

氏名(本籍)	もり たけ し 森 岳 志 (愛知県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第5298号		
学位授与年月日	平成22年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理工学物質科学研究科		
学位論文題目	ナフタレン骨格を有する有機半導体物質の合成と性質		
主査	筑波大学教授	博士(工学)	神原貴樹
副査	筑波大学准教授	理学博士	木島正志
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	丸本一弘
副査	筑波大学講師	博士(工学)	後藤博正

### 論文の内容の要旨

本論文は、様々な有機材料に利用されている共役系分子の一つである naphthalene の特質を利用して新しい機能性有機半導体物質の開発を行った研究結果をまとめたものである。本論文の前半、第2、3章では naphthalene 発光性低分子液晶材料の開発について、第4、5、6章では naphthalene 共役系高分子の合成と性質についての研究結果をまとめている。

第1章では序論として本研究の研究背景と概要をまとめている。

第2章では naphthalene が excimer や exciplex 形成しやすいことを利用して naphthalene 発光部位とアルキルスパーサーを介して結合させた既知の液晶基 (cyanobiphenyl, fluorocyanobiphenyl, oxadiazole) とからなる2つのコアを有する分子構造を基本骨格とした液晶材料を合成した。さらに、分子配向制御による外部刺激応答型発光材料の創出を目的として検討を行った。ナフタレンコアだけを持つ dialkoxynaphthalene そのものは液晶性を示さないが、既知の液晶基を置換させることでほぼ全ての化合物で、エナンチオトロピックまたはモノトロピック液晶性を示すことが明らかにされた。また液晶状態での強い蛍光発光性も確認された。特に cyanobiphenyl, fluorocyanobiphenyl を導入した化合物では液晶状態の蛍光発光が結晶状態よりも大きく長波長シフトすることがわかり、その蛍光発光性の変化は可逆的であり、分子配向状態の変化による発光可変材料を作り出すことができたものと考えられた。この長波長シフトの原因は分子間で naphthalene と cyanobiphenyl の特異な相互作用によって引き起こされることが考察された。

第3章では naphthalene, thiophene, benzene, anthraquinone, benzothiadiazole 誘導体を2つの naphthyl 基ではさんだ、bisnaphthyl 型の新しい発光性液晶材料の合成に関する研究をまとめたものである。意図的にメソゲンコアの共役系を拡張させることで強い発光性、安定な液晶相を実現させ、OLED に応用できるような発光性液晶半導体材料の開発を目的とした検討が行われた。合成した化合物は、1,5-dihexyloxynaphthalene を有する化合物を除いて液晶状態の温度範囲が広く、剛直で  $\pi$  共役平面が広がった骨格が分子配向状態を安定化させたものと考えられた。これら化合物の蛍光発光性は高く、溶液の蛍光量子収率は  $\Phi_q = 0.47 - 0.95$  となった。液晶状態でも蛍光発光性を示しており、配向基板を利用した偏光発光性も確認された。

第4章では polynaphthalene 骨格を用いて青色発光性共役系高分子の開発し OLED への応用を目指した研究がまとめられている。Polynaphthalene は naphthalene ユニット間のねじれにより共役系の広がり制限さ

れ、青色に発光することが予想され、事実溶液状態では 390 nm 付近で青紫色の蛍光発光を示すが、film では 480 nm まで長波長シフトし白色・青緑色化することが青色発光材料へ応用する上での課題となってきた。この長波長シフトは主鎖間相互作用によるものと考え、まず側鎖に嵩高い置換基、2-isopropyl-5-methylhexyl 基を導入することで主鎖間相互作用を抑え、film 状態でも溶液と同様な蛍光スペクトルを示す材料の合成に成功した。また酸素原子を 3 つ有する triethyleneoxide 鎖を側鎖に導入した polynaphthalene は特に青色純度が高く CIE 座標は (0.16, 0.12) を示した。しかし、これら合成した物質の film 状態で青色の蛍光発光を示す材料を用いて EL 特性を調べると、EL 素子からの発光は水色から青緑領域であることが判明した。ポリマーをアニーリング処理したときに同様な長波長シフトしたスペクトルがあらわれることから、側鎖の立体障害のみを利用した主鎖間相互作用の抑制は難しいことがわかった。

次に主鎖の構造に乱れを生じさせることで、polynaphthalene の秩序構造を低下させ相互作用を抑える試みを行った。側鎖に methoxy、hexyloxy 基を有する naphthalene モノマーを用いて、4,4'-dibromotriphenylamine とランダム共重合した、ran-MH-PNTPA-90 は film で青色純度が非常に高い (CIE = (0.16, 0.08)) ポリマーとなった。またアニーリング処理をしても長波長側に新たなピークも現れないことから、EL 素子でも青色発光を示すことが期待される材料の開発の成功した。

第 5 章では polynaphthalene の EL 特性の向上を目的として様々なポリマーを合成し、それらの EL 特性を調べた。これまでの研究により、polynaphthalene の EL 特性は非常に悪い (20V で 100 cd/m<sup>2</sup> 以下、効率は 0.05 cd/A) ことがわかった。その原因としては、polynaphthalene の電荷の注入、輸送性が低いことが示唆される。そこで電荷の注入、輸送性を有する分子を側鎖または主鎖に導入し、EL 特性の変化を検討した。その結果、側鎖よりも主鎖に電荷注入、輸送性分子を仕込み比 5 - 15 mol% 導入したポリマーで EL 特性が大きく改善することがわかった。ホール輸送性を有する carbazole とランダム共重合させたポリマーでは最大輝度 8000 cd/m<sup>2</sup> 以上、電流効率 1.0 cd/A まで EL 特性が向上した。また triphenylamine を導入したポリマーでも輝度、効率ともに向上した。一方電子輸送性を有する oxadiazole を用いても triphenylamine を用いたときと同程度の EL 特性を示した。これらのことから、共重合化により polynaphthalene の電荷注入、輸送性が高まっていることが示唆された。

第 6 章では polynaphthalene 骨格の平面性や強い主鎖間相互作用を利用して新規な電子輸送材料の開発研究をまとめている。高電荷移動性を有する材料は、分子間の  $\pi$  電子の重なりが大きく、スタッキングしやすい構造を有している。Naphthalene もそのような条件に当てはまるため、電子輸送性材料と知られる oxadiazole を置換させた poly (oxadiazolynaphthalene) を合成しその諸物性を調べた。合成したポリマーの発光性は非常に弱く、発光材料としては不向きであるが、oxadiazolyl 基の影響のため LUMO レベルが -3.1 eV と非常に低くなり電子輸送材料の理想的な LUMO レベルとして提唱されている - 3.0 ~ - 4.0 eV の範囲内にある。このことから、電子移動度の値が高ければ新規な電子輸送材料として期待される材料であることが示された。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本博士論文では naphthalene の特質を活かして、新規な発光性の高い液晶材料を合成開発したこと、有機 EL 素子の発光材料として polynaphthalene 類を合成して光学的性質の基礎評価を行ったことは、液晶、機能性分子・高分子などの基礎から応用にわたる広い有機・高分子材料分野において意義深い研究を行い、学術的な寄与を行っている判断できる。またその研究成果は一流の学術投稿論文として出版されており、また国内外の関連学会においてポスター並び口頭で研究発表しており、本研究をとおして学術ならび社会的貢献を十分に行ったと判断された。

以下に各章内容における批評をまとめる。

第2章では新規なナフタレン液晶を合成開発したことは意義深いと判断する。しかし物質の状態による蛍光発光性の変化に関して、分子配向状態の変化を検証し構造化学的・定量的な考察が望まれる。

第3章で合成した化合物は $\pi$ 共役系が広がったコアを有した強い発光性と安定な液晶性をあわせ持つ新規物質である。今後、液晶状態での電荷移動度を調べることで液晶半導体への応用も検討できる。しかしながら、液晶温度範囲が100°C付近であるため実用的ではない。したがって液晶相の温度範囲が広い状態のまま、液晶発現温度を室温以下に下げることが今後の課題となる。

第4章の研究で polynaphthalene 類の青色発光材料としての有用性と課題が明確に示された。Polynaphthalene の主鎖間相互作用を抑える手段としては、側鎖に嵩高い置換基を導入するよりも主鎖の秩序構造を乱すようなモノマーを用いることが有効だとわかりランダム共重合体で青色純度が高いポリマーを得られたことは大きな発展であり、今後の EL 特性が期待される。またランダム重合体の表記法を確認し修正する。

第5章で合成した EL 用途に開発した共重合体は、EL 発光スペクトルがいずれもブロードになり、RGB のカラーを実現するには更なる材料設計が必要となる。しかしこのブロードな EL 発光スペクトルをさらに長波長側へシフトすれば白色光が得られる。また polynaphthalene の EL 発光は電圧を印加し続けても発光色の変化が polyfluorene や polycarbazole に比べ非常に小さい。そのため有機 EL 照明などへも応用が可能であると考えられる。また EL 素子において polynaphthalene が安定に発光する理由に関して実験的事実を踏まえたさらなる考察が望まれる。

第6章で合成したポリマーは、今後デバイス作製実験と物性評価を行うことにより naphthalene ベースの新規な電子移動性高分子材料の開発が期待される。

論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。