有機ELデバイスの高効率化

Improvement of emission efficiency in organic light-emitting devices

日本放送協会　放送技術研究所　表示・機能素子研究部　部長　**時任　静士**
SHIZUO TOKITO
NHK Science & Technology Research Laboratories, Display & Functional Devices, Director

1. はじめに

非常に薄い有機膜に電流を流し込むと、発光が生じる。これは「電界発光」(Electroluminescence)と呼ばれる現象で、この現象を利用したものが、「有機ELデバイス」である[1,2]。1987年、Tangらによる新しい概念に基づいた材料と素子構造の提案によって従来にない発光効率の改善が報告された[3]。現在、有機ELデバイスは液晶ディスプレイやプラズマディスプレイに続く次世代のフラットパネルディスプレイとして期待され、企業や大学で活発な研究開発が続けられている。有機ELディスプレイの特徴としては

1) 自発光型であるため視野角依存性がなく、視認性に優れている。
2) 応答速度が非常に速いため、動画表示に適している。
3) バックライト等が不要なため、非常に薄く軽くできる。
4) 構造が単純であるため、低コストが期待できる。

などが挙げられる。

また、最近ではディスプレイだけでなく、薄型固体照明への応用も期待されている[4]。その背景には環境問題とも絡んで省電力で環境にやさしい照明を目指す社会的ニーズがある。実験室レベルではあるが蛍光灯を凌ぐ発光効率が白色発光で実現できるようになってきた。

有機ELデバイスが抱える課題としては、消費電力を低減するためのさらなる発光効率改善、信頼性確保のための長寿命化、さらには低コストで歩留まりの高い製造プロセス開発が挙げられる。これらの課題に対して多くの企業や大学での研究開発が進められている。

本稿では、有機ELデバイスの基礎となる基本的デバイス構造と材料、動作機構、新しい発光メカニズムや材料に注目したさらなる高効率化について紹介する。読者の皆さんが有機ELを理解する上での一助として頂ければ幸いである。

2. 基本デバイス構造と有機材料

有機ELデバイスの基本構造は、発光層となる有機薄膜を陰極と陽極で挟んだだけの非常に単純なものであるが、最近では図1に示すような3層構造[5]、あるいは必要に応じて4層、5層とさらに多層化した構成がとられるようになってきた。3層構造の場合でいえば、ガラス基板上の透明陽極(anode)に、正孔輸送層(hole-transport layer)、発光層(emitting layer)、電子輸送層(electron-transport layer)が重ねられ、最後に金属陰極(cathode)が重ねられる構成となる。陽極と陰極に挟まれた層は、すべて有機薄膜(固体)で構成されており、これら各有機層の厚みは数十nmで、有機層全体でも150nm程度と非常に薄い。一般に、発光層は電子や正孔の電荷輸送を担当するホスト材料と発光を担当するドーパント(ゲスト)材料の2成分系で、ドーパントは0.1〜1%程度の濃度でホスト材料中に均一に分散されている[6]。これら有機層の構造上の特徴は、「結晶」ではなく「緻密な非晶質」という点であり、その理由の1つが、この薄さでのデバイスの動作安定性の確保にある。結晶性の薄膜の場合、不均一で疎な膜質となりやすく、陽極と陰極間で短絡する確率が高くなってしまう。ここでの透明陽極には酸化インジウム錫(ITO)、金属陰極にはアルミニウム(Al)が一般的に用いられている。

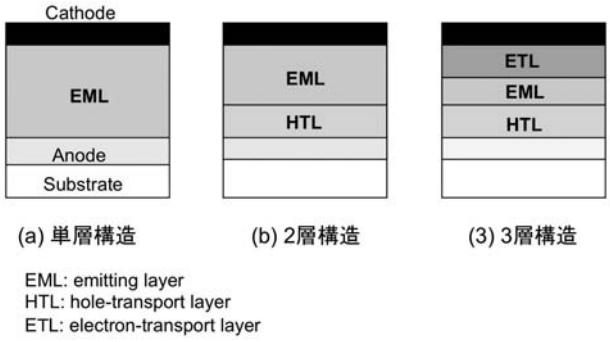


図1　有機EL素子の代表的な構造

有機材料（分子）には低分子系と高分子系があり、両方とも炭素ー炭素の2重結合をもち、分子内に自由な電子系をもつ分子構造となっている。この自由な電子系は2重結合によるsp^2混成軌道のp_Z軌道の混じりあいからなり、電子や正孔の輸送、発光、あるいは励起エネルギー授受の機能を担う。その代表的な材料を図2に示す。低分子材料としては、正孔輸送材料であるα-NPDや電子輸送材料のキノリノールアルミ錯体（Alq_3）があり[3]、その分子サイズは1 - 2 nm程度である。Alq_3は発光層のホストとしても用いられる。発光するドーパントとしてはクマリン6が緑色の代表例であるが、このドーパントを換えることで発光色を変えることができる。この場合、ホストもそのドーパントに合わせて適切に選択する必要が出てくる。

一方、高分子系には、ポリパラフェニレンビニレン（PPV）系とポリフルオレン（PFO）系などの主鎖共役系高分子を基本として、チオフェン骨格や芳香族アミンを導入した共重合高分子があり、これらは分子長が0.1～1μmの鎖状の有機材料である[7,8]。共重合の組成によって、発光波長や電荷輸送性が異なる。高分子を用いる有機ELデバイスは、図1とは少し異なり、導電性高分子（例えば、PEDOT:PSS）との積層が基本の2層、または3層構成となり、低分子系よりも単純な構造である。3層構造では導電性高分子層と発光層の間に中間層（インターレーヤー）を設けることで発光効率と寿命が改善することが報告されている[9]。その役割としては、発光層への不純物拡散の防止や励起状態の消光現象の抑制が指摘されており、高分子EL素子の高効率化や長寿命化には不可欠な層となっている。

基板上での有機材料の薄膜作製は、低分子系が「真空蒸着法」（真空中での加熱によって蒸発させる方法）、高分子系が「溶液からの塗布法」で形成される。一般に、将来の大面積化や高精細化、さらには低コスト化を考慮すると、塗布法が適用できる高分子系が優位とされている[10]。ただ、ごく最近では、低分子系で塗布形成できる材料も開発されており、どちらが優位かは今後の研究開発状況を見極める必要がある。塗布法としては、インクジェット法、グラビア印刷法やノズルコート法などがあり、量産化のためにこれら印刷プロセスの検討が進められている。

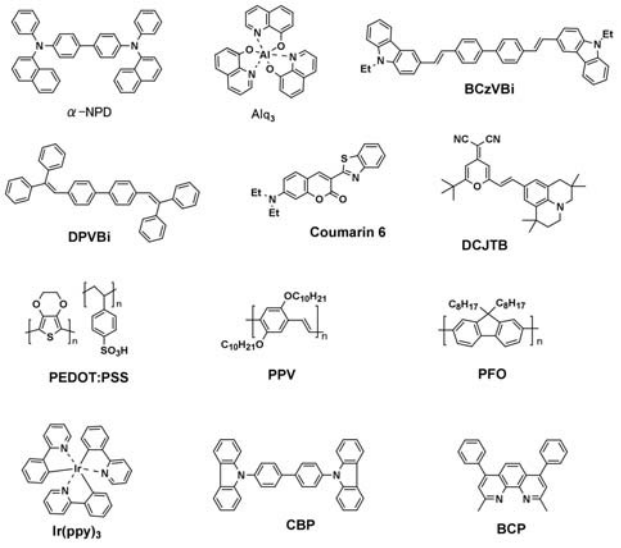


図2　代表的な低分子系と高分子系の有機EL材料

3. 動作機構と発光効率

ここでは、有機ELデバイスの動作機構を、できるだけ簡潔に説明することとする。3層構造の低分子有機ELデバイスのエネルギー構造を模式的に描くとすると、図3のようになる。デバイスに外部から数Vの直流電圧を印加

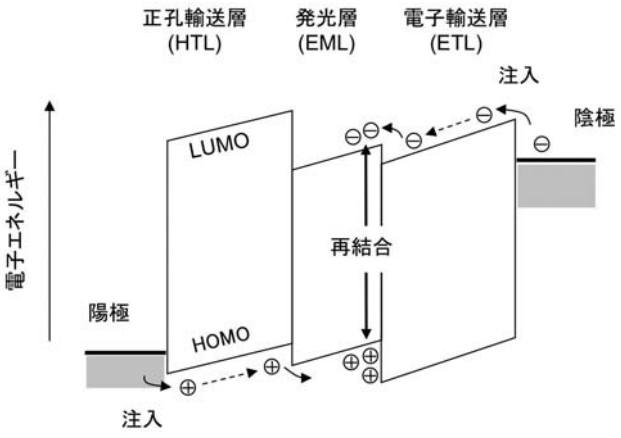


図3　3層構造からなる有機EL素子のエネルギーダイアグラム

すると、電流が流れ、このとき金属陰極からは電子が注入され、電子輸送層の空の分子軌道（最低非占有分子軌道：LUMO）を移動する。一方、透明陽極からは正孔が注入され、正孔輸送層の電子が満ちた分子軌道（最高占有分子軌道：HOMO）を移動し、両キャリアは発光層へと注入される。

この電子や正孔の移動を化学的な現象で説明するならば、ラジカルアニオン（電子）あるいはラジカルカチオン（正孔）が生成し、これらが中性分子との間で電子の授受を繰り返すことで、電荷が分子間をホッピング的に移動する。この電荷輸送は有機分子間での分子軌道の重なり具合（transfer integral）と分子変形の再構築エネルギー（Reorganization energy）によって支配され、端的にはマーカスの式で表現できる[11]。無機半導体のように連続的に化学結合を張り巡らす結晶構造ではないため、その移動度は非常に遅く、実測されている電子と正孔のキャリア移動度は、10^{-3}から 10^{-8}cm^2/Vsの範囲で、シリコン結晶に比べると百万分の1程度と非常に低い。しかし、有機ELデバイスは縦型構造で各有機層が非常に薄いため、このような低い移動度でも、動作上はまったく問題はないということは注目すべき事実である。

次に、電子と正孔が注入された発光層内での現象を説明する。発光層へ注入された電子と正孔は、有機分子上で再結合し、発光する。この再結合が起こる領域（再結合領域）は発光層自体の電荷輸送性と注入された電荷密度に依存する。たとえば、同数程度の正孔と電子が注入され正孔移動度が高い場合は、電子輸送層との界面側で再結合が生じることになる。よって、発光層の電荷輸送性と両側からの電荷注入量を制御することで再結合領域の位置を制御できることになる。発光の素過程と分子励起状態の緩和過程を図4に示す。電子と正孔の再結合は、発光層を構成する有機分子の励起状態を生

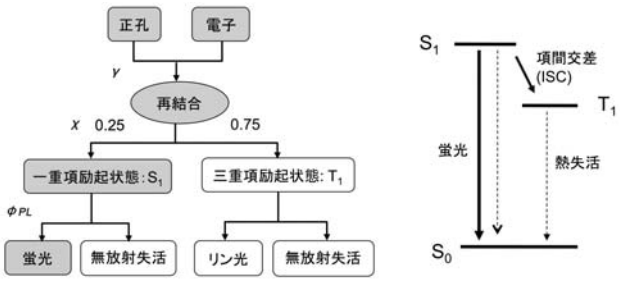


図4 有機EL素子における発光の素過程と励起分子のエネルギー状態

み出し、その励起状態は、電子スピンの向きによって「一重項励起状態」（2個の電子スピンが逆向きのままの励起状態）と「三重項励起状態」（2個の電子スピンが同じ向きになった励起状態）に分かれる。過去の研究からその生成確率はほぼ25％と75％と見積もられている[12]。一般に、「三重項励起状態」がもとの状態へと戻っていく過程は、非発光（熱的なエネルギー緩和）であるため、励起状態が「一重項励起状態」となった場合のみ、発光（蛍光）することになる。ここで、発光層がホストとドーパントの2成分系の場合は、一般にはホスト分子で生成した「一重項励起状態」がドーパント分子へエネルギー移動して、ドーパント分子が発光する。発光層で発生した光は、発光層、陽極、ガラス基板を通して外部へ出ることになるが、実際に外部へ取り出されるのはその一部だけである。この外部への光取り出し効率はデバイスの発光効率を大きく左右する重要な因子で、およそ20～30％が実験的あるいは理論的に推測されている。

有機ELデバイスの発光効率としては「電流効率（cd/A）」と「外部量子効率（%）」がよく用いられている。電流効率は単位電流量に対する輝度を表す。一方、外部量子効率は素子に外部から注入した電子数に対する発生した光子数を百分率（%）で表現する。外部量子効率（η_{ext}）は前述した素過程から電子と正孔のキャリアバランス因子（γ）、発光に寄与する励起状態の生成確率（χ）、その励起状態からの発光量子効率（PL量子効率、ϕ_{PL}）、デバイス外への光取り出し効率（η_{out}）を掛け合わせたスキーム1によって表す[13,14]。

$$\eta_{ext} = \gamma\ \chi\ \phi_{PL}\ \eta_{out}$$ スキーム1

キャリアバランス因子とは、電極から注入された電子と正孔が再結して励起状態を生成する確率を示す。仮に発光量子効率が100％の蛍光材料を用いてキャリアバランスの取れた理想的な有機ELデバイスを試作したとすると、「発光の外部量子効率」は5～7.5％（光取り出し効率が20～30%と仮定）の値が導き出せるが、この値が一般に言われる、蛍光材料を用いた外部量子効率の理論限界値である。

図5（a）にAlq$_3$をホスト、クマリン6をドーパントとして用いた一般的な有機EL素子の特性を示す。印加電圧が2V付近から緑色の発光が観測され、急激な増大の後に緩

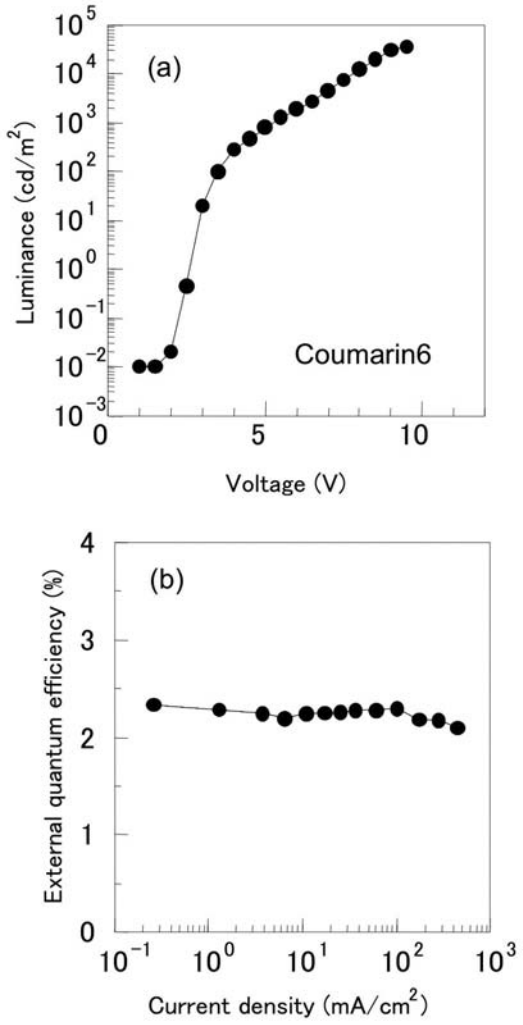


図5　代表的な蛍光有機EL素子の特性：
(a)電圧－輝度特性、(b)電流密度-外部量子効率

やかな増大を示し、10V印加で数万cd/m^{2}の高輝度となる。素子面積と電流密度を考慮して外部量子効率を算出したのが同図(b)である。外部量子効率として約2.3%の値が得られ、電流密度にはほとんど依存しない。この特性が蛍光材料を用いた有機EL素子の代表的な例である。

4. 発光効率の向上

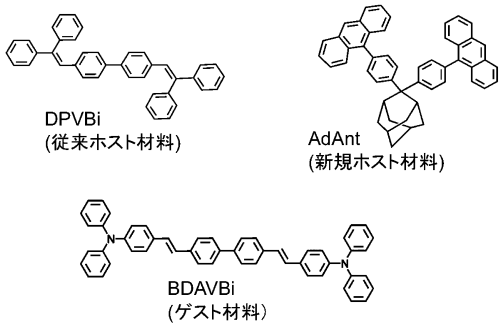
4.1. キャリアバランスの改善

有機ELデバイスの発光効率は前述したようにいくつかの因子によって支配されている。発光量子効率の高い材料を用いるとともにキャリアバランス因子を理想的な値である1.0に近づける必要がある。そのためには、材料の組み合わせや膜厚制御などの素子構造の最適化が不可欠である。電子輸送層、発光層、正孔輸送層の3層構成であれば基本的には注入された電子と正孔を発光層に閉じ込めて100%近い確率で再結合させて励起状態を生成させることが可能である。そうすることによって、発光材料として蛍光材料を用いた場合の理論限界値(5～7.5%)に近づくことができる。現在は、赤、緑、青色の3色の場合とも、ほぼ理論限界に近い値が達成されている。

4.2. 三重項―三重項消滅の活用

一般的な蛍光材料の三重項励起状態は熱失活することになるが、その密度が高くなると衝突によって一重項励起状態が生成する三重項－三重項消滅(Triplet-triplet annihilation)、T_1+T_1 _->S_0+S_1、が起こる[15]。この過程が有機EL素子内で起これば、熱失活する三重項励起状態を一重項へ変換し蛍光発光に寄与させることになる。そうなると、従来の上限である5%あるいは7.5%の発光効率を超えることが可能となる。すでに、いくつかの報告例があり、コダックの研究グループは黄色発光と赤色発光で約10%の外部量子効率を報告している。パルス駆動の実験から三重項状態の寄与分が40%近いと指摘している[16]。また、三洋電機の研究グループからも緑色で10%の効率が報告されており、この場合も三重項―三重項消滅過程による一重項励起状態の生成の可能性がある[17]。

筆者らも、代表的な青色蛍光材料をゲストに用いた有機ELデバイスで、ホスト材料によってこの効率増大効果を発現することを報告している。ホスト材料としては2個のフェニルアントラセンをアダマンタン基で結合した新規化合物(AdAnt)で、捩れ構造によって熱的に安定な薄膜を形成する。図6にホストとして従来のスチリル誘導体(DPVBi)とこのAdAntを用いたデバイスの特性を示す。高輝度側



	外部量子効率 (%)	電流効率 (cd/A)	色度座標 x	色度座標 y
AdAnt	7.38	11.5	0.148	0.207
DPVBi	5.46	8.7	0.150	0.216

図6　青色蛍光有機EL素子での高効率発光

（大電流側）で発光効率に差が認められ、10000cd/m^{2}では約7.4％の外部量子効率を得ている。パルス電圧を用いた過渡EL現象から、遅延蛍光が観測されており、三重項ー三重項消滅を示唆する結果が得られている。この過程は蛍光材料を用いた高効率化の一つの方向性として注目され始めており、今後の現象解明が必要である。

4.3. 三重項励起状態からの発光

「一重項励起状態」のみを利用するこれまでの蛍光材料では、究極的な効率改善を実現することは難しいと言える。そこで、次世代の発光材料として出現したのが、三重項励起状態でも発光する「リン光材料」である[18,19]。代表例としては、図7に示すような、中心に白金やイリジウムのような重原子を有する金属錯体がある。これらは中心の重原子による「スピン軌道相互作用」によって、一重項から三重項へのエネルギー移動（項間交差：ISC）と三重項からの発光（リン光）を高効率で起こす。重原子の核スピンの磁気モーメントと電子の自転による磁気モーメントがお互いに作用することで、本来は禁止されている一重項から三重項へエネルギーが移る。中には、一部のイリジウム錯体のように、リン光発光のPL量子効率が100％近いものもある。リン光材料は、金属錯体の重原子の周りにある芳香族系の配位子を化学的に修飾することで発光波長を変化させることができる[20]。また、重原子の種類を変えることでも発光波長は変化するが、一方で、原子番号が小さくなると室温でのPL量子効率が極端に低下してしまう。たとえば、原子番号の小さいパラジウムやロジウムの金属錯体では、配位子が同じであっても室温でのPL量子効率はほぼゼロとなる。

リン光材料を発光層のドーパントとして用いた場合の有機ELデバイスの発光効率は、蛍光材料の場合に比べて大幅に改善されることがわかっている。図8にイリジウム錯体のIr(ppy)$_3$を用いたリン光有機ELデバイスの特性を示す。蛍光材料と同様に10V程度の印加電圧で10000cd/m^{2}以上が容易に達成でき、外部量子効率も10％程度と従来の蛍光材料よりも高い値が得られる。大電流側では効率の低下が観測される。これは、三重項ー三重項衝突による消滅過程と思われる現象であり、リン光有機EL素子では必ず観測される。発光効率自体はホストや正孔阻止層の材料を最適化することでさらに向上する[21,22]。

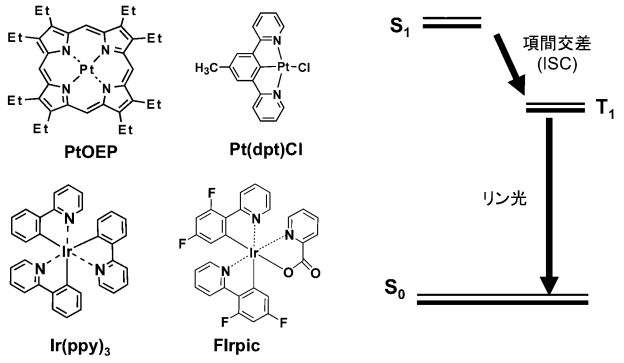


図7　重原子を含む金属錯体の三重項励起状態からの発光

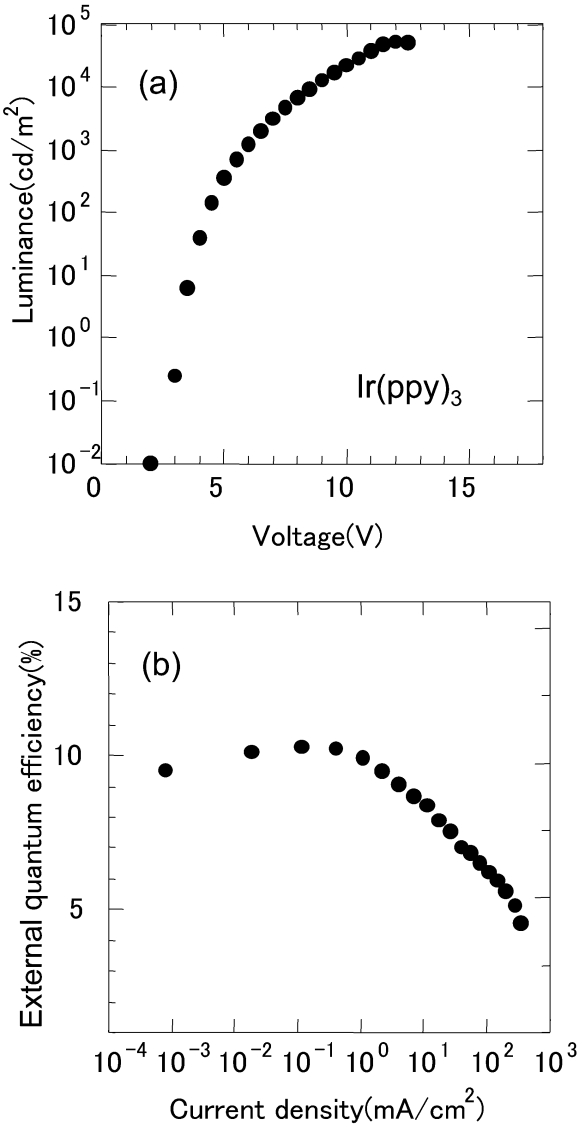


図8　代表的なリン光有機EL素子の特性：
(a)電圧－輝度特性、(b)電流密度－外部量子効率

リン光有機ELデバイスの場合、注入された電子と正孔の再結合はホスト分子上ではなくドーパントであるリン光材料の分子上で直接に起こる。ここで重要なのが、ホス

ト材料を含む周辺材料の三重項励起準位（三重項エネルギー；E_T）である。ホスト分子の三重項エネルギーが発光させるリン光材料よりも小さい場合、ホスト分子へのエネルギー移動が生じてしまう。たとえば、図9に示すように青色リン光材料のFIrpicは2.64eVの三重項エネルギー（E_T）を有するため、従来のCBP(E_T=2.55eV)をホスト材料として用いた場合はCBPへのエネルギー移動が生じる。一方、筆者らが報告した大きな三重項エネルギーを有する新規ホストCDBP（E_T=2.79eV）を用いた場合では、三重項エネルギーはFIrpicに閉じ込められ有効にリン光発光に寄与する[23]。そのため、CDBPを用いた有機ELデバイスの方が高い外部量子効率を実現できている。この結果はホストの三重項エネルギーの影響を実験的に示した最初の例である。また、ホスト材料だけでなく発光層と接する電子輸送層の三重項エネルギーも大きくすることで30％近い値が緑色では報告されている[24]。これまで報告されているリン光材料と従来の蛍光材料の外部量子効率を図10で比較する。蛍光材料でも三重項ー三重項消滅の寄与を考慮すると10％程度の高効率化は期待が持てる。しかし、究極的な効率改善を求めるのであれば、リン光材料の活用は不可避と思われる。青色と赤色ではさらなる高効率化の余地が残っている。勿論、蛍光材料と同等レベルの寿命達成も課題としてある。

リン光材料の今後の展開として塗布系がある。高効率かつ印刷などの塗布法が適用できる発光材料は省電力なディスプレイを低コストで製造できる可能性を秘めている。ここで、その例として非共役系高分子タイプとデンドリマーを紹介する[25,26]。非共役系はビニルポリマーに側

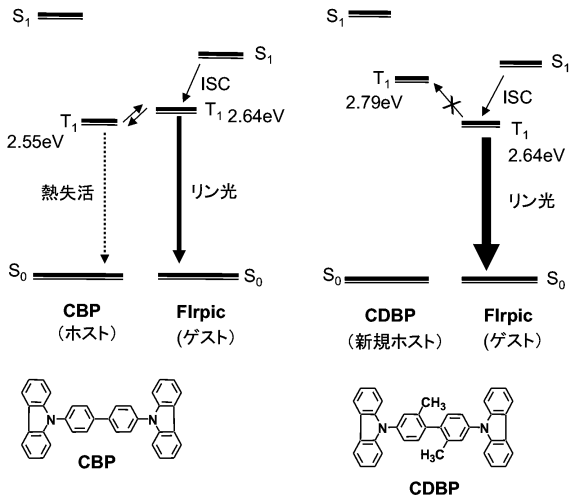


図9　ゲスト分子への三重項エネルギーの閉じ込め

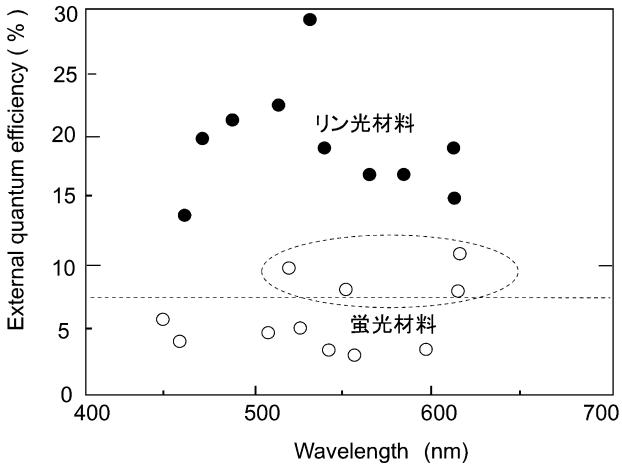


図10　リン光材料の外部量子効率と蛍光材料の外部量子効率

鎖として電荷輸送基とリン光基が結合しており、汎用有機溶媒に容易に可溶である。電荷輸送基の比率を最適化することで12％を超える外部量子効率が実現できる。一方、デンドリマー型は中心にリン光基を有し、デンドロンとして正孔輸送性のカルバゾールを有する。外部量子効率としては8％程度を得ている。最近では、リン光材料に関しても低分子材料に塗布法を適用する研究が活発化している。塗布法は高分子材料の特権といった固定概念はなくなりつつある。

以上、述べてきた量子効率以外に、電力効率も重要な発光効率である。この場合、デバイスへの印加電圧が関係するため、できるだけ動作電圧を低減する必要がある。その場合に重要となるのが電極と有機層界面の電位障壁である。陽極側はHOMOとのエネルギー差、陰極側はLUMOとのエネルギー差を小さく抑える。特に、効果的なのがドープ層[27]や酸化モリブデン[28]などの注入層を界面へ挿入する検討で、長寿命化も含めて検討されている。

5. おわりに

昨今の景気の問題はあるにしても、新規有機材料の開発やディスプレイ構造の改良などによって発光効率や寿命の改善が進めば、有機ELデバイスの実用化は間違いなく加速されると確信している。まずは数インチパネルでの市場拡大が急務であるが、その後は当然ながらテレビ市場への参入が目標となる。30インチクラスの有機ELテレビの生産を計画しているメーカーもあり、今後の進展

が期待できる。またディスプレイだけでなく、次世代の薄型固体照明としての応用も期待できる。リン光材料を用いた白色発光では、100 lm/W以上の効率が達成できている。地球環境に優しいグリーンデバイスとして有機ELディスプレイや有機EL照明が世の中に受け入れられていくことを期待して、筆者らも微力ながら研究開発の一端を担っている。

引用文献

1）時任静士、安達千波矢、村田英幸: 有機ELディスプレイ、オーム社（2004）.

2）城戸純二、有機ELのすべて、日本実業出版、2003年

3）C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys., Lett.,* **51**, 913(1987).

4）B. D. Andrade, Y.-Y. Tsai, C. Lin, P.B.Mackenzie, and M. S. Weaver, *Information Display* **2/07**, 24(2007).

5）C. Adachi, S. Tokito, T. Tetsuo, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L713(1998).

6）C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen, *J. Appl. Phys., 65*, 3610(1989).

7）H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, and H. Schoo, *Adv. Mater.,* **10**, 1340(1998).

8）S. J. M. O'Connor, C. R. Towns, R. O'Dell, and J. H. Burroughes, *Proc. of SPIE*, **Vol.4105**, p.9(2001).

9）J.-S. Kim, R. Friend, I. Grizzi, and J. H. Burroughes, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 023506(2005).

10）W. Feehery, D. Flattery, N. Herron, C. Lang, and M. O'Regan, *Information Display* **10/07**, 28(2007).

11）R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, **811**, 265(1985).

12）W. Helfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229(1965).

13）J. C. Scott, G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, L. Bozano, and S. A. Carter, *Proc. of SPIE* **Vol.3476**, 111(1998).

14）T. Tsutsui, *MRS Bulletin*, **22**, 39(1997).

15）M. Pope and C. E. Swenberg, Electronic Process in Organic Crystals and Polymers, Second Edition. Oxford Press(1999).

16）J. P. Spindler, W. J. Begley, T. K. Hatwar, and D. Y. Kondakov, *SID 09 DIGEST*, 420(2009).

17）K. Okumoto, H. Kanno, Y. Hamada, H. Takahashi, and K. Shibata, *Appl. Phys. Lett.,* **89**, 063504(2006).

18）M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. Forrest, *Nature,* **395**, 151(1998).

19）C, Adachi, . M. A. Baldo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 904(2000).

20）T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, and S. Tokito: *Adv. Mater.,* **15**, 1455(2003).

21）M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, *Appl. Phys. Lett.,* **79**, 156(2001).

22）C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.,* **90**, 5048(2001).

23）S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, and F. Sato: *Appl. Phys. Lett.,* **83**, 569(2003).

24）D. Tanaka, H. Sasabe, Y-J. Li, S-J. Su, T. Takeda and J. Kido, *Jpn. J. Appl. Phys.,* **46**, L10(2007).

25）M. Suzuki, S. Tokito, T. Igarashi, K. Kondo, T. Koyama, and T. Yamaguchi, *Appl. Phys. Lett.,* **86**, 103507(2005).

26）T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, and S. Tokito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 4151(2005).

27）J. Hung, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, and S. Y. Liu, *Appl. Phys. Lett,* **80**, 139(2002).

28）S. Tokito, K. Noda, and Y. Taga, *J. Phys. D: Appl. Phys.,* **29**, 2750(1996).