

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 12 月 24 日現在

機関番号：55301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560178

研究課題名(和文)フレキシブル有機EL半導体の屈曲性改善とその設計手法の確立

研究課題名(英文)Improvement in the Ductility of Organic Semiconductor Materials Used in a Flexible Organic Light Emitting Diode

研究代表者

小林 敏郎 (Kobayashi, Toshiro)

津山工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：70563865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、有機EL半導体に用いられる有機薄膜層の変形特性を測定し、屈曲性に悪影響を及ぼす脆弱な層を明らかにして、屈曲性を改善する手法を確立することである。

代表的な蛍光発光素子を構成する薄膜層の延性を測定し、低延性層を把握した。また、この低延性層に高延性材料を混合した混合層では、延性が改善されることを確認した。さらに、発光効率に優れたりん光発光素子についても、低延性層を特定するとともに、その低延性層を高延性材料に置き換えた発光素子構造を提案し、発光効率は、低延性層を含む素子よりも優れることを確認した。また、製造装置設計に必要な薄膜層の変形特性をナノインデンテーション法を用いて測定・解析した。

研究成果の概要(英文)：The relation between applied strain and the fracture of organic thin films for organic semiconductors was studied to evaluate the ductility of the films. As a result, it was found that the Alq3 films had good ductility and the ductility of -NPD thin films were improved by mixing Alq3. In addition, BA1q, TNATA, HAT-CN, CBP and NPB, which are typical materials for OLED were also examined. Then, a new device structured with better ductility has proposed by replacing the low critical strain layers. Furthermore, reduced elastic modulus of organic luminescent materials deposited on a glass substrate were measured by nano-indentation techniques to understand mechanical properties of the thin films for organic light emitting diode (OLED) to design flexible OLED and to produce by roll-to-roll manufacturing process.

研究分野：設計工学

キーワード：有機EL フレキシブル 屈曲性 発光効率 薄膜 設計工学 実験力学

1. 研究開始当初の背景

(1)有機 EL 素子は、薄型、軽量、高効率な照明、ディスプレイ用として、ガラス基板を用いた製品の商用化が進みつつあるが、現状は、ガラス基板上の素子特性に関する電子工学的研究が主体で、フレキシブルなプラスチックフィルム基板を用いた場合の、製造時の張力、熱応力、ならびに使用時の曲げ変形を考慮した設計がなされていない。

(2)国内外の研究・開発動向

以下のとおり、ガラス基板を用いる方式は、実用レベルに達しつつあるが、プラスチックフィルムなどのフレキシブル基板を用いる方式は試作研究レベルである。

① ガラス基板

- ・携帯電話用ディスプレイとして普及中。
- ・ルミオテック(日)が世界で初めて有機 EL 照明販売開始(2011年9月)。イタリアのメーカーとも連携開始。

② フレキシブル基板

・デザイン、機能面で負荷価値が向上するため、DNP(日)、NHK(日)、SONY(日)などでディスプレイ、電子ペーパー用途に開発試作中。GE(米)、Novaled(独)でも同様な取り組み中。韓国、台湾勢は後発で鋭意研究中。しかし、図 1.1 及び図 1.2 のとおり、曲げ半径には制限がある。

・米国 DOE のロードマップ(2011年7月)においても、フレキシブル化の重要性が取り上げられている。

・従来、発光用途が主体であったが、近年、ディスプレイ駆動用の薄膜半導体(TFT)にも有機半導体を用いたフレキシブルディスプレイの試作研究事例が報告されている。(産総研、NHK)

(3)屈曲性に関する検討状況

・基板については、従来の硬質なガラス基板に替えて、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)等の樹脂フィルムを用いることによって折曲性を付与する技術が知られている。

・また、電極材料については、透明電極として一般的に用いられるITOが2%程度の引っ張り歪で割れるのであるが、60%の歪を与えても割れないとの報告があるPEDOT:PPSなどの導電性高分子材料や、ITOよりも延性の優れるZnS/Ag/WO₃などの無機多層膜が検討されている他、多くの延性向上方法が報告されている。このように、折曲性を向上させるため、基板材料や電極材料(陽極材料、陰極材料)に着目したアプローチは従来からなされてきた。しかし、陽極と陰極の間の有機層(複数の有機薄膜で構成されている)を高延性化して折曲性を向上させる手法については系統的な検討は見当たらなかった。これは、基板や電極と比較して、有機物からなる有機層は折曲性に富むと一般的に考えられてきたことによると思われる。



図 1.1 SONY のフレキシブルディスプレイ試作例



図 1.2 GE のフレキシブル照明試作例

2. 研究の目的

本研究では、有機 EL 製造装置の開発を通じて培った有機 EL 材料・素子化・評価技術、従来の無機薄膜の評価技術に、機械設計的な考え方を組み合わせて、①有機 EL 薄膜の機械的性質の定量化(主として、三角垂圧子を用いた押し込み試験による応力-歪関係の推定法)、②脆弱な有機薄膜層の高強硬化(NPDをベースとした混合層の適用)により、フレキシブル有機 EL 半導体の屈曲性を改善するとともに、その設計手法を確立する。

3. 研究の方法

(1)本研究で取り組む技術課題

本研究の目的は、「フレキシブル有機 EL 半導体の屈曲性の改善とその設計手法の確立」である。

(2)課題解決のための打ち手

従来の電子工学的な取り組みに加え、機械工学、設計工学的手法を組み合わせる。すなわち、下記①～③の結果に基づき、図 3.1 に示すように、(a)脆弱な有機薄膜層の他材料への置き換え、(b)脆弱な有機薄膜層の高強硬化(混合層)、によりフレキシブル有機 EL 半導体の屈曲性を改善する。(ここで、電子工学的手法と合体する)

①有機薄膜の破壊評価基準の定量化

②有機 EL 多層薄膜の最脆弱部位の究明

③力学条件の解析

④屈曲性改善手法の確立

なお、本研究は耐摩耗薄膜の機械的評価手法を有機電子素子に展開する電子工学、機械工学、有機化学などの境界領域に関する研究で、学際的な取り組みに独創性がある。従来から、球圧子を用いた押し込み試験による応力-歪関係の推定法は提案されているが、微細部に適する三角垂圧子を用いる方法は、近年初めて提案され、測定対象は金属材料である。本研究では有機薄膜材料を対象に三角垂圧子を用いた押し込み試験による応力-歪関係の推定法の適用を図る。更に NPD をベースとした混合層による高強硬化による効果を検証する。

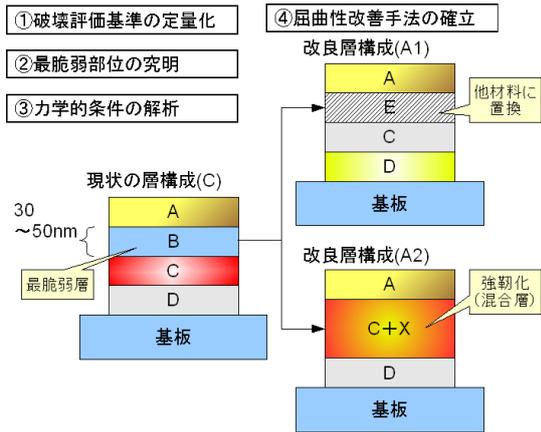


図 3.1 本研究の実施内容概要（課題と打ち手）

4. 研究成果

(1) 代表的な有機 EL 半導体素子を構成する薄膜層の単層膜引張り試験を実施して、薄膜層の延性を定量測定し、屈曲性に悪影響を及ぼすと考えられる低延性層を把握した。また、この低延性層に高延性材料を混合した混合層では、延性が改善されることを確認した（図 4.1 参照）。さらに、混合層を用いた有機 EL 半導体素子では、素子性能が低下する副作用が懸念されたため、素子構成の設計を見直し、基本素子、混合層適用素子、混合層適用新構造素子の 3 種類の有機 EL 発光素子を試作して、混合層適用素子では発光効率が低下するものの、混合層適用新構造素子では、基本素子とほぼ同等の発光効率が得られることを確認した（図 4.2 参照）。

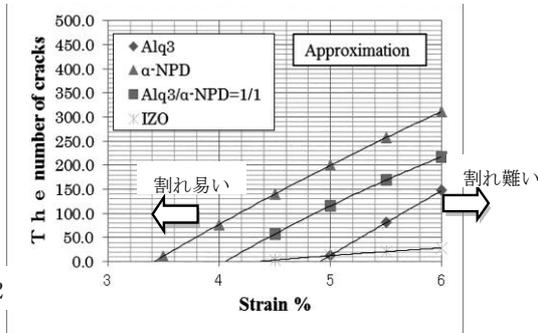


図 4.1 混合層による割れ発生歪の改善事例

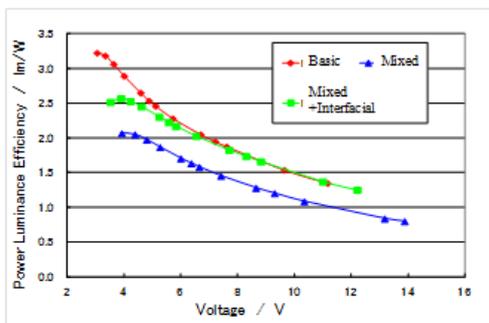


図 4.2 混合層を用いた有機 EL 発光素子の発光効率

(2) また、製造時の残留応力などを推定するために、ナノインデンテーション法を用いて、有機薄膜の弾性係数を測定するとともに、塑性変形特性の概略を数式化した（図 4.3 参照）。

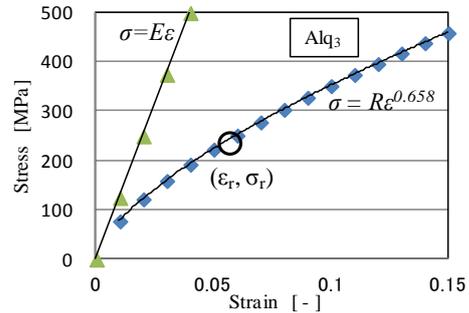


図 4.3 ナノインデンテーション試験結果から推定した Alq₃ 薄膜の応力-歪線図

(3) さらに、図 4.1 では、主として蛍光発光素子を取り扱ったが、発光効率に優れるりん光発光素子についても検討し、図 4.4、図 4.5 に示すように、低延性層を特定するとともに、その低延性層を高延性材料に置き換えた有機 EL 発光素子を提案した。さらに、提案発光素子構造の発光効率は、低延性層を含む素子よりも優れていることが確認できた。

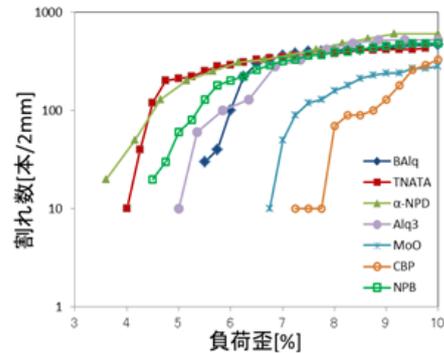


図 4.4 各種の有機 EL 素子構成材料の割れ発生ひずみの比較

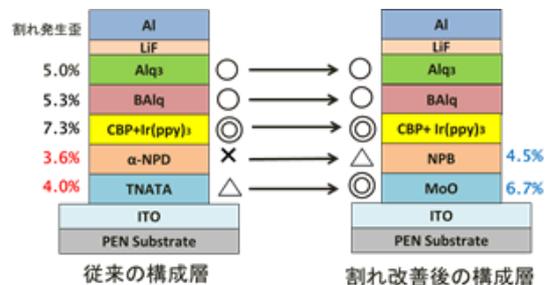


図 4.5 低延性層の高延性層への置き換え事例

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

- (1) T. Kobayashi, T. Yokoyama, Y. Utsumi, H. Kanematsu, T. Masuda and M. Yamamoto, Improvement in the Ductility of Organic Semiconductor Materials Used in a Flexible Organic Light Emitting Diode, Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics, Vol.14 (2014), pp. s194-s199
- (2) T. Kobayashi, H. Ikeda, Y. Utsumi, H. Kanematsu, T. Masuda and M. Yamamoto, Measurement of Reduced Elastic Modulus of Organic Semiconductor Materials for Flexible Organic Light Emitting Diode, Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics, Vol. 14 (2014), pp. s189-s193

[学会発表] (計 6件)

- ①T. Kobayashi, J. Okamoto, Y. Utsumi, H. Kanematsu and T. Masuda, Measuring the Critical Strain of Crack Initiation in Thin Films for Flexible Organic Light Emission Diode, 2014.11, The 7th International Symposium on Surface Science, Matsue, Shimane, Japan,
- ②T. Kobayashi, Y. Utsumi, H. Kanematsu and T. Masuda, Light Emission Performance of Flexible OLED Having an Improved Critical Cracking Strain, 2014.10 16th International Conference on Thin Films, Dubrovnik, Croatia
- ③T. Kobayashi, T. Yokoyama, Y. Utsumi, H. Kanematsu, T. Masuda and M. Yamamoto, Improvement of ductility of Organic Semiconductor Materials for Flexible Organic Light Emitting Diode, 2013.11, 8th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (8th ISEM '13-Sendai)
- ④T. Kobayashi, H. Ikeda, Y. Utsumi, H. Kanematsu, T. Masuda and M. Yamamoto, Measurement of Reduced Elastic Modulus of Organic Semiconductor Materials for Flexible Organic Light Emitting Diode, 2013.11, 8th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (8th ISEM '13-Sendai)
- ⑤T. Kobayashi, J. Okamoto, Y. Utsumi, H. Kanematsu and T. Masuda, Measuring the Deformation characteristics of The Films for Flexible Organic Light Emission Diode

2013.10, The Irago Conference 2013, Tahara, Aichi, Japan

⑥T. Kobayashi, T. Yokoyama, Y. Utsumi, H. Kanematsu and T. Masuda, Measuring the Ductility of Organic Semiconductor Materials, 2013.9, 19th International Vacuum Congress (IVC-19), Paris, France

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1件)

名称: 「有機EL素子の有機層の折曲性向上方法および有機EL素子」

発明者: 小林敏郎

権利者: (独) 国立高等専門学校機構

種類: 特許出願

番号: 特願 2014-83470

出願年月日: 2014年5月7日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林敏郎 (KOBAYASHI, Toshiro)
津山工業高等専門学校・電子制御工学科・教授

研究者番号: 70563865

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: