示している。

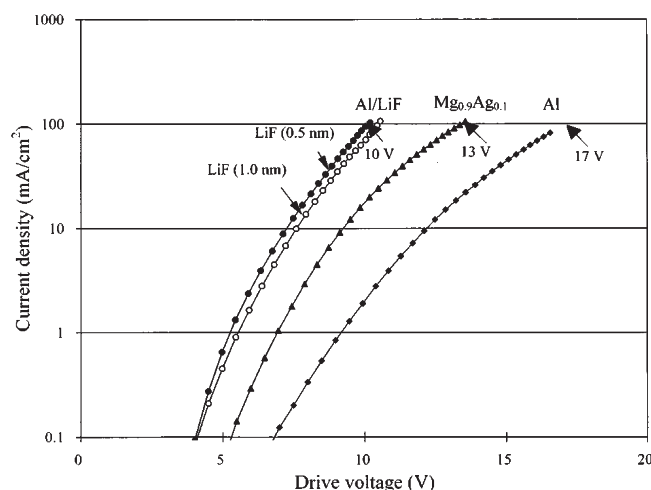


図 4 LiF/Al を陰極に用いた有機 EL 素子 (文献 4 より許可を得て転載)

1.3 電子輸送材料の化学ドーピング

アルカリ金属塩ではなく、アルカリ金属そのものを有機物と共蒸着させることにより、素子の駆動電圧を大幅に下げることができる。化学ドーピング法と呼ばれるこの技術は、ラジカルアニオンの生成により内部フリーキャリア密度を増大させ、陰極からのエネルギー障壁低減と伝導率の向上を実現する。1998 年に城戸らは、Li, Sr, Sm 金属を Alq と共蒸着させた層を用いることにより、Al 電極を用いても低電圧化が可能であることを報告している⁶⁾。同様に 2002 年、Huang と Leo らは Bphen/Li を用いることにより、Alq を発光層に用いた素子で、2.9V, 1000 cd/m² の輝度を得ている⁷⁾。1987 年の Tang らの素子¹⁾に比べると、5

2. 電子輸送材料の設計、合成と有機 EL デバイス特性

2.1 分子設計

電子輸送材料は電子を受け取る必要があるため、電子不足な芳香環であるオキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ピリジンなどの誘導体が一般に用いられる。ここでは、分子設計の参考にベンゼン環へ窒素を導入したときの HOMO/LUMO レベルの変化を DFT 計算で検証した結果を表にまとめた(表 1)¹⁶⁾。

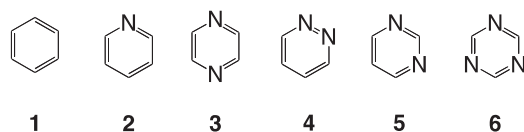


表 1 DFT 計算による HOMO/LUMO (eV) エネルギー B3LYP 6-311G+(d,p)//6-31G(d)

compound	HOMO (eV)	LUMO (eV)
benzene (1)	7.07	0.49
pyridine (2)	7.25	1.15
pyridazine (3)	7.20	1.91
pyridiazine (4)	6.75	1.89
pyrimidine (5)	7.31	1.65
triazine (6)	7.97	2.02

基本となるベンゼン 1 の HOMO/LUMO は 7.07/0.49 eV である。窒素をひとつ導入したピリジン 2 は 7.25/1.15 eV であり、HOMO が 0.25 eV, LUMO が 0.66 eV 深くなる。このことから、窒素をひとつ導入するだけで大きく電子受容性が向上することが分かる。さらに窒素を 2 つ導入したピリミジン 5 では、LUMO 1.65 eV となり、ベンゼンと比べて 1.16 eV も深くなる。また、トリアジン 6 では、LUMO 2.02 eV と 1.53 eV も深くなる。この結果から、分子骨格の適切な場所に窒素を導入してやることで、高性能な電子輸送材料が実現できることが分かる。しかしながら、電子輸送性を発現するためには、窒素をどこに入れても良いわけではない。詳細は後ほど述べる。

B3T は I_p が 6.7 eV と深く、高いホールブロック性を有する²³⁾。緑色有機 EL 素子に用いられ、最大 68.9 cd/A (EQE 19.8%) と高い電流効率を示す。しかしながら、LiF/Al からの電子注入効率が悪く、駆動電圧が高い。ビピリジン系を有する BBTB は $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ オーダーの高い電子移動度を示す²⁴⁾。ベンゾホスホールスルフィド誘導体 DBPSB は $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い電子移動度を示す。対応するベンゾホスホールオキシド誘導体 DBPOB と比較して 1000 倍の移動度を持つ²⁵⁾。これは P=O が大きな極性となり、トラップとして働くからだと考えられている。P=S の極性は相対的に小さく、TLC の結果、 R_f 値 ($\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}=5/1$) に DBPSB (0.83)、DBPOB (0.07) と大きな違いが見られている。リン光素子用電子輸送材料は例が少なく、また、系統的な研究も少ないのが現状である。今後、系統的に光・電子物性を検証することで、電子輸送材料の設計指針が得られてくるだろう。

2.2 リン光デバイスに用いられる電子輸送材料

上記の電子輸送材料は蛍光あるいは一部のリン光素子には有効であるが、TPBI を除いて三重項エネルギーが不十分なため、高い三重項エネルギーが必要な青色リン光素子には用いることができない。青色リン光素子に利用するためには、高い三重項エネルギーが必須となる。図 9 に固体薄膜のリン光スペクトルを示す¹⁶⁾。

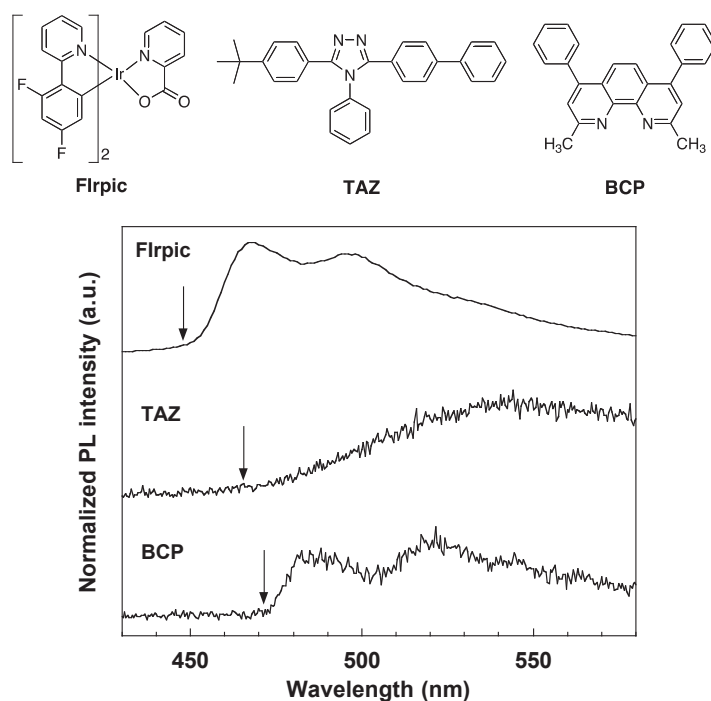


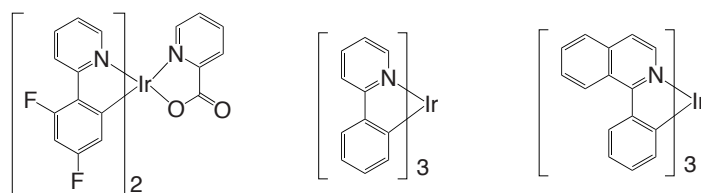
図 9 固体薄膜の低温リン光スペクトル (5K)

だろう⁴²⁾。限定された例ではあるが、材料の構造と物性、デバイス特性の関係が明らかになりつつある。また、固体薄膜中での弱い分子間相互作用を利用する例も出てきている。この例に代表されるように、今後は超分子化学の概念を導入することで、固体薄膜中の分子間相互作用のデザインまでを含めた新しい技術が確立されるだろう⁴³⁾。洗練された高次の精密分子設計により高機能な有機半導体材料、高性能超薄膜が開発され、その結果、高性能有機ELデバイスが次世代ディスプレイ、照明光源となること期待している。本解説が開発の一助となれば幸いである。

リン光有機ELデバイスによく用いられる材料をまとめた。

① リン光発光材料

発光材料にはイリジウム錯体が一般に用いられる。重原子効果により常温でリン光発光を実現する。青、緑、赤の各色が報告されている。デバイス利用には、発光量子効率、発光寿命も重要な因子となる。



② ホール輸送材料

ホール輸送材料には一般的にアリアルアミン系材料が用いられる。高い三重項エネルギーを実現するために共役の切断、ねじれた構造が導入されている。 $I_p = 5.6 \sim 5.8$ eV程度の材料が多い。

