〔総合論文〕

p-フェニレンビニレンを有する導電性 dendrimer の
キャリア移動特性

水崎 真伸

(受付 2010 年 4 月 5 日・審査終了 2010 年 4 月 6 日)

要 旨 1,3,5-ベンゼン基によってコア、*p*-フェニレンビニレンによって dendron, そしてジフェニルアミノ基によって末端基を構成する、三世代および四世代の dendrimer を合成した。これらの dendrimer はクロロホルムに可溶なため、溶液を塗布することで薄膜を形成できた。2 種類それぞれの dendrimer 薄膜の両側に電極を形成させたセルに直流電圧を印加すると、*p*-フェニレンビニレン間での正孔輸送に由来する電流が観測された。25°C での dendrimer 薄膜中の正孔の移動度は、三世代 dendrimer 薄膜の方が四世代 dendrimer 薄膜より 3~4 倍大きかった。また、*p*-フェニレンビニレンの吸収波長は、三世代 dendrimer の方が四世代 dendrimer より長波長シフトしており、三世代 dendrimer の方が dendrimer 間での *p*-フェニレンビニレンの相互作用が起り易いことが示された。これらのことから、三世代 dendrimer の方がより平面性の高い分子構造であることが推定される。平面性の高い dendrimer では、dendrimer 分子間の相互作用が起りやすくなり、キャリア移動度が大きくなると考えられる。

1 緒 言

電気伝導性を示す有機材料は、半導体性能、電界発光性能、さらに光電変換性能を有していることから、薄型ディスプレイに用いる薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor: TFT) 用材料、発光用材料、また太陽電池用材料の候補として着目されている^{1)~5)}。導電性有機材料は、ポリ(*p*-フェニレンビニレン)やポリ(アルキルチオフェン)に代表される導電性高分子材料と、ペンタセンに代表される導電性低分子材料に分類できる。導電性高分子材料は、側鎖にアルキル基などを導入することにより溶媒溶解性を示すので、高分子溶液を基板に塗布し、溶媒を蒸発させる溶液塗布方式で薄膜を形成できる特長がある^{6),7)}。これに対して導電性低分子材料は溶媒に溶解しないため、粉末を減圧高温条件で昇華させ、基板表面で再度薄膜固化させることによって薄膜を形成させなければならない高価な装置が必要である^{7),8)}。このように導電性高分子材料は、高温処理が不要で容易な工程で薄膜を形成できるが、低分子材料に比べて正孔や電子であるキャリア移動度が小さく電気伝導度が低い。このため、ディスプレイ用途において TFT 駆動による書き込みが短時間で十分行えないこと、発光効率が十分でないこと、また太陽電池用途において光電変換効率が低いという課題がある。

導電性高分子材料のキャリア移動度が低い要因は、分子間でのキャリア輸送が起りにくいためと考えられている。つまり *p*-フェニレンビニレンやチオフェンなど導電性を示す π -共役系高分子主鎖に、溶媒溶解性を向上させるための側鎖が導入されると、側鎖の存在によって π -共役系分子間の平均距離が大きくなり、その結果キャリア輸送効率は低下する^{6),7),9)}。この様子を Scheme 1 に示す。Scheme 1(a)は、溶媒溶解性を示す側鎖の存在する高分子材料で形成した薄膜内部の様子を概念的に示しており、側鎖の存在により π -共役系分子間の平均距離が比較的大きくなっている。一方、Scheme 1(b)は側鎖が存在しない場合の概念図であり、高分子間の平均距離が相対的に小さくなっていることがわかる。しかし

水崎真伸 (MIZUSAKI, Masanobu) シャープ株式会社 研究開発本部表示技術研究所第 1 研究室 (☎632-8567 天理市樺本町 2613 番地の 1)

平成 8 年 3 月大阪大学理学部高分子学科卒業、平成 10 年 3 月大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻博士課程前期修了、平成 10 年 6 月~平成 11 年 5 月カナダ McMaster 大学 (化学科) 研究留学、平成 12 年 3 月大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻博士課程後期単位取得退学、大阪大学博士 (理学)、平成 12 年 4 月シャープ株式会社入社 ディスプレイ技術開発本部研究員、平成 16 年 4 月~平成 18 年 3 月東北大学大学院工学研究科電子工学専攻研究員、平成 21 年 9 月東北大学博士 (工学)、平成 21 年 4 月よりディスプレイ技術開発本部から研究開発本部に名称変更

Scheme 1. Schematic representations of carrier transport mechanism for linear-type conductive polymer (a) with and (b) without side chains.

ながら側鎖が存在しないため、溶液塗布法による薄膜形成を行えない。このことより溶媒溶解性を改善する分子を導入しても、 π -共役系分子間の平均距離が大きくなるようにする必要がある。その方法の一つとして高分子の立体構造を制御することにより、 π -共役系分子のような導電性分子間の相互作用を大きくすることが有効であると考えた。そして立体構造制御のため、分子量分布が小さく、立体構造も均一のデンドリマーを用いることが特に有効であると考えた。

デンドリマーは、核となる中心分子(コア)、中心分子から枝分かれしながら生長した樹状分子(デンドロン)、そして最表面を構成する分子(末端基)によって構成され、単分散で三次元的な構造をしている^{10)~15)}。デンドロンを構成する分子の繰返し数でデンドリマーの世代数が決定される。コア、デンドロン、そして末端基のそれぞれに異なる機能を持たせることで、複合機能型のデンドリマーを単一分子で設計することが可能である。もちろんコアとデンドロンが同一分子である場合や、デンドロンが末端基と同じ分子で構成される場合もある。また世代数や、コアからの分岐数を調整することでデンドリマー形状の調整が可能であることが知られている¹⁶⁾。一般にデンドリマーは球状や中心部に窪みのある円柱状の場合が多いが、*p*-フェニレンビニレンのような π -共役系分子で構成されているデンドリマーの場合、平面状を取る場合がある¹⁶⁾。

ここで、末端基にキャリア輸送性の無い溶媒溶解性を示す分子が導入され、コアおよびデンドロンを構成する分子のみキャリア輸送性があるデンドリマーにおいて、形状が Scheme 2(a)に示すように球状、もしくは2(b)に示すように中心部に窪んだ円柱状の場合、末端基の存在によりキャリア輸送性分子間の平均距離が大きくなり、その結果キャリア移動度が小さくなることが予想さ

Scheme 2. Schematic representations of carrier transport mechanism for dendrimers with soluble surface group of (a) globular-, (b) cylindrical-, and (c) planar-shape.

れる。一方 Scheme 2(c)に示すように、キャリア輸送性の無い分子が末端基に導入された平面状デンドリマーの場合、デンドリマー間のコアもしくはデンドロン間距離を、球状や円柱状デンドリマーの場合に比べて原理的に小さくできる。したがってキャリア移動度は大きくなると考えられる。

今回は世代数の増加とともにデンドリマー外部の分岐密度が高くなり、デンドリマー構造が平面状から三次元

状になることが予想されるデンドリマーの分子設計を行った．キャリア輸送性のある π -共役系分子として *p*-フェニレンビニレンによってデンドロンを構成し，末端基には有機溶媒によく溶けて，分子構造がかさ高いジフェニルアミノ基を導入したデンドリマーの合成を行った．またコアには 1,3,5-ベンゼン基を用いた．Figure 1 に合成した 2 種類の世代数の異なるデンドリマー Be-PV3-PA および Be-PV4-PA それぞれの分子構造を示す．Figure 1(a) は Be-PV3-PA であり，三世代で *p*-フェニレンビニレンによるデンドロンを構成しており，Figure 1(b) は Be-PV4-PA であり，四世代でデンドロンを構成している．これら 2 種類の世代数の異なるデンドリマーを比較すると，四世代デンドリマー(Be-PV4-PA)の方が三世代デンドリマー(Be-PV3-PA)より外側の分岐度は高くなる．また末端基にかさ高いジフェニルアミノ基を導入しているため，世代数の大きい Be-PV4-PA の方が世代数の小さい Be-PV3-PA より，デンドリマー外側の分子密度が高いことによる立体障害によって三次元的な構造になりやすいと予想される．このようなデンドリマーの世代数もしくは分子形状の違いが，薄膜の電気伝導特性あるいはキャリア移動度に影響するかどうかを明確にすることは，導電性高分子材料の開発面から重要である．

本報では，溶媒溶解性のある導電性デンドリマーの合成，溶液塗布法によるデンドリマー薄膜素子の作製およびその電気伝導特性をキャリアの飛行時間測定(Time of Flight : TOF)法により評価した結果と，その結果より予測されるキャリア移動度とデンドリマーの形状との関係について概説する．

2 合成とセル作製

用いたデンドリマー Be-PV3-PA および Be-PV4-PA それぞれの化学構造を Figure 1(a) および 1(b) に示す．これらのデンドリマーは Convergent 法により合成した^{17),18)}．Table 1 にそれぞれのデンドリマーの GPC 測定による重量分子量 M_w ，数平均分子量 M_n ，および分子量分布 M_w/M_n を示す．なお測定値はポリスチレン換算による値である．また，末端基として導入したジフェニルアミノ基の電気伝導性を評価するため，Figure 2 に示すデンドロンが電気伝導性を示さないベンゾイルエーテルによって構成されているデンドリマー (TPB-BE3-PA) についても合成を行った．TPB-BE3-PA の GPC 測定によるポリスチレン換算 M_w ， M_n ，および M_w/M_n についても Table 1 に示す．

これら 3 種類のデンドリマーそれぞれについて，10 mg/mL のクロロホルム溶液を調整した．次に酸化インジウム錫(Indium tin oxide : ITO)が成膜されたガラス基板上にそれぞれのデンドリマー溶液を，スピンコーター

を用いて膜厚が 1 μm になるように成膜を行った．デンドリマー薄膜の膜厚測定結果の一例を Figure 3 に示す．続いてデンドリマー薄膜を成膜した基板の上に，マグネシウム 10%-アルミニウム 90%合金(Mg-Al)を減圧下で蒸着法によって成膜した．この方法で 3 種類の電気伝導特性評価用のサンドイッチ構造セル ITO/Be-PV3-PA/Mg-Al, ITO/Be-PV4-PA/Mg-Al, ITO/TPB-BE3-PA/Mg-Al を作成した．

3 キャリア移動度測定方法

それぞれのデンドリマー薄膜中でのキャリア移動度を，以下に示すキャリアの飛行時間測定(TOF)法により決定した^{19)~22)}．測定系を Figure 4 に示す．サンドイッチ構造セルに直流電圧を印加した状態で，デンドリマー薄膜のバンドギャップ以上のエネルギーの光を透明電極(ITO 電極)側から照射すると，光励起によりキャリアが発生し，直流電界の向きによって，正孔または電子が対向電極(Mg-Al 電極)側へドリフト移動する．このようにキャリアがデンドリマー薄膜内部をドリフト移動することにより外部回路には電流が流れ，対向電極へ到達しキャリアの移動が無くなることにより電流は急激に減少する．この光誘起電流の時間依存性をオシロスコープで観測すると，キャリアが対向電極に到達した時間で屈曲する様子が観測される．この過渡光誘起電流波形が屈曲する時間をキャリアの飛行時間として移動度を決定することができる．TOF 法では，光誘起電流波形の Scher-Montroll プロット ($\log I$ vs. $\log T$ ここで I : 光誘起電流， T : 測定時間)より波形の屈曲点が明確にわかる¹⁹⁾．ここでキャリア飛行時間(屈曲点観測時間)を T_{tr} ，デンドリマー薄膜の厚みを d ，電界を E とすると，キャリア移動度(μ)は以下の式(1)で表される²¹⁾．

$$\mu = \frac{d}{T_{tr}E} \quad (1)$$

ここで印加直流電圧 V と電界 E との間に， $E = V/d$ の関係があることより，式(1)は印加直流電圧 V を用いると以下ようになる．

$$\mu = \frac{d^2}{T_{tr}V} \quad (2)$$

印加直流電圧の極性を変えることで正孔，電子それぞれの移動度を評価することができる．また，デンドリマー薄膜の厚みに対して光励起キャリアが十分薄く生成されるように，薄膜の厚みをキャリア発生の厚みに対して十分厚くする必要がある．

本研究ではサンドイッチ構造のセルを入れたケースの光照射用石英窓を通してセルに，波長 337.1 nm，パルス幅 0.7 ns，出力 150 μJ /パルスの N_2 レーザーを照射

(a) Be-PV3-PA **(b) Be-PV4-PA**

Figure 1. Chemical structures of (a) three-generation dendrimer (Be-PV3-PA) and (b) four-generation dendrimer (Be-PV4-PA) used in this study.

し，高速電流アンプで増幅した光誘起電流をオシロスコープで測定して移動度を評価した．なお，測定は 25

℃で行った．

4 可視-紫外吸収スペクトル測定

N_2 レーザー照射によってキャリアが発生することを明確にするため、膜厚が 50 nm のデンドリマー薄膜を用いて可視-紫外吸収スペクトルを測定した。Figure 5 に 3 種類のデンドリマー薄膜の吸収スペクトルを示す。Be-PV3-PA および Be-PV4-PA はおよそ 300 nm と 370 nm に吸収極大を示す 2 種類の吸収が観測された。一方、TPB-BE3-PA は 300 nm に吸収極大を示す吸収のみが観測された。3 種類のデンドリマーすべてで 300 nm 付近の吸収が観測されたことから、300 nm 付近の吸収は末

Table 1. Weight-average molecular weights (M_w), number-average molecular weights (M_n), and polydispersity index (M_w/M_n) for the dendrimers

	Be-PV3-PA	Be-PV4-PA	TPB-BE3-PA
$M_w^a) (\times 10^3)$	4.5	7.7	5.0
$M_n^a) (\times 10^3)$	4.3	7.2	4.8
M_w/M_n	1.05	1.07	1.04

^{a)} Determined by GPC using THF as eluent.

Standard polystyrene samples were used for the calibration of the molecular weight.

端基であるジフェニルアミノ基由来であることがわかる。それに対して Be-PV3-PA および Be-PV4-PA で観

Figure 3. An example for a measurement of dendrimer film thickness.

Figure 2. Chemical structure of benzoyl ether dendrimer (TPB-BE3-PA) used for comparison.

Figure 4. An illustration of the TOF measurement system.

Figure 5. UV absorption spectra for thin films of Be-PV3-PA, Be-PV4-PA, and TPB-BE3-PA.

測される 370 nm 付近の吸収はデンドロンを構成する *p*-フェニレンビニレンに由来することがわかる。これら 3 種類のデンドリマーすべては 337.1 nm で吸収を示すため、N₂ レーザー照射によりデンドリマー薄膜内で電子および正孔を発生することが明らかになった。Figure 5 より 337.1 nm でのそれぞれのデンドリマー薄膜の吸光係数(α)、および照射光の 70% が吸収されるのに必要な厚み(d_g)を、以下に示す Lambert-Beer の法則に基づいて計算した。

$$\text{Abs}_{(\lambda)} = \alpha_{(\lambda)} d \quad (3)$$

$$\alpha_{(\lambda)} d_g = -\log [T_{(\lambda)}] \quad (4)$$

$\text{Abs}_{(\lambda)}$ は波長 λ における吸光度であり、 $T_{(\lambda)}$ は透過率を示す。Table 2 に 3 種類のデンドリマーそれぞれの 337.1 nm における α および d_g を示す。Be-PV3-PA および Be-

Table 2. Absorption indices (α) and thicknesses for absorbing 70% irradiation light (d_g) at 337.1 for the dendrimers

	Be-PV3-PA	Be-PV4-PA	TPB-BE3-PA
$\alpha^a) (\times 10^6) [\text{m}^{-1}]$	9.50	14.5	1.76
$d_g [\mu\text{m}]$	0.055	0.036	0.297

^{a)} Absorption index at 337.1 nm.

PV4-PA では、70% の光吸収に必要な厚みがそれぞれおよそ 55 nm および 36 nm であることから、デンドリマー薄膜の膜厚が 1 μm のサンドイッチ構造セルで移動度を決定することが十分可能であることがわかる。また、最も吸収の起こりにくい TPB-BE3-PA で 70% の光吸収に必要な膜厚がおよそ 300 nm であることから、TOF 測定によってキャリアのドリフト移動が起こることを明確にできる。

5 TOF 測定

有機薄膜中でキャリアのドリフト移動が起きると電流が発生する。したがって TOF 測定において得られる光誘起電流の時間プロファイルより、デンドリマー薄膜のキャリア輸送特性を調べることができる。透明電極である ITO 電極側から N₂ レーザーを照射し電子および正孔を発生させ、また ITO 電極側に正極性の電圧を印加した場合、正孔がデンドリマー薄膜を Mg-Al 電極の方にドリフト移動することになる (Figure 6(a))。反対に ITO 電極側に負極性の電圧を印加した場合、電子がドリフト移動することになる (Figure 6(b))。サンドイッチ構造セル (ITO/Be-PV4-PA/Mg-Al) の ITO 電極側に

Figure 6. Schematic illustrations for carrier transport: (a) hole transport by applying positive bias voltage at ITO side, and (b) electron transport by applying negative bias voltage at ITO side.

Figure 7. Profiles of transient photocurrent for ITO/Be-PV4-PA/Mg-Al and ITO/TPB-BE3-PA/Mg-Al cells: transient photocurrent from (a) hole transport and (b) electron transport.

+50 V および -50 V を印加したときの、光誘起電流の時間プロファイルを Figure 7(a) および 7(b) それぞれに示す。ITO 電極側に +50 V を印加した場合、およそ 35 μA の初期電流が発生し、その後 100 μs オーダーで電流

が観測された。一方 ITO 電極側に -50 V を印加した場合、若干の光誘起電流は観測されたが、その電流値は +50 V 印加に比べて数桁小さい。このことはデンドリマー薄膜中をドリフト移動するキャリアは、電子に比べて正孔が優勢であることを示している。また TPB-BE3-PA を用いたサンドイッチ構造セル (ITO/TPB-BE3-PA/Mg-Al) では、ITO 電極側に +50 V および -50 V 印加しても光誘起電流は観測されなかった。このことは TPB-BE3-PA で形成した薄膜中ではキャリアの輸送が起こらないことを示している。この結果より、溶液塗布法によって作製したデンドリマー薄膜のベンゾイルエーテル基およびジフェニルアミノ基には、キャリア輸送性が無く導電性を示さないことが明らかになった。

次にデンドロンが *p*-フェニレンビニレンで構成されている世代数の異なる 2 種類のデンドリマー (Be-PV3-PA および Be-PV4-PA) に着目し、その正孔輸送によって発生する光誘起電流の時間プロファイルの比較を行った。Figure 8 に 2 種類のデンドリマーそれぞれを用いたサンドイッチ構造セル (ITO/Be-PV3-PA/Mg-Al および ITO/Be-PV4-PA/Mg-Al) の、ITO 電極側に +25 V を印加したときの Scher-Montroll プロットを示す。Figure 8 より、Be-PV3-PA を用いた場合の方が Be-PV4-PA より照射直後の光誘起電流値が 2 倍以上大きい。これは Be-PV3-PA の方が Be-PV4-PA より、*p*-フェニレンビニレン中での正孔の輸送が効率よく起こり始めていることを示している。また両デンドリマー薄膜において、正孔が対向

Figure 8. Profiles of double logarithmic transient photocurrent plots for ITO/Be-PV3-PA/Mg-Al and ITO/Be-PV4-PA/Mg-Al at applied bias voltage of +25 V.

電極(Mg-Al電極)に到達したことによる屈曲が観測される。特に Be-PV3-PA では、Be-PV4-PA を用いた場合より屈曲の時間(屈曲点: T_{tr})が明確である。これは Be-PV3-PA 薄膜内での正孔輸送が対向電極に到達するまで効果的に起こっているためと考えられる。一方 Be-PV4-PA は Be-PV3-PA より *p*-フェニレンビニレン間での正孔輸送効率が低く、正孔の対向電極への到達に Be-PV3-PA より長時間を要することになり、また屈曲点も比較的不明確になったと考えられる。

キャリアの対向電極(Mg-Al電極)側へのドリフト移動速度(μE)は、有機薄膜への印加電圧が大きくなるほど速くなることが式(1)および(2)より予想される。したがって Scher-Montroll プロットにおいて観測される屈曲点は、印加電圧の増加に伴い短時間側にシフトすると考えられる。ITO/Be-PV3-PA/Mg-Al セルにおいて印加電圧を+25 V から+4 V まで低下させたときの、正孔のドリフト移動により発生する光誘起電流の Scher-Montroll プロットを Figure 9(a)~9(d)に示す。+25 V から+12 V の範囲では、印加電圧が小さくなるほど屈曲点は長時間側にシフトしており、正孔のドリフト移動速度が遅くなっていることがわかる。また Figure 9(d)に示すように、印加電圧が+4 V と小さい場合明確な屈曲点は観測できなかった。屈曲点が観測されなくなった理由の一つとして、正孔のドリフト移動速度が非常に遅くなったため、ITO電極付近で発生した正孔と電子の再結合速度の方が、正孔のドリフト移動速度より速くなった可能性が考えられる。Figure 10にそれぞれのデンドリマー薄膜において観測された屈曲点と印加電圧との関係を示す。両デンドリマー薄膜において屈曲点は印加電圧が大きくなるほど小さくなり、式(2)で示すモデルと定性的に一致することが確認できた。また測定した電圧範囲で、ITO/Be-PV3-PA/Mg-Al セルの方が ITO/Be-PV4-PA/Mg-Al セルより小さい屈曲点を示した。このことは、Be-PV3-PA の方が薄膜内部での正孔の輸送

Figure 9. Profiles of double logarithmic transient photocurrent plots for ITO/Be-PV3-PA/Mg-Al cell at applied bias voltage of (a) +25 V, (b) +20 V, (c) +12 V, and (d) +4 V.

Figure 10. Transit time (T_{tr}) as a function of applied bias voltage (V) for Be-PV3-PA and Be-PV4-PA.

が効率良く起こっていることを示している。

次にそれぞれのサンドイッチ構造セルにおける屈曲点での電流値(I_{tr})と印加電圧との関係を調べた。 I_{tr} は対向電極である Mg-Al 電極に到達した正孔密度とその移動度に関連すると考えられる。Figure 11にそれぞれのセルでの I_{tr} と印加電圧との関係を示す。ITO/Be-PV3-PA/Mg-Al セルの方が ITO/Be-PV4-PA/Mg-Al セルより明

Figure 11. Photocurrent at the transit time (I_{tr}) as a function of applied bias voltage (V) for Be-PV3-PA and Be-PV4-PA.

Figure 12. Mobility for hole (μ) as a function of applied bias voltage (V) for Be-PV3-PA and Be-PV4-PA.

らかに大きい I_{tr} が得られた。これは Be-PV3-PA の方が Be-PV4-PA より正孔の移動度が大きいこと、および対向電極に到達した正孔密度が高いことの両方によると考えられる。さらに Be-PV3-PA では、 I_{tr} が印加電圧に対して上昇曲線を描いて増加している。この可能性として、正孔のドリフト移動速度の増加に伴い、薄膜内部で正孔が電子等によってトラップされる確率が低下し、対向電極に到達する正孔密度が上昇曲線を描いて増加したことが考えられる。これらのことから Be-PV3-PA は Be-PV4-PA に比べて、正孔のドリフト移動速度が大きいだけでなく、薄膜中をドリフト移動する正孔密度も高いと考えられる。

有機薄膜におけるキャリア移動度は、薄膜を構成する π -共役系分子間での相互作用の程度に大きく依存すると考えられている。Figure 12 はそれぞれの dendrimer を用いたセルの正孔移動度を印加電圧に対してプロットした図である。Be-PV3-PA の移動度は $1.3 \times 10^{-4} \sim 1.6 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{Vs})$ の範囲であり、Be-PV4-PA の移動度は $2.5 \times 10^{-5} \sim 5.1 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{Vs})$ の範囲であったことから、Be-PV3-PA の方が Be-PV4-PA より 3~4 倍大きい移動度を示した。これは Be-PV3-PA の方が Be-PV4-PA より、dendrimer 間での正孔のホッピングが起りやす

かったためと考えられる。このことから異なる dendrimer 分子中の *p*-フェニレンビニレン間距離が、Be-PV4-PA に比べて Be-PV3-PA の方が小さいことが推測される。これは Be-PV3-PA の I_{tr} が Be-PV4-PA の場合に比べて大きく、効率よく正孔輸送が起こった結果とよく対応している。両 dendrimer とともに末端に正孔輸送性のないジフェニルアミノ基が化学結合により修飾されているにも関わらず、移動度が両 dendrimer でおよそ 3~4 倍異なった。特に Be-PV3-PA の方が大きい移動度が得られたことから、Be-PV3-PA の方が Be-PV4-PA に比べて平面性の高い形状であることが推測される。2 種類の dendrimer の吸収スペクトル (Figure 5) に着目すると、*p*-フェニレンビニレンの吸収に由来する 370 nm 付近の吸収は、Be-PV3-PA の方が Be-PV4-PA よりも長波長側に吸収ピークがシフトしている。これは分子内での *p*-フェニレンビニレンユニット間の π - π 相互作用よりむしろ、異なる dendrimer 分子の *p*-フェニレンビニレン間での π - π 相互作用が、Be-PV3-PA の方でより効果的に起っているためと考えられる。電気伝導性のない末端基が化学修飾されている dendrimer 分子間で π - π 相互作用が効果的に起こるためには、dendrimer の分子形状が平面性を有する必要がある。一方 300 nm 付近で観測されるジフェニルアミノ基(末端基)の吸収ピークは、Be-PV4-PA の方が Be-PV3-PA に比べて若干長波長側にシフトしている。これは *p*-フェニレンビニレンの世代数増加によってジフェニルアミノ基の密度が増加し、dendrimer 分子内部および分子間の両方でジフェニルアミノ基間の相互作用が効果的に発生したためと考えられる。

TOF 法で測定した直鎖状ポリ(*p*-フェニレンビニレン)の正孔移動度は、25°C でおよそ $1.0 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{Vs})$ であることがこれまでに報告されている²³⁾。側鎖基を含まないポリ(*p*-フェニレンビニレン)にも関わらず、Be-PV3-PA および Be-PV4-PA に比べて小さい移動度を示している。これについて次の可能性が考えられる。側鎖基を含まないポリ(*p*-フェニレンビニレン)は基板上で前駆体を加熱処理することによって形成されるが²³⁾、加熱によって 100% のポリ(*p*-フェニレンビニレン)が形成されている可能性は低く、一部前駆体が残っていると考えられる。したがって前駆体の存在する箇所では正孔輸送(ホッピング)が妨げられ、低い移動度になったと考えられる。一方、今回の研究で用いた Be-PV3-PA および Be-PV4-PA の *p*-フェニレンビニレンは、前駆体を全く含まない状態であるため、移動度が dendrimer 形状に大きく依存していると考えられる。

末端基としてアルコキシル基の導入した *p*-フェニレンビニレン型 dendrimer の形状は、低い世代数では円盤状であり、世代数の増加にしたがって円柱状になるこ

とが報告されている¹⁶⁾。特に四世代以上で、デンドリマー分子の厚みが増加し円柱状になっていくことが報告されている¹⁶⁾。このことから今回用いた、末端基にかさ高いジフェニルアミノ基を導入したデンドリマーにおいても、三世代目から四世代目にかけて形状が大きく変化したと考えられる。

Figure 12 より両デンドリマーにおいて、正孔の移動度は印加電圧の増加とともに低下している。この可能性を示すモデルとして、無秩序な配向状態の有機薄膜では、キャリアのホッピングが電界とは逆方向に起こる場合があり、その結果印加電圧上昇とともに移動度が低下する場合があることが報告されている²⁴⁾。今回は両デンドリマーとも移動度の印加電圧依存性は同じ傾向を示しており、両デンドリマー間で薄膜中の分子配向性に違いはないと言える。

これら一連の結果より、薄膜の吸収スペクトルと電気伝導特性は良く対応している。これらのことから世代数の小さい Be-PV3-PA の方が、世代数の大きい Be-PV4-PA より平面性の高いデンドリマー分子形状であるため、分子間での *p*-フェニレンビニレン間距離が近接し、高い導電性が得られた。

6 まとめと今後の展望

1,3,5-ベンゼン基によってコアを、*p*-フェニレンビニレンによってデンドロンを、そしてジフェニルアミノ基によって末端基を構成し、デンドロンが三世代および四世代のデンドリマーを合成した。これらのデンドリマーはクロロホルムに対して溶解性を示すため、溶液塗布法で薄膜を形成できる。デンドリマー薄膜の両側に電極を形成させたサンドイッチ構造セルに直流電圧を印加すると、*p*-フェニレンビニレン間での正孔輸送に由来して電流が観測された。25°C におけるデンドリマー薄膜中の正孔の移動度は、三世代デンドロンで構成されるデンドリマーは $1.3 \times 10^{-4} \sim 1.6 \times 10^{-4} (\text{cm}^2/\text{Vs})$ の範囲であり、一方四世代デンドロンで構成されるデンドリマーは $2.5 \times 10^{-5} \sim 5.1 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{Vs})$ の範囲であったことから、三世代デンドリマーの方が 3~4 倍大きい値であった。また、*p*-フェニレンビニレンの吸収波長は、三世代デンドリマーの方が四世代デンドリマーより長波長シフトしており、三世代デンドリマーの方がデンドリマー分子間での *p*-フェニレンビニレンの相互作用が起こり易いことが示された。これらの結果より、三世代デンドリマーの方が四世代デンドリマーより平面性の高い分子構造のため、デンドリマー間の相互作用が起こりやすくなり、キャリア移動度が大きくなったと考えられる。

これら一連の研究結果より、分子量が比較的均一で分子量分布が小さく、また三次元の形状調整が世代数の調整により可能なデンドリマーを用いると、薄膜素子を簡

便な溶液塗布法で形成でき、高い導電性を示せることが明らかになった。

謝 辞 本研究を遂行するに当たりご協力して下さいましたシャープ(株)および東洋合成工業(株)の関係者の方々に深く感謝いたします。

文 献

- 1) A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1210 (1986).
- 2) C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 3) K. Yoshino, T. Kuwabara, Y. Manda, S. Nakajima, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1716 (1990).
- 4) J. J. Morrison, M. M. Murray, X. C. Li, A. B. Holmes, S. C. Morratti, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, *Synth. Met.*, **102**, 987 (1999).
- 5) R. D. Champion, K.-F. Cheng, C.-L. Pai, W.-C. Chen, and S. A. Jenekhe, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1835 (2005).
- 6) H. C. F. Martens, P. W. M. Blom, and H. F. M. Schoo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.*, **61**, 7489 (2000).
- 7) C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **14**, 99 (2002).
- 8) C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, and A. Pomp, *J. Appl. Phys.*, **80**, 2501 (1996).
- 9) R. J. O. M. Hoofman, M. P. de Haas, L. D. A. Siebbeles, and J. M. Warman, *Nature*, **392**, 54 (1998).
- 10) J. N. G. Pillow, M. Halim, J. M. Lupton, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, *Macromolecules*, **32**, 5985 (1999).
- 11) T. D. Anthopoulos, J. P. J. Markham, E. B. Namdas, J. R. Lawrence, I. D. W. Samuel, S.-C. Lo, and P. L. Burn, *Org. Electron.*, **4**, 71 (2003).
- 12) M. Higuchi, S. Shiki, K. Ariga, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4414 (2001).
- 13) K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, and H. Chiba, *Nature*, **415**, 509 (2002).
- 14) L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, and D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1005 (1997).
- 15) S.-B. Jung, S.-Y. Yoo, E. Park, C. Kim, and Y.-S. Kwon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 3065 (2002).
- 16) H. Meier, M. Lehmann, and U. Kolb, *Chem. Eur. J.*, **6**, 2462 (2000).
- 17) J. L. Segura, R. Gomez, N. Martin, and D. M. Guldi, *Org. Lett.*, **3**, 2645 (2001).
- 18) M. Yamahara, S. Obara, and K. Tada, *Jpn. Kokai, No.* 2004-18539 (2004).
- 19) H. Shcer and E. W. Montroll, *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.*, **12**, 2455 (1975).
- 20) B. D. Malhotra, W. Takashima, S. S. Pandey, R. Singhal, K. Endo, M. Rikukawa, and K. Kaneto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 6768 (1999).
- 21) B. Chen, C.-S. Lee, S.-T. Lee, P. Webb, Y.-C. Chan, W. Gambling, H. Tian, and W. Zhu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 1190 (2000).
- 22) S. Gambino, I. D. W. Samuel, H. Barcena, and P. L. Burn, *Org. Electron.*, **9**, 220 (2008).
- 23) E. Lebedev, Th. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, and W. Brutting, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2686 (1997).
- 24) H. Bassler, *Phys. Status Solidi B*, **175**, 15 (1993).

[Comprehensive Papers]

Carrier Transport Properties for Conductive Dendrimers Composed of *p*-Phenylenevinylene

Masanobu MIZUSAKI^{*1}

^{*1}*Corporate Research and Development Group, SHARP Corporation (2613-1 Ichinomoto-cho, Tenri 632-8567, Japan)*

Conductive dendrimers composed of 1,3,5-benzene-group as a core, *p*-phenylenevinylene with generation numbers of three and four as a dendron, and diphenylamino-group as a surface group have been synthesized by a convergent way. Those dendrimers dissolve in chloroform, and thin films were prepared by spin-coating from the chloroform solutions. Carrier transport properties for the dendrimer films were evaluated by time-of-flight method at 25°C. Photocurrent decays indicate that hole transport occurs more preferentially compared with electron transport for both dendrimers. The mobility for the hole of the three-generation dendrimer is approximately three to four times larger than that of the four-generation dendrimer. Further, the absorbance band for *p*-phenylenevinylene site of the three-generation dendrimer shows longer wavelength compared with that of the four-generation dendrimer. Those results lead to the conclusion that the molecular structure of the three-generation dendrimer is more planar than that of the four-generation dendrimer.

KEY WORDS Conductive Dendrimer / π -Conjugation / Soluble Surface Group / Generation Number / Thin Film /

Time-of-Flight Method / Carrier Transport / Mobility / Absorbance Band / Molecular Structure /

(Received April 5, 2010; Accepted April 6, 2010)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **67**, 417–427 (2010)]

©2010, The Society of Polymer Science, Japan