

液晶を用いた電気化学発光素子に関する研究

システム科学技術学部 知能メカトロニクス学科

1年 岡田 倫

1年 小石 佳奈

1年 小嶋 誠哉

1年 山内 順平

1年 四ツ家 大智

指導教員 システム科学技術学部 知能メカトロニクス学科

准教授 本間 道則

1. 研究目的

今日, OLED (Organic Light Emitting Diode) [1, 2] が身近にあるディスプレイ搭載機器の多くに採用されている. また近年ではフレキシブルディスプレイを実現するにあたり, 液体有機発光素子が注目されつつある. 本研究では新たな材料の組み合わせを見出すために, 溶媒に液晶を用いた有機発光素子を作製し, 研究を行った.

なお, 今回の研究は卒業研究の簡易体験も趣旨に含んでおり, 学部一年の段階から本格的な研究に近い形式で経験しておくことも目的の一つである.

2. 研究方法

本研究では透明導電膜 (ITO : Indium Tin Oxide) を付したガラス基板とアルミニウムを付したガラス基板, および液晶を溶媒とする有機発光材料を用いて発光素子を製作し実験を行った. 検討した有機発光材料はルブレネン (材料 A), ポリ [2-メトキシ-5-(3',7'-ジメチルオクチルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン] (材料 B), ポリ (9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-9H-フルオレン-2,7-ビニレン) (材料 C), ポリ {[2,5-ビス(2-(N,N-d ジエチルアミ

ノ)エトキシ)-1,4-フェニレン]-alt-1,4-フェニレン} (材料 D) の 4 種類とし, さらに陰極側のガラス基板上的アルミニウム膜に炭酸セシウム (Cs_2CO_3) を塗布したものと塗布しないものを用意して計 8 種類の素子を用いて発光の実験を行った. 以下に材料 A, B, C および D の性質を記す. A: 蛍光色素であるルブレネンは高性能な有機半導体としてもよく知られる. B: ポリ [2-メトキシ-5-(3',7'-ジメチルオクチルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン] は高い発光効率を示す青緑色ポリマーである. C: ポリ (9,9-ジ-(2-エチルヘキシル)-9H-フルオレン-2,7-ビニレン) は発光性の共役ポリマーであり, 優れた加工性とフィルム成形性を持つ. D: ポリ {[2,5-ビス(2-(N,N-d ジエチルアミノ)エトキシ)-1,4-フェニレン]-alt-1,4-フェニレン} は水溶性の発光ポリマーであり, THF やクロロホルムなどの有機溶媒にも可溶である.

3. 研究内容

a. 発光素子の作製

i. ITO / ガラス基板の切り出し

まず, ITO / ガラス基板を実験しやすい大きさに切り分けた. ITO とは半導体の一種

で酸化インジウム (In_2O_3) と酸化スズ (SnO_2) を混合したものを指す。ITO は抵抗が低く、電流を通しやすい性質を持つ。ITO/ガラス基板は陽極に使用した。

また同時に、あらかじめアルミニウムが塗布されたガラス基板を陰極に使用するために準備しておいた。

ii. ITO のエッチング

切り分けた基板にビニールテープを貼り付け、余分な部分を切り取った。ビニールテープを張り付ける際は気泡の侵入を極力避けるように注意した。次に、ガラス基板を希塩酸に浸し、一定時間 (24 h) 経過後、取り出してビニールテープを剥がした。(図 1) 最後に余分な希塩酸を洗い流すために再度純水を用いて流水洗浄し、その後エタノールを用いた超音波洗浄により基板表面に残留した有機物の汚れを除去した。洗浄終了後、ドライヤーで基板を乾燥した。



図 1 ビニールテープの剥離

iii. PEDOT:PSS の塗布

陽極側の基板上的 ITO 薄膜に PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene) polystyrene sulfonate) をスピコート法により塗布した。同様に陰極側のアルミニウム/

ガラス基板には Cs_2CO_3 を塗布した。ここで、8 枚の基板のうち 4 枚にのみ塗布した。

iv. 液体試料の準備

4 種類の有機発光材料を液晶に対し重量比 1% で混入した。その後マグネチックスターラーを用いて数時間かけて攪拌した。(図 2)

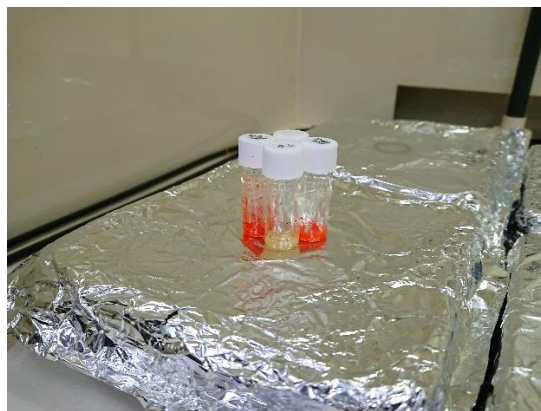


図 2 マグネチックスターラーによる攪拌

v. 素子の組み立て

スペーサーを混ぜたエポキシ接着剤で両極のガラス基板同士を張り合わせた。この際ガラス基板間の隙間が均一になるように留意した。固定完了後、基板の隙間に液体試料を流し込むことにより測定素子を作製した。

3. 結果および考察

材料 A,B,C,D を用いて作製した素子に直流電圧を印加した。印加電圧を徐々に上げながら発光の様子の変化を観察した。なお、電圧は 0~300 V の範囲において 5 V 刻みで増加させた。

素子 1 は比較的低電圧で明るく光った。発光の持続時間も他の素子と比べて長かった。(図 3) 素子 3 については僅かだが白色の発光を観察した。5 V 刻みから 3 V 刻

みに電圧を変えたところ、発光時間が伸びた。また、電圧を増加させる過程で絶縁破壊が起こった。(図4) 素子5は青白く発光した。(図5) 素子2, 4, 6, 7, 8は電圧を加えても発光現象を観測することができなかった。

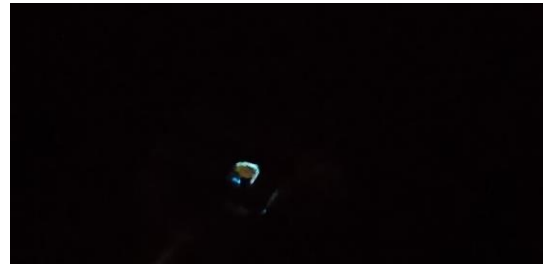


図5 素子5による発光

表1 紫外線照射時と電圧を印加した際の色の変化

	試験材料	Cs ₂ CO ₃	フォトルミネセンス	電気化学発光
素子1	発光材料A	無	朱	黄
素子2		有		発光せず
素子3	発光材料B	無	橙	白
素子4		有		発光せず
素子5	発光材料C	無	青	青
素子6		有		発光せず
素子7	発光材料D	無	青	発光せず
素子8		有		発光せず

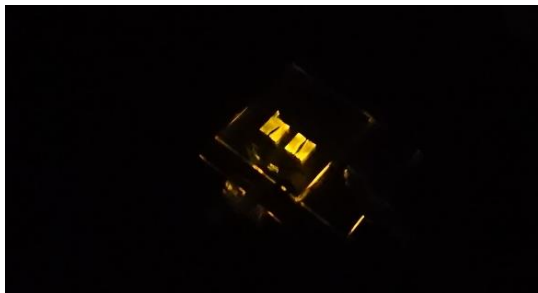


図3 素子1による発光



図4 素子3による発光

本実験においては電子注入を促進する狙いで Cs₂CO₃ を塗布したが、Cs₂CO₃ による駆動電圧の低下は確認できなかった。Cs₂CO₃ を塗布することで逆に発光が観察されなくなる場合も存在した。本実験では電子注入の顕著な促進作用は得られなかったが、Cs₂CO₃ による駆動電圧低下の実例があるため、発光材料などとの組み合わせの問題があるかもしれない。さらに塗布した Cs₂CO₃ の濃度のむらも結果に影響を及ぼした可能性がある。

なお、紫外線による蛍光発光の色(図6)と電気化学発光の色(表1, 図3~5)が概ね一致することも確認した。



図6 発光材料A, B, C, Dのフォトルミネセンス

4. 結論

本実験により液晶を溶媒に用いて液体発光素子を実現することが可能であるという

ことが確認された。本研究における液体発光素子の発光メカニズムについては現時点において未解明な部分が多いが、実際に目視により発光が確認できる材料の組み合わせや素子構造を見つけることができたことには大きな意義がある。液体としての流動性を有する液晶を用いることで優れた発光特性が実現できるとすれば応用上の価値が飛躍的に高まるだろう。

謝辞

研究を進めるにあたり、本学電子情報システム学科4年 橋本侑弥さんには、素子設計や発光測定においてご協力をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] Y. Miyashita, et al., TOSOH Research & Technology Review, 56 pp.47-52 (2012).
- [2] シグマアルドリッチニュースレター:材料科学の基礎, 1(1).