

# フレキシブル有機 EL のためのインクジェット プリント技術

岡田 裕之・中 茂 樹

## Ink-Jet Printing Technology for Flexible Organic Light Emitting Devices

Hiroyuki OKADA and Shigeki NAKA

Ink-jet printed (IJP) self-aligned (SA) organic light emitting diodes (OLEDs) and flexible laminated OLEDs have introduced. First, we investigated multicolor SA-OLED using small molecular electrophosphorescent material. Where, a insulating material is dissolved into a solvent, and a mixture of organic materials is formed at the same position as that of the ink-jet-printed region. Second, a light-emitting seal using self-aligned organic light emitting diode and laminate process has proposed and demonstrated. A cathode electrode is laminated onto above IJP structure. Merits of this device are simple fabrication without photolithographic process and any vacuum process during the device fabrication, and therefore, lower cost. Maximum luminance obtained was 6,160 cd/m<sup>2</sup> and uniform emission of 20×80 mm<sup>2</sup> could be obtained. By combing a printed non-contact electromagnetic electric supply, ultrathin flexible emission poster without electric supply line will be realized.

**Key words:** organic light emitting device, ink-jet printing, flexible, laminate

大面積・高精細化可能な有機デバイス印刷法として、インクジェットプリント (IJP) 法が適用されている。現在、有機 EL (OLED)、有機トランジスター (OTFT)、有機センシングデバイス、配線や絶縁膜形成など、さまざまなデバイスが試作されており、各種デバイスを用いたディスプレイ、携帯端末、電子ペーパーや RFID タグ応用など、量産からプロトタイプ試作まで、幅広い展開と将来的発展が期待できる技術といえる。

本稿では、IJP 印刷技術による各種有機 EL 素子と応用例を紹介するとともに、今後期待されるプリンタブルエレクトロニクス展開を概説する。

### 1. インクジェットプリントに必要とされる条件

インクジェットプリント法は主として紙に対する印刷で用いられているが、有機デバイス試作では、有機材料を溶液化し、それにふさわしい 100 nm 前後の膜厚で塗布し、±10 nm 以下の均一性で乾燥させる必要がある。すな

わち、紙や布地への印刷とは異なり、基板材料に対し染みこませることがなく、代わりに、極薄膜を高精度の膜厚均一性のもと乾燥・成膜する必要がある。また、パターンニング形状の観点からは、基本的に円形状のパターン形成法であり、配線の直線形成の場合は、重ね塗りなどの工夫が必要である。以下、IJP による有機デバイス作製を中心に、その他の必要条件を列記する。

有機 EL インクと材料に関して記載する。第 1 に、基本条件として、良好な有機デバイスができる環境と材料選択が必要となる。IJP による有機 EL 素子は、単層構造や塗り分け可能な積層構造で実現されており、膜に高いバイポーラ輸送性と効率的な発光部位が必要となる。第 2 に、残留溶媒の除去が必要となる。溶解しやすい材料では、溶媒分子間に何らかの結合作用が生じる。残留する溶媒は、膜不安定性を引き起こしデバイス劣化が生じやすい。第 3 に、有機材料が分解しない必要がある。第 4 に、溶媒揮発性が適切である必要がある。乾燥しやすいと、IJP 成

膜中にノズル詰まりを起こす。また、乾燥によるドロップレットの周辺方向へのフローによる膜厚不均一（コーヒーステイン現象）が起り問題となる。第5に、インクがIJPにふさわしい粘度であることが挙げられる。5 cP 強の粘度から大きく外れると、吐出自体が不可能となる。第6に、バンク等の周辺材料との濡れ性が適度である必要がある。例えば OLED マトリクス試作では、発光部規定と絶縁性確保のためあらかじめバンク形成を行う。ここで、バンク上へ有機膜がオーバーラップし、しかし画素内では膜が均一形成されることで、短絡なく良好な発光が得られる必要がある。

次に、有機 EL 素子のプロセスの点では、基板上に堆積する塵が非発光点、いわゆるダークスポットとなり、デバイス特性に悪影響を及ぼすのみならず、長期信頼性の低下を招く。有機 EL 素子の発光層の膜厚は 100 nm 程度であり、例えば数 10 nm オーダーの微小突起物であっても有機膜のカバレッジ、電界集中、そして陰極の割れに伴うダークスポット形成とその水分、酸素分進入に伴う長時間動作時の成長など、大きな問題となる。特に、フレキシブル化の点では、絶縁性プラスチックフィルムを取り扱う際に、摩擦や搬送者の影響による帯電が起り、塵を引きつけることとなる。これより、フレキシブル基板プロセスでは、極微細塵に対するクリーン化と除電化が必要である。

また、フレキシブル基板使用の観点からは、例えば、高屈折率プラスチック基板の使用により、光学損失モードを抑制できるという報告がある<sup>1)</sup>。そこでは、フレネル解析とスネルの法則に基づく2つの解析も紹介され、いずれのモデルにおいても、基板の屈折率の増加で薄膜モードが減少し、基板モードが増加すると指摘されている。IJP によるレンズアレイ試作も可能であり、フィルム上へサブミクロンの突起をナノインプリントリソグラフィにより形成することで、光取出改善も可能である。

さらには、基板部材の観点からは、耐水分透過度  $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>/day/atm 程度、耐酸素透過度  $10^{-6}$  cc/m<sup>2</sup>/day/atm 程度をもつフィルムが必要となる。現在、各機関から同性能をもつフィルム試作の報告が成されており、これにより、高信頼性フィルム有機 EL パネルが続々と登場するものと期待される。

以上、IJP により導電性 Ag ナノ粒子形成や有機トランジスターの半導体層印刷形成も報告されており、IJP によるフリッジ低減や半導体層の結晶性向上などの改善すべき課題はあるものの、IJP 印刷は可能であり、より難易度の高い有機 EL 素子試作まで、各種デバイスが実現可能といえる。

## 2. 有機 EL デバイスと展開

有機エレクトロニクス分野の中心となる有機デバイス試作で、IJP 印刷技術適用の報告と試作応用例について説明する。

### 2.1 IJP による有機 EL 素子試作の背景

IJP 法による OLED については、RGB 高精細パターンニングの必要性から報告が開始された<sup>2,3)</sup>。特許では、IJP に関するアクティブマトリクス (AM) 型 OLED の特許 (特開平 10-12377) があるが、その後 1998 年から論文発表が相次ぎ、IJP 法によるロゴパターン印刷やハイブリッド IJP<sup>3,4)</sup>、インクの直接印刷法<sup>5,6)</sup>と色素拡散法<sup>7)</sup>が報告された。同年秋には Asia Display と応用物理学会学術講演会で、富山大学から IJP 法による RGB 発光の報告が行われた<sup>8)</sup>。そして、1999 年にバンク構造を用いた AM 型 IJP パネルが国際会議で発表された<sup>9,10)</sup>。本 AM 構造が、現在試作されている IJP 法による有機 EL 素子の原型といえる。その後、poly-Si バックプレーンを用いたアクティブ型マトリクスパネル<sup>9-12)</sup>、パッシブ型マトリクスパネル、IJP 技術や材料技術のなか、最大 40 インチサイズのパネル試作が報告され、さらに多くの開発が進み現在に至っている。

### 2.2 自己整合 IJP プロセスによるフレキシブル有機 EL 素子

有機 EL 素子をマトリクス方式で試作する際に、上下部電極の短絡を防ぐ必要がある。そこでパッシブマトリクス方式では、逆テーパーレジストをパターンニングすることで有機膜および陰極蒸着時のマスク形成を行っている。また、アクティブマトリクス方式では、トランジスター部形成後に絶縁性のバンク形成をすることで有機 EL 素子部のパターンニングを行い、その後、例えば IJP 法により発光層を形成し、最後に全面に陰極形成を行うことでパネル作製を行っている。特に後者では、バンク形成によるプロセス数低減法と、バンクの開口部と IJP 時のインク塗布位置ずれに伴うパネル短絡防止法が望まれていた。

以上の課題解決によるフレキシブル化の試みとして、われわれは全面に絶縁膜を塗布し、IJP を行うことで絶縁膜への開口部と発光部を同一位置に形成する“自己整合技術”による有機 EL 素子やフレキシブル発光の報告を行ってきた<sup>13-17)</sup>。図 1 に、作製プロセスの概略を示す。まず、ITO 基板上に全面に、後の IJP インク溶媒で可溶な絶縁膜を塗布する。続いて、発光材料を含むインクを作製し、インクジェットプリントを行う。このとき、溶媒に絶縁膜が溶けバンク開口部となり、代わりにインク塗布位置に発光部が自動的に形成される。最後に、全面に陰極を形成す

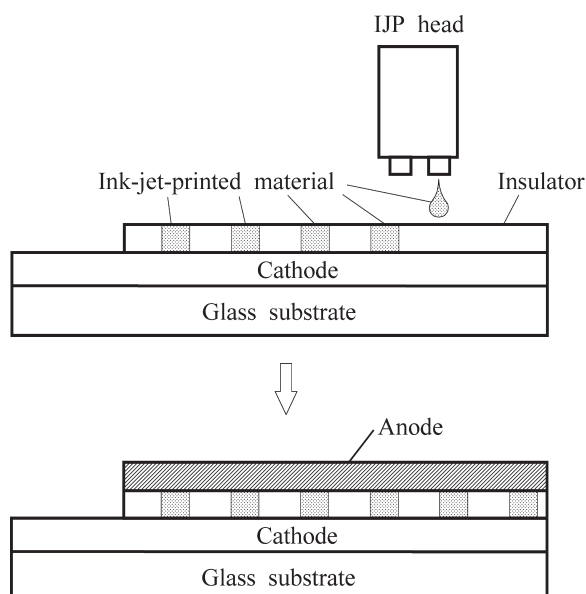


図1 自己整合 IJP 有機 EL 作製プロセス。

ることと有機 EL 素子が完成する。本プロセスの特徴は、第1に、バンク開口部形成の必要がない。第2に、パネルの歩留り向上に役立つ。第3に、自由な位置塗り分けが可能となる。

図2に、自己整合 IJP を用いて試作したフレキシブル有機 EL パネルの発光写真を示す。マルチカラー発光材料として、低分子りん光材料  $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  (赤)、 $\text{Ir}(\text{tpy})_3$  (緑)、 $\text{FIrpic}$  (青) を用いた。絶縁膜材料は PMMA、ホール注入バッファ層に導電性ポリマー PEDOT (H. C. Starck) を用いた。デバイス構造は、PEN フィルム/ITO/PEDOT/PMMA ← Ink/BCP/LiF/Al である。PEN フィルム表面の塵や ITO 膜表面凹凸によるリーク成分のため、ガラス基板の場合と比較した発光輝度は 1/2 以下となったが、十分目視可能な発光が得られた。印加電圧は 6.3 V、基板サイズ 100 mm 角、有効発光面積 70 mm 角、解像度 150 dpi である。曲げの状態でも発光強度が変わらず、良好なパネル試作ができた。

### 1.3 フレキシブル有機 EL 素子のラミネート形成技術

プロセスの低コスト化を目指し、有機発光部パターンニングに自己整合 IJP を、また蒸着等の物理気相成長プロセスなしの図3に示すラミネートプロセス<sup>18)</sup>を用いることで、簡単な有機 EL 素子を実現した<sup>16,17,19)</sup>。フィルム基板を貼り合わせ、一方のフィルムに電源 BOX を形成する光シールや、フィルムシート上に給電コイルを印刷形成し、非接触給電することで、電源アダプターや配線を必要としない「光グラフィックス」などができる<sup>20)</sup>。

図4に、プロセス上で蒸着を伴わずラミネート法で試作

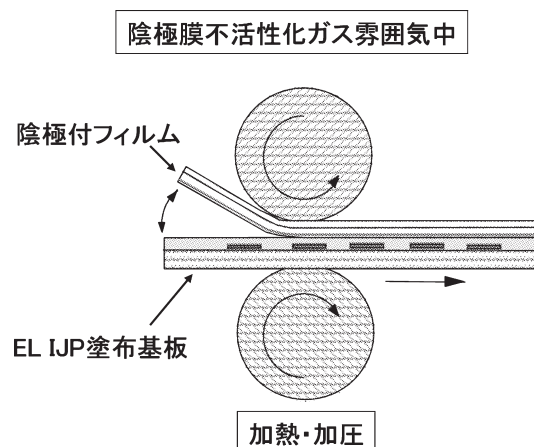


図3 ラミネート作成プロセス

した光シール（上）と自己整合 IJP 法とラミネート法を併用して作製した光シールの発光ドット拡大写真を示す。ITO 付基板上に、ホール注入バッファ層 PEDOT、絶縁膜隔壁 cycloolefin を成膜後、発光 polyfluorene ポリマーを IJP 法で形成した。その後、PEN フィルム上に MgAg 陰極を形成したフィルム基板と貼り合わせ有機 EL 素子を作製した。作製したデバイスの電流密度-電圧、輝度-電流密度特性例は、最高輝度 6,160  $\text{cd}/\text{m}^2$ 、陰極蒸着の最高輝度 11,100  $\text{cd}/\text{m}^2$  に迫る特性を得た<sup>19)</sup>。発光ドット直径は 62  $\mu\text{m}$  程度で、現在、 $20 \times 80 \text{ mm}^2$  の比較的大面積にわたり、良好な発光を得ている。現在、最高輝度の向上、RGB 発光、トップエミッション化等の課題と併せ、長寿命化へ向けた検討を実施中である。

IJP 印刷技術を用いたフレキシブル有機 EL デバイスについて紹介した。

フレキシブル有機デバイス試作では、現在、アクティブマトリクス有機 EL ディスプレイ<sup>21)</sup>、電子ペーパー<sup>22,23)</sup>等の表示デバイスを中心とした技術開発が盛んである。フレキシブル化の波としては、低価格かつ大量生産を必要とするカード・シール型製品への展開と RFID 化等も押し寄せようとしている。さらには、電車の吊り広告や両面発光パネルの試作<sup>24)</sup>、センシング機能の実現を目指した IJP による有機フォトダイオードと太陽電池<sup>25,26)</sup>、集積化を狙ったフレキシブルナノ粒子微細配線技術<sup>27,28)</sup>など、フレキシブルと IJP の概念からさまざまな応用展開が想定される。その先駆けとして、IJP 印刷技術を用いた有機 EL 素子や有機トランジスターをもつアクティブ型製品が市販されることにより、これまでなかった幅広い応用が広がることを期待する次第である。

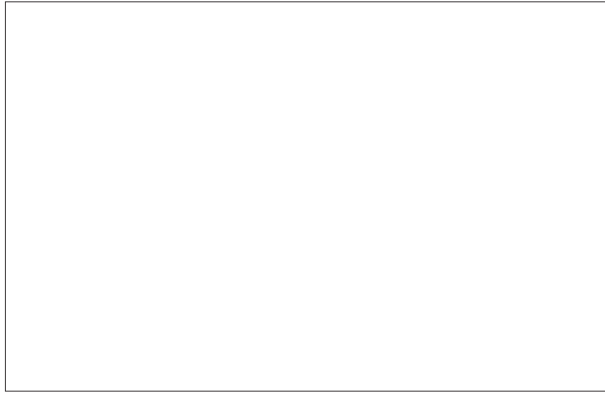


図2 フレキシブル IJP 有機 EL パネル (解像度 150 ppi, 基板サイズ 100 mm 角)<sup>13)</sup>.

紹介した当研究機関の内容は、科学技術振興機構重点地域研究開発推進プログラム、文部科学省知的クラスター創成事業の成果に基づく。また、経済産業省地域新生コンソーシアム（ものづくり革新枠）「自己整合技術を用いた有機光高度機能部材の開発」の開発成果であり、地域イノベーション創出研究開発事業「自己整合技術を用いた有機光テープモジュールの開発」で継続開発中である。加えて、富山大学 松井健太氏、柴田幹氏、ブラザー工業 大森匡彦氏、倉知直美氏、澤村百恵氏、井上豊和氏、宮林毅氏、元中部科学技術センター 上野誠子氏、東海ゴム工業 高尾裕三氏、日比野真吾氏、土屋一郎氏、別所久美氏、槌屋 大原勉也氏、池田幸治氏、大濱元嗣氏、星野正人氏、元アイテス 鮎川秀氏、宮里涼子氏、筒井長徳氏、三浦伸仁氏、名古屋市工業研究所 村瀬真氏らの共同研究成果であり、日頃お世話になる産業技術総合研究所、富山県工業技術センター、名古屋大学、名古屋工業大学の各位に感謝する。

## 文 献

- 1) A. Mikami, S. Nakajima and A. Okada: "Flexible polymer electroluminescent device with PVCz light-emitting layer on high-index of refraction plastic substrate," *Proc. 9th International Display Workshop* (2002) pp. 1139-1142.
- 2) R. F. Service: "Patterning electronics on the cheap," *Science*, **278** (1997) 383-384.
- 3) R. F. Service: "Self-assembled LEDs shine brightly," *Science*, **279** (1998) 1135.
- 4) J. Bharathan and Y. Yang: "Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. Polymer light-emitting logo," *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 2660-2662.
- 5) T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu and J. C. Sturm: "Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices," *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 519-521.
- 6) J. C. Sturm, F. Pschenitzka, T. R. Hebner, Min-Hao Lu, C. C. Wu and W. Wilson: "Patterning approaches and system power efficiency considerations for organic LED displays," *Proc. SPIE*, **3476** (1998) 208-216.

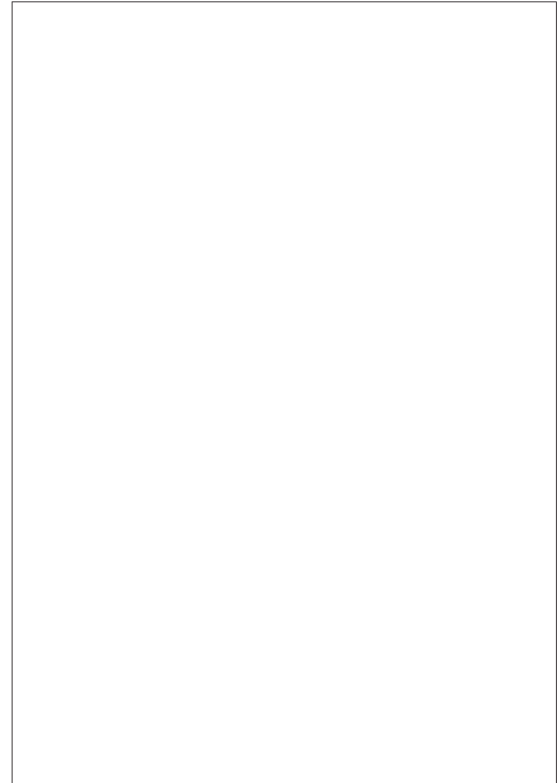


図3 発光シールと IJP シールパターンニング例。

- 7) T. R. Hebner and J. C. Sturm: "Local tuning of organic light-emitting diode color by dye droplet application," *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 1775-1777.
- 8) K. Yoshimori, S. Naka, M. Shibata, H. Okada and H. Onnagawa: "Ink-jet printed organic electroluminescent devices," *Proc. 18th International Display Research Conference (Asia Display '98)* (1998) pp. 213-216.
- 9) T. Shimoda, M. Kimura and S. Miyashita: "Current status and future of light emitting polymer display driven by poly-Si TFT," *Society for Information Display (SID) '99 Tech. Dig.* (1999) pp. 372-375.
- 10) T. Shimoda, S. Kanbe, H. Kobayashi, S. Seki, H. Kiguchi, I. Yudasaka, M. Kimura, S. Miyashita, R. H. Friend, J. H. Burroughes and C. R. Towns: "Multicolor pixel patterning of light-emitting polymers by ink-jet printing," *SID '99 Tech. Dig.* (1999) pp. 376-379.
- 11) J. C. Sturm, F. Pschenitzka, T. R. Hebner, M.-H. Lu and S. Troian: "Printing approaches for large-area color organic LED displays," *Proc. SPIE*, **3797** (1999) 266-274.
- 12) H. Kobayashi, S. Kanbe, S. Seki, H. Kiguchi, M. Kimura, I. Yudasaka, S. Miyashita, T. Shimoda, C. R. Towns, J. H. Burroughes and R. H. Friend: "A novel RGB multicolor light-emitting polymer display," *Synth. Met.*, **111-112** (2000) 125-128.
- 13) R. Satoh, S. Naka, M. Shibata, H. Okada, H. Onnagawa, T. Miyabayashi and T. Inoue: "Top-emission organic light-emitting diodes with ink-jet printed self-aligned emission zones," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 1829-1831.
- 14) K. Matsui *et al.*: "Multi-color organic light emitting panels using self-aligned ink-jet printing technology," *Korea-Japan Joint Forum (KJF '06)*, P44 (2006)



- 15) 松井健太, 柳 順也, 柴田 幹, 中 茂樹, 岡田裕之, 宮林 毅, 井上豊和: “自己整合インクジェットプリント法を用いたマルチカラー発光パネル”, 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 29p-P7-33 (2007).
- 16) 大森匡彦, 上野誠子, 倉知直美, 澤村百恵, 井上豊和ほか: “自己整合有機 EL 構造を用いた光シール (1) —基本条件—”, 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 29p-P7-36 (2007).
- 17) H. Okada *et al.*: “Ink-jet printed self-aligned organic light emitting diodes and its application to highly functional products,” *Proc. Int'l Display Workshop '07*, 125 (2007).
- 18) M. Miyagawa, R. Koike, M. Takahashi, H. Bessho, S. Hibino, I. Tsuchiya, M. Harano, M. Endo and Y. Taniguchi: “Low work function MgAg-coated poly (ethylene terephthalate) films for organic light-emitting device fabrication with lamination process,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) 7483-7486.
- 19) M. Omori, S. Ueno, N. Kurachi, M. Sawamura, M. Hattori, *et al.*: “Light-emitting seal using self-aligned organic light-emitting structure,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 472-475.
- 20) 大原敏也, 池田幸治, 大濱元嗣, 星野正人, 大森匡彦ほか: “自己整合有機 EL 構造を用いた光シール (2) —光グラフィックスの周辺と駆動条件—”, 第 54 回応用物理学関係連合講演会, 29p-P7-37 (2007).
- 21) I. Yagi, N. Hirai, Y. Miyamoto, M. Noda, A. Imaoka, N. Yoneya, K. Nomoto, J. Kasahara, A. Yumoto and T. Urabe: “A flexible full-color AMOLED display driven by OTFTs”, *J. Soc. Inf. Display*, **16** (2008) 15-20.
- 22) H. Maeda *et al.*: “Active-matrix backplane with printed organic TFTs for QR-LPD,” *SID 2007 Int'l Symp. Dig. Tech. Pap.*, 38 (2007) p. 1749.
- 23) T. Okubo *et al.*: “10.5-in. VGA all-printed flexible organic TFT backplane for electrophoretic displays,” *Proc. Int'l Display Workshop* (2007) p. 463.
- 24) T. Miyashita, S. Naka, H. Okada and H. Onnagawa: “Dual drive and emission panel,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 3682-3685.
- 25) J. Yanagi, H. Shimada, S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, T. Miyabayashi and T. Inoue: “Self-aligned multifunction diodes using ink-jet printing method,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **471** (2007) 253-260.
- 26) 大森匡彦, 倉知直美, 澤村百恵, 井上豊和, 宮林 毅ほか: “自己整合技術を用いたバルクヘテロ型有機フォトダイオードの開発”, 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 31a-W-8 (2009).
- 27) 菅沼監修: 金属ナノ粒子ペーストのインクジェット微細配線 (シーエムシー出版, 東京, 2006).
- 28) 大森匡彦, 上野誠子, 倉知直美, 服部昌章, 澤村百恵ほか: “インクジェット法を用いたナノ粒子配線技術”, 第 68 回応用物理学学会学術講演会, 6p-M-14 (2007).

(2009 年 6 月 12 日受理)