

平成 23 年度戦略的基盤技術高度化支援事業
(平成 23 年度第 3 次補正予算事業研究開発の前倒し事業)
「有機ハイブリッド EL を活用した自動車用次世代照明シートの開発」

研究開発成果等報告書

平成 25 年 2 月

委託者 東北経済産業局

委託先 財団法人いわて産業振興センター

目次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

①塗布条件の最適化に関する研究

- ①-1.有機ハイブリッド結晶、ZnO 成膜化技術の最適化研究
- ①-2.有機ハイブリッド結晶、ZnO ナノ粒子作成技術の研究

②隣接層間の電子・ホール移動最適化に関する研究

- ②-1.隣接層間の電子、ホール移動障壁、界面欠損の除去
- ②-2.レアメタル不使用に関する研究

③有機ハイブリッド EL 発光性能に関する研究

- ③-1.有機ハイブリッド EL の発光性能評価

④有機ハイブリッド EL の機械強度特性に関する研究

- ④-1.有機ハイブリッド EL の機械強度評価

⑤有機ハイブリッド EL のフィールド耐久特性に関する研究

- ⑤-1 過酷環境下使用におけるハイブリッド EL 性能評価

⑥環境負荷物質評価に関する研究

- ⑥-1 環境負荷物質の含有評価

・
最終章 全体総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(研究背景)

自動車用照明にはウェッジ球から高効率、長寿命の LED へ移行しつつある。さらに近年では薄膜・軽量を特徴とした有機 EL 照明の開発が進んでいる。しかし、レアメタルの使用低減や可撓性、耐熱性、耐候性の確保・発光効率の向上等による高効率化・高機能化が求められている。

(研究目的及び目標)

このため、私どもはレアメタルの使用低減や可撓性、耐熱性、耐候性の確保・発光効率の向上等による高効率化・高機能化が望める有機ハイブリッド結晶を活用した、有機ハイブリッド EL 開発を基礎研究担当の岩手大学と商品化への研究を行っている株式会社ニュートンが共同で研究することにより、次の研究目的として研究開発を実施した。

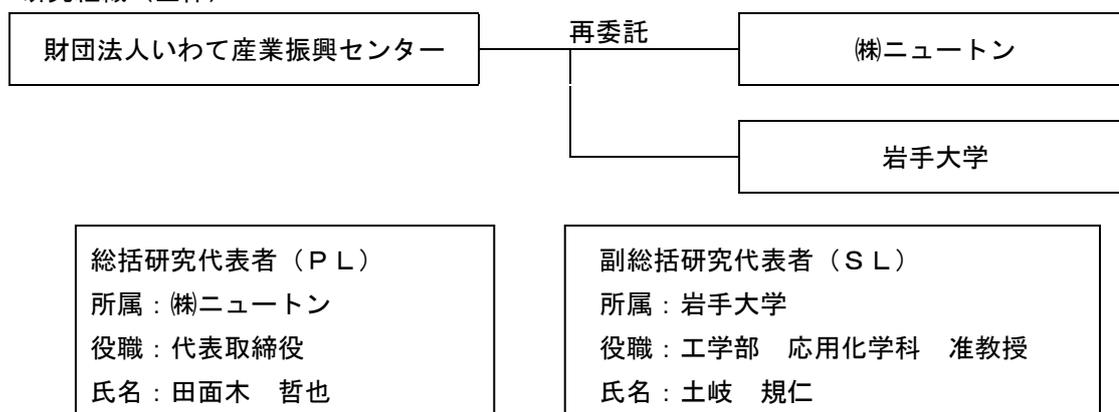
- ・単層製膜速度 : 10~50mm/s
- ・有機ハイブリッド結晶作成回収率 : 35%
- ・欠損除去 (低電圧化) : DC12V
- ・インジウム使用率 : 0%
- ・輝度 : 2,000cd/m²
- ・外部量子効率 : 10%以上
- ・半減発光寿命 : 50,000 時間
- ・照明色 : 青・緑・赤・白
- ・屈曲半径 : 100mm 可撓性
- ・加速度 : 5G の耐久性
- ・耐環境温度 : -40 ~ 130°C
- ・環境負荷物質 : 未検出

1-2 研究体制

(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

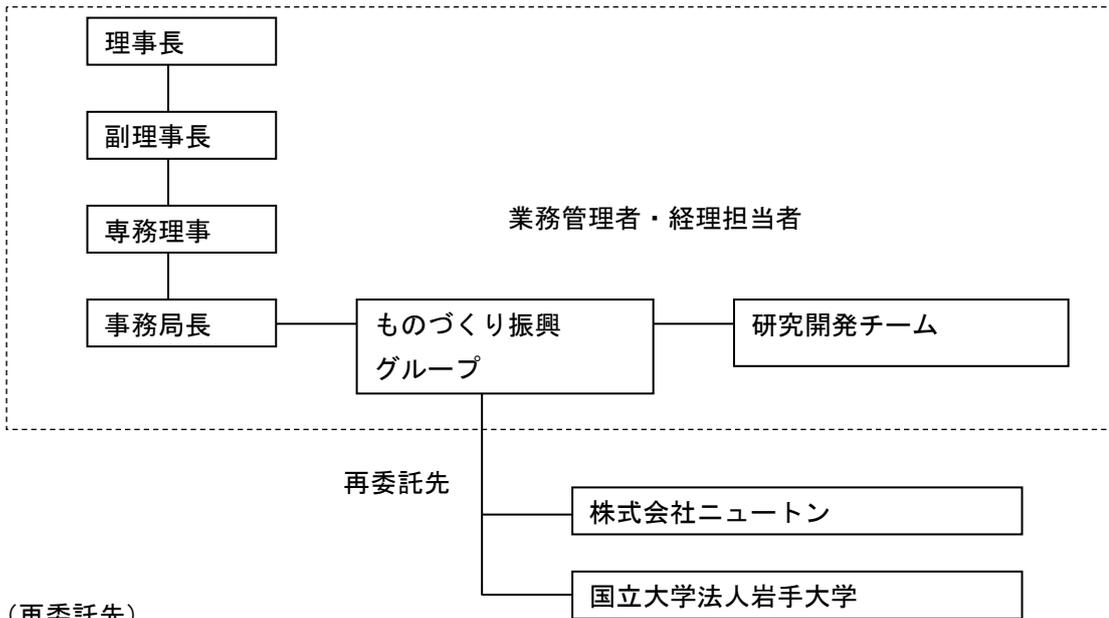
(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織 (全体)

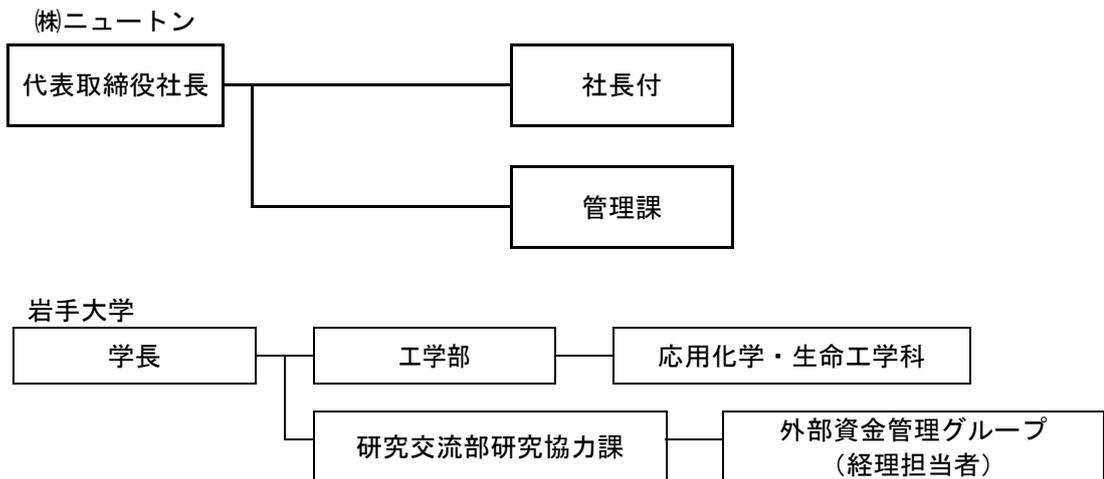


2) 管理体制

① 事業管理者 [財団法人いわて産業振興センター]



② (再委託先)



(2) 研究員及び管理員

【事業管理者 (管理員)】

財団法人いわて産業振興センター

氏名	所属・役職
平井 孝典	ものづくり振興グループ グループリーダー
村上 淳	ものづくり振興グループ 主幹
高舘 睦	ものづくり振興グループ 主査
古山 由香利	ものづくり振興グループ 主事
山本 忠	ものづくり振興グループ 事業化プロモーター
熊谷 和彦	ものづくり振興グループ 産学連携コーディネーター
村上 あずさ	ものづくり振興グループ 補助職員

【再委託先（研究員）】

(株)ニュートン

氏名	所属・役職
田面木 哲也	代表取締役社長
藤澤 立見	開発部 取締役部長
藤村 和彦	営業技術課 技師
永野 泰章	社長付 係長
高橋 昂	製造課
中村 明喜	営業技術課

岩手大学

氏名	役職・所属
清水 健司	工学部応用化学科 教授
土岐 規仁	工学部応用化学科 准教授

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理者】

財団法人いわて産業振興センター

(経理担当者) ものづくり振興グループ 主事 古山由香利

(研究管理者) ものづくり振興グループリーダー 平井 孝典

【再委託先】

(株)ニュートン

(経理担当者) 管理課 課長 伊藤 正

(業務管理者) 代表取締役社長 田面木哲也

岩手大学

(経理担当者) 研究交流部研究協力課外部資金管理グループ 主査 下屋敷 司

(業務管理者) 工学部応用化学・生命工学科 准教授 土岐 規仁

(4) 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

研究推進会議 委員

氏名	所属・役職	備考
田面木哲也	(株)ニュートン 代表取締役社長	PL 委
土岐 規仁	岩手大学 工学部 応用化学科・生命工学科 准教授	SL
永野 泰章	(株)ニュートン 社長付 係長	委
川村 洋一	トヨタ自動車東日本(株) 開発企画部 先行開発1グループ グループ長	アドバイザー
平井 孝典	(財) いわて産業振興センター ものづくり振興グループリーダー	
山本 忠	(財) いわて産業振興センター 事業化プロモーター	

アドバイザー氏名	主な指導・協力事項
川村 洋一	自動車用途への技術アドバイス

1-3 成果概要

○有機ハイブリッドELシート開発目標に対する達成は以下の通り。

①塗布条件の最適化に関する研究

①-1有機ハイブリッド結晶、ZnO成膜化技術の最適化研究

(目標) 単層成膜速度 10~50mm/s

(達成) スプレーによる発光層塗布成膜速度 50mm/s を達成、スピンコートによる発光層塗布製膜速度 50mm/s を達成した。

①-2有機ハイブリッド結晶、ZnOナノ粒子作成技術の研究

(目標) 有機ハイブリッド結晶作成速度 5g/h

(達成) スプレードライによる有機ハイブリッドナノ結晶作成プロセスにおいて、作成速度 5g/h を達成

(目標) 有機ハイブリッド結晶作成回収率 35%

(成果) スプレードライによる有機ハイブリッドナノ結晶作成プロセスにおいて、回収率 35%以上 を達成

(目標) ZnOナノ粒子作成速度 30g/h

(達成) リアクターによる ZnOナノ結晶作成プロセスにおいて、作成速度 30g/h を達成

②隣接層間の電子・ホール移動最適化に関する研究

②-1隣接層間の電子、ホール移動障壁、界面欠損の除去

(目標) 欠損除去 (低電圧化) DC12V

(達成) 発光層の見直し、最適化により隣接層界面の欠損を除去したことで発光開始電圧を DC3V、最高輝度が得られる電圧を目標 12V に対して 9V まで低下、且つコントロール可能になった。

②-2レアメタル不使用に関する研究

(目標) インジウム使用率 0%

(達成) 透明導電電極にインジウムドープスズ (ITO) からフッ素ドープスズ (FTO)、ヨウ化銅 (CuI)、ポリピロール (PEDOT) に置き換えることでインジウム使用率 0%を達成した。

③有機ハイブリッドEL発光性能に関する研究

(目標) 輝度 : 2,000cd/m²

(未達成) 輝度 1,156cd/m² まで。2,000cd/m² を達成できず。

(目標) 外部量子効率 : 10%以上

(達成) 8cd/m² サンプルについて外部量子効率 11%達成した。

(目標) 半減発光寿命 : 50,000 時間

(達成) 8cd/m² サンプルについて寿命予測で 52,000 時間達成した。

(目標) 照明色 : 青・緑・赤・白

(未達成) 青(波長 434nm)と赤(610nm)のみ達成。緑と白で達成できず。

④有機ハイブリッド EL の機械強度特性に関する研究

(目標) 屈曲半径 : 100mm 可撓性

(達成) 基板素材をガラスから PET フィルムに変更、各層の作成方法を層形成した 2 基板の貼付けから 1 基板上へ全ての層を積み重ねに変更したことで屈曲半径 100mm の可撓性を達成した。

(目標) 加速度 : 5G の耐久性

(達成) 基板素材をガラスから PET フィルムに変更、各層の作成方法を層形成した 2 基板の貼付けから 1 基板上へ全ての層を積み重ねに変更したことで加速度 5G の耐久性を達成した。

⑤有機ハイブリッド EL のフィールド耐久特性に関する研究

(目標) 耐環境温度 : -40 ~ 130°C

(達成) 発光層の最適化によって-40°C~130°Cで発光を確認した

⑥環境負荷物質評価に関する研究

(目標) 環境負荷物質 : 未検出

(達成) RoHS 対象物質の不使用としたことで達成。

第2章 本論

①塗布条件の最適化に関する研究

最終目標が単層成膜速度 10~50mm/s と凝集しない架橋プログラム形成と成膜速度にあわせた有機ハイブリッド結晶、ZnOナノ粒子生産量向上である。

①-1 有機ハイブリッド結晶、ZnO 成膜化技術の最適化研究

(目標) 単層成膜速度 10~50mm/s

(達成) スプレーによる発光層塗布成膜速度 50mm/s を達成、スピンコートによる発光層塗布製膜速度 50mm/s を達成した。

<有機ハイブリッド結晶膜>

有機ハイブリッド結晶前駆物と添加物 A と共に溶媒に溶解させた塗料にて加工評価を実施したところ、スピンコート、スプレーコートとも目標の加工速度を達成した。(図1参照)

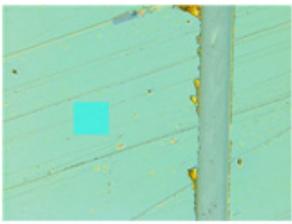
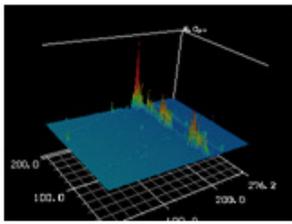
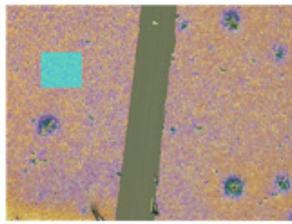
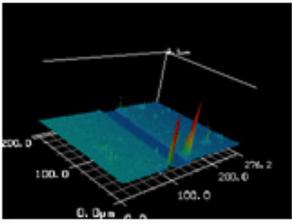
	加工速度			表面粗さ	レーザー+光学画像	3D
	縦	幅	面積	Rz/Ra		
	mm/s	mm	mm ² /s	nm		
スピン	50	50	1,250	41/4		
スプレー	50	25	2,500	248/14		

図1. 有機ハイブリッド結晶膜作成結果

<ZnO-添加物B 導電膜>

酸化亜鉛と添加物 B と共に溶媒に溶解させた塗料にて加工評価を実施したところ、目標の加工速度を達成した。

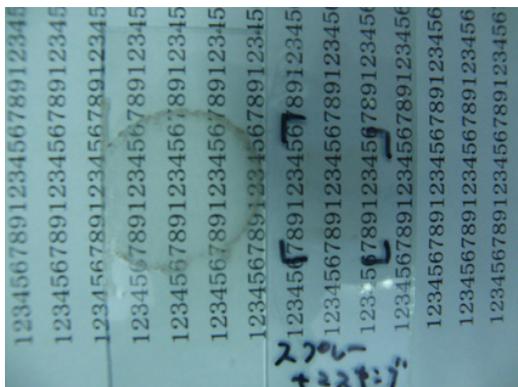


図2. 酸化亜鉛ハイブリッド膜

①-2 有機ハイブリッド結晶、ZnO ナノ粒子作成技術の研究

(目標) 有機ハイブリッド結晶作成速度 5g/h

(達成) スプレードライによる有機ハイブリッドナノ結晶作成プロセスにおいて、作成速度 5g/h を達成

ナノ粒子を作成するためのスプレードライ装置を作成し、有機ハイブリッド結晶ナノ粒子を作成したところ、10 μ mサイズの粒子で回収速度 0.11g/min (6.6g/h) の結果が得られた。

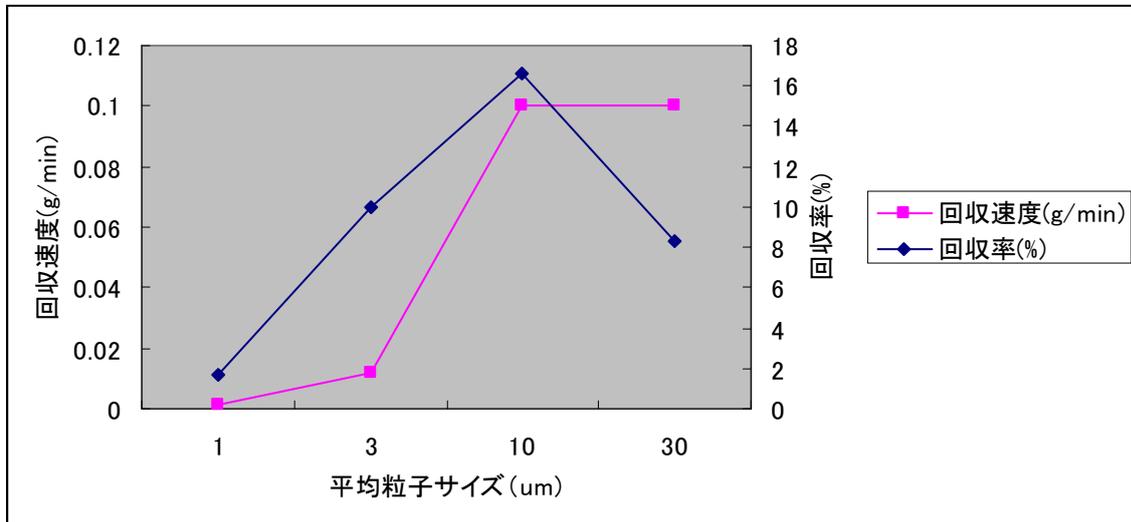


図 3. 粒子サイズ毎の回収速度と回収率

(目標) 有機ハイブリッド結晶作成回収率 35%

(成果) スプレードライによる有機ハイブリッドナノ結晶作成プロセスにおいて、回収率 35%以上を達成

回収率が低かった、スプレードライ装置を改良した結果、ナノ粒子回収率が 35%以上に底上げが可能になった。

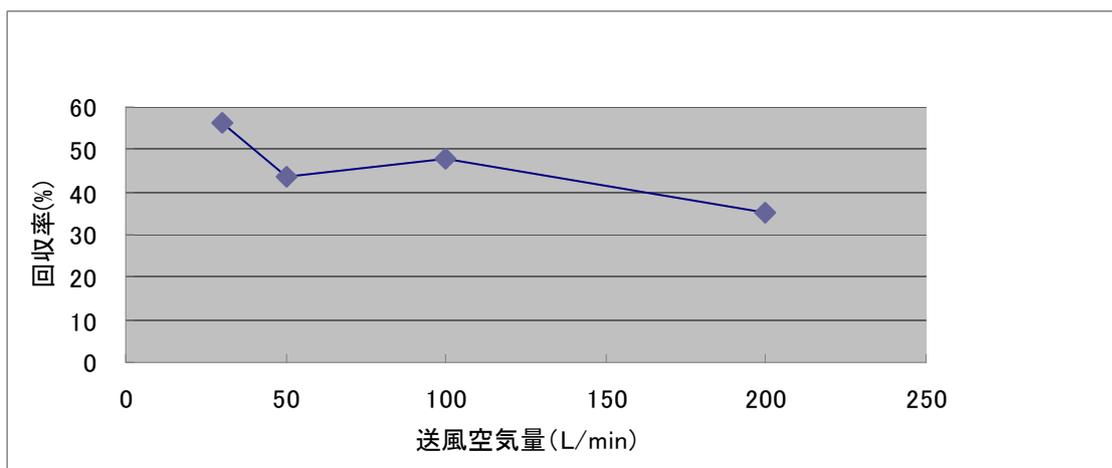


図 4. ハイブリッド結晶ナノ粒子回収率

(目標) ZnO ナノ粒子作成速度 30g/h

(達成) リアクターによる ZnO ナノ結晶作成プロセスにおいて、作成速度 30g/h を達成

図 5 のリアクターによって酸化亜鉛を連続的に作成したところ、作成速度 30g/h を達成した。また、試作した酸化亜鉛を PXRD で確認したところ、酸化亜鉛であることを確認した。

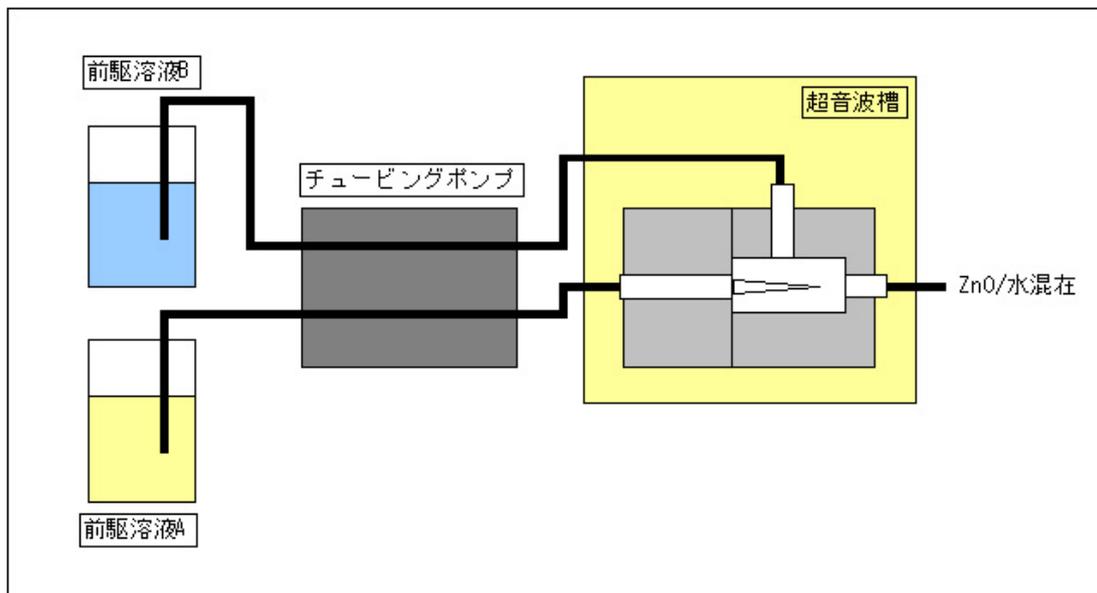


図 5. 実験モデル図

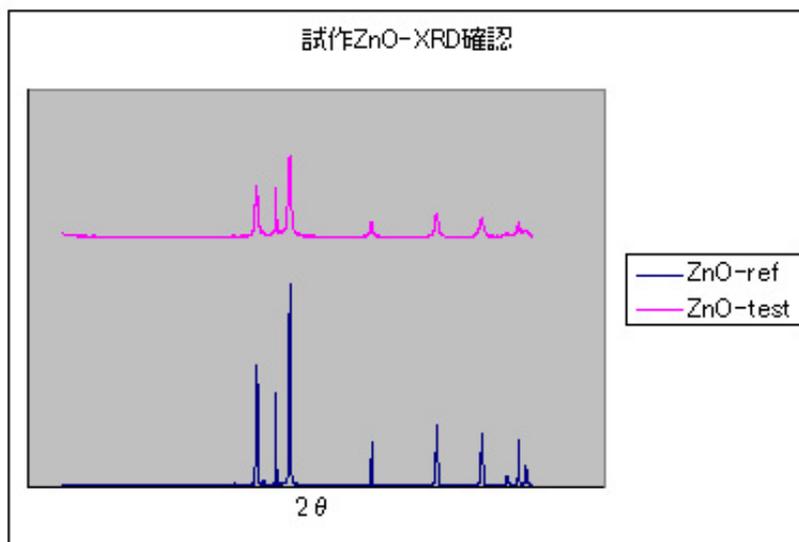


図 6. 作成した酸化亜鉛の PXRD

②隣接層間の電子・ホール移動最適化に関する研究

最終目標は量子効率が良い条件がDC12V以下、隣接層間の電子、ホール移動障壁、界面欠損の除去、インジウム使用率 0%である。

②-1 隣接層間の電子、ホール移動障壁、界面欠損の除去

(目標) 欠損除去 (低電圧化) DC12V

(達成) 発光層の見直し、最適化により隣接層界面の欠損を除去したことで発光開始電圧を DC3V、最高輝度が得られる電圧を目標 12V に対して 9V まで低下、且つコントロール可能になった。

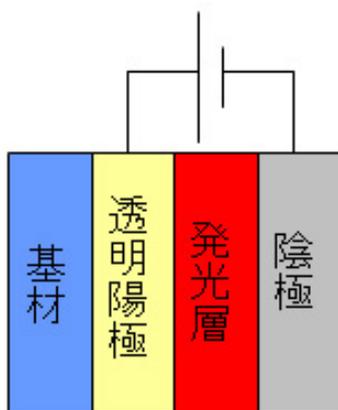


図 7.発光デバイス構成

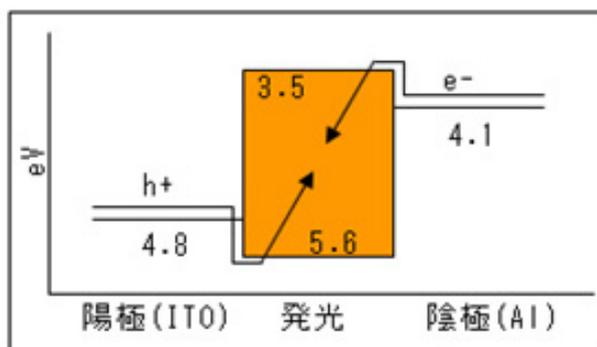


図 8.エネルギーバンド図

この塗料を透明電極である ITO 上にスピンコートにて発光層を形成し、裏面の陰極を Al 蒸着したサンプルを評価したところ、DC3V から発光し、9V で最高輝度を確認した。(図 9 参照)

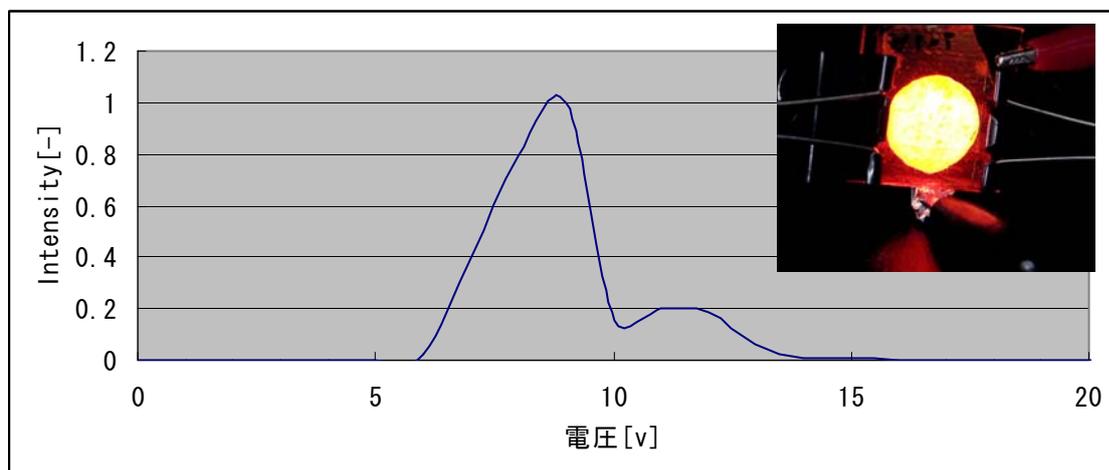


図 9.EL サンプルの電圧・輝度曲線

②-2 レアメタル不使用に関する研究

(目標) インジウム使用率 0%

(達成) 透明導電電極にインジウムドープスズ (ITO) からフッ素ドープスズ (FTO)、ヨウ化銅 (CuI)、ポリピロール (PEDOT) に置き換えることでインジウム使用率 0%を達成した。

ITO の代替電極として CuI、PEDOT+SWCNT、FTO は実用性があることを確認した。FTO は蒸着に限定されるが、ITO よりも低抵抗である。CuI、PEDOT+SWCNT は抵抗値が高めではあるが、塗布加工で形成できる特徴を持っていることを確認した。

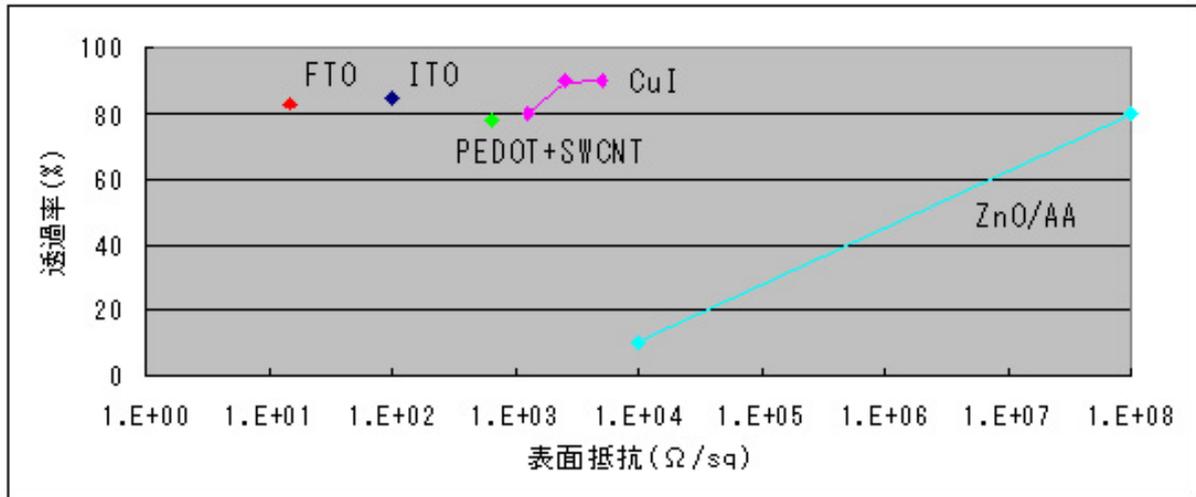


図 10.透明電極の透過率と表面抵抗

③有機ハイブリッド EL 発光性能に関する研究

最終目標は輝度:2000cd/m²、外部量子効率 10~100%、半減発光寿命:5 万時間、照明色:青緑赤白である。

③-1 有機ハイブリッド EL の発光性能評価

(目標) 輝度 : 2,000cd/m²

(未達成) 輝度 1,156cd/m² まで。2,000cd/m² を達成できず。

図 11 構成の EL サンプルにて最高輝度評価を実施したところ、図 63 に示すように 1,156cd/m² を確認した。(図 12 参照)

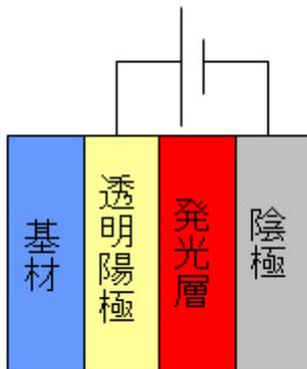


図 11.評価用 EL サンプル構成

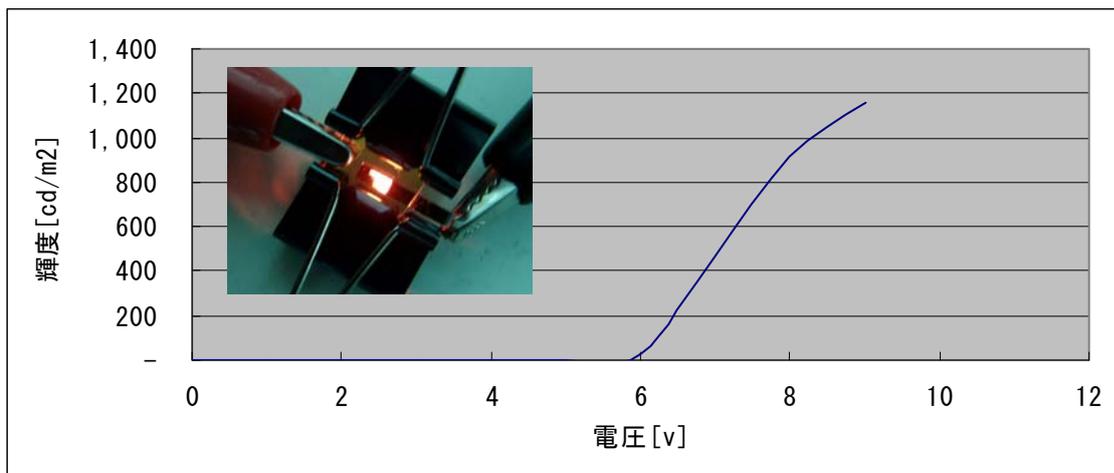


図 12.最高輝度の電圧・輝度曲線

(目標) 外部量子効率 : 10%以上

(達成) 8cd/m² サンプルについて外部量子効率 11%達成した。

図 11 構成の EL サンプルにて外部量子効率測定を実施したところ、図 13、14 に示す通り 8cd/m²、8V、50uA にて 11%を確認した。

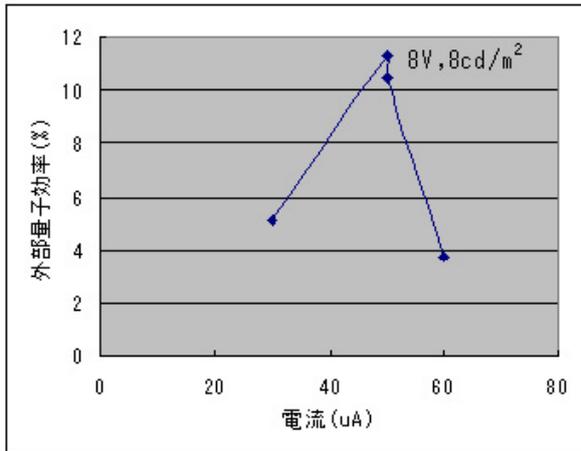


図 13.電流・外部量子効率曲線

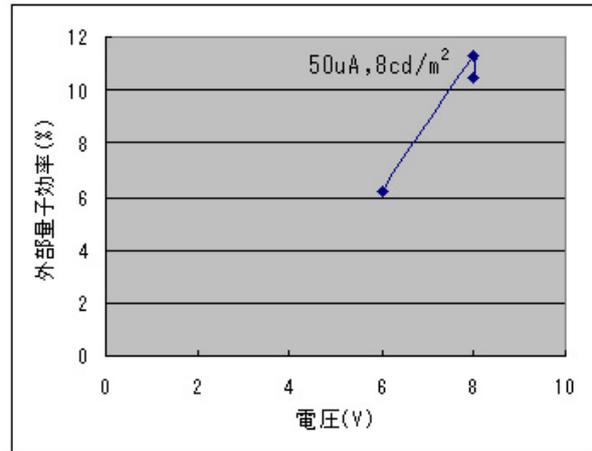


図 14.電圧・外部量子効率曲線

(目標) 半減発光寿命 : 50,000 時間

(達成) 8cd/m2 サンプルについて寿命予測で 52,000 時間達成した。

寿命予測を実施したところ、ホスト(H):ゲスト(G)=3:97 では約 30,000 時間、H:G=50:50 では約 52,000 時間が予測される結果を得た。

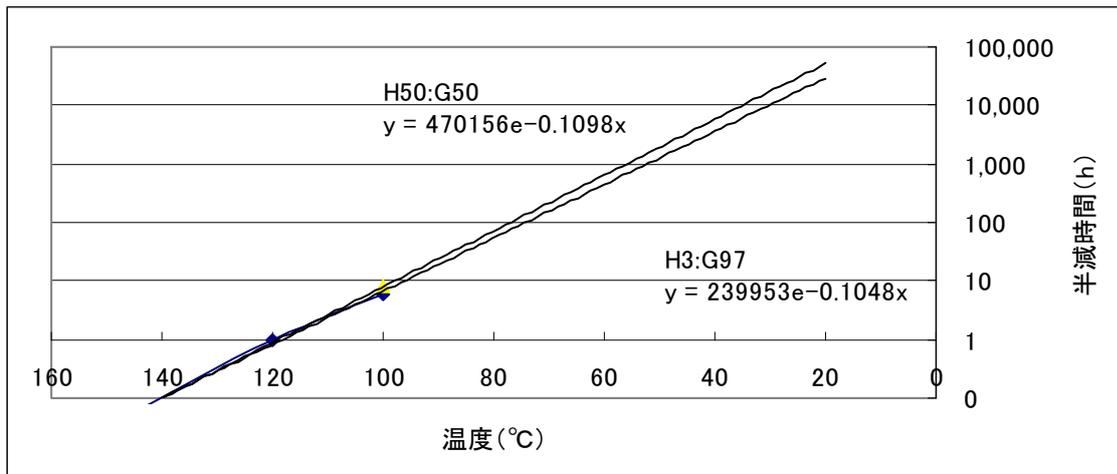


図 15.輝度半減寿命予測

(目標) 照明色 : 青・緑・赤・白

(未達成) 青 (波長 434nm) と赤 (610nm) のみ達成。緑と白で達成できず。

青色 (434nm) と赤色 (610nm) が得られた。

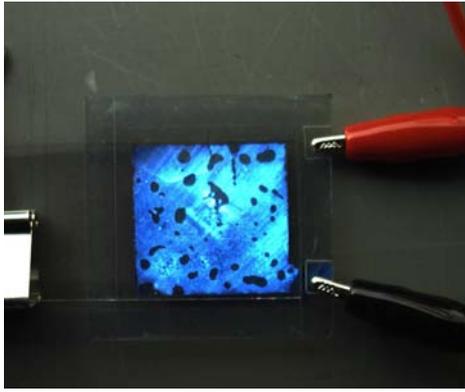


図 16.青色発光サンプル(434nm)

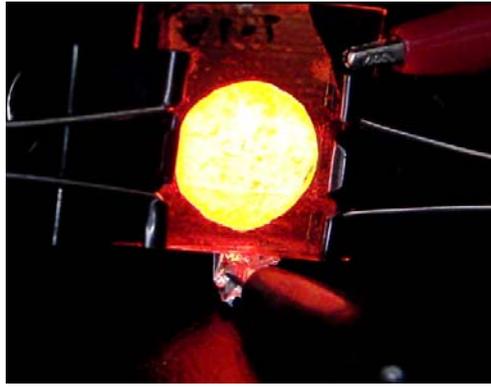


図 17.赤色発光サンプル(610nm)

④有機ハイブリッド EL の機械強度特性に関する研究

最終目標は組み込み時に必要な可撓性(フレキシブル性) 屈曲半径 100mm、加速度 5G 耐久を達成である。

④-1 有機ハイブリッド EL の機械強度評価

(目標) 屈曲半径 : 100mm 可撓性

(達成) 基板素材をガラスから PET フィルムに変更、各層の作成方法を層形成した 2 基板の貼付けから 1 基板上へ全ての層を積み重ねに変更したことで屈曲半径 100mm の可撓性を達成した。

(目標) 加速度 : 5G の耐久性

(達成) 基板素材をガラスから PET フィルムに変更、各層の作成方法を層形成した 2 基板の貼付けから 1 基板上へ全ての層を積み重ねに変更したことで加速度 5G の耐久性を達成した。

そこで、機械強度を向上させるため、図 74 に示す通り積層する改良サンプルを作成した。

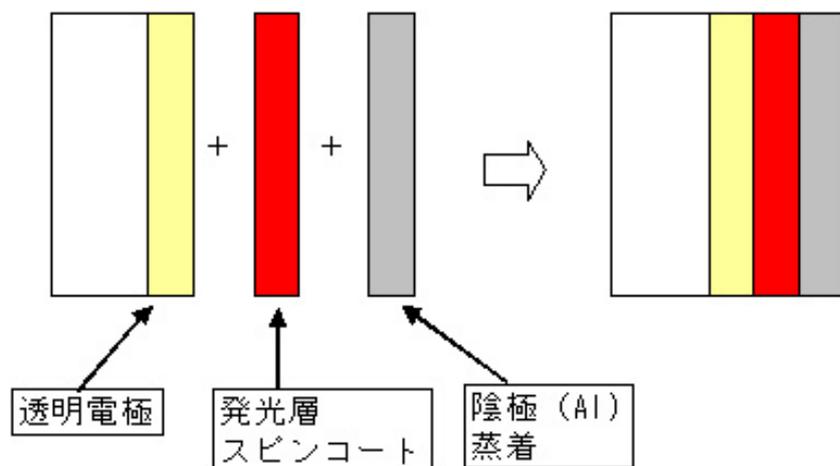


図 18. 積層プロセス

④-1-2. 可撓性の評価

PET/ITO 基板で積層にて作成したサンプルの可撓性を評価したところ、屈曲半径 100mm を達成した。(図 19 参照)

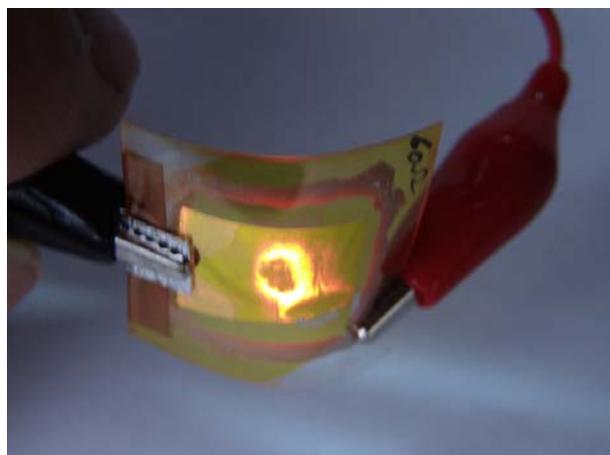


図 19. 屈曲させた有機ハイブリッド EL サンプル

④-1-3. 耐加速度の評価

PET/ITO 基板で積層にて作成したサンプルについて 5G、10Hz～900Hz にて評価したところ破損がなかった。(図 20 参照)

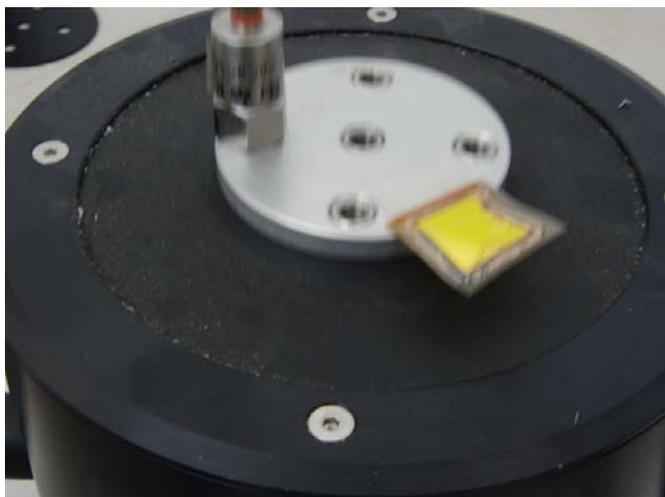


図 20. 耐加速度試験

⑤有機ハイブリッド EL のフィールド耐久特性に関する研究 (株)ニュートン、岩手大学)

最終目標は耐環境温度 $-40\sim 130^{\circ}\text{C}$ である。

⑤-1 過酷環境下使用におけるハイブリッド EL 性能評価

(目標) 耐環境温度 : $-40\sim 130^{\circ}\text{C}$

(達成) 発光層の最適化によって $-40^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ で発光を確認した

サンプルを 130°C と -40°C 環境下に放置し、電気を印加したところ図 77、78 に示す通り発光を確認した。

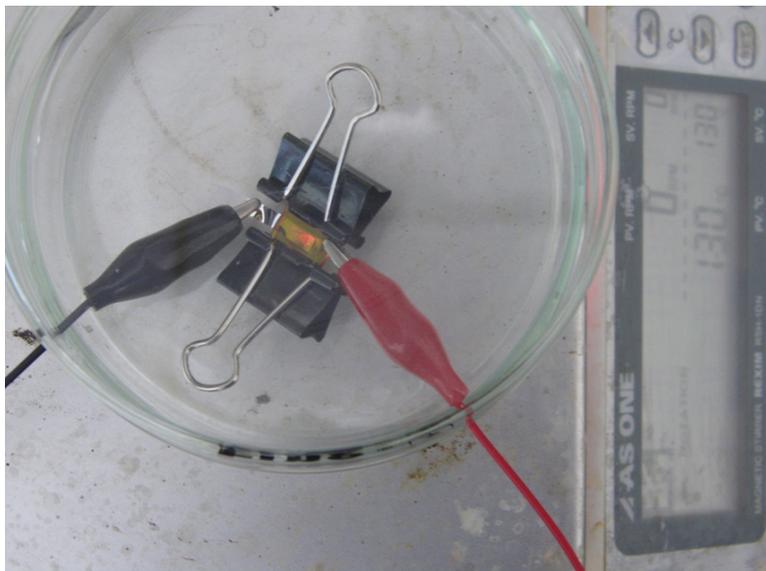


図 21. 130°C 環境下の発光試験



図 22. -40°C 環境下の発光試験

⑥環境負荷物質評価に関する研究

最終目標は環境負荷物質を未検出もしくは測定限界未満を達成である。

⑥-1 環境負荷物質の含有評価

(目標) 環境負荷物質 : 未検出

(達成) RoHS 対象物質の不使用としたことで達成。

図 80 に示す EL サンプルについて、蛍光 X 線 (Eagle2) にて Cd、Pb、Hg、Br、Cr の有無を確認したところ図 81 に示すピークが得られた。

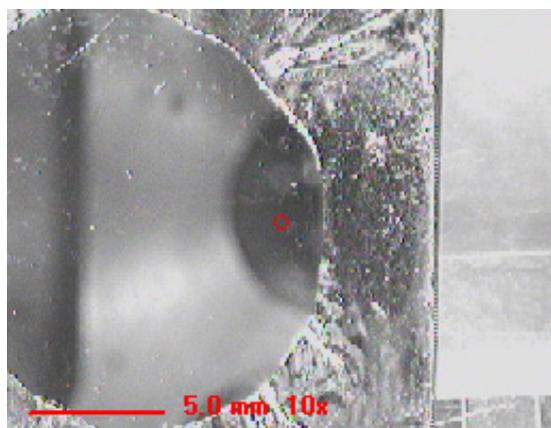


図 23. 測定サンプル写真

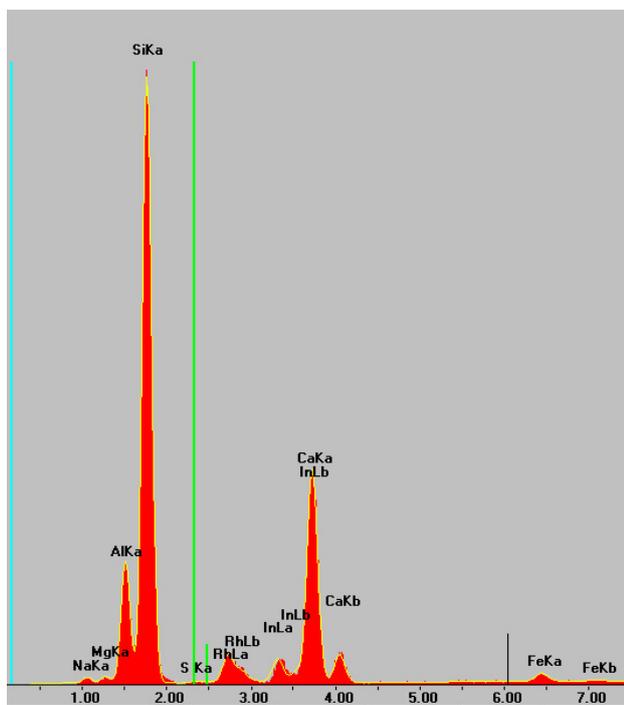


図 24. 蛍光 X 線スペクトル

定性、定量を行ったところ、表 7、表 8 の結果が得られ、対象物質は含まれていないことが確認できた。

Elem:	Wt%	At%
NaK	12.87	16.94
MgK	2.99	3.72
AlK	18.4	18.4
SiK	48.36	49.96
S K	0.05	0.05
RhL	8.22	1.83
InL	4.59	1.21
CaK	10.28	7.77
FeK	0.23	0.13

表 1. 検出物質と定量

元素	結果
Cd	未検出
Pb	未検出
Hg	未検出
Br	未検出
Cr	未検出

表 2. 対象物質の結果

最終章 全体総括

研究の成果

有機ハイブリッド結晶及び関連する技術を用いて EL 発光する技術の構築と直流で駆動できる発光体が作成することが出来た。

代表的な成果（事業化における商品価値）としては

- ・単色ではあるが、極めてシンプルな電極／発光層／電極構造をもつ構成を開発
- ・塗布方法による簡単な製造方法を開発
- ・インジウムフリーが可能
- ・柔軟性があり、衝撃、振動に強い発光体
- ・常温環境、供給電源のマネージメントを併用することで長期耐久性

課題点及び改良点としては

安全な使用条件を外した場合の耐久性低下が考えられるので、耐久性を更に高める必要性が明確になった。有機ハイブリッド結晶技術の組合せは無数にあり、更なる耐久性向上は可能だが、本研究開発で実施することができなかった。

今後、補完研究で事業化へ向けた改良を進めたい。

研究開発後の事業化展開

有機ハイブリッド EL は改良点を残しているが、多くの方々に多くの用途に使用頂ける可能性を持った製品になる展開を進めている。

EL サンプルの供給とサンプル販売から具体的な製品の共同開発、独自開発を進める。

大型や特殊な条件で本プロジェクト関連企業だけでは対応できない場合など条件によってはライセンス供与することも検討する。

