電荷注入バランス制御による高効率電気化学発光セルの実現

Enhanced Efficiency of Light Emitting Electrochemical Cells by Control of Charge Balance

北陸先端大 マテリアル, °(M2)髙木　真那人、酒井　平祐、村田　英幸

JAIST, °Manato Takagi, Heisuke Sakai, Hideyuki Murata

E-mail: murata-h@jaist.ac.jp

【はじめに】

電気化学発光セル（Light Emitting Electrochemical Cell :LEC）は、微量の電解質を添加した発光層と電極からなる単純な素子構造で低電圧発光が可能という特徴がある。発光層中の電解質が電圧印加により、カチオンとアニオンがそれぞれ陰極と陽極近傍で再配列し電気二重層を形成する。この電気二重層によって各電極からの電子と正孔の注入が促進される。同時に、電荷注入後に形成する発光材料の酸化還元種を電解質のカチオンとアニオンがそれぞれ安定化する [1]。しかしながら一般に LEC の発光効率は積層型有機 EL よりも低いという課題がある[2]。これは電極から発光材料への電荷の注入障壁高さが正孔注入側と電子注入側で異なるため、電荷注入バランスが、どちらか一方の電荷に偏っているためと推定される。今回、添加する電解質としてケイ素含有アニオンを有するイオン液体を用いることで電荷注入バランスの制御を行い 6 cd/A を超える高い発光効率を実現したので報告する。

【実験方法】

素子構造を Fig.1 に示す。ITO 基板上の PEDOT:PSS 薄膜は、スピンコート法により成膜した後、大気中 150 ℃ (10 分間)、さらに窒素中 150℃ (10 分間)で加熱して乾燥させた。発光層 (約 100 nm)は Super Yellow (SY)とイオン液体の混合溶液をスピンコート法で成膜し、70℃ で 30 分間乾燥して作製した。最後に陰極として Al (100 nm)を真空蒸着した。作製した LEC の素子特性は、電流密度-電圧-輝度特性(J-V-L)から評価した。発光層に添加したイオン液体のカチオンには Tributyldodecylphosphonium (BDDP)を用いた。一方、アニオンには Hexafluorophosphate (PF6)、Trifluoromethanesulfonate (TF)、bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI)、p-toluenesulfonate (PTS)、2,2-dimetyl-2silapentanesulfonate (DSS)、2-trimethylsilylethanesulfonate (TMSES)、2,2-dimetyl-2silapentanesulfate (TMS)を使用した。

【結果と考察】

LEC に使用した材料のエネルギーバンド図 (Fig.1)から判断すると、正孔注入障壁 (0.3 eV)に比べて電子注入障壁 (0.9 eV)が大きい。従って発光効率を向上させるためには電子注入を促進する必要があると考えられる。各種のイオン液体を発光層に添加した LEC において、一定電圧下 (4.5 V)での電流密度と電流効率を Fig.2 に示す。添加したアニオン種により電流効率が変化する事が分かった。これはイオン液体のアニオン種の違いによりキャリアバランスが変化したことを示唆している。発光層にイオン液体を添加していない素子と比較して DSS、TMSES、TMS などケイ素含有アニオンを用いた素子では発光効率が大幅に向上した。特に DSS をアニオンに用いた LEC では，6.27 cd/A が得られた。一方、電流密度には顕著な増加は認められなかった。このことから電子注入が選択的に向上したことで、電子と正孔のキャリアバランスが改善したために発光効率が向上したと考察した。電子注入性の向上を確認するために、Al 陰極側に酸化モリブデン (仕事関数 5.68 eV)を 10 nm 挿入して電子注入障壁を大幅に増大させた LEC を評価した。イオン液体を添加していない素子では発光が全く観測されないのに対して TMSES と PTS を用いた素子では、明瞭な発光が観測された。さらに TMSES を用いた素子は PTS を用いた素子よりも高輝度であることから、PTS よりも電子注入が促進されている事が分かった。以上の結果から発光効率の向上は電子注入量の増加によるキャリアバランスの改善によると結論づけた。

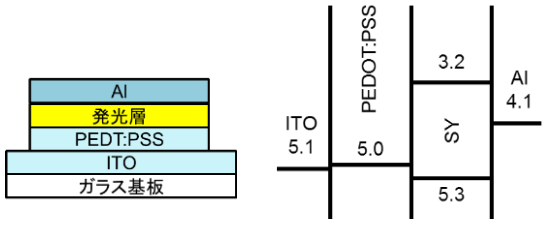

Fig.1 Device structure and energy diagram of LEC

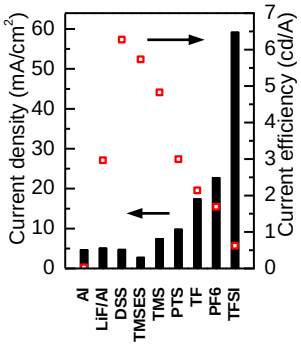

Fig.2 Current density and Current efficiency of LEC at 4.5 V

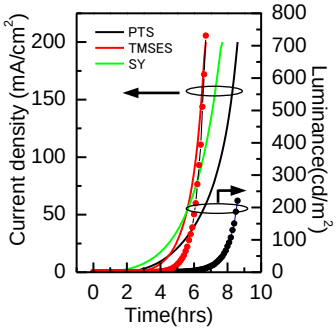

Fig.3 J-V-L characteristics of LECs with MoO_3 layer

【参考文献】

[1] S. B. Meier *et al*, Materials Today, **17**, 217-223 (2014).

[2] Z. Yu, *et al*. J. Phys. Chem. Lett., **2**, 367–372 (2011).