

フレキシブル透明OLED照明パネルの開発

Development of Flexible Transparent OLEDs for Lighting Application

黒木 孝彰* 小島 茂* 金 周 作*
Takaaki KUROKI Shigeru KOJIMA Shusaku KON

府川 淳一* 辻村 隆俊** 波木井 健*
Junichi FUKAWA Takatoshi TSUJIMURA Takeshi HAKII

要旨

近年、省エネルギー、CO₂削減が全世界的に急がれる中、エネルギー消費は、生活の利便性・快適性を追求するライフスタイルの変化、世帯数の増加等の社会構造変化の影響を受け、増加の一途をたどっている¹⁾。中でも照明機器によるエネルギー消費は、オフィスで21%、家庭で16%²⁾を占めており、人の使用する電力のおおよそ20%を照明で消費していることになる。従って省エネルギーの推進が喫緊の課題である中、高効率照明を実現することによって環境負荷低減へ貢献することは、非常に大きな意味を持つ。

有機エレクトロルミネッセンス（以下有機EL又はOLED）素子は、本格的な普及段階にあるLEDと共に白熱電球や蛍光灯を代替する次世代照明用の固体光源として注目されている。OLEDは、高い発光効率・低電圧駆動・面光源という本質的な特徴を活かして、エネルギー利用効率が高い照明装置の実現が可能である上に、蛍光灯と異なり廃棄時に有害となる水銀を含まないことから、環境にも優しい照明装置として期待されている。さらに、超薄型化・軽量化・フレキシブル化に適したデバイスであり、照明器具設計の自由度が増し、多様なデザインの照明装置への応用可能性が期待されている。

コニカミノルタは、OLED照明の本格普及の為、コスト低減・バリュー強化を継続的に進めており、2014年にはロール・トゥ・ロールの生産ラインを立ち上げた。

本報では、我々の強みである材料技術や光学技術を駆使し、Fickの法則に基づく独自開発した薄銀電極技術と光学エンハンス技術の概要及びそれら新規技術を搭載したLEDでは表現できないフレキシブル透明照明パネルの開発状況に関して報告する。

Abstract

Energy conservation is a important issue worldwide in recent years. Energy consumption has been increasing with human lifestyles being more convenient. Since energy consumption of lighting equipment has accounted for about 20% of total power consumption, replacing conventional inefficient lighting with highly efficient lighting will largely contribute to energy conservation.

Organic light emitting diode (OLED) lighting has become noticeable as the next generation of lighting together with LED lighting that has already been familiar in the global market. Not only that OLED has a potential to be a highly optically efficient lighting because of its essential features such as efficiency, low operation voltage, and area emission, but also that the sustainable lighting should contain no mercury different from fluorescent lamps. In addition, features of the OLED lighting such as extreme thinness, lightweight, and flexibility can extend the design of lighting fixtures.

Konica Minolta has been working on these issues to spread OLED lighting. In 2014, Konica Minolta has constructed a new plant in which a roll-to-roll production method is employed.

In this paper, we report a flexible transparent OLED using two unique technologies. Our thin metal film technology supported by the Fick's law has achieved sheet resistance of 7.34Ω/sq and transparency of 67.3% by 8nm Ag thin film. Furthermore, our optical enhancement technology has improved transparency, efficiency, and transparent color neutrality of the OLED lighting panel.

* OLED 事業部 開発部

** OLED 事業部

1 はじめに

1987年にTangらによって有機層積層構造のデバイスが報告されて以来³⁾、その技術は大きく進歩してきた。現在、有機ELディスプレイはスマートフォン等の中小型ディスプレイで実用化され、LCDと比肩する市場を得ている。2013年には有機ELテレビ向けの大型ディスプレイも量産が始まり更なる市場の拡大が見込まれている。

一方、照明用途では有機ELは、省エネルギー次世代照明光源としてLEDと比肩するポテンシャルを有し、更に面発光体かつ薄膜という特徴を有することから、LEDとの差別化や棲み分けた市場獲得が期待されている。

LED照明は、近年の省エネ志向と既存の照明器具にドロップインできる簡便さにより既に導入が進み、関連技術の進展・コスト低減が進んでいる。

一方有機EL照明も、2011年に各社から照明パネルが相次いで販売され⁴⁾⁻⁶⁾、今後の成長が期待されている。

コニカミノルタでは、先行して普及期に入ったLED照明に対して、今後有機EL照明が市場拡大していく為、OLEDでなければ出来ない絶対的なバリューが必須と考えており、LEDに対するバリューをより深掘りし、それを支える技術開発・製品開発にフォーカスしている。以下では、その取り組み状況及び成果について紹介する。

2 コニカミノルタの取り組み

コニカミノルタでは、これまで有機EL素子の発光効率や発光寿命といった照明機器としての基本性能を向上させる基盤技術開発と同時に、有機EL照明ならではの商品価値の創造にも注力し、フレキシブル・薄さ・軽さを追究してきた。2014年には、世界初のフレキシブル有機EL照明パネルをロール・トゥ・ロール方式で大量生産する工場を新設し、魅力的かつユニークな特徴を有するフレキシブル有機EL照明製品を世に送り出すための準備を整えた。2015年には長崎のハウステンボスに於いて、約5000本の有機ELパネル「光る有機ELチューリップ」によるイルミネーションを展示し、多くのメディアに取り挙げられ高い評価を頂いた⁷⁾。

本報では、LEDに対する絶対的バリューの1つと考えているフレキシブル透明OLEDパネルに対する我々の技術構想・これまでの取り組み/成果について、詳細を報告する。

3 フレキシブル透明OLED

3.1 フレキシブル透明OLEDとは

Fig. 1 に従来のボトムエミッション型と透明OLEDの概略構成を示す。透明OLEDの基本構成は、バリア基材、透明アノード、有機発光層、透明カソード及び透明封止から成り立っている。ボトムエミッション型との構成上及び技術的な変更点は、透明カソード及び透明封止の2

つである。透明封止には、バリアフィルム技術が応用できる。コニカミノルタでは既に世界最高のハイバリアフィルム技術を確立しており、我々の透明封止は他社に対する強みである。もう一方のキー技術である透明カソードは、透明OLEDの透明性・効率・輝度均一性・信頼性を決める重要な技術要素であり、この技術開発の成否が透明OLEDのキーとなる。

		Bottom emission OLED	Transparent OLED
Layer composition		Non-transparent encapsulation	Transparent encapsulation
		Reflective cathode	Transparent cathode
		OLED	OLED
		Transparent anode	Transparent anode
		Barrier layer	Barrier layer
Key layer	Encapsulation	AL-PET+seal material	Barrier film+seal material
	Cathode	Ex. 100 nm AL	Ex. 10 nm Ag
feature	Emission side	Bottom side	Both sides
	Transparency	No	Yes

Fig. 1 Comparison of structures between a conventional bottom emission type OLED and our new transparent OLED.

The transparent OLED is characterized by having a transparent encapsulation layer and a transparent cathode. Our barrier film technology was applied to the transparent encapsulation layer. The transparent cathode is an important technology that determines transparency, efficiency, brightness uniformity, and reliability of the transparent OLED, and is a key to the development of the transparent OLED.

3.2 透明カソード技術

透明カソードは、高透明性と高導電性の両立に加え、OLED発光層上に隣接して形成される為、OLED発光層にダメージ無く形成可能でなければならない。また一方、事業化の観点から、高い生産性が望まれている。

透明カソードをコニカミノルタが目指すフレキシブル透明OLEDに用いる為には、PET基材の様な耐熱性の低いバリア基材で、上記の全ての要求を満足する必要がある、非常に難しい課題である。

Table 1 に従来から透明カソードとして検討されている 1) 金属酸化物 2) 金属薄膜 3) 導電ポリマー 4) 炭素化合物の特徴を一覧に示した。

最もメジャーな透明導電膜であるITOは、スパッタ成膜時に高エネルギーの原子が衝突する影響に抛り、OLED発光層にダメージを与えてしまう。ITO成膜時のエネルギー低減をする方法として、対向スパッタ方式が提案されているが、この方式では生産性・抵抗値が大きく劣化してしまう。

また一方、生産性の観点からは薄膜銀が有利な事が知られているが、従来の薄膜銀では、高透過率と低抵抗の両立が出来ず、透過率向上の為、薄膜化していくと銀が海島構造となり、抵抗値の大幅劣化と透過率の低下を引き起こし、我々が求める高い要望を満たす透明カソード技術は存在していなかった。

従って我々は、薄膜銀の高透過率と低抵抗の両立を目標とした。

Table 1 Comparison of conventional transparent cathode technologies and their main features.

Each conventional technology has its own problems, and there is no cathode technology satisfying our high demands. Then, we proceeded with a development of transparent cathode including a thin silver interlayer.

Cathode material		Process	Productivity	Damage on emission layer	Transparency	Resistivity
Metal oxide	ITO	Sputtering	Good	Yes	Excellent	Poor
Metal oxide	ITO	Facing target sputtering	Poor	No	Excellent	Poor
Thin metal	Ag (Conventional)	Facing target sputtering	Good	No	Poor	Good
Others	PEDOT, CNT	Coating	Good	Yes	Poor	Poor

3.3 金属薄膜形成理論

代表的な導電金属である銀の体積固有抵抗値は、1.62 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ であり、ITOの体積固有抵抗値 $10^2 \sim 10^3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ に比べて、2~3桁抵抗が低いため、10nm未満の薄膜でも理論上は透明電極として十分な低抵抗と成り得る。

しかしながら、銀は金属の中でも表面エネルギーが高く、薄膜形成時に海島構造に成り易い性質を有しており、理論上の導電性と透明性を得ることが容易ではない。従って、我々は先ず金属薄膜の形成過程に注目し、改善の理論構築を進めた。

Fig. 2は薄膜成長の初期過程として知られている有名な3つのモデルについて示したものである⁸⁾。

- 1) Volmer-Weber型：3次元クラスター形成モデル
- 2) Frank-van der Merwe型：単原子層モデル
- 3) Stranski-Krastanov型：単原子層上に3次元クラスターを形成するモデルである。

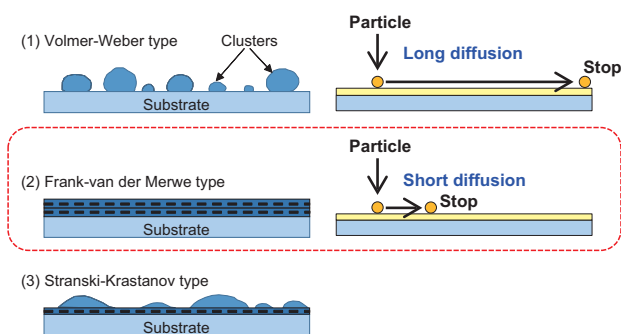


Fig. 2 Comparison of models showing initial processes of thin film growth.

(1) A three-dimensional cluster model, (2) a single atomic layer model, and (3) a three-dimensional cluster forming model on a single atomic layer. Comparing these models, we aimed to achieve higher conductivity and higher transparency which are inevitable for the transparent cathode based on a thin film growth using the model (2). The key technology is how to control diffusion length of silver atoms.

Volmer-Weber型の薄膜形成では、蒸着源から基板に到達した原子が集まり原子核を形成し、原子核の成長に抛り、3次元クラスターとなり、やがてクラスター同士が接合し、薄膜成長する。Volmer-Weber型の薄膜成長は、基板と成膜される原子の相互作用が相対的に弱く、原子同士の相互作用が強い場合に生じる。

Frank-van der Merwe型の薄膜形成では、2次元単原子層が積み重なることで薄膜成長する。Frank-van der Merwe型の薄膜成長は、基板と成膜される原子との相互作用が強く、かつ基板と原子間の相互作用と原子同士の相互作用が拮抗している場合に生じる。

Stranski-Krastanov型の薄膜形成では、先ず2次元単原子層が成長し、基板と原子の相互作用が弱まり、原子同士の相互作用となる過程で、クラスター形成に抛る薄膜成長が生じる。Stranski-Krastanov型の薄膜成長は、基板と成膜される原子の相互作用が強く、基板の相互作用が弱まることで成長モデルが変わる場合に生じる。

ここでVolmer-Weber型やStranski-Krastanov型の薄膜成長過程で形成されるクラスターが、金属薄膜の特性に2つの影響を与える。1つは、クラスター界面が存在する為、界面抵抗により導電性の観点で不利となる事。もう1つは、界面の存在に抛り、プラズモン吸収の増大を引き起こし、膜の透過率・光の等方性の観点でも不利となる事である。

以上から、Frank-van der Merwe型の薄膜成長に抛り、導電性・透明性の向上を目指す事が、薄膜金属透明カソード技術のポイントであり、Frank-van der Merwe型の薄膜成長の実現・実証の制御因子を探究した。

3.4 Fickの法則

Fig. 3は蒸着された原子の基板上での挙動のイメージ図である。蒸着された原子は一定距離移動し、エネルギー損失し、基板との相互作用の強い部位に保持される事が知られている⁹⁾。我々はFrank-van der Merwe型の薄膜成長の実現のためには、基板上の拡散長を制御する事が重要と考えFickの法則に注目した。Fickの第一法則¹⁰⁾によれば、流束Jは以下の様に示される。

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq.1})$$

更に濃度の時間変化、距離変化を加味したFickの第二法則によれば

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq.2})$$

と示される。

ここで、Cは濃度であり、Dは拡散係数である。

Eq.2、とガウシアン誤差関数を用いて濃度は変換され、以下Eq.3の様に示される¹¹⁾。

$$L = \sqrt{2D\tau} \quad (\text{Eq.3})$$

ここでLは拡散長であり、 τ は拡散時定数である。拡散時定数は、成長速度Fと下記関係がある。

$$\tau \propto 1/F \quad (Eq.4)$$

また一方、拡散係数Dは以下の式で知られている¹²⁾。

$$D = \frac{1}{4} a^2 v \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (Eq.5)$$

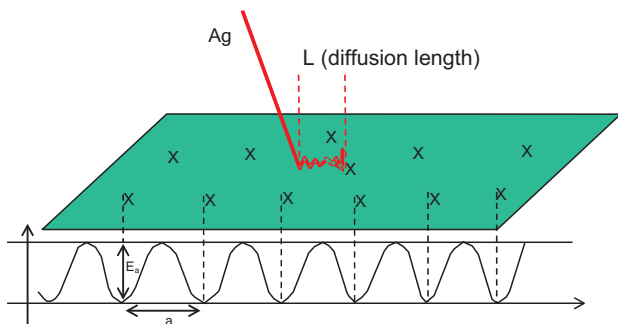
これらEq.3, Eq.4, Eq.5から拡散長は以下の様に表示することができる。

$$L = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{\frac{1}{2} a^2 v \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \cdot \frac{1}{F}} \quad (Eq.6)$$

ここで E_a は活性化エネルギー、即ち基板の最大相互作用点の作用力を表し、作用点の間隔とバンドギャップに相關する。

以上からFickの法則に拠れば、基材温度が低いほど拡散長が小さくなると導かれた。

従って、基材温度を下げる事により、拡散長を小さく抑え、原子核・クラスターの成長を抑制する事で、結果的にVolmer-Weber型の成長からFrank-van der Merwe型薄膜成長が優勢になると推定した。



$$L = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{\frac{1}{2} a^2 v \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \cdot \frac{1}{F}}$$

Fig. 3 Behavior of atoms evaporated on a substrate.

Eq.6 derived from the Fick's law shows that the lower the temperature of the substrate ("T" in Eq.6) is, the smaller the diffusion length ("L" in Eq.6) is. To verify the Fick's law, we conducted experiments varying temperature of the substrate, which temperature is a key parameter of Frank-van der Merwe's type thin film growth.

3.5 高透明-低抵抗-銀薄膜実証

我々は、上記のFickの法則を検証する目的で、ガラス基板の温度を制御し・変化させ8nmのAg薄膜を作成し、その抵抗値を測定し、更にAg薄膜のSEM観察を行った。

Fig. 4は8nmのAg薄膜を基板温度変化して作成した実験結果である。基板温度が低下するに応じて表面抵抗値も低下し、Eq.6式の推定を支持する結果が得られた。検証では、-15°Cでの成膜に於いて7.34Ω/sq、透過率67.3%を示し、理論限界の約3.5倍の固有抵抗値にまで到達した。またSEM観察の結果から、20°Cでの成膜で

は明らかにクラスター状の界面が多数存在するに対し、-15°Cでの成膜ではクラスター状界面が減少し、Agが連続膜状に形成されてきていることも確認され、Volmer-Weber型から、Frank-van der Merwe型により近い膜が得られた¹³⁻¹⁴⁾。

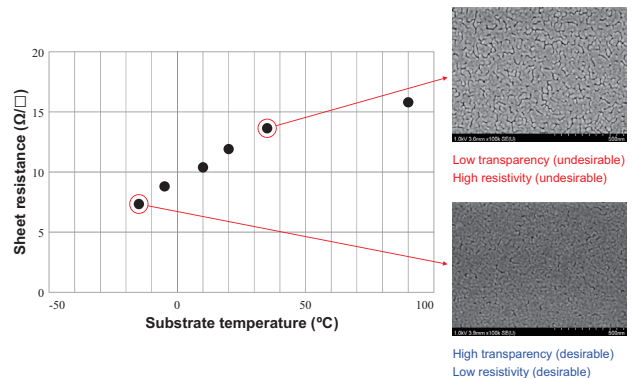


Fig. 4 Experimental results of Ag thin layer with 8 nm thickness on a glass substrate to verify the Fick's law.

The sheet resistance lowers accordingly to decrease in the substrate temperature. Better Ag layer growth is achieved at lower temperature. Also it was confirmed by SEM observation that Ag atoms were formed in a desirable continuous film at -15°C. The Fick's law was supported by these results.

3.6 フレキシブル透明OLED実証

上記の様にFickの法則に基づき、基板温度低減に拠り、連続製膜性が向上し低抵抗化が実証できたため、フレキシブル基材での透明OLEDの実証を行った。評価パネルは、発光サイズ45×45mmの対向する辺に各々アノード・カソード給電を配置した正方形を用いた。

従来の方法で用いた透明カソードと新規に開発した透明カソードを搭載した透明OLEDパネルの性能比較をFig. 5に示す。従来の方法でバリア基材上の素子に銀を成

Item	Conventional cathode	New cathode
Transmittance (%)	34	54.0
Ω/sq	>30	12.6
SEM image		
Brightness uniformity (%)	<50	78

Fig. 5 Comparison of features of flexible transparent OLED panels incorporating a conventional cathode and a newly developed cathode.

The silver film on the conventional cathode formed an "island structure" and high resistance value. On the other hand, with the new cathode, a continuous film was obtained like formed on a glass substrate, and the brightness uniformity was greatly improved.

膜すると海島構造 (SEM 画像) となり、抵抗値も $30 \Omega/\text{sq}$ 以上と高かったが、我々の開発した新規カソード技術ではガラス基板上と同様に連続膜 (SEM 画像) が得られ、透過率 54%, 抵抗値 $12.6 \Omega/\text{sq}$ の膜が得られた。これに抛り輝度均一性は、従来の 50% 未満に対し、78% にまで大幅に向上した。

3.7 光学エンハンス設計

金属薄膜電極を用いた透明 OLED の透過率のボトルネックは、薄膜金属層の反射成分を取出せていない事、薄膜金属層の吸収が未だ高い事の 2 点が挙げられる。我々は、この課題に対して、1) 薄膜金属の連続膜性を更に改善し吸収を小さくする事に加え、2) 反射成分の取出しを改善し、透過成分を増やす独自の光学エンハンス設計を進めている。

Fig. 6 は従来の構成と我々の設計している光学エンハンス層を最適配置した場合の光学モード分配 (透過・反射・吸収) に関する光学シミュレーションの結果である。

従来構成では、反射成分が 27.6% と大きいのにに対し、反射成分を取出すためには、カソード・アノードの両薄膜金属電極の外側に光学エンハンス層を設ける事が有効である。この光学エンハンス層の屈折率・膜厚の最適化に抛り、反射成分が 13.5% まで低減され、実に透過率 70% 超に到達する可能性が示された。この結果は、今後の透明 OLED のバリュー向上に大きく寄与するものと考えている。

	Conventional structure	Newly designed structure with optical enhancement layers
Layer composition		
Transmittance (%)	57.5	71.7
Reflectance (%)	27.6	13.5
Absorbance (%)	14.9	14.8

Fig. 6 Comparison of optical simulation results on optical mode distributions.

The problem of low transmittance of the transparent OLED using a metal thin film was resolved by introduction of optical enhancement layers.

Table 2 に Fick の法則に基づく独自開発の透明カソードと光学エンハンス設計を用いた我々のフレキシブル透明赤 OLED の最新モデル性能 (タンデム構造) を示す。従来技術の透明 OLED と比較して大幅に性能向上し、 $T\% = 60\%$ 、輝度均一性 $> 80\%$ 、 $LT70 = 10 \text{ 万 hr}@2.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、 25°C の性能に到達している。

※) $LT70$: 初期輝度に対して、輝度が 70% となる時間

また最新モデルでは透明カソードのポテンシャルを引き出すため、透明カソード側に独自の積層構成から成る光学エンハンス層を導入している。

この光学エンハンス層導入によって、透過率が 5% 向上し、ニュートラリティーと発光効率も改善し、その高いデザイン性は、顧客からも高評価を頂いている。今後更に、アノード側の光学エンハンス設計を進める事で更なる性能向上も期待される。

Table 2 Comparison of performances.

Our latest model of flexible transparent OLED using a newly developed transparent cathode based on the Fick's law and an optical enhancement technology shows a greatly improved performance compared to the conventional transparent OLED.

	Conventional transparent OLED	Newly developed transparent OLED
Active area	137 x 37 mm	137 x 37 mm
Transmittance	40%	60%
Brightness uniformity	$< 50\%$	$> 80\%$
Color (x, y)	(0.7±0.05, 0.3±0.05)	(0.7±0.05, 0.3±0.05)
Transmissive color (a*, b*)	(-20 ~ +20, -20 ~ +20)	(-12 ~ +12, -12 ~ +12)
Front peak luminance (cd/m ²)	< 300	450
LT70 (hr) at 25°C with 2.5 mA/cm ²	< 1000	100,000

この様に設計された我々のフレキシブル透明 OLED の最新モデルの試作サンプル画像を Fig. 7 に掲載する。

1) 非発光時の写真から、我々のフレキシブル透明 OLED が、透過光のニュートラリティー性に優れた真の透明 OLED である事。2) 発光時の写真から、高い輝度均一性と既存の照明にはできない半透過状態の発光を実証した。

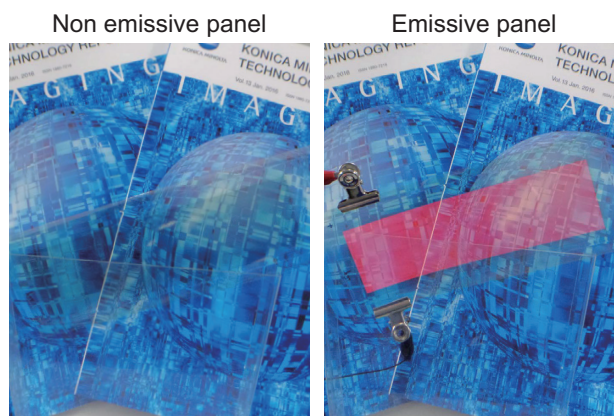


Fig 7 Prototype sample image of the latest model of our flexible transparent OLED.

A photo of the non-light-emitting state proves that our OLED is the true transparent OLED with excellent neutrality, and a photo of the light-emitting state shows a high uniformity of brightness and the emission of half-transparent state, which cannot be achieved by the existing lighting.

4 まとめ

我々は、発光効率や発光寿命といった OLED の基本特性を向上させる基盤技術開発と同時に、OLED ならではの特徴を発揮し得る新たな応用技術開発にも注力している。

今回我々は、OLED の新たなバリューとして、透明フレキシブル OLED の開発状況を報告した。

我々独自の透明カソード技術により、僅か 8 nm の薄膜 Ag 電極で 7.34 Ω/sq、透過率 67.3% を達成。さらに独自に開発した透明カソード上の光学エンハンス層の導入によって、得られたフレキシブル透明 OLED の性能は、T%=60%、輝度均一性>80%、LT70=10 万 hr@2.5 mA/cm² の性能を有しており実用化の可能性を示すことができた。

今回の成果は、フレキシブル OLED 照明の魅力を高め、LED には代替でき得ない新しい価値の提供に繋がるものと信じている。

5 謝辞

本成果の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「次世代高効率・高品質照明の基盤技術開発」プロジェクトの委託を受けて開発したものである。

また本成果の一部は、Universal Display Corporation の PHOLED 技術の利用により達成した。ここに謝意を表する。

●参考文献

- 1) <http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014html/2-2-3.html> (2016.10.30)
- 2) <http://eneken.ieej.or.jp/data/3862.pdf> (2016.10.30)
- 3) C.W.Tang and S.A.VanSlyke: "Organic electroluminescent Diodes", Applied Physics Letters, Vol.51, No.12, pp.913 (1987).
- 4) <http://www.lighting.philips.com/main/products/oled.html> (2016.10.30)
- 5) <http://news.panasonic.com/jp/press/data/2012/07/jn120719-1/jn120719-1.html> (2016.10.30)
- 6) <http://www.m-kagaku.co.jp/english/products/business/electron/oled/index.html> (2016.10.30)
- 7) 渡辺裕之・宇田孝史・赤木清・三木伸哉・新井賢司・フレキシブル有機 EL 照明パネル量産化への取り組み, Konica Minolta Tech. Rep., Vol.13, 16-19 (2016)
- 8) A.Kimbara, *Thin Films* (Shokabo publishing, Tokyo) chap.2, p.40.
- 9) D.Wolf and J.Villain, Growth with Surface Diffusion, *Europhys. Lett.*, 13, pp.389-394 (1990).
- 10) W.Preis and W.Sitte, Grain boundary diffusion through thin films. Application to permeable surfaces *J. Appl. Phys.* 79 pp.2986-2994 (1996).
- 11) G.Ehrlich, Atomic Displacements in One- and Two-Dimensional Diffusion, *Chem. Phys.*, 44, p.1050 (1966).
- 12) Eizo Miyazaki, *Hyoumen Kagaku no Kiso to Ouyou* (NTS Inc., Tokyo, 2004), p.406.
- 13) T.Tsujimura, T.Hakii, S.Noda: "A color-tunable polychromatic organic-light-emitting-diode device with low resistive intermediate electrode for roll-to-roll manufacturing", IEEE

TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. 63, NO. 1, (2016)

- 14) T.Tsujimura, T.Hakii, T.Nakayama, H.Ishidai, T.Kinoshita, S.Furukawa, K.Yoshida, K.Osawa: "Development of a color-tunable polychromatic organic-light-emitting-diode device for roll-to-roll manufacturing", P.262-269 Journal of the SID 24/4, (2016)