

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：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550213

研究課題名(和文) *in situ*非線形分光による有機金属界面分子配向と界面相互作用の研究研究課題名(英文) Molecular orientation and the interaction between metal-organic interfaces probed by *in situ* nonlinear spectroscopy

研究代表者

宮前 孝行 (Miyamae, Takayuki)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号：80358134

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：界面に存在する分子を選択的に励起できる2波長可変和周波発生(SFG)分光法により、有機界面や実動作する有機デバイスの埋もれた有機層のその場解析を進めた。有機EL材料を用いた埋もれた界面のSFG計測では、金属と有機材料界面における電荷移動による相互作用を確認できた。また有機EL実デバイスと同じ構成の素子を用いて、有機EL素子を駆動した際の内部電荷の状態をその場計測することに成功した。さらに有機薄膜太陽電池材料界面のSFG計測において、試料加熱により表面に高分子鎖の結晶性の向上とそれに伴う共役系の伸張が確認できた。

研究成果の概要(英文)：We investigated buried organic interfaces and the organic light emitting diode (OLED) interfaces using sum-frequency generation (SFG) vibrational spectroscopy with visible wavelength tunability. In the organic light emitting material interfaces, we found that charge transfer state between the metal and the organic materials were formed at the organic functional material/metal interfaces. By applying the doubly resonant SFG technique to the OLED devices, we succeeded to probe the buried organic layers in the multi-layered OLED device during operation. We also performed the characterization of the PCBM: P3HT surfaces and their thermal annealing effect using doubly-resonant SFG spectroscopy. We found that the extent of the π -conjugation length are expanded at the surface by the thermal annealing.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：表面・界面 和周波発生 有機EL 有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機デバイスのキャリア注入・輸送特性に大きくかわる有機界面の研究は、光電子分光を用いた界面電子構造の研究を中心として進められてきた。しかしながら光電子分光では実際のデバイスで用いられる埋もれた界面を選択的に測定することはできず、また実動作するデバイスにおける有機各層の挙動を分子レベルでその場計測できる手法はごく限られている。

2. 研究の目的

本研究では、有機デバイスのキャリア注入特性に関わる有機/金属接合界面の分子配向と界面バンドギャップを実験的に評価、解析するため、界面選択的な和波発生 (SFG) 分光において、可視励起光を波長可変化した 2 波長可変 SFG 分光による埋もれた有機界面のその場計測を行う。有機 EL など用いられる有機材料はそれぞれ特有の光学吸収を持っており、SFG 分光で可視光波長を適切に選択することで見たい有機材料の界面の情報を共鳴的に増大させることが可能である (2 重共鳴 SFG と呼ばれる)。この 2 波長可変 SFG を用いて金属と有機物の埋もれた界面のその場計測を行い、(1)有機/金属界面形成時の電気二重層の起源の解明、(2)金属界面における発光・電子輸送材料の分子配向と反応挙動、(3)EL 素子特性向上に用いられる絶縁層を有機/電極界面間に挿入した際の分子配向変化と反応機構、(4)実デバイス構造を有する積層構造を持つ素子を作製し、電圧印可時の素子内部のその場計測を行い、有機デバイスの埋もれた界面の電荷移動機構を分子レベル明らかにしていく。

3. 研究の方法

(1) 研究代表者が所有する 2 波長可変 SFG による 2 重共鳴効果により、真空蒸着した有機材料と金属界面の界面相互作用を系統的に解析していく。また実デバイスで用いられる、「有機物の上に金属を蒸着した界面」と「金属上に蒸着した界面」の本質的な違いを明らかにする。

(2) 実デバイス構造を有する有機 EL 素子を用いて、素子に電圧を印可した際の有機各層の挙動、並びに素子内部に発生する電荷分布を明らかにする。SFG 分光は 2 次の非線形分光であるが、試料に電圧を印可すると、印可された電場に応じて SFG 信号強度が変化することが知られている。これは電解誘起と呼ばれる効果であるが、この電解誘起効果を利用すると、素子内部のどの層に電荷が蓄積しているかを非破壊でその場計測することが可能である。実デバイスと同じ構成をもつ有機 EL 素子を作製し、実際に電圧を印可しながら SFG 測定を行うことで素子内部の電荷挙動をその場計測し、素子の動作機構を明らかにしていく。

(3) 有機薄膜太陽電池材料界面に 2 重共鳴 SFG 分光を適用し、試料加熱による表面構造の変化とその特性との相関を系統的に調べる。

4. 研究成果

(1) 有機 EL 材料界面の 2 重共鳴 SFG 分光
有機 EL において電子輸送、発光材料として広く用いられるアルミキノリン錯体 (Alq_3) について、Al 蒸着膜上に Alq_3 を真空蒸着した際の Alq_3 と Al 界面、 Alq_3 蒸着膜上に Al を蒸着した際の Al と Alq_3 界面、 Alq_3 と Al の間にフッ化リチウム (LiF) を挿入した際の界面、それぞれについて 2 重共鳴 SFG 分光による解析を進めた。の Alq_3 と Al 界面は通常の Alq_3 分子の振動が見られたが、の界面では Alq_3 の電子吸収が変化して、2 重共鳴効果が小さくなった。これは Al と Alq_3 が化学的な相互作用を起こしているために Alq_3 の光学吸収が変化したことによって引き起こされたと考えた。また においては Alq_3 の C=C 伸縮が低振動数側へシフトする挙動が見られたが、このことは界面で LiF が分解し単離した Li が Alq_3 に電荷を与えたことによるものである。このように 2 重共鳴 SFG を用いることで、界面の化学的な挙動の非破壊でその場計測することに成功した。

(2) 有機 EL 実デバイスの電解誘起 SFG

実動作する多層積層の燐光型有機 EL 素子を用いて、素子に電圧を印可した際の SFG スペクトルの電圧依存性の測定を行った。可視光励起波長を 460nm にして測定を行ったところ、素子に順バイアスを印可すると、ホール輸送材料に特徴的な SFG スペクトルが顕著に現われ、印可電圧に応じて強度増加が見られた。また素子に逆バイアスを印可した際には、電子輸送材料に特徴的な SFG 信号の増強が見られた。これらは有機各層に特徴的な光学吸収による 2 重共鳴効果と電解誘起効果で説明することができ、素子に順バイアスを印可した際には、ホール輸送層に電荷 (ホール) の蓄積が起こっていることが明らかになった。

(3) 有機太陽電池材料界面の熱処理効果の検証

有機薄膜太陽電池で多く用いられるポリ (3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) とフルーレン誘導体 (PCBM) 混合膜では製膜後の加熱処理によって発電効率が向上することが知られているがその界面構造と加熱硬化との関連については不明であった。SFG 分光で調べたところ、加熱により界面での P3HT の光学吸収が長波長側へ伸びていることが確認できた。これは P3HT の結晶性が向上し、界面での 共役系が広がっていることを示している。これによりキャリアの移動度と光学吸収範囲が界面でも広がったため太陽電池としての特性が向上していると結論付けた。

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 9 件)

C. Urata, B. Masheded, D. F. Cheng, D. F. Miranda, G. J. Dunderdate, T. Miyamae, and A. Hozumi, "Why Can Organic Liquids Move Easily on Smooth Alkyl-Terminated Surfaces?", *Langmuir*, 査読有, **30** (2014) 4049-4055. DOI: 10.1021/la500548v

T. Miyamae and T. Tokizaki, "Feasibility Study for Near-Field Optical Sum-Frequency Generation Spectroscopy using a Metal Coated Fiber", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 査読有, **11** (2013) 76-79. DOI: 10.1380/ejsnt.2013.76

宮前孝行, 「和周波発生分光法による界面評価」*接着の技術*, 査読無, **32** (2013) 44-48.

T. Miyamae, N. Takada, and T. Tsutsui, "Probing buried organic layers in organic light-emitting diodes under operation by electric-field-induced doubly resonant sum-frequency generation spectroscopy". *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, **101** (2012) 073304. DOI: 10.1063/1.4746273

伊藤裕治、河合哲司、安田章廣、宮前孝行, "SFG 分光法を用いたソフトコンタクトレンズ材料/水界面の構造解析", *高分子論文集*, 査読有, **69** (2012) 27-32. DOI: 10.1295/koron.69.27

宮前孝行, 和周波発生分光による界面の分析評価・解析, *Polyfile*, 査読無, **49** (2012) 38-42.

宮前孝行, 和周波発生(SFG)分光による有機界面の解析 埋もれた界面を探る計測技術, *O Plus E*, 査読無, **33** (2011) 155-159.

T. Ishiyama, A. Morita, and T. Miyamae, "Surface Structure of Sulfuric Acid Solution Relevant to Sulfate Aerosol: Molecular Dynamics Simulation Combined with Sum Frequency Generation Measurement", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **13** (2011) 20965-20973. DOI: 10.1039/C1CP21920K

T. Miyamae, E. Ito, Y. Noguchi, H. Ishii, "Characterization of the interactions between Alq₃ thin films and Al probed by two-color sum-frequency generation spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **115** (2011) 9551-9560. DOI: 10.1021/jp201051h

[学会発表](計 26 件)

宮前孝行 界面和周波発生法による有機デ

バイスにおける層界面の構造評価", 産総研計測フロンティア研究部門第 32 回公開セミナー, 2014 年 2 月 10 日, つくば.

T. Miyamae, Probing Buried Organic Interfaces using Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy", 3rd NANOTECH-NRI Joint Workshop, 2014 年 1 月 28 日, つくば.

宮前孝行, 下位幸弘, 2 重共鳴 SFG 分光による P3HT:PCBM パルクヘテロ接合薄膜表面の熱処理効果, 第 33 回表面科学学術講演会, 2013 年 11 月 28 日, つくば.

T. Miyamae and Y. Shimoi, Surface Structural Study of PCBM:P3HT thin films by Sum-Frequency Generation Spectroscopy, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2013 年 11 月 7 日, つくば.

宮前孝行, 下位幸弘, 二重共鳴 SFG 分光による PCBM:P3HT 薄膜表面の解析, 第 74 回応用物理学学会秋季学術講演会 2013 年 9 月 17 日, 同志社大学.

宮前孝行, 二重共鳴和周波発生分光を用いた有機薄膜の解析, 第 74 回応用物理学学会秋季学術講演会 2013 年 9 月 17 日, 同志社大学.

宮前孝行, 下位幸弘, PCBM:P3HT 薄膜界面の二重共鳴 SFG 分光, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 24 日, 京都.

T. Miyamae and Y. Shimoi, Characterization of PCBM:P3HT Thin Film Interfaces by Doubly-Resonant Sum-Frequency Generation Spectroscopy, KJF International Conference 2013 on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF 2013), 2013 年 8 月 31 日, Busan, Korea.

宮前孝行, 高田徳幸, 筒井哲夫, 電界誘起 2 重共鳴和周波分光による多層有機 EL 素子の解析, 有機 EL 討論会第 15 回例会, 2012 年 11 月 21 日, 島根.

宮前孝行, 和周波発生分光法による界面評価 日本接着学会講習会 2013 年 01 月 25 日, 東京.

宮前孝行, 有機高分子の界面の先端分析, 第日本ゴム協会 24 回エラストマーの補強研究分科会, 2012 年 12 月 12 日, 東京.

T. Miyamae, Probing surfaces and interfaces using sum-frequency generation spectroscopy, International Mini-symposium on Surface and Interface for Engineering Neo-Biomimetics, 2012 年 10 月 18 日, Nagoya.

T. Miyamae, T. Ishiyama, A. Morita, SFG and MD simulation study of aqueous sulfuric acid solution surfaces, 14th International Conference on Vibrations at Surfaces, 2012 年 09 月 26 日, Kobe.

宮前孝行, 高田徳幸, 筒井哲夫, 多層有機

EL 素子の電界誘起 2 重共鳴 SFG 分光, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 09 月 20 日, 東京.

宮前孝行、高田徳幸、筒井哲夫、実動作下の多層有機 EL 素子の 2 重共鳴 SFG 分光, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 09 月 11 日, 愛媛.

宮前孝行、和周波発生分光を用いた高分子表面・界面分析, 高分子学会第 30 回高分子表面研究会講座, 2012 年 07 月 06 日, 東京.

宮前孝行、和周波発生分光による埋もれた固体界面の測定, 日本表面科学会第 72 回表面科学研究会「和周波発生分光法による表面・界面計測」, 2012 年 03 月 19 日, 東京.

宮前孝行、和周波発生分光による有機界面の挙動, 高分子学会高分子基礎物性・高分子計算機科学合同研究会, 2012 年 03 月 14 日, 東京.

宮前孝行、SFG 分光による界面の解析—固液界面、極微界面—, 第 5 回 SFG 研究会, 2012 年 03 月 10 日, 仙台.

宮前孝行、マイクロサイズの共振器を用いた極微センシング技術, 第 4 回産総研ナノシステム連携促進フォーラム, 2012 年 02 月 02 日, 秋葉原.

⑳ T. Miyamae, K. Tsukagoshi, W. Mizutani, Two-Color Sum-Frequency Generation Study for Buried Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) Interfaces, 6th International Symposium on Surface Science, 2011 年 12 月 14 日, Tokyo.

㉑ 宮前孝行、石山達也、森田明弘、硫酸水溶液表面の解離状態, 表面界面スペクトロスコープ 2011, 2011 年 12 月 03 日, 三浦市.

㉒ 宮前孝行、西村聡、井上貴仁、時崎高志、微小球共振器による化学・バイオセンサー, 第 5 回分子科学討論会, 2011 年 09 月 20 日, 札幌.

㉓ T. Miyamae, Probing Organic/Metal Interfaces using Two-Color Sum-Frequency Generation, Workshop on characterizations for OPV materials and devices, 2011 年 09 月 02 日, Tsukuba.

㉔ 宮前孝行、和周波発生 (SFG) 分光による有機界面の解析, 日本ゴム協会第 172 回ゴム技術シンポジウム, 2011 年 06 月 23 日, 東京.

㉕ 宮前孝行、伊藤英輔、野口裕、石井久夫、Two-color SFG 分光による Alq₃/Al 界面の解析, 有機 EL 討論会第 12 回例会, 2011 年 06 月 30 日, 東京.

〔図書〕(計 5 件)

宮前孝行 他、NTS、高分子ナノテクノロジーハンドブック 2014、7.

宮前孝行 他、技術情報協会、ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発、2013、8.

宮前孝行 他、情報機構、in situ 測定/

その場観察実例集、2013、71-77.

宮前孝行 他、テクノシステム、薄膜の評価技術ハンドブック、2013、223-225.

T. Miyamae 他、Intech, "Vibrational Spectroscopy", 2011, 115-140.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

(1) 2012 年 8 月 15 日産総研プレスリリース「発光している有機 EL 素子内部の状態を計測・評価」

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120815/pr20120815.html

(2) 宮前孝行、高田徳幸、発光している有機 EL 素子の内部を計測・評価, 産総研 TODAY, 2013 年, 1 月号, 18.

http://www.aist.go.jp/Portals/0/resource_images/aist_j/aistinfo/aist_today/vol13_01/vol13_01_p18.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮前孝行 (MIYAMAE TAKAYUKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員

研究者番号: 80358134

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者