

2021 年 9 月 16 日から 2022 年 9 月 4 日まで、Augsburg 大学（ドイツ）Wolfgang Brütting 教授の研究室に滞在し、「有機発光素子における蓄積電荷の起源と機能性に関する研究」を実施した。Brütting 教授は、有機発光ダイオード（OLED）をはじめとした有機半導体素子の物性・デバイス物理が専門で、特に有機半導体薄膜の積層界面に生じる「界面電荷」の発見や、分子配向評価技術の開発で有名な研究者である。我々は、10 年以上前から折に触れ、主に界面電荷の起源や OLED 特性との相関について共同研究を行ってきた。これまで我々は、界面電荷が有機半導体蒸着膜の自発的配向分極（SOP）に由来すること、SOP が多くの有機 EL 材料に見られる一般的な現象であること、などを明らかにしてきた。今回の滞在では、界面電荷による電荷蓄積が OLED の発光効率に与える影響の理解と、SOP による電荷蓄積特性の制御と素子特性の最適化に向けた材料選択および素子設計の指針を得ることなどを主な目的とした。

OLED は複数の有機半導体薄膜を積層した構造を持つ。SOP はその積層界面に界面電荷（分極電荷）を誘起する。界面電荷は電荷蓄積を促し、電荷-励起子消光等を通じて素子の発光効率や劣化特性に影響する。先行研究では、電荷蓄積の原因となる SOP の形成を抑制することで発光効率の向上を図ってきた。しかし、SOP には電極からの電荷注入を促進するなど正の側面も知られており、SOP の抑制が総合的に素子特性の向上につながるかどうかは議論の余地がある。そこで我々は、SOP に由来する電荷蓄積が、分極特性の異なる有機膜界面に生じることに着目した。すなわち OLED 全体を極性材料で構成すれば、SOP の利点を損なうことなく積層界面の電荷蓄積を抑制することができると考えた。また、この方針であれば蓄積電荷の量だけでなく極性の制御も可能であり、先行研究よりも優れた電荷蓄積特性の制御法となることが期待できる。しかし、OLED を構成する電子輸送層(ETL)、発光層(EML)には多くの極性材料が存在するが、正孔輸送層(HTL)には極性材料が少ないため、HTL に SOP を誘起するための工夫が必要であった。そこで我々は、従来 SOP を示さない HTL に極性材料を添加する「双極子ドーピング」を施すことで自発分極を誘起する手法を提案した。複数の材料系で双極子ドーピングの効果を実験し、本手法により HTL/EML 界面の蓄積電荷特性（密度、極性）を制御できることを実証した。蓄積電荷量を減少させることで電荷-励起子消光（Exciton-Polaron Quenching; EPQ）が抑制され、発光効率が向上することを示した。一方、この系では当初予想していなかった知見も得られた。従来、素子設計において、異種材料界面に形成される「エネルギー障壁」が電荷の流れを制御するための材料選択の基準であったが、本研究で、エネルギー障壁に加えて材料の永久双極子モーメントと SOP の存在を考慮することが本質的に重要であることを示した。以上の成果は、国際学術誌 *Advanced Optical Materials* に掲載された。

電荷を保持した有機半導体分子が励起子消光を引き起こすことは古くから知られている。多くの先行研究では EPQ は、定常電流密度の関数として測定されるが、この場合「動的な」キャリアのみが考慮され、界面蓄積電荷等の「静的な」電荷の影響は直接的には無視されることになる。最近になり、有機半導体蒸着膜の SOP により誘起される蓄積電荷が、OLED の内部量子効率を約 20% も低下させることが明らかとなったが、この事実は EPQ が長年に渡り正しく評価されてこなかったことの典型例と言える。我々は、蓄積電荷測定に基づいた EPQ の評価手法が必要であると考えた。上述の研究では、同一素子の電荷蓄積特性と励起子消光特性を別々に測定することで EPQ を評価したが、より直接的に相関を解析するためには同時測定が好ましい。そこで、蓄積電荷と励起子消光との相関を、変位電流と光励起発光強度の同時計測

に基づき解析する手法を考案した。本手法を典型的な燐光材料を発光層に持つ MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 型ホールオンリー素子に適用し、蓄積電荷に起因する EPQ を評価した。その結果、EML に使用するホスト材料の極性が電荷蓄積特性および EPQ に寄与することを見出した。ホストに極性材料を使用すると、dipolar-disorder 効果により EML の状態密度分布が広がり、電荷トラップ性が強くなる。また、SOP が作る電界により EML 内の電荷分布の非対称性が顕著になる。一方、EPQ の定量的尺度である速度定数は、無極性ホストの方が極性ホストよりも 4 倍から 7 倍も大きいことがわかった。これは、極性ホストを使用した方が EPQ に基づくロールオフや劣化を起こしにくいことを示唆している。これらの知見は、EML の材料選択において極めて有用である。なお本解析には、有機半導体素子中の電荷分布が不可欠なパラメータとなるが、setfos と呼ばれるデバイスシミュレータを活用することで、実験結果を高い精度で再現することに成功した。結果について setfos の開発者である Beat Ruhstaller 教授 (FLUXiM AG/Zurich University of Applied Science, スイス) らと議論し、今後の共同研究の可能性について協議した。以上の成果を国際会議 SPIE. Optics + Photonics で発表(招待講演)し、論文を国際学術誌に投稿した。

上記の他、今回の滞在中 SOP に関する Review 論文の執筆依頼を受け、主に 2019 年以降の研究成果、最近の研究動向、今後の展望をまとめ、国際学術誌 Synthetic Metals に発表した。本論文の内容の一部を、The 6th International TADF Workshop で発表(招待講演)した。また、電気化学発光セルの動作機構解析に関する研究成果を国際会議 ICSM2022 にて発表した。Brütting 教授との共同研究継続のため、JSPS/DAAD 二国間交流事業(共同研究)に申請した。

コロナ禍での在外研究となったが、Brütting 教授との 2 報の共著論文をはじめ一定の成果を残すことができた。以下にこの 1 年の業績リストを示す。

■ 論文

1. Yutaka Noguchi, Yuya Tanaka, Hisao Ishii, Wolfgang Brütting, Understanding spontaneous orientation polarization of amorphous organic semiconducting films and its application to devices, Synthetic Metals 288, 117101 (2022).
2. Yutaka Noguchi, Alexander Hofmann, Wolfgang Brütting, Controlling charge accumulation on properties of organic light-emitting diodes using dipolar doping of hole transport layers, Advanced Optical Materials, 2201278 (2022).
3. Yutaka Noguchi, Kaito Ninomiya, Katsuya Sato, Charge-carrier dynamics and exciton-polaron quenching studied using simultaneous observations of displacement current and photoluminescence intensity, under review.

■ 学会発表

1. Yutaka Noguchi, Kaito Ninomiya, Katsuya Sato, Simultaneous observation of charge accumulation and exciton quenching at organic hetero interfaces, SPIE. Organic Photonics + Electronics, 12208-51, San Diego Convention Center, San Diego, California, United States. (Invited)
2. Yutaka Noguchi, Transition of dominant factors in luminous efficiency of light-emitting

electrochemical cells, International Conference on Synthetic Metals 2022 (ICSM2022), OLED11-4, University of Glasgow (Glasgow, UK).

3. Yutaka Noguchi, Recent progress in understanding spontaneous orientation polarization in organic light-emitting diodes, The 6th International TADF Workshop, Invited lecture 16, online. (**Invited**)
4. 野口 裕、岩切 勇人、渡辺 穂高、電気化学発光セルにおける発光効率支配要因の推移、WPI-MANA Virtual City of Workshops, 有機エレクトロニクスワークショップ, オンライン開催. (**招待講演**)