

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550209

研究課題名(和文) 金属酸化物を用いる有機薄膜 / 金属界面制御と有機デバイスの高性能化に関する研究

研究課題名(英文) Studies on the control of the interface between organic layer and electrode using metal oxides and improvement of organic electronic devices

研究代表者

景山 弘 (Kageyama, Hiorshi)

琉球大学・工学部・准教授

研究者番号：50294038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：有機層にLiF/Al陰極を積層した場合には、有機層 / 陰極界面において励起子が失活すること、ならびに、LiFとAlの間に酸化モリブデン (MoO₃) 層を挿入した陰極 (LiF/MoO₃/Al) を用いることにより、有機層 / 陰極界面における励起子の失活が抑制されることを明らかにした。また、MoO₃を陰極バッファとして用いることにより、有機薄膜太陽電池の短絡光電流密度が増加し、その結果として、エネルギー変換効率が向上することを明らかにした。さらに、MoO₃を有機発光ダイオード (OLED) の陰極バッファとして用いることにより、OLEDの外部量子効率が向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：It was found that exciton quenching takes place at the interface between organic layer and LiF / Al cathode and that the exciton quenching is suppressed by the insertion of molybdenum oxide (MoO₃) layer between LiF and Al. The use of MoO₃ as a cathode buffer material in organic solar cells improves the short circuit current densities, thus resulting in the improvement of the power conversion efficiencies. Organic light-emitting diodes (OLEDs) with LiF / MoO₃ / Al cathode showed higher external quantum efficiencies as compared with the OLEDs with LiF / Al cathode.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：界面制御 金属酸化物 有機デバイス 有機薄膜太陽電池 有機発光ダイオード

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池 (OSC) や有機発光ダイオード (OLED) などの有機エレクトロニクスデバイスは、一般に、有機薄膜が二つの電極で挟まれた構造を有しているため、性能を向上させるためには、優れた有機材料の開発のみならず、有機薄膜 / 電極界面の制御も重要な課題である。

電極 / 有機層界面の制御に用いられるバッファ材料はこれまでに数多く報告されており、例えば、陽極バッファ材料としては poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) や酸化モリブデン (MoO_3)、陰極バッファ材料としては LiF などが知られている。これらのバッファ材料を用いることにより、電極から有機層への電荷注入特性が向上し、素子性能が向上することが報告されている。

2. 研究の目的

われわれは、 MoO_3 を陰極バッファとして用いた陰極 (LiF / MoO_3 / Al) を用いる OSC が、LiF / Al 陰極を用いる OSC に比べて高い性能を示すことを偶然に見いだした。上述のように、 MoO_3 は、陽極バッファとして機能することは知られていたが、陰極バッファとしても機能するという事は、これまで全く報告されていない新しい知見であった。この現象のメカニズムについてはわかっていなかったが、それまでの予備実験において得られたデータを解析した結果、 MoO_3 は、照射によって生成した励起子が、有機薄膜 / 陰極界面において失活する過程を何らかの形で阻害し、結果として、励起子から正孔・電子へ分離する効率を高めることで OSC の性能向上に寄与しているものと推測された。

本研究では、まず、LiF / MoO_3 / Al 界面における物理現象を明らかにすることを第一の目標とした。さらに、その知見を基にして、 MoO_3 陰極バッファを用いることによる OSC の高性能化を図ることを第二の目的とした。さらに、この手法を OLED に適用し、OLED の性能向上を目指すことを第三の目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、以下の三つの内容について検討した。

(1) MoO_3 を用いることによる有機薄膜 / 陰極界面制御とその背景にある物理現象の解明

LiF / MoO_3 / Al 陰極界面において、どのような化学反応が起こっているかを確かめるため、X 線光電子分光法を用いて、界面

における化学種の同定を行った。また、LiF / MoO_3 / Al 陰極および LiF / Al 陰極を有する有機膜の発光スペクトルを測定し、それらを比較・検討することにより、界面における励起子失活に関する知見を得るとともに、界面における物理現象を明らかにした。

(2) MoO_3 を陰極バッファとして用いることによる OSC の高性能化の可能性の検討

上記 (1) の結果をもとに、LiF / MoO_3 / Al 陰極を用いる OSC を作製し、その性能を、LiF / Al 陰極を用いる OSC のそれと比較・検討することにより、OSC 用の陰極バッファとしての MoO_3 の効果について検討した。OSC の素子構造には、p 型および n 型半導体層を積層した pn 接合型のほかに、p 型および n 型半導体層界面に混合層 (i 層) を挿入した pin 型素子や、混合層 (バルクヘテロ層) のみからなるバルクヘテロ接合 (BHJ) 型素子などがあり、 MoO_3 陰極バッファが、これらの素子についても適用可能であるかどうかについても検討した。

(3) MoO_3 を陰極バッファとして用いることによる OLED の高性能化の可能性の検討

OLED は、OSC とは逆に、陽極および陰極から注入された正孔および電子の再結合により励起子を生成させ、その失活過程で放出されるエネルギーの一部を光として外部に取り出す素子である。したがって、 MoO_3 陰極バッファの利用により有機層 / 陰極界面における励起子失活を抑制できれば、素子性能が向上することが期待される。

本研究では、 MoO_3 陰極バッファを用いる OLED を作製し、その性能を、 MoO_3 陰極バッファを用いない素子と比較・検討することにより、OLED 用の陰極バッファとしての MoO_3 の可能性を検討した。

4. 研究成果

(1) MoO_3 を用いることによる有機薄膜 / 陰極界面制御とその背景にある物理現象の解明

LiF / MoO_3 / Al 界面における化学反応の様相を明らかにするため、 C_{70} 蒸着膜上に、LiF / Al、ならびに、LiF / MoO_3 / Al 膜を真空蒸着法により設け、表面から Ar イオンエッチングを行いながら X 線光電子 (XP) スペクトルの測定を行った。

図 1 に、XP スペクトルを示す。LiF / Al を積層した C_{70} 膜の XP スペクトル (図 1a) においては、Al 膜の表面付近において、金属 Al の 2p 軌道に由来する単一のピーク (約 72.2 eV) が観測された。また、Al 膜のエッチングを行ない、Al 膜を削っていくと、こ

のピークは一様に減少した。

LiF / MoO₃ / Al を積層した C₇₀ 膜においても、LiF / Al を積層した C₇₀ 膜と同様に、その表面付近では、金属 Al の 2p 軌道に由来するピークが観測された。一方、エッチングを行い、Al 膜を削っていくと、72.2 eV 付近のピークは一様に減少するとともに、74.6 eV に新しいピークが観測された。このピークは、酸化された Al の 2p 軌道に由来するピークであると考えられる。

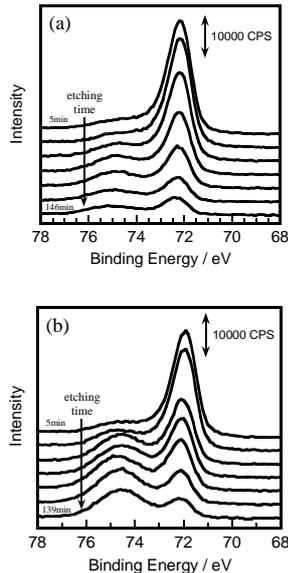


図 1 (a) C₇₀ / LiF / Al、および、(b) C₇₀ / LiF / MoO₃ / Al 膜の Al 2p 軌道の XP スペクトル。

図 2 に、C₇₀ / LiF / MoO₃ / Al 膜の Mo 3d 軌道の XP スペクトルを示す。Al 膜表面付近においては、ピークは観測されないが、Al 膜のエッチングを行っていくと、金属 Mo に由来する二つのピーク（約 230.9 および 227.9 eV）が観測され、金属 Mo が生成されていることが明らかとなった。

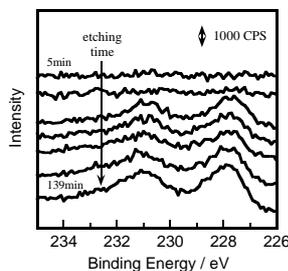


図 2 C₇₀ / LiF / MoO₃ / Al 膜の Mo 3d 軌道の XP スペクトル。

次に、C₇₀ / 陰極界面における励起子失活に関する知見を得るため、C₇₀ 膜の発光スペクトルの測定を行った。図 3 に、Al のみを積層した C₇₀ 膜、および、LiF / Al あるいは LiF / MoO₃ / Al 膜を積層した C₇₀ 膜の発光スペクトルを示す。Al のみを積層した C₇₀ の発光強度に対して、LiF / Al 膜を積層した

C₇₀ 膜の発光強度は約 40% 減少した。一方、LiF / MoO₃ / Al 膜を積層した C₇₀ 膜は、Al のみを積層した C₇₀ 膜とほぼ同程度の発光強度を示すことが明らかとなった。これらの結果は、LiF / Al 膜を有する C₇₀ 膜では、Al のみを有する C₇₀ 膜に比べて励起子の失活が増えていること、ならびに、MoO₃ を LiF と Al の間に積層することにより、励起子失活が抑制されることを示している。

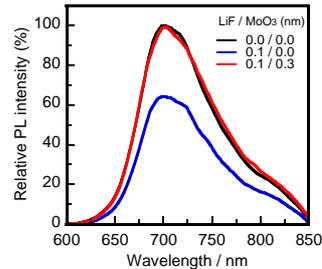
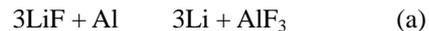


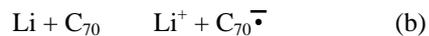
図 3 C₇₀ 薄膜の発光スペクトル。

以上の結果から、LiF / Al を積層した C₇₀ 膜の励起子失活、および、MoO₃ を用いることによる励起子失活抑制の機構について以下のように考察した。

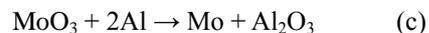
LiF 上に Al を蒸着すると、反応式 a に示した反応が進行し、金属 Li が生成することが報告されている。



生成した Li は、C₇₀ にドープされ、C₇₀ ラジカルアニオン種が生成する（反応式 b）。ラジカルアニオン種は励起子のトラップサイトとして機能するため、Al のみを積層した C₇₀ 膜の発光強度に比べて、LiF / Al 膜を積層した C₇₀ 膜の発光強度が減少したと考えられる。



一方、XP スペクトルの結果から、MoO₃ 上に Al を蒸着すると、反応式 c に示した反応が進行していることが示唆される。



LiF 上に MoO₃ を積層することにより、反応式 c に示した反応が反応式 a の反応よりも優先され、Li 原子の生成、ならびに、C₇₀ ラジカルアニオン種の生成が抑制された結果、C₇₀ 励起子の失活が抑制されたと考察される。

(2) MoO₃ を陰極バッファとして用いることによる OSC の高性能化の可能性の検討

上記 (1) の結果を踏まえて、MoO₃ 陰極バッファを OSC に用いることによる素子性能向上の可能性を検討した。

pn ヘテロ接合型素子への応用

図 4 に、作製した素子の構造を示す。素子は、ITO 基板の上に、陽極バッファーとして MoO_3 、p 型半導体として tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amine (TPTPA)、n 型半導体として C_{70} 、陰極バッファーとして LiF あるいは LiF / MoO_3 を、それぞれ、真空蒸着法により作製し、さらにその上から Al 陰極を、真空蒸着法により設けることにより作製した。

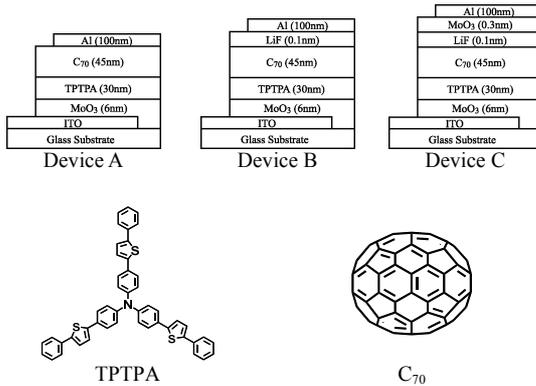


図 4 Device A~C の素子構造、ならびに、TPTPA および C_{70} の分子構造。

図 5 に、陰極として Al のみを用いる素子 (Device A)、LiF / Al を用いる素子 (Device B) および LiF / MoO_3 / Al を用いる素子 (Device C) の、疑似太陽光 (AM1.5G , 100 mWcm^{-2}) 照射下における電流密度 (J) - 電圧 (V) 特性を示す。Device A の短絡光電流密度 (J_{SC})、開放端電圧 (V_{OC}) および曲線因子 (FF) は、それぞれ、 5.2 mAcm^{-2} 、 0.55 V 、および 0.41 であった。一方、LiF / Al 電極を用いる素子 (Device B) は、Device A に比べて、 V_{OC} (0.88 V) および FF (0.69) が向上したが、 J_{SC} (3.9 mAcm^{-2}) は低下した。これに対して、LiF / MoO_3 / Al 陰極を用いる Device C は、Device A とほぼ等しい J_{SC} (5.1 mAcm^{-2}) を示すとともに、Device B と同様に、高い V_{OC} (0.90 V) および FF (0.70) を示し、変換効率 3.3% を与えた。以上のように、 MoO_3 は、LiF / Al 電極の陰極バッファー材料として機能し、 J_{SC} の低下を抑制し、変換効率の向上に寄与することが明らかとなった。

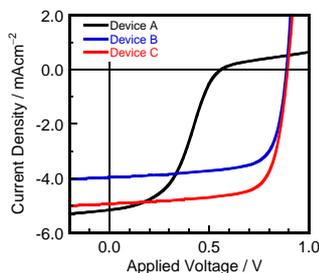


図 5 疑似太陽光照射下 (AM1.5G , 100 mWcm^{-2}) における Device A~C の J - V 特性。

pin 接合型素子への応用

素子性能を向上させるために、p 型半導体と n 型半導体界面に混合層 (i 層) を挿入した pin 接合型素子を作製し、その性能を評価した。図 6 に、素子構造を示す。i 層は、TPTPA と C_{70} を共蒸着することにより作製した。

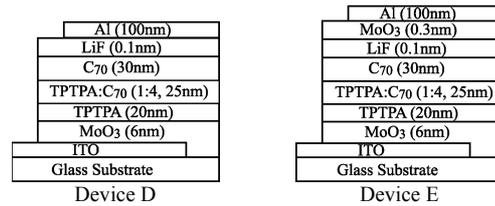


図 6 Device D および E の構造。

図 7 に、疑似太陽光照射下 (AM1.5G , 100 mWcm^{-2}) における Device D および E の J - V 特性を示す。陰極バッファーとして MoO_3 を用いない素子 (Device D) は、疑似太陽光照射下において、 $J_{\text{SC}} = 8.2 \text{ mAcm}^{-2}$ 、 $V_{\text{OC}} = 0.88 \text{ V}$ 、 $\text{FF} = 0.55$ 、 $\text{PCE} = 4.0\%$ を示した。一方、陰極バッファーとして MoO_3 を用いる Device E は、 J_{SC} が 9.0 mAcm^{-2} に向上し、 PCE が 4.9% に向上した。

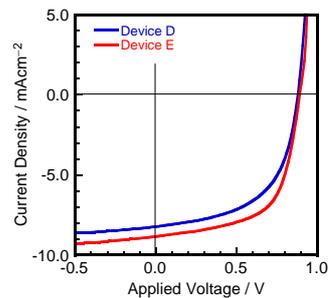


図 7 疑似太陽光照射下 (AM1.5G , 100 mWcm^{-2}) における Device D および E の J - V 特性。

BHJ 型素子への応用

素子性能向上の観点から、pin 接合型素子のほかに、バルクヘテロ接合 (BHJ) 型素子 (Device F および G) (図 8) を作製し、それらの性能を評価した。

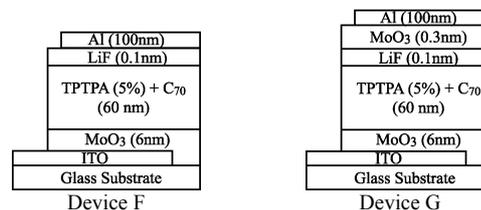


図 8 Device F および G の構造。

図 9 に、Device F および G の J - V 特性を示す。MoO₃ 陰極バッファを用いない素子 (Device F) は、疑似太陽光照射下において、 $J_{SC} = 6.7 \text{ mAcm}^{-2}$ 、 $V_{OC} = 0.81 \text{ V}$ 、 $FF = 0.53$ 、 $PCE = 2.9\%$ を示した。一方、MoO₃ 陰極バッファを用いる素子 (Device G) の J_{SC} は 10.1 mAcm^{-2} に向上し、 PCE は 5.0%に向上することが明らかとなった。

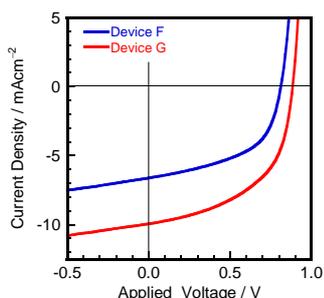


図 9 疑似太陽光照射下における Device F および G の J - V 特性。

素子性能をさらに向上させる観点から、バルクヘテロ層に電子輸送層 (C₇₀ 層) を積層した Device H (図 10) を作製し、その性能を評価した。

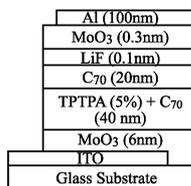


図 10 Device H の素子構造。

図 11 に、Device H の J - V 特性を示す。Device H は、 $J_{SC} = 11.7 \text{ mAcm}^{-2}$ 、 $V_{OC} = 0.91 \text{ V}$ 、 $FF = 0.59$ 、 $PCE = 6.3\%$ を示し、OSC としては、比較的高い性能を示す素子を開発した。

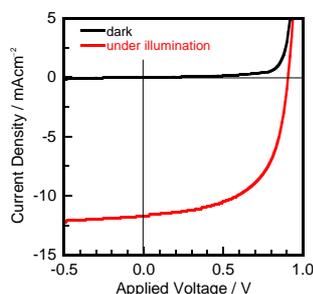


図 11 暗所および疑似太陽光照射下における Device H の J - V 特性。

(3) MoO₃ 陰極バッファを用いることによる OLED の高性能化の可能性の検討

MoO₃ 陰極バッファを用いることによる OLED の素子性能向上の可能性を検討するこ

とを目的として、Device I および J (図 12) を作製し、それらの性能を比較・検討した。素子は、ITO 基板上に、陽極バッファとして MoO₃、正孔輸送性発光層として、fac-tris(2-phenylpyridine)iridium (Ir(ppy)₃) をドープした 4,4',4''-tri(N-carbazolyl)triphenylamine (TCTA)、電子輸送性発光層として、Ir(ppy)₃ をドープした 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene (TPBI)、電子輸送層として TPBI、陰極バッファとして LiF / MoO₃ を真空蒸着法により製膜し、さらにその上から、陰極として Al を真空蒸着法により設けることにより作製した。

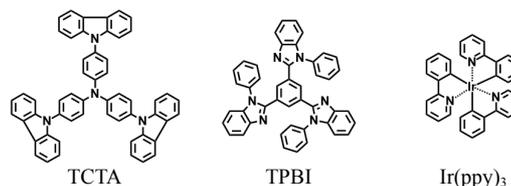
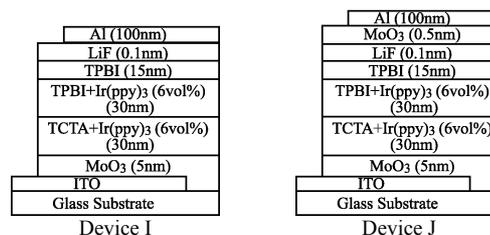


図 12 Device I および J の素子構造、ならびに、TCTA、TPBI および Ir(ppy)₃ の分子構造。

図 13 に、Device I および J の外部量子効率 (EQE) の印加電圧依存性を示す。陰極バッファとして LiF を用いる Device I の EQE は、7V 付近で最大値 (約 9%) となった。これに対して、陰極バッファとして LiF / MoO₃ 陰極バッファを用いる Device J の EQE は、約 8V において約 10%を示し、MoO₃ 陰極バッファを用いることにより、素子性能が向上することがわかった。

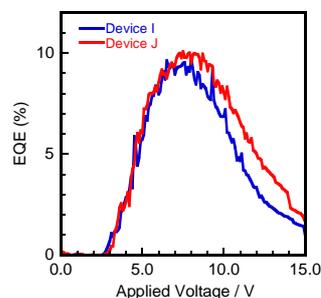


図 13 Device I および J の EQE の電圧依存性。

(4) まとめ

本研究では、以下の点を明らかにした。

LiF 陰極バッファ上に Al を蒸着すると、C₇₀ の励起子が失活することを明らかにした。

また、MoO₃上にAlを蒸着すると、MoO₃とAlの反応が進行すること、ならびに、この反応に基づいて、C₇₀励起子の失活が抑制されることを明らかにした。

OSCの陰極バッファとしてMoO₃を用いる素子は、MoO₃を用いない素子に比べて、J_{SC}が向上することに基づいてPCEが向上することを明らかにするとともに、MoO₃陰極バッファを用いるBHJ型素子が、OSCとしては比較的高い性能(約6.3%)を示すことを明らかにした。

OLEDの陰極バッファとしてMoO₃を用いることにより、EQEが約1%向上することを見だし、MoO₃が、OLEDの陰極バッファとしても機能することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- (1) "Performance of blue fluorescence and red phosphorescent organic light-emitting diodes using a molecular material with high hole drift mobility", T. Oshiro, T. Tamura, H. Kageyama, Y. Shirota, H. Kajii, and Y. Ohmori, *Phys. Status Solidi C* **9**, 2549 (2012). (査読有)
- (2) "Mechanochromic luminescence of 4-[bis(4-methylphenyl)amino]benzaldehyde", K. Mizuguchi, H. Kageyama, and H. Nakano, *Mater. Lett.* **65**, 2658 (2011). (査読有)
- (3) "Performance of Organic Light-Emitting Diodes Using an Emissive Material with High Hole Drift Mobility", T. Tamura, H. Kageyama, Y. Shirota, H. Kajii, and Y. Ohmori, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **538**, 98 (2011). (査読有)

〔学会発表〕(計15件)

- (1) H. Kageyama, Y. Ohmori, and Y. Shirota, "Development of Organic Solar Cells Using Amorphous Molecular Materials with High Charge Carrier Mobilities", International Symposium on Organic Optical and Electronic Materials and Devices, 2013, Osaka University, Suita, Osaka, Japan, March 8, 2013 (invited).
- (2) 景山 弘、大森 裕、城田靖彦、「高移動度を有する正孔輸送性アモルファス分子材料を用いる有機薄膜太陽電池の開発」、高分子学会 印刷・情報記録・表示研究会講座、産総研臨海副都心セ

ンター別館、東京、2013年2月4-5日
(招待講演)

- (3) H. Kageyama, Y. Ohmori, and Y. Shirota, "Development of Organic Solar Cells Using Amorphous Molecular Materials with High Charge Carrier Mobilities", The 12th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-12), Okinawa Industrial Support Center, Naha, Japan, December 3-4, 2012 (invited).
- (4) 景山 弘、大森 裕、城田靖彦、「高移動度を有する正孔輸送性アモルファス分子材料の創製と有機薄膜太陽電池への応用」、第50回OPERA研究交流セミナー、九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センター、福岡、2012年5月2日(招待講演)
- (5) H. Kageyama and Y. Shirota, "Development of Amorphous Molecular Materials with High Hole Drift Mobility and Their Application to Organic Solar Cells", International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society, Eco-materials and ECO-innovation for Global Sustainability (ECO-MATES 2011), Hotel Hankyu Expo Park, Osaka, Japan, November 28-30, 2011 (invited).

(他10件)

〔図書〕(計2件)

- (1) Y. Shirota and H. Kageyama, Charge-transporting Polymers, "Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials (Eds. S. Kobayashi, K. Müllen)", Chapter 1-1, Springer, in press.
- (2) Y. Shirota and H. Kageyama, Small Molecular Weight Materials for (Opto)Electronic Applications: Overview, "Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)Electronic Devices. Properties and Applications (Ed. O. Ostroverkhova)", Part I, Chapter 1, pp.3-82, Woodhead Publishing, 2013.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

景山 弘 (Hiroshi Kageyama)
琉球大学・工学部・准教授
研究者番号：50294038