
液晶・PDP・有機 EL の材料技術

第5章 表示材料

3 有機 EL 材料

榎田年男

東洋インキ製造(株)

色材事業本部 技術開発室 室長

シーエムシー出版(2005 年 9 月刊)

3 有機 EL 材料

榎田年男*

3.1 はじめに

有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の開発には、有機感光体材料や有機太陽電池などの有機光電変換材料分野の研究成果が大きな影響を与えている。光電変換材料の電荷発生機構や正孔・電子の輸送および注入機構の解明は、有機 EL 素子の機構解明や機能向上に大きな役割を果たした。また、有機太陽電池などの研究により、有機層同士、有機層と金属電極との接合状態や接合界面での電荷の注入状態の解析結果などが解明され、有機 EL 素子を開発する上で参考になっている¹⁾。このような有機半導体の光電変換特性についての地道な研究により、有機 EL は液晶に続くフラットパネルディスプレイとして推進されてきた²⁾。

3.2 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高分子材料に大別される。低分子材料と高分子材料は、材料の特質に起因した材料特性や成膜方法が異なるが、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、高分子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の改良がされるものと推測される。以下に、代表的な低分子および高分子有機 EL 材料と、今後の方向性を考える。

3.2.1 低分子正孔注入および輸送材料

ITO から正孔を受け取り発光層に渡す役割の有機層を正孔注入層と呼び、その層に使用される材料を正孔注入材料と称し、その正孔注入層と発光層の間に設計された正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。正孔注入および輸送材料としては、芳香族アミン化合物が最も多く使用されている。これは、適切なイオン化ポテンシャル (I_p)、正孔輸送特性に加えて、電気化学的に可逆であることが特徴である。正孔注入層の特性は有機 EL 素子特性に大きな影響を与える。特に発光寿命や温度や湿度などの環境特性の改善には、正孔注入材料の改良が不可欠である。正孔注入材料としての必要事項をまとめると以下の項目があげられる。

- (1) 均質な薄膜形成性がある。
- (2) 正孔移動度が高く、輸送電荷量が大きい。
- (3) 電気化学的に安定である。
- (4) 適切なイオン化ポテンシャルと電子親和力が必要。

* Toshio Enokida 東洋インキ製造(株) 色材事業本部 技術開発室 室長

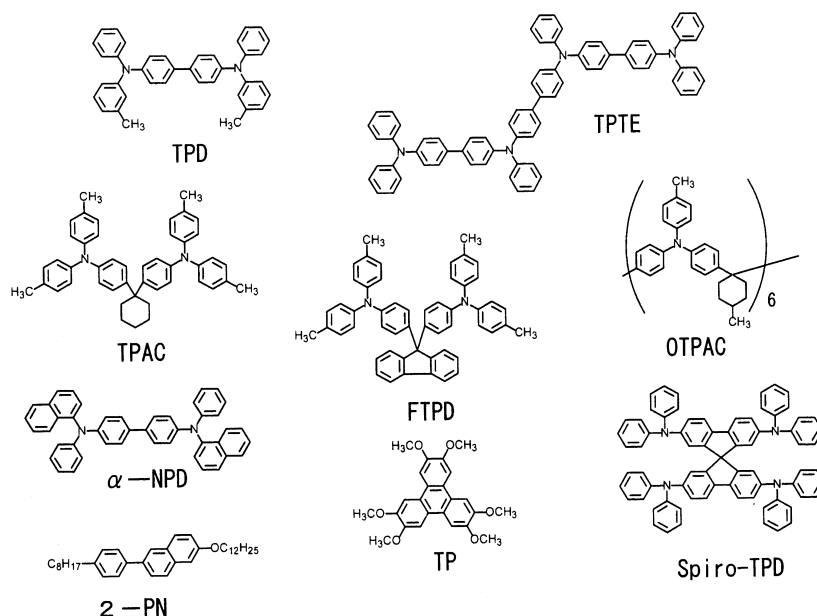


図1 代表的な正孔注入および輸送材料

(5) ガラス転移点温度 (T_g) が高い。

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、アモルファス膜を形成するためには適した化学構造である。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短所を持つ。その理由としては、正孔注入層の基板への密着性、収縮性、および T_g などの特性が影響を及ぼしていることが推測されている。

これまで報告された代表的な正孔注入および輸送材料を図1に示す。前記の正孔注入材料とITOの間に、これらの I_p 値の低い材料化合物からなる層を挿入すればさらに注入特性を向上させることもできる。 T_g を向上させて耐熱性を改良した正孔注入材料としては、立体的な化学構造を有する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易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傾向がある。また、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。

3.2.2 低分子発光材料

有機EL素子には、単独化合物で発光層を形成する方法と、正孔もしくは電子輸送性のホスト化合物に蛍光性色素化合物をドーピングする方法がある。図2に代表的な発光材料を示した。単

第5章 表示材料

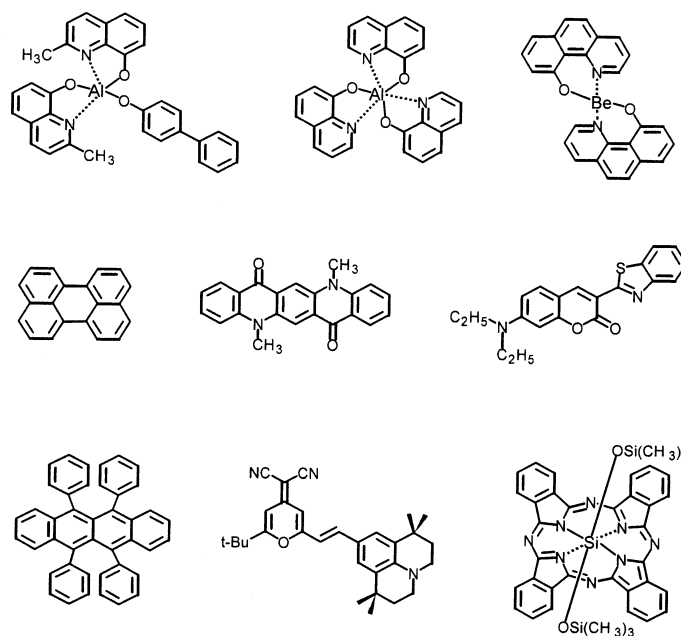


図2 代表的な発光材料

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、固体では濃度消光等のため蛍光が弱い、ホスト材料中に数%ほどドーブ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低い場合が多く、また、均一な薄膜を形成する分子設計されていない。しかしながら、ホスト材料とドーピング材料を共蒸着して発光層を作成することにより、発光効率、最大発光輝度、寿命が向上する例が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。

赤色発光材料の開発状況について記述する。近年、充分な発光効率、色度、発光寿命を併せて達成する材料が開発されてきた。表1に公表されている赤色発光材料の特性を示した。蛍光材料では、CIE色度が $x=0.65$ 以上、電流効率5 (cd/A) 以上の特性を併せ持つ材料も開発された。これらの化合物では、適切な分子設計法によりホスト材料およびドーブ材料を開発して最適な組合せを探索した結果、鮮明な赤色発光を有し、優れた電流—輝度特性を持つ赤色発光層を見出すことができた。

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ブ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3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金属錯体をドーブすることによ

表 1 報告された赤色発光材料の特性

発光機構	研究機関	発光効率 (cd/A)	色度 CIE (x =, y =)
蛍光	パイオニア	2.6	0.62, 0.38
	NEC	7	0.61, 0.38
	三洋・コダック	2.2	0.64, 0.36
	出光興産	3.5	0.64, 0.36
	東レ	4.5	0.65, 0.34
	東洋インキ製造	6.5	0.65, 0.35
燐光	パイオニア	3.2	0.66, 0.32
	UDC	8.2	0.65, 0.34

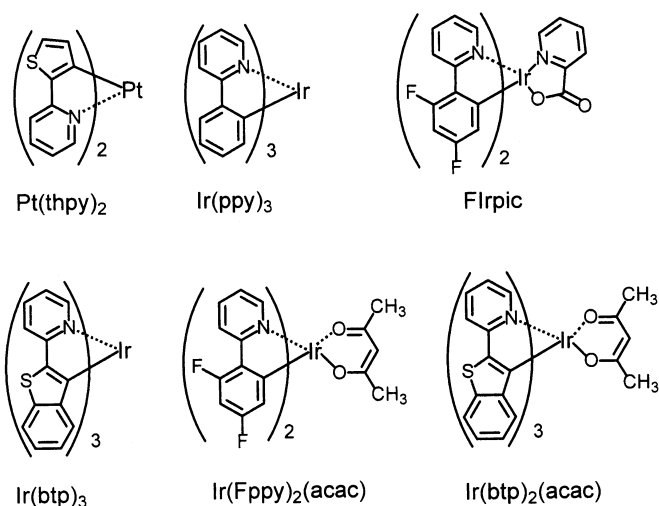


図 3 代表的な燐光発光材料

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を望むことが出来ると思われる。

3.2.3 低分子電子注入材料

電子注入材料としては、大別して図 4 に示すような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の二種類が代表的である。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。その高耐熱性、アモルファス性、

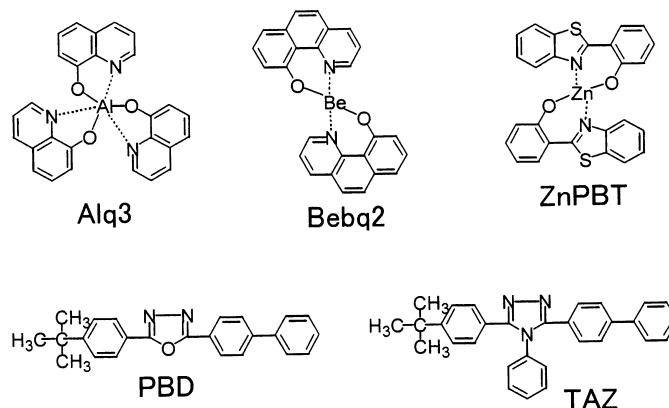


図4 代表的な電子輸送材料

電極との整合性は電子注入材料として適している。Alq₃は緑色発光材料として用いられていたが、現在では、電子注入層や発光層のホスト材料として用いられる場合が多い。トリアゾール系化合物等の複素環化合物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。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益々大きくなっていくと思われる。

3.2.4 高分子材料

近年、フレキシブルディスプレイとして電子ペーパーの開発が開始されつつある。このディスプレイ用の材料として、高分子有機EL材料が盛んに研究されている。これらのディスプレイは、インクジェット方式や印刷方式で薄膜を形成することができるので、精密印刷技術の応用展開として興味のある分野である。高分子有機EL材料の代表例としては、 π 共役高分子発光材料と高分子正孔注入（バッファ）材料とがある。高分子材料の特徴は、 T_g や膜強度が高く湿式塗布でできることである。

図5に代表的な高分子材料を示した。有機EL素子の発光層に使用される π 共役ポリマーとして、ポリパラフェニレンビニレン（PPV）の前駆体からの製膜、溶解性の向上のための分子設計などの研究が行われたが、低分子材料に比べて発光強度や効率は低かった。その改良としてポリ2-メトキシ-5-(2'-エチル-ヘコキシ-1,4-フェニレンビニレン)（MEH-PPV）を発光層に使用して、効率の高い黄色、橙色発光の素子が可能になった。フルオレン骨格を導入したポリマー発光材料（PF）を使用して、効率を大幅に改良した高分子有機EL素子の例もある。高分子発光素子の特性向上のために、陰極材料をAlより仕事関数の小さなCaなどの金属種に変更して電

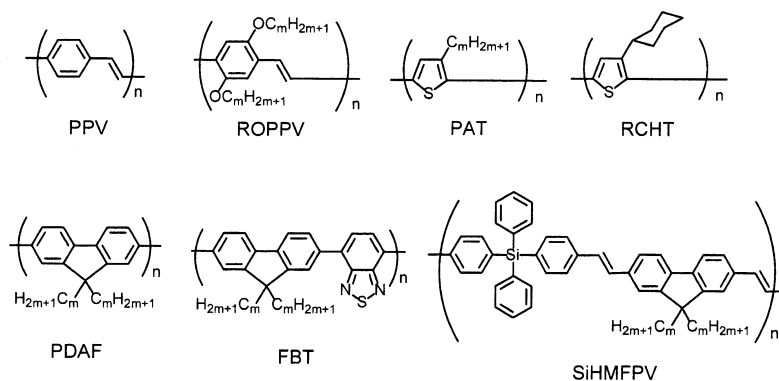


図5 代表的な高分子材料

子注入性を向上させている。

高分子正孔注入（バッファ）材料としては、ポリアニリン（APni）、ポリチオフェン（PEDOT）などの導電性の高いポリマーが使用される。本バッファ層は、ITO 電極と高分子発光層との間に挿入され、その接触面積の増大を目的としている。

3.3 現状と課題

有機 EL の開発で特徴的なことは、有機材料の開発が素子の発光効率、安定性（寿命、環境特性）、フルカラー化に大きく影響を及ぼす。その中でも、発光材料の量子効率向上、耐熱性が高くアモルファス性のある正孔・電子注入材料の開発が急務である。そのためには、有機材料の設計および合成技術を駆使した材料開発が必要である。また、今後は材料の基本特性に加えて、環境や安全衛生性に問題のない材料を設計する必要がある。

文 献

- 1) 木村秀一, 榎田年男, 日本画像学会誌, **37** (3), 289 (1998)
- 2) 榎田年男, 電子材料, **38** (12), 39 (1999)