

## 論文の内容の要旨

論文題目 光機能を有する有機蒸着薄膜材料の研究

氏名 榊原陽一

### 1. はじめに

電界発光、光導電体、太陽電池、薄膜導波路など、近年の有機光機能材料の研究開発の進展は目覚ましい。これらの光機能は $\pi$ 共役電子をもつ有機化合物の高い光応答性を利用するものがほとんどであるが、その機能は薄膜素子化されてはじめて発現する。したがって、材料としての基本形態は有機薄膜であり、光機能は化合物単体というよりは薄膜材料に対して評価される。ゆえに有機光機能材料の研究においては、新規化合物の開発の他にも、既存化合物を用いた新規有機薄膜の調製、膜構造や膜質の評価、膜の光学基礎物性の解明、素子構造の構築による光機能の評価などを統合的に進める必要がある。

本研究では、光機能材料として注目されているフタロシアニン化合物やポルフィリン化合物などを対象に、それらを薄膜化した材料による新しい光機能の開拓を目的とした。薄膜化はこれらの化合物の昇華性を利用した蒸着法を採用した。近年上記化合物は発光材料として注目されているが、薄膜中では分子は凝集し、分子間相互作用により電子状態や励起状態の緩和過程が分子状態とは大きく異なるので、まずフタロシアニン蒸着薄膜の光吸収やフォトルミネッセンスなどの基礎光物性を論じた。その知見の下にポルフィリン系色素の蛍光性に注目し、単色性にすぐれた赤色有機電界発光(EL)素子を得た。また、フタロシアニン系色素を高分子薄膜中に蒸着プロセスを利用して分散する色素分散蒸着重合法をはじめて開発し、フタロシアニン色素分散ポリイミド系などの薄膜成長プロセスと色素の分散状態を論じた。さらにその成果の応用として光微小共振器素子の構築を試み、素子特性の評価から、良好な微小共振器構造の形成を示した。

## 2. フタロシアニン分子集合体の光吸収と発光

近年フタロシアニン化合物は有機電界発光材料として注目されているが、薄膜中では分子は凝集し、分子間相互作用により電子状態や励起状態の緩和過程が分子状態とは大きく異なるので、その基礎特性を解明するためにフタロシアニン蒸着薄膜の光吸収やフォトルミネッセンスを調べた。まず、最も単純な分子集合体である二量体構造の吸収スペクトルを、一連の構造について拡張双極子モデルおよび拡張 2 重双極子モデルでシミュレートした。分子状態では縮退している吸収帯が分子間相互作用のために分裂し、その吸収波長が分子の重なり方の変化にともなって移動することを示した。次に軽い中心原子をもつ5種類のフタロシアニン化合物( $H_2Pc$ ,  $MgPc$ ,  $AlClPc$ ,  $SiCl_2Pc$ ,  $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$ )の固体薄膜を真空蒸着法により作製し、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、発光量子収率を測定した。その結果、 $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$  が他のものに比べて2桁以上大きい  $2.5 \times 10^{-2}$  の発光量子収率を示すことがわかった。分子構造と結晶構造の比較から、 $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$  がもつ大きな面外配位子が立体障害となって分子間距離を大きくしていることが、発光効率の増大に貢献していることを論じた。 $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$  固体薄膜の発光を多波長時間分解測定したところ、715 nm の発光は 0.08 ns の寿命で減衰し、840 nm の発光は 715 nm の発光よりも遅れて立ち上がり 0.26 ns の寿命で減衰した。このことから、薄膜中には複数の発光種が存在し、遅れて立ち上がる発光成分はレーザーで直接励起されるのではなく、エネルギー移動を経て励起されることがわかった。また  $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$  を PMMA 中に  $3.3 \times 10^{-4} \sim 7.0 \times 10^{-2}$  mol/l の諸濃度で分散して発光寿命を測定したところ、濃度上昇にともなって寿命が短くなった (図 1)。この現象を低効率発光サイトへのトラップで説明し濃度消光の主因と捉えた。さらに  $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$  固体薄膜の発光が、50 K 以下の低温で著しく強度が増大するとともに先鋭化し、振電バンドを付随しないことを見出した (図 2)。この発光は、低温での強度の増大にもかかわらず寿命が長くないことも見出した。これらの実験結果からこの発光は超放射現象であると帰結した。

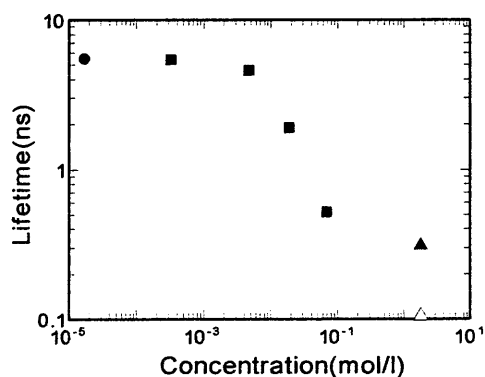


図1  $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$  の蛍光寿命の濃度依存性 ●クロロホルム溶液の670 nm発光帯 ■PMMA分散スピンコート膜の670 nm発光帯 △蒸着膜の715 nm発光帯 ▲蒸着膜の840 nm発光帯

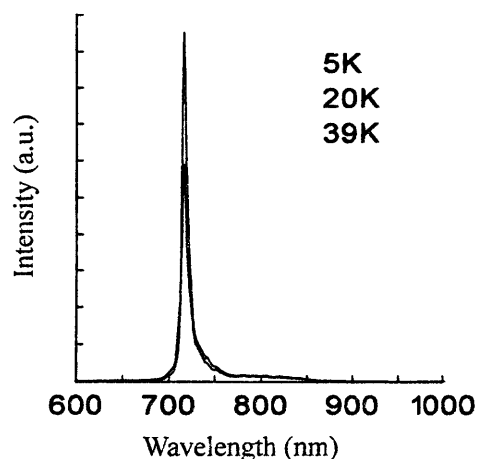


図2  $PcSi[OSi(CH_3)_3]_2$  蒸着膜の蛍光スペクトルの温度依存性

### 3. ポルフィリン系色素の有機電界発光素子への応用

2. で得た知見の下、より短波長の赤色領域に発光帯を持つポルフィリン系色素の発光材料としての可能性に注目し、テトラフェニルポルフィリン(TPP)およびその一部が還元されたテトラフェニルクロリン(TPC)を利用した有機 EL 素子を作製した。Alq<sub>3</sub>からなる電子輸送層中に TPC をドーピングした素子は、TPC 分子のもつ蛍光特性を反映して、660 nm 付近にピークをもつ単色性にすぐれた赤色 EL 発光を示した (図 3)。ドーピング濃度が低いと Alq<sub>3</sub> の緑色発光が共存し、ドーピング濃度が高いと濃度消光により発光効率が低下するので、色純度と発光効率を両立するためには最適なドーピング濃度が存在することが明らかになった。

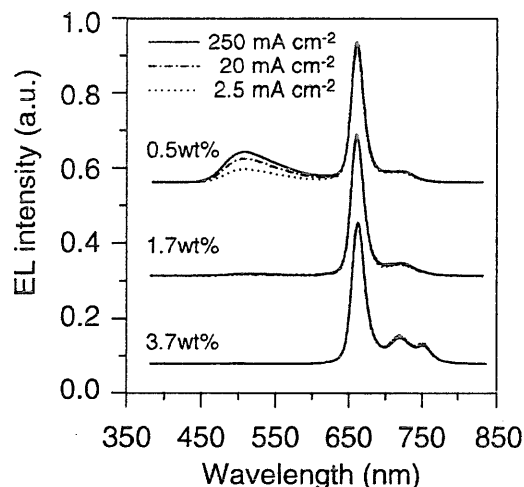


図3 正孔輸送層にTPDを用いたTPCドーピング素子のELスペクトル

正孔輸送材料として $\alpha$ -NPDを用いた素子は、TPDを用いた素子よりも駆動電圧が低下し、500 cd/m<sup>2</sup>の最高輝度を得た。Alq<sub>3</sub>からなる電子輸送層とTPDからなる正孔輸送層の間にTPCあるいはTPPの単独薄膜層を挿入した素子は、緑色のAlq<sub>3</sub>の発光とTPCあるいはTPPの発光が共存するEL発光を示した。TPCの発光成分は赤色成分はほとんど含まれず、750 nmをピークとする近赤外の成分が主体であった。TPPの発光成分は660 nmの赤色発光成分と730 nmの近赤外成分を含んだ。このことから、TPPは単独発光層材料としても有望であることがわかった。

### 4. 色素分散蒸着重合法の開発および高分子膜中のフタロシアニン色素の分散状態の評価

フタロシアニンなどの色素分子単独の蒸着薄膜以外にも、それらの色素分子を高分子中に分散した薄膜も応用上重要である。作製方法としては、共通溶媒中で混合溶解してスピコートするウェットプロセスが一般的である。申請者は、真空中で高分子薄膜を合成する方法である蒸着重合法と、色素の真空蒸着法を組み合わせれば、ドライプロセスで色素が分散した高分子薄膜を合成できると考えた。そこで、蒸着重合により芳香族ポリ尿素や芳香族ポリアミドを成長させているところにフタロシアニン色素を共蒸着したところ、良好な薄膜形成に成功した。フタロシアニンの共存下でも高分子は非共存下と同様に蒸着重合することがIRスペクトルから確認された。またTEM像(図4)やUVスペクトルからフタロシアニンは長径が数百ナノメートル以下の $\alpha$ 型針状微結晶として分散することがわかった。微結晶は通常ランダムに配向するが、ポリ尿素を塩化カリウ

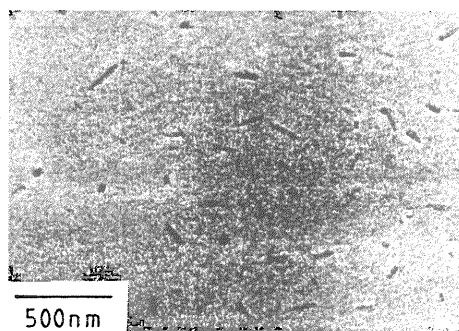


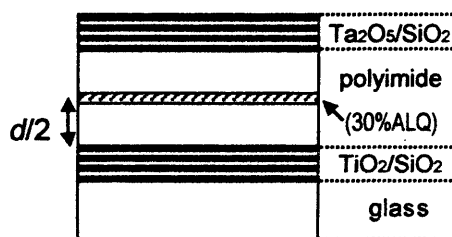
図4 塩化カリウム劈開面上に蒸着した銅フタロシアニン/ポリアミド酸薄膜のTEM像

共蒸着したところ、良好な薄膜形成に成功した。フタロシアニンの共存下でも高分子は非共存下と同様に蒸着重合することがIRスペクトルから確認された。またTEM像(図4)やUVスペクトルからフタロシアニンは長径が数百ナノメートル以下の $\alpha$ 型針状微結晶として分散することがわかった。微結晶は通常ランダムに配向するが、ポリ尿素を塩化カリウ

ム劈開面上に蒸着した場合には2軸選択配向することが見出された。また、フタロシアニンの濃度あるいは蒸着源の形状などの作製条件によっては、微結晶の他に単分子状態や会合状態のものも混在することが明らかとなった。微結晶の粒子径分布の解析などから微結晶は基板上で成長するのではなく、蒸着源を飛び出す段階で形成されていることがわかった。銅フタロシアニン微結晶を含むポリアミド酸薄膜を200℃まで加熱すると、高分子の主鎖構造が大きく変化するイミド化反応にともなって微結晶が破碎され分子分散することが、TEMから微結晶像が消失すること、銅イオンのESRスペクトルに超微細構造が出現すること、UVスペクトルの単分子ピークが増大することから明らかになった。ポリアミド中に単分子分散した銅フタロシアニンの共鳴ラマンを測定したところ、スペクトルが結晶に比べて単純化され、スペクトル線が不均一広がりを持つことを見出した。また、会合状態の銅フタロシアニンに特有の蛍光発光現象を見出した。

### 5. 色素分散蒸着重合ポリアミド薄膜の光微小共振器素子への応用

色素分散蒸着重合法により作製した薄膜を利用して微小共振器構造を作製した。微小共振器は、2枚の反射ミラーが光の波長程度の距離で向かい合った構造である。無機誘電体多層ミラーの上に、色素分散蒸着重合法により発光性低分子材料であるアルミニウムキノリン錯体  $Alq_3$  をドーピングしたフッ素化ポリアミド薄膜を1波長に相当する厚さで形成し、さらに無機誘電体多層ミラーをイオンビームアシスト蒸着法で蒸着して、



微小共振器構造 (図5) を作製した。ストップバンドと呼ばれる誘電体ミラーの高反射率波長領域(440 - 620 nm)中に、先鋭化した透過帯が出現し、良好なファブリ=ペロー型微小共振器の形成が確認された (図6)。また、 $Alq_3$  の発光スペクトルも透過帯に対応して先鋭化し、レーザー励起発光のなかに誘導放出と思われる高速緩和時間の成分を見出した。また、共振モードは、誘電体層への光のしみ込みを考慮したモデルで良好に解析できることを示した。

図5 微小共振器構造の模式図  
黒塗りの層は  $TiO_2$  または  $Ta_2O_5$

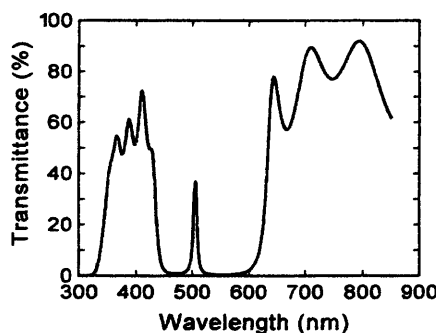


図6 透過スペクトル

### 6. まとめ

フタロシアニン分子集合体の光吸収と発光の現象解明を進め、高効率発光への指針を得た。また、色素分散蒸着重合法を開発し、フタロシアニン色素分散系の薄膜成長プロセスと分散状態を明らかにした。これらの成果を応用して、光微小共振器素子および有機EL素子を作製し、すぐれた機能発現を実証した。本研究で得られた新しい知見は有機光機能材料研究の発展に寄与するものと考えられる。