

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550244

研究課題名(和文)電界発光特性を有するりん光ハイブリッド薄膜の創製

研究課題名(英文)New fabrication of electrophosphorescent hybrid thin films

研究代表者

渡瀬 星児(Watase, Seiji)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究主任

研究者番号：60416336

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：電界発光特性を有するりん光ハイブリッド薄膜の創製を目指して、シルセスキオキサンをホスト材料として有機化合物や発光性金属錯体とのハイブリッド化について検討した。その結果、カルバゾールの導入によりシルセスキオキサンにホール輸送性を付与することに成功した。また、このシルセスキオキサンに発光性金属錯体をハイブリッド化した薄膜では、シルセスキオキサンが増感剤として働くことで発光を増強できることがわかった。さらに、この薄膜を発光層に用いた素子が電界発光を示すことを確認した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a hybrid thin film having electroluminescent property, hybridization of silsesquioxane by the introduction of the organic compounds and/or luminescent metal complexes had been studied. As a result of this research, hole transporting silsesquioxane had been successfully synthesized by the introduction of carbazole group. The silsesquioxane with carbazole group plays a role as a sensitizer for the hybridized luminescent metal complex, showing enhanced luminescence. Furthermore, the device using such luminescent hybrid thin film as a luminescent layer showed electroluminescence derived from metal complex hybridized in silsesquioxane.

研究分野：ハイブリッド材料

キーワード：シルセスキオキサン 有機無機ハイブリッド 金属錯体 カルバゾール 電界発光 りん光材料 薄膜  
材料 ソルゲル反応

## 1. 研究開始当初の背景

重金属元素の錯体は相対論効果に基づくスピン-軌道相互作用によって強いりん光発光を示し、有機電界発光素子の発光層に用いると蛍光色素よりも高効率発光が期待できることから、次世代の発光デバイスには欠かせない材料として注目を集めている。しかし、実用的利用に向けて、三原色の中でも特に青色および赤色りん光性金属錯体の発光効率の向上、金属錯体を分散するホスト材料の開発、安価な塗布法による薄膜形成技術の開発、酸素や湿気に対するバリア性や排熱性などの改善による素子の長寿命化、などが課題となっている。特に、ホスト材料の探索は、昇華により製膜が可能なく一部の金属錯体を除く、大半の発光性金属錯体に応用の可能性を拓くことになるため重要な課題の一つである。

申請者はこれまでに、重金属元素を中心金属とする金属錯体として、種々の金錯体や希土類錯体を合成し、これを配位結合または分子間相互作用を利用して、高耐久性で塗工性に優れたケイ酸系高分子材料であるシルセスキオキサンとハイブリッド化する方法について検討をしてきた。そして、簡便な塗布プロセスによって、均一なりん光ハイブリッド薄膜を形成できること、それらの薄膜が固体で希釈された状態になっていることにより濃度消光が抑制され、凝集状態である結晶粉末状態よりも高い発光効率を示すことなどを明らかにするなど、シルセスキオキサンのホスト材料としての可能性について検討を進めてきた。次なる課題は、シルセスキオキサンを母体とするそれなりん光ハイブリッド薄膜を電界発光素子の発光層に応用することであり、そのためには従来は絶縁体であると考えられてきたシルセスキオキサン薄膜への電気特性の付与ならびに向上が不可欠である。

そこで、これまでに金属錯体のハイブリッド化に用いてきた考え方や技術を応用して、金属錯体と同時にホールや電子を輸送する能力を有する有機化合物を、化学結合や相互作用を巧みに利用して分子レベルで共ハイブリッド化することにより、発光特性と半導体特性の付与と、そのハイブリッド薄膜を用いたハイブリッドりん光電界発光素子の創製について検討を行うこととした。

## 2. 研究の目的

本研究では、トリアルコキシシランのゾルゲル反応によって合成されるシルセスキオキサンに、ホールまたは電子輸送性を示す化合物をハイブリッド化したハイブリッド半導体の創製と、これに発光性金属錯体を共ハイブリッド化したりん光ハイブリッド薄膜を発光層とするハイブリッド電界発光素子の構築を目的とする。そのために、シルセスキオキサンをはじめとするケイ酸系高分子

とホールまたは電子輸送能を有する化合物を、化学結合や分子間相互作用などを利用して分子レベルまたはナノレベルでハイブリッド化する方法と、発光性金属錯体との共ハイブリッド化方法について検討を行うとともに、共ハイブリッド化が薄膜の電気特性や発光特性に及ぼす影響・効果を明らかにすることを目的として検討を行った。

## 3. 研究の方法

シルセスキオキサンにりん光発光性金属錯体をハイブリッド化したりん光ハイブリッド薄膜に電界発光特性を付与し、これを発光層とする電界発光素子の構築を目指して以下の方法で検討を行った。

シルセスキオキサンへの電気特性の付与については、ホールまたは電子輸送性を有する低分子有機化合物とシルセスキオキサンとをクリック反応などを用いた化学結合の形成または分子間相互作用を用いてハイブリッド化する方法について検討を行った。

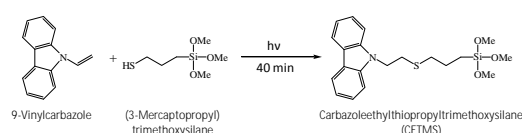
得られたハイブリッド薄膜を別途作製した半導体薄膜上に塗布積層することでPN接合の形成を試み、電極を形成して素子化した。この素子を用いてダイオードの整流特性を評価することでハイブリッドの半導体特性の確認を行った。

さらに、このハイブリッド薄膜を用いて電界発光素子を構築し、電界発光特性の評価を行うとともに、半導体特性を付与したハイブリッドにりん光発光性金属錯体を共ハイブリッド化する方法について探索し、これを発光層とする電界発光素子の構築と、その発光特性について検討を行った。

## 4. 研究成果

### (1) シルセスキオキサンへの半導体特性の付与

シルセスキオキサンに有機半導体を分子レベルでハイブリッド化したハイブリッド半導体の作製を目指して検討を行った。電気特性の付与が目的であるため、副生成物が生成しにくい単純な反応で、かつ、不純物の原因となりうる触媒や反応試剤を用いなくても反応が進行する反応系を利用することが望ましいことから、光または熱により容易に反応が進行するクリック反応の一つであるチオール-エン反応を利用することとした。ホール輸送性を示すことが知られているピニルカルバゾール基とチオール基を有するトリアルコキシシランを無溶媒、無触媒で混合し、UV光を照射するだけで、目的とするカルバゾールを導入した新しいトリアルコキシシランを合成することに成功した(スキーム1)。



## スキーム1 チオール-エン反応を用いたトリアルコキシシランへのカルバゾールの導入

引き続き、このトリアルコキシシランを酸触媒、水の存在下で加水分解、重縮合反応を行い、化学結合によりカルバゾール基をハイブリッド化したシルセスキオキサン (PCTSQ) を合成した (図1)。

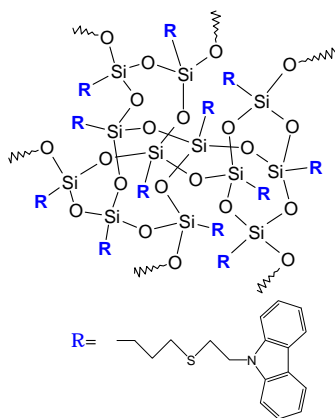


図1 .カルバゾールを導入したシルセスキオキサン (PCTSQ) の構造

別途、透明導電性基板である ITO 上に電解析出法により n 型半導体である酸化亜鉛を形成しておき、この薄膜上に PCTSQ の薄膜を、スピコート法により積層した。さらに、その上に真空蒸着で電極となる金属薄膜を形成して、ダイオード素子を作製した (図2)。

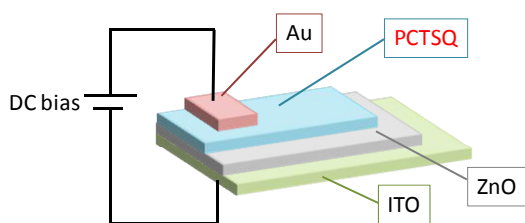


図2 . PCTSQ を用いたダイオード素子

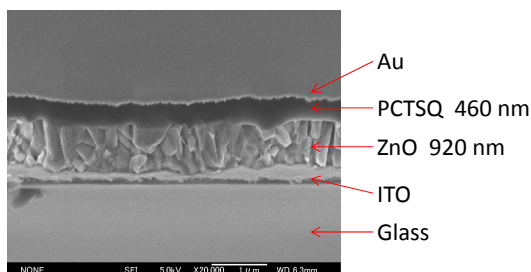


図3 .ダイオード素子の断面FE - SEM像

図3のダイオード素子の断面FE - SEM像を示すように、酸化亜鉛層の膜厚は920 nmでPCTSQ層の膜厚は460 nmであった。この素子の電流-電位特性を調べた。その結果、PCTSQ から酸化亜鉛の方向の一方向にしか電

流を流さない顕著な整流性を示すことがわかった。電流値はPCTSQ薄膜の膜厚に依存して変化し、膜厚が薄いほど大きな電流が流れることが分かった (図4)。

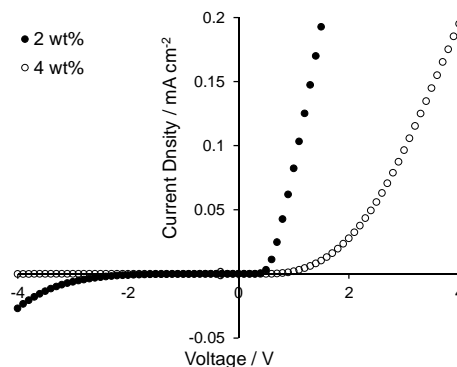


図4 .素子の電流密度 - 電位特性

以上の結果から、PCTSQ は少なくとも酸化亜鉛との接合では p 型半導体特性を示し、界面でPN接合を形成することにより、ダイオード特性を示したものと考えられる。このように、反応に触媒等を用いないチオール-エン反応を利用してホール輸送性を示すカルバゾールをハイブリッド化したことにより、従来は絶縁体として取り扱われていたシルセスキオキサンに簡単に半導体特性を付与できることを明らかにすることができた。

## (2) PCTSQ を発光層とする電界発光素子の作製

ホール輸送性のカルバゾール基を導入したシルセスキオキサン薄膜が p 型半導体特性を示したことから、これを発光層とする電界発光素子の構築について検討を行った。

透明導電性の ITO 基板に当該シルセスキオキサンをスピコートにより製膜し、その上に低分子有機化合物であるBCPまたはTAZ をホールブロック層および電子輸送層

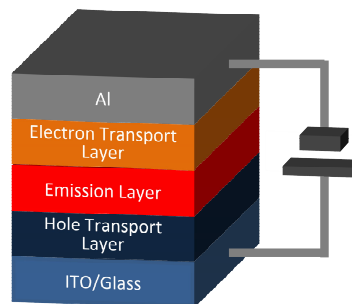


図5 .電界発光素子の構造

として真空蒸着により形成し、さらに電極となる金属を真空蒸着により形成して素子を作製した (図5)。この素子に直流電圧を印加したところ、電圧の上昇とともに電界発光を示し、カルバゾールの発光に帰属できることがわかった (図6)。

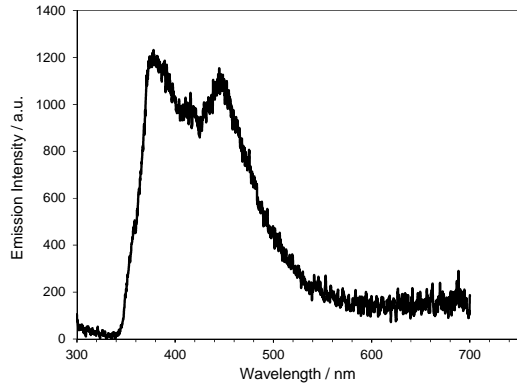


図6．PCTSQの電界発光スペクトル

このことから、シルセスキオキサンにカルバゾールをハイブリッド化した薄膜はp型半導体特性を示すことから、素子に注入されたホールは少なくとも当該シルセスキオキサン内を通して注入され、同時に電子輸送層から供給される電子がカルバゾールで再結合することによって電界発光を示すことがわかった。これらの結果により、シルセスキオキサンがホール輸送性を示すことがあらためて確認されるとともに、PCTSQ自身が電界発光素子の発光層に応用できることを明らかにすることができた。

### (3) PCTSQを増感剤とする固体りん光材料の創出

シルセスキオキサンの有機基と分子間相互作用を介してりん光発光性の金属錯体をハイブリッド化すると、有機基によってハイブリッドの発光特性が著しく変化することをこれまでに報告している。カルバゾールを導入したシルセスキオキサン PCTSQ に金属錯体をハイブリッド化するとどのような影響があるかを調べるために、f-f遷移に由来する特徴的な赤色発光を示すユーロピウム錯体の発光に及ぼす影響について検討した(図7)。

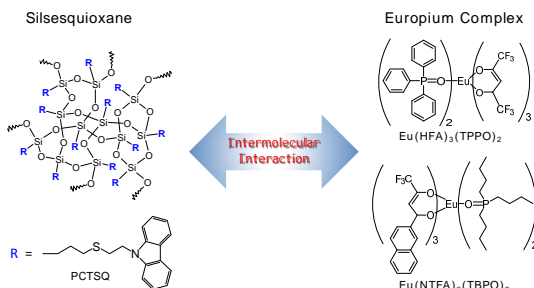


図7．PCTSQとユーロピウム錯体のハイブリッド化

PCTSQとユーロピウム錯体をハイブリッド化すると、ユーロピウム錯体のジケトン配位子の種類によって、カルバゾール基由来

の発光がユーロピウム錯体による消光が起こることがわかった。すなわち、HFA配位子の場合にはカルバゾールの発光は消光されなかったが、NTFA配位子の場合には完全に消光され、ユーロピウム由来の発光のみを示した(図8)。

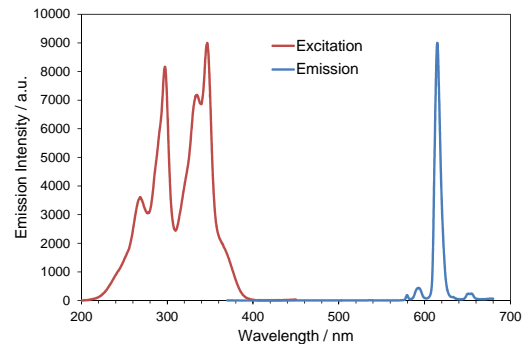


図8．ハイブリッド薄膜の発光スペクトル

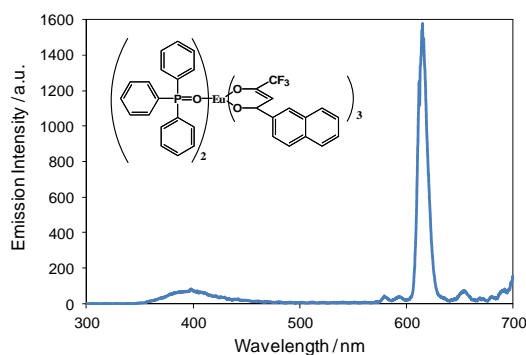
また、ユーロピウムの発光極大波長でモニターした励起スペクトルには、ユーロピウム錯体由来の吸収だけでなくカルバゾール基由来の吸収が重ね合わされた形状であった。このことは、カルバゾール基が吸収した光エネルギーがユーロピウムへとエネルギー移動して発光に変換されていることを示しており、ハイブリッド化することによりPCTSQがユーロピウム錯体の増感剤として働き、ハイブリッド薄膜では見掛け上の吸収断面積が増加する増感発光を示すものと考えられた。これにより、シルセスキオキサンの有機基を選択することで、金属錯体の増感りん光薄膜の作製が可能となり、シルセスキオキサンとのハイブリッド化がユーロピウム錯体をより強く発光させる方法として有効であることがわかった。

### (4) PCTSQを宿主材料に用いて金属錯体をハイブリッド化した薄膜を発光層に用いた電界発光素子の作製

ここまでの検討で、カルバゾールのハイブリッド化によってシルセスキオキサンを半導体化し、さらに、ユーロピウム錯体を共ハイブリッド化することで、ユーロピウムの発光特性が増強されることがわかったので、次にこのハイブリッド薄膜を用いた電発光素子の作製について検討した。

透明導電性のITO基板上にホール注入層として薄くPEDOT:PSS層を形成し、その上にPCTSQとユーロピウム錯体のハイブリッドをスピコートにより積層した。さらにその上に、ホールブロック層および電子輸送層として低分子有機化合物であるTAZを真空蒸着し、最後に電極となる金属を真空蒸着して素子を作製した。この素子に直流電圧を印加していくと、電圧の上昇とともに電流が流れ、その後赤色の電界発光を示した。発光スペクトルからハイブリッド化したユーロピウム錯体由来の電界発光であることがわかった(図9)。





**図9 .ユーロピウム錯体をハイブリッド化した薄膜の電界発光スペクトル**

電界発光でもカルバゾールの発光は観測されず、ユーロピウム錯体によって消光されているものと考えられる。このことは、カルバゾール基上で注入されたホールと電子が再結合して生成した励起状態は速やかにユーロピウム錯体によって消光されることを示しており、ハイブリッド薄膜内においてカルバゾール基が電気エネルギーのメデイエータとして働き、ユーロピウムの電界発光を増強していると考えられた。また、400 nm 付近に弱い電界発光が観測されたが、形状よりカルバゾール由来のものではなく、これは PCTSQ によるホール輸送量に対して、電子注入量が不足しているために、ホールブロック層との界面で TAZ が発光したものと考えられ、ホールと電子の注入バランスを整えることで電界発光特性を向上できるものと考えられた。以上の結果から、電界発光特性を有するりん光ハイブリッド薄膜を創出するとともに、ハイブリッド特有の電界発光機構を明らかにすることができた。

#### 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 6 件)

1) S. Watase, D. Fujisaki, M. Watanabe, K. Mitamura, N. Nishioka, K. Matsukawa, Preparation and Electric Property of Polysilsesquioxane Thin Films Incorporating Carbazole Groups, Chemistry - A European Journal, 20, 12773-12776 (2014)

2) M. Watanabe, Y. Nakamura, T. Shinagawa, S. Watase, T. Tamai, N. Nishioka, K. Matsukawa, Highly c-axis oriented deposition of zinc oxide on an ITO surface modified by layer-by-layer method, Electrochimica Acta, 96, 237-242 (2013)

[学会発表](計 23 件)

1) 渡瀬星児, 山下 毅, 御田村紘志, 東 信

行, 松川公洋: "シルセスキオキサンを光捕捉アンテナとする希土類錯体の増感発光" セスキオキサンの合成と光学特性" 第 33 回無機高分子研究討論会、2014/11/13、東京理科大学(新宿区)

2) 渡瀬星児, 上原淳慈, 下前昌洋, 渡辺充, 御田村紘志, 西岡昇, 松川公洋: "カルバゾールをハイブリッド化したシルセスキオキサンの電氣的性質" 第 63 回高分子討論会、2014/9/25、長崎大学(長崎市)

3) 渡瀬星児: "シルセスキオキサンと金属錯体のハイブリッド化によるりん光薄膜の作製" 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、2014/9/9、鹿児島大学(鹿児島市)

4) Seiji Watase, Koji Mitamura, Kimihiko Matsukawa: "Synthesis and Electric Property of Polysilsesquioxane Thin Film Incorporated with Carbazole Group" The 17th International Symposium on Silicon Chemistry, 2014/8/5, Technical University Berlin, Germany

5) Seiji Watase, Koji Mitamura, Kimihiko Matsukawa: "Phosphorescent Properties of Polysilsesquioxane Containing Gold Complex" International Symposium on Polymeric Materials Based on Element-Blocks, Kyoto Institute of Technology (kyoto city), 2014/5/31

6) 渡瀬星児, 上原淳慈, 城美耶子, 渡辺充, 御田村紘志, 西岡昇, 松川公洋: "シルセスキオキサンを光捕捉アンテナとするハイブリッド薄膜の発光挙動" 第 63 回高分子学会年次大会、2014/5/30、名古屋国際会議場(名古屋市)

7) 渡瀬星児, 藤崎大樹, 渡辺充, 御田村紘志, 西岡昇, 松川公洋: "シルセスキオキサンとのハイブリッド化によるユーロピウム錯体の増感発光" 第 32 回無機高分子研究討論会、2013/11/7、東京理科大学(新宿区)

8) 渡瀬星児, 藤崎大樹, 渡辺充, 御田村紘志, 西岡昇, 松川公洋: "元素ブロックとしての金属錯体を組み込んだハイブリッド薄膜の電界発光" 第 62 回高分子討論会、2013/9/13、金沢大学(金沢市)

9) Seiji Watase, Koji Mitamura, Kimihiko Matsukawa: "Phosphorescence properties of silsesquioxane-gold hybrid thin films" XVII International Sol-Gel Conference, 2013/8/29, Melia Castilla Hotel (Madrid, SPAIN)

10) 渡瀬星児, 藤崎大樹, 狩生和希, 渡辺充,

御田村紘志、西岡昇、松川公洋: "金属錯体をハイブリッド化したりん光シルセスキオキサン薄膜の電界発光" 第 62 回高分子学会年次大会、2013/5/29、京都国際会館(京都市)

11) 渡瀬星児、村田健太郎、藤崎大樹、渡辺充、御田村紘志、西岡昇、松川公洋: "シルセスキオキサンにハイブリッド化した金錯体の発光挙動" 第 31 回無機高分子研究討論会、2012/11/9、東京理科大学森戸記念館(新宿区)

12) 渡瀬星児、藤崎大樹、渡辺充、品川勉、御田村紘志、西岡昇、松川公洋: "カルバゾール基を導入したシルセスキオキサンを用いたダイオードの作製" 第 61 回高分子討論会、2012/9/19、名古屋工業大学(名古屋市)

13) 渡瀬星児、村田健太郎、藤崎大樹、渡辺充、御田村紘志、西岡昇、松川公洋: "三配位型金(I)錯体をハイブリッド化したシルセスキオキサン薄膜の発光挙動" 第 61 回高分子学会年次大会、2012/5/29、パシフィコ横浜(横浜市)

〔図書〕(計 1 件)

1) 松川公洋、玉井聡行、渡瀬星児、渡辺充、御田村紘志: "化学便覧応用化学編 高分子材料 電気・電子機能高分子材料(分担)" 丸善出版株式会社、1788 (2014)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡瀬 星児 (WATASE, Seiji)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究主任

研究者番号: 60416336

### (2) 研究分担者

松川 公洋 (MATSUKAWA, Kimihiro)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究部長

研究者番号: 90416321

渡辺 充 (WATANABE, Mitsuru)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究主任

研究者番号: 70416337

### (3) 研究協力者

藤崎 大樹 (FUJISAKI, Daiki)

大阪電気通信大学大学院・学生

研究者番号: なし

狩生 和希 (KARIU, Kazuki)

大阪電気通信大学・学生

研究者番号: なし

上原 淳慈 (UEHARA, Junji)

大阪電気通信大学・学生

研究者番号: なし

城 美耶子 (JO, Miyako)

大阪電気通信大学・学生

研究者番号: なし

下前 昌洋 (SHIMOMAE, Masahiro)

大阪電気通信大学・学生

研究者番号: なし

山下 毅 (YAMASHITA, Tsuyoki)

同志社大学・学生

研究者番号: なし