

# 紫外光照射したポリフルオレンに見られる緑色発光帯の起源

中川 将紀<sup>A</sup>, 小林 隆史<sup>A,B</sup>, 永瀬 隆<sup>A,B</sup>, 内藤 裕義<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>大阪府立大学大学院 工学研究科 電子・数物系専攻,

<sup>B</sup>大阪府立大学 分子エレクトロニクスデバイス研究所

## The origin of the green emission band in UV-irradiated Polyfluorene

M. Nakagawa<sup>A</sup>, T. Kobayashi<sup>A,B</sup>, T. Nagase<sup>A,B</sup>, and H. Naito<sup>A,B</sup>

<sup>A</sup>Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University,

<sup>B</sup>The Research Institute for Molecular Electronic Devices, Osaka Prefecture University

We have investigated the photodegradation in sealed poly[(9,9-dioctylfluorene)-co-(9,9-di(methyl)butylfluorene)] (F8F5). It is well known that device operation induces degradation of a polyfluorene layer and appearance of a new green-emission band with well-resolved structure around 480 nm. We have found that after UV irradiation, sealed F8F5 shows the green-emission band, which was believed to be caused only by carrier injection. This means that cathode and anode electrodes and buffer layers such as PEDOT:PSS are not necessary conditions to observe the green-emission band. In addition, photoluminescence (PL) quantum efficiency of the green-emission band created by this method is as high as that of F8F5. Thus, a reduction of luminance of PF organic light-emitting diode by device operation results from other degradation mechanisms. We have also examined several fluorene copolymers and found that this kind of PL spectral change does not occur only in poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT), in which the lowest unoccupied molecular orbital is localized on benzothiadiazole units.

### 1. はじめに

ポリフルオレンは青色発光を示す代表的な $\pi$ 共役系高分子であり、有機 EL への応用例が数多く報告されている[1]。しかしながらポリフルオレンはデバイス駆動に伴う電流注入により 480 nm 付近にシャープな発光帯が現れることが知られている[2,3]。この色純度の不安定性のため、青色発光材料の中心は PF からフルオレン共重合体にシフトしているが、一方で劣化過程が光学的に観測できることから、EL 素子の劣化機構に関する知見を得るにはポリフルオレンはむしろ好適な材料といえる。

この 480 nm 付近の発光帯は、ポリフルオレンに関してよく知られている酸化劣化による G-band 発光[4-6]とは性質が異なり、その起源はまだ明らかではない。今回我々は、有機 EL 素子に一般的に用いられる封止剤を用いて封止し

たポリフルオレン薄膜に紫外光照射をすることで、480 nm の発光帯が生じることを見出した。すなわち、電流注入はこの発光帯出現の必要条件ではないことが明らかとなった。この手法を用いることでサンプル構造が非常に単純なものとなり、また封止層は透明でありかつ後に剥離も可能であることから、EL 素子を用いるよりもさらに詳細な検討を容易に行うことが可能となった。

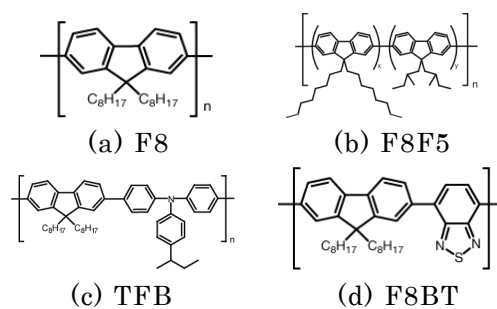


図 1 化学構造式

本研究ではこの手法を用いて、480 nm の緑色発光帯に関してさらなる知見を得ること、その起源に迫ることを目的とした。合わせて比較検討として、ポリフルオレンだけでなく、いくつかのフルオレン共重合体を用いて同様の実験を行った。

## 2. 実験方法

ポリフルオレンは図 1(a)に示す誘導体 F8 が最も良く知られているが、本研究では溶解性を向上させた Poly[(9,9-dioctylfluorene)-co-(9,9-di(methyl) butylfluorene)] (F8F5, F8 : F5 = 8 : 2) を実験に用いた。また比較検討のため、フルオレン共重合体である Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-N-(4-butylphenyl)diphenylamine) (TFB) および Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) を用いた。薄膜はガラス基板の上にトルエンを溶媒としてスピコート法で膜厚が 100 nm 程度になるように作製した。また薄膜とは別に膜厚の厚いサンプルも用いた。これはキャスト法により OD が 3 を超えるように作製した。製膜後、窒素ガスで充填されたグローブボックス内において各サンプルを封止した。サンプルへの紫外光照射には固体紫外レーザー( $\lambda = 375 \text{ nm}$ ,  $I = 1.6 \text{ mW/cm}^2$ )を用い、その時生じる蛍光スペクトルをマルチチャンネル分光検出器で連続的に測定した。熱処理は、各サンプルのガラス転移温度  $T_g$  以上である  $150^\circ\text{C}$  で 10 分間行った。なお、熱処理を行う際は、モルフォロジーの変化による影響を取り除くため、紫外光照射前にも各サンプルに同様の熱処理を行っている。

## 3. 結果と考察

図 2 に、封止した F8F5 薄膜に紫外光照射した蛍光スペクトルを示す。酸化劣化により生じるブロードな G-band 発光とは明らかに異なり [4-6]、480 nm 付近にシャープな構造を有する緑色発光帯が現れることが分かる。図 3 にこの

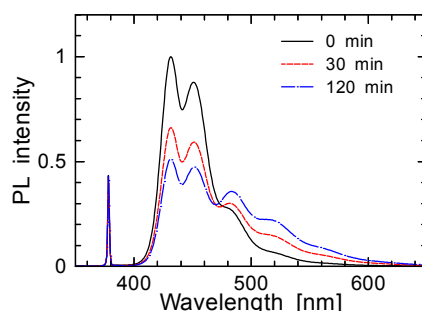


図 2 封止した F8F5 薄膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

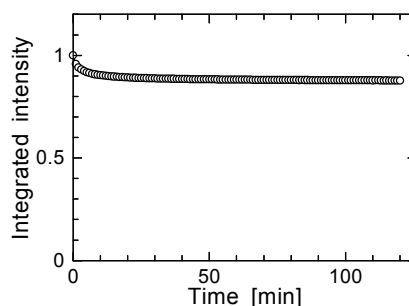


図 3 発光の積分強度の時間変化

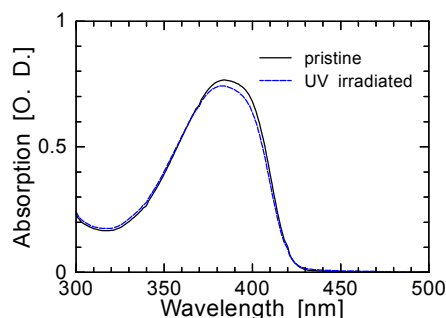


図 4 吸収スペクトルの変化

間の発光の積分強度の時間変化を示すが、ほぼ一定であることが分かる。これより、この発光帯そのものは非常に効率よく発光するものであり、EL 素子の駆動による発光効率低下はこの発光帯の出現が原因ではないということが分かる。図 4 に紫外光照射前後での吸収スペクトルの比較を示すが、スペクトル形状に大きな違いは見られず、この発光帯の起源と思われる吸収帯を見出すことはできなかった。

この発光帯が封止剤との反応であるかどうかを検証するため、F8F5 の厚膜 (OD>3) を作製し封止した後、基板側から紫外光照射を行った。結果を図 5

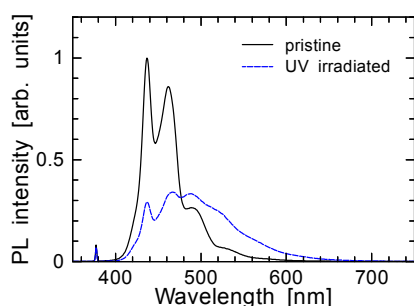


図 5 封止した F8F5 厚膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

に示すが、紫外光はサンプル裏面の封止剤までほとんど到達していないにもかかわらず、緑色発光帯が大きく出現する結果となった。この結果より、この発光帯は F8F5 自身が何らかの変化を生じて現れたものであり、封止剤との反応が原因ではないことが確かめられた。

次に、紫外光照射した後のサンプルの封止層を剥離し、劣化した F8F5 の溶解性を調べた。電流注入を行ったポリフルオレンは一般的な溶媒に対して不溶になることから、この発光帯の起源は電流注入により生じるクロスリンクであるとされてきた[3]。しかしながら、今回紫外光照射によりこの発光帯を生じた F8F5 は溶媒に対して可溶であった。このことから、クロスリンクは電流注入を行うことで生じるものの、そのことはこの緑色発光帯の直接的な原因でないことが分かった。

同様の実験を TFB について行った。TFB は大気中で紫外光照射を行うと F8F5 同様に酸化劣化により 550 nm 付近に G-band 発光が現れ、蛍光量子収率も激減する。しかし封止し、酸素のない状態のサンプルに紫外光を照射すると、図 6 に示すように 500 nm 付近にわずかな発光帯の出現が確認できるだけであり、蛍光量子収率もほとんど変わらなかった。

F8BT に関する実験結果を図 7 に示す。F8BT は酸化劣化しても色純度は低下

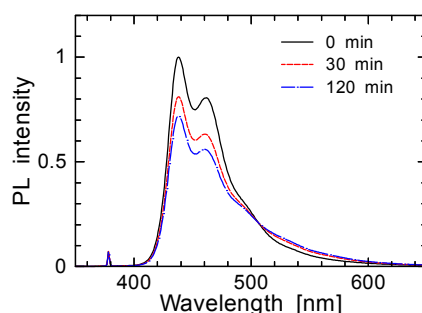


図 6 封止した TFB 薄膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

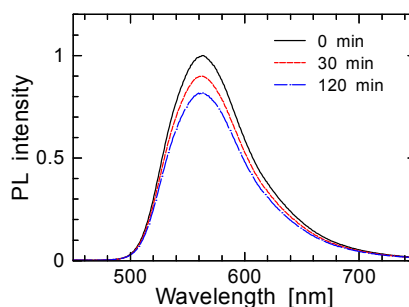


図 7 封止した F8BT 薄膜の紫外光照射による蛍光スペクトルの変化

しないが、封止し酸素のない状態で紫外光を照射しても蛍光スペクトルの形状に変化は見られなかった。これは LUMO の分子軌道がベンゾチアジアゾールユニットに局在しているため、仮にフルオレンユニットに酸化などの変化があっても、その影響が光学遷移には現れないためと考えられる。一方で、蛍光量子収率は徐々に減衰していく結果となった。

最後に、紫外光照射後のサンプルに熱処理を施し、蛍光スペクトルを再測定した結果を図 8 に示す。図 8(a), (b) より、緑色発光帯を生じたサンプルに熱処理を施しても、蛍光強度の低下やスペクトル形状の顕著な変化は見られなかった。このことは、緑色発光帯の起源が F8F5 の会合体のようなものではなく、フルオレンユニットが何らかの化学反応を起こしたものであることを示唆している。F8BT は熱処理に対しても安定なスペクトルを有しており、また蛍光量子収率も回復するという興

味深い様子も見られた。

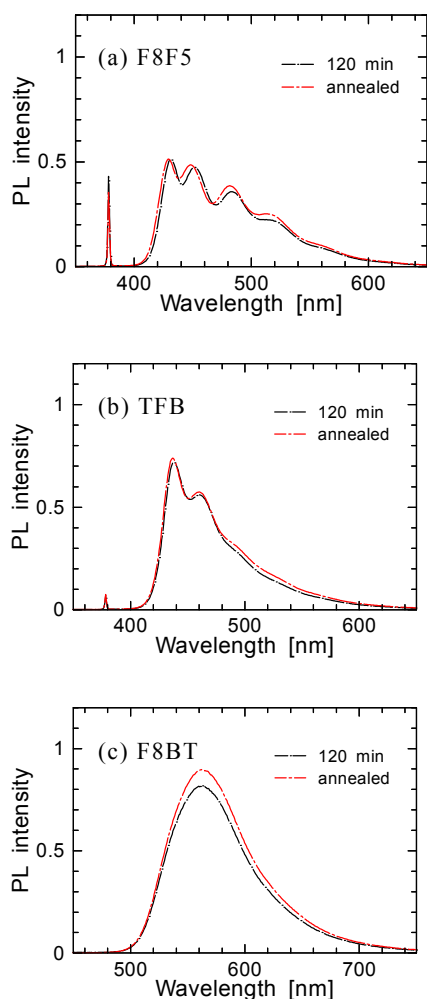


図 8 劣化後の各サンプルに熱処理を施す影響

#### 4. まとめ

本研究では溶解性を向上させたフルオレン高分子である F8F5、およびいくつかのフルオレン共重合体を用いて、紫外光照射による劣化について調べた。その結果封止した F8F5 や TFB では、従来 EL 素子において電流注入を行った際に確認されていた振動構造を持つ緑色発光帯を、紫外光照射によっても生じることが明らかとなった。この発光帯そのものは高い蛍光量子収率を有しており、駆動による EL 素子の輝度低下はこの発光帯の出現が原因ではないことが分かった。また、この発光帯の起源はフルオレンユニット

が何らかの化学反応を起こしたものであることが示唆され、高分子のクロスリンクが原因ではないことが明らかとなった。

#### 5. 謝辞

本研究で使用した試料をご提供下さいました住友化学株式会社に深く感謝致します。

#### 文 献

- [1] D. Neher, *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 1365 (2001).
- [2] S. Gamerith, H.-G. Nothofer, U. Scherf, and E. J. W. List, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L891 (2004).
- [3] F. Montilla and R. Mallavia, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 71 (2007).
- [4] U. Scherf and J. W. List, *Adv. Mater.* **14**, 477 (2002).
- [5] M. Sims, D. D. C. Bradley, M. Ariu, M. Koeberg, A. Asimakis, M. Grell, and D. G. Lidzey, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 765 (2004).
- [6] K. Asada, H. Takahashi, and H. Naito, *Thin Solid Films* **509**, 202 (2006).