

低分子有機EL材料の最新開発動向

東洋インキ製造株式会社

榎 田 年 男
権 泰 善

低分子有機EL材料の最新開発動向

榎 田 年 男*
権 泰 善**

有機EL素子は新しいディスプレイとして産業的展開に大きな期待が寄せられている。有機ELディスプレイを市場化するためには、低電力、高色純度、長発光寿命などの改良を行い、携帯用、車載用およびコンピュータ用ディスプレイの必要特性を達成する必要がある。そのためには、有機EL材料の開発が不可欠であり、各有機材料の開発が盛んに行われている。

有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、新しい表示デバイスとして、大きな産業的展開が期待されている。従来まで、有機材料のエレクトロニクス分野への応用が検討されてきたが、有機EL素子は有機分子が電子デバイスの中心機能を持ち、そのデバイス機能の大きな鍵を握る要因として最も重要な役割を持つ初めてのデバイスである。有機EL素子が液晶などと並ぶ産業用ディスプレイとして成立するためには、材料科学分野のさらなる発展と新しい機能を有する材料の開発の迅速化が不可欠である。有機機能性材料の開発は簡単ではなく、理論と試行錯誤の繰り返しから生まれる場合が多い。近年のディスプレイ材料としての必要性からみて、さらに大幅な機能性付与が必要である。

本稿では、高性能有機ELディスプレイ開発の鍵を握る低分子有機EL材料の最新開発動向について解説する。

開発の歴史と今後の動向

有機物質の蛍光 (ルミネッセンス) 現象を発光

*Enokida Toshio

東洋インキ製造(株) 色材事業本部 色材技術統括部
開発部 部長 工博

〒300-4247 茨城県つくば市和台27
☎029-864-4501

**Gwon Tae-Sun

同部 研究員 理博

素子に応用した有機EL素子は、固体自発光型のフルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われてきた。1980年代後半にイーストマン・コダックのC. W. Tangらにより、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機薄膜を積層した有機EL素子が報告された。この素子は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は数千cd/m²、最大発光効率は1.5 lm/Wを達成した。発表当時の素子の駆動寿命は初期輝度50 cd/m²で100時間であり、実用には遠かったが、各研究機関の努力により、この数年に発表された素子の駆動時間は1万時間を大きく越え、実用化の目途が立ってきた。しかしながら、ディスプレイの駆動方法、フルカラー方式による数々の規制により、実際の素子寿命に関しては、まだまだ改良の余地が多い。また、最近では、実用ディスプレイから考えて、発光寿命は初期輝度からおおよそ10%低下した時点での時間で見るのが適切と考えられている。以上の項目をクリアするためには、まだまだ多くの課題が山積していると言えよう。

低分子有機EL材料

有機EL素子に使用される有機材料は、低分子材料とポリマー材料に大別される。低分子材料とポリマー材料は分子量やその分布に違いはあるも

の、材料の特質に起因して材料特性や成膜方法が異なるのみであり、本質的な見地からはそれらには大きな違いはない。今後も、低分子、ポリマー共に新しい材料が探索されると思われるが、材料の置換基や分子骨格などの化学的な側面からの機構解明が必要であり、その結果により有機EL素子特性や耐久性などが改良されると推測される。以下に、代表的な低分子有機EL材料と、今後の方向性を考える。

1. 正孔注入および輸送材料

有機EL素子の有機層はきわめて薄い膜であり、駆動時の電界強度は 10^5V/cm 以上にもなる。この高電圧下で安定な素子として働くためには、正孔注入層としては均一で密な薄膜の形成が必要になる。有機化合物によりそのような薄膜を形成するためには、立体性を持った化合物を設計する必要がある、薄膜としてはアモルファス状態になる。芳香族アミン化合物、とりわけトリフェニルアミン構造を持つ化合物は、立体性があり、アモルファス状態を形成するためには最適の化学構造である。多くの低分子正孔注入材料は蒸着法で薄膜形成される。基板上にアモルファス状態で薄膜形成された正孔注入層を有する有機EL素子を駆動した場合、発生するジュール熱で素子温度が急激に上昇する。そのような状況では、正孔注入層の基板への密着性、収縮性、および T_g などの特性が素子寿命に大きく影響を及ぼしていることが容易に推測される。つまり、ジュール熱により素子温度が上昇し、正孔注入層の T_g に接近すると、正孔注入材料の分子運動が活発になり分子同士が凝集を始める。このような状態では、薄膜層内の分子構造の変化や結晶化が起こり始め、水分子や活

性ガスなどが存在すると、さらに薄膜のアモルファス状態が崩壊することになる。その結果、電極界面との接触不良や絶縁破壊などの現象が起こり、駆動電圧の上昇や、発光輝度の低下などを引き起こす。これらの現象は正孔注入層の T_g のみが原因ではないが、ITO電極に直接接する薄膜のアモルファス性もしくはその堅牢性により、有機EL素子の特性や寿命が大きな影響を受けることは間違いない。

これまで報告された中で、代表的な正孔注入材料を図1に示す。上記の条件に加えて、陽極からの正孔の注入性から、低いイオン化ポテンシャル(I_p)材料が必要とされる。このような低 I_p であり正孔注入材料の代表例としては、銅フタロシアニン(CuPc)、スターバースト型アミン(m-MTDATAおよび1-TNATA)、トリアミン(AO-3)およびテトラアミン(DPPD)などがある。図1の化合物は、正孔注入材料の代表的な化合物であり、多くの化合物が開発されてきた。現在は、これら材料をさらに改良した正孔注入材料により、有機ELディスプレイの実用化を目指している。これらの正孔注入材料を使用した正孔注入層は、高い移動度、アモルファス性による高耐熱性を示しているが、素子の信頼性、低電力化のためには、さらに進化した材料を探索する必要がある。

現在の有機EL素子では、正孔注入層と発光層の間に、注入層から注入した正孔を効率よく発光層に注入させるための正孔輸送層が設けられている場合が多い。正孔輸送層に使用する代表的な正孔輸送材料を図2に示す。

正孔輸送材料としては、有機EL素子の開発当初は有機感光体の電荷輸送層に使用されていたTPDをそのまま使用していたが、薄膜特性や耐熱性が不足していたため、他の材料の開発が進められた。TPDからTPAC、さらには α -NPDの採用により、通常の使用温度範囲では問題の少ない素子を作ることができるようになった。その後、車載用途などに耐熱性素子が必要になり、ガラス転移点温度(T_g)の高い材料の開発が進められた。

T_g を向上させて耐熱性を改良した正孔輸送材料としては、耐熱性部位であるフルオレン基を導入したFTPD, spiro-TPD, TPTE-2およびOTPACなどがある。耐熱性を向上させるためにはバルキーな縮合基を導入するか、トリフェニルアミン骨格などの化学単位を多くして分子量を大

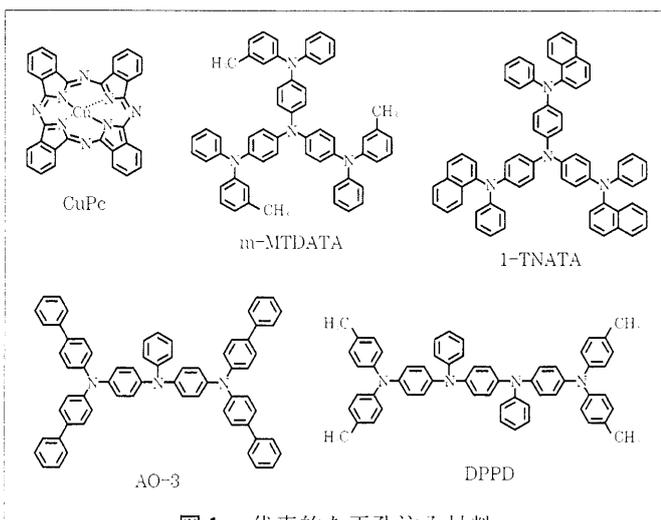


図1 代表的な正孔注入材料

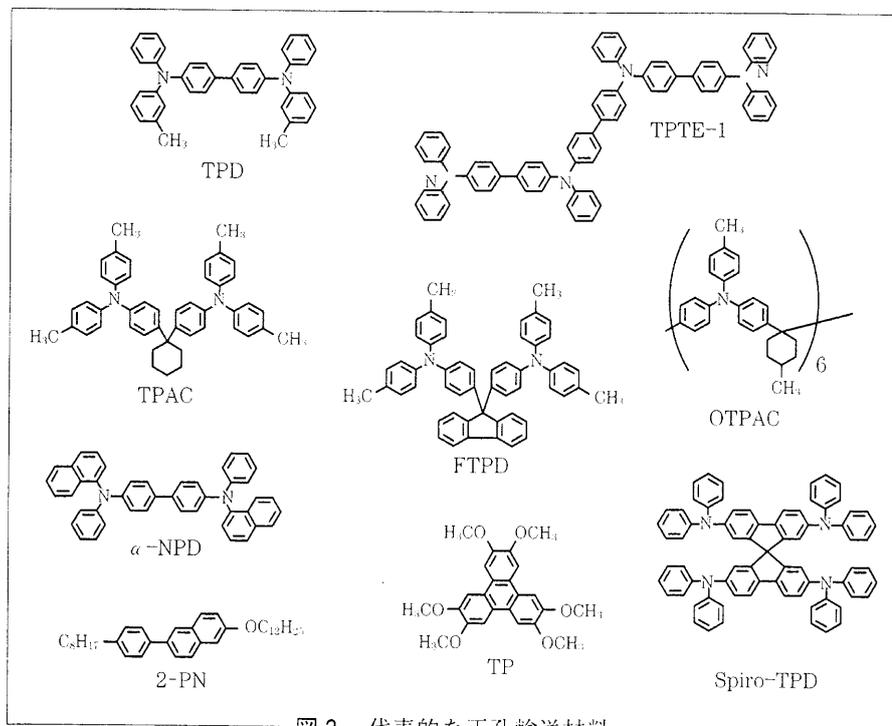


図2 代表的な正孔輸送材料

大きくする方法がある。正孔輸送性は電子を出してカチオンラジカルを形成しやすい化合物が有利であるので、 I_p が低い化合物ほど正孔移動度は高い。正孔注入性から見れば、ITO電極のフェルミ準位と正孔注入層の I_p との差が小さい方が有利である。逆に、 I_p との差が大きいと正孔の注入に必要な電圧が高くなり、大きなジュール熱が発生するので、素子の耐性や寿命に対して不利になる。

また、液晶に使用される化合物の構造を参考にして、正孔輸送材料の開発も進められている。その代表例として、図2のTPおよび2-PNなどがある。それらの化合物を使用した有機薄膜の正孔移動度は高いが、さらに実用性を考慮した開発が望まれる。

2. 発光材料

(1) 蛍光発光材料

有機EL素子には、単独化合物で発光層を形成

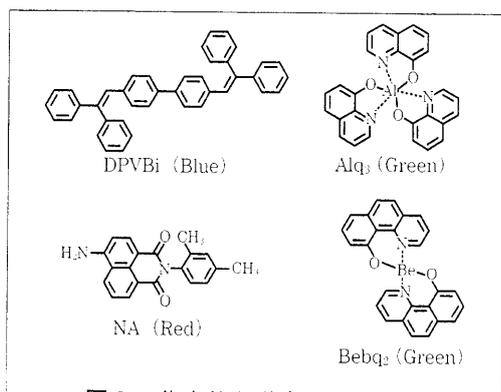


図3 代表的な蛍光ホスト材料

する方法と、正孔もしくは電子輸送性のホスト材料に蛍光性色素化合物をドーピングする方法がある。図3に代表的な蛍光ホスト材料を、図4に代表的な蛍光発光材料を示した。

ホスト材料としては、DPVBi, Alq₃, Beq₂, NAなどがある。発光(ドーピング)材料としては、化合物独自の蛍光色持つ蛍光色素が多く使われる。また、単独化合物で発光層を形成できる化合物としては、BALq, Alq₃, Beq₂などがある。単独で使用可能な化合物は固体で強い蛍光を示す特徴がある。これに対し

て、ドーピング材料は、固体では濃度消光などのため蛍光が弱い、ホスト材料中に数%ほどドーピングすると強い蛍光を示す。これらのドーピング材料単独では、正孔もしくは電子輸送能力がきわめて低く、また、均一な薄膜を形成するようにも分子設計されていない。しかしながら、現在までに報告されているほとんどの素子の発光層はドーピング法により形成されている。また、ドーピング

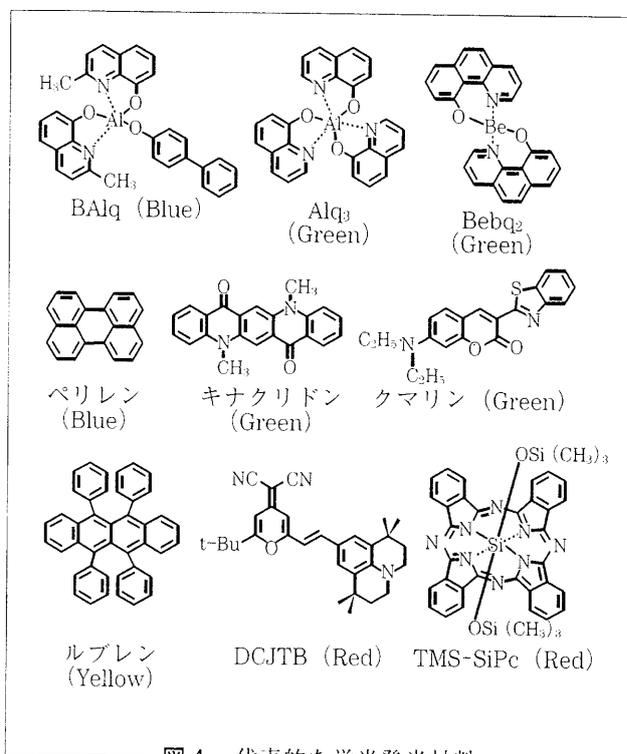


図4 代表的な蛍光発光材料

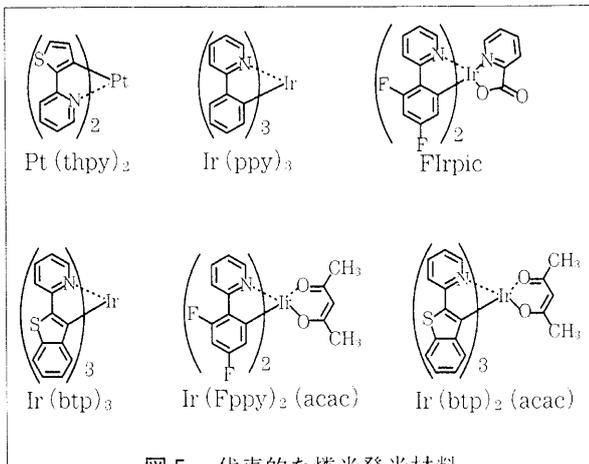


図5 代表的な燐光発光材料

により発光効率，最大発光輝度，寿命が向上する例も多く報告されている。耐久性（寿命）の向上は，発光層内の再結合サイトの経時変化抑制，熱による配向性抑制によるものと思われる。顔料系発光材料（NMQやTMS-SiPc）もドーピング材料として開発されている。有機顔料はインキや塗料用途に使用されるため，耐熱性，堅牢性が必要であり，顔料分子同士を強固に結合させる水素結合が必要とされてきた。しかしながら，有機EL素子用の発光材料としては，置換基導入により顔料特有の水素結合を弱めて濃度消光を減少させ，化合物本来の持つ緑や赤の蛍光強度を強めている。

(2) 燐光発光材料

近年になり，高効率の燐光発光性金属錯体を発光層のドーピング材料に使用した高発光効率素子の開発が盛んになってきた。図5に代表的な燐光発光材料を示した。蛍光発光素子の層構成を変え，N-フェニルカルバゾールなどの骨格を有するホスト材料などに図5に示した金属錯体をドーピングすることにより，高い発光効率が達成される。これらの材料を使用した素子について，発光寿命，青色発光材料の開発，最適素子構成の決定，貴金属供給の体制などの問題が解決できれば，有機EL素子の発光効率が飛躍的に向上して，新しい平面ディスプレイとしての大きな展開が期待できる。現段階では，発光寿命が不足であり，青色発光材料の開発が望まれている。今後は，燐光発光材料の開発もさらに盛んになるとと思われる。

3. 電子注入材料

電子注入材料としては，図6に示す金属錯体系とオキサジアゾール（PBD），トリアゾール（TAZ）系化合物などの複素環化合物系，および

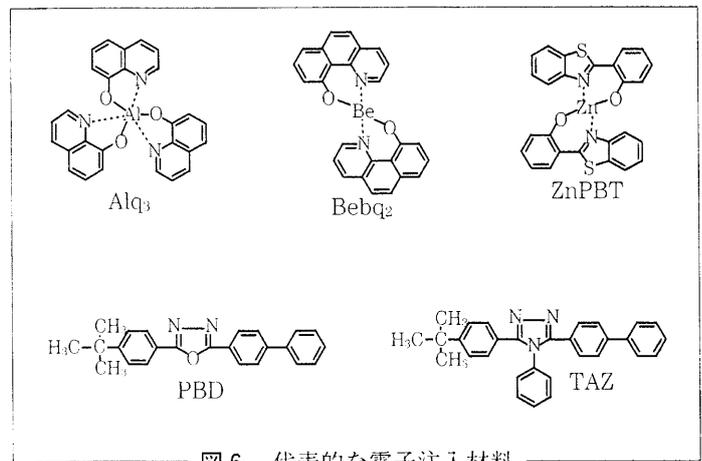


図6 代表的な電子注入材料

化合物に珪素を含有した複素環化合物系が代表的である。発光層の電子輸送性ホスト材料としてもAlq₃を始めとする金属錯体がある。Alq₃の高耐熱性，アモルファス性，電極との整合性は電子注入材料として適している。また，トリアゾール系化合物などはその正孔ブロッキング性を利用して青色もしくは白色素子のためのキャリアブロック層に使用される場合もある。

高性能電子注入材料を使用した有機EL素子は，Alq₃を電子注入層に使用した場合に比べて飛躍的に素子特性が向上する。たとえば，高移動度の電子注入材料を使用した素子では，実用輝度領域でAlq₃を使用した素子に比べて2～3V以上の低電圧駆動が可能になる。このような電子注入材料を使用することにより，有機EL素子の低電力化や高輝度化が達成され，実用的なディスプレイとしての可能性がますます大きくなっていく。電子注入層は正孔注入層と同様，素子特性に大きな影響を及ぼす層であり，電子注入材料の選定も素子特性，寿命向上のための大きな要因であることが分る。

現状と課題

本稿では，有機EL素子の特性と有機材料について解説してきたが，有機EL素子開発の今後の課題としては，発光効率の向上，安定性の改善，フルカラー化，駆動方式の検討，パネル化技術などがある。これらの問題を解決するためには多くの努力が必要である。有機ELディスプレイの実用化のためには，まだまだ多くの課題が山積している。これらの課題を1つ1つ解決していかなければ，有機EL分野の大きな発展は望めない。