連載 高分子科学最近の進歩

高分子／有機材料の電界発光

城戸 淳二

Junji Kido, 山形大学工学部

1. はじめに

乾電池で蛍光灯以上の明るさの発光が得られ、しかも赤、緑、青の三原色に加え、白色光の面発光素子ができるとしたら、そのインパクトは計り知れない。この夢のような発光素子が今、高分子などの有機材料を用いて実現しようとしている。

有機材料が高電界下において発光する現象は電界発光（エレクトロルミネッセンス）と呼ばれ、その研究は1960年代にアントラセン単結晶において見い出されて以来、現在まで続いている。しかし、表示素子への利用が特に注目され始めたのは、80年代後半になって Tang らりの薄膜積層型エレクトロルミネッセント素子（EL 素子）の発表からであり、それ以来、多くの大学、企業の研究所等で実用化に向けて本格的な研究が始まった。

ここでは、最近の報告から有機 EL 材料の現状について、発光体の観点から材料別に解説する。

2. 有機材料の電界発光

有機蛍光色素を発光させるには、まず色素を何らかの方法で励起する必要があるが、電界発光の場合はこれを電氣的に行う。正確には電気化学的にラジカルカチオン（ホール）とラジカルアニオン（電子）を固体膜中で生成させ、それらの反応から励起種をつくる。EL 素子は一般には図1に示すような1000 Å 程度の有機色素薄膜を陽極の ITO 透明電極と陰極の金属電極で挟んだ単純な構造をしており、有機層が単一組成の材料から成る単層型や、複数の異なる種類の材料を積層した積層型がある。上記の化学反応は電極付近で

図1 典型的な有機 EL 素子の構造

有機層に注入されたキャリア（ホールや電子）が高電界下において対極にホッピング移動する途中で起こり、よく知られた溶液中での電気化学発光と原理的には同じで、有機 EL 素子の場合はこの反応が固体膜中で起こるのである。

3. 金属錯体系

Tang らは電子輸送性（電子受容性）のトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体（Alq）を発光層として使い、この発光層と陽極間にホール輸送性（電子供与性）のトリフェニルアミン誘導体（TPAC）層を

城戸淳二 山形大学工学部物質工学科 (992 米沢市城南 4-3-16) 助手, Ph. D. 1984 年早大理工学部応用化学科卒, 1989 年 Polytechnic Univ. 大学院博士課程修了, 1989 年より山形大, 1990~93 年 Brookhaven National Laboratory 客員研究員, 専門は有機電子・光機能性材料, <趣味> 暴飲暴食

Electroluminescence in Polymer and Organic Materials

図 2 金属錯体系発光剤

挿入した積層構造を採用することで、Alq から効率よい発光を取り出すことに成功した¹⁾。これは電子輸送とホール輸送の役割をそれらの機能を有する材料に分担させ、バランスよい両キャリアの注入を可能にしたことによる。この二層型素子からは 10 V 以下の低電圧で 1,000 cd/m² 以上の高い輝度の緑色発光が得られ、最高輝度も 1 万 cd/m² を越える。カラーテレビやパソコンモニターの輝度が 100 cd/m² 程度であり、蛍光灯が数千 cd/m² であることを考えると、この素子がいかに明るいかわかがる。現在、陰極材料にリチウム合金を使用し、Alq 層に蛍光色素をドープすることにより 10 万 cd/m² の高輝度が可能になっており、効率も約 4% と実用化レベルにある²⁾。

最近では Alq より優れた錯体も見出されており、構造の類似したベンゾキノリノラトを配位子に有するベリリウム錯体 (Bebq) を発光層に用いた二層型素子で 19,000 cd/m² の高輝度緑色発光が得られている³⁾。

また、青色発光を示す金属錯体はアゾメチン系の配位子が有効であり、亜鉛錯体 (AZM-Hex) において 1500 cd/m² の高輝度発光が得られている⁴⁾。また赤色発光も亜鉛ポルフィリン錯体 (ZnPor) で 600 cd/m² に近い輝度が得られており⁵⁾、どの色に関しても、金属錯体系だけで実用化に十分な高い輝度を得ることができる。

テルビウムやユウロピウムに代表される希土類金属錯体は f-f 遷移に基づく非常に鋭い発光スペクトルを有し、他の有機発光体に比べ色純度が格段に高い。特

にユウロピウムはカラーテレビの赤色発光体としてすでに用いられているほどである。有機 EL 素子においてもトリス (アセチルアセトナト) テルビウム錯体 (Tb (acac)) やトリス (テノイルフロアセトナト) ユウロピウム錯体 (Eu (TTFA)) が発光中心として用いられ、色純度の高い発光色が得られている^{6)~8)}。ただ、輝度が他の錯体系より低く、今後実用化に向けての高輝度化が望まれる。

4. 低分子色素系

低分子系の材料では、種々のトリフェニルアミン誘導体 (TPA) が合成され、これらの材料がホール輸送性発光層として有効に機能することが見い出されている⁹⁾。また、種々のオキサジアゾール誘導体 (OXD) についても、EL 特性が系統的に検討されており、この種の材料が電子輸送性発光層として機能するばかりでなく、置換基に電子供与性基を導入することにより、ホール輸送性の発光層としても機能することが報告されている¹⁰⁾。

ジスチリル誘導体 (DSty) の電界発光特性も種々の置換基を導入したものが合成され検討された¹¹⁾。青色発光を示す電子輸送性色素には積層型素子においてホール輸送材料とエキシプレックスなどの錯体を形成するものが多いが、置換基の導入により分子の平面性をなくし立体的に錯形成を不可能にする方法が提案された。この系では最高 6000 cd/m² もの高輝度青色発光を示す材料があり注目値する。

図 3 低分子色素系発光剤

5. 共役ポリマー系

一般に導電性ポリマーと呼ばれる共役系ポリマーの中にはポリフェニレンビニレン (PPV) のように蛍光性を有するものがあり、その電界発光挙動が調べられている¹²⁾。ポリマー系においても、発光メカニズムは

先の低分子材料における電界発光と基本的には同じで、ラジカルカチオンとラジカルアニオンの反応による励起子の生成が関与すると思われる。したがって、ホール輸送性である PPV を用いた単層型素子ではホールに対する電子の注入が十分ではなく、高輝度の発光は得られていない¹²⁾。このことは後にキャリア輸送

図 4 共役ポリマー系発光剤

DS-PE

PVK

SA-PC

図 5 電荷輸送ポリマー系発光剤

性の異なる材料と積層型にすることにより改善されている^{13),14)}。最近の報告では主鎖に電子吸引性のシアノ基を導入し電子輸送性を付与したポリマー (CN-PPV) とホール輸送性の PPV との積層型で発光量子収率が 4% の高効率素子が作製されている¹⁵⁾。

PPV 系のユニークな点として素子のパターンニングが可能ながある¹⁶⁾。これは酸触媒でポリマー主鎖から MeOH が脱離し、共役が伸び、発光色が異なることを利用している。

また、PVV 誘導体ポリマーを用いて、フレキシブルな素子も試作されている¹⁷⁾。この素子では基板にポリエチレンテレフタレート、陽極にポリアニリンを使用し、陰極を除いたすべての材料がポリマーで構成されている。

他にもポリアルキルチオフェン (PAT)^{18),19)} やポリアルキルフルオレン (PAF)²⁰⁾、ポリフェニレン (PP)²¹⁾、ポリアリレン (PA)^{22),23)} 系の共役ポリマーが発光体として使用されているが、材料自体の蛍光量子収率の低さ、あるいは不純物による消光作用のためか、高い輝度の発光は得られていない。

6. 電荷輸送ポリマー系

上記の共役ポリマー系材料では共役系であるので、発光波長が長波長側の緑色や赤色がほとんどであり、高輝度青色発光が得られていない。そこで機能性基を主鎖に組み込んだ非共役系ポリマーが合成され、その特性が試されている。たとえばトリフェニルアミン誘導体を主鎖に有するポリカーボネート (SA-PC)²⁶⁾ やジスチリル誘導体を主鎖中に導入したポリマー (DS-PE)²⁷⁾ において青色発光が観測されている。

また、最近ホール輸送性かつ青色の蛍光を有するポリビニルカルバゾール (PVK) を電子輸送層と組み合

わせた積層型素子において、PVK から 700 cd/m² を越える高輝度青色発光が得られている³⁷⁾。

7. 分子分散ポリマー系

単層型の素子で高効率発光を得るには、発光層がホールと電子の両キャリアをバランスよく輸送し、再結合効率を高める必要がある。そこでポリマー中にキャリア輸送剤を分子分散し、望みのキャリア輸送性をポリマー層に付与する試みがなされている。

ホール輸送性の PVK に電子輸送性のオキサジアゾール誘導体を分子分散させ、ポリマー層に電子輸送性を持たせバイポーラー性を与えるのに成功した例がある²⁹⁾。素子構成は先に述べた共役系ポリマーの場合と同様、単層型であるが、ポリマー層中に少量 (約 1%) のクマリンなどの発光剤を分子分散させることにより、1,000 cd/m² を越える高輝度発光が得られている。これは前述の PPV やポリアルキルチオフェンの単層型素子よりもはるかに輝度が高く、単層型素子における発光層のバイポーラー性の重要性を認識させるものである。

また電氣的、光学的に不活性なポリメチルメタクリレートにホール輸送剤と電子輸送剤をとともに分子分散することにより、ポリマー膜にバイポーラー性を付与した単層型素子も作製されている^{30),31)}。ここではホール輸送性材料としてはトリフェニルアミン誘導体、電子輸送性材料として Alq を適度に分散させ、キャリアの再結合効率を高めている。この素子からは 1,000 cd/m² 程度の Alq からの緑色発光が得られ、少量の第三成分であるクマリンや DCM などの色素を加えることにより、発光効率が向上し、発光色も緑色よりも長波長側へシフトさせることができる。

このような単層型素子では再結合効率を分散するキ

キャリア輸送剤の種類と濃度を変化させるだけで簡単に最適化でき、複雑な分子設計なしに膜にバイポーラ性を与え、容易に素子を最適化することができるのが特徴である。

積層型素子においても分子分散ポリマーは発光色の多色化において非常に有効であり、先の PVK を発光層とする積層型素子において PVK 層中に少量の蛍光色素を分子分散する事により発光色を変化させることができる。特にこの系ではホストである PVK の発光ピークが青色より短波長側にあるので基本的に可視領域の光はすべてこの系で実現することができ、実際、青色、緑色、赤色発光が得られている³²⁾。また、青、緑、赤の三種の色素を分散することにより、蛍光灯なみの高輝度白色発光を得るのに成功している³³⁾。このように分子分散ポリマー系は低分子材料の長所とポリマー材料の長所を合わせて持ち、この系の優位性が認識され始めた。今後ますます分子分散ポリマー系における研究が増えるものと考えられる。

8. おわりに

有機材料の電界発光を利用した有機 EL 素子は現時点でも LED や無機 EL 素子など既存の発光素子に匹敵、あるいはそれらを越える特性を有するものである。特に三原色の発光が直流低電圧で高輝度で得られることや、面状発光であることなどから、ディスプレイとして理想的な特性を備えている。また、有機材料は耐久性の点で問題があるとされてきたが、その問題も分子設計により、ようやく解決しつつある。これも有機材料の柔軟性によるところが大きく、無機材料にはない有機材料の特徴が生かされている。あと数年で 21 世紀であるが、次世代のディスプレイとして有機 EL 素子は確実に進歩している。

文 献

- 1) C.W. Tang, S.A. VanSlyke: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)
- 2) T. Wakimoto, R. Murayama, H. Nakada, K. Imai, G. Sato, M. Nomura: *Polym. Preprints*, **40**, 3600 (1991)
- 3) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata: *Chem. Lett.*, 905 (1993)
- 4) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio, K. Shibata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L511 (1993)
- 5) Y. Hamada: 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 3 回講習会予稿集, p.83 (1993)
- 6) J. Kido, K. Nagai, Y. Ohashi: *Chem. Lett.*, 657 (1990)
- 7) J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, T. Skotheim: *Chem. Lett.*, 1267 (1991)

- 8) J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto: *J. Alloys and Compounds*, **192**, 30 (1993)
- 9) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1990)
- 10) Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1812 (1992)
- 11) M. Matsuura, H. Higashi, H. Tokailin, C. Hosokawa, T. Kusumoto: 応用物理, **62**, 1015 (1993)
- 12) J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holmes: *Nature*, **347**, 539 (1990)
- 13) A.R. Brown, D.D.C. Bradley, J.H. Burroughes, R.H. Friend, N.C. Greenham: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2793 (1992)
- 14) A.R. Brown, N.C. Greenham, J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, P.L. Burn, A. Kraft, A.B. Holmes: *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 46 (1992)
- 15) N.C. Greenham, S.C. Moratti, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes: *Nature*, **365**, 628 (1993)
- 16) P.L. Burn, A.B. Holmes, A. Kraft, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.H. Friend, R.W. Gymer: *Nature*, **356**, 47 (1992)
- 17) G. Gustafsson, Y. Gao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A.J. Heeger: *Nature*, **357**, 477 (1992)
- 18) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1938 (1991)
- 19) D. Braun, G. Gustafsson, D. McBranch, A.J. Heeger: *J. Appl. Phys.*, **72**, 564 (1992)
- 20) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1941 (1991)
- 21) G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising: *Adv. Mater.*, **4**, 36 (1992)
- 22) D. Braun, A.J. Heeger: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991)
- 23) M. Onoda, M. Uchida, Y. Ohmori, K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 3895 (1993)
- 24) C. Hosokawa, H. Higashi, T. Kusumoto: *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 3238 (1993)
- 25) Z. Yang, I. Sokolik, F.E. Karasz: *Macromolecules*, **26**, 1188 (1993)
- 26) J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2627 (1993)
- 27) Y. Mori, H. Endo, Y. Hayashi: 応用物理, **61**, 1044 (1992)
- 28) J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama, K. Nagai: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 761 (1992)
- 29) J. Kido, M. Kohda, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 277 (1993)
- 30) J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai: submitted for publication in Makromol. Chem., Macromol. Symp.
- 31) J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai: *Appl. Phys. Lett.*, in press.