

有機発光ダイオードの劣化に対する界面状態変化の影響に関する研究

中村, 弘史

<https://hdl.handle.net/2324/1806985>

出版情報 : 九州大学, 2016, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 中村 弘史

論 文 名 : 有機発光ダイオードの劣化に対する界面状態変化の影響に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、OLED における EL 発光効率の低下と寿命試験中の劣化について、汚染物質の影響と電荷蓄積の関係性を調べることにより、素子劣化のメカニズムと抑制策に関する知見を得ることを目的とした。以下に本研究で得られた知見をまとめる。

第2章では、OLED の劣化に及ぼす有機/有機界面への雰囲気の影響を検討し、HTL / EML 間の有機/有機界面に着目して、界面の汚染程度とデバイス特性の劣化に相関があることを有機表面の修飾処理によって検証した。汚染物質の特定には TOF-SIMS を使用し、雰囲気のデバイス特性への影響は、C-V 測定と初期発光効率及び輝度寿命の素子特性から特定した。

TOF-SIMS の分析では HTL 表面に付着した汚染物質は炭化水素系イオン、酸素含有イオンや窒素含有イオン、OH 系、P 系、S 系、ポリジメチルシロキサン (PDMS) と同定された。汚染の程度は転写修飾が最も強く汚染され、次に大気暴露、窒素雰囲気の順であった。これらの素子のデバイス特性から、初期の発光効率の低下及び輝度寿命試験の測定結果を TOF-SIMS の分析結果と比較し、HTL 表面の汚染程度が強いほどデバイス特性の劣化が大きいことが明らかになった。

さらに C-V と C_{max} 特性からは汚染程度の強い転写修飾で、初期の C_{max} 特性が減少しており、寿命試験中に駆動させると輝度劣化とともに C_{max} 特性が減少することが判明した。このことは蓄積された固定電荷が増加したために移動可能な電荷 Q_m が減少したことを意味している。これらのデバイス特性の劣化現象及び C_{max} 特性の減少は、HTL 表面に付着した水分や汚染物質の存在によるものと結論する。

第3章では、HTL / EML と EML / ETL の界面の汚染とデバイス特性の劣化に相関があることをレーザー転写による汚染を有機表面の修飾処理に意図的に行い、検証した。さらに、発光に寄与する再結合領域の異なるデバイスとの組み合わせで、再結合領域と汚染によるデバイス劣化のメカニズムについて考察した。その結果 TOF-SIMS の分析では、HTL / EML 界面と EML / ETL 界面の汚染程度は同等にも係わらずデバイス特性の劣化に相違があることが分かった。EML 中の HTL 側に発光領域がある緑色発光デバイスは HTL / EML 界面を、EML 中の ETL 側に発光領域がある赤色発光デバイスでは EML / ETL 界面を汚染させた場合に発光輝度及び寿命試験のデバイス特性が著しく劣化した。さらに、 C_{max} 特性にも大きな違いがみられ、発光領域近傍の界面側を汚染されたデバイスは C_{max} が減少した。これらの結果から、デバイス特性の劣化は TOF-SIMS による汚染分析に大きな違いがなくても、発光領域、発光領域近傍の有機層及び大気中から収集された汚染物質により汚染された有機界面に依存することが示された。

これらの実験結果から考察すると、発光領域近傍の有機界面が汚染された場合に著しいデバイス特性の劣化を引き起こす要因は、発光に寄与する再結合領域近傍の汚染により発光領域の電荷が固定され移動可能な電荷 Q_m の減少を引き起こし、電荷注入バランスが崩れ、再結合・励起子生成及

び失活を阻害するものと考えられる。これらのプロセスをデバイス特性が劣化したメカニズムと結論する。本研究により発光領域近傍の有機界面を汚染させないことが、デバイス特性の劣化を防ぐのに極めて重要であることが明らかになった。

第4章では、異なる ETL 材料を用いてキャリアバランスの崩れを検討し、ETL の電荷移動度が異なった場合のデバイス特性と駆動劣化の関係について検証を行った。さらに C-V、過渡電流応答及びデバイス特性を測定し、異なる ETL 材料によるデバイス特性への影響を検証し、電荷移動度と界面の電荷蓄積が OLED の素子劣化に与える影響について明らかにした。デバイス駆動時間中の電荷と発光層近傍の再結合領域に蓄積された電荷変化の ETL 依存性より、空間電荷と輝度劣化との間に強い相関があることが明らかとなった。電子移動度の低いデバイスでは劣化が少なく、一方で電荷移動度の高いデバイスでは著しい劣化を示した。発光領域近傍の界面に蓄積された空間電荷がデバイス劣化の主要因であることを特定した。本研究では ETL の電子移動度を制御し、キャリアバランスを取ることが、駆動中の電荷蓄積と輝度劣化の抑制に重要であると結論する。

今後、界面とバルクの電荷蓄積やトラップのプロセスについて詳細を明らかにし、素子中のチャージバランスを考慮したデバイス設計が更なる高耐久化のために必要である。このためには本研究で実施した ETL 材料の電子移動度の依存性のみならず、デバイスの構造や各層の膜厚など他の因子もチャージバランスが最適化されるように設計することが求められる。そして実用上の要求に十分に応え、OLED の実用範囲をさらに広げることが可能である。

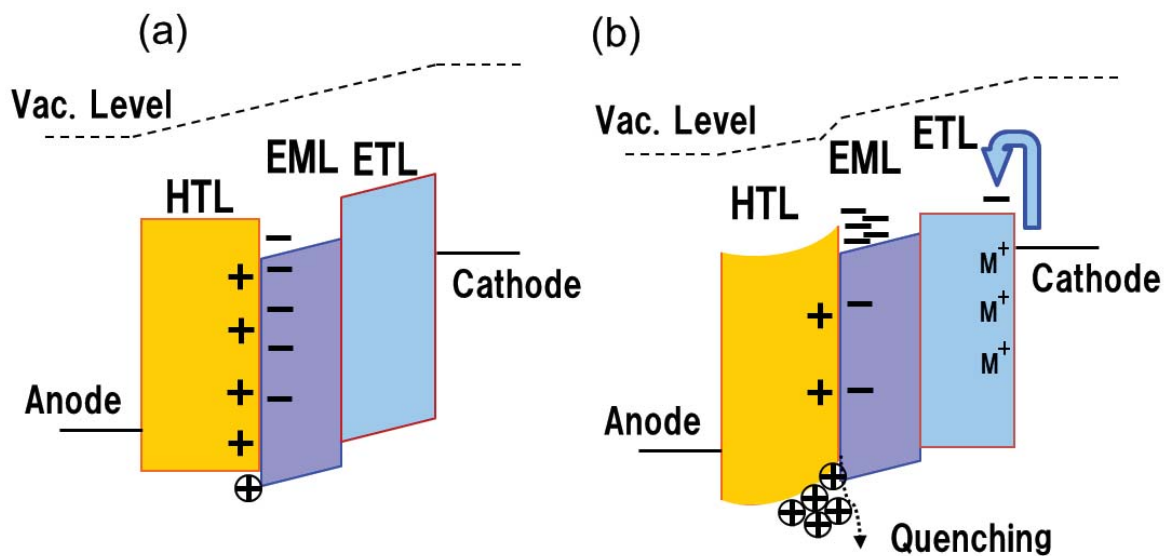


Fig. 4-14. A schematic of the accumulated charges and the energies of the HOMO and LUMO of the layers along with the Fermi levels of the cathode and anode. The circled charges and M^+ correspond to immobile positive charge carriers and diffused cathode metal ions, respectively (a) at initial stage and (b) after V_{bi} decreased and degraded.