

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 15日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350102

研究課題名（和文） 三重項発光高分子エレクトロルミネッセンス素子における発光効率決定因子の解明

研究課題名（英文） Investigation of determining factors for luminance efficiency in polymer electroluminescence and phosphorescence devices.

研究代表者

藤田 克彦 (FUJITA KATSUHIKO)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号：20281644

研究成果の概要（和文）：

有機エレクトロルミネッセンス(EL)では、電子準位の異なる有機薄膜を積層したり、三重項発光中心を導入することで発光量子効率を飛躍的に向上させることができる。低分子系有機 EL では高効率化材料設計指針の解明が進んでいるが、湿式プロセスによる高分子半導体を用いた EL 素子では、構造制御の難しさからこれらの解明はほとんど進んでいない。本研究では湿式プロセスでの有機 EL の高性能化指針を得ることを目的とし、超希薄溶液濃縮スプレー (ESDUS) 法による有機半導体の膜厚方向の成分分布制御と高分子 EL の高効率化指針を得ることを目指した。ポリチオフェンに対しフラーレン誘導体をドーピングした薄膜について、ドーピング領域と無ドーピング領域を膜厚方向に 20nm で制御した薄膜を作成、電子デバイス応用が可能な品質であることを、太陽電池を作成することで示した。次に、発光性ポリマー F8BT 薄膜中に赤色発光色素ナイルレッドを 20nm 単位で制御したドーピングを施し、高分子 EL での発光領域が膜内で従来考えられていたものより広いことを示した。

研究成果の概要（英文）：

In organic electroluminescence (EL), the quantum efficiency can be improved by stacking an organic thin film with different electron level, and introducing the phosphorescence emission center. The improvement in the device performance has been achieved through the investigation of the relation between film structure and device characteristics in small molecule based ELs where the distribution of materials can be controlled by the vacuum deposition. However, it has not been revealed yet that the relation in polymeric semiconductor based ELs prepared by wet processes due to the lack of the way to control the structural of the films. In this study we developed the control method of polymer film structure to realize high performance organic EL in wet processes, Evaporative Spray Deposition using Ultradilute Solution (ESDUS). It aimed to establish the technology that precisely doped the low molecular such as the phosphorescent dyes at a specific position with respect to the film thickness. The thin film where the area of a doped and a non-doped in 20 nm was controlled was applied for a photovoltaic device and it was shown that the film quality was good enough for device usage. Next, it was shown that the red fluorescent, Nile red, was incorporated in emitted light polymer F8BT thin film in 20 nm, and the emitting region in polymer EL was wider than expected so far.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,900,000	3,270,000	14,170,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

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：(1)有機 EL (2)超薄膜 (3)有機半導体 (4)ディスプレイ(5)ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

有機 EL は次世代 TV や照明として位置づけられている。現在は真空蒸着を用いた低分子系材料による素子が用いられているが、今後の大型化を展望すると湿式プロセスによるパネル作製が可能な高分子系材料の利用が広がっていくと考えられる。有機 EL においては、正極・負極から注入されたキャリアが再結合することによって生成する励起子が輻射失活することで発光に至るが、通常の蛍光材料では 1/4 の割合でしか生成しないといわれる一重項励起子しか発光に利用できない。3/4 の割合で生成する三重項励起子を利用できる Ir 錯体を代表とする三重項発光材料が開発され、有機 EL の発光効率は一躍的な向上を示した。(M.A. Baldo et.al. Nature 347, 539, 1998) これまでに低分子系材料を用いた有機 EL においては、三重項発光材料の分布を精密に制御し、励起子ブロック層やキャリアブロック層を積層することで内部量子効率をほぼ 100%とする素子のデザインが確立されている。(C. Adachi et.al. J. Appl. Phys. 90, 5048, 2001)。高分子材料においても、三重項発光中心を高分子材料にブレンドしたり、高分子側鎖へ（ペンダント型）、あるいは主鎖に（主鎖型）導入することで一重項発光の素子を上回る効率を実現している。しか

し、これら三重項発光中心を導入した高分子 EL の量子効率は一重項発光材料に及ばないのが現状で、メカニズムの解明も進んでいない。一重項発光材料での発光効率は低分子系素子を凌ぐ素子が実現されていることから、高分子半導体そのものに問題があるわけではなく、プロセス上、あるいは素子構造上の問題であると考えられる。すなわち、①高分子系では正負キャリアのバランスをとるためのキャリア阻止層や、発光領域を規制するためのエネルギー障壁などを精密に配した多重積層構造を作製することが困難であること。②三重項発光中心である Ir 錯体は高分子材料との相溶性が低く、ブレンドした状態では凝集してしまい濃度消光等の別の問題が生じること。以上二つが主な原因であると考えられる。 dendritic の内部に発光中心を入れ、凝集を抑える工夫をすることで発光効率が増すことも報告されており (W.S. Huang et. Al. Org. Electr.9, 557, 2008)、発光中心の凝集抑制が材料開発の主眼におかれている。

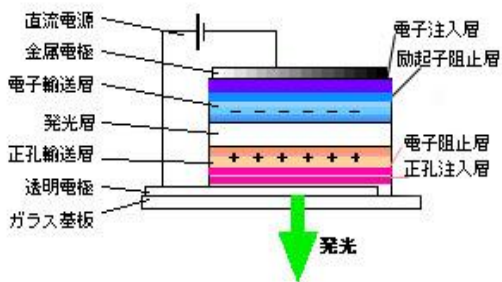


図 1. 典型的な低分子系有機 EL 素子の

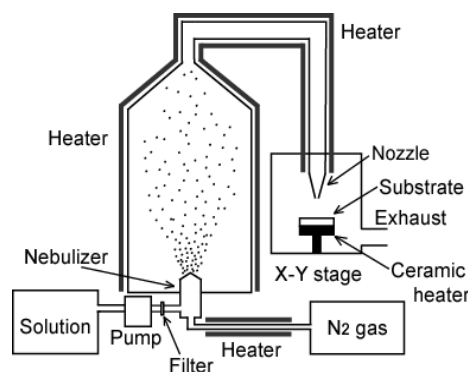


図 2. ESDUS 装置概略

我々はこれまでに、高分子デバイス製造法として Evaporative Spray Deposition using Ultra-dilute Solution (ESDUS)法を開発し

てきた (図 2)。この方法は超希薄溶液を極微粒子として空中に噴霧し、気相中で溶媒を気化させてから基板に堆積させるため、下層を溶解させることなく積層型高分子デバイスを任意の高分子の組み合わせで作成できる。難溶性材料も素子化することができるなどの特徴をもつ素子作製プロセスである。

2. 研究の目的

高分子有機 EL の高性能化を図るためには、三重項発光色素などの低分子発光色素を発光領域に限定してドーピングする技術を開発する必要がある。その上で、分子の凝集構造を制御し、発光効率などの素子特性との相関を明らかにする。従って、本研究の目的は (1) 高分子半導体の薄膜構造が発光効率に与える影響を調べる。(2) 低分子色素を位置制御してドーピングする技術を確立し、素子特性との相関を調べる。という二点である。

3. 研究の方法

(1) 高分子半導体の薄膜構造と発光効率の相関

Poly(9,9'-dioctylfluorene)、F8、の薄膜はアモルファス相、液晶相、 α 相、 β 相といった薄膜相を示すことが知られている。これらの薄膜相の構造は X 線解析により明らかにされており、それぞれ異なる吸収スペクトル、蛍光スペクトルを与えるため、分光学的に区別できる。ESDUS 法により F8 の薄膜を調製し、その薄膜構造と素子特性の相関を明らかにする。

(2) 低分子色素のドーピング位置制御

① 低分子混合層と高分子単成分層の積層技術の確立

低分子/高分子半導体混合層と高分子単成分層を ESDUS 法で積層し、その積層膜が素子応用可能な品質を有していることをしめすために、フラーレン誘導体 PCBM とポリチオフェンを使用してバルクヘテロ型太陽電池を作成した。ポリチオフェン単成分層を膜厚を変えて積層することで太陽電池特性がどのように変化するかを調べた。

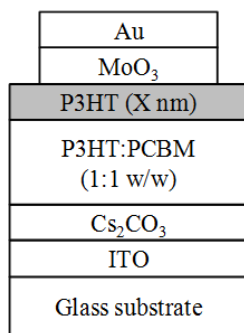


図 3 積層型バルクヘテロ太陽電池構造
素子 A,B,C,D : X=0,10,20,30 nm

② 低分子発光色素のドーピング位置制御

高分子緑色発光材料 F8BT に赤色蛍光色素 Nile red をドーピングすることでエネルギー移動が生じ、緑発光は消光され、赤発光のみが観測されるようになる。Nile red ドープ層の厚みを 20nm ずつ厚くした素子を ESDUS 法で調製した。この薄膜の PL スペクトルと EL スペクトルを比較することで、高分子有機 EL の発光領域が膜内でどの程度広がっているのかを評価した。

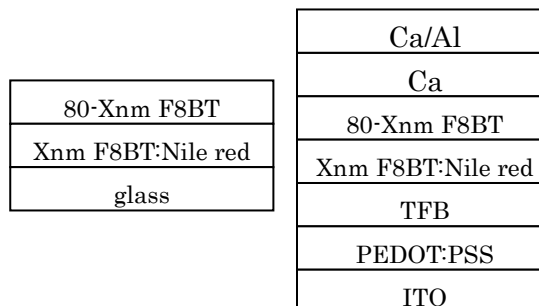


図 4 ドーピング層の厚み Xnm をもつ位置制御薄膜 (左) とその有機 EL 素子構造 (右) (R0, R20, R40, R60, R80: X=0, 20, 40, 60, 80 nm)

4. 研究成果

(1) 高分子半導体の薄膜構造と発光効率の相関

F8 (Mw: 220, 000) の溶液からスピコート法と ESDUS 法でそれぞれ薄膜を作成したところ、スピコート法では、製膜直後にアモルファス相を、加熱や溶媒蒸気暴露などの処理により、ネマチック相を経て α 相を示すようになった。これに対して、5 ppm THF 溶液から ESDUS 法で作製された直後の薄膜の蛍光スペクトルは β 相のものと一致した。

ESDUS 過程のエアロゾル状態での蛍光スペクトルも同様の蛍光スペクトルを示した。薄膜相でのスペクトルの違いはコンホメーション変化に基づく有効共役長の変化であると考えられる。ESDUS 噴霧器からの距離を変えて蛍光スペクトルを測定したところ、直後ではアモルファス相からネマチック相に近いピーク位置であるが、60cm においてほとんど β 相のピーク位置と同じところまでレッドシフトすることがわかった。このことから溶媒が気化していく過程でコンホメーション変化がおこることがわかる。 β 相では主鎖が伸びきりコンホメーションをとることが報告されており、ESDUS 法では伸びきり構造をとりやすく、そのまま薄膜になっていくものと考えられる。

F8 の ESDUS 膜は発光効率および正孔移動度はスピコート膜に比べ顕著に高い値を示した。これらは伸びきり構造を取ることに伴って消光サイトとなる分子鎖のキックが減少したこと。分子間のパッキングが向上し、

電子ホッピングが容易になったためと考えられる。すなわち、ESDUS 法での製膜は同じ材料を使用しても高い素子性能が得られることを示しており、素子作成プロセスとしても意義深い。

(2) 低分子色素のドーピング位置制御

① 低分子混合層と高分子単成分層の積層技術の確立

ポリチオフェン単成分層の厚み $X=0,10,20,30$ nm と変化させて素子 (A~D) を作成した。有機層の 520nm での吸光度は X に応じて上昇し、積層が行われていることがわかった。有機太陽電池の特性パラメータは $B(X=10\text{nm})$ で最も高い特性を示した。

(Table 1)

単成分層は活性層で発生した電子を電極界面で阻止する役割をもつが、アクセプターとなる PCBM がいないためこの部位で吸収された光は光電変換に寄与しない。従って、電子阻止能を持つ範囲で最も薄くするのが効果的である。ここで 10nm の厚さで最適な値を示していることは、この厚さで電子阻止層として充分機能していることを示しており、ESDUS 法で 10nm の連続膜を積層できていることを示唆している。

Table 1. Photovoltaic characteristics of A-D

Device	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)	R_{sh} (Ω cm ²)	R_s (Ω cm ²)
A	0.51	9.08	53	2.45	1223	4.0
B	0.53	9.51	55	2.75	1816	4.2
C	0.53	9.09	49	2.38	1618	3.6
D	0.50	9.05	46	2.10	1027	3.8

② 低分子発光色素のドーピング位置制御

$X=0\sim 80$ での薄膜の PL スペクトル(図 5) は F8BT 単成分のスペクトルと Nile red ドープ層由来のスペクトルの膜厚に比例した和スペクトルにほぼ一致し、設計通りの積層ができていたことを示した。

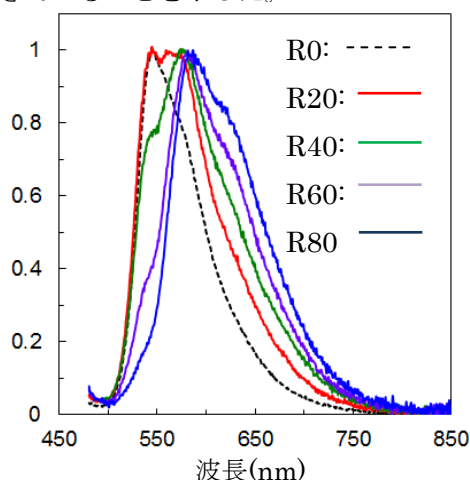


図5 F8BT:Nilered ドーピング膜の PL スペクトル

R0~R80 を用いた有機 EL 素子の EL スペクトルはそれぞれ印加電圧によらず形状が変化しない。EL スペクトルは電極による反射光との干渉により変化し、発光領域が移動する場合は形状が変わることが知られているので、この結果は発光領域が電圧に依存しないことを示している。また EL スペクトルの形状は R0-R80 の全てで PL スペクトルにほぼ一致した。このことは積層型高分子 EL では発光領域が F8BT 層全体に広がっていることを強く示唆している。低分子の積層型有機 EL では発光領域が正孔輸送層/発光層の界面近傍の数 nm の極めて狭い領域に限定されていることが知られている。これまで、高分子有機 EL でも同様であろうと考えられていたが、今回の結果は従来の考え方を覆す興味深いものとなった。膜内に広がった高分子鎖のどこかにキャリアが注入されると分子内で速やかに再結合し、発光に至ると考えられる。主鎖共役型の高分子半導体は分子間のキャリア移動に比して、分子内のキャリア移動は顕著に速いと推測されるが、高分子デバイスでこのことを反映した現象が初めて捉えられたものと考えている。

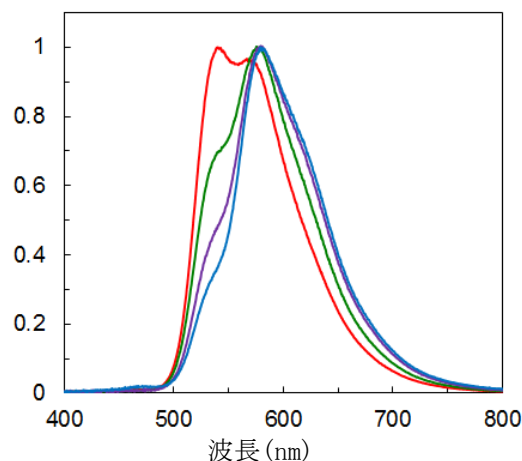


図6 R20-R80 の EL スペクトル

(3) まとめ

従来の湿式プロセスでは不可能であった膜厚方向の成分分布制御を ESDUS 法を用いることで可能にし、高分子薄膜に 20nm の位置精度でドーピングを施す技術を確立した。このことにより、従来、低分子有機 EL と同様のキャリア再結合→発光メカニズムを考えていたが、高分子デバイスでは桁違いに速い分子内キャリア移動と分子の広がりを見出した新たな素子駆動メカニズムの解析が必要であることを初めて明らかにした。このことは今後、プリントドエレクトロニクスなど湿式プロセスによる素子製造の広がりに伴って極めて重要な知見となるであろう。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

① Kawanami A, Fujita K,
Inverted Organic Photovoltaic Cells
having Stacked Structure of a Bulk
Heterojunction Layer and a Donor Layer
J. Photopolym. Sci. Technol.

査読有 24 巻 2011, 321-324

② Shakutsui M, Iwamoto T, Fujita K
Bulk-Heterojunction Photovoltaic Cells
with Donor-Acceptor Ratio Varied a cross
the Film Prepared by Evaporative Spray
Deposition Using

Ultradilute Solution Method
JAPANESE JOURNAL OF APPLIED
PHYSICS

査読有 49 巻 2010, 060207-060211

③ Morioka R, Yasui K, Ozawa M, Odoi K,
Ichikawa H, Fujita K

Anode Buffer Layer containing Au
Nanoparticles for High Stability Organic
Solar Cells

J. Photopolym. Sci. Technol.

査読有, 23 巻, 2010, 313-316

④ Shakutsui M, Matsuura H, Fujita K

Improved efficiency of polymer
light-emitting diodes by inserting a
hole transport layer formed without
thermal treatment above glass transition
temperature

Organic Electronics

査読有, 10 巻, 2009, 834-842

⑤ Aoki Y, Shakutsui M, Fujita K,

Stacking layered structure of polymer
light emitting diodes prepared by
evaporative spray deposition using
ultradilute solution for improving carrier
balance

Thin Solid Films

査読有, 518 巻, 2009, 493-496

[学会発表] (計 17 件)

① 上田 紘平, 藤田 克彦
2 種類のドナーポリマーと PCBM によるバ
ルクヘテロ接合太陽電池
第 59 回応用物理学関係連合講演会
2012/3/15, 早稲田大学 (東京都)

② 松岡 健一, 松浦 大海, 藤田 克彦
 π 共役系高分子薄膜の調製法と発光特性
との相関
第 60 回高分子討論会, 2011/9/30, 岡山
大学

③ 川浪 明土, 藤田 克彦
ドナー・アクセプタの分布制御された Inve
rted型バルクヘテロ接合有機太陽電池
第60回高分子討論会, 2011/9/29, 岡山大

学(岡山)

④ Akito Kawanami, Katsuhiko Fujita
Inverted organic photovoltaic cells
having a bulk heterojunction layer and
a P3HT layer

The 3rd Asian Symposium on
Advanced Materials(ASAM3)
2011/9/21 九州大学 (福岡県)

⑤ Dan Wan, Katsuhiko Fujita
The Performance Improvement in
OLEDs by Employing an
Hyper-branched Polymer Protecting Au
Nanoparticle Layer

KJF International Conference on
Organic Materials for Electronics and
Photonics (KJF2011), 2011/9/17, 慶州
HYUNDAI Hotel (大韓民国)

⑥ 川浪 明土, 藤田 克彦
Inverted型バルクヘテロ接合有機太陽電
池でのドナー・アクセプタ分布制御
第 28 回国際フォトポリマーコンファ
レンス, 2011/6/24 千葉大学 (千葉県)

⑦ 藤田 克彦, 相根 浩二, 野田 武史
ESDUS 法による作成した有機薄膜デバ
イス
第 71 回 応用物理学学会学術講演会
2010/9/14, 長崎大学 (長崎市)

⑧ 藤田 克彦, 森岡 諒, 岩本 匡, 野田
武史, 赤對 真人
ESDUS 法による有機デバイスの作成
電気学会 誘電・絶縁材料研究会,
2010/7/29

帝人先端技術開発センター (山口県岩
国市)

⑨ 松浦 大海, 藤田 克彦
ESDUS 法による色素ドーブ高分子薄膜
の調製
第 47 回化学関連支部合同九州大会
2010/7/10, 九州国際会議場 (北九州市)

⑩ Katsuhiko Fujita
Polymer Thin Films for the Devices
Prepared by ESDUS
International Conference on Science
and Technology of Synthetic Metals
2010 (ICSM2010) 2010/7/8, 京都国際会
館 (京都府)

⑪ Katsuhiko Fujita, Takeshi Noda, Kouji
Sagane
Preparation of a polyfluorene film by
ESDUS
第 59 回高分子学会年次大会, 2010/5/26
パシフィコ横浜 (横浜市)

⑫ 藤田 克彦
超希薄溶液濃縮スプレイ法(ESDUS)に
よる有機ELの作成
日本化学会第90回春季年会

- 2010/3/27, 大阪市立大学
- ⑬ 森岡諒・安井圭・小澤雅昭・大土井啓祐
・市川央・藤田克彦
高安定性有機太陽電池を目指した電極界面修飾
第71回応用物理学会学術講演会
2010/3/18, 東海大学
- ⑭ 藤田克彦
Evaporative Spray Deposition using
Ultradilute Solution (ESDUS)法で調
製した高分子薄膜とその有機デバイスへ
の応用
応用物理学会九州支部講演会,
2009/11/22 ,熊本大学
- ⑮ Katsuhiko Fujita, Masato Shakutsui ,
Hiromi Matsuura
Polymer Light Emitting Diodes prep
ared by Evaporative Spray Depositi
on using Ultradilute Solution (ESDU
S)
1st FAPS polymer Congress
2009/10/22, 名古屋国際会議場
- ⑯ Koji Sagane, Masato Shakutsui, Kat
suhiko Fujita
Polymer Field Effect Transistors pre
pared by Evaporative Spray Depositi
on using Ultradilute Solution
Solid State Devices and Materials
2009
2009/10/9, 仙台国際ホテル
- ⑰ 野田武史・相根浩二・藤田克彦
ESDUS 法で製膜したポリフルオレン薄
膜の構造と FET 特性
第 70 回応用物理学会学術講演会
2009/9/9, 富山大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 光電変換素子

発明者: 藤田克彦、川浪明土、三宅邦明

権利者: 九州大学、住友化学

種類: 特許

番号: 特願 2012-042118

出願年月日: 2012/2/28

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田克彦 (FUJITA KATSUHIKO)

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

研究者番号: 20281644

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし