

2P082

## ポリフルオレン誘導体の励起状態ダイナミクスと電界発光

(関学大理工) ○吉田 夏輝、玉井 尚登

【序】導電性高分子は Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) などの発光材料として現在盛んに研究がなされている。導電性高分子材料を用いた OLEDs においては、高分子材料が有機溶媒に可溶であるため容易に薄膜を作成でき、低コストかつ容易な大量生産・製造過程という大きな利点がある。本実験では、青色発光を示す有望な OLEDs 材料であり、長寿命、高い発光強度・効率などが期待されているポリフルオレン誘導体を試料として用いた (図 1、

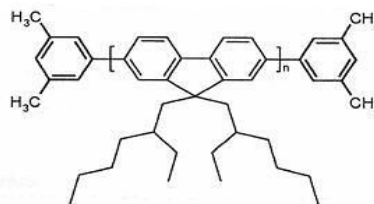


図 1: ポリフルオレン誘導体 (F8) 作中の光酸化もしくは温度によって起こる劣化が色純度や安定性の崩壊となり、それが F8 の発光欠陥につながっていると考えられている。発光欠陥は、F8 の酸化物やエキシマー発光に由来するとされているが、そのメカニズムやダイナミクスは明確になっていない。そこで、この発光欠陥生成のメカニズムや光物性・電子状態との関連を理解するために、様々な温度でアニールした F8 薄膜を用い、フェムト秒過渡吸収分光とピコ秒シングルフォトンタイミング法により励起状態ダイナミクスの解析を行った。さらに、F8 の電界発光スペクトルを測定し、光発光スペクトルと比較すると同時に、その発光イメージを電圧の関数として解析したので報告する。

【実験】F8 の薄膜は、ガラス基板の上にトルエン溶液をスピコートする事により作製した。薄膜試料はオープンに入れ、空気中と窒素雰囲気下、様々な温度でアニールした。このアニール温度と雰囲気との関数として薄膜の蛍光スペクトルを測定した。さらに、増幅しないフェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光とし、ピコ秒シングルフォトンタイミング法によって蛍光ダイナミクスを解析した。また、増幅したフェムト秒 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によってフェムト秒領域における発光欠陥の励起状態ダイナミクスの解析も行った。また、発光欠陥の由来を赤外分光により解析した。さらに、発光層 F8/ホール輸送層 PEDOT/PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic)) を ITO 基板の上に成膜した後、Al を蒸着し OLEDs を作成すると共に、高感度 CCD を用いてその電界発光スペクトルの解析を試みた。

【結果・考察】F8 の吸収スペクトルは溶液中で 375nm にピークを持ち、蛍光スペクトルは 415nm

と 440nm に振動構造を持つ。薄膜化すると吸収ピークは 380nm に、蛍光ピークは 420nm と 445nm となり、溶液中に比べて 5nm 長波長シフトしている。しかし、振動のスペクトル形状はほとんど変わらず、高分子間の相互作用は非常に弱いと考えられる。さらに、その薄膜をアニールすると蛍光スペクトルの振動構造の他に 515~550nm の領域に発光成分が出現する。この発光バンドがポリフルオレンの発光欠陥となっている。この長波長の発光成分は酸化によるカルボニル基をもったフルオレノン<sup>1</sup>の生成が原因とされている。FTIR スペクトルでは、カルボニル伸縮振動の  $1720\text{cm}^{-1}$  付近にピークが存在し、アニールすることによってカルボニル伸縮振動バンドが顕著となっていることがスペクトルの解析より分かる。一方で、アニール温度を変えたときの蛍光スペクトルを比較すると、酸素雰囲気下よりも窒素雰囲気下でアニールした薄膜でこのバンドが強く現れること、酸素雰囲気下では  $155^\circ\text{C}$  以上で発光強度が急激に減少する事などから、酸化によるフルオレノンだけではなくフルオレンエキシマーの寄与もあると考えられる。図 2 に F8 薄膜の発光減衰曲線を示す。観測波長 420nm と 445nm では主な寿命成分が数十 ps という早い寿命を持つのに対して、観測波長 515nm と 550nm では非常に遅い緩和過程が観測された。長波長成分の平均寿命が 1.6ns という結果が得られ、この値はフルオレンエキシマーの寿命にほぼ対応している。アニールすることで短波長 420nm のモノマー領域では寿命が短くなるのに対して、長波長 515nm の発光欠陥領域では寿命が長くなった。また、長波長蛍光の立ち上がりは極めて早く、エキシマーとすれば薄膜中で数 ps 以内に生成しているものと考えられる。図 3 に過渡吸収スペクトルを示す。400nm の領域にある負の吸収は蛍光の誘導放出、550~700nm の領域にある正の吸収は  $S_n \leftarrow S_1$  吸収と考えられる。1ps 以下の非常に早い寿命成分と数十 ps の成分があり、遅い寿命成分は、蛍光の減衰とほぼ対応している。過渡吸収スペクトルから、主成分はモノマー-like な species であると考えられる。

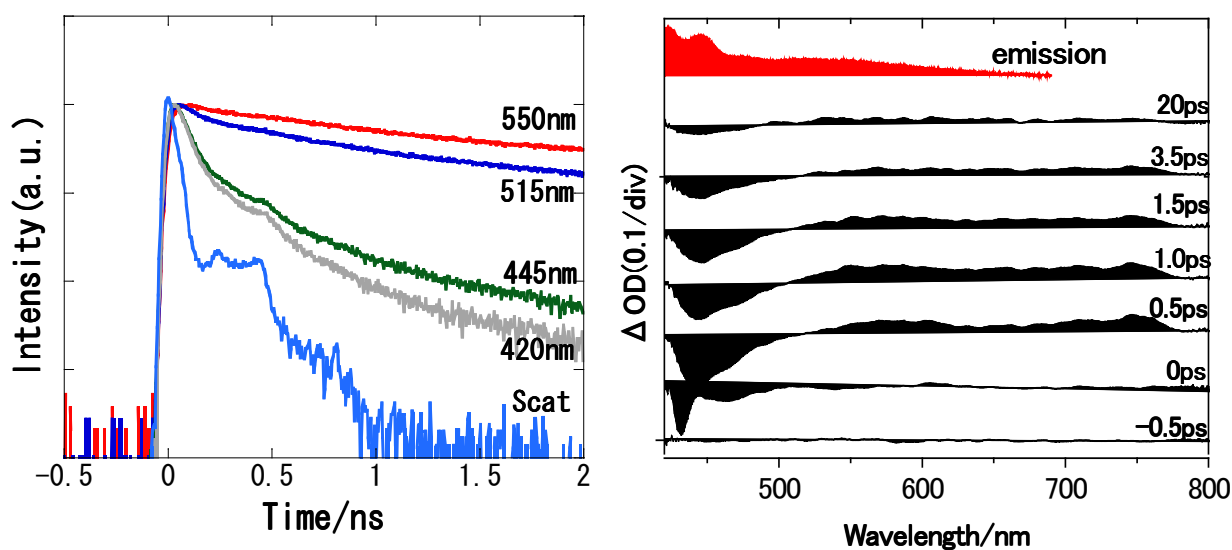


図2：F8薄膜の蛍光減衰曲線（観測波長依存性） 図3：F8薄膜の過渡吸収スペクトル