

オキサジアゾール誘導体とジアミノジフェニル誘導体を分散させた高分子薄膜におけるバイポーラーチャージキャリア輸送特性

徳久, 博昭
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

江良, 正直
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

筒井, 哲夫
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

斎藤, 省吾
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17342>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告．16（3），pp.287-293，1994-12-01．九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：



オキサジアゾール誘導体とジアミノジフェニル 誘導体を分散させた高分子薄膜における バイポーラーチャージキャリア輸送特性

徳久 博昭**・江良 正直*
筒井 哲夫*・斎藤 省吾*
(平成6年8月30日 受理)

Bipolar-charge-carrier-transporting characteristics in polymer thin films doped with oxadiazole and diaminodiphenyl derivatives

Hiroaki TOKUHISA**, Masanao ERA*
Tetsuo TSUTSUI* and Shogo SAITO*

Electron and hole mobilities in ternary solid solution films consist of electron-transporting oxadiazole derivatives (OXD's), a hole-transporting diaminodiphenyl derivative (TAD) and a polycarbonate (PC) were evaluated by the conventional time-of-flight technique. Electron mobility in the solid solution films was increased as OXD concentration while the hole mobility was enhanced with TAD concentration, demonstrating that electron and hole transport in the films was dominated by OXD and TAD molecules, respectively. Further, bipolar carrier transport was confirmed in the ternary solid solutions. Typical electron and hole mobilities were $3.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ and $1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, respectively. Owing to charge-transfer complexation of OXD and TAD, however, the electron and hole mobilities in the ternary solid solution films was less than one tenth in comparison with those in corresponding binary solid solutions, hole mobility in TAD-doped PC and electron mobility in OXD-doped PC.

1. 序

色素分散高分子薄膜は、有機色素を高分子媒体中に分子状に分散させることにより、その有機色素分子に基づいた光学的電子的機能を付与した薄膜材料である。色素分散高分子薄膜は、(1)成膜性に優れ、スピンコート法などの湿式成膜法で高品質の薄膜を容易に作製できる、(2)分散させる色素の種類、濃度、組成、などにより容易にその電子的光学的特性を制御することができ、材料設計の自由度が大きい、などの特徴を有しており光電子材料として興味が持たれる。この材料がすでに電子複写機の感光材料として実用化されているのは周知の通りであるが、最近では光電変換素子あるいは電界発光素子などのより高度の電子的機能を有する素子材料として研究が盛んに行われるようになってきている^{1)~4)}。

キャリア輸送過程は上述のような電子的機能を発現する上での重要な素過程である。色素分散高分子薄膜に限らず個々の材料におけるキャリア輸送過程を理解し、そのキャリア移動度を制御する手法を確立することは、これらの電子的機能を高性能化するための重要な課題であると考えられる。色素分散高分子薄膜におけるキャリア輸送は、分散された色素分子に依存したキャリア種（電子あるいはホール）が、色素分子により形成された局在状態をホッピングサイトとして移動するホッピング伝導に基づくものであることが知られている⁵⁾。このことから考えると、色素分散高分子薄膜では、電子あるいはホールを輸送する能力を有する2種の色素分子を同時に分散させることにより、適当な電子およびホールの移動度を有するいわゆるバイポーラーキャリア輸送特性を有する薄膜を作製できることが容易に想像できる。しかし残念なことに、現在までに見出されている高いキャリア移動度を有する色素の多くはホール輸送性であり、電子輸送性を示す色

*材料開発工学専攻
**同上修士課程

素はごくわずかししか知られていない^{6)~8)}。そのため、色素分散薄膜においてバイポーラーキャリア輸送特性を発現し、その輸送特性を制御できる可能性を示した研究例は数少ないのが現状である^{8,9)}。

本研究では、我々が新規に見出した電子輸送性色素であるオキサジアゾール誘導体 (OXD) とホール輸送性色素として知られているジアミノジフェニル誘導体 (TAD) の 2 種の色素を用い、色素分散高分子薄膜でバイポーラーキャリア輸送特性を発現させることを試みた。さらにそのキャリア輸送特性の制御の可能性について検討した。

2. 実 験

電子輸送性色素としては **Fig. 1** に示す 3 種の OXD を用いた。OXD はそれぞれ、2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole; PBD, 2,5-Bis (1-naphthyl)-1,3,4-oxadiazole; BND, 2,5-Bis (3-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole; BMD と略する。ホール輸送性色素 TAD (N,N'-Diphenyl-N,N'-bis (3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine) および高分子媒体として用いたポリカーボネート PC の構造式も **Fig. 1** に示している。

OXD および TAD を分散した二成分色素分散高分子薄膜は所定量の色素及び PC を溶解したジクロロメタン溶液からスピコート法により作製した。キャリア移動度測定試料としては、半透明アルミニウム電極を蒸着した石英基板上に色素分散高分子薄膜 (膜厚約 5 μm) をスピコートし、さらにアルミニウムを上部電極として蒸着したものをを用いた。測定試料中の全

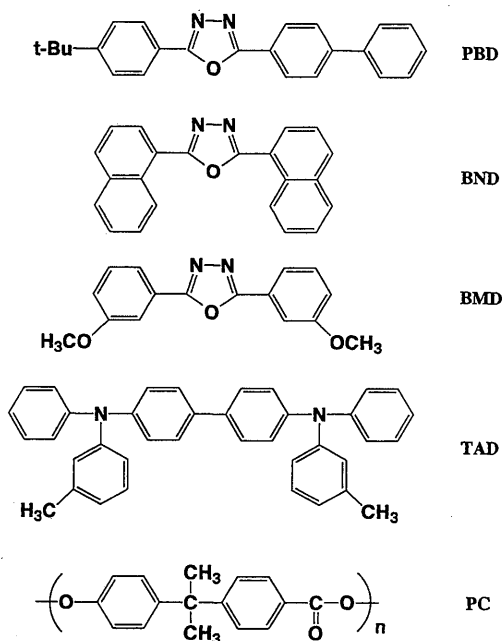


Fig. 1 Molecular structures of oxadiazoles (OXD's), a diaminodiphenyl derivative (TAD) and a polycarbonate (PC).

色素濃度は 50wt% とした。

キャリア移動度の測定は、窒素レーザ (波長 337nm, パルス幅 10nsec) を励起光源とした Time-of-Flight (TOF) 法により行った。測定系を **Fig. 2** に示す。直流電圧を試料に印加し窒素レーザを半透明電極側へ照射する。OXD, TAD とともに波長 337nm における吸光係数が非常に大きいため、照射されたレーザ光は

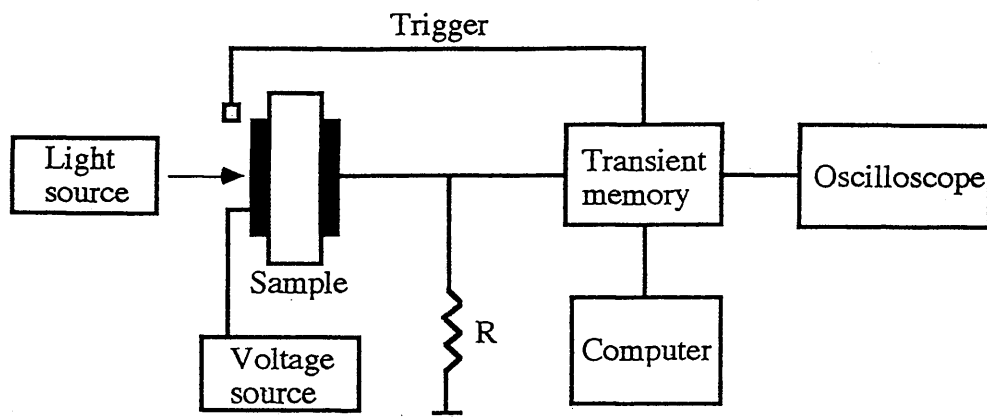


Fig. 2 Time-of-Flight measurement apparatus.

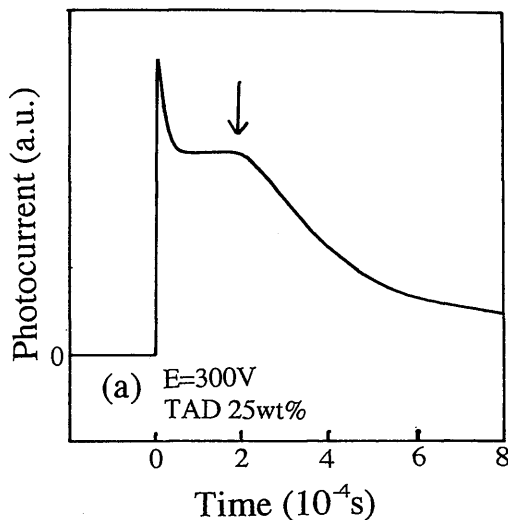


Fig. 3 (a)

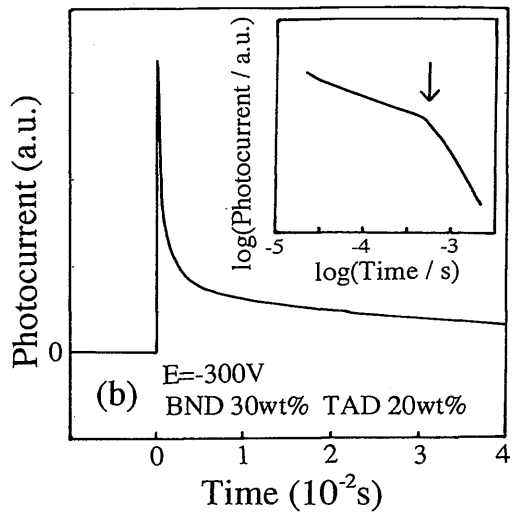


Fig. 3 (b)

Fig. 3 Transient photocurrent profiles due to hole transport for 25 wt% TAD in PC (a) and electron transport for 20 wt% BND and 30 wt% TAD in PC (b).

電極のごく近傍のみで吸収されキャリアを発生する。この試料表面に発生したキャリアが試料内を移動する際に生じる過渡光電流を測定しその波形を解析することにより、キャリアが試料内を通過する時間（走行時間）を求めることができる。この走行時間よりキャリア移動度を算出した。また、この測定法では、レーザー光を照射する側の電極の極性により電子およびホール移動度を独立に測定することが可能である。すなわち、レーザー光照射側の電極の極性が正の場合にはホールの移動度を、負の場合には電子の移動度を測定することができる。

Fig. 3 に測定された代表的な過渡光電流の例を示す。**Fig. 3 (a)** は TAD を 25wt% 分散した PC 薄膜のホール移動に関する過渡光電流である。光電流波形には明確なプラトー部分が観測されている。このことは、この薄膜におけるキャリア輸送が、キャリアがガウス型の分布をとって伝導するいわゆる非分散型のホッピング伝導であることを示している。このような波形は、試料内のキャリア輸送に関するトラップ密度が非常に小さい場合（あるいは trap-free の場合）に観測される¹⁰⁾。この場合、光電流のプラトー部分が折れ曲がる点（図中矢印で示した点）が走行時間 t_T に対応する。これに対して、試料内のトラップ密度が高い場合には

キャリアは分散型のホッピング伝導を示し、過渡光電流は **Fig. 3 (b)** のように単調な減衰波形となる。この場合には、Scher と Montroll の解析法に従い、時間の対数を横軸に電流値の対数を縦軸にとったプロットの短時間側の直線と長時間側の直線の交点より走行時間 t_T を求めた（**Fig. 3 (b)** の挿入図参照¹¹⁾）。このようにして求めた t_T から式 $\mu = d^2 / (t_T V)$ に従いキャリア移動度 μ を求めた。ここで、 d は試料膜厚、 V は印加電圧である。

3. 結果および考察

Fig. 4 に OXD および TAD を分散した二成分分散薄膜の電子移動度 μ_e およびホール移動度 μ_h の組成依存性を示す。用いた OXD はそれぞれ、a) PBD, b) BND, c) BMD である。いずれの OXD を用いた場合においても、OXD の割合が増加すると電子移動度が高くなり、TAD の割合が増大するとホール移動度が高くなっている。このことから、電子は OXD 分子をホールは TAD 分子をホッピングサイトとして伝導していることがわかる。さらに、組成比が OXD:TAD = 1:1 付近で電子移動度およびホール移動度とも測定されており、電子輸送性の OXD とホール輸送性の TAD とを同時に分散することにより、期待通りバイ

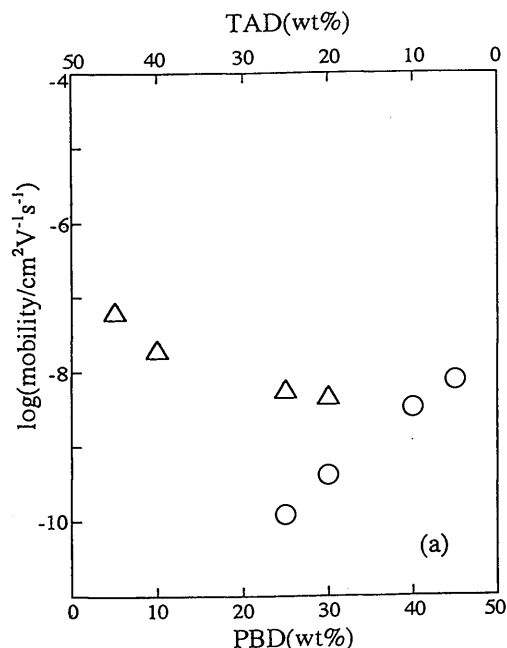


Fig. 4 (a)

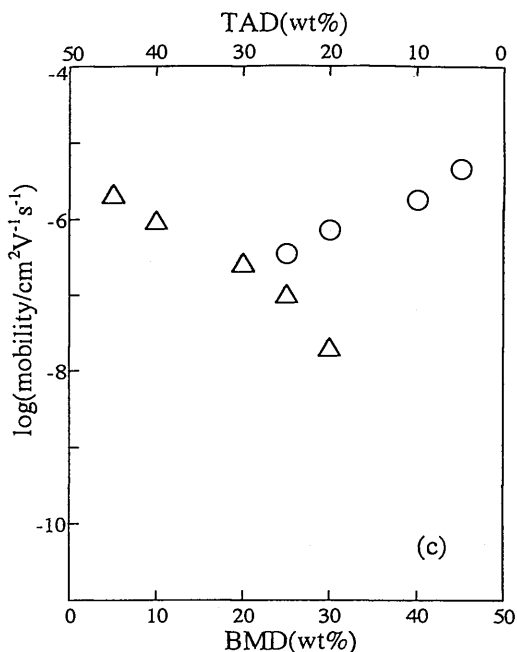


Fig. 4 (c)

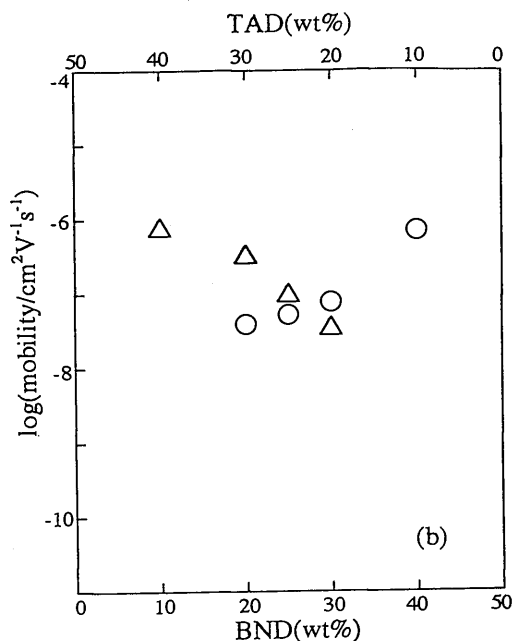


Fig. 4 (b)

Fig. 4 The dependences of electron (open circle) and hole mobilities (open triangle) of OXD and TAD in PC on dye concentration, where total dye concentration is 50 wt%: a) PBD+TAD, b) BND+TAD and c) BMD+TAD.

ポーラーキャリア輸送特性を発現できることが確認された。Table 1 に OXD および TAD をそれぞれ 25wt% 分散した二成分分散薄膜のキャリア移動度を示す。比較のため、OXD あるいは TAD を単独で 25wt% 分散した PC 薄膜のキャリア移動度も示している。3 種の二成分分散薄膜でもっとも高いバイポーラーキャリア輸送特性を示したのは、OXD として BMD を用いた場合で、電子移動度およびホール移動度はそれぞれ $\mu_e = 3.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\mu_h = 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であった。これまでに報告されているバイポーラーキャリア輸送性材料としては、2, 4, 7-trinitro-9-fluorenone (TNF) を分散した poly-N-vinyl-carbazole (PVK) 薄膜⁸⁾ および 3, 5-dimethyl-3', 5'-di-tert-butyl-4, 4'-diphenylquinone (MBDQ) と N, N, N', N'-tetrakis (m-methylphenyl) -1, 3-diaminobenzene (PDA) を分散した poly (4, 4'-cyclohexylidenediphenyl carbonate) (PC-Z) 薄膜⁹⁾ があるが、今回得られた値はこれらの材料のキャリア移動度とほぼ同程度の値であ

Table 1 Electron and hole mobilities in molecularly doped polycarbonates; (in case of ternary solid solutions, concentration of OXD and TAD are identical with each other and 25 wt%). The electric field was $7.5 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$.

Dye	Electron mobility ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Hole mobility ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
PBD+TAD	1.3×10^{-10}	6.0×10^{-9}
BND+TAD	5.2×10^{-8}	1.0×10^{-7}
BMD+TAD	3.5×10^{-7}	1.0×10^{-7}
PBD	1.3×10^{-7}	—
BND	3.6×10^{-6}	—
BMD	1.0×10^{-6}	—
TAD	—	2.8×10^{-6}

た (TNF を 50wt% 分散した PVK 薄膜で $\mu_e \div \mu_h \div 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, MBDQ を 30wt% および PDA を 20wt% 分散した PC-Z 薄膜において $\mu_e \div \mu_h \div 3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

次に, OXD-TAD 二成分分散膜と OXD あるいは TAD の単成分分散膜とのキャリア移動度を比較してみる. **Table 1** からわかるように, 各キャリア移動に関与する色素濃度は同じであるが, いずれの二成分分散膜においてもそのキャリア移動度は単成分分散膜の移動度に比べ大きく低下している. また, 過渡光電流の波形を比較してみると, OXD および TAD いずれの単成分分散膜においても **Fig. 3 (a)** の様な非分散型の波形が観測されているのに対して, 二成分分散膜においては電子およびホールいずれの場合も **Fig. 3 (b)** の様な分散型の波形が観測された. このことは, 単成分分散膜に比べ二成分分散膜においてトラップ密度が高くなっていることを示している. OXD および TAD はそれぞれ強い電子受容性および電子供与性を有していることから考えると, 二成分分散膜において OXD 分子と TAD 分子とが電荷移動錯体を形成しその電荷移動錯体がキャリア移動に関するトラップとなったことが, 移動度低下の一つの原因として考えられる. そこで, 紫外可視吸収スペクトルの測定から, OXD 分子と TAD 分子との電荷移動錯体形成の可能性について検討してみた.

Fig. 5 に OXD, TAD および両者を溶解したジクロロメタン溶液の吸収スペクトルを示す. PBD および BND の場合, 溶液の濃度が $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ と低い時には,

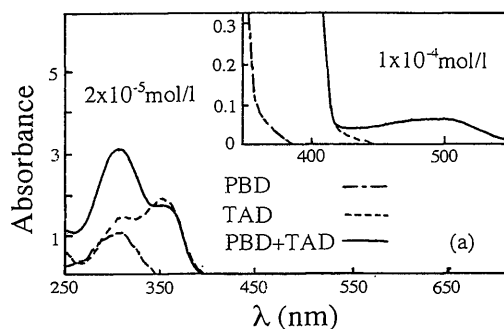


Fig. 5 (a)

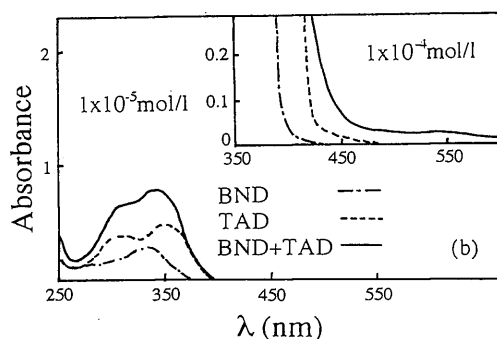


Fig. 5 (b)

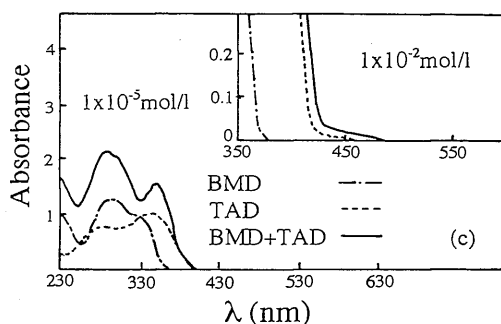


Fig. 5 (c)

Fig. 5 Absorption spectra of OXD, TAD and OX-D:TAD=1:1 in dichloromethane (conc. = 10^{-5} M): a) PBD, b) BND, and c) BMD. Insets show absorption spectra at concentration of 10^{-4} M .

OXD-TAD ジクロロメタン溶液の吸収スペクトルは OXD および TAD それぞれの単独のジクロロメタン溶液の吸収スペクトルの単純な重ね合わせであったが,

溶液の濃度を 1×10^{-4} M に高くすると吸収端の長波長側に新しい吸収ピークが現れた (Fig. 5 の挿入図). このように高濃度の溶液において新しい吸収ピークが現れたことは, OXD と TAD との電荷移動錯体形成を示唆するものである. BMD の場合には, PBD や BND の場合のように吸収スペクトルに明確な変化はみられなかったが, 吸収端の長波長側の吸収が若干増えており, その量は少ないものの電荷移動錯体が形成されているのではないかと考えられる. 以上の結果から, OXD と TAD が電荷移動錯体を形成することが確認された. つぎに, 光電子放出の実験から, OXD, TAD およびそれらの電荷移動錯体のイオン化ポテンシャル I_p を求め, 吸収スペクトルの結果とも合わせてこれらの分子のエネルギー準位図を作成し OXD と TAD の電荷移動錯体が実際にキャリア輸送に関するトラップとなる可能性について考察した.

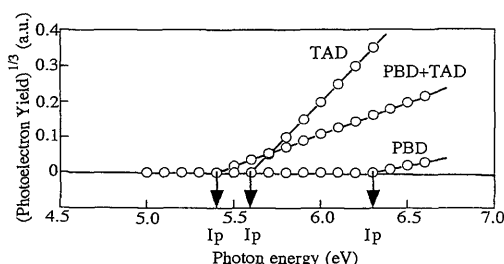


Fig. 6 Spectral responses of photoemission yield of PBD, TAD and PBD:TAD=1:1 in PC.

光電子放出の測定試料としては, ITO 透明電極を設けたガラス基板上に色素分散高分子薄膜をスピコートしたものを用いた. Fig. 6 に示すように, 光を試料薄膜に照射した際に放出される光電子の量を照射する光のエネルギーの関数として測定し, 光電子が観測され始める照射光エネルギーのしきい値からイオン化ポテンシャル I_p を決定した¹²⁾. 測定結果を Table 2 に示す. Table 2 には, Fig. 5 の吸収スペクトルから求めた各色素および電荷移動錯体の HOMO-LUMO エネルギーギャップ E_g^* の値も一緒に示している. 電子輸送性の OXD の I_p 値は電子受容性の高さを反映して 6.3eV 以上と TAD ($I_p=5.6$ eV) よりもかなり高い値を示した.

PBD-TAD および BND-TAD 二成分分散薄膜試料においては, OXD あるいは TAD 単成分分散膜よりも

Table 2 Ionization potential I_p and HOMO-LUMO energy gap E_g^* of OXD's, TAD and their charge-transfer complexes (CT's).

	I_p (eV)	E_g^* (eV)
OXD's and TAD		
PBD	6.30	3.49
BND	6.40	3.16
BMD	6.60	3.33
TAD	5.60	2.96
CT's		
PBD+TAD	5.44	2.26
BND+TAD	5.52	2.20~2.92
BMD+TAD	—	—

さらに低いエネルギーに光電子放出のしきい値が観測された (Fig. 6 参照). これは, OXD と TAD との電荷移動錯体からの光電子放出によるものと考え, このしきい値をこの電荷移動錯体の I_p の値とした. これに対して, 吸収スペクトルにおいて明確な電荷移動錯体の吸収が見られなかった BMD-TAD 二成分分散薄膜においては, 電荷移動錯体からの光電子放出を観測できなかった. これは, この薄膜中の電荷移動錯体の濃度が非常に低かったため, 今回の測定では検出できなかったものと考えている.

以上の様にして求めた I_p 値は分散された色素の HOMO のエネルギー準位に対応することから, I_p および E_g^* の値を用い各色素および電荷移動錯体のエネルギー準位図を作成した. その 1 例として, Fig. 7 に PBD, TAD およびその電荷移動錯体のエネルギー準位図を示す. 分子分散膜におけるキャリア輸送を,

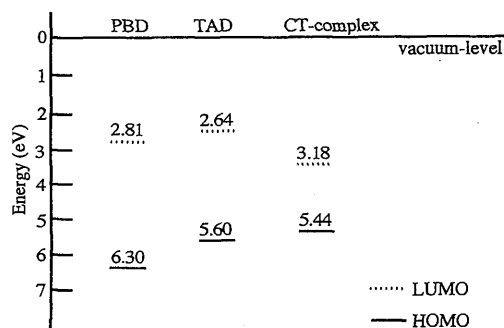


Fig. 7 Energy levels of PBD, TAD and their charge-transfer complex in PC.

$\text{OXD}^{\cdot-} + \text{OXD} \rightarrow \text{OXD} + \text{OXD}^{\cdot-}$ あるいは $\text{TAD}^{\cdot+} + \text{TAD} \rightarrow \text{TAD} + \text{TAD}^{\cdot+}$ のように電子についてはアニオンラジカル、ホールについてはカチオンラジカル移動として単純化して考えると、OXD-TAD 二成分分散薄膜における電子およびホールの移動に関わる主たる単位はそれぞれ OXD の LUMO および TAD の HOMO とみなすことができる。まず PBD と TAD のエネルギー単位についてみると、TAD の LUMO は PBD の LUMO より高いエネルギー位置にあり、PBD の HOMO は TAD の HOMO よりも低いエネルギー位置にある。よって、PBD と TAD は互いにキャリアトラップとはならないことがわかる。これに対して、電荷移動錯体の LUMO は PBD の LUMO よりも低いエネルギー位置にあり、また電荷移動錯体の HOMO は TAD の HOMO よりも高いエネルギー位置にある。このことは、PBD-TAD 二成分分散膜において電荷移動錯体が電子およびホール両方のキャリアのトラップになっていることを示している。これと全く同様の議論は、BND-TAD 二成分分散薄膜についても行うことができ、やはり BND と TAD との電荷移動錯体もキャリア輸送に関するトラップとなることが結論された。また、BMD-TAD 二成分分散膜についてはその電荷移動錯体がトラップとなることを明確に示すことができなかったが、それは電荷移動錯体の密度が小さいため、やはりこの系においても電荷移動錯体がトラップとして働きキャリア移動度を低下させているのではないかと考えている。この系でのキャリア移動度の低下が他の2つの系に比べて小さいことは、電荷移動錯体の密度が小さいことを反映したものだと考えられる。

4. ま と め

電子輸送性の OXD およびホール輸送性の TAD を固溶させた二成分分散高分子薄膜においてバイポーラーチャージキャリア輸送性を発現することができた。また、キャリア移動度の濃度依存性から、電子は

OXD 分子をホールは TAD 分子をホッピングサイトとして伝導することが確認された。しかし、二成分分散薄膜中で OXD と TAD がトラップとなる電荷移動錯体を形成するため、そのキャリア移動度は OXD あるいは TAD の単成分分散薄膜のキャリア移動度に比べると非常に低い値であった。

二成分分散薄膜におけるキャリア移動度は基本的には固溶された個々の色素の特性を反映するが、トラップとなる電荷移動錯体が形成されるとその移動度は大きく制限されてしまう。より高いバイポーラーキャリア輸送特性を発現し、そのキャリア移動度を適切に制御するためには、個々の色素のキャリア移動度を高めるだけでなく、トラップとなる電荷移動錯体の形成を抑制する分子設計、材料設計が重要であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) R. O. Lotfy, J. H. Sharp, C. K. Hsiao and R. Ho, *J. Appl. Phys.*, **52**, 6262 (1981).
- 2) 南信次, 佐々木幸次, 高分子論文集, **40**, 211 (1983).
- 3) J. Kido, M. Kohda, K. Okuyama and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 761 (1992).
- 4) J. Kido, M. Kohda, K. Hongawa, K. Okuyama and K. Nagai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **227**, 227 (1993).
- 5) For example, L. B. Schein, *Phil. Mag.*, **65**, 795 (1992).
- 6) P. M. Borsenberger, T.-M. Kung and W. B. Vreeland, *J. Appl. Phys.*, **68**, 4100 (1990).
- 7) Y. Yamaguchi and M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.*, **70**, 3726 (1991).
- 8) W. D. Gill, *J. Appl. Phys.*, **43**, 5033 (1972).
- 9) Y. Yamaguchi, T. Fujiyama and M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.*, **70**, 855 (1991).
- 10) M. Stolka and M. A. Abkowitz, *Synth. Metals*, **54**, 417 (1993).
- 11) H. D. Scher and E. W. Montroll, *Phys. Rev.*, **B12**, 2445 (1975).
- 12) M. Kochi, Y. Harada, T. Hirooka and H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2690 (1970).