

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286022

研究課題名(和文)高真空環境下でのポリマーブラシ形成と有機エレクトロニクス界面制御への応用

研究課題名(英文)Preparation of polymer brushes in vacuum environment and its application to controlling interface of organic electronic devices

研究代表者

白井 博明 (USUI, Hiroaki)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60176667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円

研究成果の概要(和文)：有機デバイスで必須となる有機/無機接合界面を制御することを目的として、反応性官能基を持つ自己組織化膜(SAM)を介して界面を共有結合で固定化する手法を開拓した。無機基板表面に、ベンゾフェノン、アゾ、チオールなどの末端を持つSAMを形成し、その表面に各種モノマーを蒸着することで、ポリマーブラシ状の高分子薄膜を形成した。その結果、有機膜の付着強度と膜の均一性の改善に顕著な効果が得られたのみならず、無機電極から有機層への電荷注入が改善され、有機発光素子の発光効率を改善することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research was to control the interface between organic thin films and inorganic substrates by covalently tethering the interface through self-assembled monolayers (SAMs) having reactive terminal units. This was achieved by growing polymer brush structures by vapor-depositing monomers on the inorganic surfaces modified with SAMs having either benzophenone, azo, or thiol terminal units. It was revealed that the covalent tethering at the interface has remarkable effects in improving adhesion strength and morphology of the organic layers. The covalent tethering was also effective in improving charge injection from the inorganic electrode to the organic layer. This result was applied for improving the luminescence efficiency of organic light-emitting diodes.

研究分野：有機薄膜

キーワード：有機/無機界面 自己組織化膜 界面制御 ポリマーブラシ 有機デバイス 蒸着重合 有機発光素子

1. 研究開始当初の背景

有機材料と無機材料では、物理的・化学的性質が大きく異なるために、両者の界面で様々な問題が生じる。多くの有機材料は弱い van der Waals 力によって分子が凝集して構築され、界面の付着強度が弱い。また、無機基板上に形成される有機膜のモルフォロジーが悪く、界面の接触も不十分となる。この対策として有機電界発光(EL)素子などでは、電極界面にバッファ層を挿入する手法が試みられてきた。一方、無機材料の表面に特異的な化学反応によって形成される単分子膜は、自己組織化膜(SAM)として知られ、SAMもバッファ層として有効であることが報告されている。SAMの効果としては、双極子モーメントによる電極の仕事関数のシフト、表面エネルギーの変化による膜成長モルフォロジーや分子配向の変化などが提案されている。

2. 研究の目的

これまでの SAM を用いた有機/無機界面の制御は、表面の物理化学的特性の変化を利用したものであり、有機/無機界面での化学結合形成の観点から研究した例は少ない。そこで本研究では、SAMを介した界面の結合形成が有機薄膜物性に与える効果を検討し、有機デバイスの特性改善への応用可能性を探索することを目的とした。界面を共有結合によって固定化することで、界面の密着性に優れるのみならず、均質かつ高品質の有機薄膜を形成できると期待される。

このような薄膜構造はポリマーブラシと類似の分子構造によって構築した。末端に反応性官能基を持つ SAM を無機基板表面に形成し、その表面に有機モノマー材料を蒸着することにより、膜/基板界面が SAM を介して共有結合で固定化された高分子薄膜を成長させた。最終的には本研究の概念に基づき、有機 EL 素子の特性改善を試みた。

3. 研究の方法

(1) 正孔輸送性有機薄膜の界面制御

電子線や紫外線を照射しつつビニルモノマーを蒸着すると、基板表面のラジカル反応によって高分子薄膜を形成できる。そこで末端がラジカル重合開始剤として機能する SAM と、蒸着重合を組み合わせることにより、無機基材の表面に固定化した正孔輸送性ビニルポリマーを形成した。その概念を図 1 に示す。酸化インジウムスズ(ITO)基板の表面に benzophenone (BP)末端を持つ SAM (BP-SAM)を形成した。この表面に正孔輸送性モノマーの *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(4-vinylphenyl) benzidine (DvTPD)を蒸着し、引き続き真空中で試料を加熱して重合膜を形成した。電気的特性の評価として、未修飾及び SAM で修飾した ITO 基板の表面に厚さ 100 nm の DvTPD を蒸着して 200°C で 1 h 加熱した後、銀電極を蒸着して hole-only デバイス (HOD) を作製した。SAM の有無で HOD を作製し、真空中で HOD の電

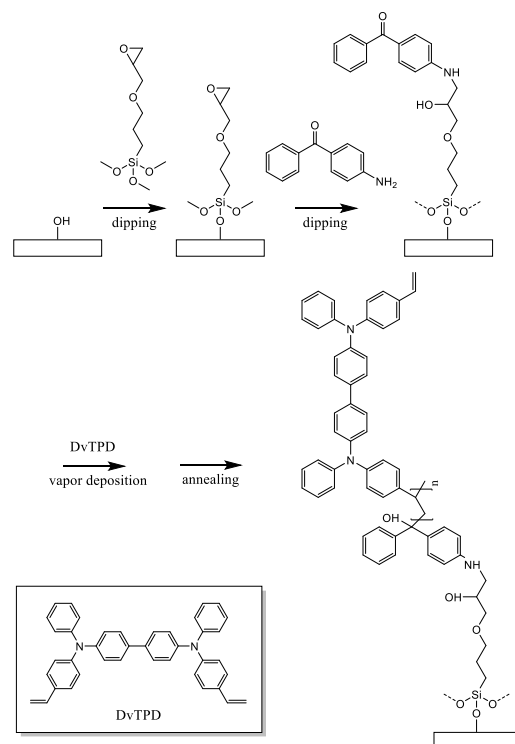


図 1 SAM を介した正孔輸送性有機膜の界面制御の概念

圧-電流 (I-V) 特性を測定した。

(2) ビニルカルバゾール薄膜の界面制御

次に比較的分子が小さく、作製も容易な反応性 SAM を探索した。本研究では末端にチオールを持つ SAM (SH-SAM)を形成し、その表面に *N*-vinyl carbazole (VCz)を蒸着してカルバゾール高分子薄膜の界面制御を試みた。その概念を図 2 に示す。SH-SAM に紫外線(UV)照射を行うことで、thiol-ene 反応によって VCz の結合と重合が進行する。さらに界面の結合形成のパターニングへの応用として、SH-SAM 表面に VCz を電子アシスト蒸着し、その後フォトマスクを介して UV 露光を行い、これを有機溶媒で洗浄して蒸着膜の残存状況を顕微鏡観察した。

(3) 絶縁性蒸着重合膜の形成

ポリイミドは高分子材料の中でも特に熱的、化学的安定性に優れ、機械的強度も高い特徴的な材料であり、フレキシブル電子回路の形成や液晶配向膜として重要な役割を果たす。ポリイミドは不溶不融であるため、無溶媒で高品質な薄膜を形成することで新たな展開が

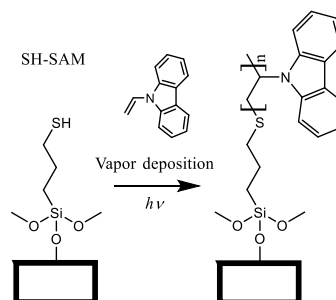


図 2 thiol-ene 反応を用いたビニルカルバゾール薄膜の界面制御

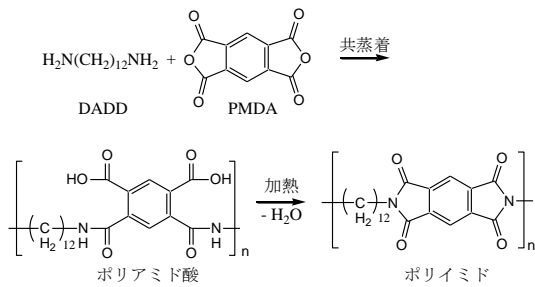


図 3 DADD と PMDA の共蒸着によるポリイミド形成反応

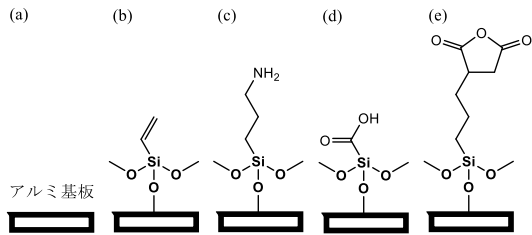


図 4 アルミニウム(a)及び-C=C (b)、-NH₂ (c)、-COOH (d) 及び-SA 末端 SAM の分子構造

期待される。そこで図 3 に示す 1,12-diaminododecane (DADD) と pyromellitic dianhydride (PMDA) を高真空中で共蒸着してポリアミド酸薄膜を形成し、これを窒素雰囲気下で加熱脱水することでポリイミド薄膜の形成を試みた。本研究では特に分子配向制御と無機基板／ポリイミド薄膜界面の制御について検討した。そこでアルミニウム基板を図 4 に示す

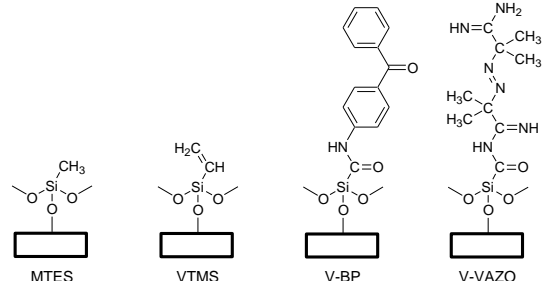


図 5 有機 EL 素子の作製で界面制御に比較検討した SAM の分子構造

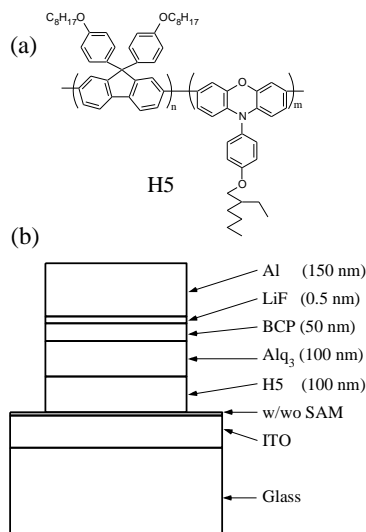


図 6 正孔輸送高分子 H5 の分子構造(a)及びこれを用いた有機 EL 素子の構造(b)

ニル末端 (-C=C)、アミノ末端 (-NH₂)、カルボン酸末端 (-COOH)、及び無水コハク酸末端 (-SA) を持つ SAM で修飾し、その表面に DADD と PMDA を共蒸着してポリイミド薄膜を作製した。

(4) 有機／無機界面制御のデバイス応用

以上の検討結果より、反応性官能基を末端に持つ SAM を用いて、有機／無機界面制御を行う基盤的知見が得られる。そこでこの結果を有機デバイスに応用することを目的として、各種 SAM を有機 EL の陽極と正孔輸送層の界面に導入し、デバイス特性に与える効果を検討した。ここでは近年の有機デバイス技術の動向から湿式プロセスへを念頭に、ITO 電極の表面に図 5 に示す 4 種類の SAM を形成し、その表面に正孔輸送性高分子として図 6(a) に示す fluorene-phenoxazine 共重合体 (H5) をスピンコートした。これに UV 照射を行った後 tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq₃) 発光層、bathocuproine (BCP) 電子輸送層、フッ化リチウム (LiF) 電子注入層、及びアルミニウム電極を真空蒸着し、図 6(b) に示す構造の有機 EL 素子を作製した。

4. 研究成果

(1) 正孔輸送性有機薄膜の界面制御

正孔輸送性モノマーである DvTPD を真空蒸着し、引き続き真空中で熱処理して重合膜を形成した。200°C で 1 h の熱処理を行う前後の IR スペクトルを図 7 に示す。蒸着直後の膜は蒸着材料の DvTPD モノマーとほぼ同じスペクトルを示したのに対し、熱処理後はビニル基の C=C 伸縮振動に由来する 1660 cm⁻¹ のピークが消失し、重合膜が形成されることが見出された。SAM を介した有機／無機接合界面の結合形成は、膜の熱的安定性やモルフォロジーのみならず、電気的特性にも影響を与えると期待される。そこで DvTPD 蒸着膜を用いた HOD を作製し、SAM が I-V 特性に与える影響を検討した。

図 8 に SAM 処理の有無に対して、HOD の I-V 特性を示す。SAM 修飾を行うことで電流の増大が観察され、界面の結合形成による電気的な接触が改善されることが明らかとなっ

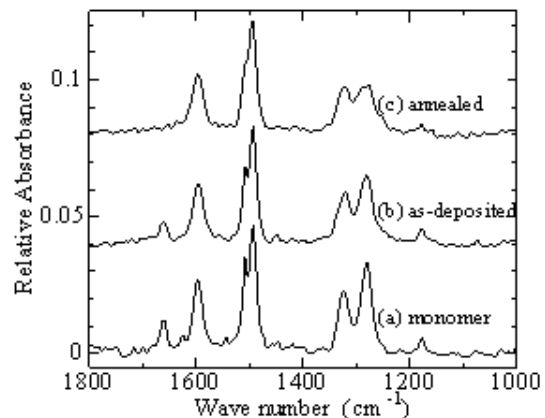


図 7 熱処理前後の DvTPD 蒸着膜及び DvTPD モノマーの IR スペクトル

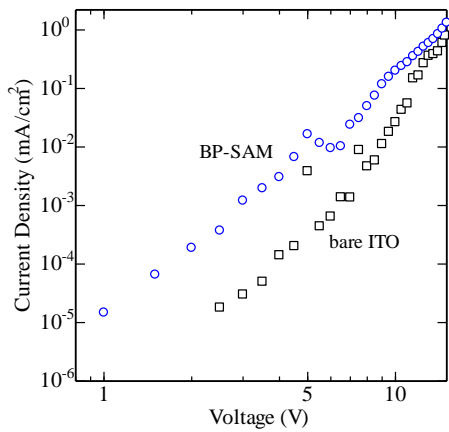


図 8 SAM 処理の有無による HOD の I-V 特性化

た。特に低い電圧において、電流密度にして約 30 倍の増大が得られ、有機デバイス構築に有意義な結果が得られた。

(2) ビニルカルバゾール薄膜の界面制御

カルバゾールは古くから光機能性分子として知られており、電荷輸送機能を持つことから有機 EL 素子でもホスト材料として用いられる。しかしながらカルバゾールモノマーは揮発性が高く、通常の手法で蒸着しても薄膜は堆積しない。そこで本研究では金属表面に SH-SAM を形成し、その表面に紫外線照射の下で VCz の蒸着を行った。

図 9 に VCz モノマー(a)及びアルミニウム(b)と SH-SAM 表面(c)に蒸着した膜の IR スペクトルを示す。従来の蒸着では薄膜は得られないが、UV 照射の下で蒸着を行うと薄膜が堆積した。いずれの基板表面でも蒸着膜では 1640 cm^{-1} のビニル基の伸縮振動が消失し、 2920 cm^{-1} にアルキル鎖由来の C-H 伸縮振動が新たに観察されたことから、UV 照射によって重合膜が形成されたと考えられる。しかしながら膜のモルフォロジーは、アルミニウム表面と SH-SAM 表面では大きく異なった。

図 10 にアルミニウム及び SH-SAM 表面に異なった時間蒸着して得られた膜の AFM 像を示す。アルミニウムの表面では膜成長の初期段階から島状構造をとり、膜厚が増大して連続膜となっても表面粗さの極めて大きな不

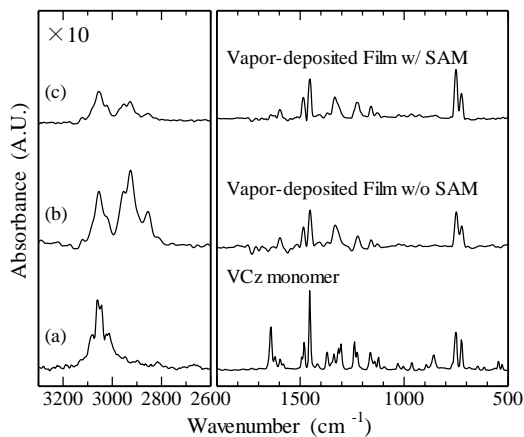


図 9 (a) VCz モノマー及びアルミニウム(b)と SH-SAM(c)の表面に蒸着した膜の IR スペクトル。

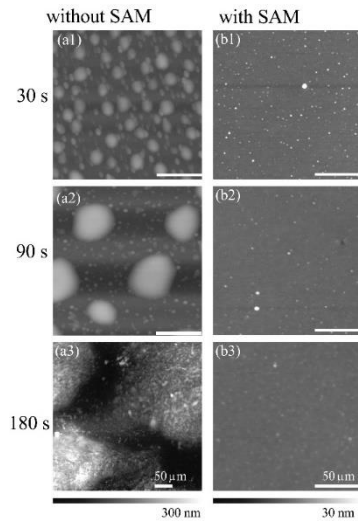


図 10 アルミニウム(a1-a3)及び SH-SAM (b1-b3)の表面に蒸着して得られた膜の AFM 像

均質な膜であった。これに対し SH-SAM 表面の膜は、膜成長の初期段階から平坦性が高く、均質な膜が成長することがわかる。これは SH-SAM を介して VCz 分子が基板表面に固定されるため、分子が凝集することなく、二次元的に膜が成長するためと考えられる。このように有機/無機基板界面の結合形成は、高品質な薄膜を形成するために有効であることが明らかとなった。

(3) 絶縁性蒸着重合膜の形成

絶縁性高分子薄膜の形成として、PMDA と DADD の共蒸着によるポリアミド薄膜形成を試みた。図 11 に PMDA モノマー(a)、DADD モノマー(b)、共蒸着によるポリアミド酸膜(c)、これを 100°C 1 h (d)、 200°C 30 min (e)及び 200°C で 1 h (f)熱処理して得られたポリアミド膜の IR スペクトルを示す。共蒸着膜のスペクトルでは、DADD モノマーの N-H 伸縮振動の吸収が消失し、新たにアミドの C=O 伸縮振動のピークが観測され、ポリアミド酸の生成が示された。この膜を窒素雰囲気中で 200°C で 30 min 以上加熱した結果、ポリアミド酸由来

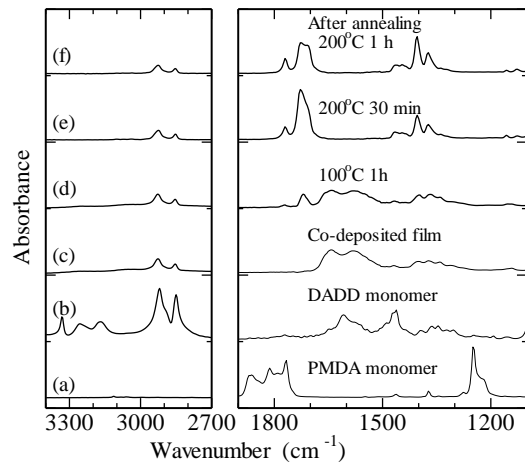


図 11 PMDA(a)、DADD(b)各モノマー、共蒸着によるポリアミド酸膜(c)、これを 100°C 1 h (d)、 200°C 30 min (e)及び 200°C 1 h (f) 熱処理して得られたポリアミド膜の IR スペクトル

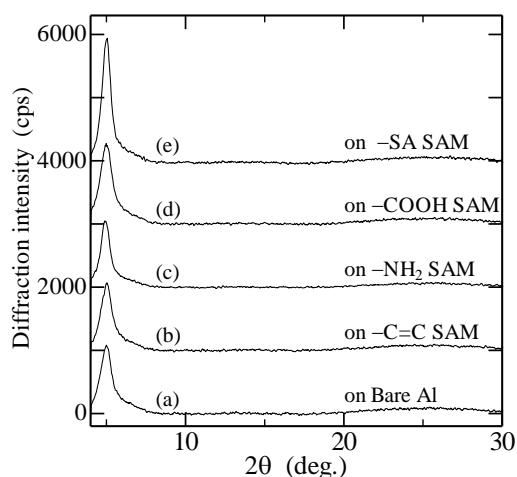


図 12 アルミニウム(a)及び-C=C (b)、-NH₂ (c)、-COOH (d) -SA 末端の SAM 表面に形成したポリイミド薄膜の X 線回折パターン

のピークが消失し、新たにイミド環の C=O 伸縮振動及び C-N 伸縮振動の吸収が観測され、ポリイミドが生成することが確認された。

本研究ではさらに界面での結合形成の概念に基づき、末端に反応性官能基を持つ SAM で基板表面を修飾し、有機膜と基板の界面を安定な共有結合で固定化する効果を検討した。図 12 にアルミニウム表面(a)及び-C=C (b)、-NH₂ (c)、-COOH (d)、及び-SA (e)末端を持つ SAM で修飾した表面に作製した DADD-PMDA ポリイミド薄膜の X 線回折パターンを示す。いずれも (001) 面への優先配向を示すが、-SA 末端を持つ SAM 表面では特に分子差が基板面に立って配向が促進され。

(4) 有機/無機界面制御のデバイス応用

反応性 SAM を介した界面制御の有機デバイスへの応用として、正孔輸送高分子 H5 を ITO 表面にスピコートし、その界面の制御を試みた。図 13 に未処理の ITO 及び各種 SAM を形成した ITO を基板として形成した有機 EL 素子の電流発光効率を示す。未処理の ITO 基板を用いた素子は効率が低いのに対し、基板に各種 SAM を形成することによって効率が 2~3 倍向上した。電極表面に SAM を

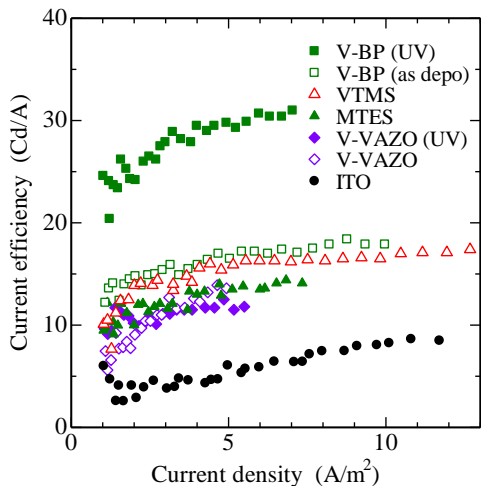


図 13 各種基板表面に形成した有機 EL 素子の電流発光効率

形成することにより、表面エネルギー及び仕事関数が増加し、有機 EL 特性が向上することが報告されており、これと一致する結果ではあるが、本研究で特筆すべき結果は、V-BP SAM 表面に H5 を塗布し、その後 UV 照射を行って作製した素子であり、未処理の ITO に比較して 5 倍以上の効率改善が得られた。この結果は、界面を共有結合で固定化することが、電荷注入の促進やデバイス特性の改善に有益であることを示すものである。

(5) 結論

本研究では有機/無機界面の制御を目的として、末端に反応性官能基を持つ SAM を介して界面を固定化する手法を開拓した。従来から無機表面を SAM 修飾することで有機薄膜の特性改善が可能なが知られているが、これは表面エネルギーや仕事関数などの物理化学的特性の変化を利用したものであった。これに対して本研究では SAM を介して有機/無機界面に共有結合を形成することで界面制御を行う点で、新たな概念を構築することができた。この手法は湿式法による高分子製膜に対しても有用であることが見出された。本研究の成果を利用して有機 EL 素子を作製した結果、電極/有機層界面を結合することで顕著な特性改善が得られた。なお、本報告では紙面の都合で割愛したが、この他にも電子輸送性薄膜の製膜、薄膜パターン形成への応用、量子化学計算による SAM の機構の検討なども行い、新たな知見を得た。

本研究で取り扱った分子構造は、ポリマーブラシと類似であるが、従来のポリマーブラシは溶液中で成長させたものであるのに対し、本研究では基板表面に固定化した高分子を真空中で形成することによって、界面制御とデバイス応用への発展が可能となった。

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 28 件)

1. S.Ono, S.Usui, K.Tanaka, H.Usui, "Inter-face control between an indium-tin-oxide electrode and a hole-transport polymer via reactive self-assembled monolayers", Jpn. J. Appl. Phys., 56, pp. 04CL08/1-6 (2017), DOI: 10.7567/JJAP.56.04CL08, 査読有。
2. K.Tomida, H.Fujita, S.Usui, K.Tanaka, H.Usui, "Vapor-deposition polymerization of vinyl polymer thin films of naphthalene diimide derivatives", IEICE Trans. Electron., E100-C, 141-144 (2017), DOI: 10.1587/transee.E100.C.141, 査読有。
3. S.Ono, S.Usui, S.-H.Kim, K.Tanaka, R.C. Advincula, H.Usui, "Effect of reactive self-assembled monolayer at the anode interface of organic light-emitting diode", J. Nanosci. Nanotechnol., 16, 3407-3413 (2016), DOI:10.1166/jnn.2016.12314, 査読有。

4. R.Kikuchi, S.Usui, K.Tanaka, H.Usui, "Vapor deposition polymerization of polyimide with naphthalene unit", IEICE Trans. Electron., E98-C, 129-132 (2015), DOI:10.1587/transele.E98.C.129, 査読有.
5. Y.Hagihara, S.-H.Kim, K.Tanaka, R.C. Advincula, H. Usui, "Preparation of a hole transport layer tethered to ITO surface via a self-assembled monolayer with reactive terminal group", Jpn. J. Appl. Phys., 53, 04EK04/1-5 (2014), DOI:10.7567/JJAP.53.04EK04, 査読有.
6. S.-H.Kim, H.Ohtsuka, M.C.R.Tria, K.Tanaka, R.C.Advincula, H.Usui, "Preparation of surface-tethered polymer layer on inorganic substrates by photoreactive self-assembled monolayer", Thin Solid Films, 554, 78-83 (2014), DOI:10.1016/j.tsf.2013.05.164, 査読有.

[学会発表] (計 95 件)

1. H.Usui, "Formation and interface control of polymer films by physical vapor deposition", 3rd Intl. Conference on Chemical and Material Engineering, 2016/12/28, Jeju (Republic of Korea).
2. P.B.A.Advincula, R.C.Advincula, T.Saito, H.Usui, "Photochemical tethering of organic/inorganic interface using thiol-ene chemistry", 12th Intl. Conference on Nano-Molecular Electronics, 2016/12/15, Kobe Intl. Conference Center (Kobe).
3. T.Yamazaki, C.Mahapun, H.Usui, "Effect of monomer supply on molecular orientation of vapor-deposited polyimide", 12th Intl. Conference on Nano-Molecular Electronics, 2016/12/15, Kobe Intl. Conference Center (Kobe).
4. S.Ono, S.Usui, K.Tanaka, H.Usui, "Interface control between an electrode and a hole-transport polymer via self-assembled monolayers", 2016 Intl. Conference on Solid State Devices and Materials, 2016/9/27, Tsukuba Intl. Congress Center (Tsukuba).
5. K.Tomida, H.Fujita, S.Usui, K.Tanaka, H.Usui, "Vapor-deposition polymerization of naphthalene diimide vinyl polymer", 9th Intl. Symposium on Organic Molecular Electronics, 2016/5/19, Niigata University (Niigata).
6. S.Ono, S.-H.Kim, K.Tanaka, R.C.Advincula, H. Usui, "Benzophenone-terminated SAM as interfacial layer of ITO and HTL", 8th Intl. Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2015/6/23, Tower Hall Funabori (Tokyo).
7. C.Mahapun, T.Yamazaki, K.Tanaka, H.Usui, "Vapor deposition polymerization of oriented polyimide thin films", KJF Intl. Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, 2015/9/7, Jeju (Republic of Korea).
8. S.Ono, S.-H.Kim, K.Tanaka, H. Usui, R.C.

Advincula, "Effect of reactive self-assembled monolayers on hole injection of OLED", 11th Intl. Conference on Nano-Molecular Electronics, 2014/12/18, Kobe Intl. Conference Hall (Kobe).

9. S.Ono, S.-H.Kim, K.Tanaka, R. C.Advincula, H.Usui, "Effect of reactive self-assembled monolayers for the interface control of inorganic-organic junctions of organic light-emitting diodes", Intl. Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, 2014/9/22, Tsukuba Intl. Congress Center (Tsukuba).
10. H.Usui, "Control of inorganic/organic junctions by formation of covalent chemical bonds at the interface", 5th Intl. Conference on Organized Molecular Films, 2014/6/10, Jeju (Republic of Korea).
11. S.Ono, S.-H.Kim, K.Tanaka, R.C.Advincula, H. Usui, "A spin-coated polymer layer tethered to ITO via a reactive SAM", 8th Intl. Symposium on Organic Molecular Electronics, 2014/5/15, Tokyo University of Agriculture and Technology (Tokyo).

[図書] (計 4 件)

1. 臼井博明, エヌ・ティー・エス, "高分子ナノテクノロジーハンドブック", 西敏夫編, 2014 年, 1096 p (分担 pp. 573-577).

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/7/0000637/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

臼井 博明 (USUI, Hiroaki)
東京農工大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：60176667

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

田中 邦明 (TANAKA, Kuniaki)
東京農工大学・大学院工学府・教務職員
研究者番号：30251581

(4) 研究協力者

リゴベルト C. アドビンクラ
(ADVINCULA, C. Rigoberto)
Case Western Reserve University・Department of Macromolecular Science and Engineering・教授