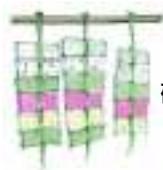


# オール溶液プロセス高分子発光素子の実現に向けた検討



研究ノート

梶井 博武\*, 大森 裕\*\*

## Study on Realization of All Solution-Processed Polymer Light-Emitting Devices

Key Words : Polymer light-emitting diodes, Organic light-emitting transistors, Ag nanopaste, Ag nanowire

### 1. はじめに

共役高分子などに代表される有機機能性材料を溶媒に溶かし、その溶液を基板に塗布する溶液プロセスは、真空プロセスと比べ、比較的簡単かつ大面積素子の作製が容易・低コスト・高スループットなプロセスであるなど、魅力的な特徴を多く持っている。特に最初に青色高分子ELとして報告されたポリフルオレン誘導体 poly(9,9-dialkylfluorene)<sup>1)</sup>は、骨格は同じでも側鎖の違いや、共重合体を形成することにより発光波長を制御でき、青色から赤色までの発光を実現出来る。フルオレン系高分子材料は、比較的高い蛍光量子収率や高い移動度、優れた熱安定性や化学的安定性を有する特徴から、高分子発光素子の発光材料として広く研究がなされている。

一方、オール印刷プロセスによる有機デバイスの作製には、電極も含めた印刷プロセスが必要であり、特に近年、低温処理で溶液プロセス可能な金属ナノ

粒子を用いた電極形成が注目されている。また、光デバイスの電極には透明酸化物である酸化インジウム錫 (ITO) 電極がよく用いられている。しかし、ITOは希少金属が使われているため枯渇の心配があり、ひねりに対して弱い性質ももつ。近年、タッチパネル分野等で枯渇の心配はなく曲げやひねりに強い金属ナノワイヤ電極が注目されている。

本稿ではオール溶液プロセス有機発光素子の実現に向けて、金属ナノ粒子や金属ナノワイヤを電極に用いた発光素子について個々に紹介する。

### 2. 銀ナノ粒子を陰極に用いた有機EL素子

有機EL素子では、製造過程において真空環境を必要としない印刷プロセスが研究されているが、バッファ層・陰極電極も含めた印刷プロセス、いわゆるオール印刷プロセスによる有機EL素子は実用化に至っていない。2005年当時、200℃以上加熱により銀電極作製が可能な銀ナノ粒子インクを用い、対向スパッタ法で作製した窒化カーボン薄膜を発光層上にバッファ層として形成することで、図1に示すような溶液プロセスで銀陰電極を作製した有機EL



\* Hirotake KAJII  
1974年1月生  
大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻 (2000年)  
現在、大阪大学 大学院工学研究科電気電子情報工学専攻 助教 博士(工学)  
有機デバイス工学  
TEL : 06-6879-4213  
FAX : 06-6879-4213  
E-mail : kajii@oled.eei.eng.osaka-u.ac.jp



\*\* Yutaka OHMORI  
1949年6月生  
大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻  
現在、大阪大学 大学院工学研究科電気電子情報工学専攻 教授 博士(工学)  
有機半導体・デバイス  
TEL : 06-6879-4212  
FAX : 06-6879-4212  
E-mail : ohmori@oled.eei.eng.osaka-u.ac.jp

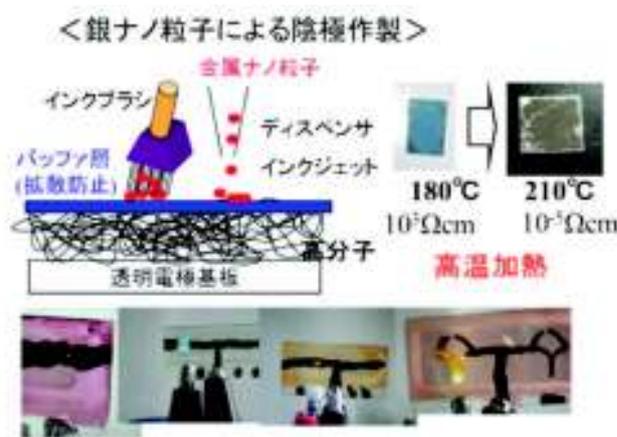


図1 溶液プロセスで銀陰電極作製例と素子からの発光写真

から発光することを報告している<sup>2)</sup>。その時の課題としては、銀電極からの効率的な電子注入を達成する必要性とプロセス温度を低下させる課題があった。そこで、オール印刷プロセス実現に向けて、Ag電極から効率的な電子注入が可能かつ銀ナノ粒子の発光層への拡散を抑えるバッファ層の探索を行ってきた。本稿では、最近、比較的高効率な電子注入が可能になったバッファ層を用いた有機EL素子について報告を行う。

一般的な発光材料が不溶なアルコール系溶媒に可溶性なフッ化物系酸化物Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と共役系高分子電解質の2種類の材料の混合比率を変えて調整したナノインク化した溶液からバッファ層の作製を行った。Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と共役系高分子電解質 poly[(9,9-di(3,3'-N,N'-trimethylammonium)propylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)]diiodide salt endcapped with dimethylphenyl (PFNR<sub>2</sub>) との混合溶液から作製したバッファ層を有する素子構造と用いた主な材料の分子構造を図2に示す。ITO ガラス

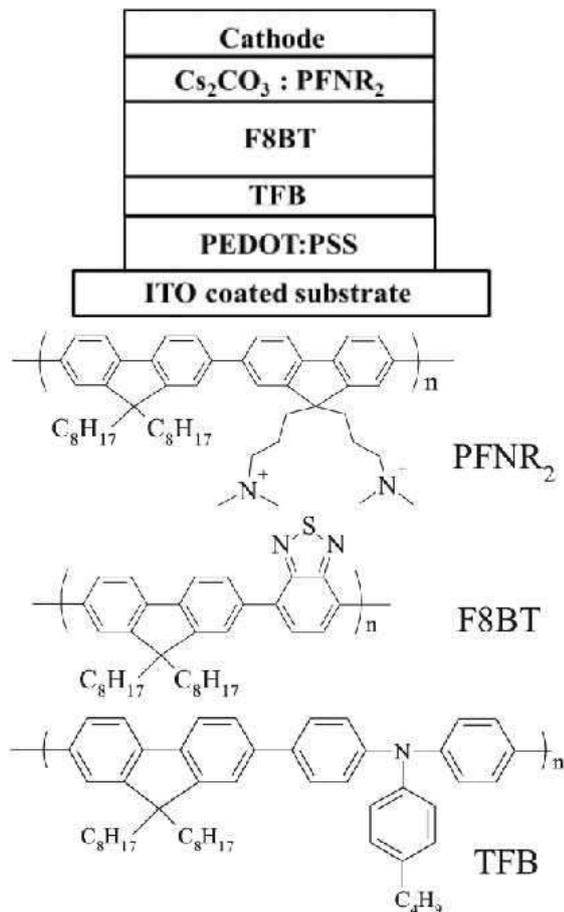


図2 素子構造と用いた主な材料の分子構造

基板上にレジストを用いてパターニングを行い、陰極電極の面積に依らず発光面積が半径1mmの円形となるようにした。その上に、正孔注入層として導電性高分子 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) を40nm成膜した。次に、インターレイヤーとして poly(9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-butylphenyl)-diphenylamine) (TFB) を10nm成膜し、窒素雰囲気中で200℃に加熱して固着させ層を不溶化させた。その上に、発光層として poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) を50nm積層した。その後、混合比率2:1の重量比で調整したCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:PFNR<sub>2</sub>溶液から、バッファ層として約10nm成膜した。以上の有機層は全てスピコート法を用いて成膜した。最後に、バッファ層上に銀陰極を形成した。

図3に真空蒸着法で銀陰極を作製したITO/PEDOT:PSS/TFB/F8BT/Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:PFNR<sub>2</sub>/Ag素子と、一般的に用いられるLiF/Al/Agを陰極電極としたITO/PEDOT:PSS/TFB/F8BT/LiF/Al/Ag素子の電流密度-電圧-輝度特性を示す。Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:PFNR<sub>2</sub>/Agを用いた素子は、最高輝度約70,000cd/m<sup>2</sup>、最高効率7.7cd/Aを達成し、LiF/Al/Agの素子の最高輝度約23,000cd/m<sup>2</sup>、最高効率5.0cd/Aを超える特性を示した。この結果から、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:PFNR<sub>2</sub>層を用いればLiF/Al電極を用いなくても高効率を示す素子が実現できることを示した。

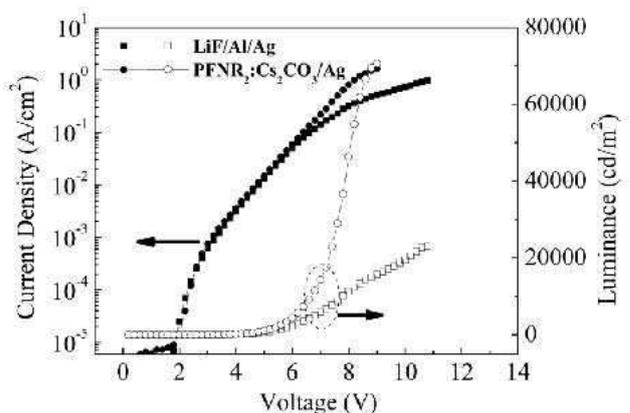


図3 真空蒸着により陰電極を作製した素子の電流密度-電圧-輝度特性

オール溶液プロセス有機EL素子を目指して、陰電極としてインクジェット用・低温焼成タイプ銀ナノペースト (NPS-JL) を用いて成膜し、窒素雰囲気

中で150°Cに加熱焼成して銀電極を形成した素子を作製した。バッファ層なしの素子は発光が殆ど見られず、電流効率も非常に低くなった。これは、銀ナノペーストが発光層に侵食してしまったためだと考えられる。Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:PFNR<sub>2</sub>層を用いた素子は最高輝度約1万cd/m<sup>2</sup>、最高効率3.9cd/Aを示し、オール印刷プロセス有機ELを実現した。(図4) これは、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:PFNR<sub>2</sub>層が銀ナノペーストの有機層への侵食を防ぐ役割も果たしていると考えられる。図4の挿入図に印刷プロセスによる素子からの発光の例を示す。今後、酸化物と共役高分子電解質の異種材料を組み合わせたナノインク化とバッファ層形成に関する検討をすすめることで、更なる特性改善が期待できる。

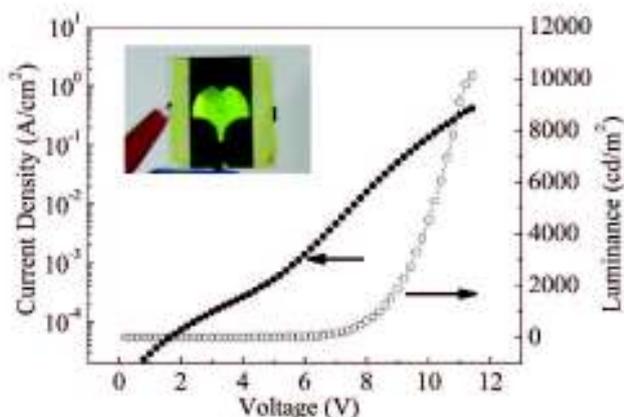


図4 溶液プロセスにより陰電極を作製した素子の電流密度-電圧-輝度特性。挿入図は、素子からの発光例

### 3. 銀ナノワイヤをソース・ドレイン電極に用いた有機発光トランジスタ素子

有機発光トランジスタ(OLET)は1つのデバイス構造で、有機発光ダイオードからの発光と電界効果トランジスタのスイッチング特性を兼ね備えた多機能デバイスである。ソース・ドレイン電極から注入された有機トランジスタの活性層中の電荷キャリアはチャンネルを形成し、両極性材料を用いると電子と正孔の両方のチャンネルを形成することができる。キャリアは、絶縁膜/有機層界面の数ナノメートル付近を伝導し、絶縁層/有機半導体層界面に引き付ける事で分子内励起子を形成し発光を生じる。ITO電極を用いたフルオレン系高分子に基づいたトップゲート型有機トランジスタは、両極性と発光特性を

示す<sup>3)-8)</sup>。フレキシブル素子を実現するには、機械的な応力によりひび割れが生じるITOに代わるフレキシブル性の良い電極を開拓する必要がある。本研究では、ソース・ドレイン電極に銀ナノワイヤ(AgNW)を用いてフレキシブルなOLETの実現を目指し、検討を行った。

AgNW電極はポリエステルフィルム上に成膜されており、80%以上の透過率とシート抵抗は4端子法によって220Ω/sqの値を示した基板を用いた。作製手順としては、まずAgNW基板をフォトリソグラフィによってパターニングし、ソース・ドレイン電極を作製した。図5(a)に示すようにチャンネル長およびチャンネル幅はそれぞれ0.09、2mmである。有機層にはF8BTをスピコート法によって塗布後、窒素中180°Cで20分加熱して80nm、絶縁層としてポリメチルメタアクリレート(PMMA)を600nm成膜した。ゲート電極にはAgを真空蒸着した。図5(b)に作製したOLETの素子構造を示す。ソース・ドレイン電極にAgNWを使用したOLETの出力特性はn型、p型ともに飽和特性を示し、両極性が確認された。電子移動度と正孔移動度は、それぞれ $1.3 \times 10^{-4}$ 、 $2.6 \times 10^{-4}$  (cm<sup>2</sup>/Vs)と見積もられた。また、ソース・ドレイン電極から電子と正孔が

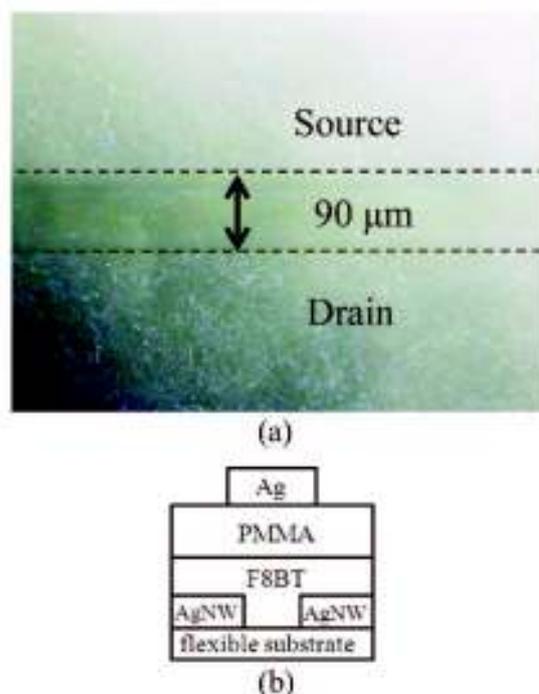


図5 (a) パターニングされた銀ナノワイヤ透明導電性フィルムの光学顕微鏡の像及び(b) 作製した素子構造

F8BT層に注入されることで、フレキシブル基板上のAgNW電極を用いた素子からF8BT由来の黄緑色発光が観測された。図6にOLETの伝達特性( $V_D=150V$ )とそれに対応する外部量子効率(EQE)特性を示す。ドレイン電圧が150Vでゲート電圧を0Vから150Vまで増加させたときの発光は、チャンネルが正孔によって支配される低ゲート電圧側では図6の挿入図のようにソース電極付近にて生じ、電子によって支配される高ゲート電圧側ではドレイン電極付近にて生じた。EQEの値は50Vと100Vで極値を持ち、最大EQEは約0.6%であった。EQEの値は、F8BTを発光層として用いた場合の有機EL素子とほぼ同程度の特性である。銀ナノワイヤの曲げやひねりに強いフレキシブル性と高い透明性から、本研究はフレキシブルな発光トランジスタの発展に役立つことが期待される。

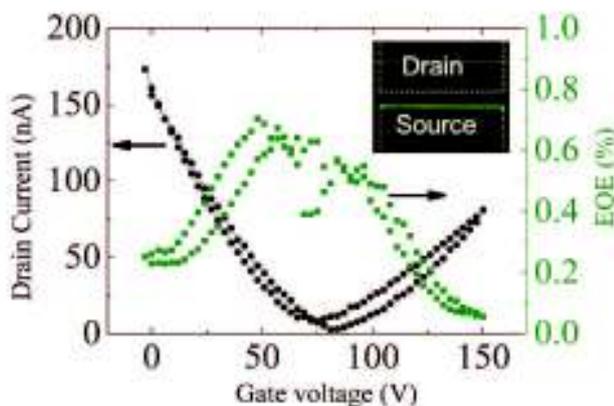


図6 OLETの伝達特性( $V_D=150V$ )とそれに対応するEQE特性。挿入図は、素子からの発光例

#### 4. おわりに

銀ナノペーストを陰電極として用いた素子においても、最高輝度約1万 $\text{cd/m}^2$ を示し、オール印刷プロセス有機ELの可能性を見出した。また、ソース・ドレイン電極に銀ナノワイヤを用いた素子が発光トランジスタに応用できることを示した。フレキシブルな発光デバイス実現に向けて、銀ナノワイヤ透明

導電性フィルムはOLETに適しているといえる。印刷技術で作製可能なフレキシブル有機エレクトロニクスデバイスの実現に向け、電極部分を含むオール溶液プロセス電子・光デバイスの実現の可能性を述べた。当研究室では、有機デバイスの高機能化とそのデバイス物理を明らかにする研究を進めている。それら成果を基にして、次世代電子システムの構築に向けたシーズを提案していきたい。

#### 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金、科学振興調整費「フォトンクス先端融合研究拠点」の支援を受けて行われたものである。フルオレン系材料F8BTをご提供いただきました住友化学(株)並びに銀ナノペーストNPS-JLをご提供いただきましたハリマ化成(株)に感謝致します。銀ナノワイヤ電極に関して研究支援を頂きましたホシデン(株)に感謝致します。

#### 引用文献

- 1) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, and K. Yoshino: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1941 (1991).
- 2) H. Kajii, H. Maki, Z. Kin, T. Morimune, and Yutaka Ohmori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L882 (2005).
- 3) H. Kajii, K. Koiwai, Y. Hirose, and Yutaka Ohmori: *Organic Electronics* **11**, 509 (2010).
- 4) K. Koiwai, H. Kajii, and Y. Ohmori: *Synthetic Metals* **161**, 2107 (2011).
- 5) K. Koiwai, H. Kajii, and Y. Ohmori: *Phys. Status Solidi C* **8**, 610 (2011).
- 6) D. Terashima, Y. Kusumoto, H. Kajii, and Y. Ohmori: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **567**, 39 (2012).
- 7) H. Kajii, Y. Kusumoto, I. Ikezoe, Y. Ohmori: *Organic Electronics* **13**, 2358 (2012).
- 8) H. Kajii, D. Terashima, Y. Kusumoto, I. Ikezoe, and Y. Ohmori: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 04CK01 (2013).