

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17640

研究課題名(和文) 微小電場重畳型変位電流評価法の確立と電気化学発光セルの評価

研究課題名(英文) Development of small AC voltage superimposed displacement current measurement for light-emitting electrochemical cell

研究代表者

田中 有弥 (Tanaka, Yuya)

千葉大学・先進科学センター・助教

研究者番号：90780065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学発光セル(LEC)の動作機構を理解し実用化につなげるためには、電荷やイオンといったキャリアの動的な挙動を定量的に評価する必要がある。そこで本研究では“動的なキャリアの挙動が評価可能な変位電流評価法(DCM)”と“素子のインピーダンス(Z)を定量的に評価できるインピーダンス分光測定(IS)”を組み合わせた“微小電界重畳型DCM(AC-DCM)”を開発した。その結果順方向掃引時と逆方向掃引時のZを分離して抽出することに成功し、順方向時のZの方がより大きいことを明らかにした。AC-DCMはLECのための重要な評価手法であるといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学発光セル(LEC)の動作機構を解明するためには、素子内の電荷やイオンといったキャリアの動的な挙動と、それに由来するインピーダンスを定量的に評価する必要がある。そこで本研究ではこれを可能にする新しい評価手法を提案した。その結果LECに印加する電圧を増加させた場合と減少させた場合とでは、キャリアの挙動が異なることを明らかにした。本手法は様々なデバイスに対しても有力な評価手法であるといえる。

研究成果の概要(英文)：To deeply understand operation mechanism of light-emitting electrochemical cells (LECs) and put them into practical use, evaluation of dynamics of carriers such as charges and ions is highly required. In this study, by combining displacement current measurement (DCM), which can observe carrier dynamics, and impedance spectroscopy (IS), which enables quantitative analysis of impedance (Z), we developed small AC voltage superimposed DCM (AC-DCM). The AC-DCM successfully separated Z in forward and reverse scans, and we found that Z in the forward scan is larger. These results suggest that AC-DCM is a powerful tool to observe the dynamics of carriers in LEC.

研究分野：有機半導体デバイス

キーワード：電気化学発光セル 変位電流評価法 インピーダンス分光 電気二重層 イオン液体 モジュラス 有機半導体 有機発光ダイオード

## 1. 研究開始当初の背景

電界発光型の有機半導体材料（電子伝導体）とイオン伝導体から成る活性層を有する電気化学発光セル（LEC）は、その発明以来、非常に活発に研究・開発が進められてきた。これは、LECの活性層には共役系高分子やイオン性遷移金属錯体が用いられるため、LECは軽量で柔軟、塗布成膜が可能といった特長を有するためである。類似の長所を持つデバイスに有機電界発光ダイオード（OLED）があるが、OLEDが多層構造を有するのに対し、LECは1層構造（電極を含めても3層構造）のものも多く、極めてシンプルである。さらにLECは安定性の高い金属のみで電極を作製できるので、製造コストを大幅に削減できる。しかしながらLECは製品化には至っておらず、素子の高性能化、特に応答速度と発光効率の向上が必要不可欠である。そのため特に現段階では、LECの動作機構を詳しく調べ、デバイス物理に基づいた設計指針を構築することが重要と言える。

LECは、①印加電圧に伴うイオンの移動（再分布）、②電極界面で電気二重層の形成、③外部電極からの電荷注入、④有機半導体での発光再結合という過程を経て動作すると考えられている[1,2]。これは走査型プローブ顕微鏡（SPM）によって明らかにされたものであるが、SPMは評価に適した横型（平面型）のLECについて行われている。つまりこの動作モデルは応用上期待されている縦型構造のLECに対しては必ずしも妥当とは言えない。さらにSPMによる評価は定常状態における内部電位分布の観測に留まっている。このためデバイス物理を理解しLECを実用化するためには、LECの応答速度の鍵を握っているイオンや電荷といったキャリアのダイナミクスを評価可能な手法が必要である。

我々はこれまで変位電流評価法（DCM）という電気測定法を用いて、OLEDや有機電界効果トランジスタ（OFET）、有機薄膜太陽電池（OSC）等の有機半導体デバイス内における電荷の挙動を調べてきた[3-5]。DCMでは三角波電圧（ $V_{tri}$ ）を素子に印加し、応答電流（ $I_{tri}$ ）を測定する。 $I_{tri}$ は素子の実効的な静電容量（ $C_{acc}$ ）に比例するため、CV波形の変化から電荷の注入や伝導、蓄積、放出といった“電荷の動的な挙動”を評価することができる。この特徴を活かしLECに対してもDCMによる評価が開始されており、LECの発光効率の減少がドープ領域に起因していることが明らかとなっている[6]。このように一般的なCV測定法であるインピーダンス分光（IS）にはない特長を有しているが[5]（ISは直流電圧を使用するため、“定常状態における”評価のみが可能）、DCMでは素子のインピーダンス（ $Z$ ）を定量的に評価することができないという課題があった。

## 2. 研究の目的

本研究では $V_{tri}$ に微小な交流電圧（ $V_{ac}$ ）を重畳した波形（ $V_{AD}$ ）を印加電圧とする“微小電界重畳型DCM（AC-DCM）”を提案する。交流電流成分（ $I_{ac}$ ）が重畳された応答電流（ $I_{AD}$ ）を解析することで、動的な電荷の挙動に起因した $Z$ の評価を可能にする。

## 3. 研究の方法

本研究で構築したAC-DCMの測定系を図1(a)に示す。2種類の電圧が出力可能な任意波形発生器（WF1974, nF）を導入し、 $V_{tri}$ と $V_{ac}$ を装置内部で重畳して素子に印加した。 $I_{AD}$ は電流/電圧アンプ（CA5350, nF）を介してオシロスコープ（DPO2014B, Tektronix）を用いて測定した。また将来的には発光特性も含めた測定を実施する予定であり、高速応答特性を持つ光センサモジュール（H10721 & CA6438, Hamamatsu Photonics）も導入している。

AC-DCMの原理を図1(b)に示す。上図は $V_{AD}$ と拡大した $V_{ac}$ であり、下図は理想コンデンサを用いた場合の $I_{AD}$ を示している。 $I_{AD}$ は $I_{ac}$ と $I_{tri}$ からなるため、 $V_{ac}$ と $I_{ac}$ を比較し振幅比と位相差（ $\phi$ ）を得ることで、各電圧（または時間）における $Z$ を算出することができる。 $V_{tri}$ と $V_{ac}$ の振幅と周波数は様々な組み合わせが考えられるが、動的な電荷の挙動に起因した $Z$ を得るという目的のためには、交流成分による変動を抑えつつ、高い時間分解能（高い周波数（ $f$ ））が必要となる。このため、 $0 < V_{tri} < 3 \text{ V}$ 、 $V_{ac} = 100 \text{ mV}_{pp}$ 、 $f_{tri} = 10 \text{ Hz}$ 、 $f_{ac} = 625 \text{ Hz}$ にて測定を行った。この設定では $f_{ac} = 62.5f_{tri}$ であるから、1.6 ms毎、つまり96 mV毎に $Z$ を算出できる。

## 4. 研究成果

図2(a)に通常DCMを用いて行ったLECの測定結果を示す。順方向掃引では電圧の上昇に伴い $C$ が増加し、1 V付近から実電流が流れていることが分かる。また電圧を折り返した逆方向掃引においては、電圧の減少に伴い電流が減少し、1 V以下の低バイアス領域ではほぼ一定の $C$ が現れている。

次に AC-DCM を行い,  $Z$  の電圧依存性を調べた. 図 2(b) に  $|Z|$  を, 図 2(c) に  $\phi$  を示している. AC-DCM を行うことで, 順方向掃引と逆方向掃引の  $Z$  を分離して得ることができている. その結果, この条件では  $\phi$  は掃引方向によらずほぼ同等の電圧依存性を示すが,  $Z$  は 2 V 以下の電圧領域においては, 順方向掃引の  $|Z|$  は逆方向掃引のそれよりも大きいことがわかった.

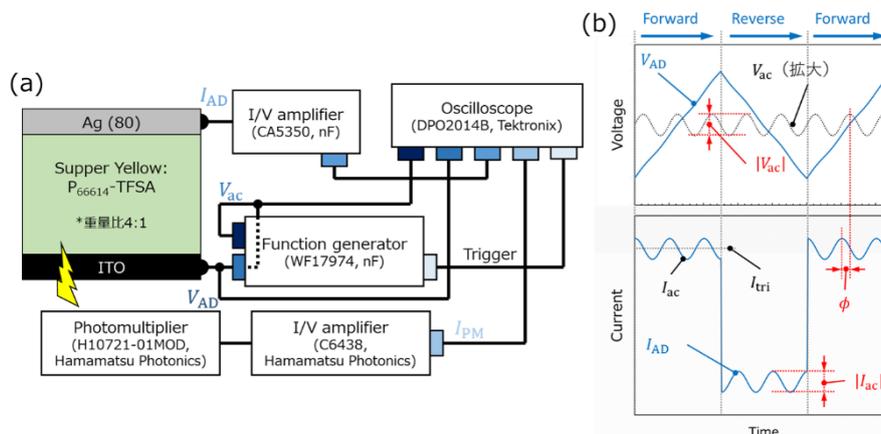


図 1(a) 本研究で構築した AC-DCM の測定系, (b) AC-DCM の印加電圧波形 (上図) と理想コンデンサを用いた場合の応答電流の例.

一般的に IS では,  $Z$  やモジュラス ( $M = j\omega Z$ ) を複素平面上にプロットすることで, 等価回路を推定することができる[7]. まず  $Z$  プロットの結果を図 3(a) に示す. 順方向掃引では, 電圧を 0 V から増加させるにしたがって  $-\text{Im } Z$  が減少していく. 1 V 程度から  $\text{Re } Z$  が増加し, その後減少に転じる. 逆方向掃引の場合も電圧の依存性は似ているが, 低印加電圧領域で  $-\text{Im } Z$  がより顕著に減少し, その後現れる  $\text{Re } Z$  の増加も小さい. このように掃引方向により明瞭な差が現れているが, その依存性は複雑でその解釈が難しい.

そこで次に  $M$  プロットを行った.  $M$  プロットは  $Z$  プロット同様 Cole-Cole プロットの一種であり, 例えば等価回路が  $RC$  並列回路の場合は半円となる点は  $Z$  プロットと同じだが, その半径や形状などが  $R$  によらないという特長があり,  $C$  の変化に着目したプロットである. 図 3(b) にその結果を示す. 電圧を 0 V から増加させるにしたがってまずは  $\text{Re } M$  成分が顕著に減少していき, 1 V 程度から半円を描き始めていることがわかる. この結果は少なくとも 1 V 前後以上の領域においては, 等価回路が電圧を変数とした  $RC$  並列回路であることを示唆している.  $M$  プロットにおいても掃引方向による依存性が顕著であることから, その差は主に  $C$  の電圧依存性に起因していることがわかる.

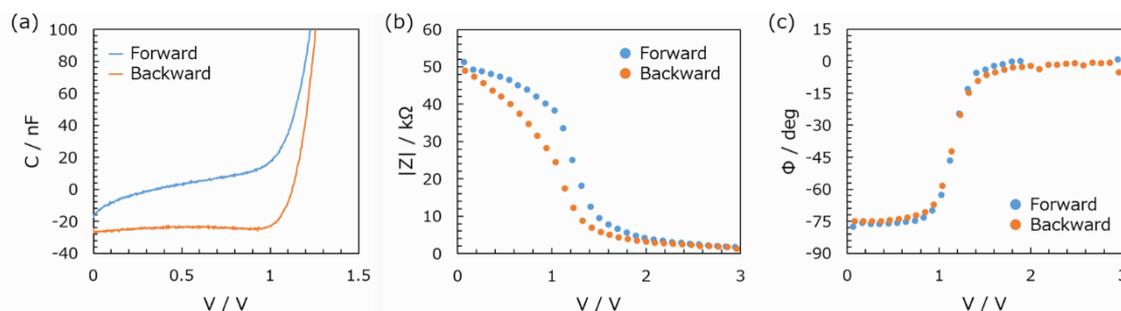


図 2(a) LEC の DCM 波形, AC-DCM によって得られた (b)  $Z$  と (c)  $\phi$ .

より詳細に議論するために,  $\text{Re } M$  と  $\text{Im } M$  の電圧依存性をプロットした. その結果を図 3(c), 3(d) に示す. 1 V 程度以下の電圧領域においては図 3(c) の  $\text{Re } M$ - $V$  カーブで, それ以上では図 3(d) の  $\text{Im } M$ - $V$  波形で差が顕著に見てとれる. まず  $\text{Re } M$  の電圧依存性を調べるために  $C$  のみを抽出し,  $1/C^2$  の電圧依存性を調べた. その結果を図 3(c) の挿入図に示す. 掃引方向によらず直線部が現れており, この LEC ではドーパントが一様に分布していることを示唆している. またその傾きは逆方向掃引の方が大きく, ドーパント濃度が高いことがわかる. つまりこの電圧領域における  $\text{Re } M$  の違いは, ドーパント濃度が異なることに起因しているといえる. 逆方向掃引時にドーパント濃度が高い理由は, 高い電圧 ( $\sim 3$  V) を印加することで電気化学ドーピングが進んだためと考えられる.

次に $\text{Im } M$ について考察する. IS では等価回路がRC並列回路の場合,  $\text{Im } M$ - $f$ カーブにおいてカットオフ周波数 ( $f_{co}$ ) にて $\text{Im } M = 1/C$ のピーク構造が現れる. 図 3(d)でもピーク構造が 1 V 付近で現れており, 状態遷移が生じていることがわかる. 順方向掃引と逆方向でこのピーク強度が顕著に異なることから, 1 V 程度以上の差は, RC並列回路における容量成分が大きく異なることに起因している.

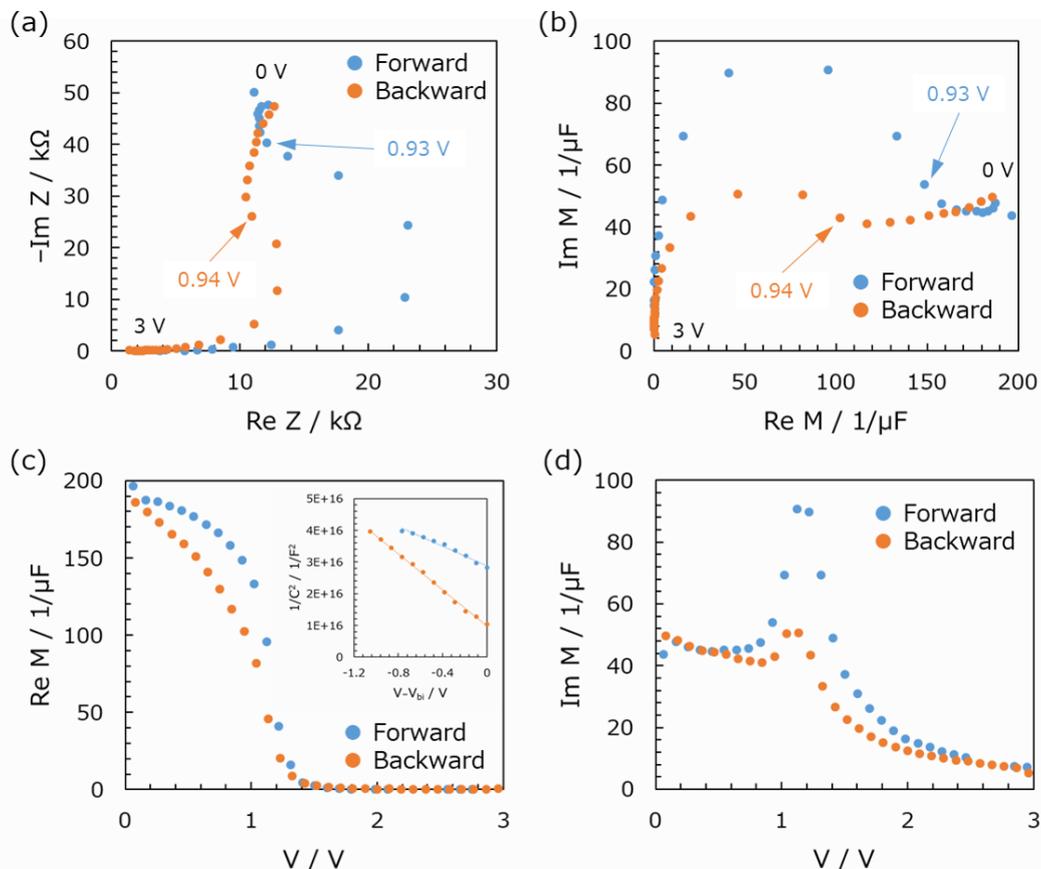


図 3(a)  $Z$ プロット, (b)  $M$ プロット, (c)  $\text{Re } M$ - $V$ カーブ, (d)  $\text{Im } M$ - $V$ カーブ.

本研究にて AC-DCM を構築したことで, LEC において $Z$ の時間 (電圧) 依存性の評価を可能にした. その結果 2 V 以下で $|Z|$ は順方向掃引と逆方向掃引で異なり, 前者の方が大きいことを見いだした.  $M$ プロットを行うことで,  $Z$ の掃引方向の依存性は, 主に $C$ の電圧依存性が異なることに起因することが明らかとなった. この結果は掃引方向によって電気二重層の形成過程や キャリアの動的な挙動が異なることを示唆している. これらは AC-DCM を行うことで明らかとなったため, AC-DCM は LEC の動作機構を理解するための重要な評価手法であるといえる. 今後は AC-DCM を様々な電子デバイスへと適用することで, 一般的な評価手法として確立することを目指していく.

LEC の作製に関し多大なるご協力をいただきました明治大学理工学部の野口裕准教授に深く感謝いたします.

#### <引用文献>

1. S. van Reenen et al., J. Am. Chem. Soc. 132, 13776 (2010).
2. S. Tang and L. Edman, Top. Curr. Chem. 374, 40 (2016).
3. Y. Tanaka et al., Org. Electron. 14, 2491 (2013).
4. Y. Noguchi et al., J. Appl. Phys. 111, 114508-1-10 (2012).
5. Y. Tanaka et al., Org. Electron. 12, 1256 (2011).
6. Y. Noguchi et al., Adv. Optical Mater. 1800318 (2018).
7. 内藤裕義, 応用物理 76, 1252 (2007).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tanaka Yuya, Ikegami Keitaro, Maruyama Taichi, Kinjo Hiroumi, Ishii Hisao	4. 巻 11
2. 論文標題 Direct observation of charged state in C60-based field-effect transistor using operando photoelectron yield spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 081601 ~ 081601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/APEX.11.081601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 TANAKA Yuya, MAKINO Takahiro, ISHII Hisao	4. 巻 E102.C
2. 論文標題 Influence of Polarity of Polarization Charge Induced by Spontaneous Orientation of Polar Molecules on Electron Injection in Organic Semiconductor Devices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEICE Transactions on Electronics	6. 最初と最後の頁 172 ~ 175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1587/transele.2018OMS0014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 YAMAGUCHI Yuki, SHIMIZU Kohei, MATSUZAKI Atsushi, SANO Daisuke, SATO Tomoya, TANAKA Yuya, ISHII Hisao	4. 巻 E102.C
2. 論文標題 Gap States of a Polyethylene Model Oligomer Observed by Using High-Sensitivity Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEICE Transactions on Electronics	6. 最初と最後の頁 168 ~ 171
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1587/transele.2018OMS0008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 田中有弥, 石井久夫	4. 巻 29
2. 論文標題 三端子変位電流評価法による有機トランジスタの動作機構解析	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌	6. 最初と最後の頁 80 ~ 83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimizu Koji, Tanaka Yuya, Noguchi Yutaka, Ishii Hisao	4. 巻 924
2. 論文標題 Negative capacitance in an organic solar cell observed by displacement current measurement	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012012 ~ 012012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/924/1/012012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Yuya Tanaka, Taichi Hiraga, Hokuto Hamada, Hisao Ishii
2. 発表標題 Displacement current measurement using a combined waveform for organic devices
3. 学会等名 EMN Barcelona Meeting on Semiconductor (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuya Tanaka, Koki Serizawa, Hokuto Hamada, Kavindra Maduwantha, Kaveenga Rasika Koswattage, Hisao Ishii
2. 発表標題 Impact of UV/ozone treatment for PEDOT:PSS film on charge accumulation in organic light-emitting diodes investigated by displacement current measurement
3. 学会等名 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (EL 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuya Tanaka, Taichi Hiraga, Hokuto Hamada, Hisao Ishii
2. 発表標題 Displacement current measurement of organic semiconductor devices using a combined waveform
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting on Organic Photoelectronics: Theory, Materials, Interfaces, and spectroscopy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平賀太一, 田中有弥, 石井久夫
2. 発表標題 微小正弦波重畳型変位電流評価法の提案と電気化学発光セルの評価
3. 学会等名 「有機 E L 討論会」第29回例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中有弥, 平賀太一, 濱田北斗, 石井久夫
2. 発表標題 微小AC電圧重畳型変位電流評価法による有機発光ダイオードの電荷注入・放出過程の評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuya Tanaka, Koki Serizawa, Hokuto Hamada, Kavindra Maduwantha, Kaveenga Rasika Koswattage, Hisao Ishii
2. 発表標題 Impact of UV/ozone treatment for PEDOT:PSS film on charge accumulation in organic light-emitting diodes investigated by displacement current measurement
3. 学会等名 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (EL 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中有弥, 石井久夫
2. 発表標題 三端子変位電流評価法による有機トランジスタの動作機構解析
3. 学会等名 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会「有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を観る」
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Three-terminal capacitance-voltage measurements for pentacene-based transistors: Evaluations for validity of gradual channel approximation model and degradation process
2. 発表標題 Yuya Tanaka, Kohei Yamamoto, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii
3. 学会等名 14th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Rate constant of trap formation in pentacene-based transistors studied by three-terminal displacement current measurement
2. 発表標題 Yuya Tanaka, Kohei Yamamoto, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii
3. 学会等名 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 三端子変位電流評価法によるペンタセントランジスタの劣化機構解析：トラップ形成速度定数の評価
2. 発表標題 田中有弥, 山本紘平, 野口裕, 石井久夫
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap <a href="https://researchmap.jp/yt85">https://researchmap.jp/yt85</a> 千葉大学 石井研究室 <a href="http://ishii-lab.in.coocan.jp/pukiwiki/?FrontPage">http://ishii-lab.in.coocan.jp/pukiwiki/?FrontPage</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----