

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760017

研究課題名(和文) イオンの自発的再配列を利用した次世代有機発光デバイスの開発

研究課題名(英文) Novel organic light-emitting devices using self-organization of ions.

研究代表者

坂上 知 (Sakanoue, Tomo)

早稲田大学・理工学術院・主任研究員(研究院准教授)

研究者番号：60615681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：電流励起有機半導体レーザーの開発を目的として、イオン液体と発光性ポリマーの混合薄膜を用いた電気化学発光セルについての研究を行った。電気化学ドーピングによってキャリア密度を桁違いに高くすることを実現し、高導電性の発光層を形成することに成功した。パルス駆動によってデバイスを駆動したところ、1 kA/cm²を超える大電流密度の注入が可能であった。またデバイス発光層は光励起によって発光増幅が観測できたため、電気化学発光セルは電流励起レーザーのための基盤デバイスとして極めて有用であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Light-emitting electrochemical cells based on an ionic liquid and a polymeric semiconductor were investigated for demonstration of electrically-pumped organic laser. Owing to the electrochemical doping of organic semiconductor by ionic species, we successively prepared a highly-conducting light-emitting layer and achieved very high current density of 1 kA/cm² by pulse-driving. In addition to the excellent electrical characteristics, amplified spontaneous emission was obtained by optical pumping of the active layer, which indicated the light-emitting electrochemical cells are promising for the platform device for electrically-pumped organic laser.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：電気化学発光セル 有機半導体 イオン液体 有機レーザー

1. 研究開始当初の背景

近年、固体電解質やイオン液体を誘電体層に用いた有機トランジスタが注目されていた。これらのデバイスでは、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 ($10 \mu\text{F cm}^{-2}$ 以上) を利用して、1 V 程度の低電圧駆動が実現されていた。さらに興味深い点は、電気二重層によって達成される高いキャリア密度で、 10^{15} cm^{-2} 以上という従来の SiO_2 をゲート絶縁層に利用したトランジスタでは不可能であったキャリア密度が報告されていた点にある。これは物性上においても大きな変化をもたらし、ゲート電圧を変調することで、高分子半導体においては絶縁体 金属転移が、金属酸化物においては電界誘起超伝導や Mott 絶縁体を用いた金属 - 絶縁体転移等が観察されており、電気二重層および、電気化学ドーピングに基づく技術は新たな物性の探索、超低電圧駆動素子および超高性能素子を実現するためのキーテクノロジーとして大きく注目されていた。

有機発光デバイスにおいても、電気二重層と電気化学ドーピングを用いたユニークなデバイスが実現されていた。このような発光デバイスは電気化学発光素子 (LEC: Light-emitting electrochemical cell) と呼ばれ、1995 年に A. J. Heeger らのグループから報告され、既存の有機 EL とは異なる有機発光デバイスとして注目された。最も一般的な LEC の発光層は、発光性有機半導体ポリマーとポリマー電解質 polyethylene oxide (PEO)、Li あるいは K 塩の混合薄膜から形成されている。電圧印加とともにイオンが輸送されて半導体ポリマーへの電気化学的ドーピングが起こり、高キャリア密度の *p-i-n* 接合が自発的に形成されて発光するユニークな動作機構を持つ (図 1)。発光層の膜厚制御が不要なこと、不安定な金属電極を必要としないことから、印刷による素子作製に適していると考えられ、既存の有機 EL よりも圧倒的な低コスト化を目指した研究が行われていた。

2. 研究の目的

LEC は、有機 EL では達成不可能な高導電性が実現できるにも関わらず、電流励起レーザーへの展開は検討されてはいない。一方、大電流密度が可能な有機発光トランジスタにおいても光利得が得にくい構造であることから、未だ発光増幅が実現されていない。そこで LEC の持つ高導電性を活かして、光利得の得やすいデバイス構造において大電流密度を実現し、電流励起レーザーの構築に取り組んだ。特に、本研究では、LEC 発光層からの光励起による自然放射増幅光 (ASE) の観測、レーザーに適した構造の素子作製、および低温下でのパルス駆動による高電流密度の実現を行い、LEC による電流励起有機レーザーの可能性を検討した。

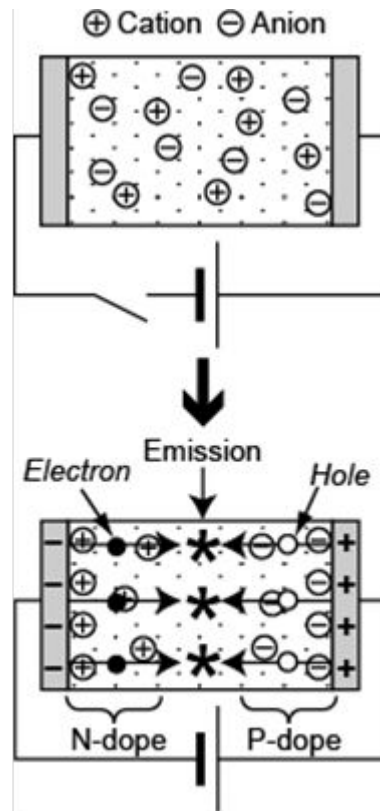


図 1 LEC の発光機構。電圧印加に伴いアニオン・カチオンが再配列をし、電気二重層の形成の後に、P 型ドーブ層、N 型ドーブ層が自発的に形成され、電子とホールが注入され再結合することで発光が観測される。

3. 研究の方法

本研究でのデバイスの活性層には発光性ポリマー poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) (F8T2) およびイオン液体 tetradecyltriethyl phosphonium(tri-fluoromethylsulfonyl)amide (P66614-TFSA) の混合薄膜を用いた (図 2)。F8T2 は優れた電荷輸送特性を有していると同時に、優れた発光効率を有している。また、似たような分子構造を有するフルオレン誘導体薄膜からは、効率のよい光励起による発光増幅が観察されていることから、レーザーを検討する際には適した材料であると考えられた。P66614-TFSA はホスホニウム系の材料であり、様々なイオン液体の中でも広い電位窓を有することが知られている。さらに、小さい極性であること、および脂質性が高いことは、発光性ポリマーとの混合膜を作製した際に、高い相溶性を与えられられるために採用した。

薄膜の作製には、それぞれのクロロベンゼン溶液 (いずれも 15 mg/ml) を作製後、F8T2:P66614-TFSA=10:1 とした混合溶液を作成し、基板の上にスピコートすることによって薄膜を形成し、活性層とした。活性層の膜厚は 200 nm である。溶液の作製、および薄膜の形成は室温、大気下にて行い、窒素中

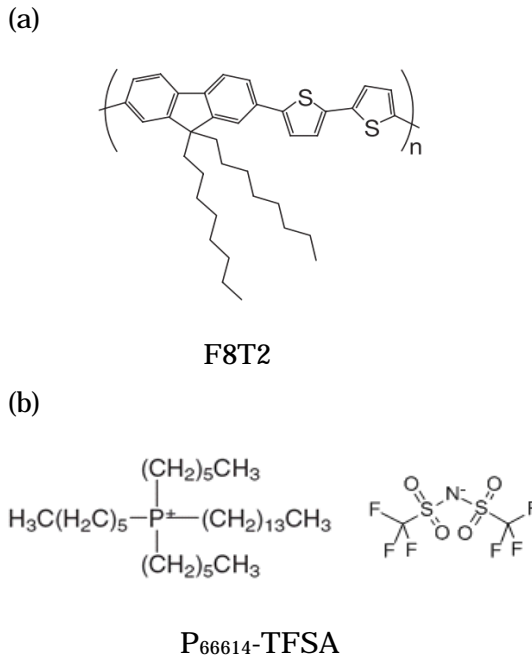


図 2 本研究で用いた発光性ポリマーF8T2 (a), およびイオン液体 P66614-TFSA (b) の分子構造。

で 90、30 分間乾燥させてサンプルとした。光励起の際には、上記で作製した薄膜を窒素ガスレーザーによって励起された色素レーザー（波長 481nm）によって励起をして、その発光の増幅現象を調べた。電流励起のためには、横型の素子を作製した。はじめにガラス基板上にフォトリソグラフィおよびリフトオフによって、Au/Cr の電極を作製して横型 LEC とした。基板は電極形成後、アセトン、イソプロパノール洗浄および UV オゾン洗浄後に、発光性ポリマーとイオン液体の混合溶液をスピコートしてデバイス活性層を塗布形成した。電極間距離は 10 μm 、電極幅は 2 mm、活性層の膜厚は 200 nm である。デバイスの測定は窒素雰囲気下で行い、発光は受光面積 1 cm^2 のシリコンフォトダイオード（浜松ホトニクス S2387-1010R）をデバイスの上面に直接載せて検出した。

4. 研究成果

これまでに、LEC を用いてレーザー発振の可能性を検討した例はない。そこで電流励起レーザーへの応用の可能性を探索するために、LEC の活性層薄膜を窒素ガスレーザーによって励起し、ASE の観測を試みた。しかし、一般的な LEC 活性層である F8T2 と PEO の混合薄膜からは、ASE は観察されなかった。一方で、F8T2 単独薄膜では ASE が観察されたことから、F8T2 と PEO の混合薄膜の構造に起因する光損失があることが分かった。PEO と F8T2 の混合薄膜においては、表面が目視においても確認出来る程に粗く、光が薄膜表面において散乱していたことが原因であると考えられた。

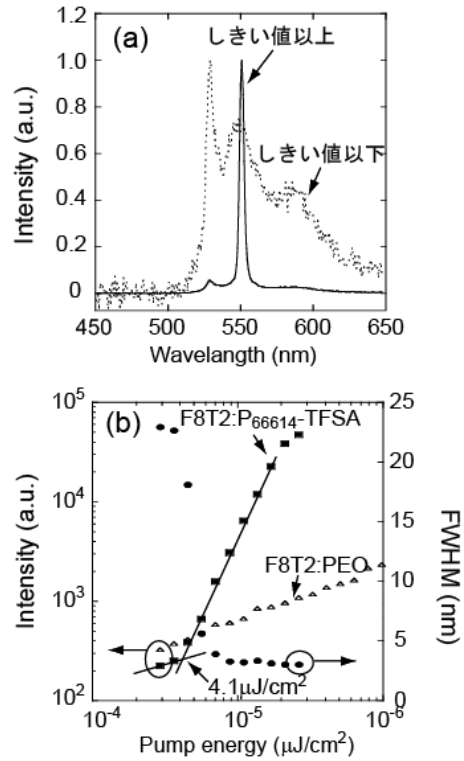


図 3 F8T2:P66614-TFSA の混合膜の ASE 特性。(a) ASE しきい値以下およびしきい値以上のスペクトル、および (b) 入射光と発光強度および発光の半値幅の関係。

そこで親水性の PEO に変え、疎水性、かつ脂質性の高いイオン液体を用いることで、発光材料と電解質材料の相分離を抑制し、均一な混合薄膜を作製することを試みた。我々が採用したイオン液体は P66614-TFSA である。前述のように、この分子はカチオン分子に長鎖アルキル基を有しており、脂質性が高いため、F8T2 やその他の発光性高分子と比較的均一な混合膜の作製が期待できる。実際、F8T2 と P66614-TFSA の混合薄膜（重量比 10:1）では、目視で透明な薄膜であり、また AFM 観察においても構造のない滑らかな表面であることが分かった。この混合膜は、F8T2 単独膜と同様にスラブ型の光導波路として機能し、比較的低いしきい値 (4.1 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$) で ASE が観測された（図 3）。このことから、均一な発光層が出来れば電解質の存在下においても光増幅が可能であることが分かり、LEC を電流励起レーザーの基盤デバイスとして利用できることが示された。

電流励起のためのデバイスには図 4a にあるような横型の構造を採用した。より一般的である有機 EL のような縦型構造では、発光は電極および電荷が多数存在する層を通った後に外部に放射される。この時、電極金属での吸収や屈折率の高い ITO 電極への光の閉じ込めなどの影響、またはキャリアによる球種に起因した発光の損失が大きくレーザーを検討するには適していない。実際、ITO あるいは銀薄膜上に作製した F8T2 薄膜から

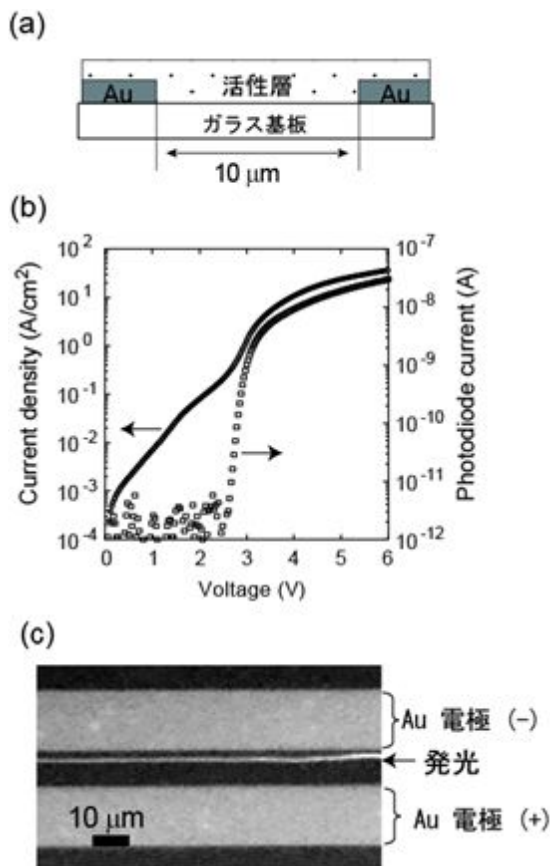


図 4 本研究で用いた横型 LEC の構造 (a)。電極間距離は $10\ \mu\text{m}$ 、活性層膜厚は $200\ \text{nm}$ である。デバイスの電流 - 電圧 - 発光強度特性 (b)。 $3.1\ \text{V}$ 駆動時のデバイスの顕微鏡写真。発光は両端の電極から十分に離れて直線的に観察されている。

は ASE は観察することが出来なかった。一方、横型の構造では、発光部位から直接光を取り出すことが出来るため、電極およびキャリアによる光損失の影響は最小限であると考えられる。

図 4b にはデバイスの電流密度 - 電圧 - 発光強度特性を示した。電極間距離が $10\ \mu\text{m}$ と広いにもかかわらず、発光は $2.5\text{-}2.6\ \text{V}$ 程度の低電圧で観察され始めた。この電圧は F8T2 の HOMO-LUMO ギャップのエネルギー (2.4eV) にほぼ等しい。このことから、電極からのキャリア注入、およびドーブ層でのキャリア輸送にはほとんど電圧降下が起こらずに、効率の良いキャリア注入と輸送が出来ていることを意味している。電流密度はおよそ $36\ \text{A}/\text{cm}^2$ と、通常の有機 EL と比較しても高い値が $6\ \text{V}$ の電圧印加で実現することができた。 $6\ \text{V}$ 印加時の発光強度はおよそ $0.1\ \mu\text{W}$ である。発光は金属電極から十分に離れた距離で観察され (図 4c)、金属の吸収による光損失を取り除くことができている。また一般的な PEO を利用した横型 LEC では、相分離に起因した不均一なドーピングのため、ギザギザな発光形状であるのに対し、直線的で利得を得るに適した形状であった。

測定した電流密度の範囲では発光スペクトルに先鋭化は見られていないが、さらなる電流注入により ASE が期待された。

有機半導体レーザーの実現には、少なくとも $1\ \text{kA}/\text{cm}^2$ 程度の電流密度を実現する必要があると考えられている。これまで、このような高い電流密度は、有機 EL あるいは発光トランジスタにおいて実現されている。一方で、LEC ではイオンの電位窓を超える電圧を印加すると、イオンの電気化学反応によってデバイスの劣化を引き起こすことから、単純に高電圧を印加することによって高電流密度を実現することは出来ない。本研究では室温にてイオンの再配列を行い、その後電圧を印加したまま冷却してイオンの移動および反応を抑制する方法である Frozen-junction 法およびパルス駆動を併用することによって高電圧の印加を試みた。実際には、室温にてデバイスに $3.3\ \text{V}$ の電圧を印加し、イオンの再配列を促し p-i-n 接合を形成させながら、 -20 まで冷却することによってイオンを固定させた。その後、パルス電圧に $3.3\ \text{V}$ 印加しながら、 $1\ \text{ms}$ のパルスにてデバイスを駆動した。図 5a には、この時の電流密度 - 電圧特性を示す。電流密度は $20\ \text{V}$ の電圧印加時には $1013\ \text{A}/\text{cm}^2$ に達成しており、明るい発光を得ることが出来た。しかし、 $1\ \text{kA}/\text{cm}^2$ を超える電流密度ではあるが、発光スペクトルに狭線化は観察されず、ASE には至っていないため (図 5b)、さらなる電流注入が必要と考えられる。パルス駆動時の発光の顕微鏡写真を図 5c に示した。DC $3\ \text{V}$ 印加時と $40\ \text{V}$ パルス駆動時においても、発光は同じ場所で観察されており、金属電極から十分離れた場所で観察された。パルス電圧を印加しながらのパルス駆動による手法は、発光の損失が少なく、励起子密度を向上させることに非常に有効な手法であることが分かった。

以上をまとめると、これまで、有機半導体レーザーを実現するための基盤デバイスとしては、有機 EL と有機発光トランジスタが検討されてきた。そのいずれにおいても、多くの材料の検討とデバイス構造の工夫が行われており、高電流密度の実現や、光励起によるデバイスからのレーザー発振が報告されているものの、未だ電流励起レーザーは実現されていない。本研究では、これまで有機 EL や発光トランジスタで培われた有機半導体レーザーへの知見を集約できる新たな基盤デバイスとして、電気化学発光セル用いることを提案した。光励起による LEC 活性層からの ASE 発振、および $1\ \text{kA}/\text{cm}^2$ を超える電流密度の注入を実現できたことは、有機半導体レーザーの実現を期待させる。電気化学ドーピングによる高導電性の p-i-n 接合の自発形成を利用すれば、溶液プロセスによって容易に有機半導体レーザーが作製できると考えられ、今後さらなるデバイス構造や駆動方法の最適化を行っていくことが重要であると考えられる。

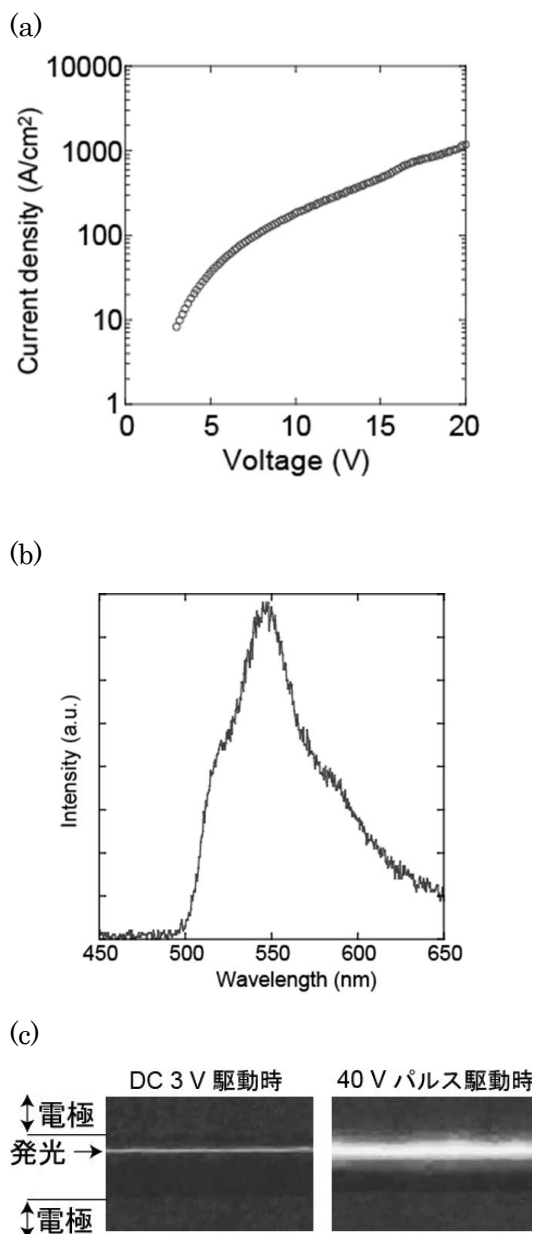


図 5 -20、1 ms パルス駆動時の電流密度 - 電圧特性 (a)、素子端面からの発光スペクトル(b)、および DC 3 V 駆動時および 40 V パルス駆動時の発光の顕微鏡写真(c)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. T. Sakanoue, K. Sawabe, Y. Yomogida, T. Takenobu, S. Seki, S. Ono “Optically pumped amplified spontaneous emission in an ionic liquid-based polymer light-emitting electrochemical cell” *Appl. Phys. Lett.* **100**, 263301 (2012). DOI: 10.1063/1.4730948, 査読有
2. 坂上知 “イオン液体を用いた電気化学

発光セルによる有機半導体レーザー実現への挑戦” *化学工業*, **64**, 90-94, 2013、 査読無

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 田中久暁, 黒田新一, 坂上知, 竹延大志 “導電性高分子 F8T2 を用いた電気化学発光素子におけるキャリアの ESR 観測” 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日 - 30 日, 東海大学
2. 坂上知, 李金鵬, 関志朗, 小野新平, 竹延大志 “有機半導体レーザーへ向けた高分子 LEC の大電流密度駆動” 春季第 61 回応用物理学関連連合講演会, 2014 年 3 月 17 日 - 20 日, 青山学院大学
3. J. Li, T. Sakanoue, T. Taishi, S. Ono “High current-density light-emission study in planar organic light-emitting electrochemical cell” The 2nd International Conference on Advanced Electromaterials (ICAE), 12-15 December 2013, Jeju, Korea.
4. T. Sakanoue, T. Takenobu, S. Seki, S. Ono “High-current density over 1000 A/cm² in a planer light-emitting electrochemical cell” 2013 MRS Spring Meeting, 1-5 April 2013, San Francisco, U.S.A. 招待講演
5. 坂上知, 澤部宏輔, 蓬田陽平, 竹延大志, 関志朗, 小野新平 “電気化学発光素子を用いた有機半導体レーザー構築への取り組み” レーザー学会第 433 回研究会 「有機固体レーザー」, 2012 年 11 月 9 日, 京都工芸繊維大学
6. T. Sakanoue “Ionic-liquid-based polymer light-emitting device” EDLT Tokyo, an international workshop on Electric double layer transistors, 9-10 September 2012, Tokyo 招待講演
7. T. Sakanoue “High current density light-emitting electrochemical cell aiming for polymer injection laser” The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2012), 6-8 September 2012, Tokyo

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 有機レーザーの製造方法および有機レーザー

発明者: 小野新平、坂上知

権利者: 一般財団法人電力中央研究所

種類: 特許

番号: 特願 2013-035099

出願年月日: 2013 年 02 月 25 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂上 知 (SAKANOUÉ, Tomo)

早稲田大学・理工学術院・主任研究員

研究者番号: 60615681