

有機薄膜電界発光素子

安達 千波矢[†], 正会員 筒井 哲夫[†]
斎藤 省吾[†]

Organic Thin-Film Electroluminescent Device

Chihaya Adachi[†], Tetsuo Tsutsui[†] and Shogo Saito[†]

Abstract : We classify cell structures of organic electroluminescent (EL) devices into three categories. The optimization of EL cell structures is performed from the viewpoint of the electrical properties of the carrier transport and the emitter layers. Our results demonstrate that it is possible to apply a large variety of luminescent materials to an emitter regardless of its carrier transport tendency, if the materials are inserted properly into the selected hole and/or electron transport layers.

1. ま え が き

有機化合物における EL (エレクトロルミネッセンス) は、強い蛍光を有するアントラセンなどの単結晶において、キャリア注入による EL 発光現象の発見から研究が始まり、薄膜型素子へ展開がなされてきた。そして最近では、ホール輸送層および電子輸送層を発光層と電極の間に挿入した積層型有機薄膜 EL 素子により、1000 cd/m² 以上の高輝度発光および駆動電圧 10 V 以下での作動が報告されている¹⁾²⁾。

このような積層型の有機 EL 素子が優れた性能を有することは、最初 Tang と VanSlyke により示された¹⁾。彼らは、発光物質としてキノリノール金属錯体を用い、ホールを選択的に輸送するトリフェニルジアミン誘導体との 2 層型素子 (ホール輸送層/発光層) (以後、著者らはこの構造を SH-A 型と分類する) により高輝度発光が可能であることを示した。

一方、我々は、発光層を電子もホールも移動できる

層であると考えれば、電子輸送層の挿入も発光効率向上に効果があると考えた。そして、3 層構造 (ホール輸送層/発光層/電子輸送層) (DH 型) を有する EL 素子を提案した³⁾⁴⁾。この場合、2 つの非晶質キャリア輸送層で発光層を挟んだ構造をもつために、発光層にはいろいろな凝集構造の薄膜を利用できる利点を持っている。

しかしながら、ホール輸送層の挿入に比べて電子輸送層の挿入は、顕著な発光効率の増加につながらなかった⁵⁾⁶⁾。そして、発光層が電子輸送性の強い性質を持ち、かつ薄膜形成能が充分である場合には電子輸送層の挿入は不要である、との一応の結論を引出し、SH-A 型において高輝度な発光特性を示すペリノン誘導体を数種見出し出した。一方、3 層構造を再検討する中から、もし発光層が電子輸送性物質ではなく逆にホール輸送性物質であるならば、電子輸送層と発光層から成る 2 層構造の素子が構成できるはずであるとの発想が生まれてきた。そして、EL 素子における電子

輸送層として優れた特性を有するオキサジアゾール誘導体を見つけ、この物質の使用により蛍光性ホール輸送性物質を発光層に有する (発光層/電子輸送層) (SH-B 型) の EL 素子を報告した²⁾。このように、現在まで 3 種類の積層型 EL 素子構造が報告されているが、EL 発光機構、発光物質の電子的性質と素子構造の関係は系統的に整理されていない。

本論文では、有機薄膜 EL 素子の素子構造の進展に沿って、積層型素子の高輝度発光の支配因子を明らかにし、さらにその発現機構について検討を行った。まず、SH-A 型素子において良好な発光特性を示すペリノン誘導体の EL 特性について示し、さらに、6 種類のさまざまな置換基を有するペリノン誘導体を発光層に用いた場合の発光特性から、発光層薄膜の凝集状態と EL 発光率の関係について明らかにした。次に、SH-A 型素子の逆のタイプである SH-B 型素子への展開およびその特性について示し、最後に DH 型素子の特性について示した。

このような 3 種類の素子構造に共通することは、高発光効率のためには発光層内への荷電キャリアおよび励起状態の集約が鍵であることを指摘したい。最後に有機 EL 素子の発光スペクトルの制御についてもふれる。

2. 実 験

本実験では 4 種類の EL 素子構造を用いた (図 1)。

SL 型 (single layer structure)

ITO/EML/M₉A₉

SH-A 型 (single hetero structure)

ITO/HTL/EML/M₉A₉

SH-B 型 (single hetero structure)

ITO/EML/ETL/M₉A₉

DH 型 (double hetero structure)

ITO/HTL/EML/ETL/M₉A₉

ただし、ITO は Indium-tin-oxide 陽極⁷⁾、HTL はホール輸送層、EML は発光層、ETL は電子輸送層、MgAg は陰極とする。

有機層の膜厚は、それぞれ特に断わらない限り 500 Å と固定した。EL 素子の作製は、十分に洗浄を行った ITO 基板上に有機層を目的の層数蒸着し、陰極としては仕事関数が小さく電子注入に有利な MgAg 合金を 2 つの蒸着源からの共蒸着により約 1500 Å 程度形成した。蒸着時における真空度は 10⁻⁷ torr、基板温度は室温で行い、有機層の蒸着速度は約 2~4 Å/s であった。実験に用いた素子の大きさは 2 × 2 mm² である。ホール輸送層としては、ホール

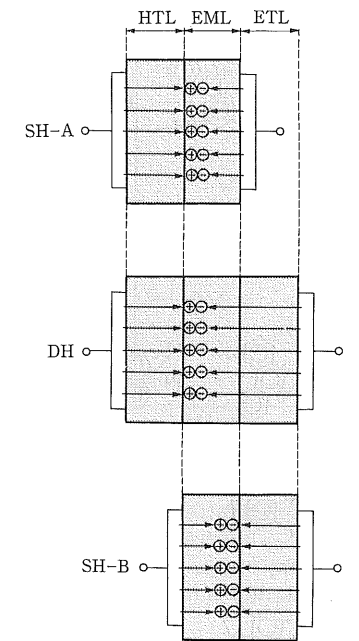


図 1 積層型 EL 素子における 3 種類の素子構造
Three types of EL cell structures.

輸送体としてよく知られている、図 2 に示すトリフェニルジアミン (TAD)⁸⁾ を用いた。電子輸送層としては、オキサジアゾール誘導体 (PBD)⁹⁾ を用いた。また、発光層物質としては、図 2 に示す 6 種類のペリノン誘導体 (P1~P6)¹⁰⁾ および 2 種類の蛍光性物質 (AN, NSD)¹¹⁾ を用いた。発光物質はすべて素子作製前に昇華精製¹²⁾ したものをを用いた。EL 特性の測定は、10⁻³ torr の真空下もしくは水分を充分除去した乾燥窒素下で行った。

3. 結果と考察

3.1 SH-A 型素子 (発光層薄膜の凝集状態と EL 発光特性)

まず、SH-A 型素子において良好な発光特性を示す置換基として、フェナンスレン基を有するペリノン誘導体 (P1) を発光層に用いた場合の基本特性について示す。図 3 に、SH-A 型素子における P1 を発光層としたときの EL 発光輝度-電流密度-電圧の関係を示す。P1 を発光層とした場合、素子はダイオードに類似した整流性を示し、順方向電圧印加時 (ITO にプラスの電圧を印加) に大きな注入電流と共に EL 発光が観測された。駆動電圧 DC 12 V、電流密度 100 mA/cm² において発光輝度 800 cd/m² を示した。この時、EL 発光スペクトルは 590 nm を中心とし、発光層の蛍光スペクトルに一致した (図 4) (この時 420 nm に蛍

キーワード：電場発光、有機薄膜、真空蒸着、キャリア注入

1989 年 10 月、Japan Display '89 で発表

1989 年 10 月 16 日受付、1990 年 1 月 5 日再受付

[†]九州大学 大学院総理工学工学研究科 (〒816 春日市春日公園 6-1, TEL. 092-573-9611)

[†] Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu, University (6-1 Kasugakouen, Kasuga-shi, Fukuoka 816, Japan)

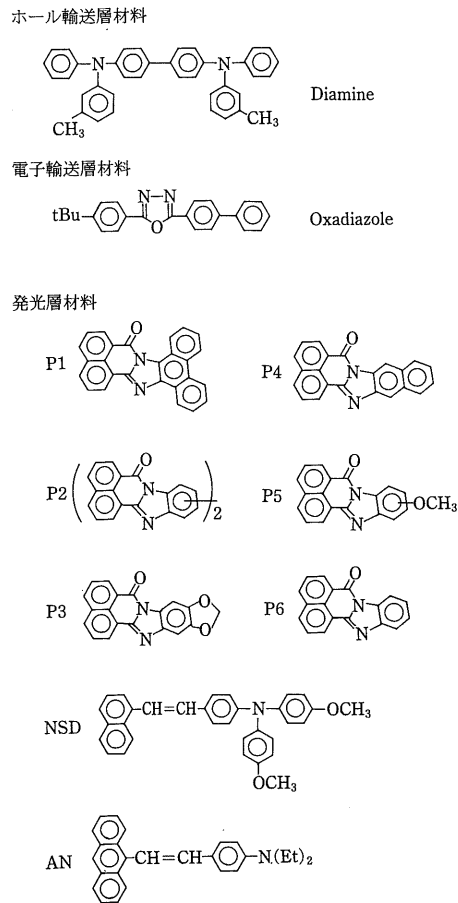


図2 キャリヤ輸送層材料および発光層材料
Carrier transport and emitter materials.

光ピークを有するホール輸送層からの発光はまったく観測されなかった。一方、逆バイアス印加においては電流値は小さく、EL発光もまったく観測されなかった。

ここで、発光層単層から成るSL型素子とSH-A型素子の比較から、SH-A型において高輝度化がもたらされる原因について考えてみる。図5にP1を発光層とした場合のSL型とSH-A型素子のEL発光輝度と電流密度の関係について示す。SH-A型素子では、SL型素子に比べて 10^4 倍程度高い発光効率を示すことがわかる。このことは、SH-A型素子においては発光層が電子輸送性を有するためにホール輸送層との積層により、キャリア再結合が有機界面付近で有効に生じるために発光効率が高いと考える。つまり、陰極

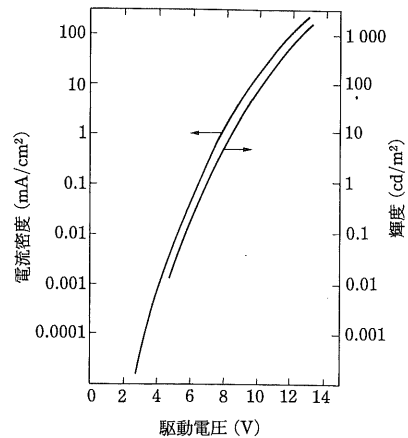


図3 (ITO/TAD/P1/MgAg) 素子におけるEL発光輝度-電流密度-電圧の関係
Luminance-current-voltage characteristics in a (ITO/TAD/P1/MgAg) cell.

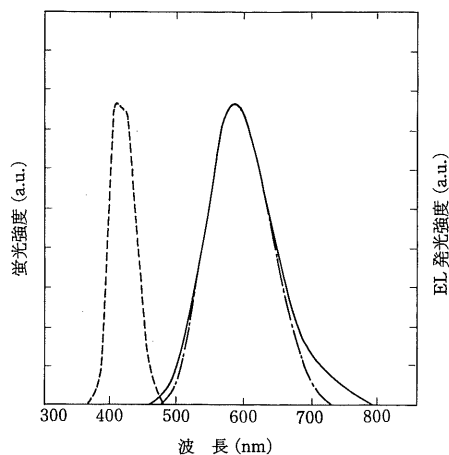


図4 (ITO/TAD/P1/MgAg) 素子のEL発光スペクトル(—)およびTAD蒸着膜(……)とP1蒸着膜(---)の蛍光スペクトル
EL spectrum in a (ITO/TAD/P1/MgAg) cell (—) and photoluminescent spectrum in a TAD (……) and P1 (---) evaporated films.

から発光層に電子注入が生じ、電子が発光層内を移動し、ホール輸送層との界面でブロックされる(このブロック効果はホール輸送層からの発光が生じないことから証明される)。

一方、ホールの方は、陽極からホール輸送層にホールが注入され、ホール輸送層中を輸送され、さらに発光層内へ注入される。注入された後はホールは少数キャリアとなるので電子と再結合しEL発光が生じる。このため、注入キャリアは大部分発光に寄与することになり高輝度化がもたらされると考えられる。

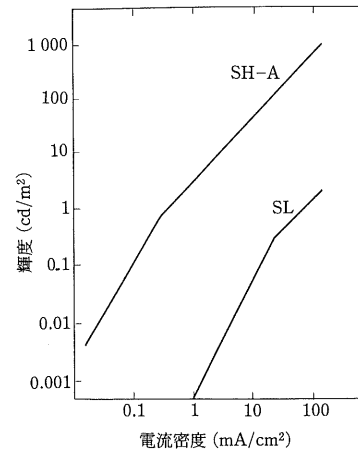


図5 P1を発光層にしたSH-A型およびSL型素子のEL発光輝度-電流密度特性
Luminance-current characteristics in SH-A and SL cells with a P1 as an emitter.

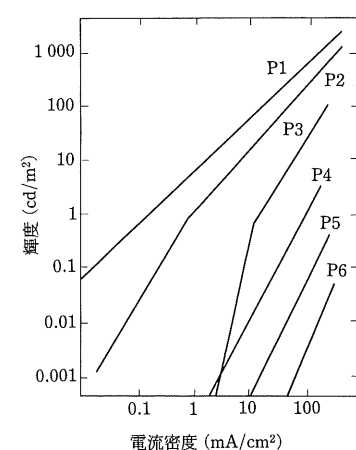


図6 SH-A型素子におけるペリノン誘導体(P1~P6)のEL発光輝度-電流密度特性
Luminance-current characteristics in a SH-A cell with emitters (P1~P6).

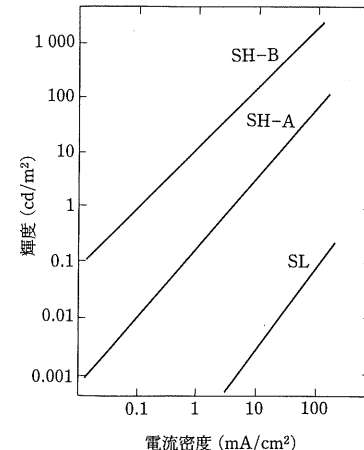


図7 NSDを発光層としたSH-B, SH-A, SL型素子のEL発光輝度-電流密度特性
Luminance-current characteristics in SH-B, SH-A and SL cells with a NSD emitter.

さらに、SH-A型において高輝度をもたらされる原因として、キャリア輸送層のもうひとつの重要な働きが考えられる。電極と発光層の間に挿入されたキャリア輸送層は電極での励起子の非放射的失活を妨げていると考えられる。本実験で用いたホール輸送層の励起子エネルギーは、発光層の励起子エネルギーよりも大きな値をもっていることが蛍光スペクトルから推察される(図4)。このために、発光層内で生成された励起子は電極と発光層の間での非放射的失活過程を免れ¹³⁾、有効に発光に寄与すると考えられる。

一方、SL型素子においては陰極から注入された電子が発光層によって輸送され、陽極近傍で一部分再結合が生じるだけで大部分は再結合しないため、もしくは再結合により電極近傍で励起子が発生しても電極で失活するために発光効率と低いと考えられる。

P1以外にも多くのペリノン誘導体が合成可能であり、他の置換基を有するペリノン誘導体のEL発光特性にも興味もたれる。そこで数種の置換基を有する誘導体を合成し、その発光特性についても検討を行った。図6に、SH-A型における6種類のペリノン誘導体を発光層に用いた時のEL発光輝度と電流密度の関係を示す。明らかに、EL発光効率は発光物質の化学構造に依存していることがわかる。特に、P1, P2は良好な整流性と共に高い発光効率を示し、他のペリノン誘導体の場合、類似の整流性が観測されたがP1よりも低い発光効率を示した。また、発光輝度と電流密度の関係も1次から外れる傾向がみられた。

このような6種のペリノン誘導体におけるEL発光効率は、発光層薄膜の蛍光量子収率の序列に依存していると考えられる。しかしながら、ここに示す6種類のペリノン誘導体の蛍光量子収率はいずれも高いことがわかっており、EL発光率は単に蛍光量子収率の差では説明できず、他に重要な因子が存在することは明らかである。

EL発光過程は、発光層に注入されたキャリアの再結合による励起子の生成、エネルギー移動、そして放射減衰(蛍光量子収率)からなっている。そのため、ペリノン誘導体の場合、放射減衰に至る前段階の効率がEL発光効率の支配的な因子であると考えられる。このような効率は、

発光層薄膜の凝集構造と大きな関係をもっている。発光層の偏光顕微鏡観察によると、P1蒸着膜は非常に均一で緻密な膜を形成していることがわかった。一方、EL発光効率の低い他の誘導体(P3~P6)の薄膜においては置換基により若干の違いは認められるが、 $1\mu\text{m}$ オーダのモザイク状の結晶成長がみられ、薄膜の均一性が劣ることがわかった。

このように発光層の膜質が悪い場合、陰極金属が蒸着時に発光層内に容易に入り込んでしまうために、明確な層構造が形成されていない。そのため、注入キャリアが発光層内で有効にキャリア再結合しないことや、たとえ再結合して励起子が生成されたとしても、その励起子が発光層と電極界面で非放射的に失活する確率が高いためにEL発光効率が低いと考えられる。

したがって、EL 発光効率向上のためには、薄膜において緻密な膜を形成する分子構造を設計することが大切であると考えられる。

3.2 SH-B 型素子

ペリノン誘導体を発光層とした場合、発光層が電子輸送性を有するためにホール輸送層の挿入が高輝度発光につながった。それならば、発光層がホール輸送性を持てば、電子輸送層と発光層からなる素子構成が可能であると考え、電子輸送層物質の探索を行った。しかしながら、有機化合物における電子輸送物質は、一般に TNF (トリニトロフルオレノン) やアントラキノンなどのように、薄膜における成膜性の問題に加えて、非常に強い電子受容性を持つために発光層との間でエキサイプレックスなどの分子間錯体を形成してしまい、EL 材料における電子輸送層としては不適切であることがわかった。

そして、ホール輸送層の選択基準から類推し、電子輸送層としては、①強い電子受容性物質でないこと、②励起子を発光層内に閉じ込める目的から、吸収が発光層よりも短波長にあること、③電子輸送性を持ち、かつ発光層から電子輸送層へのホール注入ができないような性質を持つこと、④薄膜における成膜性が良いこと、の以上を満たす性質をもつ物質の探索を行った。そして、電子輸送層として PBD が優れた性能を有するのを見出した。

ホール輸送性を有すると考えられる NSD を発光層に用いた場合の、3 種類の素子構造における発光輝度と電流密度の関係を図 7 に示す。電子輸送層が挿入された SH-B 型素子では SL 型素子に比べて 10^4 倍程度大きい発光効率を示すが、ホール輸送層が挿入された従来の SH-A 型素子では、SL 型素子の 10^2 倍程度の発光効率しか示さない。この結果は、SH-B 型素子において NSD を発光層にした場合、ペリノン誘導体における SH-A 型素子と同様のことが生じていることを示している。つまり、発光層によって輸送されたホールは電子輸送層によってブロックされ、電子輸送層から発光層へ注入された電子と再結合し、高輝度化が達成されていると考えられる。

ここで電子輸送層に用いた PBD は、約 390 nm に蛍光ピークを有しており、EL 発光スペクトルには NSD に基づく 520 nm を中心とした発光しか観測されないことより (図 8)、電子輸送層によるホールのブロッキングが証明される。また、PBD の蛍光スペクトルが発光層の蛍光スペクトルよりも短波長側にあることが、励起子の発光層内への閉じ込めにも寄与していると考えられる。

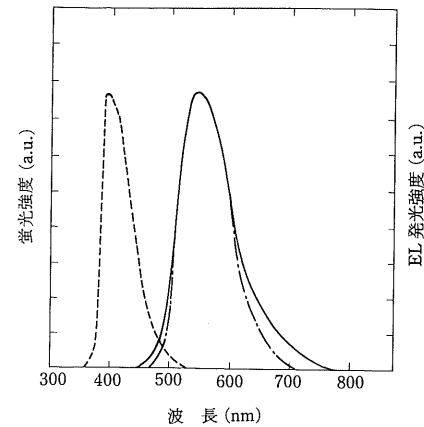


図 8 (ITO/NSD/PBD/MgAg) 素子の EL 発光スペクトル (—) および PBD (-----) と NSD (— · —) 蒸着膜の蛍光スペクトル
EL spectrum in a (ITO/NSD/PBD/MgAg) cell (—), and photoluminescent spectrum in PBD (-----) and NSD (— · —) evaporated films.

一方、SH-A 型や SL 型素子では、発光層のホール輸送性が強いために、陽極やホール輸送層から発光層へ注入されたホールが主に発光層によって輸送され、陰極近傍で陰極から注入された電子と一部分再結合が生じるが、大部分は再結合しないために発光効率が低いと考えられる。

3.3 DH 型素子

発光層がホール輸送性もしくは電子輸送性の強い性質を有する場合は、SH-A 型もしくは SH-B 型を構成することにより、高輝度化が可能であることがわかった。一方、有機化合物にはバイポーラ輸送性 (電子もホールも輸送する) を有するものもあり、この場合 DH 型が最も適した素子構成となる。図 9 にバイポーラ輸送性をもつと考えられる AN を発光層とした場合の、3 種類の素子構造 (SH-A 型、SH-B 型、DH 型) の発光輝度と電流密度の関係について示す。この場合、DH 構造を形成した場合が SH-A 型や SH-B 型に比較してやや高い発光効率を示すことがわかる。このことは、発光層がバイポーラな性質をもつ場合、DH 構造を形成して初めて電子とホールおよび励起子の発光層内への集約が可能となり、効果的な再結合が生じものと考えられる。

さらに、DH 構造の形成は、有機 EL にとって新しい展開をもたらすことを NSD を発光層に用いた場合を例として示す。3.2 節において、膜厚 500 Å の NSD を発光層とした場合、SH-B 型素子が高輝度発光に適した素子構成であることを示した。しかしながら、発光層の膜厚を減少した場合、新しい挙動が観測され

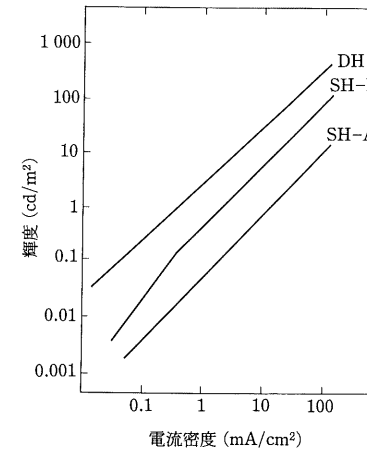


図 9 AN を発光層とした DH, SH-B, SH-A 型素子の EL 発光輝度-電流密度特性
Luminance-current characteristics in DH, SH-B and SH-A cells with an AN emitter.

る。

図 10 に DH 型および SH-B 型素子の発光輝度と発光層膜厚の関係を示す。図に示すように DH 型では、発光層膜厚 50 Å の非常に薄い膜厚においても発光輝度の減少はまったく観測されなかった。一方、SH-B 型素子においては、発光層膜厚 300 Å 付近から急速に発光効率の低下が観測された。このことは、発光層の膜厚が 300 Å 以下では、SH-B 型においてはキャリア再結合が有効に生じなかったり (つまり、電子輸送層から注入された電子がホールと再結合する前に陽極へ貫通してしまう)、有機界面付近で生成された励起子が拡散し、陰極で消光されるために発光効率の低下が生じるものと考えられる。DH 型においては、キャリアおよび励起子が発光層内に有効に閉じ込められ、発光効率の低下が生じないと考えられる。さらに、DH 構造の場合、発光層の膜厚をさらに減少させ、単分子層から成る発光層を形成すると、単分子層に励起子を集約することが可能となるため、励起子濃度を増加させることが可能である。このことは、単なる発光ダイオードからレーザダイオードへの展開の可能性を示しているといつてよいだろう。

3.4 EL 発光スペクトルの制御

EL 素子として有機物質を用いることの良い点のひとつは、分子設計により容易に青色から赤色にわたる発光スペクトルの制御を行うことが可能なことである。図 11 に 3 種類の素子の EL 発光スペクトルの例を示す (A: 460 nm (青色), B: 520 nm (緑色), C: 630 nm (赤色))。また、写真 1 に実際のオレンジ色発光の様子を示す。それぞれ発光強度は 100 mA/cm²

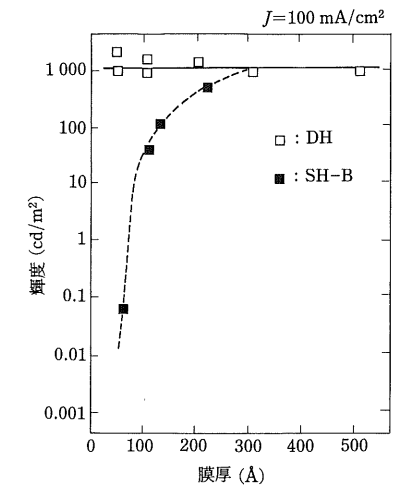


図 10 NSD を発光層とした DH および SH-B 型素子の EL 発光輝度の発光層膜厚依存性
Emitter thickness dependence of luminance in DH and SH-B cells with a NSD emitter.

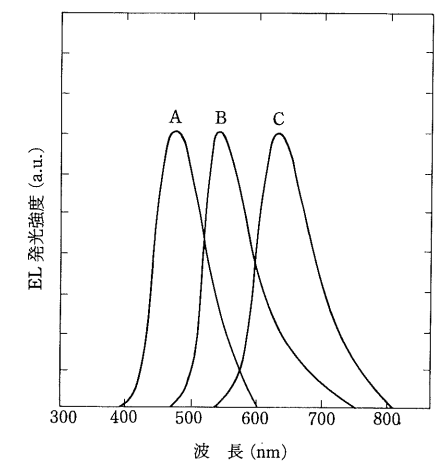
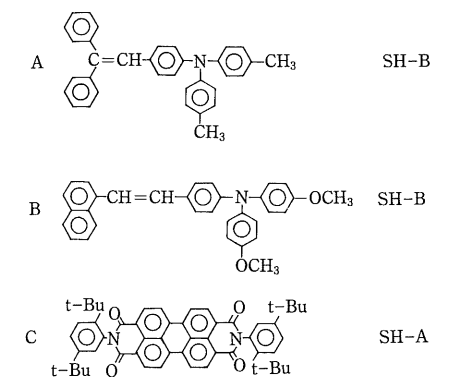


図 11 3 種類 (青, 緑, 赤) の EL 発光スペクトル
The emission spectra in three EL cells; blue, green and red.

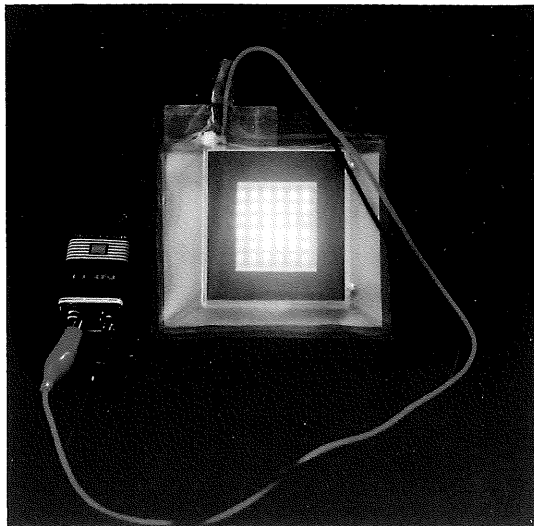


写真 1 9V 乾電池で駆動中の EL 素子の例
An EL cell with bright emission.

において 100 cd/m^2 以上の発光輝度を示した。特に、青色発光素子の場合、駆動電圧 DC 9V、電流密度 100 mA/cm^2 において 400 cd/m^2 の発光強度を示した。このことは有機 EL において青色発光が特別な困難を抱えていないことを示唆している。また、EL 発光効率素子 B において電子効率 0.5% photon/electron, エネルギー変換効率 0.2 lm/W を示しており、無機 EL に迫る性能を有していることがわかる。

素子の耐久性や劣化のモードについてはまだ十分な検討を加えていないが、陰極の安定性および有機薄膜の凝集状態の安定性の向上が耐久性の向上に大切であると考えられる。現在著者らは、1000 時間程度の連続駆動が可能である素子を数種見いだしている。

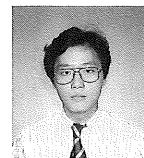
4. む す び

本論文では、有機薄膜積層型 EL 素子を高輝度発光させるためには、荷電キャリアおよび再結合で生成した励起子の発光層内への閉じ込めが重要であることを指摘した。発光層の成膜性が良好でさえあれば、3 種類の素子構造を用いることで発光層の電子的性質にかかわらず、多くの蛍光性物質を発光層に利用できることがわかった。今後、EL 素子を構成する有機層のエネルギーレベルを明らかにし、電極から有機層へ、および有機層から有機層へのキャリア注入過程を明らかにすることが、発光機構の知るうえでの課題である。有機 EL 素子における研究の進展は、有機物質の電子デバイスへの利用を現実のものにした。すなわち、注入電流が流れる状態における有機物質は、半導体として

優れた特性を有していることが明らかであり、無機半導体とは異なる新しい材料としての今後の期待される。

[参 考 文 献]

- 1) C. W. Tang and S. A. van Slyke: "Organic Electroluminescent Diode", Appl. Phys. Lett., 51, pp. 913-915 (1987)
- 2) C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito: "Organic Electroluminescent Device Having Hole Conductor as an Emitter Layer", Appl. Phys. Lett., 55, pp. 1489-1491 (1989)
- 3) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito: "Electroluminescence in Organic Films with Three-layer Structure", Jpn. J. Appl. Phys., 27, pp. L269-L271 (1988)
- 4) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito: "Organic Electroluminescent Device with a Three-layer Structure", Jpn. J. Appl. Phys., 27, pp. L713-L715 (1988)
- 5) 安達千波矢, 江良正直, 林省二, 筒井哲夫, 斎藤省吾: "色素薄膜の電界発光", 信学技報, 88, 266, pp. 31-34 (1988)
- 6) 安達千波矢, 筒井哲夫, 斎藤省吾: "色素薄膜の電場発光", 日本学術振興会光電相互変換第 125 委員会第 129 回研究会資料, pp. 1-6 (1989.4.14)
- 7) ITO 基板は HOYA(株)から購入した。ITO の膜厚は 1000 \AA , シート抵抗は約 $20 \Omega/\square$
- 8) M. Abkowitz and D. M. Pai: "Comparison of the Drift Mobility Measured Under Transient and Steady-state Conditions in a Prototypical Hopping System", Philo. Magazine, B 53, pp. 193-216 (1986)
- 9) PBD は(株)同仁化学研究所より購入した。
- 10) James Dessiguy and Jean Robin, French Patent, 1, 111, 620, Mar. 2 (1956);
T. Kasai, Japanese patent, 25 842, Dec. 4 (1963)
- 11) AN および NSD は(株)リコーより提供された。
- 12) H. J. Wagner, R. O. Loutfy and C. K. Hsiao: "Purification and Characterization of Phthalocyanine", J. Mat. Sci., 17, pp. 2781-2791 (1982)
- 13) K. C. Kao and W. Hwang: "Electrical Transport in Solids", pp. 486-487, Pergamon Press, New York (1981)



あだちちはや
安達千波矢 昭和 61 年, 中央大学理工学部物理学卒業。63 年, 九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。現在, 同研究科博士課程在学中。有機薄膜の電子物性および光物性の研究に従事。



つつい てつお
筒井 哲夫 昭和 44 年, 九州大学大学院工学研究科応用化学専攻修士課程修了。三菱油化(株)樹脂研究所, 九州大学工学部助手を経て, 61 年より九州大学大学院総合理工学研究科助教授。高分子の固体物性, 高分子液晶の研究等の後, 54 年頃より有機電子材料, 有機機能材料の研究に従事。正会員。



さいとう しょうご
斎藤 省吾 昭和 30 年, 東京理科大学化学科卒業。同年, 工業技術院電子技術総合研究所勤務, 48 年, 同所材料物性研究室長, 55 年, 九州大学大学院総合理工学研究科教授。現在, 同研究科長。有機電子材料および非晶質電子材料を研究, 特に中心課題は分子機能を活用する新しい薄膜電子材料。