

第 5 章 ガラス・セラミックスの高屈折率化技術

第 1 節 有機 EL 照明用高屈折率ガラス基板の開発

柳瀬 智基

日本電気硝子(株) 技術統括部 材料技術部 主任研究員

(株)技術情報協会

2014 年 9 月 発刊 「(高・低)屈折率材料の作製と屈折率制御技術」抜刷

第1節 有機EL照明用高屈折率ガラス基板の開発

はじめに

有機EL照明は、低消費電力、高演色性、フレキシブル可能な次世代高效率照明として期待されている照明であるが、まだ有機EL照明は本格量産されていない。この理由のひとつとして、市販されている有機EL照明パネルの効率が、既存照明である蛍光灯に劣っているからである。しかし、研究レベルでの電力効率は、蛍光灯の約80 lm/Wをしのぐ100 lm/Wに到達するような有機EL照明も開発されており、さらに高效率の有機EL照明を目指した開発も進められている¹⁾。

また、有機EL照明は基板を除けば、厚み1 μm 未満の固体照明であることから、フレキシブルな照明も開発されており、従来の照明とは異なる場所での使用も期待されている。

1. 有機EL照明用基板に求められる特性

現在の有機ELが抱えている課題を克服するため、有機EL照明用基板には、高屈折率、高生産性、フレキシブル、耐薬品性、平滑性、ガスバリア性を有した基板が求められている。

要求特性について、詳細を述べる。

1.1 高屈折率基板

一般的な有機EL素子の構造は、図1に示すようにITOなどの透明電極、ホール輸送層、発光層、電子輸送層など機能分離した複数の有機薄膜が基板上に積層され、一番上に金属電極が積層された構造を有している。有機ELは発光層で光を発するが、外部に光が出てくるまでに屈折率が異なるITO/ガラス基板界面およびガラス基板/空気界面で、発光した光が全反射するため、有機EL素子内部に光が閉じ込められている。そのため、一般的な有機EL素子では約20%しか外部に光を取り出せていない。

しかし、素子内部に閉じ込められている光を外部に取り出すことができれば、効率が向上する。

板ガラスやびんガラスをはじめとする一般的な屈折率(約1.5程度)のガラス組成は、ガラス構造の骨格となりうる SiO_2 や B_2O_3 、 Al_2O_3 の網目形成酸化物を多量に含んでいるのに対して、高屈折率ガラス(1.8以上)の組成は La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 WO_3 など、ガラス構造の骨格を形成しない修飾酸化物と呼ばれる成分を多量に含有する²⁾。このように修飾酸化物を多量に含有した組成は成形性に乏しく、板ガラスの量産に用いられているフロート法やオーバーフローダウンドロー法による成形は困難である。よって、高屈折率ガラス基板を得るためには、ブロック状のガラス塊を作った後、一枚ずつ切り出し研磨する工程が必要になる。このようにして作られる高屈折率のガラス基板は、高コストとなるうえ、大面積の板ガラスを生産することも困難である。

約1.8の屈折率を有するガラスが使用された研究発表もされているが、前述した理由により生産性が低いため、量産できる高屈折率ガラス基板は存在していないのが現状である。

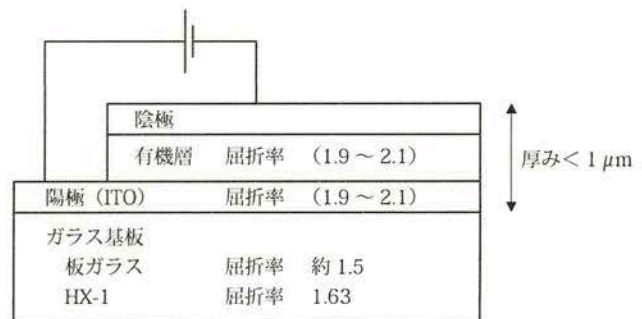


図1 有機EL素子の構造

1.2 耐薬品性

上述したように、レンズ等に用いられる高屈折率ガラスにおいて SiO₂ や B₂O₃、Al₂O₃ 等の網目形成酸化物含有率が低いことは、成形しにくいだけでなく各種化学薬品に対する耐性の低下をもたらす。有機 EL 照明の製造工程では ITO パターニング工程をはじめ複数の化学薬品にさらされるプロセスがあり、このような高屈折率ガラスを ITO エッチング液に浸漬すると、ガラスの成分が溶出したり表面が白濁したりして問題が発生する可能性がある。ITO エッチング液を使用せずにパターニングを行うことも可能であるが、屋外での使用を考慮すると酸性雨等で白濁する可能性もあり長期の信頼性に問題が生じる可能性もある。

1.3 平滑性

有機 EL は数十 nm 厚の有機膜積層体であり、ガラス基板上に ITO や多くの有機層を蒸着して作られる。下地になる基板に凹凸や突起が存在すると、次に蒸着する層にもその凹凸や突起が形成され、突起周辺では膜厚制御が困難になる。特に突起の立ち上がり部分は、膜厚が薄くなる傾向にあり、ITO と金属電極間の距離が近くなった場所に、選択的に電流が流れて明るくなるブライトスポットの原因になる。また、物理的に接触することでショートし、発光しないダークスポット不良の原因にもなる。そのため有機 EL 素子の下地になるガラス基板の表面は平滑であることが求められる。

1.4 ガスバリア性

有機 EL 照明に使用される有機材料は、空気中の水分と反応すると寿命が低下する傾向がある。そのため有機 EL 照明に使われる基板には 10⁻⁶ g/m²/day 未満の水蒸気透過度が求められる。フレキシブルな有機 EL 照明を開発するために、ガスバリア性を高めた樹脂フィルムが検討されているが、ガスバリアフィルムに存在するピンホールから水分が透過する等の問題があり、量産時の信頼性が確保しがたい。また、耐候性試験として高温高湿下で試験した場合、基板となっている樹脂フィルムが膨張するため、バリア膜との密着性が悪くなったり、バリア膜にクラックが入ったりするため、水蒸気透過度が急激に上昇するという課題もある。

2. 有機 EL 照明用高屈折率ガラス「HX-1」の特性

2.1 ガラス特性

前項で示した有機 EL 照明用基板に求められる特性を考慮した高屈折率ガラス基板「HX-1」が開発されている。HX-1 および有機 EL 照明に用いられているガラス特性を表 1 に記す。

表 1 ガラス特性

		HX-1	LCD ガラス OA-10G	ソーダガラス	レンズ用 高屈折率ガラス
n _d	587.6nm	1.63	1.52	1.52	1.8-2.1
n _h	404.7nm	1.66	1.53	1.53	
n _g	435.8nm	1.65	1.53	1.53	
n _r	486.1nm	1.64	1.52	1.53	
n _c	656.3nm	1.63	1.52	1.52	
n _R	785.7nm	1.62	1.51	1.51	
v _d		50	62	59	—
線熱膨張係数 (30-380℃) [×10 ⁻⁷ /℃]		71	38	85	—
密度 [g/cm ³]		3.38	2.46	2.5	3.5-4.0

2.2 屈折率

HX-1の屈折率(n_d)は、1.63であり、ソーダガラスのような板ガラスの屈折率約1.5よりも高いが、ITOや有機層の屈折率(約1.8)に比べると低い。しかし、ITO/ガラス界面での反射を一部抑制することができるため、ソーダガラスのようなガラス基板を用いた有機EL照明に比べれば、発光した光をITOや有機層からガラス基板中に取り出すことができる。ガラス基板内に閉じ込められた光は、マイクロレンズアレイやピラミッド形状の光取り出しフィルムを用いて外部に取り出すことができるため、輝度向上に寄与できる。

2.3 耐薬品性

また、HX-1は耐薬品性にも優れており、フォトリソグラフィ工程で使用される薬液に対する耐性を有している。レンズ等に使用されている高屈折率ガラスとHX-1をITOエッチング液(関東化学株式会社製ITO-06N)に50℃5分浸漬して比較したガラス写真を図2に示す。

レンズ等に用いられる高屈折率ガラスは白濁したがHX-1は白濁しておらず、フォトリソグラフィ工程でのITOパターンニングができるガラスであることが確認できる。

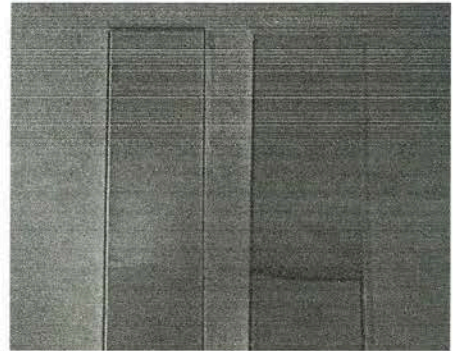


図2 耐薬品性試験後のガラス写真
(左：高屈折率ガラス基板 HX-1
右：レンズに用いられる高屈折率ガラス)

2.4 生産性

溶融したガラスを板ガラスに成形する方法として、オーバーフローダウンドロー法、フロート法等が知られている。

フロート法は溶融ガラスを溶融スズ上に浮かせて板ガラスを成形する方法である。大面積で安価に作ることもできるため、窓ガラスに使われるようなソーダガラス基板の製造等に用いられているが、フロート法で作られたガラスを高い表面品位が要求されるデバイス用途に使用する場合、ガラス表面を研磨することが多い。一方、オーバーフローダウンドロー法はV字形耐火物の外壁に沿って流れた溶融ガラスが耐火物の下部で合わさり、一枚のガラス基板にする成形法である。この成形法で作られたガラス表面は空気以外に触れていないため、非常に平滑で欠陥のないガラス基板を未研磨で作ることができる。

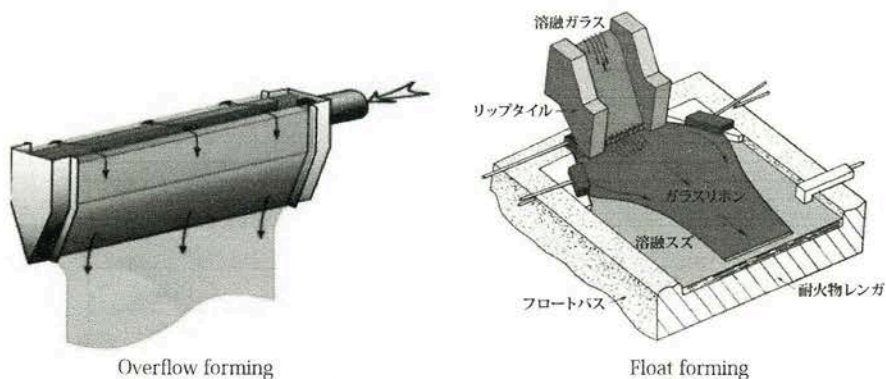


図3 主な板ガラス製造法

2.5 可撓性

また、オーバーフローダウンドロー法は薄板ガラスの成形にも適しており、 $100\ \mu\text{m}$ 以下の厚みのガラスを連続的に生産することも可能である。

このような薄板ガラスではガラス基板を曲げることも可能であり、例えば $100\ \mu\text{m}$ 厚の超薄板ガラスは、曲率半径 $70\ \text{mm}$ 、 $50\ \mu\text{m}$ 厚の超薄板ガラスは、曲率半径 $40\ \text{mm}$ までの曲げが可能になる。近年ではフレキシブル性を有した $35\ \mu\text{m}$ 厚の超薄板ガラスロールも開発されている。このようなガラスを用いることでフレキシブル有機 EL 照明の開発が期待される³⁾。

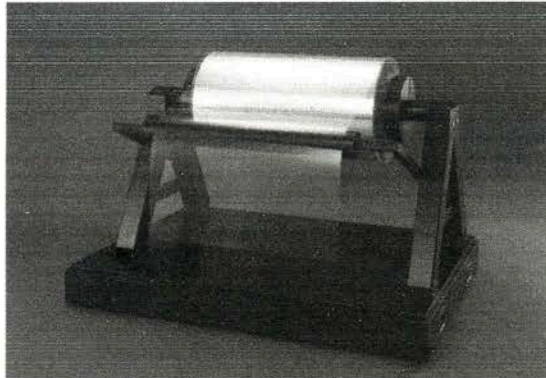


図4 超薄板ガラスロール写真

2.6 ガスバリア性

有機 EL 照明には、 $10^{-6}\ \text{g/m}^2/\text{day}$ 未満の水蒸気透過度を有する基板が求められているが、 $30\ \mu\text{m}$ 厚の超薄板ガラスでも、API-MS 法による水蒸気透過度測定において、 85°C $85\% \text{RH}$ の高温高湿条件下でも、 $7.1 \times 10^{-7}\ \text{g/m}^2/\text{day}$ の検出下限値未満の水蒸気透過度であることが確認されている⁴⁾。

3. 高屈折率ガラス基板 HX-1 を用いた有機 EL 特性

高屈折率ガラス HX-1 と LCD ガラス基板 OA-10G を用いて、緑色燐光有機 EL 素子を用いて特性確認を行った。有機 EL 素子の構造は、ガラス基板 / ITO / 高分子ホール注入層 (40nm) / NPd (50nm) / $\text{Ir}(\text{ppy})_3 + \text{CBP}$ [6%] (30nm) / BAlq (10nm) / Alq (30nm) / Al とした。ガラス基板のパターニングは、フォトリソグラフィープロセスを用いた ITO のパターニングを行い、電極を作製したが、ガラスが白濁するなどの問題は発生しないことが確認されている。

表 2 に電力効率が最大値になる電流密度と電力効率の結果を示す。LCD ガラス基板を用いた有機 EL 素子の電力効率はフィルムなしの場合 $10.7\ \text{lm/W}$ であり、光取り出しフィルムを貼り付けることで約 1.5 倍の $16.5\ \text{lm/W}$ になった。これはガラス基板中に閉じ込められていた光を外部に取り出せたことによる。一方、高屈折率ガラスを用いた有機 EL 素子の電力効率はフィルムなしの場合 $11.5\ \text{lm/W}$ であり、光取り出しフィルムを貼り付けることで約 1.8 倍の $20.4\ \text{lm/W}$ になった。高屈折率ガラスを用いることで LCD ガラスより多くの光を取り出せている。この結果は、ガラス基板と ITO 間の屈折率差が小さくなったために界面での反射が抑制され、ガラス基板中に取り込まれる光が増加したためである。

ここで用いられている光取り出しフィルムの屈折率は 1.5 であるため、高屈折率ガラス基板の屈折率が一致していなくてもかかわらず、効率の向上が確認されている。屈折率が一致した光取り出しフィルムを用いることでさらなる効率向上が期待できる。

表2 有機EL特性

ガラス基板屈折率 n_d	電流密度 mA/cm ²	電力効率 lm/W	電流密度 mA/cm ²	電力効率 lm/W
	n_d 1.5 光取り出しフィルム 無		n_d 1.5 光取り出しフィルム 有	
LCD ガラス OA-10G n_d 1.52	0.89	10.7	0.89	16.5
HX-1 n_d 1.63	0.95	11.5	0.95	20.4

おわりに

世界の電力消費の約20%は照明といわれている。世界中でエネルギー削減が叫ばれる中、大きな割合を占めている照明の消費電力を低減することは重要である。効率が低い白熱電球の生産は代替できないものを除き2012年にほとんど終了している。また、水銀および水銀を使用した製品の製造と輸出入を規制する水俣条約が検討されており、水銀が使われている蛍光灯も規制の対象となっている。蛍光灯の製造・輸出入が規制されるようになると、高効率のLEDや有機ELが家庭用の照明として普及すると思われるが、LEDは短波長のブルーライトを多く含むため眼に負担がかかるという課題を抱えている。原因となっているブルーライトをカットすればLEDの効率は大きく低下する。一方で、有機EL照明は白熱電球や蛍光灯より高効率になる可能性があり、紫外線も出さないため、他照明が抱える上記の問題点を解決できる照明とされている。

有機EL照明は高屈折率ガラスを使用する以外にも数多くの高効率化する手法が検討されているが、新規プロセスを要する他手法では新規の設備投資が必要になる。高屈折率ガラス基板は既存の製法を使って生産できるガラスである。有機EL照明用高屈折率ガラスHX-1の屈折率は、有機層やITOより低い1.63であるものの、既存のガラス基板と同じプロセスで有機ELを製造することができ、電力効率を向上することができる。高屈折率ガラスHX-1よりさらに高い屈折率を有するガラス基板の開発をすすめ、高効率の有機EL照明が一般照明として普及することを期待する。

文 献

- 1) K. Yamae, "Highly Efficient White OLEDs with over 100 lm/W for General Lighting", SID Digest, 916 (2013)
- 2) ガラス光学ハンドブック 朝倉書店, 526 (1999)
- 3) 藤原 克利, 超薄板ガラス, NEW GLASS Vol. 24 No. 2 90 (2009)
- 4) 高萩 寿, 「API-MSを用いた高感度水蒸気透過度測定技術」有機EL討論会 第13回例会予稿集 講演番号 S4-1