

有機 EL 素子の高温保存劣化分析

A study on degradation of OLEDs high temperature storage

宮口 敏, 大畑 浩, 平沢 明

Satoshi Miyaguchi, Hiroshi Ohata, Akira Hirasawa

要 旨 有機 EL 素子の高温保存に起因する劣化に関して、Backside SIMS 法などの各種分析手法を用いて分析を進めている。有機 EL 素子を正孔輸送層材料のガラス転移温度 (Tg) 程度以上の温度で保存すると、発光層兼電子輸送層材料である Alq₃ と正孔輸送材料が分子状態で混合していることが確認された。また、電子注入層材料である LiF, CsF の拡散についても分析を行い、高温環境下では、Li 元素, Cs 元素ともに Alq₃ 層への拡散が確認された。また、Li に比べ Cs の拡散は大きく、素子特性の劣化も顕著である。

Summary We studied the degradation of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) resulting from high temperature storage using the Backside SIMS analysis and several other analysis methods. We observed mixing of the Alq₃, (the emitting and electron transport layer material) and the hole transport layer material, while keeping their molecular states, above the glass transition temperature of the hole transport layer material. We also found that the diffusion of the Li and the Cs elements, the electron injection layer materials, to the Alq₃ layer is caused by high temperature storage. The diffusion of the Cs was larger than that of the Li, and the device characteristics had conspicuous degradation.

キーワード : 高温保存, Backside SIMS, 混合, 拡散

1. まえがき

有機 EL デバイスが実用化されて既に 10 年近く経過しようとしているが、薄膜有機物の分析自体が困難なため、デバイスの劣化機構はなかなか解明されていないのが実情である。劣化には、外部からの水分や酸素などの浸入によるダークスポットの発生、駆動による輝度劣化や電圧上昇、紫外線照射や周囲温度上昇による劣化など、さまざまな要因が考えられる。特に車載用デバイスなどで重要となる高温保存信頼性に関する知見を得るため、有機 EL 素子の高温保存時の劣化について、基本的な構造である un-doped Alq₃ 素子を用いて分析検討を行った^{(1)~(7)}。その過程において、我々は有機 EL 素子を直接分析できる手法を実証的に探索し、いくつかの分析法が劣化解析に有効であることを確認した。また、近年はサンプル加工技術および分析技術が改善され、以前では観測されなかった微小な変化も検出できるようになってきている。

特に、素子を構成する元素の深さ情報が得られ

る Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) 分析の有機薄膜に対する精度改善は著しく、膜面から分析する通常の SIMS と、基板面から分析する Backside SIMS (BSS) を適宜使い分けることで、素子内部の元素分布の推測が可能となった⁽³⁾。この手法は、素子内に局在する特定の元素が劣化中に移動・拡散する様子を調べるのに適している。

2. 実験・結果・考察

2.1 正孔輸送材料と Alq₃ の混合

ITO (115 nm) / CuPc (25 nm) / α -NPD (45 nm) / Alq₃ (60 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (100 nm) 構造の un-doped Alq₃ 素子を用いて、室温 ~ 120°C, 500hr 保存前後の素子特性を評価して組成変化との対応を調べた。素子の室温, 100°C, 120°C 500hr 保存後の輝度と駆動電圧の経時変化を図 1 に示す。室温保存では、輝度、駆動電圧とも全く変化しない。また、正孔輸送材料である α -NPD の Tg ; 96°C を超えた 100°C 保存では、輝度

劣化はないが 0.5V 程度の電圧の上昇がみられる。ところが 120°C 保存では輝度の劣化が大きく、電圧の上昇も 1V 強と大きく変化している。

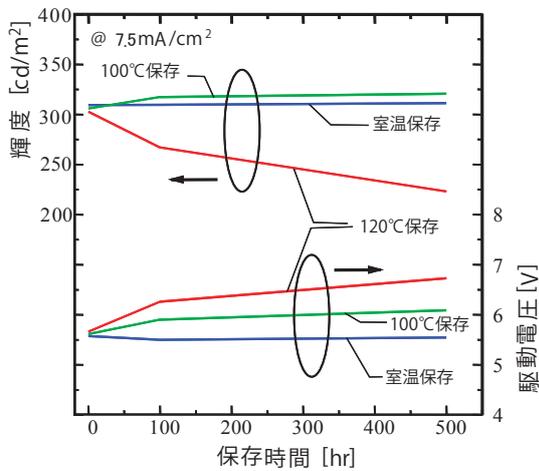


図1 高温保存による駆動電圧、輝度特性の経時変化

図2に500hr高温保存サンプルのBSS分析結果を示す。このグラフはBSS分析結果の中から、Al元素のみを抽出して示しており、横軸は正孔注入層からの深さ、縦軸は規格化したAl元素強度である。室温保存ではみられない α -NPD中におけるAl元素が、100°C、120°C保存で観察される。今回分析を行った素子は、 Alq_3 の成分元素であるAlと陰極材料のAlの2種類があり、そのどちらが拡散しているのかが不明であった。その確認のため、陰極の材料をAl以外の材料に変更したり、電子輸送層をAlを含まない材料に変更して同様の実験を行ったところ、陰極のAlが拡散しているのではなく、 Alq_3 のAl元素が拡散していることが判明した。次に120°C保存サンプルを精密斜

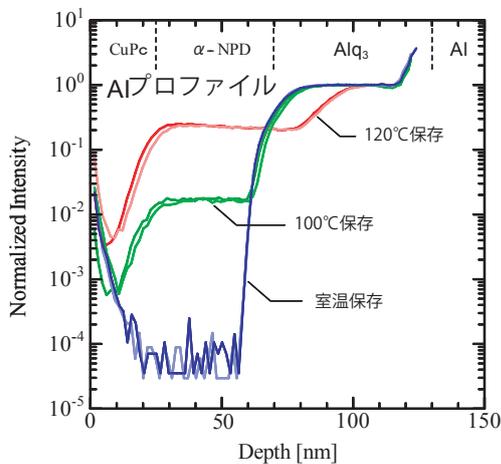
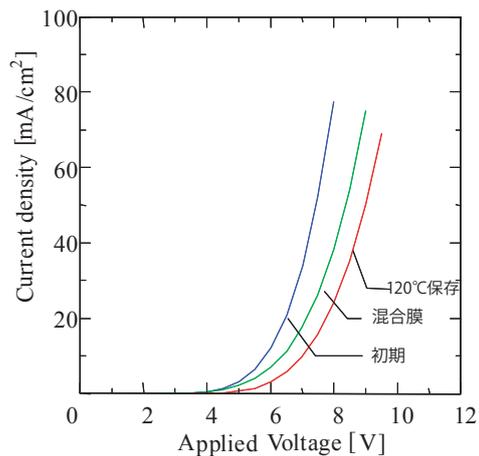


図2 un-doped Alq_3 素子のBSS Al プロファイル

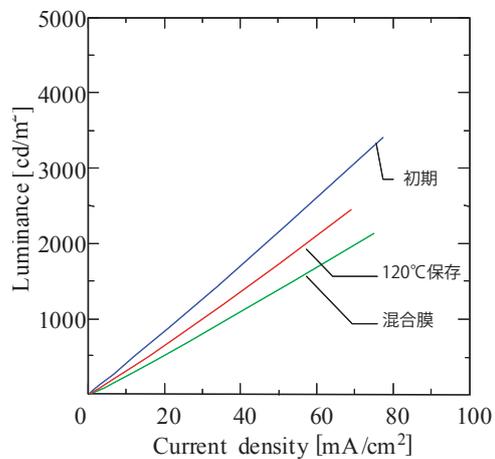
め切削し、Photo-luminescence(PL) や Time of flight SIMS (ToF-SIMS) で分析したところ、 Alq_3 が分解して拡散しているのではなく、 α -NPD と Alq_3 が分子状態で混合していることが確認できた^{(1),(2)}。

そこで、120°C保存で α -NPDと Alq_3 が混合している状態を、 α -NPDと Alq_3 の共蒸着で再現することを試みた。サンプル構成はITO(115nm)/CuPc(25nm)/ α -NPD: Alq_3 1:1(90nm)/ Alq_3 (15nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm)である。

その電圧 - 電流密度特性と電流密度 - 輝度特性を図3(a),(b)に示す。比較のために120°C保存前後の特性も併せて示している。混合膜サンプルと120°C保存サンプルは同様の傾向を示し、120°C保存前の初期サンプルと比較すると、電圧の上昇、輝度の低下がみられる。また、各サンプルにおけるPLのスペクトルを図4に示す。横軸は発光波長、縦軸はPL強度である。参考として、 α -NPDと Alq_3 単膜のPLスペクトルも



(a) 混合蒸着膜素子の電圧 - 電流密度特性



(b) 混合蒸着膜素子の電流密度 - 輝度特性

図3 混合蒸着膜素子の各特性

併せて示す。初期のサンプルでは、 α -NPD と Alq_3 の両方から PL が観察されたのに対し、混合膜サンプルでは、120°C 保存後のサンプルと同様 α -NPD の PL がほとんどみられず、 Alq_3 のみの PL が得られた。これは α -NPD と Alq_3 が混合しているため、 α -NPD で励起されたエネルギーが Alq_3 へ移動し、 Alq_3 のみの PL になっているものと考えられる^{(2),(4)}。

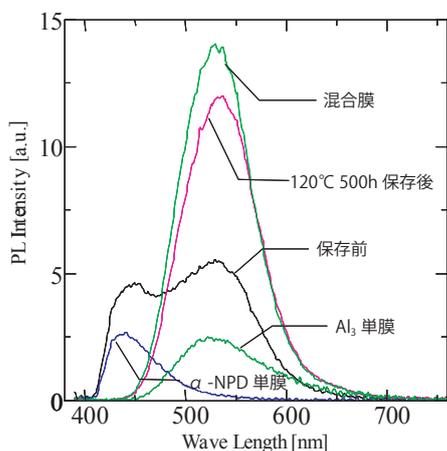


図4 混合蒸着膜のフォトルミネッセンス

さらに、材料の Tg がどのように影響しているのかを調べるため、正孔輸送層を Tg が 130°C 以上の材料である高 Tg-Hole Transport Material (HTM) に変更して高温保存試験を行った。その結果を図 5 に示す。正孔輸送材料が高 Tg の場合は α -NPD の場合と異なり、120°C までの高温保存では正孔輸送材料と Alq_3 の混合は確認されなかった。しかし、120°C 500hr 保存サンプルは室温保存サンプルの特性と比較して電圧上昇、輝度改善という変化がみられており、正孔輸送材料と Alq_3 混合以外の異なる劣化メカニズムの存在が考えられる。

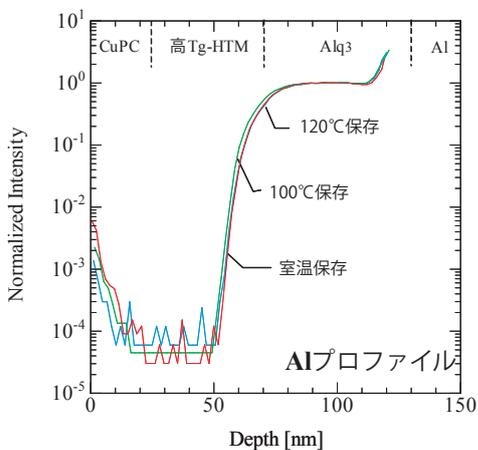


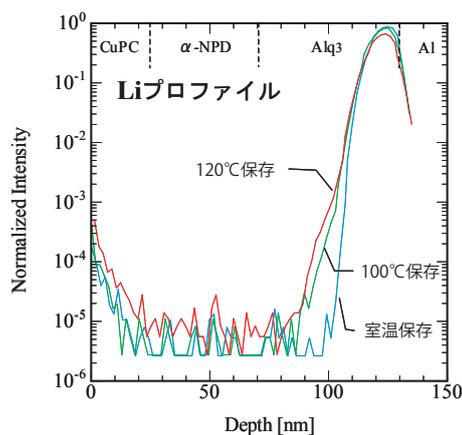
図5 高 Tg - HTM 素子の BSS Al プロファイル

2.2 電子注入材料の有機層への拡散

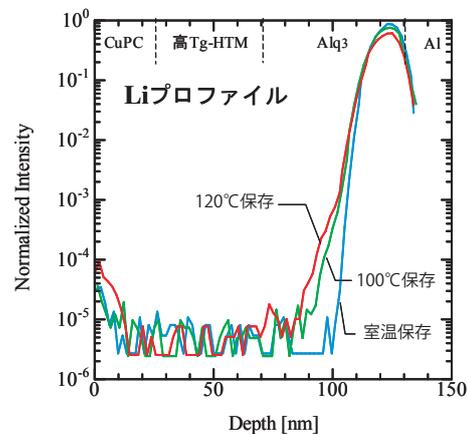
電子注入層材料として一般的に使用されている LiF の高温保存時の挙動について調べた。2.1 節で分析したサンプルの BSS データのうち、Li を抽出したデータを図 6(a),(b) に示す。図 6(a) は正孔輸送層に α -NPD を用いた素子、図 6(b) は正孔輸送層に高 Tg-HTM を用いた素子の BSS データである。これらのグラフを見ると、正孔輸送材料の Tg に関係なく、Li 元素の Alq_3 側への拡散がわずかに観察されているのが分かる。しかし、この程度の Li 元素の拡散が素子特性に対して、どの程度影響を与えているかの確認はされていない。

次に、電子注入材料を CsF に変更して同様の分析を行った。図 7 に Cs 元素の BSS データのグラフを示す。電子注入層に CsF を用いた素子 (CsF 素子) は電子注入層に LiF を用いた素子 (LiF 素子) の挙動とは全く異なり、100°C、120°C のいずれの保存でも、Cs 元素が正孔輸送層界面まで拡散していることが分かる^{(5),(6)}。

100°C 保存 LiF 素子と CsF 素子の 7.5mA/cm² 定電



(a) α -NPD 正孔輸送層素子の BSS Li プロファイル



(b) 高 Tg-HTM 正孔輸送層素子の BSS Li プロファイル

図6 各輸送層素子の BSS Li プロファイル

流駆動での駆動電圧と輝度の経時変化を図8(a),(b)に示す。駆動電圧は、いずれの素子も初期の数時間程度の経過でやや低下し、その後上昇する。しかしLiF素子の電圧上昇がわずかなのに対し、CsF素子は0.8V程度の上昇がみられる。輝度の変化もLi素子の劣化

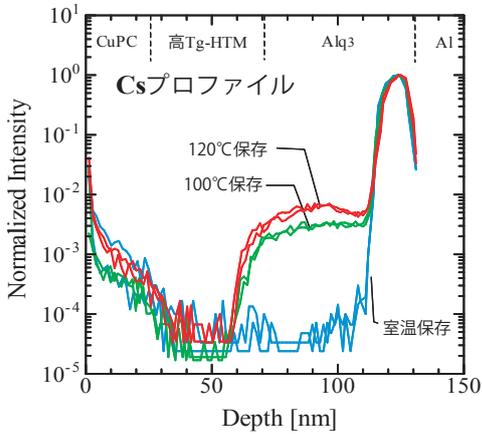
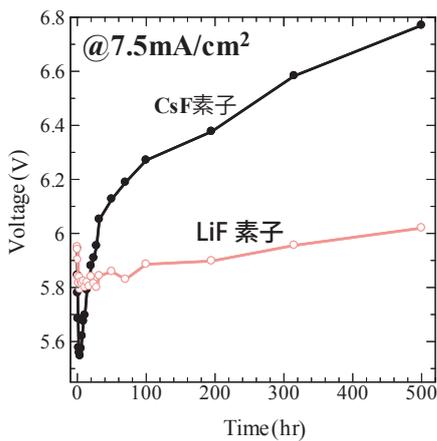
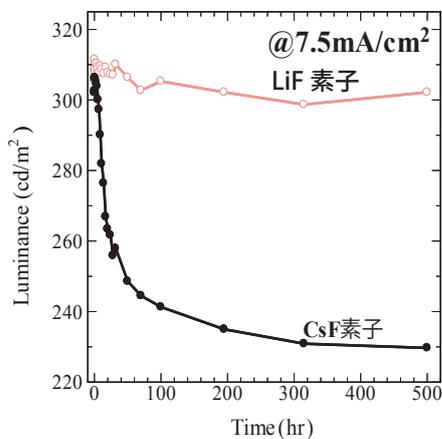


図7 CsF電子注入層素子のBSS Csプロファイル



(a) 100°C保存素子の駆動電圧経時変化



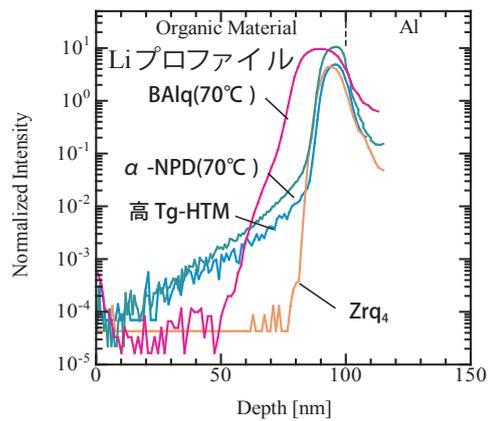
(b) 100°C保存素子の輝度経時変化

図8 駆動電圧および輝度経時変化

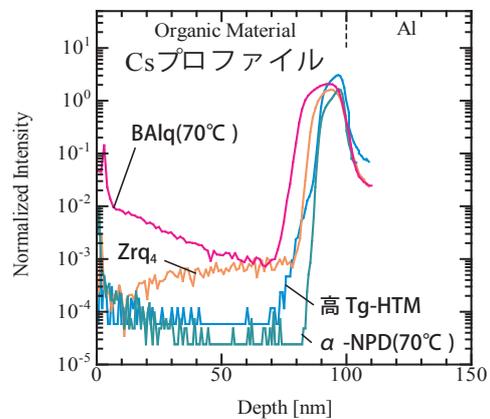
がわずかなのに対し、CsF素子は初期の20hr経過程度でも顕著な劣化が確認できる。100°C 20hr, 100hr保存素子のBSS分析でも、20hrで既にCsの拡散が起こっており、100hrでは正孔輸送層界面までCsの拡散が進んでいることが確認された。

CsFがどのような状態で拡散しているかを調べるため、Alq₃単膜CsF素子100°C 380hr保存サンプルのX-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)分析を行った。ITO界面近傍でわずかな量ではあるがFとCs元素を検知し、Fはフッ化物主体、Csは単体ではなく、化合物を形成していることが示唆された。

Alq₃以外の有機膜でも同様な拡散が起こるのかどうかを検証するために、各種有機単層膜を用いてLiF素子、CsF素子を作製し、その高温での拡散状態を比較した。使用した有機材料はα-NPD、高Tg-HTM、BALq、Zr_q₄の4種類である。α-NPDとBALqはTgが低いため70°C 500hr保存、その他の材料は100°C 500hr保存とした。図9(a)にLiF素子のLi拡散プロファイル、図9(b)に



(a) LiF電子注入層有機単層膜素子のBSS Liプロファイル



(b) CsF電子注入層有機単層膜素子のBSS Csプロファイル

図9 各素子のBSS Csプロファイル

CsF 素子の Cs 拡散プロファイルを示す。LiF 素子では Zrq₄ への Li 元素の拡散がわずかであるのに比べ、BAIq では Zrq₄ よりも少し深く拡散している。また、 α -NPD、高 Tg-HTM にはなだらかではあるが ITO 界面近傍まで Li 元素の拡散が広がっていることが分かった。それに対し CsF 素子の場合は LiF 素子と逆の傾向で、 α -NPD、高 Tg-HTM への Cs の拡散がわずかで、BAIq、Zrq₄ への顕著な拡散が見られた。BAIq は少し特異な挙動を示しているものの、Alq₃ の場合も含め電子注入性材料には Cs 元素の拡散が大きく、正孔輸送性材料には Li 元素の拡散が大きいという結果が得られた。しかし検討した有機材料として、電子輸送性材料はすべて金属キノリノール錯体であり、正孔輸送材料はアミン系材料であるので、もっと構造の異なる有機材料を用いて検討しないと明確な結論は出せない。

3. まとめ

有機 EL 素子における高温保存に起因する劣化に関して、BSS などの手法を用いて分析を行い、

- 1) Tg 以上の温度での高温保存では有機材料同士の混合が存在し、駆動電圧の上昇や輝度の低下など、素子特性の劣化の要因となる。
- 2) 高 Tg-HTM を用いた素子の高温保存で、有機材料同士の混合が起こらない場合も電圧の上昇がみられ、逆に輝度効率が改善するという現象が確認された。これは高温保存による劣化モードとして、別のモードが関係している可能性があることを示唆している。
- 3) また、un-doped Alq₃ 素子の高温保存による電子注入材料の拡散を分析したところ、正孔輸送材料の Tg には依存せずに、電子注入材料の Li や Cs 元素が有機層側に拡散しているのが確認された。
- 4) 高温保存での電子注入材料の拡散は、un-doped Alq₃ 素子において、LiF 素子に比べ CsF 素子の拡散が顕著であり、特性の劣化も激しい。
- 5) 接触している有機層材質の違いにより、Cs 元素は電子輸送性材料に拡散しやすく、Li 元素は正孔輸送性材料に拡散しやすい傾向がみられたが、さらに異なる構造の材料を検討して確認して行く必要がある。

などの結果を得た。

今後は、これまでの検討の中で残された課題の解明に努めると共に、素子の駆動劣化などの検討も進め、各種劣化機構の解明に向けて微力ながら尽力して行きたい。

4. 謝辞

本研究にあたり、共同で研究していただき膨大な分析とディスカッションをしていただきました株式会社東レリサーチセンターの宮本様をはじめ多くの方々に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) 宮本，他：66 回秋季応用物理学会講演予稿集，8p-R-10, 1154 (2005)
- (2) 大畑，他：第 66 回秋季応用物理学会講演予稿集，8p-R-11, 1154 (2005)
- (3) 宮本，他：有機 EL 討論会 (2006 年) 第 2 回例会予稿集，SP-9 (2006)
- (4) 宮口，他：有機 EL 討論会 (2006 年) 第 2 回例会予稿集，S7-4 (2006)
- (5) 平沢，他：第 67 回秋季応用物理学会講演予稿集，31p-ZV-13, 1208 (2006)
- (6) 宮口，他：有機 EL 討論会 (2006 年) 第 3 回例会予稿集，S8-2 (2006)
- (7) 宮口：日本化学会 (2007 年) 第 87 春季年会講演予稿集，2B1-43 (2007)

筆者紹介

宮口 敏 (みやぐち さとし)

技術開発本部，総合研究所，デバイス研究センター，表示デバイス研究部。磁気ヘッドの開発，光集積回路の研究開発を経て，現在，有機 EL ディスプレイの研究開発に従事

大畑 浩 (おおはた ひろし)

技術開発本部，総合研究所，デバイス研究センター，表示デバイス研究部。液晶ディスプレイシステム開発，有機 EL ディスプレイの研究開発，東北パイオニア(株)での事業化を経て，現在，有機 EL ディスプレイの研究開発に従事

平沢 明 (ひらさわ あきら)

技術開発本部，総合研究所，デバイス研究センター，表示デバイス研究部。有機 EL ディスプレイの研究開発に従事