

平成 21 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「薄膜白色光源用電界発光型インクの開発」

研究開発成果等報告書

平成 22 年 3 月

委託者:経済産業省 近畿経済産業局

委託先:公立大学法人 大阪府立大学

【目 次】

	頁
第1章 研究開発の概要	
1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
1-2. 研究体制	3
1-3. 研究成果概要(平成 21 年度)	5
1-4. 当該プロジェクト連絡窓口	6
第2章 研究開発内容および成果	
<u>2-1. 環境低負荷溶媒に可溶な蛍光型発光材料の開発</u>	
(山田化学工業株式会社、大阪府立産業技術総合研究所)	
1-1. 蛍光型発光材料が可溶な環境低負荷溶剤の選択	7
1-2. 白色光源用電界発光型インクに適した蛍光型発光材料 の探索と発光材料の物性評価	7
2. 結論	8
<u>2-2. 環境低負荷溶媒に可溶なりん光型発光材料の開発</u>	
(公立大学法人大阪府立大学、山田化学工業株式会社、 大阪府立産業技術総合研究所)	
1-1. 有機金属錯体りん光材料が可溶な環境低負荷溶剤の選択	9
1-2. 白色光源用電界発光型インクに適した有機金属錯体系 りん光材料の検索	10
1-3. PLED 発光層の最適化に向けたりん光材料の特性評価	11
2. 結論	13
<u>2-3. 有機 EL 素子の評価</u>	
(大阪府立産業技術総合研究所)	
1-1. 蛍光色素を用いた有機 EL 素子の作製と物性評価	13
1-2. 白色りん光 PLED の作製と特性評価	16
2. 結論	18
<u>2-4. 薄膜白色光源用電界発光型インク溶液調製のための基盤技術開発</u>	
(株式会社ヒラノテクシード、山田化学工業株式会社、 公立大学法人大阪府立大学、大阪府立産業技術総合研究所)	
1-1. 薄膜白色光源用電界発光型インク溶液の特性評価と薄膜発光層の作製 ...	18
1-2. 薄膜発光層のデバイス評価	20
2. 結論	22
第3章 全体総括	23

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

【背景】

近年、薄型ディスプレイの軽量化、低コスト化の観点から、液晶ディスプレイや有機 EL ディ스플레이のさらなる薄型化への要請が高まっている。しかしながら、現在の液晶ディスプレイ用の光源は、冷陰極蛍光ランプと導光板を組み合わせた導光板方式が主流である。そのため、冷陰極蛍光ランプの管径が細くなると、陽光柱での電界強度ならびにプラズマ密度が増大して、輝度及び発光効率が悪くなることから、蛍光ランプの細管化は困難であり、バックライトの薄型化への要請には答えることができない。また、現状の有機電界発光(EL)方式を用いた白色自発光の薄膜光源では、作製方式に真空プロセスを用いることから画面サイズの大型化は困難である。しかしながら、有機 EL 方式では、自発光方式に加えて、薄型基板の利用による超薄型化、超軽量化が可能になることから液晶ディスプレイのバックライトや一般薄膜照明光源として大きな需要が見込まれている。そのため、大面積化を目指した生産性、低コストに優れた有機 EL 方式の薄膜照明光源のための生産技術の確立が求められている。

現在、低コストの薄型ディスプレイ部品の生産技術の確立に向けた研究開発が国内で進められているが、有機 EL 方式による液晶ディスプレイ用バックライトや一般薄膜照明光源の大面積化においては、真空プロセス方式では大きな進展は認められない。そのため、白色発光型有機 EL デバイスの大面積化は、大面積化に制限のある従来の真空プロセスではなく、当研究開発のように塗布方式を用いることによって可能となり、低コスト化も容易に達成できることから、有機 EL 方式による液晶ディスプレイ用バックライトや一般薄膜照明光源の実用化のスピードは早い。この白色発光型有機 EL デバイスの性能基準を達成するためには、種々の有機発光材料の少量迅速合成と材料の特性評価を一体化し、さらに得られた発光材料を塗布用の安定なインクにするための高機能化学合成基盤技術の確立が急務となっている。

このような状況下、山田化学工業(株)、(株)ヒラノテクシード、大阪府立産業技術研究所及び公立大学法人大阪府立大学は共同で、経済産業省の戦略的基盤技術高度化支援事業の公募研究課題に「薄膜白色光源用電界発光型インクの開発」を提案し、採択されて委託研究を進めることとなった。

【目的】

本研究開発では、これまでに蓄積した合成プロセスの効率化と合成ノウハウを利用して発光効率に優れ、塗布方式に対応できる環境に優しい溶媒から構成される発光材料を導き出し、ホール輸送性高分子と電子輸送性化合物とを混合し、ポットライフが長く、使い勝手が良い“インク”を作製する。さらに、発光性インクを大面積に塗布することによって、大型白色発光光源を開発する。これまでに、塗布用の有機 EL 材料が開発されてきたが、溶媒として、クロロホルム、トルエン等の環境に大きく負荷を与える溶剤にしか溶けず、有機 EL デバイスの作製において、人体をふくめた環境に大きな負荷を与えてきた。その結果、塗布方式の有機 EL デバイスの開発が遅れてきた一つの原因でもある。そこで、本研究開発では、半導体プロセスのリソグラフィ技術に用いられるレジストの溶媒である人体も含めて環境に対する負荷が極めて低いケトン系溶媒を利用することで、安心・安全な有機 EL 方式の白色光源に適したインクを開発、調製するとともに、大面積に適した塗布方式の改善、開発を行うことが目的である。

【目標】

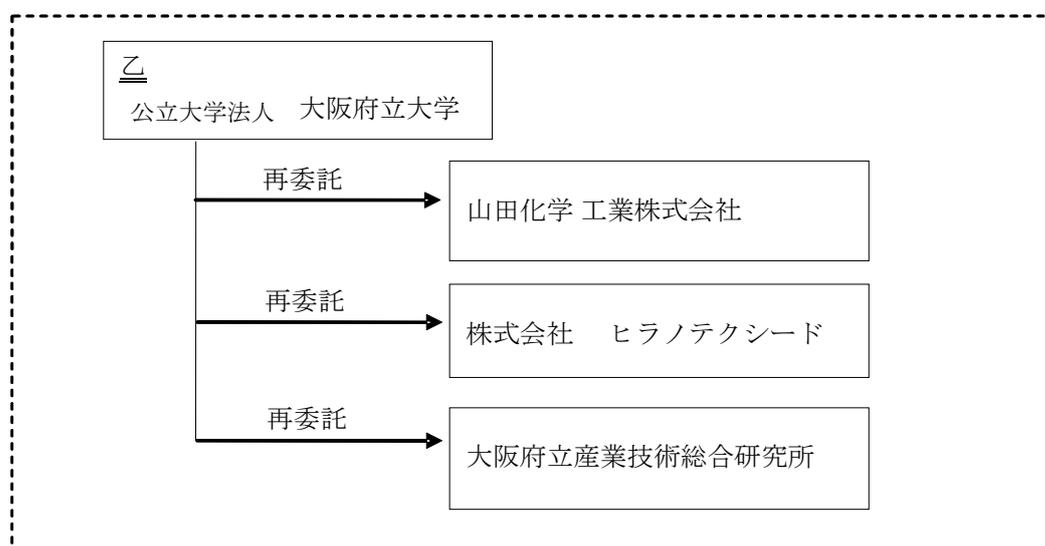
委託研究初年度にあたる平成 21 年度は、白色光源用電界発光型インクの世界低負荷溶媒の選択と発光効率の向上、及び大面積塗布技術を確立することにある。

主たる目標を以下に示す。

- ①既存の染料系蛍光材料が可溶性環境低負荷溶媒を選定すると共に、高分子薄膜中で発光量子収率が 70%を超える染料系蛍光材料を平行合成により、従来の開発期間の 10 分の 1 の時間で開発する。また、インク溶剤への溶解度を 10 mmol/L 以上を達成する。
- ②既存の有機金属錯体りん光材料が可溶性環境低負荷溶媒を選定すると共に、高分子薄膜中で発光量子収率が 70%を超える有機金属錯体りん光材料を平行合成により、従来の開発期間の 10 分の 1 の時間で開発する。また、インク溶剤への溶解度を 10 mmol/L 以上を達成する。
- ③染料系蛍光材料としては平均演色性評価数 90 及び発光輝度 5,000 cd/m²、有機金属錯体りん光材料としては発光輝度 5,000 cd/m² 及び発光効率 35 lm/W を満たす材料の選定を行う。
- ④毛细管塗布方式により、150 mm 角の基板上に均一、均質に膜厚 100 nm の発光層を形成できる環境負荷のケトン系溶媒から構成される薄膜白色光源用電界発光型インク溶液の評価を行う。

1-2. 研究体制

【研究組織】

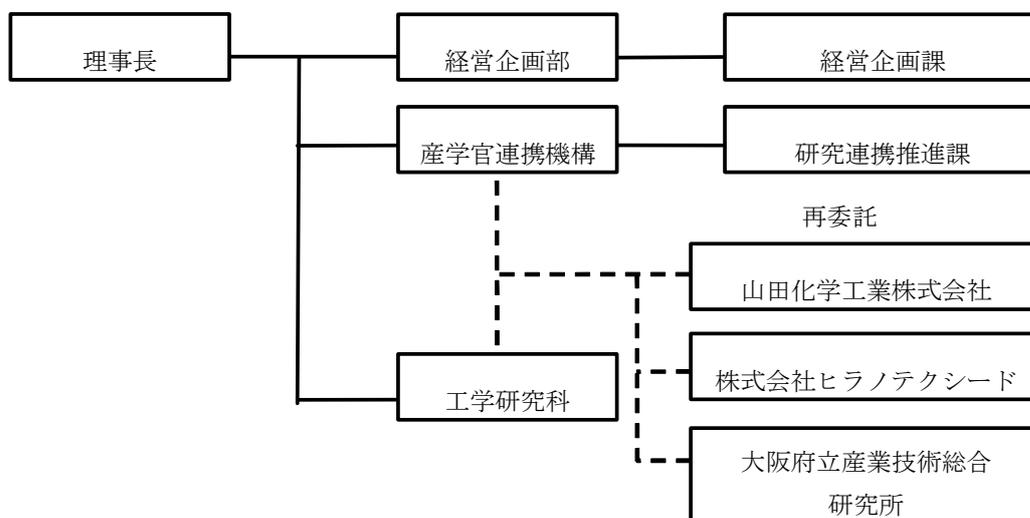


総括研究代表者（P L）
所属：山田化学工業株式会社研
究開発部
役職：部長
氏名：飯 沼 芳 春

副総括研究代表者（S L）
所属：株式会社ヒラノテクシード
研究開発部 研究開発課
役職：課長
氏名：森 井 紀 雄

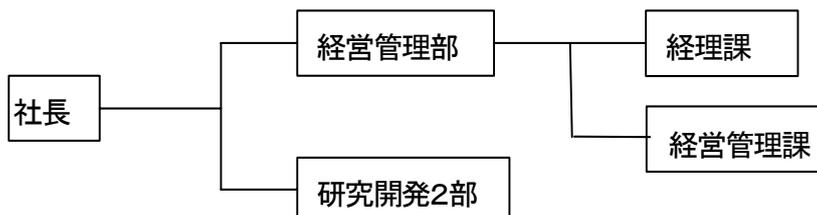
【管理体制】

①事業管理者 [公立大学法人 大阪府立大学]

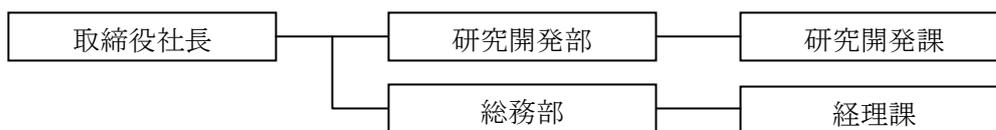


②再委託先

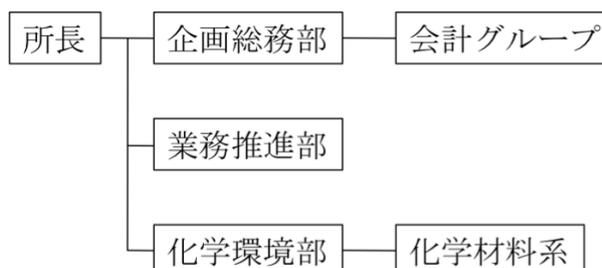
山田化学工業株式会社



株式会社ヒラノテクシード



大阪府立産業技術総合研究所



1-3. 研究成果概要(平成 21 年度)

(1) 環境低負荷溶媒に可溶性蛍光型発光材料の開発

薄膜白色発光素子を環境低負荷溶媒を用いた塗布プロセスで大面積素子を実現する為に、環境低負荷インク溶剤に 10 mmol/L 以上溶解し、高分子薄膜中で発光量子収率が 70%を超える蛍光色素の開発を実施した。

発光層は正孔輸送性高分子(ポリビニルカルバゾール:PVCz)と電子輸送材料に蛍光色素をドーパントとして添加した。インク溶剤の選択は溶解性が良くないホスト高分子である PVCz を溶解する有機溶媒を用いてパラレル合成した蛍光色素の溶解性を調べた。汎用の有機溶媒を試験した結果、ケトン系混合溶媒が使用可能であった。化学修飾して溶解性向上させた各種蛍光色素は所定の溶解度があり、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)膜中で 70%以上の発光(PL)量子収率が得られた。

(2) 環境低負荷溶媒に可溶性りん光型発光材料の開発

薄膜白色発光素子を環境低負荷溶媒を用いた塗布プロセスで大面積素子を実現する為に、環境低負荷インク溶剤に 10 mmol/L 以上溶解し、高分子薄膜中で発光量子収率が 70%を超えるりん光材料の開発を実施した。

通常、有機 EL 用りん光材料として報告されている有機金属錯体は有機溶剤に対する溶解度が悪いので、ここでは PVCz が可溶性ケトン系混合溶媒に 10 mmol/L 以上溶解するイリジウム錯体を探索した。その結果、溶液塗布型薄膜白色発光素子に応用可能な青色りん光材料、緑色りん光材料、赤色りん光材料を見出した。青色りん光材料の発光(PL)量子収率はトルエン溶液中で $\Phi_{PL} = 0.91$ 、PMMA 薄膜中で $\Phi_{PL} = 0.83$ であった。赤色りん光材料の PL 量子収率は $\Phi_{PL} = 0.77$ /トルエン、 0.45 /PMMA であり、報告されている一般的なりん光材料より高量子収率であった。

(3) 有機 EL 素子の評価

1) 蛍光色素分散型 PLED

先に述べた発光材料を用いて薄膜発光素子を作製し、評価した。正孔注入層は PEDOT:PSS を水系溶媒塗布し、発光層は PVCz ホストと電子輸送材料(PBD)に 1~3 種類の蛍光色素をドーブした。インク溶剤はケトン系混合溶媒を使用しても芳香族系溶媒と同等の素子が得られた。R・G・B 三色系蛍光色素を使用した薄膜白色発光素子は発光輝度 $> 15,000 \text{ cd/m}^2$ (12 V), CIE 色度(0.3, 0.35), 平均演色性評価数 > 90 であった。

2) りん光材料分散型 PLED

蛍光材料を用いた場合と同様の薄膜発光素子を作製し、青色りん光と赤色りん光の二色発色系素子で最大輝度 $5,404 \text{ cd/m}^2$ 、CIE 色度(0.32, 0.39)、最大電力効率 4.7 lm/W を達成した。三色発色系素子では可視光領域全体にわたって発光が認められ、最大輝度で $5,404 \text{ cd/m}^2$ 、CIE 色度(0.29, 0.40)の白色発光が得られた。電子輸送材料として OXD を使用すると最大輝度が $7,132 \text{ cd/m}^2$ に向上した。

(4) 薄膜白色光源用電界発光型インク溶液調製のための基盤技術開発

塗布型のメリットは大面積化であり、材料開発・インク調製と平行して大面積塗布技術を開発する必要

がある。スピコートは均質な膜が得られるが、10 cm ϕ 程度が限度である。毛細管現象を利用した毛細管塗布方式で17 cm角ITOガラス基板に均質な膜厚50 nmの正孔注入層と膜厚100 nmの発光層を重ねて塗布する技術開発と薄膜デバイスの評価を行った。

最初はインク物性と塗布条件を検討するために5 cm角基板を使用した。インク物性(粘性, 蒸発速度, ぬれ性)と毛細管塗布装置のパラメータを最適化することにより、膜厚100 nmの σ 10%以下の均一で均質な薄膜発光層が形成できた。得られた塗布基板を用いてデバイス作製し、有機EL評価を行った。見た目は均質であるが、発光すると塗布方向にスジ斑が発生した。原因は不明であるが、塗布方式に応じた発光材料の組成、素子構成の検討が必要である。りん光型の5 cm角基板は小面積試験基板と同程度の発光が得られた。

大面積17 cm角基板の塗布は5 cm角と同じ塗布条件で同等の薄膜が得られた。毛細管塗布方式は大面積薄膜の均質塗布に適した塗布技術である。しかしながら、大面積EL素子はITO電極の抵抗が大きいため電圧降下による発光斑が生じた。17 cm角の大面積素子になると材料特性以外に補助電極等の素子設計の検討が必要である。

1-4. 当該プロジェクト連絡窓口

【プロジェクト全体に関すること】

公立大学法人 大阪府立大学 産学官連携機構 総合戦略調整課
〒599-8531 大阪府堺市中区市学園町1番1号
Tel:072-254-9107 Fax:072-254-9874

【研究開発内容に関すること】

山田化学工業株式会社 研究開発2部
〒601-8105 京都府京都市南区上鳥羽上調子町1番地1号
Tel:075-682-1428 Fax:075-682-1412

第 2 章 研究開発及び成果

2-1. 環境低負荷溶媒に可溶な蛍光型発光材料の開発

(山田化学工業株式会社、大阪府立産業技術総合研究所)

1-1. 蛍光型発光材料が可溶な環境低負荷溶剤の選択

1-1-1. 研究目的

既に開発実績あるクマリン系色素やベンゾオキサジン系色素などの染料系蛍光材料についてインク調製が可能な環境低負荷溶剤を調査する。インク溶剤の選択についても、環境に対する影響を配慮した選択が望ましく、発光特性を低下させずに発光材料を化学修飾して低環境負荷溶剤との相溶性を得る必要がある。具体的には、人体・環境への影響が懸念されるトルエン・キシレンなどの芳香族系溶剤やクロロホルムなどのハロゲン系に代わる、環境への影響が少ないケトン系・エステル系の溶剤を中心に選択する。

1-1-2. 実験方法

ホール輸送性ホスト材料であるポリビニルカルバゾール(PVCz)および蛍光色素に対するケトン系溶剤二種類(K-1,K-2)とエステル系溶剤(E-1)、さらに、ケトン系・芳香族系混合溶剤の溶解性を測定した。

1-1-3. 結果と考察

上記方法により各種溶剤の溶解性を検討した結果を表 1 に示す。

表 1: ポリマーおよび蛍光色素の溶解性.

Sample	K-1	K-2	E-1	混合溶剤
FC298	1.2	0.4	2.0	0.3
TFD-006	6.0	2.8	53	5.5
TFD-005	48	13	99	25
PVCz	>100	1.0	>100	1.0

サンプル 10 mg を溶解させるのに必要な溶媒量(mL)

1-2. 白色光源用電界発光型インクに適した蛍光型発光材料の探索と発光材料の物性評価

1-2-1. 研究目的

有機 EL 用発光ドーパントとして蛍光色素を用いる場合、蛍光量子収率が高い方が望ましい。高分子薄膜中で発光量子収率が 70%を超える染料系蛍光材料をパラレル合成により、従来の開発期間の短縮を図る。なお、インク溶剤への溶解度 10 mmol/L 以上を達成する。蛍光材料が候補とする溶剤に溶解しにくい場合には、材料分子の母骨格に適切な置換基を導入したものを分子設計し、合成する。

1-2-2. 実験方法

既に実績のあるクマリン系色素やベンゾオキサジン系を中心に合成検討を行った。新たな蛍光色素を合成検討する上で、従来の発光特性を保持したまま改良を行う必要がある。インク溶剤への溶解度を高めること、低環境負荷溶剤への変更などを考慮に入れた置換基導入検討を行った。

1-2-3. 結果と考察

1-2-2 で合成検討した蛍光色素の発光特性を表 2 に示す。溶解度改良前のサンプルと比較して、溶液状態、フィルム状態ともにほぼ同等の発光特性を有するものが得られた。PMMA フィルム状態における蛍光量子収率では若干の低下は見られるものの、ほぼ同等の特性を有していると考えられる。薄膜状態において、緑色発光色素については TFD-076 が 86%、赤色発光色素については TFD-077 が 66%、黄色発光色素については TFD-079 が 75%といった高い値が得られた。

表 2: 蛍光色素の発光特性.

	溶液状態(クロロホルム溶液)				固体状態(PMMAフィルム)		
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ex}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{ex}}(\text{nm})$	量子収率
FC298	480, 458	73000, 62000	503	482	506	482	0.87
TFD-076	480, 459	52000, 56500	506	484	505	484	0.84
TFD-005	476, 461	22400, 23600	512	483	506	482	0.58
TFD-045	477, 460	18000, 19100	510	484	502	452	0.61
TFD-082	477, 460	21100, 22300	509	458	507	452	0.5
TFD-006	559	39100	605	570	608	547	0.66
TFD-077	565	39300	609	562	610	554	0.66
TFD-080	564	38000	607	560	609	553	0.61
TFD-079	500	36500	549	495	551	507	0.75

1-1 記載と同様の方法によって新規合成した蛍光色素の溶解性を検討した。

表 3: 新規蛍光色素の溶解特性.

Sample	K-1	K-2	E-1	混合溶剤	10mmol/Lでの溶解量
FC298	8.3	25.0	5.0	33.3	6.65
TFD-076	50.0	50.0	25.0	100.0	5.68
TFD-006	1.7	3.6	0.2	1.8	3.74
TFD-077	25.0	25.0	16.7	50.0	5.43
TFD-080	50.0	50.0	25.0	50.0	5.43
TFD-005	0.2	0.8	0.1	0.4	4.03
TFD-045	1.6	4.2	1.7	5.9	3.87
TFD-082	1.6	5.0	1.8	9.1	4.71

溶媒 1 mL に対する色素の溶解量(mg)

2. 結論

1) 蛍光型発光材料が可溶な環境低負荷溶剤の選択

表 1 に示す結果から単独で可能性があるのはケトン系溶剤 K-2 であり、ケトン系溶剤 K-1 とエステル系溶剤 E-1 は PVCz 10 mg を溶解させるのに 100 mL 以上要するため、単独での使用は不可能である。混合して使用する可能性も考慮に入れ、混合溶剤についても検討した。その結果、溶解性の高いケトン系溶剤 K-2 とほぼ同等の溶解性を有するものの調製に成功した。

2) 白色光源用電界発光型インクに適した蛍光型発光材料の探索と発光材料の物性評価

今回合成検討した蛍光色素において溶解度改良前サンプルと比較すると、溶液状態、フィルム状態ともにほぼ同等の物性を有するものが得られた。PMMA フィルム状態における蛍光量子収率では若干

の低下は見られるものの、ほぼ同等の特性を有していると考えられる。緑色発光色素、黄色発光色素については高分子薄膜中で発光量子収率が 70%という目標を達成したが、赤色発光色素については発光量子収率が 66%であった。

分子設計上の目的である溶解度改良についても使用する溶剤、蛍光色素により差はあるものの、すべてにおいて大幅な溶解性向上がみられた。目標溶解度である 10 mmol/L についてはケトン系溶剤およびエステル系溶剤において一部未達の色素もあったが、混合溶剤にすること等により 10 mmol/L 以上の溶解度を達成した。

2-2. 環境低負荷溶媒に可溶なりん光型発光材料の開発

(公立大学法人大阪府立大学、山田化学工業株式会社、大阪府立産業技術総合研究所)

1-1. 有機金属錯体りん光材料が可溶な環境低負荷溶剤の選択

1-1-1. 研究目的

本研究では、印刷技術によって作製可能な白色光源用有機 EL 素子の開発を最終目的として、大面積化を指向した発光層用インクの調製、ならびにインク調製に必要な発光材料の開発について検討した。特に、高効率電界発光が期待される有機金属錯体系りん光材料を用いた電界発光型インクの調製について検討した。イリジウム(III)や白金(II)を中心金属とする有機金属錯体は、一般的に有機溶剤への溶解性が低く、従来の試験レベルではインク溶剤としてクロロホルムなどのハロゲン系溶剤やトルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤が用いられてきた。しかしながら、これらの溶剤は人体や環境に与える影響が大きいため、電界発光型インクの実用化を考慮した場合、環境低負荷型溶剤の使用が求められる。本項目では、既存の有機金属錯体系りん光材料を中心に、発光層を形成する部材が可溶な環境低負荷型溶剤の選択について検討した。

1-1-2. 実験方法

本研究課題で作製する溶液塗布型有機 EL 素子は、ポリ(9-ビニルカルbazool) (PVCz) を発光層のホストとする高分子電界発光素子 (PLED) である。発光層を作製するための電界発光型インクに用いる媒体として、PVCz、有機金属錯体系りん光材料、および電子輸送材料のすべてを可溶にする溶剤が必要である。そこで、人体や環境に対して負荷の少ないケトン系溶剤を選択し、電界発光型インク用溶剤としての適応性を検討した。

1-1-3. 結果と考察

まず、PVCz、りん光材料、および PBD のそれぞれについてケトン系溶剤への溶解性を調べた。りん光材料には、これまでに開発した青色りん光性イリジウム錯体 **Ir-1** を用いた。**Ir-1** および PBD はインク化に十分な溶解性を示したが、PVCz はほとんど溶解性を示さなかった。このため、良溶媒として芳香族系溶剤を選択し、混合溶媒系への PVCz の溶解性を調べた。ケトン系溶剤 1.0 mL に対して芳香族系溶剤を 0.1 mL ずつ添加した混合溶媒への、PVCz 10 mg の溶解性について調べたところ、芳香族系溶剤の添加量が 0.8 mL に達すると PVCz は全量可溶化し、均質な溶液が得られた。

次に、最適化したケトン系インク溶剤への **Ir-1** の溶解性を調べたところ、室温下で 23 mM まで溶解した。このことから、最適化したケトン系インク溶剤を用いることで、有機金属錯体系りん光材料を用い

た電界発光型インクの調製が可能である。実際、青色りん光材料 **Ir-1** と、これまでに開発した赤色りん光材料 **Ir-2** とを発光材料とする二色発光型白色 PLED 用電界発光型インクを調製したところ、均質なインクを得た。このインクを用いた素子作製は 2-3 (有機 EL 素子の評価) で詳細に述べる。

1-2. 白色光源用電界発光型インクに適した有機金属錯体系りん光材料の検索

1-2-1. 研究目的

本項目では、二色発光型白色 PLED に用いるりん光ドーパントとして、発光色が補色関係にある **Ir-1** および **Ir-2** を選定し、高分子薄膜にドーブした状態での発光特性について検討した。また、三色発光型白色 PLED 用緑色りん光ドーパントとして、新規イリジウム錯体の開発についても述べる。

1-2-2. 実験方法

Ir-1 および **Ir-2** の溶液中の PL スペクトルおよび PL 量子収率は、窒素ガスをバブリングさせたトルエン溶液について測定した。また、高分子薄膜中の PL スペクトルおよび PL 量子収率は、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) マトリックスに分子分散させたサンプルを用い、窒素雰囲気下にて測定した。PMMA 薄膜サンプルの作製はスピコート法によって行った。PL スペクトルは発光分光光度計を、PL 量子収率は積分球をそれぞれ用いて測定した。新規合成した **Ir-3**~**Ir-6** の溶液中の PL スペクトルおよび PL 量子収率についても、同様の方法で測定した。

1-2-3. 結果と考察

Ir-1 および **Ir-2** の溶液中および PMMA マトリックス中における PL スペクトルを図 1 に示す。**Ir-1** および **Ir-2** のドーブ量はそれぞれ 11 wt% および 4 wt% であり、実際の PLED におけるドーブ量に近い値に設定した。**Ir-1** および **Ir-2** の PMMA 薄膜中における PL スペクトルは、トルエン中のものと同様なスペクトル形を示した。**Ir-1** および **Ir-2** はそれぞれトルエン中で $\Phi_{PL} = 0.91$ および 0.77 を示し、優れた発光特性を示す。これらの PMMA 薄膜中の Φ_{PL} 値を測定したところ、**Ir-1** では 0.8 を超える Φ_{PL} 値が得られた。また、**Ir-2** についても **Ir-1** には劣るものの $\Phi_{PL} = 0.45$ が得られ、赤色りん光材料としては薄膜中での発光特性に優れることから、白色光源用赤色りん光材料として有用である。

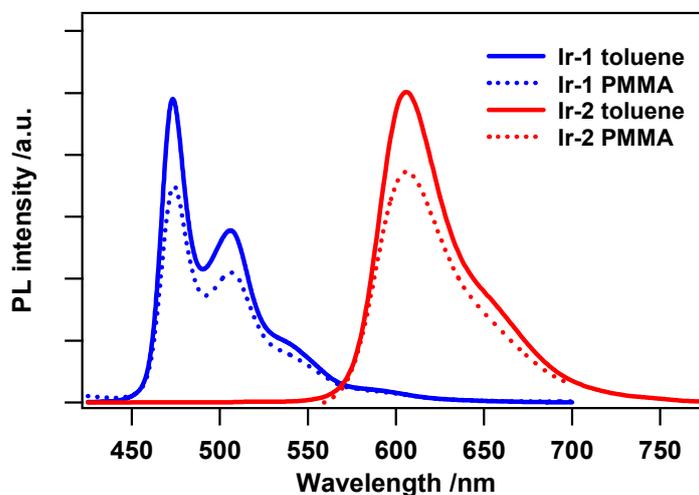


図 1. イリジウム錯体 **Ir-1** および **Ir-2** のトルエン中 (10 μM) および PMMA 薄膜中 (**Ir-1**; 11 wt%, **Ir-2**; 4 wt%) における PL スペクトル。

Ir-1 の電界発光インクへの応用性を確認するために、各種有機溶剤への溶解性を調べた。**Ir-1** は、ハロゲン系溶剤や芳香族系溶剤には極めて良好な溶解性を示し、PLED を作製する際のインク濃度 (2.5~5.0 mM 程度) を十分にクリアする。そこで、1-2 で最適化したケトン系インク溶剤への溶解性を調べたところ、**Ir-1** は 23 mM 溶解した。よって、**Ir-1** は発光効率のみならずインク溶剤への溶解性の観点からも有用な青色りん光材料であると考えられる。

次に、三色発光型白色 PLED に用いる緑色りん光材料として、新規イリジウム錯体 **Ir-3**~**Ir-6** の合成を検討した。トリフルオロメチル基を複数有するアリアルピリジン **1** および **2** と塩化イリジウムを 2-エトキシエタノール中にて加熱攪拌することで前駆体である μ -クロロ架橋イリジウム二核錯体を 71~85% で得た。さらに、これら前駆体とジピバロイルメタン (H-dpm) および 1,3-ビス (3,4-ジブトキシフェニル) プロパン-1,3-ジオン (H-bdbp) を炭酸ナトリウム存在下反応させることによって、新規イリジウム錯体 **Ir-3**~**Ir-6** を 69~78% の収率で得た。ジケトナート補助配位子が dpm である **Ir-3** および **Ir-5** はいずれも強い緑色の発光を示し、その Φ_{PL} 値はそれぞれ 0.86 および 0.93 と極めて高い値であった。これら錯体の PL 寿命についても蛍光寿命測定装置を用いて評価したところ、およそ 1 μ sec と通常のりん光性物質の発光寿命よりも著しく短いことがわかった。このような短寿命りん光は有機 EL 素子において三重項-三重項消滅を抑制できるため、発光効率の向上が期待される。一方、bdbp を補助配位子とする錯体 **Ir-4** および **Ir-6** では発光色は黄緑~黄色となり、また、PL 量子収率についても著しい低下が認められた (Φ_{PL} : 0.18~0.20)。以上の結果から、三色発光型白色電界発光素子の視認性を向上させるための緑色りん光材料として、**Ir-3** および **Ir-5** は優れた材料であると考えられる。

1-3. PLED 発光層の最適化に向けたりん光材料の特性評価

1-3-1. 研究目的

本項目では、白色 PLED の発光層の最適化を目的として、青色りん光材料を用いた PLED の高効率化と、新規開発した緑色りん光材料を用いた PLED の特性評価について述べる。上述のように、白色光源用りん光材料として **Ir-1** (青色)、**Ir-3** および **Ir-5** (緑色)、**Ir-2** (赤色) が有用であることを示した。これらの材料を共ドーパントとして用いた場合、りん光材料間の三重項エネルギー移動を考慮すると青色りん光材料が最も高濃度でドーパされなければならない。**Ir-1** の場合、ハロゲン系、芳香族系溶剤はもとより、本研究課題で最適化したケトン系インク溶剤に対しても高い溶解性 (23 mM) を示すことから、インク化に向けた物性面では技術目標をクリアしている。よって、白色光源用電界発光型インクの開発における次の課題は、**Ir-1** の発光条件の最適化と言える。ここでは、**Ir-1** をりん光ドーパントとする PLED の高効率化を目指して、電子輸送材料を中心に検討した。また、緑色りん光錯体 **Ir-5** を用いて PLED を作製し、その電界発光特性について評価した。

1-3-2. 実験方法

ITO 基板に PEDOT:PSS およびりん光材料、電子輸送材料をドーパした PVCz 発光層を順次スピコートし、電子注入材料としてフッ化セシウムを、さらには陰極としてアルミニウムを真空蒸着することによって PLED を作製した。電子輸送材料には、PBD もしくは OXD を用いた。また、青色りん光材料の標準物質として FIrpic を用いた。

1-3-3. 結果と考察

まず、青色りん光材料の標準物質として FIrpic を用い、電子輸送材料の素子特性への影響について検討した。電子輸送材料としては PBD および OXD を用い、それぞれを発光層にドーブした PLED の素子特性を比較した。PBD と OXD の違いは、素子性能において顕著に認められた(表 1)。すなわち、PBD に比べ OXD を用いた素子では、発光開始電圧も低く、発光輝度も $10,000 \text{ cd/m}^2$ を超える値が得られた。これに伴い、外部量子効率(η_{ext})、電流効率(η_j)、電力効率(η_p)も大幅に改善された。このような素子性能の向上は、OXD の高い三重項エネルギーレベルによる FIrpic からの逆エネルギー移動の抑制によると考えられる。

表 1: FIrpic を発光材料とする PLED の素子特性.

素子性能	PLED A (電子輸送材料;PBD)	PLED B (電子輸送材料;OXD)
発光開始電圧 (V)	5.0	4.0
最大輝度 L_{max} (cd m^{-2})	2010 @20.0 V	11800 @14.0 V
外部量子効率 η_{ext} (%) ^a	1.67 @8.0 V	6.49 @9.5 V
電流効率 η_j (cd A^{-1}) ^a	4.06 @8.0 V	14.6 @9.5 V
電力効率 η_p (lm W^{-1}) ^a	1.59 @8.0 V	5.34 @7.5 V
発光極大 λ_{EL} (nm) ^a	475, 502	472, 496
CIE 色度 ^a	(0.22, 0.41)	(0.19, 0.38)

^a 各素子性能の最大値.

上記の結果を踏まえ、Ir-1 を用いた PLED についても OXD の効果について検討した(表 2)。Ir-1 を用いた PLED の場合においても、OXD の利用によって飛躍的に素子性能の向上が認められた。以上の結果から、OXD は白色電界発光素子の性能向上において有効であると期待できる。

表 2: Ir-1 を発光材料とする PLED の素子特性.

素子性能	PLED A (電子輸送材料;PBD)	PLED A (電子輸送材料;OXD)
発光開始電圧 (V)	4.5	3.5
最大輝度 L_{max} (cd m^{-2}) ^a	2600 @13.0 V	7280 @13.0 V
外部量子効率 η_{ext} (%) ^a	2.00 @7.0 V	6.53 @9.0 V
電流効率 η_j (cd A^{-1}) ^a	4.59 @7.0 V	15.3 @9.0 V
電力効率 η_p (lm W^{-1}) ^a	2.06 @7.0 V	5.71 @8.0 V
発光極大 λ_{EL} (nm)	476, 509	475, 509
CIE 色度 ^a	(0.19, 0.39)	(0.19, 0.40)

^a 各素子性能の最大値.

次に、新規開発した緑色りん光錯体 **Ir-5** を用いて PLED を作製し、その素子特性を評価した。電子輸送材料としては PBD を用いた。発光開始電圧は 7.0 V と比較的高い値となったが、印加電圧に対する輝度および電流密度の立ち上がりから PLED は半導体特性を示した。また、最大発光輝度は 13,240 cd/m² となり、良好な高輝度緑色発光 (発光極大; 494 nm および 529 nm) が得られた。以上の結果から、**Ir-5** は三色発光型白色 PLED の緑色りん光材料として有用である。

2. 結論

1) 有機金属錯体りん光材料が可溶な環境低負荷溶剤の選択

薄膜白色光源用電界発光型インクに用いる溶媒として、環境低負荷型溶剤の選択について検討した。PVCz が可溶な溶媒系としてケトン系インク溶剤を開発した。これまでに開発した青色りん光性イリジウム錯体 **Ir-1** について開発した溶剤への溶解性を調べたところ、PLED 発光層用インクの調製が可能な濃度 (23 mM) で溶解した。また、このケトン系インク溶剤を用いて、青色りん光材料 **Ir-1** と赤色りん光材料 **Ir-2** を発光材料とする二色発光型白色 PLED 用電界発光型インクの調製にも成功した。

2) 白色光源用電界発光型インクに適した有機金属錯体系りん光材料の検索

薄膜白色光源用電界発光型インクに適応可能な高発光性りん光材料の検索について検討した。青色りん光材料 **Ir-1** と赤色りん光材料 **Ir-2** について溶液中での発光 (PL) 量子収率を調べたところ、**Ir-1** および **Ir-2** はそれぞれトルエン溶液中において、 $\Phi_{PL} = 0.91$ および 0.77 を示し、優れた発光特性を示した。さらに、これらの PMMA 薄膜中の Φ_{PL} 値を測定したところ、**Ir-1** では $\Phi_{PL} = 0.83$ 、赤色りん光材料の **Ir-2** でも $\Phi_{PL} = 0.45$ の PL 量子収率が得られ、白色光源用りん光材料として有用であることを明らかにした。また、三色発光型白色 PLED に用いる高発光性緑色りん光ドーパントとして、新規ビスシクロメタル化イリジウム錯体の開発を行った。4 種類の新規錯体のうち、**Ir-3** および **Ir-5** はいずれも強い緑色の発光を示し、その Φ_{PL} 値はそれぞれ 0.86 および 0.93 と極めて高い値であった。

3) PLED 発光層の最適化に向けたりん光材料の特性評価

本項目では、白色光源用りん光材料として用いる **Ir-1** (青色) および **Ir-5** (緑色) について PLED を作製し、その素子性能について評価した。市販の青色りん光材料を発光材料とする PLED について電子輸送材料に OXD を用いたところ著しく素子性能の向上が認められた。この知見をもとに **Ir-1** を用いた PLED についても OXD を使用したところ、大幅な素子性能の改善が認められた。新規開発した **Ir-5** を発光材料とする PLED の素子性能についても評価したところ、最大輝度 13,240 cd/m² が得られ、**Ir-5** は三色発光型白色 PLED の緑色ドーパントとして有用であることがわかった。

2-3. 有機 EL 素子の評価

(大阪府立産業技術総合研究所)

1-1. 蛍光色素を用いた有機 EL 素子の作製と物性評価

1-1-1. 研究目的

170 mm×170 mm 基板による有機 EL 素子の前段階として、新規開発した蛍光色素を用いて試験サイズの高分子ブレンド型 EL 素子を作製し、有機 EL 用発光材料としての有用性を評価する。白色

光源として応用可能な平均演色性評価数 90、発光輝度 5,000 cd/m²を満たす材料の選定を行う。

1-1-2. 実験方法

新規色素系発光材料を用いて、PVCz を正孔輸送性ホスト材料に、PBD を電子輸送材料とする色素分散型高分子 EL 素子を作製し、それらの EL 特性を評価した。正孔注入層としてポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホナート)(PEDOT:PSS)を、発光層としてPVCz、PBDおよび発光材料をブレンドした溶液をスピコート法で順次成膜した。さらに電子注入層としてフッ化セシウムを、陰極としてアルミニウムを真空蒸着法で成膜することによって素子を作製した。ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極として直流電圧を印加して大気下で評価した。白色発光素子は高分子発光層に二色もしくは三色の蛍光色素をブレンドする構成とした。

1-1-3. 結果と考察

最終的に白色発光素子を作製することを考慮し、緑色の改良、赤色の改良を中心に素子評価を行った。また、二色系白色発光素子を検討することも考慮して、青色の補色である黄色についても素子評価を行った。それぞれ単色での有機 EL 発光素子の特性を表 1 に、CIE 色度座標を図 1 に示す。

表 1: 単色での有機 EL 発光素子特性.

発光層溶液組成		EL特性			
	Dye	輝度(cd/m ²)	電圧(V)	色度座標	EL波長(nm)
Green	FC298	7229	13	(0.24,0.56)	503
	TFD-076	10010	14	(0.30,0.59)	506
Green	TFD-005	11630	13	(0.28,0.56)	512
	TFD-045	11550	13.5	(0.28,0.59)	511
	TFD-082	11890	13.5	(0.28,0.58)	509
	TFD-079	3966	15	(0.45,0.53)	549
Yellow	TFD-006	2922	13	(0.59,0.35)	610
	TFD-077	1135	16.5	(0.63,0.36)	609
Red	TFD-080	1189	16	(0.62,0.35)	607

緑色発光は化学修飾しても従来の発光色素の特性を落とすことなく、同等以上の結果が得られた。赤色発光素子は、表 1、図 1 に示すように、発色色相は良好だが、他の発光素子に比べて EL 特性が低く、発光素子の最適化が必要である。

上記改良検討に示したように単色での EL 素子においてほぼ同等の評価が得られたため、これを基に二色系および三色系白色発光素子について検討したので以下に示す。表 2 に白色発光素子特性を、図 2 に EL 発光スペクトルを示す。

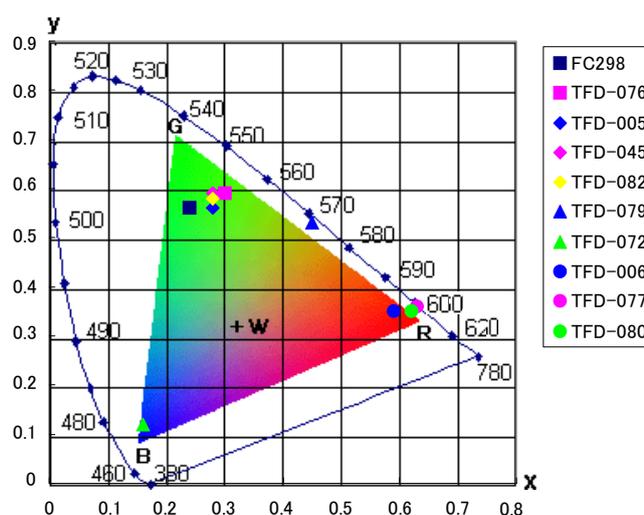


図 1. CIE 色度座標.

表 2：白色発光素子特性.

	発光層構成色素			EL特性				
	Dye1	Dye2	Dye3	輝度(cd/m ²)	電圧(V)	色度座標	EL波長(nm)	Ra
2色系	TFD-072	TFD-079		16520	12	(0.31,0.35)	442,554	57
	TFD-072	TFD-005	TFD-006	14780	11.5	(0.36,0.36)	437,508,598	92
3色系	TFD-072	TFD-082	TFD-075	18920	12	(0.30,0.36)	440,505,548	74
	TFD-072	TFD-082	TFD-006	21300	13	(0.30,0.35)	443,506,596	90
	TFD-072	TFD-082	TFD-080	17570	12.5	(0.32,0.34)	443,506,600	94

青色と補色の黄色を組み合わせた二色系発光素子は、輝度=16,520 cd/m²、CIE 色度(0.31, 0.35)であり、高輝度の白色発光が得られた。しかし、二色系発光なので当然であるが、平均演色性評価数(Ra)は57と低い結果であった。R・G・Bの三色系発光素子は10,000 cd/m²以上の高輝度が得られ、TFD-072/TFD-082/TFD-075系以外の平均演色性評価数は90以上であった。図2に示したELスペクトルを見ると二色系のELスペクトルは緑と赤色成分が少なく、TFD-072/TFD-082/TFD-075系は赤色成分が少ないことが平均演色性評価値に影響していると考えられる。

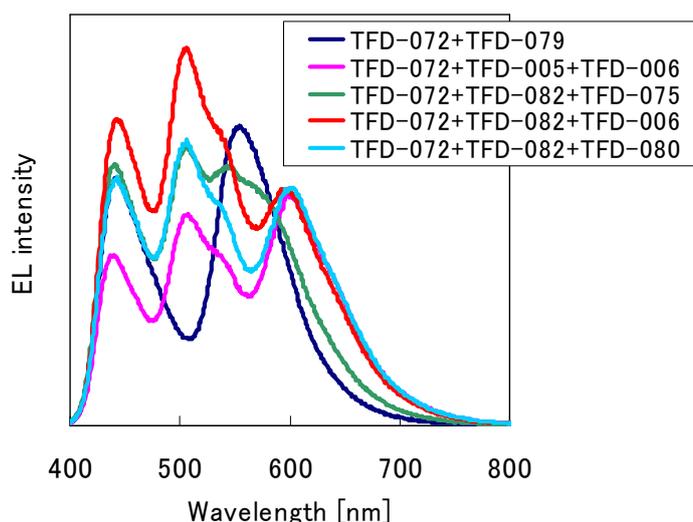


図 2. 白色発光素子スペクトル.

先に述べたように新規色素を使用した白色発光素子の作製において輝度、平均演色性評価数ともに目標に達したものが得られた。これらの結果は発光層溶剤として芳香族系溶剤を使用したものであるため、低環境負荷溶剤による発光層調製および有機 EL 発光素子の作製について検討した。蛍光色素として青色発光色素である TFD-072 を選択し、芳香族系溶剤による発光層調製の場合と環境低負荷溶剤であるケトン系溶剤を使用した場合について検証した。その結果を表 3 に示す。

表 3：発光層溶剤検討.

発光層溶液組成		EL特性			
Dye	溶剤	輝度(cd/m ²)	電圧(V)	色度座標	EL波長(nm)
TFD-072	芳香族系溶剤	9534	12.5	(0.16,0.12)	448
	ケトン系溶剤	8319	12.5	(0.16,0.12)	447

表 3 に示すように、ケトン系溶剤の使用により最大輝度が若干低下したが、駆動電圧、色度座標、EL 発光波長ともに同等の素子が得られ、溶剤変更による影響はほぼないと考えられる。

1-2. 白色りん光 PLED の作製と特性評価

1-2-1. 研究目的

2-2(環境低負荷溶媒に可溶なりん光型発光材料の開発)では、青色りん光材料 **Ir-1** をはじめとするりん光性イリジウム錯体が、溶解性および発光特性ともに PLED 作製に応用できる性能を示すことがわかった。本項目では、これら材料を用いた白色 PLED の大面積化と素子性能の改善を中心に検討した。まず、**Ir-1** および **Ir-2** を発光ドーパントに用いた二色発光型白色 PLED について、塗布装置を用いた 40 mm×40 mm 大面積素子の作製を試みた。また、**Ir-1** と **Ir-2** との共ドーパントの組み合わせに緑色りん光材料 **Ir-5** を加えた三色発光型白色 PLED の作製と素子性能の評価を行った。さらには、電子輸送材料に OXD を用い、二色発光型白色 PLED の高性能化について検討した。

1-2-2. 実験方法

発光面積 40 mm×40 mm の素子の ITO ガラス基板上への PEDOT:PSS と発光層インクの塗布には、(株)ヒラノテクシード社製塗布装置を用いた。一方、テスト用サイズ(発光面積;10 mm²)の二色および三色発光型白色 PLED の作製に際しては、PEDOT:PSS および発光層の製膜はスピンコート法で行った。

1-2-3. 結果と考察

40 mm×40 mm 二色発光型白色 PLED の発光層用インクとして、芳香族系溶剤を用いた 2 種類のインクについて検討した。作製した PLED の発光時の写真を図 3 に示す。インク A、B のいずれの場合も、塗布ムラのない、均質な発光層が得られた。一部発光が弱い部分が認められるが、これは塗布装置のノズルが基板から離れる際に液切れが悪いため膜厚が大きくなったためと考えられる。素子の発光色調に関しては、青色の発光が顕著に表れていることが図 3 からわかる。インク A、B を用いてテスト用サイズの素子をスピンコート法で作製したところ白色 EL が得られることから、塗布装置を用いて作製した PLED では、溶液組成および塗布条件の再検討が必要と考えられる。

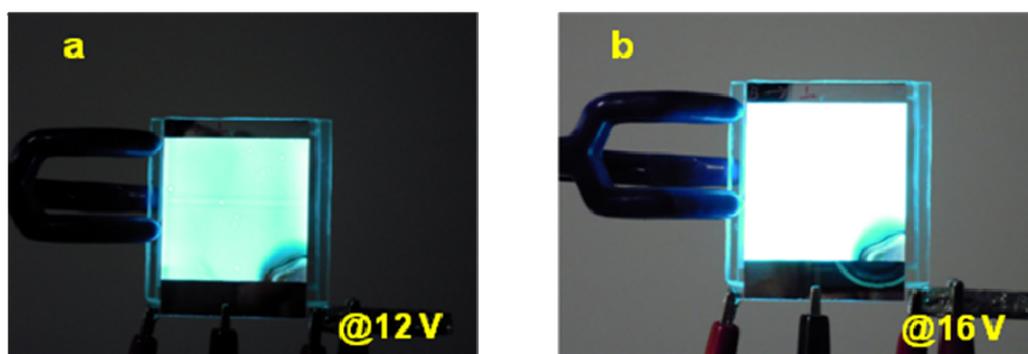


図 3. (a)インク A および(b)インク B を用いて塗布装置により作製した 40 mm×40 mm 二色発光型白色 PLED の発光状態.

次に、三色発光型 PLED の作製についても検討した。図 4 に **Ir-1**、**Ir-2**、および **Ir-5** の EL スペクトルと CIE 色度座標を示す。三色の同時発光による白色光の色度は、それぞれの色度を結んで形成される三角形内に現れると予想される。実際に、テスト用サイズ(発光面積; 10 mm²)の三色発光型 PLED を作製し、特性評価を行った。(図 5、表 4)。EL スペクトルと CIE 色度から、白色発光が得られたと言える。最大発光輝度についても、目標とする 5,000 cd/m² 以上の値が得られた。

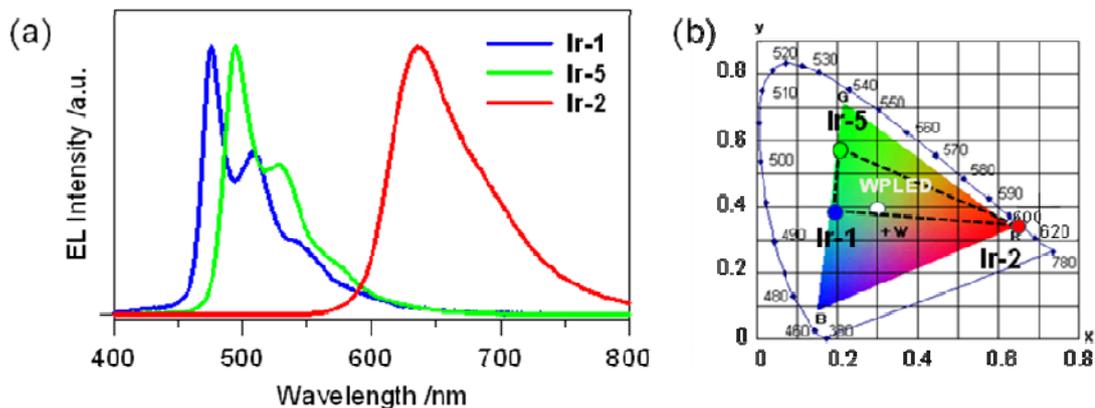


図 4. **Ir-1**、**Ir-2**、および **Ir-5** の (a) EL スペクトルと (b) CIE 色度座標.

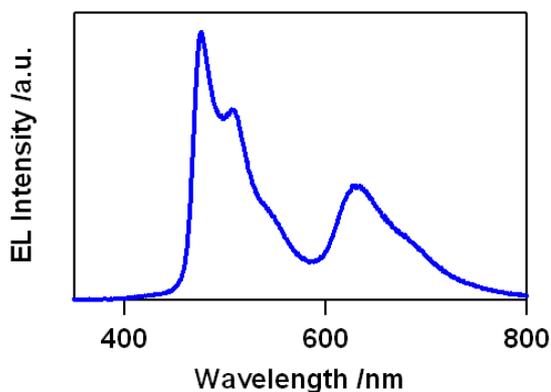


図 5. 三色発光型白色 PLED の EL スペクトル.

表 4: 三色発光型白色 PLED の素子特性.

素子性能	観測値
発光開始電圧 (V)	6.0
最大輝度 L_{\max} (cd m ⁻²) ^a	5404 @14.5 V
外部量子効率 η_{ext} (%) ^a	2.8 @8.5 V
電流効率 η_j (cd A ⁻¹) ^a	5.1 @8.5 V
電力効率 η_p (lm W ⁻¹) ^a	1.9 @8.0 V
CIE 色度 ^a	(0.29, 0.40)

^a 各素子性能の最大値.

本研究ではさらに、白色 PLED の高効率化を目指し、OXD を電子輸送材料に用いて **Ir-1** および **Ir-2** を共ドーパントとする二色発光型白色 PLED (テスト用サイズ) を作製した。発光開始電圧は 4.0 V であり、14.5 V において最大輝度 7,132 cd/m² を記録したことから、PBD を用いた PLED よりも高輝度が得られた。EL スペクトルにおいても可視領域全体を覆う発光が認められ、最大輝度における CIE 色度(0.32, 0.39)からも白色 EL 光が得られたと言える。素子特性についても、外部量子効率の最大値は $\eta_{\text{ext}} = 6.7\%$ を記録し、溶液塗布型白色 PLED としては高効率な素子であることが明らかとなった。以上の結果から、電子輸送材料として OXD を用いることによって白色 PLED の素子性能が大幅に改善された。

2. 結論

1) 蛍光色素を用いた有機 EL 素子の評価と材料選定

本項目では、溶液塗布法による有機 EL 素子作製に適した蛍光ドーパントを開発するために溶解度向上に主眼を置いた分子設計を行った。特に白色発光素子を作製する際には、各種色素を混合することになるため色素の溶解度が重要となる。今回の改良検討により溶解度が大幅に改善された。置換基変更による素子特性の低下もなくほぼ同等の素子特性のものが得られた。ただ、単独での EL 特性が青色や緑色に比べて赤色がかなり劣っている。これは、PVCz から赤色蛍光色素へのエネルギー移動が良くないことが考えられる。三色混合の場合、緑色発光から赤色へエネルギー移動が発生することによる輝度低下が考えられ、高性能赤色発光ドーパントの開発が必要である。

目標である白色光源として応用可能な平均演色性評価数 90、発光輝度 5,000 cd/m²を満たす材料は、TFD-072/TFD-082/TFD-006 の系と TFD-072/TFD-082/TFD-080 の系であった。

2) 白色りん光 PLED の作製と特性評価

本項目では、有機金属系りん光材料を用いた白色 PLED の作製と特性評価、さらには素子性能の改善について検討した。まず、二色発光型白色 PLED について塗布装置を用いた素子作製を検討した。色度の調整と塗布条件の再検討が必要であるが、塗布ムラの少ない 40 mm×40 mm 大面積白色電界発光素子の作製に成功した。次に、演色性・視認性の向上を目指して三色発光型 PLED の作製について検討した。テスト用サイズ(発光面積; 10 mm²)ではあるが、可視光領域全体にわたって発光が認められ、最大輝度として 5,404 cd/m²、CIE 色度として(0.29, 0.40)の白色発光が得られた。さらに本項目では、電子輸送材料に着目し、二色発光型白色 PLED について素子特性の改善について検討した。ドープする電子輸送材料として OXD を用いることによって、最大輝度 5,404 cd/m²、CIE 色度(0.32, 0.39)、最大電力効率 4.7 lm/W を達成した。これらの素子性能は、正面輝度のみで評価したのものとしては比較的高効率であると言える。今後、素子のさらなる高効率化、省電力化を達成するには、材料や素子構成についての再検討に加え、基板や外枠部材の工夫による光取り出し効率の向上、放熱板の導入による素子の劣化の防止を検討する必要がある。

2-4 . 薄膜白色光源用電界発光型インク溶液調製のための基盤技術開発

(株式会社ヒラノテクシード、山田化学工業株式会社、公立大学法人大阪府立大学、
大阪府立産業技術総合研究所)

1-1 . 薄膜白色光源用電界発光型インク溶液の特性評価と薄膜発光層の作製

1-1-1 . 研究目的

山田化学工業(株)が開発した環境低負荷溶媒に可溶性蛍光型発光材料および大阪府立大学が開発した環境低負荷溶媒に可溶性りん光型発光材料を用いて、塗布方式にて、150 mm 角の基板上に均一、均質に膜厚 100 nm の発光層を形成できる環境低負荷溶媒から構成される薄膜白色光源用電界発光型インク溶液の特性評価と薄膜発光層の作製を(株)ヒラノテクシードが行った。

1-1-2 . 実験方法

薄膜白色光源用電界発光型インク溶液の塗布装置として、毛細管現象を利用した図1の塗布装置

を用いた。この塗布装置は、ガラス基板等の枚葉物に低粘度の塗布液を高せん断応力や圧力等のダメージを与えることなく薄く均一に塗布することができる。

実験方法としては、薄膜白色光源用電界発光型インク溶液を塗布装置の給液タンクに入れた後、塗布条件の各種パラメータを調整し、事前に正孔注入層の PEDOT/PSS 液を塗布乾燥させた ITO 膜付ガラス基板上に塗布した。インク溶液の乾燥にはホットプレートを用いた。乾燥条件は温度 120°C で約 30 分乾燥させた。



図 1. 塗布装置概観。

1-1-3. 結果と考察

薄膜白色光源用電界発光型インク溶液を塗布する前に、ITO 膜から正孔を運ぶ役目のある正孔注入層 PEDOT:PSS 液を ITO 膜上に塗布した。必要とされる膜厚は 50 nm であり、塗布条件の運転パラメータを最適化することにより達成することができた。しかしながら、PEDOT:PSS 溶液を原液のまま塗布するとガラス基板上ではじきがあり、全面で均一に塗布しにくいことがわかった。調査した結果アルコールを添加することにより改善できることがわかった。

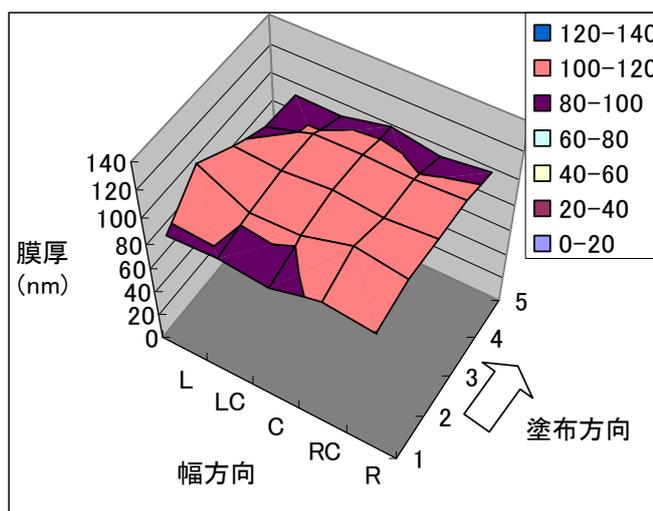


図 2. 蛍光型発光インクの膜厚分布。

薄膜白色光源用電界発光型インク溶

液は山田化学工業㈱が開発した蛍光型発光材料をインク溶液にしたものから塗布実験を行った。塗布条件の運転パラメータを最適化することにより、膜厚 100 nm を塗布にて作成できた。しかし、インク溶液の溶媒が揮発しやすいためノズルの先端で溶液が乾き、濃度のばらつきが生じ塗布スジの原因となった。塗布スジは最後に素子として発光させたときの輝度のばらつきになった。対策として高沸点溶媒を添加することにより塗布スジを改善した。

また、環境低負荷溶媒に変更しても塗布スジは、最小限に抑えられた。図2は 150 mm 角の基板に対しての膜厚測定結果である。幅方向に 5 点、塗布方向に 5 点の計 25 点を測定した結果で、膜厚の平均値は 101.1 nm で精度は $\sigma 6.8\%$ であった。最終の環境低負荷溶媒に変更したインク溶液の液粘度は約 0.45 mPa·s であった。

次に、大阪府立大学の開発したりん光型発光インク溶液についても塗布実験を行った。塗布条件は蛍光型発光インクと液濃度や粘度がほとんど変わらなかったため同じ条件とした。液粘度は約 0.42 mPa·s であった。なおインク溶液の濃度は蛍光型、りん光型のとも約 1% であった。

図3は150 mm角の基板に対しての膜厚測定結果である。蛍光型インクと同様に25点測定した結果、膜厚の平均値は98.6 nmで精度は σ 8.9%であった。

以上の結果、山田化学工業㈱が開発した環境低負荷溶媒に可溶性蛍光型発光材料および大阪府立大学が開発した環境低負荷溶媒に可溶性りん光型発光材料を用いた薄膜白色光源用電界発光型インク溶液をそれぞれ塗布した結果、150 mm角基板上で膜厚100 nmの σ 10%以下の均一で均質な薄膜発光層が形成できた。

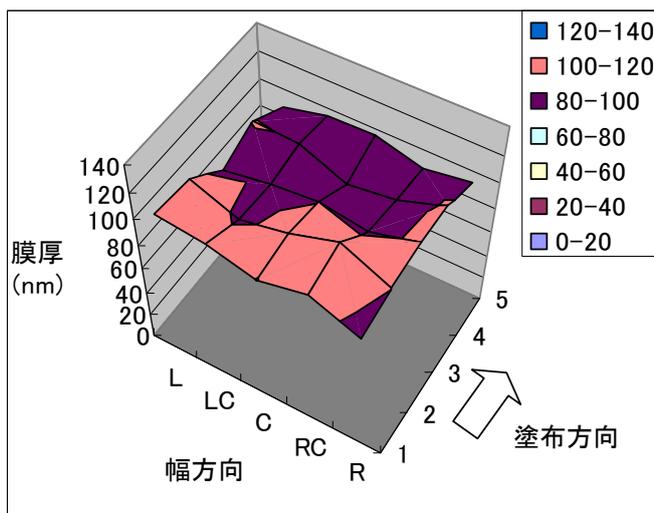


図3. りん型蛍光インクの膜厚分布。

1-2. 薄膜発光層のデバイス評価

1-2-1. 研究目的

発光面積が150 mm²を有する170 mm²のITO電極付きガラス基板からなる薄膜発光層を有する素子の評価は従来の発光部が数mm²の薄膜発光層を有する素子の評価とは異なる。

発光面積の大きな素子では、ITO電極の抵抗値が10 Ωcm²と高いことから、十分な電流が流れなくなる電圧降下が生じるため、全面積に亘って、電界発光に必要な電流を流す事が困難となる。とくに、中心部分では、電圧降下が顕著となるため、電界発光が起こりにくくなる。

そこで、本研究では、パターンニングしたITO電極を有する基板を用いて大面積発光型素子を作製し、電界発光を確認することを目的とした。なお、以下の実験方法及び結果と考察については、(1)蛍光材料および(2)りん光材料に分けて記述した。

(1) 蛍光材料

1-2-2. 実験方法

デバイス評価用ITO基板として、50 mm×55 mm基板(発光面積;35 mm×40 mm)と170 mm×170 mm基板(発光面積;150 mm×150 mm)について検討した。PVCzを正孔輸送性ホスト材料に、PBDを電子輸送材料とするPLEDを作製し、EL特性を評価した。正孔注入層としてPEDOT:PSSを、発光層としてPVCz、PBDおよび発光材料をブレンドした溶液を毛細管塗布方式で順次成膜した。さらに電子注入層としてフッ化セシウムを、陰極としてアルミニウムを真空蒸着法で成膜し、素子を作製した。ITO電極を陽極、アルミニウム電極を陰極として直流電圧を印加して大気下で評価した。

1-2-3. 結果と考察

まず、正孔注入層であるPEDOT:PSSの塗布検討を行った。毛細管塗布方式により目標の40 nm～50 nmの膜厚で塗布することは可能であった。

次に、毛細管塗布方式により均一に塗布したPEDOT:PSS薄膜上に緑色発光層塗布を検討し、電子注入層としてフッ化セシウムを、陰極としてアルミニウムを真空蒸着法で成膜することによって素子

を作製した。ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極として直流電圧を印加して大気下で評価した。図 4 に緑色発光素子の電圧－輝度、電圧－電流密度曲線を、図 5 に EL スペクトルを示す。発光開始電圧は 7 V 付近であり、21 V において最大輝度 530 cd/m²を与えた。

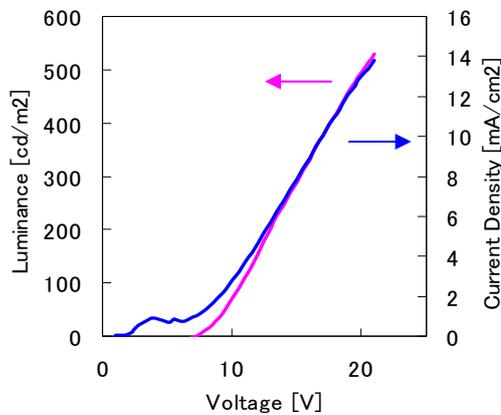


図 4. 緑色発光素子の電圧－輝度、電圧－電流密度曲線.

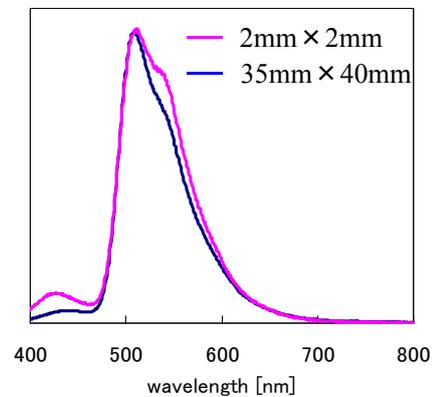


図 5. 緑色発光素子の EL スペクトル.

次に、毛细管塗布方式により均一に塗布した PEDOT:PSS 薄膜上に白色発光層塗布を検討し、電子注入層としてフッ化セシウムを、陰極としてアルミニウムを真空蒸着法で成膜することによって素子を作製した。ITO 電極を陽極、アルミニウム電極を陰極として直流電圧を印加して大気下で評価した。図 6 に白色発光素子の電圧－輝度、電圧－電流密度曲線を、図 7 に EL スペクトルを示す。発光開始電圧が 7V であり、20V において 400 cd/m²を記録したが、発光面積が 2 mm×2 mm の基板と比較すると赤色発光がほとんど観測されず、緑色発光が非常に強いスペクトルとなっている。塗布装置を用いて作製した PLED では、溶液組成および塗布条件の検討を再度行う必要があると考えられる。

素子作製の問題点は完全に解決していないが、170 mm×170 mm 基板についても検討した。塗布工程は 50 mm×55 mm 基板と同様の手法とし、これまでと同様、電子注入層としてフッ化セシウムを、陰極として Al を真空蒸着法で成膜して素子を作製した。ITO 電極を陽極、Al 電極を陰極として直流電圧を印加し、大気下で評価した。図 7 に示した EL スペクトルと比較すると赤色強く発光していた。発光面積が 2 mm×2 mm の基板と比較すると若干赤みが強いものの、白色に近い発光を確認した。

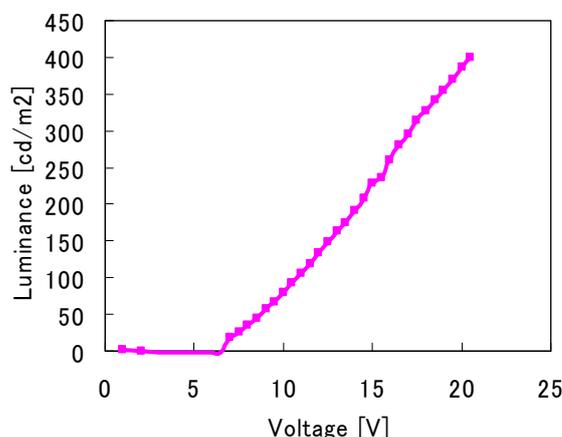


図 6. 白色発光素子の電圧－輝度曲線.

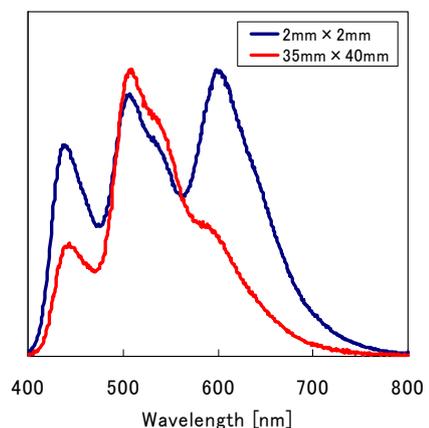


図 7. 白色発光素子の EL スペクトル.

(2)りん光材料

1-2-2. 実験方法

毛細管塗布方式により、発光面積 150 mm^2 において、PEDOT:PSS 層 (膜厚 50 nm) 及び膜厚 100 nm のりん光材料からなる発光層を ITO 電極付きガラス基板に作製した。

この発光層の上に、真空蒸着法により、電子注入層となるフッ化セシウム (CsF) を 1 nm 、陰極となるアルミニウム (Al) 電極を 800 nm 作製した。

1-2-3. 結果と考察

作製した素子の電流-電圧曲線を図 8 に示す。

図 8 から、面積に応じた電流が流れており、ITO 電極及び CsF から電荷 (それぞれ正孔および電子) が注入されていることが認められる。しかし、輝度は、発光部分が小さな素子に比べて、低いことから、発光材料であるりん光材料での正孔と電子の再結合の効率は小さいものと考えられる。

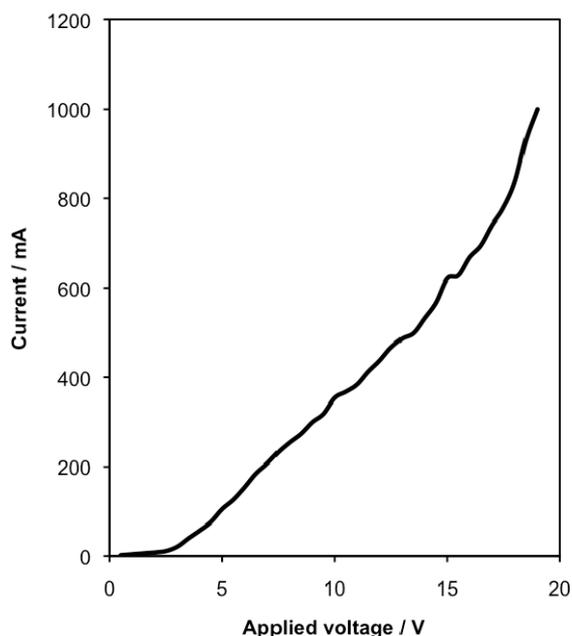


図 8. 電圧—電流曲線.

2. 結論

開発した環境低負荷溶媒に可溶性蛍光型発光材料及びりん光型発光材料を用いた薄膜白色光源用電界発光型インク溶液をそれぞれ塗布した結果、 150 mm 角基板上で膜厚 100 nm の均一で均質な薄膜発光層を形成することに成功した。

また、環境負荷のケトン系溶媒から構成される薄膜白色光源用電界発光型インク溶液は、毛細管塗布方式により、 150 mm 角の基板上に均一、均質に膜厚 100 nm の発光層を形成できるがわかった。また、大面積にわたって発光は認められなかったが、電流注入は確認できた。なお、今後の素子作製の進捗によって、大面積発光部を有する電界発光素子は作製できると結論づけられる。

第3章 全体総括

1. 研究開発成果

平成 21 年度の研究開発目標は、白色光源用電界発光型インクの実環境低負荷溶媒の選択と発光効率の向上、及び大面積塗布技術の確立である。このための具体的な数値目標として、環境低負荷インク溶剤に 10 mmol/L 以上の溶解度を有し、高分子薄膜中で発光(PL)量子収率が 70%以上の蛍光色素およびりん光材料を開発する。塗布型の蛍光色素分散型 PLED は平均演色性評価数 90 及び発光輝度 5,000 cd/m²、りん光材料分散型 PLED は発光輝度 5,000 cd/m² 及び発光効率 35 lm/W を満たす材料を選定する。毛細管塗布方式で 15 cm 角サイズの基板に均質な膜厚 100 nm の発光層を塗布する発光材料インクと塗布技術を開発する。塗布した大型薄膜の電界発光素子を作成し、有機 EL 特性を評価する。

発光層は正孔輸送性ホスト高分子 PVCz と電子輸送材料に蛍光色素あるいは有機金属錯体りん光材料をドーピングする。ホスト高分子の PVCz は芳香族有機溶媒以外は溶解度が低い。環境負荷が低い塗布溶剤のケトン系、エステル系有機溶媒に対する溶解度を試験した結果、単独で十分な溶解度がある環境低負荷溶剤は見つけることができなかった。このため、ケトン系混合溶剤を使用した。蛍光色素は可溶性基を化学修飾することで 10 mmol/L 以上の溶解性と PMMA 薄膜中で 70%以上の発光量子収率が得られた。りん光材料は有機イリジウム錯体の配位子を種々検索することで溶解性と発光量子収率の目標値をクリアした。

蛍光 PLED は R・G・B 三色混合系で発光輝度と平均演色性評価値の目標値をクリアした。りん光 PLED については発光輝度はクリアしたが、電流発光効率はクリアできなかった。発光効率 35 lm/W の目標値は省エネルギー要求が高い照明用途の目標値であり、全ての材料と素子構成を最適化しないと到達することが難しい数値である。

毛細管塗布方式は 17 cm 角 ITO ガラス基板に膜厚 100 nm、10%以下の均一で均質な薄膜発光層を塗布することができた。大面積薄膜発光素子は塗布に起因すると思われる塗布方向のスジ斑が発生したが、インクの粘度、蒸発特性を調整することによって抑制できると思われる。ITO 電極の抵抗が高いことに起因する発光斑は補助電極等の素子設計の検討が必要である。

2. 今後の課題及び事業化展開

(1) 今後の課題

大面積薄膜発光素子の研究開発は緒に就いたばかりであり、材料開発、素子作製とも実用化には多くの課題をクリアする必要がある。今年度の研究開発は小面積試験サイズの素子から 5 cm 角サイズ薄膜素子の可能性が見えるところまで到達した。更なる発光効率の向上、これまで検討してなかった発光寿命の改良には蛍光ドーパント、りん光ドーパント以外の材料および素子設計の検討が必要である。

課題は山積しているが、大面積有機 EL 照明の開発に成功すれば、点光源の LED 照明と別の面発光光源として用途は大きい。

(2) 事業化計画

本プロジェクトの山田化学工業(株)は材料メーカー、(株)ヒラノテクシードは装置メーカーであり、両社とも有機 EL デバイス事業は難しい。このため、デバイス企業が興味を示す大面積薄膜白色発光素子を開

発し、材料と塗布装置を販売することが実現可能なビジネスモデルである。プリンタブルエレクトロニクス
の材料と塗布技術は注目を集めており、塗布プロセスによる 17 cm 角の薄膜白色発光素子の開発に成
功すれば注目されことは間違いない。

本プロジェクトは山田化学工業㈱と大阪府立大学が発光材料とインク調製を行い、㈱ヒラノテクシード
が正孔注入層と発光層を塗布、大阪府立産業技術総合研究所で大面積薄膜デバイス作製評価する役
割分担が機能し、短期間で効率よく研究開発することができた。管理法人の大阪府立大学のマネジメン
トも的確で予定通り 3 回開催した研究調整委員会も活発な議論があり、情報共有とアイデア創出に有効
であった。

※本報告書に用いた印刷紙は紙へのリサイクルが可能です。

この報告書には、委託業務の成果として、産業財産権等の対象となる技術情報（未出願又は未公開の産業財産権等又は未公開論文）、ノウハウ等の秘匿情報が含まれているので、通例の取り扱いにおいて非公開とする。ただし、行政機関の保有する情報の公開に関する法律（平成11年法律第42号）に基づく情報開示請求の対象の文書となります。