

意匠性とオンデマンド性を兼ね備えた新概念OLED

New Conceptual OLED Combined with the Designability and the Capability of On-Demand Printing

及川和博*
Kazuhiro OIKAWA

泉倫生*
Tomoo IZUMI

高秀雄*
Hideo TAKA

檜山邦雅*
Kunimasa HIYAMA

北弘志*
Hiroshi KITA

要旨

OLED (Organic Light Emitting Diode) パネルを用いたディスプレイおよび照明が普及し、シェアを伸ばしている。コニカミノルタでは、これまで、りん光発光材料を中心としたOLED材料開発、塗布型素子開発およびフレキシブルOLED照明のパネル生産/販売を行い、OLEDパネルの性能、生産性および顧客価値の向上に努めてきた。最近では、独自のフレキシブルOLEDパネルを商品パッケージ/販促用カード/カタログなどの印刷物に適用した「光るスマートプリンティングソリューション」を事業展開し、新たな“光の価値”を提供している。

現在、OLEDパネルの製造方法の主流は蒸着方式である。生産性課題の解決手段としてインクジェット方式が普及しつつあるが、複雑な層構成とプロセスが市場拡大の妨げとなっていた。

OLEDパネルを、より身近に、デザイン可能なものとしてお客様に提供するためには、インクジェットパターンニングの適合性と製造プロセスの簡素化を両立することが重要課題である。

我々は、わずか1層のインクジェット描画のみで発光/非発光のデザインが可能であるSimple-OLEDを開発した。これにより、意匠性とオンデマンド性を兼ね備えた新しいコンセプトのOLEDパネルの作製を実現したので報告する。

Abstract

OLED (Organic light emitting diode) display and lighting technology is spreading and its market share is growing. To improve device performance, productivity, and value of customer, we have been performed development of phosphorescence material system, development of solution-processed OLED and production/sales of OLED panel. Nowadays, we offer “Lighting Paper” to the customer of printings as a new “Light” value improving their branding and product appeal of printed materials such as product packages, promotional cards, and greeting cards.

Vapor deposition process is a mainstream of OLED production although there are problems concerning productivity and huge plant investment. Although ink-jet method is gaining acceptance as solution of productivity, its complicated layer structure and production process prevent market growth.

To present OLED panel to customer as designable and fast tool, there remains important issues both utilization of patterning characteristics of ink-jetting and simplification of device production process.

We have successfully developed “Simple-OLED” capable of designability of turning on and off by ink-jet printing only one layer.

In this study, we report simple structure and process, emission mechanisms, and prototype examples of new conceptual OLED combined with the designability and the capability of on-demand printing.

* 開発統括本部 要素技術開発センター

1 はじめに

OLED (Organic Light Emitting Diode) パネルを用いたディスプレイおよび照明が普及し、シェアを伸ばしている。コニカミノルタでは、これまで、りん光発光材料を中心としたOLED材料開発、塗布型素子の開発およびフレキシブルOLED照明のパネル生産/販売を行い、OLEDパネルの性能、生産性および顧客価値の向上に努めてきた¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。最近では、独自のフレキシブルOLEDパネルを商品パッケージ/販促用カード/カタログなどの印刷物に適用した「光のスマートプリンティングソリューション」を事業展開し、新たな“光の価値”を提供している⁵⁾ (Fig. 1)。

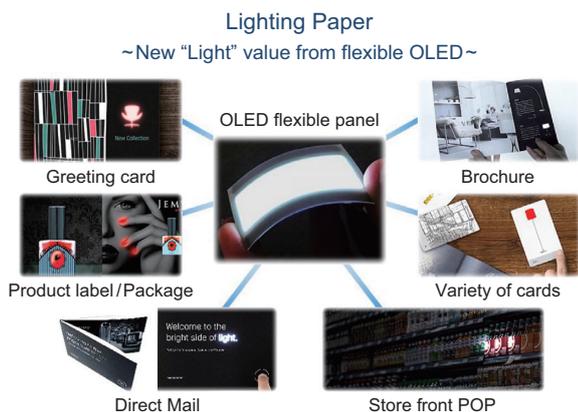


Fig. 1 Lighting smart printing products by using flexible OLED.
(<https://www.konicaminolta.jp/oled/about/>)

現在、ディスプレイおよび照明用OLEDパネルの製造方法は、ファインメタルマスクおよび高真空装置を用いた蒸着方式が主流である。蒸着方式の課題として、材料利用効率向上、脱真空、マスクレス化などの生産性向上が挙げられ、その解決手段としてインクジェット方式が普及しつつある。

現在のインクジェットOLEDの製造には、かなり複雑な工程が採用されている。バックプレーン電極上の全ピクセルにフォトリソグラフィを用いて感光性絶縁樹脂の隔壁を形成し、隔壁間に複数の機能層を射出積層するのが発光部の主な工程である。各機能層間の真空乾燥や電極蒸着には大規模な設備が必要で、その適用範囲は現在のところ中小定型ディスプレイもしくは定形小型サイズに留まっている。スマートプリンティングあるいはスマートディスプレイを、より身近にデザイン可能なものとしてお客様に提案するためには、インクジェットのパターンニング可能な特徴と製造プロセスの簡素化を組み合わせ、意匠性とオンデマンド性を両立することが重要課題となっていた。

これらの課題に対し、我々は大気下においてたった1層のインクジェット描画のみで発光/非発光のデザインを可能とした。これにより、意匠性とオンデマンド性を兼ね備えた新しいコンセプトのOLEDパネルの作製を実現したので報告する。

2 Simple-OLED

新たに開発したSimple-OLEDのデバイス構成をFig. 2に示す。基本構成は、下記の三要素から成る。

- (1) OLEDペーパー (陽極/バッファ層/インク受容層)
- (2) インクジェット描画発光層 (ホスト: ドーパント)
- (3) 封止シート (バッファ層/陰極/封止材) 貼合

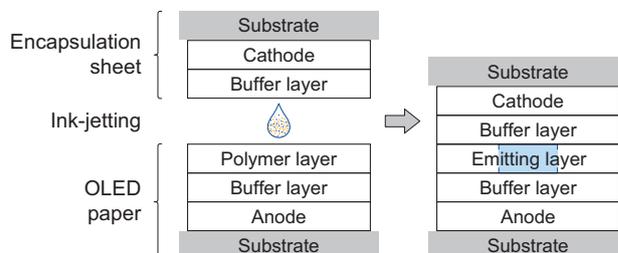


Fig. 2 Layered structure of Simple-OLED.

製造プロセス (Fig. 3) も上記3要素に対応しており、予め準備したOLEDペーパー (便宜上“ペーパー”と記すが、用途に応じて適宜使いわける) に発光インクを射出し (Fig. 4)、封止シートで圧着するだけの簡易さの特徴とする。OLEDペーパーには、インクを吸収する絶縁ポリマー層を挿入し、発光インクをインクジェット描画した箇所だけが通電発光する仕組みを設けた。

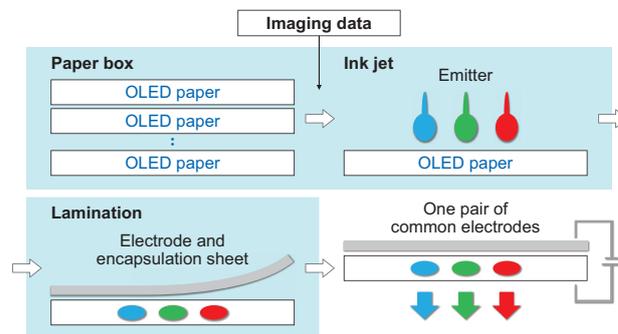


Fig. 3 Fabrication methods of simple-OLED.

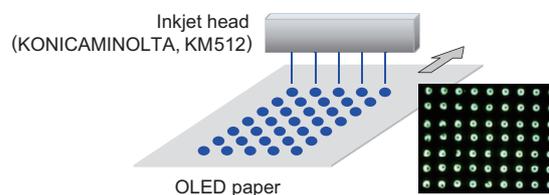


Fig. 4 Fabrication process of emission area and microscopic figure of emission dot.

この構成により、電極や電荷注入層などの発光周辺層を基材としてあらかじめ準備できるようになり、大掛かりな超高真空装置や高純度不活性ガス装置の導入が不要となった。更に、発光インクの着弾時に、ポリマー相が発光材料を瞬時に包み込んで保護するため、大気下での製造も可能である。結果として、インクジェットの描画性と簡易製造プロセスの両立を実証することができた。

Fig. 5 に、ガラス基板およびフレキシブル基板上に作製した Simple-OLED の実例を示す。発光部の描画には、360 dpi のビットマップ画像を用い、コニカミノルタ製インクジェットコントロールシステム IJCS-1 およびインクジェットヘッド KM512 を用いて印刷した。46×33 mm の画像エリアに、駆動周波数 4 kHz で印字しており、印刷時間は僅か数秒と驚くほど速い。歩留まりを考慮し、インクジェット後に予め陰極を蒸着した後に封止した。いずれの絵柄とも、発光領域は約 100 μm のドットの集合で表現されており、従来のマスク方式では成しえなかった中空絵柄や面積階調などの複雑なパターン発光を、フォトリソバンク構造無しで形成することができた。

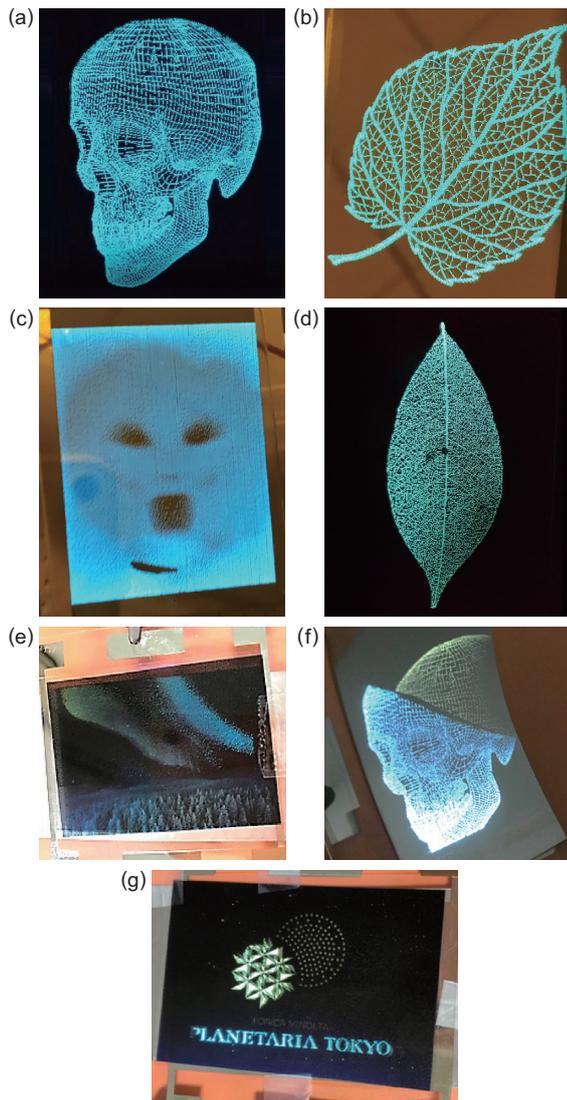


Fig. 5 Pictures of the single-color devices. (a), (b) Line drawing images. (c), (d) Gradation drawing images. (e), (f), (g) Flexible lighting cards combined with multi-color OLEDs and printings.

また、封止シート貼合の採用により、有機層上に電極を直接形成する必要がなくなり、スパッタ法などの有機層へのダメージが懸念される電極材料の組み合わせが可能となった。Fig. 6 に透明封止シートを貼合して作製した両透明デバイスの構成および通電前後の画像を示す。

封止シートには、PET 基材にスパッタ法を用いて ITO 陰極を成膜したものを用い、周囲に接着層を設けて 0.1 MPa で脱気圧着した。電力オフ時はデバイス下方に置いた印刷物を視認できるのに対し、オン時には半透過や隠すような表現が可能であることが分かる。透明デバイスの実現により、商品パッケージやショーケース向けサイネージなど、用途拡大が期待できる。

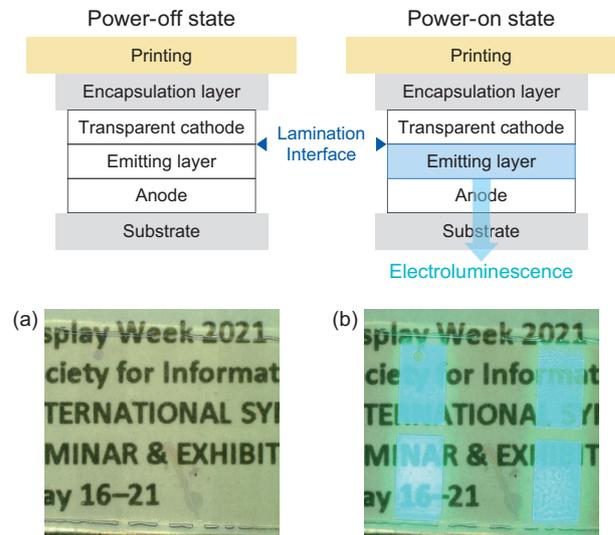


Fig. 6 Structures and pictures of the transparent device laminated transparent cathode and encapsulation sheet (a) without and (b) with electroluminescence.

3 発光メカニズム解析

Tang らによる機能層分離構成⁵⁾が報告されて以来、OLED の高性能化には多層積層が必要不可欠とされてきた。実際に、スマートフォンやテレビ用のデバイスには、1 ユニット 5 層以上、マルチユニットとなると 10 層以上の積層構造が用いられており、近年では塗布型マルチユニットデバイスの作製も可能になってきている^{2), 6), 7), 8)}。では、なぜ Simple-OLED の少ない構成要素において、安定発光が可能なのだろうか。その理由を突き止めるため、Simple-OLED の発光メカニズム解析を行った。

3.1 デバイス特性

デバイス特性の測定に用いた素子構造を Fig. 7 に示す。ガラス / ITO 上にバッファ層をスピコートした後、基準ポリマー A、ホストおよび青りん光発光ドーパントから成る発光層を成膜した。成膜にはスピコーターを用い、予めポリマーとその他の材料との重量比が 1:1 (ホスト:ドーパント比は 4:1) となるよう調製した塗布液をスピコートした。陰極として KF/Al を蒸着により形成し、ガラス缶封止して発光デバイス (ELD) Device 1 とした。また、電流特性の解析のため、Ca を正孔ブロック剤、 α NPD を電子ブロック剤としてそれぞれ用いた、電子のみが流れるデバイス (EOD) あるいは正孔のみが流れるデバイス (HOD) も同時に作製した。

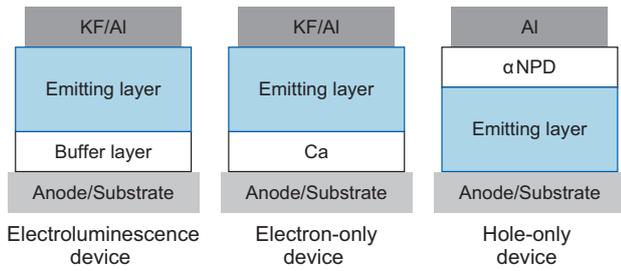


Fig. 7 Schematic structures of the electroluminescence device (ELD), the electron-only device (EOD) and the hole-only device (HOD).

Table 1 に示す通り、ELD の 2.5 mA/cm^2 における外部量子収率 (EQE) および電圧は、それぞれ 2.7% および 5.9V となった。原理的に 100% 再結合が可能なりん光発光材料の使用と、光取り出し効率 20% 程度の素子構成であることを考慮すると、理論効率の 1 割程度に留まっていることになる。しかし、多積層構造を用いていないという観点では、安定して発光していると言える。

Table 1 Characteristics of electroluminescence device 1.

| | 2.5 mA/cm ² | |
|----------|------------------------|-------------|
| | EQE [%] | Voltage [V] |
| Device 1 | 2.7 | 5.9 |

Fig. 8 に HOD および EOD の J-V 特性を示す。測定は、デバイスを恒温槽内に設置し、323K、298K および 278K の環境下でそれぞれ実施した。

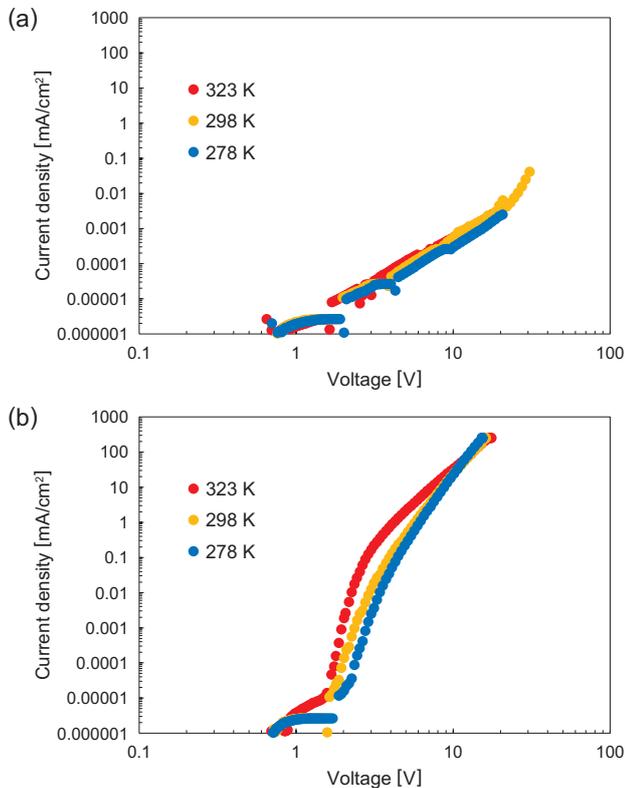


Fig. 8 Current density-Voltage characteristics of (a) hole-only device and (b) electron-only device.

Fig. 8 (a) に示したとおり HOD の電流値が温度に依存せず、高電圧領域において直線的であるのに対し、Fig. 8 (b) に示した EOD には明らかな温度依存性が見られた。

一般的に、電極から有機半導体への電荷注入機構は、式 (1) に示す Richardson-Schottky 熱電子放出理論に従うと考えられている⁹⁾。ここで、 q は電荷素量、 ϕ_B は注入障壁高さ、 F は電界、 h はプランク定数、 m^* は有効質量である。本検討に用いたホストおよびドーパントの系においても、絶縁ポリマー無しでは、正孔、電子共に電流値が温度に依存する。

$$J_{RS} = A^* T^2 \exp \left[-\frac{\phi_B - \gamma(F)^{1/2}}{k_B T} \right] \quad (1)$$

$$A^* = 4\pi q m^* k_B^2 / h^3 T^2 \quad (2)$$

$$\gamma = (q^3 / 4\pi \epsilon \epsilon_0)^{1/2} \quad (3)$$

温度に依存しない電荷注入機構としては、電界放出 (トンネル) 理論が知られている¹⁰⁾。例えば、式 (4) に示す Fowler-Nordheim 電界放出理論に従う場合、電流値には温度項が含まれない。

$$J_{FN} = \frac{q^3 F^2}{8\pi h \phi_B} \exp \left[-\frac{8\pi(2m^*)^{1/2} \phi_B^{3/2}}{3qhF} \right] \quad (4)$$

従って、Fig. 8 (a) の HOD 電流が温度に依存しないことは、絶縁ポリマーと発光材料の混合により、片方のキャリアのみがトンネリングする、全く新たな発光機構が発現したことを示唆している。

3.2 発光層の構造解析

次に、トンネル注入機構の由来を明らかにするため、発光層の深さ方向の構造解析を試みた。ITO 基板の上に、前述の ELD と同じ発光層を形成した薄膜サンプルを作製し、斜入射 X 線小角散乱法 (GI-SAXS) および飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) による分析を行った。

Fig. 9 に、GI-SAXS の結果を示す。比較として、発光層の代わりに、ホスト+ドーパントおよびポリマー A のみで作製したサンプルについても結果を示した。これらの比較サンプルに、回折線は見られなかった。一方、各材料を混合した発光層については、 2.4° 付近に回折線が観測された。この結果は、ポリマー相と発光相が相分離し、 3.7 nm 程度の周期構造が形成されていることを示唆しており、この相分離構造により注入機構の変化や大気バリア性がもたらされていると推測される。

Fig. 10 に発光層の TOF-SIMS の結果を示す。横軸は、イオンスパッタ時間を膜厚に換算した値を表し、 0 nm が発光層表面、 65 nm 付近が発光層と ITO の界面を表す。縦

軸は、三材料の二次イオン強度比を表す。この結果、発光層内の陽極側界面の数nmの領域において、ポリマー相が発光相よりも多く分布していることが分かった。

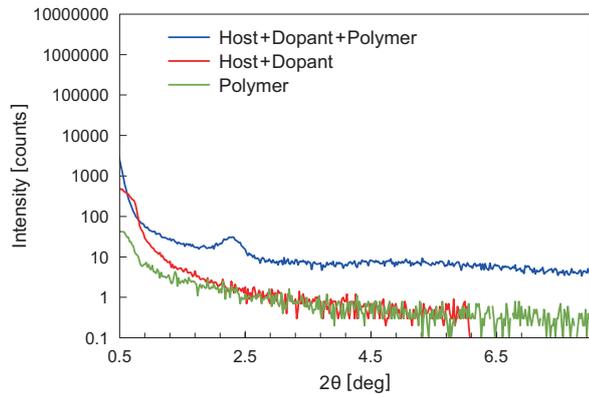


Fig. 9 Grazing incidence small-angle X-ray scattering spectra of emission layer.

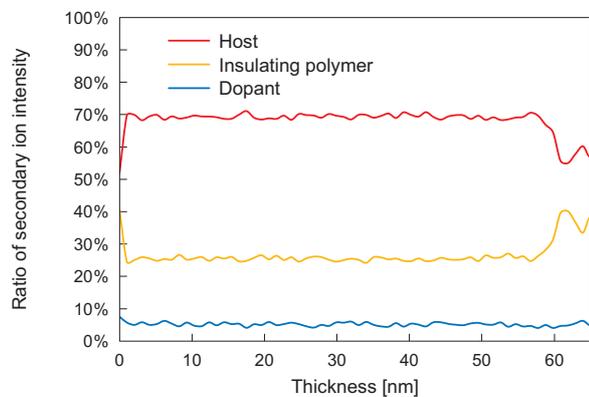


Fig. 10 Depth profile of emission layer measured by time of flight secondary mass spectroscopy.

以上の結果から、絶縁ポリマー層に発光インクが射出混合する際に相分離構造が形成され、陽極側界面にポリマー相が局在することで、ホストやドーパントへの直接的なホール注入が抑制されてトンネル注入機構が発現することが明らかとなった。このポリマーの局在相は、電子伝導のブロック層としても機能していると推測でき、発光層内の電荷再結合確率を高めていると考えられる。

4 デバイス特性の改良

相分離構造を制御できれば、電荷バランスが改善し、更なるデバイス性能の向上が期待できる。そこで、Device 1の絶縁ポリマーを種々のポリマーに変更したELDを作製し、素子特性解析およびTOF-SIMS分析を行った。結果をTable 2に示す。ここで、TOF-SIMSについては、膜中央のポリマーの二次イオン強度比率をPとした場合に、陽極側および陰極側界面5nm付近のポリマー比率をそれぞれ P_{Anode}/P および P_{Cathode}/P として算出した。その結果、側鎖に水酸基を含むポリマーを用いたDevice 2において、 P_{Cathode}/P 値が大幅に上昇し、Device 1とは逆の陰極側にポリマーを局在させることができた。

Table 2 EQE, voltage and polymer distribution ratios of emission layer using various polymers.

| | Polymer | | 2.5 mA/cm ² | | TOF-SIMS | |
|----------|-----------|--------------------|------------------------|-----|----------------------|------------------------|
| | Backbone | Substituent | EQE | V | P_{Anode}/P | P_{Cathode}/P |
| Device 1 | Polymer A | None | 2.7 | 5.9 | 1.56 | 0.96 |
| Device 2 | Polymer A | -OH | 10.2 | 6.4 | 1.09 | 1.79 |
| Device 3 | Polymer A | -CH ₃ | 3.2 | 9.2 | 0.88 | 0.96 |
| Device 4 | Polymer B | Hetero nitrogen | 0.01 | 5.0 | 0.98 | 0.91 |
| Device 5 | Polymer C | OCOCH ₃ | 2.1 | 9.7 | 0.95 | 0.79 |
| Device 6 | Polymer C | -CN | 2.0 | 8.3 | 0.73 | 0.96 |

Fig. 11に、Device 2の発光層を用いて作製したHODおよびEODのJ-V特性を示す。Device 1の場合とは逆に、Fig. 11(a)のHODに温度依存性が見られ、Fig. 11(b)のEODに明らかな温度依存性は見られない。また、注入開始電圧や傾きの関係も、同様に逆転している。従って、ポリマー局在箇所の制御により電荷注入機構およびキャリアバランスが逆転したことになる。

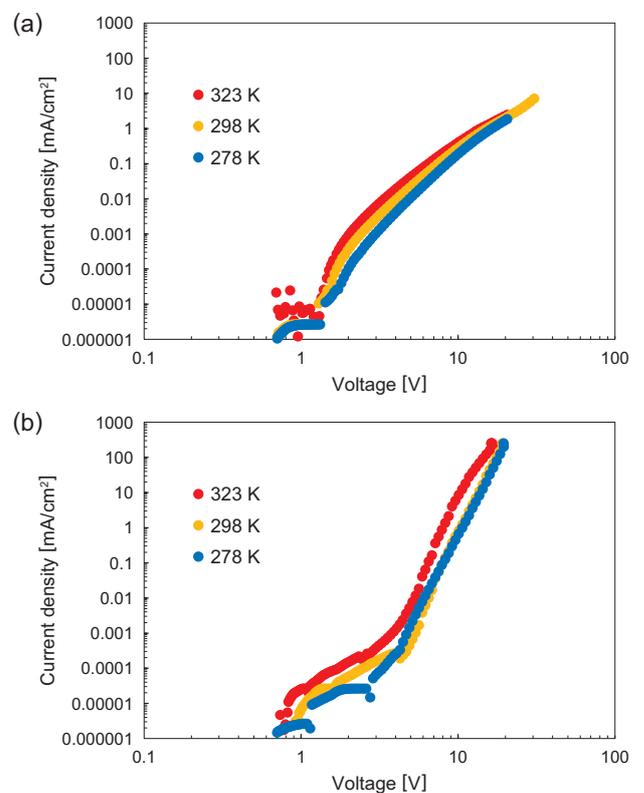


Fig. 11 J-V characteristic of (a) hole-only and (b) electron-only device 2.

Fig. 12にDevice 2の詳細な素子特性を示す。EQEは2.5 mA/cm²において10%に到達し、理論効率の5割程度まで大幅に向上した。その他の骨格および極性基を導入したポリマーを用いた素子には顕著な変化が見られなかったことから、Polymer A骨格およびプロトン性極性基が、発光層の底あるいは表面に局在するためのドライビングフォースになっていると考えられる。今後、これらの周辺材料の探索や、新たな材料とプロセスの掛け合わせにより、性能およびプロセスのシンプルさの向上を図っていく予定である。

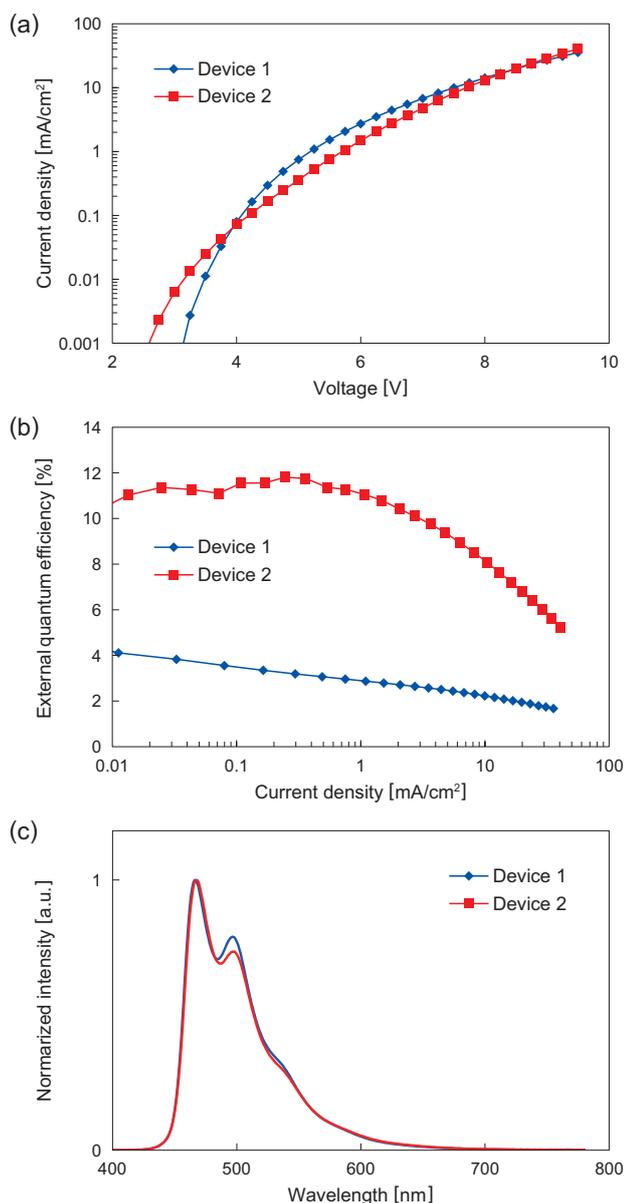


Fig. 12 (a) J-V characteristics, (b) EQE-V characteristics and electroluminescence spectra of device 1 and 2.

5 総括

発光部のインクジェット描画を含む、独自の Simple-OLED 構成の採用により、意匠性とオンデマンド性を兼ね備えた新しいコンセプトの OLED デバイスを実現した。その発光メカニズムには、インクを受容する絶縁ポリマーと発光材料との相分離構造が関わっており、ポリマー相の局在状態の制御によりキャリアバランスの調整および大気成膜が可能となることを示した。結果として、従来の多積層構造を適用せずに、EQE10%を達成した。

今回、デバイスに描画した機能は「発光」であり、スマートプリンティングやスマートディスプレイ市場において、“光の価値”を拡大できるものと捉えている。“描画”を“精緻で微小なダイオード形成”と捉えることにより、様々なセンサーやインジケータをオンデマンドで作成する技術に発展させることも可能である。

来たるべき超スマート社会において、データ駆動の根幹を成すデータ入力用デバイスとしての新たな展開も視野に、さらなる性能向上と簡便な製造技術の構築を目指していく。

●参考文献

- 1) H. ITO, H. KITA, K. HIYAMA, “Development of Highly Efficient and Long-Lived Light-Blue Light-Emitting Phosphorescent Materials for OLEDs”, *KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT VOL.11* (2014).
https://www.konicaminolta.jp/about/research/technology_report/2014/pdf/11_ito_h.pdf (2021.10.15)
- 2) K. Oikawa, K. Hiyama, H. Kita, Y. J. Pu, T. Chiba, S. Ohisa and J. Kido, “Development of Solution-processed Phosphorescent-white Multi-SMOLED”, *KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT VOL. 15* (2018).
https://www.konicaminolta.jp/about/research/technology_report/2018/pdf/15_oikawa.pdf (2021.10.15)
- 3) T. Tsujimura, J. Fukawa, K. Endoh, Y. Suzuki, K. Hirabayashi, T. Mori: “Development of flexible organic light-emitting diode on barrier film and roll-to-roll manufacturing: Flexible OLED and roll-to-roll manufacturing”, *J. Soc. Inf. Disp.* 22, 412 (2014).
- 4) <https://www.konicaminolta.jp/oled/about/> (2021.10.15)
- 5) C. W. Tang, S. A. Van Slyke, and C. H. Chen, “Electroluminescence of doped organic thin films”, *J. App. Phys.* 65, 3610 (1989)
- 6) T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi and J. Kido: “Multiphoton Organic EL device having Charge Generation Layer”, *J. Soc. Inf. Disp.* 34, 964 (2003).
- 7) S. Höfle, C. Bernhard, M. Bruns, C. Kübel, T. Scherer, U. Lemmer and A. Colmann: “Charge generation layers for solution processed tandem organic light emitting diodes with regular device architecture”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 8132 (2015).
- 8) Y.-J. Pu, T. Chiba, K. Ideta, S. Takahashi, N. Aizawa, T. Hikichi and J. Kido: “Fabrication of organic light-emitting devices comprising stacked light-emitting units by solution based processes”, *Adv. Mater.* 27, 1327 (2015).
- 9) P. R. Emtage and J. J. O’Dwyer, “Richardson- Schottky effect in insulators”, *Phys. Rev. Lett.* 16, 356 (1966).
- 10) R. H. Fowler, L. Nordheim, “Electron emission in intense electric fields”, *Proc. R. Soc. Lond. A* 119, 173–181 (1928).

●出典

本稿は The Society for Information Display, Display Week 2021 で発表したものを加筆して転載したものである。本稿の著作権は The Society for Information Display が有する。