

# 有機 EL の簡易作製

能登 善昭

本研究では有機 EL の簡易作製を行った。スピコートによって成膜するため、溶液はクロロホルムを溶媒として、Alq<sub>3</sub>, TPD, PVCz の 3 種類の材料を混合して作製した。初めに溶液濃度を変化させ、得られる膜の変化を確かめた。結果は溶液濃度が 0.6% のものが膜の均一性が良く、非常に薄い膜が得られた。次にこれを用いて発光確認を行った。陰極には銀ペーストを用いたが、発光には至らなかった。

キーワード：有機 EL, Alq<sub>3</sub>, TPD, PVCz, スピコート

## 1. はじめに

現代におけるディスプレイの需要は多く、我々の身の回りに溢れている。特にカーナビ、携帯電話、パソコン等の情報端末には間違いなく用いられており、近年、話題に上るユビキタス社会実現の一翼を担うものになっている。ユビキタスが求めるディスプレイはテレビ等の大型化が要求されるものから、携帯電話やカーナビ等、小型化を要求するものまで、広範囲に渡る。ディスプレイ市場では、大型化・薄型化・低消費電力化が可能な液晶ディスプレイ (LCD)、プラズマディスプレイ (PDP) の 2 種が大型ディスプレイ市場の大半を占める。特に LCD に限っては小型ディスプレイ市場の大半を占めている。PDP は構造上、小型ディスプレイには向かないためである。つまり、小型・大型のどちらのディスプレイでも要求を満たしている現行のディスプレイは液晶ディスプレイ (LCD) だけとなる。しかし、そこに新たに期待されるディスプレイが有機 EL ディスプレイ (OLED) である。

厚さ約 100nm 程度の有機薄膜に電圧印加させると発光現象が見られ、OLED はその発光を利用したディスプレイである。この薄さと、数 V 程度の消費電力によって、テレビからペーパーライクディスプレイまで、その用途が大きく変わってくる。現在、実用化されている OLED

は携帯電話やカーナビの小型ディスプレイである。

本研究では有機 EL の簡易作製を行った。通常、有機 EL の発光は「均一な膜表面」「積層構造」等の実験条件を満たさなければ、発光現象はなかなか見られない。しかし、今回、有機 EL の簡易作製として、上記の条件を満たさずとも、発光に至る例が報告された<sup>\*1</sup>。作製方法は以下ようになる。

- (1) Poly-vinyl-alcohol に of [Ru(bpy)<sub>3</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> を分散させた溶液を一般的なコットン綿棒でとり、導電性基板に塗布
- (2) PC 用の 2500rpm 冷却ファンを用いて、30~60s、スピコートを行う
- (3) 成膜面を少なくとも 1 分間、ドライヤーで乾燥させる
- (4) (1)~(2)を 3~4 回繰り返す
- (5) 常温で液体の金属である In-Ga 合金をコットン綿棒で塗布する。このとき、2/16inch の穴の開いたマスクを簡易作製し、使用する
- (6) 4~5V 程度の電圧を印加して発光させる  
確認された発光は短時間であったものの、このように簡単な方法で発光が確認出来たのは注目すべき点である。この方法のポイントは  
・単層での発光に成功していること

- ・燐光材料を使用することで高い発光効率を得ていることが予測されること
  - ・液体金属によって、真空プロセス抜きで発光させていること
- が挙げられる。

これを受け、本研究では正孔輸送材料として用いられる高分子材料の PVCz に低分子材料の TPD、Alq<sub>3</sub> をドーパさせた材料を用いて、分子分散型有機 EL を作製し、単層発光を試みた。複数材料を混合させることによって、発光効率の高い材料を作成する。

## 2.実験方法

今回、非共役系高分子材料 PVCz に低分子材料の TPD と Alq<sub>3</sub> を混合させた溶液を用いて、分子分散型単層有機 EL 素子を作製した。作製方法はスピコート法を用いた。分子分散型有機 EL 素子の特徴は複数の材料を 1 層に詰め込むことによって、多機能を持たせることである。使用材料の粉末時ラマンスペクトルを図 2.1~2.4 に、作製した有機 EL 素子のバンド構造を図 2.5 に示す。

今回の場合は正孔輸送材料として TPD と PVCz が、電子輸送材料兼発光材料として Alq<sub>3</sub> がそれぞれ機能する。各材料の HOMO は非常に接近しており、正孔輸送は TPD と Alq<sub>3</sub>、PVCz の順で滑らかに正孔を輸送する。LUMO は Alq<sub>3</sub> と他の材料間でややギャップがあるため、電子は Alq<sub>3</sub> 内に留まる。そのため、再結合は Alq<sub>3</sub> 内で起こり、緑色の発光を示すと考えられる。

ここで、図 2.4 のガラス ITO 基板のラマンスペクトルに特徴となるようなラマンスペクトルが出ていない事について補足する。図 2.4 のラマン測定は試料を乗せるスライドガラスの上に置いたガラス ITO 基板のラマン測定と、スライドガラス自身のラマン測定を行った。このとき、レーザー強度約 1mW、積算回数 150 回でそれぞれ測定した。これを見ると、ガラス

ITO 基板とスライドガラスのラマンスペクトルや散乱強度はほぼ一致しているため、図 2.4 のラマンスペクトルは何も測定出来ていないと考えられる。ITO 膜のラマンスペクトルが測定出来ない原因は今回用いたレーザー波長が可視光であるためである。有機 EL は光を外部に取り出しやすくするため、基板には光透過性が求められる。ITO は可視光を透過しやすいため、レーザー波長を変えない限り、ITO のピークは確認出来ないことになる。

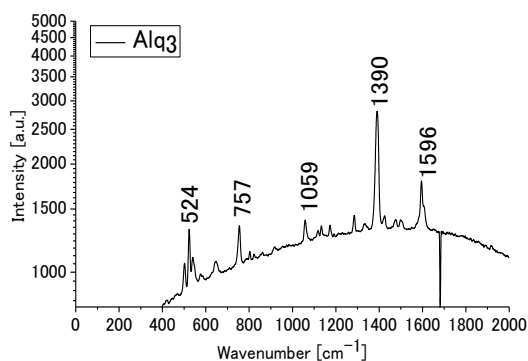


図 2.1 粉末 Alq<sub>3</sub> のラマンスペクトル

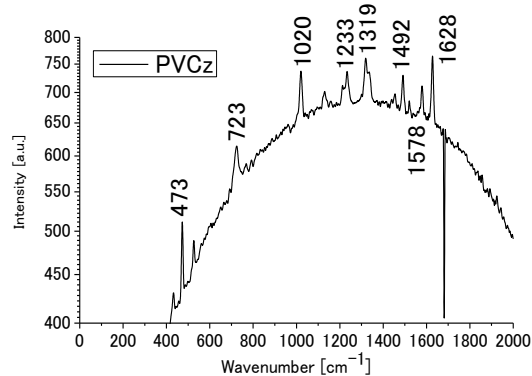


図 2.2 粉末 PVCz のラマンスペクトル

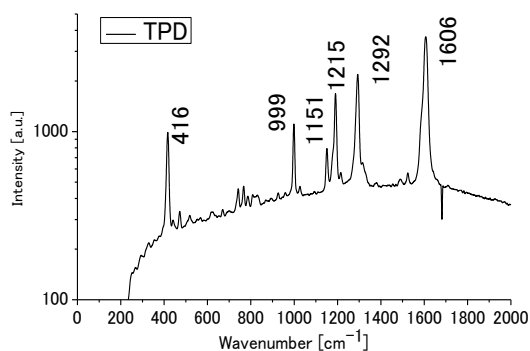


図 2.3 粉末 TPD のラマンスペクトル

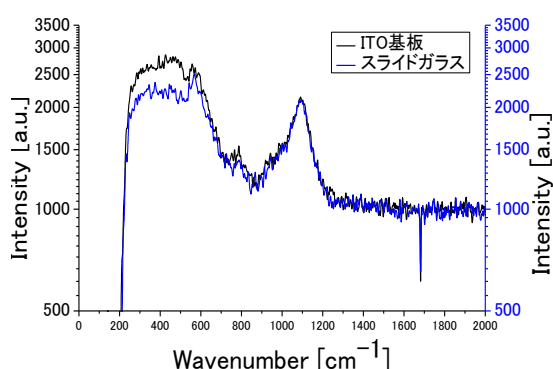


図 2.4 ITO 基板のラマンスペクトル

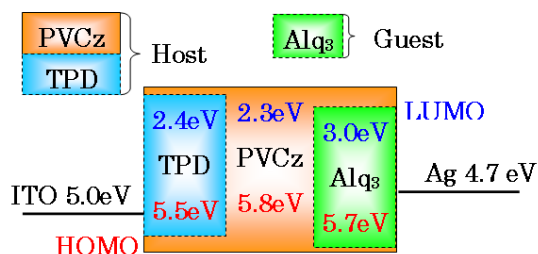


図 2.5 バンド構造

### 2.1.1 溶液作製

有機溶媒に Chloroform を用いた。高分子材料 PVCz に低分子材料の TPD と Alq<sub>3</sub> をドーブする形になる。各溶液 Sample の作成条件を表 2.1~2.3 に示す。

表 2.1 溶液 Sample 01 作成条件

溶液 Sample 01 (溶媒,溶質) = (91[%],9[%])	混合量 [mg]	混合比 [wt%]	分子量 [mol]
Chloroform (0.3ml)	448	91.2	3.75
Alq <sub>3</sub>	13.5	2.8	0.029
PVCz	7.2	1.5	
TPD	22.6	4.6	0.044

表 2.2 溶液 Sample 02 作成条件

溶液 Sample 02 (溶媒,溶質) = (95[%],5[%])	混合量 [mg]	混合比 [wt%]	分子量 [mol]
Chloroform (0.6ml)	895	94.8	7.50
Alq <sub>3</sub>	15.3	1.6	0.033
PVCz	8.6	0.9	
TPD	25.4	2.7	0.049

表 2.3 溶液 Sample 03 作成条件

溶液 Sample 03 (溶媒,溶質) = (99.4[%],0.6[%])	混合量 [mg]	混合比 [wt%]	分子量 [mol]
Chloroform (5ml)	7460	99.4	62.49
Alq <sub>3</sub>	13.5	0.2	0.029
PVCz	7.4	0.1	
TPD	22.6	0.3	0.044

### 2.1.2 基板処理

基板にはガラス ITO 基板として、ジオマテック株式会社の有機 EL 用のガラス ITO 基板を用いた。膜厚 150nm、抵抗値 10~15Ω/square である。100×100mm<sup>2</sup> の ITO 基板をダイヤモンドカッターで 10×10mm<sup>2</sup> にカットし、使用した。カットした ITO 基板をビーカーに入れアセトン 5 分間、アセトン 15 分間、エタノール 5 分間で超音波洗浄を行った。基板洗浄後、N<sub>2</sub> ガスを基板に噴きかけ液滴を飛ばして乾燥させた。

乾燥後、UV オゾンクリーナーで 15 分間オゾン処理を行った。オゾン処理によって親水性を向上させ、基板全体に溶液が広がりやすくなる。

### 2.1.3 成膜と乾燥

基板を回転させてから、溶液を毎回約 15ml 滴下し、2000 回転で約 5s 間、スピコートを行った。成膜後、100°Cの電気炉で約 60s 間、溶液を乾燥させ、Raman 分光装置によって、成膜の確認を行った。特に記述がない限り、積算回数 50 回、レーザー強度約 1mW でラマンスペクトルを測定している。

### 2.1.4 発光確認

成膜後、SPI Supplies 社の SPI Conductive Silver Paste Plus™ (銀ペースト) を塗布し、バナナ端子を用いて電圧印加し、発光確認を行った。成膜時、事前にカプトンテープで基板の一部を隠し、成膜されないようにした。

## 3 結果

### 3.1 溶液濃度での形成膜の違い

溶液 Sample 01~03 を用いて、溶液濃度 9%,5%,0.6%で成膜を行った。成膜されているのかを確認するため、ラマン分光器によって、ラマンスペクトルを測定した。このラマンスペクトルを図 2.1~2.4 の各材料のラマンスペクトルと比較することによって、成膜されているのが客観的に評価出来る。各試料の光頭像とラマンスペクトルを図 3.1~3.6 に示す。

光頭像では薄膜が確認しづらい箇所 ((a)-1, (b)-1, (c)-1) でも各材料のラマンスペクトルが確認されたため、各試料とも、基板全体に溶液が広がっていることが確認出来る。溶液濃度 0.6%のラマンスペクトルは他の溶液を用いた際の薄膜よりも非常に薄い膜になったためか、ガラス ITO 基板と思われるラマンスペクトルが大きく出てきたが、その中に Alq<sub>3</sub>と TPD のいくつかのピークを確認した。ラマンスペクトルの強度を見ると、Sample03 ではほぼ同じ

強度のスペクトルが得られているため、他の Sample よりも均一な膜になっていると考えられる。Sample01 と 02 は均一な膜は得られていないが、Sample03 よりもピークがはっきりと出ているため、厚い膜になっていると考えられる。

以上から判断すると、ムラの大きさは Sample03<Sample02<Sample01、膜厚の厚さは Sample03<Sample02<Sample01 となる。ムラが小さく、膜厚が薄い Sample03 が一番上手く成膜出来たと考える。

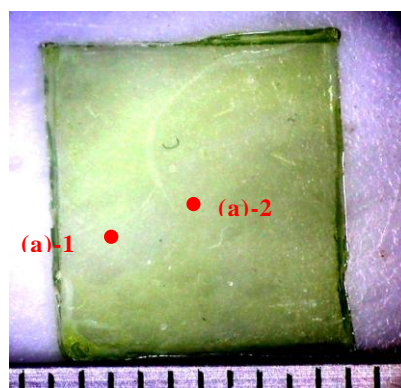


図 3.1 Sample01 の成膜面

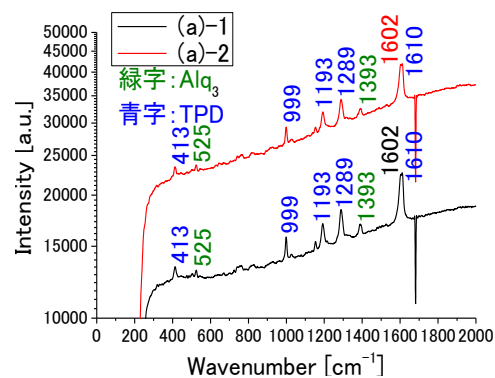


図 3.2 Sample01 のラマンスペクトル

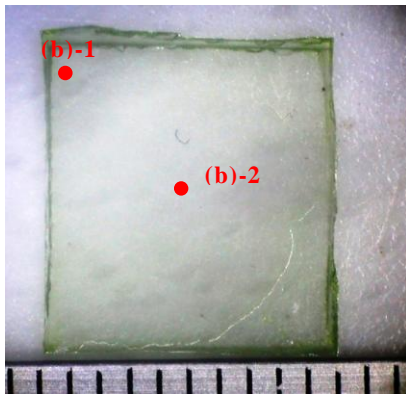


図 3.3 Sample02 のラマンスペクトル

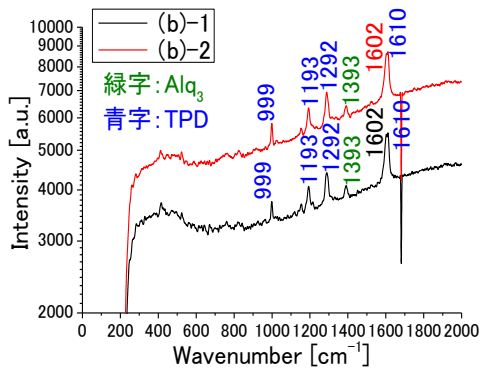


図 3.4 Sample02 のラマンスペクトル

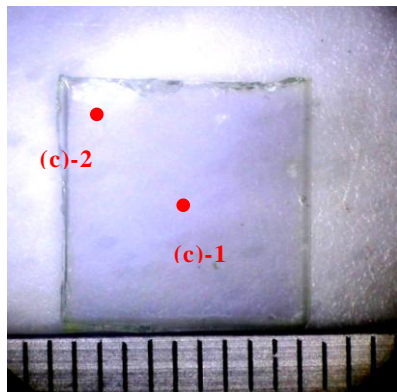


図 3.5 Sample03 のラマンスペクトル

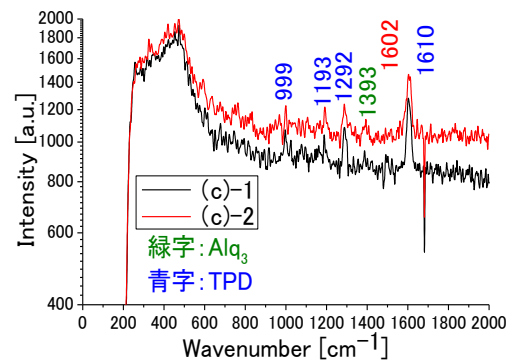


図 3.6 Sample03 のラマンスペクトル

### 3.2 発光確認

3.1の結果から、全体的にムラが少ないと考えられる Sample03 の溶液を用い、同条件で成膜した試料を用いて、Ag ペーストを塗布し、バナナ端子で電圧印加することによって、発光確認を行った。電圧は 1~30V まで、1V 刻みで電圧印加した。しかし、発光には至らなかった。

### 4. 考察

今回、発光に至らなかった原因として考えられるのは、Ag ペーストの仕事関数が Alq<sub>3</sub> の LUMO と 2eV 近くも離れていたことにあると考える。そのため、電子の注入が殆ど行われず、再結合確率が著しく下がったと考える。また、それによって、正孔による電流が支配的になり、再結合が陰極寄りで行われるようになったため、消光という効果によって、発光効率が下がったことも考えられる。消光機構は発光層内で生成された励起子が鏡像力によって見かけ上発生する金属中励起子へのエネルギー遷移、又は、金属中の連続した準位へのエネルギー移動にあり、陰極から 10~20nm の距離間で生じるとされる。鏡像力とは、金属の近くに電荷をもってきたときに、金属-真空界面等での電場の境界条件によって、金属内に鏡像(影像)電荷が生じ、引力が発生する現象である。

今後は陰極を用いずに In (インジウム) 素材の端子を用いるか、In-Ga 等の超低融点金属を用いることを検討する。In は仕事関数が約 4.0eV なので、一般的に陰極として用いられる Al と同程度の仕事関数を持つため、発光に向け、改善されると考える。

## 5. 総論

本研究では有機 EL の簡易作製を行った。有機 EL で発光現象を確認するためには、「均一な膜表面」「積層構造」等、いくつかの条件を満たさなくてはならない。本研究ではそれらを議論せず、「単層有機 EL 素子の発光」を試みた。そのため、材料の発光効率を高めるために PVCz, TPD, Alq<sub>3</sub> の 3 種の材料を混合させた、分子分散型有機 EL 素子を作製した。

2000rpm で溶液濃度 0.6%, 5% で全体に溶液の広がった膜を確認出来た。しかし、同条件で作製した試料を用いて発光確認を行ったが、発光は確認出来なかった。

発光できなかった理由は陰極の Ag ペーストの仕事関数と Alq<sub>3</sub> の LUMO に 2eV 近くものエネルギー障壁があったため、電子注入が上手く行われず、再結合が起こらなかったことにあると考える。また、もう 1 つの原因として、正孔電流が支配的になり、再結合が起こったとしても、消光が起こったことによって、視認出来るまでの発光には至らなかったと考える。

今後、これを改善していくためには、陰極として Ag ペーストの代わりにインジウム製の端子や In-Ga などの液体金属等、仕事関数が 4eV 付近～それ以下のものを用いることである。これによって、電子の注入小売いつがあがり、発光が起こると考える。

## 6. 参考文献

- [1] 城戸淳二 著: 有機 EL のすべて 日本実業出版社 (2003)
- [2] 泉谷渉 著: これがディスプレイの全貌だ かんき出版 (2005)
- [3] 大西敏博, 小山珠美 著: 高分子 EL 材料 - 光る高分子の開発 - 共立出版 (2004)
- [4] 筒井哲夫 監修: 有機 EL ハンドブック リアライズ理工センター (2004)
- [5] University of Wisconsin Madison MRSEC Interdisciplinary Education Group, "Organic Light Emitting Diode", <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/index.html>
- [6] 畑弘道: 平成 17 年度 修士論文
- [7] 川島卓也, 後藤謙次, 小林一治: "高性能 FTO 基板", フジクラ技報, 第 110 号, 32-36 (2006)
- [8] 川島卓也, 後藤謙次, 田辺信夫: "透明導電ガラス", フジクラ技報, 第 106 号, 57-61 (2004)
- [9] 野苺谷亮: 平成 20 年度修士論文 (2008)
- [10] 安藤慎吾: 平成 19 年度修士論文 (2007)
- [11] 石川貴之: 平成 16 年度修士論文 (2004)
- [12] 浜口宏夫, 平川暁子: ラマン分光法 学会出版センター (1988)