マスクレス色素拡散法による高分子発光素子の 発光色パターンニング

正 員 多 田 和 也 (姫路工業大学)

正 員 小野田 光 宣 (姫路工業大学)

Patterning of the Emission Color of Polymer Light-Emitting Devices by Means of the Maskless Dye Diffusion Technique

Kazuya Tada, Member, Mitsuyoshi Onoda, Member (Himeji Institute of Technology)

A simple technique for molecular doping to polymer films, the maskless dye diffusion, is developed. In this method, prepatterned electrodes beneath precoated receiver film are utilized as heaters for activating dye molecules. Upon doping with three types of dye, 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene, coumarin 6 and Nile red into poly(N-vinylcarbazole) by the present diffusion method, blue, green and red emissions were obtained. By applying this technique three times on a glass substrate, RGB light-emitting devices were successfully integrated on the glass plate. It is found that the onset voltage of emission does not depend on the type of dye. It is also found that the condition for dye diffusion was independent of dye.

キーワード：発光素子、有機電界発光、高分子、蛍光色素、パターンニング、分子ドーピング

1. はじめに

近年、蛍光色素や導電性高分子等を発光材料とする有機電界発光素子が、次世代のフラットパネルディスプレイの構成要素として注目を集めている⁽¹⁾⁽²⁾。真空蒸着法により薄膜化した蛍光色素を発光層とする単色パッシブマトリクス・ディスプレイは、既に実用化されている。一方、スピンコート法などのウェットプロセスを用いる事で、均質な高分子薄膜が容易に形成可能であることから、高分子材料を発光層に用いた素子は、比較的簡単に大面積素子への展開が可能であると考えられ、期待されているが、寿命や信頼性の面で問題が残っており、未だ実用化には至っていない^{(3)~(9)}。

フルカラーディスプレイへの展開を想定した場合、RGB三色への発光色のパターンニングが必要となる。低分子材料を用いた素子では、マスクを用いた真空蒸着法が適用可能であるのに対して、高分子材料を用いた素子には、信頼性等のほかにも、発光色のパターンニングが困難であるという、もう一つの本質的な問題がある。これは、ウェットプロセスの、大面積の「均一な」薄膜の作成に適した方法である、という長所と表裏一体の短所、すなわち、三色に塗り分けられたような「不均一な」膜の作製には適さない、ということに起因する。そこで、ウェットプロセスの長所を活かしつつ、フルカラーディスプレイの実現を図るため、製膜

と発光色の調整とを分離し、スピンコート法等で作製した薄膜に対し、何らかの方法で発光色を変化させるような処理を施すことが考えられる。

このような観点から、これまでに高分子電界発光素子の発光色をパターンニングする方法がいくつか提案されている。主なものとして、(1) 白色発光素子に対してマスクを通して紫外線を照射するフォトリソング法⁽¹⁰⁾、(2) 高分子薄膜上にインクジェットプリンタで蛍光色素を印刷する方法⁽¹¹⁾、(3) マスクを通して色素拡散を行うマスク色素拡散法⁽¹²⁾がある。これらの方法では、あらかじめ形成された電極上に発光材料を正確に塗布するために、マスク電極間或いはプリンタヘッド電極間において、ピクセルの大きさ程度に精密な位置合わせの工程を必要とする。

本論文では、新たに考案したマスクも精密な位置合わせも必要としない色素のパターンニング方法である、マスクレス色素拡散法と、その電界発光素子への応用について報告する。

2. マスクレス色素拡散法

本論文で提案するマスクレス色素拡散法の概要を、図1に示す。ガラス基板上にストライプ状の酸化インジウム・スズ (ITO) 電極を形成し、その上に高分子薄膜を形成する。また、別のガラス基板を用意し、その基板上に色素を高濃度にドーピングした高分子薄膜を形成する。

図1 マスクレス色素拡散法の概要

Fig.1. Scheme of the maskless dye diffusion technique.

これら二枚の基板を、高分子薄膜が接するように重ね合わせ、透明電極のストライプのうち任意の一本に電流を流すことによってジュール熱を発生させると、その電極近傍に在るドーブされた高分子膜内の色素分子が熱的に活性化され、ドーブしていない方の高分子膜中へ拡散する。このとき、電流の大きさ、通電時間等の諸条件を制御することにより、色素の拡散範囲を、任意に選択した電極近傍のみに限定することが可能となる。

以上のように、本方法は、マスクも正確な位置あわせも必要としない、簡便な色素のパターニング手法である。また、本研究では高分子薄膜の形成にスピンコート法を用いたが、本質的には溶媒等を必要としないドライプロセスであり、また真空装置を必要としない。本論文で示す実験結果は、以上の工程を全て空気中で行って得られたものである。また、電流及び温度分布の均一性の問題から、適用可能な電極形状は長方形に近いものに限られると予想されるが、フルカラーディスプレイの場合にはストライプ状の電極が用いられるため、そのような用途には有用であると考えられる。

3. 実験方法

本研究で用いた有機材料の分子構造を図2に示す。高分子としてはポリ(N-ビニルカルbazol) (PVK, Aldrich)を用い、色素分子として1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン (TPB, 東京化成)、クマリン6 (Aldrich)、ナイ

図2 本研究で用いた有機材料の分子構造

Fig.2. Molecular structure of the organic materials used in this study.

ル・レッド (Aldrich) の三種類を用いたが、これらは各々青、緑、赤の各色の蛍光を示す。これらの材料は、色素ドーブ型高分子を用いた電界発光素子の研究で広く使用されているものである⁽⁹⁾⁽¹²⁾。ITO ガラス基板 (10 Ω/□, ジオマテック) のエッチングには、塩酸を用いた。また、高分子薄膜の形成にはスピンコート法を用い、その厚さは被拡散側、拡散源側共に 100 nm のオーダーであり、拡散源側薄膜における色素のドーブ量は重量比にして 1:1 とした。

前節で述べたマスクレス色素拡散法により所定の色素をドーブした後、真空蒸着法により Al 電極を高分子膜上に形成し、発光素子とした。発光面積は、3 × 3 mm² とした。発光強度-電流-電圧特性は、直流電源 (HP 6613C)、デジタルマルチメータ (HP 34401A) 及び Si フォトダイオード (浜松ホトニクス S1337BQ) を用いて、素子を室温の窒素雰囲気中で駆動することで測定した。電界発光スペクトルの測定には分光光度計 (Ocean Optics S2000-FL) を用いた。また、温度測定にはクロメル-アルメル熱電対を使用した。

4. 実験結果及び考察

〈4・1〉 ジュール加熱に伴う温度上昇 マスクレス色素拡散法を用いて、より「にじみ」の少ないパターニングを行おうとする場合、ある電極を加熱している時、隣接する電極との温度差が大きいたことが重要となる。温度差が小さい場合には、選択した電極だけでなくその近傍へも色素分子が導入されると考えられる。Pshenitzka と Sturm による大気中で行ったマスク色素拡散法の研究においては、約 100 °C 付近で色素の拡散を行っている⁽¹²⁾。今回用いた色素分子は、彼らの用いた物と同一であるため、電極上の温度が約 100 °C となる時の温度差を見積もるのが適当であると考えられる。

図3(a)のような二本の ITO ストライプ電極を持つガラ

図3 (a) 温度変化測定に用いた試料の形状と実験配置 (b) ジュール加熱時の温度変化

Fig. 3. (a) The geometry and experimental arrangement of temperature evolution. (b) The temperature evolution during Joule heating.

ス基板において、一方の電極をジュール加熱している時のそれぞれの ITO 電極上の温度変化を測定し、どのような温度差が得られるかを確認した。図に示すような条件下で、電圧印加直後にはオームの法則から類推される 0.18 A の電流が観測されるが、加熱と共に徐々に減少していくことが観測された。

図 3(b) に ITO 電極上の温度変化の様子を示す。約 1.5 分の加熱により、ジュール加熱されている ITO 表面の温度は約 100 °C となる一方、加熱されていないものでは約 50 °C に止まることが明らかとなった。この温度差により、ある程度「にじみ」の少ないパターンニングが行えることが期待される。より大きな温度差を得ることにより、より「にじみ」の少ない高精細なパターンニングが行えることはもちろんであるが、これには、基板の形状や、基板材料の熱伝導率を検討することが必要である。

〈4・2〉 マスクレス色素拡散法を用いた電界発光素子
マスクレス色素拡散法を用いて作製した、高分子電界発光素子の発光スペクトルを図 4 に示す。用いた素子基板の形状及び加熱用電源の電極配置は、図 3(a) に示したものと同一

図4 マスクレス色素拡散法により作製した高分子電界発光素子の発光スペクトル

Fig. 4. Emission spectra of the polymer light-emitting diodes fabricated by the maskless dye diffusion technique.

とし、色素導入条件は、電圧 10 V で 1.5 分とした。TPB、クマリン 6、ナイル・レッドをドーブした素子において、それぞれ青、緑、赤の各色の明るい発光が得られた。

これらの素子の、発光強度-電流-電圧特性を図 5 に示す。発光強度は電流にはほぼ比例しており、その立ち上がり電圧は、約 6 V であった。この図に示したものは TPB を拡散したものであるが、発光の立ち上がり電圧は色素の種類にはあまり依存しないことが分かった。このような電気的特性は、おそらく高分子層の厚さ等により概ね決定されるものと考えられる。

色素導入条件に関しても、色素の種類によらず、同じ条件が適用できた。これは、以前報告されているマスク色素拡散法と対照的な結果である。すなわち、文献⁽¹²⁾によれば、マスク色素拡散法では拡散温度や所要時間が色素の種類に大きく依存する。また、所要時間も本論文で述べているマスクレス色素拡散法の方が著しく短い。これらの 2 つの方法が、共に大気中での分子の拡散現象を利用しているにも関わらず、その条件に大きな違いが生じていることは、マスクの有無に起因しているものと考えられる。

すなわち図 6 に示すように、マスクレス色素拡散法では、色素供給源となるドーブされた高分子膜と素子となる側の高分子膜が密着している。このため、本方法における色素の輸送は、ほぼ、固体中の分子の拡散に近いものと考えられる。今回用いた色素分子及び高分子ともイオン性を持たず、また色素分子の物理的大きさにもそれほど大きな違いはないことから、拡散条件が色素の種類に依存しないことが理解可能であると思われる。

一方、マスク色素拡散法では、色素供給源となるドーブ

図5 TPBをドーピングした素子における電流-電圧特性 (挿入図: 同素子の発光強度-電流特性)

Fig. 5. Emission intensity-voltage characteristics of the TPB-doped device. Inset shows the emission intensity-current characteristics of the device.

図6 (a) マスクレス色素拡散法と(b) マスク色素拡散法⁽¹²⁾における色素分子の輸送過程の模式図

Fig. 6. Schematic illustration of dye-transport process in (a) the maskless dye diffusion technique and (b) the masked dye diffusion technique.⁽¹²⁾

された高分子膜と、素子となる側の高分子膜との間に、マスクと等しい厚さの空気層を介している。このため、供給源から熱的励起によって脱離した色素分子が、少なくともマスクの厚さに等しい距離だけ空気中を移動した後、素子側の高分子膜へ付着する事になる。すなわち、分子の移動形態は拡散よりも昇華に近いものと考えられ、この事が拡散条件の色素依存性をもたらすものと考えられる。これは、

図7 マスクレス色素拡散法により集積したRGB発光素子の写真

Fig. 7. A photograph of RGB-emission devices integrated by the maskless dye diffusion technique.

マスク色素拡散法では拡散直後には色素が高分子表面に堆積している⁽¹²⁾、という報告とも矛盾しない。

一枚のガラス基板上に三本のITO電極のストライプを形成し、それぞれの電極上にマスクレス色素拡散法を用いてTPB、クマリン6、ナイル・レッドを導入することで、図7に示すように、一枚の基板上にRGB三色の発光素子を集積することに成功した。図中で、発光している素子には全て同一の電圧が印加されており、先程述べた、発光開始電圧が色素に依存しない、という事と一致している。

〈4・3〉 その他の素子への応用の可能性 本方法は高分子電界発光素子の発光色のパターンニング手法として提案するものであるが、その他の高分子薄膜素子にも適用可能であると考えられる。たとえば、導電性高分子ヘフラーレンなどのアクセプター分子を導入した場合、光電変換効率が飛躍的に増大することが知られているが⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、この分子導入法として本方法が適用可能であろう。本方法は、ドライプロセスであり基本的に溶媒を必要としないので、溶媒に可溶性を持たない分子の導入も可能であると考えられる。

また、異なる分光感度曲線を持つ光電変換素子を複数個隣接して配置した素子は、照射された光の波長を識別するカラーセンサとしての応用が可能⁽¹⁵⁾であり、本方法により分光感度曲線を変調することで、このような素子を実現することが可能であると考えられる。

5. ま と め

本論文では、高分子へのパターンニングされた分子ドーピングの手法として、新規に考案したマスクレス色素拡散法について述べた。まとめると、以下ようになる。

- (1) マスクも精密な位置合わせも必要としないマスクレス色素拡散法を用いて、青、緑、赤の各色の発光素子を作製することができた。さらに、一枚のガラス基板に対し、繰り返して本方法を適用することで、三色の発光素子を集積化することに成功した。
- (2) 拡散条件に関して、以前提案されていたマスク色

素拡散法とは著しく異なる挙動が観測された。このことを、マスクの有無に起因する色素分子の輸送過程の違いから考察した。

- (3) マスクレス色素拡散法を適用による光起電力素子の特性改善やカラーセンサの実現の可能性を示した。

謝 辞

本研究の一部は、(財)ひょうご科学技術協会及び文部省科学研究費補助金(奨励研究(A) No.12750279)からの援助を受けて実施されたものであることを記し、謝意を表する。

(平成12年7月3日受付, 同12年9月18日再受付)

文 献

- (1) J. Kalinowski: "Electroluminescence in organics," J. Phys. D: Appl. Phys., vol.32, pp.R179-R250, 1999.
- (2) C.W. Tang and S. A. VanSlyke: "Organic electroluminescent diodes," Appl. Phys. Lett., vol.51, pp.913-915, 1987.
- (3) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund and W. R. Salaneck: "Electroluminescence in conjugated polymers," Nature, vol.397, pp.121-128, 1999.
- (4) J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackey, R.H. Friend, P.L. Burns and A.B. Holmes: "Light-emitting diode based on conjugated polymers," Nature, vol.347, pp.539-541, 1990.
- (5) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro and K. Yoshino: "Visible-light electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophene)," Jpn. J. Appl. Phys., vol.30, pp.L1938-L1940, 1991.
- (6) K. Tada, M. Onoda and K. Yoshino: "Optical properties and electronic structure of poly(1,4-bis(2-thienyl)-2,5-dialkoxy phenylene)," J. Phys. D: Appl. Phys., vol.30, pp.2063-2068, 1997.
- (7) K. Tada and M. Onoda: "Photoinduced modification of photoluminescent and electroluminescent properties in poly(p-phenylene vinylene) derivative," J. Appl. Phys., vol.86, pp.3134-3139, 1999.
- (8) J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama and K. Nagai: "Organic electroluminescent devices based on molecularly doped polymers," Appl. Phys. Lett., vol.61, pp.761-763, 1992.
- (9) J. Kido, H. Shionoya and K. Nagai: "Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly(N-vinylcarbazole)," Appl. Phys. Lett., vol.67, pp.2281-2283, 1995.
- (10) J. Kido, S. Shirai, T. Hitotsuyanagi, Y. Yamagata and G. Harada: "Micropatterning in polymer electroluminescent devices," Abstr. Int. Conf. the Science and Technology of Synthetic Metals, France, p.224, 1998.
- (11) T. R. Heibner and J. C. Sturm: "Local tuning of organic light-emitting diode color by dye droplet application," Appl. Phys. Lett., vol.73, pp.1775-1777, 1998.
- (12) F. Pshenitzka and J. C. Sturm: "Three-color organic light-emitting diodes patterned by masked dye diffusion," Appl. Phys. Lett., vol.74, pp.1913-1915, 1999.
- (13) K. Yoshino, K. Tada, A. Fujii, E. M. Conwell and A. A. Zakhidov: "Novel photovoltaic devices based on donor-acceptor molecular and conducting polymer systems," IEEE Trans. Electron., vol.44, pp.1315-1324, 1997.
- (14) K. Yoshino, X. H. Yin, S. Morita, T. Kawai and A. A. Zakhidov: "Enhanced photoconductivity of C₆₀ doped poly(3-alkylthiophene)," Solid State Commun., vol.85, pp.85-88, 1993.
- (15) K. Tada and K. Yoshino: "Conducting polymer color sensor," Jpn. J. Appl. Phys., vol.36, pp.L1351-L1353, 1997.

多田 和也 (正員) 1972年1月27日生。1992年3月奈良工業高等専門学校電気工学科卒業。同年4月大阪大学工学部電子工学科編入学。1998年3月同大学大学院工学研究科博士後期課程修了。同年4月姫路工業大学助手, 現在に至る。工学博士。主として, 導電性高分子複合系の電子光物性と電子デバイスに関する研究に従事。電子情報通信学会, 応用物理学会, 日本物理学会会員。

小野田 光宣 (正員) 1951年8月19日生。1977年3月姫路工業大学大学院工学研究科修士課程修了。同大学助手を経て, 現在, 同大学助教授。工学博士。1994~1995年ペンシルバニア大学客員研究員。主として, 絶縁性および導電性高分子の機能応用と電子光物性に関する研究に従事。電子情報通信学会, 応用物理学会, 日本液晶学会, 静電気学会, 高分子学会, IEEE 会員。