

金属錯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 佐瀬 高志

2年 中川 龍哉

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. 研究の背景と目的

金属錯体のうち、特異な性質を持つ希土類錯体があり、高輝度な発光を示す。また、スペクトル幅が狭くディスプレイに応用したときに色純度が高いという特徴を持たせることができる。中でもユーロピウムはかつてブラウン管テレビの赤色発光に用いられた。本研究では、ユーロピウム錯体を液体に溶かしたフレキシブル発光デバイスの実現を目指して、その発光特性を調べた。

2. 実験方法

ユーロピウム錯体を適切な有機溶媒に溶かした試料を作製し、その試料をもとに電極の表面処理が異なる4つの発光素子を構成した。それらの素子に電圧を印加し、発光の輝度、素子の電流値を測定した。このような実験によりユーロピウム錯体を溶解した有機溶媒の発光素子としての可能性を考察する。

3. 実験手順

①ITO基板へのマスキングテープの貼り付け

まず、実験に用いるITO基板表面の埃などの汚れをブローアを用いて除去し、その後、マスキングテープ（ビニールテープで代用した）を基板に貼った。基板上に残すテープは2本でそれらの幅は2~3 mm程度とし、それ以外の部分はカッターを用いて取り除いた。



図1 エッチング用のITO基板

②エッチングによるITOの溶解除去

①でマスキングテープを貼り付けた基板をイオン交換水により希釈した塩酸（1:1）に

浸し、基板上的の不要なITOを溶解、除去した。次に基板のITO電極が正常に機能することを、導通チェッカーを用いて確かめた。

③基板の有機洗浄

エッチングが終わった基板の洗浄をするため、テープをはがし、ITOを露出させて水酸化ナトリウム水溶液に浸し、超音波洗浄器の中に入れて洗浄した（15分）。その後エタノールへ移し、同様に10分程度洗浄した。最後に基板を取り出し乾燥した。

④発光溶液の調合・攪拌

本実験において試料として扱うのはユーロピウム錯体（Eu(TTA)₃phen）とポリフルオレンをジクロロベンゼンに溶かしたものである。質量はそれぞれユーロピウム錯体 0.0219 g、ポリフルオレン 0.0112 g、ジクロロベンゼン 0.1714 gである。それぞれの質量パーセントはユーロピウム錯体 10.71%、ポリフルオレン 5.477%、ジクロロベンゼン 83.81%である。調合した試料をマグネチックスターラーを用いて約1日かけ攪拌した。

⑤炭酸セシウムおよびPEDOT:PSSの塗布およびバーク

塗布する試薬を基板に乗せた後、スピンドーターを使い1600~2000 rpmで回転させて薄膜を形成した。その後、残留した有機溶剤を除去するために150°Cでバークを行った。

⑥基板の貼り付け

スペーサー（12 μm）で2枚の基板のギャップを保持しながら組み合わせ、エポキシ接着剤を用いて貼り合わせた。

⑦試料の注入

手順⑥で作製した空の素子に手順④で調合した溶液を毛細管現象を利用することにより注入した。

⑧電圧の印加実験

発光の実験は暗室内で行った。作製した素子に直流電圧を印加した。ここで、4秒ごと

に5Vずつ印加電圧を増加させながら輝度および電流を測定した。

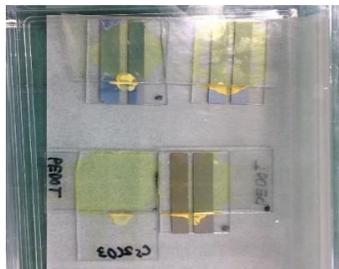


図2 作成した素子

4. 実験結果

作製した評価素子の一つに紫外線を照射したときの発光の様子を図3に示す。また、電極の種類が異なる4つの評価素子の測定結果と発光の有無を図4から図7に示す。

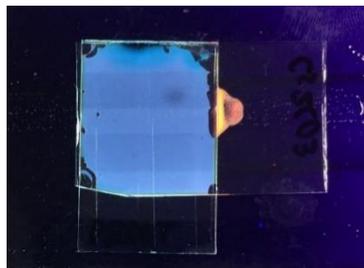


図3 紫外線を照射した素子からの発光

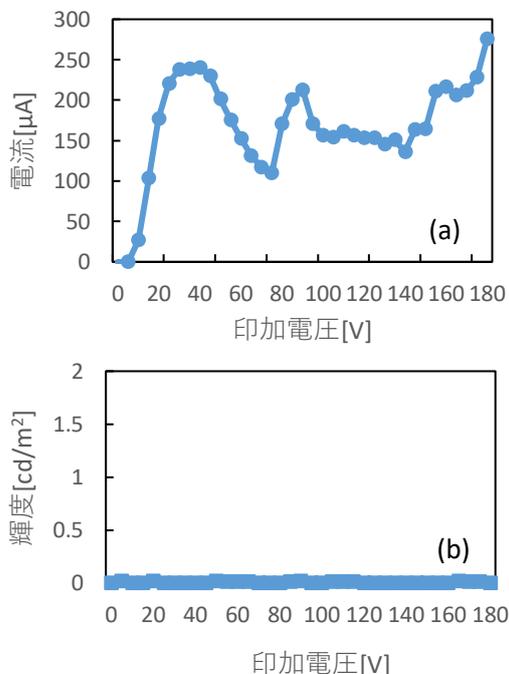


図4 実験 i における電流および輝度特性 (<陽極:ITO+PEDOT 陰極:Al> → 発光なし, 4秒ごとに+5V)

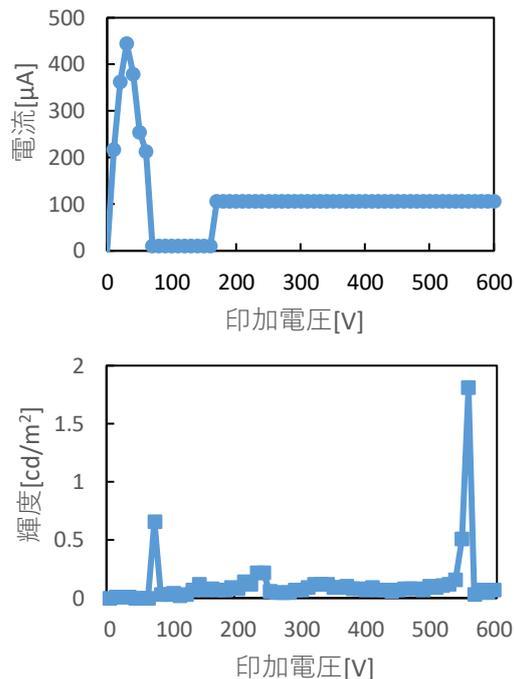


図5 実験 ii における電流および輝度特性 (<陽極:ITO+PEDOT 陰極:ITO+Cs₂CO₃> → 赤色の発光あり, 4秒ごとに+10V)

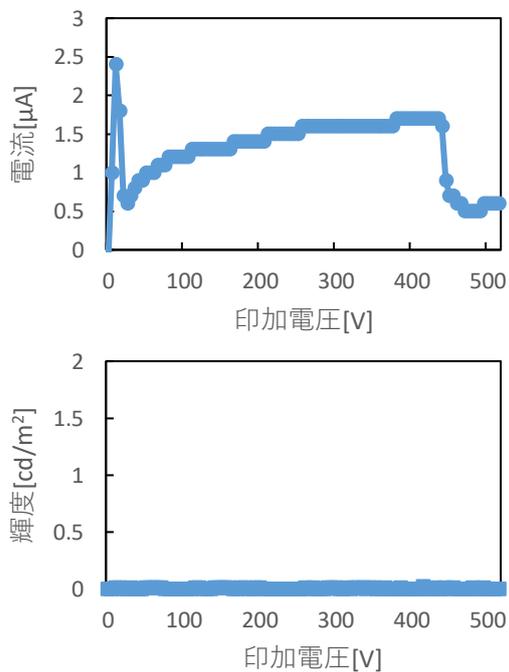


図6 実験 iii における電流および輝度特性 (<陽極:PEDOT 陰極:Al> → 発光なし, 4秒ごとに+5V)

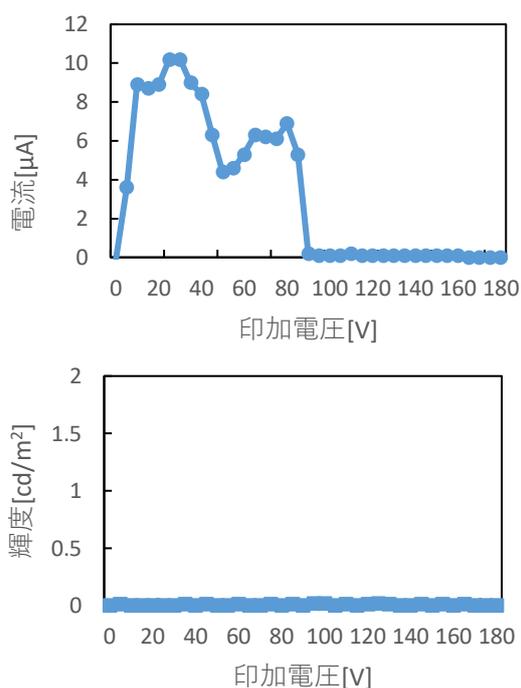


図7 実験ivにおける電流および輝度特性 (陽極:PEDOT 陰極:Al+Cs₂CO₃> → 発光なし [4秒ごとに+5V])



図8 実験iiでの発光の様子

5. 考察

実験i<陽極:ITO+PEDOT 陰極:Al>と実験ii<陽極:ITO+PEDOT 陰極:ITO+Cs₂CO₃>の比較

実験iとiiでは発光の有無においての明確な差があった。これは、実験iiの陰極で用いた炭酸セシウム (Cs₂CO₃) が要となっていると考えられる。炭酸セシウムは電子注入を促進する機能が報告されており [1]、発光の際に必要なプロセスである電子と正孔の再結合を増大する役割がある。再結合は、片方のキャリアの存在だけでは成り立たず、両方のキャリアが必要となる。なお、溶液に混入したユーロピウム錯体の Eu³⁺イオンは発光中心になり得る。実験iiで確認できた発光は炭酸セシウ

ムによる電子注入の改善に関係すると考えられる。すなわち、電子と正孔の再結合の発生数そのものが増加したために実験iiでのみ発光が確認できたと考えられる。

ユーロピウム錯体、ポリフルオレンは溶けていたのか

攪拌後の試料の中に粉状の物質があったため混入したユーロピウム錯体あるいはポリフルオレンは完全には溶けていないと考えられる。しかし紫外線を照射したところ青色発光が得られ (図3)、さらに電圧印加実験において赤色の発光が観察された (図8) ため、各々の試料ともに一定量は溶解していたと考えられる。

ほかにも攪拌の仕方があったのではないのか

本実験の試薬の調合においてはマグネチックスターラーを用いて長時間の攪拌を行った。これは、攪拌子と呼ばれる磁石が埋め込まれた棒状のチップを容器内に入れ、磁力により回転させて攪拌を行うというものである。この方法は場所をとらずに密閉容器内で容易に攪拌ができ、手間がかからないというメリットがある。だが、高粘度を有する溶液の攪拌効率や高速回転時の安定性が乏しい。換言すれば、低粘度溶液や溶解度の高い試料などある程度限られた条件でのみ有効であると考えられる。有用性を広げるためには攪拌したい溶液に外部から熱を加える処理が考えられる。これは既存の攪拌技術に用いられ攪拌効率の向上に役立っている。加熱により溶液の温度が上昇し、それに伴い試料の溶解度が高くなる。つまり、加熱している間は攪拌にかかる時間を短縮でき、ダマ (試料が攪拌されず固まってしまう現象) の発生を抑止できると考えられる。しかし、この溶液を急激に冷却すると一旦溶けた試料が析出する恐れがある。そのため、不要な急冷を避けて加熱温度を徐々に低下させることで溶解性が向上すると考えられる。

溶媒が揮発していたのではないのか

測定時においては、溶媒のジクロロベンゼンはある程度揮発していたと推測できる。溶媒に使用したジクロロベンゼンは揮発性があり、常温で容易に揮発してしまう。加えて試料を基板に注入してから実験までの間に1時間程度経過したため実験時においてある程度の溶媒の揮発がすでに進行していたと考えられる。揮発は素子の側面から進行するが、このジクロロベンゼン濃度の面内不均一性が、

面ではなく点発光を示したことと関係があるかもしれない。

発光色の違いについて

今回の実験では電圧を印加したときは赤色の発光であったが、紫外線を照射したときの発光は青色であった。なぜ電圧を印加したときの発光色と、紫外線を照射したときの発光色が違うのかについては今回の実験では分からなかった。このことは今後の課題であると考ええる。

6. 結論

今回の実験によりユーロピウム錯体を混入した発光溶液による素子から明瞭な赤色発光を確認することができた。また炭酸セシウムの塗布による電子注入の改善効果を確認することができた。今後、ユーロピウム錯体を混入した発光溶液の溶解性の改善などにより発光素子としての性能を向上させることができると考えられる。

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 and Chihaya Adachi, "Organic light-emitting diode with liquid emitting layer," Applied Physics Letters 95, 053304 (2009).