



令和3年7月29日

国立大学法人岩手大学  
一般財団法人ファインセラミックスセンター

## 有機 EL 試料内部に形成された電位分布の 直接観察に成功

— 新たな評価技術を通じて有機デバイス社会の実現へ —

### 概要

岩手大学と（一財）ファインセラミックスセンター（以下、JFCC）は共同で、JFCC が独自に改良してきたナノスケールの電位観察手法である電子線ホログラフィー<sup>\*1</sup>を用いることで、有機 EL（Electro Luminescence）<sup>\*2</sup>デバイス内部に形成された電位分布を定量的に直接観察することに成功しました（図1）。

有機 EL は有機材料の薄膜に外部電圧を印加して電子を注入することで発光が得られ、この現象を応用し、既にテレビやスマートフォンのディスプレイといったデバイスに利用されています。これらの利用が広まる一方、効率、寿命の面で課題があることから、有機 EL 製品は液晶ディスプレイといった従来品と完全に置き換わるまでには至っておらず、長寿命化など更なる性能の向上が望まれています。そのためには、デバイス内で電子が流れる「原動力」となる電位分布を計測することが重要ですが、LED 照明のような従来型の無機半導体を用いた発光デバイスと比べ電位分布が複雑であり、発光メカニズムの詳細が明らかになっていませんでした。

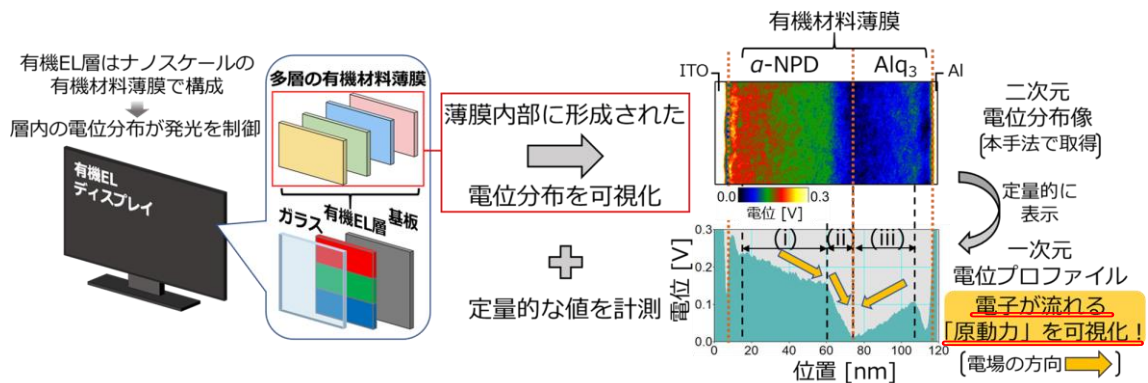
本研究では、有機 EL デバイス内部の複雑な電位分布を観察するため、JFCC が改良を重ね実現した高分解能・高検出感度の電子線ホログラフィーにより、ナノスケールにおける有機 EL デバイスの電気的特性を明らかにしました。実際のデバイス構造と電位分布の関係性を明確にできる本手法が、有機 EL デバイスにおける新たな評価技術として有効であることを示しました。本手法の確立によって、電子の挙動が詳細に明らかになり、有機 EL 内部の電位分布とデバイス特性の関係を可視化できれば、高性能な有機 EL デバイ



スの研究開発に貢献できます。例えば、本手法を用いた解析によって、電子の過剰な集中などによる劣化の原因を特定でき、デバイス寿命の向上につながることを期待されます。

本成果は2021年7月1日に、応用物理学会の学術雑誌「Applied Physics Express」の電子版に掲載されました。

なお、本研究は、JSPS 科研費 JP19K05289、JP19K22136、JP20H02627 の助成を受けたものです。



有機ELデバイスの新たな評価技術の確立と発光メカニズムの解明へ

図1. 研究概略



**【現状と課題】**

有機 EL 発光デバイスは軽量・フレキシブル・作製プロセスの容易さといった応用上の利点を持ち、ディスプレイを中心に実生活にも普及しつつあります。これまで、材料の合成やプロセス技術などデバイス開発の研究と共に、機能発現などに関する基礎研究が精力的に行われてきました。有機 EL デバイスは外部電圧を印加することで発光するため、デバイス内部の電位分布を正確に把握することで、電極から注入された電子および電子の抜けた穴とも言える正孔が「どこ」を「どのように」移動するかが分かります。このような研究を進めることで、デバイスの特性を向上させる指針を得ることが期待されます。

これまで、光電子分光法や<sup>\*3</sup>ケルビンプローブ法<sup>\*4</sup>によって、電極から有機層への電子注入特性に関する知見が得られてきましたが、これらの手法は表面近傍の電位解析に限定されるため、有機層内部については計算機シミュレーションの結果を実証することが困難でした。一方、電子線ホログラフィーは半導体内部の電位分布を観察するのに有効な手法の一つです。これまで、研究グループは有機層が5層からなる多層有機 EL デバイスの静的な電位分布を観察しました (K. Yamamoto et al., *Microscopy*, **70** (2021) 24-38.)。しかし、多層有機層の構成材料やそれらの境界面が多く、複雑になることから、正確な物理現象の解釈までは得られませんでした。有機材料の層内および界面では、電子の挙動が複雑であるため、各物理現象の発生要因を理解する目的で、正確な電位分布の計測が求められていました。

**【研究手法】**

今回、有機 EL 試料の観察に用いた電子線ホログラフィーは、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) 技術の一つであり、ナノメートル領域の電位分布を定量的に観察できる特長があります。本手法は入射電子線の干渉性を上げるためにできるだけ電子線を広げた低い照射密度の条件で観察するため、通常の TEM 観察よりも試料への電子線ダメージを抑えることができます。そのため、一般的に電子線に対して脆弱である有機材料の観察に有効であると考えられます。さらに、より高い精度で電位分布を計測するため、JFCC が独自に改良を重ねてきた技術である位相シフト電子線ホログラフィーを用いました。これにより、1.8 nm の空間分解能と 0.01 V の電位検出感度を実現し、シャープな電位分布像を得ることに成功しました。



## 【研究成果】

JFCCが構築した電子線ホログラフィー観察用のTEM（図2（a））を用いて、有機EL試料（図2（b））の観察を行いました。この試料は、透明電極であるITO/ガラス基板上に、正孔輸送層の有機半導体材料 $\alpha$ -NPD（図2（c））、電子輸送兼発光層の有機半導体材料Alq<sub>3</sub>（図2（c））、陰極のAlの順で、図に示す厚さを真空蒸着法によって成膜したものです。Al上に試料保護のためのPt膜を成膜した後、有機EL試料を集束イオンビーム（FIB）装置によって試料厚さ360 nmに薄片化し、TEM試料を作製しました。

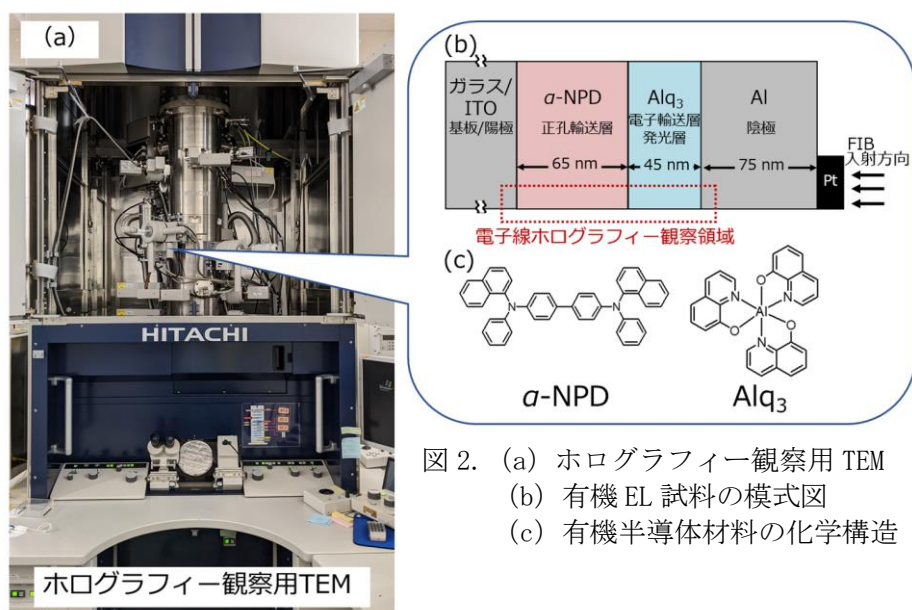


図2. (a) ホログラフィー観察用TEM  
(b) 有機EL試料の模式図  
(c) 有機半導体材料の化学構造



通常の TEM による観察結果（図 3 (a)）では有機材料間でほとんど差異が見られませんでした。強度プロファイルにおいては、有機材料界面でわずかながら強度差を確認することができました（図 3 (b)）。

同一領域の電子波干渉像（ホログラム）（図 3 (c)）から、干渉縞の曲がり方が電位分布を示すという特徴を用いて画像解析を行い、電位分布像を得ることにより、層内に生じる電位分布を観察することができました（図 3 (d)）。

さらに、電位プロファイルから、電位の傾きである電場に関し、異なる領域が形成されていること（図 3 (e) の (i) ~ (iii)）が分かりました。各層における電場の値は、 $\alpha$ -NPD 層である領域 (i) では  $-1.8 \pm 0.4$  MV/m、 $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub> 界面近傍である領域 (ii) では、 $-10.0 \pm 2$  MV/m、Alq<sub>3</sub> 層である領域 (iii) の電場は  $3.1 \pm 0.6$  MV/m であり、ナノスケールでの電気的特性を詳細に明らかにしました。

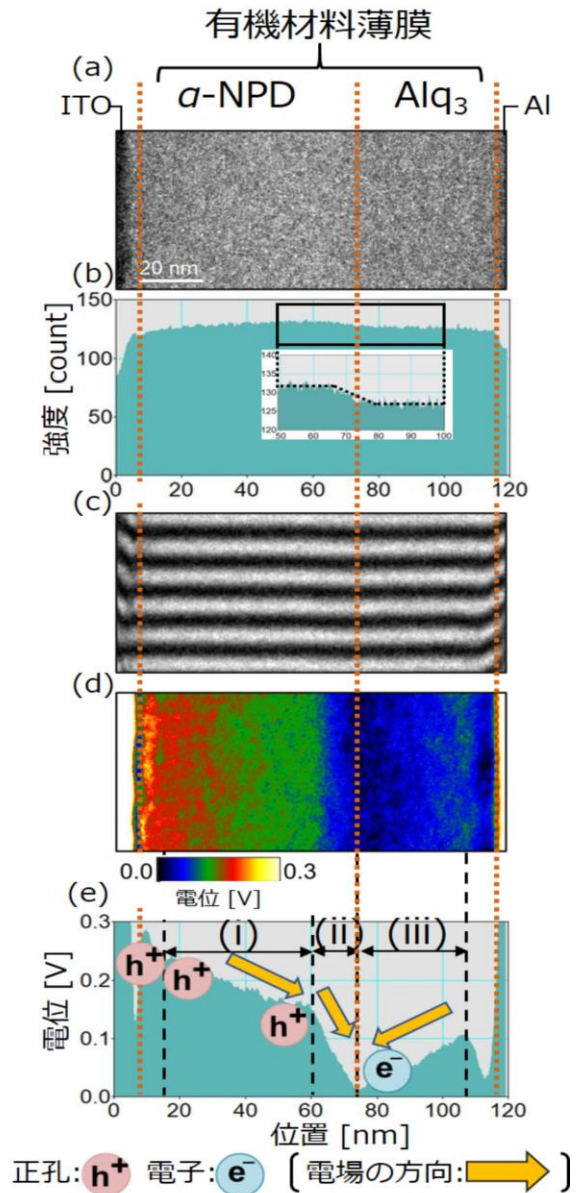


図 3. 有機 EL 試料の電子線ホログラフィー計測  
 (a) TEM 像。  
 (b) TEM 像の強度プロファイル。挿入図は  $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub> 界面近傍の拡大図  
 (c) 電子波干渉像（ホログラム） (d) 電位分布像  
 (e) 電位プロファイル。電子と正孔の蓄積を模式的に示す。オレンジの点線は各層の界面を示す。



本研究では、これらの電場が形成された要因について考察し、(1)  $\alpha$ -NPD 層内での正孔の蓄積、(2)  $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub> 界面での電子の拡散、(3) Alq<sub>3</sub> の電氣的偏りによって、図 4 (e) に示すように電子および正孔が蓄積し、電場を形成していることを示しました。他の手法を用いたこれまでの研究で、有機層内部の電場形成要因についての報告はありましたが、本研究ではそれらが複合的に作用し、実際のデバイス構造とどのように対応するかを直接示すことに成功しました。

以上のように、本手法を用いることによって、有機 EL 内部に形成された電位分布を定量的に観察することに成功しました。また、計測された電場の方向と値は他の手法で計測された値と同等であり、電子線ホログラフィー計測による有機 EL 試料内部の電位分布計測が極めて有効であることを示しました。

### 【今後の展開】

今回の結果から、電子線ホログラフィー計測が有機 EL 試料の観察に有効であることが分かりました。今後は、TEM 内でデバイスを動作させながら観察 (*operando* 観察) することで、発光前後やデバイスの劣化前後における電位分布変化を捉えることが可能になります。また、これらの観察結果とシミュレーションの結果を効率的に作製プロセスへフィードバックすることで、より高効率・高寿命なデバイスを迅速かつ低コストで開発することに繋がります。これによって、軽量かつフレキシブルなディスプレイが安価で普及し、例えば、フレキシブルなディスプレイを搭載したウェアラブルデバイスやそれを用いた VR、AR、MR<sup>※5</sup>などの仮想空間が広く浸透することが期待されます。

新たな評価技術を通じて、経済や科学、医療などの分野に世界中の人々が繋がり、コミュニケーションが自由に取れる有機デバイス社会の実現に貢献します。

### 【用語説明】

- ※1 電子線ホログラフィー：試料を通過した電子波である物体波と、真空中を通過した電子波である参照波を干渉させてできた干渉縞（ホログラム）に記録された位相変化を測定することで、ナノメートル領域の電磁場を可視化できる透過電子顕微鏡（TEM）技術の一つ
- ※2 有機 EL（Electro Luminescence）デバイス：半導体特性を示す有機材料の薄膜を金属電極で挟み込んだ構造を持つ自発光素子。外部電圧を印加することで発光する。
- ※3 光電子分光法：物質表面に光を照射することで放出された電子（光電子）の運動エネルギーを計測することで、対象の化学組成や化学結合状態を分析する手法
- ※4 ケルビンプローブ法：試料表面に金属製のプローブを接触させることで電子の移動が生じ、それによって変化した試料表面の電位差を計測する手法
- ※5 VR、AR、MR：VR とは Virtual Reality（仮想現実）の略であり、VR 用ゴーグルを用いて 360 度カメラで撮影された映像を見ることで、仮想的な世界に入り込んだよ



うな体験ができる技術。ARとはAugmented Reality(拡張現実)の略であり、コンピュータで作られた世界と現実の世界を重ねた世界を作り出す技術。ゲーム「ポケモンGO」などはこの技術を利用したもの。MRとはMixed Reality(複合現実)の略であり、センサーなどを用いて仮想空間の世界に人がタッチして感じるようにしたり、インターネットに繋げて複数の人が同じ空間を共有したりすることで、仮想的な世界をより現実の世界に近づけた技術。エンターテインメントやビジネス、遠隔医療/介護など、あらゆる分野で今後の成長が期待される分野である。

本研究は、以下の助成を受けたものです。

- ・科学研究費助成事業 19K05289・基盤研究(C)「放射光X線回折による有機薄膜成長過程のin situ構造解析」(研究代表者:岩手大学吉本教授)
- ・科学研究費助成事業 19K22136・挑戦的研究(萌芽)「光電場を可視化する電子顕微鏡法の開発」(研究代表者:JFCC山本主席研究員)
- ・科学研究費助成事業 20H02627・基盤研究(B)「Operando電子線ホログラフィーによる有機ELデバイス内部の電位分布直接観察」(研究代表者:JFCC山本主席研究員)

## 【掲載論文】

掲載紙: Applied Physics Express

論文名: Direct visualization of electric potential distribution in organic light emitting diode by phase-shifting electron holography

著者: 佐々木 祐聖 岩手大学大学院理工学研究科 博士課程1年

山本 和生 (一財) ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 電子線ホログラフィーグループ 主席研究員

穴田 智史 (一財) ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 電子線ホログラフィーグループ 上級研究員

平山 司 (一財) ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 副所長

吉本 則之 岩手大学大学院理工学研究科 教授

公表日: 2021年7月1日

URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.35848/1882-0786/ac07f1>

DOI: 10.35848/1882-0786/ac07f1

