有機ＥＬ用電子輸送材料の開発

研究者　：相原　秀典　公益財団法人相模中央化学研究所 副理事長　所長
開発企業：栗田　守　　東ソー株式会社 代表取締役社長
（推薦者：安達　千波矢　九州大学 最先端有機光エレクトロニクス
研究センター・センター長）

相原　秀典 氏

栗田　守 氏

１．　技術の背景

有機 EL は、1997 年に世界に先駆けて量産に成功した「日本発」のデバイスである。高画質、薄型、フレキシブル等を特徴とし、現在はスマートフォン向けディスプレイを始めとした様々な製品に使われている。しかし当初は液晶ディスプレイに比べて消費電力が大きく、広く普及されるにはその改善が求められていた。その要因は有機 EL に用いられる有機材料にあり、無機材料に比べて電気が流れにくい（電子または正孔の移動度が低い）ことが本質的な問題である。特に、電子移動度が高い有機材料は少なく、高移動度な電子輸送材料を創出する事が有機 EL の発展に向けた課題であった。

この課題に対し、それまであまり注目されていなかった「1,3,5-トリアジン骨格」に着目し、研究に着手し、試行錯誤の結果、高い電子移動度をもつ電子輸送材料を開発することができた。世界初となるトリアジン系電子輸送材料を製品化し、現在では様々な用途に採用されている（図1）。

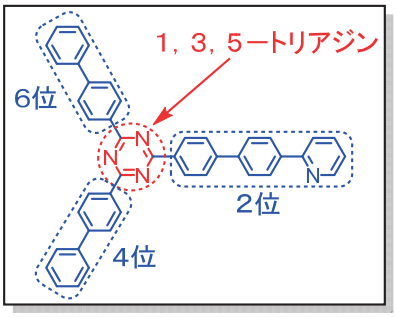

図 1.　1,3,5-トリアジン系電子輸送材料の例

２．　技術の概要

新たな電子輸送材料を開発するにあたり、1,3,5－トリアジン骨格に着目した。本骨格には、炭素原子と電気的に陰性な窒素原子とが 6 員環内に対称性高く配置されており、電子輸送に好適な LUMO 準位と酸化還元耐性を備えている。有機 EL 素子中にて、トリアジン系材料が電子輸送材料として働くには、トリアジン環 2,4,6 位の炭素原子上に異なる置換基を任意に導入し高性能化を図る必要があった。

相模中央化学研究所では、2,4,6 位に異なる置換基を持つ非対称トリアジン系材料の合成法の確立に取り組んだ。従来の 1,3,5－トリアジン類は、酸触媒による原料化合物（芳香族ニトリル）の 3 量化反応により合成されてきた。この従来法で非対称構造を合成しようとした場合、得られるトリアジン類は、AAA、AAB、ABB 及び BBB 型の複雑な混合物となり、選択的な材料合成は困難であった（図 2）。

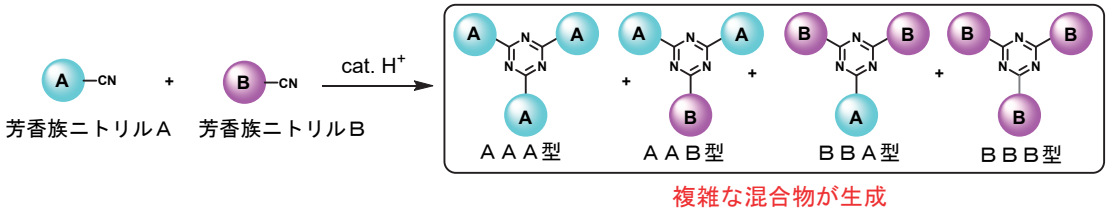

図 2. 酸触媒による芳香族ニトリルの 3 量化反応（従来法）

そこで開発者らは、酸触媒を Lewis 酸とし、２種類の原料（芳香族ニトリルと芳香族酸塩化物）を用いて[2+1]型環化反応によるトリアジン類の合成反応を試みた（図 3）。本反応により、2,4 位と 6 位にそれぞれ異なる置換基をもつ非対称型（AAB 型）トリアジン類のみを選択的に合成し、更に既存のカップリング反応等を組み合わせる事によって所望の電子輸送特性を持つトリアジン系材料を得ることができた。

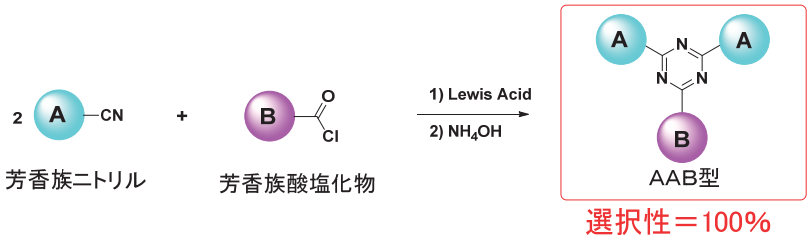

図 3. 非対称合成法の構築

東ソー株式会社では、合成したトリアジン系材料の電子輸送に関する能力を、光電流を用いた方法で測定した。代表的な電子輸送材料としてアルミニウム錯体（Alq_3）があり、電子移動度は $10^{-6}cm^2/Vs$ 台である。これは実用化されている正孔輸送材料の移動度（$10^{-3}cm^2/Vs$ 台）と比べて極めて低く、高い電子移動度を有する材料が望まれていた。Alq_3 と開発したトリアジン系材料の電子の流れをレーザーパルス光照射により光電流を発生させる Time of Flight 法で可視化した。過渡光電流波形を確認すると、Alq_3 は電子が流れにくい「分散波形」という伝導波形であるのに対し、開発したトリアジン系材料は電子が流れやすいことを示す台形のグラフ形状をもつ「非分散波形」を示した（図 4）。

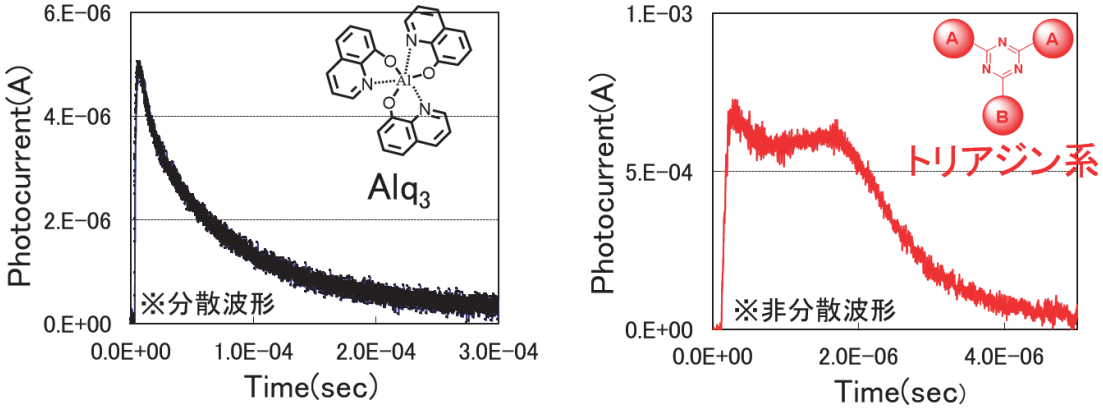

図 4. 過渡光電流波形

伝導波形が良好であったトリアジン系電子輸送材料は、高い電子移動度が期待できるため、2,4,6 位の置換基を種々変更し電子移動度の変化を調べた（図 5、トリアジン A～E）。置換基を最適化することにより、Alq_3 と比べ 2 桁以上も高い移動度を達成した。

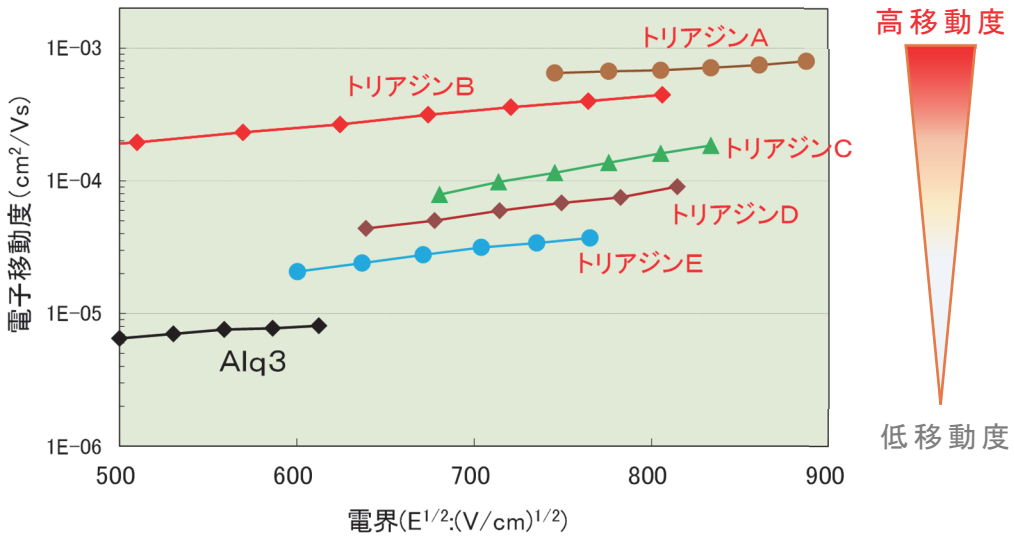

図 5. 電子移動度の電界依存性

３．効果

開発したトリアジン系材料と Alq_3 をそれぞれ電子輸送層とする有機 EL 素子を作製し、性能を評価した結果を図 6 に示す。電子移動度が向上した効果によって、有機 EL 素子の特性が向上した。特に課題であった青色素子で約 50%の大幅な低消費電力化を達成した。

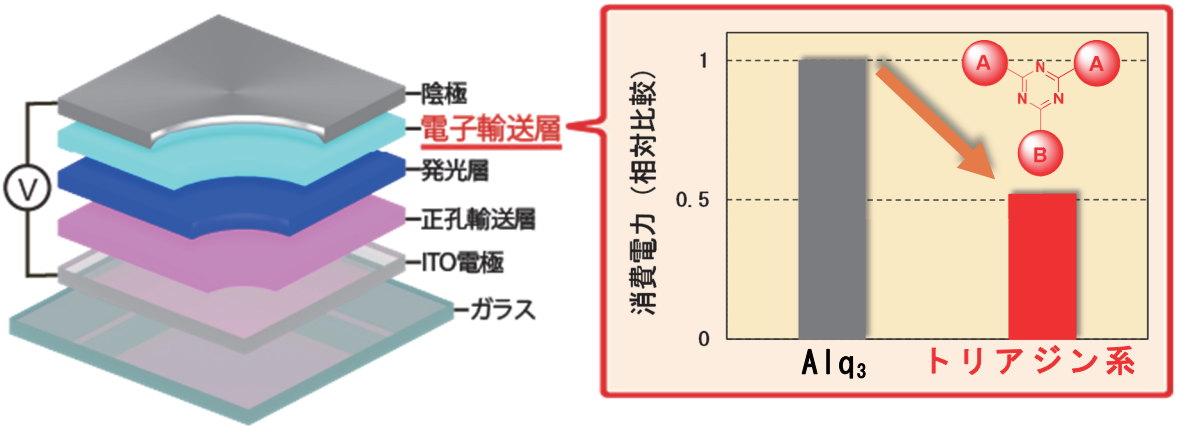

図 6. 有機 EL 素子構造と電子輸送層の違いによる消費電力の低減効果

有機 EL 用材料の代表的な骨格として、「発光骨格」としてはアントラセン骨格、「正孔輸送骨格」としてはアリーアミンやカルバゾール骨格があった。「電子輸送骨格」としては様々な骨格が検討されていたが、トリアジンを用いた「電子輸送骨格」は、現在では代表的な主骨格として認知されるに至り、様々なディスプレイに採用されている（図 7）。

図 7. 青色発光の様子と有機 EL を用いたスマートフォン

更にトリアジン骨格は、最先端分野においても大きな可能性を秘めている。九州大学で開発された TADF（Thermally Activated Delayed Fluorescence）型有機 EL は、従来の高価な貴金属を使わずに、内部量子収率 100%が達成できる非常に発光効率の良い画期的な発光素子である。この中でもトリアジン骨格が有用なことが判ってきた。現在、トリアジン系材料を利用した有機 EL 素子は、以上の様に多彩な展開が進んでおり、トリアジン系材料は有機 EL に欠かせない骨格となっている。