

論文内容要旨 (和文)

平成 19 年度入学 大学院博士後期課程
有機デバイス工学専攻 有機エレクトロニクス材料設計講座

学生番号 07552502

氏名 野稻 啓二



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 p 型有機半導体材料における劣化現象の解明

有機材料を用いた有機エレクトロニクスデバイスは、薄くて軽い、折り曲げられる、安価に大量生産できるなど、現在主流のシリコン半導体とは異なる新しい半導体技術として期待されている。そして有機エレクトロニクスデバイスとして主に有機 EL、有機トランジスタ、有機薄膜太陽電池が実用化に向けて研究や開発が行われている。そのため、それらのデバイスに用いられている有機 p 型半導体材料の耐久性向上は実用的デバイスの実現さらに応用用途を考慮すると必須課題である。

有機 EL 素子では薄膜中にホールと電子の 2 種類のキャリアを注入、輸送させている。また、素子の輝度半減寿命は電流密度に大きく依存するために、本質的な有機材料の劣化要因として電気化学的な反応による分子構造の変化が主たる要因だと想定されてきた。しかし、これまでの有機 EL 素子の寿命評価では、異種材料からの電荷注入からの劣化やホール・電子輸送材料の分解など多くの現象が併発した状況で評価されてきた。このため、本論文では系統的な有機 p 型半導体材料の劣化現象の解明を目的とした。

劣化現象の解明に必要な実験手法として、有機材料の劣化方法と劣化による特性低下の評価が重要である。劣化方法としてはホールまたは電子キャリアにより有機材料を劣化させることを試みている。ホールキャリアによる有機薄膜の電流駆動は比較的容易でありホールオンリーデバイス(ITO/ 800nm p-type/ Au)の駆動により実現可能である。しかし、電子キャリアを有機 p 型半導体材料に注入することは LUMO の準位が高く困難である。そこで本論文では光励起からの電荷分離を利用したホール-電子対の発生を応用し電子キャリアの発生させている。具体的には、ホールオンリーデバイスに対して 1) 光照射によりバルク中に励起子を生成させる方法と、2) 光照射下で電圧印可 (ITO を陰極、Au を陽極) し、光励起により電子をバルク中に注入させる 2 種類の方法から劣化させ、1) と 2) の比較により電子キャリアにより有機材料を劣化させた。

ホールまたは電子キャリアにより劣化させた素子の特性低下の評価方法として、ホールオンリーデバイスの電流特性と Dark Injection (DI) 法によるホール移動度解析を応用した。DI 法は一般的な Time Of Flight 法と異なり研究例も少ない電荷移動度測定法である。しかし、薄膜(1 μ m 以下)でも測定可能であるため、本論文で用いているホールオンリーデバイスを利用した評価方法では非常に有用である。また、電荷移動度の Gaussian Disorder Model (GDM) に基づく解析から有機膜のエネルギー的な乱れや位置的な乱れを求め、有機膜中に劣化によるホールトラップなどの発生の評価に期待できる。しかし、過去の DI


法による研究において GDM による解析は行われていないため、一般的なホール輸送材料である *N,N*-bis((1-naphthyl)-*N,N*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPD) の温度・電界依存性を測定した。その結果、 $\mu_0 = 4.77 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\sigma = 93 \text{ meV}$, $\Sigma = 2.82$ であり一般的な有機材料に近い値が得られ、DI 法での GDM 解析に成功した。

以上のホールオンリーデバイスの劣化方法と劣化後の電気特性解析を用いて NPD の解析を行った。励起光には 400nm, 0.971mW/cm² を使用し、10V の電圧を加えた。電流特性は 光励起+電子発生 < 光励起のみ < 光励起なし となり、電子発生させた素子が最も特性が低下したため、電子発生により電荷移動度が低下したことが示唆された。しかし光励起による特性低下も観測されており、ホール・電子キャリア以外による劣化要因が存在すると考えられる。また、電荷移動度を DI 法により測定したところ、電荷移動度は電流特性と同様に光励起によって低下し、さらに光励起+電子発生によって最も低下していた(光励起なし: $3.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 光励起: $2.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 光励起+電子発生: $1.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。さらに電荷移動度の温度・電界依存性から GDM 解析を行い、エネルギー的乱れは 光励起なし=93meV, 光励起=102meV, 光励起+電子発生=118meV と増加することが明らかとなった。このことから、光励起や電子発生によってバルク中にトラップサイトが発生していることが考えられる。

これまでの劣化測定を NPD だけでなく様々な p-型有機半導体材料にて測定した。その結果、類似した骨格においても大きく異なる光励起耐性を示しており、骨格により光励起耐性を判断することが容易でないといえる。さらに電子発生による耐性を比較したところ様々な p-型有機半導体材料の中で DPFL-TPD は光励起と電子発生に高い耐性を示すことが明らかとなった。

実際に DPFL-TPD を用いた一般的な有機 EL 素子(ITO/ hole transport layer (HTL)/ Alq₃/ LiF/ Al)での寿命特性は NPD よりも低かった。しかし、青色有機 EL 素子に応用した場合には NPD と同程度までの寿命特性を示し DPFL-TPD が実際にも高い寿命特性を有していることが明らかとなった。そのため、光励起・電子発生による劣化評価は、これまでに用いられた様々な劣化要因を併発する一般的な有機 EL 素子では実現しなかったホール輸送材料の耐久性を本質的な評価方法であると言える。

論文内容要旨 (英文)

平成 19 年度入学 大学院博士後期課程
有機デバイス工学専攻 有機エレクトロニクス材料設計講座
学生番号 07522502
氏名 野稻 啓二 

論文題目 Degradation phenomena in *p*-type organic semiconductors

Organic electronics devices based on organic thin layers have attracted much interest because of a key technology to realize a organic light emitting devices (OLED) or organic photovoltaic cell (OPVC) with low cost, flexible and low energy consumption. In the view of these applications, operating degradation of *p*-type organic semiconductors have been studied as one of the most important phenomenon in the organic electronic research. However, in many cases, degradation of charge transport layers derived from minority carriers has been studied in OLEDs that is likely to occur with other degradation such as that of electron transport layer.

In the OLED, parts of unrecombined electrons can arrive in the hole transport layer and parts of unrecombined holes can arrive electron transport layer because emission layer is located in vicinity of hole and electron transport layer. Therefore, we surmise that electrochemical degradation of charge transport layers are mainly caused by these counter minority carriers.

In this study, we studied degradation of *p*-type organic semiconductors, derived from redox reactions in hole only devices. Electron carriers were generated in the *p*-type organic semiconductors layer using photoexcitation and/or application of constant voltage. Then hole mobility of the aged devices by generated excitons and electron carriers is measured using a Dark Injection (DI) method. The aged device using photoexcitation and application of constant voltage exhibited lower current characteristics and hole mobility than that without photoexcitation and than that of the aged device using only photoexcitation. Additionally, We analyzed bulk state of the aged devices from Gaussian Disorder Model (GDM) using DI method. Energetic disorder of aged device using photoexcitation and application of constant voltage was largest among these devices. These results suggest that electron carriers degrade *p*-type organic semiconductors.

(12pt シングルスペース 300 語程度)