

# 青色りん光発光材料を用いたOLED素子における 駆動初期輝度低下の要因解明

Factor Clarification of Initial Decay of OLED Devices with Blue Phosphorescent Emitters

岡庭 みゆき\*  
Miyuki OKANIWA

大久保 康\*  
Yasushi OKUBO

檜山 邦雅\*  
Kunimasa HIYAMA

北 弘志\*  
Hiroshi KITA

## 要旨

有機エレクトロルミネッセンス (organic light-emitting diode, 以下、OLEDと略記) ディスプレイは実用化が進んでおり、OLED照明は次世代照明としても期待されている。コニカミノルタでは、2011年にOLED照明パネル“Symfos OLED-010K”の製品化に成功し<sup>1)</sup>、今年6月には白色OLEDで139lm/W (世界記録) という高い効率を達成している<sup>2)</sup>。

現在、OLEDの課題の一つは、発光効率である。これは、りん光材料を用いることにより、大幅な伸長が期待できるものの、青色りん光材料を用いた場合、寿命は短く、発光効率と寿命の両立が最大の課題である。我々は、この課題に取り組み、青色りん光ドーパントの堅牢性、ついでそれを保持するホストとの組み合わせ技術により、青色りん光デバイスで大幅な寿命改善の見通しを得た<sup>3), 4)</sup>。しかしながら、寿命は未だ市場の要望に達していない。

今回は、更なる寿命改善のため、OLEDデバイスの電気特性の変化や、薄膜の物理的変化に注目した解析を行った。その結果、電子輸送材料 (Electron transport material, 以下ETMと略記) により、OLEDの根源的な課題である初期の輝度減衰 (初期劣化) が効果的に改善できた。併せてその要因が電子輸送層の通電経時における抵抗値変化と層厚の変化に由来することを初めて明らかにした。

今後のOLEDデバイスの性能向上に繋がる可能性を示しており、OLEDのさらなる普及を予見させるものと考えている。

## Abstract

Organic light-emitting diode (OLED) displays are now capable of practical use, and OLED lighting is expected to be the next generation of lighting. In 2011, Konica Minolta commercialized the world's first all-phosphorescent OLED lighting panel, the Symfos OLED-010K<sup>1)</sup>. In June of 2014, Konica Minolta set a world record<sup>2)</sup> when our white OLED prototype achieved the highest luminous efficiency ever of 139 lm/W.

This high luminous efficiency, critical to practical applications, was achieved chiefly through the selection of the type of phosphorescent material used. But OLED lifetime, just as critical to practical applications, is still a problem with blue phosphorescent OLEDs.

What is needed is a good balance between high luminous efficiency and long lifetime. Striving for that balance, we reported earlier that it can be achieved through a proper combination of a light-blue phosphorescent emitter and the host material<sup>3), 4)</sup>. Although progress has been made, the lifetime of an OLED with a light-blue phosphorescent emitter does not yet meet the demands of today's market.

In this study, we analyzed changes in the physical properties of a thin film along with changes in the electrical characteristics of an OLED device. We found that the initial decay of the OLED correlates to a change in thickness of the electron transport layer (ETL), and we succeeded in visualizing the cause of the initial decay. We expect to improve blue phosphorescent OLED lifetime by using an electron transport material (ETM) that has little change in thickness. We expect our work will continue to advance the practicality and popularity of OLEDs.

\*アドバンストレイヤーカンパニー 有機材料研究所

## 1 はじめに

OLED デバイスはディスプレイ用途としての実用化が進んでおり、さらに、次世代照明としても期待されている。OLED の普及を促す鍵は、省エネルギー（発光効率）であり、発光効率は、りん光発光材料を用いることで大幅な伸長が期待できる。しかし、発光効率向上の鍵となる青色りん光発光材料を用いた OLED デバイスの寿命は緑色や赤色発光材料を用いたデバイスより短く、デバイスの発光性と寿命とを両立することが青色りん光発光材料の最大の課題である。我々はこの課題に取り組み、青色りん光材料とそれを保持するホストの最適な組み合わせにより、青色りん光デバイスで大幅な寿命改善の見通しを得た<sup>3), 4)</sup>。

一方で、デバイスの寿命について、これまで、初期輝度から 50%劣化する時間 ( $LT_{50}$ ) が評価指標として材料開発においては使用されてきたが、50%の輝度劣化は製品としてみた場合に許容範囲外であることが多い。ディスプレイ用デバイスおよび照明用デバイスともに、初期輝度から 30%劣化する時間を使用することが多くなっている。

さらに、ディスプレイの焼き付き寿命の良し悪しを表現する指標として初期輝度から 5%低下する時間 ( $LT_{95}$ ) や 3%低下する時間 ( $LT_{97}$ ) を使用することもあり<sup>5)</sup>、駆動初期の輝度低下が重要な課題となってきた。"Symfos OLED-010K" の解析では<sup>6)</sup>、寿命のカーブを初期の早い輝度減衰（初期劣化）と初期劣化の後に続く輝度減衰に分解し寿命予測の検討をしているが、その劣化メカニズムや要因の検討までは至っていなかった。

この課題に対し、デバイスの電気特性の変化や、薄膜の物理的变化に注目した新たな解析を試みた。本報では、これらの検討の結果、駆動初期の寿命（初期寿命）と材料の関係について得られた知見を述べる。

## 2 実験

### 2.1 デバイス構成

#### 2.1.1 OLED デバイス

コニカミノルタの青色りん光デバイスの構成について、積層構成とエネルギーダイアグラムを Fig. 1 (a), (b) に示す。陽極から、正孔がホール注入層 (Hole injection layer)、ホール輸送層 (Hole transport layer) を介して EML に注入され、陰極から、電子注入層 (Electron injection layer) と ETL を介して EML に注入される。

このコニカミノルタのデバイスは、りん光材料の最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, 以下、HOMO と略記) および最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 以下 LUMO と略記) はホストよりいずれも浅い (真空準位に近い) ことが特長であり、EML 中では、ホールはりん光材料の HOMO 準位に注入され、移動し、電子はホストの LUMO 準位に注入され、移動する。

今回、Fig. 1 (c) に示す OLED デバイスを用いて、デバイス評価と、各層の通電経時での抵抗値変動を測定した。

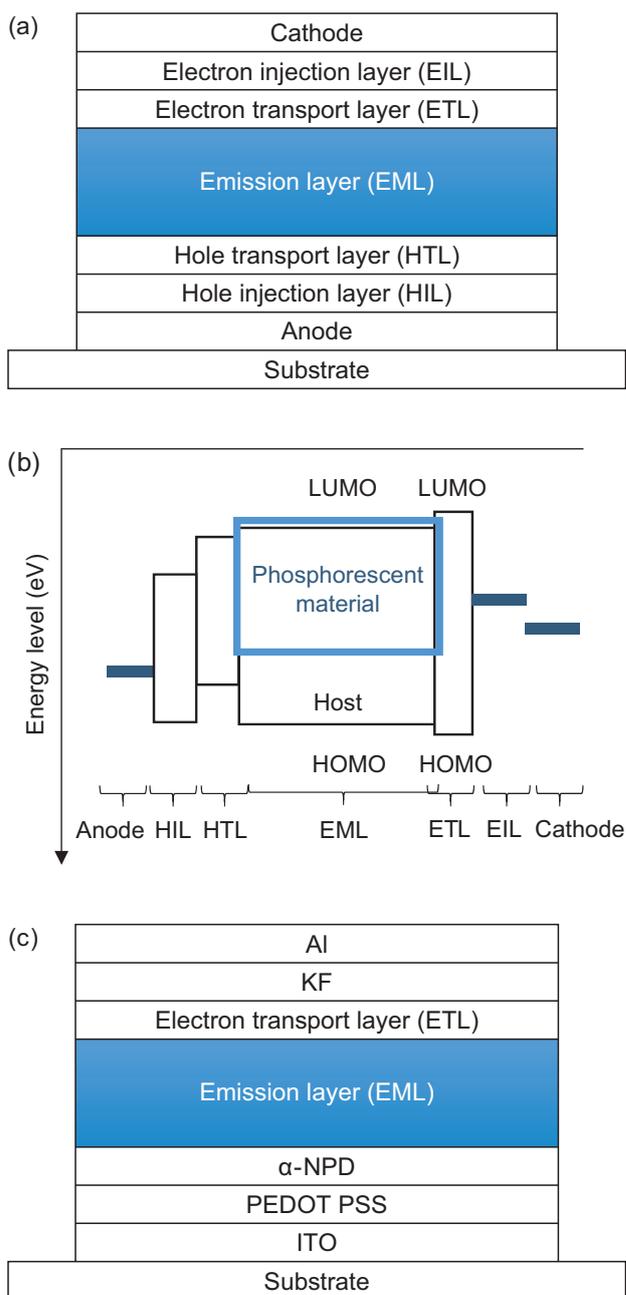


Fig. 1 OLED layer structure and energy diagram.

- (a) Layer structure of typical OLED device,
- (b) Energy diagram, and
- (c) Layer structure of the OLED device that was used in this study.

#### 2.1.2 単電荷素子

単電荷素子は、ホールもしくは電子の片方のキャリアを流し、もう一方のキャリアの流れを阻止するデバイスである。今回の解析で使用した、電子のみを流すエレクトロンオンリーデバイス (Electron only device, 以下、EOD と略記) の構成を Fig. 2 に示す。陽極に隣接して正孔阻止層 (Hole blocking layer) を設けることにより、ホールの注入が遮断され、電子のみを流すことができ、電子だけを流して ETL の挙動を分析することが可能である。

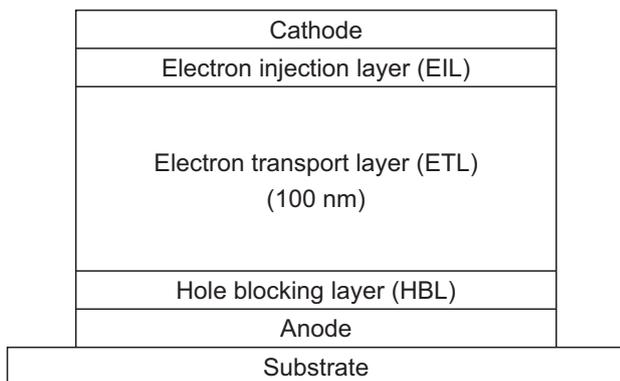


Fig. 2 Layer structure of the electron-only device (EOD) used in our analysis. Electrons, but not holes, are able to flow in the EOD, allowing the evaluation of the stability of the ETM under electron flow.

EODより電子移動度を測定する方法を以下に示す。EODから得られた $I-V^2$ カーブ(Fig. 3)より、Mott-Gurney則(Child's law in solids)を適用すると図中右上の赤丸で囲った空間電荷制限電流(SCLC)が流れる高電界領域においては、下式(3-1)

$$J = 9/8 \times e \times e_0 \times m \times V^2 / L^3 \quad (3-1)$$

より解析することができるため、移動度 $m$ は；

$$m = 1/a \times \text{傾き} \times (\text{サンプル膜厚})^3$$

$$\langle a = 9/8 \times e \times e_0 = 2.99E-13 \rangle$$

より算出可能となる。この手法は、単電荷素子における対象サンプルの膜厚が精密に計測しにくいことと、その3乗が移動度に関与してしまうことから、従来、移動度計測法として用いられているタイムオブフライト法(TOF法)<sup>7</sup>に比べ、得られるデータの精度が低い問題があるが、TOF法のように対象サンプルをマイクロオーダーの厚膜で蒸着成膜する必要がなく簡便であるため、本報では、このEODを用いて、電子移動度の測定と、ETLの通電経時での抵抗値変動および層膜変化を測定した。

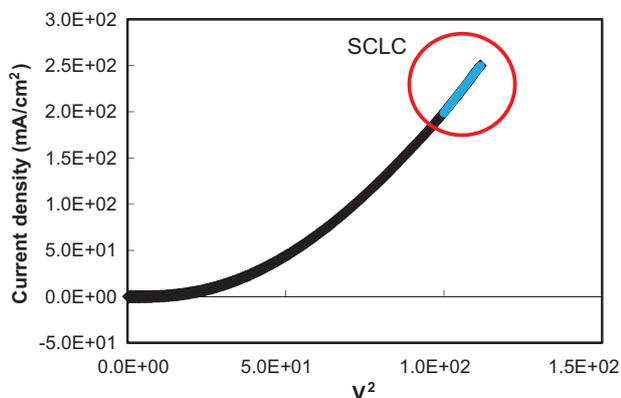


Fig. 3  $I-V^2$  characteristics of an EOD. With this curve, electron mobility can be obtained with mathematical formula (3-1) from the space charge limited current (SCLC) region. Using an EOD, we evaluated electron mobility, resistance value fluctuation, and a change of layer thickness before and after applying the same current, up to  $LT_{90}$  of the OLED.

## 2.2 インピーダンス分光 (Impedance Spectroscopy, IS)

OLEDデバイスを、非破壊で、複数層を一度に解析できる手法である。周波数を変えて交流駆動することで、各層の応答性の違いから、層を分離した検出が可能である。装置には、Solartron1260+1296を用いた。OLEDに0~2(V)のDCバイアスを印可し、AC0.1(V)の変調を加え、10m~10M(Hz)の周波数で測定した。解析には各層を一つのCR並列回路で表した等価回路を用いた<sup>8)</sup>。ISより求められるMプロットにより、各層の抵抗値とキャパシタンスを求めることができる。Fig. 4にMプロットの一例を示すが、ETLの膜厚を変化させたときのMプロットより、ETLに対応する半円が変化する。これより、各層に対応する半円を把握し、その形状から、抵抗値とキャパシタンスを求めることができる。

デバイスは、OLEDデバイスおよびEODを駆動する前後で測定し、駆動による変化を抵抗値変動から解析した。

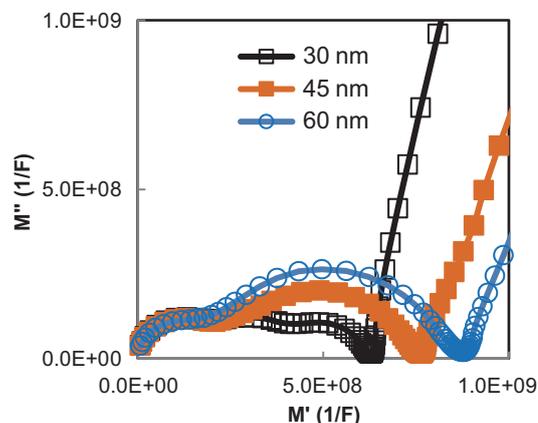


Fig. 4 M-plots of an OLED device derived from impedance spectroscopy. Each arch was derived from a different layer. The resistance and capacitance of each layer can be calculated from the arch that appears in the middle of each layer's M-plot.

## 2.3 X線反射率法 (X-ray Reflection, XRR)

波長を変化させて測定したX線反射率から、薄膜の膜厚と膜密度を測定できる手法である。本報の解析では、EODを用いた解析を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 OLEDデバイスの駆動による変化

初めに、OLEDデバイスが、通電発光(以下、駆動と略記)で起きている電気的な変化を確認するため、駆動前後のOLEDデバイスをISで評価した。駆動後のサンプルは、 $LT_{50}$ まで定電流駆動して作成し、駆動前のデバイスと駆動後のデバイスとを比較した。各層の抵抗値の変化をFig. 5に示す。ETLの抵抗値が顕著に上昇し、他の層ではほぼ変化がなかった。

この結果から、駆動により、ETLの状態が変化していることが示唆された。この変化が、寿命劣化の挙動を端

的に表す一つの指標と捉え、我々は、自社で分子設計・合成されたさまざまなETMを用いて、このETLの状態変化について、解析を行った。

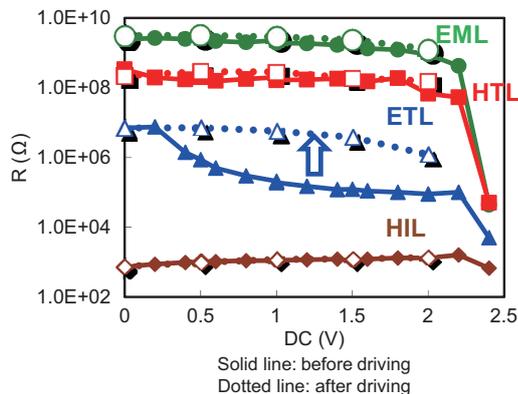


Fig. 5 Using impedance spectroscopy, we measured the change in resistance of each layer of our OLED device, before and after driving. Only the resistance of the ETL increased significantly after driving, indicating a change of conditions in the ETL. We took this change as an index of the lifetime degradation of our OLED device.

### 3.2 新規ETMの開発とOLEDデバイス性能

ここで、OLEDデバイス中における電子の流れから、ETMに求められる機能についてFig. 6を使って説明する。OLEDデバイスに電流を流すと、電子が、陰極からEILを介してETLのLUMOに注入される。この電子は、ETLをホッピングしながら移動し、発光層へ注入される。この電子の流れより、EILはキャリア密度が高く、かつ、電子移動度も高いため、EILとETLのLUMOギャップは実際のOLEDデバイスの駆動電圧に実質上影響を与えないが、ETLは実質上キャリア密度が極めて低いため、EMLとのLUMO準位差 (Fig. 6中、 $\Delta$ LUMO) が駆動電圧にダイレクトに影響してしまう。

低電圧化のため、ETLは、① $\Delta$ LUMOが小さい、②ETLの電子移動度が速い、ことが必要となる。

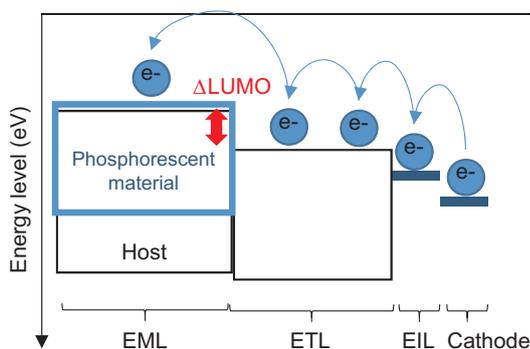


Fig. 6 Energy and electron transport in an OLED device. To reduce driving voltage, the ETL must have (1) lower  $\Delta$ LUMO (change in the lowest unoccupied molecular orbital), and (2) higher electron mobility.

このような機能を有するETMを自社開発材料の中から4種、ETM-AからETM-Dを選択した。これらの材料の物性をTable 1にまとめた。ETMとして一般的に使用

されているBCP (2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline) と電子移動度はこの計測方法においては同レベルとみなすことができ、また、先の①および②の必要条件を満たしていることが分かる (Table 1)。

Table 1 Material properties of five ETMs, including our own ETMs (ETM-A to ETM-D). Our ETMs have higher T1 energy levels and greater electron mobility than BCP (2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline), which is commonly used as an ETM.

ETM	Material properties		
	T1 energy (eV)	LUMO/HOMO (eV)	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)
host	3.05	-2.5 / -5.8	-
ETM-A	3.09	-2.6 / -6.0	4.2E-4
ETM-B	3.03	-2.5 / -5.9	4.4E-4
ETM-C	3.07	-2.7 / -6.1	1.3E-4
ETM-D	3.03	-2.3 / -5.9	4.6E-5
BCP	2.68	-2.8 / -6.4	2.1E-4

これらの材料を使用したOLEDデバイスの性能評価を行った。Table 2にデバイス性能をまとめた。BCPを用いたデバイスと比較すると、ETM-AからETM-Dを用いたデバイスは、高い外部量子収率 (external quantum efficiency, 以下, EQEと略記) と、低い駆動電圧 (driving voltage, 以下, DVと略記) を示し、いずれも良好なデバイス性能を示した。一方で、寿命には違いが見られる結果となった。特に、初期 (LT<sub>90</sub>) の差が顕著に見られている。

Table 2 Properties of OLED devices using materials ETM-A through ETM-D showed high EQE (external quantum efficiency) and low DV (driving voltage), which were comparable to those of BCP. However, lifetimes varied, especially in the initial period LT<sub>90</sub>.

ETM	Device performance @ 2.5 mA/cm <sup>2</sup>			
	EQE (%)	DV (V)	LT <sub>90</sub> (a.u.)	LT <sub>50</sub> (a.u.)
ETM-A	25.4	3.00	1.00	1.00
ETM-B	24.6	3.16	1.12	1.14
ETM-C	24.6	3.12	1.03	0.99
ETM-D	24.7	4.33	1.53	1.15
BCP	26.0	3.56	0.64	0.55

寿命挙動の解析について、以前、初期の早い輝度減衰 (初期劣化) と、初期劣化の後に続く輝度減衰 (通常劣化) に分解して、解析を行っている<sup>6)</sup>。しかしながら、初期劣化の要因やメカニズムについては十分に解析されておらず、今回、この4種のETMを比較対照することで、初期劣化で何が起きているかについて、検討を行った。

### 3.3 初期劣化におけるETL変化挙動

初期劣化の挙動について、通電開始直後の抵抗値 (R(LT<sub>100</sub>)) と輝度が90%に減衰したときの抵抗値 (R(LT<sub>90</sub>))

との比の対数  $\text{Log}(R(LT_{90})/R(LT_{100}))$  を指標とし、解析を行った。この指標と、寿命の初期劣化のカーブの傾きとを並べた結果 (Fig. 7), 良い相関が得られた。

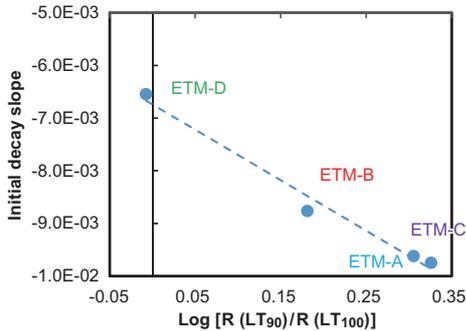


Fig. 7 Initial decay slope and change in ETL resistance ratio at  $LT_{90}$ . The initial decay slope showed excellent correlation with the ETL resistance ratio before and after driving. This figure indicates that change in the ETL affected the initial lifetime of the OLED device, and that the initial lifetime could be extended if change in resistance was suppressed. ( $LT_{100}$ : initial resistance immediately after application of current.  $LT_{90}$ : resistance at 90% luminance.)

初期寿命にETLの変化が影響していることを示唆している。言い換えれば、この抵抗値を抑制することができれば、初期寿命を向上させることができると言える。

### 3.4 ETLの変化のメカニズム解析

初期劣化におけるETLの物理的変化について、XRRを用いて、駆動前後でのETLの膜厚変化を解析した。駆動条件は、3.3と同様に駆動後のサンプルを作製し、駆動前と駆動後のETLの膜厚を測定した。Fig. 8に示した結果より、駆動前と駆動後のETLの膜厚変化が小さいほど、OLEDデバイスの初期劣化が小さい結果となった。

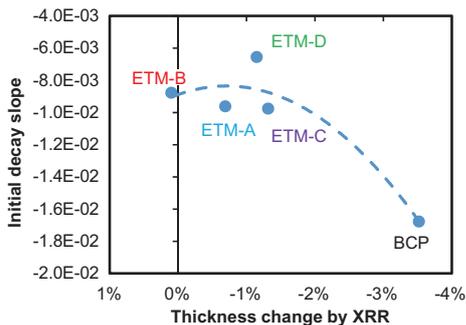


Fig. 8 Initial decay slope and change in ETL thickness measured by XRR (X-ray reflection). The thickness of the ETL decreased after driving, and the smaller the change in thickness, the smaller the initial decay slope.

これにより、初期劣化のETLの変化挙動を、ETLの膜厚変化として、検出することができたものと考えられる。前項の結果と合わせると、駆動初期に影響を与えているETL変化挙動を、抵抗値変化に加え、膜厚変化として可視化できたことで、これらの指標を基に、ETMをさらに改良することにより、更なる初期寿命の向上を期待できる。

## 4 総括

OLEDデバイスの初期劣化の解析を行い、

- ①異なるETMを使用したデバイス性能が、電圧とEQEが同程度であっても、特に初期寿命に差があることから、初期劣化においては、ETLに端を発する要因があると推定した。
- ②寿命カーブの初期の傾きとETLの抵抗値変化とが良い相関を示したことから、初期劣化にはETLの抵抗値変化が影響していることが示唆された。さらに、初期劣化に伴う、ETLの変化挙動を、膜厚変化という物理的変化としても検出することができた。

今回の解析から、OLEDデバイスの駆動初期の輝度低下について、ETMの化学構造によって、ETLの膜厚変化が抑制され、その結果、通電経時での抵抗値変化が減少することにより、効果的に初期寿命劣化が改善された。

この技術は、有機EL照明はもとより、特に初期特性変化が重篤な問題となる電子ディスプレイにおいても有効な技術であると考えられ、有機材料の設計自由度から考えると、さらなる改善も可能であることから、将来OLEDデバイスがより広く普及するための一助になる新たな発見であると自負している。

## 5 謝辞

本成果の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「次世代高効率・高品質照明の基盤技術開発」プロジェクトの委託を受けて開発したものである。ここに謝意を表する。

### ●参考文献

- 1) [http://www.konicaminolta.jp/about/release/2011/1003\\_02\\_01.html](http://www.konicaminolta.jp/about/release/2011/1003_02_01.html)
- 2) T. Tsujimura, J. Fukawa, K. Endoh, Y. Suzuki, K. Hirabayashi and T. Mori: "Flexible OLED using Plastic Barrier Film and its Roll-to-Roll Manufacturing", SID2014 Digest, 104-107 (2014)
- 3) H. Ito, K. Hiyama and H. Kita: "Development of Highly Efficient and Long-Lived Light-Blue Phosphorescent Material Technology", IDW'13
- 4) 伊藤寛人・檜山邦雅・北弘志: OLED用青色りん光材料技術の開発 高効率と長寿命の両立, KONICA MINOLTA Tech. Rep., Vol.11, 78-82(2014)
- 5) 辻村隆俊: 有機ディスプレイ概論—基礎から応用まで—, 産業図書株式会社, 28p
- 6) 古川慶一・柏木寛司・辻村隆俊: 全りん光型OLED照明パネルの製品開発, KONICA MINOLTA Tech. Rep., Vol.9, 58-63 (2012)
- 7) Deng, Z., Lee, S. T., Webb, D. P., Chan, Y. C., & Gambling, W. A. (1999). Carrier transport in thin films of organic electroluminescent materials. Synthetic metals, 107(2), 107-109.
- 8) H. Nabeta, H. Naito: 有機EL討論会 第15会例会S3-1(2012)

### ●出典

本論文は、2014年9月にInternational Conference on Electroluminescence and Organic Optoelectronicsで発表したものである。