

摩擦転写プロセスによる高効率有機 EL 開発を目的とした
発光性高分子の結晶多形制御に関する研究
**Study on the Control of Crystal Polymorph of Light-Emitting Polymer
for the Development of Highly Efficient Organic EL Devices Fabricated
by Friction-Transfer Process**

三崎雅裕, 吉田郵司

Masahiro Misaki, Yuji Yoshida

産業技術総合研究所

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

レーザー発振の可能性も期待されている β 相のポリジオクチルフルオレン (PFO) 膜において、膜構造が EL 発光効率に与える効果を検討するため、微小角入射 X 線回折 (GIXD) 測定により摩擦転写法で作製した PFO 配向膜の構造を検討した。その結果、 β 相は α 相よりも a 軸の格子定数が減少 (200 反射 : 1.25 \rightarrow 1.19nm) し、b 軸の格子定数が増加 (020 反射 : 1.17 \rightarrow 1.25nm) することが明らかになった。この格子定数の変化は、 β 相の 2_1 ラセン構造に由来すると考えて矛盾しない。よって、 β 相 PFO を用いたデバイスの EL 発光効率が向上した理由は、PFO の a 軸方向 (π - π スタッキング方向) において、より強い相互作用が生じていることに起因していると考えられる。PFO 分子間の π - π 相互作用の増強は、発光層内部の電子状態の変化を引き起こし、蛍光量子収率や正孔移動度を改善させ、効率の向上に結びついたと結論した。また、 β 相を形成させるには、初期状態として α 相よりも N 相を経由する方が容易であることが明らかになった。

キーワード：摩擦転写、有機 EL、結晶多形

【背景と研究目的】

近年、有機 EL 素子は 11 型テレビや携帯のメインディスプレイとして市販されるようになった。更なる大型化、かつ、プリンタブルなディスプレイの実現には高分子系が有利であるが、その研究開発は低分子系に大きく遅れをとっている状況である。しかしながら、本来、高分子系材料では延伸、紡糸等の加工技術を用いることにより、配向薄膜、ファイバー等様々な形態や高次構造が作製可能であり、その優位性を再構築することで現在の主流である低分子系を遥かに超える可能性がある。さらに、分子のコンフォメーションが薄膜物性に大きな影響を及ぼすため、その制御が極めて重要である。例えば、液晶性高分子であるポリフルオレンでは、いわゆる β 相と呼ばれるコンフォメーションにおい

て鋭い蛍光振動ピークを示すことからレーザー発振が期待されている。しかしながら、現状では吸収や蛍光スペクトル等の分光学的な研究しか為されておらず、デバイス性能や薄膜構造に関しては一切わかっていない。そこで、本研究では、有機 EL の発光層に β 相のポリフルオレン配向膜を用いることで、高効率有機 EL 素子の実現を試みた。また同時に、 β 相のポリフルオレン配向膜の構造の詳細に関して調査することで、高効率化のメカニズムに関する検討を行なった。

【実験】

β 相のポリフルオレン配向膜の構造と発光効率の相関を検討するため、偏光 EL 素子を作製しその特性を調べた。以下に、材料、配向膜の作製、偏光 EL 素子の特性について記す。

1) β 相 PFO

ポリジオクチルフルオレン (PFO) は、その吸収・蛍光スペクトルにより、N 相、 α 相、 β 相と呼ばれる相に分類される[1, 2]。中でも、分子面がほぼ平行に繋がった 2_1 ラセン分子構造を示す β 相 (図 1) では、他の相に比べて高い蛍光量子収率や正孔移動度を示すことが報告されている[3, 4]

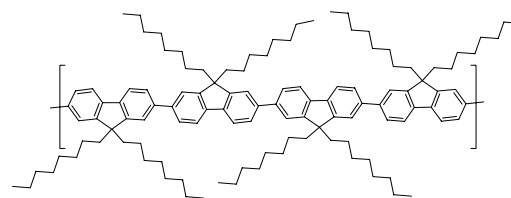


図 1 β 相 PFO。

2) β 相 PFO 配向膜の作製

本研究では、摩擦転写法を用いて PFO 配向膜を作製した[5, 6]。まず、PFO 配向膜を 190°C でアニールした後、室温まで急冷することで、N 相の PFO 配向膜を得た。次に、この N 相の PFO 配向膜をトルエン飽和蒸気に曝すことで、 β 相の PFO 配向膜の作製を試みた。図 2 に、トルエン飽和蒸気に 20 時間曝す前後の偏光吸収及び蛍光スペクトルを示す。トルエン蒸気処理後の吸収スペクトルでは、 π - π^* 遷移に基づくブロードな吸収に加えて、長波長側 (433nm) に新たな吸収ピークが観測された。一方、蛍光スペクトルでは、大きなレッドシフト (ピーク波長: 441nm (0-0), 467nm (0-1)) が観測された。これらの特徴は、 β 相 PFO の分光スペクトル[1]と一致することから、20 時間のトルエン蒸気処理によって β 相が形成されることを確認した。

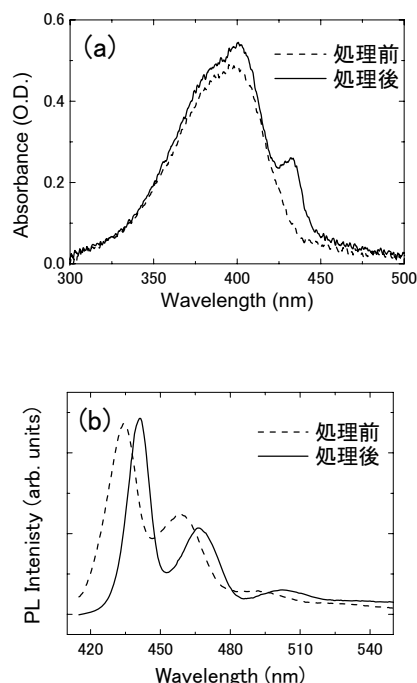


図 2 トルエン蒸気処理前後の吸収スペクトル(a)と蛍光スペクトル(b)。

3) 偏光 EL 素子への実装

ITO/PEDOT:PSS (正孔注入層) / β 相 PFO 配向

膜(発光層)/TPBI(電子輸送層)/LiF/Al の構造を有する偏光 EL 素子の作製を行った。図 3 に、偏光 EL スペクトルを示す。摩擦転写方向に対して平行方向の EL スペクトル ($EL_{//}$) では 440nm(0-0)、466nm(0-1)、496nm(0-2)を極大とした β 相特有の振動構造を持つピークを示した。一方、垂直方向の EL スペクトル (EL_{\perp}) では発光強度はバックグラウンド近くまで減少した。偏光比 ($R_{EL}=EL_{//}/EL_{\perp}$) は、440nm(0-0)で 33、466nm(0-1)で 53、496nm(0-2)で 36、積分値で 51 を示した。

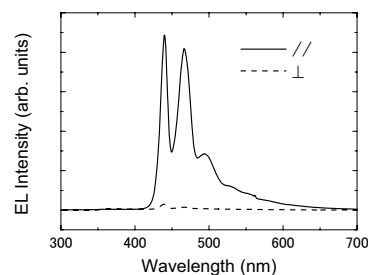


図 3 β 相からの偏光発光。

図 4 に、N 相と β 相の偏光 EL 素子の電流効率-輝度特性を示す。 β 相は N 相の約 2 倍の効率を示すことが分かる。また、最高輝度は β 相で 8000 [cd/m^2] を示し、N 相の 5400 [cd/m^2] を大きく上回っている。これらのデバイス性能は、一般的に報告されている同材料・構造を有するデバイスよりも優れており [7, 8]、有機 EL 素子の発光層における「分子配向制御」ならびに「相制御」が極めて重要であることを意味している。

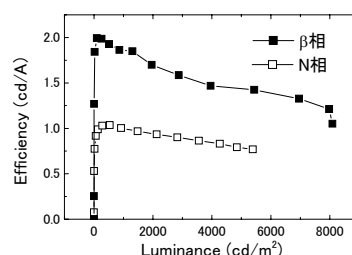


図 4 N 相と β 相の効率の比較。

4) 膜構造の評価 (GIXD 測定)

上述のように、 β 相を用いた素子において、N 相や α 相 (データは示していない) を用いた場合よりも遥かに高い EL 発光効率を示すことが分かった。そこで、吸収・蛍光測定によって α 相、 β 相と確認された PFO 配向膜に対して微小角入射 X 線回折 (GIXD) 測定を行なった。GIXD 測定は BL46XU に設置された薄膜試料用回折装置 ATX-G を用いて、X 線エネルギー 12.4KeV (波長 0.100nm) により実施した。本研究における散乱ベクトルと摩擦転写方向の関係を図 5 に示す。

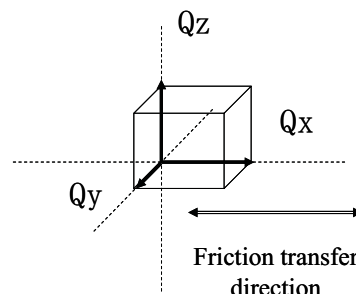


図 5 散乱ベクトルと転写方向の関係。

【結果および考察】

図 6 は、 α 相 (赤線) と β 相 (青線) の GIXD 測定の結果である。(a)、(b)、(c) は、それぞれ Q_x 、 Q_y 、 Q_{out} scan を示している。なお、各反射の指数付けに関しては、参考文献 [6] を参照して頂きたい。各プロファイルの比較により、 α 相から β 相へのコンフォメーション変化によって、c 軸 (008 反射) の格子定数の変化は認められなかったものの、b 軸の格子定数は増加 (020 反射: 1.17→1.25nm) し、a 軸の格子定数は減少 (200 反射: 1.25→1.19nm) することが判明した。これらの格子定数の増減は、 β 相が α 相よりも平面分子構造であることに起因していると考えられる。

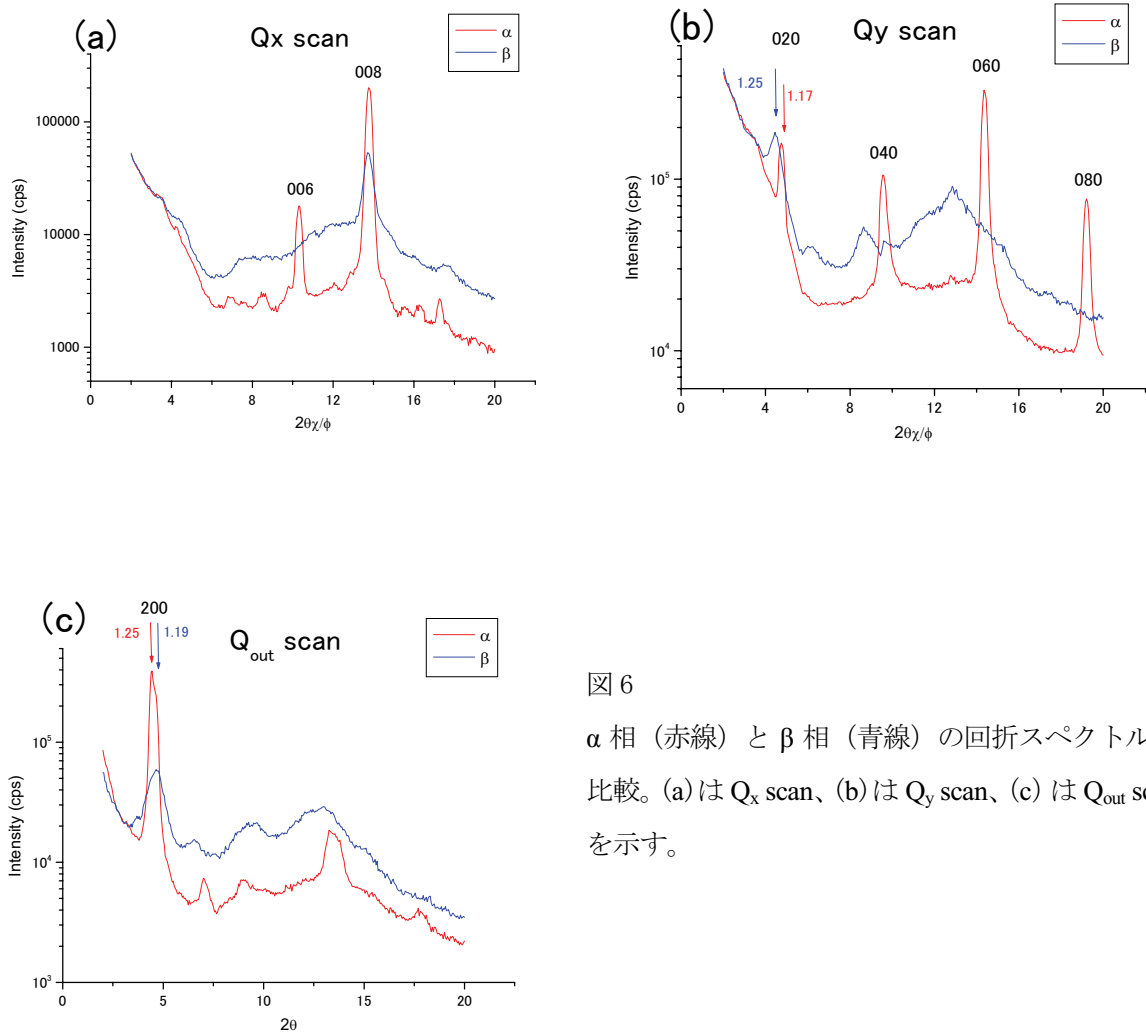


図6
 α 相（赤線）と β 相（青線）の回折スペクトルの比較。(a)は Q_x scan、(b)は Q_y scan、(c)は Q_{out} scanを示す。

図7は、 β 化前後のGIXDの測定結果である。本研究では、2つの異なる初期状態から β 化を試みており、(a)はN相から β 化した場合、(b)は α 相から β 化した場合の面内回折プロファイル (Q_y scan)を示している。今回の測定範囲において、(a)では3つの β 相に帰属される反射が観測されたのに対して、(b)では1つの β 相に帰属される反射と3つの α 相に帰属される反射が観測された。この結果より、N相をスタートにした場合には β 化は容易であるが、 α 相をスタートにした場合には α 相の消失を伴う必要があるために β 化が困難であることがわかった。その原因として、 β 化の際に用いるトルエン溶媒が、液晶部や非晶・アモルファス部に比べて結晶部に入り込みにくいことが関係していると考えられる。

以上のようにGIXD測定の結果より、 β 相は α 相よりもa軸の格子定数が減少（200反射：1.25→1.19nm）し、b軸の格子定数が増加（020反射：1.17→1.25nm）することが明らかになった。この格子定数の変化は、 β 相の 2_1 ラセン構造に由来すると考えて矛盾しない。よって、 β 相PFOを用いたデバイスの性能が向上した理由は、PFOのa軸方向（ π - π スタッキング方向）において、より強い相互作用

用が生じていることに関係していると考えられる。したがって、この PFO 分子間の π - π 相互作用の増強は、発光層内部の電子状態の変化を引き起こし、蛍光量子収率や正孔移動度を改善させ、効率の向上に結びついたと結論した。また、 β 相を形成させるには、初期状態として α 相よりもN相を経由する方が容易であることも判明した。

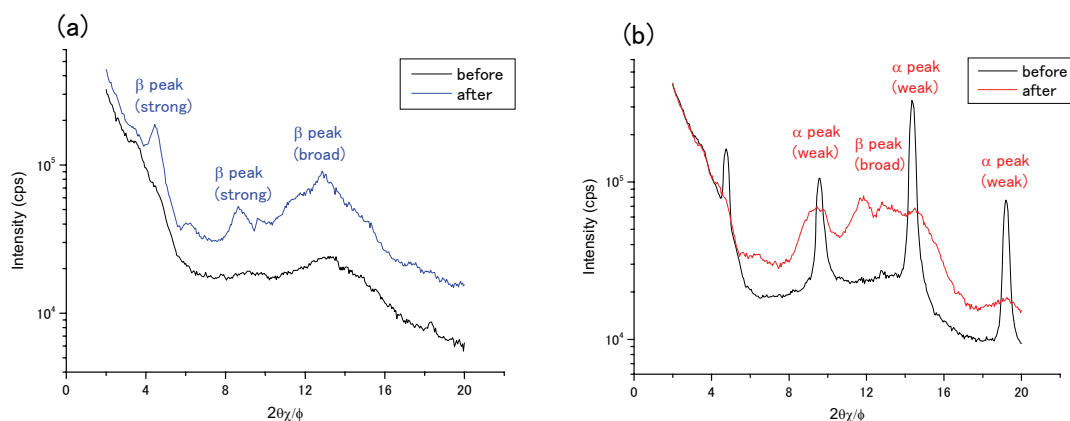


図7 β 化前後のGIXD測定(Q_y scan)の結果。(a)はN相、(b)は α 相をスタートとした。

【今後の課題】

今後、「発光層の相制御」という新たな指針によって、高分子 EL 素子の更なる高性能化が期待される。このような有機デバイスにおける分子配向制御や相制御は、有機 EL 応用だけでなく、そこから生み出される知見が将来の産業として期待される有機トランジスタ、有機太陽電池、有機メモリ、有機レーザーなどの有機エレクトロニクス基礎として応用できることから、積極的な研究開発が求められている。

【参考文献】

- [1] M. Grell, D. D. C. Bradley, G. Ungar, J. Hill, and K. S. Whitehead, *Macromolecules* **32**, 5810 (1999).
- [2] S. H. Chen, A. C. Su, C. H. Su, and S. A. Chen, *Macromolecules* **38**, 379 (2005).
- [3] H. H. Lu, C. Y. Liu, C. H. Chang, and S. A. Chen, *Adv. Mater.* **19**, 2574 (2007).
- [4] T. Endo, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L1093 (2007).
- [5] M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase, *Macromolecules* **37**, 6926 (2004).
- [6] M. Misaki, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, R. Azumi, N. Tanigaki, Y. Ueda and Yase K, *Polymer Journal* **39**, 1306 (2007).
- [7] M. Misaki, Y. Ueda, S. Nagamatsu, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, N. Tanigaki, and K. Yase, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 243503 (2005).
- [8] M. Misaki, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, R. Azumi, N. Tanigaki, K. Yase, S. Nagamatsu and Y. Ueda, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 023304 (2008).