

# 有機EL向け新規デシカント材料

## New Desiccant Materials for OLED Application

新井 隆之\*<sup>1</sup>  
Takayuki Arai

高橋 昌之\*<sup>2</sup>  
Masayuki Takahashi

宮迫 毅明\*<sup>3</sup>  
Takaaki Miyasako

鬼丸 奈美\*<sup>4</sup>  
Nami Onimaru

今野 圭二\*<sup>5</sup>  
Keiji Konno

OLED is a promising emerging flat panel display due to its excellent performance such as visibility, response speed and power consumption. Despite these merits, development of sealing technology for a large glass panel has remained a key issue. This paper describes new transparent desiccant materials which consist of organometallic compounds.

The desiccant materials showed not only a high water-absorbing ability like a calcium oxide, but also maintain the initial optical properties after water absorption. Durability test of OLED cells which was performed under a humid environment at high temperature showed excellent sealing ability. These results demonstrate that the materials are applicable to a large size panel with top-emission OLED.

### 1 はじめに

有機ELディスプレイは視認性、応答速度、消費電力の点で優れていることから次世代平面ディスプレイとして注目されている。現段階では韓国のサムスングループによって、携帯やスマートフォンなどのモバイル機器では上市されており、2011年には世界での市場規模が3,049億円とPDPの3,395億円に迫っている(LCDは8兆2,574億円)。また、2017年には2兆円を突破すると予想されている<sup>1)</sup>。

しかしながら、有機ELテレビとしては2007年にソニーより発売された11インチや、同社が2011年より販売している17型、25型の業務用モニター以外には無く、2012年内の55インチテレビの発売を発表していたサムスングループ、LGグループの韓国勢も発売を延期した。有機ELの大型化では、モバイル用途の小型パネルと比較し、大面積での発光層、電極などの製膜均一性を達成することが容易ではない。また有機ELは水分に非常に弱く、大気中の水分程

度ですぐに劣化が起きる課題があった。

従来、このような吸湿による素子劣化を防止するため、モバイル用の小型有機ELパネルではガラスフリットのように大気中から侵入してくる水分を完全に遮断する封止方法や、酸化カルシウムの乾燥剤シートを用いて侵入してくる水分を捕捉する方法が取られている(図1)。しかしながら、それらは中空構造であり、大型パネルへの適用においてはガラス基板のゆがみやたわみを生じ、耐衝撃性にも問題があった。

著者らはJSRで蓄積された材料技術をもとに“吸湿機能を有する有機EL用充填封止材”が大型有機ELパネルの封止の解になるのではないかと考え、NEDOグリーンITプロジェクト“次世代大型有機ELディスプレイ基盤技術の開発”に提案、採択された。このプロジェクトでは、①低損傷大面積電極形成技術の開発、②大面積透明封止技術の開発、③大面積有機成膜技術の開発、の3つの技術課題が掲げあげられており、本デシカント材料は課題②に対して、光取り出し効率の高いトップエミッション型大面積ディスプレイに適用可能な、透明デシカント膜材料の開発を目標とし検討を行った。本論文ではNEDOプロジェクト

\*1 2008年入社、新規ディスプレイ材料開発室

\*2 1985年入社、新規ディスプレイ材料開発室

\*3 2012年入社、新規ディスプレイ材料開発室

\*4 2004年入社、新規ディスプレイ材料開発室

\*5 1997年入社、新規ディスプレイ材料開発室

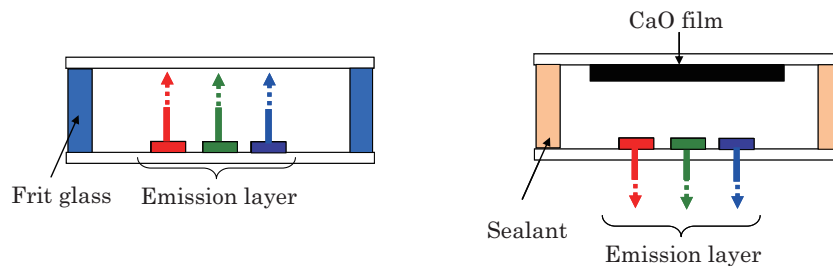


Figure 1 Schematic image of mobile OLED panel structure.

にて行った、透明デシカント膜材料の封止性能評価および有機EL素子に適用した際の信頼性評価について論じる<sup>2)~4)</sup>。

## 2 実験

### 2.1 デシカント材料

デシカント材に配合した吸湿剤は、JSRで開発した新規の有機金属化合物を用いた。重合性バインダーとしては市販の化合物を用い、それぞれの化合物に適した方法で脱水処理をして用いた。溶液の調製はすべて露点 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下のグローブボックス中で行い、得られた溶液は $5\mu\text{m}$ 以下のフィルター処理を行った後に低温で保管し、必要に応じて室温に戻して使用した。

### 2.2 吸湿性能試験

デシカント材に用いる新型有機金属デシカントの吸湿試験は以下の手順で実施した。露点 $-70^{\circ}\text{C}$ のグローブボックス中、直径 $50\text{mm}$  ( $19.6\text{cm}^2$ )のシャーレ上に $1\text{g}$ の液状の有機金属化合物を滴下し、全面に広がるように液滴を広げた。これを外気に触れないようにふたをしてグローブボックス中より取り出し、湿度計(MT-314, マザーツール)を設置した $600\text{cm}^3$ のガラス製密閉容器中に素早く入れ、経時で湿度の変化を測定した。また、対照として酸化カルシウム(CaO,  $1\text{g}$ , Aldrich)粉体を用い、同様に試験を行った。

### 2.3 光学特性試験

新型有機金属デシカントとバインダーを混合したデシカント材を露点 $-70^{\circ}\text{C}$ のグローブボックス中で $0.7\text{mm}$ 厚、 $25\text{mm}$ 角のガラス基板(イーグルXG, コーニング)にスピコート法にて塗布し、 $90^{\circ}\text{C}$ で1時間焼成して膜を得た。この時、デシカント膜が $10\mu\text{m}$ になるようにスピコートの回転数をコントロールした。以上の手順で作成した試験片を試料として分光光度計(U-4100, 日立ハイテック)に装着し透過率の測定を行った。透過率は、塗布前のガラス基板を参照とし、デシカント材塗布後の透過率から参照値を減じて算出した。また、屈折率は反射分光膜厚計(Filmtek

3000, SCI)にて測定した。

### 2.4 封止特性試験

封止特性試験は以下の手順で行った。露点 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下のグローブボックス中で、 $50\text{mm}$ 角の $1.1\text{mm}$ 厚のイーグルXGガラス(コーニング)の端 $2\text{mm}$ の位置に幅 $8\text{mm}$ 、深さ $0.3\text{mm}$ の溝を掘った加工基板を用意し、その中央の浮島部分( $30\text{mm}$ 角)に厚さ $100\text{nm}$ 、 $2\text{mm}$ 角のCa膜100個を均等配置されるようにマスクを用いて蒸着した。次に、この加工基板の端 $2\text{mm}$ の部分にディスペンサー(SM200 $\alpha$ -3A, 武蔵エンジニアリング)を用いて有機EL用シール材(TB3124M, スリーボンド)を描画した後、デシカント材を中央の浮島部分に適量滴下し、 $0.7\text{mm}$ 厚の対向ガラス基板(イーグルXG)を基板間の距離が $10\mu\text{m}$ となるように貼り合わせた。デシカントを配置した浮島部分を遮光して、光量 $3\text{J}/\text{cm}^2$ でUV照射(HLR400Fセン特殊光源)を行い、次いでホットプレート上 $90^{\circ}\text{C}$ 、1時間加熱することでシール材およびデシカント材の硬化を行った。得られた評価素子をグローブボックスから取り出し、恒温恒湿機(SH-221, エスベック)中、所望の試験条件にて保管した。Caの浸食状態はレーザー顕微鏡(VK-9700, キーエンス)にて観察し、デシカント膜の劣化距離を測長した(図2, 3)。

### 2.5 有機EL素子評価

有機EL評価素子は、NEDOプロジェクトの評価標準素子を用いた。ITOパターンガラス(厚木マイクロ)基板上に長州産業にてトップエミッション型の青色素子を作成し、その

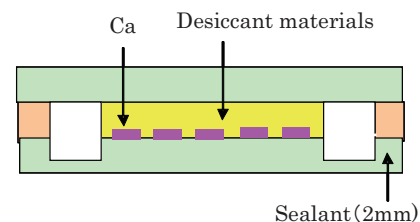


Figure 2 Schematic image of Ca-cell structure.

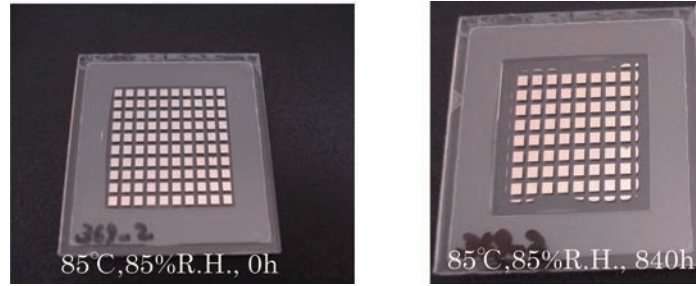


Figure 3 Appearances of Ca-test cell after 0 h and 840 h under 85°C/85%R.H.

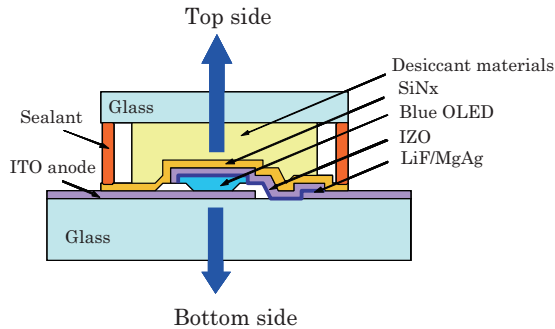


Figure 4 Schematic image of OLED test cell structure.

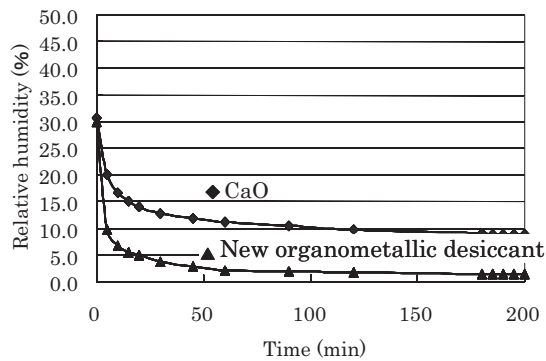


Figure 5 Comparison of moisture absorption ability between a new organometallic desiccant and CaO.

上に鳥津製作所にて表面波プラズマCVD法にて所定膜厚のSiNx封止膜を成膜した。この有機EL素子の封止は、Ca試験用素子と同様の方法にて行った(図4)。

### 3 結果と考察

#### 3.1 新型有機金属デシカントの吸湿性

実験項2.2で述べた方法により新型有機金属デシカントの吸湿特性を測定し図5のグラフを得た。

この結果より、代表的な乾燥剤であるCaOと比較しても優れた吸湿機能を有することを確認した。

#### 3.2 光学特性

実験項2.3で述べた方法によりデシカント材の光学特性

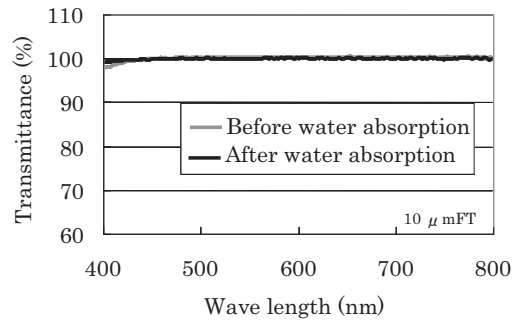


Figure 6 Transmittance of visible light for the desiccant film.

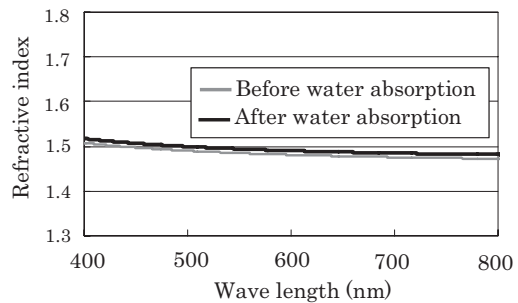


Figure 7 Wavelength dependence of refractive index for the desiccant film.

を測定した。その結果を図6, 7に示す。可視光透過率(400-800nm)は99%以上を示し、吸湿後もほぼ変化が無かった。また、屈折率も可視光領域において吸湿前後で変化が無く、優れた光学特性を示した。

#### 3.3 封止特性

実用環境におけるデシカント材を導入した素子構造での封止性能を検証するため、Ca腐食法により、常温常湿(25°C/60%R.H.)での劣化速度算出を試みた。しかしながら、常温常湿では劣化の検証に時間がかかることが想定されるので、実験項2.4に述べた方法により作製した封止基板を85°C/85%R.H., 60°C/90%R.H., および40°C/90%R.H.環境下に置き、加速試験を行った。各加速条件下におけるデシカント膜劣化速度がアレニウスモデルに従うならば、常温・常湿での水分浸入速度が算出できる。各加

Table 1 Deterioration rate of desiccant film in each conditions

Conditions	Water vapor amount (g/cm <sup>3</sup> )	Deterioration rate of desiccant film (L <sub>f</sub> ) (μm/h)
85°C/85%R.H.	0.000298	6.0
60°C/90%R.H.	0.000117	0.9
40°C/90%R.H.	0.000046	0.16

Table 2 Acceleration factor

Conditions	Deterioration rate of desiccant film (L <sub>f</sub> ) (μm/h)	Acceleration factor
85°C/85%R.H.	6.0	263
60°C/90%R.H.	0.9	40
40°C/90%R.H.	0.16	7
25°C/60%R.H.	0.0228	1

速条件における水蒸気量と検討により得られたデシカント劣化速度 (L<sub>f</sub>) を表1に示す。

このように求めた各加速試験条件における水分浸入速度から下式のアレニウスモデルにより常温・常湿 (25°C/60%R.H.) での水分浸入速度を求めた。

$$L_f = B \cdot \exp(-k/T)$$

L<sub>f</sub>: デシカント膜水分侵入速度

B: 定数 k: 速度定数 T: 絶対温度

求められたアレニウスプロットは図8のようになり、アレニウスモデルに対して良い相関を得た。

以上から25°C/60%R.H.でのデシカント膜劣化速度は0.0228μm/hと算出され、85°C/85%R.H., 60°C/90%R.H.および40°C/90%R.H.における加速係数は、それぞれ263倍、40倍、7倍となった(表2)。

この結果から常温常湿5万時間経過後のデシカント膜劣化幅 (L) は、L=0.0228 (μm/h) × 50,000 (h) = 1,140 (μm) となり、この封止構造における常温5万時間で必要なデシカント材は1.14mmであった。

### 3.4 有機EL素子評価

実験項2.5で作製した素子構造は上記NEDOプロジェクトにおける特性検討用標準素子構造であり、発光材料は出光興産(株)製Blue OLEDを使用している。上部IZO

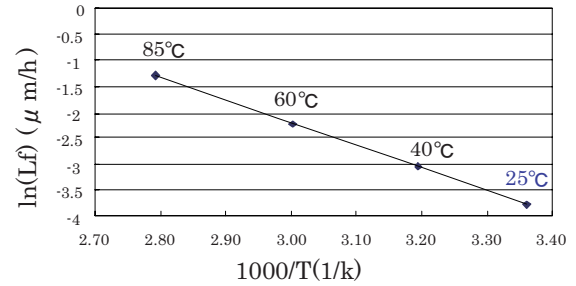


Figure 8 Arrhenius plot of L<sub>f</sub> values for desiccant film.

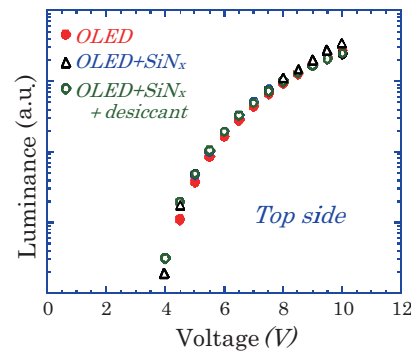


Figure 9 Comparison of L-V plots during different sealing set-ups.

電極までは長州産業(株)にて、無機パッシベーション膜 (SiN<sub>x</sub>) を島津製作所にて作製した。まず、封止層でのダメージを検証するため、発光層のみ、発光層+SiN<sub>x</sub>膜、発光層+SiN<sub>x</sub>+デシカント膜の3種類の素子を作成し、輝度電圧特性を測定した。各封止段階において特性にほとんど差が無く、封止プロセスおよびデシカント材料が素子にダメージを与えないことを確認した(図9)。

次に恒温恒湿条件における発光状態を観察した。検討した封止構造として、A. 周辺シール材のみ、B. 周辺シール材+1μmSiN<sub>x</sub>パッシベーション膜、C. 周辺シール材+1μmSiN<sub>x</sub>パッシベーション膜+デシカント膜材料、以上3種類の封止構造素子を作成し、これを60°C/90%R.H.の恒温恒湿条件下で500時間の耐久評価を行った(図10)。

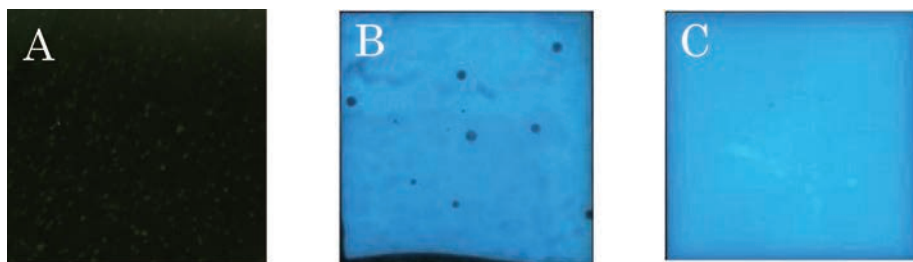


Figure 10 Appearances of OLED test cell for different set-ups after 500 h under 60°C/90%R.H. (A: sealant only, B: Sealant and 1μm SiN<sub>x</sub>, C: Sealant, 1μm SiN<sub>x</sub> and desiccant material)

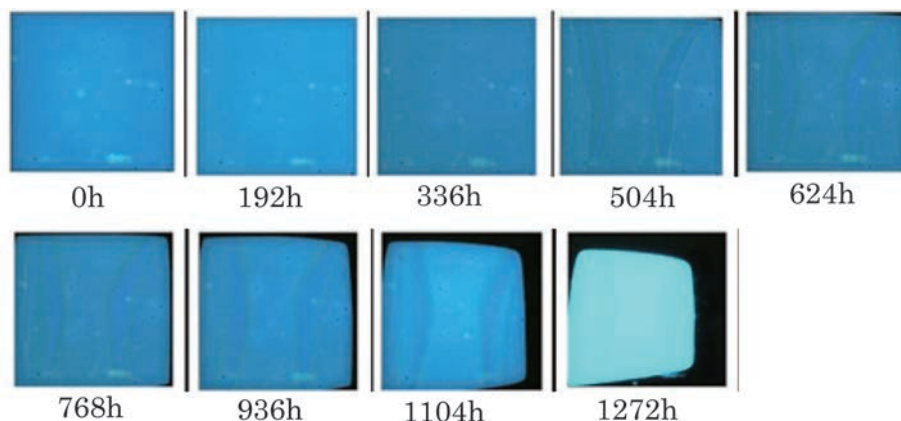


Figure 11 The Change of appearances of the OLED test cell during durability test under 85 °C/85%R.H. from 0 to 1272 h.

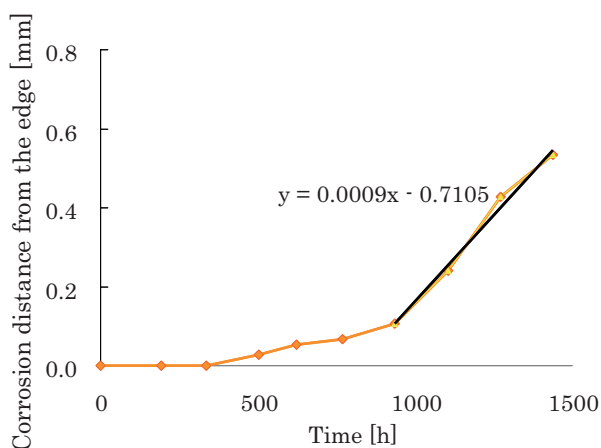


Figure 12 The change of corrosion distance of light-emitting area during durability test.

シール材のみでは試験500時間経過段階で発光しない状態となっていた(A)。これは500時間までに相当量の水分がシール材より侵入し、素子全体を劣化させたことを示している。一方、 $1\mu\text{m}$ の $\text{SiN}_x$ パッシベーション膜を組み合わせた素子ではダークスポットはみられるものの発光を確認した(B)。ダークスポットは部分的であることから $\text{SiN}_x$ 膜のピンホールより侵入した水分によるものと推測される。更に $\text{SiN}_x$ パッシベーション膜にデシカント膜材料を組み合わせた素子では、よりダメージの無い発光を得ることができた(C)。最後に素子での恒温恒湿条件における封止寿命評価を行った。 $\text{SiN}_x$ 膜厚は量産時のタクトタイムを考慮して $0.5\mu\text{m}$ とし、 $85^\circ\text{C}/85\%\text{R.H.}$ での保管試験を行い、その発光面の観察を行った(図11)。

図11より、504時間までは発光面への水分浸透に伴う非発光領域は観察されず、それ以降に外周部より非発光領域の拡大が見られた。この非発光部の浸食速度を測定し、素子での劣化速度を求めた(図12)。

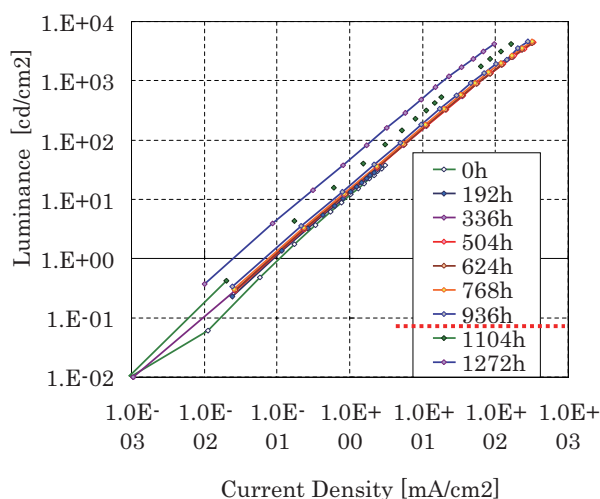


Figure 13 L-I plots of the OLED test cell under 85 °C/85% R.H. from 0 to 1272 h.

先に封止特性試験で求めた加速倍率(263倍)を用いて常温常湿( $25^\circ\text{C}/60\%\text{R.H.}$ )での非発光領域開始時間を算出すると、 $504(\text{h}) \times 263(\text{倍}) = 132,552$ 時間となった。また、浸食速度は図12から $0.9\mu\text{m}/\text{h}$ と求められ、これを同様に常温常湿での速度に換算すると、 $0.9(\mu\text{m}/\text{h})/263(\text{倍}) = 0.00342\mu\text{m}/\text{h}$ となり、非常に遅いと推測された。また、輝度-電流特性では936時間まで初期特性に対して変化が見られなかったことから(図13)、特性劣化の出ない常温常湿での時間を算出すると、 $936(\text{h}) \times 263(\text{倍}) = 253,269$ 時間となった。以上の有機EL素子評価により、本デシカント材の封止性能は極めて高いことを示した。

#### 4 まとめ

有機EL用の新規な透明乾燥剤を開発し、従来検討されていた酸化カルシウムに匹敵する優れた吸水特性を有することを確認した。また、この乾燥剤をバインダーと組み

---

合わせた硬化組成物は、封止特性試験、発光素子評価から素子にダメージを与えず優れた封止性能を有することを明らかにした。本研究で用いた発光素子構造は、今後大面積トップエミッション型ディスプレイの低消費電力化及び長寿命化に貢献できるものと期待される。

#### 謝辞

本研究はNEDO委託研究「次世代大型有機ELディスプレイ基盤技術の開発(グリーンITプロジェクト2008年～2012年)」の支援を受け行われました。また、有機EL素子の作製においては長州産業株式会社、株式会社島津製作所に多大なご協力を頂きました。深く感謝致します。

#### 引用文献

- 1) “2012ディスプレイ関連市場の現状と将来展望”:富士キメラ総研(2012)。
- 2) 今野圭二, 新井隆之, 高橋昌之, 梶田徹:有機EL討論会第13回例会予稿集, (2011), p11.
- 3) 東和文, 上野智子, 蓬田守, 今野圭二, 新井隆之, 高橋昌之, 梶田徹:有機EL討論会第14回例会予稿集, (2012), p9.
- 4) 新井隆之, 今野圭二, 宮迫毅明, 高橋昌之, 西川通則, 東和文, 上野智子, 蓬田守:有機EL討論会第15回例会予稿集, (2012), p49.