

紫外発光有機 EL 素子の開発

金田祐紀, 岡田和之*

Development of Ultraviolet Organic Light-emitting Diode

Yuuki KANEDA and Kazuyuki OKADA*

Abstract

The electroluminescence (EL) at 390, 410, 435 nm was experimentally observed in organic light-emitting diodes (OLEDs) using anthracene as emissive material. The OLED fabricated by spin-coating method had more intensive emissions in near ultraviolet (UV) region than that by vacuum-evaporation method. The EL spectrum was weakly influenced by the electric polarity of solvent in spin-coating. The low voltage operation in OLED was available for EL generation in near UV.

Key-words : Organic Light-emitting Diode, Ultraviolet, Emission Spectrum

1. はじめに

有機 EL は、1959 年に純度の高いアントラセン単結晶に電極を取り付けて電界発光を観測したのが始まりである。1987 年に Tang 氏が 10V 以下で 1000 [cd/m²] 超える発光を実現してから有機薄膜積層型 EL に関する研究開発が活発になった。1998 年には蛍光外部量子効率 5 [%] を超える燐光材料を使用した有機 EL 素子をプリンストン大学が発表し、燐光材料の研究が盛んになった。現在は、マルチフォトンデバイスや遅延蛍光などを用いた有機 EL 素子の研究も行われている。¹⁾

2013 年に採択された水銀条約 (水俣条約) により、2020

年以降は水銀灯の使用が原則禁止される見通しである。²⁾ 水銀灯の代替としてメタルハライドランプ、高圧ナトリウムランプ、LED などが候補となっている。これらは線状または点状光源であるため、照らすことのできる範囲が狭い。有機 EL 素子を利用すれば、広範囲かつ一様な照射を可能にする紫外発光装置を作製することができる。

本研究では、紫外域で発光する有機 EL 素子を試作し、その発光特性の測定・評価を行った。また、スピコート溶媒の発光スペクトルへの影響、スピコート法・蒸着法の成膜方法ならびに駆動電圧が発光成分に及ぼす影響についても実験・検討を行った。

近畿大学大学院システム工学研究科

*近畿大学工学部電子情報工学科

Graduate School of Systems Engineering, Kinki University

*Department of Electronic Engineering and Computer Science,
Faculty of Engineering, Kinki University

2. 有機 EL 素子の発光原理

EL (Electroluminescence) とは電気エネルギーを光エネルギーに変換することである。有機 EL 素子は電気・光変換を有機材料で実現する。0.1 μm 程度に薄膜化した有機材料を電極で挟んだ構造が EL 素子の基本である。素子に電圧をかけると陽極から正孔が、陰極から電子が注入され、有機層内で両者が結合し、発光色素分子の励起・脱励起により光が放出される。

3. 有機 EL 素子の作製手順

アントラセンは HOMO 準位 5.7[eV]、LUMO 準位 1.7[eV] であり、4.0[eV] のエネルギーギャップを持つため紫外域での発光が期待できる。アントラセンの PL (Photo Luminescence) スペクトルを図 1 に示す。³⁾ 発光成分は短波長側から 375[nm]、395[nm]、420[nm] である。

正孔注入剤として PEDOT、正孔輸送剤として PVK、電子輸送剤として Butyl-PBD を用いた。PEDOT はプロパノールに溶解させて正孔注入層として、アントラセン・PVK・Butyl-PBD はトルエンに溶解させて発光層としてスピンコート法で成膜した。陽極は ITO、陰極は MgAg とした。

スピンコート法で成膜を行う場合、溶媒を用いる必要がある。使用した溶媒によってスペクトルが変化するという研究例がある。⁴⁾ これに関する考察を行うため、溶媒としてジクロロエタンを使用した素子も作製した。

さらに、成膜条件によるスペクトルの変化について調べため、BBOT、Alq3 を発光剤として用いた素子をスピンコート法・真空蒸着法、それぞれで作製した。

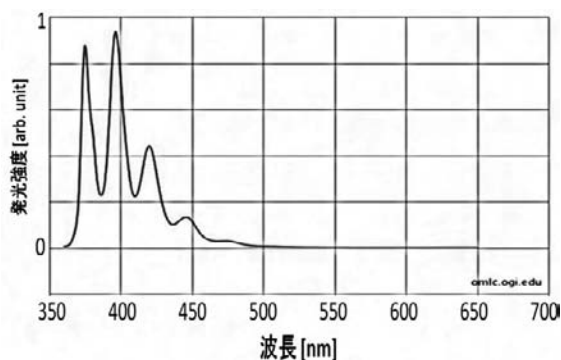


図 1 アントラセンの PL スペクトル

4. 計測方法

電流計・電圧計を EL 素子に対してそれぞれ直列・並列に接続して駆動電流・電圧を測定した。フォトメータ (分光計器(株、K-1013)) を用いて EL 素子からの発光スペクトルを観測した。

5. アントラセンを用いた EL 素子の発光スペクトル

アントラセンを発光剤とした EL 素子の発光スペクトルを図 2 に示す。発光成分は短波長側から 390[nm]、410[nm]、435[nm] であった。アントラセンの PL と同じ 3 つの発光成分が観測されたが、いずれも 15[nm] 長波長側へシフトした発光であった。

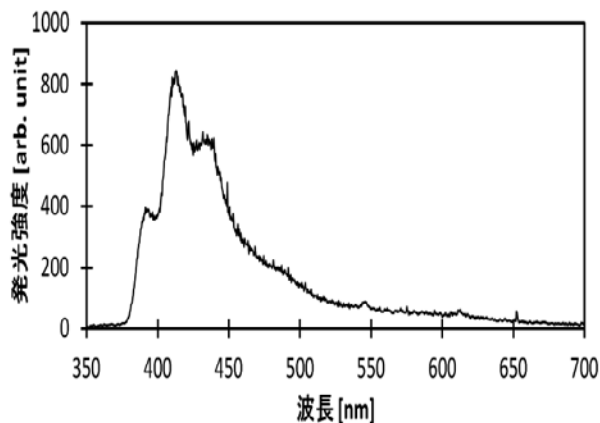


図 2 アントラセンを用いた EL 素子の発光スペクトル

EL 動作特性には発光層での熱の発生が大きく影響する。熱の発生のため、励起エネルギーよりも発光エネルギーが小さくなるストークスシフト (発光の長波長化) が観測されることが多い。

発光層に複数の材料を混合すると、エキサイプレックスにより発光が長波長化する場合がある。これを避けるため、アントラセン単体で発光層を形成すると導電性が低くなり、発光を観測することが難しい。

6. 発光スペクトルの短波長化に関する検討

6-1 スピンコート溶媒の発光スペクトルへの影響

異なる 2 種類の溶媒を使用して EL 素子を作製し、発光スペクトルを観測した。使用した溶媒はトルエン、ジクロロエタンであり、発光剤はアントラセンとした。発光スペ

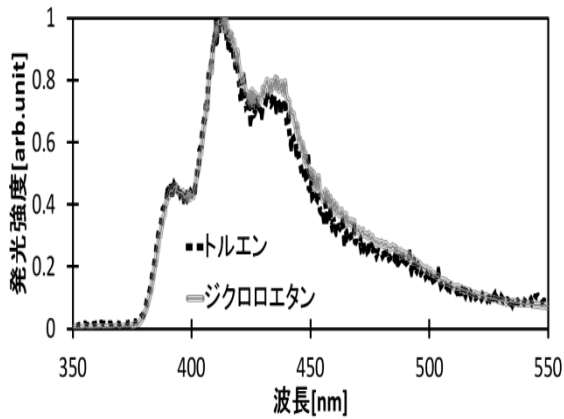


図3 異なる溶媒で作製したアントラセン EL 素子の発光スペクトル

クトルを図3に示す。比較のため、発光スペクトルは最大強度を1として規格化している。

390・410[nm]の成分は同じ比率で発光しているが、435[nm]の発光成分においては、トルエンよりもジクロロエタンの強度比率がわずかに大きくなっている。

発光剤であるアントラセンを除いて PVK、Butyl-PBD のみで発光層を形成した素子においても発光が観測された。この素子の発光スペクトルを図4に示す。(発光スペクトルは最大強度を1として規格化している。) 溶媒がトルエンの場合は 420[nm] に、ジクロロエタンでは 440[nm] に発光ピークがある。この相違には、トルエン・ジクロロエタン溶媒それぞれの極性の大きさが関与していると思われる。トルエンがジクロロエタンよりも小さい極性を有している。⁵⁾ ピーク波長が 20[nm] 程度異なるが、観測波長全域でのスペクトル形状は似通っていた。

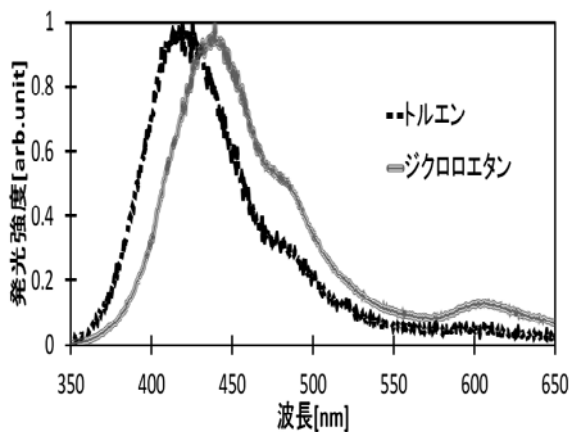


図4 アントラセンを除いた EL 素子の発光スペクトル

さらに、Bu-PBD を除いて PVK のみで発光層を形成した素子においても同様の発光スペクトルが観測された。図4に示した発光は PVK に起因するものと判断できる。

溶媒であるトルエン・ジクロロエタンの有する極性の大きさが PVK を介して図3に示したアントラセン EL 素子の 435[nm] の発光成分に影響を及ぼしていると考えられる。

6-2 成膜方法の発光スペクトルへの影響

スピコート法と真空蒸着法の発光スペクトルへの影響を調べるための素子を作製した。発光剤には BBOT または Alq3 を用いた。スピコート法では、いずれの発光剤も PVK、Butyl-PBD とともにトルエンに溶かして発光層を成膜した。蒸着法では、発光剤のみを真空加熱して発光層を形成した。

発光剤として BBOT または Alq3 を用いた素子の規格化した発光スペクトルをそれぞれ図5・図6に示した。

発光剤に BBOT を用いた素子の発光スペクトル(図5)においては、蒸着法では 490[nm] に顕著な発光成分が見られるのに対し、スピコート法では 420[nm]、440[nm] にも発光成分が観測される。ただし、420[nm]・440[nm] の発光には PVK の寄与が大きいと思われる。490[nm] の発光スペクトルを詳細に比較すると、490[nm] より長波長域では蒸着法で作製した素子が、短波長域ではスピコート法で作製した素子が強い発光を示している。

発光剤に Alq3 を用いた場合(図6)、いずれの成膜法においても 525[nm] 近傍に発光成分が観測される。そのスペクトル形状を比較すると、発光剤が BBOT の場合と同様に、スピコート法で作製した素子の方が短波長域で強い発光を呈している。

いずれの発光剤においてもスピコート法で作製した素子の方が、より短波長域で強く発光している。短波長域での EL 発光を実現するにはスピコート法での成膜が有効である。蒸着法では加熱時に分子構造が変化し、本来とは異なる構造で成膜されている可能性がある。

PVK の影響を調べるため、PVK、Butyl-PBD を用いずに発光剤のみをトルエンに溶かした素子を作製した。電流がわずかに流れたが、発光を観測できなかった。発光剤の

導電性が低く、発光しない可能性が高い。電子輸送剤・正孔輸送剤を混合することが必要であり、これらからの発光も考慮しなければならない。

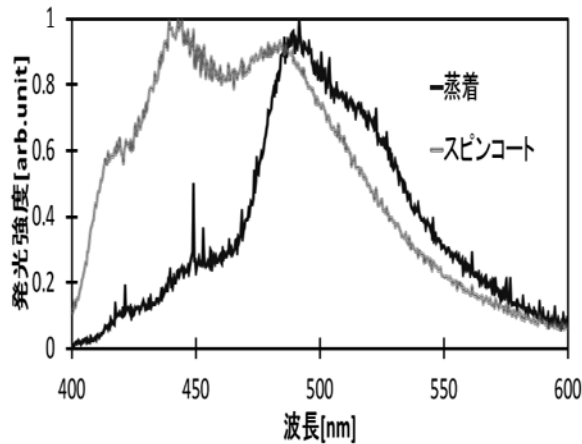


図5 発光剤にBBOTを用いたEL素子の発光スペクトル

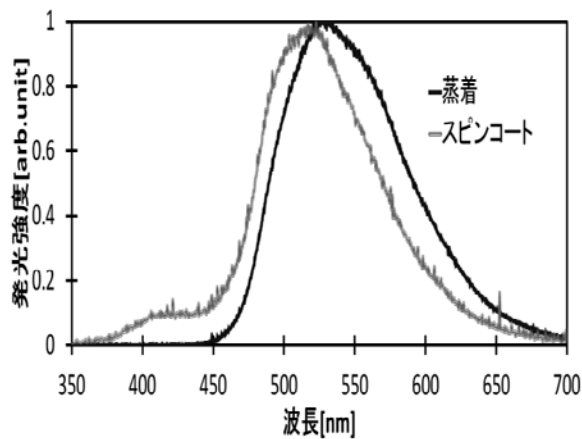


図6 発光剤にAlq3を用いたEL素子の発光スペクトル

6-3 駆動電圧の発光スペクトルへの影響

駆動電圧によっても発光スペクトルは変化する。⁶⁾ 本研究においても駆動電圧の上昇による発光スペクトルの変化が観測された。アントラセンを発光剤としたEL素子の駆動電圧による発光スペクトルの変化を図7に示す。駆動電圧が10・15[V]の場合、390[nm]、410[nm]、435[nm]の発光に加えて、480[nm]、600[nm]にも微弱な発光成分が見受けられる。駆動電圧が21[V]になると、390[nm]、410[nm]の成分はほとんどなくなり、435[nm]、480[nm]、600[nm]の発光強度が相対的に増加している。

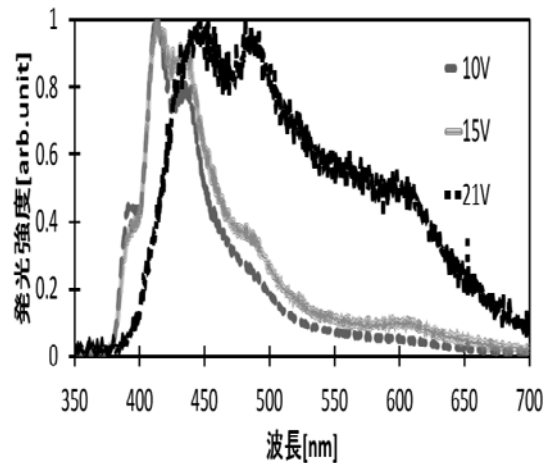


図7 異なる駆動電圧でのEL発光スペクトル

駆動電圧が上昇するにつれて駆動電流も増加する。これに伴う熱の発生により、発光剤の劣化が引き起こされる。この劣化が発光剤のLUMO・HOMO準位に影響を与え、発光が長波長化していると推測する。

7. まとめ

ITO/PEDOT/アントラセン:PVK:Butyl-PBD/MgAgの有機EL素子において390・410・435[nm]の近紫外域の発光を観測した。EL素子を短波長で発光させる場合、極性の小さい溶媒を用いてスピコート法で成膜・作製し、低電圧で駆動させることが有効である。

参考文献

- 1) T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, and J. Kido, SID Symposium Digest, **34**, 979 (2003).
- 2) 水銀条約 経済産業省
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/mercury.html
- 3) OREGON MEDICAL LASER CENTER
<http://omlc.org/>
- 4) J.L. Alonso, J.C. Ferrer, A. Aslinas-Castillo, R.Mallavia, S. Fernández, de Ávila Solid-State Electronics **54**, 1269-1272 (2010).
- 5) 金田祐紀, 浅利和司, 岡田和之, 近畿大学工学部研究報告, No.48, 79-82 (2014).
- 6) 日高佑輔, 岡田和之, 近畿大学工学部研究報告, No.16, 65-68 (2012).