

スピコート溶媒が EL 発光スペクトルに及ぼす影響

金田祐紀, 浅利和司*, 岡田和之*

Influence of solvent for spin-coating on emission spectrum of organic light-emitting diode

Yuuki KANEDA, Kazushi ASARI* and Kazuyuki OKADA*

Abstract

Solvent is required for production of the organic light-emitting diode(OLED) by spin-coating method. The OLEDs made by toluene, 1,2-dichloroethane, tetrahydrofuran without changing the organic materials proved to have the different emission spectra. In these spectra, the wavelengths at the peak intensity of emission components were similar to each other, but the peak intensities at each of the components were different.

Keywords : Organic Light-emitting Diode, Emission Spectrum, Solvent

1. はじめに

有機 EL 素子は面発光・自発光・薄型という特徴を生かして様々な分野への展開が広がっている。現在、携帯電話のような小型ディスプレイに広く普及しており、今後はテレビのような大型ディスプレイや照明での活用が見込まれている。

有機 EL 素子は主に 2 種類の方法を用いて作製されることが多い。1 つは蒸着法、もう 1 つはスピコート法である。蒸着法は、有機材料を熱して蒸発させたものをガラスなどの基板に付着させることで薄膜を形成する方法である。材料の無駄が少ないが、大型装置が必要で大面積での

作製は困難である。スピコート法では、溶媒に溶かした有機材料を回転させた基板の上に滴下させることで薄膜の形成を行う。大型装置が必要ないため、低コストでの作製が可能である。

スピコート法で形成した有機膜中には溶媒の残留が存在する可能性がある。しかし、基本的に時間とともに蒸発して素子完成時にはなくなるため、発光への影響はないはずである。異なった溶媒を用いて作製した EL 素子において、発光スペクトルの相違が観測された。本論文では、この実験結果ならびに検討内容に関して報告を行う。

2. 有機 EL 素子の設計

有機 EL 素子の基本構造は発光層を金属電極で挟んだサンドウィッチ構造をしている。(図 1 参照) 素子に電圧を印加すると、発光層にキャリアが注入され、電子とホールが再結合する。これにより発生するエネルギーが発光層中の発光分子を励起し、その後、脱励起して発光する。

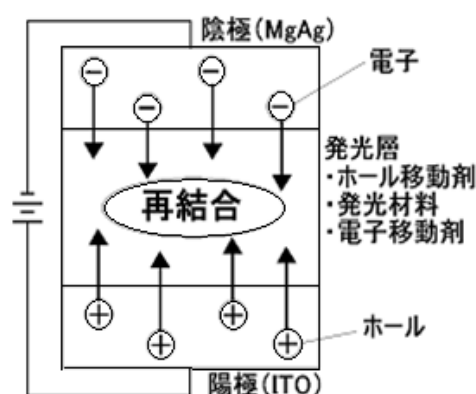


図 1 有機 EL 素子の基本構造と発光原理

3. 有機 EL 素子の作製手順

大きさ 20 mm×20 mm の ITO 膜付きガラス基板をエッチングし、幅 6 mm の陽極を形成した。ホール注入層として、ポリエチレンジオキシフェン(PEDOT) を 2-プロパノールに溶解し、スピコート法を用いて ITO 上に薄膜を形成した。正孔輸送剤としてポリビニルカルbazol(PVK)、電子輸送層として 2-(4-ビフェニル)-5-(4-プチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (Bu-PBD)、発光剤として Coumarin540 または BBOT を使用した。溶媒はトルエンまたはテトラヒドロフラン(THF) または 1,2-ジクロロエタンとした。有機材料を溶媒に溶かした溶液をスピコート法で PEDOT 層の上部に成膜した。その後、陰極として MgAg を真空蒸着した。陰極は ITO 陽極と直交するように形成した。

使用した材料の分量を表 1 に、作製した素子の構造を図 2 に示す。

表 1 材料の分量

	材料	分量
発光剤	Coumarin540	0.003[g]
	BBOT	0.003[g]
正孔移動剤	PVK	0.31[g]
電子移動剤	Bu-PBD	0.002[g]
溶媒	トルエン	23[ml]
	ジクロロエタン	23[ml]
	THF	23[ml]

MgAg (陰極)
PVK + Bu-PBD + Coumarin540 or BBOT
PEDOT
ITO (陽極)

図 2 作製した素子の構造

4. 計測装置の配置

発光スペクトルの計測にはファイバマルチチャンネルフォトメータ (分光計器(株)、K-1013) を使用した。測定点からフォトメータへの導光には、光ファイバを用いた。ファイバのコア径は 0.4mm、ファイバ入射端面と素子発光面との距離は 1cm である。

5. 測定結果

3 種類の溶媒を用いて作製したそれぞれの EL 素子の発光スペクトルを図 3、4 に示す。図 3 は発光剤に Coumarin540 を、図 4 は発光剤に BBOT を用いた場合である。それぞれの素子において複数回の測定を行い、発光輝度の近いものを選択して比較した。さらに、最大発光強度を 1 として規格化している。

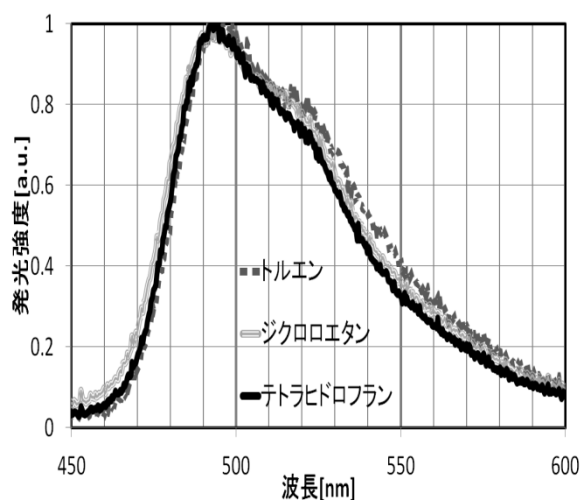


図3 発光剤 Coumarin540 で作製した EL 素子の発光スペクトル

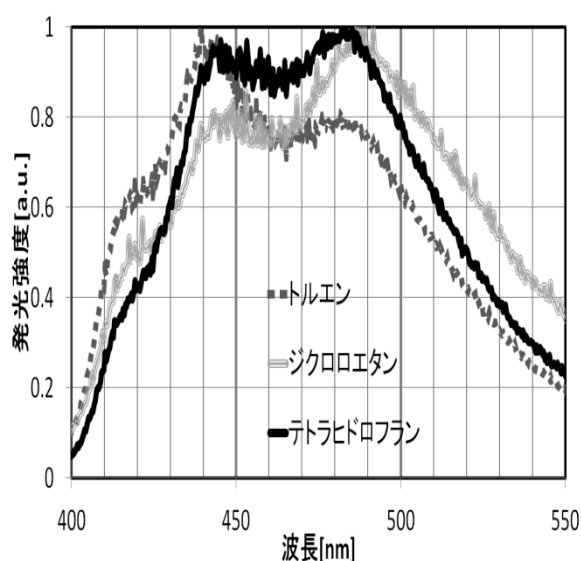


図4 発光剤 BBOT で作製した EL 素子の発光スペクトル

5-1 発光剤 Coumarin540 で作製した EL 素子の発光スペクトルの比較

図3から分かるように、発光剤が Coumarin540 の場合、発光スペクトルは全て同じであった。発光成分、形状ともに一致しており、溶媒によるスペクトルの差異は見られなかった。

5-2 発光剤 BBOT で作製した EL 素子の発光スペクトルの比較

発光剤を BBOT に変えると、図4に示したように3種類の溶媒で作製した素子の発光スペクトルに相違が見られた。いずれのスペクトルにおいても短波長側から 415nm、440nm、490nm に発光成分が観測された。最大発光強度を示した波長、スペクトルから等色関数^[1]を用いて求めた色度座標を表2に示す。3種の溶媒のうち、最も短波長で発光しているのはトルエン、最も長波長で発光しているのはジクロロエタンであった。色度座標において X 座標値で 0.03、Y 座標値で 0.08 の差があり、同じ材料を用いて作製した素子でも相違が見られた。

表2 最大発光強度波長と色度座標

溶媒	最大発光強度波長	色度座標
トルエン	440nm	(0.17,0.19)
THF	440nm と 490nm	(0.18,0.21)
ジクロロエタン	490nm	(0.20,0.27)

6. 溶媒の影響についての考察

今回作製した素子は溶媒以外の材料・分量を変更しないで素子の作製を行っているため、発光スペクトルの相違が溶媒以外の要因で起きているとは考えにくい。スピスコート溶媒が発光スペクトルに及ぼす影響を次の4つの観点から考察した。

6-1 残留溶媒の影響

溶媒自体が発光している可能性が挙げられる。スピスコートで素子作製を行う際、溶媒は揮発して素子完成時には無くなっているはずであるが、揮発が不十分で完成時にも溶媒が残留している場合、溶媒自体が発光する可能性がある。他にも残留溶媒が光を吸収することによって、見かけ上、発光スペクトルに相違が生じた可能性もある。

6-2 溶媒の極性効果

3種類の溶媒の極性の大きさを比べるとトルエン<THF<ジクロロエタンとなる。図4と表2より、極性の大きい溶媒の素子の方が、長波長側で強く発光する傾向がある。極性の大きい溶媒の方が電子の偏りが小さいため、材料のエネルギーギャップも小さくなり、長波長での発光が起こったと考察する。Coumarin540の素子において発光スペクトルの変化が見られなかったのは、Coumarin540の極性がもともと大きいために溶媒の影響をあまり受けなかったと推測する。

材料の溶媒への溶解度の判断基準として極性の大きさがある。材料と溶媒の極性の大きさが近いほど溶解しやすい。有機材料の極性と溶媒の極性の相違により、スピニング成膜時の有機材料の分子の配列に差異が生じ、発光スペクトルの相違が生じた可能性がある。

6-3 溶媒の粘度と膜厚

本実験では、膜厚や膜の状態を測定・評価していない。溶媒の粘度によって膜厚が変わり、成膜時の有機材料の状態が変化して発光スペクトルの相違につながった可能性もある。^[2]

6-4 駆動電圧の影響

今回の発光スペクトルは輝度の近いものを比較したため、溶媒ごとに異なる電圧で駆動させた測定値を使用している。トルエンは10[V]、ジクロロエタンは12[V]、THFは15[V]であった。この素子是有機材料BBOT、PVK、Bu-PBDを混合して発光層として成膜している。駆動電圧が異なると、異なる材料が発光した可能性がある。発光剤は1つであるため、この可能性は低い、駆動電圧による影響も無視できない。^[3]

これまでの4つの観点をまとめると、極性効果によるものが最も大きいと考える。残留溶媒、粘度、膜厚は実測データがないため根拠に乏しい。駆動電圧は発光剤が単体であるため可能性が低い。極性の大きさは発光成分と関連性があり、他の研究でも指摘されている。^[4,5]したがって、極性による効果が最も大きいと考える。

7. まとめ

3種類の溶媒を使用し、BBOTを発光剤として用いた素子において発光スペクトルの相違が見られた。これには材料と溶媒の極性が大きく関与する。色度座標が変化するため、色の再現には材料・溶媒の極性に注意が必要である。

参考文献

- [1] コニカミノルタ 色色雑学 (2014)
<http://www.konicaminolta.jp/instruments/knowledge/color/index.html>
- [2] Fedous Khan, P.R.Sundararajan Organic Electronics 7 (2006) 410-422.
- [3] 島 大吾, 岡田 和之, 近畿大学工学部研究報告 No.44 2010年 p79-82.
- [4] J.L. Alonso, J.C. Ferrer, A. Salinas-Castillo, R. Mallavia, S. Fernández, de Àvila Solid-State Electronics 54 (2010) 1269-1272.
- [5] S.Xiao, C.Qin, E.Jin, Y.Chen, P.Louis, S.Qin, W.Zhu, M.Nguyen, I.Shih, Materials Letters 59 (2005) 694-696.