

4Aa03 ポリフルオレン系ポリマーのメゾスコピック構造と励起状態ダイナミクス

(関学大理工) ○玉井尚登, 山本正晃, Zhang Jingdong, Sun Chenglin

【序】高分子を用いた有機 LED 材料の開発においては、青色領域の発光が特に重要であり、この観点から polyfluorene (PF) 誘導体が研究対象として注目を浴びてきている。一方、同種高分子間の相互作用を弱めたり、励起エネルギー移動を誘起し発光の波長範囲を広げるにより白色の LED 材料を得る目的で、他の π 共役高分子を混合することがしばしば行われる。さらに、このような高分子系を色素増感剤として酸化チタン微粒子薄膜などに塗布し、沃素溶液を用いない乾式太陽電池としての応用も考えられている。しかしながら、PF 誘導体の微小領域における構造や励起状態ダイナミクス、混合高分子系にした場合のマイクロ相分離や励起エネルギー移動との関係など、これまであまり研究されていない処も多い。

本研究では、いくつかのフルオレン系高分子を用い、その溶液中と薄膜バルクの励起状態ダイナミクスのフェムト秒～ピコ秒分光を行うと共に、微小領域の励起状態ダイナミクスを時間分解走査型近接場光学顕微鏡 SNOM で解析し、微小領域のダイナミクスと比較した。さらに、PPV 誘導体と PF 誘導体の混合高分子系を作製し、SNOM を用いたトポ像と蛍光像の比較や蛍光ダイナミクスを解析することによってマイクロ相分離と励起エネルギー移動の関係を解析したので報告する。

【実験】バルクの励起状態ダイナミクスは、増幅した fs Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光とし白色光をプローブ光とするフェムト秒過渡吸収分光およびピコ秒蛍光分光により解析した。薄膜の微小領域の構造と蛍光ダイナミクスは、増幅しない fs Ti:Sapphire レーザーを励起光源とするピコ秒時間分解蛍光 SNOM を用いて行った。試料は、合成した poly(9,9-dihexylfluorene) (PF), poly(9,9-didodecylfluorenyl-2,7-yleneethynylene) (PF1), poly(9,9-dihexyl-2,7-fluorene-alt-

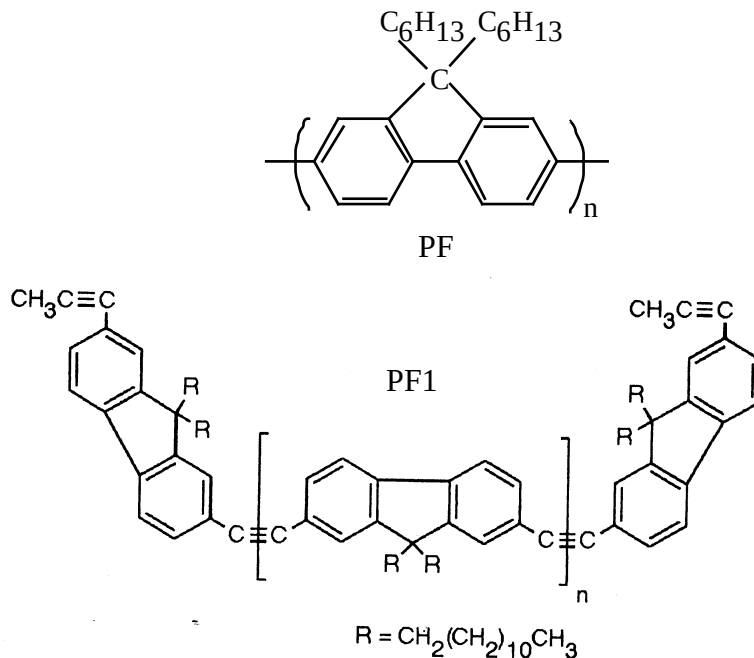


図1. PF, PF1の分子構造

co-5,7-dihydro-dibenz [c,e] oxepin (PO), および MEH-PPV 等を試料に用い、 CHCl_3 や CH_2Cl_2 を溶媒に用いた。湿度制御の条件下で洗浄した glass 表面に溶液をスピコートないしキャストし、薄膜作製を行った。

【結果】ほとんどの PF 誘導体は、バルク希薄溶液ではいずれも単一指数関数に近い過渡吸収や蛍光ダイナミクスを示している。しかし薄膜にした場合、特に PF1 では 420nm のモノマー的な蛍光成分に極めて短い寿命成分が観測されるとともに～480nm に薄膜特有の蛍光が観測される。また、長波長の蛍光成分には立ち上がりが見られず、これは PF1 では高分子鎖間でダイマー的な相互作用が起こっていることを示しており、クロモフォア間でねじれ構造を持った PPV 誘導体とは対照的である。また、薄膜ではトポ像および蛍光像で 100nm～数μm の wheel 構造がしばしば観測され [1]、高湿度条件で作製した薄膜に共通である。

PF 誘導体に MEH-PPV を混合した系では、励起エネルギー移動が誘起される。PF/MEH-PPV 系では、PPV 濃度によって PPV 蛍光のピーク波長にシフトが観測された。一方 PF1/MEH-PPV 系では、PPV 濃度が変化しても PPV 蛍光にはシフトが観測されず、PF とは対照的である。微小領域のトポ像と蛍光像を測定すると、PF/MEH-PPV 系では、各々の成分 (PF, MEH-PPV) の蛍光像が良く対応しているが、一方、PF1/MEH-PPV 系では、PF1 と PPV 蛍光像の対応がほとんど見られなかった (図 2)。このことは、PF と MEH-PPV は混合状態が良く相分離を起こしていないが、PF1 は MEH-PPV と相分離を起こしている事を示している。PF, PF1 構造の rigidity や高分子鎖間相互作用と相分離の関係を議論する。

【参考文献】 1) Y. Nabetani, M. Yamasaki, A. Miura, N. Tamai, *Thin Solid Film*, **393**, 329 (2001).

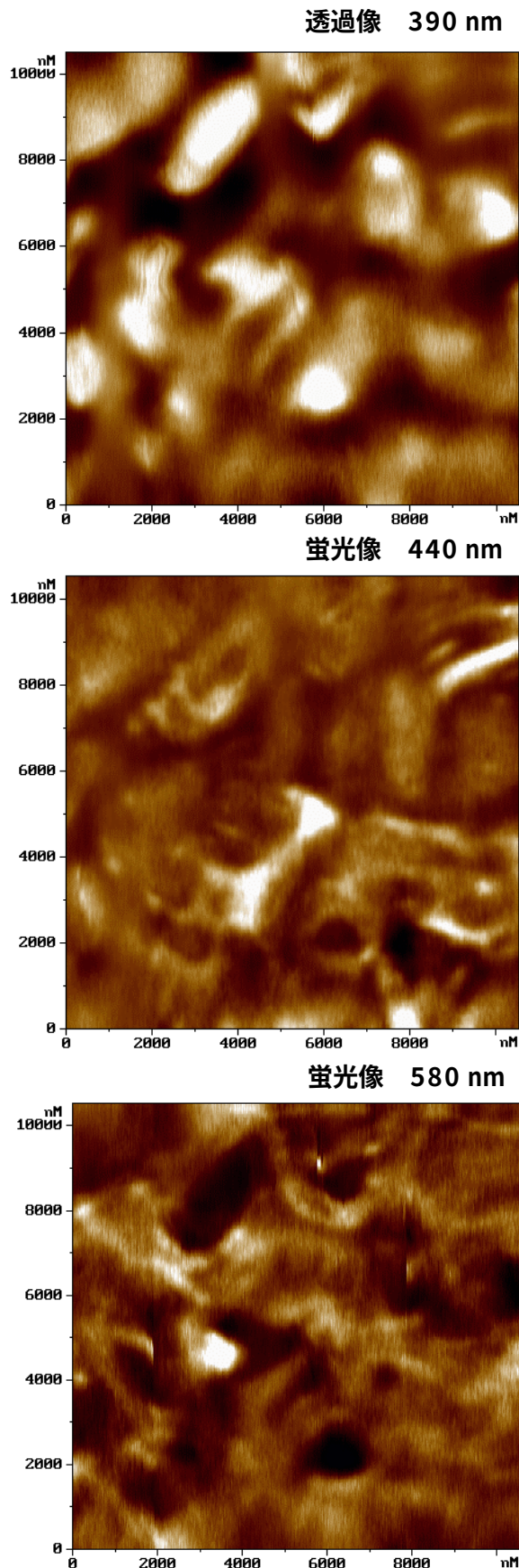


図2. PF1-MEH-PPV混合系薄膜の透過像と蛍光像 (440nm, 580nm)