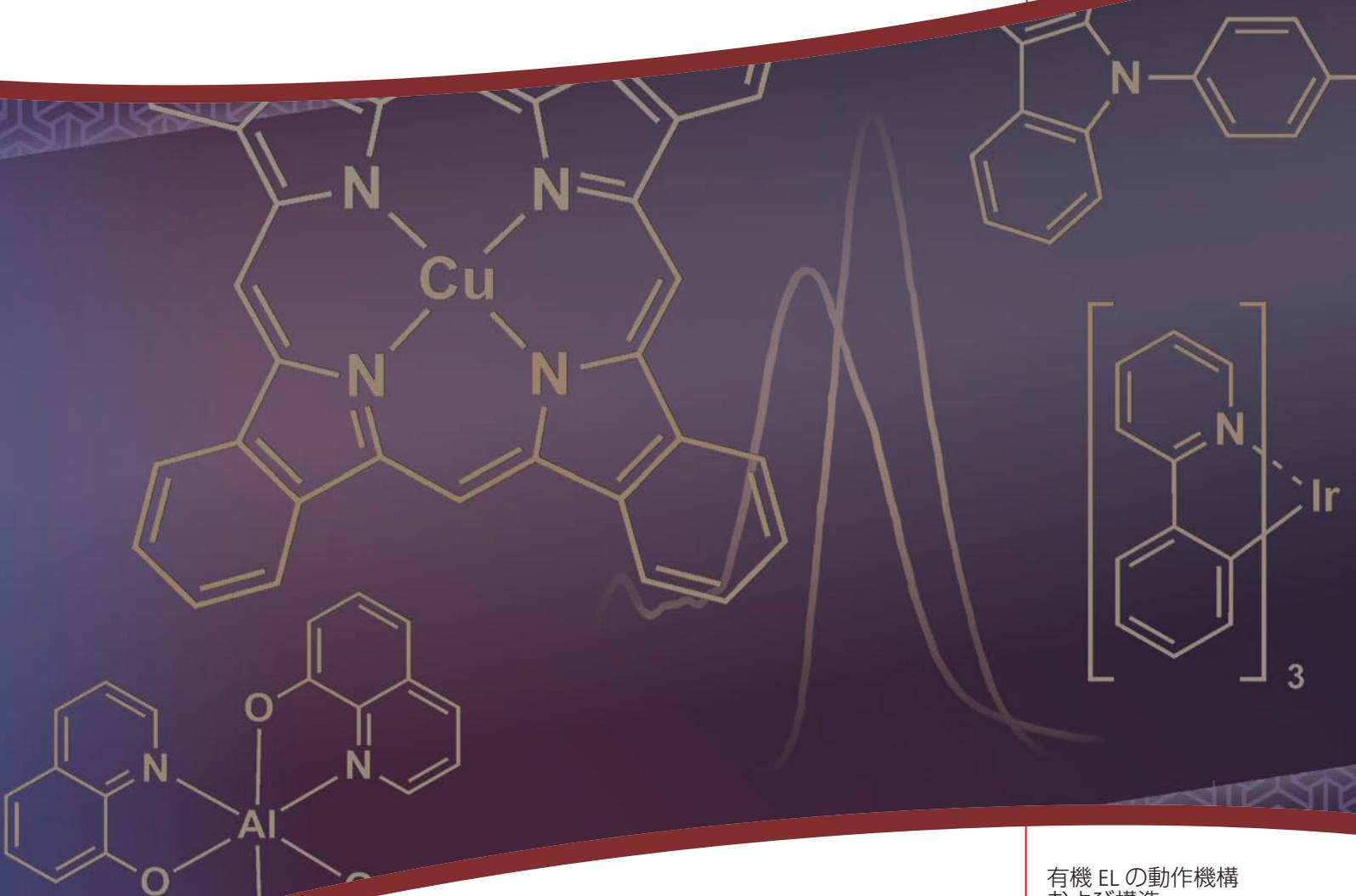


# 材料科学の基礎

**ALDRICH**  
Chemistry

Vol. 1, No. 1

## 有機 EL 素子の基礎及びその作製技術



有機 EL の動作機構  
および構造

有機 EL の作製方法

測定データの整理

有機 EL の効率に  
関する詳細な検討

# 有機 EL 素子の基礎及びその作製技術

八尋正幸<sup>1,2</sup>、安達千波矢<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 財団法人九州先端科学技術研究所

E-mail : yahiro@isit.or.jp

<sup>2</sup> 九州大学 未来化学創造センター 客員准教授

E-mail : yahiro@cstf.kyushu-u.ac.jp

<sup>3</sup> 九州大学 未来化学創造センター 教授

E-mail : adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp

## -目次-

§ 1. 有機 EL	2
§ 1-1. はじめに	2
§ 1-2. 有機 EL の開発の歴史 -1-	3
§ 1-3. 有機 EL の開発の歴史 -2-	3
§ 2. 有機 EL の動作機構および構造	5
§ 2-1. 有機 EL の素過程	5
§ 2-2. 有機 EL 素子構造	6
§ 2-2-1. 基本的な有機 EL の素子構造	6
§ 2-2-2. 有機 EL を構成する基本的な材料	6
§ 3. 有機 EL の作製方法	8
§ 3-1. 材料の昇華精製	8
§ 3-2. ITO 基板の取り扱い	8
§ 3-2-1. ITO のエッチング	8
§ 3-2-2. 基板洗浄	9
§ 3-3. 真空蒸着装置を用いた有機 EL の作製	9
§ 3-3-1. 真空蒸着装置	9
§ 3-3-2. ドーピングの手法	11
§ 3-4. 特性評価	11
§ 4. データ整理	12
§ 4-1. 測定値を基にした各指標の算出法	12
§ 4-2. データのグラフ化	13
§ 5. おわりに	14
§ 6. 参考文献	14
Appendix I 有機 EL の効率に関する詳細な検討	15
§ A1-1. はじめに	15
§ A1-1-1. 量子効率	15
§ A1-1-2. 視感度を含む効率	15
§ A1-2. 量子効率の詳細な検討	15
§ A1-2-1. 内部量子効率	15
§ A1-2-2. 外部量子効率	17
§ A1-3. 発光効率の詳細な検討	17
§ A1-4. 実際の測定データからの計算法	18
Appendix II エネルギー移動について	19
Appendix III 色を座標で表す手法	19
§ A3-1. 光の三原色について	19
§ A3-2. ディスプレイの色を座標で表す手法について	19

## § 1. 有機 EL

### § 1-1. はじめに

「有機発光材料」とは、ある種のエネルギー刺激を与えられたとき、それに対する応答として光を放出する機能を有する有機材料を言う。有機材料の発光過程は一種のエネルギー変換プロセスとしてとらえることが出来る。刺激源である入力エネルギー種としては、機械エネルギー、光エネルギー、電気エネルギー、化学エネルギー等多種多様である。それぞれの刺激に対応してメカノルミネッセンス (Mechanoluminescence)、フォトルミネッセンス (Photoluminescence)、エレクトロルミネッセンス (Electroluminescence, EL)、ケミルミネッセンス (Chemiluminescence) と呼ばれている。各発光現象の詳細なプロセスには異なるところがあるが、共通している点はどんな発光現象でも有機分子が最終的に必ず高いエネルギーを持つ励起状態を形成し、そのエネルギーを光として放出し、エネルギー的に低く安定な基底状態に戻るプロセスを含んでいる点である。その中でも、エレクトロルミネッセンスとは、蛍光体に電気エネルギーを与えて励起させ、励起状態から失活する際のエネルギーを光として取り出す現象をいう。このエレクトロルミネッセンス現象を利用した発光素子に有機 EL がある(図 1-1)。有機 EL は有機薄膜内にキャリアを注入し、蛍光色素上で再結合させて励起状態を形成し、発光を取り出すことからキャリア注入型 EL と呼ばれる。日本では、有機 EL という呼び名が定着したが、世界的には、発光ダイオードの一種として、OLED (Organic Light Emitting Diode) という呼び名が一般的な表現である。

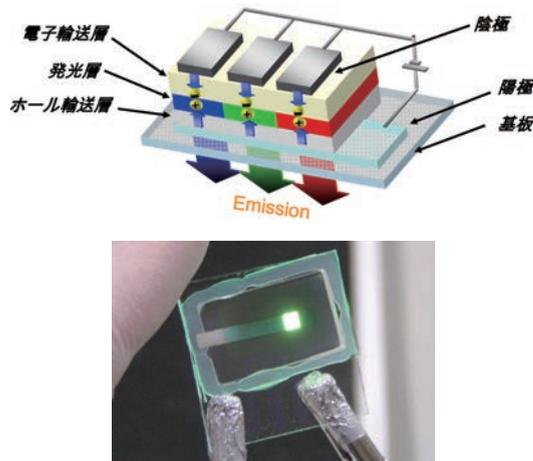


図 1-1 有機 EL 素子の典型的な構造と発光の様子

また、別の切り口から有機 EL を見ると、「有機半導体」というキーワードが浮かび上がる。有機物は、シリコン半導体に牽引されるエレクトロニクスの分野において、プラスチックやゴム、紙などから連想されるように、古くからその絶縁特性や誘電体としての特性が利用され、絶縁被覆材料、コンデンサー、筐体などの構造形成物としてしか捉えられてこなかった。しかし、有機 EL や有機トランジスタなど有機電子デバイスの研究開発が進展し、動作原理が理解されるにつれ、導電率から見ると絶縁体として分類される場合でも、ある程度の移動度で電子とホールが移動し電流が観測される有機材料が多数見つけられ、有機半導体として呼ばれるようになった。有機 EL では、mA/cm<sup>2</sup> オーダーの電流密度を制御できるようになり、昨今の研究の進捗により、物性値としての導電率は未だに低いものの、材料開発や

素子構造の最適化により  $\text{kA/cm}^2$  もの電流密度を制御できる時代に突入している。

有機 EL 素子は、

- 1) 電流注入型薄膜面発光デバイスであり、視野角が広く視認性に優れる。
- 2) 低電圧駆動が可能である。
- 3) 応答速度が速く、動画再生性能に優れる。
- 4) 単純な素子構造のため、薄型化および軽量化できる。

などの特長を有しており、高機能フラットパネルへの応用の期待から、活発に研究開発が行われているデバイスの一つである。

## § 1-2. 有機 EL の開発の歴史 -1-

その有機 EL の研究は、1953 年に有機色素を含む高分子薄膜に、高い交流電流を印加すると発光することを発見した A.

Bernanose の研究が始まりと言われている。彼らは、この色素含有高分子薄膜からの発光が、既に知られていたキャリア注入を伴わない真性 EL の一種である無機 EL と同様の機構で起こると主張した<sup>1)</sup>が、この有機物からの発光は、放電に由来する紫外光によって蛍光体が励起されたことによる二次的発光であったと現在では理解されている。さらに、1960 年代に入って New York 大の M. Pope らや NRC Canada の W. Helfrich らがアントラセン (図 1-2) 単結晶の両端に、アントラセンのアニオンラジカルとカチオンラジカルを含む溶液をそれぞれカソード、アノードとして用いて、電場を印加すると、単結晶からアントラセンのフォトルミネッセンスと同じ蛍光が得られることを示した<sup>2-4)</sup>。液体電極を介して有機薄膜にキャリアを注入し、アントラセンからの発光を取り出したこの W. Helfrich 等の研究が、本当の意味での有機 EL の研究の始まりといえる。

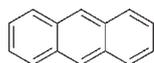


図 1-2 アントラセン

このように、有機 EL はこれまで絶縁性と考えられていた有機物に電界を印加することによって注入された正と負のキャリアが、有機分子上で再結合して励起子を生成し、その輻射失活によって発光するという非常に興味深い現象を利用したデバイスである。そのため、様々な方法で高輝度・高効率化が図られたが、1970 年代から 1980 年代前半は、有機薄膜を用いたキャリア注入型 EL の模索が続いた。

第一の課題は、キャリアの注入、特に電子の注入であった。コピー機やレーザープリンタの感光ドラムに利用される有機光導電体 (Organic Photoconductor : OPC) 材料として、ポリビニルカルバゾール<sup>5)</sup> やトリフェニルアミン誘導体<sup>6), 7)</sup> のホール輸送特性が見いだされて以来、ホールの注入および輸送が起こる有機材料は数多く報告されていたが、その有機材料の持つホールとの親和性のために電子の注入は起こりにくく、電子注入に有利な有機材料はほとんどなかった。さらに、有機物に電子を注入するために仕事関数の小さなアルカリ金属やアルカリ土類金属の固体電極が用いられたが、金属の活性が高く、空气中で安定して用いることができなかった。

第二の課題は、電界印加時の有機薄膜の安定性不足であった。様々な有機色素の真空蒸着膜が有機 EL に試みられたが、蒸着膜は目的とした単結晶とはならず微結晶集合体であり、電界印加時の絶縁破壊や放電現象が不安定性の原因であった。そこで、印加電圧を下げる目的でラングミュアブロッジット (LB) 膜を用いた超薄膜有機 EL が試みられたが、思うような安定性は得られなかった<sup>8), 9)</sup>。1980 年半ばには、S. Hayashi 等は、蒸着ペリレン薄膜を用いた素子においてホール注入を改良するため、インジ

ウム - スズ酸化物 (Indium-Tin Oxide:ITO) 透明電極と発光層であるペリレン (図 1-3) 層の間にポリチオフェン薄膜を導入した積層型素子を作製し、著しいホール注入特性の改善と発光開始電圧の大幅な低下を報告した<sup>10)</sup>。しかしながら、ポリチオフェン膜の導電率が高くなかったため、当時はポリチオフェンをホール注入電極と見なし、絶縁性のホール注入・輸送層とは考えなかったため、機能分離した多層構造の有機 EL の発想には至らなかった。



図 1-3 ペリレン

## § 1-3. 有機 EL の開発の歴史 -2-

### コダック社 C. W. Tang による高効率有機 EL の実現からリン光発光有機 EL へ

この有機 EL の研究の滞った状態を破ったのは、1987 年に C. W. Tang 等によって発表された 100 nm オーダーの有機超薄膜の積層構造を採用した有機 EL 素子である<sup>11)</sup>。彼らは、ITO ガラス基板上にホール輸送層であるジアミン誘導体 75 nm と電子輸送層兼発光層である Tris (8-quinolinolate) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) 60 nm、MgAg 電極を順次真空蒸着して素子を作製した。この素子に ITO 電極に対して順方向の電圧を印加すると、10 V 以下の低電圧で  $1,000 \text{ cd/m}^2$  を越えて発光し、外部量子効率 1% を超える高効率を示し、当時の有機 EL としては考えられない高性能の有機 EL 素子を実現した。そのデバイス構造を図 1-4 に示す。

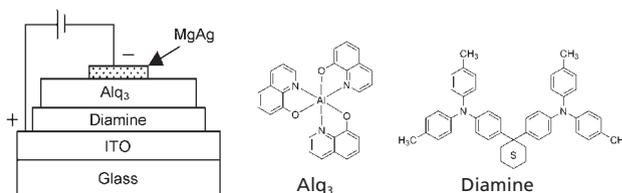
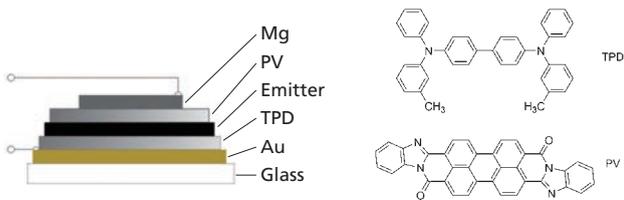


図 1-4 C. W. Tang 等が発表した有機 EL の構造と有機材料

この有機 EL の特徴は、

- ① 電子的・光学的性質が異なる有機薄膜を二層組み合わせたこと。
- ② 二層それぞれの厚さがそれまで考えられていた有機層よりも 1 桁程度薄いこと。
- ③ 電子注入には有利だが大気中で不安定だったマグネシウム電極に銀を少量混ぜ合金にすることで、電子注入特性を犠牲にせずに大気安定性を得たことと、有機物との良好な密着性を達成したこと。

であり、彼らの積層型有機 EL 素子の成功は様々な工夫の上に成り立っていた。この C. W. Tang 等の報告は、有機 EL のブレイクスルーと呼ばれるほど大きな影響を与え、この高輝度・高効率の有機 EL の発表によって有機 EL の研究は一気に加速された。その後、C. Adachi 等は発光層を電子輸送層とホール輸送層で挟んだ三層型構造を試み (図 1-5)、さらにホール輸送層が発光層の機能をかねる新しい二層型構造の利用が可能であることを実験的に示し、C. W. Tang 等の二層構造が必ずしも唯一可能な積層構造でないことを示した<sup>12), 13)</sup>。

図 1-5 最初の有機ダブルヘテロ構造<sup>12)</sup>

1990年代に入ると、さらに世界中の研究者によって有機ELの研究が活発に行われるようになった。C. Hosokawa等が新規材料を分子設計する立場から研究を展開し、ジスチリルアリーレン誘導体(図1-6)という一群の高性能の青色発光材料を発表した<sup>14)</sup>。Y. Hamada等はAlq<sub>3</sub>蒸着膜が優れた耐久性を持つことを重視して、それを出発点として新しい発光性の金属錯体を広範囲に探索し、いくつかの優れたEL材料を発見した<sup>15)</sup>。また、銅フタロシアニンやスターバーストポリアミンをITO電極とホール輸送層(TPD)の間に挟むことで耐久性を著しく向上させるバッファ層の考え方が提案されその研究も進んだ<sup>16)</sup>。この時期に報告されたホール輸送材料であるトリフェニルアミン誘導体(TPD)<sup>12)</sup>、電子輸送材料であるオキサジアゾール誘導体(PBD)<sup>13)</sup>、発光材料(ホスト材料)であるAlq<sub>3</sub><sup>11)</sup>、青色発光材料であるジスチリルアリーレン誘導体<sup>14)</sup>が基本骨格として進化し、現在の有機ELに用いられ、材料開発の基礎になっている。

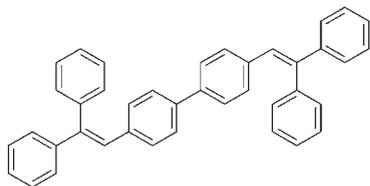


図 1-6 4,4'-bis(2,2-diphenylethenyl) biphenyl

これまで述べてきたキレート金属錯体などの低分子色素を用いた素子の発展と同様に、 $\pi$ 共役高分子材料もポリフェニレンビニレン(PPV)の単層薄膜で、キャリア注入型ELが観察された<sup>17)</sup>のをきっかけに、ポリアリルキチオフェン(PAT)<sup>18)</sup>、ポリアルキルフルオレン(PF)<sup>19)</sup>などが用いられるようになった(図1-7)。また、 $\pi$ 共役高分子を用いたELにおいても電子輸送性のオキサジアゾール誘導体を分散したポリメタクリル酸メチルを積層させて、発光効率を向上させる試みも行われた<sup>20)</sup>。

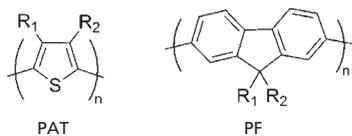


図 1-7 PAT と PF

さらに、有機材料の探索とともに、赤(スペクトルのピーク波長約625 nm)、緑(約520 nm)、青(約460 nm)に発光スペクトルを持つ色素を組み合わせることで白色ELの実現<sup>21)</sup>や、陰極電極にフッ化リチウムを挿入することによって、著しく性能を向上させた研究などがあった<sup>22)</sup>。さらに、有機ELを単なる発光素子としてではなく、素子にファブリペロー型ミラーを導入した微小共振器ELの作製<sup>23),24)</sup>や、電流励起による有機導波路型レーザーダイオードの実現に向けた厚膜素子の開発も研究された<sup>25)</sup>。

最近の特筆すべき研究に、遷移重金属を用いたリン光性の発光材料の開発がある。Princeton大とSouthern California大のグループから、白金錯体やイリジウム錯体をドーパントに用いた有機ELから、室温で安定したリン光発光が取り出せることが報告さ

れ<sup>26),27)</sup>、リン光有機ELの研究開発が一気に進んだ<sup>28)</sup>。これまでも、九大<sup>29)</sup>やNTT<sup>30)</sup>のグループによって、ベンゾフェノン誘導体やケトクマリンを用い、リン光発光の有機ELが確認されていたが、77 Kの低温下に限られていた。彼らが作製した三重項励起子からの発光を利用するデバイス、有機ELの三重項励起子からの発光を利用した理論上の最大量子効率である5%を越える8%を達成した。現在では、イリジウム錯体の積極的な開発や、ホスト材料の三重項励起エネルギー状態も徐々に明らかにされ、C. AdachiやS. Tokito等により最適な素子構造を用いることによって、緑 $\approx$ 19%<sup>31)</sup>、赤 $\approx$ ~12%<sup>32)</sup>、青 $\approx$ 6~20%<sup>33),34)</sup>の非常に高い外部量子効率を実現され、特に、緑に至ってはほぼ理論限界の発光効率まで達している。

そして、ついに1990年代終わりには有機ELの実用化が始まり、1987年のブレイクスルーから約10年間で有機ELは大きく発展し、さらに、2007年12月にソニーから発売された有機ELテレビによって実を結んだといえる(図1-8)。現在、有機半導体デバイスはグリーンエレクトロニクスとして、環境負荷が小さく、高効率な電子デバイスの実現が期待され脚光を浴びている。さらに、有機物ならではの特色として、印刷法によって電子デバイスが作製できることや、フレキシブル性(図1-9)、つまり、プラスチック製の下敷きのように軽く、落としても割れない性質も着目され、有機半導体デバイスの研究開発はさらに盛んになっている。

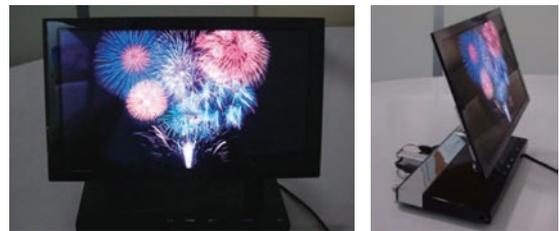


図 1-8 ソニーより発売された有機ELテレビXL-1



図 1-9 試作したフレキシブル有機EL

## § 2. 有機 EL の動作機構および構造

### § 2-1. 有機 EL の素過程

まず、有機 EL を作製 / 評価するために理解することが必要な有機 EL の動作機構や効率について、有機 EL 素子の動作機構を素過程 (図 2-1) を用いて説明する。(効率に関する詳細な説明は Appendix I を参照)

- ① 外部から電場が印加され、陽極からホールがホール輸送層へ注入され、陰極から電子が電子輸送層に注入される。(キャリアの注入バランス:  $\gamma$ )
- ② 注入されたキャリアが、分子間をホッピング移動する。
- ③ 発光層でホールと電子は再結合し、電気的に中性な励起子を生成する。(発光性 (一重項) 励起子の生成効率:  $\eta_r$ )
- ④ 励起子は、蛍光量子効率 (三重項励起子からの発光も考慮する場合は、発光の量子効率) に従って光を発して輻射失活する。(蛍光量子効率:  $\eta_f$ )
- ⑤ 有機層中で発生した光が、光取り出し面から空気中へ取り出される。(光取り出し効率:  $\eta_{ext}$ )

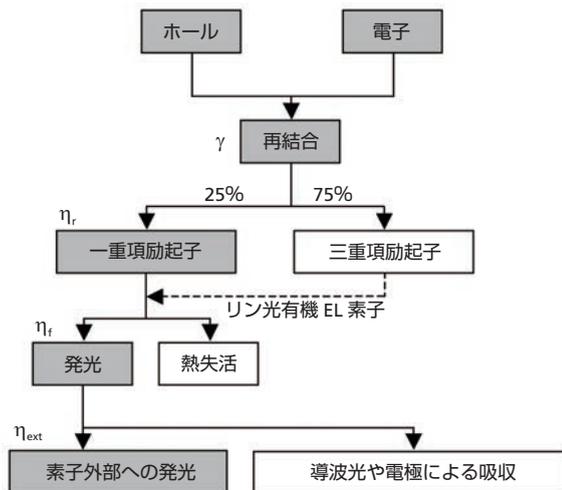


図 2-1 有機 EL のキャリア注入から発光にいたるまでの素過程

#### キャリア注入過程

キャリア注入型デバイスである有機 EL 素子では、外部から印加した電圧によって、電極からキャリアが注入される。次節で詳しく説明するが、下記の素子構造を考えてみる。(図 2-2 参照)

ITO /  $\alpha$ -NPD (50 nm) / Alq<sub>3</sub> (50 nm) / MgAg (150 nm) / Ag (10 nm)

この時、例えば  $\alpha$ -NPD の -5.5 eV の最高占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) に ITO 電極からホールを注入するため、ITO 電極の仕事関数は  $\alpha$ -NPD の HOMO にマッチングするよう大きい方が良い。溶媒を用いて超音波洗浄した ITO 表面の仕事関数は、およそ -4.7 eV 程度であるが、UV- オゾン洗浄することによって、溶媒を用いた洗浄で取り残した有機物の除去と ITO の表面酸化がなされ仕事関数は -5.0 eV 程度まで上昇することが、紫外光電子分光法 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS) の表面電位測定により詳しく測定されている<sup>35)</sup>。さらに、CuPc をホール注入層として 15 nm ほど挿入することによって、ホール注入特性が改善される。CuPc については、酸素吸着による導電率の変化や、膜厚によるモルフォロジーの変化も知られていることから、UPS 測定による詳細な陽極解析を行う必要がある<sup>36)</sup>。逆に陰極では、仕事関数の小さな金属電極から電子輸送層の最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) に電子が注入される。Alq<sub>3</sub> の LUMO は、

-3.3 eV 程度であり、-3.8 eV の仕事関数を持つ Mg<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub> 合金と、Al の仕事関数 -4.3 eV と比べると Mg<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub> の方が陰極に有利であるが、デバイスの作製プロセスの関係から Al の方が好まれる。その場合、バッファ層として、アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物やハロゲン化物が極薄膜で用いられる。代表的なバッファ層が、LiF であり、電子輸送層と Al 電極間に 0.5 nm から 1.0 nm の LiF 層を挿入すると電子の注入効率が改良され、効率も Mg<sub>0.9</sub>Ag<sub>0.1</sub> よりも向上することが知られている<sup>22)</sup>。さらに、これまでに成功を収めた CuPc や LiF の極薄膜の有機 EL への挿入は、電極と有機物の電子状態のマッチングだけでなく、表面状態の改質にも大きな影響を与えると考えられ、有機 EL 素子の駆動寿命を大きく向上させている<sup>38)</sup>。

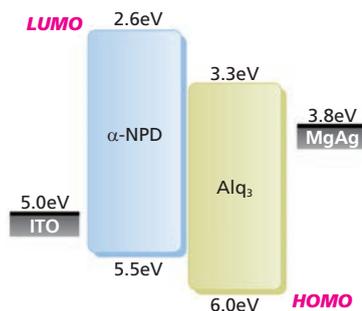


図 2-2 2層型有機 EL 素子のエネルギー準位図

#### キャリアの移動過程

注入されたキャリアは有機層内を移動するが、有機 EL 素子に用いる材料のキャリア移動度は  $10^3 \sim 10^6$  cm<sup>2</sup>/V·s 程度であり、アモルファス膜を利用していることを考慮すると、分子間での  $\pi$ - $\pi$  相互作用はそれほど強固ではなく、明確なバンド構造を形成しているとは考えにくい。そのため、ホールと電子の移動は、中性分子とそれぞれアニオンラジカルやカチオンラジカルをやりとりすることで、分子間をホッピングによって移動していると考えられている。ここで、有機 EL 素子の電導機構として提案されている空間電荷制限電流 (Space Charge Limited Current, SCLC)<sup>39)</sup>を検討してみる。元来、キャリアを薄膜中に持たず、キャリア移動度が小さな有機薄膜の電気伝導は SCLC と考えられている。電流密度  $J$  (A/cm<sup>2</sup>) は、キャリア移動度  $\mu$  (cm<sup>2</sup>/V·s) と膜厚  $L$  (m)、電圧  $V$  (V) と誘電率  $\epsilon$  (F/m) の関係式として次式で示される。

$$J = \frac{9}{8} \cdot \frac{\epsilon \epsilon_0 \mu V^2}{L^3} \quad (2.1)$$

そこで、膜厚を 100 nm、有機薄膜の移動度を  $10^3$  cm<sup>2</sup>/V·s、十分に有機 EL 素子から発光が観察される電圧 10V とし定数項を代入すると、有機薄膜中を流れる電流密度はおおよそ 30 A/cm<sup>2</sup> となり、移動度の小さな有機薄膜でも膜厚を十分に薄くすることによって大電流を流せることが分かる。

#### キャリア再結合と輻射失活過程

発光中心上でホールと電子は、クーロン力によって再結合し、励起子を生成する。その際、スピン多重度の違いにより発光性の一重項励起子と非発光性の三重項励起子が 1 対 3 の割合に分配される (図 2-3) ことが知られている<sup>27)</sup>。つまり、電気的に励起された励起子のうち、75% 生成される三重項励起子からのリン光は禁制であり、非輻射失活により発光として取り出せず熱になってしまう。ただし、前述したように Ir 錯体を用いた有機 EL 素子のようにリン光発光デバイスを用いた場合は、一重項から三重項への項間交差 (Intersystem Crossing: ISC) も十分効率よく起こると仮定すると、生成した励起子を 100% 発光に利用できる可能性がある。

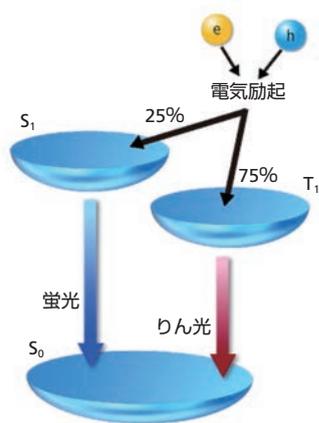


図 2-3 一重項励起子と三重項励起子

## 光取り出し過程

最後に、有機層中で発生した光は、屈折率の低い空気中へ取り出されて我々の目に認識される。古典光学から単純に導いた有機 EL 素子からの光取り出しの効率は、20%程度と見積もられ、残り 80%の光は、基板を導波したり金属電極に吸収されたりするなどして消失してしまうと考えられている<sup>40)</sup>。最近では三次元の時間領域有限差分法 (Finite-difference time-domain: FDTD)<sup>41)</sup> による発光のモード解析によっても同様の値が算出されている。改善方法として、素子一つ一つをメサ型構造の基板上に作製することや<sup>42)</sup>、マイクロレンズをつける<sup>43)</sup> ことによってガラス基板を導波する光を取り出す試みが行われている。また、ガラス基板も導波しないように ITO を加工し ITO と有機層を導波する光を取り出す<sup>44)</sup> 手法も考案されている。有機 EL 素子の開発において、光取りだし効率の決定的な解決策は見つからず最も大きな課題の一つである。

以上のような素過程の各効率から最終的に有機 EL 素子の量子効率が算出される。つまり、有機 EL 素子に注入されたキャリア数に対する、素子から取り出したフォトン数で定義される外部量子効率  $\eta_{\phi(\text{ext})}$  は次式で表され、有機 EL 素子の特性を評価する重要な指針となっている。

$$\eta_{\phi(\text{ext})} = \gamma \times \eta_r \times \eta_f \times \eta_{\text{ext}} \quad (2.2)$$

それぞれの変数に理論的な効率を代入すると、外部量子効率の最大値は、蛍光を利用した素子において 5%、リン光を活用した素子で 20%となる。(詳しくは Appendix I §A1-2. 量子効率の詳細な検討を参照)

## § 2-2. 有機 EL 素子構造

### § 2-2-1. 基本的な有機 EL の素子構造

有機 EL の基本的な素子構造として、下記 3 つを挙げた。層構造を表すのに、物質名 (膜厚) を陽極から陰極へ順番に記載するのが一般である。

- ① 最も基本的な構造である、C. W. Tang 等の提案した二層積層型素子 (図 2-2 参照)  
ITO/ $\alpha$ -NPD (50 nm) / Alq<sub>3</sub> (50 nm) / MgAg (150 nm) / Ag (10 nm)  
(陽極 / ホール輸送層 / 電子注入輸送層兼発光層 / 陰極)
- ② 発光効率を向上させ、発光色を制御するために蛍光量子効率の高い DCM やクマリンをドーピングした素子  
ITO/ $\alpha$ -NPD (50 nm) / Alq<sub>3</sub> : 1mol% - DCM (50 nm) / MgAg (150 nm) / Ag (10 nm)

(陽極 / ホール輸送層 / ホスト材料 - ドーパント (発光層) / 陰極)

- ③ リン光発光材料を用いた素子  
ITO/TPD (40 nm) / CBP : 6wt% - Ir (ppy)<sub>3</sub> (20 nm) / BCP (10 nm) / Alq<sub>3</sub> (30 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (100 nm)  
(陽極 / ホール輸送層 / 発光層 / ホールブロック層 / 電子注入層 / 陰極)

素子構造は、材料のキャリア輸送性や HOMO、LUMO 準位から予想して設計することもできる。②で用いられている DCM は、Alq<sub>3</sub> よりもバンドギャップが小さく Alq<sub>3</sub> から効率よくエネルギー移動し、DCM が発光する良い材料である (図 2-4)。しかし、DCM の単層膜では DCM が濃度消光してしまうために、1mol% 程度の低濃度でホスト材料にドーピングして用いる。なお、一般的に陰極には、MgAg 合金もしくは LiF/Al の積層電極を用いることが多い。

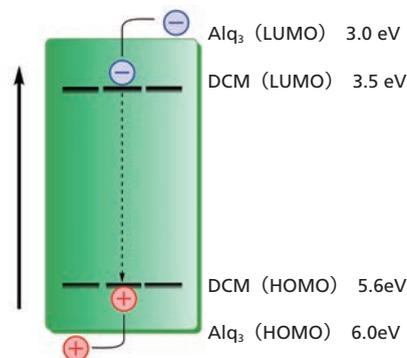


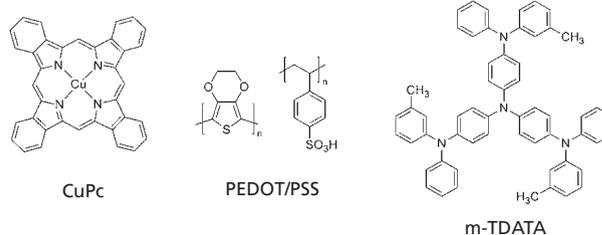
図 2-4 ドーピング型における発光層のエネルギー準位図

リン光発光有機 EL の素子設計は、HOMO-LUMO 準位から検討しただけではうまくいかないことが多い。それは、蛍光スペクトルや紫外可視吸収スペクトル、UPS などより決定した HOMO-LUMO 準位は、一重項励起状態に対応するエネルギー準位の指標であり、リン光発光有機 EL では、三重項励起状態に対応するエネルギー準位で検討しないとならないためである。520 nm 程度にリン光を発する Ir(ppy)<sub>3</sub> にとって、発光スペクトルに重なる波長域に  $\alpha$ -NPD の三重項に由来する吸収帯が存在するため、その領域に吸収帯を持たない TPD を用いた方が効率は高くなる。

### § 2-2-2. 有機 EL を構成する基本的な材料 (Web製品リスト)

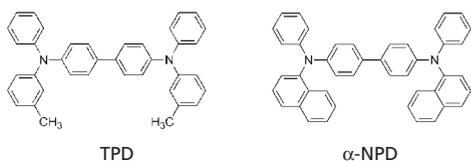
#### ① ホール注入材料

ホール輸送層の HOMO 準位と陽極の仕事関数との間に HOMO 準位を有し、陽極から有機層への掘る注入障壁を下げる働きをする。

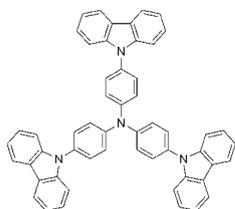


#### ② ホール輸送材料

発光層へホールを輸送する働きをし、発光層と接するため発光層から励起エネルギーが移動せず、さらには高層と相互作用してエキサイプレックスを形成しないように、発光層よりもエネルギーバンドギャップが大きな材料が用いられる。



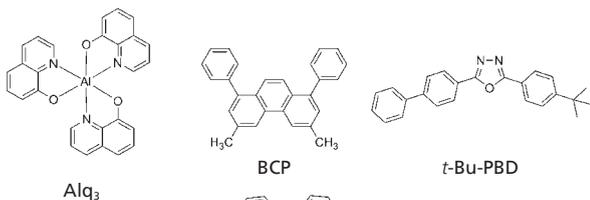
TPD

 $\alpha$ -NPD

TCTA

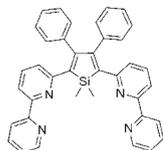
## ③ 電子輸送材料

陰極から電子を注入し輸送する機能を持つ。ホール輸送層と同様に、バンドギャップが広い材料が好ましい。また、発光層内で生成した励起子の移動を阻止する働きもあるため、励起子阻止層や、BCPはホールの移動を阻止する作用があるため、ホールブロッキング層として使われることもある。

Alq<sub>3</sub>

BCP

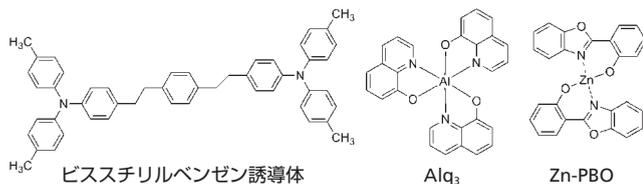
t-Bu-PBD



シロール誘導体

## ④ 発光材料

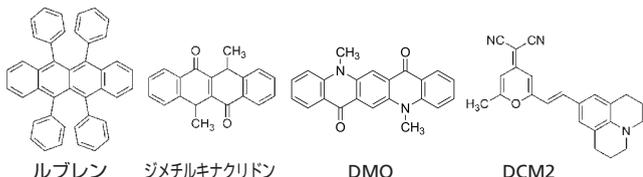
発光材料として最も有名なものは、Alq<sub>3</sub>であり、ホール輸送層と組み合わせて用いられる。その他にも、金属錯体には電子輸送性を併せ持つ発光材料も多く発表されている。発光材料の中でも、高濃度条件下で蛍光量子収率が減少（濃度消光）する材料は、ホスト材料に発光材料を分散させて用いる。このような材料には、希薄状態で100%近い蛍光量子収率を示すレーザー色素材料である Coumarin や DCM、ルブレネン等がある。



ビスチリルベンゼン誘導体

Alq<sub>3</sub>

Zn-PBO



ルブレネン

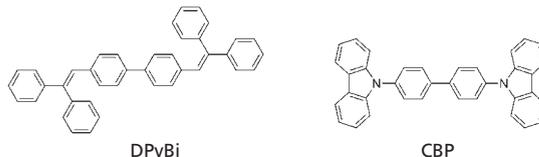
ジメチルキナクリドン

DMQ

DCM2

## ⑤ ホスト

発光材料の濃度消光が激しいときや、発光材料のキャリア移動度が遅く単層膜として挿入できない場合など、バイポーラー性のホスト材料中に発光色素（ゲスト材料）をドーピングすることがある。ホスト材料は、ゲスト材料よりも大きなバンドギャップを有している必要がある。また、リン光発光材料をドーピングするときは、ホスト材料の三重項のバンドギャップもリン光発光材料よりも大きい必要があり、小さい場合はエネルギー移動し、エネルギーを閉じ込められなくなったり、ホスト材料の三重項から熱失活してしまったりするので、材料の選択には注意を要する。

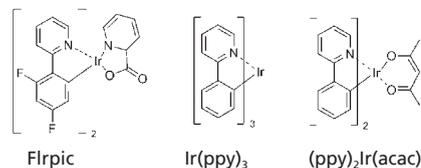


DPvBi

CBP

## ⑥ 燐光（リン光）材料

リン光材料には、禁制である三重項からの発光を得るため、重原子効果を利用する。そのため、中心金属に白金やイリジウムを有する材料が報告されている。これらの金属錯体は、配位子の $\pi$ 電子の広がりを制御することによって、青色～赤色の発光色が得られている。

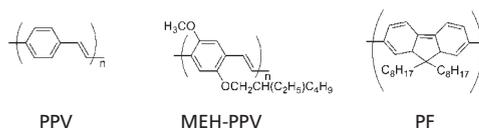


Irpic

Ir(ppy)<sub>3</sub>(ppy)<sub>2</sub>Ir(acac)

## ⑦ 高分子材料

高分子材料は、欧米を中心に開発されてきた歴史がある。最も基本的なポリフェニレンビニレン（PPV）を基本骨格として、アルキル基を付加することにより、溶解性を向上させたり、置換基を付加することにより、発光色やキャリア輸送性を制御して開発が進んだが、PPVは黄色発光をするため、青色発光材料の開発が困難であった。しかし、固体薄膜状態で高効率に青色発光を示し、熱的にも化学的にも安定であるフルオレン系高分子が見いだされ、高分子有機 EL においても、青色～赤色に渡る発光が得られている。



PPV

MEH-PPV

PF

最新製品情報や製品検索は  
Web サイトから

[www.sigma-aldrich.com/ms-jp](http://www.sigma-aldrich.com/ms-jp)

Aldrich Materials Science

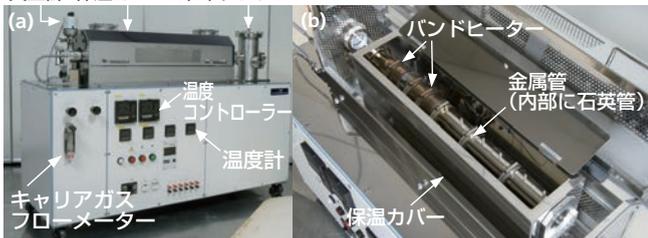
## § 3. 有機 EL の作製方法

### § 3-1. 材料の昇華精製

有機半導体デバイスに用いられる材料には、長寿命化や高信頼性のため高純度化が要求される。最近では、有機半導体用に昇華精製された材料も入手できるようになっている。特に、真空中であっても加熱により有機材料の分解を促進する触媒作用を持つ不純物や、チャンバー内や真空度を汚染する残留溶媒などの除去は非常に重要である。一般に、有機材料はカラムクロマトグラフィーや再結晶を繰り返して精製される。しかしながら、残留溶媒の完全な除去は困難であり、難溶性の材料には適用しにくい欠点を有する。そこで、真空蒸着に用いる有機材料は、必ずといって良いほど昇華精製を行い、十分に不揮発性の不純物や目的材料よりも低沸点な残留溶媒や不純物を取り除くようになった。加熱すると蒸発または昇華する（以後、昇華と表記）物質は、真空雰囲気にするることにより、昇華温度は低下するが、C-C 結合や C-H 結合を熱エネルギーによって切断することに相当する材料の分解温度は低下せず、さらに真空中では酸素濃度も低くなるために酸化も起こりにくくなり、分解することなく材料を昇華させることができる。

昇華精製法は、**図 3-1** に示すように、石英管、石英管を取り巻く温度勾配形成用金属管、その金属管に設置されたバンドヒーター、温度調節器、(ターボ分子) ポンプで構成される。粗精製材料をポンプとは反対側のヒーター部に数 g 置き、石英管内を  $10^{-3}$  Pa 程度の真空状態に保つ。ヒーターで材料を仕込んだ一端を加熱することになるので、管内に温度勾配ができる。このため、温度勾配形成型昇華精製装置は、Train Sublimation 型精製装置とも呼ばれる。有機材料が蒸発するまで加温すると、蒸発した有機材料は熱拡散とポンプに引かれて低温側へ移動する。この時、ヒーター側からキャリアガスを導入することもある。そして、温度勾配により、純物質と不純物の析出温度差を利用し、不純物を分離する方法である。

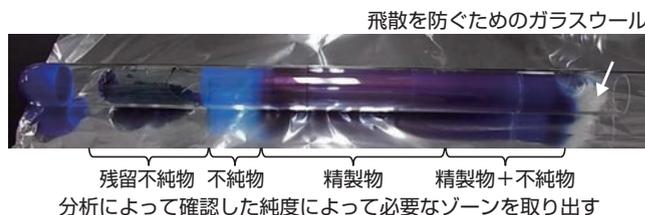
真空計 保温カバー 冷却トラップ



**図 3-1** Train Sublimation 型精製装置の写真と概略図  
(a) 全体写真 (b) 装置内部写真 (c) 概略図

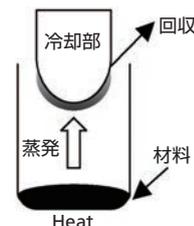
不揮発性の不純物は原料ボートに残り、分子量の大きな分子は高温側に、低分子量の不純物は低温側に分離され、しばしば不純物と精製物が帯状に析出する (**図 3-2**)。カラムクロマトグラフィーが、充填剤と純物質と不純物との吸着力差を利用しているのに対して、昇華精製は析出温度差を利用しているため、カラムクロマトグラフィーの乾式工程と考えることもできる。このため、残留溶媒なども効果的に取り除くことができ、物質の昇華性を判断することも可能であり、最終的な精製法として優れ

ている。通常は、不純物の析出が見られなくなるまで繰り返し昇華精製を行う。しかし、析出温度が非常に近い物質を分離することは原理的に困難である。また、この温度勾配形成型昇華精製装置はキャリアガス種や真空度を調節すれば、装置構成を変えることなく単結晶育成装置としても転用することができる。



**図 3-2** CuPc の昇華精製

なお、**図 3-3** の様な方式でも昇華 (精製) に変わりないが、解説した Train Sublimation の精製原理より、単純に昇華させた材料を回収する方法では有機デバイス作製に必要な十分な精製はできないと考えられ、材料購入の際などにはどの方式で昇華精製された材料なのか注意が必要である。



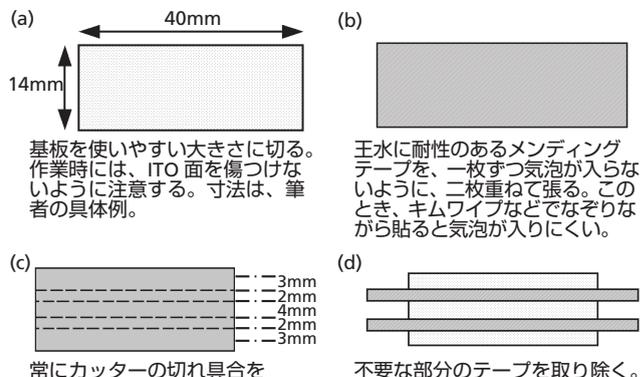
**図 3-3** 単純な昇華精製装置の概念図

### § 3-2. ITO 基板の取り扱い

有機 EL の実験に用いる ITO (Indium-Tin Oxide) 透明電極基板は、面抵抗  $10\Omega/\square$  のガラス基材品が比較的入手しやすく、初期特性評価などには全く問題ない。その ITO 基板はエッチングを行う方法、及び、そのまま使う方法とどちらでもかまわないが、ここでは、まずエッチングの方法について述べる。さらに、複雑なパターンが必要なときには、フォトレジストを用いてパターンを形成するが、フォトレジストの使用法については解説が多くあるので他書に譲り、最も容易にできるメンディングテープを使ったエッチング法について述べる。

#### § 3-2-1. ITO のエッチング

① メンディングテープを直接基板に貼り付け、不要な部分を取り除き、マスキングをする。

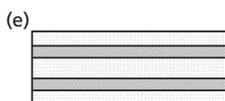


基板を使いやすい大きさに切る。作業時には、ITO 面を傷つけないように注意する。寸法は、筆者の具体例。

王水に耐性のあるメンディングテープを、一枚ずつ気泡が入らないように、二枚重ねて張る。このとき、キムワイブなどでなぞりながら貼ると気泡が入りにくい。

常にカッターの切れ具合をチェックしながら、力を入れすぎないようにテープをカットする。力を入れすぎ、ガラスまで傷を入れると有機 EL のリークの原因になる。

不要な部分のテープを取り除く。



はみ出したテープを、基板の裏へ回して貼り付ける。

- ② ドラフト中で、王水（塩酸：硝酸 = 3:1 vol ratio）をガラスシャーレに調整し、ITO 面を上にしてマスキングした ITO 基板を浸す。このとき、エッチング液は、市販のものを使用しても良い。
- ③ およそ 10 分でエッチングが完了するので、王水に注意しながらプラスチックピンセットを用いて ITO 基板を取り出し、ビーカーにとったイオン交換水で十分にすすぎ、さらに流水ですすぐ。
- ④ ITO 基板についた水分をよく拭き取り、テスターで ITO がエッチングされているか確認し、テープを粘着質が残らないようにゆっくりと剥がす。
- ⑤ この操作以降は、基板の洗浄を行うが、ウォーターマークとして洗浄しても落ちにくい汚れがつくのを防ぐため、ITO 基板が乾燥しないように注意する。

### § 3-2-2. 基板洗浄

- ① 図 3-4 のようなテフロン製基板ホルダーに基板をたててビーカーに入れ、理化学機器用の中性洗剤で 5 分、イオン交換水で洗剤が落ちるまで 5 分を数回、アセトン、イソプロピルアルコール（IPA）を用いてそれぞれ二回ずつ 5 分間超音波バス中で洗浄を行う。洗剤は、ITO 専用のものも販売されているので、それを利用しても良い。
- ② 洗浄がすんだ ITO 基板は、乾燥しないように新しい IPA もしくはエタノール中に保存する。
- ③ 有機 EL の作製直前に洗浄した ITO 基板を、IPA かエタノールを半分ほど満たしたビーカーに入れ、突沸しないように加熱し、沸騰させる。
- ④ 綺麗に洗浄したピンセットを用いて、ゆっくりと引き上げて乾燥させる。
- ⑤ さらに UV/ オゾン洗浄を 10 ~ 15 分間行う。
- ⑥ すぐに真空蒸着装置にセットし、有機半導体材料を成膜する。



図 3-4 基板洗浄ホルダー

## § 3-3. 真空蒸着装置を用いた有機 EL の作製

### § 3-3-1. 真空蒸着装置

今では、真空蒸着装置があれば、有機 EL の作製は簡単に行うことができる。ここではまず、真空を利用して薄膜作製を行う上で重要な基本概念である平均自由行程と入射頻度について述べる。平均自由行程  $\lambda$  (m) とは、ある圧力下で残存する気体分子と衝突することなく分子が飛ぶことのできる距離の平均値を表

し、圧力  $P$  (Pa)、温度  $T$  (K) および分子の直径  $D$  (m) との間には次のような関係がある<sup>45)</sup>。

$$\lambda = 3.1 \times 10^{-24} T / PD^2 \quad (3.1)$$

ここで、有機 EL に発光層として一般的に用いられる  $\text{Alq}_3$  を例に計算してみる。参考文献<sup>46)</sup> から  $\text{Alq}_3$  の分子密度は  $2 \times 10^{21}$  個  $\text{cm}^{-3}$  程度なので  $\text{Alq}_3$  分子を球と仮定すると、 $\text{Alq}_3$  の直径をおよそ 1.4 nm と算出できる。室温 (300K) で製膜した時、1 Pa での  $\lambda$  は  $\sim 0.5$  mm、 $10^{-3}$  Pa では  $\lambda$  は  $\sim 50$  cm となる。しかし、平均自由行程はあくまで「平均値」であることを考慮すると、 $10^{-3}$  Pa で蒸着源から熱エネルギーを受け、飛び出した高いエネルギー状態にある分子が、途中酸素などの残留気体分子と衝突せずに 50 cm 直進できる割合は、わずか 3 割に満たないため、蒸着源と基板間距離が 30 cm 程度ある一般的な真空蒸着装置では、 $10^{-4}$  Pa 以上の高い真空度に保つことが必要になる。また、入射頻度  $Zn$  (個  $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}$ ) は、基板に衝突する気体分子の頻度を表す。圧力  $P$  (Pa)、温度  $T$  (K)、気体の分子量  $M$  (g/mol) の間には次の関係がある<sup>45)</sup>。

$$Zn = 2.6 \times 10^{24} P / (MT)^{1/2} \quad (3.2)$$

$10^{-4}$  Pa において 300 K での残存酸素 ( $M_{\text{O}_2} = 32$ ) の入射頻度は、 $2.7 \times 10^{18}$  個  $\text{m}^{-2}$  程度となる。先に算出した直径 1.4 nm の  $\text{Alq}_3$  分子が基板最表面に単分子層を形成したとすると、基板表面には約  $6.5 \times 10^{17}$  個  $\text{m}^{-2}$  の分子が並んでいることになるので、1 秒も経たないうちに表面にあるすべての分子が酸素分子の衝突を受けてしまうことになる。そのため、より高真空状態の実現が必要となることがわかる。

また、有機半導体分子は酸素存在下で加熱すると、酸化反応が進み炭化してしまうことが多い。しかし、高真空下では沸点降下現象により沸点（昇華点）は低下するが、有機分子を構成する C-C 結合などの化学結合を解離・分解するエネルギーは影響を受けない。そのため、大気中で分解することなく昇華（蒸発）することができない有機半導体材料も、酸素も取り除かれた高真空状態で加熱することによって、容易に昇華させ基板上へ薄膜を製膜することが可能となる。

以上のように、有機半導体デバイスの作製には真空度は高めれば高いほど好ましいが、一般的には、比較的簡便な装置構成で、清浄な雰囲気を実現できる  $10^{-4}$  Pa 程度の真空度で製膜を行うことが多い。しかし、製膜時の真空度は、 $10^{-3}$  Pa 以上の高真空下ではデバイスの初期特性にはほとんど影響を与えないものの、製膜時の雰囲気によって有機材料の結晶化が促進される H. Aziz らの報告や<sup>47)</sup>、製膜時にデバイスに取り込まれた酸素や水分が、駆動に伴う電圧の印加によってデバイスを構成する材料と不可逆な電気化学的な反応を引き起こすため、駆動寿命へ大きな影響を与えるとする T. Ikeda らの報告<sup>48)</sup> などに留意する必要がある。

真空蒸着には  $10^{-4}$  Pa オーダーの真空度を得るため、安価で比較的メンテナンスも容易な油拡散ポンプとロータリーポンプを組み合わせた排気系が数年前まで用いられていた。しかし、オイルミストや熱分解したオイル成分が、きわめてわずかであるが真空チャンバー内へ混入して不純物として振る舞うために、現在では、水分を効果的に除去できるクライオポンプや、メンテナンスがほぼ必要のないターボ分子ポンプと液体窒素トラップを組み合わせたドライな排気系が主流となっている。また、真空ポンプだけではなく、真空チャンバーの構成部品には、シャッターの開閉や基板回転機構、基板搬送機構など、直線運動や回転運動を必要とするものがある。これらの機構にも、ベローズや磁気結合式駆動伝達機構を設け、潤滑油を必要としない装置構成とするなどの注意が必要である。

蒸着装置は、1 台でも有機デバイスを作製することは可能であるが、有機物用と金属用に 2 台の装置を準備し、ゲートバルブ

で接続することが好ましい。これは、融点の高い金属電極を製膜の際、金属材料の加熱による輻射熱の影響を受け、チャンパー内部に付着した有機物が再蒸発し、コンタミネーションの原因となることを防ぐためである。図 3-5 にマルチチャンパー型有機デバイス製膜装置の概念図を示した。最近では、チャンパー間をゲートバルブで接続し、真空搬送機構を設け、基板投入から製膜、グローブボックスまで一度も大気に曝すことなくデバイスの作製と封止を行える装置構成が一般的になりつつある。真空一貫で作製したデバイスを、大気に曝すことなく酸素や水分濃度が 0.1 ppm 以下のグローブボックスへ取り出し、ガラスやアルミ缶などのガスバリア性の高い封止缶と UV 硬化樹脂を用いて封止まで行うことは、デバイス作製直後の初期特性に影響を与えることは少ないが、デバイスの長寿命化や信頼性確保のために必要となる。特に、雰囲気非常に敏感な有機 FET デバイスに関する研究には必須の装置構成となる。有機 FET は、半導体層への酸素や水の吸着、半導体 / 絶縁層界面の状態によって半導体層中のキャリアトラップ密度が変化し、このキャリアトラップが素子性能 (FET 移動度) に大きな影響を与えると考えられている。

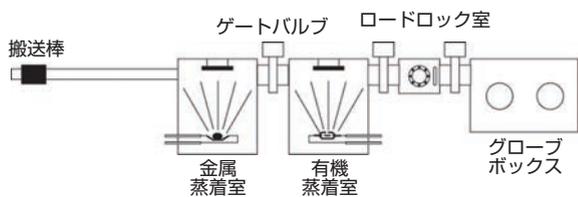


図 3-5 マルチチャンパー型有機デバイス製膜装置の概略図

次に、真空成膜装置内部 (図 3-6) の主要な構成について述べる。現在の有機 EL は、高度に機能分離された積層構造やドーピングが必要不可欠なため、多元蒸着源が必須となる。さらに、限られた空間の中に蒸着源を多数設置することから、互いに干渉、及び、相互の蒸着源を汚染させないためにも蒸着源の間は仕切板で分離される必要がある。また、2 種類の有機材料を共蒸着法により製膜できるように、2 つの蒸着電源及び膜厚計がホスト材料用とゲスト材料用にそれぞれ必要となる。実際には、基板近傍に設置されたホスト用膜厚計に、ゲスト材料が入射しないようにすることは困難であり、基板用膜厚計と同一になるように設計しても良い。さらに、蒸着源は輻射熱の影響を避け、基板近傍で有機材料の蒸気を均一化するためにも、経験的に基板から 30 cm 以上離れた位置に配置する。しかし、蒸着源が複数設置される場合には、蒸着源を基板直下に集中することができないため、膜厚のムラが危惧されるが、10 ~ 12 rpm 程度の速度で基板を回転させるだけで、10 cm 角の基板を用いても、

膜厚やドーピング濃度のムラを数%以下まで抑えることができる。

有機材料の蒸着源には、Ta、Mo 等金属製の昇華ボートに材料を投入し、金属製ボートに電流を流し、その金属の抵抗により発熱させる単純な抵抗加熱方式や、石英や黒鉛、BN 等でできたるつぼをタングステンヒーターで加熱する簡易 K-セルタイプが一般的に用いられる。しかし、一般的に有機材料の熱伝導率は悪く、加熱されやすい蒸着ボート壁面から材料は蒸発するため、有機材料の突沸やボート内での材料の崩落により蒸着速度が大きく変化することがある。最近では、有機材料とともにサーモボールと呼ばれる化学的に安定な良熱伝導性の無機材料を混合して加熱することにより、蒸着速度を安定化させる手法も提案されている。

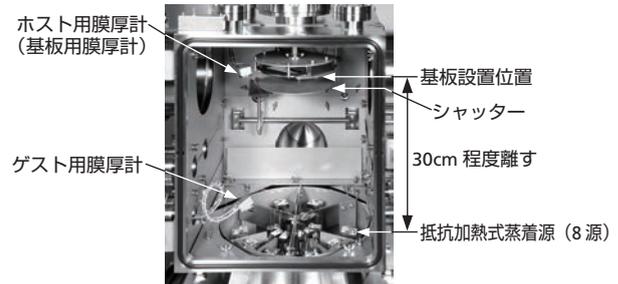


図 3-6 典型的な有機蒸着室の内部

金属の蒸着源にも様々なボートが市販されているが、蒸着ボートと合金を作る金属もあり、ボートの材質の選択が必要なものがある。有機デバイスに一般的に用いられる Mg や Ag、Ca、電子注入層に用いられる LiF などは、W や Ta と合金を作らないため、粉末状の材料であればボックス型ボート、ある程度の固まり状であれば、安価な V 字型 W 製ボートなどが便利である。ところが、Al は様々な金属や酸化物と合金を作るため、蒸着には困難を伴う。そのため、Al の蒸着は、電子ビーム蒸着法を用い、ハースライナーを使用せず十分に水冷された Cu 製るつぼに直接投入し、E-型電子銃で加熱し蒸発させるか、Al と合金を形成するものの W 製スパイラルボートを使い捨てで用いる。Li、Cs など活性の高いアルカリ金属は、アルカリディスプレイを用いることが多い。蒸着電源は、共蒸着ができるように、有機、金属用共に 2 式以上準備することが望ましい。抵抗加熱方式の場合、蒸着電源は 10 V、100 A 程度の出力パワーがあれば、Pt や Ta など高融点金属材料を除いたほとんどの金属材料や 450℃ 以上の昇華温度を有する有機物も蒸着できる。図 3-7 に様々なタイプの蒸着ボートを掲載した。

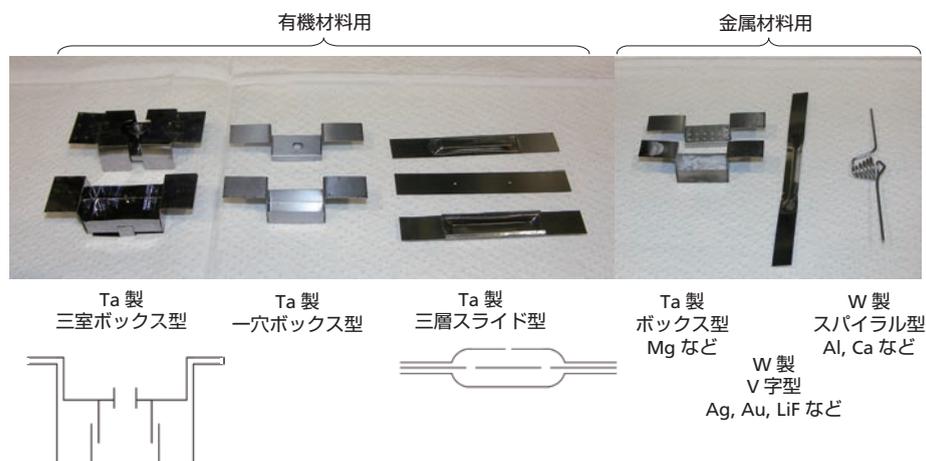


図 3-7 様々な蒸着ボートの種類と一部の断面図

真空蒸着の場合は、蒸発源の電流（もしくは蒸着ボートの温度）を一定に保持しても蒸着速度は一定になることはない。また微量のゲスト材料をホスト材料に共蒸着させるには、精密に蒸着速度を制御しなければならない。そのため、膜厚の測定には、真空下で使用でき、オングストロームオーダーの膜厚計測が可能な水晶振動子式膜厚計（図 3-8）を用いる。

水晶振動子は広く時計に使われており、その固有振動数は非常に安定している。このような性質を持つ水晶振動子に交流電場を印加すると、水晶振動子の固有振動数と交流電場の振動数が等しくなったところで共振現象が起こる。この水晶振動子表面に物質が蒸着されると、水晶振動子の固有振動数は低い振動数の方向に変化する。この変化量は蒸着物質の質量に比例する。つまり、共振周波数の変化を精度よく検出すれば、蒸着物の付着質量を膜厚に換算して膜厚が測定できることになる。水晶振動子式膜厚モニターは、蒸着物の密度を入力し、Z-ratio と呼ばれる水晶振動子と蒸着物質の音響インピーダンスの補正を行うパラメーターを入力、さらに、触針式の膜厚計やエリプソメーターによって膜厚を実測し、水晶振動子式膜厚計のモニター値のズレを補正（Tooling Factor）する必要がある。実際に水晶振動子に付着した蒸着物の質量を、オングストロームオーダーの膜厚として検出できる水晶振動子式膜厚計は、水晶振動子に入射する蒸着材料の量に非常に敏感になるため、膜厚補正した水晶振動子検出器の位置や角度の固定には十分に注意を払い、定期的に Tooling Factor の再補正を行う必要がある。

一般的な有機 EL 素子を作成する場合、素子を構成する各膜の標準的な厚さ（数 10 ~ 100 nm 前後）であれば、装置の大きさにも依存するが、有機半導体材料はそれぞれおよそ 30 mg 程度、さらにゲスト材料では 10 mg 程度蒸着ボートに仕込めば十分である。

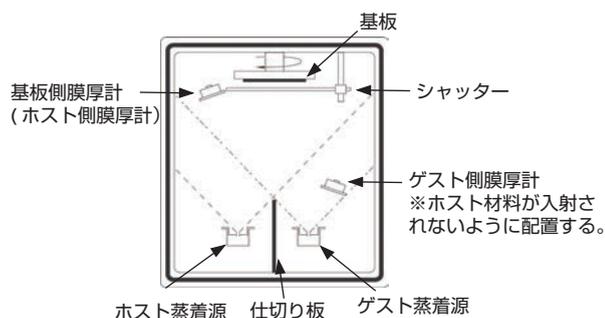


図 3-8 水晶振動子式膜厚計の配置

### § 3-3-2. ドーピングの手法

ドーピング（共蒸着）法の蒸着速度の算出法と実験レベルでの複数の膜厚計の使用法について述べる。ここで、ゲスト材料を  $X$  mol% の濃度でホスト材料にドーピングしたい場合、ホスト材料の分子量を  $M_{host}$ 、質量を  $W_{host}$ 、蒸着速度を  $R_{host}$ 、ゲスト材料の分子量を  $M_{gest}$ 、質量を  $W_{gest}$ 、蒸着速度を  $R_{gest}$  としたとき、ホスト材料の蒸着速度に対するゲスト材料の蒸着速度は、以下のように計算できる。

$$\frac{\frac{W_{gest}}{M_{gest}}}{\frac{W_{host}}{M_{host}} + \frac{W_{gest}}{M_{gest}}} \times 100 = X \text{ (mol\%)} \quad (3.3)$$

$$W_{gest} = \frac{M_{gest}}{M_{host}} \times \frac{X}{100 - X} \times W_{host} \quad (3.4)$$

水晶振動子では、単位時間あたりの質量を測定しているため、

$$W_{host} : W_{gest} = R_{host} : R_{gest} \quad (3.5)$$

$$R_{gest} = \frac{M_{gest}}{M_{host}} \times \frac{X}{100 - X} \times R_{host} \quad (3.6)$$

上式より、ホストとゲスト材料の分子量が既知であり、設定したい濃度 ( $X$ ) を決めると「比」の形で表すことができる。有機 EL では、ホスト材料の蒸着速度がおおよそ  $1 \sim 5 \text{ \AA/s}$  内に収まるよう設定することが多いので、適当な値を代入することによりゲスト材料の蒸着速度を求めることができる。言うまでもないが、重量比 (wt%) でドーピング濃度を設定する場合には、蒸着速度比をそのまま重量比として読み取ればよい。ここで、分子量  $M_{host}=459.44 \text{ g/mol}$  の  $\text{Alq}_3$  を、 $M_{gest}=303.36 \text{ g/mol}$  の DCM を 1mol% ドーピングする場合の膜厚計の使い方について考えてみる。式 (3.6) より、

$$R_{gest} = 6.67 \times 10^{-3} \times R_{host} \quad (3.7)$$

となるので、仮に  $\text{Alq}_3$  を基板用膜厚計で  $R_{host}=5 \text{ \AA/s}$  の蒸着速度となるように成膜することを考えると、同じく基板用膜厚計で  $R_{gest}=0.033 \text{ \AA/s}$  の蒸着速度になるように制御する必要がある。つまり、10 秒間に  $0.33 \text{ \AA}$  の蒸着速度に相当するが、膜厚計の有効数字から考えてもまだ遅すぎるため調整ができない。この時 Tooling Factor が  $Y\%$  であるならば、モニターのパラメーター入力値を  $3 \times Y\%$  と 3 倍してみる。すると、見かけ上の蒸着速度は、 $R_{host}=15 \text{ \AA/s}$ 、同じく  $R_{gest}=0.099 \text{ \AA/s}$ 、つまり、10 秒間に  $\sim 1 \text{ \AA}$  成膜されるように制御すればよいことになる。そこで、Tooling Factor を 3 倍にした基板側膜厚計で  $R_{gest} \sim 1 \text{ \AA/10s}$  となるように、ゲストの蒸着速度を調節し、この時のゲスト側膜厚計での蒸着速度を読み取る。この時、基板側の膜厚計とゲスト側の膜厚計には比例関係が成立しているため、ゲスト側膜厚計で膜厚補正をする必要はなく、パラメーターも蒸着速度を読み取りやすいように任意の値でよい。この後、ホスト材料の蒸着を始めると、基板側でゲスト材料の蒸着速度が制御できなくなることから、ゲスト材料の蒸着速度の管理は、ゲスト側膜厚計での読み値を参考に制御する。このゲスト用の読み値は、蒸着ボートのわずかな設置位置のズレによって、大きく変化するので実験ごとに取り直した方がよい。ゲスト材料の蒸着速度を厳密に制御しながら、ホスト材料の蒸着速度調整を始め、見かけ上  $R_{host}=15 \text{ \AA/s}$  になるように調整して成膜する。この時、Tooling Factor を 3 倍しているため、実際に基板上へ成膜された膜厚はモニター出力値の  $1/3$  になっていることに注意する。同様の考え方で、Mg : Ag (10 : 1 wt ratio) も成膜できる。

### § 3-4. 特性評価

有機 EL 素子の特性評価は、電圧を印加しそのときの電流及び発光強度と EL (発光) スペクトルを測定する必要がある。プログラマブルな電源と光パワーメーター、及びマルチチャンネルアナライザーがあると、比較定容易に測定プログラムも作れ、測定もできる。電源は、20 V も出力できればよく、電流計は電源内蔵の装置が入手できる。このとき、有機 EL は、電流の測定レンジが広く必要なため、 $1 \text{ pA} \sim 100 \text{ mA}$ 、できれば  $1 \text{ A}$  程度まで測定できる装置が好ましい。また、光量測定においては、高価な輝度計でもよいが、nW から mW オーダーで測光できるフォトダイオードをディテクターに用いた可視域用光パワーメーターがあれば十分であり、輝度 ( $\text{cd/m}^2$ )、外部量子効率 (%)、電力効率 ( $\text{lm/W}$ ) 等は容易に算出できる。これらの機器を接続し、電圧ステップを  $0.1 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$  幅で、15V (おそらく破壊される) 程度まで印加し、そのときの電流値及び発光強度を同時に測定する。

## § 4. データ整理

測定した有機 EL の素子特性を以下の指標に基づいて整理する。  
まず、有機 EL の効率、量子効率として

- ・外部量子効率 (%) :  $\eta_{\phi(\text{ext})}$
- ・内部量子効率 (%) :  $\eta_{\phi(\text{int})}$

人間の目の感度である視感度を含む効率として

- ・電力効率 (lm/W) :  $\eta_e$
- ・電流効率 (視感効率) (cd/A) :  $\eta_c$

が主に使われる。また、有機 EL の特性評価に最低限必要なグラフは、

- ・  $J$  (電流密度) -  $V$  (電圧) 特性
- ・  $\eta_{\phi(\text{ext})}$  (外部量子効率) -  $J$  (電流密度) 特性
- ・ 発光スペクトル

である。ここではグラフ作成に必要な外部量子効率と輝度の指標について、測定値からの求め方を説明する。

- ※電圧：有機 EL に実際に印加した電圧
- ※電流密度：測定電流値を素子面積で割った値 (有機 EL の分野での電流密度は、mA/cm<sup>2</sup> で表記することが多い。)

### § 4-1. 測定値を基にした各指標の算出法

#### ① 外部量子効率

外部量子効率 (External quantum efficiency)  $\eta_{\phi(\text{ext})}$  は、

$$\eta_{\phi(\text{ext})} = \frac{\text{(素子から取り出したフォトン数)}}{\text{(素子に注入したキャリア数)}} \times 100 \quad (4.1)$$

で定義される有機 EL の性能を示す重要な指標である。実験で測定した有機 EL の単位面積あたりの発光強度を、 $P$  (W/m<sup>2</sup>) として考える。これを発光スペクトルのピーク波長を用いて、フォトン数を計算する。アインシュタインの式より、波長  $\lambda$  のフォトン 1 個が持つエネルギー  $E$  (J) は、

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (4.2)$$

で表される。 $h$  はプランク定数 (6.626 × 10<sup>-34</sup> (J·s))、 $\nu$  は波数 (s<sup>-1</sup>)、 $c$  は光速 (2.998 × 10<sup>8</sup> (m·s<sup>-1</sup>))、 $\lambda$  は波長 (m) である。つまり、測定光量  $P$  (W/m<sup>2</sup>) を、ある波長  $\lambda$  の光子一個が持つエネルギー  $E$  で割ることにより、単位時間当たり、かつ単位面積あたりに放出されたフォトン数  $N_{\text{photon}}$  (s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>) を計算できる。

$$N_{\text{photon}} = P(W)/E(J) = P(J \cdot s^{-1})/E(J) \quad (4.3)$$

- ※1ワット (W) は、1秒当たり1ジュール (J) の仕事率 (ジュール毎秒 (J·s<sup>-1</sup>))。

また、外部回路を流れた電流  $I$  (A) は、有機 EL 素子を流れた電流に等しいので、その時の単位時間当たり、かつ単位面積当たりのキャリア数  $N_{\text{carrier}}$  (s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>) を求めればよいので、電流値を単位面積で割った電流密度 (A/m<sup>2</sup>) と電気素量  $e$  (1.602 × 10<sup>-19</sup> (C=A·s)) を用いて、

$$N_{\text{carrier}} = I(A)/e(C) = I(A)/e(A \cdot s^{-1}) \quad (4.4)$$

よって、 $\eta_{\phi(\text{ext})}$  は、

$$\begin{aligned} \eta_{\phi(\text{ext})} &= N_{\text{photon}}/N_{\text{carrier}} \\ &= (P/E)/(I/e) \\ &= \frac{1.602 \times 10^{-19} \times P \times \lambda}{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8 \times I} \quad (4.5) \\ &= 8.06 \times 10^5 \times \frac{P \times \lambda}{I} \end{aligned}$$

と算出できる。厳密には、発光スペクトルは幅を持つので、スペクトルを考慮して外部量子効率を算出する必要があるが、その方法は、**Appendix I** に示した。

#### ② 光束、輝度の算出

まず、単色光で考える。 $M(\lambda)$  を波長  $\lambda$  での光束 (lm/m<sup>2</sup>)、 $P$  を発光強度 (W/m<sup>2</sup>)、 $y(\lambda)$  を波長  $\lambda$  での相対視感度、 $K_m$  を最大視感度 683 (lm/W) とすると、光束は以下の式で表される。

$$M(\lambda) = P \times K_m \times y(\lambda) \quad (4.6)$$

EL はスペクトル幅を持つので、ある波長  $\lambda'$  の強度比をスペクトルより求め、その比を掛けたものが実際の EL でのある波長  $\lambda'$  での光束となるので、全波長域で積分し、

$$M(\lambda') = P \times K_m \times y(\lambda') \times \frac{F(\lambda')}{\int F(\lambda) d\lambda} \quad (4.7)$$

となる。さらに、 $\lambda'$  をスペクトルの全波長域で積分を取ることによって、全波長域での光束が求められる。

$$\int M(\lambda') d\lambda' = \int \left[ P \times K_m \times y(\lambda') \times \frac{F(\lambda')}{\int F(\lambda) d\lambda} \right] d\lambda' \quad (4.8)$$

全光束を  $M$  と表すと、左辺は  $M$  そのものであるので、

$$M = P \times K_m \times \frac{\int F(\lambda') \times y(\lambda') d\lambda'}{\int F(\lambda) d\lambda} \quad (4.9)$$

特に  $\lambda'$  と表現する理由はないので、一般的に波長を表す記号としている  $\lambda$  に戻すと、ブロードな波長を持つ有機 EL の光束  $M$  (lm/m<sup>2</sup>) が求められる。

$$M = P \times K_m \times \frac{\int F(\lambda) \times y(\lambda) d\lambda}{\int F(\lambda) d\lambda} \quad (4.10)$$

また、輝度  $L$  (cd/m<sup>2</sup>) は、

$$L = \frac{M}{\pi} \quad (4.11)$$

で換算できる。

#### ※単位について

有機 EL の場合点光源ではなく面光源であるので、単位に含まれる単位面積は、有機 EL の単位面積となる。そのため、放射量であり、「光源が空間へ放射するパワー、もしくは空間へ放射の流れとして、単位時間に通過する光子の量で定義される放射束 (W = J/s) は、主体を受光面ではなく有機 EL として考える必要があるので、有機 EL の単位面積を考慮するため単位は W/m<sup>2</sup> となる。例えば、「受光面に入射する放射束を、その受光面積で割ったものと定義される放射照度 (W/m<sup>2</sup>) とは異なることに注意が必要である。光の強度を表す単位である輝度  $L$  (cd/m<sup>2</sup>)、光束  $M$  (lm/m<sup>2</sup>)、放射束  $P$  (W/m<sup>2</sup>) はそれぞれ表 1 の関係にある。

**放射束**：光源が空間へ放射するエネルギー量で単位はワット (W)。放射束は、人間の目の感度 (視感度) を含まないため、物理量である。

一方、可視領域の光が視覚に与える影響を考慮した「測光量」には光束や輝度などがある。つまり、同じエネルギーの光でも波長が異なると人は同じ明るさを感じないため、視感効率を放射量にかけて補正する。人は 555nm の波長を一番明るく感じる (明所視の場合)。

**光束**：1 つの面を単位時間に通過する光の量 (≡人の感じる光の強さ)。ルーメン (lm)。ここでは放射束の場合と同様に単位面積を考慮し単位を  $\text{lm}/\text{m}^2$  とする。

**光度**：点光源から発する光の単位立体角当たりの光束。カンデラ (cd)。

**輝度**：ディスプレイなどの平面状の光源における光度。単位は  $\text{cd}/\text{m}^2$ 。(発光面の輝きを表す)

**照度**：照射面の明るさ (単位面積あたりに入射する光束) ルクス (lx)

以上 4 つの単位には、視感度が入るため、物理刺激量と呼ばれる。

表 1. 単位換算表

	$L(\text{cd}/\text{m}^2)$	$M(\text{lm}/\text{m}^2)$	$P(\text{W}/\text{m}^2)^{*1}$
輝度 $L(\text{cd}/\text{m}^2)$	1	$\pi$	$\pi/683^{*2}$
光束 $M(\text{lm}/\text{m}^2)$	$1/\pi$	1	$1/683^{*2}$
放射束 $P(\text{W}/\text{m}^2)^{*1}$	$683/\pi$	683	1

\*1 波長が 555 nm での値

\*2 「683」とは、国際的に決定されたエネルギー量と光度量を行き来する重要な値である最大視感度  $K_m=683$  ( $\text{lm}/\text{W}$ ) ( $\lambda=555$  nm) である。

## § 4-2. データのグラフ化

下記構造の二層積層型有機 EL 素子について、実際に測定した例を元に各グラフを作成した。

素子構造：ITO/ $\alpha$ -NPD (50 nm) /  $\text{Alq}_3$  (50 nm) / MgAg (150 nm) / Ag (10 nm)

### ① J-V データ

電圧が 0 ~ 2.5 V まではオーミックな電流が流れ、約 2.5 V 以上で電流が急峻に立ち上がる典型的な有機 EL の電流波形が観察されている。この構造の有機 EL でのポイントは、電流が急峻に立ち上がる電圧 (約 2.4 ~ 2.6 V) と、10V での電流値 ( $80 \sim 100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ )、弓なりの電流形状である。

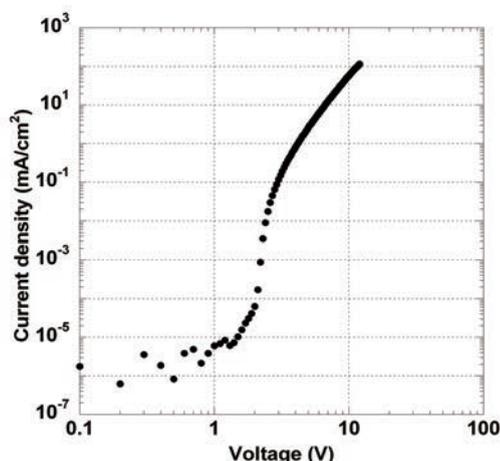


図 4-1 電流密度 - 電圧 (J-V) 特性

### ② L-J データ

発光輝度は、電流密度と一次の比例関係を持つ。これは、有機 EL が電流注入型デバイスであることを示す。低電圧域での直線からのずれは、キャリア注入バランスの乱れ、高電圧域では多量の電流から発生する熱の影響や強電界下での励起子の再解離

などが起こり、効率が下がると考えられている。物理的意味がないので、グラフを表記していないが、L-V プロットすると、約 2.5 V (素子によって異なる) から発光が観察される。発光するということは、電子とホールが必ず存在している電流を意味している。つまり、低電圧域では、発光が得られないことからどちらか一方のキャリア (有機 EL ではホールのことが多い) が流れていると考えられる。

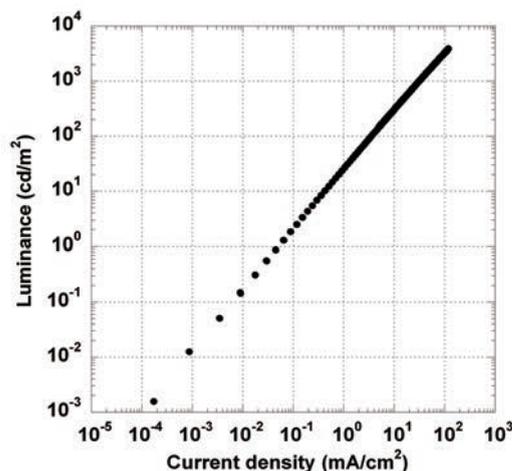


図 4-2 輝度 - 電流密度 (L-J) 特性

### ③ Ex-J データ

外部量子効率、その定義から電流密度に依存しないが、実際には電流密度依存性が表れる。特に非ドーブ素子では、徐々に効率が向上する傾向がある。これは、素子内でキャリア注入バランスが向上しているためと考えられる。その機構は、まずホールが注入され  $\text{Alq}_3$  と  $\alpha$ -NPD の界面に蓄積し、内部電界を形成する。その内部電界は、電子を注入する向きに形成されることになるので、ホールと比べて注入も移動もされにくい電子がホールに続いて界面に到達すると考えられる。ドーブ素子で比較的効率が安定しているのは、効率的にドーパントにキャリアがトラップされ、内部電界を効率的に形成するとともに、陰極面での熱失活を抑えるためと考えられる。

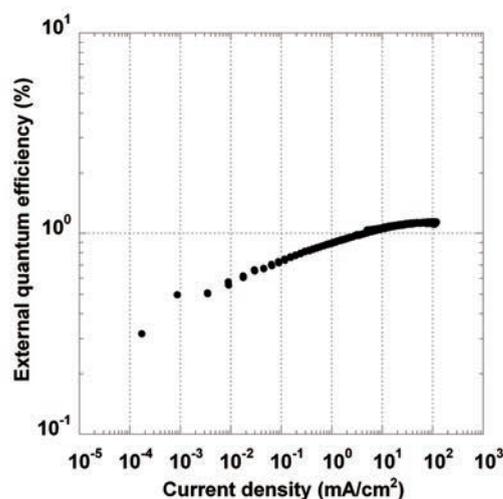


図 4-3 外部量子効率 - 電流密度 (Ex-J) 特性

④ EL と PL スペクトル

EL (エレクトロルミネッセンス) と PL (フォトルミネッセンス) スペクトルが似ていることは、有機 EL に取って非常に重要なことであり、一般的に効率の悪いエキシプレックスやエキサイマー発光がないことの確認となる。EL と PL は励起エネルギーが異なるだけで、失活過程は同じなので基本的にスペクトルは同じものとなるはずである。ただし、素子構造、特に、発光層や陰極側の膜厚によって、光が干渉することからスペクトルは全く異なることがあるので注意する必要がある。同じように、ドープ素子の場合、ドープメントからの発光が観察される。もし、ホストからの発光が認められる場合、ドープメントの濃度調整 (もしくは相性) の最適化ができていないことになる。

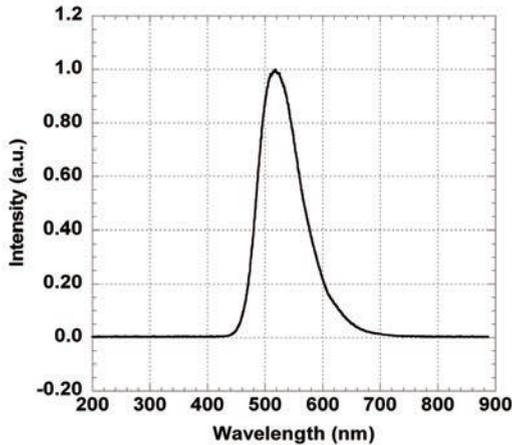


図 4-4 EL スペクトル

⑤ PL と UV-Vis 吸収スペクトル

まず、UV-Vis 吸収スペクトルは素子設計を行う上で、発光波長に対して素子自体が透明であるか確認するために必要なデータである。もし、発光波長とどこかの部位の吸収スペクトルが重なる場合、効率的に損をすることになる。さらに、ドープ素子においてはもう一つ大きな情報となる。ドープメントとホストの間では、ドープメントの吸収スペクトルと、ホストの PL スペクトルの重なり積分が大きいほど効率的にエネルギー移動が起こる (Appendix II エネルギー移動についてを参照)。そのため、それぞれ単独での吸収スペクトルと PL スペクトルのデータは、素子設計を行う上で重要な情報となる。ただし、ドープメントは一般的に固体での状態と分散された状態では、スペクトルが異なることがあるので注意すること。

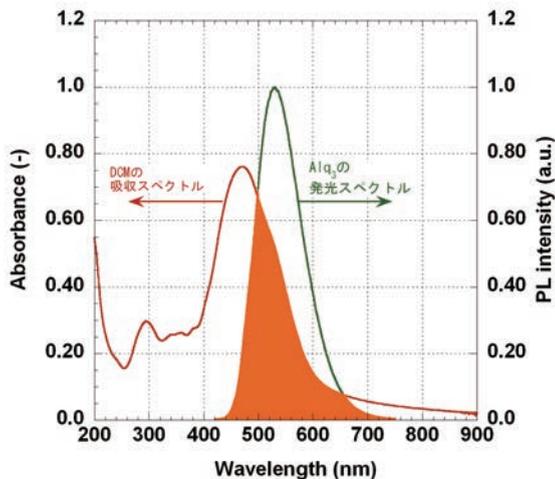


図 4-5 DCM の吸収スペクトルと Alq<sub>3</sub> の発光スペクトルの関係

§ 5. おわりに

以上「有機 EL 素子の基礎及びその作製技術」では、学術論文や解説書等では詳細に記述されない「実験」について、可能な限り一般化して紹介した。また、データの整理法や、外部量子効率の算出法なども詳しく解説した。本稿が、有機 EL の研究をする方の一助になれば幸いである。また、有機 EL の動作原理や、素子設計については「有機 EL ディスプレイ (時任静士、安達千波矢、村田英幸 共著、オーム社)」等の良書も多く出版されているので参考にして欲しい。Appendix には、本編で取り上げられなかった語句の説明や、スペクトルを考慮した外部量子効率の算出法も記載したので参考にして欲しい。末筆ながら、本稿の執筆を助めていただいたシグマアルドリッチ ジャパン (株) 吉田氏に感謝する。

§ 6. 参考文献

- 1) A. Bernanose, M. Conte, P. Vouauz, *J. Chim. Phys.*, **1953**, 50, 64.
- 2) M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2042.
- 3) W. Herfrich and W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, 14, 229.
- 4) W. Herfrich and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 44, 2902.
- 5) W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **1972**, 43, 5033.
- 6) G. Pfister, *Phys. Rev.*, **1977**, B 16, 3676.
- 7) P. M. Borsenberger, W. Mey and A. Chowdy, *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49, 273.
- 8) P. S. Vincett, W. A. Barlow and R. A. Hann, *Thin Solid Films*, **1982**, 94, 171.
- 9) G. G. Roberts, M. M. McGinnity, W. A. Barlow, P. S. Vincett, *Solid State Commun.*, **1979**, 32, 683.
- 10) S. Hayashi, T. T. Wang, S. Matsuoka, S. Saito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1986**, 135, 355.
- 11) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
- 12) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, 27, L269.
- 13) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, 27, L713.
- 14) C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 3853.
- 15) Y. Hamada, T. Sano, M. Fujita, T. Fujii, Y. Nishio and K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, 32, L514.
- 16) Y. Shirota, Y. Kuwabara and H. Inaba, *Appl. Phys. Lett.*, **1994**, 65, 807.
- 17) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- 18) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1991**, 30, L1938.
- 19) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1991**, 30, L1941.
- 20) A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 61, 2793.
- 21) J. Kido, H. Shionoya and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, 67, 2281.
- 22) T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakata, M. Tsuchida, *IEEE Transactions Electron Devices*, **1997**, 44, 1245.
- 23) N. Takada, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 63, 2032.
- 24) 山本幸之助, 筒井哲夫, 表面, **1998**, 36, 479.
- 25) 安達千波矢, 日本学術振興会 EL 分科会第 19 回研究会資料, p18.
- 26) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 4.
- 27) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, A. Aibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, **1998**, 395, 151.
- 28) T. Tsutsui, M. Yang, M. Yahiro, K. Nakamura, T. Watanabe, T. Tsuji, Y. Fukuda, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, 38, L1502.
- 29) 森川通孝, 安達千波矢, 筒井哲夫, 斎藤省吾, 第 51 回応用物理学学会学術講演会予稿集, **1990**, p1041.
- 30) S. Hoshino and H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 224.
- 31) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 904.
- 32) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson and R. C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 1622.
- 33) C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 79, 2082.
- 34) S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuki and F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83, 569.
- 35) K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi and K. Seki, *J. Appl. Phys.*, **2000**, 87, 295.
- 36) 佐藤佳晴, 有機 EL 材料とディスプレイ, 第 7 章, **2001**, p.103.
- 37) T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada and M. Tsuchida, *IEEE Trans. Electron Devices*, **1997**, 44, 1245.
- 38) Y. Sato, T. Ogata, S. Ichisawa, M. Fugono and H. Kanai, *Proc. SPIE*, **1999**, 3797, 198.
- 39) P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **1996**, 79, 7991.
- 40) N. C. Greenham, R. H. Friend and D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 491.
- 41) チュティナン・アロンカーン, 富士田誠之, 石原邦亮, 国師渡, 上野哲也, 浅野卓, 野田進, 第 50 回応用物理学関係連合講演会予稿集, No3, **2003**, 1408.
- 42) G. Gu, D. Z. Garbuzov, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *Opt. Lett.*, **1997**, 22, 396.
- 43) S. Moller and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **2002**, 91, 3324.
- 44) M. Fujita, T. Ueno, T. Asano, S. Noda, H. Ohhata, T. Tsuji, H. Nakada, N. Shimoji, *Electron. Lett.*, **2003**, 39, 1750.
- 45) 麻時立男, 薄膜作成の基礎, 日刊工業新聞社, 東京, **1977**.
- 46) P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **1996**, 79, 7991.
- 47) H. Aziz, Z. D. Popovic, S. Xie, A. M. Hor, N. X. Hu, C. Tripp, G. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 756.
- 48) T. Ikeda, H. Murata, Y. Kinoshita, J. Shike, Y. Ikeda, M. Kitano, *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, 426, 111.

## Appendix I 有機 EL の効率に関する詳細な検討

### § A1-1. はじめに

本編 §4 でも示したように、有機 EL の効率は量子効率として「内部量子効率 (%)」と「外部量子効率 (%)」、視感度を含む効率として「電力効率 (lm/W)」と「電流効率 (視感効率) (cd/A)」が主に使われる。それぞれの定義と特徴及び問題点を示す。また、使用した記号は、本編とそろえてある。

#### § A1-1-1. 量子効率

##### ① 内部量子効率

内部量子効率 ( $\eta_{\phi(int)}$ ) は直接測定できないため、外部量子効率から換算して求められることがある。論文には「量子効率」としか表記されない場合があるので、注意が必要である。

$$\eta_{\phi(int)} = \frac{(\text{発生したフォトン数})}{(\text{素子に注入したキャリア数})} \times 100 \quad (\text{A-1.1})$$

または、

$$\eta_{\phi(int)} = \gamma \times \eta_r \times \eta_f \quad (\text{A-1.2})$$

と表すことができる。

※キャリアの注入バランス ( $\gamma$ )、一重項励起子の生成効率 ( $\eta_r$ )、蛍光量子効率 ( $\eta_f$ ) とする。

##### ② 外部量子効率

外部量子効率 ( $\eta_{\phi(ext)}$ ) は、素子に注入したキャリア数に対して素子から取り出したフォトン数で評価するので、比視感度を含まないことから異なる発光波長を持つ素子間の効率の比較や、有機 EL の動作機構の解析に有用である。さらに、駆動電圧にも影響されないため、素子構造の最適化の指標とすることができ。ただし、輝度から換算した外部量子効率は、ランバシアン(完全拡散面)の仮定が含まれるので注意する必要がある。

$$\eta_{\phi(ext)} = \frac{(\text{素子から取り出したフォトン数})}{(\text{素子に注入したキャリア数})} \times 100 \quad (\text{A-1.3})$$

または、

$$\begin{aligned} \eta_{\phi(ext)} &= \gamma \times \eta_r \times \eta_f \times \eta_{ext} \\ &= \text{内部量子効率} \times \eta_{ext} \end{aligned} \quad (\text{A-1.4})$$

と表すことができる。さらに、素子単位面積あたりから取り出したフォトン数  $N_p$  と素子に注入した電子数  $N_e$  はそれぞれ、

$$N_p = \frac{\lambda}{hc} P \frac{1}{S} \quad (1/\text{m}^2) \quad (\text{A-1.5})$$

$$N_e = \frac{I}{e} \cdot \frac{1}{S} \quad (1/\text{m}^2) \quad (\text{A-1.6})$$

であるので、

$$\eta_{\phi(ext)} = \frac{N_p}{N_e} = \frac{P\lambda e}{hcl} \quad (\text{A-1.7})$$

と表すこともできる。

※電流  $I$ (A)、光強度  $P$ (W)、素子面積  $S$ ( $\text{m}^2$ )、発光ピーク波長  $\lambda$  (m) (簡単のため、ピーク波長  $\lambda$  で近似)、電子素量  $e$ (C)、プランク定数  $h$ (J·s) とする。

#### § A1-1-2. 視感度を含む効率

##### ① 電力効率

電力効率 ( $\eta_e$ ) は、ディスプレイや光源としての評価に用いられる。しかし、ランバシアン(完全拡散面)の仮定と比視感度の両方が入っていることに注意する必要がある。

$$\text{電力効率 (lm/W)} = \frac{(\text{全出力光束})}{(\text{投入電力})} \quad (\text{A-1.8})$$

であり、光束  $M$  と素子に投入した電力  $W$  はそれぞれ

$$M = \frac{P \cdot K_m \cdot y(\lambda)}{S} \quad (\text{lm/m}^2) \quad (\text{A-1.9})$$

$$W = \frac{I \cdot V}{S} \quad (\text{W/m}^2) \quad (\text{A-1.10})$$

であるので、

$$\eta_e = \frac{M}{W} = \frac{P \cdot K_m \cdot y(\lambda)}{I \cdot V} \quad (\text{lm/W}) \quad (\text{A-1.11})$$

と表すことができる。

##### ② 電流効率 (視感効率)

電流効率 ( $\eta_c$ ) は、比視感度を含むため同じ発光波長の素子間でしか比較できないが、電圧を含まないため発光材料自体の特性の評価や、一般に駆動電圧に深く関係する電極材料や積層構造の最適化を、電圧の影響を除いて考えることができる。

$$\text{電流効率 (視感効率) (cd/A)} = \frac{(\text{正面輝度})}{(\text{電流密度})} \quad (\text{A-1.12})$$

であり、輝度  $L$  は

$$L = \frac{M}{\pi} \quad (\text{cd/m}^2) \quad (\text{A-1.13})$$

であるので、

$$\eta_c = \frac{L}{J} = \frac{P \cdot K_m \cdot y(\lambda)}{I} \quad (\text{cd/A}) \quad (\text{A-1.14})$$

と表すことができる。

## § A1-2. 量子効率の詳細な検討

### § A1-2-1. 内部量子効率

キャリア注入型発光素子の内部量子効率  $\eta_{\phi(int)}$  は、外部電極から注入されたキャリア数に対する素子内部で発生したフォトン数で与えられる。内部量子効率は電子とホールとの注入バランスに関する因子  $\gamma$ 、キャリア再結合による一重項励起子の生成効率  $\eta_r$ 、一重項励起子からの蛍光量子収率  $\eta_f$  を用いて (A-2.1) 式で表される。

$$\eta_{\phi(int)} = \gamma \times \eta_r \times \eta_f \quad (\text{A-2.1})$$

### 電子とホールとの注入バランスに関する因子 ( $\gamma$ )

図 AI-1 に示すように、外部回路に電流  $I$  が流れているとき、素子に陽極、陰極それぞれの側で実際に注入される電子とホールによる電流成分を  $I_e$ 、 $I_h$ 、陽極と陰極から素子外へ放出される電子とホールによる電流成分を  $I'_e$ 、 $I'_h$  とする。素子内で再結合して消失する電流成分を  $I_r$  とすると、電荷の中性条件から (A-2.2)、(A-2.3) 式が成立する。ただし、電流の値は絶対値を考え、電流の流れる方向は以下の式の中に明示する。

$$I = I_h + I'_e = I'_h + I_e \quad (\text{A-2.2})$$

$$I = I_h - I'_h = I_e - I'_e \quad (\text{A-2.3})$$

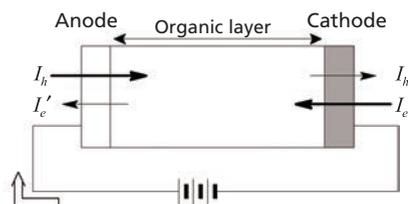


図 AI-1 有機 EL 素子内でのホールと電子の流れ

ここで、キャリアの数を考える場合、電流はキャリアの数に比例することから、各キャリアの電流成分で考えることができるので、電子とホールとの注入バランスに関する因子  $\gamma$  は  $I_r$  と  $I$  の比で与えられることになる。

$$\gamma = \frac{I_r}{I} \quad (\text{A-2.4})$$

さて、ここで、いくつかの典型的な場合を考える。

- (a) 注入されたホールと電子両方とも全て素子内部で消費される場合 ( $I = I_h = I_e$ ,  $I_h' = I_e' = 0$ )

$I = I_h = I_e = I_r$  であるので、 $\gamma = 1.0$  となる。完全な注入バランスが実現したと解釈することも、完全なキャリアブロック効果が発現したと考えることも可能である。

- (b) 注入された電子は全て再結合に消費されるが、注入されたホールの一部は陰極から外部回路へ放出される場合 ( $I = I_h > I_e$ ,  $I_h' \neq 0$ ,  $I_e' = 0$ )

$I = I_h = I_e + I_h'$ ,  $I_r = I_e = I_h - I_h'$  であるので、

$$\gamma = 1 + \frac{I_h'}{I_h} \quad (\text{A-2.5})$$

- (c) 注入されたホールは全て再結合に消費されるが、注入された電子の一部は陽極から外部回路へ放出される場合 ( $I = I_e > I_h$ ,  $I_e' \neq 0$ ,  $I_h' = 0$ )

(b) と逆の場合であり  $I = I_e = I_h + I_e'$ ,  $I_r = I_h = I_e - I_e'$  であるので、

$$\gamma = 1 - \frac{I_e'}{I_e} \quad (\text{A-2.6})$$

- (d) 注入されたホールと電子の両方が対向電極から外部回路へ放出される場合 ( $I_h' \neq 0$ ,  $I_e' \neq 0$ )

この場合、キャリアの素抜け率  $\delta$  を (A-2.7) 式で導入してみると、多少分かりやすくなる。

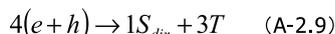
$$\delta = \frac{I_h' + I_e'}{I_h + I_e} \quad (\text{A-2.7})$$

$$\gamma = \frac{1 - \delta}{1 + \delta} \quad (\text{A-2.8})$$

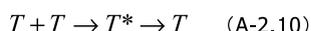
陽極と陰極から等しい量のホールと電子が素子中へ注入されても、両者が有効に再結合せず素子を通り抜け、 $\delta$  が 1.0 に近づき、 $\gamma$  は小さな値を取る。

### 一重項励起子の生成効率 ( $\eta_r$ )

一重項励起子の生成効率  $\eta_r$  については、電子 ( $e$ ) とホール ( $h$ ) が再結合する際にはスピン多重項の違いにより、三重項励起子 ( $T$ ) と一重項励起子 ( $S$ ) が 3:1 の割合で生成すると報告されている。



ここで三重項励起子は、三重項励起子同士の衝突によって消滅 (Triplet-Triplet annihilation) をすることがある。この反応は、(A-2.10) 式又は (A-2.11) 式で示される。ここで (A-2.10) 式は、2 つのスピンの合計が 1 (原子単位) の三重項励起子から、電子的または振動的に励起された三重項励起子 ( $T^*$ ) が生成する反応である。

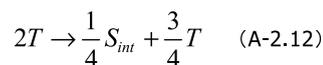


また、(A-2.11) 式は 2 つのスピンの合計が 0 の三重項励起子から一重項励起子ができる反応であり、(A-2.10) 式の反応と同じ確率で起こる。

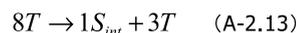


ここで、三重項励起子同士が衝突する際、合計スピン 1 のペア

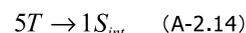
は合計スピン 0 のペアに比べて、3 倍多く生成する。これは、三重項励起子同士の衝突において三重項励起子は一重項励起子と比べて 3 倍多く生成することを意味している。



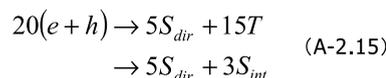
生成した三重項励起子の密度が充分高い場合 ( $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  以上) では、単分子的な三重項励起子の失活を無視し、二分子的な失活だけを考えることができる。この場合、(A-2.12) 式の比より、8 個の三重項励起子から、1 個の一重項励起子と 3 個の三重項励起子ができることになる。



ここで、生じた三重項励起子は、また他の三重項励起子と、(A-2.12) 式の反応を繰り返すので、この式の  $T$  は、全て  $S_{int}$  に変化すると考えられる。



つまり、5 個の三重項励起子から、1 個の一重項励起子ができることとなる。従って、(A-2.9) と (A-2.14) 式より、(A-2.15) が得られる。



すなわち、電子とホールの再結合による一重項励起子の生成効率  $\eta_r$  は一重項励起子状態である  $S_{dir}$  だけ考えると、最大値が 0.25 ということになる。また、生成した三重項励起子は三重項 - 三重項消滅過程を経て一重項励起子 ( $S_{int}$ ) に転換することまでを考慮に入れば、この値は 0.40 まで増加する。

### 蛍光量子効率 ( $\eta_f$ )

一重項励起子からの蛍光量子効率  $\eta_f$  は主に色素分子固有の性質を反映する。単純に孤立した分子 1 個 (EL 素子を考える場合は純粋な分子固体中の 1 個の分子) からの発光を考えることにすれば、 $\eta_f$  は分子ないしは分子固体固有の蛍光の量子収率  $\phi_f$  と等しい。しかし、個々の素子構成においては、各種のエネルギー移動過程による一重項励起エネルギーの損失のために、蛍光量子収率  $\eta_f$  が分子固体の蛍光量子収率  $\phi_f$  よりも小さくなる場合がある。ここで、分子固体固有の一重項励起子からの発光失活速度定数を  $K_r$  ( $=1/T_r$ ,  $T_r$  は一重項励起子の自然寿命)、熱的非発光性の失活速度定数を  $K_t$  とし、有機 EL に組み込んだため、新たに生じた非発光性失活過程の速度定数  $K_{nr}$  を考えると、

$$\phi_f = K_r / (K_r + K_t) \quad (\text{A-2.16})$$

$$\eta_f = K_r / (K_r + K_t + K_{nr}) \quad (\text{A-2.17})$$

であるから、 $\eta_f$  は

$$\eta_f = \phi_f \frac{1}{1 + \frac{K_{nr}}{K_r} \phi_f} \quad (\text{A-2.18})$$

で表せる。

(A-2.18) 式はたとえ  $\phi_f = 1.0$  であったとしても、 $K_{nr} > K_r$  であれば、 $\eta_f < 1.0$  となることを示している。素子に組み込むことにより新たに生じる非発光性失活過程の主要なものは、生成した一重項励起子の電極金属への直接エネルギー移動による失活であると考えられている。また、発光種以外の他種分子が近接して存在するためのエネルギー移動を考えなければならない場合もある。一重項励起子からの蛍光量子収率を大きくするためには、用いる分子固体自体の蛍光量子収率を大きくして 1.0 に近づけることが大切であるが、素子構成が適切であるかどうか非常に重要である。最近では、蛍光量子収率の高いドーパントを用いて、蛍光量子収率の高いデバイスを作製する方法も多く見られる。例えば、ルブレンを  $\text{Alq}_3$  層に 1% ドープした有機 EL では蛍光量子収率は 100% に達しているといわれている。

## § A1-2-2. 外部量子効率

今まで素子内部で発生するフォトンに関する内部量子効率について述べてきた。有機層内で発生した光は、等方的に放射されると考えると、図 A1-2 に示したように、光取り出し面から空気中に取り出される光の取り出し効率 ( $\eta_{ext}$ ) は、3つの因子によって支配される。

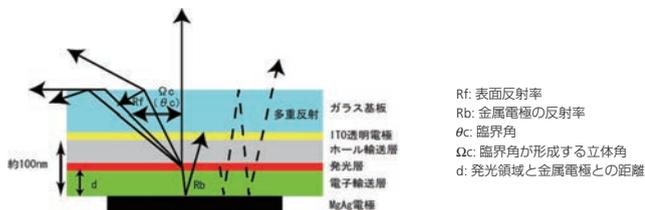


図 A1-2 光取り出し効率を支配する因子

## ① 臨界面角による因子

有機 EL の内部から光を取り出すということは、屈折率の高い有機層から屈折率の低い空気中に光を取り出さなければならない。このとき、有機層外部に放射される光は、入射角が臨界面角  $\theta_c$  に対応する立体角  $\Omega_c$  以内のものに限られる。すなわち、臨界面角が形成する立体角内に入る光の割合  $\eta_c$  は、光取り出し面および、反対の裏側面を含めて次式で表される。

$$\begin{aligned} \eta_c &= \frac{d\Omega_c}{d\Omega} \\ &= \frac{\int_0^{\theta_c} \sin(\theta) d\theta d\phi}{\int_0^{\pi/2} \sin(\theta) d\theta d\phi} \quad (\text{A-2.19}) \\ &= 1 - \cos(\theta_c) \end{aligned}$$

スネルの法則より全反射条件は、有機層の屈折率を  $n_{org}$  とすると、

$$\sin(\theta_c) = \frac{1}{n_{org}} \quad (\text{A-2.20})$$

$\theta_c$  が小さいとき成立する近似式  $1 - \cos(\theta) \approx \sin^2(\theta)/2$  を用いると、屈折率  $n_{org}$  の有機層から屈折率 1.0 の空気中へ光を取り出す効率は (A-2.21) 式で与えられる。

$$\eta_c \approx \frac{1}{2n_{org}^2} \quad (\text{A-2.21})$$

この (A-2.21) 式は光取り出し効率を概算するのにはよいが、実際に議論するときには誤差が大きくなることがあるので注意を要する。

## ② 表面反射による因子

立体角  $\Omega_c$  内の光が光取り出し面で反射 (反射率  $R_f$ ) されるため、空気中に放出される光量が減少することがあるが、光取り出し面に誘電体反射層を持たない有機 EL ではその値は非常に小さく、無視できると考えられる。しかし、次項で考慮した裏面反射による因子と共に定量的に評価することが可能である。

## ③ 裏面反射による因子

光取り出し面と反対側の裏面に等量放出された光が有機層 / 金属電極界面で反射 (反射率  $R_b$ ) され、光取り出し面から空気中に放出される裏面反射効果と、光取り出し面で反射された光が裏面反射されて、さらに反射され、同様にして空気中に放出される、という多重反射効果が生じる。これは、有機層が発生する光に対して透明なために効果的に生じる。

これら②、③の効果を考慮すると、多重反射を介して光取り出し面から空気中に放出される割合  $\eta_m$  (透過率) は、有機層に吸収損失がないと仮定し、発光領域から光取り出し面側および裏面側に等量放射された両側の光を総合すると、次式が得られる。

$$\eta_m = \frac{(1 - R_f)(1 + R_b)}{2(1 - R_f R_b)} \quad (\text{A-2.22})$$

したがって、光取り出し効率  $\eta_{ext}$  は次式で与えられる。

$$\eta_{ext} = \eta_c \times \eta_m \quad (\text{A-2.23})$$

$\eta_c$  については、発光層に用いられる有機材料の屈折率がおおよそ 1.7 程度であるので、(A-2.19) 式より全反射によって光取り出し効率は 19% になる ((A-2.21) 式を用いると約 17% 程度)。

$\eta_m$  は反射率  $R_f$ ,  $R_b$  に依存し、反射率  $R_f$ ,  $R_b$  は入射角  $\theta$  に依存する。有機 EL は自然放光であるので偏光はなく、TE 波 (transverse electric mode)、TM 波 (transverse magnetic mode) 両成分を 50% ずつ持っていると考えられる。さらに、臨界面角  $\theta_c$  が小さいので反射率の入射角依存性は小さく、 $R_f$ ,  $R_b$  を垂直反射率で考えることができるので、有機物とガラスの屈折率より  $R_f$  は 520 nm の光に対して 0.014 となる。一方、裏面反射の反射率  $R_b$  は有機層 / 金属電極界面の凸凹状態に大きく依存するが、マグネシウム薄膜の反射率は可視光領域で約 0.90 程度であるので、 $\eta_m = 0.95$  となる。

よって、光取り出し効率  $\eta_{ext} = 18\%$  となり、有機 EL 内部で発生した光のおおよそ 80% は、素子あるいはガラス基板中を導波してしまい基板正面に取り出すことはできない。つまり、屈折率  $n$  ( $> 1.0$ ) の媒体中で発生する面状発光を、光を検知する人間の目がある空気中に取り出す光取り出し効率は極めて小さいことが分かる。

以上より、外部量子効率  $\eta_{\phi(ext)}$  は次式で表される。

$$\begin{aligned} \eta_{\phi(ext)} &= \eta_{ext} \times \eta_{\phi(int)} \quad (\text{A-2.24}) \\ &= \eta_{ext} \times \gamma \times \eta_r \times \eta_f \end{aligned}$$

つまり、理論的な外部量子効率の最大値は、以下に示した各因子の最大値から、0.05 と計算される。ただし、リン光発光の場合、励起子生成効率を 1.0 にすることが可能なので、最大値は、0.2 となる。

光取り出し効率 $\eta_{ext}$ :	0.2
キャリアの再結合効率 $\gamma$ :	1.0
一重項励起子の生成効率 $\eta_r$ :	0.25
蛍光量子収率 $\eta_f$ :	1.0

## § A1-3. 発光効率の詳細な検討

第一章で述べたように、有機 EL の発光効率を表す尺度には、エネルギー変換効率  $\eta_{E(ext)}$  と電流量子効率  $\eta_{\phi(ext)}$  がある。単位発光面積、単位時間当たりの、 $P_{in}$  ( $W/m^2$ ) の電気入力に対して、実際に  $P_{em}$  ( $W/m^2$ ) の光エネルギーが素子内部に発生した場合、発光素子の内部エネルギー効率  $\eta_{E(int)}$  は  $P_{em} / P_{in}$  で与えられる。印加電圧を  $V$  (V)、素子を通る電流密度を  $J$  ( $A/m^2$ ) とすると、入力エネルギーは  $P_{in} = J \times V$  と与えられる。また、一般に有機化合物からの発光は単一波長ではなく、ブロードな発光スペクトルを示すので、発光エネルギーを発光スペクトルを用いて記述するために、発光波長  $\lambda$  のフォトン 1 つが  $hc / \lambda$  ( $h$  はプランク定数、 $c$  は光速) のエネルギーを持つので、 $P_{em}$  は  $hc / \lambda$  と単位波長当たりのフォトン数の積を発光波長範囲で積分することにより求める。各波長の単位波長における相対フォトン数を表す発光スペクトル  $F(\lambda)$  を用いて  $P_{em}$  は (A-3.1) 式で表される。

$$P_{em} = F_0 \int_{\lambda_l}^{\lambda_h} F(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda \quad (\text{A-3.1})$$

ここで、 $F_0$  は  $P_{em}$  を単位面積当たりの発光エネルギーの絶対値で表現するためのスケール係数であり、 $\lambda_l$  と  $\lambda_h$  はそれぞれ発光スペクトルの最短波長と最長波長である。従って、(A-3.1) 式より内部エネルギー変換効率  $\eta_{E(int)}$  は (A-3.2) 式となる。

$$\begin{aligned} \eta_{E(int)} &= \frac{P_{em}}{P_{in}} \quad (\text{A-3.2}) \\ &= \frac{F_0}{JV} \int_{\lambda_l}^{\lambda_h} F(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda \end{aligned}$$

内部電流量子効率  $\eta_{\phi(int)}$  は、素子の単位面積当たりを単位時間に

流れたキャリア数  $N_{in}$  に対する素子内部での単位面積当たり、単位時間当たり発生したフォトン数  $N_{em}$  の比  $N_{em}/N_{in}$  で表される。

もし、等量の電子とホールが両側の電極から注入されるとすると、素子中で再結合によって消費される電子-ホール対の数は  $J/e$  で与えられる。ただし、注入される電子とホールのバランスが取れていなければ、再結合できる電子-ホール対の数は  $J/e$  より少なくなる。実際に素子の中へ注入された正負のキャリアの量それぞれを独立に計測することはできないので、素子へ連結した外部回路を流れる電流密度  $J(A/m^2)$  を用いて、 $N_{in}=J/e$  で注入キャリア数を表すことにする。 $e$  は電気素量である。したがって、内部電流量子効率  $\eta_{\phi(int)}$  は、

$$N_{em} = F_0 \int_{\lambda_i}^{\lambda_v} F(\lambda) d\lambda \quad (A-3.3)$$

$$\eta_{\phi(int)} = \frac{N_{em}}{N_{in}} \quad (A-3.4)$$

$$= \frac{F_0 e}{J} \int_{\lambda_i}^{\lambda_v} F(\lambda) d\lambda$$

発生するフォトンの平均エネルギーを  $E_p$  とすると定義より、 $E_p = P_{em}/N_{em}$  である。

$$E_p = hc \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_v} \frac{F(\lambda)}{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_v} F(\lambda) d\lambda} \quad (A-3.5)$$

(A-3.2) 式を変形して、(A-3.5) 式を代入することにより、内部エネルギー変換効率  $\eta_{E(int)}$  と内部電流量子効率  $\eta_{\phi(int)}$  を結びつける重要な関係式 (A-3.6) 式が導かれる。

$$\eta_{E(int)} = \frac{F_0 e}{J} \int_{\lambda_i}^{\lambda_v} F(\lambda) d\lambda \times \frac{1}{eV} \times hc \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_v} \frac{F(\lambda)}{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_v} F(\lambda) d\lambda} \quad (A-3.6)$$

$$= \eta_{\phi(int)} \frac{E_p}{eV}$$

上述したように、実際に我々が測定できるのは素子外部へ取り出した光エネルギーであるので、発光波長に依存しない素子内部で発生した光エネルギー  $\eta_{E(ext)}$  と外部電流量子効率  $\eta_{\phi(ext)}$  を次のように定義する。

$$\eta_{E(ext)} = \eta_{ext} \cdot \eta_{E(int)} \quad (A-3.7)$$

$$\eta_{\phi(ext)} = \eta_{ext} \cdot \eta_{\phi(int)} \quad (A-3.8)$$

## § A1-4. 実際の測定データからの計算法

外部発光効率を測定する方法としては、素子から放出される全ての光エネルギーを直接測定して、入力電気エネルギーとの比を取る方法 (直接法) とスポット輝度計を用いて求めた発光輝度から間接的に全発光エネルギーを求める方法 (輝度換算法) とがある。

### ① 直接法

直接法には、素子の発光面を完全に覆うような受光面を持ち、発光波長領域で正確な検定がなされた受光素子を用いて計測する方法や、積分球内で素子を発光させて計測する方法、あるいは化学光量計を用いる方法などがある。いずれの方法においても、光検出系の絶対光量に対する校正が実験的に困難である上に、輝度計を用いて受光素子の検定を行うと、直接法においても完全拡散面の仮定を含むことになるので注意を要する。

### ② 輝度換算法

輝度換算法はスポット輝度計により測定した輝度から、発光輝度が方向によらず均一であるという仮定 (完全拡散面の仮定) を用いて、全発光エネルギーを求める方法である。この方法は、

実際の素子の空間的な発光パターンが完全拡散面から多少ずれていることや、輝度計の測定精度に限界があることなどの問題点もあるが、直接法に比べて非常に簡単に測定できることから広く用いられている。

ここでは、光パワーメーターでの測光量  $P(W)$  を用いて算出したので、輝度計を用いた測光量  $L(cd/m^2)$  から、輝度換算法による外部エネルギー変換効率及び外部電流量子効率の計算法の概略を説明する。

輝度の測定値  $L(cd/m^2)$ 、実測の EL スペクトル  $F(\lambda)$  (相対値)、標準比視感度曲線  $y(\lambda)$  を利用して、素子単位面積からの全発光量が計算により求められる。発光面が完全拡散面であると仮定すると素子の単位面積から発光する全光束  $M(lm/m^2)$  は次のように計算される。

有機 EL の発光パターンを囲むように、 $O$  を中心として半径  $R(m)$  の球面を描く。このとき、基板正面を  $0$  (rad) とする。鉛直角  $\theta$  と  $\theta+d\theta$  との間にある球体の面積  $dS$  は、

$$dS = 2\pi R^2 \sin(\theta) \cdot d\theta \quad (m^2) \quad (A-4.1)$$

であり、この球体が球の中心に張る立体角  $d\omega$  (sr: ステラジアン) は、定義より、

$$d\omega = \frac{dS}{R^2} = 2\pi \sin(\theta) \cdot d\theta \quad (sr) \quad (A-4.2)$$

である。 $\theta$  方向の有機 EL の光度を  $I_\theta(cd)$  とすると、 $d\omega$  内に含まれる光束  $dM'(lm)$  は、

$$dM' = I_\theta d\omega = 2\pi I_\theta \sin(\theta) \cdot d\theta \quad (lm) \quad (A-4.3)$$

となる。よって全光束  $M'(lm)$  は、

$$M' = 2\pi \int_0^\theta I_\theta \sin(\theta) \cdot d\theta \quad (lm) \quad (A-4.4)$$

となる。また、基板の法線方向 (基板正面) の光度を  $I_0(cd)$  とすると、完全拡散面の仮定より次式が成り立つ。

$$I_\theta = I_0 \cos(\theta) \quad (cd) \quad (A-4.5)$$

よって、全光束  $M'(lm)$  は、

$$M' = 2\pi I_0 \int_0^\theta \cos(\theta) \sin(\theta) \cdot d\theta \quad (lm) \quad (A-4.6)$$

$$= \pi I_0 \sin^2(\theta)$$

と算出できる。しかし、面状発光である有機 EL の測光量は輝度  $L_0(cd/m^2)$  なので、完全拡散面の単位面積から発散する全光束  $M(lm/m^2)$  を求める必要がある。

$$M = \pi L_0 \sin^2(\theta) \quad (lm/m^2) \quad (A-4.7)$$

有機 EL の放射角は  $0$  から  $\pi/2$  であるから、 $\theta = \pi/2$  を代入すると全光束  $M(lm/m^2)$  は、

$$M = \pi L_0 \quad (lm/m^2) \quad (A-4.8)$$

となる。

国際的に規約された波長 555 nm における放射束の単位  $W$  (ワット) と光束の単位  $lm$  (ルーメン) を関係付ける量、最大視感度  $K_m(680 lm/W)$  を用いると、有機 EL から取り出した単位面積当たりの全光束  $M(lm/m^2)$  は (A-3.2) 式より次式で与えられる。

$$M = \eta_{ext} F_0 \int_{\lambda_i}^{\lambda_v} \frac{hc}{\lambda} F(\lambda) \cdot K_m \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (lm/m^2) \quad (A-4.9)$$

(A-4.8) と (A-4.9) 式より、これまで未定のパラメーターとして用いてきた  $F_0$  の値が求められる。

$$F_0 = \frac{\pi L}{\eta_{ext} K_m hc} \frac{1}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_v} \frac{F(\lambda)}{\lambda} \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad (A-4.10)$$

(A-3.2)、(A-3.7)、(A-4.10) 式から  $\eta_{E(ext)}$  を、(A-3.4)、(A-3.8)、(A-4.10) 式から  $\eta_{\phi(ext)}$  を求めると (A-4.11)、(A-4.12) 式が導出される。

$$\eta_{E(ext)} = \frac{\pi L}{K_m JV} \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_v} F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_v} \frac{F(\lambda)}{\lambda} y(\lambda) d\lambda} \quad (\text{A-4.11})$$

$$\eta_{\phi(ext)} = \frac{\pi L e}{K_m hcJ} \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_v} F(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_v} \frac{F(\lambda)}{\lambda} y(\lambda) d\lambda} \quad (\text{A-4.12})$$

(A-4.11)、(A-4.12) 式は、全て実験値又は定数で表され、所定の値を代入することにより、外部エネルギー効率と外部量子効率を求めることができる。

発光スペクトルが鋭く、発光ピーク波長  $\lambda$  (m) で、発光スペクトルを代表させることができる場合には、(A-4.11) (A-4.12) 式は簡略化できる。

$$\eta_{E(ext)} = \frac{\pi L}{K_m y(\lambda m)} \cdot \frac{1}{JV} \quad (\text{A-4.13})$$

$$\eta_{\phi(ext)} = \frac{\pi L}{K_m y(\lambda) hcJ} \cdot \frac{e}{I \epsilon_p} \quad (\text{A-4.14})$$

ブロードな発光スペクトルの場合に簡略化した式 (A-4.13) (A-4.14) で発光効率を見積もると、発光効率を用いて計算した場合と通常 20 ~ 30% の誤差が生じる。

また、輝度換算法では、実際に素子から放出される光の量は、発光面に垂直な方向での値しか測定していない。発光面からの光の放出パターンがランバート則に従うとしているが (完全拡散面の仮定)。この仮定は実際の発光素子で満たされているという保証はない。発光面からの光の放出パターンを実測して補正を加えて初めてより正確な発光効率の値が得られる。

## Appendix II エネルギー移動について

ホスト材料からゲスト材料へのエネルギー移動は、双極子-双極子相互作用に基づくフェルスター機構と、電子交換相互作用に基づくデクスター機構が知られている。そのどちらのエネルギー移動過程においても効率よくエネルギー移動を行わせるためには、以下二つ (フェルスター機構においては 3 つ) の重要な条件がある。

- ① ホスト材料の PL スペクトルと、ゲスト材料の吸収スペクトルの重なりが大きいこと。
- ② 分子間距離が短いこと。
- ③ ゲスト分子の吸収係数が大きいこと。(フェルスター機構)

ホストとしての Alq<sub>3</sub> と、ゲストとしての DCM は、以上の条件を満たしていることから、効率的にエネルギー移動が起こり、蛍光収率の高い DCM からの発光を得ることができ、有機 EL の効率を改善できたと考えられる。

## Appendix III 色を座標で表す手法

### § A3-1. 光の三原色について

世の中のすべての色を表すためには、三原色があればよいと考えられ、加色法と減色法の 2 種に分類される。

#### ① 加色法

光の三原色 RGB は、それぞれ Red (赤)、Green (緑)、Blue (青) のことを表している。光の色はこの 3 色の光をさまざまな強さで混ぜ合わせることによって、あらゆる色を表現することができる。パソコンやテレビの画面の色も RGB の 3 色の掛け合わせで作られている。RGB の 3 色の光は、100% の強さで混ぜ合わせた

状態が白、0% にしたときが黒になる。これを加色混色という。加色混色という名称は、色を表すのに黒に光を加えていくことからきている。身近な例としては、テレビなどのディスプレイやサーチライトのように、光そのものを見るもの。液晶も、白色バックライトを液晶というスイッチを通して見ている。また、プロジェクターも白色のスクリーンに反射した (白色スクリーンは、吸収が無く光そのものを反射していると考えられる) 光を見ている。

#### ② 減色法

色材 (絵の具、顔料など) の三原色 CMY は、それぞれ Cyan (シアン)、Magenta (マゼンタ)、Yellow (イエロー) のことを表している。カラー印刷や絵の具での着色はこの 3 色の色材をさまざまな割合で混色するとあらゆる色を表現することができる。CMY の 3 つの原色を 100% の濃度で混ぜ合わせると黒になる。これを減色混色という。減色混色という名称は、色を表すのに黒から色の割合を引いていくところからきている。身近な例は、絵の具やペンキなど。これらは、白色光を受けその色剤が吸収したあとの反射光の色を感じている。すべて吸収すると黒色、反射すると白色に見える。

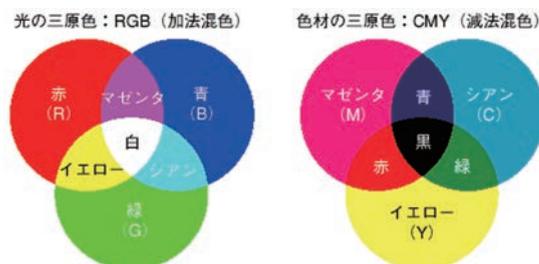


図 AIII-1 加色法と減色法

### § A3-2. ディスプレイの色を座標で表す手法について

最近はだんだん見かけなくなってきたが CRT など、ディスプレイなどの発色可能な色を表す指標に CIE 色度座標がある。CIE 色度座標とは、国際照明委員会 CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) が 1931 年に策定した国際表示法である。色を表すために、人間の感覚的な 3 原色である RGB の色光の強さをそのまま使えば、一つの色を表すのに 3 つの数値が必要になる。しかし、色そのものは RGB の光の混合比で決まるので、RGB 全部の光の強さの和を 1 として R と G の光の相対比を使えば、残りの B の相対比は自動的に決まり、2 つの数値で色を決めることができる。そこで、すべての色を二次元で表現するため、単色光を仮定して xy 座標上に馬蹄形を描いたものを CIE1931 色度座標と呼ぶ。

一方、NTSC (National Television Standards Committee) とは、地上波アナログカラーテレビ放送の方式を策定するアメリカの標準化委員会の名称である。また、同委員会が 1953 年に策定した方式の名称を示す。この方式は日本や北米、中南米で採用されている。ブラウン管 (CRT) の色再現性は、NTSC で表され、CRT で一般的に表現できる色調は、R (0.67, 0.33)、G (0.21, 0.71)、B (0.14, 0.08) で形成される三角形で囲まれた範囲である。白色は色度座標中の W (0.310, 0.316) と定義されている。そのため、ディスプレイとして優れた色再現性のためには、NTSC の三角形を超える (もしくは、非常に近い) 三原色を達成する必要がある。

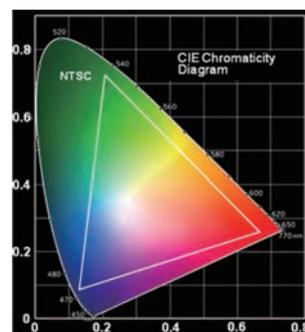


図 AIII-2 CIE1931 色度座標

材料科学研究でお困りのことはございませんか？

# Material Matters™

材料科学研究のための Aldrich 季刊テクニカルニュースレター

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

## バックナンバータイトル

- ナノ材料の応用最前線 (2-1)
- 水素貯蔵材料 (2-2)
- 有機エレクトロニクス (2-3)
- 先端金属および合金 (2-4)
- 3次元ナノおよびマイクロ構造 (3-1)
- ナノスケール表面改質 (3-2)
- 生体材料 (3-3)
- 代替エネルギー (3-4)
- ナノ材料とその合成方法 (4-1)
- 先端セラミック材料 (4-2)



定期登録者  
募集中！

定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.sigma-aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、[sialjp@sial.com](mailto:sialjp@sial.com) へ電子メールにてご連絡ください。

・本カタログに掲載の製品及び情報は2009年10月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。  
最新の情報は、弊社Webサイト ([sigma-aldrich.com/japan](http://sigma-aldrich.com/japan)) をご覧ください。  
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。  
・弊社の試薬は試験研究用のみを目的として販売しております。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

**SIGMA-ALDRICH®**

**シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社**

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: [sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com)

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ

SAJ1146 2009.10

**SIGMA-ALDRICH®**