

折り畳み型有機ELデバイスに適用可能な吸湿性・密着性を有する封止材料の開発

Development of Encapsulation Materials with Moisture Absorption and Adhesiveness Applicable to Foldable Organic EL Devices

浦岡 祐輔
Yusuke Uraoka

池上 裕基
Hiroki Ikegami

千秋 考弘
Takahiro Senshuu

山口 敦史
Atsushi Yamaguchi

要 旨

折り畳み型有機ELデバイスの小径折り曲げを実現する封止材料を開発した。デバイスの折り曲げ径の小径化に伴い、折り曲げ部の水分浸入防止性と耐剥離性の確保が課題となっている。製品化されている有機ELディスプレイに用いられている薄膜封止構造は、無機層-有機樹脂層-無機層の3層構造であり、有機樹脂層はインクジェット法によって塗布形成されることが主流になりつつある。我々は、ナノ吸湿フィラーを独自開発し、有機樹脂層に均一にナノ分散することで水分浸入防止性を確保し、分子レベルでの濡れ性制御により、折り曲げ半径1 mmでも有機樹脂層が無機層から剥離しない新たな樹脂材料を開発した。実際のデバイス構造を作製し検証を実施した結果、従来の4倍以上の水分浸入防止性が得られ、折り曲げ部の高信頼化を実現することができた。

Abstract

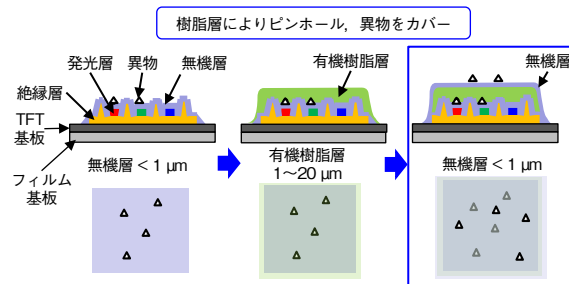
We have developed encapsulation materials that enable OLED devices to be able to fold with a smaller radius. Creating a moisture barrier and preventing delamination become issues as the folding radius is reduced. Thin Film Encapsulation (TFE) is a three-layer structure of inorganic, organic and inorganic resin used in manufacture of OLED displays. Inkjet printing has become the main method used to coat and form organic layer. By developing and uniformly nano-dispersing a nano-desiccant filler in the organic resin layer, we realized a strong moisture barrier, and by controlling the wettability at the molecular level, we prevented delamination, even with a folding diameter of 1 mm, leading to the development of a novel resin material. Upon manufacturing and testing the device structure, we found the moisture barrier was four times more effective than with conventional materials, enabling us to improve the reliability of the folded section.

1. はじめに

有機機能層を有する発光デバイスや太陽電池、その他半導体デバイスなどの様々な研究開発が活発に行われている。中でも有機ELは、種々のディスプレイ、特にモバイルディスプレイとして急激に普及が進んでいる。近年、曲げられるタイプのディスプレイもすでに実用化され製品販売が始まっているが、折り畳み型ディスプレイのさらなる折り曲げ小径化などがディスプレイメーカーでは研究されている。有機ELデバイスは水分に弱いため、最近の有機ELディスプレイにはデバイスを水分から守る封止構造として、無機層と樹脂層を交互に重ねた「薄膜封止構造」が採用されているが、小径化に伴う課題として折り曲げ部における封止性の向上と封止樹脂の剥離防止が挙げられる。さらに、高生産性を実現するために、樹脂層の形成にはインクジェット装置が量産で採用され始めていることから、前述の課題をクリアし、かつ、インクジェット法にも対応した新規樹脂材料が強く要望されている。

光材料が変質したりするなどし、非発光部が生じる。「薄膜封止構造」の模式図を第1図に示す。折り畳み型ディスプレイのさらなる小径折り曲げ化実現のための封止構造薄型化に伴い、その層数は3層と最少化している。樹脂層(有機EL封止材)の役割は次のとおりである。

- ① 異物をカバーし平坦化することにより、無機層の欠陥を減らし水分浸入防止性を向上させる。
- ② 無機層に発生するピンホールから浸入してくる水分を迂(う)回させ、発光層への到達を遅らせる。
- ③ 吸湿性を付与し、水分を発光層に到達させなくする。



第1図 薄膜封止構造の概略図

Fig. 1 Schematic of Thin Film Encapsulation (TFE)

2. 有機EL封止材として求められる物性値

大気中の水分がデバイス中、さらには封止構造中に浸入することにより、有機発光層の電極が酸化劣化したり、発

これまでにも、水の化学吸着を利用した封止材が提案されているが[1]、インクジェット法に対応していなかった。

筆者らはインクジェット法対応に加え、デバイスの高信頼性化のために、発光層近辺の極微量の水分を高確率に捕捉することを目指した。

有機EL封止材として求められる物性値を第1表に示す。

第1表 有機EL封止材として求められる物性

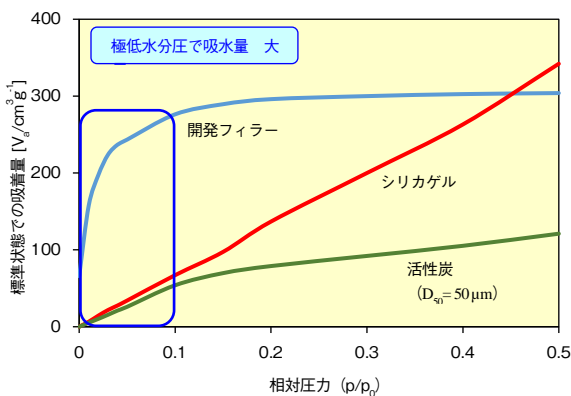
Table 1 Property needed for OLED encapsulation material

要求	求められる物性
プロセス性	インクジェット法対応
	長波長 UV-LED (385~405 nm) 硬化
信頼性	低水分量 (<100 ppm)
	低アウトガス (<50 ppm)
	低ヘイズ (<0.5)
	T _g が高いこと (>100°C)
	極低水分化での高水分吸水量 (≧1 wt%)
折り曲げ性	バリア膜に対しての高い接着性

3. 材料設計

3.1 ナノ吸湿フィラー設計

開発材が使用される有機EL素子近傍は、超低水分環境であり、極低水分圧での高吸水性が求められる。筆者らは、水分子径サイズの細孔を持つナノフィラーを独自設計した。細孔径が分子オーダーであるため、細孔内に入った分子がその細孔内に物理吸着し留まることで、高い吸水性が発現される。設計した新規ナノフィラーの水吸着等温線を高精度ガス/蒸気吸着量測定装置BELSORP-max (マイクロトラック・ベル (株) 製) により測定した (第2図)。一般的な物理吸湿フィラーと比較し筆者らの独自開発のフィラーは、低水分圧で大きな吸水量を示しており、求められる特性を達成可能なナノフィラーであることを確認した。



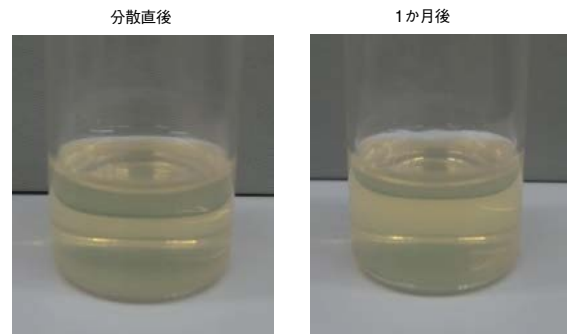
第2図 開発フィラーの水吸着等温線

Fig. 2 Water adsorption isotherm of the developed filler

また、良好なインクジェット性と高透過率を得るために、ナノ吸湿フィラーの粒度分布について、D90の目標値を≦150 nmと設定し、粒径調整を行っている。

3.2 ナノ分散処理

樹脂への独自ナノ吸湿フィラー分散検討結果を示す。樹脂へのナノ吸湿フィラー分散安定性向上のために、分散剤の分子量最適化、および吸着基最適化を検討した。ナノ分散処理は、メディアレス分散機を選定する事により、実用レベルでのコンタミゼロ化と量産性の両立を実現した。ナノ吸湿フィラー分散樹脂材料の分散処理直後と1か月後の様子を第3図に示す。1か月放置後にもフィラーの沈殿や、凝集による白濁などは認められておらず、低粘度での長期安定性を実現していると考えられる。



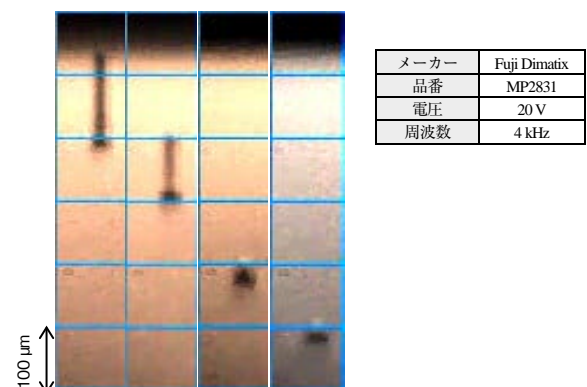
第3図 ナノ吸湿フィラー分散樹脂材料の外観

Fig. 3 Photos of nano dispersed nano-desiccant filler materials

4. 開発材の特性評価

4.1 インクジェット性

第4図にインクジェット性評価の様子を示す。ナノ吸湿フィラー分散を行っていても、サテライト (液滴分離) や



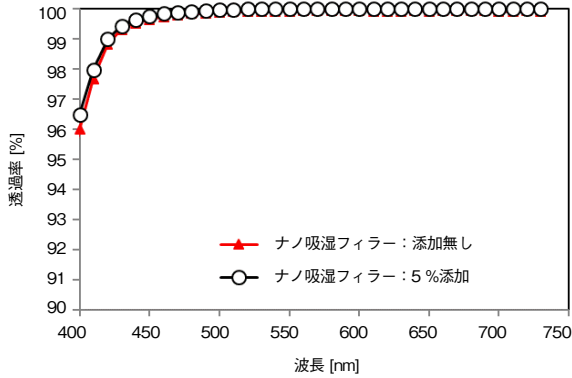
第4図 インクジェット性評価結果

Fig. 4 Inkjet performance test

吐出角度ばらつきなどの不良は見られず、良好に吐出可能であることを確認した。

4.2 硬化膜の光学物性

得られた硬化膜の透過率を第5図に示す。

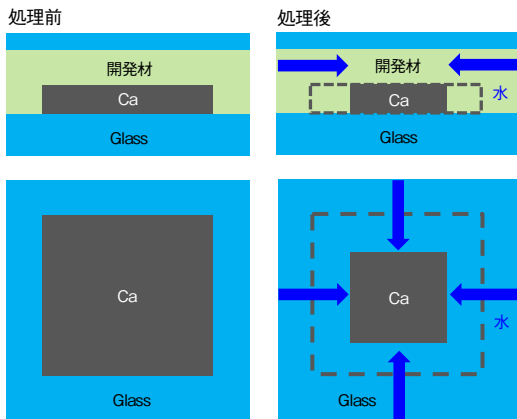


第5図 硬化膜の透過率
Fig. 5 Transmittance of cured film

膜厚は10 μmとし、分光光度計（(株)日立ハイテック製U3100）にて測定を行った。ナノ吸湿フィラーの有無で透過率の変化はないうえに、有機EL封止材として十分な透明性を有していることを確認した。

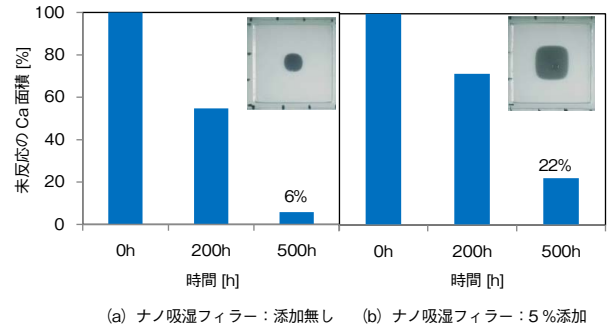
4.3 吸水性確認による信頼性向上の確認

得られた硬化物の水分浸入抑制性についてカルシウムテストにより確認した（第6図）。ガラス基板上に金属カルシウムを100 nm蒸着し、ガラスと開発樹脂で封止し、高温高湿条件下に放置した。側面から樹脂を通過して浸入する水分により、金属光沢のあるカルシウムが透明な水酸化カルシウムに変化し、減少する様子を観察した。



第6図 カルシウムテスト用モデル構造の概略図
Fig. 6 Schematic of model structure for calcium test

吸湿性材料として、ナノ吸湿フィラー量を5%としたものを用意し、フィラーを含まないものと比較した。高温高湿条件としては40℃/90%RH、60℃/90%RH、85℃/85%RHとした。例として、85℃/85%RHで処理した結果を第7図に示す。



第7図 モデル構造のカルシウムテスト結果
Fig. 7 Model structure calcium test results

500h経過後、フィラー無しでは未反応のカルシウムの面積は初期面積の6%であるのに対して、ナノ吸湿フィラーを5%添加した材料ではカルシウムが22%残存することが分かった。

高温高湿試験の結果からナノ吸湿フィラーによる水分浸入抑制性について考察した。樹脂中の水分拡散は非定常状態拡散であり、フィックの第二法則をもとに水分浸入防止性を予測することができることが報告されている[3]。水分の浸入距離Xは、時間tと定数K（化学的・物理的作用により拡散係数が変化する多分散系媒質での拡散の解析に用いられる定数）を用いて、(1)式で表される。

$$X = K\sqrt{t} \dots \dots \dots (1)$$

樹脂の水分浸入性は、(2)式のように、樹脂中の水分子拡散係数D [cm²/s]と樹脂への水蒸気溶解度S [atoms/cm³·atm⁻¹]の積で表される。

$$K = A\sqrt{D}\sqrt{S} \dots \dots \dots (2)$$

A：定数

拡散係数の温度依存性、水蒸気溶解度の温度・湿度依存性はアレニウスの関係が成立することが知られており、それぞれ(3)式、(4)式で表される。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \dots \dots \dots (3)$$

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \times \left(\frac{RH}{100}\right) \dots \dots \dots (4)$$

- D₀：拡散の頻度因子、S₀：溶解の頻度因子
- E_d：拡散の活性化エネルギー
- E_s：溶解の活性化エネルギー
- k：ボルツマン定数、T：温度[K]

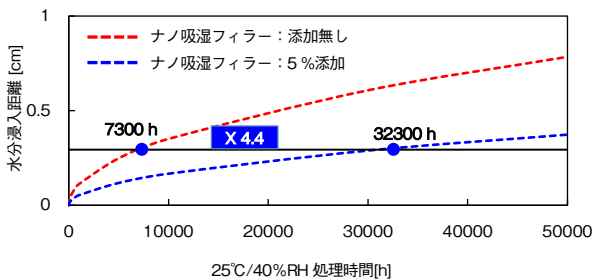
2つの高温高湿条件（60℃ / 90% RH, 85℃ / 85% RH）でのテスト結果より、(1)式を用いて K_{8585} , K_{6090} が算出される。

一方、(2)式を用いて K_{8585} , K_{6090} の比をとると(5)式が得られ、 $\exp(-E_s - E_\alpha)/k$ を求めることができる。ここで、 D_0 , S_0 , E_α , E_s は材料固有値であり、温度湿度の依存性は無しと仮定している。得られた定数部分の値を用いることで(6)式より通常使用条件である25℃ / 40%RHにおけるK値が求められる(第8図)。例として0.3 cm水分が浸入するのに掛かる時間は、ナノ吸湿フィラー無しでは7300 hに対し、5%ナノ吸湿フィラーを添加すると32000 hと、約4.4倍の水分浸入防止性が得られることがわかった。

$$\frac{K_{8585}}{K_{6090}} = \frac{A \sqrt{D_0 \exp\left(\frac{-E_\alpha}{(273+85)k}\right)} \sqrt{S_0 \exp\left(\frac{-E_s}{(273+85)k}\right) \times \left(\frac{85\%}{100\%}\right)}}{A \sqrt{D_0 \exp\left(\frac{-E_\alpha}{(273+60)k}\right)} \sqrt{S_0 \exp\left(\frac{-E_s}{(273+60)k}\right) \times \left(\frac{90\%}{100\%}\right)}}$$

$$= \frac{\exp\left(\frac{-E_s - E_\alpha}{(273+85)k}\right) \times 0.85}{\exp\left(\frac{-E_s - E_\alpha}{(273+60)k}\right) \times 0.9} \dots \dots \dots (5)$$

$$\frac{K_{2540}}{K_{6090}} = \frac{\exp\left(\frac{-E_s - E_\alpha}{(273+25)k}\right) \times 0.4}{\exp\left(\frac{-E_s - E_\alpha}{(273+60)k}\right) \times 0.9} \dots \dots \dots (6)$$



第8図 25℃/40%RHにおける水分浸入抑制性予測
Fig. 8 Moisture barrier prediction at 25°C / 40% RH

4.4 折り曲げ耐久性

標準材料では折り畳み部に働く圧縮応力により剥離が生じることが知られている。折り曲げの繰り返しによって薄膜封止構造が剥離するのは、薄膜封止構造を構成する無機層と樹脂層の密着力が不足しているためと推定した。ここでは、樹脂母材の極性を分子レベルで調整することによって、密着力を従来材料比7倍に向上させることができた。薄膜封止構造のモデル構造として、SiNを成膜したポリイミドに従来の樹脂材料(従来材)、密着力を向上させた樹脂材料(開発材)を塗布し、折り曲げ試験(半径1 mm, 20万回)を行った結果を第2表に示す。半径1 mmの小径折り曲げ繰り返し試験で樹脂層の剥離が生じなかったことから、薄膜封止構造の小径折り畳み対応性を向上できることが期待される。

第2表 折り曲げ試験結果

Table 2 Result of folding test

	従来材	開発材
密着力	15 mN/cm	100 mN/cm
剥離状態	全面剥離	剥離無
写真		

5. まとめ

インクジェット法に対応しながら、ナノフィラー分散による高吸湿性と分子レベルでの極性調整による高密着性を有する封止材料を開発した。その物性を第3表に示す。

本開発品はモバイル用途で最終的な量産検証を実施中である。また、ディスプレイの大型化や車載等への応用展開や、その他有機半導体にも展開可能であり、インクジェット法に対応したデファクト材料として社会に貢献していく。

第3表 開発材物性

Table 3 Property table of developed material

	項目	目標値	開発材
インク	水分量[ppm]	< 100	50
	粘度[mPa・s]	1~25	15 (25℃)
	表面張力[mN/m]	25~50	35
	ナノ吸湿フィラー 粒径[D90, nm]	< 150	120
	インクジェット性	25℃/50%RH 1か月変化無し	変化無し
硬化物	LED395nm 硬化性	タック無し	タック無し
	透過率[%]	> 95	99
	ヘイズ[10μm]	< 0.5	0.2
	Tg[℃]	> 100	120
	アウトガス[ppm]	> 50	25
	水分吸収率[%]	≥ 1	1
	OLED デバイス	非発光部無し	非発光部無し

参考文献

- [1] 新井隆之 他, “有機EL向け新規デシカント材料,” JSRテクニカルレビュー, pp. 12-17, 2013
- [2] 七里徳重, 接着入門講座 第21回, “使う側の視点から見た基礎接着技術セミナー,” 講演資料集, 日本接着学会, pp. 64-72, 2018.
- [3] 安達千波矢 他, “最先端の有機EL” シーエムシー出版, pp. 285-294, 2017.

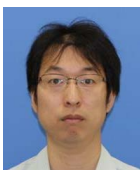
執筆者紹介



浦岡 祐輔 Yusuke Uraoka
パナソニック インダストリー (株)
電子材料事業部
Electric Materials Business Div.,
Panasonic Industry Co., Ltd.



池上 裕基 Hiroki Ikegami
パナソニック インダストリー (株)
電子材料事業部
Electric Materials Business Div.,
Panasonic Industry Co., Ltd.



千秋 考弘 Takahiro Senshoo
パナソニック インダストリー (株)
電子材料事業部
Electric Materials Business Div.,
Panasonic Industry Co., Ltd.



山口 敦史 Atsushi Yamaguchi
パナソニック インダストリー (株)
電子材料事業部
Electric Materials Business Div.,
Panasonic Industry Co., Ltd.
博士 (工学)