

内21-13

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Synthesis of Poly(phenylenevinylene)s Having Charge Transporting Moiety and Their  
Electroluminescent and Magnetic Properties

電荷輸送部を有するポリフェニレンビニレンの合成と電界発光および磁気特性

申請者

夫 勇進

Yong-Jin Pu

応用化学 高分子化学

2001年 10月



理 2649 ( 3279 )

ポリアセチレンの電気伝導に関する研究に端を発し、様々な $\pi$ 共役高分子が合成され主にドーピングによる導電性の向上に主眼を置き、理論・実験の両面からその電子物性と化学構造の相関が研究されてきた。90年代に入りポリ(フェニレンビニレン)薄膜において初めて電界発光(エレクトロルミネッセンス、以下 EL と略)現象が見い出され、共役高分子の研究は導電性から発光特性、非線形光学特性といった新たな物性へとその焦点を移していった。また、多数の有機ラジカルを有する共役高分子において、ラジカルの置換位置の制御によりラジカルスピンの高分子内において強磁性的に揃うことが実証され、特に申請者の所属研究室ではポリ(フェニレンビニレン)(PPV)の側鎖に安定ラジカルを導入し、PPV 主鎖を介した側鎖スピン間の協同的な強磁性的相互作用を報告している。このように一連の有機共役高分子において電気・磁気・光物性の研究が進展しているが、無機半導体・強磁性体などと比べまだ実用性に乏しく、分子レベルで設計・合成が可能である有機高分子の特徴を活かした特性の飛躍的な向上、電気-光、磁気-光といった新たな複合機能の創成が期待されている。

このような背景のもと本論文では、正孔輸送性でありかつラジカルスピン源となり得るトリフェニルアミンを導入した、一連の PPV を新しく合成し、EL 特性、磁性を中心にその電子状態・物性を高分子構造と関連づけて明らかにした。1 章は序論、2、3 章ではトリフェニルアミンを主鎖、または側鎖に置換した PPV の合成と EL 特性、4 章では側鎖にトリフェニルアミニウムラジカルを置換した PPV の合成と磁気特性、5 章では環状オリゴラジカルを合成しラジカル欠損と磁性との相関を解明、6 章を終章とし結論と展望を述べた。各章の概要は以下の通りである。

第 1 章では、共役高分子から構成される有機 EL を低分子化合物からのそれと比較しながら、材料の要件および素子作成の観点で概観し、進展急な研究動向について整理した。また高スピンポリラジカルを共役高分子における高ドーピング状態として捉え、その磁氣的性質と導電性との相関を無機強磁性半導体との比較により理論的に予測し、高分子有機強磁性半導体の可能性についても述べた。有機 EL、磁性の観点から、本論文で扱われる高分子の化学構造および電子的な特徴を位置づけしその意義を簡潔に述べた。

第 2 章では、正孔輸送性および蛍光性の両性質の発現を目的とし、正孔輸送材料であるトリフェニルアミンを蛍光性高分子 PPV の主鎖中にもつ共役高分子を分子設計し、合成経路を探索した。4-メチル-またはメトキシ-4', 4''-ジホルミルトリフェニルアミンと *m*-または *p*-キシレン-ビス(ジエチルホスホネート)を Wittig 反応により重縮合し、4 種のポリ(トリフェニルアミン-交互-フェニレンビニレン)を新規に合成した。重合において環状体オリゴマーの副生成を明らかにし、一置換モノマー(モノホルミル体)を添加することにより環状体の生成を抑制した。各

ポリマーのガラス転移点は 120 °C 前後であり、蛍光量子収率(クロロホルム溶液中)は *m*-体の 12-15 % に比べ、*p*-体では 50 % 近い高い値を示した。最高被占分子軌道(HOMO)準位は、メトキシ置換体がメチル置換体に比べ、電子供与効果により低下、バンドギャップはそれぞれ *m*-体に比べ *p*-体が低下した。また最大吸収波長、最大発光波長ともに、*p*-体は *m*-体に比べ、メトキシ置換体はメチル置換体に比べそれぞれ深色移動し、共役系の置換基・連結様式の組み合わせにより吸収-発光位置を制御できることを示した。単層型有機 EL 素子(ITO/ポリマー/Ca/Al; ここで ITO は Indium-Tin Oxide の略)を作成し特性を定量した。ポリ(メチルトリフェニルアミン-交互-*p*-フェニレンビニレン)において最も高い結果を示し、発光開始電圧 3 V、最高輝度 640 cd/m<sup>2</sup> (10 V)、外部量子効率 0.026 % であった。一方、酸化電位が低くスピン間の強磁性的連結様式を満たしているポリ(メトキシトリフェニルアミン-交互-*m*-フェニレンビニレン)を対象にして、化学酸化によりアミニウムラジカルへと誘導、ESR における禁制遷移( $\Delta M_s = \pm 2$ )の温度依存性から、分子内でのラジカルスピン間の強磁性的な相互作用を明らかにした。

第 3 章では、トリフェニルアミンを側鎖に置換した直鎖 PPV を設計、新しく合成し、その電子状態を明らかにし EL 特性を評価した。2, 5-ジメチルフェノールを出発物質とし、5 段階の反応を経て 2-アルコキシ-5-プロモ-テレフタルアルデヒドを得た後、トリフェニルアミンピナコールボレートと Suzuki カップリングジホルミルモノマーを得た。これをキシレンビスジエチルホスホネートと Wittig 反応により重縮合した。トランスビニレン連結を有し(シス連結は 1 % 以下)、数平均分子量は 19000 (分子量分布 1.6)であった。熱分解は 350 °C まで生起せず、ガラス転移温度は 140 °C と高く、EL 素子に供される既ポリマーと比較して高い熱安定性が示された。蛍光スペクトルは 552 nm に極大、600 nm に肩を示した。固相での蛍光量子収率は 30 % 余であり、代表的な同族 PPV(ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-1, 4-フェニレンビニレン])の値(15 %)のほぼ 2 倍であった。電気化学測定における酸化還元波は繰り返し掃引可能で、ドープ状態でも化学的安定であった。HOMO および最低空分子軌道(LUMO)準位は、それぞれ -5.1、-3.2 eV と見積もられ、HOMO は低分子または非共役アリールアミン正孔輸送材料と同等の高い値となった。陽極バッファ層にポリ(エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)、ポリスチレンスルホン酸(PSS)、陰極に Ca または Cs を用いた二層型有機 EL 素子を作成した。Ca 素子では、駆動電圧 3 V において輝度 100 cd/m<sup>2</sup>、視感効率 1.1 lm/W、8 V において最高輝度 29500 cd/m<sup>2</sup> を示した。Cs 素子では低電圧側 (3~6 V)においてより良好な特性を示し、3 V で輝度 510 cd/m<sup>2</sup>、視感効率 3.0 lm/W であった。最高輝度 29,500 cd/m<sup>2</sup> は、現在単一ポリマーを発光層に用いた高分子有機 EL 素子において最も高い値であり、PPV 側鎖置換基としてトリフェニルアミンの有用性をはじめて実証した例である。電荷の注入バランスをさらに向上させるため、強い電子吸引基であるシアノ基を主鎖ビニレン上に置換し

LUMO 準位を下げ、効率高い電子注入を計った。同族のジホルミルモノマーをジアセトニトリルとの Knöevenagel 反応により重縮合し、シアノ体ポリマーを合成した。無置換体に比べ紫外可視吸収は短波長に、蛍光は長波長に移行し、シアノ基導入による主鎖共役系のねじれと分子内エキシマー形成が示唆された。固相での蛍光量子収率は 10 %と低く、シアノ体を発光層に用いた素子(ITO/PEDOT:PSS/ポリマー/Ca/Al)では最高輝度 3000 cd/m<sup>2</sup> (10 V)、視感効率 0.46 lm/W (7 V)と輝度、効率共に予想に反して低い値に留まった。固相での高いイオン化ポテンシャルによる正孔注入効率の低下と、低い蛍光量子収率によるものと考えた。

第 4 章では、2, 4-ジブromo-5-アルコキシベンズアルデヒドの 2-位にトリフェニルアミン誘導体を Suzuki カップリングにより導入し、二官能性モノマーである一連のトリフェニルアミン置換ブromosチレンを新しく合成した。Heck 重縮合により、トリフェニルアミンの置換位置に対する主鎖の頭尾結合を厳密に制御したトリフェニルアミン置換 PPV を新規に合成し、化学酸化(化学ドーピング)後の生成したラジカルスピン間の相互作用を磁性、導電性の測定結果を併せ議論した。

第 5 章では、フェノキシルラジカルを置換したフェニレンエチニレン環状三量体を新規に合成し、ラジカル発生率(スピン濃度)が低い場合においてもスピン間の相互作用を維持できることを実証した。最小単位である環状(フェニレンエチニレン)三量体(トリベンゾトリスデヒドロ[12]アヌレン)に着目し、安定かつ非局在型であるフェノキシルを 2, 8, 14-位に導入する分子設計をした。2-ブromo-4-ヨードトルエンを出発物質とし、計 13 段階の反応を経て 4-(3', 5'-ジ-*t*-ブチルヒドロキシフェニル)-2-ヨード-1-エチニルベンゼンを得た後、銅アセチリドとしヨウ化銅の脱離を伴う重縮合によりラジカル前駆体を全収率 2%で合成した。ラジカル体の ESR 超微細構造から、不対電子スピンの分子全体に亘って非局在化していることを明らかにした。SQUID 低温磁化曲線はスピン量子数  $S = 3/2$  の理論曲線に一致し、トリラジカルが基底四重項分子であることを実証した。スピン濃度 75%の試料においても磁化曲線は  $S = 2/2$  を越え、たとえスピン欠損があっても、環状共役系を介して両方向からスピン伝達される効果を明らかにした。

第 6 章では、本論文の総括として、トリフェニルアミンを置換した PPV の合成および EL・磁気特性を高分子構造と相関づけて取りまとめた上で、新たな機能発現への道筋とその波及効果について展望した。