

【技術分類】 2 - 2 - 1 フレキシブル有機 EL デバイス / 製造法 / 加工方法

【 F I 】 H 0 5 B 3 3 / 1 4 @ A、C 2 3 C 1 6 / 0 0

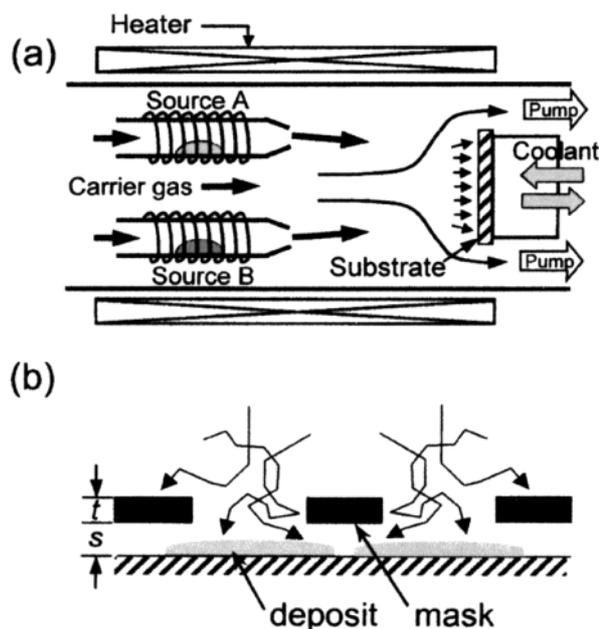
【技術名称】 2 - 2 - 1 - 1 気相成長法による低分子素子のパターンニング

【技術内容】

有機気相成長法(OVPD: organic vapor phase deposition)を用いて、微細なパターンニングを行いながら低分子の有機半導体の薄膜を成長させる方法を開発した。OVPD における圧力は 0.1-10Torr が用いられる。このとき分子平均自由行程は圧力に対応して  $100\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$  である。マスクを使用しているパターンニング時の膜成長における、平均自由行程、マスク開孔口の形状、およびマスクと基板間の距離への依存をシミュレーションと実験から確認した。注意深く選ばれた条件とマスク形状により  $1\ \mu\text{m}$  までのパターンニングが可能であった。これらを踏まえ、パターン成長をさせる意味で、より直接的な有機気相ジェット・プリンティング(organic vapor jet printing)法を提案している。有機 EL、有機 TFT、太陽電池素子などのような有機ベースの素子の形成に、この OVPD 法は魅力的である。

【図】

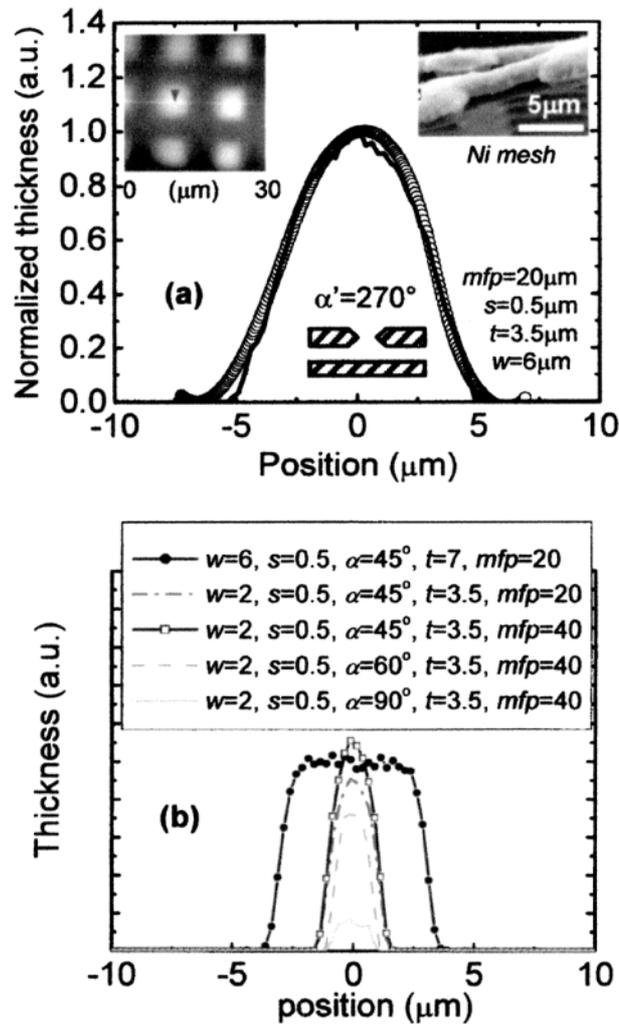
図 1 OVPD 法 (a)およびマスクと堆積成長状態(b)の概念図



出典：【出典 / 参考資料】と同一、4006 頁 Fig.1 (a) Conceptual schematic of the OVPD process. The individually heated organic vapors are transported by a carrier gas through a hot wall chamber toward a cooled substrate, where selective physisorption of the organic molecular species occurs. (b) The diffusive transport of organic molecules through a background of the carrier gas results in diffuse deposition profiles, when transported through a mask of thickness  $t$  at a distance  $s$  from the substrate. Reprinted with permission from American Institute of Physics.

図 1 の説明：  $t$  はマスク厚さ、 $s$  はマスクと基板の距離である。

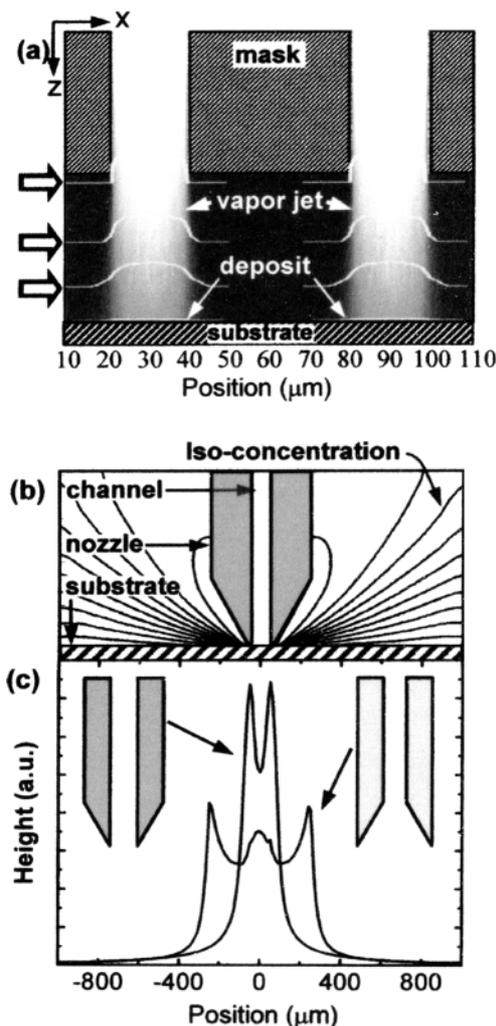
図2 Alq<sub>3</sub>のOVPD法パターンニング成長における実測値と計算値の比較(a) およびマスク開孔口形状の効果のシミュレーション結果(b)



出典：【出典 / 参考資料】と同一、4014 頁 Fig.14 (a) Comparison of the experimental (circles) and simulated (line) pattern profiles of a patterned Alq<sub>3</sub> film, where the edge sharpness was approximately 1–3 μm. (Left inset) An AFM image of a patterned Alq<sub>3</sub> film deposited by OVPD at 0.1 Torr through a nickel mesh with an aperture width,  $w = 6 \mu\text{m}$  and mask thickness,  $t = 3.5 \mu\text{m}$ , with  $s < 1 \mu\text{m}$ . (Right inset) SEM side view of the Ni mesh. (b) Simulation results for higher resolution patterns that are predicted for OVPD at the conditions listed. Reprinted with permission from American Institute of Physics.

図2の説明：wは開孔口の幅、 $\alpha'$ は開孔口端部の形状角度を示す。

図3 有機気相ジェット・プリンティング(OVJP:organic vapor jet printing)法のシミュレーション



出典：【出典 / 参考資料】と同一、4015 頁 Fig.16 (a) Spatial concentration profile for a simulation of OVJP of  $Alq_3$  molecules in a  $N_2$  gas stream, with molecular mean free path  $mfp = 10 \mu m$ , nozzle-to-substrate distance,  $s = 50 \mu m$ , and  $z$  directed velocity component  $u_z = 100$  m/s held constant along  $z$ . The widening of the vapor jet is indicated by the concentration profiles taken along the  $x$  direction at positions indicated by the arrows. (b) Continuum-based simulation of a hot jet of  $N_2$  impinging on a cooled substrate. The nitrogen is transporting the organic species to the substrate, where they selectively physisorb. (c) Effect of nozzle shape on the deposit profile. Reprinted with permission from American Institute of Physics.

図3の説明：(a)図は、 $N_2$ ガスを担体とした $Alq_3$ 分子のOVJP法のシミュレーションで、矢印の位置で $Alq_3$ 分子濃度の状態(分子蒸気ジェットの拡がり)が示されている。

【応用分野】有機 EL、有機 TFT、太陽電池素子

【出典 / 参考資料】

「Micropatterning of small molecular weight organic semiconductor thin films using organic vapor phase deposition」,「Journal of Applied Physics Vol.93 No.7」,2003年4月1日,Max Shtein, Peter Peumans, Jay B. Benziger, Stephen R. Forresta 著、American Institute of Physics 発行、4005 - 4016 頁

【技術分類】 2 - 2 - 1 フレキシブル有機 EL デバイス / 製造法 / 加工方法

【 F I 】 H 0 5 B 3 3 / 1 4 @ A、H 0 5 B 3 3 / 1 0

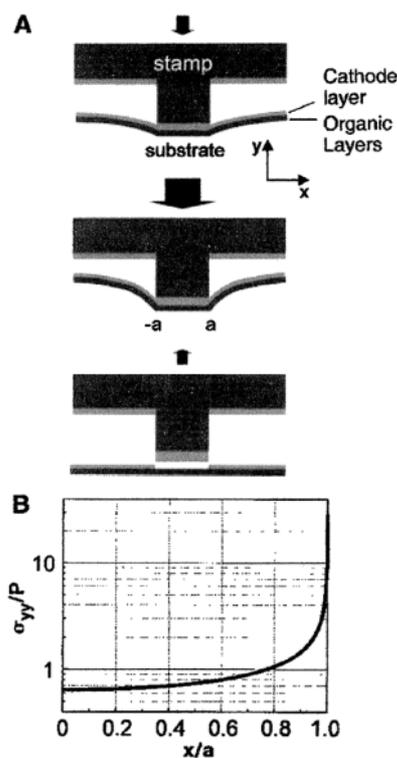
【技術名称】 2 - 2 - 1 - 2 スタンプング法による金属陰極のパターニング

【技術内容】

有機 EL 素子の金属電極(陰極)のパターニングプロセスにおいて、スタンプング法を提案している。一般的なパターニングプロセスはシャドウマスク法であり、ほかにレーザーアブレーション法、インクジェット法、ドライフィルム・リフトオフ法などがある。ここでは有機素子を直接、微細(マイクロ)パターニングする方法として、スタンプング法が検討された。スタンプ材料はパターニングされた硬質な材質(Si のような)からなるもので、スタンプ表面には、有機素子の最表面層の金属陰極と同種の金属がコーティングされている。このスタンプを有機素子に押し付けると、同種の金属同士が容易に接合し(低温圧接)、有機素子の最表面の金属陰極の押し付けられた部分が、スタンプを上げた時にスタンプの形状に取り除かれることになる。この方法により  $12\mu\text{m}$  のパターンサイズをもつ有機 EL 素子の形成を行い、発光性能を測定した。また  $440 \times 320\mu\text{m}$  のピクセルサイズを持つ  $17 \times 17$  のパッシブマトリックスディスプレイが試作された。陰極金属のこのようなりフトオフを利用したスタンプング法によれば、低コスト、高生産性であり、かつ大面積の有機素子の製造が可能である。

【図】

図 1 リフトオフを利用したスタンプングによる微細パターニング法の模式図と、スタンプ時の圧力分布計算

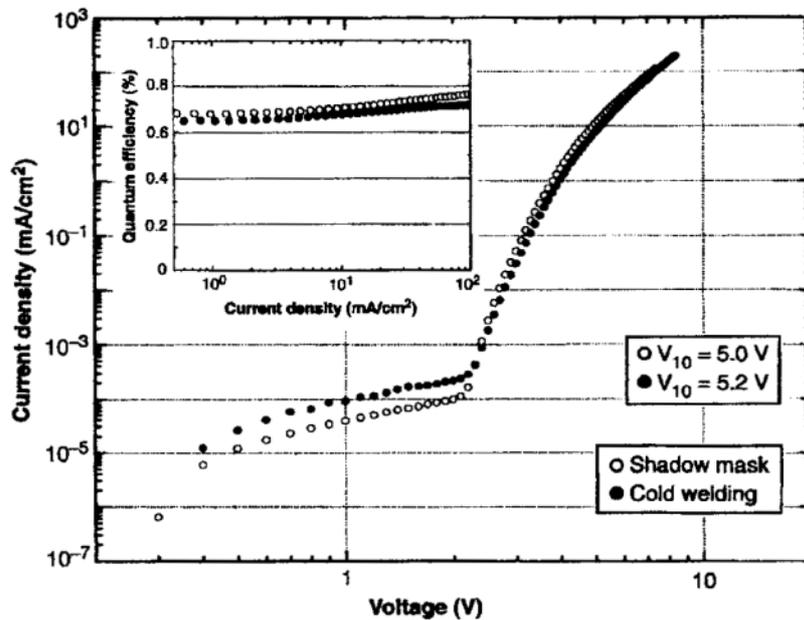


出典 : 【出典 / 参考資料】 と同一、831 頁 Fig.1 (A) Schematic illustration of the direct micropatterning process by cold-welding followed by lift-off: (top) cold-welding occurs; (middle) a further increase of pressure results in substrate deformation, inducing weakening of the cathode layer along the stamp edge; (bottom) upon separation, selective lift-off of the metal cathode is achieved. (B) Calculated normal stress at the interface ( $\sigma_{yy}$ ) normalized to the applied pressure ( $P$ ) as a function of distance ( $x$ ) normalized to the stamp half-width ( $a$ ),

using parameters in the text. The mesh size used for the calculation is  $\Delta a = 10^{-3}$ . Reprinted with permission from the American Association for the Advancement of Science.

図1の説明：エッジ部には高応力が作用しこの部分はせん断される。金属陰極の押し付けられた部分が、同種の金属同士で容易に接合し(低温圧接)、スタンプを上げた時にスタンプの形状に取り除かれることになる。

図2 シャドウマスク法とスタンピング法による素子の電流 - 電圧特性および外部量子効率の比較



出典：【出典／参考資料】と同一、833頁 Fig.3 Current density versus voltage characteristic of 1-mm-diameter OLEDs patterned by cold-welding followed by cathode lift-off, compared to those prepared with conventional shadow-mask techniques.  $V_{10}$  is defined as the operating voltage corresponding to a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>. (Inset) External quantum efficiency versus current density for the same devices. Reprinted with permission from the American Association for the Advancement of Science.

図2の説明：スタンピング法は一般的なシャドウマスク法と同等である。発光層はドーピングしていないAlq<sub>3</sub>である。電圧  $V_{10} = (5.1 \pm 0.1)V$  のとき電流密度は 10 mA/cm<sup>2</sup>であった。このとき外部量子効率は  $0.7 \pm 0.1\%$ 。これはドーピングされていないAlq<sub>3</sub>発光層としては良い値である。

【出典／参考資料】

「Micropatterning of Organic Electronic Devices by Cold-Welding」, 「Science Vol.288 Issue 5467」, 2000年5月5日、Changsoon Kim、Paul E. Burrows、Stephen R. Forrest 著、The American Association for the Advancement of Science 発行、831 - 833頁

【技術分類】 2 - 2 - 1 フレキシブル有機 EL デバイス / 製造法 / 加工方法

【 F I 】 H 0 5 B 3 3 / 1 4 @ B、H 0 5 B 3 3 / 1 0

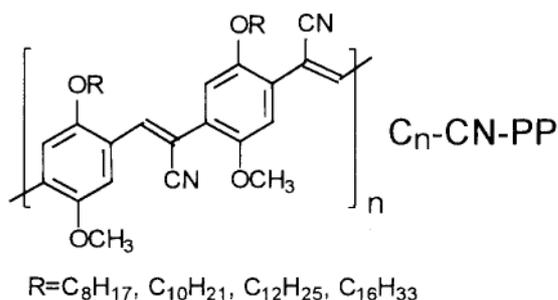
【技術名称】 2 - 2 - 1 - 3 ラングミュラー法による有機 EL 素子の層膜形成

【技術内容】

電子親和性のあるポリマーを使用することにより、安定性のある陰極(たとえばアルミニウム)を使用し得るのみならず、ラングミュラー法による層膜形成により有機 EL 素子を形成し得ることを報告している。電子親和性のあるポリマーとしてシアノテレフタリリデン(CN-PPV)のようなシアノ - PPV 誘導体が検討された。長鎖のアルコキシ・シアノグループ(Cn-CN-PPV, n=8, 10, 12, 16)が合成され検討された。C<sub>16</sub>-CN-PPV につきラングミュラーフィルム法で 10 層の LB フィルムが形成され、ITO/PPV/C<sub>16</sub>-CN-PPV/Al の構成の有機 EL 素子は、7V の電圧で整流比率 10<sup>3</sup> を示し良好な整流効率があった。ポリマーの LB フィルムで形成された発光層を持つこの素子は赤色の発光を示した。さらに、トリフェニルアミン誘導体(TPA)を使用した ITO/TPA-PPV/Alq<sub>3</sub>/Al の構造をもつ素子とユーロピウム(Eu)錯体を含む素子についても報告している。

【図】

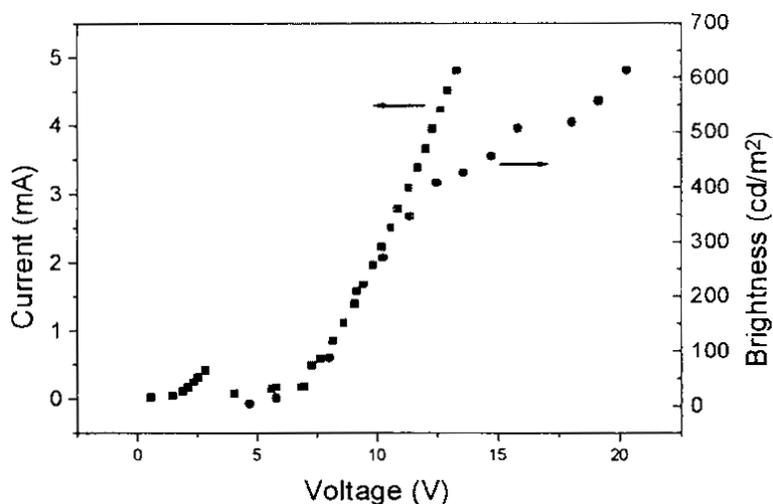
図 1 Cn-CN-PPV の化学構造式



出典:【出典 / 参考資料】と同一、52 頁 Fig.1 Chemical structure of Cn-CN-PPV. Reprinted with permission from Elsevier Science B.V.

図 1 の説明 : n=8, 10, 12, 16 につき合成し検討した。

図 2 電流 - 輝度 - 電圧特性図



出典:【出典 / 参考資料】と同一、53 頁 Fig.4 Current-brightness-voltage characteristics of a single-layer LED. Reprinted with permission from Elsevier Science B.V.

図 2 の説明 : トリフェニルアミン誘導体(TPA)を使用した ITO/TPA-PPV/Alq<sub>3</sub>/Al の構造をもつ素子の電流 - 輝度 - 電圧特性図である。

【出典 / 参考資料】

「Design and characterization of high performance electroluminescence materials for light-emitting diodes」、*Thin Solid Films* Vol.363、2000 年、Daoben Zhu、Yunqi Liu、Fenglian Bai 著、Elsevier Science B.V.発行、51 - 54 頁

【技術分類】 2 - 2 - 1 フレキシブル有機 EL デバイス / 製造法 / 加工方法

【 F I 】 H 0 5 B 3 3 / 1 4 @ A、H 0 5 B 3 3 / 0 2、H 0 5 B 3 3 / 1 0、  
G 0 9 F 9 / 0 0 , 3 4 8

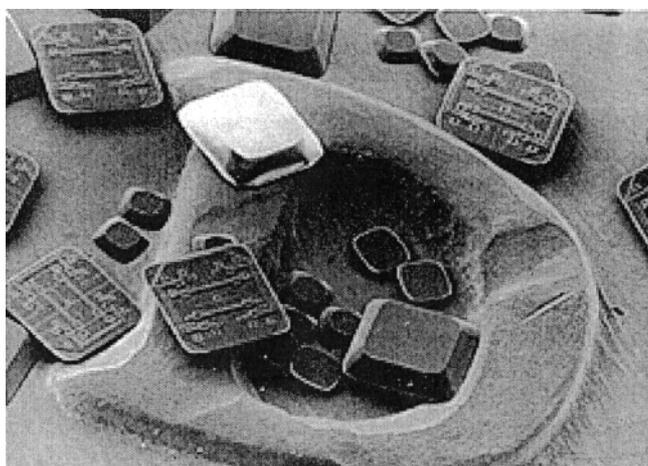
【技術名称】 2 - 2 - 1 - 4 駆動回路チップの組み込み

【技術内容】

液中での自己組み込み(FSA: fluidic self-assembly)プロセスを使用して微小な IC 回路チップ (NanoBlock IC™) を持った高機能コンパクトなプラスチック・ディスプレイを開発した。この IC 回路チップを電圧ドライバー回路とした液晶組み込みの 0.5mm 厚さのスマートカード(IC カード)と、電流ドライバー回路とした高分子有機 EL 素子が試作された。種々のディスプレイとの接続を可能とし得る FSA 技術は、プラスチックフィルムに IC 回路基板(チップ)を組み込む手段として低コスト・効率的な方法である。

【図】

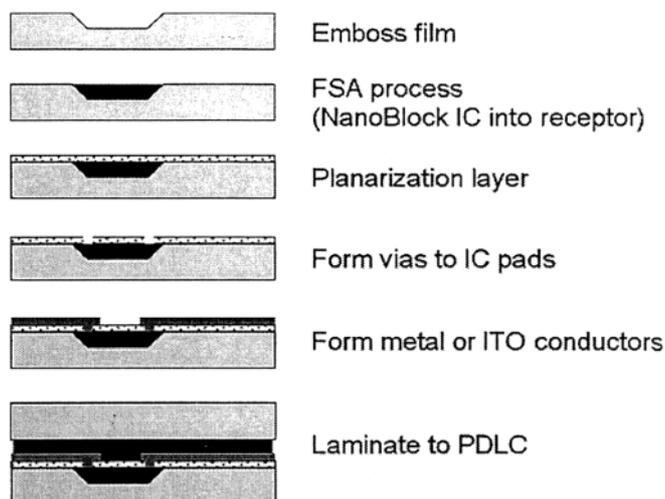
図 1 NanoBlock IC™ の外観



出典：【出典 / 参考資料】と同一、81 頁 FIGURE 1 185-and 77-  $\mu\text{m}$  NanoBlock IC™s compared to the Denver mint mark on an U.S.dime. Reprinted with permission from Society for Information Display.

図 1 の説明：小さいサイズのブロックが NanoBlock IC™ である。

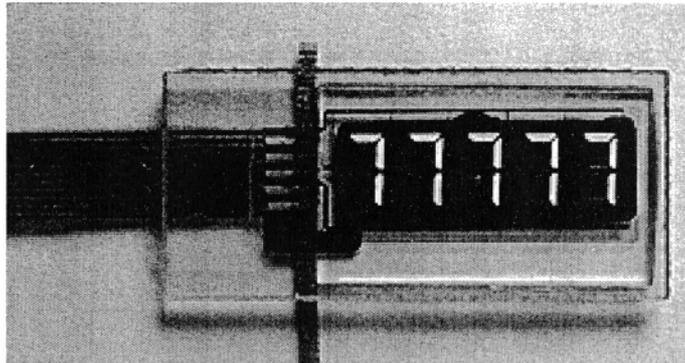
図 2 FSA プロセスとディスプレイの形成



出典：【出典 / 参考資料】と同一、82 頁 FIGURE 2 Process flow for the formation of plastic displays incorporating NanoBlock IC™s. Reprinted with permission from Society for Information Display.

図 2 の説明：フィルム基板に予めエンボスにより凹みを形成し、この凹みに水溶液槽の中で NanoBlock IC™ を流し込む。その後ラミネートフィルムで定置させ、導電孔(ビア)明けと導電回路を形成し、ディスプレイ素子をラミネート搭載する。

図 3 プラスチックフィルム基板の上に置かれた NanoBlock IC™ により駆動される有機 EL ディスプレイ



出典：【出典 / 参考資料】と同一、85 頁 FIGURE 9 PLED display driven by NanoBlock IC™s embedded in a plastic film. Reprinted with permission from Society for Information Display.

【出典 / 参考資料】

「Plastic-film displays with NanoBlock IC™ drivers integrated by a fluidic self-assembly process」, 「Journal of the Society for Information Display Volume 11 Issue 1」, 2003 年 3 月、Paul Drzaic、Anne Chiang、Roger Stewart、Anno Hermanns、Yijian Shi、Jeffrey Jacobsen 著、Society for Information Display 発行、81 - 87 頁

【技術分類】 2 - 2 - 1 フレキシブル有機 EL デバイス / 製造法 / 加工方法

【 F I 】 H 0 5 B 3 3 / 1 4 @ A、H 0 5 B 3 3 / 0 2

【技術名称】 2 - 2 - 1 - 5 転写プロセスによるフィルター法フルカラーディスプレイ

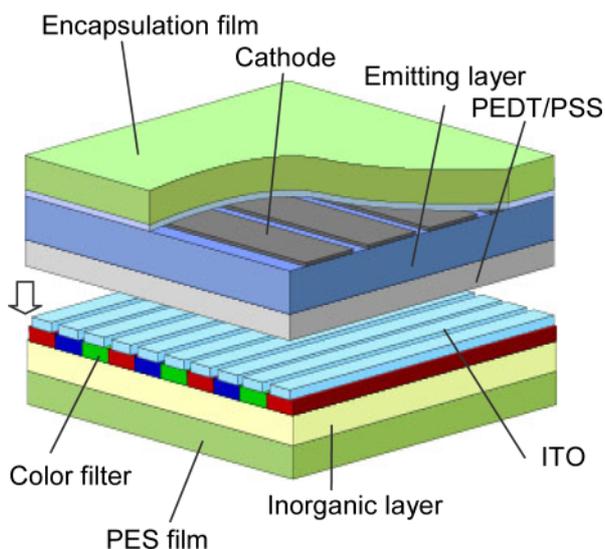
【技術内容】

3.6 インチのフレキシブル高分子有機 EL ディスプレイを試作した。ディスプレイは、白色発光層と RGB のカラーフィルターの組み合わせをガラス基板上に形成し、これを独自の転写技術を用いてプラスチック基板上に転写することによって得られている。また緑色と赤色のりん光(色素含有)ポリマーと青色りん光イリジウム錯体を用いて白色発光の発光効率と発光スペクトルを改善し、電力効率 4.8lm/W、外部量子効率 7.6%を達成した。この値は、高分子ベースの白色有機 EL 素子で、知り得る限り最も高い値である。曲げた状態でもビデオイメージをくっきりと見ることができる。今後の課題として封止膜の繰り返し曲げ耐性と有機 EL 素子の寿命の改善などがあるが、この試作はフレキシブルディスプレイ実現の可能性を示すものである。

ここでは試作ディスプレイの構造と転写を含めた製作プロセスについて紹介する。

【図】

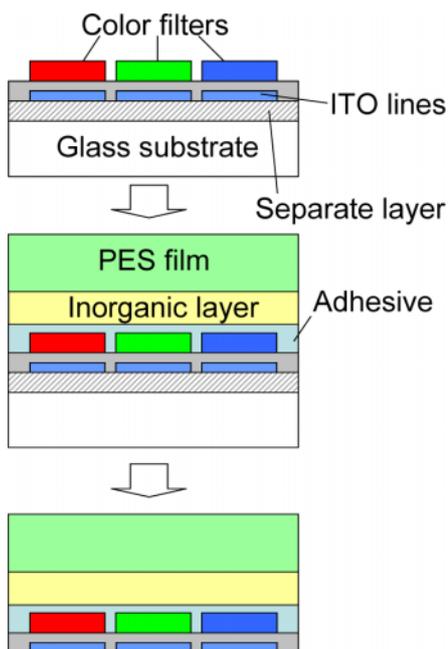
図 1 試作ディスプレイの模式的構造



出典：【出典 / 参考資料】 (1)と同一、1279 頁 Fig.5 Schematic structure of the flexible color OLED display fabricated in this study.

図 1 の説明：構造は下部より、基板 + バリア(無機物)層 + カラーフィルター + ITO 透明電極 + ホール注入層 (PEDT/PSS) + 発光層 + 陰極 + 封止フィルムであり、ボトムエミッション型である。基板は 100 × 100mm × 200 μ 厚さのポリエチレンスルフォン (PES)、封止フィルムはバリア層がコーティングされた 100 μ 厚さの PES である。全体の厚さは 0.3mm である。

図2 転写プロセスの説明



出典：【出典／参考資料】(1)と同一、1278 頁 Fig.4 Schematic illustration of transfer process sequence.

図2の説明：ガラス基板上に、後で剥離するためのセパレート層を設け、続いてITO電極とカラーフィルターを通常ガラス基板上で形成する方法で形成し、バリア(無機物)層がコーティングされたPES基板フィルムを貼り合わせる。次にガラス板を剥離する。このITO電極とカラーフィルターが形成されたPESフィルム基板上に、PEDT/PSS層と白色発光層を単純なスピコートで全面に形成し、Ba/Alからなる陰極をマスク蒸着法でパターンニング形成する。最後に封止フィルムとしてバリア層を持ったPESフィルムを貼り合わせる。

【出典／参考資料】

「Flexible Color OLED Display using White Light-Emitting Layer based on Phosphorescent Polymers」、IDW '04 Proceedings of The 11<sup>th</sup> International Display Workshops OLED2-2、2004年、M. Suzuki、T. Suzuki、T. Tsuzuki、S. Tokito、T. Kurita、F. Sato 著、Society for Information Display 発行、1277 - 1280 頁