

光機能性有機薄膜の作製と特性評価に関する研究

Preparation and Characterization of Organic Thin-Films for Optical Applications

鎌田 憲彦^{1*}、幡野 健¹、照沼 大陽¹、相原 聡²、久保田 節²

Norihiko Kamata¹, Ken Hatano¹, Daiyo Terunuma¹, Satoshi Aihara², and Misao Kubota²

¹ 埼玉大学 工学部機能材料工学科

Department of Functional Materials Science, Saitama University

² NHK 放送技術研究所 映像デバイス

Science and Technical Research Laboratories, Japan Broadcasting Corporation

Abstract

Since the first observation of an efficient energy transfer between polysilanes, we have been studying the energy transfer process from polysilanes to their energy-matched counterparts. The resonant energy transfer to dye molecules was utilized for realizing blue(B), green(G) and red(R) electroluminescence (EL) from polysilane-based thin films. A combination of polymethylphenylsilane (energy-donor), tetraphenylbutadiene (B-emitter) and Eu(TTA)₃-Phen (R-emitter) was tried this time to improve chromatic controllability. The combination enhanced the B-emission intensity without affecting that of the R-emission, suitable for wider colour-tuning region simply by intermixing dye molecules in the wet process. Tailoring emission and/or absorption energy, including the technique of molecular orientation, leads us to light-weight, flexible and intelligent devices for optical applications.

Key Words: Polysilane, Electroluminescence, Photoluminescence, Energy-Transfer, Organic Dye

1. はじめに

照明、フルカラーディスプレイ応用や撮像・受光素子として、軽量で柔軟性に富んだ光機能性有機薄膜への期待が高まっている[1-7]。特に高分子を用いると、ウェットプロセスでの簡便な作製、側鎖基、共重合体の選択により発光波長、導電性等の物性制御が容易といった利点がある。有機側鎖基を伴いシリコン (Si) 原子が鎖状に連なった1次元高分子であるポリシランは、主鎖σ電子の非局在性により高いホール移動度や高効率な励起子発光を示すため、

その応用が期待されている[1, 4]。我々はこれまでに有機色素添加ポリシラン薄膜 EL 素子を作製し、導電性ポリシランから有機色素分子への高効率な励起エネルギー移動[8]を利用して、青 (B)、緑 (G)、赤 (R) 3 原色 EL、さらにそれらを混合した白色 EL を実現した[5, 9]。白色 EL では濃度消光等により青色発光強度が微弱であったため、本研究では新たな混合組成により色バランスの改善を試みた。

2. 測定試料

ポリシランとしては可溶性、導電性に優れ、側鎖基への反応も容易である Poly[methylphenylsilane] (PMPS) を用いた。また、従来よりも青色発光効

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保2 5 5
電話：048-858-3529 FAX：048-858-9131
Email：kamata@fms.saitama-u.ac.jp

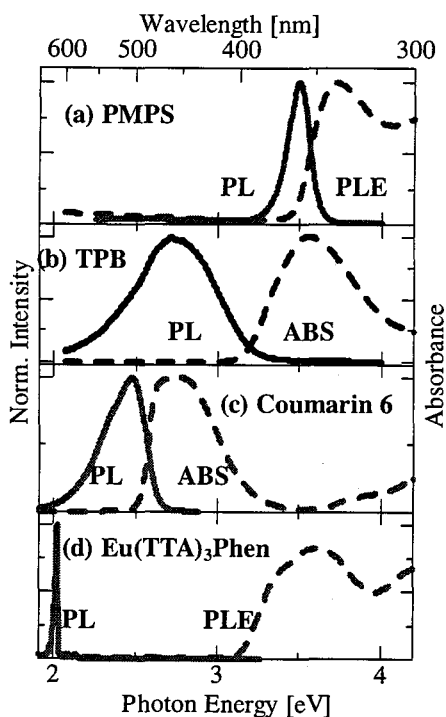


Fig. 1 PMPS、色素分子の発光及び励起（吸収）スペクトル

率と混色性を改善するために、PMPS との共鳴エネルギーを持つ青色発光色素に Tetraphenylbutadiene (TPB)、赤色発光色素に Eu 錯体 (Eu(TTA)₃Phen) を選択した。希土類錯体では配位子で吸収されたエネルギーが Eu イオンに移動するので、吸収効率が高く希土類イオン特有の単色性に優れた高効率発光が得られ、有機 EL での蛍光色素ドーパント、導電性を利用したホスト色素材料として用いられる。各分子の PL, PLE (UV) スペクトルを緑色発光色素である Coumarin 6 と共に Fig. 1 に示す。TPB、Eu(TTA)₃Phen 共に吸収スペクトルが PMPS の発光スペクトルと重なりを持つため、PMPS からの励起エネルギー移動が期待できる。さらにこの組み合わせでは、TPB の発光領域に Eu 錯体の吸収帯がなく、B、R 発光バランスの制御が容易と予測される。

3. PL 及び PLE スペクトル

3.1 TPB 添加 PMPS 薄膜の光学特性

測定試料は、PMPS のクロロホルム溶液 (10g/l)

に有機色素をポリシラン 1 ユニット当たり 0.025~10mol% 添加した混合溶液を、スピコート法 (1500rpm, 1min.) により石英基板上に成膜し [200nm]、乾燥させることにより作製した。

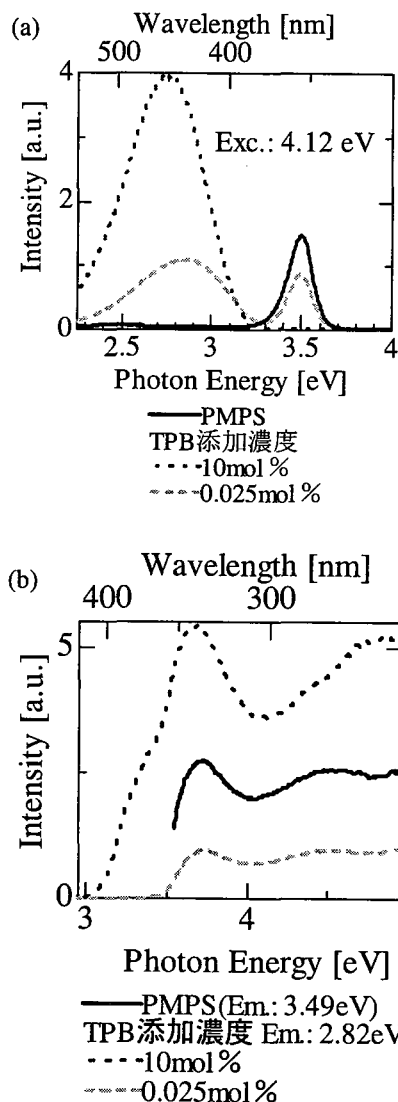


Fig. 2 TPB 添加 PMPS 薄膜の PL(a) および PLE(b) スペクトル

TPB 添加 PMPS 薄膜の PL, PLE スペクトルを Fig. 2 に示す。PL の測定結果から、TPB 添加濃度を増大するにしたがって PMPS 発光ピーク (3.49eV) 強度は減少し、TPB 発光ピーク (2.82eV) 強度が増大していることがわかる。ここで低濃度添加試料の場合、TPB による PMPS の吸収係数への影響

は無視し得る。また、PLEの結果より、TPB発光(2.82eV)の励起スペクトルはPMPS発光(3.49eV)の励起スペクトルとほぼ同型であり、TPBの青色発光がPMPS-TPB間の励起エネルギー移動によることがわかる。またTPB添加濃度10mol%まで、PMPS発光強度の減少、TPB発光強度増大が観測されたことから、高濃度添加状態においても濃度消光は起こらないことがわかった。これはTPB分子間の相互作用が弱く、それに伴う失活確率が低いので、比較的高濃度添加状態まで高い蛍光量子効率を維持するためと考えられる。高濃度添加試料のPLEスペクトルでは、3.5eV以下に自己吸収発光成分が現れている。PMPSの光劣化を利用すると、TPB自己吸収成分の定量的算出が可能であることが示された。

以上の結果よりTPBはperyleneと比較して高濃度添加が可能であり、ポリシラン白色ELの青色発光強度改善に有用な青色蛍光色素であることが実証された。

3.2 TPB、Eu錯体共添加PMPS薄膜の光学特性

TPBに加えて、Eu(TTA)₃Phenを共添加したPMPS薄膜の、PMPS励起時のPL測定結果をFig. 3(a)に示す。色素添加濃度はTPBを0.4mol%で一定とし、Eu(TTA)₃Phenを0.25~1mol%の範囲で変化させた。測定結果よりEu(TTA)₃Phen添加濃度を増大するに従って、PMPS(3.49eV)、TPB(2.82eV)発光強度の減少、Eu(TTA)₃Phen(2.01eV)発光強度の増大が観測された。TPBの発光強度の減少はPMPS→Eu(TTA)₃Phenの励起エネルギー移動成分の増大によりPMPS→TPBのエネルギー移動成分が減少したためと考えられるが、TPBの発光スペクトルとEu(TTA)₃Phenの吸収スペクトルの重なりが完全に0ではないのでTPB→Eu(TTA)₃Phenへの励起エネルギー移動によりTPBの発光強度が減少した可能性も考えられる。そこで、TPB-Eu(TTA)₃Phen間での励起エネルギー移動の程度を確認するため、同薄膜において、励起エネルギー3.26eVでTPB、

Eu(TTA)₃Phenを直接励起させPL測定を行った(Fig. 3(b))。測定結果より、薄膜の3.26eVにおける吸光係数、薄膜の物理的劣化を考慮するとEu(TTA)₃Phenの添加濃度に関わらず、TPB発光強度はほぼ一定の

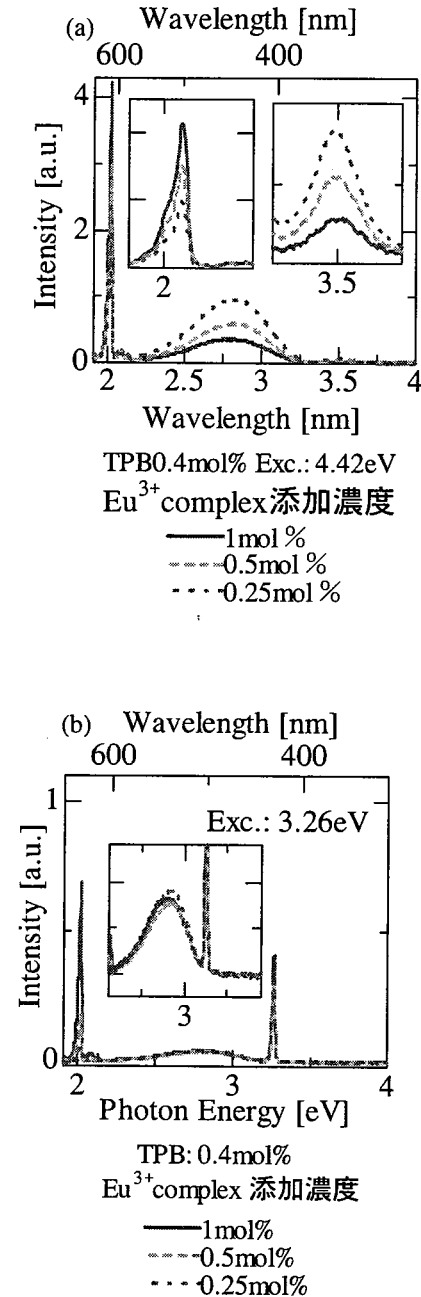


Fig. 3 TPB, Eu(TTA)₃Phen 共添加PMPS薄膜のPLスペクトル (a) PMPS励起, (b)TPB及びEu(TTA)₃Phen直接励起

値を示した。このことよりTPB, Eu(TTA)₃Phen添加

PMPS 薄膜における R 発光、B 発光は PMPS からの励起エネルギー移動成分によるもので、TPB-Eu(TTA)₃Phen 間のエネルギー移動は無視し得ることを実証した。

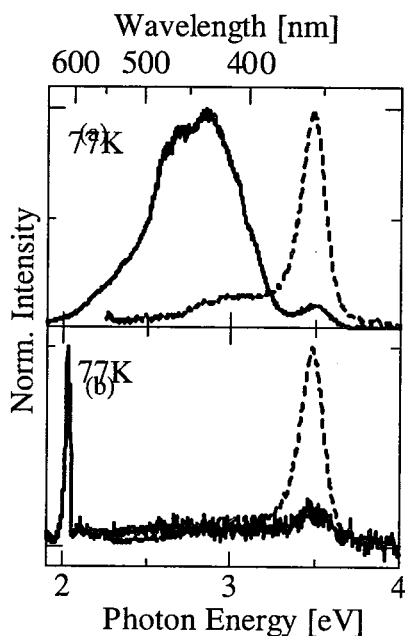


Fig. 4 色素添加 PMPS 薄膜 EL 素子の EL スペクトル
(a)TPB:0.4mol%,
(b)Eu(TTA)₃Phen: 0.1mol%

4. EL スペクトル

4.1 色素添加 PMPS 薄膜 EL 素子

上記の結果を利用して色素添加 PMPS 薄膜 EL 素子を作製し、EL 特性を評価した。測定試料は ITO (Indium-Tin-Oxide) 付きのガラス基板の上に色素添加 PMPS クロロホルム溶液 (10g/l) をスピコート法 (1500rpm, 1min.) にて成膜し[200nm]、LiF, Al をそれぞれ 5nm, 150nm 真空蒸着して EL 素子を得た。なお、EL 素子は封止を行っていないので、真空下、液体窒素温度にて測定を行った。

4.2 TPB、Eu 錯体添加 PMPS 薄膜 EL 素子

TPB (0.4mol%) 添加 PMPS 薄膜、Eu(TTA)₃Phen

(0.1mol%) 添加 PMPS 薄膜 EL 素子の EL スペクトルを PMPS 単体膜の EL スペクトル(破線)と共に、それぞれ Fig. 4(a), (b)に示す。双方の EL 素子で色素ドープにより PMPS による EL の減少、色素による B, R 領域の EL が観測された[10]。色素添加濃度が極微量であることと PL、PLE 測定結果も考慮すると、これら青色、赤色 EL は PMPS からの励起エネルギー移動によるものと考えられる。

4.3 色素共添加 PMPS 薄膜 EL 素子の白色 EL

TPB, Eu(TTA)₃Phen に加えて TPB の発光スペクトルと重なりを持った吸収スペクトルをもつ Coumarin6 を G 色素とした (Fig. 1)。これら R, G, B 色素共添加 PMPS 薄膜素子の EL スペクトルを Fig. 5 に示す。添加濃度 TPB:4mol%, Coumarin6:0.05mol%, Eu(TTA)₃Phen: 0.2mol% の試料において従来より色バランス制御性の良い EL スペクトルが観測され、肉眼でも白色発光を確認した。さらに、本研究では、

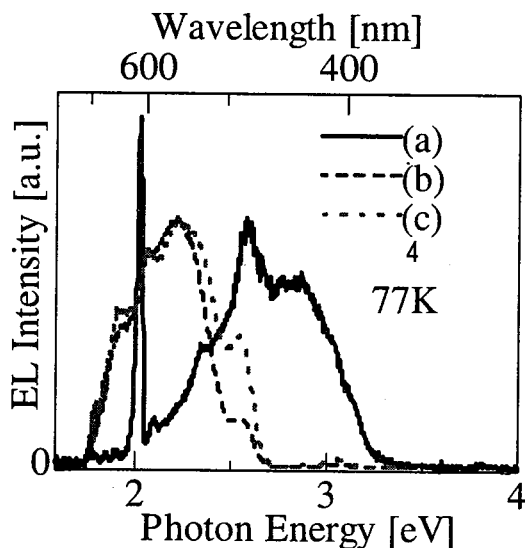


Fig. 5 色素共添加 PMPS 薄膜 EL 素子の EL スペクトル (a)本研究、
(b)及び(c)は従来報告

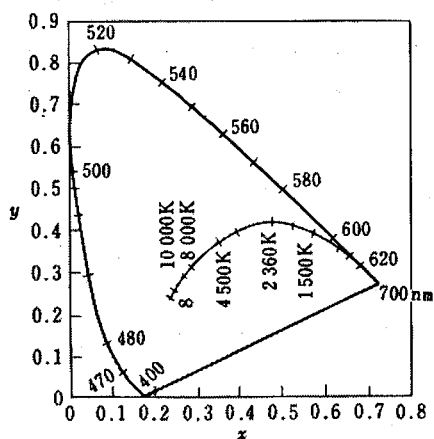


Fig. 6 スペクトル色の色度座標 (●, ▲, ■は Fig. 5 の(a), (b)及び(c)に対応)

1931 CIE 標準観測者 XYZ 表色系等色関数を利用し、色度座標上で白色 EL の色度を定量的に評価した。白色 EL スペクトルから XYZ 表色系の三刺激値より算出した色度座標 x, y, z を色度図上にプロットした。●が Fig. 5 の(a)、▲が(b)、■が(c)に対応している。本研究では青色成分の強い白色が得られたため、これまでの成果と合わせて大幅な色度の制御が可能であることを実証した (Fig. 6)。

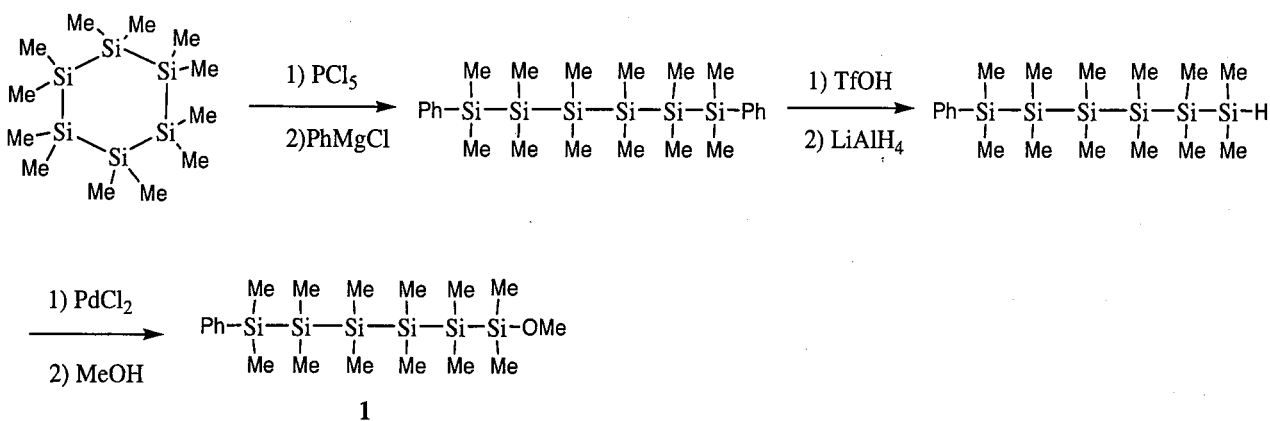


Fig. 7 両親媒性オリゴシラン (1) の合成

5. 両親媒性オリゴシランの合成とLB膜化

配向性制御は、光機能性有機薄膜の応用上極めて重要である。ポリシラン薄膜の可能性を広げるため、ケイ素数6個からなるオリゴシランの末端に親水性基を導入することにより両親媒性オリゴシランを合成し、LB膜化の可能性について検討した。

代表的な例として末端にメトキシ基を持つオリゴシランの合成経路を示す (Fig. 7)。1を少量のクロロホルムに溶かし、LB膜の作製を試みた。得られた π -A曲線 (Fig. 8) から、今回合成した両親媒性オリゴシランは比較的安定な単分子膜を形成していることが明らかとなった。

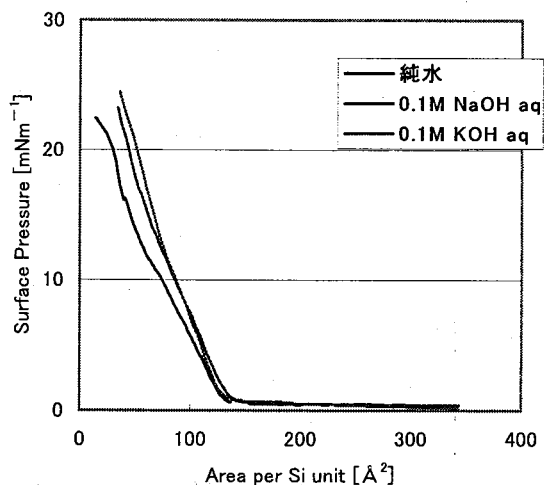


Fig. 8 化合物1の展開槽のイオン径の違いによる π -A曲線の変化

6. 結論

従来と異なる色素 TPB, Coumarin6, Eu(TTA)₃phen の組み合わせによって青色発光強度が改善され、より純度の高い白色発光が可能となった。さらに B、R 発光成分間の結合がないため、励起エネルギー移動を利用したポリシラン EL において R、G、B 各成分の混色制御が従来より容易となった。ポリシラン白色 EL はウエットプロセスで作製可能であり、Si を母体材料としているため対環境性に優れている等の利点からも有機 EL の可能性を広げる上で重要と考えられる。また配向性制御のために両親媒性ポリシランを合成し、LB 累積の可能性を得た。

参考文献/References

- [1] R. West: *J. Organomet. Chem.* **300**, 327(1986).
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987).
- [3] J.Kido, K. Okuyama, and K. Nagai: "Organic electroluminescent devices based on molecularly doped polymers", *Appl. Phys. Lett.*, **61** (7), pp. 761-763 (1992).
- [4] H. Tachibana, M. Matsumoto, Y. Tokura, Y. Moritomo, A. Yamaguchi, S. Koshihara, R. D. Miller and S. Abe: *Phys. Rev., B* **47**, 4363(1993).
- [5] N. Kamata, R. Ishii, S. Tonsyo and D. Terunuma: "Electroluminescence of mixed organic dyes via resonant energy transfer from polysilane molecules", *Appl. Phys. Lett.*, **81**, pp. 4350-4352(2002).
- [6] S. Aihara, Y. Hirano, T. Tajima, K. Tanioka, M. Abe, N. Saito, N. Kamata and D. Terunuma: "Wavelength selectivities of organic photoconductive films: Dye-doped polysilanes and zinc phthalocyanine/tris-8-hydroxyquinoline aluminium double layer", *Appl. Phys. Lett.*, **82**, pp. 511-513(2003).
- [7] S. Aihara, N. Kamata, D. Terunuma et al.: "Image pickup from zinc phthalocyanine/bathocuproine double-layer film using pickup tube", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, pp. L801-L803(2003).
- [8] S. Aihara, N. Kamata, W. Ishizaka, M. Umeda, A. Nishibori, D. Terunuma and K. Yamada: "Efficient inter-molecular energy transfer between polysilanes revealed by time-resolved photoluminescence", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, pp. 4412-4416(1998).
- [9] N. Kamata, D. Terunuma, R. Ishii, H. Satoh, S. Aihara, Y. Yaoita and S. Tonsyo: "Efficient energy transfer from polysilane molecules and its application to electroluminescence (Review)", *J. Organometallic Chemistry*, **685**, pp. 235-242 (2003).
- [10] 田中洋平、頓所真司、鎌田憲彦、幡野健、照沼大陽: "ポリシラン-TPB 間の共鳴エネルギー移動と EL 特性", 電子情報通信学会電子デバイス研究会、有機エレクトロニクス研究会、ED2003-130、OME2003-13、pp. 23-26(2003).