

有機 EL 材料の開発動向

榎 田 年 男*

自己発光型素子である有機 EL ディスプレイは、視認性が良く、視野角の依存性も少なく、応答速度も速いために動画用ディスプレイに適している。現在、高性能のマルチ、フルカラー有機 EL ディスプレイ用の材料開発が盛んに行われている。本稿では、有機 EL 用材料の解説とその動向について解説する。

有機感光体 (OPC) 材料や有機太陽電池などの有機エレクトロニクス材料分野の研究が、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の開発に大きな影響を与えている。OPC 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。有機太陽電池の研究も、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、有機 EL 素子を開発する上で参考になっている¹⁾。本稿では、有機 EL に使用する材料の中で最も有望な低分子材料を解説すると共に今後の開発動向を解説する²⁾。

有機物質の蛍光 (ルミネッセンス) 現象を発光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た。1980 年代後半にイーストマン・コダック社の 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化合物を含有した薄膜を積層した有機 EL 素子が報告され関心を集めた³⁾。

有機 EL ディスプレイは、自己発光型の素子であるのでバックライトを必要としない。また、視野角の依存性も少なく、応答速度も速いために、コントラストの高い動画用ディスプレイに適している。

動作原理

有機 EL 素子は陽極と陰極からそれぞれ正孔と電子を注入し、有機層内での再結合エネルギーにより励起させ、蛍光量子効率の高い有機化合物 (蛍光性分子) の蛍光を利用している。図 1 に発光機構と電荷輸送機構について記述した。

陽極界面で有機分子から電子を引き抜かれて酸化されたカチオンラジカルは陰極に向かってホッピング移動する。また、陰極から電子を受け取り還元された有機分子はアニオンラジカルになり陽極に向かってホッピング移動する。これらのラジカル種が有機薄膜中で電子授受反応を起こし、そこで励起された分子から固有の蛍光が有機 EL 素子の発光として観測される。

図 2 に有機 EL 素子のエネルギーダイアグラムの一例を示す。このように、各層で使用する材料の仕事関

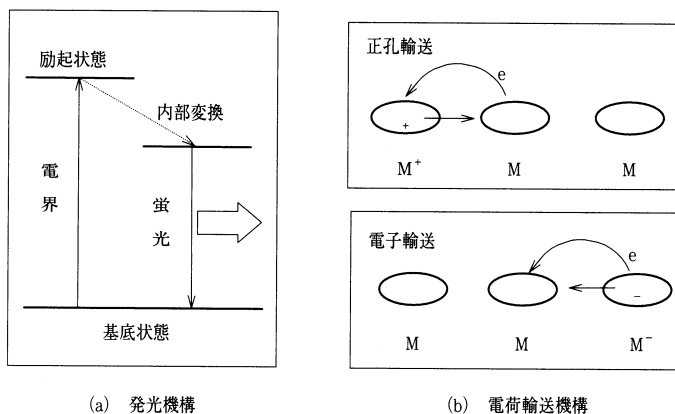


図1 発光機構と電荷輸送機構

*Enokida Toshio

東洋インキ製造 FC 開発センター プロジェクトリーダー

〒300-4247 茨城県つくば市和台 27
☎ 0298-64-4501

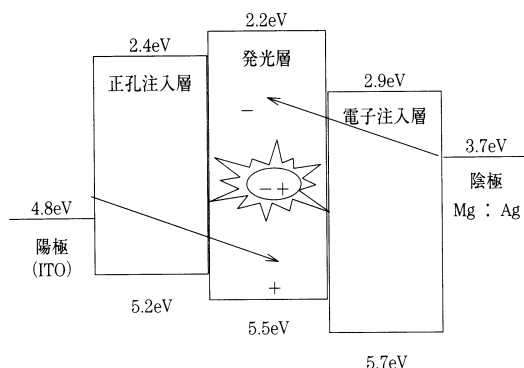


図2 有機EL素子のエネルギーダイアグラム例

数を設計することにより、発光帯域内で効果的に発光させることができる。有機EL素子の動作機構は、電極／有機層界面および有機層間の界面でのキャリア注入現象と有機層内部でのキャリア注入現象に基づいている。効率良くキャリアを注入するためには、電極と有機層のエネルギーレベルの整合性を図る方法が一般的であるが、素子全体の導電性を向上させて低電圧駆動させる方法も有効である。

素子構造

有機EL素子には、必要に応じて単層型から4層以上の層構成に関しても研究開発されている。注入型素子である有機ELは、電流密度に対して直線的に輝度が増大する。有機層は絶縁性であり電極からの電荷注入はトンネル注入機構により生じ、電荷輸送は空間電荷に制限を受ける。したがって、空間電荷制限の法則によれば、電極からの注入効率を上げるためには、電荷注入材料と接合の良い適切な仕事関数の電極を選択すること、有機層中では電荷注入材料の電荷移動度を高く、さらには有機層の膜厚を薄くすることで高い電流密度を得ることができる。

フルカラー発光方式は、①三色独立法、②白色CF法、③CCM法、の3つの方法がある。三色独立法は光変換効率低下がなく、フィルタを使用しないのでコントラストや輝度の面で有利である。鮮明な画像を特徴とする有機ELは、最終的には三色独立の発光方式になると推測される。白色CF法は、生産プロセスが容易であり、CFで多くの色表現ができるという優位性があるが、光利用効率が大幅に低下する。CCM法は蛍光フィルタを使用しているので光変換効率はCF法に比べて有利であるが、蛍光フィルタが有機EL発光面（素子の内側）と外部光の相方に対して発光するのでコントラストが上がらない。また、色変換層の製造工程が困難であり、製造コストの問題もあると推測

される。

低分子有機EL材料

有機EL材料は低分子材料とポリマー材料に大別される。両材料は、分子量やその分布に違いはあるものの、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。以下に、低分子有機EL材料の今後の方向性を考えてみる。

1. 低分子正孔注入材料

本稿では、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する。正孔注入材料としては、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り他材料系にない利点である。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。
- (5) ガラス転移点温度 (T_g) が高い。

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 10^5 (V/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。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。

代表的な正孔注入・輸送材料を図3に示す。正孔輸

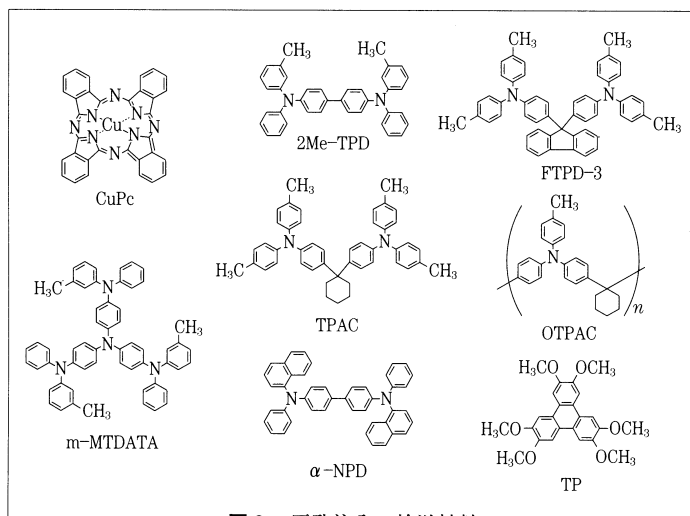


図3 正孔注入・輸送材料

表1 FTPD系正孔注入材料の物性と素子評価

FTPD	R	酸化電位 (V)	I_p 値 (eV)	T_g ($^{\circ}$ C)	開始電圧 (V)	最大輝度 (cd/m ²)	電流効率 (cd/A)
1	p-OCH ₃	0.72	5.42	103	3.9	9,700	1.99
2	p-iso-C ₃ H ₇	0.86	5.52	118	5.2	11,100	1.97
3	p-CH ₃	0.89	5.63	85	4.9	10,100	2.06
4	m-OCH ₃	0.92	5.67	80	5.8	12,600	2.1
5	m-CH ₃	0.97	5.56	103	6	14,800	2.17
6	H	0.99	5.73	111	9.3	6,400	1.85
7	o-CH ₃	1.03	5.8	113	6.5	6,900	2.18

素子構成: ITO/FTPD (50nm)/Alq3 (50nm)/Mg:Ag = 10:1

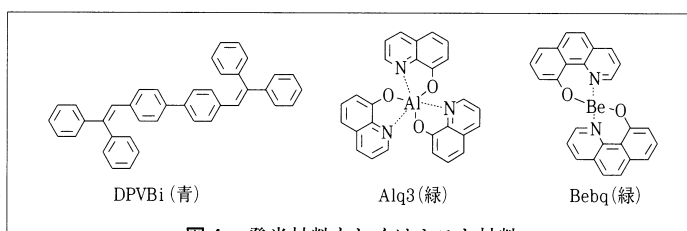
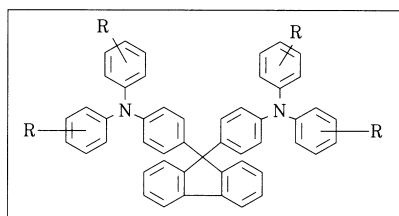


図4 発光材料もしくはホスト材料

送層に使用される正孔輸送材料としてはベンジジン型 (2Me-TPD, α -NPD), シクロアルキレン型 (TPAC) の芳香族アミン系化合物が有力である。また, トリフェニレンなどの液晶性材料も大きな正孔輸送能力を有することが分っている。正孔輸送材料と陽極との間の正孔注入層に使用される正孔注入材料としては, さらに I_p 値の低いスターバースト型アミン (たとえば m-

MTDATA) や, ベンジジン型アミンの多量体, および銅フタロシアニン (CuPc) がある。

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 およびシクロアルキレン型アミンのオリゴマー (OTPAC) などがある。このように, 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きくする方法がある。2Me-TPD ($T_g = 63^{\circ}\text{C}$), α -NPD ($T_g = 96^{\circ}\text{C}$) に比べて, FTPD は表1の物性値と素子特性を示した²⁾。また, アモルファス化と耐熱性向上のため, TPAC を平均六単位までオリゴマー化した OTPAC もある²⁾。トリフェニルアミン構造のオリゴマー化により T_g は向上している。 I_p 値は TPAC とほとんど変化なかったが, 素子の駆動電圧は低くなった。OTPAC は T_g 向上とアモルファス化を同時に実現した。また, 蒸着 (乾式) 法, および溶剤に溶解した液を塗布して作成しても (湿式法) 均一な薄膜を形成することができ, 発光輝度, 発光効率などの素子特性も, 乾式法と湿式法では同じであった。

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4に代表的な発光材料を示した。単独化合物としては DPVBi, トリス (8-ヒドロキシキノリナト) アルミニウム錯体 (Alq3), Beq2 などがある。これらの化合物は下記蛍光色素化合物のホスト材料としての機能もある。蛍光性色素化合物としては,

図5に示すようなクマリン, DCM 誘導体, ペリレン, ルブレン, キナクリドン (たとえば, NMQ) などが報告されている⁴⁾。

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

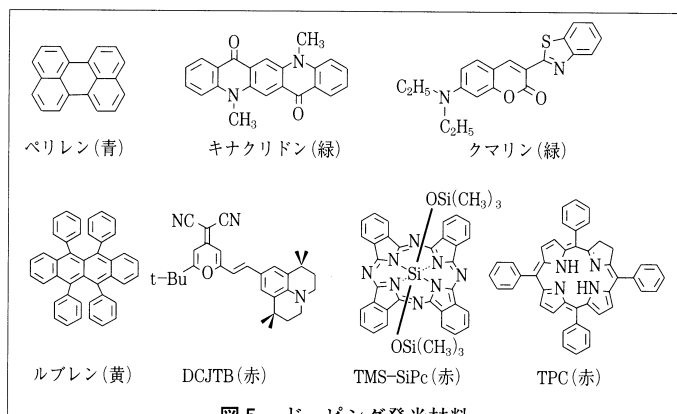


図5 ドーピング発光材料

わめて低く、ドーピングにより発光効率、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。インキや塗料用途に使用される顔料は、耐熱性、堅牢性を持たせるため、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。これにより、顔料系ドーピング材料で問題であった発光寿命も向上できた²⁾。

単独化合物の開発は、発光材料としての基本条件に加えて、濃度消光が少なく、正孔もしくは電子輸送性を持たせることにより達成される。素子量産化の際のタクトタイム、発光層内へのドーピング材料のドーパ量や駆動電流量の違いによる発光色の変化などを考えれば、一概にドーピングが有利とはいえない。

単独化合物で発光するノンドーピング発光材料を用いた有機 EL 素子の特性例を表2に示す。

緑色発光材料は、最大輝度、発光効率ともに、キナクリドンやクマリンなどの緑色ドーピング系と比較し

表2 ノンドーピング発光材料を用いた有機 EL 素子の特性例

発光色	色度	最大輝度 (cd/m ²)	発光効率	
			(lm/W)	(cd/A)
青	$x=0.16$ $y=0.27$	38,000	3.0	4.8
緑	$x=0.32$ $y=0.64$	135,000	24	23
橙	$x=0.55$ $y=0.44$	24,000	5.7	7.3
赤	$x=0.65$ $y=0.35$	2,300	0.3	0.5

てもきわめて良好な特性を示した。青色発光材料は色純度の良い純青色高発光効率材料の開発の目処も試みている。橙色発光材料はさらに発光効率を上げる試みを継続している。各発光材料は、適切な正孔注入層もしくは電子注入層の組み合わせで、発光効率を上げることが可能であり、発光寿命も問題はない。ノンドーピング発光層の利点は、電流値、発光時間による発光色度の変化が少ないこともある。ノンドーピング発光材料は特性値およびその化学構造設計の多様性から今後の展開が期待される。

有機 EL 素子は、発光方式や発光材料に限らず、色純度の良い発光層の開発が必須であり、現在、その開発の可否がフラットパネルディスプレイとしての位置付けを決定すると言っても過言ではない状況にある。特に、高性能赤色発光材料の開発により有機 EL 素子が大きく展開されることになるであろう。

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、フェニルキノキサリン、バソフェナンスロリンなどの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。その高耐熱性、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。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ことが多い。その理由としては、Alq3 の発光輝度が十分ではないことや、Alq3 をホスト材料として

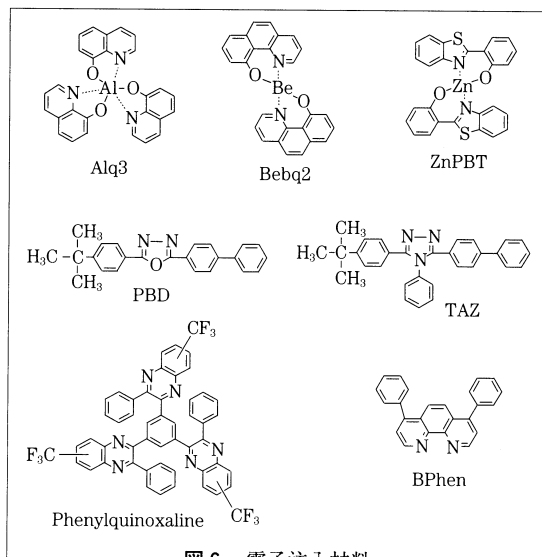


図6 電子注入材料

緑色発光色素をドーピングした方が緑色発光材料としては色純度が良いことがあげられる。また、Alq3の配位子である8-ヒドロキシキノリンを化学修飾した8-ヒドロキシキノリン系配位子を使用した金属錯体により、ドーピング用ホスト材料としての発光素子特性、耐熱性、アモルファス性を改良する試みもされている。また、トリアゾール系化合物、フェニルキノキサリン、バソフェナンスロリンなどはその正孔ブロッキング性を利用してキャリアブロック層に使用される場合もある。

今後の課題

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ことである。その中でも、発光材料の量子効率向上（特に赤色発光材料）、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。しかしながら、有機EL材料は酸素、水分などに弱く安定性に大きく劣るという今

までの常識に対して、多くの研究者の努力により克服されつつあり、さらにもう一歩の材料開発により有機ELディスプレイのフラットパネルディスプレイでの位置付けを明確にできるものと確信している。

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素子開発の課題を解決するためには、材料およびデバイスの開発部門の協力が必要である。また、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。

材料開発の立場からは、高性能の有機EL材料の開発、高純度有機EL材料の開発と量産、徹底した品質管理のもとに材料を安定供給することが、有機ELディスプレイ開発のために重要であると考えられる。

【参考文献】

- 1) 木村、榎田：日本画像学会誌，37(3)，289（1998）
- 2) 榎田：電子材料，38(12)，39（1999）
- 3) C. W. Tang, et al.: Appl. Phys. Lett., 51, 913（1987）
- 4) 有機エレクトロニクス材料研究会編，有機LED素子の残された重要課題と実用化戦略，ぶんしん出版，4（1999）