

有機 EL より低コストな発光電気化学セルの動作メカニズムを解明

次世代の省エネ発光素子として注目されている発光電気化学セルの動作メカニズムを、電子スピン共鳴法を用いて解析しました。有機発光材料への正孔と電子の注入の進行と輝度の上昇が相関していることから、注入された電荷が発光層上に分布していることが動作メカニズムとして支持されました。

発光電気化学セル（LEC）は有機性発光素子の一つです。有機発光ダイオード（有機 EL）と比べて構造が簡単で柔軟性にも富むことから、印刷技術を活用するなど低コストでの製造が可能です。また、有機 EL より低い電圧で駆動できることなども利点で、次世代の省エネ発光素子として注目されています。しかし、その動作メカニズムが微視的なレベルでは未解明のまま、このことが実用化に向けた研究の障壁となっていました。

本研究では、代表的な有機発光材料のスーパーイエローを用いた LEC について調べました。電子スピン共鳴（ESR）法を用い、LEC が動作している状態で電荷のスピン状態を観察したところ、LEC に加える電圧が高くなるにつれて発光も ESR も増えることが分かりました。さらに、観測した信号の理論解析から、ESR の増加の起源は、スーパーイエローに電気化学的にドーピング（注入）された正孔と電子であることを突き止めました。また、ドーピングの進行が輝度の上昇と相関していることから、電気化学的にドーピングされた電荷が発光層上に分布していることが動作メカニズムとして示唆されました。

本研究チームの開発した手法により、発光電気化学セルの動作機構について、これまでにない分子レベルの情報を提供することが可能となりました。その情報を基にすることで、低コストでより環境負荷の少ない発光素子の製品開発が効率良く進むことが期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系／エネルギー物質科学研究センター
丸本 一弘 教授



研究の背景

新たな次世代発光素子として、有機発光ダイオード（有機 EL）と同じ有機発光材料を用いた発光電気化学セル（LEC）^{注1}が開発されています。有機 EL と比べて構造が簡単で柔軟性にも富むことから、印刷技術を活用するなど低コストでの製造が可能です。また、有機 EL より低い電圧で駆動できることなども利点です。その一方で、応答速度が遅い、駆動寿命が短いなどの欠点も指摘されています。実用化にはこれらの欠点を改善する必要がありますが、動作メカニズムの詳細が明確にされていないこともあり、実用化に必要な性能向上は得られていません。

詳細な動作メカニズムを解明するためには、LEC の内部で起こる電気化学的な電荷ドーピング^{注2}による電荷状態の変化を直接観察する必要があります。電子スピン共鳴（ESR）^{注3}は、デバイス内部の電荷状態を直接観察するのに有効な手法です。しかし、電圧印加や発光による電荷状態の変化など、LEC についての詳細な検討はまだ報告されていません。

研究内容と成果

本研究では、発光電気化学セル（LEC）の動作機構について、これまでにない分子レベルの情報を提供することに成功しました。

電子スピン共鳴（ESR）は材料を非破壊、高感度かつ高精度に研究できます。今回は世界で初めて開発した測定手法を用いました。電子スピン測定用に独自開発した発光電気化学セルの構造を生かし、ESR と LEC の性能を同時に計測するというものです。その構造を参考図 1 に示します。黄色で示された箇所が発光層^{注4}になります。発光層に用いられているのは、発光材料のスーパーイエローとイオン液体の陽イオン（ P_{66614}^+ ）と陰イオン（TFSI）です。

測定では ESR を活用し、LEC が動作している状態で、LEC 内部の電荷状態（スピン状態）の変化を分子レベルで直接的に捉えました。図 2 に動作している LEC の ESR のデータを示します。ESR では電子の持つ自転の自由度（スピン）を用いた磁気共鳴現象による電磁波（マイクロ波）の吸収を測定しています。その吸収の微分形の信号が印加電圧 V_{bias} の増加と共に増加することが図 2 に示されています。信号の理論解析により、電子スピン共鳴の増加の起源は、スーパーイエローに電気化学的にドーピングされた正孔と電子であることを突き止めました。

また、信号を 2 回積分して標準試料と比較することで、LEC に含まれるスピンを持つ電荷の数（スピン数）が算出できます。印加電圧 V_{bias} が増加した時の、LEC のスピン数と輝度^{注5}の変化を図 3 に示します。スピン数が LEC の性能（輝度）と強く相関していることを見出しました。

図 4 は、本研究で提案した LEC における電荷ドーピング過程の模式モデル図です。左端と右端はそれぞれ陽極（透明電極 ITO、+）と陰極（金属電極 Ag、-）を表しています。横軸は発光層の長さ（膜厚）を表し、陽極と陰極の間の長さになります。縦軸はイオン液体のイオン数とスーパーイエロー中の正孔（p 型ドーピング）と電子（n 型ドーピング）のスピン数を表しています。図 4 の N_+ と N_- は、それぞれイオン液体（図 1）の陽イオン（ P_{66614}^+ ）と陰イオン（TFSI）の個数を表します。

従来の研究では、ドーピングされた電荷の分布には二つの考えが有りました。電荷が陽極や陰極付近にのみ分布する考えと、発光層上に分布している考えです。今回、電荷ドーピングの進行が輝度の上昇と相関していることから、電気化学的にドーピングされた電荷が発光層上に分布していることが、LEC の動作メカニズムとして微視的な視点から支持されました。

本研究チームは、ESR を用いた電子素子の評価手法を有機 EL などに適用してきました。本研究は、この手法を有機 EL より低コストな LEC に適用した初めての研究例になります。

今後の展開

本研究チームの開発した手法により、発光電気化学セル (LEC) の動作機構について、微視的な視点からこれまでにない情報を提供することが可能となりました。本手法は他の発光デバイスの研究にも有用であると考えられます。今後、本手法で得られた分子レベルの情報を基に LEC の開発を進めることで、低コストな発光電気化学セルの製品開発を効率よく推進できると期待されます。LEC は低コストで省エネであり、このような LEC の開発は、持続可能な社会の発展にもつながると考えられます。

参考図

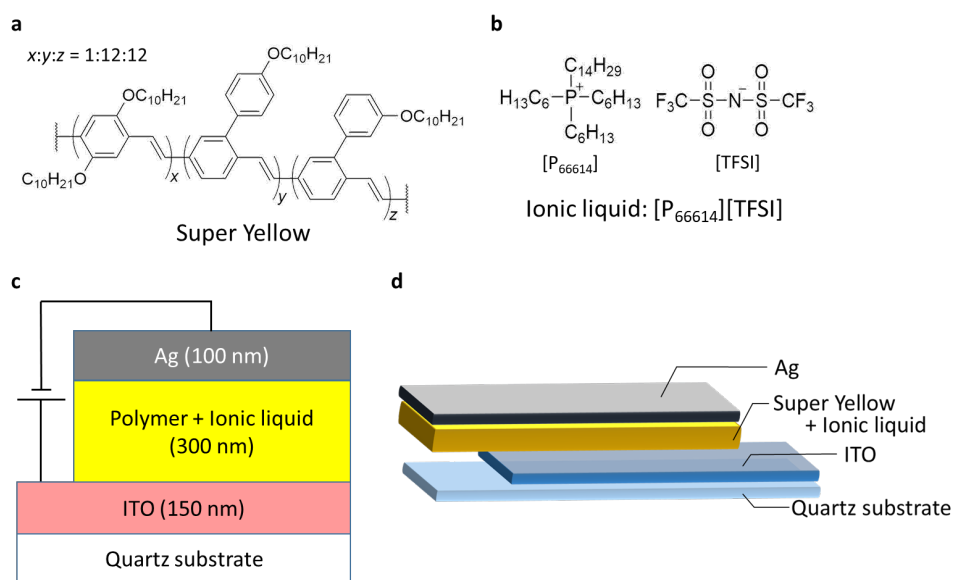


図1 本研究に用いた電子スピン測定 (ESR) 用の発光電気化学セル (LEC) の構造

高感度かつ高精度な ESR の測定を行うため、非磁性のプラスチック基板と石英基板を用い、銅線の配線の位置を工夫した。LEC は長方形で、ESR の測定に用いる試料管 (内径 3.5 mm) の中に挿入可能なサイズとなっている。この試料管を ESR 装置の空洞共振器に挿入し、測定を行う。

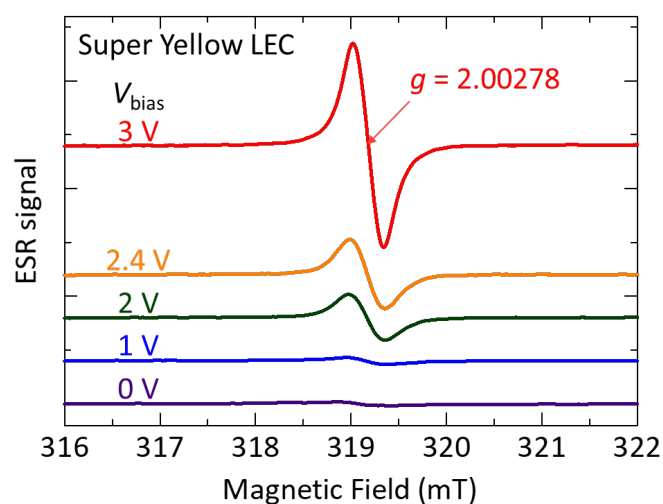


図2 動作している LEC の ESR の信号

動作している LEC の ESR の信号が印加電圧 V_{bias} の上昇と共に変化している。

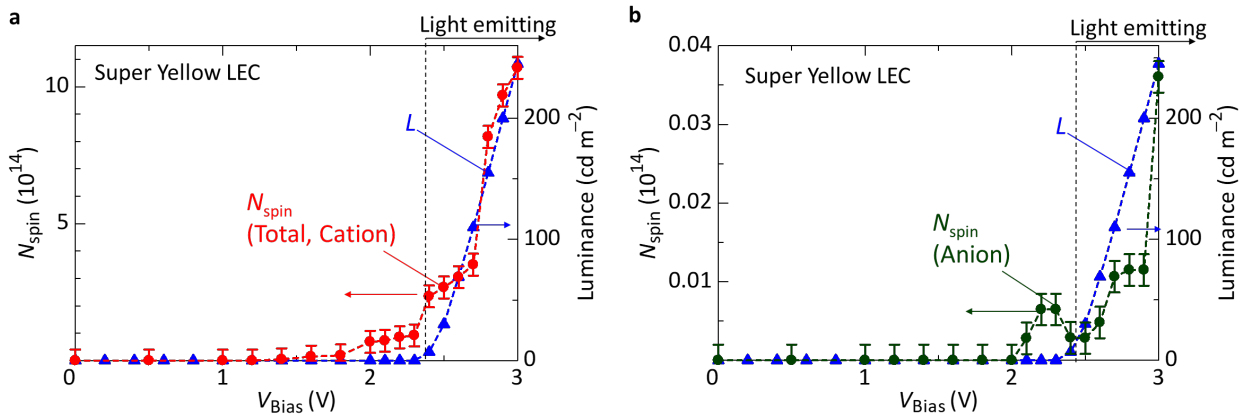


図3 LECのスピンの数と性能との相関

LECが動作している時に、スピンの数と性能（輝度）に相関があることが分かる。

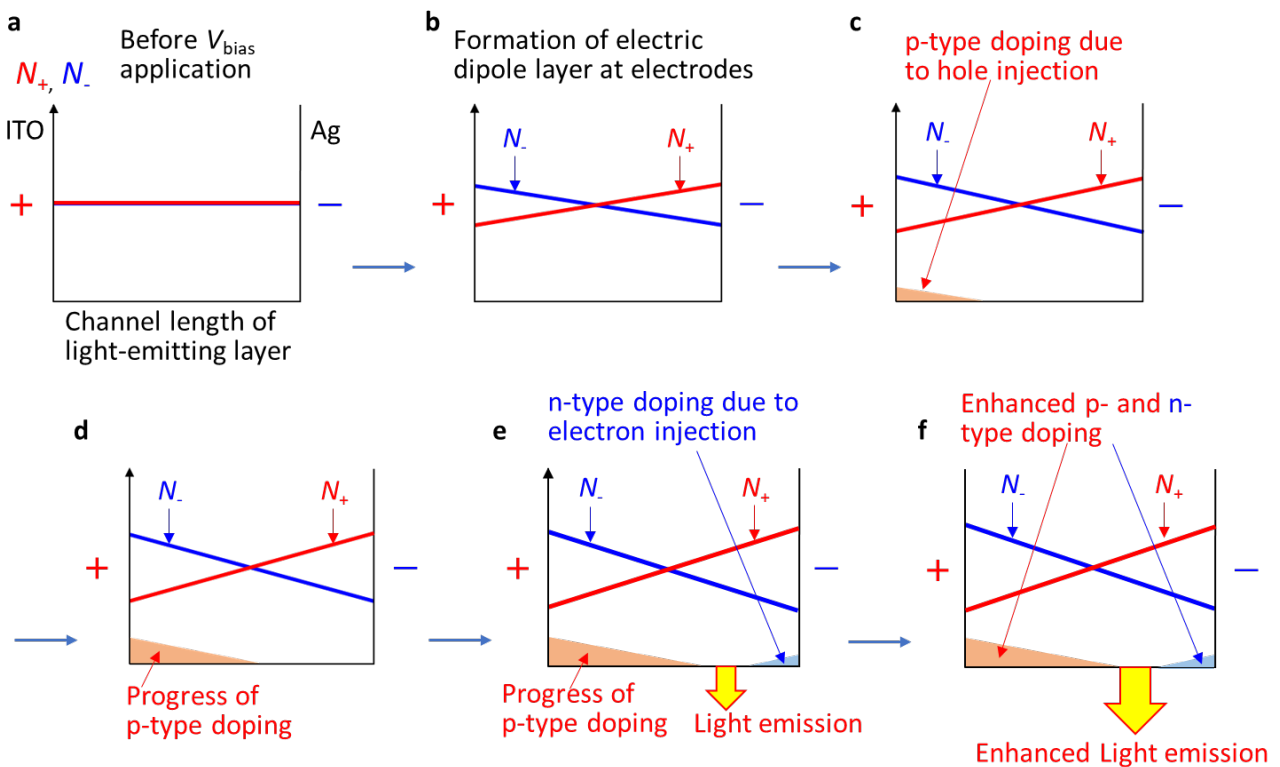


図4 LECの発光層内部における正孔と電子のドーピングの進行

印加電圧 V_{bias} の増加と共に正孔と電子のドーピングが進行し、発光強度が増加していることが明らかになった。

用語解説

注1) 発光電気化学セル (LEC)

電気化学発光を利用した有機発光素子で、有機発光材料とイオン液体の組み合わせた発光層^{注4)}、陽極、陰極で構成されている (図1参照)。

注2) 電気化学的な電荷ドーピング

電気化学では物質間で電子のやり取りを行う。それにより有機発光材料の電荷状態が変化する。これを電荷ドーピングと呼ぶ。電荷ドーピングにより有機発光材料には正孔や電子が生成される。

注3) 電子スピン共鳴 (ESR=Electron Spin Resonance)

電子の持つ自転の自由度 (スピン) を用いた磁気共鳴現象。スピンの磁場と電磁波を加えた場合に生じる。核磁気共鳴 (NMR) の電子版。分子が電気を帯びるとスピン (ラジカル) を生じる場合が知られている。そのスピンの磁場を加えて電子エネルギーを分裂させ、その分裂幅に等しいエネルギーを持つ電磁波 (マイクロ波) が吸収される現象を利用する。

注4) 発光層

電子と正孔を注入して光を発生する層。本研究では発光材料のスーパーイエローとイオン液体で作製した(図 1 参照)。

注5) 輝度

広がりを持つ光源からある方向へ射出される光 (可視光) の面積あたりの明るさを表す。

研究資金

本研究は、日本学術振興会科研費 (JP19K21955)、JST 戦略的創造研究推進事業さきがけ研究、御器谷科学技術財団、池谷科学技術振興財団、岩谷直治記念財団、JST 戦略的創造研究推進事業先端的低炭素化技術開発 (ALCA) (JPMJAL1603)、JST 未来社会創造事業 (JPMJMI20C5, JPMJMI22C1, JPMJMI22E2)、筑波大学リサーチユニット強化事業、TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」研究、筑波大学プレ戦略イニシアティブの研究プロジェクト「高機能高性能有機無機スピントロニクス開発拠点」の一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 Investigating the operation mechanism of light-emitting electrochemical cells through operando observations of spin states

(スピン状態のオペランド観察による発光型電気化学セルの動作機構の解明)

【著者名】 Junya Katsumata¹, Fumiya Osawa¹, Go Sato¹, Atsushi Sato¹, Kazumoto Miwa², Shimpei Ono² and Kazuhiro Marumoto^{1,3*}

¹Division of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan

²Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI), Yokosuka, Kanagawa 240-0196, Japan

³Tsukuba Research Center for Energy Materials Science (TREMS), University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

勝俣 潤哉¹、大澤 文也¹、佐藤 豪¹、佐藤 睦¹、三輪 一元²、小野 新平²、丸本 一弘^{1,3*}

¹筑波大学数理物質系

²電力中央研究所

³筑波大学エネルギー物質科学研究センター (TREMS)

【掲載誌】 Communications Materials

【掲載日】 2023年6月2日

【DOI】 10.1038/s43246-023-00366-3

問合わせ先

【研究に関すること】

丸本 一弘 (まるもと かずひろ)

筑波大学 数理物質系 教授

URL: http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~marumoto_lab/index.html

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp