

アルキルフルオレンをベースにした可溶性ポリアゾメチン (4)

東邦大理 ○栗原 圭史, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】 クロスカップリング反応を用いてベンジリデンアニリンの4つの構造異性体を Poly(9,9-di-*n*-octylfluorene) に共重合させた結果、芳香族イミン部位が消光サイトとして働くことがわかった。その消光作用はポリマー主鎖の屈曲性が増すにつれて回復し、最も屈曲しているポリマーではで蛍光量子収率が 0.1 まで回復することがわかった。

【緒言】 面発光照明として有機発光ダイオード (OLED) の実用化が進んでいる。現在の OLED は、真空蒸着プロセスで製造されているが、コストとディスプレイの大型化が困難であるといった課題がある。これらの課題を克服する材料として、ink-jet 印刷などで基板上 (ITO; Indium Tin Oxide) に溶液塗布製膜可能な電界発光 (EL) ポリマーが注目されている。その中でも π 共役ポリマーの1つであり、高い発光効率や溶剤溶解性を有するポリアルキルフルオレン (PAFL) が OLED 用発光層材料として注目されている (図 1)。しかしながら、PAFL は幾つかの問題点が指摘されており改善が求められている。その代表的な問題点を次に示す。① 触媒を使用する重合プロセスであるため、高純度なポリマーを得ることが難しい。② HOMO が 5.8 eV と陽極 ITO (4.6~5.0 eV) に比べて差がありキャリアの注入障壁が大きい^[1]。③ LUMO が 2.9 eV であり、陰極として Ca (2.9 eV) などの不安定な金属を使用せざるを得ない。④ 薄膜のモルフォロジーが不安定であり、発光色が変化する。これらの問題点を解決するために、ジアミンとジアルデヒドの重縮合から容易に高純度なポリマーが得られる C=N 基を有する π 共役系ポリアゾメチン (PAzM) に着目した。

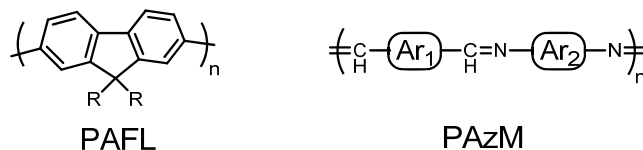


図 1 PAFL と PAzM の化学構造

PAzM ユニット (C=N 基) の導入は、簡便な重合方法 (重縮合) の適用やキャリア移動度 (μ_e, μ_h) の改善、HOMO-LUMO のエネルギーレベルを変化させ電極からのキャリア注入障壁を低減できる可能性がある。そこで本研究では、C=N 基の導入効果をベンジリデンアニリン (BA) 構造を用いて PAFL 中へ共重合させることで調査した。

【実験】 C=N 基含有 PAFL の重合： ジブromo体 (1~5) と 2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジ-*n*-オクチルフルオレンを鈴木-宮浦クロスカップリングによって重合した (図 2)。得られたポリマーは C=N 基が加水分解を受けないことを確認した上で抽出-再沈殿により精製した。最後に、真空乾燥して C=N 基含有 PAFL 粉末を得た。

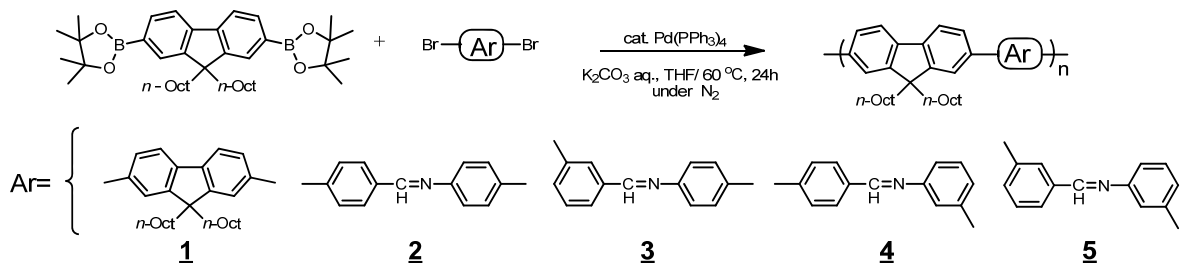


図 2 C=N 含有 PAFL の重合スキーム

C=N 基含有 PAFL の物性評価： ポリマーの分子量は GPC によって標準ポリスチレン換算分子量 (重量平均分子量; M_w) として算出した。ポリマーの蛍光量子収率 (Φ) および CIE 色座標は、クロロホルム溶液 (1.0×10^{-6} base M) 中、絶対 PL 量子収率測定装

置 Quantaaurus-QY (浜松ホトニクス) を用いて測定した。また、耐熱性の指標であるガラス転移温度 (T_g) は、ポリマー粉末を用い示差走査熱量計 (DSC) によって決定した。ポリマー薄膜の HOMO-LUMO エネルギー準位は ALS600E 電気化学アナライザー (BAS 製) を用いて CV 測定によって求めた。電解液として 0.1 M Tetrabutylammonium hexafluorophosphate アセトニトリル溶液、カーボン電極上にポリマー薄膜を形成させた作用電極、参照電極には非水溶媒系 (Ag/Ag⁺)、カウンター電極には白金を用いて、掃引速度 0.1 V/s で CV 測定した。基準物質としてフェロセン (HOMO: 4.8 eV) を用いて、ポリマーの HOMO 準位を算出した。ポリマーの光学バンドギャップ E_g はポリマー薄膜の吸収端波長より求め、CV の結果から LUMO を算出した。

【結果・考察】

フルオレン 9 位に *n*-オクチル鎖を導入した PAFL ホモポリマー (1)、およびジブロモベンジリデンアニリン (BA ; 2~5) を共重合した C=N 基含有 PAFL の分子量、ガラス転移温度 (T_g)、および光学特性を表 1 にまとめる。クロスカップリングによる重合によって製膜可能な分子量を有するポリマーを得ることができた。各ポリマー粉末の DSC 曲線を図 3 に示す。ポリマーの耐熱性を示す T_g は 5 が最も低く 55.6°C であった。これは、ホモポリマーに対して分子量が小さいことと、主鎖が大きく屈曲していることが原因と考えられる。一方、クロロホルム溶液におけるポリマー 2 の吸収端波長は、図 4 に示すようにホモポリマー 1 よりも長波長にあり、直線的な BA ユニットによって共役が拡張している様子が示された。ポリマー 5 は屈曲構造のために共役長が相対的に狭まり短波長シフトしたと考えられる。蛍光量子収率 (Φ) は、ホモポリマー 1 が最も高く、次いで 5 > 4 > 3 > 2 と減少していった。ホモポリマー 1 の蛍光スペクトル形状と発光波長とを比べ顕著な変化がないことから、フルオレンユニットからの発光が芳香族イミン基 (C=N 基) によって消光されることがわかった。今後は、消光メカニズムを解明しつつ、脱水重縮合が適用できるジアルデヒドおよびジアミンの分子設計に反映させていく予定である。

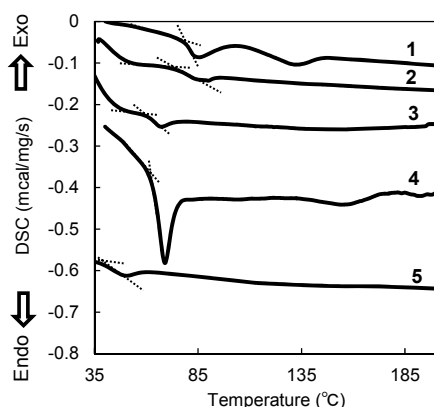


図 3 C=N 基含有 PAFL の DSC 曲線

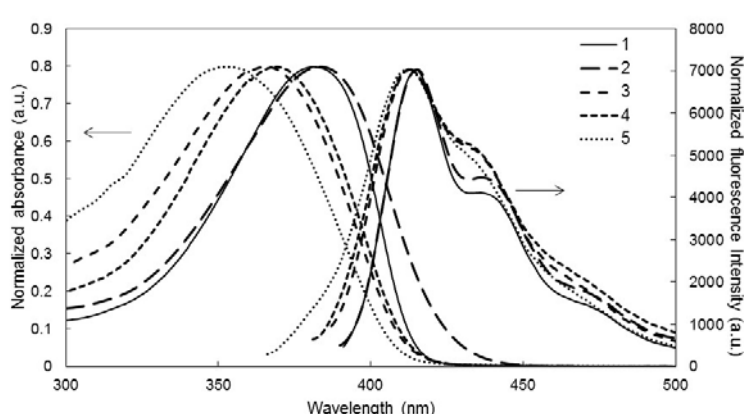


図 4 C=N 含有 PAFL の規格化吸収・蛍光スペクトル

表 1 C=N 含有 PAFL の分子量、ガラス転移温度、および光学特性

No.	M_w	M_w/M_n	T_g (°C)	Solution (CHCl ₃)			Thin film		
				λ_{max} UV (nm)	λ_{max} FL (nm)	Φ_F	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
1	2.8×10^4	3.7	71.0	381	415	0.87	5.80	2.80	3.00
2	1.9×10^4	3.1	75.2	385	426	1.0×10^{-4}	5.74	2.83	2.91
3	3.6×10^3	1.5	63.6	352	410	2.0×10^{-2}	5.59	2.55	3.04
4	4.0×10^3	1.5	69.3	360	412	1.0×10^{-3}	5.60	2.59	3.01
5	2.8×10^3	1.5	55.6	334	392	0.10	5.58	2.36	3.22

【謝辞】本研究の一部は文部科学省私立大学研究基盤形成支援事業の助成 (2012~201 年) により実施された。

【参考文献】[1] D.Neher, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 1365-1385 (2001).