

## 自己組織性分子を用いた新規発光機能材料の設計

研究代表 九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門 筒井哲夫

Construction of Novel Emissive Material Systems Using Self-Organization of Molecules  
Tetsuo Tsutsui, *Research Director of CREST*  
Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University

### 1. 研究の背景と目標

高性能のフルカラー自発光型ディスプレイとしての有機ELディスプレイの実用化がこの1～2年以内に実現する見通しとなり、ポスト液晶ディスプレイとしての有機ELデバイスの研究開発への関心は一気に加速してきている。一方、白川等のノーベル化学賞の受賞は薄れかけていた導電性ポリマーへの関心を復活させ、有機半導体を利用するエレクトロニクス、“Organic Electronics”とも呼ぶべき科学技術の一つの流れが形成されはじめた。一方、欧米各国においても、Polymer Electronics、Plastic Electronics という概念の研究の流れが形成されつつあり、世界的に有機物を用いたエレクトロニクス、フォトニクスの研究分野の展開が始まった。

我々研究チームは5年前の研究提案の時点から、有機ELデバイスそのものの研究をターゲットとするのではなく、有機ELの研究で開拓された発光機能材料を中心とする有機材料を用いるエレクトロニクスの可能性を更に大きく拡張することを戦略目標として掲げてきた。即ち、研究チームの目標は単なる高性能の発光ディスプレイ開発を指向するのではなく、分子性材料の発光機能を全面的に開花させ、新しいフォトニクス材料としての体系を構築することにあるとしてきた。問題意識としては、第一は有機ELに用いる分子性材料は分子性材料が本来持つ多様な潜在的な可能性のうちのごく一部分しか利用していないこと、第二に従来の極微細構造を作製する際のマクロな手法を駆使しての力づく人工的な手法ではなく、分子性材料特有の逆の道筋、分子の自己組織力によるミクロ構造の直接生成、が可能であることであった。

1995年の時点では有機ELデバイスが実用化直前という情勢であり、電子的な機能の側面の画期的な進展が一応完結した段階であった。そこで、次のステップを目指した分子性材料の光機能の底上げを目指した提案としたのであった。5年近くを経過した現在、有機ELディスプレイの産業的成功の後押しもあって、我々が掲げた光機能の側面だけでなく、有機材料のエレクトロニクス全体で科学技術の基盤は大きな進展へ向けての動きを示している。このことは我々に取っては、個別の学問的な成果とともに、大きな戦略的な成果であったと考えている。

### 2. 平成12年度の主な研究成果

我々の研究テーマは新規発光材料系の構築に関する材料化学の側面の課題から、マイクロキャビティーやフォトニッククリスタルに関する物性物理の側面の課題まで、非常に多様なものであった。5年の研究を締めくくる年度である平成12年度は、このような多数の拡散的な個々の課題を互いに連結することにより得られた具体的な研究成果の形でまとめる。

#### 2.1 新規発光材料の探索と有機ELのデバイス特性解析の組み合わせ

有機ELデバイスの発光効率の新しい局面を切り開いた

昨年12月に金属錯体系の発光材料のIridium錯体を三重項発光材料として用いれば、従来の一重項発光材料を用いた場合の限界を越えて、有機ELの発光効率は向上させうることを示したが、本年度はこれまで一重項発光材料を用いたデバイスで蓄積してきた有機ELデバイスの

動作特性解析の成果を生かして、用いる材料の吟味並びにデバイス構造の吟味の両面から研究を進めてきた。真空蒸着薄膜ではなくポリマー系の湿式製膜法を利用した場合でも高い発光効率は得られることを見だし、また、新しい三重項発光材料を合成し、それらを発光デバイスに組み込んだ場合の特性も検討した。また、キャリアのブロッキング特性を向上させるデバイス構成を工夫することにより、実験的に外部発光量子効率 20%以上を達成した。面発光デバイスにおける光取り出し効率をおよそ 20%と見積もるならば、この 20%の値は内部量子効率がほぼ 100%近くになっていることを示唆するものである。結論として、有機 EL デバイスでは材料設計とデバイス設計を工夫することで、電子/ホール再結合イベントをすべてフォトンに変えることが可能であることが示されたことになる。

## 2.2 層状ペロブスカイト化合物とサブミクロンサイズの配列構造の組み合わせ

フォトニック結晶（シリカオパール）において励起子モードと光のモードの強結合を観測した。

分子レベルの有機/無機複合体である層状ペロブスカイト化合物は強い励起子吸収と発光を示す。この層状ペロブスカイトを発光中心に用いれば電流励起（有機 EL）発光を観測できる。そこで、マイクロキャビティー構造を組み込んだ発光デバイスを作製し、キャビティーモードと励起子モードの強結合系を観測する試みを行ったが現在の所、実験的な問題点を解決できな

でいる。一方で、我々はマイクロキャビティーやフォトニック結晶を用いて発光（光励起）を制御する研究を行って来たが、ストークスシフトが大きい蛍光分子を用いる限り、光の放射場と励起状態との結合はいわゆる弱結合の領域にあった。そこで、共鳴吸収、発光を示す層状ペロブスカイトを用いて、シリカオパールが形成するフォトニックギャップと励起子モードとの強結合現象を観測することを試みた。規則的な配列構造を持つシリカオパールは約 26%の連続空隙を持っている。この空隙に層状ペロブスカイト ( $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ ) を成長させた。空隙の約 23% を層状ペロブスカイトで満たすことができた。空隙部を満した層状ペロブスカイト層に由来する励起子吸収 (2.39 eV) とシリカオパールが形成するストップバンドのエネルギーを光の入射角度を変化させて一致させると、層状ペロブスカイト由来の励起子のモードとフォトニック結晶由来のフォトンモードの強結合によるラビ分裂を観測できた。

## 2.3 微小球の配列技術の確立に立脚して有機材料の組織化の新しい手法を展開

シリカオパールからポリマー逆オパールへ

0.2~0.5 $\mu\text{m}$  のシリカ微小球を 2 次元、3 次元的に規則的に配列する手法を確立し、二次元配列膜ではほぼ完全な単結晶としての配列構造体、3 次元配列膜は多結晶体を調製できた。任意のサイズの微小球の配列体について、微小球の内部に発光中心を任意に組み込むことが可能になり、系統的にサイズを変えて調製したシリカオパールについて透過スペクトル、発光スペクトルを測定し、可視光領域でのフォトニッククリスタルの基礎的な光学物性及びその応用上の有用性を探索してきたが、屈折率が 2.0 以下の等方的な球を配列するのみでは、発現する光学的な現象に限界があることが明らかになった。そこで、最近急速に発展している手法である逆オパール調製法を適用して新しいフォトニック結晶の作製を試みた。即ち、シリカオパールの連続空隙にポリマーを充填し、シリカオパール部分をフッ化水素でエッチング除去し、ポリマーと空隙部とから成る逆オパールを作製した。この手法によれば、有機物のみからなる周期構造体を容易に調製できるので、光学異方性を持つ物質、力学変形が可能な物質を用いるなど、新しい可能性が開かれると期待する。現在、例えば調製したポリマー逆オパールを変形させて、光学的な異方性を持つフォトニック結晶を作製するなどの試みを行っている。

## 2.4 マイクロキャビティの研究から有機ELの発光効率を考察する

マイクロキャビティの知見から生まれた光取り出し効率向上の新しい手法の開拓  
金属電極と誘電体スタックミラーを組み込んだ一次元マイクロキャビティを用いて有機ELからの発光特性を制御する研究の延長上で、有機ELデバイスからの光の取り出し効率の実験的並びに理論的な考察を加えてきた。その結果、光取り出し効率は、背面電極による光の干渉効果（一種のマクロキャビティ効果）が発現するため、発光デバイスの光学的な構造に大きく依存することが分かってきた。有機層膜厚を最適化した有機ELデバイスでは光の取り出し効率は28%近くまで大きくなることが詳細な実験から分かった。古典光学近似で見積もった光の取り出し効率である約20%の値は過小評価であったことが判明したが、このことで現在一般的に作製されている有機ELデバイスの発光効率が急に増加するわけでは決してなく、発光効率を規定する複数の因子の寄与についての理解が深まったにすぎない。また、有機薄膜層と透明ITO電極の光学膜厚は発光波長より小さいのでこれらの層を導波し減衰する光の成分は減らすことが可能であるが、ガラス基板と空気の界面で全反射してデバイス中で減衰する発光成分は制御できないことも事実であり、有機ELの光取り出し効率を制御して発光の外部量子効率をこれ以上向上させることは限界があることも確認された。

発光波長のオーダー以下の厚みの有機層+ITO電極層をガラス基板から光学的に切り離す手段がもし存在すれば、光取り出し効率は向上させることができるが、空気に近い屈折率でしかも機械的な強度を備えた物質があるとは思えない。驚くべきことには、この難題を解決する材料が存在することが分かり、実際にこの材料をガラス基板とITO透明電極の間に挿入することで、光の取り出し効率を改善できることを実証した。使用した低屈折率物質は疎水処理したシリカエアロゲル薄膜（屈折率1.1以下）である。

## 3. まとめ

材料科学の一分野である「自己組織性分子を用いた新規発光機能材料の設計」の研究課題は一つの大きな研究成果の達成に向けて収束が計れるような種類の課題では決してなく、むしろ研究を遂行し、個々の研究成果が達成され、研究課題の見通しが良くなれば良くなるほど、更に研究の視野は広がり、課題の数は増加し拡散してゆくことになる。ここでは5年間の研究を収束させるという観点から、敢えていくつかの研究課題を結合させて見通しをよくした観点で研究成果を整理してみた。材料科学に基盤を置き、常に具体的な応用を視野に入れながらデバイス物理まで踏み込む姿勢を今後も続けることで、この5年間の研究を今後の更なる展開につなげて行きたい。

## 4. 平成11-12年度に発表した主な学術論文

1. S. H. Chen, D. Katsis, A. W. Schmidt, J. C. Mastrangelo, T. Tsutsui, T. N. Blanton, "Circularly polarized light generated by photoexcitation of luminophores in glassy liquid-crystal films", *Nature*, **397**, 506-508 (1999).
2. M. Era, Y. Ikeda, H. Tokuhisa, T. Tsutsui, "Electric conduction of electroluminescent metal chelate thin films", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **327**, 171-174 (1999).
3. T. Fuhrmann, T. Tsutsui, "Synthesis and properties of a hole-conducting, photopatternable molecular glass", *Chem. Mater.*, **11**(8), 2226-2232 (1999).
4. H. Jeong, D. Zou, T. Tsutsui, "Synthesis and electroluminescent properties of polyurethane with stilbene dye pendant", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **327**, 185-188 (1999).
5. S. Naka, H. Okada, Hiroyoshi Onnagawa, J. Kido, T. Tsutsui, "Time-of-flight measurement of hole mobility in Aluminum(III) complex", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(11A), L1252 - L1254 (1999).

6. F. Rohlffing, T. Yamada, T. Tsutsui, "Electroabsorption spectroscopy on tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum-based light emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, **86**(9), 4978-4984 (1999).
7. S. Tokito, T. Tsutsui, Y. Taga, "Microcavity organic light-emitting diodes for strongly directed pure red, green and blue emissions", *J. Appl. Phys.*, **86**(5), 2407-2411 (1999).
8. T. Tsutsui, K. Yamamoto, "Evaluation of True Power Luminous efficiency from Experimental Luminance Values", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(5A), 2799-2803 (1999).
9. T. Tsutsui, M.-J. Yang, M. Yahiro, K. Nakamura, T. Watanabe, T. Tsuji, Y. Fukuda, T. Wakimoto, S. Mayaguchi, "High quantum efficiency in organic light-emitting devices with iridium-complex as triplet emissive center", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(12 a), L1502-L1504 (1999).
10. Y. Yamaguchi, C. Ishii, D. Zou, T. Tsutsui, "Strong molecular structure dependences of emission bands in organic light-emitting diodes using bis(2-O-hydroxyphenyl)naphthoxazolate)Zinc(II) complexes as emitting layer", *Display and Imaging*, **8**(suppl.), 55-60 (1999).
11. T. Yamasaki, T. Tsutsui, "Fabrication and optical properties of two-dimensional ordered arrays of silica microspheres", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(10), 5916-5921 (1999).
12. M. Coelle, T. Tsutsui, "Patterning of organic light-emitting diodes containing a layer of perylene derivative using an He-Ne laser", *Synthetic Metals*, **111-112**, 95-97 (2000).
13. M.-J. Jan, T. Tsutsui, "Use of Poly(9-vinylcarbazole) as host material for Iridium Complexes in High-Efficiency Organic Light-Emitting Devices", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**(8A), L828-L829 (2000).
14. D. Katsis, H. P. Chen, S. H. Chen, L. J. Rothberg, T. Tsutsui, "Polarized photoluminescence from solid films of nematic and chiral-nematic poly(p-phenylene)s", *Appl. Phys. Lett.*, **77**(19), 2982-2984 (2000).
15. S. H. Lee, B.-B. Jang, T. Tsutsui, "Highly soluble fluorenyl-substituted poly(1,4-phenylenevinylene) for bright and efficient blue-green light-emitting diode", *Chem. Lett.*, **2000**, 1184-1185 (2000).
16. S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, T. Tsutsui, "High electron mobility in bathophenanthroline", *Appl. Phys. Lett.*, **76**(2), 197-199 (2000).
17. S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi, T. Tsutsui, "Carrier transport properties of organic materials for EL device operation", *Synthetic Metals*, **111-112**, 331-333 (2000).
18. S. Tokito, K. Noda, H. Tanaka, Y. Taga, T. Tsutsui, "Organic light-emitting diodes using novel metal-chelate complexes", *Synthetic Metals*, **111-112**, 393-396 (2000).
19. M. Yahiro, D. Zou, T. Tsutsui, "Recoverable degradation phenomena of quantum efficiency in organic EL devices", *Synthetic Metals*, **111-112**, 245-247 (2000).
20. T. Yamada, F. Rohlffing, T. Tsutsui, "Distribution of average electric field in tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum and 4,4'-bis(N-(1-naphthylamino)-biphenyl)-based double-layer light-emitting diodes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 1382-1386 (2000).
21. T. Yamada, F. Rohlffing, D. Zou, T. Tsutsui, "Internal electric field in tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq) based light emitting diode", *Synthetic Metals*, **111-112**, 281-284 (2000).
22. T. Yamada, D. Zou, H. Jeong, Y. Akaki, T. Tsutsui, "Recoverable degradation and internal field forming process accompanied by the orientation of dipoles in organic light emitting diodes", *Synthetic Metals*, **111-112**, 237-240 (2000).
23. T. Yamasaki, K. Sumioka, T. Tsutsui, "Organic light-emitting device with ordered monolayer of silica microspheres as scattering medium", *Appl. Phys. Lett.*, **76**(10), 1243-1245 (2000).
24. D. Zou, T. Tsutsui, "Voltage shift phenomena introduced by reverse-bias application in multilayer organic light emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, **87**(4), 1951-1956 (2000).