

機関番号：12401
 研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2009 ~ 2010
 課題番号：21750185
 研究課題名 (和文) ゴルゲル法を用いて高分子状に成長させた有機 EL 用無機封止膜に関する研究
 研究課題名 (英文) Research of the polymer-like inorganic-encapsulation film fabricated by the sol-gel method
 研究代表者
 福田 武司 (FUKUDA TAKESHI)
 埼玉大学・大学院理工学研究科・助教
 研究者番号：40509121

研究成果の概要 (和文)：

有機 EL は水分や酸素で急速に劣化してしまう。そこで、塗布法の一つであるゾルゲル法を用いた封止技術を検討した。フェニルトリメトキシシランとジエトキシジメチルシランを混合したアルコキシドを用いることで優れた封止性能を有する透明なシリカガラス薄膜の形成に成功した。また、密閉容器中で熱処理を行うソルボサーマル法を利用することで、通常のゾルゲル法では実現が困難な高い封止性能を有するシリカ薄膜の形成に成功した。

研究成果の概要 (英文)：

Moisture and oxygen cause the degradation of an organic light-emitting diode. Therefore, we investigated the encapsulation technique using one solution process, called as the sol-gel process. We successfully achieved the transparent silica glass thin film with the high-encapsulation performances using phenyltrimethoxysilane and diethoxydimethylsilane in the sol-gel starting solution. In addition, the higher encapsulation performance of the silica glass film was also demonstrated using the solvothermal process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：有機エレクトロニクス

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、ゾルゲル、封止、酸化チタン、シリカガラス

1. 研究開始当初の背景

2007 年 12 月にソニー株式会社から 11 インチの有機 EL (Electroluminescence) のディスプレイが発売され、世間の注目を集めたのは記憶に新しい。また、国内外の研究機関から有機 EL を利用したフレキシブルディスプレイに関する発表も多数あり、有機 EL は近未来のディスプレイとして大きな期待が

寄せられている。しかし、有機 EL は使用する有機材料が大気中の酸素や水分によって急速に劣化するという問題を抱えており、実用化に向けて長期信頼性に不安が残っているのが実情である。この問題に対して、通常は図 1(a)に示すようにガラス基板と封止ガラスを組み合わせ、有機 EL を外気から遮断する方式が採用されている。しかし、ディス

プレイの大型化やフレキシブル化が困難である。したがって、次世代の大型フレキシブル有機 EL ディスプレイを実現するためには、フレキシブル基板上にウェットプロセスで成膜が可能な封止膜の開発が必須である。

一般的に、有機 EL では酸素透過率が 10^{-3} ml/m²/day 以下、水蒸気透過率が 10^{-6} g/m²/day 以下という厳しい要求がある。そのため、有機材料を劣化させないように 100 °C 程度の低温で封止膜を成膜するので、封止膜の緻密性が悪く、酸素や水蒸気の透過率が有機 EL に要求されるレベルに達しない。つまり、実用的なフレキシブル有機 EL を実現するためには新しいアイデアに基づく高性能な封止膜が必須となる。

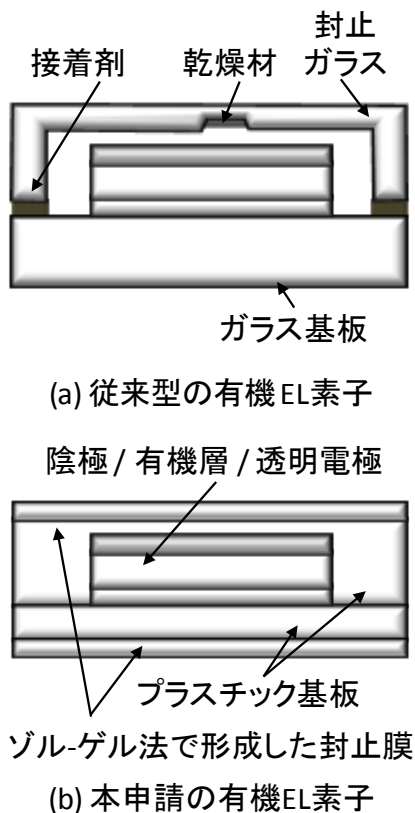


図 1 (a)従来型の封止を行った有機 EL 素子と (b)ゾル-ゲル法で封止膜を形成した有機 EL の断面構造図

2. 研究の目的

本研究では、実用レベルの有機 EL 用の封止膜を実現するために、ゾル-ゲル法を用いて透明かつ酸素・水分透過率の低い封止膜の形成することが最終目的である。ゾル-ゲル法では使用する金属アルコキシド、有機溶媒、水、触媒の種類や混合比率などで形成される封止膜の性能が大きく変化する。そこで、これらのパラメータを変化させて、高い性能を有する封止膜を形成する。さらに、通常のゾル-ゲル法では実現が困難な高い酸素・水分遮断性能を有する封止膜を形成するために

高圧下での熱処理であるソルボサーマルプロセスを合わせて検討した。

3. 研究の方法

本研究の最大の目的である酸素や水分の遮断性の高いフレキシブル封止膜を実現するため、最初の検討としてゾル-ゲルプロセスの最適化を行った。ここで用いるゾル-ゲルプロセスでは、「チタンやシリコンの金属アルコキシド/水/有機溶媒/触媒」を適量で混合、攪拌してゾルゲルの中間溶液とした。また、耐久性試験には Eu 錯体の一種である tris(hexafluoroacetylacetonato)europium(III)(Eu(HFA)₃(TPPO)₂)を利用した。この Eu(HFA)₃(TPPO)₂ に対して紫外光を連続照射すると発光強度が減少する傾向がある。これは、紫外光照射によって有機配位子の分子構造が変化したためである。そのため、Eu(HFA)₃(TPPO)₂ を封止膜で被覆することで大気中の酸素や水分との反応を抑制して、耐久性が向上できる。つまり、紫外光に対する発光強度の経時変化を評価することで、封止膜の酸素や水分遮断性が見積もることが出来る。

ゾル-ゲルプロセスの出発溶液には、様々な材料が用いられるが、透明性と緻密性の両立という観点からシリカガラスと酸化チタンの両方を検討した。しかし、酸化チタンではゾル-ゲル出発溶液中での反応性に富み、Eu(HFA)₃(TPPO)₂ を劣化させてしまうことが分かった。そのため、本報告書ではシリカガラスを用いた封止膜に関する実験結果のみを記載する。

ゾル-ゲルプロセスの出発溶液には、アルコキシドとして TMOS (tetramethoxysilane)、DEDMS (diethoxydimethylsilane)、PTMS (phenyltrimethoxysilane)を用いた。ここで、TMOS:DEDMS と PTMS:DEDMS のモル比率はいずれも 1:0.5 とした。それぞれのアルコキシドに対して純水、エタノール、酢酸を所定の分量を計量・混合して反応を開始させる。マグネティックスターラーを用いて一定時間攪拌した後、石英基板上にスピコート法を用いて成膜した。最後に電気炉中で熱処理を行うことで、重縮合・加水分解反応を進らせてシリカガラスで封止された試料を作製した。

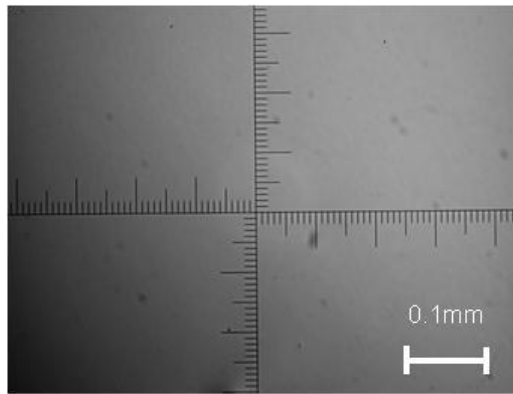
作製した試料は PL (Photoluminescence) 量子効率及び紫外線照射時における PL 強度の経時変化をそれぞれ測定した。PL 強度の経時変化は蛍光分光光度計 (FluoroMax-3, Horiba Jovin Yvon) を用いて測定した。PL 強度の経時変化も同様に蛍光分光光度計を用いて波長 350 nm、強度 6.95 mW/cm² の紫外光で連続的に励起した状態で測定した。また、PL 量子効率は発光量子効率測定装置 (QEMS-2000, Systems Engineering) を用い

て、励起波長は 375 nm とした。さらに、封止膜を形成することによる耐熱性の向上を評価するために窒素置換したグローブボックス中で 120 から 220 °C の条件で 2 時間熱処理を行った。その後、PL 量子効率を測定して $\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ の耐熱性を評価した。

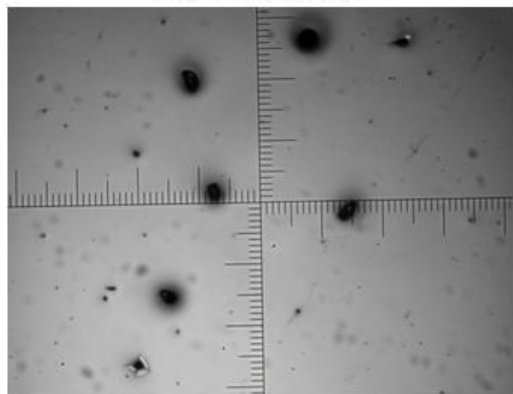
4. 研究成果

4-1. アルコキシド依存性

図 2(a)と(b)にそれぞれアルコキシドとして PTMS:DEDMS と TMOS:DEDMS を用いて作製した封止膜の光学顕微鏡画像を示す。PTMS:DEDMS を用いた場合には透明な封止膜が作製出来たが、TMOS:DEDMS を用いた場合には黒い点々が多数発生した。有機 EL の封止膜には高い可視光透過率が要求されるので、アルコキシドとしては PTMS:DEDMS が最適であることが分かった。



(a) PTMS/DEDMS



(b) TMOS/DEDMS

図 2 (a) PTMS:DEDMS と (b) TMOS:DEDMS を用いて形成した封止膜の光学顕微鏡写真

図 3 は作製したサンプルに紫外光を連続照射した場合の PL 強度の経時変化を示す。比較用のスピコート膜では急速に PL 強度が低下していることが分かる。TMOS:DEDMS を用いて形成した封止膜では、スピコート

膜と同程度の劣化性能になったが、PTMS:DEDMS を用いた場合には光劣化特性は大きく向上した。この結果は、ゾル-ゲル法を用いて形成したシリカガラス封止膜が高い水分・酸素遮断性能を有していることを示している。そのため、大気中の酸素や水分と $\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ が反応することを抑制したと結論付けられる。また、今回は $\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ を用いたが、この結果は全ての有機材料の適応可能であるために、本成果は幅広い展開が期待される。

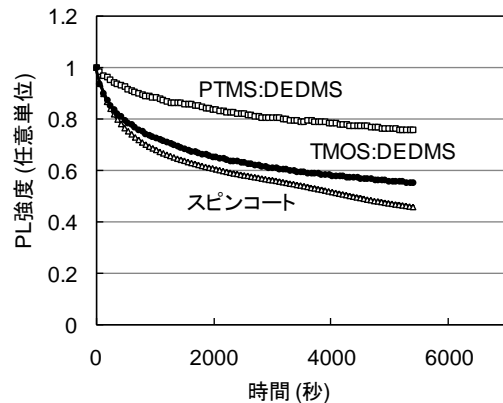


図 3 シリカガラス封止膜で被覆した $\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ の光劣化特性

図 4 に熱処理温度を変化させた作製したサンプルの PL 量子効率の測定結果を示す。比較用のスピコート試料では 140°C から急速に PL 量子効率が低下してしまった。この結果は、高温での熱処理によって $\text{Eu}(\text{HFA})_3(\text{TPPO})_2$ の分子構造が変化したためであると考えられる。それに対して、PTMS:DEDMS を用いて形成した封止膜では 180°C 程度まで PL 量子効率の低下が見られなかった。この結果は、この封止膜が紫外光に対する劣化だけでなく、耐熱性も向上させることが出来ることを示している。

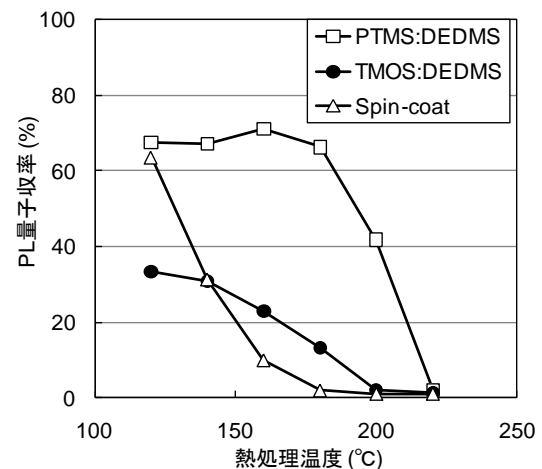


図 4 熱処理温度を変化させたサンプルの PL 量子効率と熱処理温度の関係

図5はアルコキシドにPTMS:DEDMSを用いた場合に熱処理温度を120、140、160°Cと変化させたサンプルの光劣化特性を示す。この結果から、140°Cの場合に最も優れた光劣化特性を示していることが分かった。また、ここで示した結果は熱処理温度が高い方がシリカガラス封止膜の緻密度が向上して酸素や水分の遮断性能が向上するが、熱処理温度が高くなるとEu錯体の分子構造が変化してしまったためである。

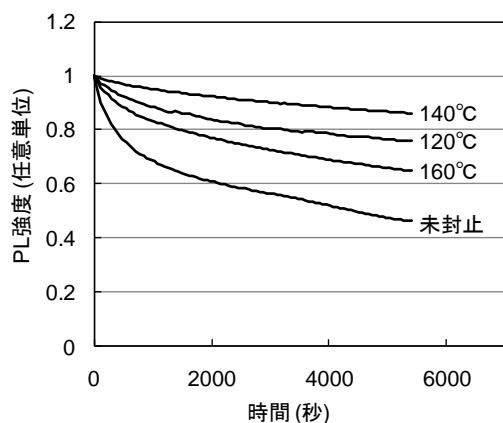


図5 熱処理温度を変化させたサンプルの光劣化特性

4-2. ソルボサーマル法

通常のゾル-ゲルプロセスでは必然的にシリカガラス中に有機成分が残留してしまう。この有機成分は酸素や水分の遮断性能が通常の無機ガラスと比較して圧倒的に低い。そのため、有機成分を含有したガラス薄膜では有機ELの実用的な封止膜を実現できるほどの高い封止性能は得られない。これを除去する方法としては、850°C以上の高温での熱処理があるが、有機材料やプラスチック基板の耐熱性を考慮すると現実的ではない。そのため高圧下での熱処理であるソルボサーマル法を用いて封止膜の緻密化を試みた。

図6にソルボサーマル法と通常の熱処理で作製したサンプルの光劣化特性を示す。ここで、ゾル-ゲル出発溶液の組成や混合条件などは同一であり、唯一の相違点は熱処理時の圧力である。ここで、圧力は数100kPa程度であった。そのため、図6の結果は高圧下での熱処理で形成されたシリカガラス封止膜が緻密になったことを示唆している。その結果、Eu錯体と大気中の酸素・水分の反応が抑制されて、紫外光照射時のPL強度の低下を抑制できたと結論付けられる。

以上の結果をまとめると、透明な封止膜の形成にはPTMSとDEDMSというアルコキシドの組み合わせが最適である。また、ソルボサーマル法を用いることで従来手法では実現が困難な高い封止性能を有するシリカ

ガラス薄膜の形成に成功した。今後は有機ELなどの具体的な素子への応用を行い、本手法の有用性を実証していく。

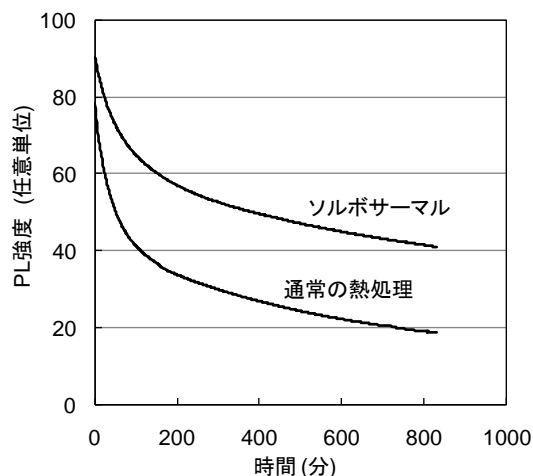


図6 ソルボサーマル法と通常の熱処理で作製したサンプルの光劣化特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① Takeshi Fukuda, Shuhei Yamauchi, Zentaro Honda, Norihiko Kamata, and Naoto Kijima, Stability of sol-gel derived glass coated Eu-complex using deuterated methanol, Phys. Status Sol-Rap. Res. Lett., 査読あり, Vol.3, No.9, pp.296-298 (2009).
- ② 山内 修平, 福田 武司, 本多 善太郎, 木島 直人, 鎌田 憲彦, ゾル-ゲルガラスで封止したEu錯体含有蛍光薄膜の信頼性向上, 照明学会誌, 査読あり, Vol.93, No.11, pp.790-793 (2009).
- ③ Takeshi Fukuda, Shuhei Yamauchi, Zentaro Honda, Naoto Kijima, and Norihiko Kamata, Improved Stability of Organic-Inorganic Composite Emitting Film with Sol-Gel Encapsulated Eu-Complex, Opt. Mater., Vol.32, pp.207-211 (2009).

[学会発表] (計5件)

- ① 秋山 真之介, 加藤 さやか, 福田 武司, 本多 善太郎, 鎌田 憲彦, 木島 直人, ソルボサーマル法を用いてガラス被覆したEu(TTA)₃phenにおけるアルコキシシランの影響, 第58回応用物理学学会関係連合講演会, 26p-BW-18, 神奈川工科大, (2011年3月24日).
- ② Sayaka Kato, Shinnosuke Akiyama, Takeshi Fukuda, Zentaro Honda, Norihiko Kamata, and Naoto Kijima, Improved stability of glass-coated Eu-complex using solvothermal

synthesis, the 17th International Display Workshops, Vol.2, pp.1069-1072, Fukuoka International Congress Center (2010年12月3日).

- ③ Takeshi Fukuda, Shinnosuke Akiyama, Sayaka Kato, Zentaro Honda, Norihiko Kamata, and Naoto Kijima, "Influence of Organic Solvent on Optical Degradation Characteristics of Sol-Gel Glass Coated Eu-Complex", the 17th International Display Workshops, vol.2, pp.1065-1068 Fukuoka International Congress Center (2010年12月3日).
- ④ 加藤 さやか, 秋山 真之介, 福田 武司, 本多 善太郎, 鎌田 憲彦, 木島 直人, ソルボサーマル法を利用したガラス封止 Eu 錯体におけるジクロロメタンの影響, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 14a-ZM-3, 長崎大学 (2010年9月14日).
- ⑤ Takeshi Fukuda, Sayaka Kato, Zentaro Honda, Norihiko Kamata, and Naoto Kijima, Optical Degradation Characteristics of Eu-Complex-Based Organic-Inorganic Emitting Material Using Solvothermal Synthesis, The Third International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, p.9, Toyama International Conference Center (2010年6月22日).

6. 研究組織

(1)研究代表者

福田 武司 (FUKUDA TAKSHI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：40509121