

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608
 研究種目：若手研究(A)
 研究期間：2013～2016
 課題番号：25709022
 研究課題名(和文)光EFISHG法による積層有機ELの界面トラップキャリア分布とEL輝度劣化の研究

 研究課題名(英文)Direct visualization of trapped carrier in organic light-emitting diodes by using electric-field-induced optical second-harmonic generation measurement, and its application to degradation analysis

 研究代表者
 田口 大(Taguchi, Dai)

 東京工業大学・工学院・助教

 研究者番号：00531873

 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、研究代表者が世界に先駆けて実現した光学的手法(EFISHG法)によるキャリア挙動の直接評価法を拡張し、EL輝度劣化の原因となるトラップキャリアを実空間およびエネルギー空間の両面からの評価を実現した。実空間測定ではCCDによるイメージング光学系と軸対称偏光顕微鏡を新たに構築し、トラップキャリアの3つの現れ方(1：電圧特性、2：時間特性、3：空間分布のパターン形成)を明確化した。エネルギー空間測定では、光励起、熱刺激、微弱電界発光による評価システムを構築し、トラップキャリア準位の分布をエネルギー分解能0.2 eVで測定した。

研究成果の概要(英文)：By using electric-field-induced optical second-harmonic generation (EFISHG) measurement, an experimental method for directly visualizing trapped carrier in organic light-emitting diodes was investigated. For real space visualization, we freshly developed axially polarized EFISHG microscope and CCD imaging-type EFISHG system. These systems allow one to visualize carrier behaviors in milli- to micro-meter area. Results showed carrier behaviors leading to degradation phenomena such as electrical breakdown, 1: voltage dependent carrier trapping, 2: time-dependent pulse-like carrier injection, and 3: development of inhomogeneous carrier distribution. The energy states of carrier traps were analyzed by means of optical excitation, thermal excitation, and electroluminescence.

研究分野：電子・電気材料工学

 キーワード：誘電物性 解析・評価 トラップ 可視化 光第2次高調波発生 電子デバイス・機器 電子・電気材料
電界

1. 研究開始当初の背景

有機材料は高効率発光が可能であることから、電界発光 (EL) をディスプレイや照明に応用する研究開発が国内外 (特に日本、韓国、ユーロ) で活発化しています。化学的手法による発光材料などの新規合成や、製造プロセスの最適化がすすめられたことから、高い輝度をもつ有機 EL 素子の実現されています。こうした中で、将来は長寿命化及び歩留まり向上が国際的競争力のカギになると考えられます。これらの素子特性の向上には、EL 輝度劣化現象の分析手法が必須です。従来物理化学的なアプローチは材料物性の観点から輝度劣化現象の分析に威力を発揮します。一方で、電気電子物性の観点からは、EL 輝度劣化を引き起こすトラップキャリアとの関係が重要です。研究代表者らは、有機 EL ダイオードの素子内部のキャリア挙動を直接可視化する光学的手法 (電界誘起光第 2 次高調波発生法: EFISHG 法) を世界で初めて実現しました。この手法を発展させて、トラップキャリアを可視化する新しい方法を実現すれば、EL 輝度劣化現象の分析に役立てることができると考えて、本研究を提案しました。

有機 EL 素子の構造は、積層膜型や共蒸着膜を用いるものなど様々です。しかし、膜厚 100 nm 程度の多層膜構造により高効率発光素子の実現されていることは共通しています。ところで誘電体絶縁体物性の観点からみると、異なる材料を組み合わせた多層膜構造素子に電流を流すと、界面に過剰な電荷 (電子やホールなど) が蓄積します。これは、マックスウェル・ワグナー効果として知られている現象です。有機 EL 素子に利用されるキャリア輸送層や発光層材料も、比較的大きなバンドギャップをもつために、内在キャリア密度が小さいという特徴をもつ材料が多いです。これらを積層した有機 EL 素子でもマックスウェル・ワグナー効果により界面に電荷が蓄積し、この電荷がトラップされたり正孔・電子の流れのバランスとすることでデバイス動作を律していることが予想されます。実際に、研究代表者らは本研究に先行して、2 層積層型の有機 EL 素子 (IZO/NPD/Alq3/Al) において、EL 発光するときには界面に電荷が蓄積することを EFISHG 測定により実証しました。このように、シリコンデバイス物理を基本とした有機 EL 素子の解析がすすめられている当時の現状はみとめつつも、マックスウェル・ワグナー効果のように、有機 EL 材料の誘電体的・絶縁体的側面がデバイス動作に顕れてくる一面もあり、この面からのアプローチも重要になります。そこで、本研究では、研究代表者独自の評価技術である EFISHG 法を拡張してトラップキャリア評価システムを実現することで、誘電体・絶縁体工学的なアプローチから有機 EL 素子の輝度劣化現象を解析することにしました。

2. 研究の目的

本研究では、光 EFISHG 法の測定系を拡張し、有機 EL 素子の輝度劣化を引き起こす界面トラップキャリアを実空間・エネルギー空間分布の両面から評価する手法を実現します。そして、EL 輝度劣化現象とトラップキャリア挙動との関係を実験に基づいて明確化し、トラップキャリアの分析手法を確立することが研究の目的です。

3. 研究の方法

本研究では、まず EFISHG 測定システムを拡張しました。研究開始段階での測定システムは、空間的にはプローブ光が照射される試料上固定点のキャリア蓄積を測定することができました。これを実空間およびエネルギー空間の両面からトラップキャリアの測定を行うことができるように拡張します。実空間でのトラップの分布を 2 次元イメージとして得る方法は、2 つの仕方で実現することにしました。一つは CCD カメラにより画像として EFISHG 光の分布を撮影する方法です。もう一つは独自に開発した軸対称偏光顕微鏡の試料ステージスキャンによる画像再構築 (マッピング) の方法です。また、トラップキャリアのエネルギー空間の分布を分析するには、エネルギー選択的にトラップを発生させるか脱トラップさせることが考えられます。本研究ではエネルギーレンジの異なる 3 つの方法を実施しました。すなわち、光トラップフィリング (1.5, 1.9, 3.1 eV)、熱刺激による脱トラップ (0.35~1.1 eV)、微弱電界発光スペクトル解析 (1.4~3.1 eV) です。これらの方法と EFISHG 測定を組み合わせた測定システムを実現することにしました。以上の拡張により、トラップキャリアの実空間分布をイメージングし (空間分解能 1 μm)、界面トラップ準位のエネルギー分布を解析することができます。これにより、界面トラップ準位密度 $10^{12}/\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ (閾値電圧シフト $\sim 1 \text{ V}$ 相当) の検出精度を実現しつつ、有機 EL 素子の発光層・輸送層界面の界面トラップ準位を実空間・エネルギー空間の両面から測定します。また、EL 輝度劣化を評価するために EL 輝度-時間特性を測定しました。その測定結果をフィルタリングの方法により不可逆的な劣化の時間特性を表す n 乗則と、可逆な緩和現象を表す exp 則の時間特性を分離してから、トラップキャリアとの関係を議論しました。

4. 研究成果

研究の初年度は、EFISHG 測定システムを拡張して、有機 EL 素子のトラップキャリアを実空間・エネルギー空間の両面から測定できるシステムの構築に取り組みました。図 1 にシステムの構成例を示します。必要とされる実空間の分解能やエネルギー準位分析の

方法により、具体的なシステムの構成を変えることができるように構築しました。こうして評価システムの拡張ができましたので、本システムを利用して翌年度以降は有機 EL 素子の測定を進めました。

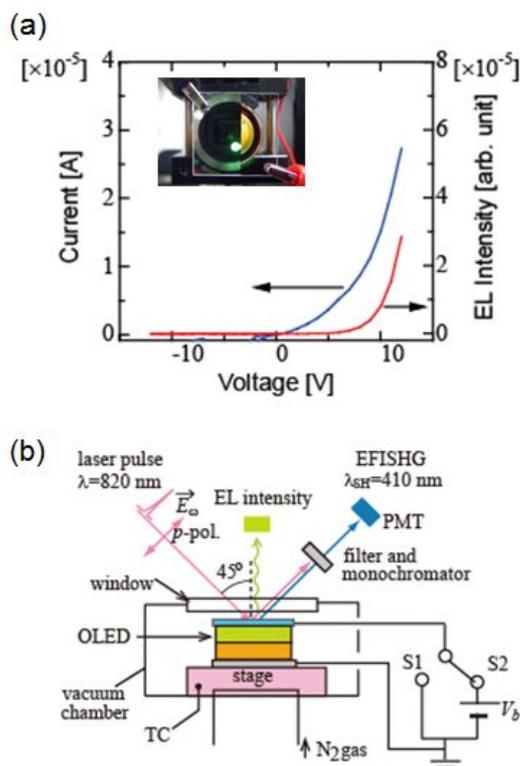


図1 (a) IZO/ -NPD/Alq3/Al 構造の2層積層型有機 EL 素子。本研究で基本の素子構造とした。(b) EFISHG 測定によるトラップキャリアの実空間・エネルギー空間の評価システムの構成例。

有機 EL 素子としては、高効率発光の有機 EL 素子の基本となる積層膜構造から、IZO/ -NPD/Alq3/Al 構造の素子を作製して実験に用いることにしました。この素子構造を基本として、正孔注入層を第3層として挿入した素子や、輝度劣化前後の素子についてキャリア蓄積の様子を測定しました。

測定を進めた結果、EL 輝度劣化及び電気的破壊による EL 発光の突然停止と関係のあるキャリア挙動は次の(1)~(3)の現れ方があることを整理しました。(1) 電圧依存性：印加電圧を大きくしていくと、低電圧側から(A)EL 発光前の電流が流れず蓄積電荷も小さい領域、(B)EL 発光が開始し、正孔と電子の流れをバランスさせるために界面に電荷が蓄積する電圧領域、(C)注入したキャリアがトラップされる領域(300 K で脱トラップの時定数 10 s 以上)の3つの領域に分かれ、これより高電圧で素子の電気的破壊または不可逆的な輝度劣化が生じる(学会発表)

など)。(2) 時間特性：時間軸で EFISHG 測定をした場合には、絶縁破壊の前駆現象として瞬間的な不安定な蓄積電荷の充放電が頻発する(雑誌論文)。(3) 実空間分布：EFISHG のイメージングによる電気的破壊

前駆現象の測定では、デバイス作製直後はキャリアの界面蓄積は一様で素子全面から同じ強度で EFISHG が発光しますが、電気的破壊に近づくとき空間的に不均一となり、大きさ 100 μm 程度のキャリア蓄積の大きいところと小さいところが島状のパターンを形成する(学会発表)など。このような成果は、EL 素子の寿命を制限する電気的破壊を破壊前にとらえる診断法への応用や、可視化によりみつけたトラップキャリアの蓄積が大きい箇所をそのままレーザーで修復してしまう技術に発展させることが期待されます。

EFISHG の実空間分布測定システムは、光学顕微鏡と同じように測定範囲や分解能を対物レンズの倍率と CCD カメラのセンサの大きさにより自由に調整することが可能です。可視化の手法としては CCD カメラによる画像撮影の方法とともに、軸偏光顕微鏡で試料ホルダをスキャンするマッピングの方法との比較も行いました。マッピングの方法では測定領域を 1 μm ~ 1 mm と大きく変えて実験することが容易である一方で、CCD による画像撮影の方法では測定時間を短くすることができる特徴があります(トラップキャリアの作る電界 1MV/cm, 露光時間 60 s, 測定領域 10 \times 10 mm, 光源が Q スイッチ Nd:YAG レーザーと OPO を組み合わせた波長可変レーザーを光源とした場合)。EFISHG などの非線形光学現象は光源のパルス幅が短いほど大きな強度で発生させることができます。このため、画像取得の露光時間は、フェムト秒レーザーなどの短パルスレーザーの利用により、本研究の成果で実施した内容よりも、2 - 3 桁の短縮が可能です。以上のように、実空間でみた有機 EL 素子内部のキャリア挙動を、EL 輝度劣化現象及び電気的破壊による EL 発光停止の現象と結びつけて解析しました。

一方で、トラップキャリアのエネルギー空間での分布についても評価できるよう測定システムを拡張したうえで、測定を行いました。先に述べた通りエネルギー準位を解析できるようにするにはいくつかの方法を試みました。その中で、熱刺激による方法では IZO/ -NPD/Alq3/Al 構造の2層有機 EL 素子で 0.78 eV を中心にしたトラップキャリアのエネルギー分布を測定することに成功しました(5. 主な論文等[学会発表])。また、有機 EL 素子の正孔輸送層として用いられる -NPD と比較するため、有機トランジスタ素子で p 型半導体的に利用されるペンタセンについても測定を行いました。その結果、-NPD では脱トラップの過程でトラップ電荷 ($\sim 10^{-7}$ C/cm²) が空間電荷電界 ($\sim 10^5$ V/cm) を形成しますが、ペンタセンではトラップキャリア ($\sim 10^{-7}$ C/cm²) があっても半導体層側には電界が形成されにくいことがわかりました。このように、正孔輸送性とみなされる材料にも、キャリア移動度の違いだけでなく、材料の誘電物性を反映してデバイ

ス特性に違いが現れてくる事実も明らかにすることができました。

EL輝度劣化の時間変化は、従来 exp 則や n 乗則により輝度の時間特性へのフィッティングが行われています。本研究では、可逆変化を代表する exp 則と、不可逆変化を表す n 乗則の違いを明確にしたうえで輝度劣化現象を扱うことにしました。これにはフィルタリング法による数値解析を利用しました(5. 主な発表論文等〔図書〕など)。有機 EL 素子に注入層 (pentacene) がある場合とない場合の EL 輝度劣化の時間特性についてフィルタリング法による解析を行いました。ITO/-NPD/Alq3/Al 型素子と ITO/pentacene/-NPD/Alq3/Al 型素子は、正孔注入層の pentacene が注入電圧を下げることにより I-V-EL 特性が向上します。一方で、これらの素子の輝度劣化の時間特性をフィルタリング法により解析すると、pentacene 層がある素子の方が不可逆現象を表す n 乗則に従う成分が大きいことを示すことができました。一方で、EFISHG 測定の結果は、pentacene 層がある素子では注入した正孔の蓄積が大きいことを示しており、界面のトラップキャリアが増えて素子寿命を短くしてしまうことがわかります。実際に素子が電氣的破壊により発光停止するまでにかかる時間を実験で確かめると、pentacene 層がある素子が短時間で破壊し、フィルタリング法による解析の有効性を確認することができました。

本研究で EFISHG 測定を実施することができた有機 EL 材料は、IZO/-NPD/Alq3/Al 構造の 2 層積層型有機 EL 素子の他に、PEDOT:PSS, pentacene 層を正孔注入層として利用した有機 EL 素子、-NPD, TPD などの正孔輸送材料、蛍光発光材料である Alq3 やその誘導体、電子輸送材料、燐光発光材料、BCP などのブロッキング材料、F8BT などの高分子 EL 材料について測定しました。これらの EFISHG スペクトルを測定して、キャリア挙動を評価できるレーザー光波長を実験で決めることができました。また、このレーザー波長によりキャリア挙動を測定する実験も行いました。有機 EL 素子のデバイス構造としては、当初の計画に従い積層型有機 EL 素子(2 - 3 層)について測定を進めました。また、測定を進めて共蒸着型有機 EL 素子、有機 EL トランジスタについても本研究期間内に実験を行うことができました。さらに、本研究で実現した評価システムは、有機 EL 素子だけではなく、ひろく有機エレクトロニクスデバイスの誘電分極の特徴をとらえることが可能です。有機 EL 素子だけではなく、有機メモリトランジスタ (pentacene/P(VDF-TrFE)) やペロブスカイト型太陽電池の内部のキャリア挙動へも範囲を広げて評価を進めています。

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 23 件)

Dai Taguchi, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto, Analysis of interfacial energy states in Au/pentacene/polyimide/indium-zinc-oxide diodes by electroluminescence spectroscopy and electric-field-induced optical second-harmonic generation measurement, Japanese Journal of Applied Physics, 査読 有, Vol. 55, 2016 年, pp. 03DC04/1-5, 10.7567/JJAP.55.03DC04

岩本光正 間中孝彰 田口大, (解説論文) 電界誘起光第 2 次高調波法による有機エレクトロニクス材料内のキャリア挙動の可視化技術, 電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌), 査読 有, Vol. 136, 2016 年, pp. 678-684, 10.1541/ieejfms.136.678

田口大, 間中孝彰, 岩本光正, (解説) 電界誘起光第 2 次高調波法による有機半導体のキャリア挙動の解析技術, 光学, 査読 有, 44 巻, 2015 年, pp. 111-118, <http://myosj.or.jp/publication/kogaku/backnumber/44-3/>

Dai Taguchi, Ryo Nakamoto, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, Detection of pre-electrical breakdown of IZO/-NPD/Alq3/Al light-emitting diodes by electric-field-induced optical second-harmonic generation measurement, Japanese Journal of Applied Physics, 査読 有, Vol. 53, 2014 年, pp. 04EK02/1-4, 10.7567/JJAP.53.04EK02

Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, Liam J. Anderson, Mohan V. Jacob, Study of carrier blocking property of poly-linalyl acetate thin layer by electric-field-induced optical second-harmonic generation, Chemical Physics Letters, 査読 有, Vol. 593, 2014 年, pp. 69-71, 10.1016/j.cpllett.2013.12.070

〔学会発表〕(計 42 件)

Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, Probing three-step charging in layered organic light-emitting diodes by using electric-field-induced second-harmonic generation, 15th International conference on organized molecular films (ICOMF15-LB15), 2014 年 7 月 9 日, Jeju (Korea)

田口大, 間中孝彰, 岩本光正, 熱刺激電
界誘起光第 2 次高調波発生測定による
IZO/ -NPD/Alq3/Al 積層型有機 EL 素子
中に蓄積するホールのエネルギー準位の測
定, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演
会, 2014 年 9 月 18 日, 北海道大学・札
幌キャンパス(北海道・札幌市)

Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa
Iwamoto, Measurement of thermal
carrier de-trapping in double-layer
organic light-emitting diodes by
electric-field-induced optical
second-harmonic generation, 2014
International Conference on Solid
State Devices and Materials (SSDM2014),
2014 年 9 月 11 日, Tsukuba International
Congress Center (茨城県つくば市)

Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa
Iwamoto, Visualizing pre-electrical
breakdown electric-field distribution
in organic double-layer diodes by
electric-field-induced optical
second-harmonic generation
measurement, The 11th international
conference on nano-molecular
electronics (ICNME2014), 2014 年 12 月
18 日, Kobe International Conference
Center (兵庫県・神戸市)

田口大, 間中孝彰, 岩本光正, (シンポ
ジウム講演) 有機デバイスの界面キャリ
ア挙動の電氣的・光学的評価, 2016 年電
子情報通信学会ソサイエティ大会, 2016
年 9 月 20 日, 北海道大学工学部(北海
道・札幌市)

〔図書〕(計 2 件)

岩本光正, 田口大, コロナ社, 熱刺激電
流による電気電子材料評価 基礎と応用,
2014 年, 182 ページ.

岩本光正監修, 熱刺激電流を用いた材
料・デバイス開発の最前線, 第 III 編,
第 10 章 3 . 田口大, TSC と SHG を用いた
解析技術, pp. 231-239.

〔その他〕

ホームページ等

http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherpublicationlist.cgi?q_researcher_content_number=CTT100378718

<http://www.pe.titech.ac.jp/IwamotoLab/top.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

田口 大 (TAGUCHI, Dai)

東京工業大学・工学院・助教

研究者番号 : 00531873