

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651107

研究課題名（和文） 共役系高分子の単一分子電界発光計測

研究課題名（英文） Electroluminescence of single conjugated polymer chains

研究代表者

VACHA Martin (Vacha Martin)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50361746

研究成果の概要（和文）：

次世代有機エレクトロニクスで応用が期待されている共役系高分子を相分離ブロック共重合体が形成するナノシリンダー構造にドーブし、そのハイブリッド薄膜を発光層として有機電界発光デバイスで用いた。ポリフルオレン誘導体の共役系高分子の電界発光スペクトルの1分子レベルでの研究を行い、共役系高分子の構造と光物理的特性の関係を解明した。

研究成果の概要（英文）：

Individual chains of conjugated polymers were incorporated into vertical cylinders of phase-separated block copolymers. The hybrid thin films were used in organic electroluminescent devices to study electroluminescence spectra on a single-chain level of a polyfluorene derivative and to clarify the relationship between conformation and photophysical properties of conjugated polymers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：1分子科学・有機EL素子

1. 研究開始当初の背景

共役系高分子は、光・電子デバイス材料などとしての応用が期待されている。中でも分子の光吸収・エネルギー移動・発光といった一連の光物理プロセスは、デバイスの性能を決定する要素として特に重要である。ポリマー鎖の光物性はコンフォメーションと強い相関があるといわれている。この相関を特定す

るには、コンフォメーションは同じ試料中であつても個々の分子で異なるため、個々の分子のコンフォメーションを特定し、その分子の光物性を調べる必要がある。本研究では、単一分子分光法を用い、一本の共役系高分子鎖におけるナノスケール構造（コンフォメーション）と光物理的特性および電界発光特性（エレクトロルミネッセンス、EL）の関係を

調べることによって、デバイスのデザインなどに貴重なフィードバックが得られることを期待している。

2. 研究の目的

本研究では、高分子系の有機電界発光デバイス (OLED) の発光層になる共役系高分子薄膜のナノスケール構造と光物理的特性および電界発光特性の関係を調べることを目的にしている。単一分子分光法を用い、共役系高分子鎖のコンフォメーションを制限し、高分子一本鎖の EL 特性及び蛍光 (PL) 特性を測定し、構造と光・電気的特性の関係を 1 分子レベルで明らかにする。

3. 研究の方法

研究方法として、以前開発に成功した単一分子 EL 分光を用いる。高分子一本鎖のコンフォメーション制限のため、相分離ブロック共重合体が形成する一次元ナノシリンダー構造をテンプレートとして利用し、ナノシリンダーに共役系高分子が伸びた状態でドーブされたハイブリッド薄膜を用いる。

4. 研究成果

ハイブリッド薄膜作成

ハイブリッド薄膜の作成に 2 種類のドーブ法を検討した。ポストドーブ方法では、自立ブロック共重合薄膜を用い、濃度勾配の効果で共役系高分子がナノシリンダーに拡散させることを計画した。しかし、この方法では分子量の小さい高分子鎖しかシリンダーに入らないことが分かった。一方、図 1 のようにプレドーブ方法では共重合体と共役系高分子の混

合溶液から薄膜を作成し、アニーリング後にシリンダーの中に共役系高分子が存在することを確認した。共役系高分子として親水性のポリフルオレン系誘導体 (PEO-PF) やポリフェニレンビニレン系誘導体 (MPS-PPV) を用いてハイブリッド薄膜作成に成功した。このようなハイブリッド膜を単層型 OLED デバイスで発光層として使用し、OLED の動作を確認した。極めて低い共役系光分子のドーブ濃度でも、共役系高分子が EL 発光することが分かった。

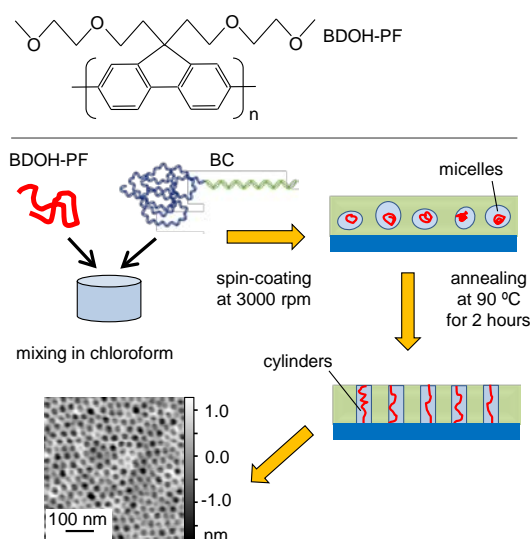


図 1

単一分子 EL 測定

ブロック共重合体—共役系高分子のハイブリッド薄膜を用い、高分子コンフォメーションによる EL 及び蛍光 (PL) 特性を調べた。ハイブリッド膜を発光層として用い、蛍光顕微鏡下で測定できる単層型 OLED デバイスを図 2 のように作成した。検討した 2 種類の共役系高分子のうち、親水性のポリフルオレン系誘導体 (PEO-PF) は EL の強度は十分強く、一分子レベル濃度でも EL が検出できた。

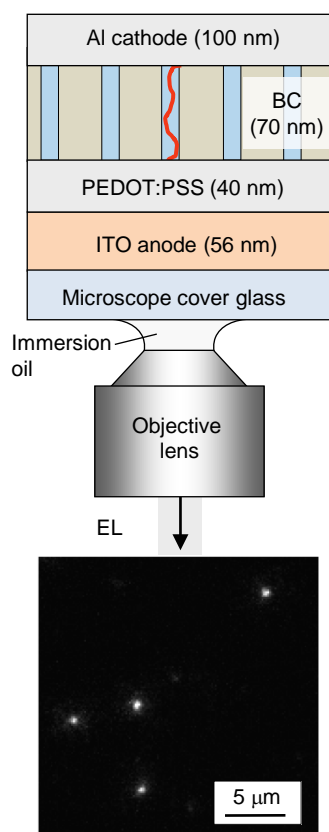


図 2

上記の素子を用い、個々の PEO-PF 高分子鎖からの EL スペクトル測定を行なった。結果の例を図 3 で示す。同じ分子の PL スペクトルと比較すると、EL スペクトルのピークが長波長にシフトしていることが分かる。これが、ポリフルオレン系の OLED で課題になっているグリーンバンド発光の現象である。このグリーンバンド発光に更に注目し、単一高分子鎖の測定からそのグリーンバンドは少なくとも 2 種類の異なるスペクトルタイプ、即ち 430 nm と 560 nm の間にピープがある振動構造を持つタイプ、そして 500 nm と 580 nm の間にピープがある振動構造がないタイプからなっていることが分かった。

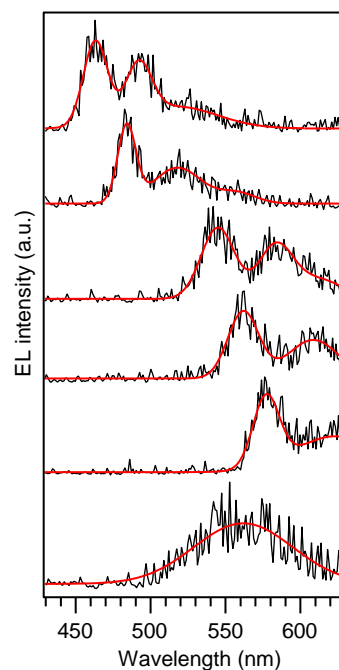


図 3

スペクトルの形状とピークの分布の他に、35%の高分子鎖が測定中にスペクトル変化（ジャンプ）が起こったことが分かった。図 4 で代表的なデータを示す。

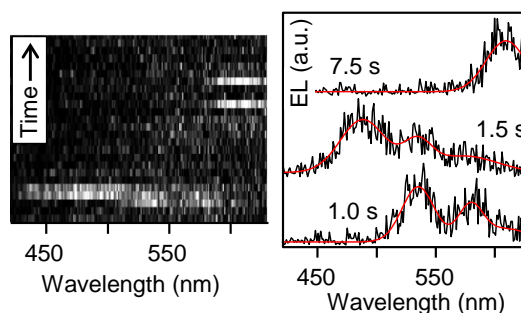


図 4

今まで、グリーンバンド発光の原因として、エキシマー発光とケトン欠陥が挙げられていたが、上記の本研究のデータ、即ちスペクトルの振動構造及びスペクトルの時間変化から、両者の可能性は否定できる。グリーン

バンドの発光の原因として新たに基底状態の会合体を提案したが、その原因を確定するには、単一高分子鎖の PL スペクトル測定よびその変化の研究が必要であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

B. X. Dong, Y. Honmou, H. Komiyama, S. Furumaki, T. Iyoda and M. Vacha:
Conjugated polymer chains confined in vertical nanocylinders of a block-copolymer film: preparation, characterization and optoelectronic function. *Macromol. Rapid Commun.* 34, 2013, 492-497 査読有

[学会発表] (計 2 件)

本望 圭紘、ドン シュン バン、大澤 祐太、羽渕 聡史、込山 英秋、波多野 慎悟、彌田 智一、VACHA Martin: 共役系高分子-ブロックコポリマーハイブリッド材料の作製及び光物性の評価 (ポスター発表)。2012 年光化学討論会、2012 年 9 月 12 日-14 日、東京工業大学

本望 圭紘、大澤 祐太、羽渕 聡史、波多野 慎悟、彌田 智一、VACHA Martin: 共役系高分子-ブロックコポリマーハイブリッド材料の作製及び光物性の評価 (ポスター発表)。2011 年光化学討論会、2011 年 9 月 6 日-8 日、宮崎コンベンションエリア

6. 研究組織

(1) 研究代表者

V A C H A M a r t i n (Vacha Martin)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号 : 50361746