

## 多層型有機EL素子の光放射スペクトル

岡田 和之, 太田 至紀, 橋本 実, 古根川 徹

### Emission Spectrum from Organic Light-emitting Device with Multi-layers Structure

Kazuyuki OKADA, Yoshinori OHTA, Minoru HASHIMOTO, Tohru KONEGAWA

#### Abstract

The emission spectra of organic light-emitting device (OLED) with multi-layers structure were experimentally observed. In the OLED (Type-III) with the three layers structure,  $\alpha$ -NPD(4,4'-bis(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)biphenyl), Alq<sub>3</sub>(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum) and BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) were used as hole-transporting layer, emissive layer and electron-transporting layer, respectively. The efficiency of the Type-III from electrical input to optical output was ten times higher than that of the Type-II ( $\alpha$ -NPD was used as hole-transporting layer and Alq<sub>3</sub> as emissive and electron-transporting layer). In the Type-III, the wavelength at the peak intensity in the emission spectrum shifted to longer wavelength as the drive-voltage was going up, but this dependence was not observed in the Type-II. The wavelength at the spectral peak intensity to the direction of the emission angle of 30 degrees was shorter than that of 90 degrees.

Key words : EL device, Emission spectrum, Display, Organic thin film

#### 1. はじめに

有機EL (Electroluminescence) 素子は、低電圧駆動、高効率動作、高速な時間応答性などの利点から、液晶に代わる次世代ディスプレイ用デバイスとして有望視されている。これまではEL素子の発光強度を高めることを目的として、電極から有機層へのキャリアの注入、有機層中でのキャリア輸送、キャリア再結合から発光色素へのエネルギー移行を含む発光過程に関する研究が進められてきた。<sup>1, 2)</sup>

有機EL素子を表示デバイスとして応用するには、発光効率の向上が実用化にあたり必要不可欠である。

単層型EL素子では1つの層が電子輸送、ホール輸送、発光機能を兼ね備えているため、それぞれの機能を最適化することが難しい。これに対してそれぞれの機能を果たす有機層を形成して発光効率の向上を目指した積層構造を持つ多層型EL素子の開発が、現在、主流となっている。<sup>3, 4)</sup>

本論文では、ホール輸送機能を分離した層と電子輸送・発光機能を兼ね備えた層で構成される2層型素子、電子輸送と発光機能をも分離した3層型EL素子の発光スペクトルを比較することにより、多層構造がEL素子の発光特性に及ぼす影響を検討した。

## 2. 多層型 EL 素子の作製

大きさ 20mm×20mm の ITO 膜付ガラス基盤をエッチングして、幅 6mm のストライプ状の陽電極を形成した。ホール移動剤として  $\alpha$ -NPD (4,4'-bis(N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino)biphenyl) を、発光剤として Alq3 (tris(8-hydroxyquinoline)aluminum) を、順次、真空蒸着した。さらに、ITO 陽電極と直交するように 6mm 幅のストライプ状にマグネシウム (Mg) と銀 (Ag) を蒸着して陰電極とし、2 層型 EL 素子を完成した。この場合、発光層の Alq3 が電子輸送層も兼ねることになる。発光領域は 6mm×6mm である。

3 層型素子の場合、Alq3 層と MgAg 陰電極との間に Alq3 より電子移動度が大きい BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 層を真空蒸着法により形成した。これにより BCP 層が電子輸送層として働き、Alq3 層は発光機能のみを果たすことになる。

## 3. 測定条件

Alq3 層で発光し、 $\alpha$ -NPD 層、ITO 電極、ガラス基盤を通して素子外に放射した光のスペクトルは、ファイバマルチチャンネルフォトメータ (分光計器㈱、K-1013 型) を用いて計測した。導光用ファイバと素子との距離は発光状態により 2mm から 5mm の間で調整した。

素子面に対して垂直方向を 90 度、素子面と平行方向を 0 度として、10 度間隔でファイバを移動させていろいろな角度方向へ放射する光のスペクトルも計測した。この場合、それぞれの放射角度でのスペクトルを計測するたびに 90 度方向のスペクトルを測定し、その強度変化を用いて素子の時間的な発光劣化の影響を考慮した。

いずれの測定においても、素子の発光動作は、暗室にて、大気中、室温状態で行った。

## 4. 実験結果

2 層型 EL 素子の発光面に対して垂直方向 (90 度方向) への放射光スペクトルを図 1 に示した。520nm をピークとする緑色の発光が観測された。駆動電圧、駆動電流は、それぞれ 8.0V、27.3mA であった。

3 層型 EL 素子の発光スペクトルを図 2 に示した。図 1 に示した 2 層型素子の場合とほぼ同様のスペクトルであるが、発光ピーク波長が 530nm とわずかに長波長側にシフトしている。このときの駆動電圧、駆動電流はそれぞれ 15.0V、1.1mA であった。2 層型素子に較べて、駆動電圧は高いが、駆動電流は極端に低い。

両者の動作状態を比較すると、電気的な入力エネルギーは 2 層型素子の場合が 3 層型素子の場合に較べて 10 倍以上に大きくなっている。図 1、2 に示したスペクトルの計測においては、ファイバマルチチャンネルフォトメータと EL 素子との配置、センサ感度等は全く同じ状態で測定している。発光ピーク波長に若干の相違はあるが、図 1、2 に示した両スペクトルの形状ならびにピーク強度はほぼ同じである。したがって、電気入力から光出力へのエネルギー変換効率は 3 層型 EL 素子の方が 2 層型 EL 素子に較べて 10 倍以上高いことになる。3 層型 EL 素子において 2 層型素子と同じ電気エネルギーを入力した場合 (駆動電圧: 24V、駆動電流: 8.9mA)、15 倍の発光ピーク強度を得ることができた。高い電圧・電流で駆動した条件下でも 3 層型素子では 2 層型素子に較べて 10 倍以上の効率で電気入力から光出力への変換が行われている。

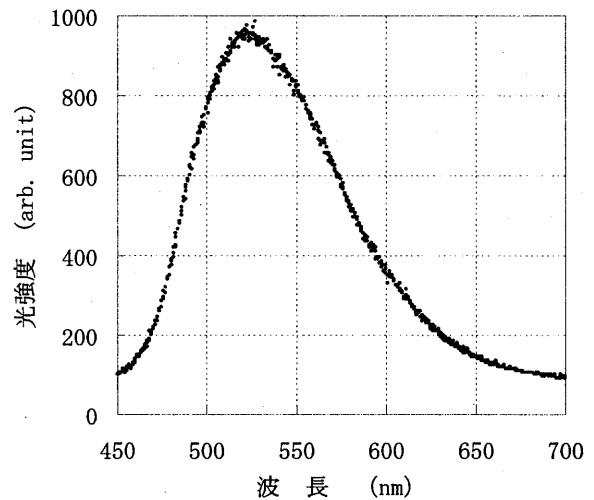


図 1 2層型EL素子の発光スペクトル

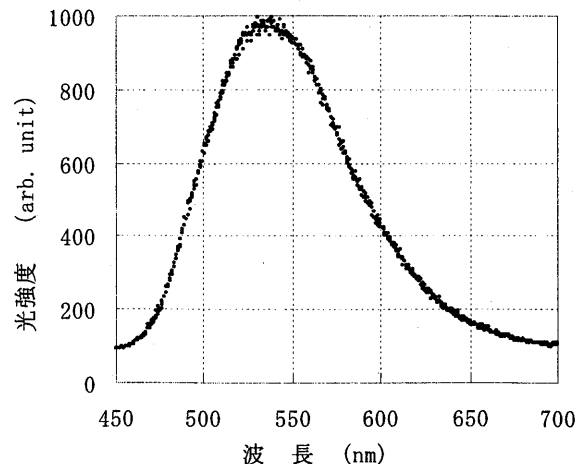


図 2 3層型EL素子の発光スペクトル

3層型素子の発光動作において、駆動電圧を高くすると発光スペクトルのピーク波長がわずかながら長波長側にシフトすることが分かった。駆動電圧 24V での発光スペクトルを図 3 に示した。駆動電圧が 15V の場合 (図 2)、発光ピーク波長が 530nm であるのに対して、駆動電圧 24V のときは発光ピーク波長が 550nm 近くまで 20nm ほどシフトしている (図 3)。EL 素子の駆動電圧を 7V から 24V まで変化させて発光ピーク波長の変化を調べた結果を図 4 にまとめた。駆動電圧が 14V までは波長 520~525nm 領域に発光ピークがあるが、14V を超えた駆動電圧ではピーク波長は長波長側にシフトし、21V 以上では発光ピークは 545~550nm の波長範囲になる。

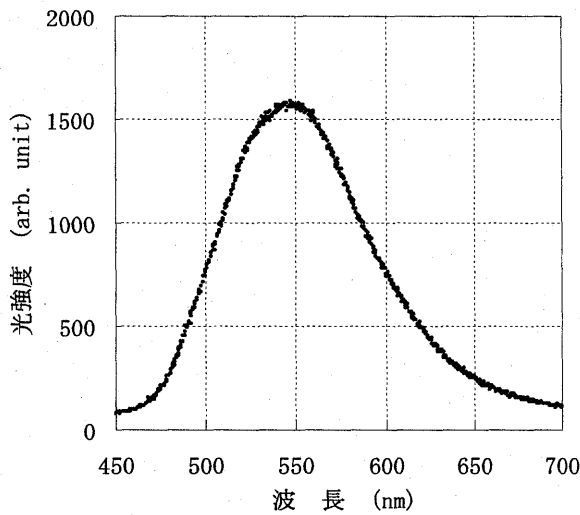


図 3 3層型EL素子の発光スペクトル (駆動電圧: 24V)

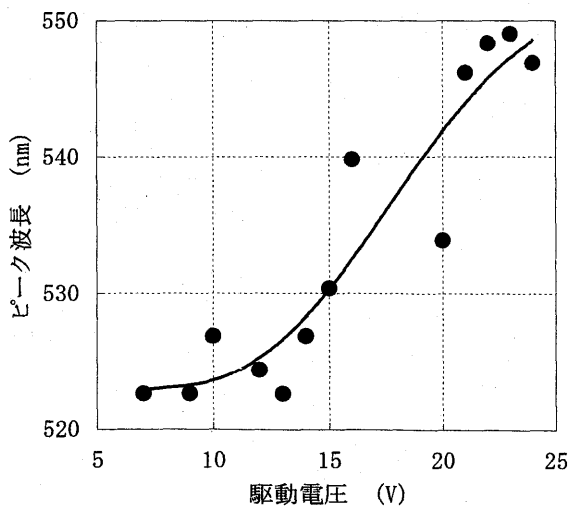


図 4 発光ピーク波長 VS 駆動電圧

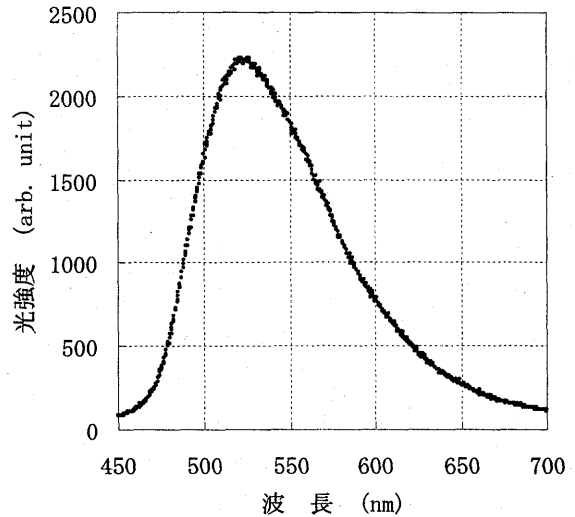


図 5 3層型EL素子の発光スペクトル (放射角: 30度)

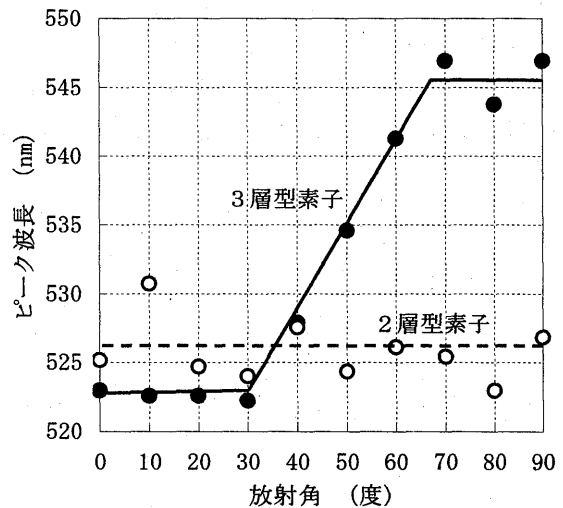


図 6 発光ピーク波長 VS 放射角

駆動電圧 24V 動作の 3層型 EL 素子において、素子面から 30 度方向へ放射される光のスペクトルの観測結果を図 5 に示した。図 3 に示した 90 度方向 (素子面に対して垂直方向) の放射光のスペクトルと比較すると、スペクトルはほぼ同形であるが、発光ピークが短波長側に 20nm 程度シフトしていることが分かる。放射角 0 度~90 度範囲での発光ピーク波長の変化を図 6 に示した。放射角 0 度~30 度の範囲ではピーク波長は 520nm~525nm 範囲に存在するが、30 度を超えると徐々に長波長側にシフトし、放射角 70 度以上では 545nm~550nm 範囲にピーク波長が存在する。これに対して、2層型 EL 素子では放射角度にほとんど依存せず、発光ピーク波長は 525nm 近傍で変わらなかった。

## 5. 検討および考察

$\alpha$ -NPD 層と Alq3 層で構成される 2 層型 EL 素子のエネルギー準位を考慮すると、陰電極から Alq3 層中へ注入された電子は  $\alpha$ -NPD 層と Alq3 層の境界面にある電位障壁で移動がブロックされるため Alq3 層中に蓄積される。しかし、陽電極から注入されたホールに関しては対向の陰電極に到達するまでの電位障壁が小さいため、Alq3 層中への蓄積効果は期待できない。これに対して、3 層型 EL 素子では Alq3 層と陰電極の間に BCP 層が存在する。この BCP 層が作る電位障壁によりホールの陰電極方向への移動がブロックされ、Alq3 層中でのホール蓄積効果が現れる。これが先述した電子蓄積効果に重畳されるため、2 層型素子に比べて 3 層型素子の方が効率よく発光しているものと思われる。

図 4 に示した 3 層型 EL 素子の高い駆動電圧動作における発光ピーク波長の長波長シフトに関して、目視においても発光色が緑色から黄色みを帯びた色に変化していることが確認された。有機層を BCP のみで構成した EL 素子では、強度は弱いながらも明かな黄色の発光が観測された。 $\alpha$ -NPD、Alq3、BCP のエネルギー準位を考慮すると、電極から有機膜中に注入されたキャリア（自由電子、ホール）は Alq3 層中に閉じ込められることになる。駆動電圧が高くなると電極からのキャリア注入も激しくなり、Alq3 層中のキャリアの蓄積が多くなる。これに伴い有機膜中での電位分布に歪みが生じることが予想される。この影響で Alq3 層中に蓄積していたホールが BCP 層中へ移動し、電子と再結合・発光したと推測する。この BCP 層での黄色の発光が Alq3 層での緑色発光に加わるため、高電圧駆動ではピーク強度が長波長側にシフトしたスペクトルが観測されたと考える。

3 層型 EL 素子では発光層である Alq3 膜内で発した光は Alq3 層の一部、 $\alpha$ -NPD 層、ITO 陽電極層、ガラス基盤層を通過して素子外へ放射される。このため、各層の光吸収特性が放射光のスペクトルに大きく影響を与える。基盤ガラス並びに ITO 膜の光吸収を調べると、450nm から 700nm の波長範囲でほとんど一定の吸収特性を有している。したがって、EL 素子外に放射される光のスペクトル形状には影響していない。Alq3 層、 $\alpha$ -NPD 層は薄膜であるため、正確な吸収特性を評価できていない。小さな角度で素子外へ放射される光は、Alq3 層、 $\alpha$ -NPD 層を斜めに横切り、吸収長が長くなる。このため、膜厚が薄くても慎重に吸収特性を評価しなければならない。また、2 層型素子では放

射角による発光ピーク波長の変化は観測されていないことから、先述した BCP 層での黄色の発光の影響も考慮しなければならない。

## 6. まとめ

真空蒸着法により多層型有機 EL 素子を作製して、その発光スペクトルを観測した。3 層型 EL 素子は 2 層型素子に比べて電気入力から光出力へのエネルギー変換効率が 10 倍以上高くなる可能性のあることが分かった。

3 層型素子では、駆動電圧を高くすると発光ピークが長波長側にシフトする。2 層型素子では、このような特性は観測されなかった。電子輸送層として形成した BCP 層での発光が原因であると考えられる。

3 層型 EL 素子では、素子面に対して垂直方向に放射する光のスペクトルピーク波長は放射角が小さくなるほど短波長側にシフトする。有機各層の光吸収特性ならびに BCP 層での発光が深く関係していると思われる。

## 参考文献

- 1) Yan Shao and Yang Yang: Appl. Phys. Lett., **83**, 12 (2003) 2453.
- 2) S. Tokito, T. Iijima, T. Tsuzuki and F. Sato: Appl. Phys. Lett., **83**, 12 (2003) 2459.
- 3) Su W.M., Li W.L., Hong Z.R., Li M.T., Yu T.Z., Chu B., Li B., Zhang Z.Q. and Hu Z.Z.: Appl. Phys. Lett., **87**, 21 (2005) 213501.
- 4) Cheng G., Zhang Y., Zhao Y., Liu S. and Ma Y.: Appl. Phys. Lett., **88**, 8 (2006) 083512.