

フィルム型有機エレクトロルミネッセンスの作製と評価

竹下 達哉^{*1}, 宮川 佳佑^{*2}, 小西 健哉^{*2}, 高橋 由佳^{*2}, 梅田 孝男^{*3}, 原 道寛^{*4}

Fabrication and Characterization of Film-based Organic Electroluminescence

Tatsuya TAKESHITA^{*1}, Keisuke MIYAGAWA, Kenya KONISHI, Yuka TAKAHASHI,
Takao UMEDA and Michihiro HARA

^{*1} Student of Department of Applied Science and Engineering

In this study, we report an investigation of the fabrication and characterization of film-based organic electroluminescence (OEL). The film-based OEL was fabricated by deposition of 4,4',4''-tris[2-naphthyl(phenyl)amino] triphenylamine (2T-NATA), tris(8-hydroxyquinolino)aluminium (Alq₃), LiF, and Al on the polyethylene naphthalate (PEN) film. The film-based OEL indicates the green emission, which is due to the fluorescence of Alq₃, and highest luminance reached 4408 cd m⁻². Additionally, it was also confirmed that film-based OEL indicated the green emission in the curved state. From these results, we concluded that the film-based OEL functioned as a flexible OEL.

Key Words : Organic Electroluminescence, Film Substrate, Luminance, Flexible

1. 緒 言

有機エレクトロルミネッセンス (OEL) は有機薄膜からの蛍光または燐光を利用した発光デバイスのことであり, バックライトが不要であるため液晶表示素子と比較して薄型化が可能である. また, 面発光, 高画質, 高速応答性などの特徴を有していることから次世代フラットパネルディスプレイなどに利用されている. OEL には高効率な単色発光または白色発光を示す発光材料が求められており, 新規材料の合成および物性評価の観点から研究が行われている⁽¹⁻⁵⁾. Cassandre らは 4-phenyl-*N*-carbazole-spirobifluorene と 4-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-spirobifluorene を合成し, それぞれ緑色 (外部量子効率 (EQE) = 20.2%), 青色 (EQE = 9.6%) を示す燐光型 OEL を報告している⁽⁶⁾. Sylvain らはドナー (D) としてメトキシフェニル/メトキシナフチル, アクセプター (A) としてジアジン を有する D- π -A プッシュ-プル分子のプロトン化の制御による白色発光を報告している⁽⁷⁾. また, 正孔輸送材料と発光材料とのエキサイプレックス発光を利用した白色発光型 OEL の作製なども報告されている⁽⁸⁻¹⁰⁾. 高効率な発光を示す OEL 作製のための研究は新規材料の合成だけでなく, 正孔輸送層と発光層との間で起こる励起状態のクエンチの抑制や電荷再結合の促進などにも焦点が当てられている. 報告例として, 正孔輸送層と発光層との間へのインターレイヤーの挿入が報告されており, 励起三重項状態のクエンチの抑制や発光層を通り抜ける電子 (e^-) のブロックによる高効率化が報告されている⁽¹¹⁻¹⁴⁾.

一般的に OEL は導電性ガラスを基板として作製されているが, 実用化の際にはフラットな場所に限定せずにご利用できるようにフレキシブル化を考慮したフィルム型 OEL の作製も検討されている^(15,16). 近年ではフレキシブルな OEL スマートフォンや OEL テレビなどのコンセプトも報じられており, 今後 OEL の搭載が一般的となるであろうと予想されている^(17,18). そこで, 本研究ではフィルム基板を用いたフレキシブル OEL の作製と評価を検討した. 太陽電池のようなエレクトロニクスデバイスに使用されているフィルム基板の 1 つとして Polyethylene naphthalate (PEN) フィルムが知られているため, OEL の材料として検討した. PEN はナフタレン環を含むポリ

* 原稿受付 2017 年 2 月 28 日

^{*1} 応用理工学専攻 大学院生

^{*2} 工学部 環境生命化学科学生

^{*3} テクニカルサポートセンター

^{*4} 環境情報学部 環境・食品科学科

E-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

エステルの 1 つであり、剛直なナフタレン環を有するため熱安定性や耐薬品性に優れている。以前に我々も PEN フィルムを基板とする色素増感太陽電池を作製し、約 1% の変換効率を報告していることから⁽¹⁹⁾、本研究では OEL の基板に PEN フィルムを選定し、フィルム型 OEL の作製と評価を試みた。

2. 実験方法

2.1 ITO-PEN フィルムのエッチングと洗浄

Indium Tin Oxide (ITO) -PEN フィルム（ペクセル・テクノロジーズ株式会社）を縦 29 mm，横 30 mm にカットし、マスキングテープ（縦 12 mm，横 30 mm）を接着した。マスキングした ITO-PEN フィルムをプラスチックボックスの上部に設置後、プラスチックボックス内に約 6 g の Mg を入れ、少量の蒸留水を加えた。70 mL の 6 M 塩酸を加え、プラスチックボックスに蓋をし、H₂ を発生させることでエッチングを行った。その後、蒸留水で ITO-PEN フィルムの表面を洗浄し、重曹飽和水溶液に 5 min 浸漬した。マスキングテープを剥がし、エッチングがされていることを目視で確認した後、中性洗剤を付けたガーゼで ITO-PEN フィルムの表面を洗浄し、中性洗剤中で 20 min 超音波洗浄を行った。その後、蒸留水，エタノール，アセトンの順で洗浄を行った。同様に、アセトン中およびテトラヒドロフラン中でそれぞれ 20 min 超音波洗浄した後に、蒸留水，エタノール，アセトンの順で洗浄を行った。片面照射紫外線実験装置（senjyu VX-200HK002）を用いて、ITO-PEN フィルム表面に UV を 5 min 照射し、最後にエアガスをホコリを飛ばした。

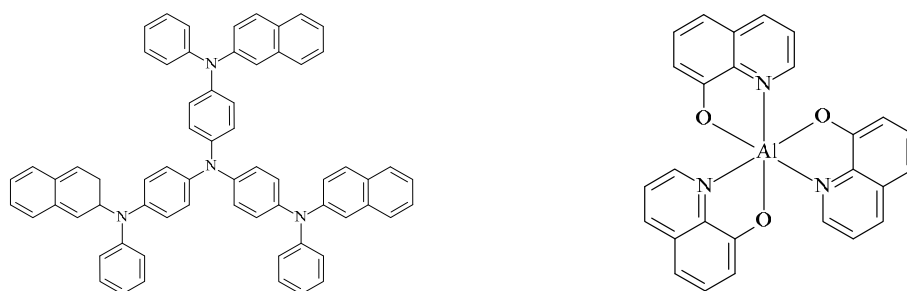


Fig. 1 Molecular structures of **2T-NATA** (left) and **Alq₃** (right).

2.2 フィルム型 OEL の作製および測定

4,4',4''-tris[2-naphthyl (phenyl) amino]triphenylamine (**2T-NATA**, Luminescence Technology Corp., Fig. 1), tris (8-hydroxyquinolinato) aluminium (**Alq₃**, Luminescence Technology Corp., Fig. 1), LiF, Al を蒸着ボートに入れ、真空蒸着装置 (ULVAC, VPC-260FA) 下部にボートを固定した。その後、真空蒸着装置上部にエッチングおよび洗浄済みの ITO-PEN フィルムを設置し、ベルジャーを被せた。膜厚センサー部分を冷却するために、循環冷却装置 (NESLAB, RTE-100) を起動させた。真空蒸着装置の液体窒素トラップ内に液体窒素を注入し、真空度が 2.7×10^{-4} Pa 以下となるまで、液体窒素を注入した。その後、**2T-NATA**, **Alq₃**, LiF, Al の順に蒸着を行うことでフィルム型 OEL を作製した (Fig. 2)。ここで、水晶振動式成膜コントローラ (ULVAC, CRTM-6000) を用いて有機層 (**2T-NATA** および **Alq₃**)、LiF, Al の膜厚をそれぞれ 50 nm, 0.1 nm, 150 nm に調整した。正確な膜厚値を得るために触針式表面形状測定器 (ULVAC, Dektak) を用いた触針法によって膜厚を補正した。吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルはそれぞれ分光光度計 (Hitachi, U-3310), 蛍光分光光度計 (Perkin Elmer, LS55) を用いて測定した。フィルム型 OEL の輝度-電圧-電流 (L - V - I) 特性は直流電圧電流源モニター (Advantest, B-74-1266) と輝度計 (コニカミノルタ, LS-1009) を用いて測定した。

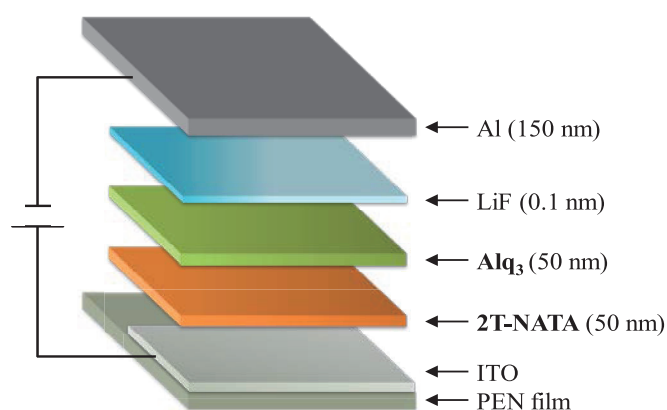


Fig. 2 Structure of film-based OEL.

3. 結果・考察

3.1 Alq₃の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル

エタノール中における Alq₃ (2.1×10^{-4} M) の吸収スペクトルを測定した結果、吸収極大波長は 377 nm に観測された (Fig. 3, black line). また、377 nm 励起下で 520 nm 付近に極大波長を示す蛍光スペクトルが観測された (Fig. 3, red line). 同様に、粉体での Alq₃ の蛍光スペクトルも測定した結果、蛍光極大波長が 505 nm 付近に観測され、エタノール中とほぼ同様な蛍光スペクトルが得られることが確認された (Fig. 3, blue line).

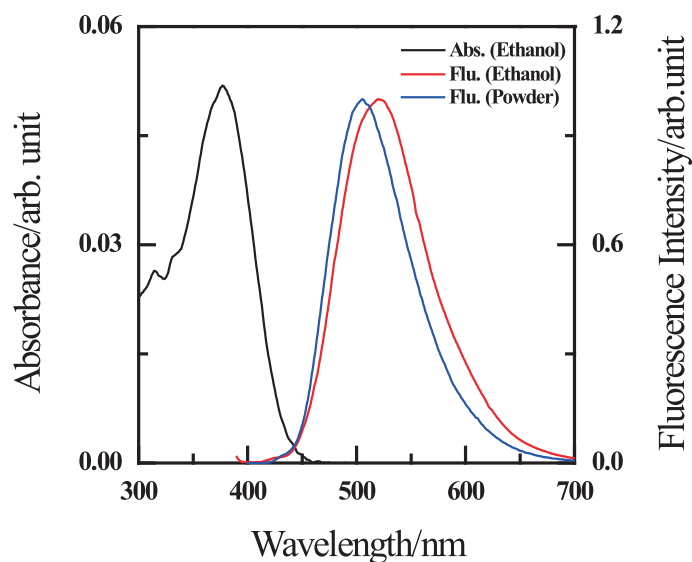


Fig. 3 Absorption (black line) and fluorescence (red line) spectra of Alq₃ (2.1×10^{-4} M) in ethanol. Blue line indicates the fluorescence spectrum of Alq₃ in powder form.

3.2 フィルム型 OEL の特性評価

作製したフィルム型 OEL に電圧を印加した結果、緑色のデバイス発光が確認された (Fig. 4). また、この発光はフィルム型 OEL を湾曲させた状態でも確認されたことから、フレキシブル OEL として機能することが示唆された。

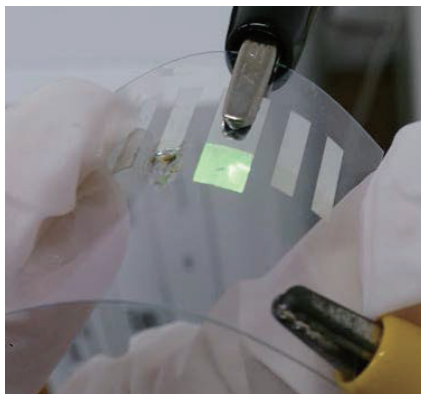


Fig. 4 Photograph of emission of film-based OEL in the curved state.

ここで、フィルム型 OEL のデバイス発光が発光層である Alq_3 に起因している根拠としてエネルギーダイアグラムの作成および蛍光スペクトル測定を検討した (Fig. 5). ITO の仕事関数は溶媒を用いた超音波洗浄および UV 洗浄によって約 5.0 eV となることが知られている⁽²⁰⁾. ここで、 2T-NATA および Alq_3 の最高被占軌道 (HOMO) はそれぞれ 5.1 eV, 5.8 eV であることから、陽極側から Alq_3 層への正孔 (h^+) 注入がエネルギー的に可能であると示唆された. 陰極からの e^- 注入においては、トンネル効果によって Al (4.3 eV) から LiF (2.9 eV) へ、LiF から Alq_3 の最低空軌道 (LUMO, 3.1 eV) へ e^- が注入される. しかし、 2T-NATA の LUMO は 1.9 eV であることから、 Alq_3 層から 2T-NATA 層への e^- 注入が起こらないことが確認された. よって、 Alq_3 層で h^+ と e^- が再結合し、エキシトンが生成することで発光することがエネルギー的に可能であると示唆された. また、フィルム型 OEL の蛍光スペクトルを測定した結果、粉体の Alq_3 の蛍光スペクトルとほぼ一致する蛍光スペクトルが観測された. これらの結果より、フィルム型 OEL のデバイス発光は発光層である Alq_3 に起因していることが確認された.

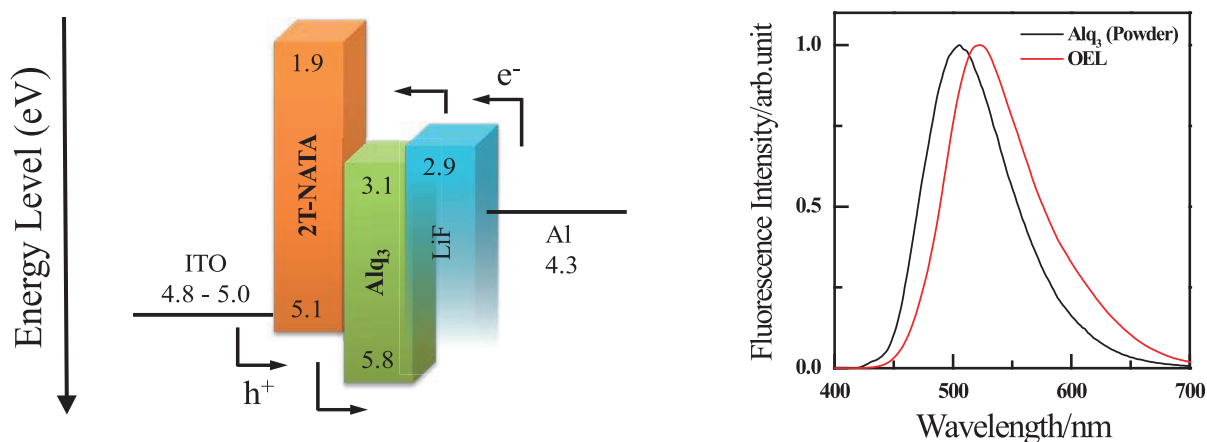


Fig. 5 Energy level diagram of OEL (left) and fluorescence spectra of Alq_3 in powder form (black line) and OEL (red line).

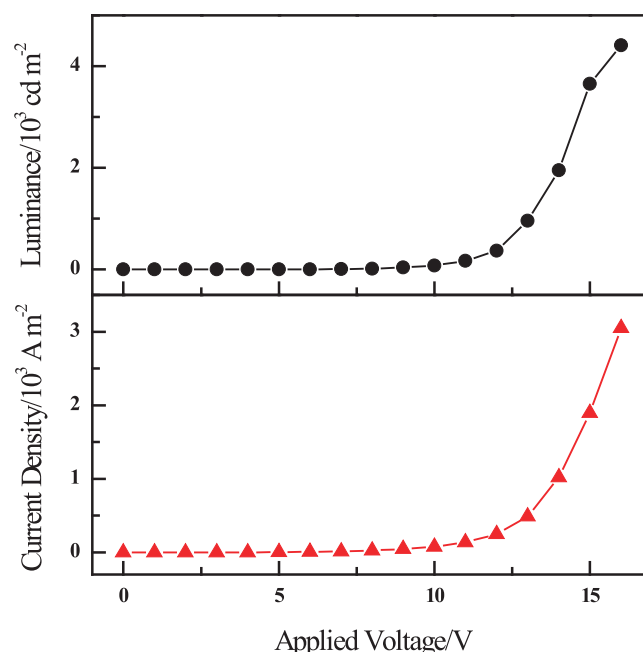


Fig. 6 L - V - I profile of film-based OEL (ITO-PEN/2T-NATA/Alq₃/LiF/Al). Black and red marks indicate the luminance and current density, respectively.

Table 1 Device performance of film-based OEL.

Applied Voltage (V)	Luminance (cd m^{-2})	Current Density (A m^{-2})
16	4408	3050

次に、 L - V - I 特性よりフィルム型 OEL の特性評価を行った (Fig. 6)。16 V の電圧印加時におけるフィルム型 OEL の輝度および電流密度はそれぞれ 4408 cd m^{-2} 、 3050 A m^{-2} と得られた (Table 1)。ここで、16 V 以上の電圧を印加した場合、フィルム型 OEL の輝度および電流密度は著しく減少した。これは、電圧印加時に発生する熱によって PEN が劣化したためと示唆され、本研究におけるフィルム型 OEL の最高輝度は 4408 cd m^{-2} と決定された。ここで、以前に報告されているガラス型 OEL の最高輝度と比較を行った⁽²¹⁾。ITO-ガラスを基板として作製されたガラス型 OEL は発光材料として 2-(4-*tetr*-butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole を使用しており、11 V の電圧印加時における最高輝度は 1211 cd m^{-2} と報告されている。一方、本研究におけるフィルム型 OEL は多層型 OEL よりも約 4 倍高い最高輝度を示しており、発光材料は異なっているが、現在の本研究室の技術でガラス型 OEL よりも高い最高輝度を達成した。これらの結果より、ITO-PEN フィルムを用いたフレキシブル OEL の作製が可能であると示唆された。

4. 結 言

本研究では PEN フィルムを用いたフレキシブル OEL の作製と評価を検討した。作製したフィルム型 OEL に電圧を印加した結果、緑色のデバイス発光が確認され、この発光は OEL を湾曲した状態でも確認された。また、緑色デバイス発光は発光層として用いた Alq₃ に起因していることがエネルギーダイアグラムおよび蛍光スペクトルより確認され、フィルム型 OEL の最高輝度は 4408 cd m^{-2} と得られた。これらの結果より、ITO-PEN フィルムを用いたフレキシブル OEL の作製が可能であると示唆された。

5. 謝 辞

本研究は、平成 28 年度福井工業大学学科事業費の補助を受けて行ったものであり、謝意を表します。

文 献

- (1) C.-C. Lin, M.-J. Huang, M.-J. Chiu, M.-P. Huang, C.-C. Chang, C.-Y. Liao, K.-M. Chiang, Y.-J. Shiau, T.-Y. Chou, L.-K. Chu, H.-W. Lin and C.-H. Cheng, "Molecular Design of Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Hosts for Blue Phosphorescent and Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes", *Chemistry of Materials*, Vol. No. (2017), pp. Ahead of Print.
- (2) H. Lee, B. Kim, S. Kim, J. Kim, J. Lee, H. Shin, J.-H. Lee and J. Park, "Synthesis and electroluminescence properties of highly efficient dual core chromophores with side groups for blue emission", *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, Vol. 2, No. 24 (2014), pp. 4737-4747.
- (3) S. Jhulki, A. Ghosh, T. J. Chow and J. N. Moorthy, "Twisted biaryl-amines as novel host materials for green-emissive phosphorescent organic light-emitting diodes (PhOLEDs)", *RSC Advances*, Vol. 5, No. 122 (2015), pp. 101169-101176.
- (4) D. Pereira, A. Pinto, A. California, J. Gomes and L. Pereira, "Control of a White Organic Light Emitting Diode emission parameters using a single doped RGB active layer", *Materials Science & Engineering, B: Advanced Functional Solid-State Materials*, Vol. 211, No. (2016), pp. 156-165.
- (5) E. Taylor-Shaw, E. Angioni, N. J. Findlay, B. Breig, A. R. Inigo, J. Bruckbauer, D. J. Wallis, P. J. Skabara and R. W. Martin, "Cool to warm white light emission from hybrid inorganic/organic light-emitting diodes", *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, Vol. 4, No. 48 (2016), pp. 11499-11507.
- (6) C. Quinton, S. Thiery, O. Jeannin, D. Tondelier, B. Geffroy, E. Jacques, J. Rault-Berthelot and C. Poriol, "Electron-Rich 4-Substituted Spirobifluorenes: Toward a New Family of High Triplet Energy Host Materials for High-Efficiency Green and Sky Blue Phosphorescent OLEDs", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, No. 7 (2017), pp. 6194-6206.
- (7) S. Achelle, J. Rodriguez-Lopez, C. Katan and F. Robin-le Guen, "Luminescence Behavior of Protonated Methoxy-Substituted Diazine Derivatives: Toward White Light Emission", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 47 (2016), pp. 26986-26995.
- (8) Y. Nagai, H. Sasabe, J. Takahashi, N. Onuma, T. Ito, S. Ohisa and J. Kido, "Highly efficient, deep-red organic light-emitting devices using energy transfer from exciplexes", *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, Vol. 5, No. 3 (2017), pp. 527-530.
- (9) M. Chapran, E. Angioni, N. J. Findlay, B. Breig, V. Cherpak, P. Stakhira, T. Tuttle, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, Y. A. Nastishin, O. D. Lavrentovich and P. J. Skabara, "An Ambipolar BODIPY Derivative for a White Exciplex OLED and Cholesteric Liquid Crystal Laser toward Multifunctional Devices", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, No. 5 (2017), pp. 4750-4757.
- (10) P. L. dos Santos, F. B. Dias and A. P. Monkman, "Investigation of the Mechanisms Giving Rise to TADF in Exciplex States", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 32 (2016), pp. 18259-18267.
- (11) S. Stolz, M. Petzoldt, N. Kotadiya, T. Roedlmeier, R. Eckstein, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, U. Lemmer, E. Mankel, M. Hamburger and G. Hernandez-Sosa, "One-step additive crosslinking of conjugated polyelectrolyte interlayers: improved lifetime and performance of solution-processed OLEDs", *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, Vol. 4, No. 47 (2016), pp. 11150-11156.
- (12) B. M. Lee, S. I. Yoo, J. S. Kang, J. A. Yoon, W. Y. Kim and P. Mascher, "Hybrid blue organic light emitting diodes with fluorescent and phosphorescent emitters along with an interlayer", *Science of Advanced Materials*, Vol. 8, No. 2 (2016), pp. 301-306.

- (13) K. Guo, C. Chen, C. Sun, C. Peng, L. Yang, M. Cai, X. Zhang and B. Wei, "Use of space interlayer in phosphorescent organic light-emitting diodes to improve efficiency and reduce efficiency roll-off", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 49, No. 23 (2016), pp. 235105/235101-235105/235107.
- (14) T. Yu, J. Xu, L. Liu, Z. Ren, W. Yang, S. Yan and Y. Ma, "Electrochemically deposited interlayer between PEDOT:PSS and phosphorescent emitting layer for multilayer solution-processed phosphorescent OLEDs", *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, Vol. 4, No. 40 (2016), pp. 9509-9515.
- (15) H. Tetsuka, T. Ebina, T. Tsunoda, H. Nanjo and F. Mizukami, "Flexible organic electroluminescent devices based on transparent clay films", *Nanotechnology*, Vol. 18, No. 35 (2007), pp. 355701/355701-355701/355704.
- (16) H. Tetsuka, T. Ebina, T. Tsunoda, H. Nanjo and F. Mizukami, "Fabrication of flexible organic light-emitting diodes using transparent clay films as substrate", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 3, Pt. 2 (2008), pp. 1894-1896.
- (17) ソニーが有機 EL スマホを来年投入-ニュースイッチ, <http://newswitch.jp/p/7499> (参照日 2017 年 2 月 20 日).
- (18) ASCII.jp: 東芝「レグザ」が有機 EL テレビになって 3 月発売! その技術を細かく解説, <http://ascii.jp/elem/000/001/414/1414070> (参照日 2017 年 2 月 20 日).
- (19) 梅田孝男, 竹下達哉, 大西宣彰, 原道寛, “新たな機能性を目指した色素増感太陽電池の試作と評価”, 福井工業大学研究紀要, No. 44 (2014), pp. 215-222.
- (20) 有機 EL 素子の基礎及びその作製技術 -Sigma-Aldrich, https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/SAJ/Brochure/1/saj1146_mmb1-1.pdf (参照日 2017 年 2 月 21 日).
- (21) 原道寛, 梅田孝男, 金田賢志, 中条圭吾, 野村泰弘, 景山弘, 城田靖彦, “多層型有機 EL 素子のエキサイプレックス発光: 2-TNATA/PBD 系”, 福井工業大学研究紀要, No. 40 (2010), pp. 311-319.

(平成 29 年 3 月 31 日受理)