

3-4. 有機 EL 材料

3-4-a) 有機 EL 材料の分類

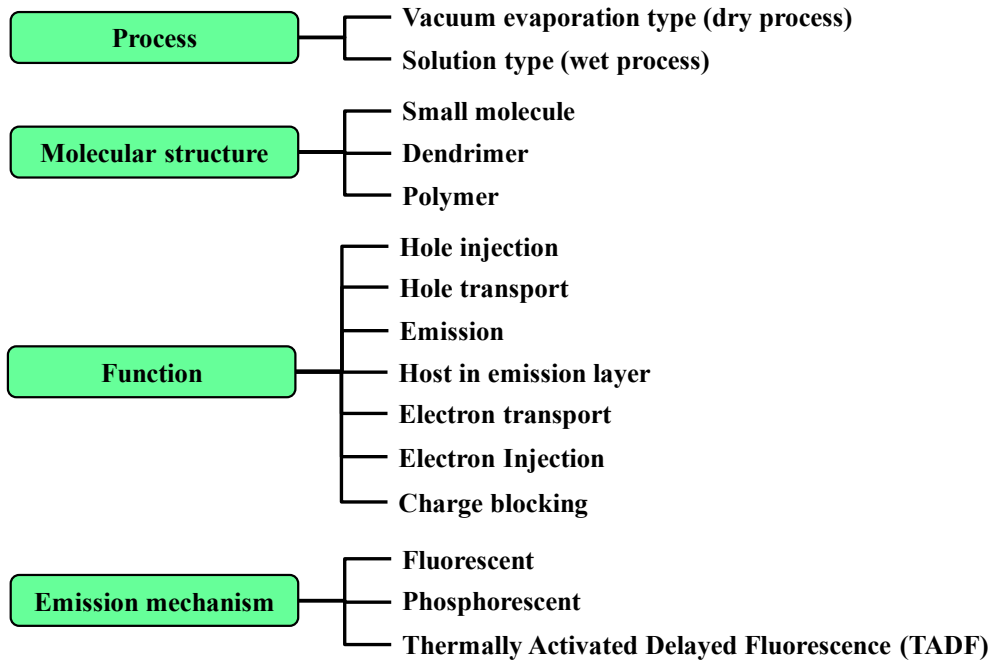


図. 有機 EL 材料の分類

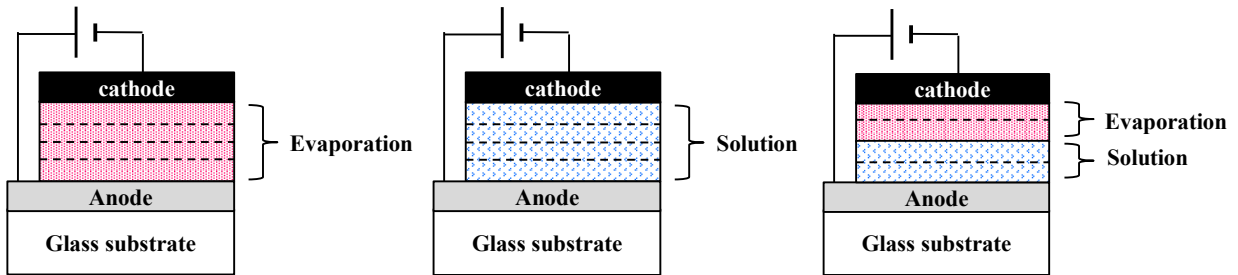
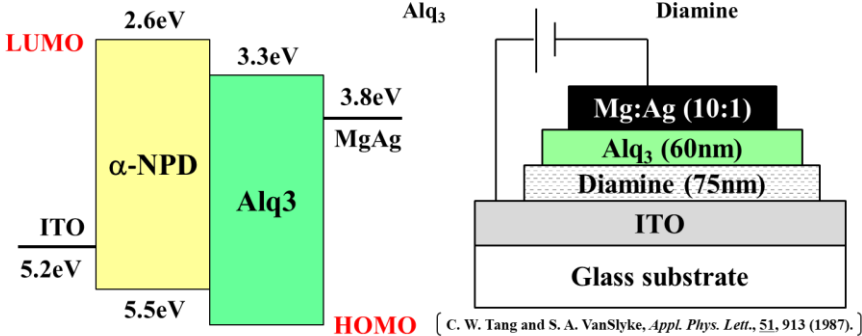
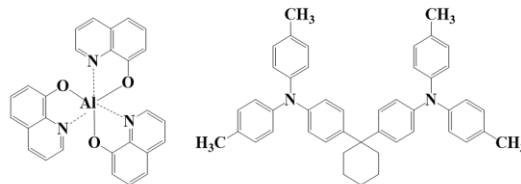


図. 有機 EL 材料の分類

有機ELデバイスにおける重要な物性

- ✓仕事関数(陽極・陰極)
- ✓HOMO・LUMO(有機層)
- ✓バンドギャップ/発光波長
- ✓キャリア移動度(有機層)
10⁻³ ~ 10⁻⁶ cm²/V·s 程度



3-4-b) 陽極材料 (Anode materials)

有機 EL デバイスにおいて、陽極 (Anode) は隣接する有機層に正孔 (ホール) を注入する電極である。隣接する有機層 (通常は、ホール注入層またはホール輸送層) の HOMO 準位を考えると、陽極の仕事関数は 5.5eV 程度が望ましい。

有機 EL に用いられる陽極材料として最も一般的なものは、ITO (Indium Tin Oxide) である。ITO は透明電極であり、仕事関数は 4.7-5.2eV 程度である。ITO を成膜するほっとも一般的な手法はスパッタリング法 (Sputtering) である。

有機 EL デバイスに ITO を用いる場合、しばしば O_2 プラズマ処理、UV- O_3 処理などの表面処理、 CF_3 などによる化学表面修飾などを行う。これは、ITO 表面の有機不純物を除去する効果、ITO の仕事関数の値を増加させる効果などにより、隣接する有機層への正孔注入バリアを下げ、均一な正孔注入を行わせる目的で行われる。

また、ITO の錫成分を亜鉛に代えた IZO (Indium Zinc Oxide) もしばしば用いられる。

一方、トップエミッション有機 EL デバイスにおいては、反射型の陽極が必要であり、Ag, Ag/ITO, ITO/Ag/ITO などが用いられる。

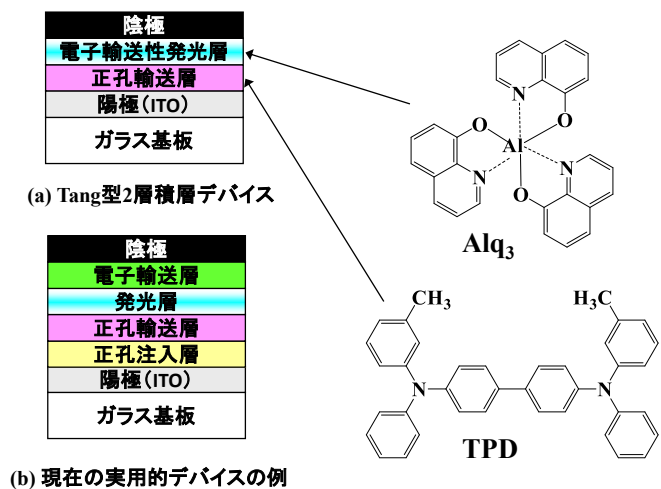
また、近年では、ITO に替わる ITO 代替透明電極の研究も盛んに行われている。これは、ITO の成分であるインジウム (In) が希少金属であり、価格面でも効果であること、ITO の成膜及びパターンニングが高価なプロセスであることなどが理由である。

ITO 代替透明電極の候補は、透明導電ポリマー、メッシュメタル、銀ナノワイヤー、銀ナノ粒子、銅ナノ粒子、カーボンナノチューブ (CNT: Carbon Nano Tube)、グラフェンなどである。

3-4-c) 蒸着型有機 EL 材料 (低分子有機 EL 材料)

有機 EL は 1987 年にコダックの Tang らが、役割の異なる低分子有機材料を 2 層積層することにより高発光効率化が可能であることを発表し、それ以来、活発な開発がなされることになった。図(a)に、Tang 型の有機 EL デバイスを示す。その後の開発で数多くのデバイス構造の提案、検討がなされている。その一例を図(b)に示す。

低分子型有機 EL では電荷のキャリア (担体) は、化学的にはラジカルアニオン (電子) とラジカルカチオン (ホール) である。すなわち、陰極-有機化合物界面において有機分子に電子を与えて還元し、ラジカルアニオンを生成し、陽極-有機化合物界面で電子を奪い、酸化してラジカルカチオンを生成する。この有機化合物中の電子の移動は隣接する分子間の電子授受によるホッピング機構である。



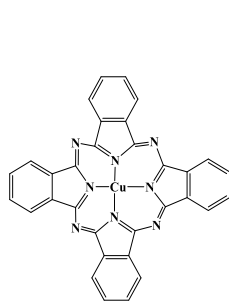
<ホール注入材料> (HIL: Hole Injection Material)

Organic materials

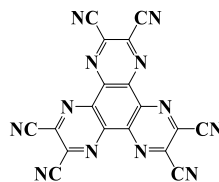
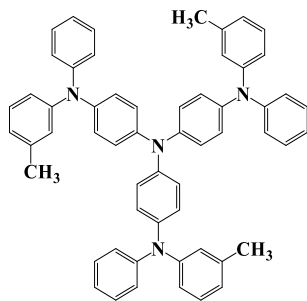
- ✓ Copper phthalocyanine (CuPc)
- ✓ Starburst amines
- ✓ Hat-CN6

Inorganic materials

- ✓ Metal oxides: MoOx, RuOx, VOx, WO₃, etc.

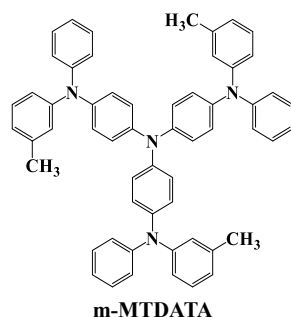
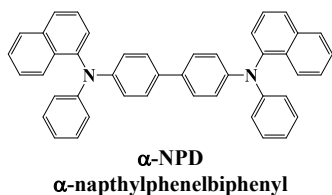
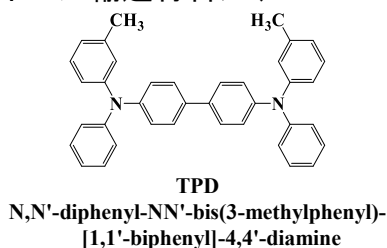


CuPc



HAT-CN

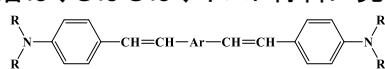
<ホール輸送材料> (HTL: Hole Transport Material)



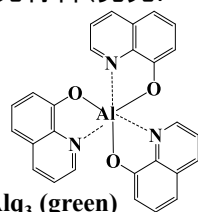
<発光材料>

発光層の条件としては、高い量子収率を有することや成膜性のよいこと、キャリア輸送性が高いことが挙げられる。素子特性としては輝度や発光効率(量子収率)が高く、長寿命であることが望まれる。

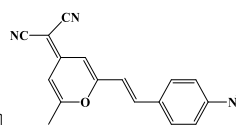
発光層は、しばしば、ホスト材料に発光材料(発光ドーパント)を添加する方法で作成される。



Distyrylamine (blue)



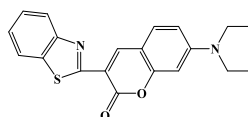
Alq₃ (green)



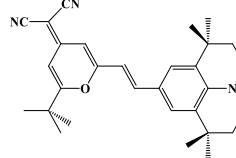
DCM (red)



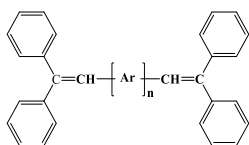
Perylene (blue)



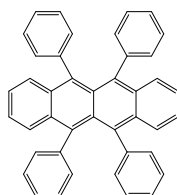
Coumarin 6 (green)



DCJTb (red)



Distyrylarylene (host)



Rubrene (yellow)

図. 蛍光発光材料

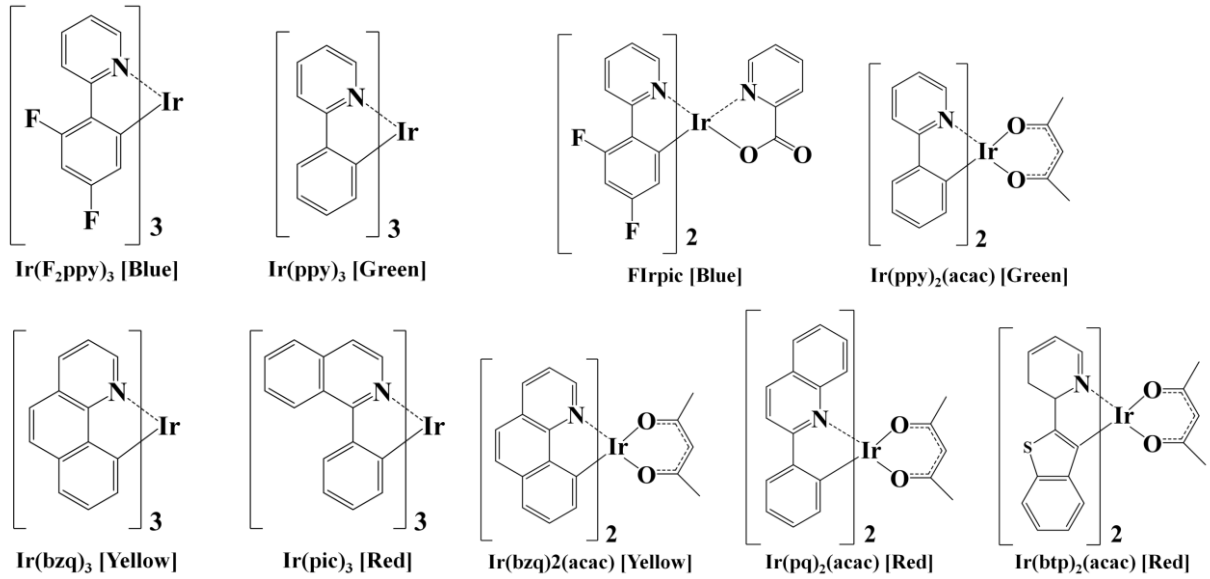


図. リン光発光材料

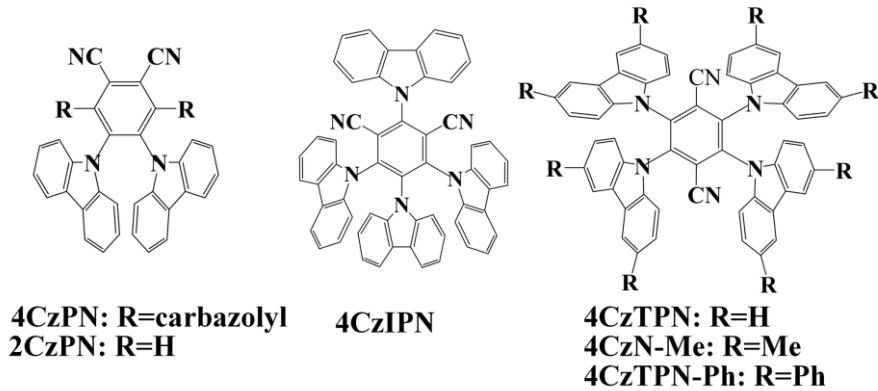
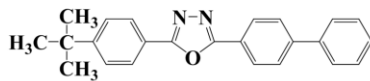
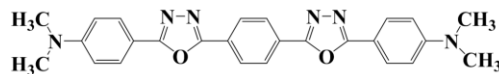


図. TADF 発光材料

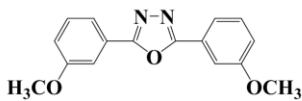
<電子輸送材料> (ETL: Electron Transport Material)



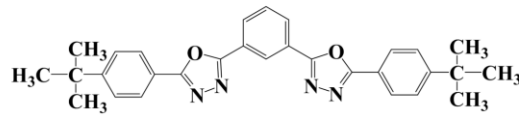
PBD



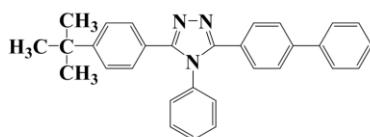
OXD-6



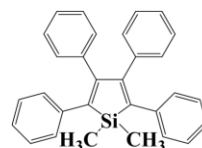
BMD



OXD-7

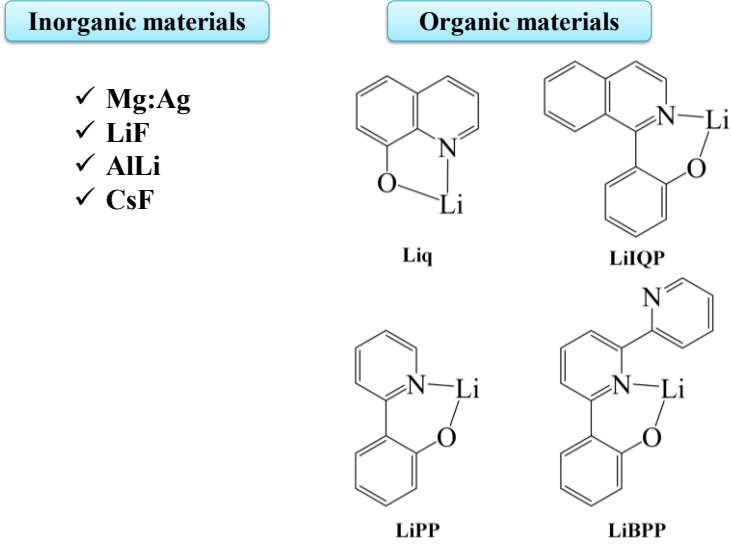


TAZ



PySPy

<電子注入材料> (EIL: Electron Injection Material)



3-4-d) 溶液型有機 EL 材料

溶液型有機 EL 材料としては、高分子有機 EL 材料、 dendrimer 有機 EL 材料、低分子有機 EL 材料が知られている。

<高分子有機 EL 材料>

1990 年にケンブリッジ大の Burroughes ら[1]がポリフェニレンビニレン (PPV) の単層薄膜にキャリア注入型有機 EL 発光を観測し、それ以来、活発な研究が行われている。

高分子有機 EL は高分子材料を溶液状態にしてウェットプロセスで成膜できるため、大面積基板を用いた生産に適しておき、生産性の観点から注目されている。

高分子有機 EL の代表的なデバイス構造及び材料を図 1 及び図 2 に示す。

[1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990).

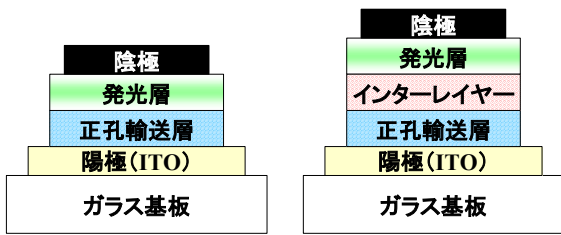


図 1. 代表的な高分子有機 EL のデバイス構造

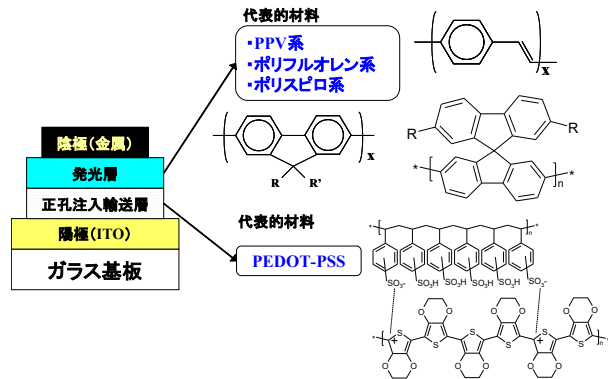
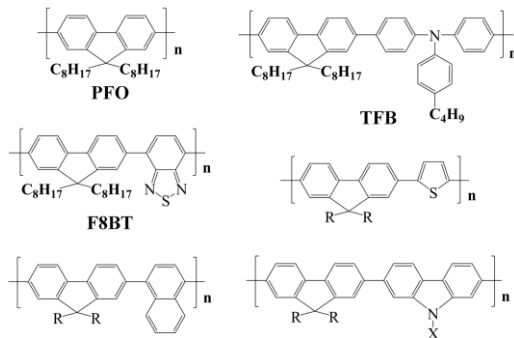
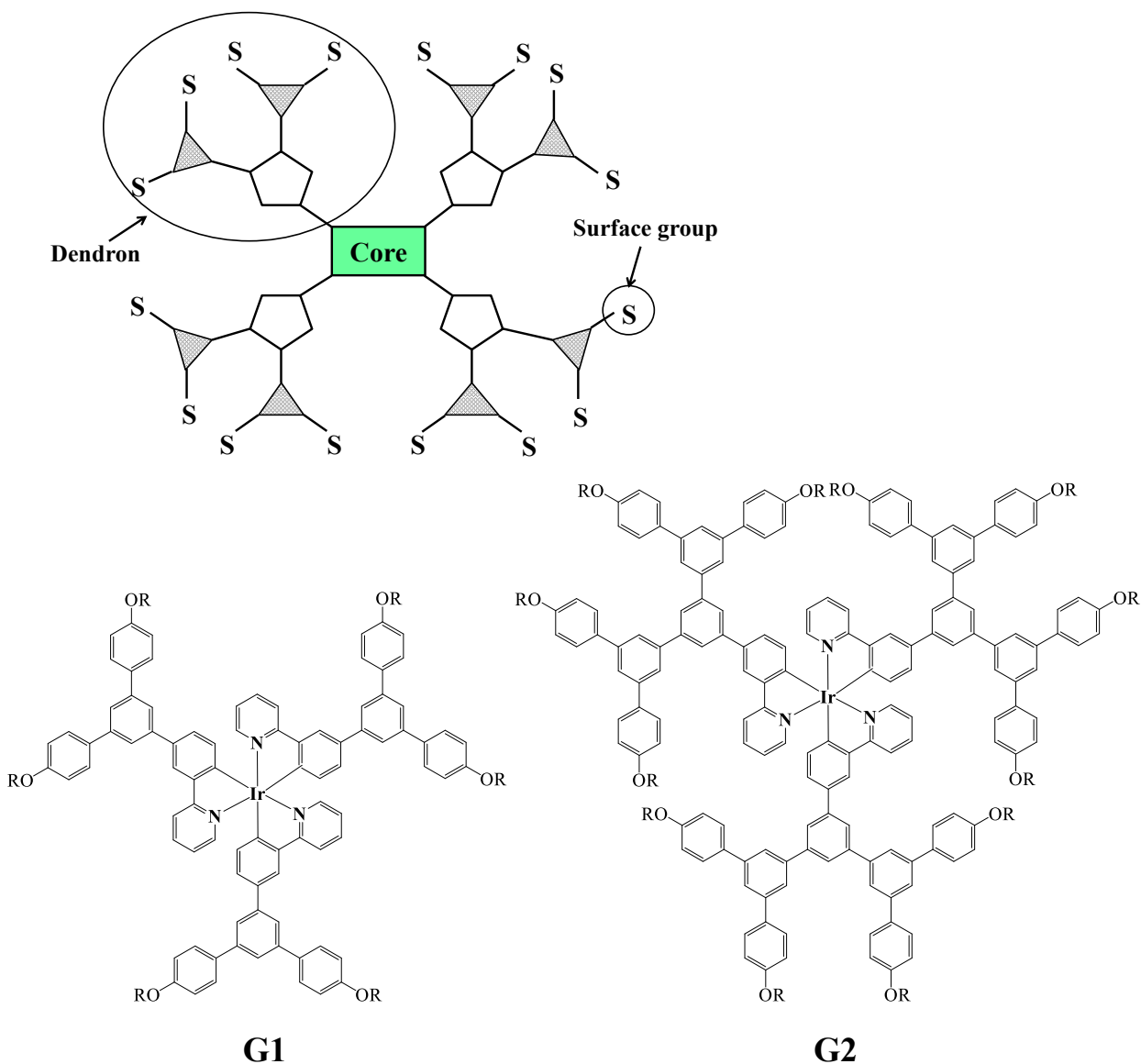


図 2. 代表的な高分子有機 EL 材料



< dendrimer organic EL material >



< solution-type low molecular weight organic EL material >

Device performance OLED devices with solution-based small OLED materials.[1]

Color	Current efficiency (cd/A)	Voltage (V)	CIE (x, y)	LT50 (hr)
Deep red	14.0	4.6	(0.68, 0.32)	240,000
Red	20.3	4.1	(0.65, 0.35)	200,000
Green	68.3	3.5	(0.32, 0.63)	125,000
Blue	6.2	3.9	(0.14, 0.14)	24,000
Deep Blue	3.2	5.1	(0.14, 0.08)	9,000

All data at 1,000cd/m² and 20°C.

[1] N. Herron, W. Gao, SID 10 Digest, 32.3 (p.469) (2010).