

高分子有機 E L 素子の研究開発

磯 智昭 *

1. 緒言

有機 E L (ElectroLuminescence) 素子は、透明導電性ガラス、有機系発光体/金属等の積層薄膜、及び封止材料(カバー、接着用樹脂)からなる。自発光型素子なのでバックライトが不要で広視野角、低消費電力、及び水銀等の有害物質を含まないことから、各種ディスプレイへの応用が期待されている。

有機系発光体としてはレーザー色素のような低分子化合物を用いた素子が多く、この場合は蒸着法により化合物薄膜を形成する。これに対し1990年以降可溶性高分子化合物を発光体とした素子の研究が活発になり、多くの報告がなされている¹⁾²⁾。可溶性高分子の場合は、スピンコート法により発光層薄膜を形成するのが特徴で、蒸着法よりも作業が簡単である。材料としてはポリパラフェニレン誘導体¹⁾、ポリフルオレン誘導体²⁾等が代表的であるが、その多くは直鎖状高分子に様々な置換基を導入して可溶性を付与したものが多く、モノマーから合成する必要がある、高コストである。

筆者らは、多くの分岐を持つ立体的高分子が有機溶媒に可溶であることに着目し、トリフェニルアミンを構成単位とする多分岐高分子³⁾⁴⁾の開発及び物性評価を行ってきた。またこれらが発光体に用いた E L 素子を試作して、発行特性等を評価した⁵⁾⁶⁾。

今年度は、素子試作工程の1つである蒸着技術、及び青色以外の発光材料の合成について検討した。本稿ではこれらの結果に加え、H12年度より行った青色表示素子試作研究の結果を総括して報告する。

2. 実験方法

2.1. 蒸着実験

(1) 装置

有機 E L 試作装置(トッキ㈱製)を用い、真空蒸着法により金属薄膜を作成した。薄膜の厚さは、膜厚計

(㈱インフィコン製XTC/2)により、リアルタイムで測定した。

(2) 材料

金属はカルシウム(塊状、φ2~5mm)及びアルミニウム(ワイヤ状、φ1mm)を用いた。有機物は、有機 E L 素子の電荷移動層材料として使われるバソフェナントロリン及びバソキュプロイン(ともに東京化成㈱製)を用いた。

(3) 方法

カルシウムは固まりなのでバスケット型のフィラメント(タングステン製、長さ100mm、太さ0.8mm)を用い、バスケット内に1~2個をセットした。アルミニウムはワイヤ状なので20mm程度に切り、これを半分に折り曲げてヘリカルコイル型フィラメント(タングステン製、長さ100mm、太さ0.8mm)に掛けてセットした。

有機物2種は粉状なので、箱型ポート(モリブデン製、長さ100mm、巾17mm)を用いた。

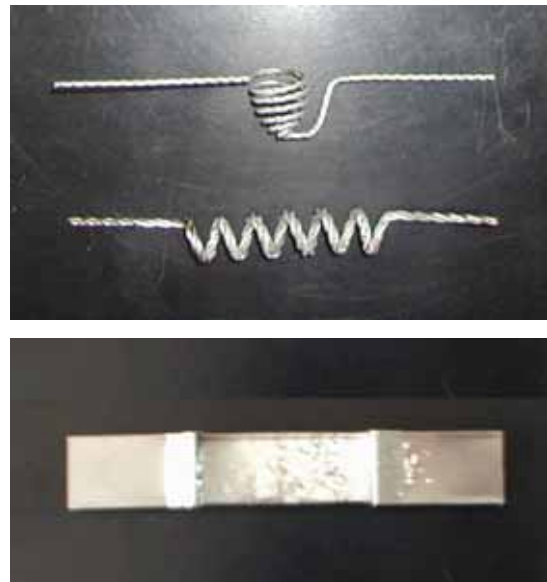


図1 蒸着用フィラメントとポート
(上からバスケット型、ヘリカルコイル型、箱型)

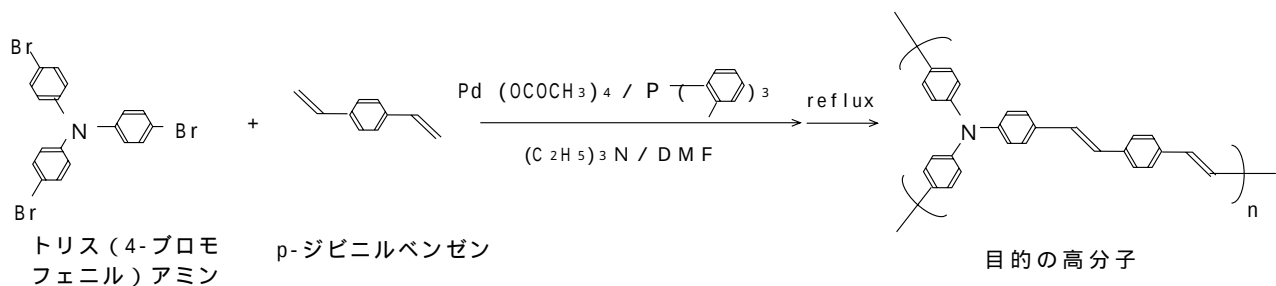


図2 高分子の合成反応式

2.2. 高分子合成実験

トリス(4-ブロモフェニル)アミン及びp-ジビニルベンゼンを原料，酢酸パラジウム($\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$)及びトリス(2-メチルフェニル)ホスフィン($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)_3$)を触媒，ジメチルホルムアミド(DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$)を溶媒とした反応により多分岐高分子を合成した。反応器内はアルゴン置換して不活性雰囲気にし，100℃に加熱しながら約18時間かくはんした。

2.3. 素子の試作実験

導電性ガラスであるITOガラス(フルウチ化学㈱製，大きさ100mm×100mm)をガラス切りで30mm×30mmに切断し，アセトンで洗浄，次いで超音波洗浄した。これを基板とし図3に示す構造の素子を試作した。ホール注入層はポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)水溶液(㈱バイエル製)を用い，発光層は当所で合成した高分子の2wt%テトラヒドロフラン溶液を用い，スピコート法により(2500rpm, 30sec)形成した。

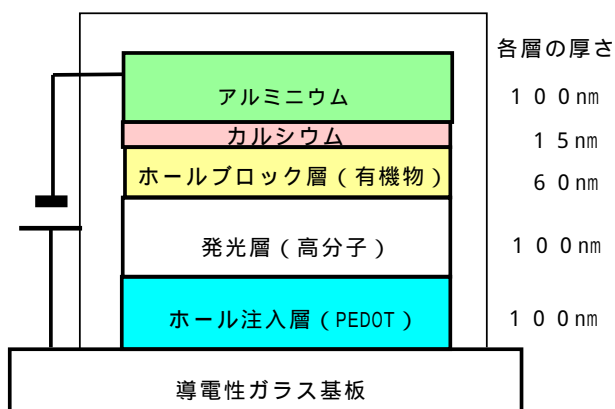


図3 試作した素子構造の概略

3. 結果

3.1. 金属蒸着実験

有機EL素子は発光層である有機物薄膜の上に蒸着法により金属を積層させるが，この際金属原子の速度が速すぎると発光層を破壊する。アルミニウム，カルシウム等は1~2nm/sec程度の積層速度で徐々に積層するのが望ましい。

カルシウム(bp.1480℃)の実験では，フィラメント加熱電流を約20Aに保持することにより，蒸着速度を0.02~0.05nm/secに制御することができた。

アルミニウム(bp.2470℃)はカルシウムよりも沸点が高いため，0.05nm/sec程度の速度にするには約50Aの加熱電流を要した。

蒸着速度約0.05nm/secでガラス板上に実際の素子電極と同じ構造である，カルシウム15nm/アルミニウム100nmの積層薄膜を作成した。面積は30mm×30mmとした。カルシウムは空気中の湿気等により劣化しやすいが，今回作った試料は1ヶ月以上放置しても金属面の劣化は見られなかった。これはアルミニウム層によりカルシウム層を十分にカバーできているためであり，今回の実験条件で2層構造金属電極が作れることが確認できた。

3.2. 有機物蒸着実験

有機物の2つは，蒸着開始までに約70Aの加熱電流を要した。これは有機物が気化しにくいだけでなく，用いたボートを十分に加熱させるのに予想以上の電流が必要になったためと考えられる。これを確かめるため，材質・長さが等しく巾が6mmのボートを使用したところ，約15Aで蒸着が始まった。このように蒸着には実験条件1つの違いで作業効率が大幅に変化する。

なお巾17mmのボートを用いて，蒸着速度を約0.05nm/secに制御し，厚さ約30nmのバソフェナントロリン，及びバソキプロイン薄膜を作ることができた。

3.3.高分子合成実験

実験条件及び結果を表 1 に示す。得られた高分子は黄色粉末で、テトラヒドロフラン等多くの有機溶媒に可溶であった。500 以上に加熱すると色が褐色になるが融解はしなかった。

その高分子について、濃度 1×10^{-6} g/ml の溶液を作り蛍光スペクトルを測定したところ、ピーク波長約 490nm の青緑色の蛍光を観測した (図 4)。前年度までに開発した高分子材料と構造を比較すると (図 5)、C = C 二重結合、ベンゼン環の増加により共役部分 (単結合と二重結合が交互に並んだ部分) が長くなった。これに伴って高分子の持つバンドギャップの縮小し、蛍光の波長が長くなったものと考えられる。

3.4.素子の試作実験

面積 20mm × 20mm で図 3 の構造の素子を試作した。直

流電源を用い電圧をかけたが、今回の素子は発光しなかった。主な原因としては、比較的面積を大きくしたためピンホールがでやすく、これによるショート (短絡) が考えられる。

4.青色表示素子の試作研究

4.1.発光材料の開発

トリフェニルアミンをベースとした高分子 (図 5 - a) , b)) について、合成、高分子中のハロゲン原子置換の検討、物性評価を行った^{3) 4)}。なお本件については、(独)産業技術総合研究所の指導と協力を得た。

各生成物について、赤外吸収スペクトル、元素分析により構造を確認した。合成した高分子の蛍光スペクトルを測定し、ピーク波長 420 ~ 430nm の純粋な青色発光を確認した。

表 1 高分子合成反応の条件と結果

No.	TBPA g	p-DVB g	Pd(OCOCH ₃) ₂ mg	P (C ₆ H ₄ CH ₃) ₃ g	N (C ₂ H ₅) ₃ ml	D M F ml	ポリマー重量 g
	0.1156 (0.24mmol)	0.031 (0.24mmol)	2.2 (0.01mmol)	0.0142 (0.046mmol)	0.4	20	0.1047
	0.5780 (1.2 mmol)	0.155 (1.2 mmol)	11.0 (0.05mmol)	0.071 (0.23 mmol)	2.0	20	0.5377
	0.2890 (0.6 mmol)	0.0775 (0.6 mmol)	5.5 (0.025mmol)	0.0355 (0.115mmol)	1.0	20	0.2516

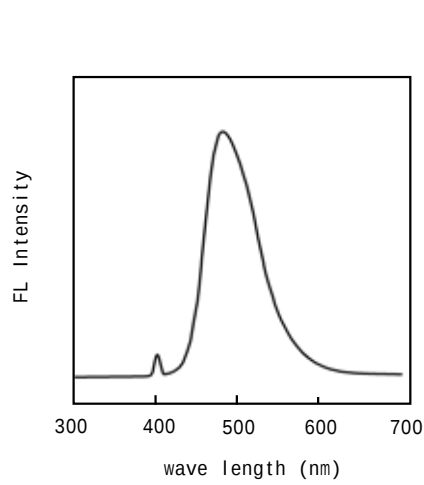


図 4 合成した高分子の蛍光スペクトル

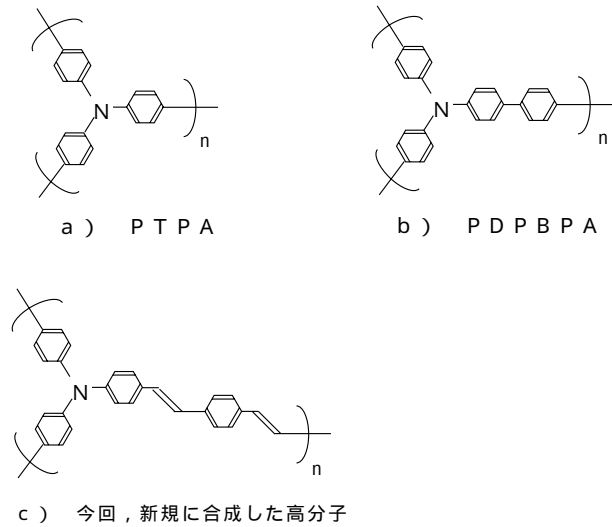


図 5 高分子の構造式

4.2. 素子の試作と評価

トリフェニルアミンをベースとした高分子（図5 - a), b)）を発光体とした素子を試作し，特性評価を行った^{5) 6)}。なお本件については，スタンレー電気㈱の指導と協力を得た。

素子の積層構造は構造は図3と同じであるが，発光部面積は2mm×2mm，ホール注入層と発光層はスパインコート法，ホールブロック層と金属電極は抵抗加熱法により形成した。

試作した素子の主な特性を表2に示す。これまでの結果，PTPAの素子は輝度は高い反面，表示色が白色を帯びあまり純粋な青色でない。蛍光スペクトルを比較すると（図6），PTPAの場合480～700nmの広い領域でブロードなバンドが見られ，これは緑色～赤色の蛍光が出ていることを示し，表示色がやや鮮明でないことを裏付けている。一方PDPBPAの素子は，CIE色度座標で（0.16,0.08）などかなり純粋な青色を表示できることを確認した。

5. 結言

トリフェニルアミンを構成単位とする，立体的多分岐高分子を合成した。これらの高分子は強い青色～緑色の蛍光を発する。

青色発光高分子を発光体とする有機EL素子を試作した。表示色の目視及びCIE色度座標測定の間方から，発光色は鮮明な青色であることを確認した。輝度はほぼ実用レベルである。

薄膜面積を20mm×20mmに拡大して試作を行ったが，発光しなかった。原因として高分子薄膜成形，仕上げ段階である積層薄膜の封止に問題があったためと考えられるが，換言すればこれらの技術の改善により発光面積の拡大が実現でき，製品化につながると考えられる。

参考文献

- 1) J.H.Burroughes et al., Nature, **342**, (1990), 539
- 2) Y.Ohmori et al., Japanese Journal of Applied Physics, **30**, (1991), L1941
- 3) S.Tanaka, T.Iso, Chemical Communication, (1997), 2063

表2 試作した素子の特性

発光材料	発光開始電圧 (V)	最高輝度 (cd/m ²)	色度座標 (x,y)
PTPA	7.5	243	(0.24,0.23)
"	9.0	95	(0.22,0.15)
PDPBPA	6.5	54	(0.17,0.13)
"	10.0	66	(0.16,0.08)

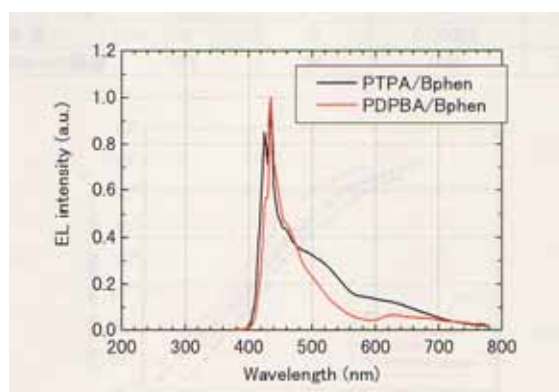


図6 素子の蛍光スペクトル

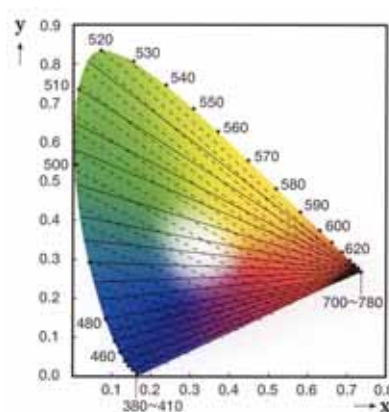


図7 CIE色度座標

- 4) S.Tanaka, T.Iso, Synthetic Metals, **119**, (2001), 139
- 5) 磯，茨城県工業技術センター研究報告 第29号，（平成13年），P48
- 6) 磯，茨城県工業技術センター研究報告 第30号，（平成14年），P50