

変位電流評価法を用いた電気化学発光セルの動作機構解析

—電気化学ドーピングと電気・光学特性の相関—

○野口 裕^{1,2} 日下田 哲也² 岩切 勇人²

¹ 明治大学理工学部 ² 明治大学大学院理工学研究科

E-mail: noguchi@meiji.ac.jp

電気化学発光セル(LEC)の動作機構を理解するためには、電気化学ドーピングの状態と電気特性および光学特性との相関を解析することが重要である。我々は変位電流評価法を拡張し、変位電流および実電流特性と、発光特性との同時計測を行うことで、Super Yellow と P₆₆₆₁₄-TFSA との混合膜から成る LEC の動作機構を解析した。電気伝導特性が真性領域に支配される一方、発光効率がドーブ領域の特性に強く依存することが明らかにになった。

< 緒言 >

電気化学発光セル(LEC)は、溶液プロセスで作製可能な単層素子で、単純な素子構成ながら電極の仕事関数や膜厚に依らず動作する等、ユニークな特長を持つ有機発光素子である[1]。LEC が持つ作製プロセス上の優位性を活かし、これまで、柔軟性基板や伸縮性基板上だけでなく、フォークのように複雑な形状を持つ金属表面や、紙のような凹凸の激しい表面等にも素子作製が可能であることが報告されてきた[2-5]。一方、有機 EL 素子と比較して低い発光効率、遅い応答速度、早い劣化などが指摘されており、これらの機構の理解と改善が求められている。

LEC の活性層は、発光性ポリマーと電解質の混合膜から成る。活性層中には可動イオンが存在し、LEC のユニークな特性発現の起源となる。まず、LEC に電界が印加されると、電極付近のイオンが電極との界面に電気二重層(EDL)を形成する。その結果、電荷注入障壁が低下し、電極の仕事関数に依らず、効率的なキャリア注入が生じる。注入したキャリアに引き寄せられて活性層内の可動イオンが再分布し、高濃度のキャリアがイオンによって保持された p, n ドープ層(電気化学ドーピング)を形成する。低抵抗化した p, n ドープ領域を通過して、正負キャリアが素子中央の真性領域(i 層)に到達し、再結合、発光が生じる[6]。

LEC の動作特性は、刻々と変化する電気化学ドーピングの状態に依存するため非常に複雑で、定常状態を前提とした通常の素子特性評価手法では、LEC の動作機構解析は困難である。我々は、これまで、LEC の過渡状態を含めた電気特性解析に、変位電流評価法(DCM)が有用であることを示してきた[7]。今回、DCM と発光特性を同時計測することにより、LEC の電気化学ドーピングの状態と、電気特性および光学特性との相関、その過渡特性を包括的に議論できるようになったので報告する[8]。

< 実験 >

作製した LEC の構造は、Al/Super yellow (SY):P₆₆₆₁₄-TFSA/ITO である。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。これらをそれぞれトル

エン溶液として、質量比 4:1 で混合し、スピンコート法で ITO 基板上に成膜した。膜厚は約 150 nm である。

DCM 測定では、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 100 周期分の三角波電圧を印加することで電流および発光強度の過渡的変化を追跡した。三角波の掃引速度 (dV/dt) は 200 V/s とした。なお、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用いた。

DCM で測定される電流値 (i_{dcm}) は実電流 (i_{act}) と変位電流 (i_{dis}) の和 ($i_{dcm} = i_{act} + i_{dis}$, $i_{dis} \sim C_{app} dV/dt$) である。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、実電流から微分コンダクタンス ($g = di_{act}/dV$)、変位電流から実効キャパシタンス ($C_{app} = i_{dis} / (dV/dt)$)、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 印加後の過渡 DCM 特性 [(a)電流特性, (b)発光特性] である。これらの特性は、三角波印加開始直後から激しく変化し、100 周期後にはほぼ定常状態に達した。周回が進むにつれて、変位電流値、コンダクタンス、発光強度が減少しており、定電圧印加中に形成・保持されていたドーブ状態が、三角波印加中の電荷放出に伴い徐々に解消していく様子を示している。

図 1(c) は η の周回依存性である。周回が進むにつれて発光効率が向上しており、ドーブ状態解消との相関が示唆される。三角波印加前の一定電圧を 2.2 V から 2.8 V まで変化させて同様の実験を行ったところ、印加電圧が大きいほど発光効率が低下することがわかった (図 1(d))。興味深いことに、 i_{dis} が同じでも、 V_{dc} が大きいほど、効率が低い。

LEC に電荷が注入し電気化学ドーピングが進行すると、素子内に p, n ドープ層が成長し、i 層厚が減少する。その結果、高抵抗領域が減少するため、観測される変位電流値およびコン

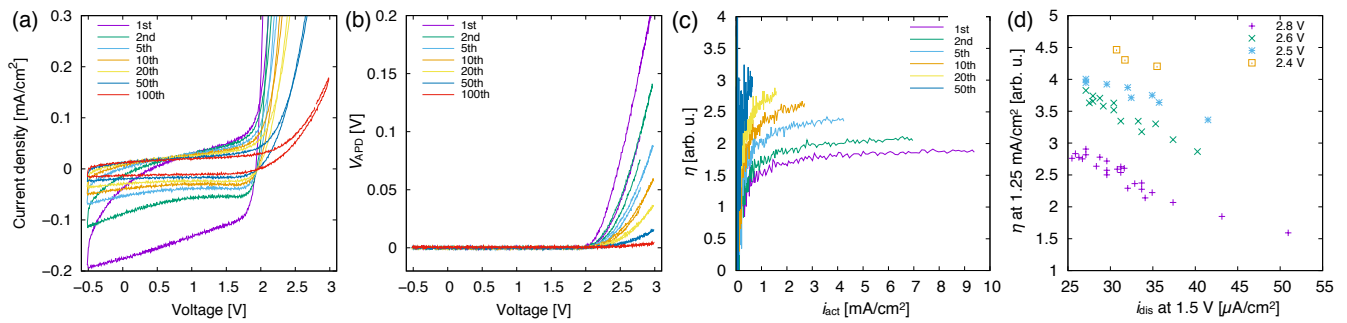


図 1 SY-LEC の(a) DCM(電流密度-電圧)特性(200 V/s)、(b)発光強度-電圧特性、(c)発光効率-実電流密度特性、(d)発光効率-変位電流密度特性

ダクタンスが増加する。図 2 は、2.6 V における g と 1.5 V における i_{dis} の関係を各周回毎にプロットしたグラフである。 g は V_{dc} に依らず i_{dis} のべき乗 (3.58 乗) に比例していることがわかる。 i_{dis} が近似的に i 層厚の逆数に比例することを考慮すると、この素子の電気伝導は、 i 層における空間電荷制限効果により支配されていると考えられる。

一方、発光効率は、電気化学ドーピングの進行に伴い顕著に減少する。この原因として、**exciton-polaron quenching** [9]やドープ層 (ポーラロン) による自己吸収 [10]が挙げられる。前者は i 層厚に依存し、 i 層厚が励起子拡散長と同等の場合に顕在化すると考えられる。 i_{dis} から i 層厚を概算すると、図 1(d)では、 i 層厚が 20 nm から 80 nm の範囲を測定していることになる。SY の励起子拡散長が 5-7 nm であることを考慮すると、**exciton-polaron quenching** が主な効率低下の原因とは考えにくい。一方、自己吸収は、 i 層で生じた発光が素子中を伝搬するうちにドープ層で再吸収されることに起因しており、 i 層厚よりもドープ層厚とドープ濃度の積に依存する。したがって、図 1(d)で観測された発光効率の低下は、主に自己吸収によるものと考えられる。

SY では、 p ドープによる自己吸収が特に顕著であることが報告されている [10]。したがって全ての光が通過する ITO 側に p ドープ層が存在することは好ましくない。そこで、ITO を陰極

として素子を駆動させたところ、ドープ濃度が高いにも関わらず、正バイアス駆動よりも高い発光効率を得られた。 p ドープ層を通過せずに取り出される光が増加したためと考えられる。その他、発光スペクトルの観測に基づく i 層位置の見積もりも合わせた動作機構解析も現在行っている。

<まとめ>

DCM を応用し、LEC の動作機構を解析した。本手法では、コンダクタンス、キャパシタンス、発光効率の相関、およびそれらの過渡特性に基づき LEC の動作機構を包括的に議論することができる。SY を用いた LEC では電気化学ドーピングの進行に伴う自己吸収の抑制が、高効率化に向けた課題となることを指摘した。

LEC にとって電気化学ドーピングは、素子の電気抵抗を低下させ、キャリアバランスを整える一方、自己吸収による発光効率低下を促す要素にもなり得る。そのため、ドープ濃度や発光層との位置関係の調整など、ドープ状態の精密制御や、エネルギー移動による発光波長の変換等によって、自己吸収を避ける仕組みを実現させることが高効率化に向けた課題となると考えている。

文 献

- [1] Q. Pei *et al.*, Science **269**, 1086 (1995).
- [2] H. L. Filiatrault *et al.*, Adv. Mater. **24**, 2673 (2012).
- [3] J. Liang *et al.*, Nat. Photon. **7**, 817 (2013).
- [4] A. Sandström *et al.*, Adv. Mater. **26**, 4975 (2014).
- [5] A. Asadpoordarvish *et al.*, Adv. Funct. Mater. **25**, 3238 (2015).
- [6] S. Tang, and L. Edman, Top. Curr. Chem. **1**, 374 (2016).
- [7] 野口 他, 有機 EL 討論会 第 23 回例会 S4-2.
- [8] Y. Noguchi *et al.*, Adv. Opt. Mater. **6**, 180318 (2018).
- [9] S. van Reenen *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 205206 (2014).
- [10] N. Kaihovirta *et al.*, ACS Photonics **1**, 182 (2014).

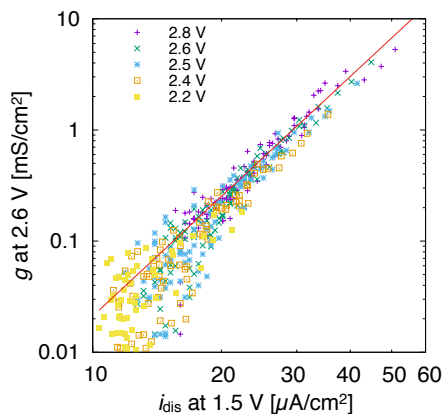


図 2 微分コンダクタンス-変位電流密度特性