

## スピコート法により作製した2層型有機EL素子の発光スペクトル

三木祐太, 稲垣康彦, 江川竜太郎, 岡田和之

### Emission Spectrum from Organic Light-emitting Device with Two Layers Formed by Spin-coating

Yuta MIKI, Yasuhiko INAGAKI, Ryohtaroh EGAWA  
and Kazuyuki OKADA

#### Abstract

We have fabricated the organic light-emitting device (OLED) with two layers formed by spin-coating method. Three components of red, green and blue emission were observed. The blue component emitted intensively at low driving-voltage regime, but the green and red emissions remarkably increased at high driving-voltage regime. The emission spectrum was almost continuously shifted by the driving-voltage. Nearly white emission was observed through eyes at the driving-voltage of 20V. The emissions at the region, in which the two organic layers intermingled, could affect the emission spectrum of OLED strongly.

Key words : EL device, EL spectrum, Display, Organic thin film

#### 1. はじめに

次世代ディスプレイとして有望視されている有機EL素子は、発光効率等の観点から多層構造が主流となって開発が進められている。このEL素子の実用化に向けては、発光強度、寿命などに及ぼす素子構造の影響を検討する必要がある。これに加えて、発光色(スペクトル)の制御も重要な課題である。

ディスプレイへの応用では、赤(R)、緑(G)、青(B)色の3つの発光素子を1画素とし、それぞれの強度を調整して画素の色を調整している。1つの素子でRGBの3成分を発し、その強度の制御が可能になれば、1画素を1素子で構成できる。したがって、より高精細なディスプレイが実現できると考える。このように、

EL素子の発光スペクトルの制御は今後のディスプレイ開発において大きな役割を果たす。

これまでに、多層構造のEL素子に順・逆方向の電圧を印加して異なる2色の発光を得た報告<sup>1)</sup>、順方向電圧印加で1色、逆方向で2色の発光を実現した報告<sup>2)</sup>、外部光による多色発光EL素子の報告<sup>3)</sup>がなされている。われわれは、スピコート法により2層型EL素子を作製し、その発光スペクトルを観測した。3原色であるRGBの発光成分を確認し、印加電圧を変えると発光スペクトルがほぼ連続的に変化した。

本論文では、この2層型EL素子の発光スペクトルを紹介し、駆動電圧による発光スペクトル制御の可能性について検討した。

## 2. 有機EL素子の作製手順

ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) を無水エタノールに溶解し、スピコート法を用いてITO膜付ガラス基盤上に塗布した。その上に、ポリビニルカルバゾール (PVK)、ブチルフェニルビフェニルオキサジアゾール (Bu-PBD) をジクロロエタンに溶解したものを同じくスピコートして薄膜を形成した。ここで、PEDOTがジクロロエタン溶液に、Bu-PBD, PVKが無水エタノールに溶解しないことは別の実験で確認した。さらに、真空蒸着法を用いてMg-Ag陰極をITO電極に直交するように形成し、2層型有機EL素子を完成した。作製した素子の基本的な構造を図1に示す。

ITO電極(陽極)幅は6mm、Mg-Ag電極(陰極)幅は6mmとした。したがって、発光領域サイズは6mm×6mmの正方形である。

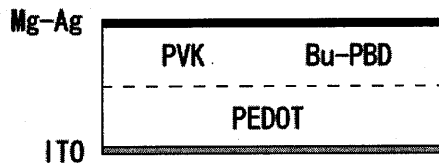


図1 2層型EL素子の基本構造

## 3. 発光スペクトルの測定方法

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、ファイバと素子との距離は2mmである。

## 4. 実験結果

電圧を8Vから順次20Vまで上昇させて駆動させたときの発光スペクトルを観測した。図2には駆動電圧が10、13、16、20Vの時に観測されたスペクトルを示した。駆動電圧10Vでは、波長430nm付近に顕著な発光ピークが確認された。これに加えて、波長490nm、600nmを中心とした発光成分もわずかに確認できる。電圧を10Vから13Vまで上昇させると、3つの発光成分とも強度が増大している。特に、490nm、600nmの長波長成分の増大の割合が大きい。さらに電圧を高くして16Vで動作させると発光強度は13V駆動時より全体的に低下したが、490nm、600nmの発光成分が430nmの成分とほぼ同程度にまで相対的に強くなった。駆動電圧20Vでは、これまでとは逆に430nmの成分よりも600nmの成分の発光強度がわずかながら大きくなった。

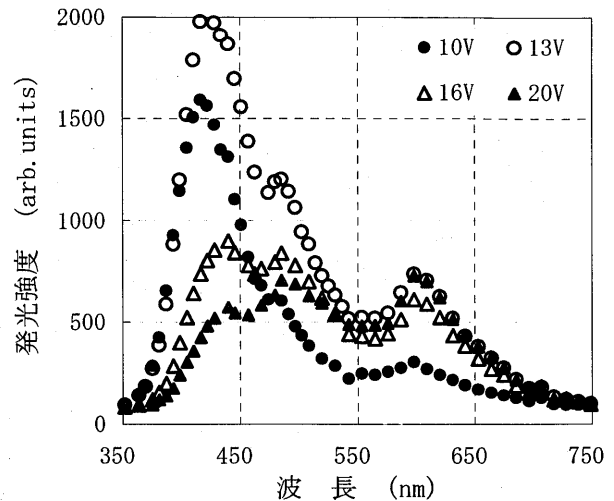


図2 駆動電圧上昇に伴う発光スペクトルの変化

## 5. 検討および考察

図2を見ると、駆動電圧が13V以下では電圧を上昇させるとスペクトル強度も全体的に高くなっているが、電圧が13Vを超えると強度が逆に低下する傾向にある。今回の実験では同一素子において駆動電圧を上昇させて測定しているため、EL素子が時間的に劣化することも考慮する必要がある。駆動電圧が13V以上では、この時間劣化が大きく影響し、発光強度が低下して観測されたと推測する。

各駆動電圧での発光スペクトルはフォトメータを用いて瞬時に測定しているため、それぞれのスペクトルにおける発光成分の強度を比較するには支障ない。そこで、図2に示した発光スペクトルをピーク強度で規格化したものを図3に示した。駆動電圧10Vでは430nm成分が極端に強く、青色の発光が観測された。

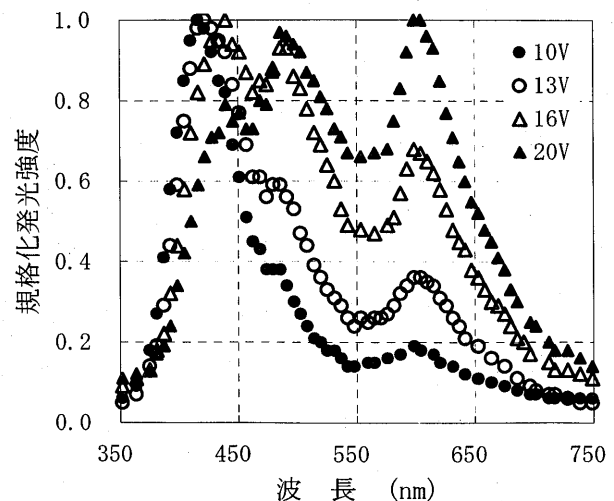


図3 各駆動電圧での規格化発光スペクトル

駆動電圧が高くなるにつれて長波長の発光成分が相対的に強くなり、駆動電圧 20V では、3つの発光成分の強度比が1に近くなっている。目視でもほぼ白色に近い発光が観測された。発光スペクトルは駆動電圧に対してほぼ連続的に変化している。

EL素子の作製に用いた材料のエネルギー準位の概略を図4に示す。図中の数値はホールに対するエネルギー値である。各材料の HOMO、LUMO エネルギー準位は参考文献を参照した。<sup>1, 4, 5)</sup> 図2で観測された波長 430nm の発光成分は 2.9eV の光子エネルギーを持つ。PVK と Bu-PBD の HOMO・LUMO 準位間エネルギーはそれぞれ 3.5eV、3.6eV であり、観測された最短波長の 430nm 成分よりさらに短い波長域での発光となる。今回作製した EL 素子では PVK と Bu-PBD を混合しているため、PVK の HOMO 準位と Bu-PBD の LUMO 準位間の遷移が起こる可能性がある。この場合、3.2eV (波長 390nm) の発光となり、観測された 2.9eV (波長 430nm) に相当すると推測する。

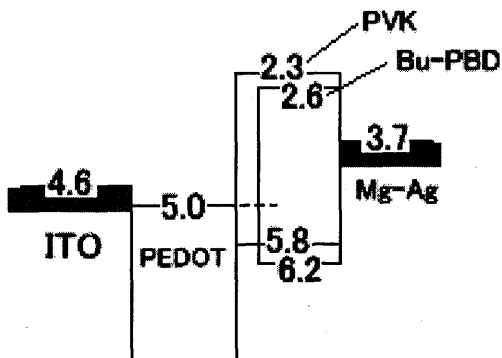


図4 エネルギー準位図

波長 490nm (2.5eV)、600nm (2.1eV) を中心とする発光成分は、PVK、Bu-PBD のもつエネルギー準位間の遷移では考えにくい。有機膜の形成にあたってはスピコート法を用いている。PEDOT、PVK・Bu-PBD それぞれの有機材料が互いの溶剤に溶けないことは確認しているが、2つの有機層境界近傍では両者の混在した領域が形成されている可能性も否定できない。この混在領域が存在すると、PVK・Bu-PBD の LUMO 準位から PEDOT の HOMO 準位への遷移が可能となる。この遷移では、2.7eV (460nm)、2.4eV (520nm) の発光が予想される。観測された発光 (波長 490nm、600nm) と若干の相違はあるが、相対的な対応関係がうかがえる。

駆動電圧が低いと PVK・Bu-PBD 混在層での発光が主であるが、駆動電圧が高くなり陰電極からの電子注

入が増加すると PEDOT と PVK・Bu-PBD が混在する2つの有機層の境界近傍での PEDOT を介した遷移が盛んになり、緑色 (490nm) と赤色 (600nm) が強くなっていると考えられる。

本論文で示した実験結果は、材料ならびに層構造を選択・調整することにより発光成分の強度比を駆動電圧で変化させることが可能であることを示唆するものである。数種類の有機材料が混在した層での発光過程は複雑であるが、この現象を利用すると EL 素子の発光色 (スペクトル) を外部電気信号で制御することも不可能ではないと考える。

## 6. まとめ

スピコート法により2層型有機 EL 素子を作製し、駆動電圧を変化させて発光スペクトルを観測した。

赤色・緑色・青色の3つの成分をもつ発光が観測された。駆動電圧を上昇させると、青色発光が相対的に弱くなり、赤・緑色成分が増大した。駆動電圧の変化にともない発光スペクトルも連続的に変化した。駆動電圧 20V では、ほぼ白色に近い発光が観測された。

スピコート法で作製した2つの有機層が混在した領域が存在し、ここでの電子・ホールの再結合による発光が駆動電圧による発光スペクトルの変化に影響していると考えられる。

今後、有機材料、混合領域を含めた層構造を調整することにより、発光スペクトルの駆動電圧による制御が可能になることが期待できる。

## 参考文献

- 1) M. Hamaguchi and K. Yoshino : Appl. Phys. Lett., Vol. 69(2) (1996) 143-145.
- 2) 濱口眞基, 藤井彰彦, 大森裕, 吉野勝美 : 映像情報メディア学会技術報告, Vol. 21, No. 3 (1997) 101-106.
- 3) K. Sakaguchi, T. Oosawa, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, R. Azumi and K. Yase : Appl. Phys. Lett., Vol. 89 (2006) 223520.
- 4) C. H. Kim and J. Shinar : Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 12 (2002) 2201-2203.
- 5) Seung Won Ko, Byung-Jun Jung, Teak Ahn and Hong-Ku Shim : Macromolecules Vol. 35 (2002) 6217-6223.