

## 液体有機半導体を用いた発光デバイスに関する研究

システム科学技術学部 電子情報システム学科

2年 片倉 滉司

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. はじめに

スマートフォンや薄型テレビにおける次世代ディスプレイとして、従来の主流であった液晶にかわり有機EL素子の開発、採用が進められている。バックライトにより画面を光らせる液晶と異なり、電圧印加により素子自体が色を伴って発光する有機EL素子はより色鮮やかな映像を生み出す。さらに、液体の発光層を用いることによって高度な柔軟性を有するフレキシブルデバイスへの応用にも期待が持たれている。しかしながら、本技術のさらなる実用化に向けては、キャリア注入特性の改善、それに起因した外部量子効率や輝度の向上、また長寿命化などの課題がある。

本研究では、基板のエッチング、スピコート法による試料の塗布などの素子設計の基礎技術を実践しつつ、これまでに報告されている液体発光層を有する有機EL素子の研究結果をもとに素子の改善点を考察し、独自の発光デバイスを提案し、発光特性の測定を行った。

### 2. 素子設計の背景

本研究では、主に以下の2つの研究報告を参考に素子の開発を行った。まずは、ルブレンをドーパしたエチルヘキシルカルバゾール(EHCz)の液体発光層を有する有機EL素子の研究報告<sup>1)</sup>である。

また当報告では、希釈溶液の条件下でのPL効率の高さに着目し、ゲストエミッタとしてルブレンを使用した。これに対し本研究

では、液体有機半導体のEHCzを使用する点と同じだが、ゲストエミッタをルブレンではなく高分子材料のポリフルオレン(PFO)に変更することで特性の向上を図っている。ポリフルオレンを使用した理由については、後述の実験結果において詳しく述べる。

次に、スピコート法による2層型有機EL素子の発光スペクトルの研究報告<sup>2)</sup>である。当報告の作製素子においては、ホール輸送層にポリビニルカルバゾール(PVK)を使用している点が挙げられる。PVKのもつエネルギー準位が素子中でのホール注入を可能にする値であり、また同時にホール注入層のポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)の保護層としての役目を果たす可能性がある。そのため、本研究ではホール注入層にPVKを使用したもの、使用しないものを作成し、素子の特性の変化を調べることにした。

### 3. 素子の作製手順

本研究では、陰極と陽極に用いる材料を変更しながら4種類の素子を作製した。このうちITO基板については、メンディングテープを直接ITO基板に取り付け、塩酸に浸してエッチングを行った。その後、水酸化ナトリウム水溶液で数分間洗浄し(超音波洗浄)、水洗いの後、エタノールで洗浄した。そして最後に、図1のように導通検

査を行いエッチングが正しくなされていることを確認した。



図1 ITO 基板の導通検査の様子

PEDOT や PVK は、それぞれエタノールとクロロホルムで希釈した後スピコート法により塗布した。全ての基板は塗布後150°Cの下で加熱処理を行った。

ゲストエミッタとして、全ての素子において EHCz に PFO をドープした。ここで4種類の評価素子の陰極、陽極に用いた試料を以下に記す。(今後は以下の番号で各素子を示す)

①陽極：ITO+PEDOT+PVK

陰極：Al

②陽極：ITO+PEDOT+PVK

陰極：ITO+Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

③陽極：PEDOT

陰極：Al

④陽極：PEDOT

陰極：Al+Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

#### 4. 実験結果

まず、作製した評価素子に紫外光を照射し、ポリフルオレンが溶解したことによる青色発光を確認した。(図2)

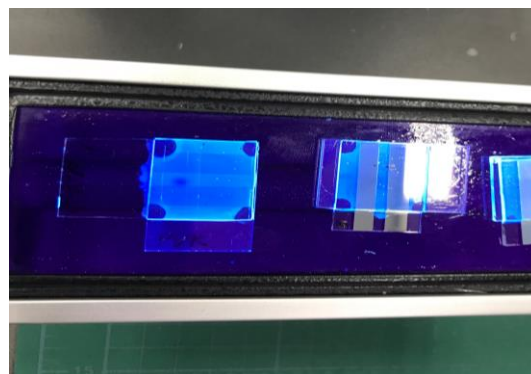


図2 溶解した PFO が発光する様子

次に、各素子に電圧を印加したときの電流、輝度を測定した。結論から述べると、4つの評価素子のうち素子④のみから発光が確認された。素子①～③においては、印加電圧を増加させてもその大きさに依存した電流は流れず、輝度計の測定値も0のままであった。

図3に、素子④において電圧を0から600Vまで上昇させて駆動させたときの電流と輝度の関係を示している。

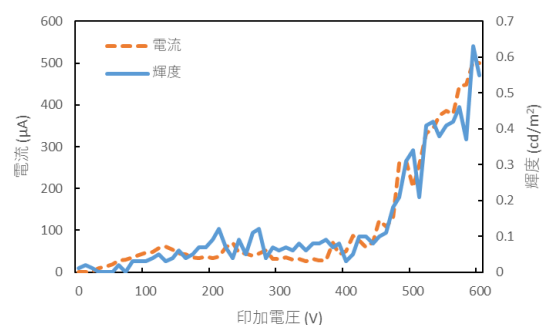


図3 電圧と電流、輝度の関係 (素子④)

図より、0～400 V まではあまり電流が流れず、400 V を超えたあたりから電流が流れ始めることが分かる。また電流の増加と同時に輝度も増加し始めることが見てとれる。この測定結果において特筆すべき点は、電流が増加し始める電圧と輝度が増加し始める電圧が概ね一致していることである。これは陽極からのホール注入と陰極からの電子注入のタイミングが概ね等しいことを意味しており、本素子においてはバランスの取れたキャリア注入が生じていることを示している。前述の研究報告<sup>1)</sup>では、電流が流れ始める電圧と発光が始まる電圧に差が生じていた。これは、EHCz のメインの骨格であるカルバゾールのもつホール輸送性により、ホール注入が優勢であったこと、そしてルブレンの LUMO (Lowest upper molecular orbital) 準位と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の仕事関数が大きく離れていたことが原因だと考えられる。一方、本実験で使用したポリフルオレンの LUMO 準位は約 3.1 eV であり、陰極側に塗布した Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の仕事関数とほぼ等しいため、電子注入が促進されたと考えられる。この LUMO 準位と電極の仕事関数の差が電子注入に大きく寄与すると考えられるため本実験ではポリフルオレンを用いた。

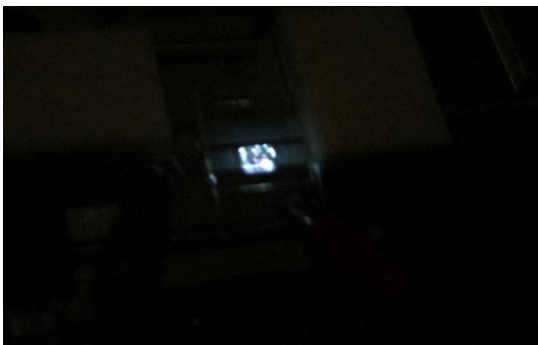


図4 素子④からの発光の様子

## 5. 考察

まず、素子①～③について、図4のような発光が得られなかった理由を考察する。素子①および②については、2点の原因が挙げられる。まず1点は、PEDOT の塗布によりスリット状の ITO 電極が導通してしまったことである。今回使用した ITO 基板は以下の図5のように電極部分が2本のスリット状に残るようにエッチングを施した。

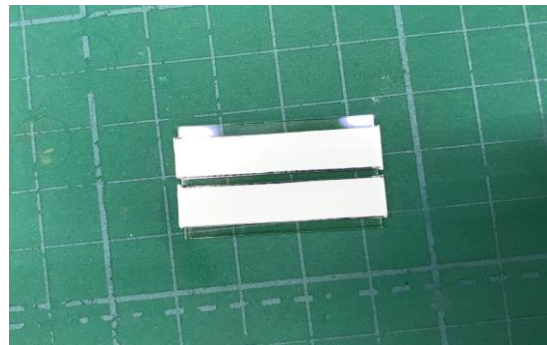


図5 エッチング時の ITO 基板

しかし、導電性高分子の PEDOT を塗布したことにより2本のスリット状電極が導通してしまい、素子が正しく機能しなかったことが大きな要因であると考えられる。

2点目に、陽極側に塗布した PVK に問題があったことが考えられる。今回の実験ではクロロホルムによって1%に希釈した PVK をスピコート法により塗布した。しかしながら、塗布後の素子は PVK が表面に浮いているような模様となってしまい、均一な塗布が行われなかったと言える。これによりホール注入が促されず、電流が流れなかったと考えられる。研究報告<sup>2)</sup>では、PVK をジクロロエタンに溶解していると記載されているが、おそらく溶媒は本実験で使用したクロロホルムでも問題はないと考えられる。よって今後は、PVK の希釈の割

合を変えること、また PVK が EHCz にどれだけ溶解してしまうのかなどを調べる必要があるかもしれない。また素子③については、素子④との構造上の違いは陰極側の Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の有無のみである。すなわち、Al 層だけでは促進されなかった電子注入が Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 層を加えることで改善されたと言える。この Al 層を ITO に変更した場合の測定結果や Al 層と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 層との相性についても、今後さらなる検討の余地があるといえる。

素子④についても課題点が残った。それは、発光時の印加電圧が非常に大きくなってしまったことである。研究報告<sup>1)</sup>では、“～2V 以上で安定な電流注入および輸送が観察された”とあるが、本実験の素子では図 3 から分かるように約 400 V がしきい値となって発光が開始している。本研究の素子ではポリフルオレンを EHCz に約 1% 溶解した試料を用いたが、粘性の高い EHCz に対してポリフルオレンが溶解しにくかった可能性がある。よって、ポリフルオレンの濃度をさらに下げることで均一な溶解試料が得られる可能性がある。また、今回使用した Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> はエタノールで希釈したが、塗布の際に基板上で弾かれてまだら模様となったため、希釈の割合をさらに小さくすることでより均一に塗布できるかもしれない。

## 6. 結論

エッチングやスピコート法を用いて独自の液体型の有機 EL 素子を構成し、印加電圧を変化させてその発光特性を測定した。陽極側に PEDOT、陰極側に Al と Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 層をもつ素子においてポリフルオレンによる青色発光が観測された。印加電圧の上昇に

ともない、電流、輝度の連続的な増加が見られた。今後、各層の試料の濃度や層構造を調整することにより、低電圧駆動が可能になると考えられる。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、本学システム科学技術学部電子情報システム学科 4 年橋本侑弥氏には、評価素子の作製や発光特性の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) Denghui Xu, Chihaya Adachi, "Organic light-emitting diode with liquid emitting layer", Applied Physics Letters, Vol. 95, (2006).
- 2) Yuta Miki, Yasuhiko Inagaki, Ryohtaroh Egawa, Kazuyuki Okada, "スピコート法により作製した 2 層型有機 el 素子の発光スペクトル," 近畿大学工学部研究報告, No. 41, (2007).