

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708038

研究課題名(和文)有機薄膜の光学設計自由度の拡張による高効率有機半導体デバイスの追求

研究課題名(英文)Widening of optical design freedom of organic thin films for high-performance organic semiconductor devices

研究代表者

横山 大輔(YOKOYAMA, Daisuke)

山形大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00518821

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体薄膜の屈折率および複屈折の制御範囲を拡張し、それを利用して有機半導体デバイスの特性を向上させることを目的に研究を行った。非晶質有機半導体材料と低屈折率エレクトレット材料との混合による導電性超低屈折率電荷輸送層の新規開発、および非晶質有機半導体の分子配向を利用した複屈折制御により、有機ELデバイスのさらなる光取り出し効率の向上が可能であることを示した。また、成膜法による屈折率・複屈折の差異を分析し、複屈折制御につながる膜形成機構を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we extended the control range of the refractive index and birefringence of organic semiconductor films and applied their techniques to organic semiconductor devices to improve the device performances. We newly developed conductive super-low-index charge transport layers by mixing amorphous organic semiconductors and low-index electret materials, and also controlled the birefringence of amorphous organic semiconductor films using molecular orientation. We showed that the outcoupling efficiency of organic light-emitting diodes can be enhanced by these controls of refractive index and birefringence. Furthermore, we analyzed the dependence of the refractive index and birefringence on fabrication processes, and clarified the mechanism of film formation related to the birefringence control.

研究分野：有機光物理

キーワード：有機半導体デバイス 屈折率 複屈折 エレクトレット 分子配向 有機EL 光取り出し効率 非晶質有機薄膜

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機半導体研究における屈折率制御

近年、有機半導体薄膜を用いた有機光エレクトロニクス研究が国内外で活発に行われている。シリコンを中心とする従来の無機半導体に比べ、有機半導体は軽量でフレキシブル性が高く、材料・プロセスの低コスト化、消費電力の低減、環境適性の向上も望めることから、次世代の光エレクトロニクス材料として高く期待されている。

しかしながら、有機半導体デバイス中の光伝搬を考える上で極めて重要な因子である“有機半導体薄膜の屈折率”については、その制御に向けた試みがこれまでなされておらず、どのような有機半導体材料も一般に透明領域で 1.7~1.8 程度の屈折率を有しているものと考えられてきたため、有機薄膜自身の光学設計については十分な深い議論がなされてこなかった。有機半導体も無機半導体のように屈折率を広範囲で制御することができれば、有機半導体デバイスの光学設計の自由度は格段に広がり、有機 EL 等の既存の有機半導体デバイスの高効率化、さらには有機半導体レーザに向けた光学構造の構築等、有機光エレクトロニクス研究全体を底上げしうる技術につながると期待することができる。

(2) 着想に至った経緯と課題

本研究の開始に至るまで、我々は平滑な界面を持つ非晶質の有機半導体蒸着膜に注目し、その光学異方性を分光エリプソメトリー等により調べ、非晶質膜中の分子配向状態とその制御について数多くの知見を明らかにしてきた。分子配向により膜の屈折率に異方性(複屈折)が生じるため、分子配向を制御することで膜の複屈折を変えられることが明らかとなっていた。これに加え、さらに効果的に有機半導体材料の光学特性を制御するために低屈折率有機材料を混合し、薄膜の低屈折率化が可能であるについても実証を行っていた。

これらの手法を組み合わせ、大きな屈折率制御範囲幅 0.58 を実現していたが、低屈折率化のための材料混合に伴う導電性の著しい低下が見られ、その改善が大きな課題となっていた。また、屈折率・複屈折制御によるデバイス特性の向上に関して、その機構の明確化と向上幅の定量化が必要であった。さらに、実デバイスへの応用展開を念頭に入れ、様々な成膜方法やデバイス作製方法における膜形成機構を明確にし、屈折率・複屈折の制御範囲を見極める必要があった。

2. 研究の目的

上記 1 に記載した背景をふまえ、以下(1)~(3)を目的に本研究を実施した。

(1) 導電性を保持した有機半導体薄膜の屈折率広域制御法の確立

従来は、有機半導体薄膜の屈折率を制御す

るために異種材料を混合した場合、導電性を著しく損なう点が大きな問題となっていた。特に、広く知られる低屈折率材料のほとんどは絶縁物であるため、その混合比率に応じて膜は絶縁物に近づくこととなる。そこで、非晶質有機半導体薄膜と各種低屈折率材料を用いて、導電性を大きく損なうことなく実現できる屈折率の制御範囲を明確にする検討を行った。

(2) 有機半導体薄膜の低屈折率化・複屈折制御による有機 EL 光取り出し効率の向上

有機 EL の光取り出し効率は、デバイス内部の非晶質有機半導体薄膜の屈折率および複屈折に大きく依存する。特に、発光層の屈折率を低減させれば光取り出し効率が向上することが明らかとなっており(理論的な試算済み)、その実現が期待されている。また、発光層を挟む電荷輸送層(電子輸送層およびホール輸送層)の屈折率によっても光取り出し効率が変わることが期待され、有機半導体材料自身の屈折率を新たな光学設計自由度として取り込むことができれば光取り出し効率を向上させることができると考えられる。また、屈折率のみならず、その異方性である複屈折も新たな自由度として活用することができる。有機半導体材料の屈折率・複屈折を制御して光エレクトロニクスデバイスするという着想は過去に例がなかったため、本研究において理論計算および実験の両面で検討を行った。

(3) 成膜法による非晶質有機半導体薄膜の光学特性変化の追跡

近年の有機半導体デバイス研究の進歩に伴い、有機半導体の成膜方法を溶液プロセスにより簡略化してさらなる低コスト化を指向する試みが盛んに進められている。そのため、今後の実デバイスへの応用を視野に入れ、成膜法による有機半導体薄膜の屈折率および複屈折の制御性の差異について明らかにすることが求められる。具体的には、例えば有機 EL デバイスの非晶質有機半導体薄膜は現在主に真空蒸着法によって作製されているが、真空蒸着膜と塗布膜との差異を明確にしていく必要がある。この点を調べるために分析実験を進め、さらに新たな分析手法の開発も行った。

3. 研究の方法

(1) 膜の基礎物性の評価

真空蒸着またはスピコートにより作製した非晶質有機半導体薄膜の膜厚・屈折率・複屈折は、主に多入射角分光エリプソメトリーにより評価した。また、薄膜を透明電極および Al 電極で挟んだ構造を作製し、その電流密度-電圧特性を測定することにより、薄膜の導電性を評価した。膜の非晶性については、AFM 観察および XRD 測定により行った。さらに、膜中の電荷トラップに関する情報を

得るために、インピーダンス分光による分析も行った。

(2) 光学制御デバイス作製のための真空蒸着機的设计と作製

光学設計どおりの薄膜・デバイスを正しく作製するためには、デバイス内の薄膜の膜厚および屈折率を正確に制御する必要がある。特に複数の材料を混合する場合、蒸着速度の変動による混合比の変化が屈折率のずれに直結するため、精密な制御が重要となる。これを行うため、蒸着成膜時に光の透過率をリアルタイム測定できる新たな真空蒸着機を設計・作製し(図1)、これを用いて薄膜およびデバイスの作製・評価の実験を行った。これにより、実験誤差を補償した精密な光学膜厚を実現することができる。

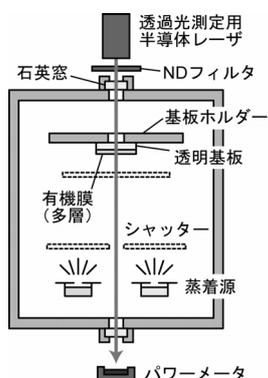


図1. 本研究で設計・作製した精密光学制御用真空蒸着機の模式図(実際は有機蒸着源6源、金属蒸着源2源)

(3) 膜の光学特性の詳細追跡

主に多入射角分光エリプソメトリーを用い、各種非晶質有機半導体材料の真空蒸着膜とスピコート膜の屈折率・複屈折を評価し比較した。また、その違いを生じる要因をさらに深く分析するため、in situ 分光エリプソメトリーによって加熱時の変化をリアルタイムで追跡した。さらにこれらの分析を通じ、薄膜の吸収スペクトルから膜の異方性を定量化する新たな方法を見出し、その手法を用いた評価も行った。

4. 研究成果

(1) 導電性超低屈折率電荷輸送層の開発とそのデバイス応用

① 混合膜に適した高/低屈折率材料の探索

非晶質有機半導体材料の導電性を損なうことなく広い範囲で屈折率制御を行うため、抵抗加熱蒸着により容易に混合が可能な各種高/低屈折率材料を混合する検討を行った。高屈折率材料については、 MoO_3 、 V_2O_5 等の酸化物半導体が比較的高い屈折率($n > 2.0$)を有しており、これらの導電性が高く、かつ抵抗加熱蒸着も容易であることから、本研究に適していることが明らかとなった。

一方、広く知られている低屈折率材料の多くはフッ素含有化合物であり、上述のとおり通常絶縁物である。そのため、混合することによりそのほとんどは導電性の低下につながる。実際に、 AlF_3 、 MgF_2 、 NaF 等の無機フ

ッ化物は低い屈折率($n=1.3\sim 1.4$)を有するが、有機半導体薄膜の屈折率を低減させるに十分な比率で混合すると、顕著な導電性低下が見られた。

しかし、本研究により、ある特定のフッ素系ポリマーを混合すると、導電性を損なうことなく、むしろ導電性を向上させつつ大きく屈折率を低減できることを見出した。図2にその実験結果の例を示す。ホール輸送性有機半導体材料 TAPC に、フッ素系ポリマー AF1600(デュポン社製、屈折率 1.35 @500 nm、可視光吸収無し)を 55 vol%混合したところ、TAPC 単独の膜より高い導電性が見られ、かつ屈折率を 1.7 から 1.5 以下(ガラスの屈折率より小さい値)まで低減させることができた。AF1600は「エレクトレット」とよばれる特殊な電荷保持・分極特性を有した材料の1つであり、膜内における電荷保持および分極が導電機構に大きく関わっていることが示唆される。有機半導体材料とエレクトレット材料を混合したエレクトロニクスデバイスはこれまでに報告例がないため、この新たな超低屈折率導電層の開発は本研究における重要な成果であると考えられる(特許出願済)。

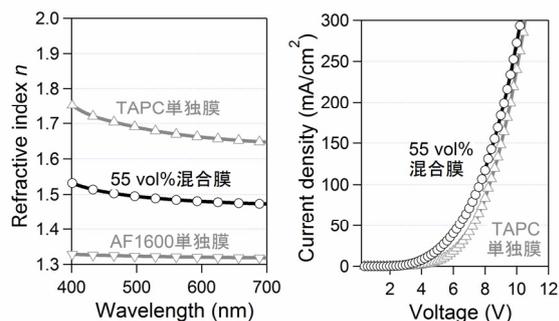


図2. 混合膜の屈折率低減と導電性向上

② 有機半導体-エレクトレット材料混合膜の特性評価

混合膜中の電荷トラップの影響を振幅 100 mV、周波数 10 Hz~1 MHz の交流電場を用いたインピーダンス分光により分析したところ、トラップでの電荷の捕捉・脱離を示す結果は見られず、通常の並列した抵抗・コンデンサの等価回路で実験結果を説明することができた。すなわち、デバイスの応答速度に対して大きな問題となる電荷の捕捉・脱離は顕著には起こらないことが分かった。一方、電流密度-電圧特性の評価において時間スケールの大きなヒステリシス現象が見られたことから、大きな電圧を印加した際に遅い速度で電荷保持あるいは分極が起こり、膜の電気物性が変化することが明らかとなった。今後、この変化の詳細な機構を明確にし、さらに様々なエレクトレット材料を用いた分析により混合膜の物性の全容を解明していくことを予定している。

なお、当初目的の1つとしていた発光層の屈折率低減については、いずれのフッ素系低

屈折率材料の混合も発光分子の励起子失活を生じて発光効率を損なうことが明らかとなり、現在のところ実現はできていない。そのため、屈折率低減については電荷輸送層に重点を置き検討を進めた。

③有機 EL 光取り出し効率向上の実証

有機半導体-エレクトレット材料の混合膜を実際の有機 EL デバイスに導入し、光取り出し効率の向上について原理実証を行った。光取り出し効率向上の効果が大きい金属電極側に混合膜を導入した有機 EL デバイス ITO/CsCO₃ (1 nm)/Alq3 (50 nm)/ α -NPD (20 nm)/ α -NPD:AF1600 (30 nm)/MoO3 (5 nm)/Al を作製し、その発光特性を混合膜を用いない同じ構造のデバイスと比較したところ、1.1 倍の外部量子効率の向上が見られた。これにより、電荷輸送層の屈折率低減による光取り出し効率の向上を実証することができた。

(2) 分子配向による複屈折制御とそのデバイス応用

①非晶質有機半導体の複屈折制御

各種非晶質有機半導体材料の分子配向を、分子形状の異方性および蒸着成膜時の基板温度によって制御し、複屈折 $\Delta n = n_z - n_x$ (ここで n_z , n_x はそれぞれ基板垂直・水平方向の屈折率)の制御範囲として-0.4~+0.1 が可能であることを示した。

②有機 EL 光取り出し効率向上への利用

有機 EL デバイスの光取り出し効率に対する電荷輸送層の複屈折の影響を、薄膜積層デバイス中の光学モードの理論計算により明らかにした。図3に計算結果の例を示す。中央の複屈折がない場合に比べ、電子輸送層 (ETL) およびホール輸送層 (HTL) の複屈折によって光取り出し効率に変化することが分かる。特に、金属電極側の輸送層 (この例の場合 ETL) の複屈折を負にする (分子を水平配向にして垂直方向の分極率を下げる) ことにより、金属電極によるプラズモン吸収を効果的に抑制し、光取り出し効率を向上できることが明らかとなった。これにより、広く一般的に利用できる有機 EL デバイスの光学設計指針を新たに示すことができた。

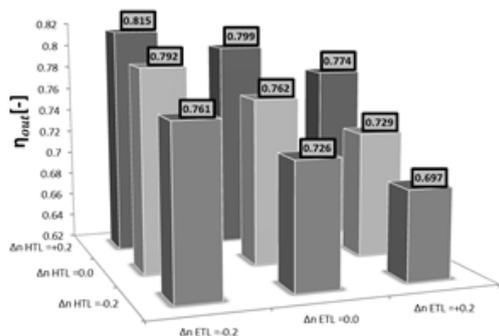


図3. 複屈折 Δn と光取り出し効率の関係

(3) 成膜法による複屈折変化の分析と膜形成機構の解明

①成膜法による屈折率・複屈折変化の分析

分光エリプソメトリーおよび下記②で後述する新たな分析手法を用い、真空蒸着膜とスピコート膜の屈折率・複屈折について分析を行い、成膜方法と屈折率・複屈折との関係を明確化した。両者の膜密度差により単独膜の屈折率には若干の差が生じるが、応用上重要となるような顕著な差ではないことが明らかとなった。しかし混合膜については、有機半導体材料とエレクトレット材料の両方を溶解する適切な溶媒がなく、スピコートなどの溶液塗布法により上記(1)で開発した導電性超低屈折率電荷輸送層を作製することは現段階では難しい状況にある。

さらに、複屈折の制御という観点からも、真空蒸着膜の優位性が明らかとなった。分析の結果、低分子のスピコート膜は材料によらず異方性が極めて小さく、上記(2)の複屈折制御の自由度を有効利用することが困難であることが分かった。さらに in situ 分光エリプソメトリーによる加熱時のリアルタイム分析の結果から、単分子毎に堆積する真空蒸着膜と、分子が他の分子に囲まれた状態で固体化する溶液塗布膜との間の分子凝集過程の違いが、異方性の差を生む要因であることが明らかとなった。

これらの結果により、現在広く研究が行われている溶液塗布プロセスに対する今後の課題を提示することができ、屈折率・複屈折制御のために溶液プロセスに特化した材料開発が必要であることを示すことができた。

②新たな薄膜異方性定量化手法の開発

上記①の分析の過程において、非晶質有機半導体薄膜の異方性に関する新たな簡易分析手法を見出した。低分子の非晶質有機薄膜は、ガラス転移温度以上に十分に加熱すると膜中の分子配向が完全にランダムとなり、膜物性が等方的になるという性質を有する。この特徴的な性質を利用し、加熱前後の薄膜の吸収スペクトルを測定しそれらの吸光度を比較することで、極めて簡便な式 $S = 1 - A/A_{iso}$ (S は配向オーダーパラメータ、 A は加熱前の吸光度、 A_{iso} は加熱後の等方的な膜の吸光度) によって膜の光学異方性を定量化できることを見出した(図4)。

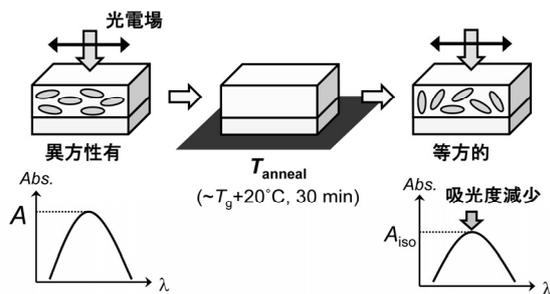


図4. 非晶質有機半導体薄膜の新たな異方性簡易分析手法の模式図

本研究の後半において、この新たな分析手法を用いて様々な非晶質有機半導体材料の光学異方性とその成膜法に対する依存性を迅速に評価することが可能となり、それらの一般性を十分に確認することができた。この分析手法の開発は本研究において付随的に得られた研究成果であるが、その利用価値は高い。光学的に複雑な計算やモデルが必要な従来の手法とは異なり、汎用的に用いられている分光光度計とホットプレートさえあれば実施可能なものであり、簡便に薄膜の光学異方性を評価するための標準的な分析手法となることものと期待できる。

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6件)

① M. Shibata, Y. Sakai, D. Yokoyama, Advantages and disadvantages of vacuum-deposited and spin-coated amorphous organic semiconductor films for organic light-emitting diodes, Journal of Materials Chemistry C, 査読有, Vol. 3, pp. 11178-11191, 2015, DOI: 10.1039/C5TC01911G

② K. L. Camera, J. Gomez-Zayas, D. Yokoyama, M. D. Ediger, C. K. Ober, Photopatterning of indomethacin thin films: a solvent-free vapor-deposited photoresist, ACS Applied Materials Interfaces, 査読有, Vol. 7, pp. 23398-23401, 2015, DOI: 10.1021/acsami.5b05361

③ Y. Sakai, M. Shibata, D. Yokoyama, Simple model-free estimation of orientation order parameters of vacuum-deposited and spin-coated amorphous films used in organic light-emitting diodes, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 8, pp. 096601-1-096601-4, 2015, DOI: 10.7567/APEX.8.096601

④ M. K. Callens, D. Yokoyama, K. Neyts, Anisotropic materials in OLEDs for high outcoupling efficiency, Optics Express, 査読有, Vol. 23, pp. 21128-21148, 2015, DOI: 10.1364/OE.23.021128

⑤ 横山 大輔、低分子非晶質有機半導体の異方性とそのデバイス応用—無秩序の中の配向秩序とその制御、化学と工業、査読有、68巻、8号、721-732頁、2015年、<http://www.chemistry.or.jp/journal/doc/ci1508.pdf>

⑥ 横山 大輔、非晶質有機半導体デバイスの光学設計自由度の拡張：分子配向制御と屈折率制御、応用物理、査読有、83巻、4号、279-283頁、2014年、<http://www.jsap.or.jp/ap/2014/04/ob830279.xml>

[学会発表] (計22件)

① 酒井 義也、福田 瑞香、柴田 真希、横山 大輔、分子配向の直接的簡易評価法の開発と成膜条件依存性の分析、2016年春季応用物理学学会 20p-W521-1、2016/3/20 (東京工業大学大岡山キャンパス、東京都目黒区) (第39回応用物理学学会講演奨励賞受賞記念講演)

② Daisuke Yokoyama, Recent Progress on the understanding of molecular states in OLED films: molecular orientation, packing, and mixing, IDW '15 (The 22nd International Display Workshops), 2015/12/9 (天津プリンスホテル、滋賀県大津市) (招待講演)

③ 酒井 義也、柴田 真希、横山 大輔、分子配向の直接的簡易評価法の開発と成膜条件依存性の分析、有機 EL 討論会第21回例会 S2-5、2015/11/13 (九州大学伊都キャンパス、福岡市) (有機 EL 討論会第21回例会講演奨励賞受賞)

④ 柴田 真希、酒井 義也、横山 大輔、有機 EL 蒸着膜の蒸着速度による分子配向・膜密度・熱安定性の変化、2015年秋季応用物理学学会 15a-1G-4、2015/9/15 (名古屋国際会議場、名古屋市)

⑤ 鈴木 泰隆、會田 航、横山 大輔、有機半導体材料とエレクトレット材料の混合により作製された超低屈折率電荷輸送層、2015年秋季応用物理学学会 14p-2A-7、2015/9/14 (名古屋国際会議場、名古屋市)

⑥ 酒井 義也、柴田 真希、横山 大輔、有機 EL スピンコート膜中の分子配向の成膜条件依存性とその直接評価、2015年秋季応用物理学学会 13a-1G-3、2015/9/13 (名古屋国際会議場、名古屋市) (第39回応用物理学学会講演奨励賞受賞)

⑦ Daisuke Yokoyama, Yasutaka Suzuki, Wataru Aita, Super-low-index hole transport layers and their applications for high outcoupling of OLEDs, IMID2015 (The 15th International Meeting on Information Display), 2015/8/21 (Daegu, Republic of Korea) (招待講演)

⑧ Daisuke Yokoyama, Maki Shibata, Yoshiya Sakai, Advantages and disadvantages of

vacuum- and solution-processed OLED films: Differences in molecular orientation, thermal stability, and interfacial mixing, SPIE Optics+Photonics 2015, 2015/8/9 (San Diego, US) (招待講演)

⑨鈴木 泰隆、會田 航、柴田 真希、横山 大輔、超低屈折率正孔輸送層の開発とその有機 EL 応用、有機 EL 討論会第 20 回例会 S6-2、2015/6/18 (千葉大学西千葉キャンパス、千葉市)

⑩ Daisuke Yokoyama, Maki Shibata, Differences in molecular orientation and density of vacuum- and solution-processed OLED films and their effects on light extraction and thermal stability, 2015 MRS Spring Meeting, 2015/4/10, (San Francisco, US)

⑪ 横山 大輔、低分子非晶質有機半導体薄膜の高次構造分析と有機 EL・有機太陽電池への応用、日本化学会第 95 春季年会 1D4-15、2015/3/26 (日本大学理工学部船橋キャンパス、千葉県船橋市)
(日本化学会第 29 回若い世代の特別講演会)

⑫ 横山 大輔、柴田 真希、酒井 義也、有機 EL 膜の界面混合状態とその動的挙動に関するエリプソメトリー分析、2015 年春季応用物理学会 11a-D3-7、2015/3/11 (東海大学湘南キャンパス、神奈川県平塚市)

⑬柴田 真希、横山 大輔、スピコート成膜条件による膜物性への影響、有機 EL 討論会第 19 回例会 S6-3、2014/11/28 (沖縄県市町村自治会館、那覇市)

⑭ 横山 大輔、非晶質有機半導体薄膜の異方性とその有機エレクトロニクスへの応用、第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014、2014/10/15 (タワーホール船堀、東京都江戸川区)

⑮柴田 真希、横山 大輔、成膜法による有機 EL 材料の膜物性の違い、2014 年秋季応用物理学会 18p-A4-3、2014/9/18 (北海道大学札幌キャンパス、札幌市)

⑯ 横山 大輔、分光エリプソメトリーによる非晶質有機半導体薄膜の屈折率・密度・分子配向の分析、日本光学会偏光計測・制御技術研究グループ第 10 回偏光計測研究会、2014/9/1 (独立法人物質・材料研究機構並木共同研究棟、茨城県つくば市) (招待講演)

⑰ Daisuke Yokoyama, Maki Shibata, Differences between vacuum-deposited and spin-coated amorphous films of OLED materials, SPIE Optics+Photonics 2014, 2014/8/17 (San Diego, US) (招待講演)

⑱柴田 真希、横山 大輔、真空蒸着膜とスピコート膜の密度と分子配向有機 EL 討論会第 18 回例会 S3-4、2014/7/17 (千葉大学西千葉キャンパス、千葉市)
(有機 EL 討論会第 18 回例会講演奨励賞受賞)

⑲柴田 真希、横山 大輔、有機 EL 材料の真空蒸着膜とスピコート膜の絶対密度評価、2014 年春季応用物理学会 19p-E3-6、2014/3/19 (青山学院大学相模原キャンパス、神奈川県相模原市)

⑳ Daisuke Yokoyama, Molecular states in amorphous organic semiconductor films used in OLEDs, EuroDisplay2013 (33rd International Display Research Conference), 2013/9/17 (London, UK) (招待講演)

㉑ Daisuke Yokoyama, Fundamental properties of vacuum-deposited amorphous organic semiconductor films: density, molecular orientation, and refractive index, SPIE Optics+Photonics 2013, 2013/8/25 (San Diego, US) (招待講演)

㉒ Daisuke Yokoyama, Optical anisotropy and molecular orientation in amorphous organic semiconductor films, ICSE-VI (The 6th International Conference on Spectroscopic Ellipsometry), 2013/5/29 (京都市リサーチパーク、京都市) (招待講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]
○出願状況 (計 1 件)

名称: 有機電荷輸送層、有機 EL デバイス、有機半導体デバイス及び有機光電子デバイス

発明者: 横山 大輔、鈴木 泰隆、會田 航
権利者: 同上

種類: 特許
番号: 特許願 2015-121641
出願年月日: 2015 年 6 月 17 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等
<http://dyoko.yz.yamagata-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横山 大輔 (YOKOYAMA, Daisuke)
山形大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 00518821