フレキシブル有機 EL パネルと そのバリア技術

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 副センター長 教授 硯里 善幸

高画質・軽量・フレキシブルの特徴を有する有機 EL ディスプレイは特にモバイル・ ウェアラブル用途で普及が拡大している。有機 EL は特に水蒸気に対して顕著な 劣化を示すため、緻密な無機膜の積層バリア構造により水蒸気を遮断しフレキシブル 化を達成している。情報社会の拡大に加え、仮想空間との融合によりディスプレイは その数を増やすと予想され、低コスト化だけでなく、低炭素化されたプロセスによる 製造が求められる。本稿では、当研究室で研究を進めるウェットプロセス(塗布)に よるハイバリア技術を含めて、フレキシブル有機 EL に関わる技術を紹介する。



1 ディスプレイ分野における技術の変遷

来へ繋ぐ

今後、さらに発展すると予想されるデジタルツイン等の 仮想空間と実空間を繋ぐ技術では、高速通信だけでなく、 人(アナログ)とデジタルをつなぐデバイスが非常に重要 になる。ここで、ダイレクトに脳とネットワーク接続しない 限り、視覚は情報を受け取る最も重要な手段である。ディス プレイ分野は、1897年ブラウンがブラウン管を発明して 以降,液晶ディスプレイによる薄型化,LED ディスプレイ による大型化などに発展してきた。近年、スマートフォン・ ウォッチや AR/MR/VR 用のヘッドマウントディスプレイ 等, モバイル・ウェアラブル用途のディスプレイが増加して おり、この分野で大きな発展を遂げているのが、有機 EL ディスプレイである。有機 EL は、高速応答・高コントラスト という画質面だけでなく、薄型・軽量であり、さらに「フレ キシブル というモバイル・ウェアラブル用途に適した 特徴をあわせ持ち、その特徴を活かした折りたたみ可能な スマートフォンが登場している。

2 有機 EL とは

「有機 EL」は、OLED(Organic Light Emitting Diode) とも呼ばれ、電界により注入された正孔・電子の再結合に より形成された励起子からの発光を得るデバイスであり、 その発光原理は LED と同様である。正孔・電子のキャリアを 輸送する輸送層や発光する発光層などの機能分離のために 積層構造を有している。図1に代表的なデバイス構造である ダブルヘテロ構造を示す。現在、発光材料として Ir 錯体 などの燐光材料や、励起3重項から励起1重項への逆項間 交差(熱活性化遅延蛍光)を利用した TADF(thermally



図1 有機ELの素子構造の一例



図2 有機EL素子の水蒸気による非発光エリアの拡大(シュリンケージ、ダークスポット)

activated delayed fluorescence) 材料などにより理論 効率に近い高効率化を達成している。同様に素子の耐久性 (駆動寿命)も、化合物構造や素子構造によって大きく向上 しており、特に主戦場であるモバイル向けでは必要性能を 達成しているが、車載用途等での高耐久性、低コスト化や 環境負荷低減といった課題が残されている。

3 有機 EL の劣化メカニズム

有機 EL の劣化メカニズムは2つに大別できる。一つは, 有機 EL を構成する有機機能層に関わるものである。すな わち,有機機能層の電気化学的劣化や,生成する励起分子の 劣化(光化学的劣化)などである。それ以外にも拡散物質 による劣化や,ジュール熱による膜質変化も起こりうる。 デバイス構造や用いる材料により原因が異なり複雑であるが, 発光エリア全面の輝度低下を伴う劣化現象を示す。

もう一つは、外部から侵入する水蒸気・ 酸素による性能劣化である。劣化は非発光 エリア (シュリンケージ、ダークスポット)が 拡大するものである (図2)。非発光エリア 拡大は、水蒸気や酸素がデバイスに侵入 して活性な界面、特に有機/電極界面を 酸化することに起因する¹⁾。シュリンケージ はデバイス端面から、ダークスポットは 基板上に付着した異物を中心に水蒸気が 侵入することで発生するが、劣化メカニ ズムはどちらも同じである。

4 フレキシブル有機 EL

リジッドなガラス基板を用いた有機 EL パネルでは、 外部からの水蒸気侵入を遮断することが比較的容易である 一方で、フレキシブルパネルでは、有機 EL デバイスを保護 するために、非常に複雑な構造が採用されている。高い 水蒸気バリア性を持つ無機薄膜によるバリア構造である。 具体的なバリア構造を図 3 に示すが、有機 EL ならびに それを駆動するトランジスタ部は上下のバリア構造によって 保護されている。上下のバリア構造は異なった構造となって いるが、共通しているのは、緻密な窒化ケイ素(SiN₄)膜が 水蒸気バリア膜として働いており、バリア膜/応力緩和・ 平坦化層の積層構造になっている点である。SiN₄ 膜は真空 成膜法である CVD(Chemical Vapor Deposition)法や スパッタ法によって成膜されている。要求されるバリア性能 であるが、フィルムのバリア性能を表す指標である水蒸気

未来へ繋ぐ



図3 フレキシブル有機ELディスプレイのバリア構造における断面の概要図

未来へ繋ぐ

透過度 (WVTR:Water Vapor Transmission Rate) で, < 10⁻⁵ g/m²/dayのバリア性能が必要であると言われて いる²⁾。これは、その単位からも分かる通り、1日当たり 1 m² で 10 µgの水蒸気しか透過しないことを示している。 一般的な PET フィルムが 30 g/m²/day、ポテトチップス の包装でも使用される AI 蒸着フィルムが 0.1 g/m²/day 程度であることから分かる通り、フィルムというよりは ガラス板に近い性能である。フレキシブル有機 EL ディス プレイでも、WVTR < 10⁻⁵ g/m²/day を達成するバリア 構造とその製造手法が確立されているが、複雑な構造から その製造コストは非常に高いと見積もられる。このような ハイバリア構造が安価に達成できれば、ディスプレイだけ でなく、各種デバイス、包装分野に応用可能である。

5 真空成膜と塗布成膜

真空成膜や塗布成膜には多くの手法があるが、一般的な 特徴として紹介する。真空成膜は材料の気化方法が異なる ものの、基本的に対象物に対して目的物を堆積しながら成膜 する。したがって、その生産性は膜厚・成膜速度に大きく 依存し塗布成膜に対して生産性が高いとは言えない。その 反面、真空成膜は緻密な膜が得やすい手法である。例えば 無機薄膜の成膜では、新たな結合を形成しながら堆積する ため、緻密膜を得やすい。

一方で、塗布成膜は、目的物を溶解した 塗布液を対象物に塗布、乾燥することで 成膜する手法であるため、生産性は膜厚に 依存しない。これが真空成膜とは大きく 異なる点である。すなわち生産性は、塗布 速度に依存している。一方で塗布後に溶媒 分子が蒸発するため、真空成膜に比較して 疎な膜になりやすい。特に無機膜を得る 場合には、溶媒に溶解できる前駆体から 変換することが多いが、前駆体に存在 する脱離基は薄膜に変換する際に脱離・ 揮発することから、さらに疎な膜となり やすい。

6 ウェットプロセスによるハイバリア

当研究室では、高生産性なハイバリア成膜を目指し、 ウェットプロセスによる緻密な無機膜形成の研究を行って いる。水蒸気に対する高いバリア性能を達成するには、水 分子サイズ (0.4 nm) に相当するサブナノサイズの空隙を も許さない緻密膜の形成が必要である。当研究室では溶解 可能な前駆体に光照射を行うことで、緻密な各種の無機膜 形成の研究を行っている。特に主鎖に Si-N 結合を有する パーヒドロポリシラザン(PHPS)をウェットコート後, 真空紫外光(VUV光:波長172 nm)を照射することで、 緻密な SiN、 膜を得ることに成功した³⁾。 これは PHPS の Si-H, N-H 結合を VUV 光で切断し SiN, を得る光反応で ある(図4)。この反応には3つの重要なポイントがある。 1つ目は、本反応の脱離基が分子として最小の「水素」で あるため、緻密化しやすい。2つ目は、VUV 光は Si-N 結合をも開裂させ、再結合を繰り返すことで、原子再配置 を起こし緻密化が進行する点である⁴⁾。3つ目は、PHPS は、水蒸気や酸素と反応し SiO_x となってしまう反応性 ポリマーであるため⁵⁾, VUV 光照射は窒素下で酸化反応 を抑制しながら行わなければならないのだが、これが むしろ、水蒸気や酸素で性能劣化を引き起こす有機 EL 素子などのバリア構造作製に好適である。この3つのアド



図4 室温・VUV光によるPHPSの緻密化反応とそれを用いた 積層バリア構造のTEM断面画像,外観



バンテージを活かすことで、バリアユニット(応力緩和/ バリア層)が1ユニットでWVTR = 2x10⁻⁴ g/m²/day、 3ユニットでWVTR = 5x10⁻⁵ g/m²/dayと非常に高い バリア性能を達成した⁶⁾。これは、ウェットプロセスで形成 するバリア構造として、世界最高性能である。加えて、可視 域において透明であるため、ディスプレイだけでなく多く の用途に用いることが可能である。現在、真空成膜同等の WVTR<1x10⁻⁵ g/m²/day をより簡素な構造で達成できる よう研究を推進している。

7 持続可能な社会に向けて

Society5.0の実現に向け、各種電子デバイスの爆発的な 増加と共に、地球温暖化の環境問題も同時に解決しなければ ならない。よってライフサイクルアセスメント(LCA)を 定量的に分析・評価・改善する必要がある。すなわち、生産 時の投入エネルギー・CO。排出量を低減し、軽量化による 輸送エネルギー低減、商品・デバイス寿命の向上などといった 課題に取り組むことが重要である。この解決の一助となる のが、有機エレクトロニクス分野であると筆者は考える。 有機エレクトロニクスデバイスは、フレキシブルという特徴 に加えて、塗布(印刷・塗工)が可能であるという特徴が ある。有機 EL の塗布プロセス化においても高い発光効率は 達成されており⁷⁾, インクジェットプロセスにより形成された 有機 EL が搭載されたディスプレイが開発・販売されている。 またディスプレイには各画素を個別に制御・発光させるため のトランジスタ回路(バックプレーン)が必要であり、低温 ポリシリコントランジスタ等が用いられているが、このトラン ジスタ回路においても印刷可能な有機トランジスタを用いた 塗布型バックプレーンの研究も進んでいる⁸⁾。塗布プロセス による有機 EL と有機トランジスタ、バリア構造を組み合わ せることで、すべてを塗布プロセスにより形成されたフレ キシブル有機 EL ディスプレイが可能になる。これが達成 されれば、低コスト化に寄与するだけでなく、環境負荷を 低減できるという点で、社会に貢献できると考える。 さらに 近年では塗布プロセスで作製可能なペロブスカイト太陽電池 が注目されており、エネルギー分野においても、同様に、 低コスト化・低環境負荷なデバイスが今後発展すると思わ

れる。特に,製造面積が大きいデバイスでは,低炭素化の メリットが活かせるため,有機エレクトロニクスデバイス 分野における塗布プロセスは今後一層,重要な技術の位置 付けになると予想している。

8 おわりに

本稿では、有機 EL とフレキシブル化に重要なバリア 技術を、当研究室の取り組みも交え紹介した。今後、多く の電子デバイス製造時の低環境負荷が重要なキーワードと なると考えている。当研究室のウェットプロセスによる バリア技術は、大気圧プロセスであることから、大量生産・ 低環境負荷に大きく貢献できる技術であると考えており、 有機 EL だけでなく様々なデバイス、パッケージ等にも 寄与していきたい。

文 献

- M. Schaer, F. Nuesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli : *Adv. Funct. Mater.*, 11 (2) , 116 (2001) .
- E. G. Jeong, J. H. Kwon, K. S. Kang, S. Y. Jeong, K. C. Choi : *J. Inf. Disp.*, 21, 19 (2019).
- L. Sun, K. Uemura, T. Takahashi, T. Yoshida, Y. Suzuri : ACS Appl. Mater. Interfaces, 11 (46), 43425 (2019).
- T. Sasaki, L. Sun, Y. Kurosawa, T. Takahashi, Y. Suzuri : ACS Appl. Nano Mater., 4, 10, 10344 (2021).
- 5) Y. Naganuma, S. Tanaka, C. Kato, T. Shindo : *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, 599 (2004) .
- 6) T. Sasaki, L. Sun, Y. Kurosawa, T. Takahashi, Y. Suzuri : *Adv. Mater. Interfaces*, 2201517 (2022) .
- 7) N. Aizawa, Y.-J. Pu, M. Watanabe, T. Chiba, K. Ideta, N. Toyota, M. Igarashi, Y. Suzuri, H. Sasabe, J. Kido: *Nature Commun.*, 5, 5756 (2014).
- M. Mizukami, S. Cho, K. Watanabe, M. Abiko, Y. Suzuri, S. Tokito, J. Kido : *IEEE Electron Device Letters*, **39**, 39 (2018).

著者略歴

1998年 東京都立大学 工学研究科 応用化学専攻 修了 1998年 コニカ株式会社 入社 2011年 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 准教授 2015年 首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 博士後期課修了(工学博士) 2021年 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 教授 現職 (研究領域) 有機エレクトロニクス、光化学、バリア構造 (学会活動等) 応用物理学会M&BE分科会 幹事(2016-2018)、 応用物理学会12.4プログラム委員(2019-2023)、 有機EL討論会副実行委員長(2022)、 実行委員長(2023) 等