

ウェットプロセスによるアントラセン/TPD 積層膜の作製と評価

Evaluation of Anthracene/TPD Layerd Film Fabricated by Wet Process

大貫 慧

千葉県船橋市習志野台 7-24-1

Fax:047-469-5457, e-mail: kei.oonuki@gmail.com

我々は、低分子を用いたウェットプロセスで薄膜の形成を行っている。作製方法は、ディップコートとスピコートとの2つの方法を用いた。正孔輸送材料に N, N'-bis(3-methylphenyl) -N, N'-diphenyl - [1,1' -biphenyl] -4,4' -diamine(TPD)を、発光材料にアントラセンを用いた。有機溶媒に溶解させることで、簡便な方法によるフレキシブルデバイスとしての作製を目指した。ディップコートでは引き上げ速度 600 μ m/s にて針状のアントラセン結晶を、1 μ m/s にてアントラセンの膜を確認した。スピコートでは 4000rpm に TPD5 回、アントラセン5回滴下した際に幅 300~500 μ m、長さ 600 μ m のアントラセン結晶が得られた。

Key words: 有機 EL, スピコート, 有機溶媒, 積層

1. はじめに

近年、次世代表示デバイスとして有機 EL ディスプレイ(OELD)の開発が進んでいる。OELD の発光原理は陽極から正孔、陰極から電子を受け取り、発光層内で二つが再結合することで発光する。OELD は新たな利用の試みとして表示デバイス分野以外でも盛んな開発が続いている。その一方で大画面の製造プロセスの開発や発光効率の改善が早急に求められている。

EL は他分野での応用も期待されている。特に白色発光を有することが出来るため、新たな面発光型の照明としての利用が期待されている。他にも素子構造上、非常に有機膜が薄く柔軟性があるため、電子ペーパーや紙に替わる新たな情報デバイスとしての利用ができる。

本研究の目的は導電性でフレキシブルな基板である ITO//Polyethylene Terephthalate(PET)基板を用い、簡易製造プロセスとして有機溶媒を用いるウェット

プロセスによる低分子有機 EL 薄膜の作製を行うことにある。このプロセスで用いる PET 基板は、フレキシブルであり、様々な形状・大きさに加工できる非常に利便性の高い基板である。有機溶媒は、揮発性が高いため、基板に塗布した直後に自然乾燥を行うことが出来る点から、高温乾燥の必要性がない点に着目した。フレキシブルな基板は高温処理に弱く、変形がしやすい。そのため PET 基板に対して有用であると考えた^[1]。

簡便な作製法であるウェットプロセスの中で、ディップコート法とスピコート法による作製を試みた。ディップコート法は毛細管現象により基板上に均一に薄膜形成することができることに特徴がある。スピコート法は、基板上に液滴を垂らし、基板を回転させることにより遠心力で薄膜の厚さを決定することが出来る点に着目した。そこで、ディップコート法により発光層単体、スピコート法では発光

層と正孔輸送層の二層構造の有機 EL 薄膜の作製を試みた。

2. 実験方法

2.1 ディップコート法によるアントラセン薄膜の作製

発光材料としてアントラセンを用いた。アントラセンは 400nm 前後の発光を示し、波長が短いため、他色への変換が可能である。また多数の誘導体が形成されており、有機溶媒に可溶であることから、他の誘導体への応用が出来るものと考えた。溶媒にトルエンを使用し、2wt%のアントラセンを加え、超音波分散により完全に溶解させたものを溶液として使用した。ディップコート法は基板を溶液に浸漬させ引き上げる方法である。10×20mm²でカットした ITO (Indium Tin Oxide) 基板をその溶液に一定時間浸漬させ、所望の速度で一定に引き上げそのまま乾燥させた。

2.2 スピコート法によるアントラセン /TPD 積層薄膜の作製

ディップコート法と同様に、アントラセンを発光材料とし、下地層に高い正孔移動度を持つ正孔輸送層を挟むこととした。それぞれをスピコートによって成膜した。正孔輸送材料として N, N'-bis(3-methylphenyl) -N, N'-diphenyl - [1,1' -biphenyl] -4,4' -diamine(TPD)を用いた。基板には表面に ITO が塗布されている導電性 PET 基板を 15×15mm²にカットしたものを使用した。

まずアントラセンのみによる滴下回数増加による付着量の変化の確認を行った。溶液にはアントラセンを飽和させたトル

エンを用いた。2000rpm で基板を回転させ、1 回滴下をし、完全に乾燥してから、さらに滴下を行い、これを 1, 3, 10 回でそれぞれ繰り返した。

次に積層膜の作製を行った。アントラセンをトルエンに、TPD をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させた飽和溶液をそれぞれ用意した。TPD 飽和溶液を導電性 PET 基板に滴下し、4000rpm で回転させ基板全面に塗布した。回転により溶液を揮発させ自然乾燥させた。これを 5 回繰り返した後、ただちにアントラセン飽和溶液を滴下し、4000rpm で回転させ乾燥させた。この工程を 5 回繰り返した。

2.3 評価方法

アントラセン薄膜および積層薄膜を作製後、光学顕微鏡(OM)にて表面観察をし、付着の確認を行った。アントラセン単体の薄膜、積層薄膜表面に塗布された材料の評価としてラマン分光器にて各材料のピークの確認を行った。また、積層膜に関しては PL 測定を行い、発光波長の解析を行った。

3. 実験結果・考察

図 1 にディップコート法で作製した膜の光学顕微鏡像を示す。図 2 (a) は浸漬時間 30 分、引き上げ速度 1μm/s で引き上げたものである。全面に干渉により色の異なった箇所が見られる膜が付着していることを確認した。(b)は浸漬時間 30 秒、引き上げ速度 60μm/s で引き上げたものである。幅 10μm、長さが 1mm 以上の結晶体が確認できた。

引き上げ速度を遅く、浸漬時間を長くすることで膜状のアントラセンが得られることを確かめた^[2]。

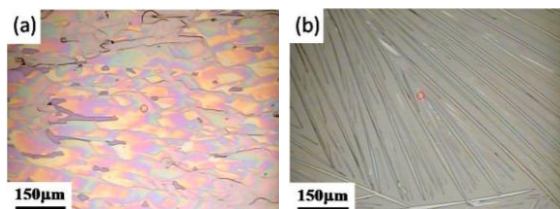


図1 ディップコート法による薄膜のOM像
(a) 1 $\mu\text{m/s}$, (b) 600 $\mu\text{m/s}$

(a)では浸漬時間が長く引き上げ速度が遅いため、溶媒が揮発することで溶けきれなくなったアントラセンが基板上に付着することで形成されたと考えた。またディップコートの特徴である毛細管現象により、基板上に厚く堆積せず色の変化が起こるような膜厚の変化が生じたものだと考える。

(b)の針状結晶は、引き上げ速度が速く、全体には付着せず、基板上を溶液がずり落ちることで、一部にのみ溶液が残り、それが揮発し、引き上げ方向に向かって針状結晶が成長したと考えた。

図2に1 $\mu\text{m/s}$ で引き上げた基板とアントラセン結晶体を測定したラマンスペクトルを示す。青はアントラセン結晶体のスペクトルである。赤が作製した膜の基板ピークである。392,752,1260,1402 cm^{-1} に結晶と一致するピークを確認した。その中で、752,1402,1560 cm^{-1} はアントラセンを形成する六員環の振動に起因するピークである。1186,1260 cm^{-1} はC-H間の振動からくるピークであることからアントラセン結晶体が付着したものと考えられる。しかし、C-H間のピークが大幅に減少している。こ

れは薄膜形成した際にHが別のアントラセン分子のHと水素結合することにより振動が制限され、減少したものと考えられる。

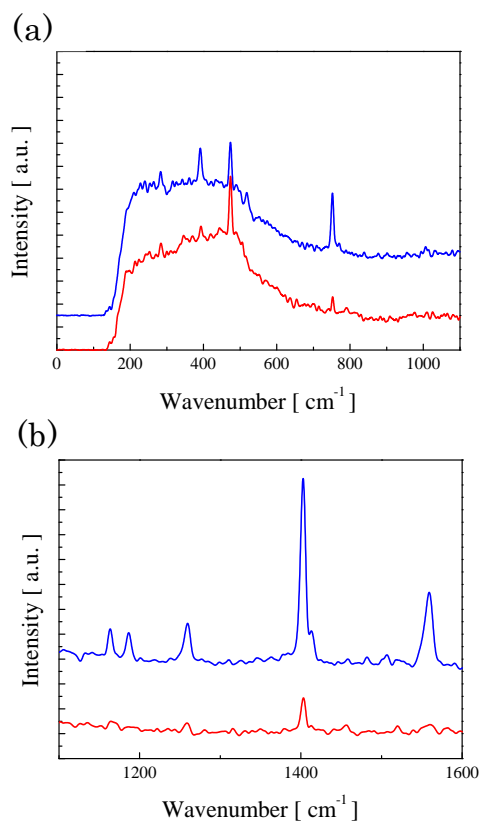


図2 1 $\mu\text{m/s}$ で引き上げた基板のラマンスペクトル (a) 0~1100 cm^{-1} (b) 1100~1600 cm^{-1}

図3にスピコートで作製した結果を示す。滴下回数の増加に伴いアントラセンの付着量が増加していることがわかる。1,3回では細長くならず大きさが50~80 μm の結晶が形成されている。

これは基板中心では大きな遠心力はかからず滴下した溶液が10回滴下を行った際には、全面に六角形を引き伸ばした形の結晶が多数見られた。

アントラセンは六角形の結晶を形成しやすい。またスピコートにより遠心力が加えられることにより、結晶が引き伸ばされたのだと考えられる。

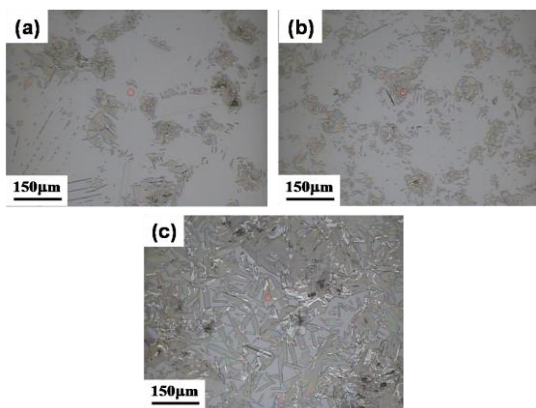


図 3 滴下回数による付着変化
(a) 1回 (b)3回 (c)10回

TPD のみを成膜した際に、光学顕微鏡像からは成膜を確認したが、ピークの検出はされなかった。TPD 成膜時の光学顕微鏡像を図 4 に、図 5 にラマンスペクトルを示す。

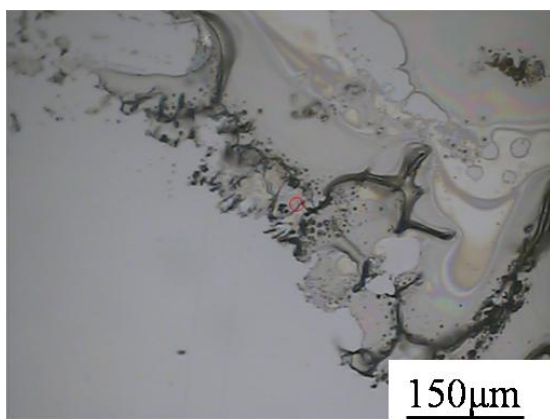


図 4 TPD 薄膜の OM 像

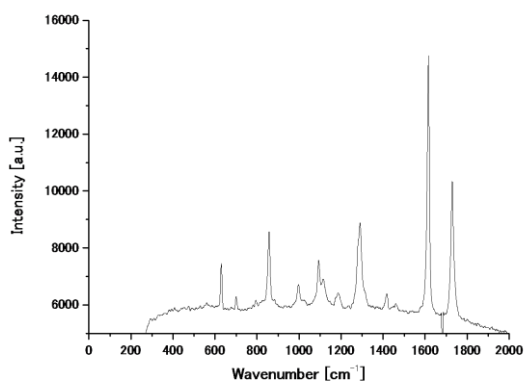


図 5 TPD 薄膜のラマンスペクトル

光学顕微鏡像からは汚れが見られるものの基板と TPD を成膜した境界面が確認できる。このことから成膜が行われていると考えられる。しかし、ラマンスペクトルからは、ITO//PET 基板のピークしか確認できなかった。これは TPD の膜がアモルファスとして形成していること、もしくは結晶の構造が壊れ、振動しているはずのピークが見られなかったことにより検出されなかったものと考えられる。

図 6 にスピコート法で作成した積層膜を示す。図 4 の低倍率像の中央に、幅 300 μm 、長さ 750 μm を超える大型の結晶が析出していることを確認した。図 4 の高倍率像は低倍率像の結晶の縁を観察したものであり、幅 15 μm 、長さ 30 μm に満たない小型の結晶が無数に成長していることを確認した。

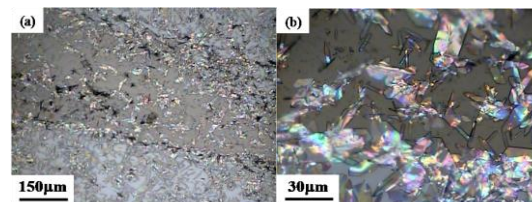


図 6 アントラセン 5 回,TPD5 回滴下し作製した膜 (a) 低倍率 (b)高倍率

大型の結晶が成長したのは、中心部に滴下した溶液の揮発が早く、全面に薄く広がる前に乾燥したためである。そこへ新たに溶液を滴下することで、結晶はさらに大きく成長したと考えられる。

図 6 の積層膜のラマンピークを図 7 に示す。青がアントラセン/TPD 積層膜の、黒が ITO//PET 基板のラマンスペクトルである。ラマンすべての試料において、630、

1293,1617,1729 cm^{-1} などに PET 基板のピークを、393,474,792,1566 cm^{-1} などにアントラセンのピークを確認した。先のディップコートと同様にアントラセンの六員環に起因する 752,1402,1560 cm^{-1} のピークと、C-H 間に起因する 1186,1260 cm^{-1} にピークを確認できることからアントラセンの付着は行われているものと言える。

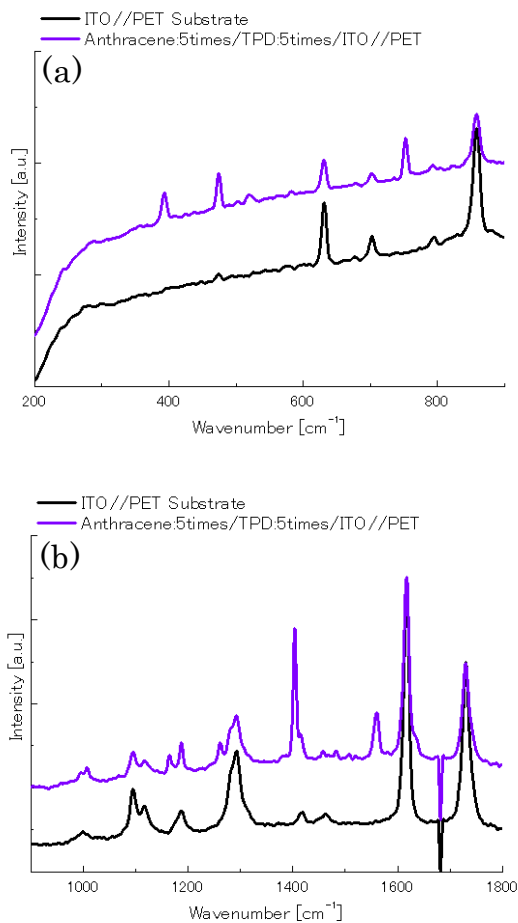


図 7 積層膜のラマンスペクトル
(a)0~900 cm^{-1} (b)900~1800 cm^{-1}

しかし TPD のピークを確認することは出来なかった。光学顕微鏡像から、付着は確認できたもののラマンピークは検知されていない。このことから、アントラセンを塗布した際に、TPD が下地に残ってい

る可能性がある[3]。

図 8 に PL スペクトルを示す。積層後に基板ピークと TPD のピークは検出されなかった。

420,443,473nm でアントラセンと積層膜のピークが一致し、基板ピークと TPD のピークは検出されなかった。これはアントラセンが成膜されることで下地の TPD と基板である ITO//PET 基板のピークが吸収されたために検出されなかったと考えられる。ことから、アントラセン結晶の形成は行われた。

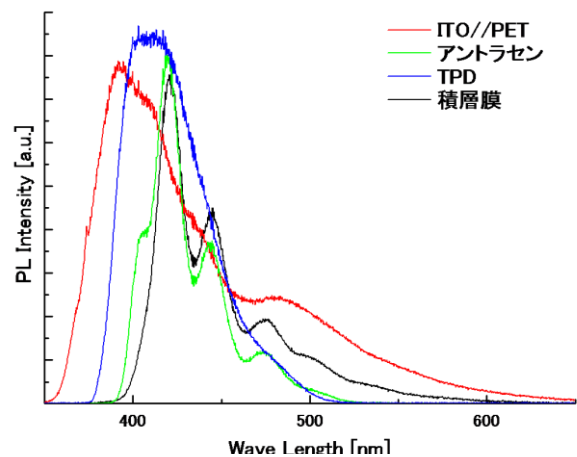


図 8 基板、各材料、積層膜の PL スペクトル

4. まとめ

2つのウェットプロセスと有機溶媒を用いての低分子有機 EL 薄膜を作製した。

ディップコートでは引き上げ速度、浸漬時間により形成が異なることを確認した。1 $\mu\text{m}/\text{s}$ では膜状に、600 $\mu\text{m}/\text{s}$ では針状のアントラセン結晶が形成された。

スピコート法では、滴下回数の増加に伴い結晶体の増加を確認した。

積層膜を作製した際に大型のアントラセン結晶が析出することを確認した。PLのスペクトルから発光色は青色であり、アントラセンからの発光を確認できた。しかしTPD成膜はラマンPL共に確認が出来なかったことから、今後より詳しく検討する必要がある。

参考文献

- [1] Dongdong Wang, et al, J. of. Lumi, 130, (2008), 321
- [2] 大貫慧, et al, 第 18 回若手フォーラム, 2008, p44
- [3] 大貫慧, et al, 19th MRS-J, 2009, p110