高分子系有機 EL 材料

大 森 裕

有機 EL (electroluminescence) に用いられる材料は、高分子系と低分子系の発光材料が用いられている。高分子系の特徴は、スピコート法やインクジェット法などにより大面積で膜厚の均一な薄膜を比較的容易に製膜できることにある。それらの方法により高分子系発光素子はディスプレイなどに適用されている。

1. 発光原理と素子構造

有機 EL (electroluminescence) に用いられる材料は、発光材料として導電性高分子と呼ばれる π 共役高分子などの高分子系発光材料と低分子系発光材料に大きく分類され、有機 EL 用の色素として用いられている。発光の動作原理は高分子系も低分子系と基本的には同じであり、高分子系発光材料と低分子系色素を複合させることにより新たな機能も付与することも可能である。高分子系の発光材料について述べる前に有機 EL の動作原理について簡単に説明する。

有機 EL の発光原理は、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が有機発光材料中で出会い励起子すなわちエキシトン(exciton)を形成し、この励起子の発光再結合により EL が得られる。したがって、もっとも簡単な有機 EL 素子の構造は有機発光材料を陽極と陰極の 2 種の電極で挟んだものであり、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔により有機物質中で形成されたエキシトンの発光再結合が発光層で生じて EL が得られる。

励起子の生成過程と発光過程は、電極から発光層中に注入された電子と正孔は励起子を形成する。一部は一重項励起子となり、他の一部は三重項励起子を形成する。その割合は量子論的に 1:3 の確率で生成されるとされている。したがって、一重項励起子による発光を用いるよりも三重項励起子を用いる方が高い発光効率を得ることになる。しかしながら、一部のイリジウム錯体などの低分子系の発光

材料¹⁾で室温において三重項励起子での発光効率が高い材料が見いだされているが、室温において発光しないのが一般的であり、一重項励起子の発光効率により規定される。この発光効率は内部発光効率と呼ばれるもので、発光体を中心に 360 度の角度に光は放射されるので、素子の外部に取り出される発光効率はさらに小さくなる。通常の有機 EL 素子では外部に取り出される光は 20% 程度とされている。

有機 EL 素子の発光色、すなわち発光エネルギーは励起子が再結合する際のエネルギーであり、したがって有機物質の禁止帯幅である HOMO (最高被占準位)-LUMO (最低空準位) 間のエネルギー差、エネルギーギャップ E_g によって基本的には決まることになる。

素子構造としては低分子系の素子も高分子で構成されている素子も原理的には同じであり、図 1 に有機 EL 素子の素子構造の例を示す。発光の効率を高くするには高分子系 EL 素子の場合も、キャリア輸送層と発光層による積層構造により、電極から注入された電子、正孔が効率良く発光層に注入され高密度のエキシトンを形成し、発光層で効率良くエキシトンの再結合が行われるようにする必要がある。図 1 に示すキャリア輸送層は発光層での陰極から注入された電子と、陽極から注入された正孔が発光層で効率

OHMORI, Yutaka 大阪大学先端科学技術共同研究センター (565-0871 吹田市山田丘 2-1)・教授, 工学博士。1977年 大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程修了。専門は電子材料, 電子・デバイス (おもに有機材料)。

Polymer Electroluminescent Materials

図 1 高分子発光素子の素子構造の例

良く再結合を行うために設けた層で、発光層が電子輸送性の場合には、キャリア輸送層は正孔輸送性の材料により構成される。低分子系の素子構成は真空蒸着法により形成するために積層構造が得やすいが、高分子系の素子構成の場合のようにウェットプロセスで行う場合にも、溶媒の種類を選択して下地の層との積層構造を保つように、いくつかの工夫がなされており、発光層で効率よくキャリアが閉じこめられる。一般に陽極は光を取り出すためにITO (Indium-Tin-Oxide) 透明電極が用いられ、基板にはポリマー基板が用いられることもある。陰極は発光層に効率良く電子を注入するために低仕事関数の金属が用いられるが、マグネシウムの合金、カルシウム、セシウムなどが用いられる。これらの金属は酸化されやすいため、高分子系の発光素子もこのような素子構成により発光効率の高効率化が行われる。

2. 高分子系材料の特徴

高分子発光材料の特徴は、フォトリソプロセスにも用いられるスピンコート法により成膜が行われているが、近年インクジェット法と呼ばれるプリンターの原理を有機薄膜の作製に応用した薄膜作製方法が研究開発されている。その特徴は大面積で膜厚の均一な薄膜を比較的容易に製膜できることにある。それらの成膜方法は、比較的簡単な装置で可能であり、しかも大面積の基板上に均一な膜

を形成できることにあり、高分子系の材料を用いた素子作製に適用されている。ポリマー系の材料は、側鎖を選ぶことで発光波長を選択することが可能である。また、側鎖に電気伝導性の異なる基を付与することも可能で、単層で発光効率が高い導電性高分子の開発も期待できる。溶媒による可溶性を付与するためにも側鎖を付与することがある。

有機ELに用いられる高分子系の発光材料の例を図2に示す。高分子系の発光材料の代表的なものは図2に示すようにポリパラフェニレンビニレン誘導体 (poly(*p*-phenylenevinylene); PPV), ポリアルキルチオフェン誘導体 (poly(3-alkylthiophene); PAT), ポリパラフェニレン誘導体 (poly(1,4-phenylene); PPP) 系, ポリフルオレン誘導体 (poly(9,9-dialkylfluorene); PDAF) 系, カルバゾール誘導体 (polyvinylcarbazole; PVK) に分類される。PPV はオレンジ色の発光を, PAT は赤色, PPP は青色の発光を示し, PDAF は青色の発光を示す。PVK は青色の発光を示すが、しばしば正孔輸送材料として低分子系の色素をドーピングして発光層を形成する際のホスト材料として用いられる。

ポリパラフェニレンビニレン (poly(*p*-phenylenevinylene); PPV)²⁾ によりポリマーを用いて、最初に低電圧で黄色のELが報告されたが、その材料は前駆体を基板上に製膜した後熱処理を行い高分子化する必要があった。その後、溶媒に可溶性導電性高分子とするために側鎖を導入したポリパラフェニレン誘導体 (poly(2-methoxy, 5-(2'-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene); MEH-PPV³⁾ が開発さ

図2 高分子系発光材料の分子図

図3 フルオレン系発光材料の分子構造

れた。ポリアルキルチオフェン (poly(3-alkylthiophene); PAT)⁴⁾, poly (3 -cyclophenyl- 4 -methylthiophene); PCHMT, poly (3,4 -dicyclohexylthiophene); PDCHT, poly(3-(4-octylphenyl)thiophene); POPT, ポリジアルキルフルオレン (poly(9,9-dialkylfluorene); PDAF)⁵⁾, ポリアルキルフルオレンバイチオフェンのコポリマー (PFBT) などのポリマー材料も熱処理による高分子化などを経ずにスピンコート法により簡単に薄膜化でき、素子作製も容易となった。

とくに最初に青色 EL として報告された PDAF⁵⁾ は、その後、フルオレン誘導体の高い発光効率が再び注目を集めるようになっていく。図3に市販されているフルオレン誘導体の例⁶⁾を発光色とともに示す。図3に示すように、ポリマー系の発光材料の特徴は、ポリマー骨格は同じでも側鎖の違いや、共重合体を形成することにより発光波長を制御できることにある。フルオレン骨格を有するポリマーで青色から赤色までの発光波長をカバーできる。

ポリマー材料を用いて図1に示すような積層構造により発光効率が向上する。積層構造を作製する方法としては、異なる溶媒を用いて下地のポリマーが溶けないようにして積層する必要がある。正孔輸送層に図2に高分子正孔輸送材料として示す水溶性のスルホン酸 poly(ethylenedioxythiophene)/poly(sulfonic acid); PEDOT/PSS を用いて、熱処理後、その上に他の有機溶媒などに可溶な

高分子発光層を積層することにより発光の高効率化が行われている。

これらのポリマー中に低分子系の色素⁷⁾、三重項からのリン光発光をするリン光材料をドーブし高輝度化、高効率化を目指す試みもなされている。

高分子発光材料も低分子系の発光材料と同様に空気中の酸素や水分により劣化するので図1に示すように、窒素ガスなどの不活性ガスを封入後樹脂で封止し、素子を劣化させるガスの侵入を阻止することにより、高分子系のポリマー材料で5,000時間程度の素子寿命が実現されている。

3. 今後の展開

ディスプレイへの応用に関しては、現状では低分子系は高分子系に比べて発光効率、寿命の点で優れており、リン光発光の高効率の発光材料が開発されている。高分子系材料の高効率化を目指し、リン光材料をポリマー骨格に埋め込む試みも行われている。ディスプレイのフルカラー化を行うためには部分的に各発光層を塗り分けることが必要だが、高分子系の材料はインクジェット法により、容易に色の塗りわけができる。これは発光層を真空蒸着する低分子系にはない魅力となっており、ディスプレイへの応用を目指しての実用化レベルの材料開発が行われている。PPV系や、ポリフルオレン系の素子で5,000時間以上の素子寿

命, 5,000 cd m⁻² 程度の最高輝度が得られている。フルカラーディスプレイでは, 150 cd m⁻² 程度の輝度があれば実用に耐えうるので, 薄膜作製プロセスが容易な利点を活かし, 有機 EL ディスプレイ材料⁸⁾として今後さらに進展が期待される。

文 献

- 1) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest: *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999)
- 2) 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)

- 3) D. Braun, A. J. Heeger: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1982 (1991)
- 4) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1938 (1991)
- 5) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1941 (1991)
- 6) American Dye Source, Inc: カタログデータ (<http://www.adsdyes.com/>)
- 7) Y. Ohmori, Y. Hironaka, M. Yoshida, A. Fujii, N. Tada, K. Yoshino: *Polym. Adv. Technol.*, **8**, 403 (1997)
- 8) 大森 裕: 応用物理, **70**, 1419 (2001)

ゲート絶縁膜

は集積回路を構成する MOS トランジスタの要の構造材料である。トランジスタの縮小に伴って, バランスの良い特性を得るため薄くしてきた。2 nm 前後から SiO₂ に窒素を含ませた SiON 膜が用いられたが, 多すぎるとトランジスタの界面特性が悪化するので, 数%が限度であるといわれる。この SiON 膜もほぼ限界の 1.5 nm 近くまで薄くしてきた。

したがって, 最後の開発要素, すなわちゲート絶縁膜誘電率 ϵ を増加する試みがなされている。Al, Ta, Zr, Hf 単体あるいはこれらの混合酸化膜が研究されている。仕事関

数, 電子親和度など界面の性質から本質的に用いることができない膜もあるが, SiO₂ 膜換算で 1.5 nm 以下, 望むらくは 1.0 nm 以下の絶縁膜が期待されている。

この膜は, トランジスタを形成する 800°C 前後の熱処理に耐えねばならない。従来の多結晶 Si をゲート電極に用いると, Si がこれらの膜を還元して漏洩電流が激増する。したがって, 材料システムとその製造プロセスの整合性も大きな課題で, まだ量産に成功しているところはない。

[546 頁]

有機 EL 材料

有機 EL (electroluminescence) とは, 有機材料を電氣的に発光させることであり, そこに用いられる発光材料は, π 共役高分子などの高分子系発光材料と低分子系発光材料に大きく分類される。

有機 EL は, 一般的に陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が有機発光材料中で出会い励起子すなわちエキシトン (exciton) を形成し, 励起状態から基底状態に遷移する際に発光が生じる。したがって, 発光の原理は半導体の発光ダイオードと同様であり, 無機 EL の高電界中での

衝突電離により励起された状態からの発光とは異なる。もっとも簡単な有機 EL 素子の構造は有機発光材料を陽極と陰極の2種類の電極で挟んだものであり, 陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔により有機発光層中で形成された励起子により発光が得られる。

有機材料中での励起子は一重項状態と三重項状態が存在するが, 近年室温において三重項状態からの発光 (リン光) が強い, たとえばイリジウム錯体などが見いだされ, それらはとくにリン光材料と呼ばれ, 発光効率の高い材料として注目されている。[551 頁]

ポリワーズ

強誘電性液晶

層状の分子配向構造を特徴とする強誘電性液晶は, 現在の液晶ディスプレイに用いられているネマチック液晶材料に比べて, 分子量が大きく粘度が高いものの, 2 桁以上の高速応答 (数十マイクロ秒) と 2 値のメモリー性 (双安定性) を示す。それらの際立った性質は, 強誘電性液晶が誘電分極でなく, 独特な分子配向を伴って自発的かつ永続的な電気分極を保有することに起因する。強誘電性液晶分子はキラリティーを有し, 傾きながらねじれて配向しようとするため, 細長い分子構造の短軸方向を向いた電気双極子モーメントは, ねじれた配向の中で打ち消し合って, 自発分極として外部

に現れてこない。しかし, 液晶をねじれピッチよりも小さい基板間のギャップに充填すると, ねじれ配向が解消して, 液晶分子は基板面内で 2 つの方向を向いた状態だけが安定になる。この傾斜した 2 つの配向状態では, 自発分極が逆方向になるため, 異なる極性の電圧を印加すれば, 分子の向きが基板面内で高速にスイッチする (それらの状態は電圧を切っても保持される)。これにより強誘電性液晶は, 高画質の動画表示が求められる次世代液晶ディスプレイに応用が期待されている。

[555 頁]