

変位電流評価法を用いた電気化学発光セルの発光効率支配要因の解析

○岩切 勇人¹ 日下田 哲也¹ 野口 裕^{1,2}

¹ 明治大学大学院理工学研究科, ² 明治大学理工学部

E-mail: ce191007@meiji.ac.jp

Super yellow と P₆₆₆₁₄-TFSA から成る電気化学発光セルの動作機構を変位電流評価法により評価した。これまで我々は、p, n ドープ層による自己吸収が発光効率を大きく低下させる要因であることを報告してきた。今回、自己吸収に加えて、ドープ緩和過程においてキャリアバランスに起因すると思われる発光効率の低下を観測した。

< 緒言 >

電気化学発光セル (LEC) は、発光性ポリマーと電解質の混合膜を活性層に用いた単層の発光素子である [1]。LEC は溶液プロセスによる作製が可能で、膜厚や電極の仕事関数の精密な制御を必要としない点や低電圧での高輝度発光、さらには両極性の発光が得られる点などが長所として挙げられる。その一方で、有機 EL 素子と比較して低い発光効率、遅い応答速度、早い劣化などが問題点として指摘されている [2,3]。

LEC の動作機構は電気化学ドーピングモデルで説明される [1-4]。LEC に電圧が印加されると、活性層内の可動イオンが電極に引き寄せられ、電極との界面に電気二重層が形成される。その結果、電荷注入障壁が低下し、効率的な電荷注入が実現する。注入された電荷に引き寄せられ、活性層内の可動イオンの再分布が起きる。この際、高濃度のキャリアがイオンに保持された p, n ドープ層が形成される (電気化学ドーピング)。電気化学ドーピング現象によって導電性が向上したドープ層をキャリアが通過し、素子中央の真性領域において正負キャリアが結合することで発光が生じる。

LEC の動的で複雑な動作機構の解析には、従来の電気・光学特性測定手法では不十分である。そこで、我々はこれまで、変位電流評価法 (DCM) を用いた、電気および光学特性の同時計測による LEC の特性評価手法を提案してきた [5]。DCM では、電気化学ドーピングと電気・光学特性の相関およびその過渡的变化を観測することが可能であり、LEC の動作機構を包括的に議論することができる。これまで我々は、Super yellow (SY) を用いた LEC において、p, n ドープ層による自己吸収が発光効率を大きく低下させる要因であることを報告してきた [6]。今回、SY-LEC の動作機構を DCM により解析したところ、電気化学ドーピングの緩和に伴い発光効率が低下する現象が観測された。ドープ緩和に伴いキャリアバランスが低下したことに起因するものと考えられる。

< 実験 >

作製した LEC の構造は Al/SY: P₆₆₆₁₄-TFSA/ITO である。本研究では、発光性ポリマーとして SY

を、電解質としてイオン液体 P₆₆₆₁₄-TFSA を用いた。それぞれのトルエン溶液を、SY:P₆₆₆₁₄-TFSA の質量比が 4:1 となるように混合した。その後、混合した溶液を洗浄した ITO 基板上に 200 μ l 滴下し、スピコート法で成膜した。膜厚は約 130 nm である。

DCM では、まず一定電圧 (V_{dc}) を 120 秒間印加することで電気化学ドーピングを促し、その直後から 300 周期分の三角波を連続印加することで電流、発光特性の過渡的变化を追跡した。三角波の掃引速度は 2000 V/s とし、発光強度 (V_{APD}) の測定にはアバランシェフォトダイオードを使用した。

DCM で測定される電流値 (i_{dcm}) は実電流成分 (i_{act}) と変位電流成分 (i_{dis}) の和 ($i_{dcm} = i_{act} + i_{dis}$, $i_{dis} \sim C_{app} dV/dt$) である。 C_{app} は素子の実効的キャパシタンスで、近似的に真性領域の厚さに反比例する。順方向掃引と逆方向掃引では変位電流の符号が反転するため、 i_{dcm} をそれぞれ足し引きすれば近似的に実電流と変位電流に分離することができる。以下では、発光強度と実電流から発光効率 ($\eta = V_{APD}/i_{act}$) を求めた。

< 結果・考察 >

図 1 は $V_{dc}=2.8$ V を 120 秒印加してドープさせた直後の過渡 DCM 特性である ((a) 変位電流密度特性, (b) 発光強度特性, (c) 発光効率・実電流密度特性)。印加する三角波の周回数を重ねていく毎に変位電流密度、発光強度、発光効率が減衰していく様子が確認できる。これらは、三角波印加中にドープ状態が緩和し、真性領域が拡大・抵抗値が増加することによると考えられる。

図 1 (c) は発光効率・実電流密度特性である。前回までの結果と異なり、ドープ緩和に伴い、発光効率が低下していく様子が観測された。SY-LEC では、exciton-polaron quenching や自己吸収により、ドープ層が発光効率を低下させることが知られているが、この結果は、ドープ緩和過程では別の要因が効率の支配因子となっていることを示唆している。

図 2 には $V_{dc}=2.4$ V、2.6 V、2.8 V とした発光効率・変位電流密度特性を示した。 V_{dc} が大きくなる

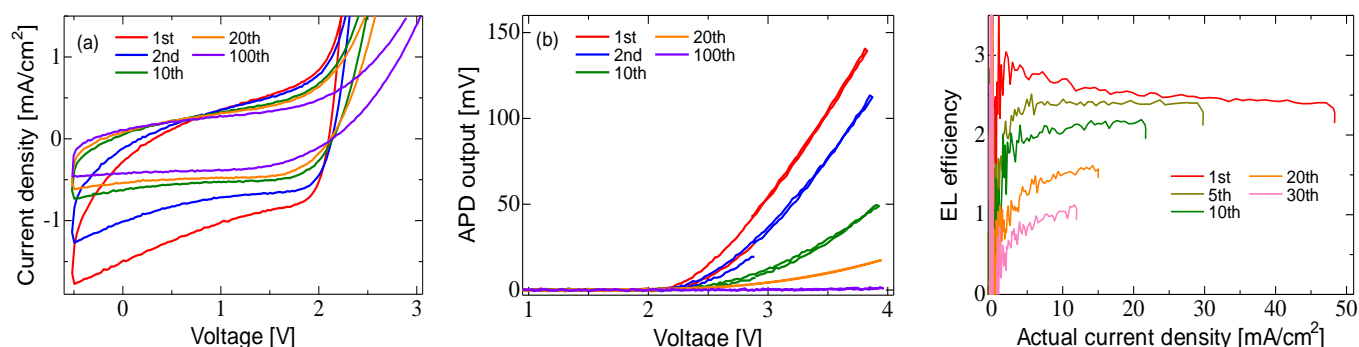


図 1. SY-LEC の過渡 DCM 特性. (a)変位電流密度特性. (b)発光強度特性. (c)発光効率-実電流密度特性.

につれて発光効率が低下している。 V_{dc} を大きくしていくとドーピング濃度が上がり、ドーピング層による自己吸収効果が強くなるためと考えられる。しかしながら、図 1 (c)でも示した通り、ドーピング緩和過程では、逆に発光効率が低下していく様子が、 V_{dc} によらず観測された。

LEC では、発光層の位置がドーピング状態に伴い変化するため、光取り出し効率に変化し、効率低下を引き起こす可能性がある。しかしながら、発光スペクトルの測定からは、発光層の位置が大きく変化する様子は確認されなかった。また、Setfos による光学シミュレーションから、発光層位置は素子のほぼ中央にあることが示唆された。(図 3)

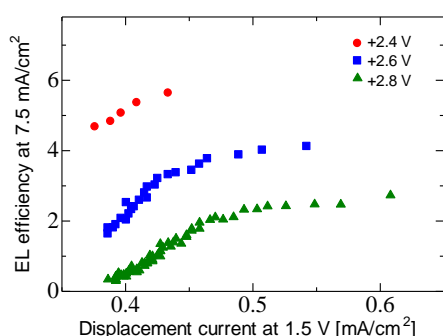


図 2. DCM 特性から求めた発光効率-変位電流密度特性

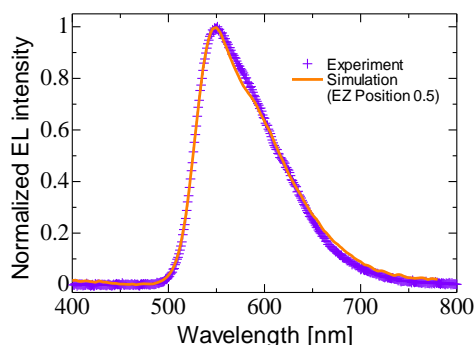


図 3. SY-LEC の EL スペクトル. EZ Position は発光位置で、ITO 電極側を 0、Al 電極側を 1 とする。0.5 は発光位置が陽極と陰極のほぼ中央に位置することを意味する。発光位置の分布は考慮していない。

発光効率を低下させる別の要因として、ドーピング緩和に伴い、キャリアバランスが低下したことが挙げられる。発光層位置が素子のほぼ中央にあることから、電極界面において正負いずれかのキャリア注入が阻害されている可能性が考えられる。

＜まとめ＞

本研究では、SY:P₆₆₆₁₄-TFSAから成る LEC の電気・光学特性を DCM により評価した。これまで報告してきた自己吸収に加え、キャリアバランスの低下がドーピング緩和過程における発光効率の支配因子となることが示唆された。

SY-LEC では、発光効率、発光スペクトル、電流特性等は同等でも、全く異なる緩和過程を示す場合があることが、DCM 解析によって分かってきた。DCM は LEC の詳細な動作機構解析に有用であると考えられる。

文 献

- [1] Q. Pei *et al.*, *Science* **269**, 1086 (1995).
- [2] S. Tang, and L. Edman, *Top. Curr. Chem.* **1**, 374 (2016).
- [3] E. Fresta, R. D. Costa, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 5643 (2017).
- [4] a) D. J. Dick, A. J. Heeger, Y. Yang, Q. Pei, *Adv. Mater.*, **8**, 985 (1996).
b) Q. Pei, Y. Yang, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3922 (1996).
c) P. Matyba, K. Maturova, M. Kemerink, N. D. Robinson, L. Edman, *Nat. Mater.*, **8**, 672 (2009).
d) S. van Reenen, P. Matyba, A. Dzwilewski, R. J. Janssen, L. Edman, M. Kemerink, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13776 (2010).
- [5] Y. Noguchi, T. Higeta, F. Yonekawa, *Adv. Opt. Mater.* **6**, 1800318 (2018).
- [6] 野口 他, 有機 EL 討論会, 第 28 回例会 S10-6.