

令和 3 年 6 月 6 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15441

研究課題名(和文) 駆動中の有機電子デバイス内部構造の可視化

研究課題名(英文) Visualization of the internal structure of organic electronic devices in operation

研究代表者

大久 哲 (Ohisa, Satoru)

山形大学・有機材料システム研究推進本部・客員准教授

研究者番号：90646407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機EL素子を駆動した時に発生した熱が有機積層膜の界面構造にどのような変化を与えるかリアルタイムで評価するため、駆動中の素子に中性子を照射して反射率の測定、同時に電圧、輝度変化の測定を行った。測定した系では界面構造に大きな変化は見られなかった。測定した素子系の駆動寿命が短かったため、長寿命の素子系で測定する必要があると結論した。どのような有機積層膜の組み合わせならば界面構造に変化が現れるのか、その傾向を簡易的に評価するために、複数の組み合わせの有機積層膜に熱を加え、積層膜の二次イオン質量分析を行った。薄膜のガラス転移温度以上では界面構造の乱れが見られたがその程度は有機膜の組み合わせに依存した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、有機EL素子中の薄膜の熱安定性は材料のガラス転移温度のみで議論される事がほとんどであったが、積層膜の場合はガラス転移温度だけでなく、隣接する二層膜の有機材料の組み合わせにより積層膜の熱安定性が変化する事を示唆できた。これは種々の有機積層膜を扱う有機電子デバイスの安定性を改善するためには重大な知見であると言える。

研究成果の概要(英文)：In order to evaluate in real time how the heat generated when the organic light emitting devices is driven changes the interface structure of the organic stacked film, the device being driven is irradiated with neutrons to measure the reflectance, and at the same time, the voltage and brightness. No significant change was observed in the interface structure in the measured system. Since the operating lifetime of the measured device system was short, it was concluded that it was necessary to measure with a device system with a long lifetime. In order to easily evaluate the tendency of the interface structure to change in what kind of combination of organic stacked films, heat is applied to multiple combinations of organic stacked films, and secondary ion mass spectrometry of the laminated films is performed. The interface structure was disturbed above the glass transition temperature of the thin film, however the degree of disturbance depended on the combination of organic films.

研究分野：有機EL素子、中性子散乱

キーワード：有機EL素子 中性子散乱 オペランド計測 ガラス転移

1. 研究開始当初の背景

近年、スマホの利用数が急増している。今や、個人のインターネット利用はスマホが PC を上回っており、ネット接続の中心機器はスマホである。仕事で使う word ファイルや pdf ファイルもスマホで内容を確認し、コメントを返信・送信するといったように、スマホで仕事をする事が当たり前になってきている。中国では代金の支払いにスマホ上に表示した QR コードを使う電子決済化が当たり前となっている。未来社会においては、この流れはさらに加速される。このように現代・未来社会における電子機器の中心はスマホであるが、大きな欠点がある。それは、バッテリーをフル充電しても、二日しかもたないという点である。そのため、スマホの消費電力を下げるための取り組みが盛んに行なわれている。バッテリー消費の多くを占めるのは、ディスプレイによる電力消費である。そこで注目され、今や主流となりつつあるのが有機 EL ディスプレイである。有機 EL ディスプレイは従来の液晶ディスプレイよりもすでに 30% 以上の電力消費の削減を実現している。究極的に言えば、有機 EL ディスプレイはまだ 3 倍以上のエネルギー利用効率の向上が見込め、開発の余地は大きい。現在の大きな課題は高効率な青色発光デバイスの実用化である。有機 EL ディスプレイは赤・緑・青の三原色の発光デバイスを組み合わせることで色を表現するが、青色発光デバイスのエネルギー利用効率は赤・緑色のものの 1/3 程度でしかない。実際には、赤・緑色のような、より高効率な青色発光デバイスは開発されているが、それらは耐久性が低いために実用化されていない。従来の新規材料開発主導の開発手法の限界が示唆されており、なぜ高効率青色発光デバイスの耐久性が低いのか？その問いかけに、劣化メカニズムの観点から答える必要に迫られている。劣化メカニズムを明らかにする事により、耐久性の高い高効率青色発光デバイスの創出につながり、電子機器の中心であるスマホの電力消費の削減に大きく貢献できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高効率青色発光デバイスの劣化メカニズムを明らかにする事である。劣化メカニズムを明らかにする事で、耐久性の向上を目的とした開発へフィードバックできる。有機 EL デバイスは多層有機薄膜を電極で挟んだ構造をとるが、劣化メカニズムを明らかにするうえで、駆動中のデバイス内部の積層膜構造の時間的发展を可視化できれば、劣化部位・材料や劣化速度がわかり、その結果として劣化機構が予測でき、重点的に改良すべき事項を絞り込む事ができる。本研究の学術的独自性は、世界で初めて駆動中のデバイス内部構造を可視化するところにある。従来の技術は駆動して劣化した後のデバイスを破壊して分析し、劣化機構を推定してきた。もしも本研究で提案する技術が実現できれば、従来技術よりも得られる情報は大幅に増え、劣化メカニズムの予測に大きく貢献できる。また、もう一つの学術的独自性は積層構造の観測に中性子反射率法を使う点である。積層構造決定に広く用いられる分光エリプソメトリー法や X 線反射率法に対し、中性子反射率法は積層構造に関する情報をとても簡単に得る事ができる。

3. 研究の方法

本研究では、駆動中の高効率青色発光デバイス内部構造の変化を、非破壊分析手法である中性子反射率法を用いて明らかにし、構造変化の情報から、劣化機構を予測して提案する事を考えた。

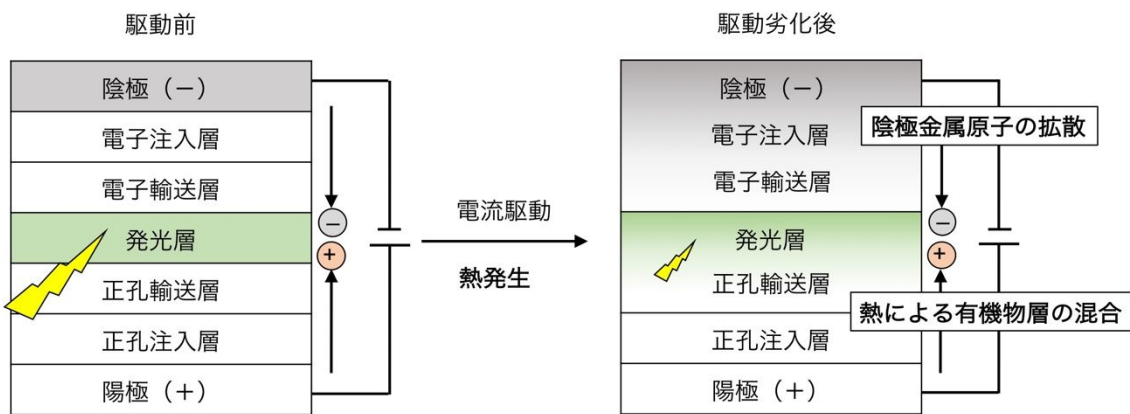
有機 EL ディスプレイの構造と原理

はじめに有機 EL デバイスの構造の一例を図 1.1 に示した。有機 EL デバイスはプラスの電荷（正孔）をデバイス内部に注入する陽極とマイナスの電荷（電子）を注入する陰極により、光を発する有機層（発光層）を含む多層有機薄膜を挟んだ構造をとる。多層有機薄膜は正孔の注入補助のための正孔注入層、電子の注入補助のための電子注入層、正孔を発光層まで輸送するための正孔輸送層、電子を発光層まで輸送するための電子輸送層、および発光層に分かれる。陽極・陰極から注入された電荷は発光層内で結合し、有機物が高エネルギーの励起状態になり、光を発する。これら多層有機薄膜の各層はそれぞれ数ナノメートルから数十ナノメートルの薄さを持っている。電荷注入・輸送・発光機能を各層に分離する事により、低電圧駆動と高い発光効率といった高いデバイス特性を実現できる。言い換えれば、デバイス駆動中に積層膜構造に変化が起きてしまうと、デバイス特性に大きな変化を与える。例えば、駆動中に電極の金属原子が有機物中に拡散、有機物の積層界面が混合したりすると、デバイス性能は大きく劣化してしまう。これらの構造の変化を、実際に駆動している最中に観測する技術の開発が本研究提案の主要部である。この観測は中性子反射率法によって行った。

中性子反射率法による積層膜構造評価

中性子反射率法の原理を図 1.2 に示した。中性子反射率法は非破壊分析法で、かつ膜厚方向の測定分解能が 1 ナノメートル程度と高い。また薄膜を構成している物質量の情報を定量的に得る事ができる。測定は茨城県東海村にある実験施設 J-PARC で行う事ができる。中性子は物質であるため、物質波としての性質を持つ。そのため、積層薄膜試料に中性子線を照射した場合、光と同じ様に干渉を起こす。この干渉現象を利用して、積層膜構造を明らかにするのが中性子反射率法である。反射率は積層膜構造の膜厚、界面粗さ、屈折率に依存するため、逆に反射率プロファイルから各層の膜厚、界面粗さ、屈折率の情報を得る事ができる。一般的な手法に対する中性

子反射率法のメリットは大きく二つある。



各層はわずか数nm~数十nm

数Åから数nm幅での界面混合による積層構造の変化がデバイス特性を劣化させる

図 1.1. 有機 EL デバイス構造と駆動劣化後の積層構造変化

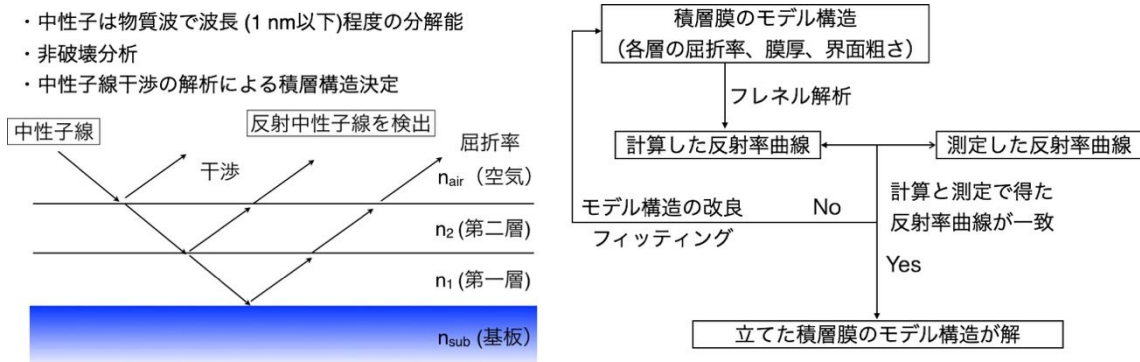


図 1.2. 中性子反射率法による積層構造決定の原理

一般的な手法に対する中性子反射率法のメリット

一つ目のメリットは有機材料を重水素化(材料の化学的性質にはほぼ影響を与えない)すると屈折率を大きく変えられるため、積層薄膜界面で大きな屈折率段差をつけられ、界面の構造を見やすくできる事である。例えるならば、青と水色は見分けづらいが、水色を赤に変えてしまえば、青と赤は容易に判別できるという事である。ここで重水素化は水色を赤色に変える役割を持つ。一般的な分光エリブソメトリー法やX線反射率法では、有機物間の屈折率段差が小さいために、二層を見分けづらく、測定結果の解析が難しい。

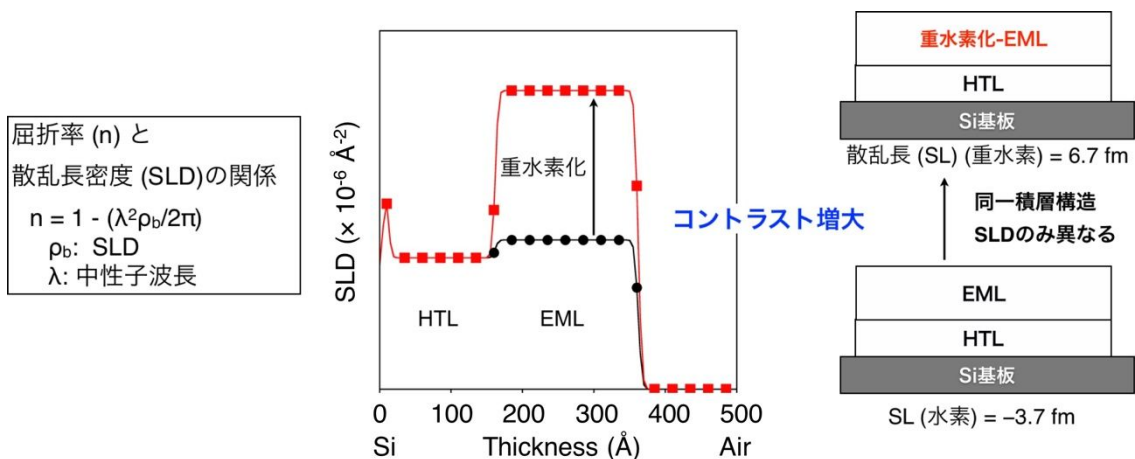


図 1.3. 重水素化による屈折率コントラストの増強

一般的な手法に対する中性子反射率法のメリット

二つ目のメリットは、反射率に影響を与えるパラメータの数が少なく、解析が容易であるという点である。中性子反射率法における屈折率は、測定範囲内で中性子の波長依存性は無視でき

つ、異方性を持たないために一つの値に定まる。また、有機 EL デバイスに用いる元素は中性子をほぼ吸収しないため、吸収係数は無視できる。そのため、膜厚、界面粗さ、屈折率の三種のパラメータだけを用いて解析ができる。一般的な分光エリプソメトリー法では、屈折率が光の波長に依存し、さらに有機物の異方性にも依存するためにパラメータが非常に多くなり、測定結果の解析が難しい。

本研究提案では、駆動中のデバイスを中性子反射率法で評価する事により、積層膜構造がどのように変化していくかを明らかにする事を試みた。

4. 研究成果

2019 年度は有機 EL デバイスを駆動させながら中性子反射率法を測定する装置の組み上げおよび測定するデバイスの設計開発を行い、実際に測定を行った。一通り測定を行うことで、課題の抽出を行うことができた。課題として、組み上げた装置の内部を非活性雰囲気にする事、素子のセッティング方法、測定するデバイスの構造の問題がある事が挙げられた。具体的には、中性子反射率法を測定するために J-PARC の利用申請を行い、採択されマシンタイムを得た。マシンタイムまでに測定装置の組み上げなどの準備を行い、測定を行った。装置の組み上げ上の課題は、有機 EL 素子は空気中の酸素や水分に弱いため、非活性雰囲気に密封する測定用セルを用意することであった。今回、中性子を通すアルミの窓材を持つ測定セルを用意し、その中を窒素フローすることで非活性雰囲気とした。有機 EL デバイスは電気を通す必要があるため、セルにはフィードスルーをとりつけた。セル内部にデバイスを固定し外部電源を使って電気を通した。駆動中の電圧、電流値、発光スペクトル、発光強度をモニターできるようにした。測定するデバイスの構造として、有機 EL デバイスの膜厚が厚すぎると中性子の干渉縞の周期が短くなり変化が観測しにくいという課題があった。そこで Al 電極の膜厚を通常の 100nm から 20nm とし、干渉縞の周期が短くならないようにした。これらの装置とデバイスを使い、実際に測定を行った。測定をすることはできたが、完全な非活性雰囲気とすることができておらず、酸素や水分による電極の劣化が早く起こってしまい、今回、目的とする駆動中の積層膜構造の変化を観測することはできなかった。デバイスの密封方法を改善するには、セッティング方法に改善の余地がある事がわかった。

2020 年度は、前年度でデバイスの構造に問題があると判断したため、実験室内での積層膜界面混合の予備評価を行った。駆動中の有機 EL 素子内部での層間の材料混合を評価するため、実験室で行える予備の評価解析として二次イオン質量分析法による有機有機積層膜の深さ方向分析を行った。非破壊の中性子反射率法で得られた結果を補完する事ができる。今回は有機積層膜を加熱した際の層間混合を擬似的に駆動中の層間混合に見立てた検証をした。有機膜を深さ方向に掘り進める際に用いるスパッタリングイオンビームによるダメージを最小限に抑えるためアルゴンガスクラスタライオンビーム (GCIB) を用いて検討を行った。始めに GCIB、1 次イオンビームの電流値、ラスターサイズ、中和条件の設定などの条件を振り、有機積層膜の界面がシャープに観測される条件を見出した。積層膜としては、Si ウエハ基板上に TCTA/TPBi の二層膜を成膜し評価した。TCTA のガラス転移温度 (T_g) は 154 度、TPBi の T_g は 124 度である。二層膜を 130 度で加熱する前後の深さ方向プロファイルはほぼ変わらず混合は見られなかった。155 度で加熱すると層間の混合が見られた。130 度は TPBi の T_g を超えているため、TPBi 中に TCTA が溶け出す事を期待したが確認できなかった。別の分子の組み合わせではあるが、以前に中性子反射率法で加熱拡散を観測した際には、二層のうちの 1 層の T_g を少しでも超えると層間の拡散現象が見られた事とは、異なる結果が得られた。その実験では T_g の差が 100 度あっても低い方の分子の T_g を超える加熱温度で拡散が確認された。有機物の組み合わせにより界面の安定性が異なる事を示唆している。蒸着成膜の TCTA は基板に水平配向し、130 度では相互作用エンタルピーが TPBi 中への溶解拡散エントロピーよりも大きいと考えられる。今まで有機膜の熱安定性は T_g のみで議論されてきたが、積層膜に関しては他の熱力学パラメータを考慮に入れて考える必要がある事を見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuki Chikayasu, Satoru Ohisa, Tatsuya Takahashi, Takayuki Chiba, Junji Kido	4. 巻 32
2. 論文標題 ZnO/Polyethyleneimine Ethoxylated/Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide for Solution-Processed Electron Injection Layers in Organic Light-Emitting Devices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 577-583
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2494/photopolymer.32.577	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 -
1. 著者名 Satoru Ohisa, Dai Takashima, Takayuki Chiba, Junji Kido	4. 巻 7
2. 論文標題 Low-temperature cross-linking of polyethyleneimine ethoxylated using silane coupling agents to obtain stable electron injection layers in solution-processed organic light-emitting devices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6759-6766
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9tc01177c	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 Satoru Ohisa, Michinori Suzuki, Takayuki Chiba, Junji Kido	4. 巻 11
2. 論文標題 Doping of Tetraalkylammonium Salts in Polyethylenimine Ethoxylated for Efficient Electron Injection Layers in Solution-Processed Organic Light-Emitting Devices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 25351-25357
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.9b06895	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 Takayuki Chiba, Shota Ishikawa, Jun Sato, Yoshihito Takahashi, Hinako Ebe, Satoru Ohisa, Junji Kido	4. 巻 8
2. 論文標題 Blue Perovskite Nanocrystal Light Emitting Devices via the Ligand Exchange with Adamantane Diamine	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2000289
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adom.202000289	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 Takayuki Chiba, Jun Sato, Shota Ishikawa, Yoshihito Takahashi, Hinako Ebe, Shunsuke Sumikoshi, Satoru Ohisa, and Junji Kido	4. 巻 12
2. 論文標題 Neodymium Chloride-Doped Perovskite Nanocrystals for Efficient Blue Light-Emitting Devices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 53891-53898
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c11736	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 Takayuki Chiba, Yoshihito Takahashi, Jun Sato, Shota Ishikawa, Hinako Ebe, Kota Tamura, Satoru Ohisa, and Junji Kido	4. 巻 12
2. 論文標題 Surface Crystal Growth of Perovskite Nanocrystals via Postsynthetic Lead(II) Bromide Treatment to Increase the Colloidal Stability and Efficiency of Light-Emitting Devices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 45574-45581
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c13212	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 Hisahiro Sasabe, Yuki Chikayasu, Satoru Ohisa, Hiroki Arai, Tatsuya Ohsawa, Ryutaro Komatsu, Yuichiro Watanabe, Daisuke Yokoyama, Junji Kido	4. 巻 8
2. 論文標題 Molecular Orientations of Delayed Fluorescent Emitters in a Series of Carbazole-Based Host Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2020.00427	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 Hinako Ebe, Takayuki Chiba, Satoru Ohisa, Junji Kido	4. 巻 33
2. 論文標題 Gel Permeation Chromatography Purification Process for Highly Efficient Perovskite Nanocrystal Light-Emitting Devices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science & Technology	6. 最初と最後の頁 393-397
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.33.393	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Satoru Ohisa, Tatsuya Hikichi, Takayuki Chiba, Junji Kido, Yong-Jin Pu
2. 発表標題 Two-Dimensional Ca ₂ Nb ₃ O ₁₀ Perovskite Nanosheets for Electron Injection Layers in Organic Light-Emitting Diodes
3. 学会等名 2019 MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yong-Jin Pu, Satoru Ohisa, Hitoshi Fukuda, Tatsuya Takahashi, Masahiro Igarashi, Tatsuya Hikichi, Ryutaro Komatsu, Emi Ueki, Takayuki Chiba, Junji Kido
2. 発表標題 Indolocarbazole-Based Host Compounds for Solution-Processed Tandem OLEDs
3. 学会等名 韓国高分子学会（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 近安 佑樹, 大久 哲, 高橋 達弥, 千葉 貴之, 城戸 淳二
2. 発表標題 酸化亜鉛/エトキシ化ポリエチレンイミン/リチウムビストリフルオロメタンサルフォニルイミド電子注入層を用いた低電圧駆動する塗布型有機EL素子
3. 学会等名 The 36th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大久 哲, 遠藤 康平, 近安 佑樹, 千葉 貴之, 城戸 淳二
2. 発表標題 還元リンモリブデン酸を正孔注入層に用いた 有機EL素子
3. 学会等名 第68回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 千葉 貴之, 林 幸宏, 保志 圭吾, 大久 哲, 増原 陽人, 城戸 淳二
2. 発表標題 アニオン・配位子置換によるペロブスカイト量子ドット LEDの高性能化
3. 学会等名 第68回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yu-Hong Cheng, Satoru Ohisa, Junji Kido
2. 発表標題 Indolocarbazole-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Solution-Processed Organic Light-Emitting Devices
3. 学会等名 The Second International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Chikayasu, Satoru Ohisa, Kohei Endo, Takayuki Chiba, Junji Kido
2. 発表標題 Chemically Reduced Phosphomolybdic Acids by Metal Dopants for Annealing-Free Solution-Processed Hole Injection Layers in Organic Light-Emitting Devices
3. 学会等名 The Second International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笹部 久宏, 近安 佑樹, 大久 哲, 荒井 博貴, 大澤 達矢, 小松 龍太郎, 渡邊 雄一郎, 横山 大輔, 城戸 淳二
2. 発表標題 カルバゾール誘導体ホスト中での熱活性化遅延蛍光分子の分子配向
3. 学会等名 第67回 春季応用物理学会学術講演会
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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------