

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656030

研究課題名(和文)反応性自己組織化膜と物理蒸着の組合せによる無機/高分子シームレス界面形成

研究課題名(英文)Formation of inorganic/organic seamless interface by combination of reactive self-assembled monolayer and physical vapor deposition

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機/無機電極の接合では、材料の性質が大きく異なるため、界面の制御が容易でない。そこで末端に反応性官能基を持つ自己組織化膜を無機基板表面に形成し、その上に反応性モノマーを蒸着して熱処理することにより、無機基板表面に安定な共有結合で固定化された電極/高分子界面を形成した。また、反応性末端を持つ自己組織化膜の表面に正孔輸送性高分子を塗布して紫外光を照射することで、界面に安定な共有結合を形成した。このようにしてシームレスな界面を実現することにより、高分子薄膜の付着強度が大きく改善されるのみならず、電極から高分子層への正孔注入が促進され、有機発光素子の発光特性改善にも応用できることが示された。

研究成果の概要(英文)：Junction between inorganic electrode and organic layer is difficult to control due to the large difference in characteristics of organic and inorganic materials. This research attempted vapor deposition of a polymer film on an electrode modified with a self-assembled monolayer (SAM) that has reactive terminal group, thereby forming stable interface tethered with covalent chemical bonds. In addition, a hole-transport polymer was spin-coated on the surface of the self-assembled monolayer with a reactive terminal. Subsequent UV irradiation caused to form stable covalent bonds at the interface. These "seamless interfaces" had advantages in a remarkable improvement in adhesion strength of the polymer layer as well as an enhancement of charge injection from the inorganic electrode to the polymer layer. An organic light emitting diode having the seamless interface showed substantial improvement of luminescence.

研究分野：有機薄膜形成及びその有機エレクトロニクス応用

キーワード：表面・界面物性 複合材料・物性 自己組織化 電子・電気材料 ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機デバイスは外部回路とのインターフェースとして有機/無機の接合が必須の要素となる。一般に無機半導体と電極の接合では、エピタキシーや合金化によって安定な界面を形成することができるのに対し、有機電子材料は弱い分子間相互作用しか持たないため、電極との界面も不安定なものとなる。その結果、単に機械的付着強度が弱いのみならず、界面に構造的な欠陥を生じやすく、電荷注入の上でも課題を生じることが多い。

(2) 有機デバイスの電極界面における課題を解決するために、これまでに様々な形で界面バッファー層を形成することが行われてきた。酸化インジウムスズ (ITO) 電極と正孔輸送層 (HTL) の界面層としては、酸化膜、低分子有機材料、導電性高分子などが広く用いられており、自己組織化膜 (SAM) もその一つである。界面層の役割としては、電荷注入障壁の低下、有機層のぬれ性改善など、さまざまな因子が指摘されているが、その大きな目的は、無機表面の物理化学的性質の改変である。一方、界面の化学結合的性質に注目すると、現状の有機/無機接合界面には連続した共有結合が存在せず、これが界面の不安定性の一因になると考えられる。

2. 研究の目的

(1) 本研究代表者は低分子モノマーを蒸着しつつ、電子線や紫外線でアシストすることによって重合膜を形成する蒸着重合法を提案することで、安定性に優れた高分子薄膜を形成し、有機 EL などのデバイス特性を改善できることを見出した<sup>1)</sup>。さらに反応性末端基を持つ自己組織化膜 (SAM) の表面に蒸着重合膜を形成することで、無機基板上に共有結合した高分子薄膜を形成する表面開始蒸着重合法を考案し、有機/無機界面の諸問題を解決できる可能性を見出した<sup>2)</sup>。そこで本研究では反応性末端基を持つ SAM を酸化インジウムスズ (ITO) などの無機電極表面に形成し、その表面で正孔輸送性高分子の重合膜を形成することで、共有結合で固定化されたシームレスな界面を形成することを目的とする。反応は電子照射や紫外線 (UV) 照射のほか、熱アニールによる反応を検討する。この手法を用いて ITO 電極上にホールオンリーデバイス (HOD) や有機発光素子 (EL) を作製し、シームレス界面の形成が電気的特性に与える効果を明らかにする。

(2) 前項の手法はモノマーの蒸着によって高分子薄膜を成長させる "grafting from" アプローチであるが、既存の高分子をウェットコーティングし、これを無機基板表面に共有結合させる "grafting to" アプローチが可能となれば、その応用がさらに広がるものと考えられる。そこで末端に反応性官能基を持つ SAM の表面に高分子薄膜をコーティングした後、

UV 照射によって界面での反応を促進させ、高分子/無機基板間にシームレスな界面を形成することをも試みる。これによって ITO 表面に耐溶媒性の高い高分子膜を形成し、さらにはパターンングに応用することも検討する。また、この手法を正孔輸送性高分子薄膜の ITO 表面への固定化に応用し、デバイス特性に及ぼす効果を検討する。

3. 研究の方法

(1) 図1に本研究で用いた反応性 SAM 及の構造を示す。ITO 基板は有機溶媒で洗浄した後、UV-オゾンクリーニングした。この基板を vinyltrimethoxysilane の 2 mM トルエン溶液中に室温で 12 時間浸漬した後、溶媒でリンスしてビニル末端を持つ VTMS-SAM を形成した。エポキシ末端を持つ GPS-SAM は、ITO 基板を 3-glycidoxypropyl trimethoxy-silane の 5 mM トルエン中に室温で 12 h 浸漬して形成した。さらに GPS-SAM を amino benzophenone の 20 mM クロロホルム溶液に 40 °C で 12 h 浸漬し、benzophenone 末端を持つ BP-SAM を形成した。

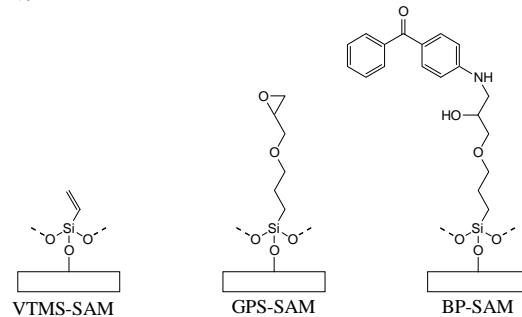


図1 代表的な反応性 SAM の分子構造

(2) 図2に示す *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(4-vinylphenyl) benzidine (DvTPD) を蒸着重合すると正孔輸送性高分子薄膜を形成できる。そこで前項で形成した SAM 表面に高真空中で DvTPD を 300 °C で蒸発させ、0.1 nm/s の速度で厚さ約 100 nm の膜を蒸着した。その後引き続き真空中で試料を 100~200 °C の温度で 1 時間加熱することで、SAM との反応によりシームレスな界面を持つ重合膜を形成した。比較のため、SAM 修飾を行わない ITO 表面でも実験を行った。熱処理による重合は、金表面に形成した膜の赤外吸収スペクトルを反射吸収法で測定して確認した。膜と基板間のシームレスな結合を評価するために、得られた膜をクロロホルムに浸漬あるいはクロロホルム中で超音波洗浄した後、膜の剥離状況を光学顕微鏡で観察するとともに、原子間力顕微鏡 (AFM) によって膜厚の減少を測定した。

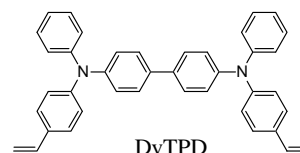


図2 正孔輸送性材料の分子構造

(3) BP-SAM を形成した基板表面に、正孔輸送性ポリマー phenoxazine-dioctylfluorene 共重合体 (H5, 図 3 参照) のキシレン溶液をスピコートし、厚さ 100 nm の膜を形成した。その後高圧水銀灯を用い  $30 \text{ mW/cm}^2$  の UV 光を 1 時間照射した。H5 の基板への固定化を確認するためにこの膜をキシレンで超音波洗浄し、物理吸着した分子を取り除いた後に対水接触角測定及びエリプソメトリーによる膜厚測定を行った。

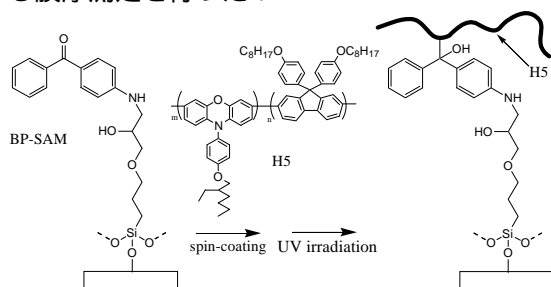


図 3 正孔輸送性ポリマーH5の固定化

(4) ITO 電極から高分子層への電荷注入に SAM 膜を介したシームレス界面が与える影響を検討するために、高分子層上に金電極を蒸着し、Hole-only-device (HOD)を形成し、その電圧 - 電流 (I-V)特性を解析した。次にシームレス界面が有機 EL 素子特性に与える影響を調べる目的で、BP-SAM 処理有無両者の ITO 基板表面に高分子層を形成した後、発光層として tris(8-hydroxyquinolato) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ), 電子輸送層として bathocuproin を蒸着し、厚さ 0.5 nm の LiF 電子注入層を介してアルミニウム電極を蒸着して EL 素子を作製した。ここでは BP-SAM 層有無の両者の ITO 基板に対して、発光特性を比較した。

#### 4. 研究成果

(1) SAM 膜の形成を確認するために XPS 測定を行った結果、Si2p のスペクトル、環状エーテルに対応する C1s スペクトル、さらに N1s スペクトル等の検出結果から、図 1 に示す SAM の形成が確認された。また、SAM 修飾 ITO 表面をエリプソメトリー、対水接触角、ケルビンプローブ、及び AFM で評価した結果からも、均質かつ平坦な SAM が形成されることが確認された。

(2) 前項の SAM 表面に DvTPD を真空蒸着して熱処理することにより、シームレス界面を持つ重合膜を形成できると期待される。DvTPD を蒸着し、200 で 1 時間熱処理を行う前後の IR スペクトルの変化を測定した結果、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、熱処理後の蒸着膜ではビニル基の C=C 伸縮振動に由来するピークが消失しており、重合膜が得られることが確認された。

DvTPD モノマーはクロロホルムに浸漬すると直ちに溶解して消失する。これに対して重合膜は架橋構造をとるため、溶媒に難溶性

を示す。しかしながら通常の高分子膜は基板との間に安定な化学結合を持たないため、超音波洗浄を行うと界面から剥離する。一方 SAM を介してシームレスな界面を持つ DvTPD 重合膜は超音波洗浄を行っても剥離せず、基板と強固に結合し、固定化された状態にある。図 4 に超音波洗浄後の残存膜厚の SAM 及び熱処理温度に対する依存性を示す。膜の残留には界面の固定化と DvTPD の重合の二つの要因が関与すると考えられる。150 の加熱で界面の固定化が進行していることが推測されるが、残存膜厚は小さく、200 程度で加熱することによって膜全体の難溶化が進行することが分かる。

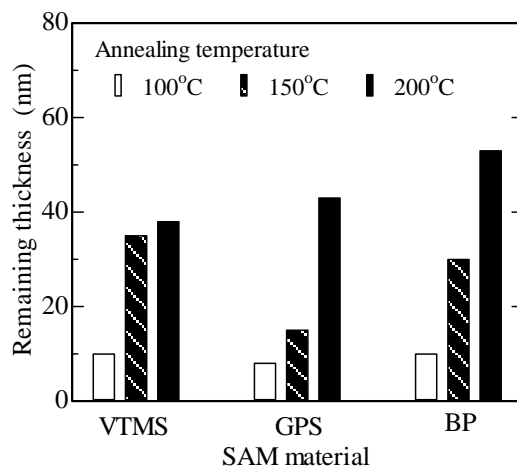


図 4 各種 SAM 及び熱処理温度で形成した DvTPD 重合膜の超音波洗浄後の残留膜厚。

(3) SAM を介したシームレス界面の形成は、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 の有無、加熱による結合形成の有無、及び SAM の種類がその I-V 特性に与える影響を検討した。

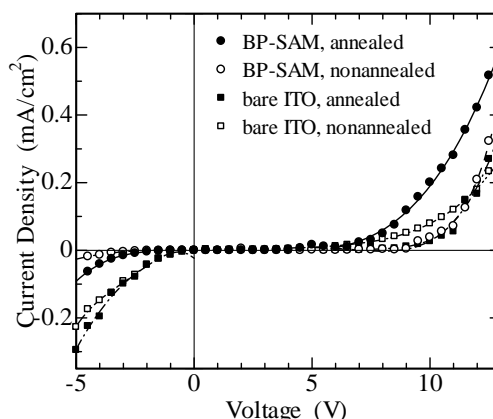


図 5 BPM-SAM の有無及び熱処理の有無による HOD の I-V 特性の差異。

図 5 に BP-SAM の有無及び DvTPD 蒸着後の熱処理 (200 1 時間) の有無の組合せで作製した HOD の I-V 特性を示す。ITO 表面を SAM で修飾し、かつ熱処理を行った試料では、他の試料に比較して明らかな電流の増大が

観察された。熱処理のみ、あるいは SAM 修飾を行ったのみでは有意な差は観察されず、シームレスな界面の形成によって初めて電荷注入が促進されることが示された。

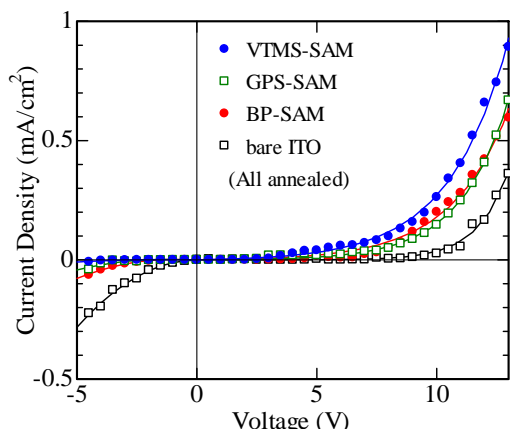


図6 SAMの種類によるI-V特性の差異

異なる SAM を用い、DvTPD 蒸着後に 200 °C で 1 時間の熱処理を行って形成した HOD の I-V 特性を図 6 に示す。いずれの材料でも SAM 修飾を行うことで電流の増大が観察されるが、VTMS-SAM が最も有効な結果を与えた。その理由として、シームレスな界面の形成によって実質的な接触面積が増大したこと、さらに分子長の短い SAM を用いることで電荷輸送の障害が低減されたこと、などを考えることができる。なお電荷注入の促進に伴い、逆方向の漏れ電流が抑制されることも観察された。これらシームレス界面を形成することで欠陥を介した再結合電流の減少、トラップ電荷の抑制による電荷注入障壁の減少、などの効果が得られたものと推測される。

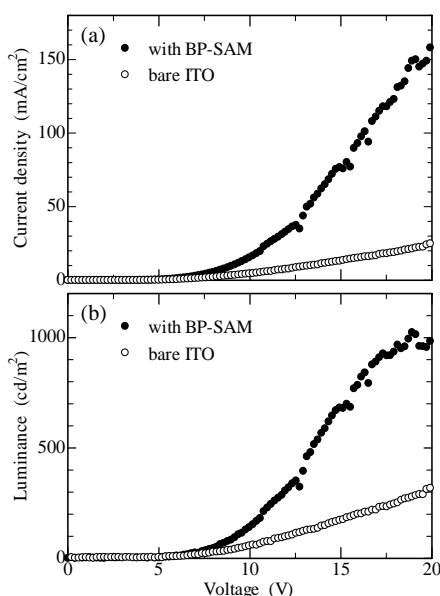


図7 BP-SAM 有(●), 無(○)によるEL素子のI-V特性(a)及び輝度特性(b)の比較。

(4) 次に H5 を正孔輸送層として用いた有機 EL 素子を作製し、界面のシームレス化がデ

バイス特性に及ぼす効果を確認した。BP-SAM の有無に対して素子の I-V 特性及び輝度特性を比較した結果を図 7 に示す。HOD の場合と同様に BP-SAM を介して界面を固定することで電流注入が増大し、同一駆動電圧での発光輝度が増大した。ただし輝度 100  $\text{cd/m}^2$  における発光効率には、BP-SAM が無い場合に 0.339  $\text{lm/W}$  であったのに対し、BP-SAM を挿入した素子は 0.309  $\text{lm/W}$  であった。これは ITO 電極と H5 の界面を固定化することにより ITO からの正孔注入が促進された一方で、陰極からの電子注入については対策を施していないため、電荷バランスが崩れたためだと考えられる。

(5) 結論として、末端にビニル基、エポキシ基、ベンゾフェノン等の反応性官能基を持つ SAM を ITO 表面に形成し、正孔輸送材料のビニルモノマーを蒸着した後熱処理を行うことで、ITO 表面に安定な化学結合で固定化されたシームレス界面を持つ高分子薄膜を形成した。これによって、耐溶媒性に優れた高分子膜が得られるのみならず、ITO 基板からの電荷注入特性も改善されることが示された。さらにこの手法は、高分子コーティング薄膜と無機基板のシームレス界面形成にも展開することができた。

従来より SAM による基板表面修飾によって有機薄膜の成長モルフォロジーや電荷注入を改善する報告はあるが、これらは基板表面の自由エネルギーや仕事関数など、物理化学的物性の最適化を利用したものである。これに対して本研究の結果では、界面における化学結合の形成が特性改善に大きく寄与していることが示唆されており、有機デバイス開発に当たって新しい視点を提供できるものと期待される。

#### <引用文献>

- 1) H. Usui, Functional Polymer Films, Wiley-VCH, Weinheim, 2011, pp.287-318
- 2) H. Duran, K. Ogura, K. Nakao, S. D. B. Vianna, H. Usui, R. C. Advincula, and W. Knoll, High-vacuum vapor deposition and in situ monitoring of *N*-carboxy anhydride benzyl glutamate polymerization, Langmuir, Vol. 25, 10711-10718 (2009)

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 20 件)

1. R. Kikuchi, S. Usui, K. Tanaka, and H. Usui, Vapor deposition polymerization of polyimide with naphthalene unit, IEICE Transactions on Electronics, Vol. E98-C, 129-132 (2015), 査読有  
DOI:10.1587/transele.E98.C.129
2. 臼井博明, 自己組織化膜を用いた有機デバイス界面制御, 電気学会論文誌 C, Vol. 135, pp. 140-145 (2015), 査読有

- DOI:10.1541/ieejieiss.135.140
3. Y. Hagihara, S.-H. Kim, K. Tanaka, R. C. Advincula, and H. Usui, Preparation of a hole transport layer tethered to ITO surface via a self-assembled monolayer with reactive terminal group, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, 04EK04/1-5 (2014), 査読有  
DOI:10.7567/JJAP.53.04EK04
  4. S.-H. Kim, H. Ohtsuka, M. C. R. Tria, K. Tanaka, R. C. Advincula, and H. Usui, Preparation of surface-tethered polymer layer on inorganic substrates by photoreactive self-assembled monolayer, Thin Solid Films, Vol. 554, pp. 78-83 (2014), 査読有  
DOI:10.1016/j.tsf.2013.05.164
  5. T. Eguchi, Y. Tsuchiya, A. Hasegawa, K. Tanaka, K. Ogino, and H. Usui, Synthesis and physical vapor deposition of low-molecular-weight poly(3,4-ethylenedioxythiophene), Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 52, 04CK10/1-4 (2013), 査読有  
DOI: 10.7567/JJAP.52.04CK10
  6. S.-H. Kim, H. Ohtsuka, R. C. Advincula, K. Tanaka, and H. Usui, Effect of photoreactive SAM at the interface of an indium-tin oxide electrode and a polymer hole transport layer, IEICE Transactions on Electronics, Vol. E96-C, 365-368 (2013), 査読有  
DOI: 10.1587/transele.E96.C.365
  7. H. Ohtsuka, S.-H. Kim, M. C. R. Tria, R. C. Advincula, and H. Usui, Preparation of poly(9-vinylcarbazole) thin films chemically tethered to ITO surface via self-assembled monolayer having benzophenone terminal group, Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 568, 125-133 (2012), 査読有  
DOI:10.1080/15421406.2012.71030

[学会発表](計 80 件)

1. S. Ono, S.-H. Kim, K. Tanaka, R. C. Advincula, and H. Usui, Benzophenone-terminated SAM as interfacial layer of ITO and HTL, 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2015/6/22, Tower Hall Funabori (Tokyo)
2. S. Ono, S.-H. Kim, K. Tanaka, H. Usui and R. C. Advincula, Effect of reactive self-assembled monolayers on hole injection of OLED, 11th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2014/12/17, Kobe International Conference Hall (Kobe)
3. 臼井博明, 反応性末端を持つ自己組織化膜を用いた有機/無機界面制御, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会, 2014/11/27, 奄美大島商工会議所 (奄美) (招待講演)
4. S. Ono, S.-H. Kim, K. Tanaka, R. C. Advincula, and H. Usui, Effect of reactive

- self-assembled monolayers for the interface control of inorganic-organic junctions of organic light-emitting diodes, International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, 2014/9/21, Epochal Tsukuba (Tsukuba)
5. H. Usui, Control of inorganic/organic junctions by formation of covalent chemical bonds at the interface, 5th International Conference on Organized Molecular Films, 2014/7/9, Jeju (Korea) (Invited Talk)
  6. S. Ono, S.-H. Kim, K. Tanaka, R. C. Advincula, and H. Usui, A spin-coated polymer layer tethered to ITO via a reactive SAM, 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics, 2014/5/15, Tokyo University of Agriculture and Technology (Tokyo)
  7. Y. Hagihara, S.-H. Kim, K. Tanaka, R. C. Advincula, and H. Usui, Preparation of a hole-transport layer tethered to ITO surface via a self-assembled monolayer having reactive terminal group, International Conference on Solid State Devices and Materials, 2013/9/24, Hilton Fukuoka Sea Hawk (Fukuoka)
  8. H. Usui, Use of SAM for controlling organic/inorganic interface and growing polypeptide thin films, 電子情報通信学会ソサイエティ大会シンポジウム, 2013/9/20, 福岡工業大学 (福岡) (依頼講演)
  9. K. Senda, T. Kawanishi, K. Tanaka, and H. Usui, Improvement of adhesion strength of fluoropolymer thin films through interface control by ion-assisted deposition polymerization, KJF International Conference on Organic Materials For Electronics and Photonics, 2013/8/28, Busan (Korea)
  10. Y. Hagihara, S.-H. Kim, K. Tanaka, R. C. Advincula, and H. Usui, Control of inorganic/organic interface by use of a reactive SAM, 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2013/3/17, Fukuoka International Congress Center (Fukuoka)
  11. S.-H. Kim, H. Ohtsuka, S. Ono, H. Usui, and R. C. Advincula, Formation of chemical bonds at the interface between polymer layer and ITO, 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2012/12/12, Yumebutai International Conference Center (Awaji)
  12. H. Usui, Preparation of surface-tethered polymer thin films by vapor deposition and their application to organic devices, International Electron Devices and Materials Symposium, 2012/11/29, Kaohsiung (Taiwan) (Keynote speech)
  13. S.-H. Kim, H. Ohtsuka, R. C. Advincula, and

H. Usui, Application of photo- reactive SAM for patterning and interface control of polymer thin films, 12th International Discussion and Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices, 2012/10/ 24, Gyeongju (Korea)

14. S.-H. Kim, H. Ohtsuka, R. C. Advincula, and H. Usui, Interface control between ITO and hole-transport polymer by a photoreactive self-assembled monolayer, International Conference on Solid State Devices And Materials, 2012/9/25, Kyoto International Conference Center (Kyoto)
15. S. H. Kim, H. Ohtsuka, M. C. Tria, R. C. Advincula, K. Tanaka, and H. Usui, Control of ITO/polymer interface by a reactive self-assembled monolayer, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials, 2012/9/23, Pacifico Yokohama (Yokohama)
16. S.-H. Kim, H. Ohtsuka, R. C. Advincula, and H. Usui, Effect of photoreactive sam at the interface of ITO and hole transport layer, 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics, 2012/6/7, NTT Musashino R&D Center (Tokyo)

〔図書〕(計3件)

1. 臼井博明, 電気学会, 有機誘電体・導電性電気電子材料研究の最前線とアジア諸国との交流, 2014, 89 (pp. 20-22)
2. 臼井博明, エヌ・ディー・エス, 高分子ナノテクノロジーハンドブック, 2014, 1096 (pp. 573-577)
3. 臼井博明, 技術情報協会, 光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御, 2013, 890 (pp. 319-323)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計1件)

名称：機能性膜及びその成膜装置、成膜方法

発明者：臼井博明, 泉田和夫, 松田剛

権利者：ミクロ技研株式会社

種類：特許

番号：5458277

出願年月日：平成24年9月27日

取得年月日：平成26年4月2日

国内外の別：国内

〔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