

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655176

研究課題名(和文) 高分子ELの多層化と塗り分け技術の創成

研究課題名(英文) Novel contact-printing technique for polymer electroluminescence devices

研究代表者

三崎 雅裕 (Misaki, Masahiro)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環・特命助教

研究者番号：00462862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、プリントエレクトロニクスの基盤技術として、スピロピランを吸着させたシリコーンゴム(PDMS)をスタンプとして用いた新規コンタクトプリンティング(CP)法の開発に挑戦した。表面改質したPDMSのフォトクロミック特性やCP法による多層化およびパターンニングについて検討した。その結果、PDMSをスピロピラン溶液に浸漬することで、スピロピランを配したスタンプが作製できることを見出し、導電性高分子の塗り分けや塗り重ねに成功した。また、有機EL応用における本手法の有用性を実証した。

研究成果の概要(英文)：A novel contact-printing technique, in which surface energy of the polydimethylsiloxane (PDMS) stamp was tuned reversibly by light irradiation, was proposed. The photochromic dye, spiropyran, allows the control of wettability of the PDMS stamp. We confirmed that spin-coated conductive polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT/PSS), was formed selectively on the stamp without patterned reliefs. The patterned PEDOT/PSS can be successfully transferred and used as the electrodes in printed electronics. We demonstrated that modified stamp was useful for the fabrication of organic devices.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 機能材料・デバイス

キーワード：有機EL素子

1. 研究開始当初の背景

高分子系有機 EL の研究・開発は、低分子系有機 EL に比べて遅れをとっている。この状況は、必ずしも高分子系材料の発光特性や電気特性が低分子材料に劣っていることが原因ではなく、デバイス構造に起因していることも多い。低分子系有機 EL の飛躍的な特性の向上は機能分離型構造の導入が背景にあり、真空蒸着というドライプロセスが多層化を可能にしている。一方、高分子系有機 EL は印刷技術を適用できるメリットがあるが、多層化による高効率化が困難であった。

2. 研究の目的

通常スタンプに用いられる PDMS は深紫外 (VUV) や酸素プラズマ等の処理により表面改質が行われているが、これらの処理は PDMS を濡れ易い状態に改質する一方で、一旦 PDMS 上に形成された膜を剥離しにくくするという問題があった。本研究では、印刷技術による高分子系有機 EL の高効率化に向けて、スピロピランを配したシリコーンゴム (PDMS) を用いた新規コンタクトプリンティング (CP) 法の開発に挑戦し、プリントドエレクトロニクス of 共通基盤技術の確立を目指した。

3. 研究の方法

PDMS の表面改質法として、スピロピランの異性化に伴うぬれ性の可逆的な変化に着目した (図 1)。スピロピランは、紫外光 (UV) を照射すると濡れ易い状態 (メロシアニン体、開環) になる。このメロシアニン体の状態であれば、PDMS 上に高分子をスピコート法で成膜することができる。一方、可視光を照射 (または加熱) することで、PDMS 表面は濡れにくい状態 (スピロ体、閉環) に変化する。このスピロ体であれば、PDMS 上に形成された膜は容易に基板に転写することができる。再び UV 照射すると元のメロシアニン体へ可逆的に異性化するため、スタンプの繰り返し利用が期待できる。目的達成のため、①スピロピランによる PDMS の表面改質と表面エネルギーの制御、②表面改質 PDMS を用いた高分子材料の塗り分けおよび塗り重ねの検討、③デバイス化と電気特性に及ぼす影響について検討した。

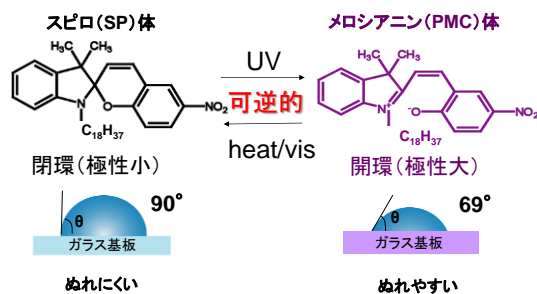


図 1. スピロピランの異性化とぬれ性の変化

(1) スピロピランによる PDMS の表面改質と表面エネルギーの制御

PDMS と硬化剤の 10:1 混合ゲルをシリコンウエハ上にキャストし、80°C で 1 時間加熱して約 1mm 厚の PDMS シートを作製した。表面修飾にはスピロピランとして 6-nitro-3,3'-dimethyl-1-octadecylspiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] (SP18) を使用した。SP18 クロロホルム溶液に PDMS シートを 10 分間浸漬させた後、PDMS をイオン交換水で洗浄した。その後、100°C で 30 分アニールした。

(2) 表面改質 PDMS を用いた高分子材料の塗り分けおよび塗り重ねの検討

SP18 修飾 PDMS シートに 365nm の紫外 (UV) 光を照射し、紫色に着色したことを確認後、各種有機材料 (蛍光材料や導電性高分子) をスピコートした。基板への有機薄膜の転写は、80°C での加熱・圧着により行った。塗り分けの検討では、SP18 修飾 PDMS シートをチャンネル形状のフォトマスクを通して UV 露光し、その後フォトマスクを取り除いて導電性高分子 (PEDOT:PSS) をスピコートした。一方、塗り重ねの検討では、発光色の異なる蛍光材料を同一の SP18 修飾 PDMS を用いて繰り返し転写した。

(3) CP 法によるデバイス化と電気特性に及ぼす影響

スタンプで形成した固・固界面が光・電子物性に及ぼす影響を明らかにするために、従来法の真空蒸着法やスピコート法から界面形成した有機デバイスの電気特性と比較を行った。デバイス構造として、トランジスタ等の横型素子と有機 EL や有機薄膜太陽電池等の縦型素子の 2 種類を構築し、気相、液相、固相で形成した電極/有機薄膜の界面構造と電気特性の相関を調査した。

有機半導体にペンタセンと銅フタロシアニン (CuPc) の 2 種類を用いた。横型素子にはペンタセン蒸着膜を用い、縦型素子には CuPc 蒸着膜を用いた。電極として、Au と導電性高分子 PEDOT:PSS の 2 種類を使用した。Au は真空蒸着法、PEDOT:PSS はスピコート法及び CP 法で成膜した。ゲート電極及び絶縁膜には、熱酸化膜付シリコンウエハを用いた。横型素子はトランジスタ特性、縦型素子は電流-電圧 (I-V) 特性を評価した。

4. 研究成果

(1) スピロピランによる PDMS の表面改質と表面エネルギーの制御

SP18 に浸漬した PDMS の接触角測定の結果と算出された表面エネルギーを表 1 に示す。静的接触角 (水) は SP 体で 107°、PMC 体で 108°と、ほとんど差が見られなかった。そこで、拡張収縮法による動的接触角を用いた比較を行った。SP 体の水の前進接触角 (θ_a: 液滴を大きくし、固液界面が拡張していく際の

接触角)は126°に対し、後退接触角(θ_r :液滴を小さくし、固液界面が収縮していく際の接触角を後退接触角)は98°であった。よって、平衡接触角(θ_e)は112°、接触角ヒステリシス($\theta_a-\theta_r$)は28°と算出された。一方、PMC体の θ_a は124°、 θ_r は91°であり、 θ_e は107.5°、 $\theta_a-\theta_r$ が33°となった。以上より、SP体とPMC体で θ_a よりも θ_r において明確な差が観測された。このような特徴は、ぬれの異方性、即ち、ぬれ性の大きな部分に対してぬれ性の小さな部分がミクロに混在している場合に観測される。本研究におけるぬれ性の小さな部分とはSP18が存在していない表面(PDMS)を指し、ぬれ性の大きな部分はPMC体のSP18が存在している部分と考えられる。つまり、スピロピランはPDMS上に不均一に存在していることが予測される(図2)。また、一般的にヒステリシスは小さいほど撥水性が良いため、PMC体のSP18が存在する表面の方が撥水性は低く、水の付着力が強いと考えられる。水とホルムアミドの θ_e から表面自由エネルギーは、SP体で25.9mJ/m²、PMC体で18.1mJ/m²と定量化することができた。

表1 静的・動的接触角測定によるぬれ性評価

		Sp18-PDMS	
		SPform	PMCform
water	static contact angle θ	107°	108°
	θ_a	126°	124°
	θ_r	98°	91°
	θ_e	112°	107.5°
	$\theta_a-\theta_r$	28°	33°
formamide	θ_a	111°	114°
	θ_r	71°	69°
	θ_e	91°	91.5°
	$\theta_a-\theta_r$	40°	45°
γ_d (mJ/m ²)		25.9	17.3
γ_p (mJ/m ²)		0.0	0.8
γ (mJ/m ²)		25.9	18.1
γ_p/γ		0.02%	4.40%



図2 PDMS上でのSP18の吸着モデル

(2) 表面改質 PDMS を用いた高分子材料の塗り分けおよび塗り重ねの検討

塗り分けの検討では、SP18修飾PDMSスタンプをチャンネル形状のフォトマスク(長さ6mm、線幅は100 μ m)を通してUV露光し、その後フォトマスクを取り除いて導電性高分子(PEDOT:PSS)をスピコートした。PEDOT:PSSはPDMS上で露光した部分(PMC体のSP18が存在する場所)にのみ成膜された。図3は80°Cで加熱しながらガラス基板に

圧着、転写したPEDOT:PSS膜の顕微鏡像である。線幅は100 μ mであり、マスク形状と転写膜の形状は一致したことから、本手法が高分子材料の塗り分けにおいて有効な手段であることが実証された。なお、PEDOT:PSSの導通も確認され、パターン電極として利用も可能であった。

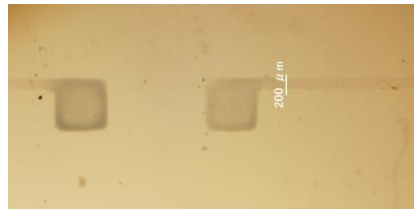


図3 SP18修飾PDMSスタンプによる塗り分け

一方、塗り重ねの検討では、発光色の異なる緑色と青色の2種類の蛍光色素を同一のSP18修飾PDMSスタンプを用いて積層した。まず、UV照射でPMC体に異性化したスタンプ上に緑色色素をスピコート法で成膜した。次に、加熱してSP体に異性化したスタンプを基板に圧着し、緑色色素の薄膜を基板へ転写した。再び、スタンプにUV照射することでスタンプをPMC体に異性化させ、同様の手順で青色色素の薄膜を緑色色素の上に積層した。図4に、繰り返し転写した薄膜の蛍光写真を示す。スタンプが重疊した部分は蛍光色が重なり白く光っていることから、本手法が高分子材料の塗り重ねにおいて有効な手段であることが実証された。

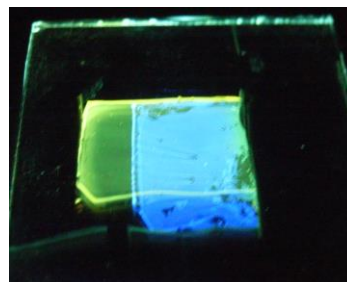


図4 SP18修飾PDMSスタンプによる塗り重ね

(3) CP法によるデバイス化と電気特性に及ぼす影響

横型素子としてトップコンタクト型有機電界効果型トランジスタ(OFET)を作製した。Au蒸着膜およびCP法で形成したPEDOT:PSS膜の2種類の電極を用いて比較を行った(図5)。ここで、デバイスAは真



図5 作製したOFETのデバイス構造(左:デバイスA、右:デバイスB)

空蒸着法により気相から形成した電極/有機半導体界面を有し、デバイス B は CP 法により固相から形成した電極/有機半導体界面を有している。いずれの素子も、ペンタセン由来の良好なノーマリーオフの p 型半導体特性を示した。表 2 に各素子における移動度、on/off 比、閾値電圧 (V_{th}) を示す。移動度、on/off 比、閾値電圧において、固相 (CP 法) から作成したデバイス B は、気相から作成したデバイス A とほぼ同様の特性を示していることがわかる。よって、スタンプで形成した導電性高分子電極の有用性が確認された。更に詳細を調べるため、チャンネル長の異なる OFET を作製し、電極/有機半導体の接触抵抗の算出を行った。その結果、デバイス B の接触抵抗 ($1.9M\Omega mm$) はデバイス A ($0.45M\Omega mm$) よりも約 50 倍高い値を示すことが明らかとなった。

表 2 デバイス A と B の特性のまとめ

at L=50 μm	Device A	Device B
Mobility $\mu [cm^2/Vs]$	2.0×10^{-2}	1.4×10^{-2}
$V_{th}[V]$	-6.5	-7.5
On/Off ratio	9.4×10^3	7.1×10^3
Contact resistance [$M\Omega mm$]	0.45	1.9

次に、縦型素子において気相、液相、固相で形成した電極/有機薄膜の界面構造と電気特性の相関を調査した。まず、一般的な気相から電極/有機半導体界面を形成した際の界面構造と電気特性の相関を検討した。図 6 に Au/CuPc/Au の素子における J-V 特性を示す。上部電極 (点線) と下部電極 (破線) からホールを注入して特性を比較した。印加電圧が 1V 付近までは、電流値と傾き (S) に大きな差は観察されず、オーミック伝導 ($S \approx 1$) を示した。印加電圧が 1~10V において上部電極の電流値は下部電極に比べて減少した。この原因として、上部電極の形成による有機半導体のダメージや Au 微粒子の有機半導体中への拡散などの影響が考えられる。

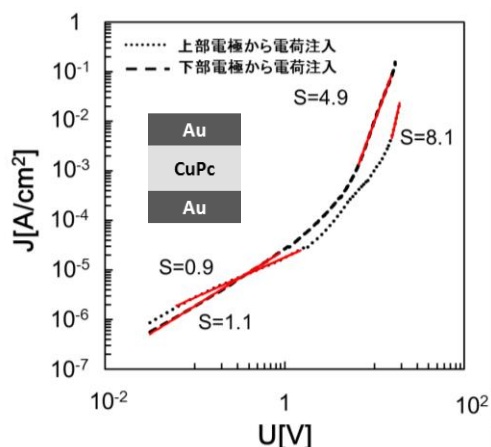


図 6 Au/CuPc/Au の素子における J-V 特性

最後に、電極/有機半導体界面を液相と固相から形成した場合の界面構造と電気特性の

相関を検討した。図 7 に PEDOT:PSS/CuPc/Au の素子における J-V 特性を示す。上部電極の PEDOT:PSS はスピコート法 (液相) 及び CP 法 (固相) で形成し、上部電極から有機半導体にホールを注入して評価を行った。CP 法では電流値のばらつきは大きいものの、常にスピコート法で作製した素子よりも低い電流値を示した。CP 法は作製の度に接触面積が異なったためと考えられる。印加電圧が 1~3V 付近における傾きの解析から、CP 法は注入律速に起因した poole-frenkel 伝導で説明できることが判明した。輸送律速から注入律速の伝導機構に変化したことを示している。これは界面に存在する酸素や水がトラップとして電気特性に影響しているためと考えられる。一方、同領域において、スピコート法では従来の伝導モデルによる解釈は困難であった。スピコート法で作製した素子のホール濃度を算出したところ、真空蒸着法に比べて 100 倍大きな濃度を示した。この原因として、液相から界面を形成することで、溶媒の有機半導体中への拡散・溶解による界面の不均一な混合などの複合的な要因が関与したためと考えられる。どの素子においても印加電圧が 3V ($>10^7 V/m$) 以上では従来素子と同様に空間電荷制限電流 (SCLC) モードとなり、輸送律速となることが明らかとなった。

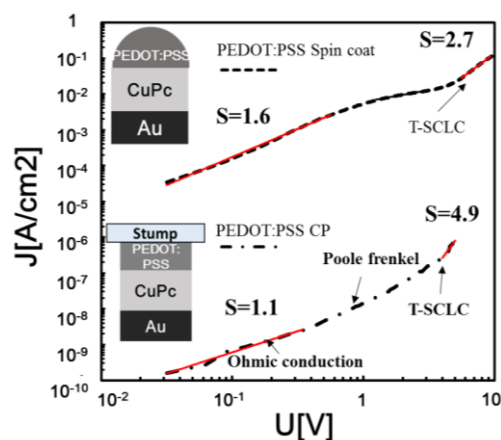


図 7 Au/CuPc/Au の素子における J-V 特性

以上、本研究では、表面エネルギーを可逆的に制御できるスタンプを開発し、有機デバイスを作製するために必要な塗り分け・塗り重ねが可能であることを示した。電流電圧特性の解析から、高電界側で SCLC モードになることを示し、有機 EL 応用が可能であることを実証した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① H. Saeki, O. Kurimoto, M. Misaki, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Ueda, Thermal

Conversion Behaviour and Morphology Control of Benzoporphyrene from a Nobel Soluble Precursor, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 6, 2013, 03560 1-3, 2013, DOI: 10.7567/APEX.6.035601

- ② H. Saeki, M. Nishimoto, Y. Koshihara, M. Misaki, K. Ishida, Y. Ueda, Fabrication and Semiconducting Properties of Monodisperse n-Type Phthalocyanine Nanograss, Thin Solid Films, 査読有, vol. 531, 2013, 513-518, DOI: 10.1016/j.tsf.2013.01.009
- ③ Y. Hosokawa, M. Misaki, S. Yamamoto, M. Torii, K. Ishida, Y. Ueda, Molecular Orientation and Anisotropic Carrier Mobility in Poorly Soluble Polythiophene Thin Films, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 100, 2012, 203305-1-4, DOI: 10.1063/1.4718424
- ④ Y. Koshihara, M. Misaki, K. Kanda, H. Miyaji, K. Ishida, and Y. Ueda, Synthesis, In-plane Orientation of Fluorescent Molecules in Friction-transferred Films, Chemistry Letters, 査読有, Vol. 40, 2011, 1288-1289, DOI: 10.1246/cl.2011.1288
- ⑤ Y. Murai, M. Misaki, K. Ishida, Y. Ueda, Pillarlike Crystals of Pentacene Prepared from Soluble Precursor, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 4, 2011, 121603-1-3, DOI: 10.1143/APEX.4.121603

〔学会発表〕(計3件)

- ① 河野晃和, 三崎雅裕, 小柴康子, 石田謙司, 上田裕清, フォトクロミック分子によるシリコンエラストマーの表面修飾とコンタクトプリント法への応用, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013.3.29, 厚木市
- ② 朝元公一, 河野晃和, 神田桃吾, 三崎雅裕, 小柴康子, 石田謙司, 上田裕清, スピロピラン修飾ポリジメチルシロキサンによる導電性高分子のマイクロコンタクトプリント, 第61回高分子学会年次大会, 2012.5.30, 横浜市
- ③ 河野晃和, 神田桃吾, 朝元公一, 三崎雅裕, 小柴康子, 石田謙司, 上田裕清, スピロピラン修飾 PDMS による導電性高分子のマイクロコンタクトプリント, 第72回応用物理学会学術講演会, 2011.8.29, 山形市

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: 有機薄膜積層体の製造方法および有機

薄膜積層体

発明者: 上田裕清、三崎雅裕、石田謙司、小柴康子、河野晃和

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特開 2012-190563

出願年月日: 平成23年4月8日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-cx1/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三崎 雅裕 (MISAKI, Masahiro)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環・特命助教

研究者番号: 004628620