

# 有機薄膜 E L 素子（ホール輸送層材料と E L 特性）

中 茂樹, 由雄 隆徳\*, 柴田 幹  
女川 博義, 宮下 和雄

## 1. はじめに

蛍光物質に電場を加えたとき発光する現象を電界発光または E L と呼んでいる。有機物の分野では、古くから有機化合物の単結晶に、効果的に電子とホールを注入することによって強い発光が生じることが知られていた。

近年、発光層材料とホール輸送層材料に有機薄膜を用いた二層構造有機薄膜 E L 素子が報告されている<sup>(1)-(4)</sup>。

本研究では、ホール輸送層材料を変える事によって、電流密度及び、発光輝度の変化を調べてみた。その結果、現在ホール輸送層材料としてよく用いられている T P D と電流注入効率および発光輝度特性において同レベルまたは、越える性質の材料があった。

## 2. 実 験

### 2.1 素子の製作

素子構成は図 1 に示すように I T O / H T L / E M L / C a / A l [但し、I T O : Indium-Tin-Oxide 陽極, H T L : ホール輸送層, E M L : 発光層 (A l q 3), C a : 陰極, A l : C a 酸化保護陰極] を順次積層した構造である。

E L 素子の作製は、十分に洗浄した 25mm 角 I T O 基板上に、ホール輸送層および発光層を抵抗加熱真空蒸着法によりそれぞれ 50nm (但し、T P D は 40nm) 成膜した。2 層の有機層は真空中で連続蒸着により成膜している。有機層を蒸着後一度真空を破り、再度真空中に排気して電子ビーム蒸着法により陰極材料として仕事関数が小さく電子注入に有利な C a を 130nm, またその上に C a の急激な酸化を防ぐために A l を 500nm 程度成膜した。蒸着中の速度および膜厚は蒸着装置内に設置した水晶振動子膜厚計を用いモニターし制御した。蒸着中の真空度は  $3 \times 10^{-5}$  Torr, 基板温度は室温である。

### 2.2 試料

発光層材料には 8-キノリノール A l 錯体 (A l q 3, 図 2 a) を使用した。ホール輸送層材料にはヒドラゾン系 (図 2 b), アリールアミン系 (図 2 c), オキサジアゾール系 (図

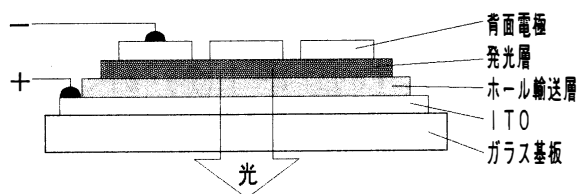
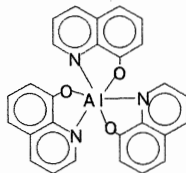


図 1 二層構造有機薄膜 EL 素子の構造

\*小松製作所

2 d), ピラゾリン (図 2 e), アリールアミン系 (図 2 f) および, トリフェニルジアミン (TPD, 図 2 g) を使用した。ホール輸送層材料は一般に電子複写機に使用されている OPC 材料として用いられている材料である。各有機層材料の蒸着源の状態と蒸着膜の色を表 1 に示す。温度は使用した蒸着装置内での昇華または、融解するときの温度である。

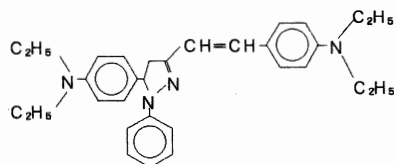
## 発光層材料



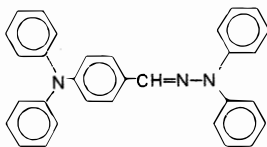
## (a) Alq3

[tris (8-hydroxy  
-quinoline) alminium]

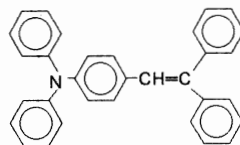
## ホール輸送層材料



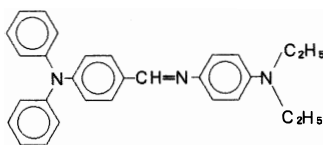
## (e) P-1 (ピラゾリン)



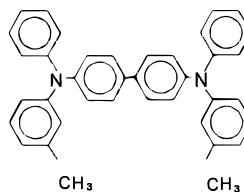
## (b) H-2 (ヒドラゾン系)



## (f) S-1 (アリールアミン系)

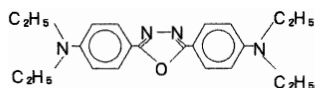


## (c) I-1 (アリールアミン系)



## (g) TPD

[N, N'-diphenyl-N, N'  
-(3-methylphenyl)  
-1, 1'-biphenyl-4, 4'  
-diamine]



## (d) O-1 (オキサジアゾール系)

図 2 各有機材料の分子構造式

表 1 各有機層の蒸着状態と蒸着膜の色

材料名	蒸着温度	昇華 or 融解	蒸着膜の色
Alq3	150℃	昇華	黄色
H-2	150℃	融解	黄色
I-1	130℃	融解	黄色
O-1	130℃	融解	無色
P-1	150℃	融解	黄色
S-1	130℃	融解	黄色
TPD	100℃	融解	無色

## 2.3 測定

諸特性の測定は、 $10^{-2}$ Torr 程度の真空度、室温で行った。素子の発光輝度の測定は輝度計を用いて測定した。測定した素子の大きさはすべて  $3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  である。素子の極性はITOの電極側を正、背面電極側を負としたときを正バイアスとした。

## 3. 結果

### 3.1 電流注入効率について

図3に各ホール輸送層に対するEL素子の電圧—電流特性を示す。電流注入効率の優れた順に並べると P-1, H-2, I-1, S-1, O-1 となっている。電流注入効率が一番優れているP-1と一番劣っているO-1とでは電圧が20Vで比べると100倍程度電流密度が違う。また、最大電流値の一番大きいH-2と一番小さいO-1とでは20倍程度最大電流値が違う。

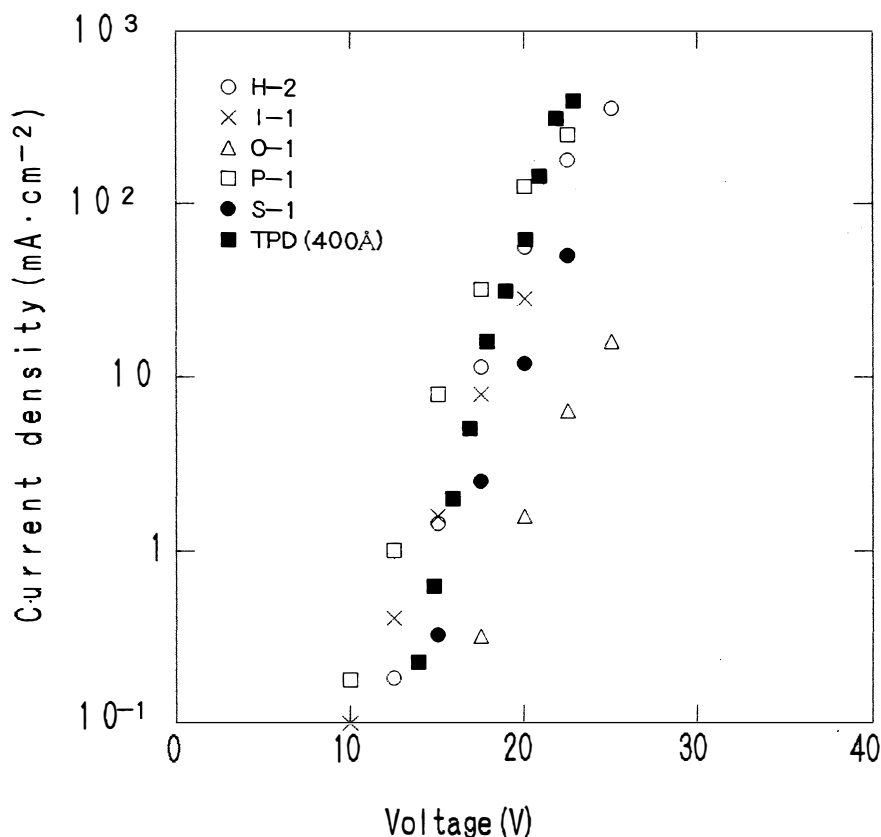


図3 各ホール輸送層の電圧—電流密度特性  
ITO/HTL (50nm)/Alq3 (50nm)/Ca/Al

### 3.2 発光効率について

図4で各ホール輸送層の電流密度—発光輝度特性を示す。発光輝度特性の優れた順に並べると S-1, O-1, H-2, P-1, I-1 となっている。しかし、S-1とO-1とH-2および、P-1とI-1はほぼ同じ発光効率である。

H-2においては電流密度 $300\text{ mA/cm}^2$ で $1000\text{ cd/m}^2$ を得ている。

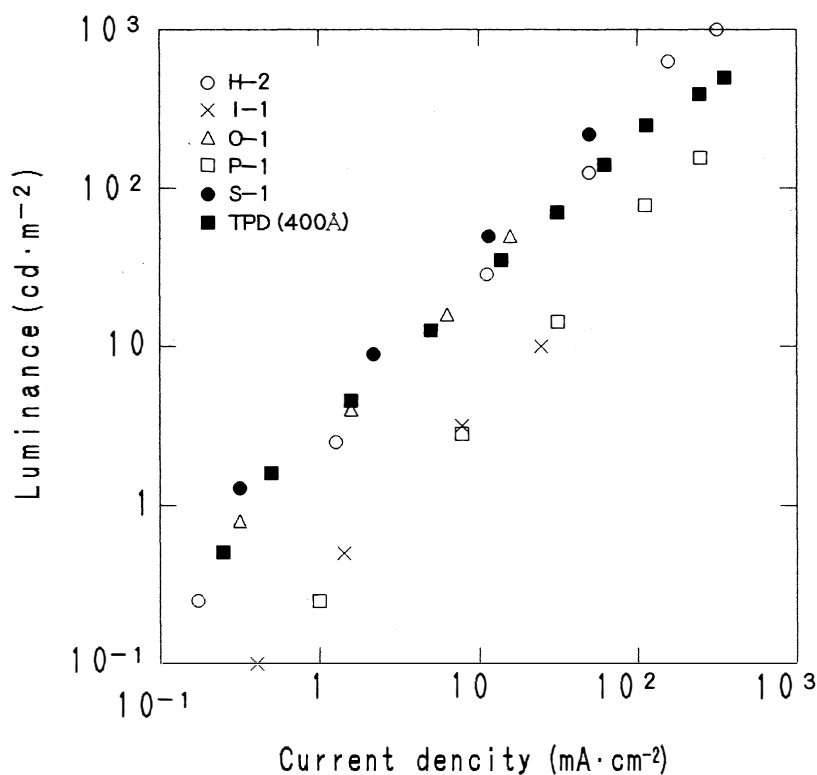


図4 各ホール輸送層の電流密度—発光輝度特性  
ITO/HTL (50nm)/Alq3 (50nm)/Ca/Al

#### 4. 考 察

今回の結果よりホール輸送層材料を変えることによって発光輝度の変化が見られた。また、各特性により電流密度特性の優れている材料が発光輝度特性でも優れているとは必ずしもいえないが総合的にホール輸送層材料としてヒドラゾン系化合物のH-2が優れていると思われる。

今後の課題として、まだ駆動電圧が高いと考えられるので作製条件などの工夫が必要である。また、今回報告はしなかったが試料の寿命の向上もめざす必要がある。

#### 謝 辞

実験結果について討論頂いた、富士電機総合研究所内基礎研究所の古庄昇、鍋田修両氏に深く感謝いたします。

また、本研究を進めるにあたり、実験に御協力を頂いた院生の皆様に感謝いたします。

#### 参考文献

- (1) C. W. Tang, S. A. Vanslyke : Appl. Phys. Lett., 51, (1987) 913.
- (2) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito : Jpn. J. Appl. Phys., 27, (1988) L269
- (3) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito : Japan Display'89, (1989) 708
- (4) 森川通孝, 安達千波矢, 筒井哲夫, 斉藤省吾 : 電子情報通信学会論文誌, C-II Vol. J73-C II No. 11 (1990) 661
- (5) 森竜雄, 杉村栄市, 水谷輝吉 : 電子情報通信学会技術研究報告, OME89-51, (1989. 12. 19)

## Organic Thin Film Electroluminescent Devices —The Influence of Hole-Transport-Layer Materials on EL Characteristics—

Shigeki Naka, Takanori Yoshio\*, Miki Shibata  
Hiroyoshi Onnagawa and Kazuo Miyashita

Six kinds of organic materials were tested for hole-transport-layer in the single hetero structure of organic thin-film EL devices. 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq3) was used as an emission layer material.

Both layers were evaporated continuously in a vacuum chamber without breaking vacuum. The film thickness of each organic layer was about 50 nm. Metal Ca was evaporated as a cathode material with small work function. 4-(diphenylamino) benzaldehyde-N, N-diphenylhydrazone functioned as best hole transport material. The brightness of the EL device of Alq3 and hydrazone was  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  at  $300\text{mA}/\text{cm}^2$ .

[英文和訳]

## 有機薄膜エレクトロルミネッセント素子 ——ホール輸送材料によるEL特性の変化——

中 茂樹, 由雄 隆徳, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

6種類の有機物質をシングルヘテロ構造有機エレクトロルミネッセント素子のホール輸送材料として調べた。発光層材料として8ヒドロキシキノリン-アルミニウム (Alq3) を用いた。両層を真空チャンバーの真空を破らずに連続的に蒸着した。各有機層薄膜の厚みは約50nmとした。仕事関数の小さな陰極材料として金属Caを蒸着した。ヒドラゾンの導電率が最も高くホール輸送材料として最も優れていた。ヒドラゾンとAlq3の組み合わせによるEL素子の輝度は $300\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で $1000\text{cd}/\text{m}^2$ であった。