

カルバゾイル置換型ポリグルタメートを用いた有機EL発光とその起源

東工芸大工・○高見澤陽介・内田孝幸・川畑州一・比江島俊浩

要旨

ポリ(γ -カルバゾリルエチル L-グルタメート) (PCELG) 薄膜の屈折率の膜厚依存性は成膜溶媒の種類によって大きく二つのタイプに分類される。一つは膜厚の増加に伴って屈折率が増加するジクロロエタン(DCE)とモノクロロベンゼン(PhCl)のタイプであり、もう一つが膜厚を変えても屈折率がほとんど変化しないテトラクロロエタン(TCE)とクロロホルム(CHCl_3)のタイプである。前者のタイプは、高い EL 効率の素子群に対応しているのに対して、後者のタイプは低い EL 効率を示した素子群に相当している。PCELG 薄膜の屈折率の膜厚依存性の違いは、PCELG 鎖の基板に対する配向特性の違いを示している。さらに、PCELG 薄膜の複素誘電率の測定から求めた誘電強度 $\Delta\epsilon$ は全温度域において $\Delta\epsilon$ (DCE) > $\Delta\epsilon$ (TCE) の関係を示した。この結果は側鎖カルバゾイル(Cz)基の分子運動性の違いを反映しているものと考えられる。これらの屈折率と誘電率測定の結果は基板に対する高分子主鎖の配向特性や側鎖 Cz 基の分子運動性の違いが有機 EL の発光効率に強く影響しているものと考えられる。

1. 緒言

ポリグルタメートは、主鎖の剛直な α -ヘリックス構造の形成に伴って側鎖の機能性分子団をらせん状に規則配列させる事が可能である。近年、我々は光導電性を発現するカルバゾイル基 (Cz 基)を側鎖に導入したポリグルタメート (PCELG) を合成し、有機 EL 素子の正孔輸送材料に用いたところ既存のポリビニルカルバゾイル (PVCz) に匹敵する発光効率を有することを見出した¹⁾。その理由として側鎖 Cz 基の高い積層配列が電荷輸送特性や励起子の拡散効率に寄与しているものと考えられる。また、Figure 2 に示すように PCELG を用いた有機 EL 素子 (PCELG 素子) の発光効率は、発光層を成膜する際に使用した溶媒の種類に強く依存することが明らかとなってきた²⁾。本研究では、PCELG 素子の発光効率と成膜溶媒の関連を明らかにするため溶媒の異なる PVCz、PCELG スピンコート膜のエリブソメトリー測定から屈折率の膜厚依存性を測定し PVCz 及び PCELG の配向特性について検証した。また PCELG 薄膜の複素誘電率から求められる誘電強度 $\Delta\epsilon$ から側鎖 Cz 基の分子運動性について検証を行ったので報告する。

2. 実験

協和発酵 (株) より提供された重合度 700 のポリ (γ -メチル L-グルタメート) を出発原料に 9H-カルバゾール-9-エタノール(HECz)とのエステル交換反応から PCELG を合成

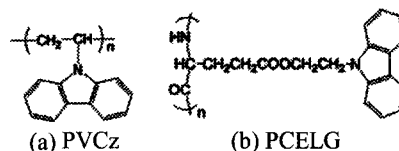


Figure 1 Molecular structure of (a) PVCz and (b) PCELG.

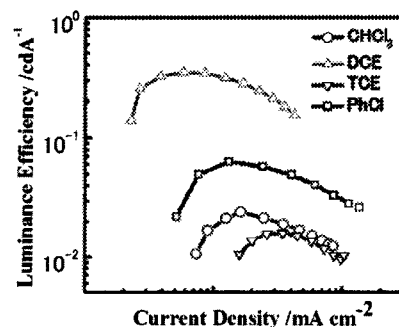
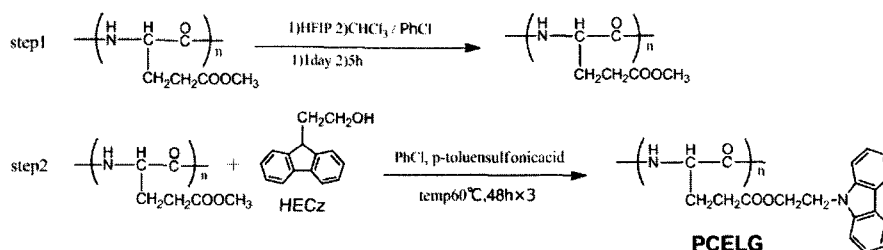


Figure 2 Luminance efficiency-current density characteristics of PCELG device. ●; CHCl_3 , ▲; DCE, ▼; TCE, ■; PhCl.

した。化合物の同定には JEOL 社製 JNM-LA500 型¹H-NMR 装置を用いた。ジクロロエタン (DCE)、テトラクロロエタン (TCE)、クロロホルム (CHCl₃)、モノクロロベンゼン (PhCl) を溶媒として用いた PCELG 及び PVCz 薄膜のエリプソメトリー測定を行った。エリプソメーターは Gaetner L116B (He-Ne 632.8 nm) 及び、J.A. Woollam 社製多入射角回転補償子型高速分光エリプソメーター M-2000DI を用いた。成膜はミカサ社製 MS-A100 を用いた。触針法による膜厚の測定は Veeco 社製表面形状測定装置 Dektak³ST を用いて測定した。DCE 及び TCE を溶媒として用い、ディップ法にて成膜した PCELG 薄膜を周波数範囲 20 Hz~2.0 MHz において誘電率の測定を行った。測定に際しては温度コントローラー (Mettler, FP90) を備え付けた Agilent 社製 E4980A を用いた。



Scheme 1 synthetic route of PCELG.

3. 結果と考察

3-1. 屈折率の膜厚依存性

PVCz と PCELG 薄膜のエリプソメトリー測定と触針法によって得られた膜厚 (*d*) の比較を Figure 3 に示す。CHCl₃ 以外の溶媒を用いて作製した PVCz 及び PCELG 薄膜の膜厚にはエリプソメトリー法と触針法ではよい一致が見られた。CHCl₃ は用いた塩素系溶媒の中で沸点、表面張力共に最小の値 (沸点; 61.1 °C, 表面張力; 26.67 mN/m) であり、スピコート時に沸点が低い溶媒は溶液滴下時でも蒸発し均一な膜ができなかったものと考えられる。Figure 4 に PVCz と PCELG 膜の屈折率の膜厚依存性を示す。Figure 4 (a) を見ると、PVCz 薄膜の屈折率は溶媒の種類に依存せず膜厚の増加に伴い緩やかな増加を示した。それに対して PCELG 薄膜の屈折率は膜厚の増加に伴って上昇する DCE と PhCl のタイプと、膜厚によらず屈折率が変化しない TCE と CHCl₃ のタイプの二種類が存在する。CHCl₃ 溶媒を用いた PCELG 薄膜の膜厚はスピコーターの回転数によらずほぼ一定であり、エリプソメトリー法と触針法による膜厚の誤差も 30-40 nm と大きい。そこで PCELG 薄膜の膜厚と屈折率の関係を明らかにするため、CHCl₃ と DCE 溶媒を用いた PCELG 薄膜の多入射角分光エリプソメーター (VASE) 測定を行った。

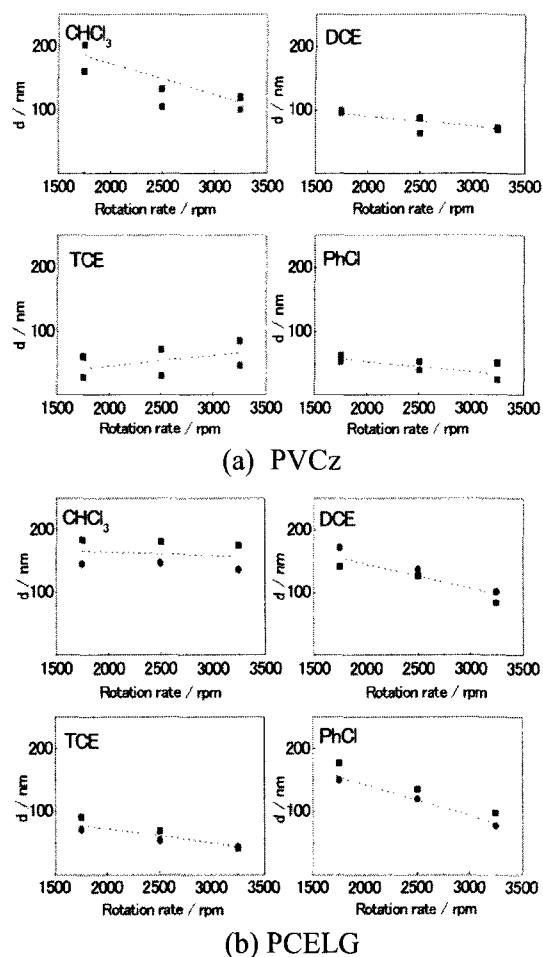


Figure 3 The variation of the film thickness of (a) PVCz and (b) PCELG films as a function of the spin frequency in the spin-coater. ■; ellipsometric analysis, ●; surface profilometry.

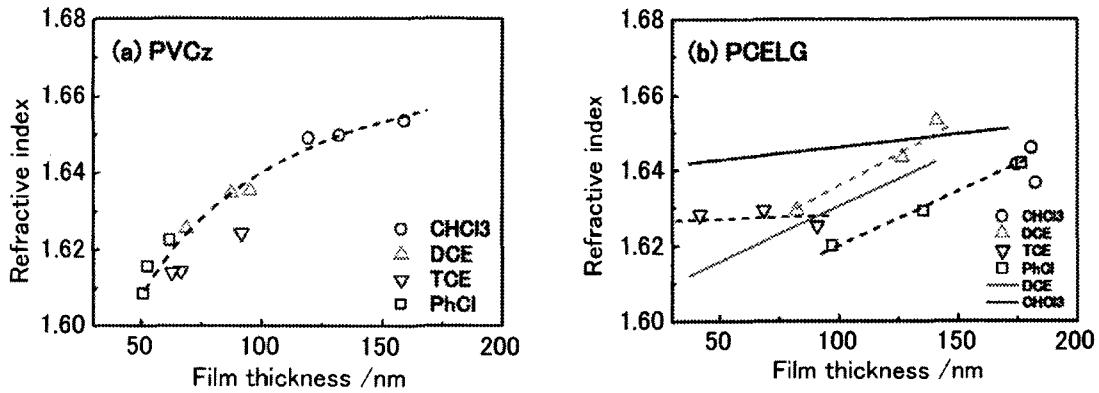


Figure 4 The variation of the refractive index for (a) PVCz and (b) PCELG films as a function of the film thickness, the angle of incidence; 70° , the wavelength of He-Ne laser; 632.8 nm.
 ●;CHCl₃, ▲;DCE, ▼;TCE, ■;PhCl. Solid line; VASE, Broken line; guide line for the eyes.

ここで VASA 測定によるエリプソメトリー解析では、ガラス基板から膜表面までの PCELG 薄膜を 11 分割し、それぞれの仮想的な膜に対して屈折率を求める方法で膜厚と屈折率の関係を算出した。その結果を Figure 4 に実線で示した。VASE 測定に基づくシミュレーションの結果は、明らかに DCE 溶媒を用いた PCELG 薄膜の屈折率が膜厚の増加に伴って上昇しているのに対して CHCl₃ 溶媒を用いた膜厚では膜厚が増加しても屈折率はほとんど変化していないことを示している。興味深いことに、今回の PCELG 膜で観測した 2 種類の屈折率と膜厚の関係は、有機 EL 素子の発光効率と良い相関関係にある。すなわち膜厚の増加に伴って屈折率が増加する DCE や PhCl 膜では高い EL 発光効率を示すのに対して屈折率が変化しない TCE と CHCl₃ 膜では効率が著しく低い結果となっている。

一般に高分子主鎖は基板に対して平行配向する傾向が強く、高分子薄膜の光学的な異方性は膜厚の上昇に伴って減少する傾向にある。PCELG 薄膜に観測された 2 種類の屈折率-膜厚の関係は、ガラス基板界面における高分子主鎖の配向特性の違いを反映しているものと考えられる。ここで光軸を基板に垂直方向にとると、一軸異方性の屈折率楕円体では、常光屈折率 (n_0) > 異常光屈折率 (n_e) の関係にあるとき膜厚の増加に伴ってエリプソメトリー法で観測される屈折率 (n) は減少することになる。それに対して $n_e > n_0$ の関係にあるときは膜厚の増加に伴って系の屈折率は増加することになる。今回我々の観測した PVCz の屈折率と膜厚の関係はまさに後者の関係にある。この考察を PCELG 膜に当てはめると、膜厚の増加に伴って屈折率が増加する DCE と PhCl 膜ではヘリックス軸が基板に対して平行配向しており、膜厚の増加に対して徐々にランダム配向しているものと考えられる。一方、膜厚が増加しても屈折率が一定の値を示す TCE と CHCl₃ 膜では、ヘリックス軸が基板界面ですでにランダム配向しているものと考えられる。これらの基板界面における高分子主鎖の配向特性の違いは電極界面における側鎖 Cz 基の密度に影響するものと考えられる。

3-2. 誘電率測定

我々はキャリアの移動度や励起子の拡散効率に寄与する側鎖カルバゾイル基の分子運動性と自由体積を算出するため、PCELG 膜の誘電率測定を行った。EL 発光効率に最も顕著な差が観測された DCE と TCE 溶媒を用いて成膜した PCELG 薄膜の複素誘電率の実部 ϵ' 及び虚部 ϵ'' の温度依存性を Figure 5 に示す。 ϵ'' は DCE と TCE 膜の双方で $70 \sim 100^\circ\text{C}$ 近傍において側鎖の融解に起因する急激な上昇がみられた。

複素誘電率 $\epsilon'(\omega)$ と $\epsilon''(\omega)$ の Cole-Cole plots から算出した誘電強度 ($\Delta\epsilon = \epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)$) の温

度依存性を Figure 6 に示す。TCE と DCE 膜の $\Delta\epsilon$ は、全温度域において $\Delta\epsilon$ (DCE) > $\Delta\epsilon$ (TCE) の関係にあり、温度の上昇に伴って緩やかに減少した。

$$\Delta\epsilon \approx 4\pi N\mu^2 / 3kT$$

$\Delta\epsilon$ は上式のように表され⁴⁾、Nは誘電緩和に寄与する側鎖の数、 μ は双極子モーメント、kはボルツマン定数、Tは温度である。今回観測した $\Delta\epsilon$ (DCE) > $\Delta\epsilon$ (TCE) の関係は、DCEで成膜したPCELG膜における側鎖Cz基の分子運動性がTCEで成膜した膜に比べて高く、自由体積が大きいことに相当する。今後さらなる検証が必要ではあるが、今回我々の観測した $\Delta\epsilon$ の違いはキャリアの移動度や励起子の拡散効率に影響を及ぼしているものと考えられる。

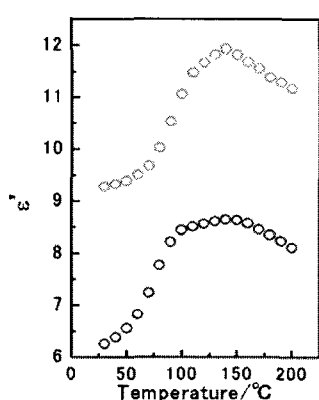


Figure 5 Temperature dependence of ϵ' and ϵ'' at 300 kHz.

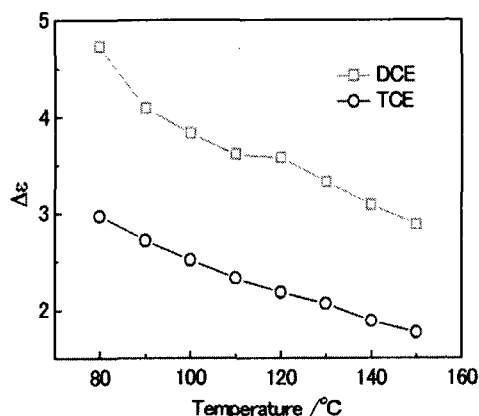
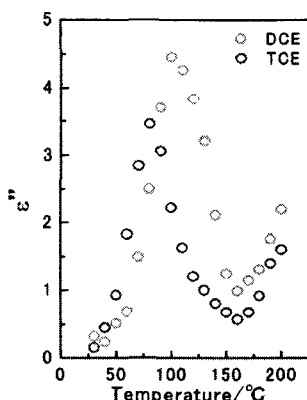


Figure 6 Temperature dependence of $\Delta\epsilon$.

4. 結論

PCELG 薄膜の屈折率の膜厚依存性は、成膜溶媒の種類によって大きく二つのタイプに分類される。一つが膜厚の増加に伴って屈折率が増加する DCE と PhCl のタイプであり、もう一つが膜厚を変えても屈折率がほとんど変化しない TCE と CHCl₃ のタイプである。前者のタイプは、高い EL 効率を示す素子群に対応しているのに対して、後者は EL 効率の低い素子群に相当している。PCELG 薄膜の屈折率の膜厚依存性の違いは、PCLEG 鎖の基板に対する配向特性の違いを反映していることが推察される。一方、PCELG 薄膜の誘電強度 $\Delta\epsilon$ は全温度域において $\Delta\epsilon$ (DCE) > $\Delta\epsilon$ (TCE) の関係にある。この結果は側鎖 Cz の分子運動性の違いを反映しているものと考えられる。これらのことから、基板に対する高分子主鎖の配向特性だけでなく側鎖 Cz 基の分子運動性の違いが、有機 EL 素子のキャリアの注入効率や移動度、さらには励起子の拡散効率に強く影響していると考えられる。

謝辞

分光エリプソメトリー(VASA)測定にご尽力いただきましたジェー・エー・ウーラム・ジャパン株式会社の鈴木道夫と佐藤崇信の両氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) T.Hiejima Y. Takamizawa, Y. Tanaka, K. Ueda, T. Uchida, *J.Polym.Sci.Polym.Phys.*, **48** (2010) 496.
- 2) T.Hiejima Y. Takamizawa, Y. Tanaka, K. Ueda, T. Uchida, *Synth. Met.*, **159** (2009) 986.
- 3) T.Hiejima Y. Takamizawa, T. Uchida, Thin, S. Kawabata, *Thin Solid Films*. in press.
- 4) J. Watanabe, I. Uematsu, *Polymer* **25** (1984) 5328.