

Ultraviolet Polymer Light-Emitting Diodes

Naoki OHTANI* and Motoki HAISHI

(Received July 11, 2008)

We have successfully fabricated polymer light-emitting diodes (PLEDs), operating in the ultraviolet wavelength region. The active region consists of a single layer host polymer material doped with a guest low-weight molecule material. The host material is Poly [methyl methacrylate-co-(7-(4-trifluoromethyl)coumarin acrylamide)] (PCA), whose λ_{\max} is in the ultraviolet region of 339 nm, while the guest material is a hole-transporting material, N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl benzidine (TPD). In the case of low-TPD-doping-densities, PLEDs consisting of a PCA layer do not emit any electroluminescence (EL) signal. With an increase of TPD-doping-densities, however, EL signals are observed. In particular, we have found the suitable TPD-doping density, at which the peaking wavelength in the EL spectrum becomes shortest and the EL intensity becomes maximum. The observed shortest wavelength is about 400 nm. If the TPD-doping-density is larger than the suitable value, the peaking wavelength becomes longer and the intensity becomes weak. This result clearly indicates that the carrier injection efficiency into the largest radiative site of PCA can be improved by large TPD-doping.

Key words : organic light-emitting diodes, polymer, ultraviolet, doping

キーワード : 有機 EL, 高分子, 紫外線, 不純物ドーピング

紫外領域で動作する高分子発光ダイオード

大谷 直毅, 拝師 基希

1. はじめに

ディスプレイ応用を主たる目的として有機 EL の研究開発が近年盛んである。昨年にはソニーより世界初となる有機 EL ディスプレイが発売となりその画像の鮮明さが話題となった。有機 EL ディスプレイの市場は順調に拡大していくものと予想されている。

ディスプレイには光の三原色、青、緑、そして赤の光源が必要となる。有機 EL 素子に関する開発状況は、赤色については効率、寿命共に良好なものが開発されているが、緑と青に関してはまだまだ改良が必要である。とくに青については他の 2 色より性能が大きく劣り¹⁾、その原因についてはいろいろとあるが、短波長すなわちワイドバンドギャップ材料

*Department of Electronics, Doshisha University, Kyoto
Telephone: +81-774-65-6269, FAX: +81-774-65-6817, E-mail: ohtani@mail.doshisha.ac.jp

への高効率なキャリア注入が困難なことが挙げられる。

一方で、発光ダイオードの新しい応用分野として白色光源が脚光を浴びている²⁾。発光ダイオードは低消費電力、寿命については蛍光灯よりはるかに良好であり有害な水銀も使用しない。数年後には発光ダイオードの輝度が水銀を上回ると予想されており、市場が急激に拡大するであろう。白色光源は青色発光ダイオードに黄色の蛍光色素を含んだキャップを被せたものがすでに実用化されている。これは青と黄色が補色の関係にあることを利用したもので、窒化物半導体による青色発光ダイオードの実用化の影響が大きい³⁾。しかしながら、青と黄色しか含まない光源では色再現性に問題が生じ、とくに赤色の再現が困難であることが分かっている。したがって、照明器具に用いる場合は、光の三原色を均等に含む必要がある。しかし、3色を個別の発光ダイオードで駆動させた場合、素子の劣化の差による色の変質が生じること、それに角度依存性も生じてしまう。したがって、最も安定な白色光源は、均等な光の三原色の蛍光色素を紫外光源で励起する方法である。

本研究は、紫外領域で動作する高分子を用いる有機EL素子の開発を目的としている。紫外有機ELの研究は低分子材料を用いた報告例があるが⁴⁾、高分子はウェットプロセスを用いるので印刷技術で作製可能であるから材料の無駄が少なく低コスト化に有利である。

2. 試料作製および実験方法

2.1 高分子材料

紫外領域に発光ピーク波長をもつ高分子有機蛍光材料は非常に少ないのが現状である。有機材料の光学特性の評価パラメータとして吸収スペクトルのピーク波長 λ_{\max} がある。本研究では、 λ_{\max} が紫外波長帯の339nmにピークをもつワイドギャップ高分子蛍光材料Poly[methyl methacrylate-co-(7-(4-trifluoromethyl) coumarin acrylamide)] (PCA)を発光層に採用した。

発光層へのキャリア注入を内側から改善するために、正孔輸送材料としてよく用いられる低分子の

N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl benzidine (TPD)を発光層にドープすることにした。

2.2 素子作製

ITO透明電極が蒸着されたガラス基板を純水、アセトン、2-プロパノールの順で10分ずつ超音波洗浄する。有機溶剤に充分よく溶かされたPCA+TPDを洗浄済みの基板の上に塗布してスピコートにて薄膜化し、ホットプレートにて加熱・乾燥させる。最後に真空蒸着装置を用いて陰極となる電極材料を蒸着する。陰極はアルミ(Al)単層の場合、およびカルシウムを間に挿入したものをを用いる。

2.3 実験系

蛍光すなわちPLスペクトルの測定時には、試料を窒素レーザ(HKC-200, 宇翔製)で励起し、その蛍光をマルチチャンネルファイバ分光器(USB2000, Ocean Optics製)にて分析する。電流注入時の発光、すなわちELスペクトルも同様に計測する。

膜厚測定には、素子の一部をエッチングして断面を露出させ、触針式段差表面形状測定装置(XP-1, Ambios Technology製)を用いて評価した。

電流-電圧測定は半導体パラメータアナライザ(4155C, Agilent Technology製)を用いた。

すべての測定は室温で行われている。

3. 結果および考察

3.1 PCAのPLスペクトル

紫外領域に λ_{\max} をもつPCAの発光波長を確認するため、窒素レーザ励起時のPLスペクトルを測定した。結果をFig. 1に示す。PLスペクトルには三つのピーク(波長395, 510, 650nm)があることがわかった。波長335nm付近の鋭い輝線は窒素レーザ光である。

発光ピーク波長が複数ある理由については、複数の発光サイトを有する高分子において発光サイト間のキャリア緩和移動が生じてないと考えられる。最短ピーク波長は395nmであり、この値は紫に近い紫外領域である。この結果から、三つの発光ピーク波

長のうち最も短波長である 395nm の発光サイトへ効率よいキャリア注入を可能とすれば高分子紫外発光ダイオードが実現できることになる。

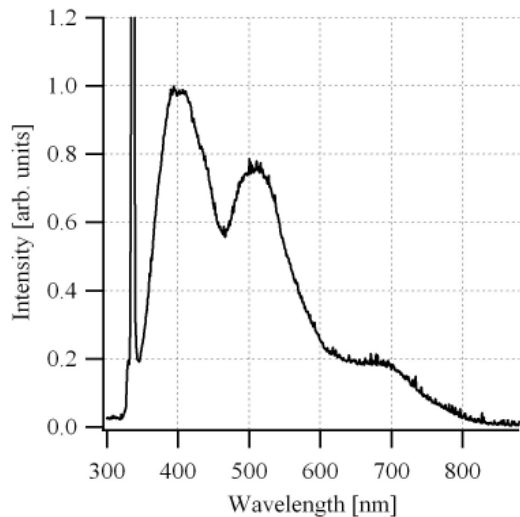


Fig. 1. PL spectrum of PCA.

しかしながら、波長 395nm は 3.14eV のエネルギー差に相当し、前述のようにワイドバンドギャップ半導体へのキャリア注入の困難さから素子構造の検討が必要となる。具体的には、有機層の多層化や電極材料の工夫である。

3.2 有機層の多層化の効果

以下に示す 5 種類のダイオード構造を作製し、電流注入時における発光特性、すなわち EL スペクトルを評価した。

- A) ITO/PCA/Al
- B) ITO/PCA (TPD ドープ: 10wt%) /Al
- C) ITO/PCA/Ca/Al
- D) ITO/PEDOT&PEG/PCA/Ca/Al
- E) ITO/PEDOT&PEG/PVK/PCA/Al

ここに試料 D)と E)の多層有機層を構成するふたつの材料 PEDOT&PEG と PVK はともに高分子であり、それぞれの正式名称は PEDOT&PEG は Poly (3,4- ethylenedioxythiophene) -block- poly (ethyleneglycol)であり、PVK は Poly (N-vinyl carbazole)である。ともに陽極電極と PCA とのエネルギー差を縮小し、正孔注入の高効率化を意

図したものである。

各試料のエネルギーバンド構造を Fig.2 に示す。ここで注意して頂きたいのは、PCA の HOMO および LUMO レベルの値は既知ではなく、しかし最短発光波長および λ_{max} からしてワイドギャップ材料であることは間違いないので、HOMO-LUMO 差を 3eV 以上と仮定している。

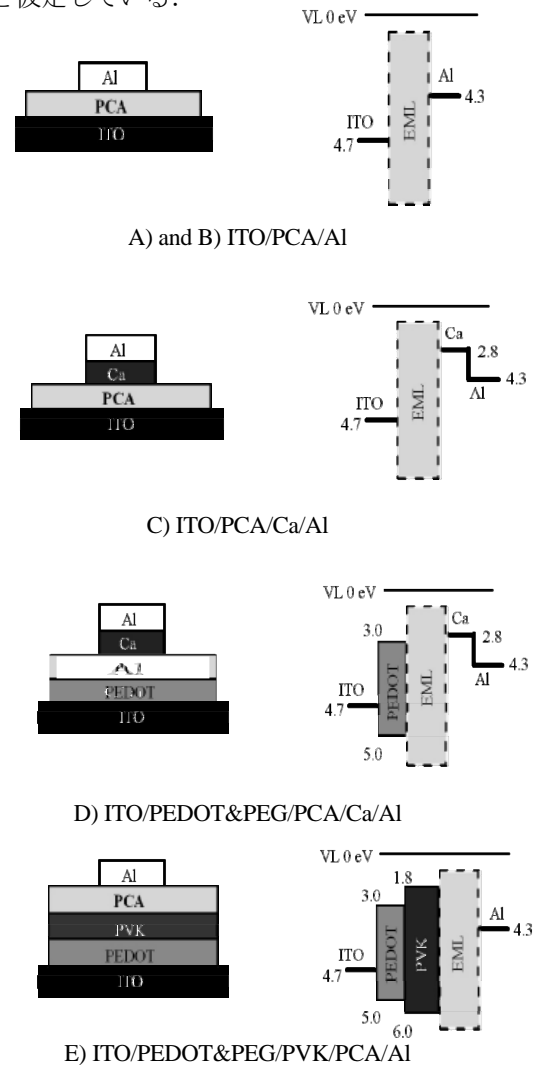


Fig. 2. Cross-sectional sample structures and energy diagrams.

HOMO and LUMO levels of all organic layers and workfunctions of ITO, Ca, and Al layers are drawn in the right side figures.

以下に測定結果について説明する。まず、PCA 単層膜を ITO および Al 電極で挟んだだけのもっともシンプルな素子構造 A)と B)であるが、TPD ドーピングをまったく施さない試料 A)からは発光を確認できなかった。しかし、試料 B)からは微

弱ではあるが発光が観測された。

試料 A)と B)の電流-電圧特性を Fig. 3 に示す。TPD がドーピングされた試料 B)の方が明らかに電流量が増えている。すなわち、正孔輸送材料である TPD により PCA 層への正孔注入が増加され、その結果微弱ながらも発光が観測されたと考えられる。Fig. 3 に示す threshold voltage が試料 B)の発光開始電圧である。

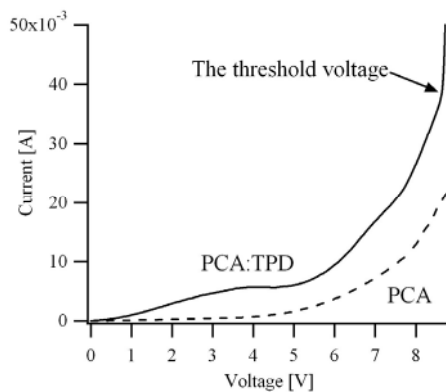


Fig. 3. Current-voltage characteristics of samples A) (broken line) and B) (solid line).

試料 C)からは発光が観測されなかった。試料 C)においては陰極にカルシウム層を挿入し電子注入の改善を期待したが効果は見られなかった。

試料 D)と E)に電流注入したところ、両者ともに発光を観測することができた。その EL スペクトル測定結果を Fig. 4 に示す。試料 D)では微弱でブロードな発光スペクトルであるが、試料 E)の EL スペクトルでは波長 510nm 付近に明確なピークが観測されている。これは試料 E)において PCA と PEDOT&PEG の間に挿入された PVK の HOMO レベルが両者の HOMO レベルの間に位置するため、正孔輸送にとって大きな障壁となっていた PCA と PEDOT&PEG 界面が 2 ステップに分割され、その結果、PCA への正孔注入が改善されて波長 510nm に明確なピークをもつ EL スペクトルになったと考えられる⁵⁾。上記試料 D)および E)で推定される正孔輸送経路を Fig. 5 に示す。

波長 510nm とは Fig. 1 と Fig. 3 に示す PCA の PL

スペクトルに見られる 2 番目に短波長なピークとよく一致している。従って、試料 E)においては PCA のもつ三つの発光サイトのうち 2 番目に高エネルギーな発光サイトへの正孔注入が増加されたと考えられる。

以上の結果は、正孔注入を改善した試料 B), D), E)において発光が観測され、電子注入を改善した試料 C)では発光が観測されなかった。したがって、PCA は電子輸送材料である可能性が高い。紫外蛍光材料の PCA はまだ十分に調べられていない材料であるが、多くの可能性を秘めていると思われる。

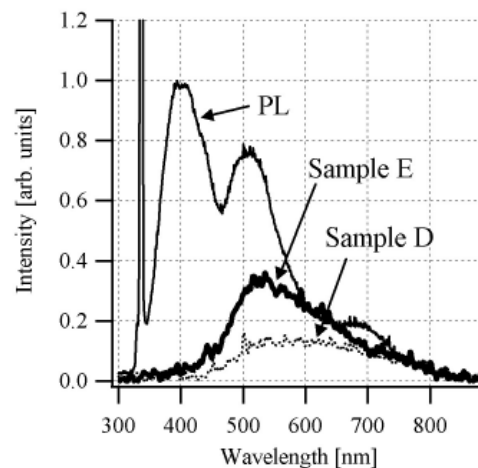


Fig. 4. PL spectrum of PCA and EL spectra of samples D) and E).

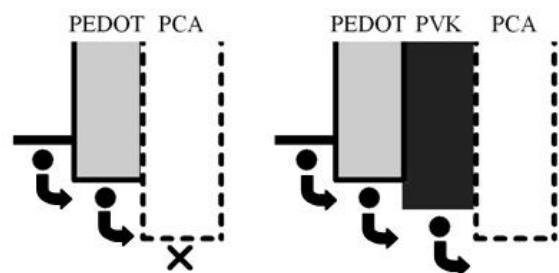


Fig. 5. Schematic diagrams of hole-transporting paths in samples D) and E).

3.3 TPD ドーピング密度依存性の検討

前節 3.2 で試みた多層化は有機 EL 素子の高効率化には有効によく用いられる手法である。電極の仕事関数と有機層の HOMO および LUMO レベルとの

エネルギー差を軽減して電子および正孔をより高いエネルギー準位へ効率良く注入できるからである。しかし、本研究で用いた PEDOT&PEG と PVK によって一定の正孔注入の改善が見られたものの、395nm の最短波長での発光は実現されなかった。他の材料を用いての多層化という手段もあるが、ウェットプロセスを主体とする高分子材料の場合、重なり合う層の溶剤が他層へ影響しないことが求められ、そのため材料選択に制約を受ける。

しかしながら、前節での結果から PCA が電子移動度の高い蛍光材料である可能性が示された。したがって、試料 B) で用いられている正孔輸送材料である TPD の濃度をさらに上げることで発光特性が改善される可能性がある。

試料 B) のように PCA 単層を ITO と Al 電極で挟んだ素子構造に、TPD 濃度を 30, 40, 50wt% と増加させたときの EL スペクトルを Fig. 6 に示す。

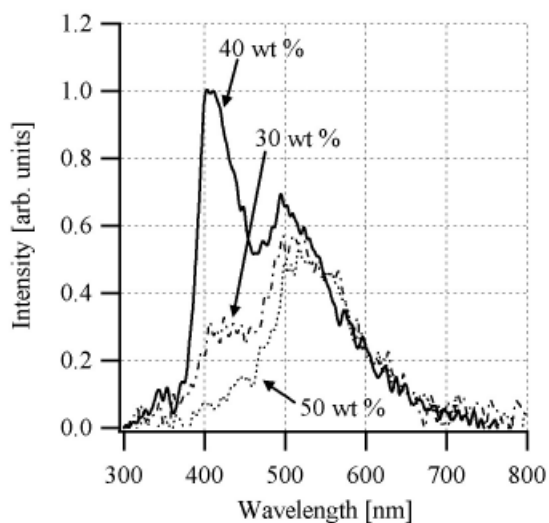


Fig. 6. EL spectra of the samples consisting of ITO and TPD-doped PCA single layer and Al cathode. The TPD-doping densities are 30, 40, and 50 wt%.

TPD 濃度が 40wt% のとき EL 強度がもっとも強くなり、なおかつ発光波長がもっとも短波長化していることが明瞭に観測された。発光波長は 400nm であり、これは PCA の最短発光サイトである 395nm に非常に近い。TPD 濃度が 40wt% 付近が紫外発光ダイオ

ード作製にもっとも適した条件と考えられる。

TPD 濃度 50wt% において EL 強度の減少と発光波長の長波長化が見られる原因であるが、これは電子注入と正孔注入のキャリアバランスで理解できる。すなわち、正孔輸送材料である TPD の濃度を上げていくと正孔注入量が増加され PCA の最短波長発光サイトが活性化されるが、TPD は一方で電子移動度が低いためその濃度が上昇すると電子輸送を阻害する可能性がある。したがって、TPD 濃度の上昇は正孔輸送の増加と PCA のもつ電子輸送能力の低下を招く。しかし、TPD 濃度が 40wt% において電子および正孔輸送のバランスが最適となると考えられる。Fig. 7 に EL 発光開始電圧と TPD 濃度の関係をグラフに示す。TPD 濃度 40wt% のときに発光開始電圧が最も低電圧となっており、キャリアバランスの最適化がなされた結果と考えられる。

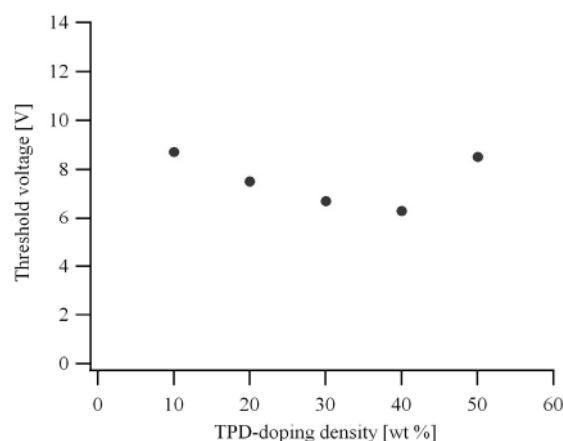


Fig. 7. TPD-doping density dependence of threshold voltage.

4. 結論

紫外領域で動作する高分子発光ダイオードの開発を目的として、 λ_{\max} を 339 nm にもつ高分子蛍光材料 PCA を用いてダイオードを作製し、EL 特性を評価した。積層構造により発光特性の一定の改善は見られたが、紫外発光を実現するには至らなかった。しかし、正孔輸送材料の TPD をドーピングし、その濃度の調整によってキャリアバランスの最適化を試みた。

TPD を 40 wt % ドープする事で PCA 単層素子に

において EL スペクトルのピークが 400 nm に観測され、研究目標である紫外有機発光ダイオードの作製を実現した。

波長 400nm の高分子有機 EL 素子が実現できたことで本研究の最初の目標が達成された。TPD 濃度を 40wt%前後で微調整すれば、PCA のもつ最短波長発光 395nm に一致させることも可能と思われる。さらに、別の紫外蛍光材料にも本手法の有効性を検証したい。今回の結果は素子開発の第一歩であるので、今後は発光強度と寿命の改善をおこないたい。PCA 単層素子で実現された紫外発光であるので、これを多層化すればキャリア注入をさらに改善できることは容易に予想できる。近い将来には、白色照明への励起光源としての応用展開を図りたい。

本研究は、2007 年度同志社大学理工学研究所研究助成金および文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C)18560354 の補助を受けて行われた。記して感謝する。

参考文献

- 1) 楠本正, "有機 EL 材料の現状と今後", 第 6 回有機 EL 討論会, **S1**, 1-2 (2008).
- 2) T. Taguchi, "Present Status of Energy Saving Technologies and Future Prospect in White LED Lighting", IEE Trans on Electrical and Electronic Engineering, **3**, 21-26 (2008).
- 3) S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, "High-brightness in InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures", Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **34**, L797-L799 (1995).
- 4) 水野祐希, 三上明義, "紫外有機 EL の高効率化および白色化", 第 4 回有機 EL 討論会, **S7-3**, 35-36 (2007).
- 5) M. Haishi, T. Yamamoto, T. Hosokawa, and N. Ohtani, "Wavelength-tunable organic light emitting diode using Poly [methylmethacrylate-co- (7- (4-trifluoromethyl) coumarin acrylamide)] (PCA)", 13th Int. Conf. on Modulated Semiconductor Structures (MSS13), **TU-PM50**, 217-218, Genova, Italy (2007).