

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19550177  
 研究課題名（和文）可溶性交互共重合ポリイミドを用いる有機電子材料の開発  
 研究課題名（英文）Development of organic electronics-oriented materials using soluble alternating copolyimides  
 研究代表者  
 工藤 一秋（KUDO KAZUAKI）  
 東京大学・生産技術研究所・教授  
 研究者番号：80251669

研究成果の概要：位置特異的反応性をもち、可溶性交互共重合ポリイミドの one pot 合成が可能な脂環式二酸無水物 DAn を用いて、有機エレクトロニクス材料を志向した交互共重合ポリイミドの開発を行った。有機 EL 材料開発にむけた研究では、精製の困難さやポリマーの低溶解性などの理由から、期間内に目的ポリイミドの合成を達成できなかった。一方、有機トランジスタ用ゲート絶縁材料に適用する研究では、交互共重合ポリイミドを用いた素子がランダム共重合体を用いたものと比較して有意に大きなキャリア移動度を示した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：高分子合成，高分子構造・物性，先端機能デバイス，誘電性材料，電気・電子材料

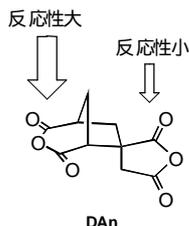
## 1. 研究開始当初の背景

ポリイミドは絶縁性、耐熱性、機械特性に優れたポリマーであり、電子素子の作製時ならびに使用時の高温に耐えるため、機能性絶縁材料としての用途がある。フレキシブル基板、液晶配向膜、素子保護膜などはすでに実用化されているし、フォトレジスト、LSI 用層間絶縁膜、有機電界効果トランジスタ（有機 FET）用ゲート絶縁膜などへの利用が検討されている。ポリイミドの多くは不溶・不融であるため、加工に際しては可溶性の前駆体であるポリアミド酸の状態では製膜等を行い、その後熱的な脱水閉環反応によってイミド化するという方法が用いられる。この方法

では脱水反応時の体積変化・応力の発生などが問題となるため、ポリイミドの状態では加工できることが望ましい。このことから可溶性ポリイミドの開発が進められてきた。

一方、報告者のグループは、二酸無水物 DAn の位置特異的な反応を利用して可溶性交互共重合ポリイミドの one-pot 合成に成功し (Kudo et al., *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1430 (2006))、可溶性交互共重合ポリイミドに固有の材料物性・機能の探索を進めてきていた。本研究の申請時までには、親水性基と疎水性基を交互にもつ両親媒性ポリイミドが、水中で自発的に会合体を形成すること、また、ランダム共重合体とは異なる会合挙動

を示すことを見出していた。



また、上記とは別に、有機 EL 材料に関する研究も行ってきた。すなわち、電子輸送性のアルミニウム錯体 Alq<sub>3</sub> を高分子化することにより湿式プロセスへの展開を可能とし、実際にデバイスを作製して電界発光挙動の評価を行っていた(高山ら、*高分子論文集*, **63**, 696-703 (2006); Takayama et al., *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1171 (2004))。それらの背景のもと、可溶性交互共重合ポリイミドを有機 EL 用材料、有機 FET 用材料といった電子機能材料へと展開することを創案した。

有機 EL 材料への応用に関しては、申請時までにホール輸送性と発光性を併せ持つ 9,10-ジフェニルアントラセン部位を有する交互共重合ポリイミドを合成して、構造と蛍光特性の相関を調べており (Kudo et al., *High Perform. Polym.* **18**, 749 (2006))、また、電子輸送性のジアミンとホール輸送性のジアミンとを用いた交互共重合ポリイミドの合成を試みていた。

高分子有機 EL 材料全般については、全共役系をもつ高分子が主として研究されてきているが、非共役型で一定の性能を示すものとしては NHK 技研の時任らによるホールならびに電子輸送性ビニルモノマーのランダム共重合体が知られているのみであって、交互共重合体の例は皆無であった。

薄膜型有機トランジスタ(有機 TFT)、特にフレキシブル有機 TFT は、有機 EL と並んで今後が期待されるデバイスであり、電子ペーパーやフレキシブルスキャナなどへの応用が期待されている。申請時までに、基板やゲート絶縁膜にポリイミドを用いた有機 TFT が試作されている。SiO<sub>2</sub> をゲート絶縁層とする有機 TFT においては、絶縁層表面の疎水化処理により FET 特性が向上することが報告されていた。ポリイミドをゲート絶縁層とする有機 TFT 素子の構造・物性相関の研究は、その時点でまだ緒についたばかりであり、疎水性の長鎖アルキル基を側鎖に有するもので、一定の特性向上が見られることが分かっているという程度であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、二酸無水物 DAn と 2 種のジアミンとから交互共重合ポリイミドが one-pot で容易に合成可能であることを利用

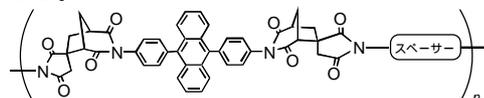
して、1) 有機 EL 材料を志向した交互共重合ポリイミドについて、これまでの経過を踏まえて適切な分子設計・合成を行い、素子を完成させること、2) 長鎖アルキル基を側鎖に持つジアミンを中心に、電子的・立体的に特徴のある種々の極性ジアミンとあわせて交互ならびにランダム共重合ポリイミドを合成し、それらの有機 FET 用ゲート絶縁膜としての機能を評価して最適なポリイミドを見出すとともに構造と物性の相関についての知見を得ること、の 2 点を目指した。

## 3. 研究の方法

有機 EL 材料としてのコポリイミドの開発に関しては以下の通りある。

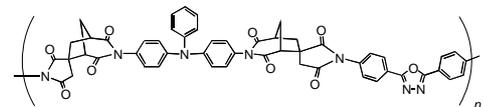
### 1) ホール輸送兼発光部位を有するコポリイミドを用いる有機 EL 素子

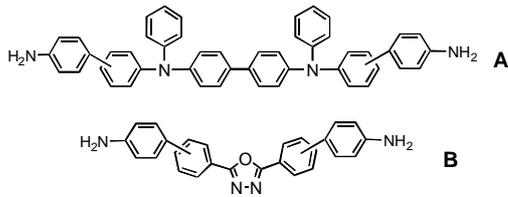
以前に、ホール輸送性と発光性を併せ持つ 9,10-ジフェニルアントラセン部位を導入した青色発光交互共重合可溶性ポリイミドを合成してきているが、濃度消光に起因して固体状態での発光強度が著しく小さいという難点があった。ホール輸送性も担っているクロモフォア部位の含有量を減らすことなく発光効率を改善するために、スペーサー部位として種々のかさ高いジアミンをスペーサーとして用いることを検討する必要がある。良好な発光特性を示したポリイミドがあれば、適当な電子輸送材料と組み合わせることで有機 EL 素子を作製、評価する。かさ高くてかつ電子輸送性のジアミンもスペーサーの一候補である。



### 2) ホール輸送性と電子輸送性のジアミンを交互に持つコポリイミドを用いる有機 EL 素子

報告者らは以前、ホール輸送性および電子輸送性のジアミンを用いて、DAn との間で下記のような交互共重合ポリイミドの合成を試みているが、副反応などのため収率・生成物の純度とも低いものであった。また、イミド部分の電子求引性のためにトリフェニルアミン部の電子密度が下りホール輸送性が低下していることが示唆された。これらの問題点を克服すべく、クロモフォアがイミド部位の電子的な摂動を受けない化合物 A、B を用いて再合成を行い、それを用いて有機 EL 素子の作製・評価を行う。





薄膜型有機トランジスタ(有機 TFT)への応用を志向した機能性絶縁材料の開発研究に関しては以下の通りである。

3) 有機 TFT において、半導体とゲート絶縁膜との接触面は疎水性の環境が好ましいことが知られている。一方で、高分子ゲート絶縁膜には基板への強い接着性も求められ、その観点からは高分子に極性基が必要となる。そのような要請を満たす高分子材料の候補として両親媒性ポリマーを挙げることができる。背景の項で述べたとおり、報告者らは以前に両親媒性交互共重合ポリイミドを合成してきており、このコポリイミドについて系統的に検討を行うことで高性能の有機トランジスタが得られるものと考えた。

まず、有機 TFT 用ゲート絶縁膜の開発に向け、DAn を用いた可溶性交互共重合ポリイミドを種々合成する。基本的には非極性ジアミンと極性ジアミンの交互共重合体とする。非極性および極性ジアミンとしては C および D のようなものを想定した。

次に、他研究者との協力体制の下、作製したポリイミドをゲート絶縁膜に用いて有機 TFT を作製・評価する。その結果をもとに次の分子を設計しまた評価を行う。このサイクルを進めることで最適な構造をもつゲート絶縁膜にいたる。そして、その過程で得られた知見を集積してゲート絶縁膜に適した官能基や化学構造に関する一般則を得る。

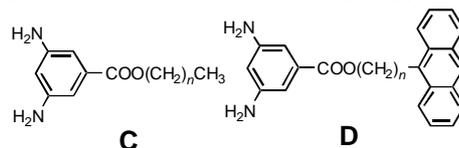
#### 4. 研究成果

1) まず、ホール輸送兼発光部位を有する有機 EL 材料の開発を目指した。過去の知見に照らし、ホール輸送性と発光性を併せ持つ 9,10-ジフェニルアントラセン部位を導入した青色発光交互共重合可溶性ポリイミドの発光の高効率化を試みた。具体的には側鎖に長鎖アルキル基をもったジアミンあるいはスルホ基をもったジアミンをスペーサーとして導入することで、相分離によって 1 分子内でクロモフォアを適当に引き離すことを検討した。しかしながら、検討した範囲のポリイミドでは固体状態で強く発光するものを得ることはできなかった。また、9,10-ジフェニルアントラセンはこれまでに一般にほとんど有機 EL 材料として用いられてこなかったという事実もあり、本研究については断念した。ただし、本研究の一環として合成した 9,10-ジフェニルアントラセン部と親水性のスルホ基部位を主鎖中に交互にもつポリイミドについて、その蛍光挙動の濃度依存

性を詳細に観察した結果、蛍光性基をもつ交互共重合体の挙動について新たな知見を得ることができ、本研究が新しい研究のシーズの発見につながった。

2) 次に、ホール輸送性と電子輸送性のジアミンを交互にもつコポリイミドを有機 EL 材料とすることを検討した。ホール輸送性ジアミンとして A に示したものを、電子輸送性ジアミンとして B に示したものをそれぞれ用いることとした。しかしながら、これらのモノマー合成時に予期せぬ副反応による著しい収率の低下ならびに少量の副生物との分離の困難さという問題点に遭遇し、反応ルートの変更を含めて種々検討したが、結果的にわずかの量しかジアミンを得ることができなかった。さらに問題となったのは、それらのジアミンを用いて合成したポリイミドが著しく溶解性が低いという点であった。一般に、脂環式ポリイミドは芳香族ポリイミドに比較して良好な溶解性を示すことが知られているが、この系では、相対的に芳香族部分の割合がかなり多くなったためにそのような不溶化につながったものと推察された。そこで、有機エレクトロニクス材料でしばしば行われるように、アルキル側鎖をもったモノマーの誘導体の合成を試みた。しかしながら、モノマー合成が困難を極め、結論として期間内に合成を完成させることはできなかった。

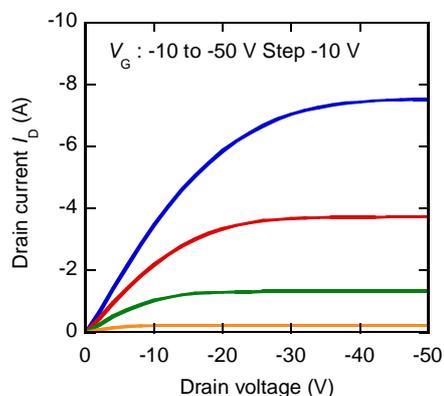
3) 研究開始時に、両親媒性ポリイミドの有機 TFT への展開の可能性について識者とディスカッションを行ったところ、ゲート絶縁膜中にイオン性の化学種が存在すると、有機 TFT の性能を著しく損なうという知見があることが分かり、イオン性基の導入は見合わせることにした。まずは、過去の事例に照らして、疎水性側鎖をもつポリイミドについて、交互共重合体とランダム共重合体を比較することとし、下記の C に示したアルキル鎖をもつジアミン ( $n = 2, 8, 15$ ) とビス(4-アミノフェニル)エーテルを用いて、それぞれポリイミドを合成した。同定は  $^1\text{H NMR}$  によって行い、分子量は合成中間体であるポリ(アミド酸)を対応するメチルエステルへと誘導した後に GPC により測定した。それらについて、成膜条件を最適化したのちに、基板にシリコン、有機半導体にペンタセン、電極に金をそれぞれ用いて有機 TFT を作製した。



その結果、 $n = 8$  のサンプルについて、交互共重合体を用いて作製した素子がランダム共重合体を用いたものの 2 倍程度のキャリア移動度を示すという事実が明らかになり、ゲ

ート絶縁材料を高分子の精密な構造制御によって最適化できる可能性を示すことができた。有機半導体との親和性を考慮したDのような構造のモノマーについても合成を試みたが、研究期間内には成功しなかった。

以下に示すグラフは、交互共重合体(n=8)を用いて作製した有機TFTのI<sub>D</sub>-V曲線をゲート電圧を変えて記録したものである。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

K. Murota, S. Sakamoto, K. Kudo, Reversible Immobilization of Protein into Hydrogel Using Designed Coiled-coil Peptides, Chem. Lett., 36, 1320-1321 (2007) 査読有

K. Murota, S. Sakamoto, K. Kudo, Orientation Control of Self-stacking D,L-Alternating Cyclic Octa- $\alpha$ -peptide through Multiple Electrostatic Interactions, Chem. Lett., 36, 1070-1071 (2007) 査読有

K. Murota, S. Sakamoto, K. Kudo, Glucose Responsive Two-step Release of Hydrogel-immobilized Protein, Chem. Lett., 37, 582-583 (2008) 査読有

K. Akagawa, H. Akabane, S. Sakamoto, K. Kudo, Organocatalytic Asymmetric Transfer Hydrogenation in Aqueous Media using Resin-Supported Peptide having Polyleucine Tether, Org. Lett., 10, 2035-2037 (2008) 査読有

S. Sakamoto, K. Kudo, Supramolecular Control of Split-GFP Reassembly by Conjugation of beta-Cyclodextrin and Coumarin Units. J. Am. Chem. Soc. 130, 9574-9582 (2008) 査読有

Y. Akita, T. Ide, A. Mori, K. Kudo, S. Machida, Studies on synthesis of 5,5'-distyryl-2,2'-bithiophene derivatives and their optical and electrochemical properties. Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 33, 127-130

(2008)査読有

〔学会発表〕(計6件)

工藤一秋, 濱田崇, 大塚安成, 小林俊介, 坂本清志, 両親媒性をもつ脂環式交互共重合ポリイミドの合成と水中での会合挙動, 高分子討論会, 2007/9/20, 名古屋工業大学

室田和敏, 坂本清志, 工藤一秋, コイルドコイル構造を利用したタンパク質のヒドロゲルへの固定化, 日本化学会第88春季年会, 2008/03/29

赤川賢吾, 赤羽創, 坂本清志, 工藤一秋, ポリロイシン鎖を持つ固相担持ペプチド触媒を用いた水系溶媒中での不斉還元反応, 日本化学会第88春季年会, 2008/03/29

山下拓大, 赤川賢吾, 坂本清志, 工藤一秋, 固相担持ペプチド触媒による水系溶媒中でのFriedel-Crafts型不斉アルキル化反応, 日本化学会第88春季年会, 2008/03/29

藤原巧真, 赤川賢吾, 坂本清志, 工藤一秋, 固相担持ペプチド触媒を用いた水系溶媒中でのアルデヒドのラジカル的な不斉オキシミノ化反応, 日本化学会第88春季年会, 2008/03/29

坂本清志, 工藤一秋, シクロデキストリンと蛍光色素を複合化したGFP変異体の設計と半合成, 日本化学会第88春季年会, 2008/03/29

〔図書〕(計2件)

工藤一秋, "光機能性高分子材料の新たな潮流-最新技術とその展望-", (第1編第4章"分子修飾したAlq3誘導体を用いる高分子EL材料の開発"), 市村國宏 監修, シーエムシー(2008) pp59-73

工藤一秋, 「化学オリンピック完全ガイド」, 化学オリンピック日本委員会 編, 渡辺正 監修, 化学同人(2008) pp3-12

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~kkudo/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

工藤 一秋 (KUDO KAZUAKI)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号: 80251669

(2)研究分担者

高山 俊雄 (TAKAYAMA TOSHIO)

東京大学・生産技術研究所・技術専門職員

研究者番号: 30175434