

液状有機分子から成る機能性電子材料の成膜法に関する研究

YAMADA, Yutaro / 山田, 悠太郎

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

64

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

4

(発行年 / Year)

2023-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00026379>

液状有機分子から成る機能性 電子材料の成膜法に関する研究

PATTERNING PROCESS FOR FUNCTIONAL ELECTRONIC MATERIALS CONTAINING LIQUID ORGANIC MOLECULES

山田 悠太郎

Yutaro YAMADA

指導教員 笠原崇史

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻修士課程

We proposed a patterning method for functional electronic materials containing liquid organic molecules. The emission layer composed of liquid organic semiconductor (LOS) was formed on an electrode substrate using a needle dispensing system. We evaluated electroluminescent (EL) performance of liquid OLEDs fabricated by sandwiching LOS thin film between an indium tin oxide and the zinc oxide nanoparticles-coated fluorine-doped tin oxide cathode. As a result, we succeeded in selective patterning of LOS thin film only on 2 mm wide electrode substrate as emission layer. Multi-color EL emissions derived from emission layer were successfully obtained by the fabricated liquid OLED. We expect that the suggested method can open new possibilities for liquid-based light emitting applications.

Key Words : *Liquid organic semiconductor, Liquid OLED, Needle dispensing system.*

1. 研究背景

現在、有機 EL は、携帯電話や TV、家庭用ゲーム機などの様々な電子機器において、映像を表示するディスプレイ用途として広く採用され、認知されている。有機 EL は、電極基板上に異なる機能（電荷輸送、発光）を有する薄膜をそれぞれ積層していく多層構造からなる自発光素子である。外部から素子に電圧を印加することで、陰極から電子、陽極から正孔がそれぞれ注入され、発光層で再結合する。この再結合によって有機分子が励起され発光する¹⁻⁵⁾。また、電極としては、光を取り出すために、透明電極である indium tin oxide(ITO)や、fluorine-doped tin oxide (FTO)などが用いられている⁶⁻⁹⁾。有機 EL の発光層では、1 つの有機発光材料を用いるだけでなく、エネルギーギャップの大きい有機発光材料をホストとし微量の有機発光材料をゲストとして添加するホスト-ゲスト系も用いられている。これにより、従来の発光層より発光効率を向上させ、またホストに依存せずにゲスト分子の選択のみで発光色の制御が可能になった¹⁰⁾。その一方で、新たな有機エレクトロニクス材料として、近年、常温で液状の機能性液体有機材料が注目されている¹¹⁻¹²⁾。発光デバイスとしては、液体有機半導体(LOS)を発光層とする液体有機 EL が報告されている¹³⁻¹⁶⁾。我々は、1 つの基板上に複数の液体有機 EL を集積するために、マイクロ流体

有機 EL を提案している¹⁷⁻¹⁹⁾。この研究では、ガラス基板を支持基板とし、厚さ数 μm の流路に対向透明電極を配置したマイクロ流体デバイスの作製手法を発展させている。その結果、マイクロ流路上で液状ピレン誘導体 (PLQ) の EL 発光を実証している。さらに、固体有機半導体をゲスト分子とし PLQ に添加することでマルチカラー EL 発光も実証している。しかし、発光層のパターン形成において、フォトリソグラフィによって作製される流路構造や異種材料接合技術が用いられていた。本研究では、より簡易的な発光層のパターン形成手法を確立するため、ニードル式ディスペンサー(日本電子精機、XD-2000S)による成膜を検討した。2 枚の透明電極で発光層を挟み込む簡易液体有機 EL 素子にて EL 発光特性を評価した。ニードル式ディスペンサーは、高粘度の微小液滴を、高位置精度で塗布できる技術として近年注目されている²⁰⁻²¹⁾。

2. 実験方法

本実験では、ITO glass (陽極)/LOS 薄膜 (発光層)/酸化亜鉛ナノ粒子(ZnO NPs) (電子注入層)/FTO glass (陰極)で構成される素子を作製した(図 1)。ITO と FTO 電極は、フォトリソグラフィとウェットエッチングによってそれぞれ 2 mm 幅に形成された。また、ZnO NPs / 2-プロパノール分散液を FTO 基板上にスピコートした後、140 °C でア

ニールすることで電子注入層を形成した²²⁾。そして、基板上に LOS 薄膜を集積化するために、直接塗布法であるニードル式ディスペンサーによる成膜を行った。

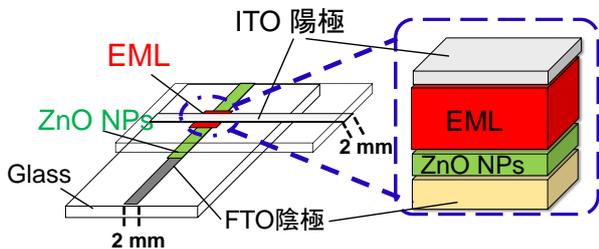


図1 直接塗布法による発光層から成る液体有機 EL

ニードル式ディスペンサーによる塗布原理を図2に示す。まず、液溜めの中に LOS インクを充填し、表面張力で保持させる。その液体中に極細ニードルを上から下に向けて貫通させ、ニードル先端及び側面に LOS を付着させる。液溜めからでてきたニードル先端の微量の LOS が下部に設置された基板に触れることで、LOS が転写される。

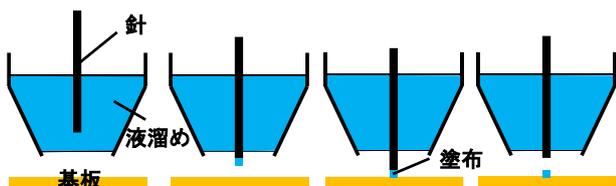


図2 ニードル式ディスペンサーの塗布原理

本実験のニードル式ディスペンサーの塗布条件を表1に示す。形成される LOS 薄膜のばらつきを抑えるために、成膜箇所を4つのブロックに分け、順番ずつ実行をした。塗布時のパターンイメージは、図3に示す。また、膜の厚さをコントロールするために、上記のプログラムパターンを2巡行い、2度塗りを行った。この時、大きさが150 μmのニードルを使用した。また、成膜プロセス中は、LOS インクの劣化を防ぐため、照明などの外部光を遮断し、ブラックライトの光のみを頼りにして位置や塗布点合わせを行った。最後に、形成された LOS 薄膜と電子注入層を配している陰極と陽極をサンドイッチし、デバイス化を行った。

表1 ニードル式ディスペンサーによる塗布条件

プログラム	初期座標		ディスペンサー条件					
	X	Y	X点	Xピッチ	サイズ(μm)	Y点	Yピッチ	サイズ(μm)
1	0	0	8	340	2380	8	340	2380
2	170	170	8	340	2380	8	340	2380
3	170	0	8	340	2380	8	340	2380
4	0	170	8	340	2380	8	340	2380

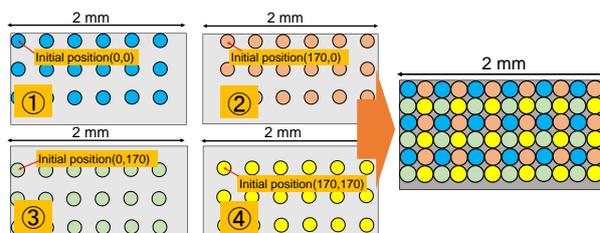


図3 塗布条件のイメージ

本実験では、PLQ による青色インク、ゲスト分子が添加された PLQ による緑色インク、黄色インク、赤色インクの4種類を用いた。PLQ に対し、黄色インクでは 2,8-Di-tert-butyl-1,5,11-bis(4-tert-butylphenyl)-6,12-diphenyltetracece(TBRb) が 5 wt%、緑色インクでは 5,12-Diphenyltetracene (DPT) が 4 wt%、赤色インクでは tetraphenyldibenzoperiflanthene(DBP)が 1 wt%になるように添加されている。また、全てのインクに、キャリアの注入を促進するため電解質の tributylmethylphosphoniumbis(trifluoromethanesulfonyl)imid(TMP-TFSI)が、0.25 wt%になるように添加されている。青色インクを発光層とした素子をデバイス-1、緑色インクを発光層とした素子をデバイス-2、黄色インクを発光層とした素子をデバイス-3、赤色インクを発光層とした素子をデバイス-4とした。また、同一基板上に、青色と赤色インクをそれぞれ発光層として形成した素子をデバイス-5とした。電界発光評価では、マルチチャンネル分光器 (Ocean Optics、Flame-S) を用いて EL スペクトルの取得を行った。

3. 結果・考察

図4に、作製したデバイス-1の写真を示す。365 nmのUVランプを照射すると、2 mm幅の陰極部材上のみ発光材料由来の PLを確認できた。この結果から、直接塗布により発光層がパターンニングされていることがわかる。また、それぞれのインクにより作製された素子の発光の様子及び EL スペクトルの様子を図5-6に示す。デバイス-1からは、青色発光及び最大ピーク波長 500 nm 付近の EL スペクトルが観測できた。デバイス-2からは、緑色発光及び最大ピーク波長 506 nm 付近の EL スペクトルが観測できた。デバイス-3からは、黄色発光及び最大ピーク波長 567 nm 付近の EL スペクトルが観測できた。デバイス-4からは、赤色発光及び最大ピーク波長 610 nm 付近の EL スペクトルが観測できた。得られた EL スペクトルは、発光材料由来の PL スペクトル²³⁻²⁶⁾及びマイクロ流路上での EL 発光¹⁸⁾と一致していた。従って、直接塗布で作製された LOS 薄膜は、発光層として機能していると結論付けられる。

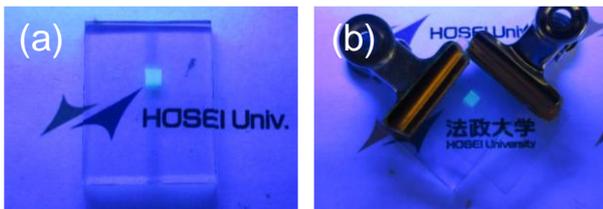


図4 デバイス-1のフォトルミネッセンス(PL)の様子
(a)基板 (b)デバイス

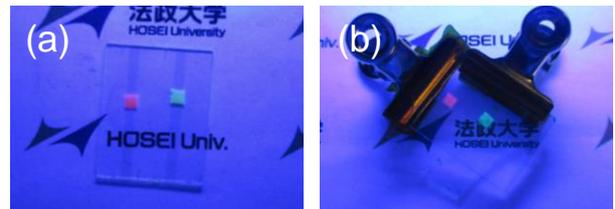


図7 複数膜の形成 (a)基板上 (b)デバイス

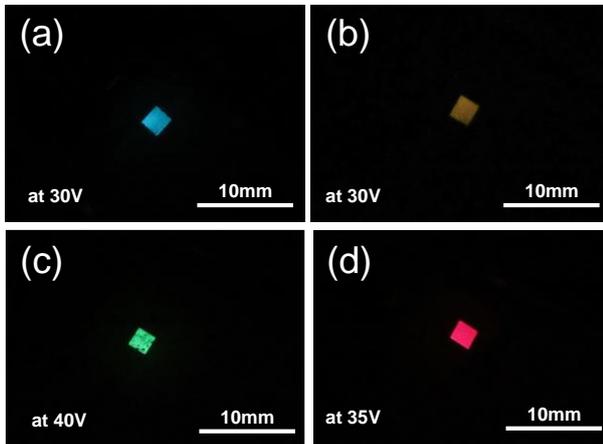


図5 電界発光の様子(a)デバイス-1 (b)デバイス-2
(c)デバイス-3 (d)デバイス-4

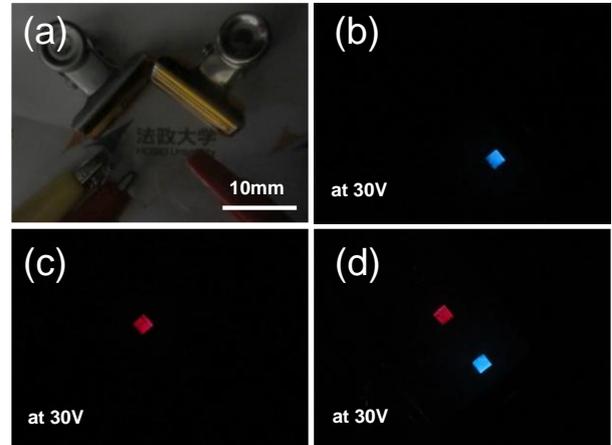


図8 電界発光の様子(a) 電圧の印加なし(b) 左側発光
(c)右側発光 (d)左側-右側発光

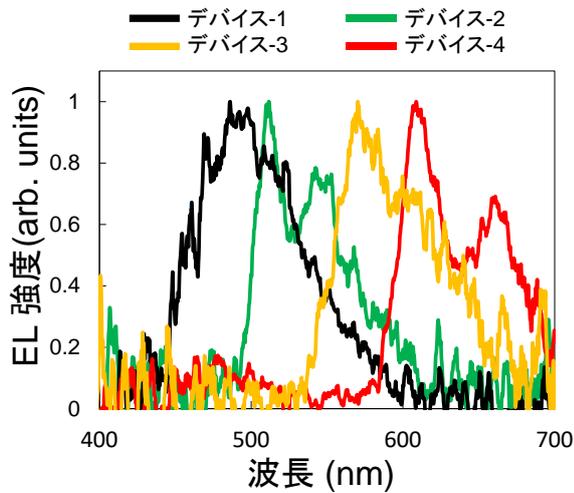


図6 LOS 薄膜から得られた EL スペクトル

図7にデバイス-5の写真を示す。365 nmのUVランプを照射した結果、2箇所2mm幅の電極上から発光材料由来のPL発光を確認した。従って、2つのLOS薄膜が、パターンニングされていることがわかる。そして、任意の電極に対し30Vの印加を行うことで、それに対応するピクセルごとの発光を観測できた(図8)。従って、ニードル式ディスペンサーを用いることにより、同一基板上に複数のLOS薄膜のパターンニングを可能にし、マルチカラーオンデマンド発光を確認できた。

4. 結論

新たな発光層の形成手法として、ニードル式ディスペンサーを用いて、LOS薄膜のパターンニングを行った。その結果、LOS薄膜の2mm幅の電極部材上へのみのパターンニングに成功した。そして、形成された発光層から成る液体有機EL素子から、発光材料由来のマルチカラーEL発光が得られた。また、同一基板上に、複数のLOS薄膜を形成することで、任意のピクセルで電界発光を可能にするオンデマンド発光を実現した。本研究により、LOS薄膜の電極部材への新規薄膜形成手法としてニードル式ディスペンサーを使用する事は、有用であると分かった。今後、これらの手法を応用し発展していければ、従来の延長線上にないLOSによるデバイスの研究が加速すると考えられる。

5. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導、ご鞭撻を頂いた指導教官である笠原崇史准教授に深く感謝を申し上げます。研究を進めるにあたり最後まで様々な助言をいただき、厚く感謝を申し上げます。そして、研究室の同期である加藤えみりさん、川崎諒さんには、活発的な意見交換から示唆と刺激を頂戴いたしました。心よりお礼申し上げます。最後に、これまで24年間肉体的にも精神的にも支えていただいた両親、兄弟に心から感謝いたします。誠にありがとうございました。

参考文献

- 1) Z. Shen et al.: Three-color, tunable, organic light-emitting devices, *Science*, vol.276, pp.2009–2011, 1997.
- 2) D. A. Pardo et al.: Application of screen printing in the fabrication of organic light-emitting devices, *Adv. Mater.*, vol.12, pp.1249–1252, 2000.
- 3) H. Uoyama et al.: Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature*, vol.492, pp.234–238, 2012.
- 4) M. Chen et al.: Progress on ultraviolet organic electroluminescence and lasing, *J.Mater. Chem. C*, vol.8, pp.14665–14694, 2020.
- 5) C. Y. Chan et al.: Stable pure-blue hyperfluorescence organic light-emitting diodes with high-efficiency and narrow emission, *Nat. Photonics*, vol.15, pp.203–207, 2021.
- 6) S. I. Lee et al.: Improved hole injection for blue phosphorescent organic light-emitting diodes using solution deposited tin oxide nano-particles decorated ITO anodes, *Sci. Rep.*, vol.9, pp.2411, 2019.
- 7) Z. Wu et al.: Performance enhancement of single layer organic light-emitting diodes using chlorinated indium tin oxide as the anode, *RSC Adv.*, vol.8, pp.11255, 2018.
- 8) A. Andersson et al.: Fluorine tin oxide as an alternative to indium tin oxide in polymer LEDs, *Adv. Matter.*, vol.10, pp.859–863, 1998.
- 9) K. Morii et al.: Encapsulation-free hybrid organic-inorganic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.89, pp.183510, 2006.
- 10) M. A. Wolak et al.: High-performance organic light-emitting diodes based on dioxolane-substituted pantacene derivatives, *Adv. Func. Mater.*, vol.20, pp.1943–1949, 2006.
- 11) S. S. Babu, Paradigms shift when solvent-less fluids come into play, *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol.17, pp.3950–3959, 2015.
- 12) A. Ghosh et al.: Frontiers of solvent-free functional molecular liquids, *Chem. Commun.*, vol.53, pp.10344–10357, 2017.
- 13) D. Xu et al.: Organic light-emitting diode with liquid emitting layer, *Appl. Phys. Lett.*, vol.95, pp.053304, 2009.
- 14) S. Hirata et al.: Improvement of electroluminescence performance of organic light-emitting diodes with a liquid-emitting layer by introduction of electrolyte and a hole-blocking layer, *Adv. Mater.*, vol.23, pp.889–893, 2011.
- 15) K. Kubota et al.: Liquid carbazole substituted with a poly(ethylene oxide) group and its application for liquid organic light-emitting diodes, *Chem. Lett.*, vol.41, pp.934–936, 2012.
- 16) S. Hirata, Improved device lifetime of organic light emitting diodes with an electrochemically stable π -conjugated liquid host in the liquid emitting layer, *Jpn. J. Phys.*, vol.51, pp.041604, 2012.
- 17) T. Kasahara et al.: Fabrication and performance evaluation of microfluidic organic light emitting diode, *Sens. Actuators A*, vol.195, pp.219–223, 2013.
- 18) M. Tsuwaki et al: Fabrication and characterization of large-area flexible microfluidic organic light-emitting diode with liquid organic semiconductor, *Sens. Actuators A*, vol.216, pp.231–236, 2014.
- 19) T. Kasahara et al.: Multi-color microfluidic organic light-emitting diodes based on on-demand emitting layers of pyrene-based liquid organic semiconductors with fluorescent guest dopants, *Sens. Actuators B*, vol.207, pp.481–489, 2015.
- 20) 平田 慎之介 et al.: 液滴塗布機構におけるニードルの振動特性変化を用いた位置決め手法の基礎的研究, 2010 年度精密工学会春季大会学術講演論文集, vol.1, pp.471–472, 2010.
- 21) Y. Kusaka et al.: Experimental study on injecting highly viscous liquids by using a reciprocating needle dispensing system, *J. Micromech. Microeng*, vol.90, pp.2243–2250, 2017.
- 22) Y. Yamada et al.: Solution-processed carrier injection layer for microfluidic organic light-emitting diodes, *Trans. JIEP*, vol.13, pp.E20-001, 2020.
- 23) Y. Sato et al.: Characteristics of organic electroluminescent devices with new dopants, *Synthetic Metals*, vol.91, pp.103–107, 1997.
- 24) Y. Wu et al.: A new yellow fluorescent dopant for high-efficiency organic light-emitting devices, *Thin Solid Films*, vol.496, pp.626–630, 2006.
- 25) K. Okumoto et al.: Organic light-emitting devices using polyacene derivatives as a hole-transporting layer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.100, pp.044507, 2006.
- 26) H. Nakanotani et al.: High efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters, *Nat. Commun.*, vol.5, pp.4016, 2014.