

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26706012

研究課題名(和文) キャリアの自発組織化による超高性能有機半導体デバイス開発

研究課題名(英文) Dynamic control of charge carriers for high-performance organic semiconductor devices

研究代表者

坂上 知 (Sakanoue, Tomo)

名古屋大学・工学(系)研究科(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) 18,700,000円

研究成果の概要(和文)：高分子半導体中でのイオンの自発的な再配列を利用することで、キャリアを組織化する技術確立し、Light-emitting electrochemical cell (LEC) によるレーザー素子の可能性探索や新たな受光・発光デバイスの開発を行った。電圧印加に対する電流の時間変化を調べ、イオンと電子は異なる過渡応答を示すことを見出した。この発見より電圧印加の時間スケールを制御してイオンと電子を別々に制御する技術確立し、レーザーへ向けた  $>1$  kA/cm<sup>2</sup>の大電流注入を実現した。更に、LEC技術は無機半導体へも拡張し、極めて単純な構造の新たな発光・受光素子を開発することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The use of electrochemical technique was used for controlling charge carriers dynamically in polymer semiconductor devices. High-performance polymer light-emitting electrochemical cells (LECs) were prepared and the dynamics of ionic and electronic charges were investigated, and found the response of the ion is very slow, while that of the electron is very fast. This finding enables separate control of ionic and electronic charges. By using this unique technique, high current density of 1 kA/cm<sup>2</sup> was achieved in a light-emitting polymer. This demonstration indicate the LEC is promising for the future polymer injection laser. Furthermore, the electrochemical technique was introduced to fabricate inorganic semiconductor materials. The use of one droplet of electrolyte onto inorganic semiconductors achieved novel and simple light-emitting and light-detecting devices.

研究分野：有機半導体デバイス

キーワード：有機半導体 レーザー イオン液体 電気化学発光セル

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体デバイスは省エネ性能の実現と生産エネルギーの省エネ化が可能のため、次世代の革新的イノベーションを実現するためのキーテクノロジーとして注目されている。特に分子の自己組織化能を利用して密接なπスタックを実現することで、移動度は～40 cm<sup>2</sup>/Vs 程度とポリシリコンの数分の一というところまで到達している。一方で、キャリア輸送のためのもう一つの要素にキャリア密度がある。しかし、有機エレクトロニクスではキャリア密度制御技術、すなわちドーピング技術は確立されておらず、特に塗布によるデバイス作製プロセスに対応できる技術の確立は重要な課題である。

一般的に高分子半導体に化学ドーピングをすれば、キャリア密度が高くなり、金属的な導電性を発現することは広く知られているが、導電性は電極材などに利用されて半導体活性層としては利用できない。一方で、高分子半導体に対して“塩”と高分子電解質を混合した薄膜に対して電圧印加すると、高分子半導体中に自発的な p-i-n 接合を誘起し、未ドーピングの i 層の半導体としての機能が利用可能となる。1995年に、この自発的な i 層を利用した発光素子 Light-emitting electrochemical cell (LEC) が提案され、ユニークな動作機構は注目を集めた。しかし、発光効率と寿命で有機 EL に劣り、また有機 EL と応用が重なるために盛んに研究されているとは言えず。Roll to Roll などの超低コスト発光デバイスとしての研究開発に注力されていた。

## 2. 研究の目的

申請者は、本研究において、LEC の優れた特徴を活かせば、有機 EL 以上の超高性能発光デバイスを開発することが出来ると考えた。そこで、下記を目的として LEC の可能性の追求、およびその技術をベースとする電子とイオンの両電荷を用いたデバイス技術の確立することを目指した。

- ① 電子の輸送とイオンの輸送の両方が同時に起こる LEC において、それぞれの伝導を切り分けて理解・制御する手法を確立すること
- ② 有機 EL では未だ実現することが出来ない有機半導体レーザーに対して、LEC を基盤デバイスとして採用することでこれを達成すること
- ③ LEC を基盤とする新たな受光・発光デバイスを創生していくこと

特に LEC の特徴である高導電性・高キャリア密度 (10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup> 以上) の p ドープ層、n ドープ層は、優れたキャリア注入および伝導を、容易に実現することが出来る。このおかげで、デバイス設計に対する高いフレキシビリティを与え、素子構造や電極材料を有機 EL では採用が出来ないようなものを使うことで、有機レーザーに対する課題の解決を計

る。また、LEC のような電子とホール、アニオンとカチオン、合計4種の電荷が絡み合うような複雑な素子は、これまでの電子デバイスでは扱うことがなく、その複雑な挙動の理解と制御手法の確立を目指した。

## 3. 研究の方法

- ① 電子の輸送とイオンの輸送の両方が同時に起こる LEC において、それぞれの伝導を切り分けて理解・制御する手法を確立すること

ここで注目したのは、電子性電荷とイオン性電荷の応答速度の違いである。電子はイオンに比べると桁違いに応答速度が早く、素子にもよるがナノ秒オーダーの電圧応答が期待できる。一方で、イオンの応答は極めて遅く、ミリ秒～数秒オーダーであることも多い。この応答速度の違いに着目して、現象を理解・制御することを試みた。

- ② 有機 EL では未だ実現することが出来ない有機半導体レーザーに対して、LEC を基盤デバイスとして採用することでこれを達成すること

有機半導体レーザーへの課題には、光増幅が可能な素子構造において、いかに大電流密度を注入し、高い励起子密度を実現するかにかかってくる。有機 EL では素子構造に起因する光損失が大きいことが知られ、レーザー発振に最適とは言い難い。そこで、光損失の少ない基板の横方向に電流を流す素子構造を採用し、パルスによって大電流密度注入を試みた。

- ③ LEC を基盤とする新たな受光・発光デバイスを創生していくこと

電子とイオンのハイブリッドデバイスの可能性を探索するため、有機半導体以外の半導体材料への展開を検討した。半導体層には、原子層材料である遷移金属ダイカルコゲナイドの MoS<sub>2</sub>、WSe<sub>2</sub>、酸化物半導体である ZnO、窒化物半導体である GaN を検討し、これらの新たな材料での LEC のメカニズムを応用した発光素子の開発を目指した。また、WSe<sub>2</sub> を用いて受光デバイスの可能性を検討した。

## 4. 研究成果

はじめに本研究で用いた最もスタンダードな素子構造と発光の様子を示す (図1)。ガラス基板上に2つの Au 電極が10ミクロンの幅を空けて形成されており、その上に発光層となる高分子半導体 poly(9,9-dioctyluorene-co-bithiophene) (F8T2) およびイオン液体 dodecyltributylphosphonium (tri n-oro-methylsulfonyl) amide (P<sub>44412</sub>-TFSA) の混合膜 (混合比; F8T2:P<sub>44412</sub>-TFSA=15:1) をスピンコート法によって製膜した。

本デバイスに電圧を印加すると、F8T2 のバンドギャップ (2.4 eV) に相当する電圧を超えた付近から発光が立ち上がり、発光が観

察され始めた。このことは、電極間距離が10ミクロンと広いにも関わらず、極めて低電圧で素子が駆動できていることを意味しており、スムーズな電荷注入と輸送が実現できていることを示している。

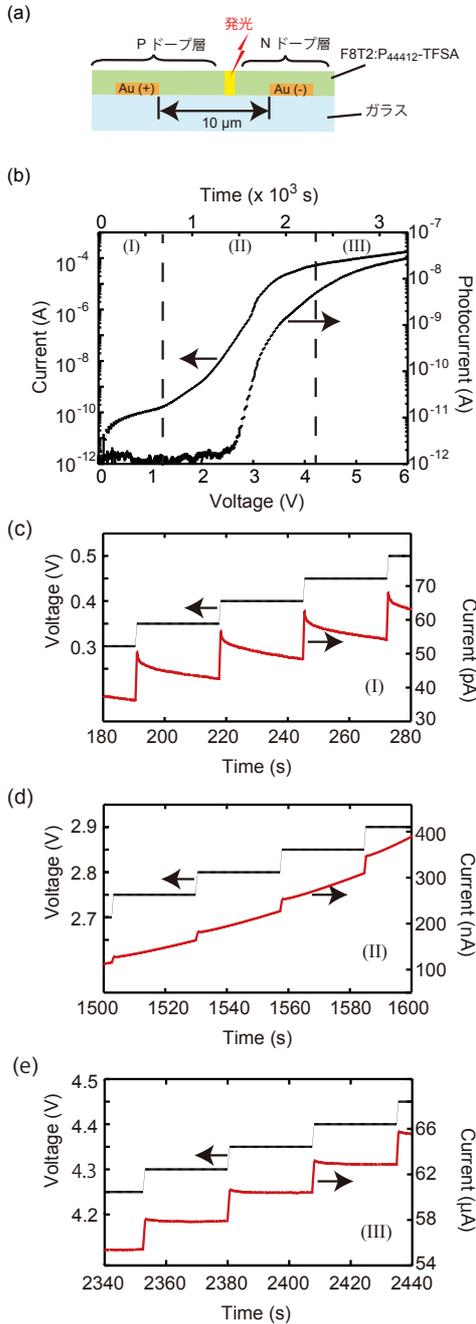


図1 (a) LECの素子構造、(b)素子の電流-電圧-発光特性、(c),(d),(e)領域(I),(II),(III)における電圧印加に対する過渡的な電流の応答。

このデバイスにおける電子とイオンの応答を調べるために、電流電圧特性において過渡的な応答を観察した。一般的に、電子デバイスにおいては、電流は極めて早い応答を示し、一定値に瞬時に落ち着く。それゆえ、電

圧の波形と電流の応答は類似の形を取る。一方でイオンの応答は、電子とは異なり過渡的な応答を示す。これは、バッテリーや電気二重層キャパシタへの充電と同様である。しかし、ここにも2つの応答が存在しており、バッテリーの場合は時間とともに電流が増加するのに対して、キャパシタの場合には、電流は電気二重層の形成に伴って減少をしていくことが知られている。そこで、図のLECの時間的な挙動の変化を注意深く見ると、電流電圧特性は、(I)、(II)、(III)の3つの電圧領域に置いて、異なる挙動を示すことが分かった。(I)の電圧領域(0~1.2 V)では、電圧の印加とともに電流は上昇するが、その後漸減していった。このことは、イオンが電極上で再配列し、電気二重層を形成している過渡電流であることを示しており、素子中に電子が流れていないことを示している。(II)の領域では、(I)とは逆に電圧印加後も電流が増加していることが分かる。これは、充電している挙動であり、F8T2が電気化学的にドーピングされている過程であることを示している。さらに電圧領域が高い(III)では、電圧印加とともに、電流はほとんど変化しないということが分かる。すなわち、ここでは過渡的なイオンの応答はなく、素子中を流れる電子の電流が支配的であるということを示している。このように、通常、LECにおける電流は、イオンに寄るものと電子に寄るものとを区別することは難しいが、時間的な過渡応答を測定することによって電子とイオンのダイナミクスをある程度理解できることを明らかとした。なお、領域(II)の途中で発光が観察していることから、この領域ではイオンが再配列してp-i-n接合が形成し、電子電流が流れ始めた後も、イオンも応答していることを意味している。

ここで得られた情報より、低電圧ではイオンのみが応答し、電子の応答はほとんどないことが分かる。一方で高電圧では、イオンはほとんど応答をせず電子のみが応答していることが分かり、有機半導体レーザーの重要な課題である大電流密度を注入する手法確立のための重要な情報となった。

有機半導体レーザーの実現には、最低でも $1,000 \text{ A/cm}^2$ という有機ELの1000倍以上の電流密度注入が必要と考えられている。本研究では上記のLECに対して、イオンと電子を別々に制御する手法によって大電流密度の注入に挑戦した。ここでの課題は高電圧の印加である。LECは電気化学デバイスであるために、高電圧を印加するとイオンの電気化学的な急激な劣化を示す。これを回避して高電圧を印加するために、イオンと電子を別々に制御する手法を考案した。ベースとなるDC電圧を印加し、イオンを再配列させてp-i-n接合を形成した後に、高電圧を高速のパルスで印加すると、電子はパルスに従って応答するもののイオンの応答は遅く、電気化学的な劣化を抑制することが可能となる。本手

法を用いることで、1 ms 幅のパルス電圧を用いたときには、1 kA/cm<sup>2</sup> 以上、200 ns 幅のパルス電圧を用いたときには 3 kA/cm<sup>2</sup> 以上と極めて高い電流密度の注入に成功した。特に重要なことに、このような高電流密度において、発光効率が低下する現象（ロールオフ）がなく、一定の値であった（図 2）。このような有機 EL では不可能であった大電流密度の実現と、ロールオフの抑制は、LEC の高い性能を実証するとともに、電気化学的手法が電子デバイスの新たな可能性を切り拓くための強力なツールとなることを示したものであると考えられる。

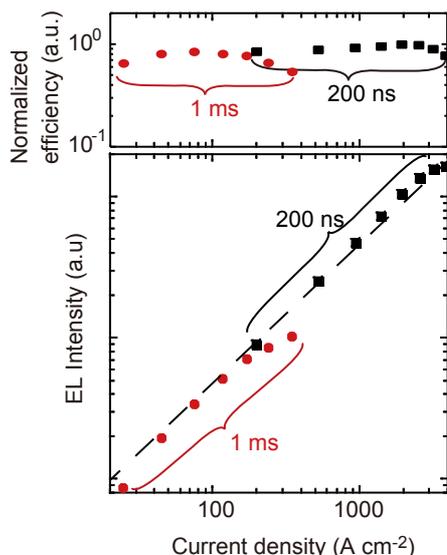


図 2 電流密度と発光効率（上）および発光強度の関係。電流密度が 2 kA/cm<sup>2</sup> と高電流密度領域になるまで、発光効率は一定である。

LEC の自由な素子構造が設計できる特徴は、レーザー発振に重要な光共振器の構造を導入することも可能とする。多くの光共振器の構造の中で、薄膜素子である有機半導体デバイスと最も相性が良いと考えられているものに Distributed feedback (DFB) 型の共振器が知られている。この DFB 共振器は数十～百ナノメートル程度の凹凸構造が波長オーダーで繰り返し存在する構造であるが、素子構造が百ナノメートル程度である有機 EL に導入することは容易ではない。一方で、電極間距離や、膜厚に依存しにくい LEC ではこのような幾何学的構造を素子中に導入することは容易である。そこで図 3 (a) に示すような凹凸構造を導入した LEC を作製し、その発光スペクトルを評価すると、図 3 (b) のような先鋭化した電流励起発光スペクトルを得た。これは、LEC に適切に共振器が導入されていることを示しており、LEC はレーザーの基盤デバイスとして構造的にも優れているということが言える。今後は大電流を注入することで実際に電流励起レーザーの可能性を追求していくことが求められる。

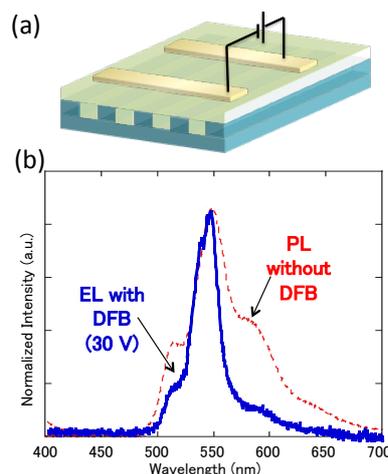


図 3 (a) DFB 型共振器が導入された LEC の模式図、および (b) 素子からの電流励起発光スペクトルと蛍光スペクトルの比較。

このような LEC は、これまで有機材料にのみ適用されてきた。これは、有機材料が本質的に柔らかく、イオンを含んだマトリックスとして機能できるからこそこのデバイスであると考えられる。一方で、本研究ではデバイス構造を工夫すれば、有機材料以外の無機半導体でも同様に発光できることを示した。有機半導体と異なり、無機半導体はイオンを内部にまで浸透させることは出来ないが、その表面においてはイオンの再配列に寄って電荷を引き寄せることが可能となる。それゆえ、半導体層の上に電解質となるイオン液体を 1 滴垂らすのみで、有機材料を用いた LEC と同様のメカニズムで発光させることが可能となると考えた。そこで、半導体材料として遷移金属ダイカルコゲナイドの一つである WSe<sub>2</sub> 単層膜の上に電極を作製し、その上に 1 滴、イオン液体を滴下したものに電圧を印加した。図 1 の高分子半導体を用いた際と同様に、電圧の印加とともに、イオンの再配列に基づく電流が上昇し、2 V における急激な電流上昇（電子/ホールの電流）とともに発光を観測することが出来た。この時の発光スペクトルを図 4 (a) に示す。これまで、遷移金属ダイカルコゲナイドを用いた発光デバイスは、ゲート電極を有する 3 つあるいは 4 つ端子を有する素子でのみ実現されていたが、本研究では 2 端子の極めてシンプルな素子構造で発光させることが出来ており、報告されている無機半導体発光デバイスの構造のなかでは、最もシンプルな構造であると考えられ、今後の発光素子開発に重要な役割を果たす構造を提案することが出来たと考えている。さらに、ここで出来た p-i-n 接合は受光素子として機能することも明らかとした。イオン液体を凍結させることで p-i-n 接合を凍結させると、i 層で吸収された光は明確な光電流を発生させることが分かった（図 4 (b)）。このようにイオンの再配列を利用した発光・受光素子の開発に成功し、将来の新たな素子設計に対して、イオンを用いる新

たな選択肢を提案することができた。

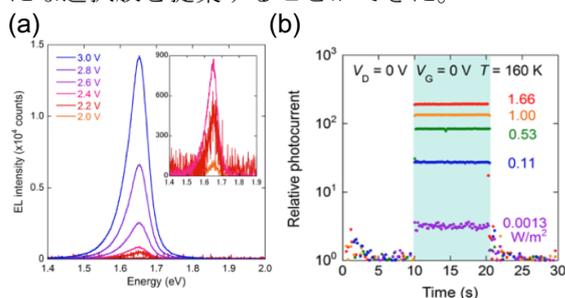


図4 WSe2を用いた素子の発光スペクトル(a)、および受光特性(b)。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計13件、以下抜粋、全て査読有)

1. T. Sakanoue, J. Li, H. Tanaka, R. Ito, S. Ono, S. Kuroda, T. Takenobu "High current injection into dynamic p-n homojunction in polymer light-emitting electrochemical cells" *Adv. Mater.* Published online (2017).
2. D. Kozawa, J. Pum R. Shimizu, S. Kimura, M.-H. Chiu, K. Matsuki, Y. Wada, T. Sakanoue, Y. Iwasa, L.-J. Li, T. Takenobu "Photodetection in p-n junctions formed by electrolyte-gated transistors of two-dimensional crystals" *Appl. Phys. Lett.* Accepted (2016).
3. H. Sakai, T. Kubota, J. Yuasa, Y. Araki, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, T. Kawai, T. Hasobe "Protonation-Induced Red-Coloured Circularly Polarized Luminescence of [5]Carbohelicene Fused by Benzoimidazole" *Org. Biomol. Chem.* **14**, 6738-6743 (2016).
4. H. Horinouchi, H. Sakai, Y. Araki, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, N. V. Tkachenko, T. Hasobe "Controllable Electronic Structures and Photoinduced Processes of Bay-Linked Perylenediimide Dimers and a Ferrocene-Linked Triad" *Chem. Eur. J.* **22**, 9631-9641 (2016).
5. H. Sakai, T. Kubota, J. Yuasa, Y. Araki, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, T. Kawai, T. Hasobe "Synthetic Control of Photophysical Process and Circularly Polarized Luminescence of [5]Carbohelicene Derivatives Substituted by Maleimide Units" *J. Phys. Chem. C* **120**, 7860-7869 (2016).
6. Y. Yamamoto, H. Sakai, J. Yuasa, Y. Araki, T. Wada, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Kawai, T. Hasobe "Controlled Excited-State Dynamics and Enhanced Fluorescence Property of Tetrasulfone[9]helicene by Simple Synthetic Process" *J. Phys. Chem. C* **120**, 7421-7427 (2016).
7. Y. Yamamoto, H. Sakai, J. Yuasa, Y. Araki,

T. Wada, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Kawai, T. Hasobe "Synthetic Control of the Excited-State Dynamics and Circularly Polarized Luminescence of Fluorescent "Push-Pull" Tetrathia[9]helicenes" *Chem. Eur. J.* **22**, 4263-4273 (2016).

8. 9. M. Mizukami, S. Oku, S. -I. Cho, M. Tatetsu, M. Abiko, M. Mamada, T. Sakanoue, Y. Suzuri, J. Kido, S. Tokito "A Solution-Processed Organic Thin-Film Transistor Backplane for Flexible Multiphoton Emission Organic Light-Emitting Diode Displays" *IEEE Electron. Dev. Lett.*, **36**, 841-843 (2015).
9. H. Sakai, S. Shinto, J. Kumar, Y. Araki, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, T. Kawai, T. Hasobe "Highly Fluorescent [7]Carbohelicene Fused by Asymmetric 1,2-Dialkyl-Substituted Quinoxaline for Circularly Polarized Luminescence and Electroluminescence" *J. Phys. Chem. C* **119**, 13937-13947 (2015).

〔学会発表〕(計22件、以下抜粋)

1. T. Sakanoue "High performance organic light-emitting devices based on light-emitting polymers and ionic liquids" The 15<sup>th</sup> International Meeting on Information Display (IMID 2015), 18-25 August 2015, Daegu, Korea. 招待講演
2. T. Sakanoue "High performance organic light-emitting devices based on light-emitting polymers and ionic liquids" EMN Polymer Meeting, 7-10 January 2015, Orland, Florida, U.S.A. 招待講演
3. T. Sakanoue "High performance organic light-emitting devices based on light-emitting polymers and ionic liquids" International Conference for Leading and Young Materials Scientists (IC-LYMS2014) 21-25 December 2014, Sanya, China. 招待講演

〔産業財産権〕

○取得状況(計1件)

名称: 電気化学発光セル及び電気化学発光セルの発光層形成用組成物

発明者: 米川文広、坂上知、竹延大志

権利者: 日本化学工業(株)、大学法人早稲田大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2015/083956

取得年月日: 2015年12月03日

国内外の別: 国際

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂上 知 (SAKANOU, Tomo)

名古屋大学・工学研究科・特任准教授

研究者番号: 60615681