

有機系エネルギー変換材料の作製と最適化

[研究代表者] 森 竜雄 (工学部電気学科)

[共同研究者] 清家善之、一野祐亮 (工学部電気学科)

研究成果の概要

有機 EL 素子では、発光機構などに興味の対象があり、個々の電気伝導は余り注目されていない。しかしながら、キャリア注入層やキャリア輸送層の電導機構は重要である。例えば正孔側輸送材料として α -NPD と mCP を用いて、外部量子効率が 10%を超える TADF 有機 EL を作製した報告があるが、一部に大きな注入障壁がある。 α -NPD と mCP の積層薄膜の電気伝導を調べた。ITO/FSAM/ α -NPD(50nm)/Al の伝導は空間電荷制限電流で説明できる。 α -NPD(50nm)/mCP(10nm)では、 α -NPD/mCP 間に正孔障壁($\sim 0.7\text{eV}$)が存在するにもかかわらず、 α -NPD(50nm)と同様の電流が観測された。 α -NPD 層の SCLC と mCP 層のトンネルを組み合わせた伝導モデルを提案する。 α -NPD 上に堆積した mCP 層の厚さが 30nm、50nm と増加すると、電流は徐々に減少していく。以上より、mCP 層の正孔伝導がトンネリング過程によるものであることを明らかにした。

研究分野：電気電子材料 有機エレクトロニクス

キーワード：有機 EL、太陽電池、高温超伝導

1. 研究開始当初の背景

脱炭素社会を追究し、2050 年に温室効果ガスの排出をゼロにするためには、再生可能エネルギーの導入を進めなければならない。しかしながら、地震や台風などの自然災害の日本では、事故リスクを考慮すると高コストになってしまうので、できる限り低コストまたは省エネルギーのエネルギー変換材料・デバイスを実現する必要がある。本研究グループでは、LED と共に次世代省エネルギー光源として期待されている有機 EL、低コスト太陽電池として期待されている有機薄膜・ペロブスカイト太陽電池、低損失である高温超伝導材料について検討を行っている。本報告では、有機 EL 素子の電気伝導機構を解析した研究成果を報告する。

2. 研究の目的

有機 EL 素子は、1990 年代は蛍光材料が主であったが [1]、2000 年頃にはリン光材料が発表され [2]、現在は一部の青色材料を除いてリン光材料が利用されている。2010 年頃を過ぎて熱活性化遅延蛍光(TADF)材料の研究が進み [3]、現在少しずつ実用化されようとしている。有機材料で

はキャリア再結合により、一重項励起子と三重項励起子が 1 対 3 の割合で生成される。前者から発光するのが蛍光であり後者から発光するのが燐光である。そのため、蛍光材料では励起子生成効率が 25%であり、発光効率が低かった。リン光材料では、燐光に加えて一重項励起子を三重項励起子に転換した分も加えて励起子生成効率を 100%にした材料である。この転換には重原子効果を利用するため、貴金属であるイリジウムやプラチナなどを中心金属とした錯体材料を利用しているためにコストが高くなる。これに対して三重項励起子を一重項励起子に分子構造を設計し熱的に転換するのが TADF 材料であり、励起子生成効率を 100%を実現すると共に貴金属を利用しないので低コスト化が実現できるということで、世界中で開発競争が起きている。リン光材料にしても TADF 材料にしても素子設計には三重項準位の相関性が重要となっている。本研究では、正孔輸送材料として利用されるナフチル置換トリフェニルジアミン誘導体(α -NPD)を用い、励起子阻止層や発光層ホスト材料として利用されるカルバゾール誘導体(mCP, mCBP)の電導特性を評価した。 α -NPD/mCP/mCBP の構造は TADF 素子として利用されている正孔輸送側を取り出

した構造である。 α -NPD と mCP の界面には 0.7eV という大きな障壁があるにもかかわらず良好な特性が得られる[4]ことを調査した。

3. 研究の方法

(1) α -NPD 単層試料の作製と評価

始めに基準となる α -NPD 単層試料を作製し、評価する。ITO 電極に FSAM 修飾を行うと α -NPD に対してオーミック注入が得られるので、ITO/FSAM/ α -NPD(50nm)/Al の電導特性を評価する。ITO 電極を陽極とした場合には、ITO から正孔が α -NPD に注入されるが、陰極側からは注入障壁が高いので、電子は注入されない。結果的に正孔のみが流れる素子となる。

(2) α -NPD と mCP の積層と評価

α -NPD 上に異なる膜厚の mCP を積層した試料を作製し、その電導特性を評価する。基準となる α -NPD 単層試料の電導特性と比較することにより、mCP 薄膜単層の電導特性を評価することができる。30nm 以下の薄膜の測定はゴミなどの影響を受け評価しづらい。

(3) 実験の詳細

陽極は FSAM 修飾した ITO を用い、陰極は Al 電極とした。輝度-電流-電圧特性は株式会社サンライズが作製した自動測定ユニットを使用し、室温かつ $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ にて測定した。電導測定にはソースメジャーユニット(2400 Source Meter, ケースレーインストルメンツ(株))と、輝度計(BM-9, (株)TOPCON)を用いた。

4. 研究成果

図 1 は α -NPD(50nm)(Δ)と α -NPD(50nm)/mCP(10nm)(\bullet)、見積もられた mCP(10nm)単層試料(実線)の J - V 特性である。 α -NPD(50nm)/mCP(10nm)の電流密度は、 α -NPD(50nm)の電流密度に比べて、同一電圧にて半分程度の大きさになった。電流が半分になったのは、 α -NPD と mCP の界面の 0.7eV の注入障壁に起因していると考えられる。また、 α -NPD(50nm)試料では EL が確認されなかったが、 α -NPD/mCP(10nm)試料では 3.8V 以上の電圧領域でわずかながらに α -NPD 由来の青色 EL が確認されていることから、陰極から電子が注入され、再結合していることが示唆された。 α -NPD(50nm)までは同様な電導機構で電流が流れていると仮定して、mCP(10nm)単層試料の電流を見積もった。

ITO/FSAM/ α -NPD(50nm)/Al の電導機構は SCLC で表現できることが知られているが[5]、両者の電流カーブはよく似ているので、 J - V^2 特性を評価したところ α -NPD(50nm)/mCP(10nm)も直線性を示すことがわかった。 α -NPD(50nm)/mCP(10nm)においても α -NPD 中を含めて SCLC によって電流が流れていることが示唆される。

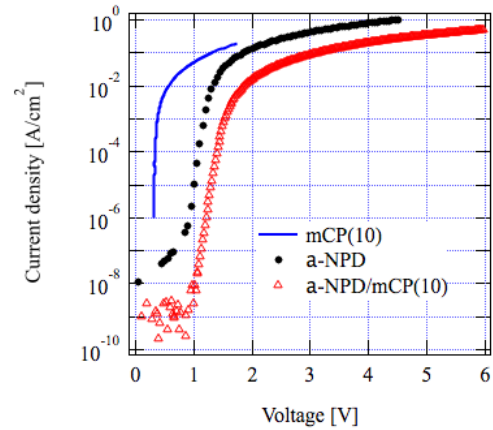


図 1 ITO/FSAM/ α -NPD(50nm)/なし or mCP(10nm)/Al の電流密度-電圧特性と見積もった mCP(10nm)の電導特性

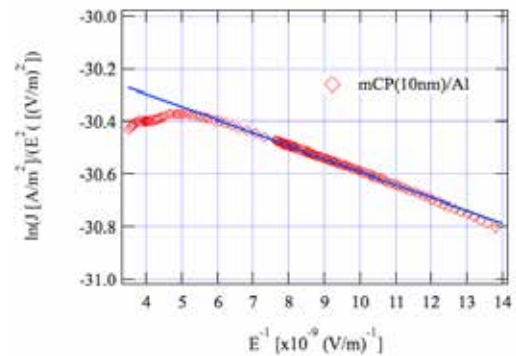


図 2 見積もった mCP(10nm)の電流のトンネルプロット

図 2 は見積もった mCP(10nm)の電流のトンネルプロットである。 1MV/cm (3.5V)未満では直線性は高いが、それ以上では直線性を外れる。積層する mCP の膜厚が厚くなるとトンネルプロットでの直線性がみられなくなることがわかった。

以上より、 α -NPD と mCP の間には 0.7eV の正孔注入障壁があるが、 α -NPD と mCP との界面に正孔が蓄積し、mCP 層の電界が強調されたことにより、mCP 層を正孔が通り抜けることがわかった。より高い電界になると 1.7eV の陰極からの電子注入障壁を電子がトンネルすることにより再結合が生じることが示唆された。なお、詳細は Mol. Cryst. Liq. Cryst. KJF-ICOME2020 特集号[6]に掲載される。

参考文献

- [1] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, pp.913-915, 1987.
- [2] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Pure Appl. Chem.*, 71, pp.2095-2106, 1999.
- [3] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, and C. Adachi, *Adv. Mater.*, 21, pp. 4802-4806, 2009.
- [4] H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda and C. Adachi, *Nature communications*, 5, no.1, pp.1-7, 2014
- [5] T. Mori et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 29, pp.311-316, 2016.
- [6] R. Sato, A. Aoyama, T. Seike, T. Mori, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, special issue KJF-ICOMEF2020, accepted.