

資 料

窒化炭素系蛍光体の作製と面状発光素子への応用

井上 淳*・田島 政弘*・塩村 隆信**

1. 目 的

米国コダック社の W. C. Tang らの発表¹⁾ がブレイクスルーとなった有機エレクトロルミネッセンス (以下 有機 EL と略す) 研究は、近年目覚ましい進歩を遂げつつある。ディスプレイ用途としては、携帯端末用として使用される 5 インチ以下のものから、現在では、家庭用テレビを意識した 55 インチディスプレイの販売も始まりつつある。一方で、城戸らによる白色発光有機 EL の発表²⁾ により、一般照明用途への有機 EL の適用が可能となり、一部サンプル出荷が始まっている。しかし、現時点で有機 EL デバイスは高価格であるため、携帯端末用ディスプレイを除いて広く普及するには至っておらず、更なる低価格化が必要となる。

有機 EL は有機物を電極で挟み込んで外部回路から正孔と電子を注入することにより発光層でそれらが再結合し発光する。発光層に用いる発光材料は、輝度、効率、安定性、組み合わせ材料との相性等、複数の特性が要求され、まさに有機 EL の中心技術のひとつといえる。現在は、三重項励起状態から基底状態への遷移による発光が可能で、いわゆるリン光材料が多く用いられる。これらリン光材料は主にイリジウム錯体であり、貴金属であるイリジウムを含むことや合成や昇華精製等のプロセスに手間がかかるために非常に高価である。このため、安価な原料を用いて簡便な方法で発光材料が大量合成可能となれば、有機 EL パネルの低価格化に貢献できると考えられる。

有機物層の成膜は、真空蒸着法等によるドライプロセスと、溶液を用いてスピコート法やディップコート法等によるウェットプロセスに大別される。このうちドライプロセスは有機物層の多層化が可能で高性能デバイスの作製が比較的容易であるが、大型ディスプレイを作製する際の RGB 領域の塗り分けにおいて、マスクの制御や位置合わせが困難となり、また、真空装置を用いるため、製造装置が高価となるといった問題がある。それに対しウェットプロセスは、多層化は困難であるが、インクジェット法やグラビア印刷等の印刷技術により、大面積に RGB 領域の塗り分けを簡便に行うことができる。また、真空装置を用いないため、成膜装置自体が低価格で構成できることや、フレキシブル基板を用いた Roll-to-Roll 印刷により、

*環境技術グループ, **技術部長

製造コストが抑えられると期待されている。

我々はこれまでに、トリアジン骨格を有するメラミン (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine; $C_3N_3(NH_2)_3$ (melamine)) を熱処理することにより、紫外線照射下室温で青色の蛍光を示す窒化炭素系粉末蛍光体の作製に成功している^{3)~5)}。しかし、本蛍光体は有機溶媒に不溶であったため、ウェットプロセスを用いた有機 EL 素子の作製には適さない。また、発光色も青色のみであった。そこで、ウェットプロセスによる有機 EL 素子の作製を目指し、有機溶媒に可溶で、かつ、様々な色に発光する新規蛍光体の合成を目指した。その結果、メラミン類似化合物を熱処理することにより溶媒可溶性を有する窒化炭素系蛍光体の開発に成功し、ウェットプロセスによる成膜も可能となった。さらに、作製した蛍光体の面状発光素子への適用を検討したので報告する。

2. 方 法

2.1 蛍光体の調製

原料には、メラミンと同じくトリアジン骨格を有するベンゾグアナミン (和光純薬工業製、純度 99.0%) を用いた。ベンゾグアナミン約 2g をムライト製るつぼに入れ蓋を被せ、マッフル炉 (ADVANTEC 製、KM-160) により、所定の温度および時間で熱処理をすることにより蛍光体の作製を試みた。昇温速度は 10℃/min. とし、熱処理温度を 250 ~ 375℃ の間で変化させた。なお、熱処理時間はすべて 2 時間とし、大気圧雰囲気にて行った。熱処理後は、るつぼをマッフル炉から取り出し室温で自然冷却した。ベンゾグアナミンの融点 ($m_p=228^\circ C$) 以上の温度で熱処理を施しているため、マッフル炉から取り出した直後は液体であるが、冷却により一塊の固体となる。このため、試料はメノウ製乳鉢・乳棒で粉末状とした。図 1 に原料として用

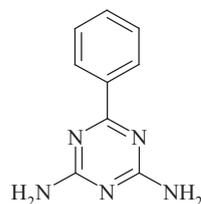


図 1 ベンゾグアナミンの構造式

いたベンゾグアナミンの構造式を示す。ベンゾグアナミンは熱処理により二つのアミノ基を介して鎖状に重合すると予想される。

2.2 蛍光の評価

肉眼によるフォトルミネッセンス観察は、紫外線ランプ（東芝製、FL20S・BLB 20W）からの紫外線を試料に照射することにより行った。本紫外線ランプは波長 352nm にピークを持つ紫外線を照射することができる。蛍光スペクトル測定には分光蛍光光度計（日本分光製、FP-6500）を用いた。メノウ製乳鉢・乳棒で粉末状とした試料を装置付属の粉体測定用ホルダーに充填し、測定を行った。励起光源には 150W のキセノンランプを用い、一定断面積を有する励起光を試料に照射した。また、測定は室温・大気中にて行った。

2.3 溶媒可溶性の評価

作製した蛍光体を各種溶媒と混合することで、溶媒可溶性の確認を行った。溶媒は、超純水、エタノール、アセトン、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラヒドロフランの 6 種類とした。代表例として 325℃ で熱処理を行った蛍光体 10mg に各種溶媒 1mL を添加後、超音波洗浄機で 15min 処理した後の溶け残りの有無を目視にて観察した。

2.4 有機 EL 素子の作製

基板にはインジウム錫酸化物 (Indium Tin Oxide:ITO) 薄膜付きガラス基板(三容真空工業製, 有機 EL 用 ITO 膜)を用いた。ガラス基板の厚さは 0.7mm, ITO の膜厚は約 150nm, 抵抗値は約 $12 \Omega / \square$, 平均粗さは約 1.5nm である。基板を所定のサイズに切り出し、一部に市販のビニールテープを貼り付けた後に塩酸に 15 分間浸漬させることにより ITO の不要部分をエッチングした。ビニールテープを剥がした後、超純水、クロロホルム、エタノールおよびアセトンを用いてそれぞれ 15 分間の超音波洗浄を行い、さらに、紫外線-オゾン洗浄装置 (Filgen 製, UV-253) による洗浄を 10 分間行うことで、基板表面に付着した粉塵および有機物の除去を行った。

基板洗浄後、正孔注入層として Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) /poly (styrenesulfonate) : PEDOT:PSS (Heraeus 製, CLEVIOS P VP Al 4083) をスピンコート法により成膜した。スピンコート条件は、2000rpm, 60sec. とし、約 40nm の膜厚を得た。成膜後、ホットプレートにて 120℃, 10 分間加熱乾燥を行い、その後、スピンコート法により発光層の成膜を行った。発光層成膜用の溶液は、ホスト材料のポリビニルカルバゾール (Poly (N-vinylcarbazole) : PVK) (Aldrich 製), 電子輸送性材料のオキサジアゾール誘導體 (1,3-Bis [2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl] benzene:OXD-7) (ohjec 製) および作製した蛍光体を 100 : 80 : 5 の重量比で混合し、1,2-ジクロロエタンに溶解させて作製した。濃度は、PVK の重量が溶媒の 1wt.% とした。成膜前、溶液は

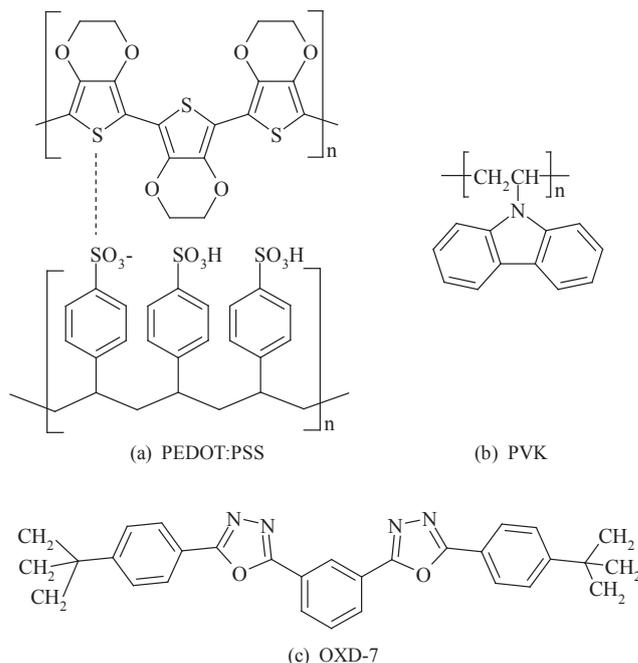


図2 使用した有機材料の構造式

20 μ m のメンブレンフィルターにてろ過し、粉塵除去を行った。スピンコート条件は 2000rpm, 60sec. とし、約 100nm の膜厚を得た。成膜後、ホットプレートにて 80℃, 10 分間加熱乾燥を行った。図2に使用した有機材料の構造式を示す。

正孔注入層および発光層成膜後、基板を真空蒸着装置 (ULVAC 製, VPC-260F) に設置し、電子注入層および陰極の形成を行った。ここで、電子注入層はフッ化セシウム (CsF), 陰極はマグネシウム : 銀 (Mg:Ag) / 銀 (Ag) の二層とした。各層の膜厚は水晶振動子式膜厚測定器により測定し、膜厚は CsF (2nm) / Mg:Ag (150nm) / Ag (50nm)

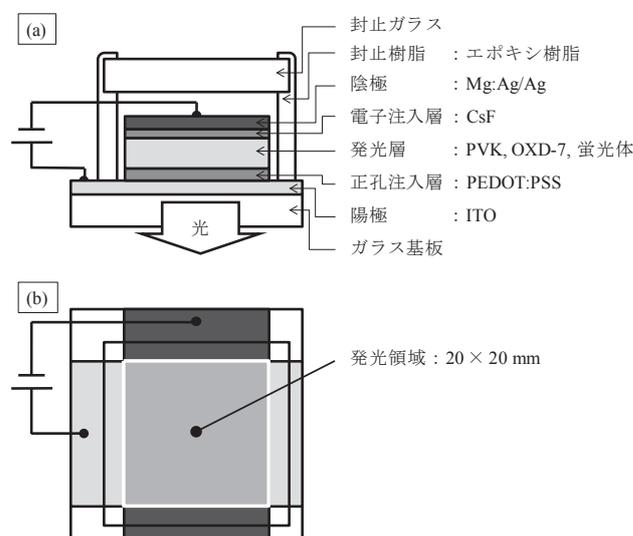


図3 有機 EL 素子の (a) 断面図および (b) 正面図

とした。真空蒸着装置による成膜後、基板をグローブボックス（美和製作所製，DBO-1NKP-SH）に導入し，低酸素，低湿度の窒素雰囲気下において，スライドガラスおよびエポキシ樹脂を用いて封止を行った。

図3に素子の(a)断面図および(b)正面図を示す。なお，発光領域は20×20mmとした。ただし，電圧-電流-輝度特性の測定に用いた素子の発光領域は2×2mmとした。

2.5 有機EL素子の評価

作製した素子は直流電源（松定プレジジョン製，P4K36-0.1）により駆動し，発光の確認を行った。発光波長はマルチチャンネル分光器（浜松ホトニクス製，PMA-12）により測定した。また，電圧-電流-輝度特性の測定は，ソースメーター（KEITHLEY製，2400）により素子に電圧を0.2V間隔で印加した時の電流値を測定すると同時に，輝度計（コニカミノルタ製，LS-100）により輝度を測定した。

3. 結果

3.1 蛍光の確認

図4に，ベンゾグアナミンおよび熱処理温度を250～375℃と変化させて作製した窒化炭素系蛍光体の写真を示す。図4において，(a)は蛍光灯下，(b)は紫外線ランプ下の写真である。図4(a)でわかるように，原料であるベンゾグアナミン粉末は白色であったが，熱処理温度を高くするに従い，薄黄色，黄色，橙色の粉末が得られた。また同図(b)より，紫外線照射時において，原料のベンゾグアナミンは蛍光を示さないが，熱処理を施すことで得られた粉末は，室温で青色，水色，黄緑色，黄色と様々な色に発光することが確認された。

3.2 蛍光スペクトルの測定

図5に，ベンゾグアナミンおよび熱処理温度を250～375℃と変化させて作製した粉末の蛍光スペクトルを示す。図5より，原料であるベンゾグアナミンは蛍光を示さないが，熱処理を行うことで得られた粉末は蛍光を示すことが再確認された。蛍光強度は熱処理温度を高くするに従い次第に増加し，325℃において最大となった。その後，さらに熱処理温度を高くした場合は，蛍光強度は次第に減少す

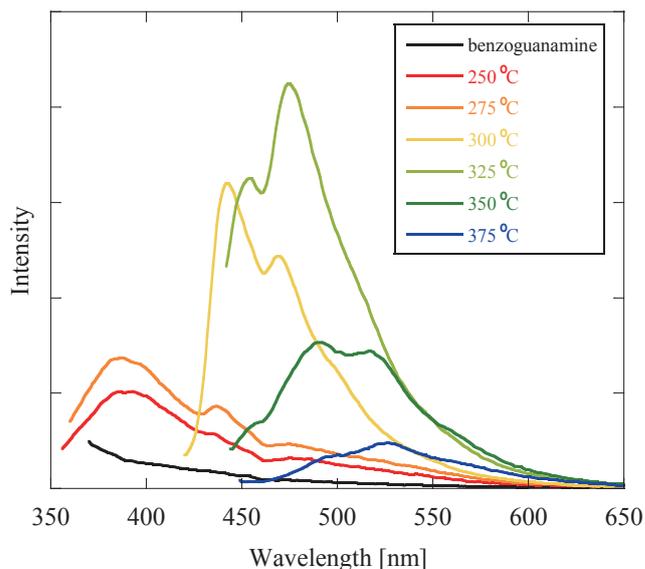


図5 ベンゾグアナミンおよび蛍光体の蛍光スペクトル

ることが確認された。また，熱処理温度を増加させることにより発光波長は次第に長波長側へシフトした。なお，最大の発光強度が得られた325℃処理で作製した粉末におけるピーク波長は約475nmであった。

3.3 溶媒可溶性の確認

表1に溶媒可溶性の評価結果を示す。表において，○は可溶（溶け残りなし），△は難溶（溶け残りあり），×は不溶（もしくはごく微溶）を表している。粉末状態で最も強い蛍光を示した325℃で熱処理をして得られた蛍光体は，超純水には不溶であり，エタノールには難溶であったが，アセトン，クロロホルム，ジクロロエタン，テトラヒドロフランには可溶であることがわかった。他の温度で熱処理した蛍光体の溶解性や各種溶媒への溶解度等は今後調査する必要があるが，上記の溶媒に可溶であったことから，本蛍光体のウェットプロセスによる薄膜化が可能となり，有機EL素子への適用の可能性が示唆された。

3.4 有機EL素子の発光の確認

前報³⁾にて報告したメラミンを原料として得られた蛍光体は，各種有機溶媒に不溶であったため，ウェットプロセスを用いた有機EL素子の作製は不可能であった。しか

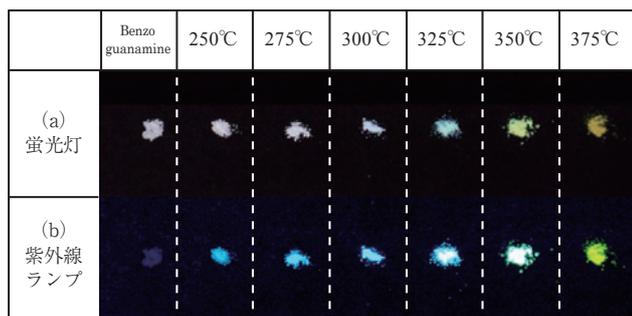


図4 (a)蛍光灯下，(b)紫外線ランプ下における蛍光体粉末写真

表1 熱処理温度325℃で作製した蛍光体の溶媒可溶性

溶 媒	可溶性
超純水	×
エタノール	△
アセトン	○
クロロホルム	○
ジクロロエタン	○
テトラヒドロフラン	○

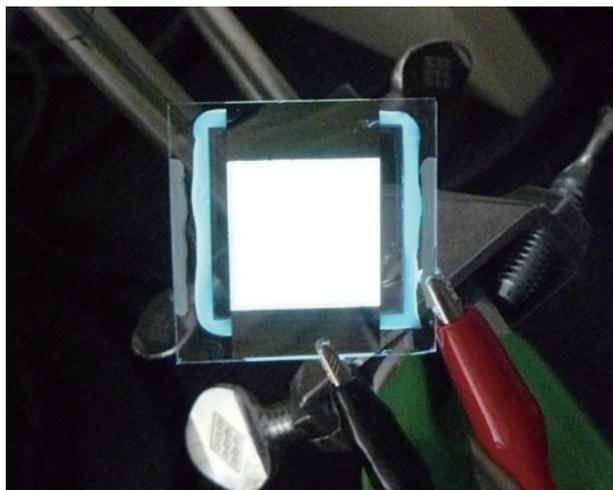


図6 有機EL素子の発光の様子

し本報の蛍光体はアセトン、クロロホルム等の有機溶媒に可溶であったため、ウェットプロセスによる有機EL素子への適用を試みた。作製した蛍光体単体では発光する素子が作製できなかったため、宿主材料にPVKを用いて、ゲスト材料として作製した蛍光体を分散させることで発光素子を作製した。また、PVKが正孔輸送性を持つことから、キャリアバランスを整えるために電子輸送性を有するOXD-7を混合した。

図6に作製した有機EL素子の発光の様子を示す。なお、蛍光体は350℃熱処理の蛍光体粉末を用いた。作製した素子に電流を印加することにより、面状の発光が確認された。写真では水色に見えるが、目視観察では蛍光体からの発光と思われる黄緑色の発光色であった。

3.5 有機EL素子の発光スペクトルの測定

図7に発光スペクトルを示す。発光波長は500nm付近を中心とし、400 nm から600 nm 付近にかけてブロード

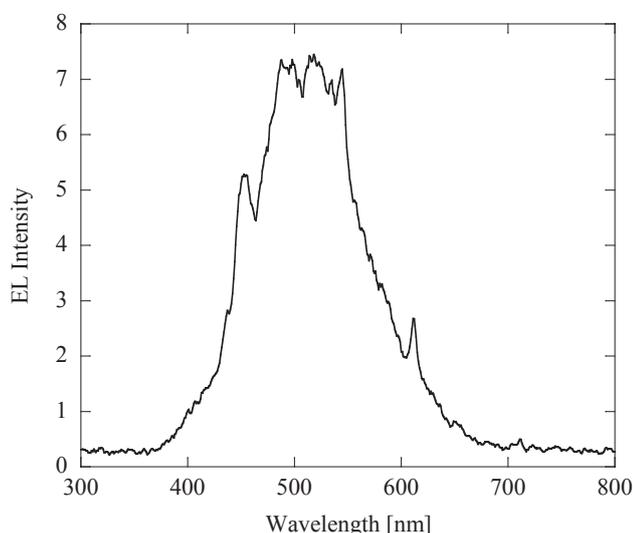


図7 有機EL素子の発光スペクトル

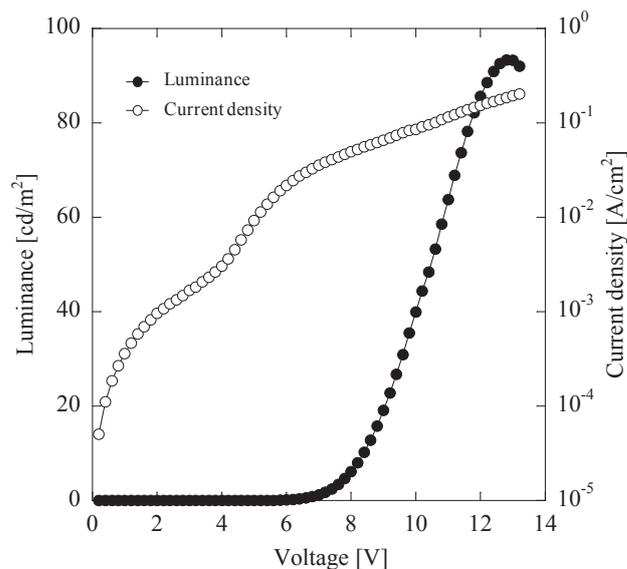


図8 電圧-電流密度-輝度特性

なスペクトルであることが確認された。蛍光体の作製において、蛍光体原料をるつぽに入れ熱処理するのみであることから重合度が一定ではなく異なる重合度の材料が混在していることが予想され、これにより発光波長がブロードになったと考えられる。今後は蛍光体作製手法の検討、もしくは高純度化により蛍光体の色純度の向上が必要となる。

3.6 有機EL素子の電圧-電流密度-輝度特性の測定

図8に電圧-電流-輝度特性を示す。7V程度から発光が確認され、印加電圧約13Vにおいて最大輝度約95cd/m²を示した。今回の素子においては輝度が弱いものしか作製できなかったが、素子構造の最適化を行うことにより、輝度の更なる向上は可能であると考えられる。

文 献

- 1) C. W. Tang; S. A. VanSlyke. Organic Electroluminescent Diodes. Applied Physics Letters. 1987, 51(12), p.913-915.
- 2) J.Kido; M.Kimura; K.Nagai. Multilayer White-Light- Emitting Organic Electroluminescent Device. Science. 1995, 267, p.1332-1334.
- 3) 井上淳, 田島政弘. 窒化炭素蛍光体の調製と発光特性. 島根県産業技術センター研究報告. 2009, 45, p.15-18.
- 4) 島根県. 蛍光材料の製造方法. 特開 2008-101094. 2008-5-1.
- 5) 島根県. 蛍光体複合化多孔体及びその製造方法. 特開 2008-144012. 2008-6-26.