

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02793

研究課題名（和文）非線形分光による有機デバイス界面電荷輸送機構の定量的解析と分子配向挙動

研究課題名（英文）Quantitative Analysis of Interfacial Charge Transport Mechanisms and Molecular Orientation Behavior of Organic Devices by Nonlinear Spectroscopy.

研究代表者

宮前 孝行（Miyamae, Takayuki）

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80358134

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、有機デバイスにおける分子配向と電荷蓄積・輸送挙動、素子特性との関係を定量的に解明のため、電界誘起2重共鳴SFG法により、有機EL素子や有機トランジスタ駆動時の電荷注入により生成される電荷の挙動を明らかにすることを目的とする。有機EL素子において電荷蓄積状態をスペクトル変化、さらには時間変化として観測することに成功し、素子の輝度低下や寿命との関連について考察した。またトランジスタ駆動時、界面での電荷挙動を二次元イメージ化することに成功し、電極近傍での特異な電界挙動を可視化することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機デバイスでは、注入された電荷挙動によりその特性が決まる。この注入電荷は異種材料の界面で蓄積や移動を行うため、界面で電荷がどのようにふるまっているのかを非破壊で調べることは極めて有用であったが、有効な手法がなかった。本研究は、SFG分光を用いて、他の手法では見ることができなかった有機デバイス界面での電荷の蓄積、輸送挙動をスペクトル変化としてとらえることを目指しており、電荷の蓄積挙動とSFG信号の変調挙動が同調していることを突き止め、デバイス内の界面電荷挙動を非破壊で計測できた。さらに有機ELの劣化挙動について、界面の電荷蓄積が関与していることを示唆するなど、学術的にも有用な知見を得た。

研究成果の概要（英文）：This study aims to clarify the behavior of charge generated by charge injection when driving OLEDs and organic transistors using the electric field-induced double resonance SFG technique for the elucidation of the relationship between molecular orientation, charge accumulation and transport behavior, and device characteristics in organic devices.

We have succeeded in observing the charge accumulation state in OLEDs as spectral changes and time responses, and have discussed its relation to the luminance decay and the lifetime of the OLED devices. We have also succeeded in visualizing the charge accumulation behavior at the interface during driving of the devices, and have succeeded in visualizing the peculiar electric field behavior near the electrode.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：非線形分光 界面・表面 有機EL 有機トランジスタ

## 1. 研究開始当初の背景

1987年の積層型有機EL素子の報告以来、基礎・応用の両面から有機デバイスの研究・開発が国内外で精力的に進められてきたが、実用化に伴って素子構成が複雑化する一方で、根幹となる駆動機構と高機能化、長寿命化、高信頼性に向けた本質的な基礎学理は完全に確立されているとは言い難い。有機ELをはじめとする有機デバイスにおける未解明の重要課題の一つは『デバイスの機能、寿命向上に有機分子の配向はどこまで関与しているのか』である。例えば有機EL発光層の分子配列を制御することにより、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素子が次々と報告されている。分子配向は発光の指向性を高める効果があるが、一方で分子配向による電荷輸送特性に関しては定性的な理解のみで、実際どの程度素子特性に寄与しているのか明確にはされていない。我々はこれまでに長時間駆動した蛍光型有機EL素子で劣化により有機層の配向が変化し、素子の駆動電圧が上昇していることを突き止めた(宮前他, *Chem. Phys. Lett.*, **616** (2014) 86)。分子配向は有機デバイスの高効率化だけでなく動作原理にも直接関わる本質的問題であるにも関わらず、その重要性が認識されるようになったのはごく最近のことである。もう一つの未解明の問題は、『機能発現の場としての有機界面での分子配列と電荷注入、輸送特性、機能との関連』であり、複雑な素子構成と多彩な界面接合状態をとる有機デバイスの界面での注入電荷の振る舞いは、これまで有効に、かつ定量的に解析する手法がなかった。しかし分子配向制御による電荷注入・輸送特性の精密制御は実用段階に入った有機デバイスの性能向上と寿命向上には必要不可欠であり、早期に解決すべき重要な課題である。

赤外可視和周波発生(SFG)分光は、2次の非線形光学効果を利用して、界面に存在する分子種由来の振動モードを選択的に検出する振動分光法であり、界面の官能基の配向を定量的に解析することが可能である。代表者は、このSFG分光法について、SFGの光学過程で励起として用いられる可視光を波長可変化し、種々の励起波長を使ったSFG分光を可能にする『2重共鳴SFG分光』を開発し、種々の有機デバイス関連の界面の計測に応用してきた。特に、例えば駆動中の有機トランジスタをSFG分光で測定すると、素子の有機半導体/絶縁体界面に蓄積した電荷が形成する電界の影響によりSFGの信号強度の電圧依存性が観測される。これは『電界誘起効果』と呼ばれる現象で、代表者が進めている有機EL素子のSFG測定は、2重共鳴条件下で電界誘起効果をSFGに適用した最初の研究であり、有機薄膜の分子配向だけでなく電荷蓄積状態を合わせて計測することが可能な画期的な手法である。ただし、この手法だけでは有機デバイスの駆動機構の解明、例えば電荷再結合や電荷分離の判別に必要な電荷の正負の情報、および電荷との相関の情報が不足しており、電荷蓄積の存在を示すことはできても、その結果から電気的特性を具体的に導き出すことは困難であるという課題を残していた。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、実デバイスの動作機構と特性向上、さらに先の学問的問いにある「分子配向」との関連を明確にすることを目的とし、電界誘起2重共鳴SFG分光を用いて、デバイスの電気特性を評価しながら2重共鳴SFG分光測定を行う、オペランド計測を進めることで、物理化学における新たなパラダイム構築を進めるべく、電界誘起SFGに時間分解測定を加えた手法による有機デバイスの非破壊計測、ならびに圧縮セン

シング技術を使った有機デバイス界面電荷蓄積状態の可視化に挑んだ。

### 3. 研究の方法

研究代表者が所有する SFG 分光装置に本研究課題で新規に導入した光パラメトリック発振/増幅装置、及び紫外光発生のための 2 倍波発生装置を取り付け、紫外・可視領域で波長可変のレーザー光を作り出すための光学調整を行い、紫外から可視領域で波長可変の励起用光源を構築する。従来使用していたものに比べ、波長を変えた際の光軸のズレは殆どなく、短波長側での出力の揺らぎも小さくなった。合わせてパルス電圧印加による有機デバイスのオペランド時間分解計測のセットアップを行った。

(1) 青色発光を示す有機 EL について、電界誘起二重共鳴 SFG 分光並びにパルス電圧を用いた時間分解計測を行った。青色発光素子には基盤としてフッ化カルシウムを用いて、三重項 三重項対消滅過程を用いている素子を用意し、発光が生じている界面での電荷挙動の時間追跡を中心に解析を進めた。

(2) 有機トランジスタのオペランド計測のために有機トランジスタ作製のためのシステム構築を行った。既存の真空蒸着装置に適合するシャドーマスクを作成し、シリコン基板上にチエノアセン系の有機トランジスタを作成した。作成したトランジスタの移動度などの特性は、既報のものと同色ないものを得ることができた。またポリチオフェン系の有機半導体薄膜を用いて、トランジスタにおける有機半導体/絶縁体界面での電気特性と絶縁体薄膜界面での分子配向の影響についても実験を行った。

(3) ヒューストン大学の研究グループと共同で、圧縮センシング技術を組み込んだ高速 SFG 分光システムによる、有機トランジスタ界面の電荷蓄積状態のハイパースペクトラルイメージ測定を試みた。圧縮センシングは観測対象とするデータがある表現空間ではスパース(疎)であるとの仮定のもので、必要とする未知数の数よりも少ないデータがランダム成分を持つ観測マトリックスの場合に対象を復元する手法である。近年では、MRI や X 線 CT、画像の超解像技術やシングルピクセルイメージング等多彩な分野でその活用が広がっている手法である。上記(2)で立ち上げた真空蒸着装置で作成した有機トランジスタを用いてヒューストン大学での SFG イメージング計測を試みた。

### 4. 研究成果

(1) 青色発光高効率有機 EL 素子のオペランド計測

現在の OLED においてもっとも重要な課題は、高効率の青色発光素子の開発である。実用的な素子であり、三重項-三重項対消滅現象(TTA: Triplet-Triplet Annihilation)を活用した高効率青色発光 EL 素子(青色 OLED)に対して電界誘起 SFG を適用した。

本測定で用いた青色 OLED の素子構成と 1000 cd/m<sup>2</sup> における発光スペクト

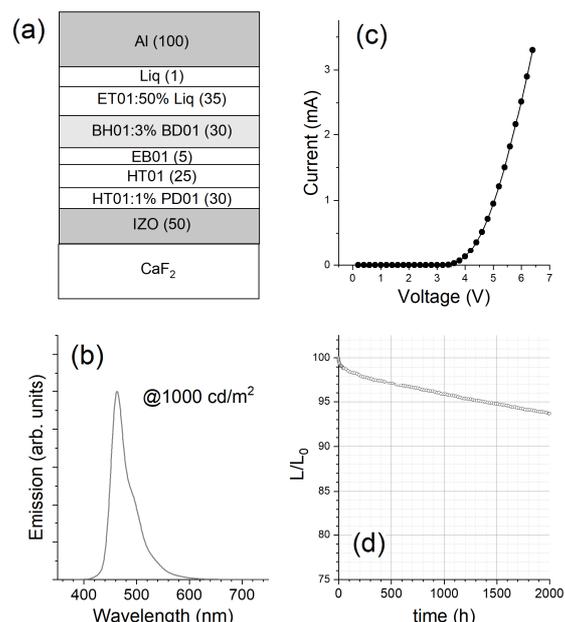


図 1 (a) 青色 OLED の素子構成，カッコ内の数字は膜厚 (nm) . (b) 1000 cd/m<sup>2</sup> での発光スペクトル，(c) I-V 特性曲線，(d) 初期輝度を 100 とした時の連続駆動による輝度変化 .

ル, I-V 曲線, および輝度劣化曲線を図 1 に示す. 本測定に用いた有機 EL 素子は, 外部量子効率約 10% に達しており, また 1000 時間の連続駆動による初期輝度からの輝度低下は約 5% であった. なお, SFG 測定に用いる試料は, 透明基板として CaF<sub>2</sub> を用いている.

図 2 に SFG の可視光励起波長 430 nm での青色 OLED の SFG スペクトルの印加電圧依存性を示す. 正バイアスを印加すると, SFG スペクトルに見られる各ピークの強度が電圧に応じて強度変化していくが, これは電圧印加により内部に注入し蓄積した電荷が形成した内部電界によるものである.

素子に電圧を印加すると発光層ホスト並びに電子ブロック層の SFG 強度が共に強くなることから, 注入された電荷が電子ブロック層 / 発光層界面に蓄積していることがわかった. これはこの青

色 OLED の発光が電子ブロック層 / 発光層界面で起こっているという実験結果とも合致しており, 非破壊で電荷蓄積挙動を知ることのできる本手法の有効性を示すものである. またホール輸送層由来の SFG の信号強度は電圧印加により小さくなるが, これはホール輸送材料が真空蒸着による製膜によって自発分極を形成して, 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ことによる強度低下であると考えられる.

この電圧印加直後の SFG の信号挙動を時間分解測定で詳細に検討した結果, ホール輸送層の SFG 強度は電圧印加直後に低下し, 発光層ホスト由来の SFG 強度もほぼ同時に強度増加を始めている. 一方で電子ブロック層由来の SFG の信号強度増加は, 電圧印加から約 30 ns 遅れて始まっており, 素子内の電荷輸送が (1) Al 電極から注入された電子は, 電子輸送層を通過し, 電子輸送層 / 発光層界面まで速やかに到達. (2) 電子が発光層を突き抜け, 電子ブロック層界面に到達する. (3) 注入された電子は電子ブロック層 / 発光層界面で電荷蓄積が始まる, という順で起こることを明らかにし, また, 電荷集中が起こっていることを明らかにした. この電荷集中により, TTA 過程を起こすのに必要な三重項励起子を界面で多量に生成して, 対消滅が引き起こされているという, TTA の特性と矛盾ない結果を得た.

## (2)有機トランジスタのオペランドハイパースペクトラルイメージング

有機トランジスタに電圧を印加した際の電荷蓄積挙動をヒューストン大学の研究グループと共同で研究を進めた. SFG 分光によるスペクトル測定では, 界面の情報を的確にとらえることはできるが, 電極近傍や, 膜の不均一さに起因した OFET の挙動を正確にとらえることは難しい. そこで, 圧縮センシングを用いた, SFG のハイパースペクトラルイメージングによる, OFET の局所電荷挙動の解析を試みた. 圧縮センシングは, 観測対象とするデータがある表現空間ではスパース(疎)であるとの仮定のもので, 必要とする未知数の数よりも

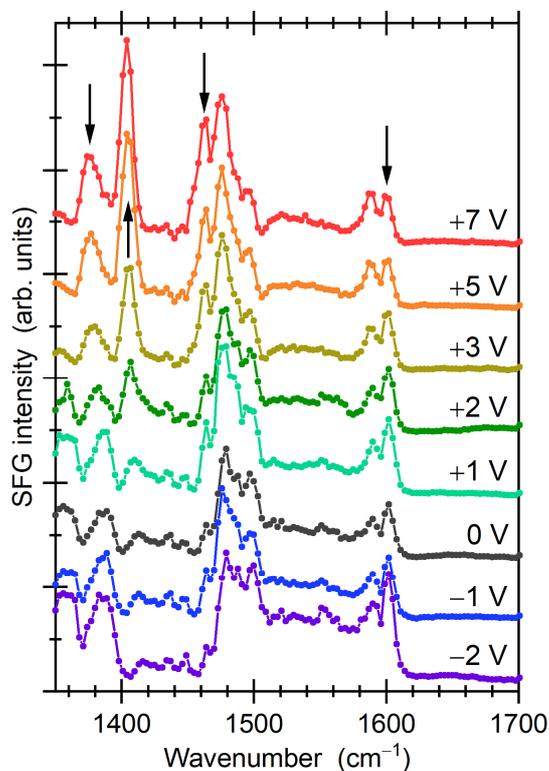


図 2 青色 OLED の励起波長 430 nm における SFG スペクトルの印加電圧依存性。

少ないデータがランダム成分を持つ観測マトリックスの場合に対象を復元する手法である。近年では、MRI や X 線 CT、画像の超解像技術やシングルピクセルイメージング等多彩な分野でその活用が広がっている手法である。

SFG 分光においては、イメージング CCD を用いた画像化技術が報告されている。しかしながらこの手法では、非常に微弱な SFG 信号を CCD の検出画素数に分割してしまうため、コントラストを得ることが難しく、実際には金属表面など、強い SFG を発生する極めて限られた試料表面のみでしか適用することができない。またこの手法では現在主流となっているフェムト秒 SFG に対しては、赤外光波長幅が広いために特定の波長の画像化が不可能であった。圧縮センシングを用いた SFG の画像化技術はヒューストン大学の S. Baldelli 教授らによ

って開発された手法であり、検出器などは従来の SFG 計測装置のものをそのまま使用しているが、観測データのランダム化のために、Digital Mirror Device (DMD) を入射光側もしくは検出光側に挿入し、得られたランダムパターン情報と結びつけられたスペクトルデータを処理することによって画像化を行う。本研究では、チャンネル長 300  $\mu\text{m}$ 、幅 2.0 mm の OFET 素子について、DMD によって 4096 通りのランダムパターン(64 $\times$ 64)を持った可視光を作成して SFG スペクトルを測定し、データ再構成により画像化を行っている。

図 3 に、OFET 開回路時、 $V_{\text{gs}} = -3 \text{ V}$ 、そして OFET 駆動時の  $V_{\text{gs}} = V_{\text{ds}} = -3 \text{ V}$  における 2940  $\text{cm}^{-1}$  (ODPA の CH<sub>3</sub> フェルミ共鳴) の CS-SFG 再構成イメージを示す。電圧未印加時にはチャンネル領域は均一な SFG 信号強度を示しているが、電荷蓄積に伴って、電極近傍のチャンネル領域の有機半導体 / 絶縁体単分子膜界面に電場が集中している箇所が出現することが分かった。これは金電極から有機薄膜に電荷注入が起こる際に、電極の端から電荷注入が起こり、膜内に局所的な異方性が生じることによるものであると考えられる。

また電極界面でのショットキー障壁が電圧印加により緩和される様子がイメージのコントラストとしてとらえられるなど極めてユニークな研究結果を得ることができた。

動作中の有機デバイスを直接測定する本手法は誘起デバイス内の化学的な情報だけでなく、素子駆動時の内部電荷の蓄積情報を非破壊で測定する稀有な手法であり、駆動メカニズム解明や新規素子開発にも新たな知見をもたらすであろう。また、OFET だけでなく、他の有機デバイスにおいても、電荷注入や電荷蓄積、電荷輸送状態を分子の振動スペクトル情報として同時にとらえることができるという利点は、有機デバイス駆動にとって重要な電荷バランスや界面の注入障壁を直接観測することに外ならず、素子の駆動劣化をはじめとするオペランド解析にも有効な手法となることが期待できる。

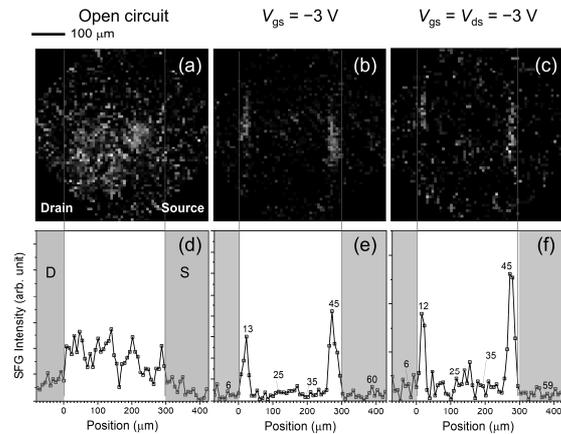


図 3 有機トランジスタ駆動時のチャンネル領域での SFG 信号強度のイメージ画像と信号強度のラインスキャン。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Katagiri Chiho, Akaike Kouki, Miyamae Takayuki	4. 巻 86
2. 論文標題 Relationship between the surface structure of the gate insulator and the performance of organic thin-film transistors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 105928 ~ 105928
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2020.105928	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 宮前孝行	4. 巻 60
2. 論文標題 和周波分光を用いたオベラント界面計測	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 計測と制御	6. 最初と最後の頁 202 ~ 206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katagiri Chiho, Miyamae Takayuki, Li Hao, Yang Fangyuan, Baldelli Steven	4. 巻 23
2. 論文標題 Direct imaging of electric field behavior in 2,7-diphenyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene organic field-effect transistors by sum-frequency generation imaging microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 4944 ~ 4950
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP06407F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Liu Yida, Shigemoto Yuri, Hanada Takeshi, Miyamae Takayuki, Kawasaki Kazunori, Horiuchi Shin	4. 巻 13
2. 論文標題 Role of Chemical Functionality in the Adhesion of Aluminum and Isotactic Polypropylene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 11497 ~ 11506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.0c22988	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Tomoya, Miyamae Takayuki, Ohata Hiroshi, Tsutsui Tetsuo	4. 巻 74
2. 論文標題 Direct observations of the charge behavior of a high-efficiency blue organic light-emitting diode under operating conditions using electric-field-induced doubly resonant sum-frequency-generation vibrational spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 118 ~ 125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.orgel.2019.07.008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sensui Kazuhiro, Tarui Taishi, Miyamae Takayuki, Sato Chiaki	4. 巻 55
2. 論文標題 Evidence of chemical-bond formation at the interface between an epoxy polymer and an isocyanate primer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 14833 ~ 14836
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc05911c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 片桐 千帆, 宮前 孝行, Hao Li, Fangyang Yang, Steven Baldelli
2. 発表標題 和周波分光イメージングによるDPh-BTBT薄膜トランジスタの電界挙動
3. 学会等名 2020年応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 片桐 千帆, 赤池 幸紀, 宮前 孝行
2. 発表標題 有機薄膜トランジスタにおけるSAM絶縁膜の表面構造が素子特性に与える影響
3. 学会等名 第69回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮前 孝行
2. 発表標題 和周波分光による接着接合界面の解析
3. 学会等名 接着学会構造接着精密接着研究会第1回研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮前 孝行
2. 発表標題 和周波発生(SFG)分光による材料の表面・界面分析
3. 学会等名 第10回 CSJ化学フェスタ2020（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takayuki Miyamae
2. 発表標題 Operando Sum-Frequency Generation Spectroscopy of High-Efficiency OLEDs for Probing the Charge Carrier Activity
3. 学会等名 The 27th International Display Workshops (IDW'20)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮前 孝行
2. 発表標題 和周波分光による有機界面のオペランド計測
3. 学会等名 レーザー学会第41回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 赤池幸紀、片桐千帆、下位幸弘、宮前孝行
2. 発表標題 有機半導体ヘテロ接合の和周波発生分光
3. 学会等名 第67 回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takayuki Miyamae
2. 発表標題 Carrier Behavior in OLEDs under operation by Electric-Field-Induced Doubly Resonant SFG Spectroscopy
3. 学会等名 The 13rd Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takayuki Miyamae
2. 発表標題 Direct probing of the charge carrier behavior and degradation analysis in blue-OLEDs using electric-field induced sum-frequency generation vibrational spectroscopy
3. 学会等名 2019 International Meeting on Information Display (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片桐千帆、赤池幸紀、宮前孝行
2. 発表標題 和周波発生分光法による有機高分子トランジスタの電荷挙動の観測
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片桐千帆、宮前孝行、L. Hao, F. Yang, S. Baldelli
2. 発表標題 和周波発生分光イメージング測定を用いたDPh-BTBT薄膜トランジスタの電界挙動観測
3. 学会等名 第67 回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	佐藤 友哉  (Sato Tomoya)  (80836370)	東京理科大学・理工学部物理学科・助教   (32660)	
研究 分担者	赤池 幸紀  (Akaike Kouki)  (90581695)	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   (82626)	削除：2020年9月10日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	University of Houston		