

フレキシブル有機ELのダークスポット拡大と加速率

Dark spot growth and the acceleration factor in flexible organic light-emitting diodes

岡田 健見, 吉田 綾子, 松川 真, 辻 大志
Takeru Okada, Ayako Yoshida, Makoto Matsukawa, Taishi Tsuji

要旨 単層および多層のバリアをもつフレキシブル有機EL素子において、ダークスポット (DS) の時間進行を高温高湿環境下で測定し、加速率を算出し、モデリングを行った。単層バリアでのDSおよび黒枠の時間進行は水分拡散でモデリングでき、加速率はDSと黒枠で同一であった。2層バリアの加速率は単層バリアと同等であったが、3層バリアにおいては遅延時間の後にDSが拡大した。成長速度の加速率は、温度一定の場合は相対湿度に比例しアレニウス型の温度依存性を示した一方で、遅延時間の加速率は湿度に依存しないために小さい値になった。開発した高信頼性バリアを持つフレキシブル有機ELパネルは85°C/85%RHで8000時間保存試験後も拡大するDSが発生せず、これは常温常湿環境下で30年以上の保存結果に相当すると見積もられた。

Summary Dark spots (DS) growth and its acceleration factor under high temperature and high humidity condition were measured and modeled using flexible organic light-emitting diodes (OLEDs) with a single-layered barrier, and a multilayered barrier respectively. In OLEDs with a single-layered barrier, the time evolution of the DS and the edge shrink were explained by the same water permeation model, and the acceleration factor was the same between DS and edge shrink. The acceleration factor of OLEDs with a double-layered barrier was the same with that of a single-layer barrier, but the DS expanded after the delay time in case of OLEDs with a triple-layered barrier. The acceleration factor of the DS growth rate was proportional to relative humidity at a constant temperature, and it showed Arrhenius temperature dependence. On the other hand, the acceleration factor of the delay time was smaller than that of the growth rate because it was independent on humidity. No growing DS was observed in developed flexible OLED panels with the high-reliability barrier substrate after storage for 8000 hours under 85°C/85%RH condition. Consequently, it can be estimated that it corresponds to storage for more than 30 years under 25°C/50%RH condition.

キーワード: フレキシブル有機EL, OLED, バリア, 封止, ダークスポット

1. はじめに

有機EL (Organic Light-Emitting Diode: OLED) はプラスチック基板を用いることで、フレキシブルなディスプレイや照明に応用が可能である。一方で有機ELは水分により劣化するために、薄膜バリア層を用いてフレキシブル性を保ちつつ、水分の侵入を防ぐ必要がある。無機膜をバリア層とすることでバルクとしての水分侵入を防ぐことができるが、無機膜にピンホールが存在するとその部分にダークスポット (DS) と呼ばれる非発光部が発生し、時間とともに拡大する⁽¹⁾。

有機層を介して無機バリアを多層化することで、ピンホールを不連続化し、水分透湿の遅延を発生させてバリアの信頼性を向上できることが知られている。単層および多層バリアでの水分拡散は詳細に議論されているが⁽²⁾、多くはバルクとしての透湿に注目しており、個別のDSに対する

モデリング解析は十分ではない。さらに温度と湿度が変わった場合の影響も明らかになっていない。温度と湿度の影響が明確になれば、異なる保存環境条件でのDS拡大が予測できるだけでなく、高温高湿環境保存での加速試験によって短時間で長期の信頼性を評価することができる。

本報告では、単層⁽³⁾および多層バリア⁽⁴⁾を持つ有機ELにおいて、DS進行の高温高湿保存環境での加速率の算出とモデリングを行った結果を報告する。

2. 加速率の算出 実験方法

各種バリア構造でのDS拡大をモデリングするために、各種素子を作成した。単層バリア素子としてガラス基板上の封止なし素子 (図1) と樹脂基板上的単層バリア素子 (図2) を作成した。封止なし素子のAl陰極および単層バリア素子の透明陽極は水分バリアとして機能するため、エッジか

ら侵入した水分によって均一な黒枠と呼ばれる非発光部が進行し、ピンホールにおいては異なったサイズの円形状のDSが発生する(図1)。多層バリア素子として樹脂基板の両面にバリアを形成した2層バリア素子(図3)および2層バリア素子に中間層を介してバリアをさらに1層追加した3層バリア素子を作成した(図4)。バリア膜としては、欠陥に起因するダークスポットが適度に発生する条件の、スパッタリングにより成膜したSiON膜を用いた⁽¹⁾。樹脂基板の厚さは250 μm 、中間層の厚さは1 μm であり、ピンホールから侵入した水分は樹脂基板および中間層を拡散して素子直下のピンホールに到達しDSを発生させる。さらに遅延の影響を調べるためにガラス基板上中間層素子を作成した(図5)。ガラス基板上中間層素子においては、封止端部から陽極エッジまでの長さだけ拡散した水分によって、遅延時間の後に黒枠が発生する。素子構成は、透明陽極/HIL/HTL/Alq₃/LiF/Alである。HILはスピコートによって、以降の層は真空蒸着によって成膜した。発光エリアは、封止なし素子に関しては2mm幅の透明陽極と10mm幅のAl不透明陰極が直交する2mm \times 10mmのエア寸法、他構造素子においては10mm \times 10mmのエア寸法である。恒温恒湿層に各種素子を設置し、各温度湿度条件で保存して黒枠およびDSの時間進行を光学顕微鏡で観察した。

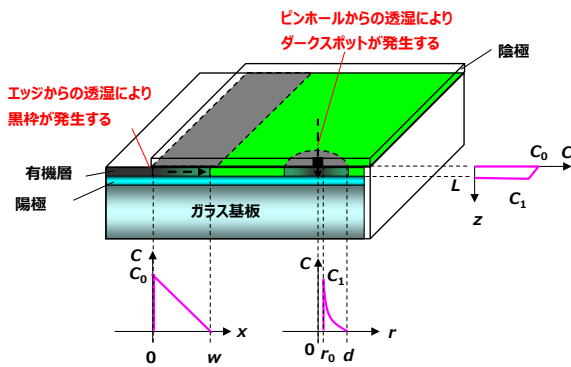


図1 封止なし素子における黒枠とDSの進行、および水分濃度の分布の概略図

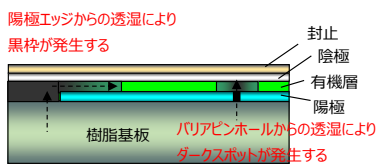


図2 樹脂基板上単層バリア素子

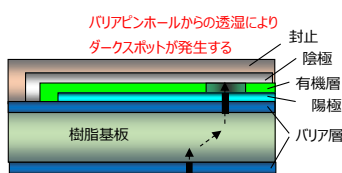


図3 樹脂基板上2層バリア素子

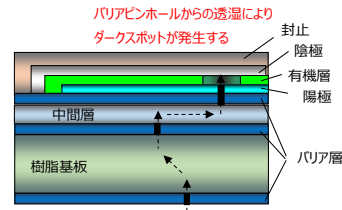


図4 樹脂基板上3層バリア素子

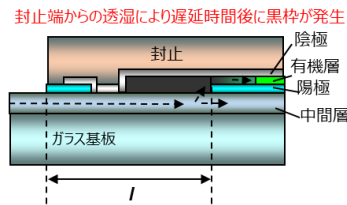


図5 ガラス基板上中間層素子

3. 加速率の算出 実験結果と考察

3.1 封止なし素子の黒枠進行とDS

図6に封止なし素子での黒枠とDSの顕微鏡写真の一例を示す(25 $^{\circ}\text{C}$ /50%RH)。他の温度湿度条件および樹脂基板上単層バリア素子においても、バリアのエッジでは均一な黒枠が進行し、ピンホールにおいては円形状のDSが発生した。以下、黒枠とDSそれぞれの時間進行を拡散方程式でモデリングし、実験値とのフィッティング比較を行い、加速率を算出した。

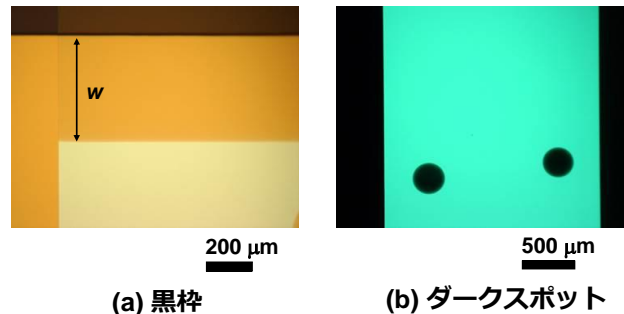


図6 封止なし素子での黒枠とDSの顕微鏡写真の一例

封止なし素子での黒枠の進行は1次元での拡散方程式で表される。陰極エッジ $x=0$ での有機層の水分濃度を C_0 とし、黒枠端部 $x=w$ では水分濃度が0であり定常状態となっていると仮定する(図1参照)。この時の流入フラックスは有機層の拡散係数を D 、厚さを L としたとき LC_0D/w であり、流入フラックス量に係数 β をかけた距離だけ黒枠が進行するとする。その場合、黒枠幅 w は式1のレート方程式で表される。

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\beta LC_0 D}{w} \quad (式1)$$

これを解くと黒枠幅の時間変化は以下の式2となる。

$$w = \sqrt{2\beta LC_0 D t} \quad (式2)$$

図7に各温度湿度条件での黒枠の時間進行を示す。黒枠の時間進行は時間のルートに比例しており、式2で $\beta C_0 D$ をパラメータとして非線形最小二乗法でフィッティングできた。このことから、黒枠の時間進行は水分の1次元拡散で説明できると考えられる。また、保存環境条件違いでの黒枠進行の加速率は、ある黒枠幅に到達するまでの時間の比であり、フィッティングによって求められた $\beta LC_0 D$ の比と等価である。表1に各温度湿度条件での加速率を示す。

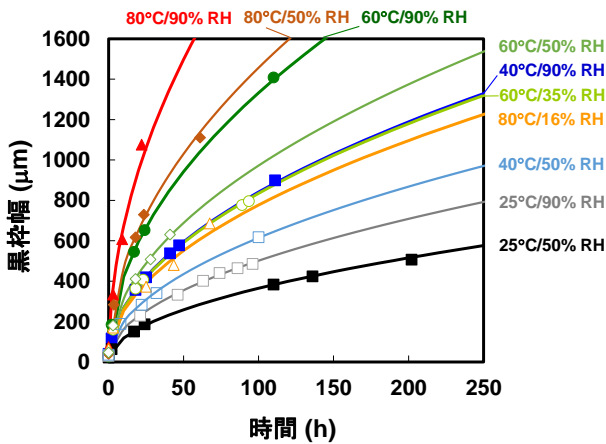


図7 封止なし素子での各温度湿度条件での黒枠進行

表1 各温度湿度条件での黒枠進行の加速率

温度 (°C)	25	25	40	40	60	60	60	80	80	80
相対湿度 (%)	50	90	50	90	35	50	90	16	50	90
加速率	1.0	1.9	2.8	5.3	5.2	7.1	13.4	4.5	16.0	33.8

DSの時間進行は、ピンホール径がEL素子の膜厚に対して大きい場合は1次元極座標の拡散のみで近似できるが、ピンホール径が膜厚に対して小さい場合は膜厚方向の拡散が無視できない。よって、膜に垂直な方向の1次元拡散と膜に水平な方向の1次元極座標での拡散が連続していると近似してモデルリングを行った。ピンホール径を r_0 、ピンホール表面 $z = 0$ での水分濃度を C_0 とし、EL素子膜厚方向 $z = L$ での水分濃度を C_1 とする。さらにピンホール端部 $r = r_0$ では水分濃度が C_1 であり、DS端部 $r = d$ では水分濃度が0で定常状態となっていると仮定する(図1参照)。面積 πr_0^2 の膜垂直方向のフラックスと、半径 r_0 の円周から流出するフラックスが連続していると仮定し、流入フラックス量に係数 β をかけた距離だけDSが進行するとする。その場合DS半径 d は以下のレート方程式で表される。

$$\frac{\partial d(t)}{\partial t} = \frac{\beta LC_0 D}{4\pi L/r_0 + \ln(d/r_0)} \frac{1}{d} \quad (式3)$$

膜厚に対してピンホール径が十分に大きいとき ($L \ll r_0$) は、式3中の $4\pi L/r_0$ の項は無視でき、垂直方向の拡散がない場合と等しくなる。面積 S の時間変化は式3に円周 $2\pi d$ をかけて以下のようになる。

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = \frac{2\pi\beta LC_0 D}{4\pi L/r_0 + \ln(d/r_0)} \quad (式4)$$

25°C/50%RHにおけるDS面積の時間進行を図8に示す。DS面積の時間進行の計算には、 $\beta C_0 D$ の値として黒枠進行で得られた値を用い、 L はEL素子膜厚として、 r_0 をパラメータとしてルングクッタ法を用いて式3の数値計算を行い、非線形最小二乗法でフィッティングした。計算値は実験値を良く再現しており、DSの時間進行も水分拡散で説明できると言える。ここで図8においてDS面積の時間進行はほぼ時間に直線であることに注目する。これは式4においてDS半径がピンホール径より十分に大きい場合 ($r_0 \ll d$)、 $\ln(d/r_0)$ の d に対する変化が小さくなるためである。

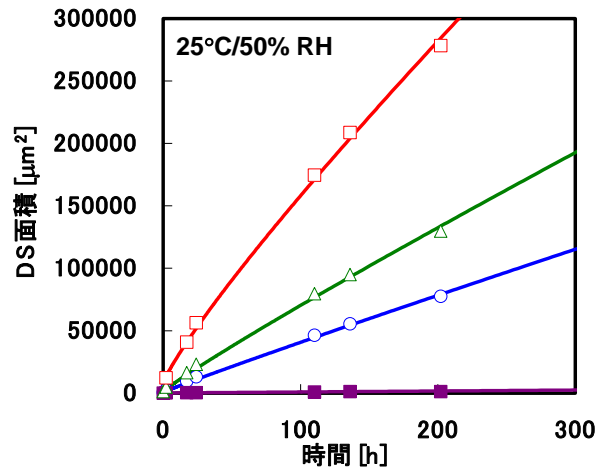


図8 封止なし素子でのDS面積の時間進行とフィッティング(25°C/50%RH)

DS拡大の加速率を考えると、DS面積の拡大が時間に直線であることを利用できる。この場合DS面積の拡大率は、ある時間でのDS面積の大きさに比例する。本実験においては $t = 0$ での測定までの大気暴露において、ある程度のDS拡大が発生している。図9に $t = 0$ でのDS面積に対して、その後25°C/50%RHおよび60°C/90%RHで保存した時のDS面積の拡大率をプロットした。どちらの保存条件においてもプロットはほぼ直線に乗っており、直線の傾きを比較することで加速率を算出することができる。25°C/50%RHに対する60°C/90%RHの加速率は13.5倍であり、黒枠拡大から求めた加速率(表1)とほぼ同じとなった。これは、黒枠およびDSのモデリングにおいて、加速率は式1および式3から $\beta LC_0 D$ の比だけで決まっていることを支持している。このことからDS拡大も黒枠拡大も同様の水分拡散で説明でき、加速率は同じであるため、黒枠の拡大を評価することでDSの保存環境違いにおける加速率をより正確に評価できると考えられる。

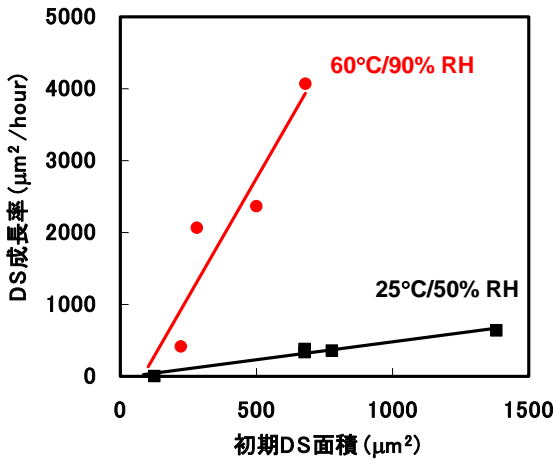


図9 封止なし素子での初期DS面積に対するDS面積の拡大率(25°C/50%RH および 60°C/90%RH 保存)

次にDS拡大率の温度・湿度依存性を評価するために、表1の各温度湿度条件での拡大率を相対湿度に対してプロットした(図10)。温度一定の場合、加速率は相対湿度に比例する。これは表面水分濃度 C_0 がヘンリーの法則から相対湿度に線形であるためと考えられる。インセットに相対湿度90%RHおよび50%RHでの加速率の温度依存性(アレニウスプロット)を示す。加速率はアレニウス型の温度依存性を示した。これは拡散係数 D および相対湿度一定での表面水分濃度 C_0 がそれぞれ E_D および E_c の活性化エネルギーを持ち、その和 $E_{DC} = E_c + E_D$ が実効的な活性化エネルギーとなっているためと考えられる。加速率すなわち定常状態での水分のフラックス F_{SS} は相対湿度を RH として以下の式で表される。

$$F_{SS} \propto RH \exp\left(-\frac{E_{DC}}{kT}\right) \quad (式5)$$

ここで k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。図中の実線は式5でフィッティングした結果であり、実験値を再現している。フィッティングによって求められた活性化エネルギー E_{DC} は0.45eVであった。

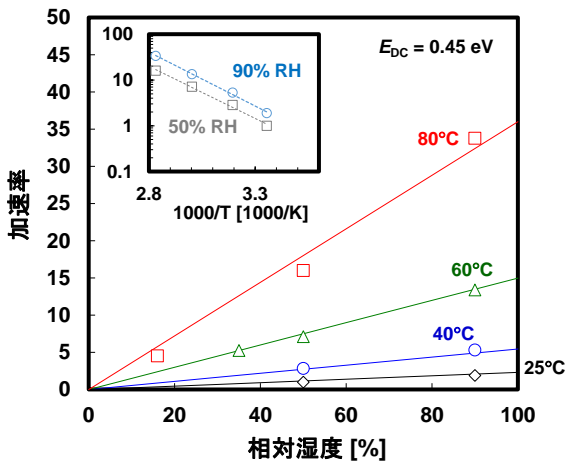


図10 封止なし素子での加速率の温度湿度依存性

3.2 樹脂基板上単層バリア素子の黒枠進行

図11に樹脂基板上単層バリア素子および封止なし素子の各温度湿度条件における黒枠進行の比較を示す。樹脂基板上単層バリア素子の黒枠進行速度は、封止なし素子と大きくは変わらず、25°C/50%RHに対する60°C/90%RHの加速率は12.1倍であった。これは樹脂基板の水分濃度が短時間で環境雰囲気に対して飽和していることに起因すると考えられる。またDSの成長速度も黒枠進行同様、封止なし素子と大きく変わらなかった。

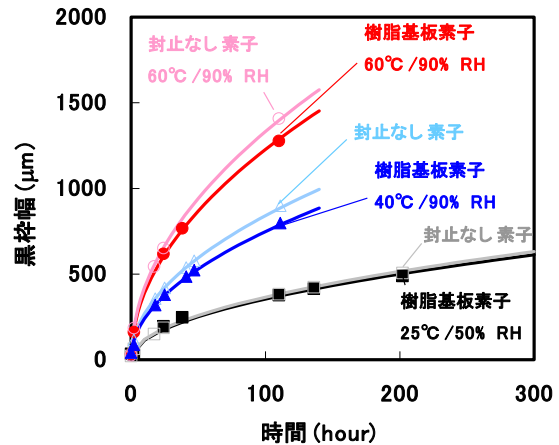


図11 樹脂基板上単層バリア素子および封止なし素子での各温度湿度条件における黒枠の時間進行

3.3 樹脂基板上2層バリア素子のDS進行

図12に樹脂基板上2層バリア素子のDS直径の時間依存性を示す(60°C/90%RH)。単層バリア素子での結果(DS面積が時間に比例)と異なり、DS直径が時間に線形に成長した。単層バリア素子での手法と同様に、DS直径が時間に比例することを利用して加速係数を求めることができる。図13に $t = 0$ でのDS直径に対して、その後25°C/50%RHおよび60°C/90%RHで保存した時のDS直径の拡大率をプロットした。どちらの保存条件においてもプロットはほぼ直線に乗っており、直線の傾きから求めた25°C/50%RHに対する60°C/90%RHの加速率は12.3倍であり、封止なし素子および単層バリアでの加速率と同程度となった。

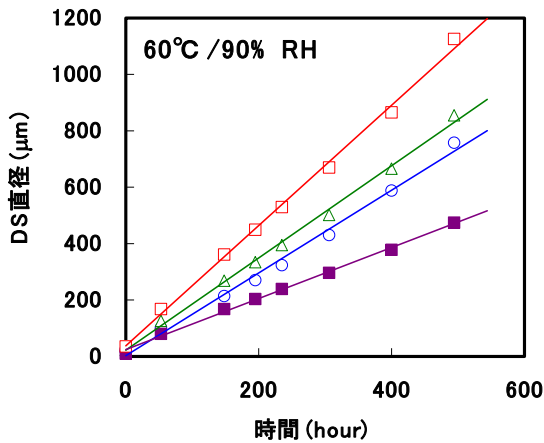


図 12 樹脂基板上 2 層バリア素子の DS 直径の時間依存性(60°C/90%RH)

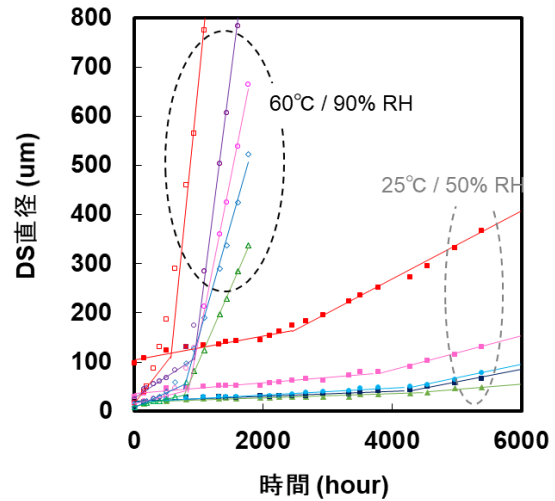


図 14 樹脂基板上 3 層バリア素子の DS 直径の時間依存性(25°C/50%RH および 60°C/90%RH 保存)

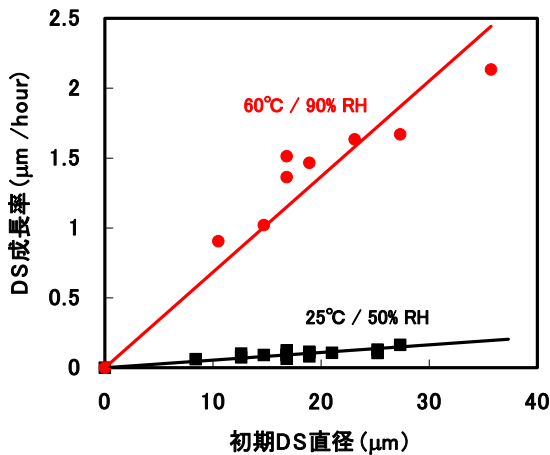


図 13 樹脂基板上 2 層バリア素子の初期 DS 直径に対する DS 直径の拡大率(25°C/50%RH および 60°C/90%RH 保存)

3.4 樹脂基板上 3 層バリア素子の DS 進行

樹脂基板上3層バリア素子においては、図14に示すように、DS直径はおおむね時間に比例するものの、ある時間から傾きが異なる遅延効果が観測された。この遅延時間は2層目と3層目のピンホールが中間層によって隔てられたことにより、水分の到達に時間を要するために生じると考えられる。直線の傾きが変わる点(前半と後半の直線近似線が交わる点)を遅延時間とすると、25°C/50%RHでは5つのDSの平均値が2453時間、60°C/90%RHでは567時間であり、加速率は4.5倍となった。一方でDS成長速度はピンホール距離およびピンホール径の関数になると考えられバラツキが大きい、平均値の加速率は22.9倍となり遅延時間の加速率よりも大きくなった。

3.5 ガラス基板上中間層素子の黒枠進行

遅延時間と定常状態進行速度の加速率を調べるために、ガラス基板上中間層素子の黒枠進行を各温湿度条件で測定した結果を図15に示す。黒枠幅は、ある遅延時間の後に線形に近い形で進行している。この遅延時間、すなわち黒枠幅 w が0から増加し始める時間は水分の拡散距離である封止エッジから陽極エッジまでの距離を l 、中間層の拡散係数を D とした場合 $l^2 / 6D$ であり、以下の式が成り立つ。

$$w \left(t = \frac{l^2}{6D} \right) = 0 \tag{式6}$$

さらに中間層の厚さを L 、封止エッジ $x = 0$ での水分濃度を C_0 とし、黒枠端部 $x = l + w$ では水分濃度が0であり定常状態となっていると仮定する。この時の流入フラックス $LC_0D / (w+l)$ に係数 β をかけた距離だけ黒枠が進行すると考えると黒枠幅 w は以下のレート方程式で表される。

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\beta LC_0 D}{w + l} \tag{式7}$$

式6を境界条件としてこのレート方程式を解くと、

$$w = \sqrt{2\beta LC_0 D \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) + l^2} - l \tag{式8}$$

が成り立つ。図15の実線部分はこの式で実験結果をフィッティングした結果であり、黒枠幅進行が微妙に直線からずれる様子を含めてよく再現している。

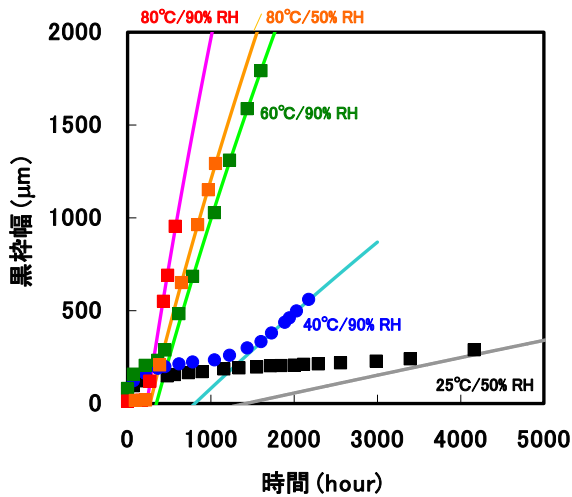


図 15 ガラス基板上中間層素子での各温度湿度条件における黒枠の時間進行

フィッティングから求めた遅延時間および黒枠進行の傾きの温湿度依存性を相対値として図16に示す。遅延時間および傾きともにアレニウス温度依存性を示し、傾きの活性化エネルギーは0.47 eV、遅延時間の活性化エネルギーは0.30 eVであり、傾きのほうが大きい温度依存性を持っている。また傾きは湿度に線形であるのに対し、遅延時間は湿度に依存しなかった(図16インセット)。遅延時間は拡散係数の温度依存性にも影響されるため湿度依存がないと考えられる。一方傾きは拡散係数と表面水分濃度の積であり、温度依存性は二つの活性化エネルギーの和として遅延時間より大きくなり、表面水分濃度がヘンリーの法則により湿度に線形であるため傾きも湿度に線形になっていると考えられる。結果として傾きの加速率は遅延時間より大きくなり、25°C/50%RHに対する60°C/90%RHの加速率は遅延時間で4.1倍、傾きで16.8倍となった。遅延時間の加速率は樹脂基板上3層バリア素子の値(4.5倍)とほぼ同じ値となった。一方DS成長速度の加速率の値(22.9倍)は多少差異があるが前述のように拡散距離とピンホール径両方に依存するためと考えられる。遅延時間より進行時間の加速率が大きくなる傾向は樹脂基板上3層バリア素子、ガラス基板上中間層素子ともに同様であることが確認できる。

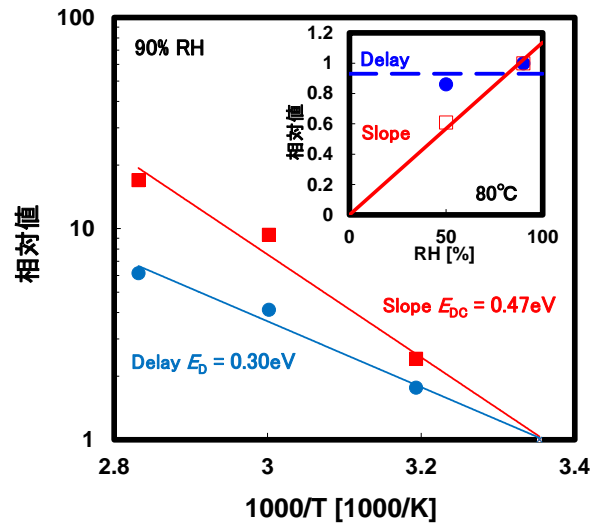


図 16 ガラス基板上中間層素子での加速率の温湿度依存性

4. 高信頼性バリアの評価

欠陥の少ない高信頼性バリア膜を開発し、高温高湿環境での加速保存評価を行った。バリア構成は樹脂基板/無機バリア層/有機中間層/無機バリア層からなる2層バリア構造である。発光エリア60mm×60mmのパネルを13枚作成し、85°C/85%RHの環境に8000時間保存した。13枚中9枚の基板では拡大するDSは観測されなかった。保存試験後の発光写真の一例を図17に示す。13枚中4枚の基板では拡大するDSが観測されたが、DS密度としては0.0107個/cm²と試作ラインとしては極めて低い値であり、量産ライン化によるさらなる低減が期待される。DS直径はほぼ遅延なく時間に線形に拡大しており、定常状態での加速率が適用できると考えられる。表1および式5から予測される85°C/85%RHでの25°C/50%RHに対する加速率はおよそ33倍、図16の値を用いた場合36倍であり、いずれも常温常湿環境下で30年以上の結果に相当する。車載環境等の厳しい保存条件においても、バリア欠陥さえなければ要求を満たせる水準に達していると考えている。

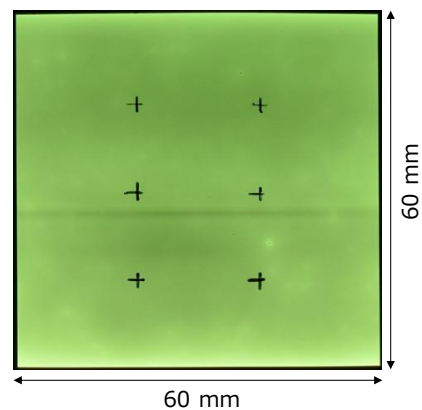


図 17 高信頼性バリアの高温高湿保存後発光写真(85°C/85%RH、8000 時間保存、図中の+はマーキング)

5. まとめ

樹脂基板上単層バリアおよび多層バリアでの非発光部の進行に対して高温高湿保存環境での加速率を求め、モデリングを行った。単層バリアにおいて得られた加速係数は黒枠とDSでほぼ同一であり、ともに同一の水分拡散モデルで説明することができた。単層バリアにおいてはDS面積が時間に比例したのに対して2層バリアにおいてはDS直径が時間に比例したが、加速率は同程度であった。3層バリアにおいてはDS直径が遅延時間の後に時間に比例して増加した。遅延時間の加速率は成長速度の加速率と比較して小さい値となった。ガラス基板上中間層素子において遅延時間と成長速度の温湿度依存性を解析した結果、遅延時間の活性化エネルギーは成長速度よりも小さく、遅延時間が湿度に依存しない一方で成長速度は湿度に比例した。この結果から、多層バリア等による水分到達の遅延を用いた非発光進行の遅延に関しては、定常状態の加速率よりも加速率が低くなる可能性に留意して加速試験を行う必要がある。

開発した2層バリア構造の高信頼性バリア基板を用いてフレキシブル有機ELパネルを試作した。高温高湿(85°C/85%RH)環境下で8000時間保存試験後も拡大するDSが発生しないパネルを得ることができた。定常状態の加速率から試算したところ、常温常湿環境下で30年以上に相当する保存結果であり、車載環境等の厳しい保存条件においても対応できる、フレキシブル有機ELパネルの可能性を確認できた。

参考文献

- (1) A. Yoshida, A. Sugimoto, T. Miyadera, and S. Miyaguchi, "Organic Light Emitting Devices on Polymer Substrate," *J. Photopolymer Sci. Technol.*, Vol. 14, No. 2, pp. 327-332 (2001).
- (2) G. L. Graff, R. E. Williford, and P. E. Burrows, "Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation" *J. Appl. Phys.* Vol. 96, No. 4, pp. 1840-1849 (2004).
- (3) T. Okada, A. Yoshida, and T. Tsuji, "Dark spot growth and its acceleration factor in organic light-emitting diodes with single barrier structure," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 56, pp. 060305 (2017).
- (4) T. Okada, A. Yoshida, and T. Tsuji, "Dark spot growth and its acceleration factor in organic light-emitting diodes with single or multilayered barrier structure," *IDW2018 Digest*, pp. 625 (2018).

著者紹介

岡田 健見(おかだ たける)

パイオニア(株)研究開発部に所属。

プラズマディスプレイパネル、微細加工技術の研究開発を経て、現在フレキシブル有機EL照明の研究開発に従事。

吉田 綾子(よしだ あやこ)

パイオニア(株)研究開発部に所属。

波長変換タイプのブルーレーザーの開発、フレキシブル有機ELの研究開発を経て、現在有機デバイス基盤技術の研究開発に従事。

松川 真(まつかわ まこと)

パイオニア(株)研究開発部に所属。

光ディスク、プラズマディスプレイの研究開発を経て、フレキシブル有機EL照明の研究開発に従事。

辻 大志(つじ たいし)

パイオニア(株)研究開発部に所属。

色素系追記型光ディスク、有機ELディスプレイの研究開発を経て、現在有機EL照明の研究開発に従事。