

平成26年度  
ものづくり中小企業・小規模事業者等連携事業創造促進事業  
戦略的基盤技術高度化支援事業

「帯電型スプレーによる大面積積層型有機 EL デバイス向け  
有機薄膜の成膜装置の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成27年 3月

委託者 中部経済産業局

委託先 公益財団法人名古屋産業科学研究所

## 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
1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	・・・3
1-3 成果概要	・・・6
1-4 当該研究開発の連絡窓口	・・・6
第2章 帯電型スプレーノズルを搭載した大面積有機EL成膜装置の開発	
2-1 エレクトロスプレー成膜装置の基本構成	・・・7
2-2 スプレーノズルの開発	・・・8
2-3 帯電装置の開発	・・・9
2-4 環境制御装置の開発	・・・10
2-5 超定低量供給装置の開発	・・・11
第3章 微小液滴による成膜プロセスの解析	
3-1 エレクトロスプレー法概要	・・・12
3-2 微粒化特性	・・・15
第4章 有機ELデバイスの成膜プロセスに関する研究	・・・17
第5章 事業化への取り組み	
5-1 工業所有権の取得情報	・・・18
5-2 对外発表の状況	・・・18
5-3 エレクトロスプレー成膜装置の量産装置構想	・・・19
第6章 全体総括	・・・21

## 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 特定ものづくり基盤技術の種類

主たる技術：電子部品・デバイスの実装（従たる技術：塗装）

#### ② 川下製造業者等の課題・ニーズ

ウェアラブル・エルゴノミクス対応実装技術の確立における高度化目標において、有機 EL デバイスはフレキシブルなディスプレイが実現可能であるため、最も有名な次世代のディスプレイとされている。また、エネルギーに関する事項においても、有機 EL デバイスを応用した照明が、その意匠性と低消費電力から注目され、早期普及が望まれている。しかし、現在では、有機 EL デバイスの製造プロセスにおいて、LCD デバイスなどと比較して高価な大型真空装置の必要性や低生産性によるコスト高が課題とされ、早期の改善が望まれている。

#### ③ 高度化指針に定める高度化目標

有機 EL デバイスの成膜プロセスに帯電型スプレー技術を導入し、脱真空技術を導入する事で、成膜機器の低コスト化と有機 EL デバイス製造の低コスト化を目標とする。本研究事業では、100mm×100mm の基板に 50nm オーダの有機 EL 膜を積層して成膜をする。

#### ④ 具体的内容

有機 EL デバイスは次世代のディスプレイ（図 1-1-1）と照明（図 1-1-2）で有望な技術とされている。スマートホンなどで利用されている有機 EL ディスプレイは、ガラス基板上の透明電極（ITO）に低分子量の有機材料である正孔注入・輸送層、発光層（RGB）、電子輸送・注入層などを、微細なメタルマスクを通過させながら順次積層させたデバイス（図 1-1-3）により構成されており、こうしたデバイスは材料を高真空環境下で加熱・蒸発させる「真空蒸着法」（図 1-1-4）で製造されている。しかし、この真空蒸着法は、装置コストが高く、メタルマスク利用などのためタクト時間や材料利用効率の改善が困難等のため、液晶ディスプレイなどと比較して生産効率改善が遅れており、結果として製造コストが高い状態となっている。本テーマは、従

来真空蒸着のみで可能であった低分子有機EL材料の多層成膜を真空環境でない条件下で利用できる帯電型スプレー（エレクトロスプレー）を実現し、真空化で製造された従来品と同等の性能を持つデバイスの製造プロセス確立を目指し、川下ユーザに大面積有機EL成膜装置を提供する事を目的とする。



図1-1-1 有機ELデバイスを用いた次世代携帯電話試作品（NAVER HP より）



図1-1-2 自動車の天井に設置した有機EL照明（コニカミノルタHP より）



図1-1-3 積層型有機デバイスの構成例

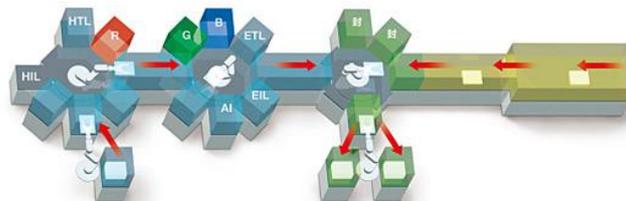
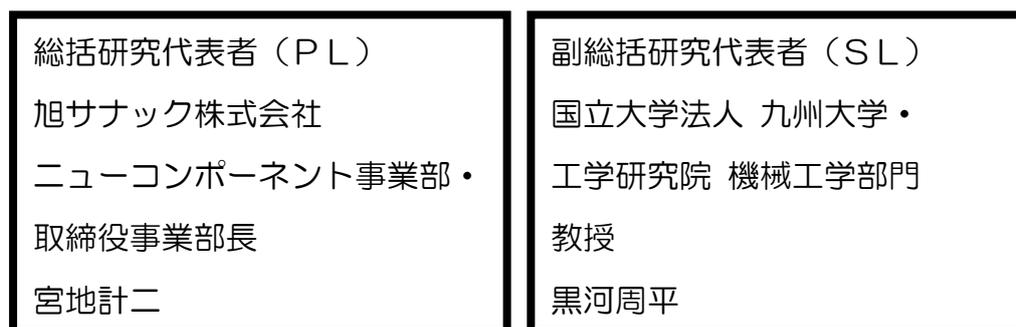
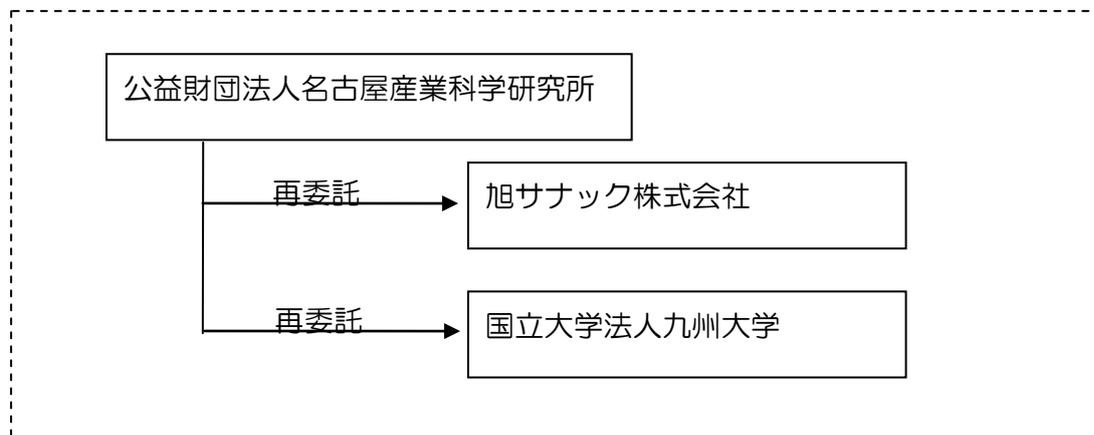


図1-1-4 真空蒸着法で成膜する有機EL製造ライン（キャノントッキ HP より）

## 1-2 研究体制

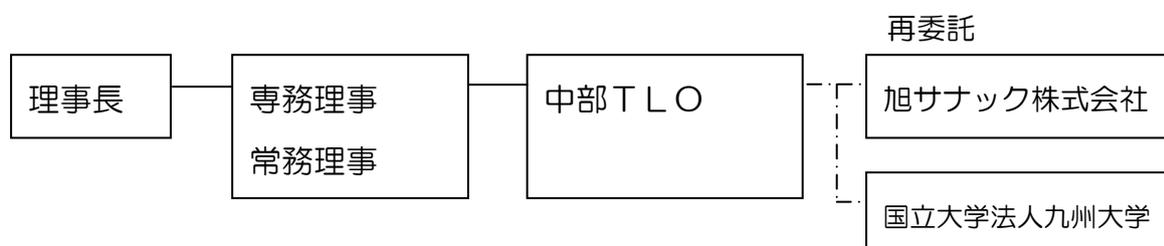
### ① 研究組織（全体）



### ② 管理体制

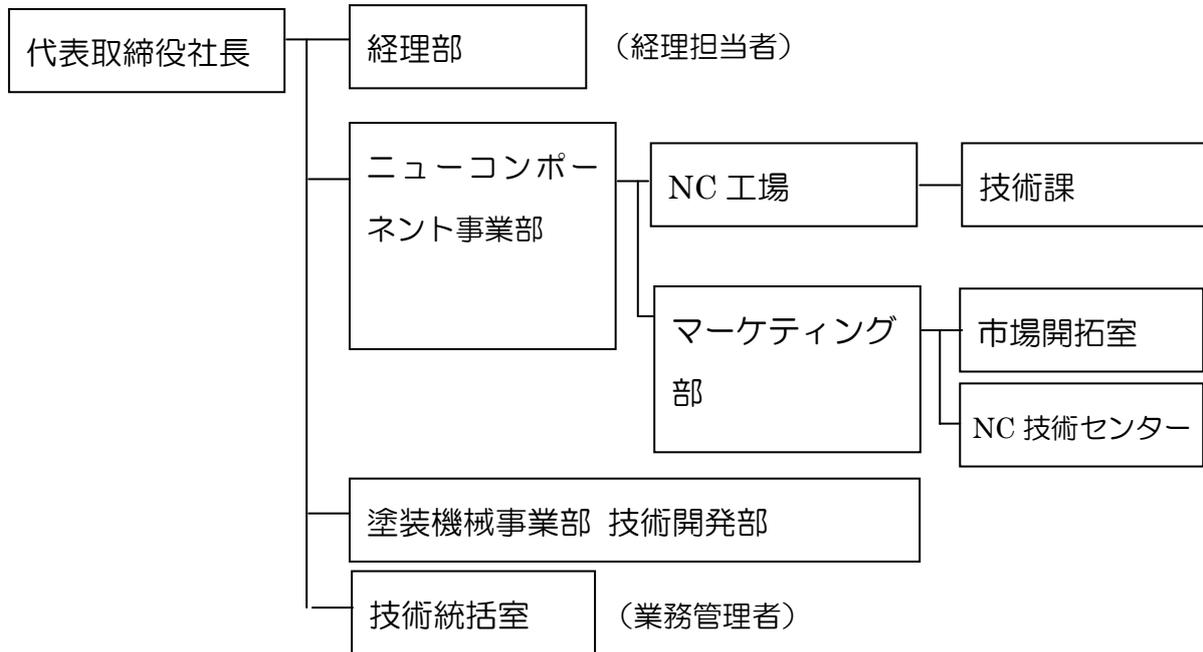
[事業管理機関]

公益財団法人 名古屋産業科学研究所

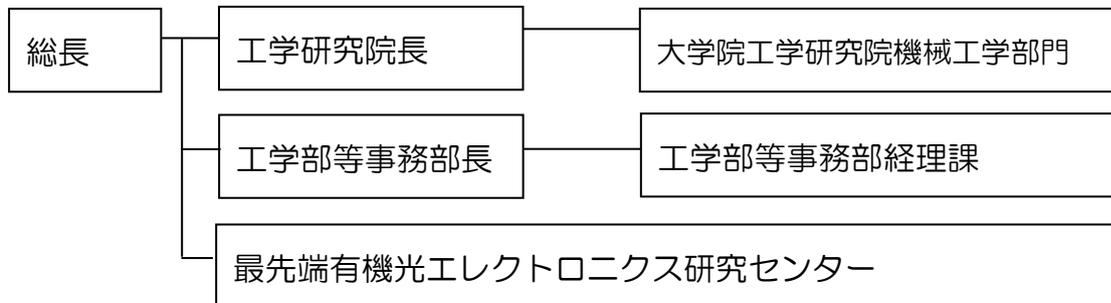


[再委託先]

旭サナック株式会社



国立大学法人 九州大学



③ 管理員及び研究員

[事業管理機関]

公益財団法人 名古屋産業科学研究所

管理員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
藤根 道彦	中部 T L O 産学連携支援部門担当部長	⑤
松尾 理恵	中部 T L O	⑤
丑山 好夫	中部 T L O	⑤

[再委託先]

旭サナック株式会社

研究員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
宮地計二	ニューコンポーネント事業部・取締役 事業部長	①, ②, ③, ④
清家善之	技術統括室 室長	①, ②, ③, ④
柴田達夫	ニューコンポーネント事業部 NC工場技術課 課長	①, ②
城戸早由里	ニューコンポーネント事業部 NC工場技術課 係長	①, ②, ③
明永裕樹	ニューコンポーネント事業部 NC工場技術課	①, ②, ③
山田智文	ニューコンポーネント事業部 NC工場技術課	①, ②
小林義典	ニューコンポーネント事業部 マーケティング部 NC技術センター センター長	①, ②, ③
加藤幹大	ニューコンポーネント事業部 マーケティング部 NC技術センター 主任	①, ②, ③, ④
村田正美	塗装機械事業部 技術開発部	①, ②

国立大学法人 九州大学

研究員

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
黒河周平	国立大学法人九州大学 大学院 工学研究院 機械工学部門 教授	②, ③, ④
安達千波矢	国立大学法人九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究 センター	②, ③, ④
土井章成	国立大学法人九州大学 大学院 工学研究院 機械工学部門 研究員	②, ③

### 1-3 成果概要

- ① 帯電型スプレーノズルを搭載した大面積有機EL成膜装置の開発 (完了)
  - ・ シングルノズルヘッド (小～中面積対応) を搭載した成膜装置の構想設計
  - ・ マルチノズルヘッド (大面積対応) を搭載した成膜装置の構想設計
- ② 微小液滴による成膜プロセスの解析 (完了)
  - ・ 液滴解析技術の確立
  - ・ エレクトロスプレー法による微粒化メカニズムの解明
  - ・ 各種制御因子と微粒化の関係解析及び成膜品質の評価
- ③ 有機ELデバイスの成膜プロセスに関する研究
- ③ 有機ELデバイスの成膜プロセスに関する研究 (一部未達成)
  - ・ 小～中面積 (10mm×10mm 以下) 有機ELデバイスの発光特性評価 (完了)
  - ・ 大面積 (100mm×100mm) 有機ELデバイスの発光特性評価 (未達成)

### 1-4 当該プロジェクト連絡窓口

公益財団法人 名古屋産業科学研究所 中部TLO

産学連携支援部門 藤根 道彦

電話：052-783-3580 FAX：052-788-6012

E-mail：[fujine@nisri.jp](mailto:fujine@nisri.jp)

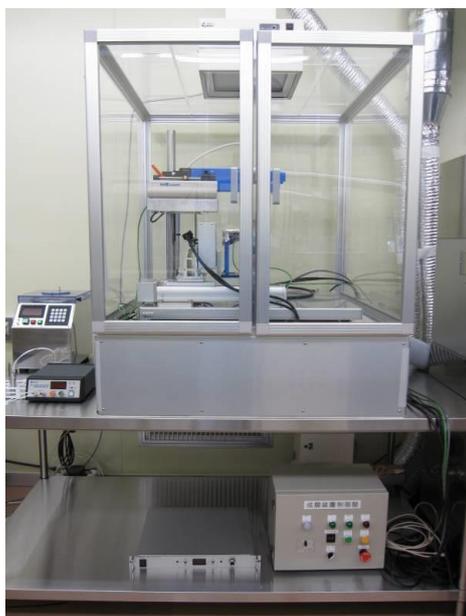
## 第2章 帯電型スプレーノズルを搭載した大面積有機EL成膜装置の開発

### 2-1 エレクトロスプレー成膜装置の基本構成

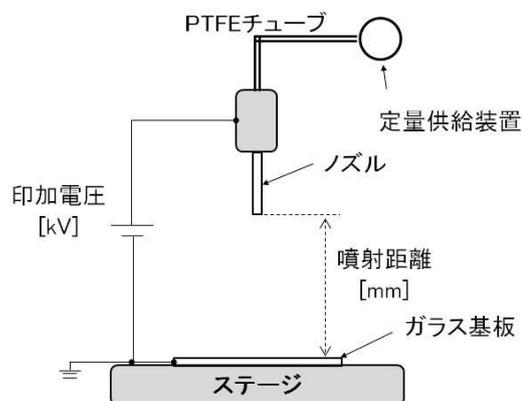
図2-1-1に開発したエレクトロスプレー装置の構成図を示す。

この装置は主に以下5つの機器・装置で構成される。

- ① 針状ノズル : 塗布材料を噴霧するためのキャピラリーノズル
- ② 帯電装置 : 塗布材料に直接電圧を印加し、ノズルとターゲット基板との間に電界を発生させるための装置
- ③ 環境制御装置 : 成膜領域全体を全てカバーで覆い温湿度が調整されたダウンフローにより環境を管理する。
- ④ 超定低量供給装置 : 塗布材料を定量供給する為のポンプ
- ⑤ X-Y ステージ : ターゲット基板を動かし、均一な成膜面を得るための装置



a) 外観写真



b) 構成図

図2-1 エレクトロスプレー成膜装置の外観及び構成図

## 2-2 スプレーノズルの開発

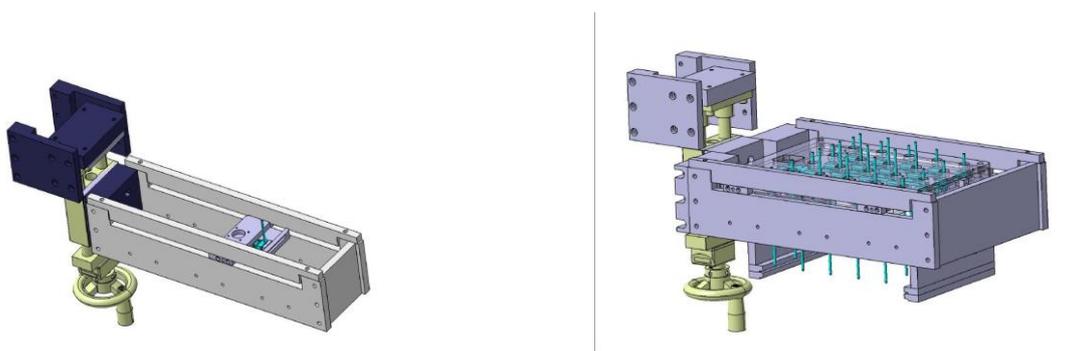
### ① 研究目的及び目標

有機EL材料をスプレーで成膜する場合、スプレーノズルの開発は最も重要な技術である。現在までの実験では、市販されている遺伝子操作用のキャピラリー管を応用したノズルを使用しているために塗布面積が狭く、100mm×100mmの大面積有機EL基板を全面成膜するにはタクト時間などの課題があった。そこで本研究では、基板1枚に対し複数本のノズルを同時に使用することが可能なマルチノズルヘッドを開発する。

### ② 研究成果

図2-2に開発したノズルヘッドの外観図面を示す。

本プロジェクトにより2種類のノズルヘッドを開発した。図中a)はキャピラリーノズルを1本取り付けることが可能なシングルノズルヘッドの外観図面である。図中b)はキャピラリーノズルを9本まで同時に取り付けることが可能なマルチノズルヘッドで、各ノズルからのスプレー状態を安定化させるためにノズルの外周部にダミーノズルを設置した。このマルチノズルヘッドは100mm×100mm程度の基板まで適応可能であり、このサイズの基板をシングルノズルヘッドで成膜する場合と比較し、タクト時間を約5分の1に短縮することができる。



a) シングルノズルヘッド

b) マルチノズルヘッド（ノズル9本）

図2-2 開発したノズルヘッド外観図面

## 2-3 帯電装置の開発

### ① 研究目的及び目標

エレクトロスプレー法では、材料に直接電圧を印加し帯電させることで液滴の微粒化の促進させ、膜厚 50nm オーダの超薄膜領域における成膜と有機EL材料の基板への付着効率の向上が期待できる。そのため、スプレーで大面積の有機EL層を成膜させるにはノズルに合わせた最適な帯電方法の開発が重要である。印加する電圧の極性や電圧値などを材料にあわせて最適し、量産を想定した小型で低コストな帯電装置を開発する。

### ② 研究成果

図2-3に開発した帯電装置の外観と基本仕様を示す。

今回塗布材料として選定した有機EL材料をエレクトロスプレーにて微粒化を行う場合、正極性の電圧が最適であり必要な印加電圧値が8.0kVであった。そこで最大で10kVまで印加可能な電圧仕様とした。また印加電圧が100V程度の変動すると生成される液滴の特性が変化するため、リップルを0.1%以下で設計した。



a) 外観写真

項目	仕様
寸法	W120×D100×H38mm
出力電圧	DC 0~+10 kV
リップル	0.1%以下

b) 基本仕様

図2-3 開発した帯電装置

## 2-4 環境制御装置の開発

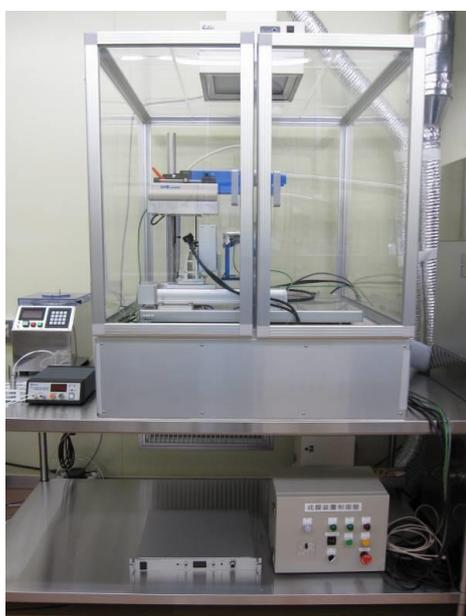
### ① 研究目的及び目標

低分子有機 EL 材料をスプレーで成膜する場合、成膜品質がノズルの周辺環境によって大きく変化すると推測される。従来、低分子有機 EL 材料は水分に弱くグローボックス中で材料を取扱い、真空環境下で成膜されている。その点を考慮し本研究開発のスプレーによる成膜実験は、温度、湿度を制御した環境下で行う。開発する環境制御装置は制御因子を最適な値に制御するためエレクトロスプレー成膜装置全体をチャンバーで覆う仕様とする。

### ② 研究成果

図2-4に開発した環境制御装置の外観と基本仕様を示す。

検証実験の結果から、今回使用する有機 EL 材料をエレクトロスプレーで成膜する場合の成膜環境は、温度 25℃・湿度 40%で制御することが最適であることが確認された。そのため、開発した環境制御装置は温度制御が 20℃～30℃・湿度制御が 40%～80%で可能な仕様とした。



a) 外観写真

項目	仕様
冷却方法	空冷式
温度	20℃ ~ 30℃
湿度	40% ~ 80%
処理風量	4.8 m <sup>3</sup> /min
装置カバーサイズ	W980×D1015×H1350 mm

b) 基本仕様

図2-4 開発した環境制御装置

## 2-5 超定低量供給装置の開発

### ① 研究目的及び目標

膜厚 50nm オーダの有機 EL 膜を大面積で均一に成膜するためには、吐出量 10ml/h 以下の超定低量吐出技術の確立が必要となることが推測される。材料の吐出量のバラツキが直接膜厚のバラツキになるため、有機 EL 材料を定量でノズルへ供給する必要がある。そのためマルチノズルヘッド仕様の場合は、それぞれのノズルに独立した経路で供給することが望ましい。そこで吐出量や安定性について最適化した装置開発を行う。

### ② 研究成果

図 2-5 に開発した超定低量供給装置の外観と基本仕様を示す。

検証実験の結果から、今回使用する有機 EL 材料をエレクトロスプレーで膜厚 50nm オーダの成膜する場合には、吐出量 0.2ml/h が最適であることが確認された。またマルチノズルヘッドに使用するキャピラリノズルの数量が最大で 9 個であるため、対応ノズル数が 1~10 本で、吐出量が 0.001  $\mu$ l/h ~ 21 ml/h で可能な仕様とした。



項目	仕様
対応ノズル数	1~10 本
最小流量	0.001 $\mu$ l/h
最大流量	21 ml/h
精度	$\pm$ 1%
装置サイズ	W280×D300×H140 mm

a) 外観写真

b) 基本仕様

図 2-4 開発した超定低量供給装置

### 第3章 微小液滴による成膜プロセスの解析

#### 3-1 エレクトロスプレー法概要

##### ① 液滴特性及び挙動解析技術の確立

通常のスプレー塗装（要求膜厚：数 $\mu\text{m}$ 以上）においては、数十 $\mu\text{m}$ オーダの液滴が堆積して成膜される。今回対象とする膜厚 50nm という超薄膜領域においては、数 $\mu\text{m}$ 以下の液滴を生成し堆積させる必要があるが数十nm～数 $\mu\text{m}$ オーダの液滴のサイズ・速度・挙動を解析することは極めて困難である。しかし、均一かつ大面積の成膜を安定的に行うには、霧化メカニズムを解明し成膜条件を一定にする必要があるため液滴の解析を行う評価装置の開発を行う。

##### [研究成果]

図3-1に開発した液滴解析装置の外観と測定方法を示す。

この装置は、「レーザー光源（ダブルパルスYAGレーザー）」「レンズ」「高精度カメラ」の3要素で構成される。測定はパルス光をバックライトとして生成した液滴の影絵を直接撮影し、高分解画像法による計測する方式を採用した。この方式により液滴の形状や物質（透明・不透明）に影響を受けず、適切な光学系を使用することによって原理上500nmまでの直径を有する液滴の解析が可能となった。



a) 外観写真



b) 測定方法

図2-4 開発した液滴解析装置

## ② 微粒化プロセス

図3-1-2にエレクトロスプレー法による微粒化プロセスを示す。

ノズル先端に供給された塗布材料は、ノズル端部で塗布材料のもつ性質（表面張力など）によりメニスカスを形成する。その後、電圧を直接印加することにより塗布材料が帯電し接地されたターゲット基板に向かって誘引（引き出す）される。この時、材料特性（表面張力・粘度・誘電率など）と帯電量によって「Drop Mode」「Single Jet Mode」「Multi Jet Mode」と我々が呼んでいる3種類の形態（3-1 ② 液滴生成モデル参照）で液滴化する。電界により定められた軌道を飛行する液滴は含有する溶剤の揮発と分裂減少により更に微粒化するが、同極性に帯電しているため互いに反発し交わることなくターゲット基板に付着する。そのため、ターゲット基板に付着する直前では直径数十 nm 以下の極めて微細な液滴になっていると推察される。

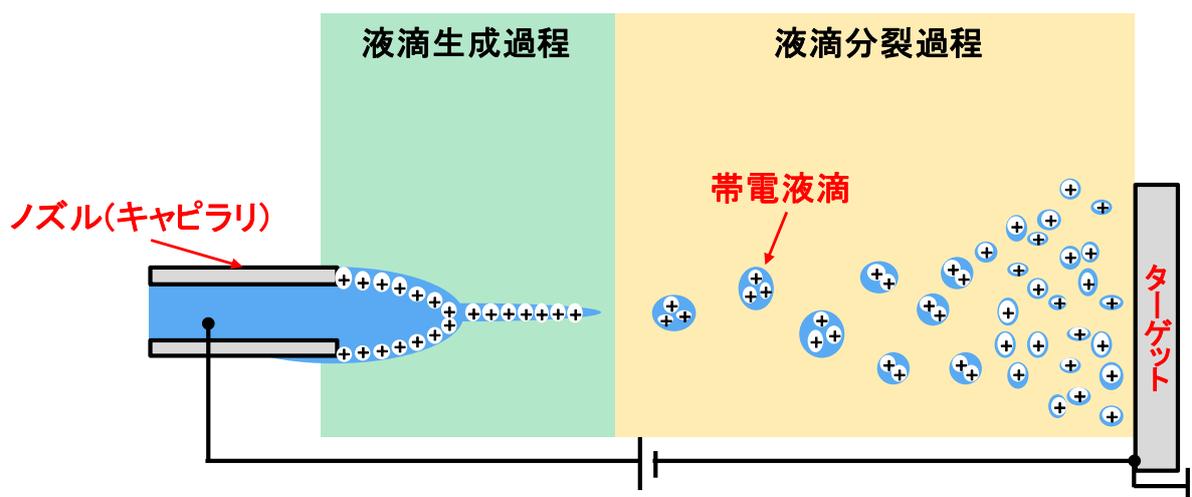


図3-1-2 エレクトロスプレー法による微粒化プロセス

### ③ 液滴生成モデル

図3-1-3に確立した解析によって確認された技術液滴生成モデルを示す。

a) Drop Mode は低電圧域で発生し、数百 $\mu\text{m}$ ～数 $\text{mm}$  オーダの直径を有する液滴が生成される。この Mode では、飛行中に液滴が分裂しないため微粒かが悪く成膜には不適當な状態である。b) Single Jet Mode は、低～中電圧域で発生し $\mu\text{m}$  オーダの直径を有する微小液滴が生成される。しかし、液滴の飛行軌道が不安定であり制御が困難となり再現性に問題が残る。c) Multi Jet Mode は、中～高電圧域で発生し、 $\mu\text{m}$  オーダの直径を有する微小液滴が生成される。また液滴の飛行軌道は安定している。本研究では c) Multi Jet Mode が数十 $\mu\text{m}$  オーダの成膜には最適であるとの結論付けた。

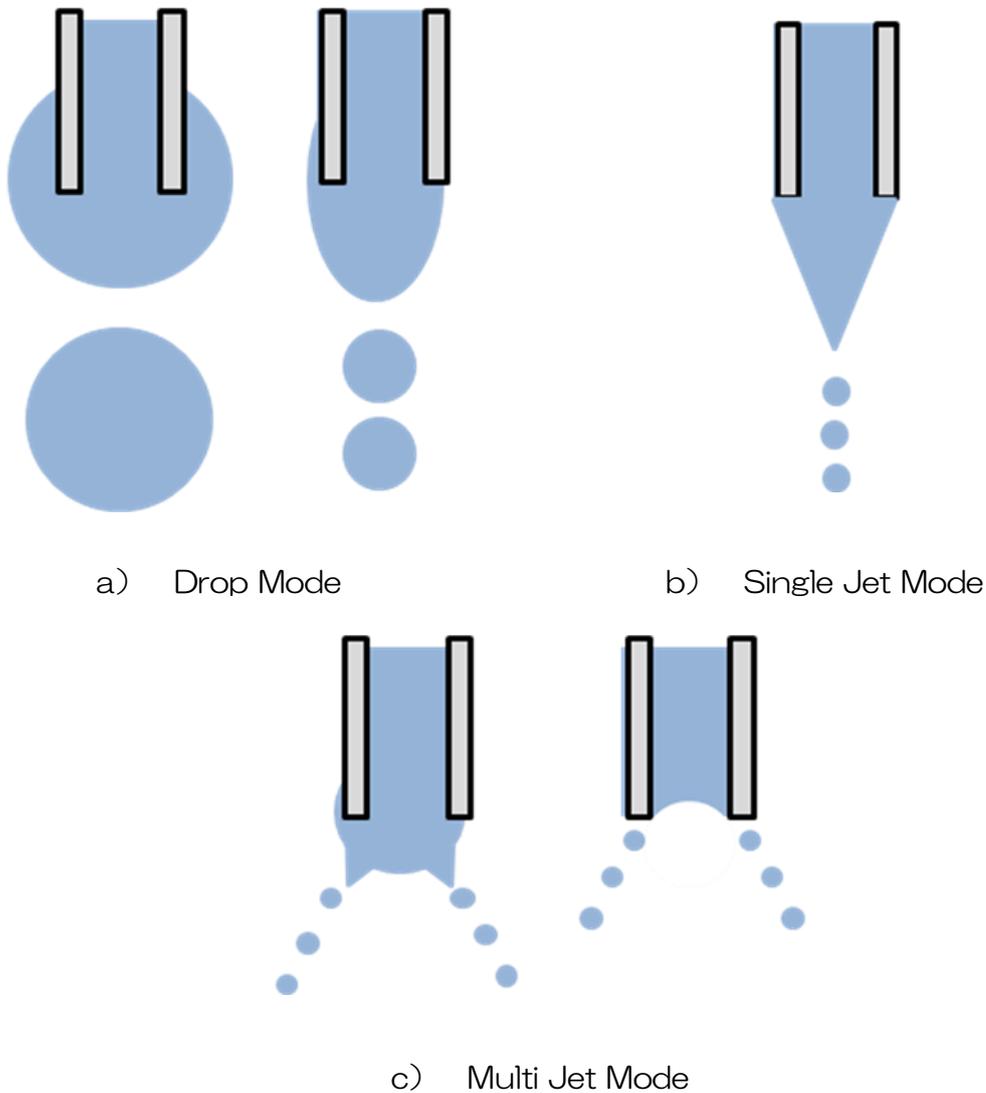


図3-1-3 液滴生成モデル

### 3-2 微粒化特性

#### ① 研究目的及び目標

今回対象とする膜厚 50nm という超薄膜領域において、均一かつ大面積の成膜を安定的に行うには、霧化メカニズムを解明し成膜条件を一定にする必要がある。検証実験の結果から、表 3-2 の条件が最も成膜品質が高いとの結論を得たため、今回開発した液滴解析装置を用いて液滴特性の解析を行う。

#### ③ 研究成果

表 3-2-1 に噴霧条件を示す。

ノズルには先端内径 30  $\mu\text{m}$  のガラスキャピラリーを使用し、成膜用の基板として ITO 膜付ガラス基板を用いた。塗布する有機 EL 材料は N,N'-bis (3-methylphenyl) -n,n'-bis (Phenyl) -benzidine (以下、TPD) をジクロロメタン/ジメチルホルムアミド混合溶液で濃度を 0.05wt% に調合したインキを 0.2ml/h で吐出した。これらの条件で、スプレーした時の液滴特性及び挙動を解析する。なお、実験装置には今回開発したエレクトロスプレー成膜装置と液滴解析装置を使用した。

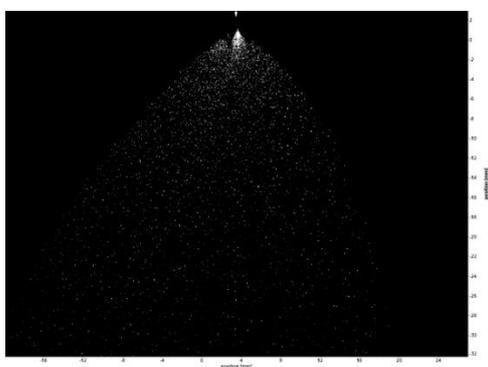
表 3-2-1 成膜条件表

項目	内容
ノズルヘッド	シングルノズルヘッド
ノズル	ガラスキャピラリー (先端内径 30 $\mu\text{m}$ )
基板	ITO/Glass
インキ	溶質 : N,N'-bis (3-methylphenyl) -n,n'-bis (Phenyl) -benzidine 溶媒 : ジクロロメタン/ジメチルホルムアミド=4/1 (Volume/Volume) 濃度 : 0.05wt%
印加電圧	8.0 kV
吐出量	0.2 ml/h
噴射距離	50 mm
成膜環境	温度 25°C、湿度 40%

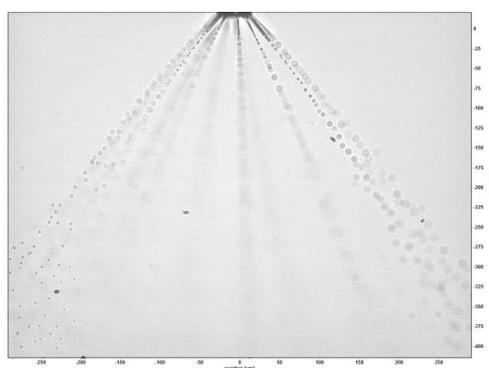
## ② 研究成果

図3-2-1に解析した液滴挙動、図3-2-2に液滴特性を示す。

ノズル先端で有機 EL 材料が、外周部に沿って複数本の液系状になりその先端で液滴が生成される様子が確認できた (Multi Jet Mode)。生成された液滴は印加した電圧により発生した電界の影響を受け、互いに反発 (拡がり) しながら基板に向かって飛行している。生成された液滴は直径が  $1\sim 5\mu\text{m}$  (平均:  $2.9\mu\text{m}$ ) のものが支配的であり、それらは  $0.5\sim 2\text{m/s}$  (平均:  $1.2\text{m/s}$ ) の速度で飛行していることが確認された。

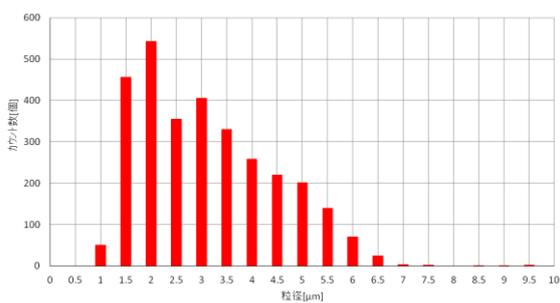


a) 噴霧パターン

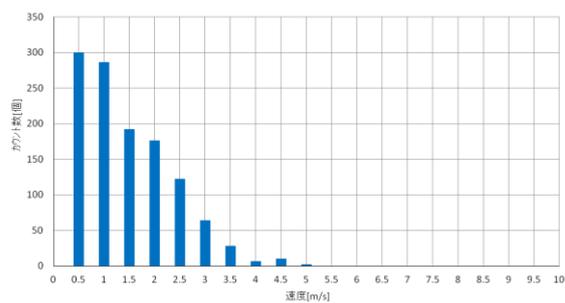


b) ノズル先端部の拡大

図3-2-1 液滴挙動



a) 液滴径ヒストグラム



b) 液滴速度ヒストグラム

図3-2-2 液滴特性

#### 第4章 有機ELデバイスの成膜プロセスに関する研究

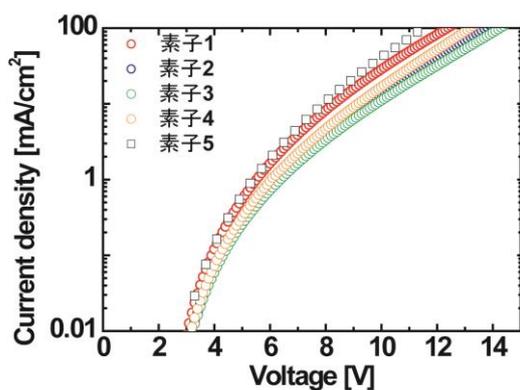
##### ① 発光面積10mm×10mmの有機ELデバイスの試作・特性評価

これまでの研究成果から得られた膜厚50nmで最も良好な成膜品質を得られる成膜条件(表3-2-1参照)にて、発光面積10mm×10mmを有する有機ELデバイスの試作を行った。なお、エレクトロスプレーにて成膜を行う正孔輸送層以外の機能層に関しては全て真空蒸着法で成膜した。

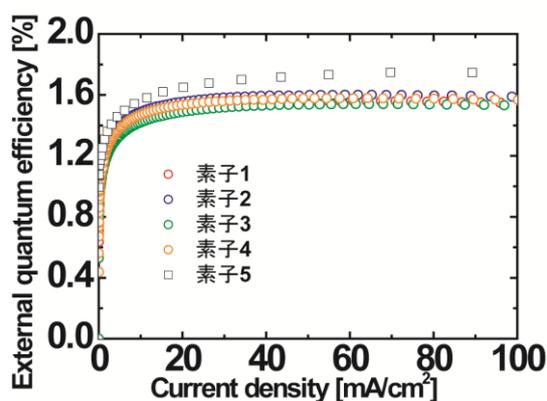
##### ② 研究成果

図4-1に作製した有機ELデバイスの発光特性を示す。

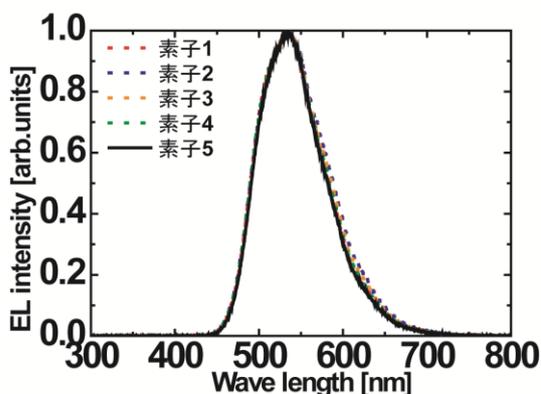
エレクトロスプレーで作製したデバイスと真空蒸着で作製したデバイスとを比較すると、発光効率が最大で90%と同等近くの発光特性を有する有機ELデバイスを作製することができた。



a) 電流密度-電圧特性



b) 発光効率-電流密度特性



c) EL スペクトル

素子番号	成膜方法
1	エレクトロスプレー
2	エレクトロスプレー
3	エレクトロスプレー
4	エレクトロスプレー
5	真空蒸着

図4-1 有機ELデバイス発光特性

第5章 事業化への取り組み

5-1 工業所有権の取得情報

特許名称「有機 EL 素子用薄膜の評価方法及び有機 EL 成膜装置」で出願

5-2 対外発表の状況

項目	発表 1	発表 2
日付	2013年11月	2014年6月
場所	第17回有機EL討論会例会	Display Week 2014
資料		

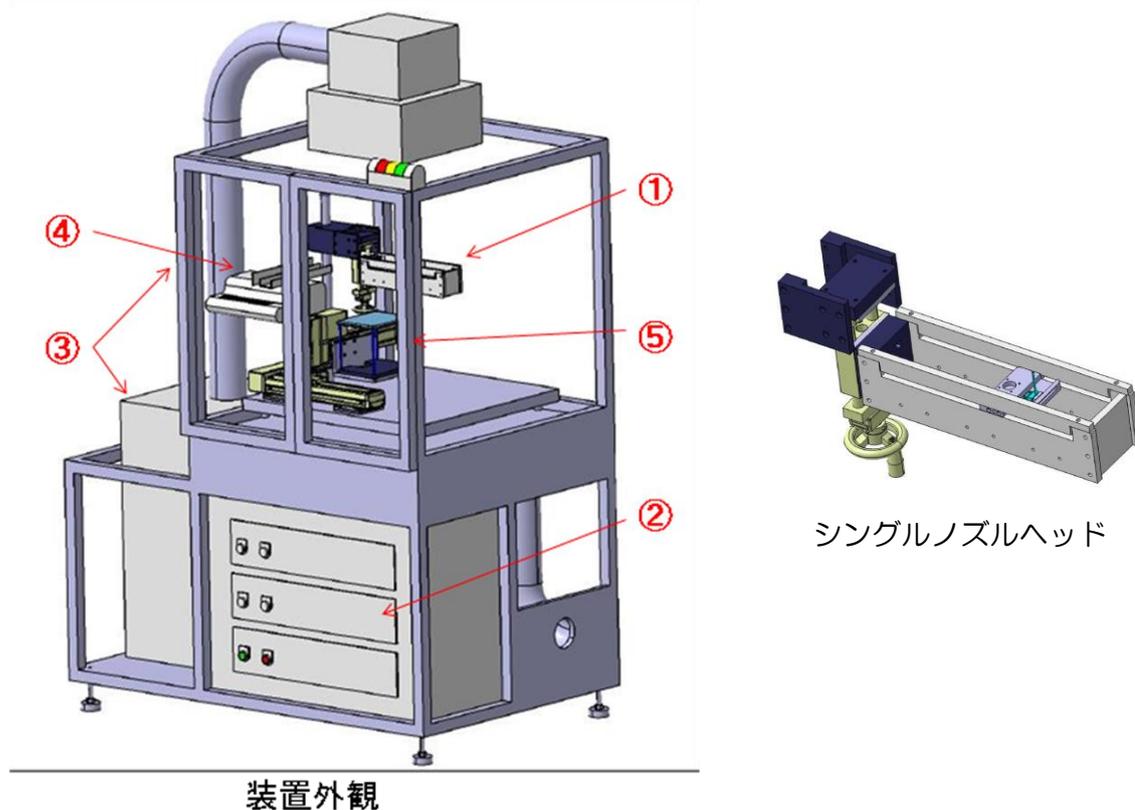
図5-2 発表内容及び資料

### 5-3 エレクトロスプレー成膜装置の量産装置構想

#### ① 材料開発用のエレクトロスプレー成膜装置

図5-3-1に装置構造図を示す。

エレクトロスプレー法で成膜を行う場合、塗布材料の特性（表面張力・粘度・誘電率など）を最適化する必要がある。そのため、シングルノズルヘッドを搭載した塗布材料開発用成膜装置を開発した。



装置外観

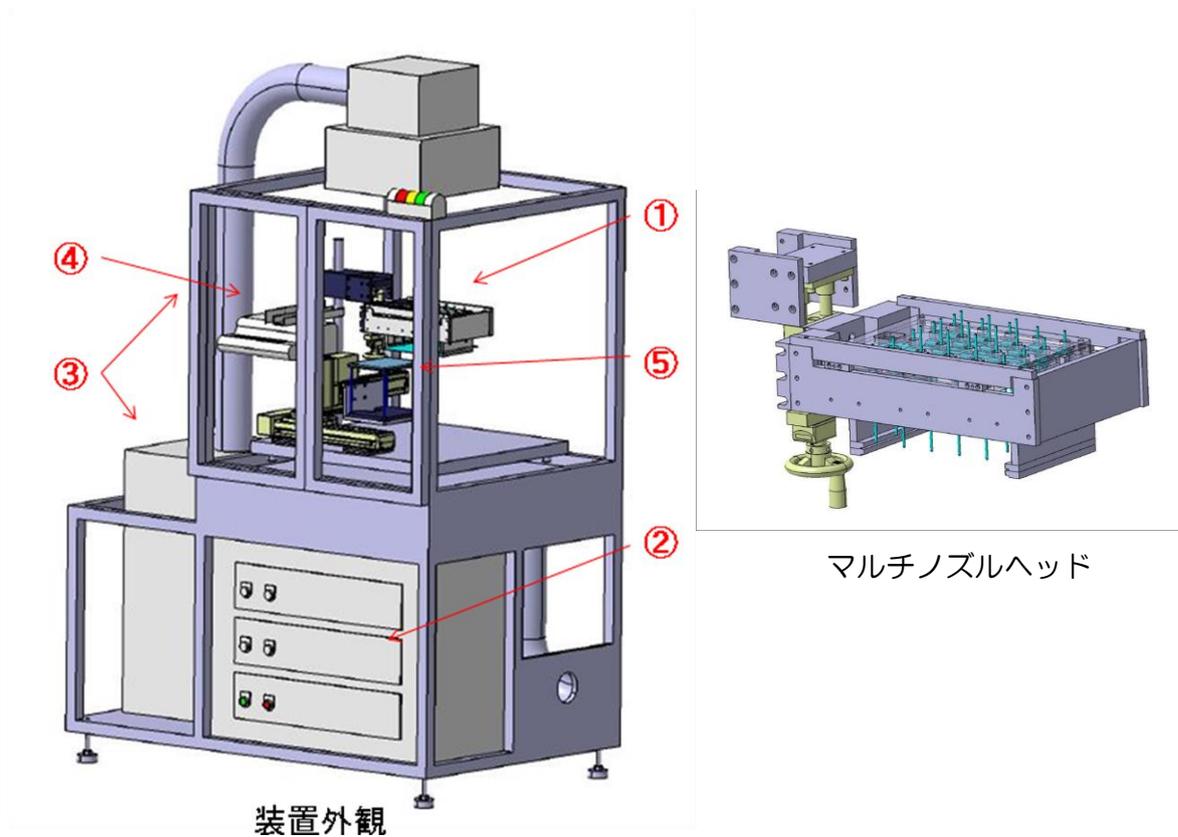
項目	仕様
主要構成	① シングルノズルヘッド
	② 帯電装置 (0 ~ +10kV)
	③ 環境制御装置 (温度 25℃、湿度 40%)
	④ シングルノズルヘッド用供給装置
	⑤ 可動ステージ
外形	L1020mm×W1920mm×H2330mm

図5-3-1 材料開発用のエレクトロスプレー成膜装置構想図

② デバイス開発用のエレクトロスプレー成膜装置

図5-3-2に装置構造図を示す。

エレクトロスプレー法でデバイスへの成膜を行う場合、対象となるデバイスのサイズによってノズルと供給装置を最適化する必要がある。そのため、マルチノズルヘッドを搭載したデバイス開発用成膜装置を開発した。



項目	仕様
主要構成	① マルチノズルヘッド
	② 帯電装置 (0 ~ +10kV)
	③ 環境制御装置 (温度 25℃、湿度 40%)
	④ マルチノズルヘッド用供給装置
	⑤ 可動ステージ
外形	L1020mm×W1920mm×H2330mm

図5-3-2 デバイス開発用のエレクトロスプレー成膜装置構想図

## 第6章 全体総括

本プロジェクトによる研究開発活動によって、帯電型スプレー（エレクトロスプレー）による液滴生成・液滴挙動の解析技術が確立され、それらの解析結果からスプレーにおける各種制御因子の洗い出し及び成膜条件を最適化する事により、数十 nm オーダの超薄膜領域における成膜技術を開発することができた。その結果、これまで真空蒸着法でしか作製できなかった積層型有機 EL デバイスの作製に成功した。ただし、発光・特性評価が完了したのが  $\phi 1\text{mm}$  と  $10\text{mm}\times 10\text{mm}$  の発光面積を有する有機 EL デバイスのみであり、本プロジェクトの最終目標である  $100\text{mm}\times 100\text{mm}$  の有機 EL デバイスについては成膜技術の確立はできたが以下 2 項目の要因により発光特性の評価までには至らなかった。

要因 1：大面積有機 EL デバイスの基板設計

要因 2：成膜面の品質（表面粗さなど）

今後の活動としては、本プロジェクト中に実施した对外発表やユーザーニーズ調査の中で得られた情報を基に、より高品質な成膜面を得るための材料の最適化を含めた成膜条件を模索し、今回構想した量産用エレクトロスプレー成膜装置による事業化に繋げる。