電荷輸送性高分子の合成

佐藤 壽彌*
平井 秀憲
孫 準模

Preparation of Charge Transport Polymers

Hisaya Sato*, Hidenori Hirai, and Jun-Mo Son

This article summarizes the recent development of the synthesis of charge transport polymers. Charge transport materials are used in organic photoconductor used in electrophotography, electroluminescent device, and so forth. They are classified into two groups of hole and electron transport materials (HTM and ETM), which can be considered as p- and n-type semiconductor. Low molecular weight aromatic compounds with electron donating or electron withdrawing group have been used for HTM or ETM. Many polymers having moieties of these molecules were prepared in order to overcome low mechanical strength and low thermal stability. Triphenylamine units are incorporated in the side chain through vinyl monomers containing these units or in the main chain by condensation polymerization. Recently conjugated polymers, such as poly(phenylenevinylene), polyfluorene, and polythiophene were found to have charge transporting ability. The preparation methods of these polymers are also discussed.

Key words: charge transport polymers, hole and electron transport materials, vinyl polymerization, condensation polymerization, conjugated polymers

はじめに：電荷輸送性物質 (Charge Transport Material: CTM) とは

電荷輸送性物質は電荷を注入すると電荷の濃度や電場の勾配による拡散や移動によって電荷を輸送させる能力のあるものであり、一般に絶縁性または半導電性で無色に近いものである。透明性を要求される用途が多いため、主に非晶性の物質が開発されてきた。電荷輸送性物質にヨウ素、五フッ化アンチモン、ナトリウムなどの電子を授受しやすい物質をドーピングすると、着色し(半)導電性となる。正の電荷を輸送するものを正孔輸送性物質、負の電荷を輸送するものを電子輸送性物質と呼び、それぞれ、p-型、n-型半導体と対比できる。正孔輸送性物質は、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニルなどの大きな共役系にアミノ基のような電子供与性基が付いた構造を持ったものが多い。一方、電子輸送性物質は共役系にニトロ基やシアノ基のような電子吸引性基が付いた構造を持ったものやオキサジアゾール、ベンゾジアゾール、キノキサリンなどの複素環芳香族化合物が研究されている。また、ポリフェニレンビニレン (PPV) やポリチオ

フェンなどの共役系のポリマーはドーパントを加えると導電性になるが、ドーパントを加えないと絶縁性または半導性であり電荷輸送性物質となる。

本稿では、電荷輸送性物質の用途を簡単に説明し、電荷輸送性ポリマーの研究の現状を述べる。

1. 電荷輸送性物質の用途

電荷輸送性物質は電子写真機(有機光導電体)、電界発光素子として広く研究が行われている。また、フォトリフラクティブ素子やエレクトロクロミック素子、有機太陽電池への応用研究も行われている。以下に、電子写真機、電界発光素子の構造と機構について簡単に述べる。

1.1 電子写真機

最近の電子写真機(コピー機)の感光ドラムは金属円筒の上に電荷発生物質と電荷輸送性物質を層状に重ねた構造(機能分離型)をしている。図1に機能分離型の電子写

(1) Irradiation of light (2) charge transport (3) neutralization of surface charge

Fig. 1 Mechanism of electrophotography.

* 東京農工大学工学部有機材料化学科

* Department of Organic and Polymer Materials Chemistry
Tokyo University of Agriculture and Technology

真感光体の機構を示す。ドラムの表面にコロナ放電または接触帯電により電荷を持たせる。(1)露光すると電荷発生層で光があたった部分だけに電荷が発生し、(2)発生した電荷は電荷輸送層を移動し、(3)表面の電荷を中和する。このように光の当たらない部分だけに電荷が残り、反対の電荷を持ったトナーを散布するとこの部分だけに吸着する。これを紙に転写し、加熱してトナーを紙に固定することによりコピーが得られる。

初期には、電荷輸送層にポリビニルカルバゾール(PVC)が用いられていたが、PVCは輸送速度が遅いため、現在ではより輸送速度の速い低分子電荷輸送材がポリカーボネートのようなポリマーに混ぜて用いられている。多くの低分子電荷輸送材は正孔輸送材であり、3級芳香族アミン誘導体が広く用いられている。一方、電子輸送材は溶解性が悪いこと、電荷輸送速度が遅いこと、在留電荷が大きいことなどのため実用になっているものはほとんどない。

1.2 電界発光素子

ナフタレンのような蛍光を持つ化合物に正孔と電子を注入すると発光することは古くから知られていた。Tangらは¹⁾、電荷輸送と発光を異なる化合物で分担させ、二層の薄膜からなる素子を作成することにより、低電圧で安定に駆動できる素子を作成した(図2)。ここ

Fig. 2 Structure of double layer electroluminescent device.

で、正孔輸送性物質として用いられた化合物は、電子写真機の電荷輸送層に一般に用いられてきた3級芳香族アミンである。また、アルミニウムキノリノール錯体(Alq)は電子輸送能を持つ発光物質である。有機物質からなる電界発光素子は有機発光ダイオード(Organic Light Emitting Diode: OLED)とも呼ばれている。Tangらの研究が発端となり、多くの研究者が電界発光素子(EL)の研究を行うようになった。発光性電子輸送物質としてオキサジアゾール化合物やトリアゾール化合物が研究された。また、これらの低分子化合物を主鎖や側鎖に導入したポリマーを電荷輸送(または発光)層として用いた耐熱性の高いEL素子の研究も行われている。一方、全共役ポリマーであるポリフェニレンビニレン、ポリフルオレンなども電荷輸送性と発光性を持つポリマーとしてELに用いられる²⁾。近年、ELの研究が盛んになるとともにこれらの全共役ポリマーの研究も発展してきた。

2. 高分子電荷輸送材

従来は、電荷輸送性物質として低分子化合物が一般に用いられてきた。電荷輸送性物質は、均一な薄膜として用いられることが多く、1 μm 以下の薄い膜では蒸着により成膜したものも用いられるが、それ以上厚い膜では高分子に分散した膜として用いられる。低分子化合物を単独で用いる場合は、機械的強度や熱的安定性が劣る。また、高分子に分散させた場合では、相分離が起こる可能性がある。これらの問題を解決するため、近年、電荷輸送性高分子の研究が盛んになってきた。大きな結晶を作成することは難しく、微結晶の集まりは均質ではなく透明性が悪いため、非晶性の物質が用いられる。高分子は低分子化合物より非晶性物質になりやすいので電荷輸送性物質として適していると考えられる。

2.1 トリアリールアミン単位を含む高分子

トリアリールアミン誘導体は優れた正孔輸送材であるため、これを導入したポリマーが種々合成されている。トリアリールアミンは、アリールアミンやジアリールアミンとヨウ化ベンゼン類を用いるウルマン(Ullmann)反応により合成されてきた³⁾。この方法は150 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で長時間反応させる必要があり、収率も低く、高価なヨウ化ベンゼンを原料とする必要があった。近年、1級または2級アミンとアリールプロマイドを原料とし、パラジウム化合物とトリアルキルフォスフィンを触媒とし、塩基を脱ハロゲン化水素剤とした反応(東ソー法)が見いだされた(式1)⁴⁾。この方法は穏和な条件で行え、収率や選択性が高く、安価なアリールプロマイドやクロライドを原料として用いることができるなどの利点がある。

メトキシ基を持つトリアリールアミンの加水分解(式2)やトリアリールアミンのホルミル化(Vilsmeier反応)の後に還元する方法(式3)などで水酸基が導入できる。

また、ニトロ基の還元によりアミノ基が導入できる。

(メタ)アクリル酸やクロロメチルスチレンと反応させると(メタ)アクリル酸エステル、アミドやスチレン型のモノマーが合成できる⁵⁻⁷⁾。また、フォルミル化した誘導体から Wittig 反応によりベンゼン環に直接ビニル基を付けたモノマーが合成できる⁸⁾。

このようなビニルモノマーをラジカル開始剤やアニオン開始剤で重合するとポリマーとなり、得られたポリマーは高い正孔輸送能を持ち、EL 素子の正孔輸送層として用いられる。ポリビニルトリフェニルアミンを正孔輸送層にし、Alq を発光層とした EL 素子は 20 lm/W の高い発光効率を持つことが報告されている⁹⁾。

ノルボルネンにテトラフェニルジアミノビフェニル (TPD) を導入したモノマーは Ru 系の触媒を用いるメタセシス開環重合によりポリマーが得られる (式 6)^{10, 11)}。

主鎖型

トリアリールアミン誘導体に 2 つの水酸基やアミノ基を導入し、フォスゲンまたはジカルボン酸誘導体と反応させるとポリエステルやポリアミドが合成できる (式 7)¹²⁾。

以上の反応では、トリアリールアミン誘導体に水酸基やアミノ基など反応性の高い官能基を導入する必要がある。トリアリールアミン誘導体のアミノ基は芳香族求電子置換反応の活性化基であり、芳香族求電子置換反応を利用すれば反応性置換基を導入しなくてもポリマーが合

成できる。アミノ基は *o,p*-配向性基であり、*o*-位は立体障害のため反応性が低いので、*p*-位に優先的に反応する。*p*-位に水素原子を 2 つ持つ二官能性のモノマーと等モルのフォルムアルデヒドやベンズアルデヒドを酸触媒の存在下で反応させると分子量が 1 万以上のポリマーが得られる¹³⁾ (式 8)。また、シンナムアルデヒドとの反応では炭素-炭素二重結合を持つポリマーが得られ、さらに紫外線架橋ができる (式 9)¹⁴⁾。

また、酸触媒下でトリアリールアミンとジビニルベンゼンを反応させると重付加により (式 10)、ビスクロロメチルベンゼンと反応させると重縮合によりトリアリールアミン単位を主鎖に含むポリマーが得られる¹⁵⁾。

2.2 電子輸送性高分子

電子輸送性物質は正孔輸送性物質に比べあまり輸送速度の高いものは報告されていない。これまで、オキサジアゾール、ベンゾキサゾール、チオキサニンテンなどの誘

導体が比較的高い移動度を有していることが見いだされている。

オキサジアゾール誘導体

ベンゾキサゾール誘導体

チオキサンテン誘導体

これらの芳香族化合物は、Friedel-Crafts アシル化の後、還元することにより水酸基を導入できる。クロロメチルスチレンやアクリル酸クロリドとの反応によりビニルモノマーが合成できる。電子輸送性物質は電子吸引基を持つ芳香族化合物であるので、フッ化物とアルコキシイオンとの芳香族求核置換反応によりエーテル基でつながったポリマーが合成できる(式 11)。

2.3 全共役型の高分子

全共役型の高分子は導電性高分子として古くから研究されている。ポリフェニレンビニレン (PPV) は蛍光の量子効率が高いことから、EL の発光材としての研究が行われるようになり²⁾、種々のものが合成されている。置換基のない PPV は溶媒に不溶なため可溶性の前駆体を合成し、成膜した後熱分解し PPV とする(式 12)。

アルコキシ基を導入した PPV (RO-PPV) は可溶性のも

のもでき、Gilch 反応(式 13)¹⁶⁾、Wittig(-Horner)反応^{17,18)}により合成される。Wittig(-Horner)反応では 2 種類の芳香族化合物をビニレン単位でつなげることができ、トリフェニルアミン(式 14)¹⁹⁾、TPD²⁰⁾、カルバゾールおよびオキサジアゾール(式 15)²¹⁾、ピリジン単位²²⁾などを主鎖に含む PPV も合成されている。また、シアノ基の入った PPV (CN-PPV) は Knoevenagel 縮合により合成できる²³⁾。その他、Heck 反応によっても PPV の合成が行われている²⁴⁾。

多くの PPV は正孔輸送能を持ち、トリフェニルアミン単位を含むものは $10^{-4} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度を持つことが報告されており²⁴⁾、最も輸送能の高いポリマーの部類に属する。一方、シアノ基やピリジン単位を含むものは電子輸送性がある。

ポリチオフェン、ポリピロールは塩化鉄(III)などを酸化剤として用いる酸化重合で合成されてきた。この方法では、分岐や異性構造が生じることが多く、また、塩素や鉄がドーパントとして混入しこれを完全に除去することが困難である。芳香族ジハロゲン化合物を原料とし、ニッケルやパラジウム化合物を触媒とした重縮合は構造の規制された高分子を与える。これらの反応については、最近山本により詳しい総説が出されているので参照されたい²⁵⁾。

おわりに

2000 年のノーベル化学賞が白川英樹教授、A. G. MacDiarmid 教授、A. J. Heeger 教授に導電性高分子の研究に対し授与されたことにより電気を通す高分子が一般の人にも理解されるようになってきた。長い共役系を持つ高分子はドーパントを加えることにより導電性高分子となり、ドーパントを加えないと電荷輸送性(または半導電性)高分子になる。導電性高分子は金属に、電荷輸送性高分子は半導体に対比できる。金属より半導体の

方が整流特性や発光特性など独特の性質を持っており、一般に高価である。今後、白川教授らのノーベル賞受賞にも刺激され電荷輸送性高分子の研究がますます盛んになるものと思われる。

(2000 年 11 月 30 日受理)

文 献

- 1) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987)
- 2) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Macay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990); R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck, *ibid.*, **397**, 121 (1999)
- 3) S. Gauthier, J. M. J. Frechet, *Synth. Commun.*, **1987**, 383
- 4) 山本敏秀, 西山正一, 鯉江泰行, 特開平 10-310561 (1998)
- 5) J. M. Son, Y. Sakaki, K. Ogino, H. Sato, *IEEE Trans. Electron Devices*, **44**, 1307 (1997)
- 6) 佐藤壽彌, 杉原光律, 林崇子, 荻野賢司, 伊藤祐一, 高分子論文集, **52**, 211 (1995)
- 7) 城戸淳二, 原田学, 長井勝利, 高分子論文集, **52**, 216, (1995)
- 8) J. W. Feast, R. J. Peace, I. C. Sage, E. L. Wood, *Polym. Bull. (Berlin)*, **42**, 167 (1999)
- 9) S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, J. D. Anderson, S. R. Marder, N. R. Armstrong, E. Bellmann, R. H. Grubbs, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3212 (1999)
- 10) T. J. Boyd, Y. Geerts, J.-K. Lee, D. E. Fogg, G. G. Lavoie, R. R. Schrock, M. F. Rubner, *Macromolecules*, **30**, 3553 (1997)
- 11) E. Bellman, S. E. Shaheen, S. Thayumanavan, S. Barlow, R. H. Grubbs, S. R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian, *Chem. Mater.*, **10**, 1668, (1998)
- 12) W. W. Limburg, D. S. Renfer, J. F. Yanus, *Eur. Pat. Appl.*, EP 295,127 (1988)
- 13) J.-M. Son, T. Mori, K. Ogino, H. Sato, Y. Ito, Y., *Macromolecules*, **32**, 4849 (1999)
- 14) 仲尾真由美, 荻野賢司, 佐藤壽彌, 高分子論文集, **57**, 1 (2000)
- 15) C.-Q. Wang, K. Ogino, H. Sato, *Macromol. Chem. Phys.*, in press.
- 16) H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, W. Kreuder, *Macromolecules*, **32**, 4925 (1999)
- 17) V. H.-H. Hoerhold, J. Ophermann, *Makromol. Chem.*, **131**, 105 (1970)
- 18) S. Pfeiffer, H.-H. Hoerhold, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1870 (1999)
- 19) B. S. Chuah, F. Geneste, A. B. Holmes, R. E. Martin, H. Rost, *Polymer Prep.*, **40**, 1174, (1999)
- 20) Y. Lui, M. S. Liu, A. K.-Y. Jen, *Acta Polym.*, **50**, 105 (1999)
- 21) S.-Y. Song, M. S. Jang, H.-K. Shim, D.-H. Hwang, T. Zyung, *Macromolecules*, **32**, 1482 (1999)
- 22) M. S. Weaver, D. O'Brien, A. Bleyer, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, *Inorg. Org. Electroluminescence, [Int. Workshop Electroluminescence]*, 8th, 207-210 (1996)
- 23) N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature*, **365**, 628 (1993)
- 24) D. Hertel, H. Baessler, U. Scherf, H. H. Hoerhold, *J. Chem. Phys.*, **110**, 9214 (1999)
- 25) T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 621 (1999)

PROFILE

佐藤壽彌 東京農工大学工学部教授
〔経歴〕1968 年東京大学大学院工学系研究科修士課程修了, 同年日本合成ゴム(株)中央研究所, 1983 年より東京農工大学工学部。〔専門〕高分子合成, 高分子構造解析, 電気物性

平井秀憲 東京農工大学工学研究科博士前期課程在籍中
〔経歴〕2000 年東京農工大学工学部卒業。〔専門〕高分子合成, 電気物性。〔連絡先〕

孫 準模 三星電気(株)中央研究所
1999 年東京農工大学工学研究科博士後期課程修了, 工学博士, 2000 年 3 月より現職。〔専門〕有機 EL 素子, 電気・光学物性〔連絡先〕