

【序】高分子発光ダイオード(PLED)は、新しいディスプレイ発光素子として近年注目されており、すでに実用化の段階にある。しかし、劣化機構については明らかにされておらず、PLEDの長寿命化のため、その解明は重要である。PLEDでは、ホール注入層として poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / polystyrene sulphonic acid (PEDOT/PSS) (図1) と呼ばれる高分子が広く使われている。このチオフェン系導電性高分子をホール注入層として製膜し、二層型 PLED を作製する事により、PLED の性能が高くなり、寿命も長くなることが知られている。本研究では、PEDOT/PSS に注目して、PLED の劣化と PEDOT/PSS の分子構造変化の関連性について、ラマン分光法を用いた分光学的立場から検討した。

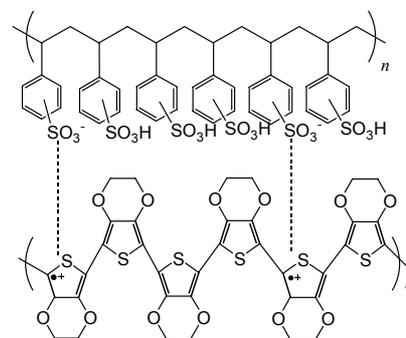


図1 PEDOT/PSS の構造

【実験】陽極金属として、透明電極であるインジウム錫酸化物 (ITO) が蒸着されたガラス板の上に、ホール注入層として PEDOT/PSS (Aldrich 製) の水溶液をスピコート法により製膜した。その上に poly(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl) (PF8) のトルエン溶液を同じくスピコート法により製膜し、陰極金属として Li-Al 合金を真空蒸着し、二層型 PLED (図2) を製作した。

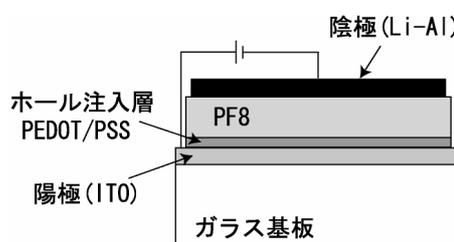


図2 デバイス構造

デバイスに電圧を印加し、EL 発光による高分子フィルムの状態変化を顕微鏡で観察した。また、レニショー社 InVia 顕微ラマン装置を使用して、発光する前と発光させ劣化した後の顕微ラマンスペクトルを測定した。比較のために、PEDOT/PSS 薄膜をヒドラジン-水和物 ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98%) を用いて化学的に還元し、電子吸収スペクトルとラマンスペクトルを測定した。また、電解質 NBu_4BF_4 のアセトニトリル溶液中で、対電極に白金を用い、ITO ガラス上に製膜した PEDOT/PSS 薄膜を電気化学的に酸化還元しながら、電子吸収スペクトルとラマンスペクトルを測定した。

【結果・考察】デバイスの発光前後での顕微ラマンスペクトル変化を 532 nm 励起で観測したところ、EL 素子が劣化するとバックグラウンドの蛍光が強くなった(図3a)。また、 1436 cm^{-1} にブロードなバンドが現れ、その他にも 1501 , 990 , 441 cm^{-1} のバンドも新たに現れた。 633 nm 励起の場合も同様に、劣化によりバックグラウンド蛍光が強くなった (図3b)。また、532 nm 励起では劣化後に現れたピークが 633 nm 励起では劣化前から現れているが、 1422 cm^{-1} のピークが劣化すると強くなっている。バックグラウンド蛍光の増大については、一般に高分子が劣化すると蛍光を発するので、素子劣化にともない高分子が劣化したと考えられる。

製膜したままの PEDOT/PSS 薄膜の電子吸収スペクトルを測定すると、900 nm 付近と近赤外領域に二つの吸収を示す。このフィルムを還元してゆくと、これらのバンドが弱くなると同時に 626 nm 付近に吸収が現れる。900 nm 付近と近赤外領域の吸収は酸化により生成し

たキャリアに由来し、626 nm 付近の吸収は局在したキャリア間に存在する高分子部分（「非キャリア領域」と呼ぶ）に由来する。

532 と 633 nm で測定した製膜したままの PEDOT/PSS 薄膜のラマンスペクトルを図 4 の a と c にそれぞれに示した。観測されたバンドはすべて PEDOT 鎖に由来しており、PSS のバンドは観測されていない。観測されたバンドは主に非キャリア領域に由来する。（キャリア領域のラマンバンドは近赤外励起ラマンスペクトルで観測される。）

還元した PEDOT/PSS のラマンスペクトル(図 4b,d)を見ると、PEDOT のラマン強度は全体的に約 10 倍強くなった。還元にともない 626 nm 付近の吸収が強くなるので、この現象は共鳴ラマン効果によるものといえる。

PEDOT/PSS に関する結果にもとづいて、PLED のスペクトル変化の原因を考察する。PLED で 1501, 1436, 990, 441 cm^{-1} 付近に観測されたバンドは、励起光波長が 532, 633 nm であり、非キャリア領域の電子吸収バンド内に位置しているので、PEDOT の非キャリア領域のバンドによると考えられる。PLED の劣化にともなうスペクトル変化は、ホール注入層として用いた PEDOT/PSS が素子の駆動により還元され、共鳴ラマン効果からピーク強度が強くなったと考えられる。中性 PEDOT との波数のずれは、PEDOT/PSS のドーブ状態が完全な中性になったわけではなく、PEDOT 鎖が少しだけ脱ドーブされたためだと思われる。

以上より、PLED の劣化と PEDOT/PSS の還元が関連していることがわかった。

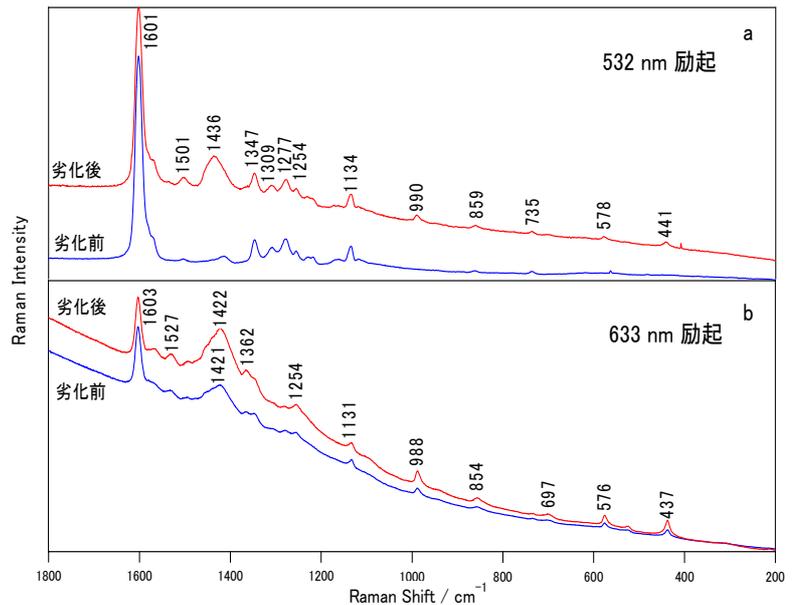


図 3 PLED の顕微ラマンスペクトル

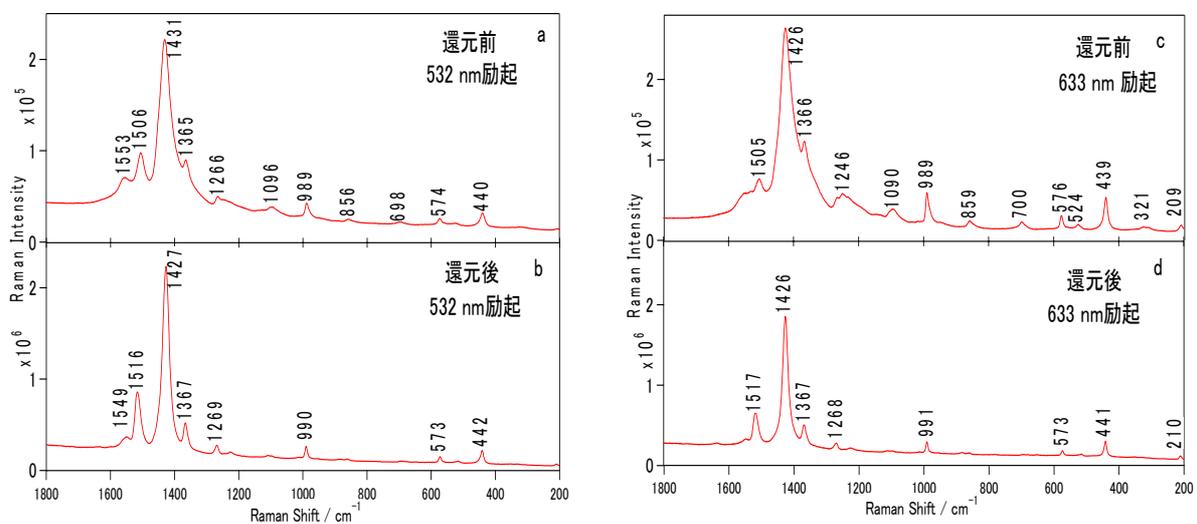


図 4 PEDOT/PSS 薄膜のラマンスペクトル