

# 透明ポリイミド基板上に作製した有機 EL 素子

東京工芸大学工学部、メディア画像学科 内田孝幸

## 要 旨

ポリイミドフィルム(PI Film)は、一般的な PEN フィルムや PET フィルムに比べ耐熱性に優れるため、ガラス基板に近い熱処理が可能となる。現在では、この優れた耐熱性から電子デバイスの保護膜やフレキシブルディスプレイへの需要が高まり、無色透明なポリイミドフィルムが開発されるようになった。このような背景から、今までガラス上でしか出来なかった、高温でのアニール処理が可能となってきた。一般のフィルム基板の耐熱性は、アモルファスのスズ添加インジウム酸化膜(ITO)を結晶化し、特性を向上させる結晶化温度まで上げることが困難であったが、この PI フィルムでは透明性をほとんど損なうことなく、熱処理(多結晶化)が可能となる。そこで、今回は特殊な PI フィルム上に ITO 膜を設け、その諸特性を調べた。また、さらに作製した導電性透明基板 (ITO 付き PI 基板) を用いた有機 EL 素子の評価・検討を行なった。熱処理によって多結晶化した ITO 基板を用いた場合、発光特性が向上することを示した。

## 1. 緒 言

昨今の情報通信技術 (ICT) の発達に伴い、いつでも何処でも、ストレスなく必要な情報が取りだせる、「ユビキタスな社会」をキーワードとして、スマートフォンを代表とする技術が発達、普及している。今後は、扱う人が意図しなくてもこれらの ICT 環境にあるような一歩進んだ「アンビエント (技術による) 社会」が提唱されている。将来は、それらをさらに、進展させるための、基盤技術、周辺技術が求められている。現在の ICT のステージは、図 1 の現状に示すように、そのほとんどがシリコン (Si) を代表とする無機材料から構築されたものであり、極めて堅牢ではあるが、硬く、脆いといった、側面も持ち合わせている。

特に、ICT の受け手側の情報入力の大半は、視覚情報から得られるものであり、このため透明で自形を有するガラスを代表とする透明な基材を用いるのが一般的である。ガラスは高い光透過性、平坦性、ガス遮蔽性、耐熱性を有するため現在の ICT 特にディスプレイの基材として、広く用いられている。

しかしながら、今後、ユビキタスやアンビエントな社会の実現に向けた次世代のデバイスに目を向けた場合、図 1 の将来像に示したように硬くて、脆い材料に変わる、軽く、しなやか (機械的にフレキシブル) な材料が求められている。ここでは、有機 EL 素子を中心に次世代のデバイス開発に向けた動向と、必要技術について述べる。さらに、我々が取り組んでいる、透明なポリイミド基板を用いた有機 EL 素子について紹介する。

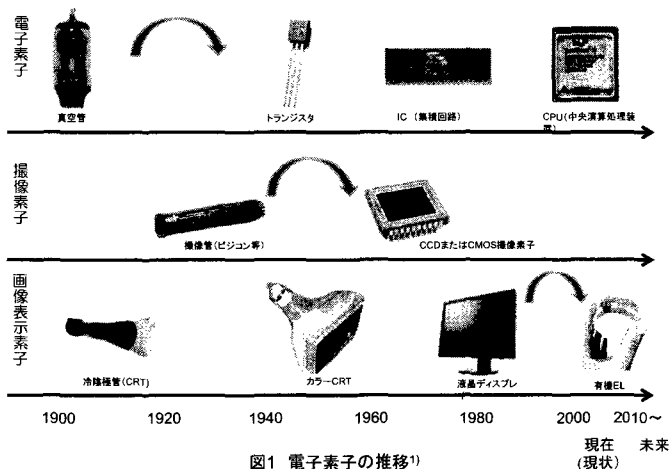


図1 電子素子の推移<sup>1)</sup>

有機 EL は数百 nm 程度の (極) 薄膜に数 V の電圧を印加することで発光することが、他の発光デバイスにはない、極めて優れた特徴である。この素性 (本質) を活かすことで、(機械的) にフレキシブルな素子や、(非発光時には) 透明になる、透明有機 EL 素子といった、特徴ある素子を作製することが可能となる。

これらの特徴を有する素子は、フレキシブルな基板、透明電極、封止技術によって始めて実現されるものであり、有機 EL 素子技術開発と併せて、進めていく必要がある。一例としてポリエチレンナフタレート (PEN) 基板上に当研究室で作製した、フレキシブル透明有機 EL 素子<sup>2)</sup>の写真を図 2 に示す。(写真は、本学の旧ロゴの絵の前に透明有機 EL 素子が配置されている。)



図 2 透明フレキシブル有機 EL 素子

また、すでに、PC や PET などのプラスチック基板上的 ITO の報告もなされている<sup>3),4)</sup>。しかしながら、これらの素子に用いた、ITO 付きプラスチックフィルムは、(多結晶) ITO (数十 nm) 付きガラス基板と異なり基板の耐熱性の低さから、導電率の低いアモルファス ITO を厚く (200~300nm) 付けているのが現状である。このため、ITO (数十 nm) 付きガラス基板に匹敵するような、結晶化の熱処理を施せる、耐熱性を有する透明プラスチックの実現が望まれている。このような背景から、本研究では、プラスチック PI フィルム上へ熱処理によって結晶化した ITO を作製すること、さらに、この結晶化した ITO 基板上に有機 EL 素子を作製し、特性を評価することを目的とした。これらの結果から、ガラス基板と同様に PI フィルム上において、多結晶化した ITO に有機 EL が作製可能なことと、有機 EL 素子の特性向上の知見を得ることを目指している。

## 2. 実験

近年、透明性や高い耐熱性を有する PI フィルムが開発されているが、本研究では、日産化学工業株式会社より提供を受けた新規な PI フィルムを用いた。これらは、置換ビス(アミノフェノキシ)ベンゼン化合物(BAPB)の中に示す 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (DA4P) と、NDA との重縮合により、3,5,6-トリカルボキシ-2-カルボキシメチルノルボルナン-2:3, 5:6-二無水物 (NDA・DA4P) を作製した。

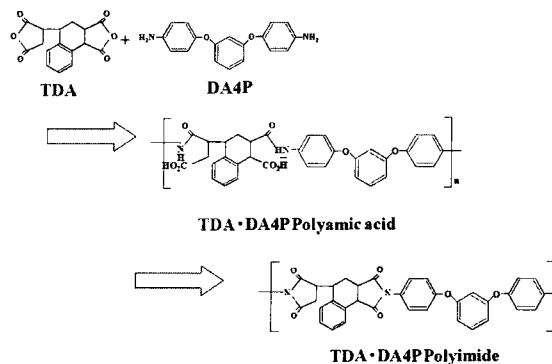


図 3 TDA・DA4P の重縮合過程

また、同様に図3に示すように、DA4PとTDAとの重縮合により3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸 (TDA・DA4P) ポリイミドを作製した。

NDA・DA4PとTDA・DA4Pの分子構造を図4(a),(b)にそれぞれ示し、得られたフィルムの写真の一例を図5に示す。

これらの、PIフィルム上にRFマグネトロンスパッタ法を用いて、アモルファスITOを成膜した。スパッタでは一般的に、平板のターゲットを用いる(図6(a))が本研究では、ターゲットの形状をコップ型のもの(コニカル型<sup>7)</sup>、図6(b))として、PIフィルムにスパッタ時のプラズマの影響や成膜時に伴う、プラズマを閉じ込め下層のダメージがなるべく加わらないようにして、アモルファスのITOを作製した。これらの結晶状態をX線回折にて、また光透過率、シート抵抗をそれぞれ測定、評価した。その後、このITO付きフィルムに対して、各種熱処理を行い、ITOを結晶化させ、それらを同様に評価した。熱処理は大気中とロータリーポンプで真空にした管状炉の2種類で行った。加熱過程は、室温から200度まで約2.3°C/minでその後250°Cまで1.3°C/minで昇温し、その後250°Cで2時間保持した後、自然冷却(約8時間)で室温に戻した。これらの試料に対して、導電率、光透過率、X線回折分析装置(RINT-2000, Rigaku Co. ターゲットCu)により結晶化の有無を調べた。

この加熱処理有り、無しのITOつきTDA・DA4Pフィルムを基板として、その上に有機EL素子を作製した。層構造を図7に示す。正孔注入層にPEDOT-PSSを70nm、正孔輸

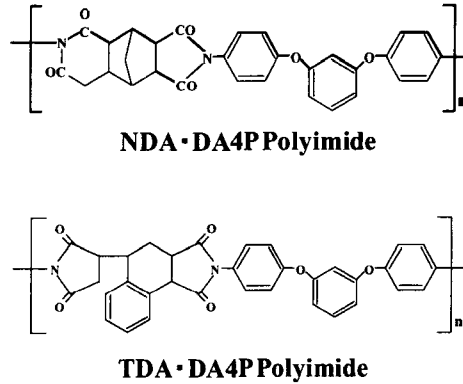


図4 (a) NDA・DA4Pポリイミド、(b) TDA・DA4Pポリイミドの分子構造

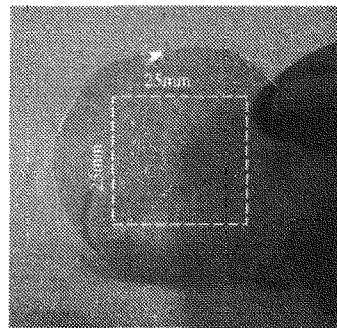


図5 作製したPIフィルムの写真(一例)

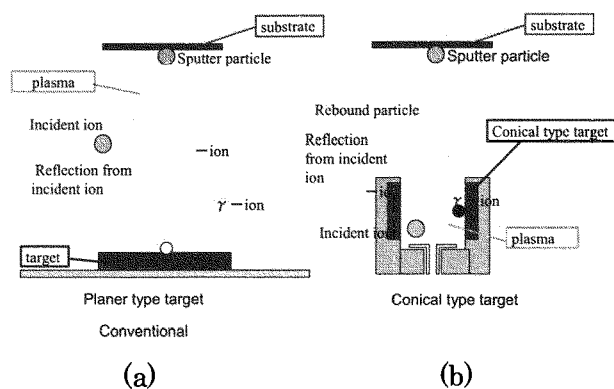


図6 各種ターゲットによるスパッタ法の概念図

(a) 平板ターゲット、(b)コニカルターゲット

送層に NPB を 30nm、電子輸送性発光層に Alq<sub>3</sub> を 40nm それぞれ成膜し、最後に金属電極として Al-Li 合金を 40nm、後 Al を 100nm 成膜したものを素子とした。

これらの、輝度-電圧（電流）特性、電流効率等を評価、比較検討した。

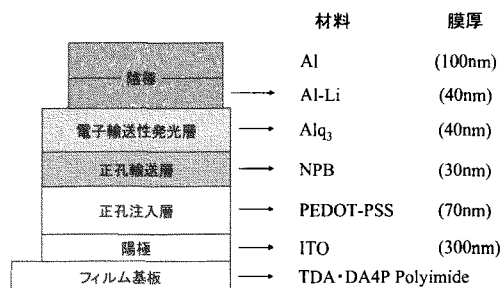


図7 TDA·DA4P フィルムを基板とした有機 EL 素子の層構造

### 3. 結果と考察

初めに、TDA·DA4P フィルムの耐熱性を調べるため、まず、大気中で加熱を行った。この場合の PI フィルムは図 8 (a)、(b)にそれぞれ示すように、加熱後は褐色に着色する。

このため、室温において上述のスパッタ法で TDA·DA4P に ITO を成膜し、その後、真空管状炉で熱処理を行った。この試料の熱処理前後の X 線回折測定の結果を図 9 (a)、(b)に示す。処理後は ITO 特有の(222)、(400)、(440)等の結晶化特有のピークが観測され ITO の結晶化が確認できた。

このときの ITO のシート抵抗は熱処理前後で 149Ω/sq. から 32Ω/sq. と低下し、導電率が増加した。

管状真空炉で加熱した前後の TDA·DA4P フィルムの写真を図 10 に示す。大気中で処理した図 7 に比べ、着色が軽減されていることが分かる。加熱後のフィルムは、長波長領域（700nm 付近）で 65% 以上の透過率を示した。

TDA·DA4P フィルム上 ITO の加熱処理有り、無しのそれぞれの基板に対して有機 EL 素子を作製した。輝度-電圧特性の結果を図 11 に示す。あわせて、素子の発光の様子を図 11(a)の

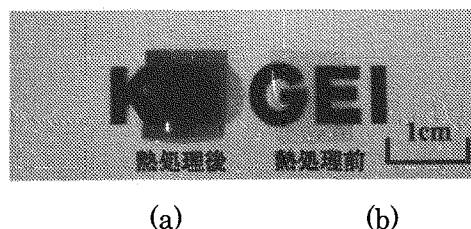


図8 大気中で PI フィルムの写真 (a)熱処理後 (b)熱処理前

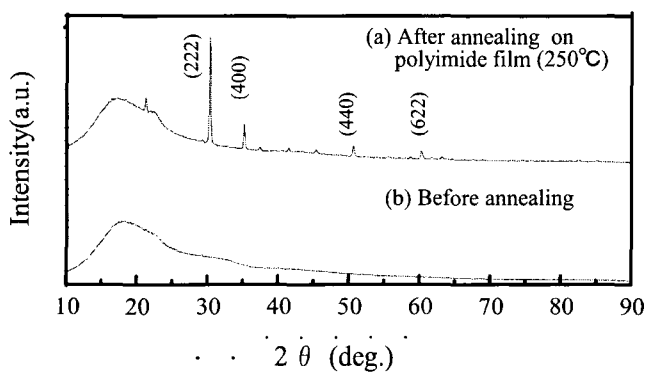


図9 TDA·DA4P 上 ITO の加熱後(a)、加熱前(b)の X 線回折パターン

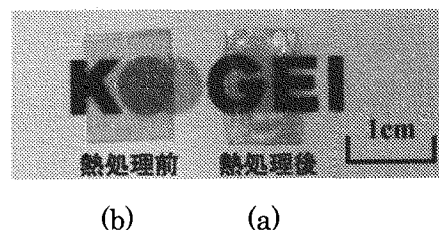
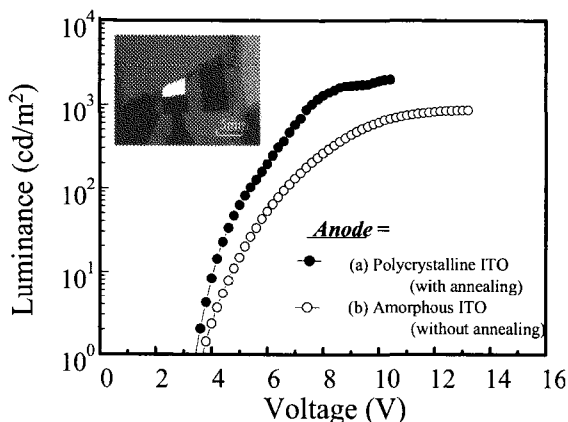
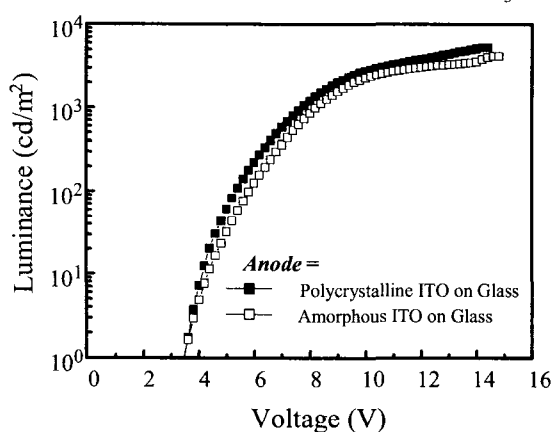


図10 管状真空炉で加熱した前後の TDA·DA4P フィルムの写真



a) Polyimide Film / Anode / PEDOT-PSS / NPB / Alq<sub>3</sub> / Al



b) Glass / Anode / PEDOT-PSS / NPB / Alq<sub>3</sub> / Al-Li / Al

図 10 ITO 付き TDA・DA4P 基板上に作製した有機 EL 素子の輝度-電圧特性

a) PI フィルム基板、基板アニール無、有

挿入図：折り曲げ時の発光写真

b) ガラス基板上に作製した有機 EL 素子の輝度-電圧特性

上できる、熱処理（多結晶化）が可能であることを示した。

#### 参考文献

- 1) -LCD/PDP/FED/有機 EL ディスプレイ/無機 EL ディスプレイ —3 編、第 1 章、第 2 節 有機 EL ディスプレイ、情報機構、内田孝幸 (2008)
- 2) T. Uchida, S. Kaneta, M. Ichihara, M. Ohtsuka, T. Otomo, D. R. Marx, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L282-L284 (2005).
- 3) W. F. Wu, B. S. Chiou, Thin Solid Films 298 (1997) 221.
- 4) G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, Nature 357 (1992) 477.
- 5) H. Lim, W. J. Cho, C. S. Ha, S. Ando, Y. K. Kim, C. H. Park, L. Lee, Adv. Mater. 14 (2002) 1275.
- 6) S. Cho, K. Lee, H. Lim, C. S. Ha, J. K. Phy. Soc. 48 (2006) 468.
- 7) H. Yamamoto, T. Oyamada, W. Hale, S. Aoshima, H. Sasabe, C. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L213.
- 8) M. H. Wang, S. Tokiwa, T. Nishide, Y. Kasahara, S. Seki, T. Uchida, M. Ohtsuka, T. Kondo, Y. Sawada, J. Thermal Analysis and Calorimetry 91 (2008) 249.

挿入図に示す。

発光開始電圧は、ほぼ同一であったが、最高輝度は熱処理を施した基板の方が高い値を示した。また、発光領域で同一の電圧（例えば、6V、8V）での発光輝度は熱処理をした素子の方が高い値を示した。

アモルファス ITO は多量の水分を含んでいると言われている。すなわちそれらは、In-OH and Sn-OH 結合を有している<sup>8)</sup> 有機 EL は水分に対して、非常に敏感であり、この点からも透明フィルム上で多結晶 ITO が得られることは、有効な結果であると思われる。

#### まとめ

透明ポリイミドフィルム TDA・DA4P を用いて、この基板上に有機 EL 素子を作製、評価した。一般のフィルム基板の耐熱性ではアモルファスのスズ添加インジウム酸化膜(ITO)を結晶化し、特性を向上させる結晶化温度まで上げることが困難であったが、この PI フィルムでは透明性を維持しながら、導電率を向