

有機 EL を光らせながら内部の電位分布を調べる手法を開発

～有機 EL ディスプレイの長寿命化・高効率化へ貢献～

千葉大学大学院工学研究院の宮前孝行教授と大学院融合理工学府博士前期課程 2 年の錦城竜也氏らの研究チームは、有機 EL (OLED)^{注1)}をはじめとする有機デバイスに電圧をかけて駆動した状態で、内部の電位分布の状態を調べることでできる全く新しい計測手法を開発しました。構成の異なる有機 EL 素子をこの手法を用いて調べることで、有機 EL 素子内部に組み込まれた極薄有機層が、内部に元々生じている電位の状態を変化させて発光効率や素子の寿命に影響を与えていることがわかりました。

この計測法により、次世代有機 EL 素子の動作機構解明や長寿命化、また、省エネルギー化や低コスト化に必要な新規材料の開発の可能性が開かれました。さらに、それら新材料を実際の素子に組み込んだ際の電荷輸送特性を、分子レベルで解き明かすことも期待されます。

本研究成果は、2025 年 3 月 10 日に、英国学術誌 Journal of Materials Chemistry C に掲載されました。

■研究の背景：

薄型テレビやスマートフォンなどのディスプレイに、有機 EL が多く用いられてきています。有機 EL は、異なる発光色を発する有機層と、その有機層の間で発光に必要な電荷を輸送する複数の有機層を積み重ねた多層積層構造になっています。素子自体の厚さは数 100 ナノメートルと極めて薄いため、フレキシブルで「折れ曲がる」ディスプレイの製作が可能です。

有機 EL のさらなる高機能化・省エネルギー化のためには、注入する電荷を効率よく発光層まで到達させて再結合させる必要があります。そのためには有機 EL 素子を構成する有機材料内部や異なる有機層界面での電荷の生成や輸送挙動を実際の素子のレベルで詳細に調べなければいけません。しかし厳重に密封された有機 EL 素子内部の電荷挙動を調べることは容易なことではありません。そのため、有機 EL 素子内部の有機層中における電荷の生成や輸送過程を非破壊的な手段を用いて調べるための技術開発は急務でした。

■研究の成果

研究チームは、これまで材料表面や界面の分子の情報を選択的に計測・評価する手法として、和周波発生分光法 (SFG 分光法)^{注2)}を用いた有機物界面の評価・解析技術の研究を進めてきました^{参考文献)}。試料に電界が存在する時には、その電界の強さに応じて得られる SFG の信号強度が増加する「電界誘起効果」と呼ばれる効果がありますが、この電界誘起効果を用いることで、有機デバイスを駆動したときに内部に存在する電荷の情報を高感度で選択的に調べることが可能になります。

本研究では、この SFG 分光装置を改良し、新たに界面の電子スペクトルを取得するための「電子和周波発生分光 (ESFG 分光 (図 1))」を可能にした技術を開発しました。この手法は、波長を自在に変えることのできる可視光と近赤外光を試料に照射することで、物質界面での紫外可視吸収スペクトルを選択的に取得することができる手法です。さらに試料に電界が生じている際には、その電界の大きさや向きに応じて信号強度が変化する「電界誘起効果」を利用することで、複雑な構造を持つ有機 EL をはじめとする有機デバイスを駆動した際の内部の電荷移動状態をリアルタイムで計測・解析することが可能です。

まず、測定試料として図 2 に示す構造を持つ有機 EL 素子 (OLED1) を基準として、素子を構成する材料

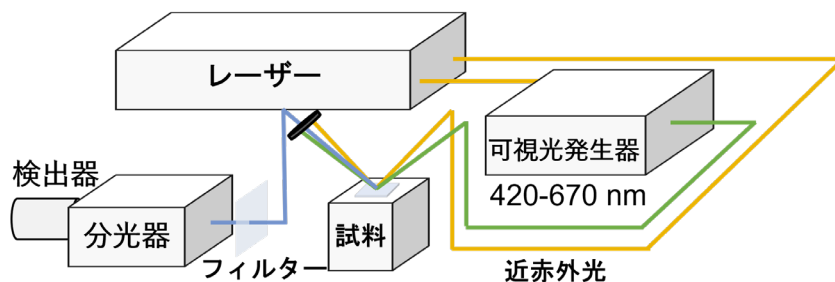


図 1 ESFG 分光装置の概略図

を変えることで、電流—電圧特性の違いが小さい素子（OLED2）と、大きく異なる素子（OLED3）の3種類の有機EL素子を作製しました。それぞれに対してESFGの電圧応答を測定したところ、OLED1と2では、内部の電位分布が異なっており、OLED2は電流—電圧特性の低いOLED3に近いものとなっていることがわかりました。OLED2とOLED3は、共通してBALq（図2右上、赤丸の分子）という有機物を発光層と電子輸送層の間に挿入していますが、このBALqを用いた素子は、実は素子の輝度寿命が長くなることで知られています。このBALq層を有機EL素子に加えることにより、素子内部の、特に正孔輸送層に加わる電位分布の状態が変化して、各有機層の電位バランスが変わっていることがわかりました。

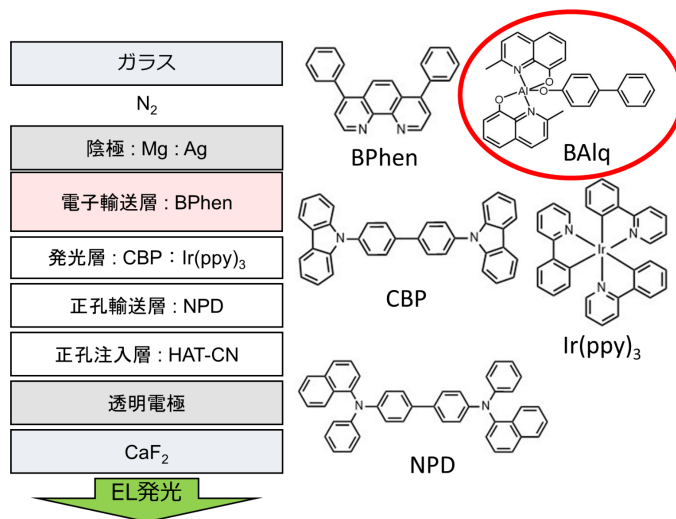


図2 OLED1の素子構成と用いた有機分子の化学構造

さらに、ESFG分光により、OLED1では、注入された電荷が発光層と正孔輸送層であるNPD層との界面で再結合して発光が起こっている（図3上）のに対して、BALqを挿入した素子では、正孔が発光層/BALq界面にまで到達し、EL発光している界面が移動していることがわかりました（図3下）。OLED1ではロールオフ^{注3)}による発光効率の低下が見られるのに対して、BALqを挿入したOLED2とOLED3ではこの現象が見られず、特にOLED2では高輝度領域における電流効率はOLED1より高くなっています。素子のロールオフを低減させるには発光する位置を変えることが有効な手段の一つですが、BALqを挿入することで、素子を構成している各々の有機層が分担する電位のバランスが変化し、発光層の中でのEL発光する位置が変わります。これによ

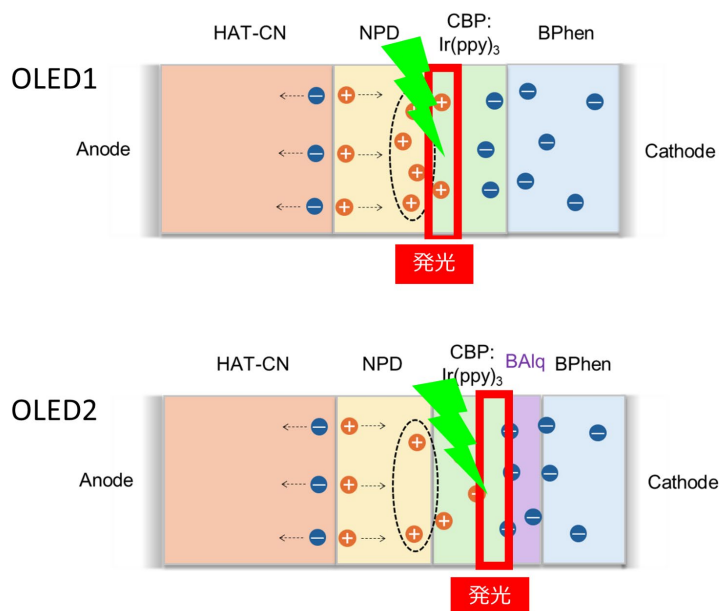


図3 OLED1とOLED2での電荷移動の概念図

って極端に偏った電荷の局在が解消し、ロールオフが低減し、結果的に高い輝度を示す領域での電流効率が向上したという、素子の発光効率の向上の仕組みが新たにわかりました。また、BALqを用いることで、界面での過度の電荷集中が解消することにより、素子の寿命が長くなるという、素子の長寿命化の仕組みも合理的に説明できます。

■今後の展望

本研究により、有機材料を積層する際の材料を適切に選択することにより、内部にある各有機層の電位バランスを制御することが可能であることがわかりました。有機ELをはじめとする有機デバイスでは材料開発だけでなく、デバイス設計がとても重要な要素となってきます。

本研究の成果は、このデバイス設計において、実際の素子を用いて評価可能な手法を新たに提供するものであり、有機デバイスの高性能化や、長時間の駆動による劣化の要因の解析への応用が期待されます。また、有機ELにとどまらず、有機太陽電池などにおける高効率化に向けた界面設計につながるなど、今後の多方面への応用が期待されます。

■用語解説

注1) 有機EL (OLED) : 様々な性質を持つ有機材料を薄く積層させて、電極で挟んだ構造を持つ(図4)。透明電極である陽極と陰極の間に電圧をかけることでそれぞれの電極から正孔と電子が注入され、発光層でこれらが再結合することで明るく発光する。従来の液晶ディスプレイなどとは異なり、素子自らが発光するため、低電圧で駆動が可能であり、応答速度が速く、高いコントラストを持つなどの特徴を持つ。構造が単純であるために非常に薄いディスプレイを作製することができる。また、基板として樹脂フィルムを用いることで折り曲げたり丸めたりなど、これまでは成し得なかった様々な特徴を持つ。

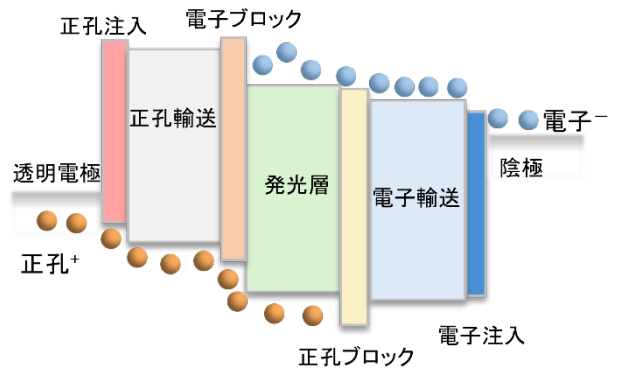


図4 有機EL素子に電荷を注入した際の概念図

注2) 和周波発生分光法 (SFG 分光法) : 非線形分光法と呼ばれるレーザー分光法の一つ。液体や高分子フィルムの表面、界面構造や生体膜界面の構造解析などに使われている。周波数 A のレーザー光を波長固定の可視光、周波数 B のレーザー光を波長可変の光とし、この2つのレーザー光を試料に同時に照射し、出てくる和の周波数(A+B)の光を検出する手法。この和の周波数を持った光は、ほとんどの物質の内部では発生せず、表面や界面だけから出てくる性質があるため、物質の表面や界面の分子の振る舞いだけを選択的に調べることができる。

注3) ロールオフ : 高い輝度を示す領域では電流効率が低下してしまう現象のこと。

■研究プロジェクトについて

本研究の一部は科学研究費助成事業「有機デバイス界面における配向分極と電荷挙動の時空間計測による定量的解析」(22H02048)の支援を受けて行われました。

■論文情報

タイトル : Probing charge behaviour in multilayer organic light-emitting diodes via electronic sum-frequency generation spectroscopy

著者 : Tatsuya Kaburagi, Kazunori Morimoto, Takayuki Miyamae

雑誌名 : Journal of Materials Chemistry C

DOI : [10.1039/D4TC04970E](https://doi.org/10.1039/D4TC04970E)

■参考文献

2024年1月24日公開プレスリリース『[目に見えない静電気を分子レベルで観測することに成功～材料固有の帯電特性の解明へ前進～](#)』

<本研究に関するお問い合わせ>

千葉大学大学院工学研究院 教授 宮前 孝行

TEL:043-290-3418 メール : t-miyamae@chiba-u.jp

<広報に関するお問い合わせ>

千葉大学広報室

TEL:043-290-2018 メール : koho-press@chiba-u.jp