

## 1

有機ELの発見と  
実用化への歴史

## 有機単結晶の発明

EL (Electro Luminescence) と呼ぶのは電界発光のことです。電気エネルギーを光エネルギーに変換することで起こります。有機ELはこの電気→光エネルギー変換を有機材料で実現するものです。電界発光するデバイスには、無機EL、半導体発光ダイオード(LED)があります。有機ELは日本以外では有機LED (Organic LED、略してOLED) (オレド)とも呼ばれます。名前は「見似ていますが、有機ELは、無機ELとは発光原理が異なっている電界発光であり、半導体LEDと同じ原理です。無機ELの電界発光は真性EL、有機EL (LED) と半導体LEDは注入型ELと呼ばれるものです。それぞれの違いについては4・5項で説明します。では電界発光素子の歴史を紐解いてみましょう。

この3つのデバイスのうち、最も早く発見されたのは半導体LEDで、1923年のことです。無機ELも少し遅れて1936年に発見されました。

有機電界発光素子の研究のきっかけはブリッジマン法による有機単結晶の作成で、1950年代後半以降に研究が進展します。純度の高い有機単結晶ができると、それを劈開して電極を取り付け、電圧を印加して、電界発光を観測することができました。こうした研究が1980年代まで続けられました。しかし、単結晶を劈開した試料ではその厚さがmmオーダーや数100μmと厚かったため、1MV/cm程度の電圧を実現するためには非常に高い電圧が必要でした。電圧が高いと試料中ばかりでなく、外周部にも電界ができるので、試料外周を流れる電流(表面漏れ電流)が生じます。最終的には試料表面に放電が走り、試料内部に電圧が印加できなくなります。それで試料厚を薄くして印加電圧を低くするように薄膜を利用しましたが、発光強度が十分ではありませんでした。手詰まりになりつつあった研究にブレークスルーとなる論文が1987年に発表されました。

## EL素子開発の歴史

年	無機EL	半導体LED	有機電界発光素子
1923		SiC単結晶のEL	
1936	ZnS粉末からのEL		
1952	面状ランプの発表(米シルベニア社)	Ge pn接合からの赤外線発光	
1953			Magnesium chlorateの発光
1955		GaPの橙色の発光	
1956			(Bridgeman法による有機単結晶作成)
1959			アントラセン単結晶のEL
1962		LEDの発明(N. Holonyak)	
1967	二重絶縁層構造の提案		
1968		GaAs <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> 赤色LEDの製品化(米GE)	
1974		GaP:N緑色LED製品化	
1983	橙黄色パネル製品化(日シャープ)		PVCキャスト膜のEL
1985		低温バッファ層導入	
1987			Tang&VanSlykeの発表(Alq <sub>3</sub> のEL)
1989		SiC青色LEDの発表 pn型GaN青色LEDの発表	Tang 色素ドーパ素子発表
1990			PPVのELの発表
1992			高輝度青色有機ELの発表(出光興産)
1993		InGa <sub>n</sub> /AlGa <sub>n</sub> 高輝度青色LED発表	
1994		フルカラーLEDシステムの実用化	
1995		青色半導体レーザの発表	
1997			緑色有機EL製品化(パイオニア) 光変換によるカラーディスプレイ(出光興産)
1998			RGB並置によるカラーディスプレイ(パイオニア)
1999	カラーディスプレイの製品化(iFire)	青色半導体レーザ製品化	白色+フィルタによるカラーディスプレイ(TDK)
2000			[ノーベル化学賞(導電性高分子)]
2003			AM方式の商品化(SKD)
2005	ディスプレイ開発中止		40インチディスプレイ(Samsung)
2007			有機ELテレビの商品化(ソニー)
2009			155インチ有機ELディスプレイ(三菱電機・パイオニア)
2010			オーロラビジョンOLED商品化(三菱電機・パイオニア)
2012			55インチ有機ELテレビ(Samsung, LG) 有機EL照明パネルの市販化(各社)
2013			56V型4K有機ELテレビ開発(ソニー) 55インチ有機ELテレビ販売(Samsung, LG)
2014		[ノーベル物理学賞(青色LED)]	55インチ4K有機ELテレビ販売(LG)

## 用語解説

**LED**: Light-Emitting Diodeの略で、発光ダイオードのこと。

**劈開**: 結晶の割れやすい結晶面を出すこと。ダイヤモンドも簡単に劈開できる。

**LB膜**: Langmuir-Blodgett膜の略で、水面に展開した基板に移しとった単分子膜。

要点  
BOX

- 電気エネルギーを光エネルギーに変換
- 昔は有機電界発光素子、今は有機EL
- 素子厚はmmオーダー、印加電圧はkV!?

# 2

## 有機ELのしくみと特徴

薄膜と多層と機能分離

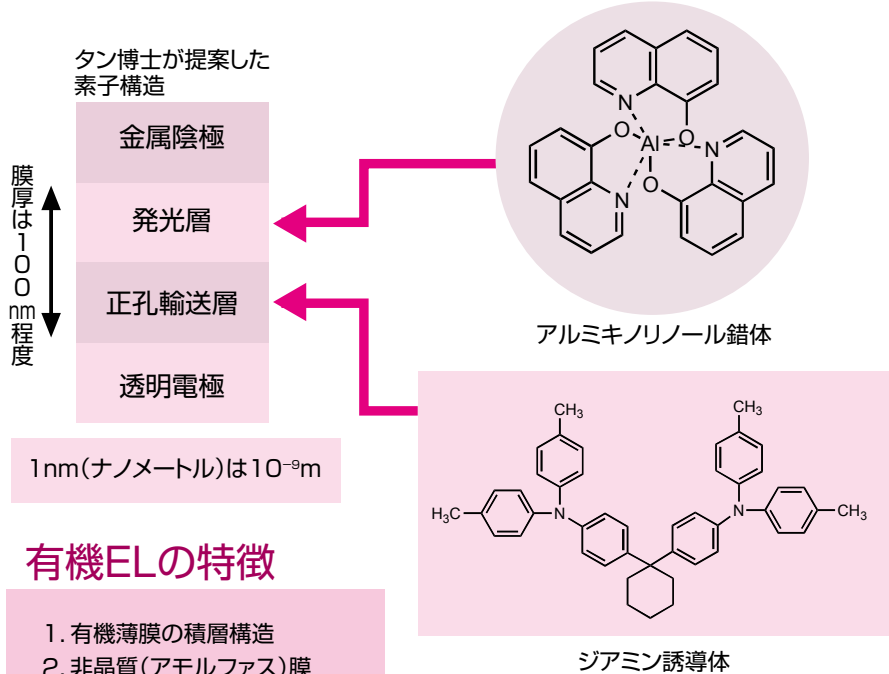
有機ELと有機LEDと2つの名称があることを1項で述べましたが、有機ELの名称はブレイクスルーとなる発表をきっかけに日本で用いられたわけです。それは、当時米国コダック社の研究員であったチン・ワン・タン(Ching Wang Tang)博士(現ロチェスター大学教授)が発表した「Organic Electroluminescent Diodes」という論文でした。実はそれまで有機電界発光素子は周りを暗くして見ないと発光がよくわからないほど弱い光でした。この論文で1000cd/m<sup>2</sup>を越える光強度が10V以下という直流電圧で実現されたのです。さらに驚いたことに、試料の膜厚は有機層だけなら200nm未満で、陽極と陰極の厚さを加えても1μm未満という、従来では考えられない薄さでした。それまでも1μm程度の素子が作成されたことはありますが、大抵は電圧が高電界になる前に素子が絶縁破壊を起こしていました。しかし、このデバイスは1MV/cm以上の電界でも素子が絶縁破

壊を起こすことなく、電流を流すことができたのです。それではその特徴を見てみましょう。

- 発光材料に対して、正孔輸送材料を組み合わせた(機能分離)
- 従来の多結晶質な膜質に代え、非晶質な膜質を利用した
- 高電界を得るために100nm程度の膜厚にした(高電界の実現)
- 再結合領域を電極近傍から離して、金属消光の影響を弱めた
- 有機膜との密着性の悪い低仕事関数のMgにAgを合金化させ、安定な陰極を実現した

実は積層構造を利用するというアイデアはすでに報告されていましたが、そのときの組み合わせがあまり良くなかったために十分な性能が出ていませんでした。

### 最初の有機EL素子



正孔輸送材料であるジアミン誘導体と金属錯体であるアルミキノリノール錯体の組み合わせにより、明るい所でもはっきり確認できる有機電界発光素子が実現されました。

### 有機ELの特徴

1. 有機薄膜の積層構造
2. 非晶質(アモルファス)膜
3. 駆動は10V程度の直流電圧
4. Mg:Ag陰極

透明電極から正孔を、陰極から電子を注入し、有機層の中間付近で発光させる原理です(黄緑色の発光)。効率はそれほど高くはありませんが、基本となる重要なデバイスです。

タン博士の発表以前の有機の発光素子は、暗室でないと確認できない弱い光でした。タン博士以後の積層型有機電界発光素子は従来タイプと区別して「有機EL素子」と呼ばれます。タン博士発表以前の素子は電界発光素子でも有機ELとは呼びません。日本以外では有機発光ダイオード(OLED, オレッド)とも呼ばれます。



#### 用語解説

**絶縁破壊**: 電圧を印加している電極間の試料がジュール熱などで組成・構造が維持できなくなり、短絡すること。  
**金属消光**: 励起状態にある分子が発光せずに熱を放出して基底状態に戻ることを消光と呼ぶ。金属が原因となるものが、金属消光で、酸素や水なども原因となる。

#### 要点BOX

- ブレイクスルーとなるタン博士の研究論文
- 非晶質薄膜の利用
- 陰極にMg:Ag合金を利用

## 3

3原色を一番早く  
実現したのは有機EL

普及は自動車から始まった

1項の表をもう一度眺めてみましょう。半導体LEDの実用化は1968年頃、無機ELの実用化は1983年頃で、前者は発見から45年後、後者は47年後です。有機電界発光素子は1959年にアントラセン単結晶の電界発光が観測されたところから見ると、38年後に実用化されました。有機ELの発表から見ると、10年後に実現されたわけです。

特に注目して欲しいのは、有機ELが実用的な明るさのRGB(赤・緑・青)3原色を最も早く実現したことです。半導体LEDでは青色発光の実現に時間がかかりましたが、有機ELではそれよりも先に光興産が青色発光を実現し、実用レベルのRGB3原色は1992年に出そろいました。無機ELは青の実現を1990年後半まで待たねばなりません。残念ながらフルカラーシステムでは半導体LEDが1994年に実現し、先を越されてしまいました。有機ELにおいても色変換によるカラーディスプレイは199

7年に出光興産が、RGB並置方式によるカラーディスプレイは1998年にパイオニアがそれぞれ発表しました。無機ELのカラーディスプレイは2000年にToshibaが発表しました。

有機ELディスプレイの製品は、1997年にパイオニアが人の視感度の最も良い緑色単色の表示素子を実現しましたが、意外にも車載用FM文字多重レシーバーでした。この意外にもというのは、車載される計器類にはかなりの厳しい条件が求められますので、現在も素子寿命の向上が謳われている中で、当時の状況からするとかなりの驚きでもありました。しかしながら、車載用として有機ELはAV機器以外のメーター類にも浸透しつつあります。

現在、有機ELデバイスは、モバイルAV機器の情報画面、携帯電話のメインディスプレイなどに広く採用されています。2007年秋にはTVが商品化されました。

## 有機ELの表示デバイス

世界初の有機EL搭載のFM文字レシーバー



車載環境はかなり過酷(真夏のダッシュボード上の温度は80°C)ですので、当時の状況からも挑戦的な試みと言えるでしょう。(文字は緑色で表示されています) (パイオニア株の提供による)

世界初のパッシブ型フルカラー有機ELディスプレイ



Pioneer 有機ELフルカラーディスプレイ試作パネル  
(パイオニア株の提供による)

KodakのデジタルカメラLS633



(コダック株の提供による)

三洋電機とコダック社の合併会社であるSKディスプレイが初めて商用化したAM方式による有機ELカラーディスプレイを搭載。

## 要点BOX

- 高輝度青色発光素子は半導体LEDより先に発表された
- 車載用AV機器として製品が実用化