

## 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 すずり よしゆき 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

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合わせ持ち、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

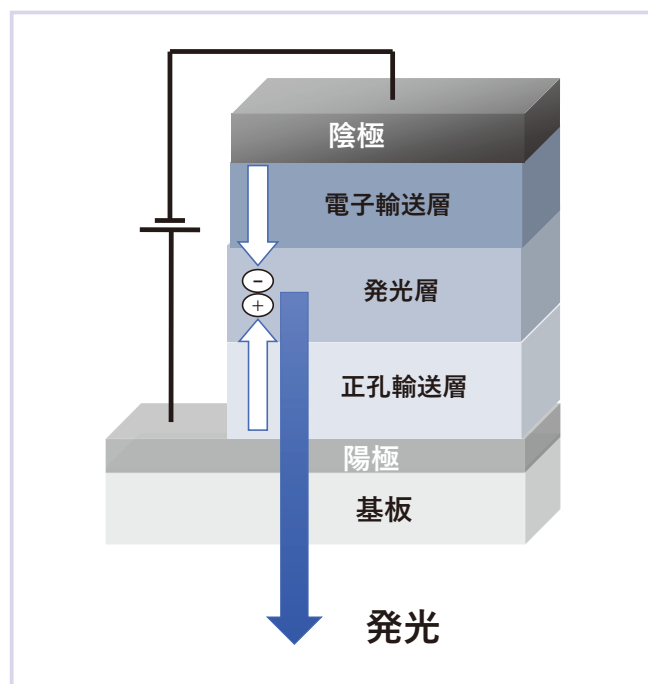


図1 有機ELの素子構造の一例

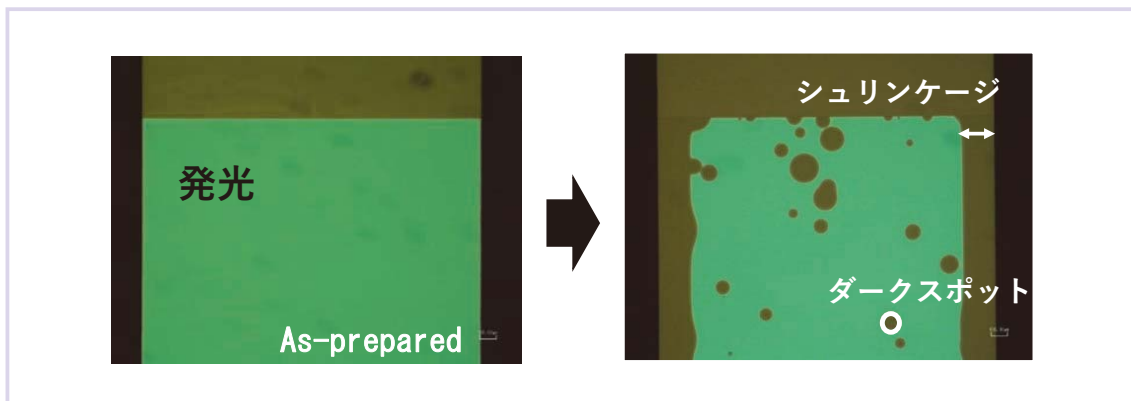


図2 有機EL素子の水蒸気による非発光エリアの拡大（シュリナーゼ、ダークスポット）

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（シュリナーゼ、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<sup>1)</sup>。シュリナーゼ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（SiN<sub>x</sub>）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。SiN<sub>x</sub>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

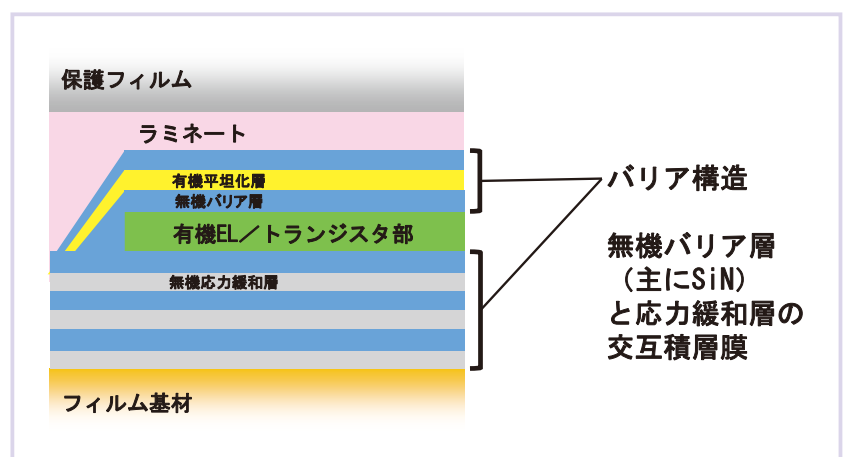


図3 フレキシブル有機ELディスプレイのバリア構造における断面の概要図

透過度 (WVTR: Water Vapor Transmission Rate) で、 $< 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>/day のバリア性能が必要であると言われている<sup>2)</sup>。これは、その単位からも分かる通り、1日当たり1 m<sup>2</sup>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/m<sup>2</sup>/day、ポテトチップスの包装でも使用されるAl蒸着フィルムが0.1 g/m<sup>2</sup>/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/m<sup>2</sup>/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<sub>x</sub>膜を得ることに成功した<sup>3)</sup>。これはPHPSのSi-H, N-H結合をVUV光で切断しSiN<sub>x</sub>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<sup>4)</sup>。3つ目は、PHPSは、水蒸気や酸素と反応しSiO<sub>x</sub>になってしまう反応性ポリマーであるため<sup>5)</sup>、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

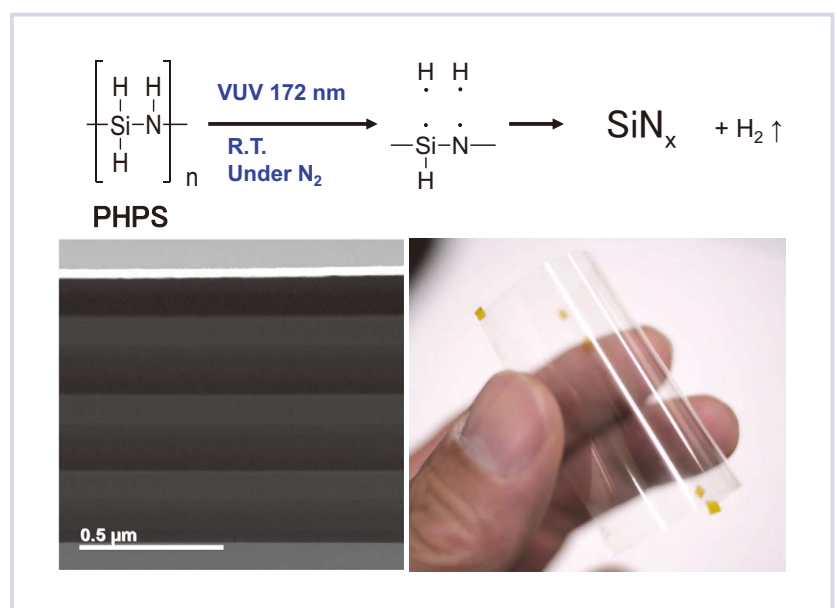


図4 室温・VUV光によるPHPSの緻密化反応とそれを用いた積層バリア構造のTEM断面画像、外観

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  $WVTR = 2 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 、3ユニットで  $WVTR = 5 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$  と非常に高いバリア性能を達成した<sup>6)</sup>。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  $WVTR < 1 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$  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<sub>2</sub>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<sup>7)</sup>は達成されており、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<sup>8)</sup>。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を活かせるため、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

- 1) M. Schaefer, F. Nuesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli : *Adv. Funct. Mater.*, **11** (2), 116 (2001) .
- 2) E. G. Jeong, J. H. Kwon, K. S. Kang, S. Y. Jeong, K. C. Choi : *J. Inf. Disp.*, **21**, 19 (2019) .
- 3) L. Sun, K. Uemura, T. Takahashi, T. Yoshida, Y. Suzuri : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (46), 43425 (2019) .
- 4) 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) .
- 8) 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所 博士後期課程修了(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