

# 自己組織化ナノ相分離構造を活用した電気化学発光セルの開発

九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (WPI-I2CNER)

込山 英秋

## 要旨

ブロック共重合体と有機半導体発光分子の複合膜を活性層とする有機発光デバイスの作製を行った。ブロック共重合体のナノ相分離構造を利用した誘導自己組織化により、有機発光分子のナノパターンニングを試みた。複合膜のナノ構造、光学特性、デバイス特性を検討した。

## 1. 研究内容と目的

ブロック共重合体が自発的に形成する  $10^0$  nm から  $10^1$  nm スケールのナノ相分離構造を利用して、有機発光分子を集積する技術を確認し、有機発光デバイスへ展開することを目的とする(図 1)。ポリエチレンオキシド(PEO)からなるナノシリンダー構造を超微小な発光セルとみなし、PEO と相溶する発光材料を導入する。画素である超微小発光セルは面内密度約  $10^{12}$  本/inch<sup>2</sup> の超高密度で規則配列しているため、デバイスの高精細化が可能となる。ナノシリンダー内では、発光分子が配向し、異方的な機能を付与することが期待できる。

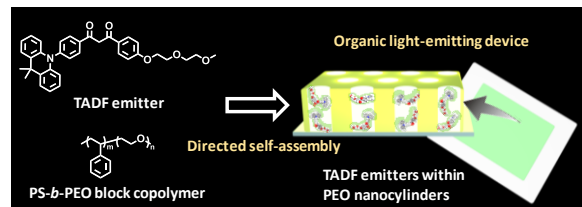


図 1. 本研究の概要：ブロック共重合体ナノ相分離構造を用いた有機発光デバイスの作製。

## 2. 結果と考察

本研究では、ブロック共重合体としてポリ(スチレン-*b*-エチレンオキシド) (PS-*b*-PEO) (図 1 左下)を用いた。有機発光分子として、熱活性遅延蛍光(TADF)特性を有する分子を用いた。PEO ブロックと相溶性を向上させるために TADF 分子にオリゴエチレンオキシドユニットを導入した分子 DK (図 1 左上)を設計・合成した。

TADF 分子/PS-*b*-PEO 複合薄膜は、両分子を混合したトルエン溶液からスピニング法により作製した。TADF 分子の混合量 ( $w$ )は、PEO ブロックに対する重量分率で規定した。図 2 に TADF 分子/PS-*b*-PEO 複合薄膜の原子間力顕微鏡(AFM)高さ像を示す。PS-*b*-PEO ニート薄膜( $w = 0\%$ )は、中心間距

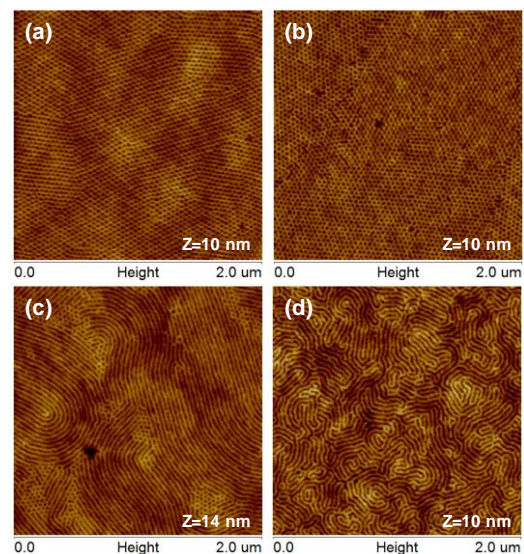


図 2. TADF 分子/PS-*b*-PEO 複合薄膜の AFM 高さ像. (a)  $w = 0\%$ , (b)  $w = 20\%$ , (c)  $w = 40\%$ , (d)  $w = 60\%$ .

離 38 nm を有する PEO シリンダーを形成した(図 2a)。 $w = 20\%$ ではシリンダー構造を維持していたが(図 2b)、 $w = 60\%$ では指紋状の構造が観察された(図 2d)。放射光を利用した斜入射小角 X 線散乱(GISAXS)測定により、この構造がラメラ構造(周期 36.1 nm)であることが同定された。シリンダー/ラメラ相転移が観察されたことにより、TADF 分子が PEO ドメインに導入されたことがわかった。

図 3a に複合薄膜の発光スペクトルを示す。TADF 分子ニート薄膜の最大発光波長は 499 nm であり、PS-*b*-PEO への混合量が多くなるにつれて長波長シフトした。蛍光寿命測定を行ったところ、複合化後も遅延蛍光が観測され、TADF 特性を維持していることが明らかとなった(図 3b)。

複合薄膜を活性層とする有機発光デバイスについて検討を行った。電気化学発光セルを作製する予定であったが、ドーパントとなる塩の添加などが困難であったため、この複合膜を活性層として直接利用できる有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子を作製した。素子構造は ITO 電極/PEDOT:PSS/活性層( $w = 40\%$ )/TPBi/Liq/Al 電極とした。図 4 に有機 EL 素子特性を示す。TADF 分子として、DK 同様に検討を進めてきた BP (図 4a 挿入図)についても結果を示す。両素子とも発光を観測した。最大発光波長は、DK エミッターでは 527 nm、BP エミッターでは 490 nm であった(図 4b)。PS-*b*-PEO が絶縁体であるために電流密度および輝度の立ち上がり電圧は大きかったものの(図 4a)、ナノパターンを有する TADF 分子/ブロック共重合体複合薄膜を活性層とする有機 EL 素子を作製することに成功した。

### 3. まとめと課題

本研究では、PS-*b*-PEO の PEO シリンダードメインに TADF 分子を導入した複合膜を作製することに成功した。複合膜中においても TADF 特性を維持していることがフォトルミネッセンス特性評価により明らかとなった。さらに、この複合膜を活性層とする有機 EL 素子の作製を世界で初めて達成した。

本研究助成期間内に、当初計画していた電気化学発光セルの作製には至らなかった。課題となっているブロック共重合体・発光分子・塩の三元系の複合化について検討を進めていきたい。さらに、ナノシリンダー内へ発光分子を閉じ込めた結果得られる機能についても検討を行いたいと考えている。

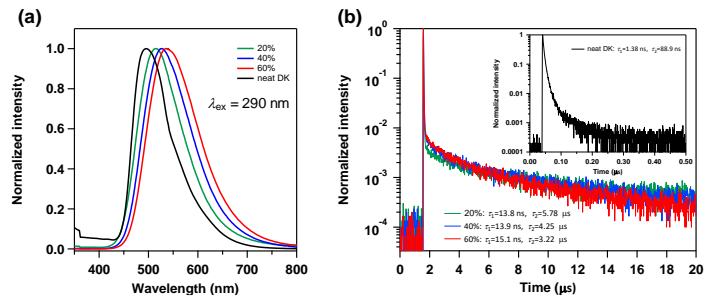


図 3. TADF 分子/PS-*b*-PEO 複合薄膜および TADF 分子ニート薄膜の (a) 発光スペクトルと (b) 蛍光寿命スペクトル。

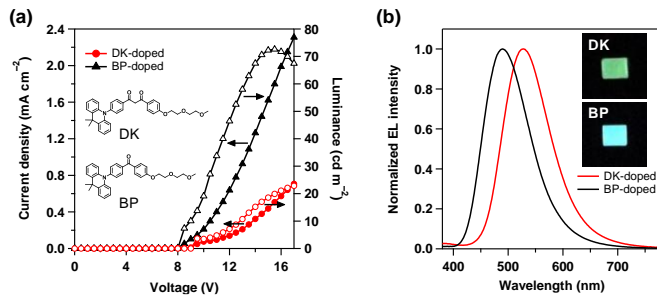


図 4. TADF 分子/PS-*b*-PEO 複合薄膜を活性層に用いた有機 EL 素子の (a) 電流密度-電圧-輝度曲線と (b) EL スペクトル. 挿入図は有機 EL 素子発光時の写真。