

可視・紫外発光有機EL素子の開発

太田 信廣 [北海道大学電子科学研究所／教授]

中林 孝和 [北海道大学電子科学研究所／助教授]

飯森 俊文 [北海道大学電子科学研究所／助手]

下川原康之 [株式会社システムブレイン／取締役社長]

背景・目的

液晶ディスプレーやプラズマディスプレーの次の世代のカラーディスプレーとして、また通常の蛍光灯や白熱灯の代わりとなる光源として、エレクトロルミネッセンス(EL)分子素子の開発が世界的に進められている。この素子を用いることにより、液晶のようにバックライトを必要とすることもなく、非常に微少なエネルギーを作用させることにより(微少な電圧を左様させるだけで)、光を取り出すことが可能となる。最近では、注入されるエネルギーに対して、できるだけ有効に光エネルギーに変換できる素子ということで、例えば金属錯体を用いての燐光利用が盛んに議論されている。

ところで、現在の研究、開発ではカラーディスプレーや照明としての光源を念頭においているために、可視光のみに注目しているのがほとんどである。しかし、短波長の紫外光を発するEL素子を開発することができるならば、そしてさらには紫外レーザー光の発振をEL素子を用いて可能とするならば、例えば光通信用の光源として、あるいは発光検出による医療診断用の微少光源として非常に有用となる。したがって、今後は、光の三原色に照準を合わせたEL素子だけではなく、紫外光を取りだすことのできるEL素子の開発が非常に重要になると考えられる。そのためには、EL発光の発現機構を明らかにすると共に、光照射により生じる蛍光や燐光(フォトoluminescence、PL)との関係を明らかにしながら、発光素子の開発を進める必要がある。また、EL素子の問題点として、その安定性が指摘される場合が多くあるが、これを明らかにするためにはEL発光状態が電場印加に対してどのような影響を受けるかを理解する必要がある。この点に関して、PL発光の強度や寿命が電場印加によりどのような影響を受けるかを調べることにより明らかにしなければならないと考えている。

私達は、種々の定常光源やレーザーを用いて、いろんな条件下でPL発光を観測すると共に、PL発光が外部電場印加時にどのように変化するかというPL発光への電場効果および励起分子ダイナミクスへの電場効果を詳細に調べてきた。その過程で、意図する、しないにかかわらずEL発光を観測する場合が多くあった。しかも経験的に、PL発光への電場効果とEL発光効率には密接な関係があると推定することができた。したがつ

て、PL発光のスペクトル分布や発光収率を参考にしながら、EL発光材料の設計を進める必要があると考えている。具体的には、EL紫外発光を得るために、紫外のPL発光を示す材料を探せばよい。しかも、発光収率が大きく、かつ寿命の短い分子を対象とすればよい。また、色素分子の酸化、還元電位から電荷注入により電荷再結合が容易に起こるかどうかをも検討すればよい。光照射により色素が壊れる、いわゆる光退色と呼ばれる現象を示さない分子がより安定に使用できることになるので、電場印加時の変化のみならず、通常の励起状態ダイナミクスにも十分な関心を払って開発を進めていく必要がある。これまでのPL発光に関する研究との関連から、縮合多環芳香族分子に対する主に絞って可視・紫外領域のEL発光の研究を進めている。参考までに、図1に芳香族分子であるナフタレン、アントラセン、テトラセン(ナフタセン)、ルブレン、ペンタセンの紫外光照射時に観測されるPL発光を分子構造と共に示してある。分子のサイズが小さければ、観測される発光の波長は短く、ベンゼン等、ナフタレン以下のサイズでは紫外光のみの発光となる。サイズが大きくなるとともに、発光波長は長くなり、ペンタセン程度の大きさでは赤い発光をしめすことがわかる。このような発光の分子サイズ依存性は、可視・紫外のEL発光を探索する際の重要な指標となる。

内容・方法

光を照射することなく発するEL発光の起原は、両端の電極から注入された正孔と電子が結合するいわゆる電荷再結合(キャリア再結合)により安定な分子励起子が生成することである。この励起状態から安定な元の状態(基底状態)に戻る時に、光を発すると考えられている。このEL発光の効率は、電子と正孔の注入のバランス因子、キャリア再結合による励起子の生成効率、励起子からの発光の収率の積で表すことができる。この発光状態は、光照射後に観測される蛍光や燐光のPLの発光状態と同じと考えられることから、EL発光とPL発光の比較を行うことがどうしても必要となる。本研究では、PL発光特性およびその電場印加時の効果を調べる実験を行うために図2に示すような試料作成を行った。石英基板の上に蒸着されたITO透明電極の上に発光色素をドープしたポリマー薄膜をスピンドルティング法により塗布する。このポリマーとして通常は、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用い、膜厚の調整は、スピナーの回転数および溶液に溶かすPMMAの濃度を変えることにより行った。色素がドープされたポリマー薄膜の上にアルミニウム(AI)を真空蒸着する。色素に紫外光を照射しながら、ITOとAIの間に交流電場を印加し、発する蛍光や燐光への電場効果を調べた。その際、微小な発光の変化量を検出できるように、電場変調発光分光法を適用し、自作の電場吸収・電場発光測定装置を用いて行った。具体的には、40ヘルツの交流電場

を印加し、この周波数および2倍の周波数に同期した発光強度の変化成分をロックインアンプにより観測している。EL発光強度およびスペクトルは、光を照射することなく電場印加時にのみ観測される発光を検出することにより求めた。図2に示した試料で、EL発光が強いと結論されたものに関しては、図3の写真で示した装置を今回作製し、図4に示すような層構造を有するデバイスを作成することによりEL発光を調べた。

結果・成果

本研究では、代表的な縮合多環芳香族分子であるピレンおよびその分子鎖連結分子を対象として研究を行った(分子構造を図5に示す)。ピレンは単一分子としては~380nmにピークを有する紫外から紫にかけての蛍光(ピレンの局在励起状態からの発光でLE蛍光とよぶ)を発する。この分子の高濃度溶液を作成し、紫外光を照射すると、吸収された分子(励起分子)の近傍に他のピレン分子が存在するために、両者で錯体(エキシマーと呼ばれる励起二量体)を形成し、~470nmにピークを有する新たな蛍光を発するようになる。ピレン分子をPMMAに高濃度でドープした場合も紫外光を照射すると、弱いLE蛍光および強いエキシマー蛍光がPL蛍光として観測される。ピレンをドープしたPMMA薄膜をITO透明電極とアルミニウム電極で挟んだ図2に示すような試料を作成し、紫外光を照射しながら電場を印加することにより図6に示すような電場蛍光スペクトル(PL発光である蛍光が電場印加によりどのように変化するかを表すスペクトル)が得られる。このスペクトルからもわかるようにLE蛍光もエキシマー蛍光も電場印加により消光(電場消光)を示すことがわかる。また415nmにピークを有する蛍光が電場印加により誘起されることがわかる。この蛍光は二つのピレンが部分的な重なりを有する構造を持つ励起二量体から発するものと帰属できる。~470nmにピークを有するエキシマー蛍光はサンドイッチ型にお互いのピレンが完全に重なった構造を有するエキシマーからの発光であり、これを第一エキシマー蛍光と呼ぶ。一方、電場で誘起される蛍光を第二エキシマー蛍光と呼ぶ。これらの蛍光強度への電場効果はいずれも電場強度の2乗に比例する(図7)。ピレン自身をドープしたPMMA薄膜では、このようなPL発光への電場効果を観測することができたが、電場強度を1MV/cm程度まで上昇させてもEL発光を観測することはできなかった。

ピレン分子を炭素数3のメチレン鎖で連結した分子(Py-Py)をPMMAに高濃度ドープした系でも、PL発光として、LE蛍光と第一エキシマー蛍光が観測される。但し、低濃度でドープした場合は、LE蛍光のみが観測されることから、高濃度分散で観測されるエキシマーは連結されたピレン同士で作る励起二量体ではなく、分子間で形成する錯体であることがわかる。Py-PyのPL発光は電場を印加すると、LE蛍光と第一エキシマー

蛍光は消光、第二蛍光は電場による増加が観測され、ピレンと同様の電場効果を示す。但し、電場強度依存性に関しては、LE蛍光と第二エキシマー蛍光は電場強度の2乗に比例する効果を示すのに対し、第一エキシマー蛍光は図7に示すように電場強度の4乗に比例して蛍光消光が起こることがわかった。すなわち、メチレン鎖という分子鎖で連結された分子では、PL発光の電場消光は第一エキシマー蛍光でのみ非常に大きいことがわかる。しかも、Py-PyをドープしたPMMA薄膜では、ピレン自身の場合とは異なり、光を照射しないでも、電場印加での発光(EL発光)が比較的強く観測されることを見つけた(図8)。しかもこのEL発光のスペクトルは、図8に示すように、3種のPL発光の中の第一エキシマー蛍光のものと同じであることがわかった。すなわち、PL発光の電場消光が特に大きな発光成分のみが非常に効率の良いEL発光を示すことが明らかとなった。この理由として、両端の電極から注入された正孔および電子が再結合してEL発光状態である励起状態が生成する際に、電子と正孔の移動および衝突が空間を介してよりも結合を介して起こる方がはるかに効率が良いためであると考えている。いずれにせよ、本結果はEL発光効率を調べるために、PL発光への外部電場効果を調べることが非常に有用であることを示している。これらの結果をもとに、図3に示した装置を用いてPy-Pyを真空蒸着させ、図4に示すような層構造を有するEL素子を作成し、青色発光素子の構築を行った。Alq3は電子輸送層でありBCPは正孔ブロック層である。その結果観測されたEL発光が図9に示してある。

今後の展望

EL発光効率がピレン自身よりもピレンを分子鎖で結び付けた連結化合物の方がはるか大きいという結果は、効率の高い新たなEL発光を得るために、“分子鎖連結化合物”的合成、開発が大変有用であることを示している。今後、紫外の有機EL発光を得るために、紫外にPL発光を有するナフタレンやベンゼンといった小さな縮合多環芳香族分子を分子鎖連結化合物として組み込む必要があると考えている。また、紫外、可視全領域をカバーするEL素子の開発を進めるにあたり、EL発光発現のより詳細な機構解明を進める必要があるが、そのためには本研究で明らかにされたEL発光とPL発光への電場効果の密接な関係が多いに利用できると考えている。

紫外発光EL素子を開発することができるならば、その応用範囲は非常に広く、以下に述べるような用途に利用されることが期待される。

1) PL発光測定の光源

光吸収に基づくPL発光測定は物質の分析や同定に広く利用されている。そのためには試料に吸収を起こさせる紫外光を照射させる必要があり、光源として通常、キセノンやレー

サーが使用されている。これらの光源をEL発光素子を利用した光源で置き換えることができれば、エネルギーの大きな省力化に寄与できることになる。

2) 微少励起光源の医療への応用

非常に感度の優れた発光測定は医療面においていろいろ利用されようとしている。たとえば、ある特殊な色素が腫瘍に集積しやすいといったことがある場合、その集積度を発光観測により調べることが可能である。これは通常PL発光観測であるから、色素を励起する光が必要である。オプティカルファイバーを用いて外部から、光を導入するという方法が考えられるが、紫外光が必要な場合にはファイバーによる光損失が考えられるし、高度の空間分解能を必要とする場合には不適当である。EL素子を利用した極微少紫外光源ができれば、直接体内へ任意の強さの光を導入することが可能となり、その分余計になったファイバーを用いて、例えば発光のスペクトルを観測することも可能となる。

3) 新たな原理によるELカラーディスプレーへの進展

EL素子をカラーディスプレーに利用するするために、赤、緑、青といった光の三原色を示すEL発光材料の開発が行われてきた。その元には、電界注入により生じるEL発光をそのまま利用するということが根底になった。ここで、紫外光EL素子ができる場合には、色素層を二重に重ね、EL発光の紫外光を励起光として用い、そこからなるPL発光をディスプレーに利用する、といった多くの選択肢が可能となる。

4) 紫外光レーザー発振への発展と光通信への応用

EL素子を利用したレーザー発振へと、研究が展開することが期待できる。もし、周波数の高い紫外光を発するものができれば、可視光を非線形光学素子を用いて波長変換をする、といった必要もなく、そのまま光通信に利用されることが期待される。

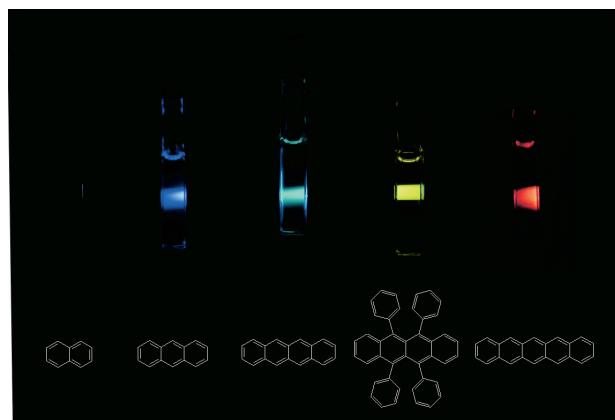


図1 分子構造と蛍光



図3 自作のEL発光素子作製装置

Sample

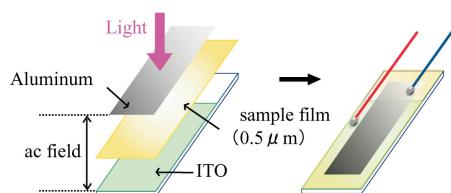


図2 電場印加の効果を調べる試料

A1	120nm
Alq3	50nm
BCP	50nm
EL dye	50nm
ITO	

石英基板

図4 EL発光素子の層構造

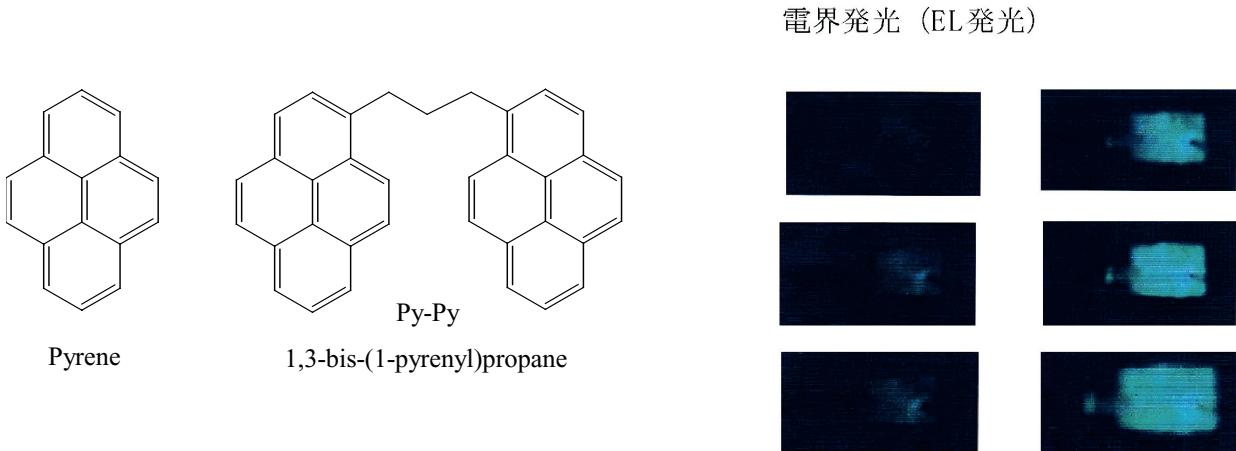


図5 ピレンおよびピレンのメチレン連鎖結合化合物(Py-Py)の分子構造

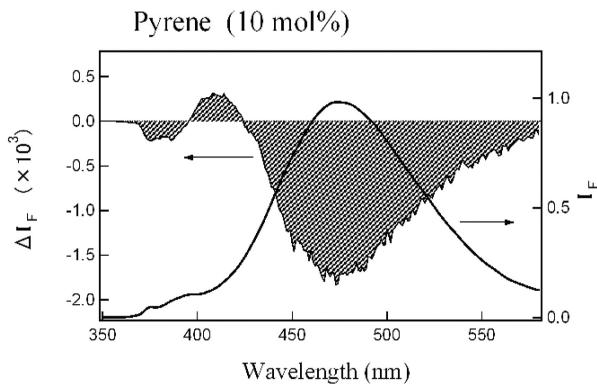


図6 PMMAにドープしたピレンの蛍光スペクトルおよび電場蛍光スペクトル

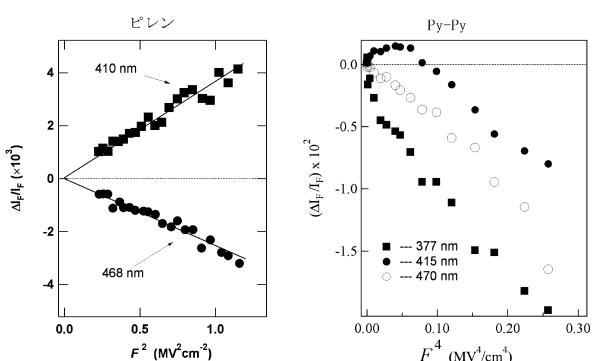


図7 ピレン(左)およびPy-Py(右)の蛍光強度の電場による変化量の電場強度依存性

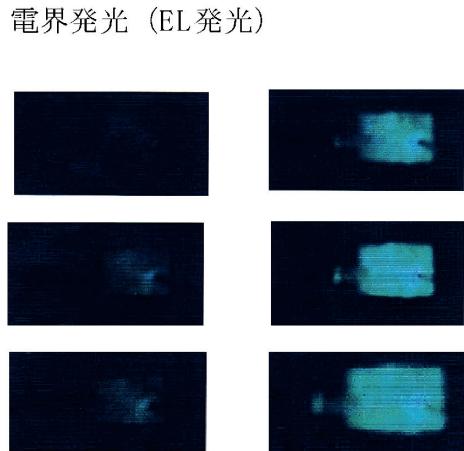


図8 Py-PyのEL発光画像とEL発光スペクトルおよびPL発光スペクトル

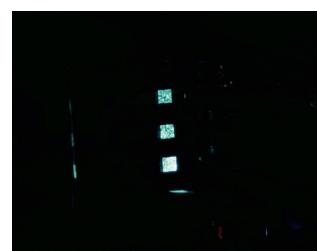


図9 図4の素子構造を有するPy-PyのEL発光画像