

ホストドープメント間エネルギー移動制御による 有機EL素子寿命向上

Improvement of OLED Lifetime through the Control of Energy Transfer between Host and Emitter

井上 暁*
Satoru INOUE

伊藤 寛人*
Hiroto ITOU

谷 邦夫*
Kunio TANI

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と略記する) 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期待されている。これらのデバイスでは, 消費電力削減の観点から, 従来の蛍光発光材料よりも発光効率が高い全りん光型OLEDへの移行が期待されている。

コニカミノルタでは, 2011年に全りん光としては史上初めてとなるOLED照明パネル“Symfos OLED-010K”の製品化に成功し¹⁾, 2014年には白色OLEDで139 lm/Wに到達し, 2015年9月時点でも世界記録となる高い発光効率を達成している²⁾。

ディスプレイや昼白色照明の低消費電力といった顧客価値を向上していくために, 高効率化, 高色温度化が求められている。一方で, 青色りん光材料を用いた場合には素子寿命が短く, 高効率, 高色温度との両立が最大の課題と言える。

我々は, この課題に取り組み, 昨年度電子輸送層の解析に基づく, 性能向上の見通しを報告した³⁾。なかでも我々は, 発光層内の青色りん光材料・ホストの基礎的な現象, 劣化解析を継続的に行い性能向上に結実させてきた。単なる発光材料のマトリクスと考えられがちな, ホストの励起状態からの劣化が素子寿命の根源的な課題であると捉え, ホストからドープメントへの電子移動過程に着目し研究を進めてきた。その結果, ホストからドープメントへの電子移動の効率化により青色りん光素子の寿命が大幅に改善されることを報告している^{4), 5)}。

本報告では, ホストからドープメントへの励起エネルギー移動効率を高めることで, 更なる素子寿命向上が図れる可能性を見出したので報告する。今回報告した技術は, ディスプレイや昼白色照明用の深青色材料, 及び, 将来的に低コスト化が見込まれる塗布型材料へも適用が可能である。OLED材料開発の性能向上に対し普遍的な技術と言え, OLEDの更なる普及を後押しするものと考えている。

Abstract

With organic light-emitting diode (OLED) displays now in practical use, OLED lighting is seen as next generation lighting. Among OLED displays, all-phosphorescent OLEDs, with their higher luminous efficiency than conventional fluorescent OLEDs, will provide major reductions in power consumption.

In 2011, Konica Minolta introduced the world's first all-phosphorescent OLED lighting panel, the Symfos OLED-010K¹⁾. In 2014, Konica Minolta achieved the high luminous efficiency of a 139 lm/W white OLED, the world record for such luminous efficiency²⁾.

Increasing value for the customer requires cool white lighting and low power consumption for higher color temperature and higher luminous efficiency, exactly the characteristics that blue phosphorescent-material OLEDs embody. The only obstacle is a short lifetime, so that was our immediate challenge.

Last year, we reported the prospect of extending OLED lifetime by analyzing the electron transport layer³⁾, so we have continuously conducted basic phenomenon and degradation analysis of blue phosphorescent materials and hosts in the emitting layer, and we have implemented the results to improve OLED performance.

While the host is a mere matrix, its excited state is critical to long OLED lifetime, so strict attention must be paid to the transfer pass from the hosts to the emitter. We found that blue phosphorescent OLED lifetime was greatly extended through efficient electron transfer^{4), 5)}.

We extended OLED lifetime through efficient excited energy transfer from hosts to dopants, allowing wet-processable materials in the deep-blue emitter in an OLED display to achieve cool white lighting. This technology for enhancing the OLED materials is universal and supports the further proliferation of OLEDs.

*アドバンスドレイヤー事業本部 有機材料研究所

1 はじめに

OLED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期待されている。これらのデバイスでは、消費電力削減の観点から、従来の蛍光発光材料よりも発光効率が高い全りん光型OLEDへの移行が期待されている。

りん光発光材料は、イリジウムや白金などの重金属がもたらすスピン軌道相互作用により励起三重項からの発光が許容となる。OLEDの通電駆動で生成する75%の励起三重項を利用できるため、原理的に蛍光の4倍の発光効率を得られ、消費電力低減が可能である。

しかし青色りん光材料の場合、他の発光色より励起三重項エネルギーが高く、更には発光材料よりも励起三重項エネルギーが高いホスト・キャリア輸送層を使わざるを得ないことから、使用される分子が脆弱となり、OLED素子の駆動に伴って消光物質（クエンチャー）を生成しやすい課題を有する。

さらにバンドギャップが広いため、生成した微量な消光物質に発光エネルギーが流出しやすく、原理的に寿命劣化しやすい要因となっている（Fig. 1）。

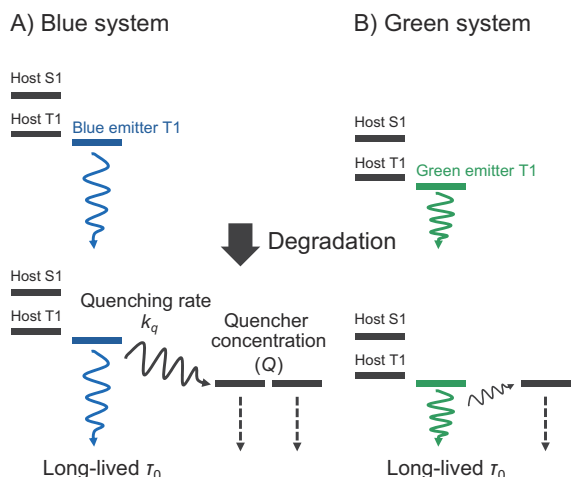


Fig. 1 Quenching schemes of phosphorescent emitter after degradation in a blue light system and in a green light system. The blue emitter and blue hosts have higher energy than the green emitter and green hosts, so they degrade and become quenchers more easily. Furthermore, a long-lived excited state and higher excited energy provide rapid quenching.

以上の様に、青色りん光用の材料で長寿命化を達成することは非常に難しく、OLED材料開発における最大の課題となっている。

2 素子寿命向上の考え方

青色りん光エミッターをドーブしたOLEDの素子駆動では、発光モードとして①ホストのアニオンラジカルからドーパントのカチオンラジカルに電子移動し、ドーパント上で再結合し、発光する過程（Fig. 2. Scheme 1）、

②ホスト上でアニオンとカチオンが再結合し、ドーパントにエネルギー移動する過程（Fig. 2. Scheme 2）が考えられる。我々が一般的に用いる5-15 vol%程度の青色発光材のドーブ素子ではホストの発光は観測限界以下であることから、①の過程が支配的であると考えてきた。これまでに我々は①の過程に基づいて、電子移動の効率化による寿命向上設計を報告してきた⁵⁾。その中で電子移動の効率だけでは説明できない寿命向上要因が存在することが明らかとなっている。

その要因として、②の過程が少ないながらも一部存在するために、OLED駆動時において発光材料よりも更に高エネルギーのホスト励起状態から劣化し、生成した消光物質による発光エネルギーの消光、あるいは非発光再結合中心の生成によるエネルギーロスが素子寿命低下の一因⁶⁾であると捉え研究を進めてきた。

本研究では②の過程に基づいて、励起エネルギー移動効率が素子寿命に及ぼす仮説を検証した。

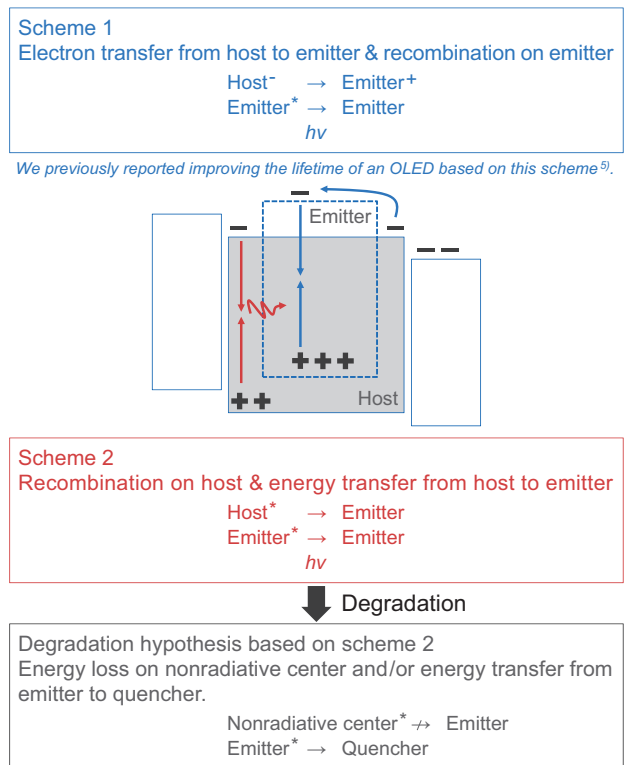


Fig. 2 Emission scheme of doped phosphorescent. Scheme 1 illustrates direct recombination on the emitter, while Scheme 2 indicates transfer from a recombined host excitation to the emitter. A degradation hypothesis based on Scheme 2 is given below Scheme 2.

3 実験

3.1 ホスト励起状態量影響解析

ホスト励起子量とOLED寿命の関係を検証するために、通電励起（Electroluminescence, 以下ELと略記する）に対し、ホストの励起状態量を増やすため光励起（Photoluminescence, 以下PLと略記する）で差を形成し寿命比較を行った。本報告では下記構成を用いた。

ITO/PEPOT:PSS (40 nm)/HTL (10 nm)/EBL (5 nm)/15 vol%Dopant1:Host1 (30 nm)/Host1 (10 nm)/ETL (30 nm)/EIL (2 nm)/Al (100 nm)

PEDOT:PSSのみSpin Coatingにて形成し、HTLより上層は真空蒸着法にて素子を形成した。

PL励起試験にはHgXe光源をバンドパスフィルタにより中心波長365 nmに単色化することでホストの吸収端に掛かる励起光とし、コニカミノルタ製の分光放射輝度測定システムBW-L1を用いてりん光発光材料の輝度減衰を連続的に検出した (Fig. 3)。

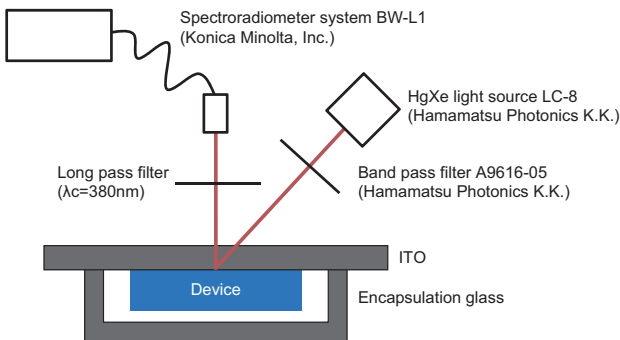


Fig. 3 Set up of photodegradation evaluation apparatus. The film is irradiated with filtered light ($\lambda=365$ nm).

3.2 蛍光寿命測定によるエネルギー移動効率解析

発光過程を解析するために、OLED中から発光層のみ抜き出した単層膜での解析を行った。単層膜の蛍光寿命測定に基づきホスト励起状態からドーパント励起状態へのエネルギー移動効率を測定する方法を以下に示す。

蛍光寿命測定は発光種の励起状態に留まる時間を得る手法である。パルス型の励起光を照射し、発光強度を、

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{eq. 3-1})$$

より解析することで、発光が緩和する時間 τ を得ることが出来る。蛍光の発光減衰が1次減衰でない場合には、

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) + I'_0 \exp(-t/\tau') \quad (\text{eq. 3-2})$$

より発光減衰を解析し、

$$\langle \tau \rangle = (I_0 \tau^2 + I'_0 \tau'^2) / (I_0 \tau + I'_0 \tau') \quad (\text{eq. 3-3})$$

をホスト蛍光寿命の平均時間として用いて解析を行った。

ホストニート膜 (ドーパ濃度0 vol%) で蛍光寿命を測定すると、通常は、励起一重項からの蛍光からの輻射速度 K_r 、非輻射速度 K_{nr} 、励起三重項への項間交差 K_{isc} の緩和過程を観測する (eq. 3-4)。

$$\tau_0 = 1 / (K_r + K_{nr} + K_{isc}) \quad (\text{eq. 3-4})$$

りん光発光材料をドーパした膜では、ホストの励起一重項からドーパントへとエネルギー移動する緩和過程が加わり、励起状態に留まる時間が短くなる (eq. 3-5)。

$$\tau_l = 1 / (K_r + K_{nr} + K_{isc} + K_e) \quad (\text{eq. 3-5})$$

ホストからりん光発光材料へのエネルギー移動効率、つまり、全緩和過程に占める K_e の割合は、eq. 3-4, eq. 3-5, により、eq. 3-6で表される。

$$\text{Energy Transfer Efficiency} = [(1/\tau_l) - (1/\tau_0)] / (1/\tau_l) \quad (\text{eq. 3-6})$$

4 結果と考察

4.1 ホスト励起状態量の影響

初期輝度がともに11000 cd/m²となるようにEL励起とPL励起で電流量と光量を調整し、寿命評価を行った。発光層の絶対量子収率はほぼ100%であるため、発光層への投入エネルギーはおおよそ同等と推定される。比較した結果をFig. 4に示す。

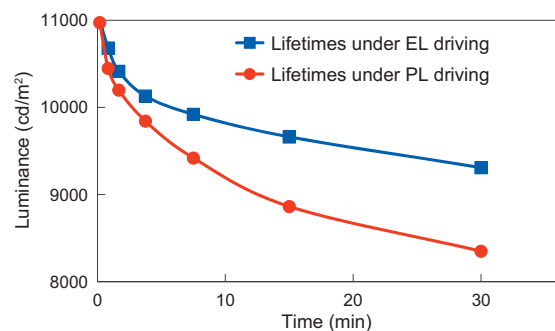


Fig. 4 Device lifetime curves.

EL励起に比較し、PL励起に顕著な劣化が見られることが分かる。ドーパント上でのキャリアトラップを経て再結合する過程が主であるEL励起に比較し、PL励起では365 nmの励起光がホスト吸収端より約5 nm程度短波であるために、ホスト励起状態が過剰生成し、より劣化が促進したと捉えられる。

4.2 エネルギー移動効率の劣化影響

ホストの励起状態生成がOLED寿命低下の一因と示唆されたことから、エネルギー移動効率の差異を生じる要因、及びエネルギー移動効率の劣化影響について検証を行った。

本検討に用いた4種のホストのT_gとホスト単層膜 (ドーパ濃度0 vol%) の加熱後の目視結果を示す。3,3'-di(9H-carbazol-9-yl)-1,1'-biphenyl (以下、mCBPと略記する)、およびホスト1の膜ではTable 1に示すように100°Cでの加熱により白濁化し結晶化が進行する。これら結晶性の異なるホストを用いて検討を行った。

Table 1 Thermophysical properties of hosts. Host neat films were judged visually after baking for 1 hour at 100 °C. The mCBP host, which is a commonly used host, and Host 1 became crystallized and opaque after baking, while Hosts 2 and 3 did not change.

Host	Tg	Visual judgment	Doped emitter
mCBP	Not detected	Opaque	Emitter 1 or 2
Host 1	Not detected	Opaque	Emitter 2
Host 2	130°C	Transparent	Emitter 1 or 2
Host 3	148°C	Transparent	Emitter 1

Fig. 5 に加熱前後の単層膜（ドーパ濃度 1 vol%）のホスト蛍光寿命を示す。mCBP では加熱処理でホストが結晶化するにつれ、ホストからのエネルギー移動効率が抑制され、ホスト蛍光寿命が長寿命化する。一方、加熱処理に対し膜質安定性が改善されたホスト 2 では、加熱によりホスト蛍光寿命は変化せず高いエネルギー移動効率を維持する。

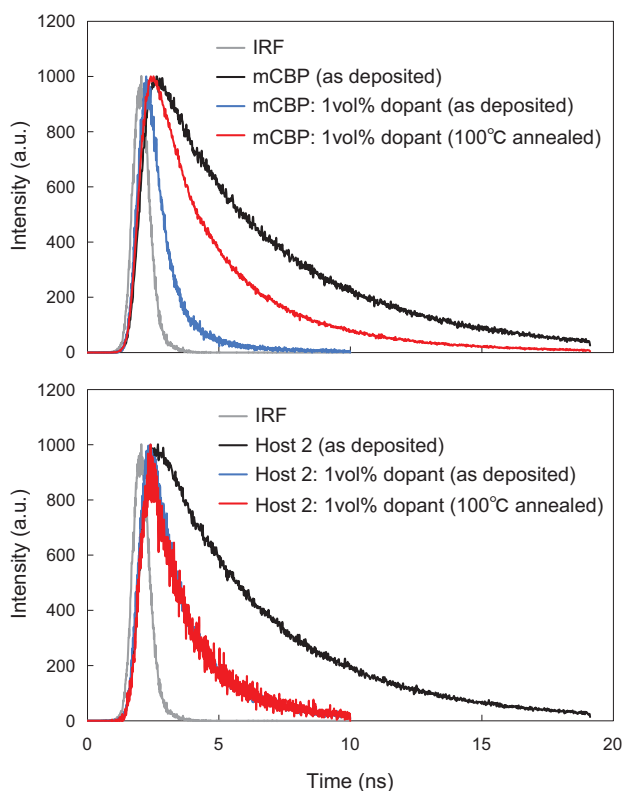


Fig. 5 Fluorescence lifetime. The upper graph is with an mCBP host, and the lower graph is with Host 2. The black, blue, and red curves represent the lifetimes of the neat film, of the doped film with 1 vol% Emitter 1 before baking, and of the doped film with 1 vol% Emitter 1 after baking, respectively. The gray curves indicate the instrument response function (IRF).

エネルギー移動効率の結果を Table 2 に記載する。いずれも加熱前はほぼ同等のエネルギー移動効率を示す。加熱後には mCBP, ホスト 1 で効率低下する一方、ホスト 2, ホスト 3 では、高いエネルギー移動効率を維持する。

Table 2 Energy transfer efficiencies of Emitter 1 and Emitter 2 before and after baking. The mCBP host and Host 1 show a decrease in efficiency after baking.

Host	Emitter 1		Emitter 2	
	Before baking	After baking	Before baking	After baking
mCBP	83%	70%	N/A	N/A
Host 1	N/A	N/A	99%	83%
Host 2	85%	85%	99%	99%
Host 3	86%	87%	N/A	N/A

一般的に、蛍光からのフェルスターエネルギー移動効率は eq. 4-1 第 1 項のホスト蛍光とドーパント吸収の重なりで議論され、eq. 4-1 第 2 項のホストドーパント間の距離 r , 配向 κ は一定の前提が置かれる。しかし、本検討の結果からはホストの膜状態の差異が、ホストからドーパントへのエネルギー移動効率の変動要因となることを示唆している。

Förster Energy Transfer rate

$$= \int dv [f(v)\epsilon(v)/v^4] \times (\kappa^2/r^6) \times const. \quad (\text{eq. 4-1})$$

加熱前後の単層膜について、Fig. 3 に示した装置を用いて劣化試験を行った結果を Fig. 6 に示す。結晶性の高い mCBP, ホスト 1 では加熱後 (open symbol) にエネルギー移動効率が低下するとともに、初期発光強度が 70% に減少する時間 LT70 が短くなる一方、膜質が安定化されたホスト 2, 3 では加熱後に LT70 が維持されていることが分かる。

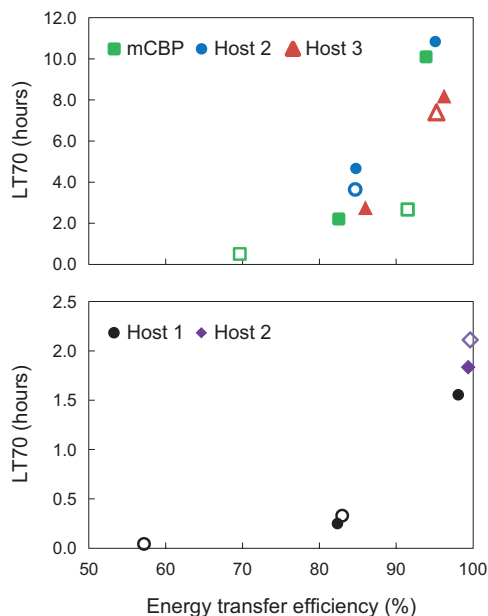


Fig. 6 Emission lifetime (LT70%) under photodegradation. The solid and open symbols indicate before and after baking, respectively. Crystalline hosts (mCBP and Host 1) shorten LT70 as energy transfer efficiency decreases.

Fig. 7 にホストの結晶化に伴う輝度劣化モデルを示す。OLED駆動に伴って膜質変動が生じホストからドーパントへのエネルギー移動効率が低下することにより、ホストが励起状態にいる時間が長くなり消光物質へ劣化する確率が増加する、あるいは、ホスト上で熱失活する非発光再結合中心となり発光材料にエネルギー移動できなくなる劣化機構が推定される。

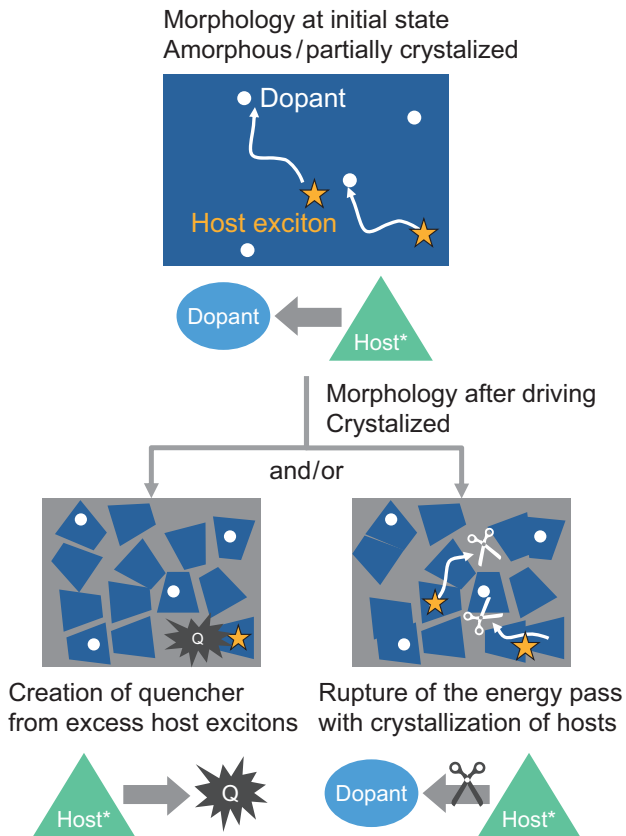


Fig. 7 Proposed models of degradation occurring during OLED driving. Hosts are amorphous and have high energy transfer rates in their initial states. As the OLED is driven, crystalline hosts aggregate, and the lifetime of excited energy on the host is extended.

5 総括

①ホストのアニオンラジカルからドーパントのカチオンラジカルに電子移動し、ドーパント上で再結合し、発光する過程 (Fig. 2. Scheme 1), ②ホスト上でアニオンとカチオンが再結合し、ドーパントにエネルギー移動する過程 (Fig. 2. Scheme 2) のうち、②の過程に基づく OLED 素子の劣化解析を行った。

通常駆動の EL 励起に対し、ホストの励起状態を過剰に生成した PL 励起条件下で著しく輝度低下が生じたことから、OLED 寿命の低下要因として、ホストの励起状態生成が影響を及ぼす影響があると推定した。

ホストの結晶化によってエネルギー移動効率が低下し、輝度低下の加速が生じることから、OLED 駆動に伴って膜質変動が生じホストからドーパントへのエネルギー移動効率が低下することにより、ホストが励起状態にいる

時間が長くなり消光物質へ劣化する確率が増加する、あるいは、ホスト上で熱失活する非発光再結合中心となり発光材料にエネルギー移動できなくなる劣化機構が示唆された。

膜質を改善したホスト2、ホスト3においては、高いエネルギー効率を維持し、結晶化に伴う輝度劣化が抑制される結果を得た。今後これらの指標を基にホスト、及び成膜プロセスをさらに改良することにより、更なる OLED 寿命の向上を期待できる。

6 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。

●参考文献

- 1) 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) 岡庭みゆき・大久保康・檜山邦雅・北弘志：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, KONICA MINOLTA Tech. Rep., Vol. 12, 93-97 (2015)
- 4) H. Ito, K. Hiyama and H. Kita, Development of Highly Efficient and Long-Lived Light-Blue Phosphorescent Material Technology, IDW'13
- 5) 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)
- 6) D. Y. Kondakov, W. C. Lenhart and W. F. Nichols, Operational degradation of organic light-emitting diodes: Mechanism and identification of chemical products. J. Appl. Phys., 101, 024512-024517 (2007).

●出典

本稿は有機EL討論会“第20回例会”論文の予稿を加筆修正して転載したものである。本稿の著作権は有機EL討論会ならびに執筆者の両者が有する。