

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550209

研究課題名(和文) 連結部位に発光性基を配置した多機能性ブロック共重合体の合成と有機EL素子への展開

研究課題名(英文) Synthesis of multifunctional block copolymers with emissive unit at a junction and their application to EL device

研究代表者

荻野 賢司(Ogino, Kenji)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10251589

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：連結部位に発光性基を配置した多機能性ブロック共重合体としてポリフルオレン(PF)とポリフェニルアミン(PTPA)からなり、接合部に発光部位としてベンゾチアジアゾール単位を含むブロック共重合体を合成した。また、PFブロック中またはPTPAブロック中にランダムにBT単位を含んだブロック共重合体も合成した。それぞれのポリマーを活性層に用いた有機電界発光素子を作製し、評価したところ接合部位に発光部位を有したブロック共重合体を用いた素子において最も高い発光効率を示した。相分離したPFドメインとPTPAドメインの界面にBT単位を配置することでBT部位での再結合確率が向上したことが原因と考えられる。

研究成果の概要(英文)：Block copolymers consisting of polyfluorene (PF) and polytriphenylamine (PTPA), modified with 2,1,3-benzothiadiazole (BT) moieties, were synthesized. PFs with amine moieties at both chain ends were prepared via Suzuki-Miyaura cross-coupling and converted to PTPA-b-PF-b-PTPA triblock copolymers via C-N coupling reaction. Block copolymers containing BT at the junction points of PF and PTPA or in between PF or PTPA were synthesized similarly. In solutions, the emission similar to that of PF was predominantly observed, but in the films that consist to the BT moiety emerged intensively. EL devices using the block copolymer were fabricated. The block copolymer containing BT at the junction showed higher luminance and current efficiency than other block copolymers containing BT in between PF or PTPA. Since the energy transfer to the BT unit occurs in all block copolymers, this finding indicates that the recombination occurs efficiently in block copolymer containing BT at the junction.

研究分野：有機材料化学

キーワード：ブロック共重合体 有機EL素子 連結部位 自己組織化 多機能多相系

1. 研究開始当初の背景

有機電界発光 (EL) 素子を低コスト、大面積で作製することは、ディスプレイやフラット照明の大面積化に不可欠である。そのためには高分子系材料を用いてスピコート、インクジェットなどの湿式法を利用したプロセスが有利である。しかしながら高分子系素子は、低分子系材料をベースとして真空プロセスを利用して作製した素子と比較して効率、寿命などのパフォーマンスが劣るため、高性能高分子系素子の実現のための材料および作製プロセスの開発が重要な課題である。また高分子系素子では、成膜時に用いる溶媒の制約から、高効率化に不可欠な積層構造を取らせることが難しいという欠点が存在する。

本申請者は、ブロック共重合体がマイクロ相分離しそれぞれの成分がナノレベルでドメインを形成することに着目し、正孔輸送性成分と電子輸送性成分からなるブロック共重合体を合成し有機 EL 材料へと展開し、ブロック共重合体の優位性を示してきた。そこでは正孔輸送性部位を陽極側に、電子輸送性部位を陰極側に偏在させることを考慮した分子設計がなされている。申請者以外の他のいくつかの研究グループからも有機 EL 材料を指向したブロック共重合体が報告されているが (*Macromolecules* 2007, **40**, 8156, *Macromolecules* 2008, **41**, 7152, *J. Polymer. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 5670 等)、薄膜内での相分離の形態を考慮した材料はなく、本申請者の独創的な点である。また、正孔輸送性高分子と電子輸送性高分子のブレンドにブロック共重合体を添加することで、ドメインサイズが小さくなり、素子特性が向上することも見出している。

これまで発光材料については、分子分散の形で導入されていて薄膜内でもほぼランダムに分布している。しかしながら発光は正孔と電子の再結合のポイント近傍で起こり、それぞれの材料の界面付近に発光部位を配置することができれば発光効率の向上が期待できる。先述した正孔輸送部位と電子輸送部位の偏在効果を併せて分子設計することで高分子系 EL 素子の効率向上を目指し、今回の提案の着想に至った。

2. 研究の目的

接合部位に発光性単位を配置した正孔輸送性部位と電子輸送部位からなる多機能性ブロック共重合体をリビングラジカル重合とパラジウム触媒を用いた C-N カップリング重合を併用することで精密合成する手法を確立する。また、合成したブロック共重合体及び対応する 2 種の単重合体 / ブロック共重合体複合体の薄膜に対して相分離の構造制御を検討し、適切なサイズと方向性を有する機能分離型薄膜を自己組織的な手法で作製する。上記の薄膜を活性層に用いた有機電界発光素子を作製し、発光特性と薄膜の構

造との関連を議論し、湿式法で高性能発光素子を実現するための手法を見出すことを目的とする。有機 EL 素子では、正孔と電子を輸送する成分、それらが再結合したときに生じるエネルギーを光に変換するため蛍光 (またはりん光) 色素が素子 (薄膜) の中に組み込まれていなければならない。低分子系 EL 素子では、発光効率の向上のため、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を積層した構造をとらせる。低分子系素子では、真空蒸着で素子の作製を行うため各成分を蒸着することで比較的簡単に積層型の素子ができる。高分子系の EL 素子には素子の作製コストが低い、大面積化が容易といった利点があるが、それぞれの機能を有する高分子の積層は難しいため、多機能性高分子の単層型がほとんどである。本提案のコンセプトに基づいて設計されるブロック共重合体は新規であり、オリジナリティが高いといえる。また、それらを用いた素子では、空気界面や基板との相互作用とマイクロ相分離を利用した擬似的な積層をとらせることが可能であり、かつ両機能性部位 (正孔及び電子輸送部) 界面付近に発光部を配置できる点が独創的である。単一のプロセスから積層構造を有する高分子系 EL 素子を作製する試みは、申請者のグループのみで行われている。高分子系素子の利点を失うことなく、効率の向上が予想でき、高分子系素子実現のためのブレークスルーとなることが期待できる。

3. 研究の方法

平成 24 年度は、目的とするブロック共重合体の合成手法を確立するため、C-N カップリング重合の開始点及び蛍光発光部位を有する原子移動ラジカル重合の開始剤を合成する。合成した開始剤を利用して多機能性ブロック共重合体を合成し、分子構造解析を行う。また、ブロック共重合体または対応する単重合体 / ブロック共重合体の薄膜の形態制御を行い、正孔輸送成分が陽極側に、電子輸送成分が陰極側に偏在し、かつ界面に発光部位が配置された疑似的な積層構造を与える作製条件を見出す。平成 25 年度以降は、平成 24 年度に合成手法を確立したブロック共重合体のうち、電子輸送部位がビニル重合体 (原子移動型ラジカル重合で合成したもの) については、EL 特性が芳しくなかったため、新しい分子設計を検討した。また、C-N カップリング重合と鈴木-宮浦カップリング重合を組み合わせる方法については、組成、分子量、分子量分布等の一次構造を制御するために合成方法をさらに検討した。さまざまな検討を行った結果、図 1 に示す赤色発光色素 (ベンゾチアジアゾール BT 単位) を接合部に含むブロック共重合体が優れた EL 特性を示したのでこれについて詳細を述べる。ポリフルオレン (PF) は鈴木-宮浦カップリングを用いて合成した。モノマーの仕込み比によりポリマーの分子量を制御し、末端を発光部位もし

くはジアルールアミンで修飾した。末端部位が有するアミン部位を開始末端として Buchwald-Hartwig 反応を行うことでブロック共重合体を合成した。

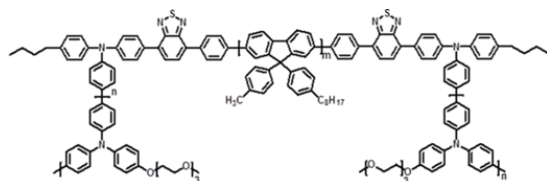


図 1 赤色発光ブロック共重合体の構造

4. 研究成果

PF は鈴木-宮浦カップリングを用いて合成した。モノマーの仕込み比によりポリマーの分子量を制御し、末端を発光部位もしくはジアルールアミンで修飾した。末端部位が有するアミン部位を開始末端として Buchwald-Hartwig 反応を行うことでブロック共重合体を合成した。

PF の合成及び分子量については GPC を用いて確認した。末端部位の導入およびユニット比の算出に関しては $^1\text{H-NMR}$ から確認した。Buchwald-Hartwig 反応後の生成物において $^1\text{H-NMR}$ からトリオキシエチレン (TEO) 基の導入を確認でき、GPC クロマトグラムの高分子量側へのシフトが確認できたことからブロック共重合体の生成を確認した。表 1 に合成したポリマーの特性を示す。PF-end は PF 合成時に末端に BT 単位を含んだポリマーを、PF-none は、BT 単位を末端に有しないポリマーを、PF-random は BT 単位が PF 中にランダムに分布したポリマーをそれぞれ示す。またブロック共重合体は、それぞれ上記をポリマーからトリアルールアミン (TPA) モノマーを重合されたもので、PF-PTPA-none では、PBTPA 中に BT 単位を導入している。それぞれポリマーについて PL スペクトルを図 2 に示した。PF-none の PL スペクトルは溶液、フィルム状態においてほぼ同じであったが、PF-end のフィルム状態ではフルオレン由来の発光は確認できず、BT 由来の発光のみが確認

表 1 合成したポリマーの特性

Polymer	$M_n^a)$	PD ^{b)}	Unit ratio [PF:PTPA] ^{b)}	Emissive moiety/ $\%$ ^{b)}	Yield/ $\%$
PF-end1	5770	1.67	—	10.0	70.2
PF-PTPA-end1	16200	2.98	20:44	3.13	63.9
PF-end2	7110	2.03	—	7.69	80.0
PF-PTPA-end2	34600	5.00	26:32	3.45	67.1
PF-end3	10600	2.39	—	8.70	90.0
PF-PTPA-end3	20300	3.04	23:7	6.67	87.6
PF-none2	3260	2.38	—	0	85.8
PF-PTPA-none2	3050	7.92	20:48	7.35	91.3
PF-none3	9710	2.20	—	0	71.5
PF-PTPA-none3	21500	4.75	31:11	2.38	80.9
PF-random	10800	2.24	—	5.06	69.6
PF-PTPA-random	14400	1.96	25:2	4.68	61.6

a) Determined by GPC, b) determined by $^1\text{H-NMR}$

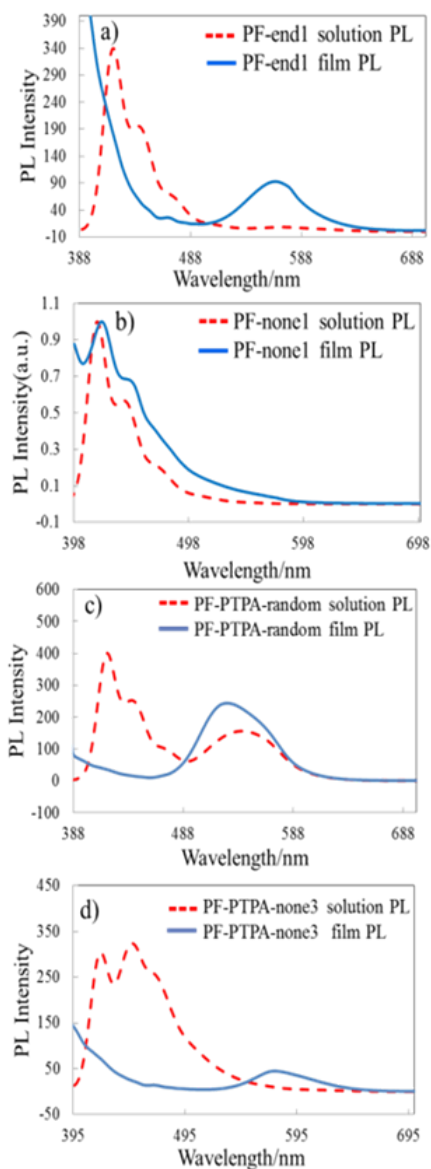


図 2 合成したポリマーの PL スペクトル

できた。また、PF-random は溶液、フィルム状態で BT 由来の発光が観測できた。これらはフィルム状態においてフルオレンから BT へのエネルギー移動が起きていることを示唆している。さらに PF-none を用いたブロック共重合体においてもフィルム状態でエネルギー移動が確認できたことから BT がどの部分に存在していてもエネルギー移動が起きることが示された。

合成したポリマーを用いた EL 素子特性を評価した。PF -PTPA-end1 と PF -PTPA-end3、を比較すると PF に対し PTPA が短いブロック共重合体の性能が高いことがわかった。その原因としてポリマー層が PTPA リッチになるために PTPA の電子ブロック効果が大きく、電子輸送性が低下し性能の低下に繋がったと考えられる。これは PF -PTPA-none2 と PF-PTPA-none3 でも同様であった。

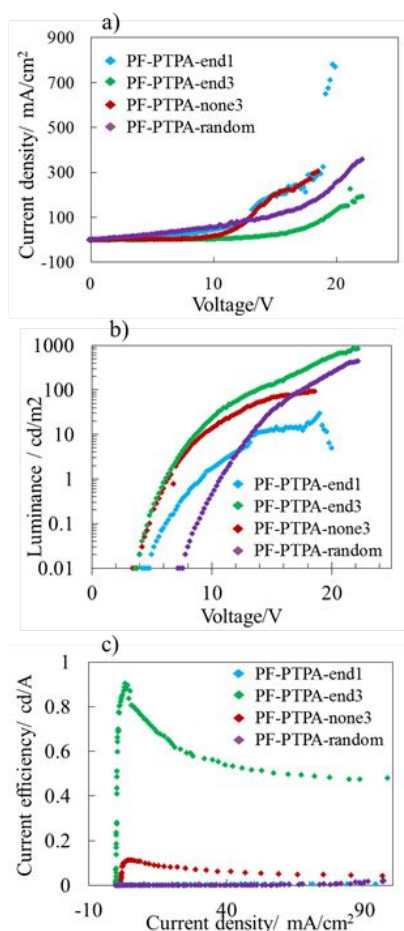


図3 素子の EL 特性 a)電流 電圧特性、b)輝度 電圧特性、c)効率と電流密度の関係

次に PF-PTPA-end3 の膜厚を変化させ測定を行った。その結果ポリマーの膜厚が 60 nm 前後の時に高い性能を示すことが分かった。これ以降の測定では 60 nm 前後の膜厚で測定を行った。

図3にブロック共重合体を用いて有機 EL 素子を作製し EL 特性を示した。その結果、PF-PTPA-end3 を用いた EL 素子が高い性能を示した。PF-PTPA-end3 は最も低い電流密度-電圧特性を示し、最も高い輝度、電流効率を示した。この結果から界面に存在している BT が電荷トラップとして再結合率を向上させたことが示唆される。いずれのブロック共重合体においても BT へのエネルギー移動は起きていることから、輝度電流効率の向上は BT 部位での再結合率の向上に起因すると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

1) Synthesis of Polyfluorene-Polytriarylamine Block Copolymer with Emitting Part at Junction Point for Light Emitting Applications, Mehdi Jahanfar, Kenta Suwa, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, Open Journal of Organic Polymer Materials, 3(2), 46-52 (2013)

DOI: 10.4236/ojopm.2013.32008

(査読有)

2) Polyfluorene-Polytriarylamine Block Copolymer as an Additive for Electroluminescent Devices Based on Polymer Blends, Mehdi Jahanfar, Ying Tan, Kousuke Tsuchiya, Takeshi Shimomura, Kenji Ogino, Open Journal of Organic Polymer Materials, 3(2), 41-45 (2013)

DOI: 10.4236/ojopm.2013.32007

(査読有)

3) Synthesis of Polytriphenylamine with Emitting Part at Terminal for Light Emitting Application, Mehdi Jahanfar, Kousuke Tsuchiya, Kenji Ogino, J. Photopolym. Sci. Technol., 25(3), 333-334 (2012)

<http://doi.org/10.2494/photopolymer.25.333>

(査読有)

〔学会発表〕(計3件)

1) 発光部位をジャンクションとしたポリフルオレン系ブロック共重合体の合成と評価、稲垣 陽平、土屋 康佑、荻野 賢司、繊維学会関東支部平成 26 年度学生論文発表会、2014 年 12 月 20 日(東京、東京農工大学)

2) 発光部位をジャンクションとしたポリフルオレン系ブロック共重合体の合成と評価、稲垣 陽平、ジャハンファー メヘディ、土屋 康佑、荻野 賢司、第 62 回高分子学会年次大会、2013 年 5 月 30 日(京都、京都国際会館)

3) ポリフルオレン系ブロック共重合体の合成、諏訪 健太、土屋 康佑、荻野 賢司、平成 24 年度繊維学会秋季研究発表会、2012 年 9 月 26 日(福井、福井大学文京キャンパス)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.tuat.ac.jp/~oginolab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

荻野 賢司(OGINO KENJI)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 10251589