第 章 講演会

I-1 有機デバイスの進展と最近のトピックス

富山大学工学部 電気電子システム工学科 助教授 岡田 裕之

講演会:「有機デバイスの進展と最近のトピックス」
講師:岡田 裕之
開催日:2005年7月19日
会場:(社)ビジネス機械・情報システム産業協会 第1・2 会議室
参加者:21名
記:伊藤 昇\*<sup>1</sup>

1.はじめに

近年、画像素子、トランジスタ、など電子デバイス 材料として、エコロジー、コスト、フレキシビリティ ー、薄層形成の容易さ、などから有機材料が注目を浴 びている。古いところでは電子写真有機感光体がある が、最近ではその応用展開とも言える有機 EL が話題を さらっている。それ以外に様々な応用の可能性を秘め ており、官・学・民が競って研究や応用開発を行って いる。JBMIA に参画している企業の多くは、これらの 技術研究・開発を手がけていることに鑑み、本小委員 会では、この分野で先端を行かれる、富山大学工学部 助教授・岡田裕之様をお招きし、ご講演を賜った。

#### 2.概要

本ご講演は次のような構成となっていた。

- ・有機 EL 素子について
- ・インクジェットを利用した薄膜形成技術
- ・自己整合隔壁デバイス
- ・有機デバイスの今後の応用展開

#### 3.内容

最初に述べたデバイスは、いずれも如何にして均一 な薄層を作成するかが、極めて重要である。岡田先生 は、この方法として、簡便なインクジェット技術に着 目され、本協会の参画企業の一社と共同研究をされて おり、本稿ではその成果も含め、ご報告いただいた。

#### 3.1 有機 EL

先にも述べたが、有機デバイスの代表格は有機 EL であろう。Fig.1 に有機 EL の発光原理を示す。図から 分かるように、既に製品技術として確立されている、 電子写真の有機感光体の応用とも言える。異なるのは、 電荷が結合したときにエネルギーを光に変える素子を 必要とする点である。有機 EL は、次世代薄層画像デバ イス、照明として非常に期待され、大学、国立研究所、 企業がしのぎを削っており、産学共同研究開発も盛ん である。既に携帯の画面や小型ディスプレーに展開さ れているが、その課題としては、現状テレビ並みの大 画面対応、消費電力、寿命、水分を嫌う、などの点で ある。寿命は、現行のテレビの 1 / 10 程度であり、実

<sup>\*1</sup> 技術調查小委員会委員

用化に向けては更なる研究が必要である。また、外気の水分から守るため、現状ではITO 電極の上からガラスで完全に封止している。この点を有機材料でカバーできれば、応用範囲が格段に広がるものと思われる。



電子輸送層内で、電子とホールが結合すると、 高いエネルギーを持つ励起子が生成される。 この状態から通常のエネルギーレベルになる 際に、エネルギーが光に変換され、発光する。 当然ながら、層は薄いほうが電荷移動速度が 速いので、応答性が良くなる。

Fig.1 有機 EL の発光原理

#### 3.2 インクジェット技術の有機 EL 作成への展開

有機 EL は、薄膜発光部で正負の電荷が結合した折 のエネルギーを光に変えることで発光する。自発光ゆ えに、角度を変えても画像に変化がない点が優れる。 また発光効率は 80lm/W で、蛍光灯並みである。

有機物において電荷がスムーズに輸送されるため には、薄層形成が不可欠となる。その方法は色々ある が、インクジェットの応用は、材料利用効率・高精細 フルカラー化・大面積対応その他必要な用件をバラン スよく達成できる有望な方法である。そして、何より 極めて簡便である点が優れている。

インクジェットによる高精細薄膜形成は、通常のイ ンクジェットにおけるパラメータ制御とほぼ同じであ り、詳細は添付の資料を参照いただきたいが、最大の 課題は、均一薄膜を作成する点である。乾燥時に、ど うしてもドットのエッジが盛り上がるからである。

岡田先生の研究室では、インクジェットを適用した 自己整合隔壁デバイスを開発され、プロセスが容易で 歩留まりに優れる方法の確立に成功された。この方法 では、輝度が通常の方法より低いこと、特にエッジ部 での樹脂混入による輝度低下などの課題がある。

#### 3.3 その他の応用例

次にインクジェット技術の有機デバイスへの応用 展開について説明された。

まずは、有機トランジスタとして、有機半導体であ るペンタセンのパターンニングにインクジェットを利 用する例である。ペンタセン溶液は作成が難しくまた 酸化されやすいので、アルゴン雰囲気の元でジクロロ ベンゼンに投入して70 で三日間加熱し、そのままの 温度と雰囲気で保管する。自己整合で薄膜を作成する が、形成時も酸素のない状態が必要である。ゲート絶 縁材は、シリコン樹脂やシクロオレフィン樹脂を使う。 現状移動度は、2.7×10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>/Vs を達成している。

自己整合有機フォトダイオードは、OPD を含むイン クを使い、先と同じように ITO 上の絶縁膜にそのイン ク液滴を打ち込み、カソードで封印する。絶縁膜はシ クロオレフィン樹脂を使う。光導電性材料は、ピラゾ リン系化合物である。スピンコート法より良好な導電 率を得ている。

有機 EL とフォトダイオードの複合素子(Bi-Matrix) の検討を行っている。フォトダイオードと有機 EL を重 ねることで、光吸収と発光を同時に行うことが出来る。 これは、例えばパソコンや携帯のディスプレーとスキ ャナの機能を同時に持たせることができる。

#### 4.終わりに

本協会に参画されている多くの企業は、何らかの形 で総額 10 兆円規模と言われている電子写真機器を主 要ビジネスとされている。一方で、紙媒体に替わる新 規画像技術がどのようになるのかおぼろげながら見え かけている中で、新規技術を模索しているのも確かで ある。有機 EL は、次世代ディスプレーとして期待が高 まっているが、その薄さと自己発光という点では、紙 媒体に近いものがあり、電子写真機器や従来の書籍な ど紙媒体に替わる可能性を秘めている。そのような観 点から、本ご講演は意義あるものであった。また、昨 今ビジネスとしてソフトの重要性が強調される傾向に あるが、時代を変えるような新技術開発は、例えば IC のごとき過去の例と違わず、材料の開発と言うハード 面の確立が不可欠であることを改めて実感した。有機 EL も、ビジネスモデルの模索と材料の研究開発・改良 との両輪がうまく絡まって始めて大きな市場を得るで あろうことは、疑う余地がない。

末筆ながら、ご多忙の中遠方より足を運んでいただ きご講演を賜った岡田先生に、ここに深くお礼申し上 げる次第です。

以上

#### 禁無断転載

2005 年度 ビジネス機器関連技術調査報告書(\*I-1"部)

発行 社団法人 ビジネス機械・情報システム産業協会 技術委員会 技術調査小委員会

〒105-0003 東京都港区西新橋 3 丁目 25 番 33 号

N P 御成門ビル4 階

電話 03-5472-1101

FAX 03-5472-2511

# <u>有機デバイスの進展と最近のトピックス</u>

# 富山大学 工学部 岡田 裕之

### <u>研究者</u>

吉森 幸一、佐藤 竜一、大榮 政憲、柳 順也、 柴田 幹、中 茂樹、女川 博義 (富山大学) 角本 英俊、竹村 仁志(プラザ東海JST) 宮林 毅、井上 豊和(ブラザー工業)







## <u>【講演内容】</u>

### . 有機 E L 素子の背景

- .有機EL素子の基礎
- . IJP法とプロセス条件
- .インクジェット法による有機 E L 素子
- . 自己整合隔壁デバイス 簡単、高歩留のプロセス
- .トップエミッション自己整合有機 E L 素子

. 有機デバイスの新展開

# <u>. 有機 E L 素子の背景</u>

【<u>有機 E L 素子】</u>







世界初 Sanyo&Kodak アクティブ型フルカラー(2003年)



### Pioneer カーオーディオ (2000年)



#### SONY クリエ 『PEG-VZ90』(2004年)



- •**高速応答** 1 µs
- ・フレキシブル

(Ref) 分子科学と光物理学とのキャッチ ボール:高分子学会編 (2001).

5

# <u>【有機 E L 素子の研究開発状況】</u>

- (1) モニター用ディスプレイ トップエミッション構造
  - ・40型 IJPフルカラーパネル (Epson 2004, Samsung 2005)
  - ・20型 a-Si TFT トップエミッション構造 (IDTech&IBM, 2003)

・24.2型 トップエミッション構造 (SONY, 2003)

(2) 携帯端末用モニター 解像度 液晶と同等

• 302 ppi 2.6inch LTPS VGA, LITI Process (Samsung, 2005)

- (3) フレキシブル表示 バリア性に工夫
  - ・3inch フレキシブル表示 SiON被覆, 3g, 0.2mm (パイオニア, 2003)
  - ・りん光 多層バリアコート (Universal Display, Vitex, 2003)

# 【次世代有機 E L 素子の課題】



- ・60インチクラス ・視感効率 50 lm/W以上
  - ・動画表示・0.2 mm厚

## <u>【講演内容】</u>

### . 有機 E L 素子の背景

### . 有機 E L 素子の基礎

- . IJP法とプロセス条件
- .インクジェット法による有機 E L 素子
- . 自己整合隔壁デバイス 簡単、高歩留のプロセス
- .トップエミッション自己整合有機 E L 素子

. 有機デバイスの新展開

# <u>. 有機 E L 素子の基礎</u>

<u>陰極の検討</u>

- •S.Naka et al., Proc. ICEL1, p.90 (1997).
- •S.Naka et al., Synthetic Metals, vol.91,pp129-130 (1997).
- •S.Naka et al., MRS'98 Spring Meeting, p.139 (G8.10) (1998).
- •I.Yamamoto et al., 10 th Int'l. Conf. EL'00, P58 (2000).
- •S.Tabatake *et al.*, Proc. AD/IDW'01, OEL3-4 (2001).
- •中他, 信学技報, OME96-77 (1996).
- •山本他, 信学技報, EID99-78(2000).
- ·為川他, 電気関係学会北陸支部学生会, 4-14 (1995).
- ·山本他, 平成11年秋季応物, 4a-N-5 (1999).
- ·田畠他, 平成12年度春季応物, 29p-ZN-16 (2001).
- ·田畠他, 平成13年度秋季応物, 11p-V-13(2001).
- ·田畠他, 平成14年春季応物, 27p-YL-15 (2002).

# 【代表的有機EL素子の構造】 蛍光性材料 <u>o</u> Alo Co Alq<sub>3</sub> (500 Å) <sup>></sup>N 金属電極 N ITO透明電極 正孔輸送性材料 TPD (500 Å) ガラス基板 $H_3C$ $CH_2$

【素子の特性】



11

# 【有機EL素子の動作】



# 【有機EL素子の効率】

EL efficiency\*

$$\eta_{\phi}(\text{ext}) = \gamma \eta_r \phi_f \eta_{\text{ext}}$$



\* T. Tsutsui, MRS Bulletin, **22** (1997) 39.

## <u>【発光に必要な条件(1)-(3)</u>

- (1) キャリアの注入(正孔、電子) ショットキー、トンネル注入
- (2) キャリアの輸送(正孔、電子)
  - TPD  $\mu_h \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
  - Alq<sub>3</sub>  $\mu_e \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $\mu_h \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$
- (3) キャリアバランス
  - 電子 正孔対によりエキシトン生成可能







(Ref) C. F. Madigan et al: Appl. Phys. Lett., 76(13), 1650 (2000).

## <u>【講演内容】</u>

#### . 有機 E L 素子の背景

- . 有機 E L 素子の基礎
- . IJP法とプロセス条件
- .インクジェット法による有機 E L 素子
- . 自己整合隔壁デバイス 簡単、高歩留のプロセス
- .トップエミッション自己整合有機 E L 素子
- . 有機デバイスの新展開



# 【有機EL対応インクジェットプリント法の分類】

- (1) 直接インクジェットプリント (D-IJP)法
   T.R.Hebner *et al.*, Appl. Phys. Lett., **72**, 519 (1998).
   K.Yoshimori *et al.*, Proc. 18th. IDRC, 213 (1998).
- (2) ハイブリッド インクジェットプリント (Hybrid IJP)法
   J.Bharathan and Y.Yang, Appl. Phys. Lett., **72**, 2660 (1998).
- (3) 色素拡散法

T.R.Hebner et al., Appl. Phys. Lett., 73, 1775 (1998).



# 【インクジェットプリント法(2) - Hybrid IJP法】

Polymer Electroluminescent Devices Processed by Inkjet Printing: I. Polymer Light-Emitting Logo J. Bharathan and Y. Yang (University of California-Los Angels)

- ・導電性ポリマバッファ層を印刷し、その部分が低電圧で発光することを利用し ロゴ表示する。
- ・低電圧発光部 ITO/polyethylenedioxy thiophene (PEDOT)/MEH-PPV/Ca 高電圧発光部 ITO/MEH-PPV/Ca







Appl. Phys. Lett., 72, 2660 (1998).

# 【インクジェットプリント法(3) – 色素拡散法】

Local Tuning of Organic Light-Emitting Diode Color by Dye Droplet Application T.R.Hebner and J.C.Strum (Princeton University)

・ 色素含有液滴をIJP法で印刷し、発光色を変化させる方法



Appl. Phys. Lett., 73, 1775 (1998).

# 【各種製造プロセス要因と特徴】

プロセス要因	蒸着法	各種新方式								
		スピン コート	スク リーン	MG	拡散	スタンプ	スプレイ ペイント	スリット コート	気相 成長	IJP
タクトタイム	$\triangle$	0	0	0	Δ	0	0	0	Δ	0
材料利用率	×	$\bigtriangleup$	0	0	Δ	0	0	0	Δ	0
膜厚制御·均一性	0	0	Δ	Δ	Δ	0	0	0	Δ	Δ
高精細フルカラー化	Δ	∆‰2	0	Δ	Δ	× %3	Δ	∆‰2	0	0
大面積対応	Δ	Δ	0	0	0	0	0	0	0	0
発光特性	Ø	0	Δ	0	Δ	0	0	0	?	0
信頼性 ※1	0	Δ	Δ	Δ	Δ	× <sub>%3</sub>	Δ	Δ	?	Δ

※1 蒸着法を基準 ※2 リソグラフィの併用 ※3 方法に依存

溶液系の方式は、溶媒使用上の工夫が必要

# 【インクジェット方式の分類】



(Ref.) 清弘: 「インクジェット技術の基礎と応用」, トリケップス技術資料 (2003).

【ピエゾ方式の一例】

- Unimolf型
   チャンバ両側のピエゾ素子で
   圧力波を発生しインクを塗出
- ・Zaar<mark>型</mark> チャンバ側壁を湾曲させインクを塗出



【インクジェット条件】

<u>ノズル</u>・型 <u>インク</u>・インク量 <u>印加波形</u>・電圧 ・サイズ ・粘度 ・周波数

・間隔

・波形形状



【インク条件】

<u>イン</u>	<u>ク</u> ・インク量 数~数10 pl ・粘度 数~10 cp程度 ・乾燥速度
<u>C6/PVCz</u>	室温 <30 秒 ドロップ径が一定 >30 秒 ドロップ径の減少
<u>溶媒</u>	40 >70 秒 ドロップ径の減少 クロロベンゼンが粘性の関係で良い
<u>均一性</u>	PVCz+ <b>アセトン フラットな膜</b> PVCz+DVD+ <b>アセトン 不均一</b> PVCz <b>上への</b> DMSO:C6 非常に良好

J. C. Strum et al., Mat. Res. Soc. Spring Meet., S4.1 (2000).

27

# 【ドロップレット形成(1)】

## <u>ドロップレットと電圧依存</u>



[条件] ノズル径 50 µm、溶液量 25 pl

J. C. Strum et al., Mat. Res. Soc. Spring Meet., S4.1 (2000).



S. A. Elrod, J. Appl. Phys., **65(9)**, 3441 (1989).

29



S. A. Elrod, J. Appl. Phys., 65(9), 3441 (1989).



(Ref.) T. Kawase et al., SID 01 Digest, 6.1 (2001).



32
## 【インクジェット法による膜形成】



### <u>【講演内容】</u>

- . 有機 E L 素子の背景
- .有機EL素子の基礎
- . IJP法とプロセス条件
- .インクジェット法による有機 E L 素子
- . 自己整合隔壁デバイス 簡単、高歩留のプロセス
- .トップエミッション自己整合有機 E L 素子
- . 有機デバイスの新展開



・大榮他,平成15年春季応物,27p-A-5 (2003).
・佐藤他,平成15年秋季応物,31p-YL-10 (2003).
・大榮他,2003年電情通ソサイアティ大会,SC-5-1 (2003).
・M. Ooe *et al.*, IDW'03, OEL3-4 (2003).

# 【初期に使用した装置】





# 【最小ドットのラインとAFM観察】



200 *µ* m



# 【インクジェットプリント装置(2)】



ブラザー工業㈱製



■セラミック製 ノズル128個
 ■ピエゾ素子駆動
 ■ノズル径 40 µm
 ■解像度 150 dpi
 ■ピエゾ駆動周期 0.1~1 kHz
 ■インク液滴量 50 pl

# 【基板表面観察 [光学顕微鏡]】



# 【基板表面観察 [AFM]】





42





# <u>【デバイス特性例: J-V、L-J特性】</u>







# 【**Ⅳのまとめ】**

### インクジェットプリント法を用いた有機EL素子を検討した

塗布溶液 混合による基板ぬれ性、乾燥性が変化 連続塗出で重ね塗り可能						
デバイス特性 最高輝度 EL効率 外部量子効率	18,900 cd/m² 4.3 lm/W 8.9 %					

### <u>【講演内容】</u>

#### . 有機 E L 素子の背景

- .有機EL素子の基礎
- . IJP法とプロセス条件
- .インクジェット法による有機 E L 素子
- . 自己整合隔壁デバイス 簡単、高歩留のプロセス
- .トップエミッション自己整合有機EL素子
- . 有機デバイスの新展開



### <u> 【材料系の検討 – 高分子系と低分子系の比較】</u>

<u>高分子材料系</u>

溶媒に溶けやすい

精製が難しい

鎖長、形状の制御が難しい →→ 特性の不均一化

色再現性に乏しい

素子寿命が短い

低分子材料系

溶媒に溶けにくい 高純度材料を得やすい(精製、構造) 高輝度、高効率

色再現性が大きい

素子寿命が長い

# 【低分子材料系の溶解性】

		Material	chloroform	tetrahydrofuran	Tetralin	1,2- dichloroethane	ethyl lactate	mesitylene	
	ETL	Alq3	×	×	×	×			
		BCP	0	×	0	Δ	×		
		BND	0	0	0	0			
		BPhen	0	×		0	0		
		CBP	0	Δ		Δ	×		
		PyPySPyPy	0	0	0	0	×		
		tBu-PBD	0	0	0	0	0		
		TPD	0	0	0	0	×	0	
	нті	a-NPD	×	×	0	×			
		TAPC	0		0				
		PVCz	0	0	0	0			
		C6	0	0	0	0		0	・
		Ir(ppy)3	Δ	Δ		Δ	×		
	FM	FIrpic	0		0				高温で溶解またけ難溶
	2.00	(btp) <sub>2</sub> lr(acac)	0		0				
		Ir(tpy)3	0	0	0				x · 不溶
		DCJTB	0		0				*** 174
	Insulator	PMMA	0	0	×				
		Cyclolefin	Δ	×	0				
		PVP		0					
		Cyanoresin		Δ					
		PPR	0	0	0				
		MEH-PPV	0	0	0				
		P3HT	0	0	0				
		H-2	0	0	0				
	PD & Organic Materials	BPPC	0	0	Δ				
		td-PTC	×	×	×				<b>濃度1</b> Wt%
		CuPc	×	×	×				
		PTCDA	×	×	×				
		BTBP	O(0.2wt%)		×				
		Fluorescein	×	0	×				
		Perylene	O(0.2wt%)	0	O(0.4wt%)				
	TPD+CBP+Ir(ppy)3		0			Δ			
	CBP+	⊦lr(ppy)3	0			Δ			

# 【キーポイント – 低分子材料を使用する工夫】

(1) トリフェニルアミン誘導体の採用

非晶質化、突起・クラックの低減

- ・TPD蒸着膜は非晶質となる
- ・TPDを加熱すると、溶液状態となる
- ・Alq3、 tBu-PBD等、結晶化しやすい材料が有る

(2) 加熱溶液の使用

難溶性材料の溶液化

・低分子系材料は、高分子系材料と比較して 有機溶剤に溶けにくい





> 溶液プロセスでは材料を均一に混合できる

Anode /PEDOT/ $\alpha$ -NPD+CBP+Ir(tpy)<sub>3</sub>/BCP(20nm)/LiF(1nm)/AI(70nm)

# 【寿命特性 - 陽極の検討-】



54



# 【自己整合デバイス構造】



56

# 【通常IJP素子と自己整合素子の特性比較】



# 【特性低下についての考察】



# 【材料分布モデル】



【まとめ】

# <u>低分子系有機材料を用いた</u>

IJP法による自己整合有機EL素子を検討した

 $\succ$   $\alpha$ -NPD混合により結晶化の抑制が出来た。

- りん光発光素子とホールブロック層の組合せで、 蒸着系と同等の素子性能を得た。
- 平坦性、陽極、溶液効果を検討し、1000 cd/m<sup>2</sup>
   での輝度半減時間 60 hrを得た。
- 自己整合隔壁を有する低分子系素子を作製し、
   輝度 9,100 cd/m<sup>2</sup>、外部量子効率 3.1 %を得た。
- ▶ 自己整合発光部でのPMMAの偏在を示した。

### <u>【講演内容】</u>

#### . 有機 E L 素子の背景

- .有機EL素子の基礎
- . IJP法とプロセス条件
- .インクジェット法による有機 E L 素子
- . 自己整合隔壁デバイス 簡単、高歩留のプロセス
- .トップエミッション自己整合有機 EL素子

. 有機デバイスの新展開

【背景】

 高開口率のアクティブ型パネル ボトムエミッションでは、アクティブ素子 による開口率低下が問題



自己整合隔壁を有する トップエミッション有機EL素子





# 【検討項目 - 有機材料の溶解性-】

	Material	Chloroform	Tetrahydrofuran
HTL	TPD	0	0
	a-NPD	Δ	×
ETL	ETL BCP		×
	tBu-PBD	0	0
EM	Ir(ppy) <sub>3</sub>	Δ	×
Insulator	PMMA	0	0

【溶媒の条件】・絶縁膜塗布時に下層BCPが溶けない
 ・下層BCPが溶けず、インクや絶縁膜が溶ける

※ 2 wt%時の溶解性. 但し、色素材料は0.2 wt%





 $Ink \rightarrow tBu-PBD : Ir(ppy)_3 = 95 : 5$ 

1 wt% Chloroform

AINd / BCP / PMMA <- Ink(tBu-PBD:  $Ir(ppy)_3$ ) /  $\alpha$ -NPD(50nm)/MoO<sub>3</sub>(50nm)/IZO(120nm)

# 【輝度のショット数依存性】



 $Ink \rightarrow tBu-PBD : Ir(ppy)_3 = 95 : 5$ 

1 wt% Chloroform

AINd / BCP / PMMA <- Ink(tBu-PBD:  $Ir(ppy)_3$ ) /  $\alpha$ -NPD(50nm)/MoO<sub>3</sub>(50nm)/IZO(120nm)



67



4 shots



<u>5 shots</u>




【パターン発光】

#### 自己整合プロセスによる、トップエミッション型のロゴマーク発光



解像度: 300 ppi

輝度: 100 cd/m<sup>2</sup>

3 cm

## 【トップエミッション自己整合有機EL素子のまとめ】

- インクの重ね打ち
  - ▶ 重ね打ちで絶縁材料とインク混合比率を変化した
  - ▶ 3回重ね打ち で最適特性を得た
    - 最高輝度: 1,000 cd/m<sup>2</sup>
    - 解像度: 300 ppi





【謝辞】AINdを御提供いただいた株式会社コベルコ科研様に感謝致します.

#### 【講演内容】

- . 有機 E L 素子の背景 I J P 法の位置付け
- . 有機 E L 素子の基礎
- . IJP法とプロセス条件
- .インクジェット法による有機 E L 素子
- . 自己整合隔壁デバイス 簡単、高歩留のプロセス
- .トップエミッション自己整合有機 E L 素子
- . 有機デバイスの新展開
  - -1 ペンタセンのIJPによるパターニング
  - -2 自己整合有機フォトダイオード
  - -3 有機 E L / P D 複合集積デバイス

### 【VII-1 ペンタセンのIJPによるパターニング】

#### (発表)

- •有沢:平成15年度富山大学学士論文(2004)(非公開).
- •有沢,兵藤,中,岡田,女川:平成16年秋季応物、2p-ZR-2 (2004).
- •角本, 井上, 宮林, 中, 岡田, 女川: 平成16年秋季応物、2p-ZR-3 (2004).
- •有沢,角本,兵藤,中,岡田,女川,宮林,井上:電子情報通信学会 技術報告,OME2004-101 (2004).

【背景】

#### 【課題】・有機層のパターニング

(1) 有機膜へのキャリア蓄積による素子間リーク、バックゲート効果



(2) 有機半導体層による透過率低下可視光吸収による着色



### 【塗布系パターニング工程の例】

#### 塗布法による有機半導体膜の形成

·高分子系

P3HT

•移動度 ~0.1cm<sup>2</sup>/Vs の報告

H. Sirringhaus et al.: Nature, 401, 685 (1999).

・IJP法によるAll Polymer トランジスタ

T. Kawase et al.: SID'01 Digest, 40 (2001).

#### •低分子系

Pentacene

・加熱状態基板上への形成

南方他:第51回春季応物、29a-ZN-5 (2004).

•液晶/Pentacene混合系からの結晶化

藤掛他:2004年日本液晶学会討論会、2B04 (2004).



#### IJPによる有機トランジスタのPentacene パターニング技術について報告する

・ペンタセンの溶液化法 ・組成分析、塗布状況 ・デバイス評価

### 【使用した有機材料】



### 【ペンタセンの溶液化】

ジクロロベンゼン溶媒を用いた場合







酸化された ペンタセン溶液

条件溶液濃度•••0.1wt%に設定攪拌時間•••48時間攪拌

キーポイント 溶解温度・

溶媒の脱気

光遮断

- ・・・ 70℃で保温
- ・・・ 酸素を脱気しアルゴン封入
- ・・・・外光を遮断

## 【マスクロマトグラフ】

308	308 增加	
294	<sup>294</sup>	
278	→	
	→ 1000 6hr大	 1000 気&光暴露

成分	溶解直後	6hr大気& 光暴露
ペンタセンジオン	0.36	0.41
ペンタセンモノオン	0.28	0.31
ペンタセン	0.36	0.28
ペンタセンジオン ペンタセンモノオン ペンタセン	0.36 0.28 0.36	<u>元泰路</u> 0.41 0.31 0.28

ジクロロベンゼン溶媒

78



## 【デバイスの断面構造及び塗布画像】







## 【ゲート絶縁膜上のペンタセン塗布状況】



### 【デバイス評価と検討】



【まとめ】

#### 有機トランジスタのPentaceneパターニング技術について報告した



#### 【講演内容】

- . 有機 E L 素子の背景 I J P 法の位置付け
- . 有機 E L 素子の基礎
- . IJP法とプロセス条件
- .インクジェット法による有機 EL素子
- . 自己整合隔壁デバイス 簡単、高歩留のプロセス
- .トップエミッション自己整合有機 E L 素子
- . 有機デバイスの新展開
  - -1 ペンタセンのIJPによるパターニング
  - -2 自己整合有機フォトダイオード
  - -3 有機 E L / P D 複合集積デバイス

## 【自己整合隔壁プロセス】



 OPD材料を含むインクを用い、
 ■絶縁膜 — 真空 60 ℃、1時間ベーク

 自己整合プロセスを行う。
 ■IJP後

86



## 【顕微鏡観察】



100 µm

210 µm

## 【AFM観察】

607.13

[nm]

0.00

<u>A-B</u>



46.04 [µm]

エッジの高さ	:632 nm
ドットの幅	:92 µm

Chloroform (1wt%)



89

【素子特性】



90

#### 【まとめ】





#### 【講演内容】

- . 有機 E L 素子の背景 I J P 法の位置付け
- . 有機 E L 素子の基礎
- . IJP法とプロセス条件
- .インクジェット法による有機 EL素子
- . 自己整合隔壁デバイス 簡単、高歩留のプロセス
- .トップエミッション自己整合有機 E L 素子
- . 有機デバイスの新展開
  - -1 ペンタセンのIJPによるパターニング
  - -2 自己整合有機フォトダイオード
  - -3 有機 E L / P D 複合集積デバイス

# <u>-3 有機EL/PD複合集積デバイス</u> (Bi-Matrix)

•Y. Matsushita et al.:Ext. Abstr. SSDM, 168 (2004).

- •松下他:平成16年春季応物, 28p-ZQ-6 (2004).
- •Y. Matsushita et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 44(4B), 2826 (2005).
- •島田他:平成17年春季応物, 30p-YL-11 (2005).

【積層構造素子】



## <u>【研究目的】</u>

#### OLEDとOPDを同一基板上に作製し、独立動作させる



二つの複合機能を有する

"Bi-Function Matrix Array (Bi-Matrix)"

#### <u>応用例</u> ● ディスプレ

- ディスプレイ/スキャナ複合ノートPC
- ディスプレイ/スキャナ複合携帯電話
  - •••etc.









#### ■積層デバイスの評価

- 透明OLED特性
- OPD特性
- プロトタイプ 4×4 Bi-Matrixの試作
  - OLEDマトリクス駆動
  - OPDマトリクス駆動



■中間透明電極 ··· Indium-Zinc-Oxide (IZO) (出光興産)









## 【プロトタイプ $4 \times 4$ Bi-Matrix】



## **Bi-Matrix OLED**



全面点灯



パターン点灯

マトリクス動作確認

104
### 【Bi-Matrix OPD駆動方法】





(µA/cm<sup>2</sup>)

# <u>【Bi-Matrix OPD動作の検証】</u>

17	1	20	2
0.3	22	0.3	17
18	2	21	0.3
0.7	19	0.3	21

Xenon Lamp (23 mW/cm<sup>2</sup>)







パターン検出確認

## 【更なる改善 一複合機能材料探索 – 】

• 発光·受光材料

4-[2-[5-[4-(Diethylamino)phenyl]-4,5-dihydro-1-phenyl-1H-pyrazol-3-yl]ethenyl]-N,N-diethylaniline (PPR)







全面点灯 (印加電圧 7 V、輝度 600 cd/m<sup>2</sup>)

マトリクス発光確認



パターン検出確認

### 【<u>有機EL/PD複合集積化のまとめ】</u>

複合機能マトリクスアレイ(Bi-Matrix)について検討した

●TOLEDとOPDの積層構造の独立動作を確認した

●プロトタイプ 4×4 Bi-Matrixを実現した

●ピラゾリン誘導体単層構造で、発光・受光の両機能を実現した
●4×4 Matrixを作製し、OLED/PDの独立動作を確認した

【謝辞】AINdを提供いただいた株式会社コベルコ科研様に感謝いたします.

(社) ビジネス機械・情報システム 産業協会講演(05.07.19)



(社) ビジネス機械・情報システム 産業協会講演(05.07.19)



・蒸着法を用いないラミネート法により有機EL素子を試作する
 ・最高輝度 1,000 cd/m<sup>2</sup>を超える発光を得た



(社) ビジネス機械・情報システム 産業協会講演(05.07.19)

### 【<br /> 目指す研究展開】

- (1) 大面積化 Roll-to-Rollプロセス
- (2) 簡易パターニング IJP法
   発光ポスター
   ショーウインドウディスプレイ
- (3) 新規材料の探索低分子系、安定性向上、複合機能性
- (4) フレキシブル化



