

マッチング・ファンド方式による産学連携研究開発事業

---

## フレキシブル有機 EL ディスプレイ

---

研究開発プロジェクト総括研究成果報告書

平成13年5月29日

総括代表者 城戸淳二  
(山形大学大学院理工学研究科・  
助教授)

企業分担代表者 三宅徹  
(大日本印刷株式会社中央研究所・FD  
プロジェクトリーダー)

企業分担代表者 宮口敏  
(パイオニア株式会社総合研究所・  
室長)

## 研究開発プロジェクトの背景・経緯と目的

高度情報化社会ではマン/マシンインターフェイスとしてのディスプレイが極めて重要な役割を果たすが、既存の液晶ディスプレイ（LCD）などの情報ディスプレイでは、その機能に限界があり、より高機能なディスプレイが求められている。一方、有機物を発光体に使った有機エレクトロルミネッセントディスプレイ（ELディスプレイ）は近年、有機発光体や有機半導体材料の効率や耐久性が向上し、見やすさの点からLCDをしのぐ理想的なディスプレイとして期待がされ実用化が始まっている。

しかしそれらのディスプレイはガラス基板で作られており、ハンドリング等の課題を抱えている。急速に市場が拡大している携帯機器や将来のカードや電子書籍用などの応用展開を考えると見やすいフレキシブルディスプレイ（軽い、割れない、曲げられる）が緊急に求められている。

本プロジェクトにおいては、有機材料を使った、見やすく（自発光）、携帯に適した（薄く、軽く、曲げられる、省エネルギー）フレキシブルディスプレイを開発する事を目的とした。山形大学城戸研究室において有機材料や素子構造、成膜方法など基礎技術を開発し、パイオニア株式会社と大日本印刷株式会社が、超薄型かつ発光型フレキシブルディスプレイを開発した。

## 共同研究組織

- ・ 総括代表者 城戸淳二（山形大学・大学院理工学研究科・助教授）
- ・ 企業分担代表者 三宅 徹（大日本印刷株式会社・中央研究所・FDプロジェクトリーダー）
- ・ 研究分担者 青木 大吾（大日本印刷株式会社・中央研究所・FDプロジェクト副課長）
- ・ 研究分担者 柏原 充宏（大日本印刷株式会社・中央研究所・FDプロジェクト主任）
- ・ 企業分担代表者 宮口 敏（パイオニア株式会社・研究開発本部総合研究所・ディスプレイ研究部第一研究室長）
- ・ 研究分担者 脇本 健夫（パイオニア株式会社・研究開発本部総合研究所・ディスプレイ研究部第一研究室 研究員）
- ・ 研究分担者 杉本 晃（パイオニア株式会社・研究開発本部総合研究所・ディスプレイ研究部第一研究室 研究員）
- ・ 研究分担者 吉田 綾子（パイオニア株式会社・研究開発本部総合研究所・ディスプレイ研究部第一研究室 研究員）

合計 8名

研究期間 平成12年3月17日?平成13年3月31日

#### 研究開発の実施状況等

##### (1) 研究開発の実施状況

本研究プロジェクトにおいては、素子構成材料の開発およびそれらの物性、デバイス設計、デバイス物性、さらにはディスプレイ製造法など、学際的な研究体制が要求される。そこで、山形大学においては材料開発を含む基板技術を開発し、パイオニア(株)、大日本印刷(株)ではフレキシブル有機ELディスプレイを試作した。

具体的には山形大学においては有機EL素子の高効率化や長寿命化に関して新規な電極界面層の開発を行い、さらにはポリマーを用いた白色発光素子やポリマー素子のマルチカラー化の方法としてフォトリソ法を検討した。大日本印刷では、印刷法を用いてポリマーEL素子をフィルム基板上に成膜し、ポリマーフレキシブルELパネルを試作した。パイオニアでは、プラスチックフィルム基板の水蒸気バリア層およびEL素子の封止膜についての検討を行い、低分子色素系の有機EL素子をフィルム上に作製し、フレキシブルディスプレイの試作に成功した。

##### (2) 各研究機関別の研究開発目標、実施方法、成果

###### (2-1) 山形大学

###### (2-1-1) 陽極バッファ層の開発

フィルム基板を使用するとき問題となるのは、プラスチックフィルムはガラスと違い基板表面の平滑性に乏しかったり、成形時の不純物の混入やダストによる表面の凹凸が発生する場合がある。このような基板を用いるとその上に形成する電極にも凹凸が生じ、素子短絡の原因となる。そこで、電極上に形成するバッファ層の検討を行った。バッファ層は導電性が高いポリマー材料からなり、電極上に塗布することにより、電極上の凹凸を平滑化する。さらに、電極と有機層の密着性を高めるとともに電極から有機層中へのホール(正孔)注入効率を高めることができる。本研究においては、陽極バッファ層に用いる新規ホール輸送性ポリマー材料の開発、導電性ポリマーの開発、高効率素子の試作を行った。

ホール輸送性ポリマーには各種ポリアリールアミンを合成し、ホール輸送性を確認した後、ルイス酸ドーブにより導電性を高め、ホール注入性バッファ層として機能することを確認した。また、リン光発光を有するイリジウム錯体を発光中心として用いることにより、

外部量子効率 15%、視感効率 46 lm/W の極めて効率の高い素子の開発に成功した。

#### (2-1-2) 白色発光素子の開発

塗布による簡便な作製法を生かし、高効率ポリマー白色素子の作製を検討した。まず、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)をホストポリマーに用いて赤、緑、青の三種の蛍光色素を分散することにより白色発光を得た。さらに高効率化するため、陽極バッファ層に導電性ポリマーであるポリアルキルチオフェン誘導体を用い、陰極にはセシウム金属を電子注入層として用いた。10Vで5000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度が得られ、2.0 lm/Wの視感効率を得られた。

#### (2-1-3) マルチカラー素子の開発

ポリマーフルカラーディスプレイの製造に不可欠なポリマーのパターニング技術を確立するため、光酸化を利用したフォトリソ法について検討した。PVKをホストポリマーに用いて光酸化しやすいルブレンなどの蛍光色素を分散し、スピンドーティングによりポリマー膜成膜後、光照射により発光色を変化させた。黄、緑、青の三種の蛍光色素をPVK中に分散し、フォトマスクを使用して光照射することにより、黄色、緑色、青色に発光する素子を同一基板上に作製することに初めて成功した。

### (2-2) パイオニア株式会社

#### (2-2-1) 防湿バリア膜の開発

プラスチック基板側に用いられる防湿バリア膜には有機ELを保護するに十分な防湿性と光学的な透明性が必要である。光学透明性は、発光した有機EL光をプラスチック基板を介して取り出すためである。また成膜に際しては、成膜温度がプラスチック基板の耐熱温度以上には高くないこと、成膜された膜の応力があまり大きくなることが重要である。そこで、バリア膜の評価は膜の光学透過率と防湿性の2つについて行った。光学透過率は可視光域(波長400nm?700nm)の透過率を分光光度計で測定し、その平均透過率を求めることによってその値とした。また、防湿性能については、実際に有機EL素子を作製し、その発光状態を観察して判断した。

ガラス基板上的SiN保護膜は外部からの水分、酸素などのバリア膜として、十分な性能を有しているが、これをプラスチック基板に適用すると、基板のフレキシブル性に起因するクラックの発生という問題点が起きた。そこで、SiN保護膜の上にUV硬化樹脂をオーバーコートすることによって、SiN膜を機械的なストレスによるクラック発生をふせぐ検討を行

った。実際には SiN 保護膜の上に数  $\mu\text{m}$  厚の UV 硬化樹脂をスピコートにより形成する事で、耐折強度が数段向上、多少曲げてもクラックの発生はみとめられなかった。

#### ( 2 - 2 - 2 ) 低温焼成絶縁膜の開発

有機 EL ディスプレイの画素分離のため素子内に設けられる絶縁膜を形成する場合、ガラス基板ベースの有機 EL 素子においては、通常 200 ? 300 超の焼成温度が必要とされる。フレキシブルディスプレイを可能にする樹脂基板への適用を考えた場合、この温度履歴を受けた後にも光学的・機械的になんら変化を示さない透明な樹脂材料は無い。従って、樹脂基板ベースの有機 EL ディスプレイを実現する為には、上記絶縁膜作製工程の低温化が必須となる。そこで、低温焼成可能な絶縁膜材料およびその焼成方法について検討を行った。まず、ネガ型レジスト ZPN-1100 の場合、24000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  以上の UV 照射により耐溶剤性を確保する事が出来た。しかし、この照射量は一般的な樹脂基板材料である PET , PC などを黄変させるのに十分な量であったため、実用的な硬化条件としては好ましくないものと判断した。一方、ポジ型レジスト TFR-970 の場合は、170 、60min の焼成、あるいは 130 以上の焼成 + UV アシストと言った比較的低温において、有機 EL 作製工程に十分な耐溶剤性を有する絶縁膜を得る事が出来た。

#### ( 2 - 2 - 3 ) フィルムディスプレイの開発

以上の検討結果を基に、64x128 画素のグリーン単色ディスプレイの試作を行った。ドットマトリックスディスプレイの仕様を示す。図 1 に写真を示す。

色	単色 ( 緑 )
サイズ	41 x 68 mm
表示エリア	22.4 x 44.8 mm
画素数	64 x 128
画素ピッチ	0.35mm
厚さ	0.2mm
重量	1g ( 駆動 IC を含む )

?



図1 パイオニアが試作したフレキシブル有機 EL ディスプレイ

( 2 - 3 ) 大日本印刷株式会社

( 2 - 3 - 1 ) 防湿バリア膜の開発

印刷技術を応用して、大量安価なロール・ツー・ロールでフレキシブル有機 EL ディスプレイが生産できる技術の開発を目的とした。まず、フィルム基材のバリア性を評価するために酸素・水蒸気の透過度を測定し、さらに、ガラス基板上に作製した EL 素子の封止を行い、バリア特性の評価を行なった。バリアフィルムはエステル系の基板を用い、真空製膜法により、バリア層を形成した。無機酸化物を製膜することにより、酸素透過度 (OTR) が最も低いものは  $0.01$  (  $\text{cc} / \text{m}^2 / \text{day}$  ) であり、水蒸気透過度 ( WVTR ) が最も低いもので  $0.34$  (  $\text{g} / \text{m}^2 / \text{day}$  ) であった。

( 2 - 3 - 2 ) バリアフィルムの有機 EL 素子への適用

フレキシブル有機 EL ディスプレイにおいてはバリアフィルム上に透明電極を形成し、パターニングを行ない、有機 EL 層を形成する。したがって、バリアフィルム表面は透明電極のエッチングに対しての耐性および、平滑であることが求められる。これは、有機 EL の発光層は  $100 \text{ nm}$  程度のため、表面の粗さが大きい基材では短絡が起こりやすいためである。そこで、平滑な表面を得るために超平滑な表面特性をもつ PET を透明電極の直下に設けることで表面特性の改善を行なった結果、バリアフィルムの表面粗さが小さくなり、透明導電膜を製膜したフィルム上に素子作製したところ、欠陥なく発光することを

確認した。

### ( 2 - 3 - 3 ) 印刷による有機 E L 素子の作製

有機 E L 層の膜厚は通常 1 0 0 n m 程度と薄く、印刷で紙の上にインクをのせる場合よりもかなり薄い。また、有機 E L の発光特性は有機層の膜厚による影響が大きく、均一な製膜が求められる。印刷方式には適正なインク粘度があり、適性領域以外では印刷適性が保ちにくい。そこで、溶媒の選定、固形分の選定を行ない、印刷方式の選定および発光材料のインク化を行い、印刷法を用いて高分子発光材料を製膜およびパターンニングした。フィルムは超平滑 P E T を使用し、洗浄、U V 洗浄した後、バッファ層として P E D O T ( ポリアルキルチオフェン誘導体 ) の水分散液をスピコートした基材を用いた。作製した素子の最高輝度は約 9 0 0 0 ( c d / m 2 ) ( 約 7 . 5 V ) 、最高発光効率約 9 ( c d / A ) ( 約 5 V ) であった。膜の均一性に課題があり、スピコート法により発光層を塗布した素子と比較して特性は若干低下したが、印刷法により作製した素子においても十分な素子の発光が認められた。

図 2 に封止した素子の発光している写真を示す。発光材料を選択することで赤、緑、青の発光色を有するフィルム発光素子が得られた。これらの素子は、バリアフィルムによるラミネートを行なうことによって素子のダークスポットの成長が大幅に低減され、2 0 日経過時においても発光が確認できた。また、曲げた状態での発光も可能であり、フレキシブル性を確認できた。フレキシブル性の評価として曲げた状態の曲率半径を測定したところ、2 5 m m であった。

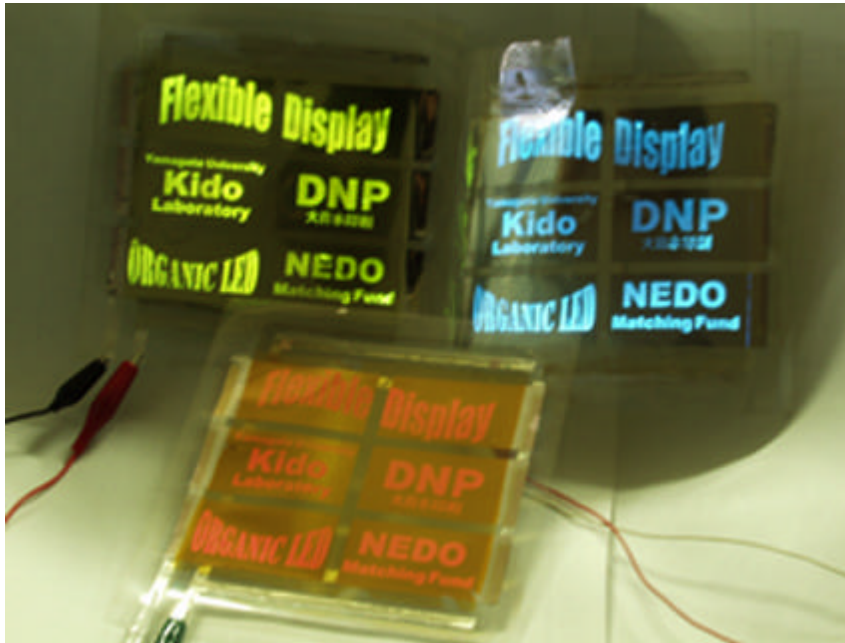


図2 大日本印刷が試作したフレキシブル有機 EL パネル

#### まとめ

##### (1) 当該研究開発プロジェクト全体の進捗状況および成果のまとめ

本研究プロジェクトにおいて有機 EL ディスプレイにおける材料科学、デバイス設計、界面制御、製造プロセスの技術を確立し、超薄型かつ発光型フレキシブルディスプレイを開発することを目的とした。山形大学では、フレキシブル化に必要な基盤技術に関して検討した。具体的には、電極上に形成するバッファ層の検討、高効率ポリマー白色素子の作製、ポリマーフルカラーディスプレイの製造に不可欠なポリマーのパターニング技術を確立するため、光酸化を利用したフォトリソング法について検討した。パイオニアでは、フィルム基板を用いて実際に低分子材料を用いてドットマトリクスディスプレイを試作し、これが実用に耐えうるものであることを示した。また、大日本印刷では、印刷法を用いてポリマー発光層をプラスチック基板上に成膜し、フィルムポリマーEL パネルの試作に成功した。

##### (2) 今後の展開

パイオニア、大日本印刷とも平成17年頃実用化予定



## キーワード

有機 EL ディスプレイ、フレキシブル、プラスチック基板、ポリマー、有機蛍光色素、印刷、フォトリソグラフィ

## 研究成果発表

特許出願、パイオニア株式会社

出願日 2000年9月25日

出願番号 特願 2000-291125

名称 有機エレクトロルミネッセンス表示パネル

## ・新聞等による紹介

- 1) 日刊工業新聞、2000年6月15日(山形大学)
- 2) 日本経済新聞、2000年11月11日(パイオニア株式会社)
- 3) 日本経済新聞、2001年4月4日(大日本印刷株式会社)