

## 研究課題別評価

1. 研究課題名:  $\pi$  共役系高分子の完全配向制御と光・電子デバイスへの展開

2. 研究者氏名: 村田英幸

3. 研究の狙い:

有機分子の示す機能性は分子内で非局在化した $\pi$ 電子の電場応答に由来し、共役連鎖長の増加と共に増大する。従って分子鎖に沿って一次的に非局在化した $\pi$ 電子を持つ共役系高分子は、低分子材料に比べさらに優れた機能性が期待される。ところが現実には、共役系高分子の分子構造から予想されるような優れた特性をマクロな材料物性やデバイス特性として実現した例はほとんど報告されていない。この理由として、通常の溶液重合で得られる共役系高分子の場合には、薄膜中での分子鎖の配向や配列といった秩序構造制御がなされていないことが挙げられる。すなわち薄膜中で伸びきった分子鎖が達成されていないために分子鎖上で $\pi$ 電子の非局在化が十分に実現されていないと考えられる。従って秩序構造の制御が可能な共役系高分子の薄膜作成法を開発することが、共役系高分子を用いた電子デバイスを応用展開する上では非常に重要な課題と考えられる。そこで本研究では $\pi$ 共役系高分子の新しい薄膜作成法を開発することによって、 $\pi$ 共役連鎖が十分に伸びた共役系高分子材料の創製とそれらの電子デバイスへの応用を目指した。その具体的なデバイスへの応用として、有機EL素子への応用を検討した。

4. 研究成果

4. 1 水素終端シリコン基板表面の化学修飾

本研究では、モノマーの気相重合法によって基板上に共役系高分子の薄膜を直接形成させる方法に取り組んだ。特に基板上に配向制御した高分子鎖を成長させるため、まず配向したモノマー単分子層を基板表面に形成し、それを起点として配向した共役系高分子を成長させることを試みた。均一な単分子膜を形成させるための基板として原子レベルまで平坦な表面が得られる水素終端シリコン基板を選択し、この表面にモノマーを直接化学結合させて単分子層を形成する方法を試みた。水素終端シリコン基板は平坦性の観点からは理想的な基板である。しかし今回検討した共役系高分子(ポリアゾメチン)の合成に用いる芳香族系アルデヒドモノマー(1,4-bis(4-formylstyryl)benzene)と芳香族系ジアミン(4,4'-diamino terphenyl)の何れとも反応性が全くなくシリコン基板上に直接化学結合させることはできない。そこで、まず水素終端シリコン基板表面の化学修飾法を探索した。各種の方法を試みた結果、1000°Cに過熱したタングステンフィラメントにアンモニアガス(圧力:2 Torr, 流:500 sccm)を接触させて発生させた $\text{NH}_2$ ラジカルを水素終端シリコン基板表面に暴露することによってシリコン基板表面がアミノ化されることを見出した。ここでアミノ基の形成は、X線光電子分光法(XPS)、多重内部反射フーリエ変換赤外吸収スペクトル(MIR-FTIR)によって確認した。このアミノ基終端シリコン基板のユニークな点は、アミノ基が様々な官能基(-CHO、-COCl、-NCO)と反応して各種の結合(-N=CH-、-NH-CO-、-

NH-CO-NH-)を形成できる点にある。また絶縁性の  $\text{SiO}_2$  を介さずに有機物とシリコン基板を直接化学結合させることは、機能性有機材料とシリコンデバイスと複合化した無機・有機複合デバイスを作成する際の基盤技術になると考えられる。さらに、アミノ基はたんぱく質や DNA といった生体物質との親和性が非常に高くシリコン基板表面に生体物質を固定化してバイオセンサー等へと展開する場合にも有用であると考えられる。

#### 4. 2 シリコン基板上への配向した共役系高分子モノマーの固定化

作成したアミノ基終端シリコン基板表面にアミノ基と反応性のある芳香族系アルデヒドモノマーや芳香族ジカルボニルクロリドを反応させることで、配向した単分子膜の作成を行った。単分子膜の作成には溶液反応(10 mM トルエン溶液)と真空蒸着法を用い、反応後のシリコン表面は X 線光電子分光法(XPS)、多重内部反射フーリエ変換赤外吸収スペクトル(MIR-FTIR)、超高真空下の非接触型原子間力顕微鏡(nc-AFM)を用いて行った。芳香族系アルデヒドモノマー(1,4-bis(4-formylstyryl)benzene: BFSB)と反応させたシリコン基板表面を MIR-FTIR で分析した結果、溶液反応と蒸着法で作成した試料には共に、モノマーに由来する特性吸収(カルボニル基:  $1693\text{ cm}^{-1}$ 、芳香環 C=C 伸縮:  $1601\text{ cm}^{-1}$ )が観測されシリコン基板と化学的に結合していることを確認した。一方、それぞれの表面モルフォロジーを nc-AFM で観察したところ溶液中と真空蒸着法では明らかな違いが見られた。室温、溶液中で反応させた試料では基板上でのモノマーの配向は確認できなかったのに対して  $130^\circ\text{C}$  に加熱した基板にモノマーを真空蒸着した場合には、微細構造を持つピラー状の付着物が基板上に点在していることが分かった。(図1)また、その断面プロファイルから各ドットの高さは約 2.3 nm と見積もられた。分子軌道計算(MOPAC)から求めた BFSB 分子の長さが約 2.2nm であることから、蒸着法で作成した試料では Si 基板上にモノマー分子が固定されており、分子は基板に対してほぼ垂直に配向していることが分かった。この様に当初の目的であった基板温度を制御することで基板上の有機分子の配向を制御できることが確認できた。ただし図1からも明かなように今回得られた単分子膜は連続した緻密な膜を形成しておらず、本研究で目標とする薄膜デバイスへの応用には適していない。緻密な単分子膜を形成しない理由としてシリコン表面のアミノ基の被覆率が十分でないことが考えられる。しかし視点を変えると、シリコン基板に直接結合した数個の分子がピラー状に垂直配向している試料は、単一分子内を流れる電子伝導を計測する際の理想的な試料と考えられる。この点に着目し、さきがけ研究領域「情報、バイオ、環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製」研究者 新井豊子氏(筑波大学数理物質科学研究科 助教授、H18 年度 SORST 内定者)と共同で単一分子の電子伝導測定へと研究を展開している。

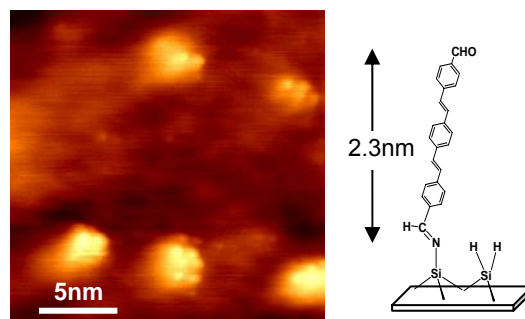


図 1 アミノ化シリコン基板上に固定化された BFSB 分子の nc-AFM 像

#### 4. 3 共役系オリゴマーの気相成長

共役分子の成長過程を追跡する際に蛍光スペクトルは測定感度が高く有効な解析手法である。そこでモノマーの重合反応に伴う共役系の発達過程を蛍光スペクトルから確認するため、石英基板上で共役系高分子の気相成長を行った。ここで石英表面をアミノ基修飾するために末端にアミノ基を有するシランカップリング剤 (aminopropyl methyl-diethoxy silane) を用いた。アミノ基終端した石英基板に対してモノマーである BFSB と DAT を交互に蒸着して薄膜を作成した。ここでカッコ内はモノマー蒸着時の基板温度を示す。

BFSB 蒸着 (80°C) → 熱処理 (170°C) → DAT 蒸着 (40°C) → 熱処理 (170°C)

このようにモノマー毎に基板温度を変えて蒸着し、各モノマー蒸着後には真空中 ( $2 \times 10^{-5}$  Pa)、170°C で熱処理を行い未反応のモノマーを除去した。オリゴマー薄膜の作成は、上記の操作を 3 回繰り返すことで行った。この様にして作成した BFSB 単分子膜とオリゴマー薄膜の蛍光スペクトルを図2に示す。BFSB 単分子膜の蛍光ピークは溶液中のそれとほぼ一致しており 430 nm (2.88 eV) に見られた。これに対してオリゴマー薄膜の蛍光ピークは 523 nm (2.37 eV) に現れ約 100 nm 長波長側にシフトしており、モノマーの重合によって共役系が発達したことが分かった。

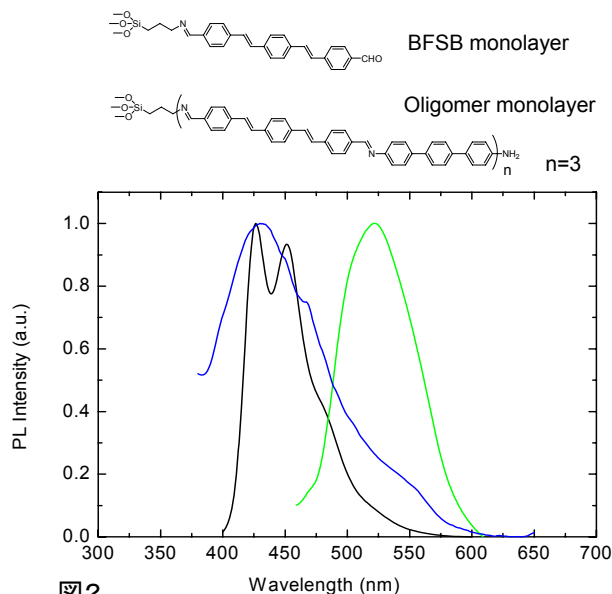


図2  
単分子およびオリゴマー薄膜の蛍光スペクトル  
(—) BFSB トルエン溶液 (—) BFSB 単分子膜  
(—) (BFSB/DAT)<sub>3</sub> オリゴマー単分子膜

#### 4. 4 共役系高分子の気相成長と光学的性質

有機 EL 素子の作成には透明電極 (ITO) 基板を用いる必要がある。そこで共役系高分子の気相成長は石英基板と ITO 基板上において行った。また、これまでは基板表面に BFSB 分子を固定化するためにアミノ化処理を必ず行ってきたが、ITO 基板/有機層界面の処理は有機層へのキャリア注入特性や EL 素子のデバイス特性全般に大きな影響を及ぼすことが考えられる。そこで共役系高分子を ITO 基板上に製膜するにあたってはシランカップリング剤で表面処理していない ITO 基板についても検討した。共役系高分子の作成は一定の温度に設定した基板に対して BFSB と DAT の二つのモノマーを同じ蒸着速度で供給することによって行った。図3にポリアゾメチン薄膜の吸収スペクトルを示した。吸収スペクトルには基板処理の有無によって明瞭な違いが現れ、未処理の ITO 基板を用いて重合した場合に共役系が均一に成長したポリアゾメチン薄膜が得られることが分かった。これは当初は全く予想しなかったことである。ここで、高分子 EL 素子の発光材料として代表的な Poly(1,4-Phenylenevinylene) PPV の吸収と比較すると、PPV の吸収が 2.83 eV にピークをもつ幅広い吸収帯(半値幅 1.22 eV)を持つのにに対してポリアゾメチンの励起子吸収はシャープなピークが 2.54 eV と低エネルギー側に現れた。このピークはポリアゾメチン分子鎖上で非

局在化した励起子の吸収に帰属できる。また図4に示すようにポリアゾメチンは 2.36eV にシャープな蛍光発光(半値幅 0.25 eV)をすることが分かった。ここで興味深いことに、励起スペクトルの形状は吸収スペクトルとは大きく異なり、発光と鏡像関係を持った非常にシャープな励起スペクトル(半値幅 0.21 eV)を示した。この事は、今回得られた発光が特定のサイズの励起子からの発光であることを示唆するものである。

最近、密度汎関数法を用いた理論計算によって、PPV の共役連鎖長と励起子吸収位置の関係が報告されている。その結果と今回の実験結果を比較すると今回作製したポリアゾメチンの平均共役連鎖長は PPV の繰り返し単位換算で 5~6 ユニットとなり溶液重合した PPV の 3~4 に比べて長い共役連鎖を持つことが分かった。このことは、気相蒸着法で合成したポリアゾメチンの実効的な共役連鎖長が溶液中で重合して得られる PPV に比べて、均一でかつ長いことを示している。この様に、気相重合合法によって共役連鎖長の伸びた共役系高分子を作製することに成功した。

#### 4. 5 有機 EL 素子への応用

ITO 基板の上にポリアゾメチン薄膜(200nm)を蒸着重合し陰極として LiF/Al を蒸着して高分子 EL 素子を作製した。素子に電圧を印加した際に流れた電流値をソースメータによって測定した。素子からの発光強度はシリコンフォトダイオードによって測定した。ITO 基板をシランカップリング剤で処理した基板と未処理の基板を用いて素子を作製し、その影響を評価した。素子の電流-電圧特性を図5に示した。未処理の ITO 基板を用いた素子の場合には 1V 程度の低い電圧から注入電流が生じ、5.5V 付近から明瞭な発光が観測された。発光は蛍光灯下でも観測可能であり、EL 発光スペクトルは PL スペクトルに一致した。発光強度が流れた電流量に比例して増加していることから確かにポリマー上でのキャリア再結合による発光であることを確認した。これに対して、ITO 基板の表面をシランカップリング剤で処理した素子の場合には、明確な電流注入は観測されず、10V 印加における電流値は未処理の基板に比べて約 5 桁も低い電流値しか得られなかった。このことは、ITO 基板表面に存在するシランカップリング剤の影響によって高分子層へのキャリア注入が大幅に抑制されたことを示している。これまで

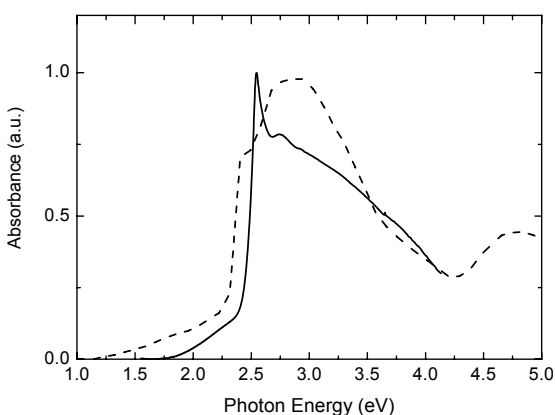


図3 ポリアゾメチン薄膜の室温における吸収スペクトル

(実線)ポリアゾメチン (破線)PPV

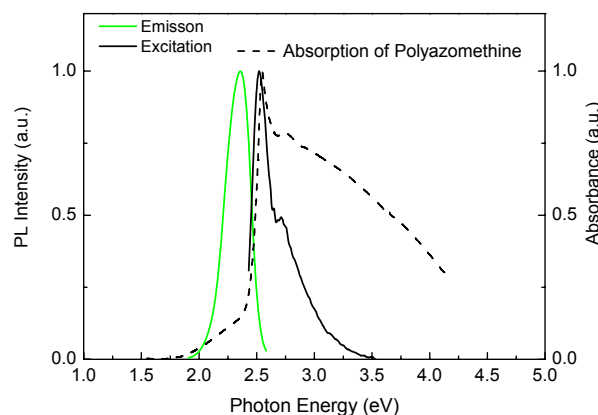


図4 ポリアゾメチン薄膜の室温における光励起発光スペクトル

(—)発光スペクトル、(—)励起スペクトル  
(---)吸収スペクトル

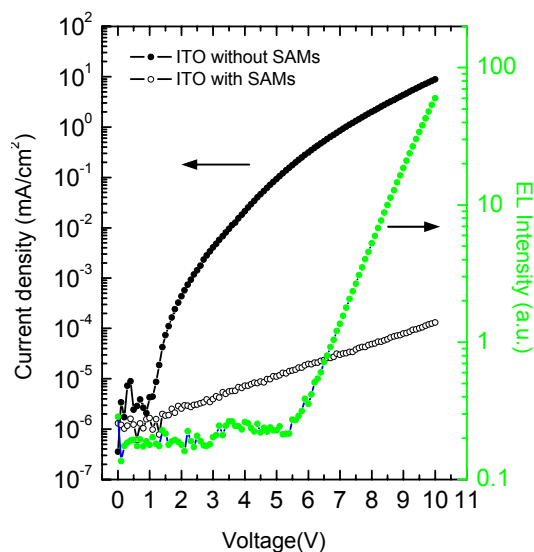


図5 ポリアゾメチン EL 素子の電流—電圧特性

ITO 基板処理の有無: (●)無、(○)有

発光強度—電圧特性: (●)

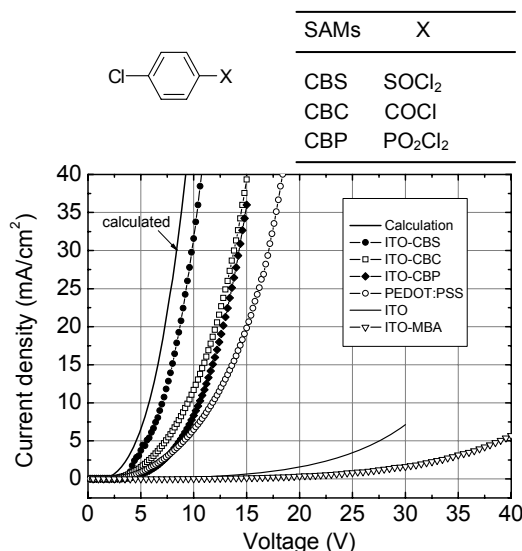


図6 ITO-SAMs/PFB/Al 素子の電流—電圧特性

にポリアゾメチンを用いた高分子 EL 素子作製の試みがいくつかなされてきたがキャリア輸送層としての利用に留まっていた。今回の検討によってポリアゾメチン自身からの明るい EL 発光を初めて得ることに成功した。

#### 4. 6 有機 EL 素子の効率向上に向けた検討

今回ポリアゾメチンからの EL 発光を始めて実現できたが、発光効率は 1% 以下であり実用化に向けては素子構造の最適化やデバイス構造の最適化による更なる効率の向上が不可欠である。素子作製において、ITO 基板表面のシランカップリング剤の有無が EL 素子の電流注入と発光効率に大きく影響したように ITO 表面の化学修飾は素子特性に大きな影響を与える。そこで ITO 基板表面を分極した自己組織化単分子膜によって修飾することで高分子 EL 素子の素子特性に及ぼす影響について検討した。

高分子 EL 素子の特性に及ぼす ITO 基板の表面修飾の効果を評価するに当たっては、他の要因を排除するために高分子層としては既に特性が良く調べられたポリフルオレン共重合体を高分子層として用いた。EL 素子の作製は各種の官能基を持つクロルベンゼン誘導体(図 7)で表面処理した ITO 基板上にポリフルオレン共重合体薄膜をスピンコート法によって作成し、陰極として Al を蒸着によって形成した。今回用いたポリフルオレン共重合体は主に正孔輸送性の特性をもつ材料であるため、この素子に電圧を印加した際に流れる電流は主に ITO 界面から高分子層への正孔注入効率が直接反映されていると考えられる。

検討の結果、CBS を用いて ITO 基板を処理した場合に最も注入電圧が低く、大きな電流が得られることが分かった。また、得られた電流値の順に SAMs 分子を並べると CBS > CBC > CBP となることが分かった。この序列は各 SAMs 分子の持つ永久双極子モーメントの大きさと一致しており、

ITO 電極からのキャリア注入が ITO 表面に存在する SAMS の永久双極子モーメントによって大きく制御できることが分かった。今後は、今回の知見を元にポリアゾメチンを活性層に用いた高分子 EL 素子へと展開し、さらなる高効率化を目指したい。

#### 5. 自己評価:

本研究では、共役系高分子において共役連鎖長の拡大を実現するため新しい薄膜作成法の開発と作成した共役系高分子の電子デバイスへの応用展開を試みた。共役系高分子の基本骨格としてポリアゾメチンを取り上げ検討を行った。その結果、以下の成果が得られた。

原子レベルで平坦なシリコン表面を化学修飾し有機分子を直接化学結合によって結合させる手法を開発した。これは将来、機能性有機材料や生体分子とシリコンデバイスと複合化した無機・有機複合デバイスを作成する際の基盤技術として活用できると考えられる。また化学修飾したシリコン基板上に実際に有機分子を配向した状態で固定化することに成功した。配向制御した有機分子を起点として共役長の長いオリゴマー分子を成長できることを明らかにした。一方、配向した有機分子層を雛形として共役系高分子の成長を試みたところ、共役系の成長はむしろ基板の化学修飾を行わない場合に進行することが判明した。得られた共役系高分子の平均共役連鎖長は、高分子 EL 素子の材料として一般的な PPV の共役連鎖長の約 2 倍の長さであり、本研究で目的とした共役連鎖長の拡大を達成できた。ただし共役系拡大をもたらすメカニズムについては今一歩迫りきれていない。重要な課題として今後も研究を継続したい。作成した共役系高分子を用いて高分子 EL 素子を作成したところ、ポリアゾメチン自身からの EL 発光を始めて観測することができた。ITO 基板上の化学修飾が EL 素子の特性に及ぼす影響を検討し分極した有機分子を用いた表面処理が高分子層への正孔注入効率を高めることが分かった。

本研究を実施するに当たって、曾我領域総括をはじめ領域アドバイザーの先生方、領域事務所の関係者の皆様にご指導・ご支援を頂いた。本さきがけ研究に採用された時は現在の所属に着任した直後であり、全く何もない状態からの出発であった。現在スタッフを含め 15 名の研究室となったが、この研究室を立ち上げられたのはさきがけ研究に採用されたお陰である。心よりお礼を申し上げたい。

#### 6. 研究総括の見解:

$\pi$  共役連鎖が十分に伸びた共役系高分子材料を作成する新しい薄膜法を開発し、それを有機 EL 素子の創製に展開させることを目指した研究である。原子レベルで平坦なシリコン表面を化学修飾し有機分子を直接化学的に結合させることで有機分子を配向した状態で固定化することに成功し、それを起点として気相重合法で共役長の長いオリゴマー分子を成長できることを示したことは、有機 EL 素子以外にも機能性有機材料や生体分子とシリコンを複合させるデバイスの作成にも活用できることから高く評価できる。基板上に作成した共役系高分子の平均共役連鎖長は一般的な PPV の共役連鎖長の約 2 倍の長さとなり、それを用いて高分子 EL 素子を作成し、これまでキャリア輸送層として利用されてきたポリアゾメチン自身からの EL 発光を始めて観測し、メカニズムを解明するなど、初期の目的である共役連鎖長の拡大を達成するとともに新規な有機 EL 素子



の創製への糸口を掴むなど十分な成果を挙げており、今後に期待したい。

#### 7. 主な論文等:

1. 「Using self-assembling dipole molecules to improve hole injection in conjugated polymers」  
S. Khodabakhsh, D. Poplavskyy, S. Heutz, D. D.C. Bradley, H. Murata, T. S. Jones: *Adv. Func. Mater.* **14**, 1205 (2004).
2. 「Characterisation of Organic Field-Effect Transistor by Scanning Raman Spectroscopy」  
S-A Leung, T. Tojo, H. Murata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3733-3739 (2005).

#### 著作

1. 「有機 EL ディスプレイ」 時任静士、安達千波矢、村田英幸:オーム社 (2004)

#### 出願特許

1. 「有機材料含有デバイスに適した基板とその製造方法、およびこれを用いた有機材料含有デバイス」 特願 2004-088212 (2004.3.25)
2. 「有機エレクトロルミネッセンス素子」 特願 2004-246143 (2004.8.26)
3. 「導電性有機分子およびこれを用いた電子デバイスならびに導電性有機分子および電子デバイスの製造方法」 特願 2004-323790 (2004.11.8)

#### 基調講演

1. “Organic Electronics Goes For Silicon Technology”  
The 4th International Conference on Active Matrix Liquid Crystal Display (AM-LCD04)  
August 25, 2004 (Tokyo Japan)

#### 招待講演

1. “Enhanced stability of organic light-emitting diodes doped with fluorescent dye”  
The 10<sup>th</sup> International Display Workshops (IDW '03) December 3, 2003 (Fukuoka, Japan)
2. “Carrier recombination processes and external quantum efficiency of organic light-Emitting diodes”  
CIF4 Satellite symposium on device physics of organic semiconductor devices  
December 5, 2003 (Chitose, Japan)
3. “Carrier recombination and exciton creation in OLEDs doped with fluorescent dye”  
2<sup>nd</sup> International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics March 5-7, 2003 (Tokyo, Japan)
4. “An approach to enhance stability of organic light-emitting diodes”  
JAIST International Symposium on Nanotechnology 2003 September 12-13 2003 (Ishikawa, Japan)

5. "Device physics in organic light-emitting diodes"  
The 1st International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific Rim (ISAMAP)  
March 14-16, 2004 (Ishikawa Japan)
6. "Vertically aligned  $\pi$ -conjugated molecules directly attached to silicon surface via covalent bond"  
JAIST International Symposium on Nanotechnology 2005 September 17-18, 2004  
(Ishikawa, Japan)