

重水素化有機 EL 材料の合成と評価

Synthesis and Evaluation of Deuterated OLED Material

杉山 陽子*

SUGIYAMA Yoko

下平 晴記*

SHIMODAIRA Haruki

有機 EL デバイスは、自発光、薄型、軽量など優れた特徴を持ち、テレビ用ディスプレイや照明分野での利用が期待されている。しかし、赤緑青と示すフルカラーディスプレイを普及させるには、各色を示す発光材料の発光効率や耐久性の面での多くの課題が残されており、製品化された例も少ない。

そこで、これら課題を解決する手段として、発光材料の重水素化に着目し、材料中の水素原子 (H) を重水素原子 (D) に置き換えることで得られる効果を検証した。今回は、有機 EL デバイスの発光材料として、多くの研究がなされている Tris (8-hydroxyquinolino) aluminum (Alq₃) をターゲットとして、重水素化物の合成法開発とデバイス性能評価を実施した。非重水素化材料 Alq₃-h₁₈ と重水素化材料 Alq₃-d₁₈ を発光層に用いたデバイスを作製し比較検討を行った結果、発光効率、耐久性ともに Alq₃-d₁₈ の方が Alq₃-h₁₈ より優れていることを見出した。

Organic light-emitting diode (OLED) has outstanding features, such as self-emitting light, wide viewing angle, low-voltage drive and flexible structure. With these features, OLED is expected to be applied for extensive use including display and illumination. To make full-color display, luminescent materials for red, blue and green are required. However, there are bottlenecks to go through such as luminous efficiency and durability before OLED applied more commonly. Expecting to solve these issues, we try deuteration on a luminescent material to examine luminous efficiency and durability comparing to non-deuterated material in this study, we use Alq₃, a most common aluminum complex among OLED materials. Fully deuterated Alq₃-d₁₈ was prepared to study photochemical property in solvent and device to find that more fluorescence quantum yield and durability comparing to non-deuterated Alq₃-h₁₈.

1. はじめに

有機 EL とは、発光体である有機材料に電気エネルギーを与え励起 (エネルギーが高い状態) させ、励起状態から基底状態 (安定な状態) へ失活する際に放出されたエネルギーを光として取り出す現象をいう¹⁾。代表的な有機 EL デバイスの構造を Fig. 1 に示す。例えば三層構造の場合、ガラス基板上の透明陽極に、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、金属陰極が重ねられる。発光層は、電子や正孔の電荷輸送の役割もするホスト材料と、発光の役割のみを担うドーパント材料

の 2 成分系で構成されることが、一般的である²⁾。発光原理は、①~④の工程により説明される^{2,3)}。

- ① デバイスに電圧を印加すると金属陰極から注入されたキャリアである電子が、電子輸送層の空の分子軌道を移動する。
- ② 透明陽極からは注入されたもう一方のキャリアである正孔は、正孔輸送層の電子が満ちた分子軌道を移動する。
- ③ 両キャリアは発光層へと注入され電荷が再結合する。
- ④ 再結合により放出されたエネルギーが発光層の有機分子の励起状態を形成し発光する。

* 開発・エゾ・エリクソン 本部 つくば研究所 化学合成技術部
合成技術課

有機 EL デバイスは 30 年近く前から現在に至るまで盛んに研究されており,次世代ディスプレイや照明用に開発がなされているが,広く普及させるためには,消費電力を低減させるためのさらなる発光効率の向上,信頼性確保のための耐久性向上といった課題が挙げられる¹⁾²⁾。

それら課題を解決するためには,発光層の材料選定が特に重要であり,様々な有機材料が開発されてきた。その構造は芳香族炭化水素化合物や,有機金属錯体など多岐にわたり,更にそれら骨格の部分的変化や,置換基の導入等による改良も重ねられてきた。しかしながら,現在においても高い発光効率と耐久性を併せ持つ材料は多くなく,特に青色発光を示す材料に至っては満足な物性を示すものがほとんどない⁴⁾。

今回,発光効率や耐久性といった性能を改善する手段として,発光材料を構成する元素のうち水素を重水素に置き換えること(重水素化)に着目した。重水素は水素の 2 倍の質量数を有するため種々の物性に变化をもたらすことが知られている⁵⁾。

このような重水素化効果の検証には重水素化率の高い材料が必要であり,合成方法の開発が不可欠である。本報では,既存の発光材料を重水素化し,基本的な光化学特性及びデバイス性能について検討調査したので報告する。

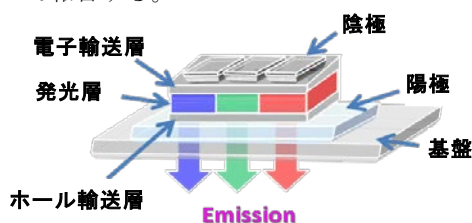


Fig. 1 General Structure of OLED

2. 実験

2.1 重水素化物の合成

対象とした発光材料は,多くの研究がなされているトリス(8-キノリノラト)アルミニウム (Tris (8-hydroxy quinolinato) aluminum : 以下 Alq_3) とした。非重水素材料 $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ との比較評価のため,重水素材料 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ を合成した。それらの構造式を Fig. 2 に示す。

合成方法としては,配位子である 8-キノリノールを高圧反応で重水素化し,その後,水素による希釈が発生しないようにアルミニウムと反応させることで,錯体化を行い $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ を得た。核磁気共鳴 (NMR) 分析,及び質量 (MS) 分析により $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の同定と重水素化率の算出を実施した。その結果,99 atom%D 以上という高い重水

素化率の $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ が合成できたことが確認された。

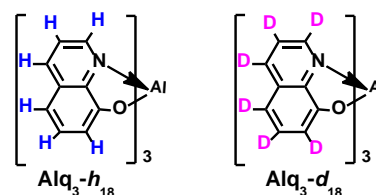


Fig. 2 Chemical Structures of $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ and $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$

2.2 光化学特性評価

非重水素材料 $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ と,合成した重水素材料 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の基本的な光化学特性変化は,アセトニトリル中での吸収スペクトル,蛍光スペクトル,蛍光量子収率,蛍光寿命測定結果を用いて比較検証した。

2.3 デバイス評価

発光層にホスト材 (Alq_3) のみを使用したデバイス (a) と,発光層にホスト材 (MADN : 2-メチル-9,10-ジ (2-ナフチル) アントラセン) と,ドーパント材 (Alq_3) の 2 成分を使用したデバイス (b) を, $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$, $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ のそれぞれで計 4 種類作製した。Fig. 3 に作製した有機 EL デバイス構造を示す。

これらを用いて,発光効率向上確認のための外部量子効率及び,耐久性向上確認のための輝度の経時変化を測定し性能の比較検証をした。

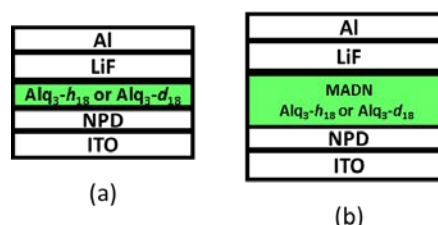


Fig. 3 Schematic structure of fabricated devices

(a):luminescence layer is Alq_3

(b):luminescence layer is MADN doped with Alq_3

3. 結果及び考察

3.1 光化学特性評価

Fig. 4 に $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ と $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の UV-vis 吸収スペクトルを示す。 $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$, $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ 共に 383 nm に極大吸収を有する同様のスペクトル形状を示した。単位分子あたりどれくらい光を吸収するかを指し示す値であるモル吸光係数もほぼ同等であり差異が無いことが判明した。

続いて,蛍光スペクトルと蛍光量子収率を測定した。Fig. 5 に蛍光スペクトルを示す。UV-vis 吸収スペクトルと同様でスペクトル形状に変化はなく,蛍光極大波長はそれぞれ 529 nm,528 nm を示した。

蛍光量子収率 ϕ は、吸収 (励起) によって分子に吸収された光子数と、蛍光によって放出された光子数の比であり、積分球を用いた絶対発光量子収率測定により求めた。Alq₃-d₁₈ ($\phi=0.15$) は、Alq₃-h₁₈ ($\phi=0.11$) と比較して、40%の向上を示した。これは Alq₃-d₁₈ が Alq₃-h₁₈ よりも、吸収した光子を効率よく蛍光として放出していることを示す。

さらに、蛍光減衰曲線を測定し、蛍光寿命を算出した。蛍光減衰曲線を Fig. 6 に示す。蛍光寿命とは、物質に光を与えて励起した分子が基底状態へ緩和する時間であり、蛍光減衰曲線の指数関数から得られる時定数である。求めた蛍光寿命 Alq₃-d₁₈ ($\tau=16.2$ ns) は、Alq₃-h₁₈ ($\tau=11.9$ ns) の約 40% 向上した。これは、Alq₃-d₁₈ のほうが、励起状態から基底状態へ緩和する時間が長い、つまり Alq₃-h₁₈ より長い時間蛍光を放っていることを表す結果となった。

以下に、これらの結果を反応速度の観点から議論する。蛍光量子収率及び蛍光寿命は、蛍光放射の失活速度定数 k_f 、熱放射の失活速度定数 k_{nr} を用いて、式 (1)、(2) のように近似的に表すことができる。そこで、蛍光量子収率、及び蛍光寿命の実測値を、式 (1)、(2) へ代入し、蛍光放射の失活速度定数 k_f 、熱放射の失活速度定数 k_{nr} を算出した。その結果を Table. 1 にまとめる。

$$\tau = \frac{1}{k_f + k_{nr}} \quad (1) \quad \Phi = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}} \quad (2)$$

蛍光放射失活速度定数である k_f の値は、Alq₃-h₁₈ と Alq₃-d₁₈ に差がない。しかし、熱放射失活速度定数である k_{nr} では、Alq₃-d₁₈ ($k_{nr}=52.5 \times 10^6 \text{s}^{-1}$) が Alq₃-h₁₈ ($k_{nr}=74.8 \times 10^6 \text{s}^{-1}$) に比して 30% ほど減少することが判明した。これは、C-H、C-D 伸縮振動の差によるものと推測される。C-H 伸縮振動の波数 2900-3000 cm^{-1} に対し、C-D においては 2000-2100 cm^{-1} と小さいため、エネルギーが熱に変換されるために必要な分子振動が、Alq₃-d₁₈ は Alq₃-h₁₈ に比べて緩やかであり、抑制されている。このことから Alq₃-d₁₈ では励起状態からの分子振動による熱失活が抑制されたことで、発光効率が向上したと考えられる。

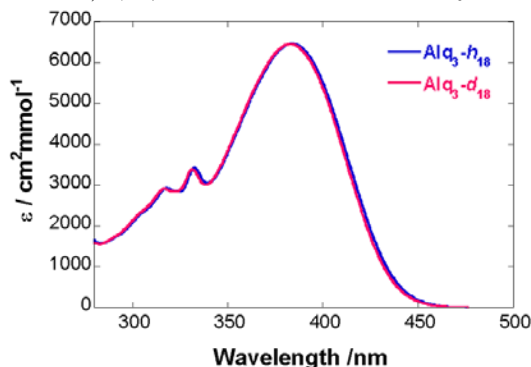


Fig. 4 Absorption spectra of Alq₃-h₁₈ and Alq₃-d₁₈

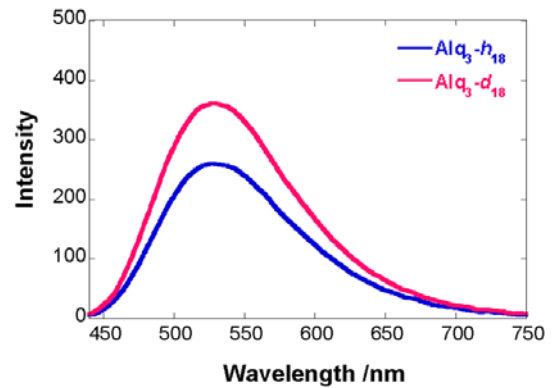


Fig. 5 Fluorescence spectra of Alq₃-h₁₈ and Alq₃-d₁₈

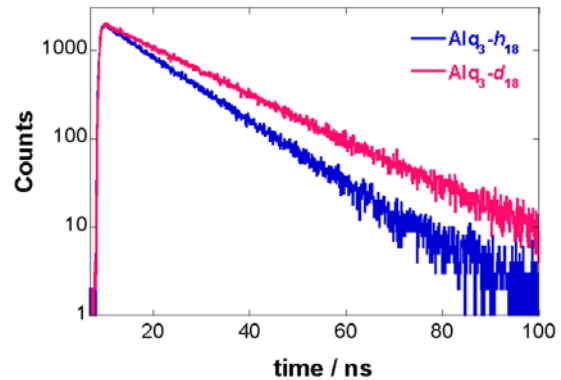


Fig. 6 Fluorescence decay curve of Alq₃-h₁₈ and Alq₃-d₁₈

Table. 1 Kinetic parameters of Alq₃-h₁₈ and Alq₃-d₁₈

	Alq ₃ -h ₁₈	Alq ₃ -d ₁₈
τ ns	11.9	16.2
k_f 10 ⁶ s ⁻¹	9.24	9.26
k_{nr} 10 ⁶ s ⁻¹	74.8	52.5

3.2 デバイス評価

作製したデバイスを用いて、輝度に対する外部量子効率測定及び、輝度の経時変化測定から、デバイスの発光効率と耐久性を検証した。

はじめに、輝度に対する外部量子効率をプロットしたグラフを Fig. 7 に示す。同一輝度における各外部量子効率の値を比較すると、発光層にホスト材のみを使用したデバイス (a) では Alq₃-h₁₈ が 1.3%、Alq₃-d₁₈ が 1.8%、発光層にホスト材とドーパント材を使用したデバイス (b) では、Alq₃-h₁₈ が 2.3%、Alq₃-d₁₈ が 3.3% と、両結果とも Alq₃-d₁₈ が、Alq₃-h₁₈ に比べ 40% 向上した。この向上は、アセトニトリル溶液中で観測された蛍光量子収率の向上と同様で、熱失活の抑制によるものと推測される。

このことから、発光層全てを重水素化せずに、ドーパント材のみを重水素化することでも重水素化の効果を十分に得られることが分かった。

さらに、デバイス (a) (b) を比較すると、外部量子効率 は $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$, $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ 共に、デバイス (b) がデバイス (a) の約 80% 増加していることも判明した。これは、ホスト材に MADN を用いたことでキャリアのバランスが向上し、電子と正孔が再結合して励起状態を生成する確率が増加したと考えられる。

次に、デバイス (a) を用いた輝度の経時変化の測定結果を Fig. 8 に示す。30 mA/cm² の定電流下では有機 EL デバイスの耐久性は、 $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$, $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ ともに変化はない。しかし初期輝度は、発光効率向上に伴い $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ が 1771 cd/m², $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ が 1308 cd/m² と、 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の方が 40% 高い数値を示す。このことから、単位光量あたりの有機 EL デバイスの耐久性は、 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の方が高いと推察される。

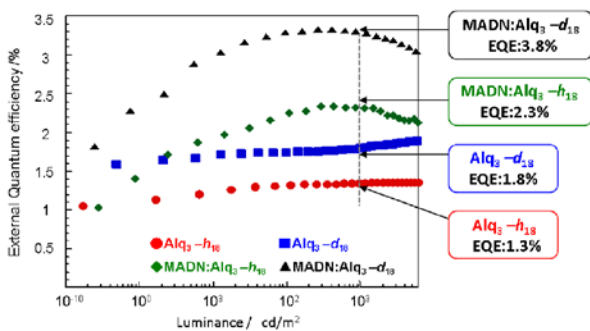


Fig. 7 Plot of external quantum efficiency vs. luminosity ($\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ and $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ are device (a), MADN: $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ and MADN: $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ are device (b))

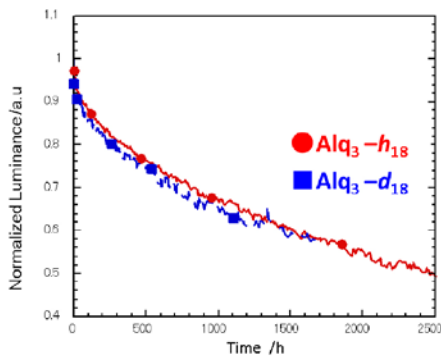


Fig. 8 Normalized luminance vs. time elapsed

4. まとめ

有機 EL 材料の一つである Alq_3 において、99 atom%D 以上の高い重水素化率で、重水素化 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の合成に成功した。

合成した重水素材料 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ を用いて、非重水素材料 $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ との基本的な光化学特性比較を行った結果、蛍光量子収率、蛍光寿命において、重水素化材料 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の方が、各 40% の向上がみられた。

また、 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ を発光層にドーパント材として用いた場合も、ホスト材として用いた場合も、デバイスの外部量子効率は、 $\text{Alq}_3\text{-}h_{18}$ と比較して 40% 増加した。これは溶液中で測定した蛍光量子収率の向上とほぼ一致し、熱による失活が抑えられたことが $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の発光効率の向上に寄与している可能性が示唆された。さらに $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ をドーパント材として用いたデバイス (b) では、ホスト材のみとして用いたデバイス (a) に比べ 80% 高く、発光効率の向上が確認された。ドーパント材のみを重水素化することでも、十分な効果が得られる。

輝度の経時変化では発光効率が増加したことによる、 $\text{Alq}_3\text{-}d_{18}$ の初期輝度の増加に起因して、耐久性の向上が期待できるデータが得られた。

これらの結果により、重水素化は、有機 EL が抱える発光効率および耐久性といった課題を解決する手段として非常に有望であることが確認された。

謝辞

有機 EL デバイスの作製、評価をしてくださった山形大学城戸淳二教授をはじめとする城戸研究室の皆様にご感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 城戸淳二. 有機 EL のすべて. 日本実業出版社. 2003 年
- 2) 時任静士. THE CHEMICAL TIMES. 通巻 216 号 NO2. 2010 年
- 3) 徳丸克己. 現代化学. 2006 年 5 月
- 4) K. Tsuchiya, S. Yagai, A. Kitamura, T. Karatsu, K. Endo, J. Mizukami, S. Akiyama, M. Yabe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 926-933(2010).
- 5) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋. 理化学辞典 第四版, 岩波. 1987 年