

発光剤混合層をもつEL素子の発光輝度向上

鈴木宏和, 岡田和之

Enhancement of Electroluminescent Intensity in Light-emitting Diode with an Emissive-materials-blended Layer

Hirokazu SUZUKI and Kazuyuki OKADA*

Abstract

The organic light-emitting diode (OLED) with emissive-materials-blended layer including *N,N'*-Di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine (α -NPD) and tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (Alq3) was designed and demonstrated for high electroluminescent (EL) intensity. The EL intensity of the OLED with the blended layer was 1.5 times higher than that of the OLED without the blended layer. This improvement would be induced by the enhancement of the carrier injection to the emissive-materials-blended layer. The exciplex phenomenon might be also related to the improvement.

Keywords : Organic Light-Emitting Diode , Emissive-materials Blend , Exciplex

1. はじめに

有機エレクトロルミネッセンス (有機 EL) とは、電極の間に有機材料をいくつかの層に分けて成膜し、それらに電圧を加えることによって光を取り出すデバイスである。高い発光効率、高コントラスト等の特徴を持つことからディスプレイや照明への応用が期待され、様々な研究がなされている。その中でも有機 EL 照明は、LED 照明では不可能である面発光や形状に制約がない、透明である点で今までにできなかった光の表現を行うことが可能である等の

特徴を持つ。¹⁾ その特徴から、今後 LED を超えて普及することが期待されている。照明デバイスとしての応用では、発光輝度が重要な要素となる。

本研究では、キャリアの結合が起こる発光層での結合効率の向上を図り、発光輝度の改善のために低分子材料を用いて2つの材料を混合した層をもつ EL 素子の設計・作製を進めている。また、材料を混合した際に期待されるエキサイプレックス発光^{2,3)}の検証実験を行い、発光輝度向上への関与について検討を行った。

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. 混合層有機 EL 素子の設計

有機 EL 素子は、高分子材料を使用した素子と低分子材料を使用した素子の2つに大別される。前者は高分子材料を溶媒に溶かして基板に塗布して成膜する。成膜が容易だが積層構造が難しい。後者は低分子材料を基板に蒸着して成膜する。素子の作製にあたって作業工程が複雑になるが、積層が容易であり、キャリア移動や発光などの機能を分離することが可能である。

本研究では、混合層を成膜するにあたって正孔輸送層に用いられる α -NPD と発光層に用いられる Alq3 に着目した。 α -NPD と Alq3 の2つの材料を混合した層を構成し、発光輝度の向上を試みた。通常の構造の素子では Alq3 層にキャリアが注入され、 α -NPD 層との境界面付近でキャリアが結合し発光する。それに対して α -NPD と Alq3 の混合層を形成すると、層全体でのキャリア結合が起こり発光すると推測している。このような状況においては、キャリアの結合効率が向上し、それに伴って発光効率も向上することが期待できる。

本研究で設計した素子は混合層のみの構造の素子と混合層を α -NPD 層と Alq3 層で挟み込んだ構造の素子の2つの素子の設計を行った。混合層のみの構造の素子のエネルギー準位図を Fig.1 に、混合層を α -NPD 層と Alq3 層で挟み込んだ構造の素子のエネルギー準位図を Fig.2 に示す。

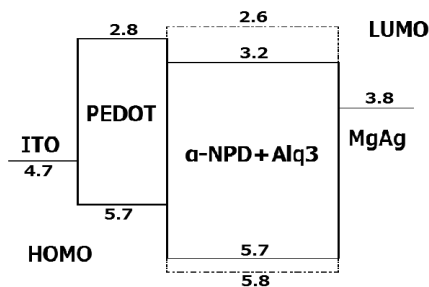


Fig.1 混合層のみで構成された素子のエネルギー準位図

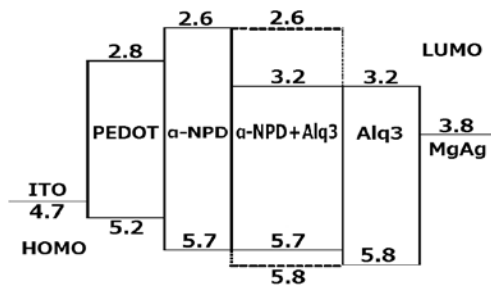


Fig.2 混合層を α -NPD 層と Alq3 層で挟み込んだ素子のエネルギー準位図

3. 素子作製手順

有機 EL 素子の作製手順は以下の通りである。

① 陽極の形成

基板として ITO 膜付ガラス (20×20[mm]) を使用し、エッチング処理により幅 6[mm]の陽極を形成した。次に、この基板をエタノールに浸して超音波洗浄を行い、表面の付着物を除去した。

② スピンコート法による正孔注入層の成膜

poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) を正孔注入層の形成をするためにプロパノールで 1:1 となるよう希釈した。この溶液をガラス基板上の陽極面を覆う形でスピンコートした。

③ 蒸着法による有機低分子材料の成膜

α -NPD と Alq3 をそれぞれ真空蒸着した。

④ 陰極の形成

Mg と Ag を真空中で共蒸着して陰極を形成した。この構成で作製した素子が分離層構造 (以下素子 A) の素子である。素子構造およびエネルギー準位図を Fig.3 に示す。

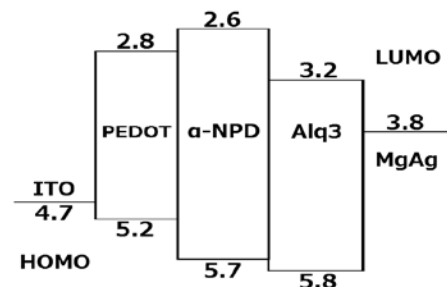


Fig.3 素子 A の構造およびエネルギー準位図

次に、混合層のみの構造の EL 素子 (以下素子 B) の作製手順を示す。素子 B では、素子 A の作製手順③において α -NPD と Alq3 を同じボートに乗せて真空蒸着した。

混合層を α -NPD 層と Alq3 層で挟み込んだ構造の EL 素子 (以下素子 C) の作製手順は、素子 A の手順③において α -NPD 単独層、 α -NPD・Alq3 混合層、Alq3 単独層の順に真空蒸着法により成膜した。

4. 計測装置の配置

有機 EL 素子に 0[V]~12[V]の範囲で直流電圧を印加した。素子の駆動電圧と駆動電流はデジタルマルチメーター (SANWA:PC20) を、輝度は輝度計 (TOPCON:BM-9) を、発光スペクトルはファイバマルチチャンネルフォトメータ (分光計器:K-1013) を用いて測定した。輝度計と素子の距離は 30cm、ファイバマルチチャンネルフォトメータと素子の距離は 2mm とした。

5. 実験結果および検討

Table 1 に素子 A、素子 B、素子 C のそれぞれの測定結果を示す。素子 A の駆動電圧は 8.53[V]、素子 B の駆動電圧は 9.10[V]、素子 C の駆動電圧は 11.0[V] である。いずれの素子においてもこれ以上の駆動電圧上昇による発光輝度の顕著な向上は観測されなかった。

Table 1 測定結果

素子名	最高輝度 [cd/m ²]
素子 A	1630
素子 B	124
素子 C	2700

素子 A、素子 B、素子 C を比較すると、素子 C において最も高い発光輝度が得られた。この要因として、異なる 2 分子間での電子遷移（エキサイプレックス）が関与していると推測した。

素子 A、素子 C において、エキサイプレックス発光による発光色の変化を観測するために発光スペクトルの測定を行った。素子 A、素子 C の発光スペクトルの比較を Fig.4 に示す。発光スペクトルの顕著な変化を観測できなかった。このことから α -NPD と Alq3 の混合層でのエキサイプレックス発光が発光輝度向上の主たる要因と考えるのは難しい。Alq3 と α -NPD の混合層を Alq3 単独層と α -NPD 単独層で挟み込んだ構造にしたことによって Alq3 層と α -NPD 層のキャリア輸送効果が向上し、より多くのキャリアが混合層へ注入されたことも考えられる。混合層内へのキャリア注入が活発になると励起されるキャリアの数が増加し、発光輝度の向上に至った可能性もある。

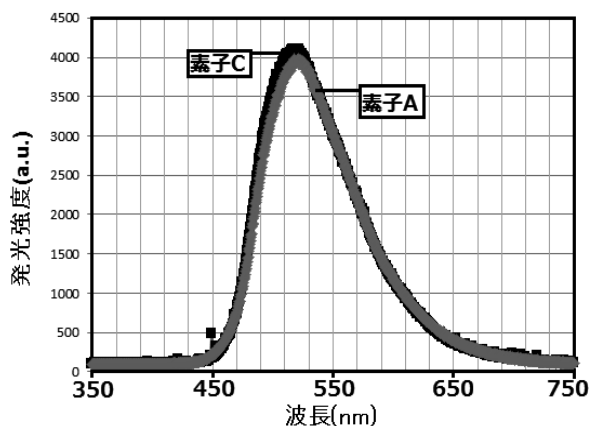


Fig.4 素子 A と素子 C の発光スペクトルの比較

素子 B においてもエキサイプレックス発光による発光輝度の向上が観測されると予想したが、発光輝度の向上を観測することはできなかった。この構造の素子では、 α -NPD と Alq3 の単独層が存在せず、キャリアの注入層として機能する層がない。そのため混合層へのキャリア注入が効率よく起こらなかったことが原因と考える。混合層内のキャリア移動の予測図を Fig.5 に示す。混合層内での状態遷移は、Alq3 の LUMO 準位 (3.2eV) と α -NPD の HOMO 準位 (5.7eV) の間で起こると期待していた。Fig.5 のように α -NPD の LUMO 準位 (2.6eV) にも電子が移動している可能性がある。そのため混合層内での効率的に電子遷移が起きず、発光輝度の向上に至らなかったとも考えられる。混合割合は、素子 B、素子 C 共に Alq3 と α -NPD を約 1 : 1 での成膜を行っている。混合割合を変化させても層の構造が変わらないためキャリアの注入効率は上昇しない。そのため結合効率が向上せず、発光輝度の改善が実現できなかったと考える。

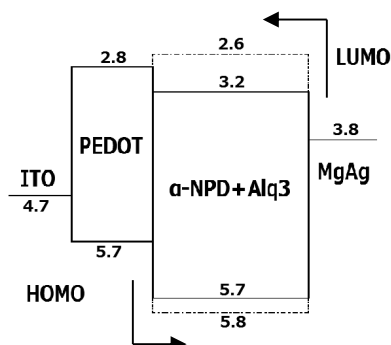


Fig.5 混合層内で予測されるキャリアの動き

6. エキサイプレックス発光の検証実験

エキサイプレックス発光は 2 分子間での電子遷移であり、励起するエネルギー準位が変化するために発光色の変化が観測されることが考えられる。測定結果で述べた通り、素子 A と素子 C で発光スペクトルにおいて明確な相違を観測することが出来なかった。そこで、エキサイプレックス発光を検証するために LUMO 準位と HOMO 準位がそれぞれ大きく異なる N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine (TPD) ならびに 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) を用いて素子 A と素子 C と同じ構造の素子を作製し、発光スペクトルの測定を行った。TPD と BCP が分離した構造を素子 D、TPD と BCP の混合層を含んだ三層構造を素子 E とする。素子 D、E の素子構造およびエネルギー準位図を Fig.6、Fig.7 にそれぞれ示す。

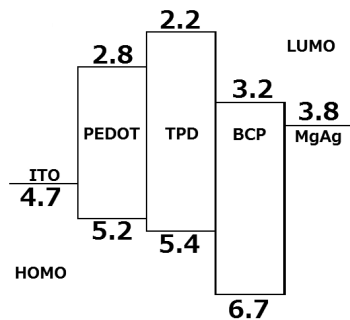


Fig.6 素子 D の層構造およびエネルギー準位図

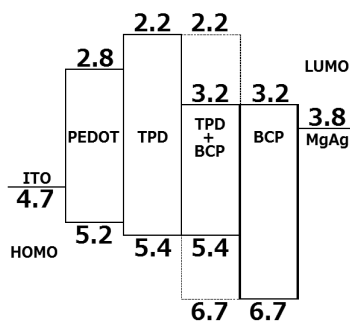


Fig.7 素子 E の層構造およびエネルギー準位図

素子 D と素子 E を駆動させた際に観測された発光スペクトルを Fig.8 に示す。素子 E の発光スペクトルにおいて、素子 D では観測されなかった 600nm 付近の発光成分が観測された。これは BCP の LUMO 準位 (3.2eV) と TPD の HOMO 準位 (5.4eV) での電子遷移 (エキサイプレックス) が起こっていることを裏付けると考えている。

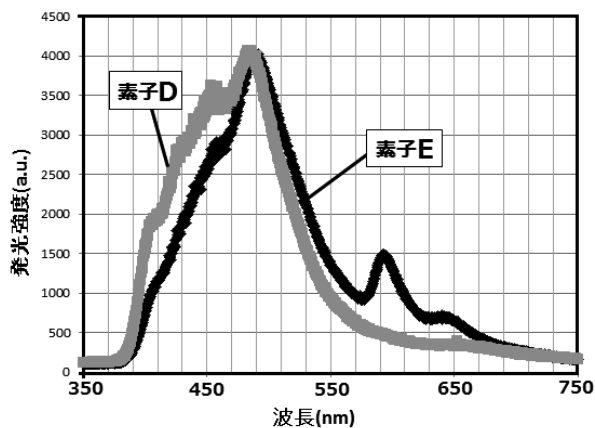


Fig.8 素子 D と素子 E の発光スペクトル

このことから適切な材料を選択し、混合層をそれぞれの材料の単独層で挟み込む三層の構造にすることによってエキサイプレックスを効果的に起こし、発光輝度向上が期待できる。

7. まとめ

α -NPD と Alq3 の混合層をもつ素子において、両者が分離した層構造の素子に比べて約 1.5 倍高い発光輝度を得た。混合層を形成することにより、キャリアの注入効率が向上したと考える。

TPD・BCP を用いて同じ層構成の素子を作製し、エキサイプレックス発光を観測した。Alq3 と α -NPD に関しても適切な材料を選択することでキャリア注入の向上とエキサイプレックス発光が可能になり、更なる発光輝度向上が期待できる。

参考文献

- 1) 「有機 EL 照明とは」 KONICA MINOLTA (株) : <http://www.konicaminolta.jp/symfos/oled/research/>
- 2) 安達千波矢、合志憲一：エキサイプレックス発光による有機 EL 素子の世界トップレベルの高効率化に成功 (九州大学広報室) : http://www.kyushu-u.ac.jp/pressrelease/2012/2012_03_09.pdf
- 3) 吉田巧、合志憲一、佐藤圭悟、安達千波矢、高い発光効率を有するエキサイプレックス発光の探索と OLED への展開、第 58 回春季応用物理学会 (2011.03.27) : <http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab/images/yoshida110324.pdf>