

ゾルゲル法を用いた有機無機ハイブリッドEL薄膜の開発

庄山昌志*, 世古成樹**, 宇野貴浩**, 久保雅敬**, 伊藤敬人**

Development of Organic/Inorganic Hybrid Electro Luminescence Thin Films by the Sol-Gel Method

Masashi SHOYAMA, Shigeki SEKO, Takahiro UNO, Masataka KUBO
and Yoshihito ITOH

Organic/inorganic hybrid electroluminescence (EL) thin films were successfully prepared by the sol-gel method to improve the durability to the air or water component. Poly-phenylene-vinylene (PPV) and tetra-ethoxy-silane (TEOS) were used as EL material and inorganic glass component, respectively, and the hybrid thin films were prepared by the spin-coating method. As a result, addition of dimethyl-diethoxy-silane (DMES) to the PPV/TEOS was very effective to obtain the crack-free hybrid thin film.

Key words : electroluminescence, organic/inorganic hybrid, thin film, sol-gel method

1. はじめに

有機ELは自発光デバイスであり、高輝度、高コントラスト、高速応答性、広視野角など優れた特性を有している。有機ELの研究において、大きなブレイクスルーは、1987年のTangらによるトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(Alq_3)という低分子系EL材料の報告であり¹⁾、それ以降、各種ドーピング²⁾や三重項励起子を利用したリン光材料の開発³⁾、および高い量子効率と白色発光を目的としたマルチフォトン構造など⁴⁾、国内外での研究開発が盛んに行われている。

有機ELは、電極間に有機化合物の薄膜が挟まれたサンドイッチ状の構造を有するディスプレイデバイスである(図1)。それぞれの電極から移動してくる電子と正孔が、有機EL層中で再結合することにより生じる、EL分子の励起とそれに引き続く発光現象を利用するものである。

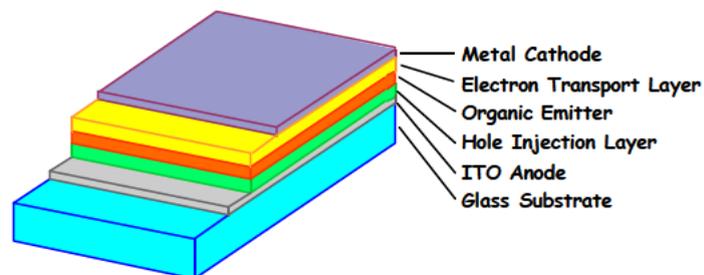


図1 有機EL素子の構造

しかし、一般に有機EL分子は、空気中の酸素や湿気による酸化反応や加水分解反応などの劣化反応を受けやすく、そのために発光寿命が短い欠点が指摘されている。そのために、発光素子全体を封止缶とよばれるシールド技術によって空気と遮断することが行われている(図2)。これは、素子全体を窒素ガスで覆い、さらに、乾燥剤によって水分を捕捉するというものである。しかし、このような封止缶は、素子の構造を複雑にし、製造コスト的にも不利である。

* 工業研究部電子材料研究グループ

** 三重大学工学部分子素材工学科

3 . 結果と考察

バルク成形条件と同様に ,MEH-PPV ,テトラエトキシシラン , ジオキサン , 1 規定塩酸 , 及び乾燥制御剤としてのジメチルスルホキシド (DMSO) の混合物をガラス基板の上にスピコートし ,その後 , 基板を 80 度に保持した電気炉内に 1 時間放置することにより 硬化させ ,ハイブリッド薄膜を得た . 見かけ上は均一のハイブリッドが形成されたようであった . しかし , 陰極材料であるアルミニウムの蒸着を行ったところ , アルミニウム薄膜には多くのはがれが観測された (図 5) .

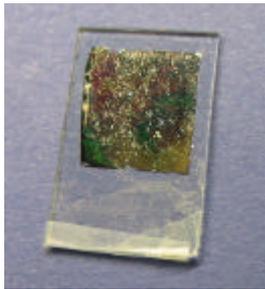


図 5 アルミニウム薄膜のはがれ

このようなはがれの原因としては , ハイブリッド中に残存する高沸点溶媒である DMSO が , アルミ蒸着時に気化したためであると推定した . そこで , DMSO を含まない MEH-PPV , テトラエトキシシラン , ジオキサン , 及び 1 規定塩酸の混合物をスピコートし , 同様な方法で硬化反応を行った . しかし , 得られたハイブリッドの表面には数多くのクラックが生じ , 均一な薄膜が形成しなかった (図 6) .

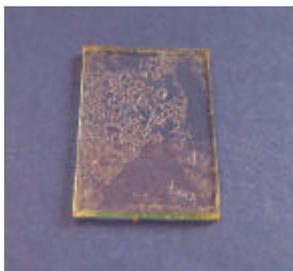


図 6 多数のクラックが生じたハイブリッド薄膜

すなわち , テトラエトキシシランのゾル - ゲル法から導かれる酸化ケイ素ネットワーク構造においては , 全てのケイ素原子が架橋形成に参与している (4 点架橋) , 丈夫な被膜が得られる反面 , 乾燥制御剤の存在しない硬化反応においては , 急速な体積収縮のために亀裂が生じたと考えられる (図 7) .

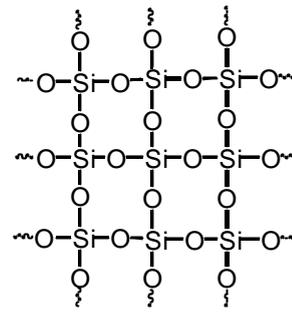


図 7 テトラエトキシシランのゾル - ゲル法から得られる 4 点架橋構造のゲル

そこで , 密な網目状構造を緩和し , 生成ゲルの柔軟性を向上させることができれば , 高沸点の乾燥制御剤を使用しなくても亀裂の防止が可能になると考えた . 具体的には , 3 点架橋剤であるメチルトリエトキシシラン , 2 点架橋剤であるジメチルジエトキシシラン , 及び柔軟なポリシロキサン構造を有する 2 官能性のシラノール末端ポリジメチルシロキサンをゾル - ゲル反応における添加剤として用いることにした (図 8) .

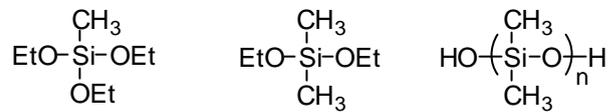


図 8 種々の添加剤の化学構造

MEH-PPV を 1 mg 使用し , テトラエトキシシランに上述した添加剤を加え , バルク成形条件におけるゾル - ゲル法を行った . 添加剤の添加量を変えて行ったゾル - ゲル反応の結果を表 1 にまとめる .

表 1 ゾル - ゲル反応結果

(EtO) ₄ Si	Additive			Appearance
	(EtO) ₃ SiCH ₃	(EtO) ₂ Si(CH ₃) ₂	HO-($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}$) _n -H	
・g	・g	・g	・g	
1.00	1.00	-	-	Crack
1.50	0.50	-	-	Crack
1.65	0.35	-	-	Crack
1.00	-	1.00	-	Turbid
1.50	-	0.50	-	Clear
1.65	-	0.35	-	Clear
1.00	-	-	1.00	Phase Separation
1.50	-	-	0.50	Phase Separation
1.65	-	-	0.35	Phase Separation

Conditions: MEH-PPV, 1 mg; dioxane, 3 mL, 1N HCl, 0.5 mL, 100 °C, 48 h
Mn of Silanol-Terminated Poly(dimethylsiloxane) = 4,000

まず、3点架橋剤であるメチルトリエトキシシランについては、添加量を変えてゾルゲル法を行っても、すべての場合に、得られたゲルに亀裂が観測された。すなわち、3点架橋を導入しても、なお、もろい性質の改善には不十分であったことがわかった。また、最も柔軟性を付与すると考えられるシラノール末端ポリジメチルシロキサンを添加した系では、亀裂のない比較的柔らかいゲルが得られたものの、有機高分子が析出し、不均一なゲルが得られた。この理由としては、ポリシロキサンと有機EL高分子との低い相溶性のために、相分離が起こったためであると説明できる。一方、2点架橋剤であるジメチルジエトキシシランを添加した場合、テトラエトキシシランと同量のジメチルジエトキシシランを添加した場合は、有機ポリマーの析出に由来する濁ったゲルが得られたが、添加量を減少させることにより、有機ポリマーの析出が肉眼上観測されず、また、亀裂のない均一な透明ゲルを得ることができた。すなわち、ジメチルジエトキシシランを適量添加することで、ゾルゲル法によるハイブリッドの薄膜成形が可能になることが示唆された。

以上の実験によって得られた知見をもとにして、テトラエトキシシランの重量に対して1/3のジメチルジエトキシシランを添加し、溶媒としてジオキサン、酸触媒として1規定塩酸を用いてゾル液を調製し、ITOガラス基板上にスピコートしてから、電気炉内で硬化反応を行い、さらに、アルミ蒸着を行った(図9)。

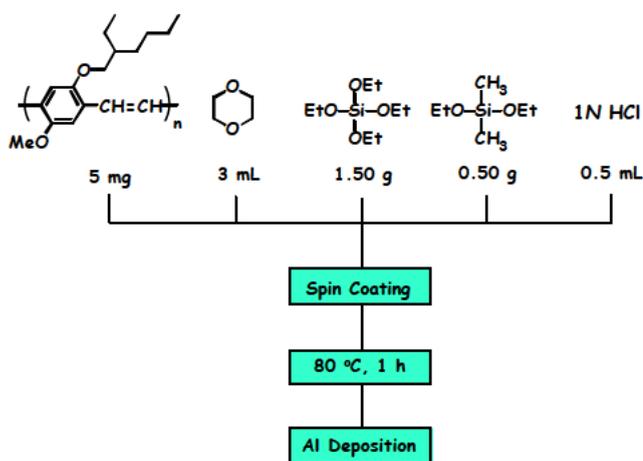


図9 薄膜ハイブリッドの調製手順

得られたハイブリッドは見かけ上均一で、蒸着したアルミにもはがれや剥離が観測されなかった(図10)。すなわち、高沸点溶媒である乾燥制御剤を添加しなくても、架橋点をコントロールすることにより、蒸着特性に優れ、亀裂のない均一なハイブリッド薄膜が得られることがわかった。

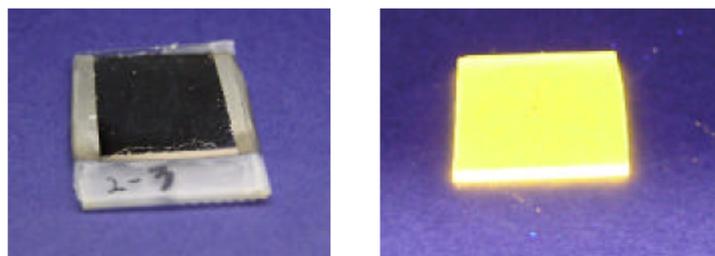


図10 ハイブリッド薄膜から成る発光素子

4. まとめ

代表的な有機EL高分子であるMEH-PPVを、ゾルゲル法により無機ガラスとハイブリッド化し、その薄膜化に成功した。薄膜の硬化反応中の亀裂を防止するために、各種添加剤の効果を調べ結果、2点架橋剤としてのジメチルジエトキシシランを適量添加することで、相分離に由来する有機EL高分子の析出やゲル表面に亀裂やはがれのない均一なハイブリッド薄膜が得られることがわかった。

また、この薄膜成形においては、乾燥制御剤を使用していないので、ハイブリッド中に高沸点溶媒が残存することがなく、蒸着特性が優れていることがわかった。

参考文献

- 1) Tang, C.W. and Van Slyke, S.A., Organic electroluminescent diodes, Applied Physics Letters, 51, P.913 (1987)
- 2) Tang, C.W. and Van Slyke, S.A. and Chen, C.H., Electroluminescence of doped organic thin films, Journal of Applied Physics, 65, P.3610 (1989)
- 3) Baldo, M.A., Lamansky, S., Burrows, P.E., Thompson, M.E. and Forrest, S.R., Very high-efficiency green organic light-emitting devices on electroluminescence, Applied Physics Letters, 75, P.4(1999)

- 4) Kido, J., et al., 2003 SID International Symposium Digest of Technical Papers, Vol., 30, Book2, 964-965(2003)
- 5) C. Takimoto, M. Kubo, T. Uno, and T. Itoh, Preparation of Pi-Conjugated Polymer-Silica Composite by Sol-Gel Method, Polym. Prep. Jpn., Vol. 51, 2290-2291 (2002)
- 6) T. Mori, M. Kubo, T. Itoh, and M. Kawaguchi, Synthesis of Pi-Conjugated Poly(arylene vinylene)/Silica Composite by Sol-Gel Method, Polym. Prep. Jpn. Vol. 52, (2003)
- 7) M. Kubo, C. Takimoto, T. Mori, T. Uno, and T. Itoh, Preparation of Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV)/Silica Composite by Sol-Gel Method, Materials Research Bulletin (in review)