〔総 合 論 文〕

π 共役高分子錯体の有機エレクトロニクスへの応用

木本 篤志

(受付 2017 年 3 月 30 日・審査終了 2017 年 5 月 29 日)

(早期公開 2017 年 7 月 11 日・DOI:10.1295/koron.2017-0025)

要 旨 有機EL素子や有機薄膜太陽電池に代表される有機エレクトロニクスはその潜在的な可能性から広く注目を集めている。これらの高性能化を目指して種々の有機半導体材料が見いだされているが、中でも、塗布法により製膜が可能な高分子系有機半導体材料の高性能化が求められている。従来の有機化学的なアプローチが成熟しつつある状況において、筆者は π 共役高分子の錯体化により生成する π 共役高分子錯体に注目した。とくに種々のルイス酸性金属塩と錯形成が可能なフェニルアゾメチン骨格を導入した金属集積型 π 共役高分子について研究を進めてきた。あらかじめルイス酸塩と錯形成させた π 共役高分子錯体を用いることで、 π 共役高分子そのものの構造を変化させることなく有機EL素子、有機薄膜太陽電池の素子特性が向上することを明らかにし、新たな有機エレクトロニクスの高性能化手法としての可能性を示した。

1 結 言

π 共役高分子は有機EL素子、有機薄膜太陽電池(OPV)などへの応用が検討されており、さまざまな視点で新しい高分子が設計・合成されている。その電子状態(おもにHOMO, LUMO準位)は素子特性に直接関与するためにとくに重要であり、有機合成化学的にさまざまな高分子がこれまでに合成されてきた^{1)~9)}。その結果、有機エレクトロニクスは大きく発展し、OPVでは塗布法によってアモルファスシリコン太陽電池と同等の変換効率が得られるようになってきた¹⁰⁾。しかし、現在研究の主流として存在感を確立した有機EL素子やOPVもウェットプロセスである塗布法を用いる場合、単層型の素子に制限され、素子性能を向上させるための複雑な素子構造を形成することは困難である。これは、ウェットプロセスで積層構造を作製する場合、二層目を製膜する際に用いる溶媒が下地の層を溶解させてしまうためである。一方、低分子系の素子はドライプロセスである真空蒸着法により製膜するため、高度に機能分離された積層型の素子により高性能化が可能である。これが性能向上に多大な貢献を果たし、実用化の大きな駆動力となってきた。塗布法により製膜する高分子系材料では、素子構造はほぼ単層のものに制限されるため、材料そのものの特性を向上させる必要があり、従来は高分子材料を構成するモノマー骨格が設計されてきた。このような分子構造ありきの有機合成化学的なアプローチは成熟しつつあ

り、新たな光・電気特性を制御する方法論の提案が待たれている。

そこで、 π 共役高分子を無機物(金属錯体)とハイブリッド化させた π 共役高分子錯体が注目されてきている。たとえば、ビピリジル錯体、フェロセンのような機能性金属錯体を主鎖、もしくは側鎖に有する π 共役高分子の光、電気化学的特性が詳細に検討されてきた¹¹⁾。しかし、大半は吸収スペクトル、蛍光スペクトルの変化や π 共役鎖を介した電子移動過程の解析といった溶液状態における基礎化学特性を評価したものである。一方、 π 共役高分子錯体を分子集合体であるバルク固体として積極的に有機電子素子(有機EL素子、有機太陽電池、有機トランジスタなど)用材料として応用展開する例は非常に少ない。これは、従来は有機電子素子とイオン性の材料は相性が悪く、避けるべきであるとされていたことが原因の一つであると考えられる。しかし、プリンテッドエレクトロニクスを実現するうえで、塗布法による製膜が可能な高分子材料ならではの特徴は非常に魅

木本篤志(KIMOTO, Atsushi) 甲南大学理工学部機能分子化学科(〒658-8501 神戸市東灘区岡本8-9-1)

平成17年慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻後期博士課程修了(博士(工学))、平成16年日本学術振興会特別研究員、平成17年大日本印刷(株)、平成18年科学技術振興機構研究員、平成19年青山学院大学理工学部助手、平成20年同助教、平成22年理化学研究所イノベーション推進センター研究員、平成24年東京工業大学資源化学研究所産学官連携研究員、同年甲南大学理工学部講師、平成28年同准教授、現在に至る。

Figure 1. Chemical structure of phosphorescent π -conjugated polymer complexes for organic light-emitting diodes.

力的である。

たとえば、室温でりん光を示すイリジウム錯体や白金錯体を発光材料とする有機EL素子は、発光効率が高いため注目を集めているが、通常は低分子発光材料と低分子ホスト材料を混合した層を真空蒸着法により製膜することで素子が作製されている。しかし、これをそのまま塗布法により製膜しようとしても、低分子材料は凝集してしまい、均一な薄膜が得られず良好な素子特性を示さない。そこで、大面積化が可能な塗布法で製膜を達成するために、イリジウム錯体を導入した π 共役高分子錯体を発光材料として用いることにより、塗布型のりん光有機EL素子が作製されている (Figure 1)^{12)~16)}。また、同様の材料を用いて三重項励起状態を経由するOPV素子なども作製されている¹⁷⁾。最近ではビスターピリジン錯体を主鎖とした π 共役高分子が優れたエレクトロクロミック特性を示し、ディスプレイへの応用も進んでいる^{18)~23)}。

このように魅力ある光・電気特性を示す金属錯体の機能に高分子の特徴を融合した「塗布製膜が可能な金属錯体材料」に関する知見は多く得られているが、金属錯体の機能が前面に押し出され、高分子そのものの機能を生かしたものはあまり多くない。最近では、錯体化により高分子そのものの物性を制御する試みも活発になってきている。たとえば、さまざまな元素群で構成される構造

Figure 2. Complexation of diketonate-containing polymers with boron.

単位を「元素ブロック」と見なし、この元素ブロックを高分子化させることで、従来の有機高分子材料では不可能な電子・光学・磁気特性と、従来の無機材料の欠点である成形加工性と自在設計性を併せもつ元素ブロック高分子材料が広く注目を集めている^{24)~29)}。一方、 π 共役高分子を形成後に錯体化させる例もいくつか報告がある。中條らは1,3-ジケトン主鎖に有する π 共役高分子を合成し、ホウ素との錯形成反応により蛍光スペクトルのシフトを達成した (Figure 2)^{30),31)}。その錯形成の割合により最大発光波長が500 nmから600 nmまで連続的に変化することを見いだした。また、寺尾らは被覆された π 共役高分子にビピリジン骨格を導入したポリマーが、種々の金属と錯形成することを見いだした³²⁾。その最大発光波長が金属の種類によって450 nmから500 nmまで変化することを見いだした。このように、高分子反応による高分子の化学修飾と同様に、錯形成させる金属イオンの種類、数、および量によってその性質を自在に制御できる可能性があり、応用用途に合わせて合目的的に材料を設計しやすい点に筆者らは着目した。

2 ブレンステッド酸、ルイス酸による π 共役高分子の修飾

π 共役高分子の錯体化をブレンステッド酸、あるいはルイス酸によるドーピングという視点で見ると、ドーピングによる導電性の発現機構そのものであり、非常に多くの例が知られている^{33),34)}。一方、錯体化による π 共役高分子材料そのものへの機能性付与については報告例が少ないが、たとえばpoly(*p*-phenylenebenzobisthiazole)と塩化アルミニウムなどの錯形成が耐熱性に及ぼす影響について評価されてきた³⁵⁾。最近では、光・電子機能性材料への応用を志向して、ヘテロ芳香族環を含む π 共役高分子へのブレンステッド酸、あるいはルイス酸のドーピングによる電子状態を変調させる方法が注目されている。

Figure 3. Modulation of a) absorption and b) electroluminescence in pyridine-containing π -conjugated polymer with tris(pentafluorophenyl)borane.

なかでも、含窒素芳香族環(おもにピリジン)を主鎖にもつ π 共役高分子に対するプロトン付加・脱離に伴う紫外可視吸収スペクトルや蛍光スペクトルの可逆的な変化が確認されている^{36)~43)}。これを有機EL素子の発光材料に用いることで添加する酸の量に対して発光色を変化させることができる^{44),45)}。とくに、青色の蛍光を示す π 共役高分子にプロトン付加することでオレンジ色の発光を示すことを利用して、添加する酸の量を制御して白色の蛍光を得ることに成功している。また、これを有機EL素子の発光層として用いることで単一の発光材料からの白色発光を実現している⁴⁶⁾。

ブレンステッド酸ではなく、trifluoroborane や tris(pentafluorophenyl)borane (BCF) といったルイス酸においても、とくに最近になって同様の検討がなされている^{47)~51)}。たとえば、OPV用のp型有機半導体材料に適した有望なものとして知られるドナー-アクセプター型 π 共役高分子(狭バンドギャップポリマー)にピリジン環を導入したものに対してBCFを錯形成させることにより、紫外可視吸収スペクトルが長波長シフトし、近赤外領域の吸収を達成している(Figure 3a)⁵²⁾。

また、有機EL素子や有機トランジスタ素子への応用が実証されている^{53),54)}。たとえば、Nguyenらはピリジンとフルオレンを交互共重合した π 共役高分子に対するBCFとの錯形成が及ぼす影響について検討した。その

結果、錯形成により蛍光スペクトルが長波長シフトし、発光色が青色から緑色に変化することを見いだした。これはHOMO準位に比べ、LUMO準位が大きく低下した結果、HOMO-LUMOのバンドギャップが狭くなったためである。さらに、これらを実際に有機EL素子の発光層として用いることで錯形成による有機EL素子の発光色の制御を実証した(Figure 3b)⁵⁵⁾。また、電流-電圧特性も詳細に解析され、錯形成により発光特性を制御できるだけでなく、キャリア密度が増加し、電荷移動度も向上することが見いだされている^{56),57)}。

3 フェニルアゾメチン骨格を有する π 共役高分子錯体

2章では、ホウ素系ルイス酸と π 共役高分子との錯体の有機エレクトロニクスに対する効果を示してきたが、主鎖に含窒素芳香族環を導入する必要があるため、分子設計の自由度、および含窒素芳香族環と錯形成するルイス酸に制限が生じる。筆者らは2章で示した研究例とは独立に、合成が簡便であり、種々のルイス酸や有機化合物と錯形成できるフェニルアゾメチン骨格に着目した。また、ルイス酸とフェニルアゾメチンの錯形成生成物の構造に関しては、X線結晶構造解析により明らかにされている⁵⁸⁾。

フェニルアゾメチン骨格は芳香族ケトンと芳香族アミンの四塩化チタンによる脱水縮合反応により形成される。このフェニルアゾメチンは高い耐熱性を有し、酸・塩基に対しても室温条件下では特殊なものを除いては比較的安定である。また、フェニルアゾメチンの窒素原子上には非共有電子対が存在するため、ルイス酸性を有する種々の無機物などと錯形成が可能である。その錯形成定数 K は非常に大きく、たとえば塩化スズとの1:1錯形成反応ではジクロロメタン中で $10^5 \text{ (M}^{-1}\text{)}$ 程度と非常に大きい⁵⁹⁾。この特徴を生かして、規則的なフラクタル構造を有するデンドリマーにおける放射状段階的錯形成が見いだされ^{60)~70)}、それにより構成原子数が精密に制御された金属ナノ粒子の創製とその触媒機能の発現が達成されている^{71)~81)}。

筆者らはこの錯形成反応に着目した。素子特性を向上させる新たな方法論の確立を目指し、金属集積機能を有するホール輸送材料に着目した。具体的にはホール輸送性を有するカルバゾールとフェニルアゾメチン骨格を併せもつ金属集積型ホール輸送材料を合成した(Figure 4)。ここで、可視光領域に吸収がなく、フェニルアゾメチンと1:1で錯形成することが知られている塩化スズを選択し、これらの溶液に塩化スズ溶液を添加すると、フェニルアゾメチンへの錯形成に伴い、溶液は黄色からオレンジ色に変化し、長波長領域(400~500 nm)に新たな吸収が現れた(Figure 5a)。これをホール輸

Figure 4. Chemical structure of hole-transporting dendrimers with metal-collecting site.

Figure 5. a) UV-vis absorption spectral changes of DCzDPA on stepwise addition of equimolar SnCl_2 in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3 = 1/4$ and b) luminance-voltage characteristics of organic light-emitting diodes using DCzDPA (circle) and its complex (square) with SnCl_2 as hole-transporting layer.

送層とし、tris(8-quinolinolato)aluminum (Alq3) を発光層とする有機EL素子を作製することで、ルイス酸塩との錯形成が素子特性に及ぼす影響を検討した。その結果、あらかじめルイス酸塩と錯形成させたホール輸送材料を

用いた場合、低電圧駆動かつ発光特性の高効率化を達成した^{82)~87)}。錯形成させるルイス酸塩の量を検討した結果、ごくわずかの量の錯形成では均一な薄膜を得ることができ、有機EL特性は大きく向上した (Figure 5b)。一方、ひとつのC=N骨格に対して1当量以上のルイス酸塩を添加すると、製膜性が低下し、不均一な発光面が得られ、その結果、有機EL特性が低下した。電気化学測定より、錯形成によりホール輸送材料のHOMOは変化しておらず、電極からの注入障壁が小さくなったためではないことが明らかとなった。この現象は、フェニルアゾメチンとカルバゾールの共重合体や、ポリビニルカルバゾールにフェニルアゾメチン-塩化スズ錯体をドーブした系についても確認できた。すなわち、この有機EL特性の向上は、ホール輸送材料そのもののエネルギー準位の変化に基づく電荷注入障壁の減少ではなく、ピリジンとBCFとの錯形成の系と同様にホール輸送層の電荷輸送特性が向上したためであると考えられる。

さらにこの方法論を有機EL素子の発光材料に適用するために、あらたにフェニルアゾメチン骨格を有するポリフェニレンビニレン誘導体を合成した⁸⁸⁾。フェニルアゾメチンは蛍光を示さず、単に蛍光分子に結合させるだけでは消光してしまう。そのため、共重合反応によりフェニルアゾメチンの導入比を低下させることで、蛍光を示すPImPVを得ることに成功した (Figure 6a)。ホール輸送材料の場合と同様にあらかじめ塩化スズと錯形成させたPImPVを発光層に用いた結果、錯形成により素子特性が向上した (Figure 6b)⁸⁹⁾。

この錯形成による高性能化現象は色素増感型太陽電池のホール輸送材料に関しても山元・佐藤らにより確認された^{90),91)}。また、錯形成させるルイス酸塩の種類につ

Figure 6. a) Chemical structure of poly(*p*-phenylenevinylene) with metal-collecting site (PImPV) for emitting material in organic light-emitting diodes and b) luminance-voltage characteristics of organic light-emitting diodes using PImPV (triangle) and its complex (circle) with SnCl₂ as light-emitting layer.

いても検討がなされ、その酸化還元電位は素子特性とは相関がないことが示された。

これらの錯形成による有機電子素子特性の向上効果をさらに発展させるために、OPV用のp型有機半導体に金属集積部位を導入し、錯形成による素子特性の変化を検討した。OPV特性には開放電圧 (V_{OC})、短絡電流密度 (J_{SC})、フィルファクター (FF) が挙げられ、光電変換効率はこのらに比例する。 FF は電荷の取り出しに依存するもので、p型有機半導体とn型有機半導体の混合膜が光活性層となるバルクヘテロジャンクション型素子では、おもにそれらの材料の相分離構造や電極との接触界面に依存する。一方、 V_{OC} と J_{SC} は材料の電子状態 (HOMO準位とLUMO準位) に依存し、 V_{OC} はp型有機半導体のHOMO準位とn型有機半導体のLUMO準位の差に比例し、 J_{SC} はより幅広い波長領域の光を吸収することで、すなわちHOMO-LUMOのバンドギャップを変化させることで向上する。近年ではp型有機半導体の分子設計として、電子過剰モノマーと電子不足モノマーを共重合することで、それらの電荷移動吸収を利用して長波長領域の吸収を達成する方法が一般的である。この方法は非常に多くの検討例があり、モノマーの組合せにより、日々新たな高分子材料が報告されているが、その特性自体はやや限界に近づきつつある。そこで、筆者らは材料の化学構造によらず、錯形成によって素子特性を向上させることができれば、これまでの材料の設計指針に新たな方法論を提案することができると考え、 π 共役高分子錯体のOPVへの応用を試みた。

Figure 7. Chemical structure of PCDTBT and its derivative (PImCDTBT) with metal-collecting site for p-type organic semiconductor in OPV.

OPVに適用できるp型有機半導体であるPCDTBT⁹²⁾を基盤として側鎖に金属集積部位を導入した新規 π 共役高分子 (PImCDTBT) を設計、合成した (Figure 7)⁹³⁾。錯形成により包含されたルイス酸塩がOPVの光電変換特性に及ぼす影響のみを評価するために、錯形成により主鎖の電子状態に影響を与えない分子設計として、PCDTBTの側鎖にフェニルアゾメチン骨格を導入した。紫外可視吸収スペクトル測定よりPImCDTBTはクロロベンゼン中、薄膜状態で極大吸収波長はそれぞれ584, 603 nmであった。さらにサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定と紫外可視吸収スペクトルの吸収端よりHOMO準位は−5.36 eV, LUMO準位は−3.63 eVであると見積もった (Figure 8a)。

PImCDTBTのアセトニトリル：クロロホルム=1：4溶液に塩化スズのアセトニトリル溶液を添加した結果、324, 500, 665 nmに等吸収点を有して吸収スペクトルが変化し、フェニルアゾメチンに対して1.5当量の添加によりスペクトルは収束した (Figure 9)。塩化スズ溶液の添加により、300~400 nmのフェニルアゾメチン由来の吸収は大きく変化した一方、主鎖のカルバゾールとベンゾチアジアゾールの間の電荷移動吸収に帰属される600 nm付近の吸収はほとんど変化が確認できなかった。一方、各モノマーユニットに対して、同様に塩化スズ溶液の添加に伴う吸収スペクトル変化を確認した結果、フェニルアゾメチンと同じくC=N結合を有するベンゾチアジアゾールユニットでは吸収スペクトルは変化しなかったことから、塩化スズが錯形成しないことを確認した。すなわち、この吸収スペクトルの変化は側鎖におけるフェニルアゾメチンと塩化スズとの錯形成に由来

Figure 8. a) Cyclic voltammogram and differential pulse voltammogram and b) its enlargement of the cast film of PIImCDTBT complexed with an equimolar amount of SnCl_2 measured in acetonitrile at scan rate of 100 mV/sec with Bu_4NPF_6 (0.1 mol/L) as electrolyte. The film was prepared by spin-coating a chloroform solution onto the working electrode.

Figure 9. UV-vis spectral changes of PIImCDTBT upon stepwise addition of SnCl_2 in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3 = 1:4$.

するものであり、また主鎖の電子状態にほとんど影響を及ぼさないと考えられる。電気化学測定より金属錯体化に伴う HOMO 準位、LUMO 準位がほとんど変化しないことから支持される (Figure 8b)。

PIImCDTBT とその金属錯体を p 型半導体材料、 PC_{60}BM を n 型半導体材料とする OPV 素子を作製し、ルイス酸塩との錯形成による光電変換特性の変化について検討した。1 wt% (フェニルアゾメチンに対して 0.05 当

Figure 10. Current density-voltage (J - V) curves using a) PIImCDTBT and b) PCDTBT and their complex with n wt% of SnCl_2 .

量)の塩化スズの添加により、 J_{SC} が低下した一方、 V_{OC} は 0.46 V から 0.50 V と 0.06 V 程度向上することを明らかにした (Figure 10a)。一方、塩化スズと錯形成しない PCDTBT で同様の実験を試みた結果、PIImCDTBT の系と同様に J_{SC} が低下した一方、 V_{OC} はほとんど変化しないことを確認した (Figure 10b)。電気化学測定より、錯形成による HOMO 準位の変化がほとんどないことから、 V_{OC} の変化はポリマーそのものの電子状態変化ではなく、薄膜の電気物性の変化に由来すると考えられる。このように塩化スズを薄膜内に均一に取り込むことで有機半導体そのものの電子状態に依存する V_{OC} を変化させることに成功した。しかし、その一方で薄膜内にイオン性の物質を含むことで電流のリークが起き、 J_{SC} はわずかに低下した。

4 結 言

ここまでで示したように π 共役高分子の錯形成により、従来よく知られた共役高分子における電気伝導度の向上だけではなく、光・電気物性、および電子状態を容易に制御することが可能となってきた。この現象は溶液状態における化学だけではなく、最近では実際に素子を作製し、固体状態における物性発現にまでつながっている。とくに金属錯体をモノマーとして重合させ

るのではなく、 π 共役高分子に錯形成させるという高分子反応のようなアプローチで物性を制御する方法は、錯形成させるルイス酸塩(金属イオン)の種類・数、および量によってその性質を自在に制御できる可能性がある。このようなメタロ有機エレクトロニック材料という新しい材料群が、さまざまな物性が要求される有機電子素子用材料の高性能化に今後多大な貢献ができるものと確信している。

謝 辞 本研究の一部は物質・デバイス領域共同研究拠点における共同研究によるものであり、また、科研費若手(B)(24750115)、および甲南学園平生太郎基金科学研究奨励助成金の助成を受けて行われたものである。

文 献

- 1) A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, and A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, **109**, 897 (2009).
- 2) C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, and Y. Cao, *Chem. Mater.*, **23**, 326 (2011).
- 3) A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **16**, 4556 (2004).
- 4) Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, and C.-S. Hsu, *Chem. Rev.*, **109**, 5868 (2009).
- 5) M. Jeffries-EL, B. M. Kobilka, and B. J. Hale, *Macromolecules*, **47**, 7253 (2014).
- 6) A. Facchetti, *Chem. Mater.*, **23**, 733 (2011).
- 7) L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li, and Y. Yang, *Chem. Rev.*, **115**, 12633 (2015).
- 8) P.-L. T. Boudreault, A. Najari, and M. Leclerc, *Chem. Mater.*, **23**, 456 (2011).
- 9) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu, *Chem. Rev.*, **112**, 2208 (2012).
- 10) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, and A. W. Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics*, **25**, 3 (2017).
- 11) P. G. Pickup, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1641 (1999).
- 12) A. J. Sandee, C. K. Williams, N. R. Evans, J. E. Davies, C. E. Boothby, A. Köhler, R. H. Friend, and A. B. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7041 (2004).
- 13) Q. Hou, Y. Zhang, F. Li, J. Peng, and Y. Cao, *Organometallics*, **24**, 4509 (2005).
- 14) H. Zhen, C. Jiang, W. Yang, J. Jiang, F. Huang, and Y. Cao, *Chem. - Eur. J.*, **11**, 5007 (2005).
- 15) G. L. Schulz and S. Holdcroft, *Chem. Mater.*, **20**, 5351 (2008).
- 16) M.-J. Park, J. Kwak, J. Lee, I. H. Jung, H. Kong, C. Lee, D.-H. Hwang, and H.-K. Shim, *Macromolecules*, **43**, 1379 (2010).
- 17) M. Qian, R. Zhang, J. Hao, W. Zhang, Q. Zhang, J. Wang, Y. Tao, S. Chen, J. Fang, and W. Huang, *Adv. Mater.*, **27**, 3546 (2015).
- 18) F. Han, M. Higuchi, and D. G. Kurth, *Adv. Mater.*, **19**, 3928 (2007).
- 19) F. S. Han, M. Higuchi, and D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2073 (2008).
- 20) C.-W. Hu, T. Sato, J. Zhang, S. Moriyama, and M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 3408 (2013).
- 21) C.-W. Hu, T. Sato, J. Zhang, S. Moriyama, and M. Higuchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 9118 (2014).
- 22) M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9331 (2014).
- 23) M. Higuchi, *Kobunshi Ronbunshu*, **71**, 624 (2014).
- 24) A. Nagai and Y. Chujo, *Chem. Lett.*, **39**, 430 (2010).
- 25) K. Tanaka and Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 1235 (2012).
- 26) Y. Chujo and K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 633 (2015).
- 27) R. Yoshii, K. Tanaka, and Y. Chujo, *Macromolecules*, **47**, 2268 (2014).
- 28) Y. Matsumura, M. Ishidoshiro, Y. Irie, H. Imoto, K. Naka, K. Tanaka, S. Inagi, and I. Tomita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 15040 (2016).
- 29) Y. Takeda, K. Hatanaka, T. Nishida, and S. Minakata, *Chem. - Eur. J.*, **22**, 10360 (2016).
- 30) A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, and Y. Chujo, *Macromolecules*, **41**, 8295 (2008).
- 31) K. Tanaka, K. Tamashima, A. Nagai, T. Okawa, and Y. Chujo, *Macromolecules*, **46**, 2969 (2013).
- 32) T. Hosomi, H. Masai, T. Fujiwara, Y. Tsuji, and J. Terao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 13427 (2016).
- 33) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielatzig, and J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
- 34) M. M. Alam and S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11172 (2002).
- 35) M. F. Roberts and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **5**, 1744 (1993).
- 36) A. P. Monkman, M. Halim, I. D. W. Samuel, and L. E. Horsburgh, *J. Chem. Phys.*, **23**, 10372 (1998).
- 37) D.-J. Liaw, K.-L. Wang, F.-C. Chang, K.-R. Lee, and J.-Y. Lai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2367 (2007).
- 38) S. Kappaun, S. Horner, A.-M. Kelterer, K. Waich, F. Grasse, M. Graf, L. Romaner, F. Niedermair, K. Müllen, A. C. Grimsdale, R. Saf, E. J. W. List, E. Zojer, and C. Slugovc, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 2122 (2008).
- 39) N. Kawatsuki, Y. Minami, and J. Lee, *Chem. Lett.*, **38**, 298 (2009).
- 40) M. Stolar and T. Baumgartner, *New J. Chem.*, **36**, 1153 (2012).
- 41) E. L. Ratcliff, R. C. Bakus II, G. C. Walch, T. S. van der Poll, A. Garcia, S. R. Cowan, B. A. MacLeod, D. S. Ginley, G. C. Bazan, and D. C. Olson, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 6223 (2013).
- 42) J. Quinn, C. Guo, L. Ko, B. Sun, Y. He, and Y. Li, *RSC Adv.*, **6**, 22043 (2016).
- 43) H. T. Black, I. Pelse, R. M. W. Wolfe, and J. R. Reynolds, *Chem. Commun.*, **52**, 12877 (2016).
- 44) A. P. Monkman, L.-O. Pålsson, R. W. T. Higgins, C. Wang, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, and J. A. K. Howard, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6049 (2002).
- 45) J. M. Hancock and S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **41**, 6864 (2008).
- 46) D. Liu, Z. Zhang, H. Zhang, and Y. Wang, *Chem. Commun.*, **49**, 10001 (2013).
- 47) G. C. Welch, R. Coffin, J. Peet, and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10802 (2009).
- 48) S. Hayashi and T. Koizumi, *Chem. Lett.*, **41**, 979 (2012).
- 49) S. Hayashi, A. Asano, and T. Koizumi, *RSC Adv.*, **3**, 7375 (2013).

- 50) S. Hayashi and T. Koizumi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 3142 (2014).
- 51) S. Hayashi, A. Asano, and T. Koizumi, *Kobunshi Ronbunshu*, **71**, 382 (2014).
- 52) G. C. Welch and G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4632 (2011).
- 53) D. Tanaka, J. Ohshita, Y. Ooyama, and Y. Morihara, *Polym. J.*, **45**, 1153 (2013).
- 54) J. Lin, B. Liu, M. Yu, L. Xie, W. Zhu, H. Ling, X. Zhang, X. Ding, X. Wang, P. N. Stavrinou, J. Wang, D. D. C. Bradley, and W. Huang, *Macromol. Rapid Commun.*, **37**, 1807 (2016).
- 55) P. Zalar, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, and T.-Q. Nguyen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 7495 (2012).
- 56) P. Zalar, M. Kuik, Z. B. Henson, C. Woellner, Y. Zhang, A. Sharenko, G. C. Bazan, and T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, **26**, 724 (2014).
- 57) Y. Han, G. Barnes, Y.-H. Lin, J. Martin, M. Al-Hashimi, S. Y. AlQaradawi, T. D. Anthopoulos, and M. Heeney, *Chem. Mater.*, **28**, 8016 (2016).
- 58) K. Yamamoto, Y. Kawana, M. Tsuji, M. Hayashi, and T. Imaoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9256 (2007).
- 59) K. Yamamoto, M. Higuchi, A. Kimoto, T. Imaoka, and K. Masachika, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 349 (2005).
- 60) K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, and H. Chiba, *Nature*, **415**, 509 (2002).
- 61) T. Imaoka, H. Horiguchi, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 340 (2003).
- 62) M. Higuchi, M. Tsuruta, H. Chiba, S. Shiki, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9988 (2003).
- 63) R. Nakajima, M. Tsuruta, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1630 (2004).
- 64) T. Imaoka, R. Tanaka, S. Arimoto, M. Sakai, M. Fujii, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13896 (2005).
- 65) M. Suzuki, R. Nakajima, M. Tsuruta, M. Higuchi, Y. Einaga, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **39**, 64 (2006).
- 66) T. Imaoka, R. Tanaka, and K. Yamamoto, *Chem. - Eur. J.*, **12**, 7328 (2006).
- 67) K. Takanashi, A. Fujii, R. Nakajima, H. Chiba, M. Higuchi, Y. Einaga, and K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1563 (2007).
- 68) K. Albrecht, N. Sakane, and K. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **50**, 12177 (2014).
- 69) T. Kambe, T. Imaoka, and K. Yamamoto, *Chem. - Eur. J.*, **22**, 16406 (2016).
- 70) T. Kambe, A. Watanabe, T. Imaoka, and K. Yamamoto, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **55**, 13151 (2016).
- 71) O. Enoki, T. Imaoka, and K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 621 (2006).
- 72) I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, T. Imaoka, K. Yamamoto, and H. Nishihara, *Chem. Commun.*, 5716 (2008).
- 73) N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, and K. Yamamoto, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 106 (2008).
- 74) K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, and A. Sonoi, *Nat. Chem.*, **1**, 397 (2009).
- 75) I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Imaoka, K. Yamamoto, and H. Nishihara, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 5830 (2011).
- 76) N. Satoh, T. Nakashima, and K. Yamamoto, *Sci. Rep.*, **3**, 1959 (2013).
- 77) T. Imaoka, H. Kitazawa, W.-J. Chun, S. Omura, K. Albrecht, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 13089 (2013).
- 78) M. Takahashi, T. Imaoka, Y. Hongo, and K. Yamamoto, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 7419 (2013).
- 79) M. Takahashi, T. Imaoka, and K. Yamamoto, *RSC Adv.*, **5**, 100693 (2015).
- 80) T. Imaoka, H. Kitazawa, W.-J. Chun, and K. Yamamoto, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **54**, 9810 (2015).
- 81) K. Yamamoto and T. Imaoka, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1127 (2014).
- 82) A. Kimoto, J.-S. Cho, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *Macromol. Symp.*, **209**, 51 (2004).
- 83) A. Kimoto, J.-S. Cho, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **37**, 5531 (2004).
- 84) J.-S. Cho, A. Kimoto, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 635 (2005).
- 85) A. Kimoto, J.-S. Cho, K. Ito, D. Aoki, T. Miyake, and K. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 597 (2005).
- 86) A. Kimoto, J.-S. Cho, Y. Matsuura, and K. Yamamoto, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1928 (2005).
- 87) K. Albrecht, Y. Kasai, A. Kimoto, and K. Yamamoto, *Macromolecules*, **41**, 3793 (2008).
- 88) A. Kimoto, K. Masachika, J.-S. Cho, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *Org. Lett.*, **6**, 1179 (2004).
- 89) A. Kimoto, K. Masachika, J.-S. Cho, M. Higuchi, and K. Yamamoto, *Chem. Mater.*, **16**, 5706 (2004).
- 90) N. Satoh, T. Nakashima, and K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13030 (2005).
- 91) T. Nakashima, N. Satoh, K. Albrecht, and K. Yamamoto, *Chem. Mater.*, **20**, 2538 (2008).
- 92) N. Blouin, A. Michaud, and M. Leclerc, *Adv. Mater.*, **19**, 2295 (2007).
- 93) A. Kimoto and Y. Tajima, *ACS Macro Lett.*, **1**, 667 (2012).

[Comprehensive Papers]

Development of π -Conjugated Polymer Complexes and Their Application to Organic ElectronicsAtsushi KIMOTO^{*1}^{*1}*Department of Chemistry, Konan University (8-9-1 Okamoto, Higashinada, Kobe 658-8501, Japan)*

Investigations of solution-processed organic electronic devices, which are fabricated through spin-coating, have been developed rapidly during the past decade. These are driven by potential applications in low-cost flexible organic electronic devices. However, the molecular design strategy based on the traditional approach with electronic theory of organic chemistry has recently become saturated. Herein, we focus on complexation of polyaniline and phenylazomethine derivatives to obtain a π -conjugated polymer complex system. We investigated the complexation effect in various organic electronic devices, such as organic light-emitting diodes and organic photovoltaic devices. We revealed the improvement of the device characteristics upon complexation of the phenylazomethine unit with Lewis acids. We believe that this simple methodology can be applied to obtain enhanced device properties beyond a theoretical limit without adopting multilayered device configurations.

KEY WORDS π -Conjugated Polymer / Polymer Complex / Organic Semiconductor / Organic Electronics / Organic Light-Emitting Diodes / Organic Photovoltaic Devices / Phenylazomethine / Lewis Acid /

(Received March 30, 2017; Accepted May 29, 2017; Advance Publication July 11, 2017)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 410—418 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan