

解説・展望

有機電界発光素子

時任静士，多賀康訓

Organic Electroluminescent Device

Shizuo Tokito, Yasunori Taga

要 旨

有機材料を電子デバイスに活用しようとする長年の夢が叶い，世界で初めての有機色素薄膜の緑色発光デバイスが実用化された。今後は，他のディスプレイと競合し差別化して行くためにフルカラー化，高輝度化，高精細化を目指した開発が加速すると予想される。本報では，有機EL素子の基礎と開発研究について世の中の動向および当所での成果を交えながら有機EL全般を紹介する。まず，有機EL素子における発光機構を定性的に説明し，素子構造と発光効率の関係を解説する。次に，材料開発の現状を用途別に述べる。安定性や耐熱性

改善を意識した正孔輸送材料と電子輸送材料の開発を紹介し，多色化と高効率化を目指す発光材料を発光層用とドーピング用に分けて紹介する。有機材料だけでなく陽極に用いる金属酸化物の酸化インジウム錫（ITO）やMgとAl系の陰極材料についても紹介する。各々の材料を用いたEL素子の発光効率，最高輝度，安定性などについて，現在の段階で分かっている現象解釈や我々の意見を取り混ぜて考察する。最後に実用化されたディスプレイの紹介と，フルカラー化への研究動向，新しいディスプレイへの応用を付け加える。

Abstract

Electroluminescent (EL) the devices based on organic materials have the potential to realize the full-color flat-panel display. Some materials have now demonstrated adequate efficiency and durability for practical applications. However, the factors that govern the efficiency and durability are poorly understood. In this report, we provide a brief review of the organic EL devices on the basis of the information obtained from literatures and the results of our study. Firstly, the basic mechanism of light emission and a relationship between the device structure and the emission efficiency are

reviewed. Secondly, the developments of materials such as hole transport materials, electron transport materials and emission materials are shown, and the stability, emission color and efficiency of EL devices using such materials are then discussed considering molecular structures of the organic materials. The electrode materials for high injection of electron and hole are also shown. Finally, the recent progress in the practical applications is shown and the future prospects are discussed.

キーワード

電界発光素子，ディスプレイ，有機材料，電極，発光効率，耐熱性，安定性

1. はじめに

現在の情報メディアの急速な進展にともない出来るだけ多くの情報を正確にかつ快適に人間に伝えるためのディスプレイデバイスへの革新的要求は止まるところを知らない。既存のブラウン管 (CRT) や液晶ディスプレイ (LCD) に加えてプラズマディスプレイの技術の進歩も目を見張るものがあるが、従来のデバイスでは達しえない個性的な高性能デバイスの出現が期待されている。その候補として、特に小型のディスプレイとして有機電界発光 (EL) 素子とフィールドエミッションディスプレイ (FED) が注目されている¹⁾。透明な陰極上に形成されたわずか100nm程度の厚みの蛍光性有機薄膜と金属陰極からなる薄膜素子に数Vの直流電圧を印加すると1A/cm²近い大きな電流を素子に流すことができ、有機薄膜の蛍光色に対応した明るい発光が得られる。それが有機EL素子である²⁾。参考として当所で試作した緑色発光と黄色発光の有機EL素子の写真をFig. 1に示す。12 X 12のマトリックスでセグメントの大きさは3mm角である。素子へは直流電圧の6Vが印加されている。有機EL素子の特徴を列挙すると

- (1) 非常に薄い
- (2) 自発光
- (3) 低電圧直流駆動
- (4) 高速応答
- (5) フルカラー可能
- (6) 環境にやさしい

を列挙することができる。有機物質を能動的な電

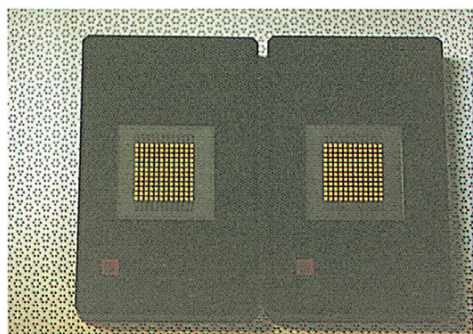


Fig. 1 Organic EL devices for green and yellow emission.

子材料として活用した本格的なデバイスであり、マルチメディア対応のディスプレイとして期待される。

蛍光性の有機物質に電流を流して発光させようとした研究は1960年代から行われており、その基本的概念はほぼ確立されていた³⁾。しかし、研究対象となった有機物質はアントラセンなどの単結晶であるため、十分な電流を注入することが困難であり、実験上の再現性の問題もあってあまり活発な研究はなされなかった。1987年、イーストマンコダック社から2種類の蛍光性の有機超薄膜を積層したEL素子がわずか10V以下の直流電圧印加で1000cd/m²以上の発光を示すという革命的報告がなされた⁴⁾。電子的性質の異なる2種類の薄膜の組み合わせと適切な電極の選択というアイデアによって、それまで基礎研究でしかなかった有機ELを実用化を意識した応用研究へ導いた。当時、著者の一人も九州大学に在籍し有機EL研究に関与していたが、この報告は衝撃的であった。この報告をきっかけに九州大学での有機EL研究が本格化し、国内における研究をリードしたのは周知の事実である⁵⁾。これらの有機材料は低分子系のものであるが、高分子を利用した有機ELの研究も1980年頃から始まり、共役系高分子を中心に欧米で活発に行われている⁶⁾。低分子系、高分子系ともに高効率、多色化、高耐久性を目指し多種多様な既存材料の発掘や新規材料の開発が進められている。しかし、現状は低分子系EL素子の研究開発の方がかなり先行している。

イーストマンコダック社の研究発表から今年で11年目になる。その間、国内の電気、化学系企業、大学、国立研究所の参入によって研究開発が活性化され、わずか10年の研究開発期間であったが多くの研究者や技術者の努力によって、数年前までは夢と思われた有機薄膜を活用した能動的デバイスが現実のものとなった。

当所で有機EL研究を開始したのは1994年中旬頃で、関連業務の一部として進めた。世の中ではすでに多くの研究機関が研究開発に参入していた。後発である我々が世の中トップレベルの仲間入りをするには特徴的研究を展開する必要があった。多くの企業は有機ELを家電製品のディスプレイへ

の応用を念頭に置いたものであが、我々は豊田中央研究所という立場から、自動車への応用、インパネ部を含めた車載ディスプレイへの応用を念頭においた研究を展開した。その結果、耐熱性素子開発のための新材料開発や電極薄膜材料の研究、無機酸化物薄膜からなる誘電体ミラーを利用した発光素子の研究などを行った。

本解説では低分子系の有機EL素子全般に触れるつもりである。高分子系については幾つかの文献があるのでそれらを参考にして頂きたい^{7,8)}。2章では有機EL素子の動作原理、第3章ではEL素子に用いられる材料とその素子特性、第4章ではディスプレイへの応用例を世の中の研究例と当所における研究成果とを対比させながら述べる。

2. 有機EL素子の動作原理

素子構造や新材料開発によって高信頼性の有機EL素子を得るためには、その動作原理を理解することが必要不可欠である。しかし、現在、その動作原理が半導体発光素子のように明確に分かっているわけではない。動作原理については当初から無機の発光ダイオードとの類似性から解釈される場合が多く見られたが、無機半導体のPN接合とは基本的に異なる部分が多い。本章では著者が理解しているレベルでその動作原理を説明する。

最も単純な有機EL素子とそのエネルギーダイアグラムをFig. 2に示す。厚みが100nm程度の蛍光性有機薄膜に電子注入用の金属電極と正孔注入用の透明電極の構成からなる単層型構造がガラス基板上に形成されている。有機薄膜はEL素子の安定性を確保するためにアモルファス構造である。ここに示したエネルギーダイアグラムは厳密なものではなくあくまでも現象を定性的に理解するために用いる。外部からの電圧で注入された電子と正孔は薄膜中を移動し、有機分子上である確率で再結合する。再結合のエネルギーは有機分子の一重項励起状態を介して放出される。励起状態からのエネルギー放出は蛍光現象と同じであり、EL発光色は蛍光色と一致する。これが基本的な発光機構である。

2.1 電子伝導機構

以下、もう少し荷電キャリア輸送機構から素子

の動作を概観してみる。電極から有機層へのキャリア注入は、金属電極から有機薄膜の最低非占有分子軌道 (LUMO) への電子注入と透明電極から最高占有分子軌道 (HOMO) への正孔注入である。注入を容易にするために界面での電位障壁を極力小さくする必要がる。そのためには電極の適切な選択が重要となる。電極材料については後で述べる。通常、平衡状態における有機薄膜中のキャリア密度は非常に小さいため、電極からの注入キャリア密度が薄膜内部の密度より多くなるとFig. 3に示すようにオーム電流から空間電荷制限電流 (SCLC) へ移行する現象が観察される⁹⁾。このSCLCは式(1)で表わされる。

$$J = (9/8) \mu \epsilon \epsilon_0 V^2 / d^3 \quad (1)$$

ここで、 ϵ は薄膜の比誘電率、 μ はキャリアの移動度である。有機薄膜を流れる電流は膜厚の3乗に逆比例し印加電圧の2乗に比例する。この式に代表的な物性値を入れることで、絶縁性 (キャリア密度が非常に小さい) の有機薄膜でもある程度の移動度を有していれば無機半導体なみの電流を流すことが容易に理解できる。式(1)は有機薄膜中にキャリアトラップが存在しない場合である。例えば、

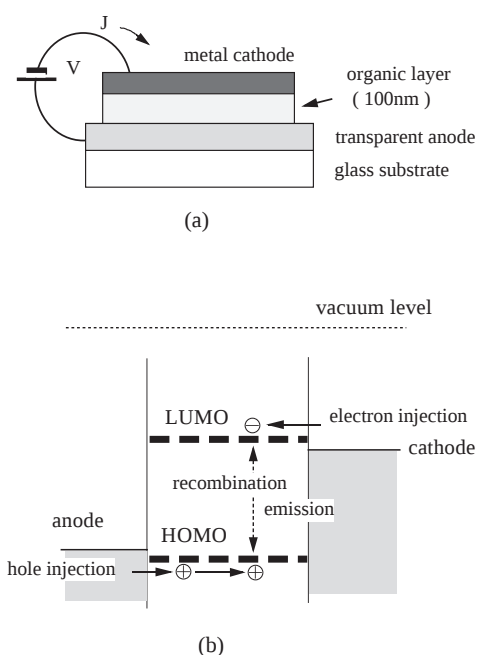


Fig. 2 (a) Schematic cross section and (b) energy diagram of a typical single-layer organic EL device.

代表的な正孔輸送材料であるトリフェニルジアミン (TPD) はトラップのないSCLCに従うことが知られている¹⁰⁾。しかし、多くの有機化合物薄膜には残留不純物や構造異性体に起因したトラップが存在し電子あるいは正孔の移動を妨げることを覚悟しなければならない。トラップ制限によるSCLC電流 (TCL) は、古くからフタロシアニン蒸着薄膜等で研究されており、電流は印加電圧の2乗以上の強い電圧依存性を示す^{11,9)}。我々の取り扱っている有機EL素子においても注入電流が印加電圧に強く依存する。TPDとキノリノールAl錯体 (Alq) の代表的な有機EL素子では、Alq層がTCLに従うため発光開始電圧以上の電圧領域で $J \propto V^{8 \pm 1}$ の現象が見られる。トラップ密度分布を指数関数的と仮定した電流-電圧特性の解析から $10^{18}/\text{cm}^3$ のトラップ密度が報告されている¹²⁾。以上述べたように、基本的には有機EL素子の電子伝導はSCLCに従うと考えて良い。しかし、電流-電圧特性が電極材料に依存するとの報告もあり伝導機構の解釈にはSCLCだけでなく電極界面での障壁の影響も考慮する必要がある¹³⁾。

薄膜中に注入された正負キャリアはランダムに配置 (アモルファス構造) された分子間をホッピング的な伝導で移動する。電子が存在する分子は負イオン (カチオン) 状態、正孔が存在する分子は正イオン (アニオン) 状態で、分子間における電子の授受、つまり酸化還元を繰り返すことで正負キャリアが外部からの電界の方向へ運ばれる¹⁴⁾。

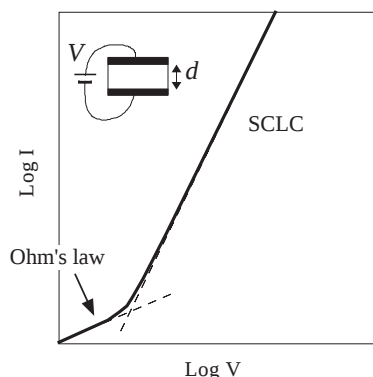


Fig. 3 Space-charge-limited current (SCLC) conduction for an organic film with ohmic contact.

TPDの固体膜で $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の正孔移動度が報告されている。電子移動度の報告例は非常に少ないが、Alq薄膜では $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値が報告されている¹⁵⁾。SiやGaAs半導体の移動度と比べると恐ろしく低い値であるが、SCLCで必要な電流を流すには十分な移動度である。この有機EL素子では、従来では考えられないほどの大電流を絶縁性の有機薄膜へ流しているにもかかわらずその連続駆動での耐久性が1万時間を越えることは驚くべき事実である¹⁶⁾。

2.2 発光の量子効率

発光デバイスの発光効率は実用的に重要な視感効率と発光機構に基づいた量子効率がある¹⁷⁾。視感効率は人間の目の視感度特性を考慮した単位入力エネルギー当たりの発光の明るさ (lm/W) で表わす¹⁸⁾。発光性能を物理過程に基づいて理解するには素子に注入された電子あるいは正孔当たりの発光フォトン数で定義される量子効率 (/electron) の方が重要である。量子効率は素子内での内部効率 η_{ϕ} と素子外へ取り出された場合の外部効率 $\eta(\text{ext})$ に区別される。発生した光が有機層とガラス基板を通して外部へ取り出される確率を η_{ext} とすると、外部量子効率は式(2)となる。

$$\eta(\text{ext}) = \eta_{\phi} \eta_{\text{ext}} \quad (2)$$

取り出し効率は有機層やガラス基板の屈折率でほぼ決まり、約20%が妥当な値とされている¹⁹⁾。その他の80%は有機層やガラス基板を導波して金属電極面で消失あるいは端面から放出される。正負キャリアの再結合から素子外部への発光の過程を筒井らの提案 (Fig. 4) に基づいて説明する²⁰⁾。薄膜内で電子と正孔はバランス良く注入され再結合する確率を γ 、再結合によって生成される一重項励起子の生成確率を η_r 、一重項励起子からの発光量子効率を ϕ_f とすると、内部量子効率は、

$$\eta_{\phi} = \gamma \eta_r \phi_f \quad (3)$$

となる。

ここで、理想的な条件を仮定することで有機EL素子の原理的に達成可能な最大外部量子効率を見積もることができる。電子と正孔のバランスが完全な $\gamma = 1$ で一重項励起子の生成確率を Herflichらの指摘を参考に $\eta_r = 0.25$ とし²¹⁾、その励起子からの発光量子効率 $\phi_f = 1$ とすると、 $\eta(\text{ext}) = 5\%$ の効率が見積もられる。この結果は理想的な材料と素子構

成をもってしても外部量子効率の上限は5%であることを意味している。実際、4%の量子効率が報告され、この結果を指示していたが、ごく最近、7%を達成したとの報告がある^{2,2)}。三重項 - 三重項相互作用による一重項励起子生成を加味すると一重項励起子の生成効率が0.4となり、この場合、最大量子効率は8%となる。最終的な一重項励起子の生成確率は発光機構に直結し、発光効率の原理的境界を決める有機EL素子の本質的な問題でもあり、今後も多いに議論されるところである。ここで気になるのが、取り出し効率 $\eta_{\text{ext}} = 0.2$ である。何らかの方法でこの値を改善出来れば量子効率への影響は大きい。ただ、現状の素子構成では最大効率を大きく見積もっても8%程度であるのは間違いなと思われる。だからと言ってこの値を悲観するには及ばない。GaAsやGaN系のLEDと比べても遜色ない外部量子効率である。

2.3 積層構造の役割

前述した外部量子効率の見積もりは理想的な状態 $\gamma = 1$ としてであるが、単純な発光層 (EML) のみの単層型素子構成では1にはならない。それは注入した電子と正孔の大多数が再結合せずに対極へ到達してしまうからである。如何にして正孔と電子のキャリアバランスを保って効率良

く再結合させるかは素子構造によって決まる。 γ を1にする素子構造とはどんな構造であろうか？ Fig. 5に有機EL素子の代表的な素子構造を示す。EMLのみの単層型素子、正孔輸送層 (HTL) とEML、電子輸送層 (ETL) とEMLの2層型素子、さらにはHTLとEMLにETLを加えた3層型素子がある。正負キャリアの再結合を模式的に示している。3層型が理想的構造であるが、原理的には2層型でも正孔と電子を効率良く有機層界面で再結合させ、十分に $\gamma = 1$ を満足できる。ここで注意しなければならないのは、単層あるいは2層型構造の場合は発光層もキャリアを輸送するETLあるいはHTLとしての働きを必要とすることである。

もう少し積層構造の役割をエネルギーダイアグラムを使って説明する (Fig. 6)。外部から電界が印加されている条件下で、ITOから正孔輸送層へは容易に正孔が注入され、金属電極からは容易に電子が発光層へ注入される。注入された正孔はホッ

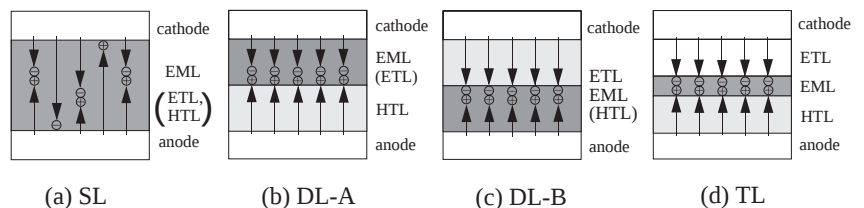


Fig. 5 Typical single and multilayer-devices. SL, DL and TL are single-layer, double layer and triple-layer devices.

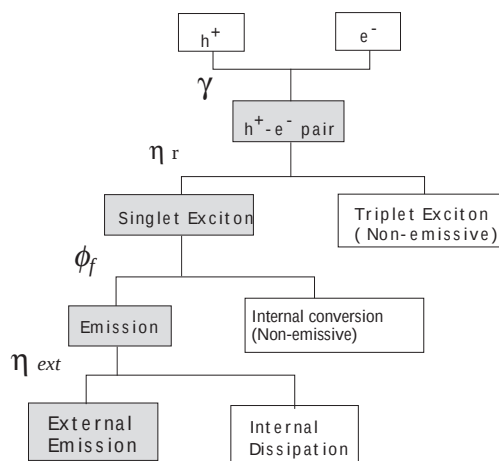


Fig. 4 A schematic representation of the elementary process for external emission.

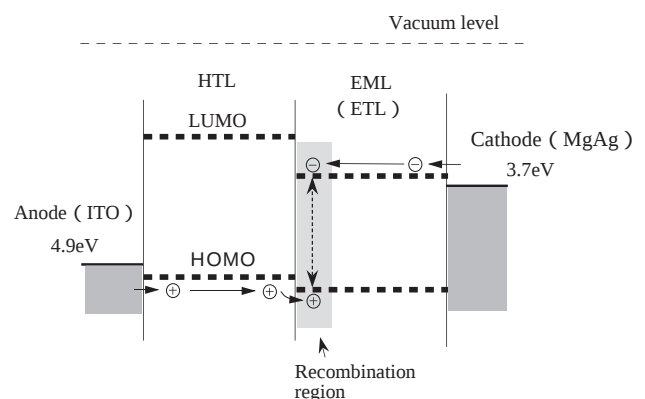


Fig. 6 Energy diagram of a typical double-layer device.

ピング的電子伝導によって発光層との界面に到達し発光層へ注入される。しかし発光層の正孔移動度は非常に小さいため界面付近に蓄積される。たとえば、Alq薄膜の電子移動度は $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ であるのに対し正孔移動度は $10^{-8}\text{cm}^2/\text{Vs}$ である。一方、電子は発光層を移動し正孔輸送層との界面に到達するが、正孔輸送層のLUMOレベルが高いため注入されない。よって、界面の発光層側での電子と正孔の密度が高まり高い確率で効率良く再結合する。つまり、 $\gamma = 1$ となる。この領域を再結合領域と呼ぶ。Alqを用いた2層型素子での再結合領域は5nmであることが報告されている²⁴⁾。この現象は他の2層型や3層型でも類似である。積層構造にはもう一つの大事な役割がある。それは再結合領域を金属電極から遠避けて生成した一重項励起子が電極で無放射失活するのを回避することである。この失活作用は酸化物のような透明電極界面では小さいが金属電極界面で非常に大きい²³⁾。たとえば、Alqの場合に一重項励起子の拡散距離は20nmであり²⁴⁾、少なくとも再結合領域と金属電極を20nm以上離す必要がある。このことは前述した ϕ を1近くに保つことを意味する。

ここでは、電極から有機層への注入が問題なく起こるオーミック接合の場合を考えたが、実際は、材料の組み合わせで界面の電位障壁の高さが異なり、結果として素子を駆動する(必要な電流を注入する)電圧が異なる。この点については電極材料のところで述べる。

3. 有機EL材料と素子特性

本章では有機EL素子に用いられる有機材料と電極材料およびこれらを用いた素子特性について、世の中の報告例と当所の取り組みを用途別に紹介する。低分子系材料は真空蒸着法によって基板上に薄膜として形成されるため、真空下での加熱、蒸発によって分解されないことと均一で緻密な薄膜を形成できその膜形態を安定に維持できることが必須条件である。

3.1 正孔輸送材料

代表的な正孔輸送材料は芳香族アミン化合物である。トリフェニルアミン(TA)の2量体であるTPDは国内外で代表的な正孔輸送材料として研究

開発に使用された²⁵⁾。真空蒸着によって容易にアモルファスの均質な薄膜を基板上に形成できる。しかし、この材料の問題はガラス転移温度(T_g)が低い(約60)ために室温条件下でも長時間経つと結晶化して不均一な膜に変化してしまうことである。結晶化に伴う膜構造変化はEL素子にとって致命的である²⁶⁾。

安定な薄膜構造を維持できる、つまりは T_g の高い正孔輸送材料の研究が芳香族アミンを中心に進められた。その中で優れた素子特性が報告された例をFig. 7に示す。国内で最も精力的な研究を展開しているのは大阪大学のグループで、トリフェニルアミンを基本にした星形(スターバースト)分子はスターバーストアミン(m-MTDATA)と呼ばれ、 T_g が75程度と高い²⁷⁾。また類似構造の誘導体で100を超える T_g が得られている²⁸⁾。イーストマンコダックのグループからはTPDの2つのフェニル基をナフチル基に変えた簡単な分子構造の化合物(α -NPB)で98の T_g を得ている²⁹⁾。このm-MTDATAと α -NPBは代表的な正孔輸送材料として広く世の中に普及し始めている。その他にトリフェニルアミンを3つ連結した構造のHTM1は T_g が

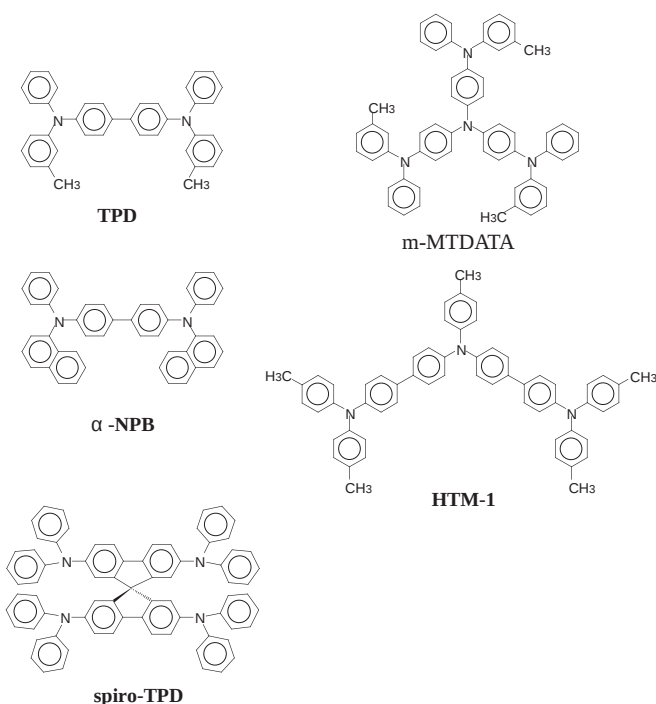


Fig. 7 Molecular structures of hole-transport materials.

110 と非常に高く優れた安定性が報告されている³⁰⁾。

正孔輸送材料に要求される特性をまとめると以下の通りである。

- (1) 高い正孔移動度
- (2) 低いイオン化ポテンシャル
- (3) 高いガラス転移温度

ここで、(1)は薄膜に注入された正孔を高速で輸送できる、(2)は透明電極であるITO（仕事関数：4.6 - 5.0eV）からの正孔注入を容易にする、(3)は前述したアモルファス薄膜の耐熱性を高めることである。

熱に対するEL素子の安定性を高めることは我々にとっても大変に大事な課題である。正孔輸送材料のTgを高めることが素子の耐熱性さらには室温での耐久性改善につながることは漠然とは理解されていたが、分子構造とTg、Tgと素子耐熱性を明確にした研究例はなかった。そこで、我々はトリフェニルアミンを多量化することによるTgの変化とそれを用いた素子の耐熱性を系統的に研究することで、耐熱性向上への指針を探った^{31, 32)}。また、共役構造の拡大によるイオン化ポテンシャル(Ip)の低下も期待した。Fig. 8がその多量体である、末端フェニルのメタ位にメチル基を持ちフェニル基のパラ位で連結した3量体から5量体の4種類である。多量化による明確なTgの向上が認められ、5量体以上で150 付近に収斂する傾向が認められた。スターバースト状の4量体では直線的に連結した場合よりもTgは低くなることも分かった。また、多量化によってイオン化ポテンシャルの低下も確認できた³⁴⁾。Alqを発光層とした2層型素子で明確な耐熱性向上が認められた。発光強度が激減して素子が劣化する温度を限界温度として正孔輸送材料のTgとの関係を整理するとFig. 9のような結果が得られた。この結果は発光層にAlqを用いた素子での耐熱性が正孔輸送層の材料で一義的に決定されるということである。最も高い耐熱性は5量体 (TPPE) で得られたが、発光効率等を考慮すると、4量体 (TPTE) が優れた材料であるとの結論を得た^{33, 34)}。勿論、発光層の

Tgが低い場合はそちら側で耐熱性は制限されることになる。AlqのTgが167 程度であると言われており、上記の結果と矛盾しない。耐熱性正孔輸送材料を用いることで、高温でのEL特性を評価できる。Fig. 10にTPTEを用いたEL素子の高温特性を示す。我々はこの実験で、温度が高いほど発光開始電圧が低下しTg付近で最低になること、これに対応して発光効率が最大になることを見出した³⁵⁾。この結果については、温度が高くなることでキャリア移動度が高くなり駆動電圧が低下し、その結果として発光効率が向上したと推測した。高温での効率上昇は実用的に見ても好ましい結果である。

前述したイオン化ポテンシャルは正孔注入の面からは低い方が望ましいが、発光層との相互作用の点では高めの方が良い。その理由は、正孔輸送層と発光層は接するため、分子同士で電子的相互作用（電荷移動）のエキサイプレックスを形成する。エネルギー的に低いエキサイプレックスが界面に存在すると発光分子の励起状態からのエネルギー移動が起こり発光効率が低下するからである。

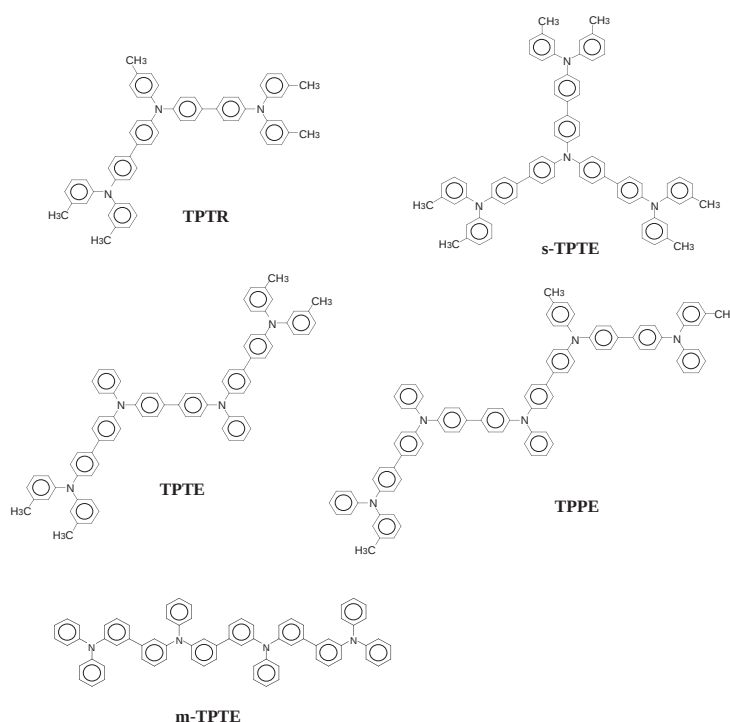


Fig. 8 Molecular structures of novel hole-transport materials based on triphenylamine.

この相互作用は正孔輸送分子の I_p が小さいほど大きい³⁶⁾。そのため、一概には I_p が小さい方がよいとは言えない。そこで、我々は多量体の I_p を高めるために連結様式を変えてみた³⁷⁾。メタ位でトリフェニルアミンを連結し分子内共役を弱めることで、4量体 (m-TPTE, Fig. 8) の場合のイオン化ポテンシャルは5.25eVと、従来のパラ位連結のTPTEよりも0.2eVほど高くなった。これを反映して、Alqとの2層型素子での量子効率が高約30%ほど向上した。ただし、 T_g は92℃まで低下した。

以上述べたことを総合すると、正孔輸送層は単層ではなく耐熱性と正孔注入効率の両面を考慮した2層型構成で対応するのが実践的である。実際、室温での長寿命が報告されているEL素子には2層構造の正孔輸送層を有するものが多い。例えば、m-MTDATAとTPD²⁷⁾、銅フタロシアニン (CuPc) と α -NPB²⁹⁾、ポリチオフェンとTPD⁹⁰⁾がある。m-MTDATAとCuPcの I_p は5.0eV程度でITOからの正孔注入が容易である。それに対し、TPDと α -NPBは5.4eV程度の高い I_p を有する。

最後に正孔輸送材料の純度の影響について付け加える。これは次に述べる電子輸送材料にも共通することであるが、これら材料のほとんどは最終的にカラムクロマトグラフィーによって精製される。精製後の純度が悪いとそれを用いた素子の特性、特に耐久性の面での影響が現われる。我々のTPTE/Alq素子での実験では、カラムクロマトのみ

の精製とその後に昇華精製装置で再度精製したものをを用いた素子では、連続駆動での耐久性に明確な差が観察された。ただし、この場合の再精製は昇華ではなく減圧蒸留に近い精製となる。不純物がキャリアトラップとして作用し電子伝導や発光機構に影響を与えるものと推測される。純度の効果に関する報告例は少ないが、TPD/Alq素子で、ドーピング材料であるキナクリドンの純度が発光効率に大きく影響するとの報告がある⁶⁸⁾。一方、発光材料の大多数は昇華精製が可能で、容易に純度を高めることができる。

3.2 電子輸送材料

有機材料の中で明確に電子輸送性を示すものは少ない。トリニトロフルオレノン (TNF) が古くから有名であるが、これまでの有機EL研究から新しい電子輸送材料が幾つか見い出されている。文献等で報告されている材料の分子構造をFig. 11に示す。代表的なのはオキサジアゾール (PBD, BND)³⁷⁾ やトリアゾール構造 (TAZ)³⁸⁾ を含む化合物である。しかし、これら材料の多くは結晶化しやすい性質があるため安定な素子を得るのは難しい。また、駆動電圧が高くなることや耐久性の点で問題があるとの指摘もある。電子輸送材料として忘れてならないのはAlqである。これ自体は発光材料として有名であるが電子輸送性にも優れており、電子輸送層用として広く用いられている。最近、ユニークなシロール構造を基本にしてピリジン基

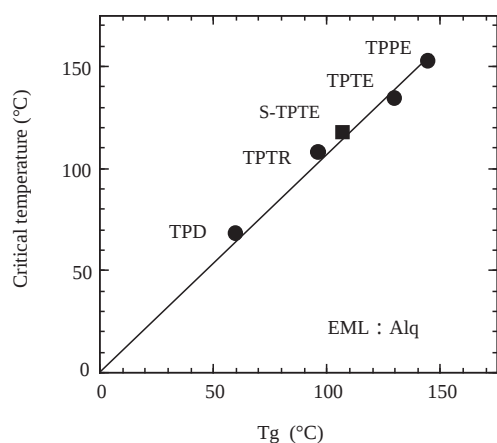


Fig. 9 Relationship between glass transition temperature and critical temperature for the TPA oligomer / Alq devices.

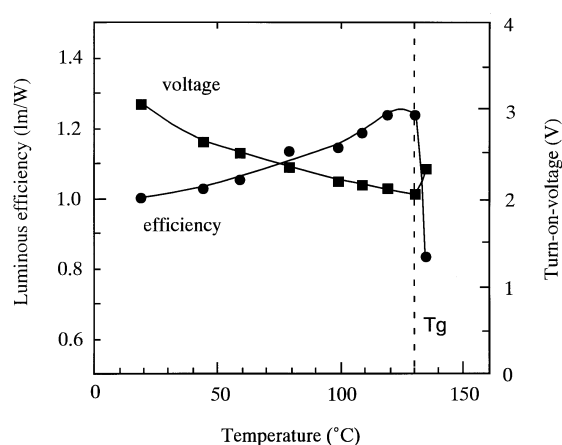


Fig. 10 Temperature dependences of luminous efficiency and turn-on voltage in a TPTE/Alq device.

を導入したシロール誘導体 (SySPy) が Alq よりも優れた電子輸送性を示すとの報告がある^{4,7)}。ごく最近では、ヒドロキシフラボン Be 錯体 (Be(5Fla)²) が優れた電子輸送性を有し発光開始電圧も低いことが報告された^{5,4)}。

これら電子輸送材料の中で電子移動度が測定されているのは PBD と BND で、高分子分散膜 (50wt%) ではあるが $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度の値が報告されている^{4,0)}。前述した Alq 蒸着薄膜の電子移動度 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と同レベルかそれ以上である。

電子輸送材料に要求される特性としては、

- (1) 高い電子移動度
- (2) 大きな電子親和力
- (3) 高いガラス転移温度

ここで、(2) は金属陰極から電子輸送分子の LUMO への電子注入障壁を小さくするためである。

オキサジアゾール構造の電子輸送性は魅力的であり、この構造を基本に分岐や捻れ構造を導入することで高い T_g の誘導体を開発した例がある^{4,1)}。我々も独立に類似の指針で数種類の誘導体を開発した^{4,2)}。そのオキサジアゾール誘導体 4 種類を Fig. 12 に示す。いずれも 120 から 160 の高いガラス

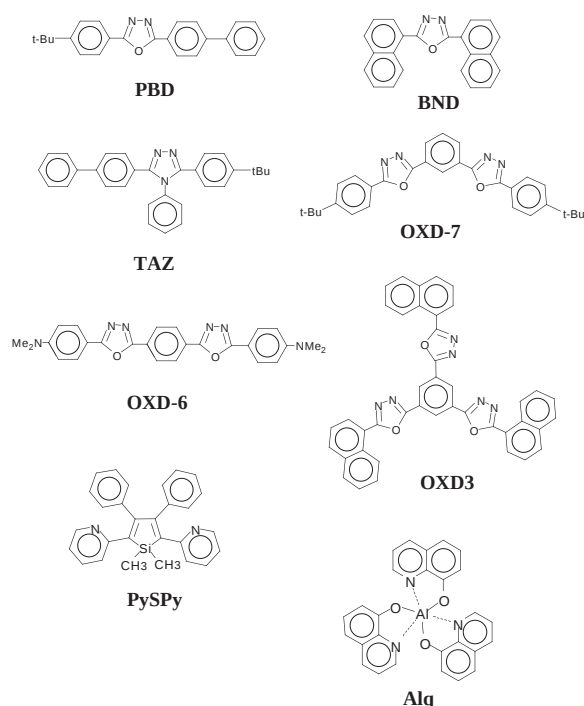


Fig. 11 Molecular structures of electron-transport materials.

転移温度を有する。残念ながら安定に真空蒸着できて EL 素子を試作できたのは OXD1 のみであった^{4,3)}。他の材料は高分子分散型 EL 素子として湿式作製の活用法がある^{4,2)}。OXD1 はその優れた電子輸送性に加えて正孔ブロッキング性能に優れていて、Alq との組み合わせの EL 素子では駆動電圧の低減と量子効率の改善が確認できた。しかし、耐久性の点でまだ十分な結果は得られていない。

信頼性の面から、Alq が電子輸送層の材料として用いられている場合が多く見られる。しかし、相手の発光層材料の種類によっては Alq が適切でない場合がある。是非とも Alq に匹敵する電子輸送材料を開発する必要がある。

3.3 発光材料

3.3.1 発光層材料

当然のことながら、有機 EL 材料の中で最も研究が活発に行われているのは発光材料である。発光材料には発光層用材料とドーピング用材料がある。発光層用はその固体薄膜自体で高効率の蛍光性を有する。その最も代表的なものが Alq である。分子構造上の違いから Alq のような金属錯体系と色素系に大きく分類できる。これまで報告されている材料を発光波長別に分類してまとめたのが Fig. 13 である。

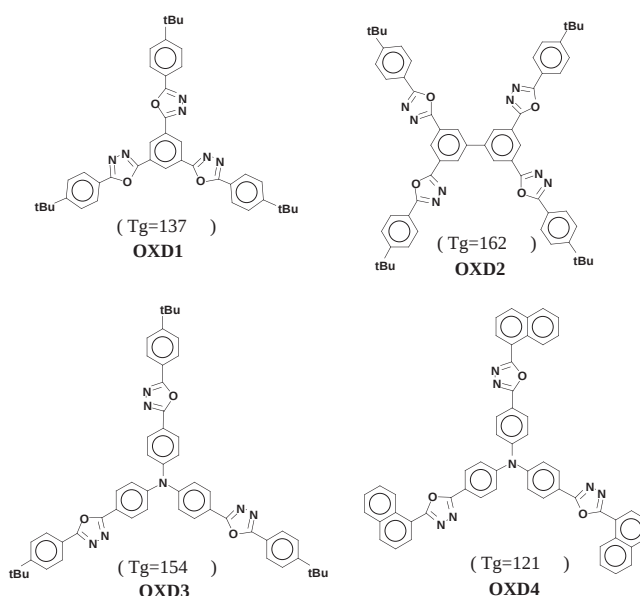


Fig. 12 Molecular structures of novel electron-transport materials based on oxadiazole.

まず、色素系の例について述べる。青色発光材料として有名なジスチルアアリーレン誘導体 (DPVBi) はTPDとAlqで挟み最適化した3層型素子で発光波長470nm、視感効率0.8lm/Wを実現している⁴⁴⁾。ピラゾロキノリン誘導体 (PZ10) は480nmのピーク波長を有し、1.84lm/Wの効率が報告されている⁴⁵⁾。トリフェニルアミン構造を両端に持つオキサジアゾール誘導体 (EM2) は最適化した3層型素子で490nmの発光波長と3.75lm/Wもの高効率が得られている³⁵⁾。黄色発光としては、トリフェニルアミン構造を両端に持つオリゴチオフェン誘導体 (BMA-nT) が最高輝度13300cd/m²で1.1lm/Wの効率を示している⁴⁶⁾。電子輸送材料として紹介したシロール誘導体は分子構造の修飾によって優れた発光性を示す。2量体の2PSPを発光層、PySPyを電子輸送層に用いた3層型素子で、橙色発光 (波長580nm) と5lm/Wもの高効率が報告されている⁴⁷⁾。赤色発光で優れたものはまだ報告されていないが、一例としてペリレン誘導体 (tBu-PTC) がある。純

粋な赤色ではないがピーク波長が610nm付近で500cd/m²レベルの輝度が得られる⁴⁸⁾。

Alqに代表される金属錯体が発光層材料として大変有用であることから、その後、幾つかの既存の金属錯体や新規に合成された金属錯体での有機EL特性が検討された。青色発光では、ベンゾオキサゾールZn錯体 (Zn(BOX)₂) とキノリノール系錯体 (BAlq₁) はそれぞれ470nmと490nmのピーク波長を有し、2000cd/m²程度の輝度が報告されている^{49, 59)}。特記すべき材料はベンゾキノリノールBe錯体 (Bebq₂)で、緑色発光 (516nm) で最高輝度が19000cd/m²、発光効率が3.5lm/Wと始めてAlqを凌ぐ性能を達成した⁵¹⁾。Alqに電子供与性のメチル基を導入した誘導体 (Almq₃) は最高輝度が26000cd/m²で量子効率2.5%が報告されている⁵³⁾。この結果は置換基の修飾だけでも化合物のEL特性は大きく変わることを示している。黄色発光では、8-キノリノールのZnとの4配位錯体 (Znq₂) は最高輝度が16200cd/m²に達しAlqと同等レベルの性能を

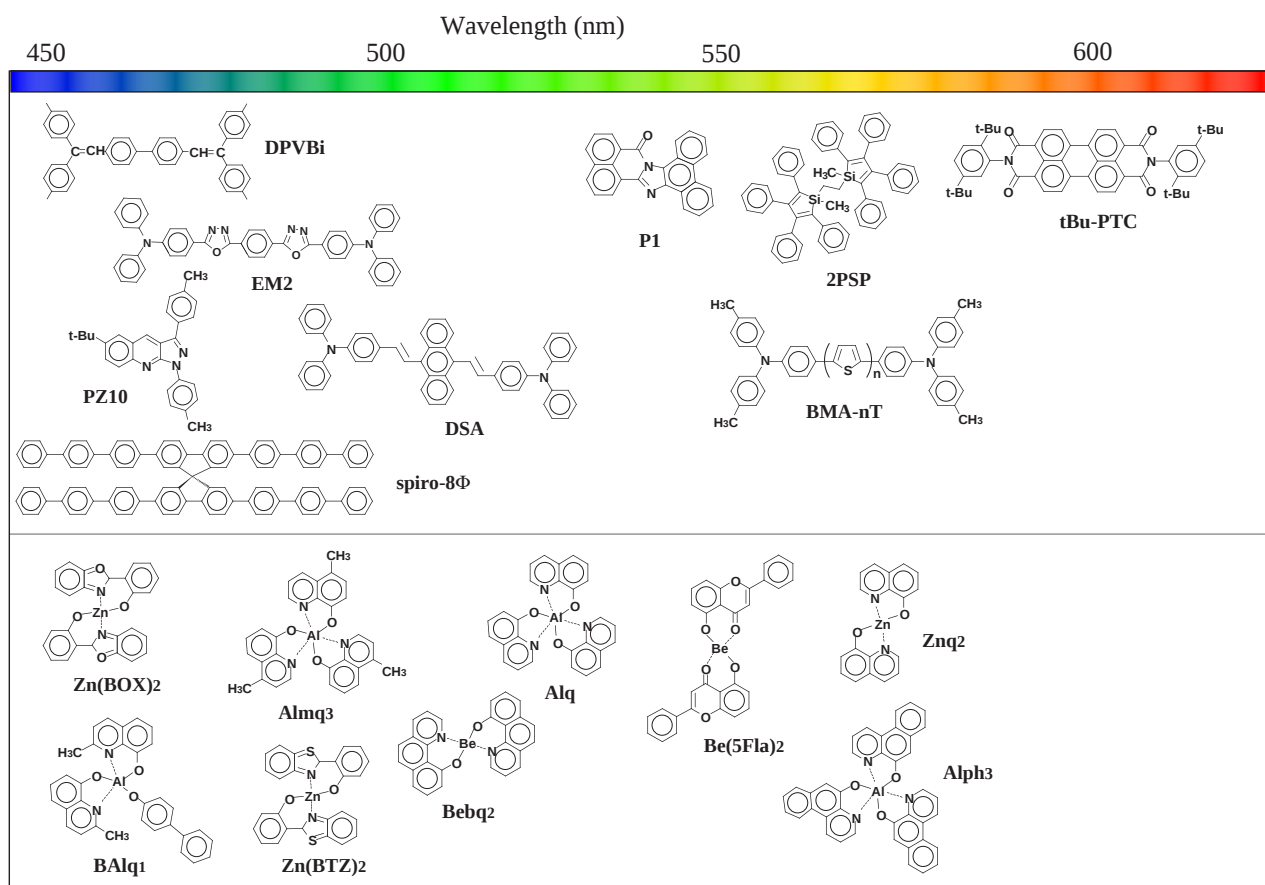


Fig. 13 Molecular structures of emitting materials.

示す⁵¹⁾。また、Alとの6配位を可能にしたベンゾキノリノール系 (Alph3) は13000cd/m²の黄色発光が得られている⁵²⁾。その他、Zn(BOX)₂のOをSに替えたベンゾチアゾールZn錯体 (Zn(BTZ)₂) は半値幅が150nmと幅広い発光スペクトルを有し、最高輝度が10000cd/m²程度の青白発光が報告されている⁴⁹⁾。単一で白色系が出せる興味深い材料である。ごく最近ではヒドロキシフラボンの金属錯体 (例えばBe(5Fla)₂) が有効な発光特性を示すことが報告された⁵⁴⁾。

金属錯体の中には配位子の励起状態ではなく中心金属イオンの励起状態からの発光を示すものがある。Tb, Eu, Dyを中心金属とする希土類錯体は、一般の蛍光色素が半値幅100-150nmの発光であるのに対し、数nmの輝線発光を示し単色性に優れている¹⁷⁻¹⁹⁾。しかし、現在のところ、高輝度、高効率達成されていない。この錯体のキャリア輸送性が低いことと化学的な不安定性のためと推測される²⁰⁾。金属錯体系材料は配子や中心金属の多様性もあって現在も活発な研究が進められている。

ここで、発光層用材料として要求される特性を簡単にまとめると

- (1) 高い電子あるいは正孔移動度
- (2) 固体薄膜状態での高い蛍光量子効率となる。

当所でも上記の特性を満たす金属錯体の開発を進めてきた⁵⁷⁾。基本的な分子設計の指針は蛍光性の配位子を有するZnかAlの錯体である。数種類を合成し昇華性や蛍光性を調べ、その中で昇華可能な材料に関してEL素子を試作し発光層材料としての特性を調べた^{58, 59)}。その分子構造がFig. 14で、2層型構造で評価した発光波長、効率をTable 1にまとめた。オキサジアゾール構造を配位子としたZn錯体 (EM1) は、中心波長460nmの純粋な青色発光、0.45lm/Wの発光効率と3000cd/m²の最高輝度を得た。

配位子がフェニルピリジン環のZn錯体 (EM3) は最高輝度が5300cd/m²でEM1と同レベルの発光効率を示した。また、Alqにフェニル基を導入したEM5は発光波長がAlqに比べ20nmほど長波長化し、1.1lm/Wの発光効率と20000cd/m²の最高輝度が得られ、効率的にはAlqと同等の性能と言える。発光材料の性能はEL素子の構成や組み合わせる正孔輸送層材料や電子輸送層材料によって大きく左右される。前述した世の中での報告例のほとんどは3層型 (正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層) かあるいはさらに複雑な素子構成となっている。我々も、EM1について素子構造の検討を行った、正孔ブロッキング能力に優れた電子輸送材料OXD1を用いた3層型素子は、0.75lm/Wの効率で5000cd/m²の高輝度

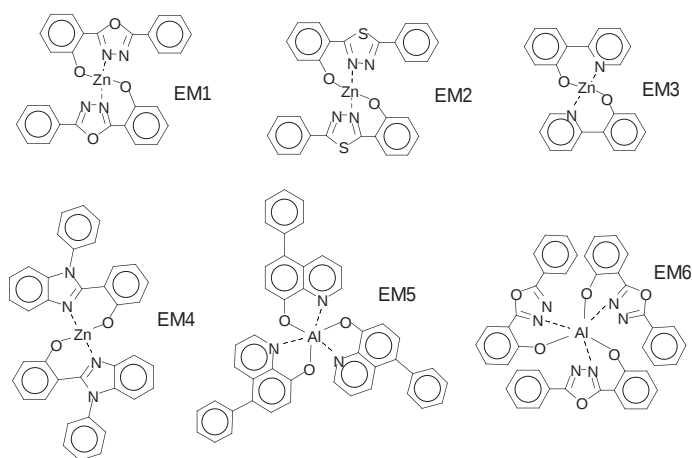


Fig. 14 Molecular structures of novel emitting-materials based on a metal-chelate complex.

Table 1 Characteristics of the double-layer EL devices using novel emitting-materials.

Materials	PL peak (nm)	EL peak (nm)	Emission color	Luminous efficiency (lm/W)	Emission efficiency (cd/A)	Maximum luminance (cd/m ²)
EM1	457	460	Blue	0.45	1.3	3000
EM2	505	505	Green	0.13	0.63	1000
EM3	455	483	Blue	0.45	0.84	5300
EM4	438	450	Blue	0.15	0.68	800
EM5	565	555	Greenish yellow	1.1	2.0	20000*
EM6	455	460	Blue	0.08	0.5	400
Alq	536	540	Green	1.2	2.0	15000

*電極としてLiF/Alを使用。

が達成でき、単純な2層型素子 (TPTE/EM1) に比べて効率が改善された (Fig. 15)。これはキャリアの注入バランスを整合させた結果である。これら材料での信頼性の検討は今後の課題で、これも素子構造や材料の組み合わせで変わる。

3.3.2 ドーピング材料

ドーピング材料は発光量子効率の向上や素子の安定性改善のために用いられる重要な材料である。これまでに報告されたドーピング材料の中で代表的なものをFig. 16に波長別にまとめた。レーザー色素に代表されるような有機色素は希薄溶液で

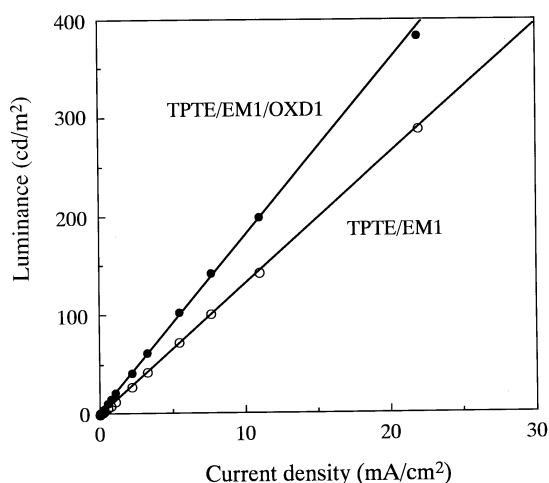


Fig. 15 Luminance-current characteristics of TPTE/EM1/OXD1 and TPTE/EM1 devices.

100%近い蛍光量子効率を示す⁶⁰⁾。このような色素をホストとなる有機薄膜中に極微量分散するとホスト分子の1重項励起状態からのエネルギー移動によって分散した色素材料 (ドープアント分子) を励起できる²⁴⁾。そのエネルギー移動の様子を模式的に示したのがFig. 17(a)である。最も代表的な色素はクマリン誘導体やDCM誘導体である。Alqをホスト材料にしてCoumarin 6やDCM1をドーピングした素子では発光波長が510nmと600nmで2%を超える外部量子効率を得られ、Alqのみの場合に比べて2倍の効率改善が達成されている。また、耐久性も改善される。効率に関する最適ドーピング濃度はDCM1が0.1-0.5%、Coumarin 6が0.5-1%と非常に低い領域にある。DCM誘導体の1つであるDCM2は発光波長が630nm付近でかなり純粋な赤色発光を示す。量子効率として2.3%が報告されている²⁴⁾。発光効率は低い、Mgフタロシアニン (MgPc) とポルフィリン (TPP) も赤色発光を示す。なお、これら色素を単体の発光層として用いても濃度消光現象のため実用的な発光は得られない。

その後、顔料系のキナクリドン誘導体 (Qd-3) でAlqをホスト層として10万cd/m²の最高輝度と10lm/Wを超える発光効率、4%程度の量子効率を得られたとの報告がなされ大変注目された⁶¹⁾。有機EL素子において始めて室温連続駆動で1万時間の半減寿命を達成したのもこの材料系である。ただ

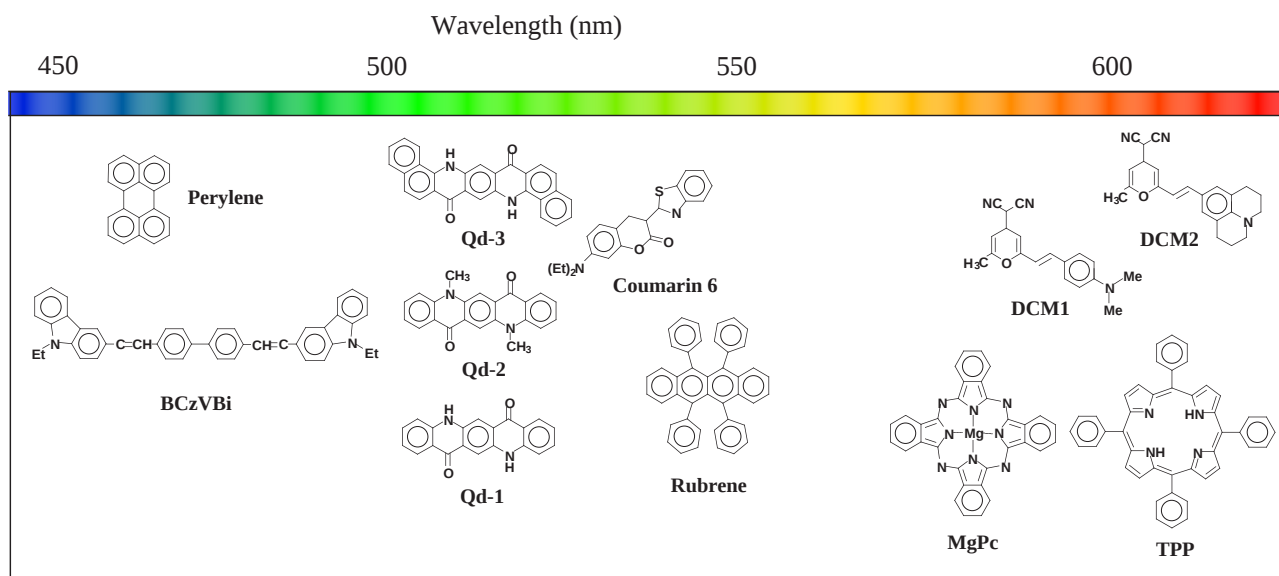


Fig. 16 Molecular structures of dopants.

し、キナクリドン誘導体と言っても分子構造が若干異なる誘導体が多数存在する。発光波長や効率等はほぼ同等であるが、耐久性が大きく異なる。例えば、最も一般的なQd-1を用いたEL素子の寿命はドーピングしない素子よりも短くなってしまふ。これはQd-1分子同士が水素結合しやすいため、Alq層中で会合し濃度消光を引き起こすためとされている。Qd-3やメチル化したQd-2では立体障害や化学修飾によって水素結合を回避でき長寿命が可能となる^{16, 62)}。ドーピング材料にとってホスト中でいかに均一な分散を保持できるかが大変に重要となる。実用的な青色発光のドーピング材料としてはDSA誘導体 (BCzVBi) がある⁶³⁾。このBCzVBiのホストにはDPVBiが用いられ470nmの青色発光が5lm/Wの高効率で実現されている。

エネルギー移動ではなく、直接のキャリア注入(トラップ)と再結合による励起過程をとると考えられる例もある。模式的に描くとFig. 17(b)のようになる。その代表がルブレネ (Rubrene)⁶⁴⁾である。ホスト中を移動する正負のキャリアがドーパント分子へトラップされその分子上で再結合することでドーパント分子を励起する。ルブレネのホストとしてはAlqが用いられ、発光波長は560nmの黄色発光で3lm/W程度の高効率を得られる。ルブレネドーピングの特徴として、発光波長や効率の濃度依存性が小さく高濃度まで特性が維持できることと、効率の温度依存性が小さいことである。また、TPDなどの正孔輸送層へのドーピングでも高効率で発光する⁶⁵⁾。

第2章で述べたように、Almq3をホストに

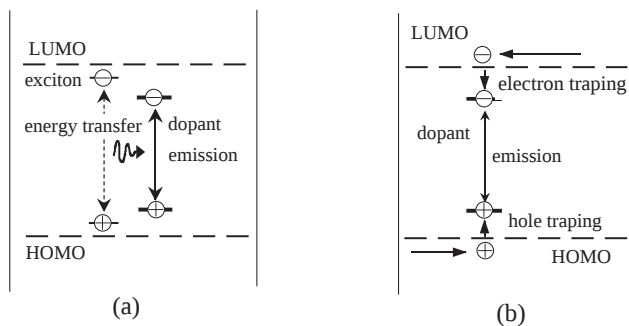


Fig. 17 Schematic diagrams of (a) energy transfer and (b) trap mechanisms for two devices with a dopant.

Coumarin 6をドーブしたEL素子で7%の外部量子効率を得られている⁶⁶⁾。ドーピング材料を分散するホスト側の選択によって発光効率が大きく変わる。ドーパント分子が発光するメカニズムを把握し、その材料に適切な素子構成とホスト材料を選択することが重要であることが理解できる。

3.4 電極材料

代表的な電極材料はITOとMgAg合金である。有機層からの発光をEL素子外へ取り出すには片方の電極は透明でなければならない。有機層のHOMOへの正孔注入を考えると大きな仕事関数を有するITOが有効で、LUMOへの電子注入では仕事関数が小さな金属あるいはその合金が有効である。

3.4.1 陽極材料

透明な導電材料としてはITO以外にSnO₂, In₂O₃, ZnO:Alが知られているが、正孔の注入効率、表面抵抗の低さからITOが最も優れている。液晶ディスプレイの普及に伴いITOの技術も進み、膜厚200nm程度で表面抵抗が10Ω/□程度のものが容易に入手できる。ガラス基板上に形成しされたITO膜は使用する前に十分な有機洗浄とともにUVオゾンなどの表面処理が施される²⁴⁾。UVオゾン処理をしないと素子の駆動電圧が高かったり、特性が不安定になる場合が多い。UVオゾン処理の目的は表面の残留有機物を除去することで、我々もオーグエ電子分光によって有機物の除去を確認している。UVオゾン洗浄後のITO表面の接触角は10°程度で親水性である。一方、この上に成膜する正孔輸送材料のトリフェニルアミン誘導体は疎水的材料であためITOとの親和性が心配される。真空中で飛来して来た有機分子がITO表面でどのように凝集して薄膜を形成していくかは膜の電子的特性や安定性に関する大事な問題である。ITOと正孔輸送層との間にCuPcを挿入すると素子が安定し駆動電圧の上昇やダークスポット(非発光点)の発生が抑えられるとの報告がある⁶⁷⁾。CuPcはITOなどの無機基板との密着性が良い材料であり、ITOと正孔輸送層とのコンタクトを改善していると推測される。高分子系EL素子の例で、アルキルシランでの表面処理によって表面エネルギーを制御した素子の報告があるが、統一的な結果は出ていない⁶⁸⁾。

ITO表面処理法はUVオゾン以外にO₂プラズマの

有効性も報告されている^{6,9)}。O₂プラズマによって表面に析出した余分なSnを取り除くことで表面の仕事関数が0.1-0.2eV高くなるとの報告がある。一方、Arプラズマは表面が還元してしまい特性が悪化する。当所でもITO表面に仕事関数の大きな酸化物薄膜を形成することで、正孔輸送層への正孔注入効率が向上することを見出ししている^{7,10)}。電圧-電流特性 (Fig. 18) から分かるようにVO_xやMoO_xを30nmほど形成したITOからの電流注入が容易になっている。また、耐久性の点でも改善が認められた。この他にアモルファスカーボンを形成した例もある。いずれにしても、有機層を形成する前のITO表面の処理はデバイス特性上、大変に重要であることは共通の認識となっている。このような有機/無機界面の問題は陰極の場合も共通して今後の大きな研究分野に成りえると思われる。

正孔注入の問題以外にITO表面の凹凸の問題がある。通常のITOは基板温度が300 程度でスパッタ法や電子ビーム蒸着法で成膜されるが、基板温度が高いほど薄膜中の結晶粒の成長が激しく表面での突起が見られる。市販のITO付きガラス基板をAFM観察すると平均粗さで数nm、最大凹凸にいたっては30nmもの値が得られる。わずか100nm程度の有機層に1MV/cm近い電界がかかっていると考えると、突起部への電界集中の心配がある。実際、

ITO突起部が短絡してダークスポットの原因になるとの指摘もある^{7,11)}。表面を平坦化させるには低温で成膜すれば結晶粒の成長が抑えられ平坦化できるが、抵抗率が高くなってしまう。最近、低温成膜でも低抵抗で平坦性に優れた亜鉛酸化インジウム (ZnIn_xO_y) を有機EL素子に用いた例もある^{7,12)}。

3.4.2 陰極材料

陰極としての金属はできるだけ仕事関数の小さいものが電子注入の面からは好ましいが、そのような金属は化学的に不安定で実用的でない。代表的なMgAg以外で信頼できる金属電極としてはMgIn^{6,5)}、AlLi^{7,3)}がある。ただし、AlLi中のLi濃度は極微量 (0.1%程度) である。MgAgは9:1の2源同時蒸着、AlLiは合金の蒸着で形成される。AlLiは、一般的なMgAg電極と比較した場合、駆動電圧の低減と発光効率の向上をもたらすことが分かっており有能な電極と言える。例えば、典型的なTPD/Alq素子では、駆動電圧が数Vほど低下する^{7,3)}。問題はLiとAlの蒸気圧の差が大きいいため、電極の特性に厳密な再現性が保てないことである。

最近、アルカリ金属のフッ化物あるいは酸化物を有機層表面に非常に薄く形成するだけでAl電極からでも容易に電子注入でき、発光効率も向上することが報告された^{7,4,7,5)}。特にLiFは酸化物とは異なり容易に真空蒸着できる化合物で、LiF/Alの

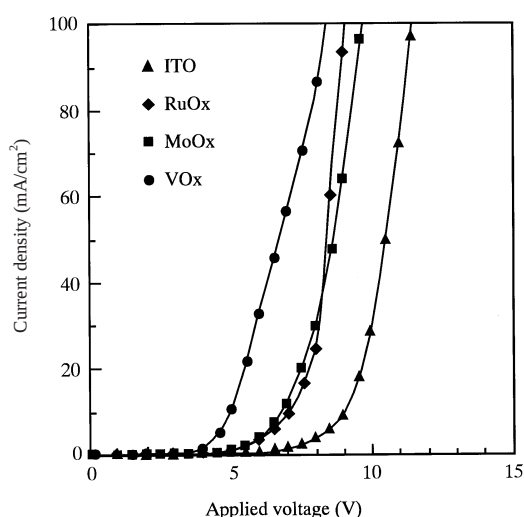


Fig. 18 Current-voltage characteristics of the TPD/Alq devices using metal oxides as hole injecting-layer.

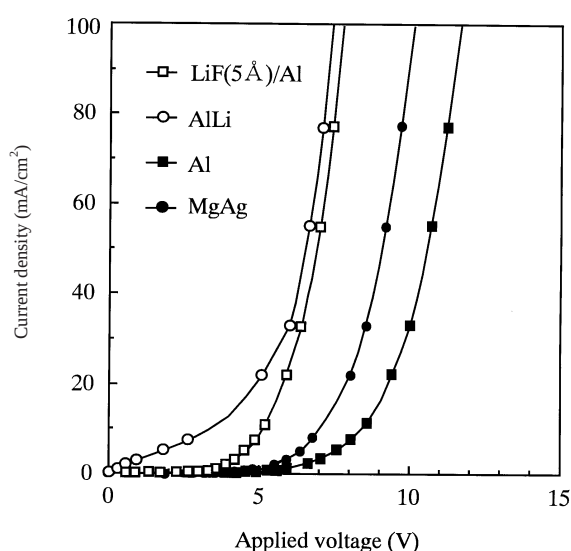


Fig. 19 Current-voltage characteristics of the TPTE/Alq devices with various cathodes.

電極として急速に広まりつつある。Fig. 19に当所での結果を示す。電流注入効率はAlLi系と同等の性能でMgAgよりも大幅に改善されている。この電極は素子の安定性やプロセスの面から大変有利な材料である。酸化物、フッ化物のいずれの場合もその厚みはわずか0.2nmあるいは0.5nmで十分であることが分かっている。材料の蒸気圧の点から冷静に考えれば、AlLi合金も実際には非常に薄いLiOx層とその上のAl層の2層構造になっている可能性が高い。アルカリ金属化合物がなぜこのような電子注入を促進するかについてはまだ解明されていない。これに関係するものとして、紫外光電子分光法の研究から、有機/金属界面の電位障壁は金属の仕事関数と有機層のLUMO準位（電子親和力に相当）の差だけでは決定できず、有機層と金属の組み合わせに依存した真空準位のシフトが大きく影響するとの報告がある⁷⁶⁾。真空準位のシフトは界面で形成される電気2重層によるものと推測されている。Fig. 20は当所で紫外光電子分光法から得たAlとAlq界面の電子構造である。Alのフェルミ準位とAlqのLUMOのエネルギー差（障壁）が真空準位のシフトによって低下していることが理解できる。また、我々の実験でLiF層の挿入がAlとAlq界面の障壁を約0.2eVほど低下させる結果を得ている⁷⁷⁾。ただし、この低下量だけで駆動電圧の低減を説明できるかどうかは今後の解析が必要

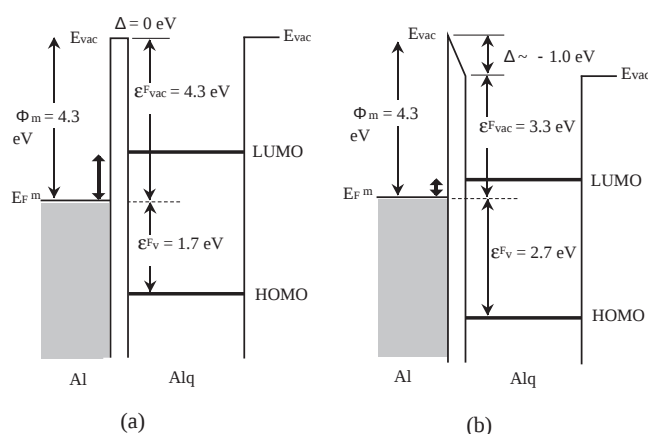


Fig. 20 Energy diagrams for an Al/Alq interface ; (a) vacuum level alignment case (b) directly observed alignment using the results by UPS experiments.

である。

ごく最近、アルカリ金属化合物と類似の電子注入効果がアルカリ土類金属のフッ化物でも起こることを見出した⁷⁸⁾。特に、電気陰性度の小さいBaのフッ化物（BaF₂）は視感効率の点でLiFに近い性能を示すこと、耐久性は少なくとも従来のMgAgより優れていることを確認した。

他の報告例としては、極薄いAl₂O₃も電子注入効率を高める作用があることが報告されている⁷⁹⁾。この場合、トンネル過程で電子が注入されるため障壁にかかる実質的電圧が低減できると解釈されていて、LiF系とはメカニズムが異なるようである。

以上、陽極及び陰極材料について述べてきた。第2章で述べたように有機EL素子の電子伝導は基本的にはSCLCに支配されが、電極材料に依存した特性を見ると、やはり界面でのエネルギー障壁の影響も考慮せざるをえない。この問題についてはさらに系統的な研究を積み重ねる必要がある。

4. 有機EL素子の応用

4.1 フラットディスプレイ

有機EL素子は直流数Vの電圧で発光する平面発光体であることから光源としての応用が考えられるが、既存の蛍光灯や発光ダイオードや分散型無機ELと比較した場合、優位性が見い出せない。やはり、応用はマルチメディア関連のフラットディスプレイである。昨年末に待望のディスプレイ商品がオーディオメーカーから市場へ出たばかりである⁸⁰⁾。（Fig. 21）。このディスプレイは緑色モノカラータイプで文字情報等の情報機器で、以下の特性を有する。

- (1) Display Size : 94.7 mm x 21.1 mm



Fig. 21 Photograph of FM multiplex receiver with an organic EL display.

- (2) Number of Dots : 256 x 36
- (3) Dot Size : 0.32 x 0.34 mm
- (4) Luminance : 100 cd/m²
- (5) Contrast : > 100:1 at 500 lux

解像度は液晶ディスプレイと同程度で、この解像度を確保する微細化技術は有機EL用に独自に開発された^{8.1)}。この技術はフォトリソグラフィによってITO基板上に隔壁を形成し、この隔壁によって自動的に有機層と陰極のパターンニングを行うものである。同型の液晶ディスプレイと比べると自発光であるため100cd/m²でもコントラストが高く視認性が良い。視認性の良さは車載ディスプレイとしては大変重要なことである。しかし、ディスプレイの耐熱性についてはまだ不十分で、今後、車載化を考える場合に耐熱性、少なくとも液晶ディスプレイ程度の信頼性は確保する必要がある。

有機ELの本格的なディスプレイへの応用を考えるとフルカラー化、あるいはマルチカラー化は不可欠な技術であり、各研究グループが精力的に材料の開発と微細化の開発を進めている。数年後にはフルカラーのディスプレイが商品化されると予想される。現在、カラー化技術としては幾つかの方法が提案されている (Fig. 22)。

- (1) 3原色の材料を用いて独立に3原色ピクセルを形成法する。
 - (2) 白色発光を実現しそれをカラーフィルターで分けることで3原色を実現する。
 - (3) 青色発光層から色変換層 (CCM) を利用する。
- どの方法が主流になるかは現段階では分からない。

3原色の発光材料を用いる方法が最も効率良く発光を活用できるが、0.1mm程度の単色画素を整然と配列した構造をどのようにして形成するかが問題となる^{8.2)}。最近ではメカニカルマスクによって成膜領域を分ける技術が0.1mm程度の精度で可能になってきた。昨年の東京エレクトロニクスショーでは5インチのフルカラーQVGAが出展された。まだ、欠陥等による漏れ電流が多いようであるが本質的な問題ではないので改善されていくと思う。問題は耐久性の面で信頼できる3原色材料を揃えられるかということである。カラーフィルターで分

ける方法は現実的な白色発光材料がないためかなり難しい。発光層の多色ドーピングや積層化による白色化が試みられているが色のバランスや安定性に問題がある。色変換層 (CCM) を用いる方法は発光材料として信頼できる青色があれば実現する技術で、緑と赤は有機蛍光層を青は青色フィルターを通して3色を揃える^{8.3)}。現在10インチまでのQVGAが試作されている。しかし、発光色変換に伴う光の損失があり高輝度で画像を得るためにはかなりの高輝度の青色発光が必要で、その場合、素子寿命にも直接関係してくる。

ディスプレイとしての駆動方式には単純マトリックス方式とTFTを用いたアクティブマトリックス方式がある^{8.4)}。現在は単純マトリックスでの研究開発が進められているが、将来はガラス基板上への低温ポリシリコン技術の進歩とともにTFTを用い

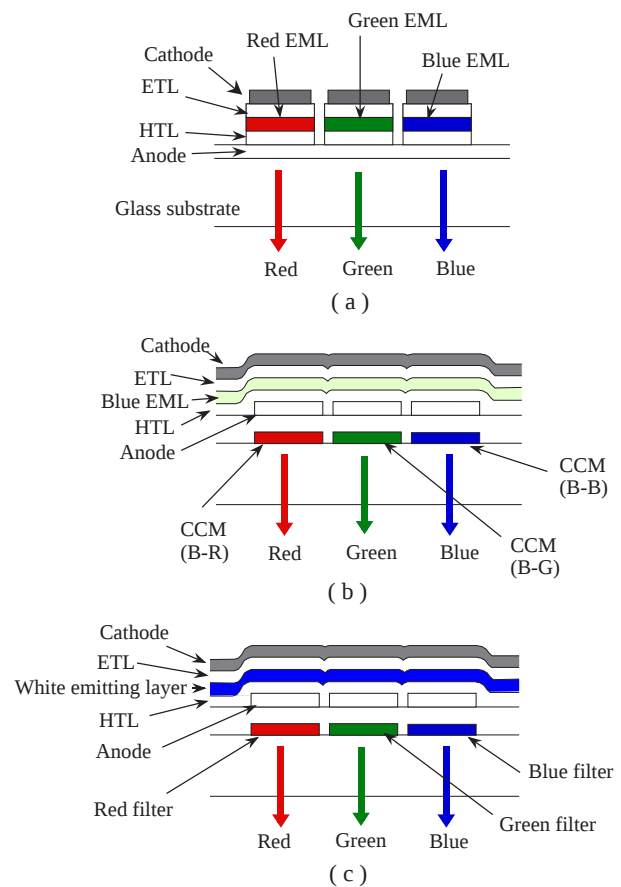


Fig. 22 Architectures for implementing full-color pixels: (a) side-by-side patterning of discrete R, G and B pixels, (b) downconversion of blue light to generate green and red light, (c) filtering of a white light by color passband filters.

た高品質の有機ELディスプレイが現われると予想される。

4.2 その他のディスプレイ応用

有機EL素子から放出される光は発光材料固有の幅広いスペクトル（半値幅が約100nm）を有し方向性のない視野角の広いものである。この有機EL素子に2つの鏡からなる微小共振器構造を導入することで特定の波長成分の光だけを取り出すことができ、かつ発光強度が素子前方で増強される^{85, 86}。この方法でのカラー化技術や白色化技術が提案されている。しかし、発光色の角度依存性が大きく発光色が変化する問題があった。当所ではこの問題に取り組み、共振器の光学長を正確に共振波長の1.5倍か2倍とし、かつその共振波長を発光スペクトルの短波長側のピーク波長付近に設定した構成（Fig. 23）で、

- (1) 半値幅が15nmの単色発光
- (2) 素子前方への高指向性
- (3) 発光強度の増強

をレンズやカラーフィルターを用いることなく実現した^{87, 88}。例えば、キナクリドン発光を利用した素子では素子前方で9.5lm/W、最高輝度50000cd/m²を達成した。これはITOと有機層を含めた多層膜の光学的全厚みが波長程度であるという有機EL素子のみ可能な技術である。

この技術は薄くて高輝度高指向性の光源が必要とされるディスプレイ関係や光コネクタ等への応用が期待される。ディスプレイの視野角については、視野角が広くどの角度からも表示が認識できることが重要とされてきた。しかし、最近ではむしろ特定の方向からのみ認識できる表示法を好まれる場合がある。例えば、我々に関係深い車載ディスプレイ場合、運転者のみに正常な位置から表示が見えるようにする運転情報は、よそ見運転や正常でない姿勢での運転を防止できる。

他のフラットディスプレイと競合しない有機EL素子のみ可能な応用を模索して行く必要が

ある。もっと、有機材料、つまり分子の集合体であるがゆえの特徴を見い出せればと思っている。

5. おわりに

有機EL素子の発光機構や世の中の研究開発、当所での取り組みを紹介した。当所での研究開発は新材料開発と素子化技術を中心に展開してきた。幾つかのものに関してオリジナリティーを主張できるレベルに達しつつある。有機EL素子がディスプレイとして実用化されたのが昨年末で、今後、色々な形でディスプレイ応用、フルカラーは勿論のこと、大型化、高精細化が進むと予想される。それを確実なものにするには新材料開発と素子化技術が連携した研究開発が不可欠である。昨年末の有機EL講習会が（応用物理学会 有機分子バイオエレクトロニクス分科会主催）が定員を大幅に上回る参加者で大成功に終わったのをみると、さ

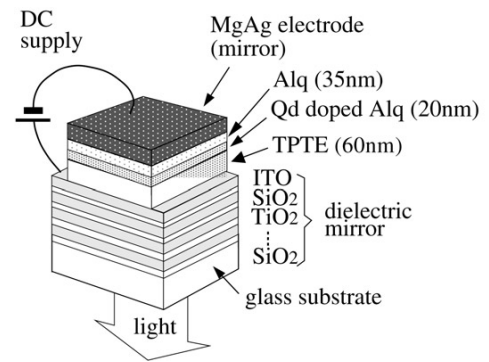


Fig. 23 Schematic structure of a microcavity type organic EL device.

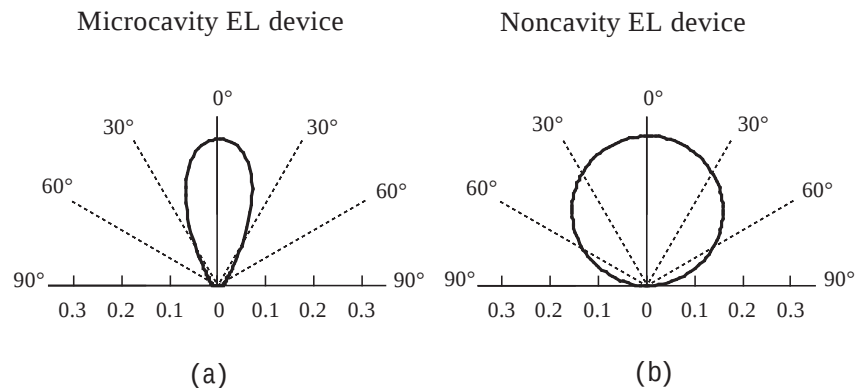


Fig. 24 Emission patterns of microcavity EL device and noncavity EL device.

らに多くの研究者や技術者の参画が期待される。この分野のさらなる活性化によって液晶ディスプレイが成しえたSuccess Storyを期待したい。

わずか100nm程度の厚みのアモルファス的な有機薄膜が無機の半導体とは異なった機構で容易に高輝度発光する現実を見ると、もっと素晴らしい能力が潜んでいると期待せざるをえない。有機薄膜をアモルファスという制御しない状態で使用している現状は決して有機分子の能力を100%活用しているとは思えない。有機分子を基本とした分子エレクトロニクスの基礎研究が進み体系化されるにしたがってその理想的な活用法が明らかになってくると思う。有機材料を取り扱った電子デバイスの研究はEL素子に止まらず、これをきっかけとして益々活発化することは明らかである。

謝 辞

本解説で紹介した当所の研究成果は第一特別研とデバイス部と材料3部との連携によって得られたもので、関係部署の担当者の方々、特に野田浩司氏と田中洋充氏にご協力頂いた。

参考文献

- 1) NIKKEI ELECTRONICS, No.654(1996), 85
- 2) 筒井哲夫：応用物理, 66(1997), 109
- 3) Helfrich, W. and Schneider, W. G. : Phys. Rev. Lett., 14(1965), 229
- 4) Tang, C. W., VanSlykem, S. A. : Appl. Phys. Lett., 51(1987), 913
- 5) Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. and Saito, S. : Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L269
- 6) Burroughes, J. H. et al. : Nature, 347(1990), 539
- 7) Kido, J., Kohda, M., Hongawa, K. Okuyama, K. and Nagai, K. : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 227(1993), 277
- 8) 吉野勝美, はま口真基, 月刊ディスプレイ, 7月号(1996), 49
- 9) Kao, K. C. and Hwang, W. : "Electrical Transport in Solids", Pergamon Press, (1981)
- 10) Abkowitz, M. A. and Pai, D. M. : Phil. Mag. B, 53(1986), 193
- 11) Burrows, P. E. and Forrest, S. R. : Appl. Phys. Lett., 64(1994), 2285
- 12) Burrows, P. E., Shen, Z., Bulovic, V., McCarty, D. M., Forrest, S. R., Cronica, J. A., and Thompson, M. E. : J. Appl. Phys., 79(1996), 7991
- 13) Antoniadis, H., Miller, J. N., Roitman, D., and Cambell, I. H., : IEEE Trans. Electron Dev., 44(1997), 1289
- 14) Stolka, M., Yanus, J. F. and Pai, M. : J. Phys. Chem., 88(1984), 4707
- 15) Kepler, R. G., Beeson, P. M., Jacobs, S. J., Anderson, R. A., Sicclair, M. B., Valencia, V. S. and Cahill, P. A. : Appl. Phys. Lett., 66(1995), 3618
- 16) Nakada, H. and Toma, T. : Inorganic and Organic Electroluminescence/EL 96 Berlin, pp. 385 (Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996)
- 17) Eason, D. B., Yu, Z., Hughes, W. C., Roland, W. H., Boney, C., Cook, Jr., J. W. and Schetzina, J. F. : Appl. Phys. Lett., 66(1995), 115
- 18) 塩谷繁雄, 伊吹順章：応用物理, 57(1988), 936
- 19) 猪口敏夫：エレクトロルミネッセントディスプレイ，産業図書, (1991), 114
- 20) 筒井哲夫：月刊ディスプレイ, 9(1995), 11
- 21) Helfrich, W., and Schneider, W. G. : Phys. Rev. Lett., 14(1965), 229
- 22) 城戸順次, 飯泉安広：第58回応用物理学会学術講演会予稿集, (1997), 1188(3p-ZQ-7)
- 23) Choong, V. -E., Park, Y., Shivaparan, N., Tang, C. W. and Gao, Y. : Appl. Phys. Lett., 71(1997), 1005
- 24) Tang, C. W., VanSlyke, S. A. and Chen, C. H. : J. Appl. Phys., 65(1989), 3610
- 25) Adachi, C., Tokito, S., Tsutsui, T. and Saito, S. : Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L713
- 26) Han, E., Do, L., Niidome, Y. and Fujihira, M. : Chem. Lett., (1994), 969
- 27) Shirota, Y., Kuwabara, Y., Inada, H., Wakimoto, T., Nakada, H., Yonemoto, Y., Kawami, S. and Imai, K. : Appl. Phys. Lett., 65(1994), 807
- 28) Itano, K., Tsuzuki, T., Ogawa, H., Appleyard, S., Willis, M. R. and Shirota, Y. : IEEE Trans. Electron Dev., 44(1997), 1218.
- 29) VanSlyke, S. A., Chen, C. H. and Tang, C. W. : Appl. Phys. Lett., 69(1996), 2160
- 30) Adachi, C., Nagai, K. and Tamoto, N. : Appl. Phys. Lett., 66(1995), 2679
- 31) Tanaka, H., Tokito, S., Taga, Y. and Okada, A. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1996), 2175
- 32) Tokito, S., Tanaka, H., Noda, K., Okada, A. and Taga, Y. : Appl. Phys. Lett., 70(1997), 1927
- 33) 時任静士, 野田浩司, 田中洋充, 岡田茜, 多賀康訓：ディスプレイアンドイメージング, 5(1997), 307
- 34) Tokito, S., Tanaka, H., Noda, K., Okada, A. and Taga, Y. : IEEE Trans. Electron Dev., 44(1997), 1239
- 35) Tokito, S., Tanaka, H., Noda, K., Okada, A. and Taga, Y. : Appl. Phys. Lett., 69(1997), 878
- 36) Tamoto, N., Adachi, C. and Nagai, K. : Chem. Mater., 9(1997), 1077
- 37) 竹内久人, 毛利誠, 渡辺修, 田中洋充, 時任静士, 山本智：第47回高分子年次大会予稿集, (1998)

- 38) Adachi, C., Tsutsui, T. and Saito, S. : Appl. Phys. Lett., 55(1989), 1489.
- 39) Kido, J., Ohtaki, C., Hongawa, K., Okuyama, K. and Nagai, K. : Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993), L917
- 40) Tokuhisa, H., Era, M., Tsutsui, T. and Saito, S. : Appl. Phys. Lett., 66(1995), 3433
- 41) Bettenhausen, J. and Stroehriegel, P. : Adv. Mater., 8(1996), 507
- 42) Tanaka, H., Tokito, S., Taga, Y. and Okada, A. : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 295(1997), 39
- 43) Tokito, S., Tanaka, H., Noda, K., Okada, A. and Taga, Y. : Macromol. Symp., 125(1997), 181
- 44) 松浦正英, 東久洋, 東海林弘, 細川地潮, 楠本正 : 応用物理, 62(1993), 1015
- 45) 船木淳, 今井邦男, 荒木孝二 : 日本学術振興会光電相互変換第125委員会第15回EL分科会資料 (平成8年)
- 46) 城田靖彦 : 応用物理学会, 有機分子バイオエレクトロニクス分科会, 第6回講習会 "有機EL素子の基礎から実用化技術まで" (1997), 43
- 47) 古川顕治, 内田学, 泉澤勇昇, 玉尾皓平, 山口茂弘 : 電子情報通信学会技術研究報告, 96(1997), 29
- 48) 安達千波夫, 筒井哲夫, 斎藤省吾 : テレビジョン学会誌, 44(1990), 578
- 49) Hamada, Y., Sano, T., Fujii, T., Nishio, Y., Takahashi, H. and Shibata, K. : Jpn. J. Appl. Phys., 35(1996), L1339
- 50) VanSlyke, S. A., Bryan, P. S. and Tang, C. W. : Inorganic and Organic Electroluminescence/EL 96 Berlin, (Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996), pp. 249
- 51) Hamada, Y., Sano, T., Fujia, M., Fujii, T., Nishio, Y. and Shibata, K. : Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993), L514
- 52) Kido, J. and Endo, J. : Chem. Lett., 593(1997)
- 53) Kido, J. and Iizumi, Y. : Chem. Lett., in press
- 54) Hamada, Y., Sano, T., Fujii, T., Nishio, Y., Takahashi, H. and Shibata, K. : Appl. Phys. Lett., 71(1997), 3338
- 55) Kido, J., Nagai, K. and Ohashi, Y. : Chem. Lett., (1990), 657.
- 56) 山崎崇, 筒井哲夫 : ディスプレイアンドイメージング, 5(1997), 343
- 57) 時任静士, 野田浩司, 田中洋充, 岡田茜, 多賀康訓 : 第44回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No.3, 29p-NK-3 (1996)
- 58) 時任静士 : 応用物理学有機分子バイオエレクトロニクス分科会, 第6回講習会 "有機EL素子の基礎から実用化技術まで" (1997), 53
- 59) 時任静士, 田中洋充, 多賀康訓 : 月刊ディスプレイ
- 60) Drexhage, K. H. : Progress in Optics, edited by E. Wolf (North-Holland, Amsterdam, 1974) Vol.12, p.165
- 61) 村山竜史, 川見伸, 脇本健夫, 佐藤均, 仲田仁, 並木徹, 今井邦男, 野村正治 : 第54回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, (1993), 112
- 62) Shi, J. and Tang, C. W., : Appl. Phys. Lett., 70(1997), 1665
- 63) Hosokawa, C., Higashi, H., Nakamura, H. and Kusumoto, T. : Appl. Phys. Lett., 67(1995), 3853
- 64) Sato, Y., Ichinosawa, S. and Kanai, H. : Inorganic Organic Electroluminescence/EL 96 Berlin, (Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996), pp. 255
- 65) Hamda, Y. : IEEE Trans. Electron Dev., 44(1997), 1208
- 66) 城戸淳二, 飯泉安広 : 第58回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, No.3, 3p-ZQ-7 (1997)
- 67) 佐藤佳晴, 市野澤晶子, 金井浩之 : ディスプレイアンドイメージング, 5(1997), 291
- 68) Sheats, J. R., Antoniadis, H., Hueschen, M., Leonard, W., Miller, J., Moon, R., Roitman, D. and Stocking, A. : Science, 273(1996), 884
- 69) Wu, C. C., Wu, C. I., Sturm, J. C. and Kahn, A. : Appl. Phys. Lett., 70(1997), 1348
- 70) Tokito, S., Noda, K. and Taga, Y. : J. Phys. D, 29(1996), 2750
- 71) 河原田美穂, 大石三真, 斎藤毅, 長谷川悦雄 : 第58回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, (1997), p.1182(3a-ZQ-3)
- 72) 東海林弘, 細川地潮, 楠本正 : 応用物理学有機分子バイオエレクトロニクス分科会, 第6回講習会 "有機EL素子の基礎から実用化技術まで" (1997), 165
- 73) Wakimoto, T., Kawami, S., Nagayama, K., Yonemoto, Y., Murayama, R., Funaki, J., Sato, H., Nakada, H. and Imai, K. : International Symposium on Inorganic and Organic Electroluminescence, Hamamatsu, (1994), 77
- 74) Hung, L. S., Tang, C. W. and Mason, M. G. : Appl. Phys. Lett., 70(1997), 152
- 75) Wakimoto, T., Fukuda, Y., Nagayama, K., Yokoi, A., Nakada, H. and Tsuchida, M. : IEEE Trans. Electron Dev., 44(1997), 1245
- 76) Sugiyama, K., Yoshimura, D., Ito, E., Miyazaki, T., Hamatani, Y., Kawamoto, I., Ouchi, Y. and Seki, K., : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 286(1996), 239
- 77) 森朋彦, 藤川久喜, 時任静士, 多賀康訓, 第45回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (1998)
- 78) 藤川久喜, 細川秀紀, 森朋彦, 時任静士, 多賀康訓, 第45回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (1998)
- 79) Tang, H., Li, F. and Shinar, J. : Appl. Phys. Lett., 71(1997), 2560
- 80) 1997年10月1日付 電波新聞ほか
- 81) 仲田仁 : 応用物理学, 有機分子バイオエレクトロニクス分科会, 第6回講習会 "有機EL素子の基礎から実用化技術まで" (1997), 147
- 82) 浅井伸利, 鬼島靖典, 岸井典之, 田村眞一郎 : ディスプレイアンドイメージング, 5(1997), 279
- 83) Matsuura, M., Eida, M., Funahashi, M., Fukuoka, K., Tokailin, H., Hosokawa, C., Kusumoto, T. : IDW'97, p.581
- 84) 大槻重義 : 応用物理学, 有機分子バイオエレクトロニクス分科会, 第6回講習会 "有機EL素子の基礎から実

用化技術まで”(1997), 139

- 85) Nakayama, T., Ito, Y. and Kakuta, A. : Appl. Phys Lett., 63(1993), 594
- 86) Takada, N., Tsutsui, T. and Saito, S. : Appl. Phys. Lett., 63(1993), 2032
- 87) Tokito, S., Noda, K. and Taga, Y. : Appl. Phys. Lett., 68(1996), 2633
- 88) Tokito, S., Taga, Y. and Tsutsui, T. : Synth. Met., 91(1997), 49
- 89) 行徳明, 原慎太郎, 小林隆宏, 岩永秀明, 坂上恵 : 第43回応用物理学関係連合講演会予稿集, (1996), 27a-SY-9
- 90) 荒井三千男, 鬼塚理, 井上鉄司, 小玉光文, 田中俊, 田辺宏 : 第28回高分子錯体研究会講座講演予稿集, (1997), 33

著者紹介



時任静士 Shizuo Tokito

生年：1958年。

所属：第一特別研究室。

分野：有機薄膜及び有機無機複合薄膜の
光・電子機能に関する研究。

学会等：応用物理学会。

工学博士。



多賀康訓 Yasunori Taga

生年：1944年。

所属：第一特別研究室。

分野：機能薄膜の開発，表面・界面現象
の解析。

学会等：応用物理学会，American Vacuum
Soc., Materials Research Soc. 会員。
工学博士。