

# 家庭用プリンタを用いた有機 EL 薄膜の作製

西川 英男

本研究では家庭用プリンタを用いて有機 EL 薄膜を作製した。有機溶媒としてグリセリンを使用し、ホスト材料として PVK、ゲスト材料として TPD を分散させた溶液を作製し、これをインクとした。インクの粘度を変化させることによる膜の状態変化を確認した。高粘度の溶液では粒径が小さく、配列的に作製された。これに対し、低粘度の溶液では、粒径は大きくなったが、UV オゾン処理を基板に施すことにより断裂のない膜を作製することが確認できた。

キーワード：有機 EL, TPD, PVK, インクジェット

## 1. はじめに

現在の我々の社会は絶えず新たな情報が溢れている。その絶え間ない情報を視覚的、迅速に人に伝えるメディアとして、ディスプレイは欠かすことのできないものとなっている。そのため、ディスプレイには高画質、高速応答などの高性能なものが望まれている。

初代ディスプレイとして登場したのはブラウン管ディスプレイ(CRT)である。CRT の特徴として高コントラスト、高応答性、広視野角、低コストであるが、消費電力が高く、ブラウン管を用いるため筐体が大きく重くなってしまうのが問題であった。この問題を解決したのが、現在広く普及されている液晶ディスプレイ(LCD)やプラズマディスプレイ(PDP)である。

LCD は、CRT と比べて、非常に軽量、薄くなっているが、輝度、視野角等は CRT には及ばない。

PDP は、CRT, LCD に比べ小型化が難しく、消費電力も高い。しかし、構造がシンプルなため大面積化が容易であり、応答速度も速い。そこで大画面の薄型テレビとして広く普及されている。

これらのディスプレイに代わる次世代のディスプレイとして有機 EL ディスプレ(OELD)がある。有機エレクトロルミネッセンス(OEL)

とは、有機物質に電圧をかけたときに発光する現象であり、有機化合物中に注入された電子と正孔の再結合によって発光する。特徴として自発光、薄型・軽量、高視野角、高コントラスト、高速応答などの多数の利点を持つが、有機材料の低寿命、大面積化が課題となっている。

現在、主に作製されている有機 EL は、低分子化合物を材料とし有機 EL 薄膜を真空蒸着法にて成膜するものが多い。この成膜法では、高精度であるため薄膜の積層も可能である。しかし、真空蒸着法では高温かつ高真空にする必要があり、装置も大きいため大面積な薄膜を作製するには装置も大きくしなければならないため必然的にコストは高くなってしまう。

そこでより簡単な作製法として、高分子発光材料を有機溶媒に溶かし、その溶液を塗布して有機 EL 薄膜を作製するウェットプロセスがある。低温プロセスで高品質の薄膜を形成することが可能である。このプロセスでは大面積の素子が容易に作製でき、低コスト化にも繋がり期待されている。そこで、ウェットプロセスであるインクジェット法に着目した。インクジェット法とは、インクの微細な粒子を被印字媒体に直接吹き付けて印刷を行う方法である。直接インクを吐出する方式であるため他の方式の印

刷機のように印刷媒体が平坦であることは求められず、紙以外にも印刷を可能であるためフレキシブルな基板にも印刷が可能である。また、基板の任意の場所に成膜可能であり、材料効率も良い。そこで、身近なインクジェット装置である家庭用プリンタを用いることによってより簡易的に有機 EL 薄膜の作製を目指す。

## 2.実験方法

### 2.1.1 実験装置

有機薄膜の作製は、家庭用インクジェットプリンタを用いて成膜する。家庭用インクジェットプリンタは Canon 製 ip2600 を使用する。インクジェットプリンタを図 2.1、規格を表 2.1 に示す。また、このインクジェットプリンタはインクを吹き出すためのノズルに熱を加え、インク内に気泡を作ることによってインクを射出しているサーマル方式を採用している。



図 2.1 Canon ip2600

表 2.1 規格表

最高解像度(dpi)		4800×1200
インク滴サイズ(最小)		2pl
プリン トヘッド	総ノズル数	計 1472
	各色ノズル数	C/M/Y×各 384 顔料 BK×320
インクカートリッジ		詰め替え式
L 版写真(カラー)の印刷スピード		約 48 秒

#### 2.1.1 基板準備

成膜用の基板として PET/ITO 基板(東洋紡製)を使用した。ITO 基板の膜厚は 1500Å で抵抗値は 10~15Ω/sq である。基板を 10×10mm<sup>2</sup> にカットし使用した。カットした基板を、アセ

トン 5 分、10 分、エタノール 5 分の順でビーカーに入れ超音波洗浄を行った後、N<sub>2</sub> ガスを吹き付け、水分を飛ばした。

#### 2.1.2 溶液作製

溶液条件を表 2.2 に示す。インクには、ホスト材料に色素含有ポリマーである PVK(東京化成製)、ゲスト材料に青色の蛍光色素を持つ低分子材料の TPD(Aldrich 製、純度 99%)を分散させた。また、有機溶媒として市販のインクによく使われる高粘度、高沸点のグリセリン(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>)(国産化成製、純度 98.5%)を使用した。インク作製は、グリセリンと PVK を 10 分間超音波分散後、スターラーを用いて 200℃で 60 分間攪拌した。その後、純水、TPD を加え、20 分間攪拌した。純水の量を変化させることで溶液の粘度を変化させ、成膜状態の確認を行う。

表 2.2 溶液条件

	化学式	溶液 1	溶液 2
グリセリン	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	5ml	5ml
PVK	C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> X <sub>2</sub>	飽和	飽和
TPD	C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub>	5mg	5mg
純水	H <sub>2</sub> O	5ml	20ml

#### 2.1.3 プリンタの設定

プリンタ側の設定には Canon 製 ip2600 のドライバを使用した。印刷のプロパティよりインクカートリッジの設定を”ブラックのみで印刷”に設定した。インクカートリッジに純水、エタノールを詰め、”クリーニング”を実行しノズルをクリーニングした。これより、インクカートリッジに残留したインクを除去した。同様に、”インクのふき取りクリーニング”、”給紙ローラクリーニング”をそれぞれ実行した。また、印刷時にはブラックのカートリッジに作製したインクを詰め替えブラックのみで印刷した。

### 2.1.4 成膜方法

有機 EL 薄膜には、家庭用インクジェットプリンタ(Canon 製 ip2600)を使用した。作製したインクをカートリッジに詰め替え、カートリッジを家庭用プリンタに装填した。次に A4 用紙の印刷場所に洗浄した PET/ITO 基板を張り付け、PET/ITO 基板上の  $4 \times 4 \text{mm}^2$  にインクを塗布した後、自然乾燥させた。成膜条件を表 2.3 に示す。

表 2.3 成膜条件

サンプル	溶液	UV オゾン処理	純水量
PTW5	溶液 1	なし	5ml
OPTW5		あり	
PTW20	溶液 2	なし	20ml
OPTW20		あり	

## 3. 結果

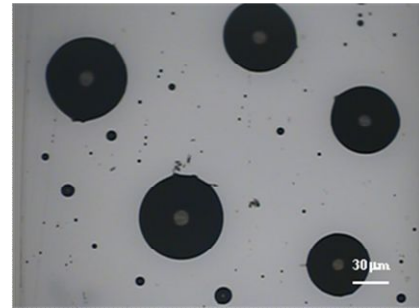
### 3.1 光学顕微鏡像

市販されている黒インクで成膜した光学顕微鏡像を図 3.1 に示す。(a)は UV オゾン処理なしの基板、(b)は UV オゾン処理ありの基板に成膜したものである。(a)では  $40 \mu\text{m}$  程の粒上の膜が点在するように成膜されていることが確認できた。また、(b)の UV オゾン処理ありの基板では  $4 \times 4 \text{mm}$  の面状の膜が成膜されていることが確認できた。

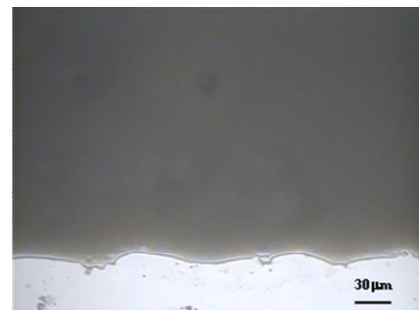
溶液 1 を用いたサンプルの光学顕微鏡像を図 3.2 に示す。(a)は UV オゾン処理なしの基板、(b)は UV オゾン処理ありの基板に成膜したものである。(a)では、基板上に  $20 \mu\text{m}$  程の粒上の膜が規則正しく成膜されていることが確認できた。(b)では、(a)の粒上の膜がそれぞれ広がり、大きな膜が形成されていることが確認できた。

溶液 2 を用いたサンプルの光学顕微鏡像を図 3.3 に示す。(a)は UV オゾン処理なしの基板、(b)は UV オゾン処理ありの基板に成膜したも

のである。(a)では  $40 \mu\text{m}$  程の粒状の膜が不規則に点在しているように成膜されていた。(b)では、 $4 \times 4 \text{mm}$  には成膜されず、円の様に断裂のない膜が成膜されていることが確認できた。

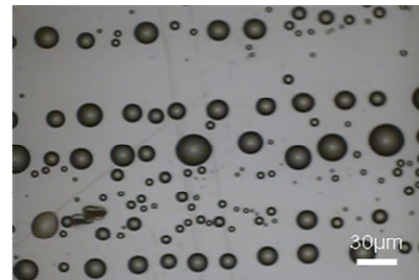


(a)UV オゾンなし

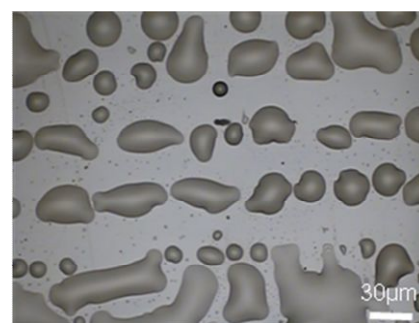


(b)UV オゾン処理あり

図 3.1 市販黒インクの OM 像

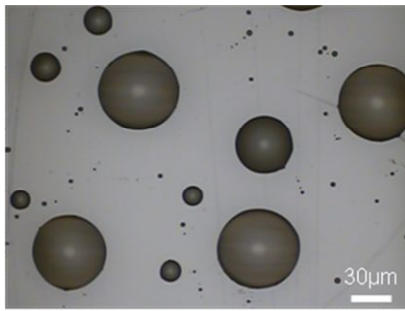


(a)UV オゾンなし

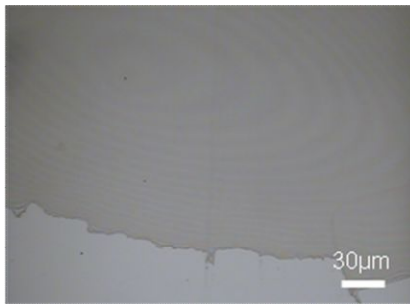


(b)UV オゾン処理あり

図 3.2 PTW5,OPTW5 の OM 像



(a) UV オゾンなし



(b) UV オゾン処理あり

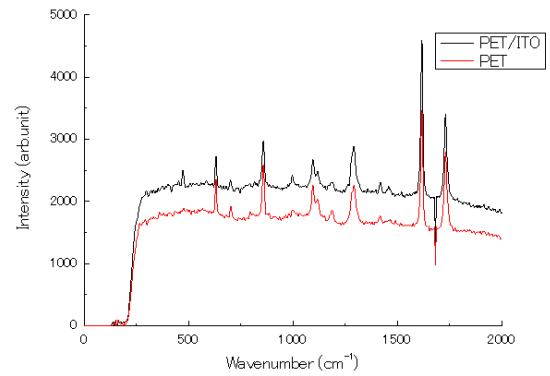
図 3.3 PTW20, OPTW20 の OM 像

### 3.2 Raman 分光図

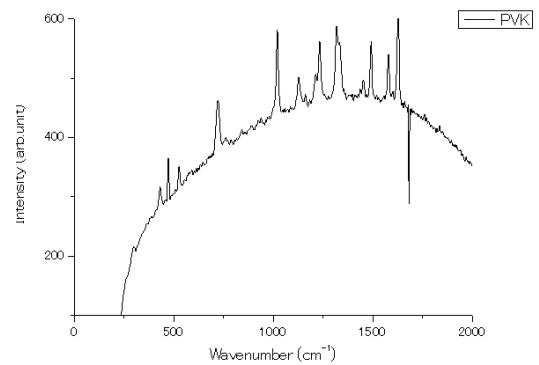
各材料のラマンピークを図 3.4 に示す。(a) は PET/ITO 基板と PET 基板、(b)は PVK、(c)は TPD の測定結果である。これを基本データとして比較検討を行った。

溶液 1 を用いたサンプルのラマン測定の結果を図 3.5 に示す。各基板において、TPD のラマンピークと一致しているため TPD 膜が形成されていることが確認できた。しかし、PVK のラマンピークが確認できなかったため PVK 膜の形成は確認できなかった。

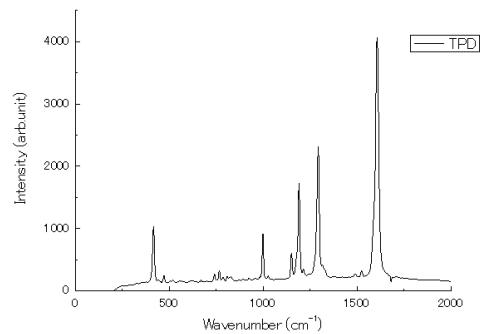
溶液 2 を用いたサンプルのラマン測定の結果を図 3.6 に示す。溶液 1 と同様に TPD のラマンピークは確認できたが、PVK のラマンピークは確認できなかった。



(a) PET/ITO 基板と PET 基板



(b) PVK



(c) TPD

図 3.4 各材料のラマンスペクトル

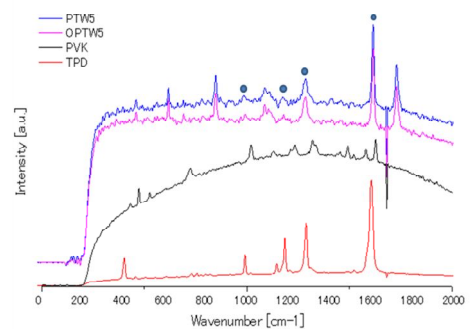


図 3.5 溶液 1 を用いた  
サンプルのラマンスペクトル

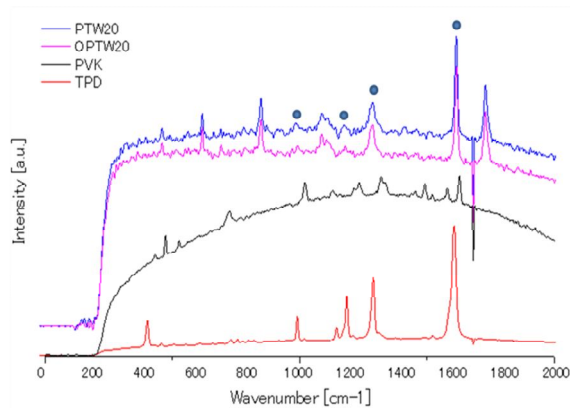


図 3.6 溶液 2 を用いた  
サンプルのラマンスペクトル

#### 4. 考察

光学顕微鏡像より、純水量 20ml に比べ純水量 5ml の方が粒状の膜は小さくなった。これは、純水量の変化により粘度が変化し、インク滴が基板滴下時に広がりにくくなったためであり、純水量が多いほどインク滴は基板滴下時に広く広がると考える。これより、低粘度の溶液を PET/ITO 基板に塗布することで面成膜を行うことができると考えられる。また、インクヘッドサイズが 25 $\mu\text{m}$  であるにもかかわらず、市販の黒インクの粒状の膜の粒径が 40 $\mu\text{m}$  程であった。市販のインクには純水が多く含まれ、低粘度な溶液であると考えられる。また、高粘度の溶液を用いることでドットでの成膜が可能であり、規則正しく成膜できているため液滴の制御も行えると考えられる。しかし、すべてが規則正しく成膜されている訳ではない。これは、液滴の制御がなされていないためであり、実際に市販で使用されているインクカートリッジ内に内蔵されているスポンジにより軽減されると考える。また、高粘度にすることによって粒状の膜の粒径が 20ml のものに比べ倍近く小さくなっていることから、より高粘度にすることでより細かく小さなドットを塗布することができ、

高精度のものが得られると考える。さらに、基板の疎水性を高めることでより粒径を小さくできる可能性があると考えられる。

図 3.1,3.2,3.3 の(b)より、低粘度、UV オゾン処理を行うことで図 3.3 の(b)の様に断裂のない膜を形成することができたが、4 $\times$ 4mm に成膜されず、直径 3mm 程の円径に成膜された。これは、UV オゾン処理のより基板の親水性が高まり基板に塗布された液滴が広がったためであると考えられる。これより、UV オゾン処理による基板の親水性改善の効果を確認できた。

ラマンスペクトルにより、作製した膜が TPD の膜であることを確認できた。しかし、PVK のラマンピークは確認することができなかった。これは、PVK のラマンピークに対し TPD のピーク強度がとて大きいとため TPD のピークに隠れてしまっているためであると考えられる。または、PVK の粉末をラマン測定したため焦点を合わせづらく、焦点がずれていたため PV 正確に測定が行えなかったのではないかと考える。また、PET 基板と PET/ITO 基板のピークがほぼ一致していたため、ITO 膜のラマンピークを確認できなかった。これは、ITO 膜の透過性が高いため Raman 分光装置では測定できなかったためであると考えられる。

#### 5. 総論

家庭用プリンタを用いて有機 EL 薄膜の作製を行った。本研究では、家庭用プリンタに最適なインクの作製のため有機材料のインクの粘度を変化させ膜の状態の確認を行った。PET/ITO 基板に成膜された膜を光学顕微鏡で確認し、特性を Raman 分光装置で評価を行った。

溶液の粘度が高いほど粒状の膜の粒径は小さく、規則正しく配列的に成膜された。しかし、すべてが規則的に成膜されなかった。これは、液滴の制御ができていないために起こる。よっ

て、インクカートリッジ内にスポンジを入れることによりヘッドから噴出する溶液量を制御することによりこれを改善させることができると考える。また、溶液の粘度が低いほど粒状の膜の粒径は大きく、不規則に成膜される。低粘度溶液を使用し、基板に UV オゾン処理を施し基板の親水性を高めることにより、面発光に適する膜が成膜された。基板の疎水性の向上、より高粘度な溶液の作製を行うことによりドット成膜が可能な膜が得られると考えられる。

基板に成膜した膜を Raman 分光装置により評価を行ったところ。TPD のラマンピークが確認できたため TPD 膜の形成を確認できた。しかし、PVK のラマンピークを確認することはできなかった。これは、TPD のピーク強度が大きいため PVK のピークが隠れてしまったと考える。また、ITO 膜の透過性が非常に大きいため PET/ITO 基板上の ITO 膜のラマンピークを確認することはできなかった。

## 6.参考文献

- [1] 城戸淳二 著：有機 EL のすべて 日本実業出版社 (2003)
- [2] 大西敏博,小山珠美 著：高分子 EL 材料 - 光る高分子の開発 - 共立出版 (2004)
- [3] 筒井哲夫 監修：有機 EL ハンドブック リアライズ理工センター (2004 )
- [4] N. Oishi, S. Oda, T.Mori, “Polycrystallization phenomenon and form a film condition of OLED material” IEICE technical report. OME, vol.105, pp.15-19 (2006)
- [5] M. Suzuki, T. Tsuzuki “Fabrication of a Flexible Phosphorescent OLED Display by Ink-Jet Printing” IEICE technical report. Electronic information display, vol.106, pp.53-56 (2007)