

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007-2008

課題番号：19750161

研究課題名 (和文) ゲル状導電性高分子の基礎物性と薄膜配向制御に関する基礎研究

研究課題名 (英文) CHARACTERISTICS OF ORGANIC CONDUCTING POLYMER GELS AND FUNDAMENTAL STUDY OF ORIENTATION CONTROL OF THIN FILM

研究代表者

梶井 博武 (KAJII HIROTAKE)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00324814

研究成果の概要：本研究では、導電性高分子をある種の溶媒に溶解させることで徐々に流動性を失いゲル化する現象を利用してゲル状導電性高分子を作製し、それを加熱基板上へ熱転写する方法による薄膜形成とその特性に関して検討を行った。新規に開発した熱転写法により薄膜配向の制御を行い、1つの応用としてゲル状ポリアルキルフルオレン(F8)及びフルオレン誘導体をドーピングしたゲル状 F8 を用いて、様々な発光色を有する偏光性有機 EL 素子の作製に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,600,000	0	2,600,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	210,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：ゲル状導電性高分子、有機 EL、フルオレン、偏光

## 1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子の作製プロセスには、大別して色素等の低分子材料を用いる真空プロセスと、導電性高分子等の高分子材料を用いる溶液プロセスがある。低分子系を用いる真空プロセスは比較的容易に高性能な素子を作製できる利点から、国内では早くから多くの研究がなされてきた。しかしながら、真空プロセスでは素子の作製時に真空状態で有機分子線蒸着法にて薄膜作製を行うため、時間と手間がかかる問題があった。したがって近

年はより簡便に成膜できる溶液プロセスの研究が盛んに行われている。

一般的には、導電性高分子からの薄膜には、主に導電性高分子がゲル化しないような溶媒を選択して、高分子を所望の溶媒に溶かして液体状態にしてから成膜するスピコート法、インクジェット法、スクリーニング印刷法に代表される溶液プロセス法が用いられる。他には、その固体状態からは摩擦転写法等による薄膜形成が報告されている。

本研究では、逆に積極的に導電性高分子を

ある種の溶媒に溶解させることで徐々に流動性を失いゲル化する現象を利用してゲル状導電性高分子を作製し、それを加熱基板上へ熱転写する方法による薄膜形成を行なう方法にて、検討を行った。

すなわち、固体と液体状態の中間状態であるゲル状態に着目して、その基礎物性と有機発光デバイスへの応用に向けた基礎研究を行い、新たな物性発現と新規プロセス法の開発を行うこととした。

## 2. 研究の目的

導電性高分子がゲル化する現象について光学特性からその起因について検討を行い、更に、ゲル状導電性高分子を用いた熱転写法による薄膜形成とその薄膜の特性の検討を行った。

ゲル状導電性高分子は、溶液状態から形成されるため、溶液にホストとなる導電性高分子以外に機能性色素材料や高分子材料をドーパントとして添加することで、ドーパントを含んだゲル状導電性高分子を作製することが可能である。それ故、通常の溶液によるウェットプロセスと同様に、機能性ドーパントを含んだ高分子薄膜が作製可能であり、それを用いることで様々な発光色を有する有機 EL 素子の作製が期待できる。

そこで、特に熱転写法の薄膜作製条件により、薄膜の配向制御の可能性を検討し、有機 EL デバイス特性への影響を調べることを目的とした。

## 3. 研究の方法

ポリアルキルフルオレンは、単体で量子収率が高く、青色発光材料として広く用いられてきた。本研究では、poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (F8) を約 0.5wt% 以上の濃度で 1,2,4-トリクロロベンゼンに溶解させることで徐々に流動性を失いゲル化する現象を利用し、図 1(b) に示すようなゲル状 F8 を加熱基板上へ熱転写する方法による薄膜形成を検討した。本研究では、1.5~2wt% のゲル状 F8 を用いた。図 1(d) にシリンジを用いた薄膜作製過程の模式図を示す。基板を加熱しながら塗布することで、ほぼ均一に数十~数百 nm 程度の薄膜を成膜することが可能になる。パラメータとして基板温度、塗布速度、シリンジの押し出し圧力を変化させることで F8 薄膜の特性を変化させた。

更にその薄膜に陰極を蒸着することで、有機 EL 素子の作製を試みた。本研究で用いた素子は、ITO 透明電極基板上に正孔輸送層として水溶性の poly(ethylenedioxythiophene) : poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT:PSS) をスピンコート法により 45nm 成膜し、加熱処理した後にゲル状導電性高分子を用いて加熱基板上に熱転写法により発光層を積層した。薄膜を加熱処理した後、陰極として CsF(3nm)/Mg:Ag/Ag 電極を蒸着した。

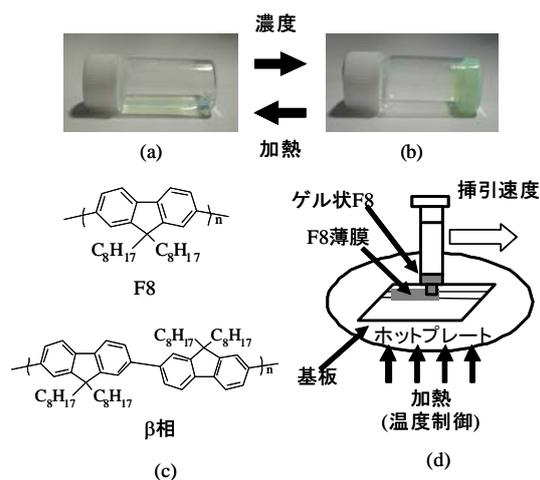


図 1. (a)溶液状態と(b)ゲル状態のポリフルオレン、(c)F8 の分子構造とβ相、(d) 薄膜作製過程の模式図

## 4. 研究成果

本研究では、実用化に適している導電性高分子材料のフルオレン系材料である F8 をある種の有機溶媒に溶解させることでゲル化する現象を見出し、F8 ゲルを直接加熱基板上に熱転写することで薄膜形成した。基本的にオルト位を有する溶媒分子中で、F8 はゲル化しやすい性質を有していることを様々な溶液を用いた観察において明らかになった。本研究では、F8 を約 0.5wt% 以上の濃度で 1,2,4-トリクロロベンゼンに溶解させることで徐々に流動性を失いゲル化する現象を見出し、利用した。これは、9,9-dioctyl fluorene ユニットに対して 1,2,4-トリクロロベンゼンが約 600 分子に対応する濃度である。

図 2 に 1,2,4-トリクロロベンゼン溶液を用いて作製したゲル状 F8 から溶液状態の F8 (ゾル) への変化を表した吸収スペクトルの変化の様子を示す。F8 溶液では、394nm 付近に吸収ピークを有している。このピークは、F8 のアモルファス状態に対応する吸収である。一方、ゲル状 F8 の場合、長波長側の 438nm に新たに吸収ピークが現れている。さらに、1,2,4-トリクロロベンゼン、2-クロロ-p-キシレン、o-ジクロロベンゼンの溶媒に依存せず、ゲル状 F8 の吸収スペクトルのピーク波長は、438nm を示した。この結果から、溶液状態と比較して低エネルギーギャップを有するゲル状 F8 の高分子鎖は、平面性や共役長が増大していると考えられる。図 1(c) に示した平面性の高いβ相の形成に伴い、それに起因するピークが、438nm 付近に現れることが報告されており、ゲル状態で現れる新たな吸収帯の特徴は、よく一致している。

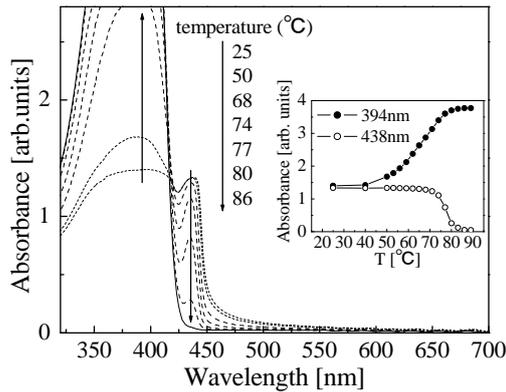


図 2 吸収スペクトルの加熱温度依存性。

挿入図にゲル状 F8 を加熱した場合の 394nm と 438nm の吸収強度の加熱温度依存性を示す。394nm の吸収強度は、50°C 以上から増加を始めた。一方、438nm の吸収ピークは、F8 のガラス転移温度に対応する約 75°C 以上に加熱すると、ゲル状態から溶液状態への変化に伴い、急激に消失していることがわかる。以上の結果から、平面性の高い  $\beta$  相の形成がゲル状態の起因となっていることが推察される。

また、ゲル状 F8 の蛍光ピークは、溶液状態と比較して長波長側にシフトしており、ゲル状 F8 のピーク波長が 447, 468, 499, 539nm の青色発光が観測された。

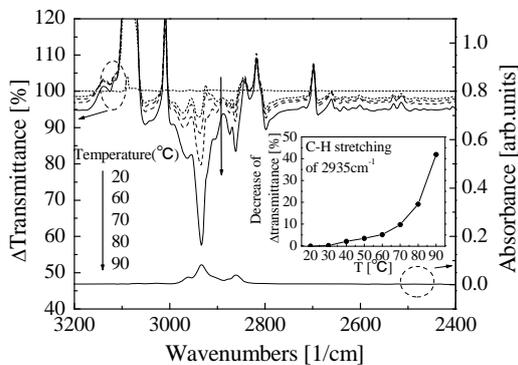


図 3. ゲル状態から溶液状態への変化の過程で測定した差分 FT-IR スペクトルと F8 の FT-IR スペクトル

F8 のゲル状態から溶液状態への変化の過程で測定した差分 FT-IR スペクトルを図 3 に示す。3000 から 2750  $\text{cm}^{-1}$  の範囲で 2955, 2935 と 2861  $\text{cm}^{-1}$  の 3 つのピークが観測された。これらのピークは、F8 の C-H 伸縮運動に対応している。挿入図から分かるように約 70°C 以上で F8 の C-H 伸縮運動が急激に増加している。すなわち、F8 の  $\beta$  相は、ア

モルファル状態に比べて、剛直であり、ゲル状態では、側鎖が動き難いことを示唆している。

ゲル状 F8 は、F8 のガラス転移温度に近い 70~80°C で加熱することで溶液状態に変化する性質を有していた。まずゲル状態から溶液状態に変化する転移温度に近い 75.5°C でゲル状 F8 を基板に熱転写することで、薄膜を作製した。

図 4 に基板温度 75.5°C、シリンジの挿引速度 20  $\mu\text{m}/\text{s}$  で作製した F8 薄膜の表面の AFM 像を示す。図 4 からわかるように、この条件で作製した薄膜においては、楕円状で卵形の F8 粒子（長軸：約 150~200 nm, 短軸：50~75 nm）が階層的に連なり、矢印で示した挿引方向に対して向きが揃っている特長的な階層構造を有していることがわかる。図 5 にスピコート法による F8 薄膜と様々な基板加熱温度で作製した熱転写法による F8 薄膜の AFM 像を示す。90°C 以上の基板加熱温度では、粒状の F8 が一部繋がっており、150°C では、大きな結晶化ともなうと考えられる大きなグレイン構造が観測された。また、スピコートで作製した膜からは、粒状のものが集まってランダムに繊維状につながったモフォロジーが見られており、基板温度 75.5°C で作製した膜とは、異なるモフォロジーが観測された。

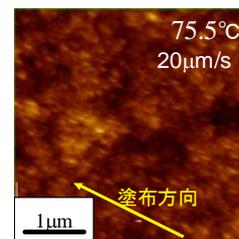


図 4 熱転写法による F8 薄膜の AFM 像

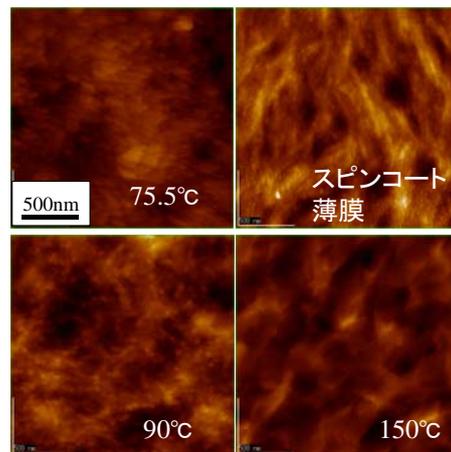


図 5 スピコート法による F8 薄膜と様々な基板加熱温度で作製した熱転写法による F8 薄膜の AFM 像

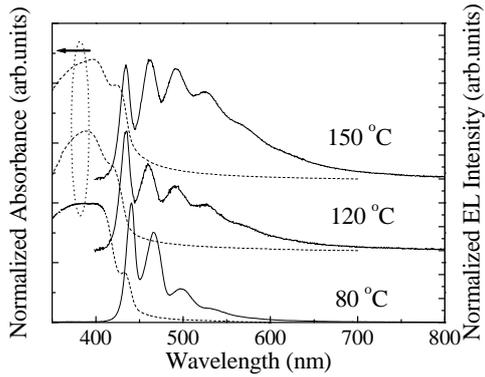


図6 熱転写法で成膜した F8 の転写温度による吸収スペクトルと EL スペクトルの変化

まず、溶液状態に変化する基板温度を 80°C 以上に加熱した状態で作製した薄膜を用いた有機 EL 素子について検討を行った。図6に基板温度を変化させて基板上に熱転写法で F8 を転写した F8 薄膜の吸収スペクトルとその薄膜を用いて作製した有機 EL 素子の EL スペクトルを示す。挿引速度は約 1200  $\mu\text{m/s}$  である。80°C 転写では 438nm にピークが残っており、 $\beta$ 相を一部残したまま F8 が成膜されていることが分かる。また、120°C 以上の転写では 423nm 付近に肩ピークが現れているが、これは F8 の結晶化に起因するピークである。また、X 線回折測定からも 80°C の基板加熱温度では、結晶化を起こっていないが、90°C 以上の加熱温度で結晶化がすすんでいくことを確認した。図6に示すように転写温度可変で作製した素子のうち高温で転写した素子からは F8 の結晶化に伴うブロードな発光が観測された。80°C 転写の素子は青色光で CIE 色度座標(0.16, 0.16)であり、150°C 転写素子は青白色発光で CIE 色度座標は(0.25, 0.33)である。これは、423nm の結晶化に起因するピークの増加に伴う短波長側部分の発光が吸収されることが、一因であると考えられる。また、80°C 転写素子の EL スペクトルのピークは、440, 466, 496, 530nm である。一方、120, 150°C 転写素子は、435, 460, 490, 525, 596nm に EL スペクトルのピークや肩を有している。120, 150°C 転写素子に 80°C 転写素子に比べて、ピークが短波長に観測されるのは、80°C 転写膜は、438nm に吸収ピークを有するが、120, 150°C 転写膜は、 $\beta$ 相による 438nm の吸収ピークは消え、新たに短波長側の 423nm に結晶化による吸収ピークを有するためである。

次に、ゲル状 F8 は、F8 のガラス転移温度に近い 70~80°C で加熱することで、溶液状態に変化する性質を有することを利用して、ゲル状態から溶液状態に変化する転移温度

に近い 75.5 °C で、ゲル状 F8 の特徴あるモフロロジールをある程度保持した薄膜の作製と有機 EL 素子への応用を試みた。

図7に挿引速度を変えて作製した F8 薄膜の吸収スペクトルの変化を示す。挿引速度を遅くすることで、挿印方向の対して垂直方向の吸収強度 ( $I(\perp)$ ) が平行方向の吸収強度 ( $I(\parallel)$ ) に比べて減少していることがわかる。挿引速度が 20  $\mu\text{m/s}$  の場合、 $I(\perp)/I(\parallel)$  の吸収強度比は約 0.85 と見積もられた。また、すべての薄膜から約 438nm にピーク波長を有する吸収が観測され、挿引速度が遅いほど 438nm にピーク波長をもつ吸収強度が増加していることがわかる。この吸収は、溶液状態では観測されず、ゲル状 F8 に転移した場合、新たに現れる吸収ピーク波長とも一致している。

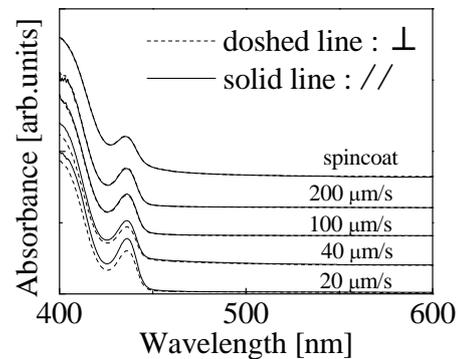
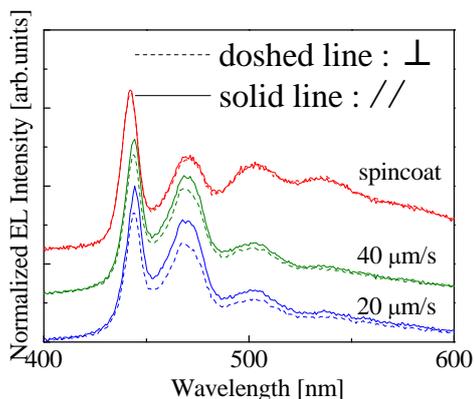


図7 挿引速度を変えて作製した F8 薄膜の吸収スペクトルの変化

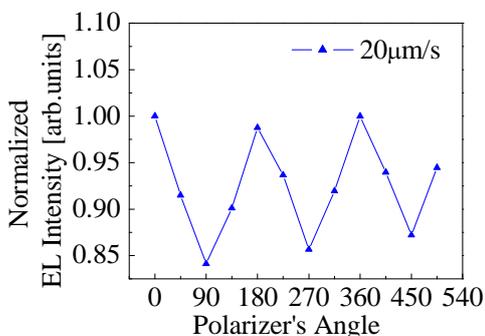
図8に (a)様々な条件で作製した有機 EL 素子の EL スペクトルと (b)20  $\mu\text{m/s}$  時に作製した素子の偏光子の角度変化に伴う積分発光強度の変化 (0° の時、塗布方向が偏光子に平行) を示す。F8 ゲルの転写温度をゾルゲル転移点に近く、転写速度を遅くすることで F8 の  $\beta$  相に対応する青色発光の偏光性が現れた。また、偏光子の角度を変化させて測定したところ、塗布方向が偏光子に平行になる方向で最大の発光強度が得られている。すなわち、挿印方向の対して垂直方向の発光強度 ( $L(\perp)$ ) が平行方向の発光強度 ( $L(\parallel)$ ) とすると、挿引速度が 20  $\mu\text{m/s}$  の場合、 $L(\perp)/L(\parallel)$  の発光強度比は約 0.85 と見積もられた。この結果は、薄膜の吸収スペクトルの結果と一致している。すなわち、熱転写法により偏光性有機 EL 素子の作製に成功した。

また、ゲル状共役ポリマーは、溶液状態から形成されるため、溶液にホストとなる共役ポリマー以外に機能性色素材料や他の共役ポリマー材料をドーパントとして添加することで、ドーパントを含んだゲル状共役ポリマーを作製することが可能であった。そこで、通常の溶液によるウェットプロセスと同様

に、機能性ドーパントを含んだ高分子薄膜が作製と、様々な発光色を有する有機 EL 素子の作製を試みた。



(a)



(b)

図 8 (a)様々な条件で作製した有機 EL 素子の EL スペクトルと(b)20 $\mu\text{m/s}$ 時に作製した素子の偏光子の角度変化に伴う積分発光強度の変化 (0°の時、塗布方向が偏光子に平行)

実際、ゲル状 F8 及びフルオレン誘導体をドーブしたゲル状 F8 を用いてゲル状態から溶液状態に転移する温度付近で熱転写法にて作製した薄膜を用いた有機 EL 素子から偏光性を有する発光が観測された。ホスト材料の F8 にドーパントとしてフルオレン誘導体である poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(1,4-benzo-{2,1',3}-thiadiazole)]end-capped with DMP (F8-BT) を添加して作製したゲル状ポリフルオレンにて薄膜形成した有機 EL 素子からも偏光性を有する黄緑色の発光が得られた。(図 9) ホスト材料である F8 と分子構造が類似している高分子系フルオレン誘導体材料 F8-BT を用いた際には現れているが、分子構造上を有する低分子系赤色燐光材料の tris(1-phenylisoquinoline)iridium(III) (Ir

(piq)<sub>3</sub>をドーブしたときには偏光性が現れていないことが分かった。これは F8BT が F8 に沿って同様に分子配向したためと考えられる。

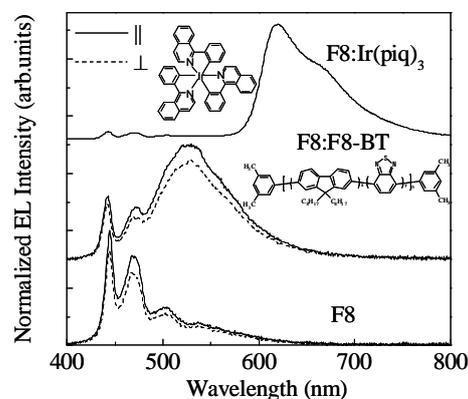


図 9 様々な素子の EL スペクトル

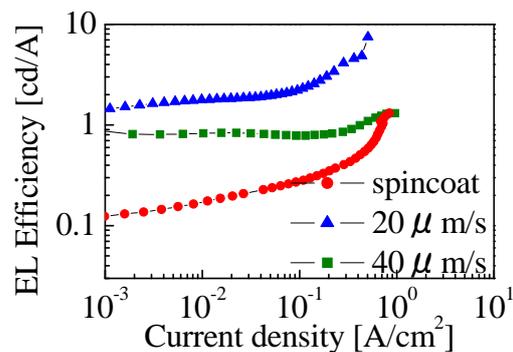


図 10 F8 ゲルから作製した素子の印加電流密度—電流効率特性

図 10 に電流密度—電流効率特性を示す。 $\beta$ 相の吸収強度が一番大きく現れた薄膜を用いた場合、最も効率が良い素子特性が得られた。20  $\mu\text{m/s}$ の転写速度で作製した膜厚が 260nm の青色有機 EL 素子から、最大輝度 10,000 $\text{cd/m}^2$ 以上、100 $\text{mA/cm}^2$ 時の電流効率 2.4 $\text{cd/A}$ 、発光輝度 2,400 $\text{cd/m}^2$ と従来の F8 を用いた素子に比べて遜色のない素子の作製が可能となった。以上の結果は、 $\beta$ 相を有する有機 EL 素子は高効率であることを示している。

図 11 に Ir(piq)<sub>3</sub>と F8-BT をドーブした F8 ゲルから作製した有機 EL 素子の電流密度—電圧—発光輝度特性と電流密度—発光効率特性を示す。膜厚が 125nm の Ir(piq)<sub>3</sub>をドーブした薄膜から作製した有機 EL 素子から、最大輝度 3,000 $\text{cd/m}^2$ 、最高効率 1.5 $\text{cd/A}$ の素

子特性が得られた。また、膜厚が 100nm の F8-BT をドーブした薄膜から作製した有機 EL 素子から、最大輝度 7,000cd/m<sup>2</sup>、最高効率 1.9 cd/A の素子特性が得られた。

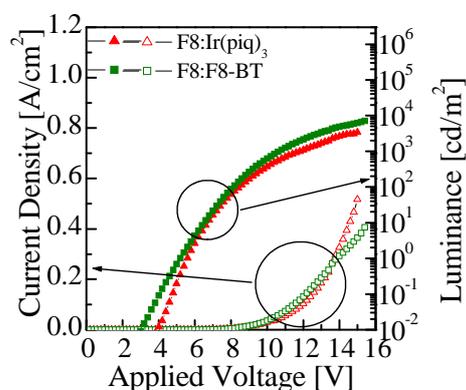


図 11 F8:Ir(piq)<sub>3</sub> と F8:F8-BT ゲルから作製した有機 EL 素子の J-V-L 特性

以上、本研究の応用として、熱転写法により、通常の溶液によるウェットプロセスと同様に、機能性ドーパントを含んだ高分子薄膜が作製可能であり、様々な発光色を有する有機 EL 素子の作製できることが明らかになった。低分子系赤色燐光材料をドーブしたときには現れていない偏光性が、F8 系の高分子系フルオレン誘導体材料 F8BT を用いた際には現れていることが分かった。これは F8BT が F8 に沿って同様に分子配向したためと考えられる。これらの知見から、ゲル状 F8 を利用して大面積の偏光白色 EL 素子を作製できる可能性が示唆される。

熱転写法による成膜は溶液を 100%利用できるため、有機高分子の使用量を減らせる利点がある。ウェットプロセスを用いた有機 EL 素子の作製には、このような簡便な成膜手法による偏光性有機デバイス作製の研究も重要になってくると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- ① Daisuke Kasama, Ryotaro Takata, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Optical Property of Poly(9,9-dioctyl fluorene) Gel with  $\beta$  Phase and Application to Polymer Light Emitting Diode, Thin Solid Films, in press, 査読有.
- ② Hirotake Kajii, Daisuke Kasama, Ryotaro Takata, Yutaka Ohmori, Polarized Organic Light-Emitting Diodes Fabricated Using Conducting Polymer Gels by Thermal Printing

Method, Proceedings of EL2008, pp. 83-87, 2008, 査読有.

- ③ Hirotake Kajii, Daisuke Kasama, Yutaka Ohmori, Polymer Light-Emitting Diodes Using Poly(9,9-dioctyl fluorene) Gel by Thermal Printing Method, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 4, pp. 3152-3155, 2008, 査読有.

〔学会発表〕(計 19 件)

- ① 梶井博武、ゲル状共役ポリマーを用いた熱転写法による有機薄膜作製と有機デバイスへの応用、電気関連学会関西支部連合大会、2008/11/8、京都工芸繊維大学.
- ② Hirotake Kajii, Polarized Organic Light Emitting Diodes Fabricated Using Conducting Polymer Gels by Thermal Printing Method, 14th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2008 International Conference on Science and technology of Emissive Display and Lighting, 2008/9/9、ローマ、イタリア.
- ③ Hirotake Kajii, New Fabrication of Organic Light-Emitting Devices by Thermal Printing Method, IEEE/LEOS Annual 2007, 2007/10/22、フロリダ、アメリカ合衆国.
- ④ 梶井博武、ゲル状導電性高分子の特性と熱転写法による薄膜作製、2007 年秋季第 68 回応用物理学会学術講演会、2007 年 9 月 4 日、北海道工業大学.

〔図書〕(計 1 件)

- ① 梶井博武(分担執筆)、シーエムシー社、次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、2009、pp. 269-274.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www22.casi.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梶井 博武 (KAJII HIROTAKA)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00324814

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者