

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760227

研究課題名（和文） 積層膜型有機EL素子内キャリア挙動のリアルタイムその場観察・解析手法に関する研究

研究課題名（英文） Developing in-situ measurement for probing and analyzing carrier behavior in multilayer organic light-emitting diodes

研究代表者

田口 大 (TAGUCHI DAI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・産学官連携研究員

研究者番号：00531873

研究成果の概要（和文）：

有機ELデバイス内部のキャリア（電子とホール）は、小さすぎて直接見ることはできない。本研究では時間分解EFISHG測定法という新しい方法を用いて、通常では見えないキャリアの動きを直接測定する実験方法を初めて実現した。本研究で構築したEFISHG測定系では積層有機膜界面に蓄積する界面電荷を時間分解能 10 ns～25 ms で 10^{-7} C/cm² の精度で測定できる。

研究成果の概要（英文）：

The electric-field-induced optical second-harmonic generation (EFISHG) measurement, which can directly probe carrier behavior in organic multilayer light-emitting diodes (OLEDs), was studied. The EFISHG measurement system is capable of catching carrier processes in the time range from 10 ns to 25 ms with carrier density $> 10^{-7}$ C/cm².

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			0
年度			0
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料（半導体、誘電体、磁性体、超誘電体、有機物、絶縁体、超伝導体など）

1. 研究開始当初の背景

有機デバイスの研究が世界的に活況である。フレキシブルな構造を有し、省エネルギーかつ低コストな印刷法等により製造可能であるなど、新機能・新技術の面から注目されている。しかし、有機デバイス動作の検討は、無機半導体デバイス物理の基本であるバンド理論に依存しており、実際の有機デバイス動作との隔たりは大きい。このため、有機EL素子中のキャリア挙動を直接測定した上で、デバイス動作を考察することが重要である。しかし、有機薄膜（膜厚 100 nm 以下）の積層構造で実現される有機デバイスの中でのキャリアの挙動をしる実験手法は限られており、有機デバイス物理の展開を困難にする一因となっている。

2. 研究の目的

本研究では、光学的手法である電界誘起光第2次高調波発生（EFISHG）法により積層型有機ELデバイス内部のキャリア挙動の直接評価を実現する。そして、実験結果に基づいて絶縁・誘電体物理の立場からキャリア挙動を解析し、有機デバイス動作を誘電体的側面から明らかにする。

3. 研究の方法

EFISHG光学系を構築し、有機ELデバイス内部のキャリア挙動を直接測定できるようにする。有機ELデバイスは有機薄膜（膜厚 100 nm 以下）の積層膜を平行平板電極でサンドイッチした構造をもつため、①膜厚方向に形成される電界を評価可能とするため p 偏光斜入射光学系で構築し、②積層膜の各層の電界を分離測定するため波長可変レーザーを用いて測定する層を選択可能とする。また、EFISHG法により、有機ELデバイス内部のキャリア挙動が初めて直接評価可能となることから、従来法であるインピーダンス分光法の測定結果との比較を行い、電気的測定から議論されている有機ELデバイス動作を明確化する。

4. 研究成果

本研究では時間分解EFISHG測定法による積層型有機EL素子中のキャリア挙動の評価を実現した（図1）。これにより、有機EL素子中の積層膜界面に蓄積するキャリア（ホール及び電子）を直接測定できるようにした。本研究で構築したEFISHG測定系では時間分解能 10 ns~25 ms で 10^{-7} C/cm²の界面電荷が測定できる。構築した測定

系を用いて、下記の通り成果を上げることができた。

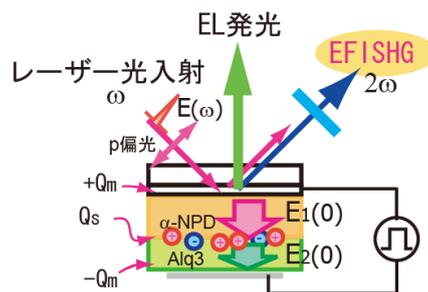


図1 積層型有機EL素子の界面電荷蓄積を直接測定するEFISHG測定系

（4A）有機EL材料のEFISHGスペクトルの取得

積層型有機EL材料として代表的な材料（ホール輸送層： α -NPD、TPD、CBP。電子輸送層：Alq3）のEFISHGスペクトル評価を行い、これらの材料のEFISHGプロセスの3次非線形感受率が十分大きく、材料内部につくられる電界が測定できることを実証した（図2）。これらの材料を用いて作製した有機EL中のキャリア挙動評価が可能である。

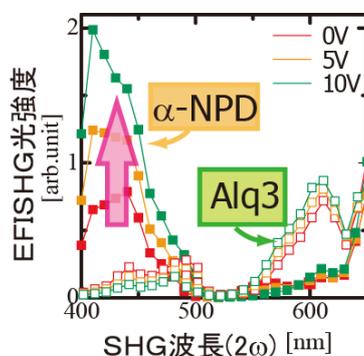


図2 α -NPD, Alq3 単層試料（膜厚 200 nm）のEFISHGスペクトル。SHG波長 410 nmで α -NPD層からのSHG強度が外部電界により変化し(EFISHG)、Alq3層からのSHG強度は無視できるほど小さいことから、この波長で測定することにより2層積層EL素子(α -NPD/Alq3)の α -NPD層の電界を選択的に測定できる。

図3に時間分解EFISHG法（レーザー光波長 820 nm, EFISHG波長 410 nm）により測定した、電圧印加後の2層積層有機EL素子（IZO/ α -NPD/Alq3/A1）の α -NPD層

の電界 (E) の測定結果を示す。IZO 電極に正の電圧を加えると IZO 電極から α -NPD 層へホールが注入し、Al 電極から Alq3 層へ電子が注入する。ホールと電子はそれぞれ α -NPD、Alq3 層を輸送され、 α -NPD/Alq3 界面で再結合して発光する。このとき E F I S H G 測定結果では α -NPD 層の電界が小さくなることから (time = 10^{-3} s 以降)、過剰な正の電荷が α -NPD/Alq3 界面に蓄積して空間電荷電界を形成し、 α -NPD 層の電界を緩和したことがわかる。

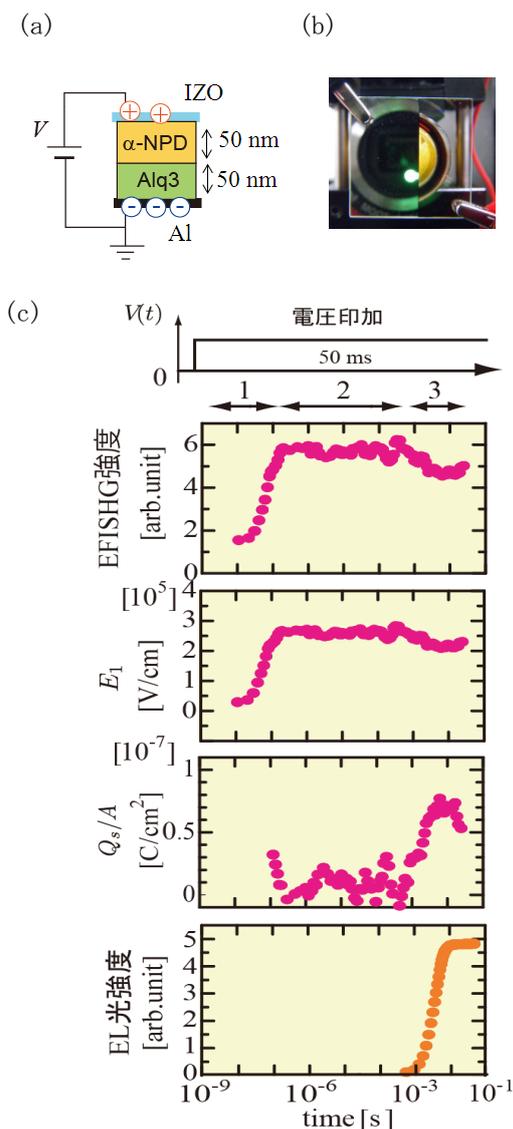


図3 (a) 2層積層EL素子 (α -NPD/Alq3) の構造と(b)素子のEL発光。(c) 時間分解EFISHG法の測定結果 (レーザー光波長 820 nm, EFISHG波長 410 nm)。上から、電圧印加後のEFISHG強度, α -NPD層の電界 (E_1), α -NPD/Alq3界面に蓄積した界面電荷量 (Q_s/A), EL発光強度の過渡変化。

(4B) E F I S H G法と電気的測定法との比較

E F I S H G法とインピーダンス分光法を併用し、電気的測定法 (インピーダンス分光) による測定結果をE F I S H G法により直接測定したデバイス内部の電界から検討した。インピーダンス分光法で $C-f$ 及び $G/\omega-f$ 測定を行うと、積層有機膜界面で電荷蓄積が生じる周波数で C が変化し、 G/ω はピークをとる。E F I S H G法を用いてこのときの有機膜内部の電界を測定した結果、① 定常状態でも有機膜内部に電界が残る場合には、インピーダンス測定で加える微小電圧信号に電荷蓄積が応答せずに G/ω のピークが現れない場合でもE F I S H G測定では内部に電荷蓄積が生じて電界緩和している、② 電極から注入したキャリアが電気伝導に支配的である場合には、微小電圧信号振幅の大きさと電荷蓄積の応答時間が決まるため、微小電圧信号振幅が小さいほど G/ω のピークが現れる周波数が低周波数側にシフトすることがわかった。また、従来、電気的測定 (C-V測定) で積層型有機EL素子の注入開始電圧が測定されてきたが、E F I S H G法でもこれに対応するデバイス内部の電界が直接測定できることがわかった。

(4C) 有機EL輝度劣化現象との関係

E F I S H G法により矩形電圧駆動時に2層積層ELデバイス (IZO/ α -NPD/Alq3/Al) の α -NPD/Alq3 界面に蓄積する電荷を測定した結果、矩形波電圧のDC成分により定常的にホールが蓄積することを初めて明らかにした。DC成分の小さい矩形波により駆動することでEL輝度劣化が抑制されることとあわせて考えると、定常的に蓄積したホールが輝度劣化を促進していると考えられる。また、EL輝度劣化後の素子では界面蓄積電荷量はほとんど同じであるのに対して、蓄積する時間が大きく変化するなど、EL輝度劣化に対応して界面電荷蓄積の様子が変化することを直接測定できた。さらに、有機ELデバイス (IZO/ α -NPD/Alq3/Al) の輝度劣化過程をフィルタリング手法により解析することで、EL輝度劣化過程のうち、劣化現象に特徴的な n 乗則型の変化と緩和現象に特徴的な $E \times p$ 則型の変化の割合の分離を行った。その結果、EL輝度が減衰する過程は、 $E \times p$ 型減衰と劣化 n 乗則型減衰の両方の寄与があることがわかった。

以上のようにE F I S H G法により積層型有機ELデバイス内部のキャリア挙動を直接測定可能とし、ELデバイス内部では積

層誘電体の界面電荷蓄積現象（マックスウェル・ワグナー効果）が生じ、充放電時のEL発光挙動に直接影響していることを明らかにした。さらに、EL輝度劣化現象と発光効率に界面蓄積電荷量および電荷蓄積の時定数が密接に関係していることなども明らかにすることができた。

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 16 件）

- ① Atsuo Sadakata, Yoshiaki Oda, Dai Taguchi, Masahiro Fukuzawa, Takaaki Manaka, and Mitsumasa Iwamoto, “Study of Hole-Injection Assisted Layer in Double-Layer Organic Light-Emitting Diodes by Electric-Field-Induced Optical Second-Harmonic Generation Measurement”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, pp. 05DC03/1-05DC03/6 (2013). 査読有.
DOI: 10.7567/JJAP.52.05DC03
- ② Atsuo Sadakata, Tetsuya Yamamoto, Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Masahiro Fukuzawa, and Mitsumasa Iwamoto, “Electroluminescence Generated from ITO/ α -NPD/Alq3/Al Diodes by Applying A. C. Square Voltage”, Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 567, pp.187-192 (2012). 査読有.
DOI: 10.1080/15421406.2012.703806
- ③ Dai Taguchi, Le Zhang, Jun Li, Martin Weis, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, “Direct probing of carrier behavior in electroluminescence IZO/ α -NPD/Alq3/LiF/Al diode by time-resolved optical second-harmonic generation”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 50, 04DK08/1-04DK08/5 (2011). 査読有.
DOI: 10.1143/JJAP.50.04DK08
- ④ Le Zhang, Dai Taguchi, Jun Li, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, “Transport limited interfacial carrier relaxation in a double-layer device investigated by time-resolved

second harmonic generation and impedance spectroscopy”, Applied Physics Letters, Vol. 98, pp.092109/1-092109/3 (2011). 査読有.
DOI: 10.1063/1.3560054

- ⑤ Atsuo Sadakata, Dai Taguchi, Tetsuya Yamamoto, Masahiro Fukuzawa, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, “Analyzing two electroluminescence mode of ITO/ α -NPD/Alq3/Al diodes by using large A. C. square voltages”, Journal of Applied Physics, Vol. 110, pp. 103707/1-103707/6 (2011). 査読有.
DOI: 10.1063/1.3662149

〔学会発表〕（計 22 件）

- ① Atsuo Sadakata, Dai Taguchi, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, “Role of accumulated interfacial charge in ITO/ α -NPD/Alq3/Al diodes under two electroluminescence operation modes”, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7), 2013年3月19日, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan.
- ② Atsuo Sadakata, Dai Taguchi, Masahiro Fukuzawa, Takaaki Manaka, Mitsumasa Iwamoto, “Analysis of carrier behaviors of two electroluminescence modes of double-layer EL devices by electric-field-induced optical second-harmonic generation measurement”, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2012), 2012年9月7日, Yasuda Auditorium, Hongo Campus, The University of Tokyo, Tokyo, Japan.
- ③ 田口大, 間中孝彰, 岩本光正
「光第2次高調波発生法による2層有機EL界面電荷蓄積現象の測定と再結合発光するMaxwell-Wagner効果素子としての解析」
平成23年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2011年9月22日, 東京都目黒区, 東京工業大学・大岡山キャンパス.
- ④ 田口大, 張楽, 李俊, 間中孝彰, 岩本光正
「電場誘起光第2次高調波発生法による

2層有機ELの過渡電荷測定と
Maxwell-Wagner素子としてのキャリア挙
動の解析」

2010年(平成22年)秋季第71回応用物理
学会学術講演会, 2010年9月16日, 長崎
県長崎市、長崎大学・文教キャンパス.

- ⑤ Dai Taguchi, Le Zhang, Jun Li, Takaaki
Manaka, Mitsumasa Iwamoto,
“Direct Probing of Carrier Behavior in
Electroluminescence IZO/ α -NPD/Alq3
/LiF/Al Diode by Time-Resolved Optical
Second-Harmonic Generation”,
2010 International Conference on Solid
State Devices and Materials (SSDM2010),
2010年9月23日, Hongo Campus,
University of Tokyo, Tokyo, Japan.

[その他]

ホームページ等

<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・大学院理工学研究科・産学
官連携研究員
研究者番号: 00531873

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし