

称号及び氏名 博士（工学） 岡地 崇之

学位授与の日付 平成 21 年 3 月 31 日

論 文 名 「有機発光素子のインピーダンス分光に関する研究」

論文審査委員 主査 内藤 裕義

副査 平井 義彦

副査 河村 裕一

論文要旨

有機発光素子は、自発光、高コントラスト、低消費電力、フレキシブル、印刷で素子作製が可能等の長を有しており、次世代の表示素子や照明素子として期待されている。数年前から有機発光素子は、携帯電話のディスプレイ等の比較的寿命や効率に対する要求性能の低い用途として商品化され始めていたが、2007年12月には11インチのディスプレイが市販された。しかしながらこれらの実用化展開は、あくまで対処療法的に試行錯誤を繰り返し、素子性能を改善してきた結果であるという感が否めない。技術的に確立された液晶ディスプレイやプラズマディスプレイと市場で競い合うためには、有機発光素子の動作原理や劣化機構を解明し、寿命や効率等の性能を抜本的に改善する必要がある。そのため、素子特性を非破壊で調べることができ、かつ、劣化過程を追跡できる手法の確立が望まれる。

インピーダンス分光(Impedance Spectroscopy : IS)測定は微小正弦波電圧信号を素子に印加し、その応答電流信号の振幅と位相から、印加電圧信号の周波数の関数としてインピーダンススペクトルを得る手法である。有機発光素子中では、電極からの電荷注入、輸送、界面での蓄積、局在準位での捕獲・放出等の複数の過程を経て、電子と正孔が再結合することにより発光する。そのため有機発光素子の動作原理や劣化機構を解明することは容易ではない。IS測定では、時定数の異なる複数の過程を分離することができるため、有機発光素子の等価回路や、移動度、局在準位分布等の物理量を決定できる。等価回路やこれらの物理量を決定することは、動作原理および劣化機構の解明に有用であると共に、有機発光素子の性能向上の重要な指針となる。しかしながら、IS測定から得られる有機発光素

子の等価回路の形状や、各物理量の測定法に関して十分に議論されているとは言い難い。

そこで、本研究では、有機発光素子の IS 測定を行い、電荷輸送過程を解析することにより、等価回路や、移動度、局在準位分布等の物理量の決定手法を開発することを目的とした。さらに、得られた知見を駆使して有機発光素子の動作原理や劣化機構の解明を試みた。これらの研究成果について、以下の 10 章にまとめた。

第 1 章では、本研究の背景と研究目的について述べた。

第 2 章では、IS 測定について概説し、本研究で確立した IS 測定の手順や解析手法に関する知見について述べた。インピーダンススペクトルには有機発光素子中に生起する様々な物理現象に関する知見が含まれているため、目的に沿った測定や解析を行うことで様々な物性評価が可能であることを示した。

第 3 章では、有機高分子発光材料の基本骨格である poly(9,9-dioctylfluorene) (F8)を用いた単層構造有機発光素子の IS 測定を行い、その等価回路を決定した。発光閾値電圧以下と以上とでは等価回路の形状が異なり、発光閾値電圧以上では低周波域において静電容量が負となる現象を見出した。得られた等価回路の起源を調べるため、電荷輸送方程式を微小信号解析したところ、発光閾値電圧以下の等価回路は単電荷注入モデルで説明できることが分かった。これにより発光閾値電圧以下のインピーダンス解析から移動度が測定できることが分かった。また、発光閾値電圧以上で現れる負の静電容量(インダクタンスであるが、有機発光素子では慣例的に負の静電容量と言われているため、これに従う)は、複注入モデルで説明できることが分かった。

第 4 章では、poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonic acid (PEDOT:PSS)を陽極バッファ層として用いた F8 二層構造有機発光素子の等価回路を決定した。単層構造有機発光素子とは異なり、時定数の分布していない成分と時定数の分布した成分の二成分が検出された。時定数の分布した成分は誘電分散成分として抵抗 - 静電容量($R - C$)直列回路で表されることが分かったため、これを F8 層を表す等価回路に並列に加えることにより発光閾値電圧以下の等価回路を決定することができた。また、単層構造有機発光素子と同様に、発光閾値電圧以上では低周波域に負の静電容量が現れたため、等価回路は抵抗 - インダクタンス($R - L$)直列回路を発光閾値電圧以下の等価回路に加えることによって決定することができた。

第 5 章では、IS 測定による移動度評価について述べた。従来の、静電容量に観測される走行時間効果を利用する $-\Delta B$ 法に加えて、コンダクタンスに観測される走行時間効果を利用する $\omega\Delta G$ 法と、誘電緩和時間が走行時間に比例することを利用する GC 法の二つの移動度決定法を提案した。これらの移動度決定法の理論的根拠となる単電荷注入モデルは、注入障壁、拡散電流、局在準位等の影響を無視した単純化されたものである。そこで、これらが移動度決定に与える影響を数値計算により調べた。その結果、提案した $\omega\Delta G$ 法が注入障壁に最も影響されず、従来用いられてきた $-\Delta B$ 法よりも優れていることが分かった。また、有機半導体に見られる連続分布した局在準位を考慮して電荷輸送方程式を微小信号解析することにより得られたインピーダンスから $-\Delta B$ 法や $\omega\Delta G$ 法によって移動度を評価したところ、同じ物理量を用いて数値計算した Time-of-flight (TOF)過渡光電流波形から得られた移動度と一致した。これにより分散型伝導であっても IS 測定によって移動度を決定でき、IS 測定によって得られる移動度はドリフト移動度であることが分かった。IS 測定によって得られた走行時間の電界依存性より、連続分布した局在準位のエネルギー幅を評価できることを示した。この手法を用

いて実際に有機高分子発光材料の局在準位のエネルギー幅を評価した。さらに、静電容量の低周波域に見られる増加が、局在準位の影響であることを明らかにし、従来のように移動度の周波数依存性を仮定する必要がないことを示した。この静電容量の周波数依存性の傾きから指数関数型に連続分布した局在準位の特性温度を評価できることを明らかにした。

第 6 章では、IS 測定による局在準位分布評価法を提案し、有機高分子発光材料の局在準位分布を評価した。現在、有機発光素子の局在準位分布評価法として熱刺激電流測定が用いられているが、液体窒素温度程度の低温まで素子を冷却する必要があり、素子への機械的ストレスの影響が懸念されるほか、低温では、局在準位から輸送エネルギーへの熱励起よりも局在準位間のホッピングが支配的となるため、正しい局在準位分布を評価できない等の欠点がある。そこで、局在準位を考慮して電荷輸送方程式を微小信号解析することにより得られたインピーダンスの周波数依存性から局在準位分布を算出する表式を導出した。数値計算によって本手法の有効性を確認した結果、この方法は、他の方法、例えば TOF 過渡光電流波形からラプラス変換法やフーリエ変換法により局在準位分布を求める方法に比べ高いエネルギー分解能を有することが分かった。加えて、室温付近の温度域で広いエネルギー領域の局在準位分布を測定可能、解析が簡単、ドリフト移動度を同時測定可能等の利点があり、有機発光素子の電子物性評価法として優れていることが分かった。本手法を用いて、有機高分子発光材料の局在準位分布とドリフト移動度の同時評価を行い、本手法が有機発光素子において有効な電子物性評価法であることを示した。

第 7 章では、様々な局在準位を考慮したインピーダンスを数値計算することによって、局在準位が存在する有機発光素子の等価回路がどのように表されるかを明らかにした。離散準位が存在する場合には、離散準位に対応する $R - C$ 直列回路を有機半導体層を表す等価回路に並列に加えることで表されることが分かった。連続準位が存在する場合には、複数の $R - C$ 直列回路を有機半導体層を表す等価回路に並列に加えることで表されることが分かった。理論的に得られた等価回路を用いて実験結果を再現することができた。

第 8 章では、有機発光素子の発光時に観測される負の静電容量がキャリアバランス評価の指針となることを示した。キャリアバランスと二分子再結合数を変化させてデバイスシミュレーションを行ったところ、有機発光素子の発光時に観測される負の静電容量の大きさは、キャリアバランスと再結合確率により決まることが分かり、素子構造を最適化する際の指標となることが分かった。また、有機半導体中の再結合はランジュバン再結合であると言われるが、ランジュバン再結合を仮定して数値計算を行った場合には負の静電容量が現れなかったため、実際の素子では再結合定数がランジュバン定数よりも小さいことが示唆された。劣化に伴ってこの負の静電容量の値がどのように変化するかを調べることによって、再結合確率の低下による劣化とキャリアバランスの低下による劣化を区別できることを示した。

第 9 章では、有機発光素子の劣化過程の解析を行った。IS 測定によって得られた等価回路を用いることにより、通電による劣化と、経時劣化とを分離することに成功した。これにより複数の劣化機構を解析できることを示した。加えて、陰極に形成される酸化層を IS 測定によって検出できることを示した。等価回路定数や形状の変化、移動度の変化等を劣化時間の関数として調べることにより、非破壊で有機発光素子の劣化過程の解析が可能であることを示し、IS 測定の有用性を示すことができた。

第 10 章では、以上の結果を総括して本研究の結論をまとめた。

審査結果の要旨

本論文は、有機発光素子のインピーダンス分光(IS)により、等価回路や、電荷移動度、局在準位分布等の測定法確立に関する研究をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

(1) 有機高分子発光材料の基本骨格である poly(9,9-dioctylfluorene) (F8) を用いた単層構造有機発光素子の IS 測定を行い、等価回路を決定した。発光閾値電圧以下と以上で等価回路の形状が異なり、発光閾値電圧以上では低周波域において静電容量が負となる現象を見出した。得られた等価回路の起源は、発光閾値電圧以下では、単電荷注入モデルで、発光閾値電圧以上では、複注入モデルで説明できることを示した。

(2) コンダクタンスに観測される走行時間効果を観察する移動度決定法、 $\omega \Delta G$ 法を提案した。 $\omega \Delta G$ 法が注入障壁に影響されず、従来から知られている $-\Delta B$ 法よりも優れていることを示した。

(3) 静電容量の低周波域に見られる増加が、局在準位の影響であることを明らかにし、静電容量の周波数依存性の傾きから指数関数型に連続分布した局在準位の特性温度を評価できることを明らかにした。

(4) 局在準位を考慮して電荷輸送方程式を微小信号解析することにより得られたインピーダンスの周波数依存性から局在準位分布を算出する表式を導出し、有機高分子発光材料の局在準位分布を決定した。

(5) 様々な局在準位を考慮したインピーダンスを数値計算することにより、局在準位が存在する有機発光素子の等価回路がどのように表現されるかを明らかにした。

(6) 有機発光素子の発光時に観測される負の静電容量がキャリアバランス評価の指針となることを示した。有機発光素子の発光時に観測される負の静電容量の大きさは、キャリアバランスと再結合確率により決まることを示し、素子構造を最適化する際の指標となることを明らかにした。

(7) 有機発光素子の劣化過程の解析を行った。等価回路定数や形状の変化、移動度の変化等を劣化時間の関数として調べることににより、非破壊で有機発光素子の劣化過程の解析が可能であることを示した。

以上の諸成果は、有機発光素子の IS 測定における電荷輸送過程を解析することにより、等価回路、移動度、局在準位分布等の決定手法を確立し、得られた知見を駆使して有機発光素子の動作原理や劣化機構を解明したもので、電子物理工学分野に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うことに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。