

# 規則的に分岐した三次元高分子半導体・発光体の合成と応用技術に関する研究

- 高分子 E L 素子の試作研究 -

磯 智昭\* 齋藤 和哉\*

## 1. 緒言

有機 E L (Electro Luminescence) 素子は、鮮やかな発光色、低電圧直流電源で駆動などの長所がある。その中でも高分子 E L 素子はスピンコート法により大面積化が可能、低製造コストという点から、注目度の高い表示デバイスである。

今年度は、工業技術院物質研と当所が開発した新規高分子ポリトリフェニルアミン<sup>1)</sup>を用いた青色表示 E L 素子の試作を目標に、高分子の合成法とその物性評価、および E L 素子製造技術について検討した。

## 2. 実験、結果および考察

### 2.1 合成

図 1 に示す反応式により、高分子ポリトリフェニルアミン(以下 P T P A)を合成した。モノマー、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\cdot\text{Li}$ 、 $\text{MgBr}_2\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ はほぼ同じモル量、Ni 触媒はこれらの 1/10 のモル量を用いた。表 1 に実験条件と結果を示したとおり、いずれの場合も比較的高い収率で合成できた。P T P A は淡黄色粉末でテトラヒドロフラン等の有機溶媒に可溶である。

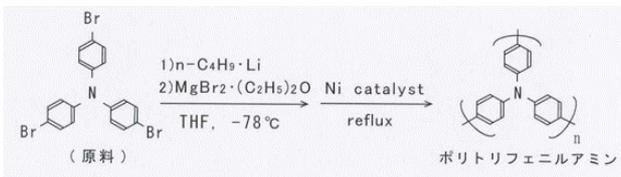


図 1 合成の反応式

表 1 実験条件と結果

原料 (g)	容媒量 (ml)	収量 (g)	収率 (%)
9.64	375	3.63	56.5
19.28	375	7.06	54.8
24.10	375	9.96	61.8

分子量などを調べるため、ゲル浸透クロマトグラムを測定した。その代表的なものを図 2 に示す。展開時間 12~20 分に P T P A 試料のピークが現れ、これらを解析すると、重量平均分子量は約 4000 とやや小さい値にとどまった。これは精製が不十分のため、低分子量成分が残っていたことが原因と考えられる。

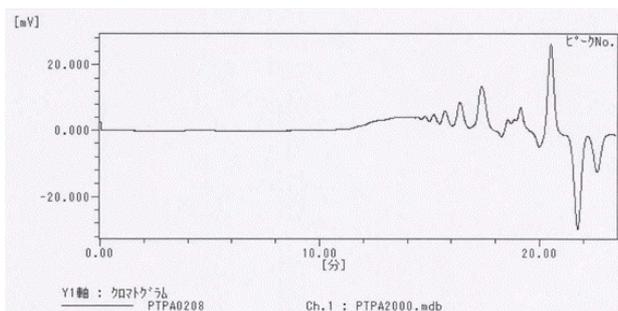


図 2 P T P A のゲル浸透クロマトグラム

### 2.2 物性評価

P T P A 粉末をディスク状に圧縮成形し、四端子法により電気抵抗を測定したところ、 $1.0 \times 10^{-10} \text{ }^{-1} \text{cm}^{-1}$  以上で測定不能であった。このディスクにヨウ素をドーピングすると導電率は上昇し、最終的には  $3.0 \text{ }^{-1} \text{cm}^{-1}$  と導体に近い値に達した。

このように P T P A は導電性高分子でもある。ドーピングによる導電率上昇のメカニズムについては不明な点があるが、一般的には図 3 に示すような高分子におけるバンド構造の変化によるものと考えられている<sup>2)</sup>。

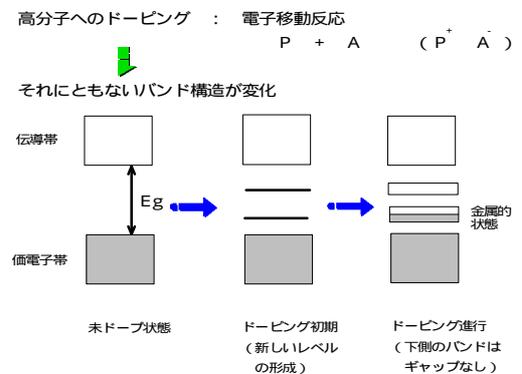


図 3 ドーピングによるバンド構造の変化

導電性高分子はバンドギャップ(図 3 の  $E_g$ )が小さいため、比較的小さいエネルギーにより励起され可視光を発するものが多い。P T P A も長波長(約 365 nm)紫外線の励起により、強い青色発光(ピーク波長: 約 415 nm)を確認している。

輝度に関する基礎的評価のため P T P A のテトラヒドロフラン溶液に紫外線(出力: 約 6 W、波長: 約 365 nm)を照射し、発光時の輝度を測定し、その濃度依存性を調べた。結果は図 4 のようになり、0.1 wt% では約  $100 \text{ cd/m}^2$  に達した。試料容器の形状、溶媒の種類などにより輝度に差があるが、この結果は P T P A が発光材料としての可能性を示唆するものと考えられる。

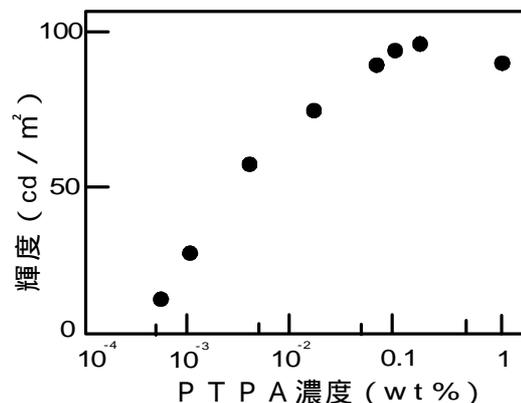


図 4 P T P A 溶液の発光特性

### 2.3 高分子EL素子の構造

高分子EL素子は、図5に示すように高分子層を仕事関数の小さな金属(陰極)とITOガラスなどの透明電極(陽極)ではさんだ構造である。その発光機構は、電極に直流電圧(20V以下の低電圧)を印加することで、電子と正孔の移動の後、再結合が起こり、そのエネルギーが発光層より光の形で放出されるというものである。なお発光開始時には、電流の急激な上昇を伴う。

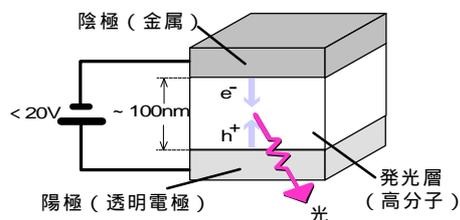


図5 高分子有機EL素子の構造

### 2.4 高分子単層の発光素子の試作

最初に、発光層がPTPA単層である発光素子の試作を行った(構造: ITO/PTPA/Metal)。

高分子薄膜の形成は、スピコート法(図6)により行った。具体的には33mm角のITOガラス上に濃度0.05~1.0wt%のPTPA溶液(溶媒:テトラヒドロフラン)をスポイトにより0.1ml滴下し、その直後にITOガラスを3000rpmで10秒間回転させ、遠心力により薄膜化した。

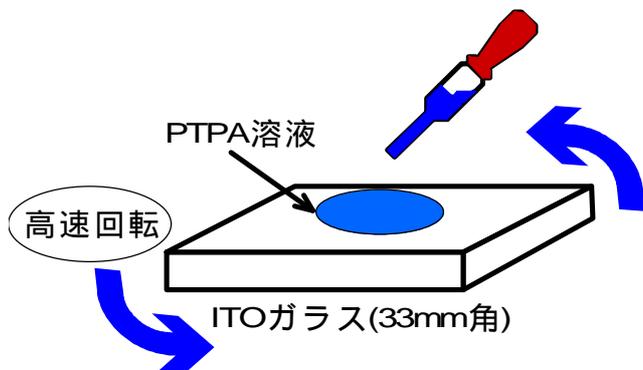


図6 高分子薄膜の形成(スピコート法)

PTPA薄膜表面の電子顕微鏡写真を図7に示す。ガラスの隅の部分(図7のAの部分)ではやや荒れた状態であったが、中心部(図7のBの部分)ではきれいに成膜されたことを確認した。この中心部を発光層として採用した。この上にアルミニウムを真空蒸着して薄膜化し、陰極とした。

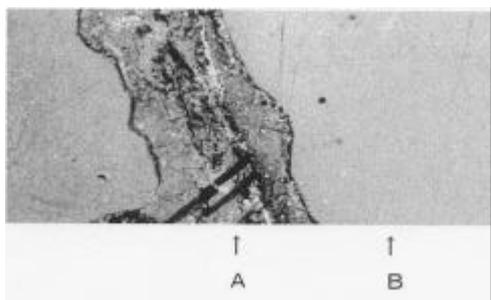


図7 高分子薄膜の表面観察

続いて、酸化や吸湿などによる素子の劣化を防ぐため、高分子材料による封止(パッケージング)処理を行った。封止材料にはナイロンを用い、真空蒸着により薄膜化し、素子を包み込んだ。作製したEL素子は円状で、その面積は $1\text{cm}^2$ 以下である。

作製素子の電極に直流電圧を印加し、電圧-電流特性を測定した。その結果、印加した電圧の増加に伴い電流値が比例して増加するという傾向が見られた。この電圧-電流特性より、素子の抵抗値を計算すると数十という低い値であることが判明した。本来、PTPA薄膜層の抵抗値は絶縁体の範疇であるため、このような低い抵抗値の原因としては、ITOガラス表面の凹凸などの影響により高分子層に若干のピンホール(小孔)が存在し、この部分で両電極が接する、いわゆるショートした状態となったことが考えられる。

また、素子の発光を確認することができなかった。これは素子におけるショート、および2.1で述べたようにPTPAに低分子量成分が残っており、これらが不純物として何らかの影響を及ぼし、発光層として機能しなかったことが未発光の一因となっていると思われる。

以上の点より、今後は素子の作製技術と高分子の合成技術の双方について検討を加えていく必要がある。

### 2.5 高分子を積層した発光素子の試作

ピンホールによる影響を取り除くための電導性高分子層をITOガラスとPTPA層の間に設けた4層構造のEL素子についても試作を行った(構造: ITO/polymer/PTPA/Metal)。

2.4と同様に素子に直流電圧を印加したところ、約11Vで急激な電流値の上昇が起こり、同時に発光を開始した。最高輝度は $1.0\text{cd}/\text{m}^2$ 以下と非常に低い値ではあったが、PTPAが発光層として機能することが確認できた。今後、陰極とPTPA層間に電子輸送層を積層するなどの検討を行うことにより輝度は向上するものと考えられる。

## 3. 成果・今後の方針

新規高分子PTPAを用いた青色表示EL素子の開発を目標に、高分子の合成法とその物性評価、そして素子の製造技術について検討した。その結果、以下の点が判明した。

PTPAは比較的高い収率で合成できることが確認された。

PTPAはヨウ素ドーブにより、導電率が $3^{-1}\text{cm}^{-1}$ (半導体レベル)に上昇することを確認した。

輝度は低いですが、試作した素子の発光を確認した。

EL素子の試作に必要な薄膜形成技術など各要素技術を修得できた。

平成12年度はEL素子の輝度の向上などを目指し、高分子の合成技術および素子の製造技術の両方向から検討を加えていく予定である。

#### [参考文献]

- 1) 茨城県工業技術センター研究報告第27号, P71
- 2) 田中政志, 神谷幸司「電子系有機固体」, 学会出版センター, P128 (1998)