

ウェットプロセスによる低分子有機薄膜の作製

Preparation low molecular organic thin film by Wet Process.

○中村優志¹, 多田裕介², 中條妃奈², 岩田展幸³, 山本寛³Masashi Nakamura¹, *Yusuke Tada², Hina Chujo², Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³

Abstract: We are making organic EL thin films composed of low molecular materials. We adopted a wet process to accumulate organic multilayers on PET/ITO substrate. PEDOT/PSS is poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate). It was used as a hole injection layer. Coumarin 6 (or C₆) is 3-(2'-benzothiazolyl)-7-diethylamino; and Alq₃ is tris(8-hydroxyquinoline) aluminum. Both were used as an electronic transportation layer and a luminous layer. PET/ITO substrate (R_s=250Ω TOYOBO company) was patterned by lithographic process. An aqueous solution of PEDOT/PSS was filtered using a 0.45μm syringe filter and spin coated at 3000 rpm onto a PET/ITO substrate. Alq₃ (ALDRICH, 99.995%) and coumarin 6 (ALDRICH, 98%) were dissolved in the solution of chloroform was spin coated at 3000 rpm onto a PET/ITO substrate. As a result I-V measurement showed that maximum current density was 19mA/cm² and tunnel current flowed.

1. はじめに

近年, 次世代のディスプレイとして有機 EL(Electro luminescence)ディスプレイが注目されている. 有機 EL の発光原理は陰極と陽極に電圧をかけ, 電子と正孔を注入する. 電子と正孔は発光層で結合し, 結合によって生じたエネルギーで周りの分子が励起され, 励起状態から再び基底状態に戻る際に放出される余剰エネルギーによって光を発する^[1]. 有機 EL 薄膜の材料には大きく分けて, 低分子材料と高分子材料の 2 種類がある. 低分子材料を用いた有機 EL 薄膜は, 一般的に真空蒸着法で作製する. 低分子材料は成膜性が高い, 発光輝度・効率が高い, 長寿命といった特徴がある. しかし, 真空蒸着法を用いることで材料の使用効率が低くなり, 装置コストが高くなる. 高分子材料を用いた有機 EL 薄膜は, 一般的にウェットプロセスで作製する. 高分子材料は輝度・寿命が比較的低い. ウェットプロセスは, 低コスト, 基板の大型化が容易, 簡易な製造プロセスといった特徴がある^[2]. 材料を有機溶媒に溶解させることができれば, 低分子材料をウェットプロセスでの利用が可能となる. 材料としてのポテンシャルが高い低分子材料を用いウェットプロセスにより薄膜を作製することで, 良質かつ簡易的な素子形成プロセスとなると考える. ホスト系材料にゲスト系材料である蛍光色素をドープすることで, 蛍光量子収率を向上させることができる^[3]. Alq₃(tris(8-hydroxyquinoline) aluminum)のゲスト系材料の一つに coumarin6(3-(2'-benzothiazolyl)-7-diethylaminocoumarin3-(2'-benzothiazolyl)-7-diethylaminocoumarin: C₆)がある. 本実験では, 正孔注入層としてポリエチレンジオキシチオフェン(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : PEDOT)溶液を, 発光層にはホスト材料として Alq₃, ゲスト材料として coumarin6 を用いた.

2. 実験方法

Alq₃(ALDRICH, MKBD4383V, C₂₇H₁₈AlN₃O₃, 99.995%) (99.5mol%) と coumarin6(ALDRICH, Lot#MKBB0290, C₂₀H₁₈N₂O₂S, 98%) (0.5mol%)を秤量した. 秤量した Alq₃ と coumarin6(1wt%)をクロロホルム(関東化学株式会社, 07278-00, CHCl₃) (99wt%)に加え, 20 分間超音波分散を行い Alq₃ 溶液を作製した. Alq₃ 溶液(50vol%)にアセトン(50vol%)を加え 20 分間超音波分散することで希釈した. 基板は PET/ITO 基板(ITO 膜厚 25nm, シート抵抗 250Ω/sq, 東洋紡株式会社製)を用いた. 基板をペーパーカッターを用いて 25×25mm²にカットした. リソグラフィ法を用いて基板のパターニングを行い, 塩酸(関東化学株式会社, 18078-00, HCl, 35.0%) (1N)を用いてエッチングを行った. その後, 基板をアセトン, エタノールによる超音波洗浄を行い, N₂ ガスを吹き付けて乾燥させた. 基板の親水性を高めるため, UV オゾンクリーナー(ProCleanerTM110, BIOFORCE NANOSCIENCES 社製)で 20 分間オゾン処理を行った. スピンコーター(パソコンのファン)に基板を両面テープで固定し, 3000rpm で回転している基板の中心に, 30μl 溶液を滴下し, 揮発性の低い PEDOT/PSS は 60s 後に回転を止め, 100°C のホットプレートで 10 分間乾燥を行った. 揮発性の高いクロロホルムを溶媒として用いた Alq₃ 溶液は, 10s 後に回転を止めた. 陰極には Ag(フルウチ化学株式会社製, Silver Metal, Wire, 1φ, AGM-0013A, LOT220507, 99.99%)を用いた. 成膜には, 真空蒸着装置(SANYU 社製, SVC-700TM/700-2)を用いた. 電流を 60A 流し, 1000Å 蒸着した.

1: 日大理工 学部 子情 2: 日大理工 院 電子 3: 日大理工 教員 子情

3. 評価方法

マイクロプローブ装置を用いて I-V 特性の測定を行った。試料台に基板を設置し、顕微鏡を用いて電極の位置を確認しながらプローブを移動させ、電極に接触させた。

4. 結果・考察

図 1 に有機 EL 薄膜の I-V 測定結果を示す。図 1 では、2V 付近で電流密度が下降したが、その後再び上昇し、電界が高くなるに従って、電流密度も増加している。10V で電流密度 19mA/cm²まで上昇した。

電流密度が下降した理由は、薄膜が均一でないことで、より薄い箇所に電流が集中し、ジュール熱によってセルフアニールが起り、酸化したことが原因と考える。その後、再び上昇しているのは、酸化していない薄い箇所に電流が流れ始めたためと考える。

図 2 にトンネル電流の評価結果を示す。測定結果よりトンネル電流の評価を行った。トンネル電流とはポテンシャル障壁が薄い場合に、電子が障壁の反対側へ通り抜ける際の電流である^[4]。

$$J \sim E^2 \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\phi_B)^{3/2}}{3qhE}\right] \quad (1)$$

(1)式より横軸を 1/V、縦軸を ln(J/V²)とし、右下がりの直線になった場合、トンネル電流が流れている。また、図 2 より、右下がりの直線となっているので、トンネル電流が流れている。有機 EL は、絶縁膜である有機薄膜に電流が流れなければ、正孔と電子が再結合しない。この電流がトンネル電流である。また、正孔と電子の再結合は薄膜中を動的な平衡を保って移動しているキャリアの相対量に支配される^[5]。今回行った評価より、トンネル電流が流れていることが確認できたため、発光する可能性があると考えられる。

5. まとめ

長寿命、発光効率が高い等の特徴を持った低分子材料である Alq₃を用いた有機 EL 素子の作製を行った。一般的に低分子の成膜にはドライプロセスである真空蒸着法が用いられているが、高温、高真空である必要がある。そこで溶媒を使用したウェットプロセスに注目した。ウェットプロセスの中でも、長時間の浸漬をせず積層膜の成膜に適したスピコート法を用いた。I-V 測定の結果、電流密度が一度下降したがその後上昇し、電流密度が 19mA/cm²まで上昇した。I-V 測定の結果から有機 EL 素子にトンネル電流が流れていることが分かった。

6. 参考文献

- [1]城戸淳二 著：有機 EL のすべて 日本実業出版社 2003 年
- [2]森竜雄 著：トコトンやさしい有機 EL の本 日刊工業新聞社 2008 年
- [3]李正中 著：光学薄膜と成膜技術 株式会社成光社 2002 年
- [4]吉野勝美 著：有機 EL のはなし 日本印刷 2003 年
- [5]城戸淳二 著：有機 EL 材料とディスプレイ シーエムシー 2001 年

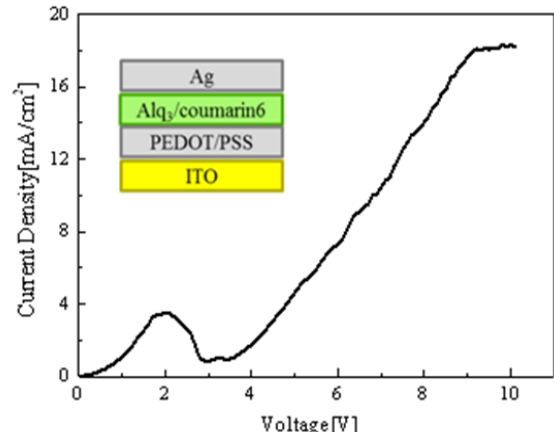


図 1 有機 EL 薄膜の I-V 測定結果

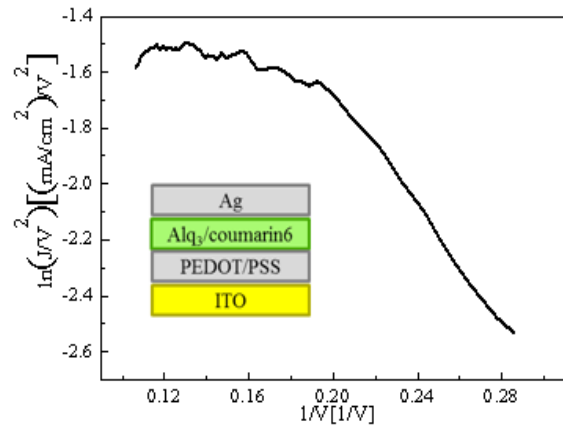


図 2 トンネル電流の評価