

液体発光型ディスプレイ

Liquid Light-Emitting Display

水野 幸民 齊藤 信美 榎本 信太郎

■ MIZUNO Yukitami ■ SAITO Nobuyoshi ■ ENOMOTO Shintaro

発光溶液に交流電圧を印加して起こる電気化学発光 (ECL : Electrogenerated ChemiLuminescence) には、直流駆動の有機 EL (ElectroLuminescence) では避けがたい“電極への不純物蓄積”という寿命劣化要因がないと期待される。東芝は、ECL の発光機構の考察、及び比較実験から、ルブレンよりもポリフルオレン化合物である PBDOHF (Poly [9,9'-bis (3,6-dioxaheptyl) fluorene-2,7-diyl]) のほうが、発光の応答速度が速い ECL 材料であることを明らかにした。更に、PBDOHF とその類似体 (交互共重合体) の発光波長の評価から、共役長の長さで発光色が制御できることを明らかにした。分子構造の観点から追究することにより、フルカラーディスプレイ用の材料開発を加速できると期待される。

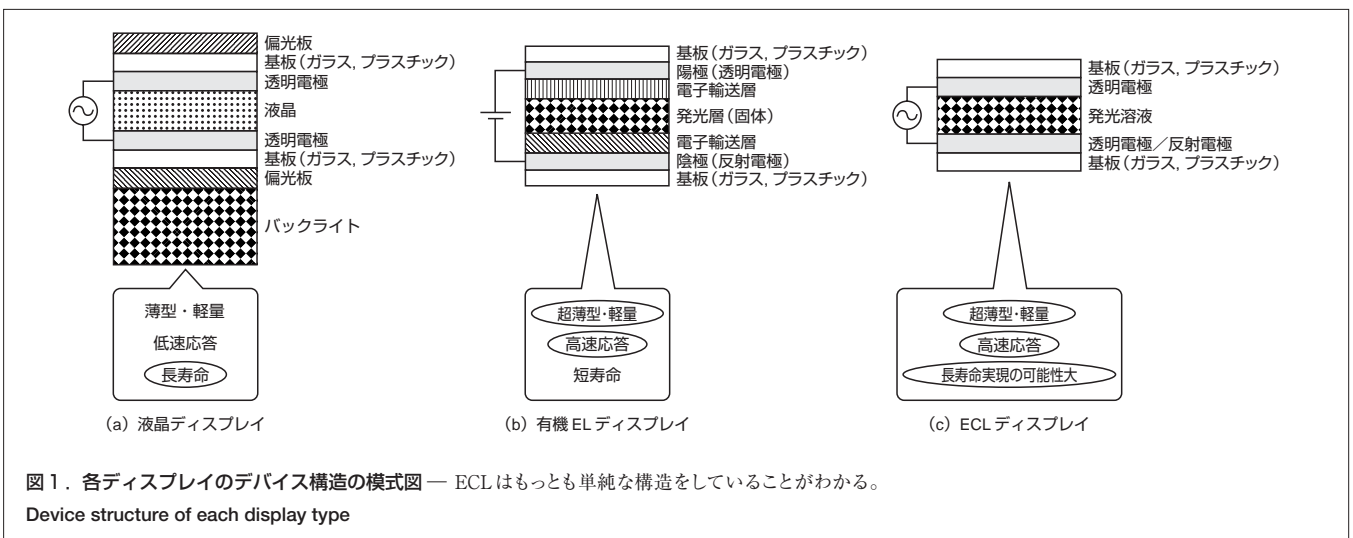
Electrogenerated chemiluminescence (ECL) is created by applying alternating current (AC) to an emitting solution. This luminescence phenomenon should avoid the short-life problem caused by the accumulation of ionic impurities on electrodes in organic electroluminescence (EL), which is created by applying not AC but direct current (DC). Toshiba has found that the response time for luminescence of the polyfluorene compound poly[9,9'-bis(3,6-dioxaheptyl)fluorene-2,7-diyl] (PBDOHF) is faster than that for rubrene by considering the mechanism of ECL and the results of a comparison experiment. Based on the results of spectrum measurements of ECL material (polyfluorene compound), the luminescent color can be expected to be controlled by changing the conjugation length in the molecular structure for full-color display applications.

1 まえがき

超薄型・軽量ディスプレイは、近年のインターネットの急速な浸透と機器のモバイル化、及びデジタル家電の普及によって本格化してきたユビキタス社会の実現を支えるキーデバイスと位置づけられている。

地上デジタル放送やモバイル放送による表示情報量の増大

に対応して、いっそうの高速動画性能に加え、高精細、広い視野角、薄型・軽量が望まれる。このような中で、次世代の超薄型・軽量ディスプレイとして有望視されているのが有機 EL (ElectroLuminescence) ディスプレイである。有機 EL は、自発光の有機素子を用いる表示装置で、バックライトが必要な液晶と比較し、薄型・軽量という特長がある(図 1 (a), (b))。更に、構造が簡単であることに加え、自発光であるために、



2 高分子と低分子のECLメカニズム

高コントラストや低消費電力、動画対応に優れている。しかし、現在、寿命が短いという大きな課題に直面している。短寿命の理由は様々だが、直流でしか駆動できないため、片方の電極に不純物が蓄積するという避けがたい問題が指摘されている⁽¹⁾。

東芝はこの問題を回避するために、直流だけでなく、交流駆動も可能なECL (Electrogenerated ChemiLuminescence: 電気化学発光)⁽²⁾ディスプレイの開発を進めている。このディスプレイは、厚さが数 μm の発光溶液で構成される液体発光型ディスプレイである(図1(c))。これは、発光溶液に数Vの電圧が印加されることで発光する(図2)。有機ELと同様な特長に加えて、交流駆動もできるので、有機ELにみられる短寿命の問題もない。また、ECLは液晶(図1(a))や有機EL(図1(b))ディスプレイと比較してシンプルな構造であり、そのうえ、液晶ディスプレイと同様な既存の製造プロセスを利用できる点も有利である。

この研究では、上記のような特長を持つECLで、発光の応答速度が速い材料について検討した。また、フルカラーディスプレイに必要な3原色、あるいは白色光を得るためのECLの発光色制御方法を、材料の分子構造から検討した。



ECL現象は三つの段階に分けられる。まず初めに、ECL材料を含む溶液に電圧を印加すると、電極近傍で電気化学的な還元反応(陰極)、及び酸化反応(陽極)が起こり、それぞれECL材料などのラジカルアニオンとラジカルカチオンとが生成する。次に、異極性のイオンが衝突し、基底及び励起状態の中性分子が生成する。最後に、励起状態の分子が失活して発光が起こる。

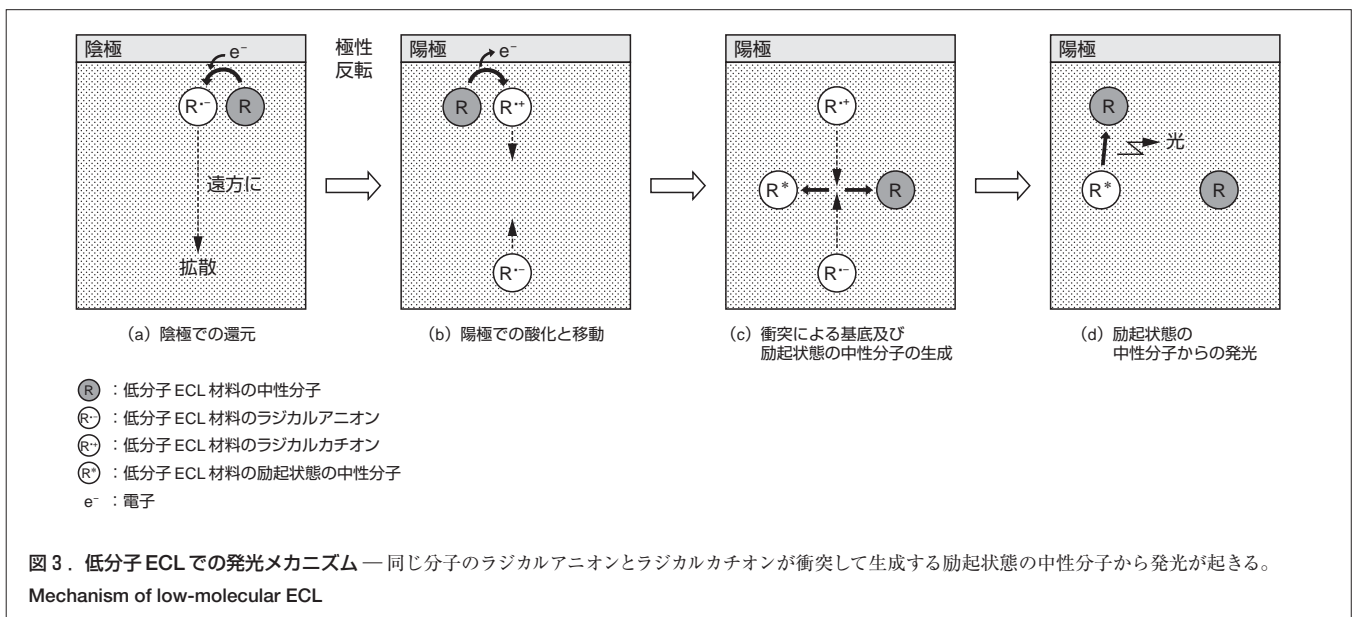
2.1 交流駆動

ECL現象のメカニズムを考えると、交流電圧を印加した場合、同一電極の近傍で酸化と還元が交互に起こる。このとき、例えば還元が起きている電極では、ラジカルアニオン($\text{R}^{\cdot-}$)が生成され、対向する電極に向けて移動する(図3(a))。電極の極性が反転すると、このラジカルアニオン($\text{R}^{\cdot-}$)の移動方向は逆転する。このとき、電極近傍では酸化が起こるようになり、ラジカルカチオン($\text{R}^{\cdot+}$)が生成する。これが対向する電極に向けて移動し(図3(b))、ラジカルアニオンと衝突して発光が起こる(図3(c), (d))。

2.2 応答速度

動画表示ができるディスプレイには、電圧を印加してから十分な発光が得られるまでの時間が短いこと、すなわち応答速度が速いことが望まれる。液晶ディスプレイは数ms、有機ELは数十 μs が実現されており、ECLディスプレイでも応答速度がより速いECL材料の探索が必要である。

この研究では、図4に示すルブレン⁽³⁾と、ポリフルオレン化合物であるPBDOHF (Poly [9,9'-bis(3,6-dioxaheptyl) fluorene-2,7-diyl])^{(4), (5)}について応答速度を調べた。ルブレンは低分子ECL材料として有名であり、黄色発光する。一方、



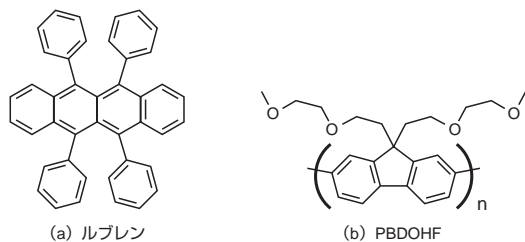


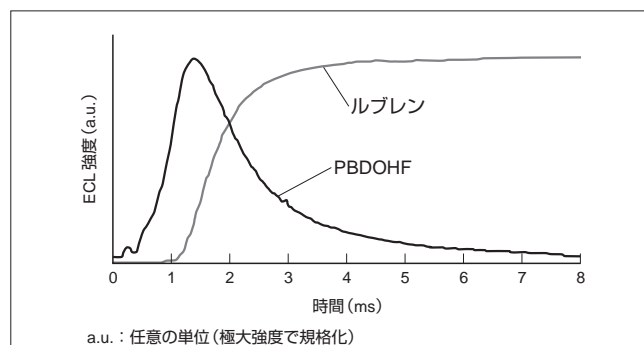
図4. 応答速度を比較したECL材料 — 応答速度を調べた低分子ECL材料のルブレンと、高分子ECL材料のPBDOHFの分子構造を示す。

ECL materials

PBDOHFはフルオレン環の9位にエーテル置換基を持つ化合物BDOHFの単独重合体であり、青色発光する高分子ECL材料として近年報告が多い。

図3で示したメカニズムは、ラジカルカチオンとラジカルアニオンの移動度が同等なルブレンの場合に成立すると考えられる。しかし、PBDOHFの場合、ラジカルカチオンが不安定であるため、代わりに溶媒分子が担うということを考える必要がある⁽⁵⁾。すなわち、ラジカルカチオンとラジカルアニオンの移動度が同じでないことである。例えば、電極近傍で生成したPBDOHFのラジカルアニオン(P^{-•})は高分子であるために移動度が低く、電極の近くにとどまると考えられる(図5(a))。これに対し、電極の極性反転後に生成する溶媒分子のラジカルカチオン(S^{+•})は、低分子であるために移動度が高分子に比べて高く(図5(b))、電極近傍のPBDOHFのラジカルアニオン(P^{-•})とすぐに衝突し(図5(c))、発光すると考えられる(図5(d))。以上から、低分子のルブレンよりも高分子のPBDOHFの方が、応答速度は速くなると予想される。

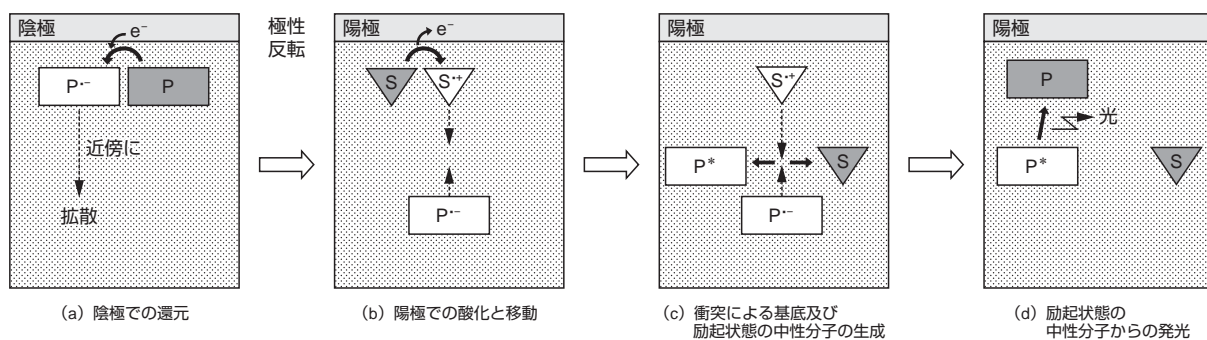
ルブレン及びPBDOHFを用いたデバイスに、矩形(くけい)波50 Hzの交流電圧を印加した。電極の極性が変わった瞬間を原点とし、発光強度の初期の変化のようすを図6に示す。低分子のルブレンの場合、約1 msから発光強度の上昇が始まり、約4 msで変化がほぼ止まっている。これに対し、高分子のPBDOHFの場合、電圧が印加されるとすぐに発光強度が上昇し始め、1.5 ms程度で最高発光強度に達している。この結果は、電圧印加に対する発光の応答速度は、低分子のルブレンよりも高分子のPBDOHFのほうが速いという予想と合致している。なお、PBDOHFの発光強度は極大に到達したあと減衰している。これは、PBDOHFのラジカルアニオンが最高発光強度のときに消費されてしまい、対向電極からのラジカルアニオンの供給に時間を要していると考えられる。この挙動は、PBDOHFの場合、直流よりも交流



a.u. : 任意の単位(極大強度で規格化)

図6. ECLデバイス発光の応答特性 — ECLデバイスに電圧を印加した際の、発光の応答特性を示す。低分子ECL材料のルブレンよりも、高分子ECL材料のPBDOHFのほうが応答速度は速い。

Time-dependent ECL intensity curves



- P : 高分子 ECL 材料の中性分子
- P^{-•} : 高分子 ECL 材料のラジカルアニオン
- P* : 高分子 ECL 材料の励起状態の中性分子
- S : 溶媒の中性分子
- S^{+•} : 溶媒のラジカルカチオン
- e⁻ : 電子

図5. 高分子ECLでの発光メカニズム — 高分子のラジカルアニオンと溶媒分子のラジカルカチオンが衝突して生成する、励起状態の高分子の中性分子から発光が起きる。

Mechanism of polymer ECL

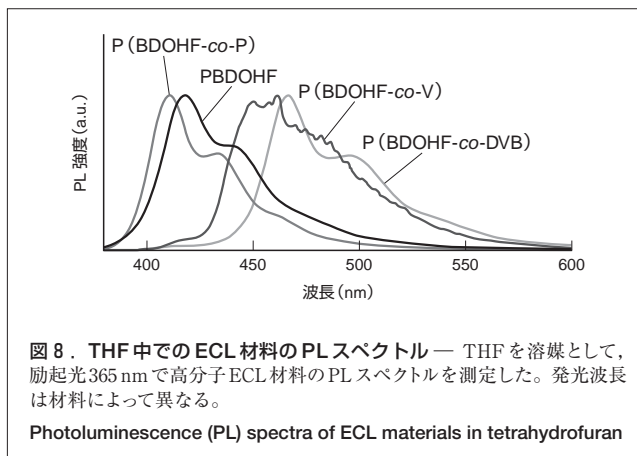
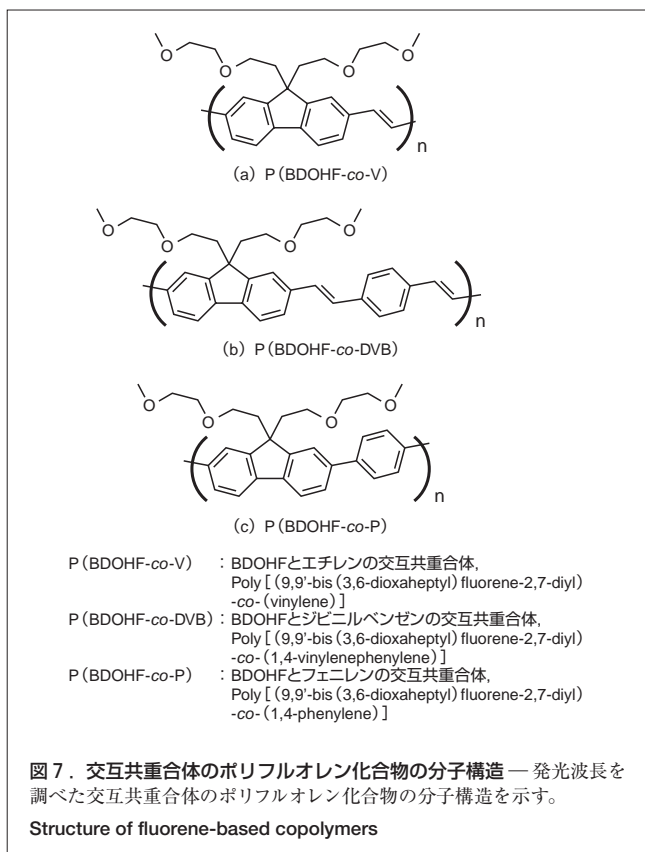
駆動の方が発光効率は高くなることを示唆している。

3 高分子ECLの発光色の制御

3.1 蛍光スペクトル

フルカラーのディスプレイには、カラー表示に必要な発光色を備えた材料が必要である。発光色の制御は、材料の分子設計から検討することが一つの方法であると考え、単独重合体であるPBDOHFの分子構造の共役長に注目した。一般に、蛍光(PL: Photoluminescence)スペクトルの発光波長は共役長の長さに依存することが知られており、ECL現象による発光色への影響も期待できる。そこで、PBDOHFと比べて共役長が伸びると予想されるBDOHFとエチレン、あるいはジビニルベンゼン、フェニレンとの交互共重合体を検討した(図7)。

高分子材料をよく溶かすテトラヒドロフラン(THF)を溶媒として、PLスペクトル(励起光: 365 nm)を測定したところ、図8に示すように、P(BDOHF-co-V)とP(BDOHF-co-DVB)における発光強度の極大時の波長は、PBDOHFと比較して、それぞれ約40 nm、約50 nmだけ長波長側に移動していた(若干緑色を帯びた発光)。このことは、フルオレン環の間にエチレンあるいはジビニルベンゼンが入った分子は、共役長が長くなっていることを示している。



これに対し、フェニレンがフルオレン環の間に入ったP(BDOHF-co-P)における発光強度の極大時の波長は、約10 nmだけ短波長側に移動したことがわかった。これは、フルオレン環とフェニレン環との間のねじれた配向などが理由で、 π 電子雲の重なりが減少し、フルオレン環どうしで形成していた共役長よりも短くなっていることなどが考えられる。

分子構造の発光効率への影響を調べるために、PBDOHFと、それよりも発光波長が長波長であるP(BDOHF-co-V)とP(BDOHF-co-DVB)の蛍光量子収率(Φ =蛍光強度/吸光度)を測定した。その結果、測定誤差などを考えると、PBDOHFとP(BDOHF-co-DVB)の Φ に優位差はなかった。この結果は、発光効率への影響なしに発光波長が制御できることを示唆している。

3.2 溶解度

ECL現象を起こすためには、ECL材料が含有率5 wt%程度溶けたオルトジクロロベンゼンの濃厚溶液を作る必要がある。今回検討したECL材料に関して溶解性を調べたところ、P(BDOHF-co-DVB)はPBDOHFよりも溶解性が高く、濃厚溶液を容易に作ることができた。フルオレン環の間にジビニルベンゼンが入ったものは、分子の柔軟性が高いことなどが理由と考えられる。これに対し、P(BDOHF-co-V)とP(BDOHF-co-P)は5 wt%の濃度を達成できなかった。エチレンやフェニレンだけでは十分な柔軟性がなく、溶解性が低くなっていることなどが考えられる。

3.3 ECLスペクトル

電流を流しやすくする役割を果たす0.1 wt%の支持塩LiCF₃SO₃を含むオルトジクロロベンゼンに、PBDOHF又はP(BDOHF-co-DVB)が5 wt%の高濃度で溶けた溶液を用いてECLデバイスを作製した。まず、このデバイスに励起光(365 nm)を照射し、PLスペクトルを測定した(図9)。その結果、THF中のスペクトルと形状は若干異なるものの、約50 nm長波長化していることに変わりはない。

このデバイスに直流電圧を印加したところ、PBDOHFだ

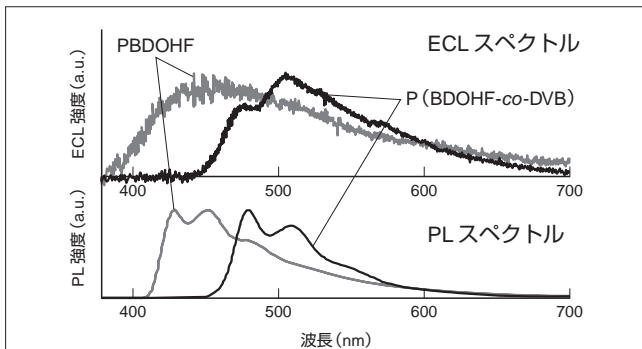


図9. ECL材料のオルトジクロロベンゼン溶液を用いたデバイスの発光スペクトル — ECL材料のオルトジクロロベンゼン溶液を用いたデバイスのECL, 及びPLスペクトルを示す。交互共重合体の極大強度の波長が長波長側にある。

ECL and PL spectra of ECL materials in dichlorobenzene

けでなく、P(BDOHF-co-DVB)を用いたデバイスからもECLによる発光が観測された(図9)。これは、交互共重合体のような分子設計でもECL現象が起こる材料が作製可能であることを示している。ECLによる発光のスペクトルを測定したところ、P(BDOHF-co-DVB)における発光強度の極大時の波長は、PLスペクトルの場合と同様に、PBDOHFから約50 nmだけ長波長側に移動したものであった。以上の結果は、PLだけでなくECL現象による発光波長も、高分子の共役長の変化によって制御できることを示している。

4 あとがき

この研究では、有機ELの短寿命の要因を回避できると期待されるECLに着目した。当社は、ECL材料であるルブレンとPBDOHFの発光機構の考察、及び発光挙動の観察から、ルブレンよりもPBDOHFのほうが応答速度は速いことを明らかにした。更に、このような特長のあるポリフルオレン

化合物の発光波長は、共役長の長さで制御できることがわかった。以上の知見を応用すれば、フルカラーディスプレイ用のECL材料を、分子構造という側面から開発していくことができるかと期待される。

謝辞

高分子材料の提供をしていただいた芝浦工業大学 工学部物質系応用化学科 永直文氏に感謝致します。

文献

- (1) Andreoni, W., et al. Lithium-aluminum contacts for organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1997, p.1151 - 1153.
- (2) Bard, A. J., *Electrogenerated Chemiluminescence*; Marcel Dekker: New York, 2004, 540p.
- (3) Schnedler, E., et al. New Aspects of D-C Electrochemiluminescence. *J. Electrochem. Soc.* **129**, 1982, p.1289 - 1294.
- (4) Pei, Q.; Yang Y. Efficient photoluminescence and electroluminescence from a soluble polyfluorene. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 1996, p.7416 - 7417.
- (5) Yang Y., et al. Electro-generated chemiluminescence mechanism of polymer solution light-emitting devices. *J. Phys. Chem. B* **104**, 2000, p.11650 - 11655.



水野 幸民 MIZUNO Yukitami, D.Eng.

研究開発センター 先端電子デバイスラボラトリー, 工博。
ディスプレイ関連の研究・開発に従事。
Advanced Electron Devices Lab.



斉藤 信美 SAITO Nobuyoshi

研究開発センター 先端電子デバイスラボラトリー。
ディスプレイ関連の研究・開発に従事。
Advanced Electron Devices Lab.



榎本 信太郎 ENOMOTO Shintaro

研究開発センター 先端電子デバイスラボラトリー 研究主務。
ディスプレイ関連の研究・開発に従事。
Advanced Electron Devices Lab.