

Display向け量子ドットレジストの開発

住友化学株式会社 情報電子化学品研究所

九 内 雄一朗*
 小 松 慶 史
 福 浦 知 浩
 駒 田 めぐみ
 徳 田 真 芳
 原 田 好 寛



はじめに

量子ドットは、Fig. 1 (a)に示すように、Quantum Dot Enhancement Film (QDEF) と呼ばれる液晶ディスプレイ (LCD) のバックライトの直上に配置される色変換シートを中心に、ディスプレイの広色域化に不可欠な材料として注目を集めてきた^{1),2)}。このように、量子ドットは、ディスプレイ分野では主に「色変換」機能を活用されることが多い。これは量子ドットの持つユニークな特徴の一つである「青の光を吸収して、鮮やかな緑や赤の光を発光する」性質を利用したものである。QDEF技術においては、バックライト光源に青色LEDのみを用い、この青の光をQDEFに通すことによって一部を緑と赤に変換し、青色 (元の光源色)、緑色、赤色が混ざった「白色バックライト」を実現している。このようにして得られた発光スペクトルは、通常の白色LEDに用いられる蛍光体の発光に比べると半値幅が狭く、非常にシャープであるため単色性に優れたものとなっている。量子

ドットはその粒子サイズにより発光波長を任意に選択可能であり、緑や赤の発光中心波長を適切に設計することで、「色再現できる範囲が広い」、いわゆる広色域ディスプレイを実現できるのである^{1),2)}。

近年ではFig. 1 (b)に示すように、量子ドットを用いたQuantum Dot Color Conversion (QDCC) と呼ばれる技術が注目を集めており、広色域化のメインストリームとして検討が盛んに行われている³⁾⁻⁶⁾。この技術では、有機EL (OLED) ディスプレイなどにおいて、従来型のカラーフィルターの位置に、QDCC層がパターン配置される構成をとる。すべてのサブピクセルに青色の発光層 (光源) を用いた上で、赤の画素および緑の画素はQDCC層によって青色の光源の光をそれぞれ緑、赤に変換して表示し、青の画素は青色光源の光をそのまま表示に用いることが特徴である。通常のOLED発光素子 (緑や赤) の発光に比べて、量子ドットの発光スペクトルはよりシャープであることから、QDCC技術はOLEDの広色域化に大きく寄与をしている。

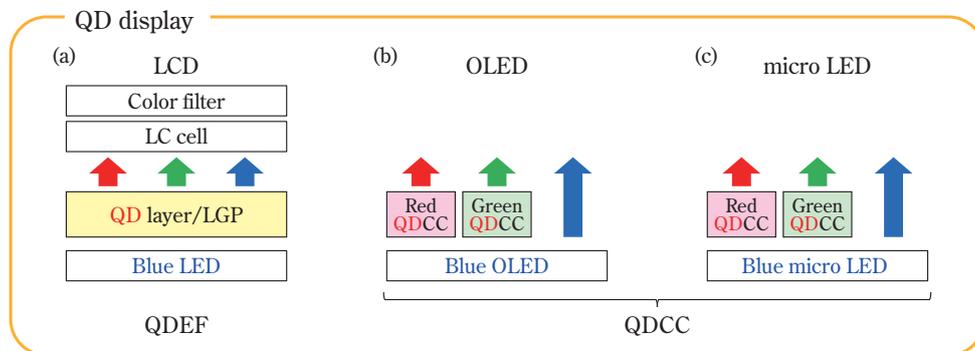


Fig. 1 Cross-sectional schematics of (a) QDEF with LCD, (b) (c) QDCC with OLED and micro LED, respectively

* 現所属：情報電子化学業務室

さらには、Fig. 1(c)に示すように、micro LEDディスプレイと呼ばれる次世代のディスプレイ開発が進んでおり、このQDCC技術はmicro LEDディスプレイのフルカラー化にも大きく寄与することが期待されている。このmicro LEDディスプレイは、数ミクロンサイズの極小LEDを並べたアレイにより表示を行うディスプレイであるが、低コストで青、緑、赤すべての極小LEDを画素に作り込むことが非常に難しい。このため、青色LED一色のモノリシックmicro LEDディスプレイを形成した上で、QDCC技術を用いてフルカラー化を達成しようとする流れが大きなトレンドとなっている⁷⁾。

量子ドットのレジスト化

住友化学株式会社では、古くから、液晶ディスプレイのカラーフィルターに用いるカラーレジスト(染料・顔料を含有させたレジスト材料)の量産および新規材料開発を継続して実施してきた。筆者らは、このカラーレジスト技術をベースとして、QDCC技術の一つである「量子ドットレジスト」の研究開発を行っている。

量子ドットのレジスト化においてカラーレジストと大きく異なる点は、通常の顔料のサイズ(50 nm以上)と比べて、量子ドットの粒子サイズ(10 nm未満)が非常に小さいという点である。サイズが小さいと、Fig. 2に示すように体積に対する表面積の割合が非常

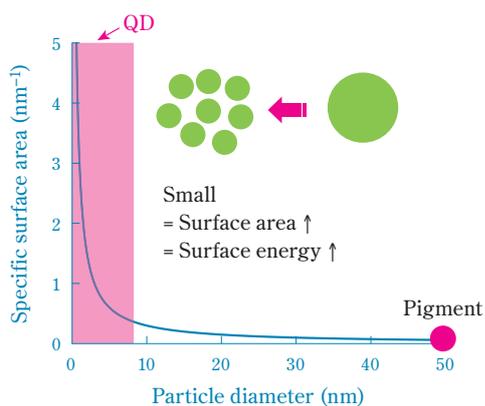


Fig. 2 Relation between specific surface area and particles size. The diameters of QD are much smaller than those of pigments, which indicates that QD more easily aggregates due to its instability from large surface energy.

に高くなり、表面エネルギーが不安定化する。その結果、容易に凝集して安定化を図ろうとすることから、量子ドットは「非常に凝集しやすい材料」と言える。加えて、量子ドット同士が凝集すると粒子間でのエネルギー移動が容易に起こるようになり、微量に存在する欠陥準位からほとんどのエネルギーがリークして失活してしまう問題を生じる。このため、この非常に凝集しやすいナノサイズの粒子を「いかに自己凝集させずに最終形態まで保持するか」が重要な技術課題となる。

Fig. 3に示すのは、一連のレジストプロセス(塗布、乾燥、露光、現像、ポストバーク)を通して得られた量子ドットレジスト膜のTEM断面像である。Fig. 3(a)に示すように、レジスト材料および量子ドット表面の構造を最適に設計せずにレジストプロセスを通すと、量子ドットの著しい凝集を生じ、発光がほとんど消失してしまう結果となった。また、Fig. 3(b)に示すのは、初期の分散状態が最適になるように、レジスト構造と量子ドット表面の構造を設計したものであるが、初期の分散は良好であっても、レジストプロセス(特にポストバーク時の熱)に

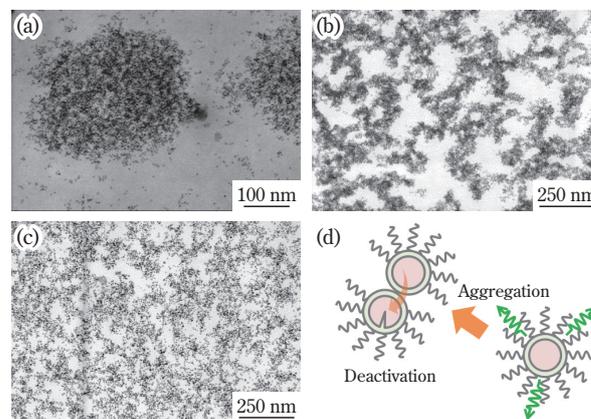


Fig. 3 Cross-sectional TEM images of patterned films after post-baking. (a) Fully aggregated QDs with no structural optimization. (b) Partially aggregated QDs with optimized only considering initial dispersion. (c) Well-dispersed QDs with fully-optimized chemical structure of both QD surface and photoresist, considering high temperature durability. (d) Schematic of energy deactivation of QDs due to aggregation.

よって再凝集が起こってしまい、発光特性が低下することが分かった。Fig. 3(c)に示すのは、耐久性(耐熱性)まで踏まえて分子構造設計したレジスト材の結果であるが、レジストプロセスを経ても良好な分散状態を保っていることが分かる。

これらの結果から分かるように、量子ドットの表面およびレジスト材料の適切な設計によって、「分散性」および「耐熱性」を同時に付与することができ、最終塗膜においても良好な分散状態が得られる量子ドットレジストを開発することができた。

量子ドットレジストの特性

Fig. 4に示すのは、Fig. 3(c)の分散状態の塗膜について光学特性を測定した結果である。良好な分散状態の塗膜を得ることで、レジストプロセス後においても、赤で量子収率(QY)70%以上、緑においても60%以上の特性を達成することに成功した。また、半値幅(FWHM)も緑で37 nm程度、赤においても38 nm程度と非常に狭い値を示し、単色性の高い発光ス

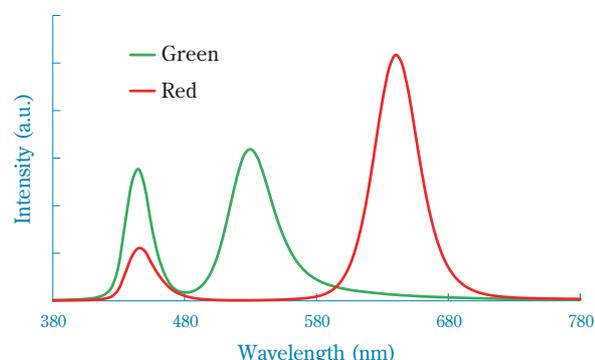


Fig. 4 Emission spectra (top) and optical properties (bottom) of red and green QDPR films with 10 μm thickness. QY, λ_{peak} , and FWHM in the bottom table indicate internal quantum efficiency based on number of photons, peak wavelength of emission, and full-width-half-maximum of emission, respectively.

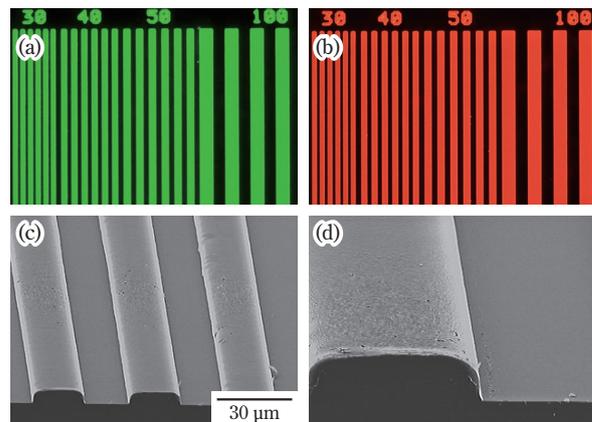


Fig. 5 Optical images of (a) green QDPR and (b) red QDPR patterned features on glass. Numbers on the top indicate line width (μm). SEM images of (c) top-view and (d) cross-sectional view on these patterned subpixels.

ペクトルが得られていることが分かった。Fig. 4上に載せたスペクトルにおいては、変換されなかった青の励起光も一部残っているが、これらを(QD層の上に配置する)カラーフィルター層によって取り除くことで、高い色純度のピクセルを形成することができる。

また、Fig. 5(a)および(b)に示すのは、開発した量子ドットレジストを用いてストライプ形状を形成した時の平面視での光学画像を示したものである。Fig. 5(a)緑、(b)赤ともに30 μmレベルまできれいにパターンが形成できていることが分かる。また、Fig. 5(c)および(d)に示したのにかかるストライプ形状の断面SEM画像を示したものである。こちらも良好なテーパ形状を示し、30 μmレベルまでの解像度に問題がないことが分かる。なお、解像度に関しては露光装置などの設備に依存する部分が大いため、当社ラボでの試験は30 μm付近にとどまっているが、より高性能な露光装置を用いることで10 μm以下のレベルまでパターン形成を行うことが可能であることを確認済みである。

量子ドットレジストの耐久性

Fig. 6に示すのは、量子ドットレジストを用いてレジストプロセスを通して形成した塗膜について、耐久性試験を行った結果である。試験に用いたサンプル

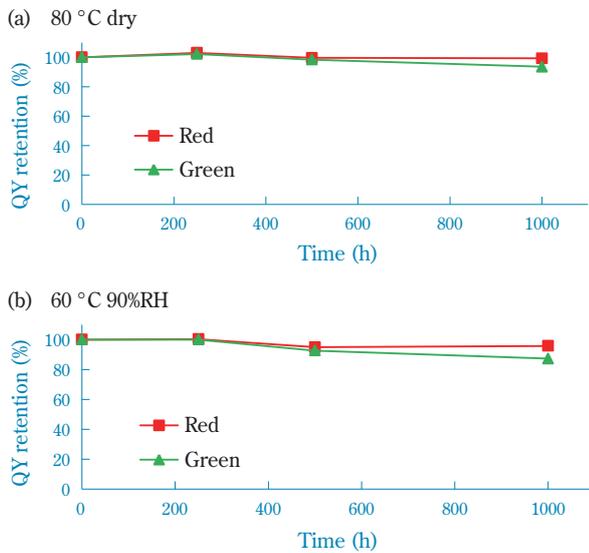


Fig. 6 Stability test results for red and green encapsulated QDPR films at (a) 80 °C dry and (b) 60 °C 90%RH for up to 1000 hrs

について、酸素や水蒸気の影響をなくすために量子ドットレジスト層の上に市販のバリア層（フィルム）を貼合して試験を行った。その結果、バリア層を用いることで、1000時間まで良好な発光特性を維持できることが分かった。

今後の展開

上述のように広色域化のキー技術である量子ドットを用いたレジスト材料を開発、紹介してきた。その中でも、世の中の要求事項として根強いのは、さらなる光学特性の向上である。特に青色光源の吸収のさらなる向上が望まれており、現在、これに向けて材料メーカーと共に改良に取り組んでいるところである。

引用文献

- 1) 榛澤 文久, 映像情報メディア学会誌, 70, 420 (2016).
- 2) J. Hartlove, LEDs Magazine Japan, 2011年12月号, 14 (2011).
- 3) 清都 育郎, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 92(6), 158 (2019).
- 4) A. Ishizuka *et al.*, IDW '18, Meeting 5-1: Invited Paper (Dec 2018).
- 5) E. Lee *et al.*, SID Symposium Digest of Technical Papers, 48, Issue 1, 984 (2017).
- 6) T. H. Kim *et al.*, Nat. Photonics, 5, 176 (2011).
- 7) B. Boerger and N. V. Wyck, "Rapid Assembly of Quantum Dots for MicroLED Micro-Displays, Nov. 23, 2017", LED inside of TrendForce Corp, https://www.ledinside.com/knowledge/2017/11/rapid_assembly_of_quantum_dots_for_microled_micro_displays (参照 2020/3/24).