

色素混合有機EL素子の劣化特性

岡田和之, 粟井崇文, 妻木正浩

Degradation of Organic Light-emitting Device with the Layer Blended Two Emissive Materials

Kazuyuki OKADA, Takafumi AWAI and Masahiro TSUMAKI

Abstract

The degradations of organic light-emitting device(OLD) with the mono-layer blended two emissive materials were experimentally observed. Coumarin6, BBOT and NileRed were chosen as the green, blue and red emissive material, respectively. The degradation time of the OLD with the layer blended only BBOT, at which the electroluminescent intensity was reduced to the half of initial intensity, was the longest of the three, and that of the OLD with only NileRed was the shortest. The degradation of the OLD with the layer blended BBOT and NileRed was strongly affected by that of NileRed. The characteristics of the emissive material with shorter degradation time was dominant in the degradation of the OLD with the layer blended different emissive materials.

Key words : EL device, Degradation, Display, Organic thin film

1. はじめに

有機EL素子は、低電圧駆動、高効率動作、高速な時間応答性などの利点から、液晶に代わる次世代ディスプレイ用デバイスとして有望視されている。これまでは、EL素子の発光強度を高めることを目的として、キャリアの注入・輸送、発光に関わる新しい有機材料の開発を中心として研究が進められてきた。^{1, 2)}

有機EL素子を表示デバイスとして応用するには、発光強度、発光効率などに加えて素子の寿命(発光の劣化)が実用化を実現するにあたり重要な要因となる。EL発光に関わる有機膜は、動作環境下での酸素、紫外線などの影響を受けやすい。これら外的要因に加え

て、発光剤自体の特性などの内的要因も考慮しなければならない。さらに、発光色を制御するために複数の特性の異なった発光剤を混合した場合には、発光剤相互間の影響も把握する必要がある。

本論文では、EL素子に添加する発光剤の種類、混合条件を変化させて発光強度の時間的劣化に及ぼす影響を調べるとともに発光・劣化メカニズムについて検討を加えた。

2. 有機EL素子の作製

大きさ20mm×20mmのITO膜付ガラス基盤を用意し、これをエッチングして、幅6mmのストライプ状の陽電

極をガラス基盤上に形成した。ホール移動剤としてポリビニールカルバゾール (PVK)、電子移動剤として2-(4-ビフェニル)-5-(4-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (Bu-PBD)、発光剤として緑色に発光する Coumarin6 色素、または、青色発光する BBOT 色素、または、赤色発光の NileRed 色素を単独で、または、必要に応じて混合してジクロロエタンに溶解した。この溶液を先述のガラス基盤上にスピコートして有機薄膜を造った。その後、ITO 陽電極と直交するように6mm幅のストライプ状にマグネシウム (Mg) と銀 (Ag) を真空蒸着して陰電極として、EL 素子を完成した。発光領域は6mm×6mmである。

3. 測定条件

有機層で発光し、ITO 電極、ガラス基盤を通して素子外に放射した光の強度を光電子増倍管 (浜松ホトニクス㈱、H6780-01) で観測した。EL 素子と光電子増倍管の距離は50mmである。また、発光スペクトルの計測には、ファイバマルチチャンネルフォトメータ (分光計器㈱、K-1013 型) を用いた。導光用ファイバは可能な限り素子に接近させてフォトメータへの光量を大きくし、精度のよいスペクトル評価を行った。劣化特性、スペクトル特性いずれの測定においても、素子の発光動作は、暗室にて、大気中、室温状態で行った。

4. 実験結果および検討

4.1 色素単独素子の劣化特性

発光剤として緑色に発光する Coumarin6 を使用した素子を駆動電圧 9V で発光させたときの発光強度の時間的変化を図1に示した。駆動電流は1.6~1.8mA であり、測定中に大きな変動はなかった。図中の縦軸は

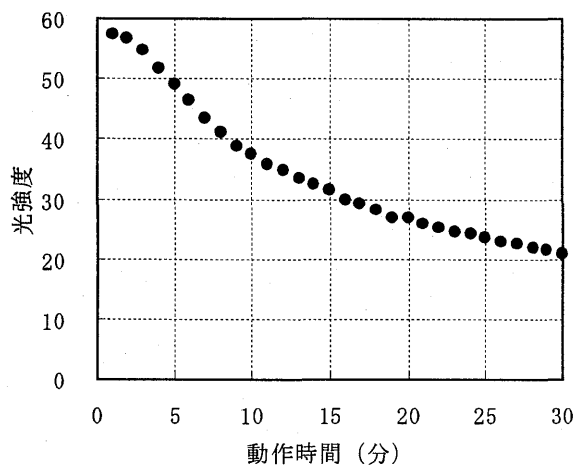


図1 Coumarin6含有素子の劣化

光電子増倍管の出力信号であり、EL 素子の発光強度に対応した量である。絶対値自体には物理的意味はないが、その変化から EL 発光の時間的劣化特性が評価できる。図をみると、時間の経過するにつれて発光強度が徐々に低下し、16 分で発光開始時の半分、30 分後には約 1/3 の強度となっている。ここで、発光強度が発光開始時の半分になる時間を素子の半減寿命と定義する。Coumarin6 を含有した EL 素子の半減寿命は16分と評価できる。

発光剤を BBOT (青色発光)、NileRed (赤色発光) に替えた素子において、劣化特性から半減寿命を評価すると、それぞれ 57 分、5 分となった。駆動電圧はいずれの素子も Coumarin6 の場合と同様に 9V で行った。今回得られた素子の半減寿命の値は、実用化を考えると十分な値ではない。これには、発光動作を空気 (酸素) 雰囲気下で行っていることが大きく影響していると思われる。3 種類の発光剤を用いた素子のそれぞれの時間劣化特性を相互に比較すると、BBOT、Coumarin6、NileRed の順に寿命が長い結果となった。BBOT と NileRed では、寿命に 10 倍近い違いが観測された。

4.2 色素混合素子の劣化特性

発光剤として、Coumarin6 と NileRed をモル比 1:1 で混合した素子の発光劣化特性を図2に示した。発光開始から10分で約1/3の強度まで低下した。図2の特性から評価すると、この素子の半減寿命は5分となる。Coumarin6 (半減寿命:16分)、NileRed (半減寿命:5分) をそれぞれ単独で発光剤とした素子の寿命と比較すると、両者を混合した素子の半減寿命は、寿命の短い NileRed の値にほとんど一致している。

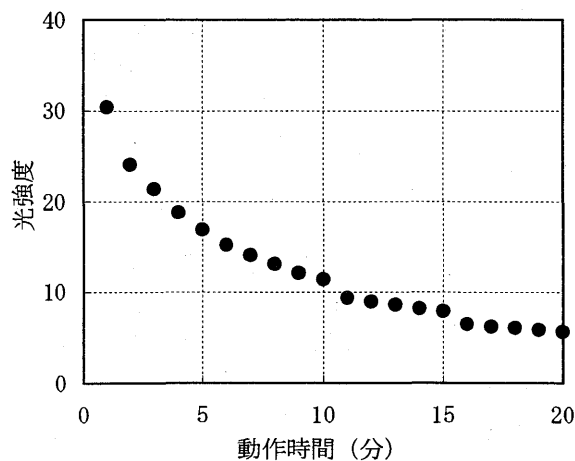


図2 Coumarin6, NileRed混合素子の劣化

Coumarin6 と NileRed を混合した素子の発光スペクトルを図 3 に示した。モル比 1:1 の混合では、NileRed の波長 590nm を中心とする赤色発光成分が Coumarin6 の 500nm を中心とする緑色発光成分に比べて極端に強いことが分かる。このため、発光強度を計測している光電子増倍管には NileRed による赤色発光成分の変化が大きく影響する。見かけ上、NileRed の発光劣化特性が Coumarin6 の劣化を隠していることが考えられる。そこで、発光開始から 5 分毎にスペクトルを計測し、Coumarin6 の発光ピーク波長である 500nm での光強度と NileRed の発光ピーク波長 590nm での光強度のそれぞれの時間変化を比較した。半減寿命が 16 分であった Coumarin6 による 500nm を中心とする発光成分は、NileRed の 590nm を中心とする成分と同じ時間劣化特性を示した。半減寿命も 16 分から 5 分に短くなっていることが分かった。このことから、異なった発光剤を混合した場合、それぞれの発光剤が単独のときに示した劣化を示すのではなく、相互に影響を及ぼし、発光劣化メカニズムが変化していると推測される。

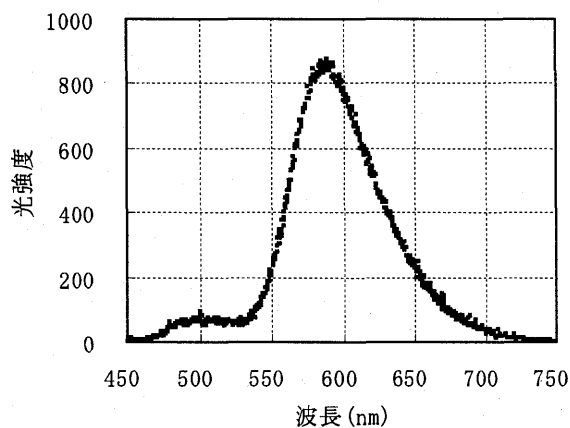


図3 Coumarin6, NileRedを混合した素子の発光スペクトル

有機 EL 素子においては、キャリア注入から発光までの過程は、次のように考えられている。³⁾

- ①電極からの電子、ホール（キャリア）の注入
- ②有機膜中でのキャリアの移動
- ③有機層中での電子、ホールの再結合
- ④発光色素分子の励起
- ⑤脱励起による発光

発光剤として用いられている Coumarin6 などの色素分子は、電子・ホール再結合により放出されたエネルギー

で励起される。このとき、異なる発光色素分子が存在すると、再結合による放出エネルギーは分配されてそれぞれの色素分子を励起することになる。それぞれの色素の基底エネルギー準位が同程度であるとする、Coumarin6 と NileRed を混合した場合、発光スペクトルから判断して、Coumarin6 分子の励起エネルギー準位の方が NileRed 分子の励起準位に比べて高いと予想される。NileRed 分子を励起するために費やされたエネルギーは、脱励起を通して 590nm を中心とした光として放出される。一方、Coumarin6 分子の励起に使われたエネルギーは、脱励起により 500nm を中心とした光として放出されるとともに Coumarin6 分子の励起状態から NileRed 分子の励起状態へ移った後に発光する過程も存在すると考えられる。後者の場合、Coumarin6 分子に分配されたエネルギーは、500nm を中心とする発光ではなく、590nm を中心とする発光として観測されることになる。今回の実験では Coumarin6 と NileRed を同じモル比で混合しているが、このような理由から、混合比率とは大きく異なり、図 3 に示したように 590nm を中心とした発光が極端に強くなったと推測できる。

今回用いた発光剤の中で BBOT と NileRed を混合した素子の半減寿命は 5 分であり、NileRed 単独の場合と同じ値となった。また、BBOT と Coumarin6 を混合した場合は 25 分となり、Coumarin6 素子の半減寿命 16 分に近い値となった。この場合、Coumarin6 と NileRed、BBOT と NileRed を混合した場合のように、色素混合素子の半減寿命が寿命の短い色素単独素子の半減寿命 (BBOT と Coumarin6 を混合した場合には Coumarin6 の半減寿命である 16 分) ほどに短くない。これには、BBOT 分子の励起状態から Coumarin6 分子の励起状態への遷移の速さが関係している可能性がある。しかし、Coumarin6、BBOT、NileRed、いずれの発光剤の組み合わせにおいても、寿命の短い発光剤の劣化特性が、発光剤を混合した素子の寿命に強く影響を及ぼしていることがうかがえる。

4.3 発光剤混合比の劣化特性に及ぼす影響

今回用いた発光剤の中で半減寿命の最も長い素子ができる BBOT 色素と最も短い NileRed 色素をいろいろな比率で混合した素子の半減寿命を調べた。その結果を表 1 にまとめた。発光剤が BBOT 単独の素子の半減寿命は 57 分であるが、モル比で 1.00 : 0.05 とわずかも NileRed を混合すると半分の 28 分と短くなり、NileRed の混合比率を高くするにつれて寿命はさらに

短くなった。混合比 1.00 : 0.25 においては 7 分となり、NileRed 単独の場合の半減寿命とほぼ等しい結果となった。

表 1 混合モル比と発光半減寿命

混合モル比 (BBOT : NileRed)	半減寿命(分)
1.00 : 0.00	57
1.00 : 0.05	28
1.00 : 0.10	16
1.00 : 0.25	7
0.00 : 1.00	5

先に述べたように、BBOT 分子の励起状態から NileRed 分子の励起状態への遷移過程が存在すると、BBOT 分子の励起状態に使われたエネルギーの一部は NileRed 分子の励起状態への移行・脱励起を通して発光する。BBOT と NileRed の混合モル比が、1.00 : 0.05 の素子において寿命が半減していることから、BBOT 分子から NileRed 分子へのエネルギー遷移の割合が大きいことが予想される。この過程は NileRed 分子が多いほど盛んになる。混合モル比が 1.00 : 0.25 では、BBOT 分子の励起に使われたエネルギーのほとんどが、NileRed 分子に遷移しての発光に費やされていると推測される。したがって、素子の寿命も、この混合比では、NileRed 単独の場合の寿命にほとんど等しくなっている。

4.4 発光剤混合の発光スペクトルへの影響

複数の発光色素を混合した場合の色素分子間のエネルギー遷移現象は、素子の寿命だけでなく発光色（発光スペクトル）にも重大な影響を及ぼす。BBOT 色素と NileRed 色素を混合した素子を例にとると、BBOT 色素を用いた素子は 480~490nm を中心とする青色発光を、NileRed 色素の場合は 590nm を中心とした赤色発光を示す。したがって、混合素子の発光色は、両者の強度比で決まる。

この発光強度比を決める要因の 1 つは、両色素の混合比率である。しかし、BBOT と NileRed の混合モル比が 1 : 1 でも電子・ホール再結合によるエネルギーが両色素に等しく分配されるとは限らない。このエネルギー分配率が 2 つ目の要因となる。3 つ目は発光効率である。発光効率は、励起状態にある分子数と基底

状態への遷移確率の積に比例すると考えられる。他分子とのエネルギー遷移過程が存在すると、励起状態にある発光色素分子数が時々刻々と変化する。励起状態にある BBOT 分子の数は、NileRed 分子への遷移があるため、単独の場合に較べて減少する。このため、青色発光成分は弱くなる。これとは逆に、BBOT 分子からのエネルギー遷移により励起状態の NileRed 分子数は増加する。NileRed 分子へのエネルギー遷移が速いと、BBOT 分子が励起されても、そのエネルギーのほとんどが NileRed 分子へ移る。この場合、青色成分はほとんど発光せず、赤色成分が主となる発光色を示すことになる。青色発光強度を大きくするには、BBOT 分子から NileRed 分子へのエネルギー遷移を止める対策が必要となる。このように、有機 EL ディスプレイ実用化に向けて色素間のエネルギー遷移状況を詳細に調べることも重要な課題である。

5. まとめ

異なる発光色素を混合した有機 EL 素子の発光劣化特性を実験的に調べた。発光剤として Coumarin6、BBOT、NileRed の色素を用いて発光強度半減寿命の比較・検討を行った。色素単独素子では、BBOT、Coumarin6、NileRed の順に寿命が長いことが分かった。2 種類の色素を混合した EL 素子の寿命は、寿命の短い色素の劣化特性の影響を強く受けていることが明らかとなった。これには、励起状態にある色素分子間でのエネルギー遷移が関係していると考えられる。

参考文献

- 1) Yan Shao and Yang Yang: Appl. Phys. Lett., **83**, 12 (2003) 2453-2455.
- 2) S.Tokito, T.Iijima, T.Tsuzuki and F.Sato: Appl. Phys. Lett., **83**, 12 (2003) 2459-2461.
- 3) 筒井哲夫: “有機発光デバイスの発光原理”、光学、**29**, 4 (2000) 225-230.