

平成 21 年 6 月 9 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550201

研究課題名 (和文) 新規可溶性ポリ (p-フェニレン) の合成と評価

研究課題名 (英文) Synthesis and Characterization of New Soluble Poly(p-phenylene)

研究代表者

田中 邦明 (KUNIAKI TANAKA)

東京農工大学・大学院工学府・教務職員

研究者番号：30251581

研究成果の概要：1,3-シクロヘキサジエン(1,3-CHD)のアニオン重合によって、ポリ(1,3-CHD) (PCHD) を合成し、次いで脱水素化して可溶性ポリ (p-フェニレン) (PPP) を得た。電子、正孔移動度は、共に $10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vsce}$ オーダーであり、n-型、p-型どちらの半導体にもなることが分かった。可溶性 PPP を電子供与体、フラーレン- C_{60} (C_{60}) を電子受容体とする有機薄膜デバイスは、光電変換素子としての特性を示した。更に、末端への官能基の導入およびブロック共重合を行なった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学 ・ 高分子・繊維材料

キーワード： 高分子半導体、ポリ (p-フェニレン)、アニオン重合、光電変換素子、エレクトロスプレー、フルオレン、アントラセン、フラーレン

1. 研究開始当初の背景

(1)近年、有機半導体材料の大面积「プリンタブル・エレクトロニクス」への応用が注目されている。これを実現するためには高品質な高分子薄膜を塗布法や印刷法で形成する必要があり、溶解性の高い高分子半導体材料の開発が急務となっている。ポリ(p-フェニレン) (PPP)は発光性・電荷輸送性・安定性に優れた高分子半導体材料であるが、不溶・不融であるため製膜が困難という問題点があった。近年、可溶性のPPPを合成するための幾つかの方法が提案されており、中でも前駆体として、ポリ(1,3-シクロヘキサジエン) (PCHD) を合

成し、次いで脱水素化することにより可溶性 PPPへ転換する方法が最も有効であると考えられてきた。しかしながら通常のアニオン重合の条件では、モノマーである1,3-シクロヘキサジエン(1,3-CHD)の連鎖移動反応が起こりやすく、分子量と分子鎖構造の制御されたPCHDを得ることは困難であった。

これに対して本研究者は、新たにアルキルリチウム (RLi) とアミンを組み合わせた開始剤を用いることにより、連鎖移動反応を抑制できることを見出し、1,3-CHD のリビングアニオン重合に世界で始めて成功し、従来にない高分子量の PCHD を得ることに成功し

た。また、重合条件を選択することにより、ポリマー鎖の 1,2-および 1,4-単位構造の割合を制御できることを明らかにした。これは半導体特性の制御にとってきわめて有意義である。さらに、得られた PCHD を 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) で脱水素することにより、ポリフェニレン (PPH) が定量的に得られた (図 1)。また、PPH の構造と溶解性の関連を調べ、1,2-構造単位を 4mol%以上含む PPH は THF、クロロホルム、ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒に溶ける可溶性 PPH であることを明らかにした。



図1 ポリフェニレン (PPH) の合成

(2)一方、本研究者らは他の有機半導体についても幅広い研究を行っている。特に、トリフェニルアミンやカルバゾールを中心に新規の正孔輸送材料や電子輸送材料の合成を行い、電荷輸送速度、電子のバンド構造などの電気的物性を測定し、EL素子やフोटリフラクティブ素子への応用を検討してきた。特に、トリフェニルアミン類の酸化重合ポリマーは高い電荷輸送能を示し、クロロホルム、THFなどの有機溶媒に可溶であることを見出した。これらの研究業績は高く評価されており、Pacific Polymer Conference や IUPAC の Macromolecular Symposiumではトリフェニルアミンを含むポリマー正孔輸送材料に関し、招待講演を行なっている。

2. 研究の目的

(1)可溶性 PPH は本研究者らが始めて合成した新しい高分子半導体であり、その薄膜化やデバイス応用が期待されるが、いまだ基本的物性は十分に明らかになっていない。また、1,4-構造単位のみからなる可溶性 PPP は得られていなかった。そこで可溶性 PPP を合成し、高分子鎖構造と酸化還元電位、電荷の移動度、紫外吸収スペクトル、蛍光スペクトルなどの電気的、光学的性質との関係を明らかにする。

(2)可溶性 PPH の前駆体である PCHD はリビングアニオン重合によって合成されるため、この末端に種々の官能基を導入することや、ブロック共重合体を合成できる。そこで、これらのポリマーを脱水素化して可溶性 PPH の末端に種々の官能基を導入したポリマーやブロック共重合体を合成しその特性を探求する。

(3)発光素子、光電変換素子、有機トランジスタなど高機能性有機半導体デバイスを作製する場合には、厚さ 100nm 以下の薄膜を作

製する必要がある。薄膜作製には、蒸着法やスピコート法が良く用いられる。特に高分子製膜に一般的に用いられるスピコート法や、プリンタブル・エレクトロニクスで将来用いられる塗布・印刷法を適用するためには、溶媒への溶解が必須となる。本研究で用いるポリマーは溶解性に優れており、薄膜作製に適しているため、可溶性 PPH (PPP) を用い、光電変換素子などの有機薄膜デバイスを、スピコート法およびエレクトロスプレーデポジション法 (ESD 法) (図 2: スピコート法などに代わる新規製膜法) により作製し、その性能を評価する。

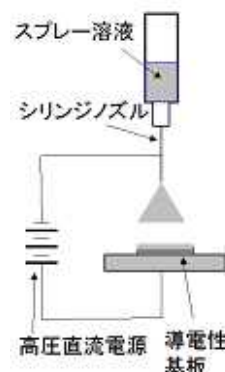


図2 エレクトロスプレー装置図

3. 研究の方法

(1)これまでの研究成果に基づき、1,3-CHD のリビングアニオン重合を行い、可溶性 PPP (1,4-構造単位のみからなる) を合成する。更に、1,2-および 1,4-構造単位の割合を制御した可溶性 PPH を合成する。次いで、分子鎖構造と電気的・光学的特性の関係を調べるために、酸化還元電位、紫外線吸収スペクトル、発光スペクトル、電子・正孔移動度の測定を行なう。

(2) PCHD の活性末端にフルオレニル (FL) 基やアントラセニル (AN) 基を持つハロゲン化物を反応させる、次いで脱水素化することにより末端に官能基を有する可溶性 PPH を合成し、末端基がポリマーの特性に与える影響を調べる。また、1,3-CHD を重合し、次いで 4-ジフェニルアミノスチレン (DAS) をブロック共重合し、更に脱水素化して PPP-PDAS ブロック共重合体 (n-型半導体と p-型半導体のブロック共重合体) の合成を検討する。

(3)フラーレン-C₆₀ (C₆₀) を含む可溶性 PPH を活性層に用いた光電変換素子 (太陽電池) では、C₆₀ と可溶性 PPH の界面でフォトキャリアが分離し、効率の高い光電変換素子が作製できるものと期待される。C₆₀ は有機溶媒に難溶であるため、C₆₀ にアルキル基を付加して可溶性 C₆₀ を合成する。そして、スピコート法および ESD 法により、可溶性 PPH (PPP) を電子供与体、可溶性 C₆₀ を電子受容体とする有機薄膜デバイスを作成し、光電変換素子としての可能性を検討する。

4. 研究成果

(1) 従来の PPP は、1,4-構造単位が 6 個以上連続して存在すると強固な結晶を形成するために不溶・不融となる。この問題を解決するために、*t*-ブチルリチウム (*t*-BuLi) を開始剤として炭化水素系溶媒中にて 1,3-CHD のアニオン重合を行い、末端に *t*-Bu 基を有し、ポリマー鎖が 1,4-構造単位のみからなる PCHD (*t*-PCHD) を得た。次いで、*t*-PCHD を DDQ で完全脱水素化して末端に *t*-Bu 基を有する PPP (*t*-PPP) を得た (図 3)。

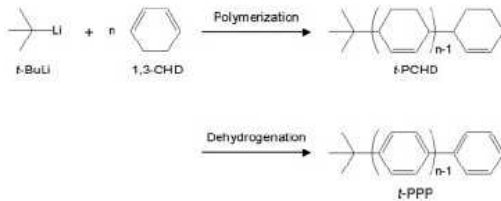


図 3 末端に *t*-Bu 基を有する PPP (*t*-PPP) の合成

t-PPP はバルキーな *t*-Bu 基によってポリマー鎖の結晶化が妨げられ、1,4-構造単位が 16 個まで連続しても有機溶媒に可溶であった。すなわち、高分子製膜に一般的に用いられるスピコート法により薄膜作成が可能な可溶性 PPP の合成に世界で初めて成功した。

PPP の電気的・光学的特性は 1,4-単位構造に依存し、1,4-単位構造の含有量、連鎖長が増えるほど優れた特性を示すことがわかった (図 4: PPP の構造と特性の関係を解明した最初の例)。

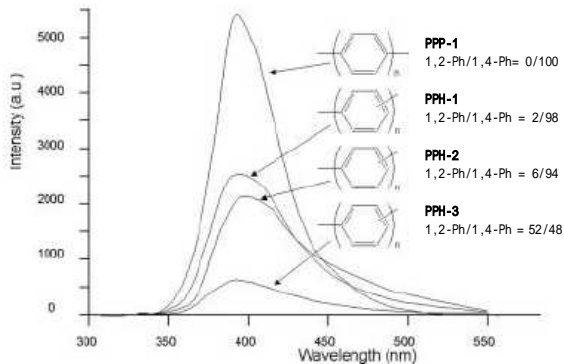


図 4 1,2-構造単位と 1,4-構造単位の比率変化に伴う PPH の蛍光スペクトル

また、電子、正孔移動度は、共に $10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vsce}$ オーダーであり、*n*-型、*p*-型どちらの半導体にもなることが分かった。HOMO と LUMO のエネルギーレベルはおよそ -5.2 と -2.0 eV であり、1,2-構造単位と 1,4-構造単位の比率には影響を受けなかった。更に、優れた電気的・光学的特性と可溶性を併せ持つ *t*-PPP-PPH ブロック共重合体も合成した。得られたポリマーは、安定で高性能な新規高分子半導体とし

ての可能性を有していた。

(2) 1,3-CHD のリビングアニオン重合により PCHDLi を合成し、この活性末端に FL 基や AN 基を持つハロゲン化物を反応させ、末端に FL 基および AN 基を有する PCHD (FL-PCHD および AN-PCHD) を合成した。次いで、DDQ で完全脱水素化して末端に FL 基および AN 基を有する可溶性 PPH (FL-PPH および AN-PPH) を得た。FL-PPH においては FL 基から PPH 鎖へのエネルギー移動が観察され、光電変換分子としての可能性を示した。AN-PPH では AN 基から PPH 鎖への電子移動が観察され、電流-電圧特性を末端基によりコントロールできる事を示した。

PPP は主に *n*-型半導体としての特性を示す。そこで、*p*-型半導体としての特性を示す PDAS のアニオン重合を検討し、PCHD-PDAS ブロック共重合の合成を試みた。DAS のアニオン重合の成功例はこれまで報告されていなかったが、我々は 1,3-CHD のリビングアニオン重合の知識を活かし、ベンジルリチウム (BzLi) とアミンを組み合わせた開始剤を用いることにより、DAS のリビングアニオン重合に世界で初めて成功し、分子量と分子鎖構造の制御された PDAS の合成に世界で初めて成功した (図 5、6)。

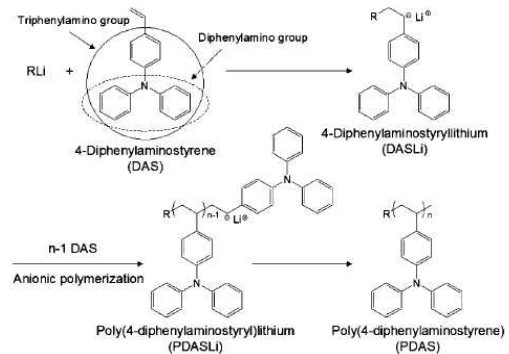


図 5 DAS とアルキルリチウムとのアニオン重合による PDAS の合成

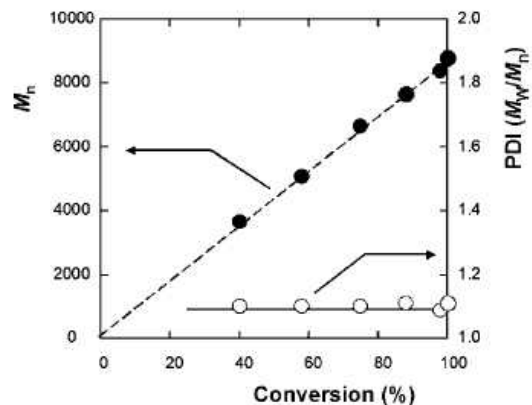


図 6 DAS から PDAS への変換率と分子量 (M_n) 及び多分散性指数 (M_w/M_n) の関係

次いで、*t*-BuLi を開始剤として炭化水素系溶媒中にて 1,3-CHD のアニオン重合を行い PCHDLi を合成し、この末端から DAS をブロック共重合して PCHD-PDAS ブロック共重合体を合成し、更に脱水素化して PPP-PDAS ブロック共重合体 (n-型半導体と p-型半導体のブロック共重合体) の合成に成功した。このブロック共重合体はミクロ相分離構造を示す可能性があり、電荷分離・結合などの電子機能として従来にない物性が得られることが期待される。

(3) C_{60} を含む可溶性 PPH (PPP) を活性層に用いた光電変換素子の作成を検討した。 C_{60} は有機溶媒に難溶であるため、 C_{60} にアルキル基の付加を検討したところ、 C_{60} 上に Bz 基を付加すると、有機溶媒 (THF 等) に容易に溶解することを初めて見出し、可溶性 C_{60} (BzC_{60}) を合成した (図 7)。

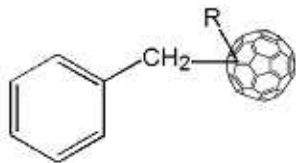


図 7 C_{60} 上に Bz 基を付加した可溶性 BzC_{60}

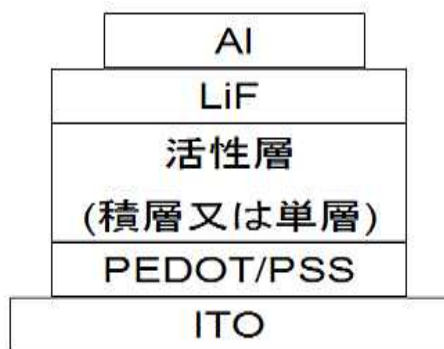


図 8 可溶性 PPH (PPP) と BzC_{60} の積層又は単層 (混合) を活性層とする有機薄膜デバイス

次いで、可溶性 PPH (PPP) と BzC_{60} の積層もしくは単層 (混合) を活性層とする有機薄膜デバイス (図 8) を作成した。積層の活性層を形成する場合には、PEDOT/PSS 薄膜上に可溶性 PPH (PPP) の薄膜をスピンコートもしくは ESD 法にて塗布し、その上に BzC_{60} の薄膜を塗布した。単層の活性層を形成する場合には、可溶性 PPH (PPP) と BzC_{60} の混合溶液をスピンコートもしくは ESD 法にて塗布した。なお、ESD 法では、条件を選択することにより様々な形状の高分子薄膜が形成できることを初めて見出した (図 9、10)。これは、光電変換素子や光触媒として可溶性高分子半

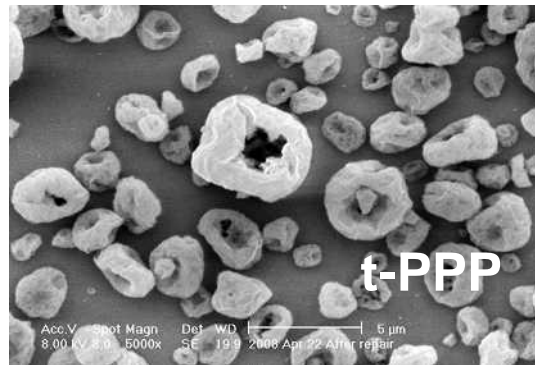


図 9 可溶性 *t*-PPP の ESD 膜 SEM 表面観察写真



図 10 BzC_{60} の ESD 膜 SEM 表面観察写真

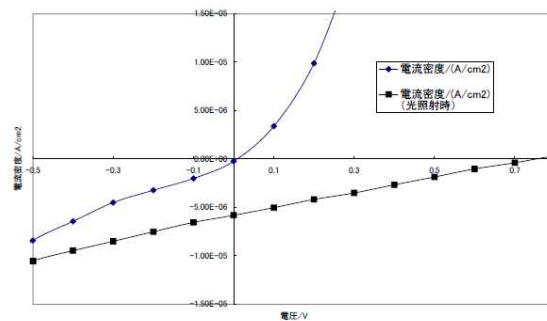


図 11 作製した光電変換素子の電流-電圧特性

導体を用いる場合のキーとなり得る技術である。得られた光電変換素子では、可溶性 PPH (PPP) と BzC_{60} の界面でフォトキャリアが分離し、可溶性 PPH (PPP) が電子供与体、可溶性 BzC_{60} が電子受容体として機能し、光電変換素子としての性能を発現することが確認され (図 11)、新しい有機薄膜太陽電池への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

Itaru Natori, Shizue Natori, Hiroyuki Sekikawa, Hisaya Sato. "Synthesis of Soluble Poly(*para*-phenylene) With a Long Polymer Chain: Characteristics of Regioregular Poly(1,4-phenylene)" J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 46, 5223-5231, 2008. 査読有

Itaru Natori, Shizue Natori, Hiroyuki Sekikawa, Hisaya Sato. "Synthesis of -Fluorenyl-functionalized Soluble Polyphenylene: Influence of Polymer Chain Structure on Photoluminescence Quenching" Polymers for Adv. Tech., 19, 1868-1875, 2008. 査読有

Itaru Natori, Shizue Natori, Shiori Sasaki, Hiroyuki Sekikawa, Hisaya Sato. "Synthesis of -Anthracenyl-functionalized Soluble Polyphenylene: Effect of the End-group on Optical and Electrical Properties" Polymers for Adv. Tech., 19, 1635-1642, 2008. 査読有

Itaru Natori, Shizue Natori, Hiroaki Usui, Hisaya Sato. "Anionic Polymerization of 4-Diphenylamino-styrene: Characteristics of the Alkyl-lithium/*N,N,N,N*-Tetramethylethylen e-diamine System for Living Anionic Polymerization" Macromolecules, 41, 3852-3858, 2008. 査読有

Itaru Natori, Hisaya Sato, Shizue Natori, . "Synthesis of -functionalized poly(1,3-cyclohexadiene): addition of fluorescent functional group to the polymer chain end" Polymer International, 57, 219-225, 2008. 査読有

Itaru Natori, Hisaya Sato. "Reactivity of quinones for the dehydrogenation of poly(1,3-cyclohexadiene)" Polymer International, 56, 810-815, 2007. 査読有

[学会発表](計2件)

廣瀬悠人、名取至、田中邦明、臼井博明。
“エレクトロスプレー法による高分子半導体超微粒子の作成” 応用物理学会、2008年9月2日、愛知県春日井市、中部大学

Itaru Natori, Shizue Natori, Hisaya Sato.
“Soluble polyphenylene homopolymers with a controlled polymer chain structure” 234th American Chemical Society National Meeting, August 21, 2007. Boston Convention & Exhibition Center

6. 研究組織

(1)研究代表者

2007年度

佐藤 壽彌 (SATO HISAYA)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・教授

研究者番号 90092486

2008年度

田中 邦明 (TANAKA KUNIAKI)

東京農工大学・大学院工学府・教務職員

研究者番号 30251581

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

臼井 博明 (USUI HIROAKI)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・教授

研究者番号 60176667

(4)研究協力者

名取 至 (NATORI ITARU)

旭化成(株)・新事業開発本部研究開発センター・主幹研究員(工学博士)