

三重項-三重項消滅を用いた青色発光電気化学セルの 電荷・スピン状態のオペランド ESR 分光研究

Operando ESR spectroscopy study of charge/spin states in blue light-emitting
electrochemical cells with triplet-triplet annihilation

筑波大数物¹, 住友化学², 産総研³, 筑波大工機物質科学セ⁴

○戸沢 日馨¹, 河村 佳歩¹, 勝俣 潤哉¹, 福島 大介², 木暮 希望², 板東 晃徳², 濱松 浩²,
下位 幸弘³, 丸本 一弘^{1,4}

Univ. Tsukuba¹, SCC², AIST³, TREMS, Univ. Tsukuba⁴,

○Haruka Tozawa¹, Kaho Komura¹, Junya Katsumata¹, Daisuke Fukushima², Nozomi Kogure²,
Akinori Bando², Hiroshi Hamamatsu², Yukihiro Shimo³, Kazuhiro Marumoto^{1,4}

E-mail: s2020355@s.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】発光電気化学セル (LEC) は有機発光ダイオード (OLED) と比較して素子構造が単純で駆動電圧が低いなどの利点をもつ有機発光デバイスである^[1]。欠点としては応答速度が遅く^[2]、駆動寿命が短いこと^[3]などが報告されている。また、発光原理についても詳細は解明されていない。そこで本研究では発光ポリマーとして、(i) Host ポリマー、(ii) 三重項-三重項消滅 (TTA) ポリマー、(iii) 両方のポリマーを用いた 3 種類の LEC を作製し、ドーピングの進行過程の特定を試みた。これらの LEC に電圧を印加して、オペランド電子スピン共鳴 (ESR) 分光法により各電圧における長寿命な電荷状態を微視的な観点から研究した。その結果、3 種類の LEC それぞれの発光ポリマー由来と考えられる ESR 信号を観測し、各 LEC についてドーピング過程を同定したので報告する。

【実験】陽極に透明電極 ITO、発光層にイオン液体[P₆₆₆₁₄][TFSI]および発光ポリマー (Host ポリマー、TTA ポリマー)、陰極に Ag を用いた LEC 素子を作製した。発光層はスピンコート法、陰極は真空蒸着法により成膜した。作製した素子は窒素雰囲気下 (酸素濃度~ 0.5 ppm、水分濃度~ 0.5 ppm) で配線後、ESR 試料管内に封止し、室温で ESR 測定を行った。

【結果】作製した LEC のうち、発光層に TTA ポリマーを用いた LEC (TTA ポリマー-LEC) は、印加電圧 (V_{bias}) の上昇に伴って電流密度 (J) が増加し、3.5 V から発光が確認された (Fig. 1)。 J と同時に測定された ESR 信号 (Fig. 2) の g 値を解析したところ、発光開始前 (3.0 V 印加時) は $g=2.00249$ 、発光開始後 (4.0 V 印加時) は $g=2.00264$ を示し、密度汎関数理論 (DFT) 計算で求められた TTA ポリマーのモデル分子のアニオンとカチオンの値にそれぞれ一致した。また、ESR 信号から算出されたスピン数 (N_{spin}) は、Fig. 1 に示すように 3 V から V_{bias} の増加とともに単調に増加した。これらの結果から、TTA ポリマー-LEC について、 n 型ドーピング開始後に p 型ドーピングが開始するというドーピング過程を同定することができた。Host ポリマーを発光層に用いた LEC や Host ポリマーと TTA ポリマーの両方を用いた LEC の測定結果およびドーピング過程についても当日議論する。

[1] Q. Pei *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 3922. [2] Y. Shao *et al.*, *Adv. Mater.* **19** (2007) 365. [3] J. H. Shin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 043506.

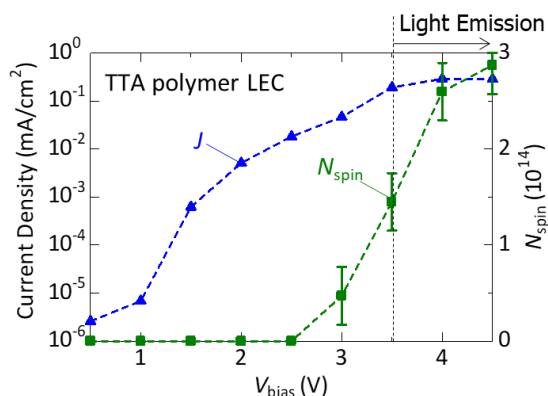


Fig. 1. V_{bias} dependence of the number of spins (N_{spin}) and the current density (J) of a TTA polymer LEC.

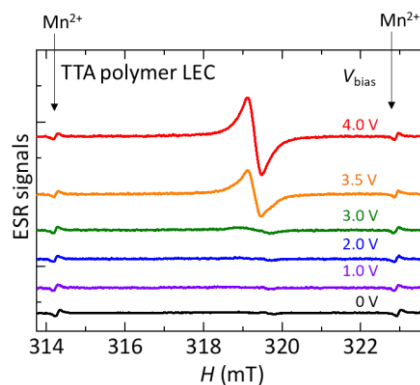


Fig. 2. V_{bias} dependence of the ESR spectra of the TTA polymer LEC.