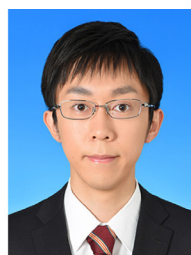


文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム平成 27 年度秀でた利用 6 大成果

マイクロ流体有機 EL の作製と電界発光特性

九州大学応用化学部門 安達 千波矢

早稲田大学大学院 水野 潤, 笠原 崇史, 小林 直史, 桑江 博之, 庄子 習一



(左から) 九州大学 安達 千波矢, 早稲田大学 水野 潤, 笠原 崇史, 小林 直史, 桑江 博之, 庄子 習一



1. はじめに

近年、有機半導体の固体薄膜をアノード、カソード電極で挟み込んだ構造を持つ白色有機 EL (White Organic Light-emitting Diode: WOLED) が面発光、大面積化、軽量化、フレキシブル性等の特徴を持つことから次世代のディスプレイや照明用途として注目を集めている [1][2][3][4][5][6][7]。白色を実現するためには、可視光領域を幅広くカバーするブロードなスペクトルが必要とされており、黄色と青の補色型 [1][2][3] もしくは赤、緑、青色の光の三原色型 [4][5][6][7] が利用されている。ブロードなスペクトルを得るために、構造として、積層型 [1][2]、ドープ型 [3][4][5]、ストライプ型 [6][7] が報告されており、さらにその構造の作製手法として、シャドーマスクを用いた真空蒸着法 [2] やウェットプロセス [6] が報告されている。

近年有機溶媒を必要とせずに常温で液体状態を有する液体有機半導体を発光材料として用いた液体有機 EL が注目を集めている [8]。液体有機 EL も固体薄膜と同様に 2 枚の電極で挟んだ簡単な構造をしている自発光素子である。

また、ここ三十年間で、微小量の液体を制御するマイクロ流体技術が生化学分野の応用に向けて発展してきた。この微小電気機械システム (Micro Electro Mechanical Systems: MEMS) 技術に基づいたマイクロ流体技術を用いることで、数十 μm 幅のマイクロ流路を作製することができ、液体の制御、試薬量の減少、反応時間の縮小が図られる [9]。

我々は液体有機半導体をワンチップ上でパターンニングすることを目的として、液体発光層を集積化させたマイクロ流体有機 EL を提唱した [10]。MEMS プロセスを利用して電極間距離が数 μm に維持された 1000 μm 幅のマイクロ流路を作製した。ピレン誘導体の液体有機半導体 1-Pyrenebutyric acid 2-ethylhexyl ester (PLQ) を流路内に注入することで容易に発光層を形成でき、電圧を印加することによりピクセル内で EL 発光に成功した (図 1 (a))。一方で発光層として使用できる液体半導体が限られている [8][10]。そこで、我々は PLQ を青緑色の液体発光材料だけでなく液体のホスト材料として用いて、PLQ にゲストである固体発光材料をドープすることによってオンデマンドなマルチカラーの EL 発光の可能性を示した [11] (図 1 (b))。さらに、マイクロ流体有機 EL では液体の流動性による更なるフレキシブル化 [12] (図 1 (c))、マイクロ流体技術の液体制御によって液体を循環させることで輝度の回復が実現できる [11] (図 1 (d))。

液体有機 EL の更なる高性能化のためには、白色の実現及び高解像度化が要求される。本研究では、図 2 に示すコンセプトのように、ディスプレイや光源へ向けたマイクロ流体白色有機 EL を提案する。透明電極付き基板で挟まれた数十 μm 幅のマイクロ流路を並列に集積化させたストライプ構造をしている。青緑色と黄色液体発光材料をマイクロ流路のインレットから交互に注入することで液体発光層を形成する。青緑色と黄色の同時発光により白色発光の実現を期待している。

マイクロ流体デバイス作製には微細加工技術が必要不可欠であり、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の豊富な装置を活用させていただいてデバイス作

製に取り組んでいる。本稿では、ナノテクノロジープラットフォーム事業からご支援いただいた成果の中で、マイクロ流体白色有機 EL の作製及び電界発光特性について紹介する。



2. 実験

PLQ（日産化学株式会社製）を青緑色液体発光材料及びホスト材料として利用する（図 3 (a)）。2,8-Di-tert-

butyl-5,11-bis(4-tert-butylphenyl)-6,12-diphenyltetracene (TBRb)（ルミナステクノロジー社製）を黄色蛍光ゲスト材料として使用し（図 3 (a)），我々の研究グループが提唱したドーピング手法を利用することで PLQ にドープして黄色液体発光材料（TBRb-PLQ）を得た。本研究ではキャリア注入を向上するために液体発光材料に 0.25wt% Tributylmethylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (TMP-TFSI) を電解質として添加した。

マイクロ流体有機 EL 素子のデザインを図 3 (b) に示

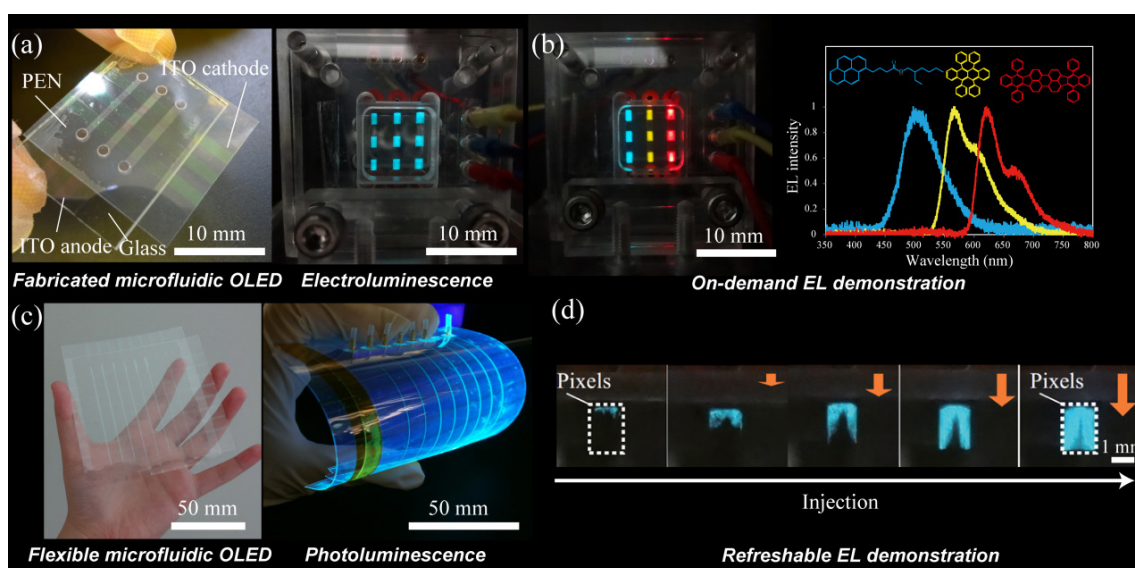


図 1 (a) マイクロ流体有機 EL デバイス及び EL 発光, (b) オンデマンド EL 発光デモンストレーション (c) フレキシブルマイクロ流体有機 EL デバイス及び PL 発光, (d) リフレッシュャブル EL 発光デモンストレーション

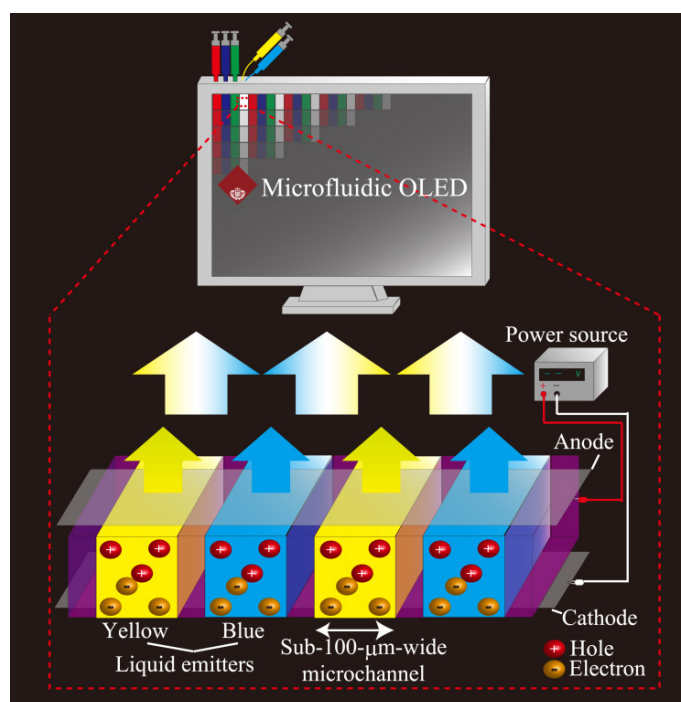


図 2 マイクロ流体白色有機 EL デバイスのコンセプト図

す。酸化インジウムスズ (ITO) / ガラス基板をアノード基板, ITO/ ポリエチレンナフタレート (PEN) 基板をカソード基板として使用した。12 本の並列 SU-8 マイクロ流路が 3- グリシジルオキシプロピルメトキシシラン (GOPTS) を修飾した ITO アノードと 3- アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) を修飾した ITO カソードで挟まれている。エポキシ末端の自己組織化膜 (self-assembled monolayer: SAM) の GOPTS とアミン末端の SAM の APTES はアノード基板とカソード基板の異種材料接合を行うための材料として使用している [10][11][12]。マイクロ流路の幅は $60\mu\text{m}$, 流路間距離 $40\mu\text{m}$, また, 電極間距離を $6\mu\text{m}$ に設定した。発光面積は 1.44mm^2 ($60\mu\text{m} \times 2000\mu\text{m} \times 12$) である。

デバイス作製手法を図 3 (c) に示す。アノード基板, カソード基板ともにレジストをパターンニング, 王水によるウェットエッチングによりパターンを形成する。次にアノード基板にはフォトリソグラフィによって厚さ $6\mu\text{m}$ の SU-8 マイクロ流路を作製する。一方, カソード基板にはパンチングによってインレット, アウトレットを作製する。その後, 酸素雰囲気下の真空紫外線 (VUV/ O_3) によって両基板とも有機物除去及び親水化を行った

後, アノード基板上に GOPTS 溶液, カソード基板に APTES 溶液をディップコートする。最後に, エポキシ末端とアミン末端の SAM を用いた異種材料接合技術によって, 貼り合わせて完成となる。



3. 実験結果および考察

3. 1 PLQ 及び TBRb-PLQ の電界発光特性

$1000\mu\text{m}$ 幅及び $6\mu\text{m}$ 厚のマイクロ流体有機 EL デバイス [10] の 1 ピクセルで取得した 100V 印加時の PLQ のみ及び 2wt% TBRb-PLQ のみの EL スペクトルを図 4 に示す。PLQ のスペクトルから 500nm に最大ピークを持ち, $420 \sim 650\text{nm}$ のブロードな青緑色の EL 発光が, TBRb-PLQ のスペクトルから 560nm に最大ピークを持ち, $520 \sim 750\text{nm}$ のブロードな黄色の EL 発光が確認できた。この EL 発光から, PLQ と TBRb-PLQ を同時に発光させることで $420 \sim 750\text{nm}$ の可視光領域を幅広くカバーするような白色光を実現できると考えられる。

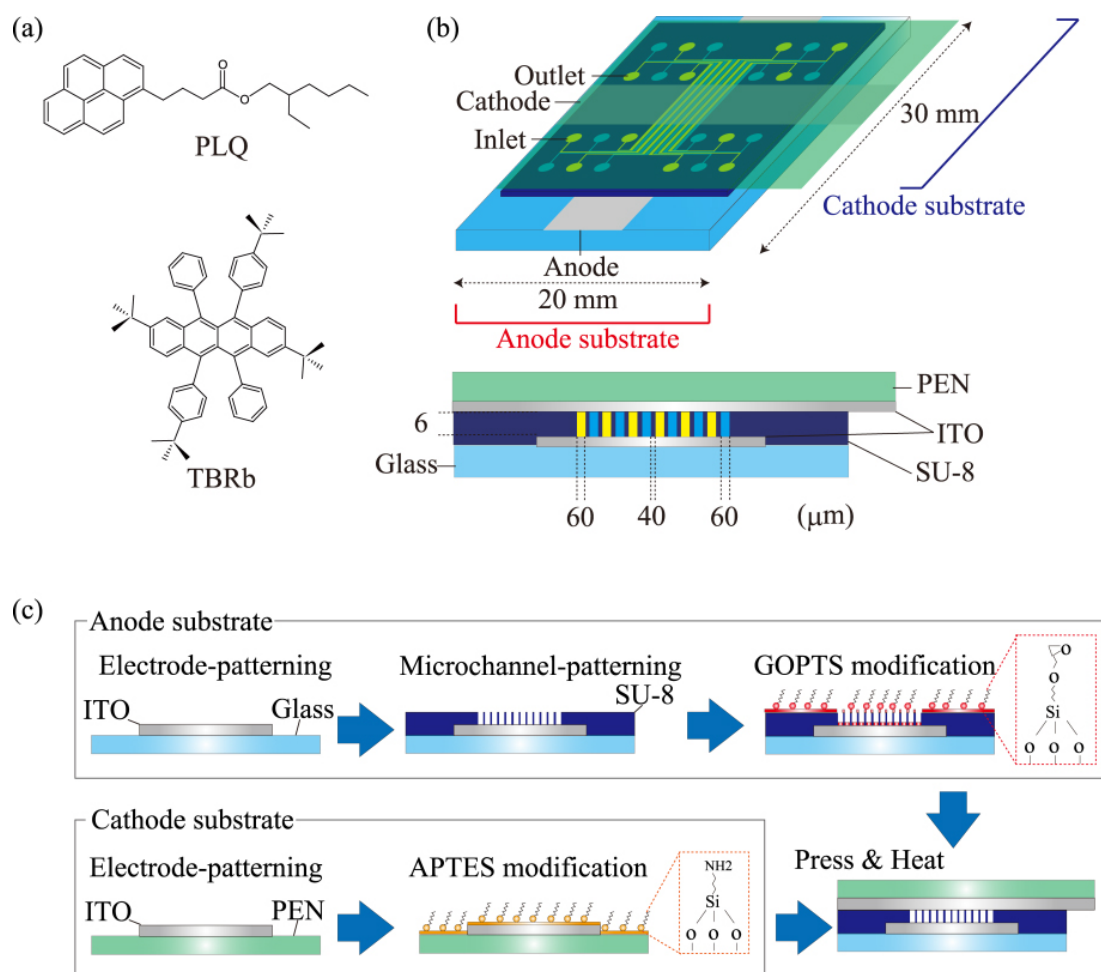


図 3 (a) PLQ 及び TBRb の分子式, (b) マイクロ流体白色有機 EL のデバイスデザイン
(c) マイクロ流体白色有機 EL の作製手法

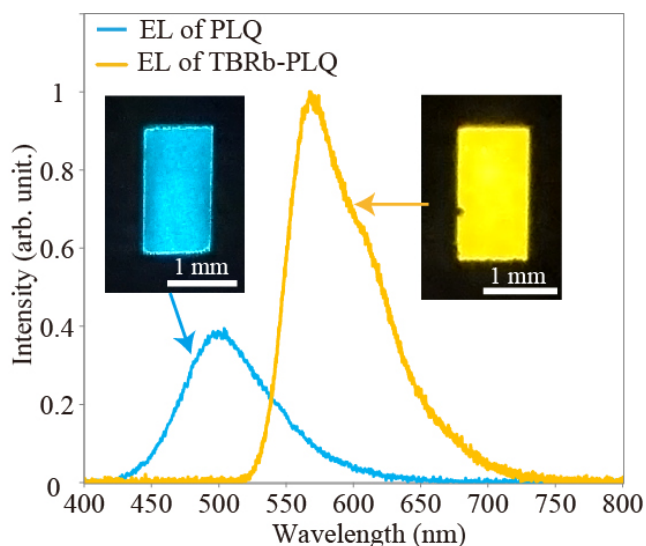


図4 PLQ 及び 2wt% TBRb-PLQ の EL スペクトル

3.2 マイクロ流体白色有機 EL の電界発光特性

作製したマイクロ流体白色有機 EL 素子を 365nm の UV 光を当てた際のフォトルミネッセンス (PL) 発光の様子を図 5 に示す。PLQ と 2wt% TBRb-PLQ がマイクロ流路に交互に満たされることが確認でき、アノード、カソード基板間の接合界面から漏れ出ることなく作製することに成功した。

マイクロ流体白色有機 EL 素子に 100V の電圧印加を行った際の EL 発光と EL スペクトルを図 6 (a) に示す。得られたスペクトルは白色光に必要な 420 ~ 720nm の可視光領域を幅広くカバーしていることを確認できた。さらに、青緑色と黄色の発光材料がストライプ構造流路内で同時に発光することで白色発光を得ることに成功した。さらに CIE 値 $(x, y) = (0.40, 0.42)$ が得られ、ウォームホワイト色であることが確認できた (図 6 (b)) [13]。

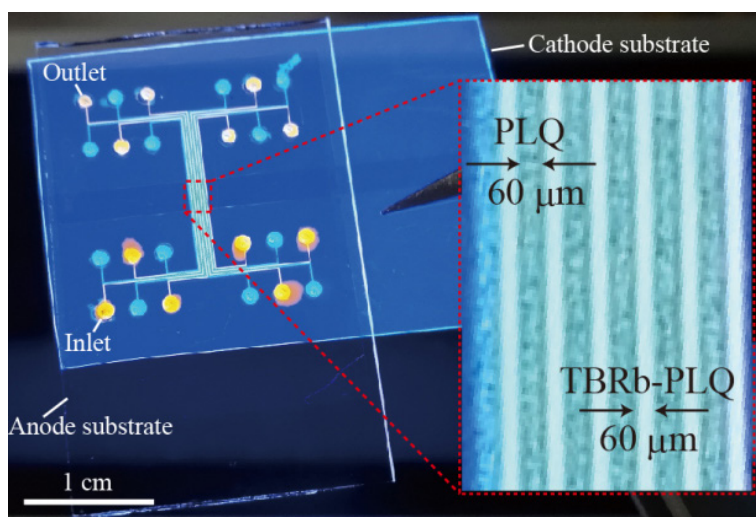


図5 作製したマイクロ流体白色有機 EL デバイス画像 (365nm 励起光下)

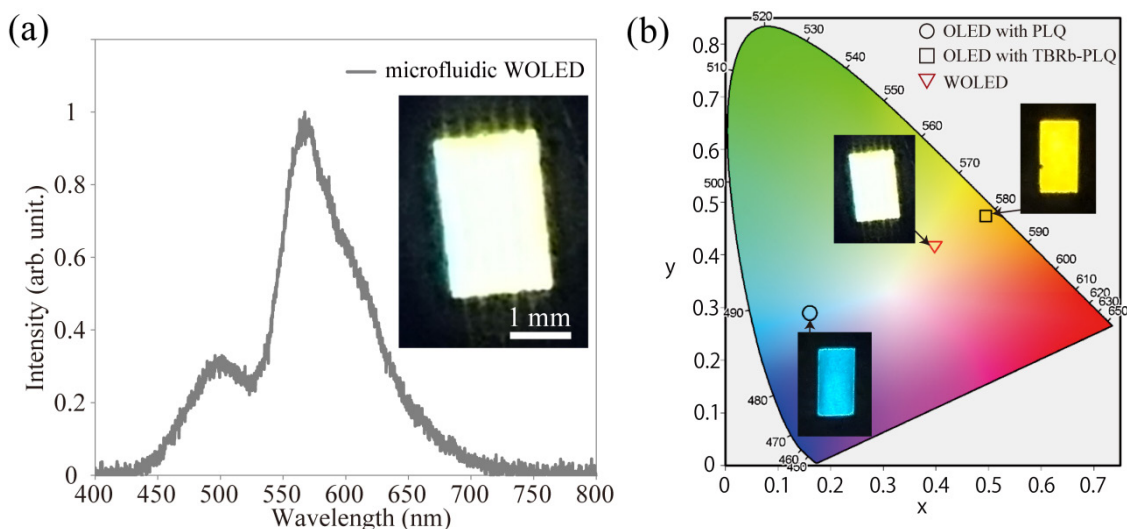


図6 (a) マイクロ流体白色有機 EL デバイスの EL 発光及び EL スペクトル, (b) CIE 座標

このマイクロ流体白色有機 EL は青緑色と黄色の流路幅を変化することで簡単に色の調整が可能であり、更なる高性能化試作を続ける予定である。



4. まとめ

我々は、青緑色と黄色の液体発光材料を用いた集積化したストライプ構造のマイクロ流体白色有機 EL を提案した。

液体発光材料として使用した PLQ, TBRb-PLQ を注入したマイクロ流体デバイスから青緑色, 黄色のブロードな EL 発光を確認できた。平行な多数のマイクロ流路構造を持つマイクロ流体デバイスを作製し, PLQ と TBRb-PLQ を交互に注入しても漏れがないことを確認した。作製したマイクロ流体デバイスの電極間に 100V を印加し, 青緑色と黄色の同時 EL 発光によって白色光を得ることに成功した。提案したマイクロ流体白色有機 EL デバイスは液体ディスプレイだけでなく, 白色光源としても応用が期待できる。また, オンデマンドに発光層が形成できる特徴を活かすことで, 蛍光検出のためのポータブルバイオチップにも応用が可能であると期待している。



謝辞

本研究は, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォームサポートプロジェクト及び文部科学省科学研究費補助金の基盤研究 (S) No.23226010, 基盤研究 (B) No.25289241 により日本学術振興会を通して助成されて実施されました。ここに謝意の意を表します。



参考文献

[1] X. M. Yu, H. S. Kwok, W. Y. Wong and G. J. Zhou,

Chem. Mater. **18**, 5097-5103 (2006).

- [2] X. Wang, S. Zhang, Z. Liu, S. Yue, Z. Zhang, Y. Chen, G. Xie, Q. Xue and Y. Zhao, *J. Lumin.* **137**, 59-63 (2013).
- [3] Y.-S. Park, J.-W. Kang, D. M. Kang, J.-W. Park, Y.-H. Kim and S.-K. Kwon, *Adv. Mater.* **20**, 1957-1961 (2008).
- [4] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 815-817 (1994).
- [5] B. Zhang, G. Tan, C.-S. Lam, B. Yao, C.-L. Ho, L. Liu, Z. Xie, W.-Y. Wong, J. Ding and L. Wang, *Adv. Mater.* **24**, 1873-1877 (2012).
- [6] M. C. Gather, A. Kohnen, A. Falcou, H. Becker and K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 191-200 (2007).
- [7] M. S. Arnold, G. J. McGraw, S. R. Forrest and R. R. Lunt, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 053301 (2008).
- [8] D. Xu and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 053304 (2009).
- [9] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller and G. M. Whitesides, *Anal. Chem.* **70**, 4974-4984 (1998).
- [10] T. Kasahara, S. Matsunami, T. Edura, J. Oshima, C. Adachi, S. Shoji and J. Mizuno, *Sens. Actuators. A. Phys.* **195**, 219-223 (2013).
- [11] T. Kasahara, S. Matsunami, T. Edura, R. Ishimatsu, J. Oshima, M. Tsuwaki, T. Imato, S. Shoji, C. Adachi and J. Mizuno, *Sens. Actuators. B. Chem.* **207**, 481-489 (2015).
- [12] M. Tsuwaki, T. Kasahara, T. Edura, S. Matsunami, J. Oshima, S. Shoji, C. Adachi and J. Mizuno, *Sens. Actuators. A. Phys.* **216**, 231-236 (2014).
- [13] C.-H. Chang, C.-L. Ho, Y.-S. Chang, I.-C. Lien, C.-H. Lin, Y.-W. Yang, J.-L. Yang, J.-L. Liao and Y. Chi, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 2639-2647 (2013).

(早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構 水野 潤)



【お問い合わせ】

微細加工プラットフォーム

早稲田大学

☎ 03-3205-3181

E-mail inn-npc@list.waseda.jp

ホームページ

<http://www.all-nano.waseda.ac.jp/platform/index.html>