2. インクジェット法で作製したフレキシブル有機ELディスプレイ

(正会員) 鈴木充典[†], 深川弘彦[†], (正会員) 中嶋宜樹[†], (正会員) 都築俊満[†],
(正会員) 武井達哉[†], (正会員) 山本敏裕[†], (正会員) 時任静士[†]

キーワード ■ インクジェット法, 有機EL, フレキシブルディスプレイ, リン光性ポリマ, 粘度

1 ま え が き

地上デジタル放送サービスの一つである「ワンセグ放送」が開始され、携帯電話を用いた屋外でのテレビ視聴も可能となった。このような携帯型ディスプレイの将来の発展型として、丸められるフレキシブルディスプレイが予想される。フレキシブルディスプレイは非常に薄く軽量で、丸めて収納できることから、ある程度大きなディスプレイでも容易に携帯することができるといった特徴を持つ。ディスプレイの方式としては、電子ペーパーや液晶、有機ELなどさまざまな方式が提案されているが^{1)~9)}、テレビ放送の受信を考慮すると、フルカラー化が可能で優れた動画表示性能をもつ有機ELが有力である。実際に柔軟なプラスチックフィルムを基板に用いた有機ELディスプレイの試作が報告されており^{5)~9)}、有機ELディスプレイが動画対応フレキシブルディスプレイの実現に有望であることを示している。

有機ELディスプレイの画素形成方法として、印刷技術の活用が注目されている。中でもインクジェット法は版を必要としないオンデマンド印刷が可能であり、高い材料利用効率を持つ。また高精細化も可能であり、202ppiの解像度を持つ有機ELディスプレイがインクジェット法で試作されている¹⁰⁾。このようなインクジェット法に利用可能な材料として、ポリマ材料、デンドリマ等が提案されている。ポリマ材料では、共役系ポリマであるポリフェニレンビニレンやポリフルオレン系誘導体が用いられているが、これらの材料の多くは蛍光発光材料である。われわれは、2002年より昭和電工と共同で、より高効率な発光が期待できるリン光発光を利用した塗布型ポリマ材料の開発を開始し、現在に至っている^{11) 12)}。しかしながらインクジェット法でこれらの材料を良好に塗布し、かつ平坦な薄膜を形成するには材料の性質に合わせた濃度、分子量、溶媒の選択など多

数のパラメータを最適化する必要がある。

本稿では、このリン光性ポリマをインクジェット法で成膜する技術を構築するために、非共役系ポリマと低分子リン光材料を混合したインクの調製および画素領域での薄膜の平坦性の最適化を行ったので報告する。また、プラスチック基板上にインクジェット法を用いて画素を形成した、5.8インチの有機TFT駆動フレキシブル有機ELディスプレイも試作したので報告する。

2 実験方法

図1(a)にわれわれが提案しているリン光性ポリマの構造

図1 (a)リン光性ポリマの分子構造の一例と(b)画素形成の基礎検討に用いた非共役系ホストポリマの分子構造

[†] NHK 放送技術研究所

"Flexible AM-OLED Display Fabricated by Ink-Jet Printing" by Mitsunori Suzuki, Hirohiko Fukagawa, Yoshiki Nakajima, Toshimitsu Tsuzuki, Tatsuya Takei, Toshihiro Yamamoto and Shizuo Tokito (NHK Science & Technical Research Laboratories, Tokyo)

の一例を示す。主鎖骨格をポリビニル骨格とし、側鎖に正孔輸送基、電子輸送基、リン光発光基を導入する。しかし今回は画素形成の基礎検討として、図1(b)に示すような、ポリビニル骨格に正孔輸送基HMPDと電子輸送基PBDを側鎖として導入した非共役系ポリマに、可溶性のIr(ppy)₃誘導体を10wt%混合して発光材料とした。沸点150℃以上の芳香族系溶媒やアルコール系溶媒を用い、発光材料を溶解させて発光層用インクを調製した。正孔注入層にはH.C.スタルク社のBAYTRON CH8000を用い、水やアルコール系溶媒で希釈して粘度と表面張力を調整した。

本研究で使用したインクジェット装置には、吐出量40plのピエゾ駆動型インクジェットヘッドを用いた。ステージ位置や吐出角度の誤差も含めた液滴着弾精度は $\pm 20 \mu\text{m}$ 程度である。基礎検討用の素子作製のために、ITOのパターニングされたガラス基板上に、ポリイミドで $250 \times 90 \mu\text{m}$ のITO開口部を持つ隔壁を1素子につき複数個形成した。O₂プラズマでITO表面を親液性に、CF₄プラズマで隔壁表面を撥液性にした後、その中にインクを塗布した。その後、インクが乾燥しないうちに、ホットプレート上あるいは真空環境下で移動し、溶媒を除去した。溶媒が蒸発して薄膜が形成された後に、窒素雰囲気下で改めてアニールを行った。

3 発光層用インクの調製

図2に発光層用インク粘度のホストポリマ分子量と使用溶媒に対する依存性を示す。アニソールを溶媒に用いた場合、分子量が10万以下では溶媒の粘度とほとんど変わらなかった。分子量10万以上から粘度は多少増大するものの、分子量約30万で濃度2wt%のときの粘度は3.2mPa.sであった。インクジェットで安定した吐出を得るには5.0mPa.s以上、できれば10mPa.s程度の粘度があることが望ましいが、アニソールでは要求される粘度を得ることができなかった。

図2 各種溶媒を用いたときのホストポリマ分子量に対する発光層用インク粘度依存性

た。さらに分子量、濃度を上げればより高粘度になると思われるが、逆に粘弾性の影響が大きくなり、安定な吐出ができなくなる¹³⁾。分子量34万の場合、粘弾性が原因と思われるノズルの詰まりが発生した。このような低粘度の問題は、主鎖骨格が剛直な共役系ポリマと違い、柔軟なポリビニル骨格を主鎖に用いているためと考えられる。一方、アニソールより高い粘度を持つ(1.7mPa.s) o-ジクロロベンゼンを溶媒に用いた場合、同じ分子量、濃度でもアニソールの倍以上の粘度が得られた。このように溶媒の粘度によってインク粘度を制御できることがわかった。そこで、高粘度溶媒(23mPa.s@40℃)であるシクロヘキサノールを使用することとした。しかし、シクロヘキサノール自体には今回使用している有機材料の溶解性はない。そこでシクロヘキサノールよりも沸点が高く、かつ有機材料への溶解性をもつ o-ジメトキシベンゼンを1:1の割合で混合して溶媒として用いた。その結果、ポリマ分子量17万、材料濃度2wt%において9.4mPa.sの粘度が得られ、われわれのインクジェット装置で安定して吐出することができた。

4 インクジェット法で作製した有機EL素子

4.1 発光層の平坦性

隔壁内のITO上に上記のシクロヘキサノールと o-ジメトキシベンゼンを混合して用いた発光層インクをインクジェット法で滴下し、溶媒除去を行い薄膜を作製した。図3に異なる溶媒除去方法で形成した発光層の膜厚プロファイルを示す。室温、大気中で溶媒を除去した場合(図3(a))、画素内全域にわたって膜厚の勾配がみられ、特に隔壁近傍では厚膜化が顕著にみられた。これは溶媒の蒸発過程において溶質が液滴外周に輸送される「Coffee Stain Effect」の影響と考えられる¹⁴⁾。一方、室温、真空中で溶媒を除去することで(図3(b))、隔壁近傍の厚膜化が抑制されて膜厚の

図3 隔壁内における溶媒除去後の発光層の膜厚プロファイル

均一性が向上することがわかった。この膜厚の平坦化は加熱による溶媒除去ではさらに改善され、ホットプレート上100℃、大気中で溶媒除去した場合(図3(c))、隔壁近傍の10~20 μm 程度は厚膜化しているものの、それ以外の画素領域ではほぼ平坦な薄膜を形成することができた。真空環境下や加熱による溶媒除去における共通の効果には、溶媒の蒸発速度の向上が挙げられる。このことから今回使用したインクに関しては、溶媒の乾燥速度が速いほうが膜厚の均一性が高いことがわかった。おそらく乾燥速度が速くなったことで溶質が十分に外周へ輸送される前にインクが薄膜化し、結果として平坦な薄膜が得られているものと考えられる。

4.2 有機EL素子の発光特性

素子構造は、正孔注入層/発光層/正孔阻止層(TPBI)/電子輸送層(Alq_3)/陰極(LiF/Al)である。正孔注入層、発光層は共にインクジェット法で形成し、溶媒除去後にホットプレート上100℃でアニールを行った。正孔阻止層、電子輸送層、陰極は真空蒸着により形成した。比較として隔壁構造のないITO上に、スピノコート法で正孔注入層と発光層を形成した後、同様にホットプレート上100℃でアニールを行って同じ積層構造の素子を作製した。外部量子効率(%)は積分球を用いて測定した。図4に溶媒除去方法の違いによる外部量子効率の比較を示す。電流密度1.0 mA/cm^2 において、100℃で溶媒除去した場合は約6.5%の外部量子効率なのに対して、真空中で溶媒除去した場合は約4.5%であり、インクジェット法で同様に作製したにも関わらず約2%の違いがある。隔壁内での膜厚均一性は両者ともほぼ同じであり、また、AFMによる表面モフォロジー観察においても明確な違いは見られなかった。このことから薄膜内部の構造の違い、具体的には膜密度や残留溶媒の濃度の違いが挙げられる。ホットプレートで加熱した場合、インクの下部から加熱されて溶媒が蒸発するのに対して、真空中での溶媒除去の場合、溶媒の乾燥はインクの上部から開始されると考えられる。このような溶媒が蒸発する過程の違いによって薄膜内部が影響を受けているものと推測される。

一方スピノコート法で作製した素子においては、電流密度1.0 mA/cm^2 において10%以上の外部量子効率を得られており、インクジェットで作製した素子は溶媒除去方法に関わらず効率が低いことがわかる。隔壁構造の有無もあるので一概に比較はできないが、この発光効率低下の原因を調べるために、発光層の溶媒除去をホットプレート上100℃、大気中で行った場合において、溶媒除去後のアニール温度を変化させて発光効率を比較した。図5に正孔注入層、発光層のアニール温度の違いによる外部量子効率の変化を示す。発光層のアニール温度を160℃まで上昇させることで、電流密度1.0 mA/cm^2 における外部量子効率は約8%まで向上した。さらに正孔注入層のアニール温度を180℃まで上昇させることで9.8%にまで達した。スピノコートで形成し

図4 外部量子効率の電流密度依存性

図5 アニール温度の違いによる外部量子効率の変化

た素子と比較すると多少劣るものの、このように高温でアニールすることにより外部量子効率の改善ができた。この原因としては、スピノコート法では溶媒に沸点が100℃程度のトルエンを用いているが、インクジェットで用いている溶媒は150~200℃程度の高沸点のため、スピノコートと同じアニール温度では残留溶媒の除去が充分でなかったと推測される。

5 フレキシブル有機ELディスプレイの試作

前述した結果をもとに、有機TFT駆動のフレキシブル有機ELディスプレイの試作を行った。図6(a)に試作したディスプレイの断面構造を示す。基板には125 μm 厚のポリエチレンナフタレート(PEN)を用いた。有機ELディスプレイでは、画素選択用の選択TFT(Sw-TFT)と有機ELを発光

図6 試作したディスプレイの(a)断面構造と(b)1画素の構成

させる駆動TFT (Dr-TFT) の2個のTFTが各画素に対して必要である。有機TFTにはペンタセンを半導体層として用いたボトムゲート型を採用した。まずバリア層として SiO_2 、ゲート電極としてTaを形成した。その後Ta表面に、陽極酸化法により Ta_2O_5 ゲート絶縁膜を形成した。 Ta_2O_5 の比誘電率は $\epsilon_r \approx 24$ と高いため、 SiO_2 ($\epsilon_r \approx 4$)などをゲート絶縁膜とした場合に比べて低電圧動作が可能となる⁷⁾。ソース/ドレイン (S/D) 電極としてCr/Au、有機EL用の透明電極としてITOを形成した。ペンタセンを真空蒸着で成膜し、その上に保護層を形成した後にフォトリソプロセスによってペンタセンをパターニングした。有機TFTアレイを形成後、ポリパラキシリレンとフォトレジストの二層構造で保護膜を形成し、ITO上面をパターニングすることでインクジェット用の隔壁を形成した。図6 (b)に保護膜、隔壁構造形成前の有機TFTアレイの画素構造を示す。隔壁の開口サイズは $265 \times 130 \mu\text{m}$ であり、前記の条件をもとにインクジェット法で正孔注入層と赤、緑、青 (RGB) 3色の発光層を形成した。発光層の材料にはホストポリマとリン光材料の混合ではなく、図1 (a)に示した構造に類似する、3種類 (RGB) のリン光性ポリマを使用した。基板にプラスチックであるPENを用いているため高温プロセスは使用できない。そこでディスプレイ試作における正孔注入層、発光層のアニール温度は 100°C とした。最後に正孔阻止層/電子輸送層 (TPBI/Alq₃) および陰極 (LiF/Al) を真空蒸着した。

図7に試作したフレキシブル有機ELディスプレイの仕様と、駆動した時の画素ごとの発光と動画表示の様子を示す。ディスプレイサイズは対角5.8インチで、現時点で報告されているプラスチック基板上に試作した有機TFT駆動有機ELディスプレイとしては最大である。試作時の断線などが

	ディスプレイ仕様
画面サイズ	対角5.8インチ
解像度	42ppi
画素数	$213 \times (\text{RGB}) \times 120$
画素サイズ	$600 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$
厚さ	$< 0.3\text{mm}$
駆動周波数	60Hz

図7 試作したディスプレイの仕様および駆動時の画素ごとの発光と動画表示の様子 (口絵カラー参照)

原因と見られる輝線や画素欠陥が見られるものの、リン光性ポリマをインクジェット法で塗り分けることで、問題なくカラー動画の表示ができることを確認できた。

6 む す び

今回、インクジェット法によるリン光材料を用いた画素形成技術を検討し、発光層の平坦化と10%に迫る外部量子効率を得ることに成功した。またこれらの結果をもとに、プラスチック基板上に5.8インチ有機TFT駆動有機ELディスプレイを試作し、動画表示に成功することができた。

本稿で述べたように、インクジェット法にはさまざまな利点があるが、インクジェット法で特に有機EL画素を形成する場合、素子寿命や膜厚面内分布、インクの保存安定性な

ど実用化にはまだ課題が多い。ディスプレイ画面全体で膜厚を均一にコントロールし、さらにスピコート法と同等の素子特性を得るためには、インクが着弾してから溶媒が蒸発して薄膜が形成される過程において、実際にどのような現象が起きているか、そして成膜後の薄膜は何か異なるのかを解明しなければならず、さらなる研究が必要である。

最後に、本研究で使用した発光層用材料を御提供いただいた昭和電工(株)に感謝いたします。(2008年6月30日受付)

〔文 献〕

- 1) R. Sakurai, S. Ohno, S. Kita and Y. Masuda: "Color and Flexible Electronic Paper using QR-LPD Technology", SID 06 Digest, pp.1922-1925 (2006)
- 2) T.H. Hwang, W. Lee, W.S. Hong, S.J. Kim, S.I. Kim, N.S. Roh, I. Nilulin, J.Y. Choi, H.I. Jeon, S.J. Hong, J.K. Lee, M.J. Han, S.J. Beak, M. Kim, S.U. Lee and S.S. Shin: "14.3 inch ActiveMatrix-Based Plastic Electrophoretic Display Using Low Temperature Processes", SID 07 Digest, pp.1684-1685 (2007)
- 3) A. Khan, T. Schneider, E. Montbach, D.J. Davis, N. Miller, D. Marhefka, T. Ernst and J.W. Doane: "Recent Progress in Color Flexible Reflective Cholesteric Displays", SID 07 Digest, pp.54-56 (2007)
- 4) Y. Fujisaki, H. Sato, T. Yamamoto, H. Fujikake, S. Tokito and T. Kurita: "Flexible Color LCD Panel Driven by Low-voltage Operation Organic TFT", Journal of the Society for Information Display, 15, 7, pp.501-506 (2007)
- 5) A. Yoshida, S. Fujimura, T. Miyake, T. Yoshizawa, H. Ouchi, A. Sugimoto, H. Kubota, T. Miyadera, S. Ishizawa, M. Tsuchida and H. Nakada: "3-inch Full-color OLED Display Using a Plastic Substrate", SID 03 Digest, pp.856-859 (2003)
- 6) S. Utsunomiya, T. Kamakura, M. Kasuga, M. Kimura, W. Miyazawa, S. Inoue and T. Shimoda: "Flexible Color AM-OLED Display Fabricated Using Surface Free Technology by Laser Ablation/Annealing (SUFTLA) and Ink-jet Printing Technology", SID 03 Digest, pp.864-867 (2003)
- 7) M. Mizukami, N. Hirohata, T. Iseki, K. Ohtawara, T. Tada, S. Yagyu, T. Abe, T. Suzuki, Y. Fujisaki, Y. Inoue, S. Tokito and T. Kurita: "Flexible AM OLED Panel Driven by Bottom-Contact OTFTs", IEEE Electron Device Lett., 27, 4, pp.249-251 (2006)
- 8) M. Suzuki, T. Tsuzuki, T. Koyama, T. Yamaguchi, T. Furukawa and S. Tokito: "Flexible Color OLED Display Based on Phosphorescent Materials fabricated by Ink-Jet Printing", Proc. IDW'06, pp.475-478 (2006)
- 9) I. Yagi, N. Hirai, M. Noda, A. Imaoka, Y. Miyamoto, N. Yoneya, K. Nomoto, J. Kasahara, A. Yumoto and T. Urabe: "A Full-Color, Top-Emission AM-OLED Display Driven by OTFTs", SID 07 Digest, pp.1753-1756 (2007)
- 10) T. Gohda, Y. Kobayashi, K. Okano, S. Inoue, K. Okamoto, S. Hashimoto, E. Yamamoto, H. Morita, S. Mitsui and M. Kodon: "A 3.6-in. 202-ppi Full-Color AMPLD Display Fabricated by Ink-Jet Method", SID 06 Digest, pp.1767-1770 (2006)
- 11) M. Suzuki, S. Tokito, F. Sato, T. Igarashi, K. Kondo, T. Koyama and T. Yamaguchi: "Highly efficient polymer light-emitting devices using ambipolar phosphorescent polymers", Appl. Phys. Lett., 86, 103507 (2005)

12) 山口哲彦: "高分子りん光発光材料の開発", 月刊ディスプレイ3月号, pp.45-48 (2008)

13) B.J. Gans, E. Kazancioglu, W. Meyer, U.S. Schubert: "Ink-jet Printing Polymers and Polymer Libraries Using Micropipettes", Macromol. Rapid Commun., 25, pp.292-296 (2004)

14) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel and T. A. Witten: "Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops", Nature 389, pp.827-829 (1997)

鈴木 充典 1999年、千葉大学工学部電気電子工学科卒業。2001年、東京工業大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。同年、NHKに入局。以来、放送技術研究所にて、有機ELディスプレイの研究に従事。正会員。

深川 弘彦 2003年、千葉大学工学部物質工学科卒業。2007年、同大学院自然科学研究科博士後期課程修了。同年、NHKに入局。以来、放送技術研究所にて、有機ELディスプレイの研究に従事。工学博士。

中嶋 宜樹 2004年、東京農工大学大学院工学研究科博士後期課程修了。同年、NHK入局。放送技術局(放送運行部)を経て、2005年より放送技術研究所にて、フレキシブル有機TFT駆動有機ELディスプレイの研究に従事。博士(工学)。正会員。

都築 俊満 1994年、大阪大学工学部応用化学科卒業。1996年、同大学大学院工学研究科修士課程修了。1999年、同大学博士課程修了。同年、トヨタ自動車(株)入社。2002年、NHK入局。放送技術研究所にて、有機ELディスプレイの研究に従事。博士(工学)。正会員。

武井 達哉 1991年、千代田工科大学芸術専門学校工業専門課程卒業。同年、NHKに入局。同放送技術研究所にて、PDP, FEDの研究に従事。正会員。

山本 敏裕 1984年、大阪大学大学院修士課程了。同年、NHK入局。1987年より同放送技術研究所。プラズマディスプレイパネル、冷陰極ディスプレイ、有機トランジスタの研究に従事。正会員。

時任 静士 1987年、九州大学大学院総合理工学研究科博士課程修了。同年、同研究科助手。1990年、豊田中央研究所主任研究員を経て、2001年、NHK入局。現在、放送技術研究所有機フォトニクス材料グループリーダー。博士(工学)。正会員。