

ウェットプロセスによる低分子有機蛍光薄膜の作製と評価 Preparation and Evaluation of Organic Thin Film by Wet Process for Electroluminescence.

Takahiro Yoshikawa*, Kei Onuki, Yoshiaki Noto, Nobuyuki Iwata and Hiroshi Yamamoto
College of Science & Technology, Nihon University 7-24-1 Narashinodai, Funabashi-shi, Chiba 274-8501
csta08034@g.nihon-u.ac.jp

低分子材料の作製方法は真空蒸着法が一般的であるが、溶液に材料を溶解させることができれば低分子材料でもウェットプロセスが利用できる。そこで我々は低分子材料を用いてウェットプロセスによる成膜を試みた。正孔注入層には PEDOT/PSS を、発光層兼電子輸送層には Alq₃ を使用した。PEDOT 層は結晶の析出がなく平均面粗さは 1nm 程度と非常に良質な膜が得られた。一方 Alq₃ 層は成膜途中に結晶が析出した。結晶の大きさは 1μm~数十μm、高さは最大で 800nm あった。完成素子は Glass-ITO//PEDOT-PSS/Alq₃/Al と Glass-ITO//PEDOT-PSS/Alq₃/Al-Ag の二種類作製した。電圧を印加したところ陰極が Al の素子は μA オーダーの電流密度しか流れなかった。一方で陰極が Al-Ag の素子は mA オーダーの電流密度が得られたが、発光は確認できなかった。フォトルミネセンスで紫外光を照射すると Alq₃ 特有の緑色発光が確認できた。発光波長は 520nm であった。フォトルミネセンスによる発光確認ができたため、ウェットプロセスによる低分子薄膜の作製が可能であることを示した。

Key words:有機 EL, ウェットプロセス, 低分子材料

1. はじめに

次世代ディスプレイの本命として有機 EL ディスプレイが期待されている。有機 EL は有機膜を二枚の電極で挟むだけという非常に簡便な構造である。有機膜の膜厚はわずか数百 nm と非常に薄いため、製品自体を薄くすることができる。薄型・軽量というだけでなく、高コントラストや高速応答という点においても他のディスプレイより優れている。また、通常用いるガラス基板の代わりに柔軟性のある基板を使用することで、曲げることができるフレキシブルディスプレイや着用可能なウェアラブルディスプレイの作製ができる。フレキシブルディスプレイは商用広告や看板用途などで期待されており、円柱や曲面など今までのディスプレイでは用いることができない場所での使用が可能になる。有機 EL の用途はディスプレイだけに留まらず照明分野でも期待されている。点光源の発光ダイオード(Light Emitting Diode :

LED)や線光源の蛍光灯とは異なり、有機 EL は面光源である。面光源は広範囲を照らすことができ、薄型という特徴から設置スペースの削減やデザイン性の拡張などのメリットがある。設置スペースが限られている車や航空機などへの応用が期待される^[1]。さらに、有機 EL 照明は紫外光を発しないため、家具や本、美術品の退色に寄与しない。このような理由から有機 EL はディスプレイや照明用途で次世代を担う商品として研究・開発が盛んに行われている。

現在、有機 EL ディスプレイのプロトタイプとして大型のものは発表されているが、製品ベースでの実現には至っていない。有機 EL が液晶ディスプレイやプラズマディスプレイといった薄型ディスプレイにとって代わるためにも大型化の実現は必須である。一般的な有機 EL は低分子材料と高分子材料の二種類に大別され、性能や特徴、作製方法が使用する材料に

よって異なる。低分子材料は真空中で材料を加熱・蒸発させ、気体となった分子を基板上に成膜する真空蒸着法（ドライプロセス）で作製する。高分子材料はインクジェット法やスピコート法など材料を有機溶媒に溶解した溶液を使用する、ウェットプロセスで作製される。しかし、真空蒸着法は装置コスト・真空プロセス・材料使用効率・タクトタイムといった点で基板サイズの大型化に難がある。一方、インクジェット法やスピコート法などのウェットプロセスは蒸着装置に比べ装置コストは低く、大気圧下で成膜を行うことができ、材料使用効率も高いというメリットがある。また、低分子材料と高分子材料を比べると低分子材料の開発が進み、寿命・輝度などの点で優れている。低分子材料の作製方法は真空蒸着法が一般的であるが、材料を有機溶媒に溶解させることができれば、ウェットプロセスの利用が可能となる^[1]。材料としてのポテンシャルが高い低分子材料を用いウェットプロセスにより薄膜を作製することで、材料の使用効率が高く、良質かつ簡易的な素子形成プロセスとなると考えた。

2. 実験方法

2.1 溶液作製

正孔輸送層として Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ polystyrene sulfonate (PEDOT/PSS) 水溶液を用いた。Millipore 社製のマイレクス-HV フィルターユニット(孔径 $0.45\mu\text{m}$ ϕ)を用いてろ過した。ろ過後の原液では表面張力が大きいため、イソプロピルアルコール(IPA)で10vol%の割合で希釈した^[2]。発光層兼電子輸送層としてアルミニウム錯体(Alq_3)を用いた。 Alq_3 をクロロホルム(CHCl_3)に溶解させ、1wt%濃度の溶液を作製した。

2.2 スピコート法による有機膜作製

Glass/ITO(Indium Tin Oxide)基板(ジオマテック社製、膜厚 155nm)を $10 \times 10 \text{mm}^2$ にカットし、アセトンで5分、15分超音波洗浄した後、エタノールで5分間リンスした。洗浄した基板をUV オゾンクリーナーで15分間オゾン処理を施した。洗浄・オゾン処理を行った後、基板上で有機膜を成膜しない部分を残すために基板の端から数mmをカプトンテープで覆った。基板をスピコーター上に両面テープで貼り付け、最初に PEDOT/PSS を 4000rpm で10秒間スピコートした。PEDOT/PSS のスピコート後、 120°C 、5分間アニール処理をした。次に Alq_3 を 2000rpm、10秒間スピコートした。その後 120°C 、5分間アニール処理をして乾燥させた。

2.3 陰極作製

スピコート法で作製した有機膜上に、真空度 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ において素子(a)はアルミニウムを2分間、素子(b)はアルミニウムと銀を2分間蒸着した。蒸着の際、孔径 $300\mu\text{m}$ のマスクを使用した。作製した素子構造を図 1.1 に、バンド構造を図 1.2 に示す。

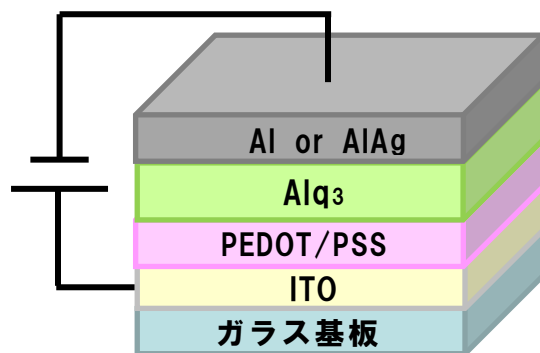


図 1.1 作製した素子構造

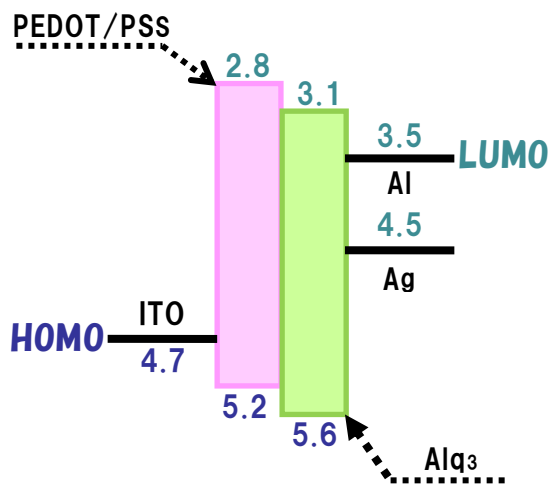


図 1.2 バンド構造

2.4 評価方法

有機膜を作製後、光学顕微鏡で表面観察を行い、Raman 分光器と原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)で測定した。正孔注入層と発光層を積層した後フォトルミネセンスによって発光波長を測定し、陰極作製後にマイクロプローバーにより素子の電流-電圧(I-V)特性を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 PEDOT/PSS 層

図 2.1 に成膜後の基板中心部の、図 2.2 に外縁部の光顕像を示す。中心部、外縁部ともに結晶が析出することなく成膜されていた。PEDOT 溶液の原液でスピコートするとムラのある膜になったが、希釈溶液を用いるとムラのないきれいな膜が成膜できた。図 2.3 に成膜後の基板を測定したラマンスペクトルを示す。PEDOT 薄膜のピークが PEDOT の文献値と一致するため、基板に PEDOT 薄膜の成膜が成功したといえる。図 2.4 に基板中心部の、図 2.5 に外縁部の AFM 像を示す。中心部と外縁部共に平坦な膜であることがわかった。また平均面

粗さ R_a は中心部で 1.31nm、外縁部で 1.32nm であった。この PEDOT 層の厚さは 50nm 程度が望ましい。そのためには R_a はできるだけ小さいことが望まれる。この薄膜は中心部、外縁部ともに 1.3nm 程度と平坦性のある良好な膜であった。



図 2.1 基板中心部の光顕像



図 2.2 基板外縁部の光顕像

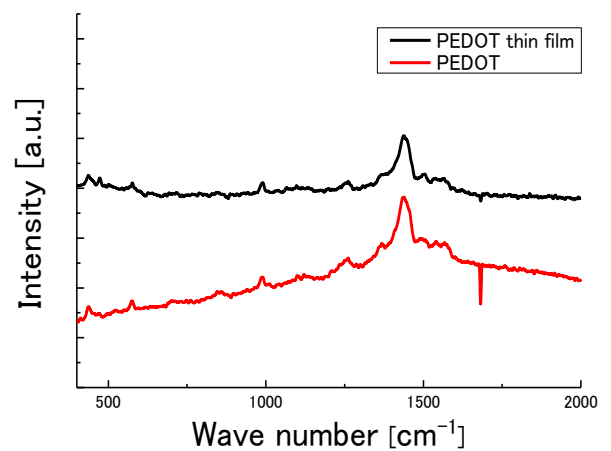


図 2.3 ラマンスペクトル

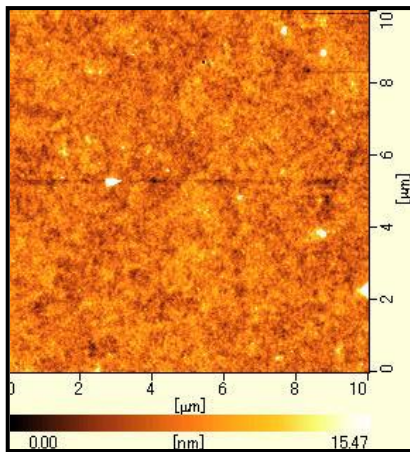


図 2.4 基板中心部の AFM 像

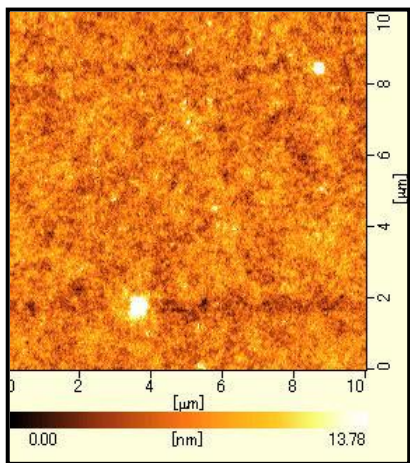


図 2.5 基板中心部の AFM 像

3.2 Alq₃ 層

図 3.1 に成膜後の基板中心部の、図 3.2 に外縁部の光顕像を示す。中心部、外縁部ともに成膜できているが、小さな結晶の析出が見られた。図 3.3 に析出した結晶の光顕像を示す。大きさは 1 μ m から 20 μ m であり、基板のあらゆる部分に析出していた。この結晶の AFM 像を図 3.4 に示す。高さは数十 nm から最大で 800nm もあった。図 3.5 に成膜した基板上の、図 3.6 に析出した結晶のラマンスペクトルを示す。薄膜と結晶は共に粉末と同様のピークが確認できる。そのため Alq₃ 薄膜の成膜に成功したが、同時に Alq₃ が結晶として析出してしまった。結晶の周

りに円形のくぼみができていることがわかる。これは膜の表面に結晶の核ができ、その核に向かって周囲の Alq₃ 分子が凝集したため、結晶周辺にくぼみができたと考える。

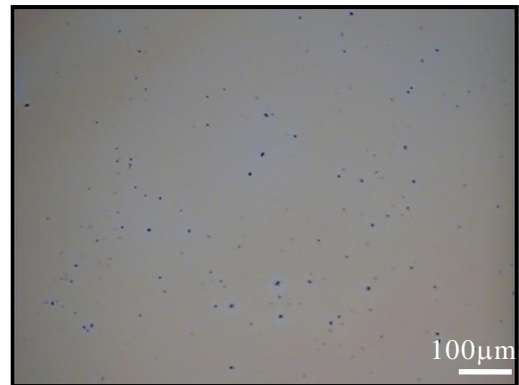


図 3.1 基板中心部の光顕像

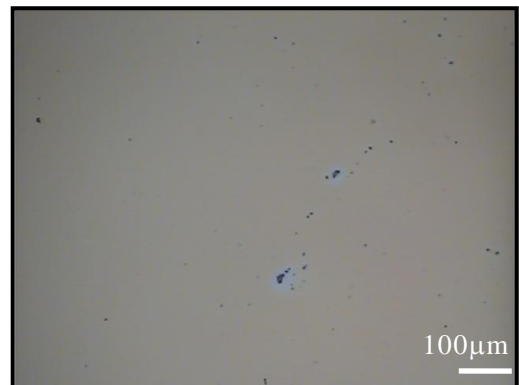


図 3.2 基板外縁部の光顕像



図 3.3 結晶部分の光顕像

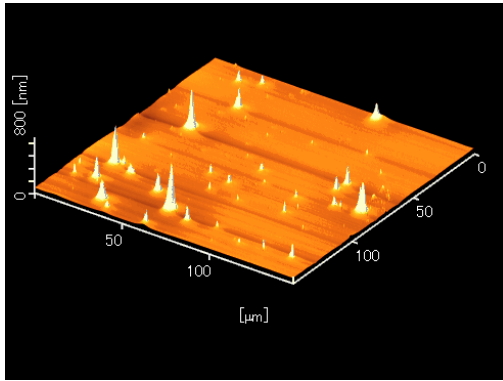


図 3.4 結晶部分の AFM 像

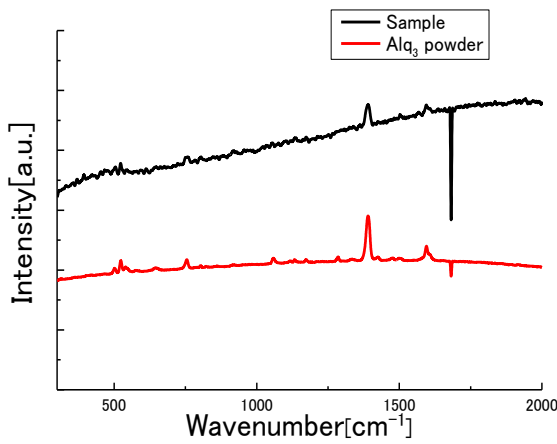


図 3.5 薄膜部分のラマンスペクトル

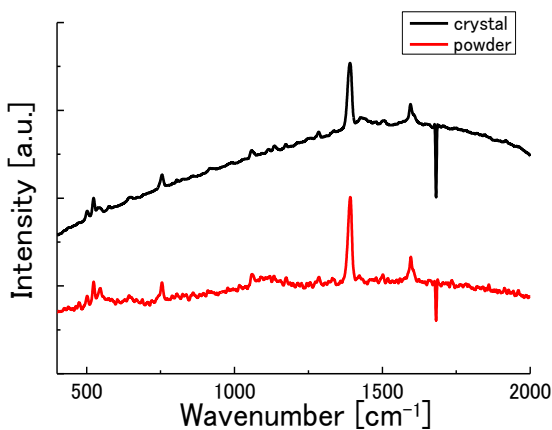


図 3.6 結晶部分のラマンスペクトル

3.3 完成素子

図 4.1 に完成素子(a)の I-V 特性を示す。この素子の陰極には Al を用いた。I-V 特性をみると電圧上昇と共に電流も上昇しているが、 μA オーダーであり、少ない電流しか流れていないことがわかった。この原因として、発光層である Alq_3 層が均一ではないため、その上層に蒸着した Al との界面に高低差ができキャリアの注入ができなかったためと考えている。また結晶の周囲は膜が薄くなっていると缶がる。そのため低電圧で膜が破壊してしまい、リークつながったと考える。図 4.2 に完成素子(b)の I-V 特性を示す。この素子の陰極には Al と Ag を共蒸着によって作製した。素子(a)とは違い mA オーダーの電流が流れていることがわかる。これは陰極を Al から Al と Ag の合金にしたためと考える。Al だけでは電子の注入が乏しかったが Ag を加えることによってより電子の注入性が増したと考える。しかし 2.6V でリークしてしまった。これは素子(a)と同様に Alq_3 の結晶による陰極界面との粗さに加え、結晶周辺の膜の薄さが原因と考える。低電圧リークを防ぐためには結晶の析出を防ぐことが必要になる。

図 4.3 に PEDOT/ Alq_3 積層膜のフォトルミネセンス(PL)発光の写真を、図 4.4 に発光波長を示す。 Alq_3 特有の緑色発光を確認した。また PL 発光波長をみると 520nm にピークを確認した。450nm 付近がスペクトルのふくらみが見られるが、これは下層の PEDOT/PSS 層のピークであった。

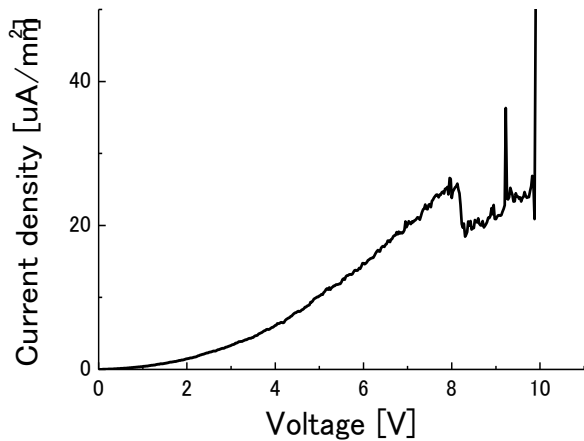


図 4.1 素子(a)の I-V 特性

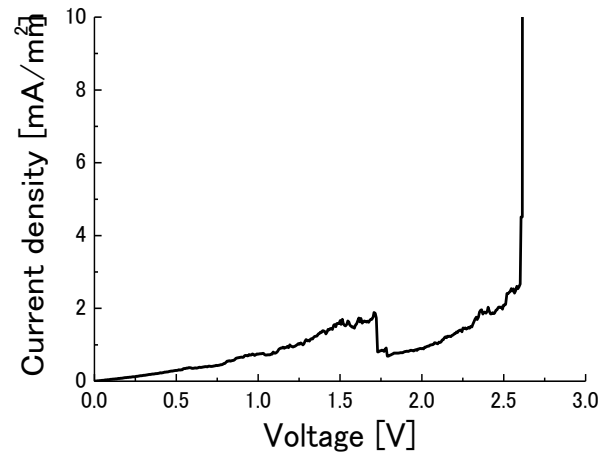


図 4.2 素子(b)の I-V 特性

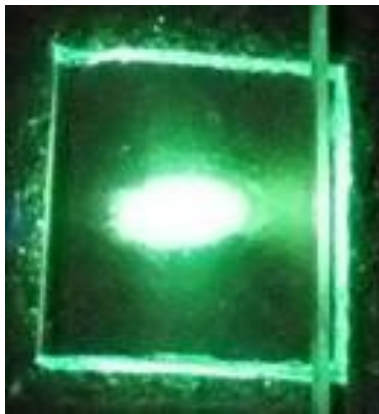


図 4.3 PL 発光

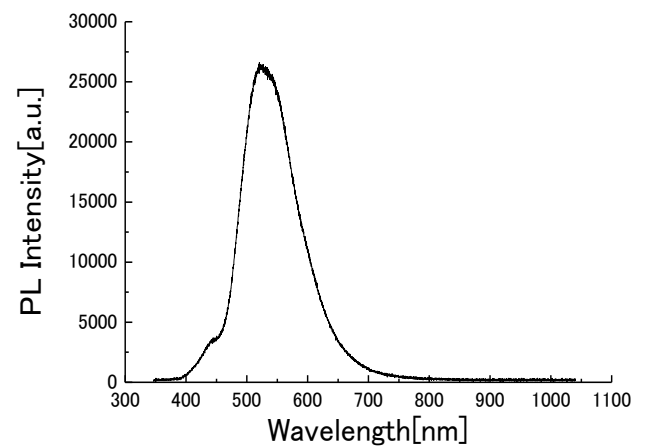


図 4.4 発光波長

4. まとめ

スピコート法により低分子有機蛍光薄膜を作製した。正孔注入層の PEDOT 層はムラのない均一な成膜に成功した。発光層の Alq₃ 層は薄膜の一部に結晶が析出してしまい、均一な薄膜にはならなかった。この層の上に Al と Ag を蒸着したが、Alq₃ と陰極の界面に高低差ができてしまったためにキャリア注入がうまくできず、また、結晶周辺の膜が薄くなったため電圧印加時に小さな電流しか流れなかった。しかし、紫外光励起による発光の確認ができたため、ウェットプロセスによって作製した低分子薄膜も発光可能であることを確認した。

参考文献

- [1] Seung Ho Kwon *et al*, *Synthetic Metal*, **130** (2002) 55–60
- [2] A. Elschner *et al*, *Synthetic Metals*, 111-112 (2000) pp.129-143
- [3] Kyung-Ho Kim *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 093307, (2008)