電解質を用いた高分子発光素子への高電流密度注入

坂上 知, 竹延 大志

名古屋大学大学院 工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町)

High Current Density Injection into Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells

Tomo SAKANOE and Taishi TAKENOBU

Department of Applied Physics, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya, Aichi 464-8603

(Received August 23, 2017)

We proposed the use of light-emitting electrochemical cells (LECs) to demonstrate polymer injection lasers. We demonstrated optically pumped amplified spontaneous emission (ASE) in the active layer of LECs by a blend of a polymer and an ionic liquid. Using ionic liquid enabled the film blend to maintain a high degree of transparency with the flat surface, resulting in film as an optical slab waveguide that achieved a low ASE threshold energy of $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. A planar LEC based on the polymer:ionic liquid blend showed a fast turn-on, a bright linear shape emission in the middle of the two contacts, and a high current density over $1 \text{ kA}/\text{cm}^2$ using a pulse driving technique. Furthermore, the application of short voltage pulses of 200 ns successfully avoided an efficiency roll off, which is a critical issue for laser oscillation by electrical excitation under high current density.

Key Words: Laser, Organic semiconductors, Polymers, Light-emitting electrochemical cell

1. はじめに

有機発光素子に光共振器を組み込み、高電流密度を注入することで、電流励起有機レーザーを目指す研究が、世界的に、競争的に、20年に渡って実施されている^{1,2)}。未だ実現されていない要因としては、有機半導体がそもそも電流を流しにくいこと、素子の様々な制約から来る光損失、および電流駆動時に発生する光損失が挙げられ、これらを同時に解決する手法は未だ見出されていない。しかし、長年に渡る研究は、電流励起レーザー発振を妨げている要因として上記の3つが課題となっていることを明確にし、その成果に基づいた新たな取り組みが活発に行われている。電流励起有機レーザーに対する挑戦は、単に世界初のデバイスを実現しようというのみならず、有機ELあるいは有機発光材料のより一層の高性能化・高機能化や、既存のアイデアにとらわれないユニークな材料・素子開発を促進しており、未だレーザー発振は実現されていなくとも有機発光素子の分野に大きな役割を果たしてきた。実際、高抵抗の有機半導体中に、高電流密度を注入するドーピング手法の開発や、高励起子密度下での励起子の失活過程の理解、発光素子中での光損失を最小限にする工夫など、有機半導体レーザーの実現を目指す過程の研究によって、有機ELの性能向上と有機発光材料の本質的な物性理解が深められてきた。さらに、有機ELの構造的な欠点を解決する

ために、全く新たな有機発光素子—有機発光トランジスタなどの新奇素子も提案もされ³⁾、レーザーに対する取り組みは研究者の想像力を刺激し続けている。

ここでは、近年、我々が電流励起有機レーザー実現のために向けた新しい取り組みとして研究しているLight-emitting Electrochemical Cell (LEC)を取り上げる。電解質と π 共役系発光性高分子の混合薄膜からなるLECは、電解質中のイオンが発光性高分子に対してドーパントとして機能し、高い導電性のPN接合をその場形成して発光する。電気化学と有機エレクトロニクス2つの技術に基づいた発光素子であり、イオンの存在による電気化学ドーピングは優れた電荷注入・輸送を実現すると同時に、素子設計に対しても高い自由度を与えるため、電流注入有機レーザーに対して新たな展開が期待されている。

2. LECとは

電解質材料と半導体材料を同時に用いたデバイス技術は“イオントロニクス”として近年急速に注目を集めている⁴⁾。イオントロニクス素子は、電解質中のイオンと半導体中の電子の異種キャリアを単一の素子中で用いており、電気化学的な性質、すなわち電極界面での局所的なイオンの配列や電気化学反応と、半導体における電子の応答を組み合わせることで様々な機能を実現するもので

ある。例えば、電解質中のイオンは、1 V以下のわずかな電圧にも極めて感度良く応答して電極／電解質界面には電気二重層を形成したり、電気化学反応によって電極との電荷のやり取りが行われたりする。このような電解質をトランジスタのゲート誘電体層へと利用すると、電極／電解質界面におけるイオンの再配列に起因する電気二重層の高いキャパシタンス ($10 \mu\text{Fcm}^{-2}$ 以上)を利用して、低電圧動作をする電気二重層／電気化学トランジスタを実現する。加えて、化学反応に基づくわずかな電位の変化を観測するセンサ応用も検討されている⁴⁾。

電気二重層と電気化学ドーピングを発光デバイスに応用したものがLECである。電気化学トランジスタの場合、イオンの作る電場は、半導体材料を酸化あるいは還元してキャリアを誘起し(すなわち電気化学的にP型あるいはN型ドーピングを引き起こし)、素子の抵抗をスイッチングする。一方で、LECでは、酸化還元を素子中で同時に引き起こす。すなわち電圧印加することで両電極端からP型とN型のドーブ層を成長させ、そのPN接合から発光を観測する素子である (Fig. 1)。

Fig. 1 Operation mechanisms of LEC. The active layer blends of semiconducting polymer and electrolyte are in contact with two metallic electrodes. Anions and cations are distributed uniformly before applying the voltage. Once the voltage is applied, the anions and cations are rearranged and prepare electric double layer at the metallic electrodes and create high electric field of $\sim 10 \text{ MV/cm}$, which achieves simultaneous injections of electrons and holes by tunneling without controlling work function of the metal contacts. Subsequently, the injected electronic charges are compensated further by ions and p/n-doped regions grow from both side of electrodes. At some point in between the two contacts, p-n junction is formed for light emission based on electron-hole recombination.

LECは1995年にA. J. Heegerらのグループによって、既存の有機ELとは異なる有機発光デバイスとして報告された⁵⁾。このLECは、電極間に発光性高分子と高分子電解質であるPolyethyleneoxide (PEO)、および金属塩の3つの材料の混合薄膜から形成されており、自発形成されたPN接合からの高効率な発光の実現には興味を持たれた。特に、極性がなく、発光層の膜厚や電極金属の仕事関数に素子特性が左右されにくいといった、電子デバイスとしては異質な特徴は大きく注目された。また、電気化学的にドーピングされたP層およびN層は、極めて高いキャリア密度と導電性を発現する。そのため、印加した電圧は、最も抵抗の高いPN接合界面の未ドーブ層(空乏層)に集中し、P層あるいはN層の厚さに関わらず、印加電圧のほぼ全てがここに集中する。ゆえに半導体材料のHOMO-LUMOギャップ相当の極めて低電圧から発光を観察することができる。すなわち、LECにおいて、イオンは電圧印加時に再配列して半導体材料をドーブするためのドーバントであり、電子とホールはPN接合界面で再結合し、励起子を形成して発光するための実質的なキャリアである。PN接合が形成されているために、電子とホールのバランスは1:1となることが保証されており、有機ELのようなキャリアブロック層を設けることなく単層構造で高効率を実現できる。

電極の仕事関数や、電極間距離に左右されない特徴は、素子設計に多くの自由度を与えることができる (Fig. 2)。LECの最も一般的な素子構造は、透明電極と金属電極により発光層がサンドイッチされた積層型で、面発光素子を実現する。また、基板上に一对の電極を設けてその上に発光層を形成すると、膜の面内方向に電荷を輸送する横型の構造も作製することが出来る。特に積層型構造は有機ELと同様、照明等の実際の応用に向けた研究が進められている。最近では、フレキシブル・ストレッチャブル素子の作製や、電極を含めたオール塗布型素子の作製などが報告され⁶⁾、有機ELでは容易ではない発光素子が出来るとして注目されている。一方、横型LECは、発光部分に直接アクセスできる特徴を活かし、素子の駆動メカニズムを解明するために利用されることが多い。例えば、Kelvinプローブフォース顕微鏡によって、横型LECの表面電位を観察することで、素子内部の電圧降下を直接観測することや⁷⁾、蛍光顕微鏡観察によってPおよびNドーブ層の成長に伴う蛍光のクエン

Fig. 2 Typical device structures of LECs. (a) Sandwich structure in which the emitting layer of polymer:electrolyte blend is sandwiched simply by transparent ITO electrode and metallic electrode. (b) Planar structure in which two metal contacts were fabricated on the same plane.

チを観察し、素子の駆動メカニズムの理解が試みられている⁷⁾。

3. レーザーに向けたLEC発光層の作製

高分子を用いた発光素子からの光増幅を目指すには、その発光層に光が効率的に閉じ込められる必要がある。発光性高分子の屈折率はおよそ1.8-2.0程度であり、ガラス(1.45程度)や空気(1.0)よりも大きいために、スピコート法等によってガラス基板上に成膜するだけで、スラブ型の導波路を形成して効率よく光を閉じ込めることが出来る。それゆえ、極めて多くの種類の発光性高分子薄膜から光励起による自然放射光増幅(Amplified Spontaneous Emission: ASE)が観測されることが報告され、電流励起レーザーの実現に高い期待が持たれた⁹⁾。しかし、有機ELのようなサンドイッチ型の構造では、ガラス基板の薄膜とは異なり、透明電極と金属電極が配置されている。この時、透明電極であるITOは高い屈折率(2.0以上)を有するために、発光層での光閉じ込めを妨げてしまう。金属電極も励起子をクエンチし、ASEを妨げてしまう。これらの問題の解決のために、例えば2枚の極薄ITO電極でサンドイッチ構造を作製すれば光損失は回避できるかもしれないが、透明電極が高抵抗となり、電流注入には適さなくなってしまう。このように、光損失を最小限にする素子構造と、電流励起に最適な素子構造は異なり、その二つを両立するような有機ELの設計は容易ではない。

一方で、LECは有機ELのようなサンドイッチ型だけでなく、横型の構造も取ることが可能であり、電極問題を解決できる。横型LECでは、透明電極が不要で、かつ電極金属から十分に離れた位置で観測できるため、電極由来の光損失を回避できる。しかし、このような利点があったにも関わらず、我々が検討を開始するまでにLECを用いてレーザー発振を目指した研究は皆無であった。これは、有機ELと比べると絶対的な輝度・効率が劣っていたことのみならず、活性層の構造的な問題と、電気化学的な安定性の問題が存在したためだと考えられる。

古典的なLECの活性層は、先述のように発光性高分子とイオン輸送材料であるPEOの混合薄膜である⁵⁾。しかし、発光性高分子の多くは極性が小さく、一方でPEOはエーテル構造のために極性は大きい。このような極性の大きく異なる材料の混合薄膜は、普通、相分離を引き起こし、膜表面には多くの凹凸が出来る。光は凹凸によって散乱されるため、発光層自身がスラブ導波路として機能できない。そのため、LECを用いたレーザーへの挑戦は検討されなかったと考えられる。

この問題の解決には、均一で光学的にフラットなLEC発光層の実現が求められる。すなわち、発光性高分子と電解質の均一混合膜の作製が必要となる。しかし、材料固有の極性に起因する相分離の課題の解決は容易ではない。そこで我々は、電解質をPEOから“イオン液体”に変えることで解決を図った。イオン液体は、室温付近で液体の有機塩であり、LECの電解質としても利用可能なこ

とが示されている¹⁰⁾。基本骨格がエーテル以外には出来ないPEO系の電解質とは異なり、分子構造を変えることで、極性や電気化学的安定性をチューニングしやすいというメリットを有する。

我々は、発光効率、ASE特性、電荷輸送特性にバランスの取れた poly(9, 9-dioctylfluorene-co-bi-thiophene) (F8T2, Fig. 3(a)) を発光性材料として採用し、比較的極性が低いと考えられる数種類のイオン液体との混合膜を作製した結果、四級アルキルホスホニウム trifluoromethylsulfonamide (P₆₆₆₁₄-TFSA, Fig. 3(a)) を用いると、F8T2と均一な混合薄膜を形成することを見出した¹¹⁾。また、このイオン液体は、四級ホスホニウムカチオンとフッ素系アニオンの安定性に由来する~6 Vにおよぶ広い電位窓を示し¹²⁾、電気化学的に高い安定性を有する。

Fig. 3(b) には、F8T2とP₆₆₆₁₄-TFSAの混合薄膜(混合比 F8T2:P₆₆₆₁₄-TFSA = 10:1)のAFM像を示す。構造のない均一な薄膜が形成されている。一方で、F8T2とPEOの場合、1:1の高い比率での混合薄膜を作製することにも起因して、極めて大きな構造が観察され、均一な混合薄膜とはならなかった。P₆₆₆₁₄-TFSAとの混合薄膜のRMSによるラフネスは1 nm以下であり光学的にも十分にフラットな薄膜であり、電解質を含んだ発光性高

Fig. 3 (a) Molecular structure of F8T2 and P₆₆₆₁₄-TFSA. (b) AFM images of film blends of F8T2 and electrolytes of P₆₆₆₁₄-TFSA (left) and PEO (right). (c) ASE spectra from blend film of F8T2: P₆₆₆₁₄-TFSA. PL spectra under UV light is also shown for comparison. (d) Emission intensity at ASE wavelength and FWHM of the 0-1 emission of F8T2: P₆₆₆₁₄-TFSA as a function of the pump energy.

子薄膜においてもスラブ導波路が形成できていることが示唆された。実際、この混合薄膜を光により強励起すると、明確なしきい値を持ったスペクトルの狭線化と発光強度の急激な上昇が観察され、ASE発振をしていることが確認された。ASEしきい値は、 $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と低く、イオン液体を含まないF8T2膜のしきい値と変わらない。これは、膜中を光が導波する際の光損失がイオン液体によってほとんど変化していないことを示しており、相分離のない、良好な混合膜が形成されていることを示している¹¹⁾。

4. 電流励起発光と高電流密度注入

先述したように、電流励起による光増幅を実現するには、光損失の少ない構造を採用して、光増幅が起こる十分に高い励起子密度(すなわち電流密度)を実現することが求められる。加えて、電流励起時には、注入電荷や三重項励起子、あるいはジュール熱によって励起子が消滅してしまうために、電流量の増加に伴って発光効率が減少してしまう(ロールオフ)¹³⁾。電極の問題は横型LECでは回避できると考えると、残る課題は高電流密度を注入すること、およびジュール熱と三重項励起子の影響を可能な限り減らすことを検討する必要がある。我々は、これらの問題解決にはパルス電圧での駆動が解決となると考えられた。すなわち、パルスで素子に電圧を印加する時間を最小限にすることでジュール熱を抑えながら高電流密度を注入する。また、三重項励起子の寿命(マイクロ秒オーダー)よりも短いパルス電圧で駆動できれば、三重項励起子の密度も減らすことが出来るはずである。

そこで、電極間距離 $10 \mu\text{m}$ のAu電極を有するF8T2の横型LEC(Inset of Fig. 4(a))を作製し、DCおよびパルス電圧で電流密度—電圧—発光特性を評価した。DC駆動の際には、F8T2のHOMO-LUMOギャップ(2.4 eV)を超える電圧を印加すると発光が観察され始める。このことは、電子とホールのいずれに対しても、極めてスムーズな注入・輸送が実現されていることを示しており、LECとして良好に動作していることを意味する。DC駆動時には、 6 V の電圧印加でおよそ $36 \text{ A}/\text{cm}^2$ という電流密度が観測された¹¹⁾。一般的な有機ELの駆動電流密度が $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ オーダーであることを考えると、LECが極めて優れた電荷注入・輸送能を有していることが分かる。しかし、光増幅を期待するには $1 \text{ kA}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度を注入する必要があると考えられており⁹⁾、充分ではなかった。

そこで、 1 ms のパルス電圧によって高電圧での素子駆動を試みたところ、 30 V でおよそ $1 \text{ kA}/\text{cm}^2$ の極めて高い電流密度の注入を実現した(Fig. 4(a))¹⁴⁾。この際の発光は電極間のやや電子注入側の電極に偏っていたが、電極からは離れた位置で観察されていた(Fig. 4(b))。このことは、PN接合が形成されており、キャリアバランスが1:1であること、および電極金属に起因した光損失は存在しないということを意味している。高電流密度注入の実現と電極金属の光損失の課題を同時に解決すること

Fig. 4 (a) Current density-voltage characteristics of LECs measured by DC and pulse driving. Inset shows device structure of LECs. (b) Optical microscopy of emitting LECs operating under 30 V of voltage pulse. (c) Normalized emission efficiency plotted as a function of current density measured with 1 ms voltage pulse (square) and 200 ns voltage pulse (circle).

は有機ELでは未だ難しいため、LECはレーザーへの挑戦の基盤素子として優位な点を有していると言える。

高電流密度注入が実現できた一方で、電流注入に伴う発光効率が低下するロールオフの問題は、有機ELと同様に観察されており(Fig. 4(c))、この問題解決なくしてレーザー発振を期待することは難しい。特に $200 \text{ A}/\text{cm}^2$ を超えると発光効率は著しく低下していることが分かる。この時の電流および発光の応答の様子を観察すると、 1 ms のパルスの間に時間経過とともに発光強度が低下していく様子が観察され¹⁴⁾、光損失が時間経過とともに増加していることが考えられた。すなわち、三重項励起子消滅あるいは、発生するジュール熱によって発光効率が低下したと考えられた。

現在までに、この効率低下がどちらの要因かの特定は出来ていない。しかし、時間経過とともに効率が低下す

るということは、パルス幅を短くすれば、効率低下を防ぐことができるということを明示していた。そこで、200 nsの短いパルス電圧で駆動を試みたところ、2 kA/cm²以上の高電流密度領域までロールオフが観察されない特性を得ることに成功した¹⁴⁾。レーザー発振が期待されるような高電流密度領域までロールオフが観察されない素子は、有機ELでは報告されておらず、LECが高電流密度を実現しながらも、光損失を最小限とすることが可能な素子であることを示している。現状では、発光増幅は観察されておらず、また発光スペクトルにも狭線化は観察されていない。このことは、電流密度が未だ不足しているか、あるいは想定されていない光損失が存在していることを意味している。電流励起時に発光している幅(すなわちPN接合の空乏層幅)を顕微鏡の写真からおおよそ500 nmと仮定すると、光励起によるASEしきい値(4 μ J/cm²)は、おおよそ16 kA/cm²と換算されるために、まだもう少しの電流注入が求められるかもしれない。また、素子の外部量子収率は極めて低く、10⁻²%のオーダーであることから、LEC特有の励起子のクエンチの問題—例えばPあるいはNドープ層に励起子が拡散してクエンチされている可能性もある。この場合には、イオンを固定するフローゼンジャンクション法などを活用してPN接合領域の空乏層幅を制御していくことが求められると考えられる¹⁵⁾。

5. まとめ

電荷移動度の低い有機半導体を用いて電流励起レーザーを実現するには、解決困難な問題が多く存在した。特に、素子構造に起因する光損失、高電流密度の注入、および電流注入に伴って発生する光損失の3つの問題を同時に解決することは容易ではなかった。我々は、LECが電気化学ドーピングによって高い導電性を有し、素子設計に高い自由度を有していることに着目してレーザー実現の基盤デバイスとしての可能性を検討した。はじめに電解質に発光性高分子と相分離を引き起こさないイオン液体を用いることで、光学的にフラットで、光励起によってASEが観測されるLEC活性層を実現し、LECがレー

ザーの基盤デバイスとして検討できることを示した。電流駆動をした際には、発光は電極から離れた位置で観測され、電極による光損失は問題とならないことを確認した。さらに、200 nsの短いパルス電圧によって駆動することで、電流励起レーザーが十分に期待できるような高電流密度の注入と、電流注入に伴う効率低下が抑制できることが分かり、電流注入有機レーザー実現に向けてLECは大きな優位を有していると言える。今後は現在の素子の課題を明確にすること、および光共振器構造の導入によって光増幅のしきい値低下を図ることで、電流励起によるレーザー発振が期待される。

謝 辞

本研究はJSPS 科研費JP17H02765, JP26102012, JP250000003, JP17H01069の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) A. J. Kuehne and M. C. Gather: *Chem. Rev.* **116** (2016) 12823.
- 2) M. C. Gwinner, S. Khodabakhsh, M. H. Song, H. Schweizer, H. Giessen, and H. Sirringhaus: *Adv. Funct. Mater.* **19** (2009) 1360.
- 3) C. Zhang, P. Chen, and W. Hu: *Small* **12** (2016) 1252.
- 4) H. Keger, M. Berggern, and S. Carter: *Iontronics: Ionic Carriers in Organic Electronic Materials and Devices* (CRC Press, Taylor & Francis, 2010).
- 5) Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, and A. J. Heeger: *Science* **269** (1995) 1086.
- 6) E. Fresta and R. D. Costa: *J. Mater. Chem. C* **5** (2017) 5643.
- 7) P. Matyba, K. Maturova, M. Kemerink, N. D. Robinson, and L. Edman: *Nat. Mater.* **8** (2009) 672.
- 8) F. AlTal and J. Gao: *J. Appl. Phys.* **120** (2016) 115501.
- 9) M. D. McGehee and A. J. Heeger: *Adv. Mater.* **12** (2000) 1655.
- 10) S. Panozzo, M. Armand, and O. Stéphan: *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 679.
- 11) T. Sakanoue, K. Sawabe, Y. Yomogida, T. Taishi, S. Seki, and S. Ono: *Appl. Phys. Lett.* **100** (2012) 263301.
- 12) T. Sakanoue, F. Yonekawa, K. Albrecht, K. Yamamoto, and T. Takenobu: *Chem. Mater.* **29** (2017) 6122.
- 13) M. A. Baldo, R. J. Holmes, and S. R. Forrest: *Phys. Rev. B* **66** (2002) 035321.
- 14) T. Sakanoue, J. Li, H. Tanaka, R. Ito, S. Ono, S. Kuroda, and T. Takenobu: *Adv. Mater.* **29** (2017) 1606392.
- 15) Y. Zhang, Y. Hu, and J. Gao: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 163507.

レーザーワード

イオン液体(ion liquid)

室温・常圧で液体として存在する熔融塩。液体であるために支持電解質を有さずともイオンを輸送することが出来る。多くの場合、比較的大きなサイズの有機分子のカチオンおよびアニオンから構成されている。有機材料であるために、分子設計によって電気化学的な安定性(電位窓)、イオン伝導率、極性、粘性、融点等のある程度制御可能であり、目的に応じた新規材料を合成でき

る。不燃性・不揮発性であることから取り扱いも容易で、電子デバイスに応用しても長期安定性に優れる。最近では、LEC以外にもトランジスタや太陽電池への応用も検討されており、電子デバイスと電気化学技術の複合技術“イオントロニクス”における主要材料として注目されている。(坂上 知)