

## エネルギー変換・輸送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 (工学部電気学科)

一野祐亮 (工学部電気学科)

### 研究成果の概要

熱活性化遅延蛍光材料(TADF)やリン光材料を利用したハイパフォーマンス有機 EL 素子が実用化されている。これらの素子では励起子効率が原理上 100%となるので、大幅に内部量子効率がほぼ 100%となるため、外部量子効率 20%を超える素子も実現されている。一般的に一重項準位の低い材料にフェルスター機構によりエネルギー失活が生じるが、三重項準位が活用されるハイパフォーマンス有機 EL では、一重項準位より低い三重項準位とのエネルギー関係にも配慮した設計する必要がある。この場合には、発光層以外に電荷輸送層などの周辺材料との関係も考えなければならない。ここでは励起子阻止層を正孔輸送層と発光層の間に挿入した素子を作製して、その影響について評価した。励起子阻止層 mCP 10nm を導入する際に、正孔輸送層の膜厚を 10 nm 程度薄くすることにより、正孔輸送能はほとんど妨げられない。これを導入することにより、外部量子効率を 1.5 倍とし、ロールオフを低減できることを確認した。

**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、TADF、励起子阻止、三重項準位、太陽電池、高温超伝導

### 1. 研究開始当初の背景

脱炭素社会を目指し、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ると共に、地震や台風などの自然災害が多い日本では、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、2000年頃にはリン光材料が発表され、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、

現在実用化が進んでいる。有機材料のキャリア再結合では、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、内部量子効率 max 25%、外部量子効率が max 5%と低かった。リン光材料では、重原子効果を利用して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。これにより内部量子効率を max 100%を実現できる。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100%、加えて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、励起子阻止層を正孔輸送層と発光層の間に挿入した素子を作製して、その影響について評価した。

### 3. 研究の方法

#### (1) TAPC 単層試料と積層試料の作製と評価

TAPC 単層試料、TAPC/mCP 積層試料を作製し、評価する。ITO 電極に FSAM 修飾を行うと TAPC に対してオーミック注入が得られる。本素子構成では、正孔電流を主とした空間電荷制限電流として評価できる。

#### (2) TADF 材料 4CzIPN を利用した素子作製と評価

有機 EL 素子構造は、ITO/FSAM/TAPC(40nm)/mCP(0 or 10 nm)/4CzIPN:mCBP(30nm)/TPBi(50nm)/LiF/Al である。すべて真空蒸着法で作製した。

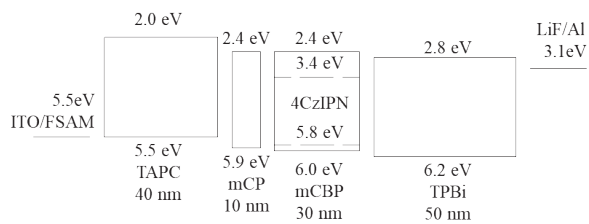


図 1 試料のエネルギーバンドダイアグラム

#### (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システム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, ケースレーインズツルメンツ(株)) と、輝度計 (BM-9, (株)TOPCON) を用いた。

### 4. 研究成果

図 2 は正孔輸送側を素子化した際の正孔輸送能を評価したものである。TAPC と mCP の間には 0.4 eV の注入障壁があるが、mCP 層が挿入されても膜厚が同程度であれば、ほとんど差がなく正孔輸送ができることが確認できた。

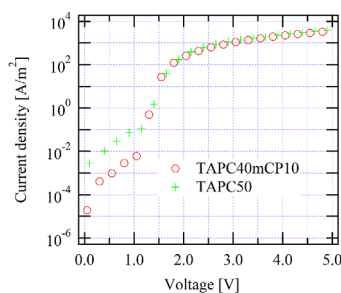


図 2 ITO/FSAM/TAPC(50 or 40 nm)/mCP(0 or 10 nm)/Al の電流密度-電圧特性の比較

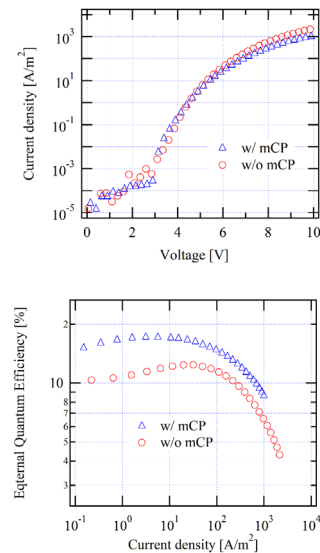


図 3 ITO/FSAM/TAPC(40 nm)/mCP(10nm)/4CzIPN:mCBP (20mol%, 30 nm)/ TPBi (50 nm)/ LiF (0.7 nm)/ Al (上) と ITO/FSAM/TAPC (50nm)/4CzIPN:mCBP (20mol%, 30nm)/ TPBi (50 nm)/ LiF (0.7 nm)/ Al(下)の外部量子効率  $\eta_{\text{ex}}$  -  $J$  特性

図 3 の電流密度電圧特性ではほとんど同じ特性を示すが、6V 以上では mCP を挿入しない試料の方が電流が大きい。TAPC 単層の正孔輸送過程は空間電荷制限電流によって支配されるが、mCP 層を挿入した場合には mCP 層をトンネルして mCBP 層に輸送されている。そのため、大きな正孔注入障壁があっても正孔が mCBP に輸送されているものの必ずしも効果的に輸送されていないことを示唆している。一方、電流に対する外部量子効率はかなり差が生じ、mCP を挿入した素子の方が 1.5 倍ほど大きい。また電流に対するロールオフの程度も小さくなり、改善されていることが分かった。TAPC と 4CzIPN との間で励起錯体が形成されたため外部量子効率が減少したと考えられる。

以上より、励起子阻止層 mCP の役割について明らかになった。

### 5. 本研究に関する発表

(1) 森 竜雄 佐藤 涼 一野祐亮 清家善之、  
「4CzIPN-TADF 素子の発光特性への励起子阻止層の影響」電子情報通信学会総合大会、芝浦工業大学大宮キャンパス、C-13-3, (2023.3.7-10)

- (2) 久保雪史 鎌田寛己 中島洋拓 一野祐亮 清家善之 森 竜雄、「塗布コーターRLC を利用した小面積ペロブスカイト膜の作製最適化」、第70回応用物理学会春季学術講演会、上智大学四谷キャンパス、18a-PB01-21 (2023.3.15-18)
- (3) 一野 祐亮 森 竜雄 清家 善之、「液相介在型薄膜結晶成長法を用いた酸化物超伝導薄膜作製時における不純物絶縁体の自己組織化挙動のシミュレーション」[招待講演]、電気学会誘電・絶縁材料研究会、アイランドホテル浦島、DEI-2023-020 (2023.1.19)
- (4) 橋本満敏 清家 善之 森 竜雄 一野 祐亮、「高密度な直線的BaHfO<sub>3</sub>ナノロッドを導入したYBCO薄膜の成膜プロセス及び超伝導特性の評価」、電気学会誘電・絶縁材料研究会、アイランドホテル浦島、DEI-2023-019 (2023.1.19)
- (5) 大山 航平 清家 善之 森 竜雄 一野 祐亮、「Nd:YAG レーザーを用いたPLD法によるIBADテープ上へのYBCOエピタキシャル薄膜の作製に関する研究」、電気学会誘電・絶縁材料研究会、アイランドホテル浦島、DEI-2023-018 (2023.1.19)
- (6) 石塚敬太 清家善之 森 竜雄 一野祐亮、「大面積均一化 YBCO 超伝導エピタキシャル薄膜の作製技術開発」、電気学会誘電・絶縁材料研究会、アイランドホテル浦島、DEI-2023-017 (2023.1.19)
- (7) 坂倉 忠大 清家 善之 森 竜雄 一野 祐亮、「混晶 REBCO 超伝導薄膜の Nd:YAG-PLD 法による作製と超伝導特性の評価」、電気学会誘電・絶縁材料研究会、アイランドホテル浦島、DEI-2023-016 (2023.1.19)
- (8) 五十川裕哉 一野祐亮 森 竜雄 清家善之、「CA/CuSCN 誘電体ミラーのアニール特性」、電子情報通信学会 OME 研究会/電気学会誘電・絶縁材料研究会、アイランドホテル浦島、OME2022-67/DEI-23-007 (2023.1.18)
- (9) 中島洋拓 一野祐亮 清家善之 森 竜雄、「ペロブスカイト太陽電池の膜質改善と太陽電池特性について」、電子情報通信学会 OME 研究会/電気学会誘電・絶縁材料研究会、アイランドホテル浦島 OME2022-66/DEI-23-006 (2023.1.18)
- (10) 田中一成 一野祐亮 森 竜雄 清家善之、「ペロブスカイト太陽電池における活性層成膜のスプレートリ

- ートメント技術」、電子情報通信学会 OME 研究会/電気学会誘電・絶縁材料研究会、アイランドホテル浦島、OME2022-65/DEI-23-005 (2023.1.18)
- (11) T. Mori, "Study on Carrier Injection and Transport in a TADF-based OLEDs [Invited]", The 14<sup>th</sup> Asian Conference on Organic Electronics (A-COE2022), Online, Japan, Dec. 6-9 (2022) B-1-3
- (12) Y. Isogawa, Y. Ichino, T. Mori, Y. Seike, "Fabricating Dielectric Mirrors for Perovskite Solar Cell Applications", 12th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2022), TIT Suzukakedai Campus, Yokohama, Japan May 26- 28 (2022) P-30.
- (13) I. Tanaka, Y. Ichino, T. Mori, Y. Seike, "Investigation of MAPbI<sub>3</sub> layer deposition using spray treatment", 12th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2022), TIT Suzukakedai Campus, Yokohama, Japan May 26- 28 (2022) P-20.
- (14) Y. Nakashima, Y. Ichino, Y. Seike, T. Mori, "Fabrication and Characterization of Perovskite Solar Cells Using Mixture Solvent", 12th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME 2022), TIT Suzukakedai Campus, Yokohama, Japan May 26- 28 (2022) P-19.