

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410249

研究課題名(和文) 新規な電気化学発光トランジスタの開発

研究課題名(英文) Development of Novel Light-emitting Electrochemical Transistor

研究代表者

青木 純 (Aoki, Atsushi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50250709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：発光ディスプレイの駆動には有機発光ダイオード(OLED)だけでなく有機薄膜トランジスタ(OTFT)が制御用に必要である。それらを一体化させた有機発光トランジスタ(OLET)の開発が精力的に行われている。これまで我々は電気化学発光素子(LEC)と電気化学トランジスタ(ECT)についてそれぞれ独立に研究を行ってきた。LECはOLEDと比べて陰極に大気下でも安定な材料を使用でき、簡素な作製プロセスなどの利点をもつ。またECTはOTFTよりも低い電圧で駆動できる利点をもつ。本研究では、LECおよびECTの組み合わせにより、新規な電気化学発光トランジスタ(LECT)の動作原理の実証を行った。

研究成果の概要(英文)：Recently, organic light-emitting transistors (OLETs) which combined organic light-emitting diodes (OLEDs) with organic thin film transistors (OTFTs) have being intensively investigated for application to display. They can control light emission by the gate voltage. So far, we have investigated light-emitting electrochemical cells (LECs) and electrochemical transistors (ECTs) independently. LECs have some advantages about a simple device structure and usage of air-stable metal cathode compared to OLEDs. ECTs also have unique features for lower driving gate voltage than that of OTFTs because the electrochemical doping becomes easier for the formation of the electric double layer in the ECTs. Therefore, a novel concept for the light-emitting electrochemical transistor (LECT) which consists of the light-emitting electrochemical cell (LEC) and the electrochemical transistor (ECT) was introduced.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：電気化学発光トランジスタ 発光トランジスタ 電気化学トランジスタ 電気化学発光

## 1. 研究開始当初の背景

有機電界発光素子(OLED)を駆動するためにはトランジスタが必要なことや発光(再結合)領域の可視化要望から, OLED と有機電界効果トランジスタ(OFET)を一体化した有機発光トランジスタ(OLET)の開発が精力的に行われている. 様々な素子構造や動作原理に基づく有機発光トランジスタが報告されている中で, 本研究では, 図1に示したようにこれまで提案されている動作原理とは全く異なる電気化学反応に基づく新規な電気化学発光トランジスタ(LECT)の動作原理の提案と実際の素子の試作, 特性評価を行う. これまで申請者は, 図2に示したようにルテニウム錯体を用いた電気化学発光素子(LEC)に関する研究や導電性高分子膜をゲート電極(G)に用いた電気化学トランジスタ(ECT)に関する研究を行ってきた.

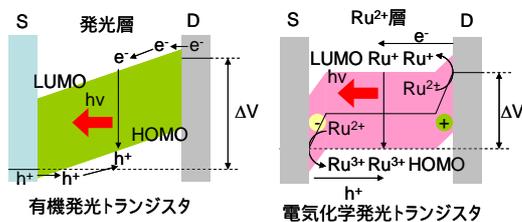


Fig.1 Light emission mechanism for organic or electrochemical light emitting transistor.

- (1) LEC では, 電気二重層による電荷注入機構により OLED に比べ駆動電圧の低減やカソード電極の仕事関数を考慮する必要がないことから, 化学的に安定な金属を用いられること, さらにはルテニウム錯体固体膜中に可塑剤としてイオン液体を添加することによりイオン移動を容易にした結果, 発光応答性の向上などを明らかにしてきた.
- (2) 一方, ECT では, ゲート電極に導電性高分子のひとつである PEDOT 膜を用いることにより, これまで必要であったポテンショスタットと参照電極および対極を用いずに, ソース(S) - ドレイン(D)電極間の有機半導体である P3HT に対して電気化学ドーピングが行えることを明らかにし, さらに電気化学ドーピング量を制御して, On/Off スwitchングに成功している.
- (3) これらの知見を踏まえて, 本申請研究では, 有機半導体である P3HT の代わりに発光性有機材料であるルテニウム錯体を ECT の活性層として用いる. これにより活性層にバイポーラ性を付与すると共にルテニウム錯体の励起状態を形成することで発光する電気化学発光トランジスタ(LECT)の動作原理を着想するに至った. 発光制御は, ゲート電圧を変えることでバイポーラ性から正孔輸送か電子輸送のどちらかのユニポーラ性にするすることで励起状態が形成されず, 発光を OFF の状態にすることがで

きる.

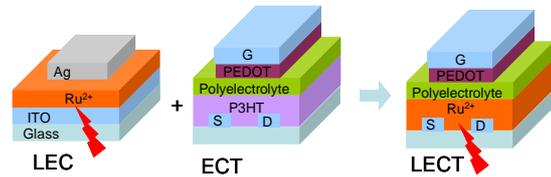


Fig.2 Light-emitting electrochemical transistor (LECT) combined light-emitting electrochemical cell (LEC) with electrochemical transistor (ECT).

## 2. 研究の目的

本研究では, 電界効果型有機発光トランジスタとは動作原理が異なる電気化学反応に基づく新規な電気化学発光トランジスタの開発を行う. この電気化学発光トランジスタでは, 電子と正孔が電気化学ドーピングによって素子中に注入される. このため, 極めて低いゲート電圧での素子動作や電荷注入のための仕事関数の異なる金属電極を作り分けする必要が無いなどの特長があり, 簡便な素子の作製が期待できる. 本電気化学発光トランジスタの開発により, 有機単結晶を用いる従来の電界効果型有機発光トランジスタと比べて溶液プロセス膜の使用が可能となり, 生産性の向上や素子の集積化が期待できる.

## 3. 研究の方法

電気化学発光材料として 1.0 mM  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , 0.1 M テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート(TBAPF<sub>6</sub>)支持塩/ 脱水・脱気アセトニトリル溶液を調製した. 窒素雰囲気下, 図3のような構成の四電極系を構築した. ここで, 作用電極(WE): Pt くし形電極(K1, K2, 電極幅, 電極間隔 2  $\mu\text{m}$ , 電極数 65), 参照電極(RE): Ag 線, 対極(CE): Pt 板である. 電気化学発光トランジスタ特性は, くし形電極の一方をソース電極(S), もう一方をドレイン電極(D), 対極をゲート電極(G)としてバイポテンショスタットを用いてソース-ドレイン電圧( $V_{DS}$ )を一定にして, ゲート電圧( $V_G$ )に対して電位掃引して, 輝度および電流測定を行った. また, サイクリックボルタンメトリー測定を行った.

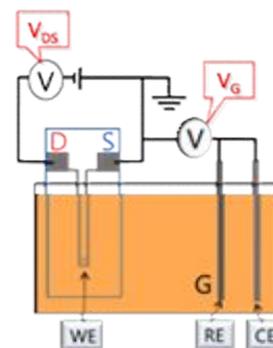


Fig.3. Schematic representation of LECT system.

#### 4. 研究成果

##### (1) サイクリックボルタンメトリー

くし形電極のSおよびD電極のそれぞれの電位を同じ電位掃引速度で掃引した際のサイクリックボルタモグラムを図4に示す。S, D電極共に1.2V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>にRu(II/III), -1.3, -1.6 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>にRu(I/II), Ru(0/I)の可逆なレドックス波形が見られる。

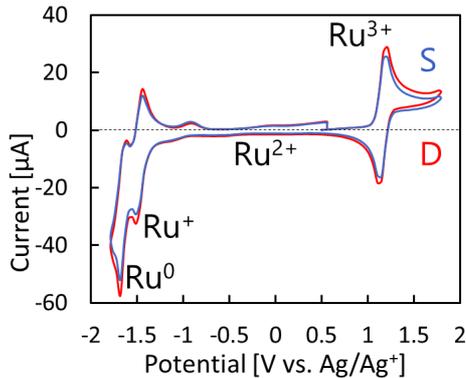


Fig.4 Cyclic voltammograms at both electrodes swept at the scan rate of 50 mV/s.

次いで、S及びD電極で生成したレドックスが拡散により他方の電極まで到達できるかどうか調べるため、S電極の電位を0V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>に固定してD電極の電位を掃引したサイクリックボルタモグラムを図5に示す。D電極電位がRu(II)を酸化できる1.1V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>以上ではD電極においてRu(III)の生成に伴う酸化電流が流れ、S電極ではD電極において生成したRu(III)の再還元に伴う還元電流が流れている。同様にD電極電位がRu(II)を還元できる-1.3V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>以下ではD電極においてRu(I)さらにRu(0)の生成に伴う還元電流が流れ、S電極ではD電極で生成したRu(I)およびRu(0)の再酸化に伴う酸化電流が流れる。すなわち、一方の電極で生成したレドックス種は他方の電極まで拡散し、再酸化・還元するレドックスサイクリングを起こし、定常電流が得られることを確認した。

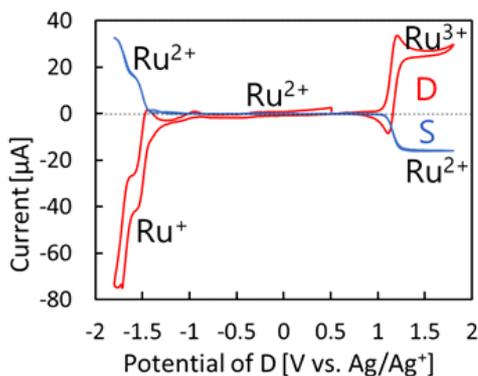


Fig.5 Cyclic voltammograms at S fixed at 0 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> and at D swept at the scan rate of 50 mV/s.

そこで次に、S及びD電極で生成したレドックスが拡散により他方の電極まで到達する前にS-D電極間においてレドックス間の電

子交換反応を行うか調べるため、S電極の電位をRu(III)が生成する1.5 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>に固定してD電極の電位を掃引したサイクリックボルタモグラムを図6に示す。すると、これまで電流の流れなかった-1.2から1.1V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>のD電極の電位範囲においてRu(II)およびRu(III)のレドックスサイクリングによる定常電流が観測された。D電極電位が1.1V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>以上ではS, D電極共にRu(III)を生成する酸化電流が流れた。平板電極であれば、ボルタモグラムの波形は過電圧領域において電流が減衰するはずであるが、定常値になっているのはバンド電極による二次元拡散の影響である。D電極電位が-1.2V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>以下の電位においては各電極においてレドックスサイクリングによる定常電流値以上の電流が観測された。これはS電極でRu(III)が生成され、D電極ではRu(I)さらにRu(0)が生成された結果、拡散によって各電極で再酸化・還元するのではなく、S-D電極間においてRu(I)とRu(III)との電子交換反応によって励起状態のRu(II)<sup>\*</sup>と基底状態のRu(II)が生成されるためである。その結果、Ru(II)<sup>\*</sup>からの放射失活に伴う発光を観測できた。サイクリックボルタンメトリー法ではS電極の電位を固定しているが、次の電気化学発光トランジスタにおいてはS-D電極間の電位差を一定に保ちながら、G電極に対してS, D電極電位を変化させることで電気化学発光トランジスタの動作原理を実証する。

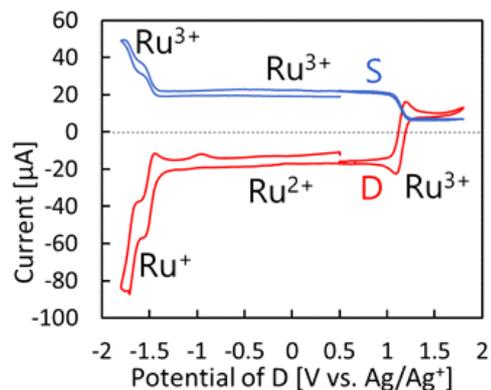


Fig.6 Cyclic voltammograms at S fixed at 1.5 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> and at D swept at the scan rate of 50 mV/s.

##### (2) 電気化学発光トランジスタ

$V_{DS}$ を一定として電気化学発光トランジスタ特性を測定した時の輝度と $V_G$ の関係を図7に示した。発光は、Ru錯体の1価(Ru(I))と3価(Ru(III))がS, D電極上でそれぞれ生成し、それらが電子交換反応により2価の励起状態(Ru(II)<sup>\*</sup>)となり、それが放射失活する際のみ得られる。この条件を満たすためには、 $V_{DS}$ はRu(I)とRu(III)の酸化還元電位差2.6Vよりも大きい必要がある。図7のピーク輝度値に着目すると、 $V_{DS}$ が2.6V未満の場合、輝度は1cd/cm<sup>2</sup>以下となり、一方2.6V以上では、10cd/cm<sup>2</sup>近くまで上昇し、 $V_G$ に対する発光が

ピークからプラトーへ変化した。次に、 $V_{DS}=2.7V$  一定において  $V_G$  を変化させると、三つの領域に分かれる。 $V_G$  が  $1.2V$  vs.  $Ag/Ag^+$  以下では、輝度は指数関数的に減少している。これは S 電極上で  $Ru(III)$  が生成されないためである。同様に  $V_G$  が  $1.4V$  vs.  $Ag/Ag^+$  以上でも、輝度が減少している。こちらは S 電極で  $Ru(III)$  は生成されるが、D 電極において  $Ru(I)$  が生成できない電位となるためである。その間の  $V_G$  が  $1.2V$  以上  $1.4V$  以下において定常的な発光が得られ、S, D 電極上において  $Ru(III)$  と  $Ru(I)$  がそれぞれ生成したため、 $Ru(II)$  からの発光が得られたことになる。そのときの発光の様子を図 8 に示した。くし形電極のくしの領域からルテニウム錯体の発光色であるオレンジ色の発光が観測できる。

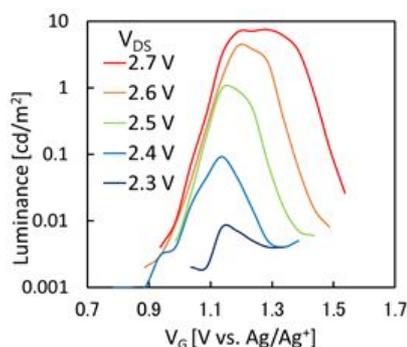


Fig.7 Plot of luminescence vs  $V_G$  at the constant  $V_{DS}$ .

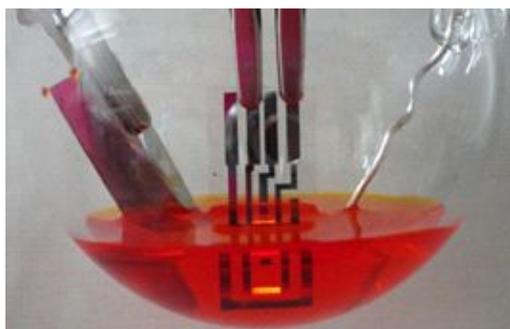


Fig.8 Photograph of light emission from the LECT.

また、 $V_G$  に対する  $I_{DS}$  特性の関係を図 9 に示した。 $V_{DS}=2.3V$  のとき、 $V_G=0.95-1.15V$  vs.  $Ag/Ag^+$  では  $I_{DS}=0A$  となり、オフ状態である。 $V_G < 0.95V$  では、 $Ru(I)$  の生成すなわち電子ドーピングに伴う  $I_{DS}$  が流れ、オン状態になる。また、 $V_G > 1.15V$  では、 $Ru(III)$  の生成つまり正孔ドーピングによる  $I_{DS}$  が流れ、オン状態となり、 $V_G$  によって pn ドーピングを選択できることになる。p ドーピング条件では  $I_{DS}$  は定常電流になるが、n ドーピング条件では  $V_G$  によって二段階に  $I_{DS}$  が見られている。これは一段目が  $Ru(I)$  の生成、二段目が  $Ru(0)$  の生成に対応している。これらの挙動から、 $V_{DS}=2.3V$  では電気化学トランジスタの挙動を示す。一方、 $V_{DS}=2.6V$  では、 $V_G=1.1-1.3V$  vs.  $Ag/Ag^+$  のとき、S, D 電極上で  $Ru(I)$  と  $Ru(III)$

が同時に生成され、バイポーラートランジスタとしての挙動を示し、このとき電子交換反応が起こるため、 $Ru(II)$  が形成され、発光することで電気化学発光トランジスタの特性を示す。

以上のように本研究で示した電気化学発光トランジスタでは、ある閾値以上の  $V_{DS}$  と  $V_G$  を制御することで発光の ON/OFF を制御可能であることを実証した。

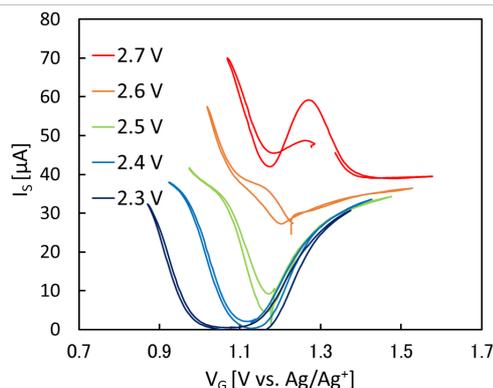


Fig.9 Plot of  $I_{DS}$  vs  $V_G$  at the constant  $V_{DS}$ .

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Tomoyuki Nakano, Atsushi Aoki, Emission Control for Organic Light-emitting Electrochemical Cell Using Ruthenium Complex by Redox Potential, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 査読有, Vo.620, 2015, pp.21-25.  
<http://www.tandfonline.com/toc/gmcl20/620/1>

〔学会発表〕(計 12 件)

青木 純、中野資之、ルテニウム錯体を用いた電気化学発光トランジスタ、電気化学会第 83 回大会、2016 年 3 月 29 日、大阪大学吹田キャンパス  
 中野資之、青木 純、ルテニウム錯体を用いた電気化学発光トランジスタの光・電気特性、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日、同志社大学京田辺キャンパス  
 Tomoyuki Nakano, Atsushi Aoki, Study on Stable Emission of Ruthenium Complex for Light-emitting Electrochemical Transistor, *Pacificchem2015*, 12/17/2015, Honolulu(USA)  
 中野資之、青木 純、溶液系における Ru 錯体の定常発光と電気化学発光トランジスタの構築、第 64 回高分子討論会、2015 年 9 月 15 日、東北大学川内北キャンパス  
 中野資之、青木 純、電気化学発光トランジスタを目指した溶液系におけるルテ

ニウム錯体の定常発光、第 64 回高分子年次大会、2015 年 5 月 27 日、札幌コンベンションセンター

Tomoyuki Nakano, Atsushi Aoki, Light-Emitting Electrochemical Transistor Behavior using Ruthenium Complex in Organic Solution, IPC2014, 12/5/2014, TSUKUBA(Japan)

青木 純、友廣洋佑、多田裕紀、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)膜からなる電気化学トランジスタ特性に与える結晶化度の影響、2014 年電気化学会秋季大会、2014 年 9 月 27 日、北海道大学

中野資之、青木 純、ルテニウム錯体を用いた電気化学発光トランジスタの試作、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 25 日、長崎大学

Tomoyuki Nakano, Atsushi Aoki, Emission Control for Organic Light-emitting Electrochemical Cell Using Ruthenium Complex by Redox Potential, KJF2014, 9/23/2014, Tsukuba(Japan)

中野資之、青木 純、ルテニウム錯体を用いた電気化学発光素子の歩留まり改善、第 63 回高分子年次大会、2014 年 5 月 29 日、名古屋国際会議場

青木 純、友廣洋佑、多田裕紀、ゲート電極に導電性高分子薄膜を用いた有機電気化学トランジスタ、2013 電気化学会秋季大会、2013 年 9 月 27 日、東京工業大学大岡山キャンパス

青木 純、友廣洋佑、多田裕紀、ゲ様々なポリチオフェンを用いた有機電気化学トランジスタの特性、第 62 回高分子討論会、2013 年 9 月 21 日、金沢大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ach.nitech.ac.jp/~polymer/aoki/main.files/Page668.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

青木 純 (AOKI, Atsushi)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：50250709

### (4) 研究協力者

中野 資之 (NAKANO, Tomoyuki)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・院生