

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2010～2013

課題番号：22686033

研究課題名(和文)有機受発光素子の三重項励起子挙動の起源と過渡特性の定式化に関する基礎研究

研究課題名(英文) Study on the origin of behaviors of triplet excitons, and transient characteristics in organic light-emitting and photodetector devices

研究代表者

梶井 博武 (Kajii, Hirotake)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00324814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,900,000円、(間接経費) 5,370,000円

研究成果の概要(和文)： 燐光有機発光素子の過渡EL特性について検討を行い、燐光再結合寿命により特性が支配され、三重項-三重項失活を考慮することで、素子特性解析が可能となった。また、改善されたデバイスパラメータは、インピーダンス分光法により解析が可能となった。ホストの一重項準位より低く、三重項準位をより高い準位を有する三重項準位を有する三重項材料をゲスト材料として用いることで、受光素子の変換効率を向上と光センサー応用が可能であることが示された。更に、三重項励起子を利用する中間層をドナーアクセプタ層界面に挿入することで受光感度の改善が図れた。

研究成果の概要(英文)： The transient electroluminescence (EL) of phosphorescent organic light-emitting diodes (OLEDs) was investigated. The behaviors of the transient characteristics are analyzed using the triplet-triplet annihilation model. The improved devices parameters of OLEDs are analyzed by impedance spectroscopy. To improve the conversion efficiency of polymer photodetectors (PDs), the properties of polymer photodetectors doped with iridium (Ir) and platinum (Pt) complexes were investigated. Triplet materials can enhance the incident-photon-to-current conversion efficiency of the devices utilizing the fluorene-type polymers when their triplet levels are lower than the lowest excited singlet states of the host and higher than the lowest excited triplet states of the host. We demonstrate that the bilayer polymer PDs can be applied to short-range optical communication fields, such as opto-electrical conversion devices for optical links.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電子・電気材料 電子デバイス 有機導体 分子性固体 光物性 有機受発光素子

### 1. 研究開始当初の背景

無機デバイスの場合、発光素子では、注入された電子と正孔の直接再結合により発光が生じ、一方、受光素子では、光吸収に伴って直接、電子と正孔ペアが生成される。そのため、電子と正孔のキャリア挙動が重要である。一方、有機発光素子では、注入された電子と正孔により三重項励起子と一重項励起子が 3:1 の割合で形成された後に発光が生じる。高効率な有機光電変換素子では、光吸収により、ドナー・アクセプタ間で主に一重項励起子が生成され、その乖離によりキャリアが生成される。すなわち、有機受発光素子において、「励起子の挙動」に着目して、有機層でのデバイス物理を明らかにすることが重要である。

### 2. 研究の目的

有機半導体素子として、真のエレクトロニクスデバイスとして発展していくためには、回路シミュレーションが出来るだけの過渡特性モデルを確立することが必要である。有機受発光の動作機構は、まだ不明、曖昧な点が多く、今後の発展、実用化展開を目指すためには、「励起子の挙動の起源」を明らかにすることで、更なる有機電子光デバイス物理を確立することが重要である。本研究では、変調電圧印加や変調光照射による過渡特性の測定とインピーダンス分光測定を組み合わせ検討を行い、有機受発光素子の三重項励起子挙動に起因する因子と素子の回路定数との関連を学術的に明らかにすることを目的とする。

また、大面積素子への展開が期待できる印刷プロセスにより作製した素子の高効率化への指針を得る必要がある。本研究では、燐光材料を使用した有機受発光素子の三重項励起子挙動に起因する因子と素子の回路定数との関連を学術的に明らかにし、更に有機受発光素子の三重項励起子挙動に起源する物理現象を、過渡特性から解析を進めて、高効率化に関する知見を得ることを目的とする。

特に、有機受発光素子の高効率化に向けて正孔注入層/発光層界面、発光層/電子輸送層に起因する駆動に伴う劣化前後における過渡特性の異なり及び有機受光素子における暗状態と光照射時における回路定数変化をインピーダンス分光測定から導き出し、三重項励起子挙動に関連した物理現象を明らかにする。

### 3. 研究の方法

素子の作製のため、透明電極として、indium-tin-oxide:ITO を主に用いた。ITO 透明電極上に自己組織化単分子膜 (SAM) を用いて表面処理をすることにより、透明電極と有機層界面の改善を行った。本研究では、有機受発光素子の作製するため、真空プロセスの場合には、有機分子線蒸着法を用いた。一方、

溶液プロセスの場合は、所望の濃度で機能性有機材料を含む溶液を、スピコート法を主に用いて、透明電極 (ITO) 上に成膜を行った。有機層と電極界面の改善のため、界面層の形成を行った。電極は、真空蒸着法により作製した。その後、Ar ガス雰囲気中で素子の封止を行った。

過渡特性は、ファンクションジェネレーター、電流出力型アンプ、オシロスコープ、レーザーや熱電子増倍管等を用いて測定系をくみ上げて測定を行った。有機発光素子に矩形電圧もしくは正弦波電流を印加し、その発光波形の過渡応答の測定を行った。有機発光素子の応答特性は立ち上がり時間と立ち下がり時間を指標に評価を行った。立ち上がり時間 (立ち下がり時間) はパルス電圧を素子に印加した際に、素子からの発光が 10% (90%) から 90% (10%) まで変化する時間と定義した。受光素子の場合には、矩形もしくは正弦波のレーザー光による変調光を照射して過渡特性評価を行った。

素子の等価回路を推定するため、ソーラトロン社の 1260 型インピーダンスアナライザーと 1296 型誘電体測定インターフェイスを組み合わせ、インピーダンス分光法にて検討を行った。

### 4. 研究成果

変調電圧・電流による過渡応答特性評価により燐光発光の過渡応答を解析することで、発光素子の等価回路をモデル化し、その等価回路中のパラメータが過渡応答に及ぼす影響を評価した。時間軸上での燐光有機 EL 素子の過渡応答を明らかにするために素子に矩形電圧もしくは正弦波電流を印加し、その発光波形の過渡応答の測定を行った。燐光有機 EL 素子の過渡 EL 特性は、素子面積の減少に対して大幅な高速化は観測されなく、素子面積に対してほとんど依存性は観測されなかった。燐光有機 EL 素子の過渡 EL 特性の挙動に関して、三重項—三重項消滅モデルにて解析を行った。電気励起による発光は低電流密度の領域では素子の回路としての特性の影響を強く受け、電流密度を増加させると燐光材料自体の発光に関する過渡応答特性が得られることを見出した。三重項—三重項消滅に関連した高密度の三重項励起子と非発光遷移による応答の立ち上がり時間と立ち下がり時間の減少が見られた。最終的には、燐光発光デバイスの変調速度は、主に燐光再結合寿命により律速されてしまい、蛍光素子に比べてかなり遅く、高電流密度でも、1MHz 程度に制限される。(図 1) 特に発光効率の低い素子においては、インピーダンス測定により得たコイル・コイルプロットにおいて負のキャパシタンスが顕著に観測された。過渡特性において負のキャパシタンスの影響を受け、電流密度の立ち上がりの遅れが生じ、発光の立ち上がり特性の悪化に影響していることが分かった。

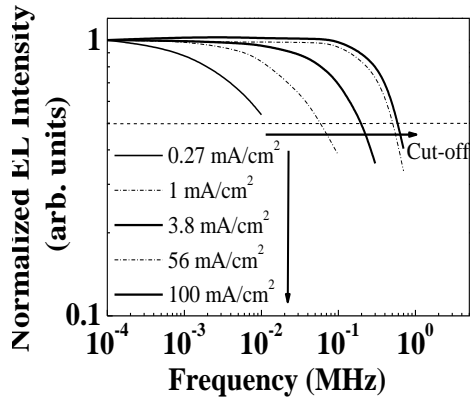


図1 有機発光素子の様々な電流密度に対するEL強度の周波数依存性

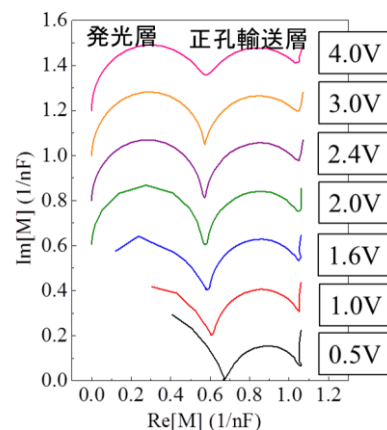
従来の非晶性正孔輸送材料に比べ桁大きい正孔移動度  $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を有し、素子の低電圧化が期待できる材料を発光層に用いて高速応答性を持つ青色蛍光を得ることができ、燐光材料をドーピングすることにより赤色燐光が得られ、その応答性は燐光再結合寿命に律速された。また、燐光素子として印刷プロセス可能な種々のホスト材料を検討し、比較的高い三重項準位を有する材料と可溶性の高い材料との複合薄膜をホストとして用いることで、外部変換効率が約7%以上で3万  $\text{cd}/\text{m}^2$  の高輝度発光素子を実現した。ただし、過渡特性の立ち下がり時間が、ホスト材料に依存する発光材料の燐光寿命と発光層からの残留キャリアの乖離に大きく依存しており、素子の遮断周波数に大きな影響を及ぼしており、ホスト材料の更なる検討が必要であることが分かった。

また、塗布法により作製した多層高分子ELに関する発光特性について、インピーダンス分光法を含めた過渡応答解析によりキャリアの輸送機構を検討することで、素子内部のキャリアの輸送機構と高効率化との因果関係が示された。特に高分子ELデバイスに関する過渡特性における負のキャパシタンスの影響が大きいことが示された。

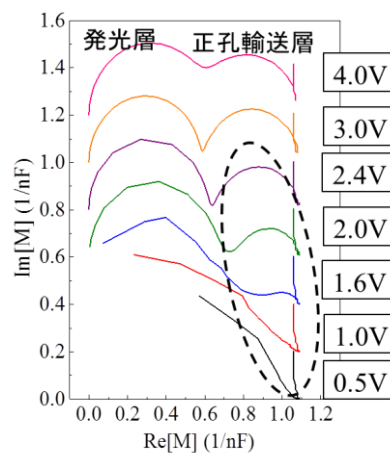
上記の知見を活かして燐光素子として印刷プロセス可能な三重項準位の高いカルバゾール系のホスト材料を用い、比較的高い三重項準位を有する材料と可溶性の高い材料との複合薄膜をホストとして用いることで、塗布型燐光有機EL素子の高効率化を検討した。低分子複合ホストを用いた塗布型燐光有機EL素子において、キャリアバランスの整合、正孔注入層による励起子消光を抑制するために、正孔・電子輸送性材料、正孔注入層の電気伝導の解析を、インピーダンス分光法により行い、最適化することで、塗布型燐光有機EL素子の高効率化が示された。青色と緑色燐光素子ともに溶液プロセスとしては比較的高効率な外部量子効率が12%以上の素子特性が得られた。過渡特性解析から、キャリアの輸送機構を

検討することで、素子内部のキャリアの輸送機構と高効率化との因果関係が示された。更に有機-電極界面を変化された種々の有機EL素子を作製し、電子輸送に関する過渡解析を行い、得られた知見を元に素子構造を最適化することで、高輝度のオール溶液プロセス有機発光素子を実現した。

インピーダンス分光法を用いてアミン系の正孔輸送層とアルミキノリノール錯体を電子輸送層にもつ典型的な有機素子の劣化前後で測定を行い、素子内の各層におけるキャリアと励起子の挙動について解析を行った。また、素子の劣化前後での蛍光強度を測定することで光学的劣化についても考察し、その両者から有機ELの劣化機構について検討を行った。近赤外燐光材料を電子輸送層にドーピングした素子では、電子輸送層の蛍光劣化が劣化の主要因で、電気的な劣化の影響は小さい。一方、近赤外燐光材料を正孔輸送層にドーピングした素子、また近赤外燐光材料をドーピングしない素子では、発光層の蛍光劣化以外に、正孔注入の悪化が劣化に起因することが明らかとなり(図2)、等価回路を導出が可能となった。



劣化前



劣化後

図2. インピーダンス分光測定から得られた劣化前後の素子のMプロット

有機受光素子の変換効率を向上させる手段として、励起子寿命の長い三重項励起子の利用を検討し、三重項材料のドーブによる共役ポリマーを受光層に用いたポリマー受光素子の特性改善とその応用を検討した。本研究では、三重項準位や燐光寿命の異なる種々のイリジウム錯体や白金錯体を用いて、燐光寿命や蛍光の消光に関する光学特性を評価した。まず単純なフルオレン系高分子材料をホストに用いた単層構造の素子を作製し、有機層-電極界面におけるキャリア取り出し効率に対する三重項材料のドーブ効果を検証した。ホスト材料の一重項準位より低くかつ三重項準位より高い三重項準位を有する三重項材料イリジウム錯体をドーブした素子は、一重項材料アルミニウム錯体をドーブした素子や非ドーブの素子より大きな光電流を導くことを見出した。すなわち、ホストの一重項準位より低く、三重項準位をより高い準位を有する三重項準位を有する三重項材料をゲスト材料として用いることで、共役ポリマー材料への三重項材料のドーブにより、拡散長の長い三重項励起子を生成や蛍光の消光が生じ、受光素子の変換効率を向上させることが示された。

溶液プロセスによる積層型素子の実現と、ホスト・ゲスト材料間のエネルギー準位を考慮することで、変換効率を向上させ、バイアス印加時の遮断周波数が、数十 MHz の素子を実現した。(図3) 三重項材料を用いることで、共役ポリマー材料への三重項材料のドーブにより、拡散長の長い三重項励起子を生成や蛍光の消光が生じ、受光素子の変換効率を向上させ、過渡特性評価から画像伝送が可能な光センサー応用が可能であることを実証した。

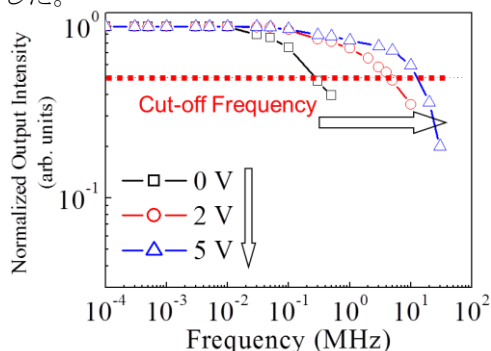


図3 受光素子の遮断周波数特性

特に、光センサーや撮像素子応用には、On/Off 比の確保、すなわち電圧印加時の暗電流低減が必要不可欠である。応用面から重要な電圧印加時の暗電流低減を図る手法として、ある種の自己組織化単分子膜を透明電極に処理することで、電極/有機層界面の改善により大幅に特性改善が図られる指針が得られた。

従来の非晶性正孔輸送材料に比べ、大きな正孔移動度を有し、素子の低電圧化が期

待できる材料を受光層に用いて高速応答性を有することが期待できる有機受光素子の検討を行った。有機受光素子の変換効率を向上させる手段として、一重項分裂を利用できる層を、ドナー層とアクセプタ層の間に中間層として挿入することで、逆バイアス電圧印加時に一重項分裂を利用して、2つの三重項励起子の生成によりドナー層の光電変換効率 incident-photon-to-current conversion efficiency:IPCE を向上させること十分可能であり(図4)、三重項励起子の生成されていることを磁場特性から明らかにした。

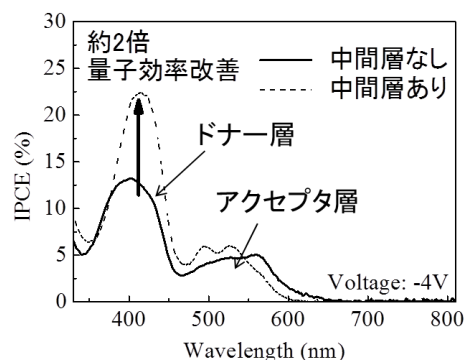


図4 中間層挿入による IPCE 効率改善

以上の結果から、応用面からは、燐光有機 EL 素子は高効率であることから、数百 kHz までの変調駆動可能な光センサー機能付き照明や植物栽培用光源等への展開が十分期待できる。一方、三重項励起子を利用することで、受光感度の高い高速の有機受光センサー応用展開が図れる知見が得られた。また、印刷プロセスによる三重項励起子を利用した高効率な有機電子・光デバイスへの展開も期待される。

## 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 12 件)

- ① Yusuke Sato, Hirotake Kajii, and Yutaka Ohmori, Improved performance of polymer photodetectors using indium-tin-oxide modified by phosphonic acidbased self-assembled monolayer treatment, Organic Electronics, 査読有, Vol. 15, Issue 8, 2014, pp. 1753-1758  
DOI: 10.1016/j.orgel.2014.04.037
- ② Tatsuro Yamamoto, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Improved electron injection from silver electrode for all solution-processed polymer light-emitting diodes with Cs2CO3:conjugated polyelectrolyte blended interfacial layer, Organic Electronics, 査読有, Vol. 15, Issue 6,

2014, pp. 1077-1082

DOI: 10.1016/j.orgel.2014.02.019

- ③ Naoto Oda, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Characteristics of Solution-Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Utilizing Low Molecular Carbazole Derivative as a Host Material, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 査読有, Vol. 581, 2013, pp. 70-75  
DOI:10.1080/15421406.2013.808538
- ④ Hirotake Kajii, Hiroki Ohmori, Yusuke Sato, Akihiro Katsura, Yutaka Ohmori, Fluorene-type Polymer Photodetectors Doped with Iridium and Platinum Complexes as Optoelectrical Conversion Devices, MRS Proceeding, 査読有, Vol. 435, 2012, pp. mrssl2-j14-20  
DOI: 10.1557/opl.2012.1421
- ⑤ Hirotake Kajii, Akihiro Katsura, Hiroki Ohmori, Yusuke Sato, Tatsunari Hamasaki, Yutaka Ohmori, Photocurrent enhancement and photoresponse properties of organic photodetectors with iridium complexes doped in conjugated polymers, Journal of Non-Crystalline Solids, 査読有, Volume 358, Issue 17, 2012, pp. 2504-2507  
DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.097
- ⑥ Hirotake Kajii, Noriyoshi Takahota, Yadong Wang, Yutaka Ohmori, Current-density dependence of transient properties in green phosphorescent organic light-emitting diodes, Japanese Journal of Applied Physics, Volume 50, Issue 4, 2011, pp. 04DK05  
DOI: 10.1143/JJAP.50.04DK05

他 6 件

[学会発表] (計 65 件)

- ① 上田達也、梶井博武、大森 裕、Pt 錯体をドーピングした近赤外燐光有機 EL 素子のインピーダンス分光法によるキャリア挙動解析、2013 年 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 09 月 16 日～2013 年 09 月 20 日、同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)
- ② 辻生翔一、梶井博武、景山 弘、城田靖彦、大森 裕、高移動度有機材料 tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine を用いた有機受光素子の効率改善に関する検討、2013 年 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 09 月 16 日～2013 年 09 月 20 日、同志社大学京田辺キャンパス (京都府京田辺市)
- ③ Hirotake Kajii, Toshinari Kojima, Tatsuro Yamamoto, Yutaka Ohmori, Influence of negative capacitance on the transient properties of polymer

light-emitting diodes, The 40th International Symposium on Compound Semiconductors, 2013 年 05 月 19 日～2013 年 05 月 23 日、Kobe Convention Center, Kobe, Japan

- ④ Hirotake Kajii, Naoto Oda, Yuto Mizukami, Jun Inoue, Yutaka Ohmori, Solution-processed highly efficient green phosphorescent organic light-emitting diodes utilizing small molecular carbazole derivative, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), 2013 年 03 月 19 日、Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan
- ⑤ Hirotake Kajii, Hiroki Ohmori, Yusuke Sato, Akihiro Katsura, Yutaka Ohmori, Fluorene-Type Polymer Photodetectors Doped with Iridium and Platinum Complexes as Opto-Electrical Conversion Devices, 2012 MRS Spring Meeting, 2012 年 04 月 10 日、Moscone West Convention Center - San Francisco, California, USA
- ⑥ Hirotake Kajii, Hiroki Ohmori, Yusuke Sato, Yutaka Ohmori, Solution Processed Organic Photodetectors with Iridium Complexes, Doped in Poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole), India-Japan Workshop on Biomolecular Electronics & Organic Nanotechnology for Environment Preservation, 2011 年 12 月 8 日、エグレット姫路, 姫路市, 兵庫県
- ⑦ Hirotake Kajii, Naoto Oda, Yutaka Ohmori, Current Density Dependence of Transient Electroluminescence of Solution-Processed Low-Molecule Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, The International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society = Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability = ECO-MATES 2011, 2011 年 11 月 29 日、ホテル阪急エキスポパーク, 吹田市, 大阪府
- ⑧ Hirotake Kajii, Naoto Oda, Yutaka Ohmori, Cut-off Frequency of Solution-Processed Low-Molecule Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEPE), 2011 年 9 月 17 日、ヒュンダイ ホテル, 慶州市, 大韓民国
- ⑨ 梶井博武、大森 裕、燐光有機 EL 素子の過渡 EL 特性、電子情報通信学会, 有機エレクトロニクス研究会 (OME), 2011 年 6 月 30 日、機械振興会館, 港区, 東京都

- ⑩ Hirotake Kajii、Noriyoshi Takahota、Yadong Wang、Yutaka Ohmori、Current Density Dependence of Transient Electroluminescence in Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes、2010 MRS Fall Meetings、2010年11月29日、ハインズ国際会議場（ボストン、USA）  
他 55 件

〔図書〕（計 1 件）

- ① 梶井博武、大森裕、技術情報協会、電気化学/インピーダンス測定のノウハウと正しいデータ解釈(第4章第3節)、2013、pp. 473-475

〔その他〕

ホームページ等

<http://oled.eei.eng.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梶井 博武 (KAJII, Hirotake)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00324814