塗布方式による有機 EL デバイス

硯 里 善 幸^a

^a山形大学 有機エレクトロニクスイノベーションセンター(〒992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16)

Wet Coated Organic Lighting Emitting Diode Devices

Yoshiyuki SUZURI^a

^aInnovation Center for Organic Electronics, Yamagata University(4-3-16, Jonan, Yonezawa-shi, Yamagata 992-8510)

Keywords : Wet Coated Device, Printed Electronics, OLED Display, OLED Lighting

1. はじめに

人の五感の中で、目から得られる情報は約 80 % と言われるほど、人にとって「光」はなくてはならないものである。おそらく人類初の道具としての光源は火であったと思われるが、その後ガス灯、電球、蛍光灯の発明により光源はなくてはならないものになった。光源の利用用途は現代、多様化しておりテレビに代表される「微細化された発光体」による情報表示などの応用用途への展開はめざましい。パソコン、携帯電話、スマートフォンなど、今後も情報表示媒体のニーズは高まるものと推測される。

電気インフラが整った現代において、光源とは一般的に電気→光変換する物を指す。例えば日本の家庭において一般照明は 2003 年に消費電力の全体の 16.1 % を占めており、テレビのそれは 9.9 % である¹⁾。両方ともデバイスを駆動する回路部の電力も含んでいるが、発光体として大胆に両方を含めると約 1/4 が電気→光変換に消費されることになる。

有機 EL (Organic Electro-Luminescent) は、OLED (Organic Light Emitting Diode) ともいわれ、OLED の名前からわかるように LED と同様の原理で発光する。有機 EL、LED は蛍光灯のように有害物質である水銀を含まない上に、高効率発光デバイスであることから、次世代発光デバイスとしてさまざまな用途に展開が進んでいる。

本稿では、有機 EL の特徴を述べた上で、塗布型有機 EL の魅力と課題、印刷方法、現状の取り組みについて述べる。

2. 有機 EL

有機 EL と LED は同じ発光原理、すなわちホールと電子の再結合により生成される励起子からの発光を取り出す発光デバイスである。LED では発光素子に GaN のような無機結晶が用いられているが、有機 EL の場合には有機化合物が使用される。あまり差がないように思われるかもしれないが、有機物と無機物の差は大きく、できあがる製品形態には大きな違いがある。それを表 1 に示す。

一般に有機 EL を構成する有機薄膜はアモルファス状態であり、単結晶のような秩序は全くない。したがって、基材にフレキシブル基材を用いることでフレキシブルなデバイスを作製することが可能である。さらにアモルファスであるため、結晶粒界なども存在しないことから大面積化が比較的容易に可能である。すなわち照明利用の場合、LED は点光源、有機 EL は面光源としての利用価値が高い。過去には 300 × 300 mm の有機 EL 照明の試作もできており²⁾、さらに大きな発光体も得ることが可能である。

一方でアモルファスな有機薄膜中の正孔(あるいは電子)の移動度は $10^{-3} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 程度と低く³⁾、低駆動電圧を達成するには有機層(正孔輸送層, 発光層, 電子輸送層など)のトータル膜厚を 100 ~ 200 nm 程度にせざるを得ない。材料を多く使用しないためグリーンケミストリーと言えるが、空中を飛散するゴミより 1 桁以上薄い薄膜であるため、作製基板上に付着したゴミによるリーク電流が原因でデバイスが

表 1 有機 EL と LED の比較

	有機 EL	LED
薄膜	アモルファス(規則性なし) 有機分子一つで性能を有する →柔らかい・曲げられる 材料バリエーション多い	無機結晶 結晶全体として性能を出す →硬い・曲げられない 材料バリエーション少ない
発光面積	大きい	小さい
導電性	低い	高い
材料安定性 (熱・駆動時)	低い	高い
製造プロセス	低温・塗布プロセスも可	高温・真空プロセス

駆動しないことがある。そのためクリーン環境、基板洗浄は必須となる。

現在、販売されている有機 EL ディスプレイ・有機 EL 照明は TFT-バックプレーン上もしくはガラス ITO 基板上に真空蒸着により有機薄膜層、電極を成膜し真空から窒素雰囲気下へ大気開放すること無く移動し封止する。有機 EL を構成する有機材料、電極材料は空気中の水分・酸素と反応してしまうため、真空蒸着の際、その真空度は 10^{-4} Pa 以下(水分分圧が少ない条件)で成膜される。封止は一般的にガラスキャップによる封止が使用される。このように有機 EL は有機化合物を用いる性質からフレキシブル、大面積な発光体が可能であるが、ガラス基板であるため固い・割れる・重い商品となっており、その魅力を十分に引き出せていないのが現状である。

それでも部品点数が少ないこと、各種材料、製造工程の改良が進んだことから、低コスト、高性能であるため、小型ディスプレイの分野においては液晶から有機 EL ディスプレイへの置き換えが進んでいる。今後大型テレビ、さらには一般照明も置き換えが進むと見られている。

3. 塗布型有機 EL の魅力と課題

有機 EL の有機層はアモルファス膜で良いことから、容易にウェットプロセスにて作製することができる。スピコート、インクジェット(IJ)、キャスト、ダイコート、各種印刷方法、ディスペンス(ノズルプリンティング)、スプレイなどがその候補となり得る。有機 EL ディスプレイにおいては、RGB 発光部のパターンニングが必要なため IJ 方式やディスペンス方式、各種印刷方法が検討されている。有機 EL 照明においては、簡素なパターンニングで良いことからダイコート、各種印刷方法を選択できる。

ウェットプロセスの魅力は三点ある。

- ・高生産性
- ・フレキシブル基材と親和性が高い
- ・省生産エネルギー

例えば、真空蒸着で 1×1 m の基板をタクト 1 分で製造しても、1 m 幅のフィルムを 1 m/min で印刷していることと同じであり真空蒸着法の技術革新がたとえ進んだとしても、印刷などの持っているポテンシャルには遥かに及ばないと推察される。ダイコート、各種印刷方法では高生産性なロール・トゥ・ロール(RtoR)方式での生産が使用できる。そのためフレキシブル基材を利用すると高生産性と同時に商品へ付加価値をつけることができる。

また、塗布法は真空を用いないために製造エネルギーも削減できる。加えてフィルムのようなフレキシブル基材の密度はガラスに比して約半分程度であるため、輸送のエネルギーも低い。当然、有機 EL デバイスそのものが省電力な発光素子であるため、全ての意味で省エネルギーなデバイスを達成することができる。

すなわち、塗布型有機 EL の達成は高生産性だけでなく、有機 EL の本来の価値を最大限に高めるためには必須な技術であり、高付加価値・省エネルギーな商品を可能にする。

しかしながら塗布型有機 EL 技術は蒸着型に比して多くの

表 2 塗布積層化における上層、下層の対策

対象層	対策
上層塗布層	下層が溶けない溶剤を選択する
下層下地層	硬化型機能層を用いる(UV 硬化、熱硬化) 高分子量ポリマーを用いる

課題を有している。

- ・有機薄膜の積層技術
- ・膜厚制御
- ・残留溶剤

有機 EL は通常 2 ～ 6 層の有機層から構成される。それぞれの層に機能を分離することで高効率かつ長寿命にすることが可能である。正孔(hole)、電子(electron)の注入・輸送性を向上させたり(正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層)、発光層での正孔・電子の再結合を促進させたり(電子素子層、正孔阻止層)、励起子からの発光を向上させたり(発光層)するように各層に機能分離を図っている^{4),5)}。正孔注入層はゴミなどの粒子をカバーリングする機能もあり、商品の歩留まり向上にも役立つ⁶⁾。

蒸着型素子の場合、順次蒸着すれば積層構造を簡単に得られるが、塗布型の場合には単純に順次塗布により積層構造は達成できない。最も問題になるのは下層溶解である。2 層目以降は下地である下層が溶解しないように上層、下層の溶解性をコントロールする必要がある。これには界面状態の問題も含まれる。表 2 に塗布積層化における上層、下層の対策を示す。さらに層間で貼り合わせする方法もあるが、複数層積層したもの同士を貼り合わせる必要があり、上記溶解性コントロールは必ず必要となる。

次は膜厚制御である。各層の膜厚誤差はその層にもよるが 5% 以内に留める必要がある。この理由は薄い部分に電界が集中し、より多くのキャリアが流れることにより輝度分布を生むからである。塗布型において膜厚分布を決めるパラメータは多数存在する。代表的なものは、塗布方法、濡れ性、乾燥過程であり輝度・色度の面内均一性の高い発光体を得るためには、これらを制御しなければならない。

最後に不純物の観点であるが、有機 EL 素子は LED と同様の発光原理であることから分かるように『半導体』である。したがって、不純物によっては発光効率、駆動寿命などの性能を劣化させる。塗布溶媒に関しても溶媒を十分に注意深く選定する必要がある、さらにその溶媒も残らないように後処理が必要である。塗布後、加熱処理を経て膜内の残留溶媒を除去するのが一般的である。

4. 塗布型有機 EL の膜形成方法

塗布型有機 EL の作製可能な塗布・印刷方法について焦点を当てる。

有機 EL を構成する有機機能層の 1 層の膜厚は 10 ～ 100 nm 程度に設計することが多い。しかしながら、有機 EL 用材料は溶解性があまり高くないものが多いことから、溶質濃度は～ 1 wt% 程度である。上記の関係から塗布時の Wet 膜厚(塗布直後の溶液状態での膜厚)は 1 ～ 10 μ m にする必要がある。

さらに前述した通り残留溶剤は好ましくないことから、高

沸点溶剤・増粘剤は、あまり好まれない。例えば有機層の代表的な塗布溶媒としてトルエン、キシレンなどの溶剤が用いられる⁷⁾ことからわかるように、その粘度は $\sim 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 程度の低粘度な溶液である。もちろん溶質も関係しており図 1 に示すように、溶質として低分子/高分子のどちらを選択するか、溶質濃度をどれぐらいにするかで、溶剤以外での粘度コントロールすることが可能である。

図 2 に各種塗布・印刷方法を粘度、Wet 膜厚でまとめたものを示す。当然ながらウェットプロセスの選定に最も重要なのは商品ターゲットに求められるパターンニングの精度である。すなわち照明であれば微細なパターンニングは必要ないが、ディスプレイ用途では微細パターンニングが必要となる。

5. 塗布型有機 EL の現状の取り組み

現在開発されている塗布型有機 EL デバイスの取り組みの一例を紹介する。

大面積な発光面を有する照明用途においては、微細なパターンニング、パターンニング精度はさほど必要ではないため、ダイコートをを用いた有機 EL 照明の開発が進められている。ダイコート法はダイヘッドが基材へ触れることなく、また低粘度な溶剤も使用でき、かつ高速塗布ができるため有機 EL 照明には親和性の高い塗布方法である。

大日本印刷^株では 110 mm 角の発光デバイスにダイコートを利用し、さらにインク改善を行うことで膜厚分布を非常に

低い 2 nm 以下に抑え、均一な発光が得られることに成功している。さらに同様に有機層 2 層の多層塗布でも非常に高い輝度均一性を得ている。図 3 にダイコートにより成膜した有機 EL 素子の輝度分布を示す。将来的には有機 EL 多層膜を大面積で高速に生産が可能になるとと思われる。

印刷方式への取り組みも行われている。印刷を利用できればディスプレイ、サインへの展開も可能である。一般的な印刷法での問題点は、版もしくは中間転写体が直接基板に触れることによる下層の有機層ダメージ、およびインクの液物性として高粘度が必要であることの 2 点が挙げられる。印刷の中でも比較的、粘度の低い溶剤でも印刷が可能なグラビア印刷においても研究がなされている。Aran Kim, Heeyeop Chae らはグラビア印刷を用いた有機 EL 素子において、発光層を 2 層設け 2 層ともグラビア印刷を用いて積層し、より高効率な EL 発光を得ている⁸⁾。デバイス性能としては、まだ利用できるレベルにはないが今後さらなる展開が期待される。ディスプレイにおいては微細パターンニングが必要なため、IJ 法がこれまで開発されてきた⁹⁾が、本稿ではノズルプリンティング法、レリーフ印刷を紹介する。

大日本スクリーン製造^株が開発したノズルプリンティング法は、ノズルにより細かい溝に溶液を流しこみ、BGR をラインごとに印刷する手法である(図 4)。複数ノズルを使用することで、大面積なディスプレイにおいても低コストで高速

図 1 固形分濃度と粘度の関係性

図 2 各種印刷方法の利用可能領域

図 3 ダイコートにより成膜した有機 EL 素子の輝度分布(資料提供: 大日本印刷^株)

図4 ノズルプリンティング法(資料提供:大日本スクリーン製造㈱)

に製造することができる。Dupont は塗布用有機 EL 材料をこの手法で印刷することにより、4.3 インチディスプレイの試作に成功している¹⁰⁾。

凸版印刷㈱ではレリーフ印刷を用いたディスプレイの試作を行っている(図5)。本方式も基材側にバンクを形成しておく必要があるが、非常に高速なパターンニングを可能としている。レリーフ印刷では版が基材に接触するという問題点を持っているが、版材の選択やプロセスの最適化で、版が接触することによる異物、その他の混入物による発光特性(効率、寿命)への悪影響を防止している。現在7.4 インチ型の有機 EL ディスプレイの試作に成功している¹¹⁾。

これら各種のウェットプロセスにおいて、用意するインクはそれぞれ異なる。

有機 EL の機能を引き出すのは使用される有機材料、各層の組合せに依存する。そのため機能を引き出すための材料開発も必要であるが、今後は各ウェットプロセスにあった材料を同時に開発していく必要がある。

6. おわりに

今回は有機 EL の一般的な特徴から、なぜ塗布が求められているのか、どのような取り組みがなされているのかを広く紹介した。これからのエネルギー問題に向け、省エネルギー製品を高付加価値で生むために塗布型有機 EL の技術革新は必須であるといえる。また有機 EL だけでなく、共通技術が有機薄膜太陽電池など有機エレクトロニクス全体へ波及し日

図5 レリーフ印刷により試作されたディスプレイ
(資料提供:凸版印刷㈱)

本の産業発展につながることが望まれる。

謝 辞

図、表をご提供いただきました大日本印刷株式会社、大日本スクリーン製造株式会社、凸版印刷株式会社に深く感謝いたします。

(Received April 4, 2012)

文 献

- 1) 資源エネルギー庁; 電力需給の概要
- 2) 有機エレクトロニクス研究所; Light + Building2010, Frankfurt
- 3) 時任静士, 安達千波矢, 村田英幸; 有機ELディスプレイ(オーム社, 2004).
- 4) C. W. Tang, S. A. VanSlyke; *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 5) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson; *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 904 (2000).
- 6) 城戸淳二, 大森 裕, 小田 敦, 楠本 正, 佐藤佳晴, 柴田賢一, 筒井哲夫; 有機ELハンドブック(リアライズ理工センター, 2004).
- 7) H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schoo; *Adv. Mater.*, **10**, (16), 1340 (1998).
- 8) A. Kim, H. Lee, J. Lee, S. M. Cho, H. Chae; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11**, 546 (2011).
- 9) S. Seki, M. Uchida, T. Sonoyama, M. Ito, S. Watanabe, S. Sakai, S. Miyashita; *SID 09 DIGEST*, p.593 (2009).
- 10) R.J. Chesterfield, K.D. Frischknecht, M. Stainer, N. Truong, M. Murai, H. Oze, A. Shiota, S. Suzui; *SID 09 DIGEST*, p.951 (2009).
- 11) 小野原 淳, 久保祐治, 北爪栄一; 映像情報メディア学会技術報告, **35**, (29), 17 (2011).