

研究進捗報告：白色発光有機 EL 素子の開発

平成 24 年 5 月 4 日受付

坪 井 泰 住
京都産業大学コンピュータ理工学部

1. はじめに

省エネルギー化のため、照明は蛍光灯から白色 LED に現在変わりつつある。白色 LED よりも更に省エネルギーでしかも高機能な照明として期待されるのが有機 EL 照明である。その開発が社会から求められている。それに応えるために高効率を達成できしかも製造コストの低い照明用白色有機 EL 素子の開発を行うことが必要とされている。

照明の分野に限らずテレビやパソコンのモニターのようなディスプレイにおいても、薄型液晶テレビやプラズマテレビから有機 EL テレビへと移りつつある。これまでのシリコンエレクトロニクス技術から有機エレクトロニクス技術を利用した電機製品に移りつつある。照明やディスプレイの分野だけでなく、シリコンエレクトロニクスが網羅しているトランジスター、コンデンサー、太陽電池などもそれぞれ有機トランジスター、有機コンデンサー、有機太陽電池として開発が進められている。機能性が高く便利な電気製品を作っているシリコン系半導体に代わって有機半導体に置き換えるのは、近年解決が急がれているエネルギー問題の一つの解決となると期待されるからである。

エネルギーの主な供給源である電力の不足が現在問題となっている。多種多様な電気製品とそれを使用するユーザーが増えている。以前は一家に一台であったテレビやクーラーやパソコンなどは数台に増え、一家での照明器具の数も増えている。それらの利用に応じるため電力会社は石油を用いる火力発電量を増やさなければならない。石油資源は 30 年後には枯渇するとの予想もされている。石油は電力だけでなく、衣料品、車、医薬品、化学薬品、食品など様々に必要である。石油の有効利用が求められる。

今普及している電気製品を手放すことは、これまで享受してきた便利さと有難さ捨てることになる。そこで、電力消費の少ない材料を用いてシリコンエレクトロニクスが生み出した機能をもつ電気製品を作ることが考えられた。その材料が有機材料である。電力消費には、製品を造るための電力消費とその製品を使用するために必要な電力消費の 2 種類がある。両者に於て

電力消費が少ないのが有機材料で作られた電気製品である。そのために有機エレクトロニクスの開発が急がれている。有機材料を利用する製品は、単に無機材料の置き換えではなく、無機材料の製品がもつことができなかつた新機能を実現できる可能性をもっている。例えば、照明の場合、数ミリサイズ超薄型フレキシブル平面照明である。

現在市販されている白熱電灯のパワー効率（またはランプ効率）は 16-18 lm/W、蛍光灯は 40-110 lm/W、白色 LED は 20-80 lm/W である。代表的な市販品の効率は、60W パルックボール型蛍光灯が 81 lm/W、LED が 89.7 lm/W である。白熱電灯は電力がほとんど熱に変わるので光になる効率が悪い。蛍光灯には有害な水銀が使われていること、LED には半導体材料の枯渇（日本の場合、材料は輸入によるので政治経済などの状況により入手困難な場合が起る）が欠点である。

有機 EL 照明の開発には、白色 LED がもつ効率を越えるものが目標とされる。

本稿では、筆者がこれまでに行ってきた照明用有機 EL 素子の開発研究について述べる。

2. 三色発光層積層型素子

低電力で高輝度有機 EL 照明を達成できる方法として、発光 3 原色の赤色・緑色・青色発光層を積層する白色有機 EL 素子および低コスト化に導く補色 2 色発光の黄色・青色発光層を用いた白色有機 EL 素子がある。次節で補色型素子の筆者の取り組みについて述べ、本節では三層積層型素子について述べる。

筆者らは、**図 1** に示す素子構造をもつ有機 EL 素子を作成した [1]。正孔輸送層として用いる NPB 層の隣にある Alq_3 からの緑色発光、DPVBi からの青色発光、DPVBi 層と電子輸送層として用いる Alq_3 層の境界面に 0.03nm の膜厚の DCJTB 層からの赤色発光との発光から、400nm から 700nm にわたりブロードな発光スペクトルが得られた (**図 2**)。6.5nm の膜厚の DPVBi 層に比べて DCJTB 層の膜厚が 0.03nm と薄いのは DPVBi からのエネルギー移送により DPVBi からの青色発光強度が減少するのを避けるためである。

11V の印加電圧で、CIE 色度座標 (0.318, 0.320)、色温度 6305 K、演色指数 88.3 が得られ、高演色性のクール白色である。100cd/m² の輝度のとき、パワー効率は 1.9lm/W、電流効率は 4.2cd/A であった。

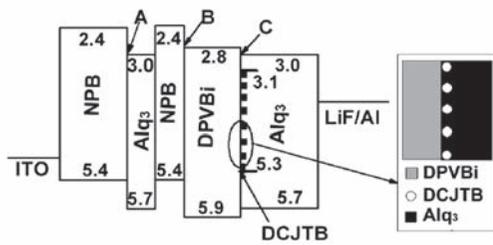


図 1

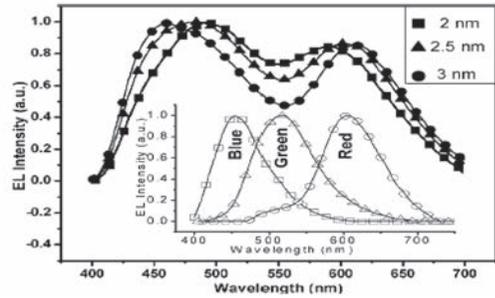


図 2

図 1 3色発光層積層型素子の構造。上部の数値は分子のLUMOエネルギー（単位:eV）、下部の数値は分子のHOMOエネルギー。A、B、Cはキャリアが集積し易い箇所を示す。

図 2 図 1の素子構造においてAlq₃層とDPVBi層の中間にあるNPB層の膜厚を2.0, 2.5, 3.0 nmと変えた場合の発光スペクトル。挿入図はDPVBi、Alq₃、DCJTbからのそれぞれの青色、緑色、赤色発光スペクトル。

図 2のスペクトルでは550nm付近に発光強度の弱いところが見られる。極小点のない様な発光強度の太陽に近いブロードなスペクトルを得るために、エキサイプレックス発光を利用する素子を考案した。エキサイプレックス発光は、単一分子のバンド幅の狭いモノマー発光と異なりバンド幅の広い発光帯を示すので、それらをいくつか共存させ重ね合わせるとブロードな白色発光スペクトルが期待できるからである。

m-MTDATA 正孔輸送層と Bphen 電子輸送層の間に、m-MTDATA と Al(DBM)₃とのモル比 R が1:2の層 (ML-1層) と正孔輸送性の TPD と電子輸送性の Bphen をモル比1:1でブレンドした電荷輸送層 (ML-2層) とを挿入した (図 3)。その結果、図 4に示す463nm、510nm、572nm、650nm 発光帯4つが重なった270nmの半値幅が非常に広い白色ELスペクトル (CRI = 94.1、CIE (0.33, 0.35)、色温度 = 5477K) を得た [2]。4つの発光帯は、それぞれ TPD/Bphen、m-MTDATA/Bphen、TPD/Al(DBM)₃、m-MTDATA/Al(DBM)₃のエキサイプレックス発光である。

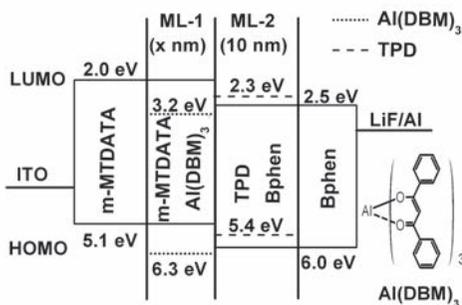


図 3

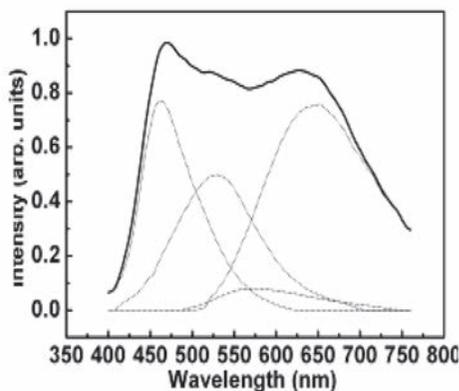


図 4

図 3 エキサイプレックス利用型有機 EL 素子の素子構造とエネルギー準位。挿入図は $\text{Al}(\text{DBM})_3$ の分子構造。

図 4 図 3 の素子で 9V の電圧のときに得られた発光スペクトル。4 つのエキサイプレックス発光の重なりにより超ブロードな発光スペクトルとなっている。

3. 補色発光層積層型素子

補色発光層積層型素子は、補色関係にある発光色を出す 2 つの発光層を積層するタイプである。青色と黄色は補色の関係にあり、それらの光の合成は白色に導く。青色発光層と黄色発光層とを隣り合わせにした

ITO 透明電極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 青色発光層 / 黄色発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / Al 電極

の素子構造をもつ有機 EL 素子を作成した。青色発光ドーパント材料として出光興産製の BD-102 を用い、赤色発光ドーパント材料として縮合芳香族環の出光興産製の RD-001 を用いた。赤色発光層および青色発光層のホスト材料は同一の有機分子 BH-140 を用いた。素子の発光領域は 5mmx5mm である。

この素子の発光スペクトルを図 5 に示す。467 nm にピークをもつ BD-102 からの発光帯と 586 nm にピークをもつ黄色発光帯が現れている。ホストからの発光は見られないことから、ホストからドーパントへのエネルギー伝達は効率よく行われているとわかる。青色強度が黄色強度の 2 倍の大きさであるが、人間の眼は青色光に対して感度が弱いため脳の中では両者の色のバランスが取れ白色と感じる。最大効率として、パワー効率 9 lm/W、電流効率 11 cd/A、外部量子効率 5.3% を得た。

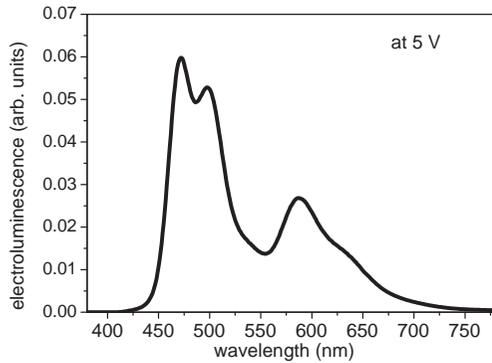


図 5

図 5 補色有機 EL 素子の発光スペクトル。印加電圧は 5V。

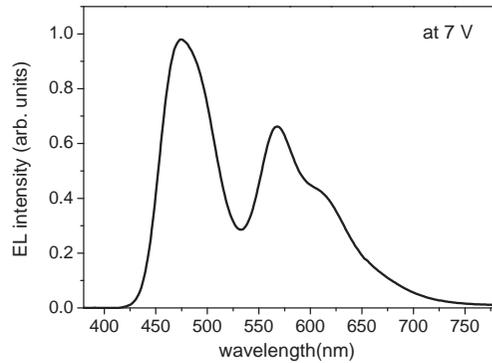


図 6

図 6 黄色発光層を ITO 側に配置した補色有機 EL 素子の発光スペクトル。印加電圧は 7V。

青色発光層と黄色発光層の位置を入れ替えた素子

ITO 透明電極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 黄色発光層 / 青色発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / Al 電極

においても同様な発光スペクトルが得られた (図 6)。黄色発光材料としてルブレン誘導体、青色発光材料としてビフェニル系誘導体を用いた。この有機 EL 素子では、最大効率としてパワー効率 8 lm/W、電流効率 12 cd/A を得た。前述の 2 つの発光層を逆転していない素子の効率とはほぼ同じであった。

同様な素子構造をもつ素子として、

ITO/DNTPD(75nm)/NPB(20nm)/BD:RD:ADN(10nm)/DCJTb:ADN(20nm)/TPBi(20nm)/Al を作成した (OLED-A と名付ける)。括弧の数字は膜厚を示す。青色発光体として ADN に添加した BD を青色発光体として RD を黄色発光体として共添加した ADN を用いた。正孔注入層として DNTPD、電子注入層として TPBi 有機材料を用いた。発光スペクトルは図 7 に示すように青色から赤色領域にわたって広がっており、CIE 座標は (0.28, 0.32) である。素子の発光を眼で見ると白色と感じる。1000 cd/m² の輝度が 5.0 V の電圧で、5000 cd/m² が 5.6 V、10000 cd/m² が 5.8 V の電圧で得られ (図 8)、かなり低電圧で高輝度を示した。200000 cd/m² の超高輝度を 8.2 V で達成した。最大効率として、パワー効率 8.3 lm/W、電流効率 14.5 cd/A、外部量子効率 6.3 % が得られた。パワー効率を除いて、前述の素子よりも効率は高くなっている。RD の添加量を OLED-A の場合より 2 倍にした場合 (OLED-A')、パワー効率 10.5 lm/W、電流効率 18 cd/A、外部量子効率 6.8 % が得られ、OLED-A の効率より高くなった。発光スペクトルも黄色が強くて白色化に優れている (図 9)。

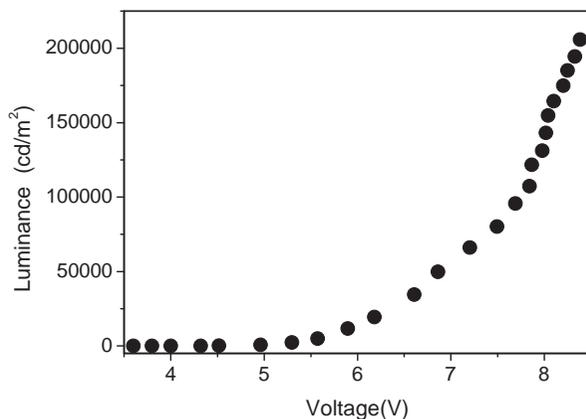


図 7 OLED-A の輝度の電圧依存性

発光層からの光が有機 EL 素子の表面透明基盤から外部へ放出される効率、即ち光取り出し効率 η_{out} は、屈折率 $n=1.6$ のガラスを基盤とした場合、 $\eta_{out}=1/(2n^2)=0.2$ となり [3]、発生した光の 80% は素子内に閉じ込められる。従って電子正孔のキャリアバランスが 1 で、しかも発光準位からの発光効率が 1 という理想的な場合、励起子生成効率が燐光材料の場合 1 であり蛍光材料の場合 0.25 であるので、燐光有機発光材料を用いると外部量子効率率は約 20%、蛍光有機発光材料を用いると外部量子効率率は約 5% が期待される。上述の 2 つの素子は蛍光発光材料を用いているので、外部量子効率率 5.3% や 6.3% が得られたのは、納得のいくことである。燐光材料を用いた場合、外部量子効率率 13.1% が得られており [4]、予想からはずれていない。

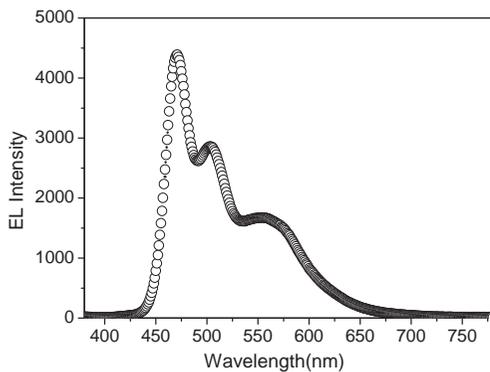


図 8

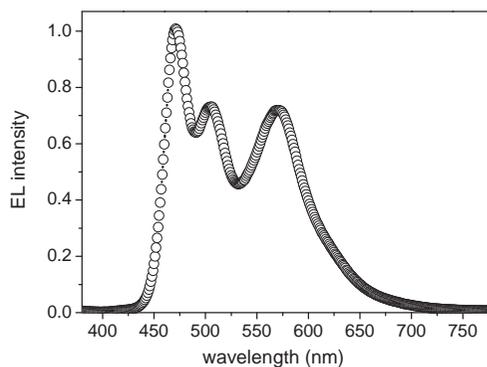


図 9

図 8 OLED-A の 7V での発光スペクトル

図 9 OLED-A' の 7V での発光スペクトル

4. タンデム型素子

これまで得た白色有機 EL 素子の効率は、蛍光灯や LED に比べるとはるかに及ばない。蛍光灯や LED に近い効率を得るために、2つの発光層の間に電荷生成層（CGL）を挿入したタンデム型素子に取り組んだ。タンデム型素子の特徴は、非タンデム型に比べて少ない電流で高い輝度を出せることにある。その原理は以下のように理解できる。

青色発光層と黄色発光層をもつ白色 EL ユニット1つの非タンデム型では、青色光子1個発生させるのに電子一つおよび正孔一つをそれぞれ陰極および陽極から注入し、黄色光子1個発生させるのに電子一つおよび正孔一つをそれぞれ陰極および陽極から注入しなければならない。即ち、二つの電子と二つの正孔を必要とする。

青色発光層をもつ青色 EL ユニット（BEL）と黄色発光層をもつ黄色 EL ユニット（YEL）を CGL で挟んだ陽極/BEL/CGL/YEL/陰極の構造のタンデム型では、素子に電圧をかけると CGL から電子と正孔が発生し、電子は BEL に移動し陽極から注入された正孔と BEL の発光層で励起子を生成し青色光子を発生する。一方、CGL から生成された正孔は YEL に移動し陰極から注入された電子と YEML で再結合し黄色光子を発生する（図 10）。青色と黄色の2つの光子を発生させるのに、陰極から電子一つ陽極から正孔一つを注入すればよいことになる。従って電流効率や外部量子効率が単一ユニットに比べてタンデム型では2倍に上がる [5,6]。ユニット数を n 個に増すとそれらの効率は n 倍になる。但し、印加電圧は非タンデム型に比べると同じ輝度を得るのに高い電圧を必要とする。タンデム型は低電圧作動には適していない欠点がある。

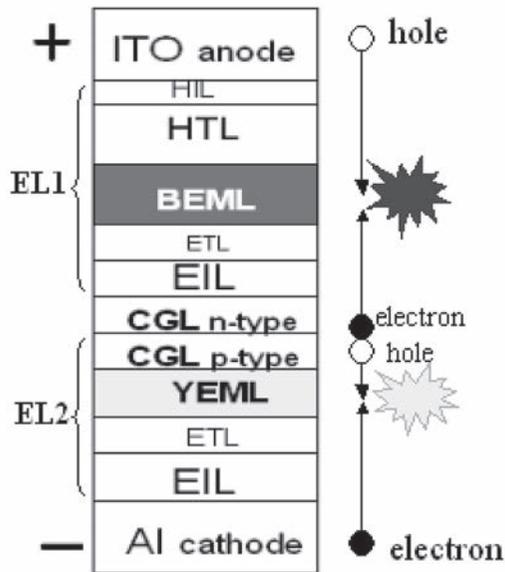


図 10 2つの EL ユニットから成る非対称タンデム型白色有機 EL 素子の構造と発光過程。電荷生成層 CGL からの電子正孔の生成により2つの EL ユニットから発光が起る。

タンデム型には、対称型と非対称型の2種類ある。2つのELユニットで構成されるタンデム型で、同じ発光スペクトルを示す同一のELユニットを2つ用いるのが対称型であり、異なる発光スペクトルを示すユニットを用いるのが非対称型である。白色タンデム OLED には、後者が用いられることが多い。対称型では1つのELユニットが白色を出さなければならない。そのために赤色発光層と緑色発光層と青色発光層とを積層、または黄色発光層と青色発光層の補色2層を積層する。各層が互いに近接しているため青発光分子から緑や赤発光分子へのエネルギー伝達が起こり、安定した白色が得られない。非対称型では1つのELユニットには青発光ユニットを用い他のELユニットには黄色発光ユニットを用い、それらの間にCGLを挟んでいるため青発光ユニットから黄発光ユニットへのエネルギー伝達が生じないため安定した白色が得られる。

筆者らは、2つのELユニットで構成される非対称型素子の研究に取り組んだ。

CGLの材料が異なる下記の2種類のハイブリッド型タンデムWOLEDの研究を行った[7]。

OLED-B: ITO/EL1/HAT-CN/NPB/EL2/Al

OLED-D: ITO/EL1/MoO₃/NPB/EL2/Al

前者はHAT-CN層とNPB層とから成るCGLに対し、後者ではHAT材料に代わりモリブデン酸化物MoO₃がCGLに使われた。EL1ユニットは462 nm 青色蛍光発光材料を添加した発光層をもち、EL2ユニットは570 nm 黄色燐光のイリジウム錯体を添加した発光層をもつ。陽極透明電極としてITOおよび陰極としてAlを用いた。

HATをCGLの電子アクセプター層として用いたOLED-Bが、MoO₃を電子アクセプター層として用いたOLED-Dに比べて低電圧稼動することがわかった。例えば9 Vのとき、OLED-Bでは35000 cd/m²の高輝度を示すが、OLED-Dでは1500 cd/m²である。OLED-Bの11.6 Vの電圧での発光スペクトル(図11)は、青色発光強度が黄色発光強度より大きく、CIE座標が(0.34, 0.33)の白色発光が得られた。しかし、電圧により両者の強度が変わることがわかった(図12)。電圧を5 Vから上げていくと、黄色発光が強くなり、7-10 V付近では両者の強度はほぼ同じであるが、10Vを越えると青色が強くなる。ひとつの素子で暖白色(電球色)から冷白色(昼光色)と異なる白色を発生できることは、機能性のある照明に応用できる。

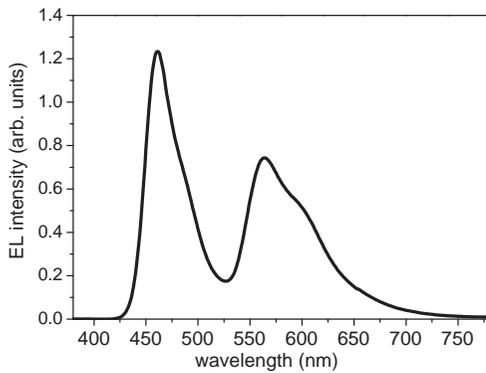


図 11

図 11 タンデム型有機 EL 素子 OLED-B の 11.6 V での発光スペクトル

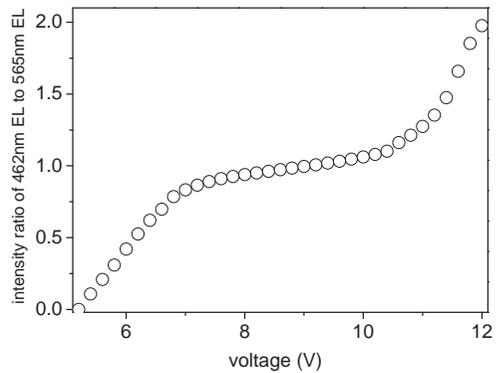


図 12

図 12 タンデム型有機 EL 素子 OLED-B の印加電圧による黄色発光強度に対する青色発光強度の比

最大電流効率 60.2 cd/A および最大パワー効率 29.6 lm/W がそれぞれ 2240 cd/m² および 492 cd/m² のときに OLED-B で得られ、OLED-D では、68.1 cd/A および 29.2 lm/W が 870 cd/m² および 59 cd/m² で得られた [7]。非タンデム型白色素子に比べてこれらの効率はかなり高い。ディスプレイや照明の効率の目安となる 1000 cd/m² の輝度での電流効率は、OLED-B では 60.2 cd/A、パワー効率は 28.8 lm/W であり、OLED-D では 68.0 cd/A、24.6 lm/W である。これまでの外部カップラーを取り付けないハイブリッド型タンデム WOLED での報告で最高とされている輝度 1000 cd/m² での 45.3 cd/A、24.8 lm/W [8] に比べて高い。青色蛍光分子と黄色燐光分子を発光層として用いた非対称ハイブリッド型タンデム WOLED では 10510 cd/m² での 29 cd/A と得られている [9]。OLED-D では同じ 10510 cd/m² の輝度での効率は 63.5 cd/A である。このようにタンデム型素子 OLED-B は他と比べてかなり高いといえる。

OLED-D と同じ MoO₃ を CGL として用いるが発光層のホストを ADN 有機材料に代えた白色有機 EL 素子では、最大電流効率 70 cd/A および最大パワー効率 25 lm/W を得た。この素子のガラス基板に光取り出し効率を上げるために外部カップラーシートを取り付けると、最大電流効率が 120 cd/A および最大パワー効率が 50 lm/W とほぼ 2 倍に向上した [7]。

5. おわりに

白色有機 EL 素子の筆者の開発研究において、パワー効率および電流効率が初期には 1.9 lm/W および 4.2 cd/A と低い値であったが最近では外部取り出し向上拡散シートを取り付けたタンデム型素子から 50 lm/W および 120 cd/A の高い値が得られるに至ったことを紹介した。更なる素子構造や素子材料の工夫により、蛍光灯や LED 照明の効率に匹敵する日が近づき、有機 EL 照明の実用化が促進されると期待される。

謝 辞

本研究は、平成 20-22 年度文部科学省「地域産学官連携科学技術振興事業（むつ小川原八戸エリア）」からの助成金、平成 21-23 年度日本学術振興会科学研究費補助金、および、平成 22-23 年度京都産業大学 [特定課題研究] 研究費助成金からの援助を得てなされた。また、有機 EL 素子の作製および研究には東北デバイス KK、中国科学院長春光学研究所および清華大学の協力を得た。

文 献

- [1] J. Zhu, W.L. Li, T. Tsuboi et al, *Opt. Lett.* 32 (2007) 3537.
- [2] J. Zhu, W.L. Li, T. Tsuboi et al, *Opt. Lett.* 34 (2009) 2946.
- [3] N.C. Green, R.H. Friend, D.D.C. Bradley, *Adv. Mater.* 6 (1994) 491.
- [4] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, K. Walzer, B. Lussen, K. Leo, *Nature* 459 (2009) 234.
- [5] L.S. Liao, K.P. Klubek, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 223311.
- [6] M.H. Ho, T.M. Chen, P.C. Yeh, S.W. Hwang, C.H. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 233507.
- [7] L. Duan, T. Tsuboi, Y. Qiu, Y.R. Li, G.H. Zhang, unpublished.
- [8] Y.S. Tyan, Y.Q. Rao, X.F. Ren, R. Kesel, T.R. Cushman, W.J. Begley, N. Bhandari, *SID Digest* (2009) 895.
- [9] P. Chen, Q. Xue, W.F. Xie, G.H. Xie, S.H. Liu, L.Y. Zhang, B. Li, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 123307.