

π 共役系高分子の完全配向制御と光・電子デバイスへの展開

村田 英幸

北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科

1. 研究の背景とねらい

有機分子の示す機能性は分子内で非局在化したπ電子の電場応答に由来し、共役連鎖長の増加と共に増大する。従って分子鎖に沿って一次元的に非局在化したπ電子を持つ共役系高分子は、低分子材料に比べさらに優れた機能性が期待される。ところが現実には、共役系高分子の分子構造から予想されるような優れた特性をマクロな材料物性やデバイス特性として実現した例はほとんど報告されていない。この理由として、通常の溶液重合で得られる共役系高分子の場合には、薄膜中で分子鎖の配向や配列といった秩序構造制御がなされていないことが挙げられる。すなわち薄膜中で伸びきり分子鎖が達成されていないために分子鎖上でπ電子の非局在化が十分に実現されていないと考えられる。従って秩序構造の制御が可能な共役系高分子の薄膜作成法を開発することが、共役系高分子を用いた電子デバイスを応用展開する上では非常に重要な課題と考えられる。本研究ではπ共役系高分子の新しい薄膜作成法を検討することによって、π共役連鎖が十分に伸びた共役系高分子材料の創製を目指した。また、得られた高分子薄膜の電子デバイスへの展開として有機EL素子への応用を検討した。

2. 研究成果と考察

2.1. 共役系高分子の気相成長

本研究では、モノマーの蒸着重合によって基板上に共役系高分子の薄膜を直接形成させる方法に取り組んだ。その際、まず配向したモノマー単分子層を基板表面に形成し、そこを起点として配向した共役系高分子を成長させることを試みた。末端にアミノ基を有するシランカップリング剤(aminopropyl methyl-diethoxy silane)で処理した石英基板に対して 1,4-bis-(4-formylstyryl)benzene (BFSB)と 4,4'-diamino-terphenyl (DAT)を交互に蒸着してオリゴマー(三量体)の単分子膜を作成した。モノマーの重合による共役系の発達過程は単分子膜でも測定が可能な蛍光スペクトルから確認した。図1に示すように BFSB 単分子膜の蛍光ピークは溶液中のそれと一致し 430 nm (2.88 eV)に見られた。これに対してオリゴマー単分子膜の蛍光ピークは 523 nm (2.37 eV)に現れ約 100 nm 長波長側にシフトしており、重合によって共役系が発達したことを確認した。次に、BFSB と DAT を基板に同時蒸着してポリアゾメチン薄膜を作成した。ポリアゾメチン薄膜は非常にシャープなピークを 2.54 eV に示した。鋭い吸収は共役連鎖長が均一であることを示している。またポリアゾメチンは 2.36eV にシャープな蛍光発光(半値幅 0.25 eV)を示すことが分かった。

最近、高分子 EL 材料としてよく研究されている PPV の共役連鎖長と励起子吸収位置の関係が密度汎関数法(SCLE-TD-B3LYP/6-31G*)を用いた理論計算によって求められている。(図2(a))その結果と、今回得られた吸収スペクトルとを比較するとポリアゾメチンの平均

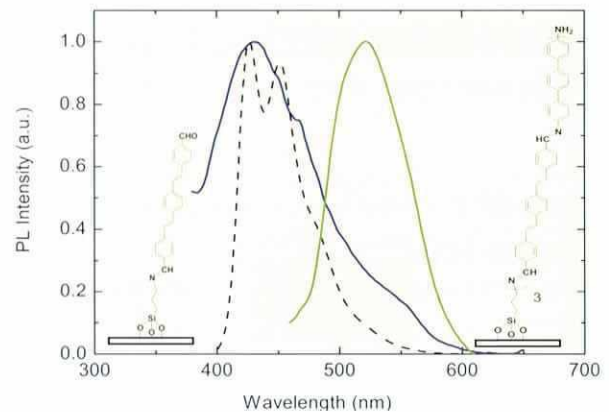


Fig. 1 Fluorescence Spectra of toluene solution of monomer (broken line), monolayer films of BFSB monomer (blue line) and oligomer (green line) on SiO₂ substrate.

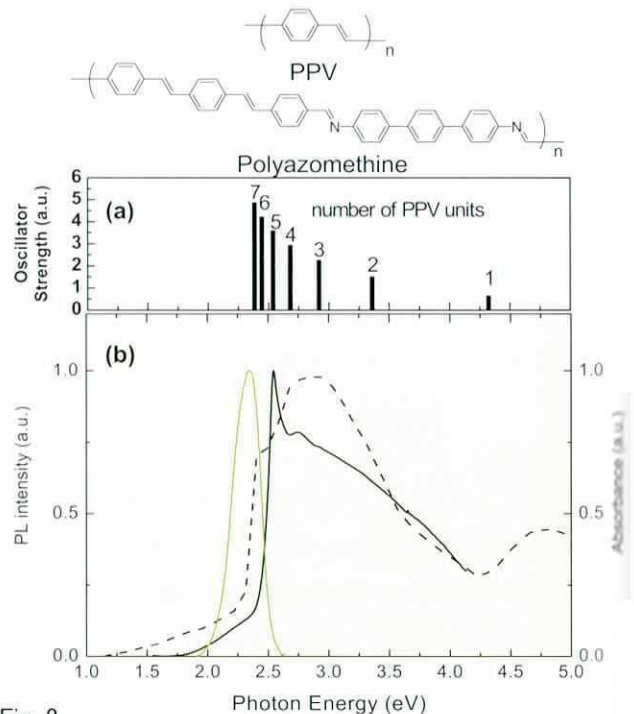


Fig. 2
(a) Excitation energies calculated with SCLE-TD-B3LYP/6-31G* density functional.
(b) Absorption (black line) and emission (green line) spectra of polyazomethine films. Dotted line shows absorption spectra of PPV thin film.

共役連鎖長は PPV の繰返し単位で 5 ユニット分に対応することが分かった。一方、溶液重合で得られた PPV 薄膜では 3 ~ 4 ユニットが最も多く存在していることから、ポリアゾメチンにおいては PPV に比べて均一でより長い共役連鎖が実現されていると考察した。さらに、DMol³ プログラム (Accelrys Software Inc.) を用いた密度汎関数計算 (GGA-PBE DFT) によりポリアゾメチンの繰返し単位部分の構造最適化を行ったところ、BFSB の両端に 1 個のフェニル基を含む計 5 つのフェニレン・ビニレン単位がほぼ同一平面内に存在することが分かった。これらの結果から、2.54eV に観測されたシャープな吸収をポリアゾメチン分子鎖上で非局在化した励起子による吸収に帰属した。また、この励起子は約 2.8nm の大きさを有すると考えられる。

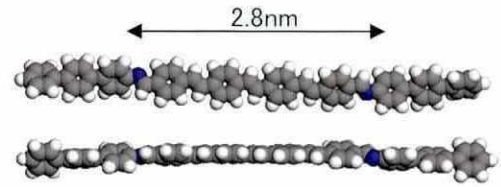
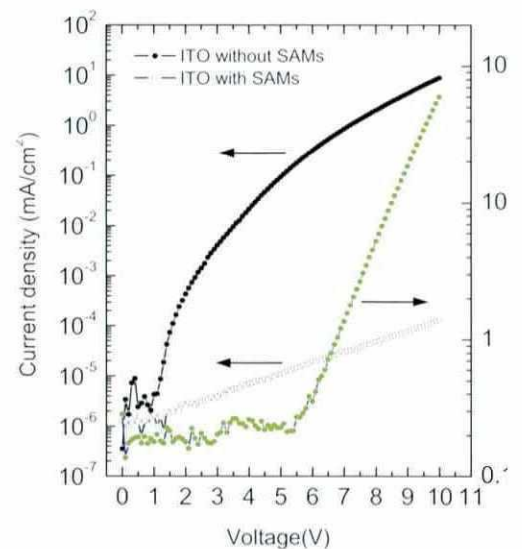


Fig. 3 Optimized Structure of polyazomethine repeating unit calculated with DMol³ program.

2.2. 有機 EL 素子への応用

ITO 基板上にポリアゾメチン薄膜(200nm)を蒸着重合し陰極として LiF/Al を蒸着して高分子 EL 素子を作製した。ここで ITO 基板をシランカップリング剤で処理した基板と未処理の基板を用いて素子を作製し、その影響を評価した。素子の電流-電圧特性を Fig.4 に示した。未処理の ITO 基板を用いた素子の場合には 1V 程度の低い電圧から注入電流が生じ、5.5V 付近から明瞭な発光が観測された。発光は蛍光灯下でも観測可能であり、EL 発光スペクトルは PL スペクトルに一致した。発光強度が流れた電流量に比例して増加していることから確かにポリマー上でのキャリア再結合による発光であることを確認した。これに対して、ITO 基板の表面をシランカップリング剤で処理した素子の場合には、明確な電流注入は観測されず、10V 印加における電流値は未処理の基板に比べて約 5 桁も低い電流値しか得られなかった。このことは、ITO 基板表面に存在するシランカップリング剤の影響によって高分子層へのキャリア注入が大幅に抑制されたことを示している。これまでポリアゾメチンを用いた高分子 EL 素子作製の試みがいくつかなされてきたがキャリア輸送層としての利用に留まっていた。今回の検討によってポリアゾメチンからの EL 発光を初めて得ることに成功した。



J-V Characteristics of Polymer EL devices using Polyazomethine as an active layer.

3. 謝辞

本研究を実施するに当たって、曾我研究総括をはじめ領域アドバイザーの先生方、領域事務所の関係者の皆様、領域研究者の方々には多大なご指導・ご支援を頂いた。心より深くお礼を申し上げます。

4. 主な論文(計2件)、特許(計3件)

- (1) S. Khodabakhsh, D. Poplavskyy, S. Heutz, D. D.C. Bradley, H. Murata, T. S. Jones "Using self-assembling dipole molecules to improve hole injection in conjugated polymers" *Adv. Func. Mater.* **14**, 1205 (2004).
- (2) S-A Leung, T. Tojo, H. Murata, "Characterisation of Organic Field-Effect Transistor by Scanning Raman Spectroscopy" *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3733-3739 (2005).
- (3) 村田 英幸 "導電性有機分子およびそれを用いた電子デバイスならびに導電性有機分子および電子デバイスの製造方法" 特願 2004-323790 (2004.11.8)

5. その他

基調講演

Hideyuki Murata "Organic Electronics Goes For Silicon Technology" The 4th International Conference on Active Matrix Liquid Crystal Display (AM-LCD04) August 25, 2004 (Tokyo Japan)

国際学会 招待講演 (計6件)