

平成30年6月7日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03885

研究課題名(和文)非線形分光を用いた有機デバイス機能界面の分子配向と電荷輸送機構の解明

研究課題名(英文) Analysis of the charge behavior in organic device interfaces using nonlinear optical spectroscopy

研究代表者

宮前 孝行 (Miyamae, Takayuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・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) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：有機デバイスの電荷蓄積・輸送過程の解明のために、有機デバイス内部の電荷挙動を追跡するその場計測システム開発を進めた。本システムの特徴は対象とする有機材料に応じた可視光を選択可能な2重共鳴SFG測定が可能なことである。この2重共鳴により、有機デバイスの電荷挙動を選択してとらえることが可能となる。

有機EL実デバイスを用いた時間分解SFG測定では、燐光型の有機EL実デバイスの電荷挙動を非破壊で観測し、電荷輸送層に用いた材料の電子励起に最適な波長を選択して測定することにより、電荷輸送層における電荷生成、消失状態の時間応答の観測に成功し、有機デバイス界面での電荷挙動を直接測定することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Time-resolved electric-field-induced sum-frequency generation (EFI-SFG) spectroscopy was employed to study the charge behavior of multilayer organic devices including organic light-emitting diodes (OLEDs). Through application of the square wave pulse bias to the OLEDs, compensation of the polarization charges in the electron transport layer, and the generation of the NPD cation was observed. When the pulse voltage was turned off, the NPD cation immediately disappeared, confirming that charge recombination occurs at the interfaces. We could therefore conclude that time-resolved EFI-SFG is a useful technique to probe the carrier behavior at the buried interfaces of organic devices as well as to identify the origin of the charge carriers in OLEDs, which are essentially inaccessible by other techniques.

研究分野：物性化学

キーワード：有機デバイス 和周波発生 電荷輸送 表面・界面 非線形分光

1. 研究開始当初の背景

今有機エレクトロニクス分野では、高効率化に向けた新たな潮流が訪れている。1987年の積層型有機EL素子の報告(C. W. Tang 他, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 913)以降、有機半導体を用いたデバイスの研究・開発が究・開発が国内外で活発に続いているが、近年この分野では、特に有機薄膜の配向制御によるデバイス特性向上が急速にクローズアップされてきた。さらに、有機EL発光層の分子配列により、これまで限界とされていた外部量子効率を超える有機ELデバイスも報告されている(K. H. Kim 他, *Nature Commun.*, 5 (2014) 4769.)。このような分子配向制御が、有機エレクトロニクスの高効率化に向けた重要な課題であると認識され、応用されるようになったのはごく最近のことである。『機能発現の場としての界面』での分子配列、特に有機/金属界面や有機/有機界面での分子配向秩序は電荷注入・取り出しの障壁高さや電荷の輸送特性を左右する重要な鍵を握っているが、肝心の実際の有機デバイス界面の配向解析に関しては、未だその多くがバルク薄膜の分子配向評価からの推定が中心であり、実デバイスにおける機能発現に最も重要な『埋もれた界面』の分子配向、電荷挙動と特性についての直接的な相関は明確には、実用段階に入った現在においても明確には見出されていない。

2. 研究の目的

本研究では、レーザー非線形振動分光である和周波発生(SFG)分光を用いて、有機材料の電子励起と共鳴させてSFGの検出感度を飛躍的に向上させる二重共鳴SFG法、試料に電場を印加した際に試料内部に生成される電荷由来の電場を高感度に検出できる電界誘起SFG法を組み合わせた、『電界誘起二重共鳴SFG分光』を用いて実動作可能な有機デバイス内で起こる電荷挙動を直接観測することを目的とする。さらに、実際に素子駆動時に有機デバイス内部の分子配向挙動が電荷の生成、蓄積、輸送挙動にどのように影響を与えるかを詳細に検討するために、各有機層の電圧応答の直接その場計測技術の開発を進め、電荷輸送と分子配向挙動との相関を明らかにすることを目指す。

3. 研究の方法

(1) 研究代表者が所有するSFG分光装置は、波長可変の可視励起光が使用可能な二重共鳴SFG分光システムであり、このシステムをベースに有機デバイスの電界誘起測定システムの構築を進めた。図1に本研究で開発した時間分解電界誘起SFGシステムの概要を示す。有機デバイスへの電圧印加に伴う電荷挙動を詳細に検討するために、SFGの励起光源であるパルスレーザーから取り出したプレトリガー信号を、パルス電圧発生源として使用するデジタル遅延パルス発生器に取り込み、

これを基準として電圧可変の電圧パルスを生産させる。この立ち上がりは約3ナノ秒であり、極めて薄い有機層を使用する有機デバイス内を移動する電荷成分の追跡にも十分対応可能である。ただしデジタル遅延パルス発生器の出力電圧では有機デバイスを駆動させることは難しいため、高速バイポーラアンプにより増幅し、有機デバイスへ印加する。有機EL素子の場合、電圧印加により発光するが、この発光をモニターするために光電子増倍管で発光特性をオシロスコープにより同時に記録しておくことで、素子内の電荷生成、電荷蓄積、電荷移動、発光層での再結合による発光、と有機EL素子内で起こる変化を、時間を追った変化として観測することが可能である。また有機トランジスタなど発光しないデバイスの場合には、電流プローブを設置することで素子に印加電圧から電荷生成、輸送に関わる挙動の直接モニターを可能にする。

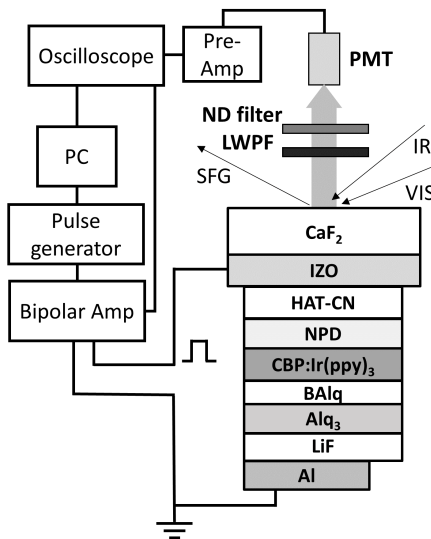


図1 時間分解電界誘起SFG装置の概要と測定に用いた有機ELの素子構成。

4. 研究成果

図2に矩形パルス電圧印加時のOLEDの発光と、 1600 cm^{-1} におけるSFG信号の時間応答を合わせて示す。矩形パルス電圧の印加により 1600 cm^{-1} でのSFG信号強度が大きく変化する挙動がわかる。発光は電圧印加から少し遅れて始まるが、これは印加直後ではまだ発光層まで電荷が到達していないためである。図3(a)にパルス電圧を印加した際の時間分解電界誘起二重共鳴SFGスペクトルを示す。印加電圧は+10V、パルス幅は15マイクロ秒である。素子に電圧印加していない際に見られているSFGスペクトルのピークの大半は電子輸送層である Alq_3 由来のピークである。この測定では可視励起波長として460nmを使用しており、出射されるSFG光波長が Alq_3 の電子励起エネルギーと近いために二重共鳴の寄与が大きいことによる。また電圧パルス印加直後にSFGスペクトルではピーク強度

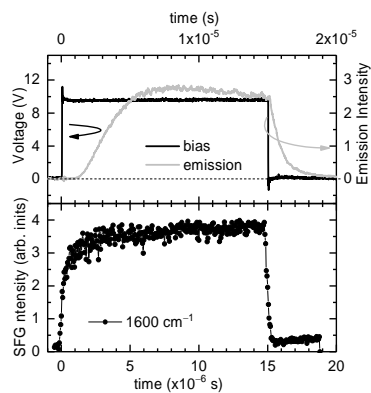


図2 パルス電圧, 有機 EL 発光, 1600 cm⁻¹ における SFG 信号強度の時間変化

の低下が見られるが, これには Alq₃ の自発分極が絡んでいる. Alq₃ の蒸着薄膜では真空蒸着により分子の分極が試料法線方向に自発的に配列する現象が知られている. 膜内に形成された Alq₃ 層の自発分極は Alq₃ / BAlq 界面で負の分極電荷を形成する. 電圧印加直後に, この Alq₃ の分極電荷方向と逆向きのバイアスが働くことで, この分極電荷を見かけ上打ち消すための強度低下であると考えられる. その後 1567 cm⁻¹, 1497 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹ のピーク強度が増加する. 1567 cm⁻¹ のピークは NPD カチオン, 1497 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹ のピークは Alq₃ アニオンのピークに帰属される. 電圧印加に伴って強度増加する 1605 cm⁻¹ は中性の NPD に由来するピークであり, 駆動時に NPD 層で電荷蓄積が起きていることを示唆している. 時間分解 SFG 測定から, 電圧パルス印加直後の電荷挙動をまとめると次のようになる. まず電圧印加で電極上の電子により, Alq₃ 層の分極電荷の打消しが起こり, Alq₃ 層への電荷注入が始まる. 電荷注入により, ホール輸送層の NPD 層では NPD カチオンが, 電子輸送層の Alq₃ 層では Alq₃ アニオンがそれぞれ形成される. 両方の層にある程度電荷を担うイオン種が形成されることで発光層

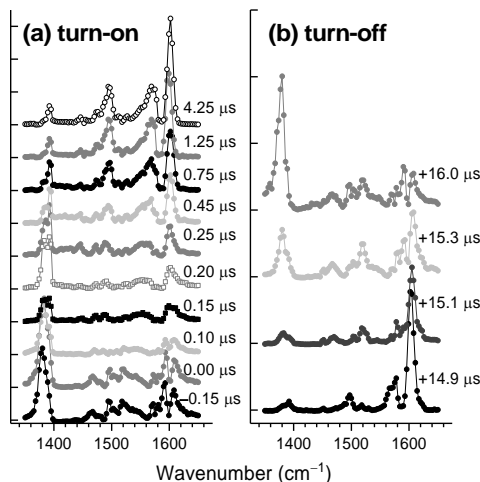


図3 パルス電圧印加時の OLED の時間応答 SFG スペクトル.

に電荷が到達し, 発光層のホスト分子である CBP からイリジウム錯体に電荷移動が行われることで OLED の発光が始まる. この素子では NPD 層の SFG 信号が強く見られていることから, ホールが先に発光層に到達していることも SFG の時間応答から確認できる.

図3(b)にはパルス電圧消失直後の SFG スペクトル挙動を示す. 電圧消失後に, NPD カチオンと Alq₃ アニオンのピークがいずれも速やかに消失していることから, 生成した NPD カチオンが電荷再結合により中性分子に戻り, 陰極でも Alq₃ アニオンから Al 電極へ電荷の移動が起こることがわかる. その後, 中性の Alq₃ 由来の SFG ピーク強度が徐々に増加するが, これは電圧消失により本来 Alq₃ 層にあった自発分極由来の分極電荷が回復してくるためであると考察される. 電圧消失 1 μs 後には SFG スペクトルはほぼ電圧印加なしの状態にまで回復する. この時素子からの発光は 1 μs 後にもまだ幾分残っているが, これは発光層に用いた材料が燐光を出すイリジウム錯体であるためである.

有機トランジスタに関しては界面の情報を得る比較対象として, ポリ(ヘキシルチオフェン)の摩擦転写膜の, 分子の平均的な面外配向状態の評価を赤外分光法により進めている. 偏光赤外光を薄膜に対して斜めに入射したときの, チオフェン環 C-H 伸縮振動, および側鎖アルキル基の C-H 伸縮振動の強度を種々の製膜条件で比較することで, 配向薄膜における分子の配向を解析した. 摩擦転写による製膜温度が 50 および 100 ではチオフェン環の分子平面は基板面にほぼ平行に配向しているが, 製膜温度 150 では若干 edge-on 配向をとっていることが示唆された.

太陽電池材料に関しては, 真空蒸着法による膜の精密制御を試みており, 特に水晶振動子膜厚計の膜厚検出機構にモードロック方式のコントローラを導入することで膜厚測定の精度, 確度が格段に向上することを見出した. これにより有機鉛ペロブスカイトの製膜の制御性がさらに向上したため, 界面物性測定に適した試料を構築することが可能となった.

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4件)

F. Mori, S. Kabashima, T. Kawakami, R. Yamamoto, T. Miyamae, K. Iimura, N. Tabori, Effect of the interfacial structures of alkyl-side-chain polymer films on the peel force, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **82** (2018) 166-172.

T. Miyamae and Y. Taga, Characterization of buried glass/cyclo-olefin polymer film interfaces by sum-frequency generation

vibrational spectroscopy, *J. Adhesion*, 2017, DOI:

宮前孝行, 高田徳幸, 有機 EL 素子内の電荷の様子をリアルタイムで測定, *JETI*, **66** (1018) 55-57.

T. Miyamae, N. Takada, H. Ohata, and T. Tsutsui, Direct probing of charge carrier behavior in multilayered organic light-emitting diode devices by time-resolved electric-field-induced sum-frequency generation spectroscopy, *Appl. Phys. Express*, **10** (2017) 12101.

[学会発表](計 18 件)

宮前孝行, 和周波分光による高分子表面・界面の解析, 次世代接着材料研究会第 8 回例会講演会, 2018 年 1 月 19 日, 大阪

宮前孝行, 高田徳幸, 大畑浩, 筒井哲夫, 時間分解電界誘起 SFG 分光による有機 EL の電荷輸送の実時間分析, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 03 月 17 日, 東京

T. Sato, T. Miyamae, S. Horiuci, H. Akiyama, Observation of Molecular Structure of Polypropylene/Liquid Interfaces by Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 03 月 20 日, 船橋

H. Yang, M. Miyashita, T. Miyamae, Charge Accumulations in OFET Observed by SFG Spectroscopy, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 03 月 17 日, 東京

T. Sato, T. Miyamae, S. Horiuci, H. Akiyama, Surface Treatment Effects for Polypropylene surface studied by Sum-Frequency Generation vibrational Spectroscopy, 6th World Congress on Adhesion and Related Phenomena, 2018 年 02 月 25 日, San Diego (USA).

宮前孝行, 高田徳幸, 大畑浩, 筒井哲夫, 時間分解電界誘起和周波発生を用いた有機 EL 素子の電荷輸送解析, 有機 EL 討論会 第 25 回例会, 2017 年 11 月 17 日, 札幌

宮寺哲彦, Crystallization Control and Analysis of Organolead Halide Perovskite, 11th Aseanian Conference on Nano-Hybrid Solar Cells, 2017 年 10 月 09 日, Himeji.

F. Mori, S. Kabashima, T. Kawakami, R. Yamamoto, T. Miyamae, K. Iimura, Surface and interfacial structure of alkyl-side-chain polymer film and its correlation with the peel force, ACS 254th National Meeting, 2017 年 08 月 22 日, Washington (USA).

宮前孝行, 高田徳幸, 大畑浩, 筒井哲夫,

時間分解電界誘起和周波分光法による有機 EL デバイスの電荷挙動の解明, 第 11 回分子科学討論会 2017 仙台, 2017 年 09 月 15 日, 仙台

佐藤友哉, 宮前孝行, 堀内伸, 秋山晴久, 和周波発生分光によるプラズマ処理を施したポリプロピレンの表面構造観測, 第 11 回分子科学討論会 2017 仙台 2017 年 09 月 15 日, 仙台

H. Yang, T. Sato, M. Miyashita, T. Miyamae, Studying the Semiconductor-Insulator Interface in Organic Field Effect Transistors by Electric-field induced Sum-Frequency Spectroscopy, 第 11 回分子科学討論会 2017 仙台, 2017 年 09 月 15 日, 仙台
T. Sato, T. Miyamae, S. Horiuci, H. Akiyama, Investigation of Plasma Treatment Effect for Polymer Surface by using Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017 年 10 月 24 日, Tsukuba

H. Yang, T. Sato, M. Miyashita, T. Miyamae, A Sum-Frequency Spectroscopic Study at the Semiconductor-Insulator Interface of Organic Field Effect Transistors During Operation, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8), 2017 年 10 月 24 日, Tsukuba

T. Miyamae, Rearrangement of molecular orientation at liquid/superoleophobic interfaces and surfactant adsorbed human hair model interfaces probed by sum-frequency generation spectroscopy, Pacificchem2015, 2015 年 12 月 20 日, Hawaii (USA).

唐津勇作, 古川行夫, 奥本肇, 宮前孝行, 筒井哲夫, ラマン分光法による有機 EL 素子の蓄積電荷と駆動劣化に関する研究, 第 76 回応用物理学会秋期学術講演会, 2015 年 09 月 13 日, 名古屋

宮前孝行, 和周波分光による有機界面の解析, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, 2015 年 10 月 16 日, 東京

宮前孝行, 和周波分光による界面ナノ構造の解析, 第 64 回高分子討論会, 2015 年 09 月 16 日, 仙台

T. Miyamae, N. Takada, T. Yoshioka, S. Miyaguchi, H. Ohata, H. Okumoto, M. Yahiro, Y. Tsutsui, C. Adachi, T. Tsutsui, Non-Destructive Analyses of Operational Degradation of OLED Devices, Display Week 2015, 2015 年 06 月 02 日, San Jose, USA.

〔図書〕(計2件)

宮前孝行他,技術情報協会,2018年,有機ELに関する発光効率向上,部材開発,新しい用途展開,490-495.

宮前孝行他,NTS,2016年,表面・界面技術ハンドブック,290-295.

〔産業財産権〕2018

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6.研究組織

(1)研究代表者

宮前 孝行(MIYAMAE Takayuki)

産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号:80358134

(2)研究分担者

阿澄 玲子(AZUMI Reiko)

産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・副研究部門長

研究者番号:40356366

宮寺 哲彦(MIYADERA Tetsuhiko)

産業技術総合研究所・太陽光発電研究センター・主任研究員

研究者番号:30443039

(3)連携研究者

(4)研究協力者