

フレキシブルOLED照明用バリアフィルムの開発

Development of a Barrier Film for Flexible OLED Lighting

森 孝博*
Takahiro MORI

後藤 良孝*
Yoshitaka GOTOU

竹村 千代子*
Chiyoko TAKEMURA

平林 和彦*
Kazuhiko HIRABAYASHI

要旨

OLEDデバイスは、大気中の水分・酸素に非常に弱く、デバイス作成に高温処理を伴うため、基板部材および封止部材としてバリア性と耐熱性を有するガラスが用いられてきた。近年、OLEDデバイスのフレキシブル化が進められている。フレキシブル化において、ガラスを代替する透明バリアフィルムは不可欠な部材であるが、バリアフィルムには非常に高い水蒸気バリア性が求められるとともに、デバイス作成工程に耐えうる種々の性能が求められる。

これに対して、バリア性と屈曲性とを両立させる独自のバリア層設計と、実際のOLED照明デバイスに組み込んだバリア性評価による層構成調整により、ダークスポットの発生が極めて少ないバリアフィルムを開発するに至った。

開発したバリアフィルムは、ロール・トゥ・ロールの生産スケールにおいても、非常に良好なバリア性を有していた。APIMS[®]測定結果のアレニウスプロットから求めた23°C/50%RHにおける水蒸気透過率は 10^{-6} 台 (g/m²/day) であった。

Abstract

Since OLED devices are highly vulnerable to atmospheric moisture and oxygen, and because the OLED device-making process is accomplished at a high temperature, glass, with its high barrier and heat resistance properties, has been used as the substrate and sealing member of OLED devices.

In recent years, flexible OLED devices have been under study. Though a transparent and flexible barrier film to replace glass is indispensable to realizing flexible OLED devices, that barrier film must also be an ultra-high barrier to water vapor, and it must be able to withstand the conditions of the device fabrication process.

We succeeded in developing a barrier film with an ultra-high barrier property even though the film was produced on a roll-to-roll production scale. The water vapor transmission rate of the barrier film at 23°C/50%RH calculated from an Arrhenius equation was 10^{-6} (g/m²/day), well exceeding the barrier performance required.

This film developed a negligible degree of dark spots due to the unique design of its barrier layers. The film's high barrier property and its flexibility were confirmed when the barrier film was incorporated in an actual OLED lighting device. Essential to our successful high-performance design was an understanding of the properties of the organic and inorganic layers composing the barrier layer, leading us to a 1.5 dyad structure of inorganic/organic/inorganic layers.

*アドバンストレイヤーカンパニー アドバンスフィルム事業統括部 AF開発部

1 はじめに

近年、有機エレクトロルミネッセンス（以降“OLED”と省略）のディスプレイや照明用途への展開が進められている中で、特に、ここ数年で各社からフレキシブルOLEDディスプレイやOLED照明が相次いで発表されている。「軽い」、「曲がる・体にフィットする」、「割れない」といった特徴を有するフレキシブルデバイスは、ウェアラブルデバイスとしても適していることから注目を集めている。これらフレキシブルOLEDデバイスにはガラスを代替する基板用部材、もしくは、封止用部材として、透明バリアフィルムが不可欠であり、バリアフィルムの開発も加速してきている。

OLEDデバイスに用いられている有機素材や電極は極微量の水分で劣化してしまうため、バリアフィルムにはガラスレベルの非常に高い水蒸気バリア性が求められる。また、フレキシブル性を実現する屈曲性、デバイスの作製条件に耐える耐熱性、エッチング耐性、発光デバイスに必要な光学特性が求められる（Table 1）。

Table 1 Requirements of a barrier film for OLED devices.

| Physical properties | Barrier properties (WVTR, OTR) Flexibility Heat-resisting property Moisture durability Etching durability |
|---------------------|---|
| Optical properties | Transparency Optical isotropy |

コニカミノルタは、2013年3月にフレキシブルOLED照明を発表した（Fig. 1）。本報では、このフレキシブルOLED照明用の透明基板として開発したバリアフィルムの主要技術を紹介する。



Fig.1 Konica Minolta's flexible OLED lighting panel (exhibited at Lighting Fair 2013 in Tokyo).

2 OLEDデバイスに求められるバリア性

バリアフィルムの用途と求められる水蒸気バリア性（Water Vapor Transmission Rate, 以降WVTR）との関係をFig. 2に示した。

食品包装用の透明なバリアフィルムは身近に用いられているものであるが、一般的にそのWVTRは数 $g \sim 0.1g/m^2/day$ である。一方で、OLEDデバイスは使用環境において、 10^{-5} 台から 10^{-6} 台の非常に高いバリア性が必要であるとされている。食品包装用バリアフィルム比較で約100,000倍もの性能向上が求められていることになる。

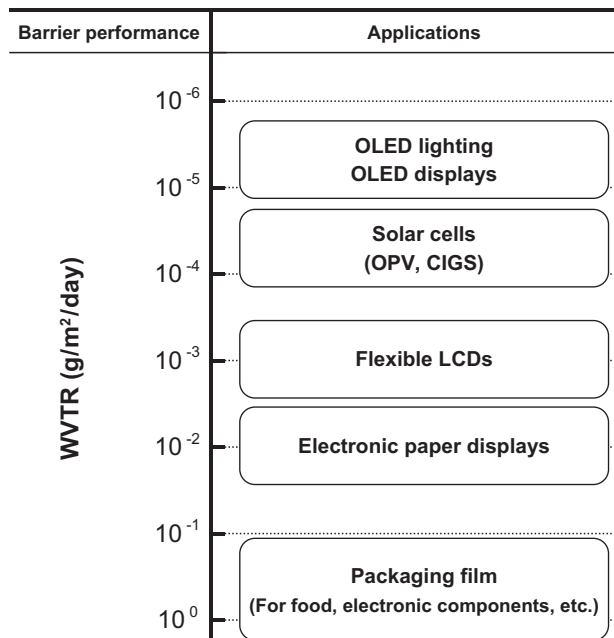


Fig.2 Water vapor transmission rate (WVTR) requirements of barrier performance for various applications.

バリアフィルムは樹脂基材上に緻密な無機層をバリア層として形成したものである。無機層としては、バリア性と透明性との観点から、SiやAlの酸化物や窒化物を用いることが多い。最近では、バリア層としてZnやSnの酸化物を用いた例も報告されている¹⁾。

バリア層の形成は、一般的にFig. 3に示した気相成膜法で行われている。食品包装用バリアフィルムは生産性の高い真空蒸着法で数10nmの無機層を形成しているものがほとんどである。より高いバリア性が求められる用途向けのバリアフィルムには、より緻密な膜形成ができるスパッタやプラズマCVDが用いられることが多いが、これらは真空蒸着法よりも成膜レートが低い。

その他には、ゾル-ゲル法に代表される、バリア性を有する材料の前駆体の塗膜にエネルギーを注入することでバリア性薄膜に改質する方法や、ナノクレイ等の平板状無機粒子を分散させた液を塗設して粒子を面内方向に配向させたナノコンポジットバリア層を形成する等のウェットコーティングによる方法が知られている。

コニカミノルタは、1990年代よりOLEDの開発を進めてきており、独自の青色リン光材料などを開発してきた²⁾。OLED照明の実用化を行うにあたり、感光材料で培ったウェットコーティング技術、独自のドライコーティング技術³⁾をベースに、バリアフィルムの開発を並行して進めてきている。

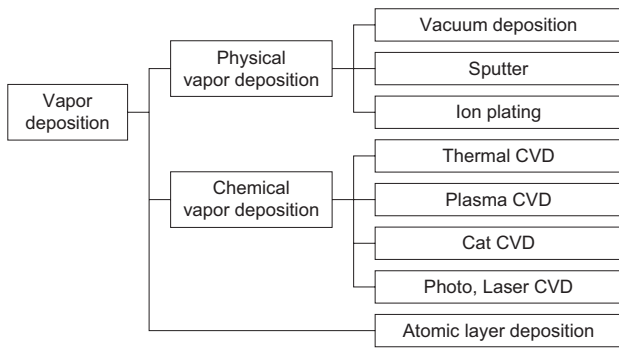


Fig. 3 Classification of vapor deposition methods of forming a barrier layer. Various methods have been tested by Konica Minolta.

3 積層構成によるバリア性向上技術

3.1 無機/有機交互積層によるバリア性向上機構

無機層の緻密化や単純な層厚増では、バリア性の向上に限界があるため、バリア層の多層積層構造によるバリア性向上の検討が進められている。バリア性を向上させる積層構成として、Fig. 4 に示すような無機層/有機層のペア (dyad) を積層した構成のバリア層が提唱されている⁴⁾。ガラス基板代替としてOLEDデバイスの基板として用いる場合には、最表層が無機層であることが好ましいため、有機層よりも無機層が1層多い積層構成 (ex. 3.5dyads) となる。積層数を増やすことでOLEDデバイスに適用した例も報告されている。

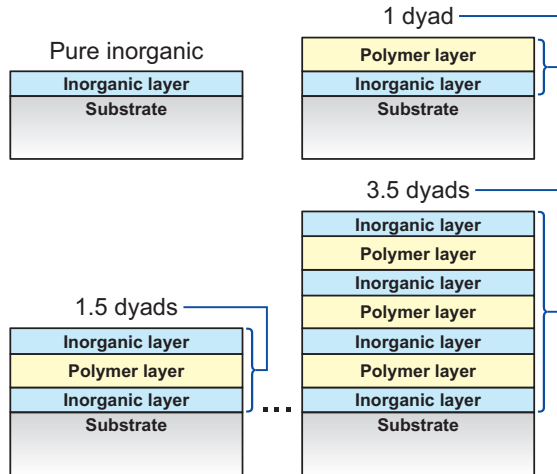


Fig. 4 Alternating inorganic and polymer (organic) layers of barrier films. When the barrier film is used in the place of a glass plate as the base material of an OLED device, it is preferable to have structures with an inorganic layer at the top, such as those with the 1.5 and 3.5 dyad composite layers seen here.

無機/有機交互積層によりバリア性が改善するメカニズムを Fig. 5 に示した。無機層の直接積層 [A] では、下層無機層の欠陥が上層無機層に伝播し水蒸気のパスを形成するため、層厚増加によるバリア性改善効果が得られない。一方、無機層間に無機層とは組成・物性が大きく異なる有機層を形成した [B] では、上下無機層に形成される欠陥の位置はランダムであるため面内方向で離れた

位置となり、結果として水蒸気の通り道が曲がりくねった (Tortuous) パスが形成される。これがバリア性向上に寄与すると言われている。

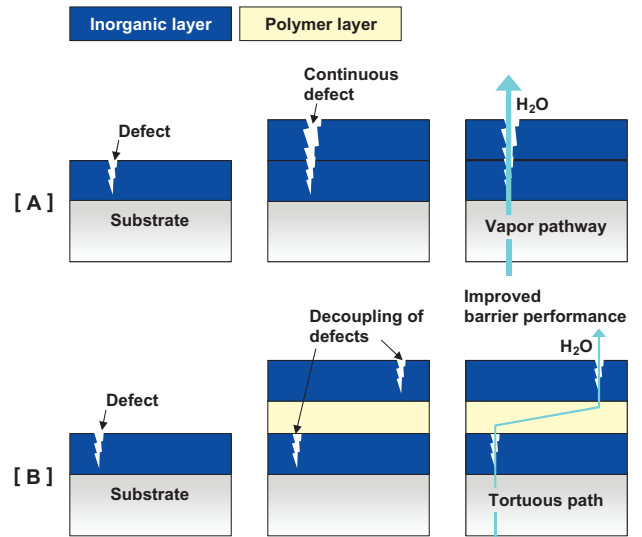


Fig. 5 A mechanism for improving WVTR. [A] Inorganic/inorganic layers, and [B] inorganic/polymer (organic)/inorganic layers. Improved barrier performance was achieved by creating a tortuous path in [B].

ただし、無機/有機交互積層構成は下記の欠点を有しており、バリアフィルムのバリア層として実用化するにはさらなる改良が必要である。

- (1) 無機層/有機層間の接着性が低い
- (2) 有機層の耐熱性が低い, 熱による物性変化が大きい
- (3) 有機層のバリア性が低く, サイドリークが大きい
- (4) 多層積層によるコスト増

4 OLED照明用バリアフィルムの構成と特性

4.1 バリア層積層構成の検討

OLED照明用バリアフィルムを開発するに当たり、上述の無機/有機交互積層の思想を受け継ぎながらも、Fig. 6 に図示したように、各層に求められる機能を明確にし、無機領域1/有機改質無機領域/無機領域2の1.5dyads構成をベースに、下記の観点から検討を進めた。

- (a) 平坦化層
表面平滑性、無機領域1との接着性の機能を付与するとともに、湿熱環境下での耐久性を向上させた。
- (b) 無機領域1
バリア性向上を主目的とし、組成の調整、傾斜組成の適用検討、領域厚さの最適化を行った。
- (c) 有機改質無機領域
熱安定性を考慮し、耐熱性の高い無機比率の高い有機改質無機領域による応力緩和機能付与を行った。また、上下の無機領域と有機改質無機領域の組成を近づけることで、十分な層間接着性も得られた。

(d) 無機領域2

無機領域1と同様に、バリア性向上を主目的とした調整を行うとともに、直上に形成されるOLED素子への適合性を考慮し、OLED照明デバイスでの評価結果をもとに組成調整と表面構造制御を行った。このようにして、コニカミノルタのOLED照明の構成に適合したバリア層設計を行うことができた。

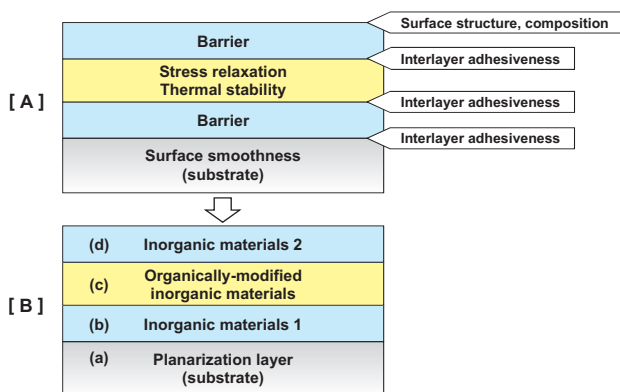


Fig. 6 [A] The functions of each layer of a 1.5 dyad layered structure, and [B] compositions of the layers realizing those functions.

4.2 OLED照明用バリアフィルムの特性

OLED照明用バリアフィルムとして、125 μmのPET基材を用いたもの（以降PET type）、および、100 μmのPEN基材を用いたもの（PEN type）の2種類のバリアフィルムを作製した。いずれの基材にもバリア層成膜面に数 μm厚の平坦化層を形成した後を用いた。また、バリア層の成膜は、ロール・トゥ・ロールの生産ラインで行った。

作製したバリアフィルムの特性をTable 2に示した。基材に起因する光学特性が若干異なる以外は、PET TypeとPEN Typeは同等の性能が得られている。MOCON社のWVTR測定装置:Aquatran⁵⁾を用いて測定したWVTRは、装置の測定下限（5×10⁻⁴g/m²/day）未満の良好な値であった。

Table 2 Comparison of barrier films: 125 μm PET substrate versus 100 μm PEN substrate.

| Properties | | Value | |
|--|---------------------------|---|---|
| Substrate | | PET 125 μm | PEN 100 μm |
| WVTR (at 38°C/100%RH, Aquatran*) | g/m ² /day | < 5 × 10 ⁻⁴ (Below measurement limit) | < 5 × 10 ⁻⁴ (Below measurement limit) |
| Optical properties | Total light transmittance | % | 90.5 |
| | Haze | % | 0.5 |
| Surface roughness: Ra (AFM on 10 x 10 μm ² area) | nm | 0.9 | 0.9 |
| Crosscut adhesion test (100 sections) | --- | 100 / 100 (None of the squares of the lattice are detached.) | 100 / 100 (None of the squares of the lattice are detached.) |
| Bending durability (50 mmΦ) | --- | > 1000 times | > 1000 times |

*Aquatran: see www.mocon.com

4.3 APIMSによるWVTR測定とアレニウス解析

バリアフィルム（PET type）のWVTRについては、APIMS⁶⁾によるより高感度の測定も行った。温度を変えた3条件での測定結果をTable 3に示す。30°C90%RHでは2.8×10⁻⁵g/m²/dayという非常に良好な結果が得られている。

Table 3 Results of APIMS* WVTR measurements under three conditions of the PET type barrier film.

| Measurement condition | WVTR (g/m ² /day) |
|-----------------------|------------------------------|
| 30°C/90%RH | 2.8 × 10 ⁻⁵ |
| 40°C/90%RH | 9.9 × 10 ⁻⁵ |
| 60°C/90%RH | 5.7 × 10 ⁻⁴ |

*APIMS: see www.apinet.co.jp

この結果を用いて作成したアレニウスプロットをFig. 7に示す。プロットはほぼ直線に乗っており、温度変化に対するWVTRの急激な劣化は生じず、高いバリア性を維持していることを示している。

また、アレニウスプロットから求めた23°C50%RHでのWVTRは10⁻⁶台であり、室温常湿環境下での目標であったWVTR値が得られている。

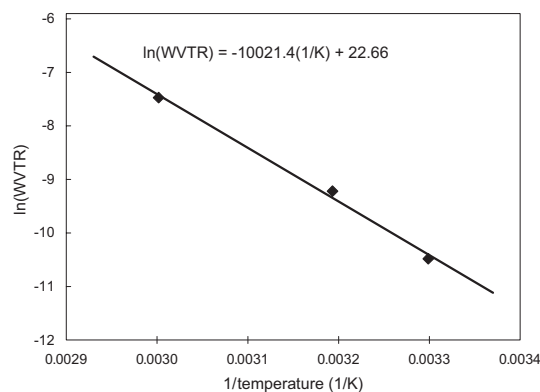


Fig. 7 Table 3 data plotted. The three points nearly form an Arrhenius line between WVTR and temperature, indicating that there is no rapid degradation of WVTR against temperature and displaying the high barrier property of the PET type barrier film.

4.4 OLED照明デバイス評価

バリアフィルム(PEN type)を基板として用いたOLED照明デバイスでの耐久性評価を行った。OLED照明デバイスはFig. 8に示す構造のボトムエミッションタイプのデバイスであり、発光サイズは対角で約60mmである。

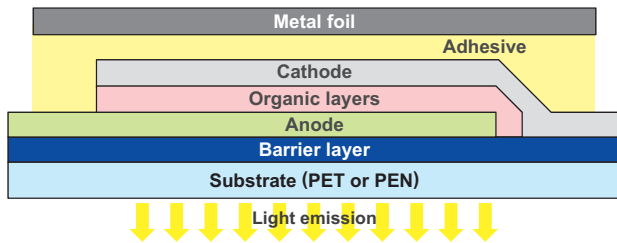


Fig. 8 Structure of the OLED device used to evaluate durability.

評価デバイスは、60°C/90%RHの環境下に保管し、一定時間置きに発光させて、ダークスポットの発生状況を評価した。Fig. 9に評価結果(発光写真)を示す。デバイス作成時の洗浄プロセスや加熱プロセスを経ているにもかかわらず、評価開始時(0hr)にはダークスポットのない非常に良好な発光が得られている。1000hr以降は微小なダークスポットが確認できるが、2000hr後でもダークスポット面積比率はごくわずかであり、照度低下のない許容レベルである。

このように、開発したバリアフィルムはOLED照明デバイス評価においても非常に良好な結果を示し、実用に耐える良好なバリア性を有していることを確認した。

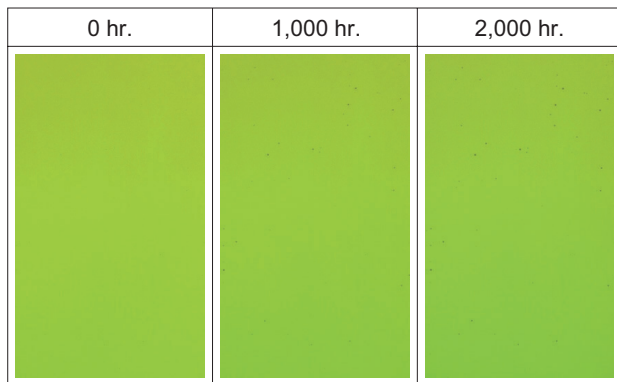


Fig. 9 Evaluating the durability of an OLED device employing a PEN type barrier film (at 60°C/90%RH). At zero hours, no dark spots are observed. At 1,000 and 2,000 hours, minor dark spots are recognizable, but the ratio of the total area of the spots to the total area of the OLED device is so extremely low that the decrease in lighting intensity is effectively zero.

5 まとめ

OLED照明用基板用のバリアフィルムを開発した。開発したバリアフィルムは、ロール・トゥ・ロールの生産スケールにおいても、OLED照明デバイスの基板として適用可能な性能を有しており、これにより、フレキシブルOLEDデバイスの実用化の可能性が検証された。

●参考文献

- 1) Fraunhofer FEP Press release 06|2013 – Functional films for the displays of the future
www.fep.fraunhofer.de/en/press_and_media/Pressemitteilungen/06_2013.html
- 2) 高 秀雄, 北 弘志: りん光発光を利用した有機EL材料の開発, KONICA MINOLTA Tech. Rep., Vol.8, 147-150 (2011)
- 3) 末富英一, 尾崎浩司, 深沢孝二: 窒素大気圧グロー放電プラズマのシミュレーション, KONICA MINOLTA Tech. Rep., Vol.2, 93-96 (2005)
- 4) P.E.Burrows et.al, Displays 65, 22, (2001)
- 5) www.mocon.com
- 6) www.apinet.co.jp