

## 試行駆動による有機 EL 素子劣化特性の改善

野村佳史、宮城法祐、岡田和之

### Improvement in Degradation of Organic Electroluminescent Devices by Pre-Operation

Yoshifumi NOMURA, Norisuke MIYAGI and Kazuyuki OKADA

#### Abstract

The organic light-emitting diodes (OLEDs) with multi-layers structure were operated at the constant driving voltage in pre-operation mode. The life-time of the OLED in pre-operation driving mode was seven times longer than that in standard operation mode. The degradation characteristics of OLEDs were less dependent on the reduction of the emission area by the generation of dark spot. The improvement in the degradation would be relation to the changes of the carrier injection and/or transportation in the organic layers, which were caused by the heat-generation under the pre-operation driving.

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

#### 1. はじめに

有機 EL 素子は、構造上、積層型と単層型に大別できる。積層型素子は、低電圧駆動、高効率などが特徴として挙げられる。単層型素子は、作製が容易であり、大型化が可能である。ディスプレイや照明への応用に関する研究が盛んな現在では、素子効率の観点から積層型の研究が主流となっている。<sup>1-6)</sup> EL 素子の実用化に向けては、素子の高効率と共に長寿命化が課題である。素子材料にドーピングを行うことにより長寿命化できることが報告されている。<sup>7)</sup>

しかし、材料・素子構成が複雑になるほど製作工程が増え、生産に技術が必要になり、大量生産は難しくなる。そこで、比較的簡単な構造の素子で、駆動条件を工夫することで長寿命化を試みた。

本研究では、積層型素子の駆動条件が劣化特性に及ぼす影響を測定・評価した。EL 素子を一定電圧で駆動した後、電圧を上昇して駆動する試行駆動方式を採用した。この方式での駆動において EL 素子の劣化特性の改善が観られたので、その結果について報告する。

#### 2. 有機 EL 素子の作製手順

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) を無水エタノールに溶解して ITO 膜付ガラス基板上にスピンコートした。続いて、その上に Bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl]benzidine ( $\alpha$ -NPD)、Tris(8-hydroxyquinolato) aluminum(III) (Alq3)、2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) を順次、真空蒸着して有機層を形成した。最後に MgAg

電極を真空蒸着した。作製した素子のエネルギー準位図を図 2-1 に示す。ITO 電極からホールが、MgAg 電極から電子が注入される。BCP 層・ $\alpha$ -NPD 層にてキャリアの移動がブロックされる。したがって、今回作製した素子では、Alq3 層にてキャリアの蓄積・発光が起こると考えられる。

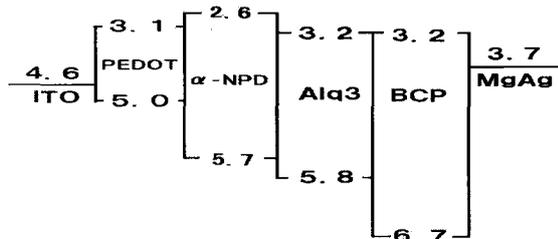


図 2-1 積層型 EL 素子のエネルギー準位図

### 3. 測定方法・手順

#### 3. 1 大気中での測定方法

作製した素子とフォトセンサー（浜松ホトニクス株式会社、H6780-01）を 9 [cm] 離して配置した。作製した EL 素子に大気中で直流電圧を印加した。発光領域全体が発光することを確認した後、発光面に対して垂直方向に放射する光の強度と駆動電流の時間変化を測定した。発光強度が減少した後、初期発光強度となるまで駆動電圧を上昇させて発光強度と駆動電流の時間変化を測定した。測定中に分光器（分光計器株式会社、K1013）による発光スペクトル測定も行った。

#### 3. 2 真空中での測定方法

大気中で素子を動作させると、駆動時間の経過とともにダークスポットが発生し、発光面積が減少する。<sup>3)</sup> 発光面積の減少が劣化特性に与える影響を調べるため、ダークスポットの発生しにくい真空中にて EL 素子を駆動した。作製した素子をガラス容器に入れ、真空ポンプで排気して 10 [Pa] 程度の真空環境にし、大気中と同じ測定を行った。

### 4. 測定結果及び検討

#### 4. 1 大気中での EL 素子駆動

駆動電圧 10[V] 一定での発光強度・駆動電流の時間変化を図 4-1 に示す。測定開始時には 2.7[a.u] の発光強度があったが、2 時間後には 1.35[a.u] に半減した。以後、発光強度の半減時間を素子寿命として定義する。

電圧 8[V] にて 1 時間、素子を駆動した後、駆動電圧を 10[V] に上昇したときの発光強度・駆動電流の時間変化を図 4-2 に示す。駆動電圧上昇後、発光強度は 15 時間で 2.7[a.u] から 1.35[a.u] に半減しており、10[V] 一定で駆動した場合と比べて素子寿命が 7.5 倍長くなっている。また、駆動電圧を上昇させる前の素子寿命と比べても 7 倍長くなっている。

図 4-2 に示した劣化特性では、駆動電圧上昇後に発光強度が指数関数的に低下していない。測定開始から 12 時間後に観測された急激な劣化は、駆動電圧 10[V] 一定での測定開始後 40 分間の拡大図である図 4-3、試行駆動した場合での測定開始後 40 分間の拡大図である図 4-4 においても観測される。試行駆動を行った場合（図 4-4）の急激な劣化が観測された時刻が、試行駆動を行っていない場合（図 4-3）と比べて早い。定性的には同じ特性である。したがって、素子の劣化特性に大きな違いはないと考える。この急激な劣化が発生したとき、駆動電流に大きな変化は見られない。したがって、キャリア注入量の減少が劣化の原因ではない。発光強度が急激に低下するまでの時間を寿命と定義しても、10[V] 一定で駆動した場合と比べて、素子寿命が 16 倍長くなっている。また、駆動電圧を上昇させる前の素子寿命と比べても 48 倍長くなっている。

EL 素子駆動すると駆動電流により素子中に熱が発生する。有機膜が加熱されると酸化もしくは結晶化することが報告されている。<sup>8)</sup> この有機膜の変質により、各有機層のエネルギー準位が変化すると推測する。

分光器により発光スペクトルを測定したが、駆動初期と駆動電圧上昇後では違いはなかった。したがって、

発光層である Alq3 層のエネルギー準位が変化したとは考えにくい。

図 4-2 から分かるように、駆動電圧を上昇した後の駆動電流は、駆動電圧を上昇させる前より減少が時間的に緩やかである。PEDOT・PSS・ $\alpha$ -NPD・BCP 層のエネルギー準位が変化してキャリアの注入・輸送状態が変わり、素子寿命が長くなった可能性が高い。

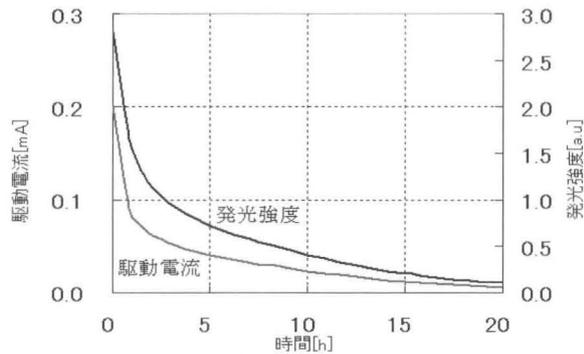


図 4-1 駆動電圧 10[V]での劣化特性 (大気中)

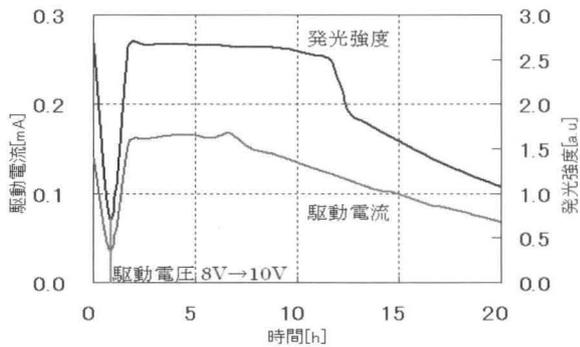


図 4-2 試行駆動素子の劣化特性 (大気中)

#### 4. 2 真空中での EL 素子駆動

大気中で EL 素子を駆動する場合に比べ、真空中での駆動ではダークスポットの発生が抑えられたことを目視にて確認した。

駆動電圧 10[V]一定での発光強度・駆動電流の時間変化を図 4-5 に示す。測定開始時には 2.7[a. u]の発光強度があったが、50 時間後に 1.35[a. u]に半減している。発光強度がほぼ一定である時間が大気中での駆動の場合 (図 4-3) と比べて長くなった要因は、真空中

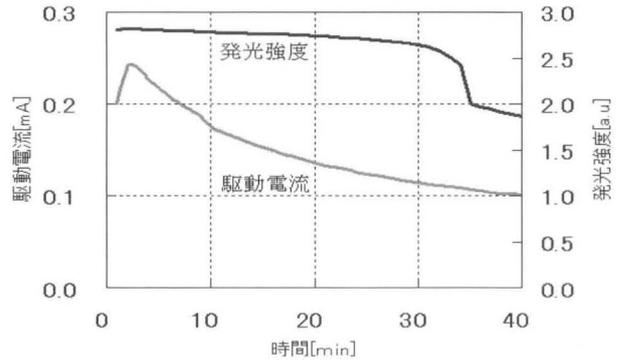


図 4-3 駆動電圧 10[V]での劣化特性 (測定開始後 40 分間)

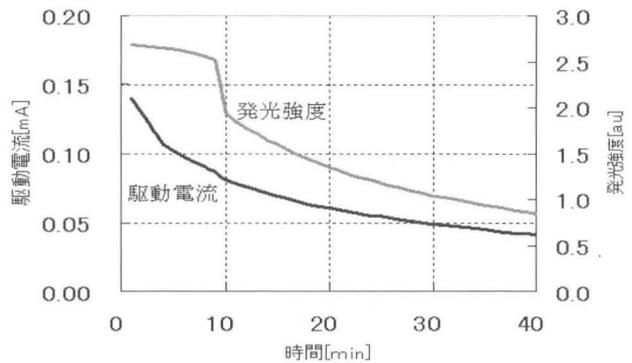


図 4-4 試行駆動素子の劣化特性 (測定開始後 40 分間)

で駆動したため EL 素子を構成する材料の酸化が抑えられたためと考える。急激に発光強度が減少する要因は内部電界の発生であるとする報告がある。<sup>9)</sup> 今回の駆動では、大気中及び真空中どちらも常に電流を流しているため、内部電界の発生が急激な劣化に影響している可能性は考えられる。参考文献では、素子を封止した状態で定電流駆動を行っている。そのため、今回観測した急激な劣化現象には、内部電界の発生に加えて他の要因も関係している可能性もある。

駆動電圧 8[V]にて 70 時間、素子を駆動した後、駆動電圧を 10[V]に上昇した場合の発光強度・駆動電流の時間変化を図 4-6 に示す。駆動電圧上昇後、発光強度は、180 時間で 2.7[a. u]から 1.35 [a. u]に半減しており、10[V]一定で駆動した場合 (図 4-5) と比べて素

子寿命が3倍長くなっている。また、駆動電圧を上昇させる前の素子寿命と比べても3倍長くなっている。

発光強度が急激に低下するまでの時間を寿命としても、10[V]一定で駆動した場合と比べて素子寿命が5倍長くなっている。また、駆動電圧を上昇させる前の素子寿命と比べても3倍長くなっている。

大気中での駆動では、素子を構成する材料の酸化が長寿命化に関係していると考えた。しかし、真空中で測定を行っても劣化特性の改善（長寿命化）が見られたことから、材料の酸化による影響は小さい。

分光器により発光スペクトルを測定したが、大気中で測定した場合と同様に、駆動電圧上昇前・後で違いはなかった。また、図4-6から分かるように、駆動電圧上昇した前・後の駆動電流の時間変化も大気中での駆動の場合と同様の傾向を示している。

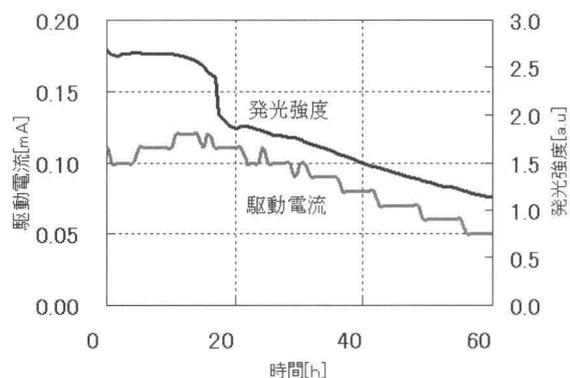


図4-5 駆動電圧10[V]での劣化特性（真空中）

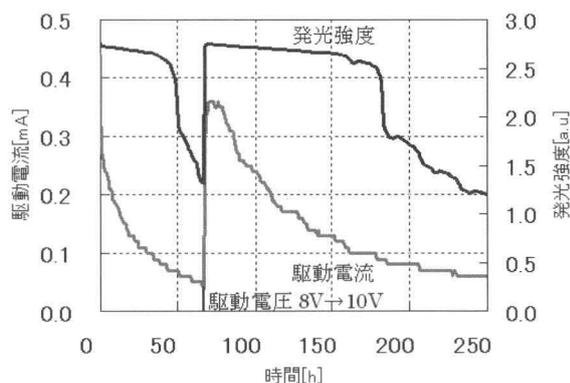


図4-6 試行駆動の劣化特性（真空中）

大気中・真空中での劣化特性を比較すると、寿命に差はあるが、いずれの場合も駆動電圧上昇後では劣化特性の改善が観られた。大気中・真空中での劣化特性の傾向ならびに発光スペクトルは類似している。したがって、ダークスポットの発生による発光面積の減少は、試行駆動による劣化特性改善の有無に影響を与えていないと判断できる。

## 5. まとめ

試行駆動を行うことにより素子の長寿命化を実現できた。大気中で試行駆動を行ったEL素子の寿命は、試行駆動を行わなかった素子に比べて7倍長くなった。

真空中の駆動条件下においても試行駆動による劣化特性の改善が見られた。ダークスポットの発生による発光面積の減少は、試行駆動による劣化特性改善の有無には影響しないと判断できる。

長寿命化の要因は、試行駆動時に発生した熱で有機膜のエネルギー準位が変化して、キャリアの注入・輸送状態に影響を及ぼしたと考える。

## 参考文献

- 1) 筒井哲夫；電子情報通信学会技術研究報告，Vol.92, No.123 (OME92, 9-15), p.p.1-6 (1992).
- 2) 日野有一；電子情報通信学会技術研究報告，Vol.103, No.317 (OME2003, 72-79), p.p.31-36 (2003).
- 4) 大石教博；電子情報通信学会技術研究報告，Vol.105, No.576 (OME2005, 101-111), p.p.15-19 (2006).
- 5) 山本隆裕；電子情報通信学会技術研究報告，Vol.105, No.642 (OME2005, 112-119), p.p.23-26 (2006).
- 6) 藤田克彦；未来材料，Vol.9, No.6, p.p.34-38 (2009).
- 7) 浜田祐次；テレビジョン学会技術報告，Vol.20, No.18 (IDY96, 77-81), p.p.13-18 (1996).
- 8) 有機EL材料技術：佐藤佳晴 監修，(株式会社シーエムシー出版，2004年) p.p.14-21.
- 9) Masahiko Ishii；R&D Review of Toyota CRDL, Vol.38, No.2, p.p.55-60.