

機関番号：13302

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760005

研究課題名（和文）有機半導体材料におけるオーミック接合の形成とキャリア輸送機構の解明

研究課題名（英文）Formation of Ohmic hole injection in organic semiconductor films

研究代表者

松島 敏則（MATSUSHIMA TOSHINORI）

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：40521985

研究成果の概要（和文）：酸化インジウムスズ（ITO）陽極と有機層の界面に挿入した酸化モリブデン層の厚みを変化させたときのホールオンリー素子の電流密度-電圧特性を評価した。その結果、最適な厚みの酸化モリブデン層を用いることで、ITOと有機層の界面のホール注入障壁の影響が低減されオーミック接合が形成されることを見出した。オーミック接合を形成させたときの電流密度-電圧特性を空間電荷制限電流の理論式を用いて解析することで、様々な有機層のキャリア移動度を見積もった。

研究成果の概要（英文）：Current density-voltage characteristics of organic hole-only devices were evaluated when thickness of molybdenum trioxide between an ITO anode and an organic layer was changed. We found that use of optimized molybdenum trioxide thickness induces formation of Ohmic hole injection resulting from reduced hole injection barrier. Hole mobilities of a variety of organic layers were able to be estimated by analyzing the current density-voltage characteristics with a space-charge-limited current theory.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物性・結晶工学

キーワード：半導体、有機分子、新機能材料、有機・分子エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

一般に電極/有機ヘテロ接合には数百 meV のキャリア注入障壁が存在するために、有機電子素子で観測される電流密度-電圧特性はキャリアの注入と輸送の両方によって支配されている。このために有機層のキャリアの注入特性と輸送特性を切り分けて考えることが困難である。もし電極と有機層の界面でオーミック接合を形成させることができれば、キャリアの注入に関しては無視することができ、有機層のキャリア輸送特性のみを解

析することができるようになり、有機層のキャリア移動度およびキャリアトラップなどに関する情報を得ることができるようになる。これまでに、陽極と有機層の界面に正孔注入層として非常に薄い C60 層や自己組織化単分子膜などの導入が試みられてきたが、低電圧側にキャリア注入電流が観察されることから擬似的なオーミック接合しか形成されていなかった。最近、我々は酸化インジウムスズ（ITO）陽極とトリフェニルアミン誘導体（ α -NPD）の界面に正孔注入層として用い

た三酸化モリブデン (MoO_3) 厚みを最適化した結果、従来用いられてきた MoO_3 の厚み (5-50nm) よりも一桁程度小さい超薄膜 MoO_3 (1nm 以下) を用いた場合のみ ITO と α -NPD の界面で完全なオーミック接合が形成されることを見出した (Matsushima *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 253504)。さらに、用いる有機層材料を変化させたところ、超薄膜の MoO_3 (1 nm 以下) を用いることによって α -NPD のみならず ITO 陽極と様々な有機層の間でオーミック接合が形成されたことから、本手法はオーミック接合を形成させるための汎用性の高い手法であることが確認された。

2. 研究の目的

有機 EL 素子は未来の超薄型壁掛けテレビや面状白色照明に向けて着々と進歩を遂げているが、素子の発光機構や有機層のキャリアの注入・輸送機構などの基礎物性に関しては未だ明らかにされていない。これら機構を明らかにするために、国内外の多くの研究者によって実験と理論の双方から活発な研究が行われている。これまでに我々は 1nm 以下の非常に薄い MoO_3 を用いることによって陽極と有機層の界面でオーミック接合を形成させ、有機層の空間電荷制限電流を解析することからキャリア移動度などの基礎的なパラメータを簡便に測定できることを見出した (Matsushima *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 253504)。この手法は様々な有機層に応用できることが期待される。本研究では、 MoO_3 を用いた時のオーミック接合の形成機構を解明し、さらにこの手法を発展させることから有機薄膜のキャリア輸送機構を解明することを目的とする。このことができれば、高速なキャリア輸送能力と高効率な発光特性を両立した高機能有機分子の構造やこの有機分子を用いた高性能有機電子素子の構造の設計指針が得られると期待される。

3. 研究の方法

これまでの研究において、ITOと α -NPDの界面に超薄膜の MoO_3 を挿入した場合、X線光電子分光スペクトルおよび近赤外吸収スペクトルの測定結果から、ITO(仕事関数(WF)=5.02eV)から MoO_3 (WF=5.68eV)への電荷移動および α -NPD(イオン化ポテンシャル(IP)=5.40eV)から MoO_3 (WF=5.68eV)への電荷移動が生じることを明らかにした (Matsushima *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 253504)。研究代表者は、この電荷移動によって正孔注入障壁の影響が低減されたために、オーミック接合が形成されたのではないかと推測した。電荷移動状態を形成させるためには、電子を供与する軌道のエネルギー準位と電子を受容する軌道のエネルギー準位の差が大きいことが必要である。そこで、電荷移動とオーミック接合

の関係を明らかにするために、ITO陽極と様々なイオン化ポテンシャルを持つ有機層の界面に MoO_3 を挿入した正孔のみが通電可能なホールオンリー素子を作製し、電流密度-電圧特性を測定した。有機層としてイオン化ポテンシャルが異なるm-MTDATA、Ir(ppy)₃、2-TNATA、TPD、rubere、 α -NPD、TRZ-2、CBPを用いた。

4. 研究成果

図1に有機層の材料および MoO_3 の厚みを変化させたときの電流密度-電圧特性を示す (Matsushima *et al. Org. Electron.*, 2011, 12, 520)。m-MTDATA(IP=5.06eV)、Ir(ppy)₃(IP=5.11eV)、2-TNATA(IP=5.13eV)を用いた場合、 MoO_3 の厚みを変化させても電流密度-電圧特性に変化は観察されず、電流密度-電圧特性は空間電荷制限電流の理論式でフィッティングすることができたことから、 MoO_3 を用いずとも ITO と有機層(m-MTDATA、Ir(ppy)₃、2-TNATA)の界面は既にオーミック接合であると考えられる。一方で、TPD(IP=5.24eV)、rubere(IP=5.29eV)、 α -NPD(IP=5.40eV)を用いた場合、電流密度-電圧特性に大きな変化が観察され、特定の MoO_3 の厚みのときに空間電荷制限電流の理論式でフィッティングすることができた。この結果から ITO

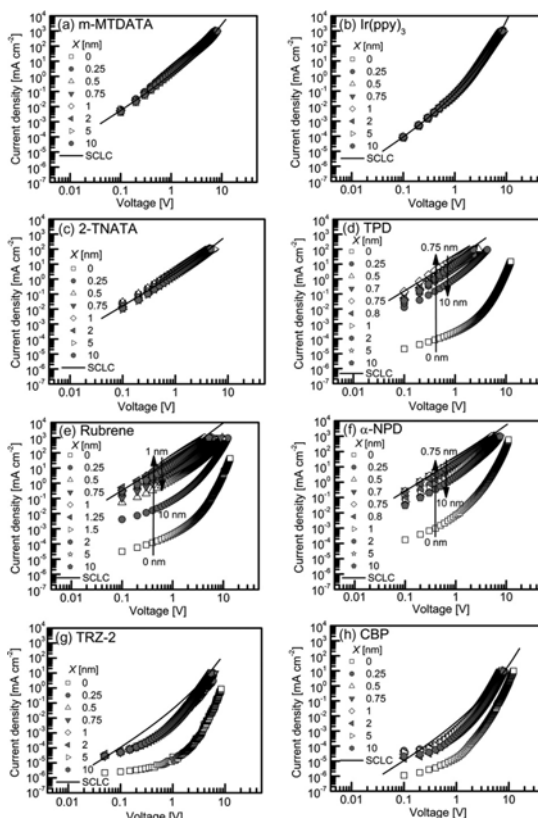


図1 有機層の材料および MoO_3 の厚みを変化させたときの電流密度-電圧特性 実線は空間電荷制限電流の理論曲線を示す

と有機層の界面(TPD、rubrene、 α -NPD)はオーミック接合ではなく、最適な厚みの MoO_3 を用いた時のみにオーミック接合が形成されると考えられる。TRZ-2(IP=5.68eV)とCBP(IP=5.96eV)を用いた場合、空間電荷制限電流の理論式でフィッティングすることができなかったことから、ITO と有機層(TRZ-2とCBP)の界面には大きな正孔注入障壁があるために、 MoO_3 を用いてもオーミック接合が形成されなかったと推測される。通常、ITO と有機層の界面には正孔注入障壁があるために空間電荷制限電流の理論式を用いた解析からキャリア移動度を見積もることは難しかったが、 MoO_3 の厚みを最適化することでTPD、rubrene、 α -NPDのキャリア移動度を見積もることが可能となった(Matsushima *et al. Org. Electron.*, 2011, 12, 520)。

これまでに紫外線光電子分光などによりITO、 MoO_3 、有機層の界面電子構造が検討されているが(Lee *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93, 043308)、得られたエネルギー図からはオーミック接合の形成機構を完全に説明することは難しかった。一方で、図1の結果から有機層から MoO_3 への電荷移動とオーミック接合の形成との間に何かしらの関係があると推測される。実際に吸収スペクトルからTRZ-2とCBP以外の有機材料と MoO_3 の間で電荷移動が生じていることを確認した(Matsushima *et al. Org. Electron.*, 2011, 12, 520)。そこで、 MoO_3 によるオーミック接合の形成を説明するために有機層から MoO_3 への電荷移動により生成された電子/正孔対が電界により分離することで有機層中に正孔が供給される界面電荷生成機構を着想するに至った(図2)。この機構を確認するために、正孔が注入されないC60と α -NPDの2層型素子を作製した。C60と α -NPDの界面に MoO_3 を挿入することによって素子の電流密度が大幅に増加することがわかった(Matsushima *et al. Org. Electron.*, 2011, 12, 520)。また、 MoO_3 に加えて二酸化モリブデン(MoO_2)を用いたときにも同様なオーミック接合が得られた(Matsushima *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95, 203306)。C60と α -NPDを用いた素子と MoO_2 を用いた素子の結果から、界面電荷生成が確かに生じていることを確認された。通常、ITO から有機層に電荷が注入されると考えられているが、本研究により界面電荷生成という新しい動作メカニズムを提案することができた。

α -NPDと Alq_3 からなる有機EL素子を作製し、ITOと α -NPDの界面に挿入した MoO_3 の厚みを変化させたときの有機EL特性を比較した(glass/ITO(150nm)/ MoO_3 (x nm)/ α -NPD(60nm)/ Alq_3 (65nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm))。従来用いられる2nm以上の MoO_3 を有する素子の駆動電圧は確かに低減されていたもの

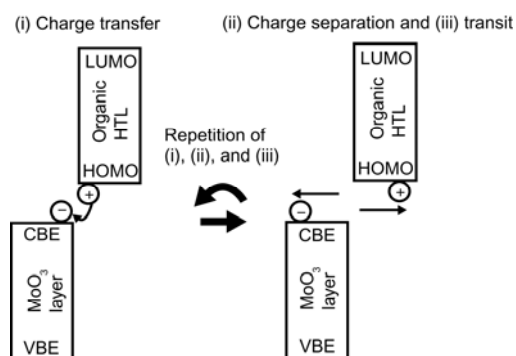


図2 界面電荷生成機構 (i)有機層から MoO_3 への電荷移動による電子/正孔対の生成、外部電場による(ii)電子/正孔対の分離と(iii)生成した電子と正孔の移動、定常状態において(i)(ii)(iii)が繰り返される

の、最も駆動電圧が低減される MoO_3 の膜厚は同じく0.75nmであった。0nmと0.75nmの MoO_3 を用いた素子を比較すると、オーミック接合が形成したために100mA/cm²における駆動電圧が9.5Vから7.0Vに27%低減されることがわかった。オーミック接合の形成に伴う駆動電圧の低減によって、0.75nmの MoO_3 を用いた素子のエネルギー変換効率が最も高かった。0nmと0.75nmの MoO_3 を用いた素子を比較すると、10mA/cm²におけるエネルギー変換効率が1.67lm/Wから1.93lm/Wに16%向上されることを見いだした。さらに50mA/cm²で定電流駆動させたときの耐久性を評価した(初期輝度は約1500cd/m²)。 MoO_3 の挿入による素子の長寿命化の原因は現在のところ明確ではないが、0nmと0.75nmの MoO_3 を用いた素子を比較すると、50mA/cm²で駆動させた際の90%寿命(初期輝度が90%に減衰するまでの時間)が32hから190hに約6倍向上することを見いだした。

これまでに空間電荷制限電流法を用いて有機層の移動度を見積もった報告例はあるが、陽極と有機層の間でオーミック接合が形成されない場合があるために、使用される有機材料が制限されることに問題があった。研究代表者が見出したオーミック接合を形成させる手法を用いれば、これまで未開拓であった有機層のキャリア輸送特性を解明する事が可能となる。その結果、有機層中に存在するキャリアトラップの起源に関する研究や有機分子の構造および凝集状態における有機分子の配向がキャリアの注入・輸送特性に及ぼす影響を明らかにすることができるかと予測される。本研究で有機層の基礎物性を明らかにすることによって、有機EL産業への応用が期待され、社会的にも大きな波及効果が期待される。例えば、これまでに有機EL特性を改善するためには、新規有機材料を開発することに注力されていたが、電極/有機

ヘテロ接合界面に僅かな界面制御を加えることによって有機 EL 特性が大幅に改善されれば産業応用の面でも意義深い。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 19 件)

- ① Toshinori Matsushima, Guang-He Jin, Yoshihiro Kanai, Tomoyuki Yokota, Seiki Kitada, Toshiyuki Kishi, and Hideyuki Murata, Interfacial Charge Transfer and Charge Generation in Organic Electronic Devices, Organic Electronics, 12巻、520-528, 2011、査読有
- ② A. B. EL Basaty, Y. Miyauchi, G. Mizutani, T. Matsushima, and H. Murata, Optical second harmonic generation at heterojunction interfaces of a molybdenum trioxide layer and an organic layer, Applied Physics Letters, 97巻、193302, 2010、査読有
- ③ Vuthichai Ervithayasuporn, Junichi Abe, Xin Wang, Toshinori Matsushima, Hideyuki Murata, and Yusuke Kawakami, Synthesis, characterization, and OLED application of oligo(*p*-phenylene ethynylene)s with polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as pendant groups, Tetrahedron, 66巻、9348-9355, 2010、査読有
- ④ Toshinori Matsushima, Mayumi Takamori, Yuichi Miyashita, Yoko Honma, Tsuyoshi Tanaka, Hidenori Aihara, and Hideyuki Murata, High electron mobility layers of triazines for improving driving voltages, power conversion efficiencies, and operational stability of organic light-emitting diodes, Organic Electronics, 11巻、16-22, 2010、査読有
- ⑤ Toshinori Matsushima and Hideyuki Murata, Observation of space-charge-limited current due to charge generation at interface of molybdenum dioxide and organic layer, Applied Physics Letters, 95巻、203306, 2009、査読有
- ⑥ Yusuke Honda, Toshinori Matsushima,

and Hideyuki Murata, Enhanced performance of organic light-emitting diodes by inserting wide-energy-gap interlayer between hole-transport layer and light-emitting layer, Thin Solid Films, 518巻、545-547, 2009、査読有

- ⑦ Yoshihiro Kanai, Toshinori Matsushima, and Hideyuki Murata, Improvement of stability for organic solar cells by using molybdenum trioxide buffer layer, Thin Solid Films, 518巻、537-539, 2009、査読有
- ⑧ Kodai Konno, Heisuke Sakai, Toshinori Matsushima, and Hideyuki Murata, Organic nonvolatile memory using space charge polarization of gate dielectric, Thin Solid Films, 518巻、534-536, 2009、査読有
- ⑨ Tomohiro Nakayama, Toshinori Matsushima, and Hideyuki Murata, Immobilization of aromatic aldehyde molecules on indium tin oxide surface using acetalization reaction, Thin Solid Films, 518巻、739-741, 2009、査読有

[学会発表] (計 43 件)

- ① 松島敏則、村田英幸、分子配向制御による有機 EL 特性の向上、2011 年春期 第 58 回応用物理学関係連合講演会、2011. 3. 24-27、神奈川工科大学
- ② Toshinori Matsushima and Hideyuki Murata, Observation of space-charge-limited conduction in organic thin films due to interfacial charge generation, Biannual International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2011. 3. 16-18, Sendai International Center, Miyagi, Japan
- ③ Toshinori Matsushima and Hideyuki Murata, Orientation of organic molecules by high-speed substrate transfer technique, The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 2010. 12. 15-20, Honolulu, Hawaii, USA
- ④ Toshinori Matsushima and Hideyuki Murata, Enhancement of hole injection

- at organic/organic heterojunction interface due to control of molecular orientation、7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific and JAIST International Symposium on Nano Technology 2010、2010.9.30-10.1、Ishikawa high tech exchange center, Ishikawa, Japan
- ⑤ 松島敏則、村田英幸、分子配向制御による正孔注入効率の向上、2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会、2010.9.14-17、長崎大学文教キャンパス
- ⑥ 松島敏則、村田英幸、基板高速走行法とホモエピタキシャル成長法を用いた偏光有機EL素子、2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会、2010.9.14-17、長崎大学文教キャンパス
- ⑦ 松島敏則、村田英幸、基板の高速走行による有機分子の配向特性、2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会、2010.9.14-17、長崎大学文教キャンパス
- ⑧ Toshinori Matsushima and Hideyuki Murata、Enhanced performance of organic light-emitting diodes by interfacial charge generation、2010 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2010)、2010.6.22-25、Toyama, Japan
- ⑨ 松島敏則、村田英幸、基板の高速走行による有機分子の配向、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会「有機分子・バイオエレクトロニクスの新潮流」、2010.6.18-19、東北大学多元物質科学研究所
- ⑩ Toshinori Matsushima and Hideyuki Murata、Enhanced performance of organic light-emitting diodes by improving injection and transport of charge carriers、6th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific Rim、2009.11.21-23、Bangkok, Thailand
- ⑪ 松島敏則、村田英幸、酸化モリブテン正孔注入層による有機EL素子の耐久性の向上、2009年秋季70回応用物理学関係連合講演会、2009.9.8-11、富山大学
- ⑫ 松島敏則、木下慶紀、村田英幸、超薄膜酸化モリブテン層を用いたITOと有機層の界面におけるオーミック正孔注入特性、2009年秋季70回応用物理学関係連合講演会、2009.9.8-11、富山大学
- ⑬ 松島敏則、村田英幸、酸化モリブテンを正孔注入層として用いた時の正孔注入特性および有機EL特性、高分子学会有機EL研究会、2009.7.17、東京大学本郷キャンパス 小柴ホール
- ⑭ 松島敏則、村田英幸、二酸化モリブテンを正孔注入層として用いた時の正孔注入特性および有機EL特性、有機EL討論会第8回例会、2009.6.19-20、日本科学未来館
- ⑮ Toshinori Matsushima、Guang-He Jin、Yoshihiro Kanai、Tomoyuki Yokota、Seiki Kitada、Toshiyuki Kishi、and Hideyuki Murata、Formation of ohmic carrier injection at anode/organic interfaces and carrier transport mechanisms of organic thin films、Material Research Society 2009 Spring Meeting、2009.4.13-17、San Francisco, CA, USA
- 〔図書〕(計2件)
- ① 松島敏則、村田英幸、シーエムシー出版、有機半導体デバイス -基礎から最先端材料・デバイスまで- 第2章 有機EL素子2・9ヘテロ接合界面制御によるエネルギー消費および耐久性の改善、2010、126-129
- ② 松島敏則、村田英幸、シーエムシー出版、有機デバイスのための界面評価と制御技術 (Technological Application for Interfacial Control of High Performance Organic Devices) 第III編: 界面制御とデバイス特性 第7章: ヘテロ接合界面制御による有機EL素子の特性向上、2009、270-277

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松島 敏則 (MATSUSHIMA TOSHINORI)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教

研究者番号：40521985