

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年4月15日(15.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/041393 A1

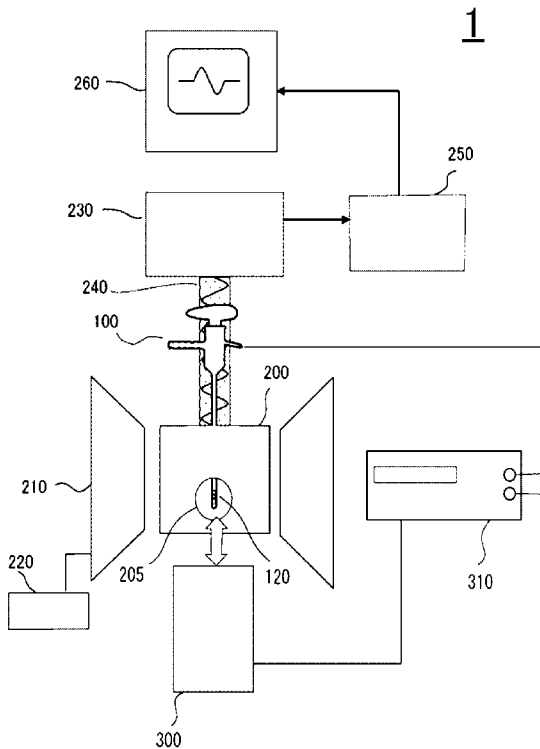
- (51) 国際特許分類:
G01N 24/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/005094
- (22) 国際出願日: 2009年10月2日(02.10.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-259622 2008年10月6日(06.10.2008) JP
特願 2008-282823 2008年11月4日(04.11.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人 筑波大学 (UNIVERSITY OF TSUKUBA) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば市天王台1-1-1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸本一弘 (MARUMOTO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒3058573 茨城県つくば市天王台1-1-1 筑波大学大学院 物理物質科学研究科内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 園部武雄, 外 (SONOBE, Takeo et al.); 〒3002442 茨城県つくばみらい市西ノ台13番地7 園部国際特許事務所 Ibaraki (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: ELECTRON SPIN MEASUREMENT DEVICE AND MEASUREMENT METHOD

(54) 発明の名称: 電子スピン測定装置及び測定方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method for measuring the spin resonance phenomenon of an unpaired electron to perform micro evaluation in the state observation of the charge carrier in an organic film interface while receiving light irradiation, or the light emission from an organic thin film element. Also provided are an electron spin measurement device and measurement method in order to improve the characteristics. The electron spin measurement device of the organic thin film element is provided with: at least one sample tube (100) into which a sample (120) is inserted and which is sealed together with specific gas or with vacuum; a cavity resonator (200) into which the at least one sample tube is inserted; an electrical characteristic measurement device (310) for the characteristic evaluation of the organic thin film element which is the sample; wiring (130) for interconnecting the electrical characteristic measurement device (310) and the sample (120) in the sample tube (100); and a light receiving/emitting device (300) for performing the light irradiation to the sample (120), and/or performing the detection of the light emission from the organic thin film element, wherein the cavity resonator irradiates microwaves having the number of vibration corresponding to the Zeeman energy splitting of the unpaired electron, sweeps a magnetic field to the sample tube (100), and measures the transition between the energy levels caused by the reversal of the direction of the electron spin.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/041393 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】 光照射または、有機薄膜素子よりの発光を受光しながらの有機膜界面における電荷キャリアの状態観測において、不対電子のスピンの共鳴現象を測定し、ミクロな評価を行う方法を提供すると共に特性改善のため、電子スピン測定装置及び測定方法を提供することを目的とする。【解決手段】 有機薄膜素子の電子スピン測定装置であって、試料 120 を挿入し、特定の気体とともに又は真空で封印する少なくとも 1 つの試料管 100 と、前記少なくとも 1 つの試料管を挿入する空洞共振器 200 と、有機薄膜素子 120 の電子スピン測定装置は、試料である有機薄膜素子特性評価のための電気特性測定装置 310 と、電気特性測定装置 310 と試料管 100 内の試料 120 とを接続する配線 130 と、試料 120 への光照射、および/または、前記有機薄膜素子からの発光検出を行う、受発光器 300 と、を備え、前記空洞共振器では、不対電子のゼーマンエネルギー分裂に対応する振動数を有するマイクロ波を照射して、試料管 100 に磁場を掃引し、電子スピンの向きが反転して生ずるエネルギー準位間の遷移を測定する、有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

明 細 書

発明の名称：電子スピン測定装置及び測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子スピン測定装置及び測定方法に関し、より詳しくは、有機薄膜素子の性能向上に資する電子スピン測定装置及び測定方法に関する。

背景技術

[0002] 有機薄膜素子のエレクトロニクスへの応用を目指した研究が盛んに行われており、有機薄膜素子として電界効果トランジスタ（FET；Field Effect Transistor）、有機エレクトロルミネッセンス素子（EL；Electro Luminescence 以下有機EL素子ともいう。）、太陽電池などの有機デバイスの開発研究が進められている。有機FET（Field Effect Transistor）はアモルファスシリコンFETを凌ぐ特性を示して注目されている。有機EL素子は、自発光で高輝度なディスプレイとして本質的に液晶を凌駕する特性を有することから注目され、すでに一部実用化に移されている。

[0003] 従来行われていた一般的な有機薄膜素子の評価手法は、電気伝導特性評価や、X線を用いて結晶構造を評価する手法である。X線を用いた評価手法としては、X線が結晶格子により回折される現象を利用したX線回折が代表的な例である。X線は、波長の短い電磁波であり、回折の結果を解析して、結晶内部で原子がどのように配列しているかを決定する手法である。しかしながら、マクロな大きさの試料に対してX線を当てる場合、X線はその表面の数百 μm までしか侵入しない。そのためX線回折法は物質表面に限定して結晶構造を調べる目的に限られた評価手法である。このように、従来から用いられているマクロな評価手法では有機界面層の電荷キャリアの状態や電氣的な伝導機構を解明することはできなかった。

[0004] これに対して、ミクロな現象の評価手法として、磁性物質中に存在する不対電子に注目してそのスピン状態を観測して電氣的な伝導機構を直接評価す

る方法がある。電子にはスピンと呼ばれる性質があり、それ自身が角運動量と磁気モーメントをもっているため、磁場を加えると、その中の不対電子のスピンエネルギー状態は2つの準位に分裂する。この現象を利用して物質中にある不対電子を含む試料を数千ガウスの磁場中において不対電子のスピン遷移に伴うマイクロ波の吸収による共鳴現象を観測するものがある。

[0005] このため、物質中の電荷キャリアをなるべく静止状態として多量の電荷キャリアをトラップすることにより不対電子の電子スピン状態が観測可能となる。このような理由から、電荷キャリアがトラップ可能な絶縁層が用いられている有機電界効果デバイスでの測定結果については報告されている。例えば、MIS (Metal Insulator Semiconductor) 界面、TFT (Thin Film Transistor) やFET 界面における電子スピン状態の観測によるマイクロ評価により、デバイス中の分子集合体構造や、その中に電界注入された電荷キャリアの電子状態が明らかにされてきている。

[0006] 発明者は、これらの電子スピンを直接評価する方法により、絶縁層を用いた有機薄膜としてMIS界面やFET界面に蓄積された電荷キャリアの状態を観測して素子特性と深い相関がある電荷の空間広がりや、有機分子の分子配向が評価されている（非特許文献1～3等参照）。

[0007] 一方、絶縁層を用いない有機薄膜太陽電池では、電荷キャリアの蓄積の把握が難しく、まして、有機薄膜太陽電池は、さらに光の照射を行うことが必須であり、有機薄膜太陽電池構造での電子スピンの評価はされていなかった。有機高分子化合物、又は、有機化合物や無機化合物を配合した有機高分子化合物からなる有機材料の評価としての電子スピン共鳴現象の利用例として、その対象が自動車車体へ塗装する材料の劣化による材質の変化を特定する評価手法は報告された例がある（特許文献1等参照）

[0008] 有機EL素子の開発における電子スピン共鳴現象の利用については、有機ELの素子用基板の評価に用いられた例がある。ここでは、基材と、基材上にパターン状に形成された電極層と、電極層を覆うように形成され、光触媒

およびバイндаを含有し、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により濡れ性が変化する光触媒含有層とを有する有機EL素子用基板に対して、光触媒含有層に紫外線を照射しながら電子スピン共鳴スペクトルを測定している（特許文献2等参照）。

[0009] また、不對電子に着目して高効率化を達成する有機薄膜太陽電池の例がある。これは、基板上に形成された第1電極層と、正孔取出し層と、光電変換層と、第2電極層とを有する有機薄膜太陽電池において、正孔取出し層を、導電性高分子材料と不對電子をもつ低分子化合物とする有機薄膜太陽電池である。不對電子に注目しているものの、電子スピンを測定することは無く、導電性高分子の正孔移動を円滑に行い、光電変換効率を向上させるものである。（特許文献3等参照）。

[0010] さらに、時間分解電子スピン共鳴測定方法及び装置に関して、試料及び空洞共鳴器からなる試料室を2組用いた例が提案されている（特許文献4等参照）。

[0011] なお、有機太陽電池および光電変換形成用塗工液に関する提案もなされている（特許文献5等参照）。

[0012] 非特許文献1: K. Marumoto et al., "Electron Spin Resonance of Field Induced Polarons in Regioregular Poly(3-alkylthiophene) Using Metal Insulator Semiconductor Diode Structures", Journal of the Physical Society of Japan 74 (11) (2005) 3066-3076

非特許文献2: K. Marumoto et al., "Spatial Extent of Wave Functions of Gate Induced Hole Carriers in Pentacene Field Effect Devices as Investigated by Electron Spin Resonance", Ph

ysical Review Letters 97 (25) (2006)
) 256603-1-256603-4

非特許文献3: K. Marumoto et al., "Electron Spin Resonance Observation of Gate Induced Ambipolar Charge Carriers in Organic Devices", Japanese Journal of Applied Physics 46 (48) (2007) L1191-L1193

特許文献1: 特開平9-178727号公報

特許文献2: 特開2007-48529号公報

特許文献3: 特開2006-278583号公報

特許文献4: 特開2002-257759号公報

特許文献5: 特開2008-91467号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] 有機薄膜素子の性能向上には、有機層界面における電荷キャリア状態の理解や本質的な伝導機構の解明から研究開発を進めることが必要不可欠である。その評価手法としては、実用化する条件での有機層界面に蓄積される電荷キャリアを直接測定することによりミクロな評価を行わなければならない。そのためには、太陽光を有機薄膜太陽電池に照射しながらの電荷キャリアの直接観測が有効であるが、従来、有機薄膜素子のミクロな評価を行った例はなく、特性向上のためには直接観測手法が必要とされていた。

[0014] 本発明は、以上のような課題を解決し、光照射または、有機薄膜素子よりの発光を受光しながらの有機膜界面における電荷キャリアの状態観測において、不対電子のスピン共鳴現象を測定し、ミクロな評価を行う方法を提供すると共に特性改善のため、電子スピン測定装置及び測定方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者は、有機薄膜素子の駆動及び非駆動状態での有機膜界面における電荷キャリアの状態が観測できる電子スピンの測定が有用であることに着目して、下記の発明を完成するに至った。

[0016] (1) 有機薄膜素子の電子スピン測定装置であって、試料を挿入し、特定の気体とともに又は真空中で封印する少なくとも1つの試料管と、前記少なくとも1つの試料管を挿入する空洞共振器と、前記有機薄膜素子の電子スピン測定装置は、試料である有機薄膜素子特性評価のための電気特性測定装置と、前記電気特性測定装置とを接続する配線を有し、前記有機薄膜素子への光照射、および／または、前記有機薄膜素子からの発光検出を行う、受発光器と、を備え、前記空洞共振器では、不対電子のゼーマンエネルギー分裂に対応する振動数を有するマイクロ波を照射して、前記試料管に磁場を掃引し、電子スピンの向きが反転して生ずるエネルギー準位間の遷移を測定する、有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[0017] (1)に記載の電子スピン測定装置によれば、試料を挿入し、特定の気体とともに又は真空中で封印する少なくとも1つの試料管と、前記少なくとも1つの試料管を挿入する空洞共振器と、前記有機薄膜素子の電子スピン測定装置は、試料である有機薄膜素子特性評価のための電気特性測定装置と、前記電気特性測定装置を接続する配線を有し、前記有機薄膜素子への光照射、および／または、前記有機薄膜素子からの発光検出を行う、受発光器と、を備え、前記空洞共振器では、不対電子のゼーマンエネルギー分裂に対応する振動数を有するマイクロ波を照射して、前記試料管に磁場を掃引し、電子スピンの向きが反転して生ずるエネルギー準位間の遷移を測定する、ので、駆動及び非駆動状態での有機膜界面における電荷キャリアの状態が観測できる電子スピンの測定をすることができる。

[0018] 電子にはスピンと呼ばれる性質があり、それ自身が角運動量と磁気モーメントをもっているため、磁場を加えると、その中の不対電子のスピンのエネルギー状態は2つの準位に分裂する。エネルギーの低い準位にあるスピンは α スピン、高い準位にあるスピンは β スピンと呼ばれ、 α スピンの磁気モー

メントの時間平均は磁場に平行に、 β スピンの場合は反平行になっている。常磁性体の場合、2つの準位の占有率はボルツマン分布により決定され、 α スピンと β スピンの数を比べると、わずかに α スピンの方が多く、全磁気モーメントの和は磁場に平行になる。不対電子が静磁場中に置かれると、磁場に平行な状態と反平行状態となり、2種の不対電子の作り出す磁気的なエネルギーには差が生ずる。この二つのエネルギー差に相当するマイクロ波の領域の電磁波を照射し、磁気波の吸収を観測することにより、電子スピンの測定ができる。特に、有機薄膜太陽電池は、光照射により動作するものであり、これらの測定は、非動作状態では受発光器であるソーラーシミュレータからの光を照射をせず、また、動作状態ではソーラーシミュレータから空洞共振器の光透過窓を通して光を測定物に照射して行う。基板と電極は非磁性又は弱磁性とすることにより、不対電子は存在しないか、存在してもわずかにあり、有機膜層に蓄積される不対電子のみが測定できる。

[0019] (2) 前記電気特性測定装置と、前記受発光器とが相互に通信回線で接続された制御装置とを、さらに備え、前記有機薄膜素子特性と電子スピン特性とを同時に測定し、両特性の経時変化を出力することを特徴とする(1)に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[0020] (2)に記載の発明によれば、測定対象の有機薄膜素子は、電極から外部端子が配線されているので、有機薄膜素子の電流—電圧特性を測定して、電気的狀態をモニタしながら、電子スピンの測定ができるので、特に電気的特性の電子スピンとの関係が明確となる。また、有機薄膜素子への有機薄膜素子への光照射、および／または、有機薄膜素子からの発光検出を行う、受発光器と、前記電気特性測定装置と、前記受発光器とが相互に通信回線で接続された制御装置と、を備えるので、有機薄膜素子特性と電子スピン特性とを同時に測定し、両特性の経時変化を出力することが出来るので有機薄膜素子の研究開発に大変役立つ。

[0021] (3) 前記空洞共振器は、前記試料への光照射、および／または、前記試料からの発光検出可能とするため可視光から近赤外光の波長域で、屈折率

の波長分散の影響が実質上ない光透過窓を備えることを特徴とする（１）又は（２）に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[0022] （３）に記載の本発明の電子スピン測定装置によれば、試料への光照射、および／または、前記試料からの発光検出可能とするため可視光から近赤外光の波長域で、屈折率の波長分散の影響が実質上ない光透過窓を備える。したがって、当該光透過窓を通して、有機薄膜素子から発光する光を、受発光器は受光でき、また、受発光器からの光を試料である有機薄膜素子に照射することができる。

[0023] （４） 前記空洞共振器と前記試料管は、前記試料管内に位置する試料の面に対し、磁場方向、および／または光照射方向を任意に可変可能とするために、該試料管内試料を点対象として、それぞれ同心円状に、独立に回転可能となる手段を具備した（１）又は（２）に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[0024] （４）に記載の発明によれば、前記空洞共振器と前記試料管は、前記試料管内に位置する試料の面に対し、磁場方向、および／または光照射方向を任意に可変可能とするために、該試料管内試料を点対象として、それぞれ同心円状に、独立に回転可能となる手段を具備するので、試料に角度を変えて測定できるので特性を左右する要因が解明しやすい。

[0025] （５） 前記空洞共振器は、前記空洞共振器の外周に受発光器を具備した状態で回転可能とする回転帯を設け、前記回転帯は前記試料管と共に、前記試料管内試料を点対称として、それぞれ同心円状に、独立に回転可能である（１）又は（２）に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[0026] （５）に記載の発明によれば、前記空洞共振器の外周に受発光器を具備した状態で回転可能とする回転帯を設け、前記回転帯は前記試料管と共に、前記試料管内試料を点対称として、それぞれ同心円状に、独立に回転可能である。したがって、受発光器を独立して回転して、試料管内試料をテストすることができる。

[0027] （６） 前記回転帯は、非磁性材料からなり、かつ、ギア式回転機構を具

備した（５）に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[0028] （６）に記載の発明によれば、（４）に記載の本発明による有機薄膜素子の電子スピン装置で、非磁性材料からなり、かつ、当該回転帯のギア式回転機構を具備するので、回転帯を精密に調整して希望とする位置で測定ができる。

[0029] （７） 試料管内に位置する試料の面に対し、磁場方向、光照射方向を調整するため、および/または試料からの発光方向を調整するため、試料管移動手段をさらに備えた、（１）から（６）のいずれかに記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[0030] （７）に記載の電子スピン測定装置によれば、試料管内に位置する試料の面に対し、磁場方向、光照射方向を調整するため、および/または試料からの発光方向を調整するため、試料管移動手段をさらに備える。したがって、試料の測定感度の高い位置に調整して、正確なデータを取得することができる。

[0031] （８） 前記受発光器は、光ファイバまたは導光体を用いた受発光器であることを特徴とする（１）から（７）のいずれかに記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[0032] （８）に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置は、光ファイバまたは導光体を用いた受発光器である。したがって、測定のために、試料管の移動がしやすく、回転させる場合も使用しやすい。

[0033] （９） 複数の試料の電子スピン共鳴信号を比較して特定の機能部分の電子スピン共鳴信号のみを抽出する機能部分電子スピン共鳴信号抽出手段をさらに備えた請求項６または請求項７に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[0034] （９）に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置は、複数の試料の電子スピン共鳴信号を比較して特定の機能部分の電子スピン共鳴信号のみを抽出する機能部分電子スピン共鳴信号抽出手段をさらに備える。したがって、複数の試料の電子スピン共鳴信号を比較して特定の機能部分の電子スピン共鳴

信号のみを抽出するので、測定したデータの解析がしやすい。

- [0035] (10) 前記マイクロ波の波長が、3 cm (周波数が10 GHz帯のXバンド)、前記マイクロ波の強度が、0.01 mW以上で2 mW以下であり、変調磁場を0.001テスラ以上で0.1テスラ以下である(1)から(9)のいずれかに記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。
- [0036] (10)に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置は、マイクロ波の波長が、3 cm (周波数が10 GHz帯のXバンド)、前記マイクロ波の強度が、0.01 mW以上で2 mW以下であり、変調磁場を0.001テスラ以上で0.1テスラ以下である。マイクロ波出力が、0.01 mW未満では、ノイズレベルにESR信号強度がうもれる。また、マイクロ波出力が、2 mWを超えると飽和現象により正しいESR信号とならないからである。したがって、有機薄膜素子を研究開発するのに、適切な範囲であり測定したデータの解析がしやすい。
- [0037] (11) 電子スピン共鳴信号から得られるスペクトル分岐因子g値と線幅 ΔH および電子スピン共鳴信号の線形とから、電荷キャリアの発生部位、電荷キャリア種、蓄積電荷キャリア濃度を算出する蓄積電荷キャリア情報算出手段をさらに備えた(8)に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。
- [0038] (11)に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置は、電子スピン共鳴信号から得られるスペクトル分岐因子g値と線幅 ΔH および電子スピン共鳴信号の線形とから、電荷キャリアの発生部位、電荷キャリア種、蓄積電荷キャリア濃度を算出する蓄積電荷キャリア情報算出手段をさらに備える。蓄積電荷キャリア情報算出手段により電荷キャリアの発生部位、電荷キャリア種、蓄積電荷キャリア濃度を算出する。したがって、電子キャリアの状況を把握できるので、適切な問題解決を図ることに資する。
- [0039] (12) 有機薄膜素子の電子スピン測定方法であって、試料管に有機薄膜素子からなる第1試料と当該有機薄膜素子から有機機能性薄膜を除いた第2試料と、それらを含む少なくとも2つの試料を、同一基板上に、あるいは、他の基板上にそれらの試料を貼り付けて分離した試料を挿入し、特定の気

体とともに又は真空中で試料管に封印し、前記試料管を空洞共振器に挿入し、磁場を掃引しながら不対電子のゼーマンエネルギー分裂に対応する振動数を有するマイクロ波をそれぞれの第1試料と第2試料に、それぞれ位置をずらして、照射し、且つ電子スピンの向きが反転して生ずるエネルギー準位間の遷移を測定し、有機薄膜素子からなる第1試料からの電子スピン共鳴信号と、有機薄膜素子から前記有機機能性薄膜を除いた第2試料からの電子スピン共鳴信号と、前記有機薄膜素子から前記有機機能性薄膜を部分的に除いた試料からの電子スピン共鳴信号とを差分処理をして、前記有機機能性薄膜に由来する電子スピン共鳴信号の成分のみを抽出する有機薄膜素子の電子スピン測定方法。

[0040] (12) に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定方法によれば、試料管に有機薄膜素子からなる第1試料と当該有機薄膜素子から有機機能性薄膜を除いた第2試料と、それらを含む少なくとも2つの試料を、同一基板上に、あるいは、他の基板上にそれらの試料を貼り付けて分離した試料を挿入し、特定の気体とともに又は真空中で試料管に封印し、前記試料管を空洞共振器に挿入し、磁場を掃引しながら不対電子のゼーマンエネルギー分裂に対応する振動数を有するマイクロ波をそれぞれの第1試料と第2試料に、それぞれ位置をずらして照射し、且つ電子スピンの向きが反転して生ずるエネルギー準位間の遷移を測定し、有機薄膜素子からなる第1試料からの電子スピン共鳴信号と、有機薄膜素子から前記有機機能性薄膜を除いた第2試料からの電子スピン共鳴信号と、前記有機薄膜素子から前記有機機能性薄膜を部分的に除いた試料からの電子スピン共鳴信号とを差分処理をして前記有機機能性薄膜に由来する電子スピン共鳴信号の成分のみを抽出する。したがって、第1の試料と第2の試料を適切に作成することにより、データの解析が容易になる。

[0041] (13) 前記有機薄膜素子は、陰極と陽極の電極間に、互いに接して界面を形成するP型有機半導体及びN型有機半導体の少なくともいずれか一方を挟持してなる有機薄膜太陽電池であり、前記空洞共振器は、光照射を行う

ための光透過窓を備え、前記透過窓から、ソーラーシュミレータによる疑似太陽または分光照度装置による分光された光を照射し、前記有機薄膜太陽電池の駆動による不対電子の増加部位又は変質した有機膜層の部位は、光照射時の駆動前後の前記有機薄膜層の電子スピン共鳴信号の信号形状の変化から特定すること、を特徴とする（１２）に記載の有機薄膜太陽電池の電子スピン測定方法。

[0042] （１３）に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定方法によれば、透過窓から、ソーラーシュミレータによる疑似太陽または分光照度装置による分光された光を照射し、前記有機薄膜太陽電池の駆動による不対電子の増加部位又は変質した有機膜層の部位は、光照射時の駆動前後の前記有機薄膜層の電子スピン共鳴信号の信号形状の変化から特定する。したがって、有機薄膜太陽電池を駆動前後の電子スピンの状態を調査することができるので、有機薄膜太陽電池の研究開発に役立つ。

[0043] （１４） 前記有機薄膜素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、互いに接して界面を形成する有機発光層とを、少なくとも挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であり、前記空洞共振器は、発光測定を行うための光透過窓を備え、前記透過窓から、前記有機エレクトロルミネッセンス素子から発光された光を測定して、前記有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動による不対電子の増加部位又は変質した有機膜層の部位は、発光時の駆動前後の前記有機薄膜層の電子スピン共鳴信号の信号形状の変化から特定すること、を特徴とする（１２）に記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の電子スピン測定方法。

[0044] （１４）に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定方法によれば、透過窓から、前記有機エレクトロルミネッセンス素子から発光された光を測定して、前記有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動による不対電子の増加部位又は変質した有機膜層の部位は、発光時の駆動前後の前記有機薄膜層の電子スピン共鳴信号の信号形状の変化から特定する。したがって、測定のために、試料管の移動がしやすく、回転させる場合も使用しやすい。したがって、有

機薄膜エレクトロルミネッセンス素子を駆動前後の電子スピンの状態を調査することができるので、有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の研究開発に役立つ。

発明の効果

[0045] 本発明によれば、擬似太陽光を照射しながら、または、素子の発光を測定しつつ、有機薄膜素子の不対電子のスピンの測定により、ミクロな評価が行うことができ、電荷の蓄積状態から有機薄膜素子の劣化機構の解明、および、その解明に基づいた有機薄膜素子の性能改善の指針作成と、性能改善された有機薄膜素子の開発に有効な電子スピン測定装置と電子スピン測定方法を提供できる。

図面の簡単な説明

- [0046] [図1]本発明の電子スピン測定装置の概略を示すブロック図である。
- [図2]本発明の電子スピン測定用試料を説明する図である。
- [図3]本発明の電子スピン測定装置の試料管に、測定試料を組み込んだ状態を示す図である。
- [図4]本発明の電子スピン測定装置の試料管に、具体的な測定試料を組み込んだ状態を示す図である。
- [図5]本発明の電子スピン測定装置により、ESR信号の印加電圧依存性を測定した図である。
- [図6]本発明の電子スピン測定装置により、ESR信号の光照射依存性を測定した図である。
- [図7]本発明の電子スピン測定装置の別の実施例の概略を示すブロック図である。
- [図8]本発明の電子スピン測定装置の別の実施例に於いて、回転帯を含む試料管を軸方向に移動可能とする具体例を説明する図である。
- [図9]本発明の電子スピン測定装置の別の実施例に於いて、試料に対する磁場・光照射方向を可変とする具体例を示す図である。
- [図10]本発明の電子スピン測定装置の別の実施例で試料面が磁場に対し垂直

な場合の例を示す図である。

[図11]本発明の電子スピン測定装置の別の実施例で試料面が磁場に対し平行な場合の例を示す図である。

[図12]本発明の電子スピン測定装置の別な実施例において、蓄積電荷キャリアを算出の具体例を示すフローチャート図である。

[図13]本発明の電子スピン測定装置の数値限定の根拠を説明する図である。

[図14]本発明の電子スピン測定装置の別な実施例において、試料を2つ作成して、信号の差分処理により有機機能性薄膜に由来する電子共鳴信号の成分のみを抽出する例を説明する図である。

[図15]本発明の別の実施例の電子スピン測定装置より測定された、ESR信号の磁場角度依存性を説明する図である。

[図16]本発明の別の実施例による電子スピン装置より明らかとなった、有機薄膜素子の分子集合体構造・空間広がりを説明する図である。

[図17]別の試料2の具体例を示す図である。

[図18]本発明の別の実施例の電子スピン測定装置により測定された、試料2の正孔バッファ層依存性のESR信号の変化を示す図である。

[図19]試料2の電気特性を示す図である。

[図20]本発明の別の実施例の電子スピン測定装置により測定された、素子のエネルギー準位図と電荷キャリアの蓄積を説明する図である。

符号の説明

- [0047] 50 基板
- 52 有機薄膜層
- 54、56 陰電極
- 58 陽電極
- 60、62 配線
- 100 試料管
- 120 測定用試料
- 130 接続配線

- 140 接続端子
- 200 空洞共振器
- 205 光透過窓
- 210 電磁石
- 230 マイクロ波ブリッジ
- 240 サーキュレータ
- 250 位相検波器
- 260 信号解析器
- 300 受発光器
- 310 電気的特性測定装置
- 400 制御装置
- 420 蓄積電荷キャリア情報算出手段
- 440 機能部分電子スピン共鳴信号抽出手段
- 500 回転帯

発明を実施するための最良の形態

[0048] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、これはあくまでも一例であって、本発明の技術的範囲はこれに限られるものではない。

[0049] <実施例 1 >

図 1 は、電子スピン測定装置 1 の概略図である。図 1 に示すように、試料への光照射、および／または、前記試料からの発光検出可能とするため可視光から近赤外光の波長域で、屈折率の波長分散の影響が実質上ない光透過窓 205 のついた空洞共振器 200、電磁石 210、励磁電源 220、マイクロ波ブリッジ 230、サーキュレーター 240、位相検波器 250 と信号解析器 260 からなっている。そして、有機薄膜素子への光照射、および／または、有機薄膜素子からの発光検出を行う受発光器 300 があり、素子の電気的評価のための電気的特性測定装置 310 により、有機太陽電池の場合は、受発光器 300 からの擬似太陽光を照射しながら測定する。また、連続光を照射しての寿命特性も電気的特性装置 310 にコントロールされ測定する

ことができる。

[0050] 図2は、本発明で使用する有機薄膜素子の測定用に作製する素子構成を示している。基板50上に有機膜層52を、陰電極54と陽電極58で挟み、電荷キャリアの発生部分の電極56は面積を広くしている。この測定用有機薄膜素子を外部駆動可能とするために、陰電極54から配線60により外部電源62に接続し、一方の陽電極58からの配線64は接地している。電極は、不対電子の存在が有機薄膜素子の測定に影響しないように、非磁性か弱磁性の材料を使用することが必要である。電荷キャリアの発生を多くして測定可能な検出感度を上げるために、素子の活性面積を大きくし不対電子数を増加させることが必要である。このため、測定用素子は、試料管に入る大きさでなるべく大きくする方が有効である。実際に測定用に試作した有機薄膜素子は、長さLが約30mm、幅Wが約3mmで高さは1mm以下である。

[0051] 図3は、電子スピン測定装置1の試料管100に、作製した測定用素子120をセットした状態である。試料管100の細管110先端に測定用素子120を配置し駆動用の配線130を試料管の外部に引き出して、外部電源端子に挿入するプラグ140を接続する。試料管100には、試料挿入口を密封するコック160と、測定環境を真空としたり、各種の気体を入れたりする挿入口150が設けられている。

[0052] 不対電子のスピン測定のためには、空洞共振器200に挿入された試料管100中の測定用素子120に、励磁電源220により励磁した電磁石210から強い磁場をあて、不対電子（スピン）の作るゼーマン分裂と呼ばれるエネルギー場に相当するマイクロ波を、マイクロ波ブリッジ230から照射し、磁気波の吸収を位相検波器250で検出して信号解析器260で観測し信号解析する。電気特性測定装置310により有機薄膜素子120を駆動しながら測定することができる。通常、マイクロ波の量子エネルギーと不対電子の作るゼーマンエネルギーが一致するときに共鳴現象が生じる。

[0053] 以下、具体的な測定手順について述べるが、先ず電子スピン測定のための準備について説明する。

- [0054] (1) 電子スピン測定可能な有機EL素子又は有機太陽電池などの有機薄膜素子を作製するため、測定装置の空洞共振器に挿入可能な石英ガラス試料管などの試料管を用い、その試料管中に挿入可能なサイズの有機薄膜素子120を作製する。
- [0055] (2) 作製した素子と試料管を配線後、有機薄膜素子120を試料管中に挿入し、その後、封入する。配線はソースメータなどの電気特性測定装置310などと接続する。素子駆動可能な状態のまま、素子駆動中や非駆動状態で電子スピン測定を行う。
- [0056] MIS界面、TFT界面、FET界面の場合は電荷の運動を出来るだけ静止するように出来るが、絶縁層を有さない有機EL素子の駆動中は、電荷キャリアは運動しているので、この運動の効果により、共振信号の線幅が狭くなるため、この共振現象の狭い信号形を正確に観測するために、変調磁場の大きさを小さくする必要がある。
- [0057] (3) 有機薄膜素子封入を行うことにより、有機薄膜素子の雰囲気、真空、不活性ガス、酸素、空気など、自由に変えることが可能になる。これにより、有機薄膜素子駆動状態に対する素子雰囲気の影響、例えば酸化の影響なども電子スピン測定により解明できる。
- [0058] (4) 図2にある基板は、必要に応じて、PET (Polyethylene Terephthalate) フィルムなどの透明なプラスチック基板なども使用することができる。
- [0059] (5) 図2にある陽電極は、ITO (Indium Tin Oxide) 透明電極や、必要に応じて、酸化亜鉛など他の非磁性物質の電極を使用することができる。
- [0060] (6) 図2にある陰電極は、金属だけでなく、不対電子の存在しないPEDOT (Poly(3,4-Ethylene Dioxy Thiophene)) 系などの導電性有機材料やドナー分子とアクセプター分子からなる分子化合物系材料である電荷移動錯体などの、導電性を示す他の非磁性材料を使用することができる。

- [0061] (7) 図2にある基板サイズは、必要に応じて、他のサイズも使用する。不對電子の存在がノイズに隠れてしまう場合もあり、必要に応じて共鳴現象が観測できる大きさとして測定する。
- [0062] (8) 図3にあるコック付き試料管は、必要に応じて、他の試料管も使用して比較対照する。
- [0063] (9) 図2にある有機薄膜部は、測定目的に対応した機能性を示す有機薄膜を作製する。
- [0064] 次に、実際の測定方法を説明する。
- [0065] (1) 図4に示すような、ヘテロ接合型高分子積層型太陽電池の電子スピン測定用素子を、本発明の電子スピン測定装置1の試料管100に挿入して、空洞共振器(キャビティ)200に挿入し、ソースメータユニットなどの電気特性測定装置310と結線する。
- [0066] (2) 本発明の電子スピン測定装置1の磁界発生部は、JEOL社製のJES-TE200 X-バンドESRスペクトロメータや、Bruker社製のEMX X-バンド ESRスペクトロメータなどの市販の装置を用いることができる。
- [0067] (3) 空洞共振器200としては、JEOL社製のTE011円筒型キャビティなどを用いることができる。
- [0068] (4) 電気特性測定装置310としては、KEITHLEY社製の2612型ソースメータユニットや2400型ソースメータユニットなどを使用することができる。
- [0069] (5) 電子スピン共鳴信号を測定する。測定信号はマイクロ波ブリッジに入るマイクロ波を位相検波器で検出し、信号解析器にデータを取り込み、解析を行う。また、ノイズの影響を除去するため、時間をかけて信号を積算し、SN比を向上させる。
- [0070] 図5は、試料への印加電圧を変えて測定した結果である。図5により、電圧を印加してキャリアを注入していくことで、キャリアがトラップサイトに捕獲される事で運動がしにくくなる。そのため、線幅が広がっていくと考え

る事が出来る。

[0071] 図6は、試料への光照射時の変化を測定した図である。光照射により信号が増大しているが、光生成されたキャリアでスピン1/2を持つ正のポーレンを検出したことが分かる。時間経過と共に信号強度が増大し続けている事は、高分子積層太陽電池素子の光電流値（ J_{sc} ）が光照射時間と共に向上していることと対応することが、判明した。

[0072] このようにして、共振信号を測定することで伝導機構の本質的な調査ができるが、代表的なものは、 g 値である。 g 値はその電子が入っている電子軌道の状態を反映し、この g 値を調べることで、素子中にどんな磁性イオンや欠陥があるか同定することができる。 g 値を求めるには、マイクロ波の周波数 ν を一定にして、磁場 H に対するマイクロ波の吸収強度を記録していき、吸収の起こる磁場（共鳴磁場）の値 H_0 を測定し、プランク定数 h とボーア磁子 β との関係、即ち、

$$g = h \nu / \beta H_0$$

の関係式から算出する。

[0073] そして、信号の共鳴磁場を与える g 値は有機材料などの材料に固有であるので、素子のどの部分に電荷が溜まるのか、あるいはどの有機薄膜素子が変わったのか特定でき、有機薄膜素子の特性を解明することができる。

[0074] <実施例2>

図7は、本発明の別の実施例である電子スピン測定装置2の概略図である。図7に示すように、電子スピン測定装置2は、電子スピン測定装置1に、有機薄膜素子駆動用外部電源310と、受発光器300とが相互に通信回線で接続された制御装置400と、制御装置400の中に、電子スピン共鳴信号から得られるスペクトル分岐因子 g 値と線幅 ΔH および電子スピン共鳴信号の線形とから、電荷キャリアの発生部位、電荷キャリア種、蓄積電荷キャリア濃度を算出する蓄積電荷キャリア情報算出手段420と、複数の試料の電子スピン共鳴信号を比較して特定の機能部分の電子スピン共鳴信号のみを抽出する機能部分電子スピン共鳴信号抽出手段440と、が有る。

- [0075] また、図8に示すように、試料管100-2は、試料管内に位置する試料の面に対し、磁場方向、光照射方向を調整するため、および/または試料からの発光方向を調整するため、試料管移動手段(10から30)が準備されている。また、2種類の試料120-1と試料120-2とが、同一の試料管100-2に封印され、試料管移動手段により移動して同様な条件で測定することができる。また、2種類の試料に対して、配線が個別に設けられているので、試料毎に独立して、電源を変えることもできるし、出力を個別に測定することができる。
- [0076] さらに、図9から図11に示すように、空洞共振器200と試料管100-2は、試料管内に位置する試料120の面に対し、磁場方向、および/または光照射方向を任意に可変可能とするために、該試料管内試料を点対象として、それぞれ同心円状に、独立に回転可能となる手段を具備している。
- [0077] そして、空洞共振器200は、空洞共振器200の外周に受発光器300を具備した状態で回転可能とする回転帯500を設け、回転帯500は試料管100と共に、試料管内試料120を点対称として、それぞれ同心円状に、独立に回転可能である。回転帯500は、非磁性材料からなり、かつ、ギア式回転機構を持つので精密に回転させることができる。
- [0078] マイクロ波の波長が、3cm(周波数が10GHz帯のXバンド)、マイクロ波の強度が、0.01mW以上で2mW以下であり、変調磁場を0.001テスラ以上で0.1テスラ以下に設定されている。これは、図13に示すように、マイクロ波の強度が、0.01mW未満では、ノイズレベルにESR信号がうもれ、マイクロ波の強度が2mW以上では、信号強度に飽和が生じ、正しいESR信号とならないからである。
- [0079] くわえて、電子スピン共鳴信号から得られるスペクトル分岐因子g値と線幅 ΔH および電子スピン共鳴信号の線形とから、電荷キャリアの発生部位、電荷キャリア種、蓄積電荷キャリア濃度を算出する蓄積電荷キャリア情報算出手段420をさらに備える。したがって、測定したESR信号から、各種電荷キャリアの情報が算出されるので、測定した結果を解析するのに有利で

ある。

[0080] 図12に、蓄積電荷キャリア情報算出手段420の一例を示す。蓄積電荷キャリア情報算出手段420は、制御装置400がコンピュータの場合は、コンピュータプログラムにより実現することができる。なお制御装置400が、デジタルシグナルプロセッサと関連するシステムであってもよいが、その場合もプログラムにより、実現することができる。

[0081] 図12に示すように、蓄積電荷キャリア情報算出手段420をスタートする(S10)と、試料(有機薄膜素子)の外部刺激に対するESRスペクトルを測定する(S20)。そして、スペクトル分岐因子 g 値(S30)と、線幅 ΔH を算出する(S32)。そして、電子スピン共鳴信号のスペクトル線形を判定する(S40)。また、スペクトルの2回積分計算をおこない(S34)、電荷キャリア濃度決定を行う(S54)。算出されたスペクトル分岐因子 g 値と、線幅 ΔH とより、電荷キャリア種の決定をする(S50)。一方スペクトル線形の判定(S40)より、ガウス型の場合はDeep Trap分布を適用し(S42)、ローレンツ型の場合はShallow Trap分布を適用する(S44)。スペクトル分岐因子 g 値(S30)と、線幅 ΔH と、判定された分布より電荷キャリア発生部位の決定がされる(S52)。そしてプログラムは終了する(S60)。

[0082] 図14に示すように、石英ガラス基板にITO薄膜のみ設けた試料(同図(a))と、石英ガラス基板にITO薄膜とPEDOT:PSS薄膜とを設けた試料(同図(b))との2種類の試料、を作成して、図8にて説明した試料管100-2に封入し移動手段で最適点に移動して測定し、測定された信号の差し引きを行う。このようにして、同図下部に示すような、調査したいPEDOT:PSS薄膜単体のデータを取得することができた。

[0083] 上記で説明したように、実施例2の有機薄膜素子の電子スピン測定装置2は、さまざまな研究開発に役立つ優れた機能を有する。以下実際に活用した例について図15から図20を参照して説明をする。

- [0084] 図15は、上記図4にて説明した、ヘテロ接合型高分子有機薄膜太陽電池について、ESR信号の磁場角度依存性について測定した、異方性測定結果である。有機薄膜素子の電子スピン測定装置2は、試料管100-2内の試料に対して、試料120-1又は試料120-2に対して点対称として、それぞれ同心円状に、独立に回転可能であるからである。
- [0085] 図15に示すように、直角方向と平行方向に磁場に対して、試料がある場合の測定を行うことにより、ヘテロ接合型高分子有機薄膜太陽電池のPRP3HT膜中の分子配向が図16に示すラメラ構造になっていることが、g値とESR信号の線幅の磁場角度依存性より確認することができた。
- [0086] 次に、ヘテロ接合型低分子有機薄膜太陽電池について、図17(a)(b)に示すような、2種類の試料を作成して、電子スピン測定装置2により測定した。PEDOT:PSS/ペンタセン/フラレンC₆₀でのエネルギー準位と電荷キャリアの蓄積の実態を調査するためである。なお、図17(b)について、測定した薄膜太陽電池の特性を図19に示す。図17(b)の試料は、太陽電池として、機能していることがわかる。
- [0087] 2種類の試料を電子スピン測定装置2により測定した結果を図18に示す。図18に示したデータより、図20に示すような素子のエネルギー準位と電荷キャリアの蓄積の実態であることが、判明した。図20に於いて、中央の点線の左側が図17(a)の試料に関する準位図あり、右側が図17(b)が試料に関する準位図ある。すなわち、PEDOT:PSS/ペンタセン/フラレンC₆₀のみキャリアがトラップされていることが判明した。なお、有機半導体の電子が詰まっているエネルギー準位のうち最も高い軌道であるHOMO(Highest Occupied Molecular Orbitals)準位と、電子が空の準位のうち最も低い軌道であるLUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbitals)準位の差よりも大きなエネルギーの光が照射されると分子は光を吸収して自由キャリアを生成し、電流が流れる。光の照射により分子が光を吸収すると、励起された励起子を形成する。励起子は、電子と正孔がクーロン

力で繋がったままの状態である。電流が流れるためには、励起子がPN接合界面に到達してP型有機半導体材料とN型有機半導体材料のHOMO及びLUMO準位のエネルギー差を利用して分離して自由なキャリアとなり、電子と正孔が拡散し、あるいは、陰極及び陽極の仕事関数差により決まる内部電界で移動して外部に電流が取り出される。

[0088] 以上説明したように、実施例2の有機薄膜素子の電子スピン測定装置2は、様々な機能を有し、この関係の研究開発に有効である。また、使用方法については、上記で説明した方法で活用できるので、説明を省略する。

[0089] 本発明の実施形態を用いて説明したが、本発明の技術的範囲は上記実施形態に記載の範囲には限定されない。上記実施形態に、多様な変更又は改良を加えることができる。そのような変更または改良を加えた形態も本発明の技術的範囲に含まれ得ることが、請求の範囲の記載から明らかである。

請求の範囲

- [請求項1] 有機薄膜素子の電子スピン測定装置であって、
試料を挿入し、特定の気体とともに又は真空中で封印する少なくとも1つの試料管と、
前記少なくとも1つの試料管を挿入する空洞共振器と、
前記有機薄膜素子の電子スピン測定装置は、試料である有機薄膜素子特性評価のための電気特性測定装置と、
前記電気特性測定装置と、前記試料管内の試料とを接続する配線と、
、
前記試料への光照射、および／または、前記有機薄膜素子からの発光検出を行う、受発光器と、
を備え、
前記空洞共振器では、不対電子のゼーマンエネルギー分裂に対応する振動数を有するマイクロ波を照射して、前記試料管に磁場を掃引し、電子スピンの向きが反転して生ずるエネルギー準位間の遷移を測定する、有機薄膜素子の電子スピン測定装置。
- [請求項2] 前記電気特性測定装置と、前記受発光器とが相互に通信回線で接続された制御装置と、をさらに備え、
前記有機薄膜素子特性と電子スピン特性とを同時に測定し、両特性の経時変化を出力することを特徴とする請求項1に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。
- [請求項3] 前記空洞共振器は、前記試料への光照射、および／または、前記試料からの発光検出可能とするため可視光から近赤外光の波長域で、屈折率の波長分散の影響が実質上ない光透過窓を備えることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。
- [請求項4] 前記空洞共振器と前記試料管は、前記試料管内に位置する試料の面に対し、磁場方向、および／または光照射方向を任意に可変可能とするために、該試料管内試料を点対象として、それぞれ同心円状に、独

立に回転可能となる手段を具備した請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[請求項5] 前記空洞共振器は、前記空洞共振器の外周に受発光器を具備した状態で回転可能とする回転帯を設け、前記回転帯は前記試料管と共に、前記試料管内試料を点対称として、それぞれ同心円状に、独立に回転可能である請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[請求項6] 前記回転帯は、非磁性材料からなり、かつ、ギア式回転機構を具備した請求項 5 に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[請求項7] 試料管内に位置する試料の面に対し、磁場方向、光照射方向を調整するため、および/または試料からの発光方向を調整するため、試料管移動手段をさらに備えた、請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[請求項8] 前記受発光器は、光ファイバまたは導光体を用いた受発光器であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[請求項9] 複数の試料の電子スピン共鳴信号を比較して特定の機能部分の電子スピン共鳴信号のみを抽出する機能部分電子スピン共鳴信号抽出手段をさらに備えた請求項 6 または請求項 7 に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[請求項10] 前記マイクロ波の波長が、3 cm（周波数が 10 GHz 帯の X バンド）、前記マイクロ波の強度が、0.01 mW 以上で 2 mW 以下であり、変調磁場を 0.001 テスラ以上で 0.1 テスラ以下である請求項 1 から請求項 9 のいずれかに記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[請求項11] 電子スピン共鳴信号から得られるスペクトル分岐因子 g 値と線幅 ΔH および電子スピン共鳴信号の線形とから、電荷キャリアの発生部位、電荷キャリア種、蓄積電荷キャリア濃度を算出する蓄積電荷キャリ

ア情報算出手段をさらに備えた請求項 8 に記載の有機薄膜素子の電子スピン測定装置。

[請求項12]

有機薄膜素子の電子スピン測定方法であって、

試料管に有機薄膜素子からなる第 1 試料と当該有機薄膜素子から有機機能性薄膜を除いた第 2 試料と、それらを含む少なくとも 2 つの試料を、同一基板上に、あるいは、他の基板上にそれらの試料を貼り付けて分離した試料を挿入し、特定の気体とともに又は真空中で試料管に封印し、

前記試料管を空洞共振器に挿入し、磁場を掃引しながら不対電子のゼーマンエネルギー分裂に対応する振動数を有するマイクロ波をそれぞれの第 1 試料と第 2 試料に、それぞれ位置をずらして、照射し、且つ電子スピンの向きが反転して生ずるエネルギー準位間の遷移を測定し、有機薄膜素子からなる第 1 試料からの電子スピン共鳴信号と、有機薄膜素子から前記有機機能性薄膜を除いた第 2 試料からの電子スピン共鳴信号と、前記有機薄膜素子から前記有機機能性薄膜を部分的に除いた試料からの電子スピン共鳴信号とを差分化処理をして、前記有機機能性薄膜に由来する電子スピン共鳴信号の成分のみを抽出する有機薄膜素子の電子スピン測定方法。

[請求項13]

前記有機薄膜素子は、陰極と陽極の電極間に、互いに接して界面を形成する P 型有機半導体及び N 型有機半導体の少なくともいずれか一方を挟持してなる有機薄膜太陽電池であり、

前記空洞共振器は、光照射を行うための光透過窓を備え、

前記透過窓から、ソーラーシュミレータによる疑似太陽または分光照度装置による分光された光を照射し、

前記有機薄膜太陽電池の駆動による不対電子の増加部位又は変質した有機膜層の部位は、

光照射時の駆動前後の前記有機薄膜層の電子スピン共鳴信号の信号形状の変化から特定すること、

を特徴とする請求項 1 2 に記載の有機薄膜太陽電池の電子スピン測定方法。

[請求項14]

前記有機薄膜素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、互いに接して界面を形成する有機発光層とを、少なくとも挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子であり、

前記空洞共振器は、発光測定を行うための光透過窓を備え、

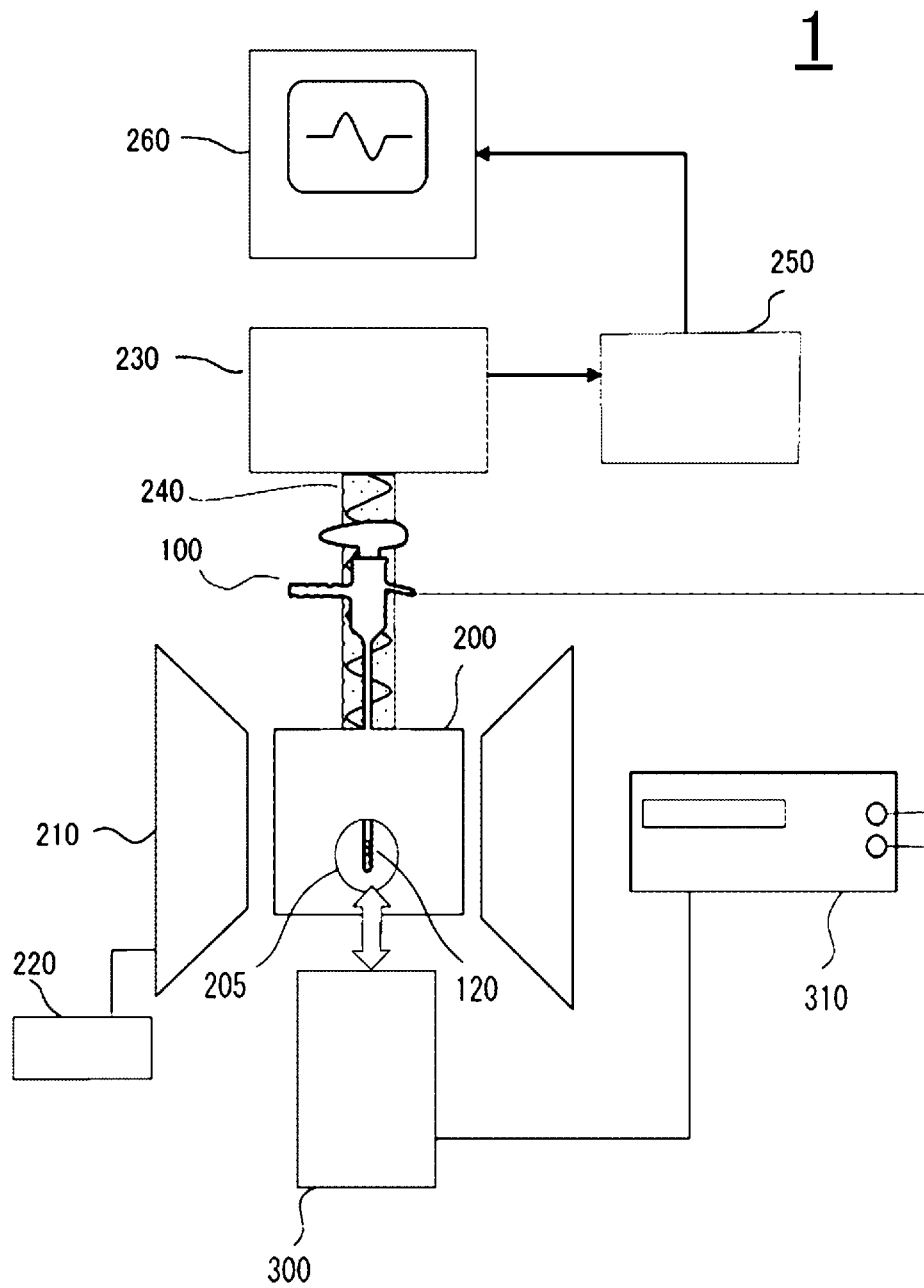
前記透過窓から、前記有機エレクトロルミネッセンス素子から発光された光を測定して、

前記有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動による不対電子の増加部位又は変質した有機膜層の部位は、

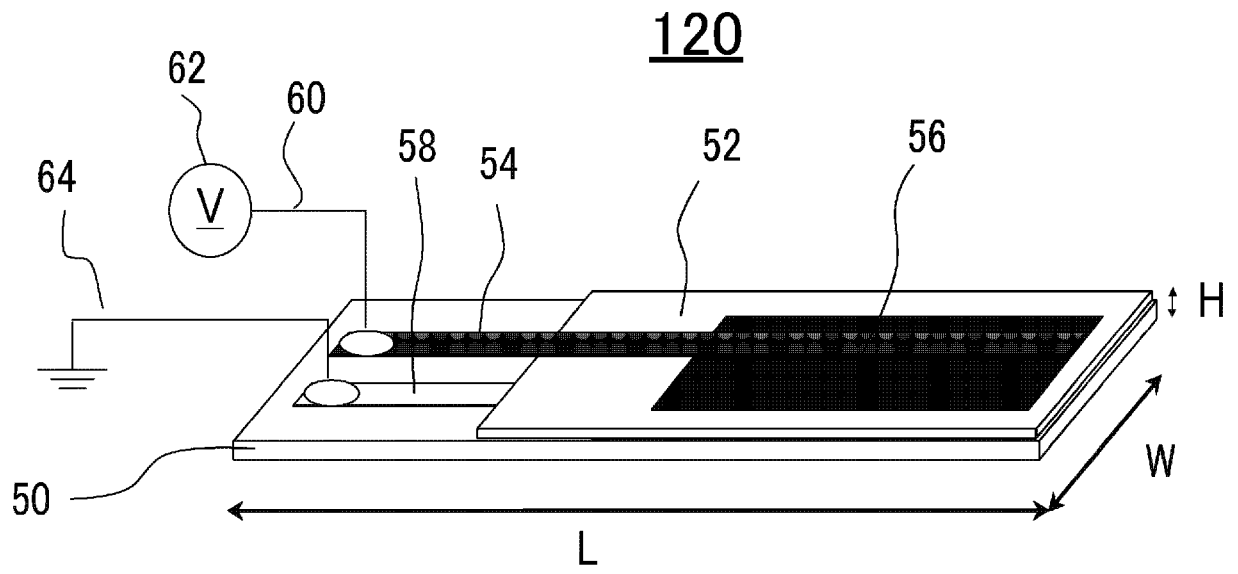
発光時の駆動前後の前記有機薄膜層の電子スピン共鳴信号の信号形状の変化から特定すること、

を特徴とする請求項 1 2 に記載の有機薄膜エレクトロルミネッセンス素子の電子スピン測定方法。

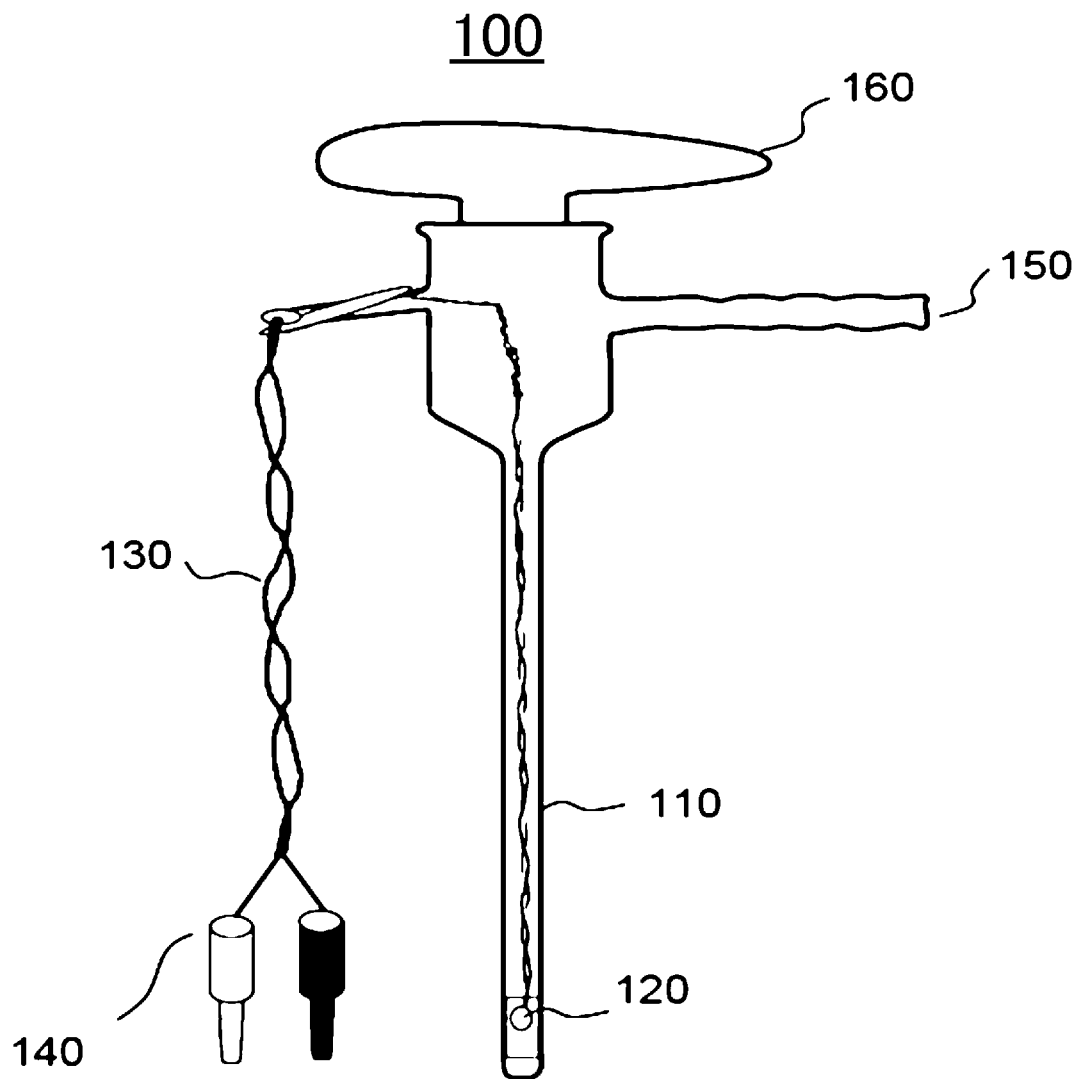
[図1]



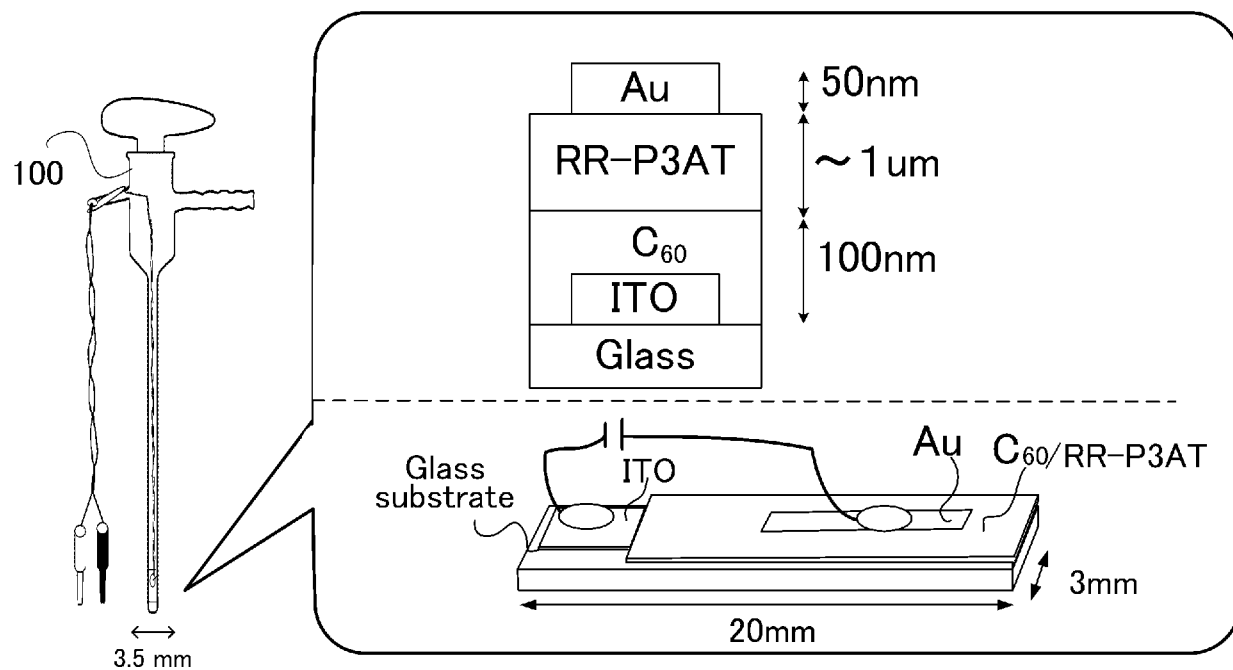
[図2]



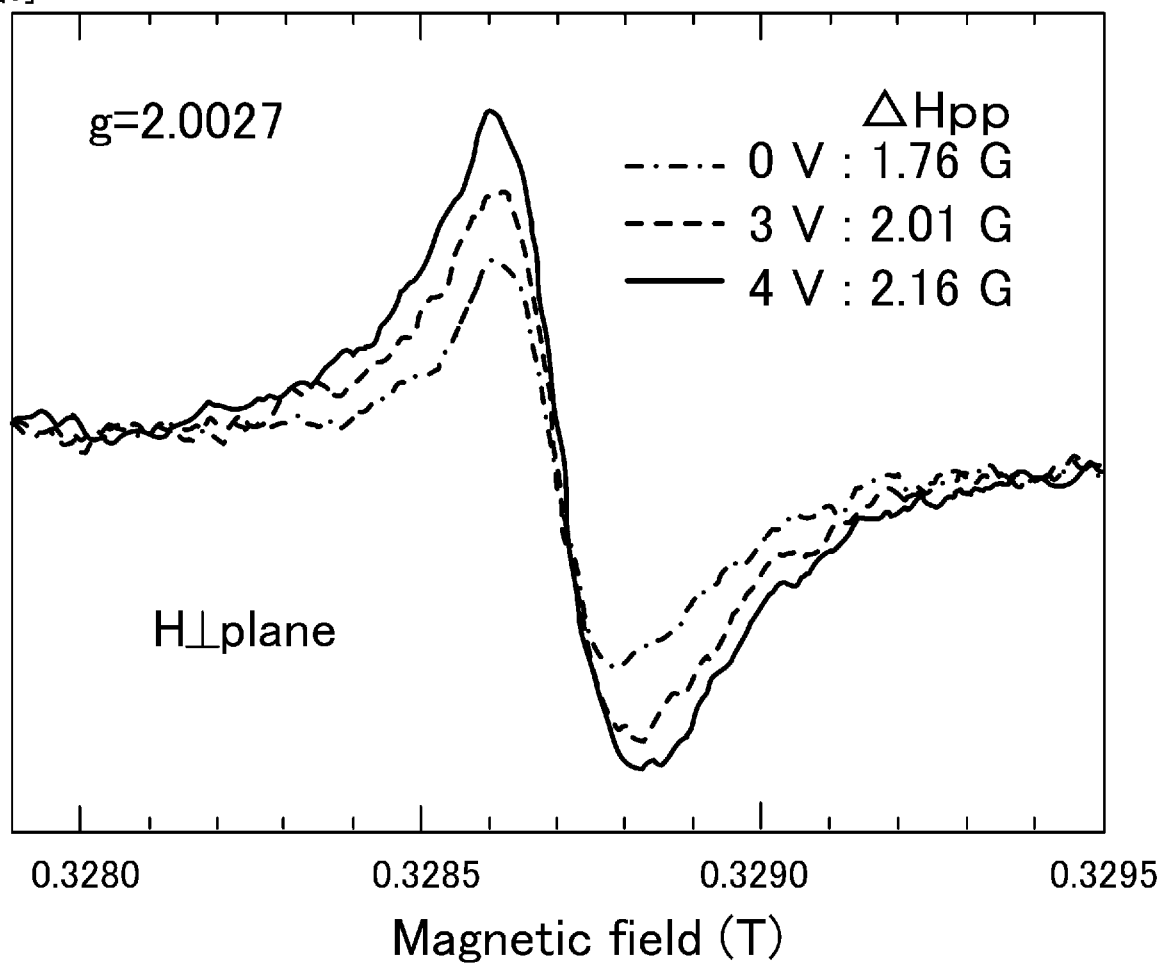
[図3]



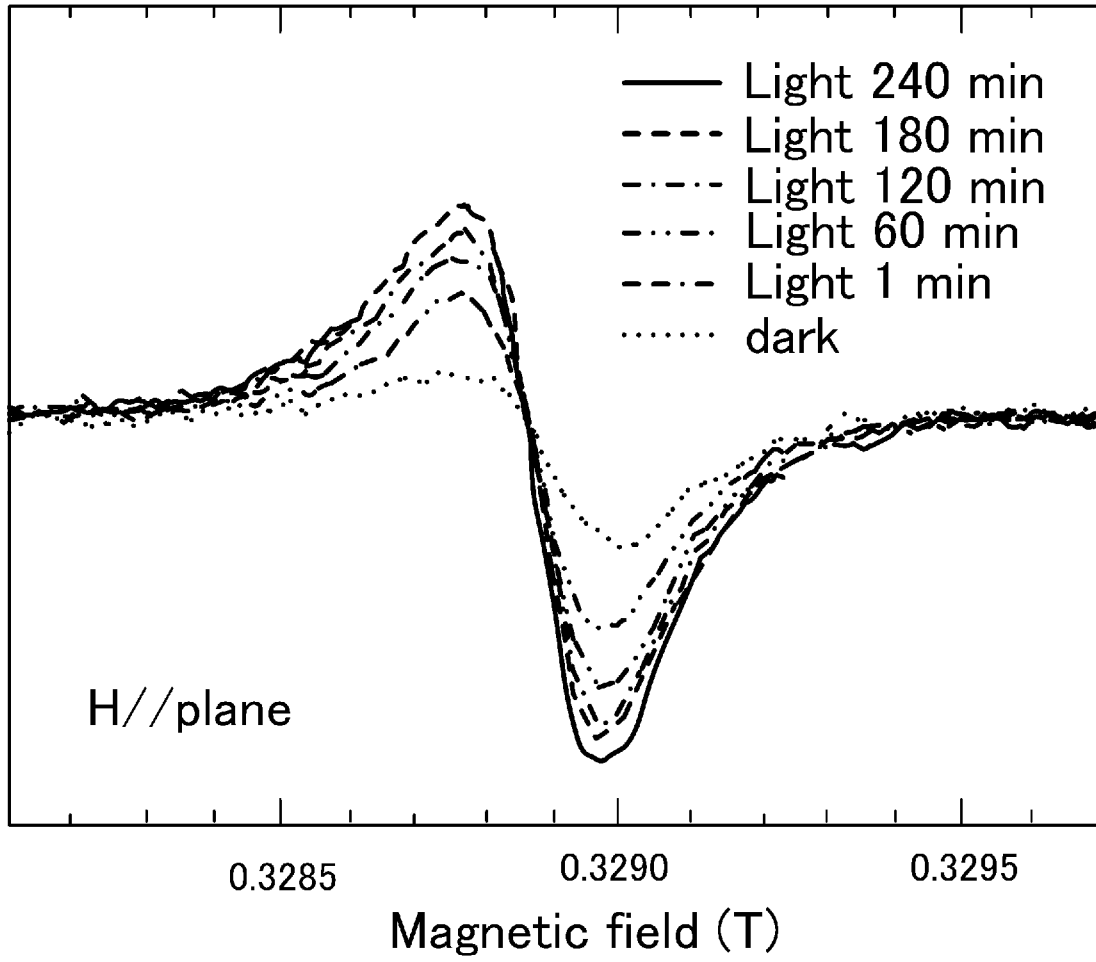
[圖4]



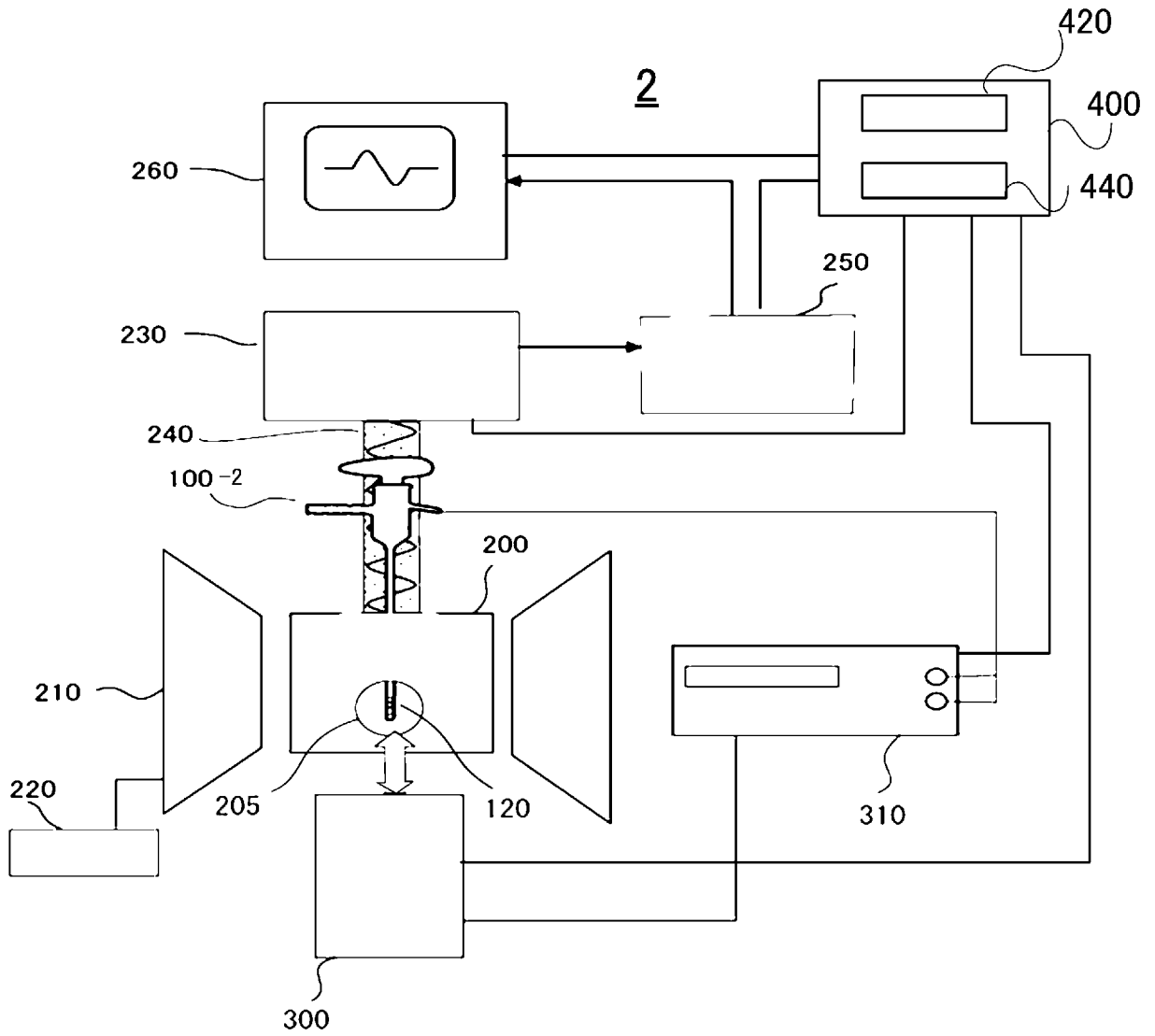
[図5]



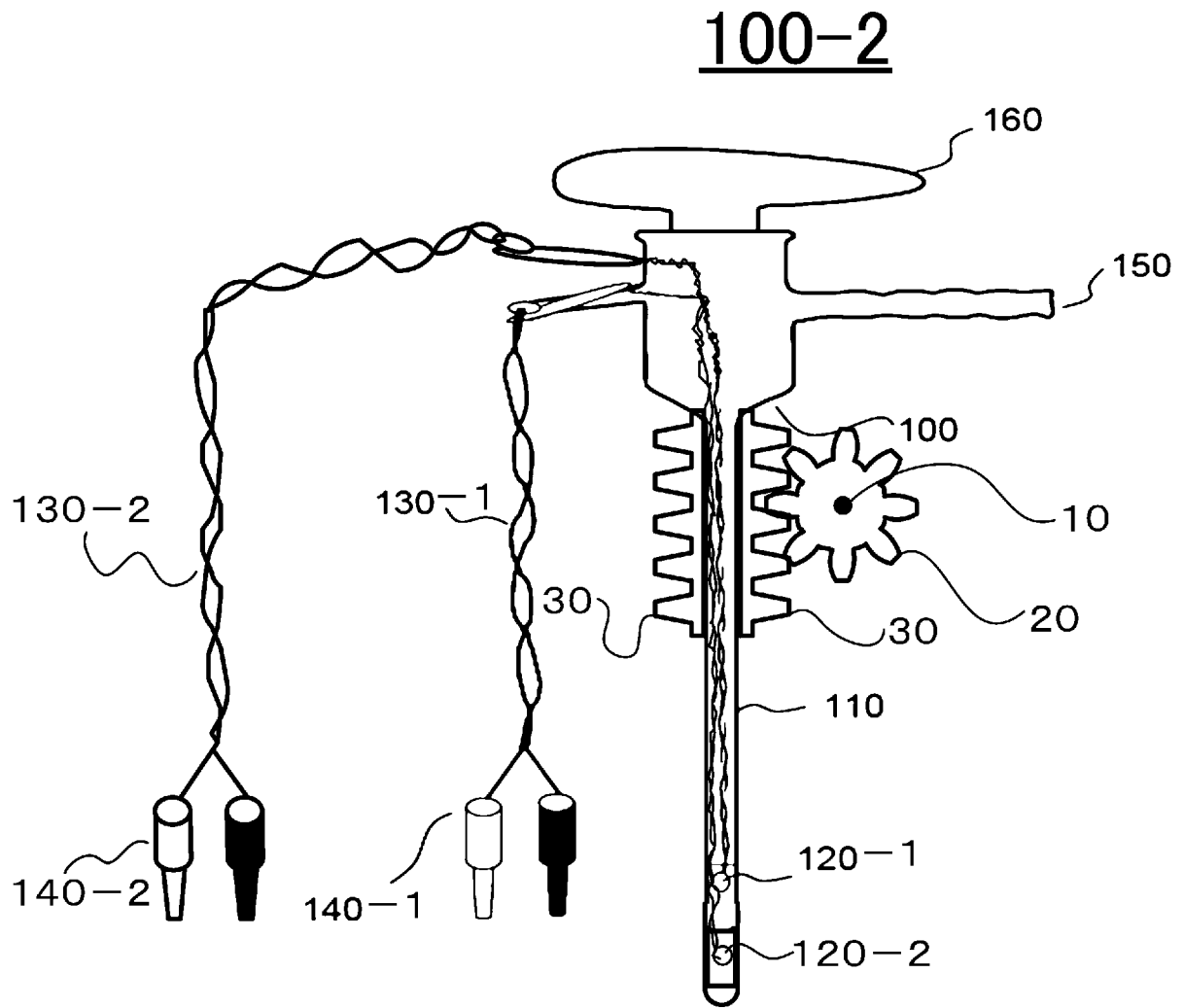
[圖6]



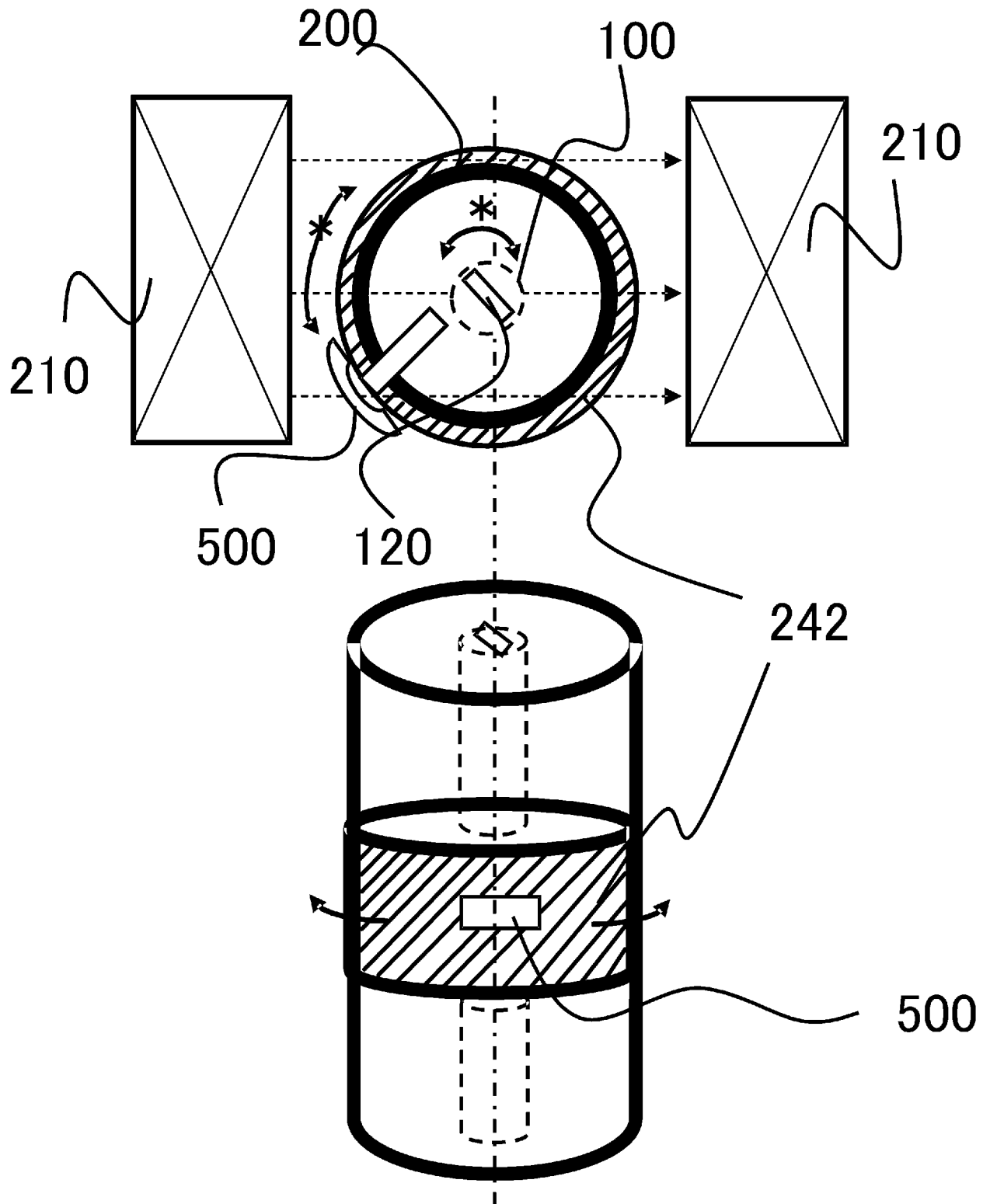
[図7]



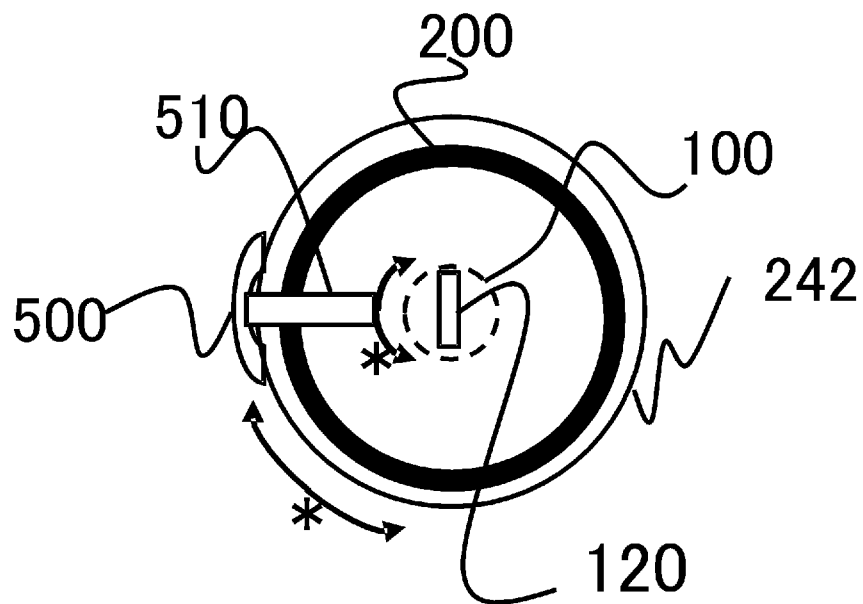
[図8]



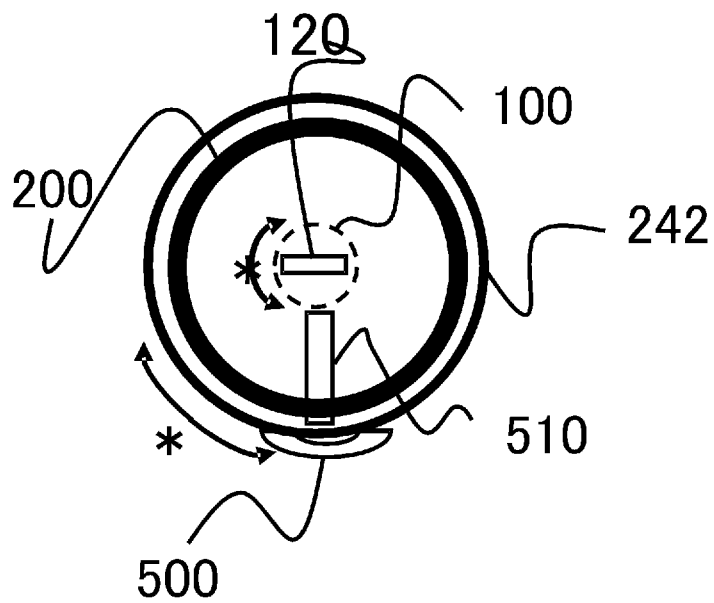
[図9]



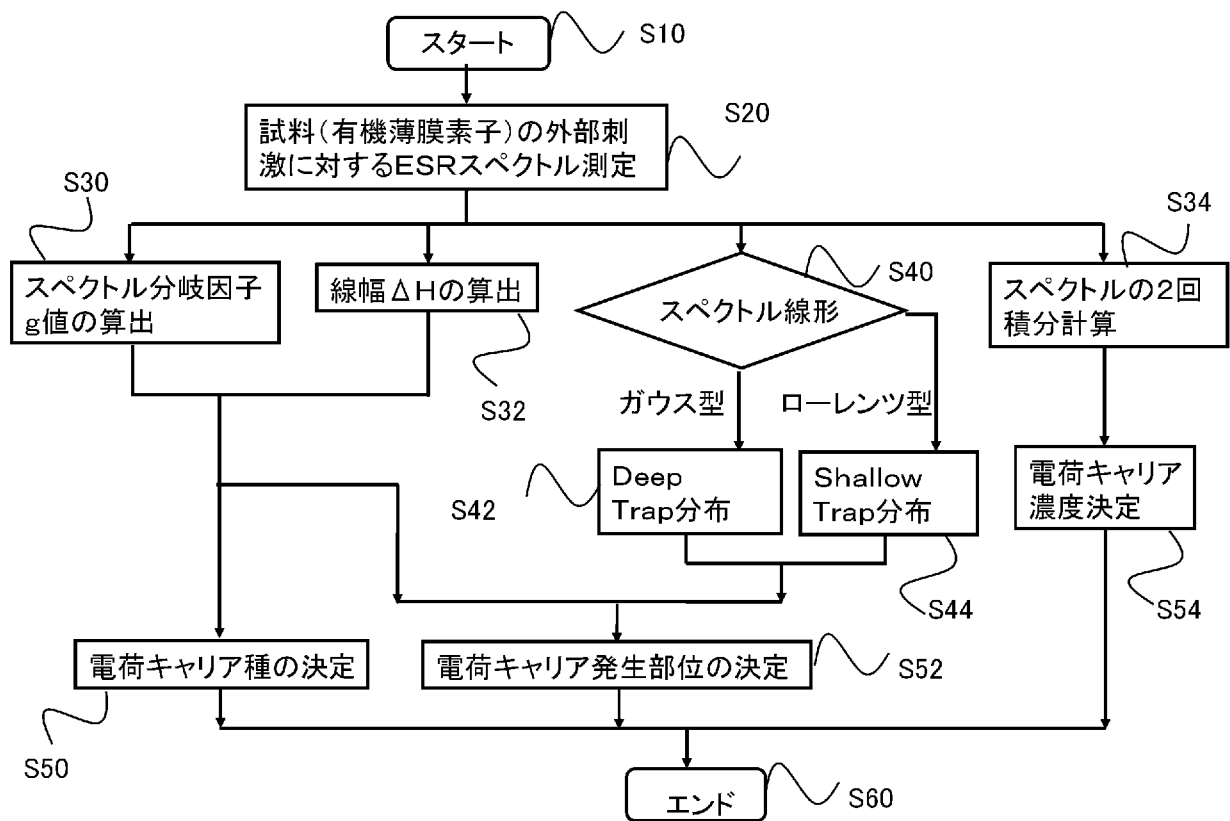
[図10]



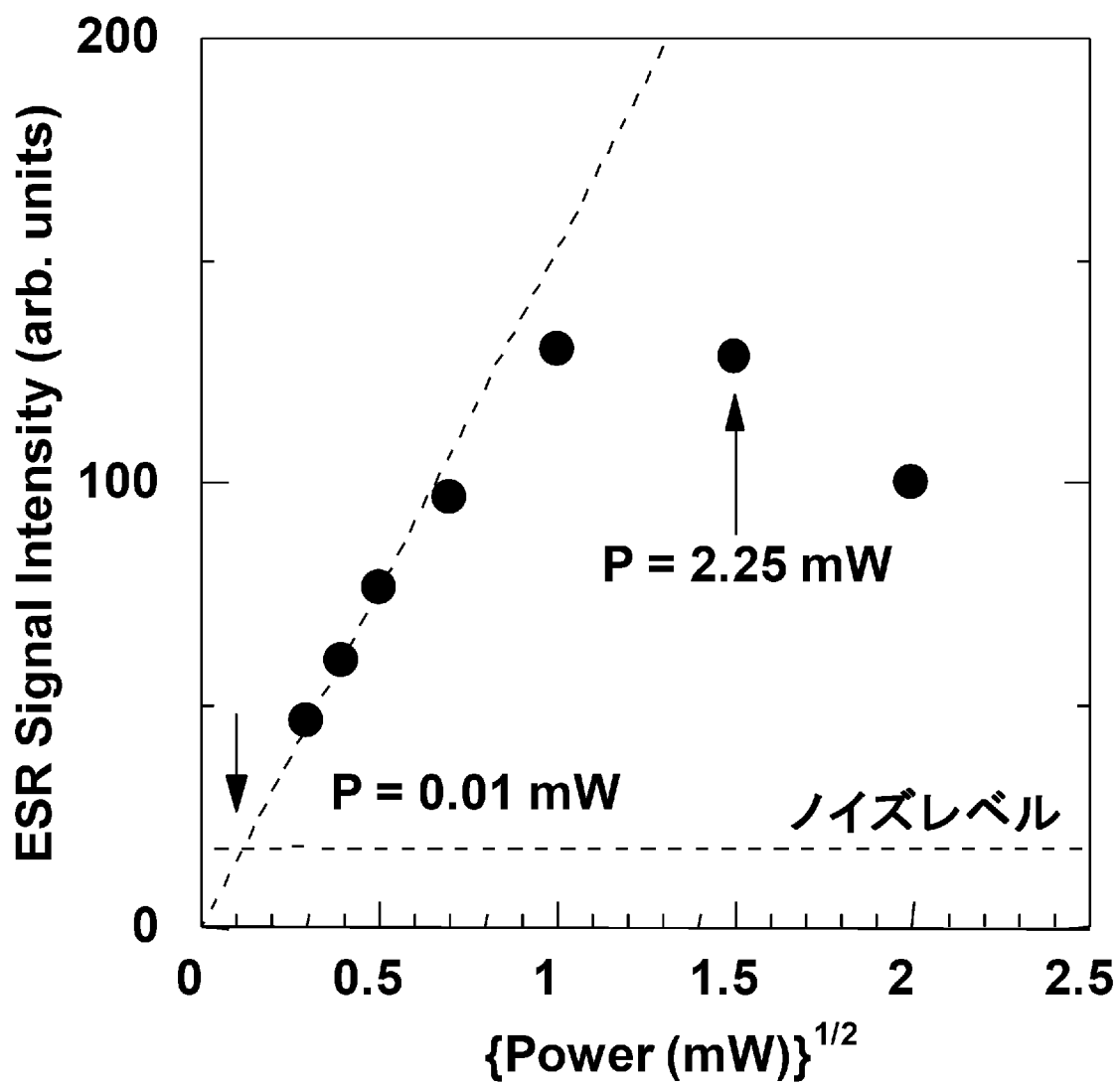
[図11]



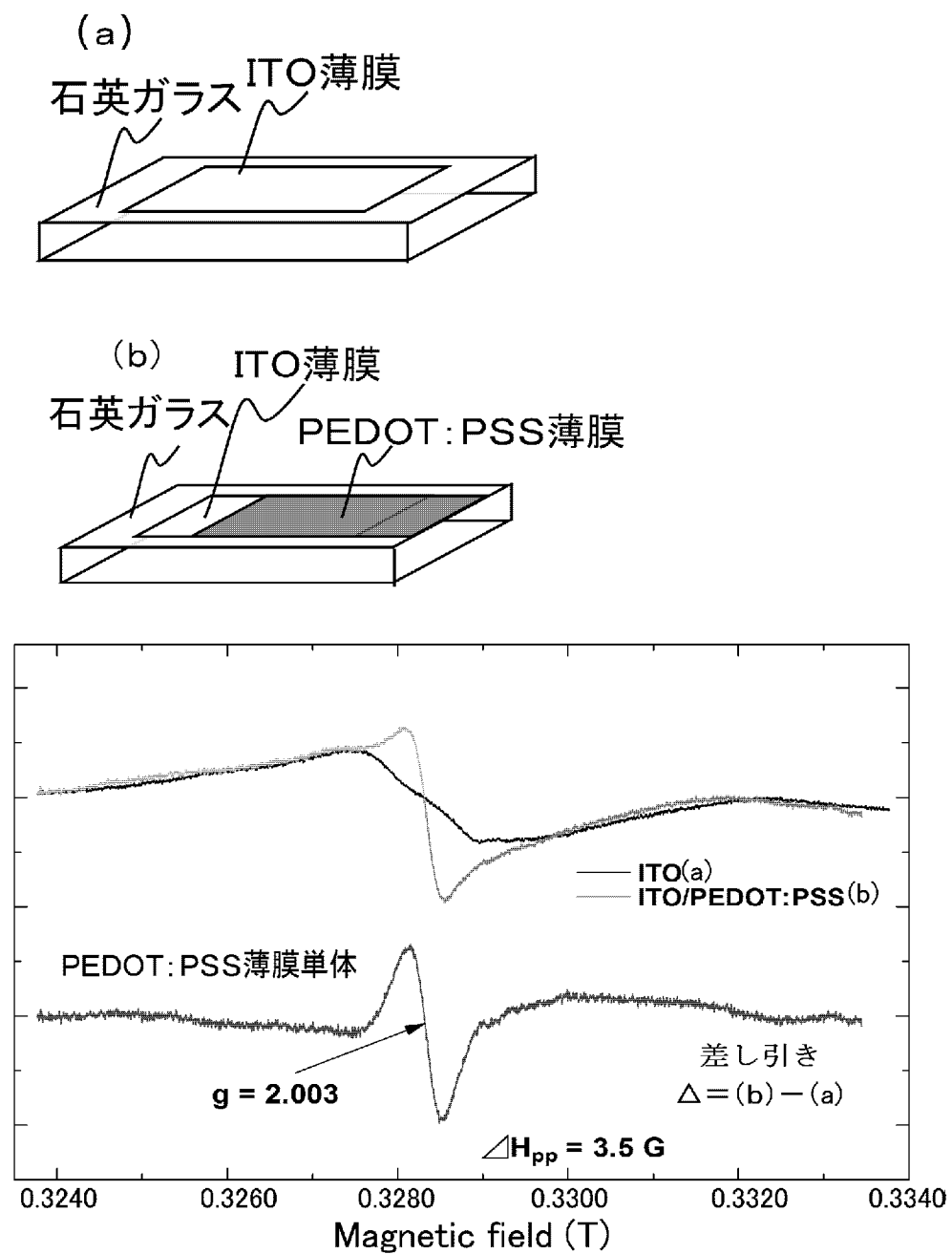
[図12]



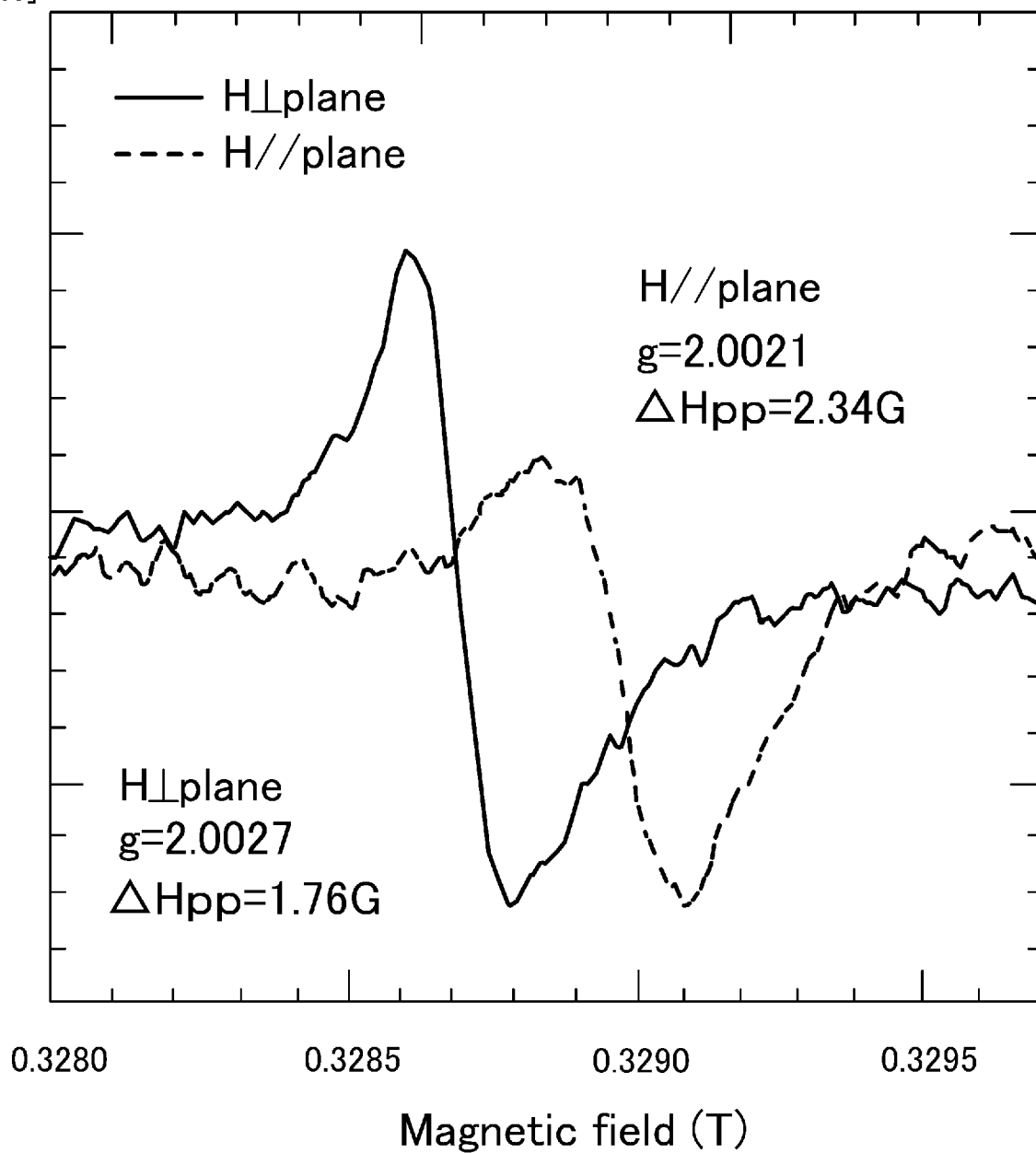
[図13]



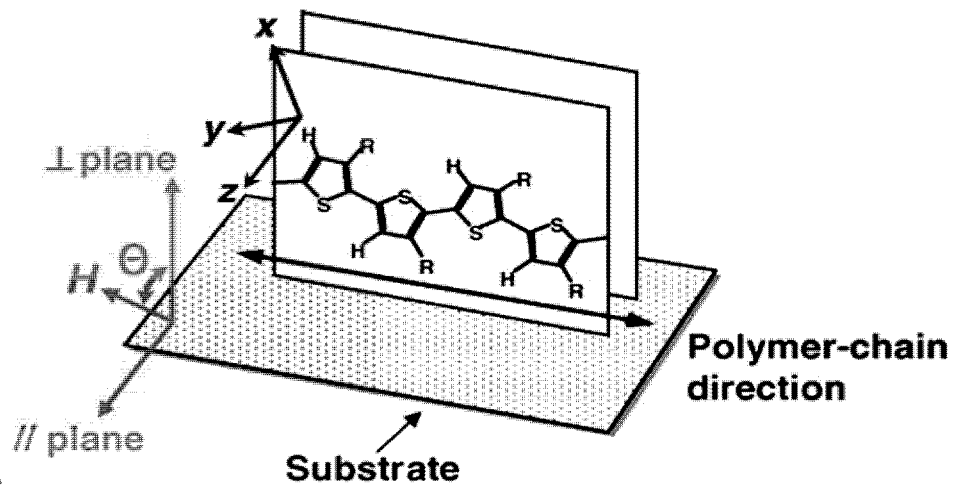
[図14]



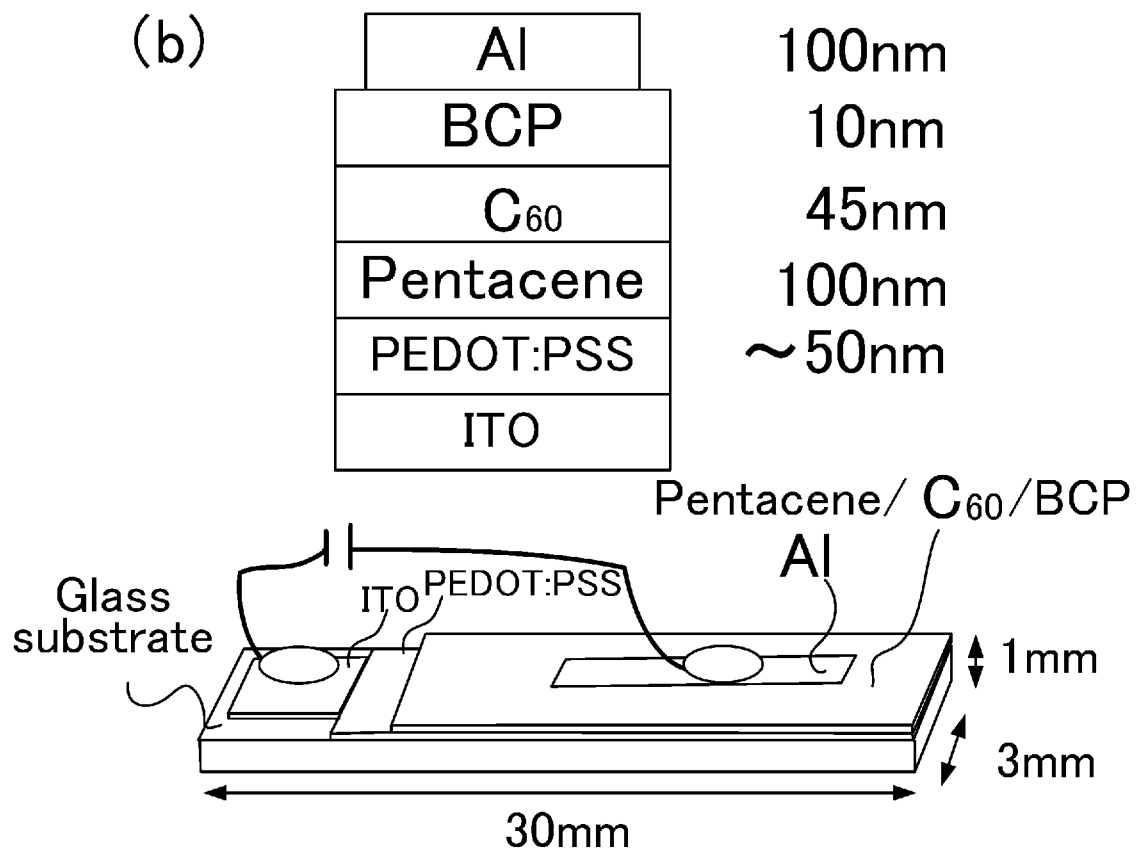
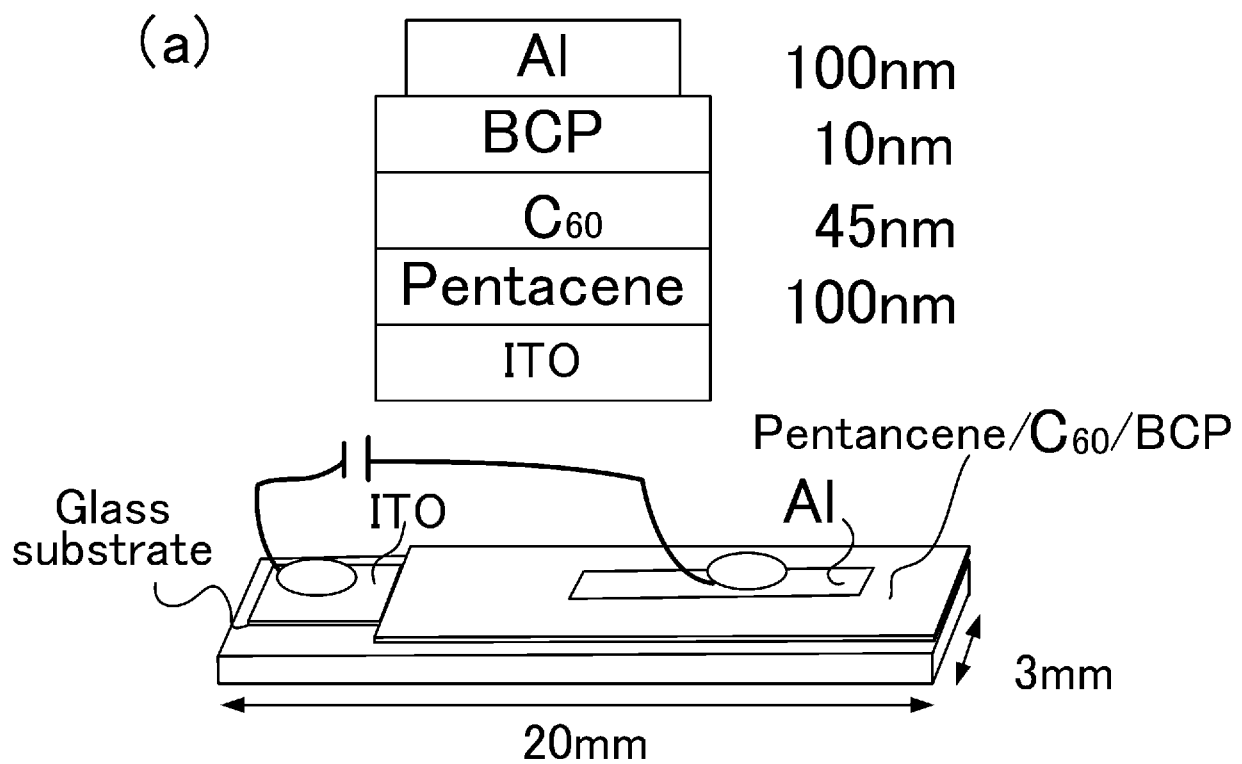
[15]



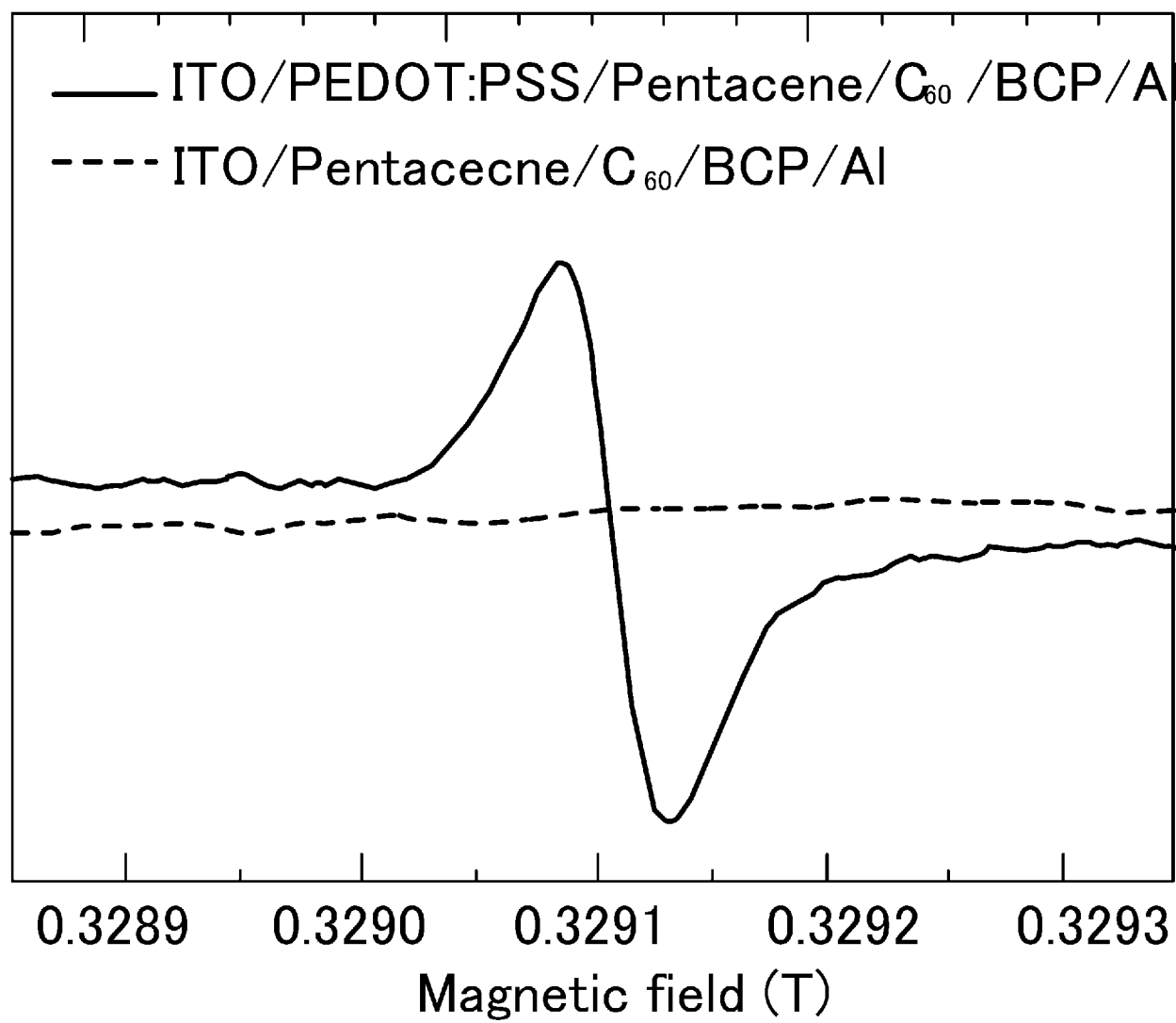
[圖16]



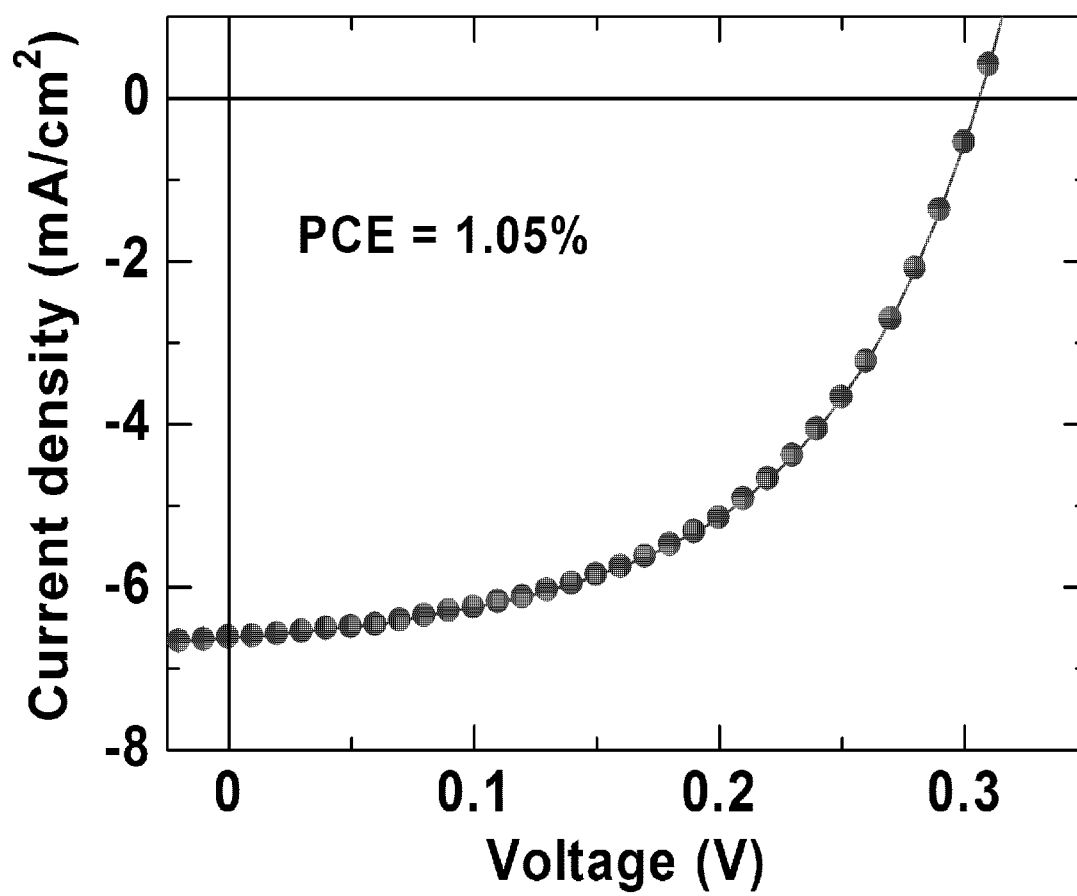
[図17]



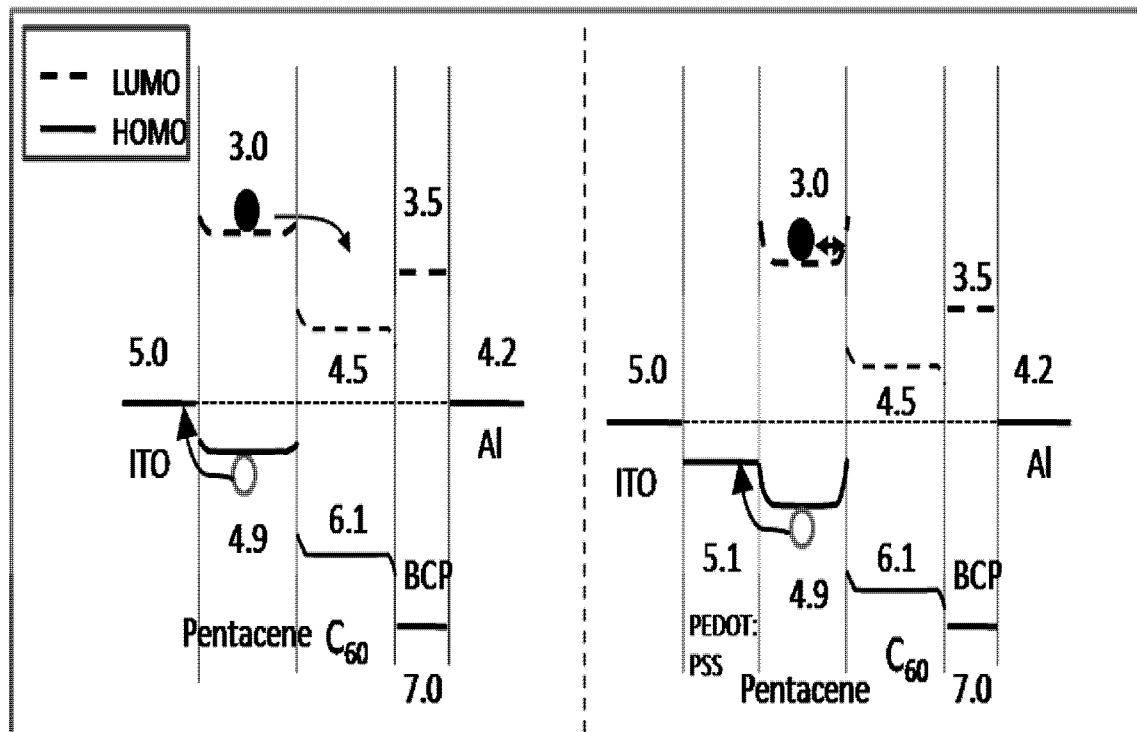
[圖18]



[圖19]



[圖20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N24/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N24/00-24/14, G01R33/20-33/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Marumoto Kazuhiro et al., Spatial Extent of Wave Functions of Gate-Induced Hole Carriers in Pentacene Field-Effect Devices as Investigated by Electron Spin Resonance, Physical Review Letters, 2006, Vol.97 No.25, pp.256603-1 to 256603-4	1, 3, 7-8, 10
Y	JP 5-157712 A (Hitachi, Ltd.), 25 June 1993 (25.06.1993), entire text; all drawings (Family: none)	1, 3, 7-8, 10
Y	JP 4-295782 A (Hitachi, Ltd.), 20 October 1992 (20.10.1992), entire text; all drawings (Family: none)	1, 3, 7-8, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 November, 2009 (25.11.09)

Date of mailing of the international search report
08 December, 2009 (08.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005094

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-264092 A (JEOL Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), paragraph [0005] (Family: none)	1, 3, 7-8, 10
A	JP 2001-174536 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 29 June 2001 (29.06.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 5-40100 A (Hitachi, Ltd.), 19 February 1993 (19.02.1993), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N24/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N24/00-24/14, G01R33/20-33/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Marumoto Kazuhiro et al., Spatial Extent of Wave Functions of Gate-Induced Hole Carriers in Pentacene Field-Effect Devices as Investigated by Electron Spin Resonance, Physical Review Letters, 2006, Vol.97 No. 25, pp. 256603-1 ~ 256603-4	1, 3, 7-8, 10
Y	JP 5-157712 A (株式会社日立製作所) 1993.06.25, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 3, 7-8, 10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 11. 2009

国際調査報告の発送日

08. 12. 2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 洋介

電話番号 03-3581-1101 内線 3292

2W

3009

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 4-295782 A (株式会社日立製作所) 1992. 10. 20, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 3, 7-8, 10
Y	JP 2004-264092 A (日本電子株式会社) 2004. 09. 24, 【0005】段落 (ファミリーなし)	1, 3, 7-8, 10
A	JP 2001-174536 A (理化学研究所) 2001. 06. 29, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 5-40100 A (株式会社日立製作所) 1993. 02. 19, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14