

新規白色発光有機 EL 材料の発光特性 II

都築涼香、宇澤秀俊、日夏雅子、西出洋祐、秋元郁子、大須賀秀次、坂本英文

和歌山大学大学院システム工学研究科、〒640-8510 和歌山市栄谷 930

Luminescence properties of a newly synthesized white organic EL material II

S. Tsuzuki, H. Uzawa, M. Hinatsu, Y. Nishide, I. Akimoto, H. Osuga and H. Sakamoto

Faculty of Systems Engineering, Wakayama University

The photo-luminescence (PL) and electro-luminescence (EL) of a novel organic material, benzodithiophene / triphenylamine copolymer (P-PBTx, n=5-6) have been investigated. The EL exhibited white emission consisting of “expected” wide blue (B) and “unexpected” yellow (Y) bands. The Y-band is efficiently stimulated by carrier injection, although it is slightly observed in PL. In this report, PL properties of each molecular component of the polymer are investigated. The origin of the Y-band is supposed to be a benzodithiophene dimmer or a charge-transfer state between benzodithiophene and triphenylamine moieties.

1. はじめに

有機 EL (Electro-Luminescence) デバイス⁽¹⁾は自発光型の次世代発光デバイスとして注目されている。その中でも、白色の有機 EL はディスプレイのバックライトや照明などでの実用化が期待されている⁽²⁻⁴⁾。白色発光は RGB 三原色の混合、または、青・黄二色の混合で発色する。白色有機 EL 素子は、個別の低分子発光材料を用いて真空蒸着法で作製されるか、あるいは、それぞれの発色団を側鎖に持つポリマーを作製し、ウェットプロセス作製される。白色発光するポリマー材料でウェットプロセス成膜が可能なら、素子作製の簡略化による低コスト化が可能となる。

西出らは、より効率のよい純色の青色発光材料合成を目指して、ポリマー材料 Benzodithiophene/Triphenylamine Copolymers (P-BPTx) (n=5-6, $M_n = 4.0 \times 10^3$) (図 1) を合成した。このポリマーは、青色を発色する

発光部位としてベンゾジチオフェン誘導体 (β Ph-BDT)と単体では正孔輸送材料として使われているトリフェニルアミン誘導体 (TPAx)が 1 : 1 に繋がった高分子構造をしている⁽⁵⁾。両構成部位間には立体障害が発生し、 β Ph-BDT と TPAx の間の波動関数の重

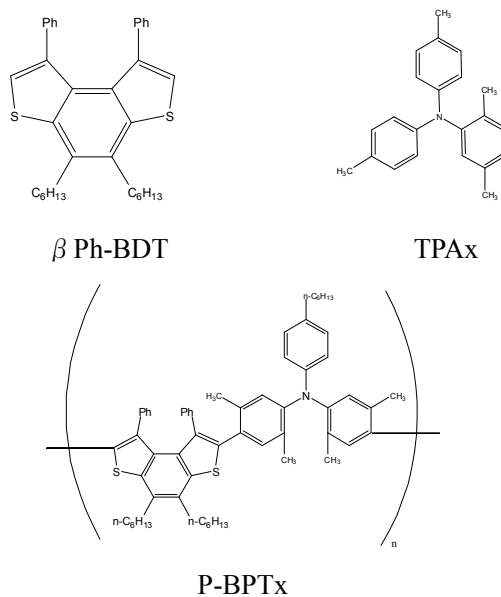


図 1. P-BPTx、 β Ph-BDT、TPAx の分子構造

なりが阻害されるように設計されており、蛍光材料である β Ph-BDT 単体分子と同様の青色発光を得る意図で合成された。室温の PL (Photo Luminescence) では、狙い通り青色発光が得られたが、EL 素子を試作したところ、PL では見られない黄色発光帯が出現し、青・黄二色混合の白色発光材料として機能することが発見された (図 2)。

これまでの我々の研究から、この黄色発光帯については、6K で僅かに PL でも観測され、発光寿命は数 ns で減衰する速い発光成分と、数 ms~数十 ms の寿命で減衰する成分からなることが分かった^(6,7)。従って、黄色発光帯は、青色発光帯の三重項成分ではないのだが、詳しい発光過程については未だ明らかになっていない。なぜ、黄色発光が電荷注入による再結合発光で効率よく生じるのか、その原因を明らかにするために、P-BPTx ポリマー分子から作製した EL 素子と、この構成部位である β Ph-BDT、TPAx 単体分子膜の PL について発光特性を調べたので報告する。

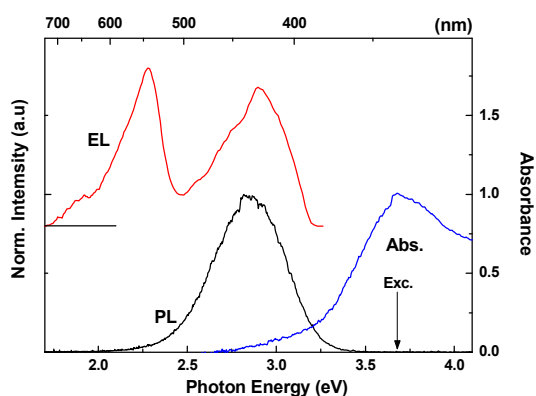


図 2. P-BPTx の吸収スペクトルと PL・EL 発光スペクトル (励起波長: 3.68eV)。この時の EL 素子の電流密度は 105mA/cm²。

2. 実験方法

PL 測定用に、P-BPTx と TPAx と β Ph-BDT はそれぞれトルエンに 1.5w% で溶解させ、スピコート法で石英基板上に成膜し、アニール処理を行って薄膜を作製した。

励起光源には窒素ガスレーザーを用いた (励起波長 3.68eV、パルス幅 5ns)。色ガラスフィルターで励起光が受光されないようにして発光スペクトルを ICCD で観測した。

有機 EL 素子の構成は ITO/ PEDOT:PSS (40 nm) / P-BPTx (50 nm) / Ca (30 nm) / Al (100 nm) である。PEDOT: PSS と P-BPTx (in toluene 1.5w%) はスピコートで成膜し、Ca と Al は真空蒸着装置を用いて作膜した。EL スペクトルは素子に電圧を印加して低電圧から高電圧までスイープさせ、EL 評価装置 (EL-1003) で測定した。発光層の発光特性を調べる目的で、素子構造は簡略化されている。最大輝度は、414 cd/m² (14.0V, 450 mA/cm²) であり、このときの CIE 色度座標は (0.317, 0.320) であった。

3. 実験結果・考察

3.1 P-BPTx の時間分解 EL スペクトル

図 3 に、P-BPTx で作製した EL 素子に矩形電圧 (2.2ms, 10V) を印加した時の、時間分解 EL 強度と各遅延時間でのスペクトルを示す。電圧の ON/OFF 時において、青色発光帯と黄色発光帯の応答はほぼ同じで、スペクトルの相対強度も ON/OFF 時と印加中とでほとんど変わらなかった。黄色発光帯は PL では、数 ms~数十 ms の寿命で減衰する成分があるが、EL では目立った遅れは観測されなかった。ただし、青色発光帯と黄色発光帯の相対強度は同じく準備したものでも素子によって変わる。

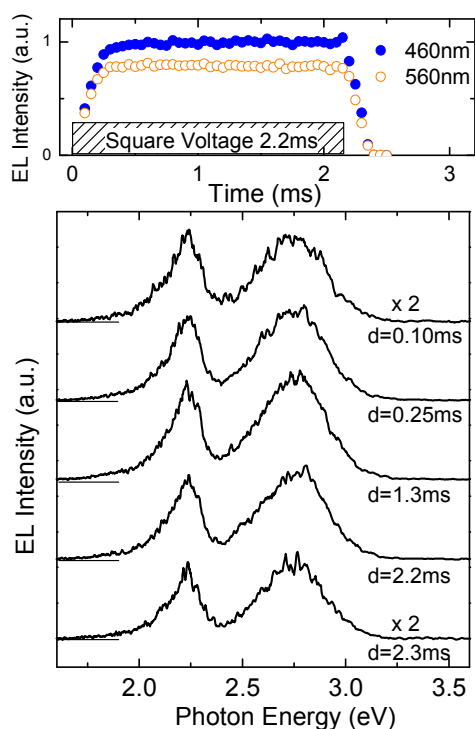


図 3. P-BPTx 素子に矩形電圧 (2.2ms, 10V) を印加した時の時間分解 EL、(a) ゲート幅 200 μ s で観測した 460 nm と 560 nm での発光強度の時間変化 (b)遅延時間 $d=0.10, 0.25, 1.3, 2.2, 2.3$ ms での時間分解発光スペクトル。

3.2 β Ph-BDT と TPAX の PL スペクトル

ポリマーを構成するそれぞれの部位の単体分子での発光を調べた。図 4 に TPAX 膜と β Ph-BDT 膜の PL スペクトル(下図)を P-BPTx ポリマー膜の PL (上図) と比較して示す。TPAX 膜では、中心波長約 440nm に青色発光帯が現れ、紫外域にも発光帯が確認された。一方、 β Ph-BDT 膜では、振動構造を伴う発光帯が、中心波長約 410nm の青紫色領域と、中心波長約 545nm の黄色領域に現れた。

ポリマー膜では、青色発光帯は振動構造がはっきりせず低エネルギー側に現れ、黄色発光帯はほんの僅かだけ低温で観測されるが、全体的なスペクトル形状は β Ph-BDT 膜の発光と似ている。

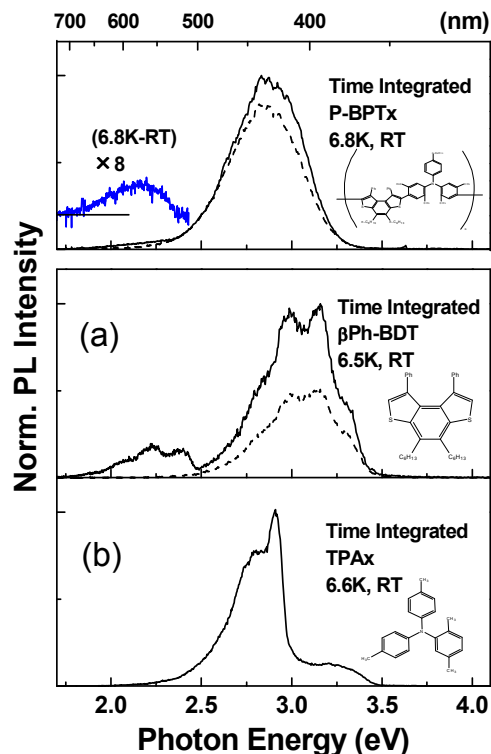


図 4. (上図) P-BPTx の 6.8K, RT での PL スペクトル (下図) PL スペクトル(a) β Ph-BDT, 6.5K と RT (b)TPAX, 6.6K。

3.3 発光強度の温度依存性

図 5(a)、(b)に、P-BPTx ポリマー膜と β Ph-BDT 膜における青色発光帯と黄色発光帯の発光強度の温度依存性を、横軸 $1000/T(K^{-1})$ に対し、縦軸に発光強度を対数表示で示した。アレニウスの式(1)でフィッティングした曲線(実線)も同時に示す。

$$I(T) = \frac{I(0)}{1 + \tau \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)} \cdots (1)$$

青色発光帯については、P-BPTx も β Ph-BDT も温度上昇であまり消光せず、300K での発光強度は 6.6 K での発光強度の 9 割ないし 5 割程度である。パラメーターをそれぞれ、P-BPTx: $\tau \nu = 1.63$, $\Delta E = 35.5$ meV、 β Ph-BDT: $\tau \nu = 6.01$, $\Delta E = 53.8$ meV として、フィッティングできた。一方、黄色発光帯は、P-BPTx では 45K 以上で、 β Ph-BDT では 30 K 以上で減

少しはじめ、300 K までに一桁から一桁半、強度が減少する。アレニウスの式で、パラメーターをそれぞれ P-BPTx: $\tau v=30.8$, $\Delta E=22.3\text{meV}$ 、 β Ph-BDT: $\tau v=18.5$, $\Delta E=12.5\text{meV}$ 、としてフィッティングできた。

パラメーター値に違いはあるが、P-BPTx と β Ph-BDT での黄色発光帯は、類似の温度依存性を示す。また、ここでは示さないが、時間分解発光スペクトル測定から、 β Ph-BDT 膜での黄色発光帯は数十 ms の寿命を持つ長寿命成分を含むことが、今回見出された。従って、P-BPTx ポリマー膜と β Ph-BDT 膜で観測される黄色発光帯は、その性質が似通っている。

さらに、 β Ph-BDT 分子を PMMA に分散させた膜での PL 測定より、黄色発光帯の青色発光帯に対する相対強度に膜内の場所依存性があることが分かっている。 β Ph-BDT 分子 100% の膜ではそのような場所依存性は確認されなかった。このことより、 β Ph-BDT 分子の孤立性が高く、分子間相互作用が弱い部分では黄色発光帯は弱くなるものと見なせる。

以上のことから、P-BPTx ポリマー膜の黄色発光帯の起源は、隣り合うポリマー間で β Ph-BDT 部位が二量体化したことによるダイマー発光によるものである、と推測しうる。しかし、電荷注入で発光する EL において、黄色発光帯が室温でも効率よく出現することを説明できなければならない。キャリア注入で効率が高くなることから、ポリマー間で β Ph-BDT と TPAx 構成部位間の電荷移動状態が起こっている可能性もありうると考えている。

4. まとめ

P-BPTx ポリマーの EL 素子の時間分解 EL スペクトルを測定し、EL スペクトルでは黄色発光帯の遅れは観測されなかった。一方、ポリマーの構成部位である β Ph-BDT、TPAx 単体分子膜の PL について発光特性を調べ、

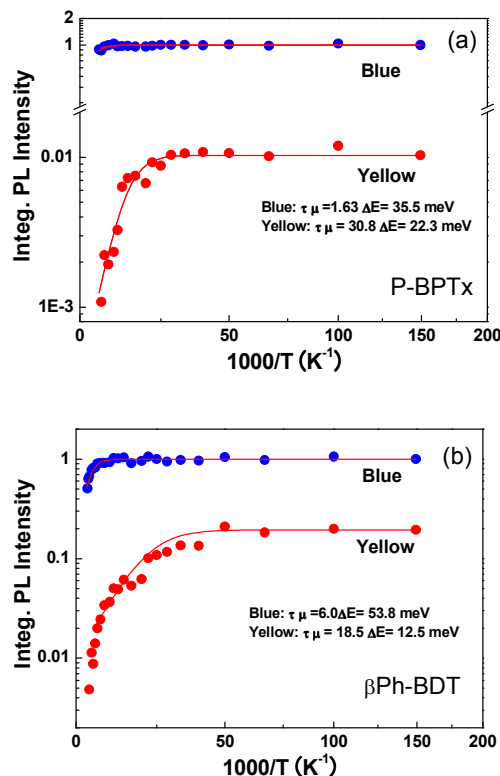


図 5. (a) P-BPTx (b) β Ph-BDT の青色発光帯(●点)と黄色発光帯(●点)のピーク強度とそのフィット曲線(実線)。

P-BPTx ポリマー膜の発光特性は β Ph-BDT 膜の発光特性と、スペクトル、温度依存性、発光寿命において類似していることが分かった。黄色発光帯の起源は、 β Ph-BDT 部位が二量体化したことによるダイマー発光によるものである可能性が高いが、 β Ph-BDT と TPAx 構成部位間の電荷移動状態が起こっている可能性も捨てきれない。

参考文献

- (1) C.W.Tang and S.A.VanSlyke: Appl.Phys.Lett. **51**, 913 (1987).
- (2) J.Kido, K.Hongawa, K.Okuyama, and K.Nagai: Appl. Phys. Lett. **64**, 815 (1994).
- (3) J.Kido, M.Kimura, and K.Nagai: *Science* **267**, 1332-1334 (1995).
- (4) J. Kido, H. Shionoya, and K. Nagai: Appl. Phys. Lett. **67**, 2281 (1995).
- (5) Nishide, *et al.* H. Bull. Chem.Soc.Jpn.vol.81 No.10 pp.1322-1330 (2008)
- (6) 宇澤秀俊 他: 第 20 回光物性研究会(2009) IIA-49 p.205.
- (7) I.Akimoto, *et al.* physica status solidi (c) *in press.*