

1. 研究の目的

共役カルバゾール高分子は優れたホール輸送性と発光特性を有するため、有機発光素子の基幹材料として利用されている。従来研究において、ポリ(3,6-カルバゾール)誘導体は明確な電気化学応答のため、ホール輸送材料として有望であることが示された。一方、ポリ(2,7-カルバゾール)誘導体は、拡がった共役系主鎖に由来した青色発光研究に始まり、最近では薄膜トランジスタや薄膜太陽電池への応用研究が実施されている。

本研究では、未開拓のカルバゾール置換位置である 1,8-位に着目し、ポリ(1,8-カルバゾール)誘導体の合成経路確立とその物性を明らかにすることを目的とした。以前の予備的な研究で、ポリ(1,8-カルバゾール)誘導体がポリ(3,6-カルバゾール)誘導体とポリ(2,7-カルバゾール)誘導体両方の特性を兼ね備えた材料であることが分かっている。すなわち、ポリ(1,8-カルバゾール)誘導体を設計する上で、様々な共役系モノマーと共重合した場合に、幅広い物性が期待できることになる。共モノマー構造で電子状態の調節が可能であることを示すと共に、最終的には有機デバイス応用まで踏み込むことを計画した。特に、有機薄膜太陽電池用の p 型半導体高分子としての応用を試験し、化学構造とエネルギー変換効率の相関を調査した。

2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

まず、重合用カルバゾールモノマーを大量合成した。カルバゾール 1,8-位に官能基を導入するためには、電子密度が最も高い 3,6-位を保護する必要がある。したがって、Friedel-Crafts 反応を用いて 3,6-位にアルキル鎖を導入した。tert-ブチルクロリドを反応させて嵩高い tert-ブチル基を導入した後、2 当量のヨウ素化試薬を作用させて目的とする 1,8-位をヨウ素化した。最後に、菌頭反応によりヨウ素部位にトリメチルシリルアセチレンを導入、シリル脱保護反応を経てカルバゾールモノマーをグラムスケールで得た。また、tert-ブチル基の代わりに直鎖アルキル基を導入した誘導体も合成した。カルバゾール 3,6-位に一段階での導入は難しいため、ヨウ素化試薬で選択的にヨウ素化した後、菌頭反応により 1-オクチンを導入、Pd/C 存在下で還元することにより n-オクチル基を配置した。構造は ^1H -、 ^{13}C -NMR、IR、MALDI-TOF MS、元素分析などにより確認した。

次に、得られた 1,8-位官能基置換カルバゾールモノマーと様々な共モノマーに対して、菌頭反応に代表される還元的重縮合または末端アルキンの酸化重合を実施し、対応するカルバゾール高分子を得た。ジエチニルカルバゾール誘導体を O_2 、 CuCl 、 N,N,N',N' -テトラメチルエチレンジアミン存在下、トルエン中、 60°C で 7 時間加熱攪拌し、ブタジニレン連結カルバゾール高分子 P1 を得た(図 1)。重合を停止する前に、フェニルアセチレンを加えてさらに 60°C で 7 時間攪拌することで高分子の末端アルキンを保護した。GPC より算出した分子量は M_n 6000、 M_w 11800 であった。ジエチニルカルバゾール誘導体とジハロゲン化アリールを等モルで仕込み、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 CuI 、 iPr_2HN 存在下、トルエン中、 60°C で 7 時間加熱攪拌して、対応するエチニレン連結カルバゾール高分子 P2-P4 を得た。重合を停止する前にヨードベンゼンを加えて 60°C で 7 時間攪拌し、高分子の末端アルキンを保護した。GPC より算出した P3 の分子量は M_n 6400、 M_w 9900 であった。各高分子の構造は ^1H NMR、IR、元素分析より確認し、副反応無く目的高分子が得られていることが明らかになった。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

得られたカルバゾール高分子の熱分析を実施した。窒素気流下、 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の昇温速度で測定したところ、全ての高分子は5%重量減少温度が 350°C を超えており、極めて高い熱安定性を示した。DSC 測定よりガ

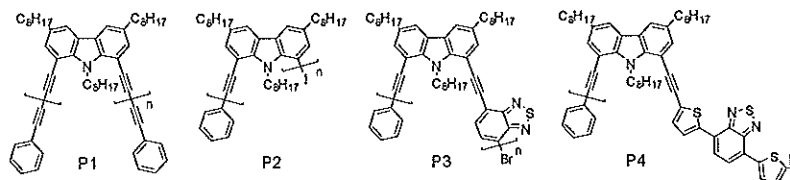


図1 カルバゾール高分子の化学構造

ラス転移点を算出したところ、P1では 80°C であったが、共重合体P3-P4では $50\text{--}53^{\circ}\text{C}$ となり、カルバゾール骨格が高い熱安定性に寄与していることが明らかになった。

ジクロロメタン中で紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、P2の最大吸収波長 λ_{max} は 394nm であったが、P1では 424nm へと長波長シフトしており、アルキンスペーサーが長いほど有効共役長が拡がることが分かった。低エネルギー領域に吸収を持たせる他の方法としてドナーアクセプター相互作用に由来する電荷移動吸収を高分子中に導入する手法がある。カルバゾールは電子供与性であるため、電子受容性のベンゾチアジアゾール誘導体と交互共重合した高分子P3-P4では低エネルギー領域に明確な吸収が現れた。ジクロロメタン中でのP3の λ_{max} は 494nm 、P4の λ_{max} は 505nm に観測され、カルバゾールの単独重合体であるP2に比べると約 100nm の長波長化が達成できた。これら高分子は固体状態にすると分子間相互作用によって吸収波長がさらに長波長シフトした。例えば、P3の固体状態での λ_{max} は 514nm 、P4の固体状態の λ_{max} は 537nm に観測された。同様の現象は発光スペクトルにおいても観測された。

ジクロロメタン中($+0.1\text{ M } (n\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$)で電気化学測定したところ、P2の立ち上がり酸化電位は 0.49V (vs. Fc^+/Fc)であった。P3の立ち上がり電位はアクセプター性のベンゾチアジアゾールと強く相互作用したため 0.56V へと高電位シフトした。一方、P4の立ち上がり電位は拡がった π 共役系の影響が強く反映されて 0.41V へと低電位シフトした。

ドナーアクセプター型の高分子P3-P4をp型半導体として用いた有機薄膜太陽電池を作製し、評価した。ITO基板上にPEDOT/PSSをスピコートし、 200°C で10分間加熱した。その後、p型半導体高分子とn型半導体であるフラーレン誘導体(PCBM)を1:3の重量比で、ジクロロベンゼン中に均一溶解し、PEDOT/PSS上にスピコートした。不活性雰囲気下で 100°C 、10分間アニーリングした後、陰極としてAlを蒸着した。長波長域まで吸収があるP4を用いた時の方が、P3のデバイスよりも優れた結果を示した。膜厚や測定条件を最適化したところ、P4のデバイスでは短絡電流密度 J_{sc} が 0.44mA cm^{-2} 、開放電圧 V_{oc} が 0.44V 、フィルファクターFFが0.31の時、エネルギー変換効率0.24%を示した。一方、P3のデバイスでは条件最適化を試みたがエネルギー変換効率が0.2%以下に留まった。P3のデバイス性能のさらなる向上を目指して、P3のドーピングを試験した。具体的には酸化剤であるNOBF₄を10%程度加えて薄膜太陽電池デバイスを作製・評価した。 V_{oc} は 0.73V へと大きく向上したが、逆に J_{sc} は 0.56mA cm^{-2} へと低下し、結果的にエネルギー変換効率は0.13%へと減少した。また、開殻種が存在するためデバイスの寿命も短くなっており、バルクヘテロジャンクション型の薄膜太陽電池をドーピングで高性能化するのは難しいことが示された。

3. 研究の結論、今後の課題

末端アルキンの酸化重合および菌頭反応を用いて様々なアルキン連結ポリ(1,8-カルバゾール)誘導体を合成した。アルキンスペーサー長を伸ばすか、分子内ドナーアクセプター構造を採択することによって吸収波長を低エネルギーシフトさせることができた。特に、ドナーアクセプター交互型カルバゾール高分子の最大吸収波長は 500nm より長波長側にシフトしており、太陽光エネルギーを効果的に吸収することができた。そのため、フラーレン誘導体と組合せたバルクヘテロジャンクション型の有機薄膜太陽電池を作製したところ、発電していることが証明できた。低分子系有機デバイスで有効なドーピング技術を適用して性能の向上を図ったが、高分子系では効果的ではなかった。

ポリ(1,8-カルバゾール)誘導体は、ポリ(2,7-カルバゾール)誘導体と同程度の有効共役長を有しているため、アクセプター性のコモノマーと交互共重合することで優れた狭バンドギャップポリマーになることが示された。また、ポリ(3,6-カルバゾール)誘導体と同様の連結様式であるため高い移動度も期待できる。今後は、薄膜トランジスタを作製して移動度を算出する必要がある。p 型の動作を確認してフラーレン誘導体と組合せるアプローチの正当性を再確認する。また、有機デバイスの場合、寿命が実用化への最大の課題であるため、より安定性が高い逆相デバイスの作製も試験する。優れた性能を長期間維持できるデバイスと化学構造の最適化を総合的に整理したい。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

4. 1. 社会的価値

有機 EL、有機薄膜トランジスタ、有機薄膜太陽電池は 21 世紀の実社会で最も期待されている共役高分子の応用例である。従来研究では、共役カルバゾール高分子は有機 EL 素子のホール輸送材料として用いられてきたが、既に実用化を達成した材料群の特性を大きく超えることは難しい。一方、本研究で有機薄膜太陽電池における p 型半導体としての優れた特性を示すことができれば、エネルギー問題と環境問題を同時に解決できる基幹材料となり得る。また、安価な高性能薄膜トランジスタを作製することができれば、携帯電話や PC ディスプレイなどのアモルファスシリコン材料の代替となることが期待される。合成ステップ数も少ないため、コスト削減のための最適化も可能であると考ええる。

4. 2. 学術的価値

共役カルバゾール高分子の化学は 10 年程度の萌芽的分野である。連結基の置換位置を変えるという極めて簡単なアプローチで物性を大きく変化させることができるのであれば、共役高分子全般の構造を再検証していく作業が必要になる。すなわち、シンプルなアイデアではあるが、様々な共役高分子に波及していく可能性があり、学術的に極めて重要な内容を含んでいる。さらに、得られた高分子は有機エレクトロニクスデバイスに応用できるため、高分子科学と材料科学を繋ぐ学際研究でることにもなる。カルバゾールの連結位置に応じた最適応用例を見出すことが学術的価値を向上させることになる。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

1. T. Michinobu, H. Osako, K. Shigehara, *Polymers* 2010, 2, 159-173. Synthesis and Properties of 1,8-Carbazole-Based Conjugated Copolymers.
2. T. Michinobu, H. Fujita, *Materials* 2010, 3, 4773-4783. Postfunctionalization of Alkyne-Linked Conjugated Carbazole Polymer by Thermal Addition Reaction of Tetracyanoethylene.
3. H. Fujita, T. Michinobu, Manuscript in preparation. Synthesis and photovoltaic properties of 1,8-carbazole-based donor-acceptor type conjugated polymers.
4. T. Michinobu, H. Osako, K. Shigehara, Manuscript in preparation. Multicolor Emission and Thin Film Transistor Properties of 1,8-Diethynylcarbazole-Based Conjugated Copolymers.