

自己組織性分子を用いた 新規発光機能材料の設計

筒井 哲夫 (九州大学大学院総合理工学研究科)

液晶構造を持つガラス薄膜、三重項発光材料としての有機金属化合物、有機//無機層状ペロブスカイト化合物などの新規発光材料を探索し、分子性発光機能材料の新しい可能性を開拓した。特にイリジウム化合物からの三重項発光を利用して有機ELの発光効率の著しい向上を達成した。マイクロ共振器構造を用いた有機ELデバイスの発光特性制御法を確立し、一方マイクロ共振器構造を用いた発光特性の詳細な解析から有機ELの光取り出し効率の向上の新しい手法を見いだした。

Construction of Novel Emissive Systems Using Self-Organization of Molecules

Tetsuo Tsutsui (Kyushu University)

Novel class of organic emissive materials, such as glass-forming liquid crystalline materials, organometallic compounds as a triplet emitter and organic/inorganic layered perovskite compounds, have been proposed based on surveys of variety of self-organized molecular systems. Specifically, a drastic increase of emissive efficiency in organic LEDs has been attained using organic iridium compounds. The method of controlling emissive properties of organic LEDs by using microcavity structures has been established. A new method of enhancing light couple-out efficiency in conventional organic LEDs has been proposed based on the detailed analyses of emissive characteristics of microcavity-type LEDs.

1. 研究テーマ

「自己組織性分子を用いた新規発光機能材料の設計」

研究代表者： 筒井哲夫 （九州大学 大学院総合理工学研究院）

2. 研究の概要

基本構想および有機エレクトロニクス研究の中の現在の位置づけ

平成7年の研究提案の時点では世界最初の有機ELディスプレイが実用化直前の情勢であり、有機ELに関する科学技術はまさに開花寸前であった。有機薄膜を数層積層した約100ナノメートルの膜厚の超薄膜に一对の電極を取り付けた極めて単純な構造のデバイスに10V以下の直流電圧で電流を注入することで高輝度の面状発光が取り出せることは大きな驚きであり、研究者にとって是有機化合物を用いた本格的なエレクトロニクスが展開できるという確信を深めた時期でもあった。我々はそのような状況の中で基礎研究としての有機発光材料・デバイス並びに有機エレクトロニクス全般をどの方向に展開するかという観点から研究提案を行った。フラットパネルディスプレイとしての有機ELに直接関係する開発研究は企業の研究者が主体となる技術開発であり、大学等の研究者が主体的に取り組む戦略的基礎研究ではもはやあり得ないとの立場から、我々の戦略目標としては、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、新しいエレクトロニクス・フォトンクス材料としての体系を構築することであると考えた。

この時点からわずか5年で有機ELと有機エレクトロニクスを取り巻く情勢は激変した。今や、13インチのフルカラーディスプレイの試作が報告され、数年以内にフルカラーの小型有機ELディスプレイを誰もが手にしていることは間違いのない情勢である。このように激変する研究開発環境の中で、我々の基礎研究がこの有機ELの急展開自体にどのような影響を及ぼし得たのか、他方この激変の中においても短期的な課題にのみ感わされずに次世代の技術につながる方向性を示すことができたかが現時点での我々の研究の総括となる。

5年前に我々の挑戦課題というべきものがふたつあった。第一は有機EL

に用いる分子性材料は本来持っている多様な潜在的な可能性のうちのごく一部分しか利用されていない、即ち有機EL材料の設計に分子性材料の最大の特徴である自己組織性が生かされていないことであり、自己組織性を生かした有機EL材料の可能性を実験的に示すことであった。第二には有機ELに用いる有機薄膜の膜厚が可視光の波長以下であり、有機ELデバイスは本質的に光の放射場の量子光学的制御が可能な構成を持っているので、この方向での新しい可能性を探ることであった。即ち、微小共振器やフォトニック結晶の概念を有機ELに導入することで、有機材料を用いる発光デバイスの新しい方向性を示すことを考えた。この時点での提案は「発光の制御」の可能性の方向に焦点が集中していて、電流駆動型電子デバイスを更に発展させる方向の「電子の制御」についての取り組みは敢えて対象としていなかったのである。しかし、現時点では、ディスプレイ応用の急進展の影響も加わって、有機EL並びにそれを拡張した概念としての有機エレクトロニクスデバイスの研究開発での最重要事項は、電子の制御の側面であり、発光制御の側面の研究開発はより長期的な課題との位置づけになってきた。

当初の研究目標の観点からみた研究成果

液晶材料を自己組織系発光材料に利用して新しい分野を切り拓く仕事は本研究の前半において大きな成果を挙げた。有機ELデバイスに直線偏光発光性を取り入れることの可能性を示し、この分野に世界的に関心が高まるきっかけの一つを作った。又、カイラルネマチック液晶構造を利用して円偏光発光を取り出す可能性も示した。

発光材料の研究としては、金属キレート化合物について系統的な探索研究を実施した。一方フルオレン構造を持つオリゴマー及びポリマーを系統的に合成し、発光材料としての可能性を検討した。

従来原理的確認はできても、デバイスの性能や安定性が不足することが問題であった一次元微小共振器構造型発光デバイスにおいて、共振器構造の新しい設計指針を提示し、極めて高性能で安定な発光デバイスを実証した（豊田中研グループの成果）。一方、カイラルネマティック構造を微小共振器として用いる研究をロチェスター大学のグループとの共同研究として実施してきた。

有機アミン成分に発色団を組み込んだ層状ペロブスカイトの合成に成功し、無機ペロブスカイト半導体層の励起子から有機発色団の三重項状態への効率

的なエネルギー移動の発現を見いだした。一方、 PbI_2 と有機アミン類の共蒸着でペロブスカイト薄膜を真空下で調製する手法（乾式法）を確立し、高品質の層状ペロブスカイト薄膜が調製できるようになった。共蒸着法を発展させ、 NaCl 基板などの結晶基板上にエピタキシャル成長できることも実証した。

ポリスチレンやシリカの微小球を二次元的および三次元的に配列する独自の手法を開拓し、配列の秩序やドメインサイズの点で最高レベルの実験試料を調製できた。それを用いて、2次元配列体について可視光領域の光学的バンド図を描いた。発光中心を微小球中に埋め込んだ構造体を用いて、発光特性に及ぼすストップバンドの影響を実験的に明らかにした。ここ1~2年微小球を用いるフォトニック結晶の研究が世界的に急速に興味を集めてきたので、我々は研究の焦点を一般的な光物性探究から新規物質系の探索にシフトすることとし、シリカ微小球配列体（シリカオパール）の空隙に発光性物質を埋め込んだ系や、微小球配列体のレプリカを用いるいわゆる逆オパールの調製の研究へ展開した。シリカオパールの空隙に層状ペロブスカイト化合物を埋め込み、シリカオパールが持つストップバンド（フォトンモード）とペロブスカイト化合物のエキシトンモードの強結合系を室温でスペクトルの分裂として確認できた。シリカオパールの空隙にモノマーを充填して光重合させた後、シリカ球を除去する方法でポリマー逆オパールを作製した。このポリマー逆オパールは変形可能であり、フォトニック結晶としてのポリマー逆オパールの光学特性を力学変形により変更できることを示唆した。

有機EL研究開発への直接貢献としての研究成果

有機金属化合物を発光中心に用いるいわゆる三重項発光材料を用いて有機ELの発光効率を従来より3~4倍に向上できることを実証した。従来5%程度が限界だと認識されていた外部量子効率の値を20%程度まで向上できる実験的な裏付けが得られたことで、有機ELディスプレイの開発研究は新しい段階を迎えた。現在、三重項材料を用いる有機ELの開発研究は世界的にホットな実用開発研究のターゲットとなっている。

有機ELデバイスは波長のオーダーの共振器構造を本質的に備えているので、面発光成分、導波光成分、吸収損失成分の割合はデバイス構成を工夫することで変更可能であるという発想から、屈折率が空気に近い（1.1以下）固体としてシリカエアロゲルが利用可能であることを見いだした。現在のところ、1.5~2.0倍に光取り出し効率を向上できることを実験的に示すことがで

きており、実用化を念頭においた実証研究を展開しつつある。これまで有機ELにおいて光取り出し効率は20%程度であり、これを変更できる手段はないと見られていたが、光取り出し効率向上の例が提示されたことで、様々な方法が探求され始めた。有機ELの研究開発への波及効果は非常に大きい。

以上の二つの成果から、将来有機ELは外部量子効率として40%程度、視感度効率としては80-100 lm/Wの高い効率を利用できるという、従来に例がない高効率面状光源に成長する道筋が見えてきた。

3. 主要成果の図表による説明

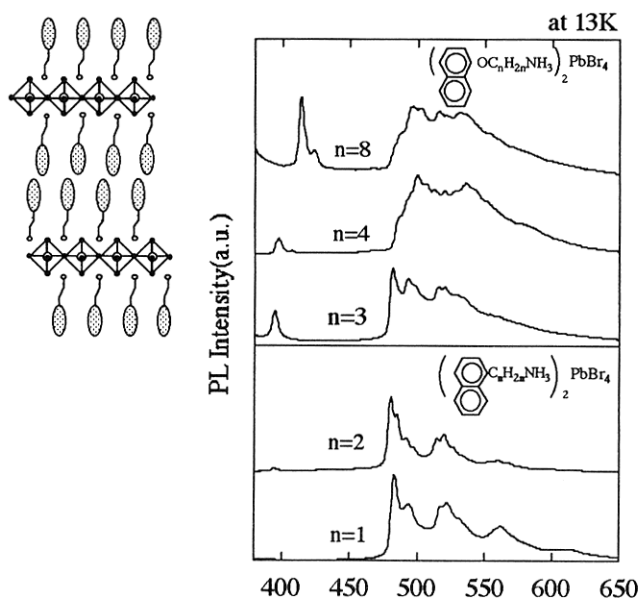


図1 ナフタレン環を持つ有機/無機層状ペロブスカイト薄膜における二次元量子井戸励起子（無機層）からナフタレン環（有機層）の三重項励起状態への励起エネルギー移動。二次元励起子とナフタレン環の距離が短いほど効率よくエネルギー移動が生じる。

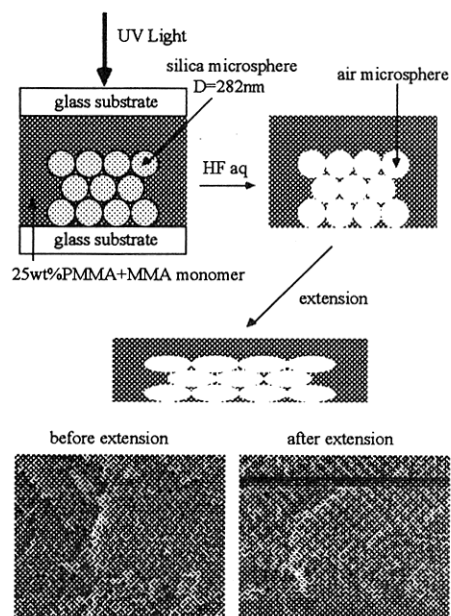


図2 変形したポリマー逆オパール
の作製法と得られたポリマー逆オパール
のSEM写真

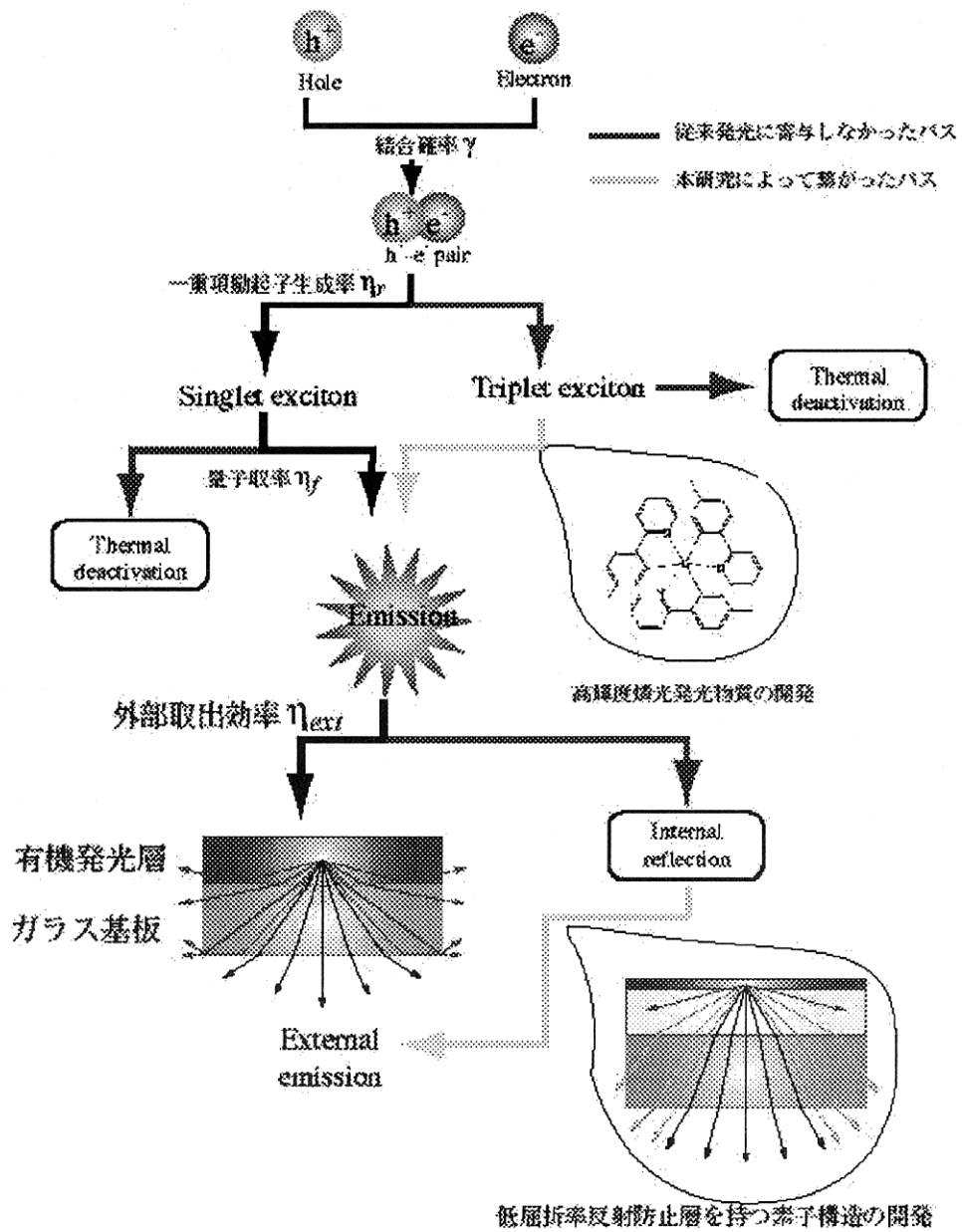


図 3 有機ELデバイスで発光効率を向上させた道筋を示す概念図。りん光発光物質の採用により発光に寄与する励起状態を増加させ、一方では低屈折率シリカエアロゲル薄膜を挿入することにより、光取り出し効率を増加させることができる。

4. 主要論文リスト

1. J. Bettenhausen, P. Stroehriegl, W. Brutting, H. Tokuhisa, T. Tsutsui, "Electron transport in a starburst oxadiazole", *J. Appl. Phys.*, **82**(10), 4957-4961 (1997).
2. M. Era, T. Hattori, T. Taira, T. Tsutsui, "Self-organized growth of Pbl-based layered perovskite quantum well by dual-source vapor deposition", *Chem. Mater.*, **9**(1), 8-10 (1997).
3. M. Era, K. Maeda, T. Tsutsui, "PbBr-based layered perovskite containing chromophore-linked ammonium molecules as an organic layer", *Chem. Lett.*, **1997**(12), 1235-1236 (1997).
4. T. Nakayama, T. Tsutsui, "Enhancement in 1-D optical resonator device with organic films", *Synthetic Metals*, **91**, 57-59 (1997).
5. H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, "Liquid crystalline oxadiazole with electron transporting capability", *Chem. Lett.*, **1997**(4), 303-304 (1997).
6. T. Tsutsui, "Progress in Electroluminescent Devices Using Molecular Thin Films", *MRS Bulletin*, **22**(6), 39-45 (1997).
7. T. Tsutsui, E. Aminaka, D. U. Kim, "Extended molecular design concept of molecular materials for electroluminescence: sublimed-dye films, molecularly doped polymers and polymers with chromophores", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **355**, 801-814 (1997).
8. M. Era, K. Maeda, T. Tsutsui, "Enhanced phosphorescence from naphthalene-chromophore incorporated into lead bromide-based layered perovskite having organic-inorganic superlattice structure", *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 417-420 (1998).
9. H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, "Novel Liquid Crystalline Oxadiazole with High Electron Mobility", *Appl. Mater.*, **10**(5), 404-406 (1998).
10. H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, "Polarized electroluminescence from smectic mesophase", *Appl Phys. Lett.*, **72**(21), 2639-2641 (1998).
11. T. Yamasaki, T. Tsutsui, "Spontaneous emission from fluorescent molecules embeded in photonic crystal consisting of polystyrene microspheres", *Appl. Phys. Lett.*, **72**(16), 1957-1959 (1998).
12. D. Zou, M. Yahiro, T. Tsutsui, "Improvement of current-voltage characteristics in organic light emitting diodes by application of reversed-bias voltage", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**(11B), L1406-L1408 (1998).
13. D. Zou, M. Yahiro, T. Tsutsui, "Spontaneous and reverse-bias induced recovery behavior in organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **72**(19), 2484-2486 (1998).
14. 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).
15. T. Fuhrmann, T. Tsutsui, "Synthesis and properties of a hole-conducting, photopatternable molecular glass", *Chem. Mater.*, **11**(8), 2226-2232 (1999).
16. 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).
17. F. Rohlfling, T. Yamada, T. Tsutsui, "Electroabsorption spectroscopy on tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum-based light emitting diodes", *J. Appl. Phys.*, **86**(9), 4978-4984 (1999).
18. 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).
19. T. Tsutsui, K. Yamamoto, "Evaluation of True Power Luminous efficiency from Experimental Luminance Values", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(5A), 2799-2803 (1999).
20. 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).
21. 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).
22. 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).
23. 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).
24. 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).
25. S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, T. Tsutsui, "High electron mobility in bathophenanthroline", *Appl. Phys. Lett.*, **76**(2), 197-199 (2000).
26. T. Yamada, F. Rohlfling, 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).
27. 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).
28. 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).

5. 外部発表件数

論文 68 件

口頭発表

国内発表 110 件

国際会議発表 80 件

特許出願 3 件