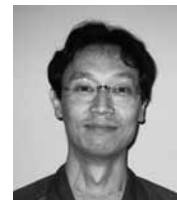


報 文 1

有機EL照明用明るさ増倍フィルムの開発

中央技術研究所 化学研究所 情報化学材料グループ にしむら すずし
西村 涼

1. 次世代照明としての有機 EL

地球温暖化問題や原発事故による電力供給体制の不安定化を受けて、省エネ・節電の重要性がこれまで以上に増し、電力の有効利用対策が日本社会の喫緊の課題となっている。照明分野においては、白熱灯と蛍光灯が長らく主役の座を占めてきたが、家庭で消費される電力の約15%が照明に費やされていることから、省エネ性の高い光源が求められるようになってきた。エネルギー効率の観点からみると、白熱灯は15lm/W～20lm/W、蛍光灯では約80lm/Wである。2007年に当時の安倍内閣が打ち出した『Invitation to 「Cool Earth 50」』では、蛍光灯の約2倍の150lm/Wのエネルギー効率を持つ次世代照明の開発が目標として掲げられており、政府より白熱灯メーカーに製造中止要請が出されたことは記憶に新しい。次世代照明の筆頭はLED (Light Emitting Diode) 照明であり、素子としては160lm/W、照明器具としても100lm/Wを超える製品も発売され始めている。このLED照明に続く次世代照明の有力な候補が有機EL (Electro-Luminescence) 照明である。

照明の歴史を振り返ると、太古の時代の松明に始まり、ろうそく、ガス灯の時代を経て、エジソンによる白熱灯の発明が大きな変換点となった。白熱灯が一般家庭にも広く普及することで人々の生活様式は大きく変わり、照明史上、エポックメイキングな出来事となった。その後登場した蛍光灯もLED照明も、光源の種類としては白熱灯と同じ点光源であり、照明としての基本的な使用法は変わらなかった。これに対して有機EL照明は面全体が発光する面光源であり、デザインや使用方法の多様性から他の照明と一線を画すものと期待されている。天井や壁全体が発光する、あるいは紙のように薄い、曲げることができる、といったこれまでにない照明が実現できる可能性があることから、将来的にはLED照明と照明市場を二分するのではないかと予想されている。

蛍光灯や多くのLED照明は、白色化のために紫外線～青色を発光させて蛍光変換により白色としているため、発光スペクトル中に紫外線が含まれる。紫外線は多くの有機物を劣化させる作用を持つため、照明で使用する光源には本来含まれないことが望ましい。また、蛍光灯もLED

照明も、光の3原色である赤色、緑色、青色の3色にピークを持つ発光スペクトル特性となるため、照明の色としては白く見えるが、これによって照らされた物は中間色の発色が悪く、物本来の色がきれいに見えないという弱点を持つ。蛍光灯で見たよりも太陽の下で見たほうが物がきれいに見えるという日常的な経験は、照明(光源)の発光スペクトル特性の差で説明できる。照明したものがどの程度きれいに見えるかの指標を演色性というが、有機EL照明は、可視域の光だけを直接発光し、可視域全体をカバーできる幅広い発光スペクトルを持つため高演色性に目優しい照明である。また、有機材料で構成され、蛍光灯の必須材料である水銀のような環境負荷物質も使用しないため、環境にも優しい照明と言える。

2. 有機ELの課題

有機EL照明は2010年頃からテスト販売が開始され、一部メーカー品はインターネットサイトから購入できるようになってきた。現在販売されている有機EL照明は、輝度 $1,000\text{cd}/\text{m}^2 \sim 3,000\text{cd}/\text{m}^2$ 、寿命8,000時間～15,000時間と蛍光灯と遜色なくなってきたが、エネルギー効率は $30\text{lm}/\text{W} \sim 45\text{lm}/\text{W}$ 程度と依然低いものである。チャンピオンデータとしては、 $113\text{lm}/\text{W}$ と高い値を報告している米国UDC社の例もあるが、製品レベルでのエネルギー効率の向上が、素子寿命や製造コストと並んで普及のための重要課題の1つとなっている。

有機ELの発光効率は、①電荷バランス(電子とホール)の数のバランス)、②励起子の生成効率、③蛍光(燐光)量子効率、④光取り出し効率、の4つの因子によって決まる。①、③は既に100%近い効率を持つ材料が開発されており、②については燐光材料を用いることで75%～100%の効率が実現可能とされている。④は、素子内部で発生した光のうち、素子前面から取り出すことができる光の割合のことであり、通常20%程度に過ぎない¹⁾。残りの光は素子面内を導波し素子内部に閉じ込められてしまうため、光取り出し効率の改善が有機ELの効率向上の鍵となる。

3. 有機 EL における光取り出し技術

有機 EL において、発光した光が素子内部に閉じ込められてしまうのは、素子を構成する薄膜間の屈折率差による反射が原因である。光は、屈折率の小さな物質から大きな物質に入射する場合には反射は起きないが、逆の場合には、入射角が大きくなるにつれ反射する量が増えていき、臨界角と呼ばれる角度を超えるとすべての光が反射されてしまう全反射状態となる。良く知られている光ファイバーは、この性質をうまく利用したものである。光ファイバーでは、屈折率の大きな材料で作られたコアを屈折率の小さな材料で覆うことで、光をコアに閉じ込めて長距離伝送を可能にしている。有機 EL の場合は、透明電極の材料である酸化インジウムスズ (ITO: Indium Tin Oxide) の屈折率が約 2.0 と層を構成する材料の中で最も大きいため、透明電極がコアとなり光が閉じ込められてしまう(図 1)。また、基板から空気中に出る際の屈折率差も問題となる。空気の屈折率は 1.0 であり、一般的に使用されるガラス基板の約 1.5 に比べ小さいため、基板 / 空気界面でも全反射が生じ基板内部に閉じ込められる光も生じる。これら閉じ込められる光を、それぞれ ITO モード、基板モードと呼ぶが、光取り出しのための特別な工夫をしていない場合は約 80% の光が素子内部に閉じ込められてしまう。原理的には、光取り出し技術によって最大 5 倍の高効率化が可能となるため、有機 EL においては光取り出し技術がきわめて重要となってくる。

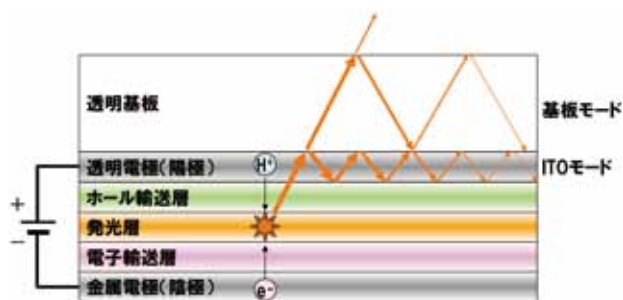


図 1 有機 EL 素子の断面構造と光が閉じ込められる原理

これまでに光取り出しのための様々な方法が提案されているが、①基板上にレンズなどを設置する方法、②材料の屈折率を調整する方法、③素子内部に特殊な構造を形成する方法、の 3 つに大別される。

①は、基板モードを取り出すための工夫で、基板から空気への出射角をできるだけ垂直に近づけるために、基板と同じ屈折率の材料で作ったレンズやプリズムを基板の外側に設置する方法で、1.8 倍程度の光取り出し効率が得られるとされている。②は、たとえば基板の屈折率を ITO 電極と同程度まで高め、ITO と基板間の全反射を無くした状態で①の方法と組み合わせて基板モードの光を取り出す方法である。現在入手できる高屈折率ガラスは、大変

脆く取り扱いが難しいため、また高価であるため、光学的な原理検証実験レベルに留まり、工業的に実施された例はない。③は、素子内部に微小な構造を設け、回折・散乱、表面プラズモン、フォトニックバンドといった光学現象を利用して、ITO モードと基板モードの両方を取り出す方法である。

光取り出し技術を有機 EL 照明に適用する場合、素子正面での明るさ(輝度、 cd/m^2)の向上率だけではなく、斜めから見た場合の明るさの変化(配光特性)や色変わり(波長依存性)も考慮する必要がある。

4. コルゲート構造による光取り出し技術

当社では、東京工業大学と共同で、基板表面に微小な凹凸を形成することで光取り出し効率が大幅に向上するコルゲート構造素子を開発した²⁾。図 2 に示すように、光の波長よりも小さなナノサイズの凹凸構造を形成した基板上に各層を積層することで素子全体が波打ったような凹凸構造となるため、この構造をコルゲート構造と呼んでいる。素子面内方向に導波してしまう ITO モードや基板モードの光を、微小な凹凸構造による回折・散乱現象を利用して素子前面に取り出す方法である。



図 2 コルゲート基板を用いた有機 EL 素子の断面模式図

有機 EL 素子を構成する各層の厚みは数 10nm から数 100nm と非常に薄いため、素子内部に微小な突起があると凸部に電流が集中してしまい、ジュール発熱により素子が焼損してしまう。このため、透明電極として使用される ITO 層も、液晶ディスプレイに使用される ITO 層をさらに特別に研磨するなどの対策がとられるほど、各層の平滑性に注意が払われてきた。コルゲート構造は、いわばこの常識に反する構造であることから、単純な 1 次元格子構造から検討を開始した。ガラス基板上に、格子間隔が光の波長と同程度と非常に微細な格子を作り、その上に ITO 電極、各種有機層、Al 電極からなる有機 EL 素子を形成した。図 3 (左上) に作製した 1 次元格子の原子間力顕微鏡による凹凸像とそのフーリエ変換像を示す。また、図 3 (左下) には同素子の発光スペクトルと、比較のために同

一材料、同一膜厚条件で作製した従来型の平坦素子の発光スペクトルを示す。本検討の結果、電流リークによる焼損を発生させることなく素子内部に凹凸構造を形成できることが確認された。しかし、図 3 (左下) より分かるように、コルゲート構造による光取出し効果が得られているのは、640nm 付近の波長に限定されている。また、図 3 (左上) のフーリエ像から分かるように、1次元格子による回折効果は格子に直交する方向に限られていることが分かる。照明用途を目指すには、この2点は非常に重要な課題となった。一般照明として使用する場合、特定の方向だけが明るくても用をなさず、360° の方向から見ても明るいことが求められる。また、一般照明であるためには、白色でなければならず、このためには可視域全域にわたって均等に効果が得られなければならない。可視域とは 380nm から 780nm までの 400nm の帯域を指すが、紫外域および赤外域では人の目の感度が著しく低下することを加味しても、最低でも 450nm から 650nm までの 200nm の帯域をカバーすることが必要である。

配光特性と波長特性を改善するために、次に、ハニカムパターン (2次元格子) を用いたコルゲート構造の作製を試みた。図 3 (中上) に作製した2次元格子の原子間力顕微鏡による凹凸像とそのフーリエ変換像を示す。また、図 3 (中下) には同素子の発光スペクトルと、比較のために同一材料、同一膜厚条件で作製した従来型の平坦素子の発光スペクトルを示す。配光特性に関しては、図 3 (中上) のフーリエ変換像から分かるように、面内各方向に効果が得られるように改善された。しかし、ハニカム構造では 60° ごとに回折効果が最大となるため、同素子を色々な視野角から観察すると、周期的に輝度の明暗が変化してしまい照明に求められる配光特性としてはまだ完全なものではなかった。波長特性に関しても、図 3 (中下) の発光スペクトルから分かるように 480nm から 600nm までの帯域幅 120nm まで拡大したが、まだ不十分であった。

5. 擬似周期パターンを用いたコルゲート構造

ここまでの検討で用いたパターンは、いずれも周期性の高い格子形状であった。周期パターンは、高い回折効果が得られる反面、効果は特定の波長帯域に限られ、配光特性に周期性が現れてしまう欠点があることが分かったことから、周期性を意図的に低下させた擬似周期パターンを用いる発想を得た。

コンセプト確認のために、擬似周期パターンとして自然発生的に形成されるバックリングパターンを用いた。シリコーンゴムの上に厚さ 30nm 程度の非常に薄いアルミ薄膜を蒸着し、加熱・冷却すると、シリコーンゴムとアルミの熱収縮率の差から皺が生じる。この皺をバックリングパターンと呼ぶ。図 3 (右上) に同パターンの原子間力顕微鏡による凹凸像とそのフーリエ変換像を示す。凹凸像を一見するとランダムパターンのように見えるが、フーリエ変換像が円環状になっていることから、パターンには特定の空間周波数成分しか含まれずランダムパターンではないことが分かる。また、きれいな円環状であることから、方向依存性もほとんどないことが分かる。図 3 (右下) に示した発光スペクトルを見ると、発光ピークのある 450nm から 700nm までの帯域 250nm に渡って十分な光取出し効果が得られていることが分かる。試作した素子を目視観察したところ、どの方向から見ても輝度の明暗の変化はなく均一な発光が得られていることが確認できた。

以上の検討から、擬似周期構造を用いたコルゲート素子は、電流リークを起こすことなく、白色照明に必要な配光特性と波長特性を満たすことが確認できた。

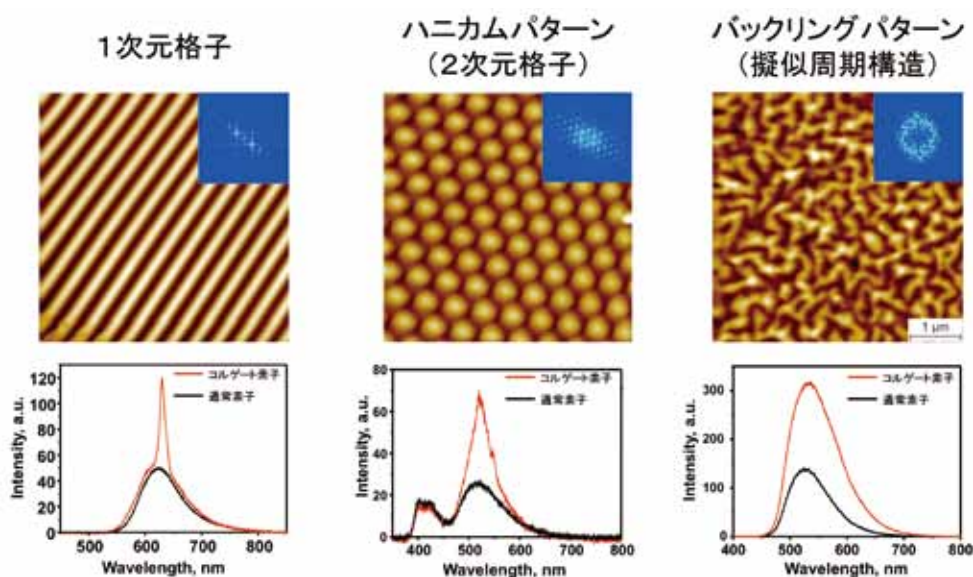


図 3 各種パターンの AFM 凹凸像 (インセットはフーリエ変換像) とこれを用いたコルゲート素子の発光スペクトル

6. 微細凹凸構造の量産技術の開発

コルゲート構造の特徴は、平均ピッチがサブミクロンの微細凹凸パターンを用いる点にあるが、このような非常に細かいパターンをどのように大量生産するか、その量産技術に見通しをつけることが研究初期からの重要課題であった。そこで課題を図 4 に示すように、①元型作製技術、②金型化技術、③ナノインプリントによるフィルム基板への連続転写技術の 3 工程に分けて量産技術開発を進めた。

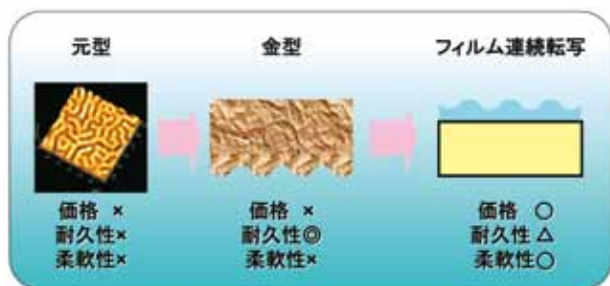


図 4 コルゲートパターンの大面積量産化工程

①元型作製技術

東京工業大学との共同研究におけるコンセプト確認段階では、バックリングパターンという自己組織化現象を利用したパターンを用いたが、蒸着工程を要する作製法のため大面積化には限界があった。このため、コンセプト確認に並行して元型の大面積化技術についての検討を行ってきた。元型作製には NC 旋盤加工のような機械加工技術の適用が考えられるが、サブミクロンサイズのため加工限界を下回り適用が困難であった。電子線リソグラフィのような半導体加工プロセスは、数 10nm までの微細加工が可能であるが、シリコンウェハサイズが加工サイズの上限となり大面積化に限界があったことと、加工面積が大きくなると飛躍的に加工コストが増すことから本件への適用は難しかった。このようなトップダウン式の加工方法では実現が困難であるため、ボトムアップ式のパターン形成方法を検討することとした。

ボトムアップ式の中でもパターンが自発的に生じる自己組織化現象の利用を考え、図 3 (右上) のようなパターンが形成される現象を調査した結果、ある種のブロックコポリマーのマイクロ相分離現象で、バックリングパターンと同様の擬似周期構造が得られることが分かった³⁾。ブロックコポリマーでは、ブロック比率を 6:4 から 4:6 程度とするとラメラパターンが形成され、その平均ピッチは分子量により制御できることが知られている。そこで種々のブロックコポリマーを検討した結果、数平均分子量が 100 万を超えるアクリル/スチレン系ブロックコポリマーで所望のパターンが得られることが分かった。ブロックコポリマーより得られた擬似周期パターンを図 5 (右) に示す。コンセプト確認に用いたバックリングパターン (図 5 (左)) と比較すると、凹凸像もよく類似しており、そのパターンに含まれる空

間周波数成分も同等であることが分かる。

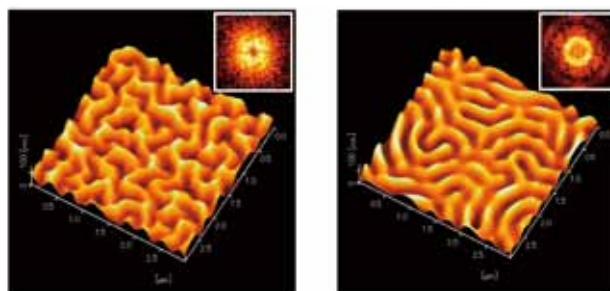


図 5 バックリングパターン (左) とブロックコポリマーの相分離によるコルゲートパターン (右)

②金型化技術

自己組織化による元型作製は、ブロックコポリマー溶液の塗布、乾燥、熱処理といった単純な工程で作製できるため大面積化に適した手法であるが、得られる元型の強度、耐久性は高いものではない。また、ブロックコポリマーは高価であるため、これを製品に用いることはコスト面でも不利となる。この課題を克服するために、ブロックコポリマーからなる元型から金型を作製することとした。サブミクロンサイズのパターン形状を正確に複製するためニッケル電鍍法を採用した。元型表面に、あらかじめニッケルあるいは金を蒸着しシード層と呼ばれる導電層を形成する。この状態でスルファミン酸ニッケル溶液に浸漬し通電することで元型表面にニッケルが析出する。通電時間を調整することで膜厚 200 μm から 400 μm 程度のニッケル金型が得られる。得られたニッケル金型表面には元型であるブロックコポリマーの残渣が残っているため、アルカリ溶液に浸漬し残渣を洗浄した後に離型処理剤により表面改質し、金型としての剥離性を確保する。

③ナノインプリントによるフィルムへの連続転写技術

金型からパターンを連続的に複製する方法として UV ナノインプリント法を採用した。あらかじめ基板上に均一塗布された UV 硬化樹脂に、金型を押し付けながら紫外線を照射し樹脂を硬化させた後に金型を取り除くことで、樹脂性の複製品を形成する方法である。金型をロール状に加工すれば、フィルム基材にも連続的に微細パターンを転写できるためスループットの良い生産性の高い工程となる。

図 5 右のパターンが形成された金型ロールを用いた量産性確認実験の結果、数 1,000m に渡って連続転写できることが確認できた。当社では、表面にコルゲート構造が形成された本フィルムを「有機 EL 照明用明るさ増倍フィルム」と呼んでいる。

以上のような 3 工程を経ることで、サブミクロンサイズの微細パターンを大面積で大量生産できる見通しを得た。現在では、さらに顧客ニーズに合わせて基材を選択できるよう、ガラス基板上に微細パターンを転写できる技術も開発している。今後は、G2.5 サイズ (400mm \times 500mm) 基板を連続して作製する量産実証機を開発し、1,000 枚単位の加工性、生産性の実証を行う予定である。

7. コルゲート素子の電気光学特性

コルゲート基板の効果を確認するために、一般的に入手できる燐光系材料を用いて下記の構成で素子を作製し、電気光学特性評価を行った。

陽極：ITO^{注1}

ホール注入層：ケミプロ化成社製 KLHIP-02

ホール輸送層：TCTA^{注2}

発光層1：ホスト：TCTA、ゲスト：Ir (ppy)₃^{注3}

発光層2：ホスト：TPBi^{注4}、ゲスト：Ir (ppy)₃

電子輸送層：TPBi

陰極：LiF/ アルミ

注1：ITO: Indium Tin Oxide

注2：TCTA: 4,4',4''-tris(N-carbazolyl)-triphenylamine

注3：Ir (ppy)₃: tris(2-phenylpyridinato) iridium

注4：TPBi: 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)

ホール注入層から電子輸送層までの有機層の総厚みを変えた場合のコルゲート基板の電力効率を図6に示す。通常の平坦素子では、有機層の厚みを変えることで電力効率が10lm/Wから50lm/Wまで大きく変わるが、コルゲート基板を用いた素子はどの条件でも通常素子を大きく上回るものである。有機EL素子の有機層の膜厚は、電力効率だけでなく発光寿命や保管寿命等を勘案して決められるため、必ずしも電力効率が最大となる膜厚条件を採用できるわけではないがコルゲート基板の場合、膜厚条件が変わっても向上効果が得られるため、素子設計上の自由度も高い。すなわち、材料、製法をかえることなく基板をコルゲート基板とするだけで効率を大きく向上できるというメリットを有する。

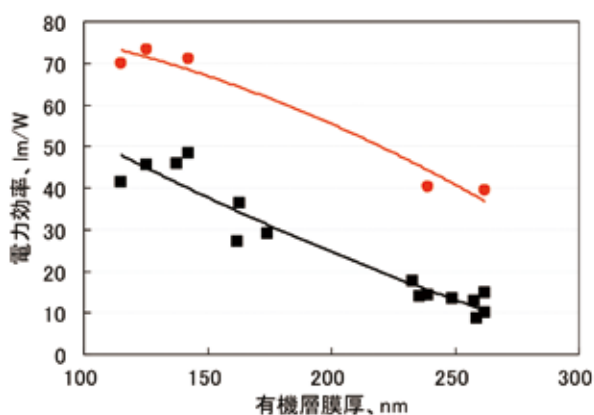


図6 燐光系有機EL素子におけるコルゲート基板の効果 (■：従来素子、●：コルゲート素子)

図7に、同じ条件で作製した通常素子とコルゲート素子を同一印加電圧で発光させた場合の写真を示す。同図

から、目視でもコルゲート素子が明るく高効率であることが分かる。

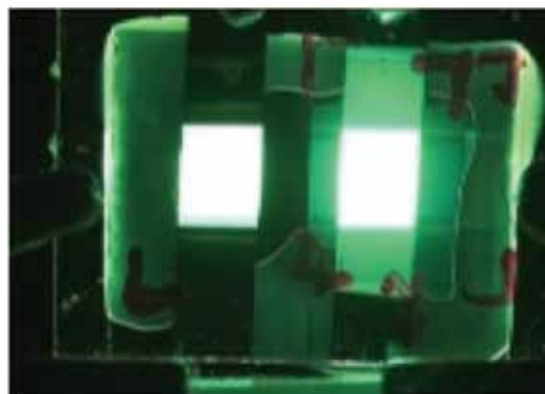


図7 通常素子(左)とコルゲート素子(右)の比較例

8. まとめ

有機EL照明は、LED照明に続く次世代照明の有力な候補であるが、普及のためには高効率化が必要である。効率改善の鍵となるのは光取り出し技術であり、当社独自に開発したコルゲート基板によってエネルギー効率を大幅に改善できることを確認した。コルゲート基板はサブミクロンサイズの微小凹凸構造を有する基板だが、ナノインプリント技術等を用いることによって大面積で量産可能であると考えている。こうした技術を早期に完成させることによって、有機EL照明の普及を通じて省エネ・節電や環境負荷物質低減に貢献したい。

— 参考文献 —

- 1) N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley; Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for efficiency calculations, *Advanced Materials*, Vol.6, p.p.491-494, 1994
- 2) W. H. Koo, S. M. Jeong, F. Araoka, K. Ishikawa, S. Nishimura, T. Toyooka and H. Takeoze; Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles, *Nature Photonics*, Vol.4, p.p.222-226, 2010.
- 3) L. Leibler; Theory of Microphase Separation in Block Copolymers”, *Macromolecules*. Vol.13 (6), p.p.1602-1617, 1980