

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：37102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18037

研究課題名(和文)有機EL・太陽電池の発光・発電面内の劣化に至るキャリア挙動の計測手法の確立

研究課題名(英文) Development of a new measurement system for carrier behavior in organic light-emitting diodes and organic photovoltaic cells

研究代表者

貞方 敦雄 (Sadakata, Atsuo)

九州産業大学・理工学部・講師

研究者番号：50725257

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機太陽電池では、受光面内における発電に至る素過程でのキャリア挙動の理解が重要です。そこで、光学的測定手法と電気的測定手法の利点を兼ね備えたキャリア挙動の測定手法を提案し、面内におけるキャリア挙動の測定と解析を目的としました。二層積層有機太陽電池について、ペンタセン層とフラーレン層の膜厚構成を変化させ、電流電圧特性や電力特性を測定しました。その結果、フラーレン層が薄い場合により高い電力を得られることが分かりました。ゆえに、各有機層での励起子拡散長が変換効率への大きな寄与を示すことが分かりました。本成果は、高い変換効率を持つ有機太陽電池を作製する際に、各有機層の膜厚の最適化等に応用できます。

研究成果の概要(英文)：In organic solar cells, carrier behavior in the elementary process leading to power generation in the light receiving surface greatly contributes to its device characteristics. Therefore, I proposed a measurement method of carrier behavior which combines the advantages of optical measurement method and electrical measurement method, and aimed at measurement and analysis of carrier behavior in the organic devices. For double-layered organic solar cells, the film thickness configuration of the pentacene layer and the fullerene layer was changed, and current-voltage characteristics and power characteristics were measured. As a result, I found that higher power can be obtained when the pentacene layer is thick or when the fullerene layer is thin. Therefore, the exciton diffusion length in each organic layer showed a large contribution to the power conversion efficiency from the results of photo-current distribution measurement by the LBIC measurement with the irradiation light wavelength changed.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機太陽電池 有機EL レーザービーム誘起電流測定

1. 研究開始当初の背景

古くから有機材料の電気的および化学的な物性についての基礎研究がなされ、現在では有機材料の特徴であるフレキシブル性や作製プロセスの簡便性を利用した有機エレクトロニクス素子への応用研究が進められている。その中でも、C.W.Tang の提案した機能分離の概念を導入した積層構造素子は、高効率で動作し、有機 EL 素子や有機太陽電池の実用化に向けた先駆的な研究となった。現在では、さらなる実用性や高効率化の観点から、新しい材料が続々と合成され、新しい構造の有機 EL 素子や有機太陽電池の開発が進んでいる。そして、エネルギー効率や素子動作の安定性についての議論が活発である。

有機 EL 素子や有機太陽電池のパフォーマンスを担うのは、発光面・受光面内における発光・発電に至る素過程でのキャリア挙動である。そのため、素子面内で生じる局所的なキャリア挙動の測定および解析法の確立は重要である。一般的には、電気的測定（電流電圧測定、インピーダンス分光測定、過渡電流測定等）を用いて発光や発電に至るキャリア挙動の評価は間接的に行われる。すなわち、素子全体を流れる電流を測定し、キャリア挙動を解析する。そのため、有機 EL 素子や有機太陽電池のパフォーマンスで重要となる局所的な素子面内の実空間でのキャリア挙動の計測および解析を行うことは測定原理上、困難である。加えて、各有機層内のキャリア挙動の理解には、電流の基本式 $j = en\mu E$ (en : キャリア密度、 μ : 移動度) に立ち返って考えると、電界 E を測定することが重要であるが、電極仕事関数差で生じる電界、電極と有機膜界面で発生する電界、有機層内のトラップ電荷による電界、有機積層界面の蓄積電荷による電界など、電界の要因は様々である。以上より、一般的な電流測定手法で直接的に積層構造

素子内のキャリアの動きを評価することは非常に困難である。

2. 研究の目的

光学的測定手法と電気的測定手法の利点を兼ね備えたキャリア挙動の測定手法を提案し、有機 EL 素子や有機太陽電池の発光面・受光面内で生じる発光や発電に至る素過程におけるキャリア挙動の計測手法を確立し、有機 EL 素子や有機太陽電池の劣化現象の解析について素子面内で生じる局所的なキャリア挙動を考慮した解析を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

より詳しく有機 EL や有機太陽電池の動作や劣化に至る現象を明らかにするには、素子面内における各位置での電荷の動きを電荷が発する電界の測定に基づく電界分布と界面電荷分布測定他にも、光励起により生じる電荷の動きである光電流、各有機層の電気的特性、光励起で生じるフォトルミネッセンス(PL)や電流励起によるエレクトロルミネッセンス(EL)から各有機層の有機材料の光学的特性、それらを合わせて総合的に解析することが必要である。しかし、先に述べたように、一般的な電気的測定手法では全電流を測定しているため、素子面内における各位置での各有機層の物性を知ることはできない。そこで申請者は、図 1 に示すように、顕微光励起インピーダンス分光測定、顕微 PL・EL スペクトル測定および顕微電界誘起光第 2 次高調波発生測定を組み合わせた新たな素子劣化に至るキャリ

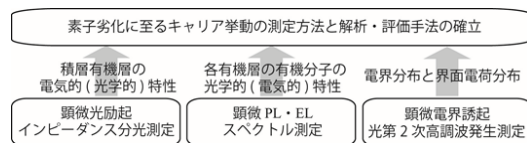


図 1 素子劣化に至るキャリア挙動の解析・評価手法

ア挙動の解析・評価手法の確立を目指した。顕微光励起インピーダンス分光測定では、素子を抵抗 R やキャパシタンス C などの等価回路で表しキャリア挙動の解析を行うインピーダンス分光(IS)法とレーザーを励起光として素子面内にスポット状に照射することで生じる微小光電流を測定するレーザービーム誘起電流(LBIC)測定を組み合わせ、素子面内の各位置での積層有機層の電気的特性および光学的特性の測定と解析を行う。顕微 PL・EL スペクトル測定では光励起で生じる PL スペクトルや電流励起で生じる EL スペクトルを通じて各有機層の有機分子の化学的変質に伴う劣化現象の解析を行う。顕微電界誘起光第 2 次高調波発生測定では素子面内の各有機層の電界分布や界面電荷分布からキャリア挙動の解析を行う。これらの測定手法を組み合わせ有機 EL 素子や有機太陽電池の発光面内や受光面内において生じる発光や発電に至る素過程(有機 EL 素子では電荷注入、輸送、蓄積、再結合・EL 発光、有機太陽電池ではエキシトン生成、エキシトンの電荷分離、分離した電荷の外部への取り出し)についての計測手法の構築、素子劣化に至るキャリア挙動の解析・評価手法の構築を目指した。

4. 研究成果

(1)軸対称偏光を用いた顕微 EFISHG 測定による有機 EL 素子の電荷挙動の面内評価

軸対称偏光パルスレーザーを用いた顕微 EFISHG 測定を用いて 2 層積層有機 EL (IZO/ α -NPD/Alq₃/Al)素子の発光面内の α -NPD 層の電界強度分布を測定し、有機積層界面に形成される蓄積電荷分布を評価可能なことを示す。図 2 に軸対称偏光パルスレーザーを用いた顕微 EFISHG 測定装置の概要を示す。測定の詳細は割愛するが、 α -NPD 層の電界を選択的に評価するためにパルスレーザーの波長は 820 nm とした。 α -NPD 層から発生した波長(410 nm)の SH 光の光強度を測定す

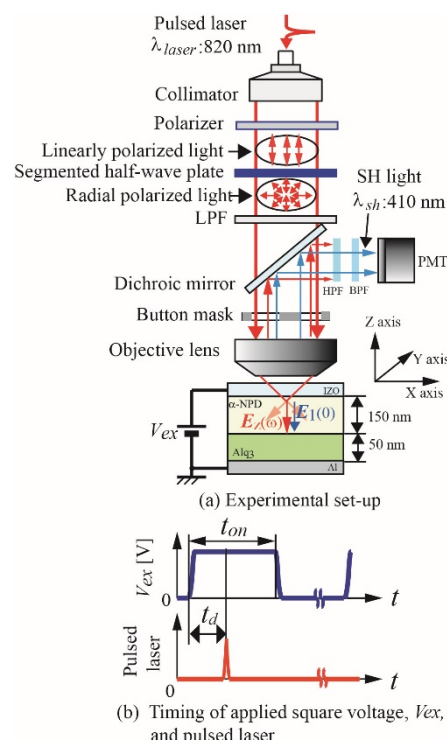


図 2 軸対称偏光を用いた顕微 EFISHG 測定系

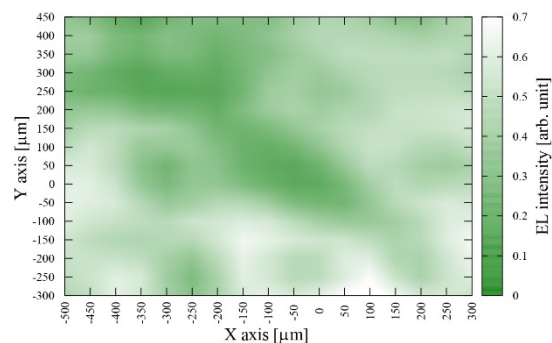


図 3 輝度劣化後の EL 発光強度分布

ることで α -NPD 層の膜厚方向に形成される電界を知ることができる。

発光面内に生じた非発光部を中心に含む領域(X 軸方向に 800 μm 、Y 軸方向に 750 μm 、間隔は 50 μm)についての EL 発光強度分布の測定結果を図 3 に示す。

続いて、2 層積層有機 EL (IZO/ α -NPD/Alq₃/Al)素子の発光面内における電荷挙動の理解に重要な α -NPD 層と Alq₃ 層の界面に生じる界面蓄積電荷量分布についての測定について説明する。本実験では界面蓄積電荷量分布を計算するために二通りの電界測定を行った。一つ目は、電極からの電荷注入および発光が生じない電極電荷充電時間における α -NPD 層の Laplace 場状態での電界の測定結

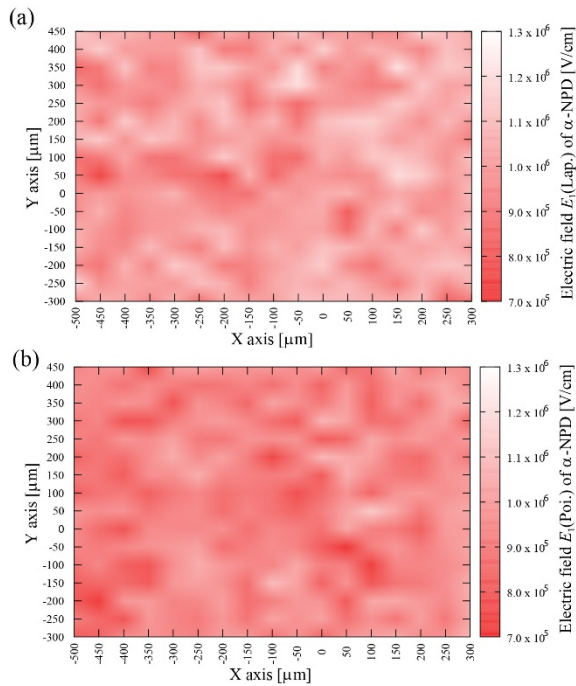


図 4 α -NPD 層の面内電界強度分布

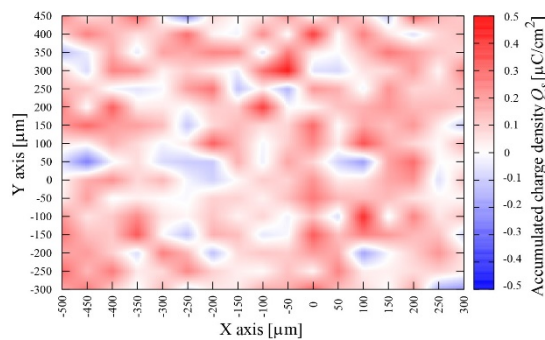


図 5 界面蓄積電荷分布

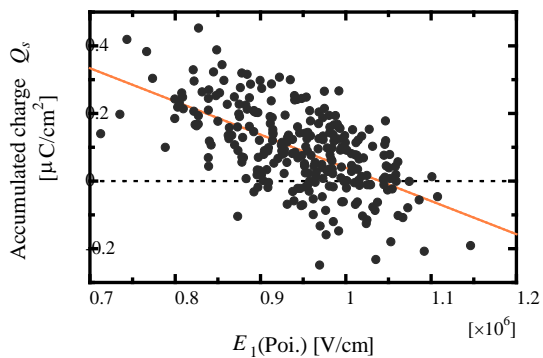


図 6 発光時の電界強度と界面蓄積電荷の関係

果を図 4(a)に示す。使用した電圧波形とパルスレーザーの条件は外部電圧 V_{ex} (10 Hz, $V_{on} = +22$ V, $t_{on} = 10$ μ s)、レーザー照射遅延時間 $t_d = 1$ μ s である(図 2(b))。二つ目は、EL 発光時の Poisson 場状態での α -NPD 層の電界を測定した結果を図 4(b)に示す。測定条件は外

部電圧 V_{ex} (10 Hz, $V_{on} = +22$ V, $t_{on} = 50$ ms)、レーザー照射遅延時間 $t_d = 40$ ms である(図 2(b))。 α -NPD 層の電界強度分布の測定結果より、図 4(a)の EL 発光前の Laplace 場では、多数の測定点で 1×10^6 V/cm 以上の電界が α -NPD 層に形成されていることがわかる。一方で、図 4(b)の EL 発光時の α -NPD 層の電界強度分布の測定結果では、全体的に電界緩和が見られ、平均して約 0.2×10^6 V/cm の緩和が生じている。先に得た二つの α -NPD 層の電界分布より α -NPD 層と Alq₃ 層の界面に形成された界面蓄積電荷分布の計算を行った結果を図 5 に示す。界面蓄積電荷 Q_s の計算は $Q_s = (C_1 + C_2)d_1\Delta E_1$ とした。ここで、 ΔE_1 は各位置で Laplace 場での電界強度を Poisson 場での電界強度から引いた値である。結果より、場所により正孔や電子が多く蓄積した状態で分布していることが明らかになった。さらに、図 6 に EL 発光時の α -NPD 層の電界強度分布(図 4(b))と蓄積電荷分布(図 5)より、電界と界面電荷の関係性について示す。結果は、 α -NPD の電界が強くなるにしたがって界面蓄積電荷量 Q_s は正から負に変化することがわかった。

(2) LBIC 測定による膜厚構成の異なる 2 層積層有機太陽電池の電荷挙動評価

p 型有機半導体材料として広く用いられている Pentacene と n 型有機半導体材料である C60 を用いた 2 層積層有機太陽電池をターゲットとして、最大電力を得るためには各有機層の膜厚構成をどうすべきか実験的に明らかにした。その為に、ソーラーシミュレータを用いた電流電圧電力特性を評価、さらに、その要因について詳しく調べるために各素子の光電流分布について LBIC 測定を実施して考察を行った。

図 7 に 2 層積層有機太陽電池として作製した ITO /Pentacene/C60/Al の素子構造を示す。ここで、本実験では、Pentacene 層と C60 層の合計膜厚を 200 nm に統一して、Pentacene

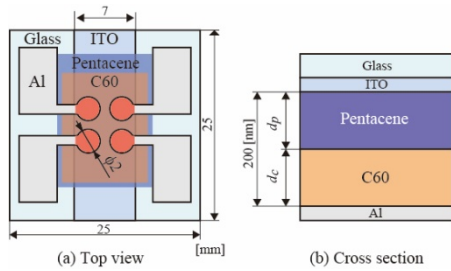


図 7 膜厚構成の異なる

2層積層有機太陽電池の構造

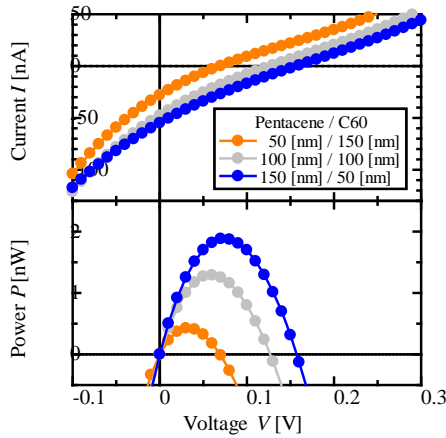


図 8 電流電圧および電力特性

層の膜厚 d_p と C60 層の膜厚 d_c を変化させた。具体的には、Pentacene 層と C60 層の膜厚構成について Group 1 を $d_p=50$ nm と $d_c=150$ nm、Group 2 を $d_p=100$ nm と $d_c=100$ nm、Group 3 を $d_p=150$ nm と $d_c=50$ nm とした。

ソーラーシミュレータを用いて測定した膜厚構成の異なる 2 層積層有機薄膜太陽電池の電圧電流特性と電力特性を図 8 にまとめた。Pentacene 層の膜厚が増加する従い開放電圧 V_{oc} や短絡電流 I_{sc} が大きくなり、電力も高くなっている。

図 9 に構築した LBIC 測定装置の概要図を示す。この装置は、光学系と X-Y ステージ制御部、電流計測部から成る。LBIC 測定では Pentacene 層の状態を探るために照射光波長として 668.5 nm を使用した。一方、C60 層の状態を探るために使用する照射光波長は 448.5 nm とした。

各膜厚構成における 2 層積層有機太陽電池に対して行った LBIC 測定による照射光波長

448.5 nm と 668.5 nm での光電流分布の結果について図 10 に示す。全体の傾向として、グループ 3(Pentacene (150 nm)/C60 (50 nm)) では、両波長共に円形状の発電面内で高い光電流分布が観測された。図 10(a) に示す結果より C60 層の膜厚が 150 nm と Pentacene 層の 50 nm と比べ 3 倍も厚いにもかかわらず 448.5 nm の光電流は 668.5 nm と比べて小さくなっている。この要因として光照射で生じた励起子の拡散長が考えられる。C60 層内の励起子拡散長は 40 nm という報告が有る^①。従って、150 nm という励起子拡散長より厚い膜では励起子が電荷分離する Pentacene 層と C60 層の界面から拡散長以上離れた場所で生成された励起子の電荷分離確率が低下する。従って、C60 層の界面から離れた位置で 448.5 nm の光を吸収したとしても電荷分離できない

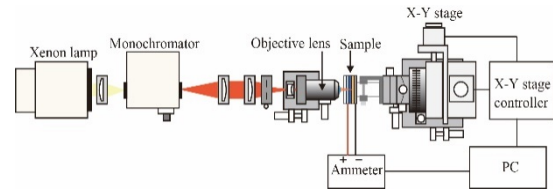


図 9 構築した LBIC 測定系

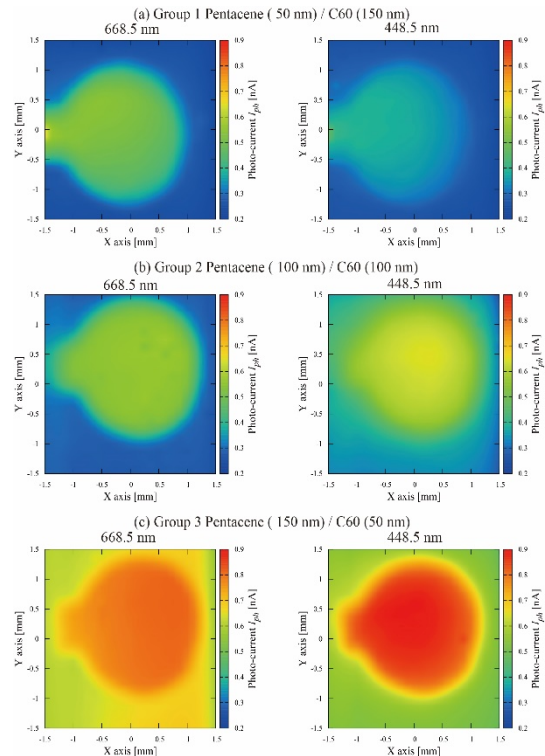


図 10 LBIC 測定による光電流分布

いため光電流値が低下したと考えられる。また、膜厚が薄く成ると徐々に 448.5 nm での光電流が高くなることから励起子拡散長が寄与していることが言える。一方で Pentacene 層内での励起子拡散長は 65 ± 16 nm と報告されている^②。ゆえに、膜厚が 50 nm では Pentacene の励起子拡散長と比べて同程度であり、膜全体で生じた励起子を界面で電荷分離させることが可能であることから高い光電流を得ることができると考えられる。

<引用文献>

- ① 篠原 久典、齋藤 弥八、「フラーレンとナノチューブの科学」、名古屋大学出版会、2011、108-109
- ② S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 2004, 5427

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 3 件)

- ① Atsuo Sadakata, Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, A Novel Microscopic Analyzing System for Characterizing Organic Light-Emitting Diodes Using EFISHG and LBIC Measurements, *Electron. Commun. Jpn*, 査読有, Vol. 100, 2017, pp. 76-83, DOI: doi.org/10.1002/ecj.12017
- ② 貞方 敦雄, 田口 大、間中 孝彰、岩本光正、EFISHG および LBIC 測定を用いた有機 EL 素子の顕微解析装置の開発、電気学会論文誌 A(基礎・材料・共通部門誌)、査読有、Vol. 137、2017、pp. 128-134、DOI:doi.org/10.1541/ieejfms.137.128
- ③ 平野 友保、貞方 敦雄、田口 大、間中孝彰、岩本 光正、積層有機薄膜太陽電池素子の光起電力の面内分布: 軸偏光 EFISHG 顕微測定による電界分布とレーザー光誘起電流測定による電流分布の比較、電子情報通信学会技術報告、査読無し、Vol. 115(255)、2015、pp. 35-40、DOI 無し

[学会発表] (計 8 件)

- ① 貞方 敦雄、膜厚構成の異なる二層積層有機太陽電池の LBIC 測定を用いた特性評価、2018、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

- ② Atsuo Sadakata, Analyzing Carrier Behavior in Double-layer Organic Photovoltaic Cells with Different Organic Film Thickness Composition using Laser Beam Induced Current Measurement, 2017, 10th International Symposium on Organic Molecular Electronics

- ③ Atsuo Sadakata, Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, Analyzing of the Relation between Two-dimensional Electric Fields and Accumulated Charge Density in Organic Light-Emitting Diodes using a Novel Microscopic EFISHG Measurement, 2016, 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2016)

- ④ Atsuo Sadakata, Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, A Nobel Microscopic Analyzing Measurement System for Characterizing of Organic Light-Emitting Diodes using EFISHG and LBIC Measurements, 2016, The 16th International Discussion and Conference on NICE device

- ⑤ 貞方 敦雄、田口 大、間中 孝彰、岩本光正、EFISHG 測定を用いた有機 EL 素子の動作解析、2016、平成 28 年電気学会全国大会

- ⑥ 平野 友保、貞方 敦雄、田口 大、間中孝彰、岩本 光正、積層有機薄膜太陽電池素子の光電力の面内分布 ~軸偏光 EFISHG 顕微測定による電界分布とレーザー光誘起電流測定による電流分布の比較~、2015、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会

- ⑦ Atsuo Sadakata, Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, Evaluation of Electroluminescence and Photo-Current of OLEDs by Microscopic Images of Electric Field and Current Density Distributions, 2015, The 15th International Discussion and Conference on NICE device

- ⑧ 平野 友保、貞方 敦雄、田口 大、間中孝彰、岩本 光正、レーザー光誘起電流(LBIC)と軸偏光 EFISHG 顕微鏡による IZO/pentacene/C60/Al 太陽電池の光起電力効果の面内分布の評価、2015、第 76 回 応用物理学会秋季学術講演会

6. 研究組織

(1) 研究代表者

貞方 敦雄 (SADAKATA, Atsuo)
九州産業大学・理工学部・講師
研究者番号: 50725257