

金属酸化物ナノ粒子層を有する電気化学発光素子の特性解析

川崎, 諒 / KAWASAKI, Ryo

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

64

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

4

(発行年 / Year)

2023-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00026340>

金属酸化物ナノ粒子層を有する 電気化学発光素子の特性解析

CHARACTERIZATION OF ELECTROCHEMILUMINESCENT DEVICES WITH METAL OXIDE NANOPARTICLE LAYERS

川崎 諒

Ryo KAWASAKI

指導教員 笠原崇史

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻博士後期課程

We proposed simple structured electrogenerated chemiluminescence (ECL) devices having titanium dioxide nanoparticles (TiO₂ NPs) as an electron injection layer (EIL). The EIL paste was formed on a cathode substrate and annealed at three different temperatures of 250 °C, 350 °C, and 450 °C for 30 min. A tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II) solution was used as an emitter. By applying DC voltage to the devices, orange-red ECL emission was obtained. The maximum luminance and half-lifetime of the 450°C-annealed cell were 91.9 cd/m² and 16 s, respectively. The ECL performances were significantly increased with the increase in the annealing temperature. The results of surface analysis by SEM-EDS suggested that residual organic substances on the EIL surface were drastically reduced. From these results, the carrier balance was improved by the efficient generation of reduced species.

Key Words : *Electrogenerated chemiluminescence, Titanium dioxide nanoparticles, Electron injection layer, Annealing temperature, Ruthenium complex*

1. はじめに

電気化学発光 (Electrogenerated chemiluminescence (ECL))素子は、発光性溶液を 2 枚の透明電極基板で挟みこんだ構造をしており、溶液材料の特徴である柔軟性や流動性を有した次世代の自発光ディスプレイデバイスとして近年注目されている¹⁻¹⁶⁾。発光層として用いる ECL 溶液は単一の発光性分子を有機溶媒に溶解することで調製される。その中でも、ルテニウム錯体は橙赤色を示す発光性材料として最も研究されている。ルテニウム錯体を用いた ECL の発光メカニズムとして、直流電圧を印加すると、発光性分子の酸化還元反応によって酸化種 Ru(bpy)₃³⁺、還元種 Ru(bpy)₃⁺が生成される。生成された酸化種、還元種が溶液中を拡散及びイオン伝導によって対向電極に移動した後、衝突することにより発光性分子が励起状態 Ru(bpy)₃²⁺となる。そして励起状態の発光性分子が基底状態に戻る時に発光する。また多くの研究者たちがルテニウム錯体の ECL 特性を向上させる方法を調査してきた。2010 年、Kobayashi らは交流駆動 ECL 素子を提案した。交流駆動 ECL 素子は約 70 μm の膜厚を有しており、直流駆動 ECL 素子に比べて、輝度と電流効率が向上することが確認できた。また 2018 年に、Moon らは Ru(bpy)₃²⁺を含む ECL 素子の輝度を、交流周波数とデュー

ティ比を調整することで改善し、最大輝度 207 cd/m²を得ることに成功した¹⁰⁾。さらに Hayase, Sung らは酸化チタン (TiO₂)や、酸化亜鉛 (ZnO)などの金属酸化物半導体ナノ粒子 (MOS NPs)を ECL 素子に組み込んだ。接触表面積の増加により、Ru(bpy)₃²⁺の発光特性が向上することが確認されている¹¹⁻¹⁶⁾。

一方我々は、溶液材料を用いたディスプレイデバイスへの応用を目指し、同一基板上に複数の ECL 素子を集積化するため、マイクロ流体 ECL 素子を提案した¹⁷⁻²⁰⁾。ネガ型フォトリソグレイドである SU-8 をスペーサー材料として使用し、厚さ 5 μm のマイクロチャネルを形成した。溶液材料と 2 枚の透明電極基板を挟み込むために、Microelectromechanical system (MEMS)技術と異種材料接合技術を用いることで、その作製技術を確立した¹⁸⁾。流路に異なる種類の ECL 溶液をそれぞれ注入することによりマルチカラー発光を得ることに成功している。

また近年、我々は TiO₂ NPs やアルミニウム添加 ZnO NPs などの MOS NPs を用いた電子注入層 (EIL)を有するマイクロ流体 ECL 素子の作製手法を発展させた^{21,22)}。EIL ペーストをマイクロ流体 ECL 素子に組み込むことで、直流電圧下にてルテニウム錯体の輝度向上が得られた。また他のグループで報告されている交流電圧駆動 ECL 素子

と比べて同等の電流効率であることが確認できた。一般的に、 TiO_2 NPs は色素増感太陽電池の分野において電子輸送層として用いられており、 450°C でアニール処理が行われている²³⁻²⁵⁾。先行研究では、高温によるマイクロ流体 ECL 素子のスペーサー (SU-8) の変質を防ぐため、アニール温度は低温である 250°C で行っていた^{21,22)}。これまでのところ、EIL ペーストのアニール温度条件が直流電圧駆動 ECL 素子の発光特性に与える影響は未解明である。

本研究では、我々は異なる温度条件でアニール処理を行った EIL ペーストを組み込んだ単純構造 ECL 素子を作製し、その発光特性を評価した。また、 TiO_2 NPs の表面解析を行い、高温アニール処理が発光特性に及ぼす影響を調査した。

2. 実験方法

(1) デバイスデザイン

図 1 に ECL 材料である $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 、有機溶媒として使用する炭酸プロピレン(PC)の化学構造式を示す。発光特性を評価する ECL 溶液は、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ を PC に溶解し、 125 mM となるように調製した。

図 2 に単純構造 ECL 素子の構成を示す。陽極、陰極基板には FTO 電極が成膜されたガラス基板を使用した。陽極は幅 5 mm 、1 本、陰極は幅 2 mm 、3 本になるようパターンを形成した。また陽極基板上には、高温アニール処理によるレジストの変質を避けるため、ネガ型フォトリソグラフィによって成膜した。

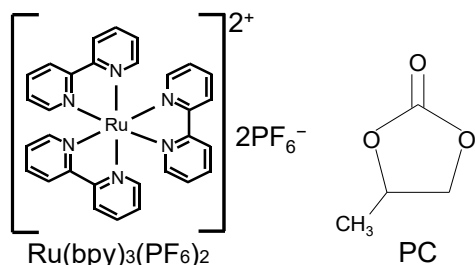


図 1 $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ 、炭酸プロピレンの化学構造式

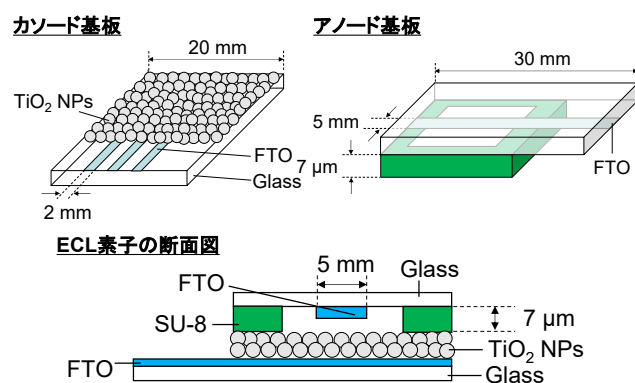


図 2 作製した単純構造 ECL 素子の外観図

(2) デバイス作製

初めに FTO 電極を亜鉛粉末、および純水で希釈した塩酸を用いたウェットエッチング法を用いて陽極は幅 5 mm 、1 本、陰極は幅 2 mm 、3 本になるようパターンを形成した。 TiO_2 NPs は Aeroxide, P25 (シグマアルドリッチ) を使用しており、平均粒径は 21 nm 、アナターゼとルチルの結晶組成割合は $80:20$ である²⁶⁻²⁸⁾。EIL ペーストは、ポリエチレングリコール、 TiO_2 NPs、純水を $50:40:10\text{ wt\%}$ の割合で調製し、 $0.1\text{ wt\%}$ 以下の酢酸水溶液を加えた。FTO 陰極基板の $20 \times 20\text{ mm}$ の範囲にスピンコート法により成膜した。その後 $250, 350, 450^\circ\text{C}$ で 30 分間アニール処理を行った。アニールした FTO 陰極基板に調製した ECL 溶液 (ルテニウム錯体) を滴下、FTO 陽極基板で挟み、目玉クリップで固定することで ECL 素子を作製した。 250°C でアニール処理を行った素子を Device 1、 $350, 450^\circ\text{C}$ でアニール処理を行った素子を Device 2、3 とし、 TiO_2 ペーストを組み込んでいない素子を Device 4 とした。

(3) 測定項目

EIL のアニール温度条件による発光特性への影響を調査するために、 $250, 350, 450^\circ\text{C}$ でアニール処理を行った ECL 素子を提案した。EIL ペーストを組み込んでいない素子と $J-V-L$ 特性、ECL 寿命特性の比較を行うことで、アニール温度条件による輝度増強効果を評価した。さらにルテニウム錯体高輝度化のメカニズムを調査するため、SEM-EDS を用いた EIL ペーストの表面解析を行った。

3. 結果・考察

図 3 に Device 1-4 の電流密度-電圧-輝度 ($J-V-L$) 特性を示す。Device 3 に直流電圧 3.0 V を印加することで、 $2 \times 5\text{ mm}$ の範囲で非常に明るい橙赤色の発光が観察された (図 3 の挿入図)。 450°C でアニールをした ECL 素子 (Device 3) では、 3.3 V で最大輝度 91.9 cd/m^2 であることが観測された。EIL のアニール温度の上昇に伴い、輝度、電流密度が増加することが確認された。

図 4 に一定の直流電圧 (3.0 V) を印加した際の Device 1-4 の ECL 寿命特性を示す。EIL のアニール温度の増加に伴い、半減寿命が著しく改善されたことが確認された。最初の最大 ECL 強度が 50% 減少するまでの時間を半減寿命と定義すると、Device 3 (約 16 秒) > Device 2 (約 12 秒) > Device 1 (約 5 秒) > Device 4 (約 4 秒) の順であった。図 4 の挿入図は、印加電圧 3.0 V 時の ECL スペクトルを示している。すべてのデバイスが同じ発光色を示し、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の励起状態に由来する 623 nm 付近に最大波長があることが観測された⁹⁻¹¹⁾。このことから、発光色は EIL のアニール温度に影響されないことが示唆された。

Device 1-3 の EIL の SEM-EDS 分析の結果を表 1 に示す。Ti はアニール温度の上昇に伴い増加することがわかった。一方、C の含有量は高温アニール処理後に激減した。 450°C でアニール処理をした EIL ペーストは、 TiO_2 中の

Ti (約 60 %)およびO (約 40 %)の標準値に近いTiおよびOの質量%を有することが確認できた²⁹⁾。SEM-EDSの結果から、250 °Cでアニール処理をしたEILの表面には不要な残留有機物が多く残っていたが、高温アニール処理によって十分に除去されたことが考えられる。

本研究において、高温アニールによるルテニウム錯体の発光特性向上が確認された。TiO₂ NPsを成膜することで、ナノ粒子と発光性分子との接触表面積が増加されることから、Ru(bpy)₃²⁺への電子注入が促進されると期待される。また物性評価の結果から、残留有機物の除去により、高温アニールしたEIL表面には多くの発光性分子が吸着し、還元種 (Ru(bpy)₃^{•+})が効率よく生成されると考えられる。つまり還元種と酸化種 (Ru(bpy)₃⁺と Ru(bpy)₃³⁺)のバランスが改善されたことが期待される。

今後はEILを高温アニールしたマイクロ流体ECL素子の作製を試み、さらなる高効率ECL素子の開発を目指す。

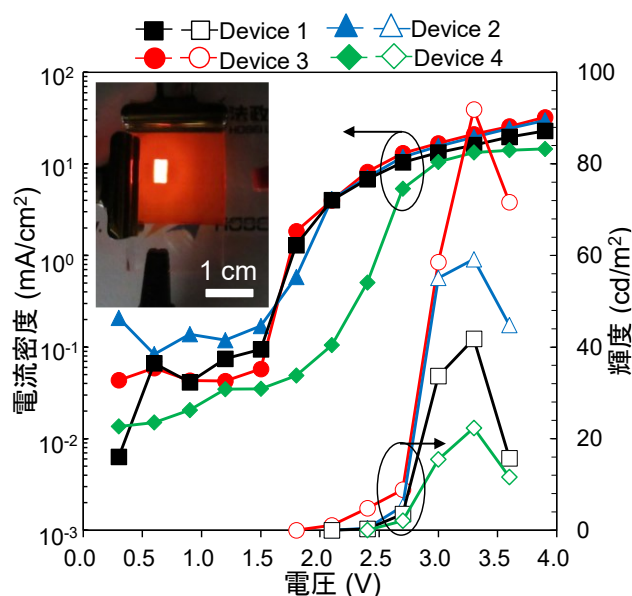


図3 Device 1-4のJ-V-L特性 直流電圧3.0 V印加時のDevice 3の発光写真

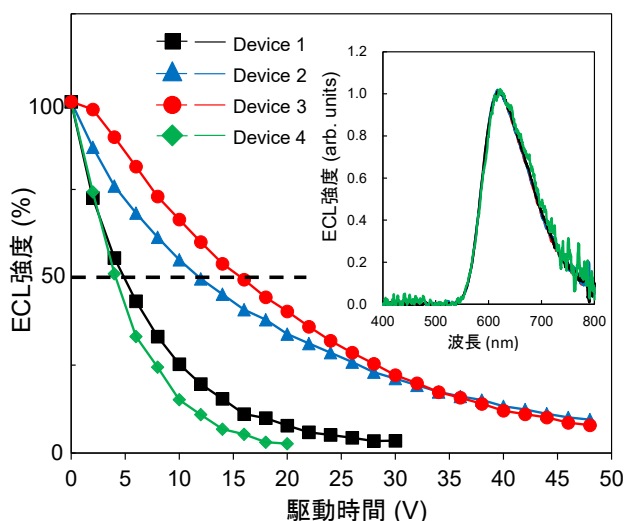


図4 Device 1-4のECL寿命特性, ECLスペクトル

表1 SEM-EDSによるEILペーストの元素組成比

Sample	元素 (wt%)			
	Ti	O	C	その他
TiO ₂ NPs (アニール温度: 250°C)	3.5	28.8	55.6	12.1
TiO ₂ NPs (アニール温度: 350°C)	47.3	45.3	4.7	2.7
TiO ₂ NPs (アニール温度: 450°C)	52.2	42.1	3.5	2.2

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くのご指導、助言をいただいた、法政大学理工学部笠原崇史准教授に深く感謝申し上げます。また同研究室のメンバーである、山田悠太郎君、加藤えみりさんには日ごろの実験を通して、多くの知識や助言を頂戴いたしました。心よりお礼申し上げます。最後に、これまで支援してくださった両親に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) H. Kong, J.I. Lee, S. Kim, and M.S. Kang, "Light-emitting devices based on electrochemiluminescence comparison to traditional light-emitting electrochemical cells", ACS Photon. Vol. 5, pp. 267-277, 2018.
- 2) K. Nishimura, Y. Hamada, T. Tsujioka, K. Shibata, and T. Fuyuki, "The solution electroluminescent cell using tris (phenylpyridine)iridium", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, pp. L945-L947, 2001.
- 3) K. Nishimura, Y. Hamada, T. Tsujioka, S. Matsuta, K. Shibata, and T. Fuyuki, "The solution electrochemiluminescent cell with high luminance using an ion conductive assistant dopant", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, pp. L1323-L1326, 2001.
- 4) T. Daimon and E. Nihei, "Fabrication of organic electrochemiluminescence devices with π -conjugated polymer materials" J. Mater. Chem. C. Vol. 1, pp. 2826-2833, 2013.
- 5) R. Nishimura and E. Nihei, "Color control of electrochemiluminescence based on duty ratio of applied waveform voltage", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 55, 042101, 2016.
- 6) T. Nobeshima, M. Nakakomi, K. Nakamura, and N. Kobayashi, "Alternating-Current-Driven, Color-Tunable Electrochemiluminescent Cells", Adv. Optical Mater. Vol. 1, pp. 144-149, 2013.
- 7) T. Nobeshima, T. Morimoto, K. Nakamura, and N. Kobayashi, "Advantage of an AC-driven electrochemiluminescent cell containing a Ru(bpy)₃²⁺ complex for quick response and high efficiency", J. Mater. Chem. Vol. 20, pp. 10630-10633, 2010.
- 8) T. Nobeshima, K. Nakamura, and N. Kobayashi, "Reaction

- mechanism and improved performance of solution-based electrochemiluminescence cell driven by alternating current", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 52, 05DC18, 2013.
- 9) S. Tsuneyasu, K. Ichihara, K. Nakamura, and N. Kobayashi, "Why were alternating-current-driven electrochemiluminescence properties from $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ dramatically improved by the addition of titanium dioxide nanoparticles", *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 18, pp. 16317-16324, 2016.
 - 10) H. Oh, Y. M. Kim, U. Jeong, and H.C. Moon, "Balancing the concentrations of redox species to improve electrochemiluminescence by tailoring the symmetry of the AC voltage", *ChemElectroChem* Vol. 5, pp. 2836-2841, 2018.
 - 11) S. Okamoto, K. Soeda, T. Iyoda, T. Kato, T. Kado, and S. Hayase, "Increase in electrochemiluminescence intensities by use of nanoporous TiO_2 electrodes", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 152, pp. A1677-A1681, 2005.
 - 12) T. Kado, M. Takenouchi, S. Okamoto, W. Takashima, K. Kaneto, and S. Hayase, "Enhanced electrochemiluminescence by use of nanoporous TiO_2 electrodes: electrochemiluminescence devices operated with alternating current", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 44, pp. 8161-8164, 2005.
 - 13) T. Tanaka, H. Takishita, T. Sagawa, S. Yoshikawa, and S. Hayase, "Electrochemiluminescence devices consisting of ZnO nanorods vertically grown on substrate", *Chem. Lett.* Vol. 38, pp. 742-743, 2009.
 - 14) P. Chansri and Y.-M. Sung, "Synthesis and characterization of TiO_2 on ZnO -nanorod layer for high-efficiency electrochemiluminescence cell application", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 55, 02BB11, 2016.
 - 15) P. Chansri and Y.-M. Sung, "Fabrication of carbon nanotubes/ TiO_2 nanoparticles electrode-based on electrochemiluminescence (ECL) cell application", *Surf. Coat. Technol.* Vol. 306, pp. 309-312, 2016.
 - 16) P. Pooyodying, J.-W. Ok, and Y.-M. Sung, "Comparison of luminescence properties of electrochemical luminescence cells for various electrode materials and structures", *J. Electr. Eng. Technol.* Vol. 12, pp. 1605-1610, 2017.
 - 17) T. Kasahara, S. Matsunami, T. Edura, R. Ishimatsu, J. Oshima, M. Tsuwaki, T. Imato, S. Shoji, C. Adachi, and J. Mizuno, "Multi-color microfluidic electrochemiluminescence cells", *Sens. Actuators A* Vol. 214, pp. 225-229, 2014.
 - 18) Y. Koinuma, R. Ishimatsu, H. Kuwae, K. Okada, J. Mizuno, and T. Kasahara, "White electrogenerated chemiluminescence using an anthracene derivative host and fluorescent dopants for microfluidic self-emissive displays", *Sens. Actuators A* Vol. 306, 111966, 2020.
 - 19) Y. Koinuma, R. Ishimatsu, E. Kato, J. Mizuno, and T. Kasahara, "Green electrogenerated chemiluminescence using a quinacridone derivative as a guest molecule", *Electrochem. Commun.* Vol. 127, 107047, 2021.
 - 20) E. Kato, R. Ishimatsu, Y. Koinuma, J. Mizuno, and T. Kasahara, "Sky-blue electrogenerated chemiluminescence using anthracene derivatives as host and guest molecules", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 61, 060903, 2022.
 - 21) K. Okada, R. Ishimatsu, J. Mizuno, and T. Kasahara, "Fabrication of microfluidic electrogenerated chemiluminescence cells incorporated with titanium dioxide nanoparticles to improve luminescent performances", *Appl. Phys. Express* Vol. 13, 107001, 2020.
 - 22) K. Okada, R. Ishimatsu, J. Mizuno, and T. Kasahara, "Microfluidic electrogenerated chemiluminescence cells using aluminum doped zinc oxide nanoparticles as an electron injection layer", *Sens. Actuators A* Vol. 334, 113329, 2022.
 - 23) T. G. Deepak, G. S. Anjusree, S. Thomas, T. A. Arun, S. V. Nair, and A. S. Nair, "A review on materials for light scattering in dye-sensitized solar cells", *RSC Adv.* Vol. 4, pp. 17615-17638, 2014.
 - 24) P. Zhang, Z. Hu, Y. wang, Y. Qin, W. Li, and J. Wang, "A bi-layer composite film based on TiO_2 hollow spheres, P25, and multi-walled carbon nanotubes for efficient photoanode of dye-sensitized solar cell", *Nano-Micro Lett.* Vol. 8, pp. 232-239, 2016.
 - 25) J. Hu, J. Cheng, S. Tong, L. Zhao, J. Duan, and Y. Yang, "Dye-sensitized solar cells based on P25 nanoparticles/ TiO_2 nanotube arrays/hollow TiO_2 boxes three-layer composite film", *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* Vol. 27, pp. 5362-5370, 2016.
 - 26) X. Li, W. Liu, and J. Ni, "Short-cut synthesis of tri-titanate nanotubes using nano-anatase: mechanism and application as an excellent adsorbent", *Microporous Mesoporous Mater.* Vol. 213, pp. 40-47, 2015.
 - 27) S. Nezar and N.A. Laoufi, "Electron acceptors effect on photocatalytic degradation of metformin under sunlight irradiation", *Sol. Energy.* Vol. 164, pp. 267-275, 2018.
 - 28) E.K. Tetteh, S. Rathilal, and D.B. Naidoo, "Photocatalytic degradation of oily waste and phenol from a local South Africa oil refinery wastewater using response methodology", *Sci. Rep.* Vol. 10, 8850, 2020.
 - 29) M.K. Hossain, M.T. Rahman, M.K. Basher, M.S. Manir, and M.S. Basher, "Influence of thickness variation of gamma irradiated DSSC photoanodic TiO_2 film on structural, morphological and optical properties", *Optik*, Vol. 178, pp. 449-460, 2019.