

有機 EL ディスプレイの課題

—素子劣化と界面現象—

福 田 善 教

東北パイオニア株式会社有機 EL 開発室 ☎ 992-1128 山形県米沢市八幡原 4-3146-7

(2004 年 3 月 8 日受理)

Tasks in Organic EL Display Devices

Yoshinori FUKUDA

TOHOKU PIONEER CORPORATION
4-3146-7 Hachimanpara, Yonezawa, Yamagata 992-1128

(Received March 8, 2004)

Organic Light Emitting Diode (OLED) devices have recently gained attention as one of the promising next-generation display devices because of their several excellent features compared with the others. The OLED device technology, which has a relatively short history, is still being developed and has many problems to be solved. Therefore, it is necessary to analyze the mechanism of deterioration phenomena of OLED in order to improve its performance and durability. However, the analysis of OLED devices has not progressed much yet because OLED has very weak and sensitive characteristics. Especially, research and analysis of the interface phenomena have not been sufficiently conducted. In this article, deterioration phenomena regarding interfaces of OLED devices will be introduced. Especially, the relation of operating lifetime and interfaces between organic material and anode or cathode, and the mechanism of dark spots generated and grow in OLED device are described.

1. は じ め に

近年、特にここ 1~2 年というもの、一般の人々にも認知されるほど、有機 EL (Electroluminescence) ディスプレイに業界やマスコミの注目が集まってきている。自発光で視野角依存性がなく、高コントラスト、薄型・軽量・低消費電力の次世代フラットパネルディスプレイというわけである。最初に市場に製品導入されたのが 1997 年秋¹⁾、美しいフルカラーディスプレイも可能であることを実証した試作品のデモ²⁾が 1998 年であり、ポスト液晶ディスプレイ (LCD) の雄として華々しく喧伝されて久しい。2001 年には、ソニーのグループが 13 インチのフルカラー有機 EL パネルを試作・展示し、まさに“ガラス一枚で光るテレビ”を実証、注目を浴びた³⁾。Fig. 1 のようなフレキシブルな有機 EL ディスプレイも試作

発表されている⁴⁾。こうした状況にもかかわらず、未だに有機 EL 製品が普及しているとは言い難く、いつになったら実用化されるのか、とお感じの向きも多いことと思う。実は有機 EL は、試作と量産の間に特に大きなハードルが存在するデバイスなのである。まるで、裾野は緩やかだが、登るにつれてどんどん険しさを増す山のようなのである。テストサンプルを光らせるだけならば、真空蒸着機があれば簡単に素子化することができるし、もう少し装置や治具を揃えれば、大変見栄えのよい実験試作品を割と簡単に作ることができる。しかし、実用レベルの素子寿命や耐久性を得るには、多くのノウハウの積み重ねが必要であり、材料や装置、工程を全て見直さなければならない。そして、それを量産し、その品質を維持することは、さらに数段の技術力を要する。有機 EL ディスプレイの量産がなかなか本格的に離陸できない理由がそこにある。先に述べたような有機 EL ディスプレイの数多くの長所も、限られた使用状況下ではすばらしい

E-mail: yoshinori_fukuda@post.pioneer.co.jp



Fig. 1. Flexible OLED display⁴⁾. This panel was demonstrated by Pioneer R&D group. Its active area is 62.4 × 46.8 mm, thickness is 0.2 mm and weights 3 gram with IC. Its resolution is 160 × RGB × 120 dots.

パフォーマンスを発揮するものの、いつでもどこでも高性能という訳にはいかないのであった。とはいえ、少しずつ問題を解決しながら、後述のように一部の製品に有機 EL パネルが採用され始めている。発表される試作品は、ディスプレイとしての品位や形状において大変魅力的であることも事実である。一刻も早く皆さんの期待に応え、夢のフラットパネルディスプレイを量産したいものである。ここ数年の LCD の性能向上には目を瞠めるものがあるが、それ以上に有機 EL 素子のさらなる、そして急速な性能向上が望まれている。

最も強く改善が要求されている性能項目は、寿命と耐久性である。テスト素子の輝度半減寿命という観点では、常温駆動下で 1 万時間をクリアしている⁵⁾。だが、製品化するにあたり、表示パターン焼き付きを避けるには、さらに数倍の長寿命化が必要である。また、高温中での駆動寿命はさらに短くなる傾向があり、温度に対する耐久性の改善も強く要求されている。

こうした背景を受け、有機 EL デバイスの劣化解析は非常に重要となるが、なかなか分析が進まないのが現状である。有機 EL デバイスが水分や有機溶剤、温度に弱く、分析中に破壊されてしまうのが理由の第一であり、超薄膜デバイスであるため、劣化分析のためには極微量の解析をせざるを得ないというのが第二の理由である。それ以上に、発光現象そのものが様々な界面現象に支えられており、バルク性能の劣化を追求しても、劣化モードの一部しか解析できないことが最大の理由であろう⁶⁾。本稿では、有機 EL 素子の界面現象と劣化モードについての経験的知見を述べたいと思う。

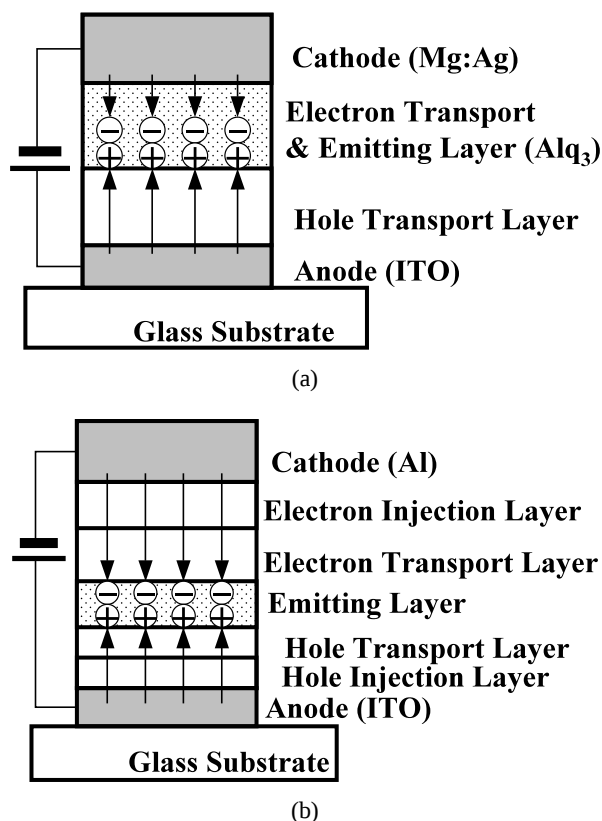


Fig. 2. Structures of OLED device. (a) Hetero structure (Tang et al.). (b) Double hetero structure.

2. 有機 EL デバイスのあらまし

現在、量産導入されている薄膜型低分子有機 EL 素子は、1987 年に C.W. Tang らによって報告された⁷⁾。真空中での加熱蒸着によって、ホール（正孔）輸送性、電子輸送性といった異なる機能性有機材料の超薄膜層を厚さ数十 nm ずつ積層し、10 V 以下の直流電圧で 1000 cd/m² もの輝度を得た。Tang らは、ホール注入電極（陽極）として、仕事関数の大きな透明導電膜であるインジウム錫酸化物（Indium-Tin-Oxide: ITO）を用い、電子注入電極（陰極）として、仕事関数の小さい Mg と Ag の合金を用いた（Fig. 2 (a)）。両電極間に DC 電圧を印加することによって、陽極から正孔が、また、陰極から電子が注入され、正負のキャリアがそれぞれの輸送層を移動し、発光層内で再結合する。この再結合エネルギーで励起された蛍光体分子が基底状態に戻るときに放射される光が EL 発光であり、この発光機構は無機半導体の発光ダイオードによく似ている。かくして、電流注入型の有機物 LED (Organic Light Emitting Diode: OLED) が誕生した。現在は、もう少し積層有機物の機能を分離し、Fig. 2 (b) のようなダブルヘテロ構造とするのが一般的となっている。

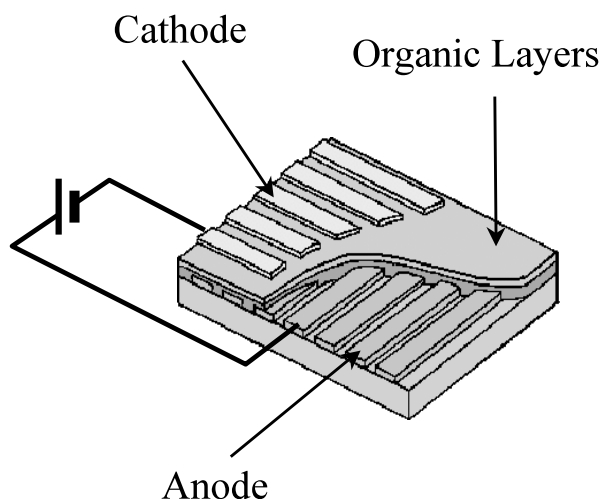


Fig. 3. Cross section of passive matrix OLED display.

現在量産されている有機 EL ディスプレイは、大部分が低分子有機材料を使う低分子型であり、パルス状の電流でパッシブマトリクス駆動と呼ばれる線順次走査駆動をしている。スタレ状の陽極と、この陽極に直交させた陰極の間に数十 nm の有機物を数種類積層し、陽極と陰極の交点のドットを光らせて用いる (Fig. 3)。陽極には ITO が、陰極には現在は Al が使われることが多い。有機物および陰極の成膜は、 10^{-4} Pa 台以下の真空中で連続的に行われる (真空一貫工程)。長寿命・高信頼性のデバイスを作るためには、陰極金属も含めて全ての膜を真空中で加熱蒸着する必要がある。EB 蒸着やスパッタ成膜などの強い成膜法では、有機物がダメージを受けてしまう。ひとたび陰極まで成膜された有機 EL 素子は、かなり安定になるものの、陰極の切れ目から水分などの障害因子が侵入し、発光しなくなるので、不活性ガスと乾燥剤を封入して封止を行う。

大まかにはこのようにして作られたパネルが製品に初めて搭載されたのは、1997 年秋の文字多重放送用車載ディスプレイであった¹⁾。当初は緑単色であったが、その後多色化され、2003 年には RGB 色を精細に塗り分けて作られたフルカラー OLED ディスプレイが携帯電話 (対角 1.1 インチサブディスプレイ) や、デジタルカメラファインダー (対角 2.2 インチ) に採用されるに至っている。

3. 有機 EL 素子の劣化と界面

有機 EL 素子にまつわる様々な物理現象において、積層界面での現象がしめるウエイトが大変大きいのは先に述べたとおりである。ここでは特に、界面の現象と関わりが深そうな有機 EL 素子の劣化モード⁸⁾について紹介する。

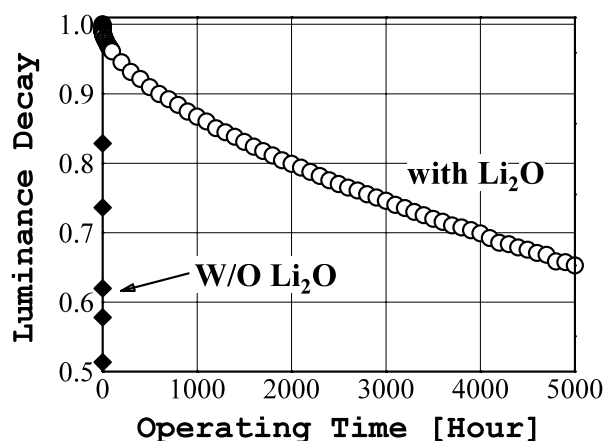


Fig. 4. Lifetime characteristics. Device structure is: (open circle) ITO / CuPC / α -NPD / Alq / Li₂O / Al, (solid diamond) similar structure, without Li₂O. Drive condition is: Constant current drive at 22 mA / cm² in room temperature. The initial luminance was about 1000 cd/m².

3.1 駆動劣化

有機 EL 素子の劣化モードの第一は、駆動による劣化である。直流定電流で連続駆動したときの有機 EL 素子は、Fig. 4 に示すように、輝度が徐々に下がり、また駆動電圧は上昇する。一般に『素子寿命』といわれているのは、定電流に対する輝度が初期の半分になるまでの時間をいう。『寿命』は初期輝度 (明るいほど早く劣化する)、環境温度 (高温ほど早く劣化する)、駆動方法に強く依存する。

駆動寿命を左右する因子はいろいろ考えられている⁸⁾が、特にキャリア注入電極部分が寿命特性に極端に影響する例を紹介する。先に、陰極 (電子注入電極) として Al を用いると述べたが、実は有機物と Al の間に、数のごく微量の Li₂O や LiF などのアルカリ金属化合物を成膜するのが通例となっている。旧来は一般的に、仕事関数の小さいアルカリ金属やアルカリ土類金属、またはそれらの合金を陰極に用いていた。たとえば前述の Mg : Ag 合金であり、あるいは Al : Li 合金、純 Ca などである。これらの金属は、単体では安定性に欠けるため、合金化して使用した。これに対し、Wakimoto らは、大気中でも比較的安定なアルカリ金属化合物を、金属との混合ではなく、有機層と金属の間に積層することで合金と同様の効果が得られることを示した⁹⁾。これらの化合物は一般に絶縁性であり、電子注入の妨げになることが危惧されるが、ごく微量の存在では全く絶縁性を示さず、大変効率のよい電極を形成する。Li₂O + Al や LiF + Al 電極の特性は、Al 単体電極での特性に比べ、電流-電圧特性、電流-輝度効率が大幅に改善されるのみならず、

Fig. 4 に示すように、その駆動寿命が劇的に長くなることがわかっている¹⁰⁾。電子注入界面に存在する Li 化合物が電子注入を促進するメカニズムは提唱されている¹¹⁾が、電子注入性能が悪いと、なぜ電流輝度効率も悪くなってしまうのか、なぜ寿命が極端に短くなってしまうのか、はっきりとした答えが見つかっていない。

同様の現象は陽極にもみられる。例えば、有機物を蒸着する直前に、ITO 基板に対して何らかの前処理を行うのが常識となっている。よく知られた処理は、UV/O₃ 処理や O₂ プラズマ処理¹²⁾である。これらの表面処理を行うことで、電流注入効率、駆動寿命がやはり劇的に改善される。その原因を考察する一例として、処理後の ITO の仕事関数の変化を測定した例がある¹³⁾が、デバイス中の界面の振舞いを調べるまでには至っていない。

現行デバイスの数倍以上の駆動寿命を得るためには、これらの劣化現象を解明し、積極的に寿命を伸ばす素子構造や材料を探索する必要がある。

3.2 ダークスポット

有機 EL 素子の劣化モードの他の代表例として、ダークスポットと呼ばれる非発光部の発生がある。Fig. 5 に示すように、作製した素子を大気中に放置しておくと、数時間で同心円状の非発光部が斑点のように成長する (Fig. 5 (b))。微小異物による Al 陰極のピンホールや Al 陰極の端部を端緒に、時間とともに進行する (Fig. 5 (d))。一般に、Al 陰極はかなりの保護効果を持っており、連

続膜が形成されていればダークスポットは発生しない。所々に存在する Al 膜の切れ目がダークスポットの開始点になり、ここから浸入する水分や酸素が作用して有機 EL 素子が部分的に失活するのがダークスポットであると考えられている。この非発光部発生メカニズムも、詳しく調べると複雑であり、陰極の界面が強く関係していることがわかってきた。

まず、素子の蛍光を測定すると、非発光部で明らかに蛍光強度が低下している場合と、正常部と全く変わらない蛍光を示す場合があることがわかった。大部分のダークスポットは後者のタイプである。後者の素子の陰極をテープで剥離し、再度陰極だけ真空蒸着すると、非発光部分が再び EL 発光するようになる。すなわち、ダークスポット部分の有機物は劣化しておらず、陰極部分に劣化要因が集中していることを示唆している。また、ダークスポットが成長するに連れて、素子の発光面積が減少するわけだが、それに比例して素子に流れる電流も減っていくことから、非発光部分には電流が流れていないと推測される。

次に、このダークスポット部を FIB (Focused-Ion-Beam) で薄く切り出し、透過型電子顕微鏡 (TEM) で断面観察すると、非発光部も正常部も、形状に差がないことがわかった。陰極の破れ目から侵入した水分や酸素によって、有機物の膜質が変化したり、陰極と有機物が剥離したりしているのではないということである¹⁴⁾。

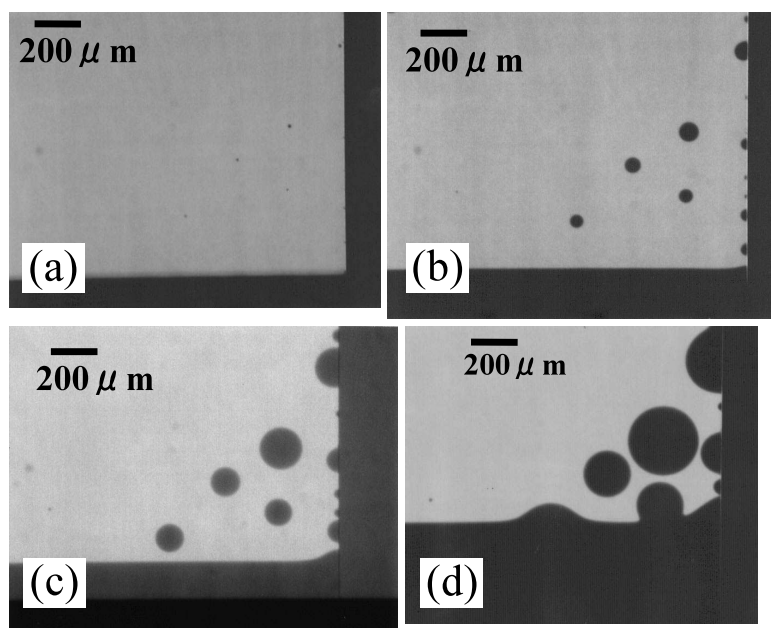


Fig. 5. Photograph of growing darkspots. OLED device was exposed to the atmosphere at a room temperature. (a) shows initial small cores of darkspots at 0 h. The small cores grow after (b) 15 h, (c) 86 h and (d) 284 h exposure.

続いて非発光部の膜組成を二次イオン質量分析 (SIMS) で分析したところ, 陰極と有機物の界面に酸素 O が局在していることがわかった^{14, 15)}。この O 成分が酸素由来か水由来か判然としないが, どうやらダークスポットでは, 陰極の有機物側界面が局所的に酸化し, 電子注入を妨げて非発光化しているというのが真相のようである。ダークスポットのように極端な劣化として発現する現象でも, 原因が界面現象に起因するとなると, その説明はかなり骨の折れる作業となる。

4. お わ り に

有機 EL デバイスは, ようやく量産が軌道に乗りはじめた若いデバイスであり, 劣化要因をはじめ, 諸々の現象を解明して行かねばならない。今後, LCD に対抗して市場に定着するのに必要な性能向上を得るためには, 素子の劣化分析が不可欠であり, そのためには超薄膜有機デバイスの界面現象を明らかにし, 積極的に劣化因子を退治していかなくてはならない。

また, 発光自体も, 発光層全体が光るのではなく, ホール輸送層と発光層の界面が局所的に光っていると考えられており¹⁶⁾, 界面を如何に制御するかが有機 EL 素子の性能向上の鍵であることは疑う余地がない。

今後, 微量分析・界面分析技術の進展による界面現象の究明が進み, 有機 EL の長所を存分に生かした製品が市場にあふれる日が来ることを切に願うばかりである。

文 献

- 1) T. Wakimoto, H. Ochi, S. Kawami, H. Ohata, K. Nagayama, R. Murayama, Y. Okuda, H. Nakada, T. Tohma, N. Naito and H. Abiko: Journal of the SID 5/3, 235 (1997).
- 2) S. Miyaguchi, S. Ishizuka, T. Wakimoto, J. Funaki, Y. Fukuda, H. Kubota, K. Yoshida, T. Watanabe, H. Ochi, T. Sakamoto, M. Tsuchida, I. Ohshita and T. Tohma: Journal of the SID 7/3, 221 (1999).
- 3) T. Sasaoka, M. Sekiya, A. Yumoto, J. Yamada, T. Hiro-no, Y. Iwase, T. Yamada, T. Ishibashi, T. Mori, S. Tamura and T. Urabe: SID 01 Digest, 384 (2001).
- 4) A. Sugimoto, A. Yoshida and T. Miyadera: Proceedings of The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL'00) (2000) p. 365.
- 5) T. Arakane, K. Fukuoka, T. Iwakuma, H. Ikeda, M. Funahashi, C. Hosokawa and T. Kusumoto: Proceedings of The Ninth International Display Workshops (IDW '02) (2002) p. 1131.
- 6) 中川善嗣: 東レリサーチセンター THE TRC News No. 86, 9 (2004).
- 7) C.W. Tang and S.A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987).
- 8) 佐藤佳晴: “有機 EL 材料とディスプレイ” 第 7 章 (シーエムシー出版, 2001) p. 103.
- 9) T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada and M. Tsuchida: IEEE Trans. Elec. Dev. 44, 1245 (1997).
- 10) L.S. Hung, C.W. Tang and M.G. Mason: Appl. Phys. Lett. 70, 152 (1997).
- 11) 松村道雄: “有機 EL 材料とディスプレイ” 第 4 章 (シーエムシー出版, 2001) p. 56.
- 12) C.C. Wu, C.I. Wu, J.C. Sturm and A. Kahn: Appl. Phys. Lett. 70, 1348 (1997).
- 13) Y. Nakajima, T. Wakimoto, T. Tsuji, T. Watanabe and M. Uda: Proceedings of The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence (EL' 00) (2000) p. 239.
- 14) 河原田美穂, 大石三真, 齊藤 毅, 長谷川悦雄: 月刊ディスプレイ 98 年 10 月号別冊 (1998) p. 121.
- 15) 山元隆志, 宮本隆志, 伊藤俊彦, 石橋喜代志: 東レリサーチセンター THE TRC NEWS No. 86, 19 (2004).
- 16) C.W. Tang, S.A. VanSlyke and C.H. Chen: J. Appl. Phys. 65, 3610 (1989).