

3B10

多層有機 EL 素子の電界誘起 2 重共鳴 SFG 分光

(産総研¹・CEREB A²) ○宮前孝行^{1,2}・高田徳幸^{1,2}・筒井哲夫²

Electric-field induced doubly resonant SFG spectroscopy for the multi-layered OLED under operation

(AIST¹, CEREB A²) Takayuki Miyamae^{1,2}, Noriyuki Takada^{1,2}, Tesuo Tsutsui²

【序】近年目覚ましい発展が見られる有機デバイスの中でも、高効率・長寿命の有機 EL 素子 (OLED) は 2 つの電極に機能分離された多層の極薄有機層がサンドイッチされた構造を有している。さらに実際に動作中の OLED 内部で各有機層や電極界面でどのように電荷が移動・蓄積しているかは OLED の動作機構、劣化解析において極めて重要な課題であるが、素子を組み上げた後はその内部の有機層の挙動を分子レベルで詳細に調べる手法がないのが現状である。この多層構造を有する OLED に対して、我々は可視光を波長可変した和周波発生 (SFG) 分光を用い、さらに素子に電圧を印加することで引き起こされる電界誘起効果を利用することで、実動作条件における OLED 内部のその場観察を試みた。

【実験】SFG の測定には既報の 2 波長可変 SFG 分光装置を使用した¹⁾。SFG の測定で偏光は SFG 光、可視光、赤外光すべて P 偏光で行った。SFG の可視励起波長は 460 nm で SFG 測定を行った。レーザー照射による素子のダメージを極力軽減するため、可視光は ND フィルターで 5 μ J 以下に減光して使用した。OLED 素子は Fig. 1 に示す構造のものを作製して使用し、レーザー光は基板として使用した CaF₂ 側から入射した。また各々の化合物の構造式は Fig. 2 に示した。出てきた SFG 光は、長波長フィルターとプリズム分光器とグレーティング分光器で SFG 光のみを選別し、PMT で検出した。この OLED 素子の輝度の半減期寿命は 1000 cd で 10000 時間以上と見積もられた。

【結果と考察】Fig. 2 に OLED 素子に電圧を印加しながら測定した SFG のスペクトルを示す。ここでプラス側が正バイアス、マイナス側は逆バイアスを印加しながら測定したことを示す。正バイアスを印加すると、0V で明瞭に見えていた、1385, 1468, 1503, 1592 cm^{-1} のピーク強度が弱くなり、これに変わって 1584 と 1610 cm^{-1} のピーク強度が顕著に増加する現象が見られた。また逆バイアスを印加すると、今度は 1385, 1468, 1503, 1592 cm^{-1} のピーク強度が電圧に応じて強くなる現象が観測された。

正バイアスおよび逆バイアスで顕著な変化が見られるピークについて、その帰属を行うために各化合物蒸着膜の SFG スペクトルの測定結果を Fig. 3 に示す。試料は Al 蒸着膜上に真空蒸着したものを使用した。また、可視光励起波長は CBP を除き 460 nm を使用した。CBP については可視域に吸収を持たないために明瞭なピークを見ることができなかったため、励起

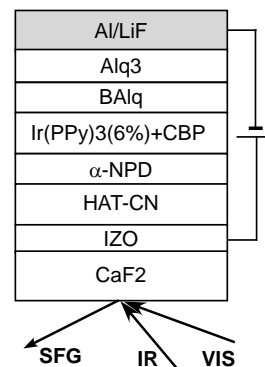


Fig. 1 多層 OLED 素子構成と SFG の実験配置。

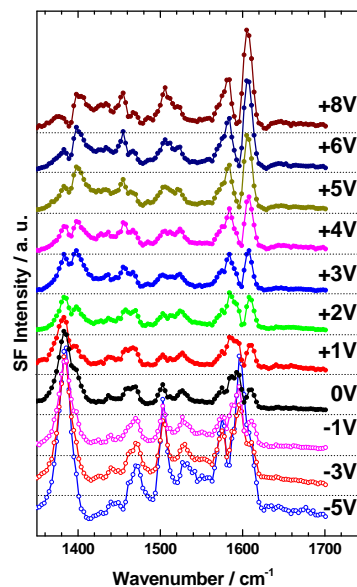


Fig. 2 多層 OLED 素子の電界誘起 2 重共鳴 SFG

波長を 420nm で測定した結果を示してある。Alq₃は、1385、1503、1589、1610 cm⁻¹に特徴的なピークを有する¹⁾。また、α-NPDは1588と1610cm⁻¹にピークを有していることが分かる。これらのスペクトルと先のFig. 2のスペクトルを比較すると、正バイアスで強く増強された1584と1610 cm⁻¹のピークはα-NPD由来、逆バイアスで強く増強されたピークはAlq₃由来であると考えられる。

SFG 強度は SHG と同様、対象とする系に電界がかかった場合、

$$I_{SFG} = P^2 = |\chi^{(2)} + \chi^{(3)} E_0|^2 I_{vis}(\omega) I_{IR}(\omega)$$

によって信号強度が強くなることが知られている(電界誘起効果)²⁾。この式から電場により応答する成分($\chi^{(3)}$)の寄与により、SFG ピーク強度は2乗に比例して増加するが、α-NPD由来、Alq₃由来のいずれもこの関係を満足する変化を示している。有機電界効果トランジスタでは同様の電界誘起効果でSFGの非共鳴バックグラウンドの信号の増強がとらえられているが^{3,4)}、本研究では分子振動の増強が明瞭に観測されている。これは電界誘起効果と2重共鳴効果が同時に働いているためであると考えられる。

OLEDに正バイアスを印加した時に、電荷は素子内部を移動しているが、この時α-NPDのSFG信号が電界誘起効果によって強く増強されたことから、α-NPD界面のエネルギー障壁により電荷の蓄積が起こっていることが強く示唆される。発光層のホスト材料であるCBPとホール輸送層のα-NPDでは約0.7 eVのホール注入のエネルギー障壁があるため⁵⁾、この界面に電荷が蓄積され、これによって作られた電界による電界誘起効果が正バイアス印加時のα-NPDのSFG信号の増強として観測されたと考えられる。一方逆バイアスにおいては、素子内部での電荷の移動は起きないため、素子内に均一に電界がかかっている状態となる。同様な実験を非共鳴条件で行ってもAlq₃由来のSFGの増加は見られなかったことから、この逆バイアス印加時のAlq₃のSFG強度の増加は、Alq₃の吸収帯と共鳴した、2重共鳴条件下で素子内に電場がかかったことによる電界誘起効果が起こったために引き起こされたSFG信号の増大ではないかと考えられる。

本研究の一部は、科研費基盤研究C(23550213)、ならびに(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から受託したプロジェクト「次世代グリーン・イノベーション評価基盤技術開発」事業の支援を受けたものである。

- 1) T. Miyamae, E. Ito, Y. Noguchi, and H. Ishii, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 9551 (2011).
- 2) T. Manaka, E. Lim, R. Tamura, D. Yamada, and M. Iwamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 072113 (2006).
- 3) T. C. Anglin, D. B. O'Brien, and A. Massari, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 17629 (2010).
- 4) H. Ye, A. Abu-Akeel, J. Huang, H. Kaz, and D. Gracias, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6528 (2006).
- 5) Z. B. Wang, et al, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 043303 (2010).

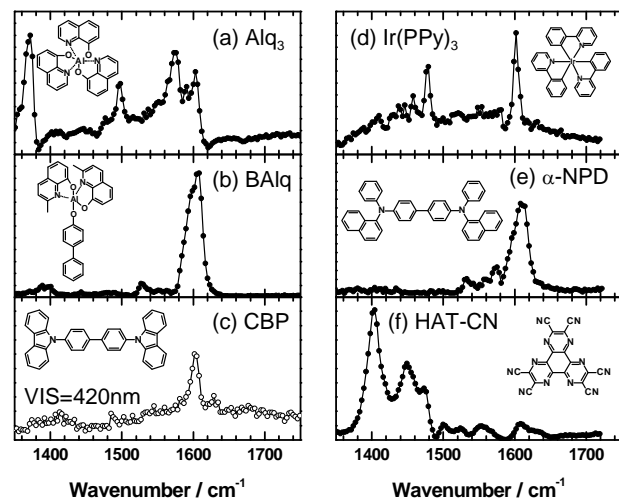


Fig 3 多層 OLED に使用した各化合物の SFG スペクトル。可視励起波長は 460nm。CBP のみ 420nm。