

# 有機/無機ハイブリッド型EL素子の基礎研究

平成18年度

三重大学大学院工学研究科  
博士前期課程 分子素材工学専攻

杉浦 祐哉

# 有機/無機ハイブリッド型 EL 素子の基礎研究



平成 18 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

高分子設計化学講座

杉浦 祐哉

# 目次

第1章 緒言	1
第2章 実験項	6
合成スキーム	7
合成	
2.1 2,7-bis (bromomethyl) -9,9'-dioctylfluorenetriphenylphosphoniumsalt ( <b>4</b> ) の合成	19
2.2 2,5-bis (trimethylsilyl)-1,4-xylenebis (triphenylphosphoniumbromide) ( <b>8</b> ) の合成	22
2.3 2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde ( <b>12</b> ) の合成	25
2.4 3,7-Bis(2-(4'-bromophenyl)-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine ( <b>15</b> )の合成	28
2.5 2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl]fluorene ( <b>17</b> ) の合成	31
2.6 ( <b>4</b> ), ( <b>12</b> ) を利用した Wittig 反応による poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diylvinylene)- <i>alt</i> -(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-diylvinylene) ( <b>18</b> ) の合成	33
2.7 ( <b>8</b> ), ( <b>19</b> )を利用した Wittig 反応による poly[ <i>o</i> -phenylenevinylene- <i>alt</i> -2,5-bis-(trimethylsilyl)- <i>p</i> -phenylenevinylene] ( <b>20</b> ) の合成	34
2.8 ( <b>15</b> ), ( <b>21</b> )を用いた suzuki coupling 法による、poly{9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl- <i>co</i> -3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4'-4'-diyl} ( <b>22</b> )の合成	35
2.9 ( <b>15</b> ), ( <b>21</b> ), ( <b>17</b> )を用いた suzuki coupling 法による、poly[9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl- <i>co</i> -(9,9-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)fluorene)-2,7-diyl- <i>co</i> -3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4',4'-diyl] ( <b>23</b> )の合成	36
2.10 ( <b>17</b> ), ( <b>24</b> ), ( <b>25</b> )を用いた suzuki coupling 法による poly[(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)- <i>co</i> -(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)fluorene)] ( <b>26</b> )の合成	37
2.11 ポリマー( <b>23</b> )の脱保護反応	38
2.12 ポリマー( <b>26</b> )の脱保護反応	39
2.13 ゼルーゲル法によるバルクハイブリッドガラスの調整手順	40
2.14 スピンコート法による薄膜の調整手順	41
2.15 試薬および溶媒の精製	42
2.16 使用した装置	43
スペクトル集	44
第3章 結果と考察	104
第一部 シリカとの複合化	
3.1 Wittig 反応	105
3.2 Suzuki coupling 反応	106
3.3 ゼルーゲル実験	107
3.4 Table of Wittig reaction	108
3.5 Table of Suzuki coupling reaction	109

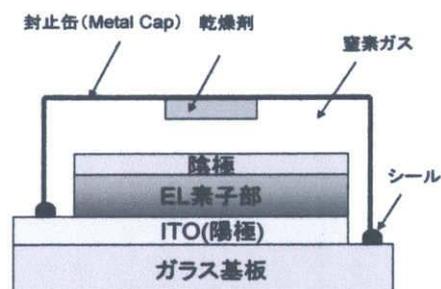
3.6	Table of Sol-Gel method	110
3.7	ポリマー(23)の構造確認	112
3.8	ポリマー(23)の脱保護反応	113
3.9	ポリマー(22), (23), (27)の THF 溶液における蛍光スペクトルの比較	114
3.10	ゾルーゲル実験の結果	115
3.11	シリカ複合体の蛍光スペクトル	116
第二部	ハイブリッド型有機 EL 素子の検討	117
(a)	PEDOT の構造及び膜厚	118
(b)	ハイブリッド薄膜の組成及び膜厚について	119
第4章	総括	122
	総括	123
	参考文献	124
	謝辞	125

# 第 1 章

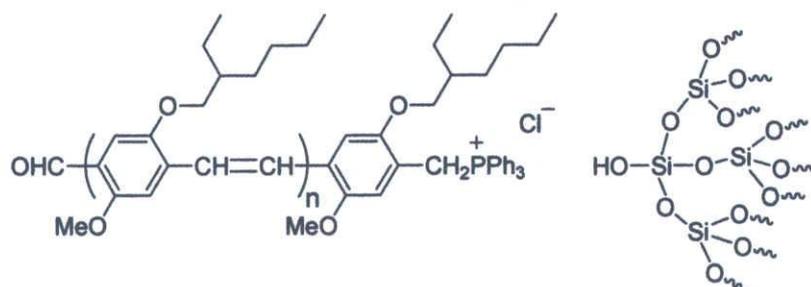
## 緒言

現在、パソコンやテレビの表示デバイスには、フラットパネルディスプレイとして、液晶ディスプレイ (LCD) が多く用いられている。LCD 中で使用される液晶パネル自身は、バックライトからの光を遮るシャッターとして機能している。そのため、遮られた光は熱へと変化していることになる。また LCD には偏光フィルムが使われるため、バックライトから発せられた光の半分は捨てられていることになる。すなわち、LCD は、従来のブラウン管ディスプレイに比較して省電力ではあるが、光の利用効率という点では十分ではない。それに対して、次世代フラットパネルディスプレイとして研究が進められている有機 EL は、自発光型の表示デバイスであり、直接、電気を光に変換することができる。バックライトを使用しないので、新しい省電力ディスプレイ素子として注目されている。また液晶のように分子運動を利用するわけではないので、応答速度という点でも有利である。さらに液晶パネルと同様な駆動技術 (パッシブマトリックス技術やアクティブマトリックス技術) を利用できる長所を有している<sup>1)</sup>。

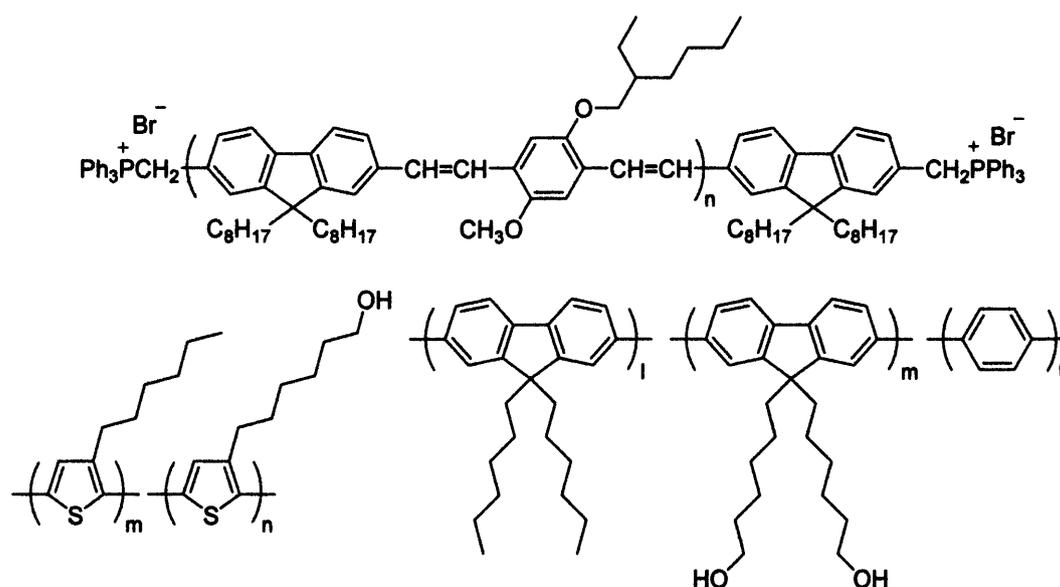
LCD に比較し、省電力・高速応答・広視野角といった点で優れる有機 EL ではあるが、有機 EL 分子自身は、空気中の酸素による酸化反応や、湿気による加水分解反応を受けやすく、劣化しやすい欠点を有している。したがって、有機 EL 素子の作製には、素子を外気から遮断するための封止缶という特殊技術が必要となっている。これは、右の模式図で示されるように、素子全体を不活性ガスで覆い、さらに、乾燥剤によって高度に除湿しなければならない。すなわち、素子の構造が複雑で、コスト的に不利である。



一方、当研究室では、代表的な有機 EL 高分子である poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) を、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩との Wittig 法によって調製し、その存在下でテトラエトキシシラン (TEOS) のゾルーゲル法<sup>2)</sup>を行った。その結果、MEH-PPV の紫外・可視吸収特性及び発光特性を保持したまま、無機ガラスとの均一な複合体が得られることを見出した<sup>3)15)</sup>。この場合、鎖末端に導入されたホスホニウム塩部位とシラノール基との静電的な相互作用の存在が、均一な複合体形成の要因であると考えられる。



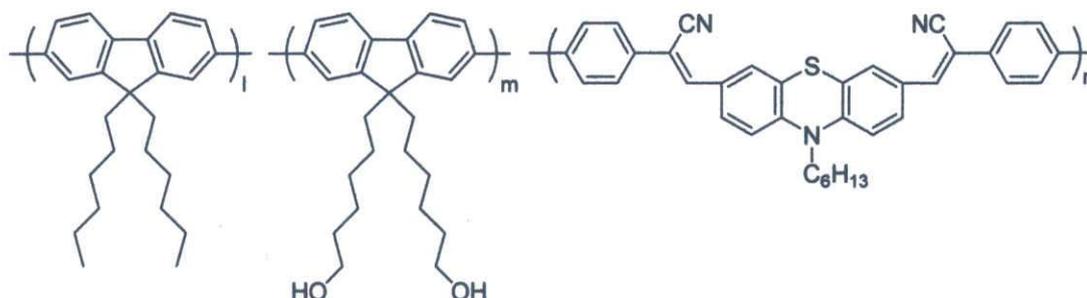
すなわち、通常はガラスとの混和性に欠け、ゾルーゲル反応中に、相分離によって高分子鎖の凝集が起こる $\pi$ 共役高分子であっても、シリカ中のシラノール官能基との相互作用が可能な極性官能基を導入することで、ガラスとの均一な複合化が可能になることがわかった。これまでに、以下に示したように、さまざまな発光特性を有する $\pi$ 共役高分子が、シリカとハイブリッドを形成することが見出されている。いずれの高分子においても、鎖末端にホスホニウム塩部位あるいは側鎖アルキル鎖に水酸基が導入されているのが特徴である<sup>4)5)</sup>。



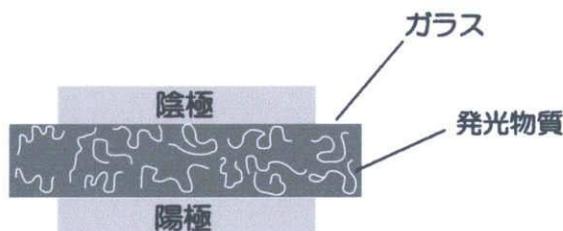
上記に示した $\pi$ 共役高分子において、フルオレン骨格を有するものは、近年、特に注目されている有機EL高分子である。ポリフルオレンは、高輝度の青色発光を示す有機高分子として知られていたが、9位の水素原子が酸化され、ケトンを生じる反応が起こりやすく、そのために発光寿命が短いのが欠点であった。しかし、フルオレンの9位にアルキル基を導入することで、この酸化反応が防止でき、高性能発光高分子として注目されるようになった。さらに、フルオレンと他のアリール基を組み合わせることによって、発光色を青色から赤色まで幅広くチューニングできることがわかり、現在、多くの研究がなされている<sup>6-9)</sup>。

本研究では、高輝度の赤色発光高分子とシリカとの均一なハイブリッドを調製するために、フルオレンとフェノチアジン骨格から構成されるPF-PZBに着目した。この高分子は、Shimらによって報告されたものであり、最大発光波長がおよそ600 nmであり、熱的に安定で、汎用の溶媒に対して高い溶解性を示す。しかも、CIE色度図において、xおよびy値が、それぞれ、0.63および0.36であり、R標準色の $x = 0.66$ 、 $y = 0.34$ に近く、純粋な赤色発光高分子であることがわかった<sup>10)</sup>。しかし、PF-PZBは、中性有機分子であり、このままでは、シリカとの混和性に欠けている。そこで、フルオレンの9位に導入

されているヘキシル基に水酸基を導入することで、シリカとの均一なハイブリッドが形成できると考えた。そこで、本修士論文の第1部においては、PF-PZB への水酸基導入とそのゾルーゲル反応によるシリカとの複合化反応についての検討結果を記述した。

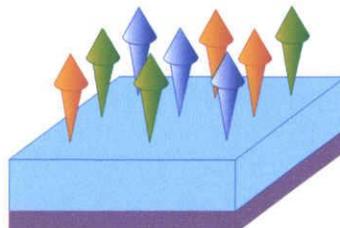
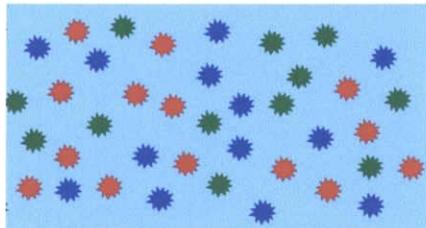


また、第2部においては、有機 EL 高分子とシリカとのハイブリッド薄膜を用いたハイブリッド型 EL 素子の作製に関する検討結果を記述した。この場合、ガラス中に発光高分子が固定化されることで、有機高分子と空気との遮断が起こることに着目した。すなわち、EL 高分子とガラスとのハイブリッド薄膜を発光層とすることで、素子の封止が起こり、発光の長寿命化が可能になると考えた。具体的には、バルクハイブリッドを作製するときに使用するテトラアルコキシシランに代わり、シリカ前駆体として、パーヒドロポリシラザンを用いることで、比較的高含量（数十 wt%）の有機成分を含むハイブリッド薄膜を調製した。



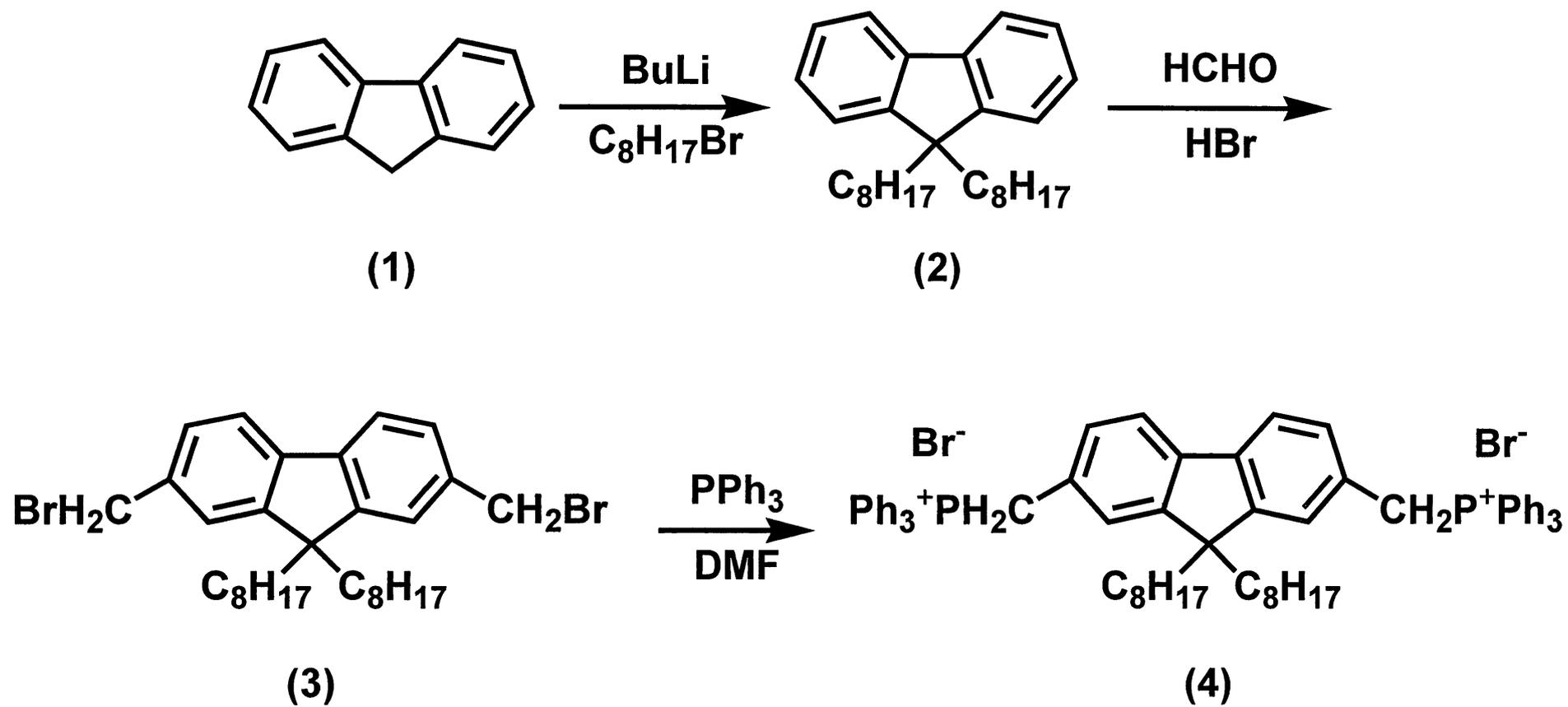
さらに、有機/無機ハイブリッド EL 素子の場合、シリカマトリックス中に有機 EL 高分子が固定化されているので、分子間の接触が起こらず、孤立分散状態にあることに着目し、RGB 発光高分子をシリカ中に固定化させ、白色発光を実現する検討も行った。通常、RGB 3 色の発光分子を用いた共蒸着、あるいは、混合溶液のキャスト法から得られる混合薄膜の場合、接触している分子間の電子移動やエネルギー移動によって、白色発光が起こらないことが知られている。一方、発色分子と無機ガラスとのハイブリッドの場合、ガラスマトリックス中で、発色分子が均一に分散され、しかも拡散することがない。すなわち、ナノスケールの発光素子が、無数に集積しているものとみなすことができる。分子間のエネルギー移動や電子移動が抑制されているので、個々の発色スペクトルパターンが保持されている。したがって、RGB 3 色の発色分子と無機ガラスのハイブリッド

では、容易に白色発光が実現できると考えられる。そこで本研究では、シリカとの混和性にすぐれた複数の $\pi$ 共役高分子とシリカガラスとのハイブリッドを作製し、白色発光の検討を行った。

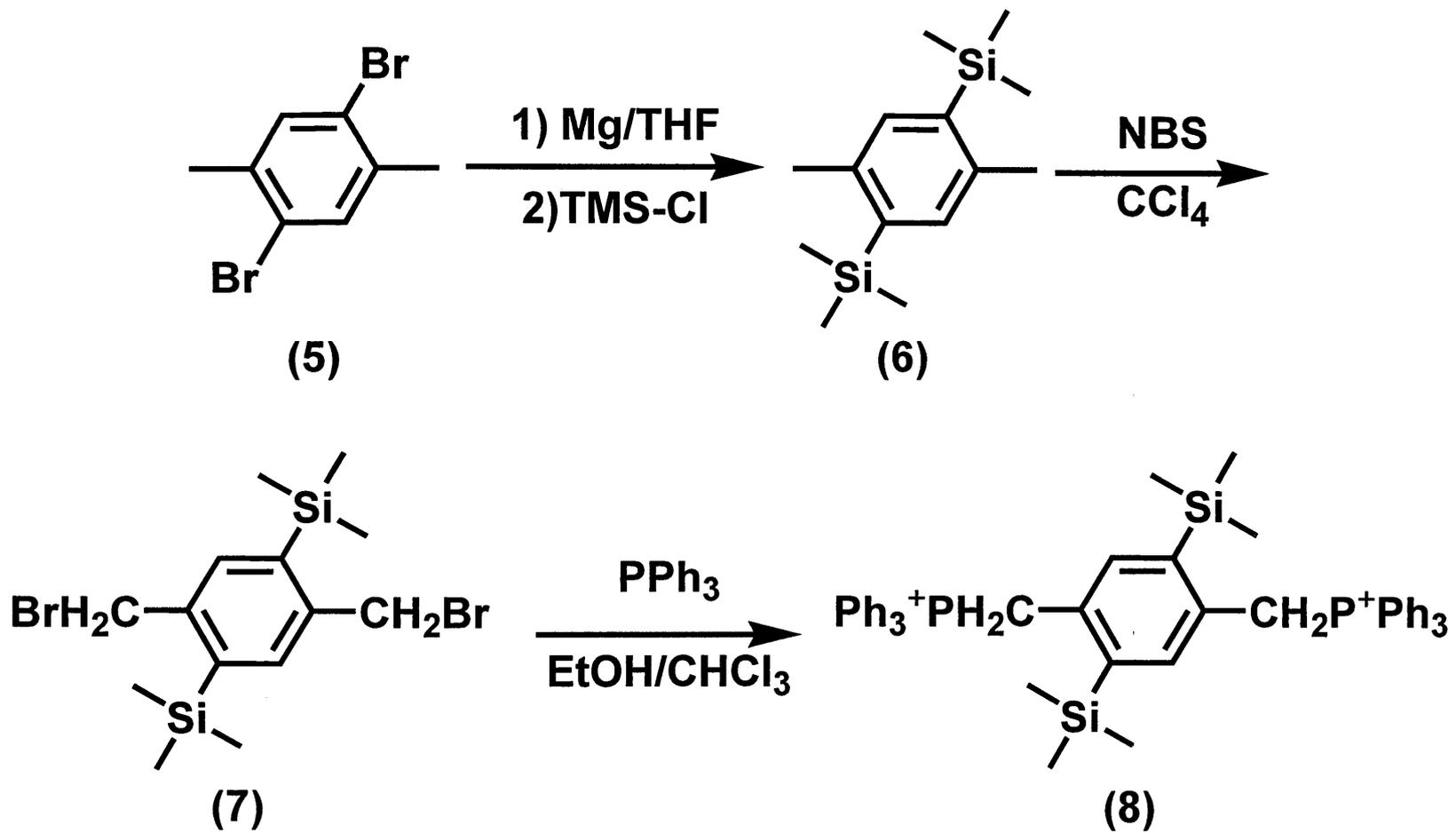


## 第 2 章

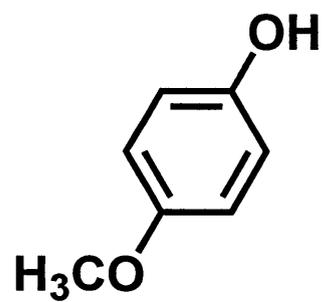
### 実験項



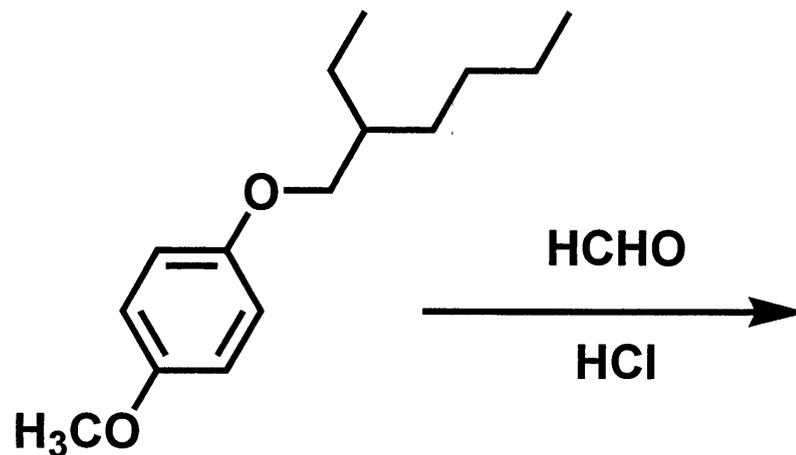
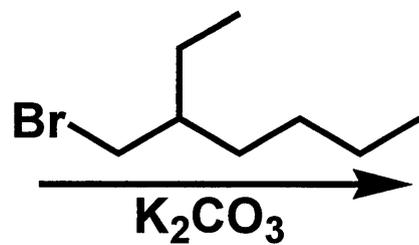
Scheme 1



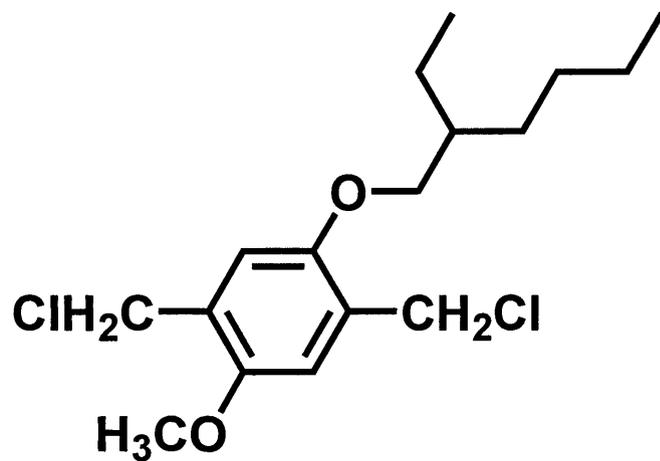
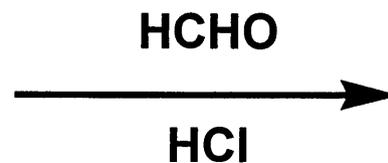
Scheme 2



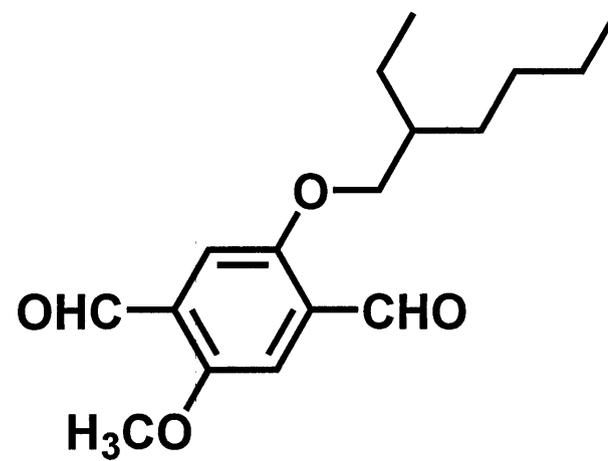
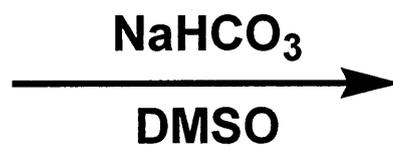
(9)



(10)

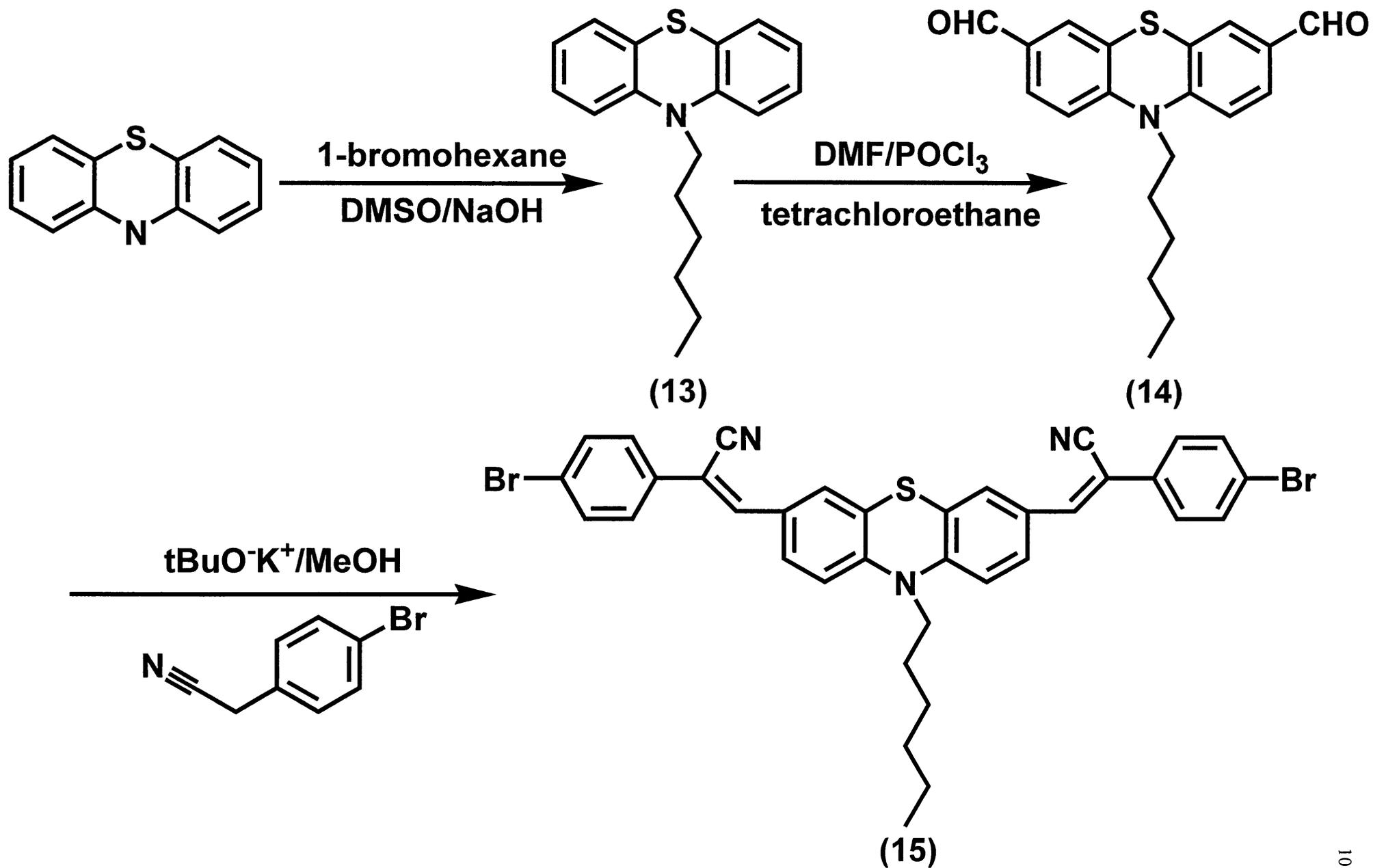


(11)

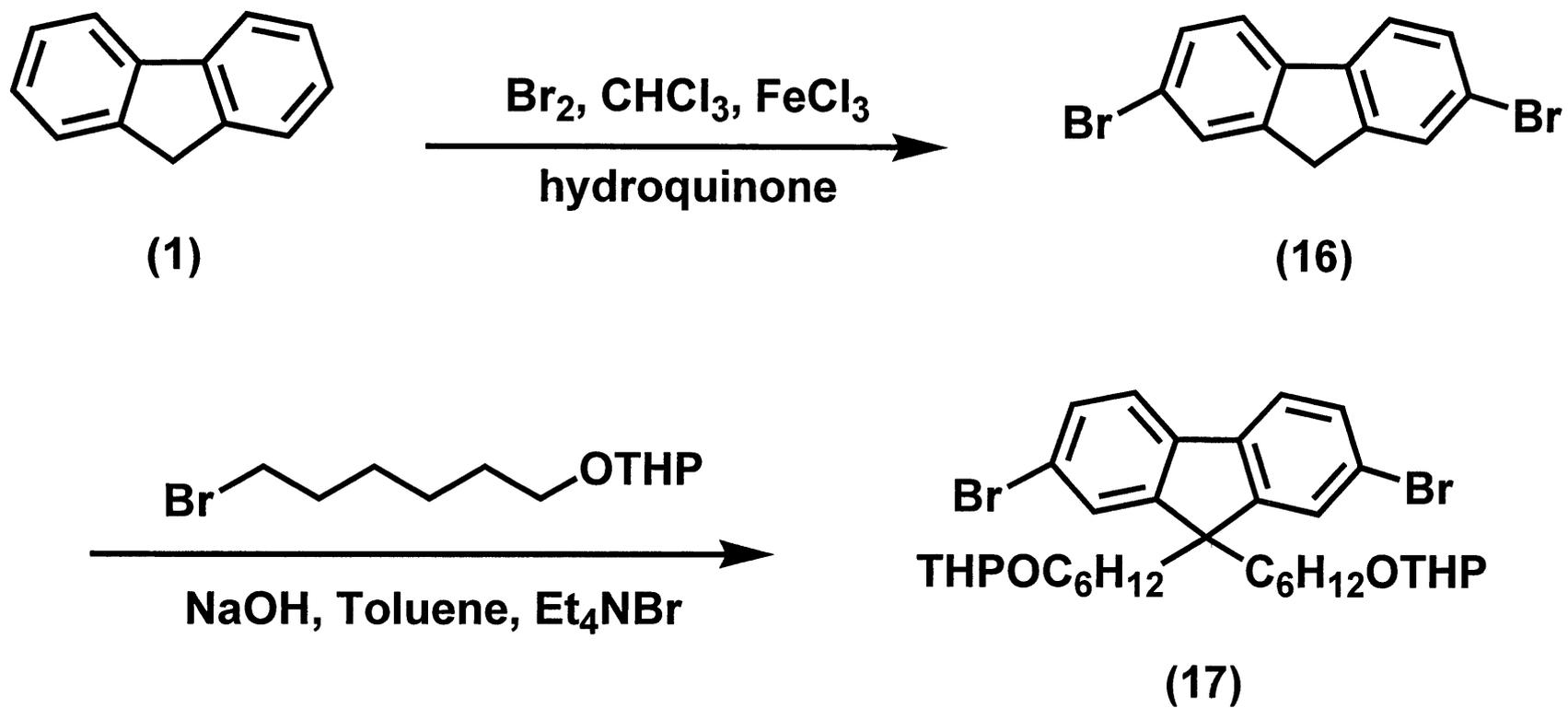


(12)

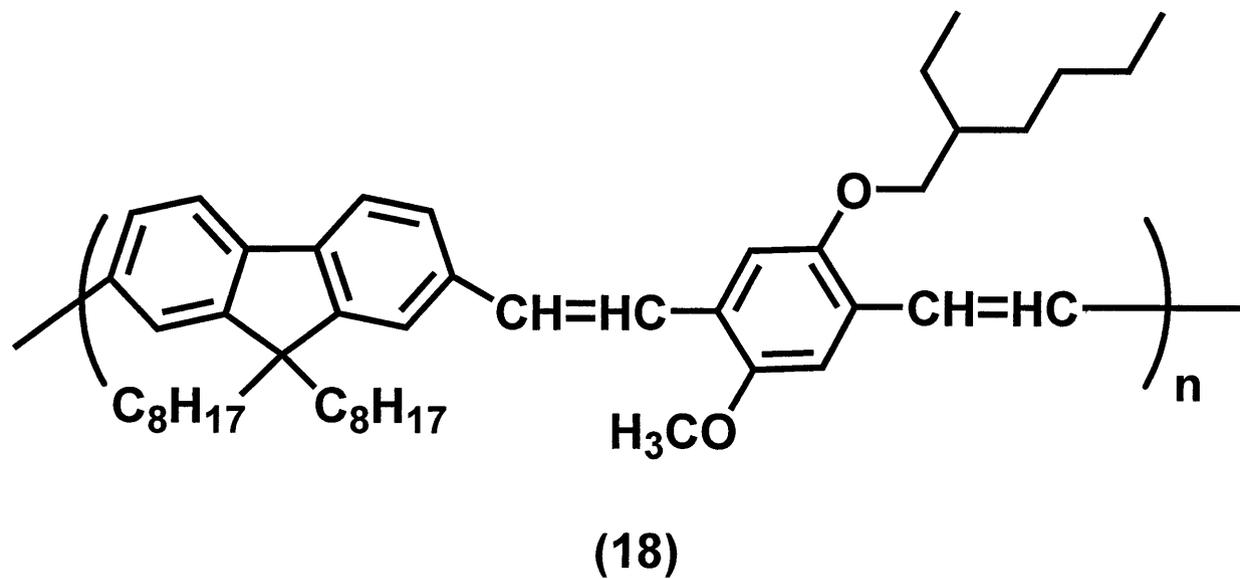
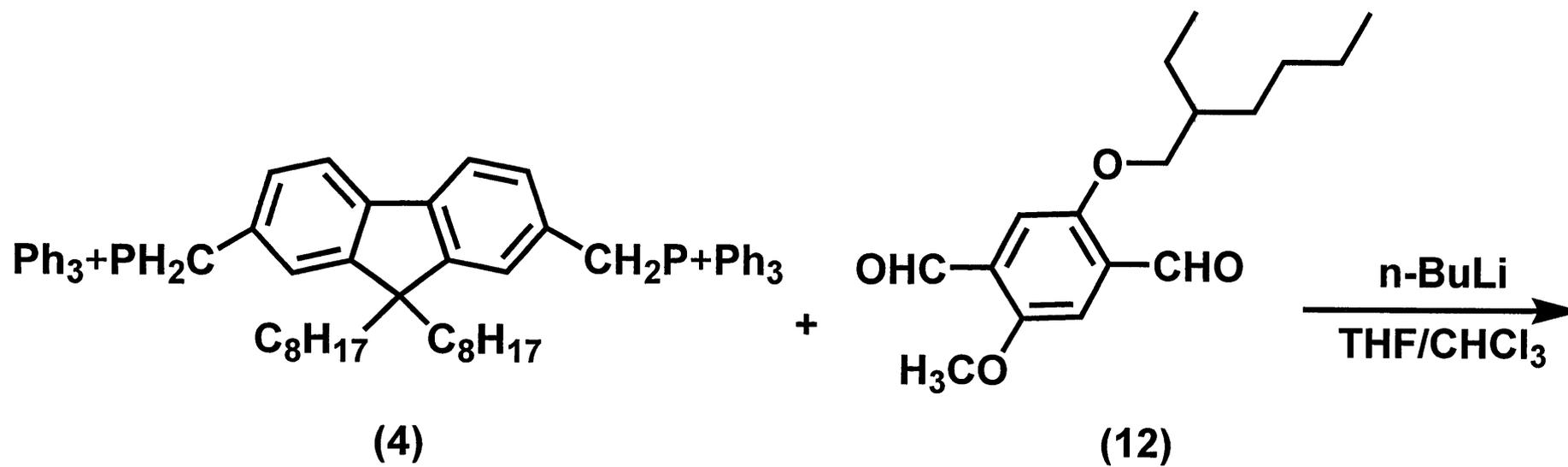
Scheme 3



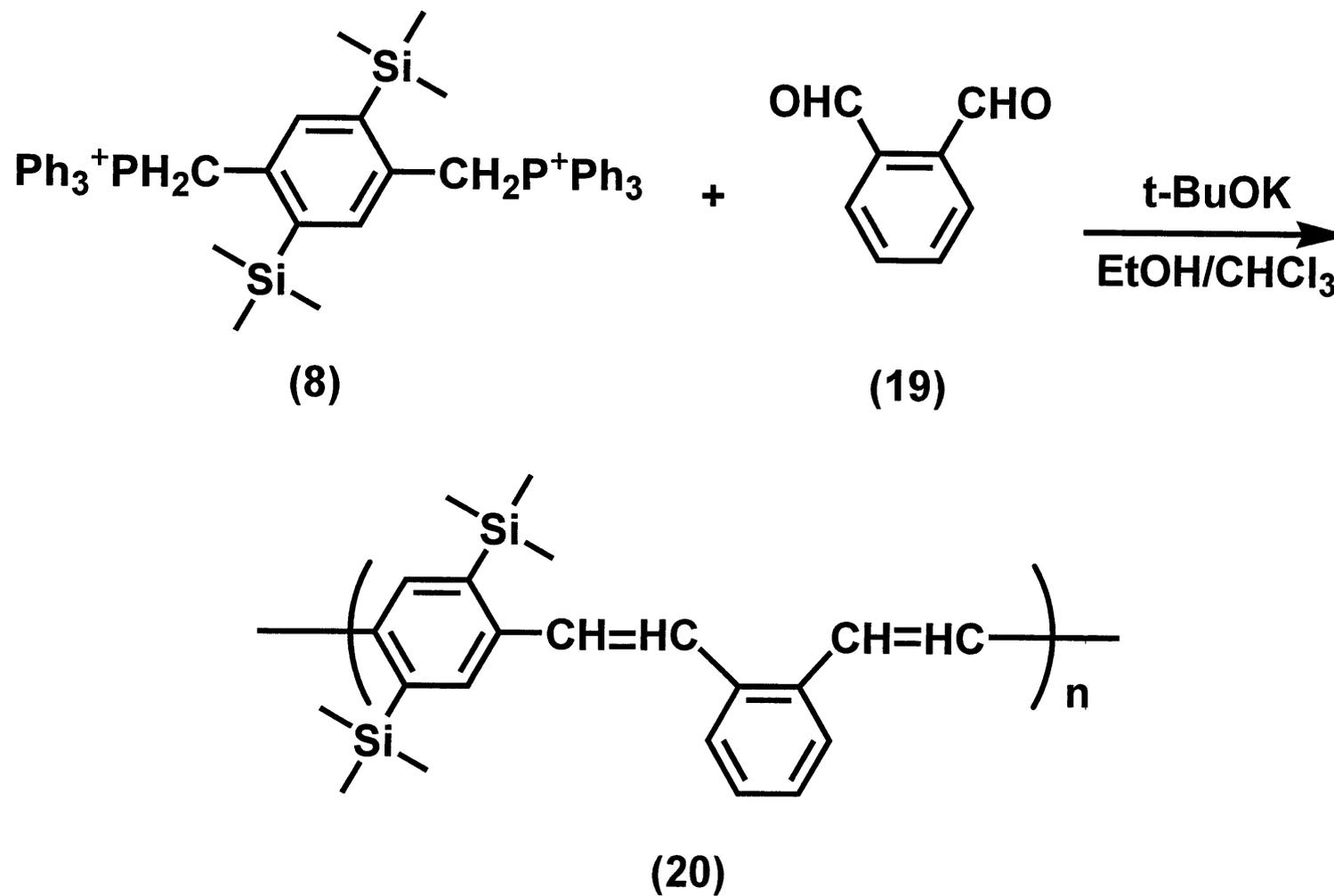
Scheme 4



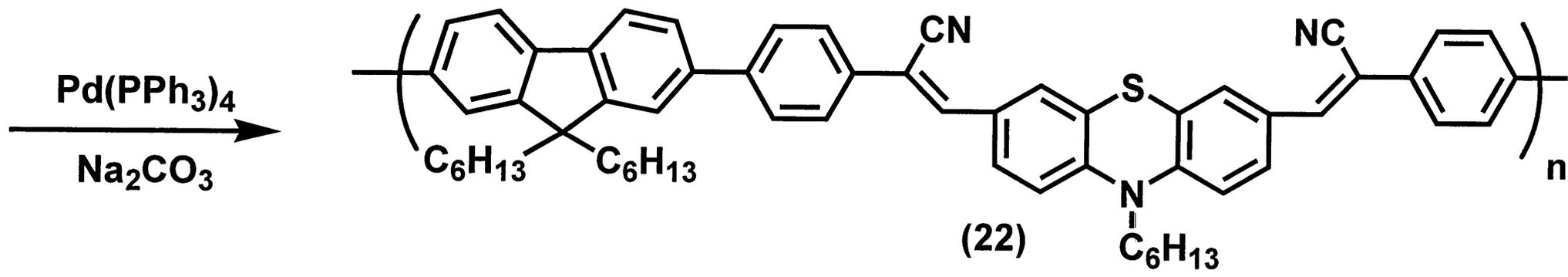
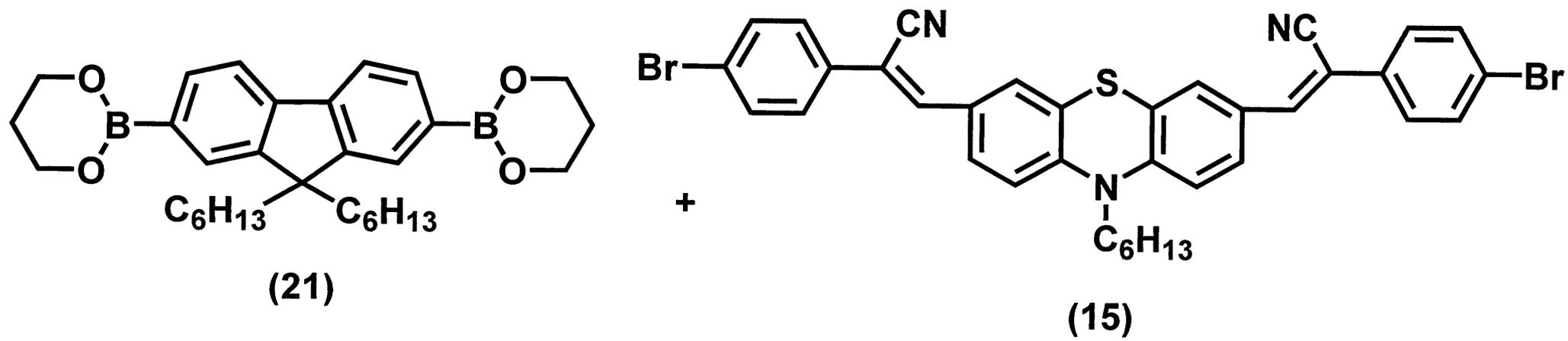
Scheme 5



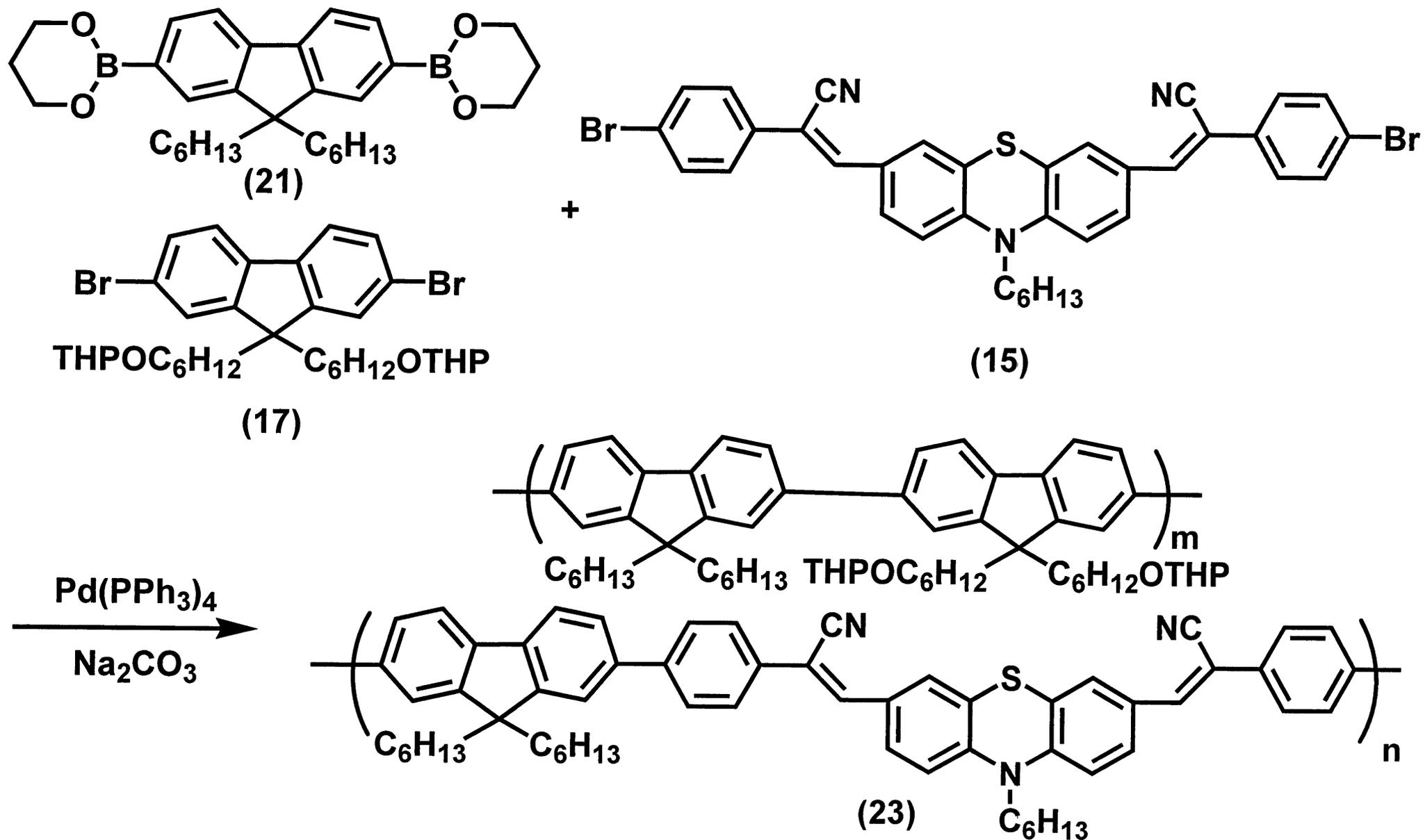
Scheme 6



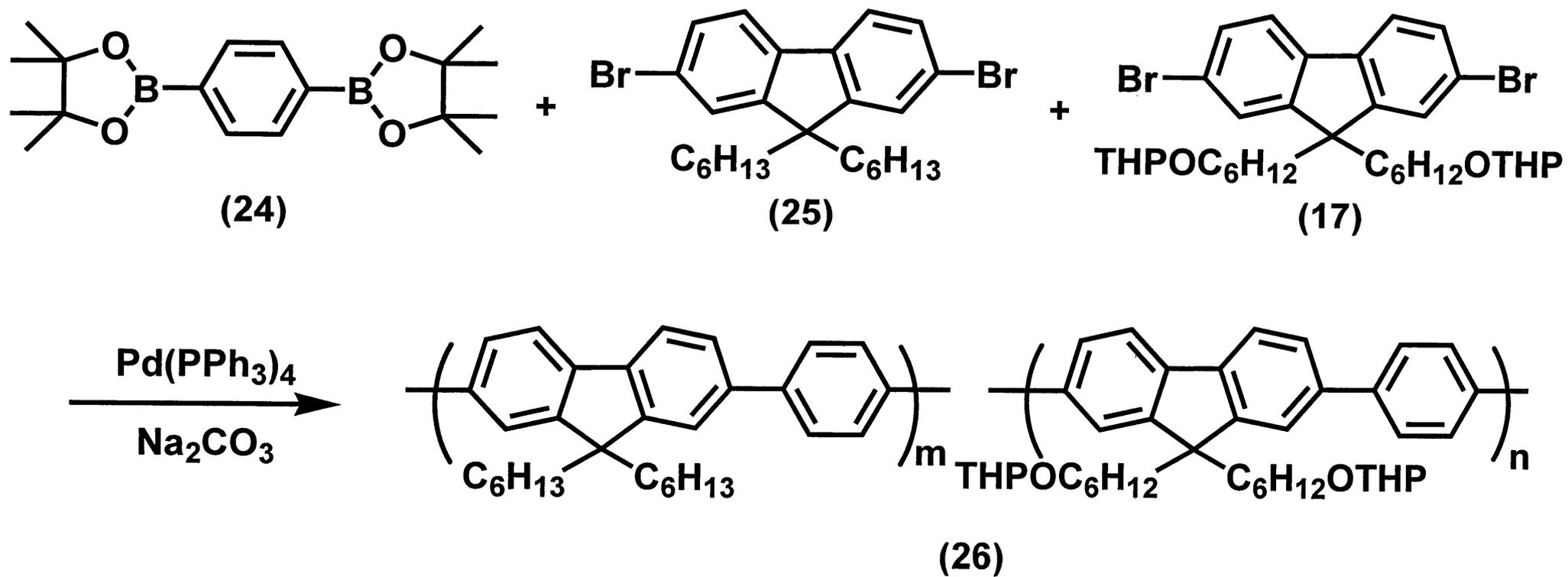
Scheme 7



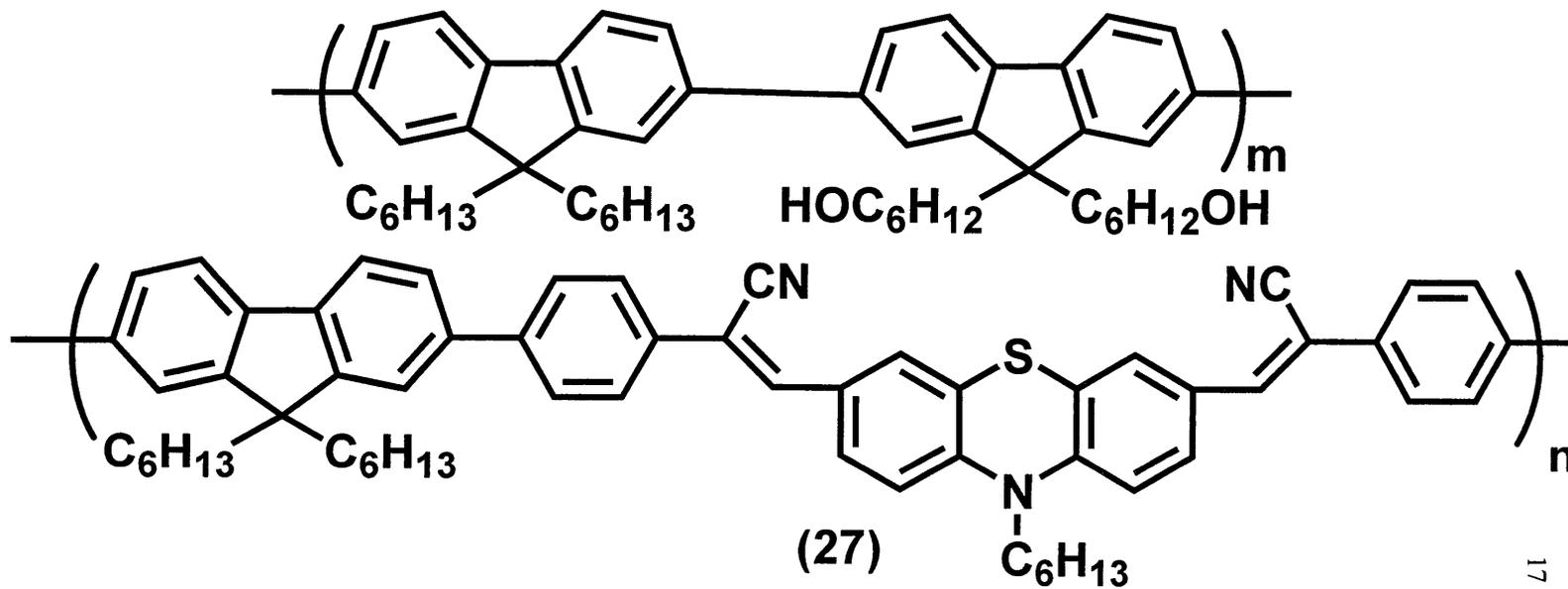
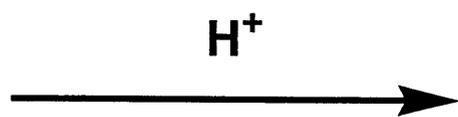
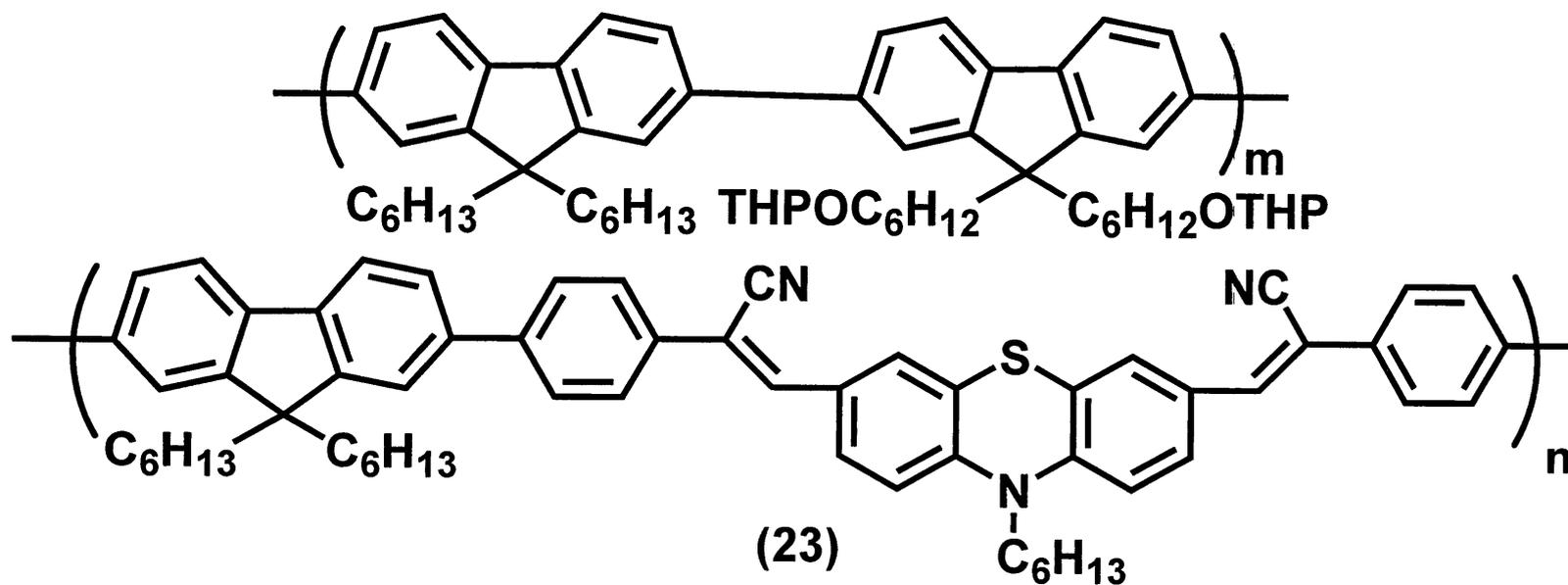
Scheme 8



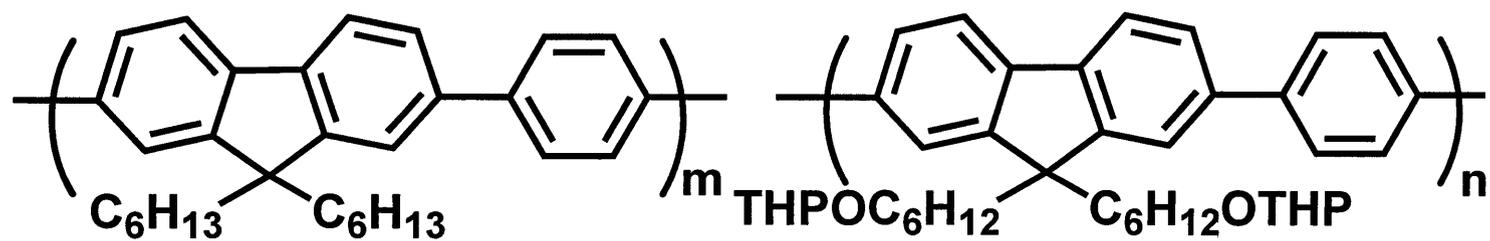
Scheme 9



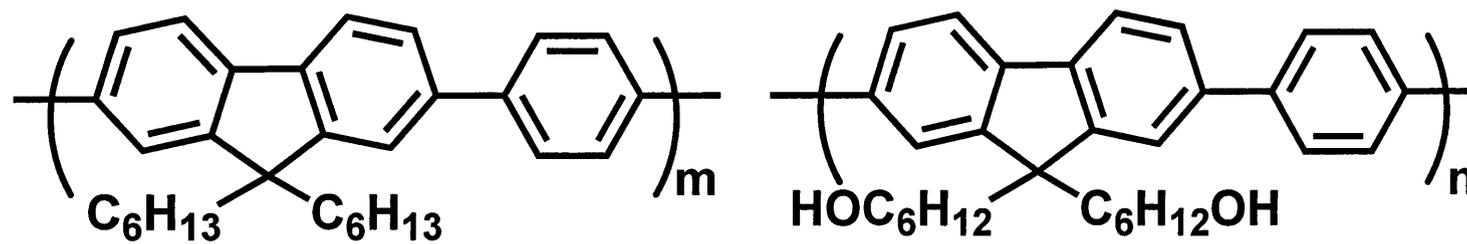
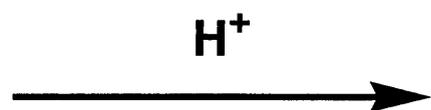
Scheme 10



Scheme 11



(26)



(28)

Scheme 12

2.1 2,7-bis (bromomethyl) -9,9'-dioctylfluorenetriphenylphosphoniumsalt (**4**) の合成<sup>11)</sup> (Scheme 1)2.1.1 9,9-dioctylfluorene (**2**) の合成

マグネットスターラー、滴下ロート、セラムキャップを備え付けた 500 ml 3 つ口フラスコに (**1**) 6.4 g (39 mmol)、THF 90 ml を加え、窒素雰囲気下で均一になるまで攪拌した。反応容器を-78 °Cまで冷やし、1.6*N* *n*-BuLi 51 ml (81 mmol) をゆっくりシリンジで加え、-78 °Cで 45 分間攪拌した。攪拌終了後、あらかじめ滴下ロートに入れておいた octylbromide 17.1 g (89 mmol) と THF 19 ml をゆっくり滴下し、室温で 3 時間攪拌した。反応終了後、エーテルを加え蒸留水、食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後、得られた茶色油状物質から減圧蒸留によって、余分の octylbromide を留去し、黄色油状物質として (**2**) を得た。

収量 16 g (99%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

7.69 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H)  
 7.4-7.2 (m, 6H)  
 2.0-1.9 (m, 4H)  
 1.3-1.0 (m, 20H)  
 0.81 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H)  
 0.7-0.6 (m, 4H) (Fig.1)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

150.7 141.1  
 126.9 126.6  
 122.8 119.6  
 55.0 40.3  
 31.8 30.0  
 29.1 29.2  
 23.7 22.6  
 14.0 (Fig.2)

IR (NaCl) cm<sup>-1</sup>

3064, 2930 (ν<sub>C-H</sub>)  
 1450 (ν<sub>C=C</sub>) (Fig.3)

2.1.2 2,7-bis (bromomethyl) -9,9'-dioctylfluorene (**3**) の合成

ジムロート冷却器、マグネットスターラーを備え付けた 300 ml ナスフラスコに、**(2)** 10.8 g (27.5 mmol)、paraformaldehyde 8.3 g (275 mmol)、25% HBr solution in acetic acid 98 g を加え、60 °C で 24 時間攪拌した。放冷後、塩化メチレンを加え、蒸留水、NaHCO<sub>3</sub> 飽和水溶液、NaCl 飽和水溶液で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム (ヘキサン) にかけることによって黄色油状物質として **(3)** を得た。

収量 12 g (76%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

7.65 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H)  
 7.35 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H)  
 7.34 (s, 2H)  
 4.61, (s, 4H)  
 2.0-1.9(m, 4H)  
 1.3-1.0 (m, 20H)  
 0.83 (t, *J* = 7.6 Hz, 6H)  
 0.7-0.5 (m, 4H) (Fig.4)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

151.7 140.7  
 136.9 128.0  
 123.7 120.0  
 55.1 40.0  
 34.4 31.7  
 29.9 29.1  
 23.7 22.6  
 14.1 (Fig.5)

IR (NaCl) cm<sup>-1</sup>

2928, 2856 (ν<sub>C-H</sub>)  
 1464 (ν<sub>C=C</sub>)  
 1215 (δ<sub>C-H</sub>)  
 740 (ν<sub>C-Br</sub>) (Fig.6)

## 2.1.3 2,7-bis (bromomethyl) -9,9'-dioctylfluorenetriphenylphosphoniumsalt (4) の合成

ジムロート冷却器、マグネットスターラーを備え付けた 500 ml ナスフラスコに、(3) 12.0 g (20.9 mmol)、PPh<sub>3</sub> 16.5 g (63.0 mmol)、DMF 214 ml を加え、12 時間、160 °C で攪拌した。放冷後、反応溶液を大過剰のエーテルに注ぎ沈殿を得た。吸引濾過により固体を回収し、エタノールで再結晶することにより、白色板状結晶として (4) を得た。

収量 13 g (64%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

7.8-7.6 (m, 30H)

7.38 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H)

7.06 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H)

6.97 (s, 2H)

5.46 (d, *J* = 14.5 Hz, 4H)

1.5-1.4 (m, 4H)

1.3-1.1 (m, 20H)

0.83 (t, *J* = 6.93 Hz, 6H)

0.20 (s, 4H)

(Fig.7)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

151.1 54.7

140.3 39.7

134.9 31.6

134.1 30.9

130.6 29.8

130.0 29.3

125.9 29.2

125.0 23.8

120.2 22.4

118.1 13.9

(Fig.8)

IR (NaCl) cm<sup>-1</sup>

2926 (ν<sub>C-H</sub>)

1442 (ν<sub>C=C</sub>)

(Fig.9)

2.2 2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-xylenebis(triphenylphosphoniumbromide) (**8**) の合成<sup>12)</sup> (Scheme 2)2.2.1 2,5-bis(trimethylsilyl)-*p*-xylene (**6**) の合成

マグネットスターラー、ジムロート冷却器、滴下ロートを備え付けた 500 ml の 3 口フラスコに、Mg 2.8 g (113.7 mmol)、THF 100 ml、ヨウ素を少量をいれ、THF40 ml に溶かした (**5**) 10.0 g (37.9 mmol) を滴下ロートによって、ゆっくり滴下し、窒素雰囲気下で 4 時間加熱還流した。その後、TMS-Cl 15 ml をシリンジによってゆっくり滴下し、3 時間加熱還流した。反応終了後、希塩酸を加え、ジエチルエーテルを注ぎ蒸留水によって洗浄、無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラム (ヘキサン) によって第一成分を分取し、白色固体として (**6**) を得た。

収量 6.2 g (65%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

6.92 (s, 2H)

2.11 (s, 6H)

0.00 (s, 18H) (Fig.10)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

139.7

139.4

135.8

22.7

0.0 (Fig.11)

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>

2958 (ν<sub>C-H</sub>)

1449, 1330, 834, (ν<sub>Si-C</sub>) (Fig.12)

## 2.2.2 2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(bromomethyl) benzene (7) の合成

マグネットスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 200 ml ナスフラスコに、(6) 6.2 g (25 mmol)、NBS 8.9 g (50 mmol)、四塩化炭素 50 ml、過酸化ベンゾイルを少量加え、窒素雰囲気下で 3 時間加熱還流した。反応終了後、濾過によってスクシンイミドを取り除き、溶媒を減圧留去後、得られた黄色液体をメタノールに注ぎ再沈殿することにより、白色固体として (7) を得た。

収量 6.0 g (59%)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm)

7.12 (s, 2H)

4.20 (s, 4H)

0.00 (s, 18H)

(Fig.13)

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm)

141.8

140.6

137.1

33.8

0.0

(Fig.14)

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$

2950 ( $\nu_{\text{C-H}}$ )

1445, 1407

1337, 780 ( $\nu_{\text{Si-C}}$ )

1246 ( $\nu_{\text{C-Br}}$ )

(Fig.15)

2.2.3 2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-xylenebis(triphenylphosphoniumbromide) (**8**) の合成

マグネットスターラーを備え付けた 300 ml ナスフラスコに、(**7**) 4.1 g (4.4 mmol)、 $\text{PPH}_3$  7.9 g (13 mmol)、 $\text{EtOH}$  60 ml、 $\text{CHCl}_3$  60 ml を加え、室温で 5 時間攪拌した。反応混合物を大過剰のエーテルに注ぎ、沈殿を吸引濾過に採取し、再結晶 (エタノール/ヘキサン) により白色固体として (**8**) を得た。

収量 4.7 g (50%)

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm)

8.1-7.9 (m, 30H)

7.59 (s, 2H)

5.89 (d, 4H)

-0.31 (s, 18H)

(Fig.16)

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm)

142.0

136.2

134.2

132.6

132.5

132.4

131.1

129.2

129.1

116.7

115.4

-1.3

(Fig.17)

2.3 2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde (**12**) の合成<sup>3)</sup>

(Scheme 3)

2.3.1 4-(2-ethylhexyloxy) anisole (**10**) の合成

マグネットスターラー、塩化カルシウム管を備え付けた 200ml ナスフラスコに、ヒドロキノンモノメチルエーテル (**9**) 8.59 g (69.1 mmol)、1-ブロモ-2-エチルヘキサン 13.4 g (69.1 mmol)、炭酸カリウム 23.6 g (171.1 mmol)、DMF 41 mL を加え、60°C で 24 時間攪拌した。放冷後、酢酸エチルを加え水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した後、シリカゲルカラム (塩化メチレン) により第一成分を分取。溶媒を減圧留去し、無色透明液体として (**10**) を得た。

収量 16.3 g (99%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

6.83 (s, 4H)

3.78 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H)

3.76 (s, 3H)

1.7-1.2 (m, 9H)

1.0-0.8 (m, 6H) (Fig.18)

IR (NaCl) cm<sup>-1</sup>2928 (ν<sub>C-H</sub>)1509 (ν<sub>C=C</sub>)1238, 1043 (ν<sub>COC</sub>) (Fig.19)

2.3.2 1,4-bis (chloromethyl)-2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene (**11**) の合成

ジムロート冷却器、マグネットスターラーを備え付けた 200 mL ナスフラスコに、4-(2-ethylhexyloxy) anisole (**10**) 7.8 g (33 mmol)、濃 HCl 38 mL、37% HCHO soln. 22 mL、1,4-ジオキサン 26 mL を加え、78 時間、加熱還流を行った。放冷後、酢酸エチル、蒸留水を加え洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒を減圧留去した後、得られた黄色油液体をエタノールで再結晶することにより、白色固体として (**11**) を得た。

収量 4.3 g (39%)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm)

6.93 (s, 2H)

6.91 (s, 1H)

4.63 (s, 4H)

3.88 (d,  $J = 5.6$  Hz, 2H)

1.8-1.7 (m, 1H)

1.6-1.3 (m, 8H)

1.0-0.9 (m, 6H) (Fig.20)

IR (NaCl)  $\text{cm}^{-1}$

2932 ( $\nu_{\text{C-H}}$ )

1514 ( $\nu_{\text{C=C}}$ )

1223, 1040 ( $\nu_{\text{COC}}$ )

606 ( $\nu_{\text{C-Cl}}$ ) (Fig.21)

2.3.3 2-(2-Ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde (**12**) の合成

ジムロート冷却器、マグネットスターラーを備え付けた、300mL ナスフラスコに、(**11**) 4.5 g (13.5 mmol)、炭酸水素ナトリウム 5.76 g (68.6 mmol)、DMSO 110mL を入れ、125°Cで3時間攪拌を行った。放冷後、塩化メチレンを加え水洗し、シリカゲルカラム (塩化メチレン) にかき、アセトニトリルから再結晶することにより黄色針状結晶として、(**12**) を得た。

収量 1.4 g (35%)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm)

10.53 (s, 1H)

10.50 (s, 1H)

7.45 (s, 2H)

3.98 (d,  $J = 5.4$  Hz, 2H)

3.94 (s, 3H)

1.8-1.7 (m, 1H)

1.6-1.3 (m, 8H)

1.0-0.9 (m, 6H) (Fig.22)

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$

2958, 2868 ( $\nu_{\text{C-H}}$ )

1680 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) (Fig.23)

2.4 3,7-Bis(2-(4'-bromophenyl)-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine (**15**)の合成<sup>10)</sup>

(Scheme 4)

2.4.1 10-n-hexylphenothiazine (**13**)の合成

マグネットスターラーを備え付けた 200 mL ナスフラスコに、phenothiazine 10.0g (50.1mmol)、1-bromohexane 16.6g (100.4mmol)、NaOH 20.0g (500mmol)、DMSO100mL を加え、室温で 48 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルにより抽出し、蒸留水、飽和食塩水により洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにより乾燥し、溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラム (ヘキサン)により第一成分を分取し、無色透明油状物質として (**13**)を得た。

収量 16.3g (85%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

7.12 (m, 4H)

6.88 (m, 4H)

3.75 (t, 2H)

1.57 (m, 2H)

1.30-1.13 (m, 6H)

0.74 (t, 3H)

(Fig.24)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

145.05

127.97

127.51

122.81

116.24

48.20

31.78

27.45

26.94

23.48

16.08

(Fig.25)

2.4.2 10-n-hexylphenothiazine-3,7-dicarbaldehyde (**14**)の合成

マグネットスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた300ml 三つ口フラスコに、DMF16.7mL (220mmol)を加え、氷浴で冷却し、POCl<sub>3</sub> 16.8mL (180mmol)を滴下した。滴下終了後、tetrachloroethane30mLに(**13**) 5.0g (17.6mmol)を溶解させ、30分かけて滴下した。滴下終了後48時間、加熱還流を行った。反応終了後、反応混合物を蒸留水に注ぎ、NaOHaqで中和した。酢酸エチルにより抽出し、飽和食塩水により洗浄、有機層を無水硫酸マグネシウムにより乾燥後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラム (塩化メチレン→酢酸エチル)により第三成分を分取し、黄色油状物質として、(**14**)を得た。

収量 0.7g (12%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

9.78 (s, 2H)

7.63 (q, 2H)

7.54 (d, 2H)

6.91 (d, 2H)

3.89 (t, 2H)

1.79 (q, 2H)

1.43 (m, 2H)

1.28 (m, 4H)

0.85 (m, 3H)

(Fig.26)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

189.79

148.84

131.93

130.10

128.35

124.36

115.51

48.46

31.24

26.56

26.33

22.47

13.89

(Fig.27)

2.4.3 3,7-Bis(2-(4'-bromophenyl)-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine (**15**)の合成

マグネティックスターラーを備え付けた、200mL ナスフラスコに、(**14**) 0.7g (2.1mmol)、4-bromoacetonitrile 1.61g (8.4mmol)、メタノール 35mL、少量の t-BuOK を加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、メタノールに注ぎ、固体を濾別後、塩化メチレン/メタノールから再結晶することにより、赤色固体として (**15**)を得た。

収量 0.8g (57%)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm)

7.93 (s, 2H)

7.85 (d, 2H)

7.72-7.64 (m, 10H)

7.20 (d, 2H)

3.97 (t, 2H)

1.70 (m, 2H)

1.41 (m, 2H)

1.27 (m, 4H)

0.83 (m, 3H)

(Fig.28)

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm)

145.12

141.45

133.20

132.00

129.43

128.29

127.69

127.40

122.07

122.03

117.86

115.94

61.35

47.04

30.75

25.89

25.65

22.05

13.79

(Fig.29)

2.5 2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydropylanyloxy)hexyl]fluorene (**17**) の合成<sup>5)</sup>

(Scheme 5)

2.5.1 2,7-dibromofluorene (**16**) の合成

マグネティックスターラー、滴下ロートを備え付けた 200mL ナスフラスコに、**(1)** 5.0g (30.1mmol)、クロロホルム 75mL、塩化鉄(III) 85mg、ヒドロキノン 150mg を加えた後、ナスフラスコをアルミ箔で覆い、-78℃で攪拌した。臭素 17.1g (107mmol)を滴下ロートを用いて加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、蒸留水、チオ硫酸ナトリウムで洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥し、溶媒を減圧留去し、淡黄色結晶として**(16)**を得た。

収量 6.9 g (71%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

7.66~7.48 (m, 6H)

3.87 (s, 2H)

(Fig.30)

## 2.5.2 2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl]fluorene (17)の合成

マグネティックスターラー、ジムロート冷却器を備え付けた 100mL ナスフラスコに、(16) 2.5g (7.72mmol)、2-(6-bromo-hexyloxy)-tetrahydro-pyran 4.91g (18.5mmol)、トルエン 10mL、Et<sub>4</sub>NBr 243mg、水酸化ナトリウム水溶液 (50wt%) 3.8mL を加えて 90°C で 48 時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルにより抽出、蒸留水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムにより乾燥、溶媒を減圧留去し、黄色油状物質を得た。シリカゲルカラム(ヘキサン→酢酸エチル)により第二成分を分取し、エタノールから再結晶することにより、白色固体として (17)を得た。

収量 2.4g (45%)

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm)

7.43~7.55 (m, 6H)

4.50 (s, 2H)

3.84~3.23 (m, 8H)

1.94~1.09 (m, 28H)

0.59 (m, 4H)

(Fig.31)

2.6 (4), (12) を利用した Wittig 反応による poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diylvinylene)-*alt*-(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-diylvinylene) (18) の合成<sup>13)</sup> (Scheme 6)

マグネットスターラー、セラムキャップを備え付けた 50 ml の 2 ロナスフラスコに、(4) 0.30 g (0.32 mmol)、(12) 0.09 g (0.32 mmol)、THF 4 ml、DMSO 3 ml を加え、窒素雰囲気下で 1.6N *n*-BuLi 0.4 ml (0.64 mmol) をゆっくり滴下し、室温で 12 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、エタノールで再沈殿精製することにより、黄色粉末固体として (18) を得た。

収量 0.15 g (66 %)

<sup>1</sup>H NMR (Fig.32)

IR (KBr) (Fig.33)

UV-vis (THF,nm)  
 $\lambda_{\max} = 444$   
(Fig.34)

PL スペクトル (Fig.35)

GPC (TSKgel MultiporeH<sub>XL</sub>-M)

$M_n = 6500$  (ポリスチレン換算)

2.7 (8), (19)を利用した Wittig 反応による poly[*o*-phenylenevinylene-*alt*-2,5-bis-(trimethylsilyl)-*p*-phenylenevinylene] (20) の合成<sup>13)</sup> (Scheme 7)

マグネットスターラー,滴下ロート,セラムキャップを備え付けた 200 ml の 3 ロナスフラスコに、(8) 4.69 g (5.02 mmol) 、(19) 0.68 g (5.02 mmol) 、CHCl<sub>3</sub> 60 ml を加え、窒素雰囲気下でエタノール 50 ml 溶解させた *t*-BuOK 2.6 g (23 mmol) をゆっくり滴下し、室温で 48 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、メタノールで再沈殿精製することにより、レモン色粉末固体として (20) を得た。

収量 0.85 g (49%)

<sup>1</sup>H NMR (Fig.36)

IR (KBr) (Fig.37)

UV-vis (THF,nm)

$\lambda_{\max} = 340$

(Fig.38)

PL スペクトル (Fig.39)

GPC (TSKgel MultiporeH<sub>XL</sub>-M)

$M_n = 2900$  (ポリスチレン換算)

2.8 (15), (21)を用いた suzuki coupling 法による、poly{9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4-4'-diyl} (22)の合成<sup>5-10)</sup> (Scheme 8)

マグネットスターラー、セラムキャップを備え付けた 50 ml の 2 ロナスフラスコに、(15) 0.26 g (0.36 mmol)、(21) 0.21 g (0.36 mmol)、toluene 5 ml、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 4.2mg (0.004mmol)を加え、バブリングにより 10 分間脱気を行った。この反応系に、脱気した 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 2mL をキャヌラを用いて入れた。反応温度 90°C とし、72 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物をメタノールに注ぎ、析出した固体を濾別し、ソックスレー抽出(アセトン→クロロホルム)により精製。クロロホルムを減圧留去し、クロロホルム/メタノールで再沈殿することにより、赤色固体として(22)を得た。

収量 0.16 g (50%)

<sup>1</sup>H NMR (Fig.40)

IR (KBr) (Fig.41)

UV-vis (THF,nm)

$\lambda_{\max} = 360,452$

(Fig.42)

PL スペクトル (Fig.43)

GPC (TSKgel MultiporeH<sub>XL</sub>-M)

$M_n = 5000$  (ポリスチレン換算)

2.9 (15),(21),(17)を用いた suzuki coupling 法による、poly[9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-(9,9-bis(6-(2-tetrahydropranyloxy)hexyl)fluorene)-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4',4'-diyl] (23)の合成<sup>5-10)</sup>

(Scheme 9)

マグネットスターラー、セラムキャップを備え付けた 50 ml の 2 ロナスフラスコに、(15) 0.26 g (0.36 mmol)、(21) 0.17 g (0.29 mmol)、(17) 0.05 g (0.07mmol)、toluene 5 ml、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 4.2 mg を加え、バブリングにより 10 分間脱気を行った。この反応系に、脱気した 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 2mL をキャヌラを用いて入れた。反応温度 90°C とし、72 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物をメタノールに注ぎ、析出した固体を濾別し、ソックスレー抽出(アセトン→クロロホルム)により精製。クロロホルムを減圧留去し、クロロホルム/メタノールで再沈殿することにより、赤色固体として(23)を得た。

収量 0.04 g (12 %)

<sup>1</sup>H NMR (Fig.44)

IR (KBr) (Fig.45)

UV-vis (THF,nm)

$\lambda_{\max} = 353,450$

(Fig.46)

PL スペクトル

(Fig.47)

GPC (TSKgel MultiporeH<sub>XL</sub>-M)

$M_n = 4500$  (ポリスチレン換算)

2,10 (17), (24), (25)を用いた suzuki coupling 法による poly[(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)fluorene)] (26)の合成<sup>5-10)</sup> (Scheme 10)

マグネットスターラー、セラムキャップを備え付けた 50 ml の 2 ロナスフラスコに、(17) 0.04 g (0.06 mmol)、(24) 0.27g (0.55 mmol)、(25) 0.2 g (0.61mmol)、THF 5 mL、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 4.2 mg を加え、バブリングにより 10 分間脱気を行った。この反応系に、脱気した 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 2mL をキャヌラを用いて入れた。反応温度 90°C とし、72 時間攪拌した。反応終了後、反応混合物をメタノールに注ぎ、析出した固体を濾別し、ソックスレー抽出(アセトン→クロロホルム)により精製。クロロホルムを減圧留去し、クロロホルム/メタノールで再沈殿することにより、灰色固体として(26)を得た。

収量 0.10g (48 %)

<sup>1</sup>H NMR (Fig.48)

IR (KBr) (Fig.49)

UV-vis (THF,nm)

$\lambda_{\max} = 360,452$

(Fig.50)

PL スペクトル (Fig.51)

GPC (TSKgel MultiporeH<sub>XL</sub>-M)

$M_n = 4800$  (ポリスチレン換算)

2.11 ポリマー(23)の脱保護反応<sup>4),5)</sup>

(Scheme 11)

マグネティックスターラーを備え付けた 100mL ナスフラスコに、(23) 40mg、THF 15mL、20%HClaq 1.0mL を加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出、蒸留水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を減圧留去し、再沈殿(クロロホルム/メタノール)を行うことにより、赤色固体として、(27)を得た。

収量 36mg

<sup>1</sup>H NMR (Fig.52)

IR (KBr) (Fig.53)

UV-vis (THF,nm)

 $\lambda_{\max} = 360,452$ 

(Fig.54)

PL スペクトル (Fig.55)

2.12 ポリマー(26)の脱保護反応<sup>4),5)</sup>

(Scheme 12)

マグネティックスターラーを備え付けた 100mL ナスフラスコに、(26) 100mg、THF 20mL、20%HClaq 3.0mL を加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで抽出、蒸留水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を減圧留去し、再沈殿(クロロホルム/メタノール)を行うことにより、赤色固体として、(28)を得た。

収量 93mg

<sup>1</sup>H NMR (Fig.56)

IR (KBr) (Fig.57)

UV-vis (THF,nm)

 $\lambda_{\max} = 360,452$ 

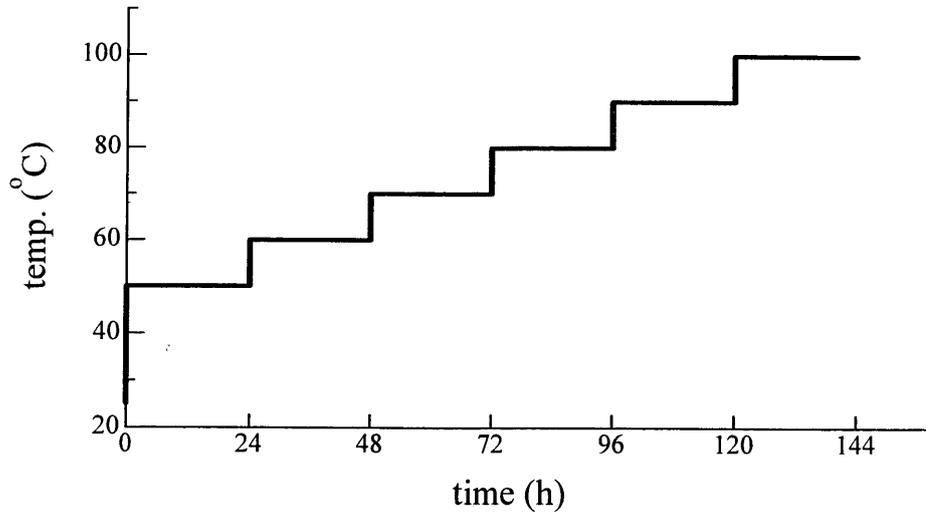
(Fig.58)

PL スペクトル

(Fig.59)

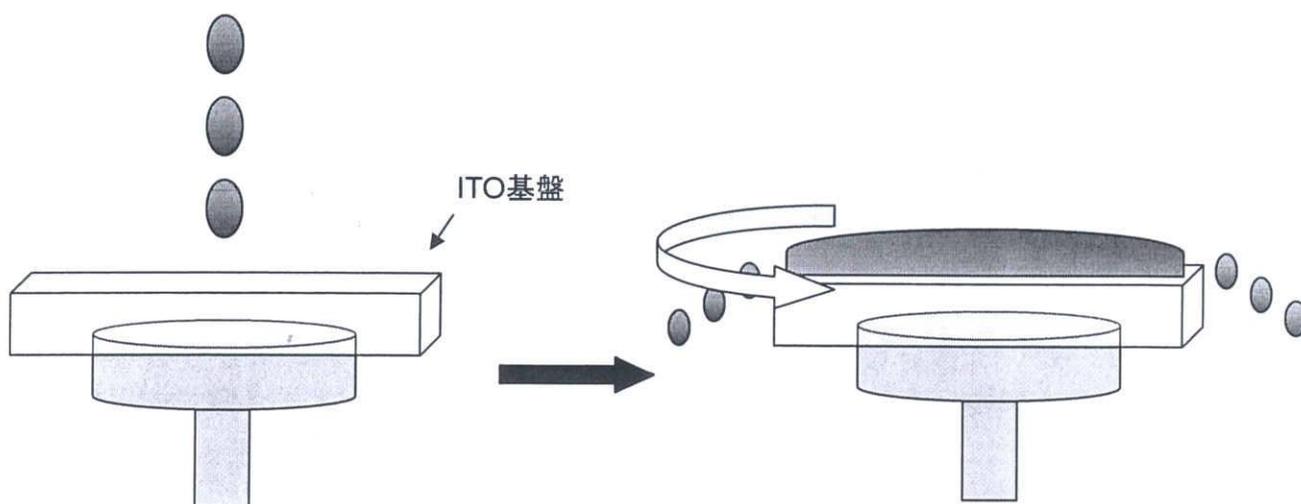
2.13 ゼルーゲル法によるバルクハイブリッドガラスの調整手順<sup>3), 15)</sup>

所定量のポリマーをポリプロピレン試験管に取り、溶媒を加え、均一になるまで攪拌した。その後、Si(OEt<sub>4</sub>)、乾燥制御剤(DMSO)を加え攪拌し、1N HCl aq をゆっくり加え、均一になるまで攪拌した。加水分解反応による発熱がおさまったら、定温乾燥機に入れ、下図に示した昇温パターンにより共加水分解反応、および溶媒の留去を行った。



2.14 スピンコート法による薄膜の調整手順<sup>14)</sup>

Table11、12に記載した条件のゾル液を、以下の図のようにITO基盤上に滴下し、基盤表面をゾル液で覆った後、スピナーを回転させ、薄膜を調整した。120°Cで1時間加熱することにより、共加水分解を行いゲル化させた。



## 2.15 試薬および溶媒の精製

## テトラヒドロフラン (THF)

金属ナトリウム及びベンゾフェノンを加えて窒素下で数時間還流後、蒸留した。

bp 65.4°C

## ジメチルスルホキシド (DMSO)

市販の DMSO を塩化カルシウムで一晩予備乾燥した後、減圧蒸留した。

bp 189.0°C

## トルエン

市販のトルエンを濃硫酸処理した後、蒸留水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。金属ナトリウムとベンゾフェノンを加えて一晩還流後、上流した。

bp 110°C

## N-ブロモスクシンイミド (NBS)

市販の NBS を沸騰させた蒸留水に飽和状態になるまで加え、ただちに濾過し、濾液を冷却し結晶を取り出した。

## 2.16 使用した装置

### $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR スペクトル測定

JEOL JNM-EX270 型 高分解能核磁気共鳴装置

### IR スペクトル測定

JASCO IR-700 型 赤外分光光度計

JASCO FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計

### GPC 測定

ポンプ : JASCO PU-1580

UV 検出器 : TOSOH UV-8011

RI 検出器 : JASCO RI-930

カラム : TOSOH TSKgel MultiporeH<sub>XL</sub>-M×2

eluent : THF

standard : Polystyrene

### 融点測定

Yanaco MP-S3 型 融点測定装置

### UV-vis スペクトル測定

JASCO UVIDEK-430 型 紫外可視分光光度計

SHIMAZU UV-2550 紫外可視分光光度計

### 定温乾燥機

Yamato DS-600 型

### 蛍光スペクトル測定

HAMAMATSU PMA-11 マルチチャンネル検出器

美館 MSPT-UV3 LED 集光照明装置

### 有機 EL 素子作製

KYOWARIKEN K-359 S-1 スピンコーター

AS ONE HP-2S デジタルホットプレート

# スペクトル集

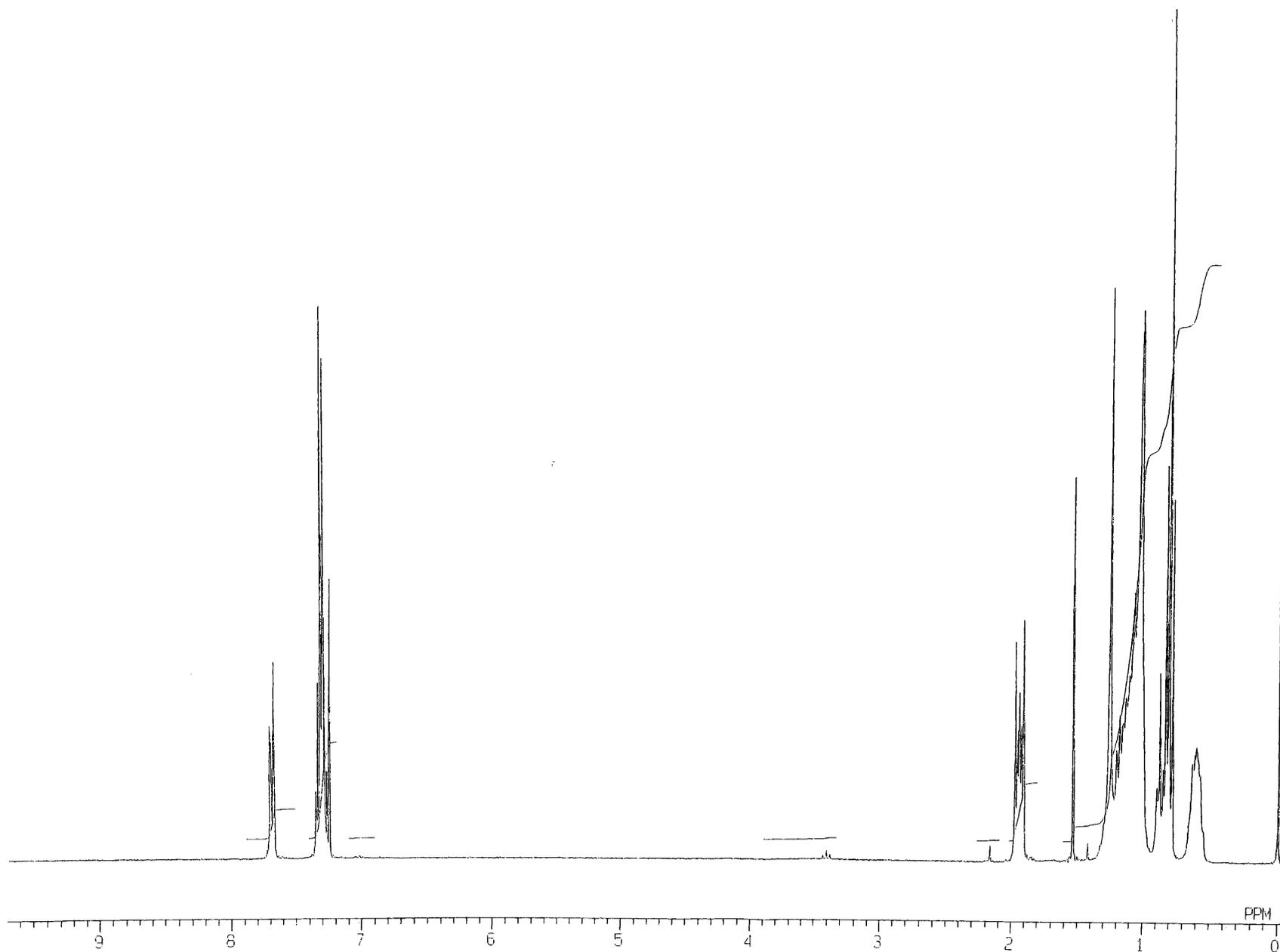


Figure 1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 9,9-dioctylfluorene (2) ( $\text{CDCl}_3$ )

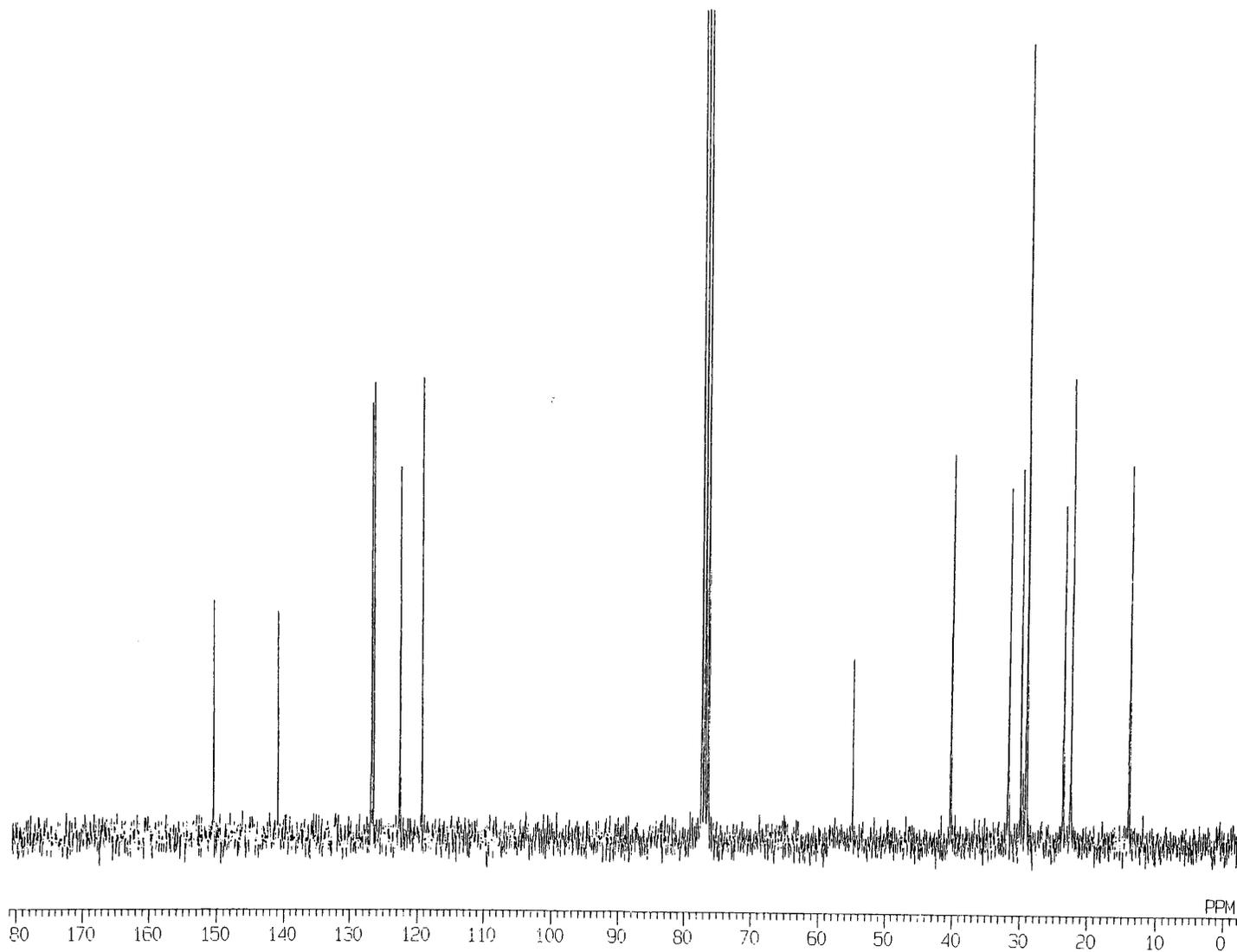


Figure 2.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 9,9-dioctylfluorene (2) ( $\text{CDCl}_3$ )

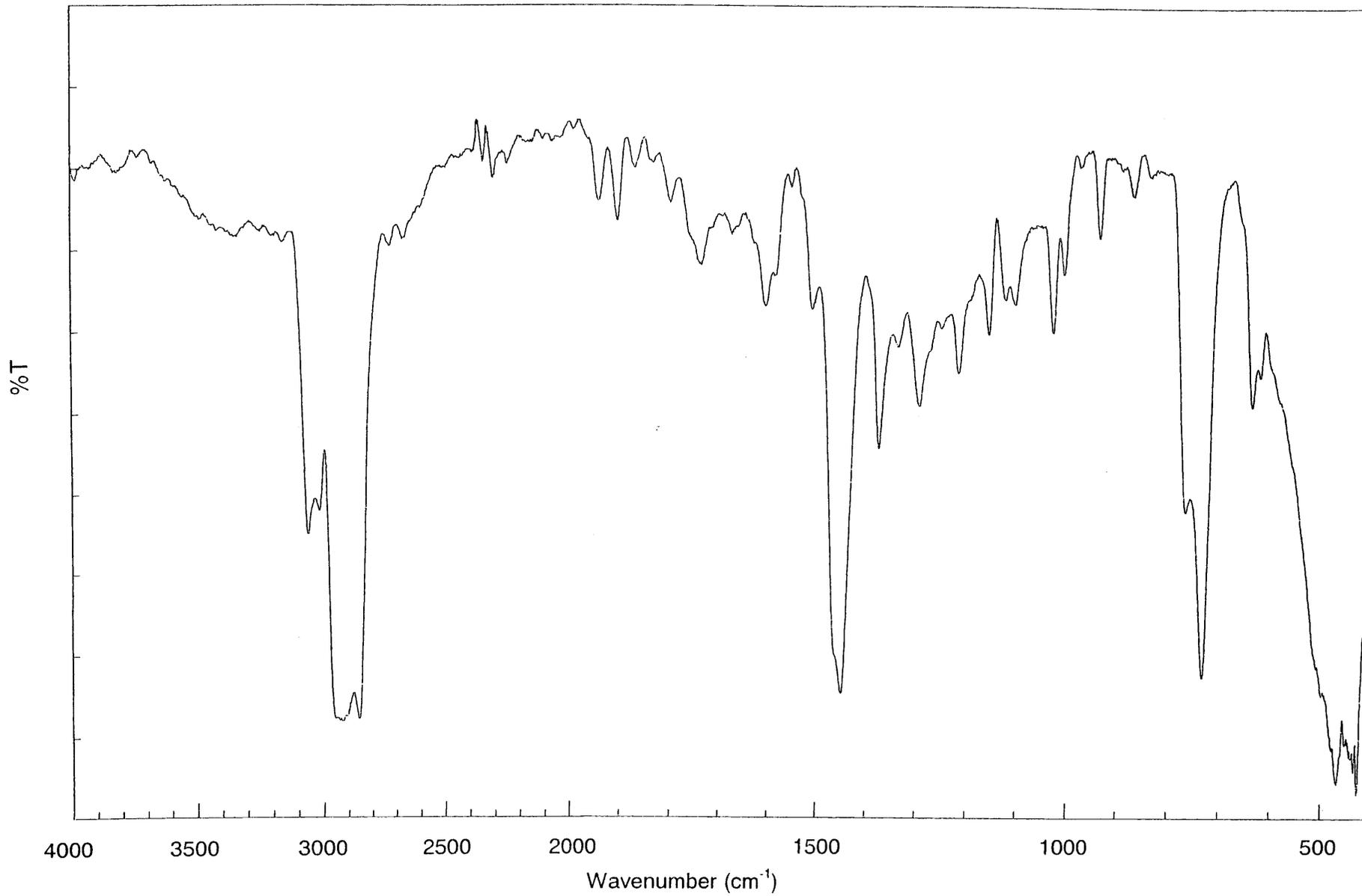


Figure 3. IR spectrum of 9,9-dioctylfluorene (2) (NaCl)

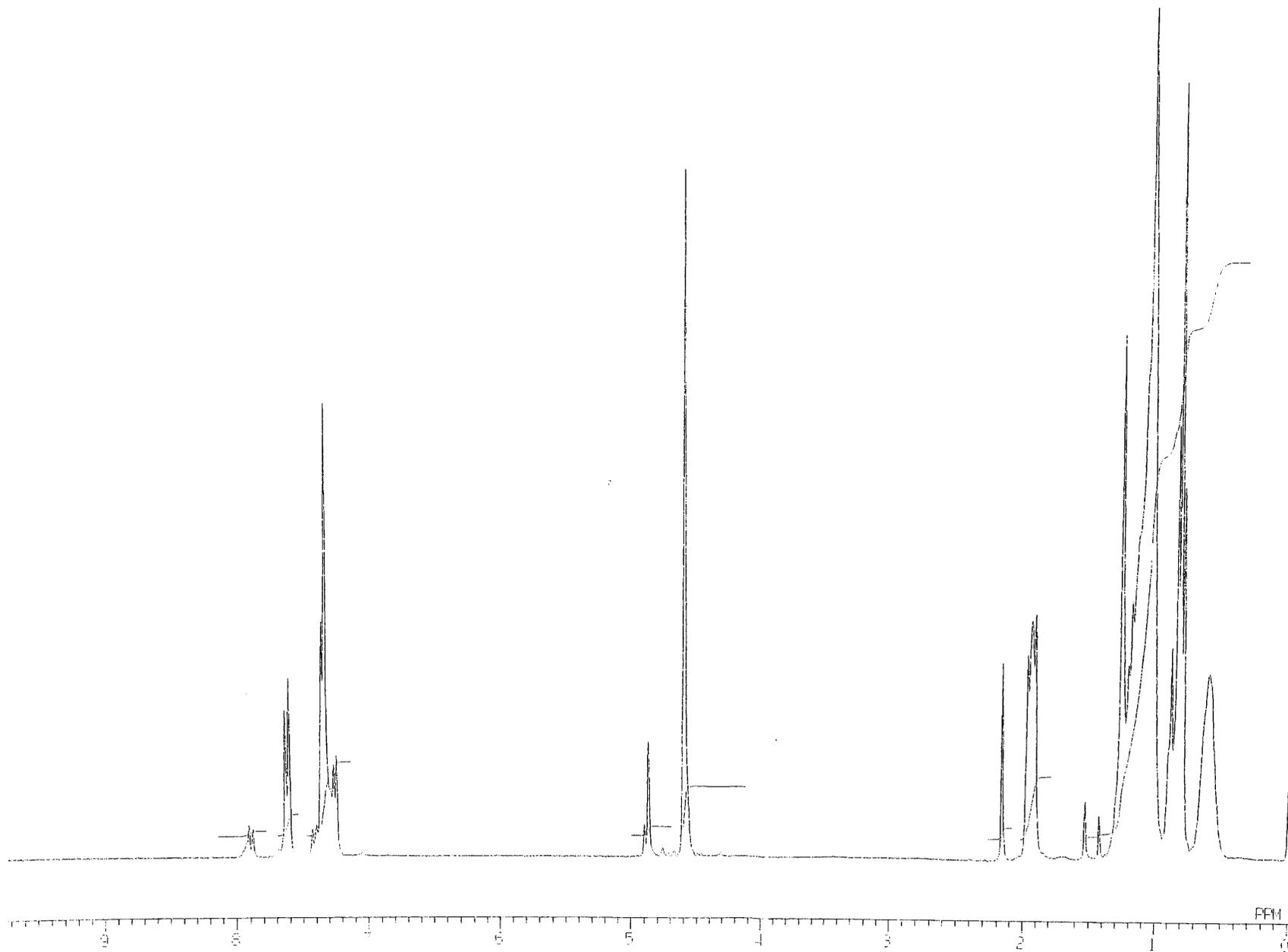


Figure 4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,7-bis (bromomethyl) -9,9'-dioctylfluorene (**3**) ( $\text{CDCl}_3$ )

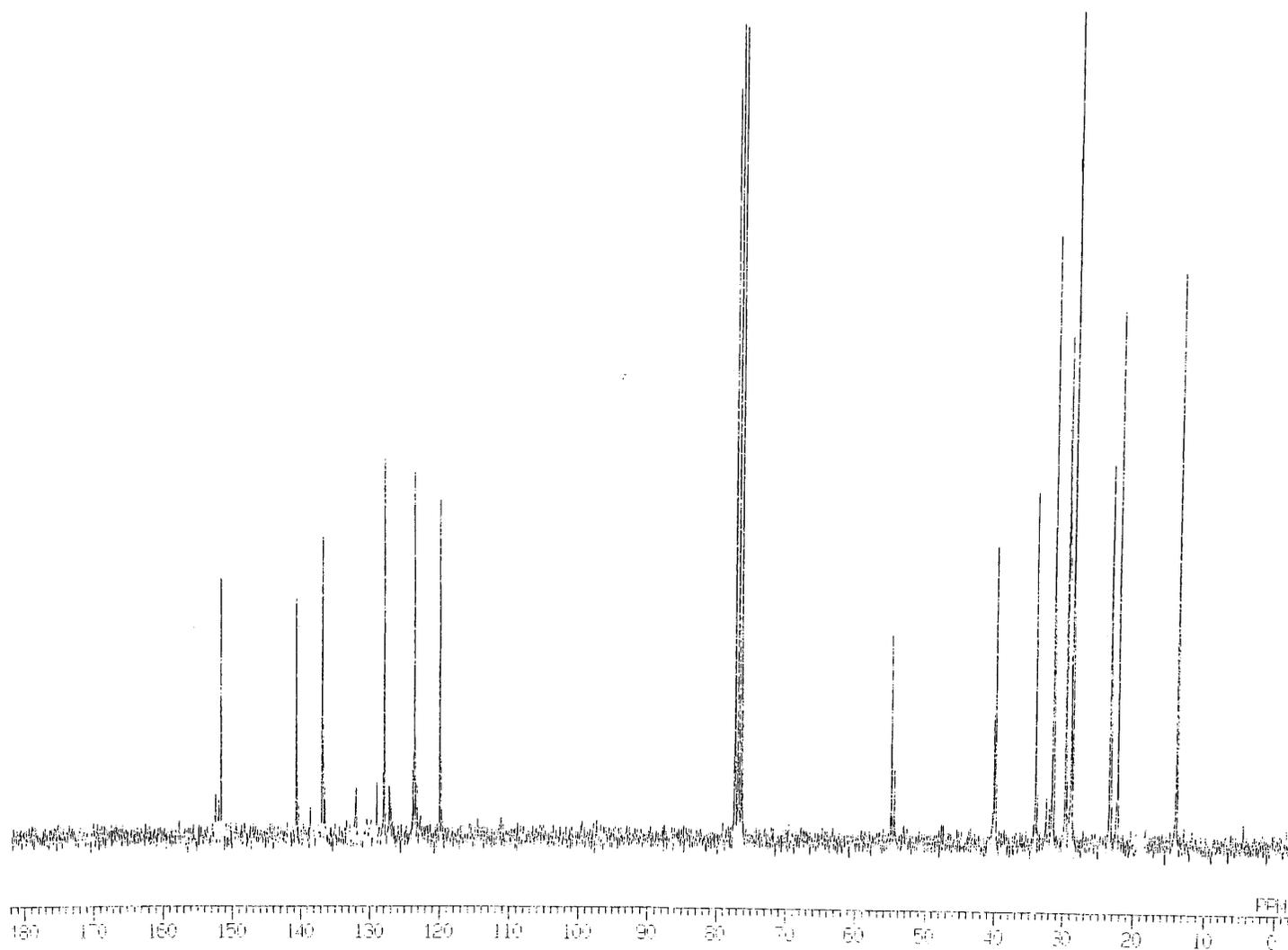


Figure 5.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2,7-bis (bromomethyl) -9,9'-dioctylfluorene (**3**) ( $\text{CDCl}_3$ )

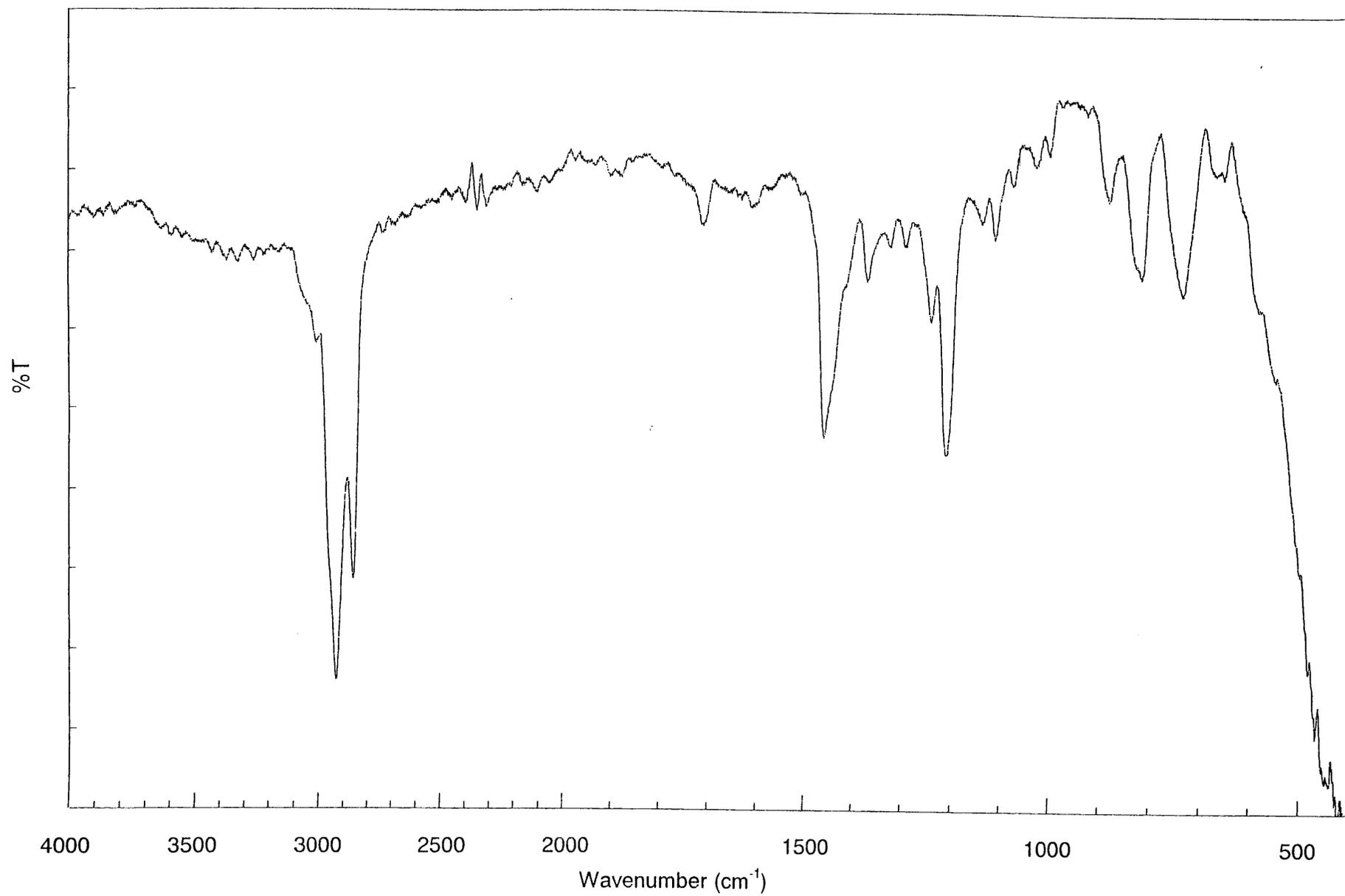


Figure 6. IR spectrum of 2,7-bis (bromomethyl) -9,9'-dioctylfluorene (**3**) (NaCl)

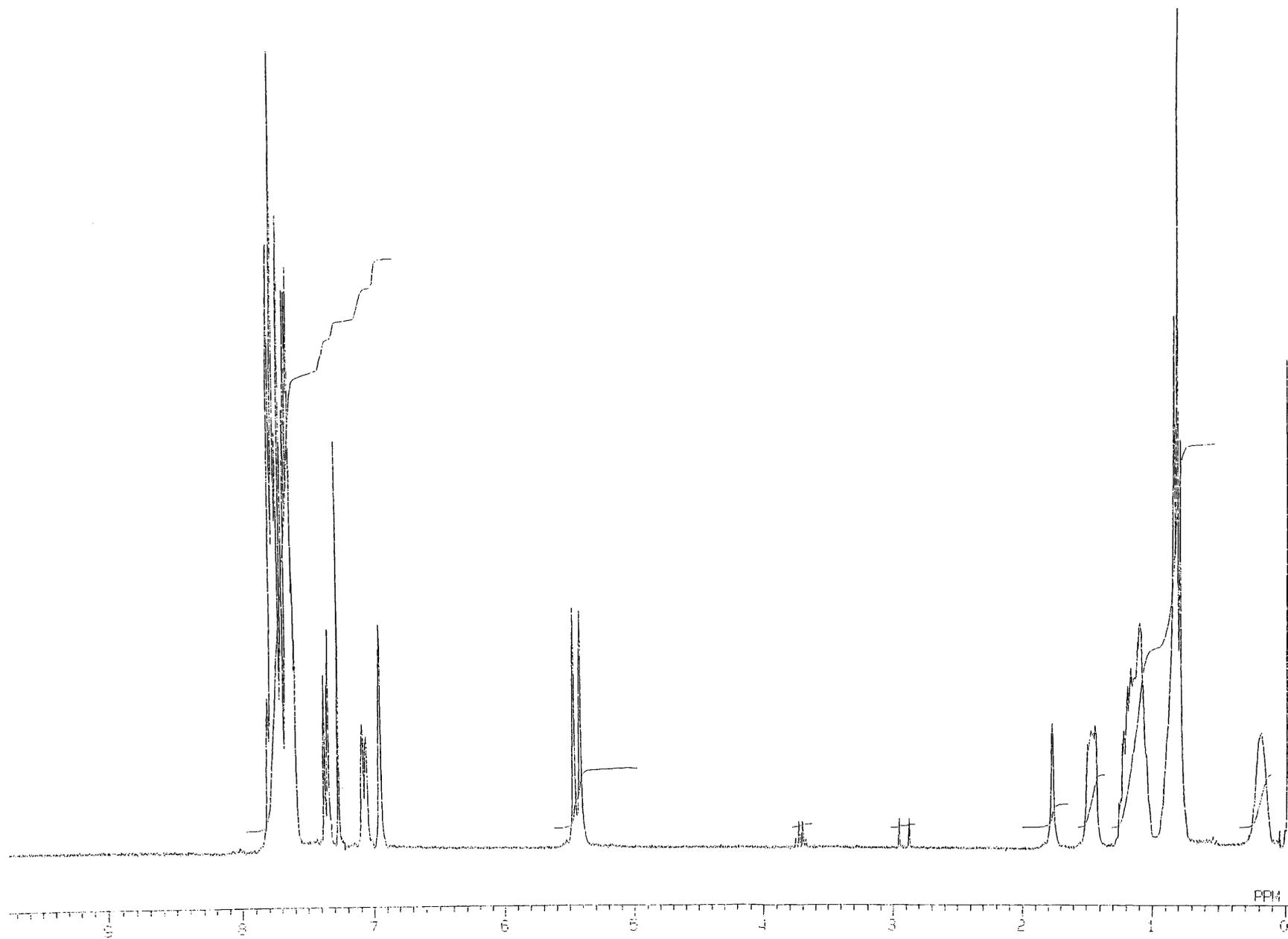


Figure 7.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,7-bis (bromomethyl) -9,9'-dioctylfluorenetriphenylphosphoniumsalt (**4**) ( $\text{CDCl}_3$ )

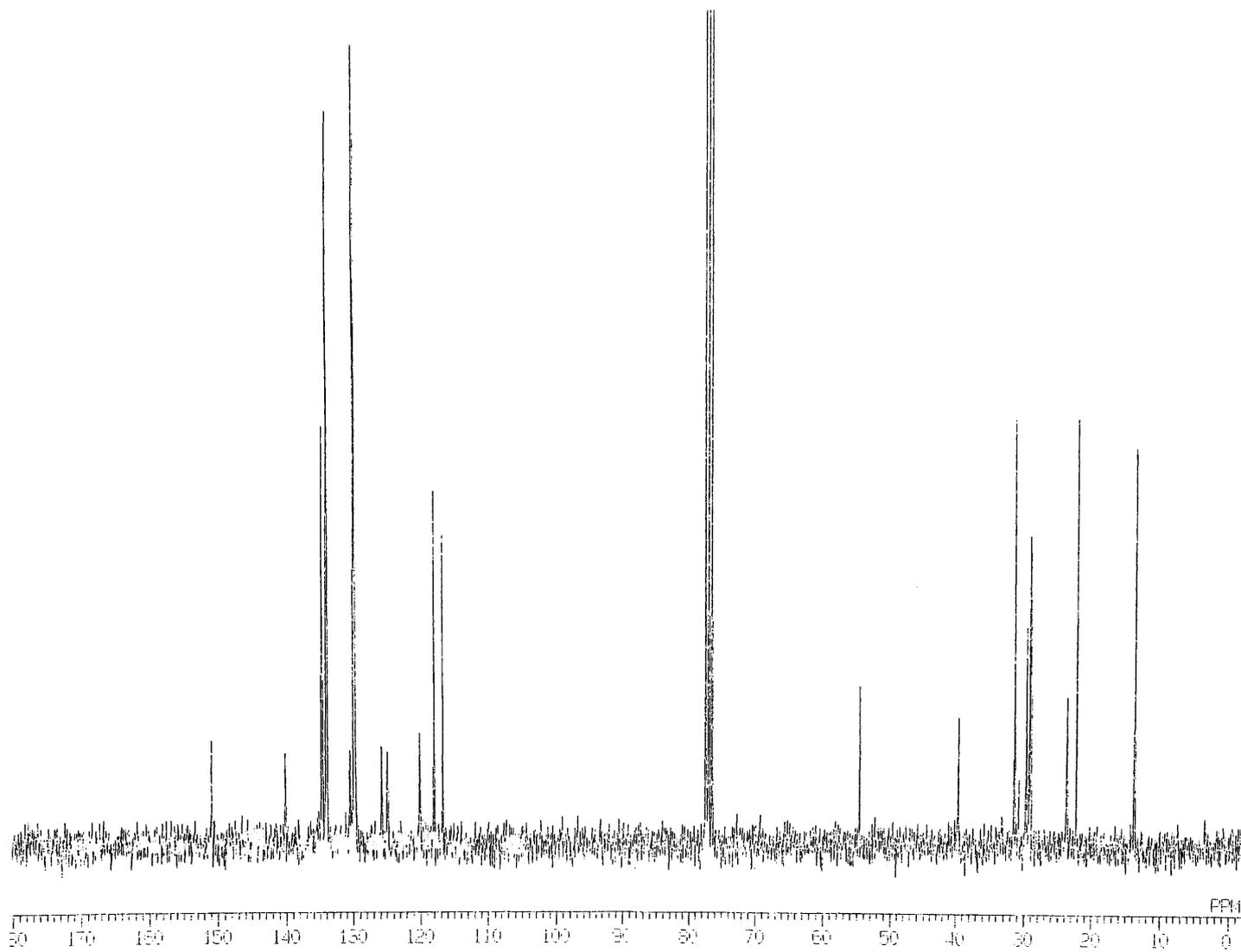


Figure 8.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2,7-bis (bromomethyl) -9,9'-dioctylfluorenetriphenylphosphoniumsalt (**4**) ( $\text{CDCl}_3$ )

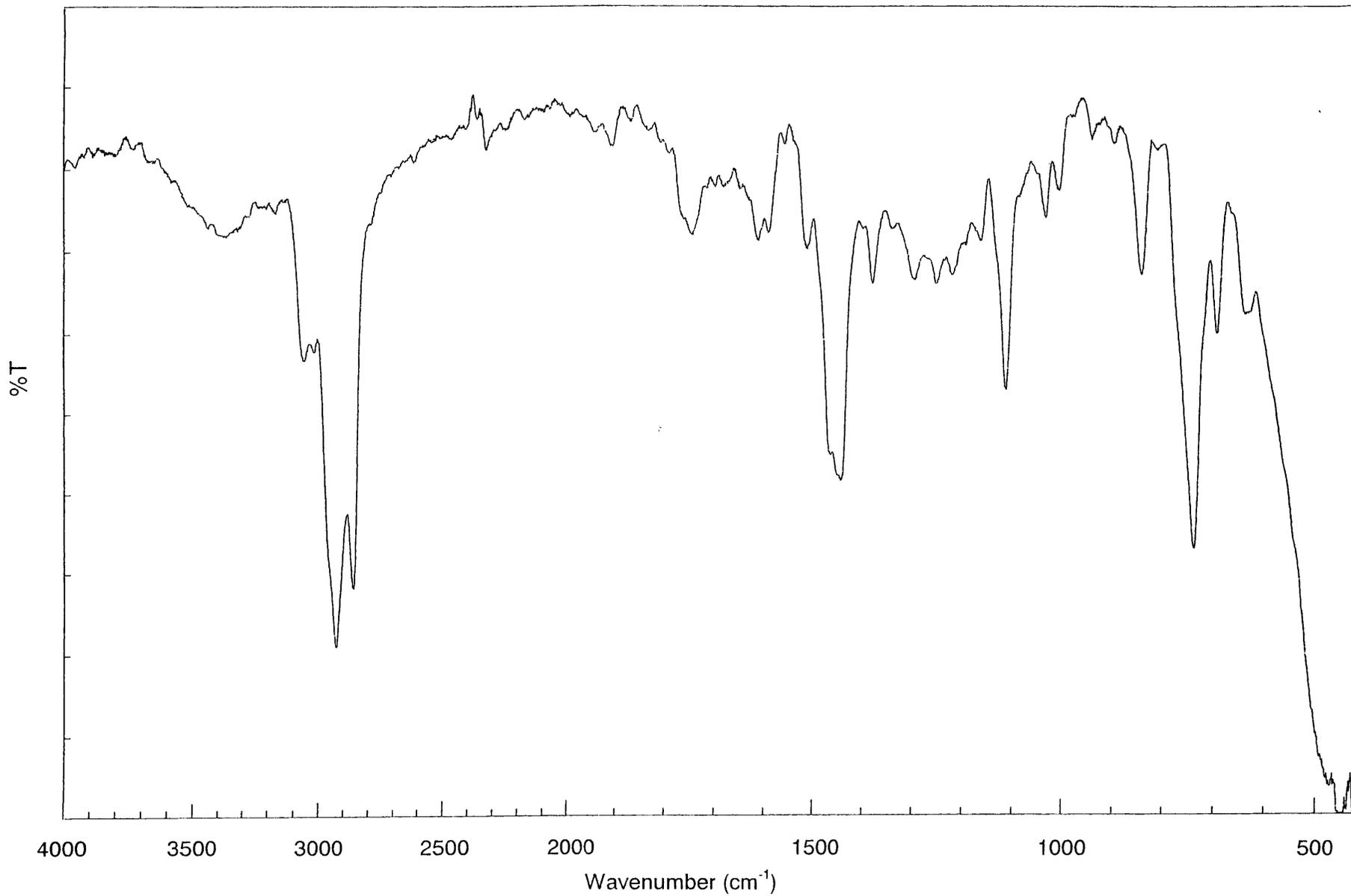


Figure 9 IR spectrum of 2,7-bis (bromomethyl) -9,9'-dioctylfluorenetriphenylphosphoniumsalt (**4**) (NaCl)

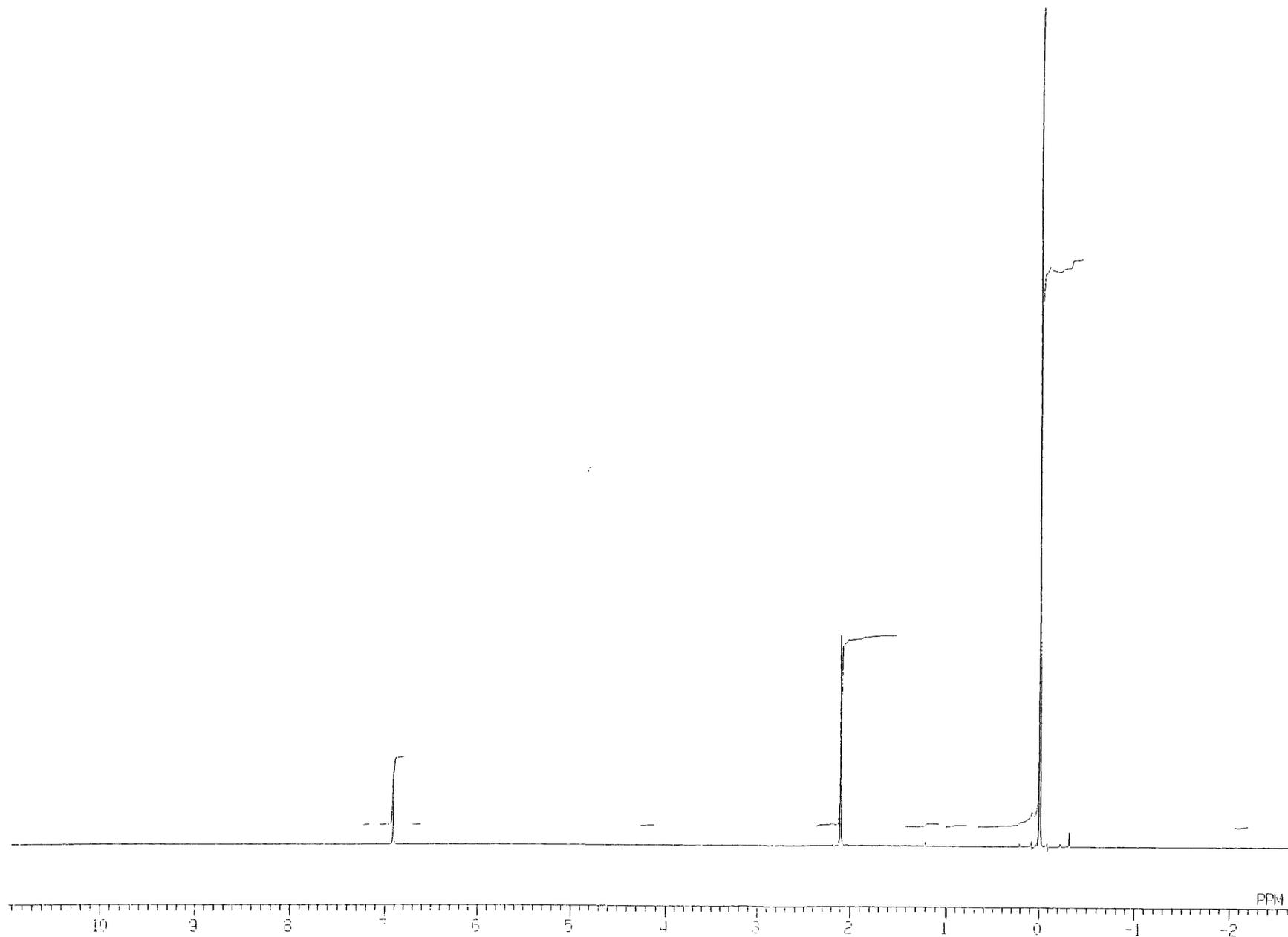


Figure 10.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,5-bis(trimethylsilyl)-*p*-xylene (6) ( $\text{CDCl}_3$ )

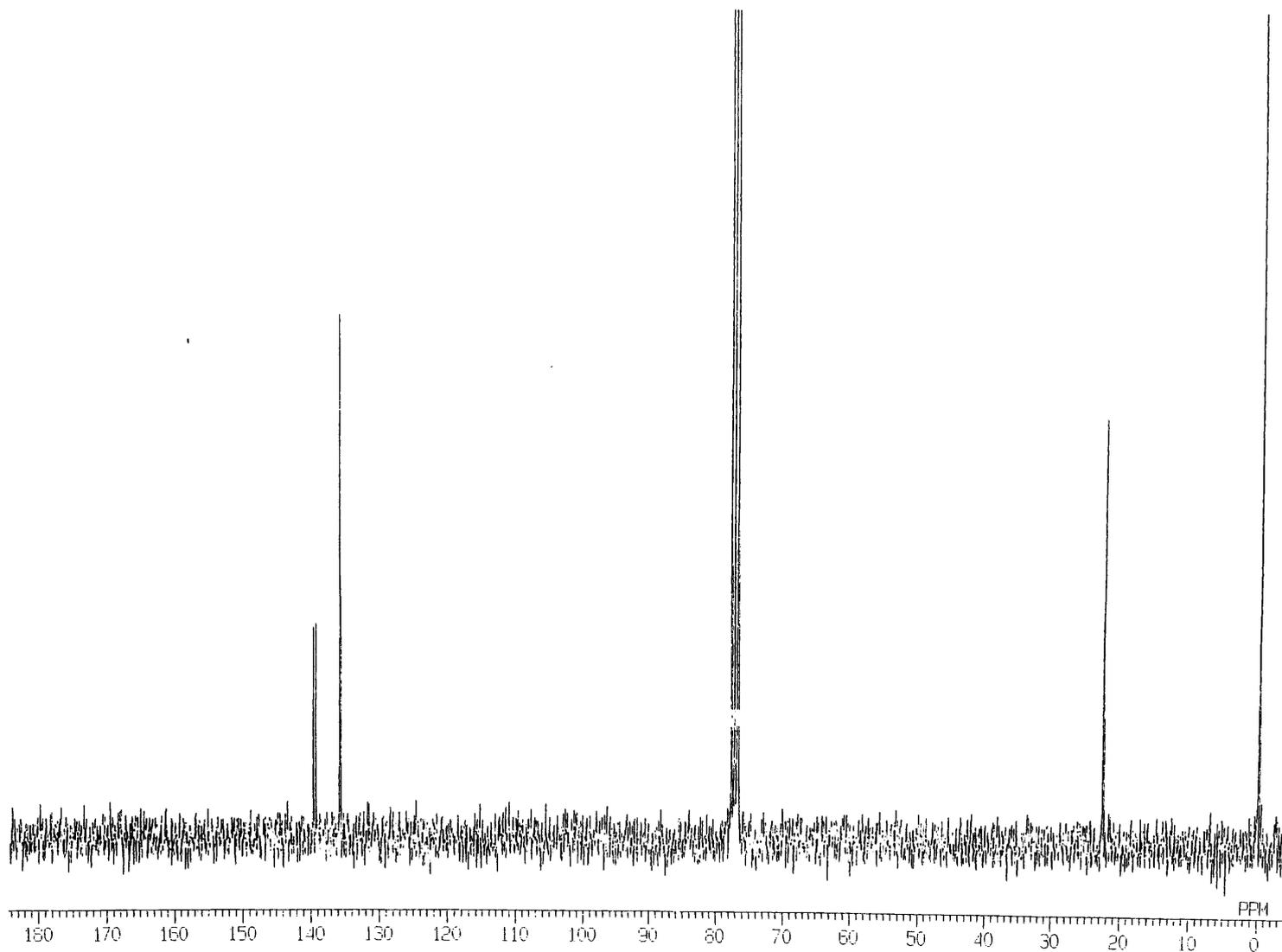


Figure 11.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2,5-bis (trimethylsilyl) -*p*-xylene (6) ( $\text{CDCl}_3$ )

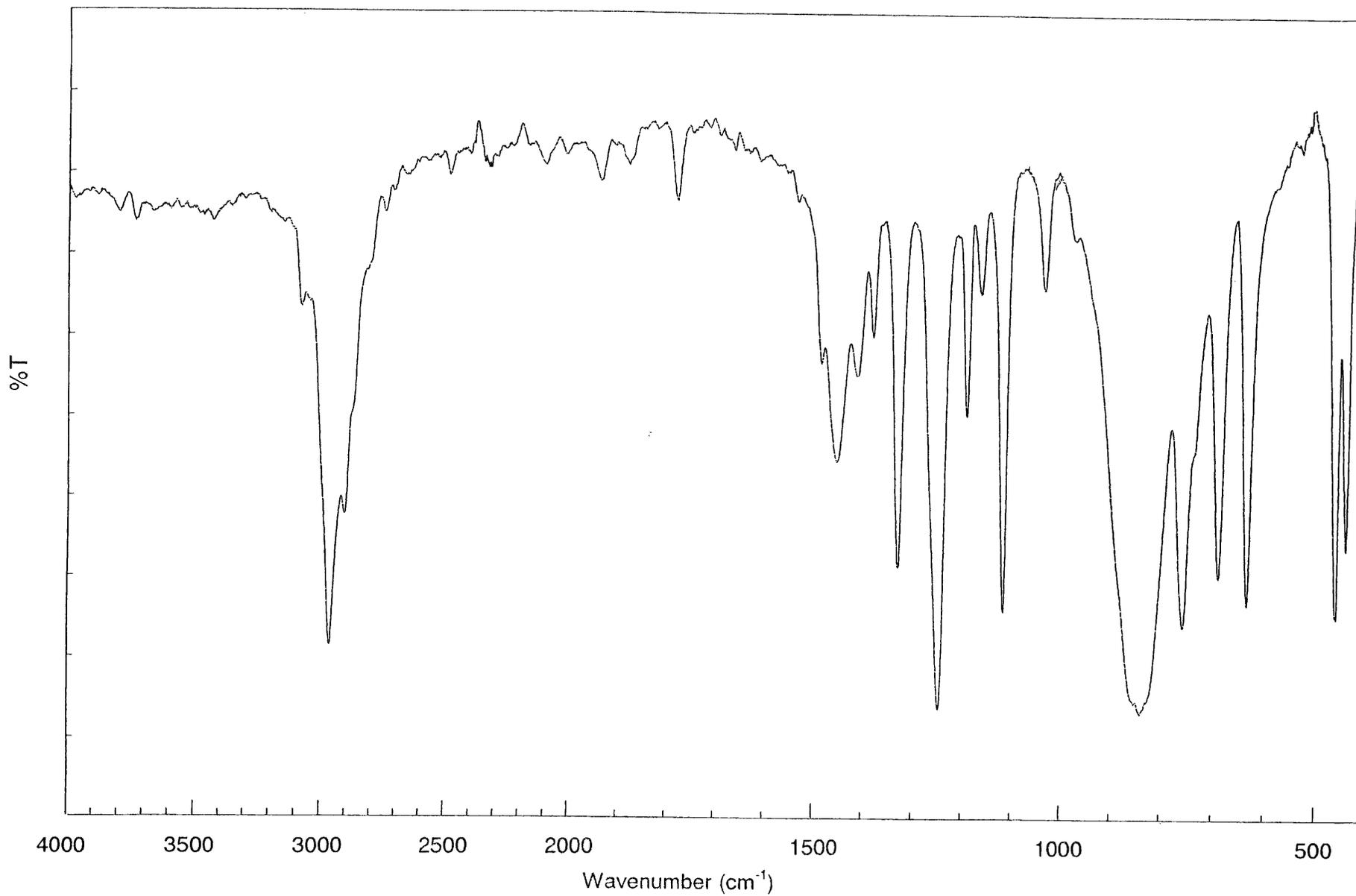


Figure 12. IR spectrum of 2,5-bis (trimethylsilyl) -*p*-xylene (6) (NaCl)

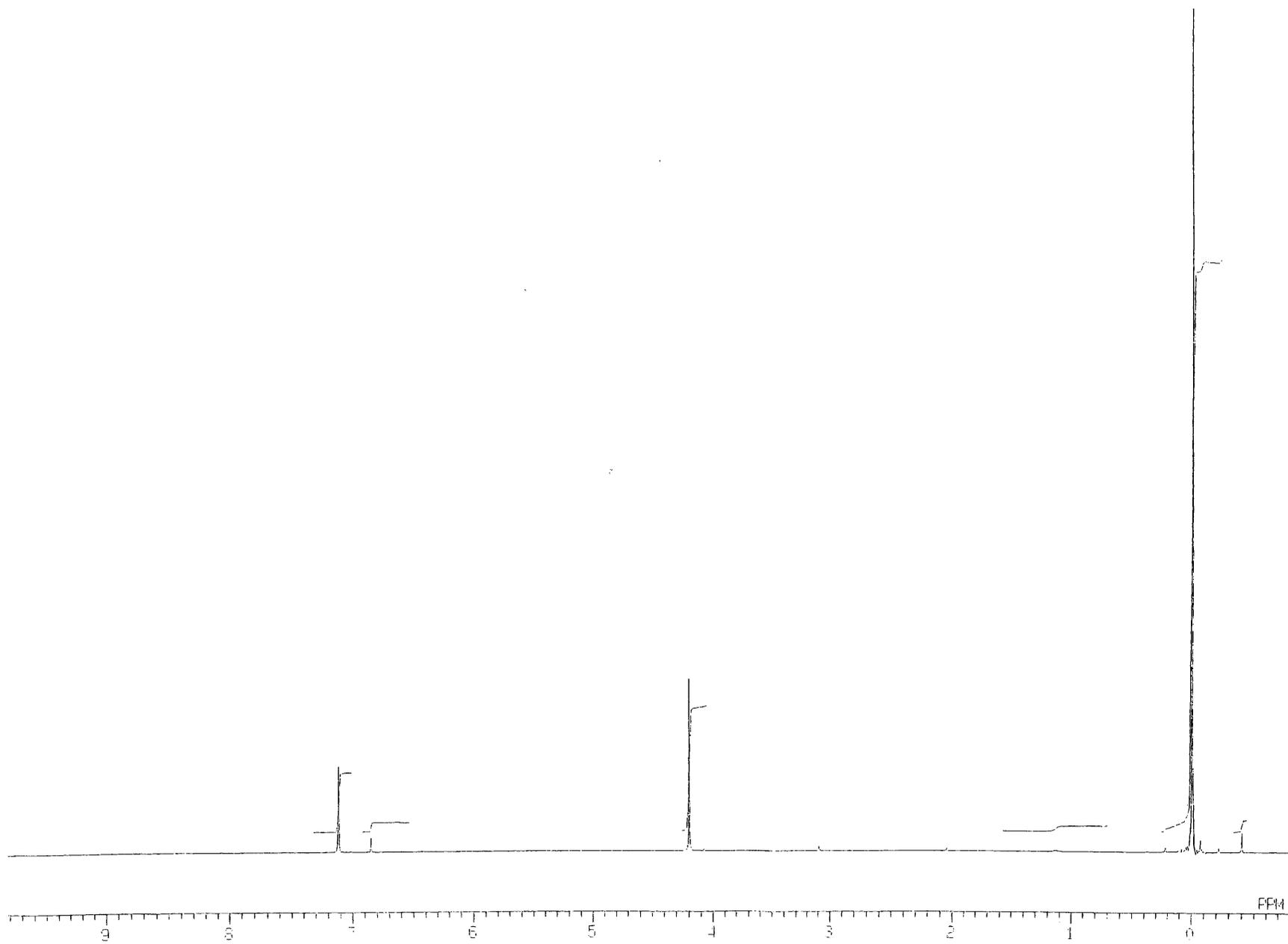


Figure 13.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(bromomethyl)benzene (7) ( $\text{CDCl}_3$ )

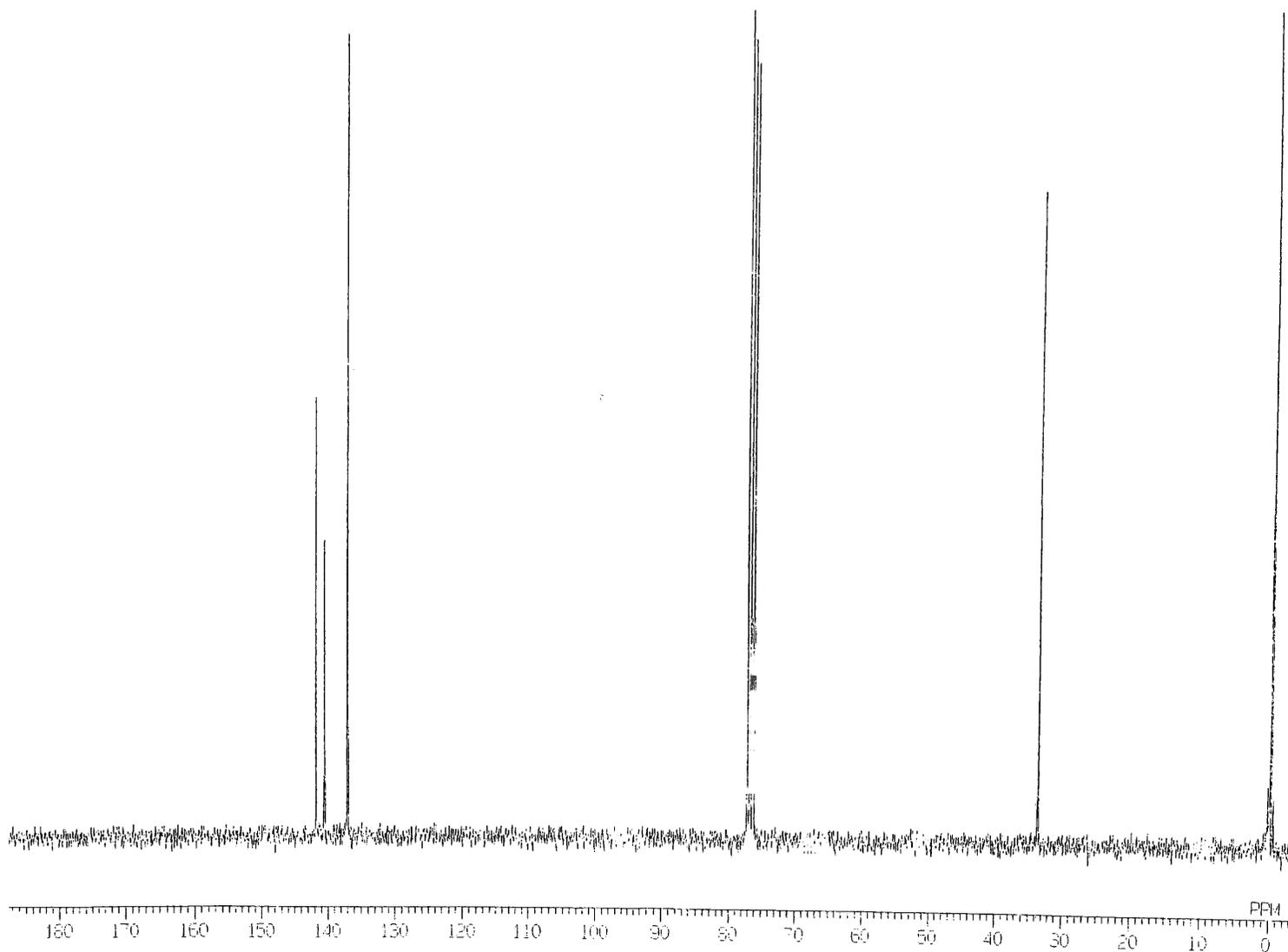


Figure 14.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(bromomethyl)benzene (7) ( $\text{CDCl}_3$ )

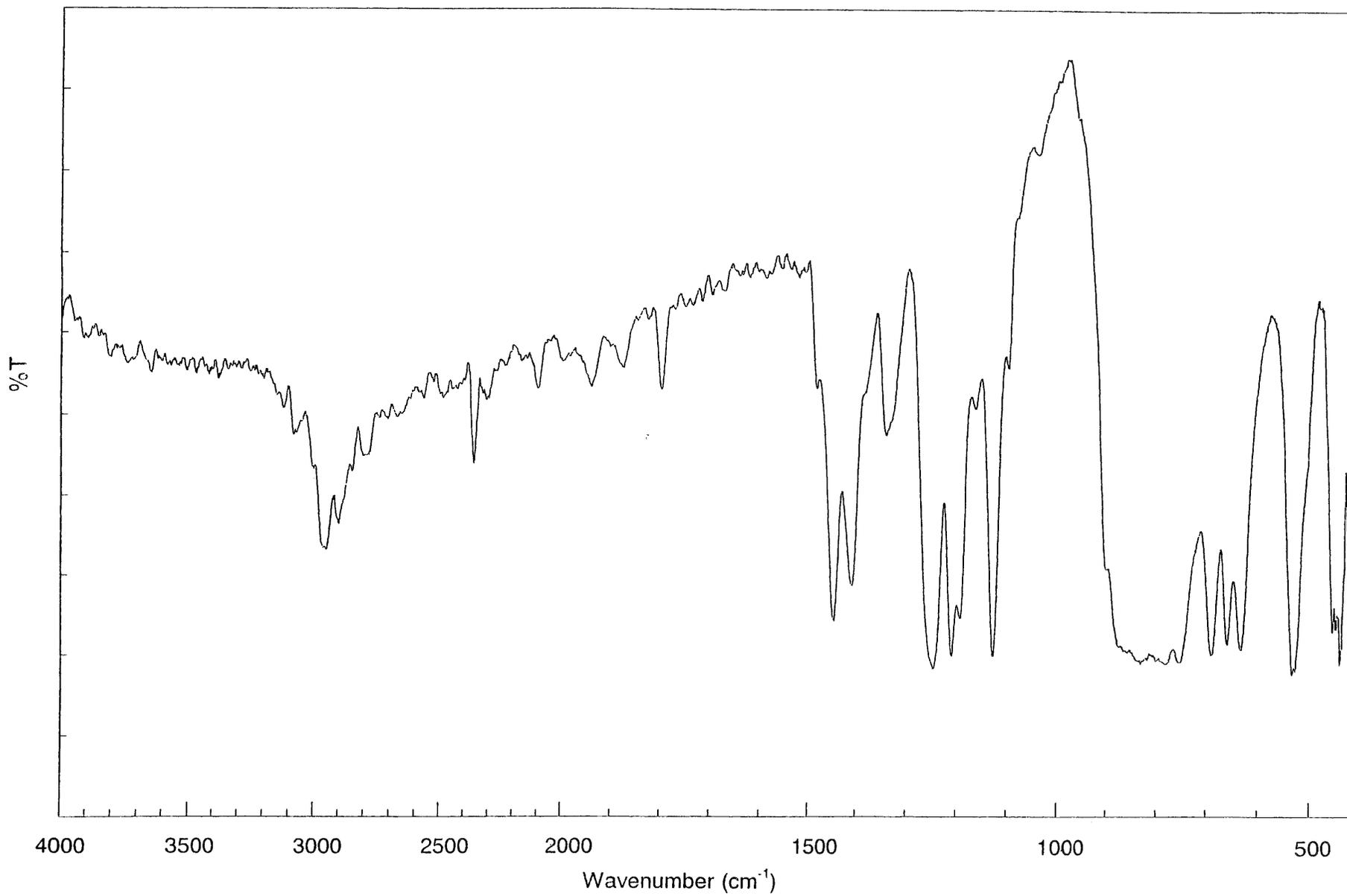


Figure 15. IR spectrum of 2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(bromomethyl)benzene (7) (NaCl)

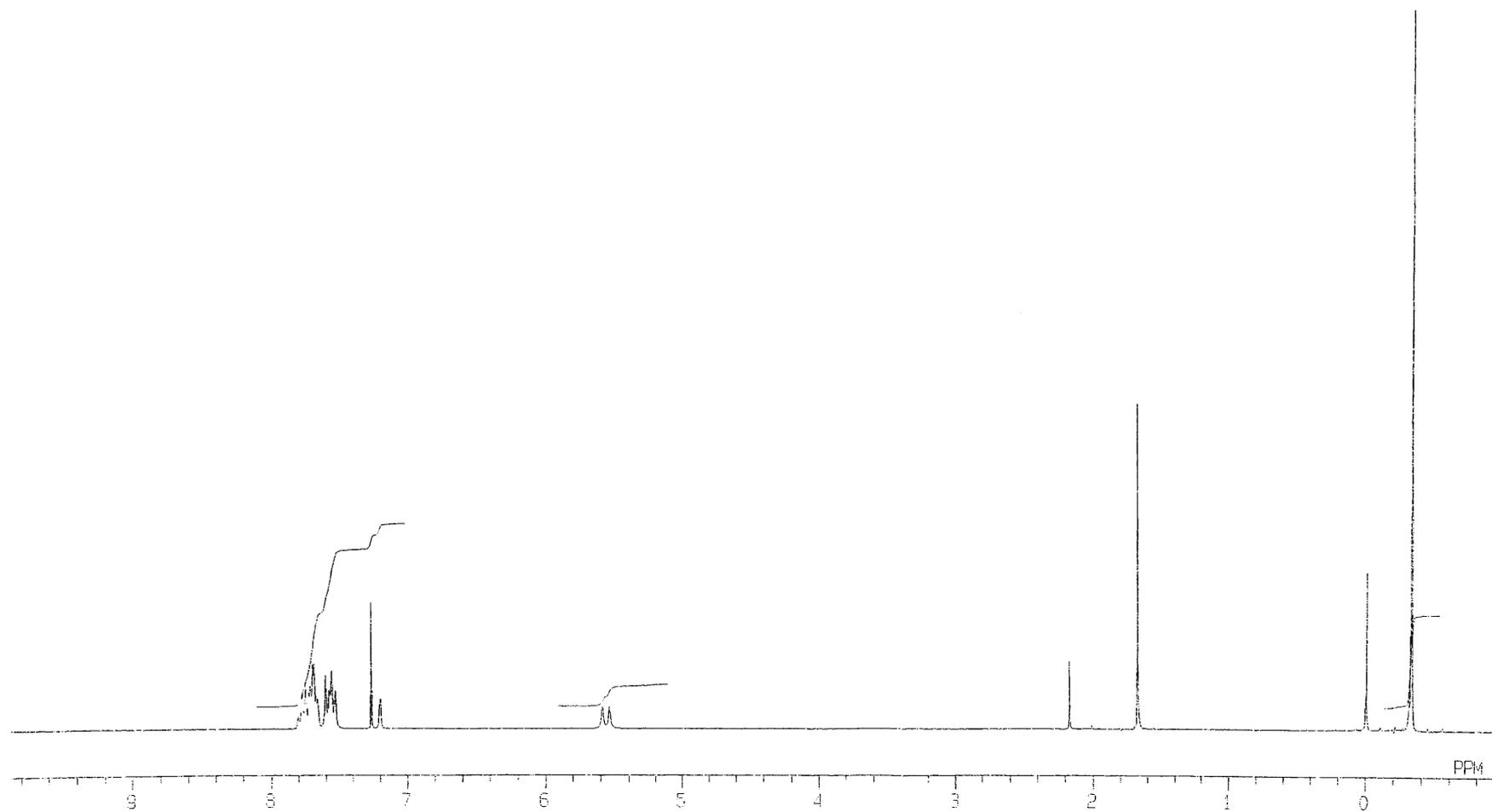


Figure 16.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-xylenebis(triphenylphosphoniumbromide) (**8**) ( $\text{CDCl}_3$ )

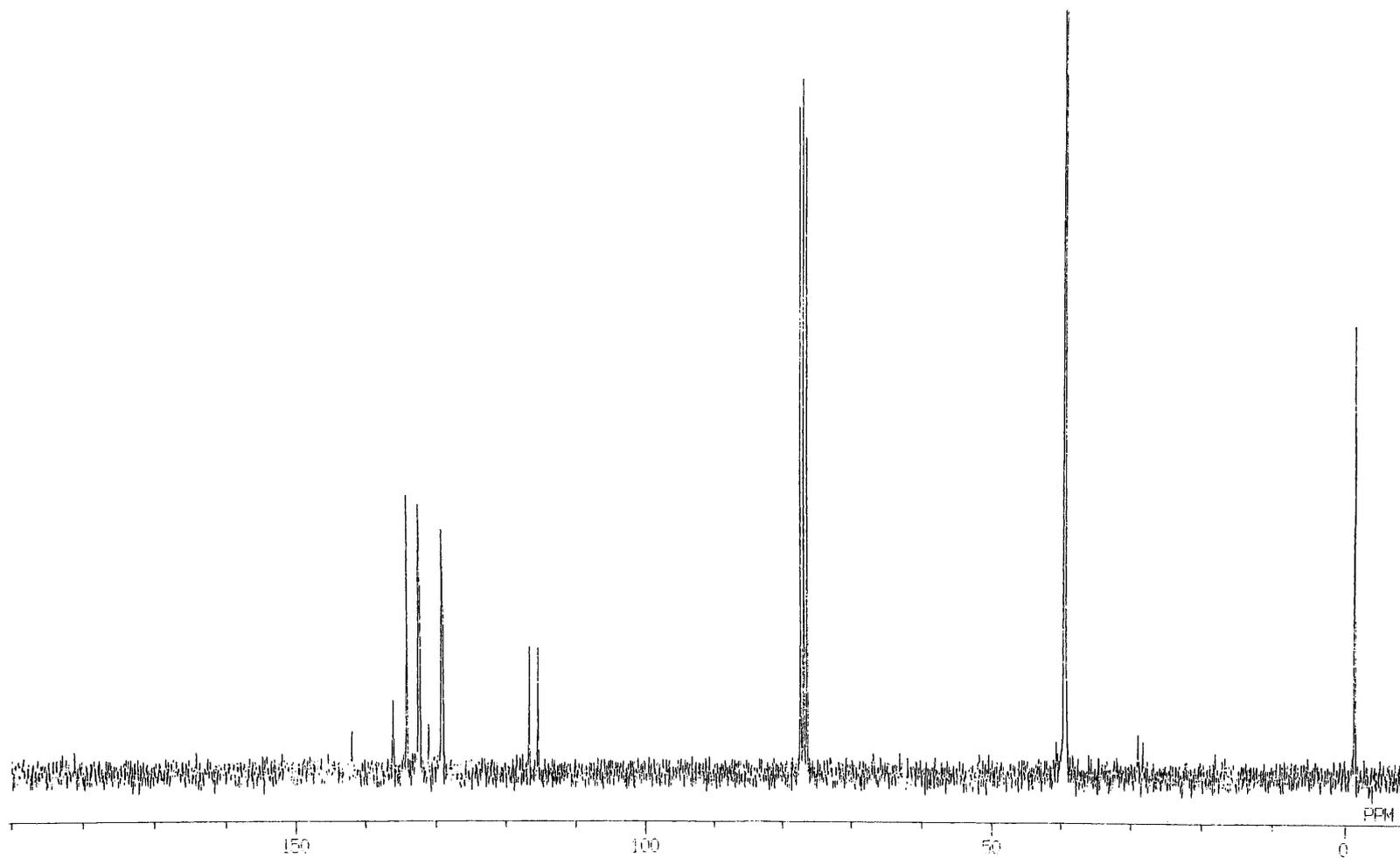


Figure 17.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2,5-bis(trimethylsilyl)-1,4-xylenebis(triphenylphosphoniumbromide) (**8**) ( $\text{CDCl}_3$ )

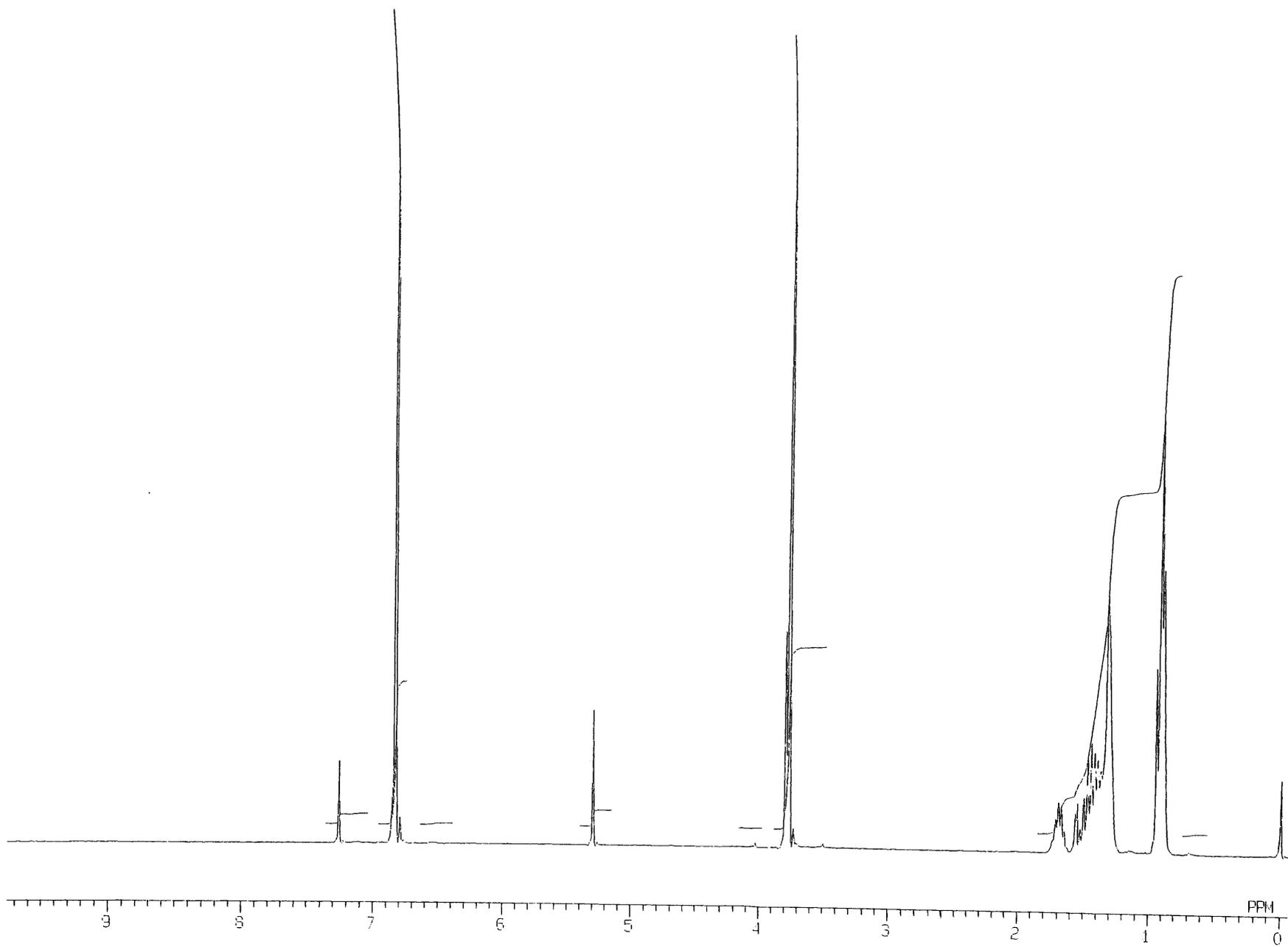


Figure 18.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 4-(2-ethylhexyloxy) anisole (10) ( $\text{CDCl}_3$ )

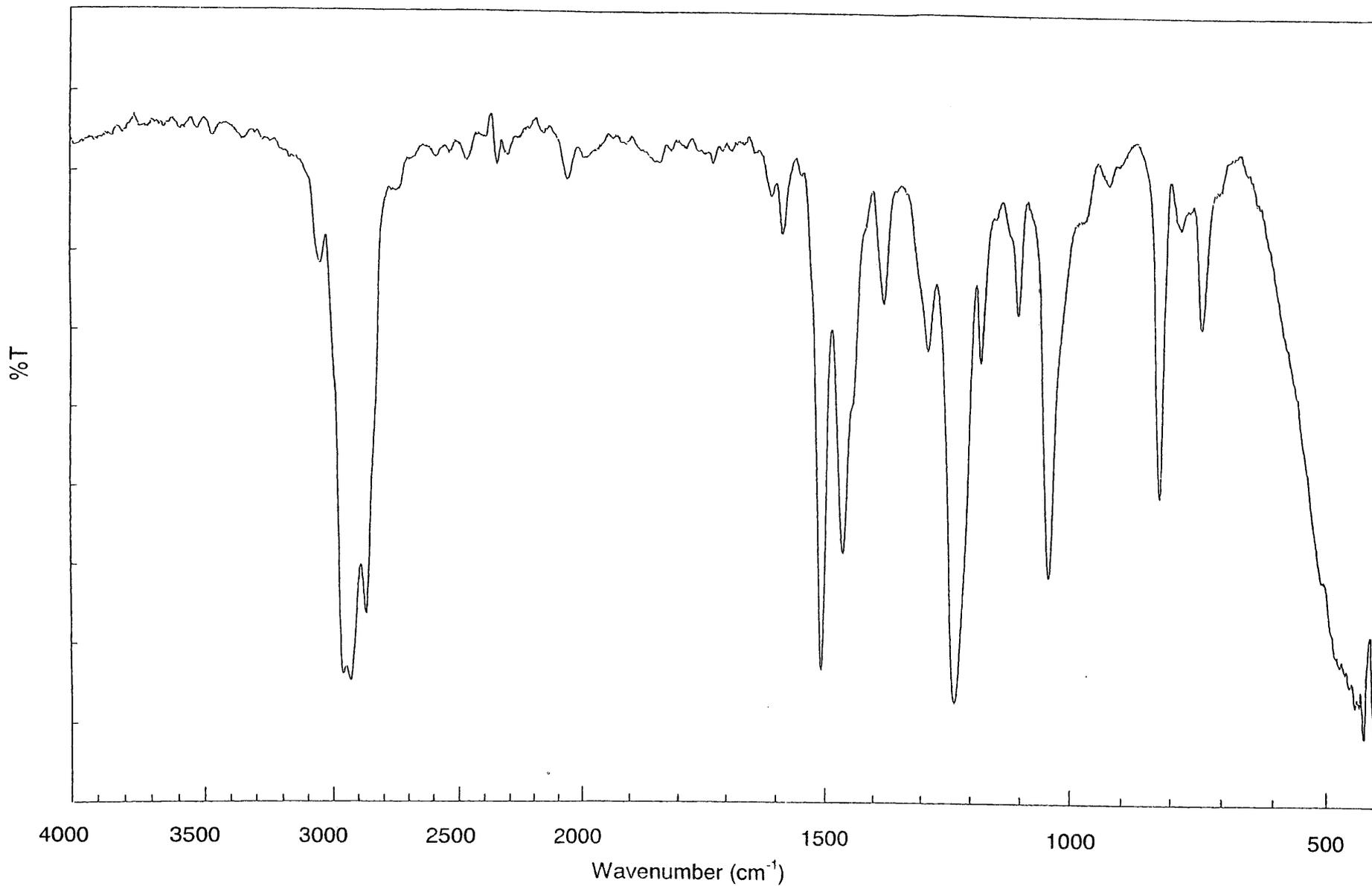


Figure 19. IR spectrum of 4-(2-ethylhexyloxy) anisole (**10**) (NaCl)



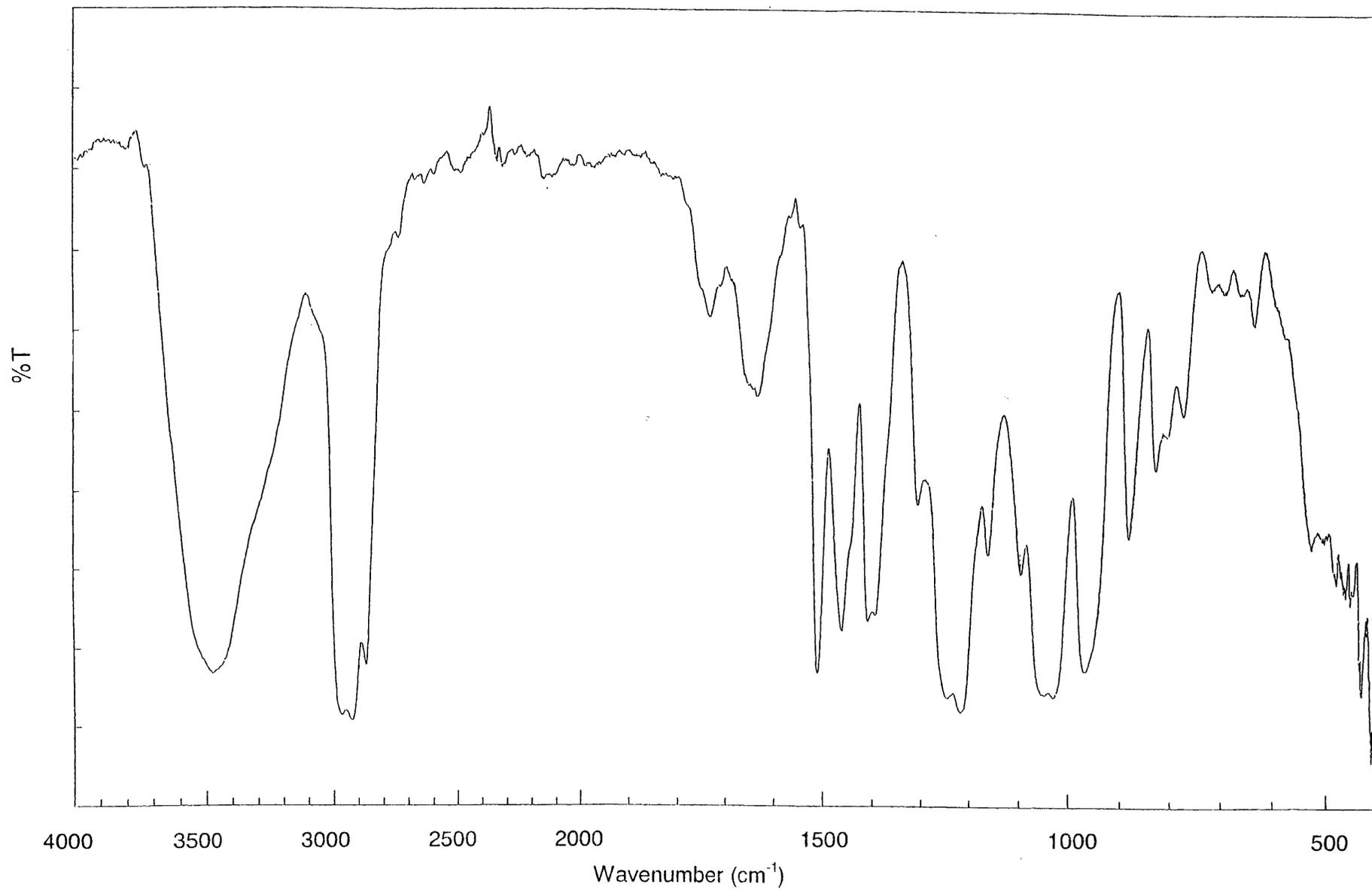


Figure 21. IR spectrum of 1.4-bis(chloromethyl)-2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene (**11**) (NaCl)

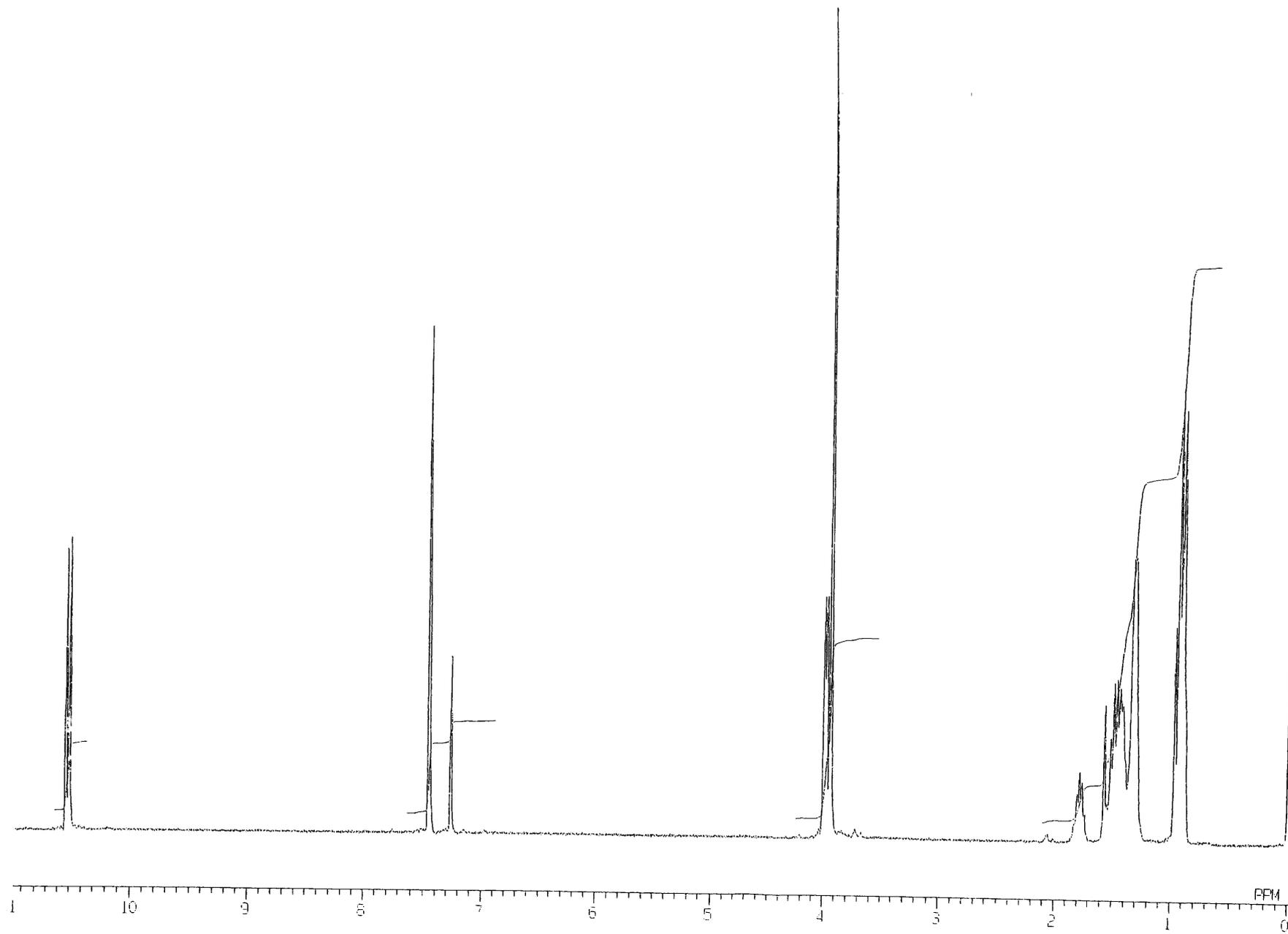


Figure 22. <sup>1</sup>H NMR spectrum of 2-(2-Ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde (**12**) (CDCl<sub>3</sub>)

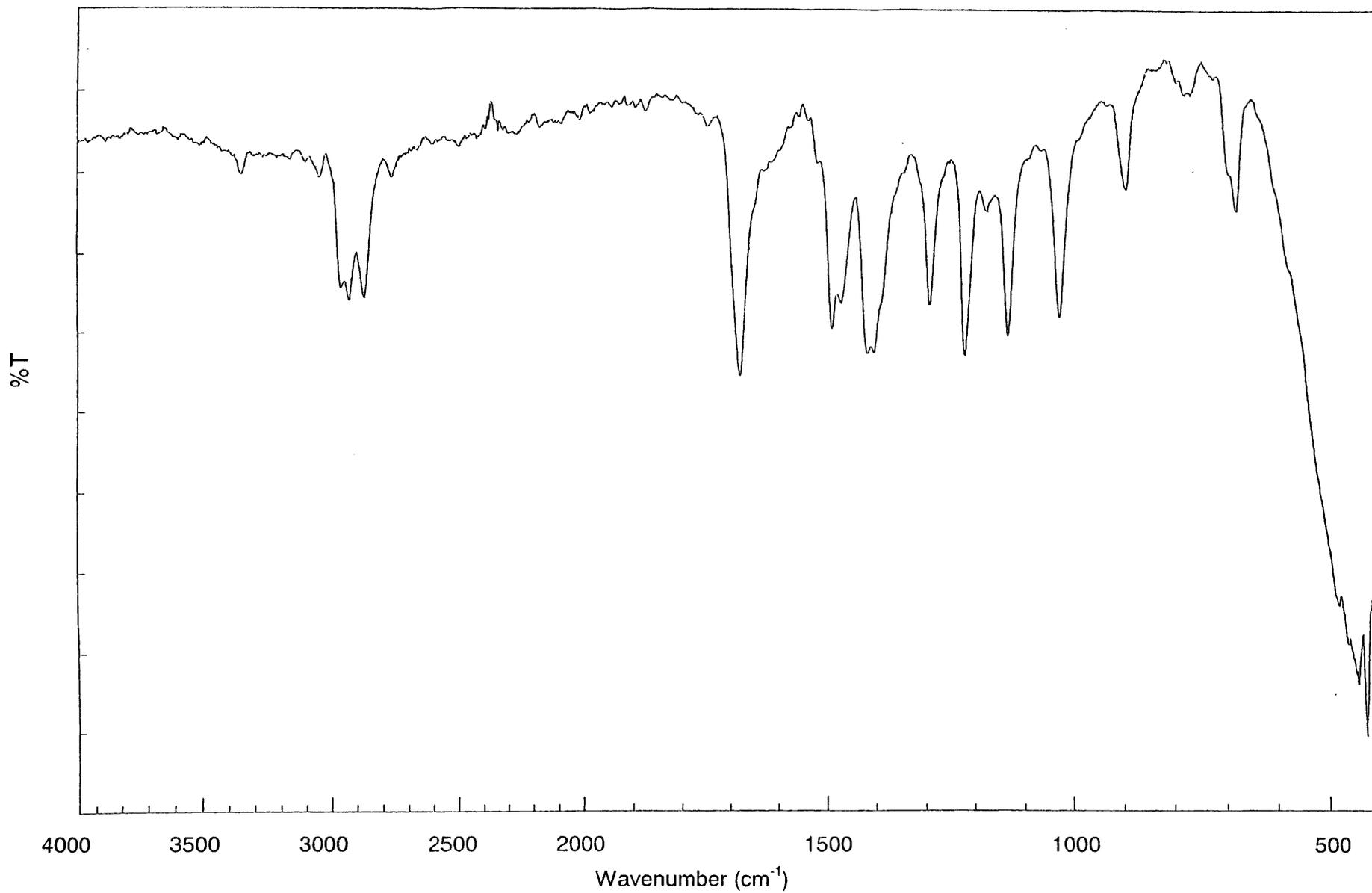


Figure 23. IR spectrum of 2-(2-Ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-dicarbaldehyde (**12**) (KBr)

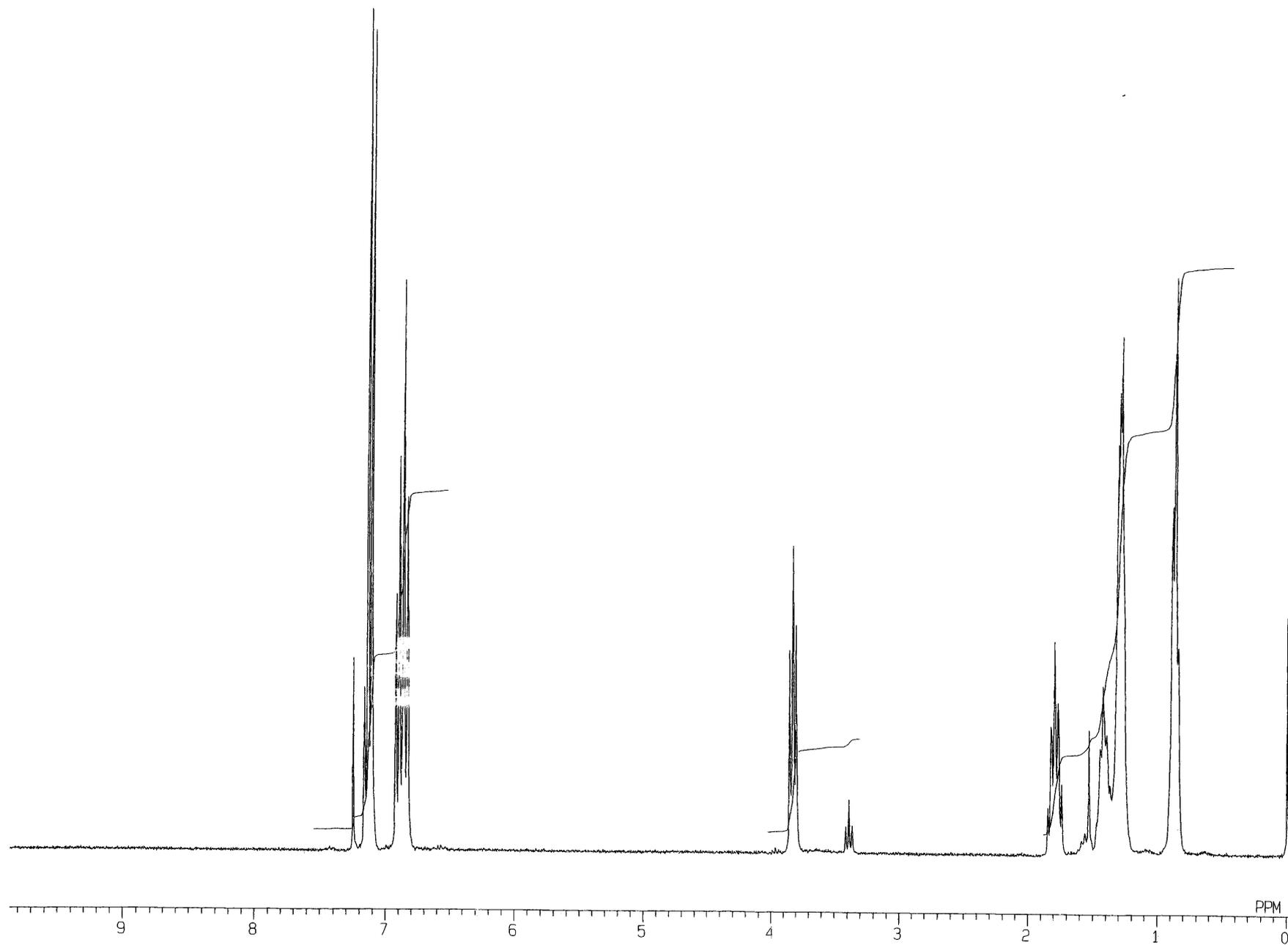


Figure 24.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 10-n-hexylphenothiazine (**13**) ( $\text{CDCl}_3$ )

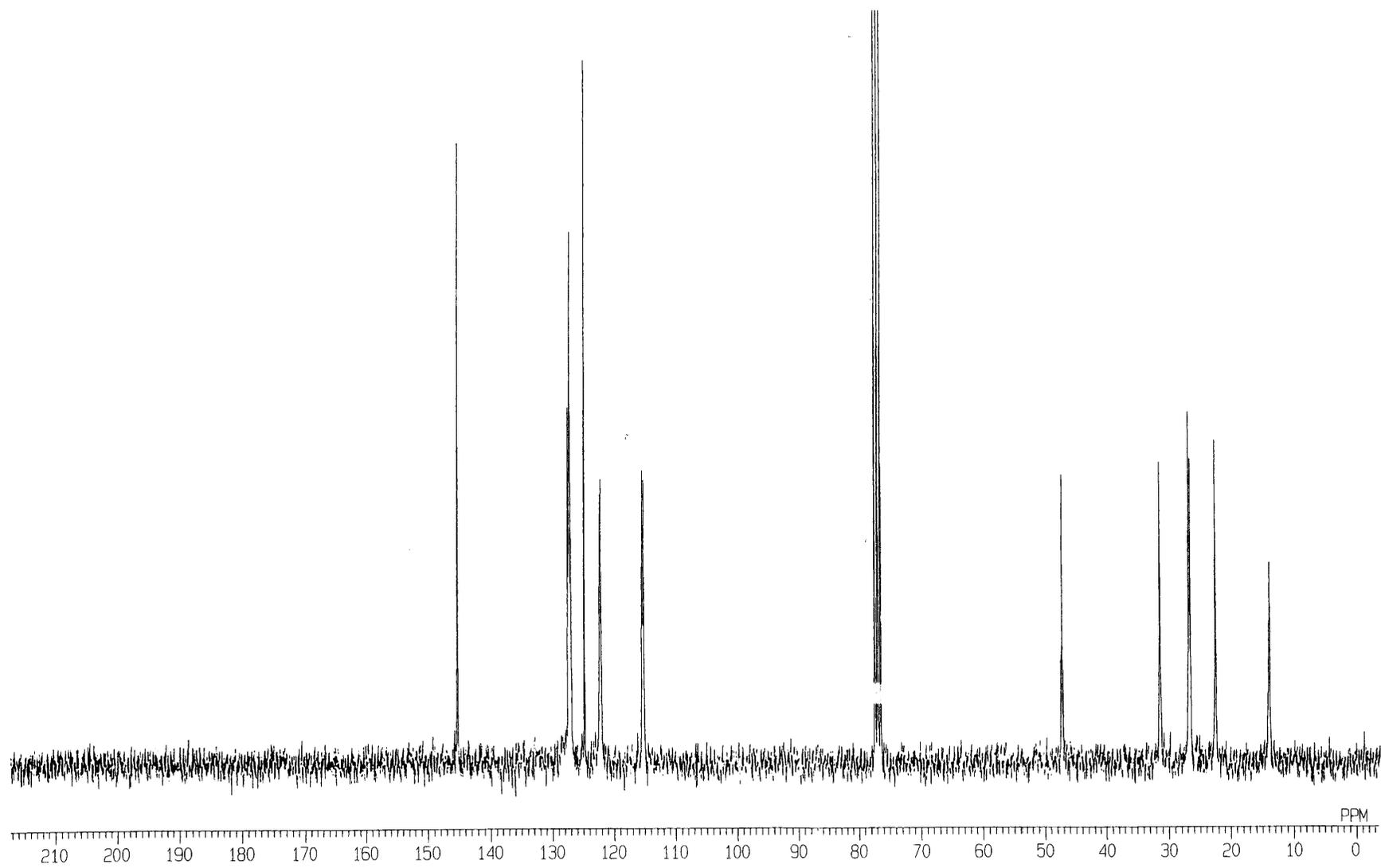


Figure 25.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 10-n-hexylphenothiazine (**13**) ( $\text{CDCl}_3$ )

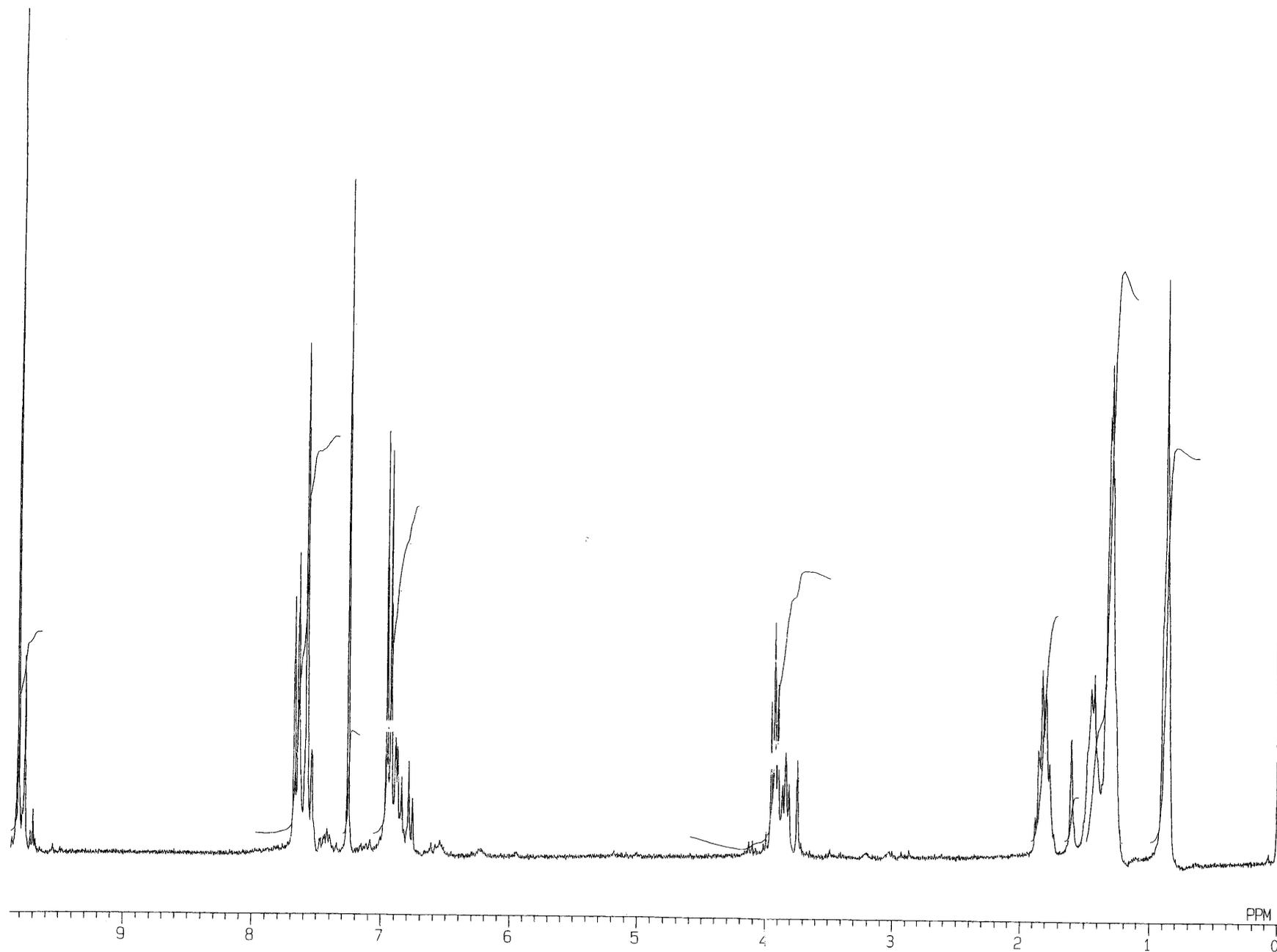


Figure 26.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 10-n-hexylphenothiazine-3,7-dicarbaldehyde (**14**) ( $\text{CDCl}_3$ )

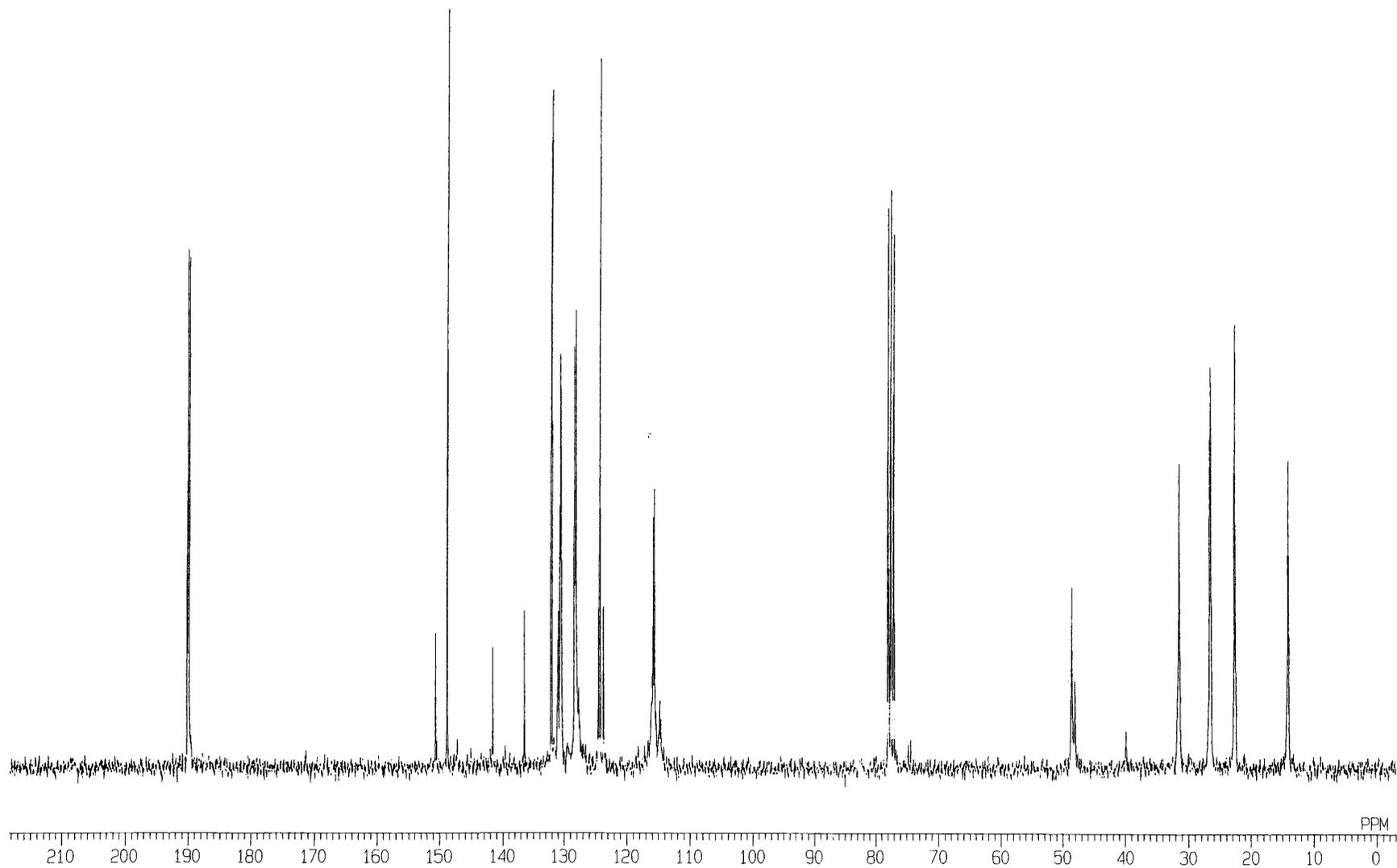


Figure 27.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 10-n-hexylphenothiazine-3,7-dicarbaldehyde (**14**) ( $\text{CDCl}_3$ )

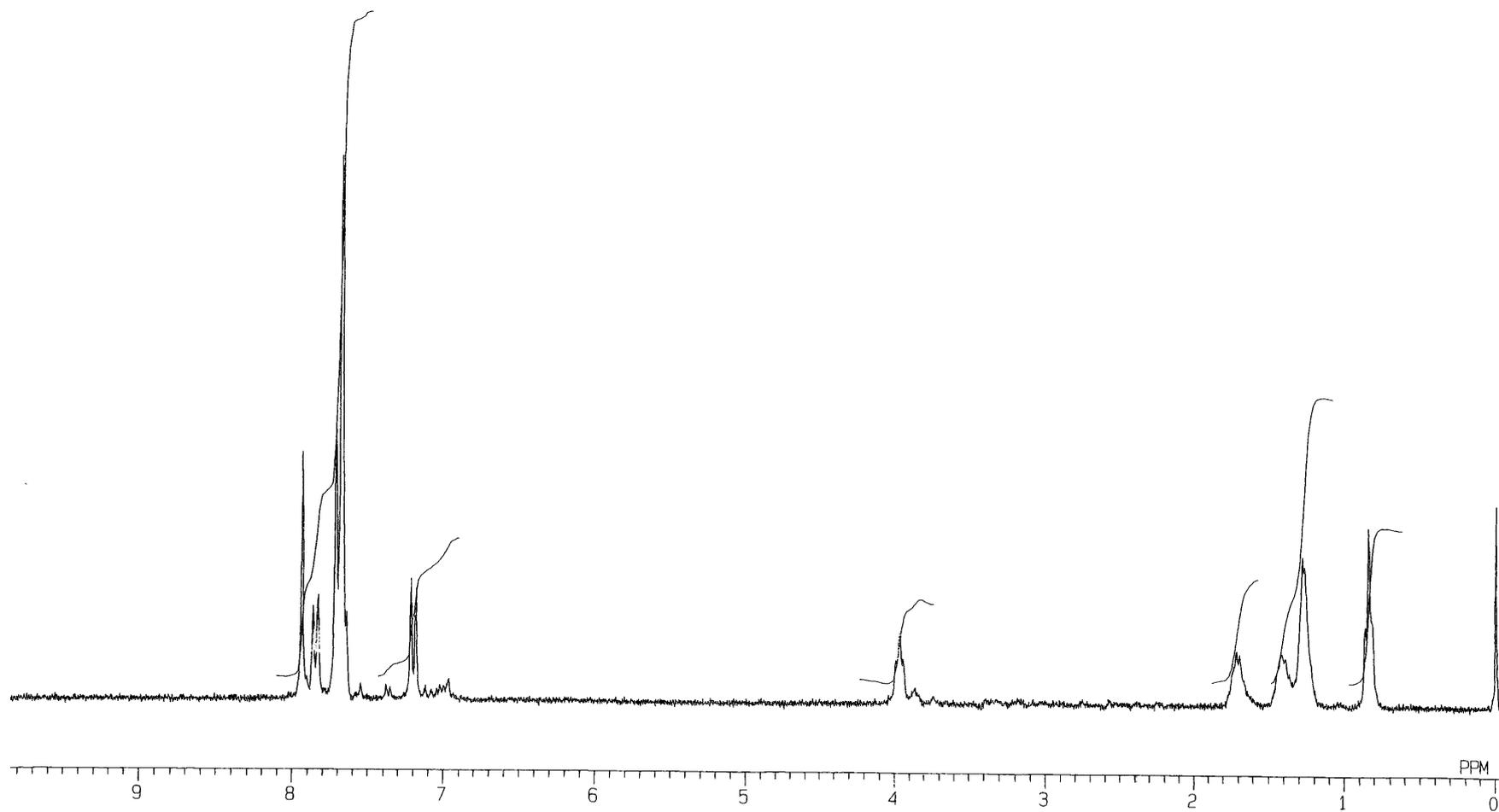


Figure 28.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 3,7-Bis(2-(4'-bromophenyl)-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine (**15**) ( $\text{CDCl}_3$ )

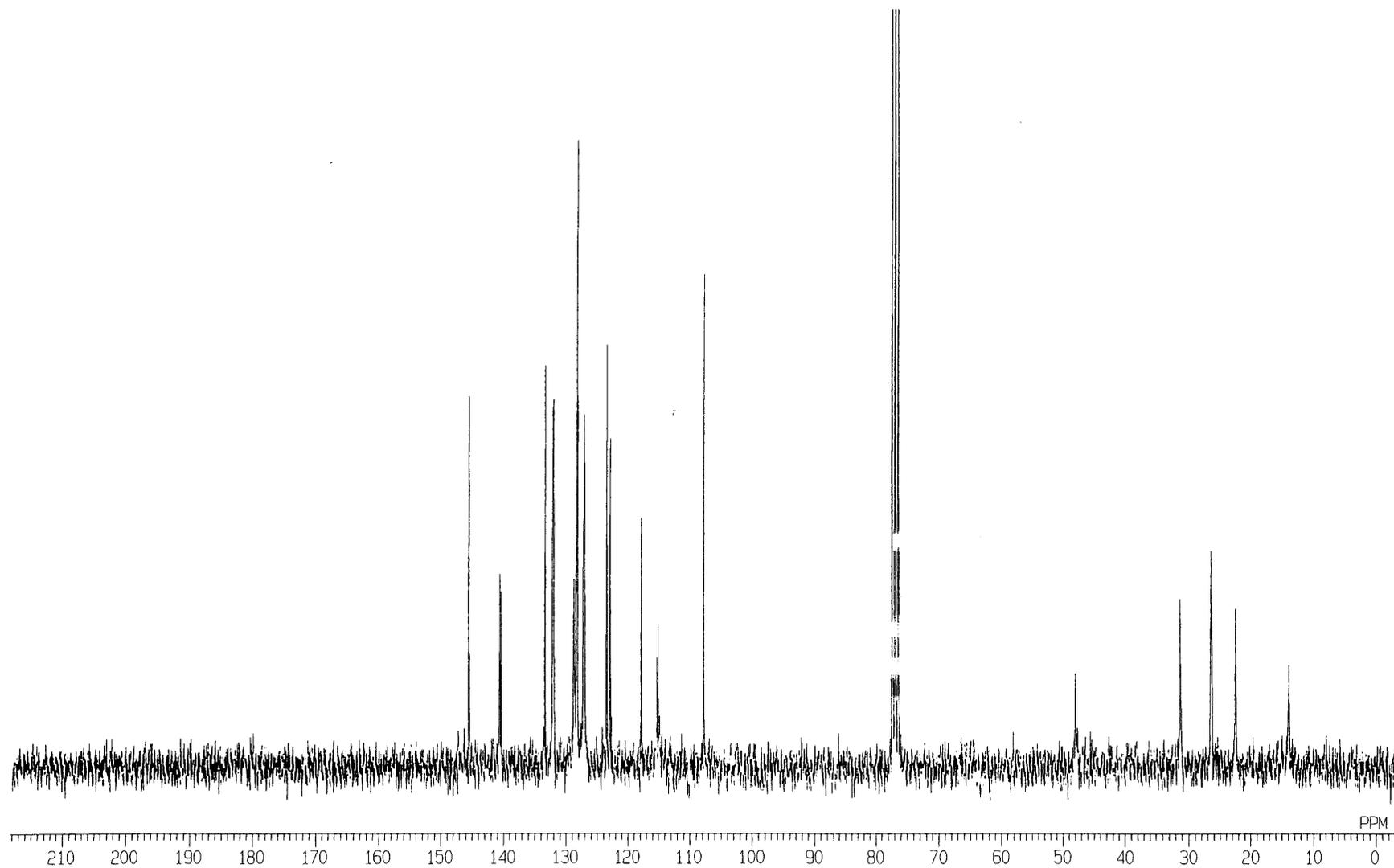


Figure 29.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 3,7-Bis(2-(4'-bromophenyl)-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine (**15**) ( $\text{CDCl}_3$ )

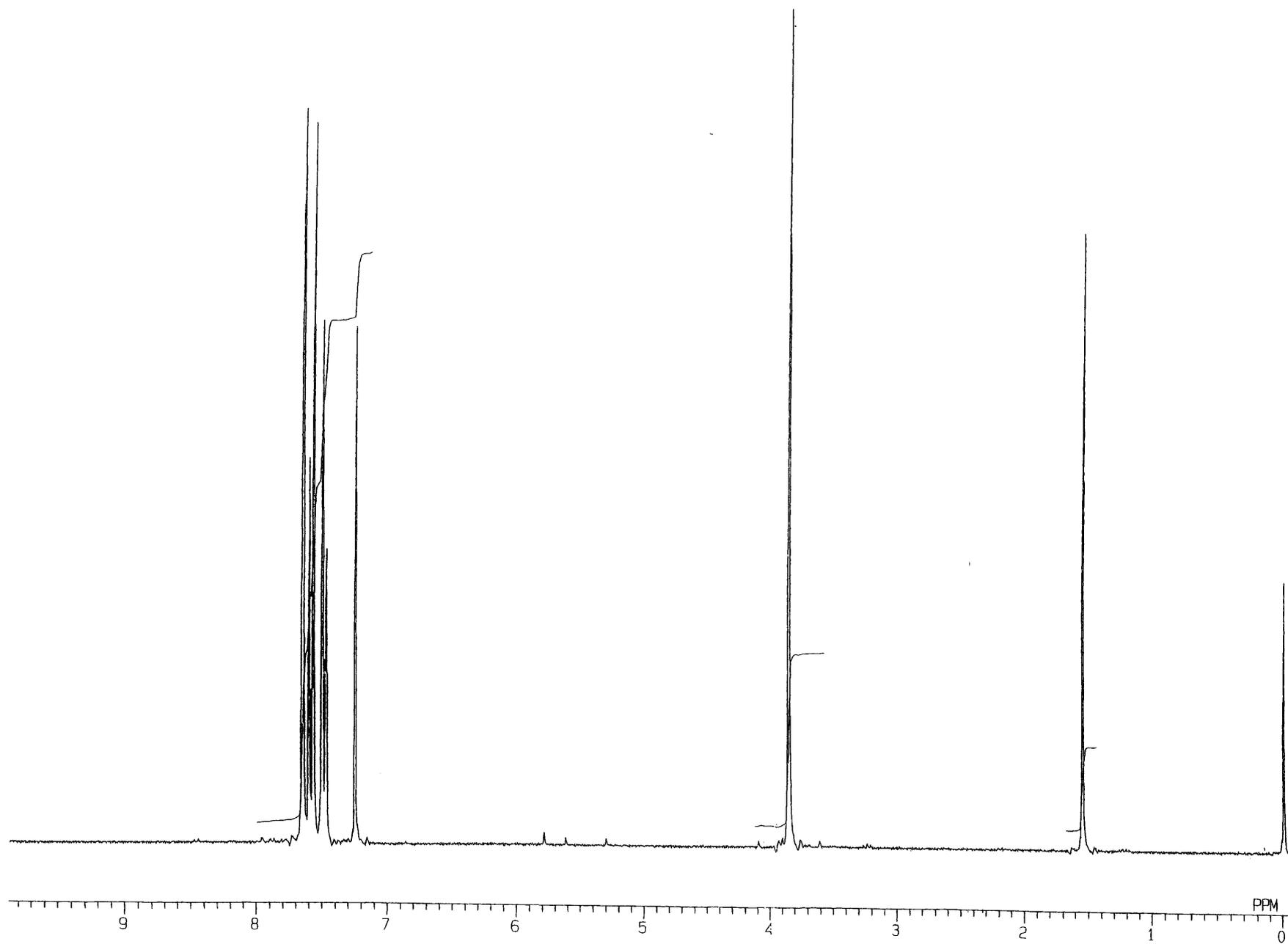


Figure30.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,7-dibromofluorene (**16**) ( $\text{CDCl}_3$ )

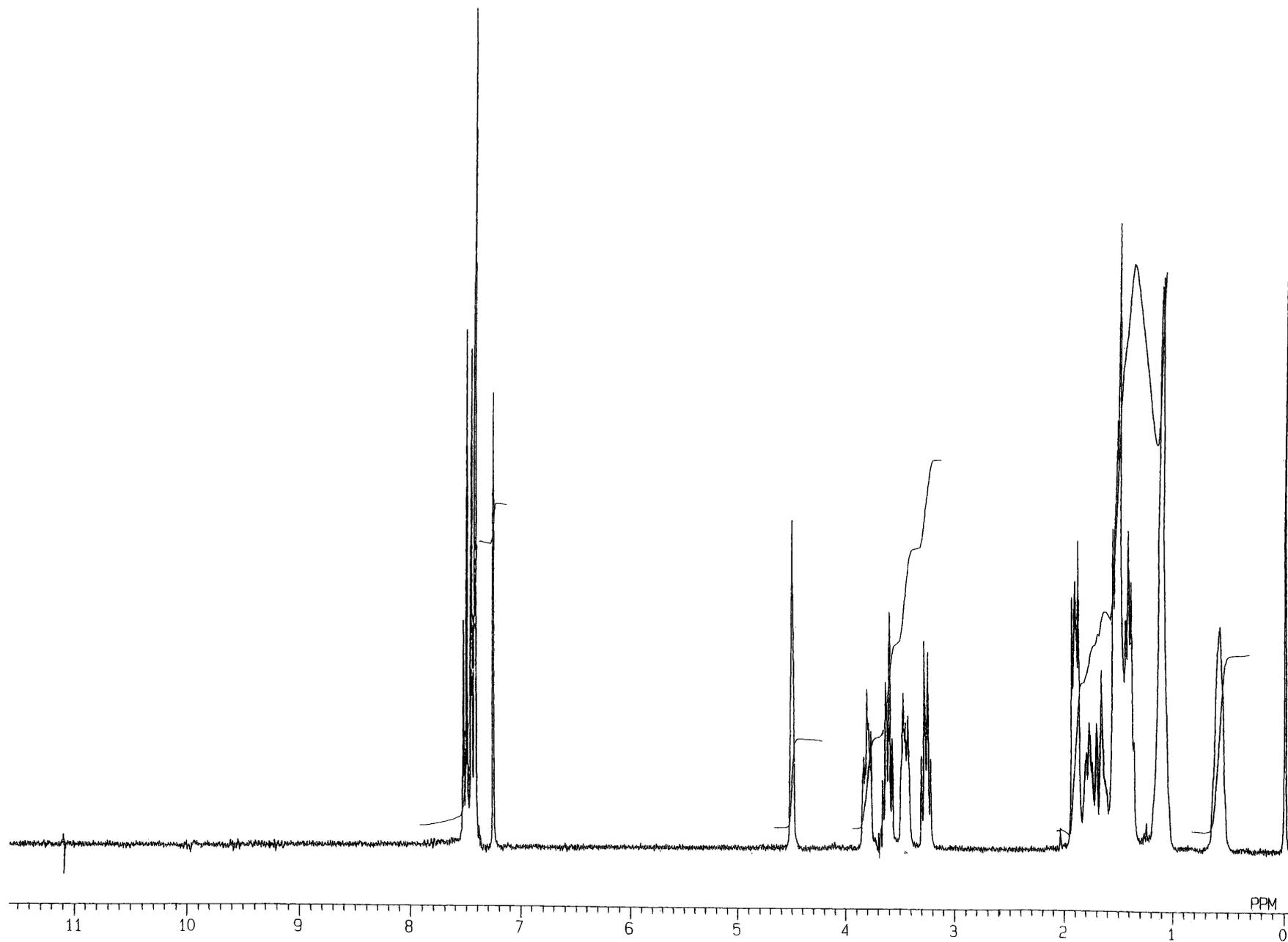


Figure 31.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl]fluorene (17) ( $\text{CDCl}_3$ )

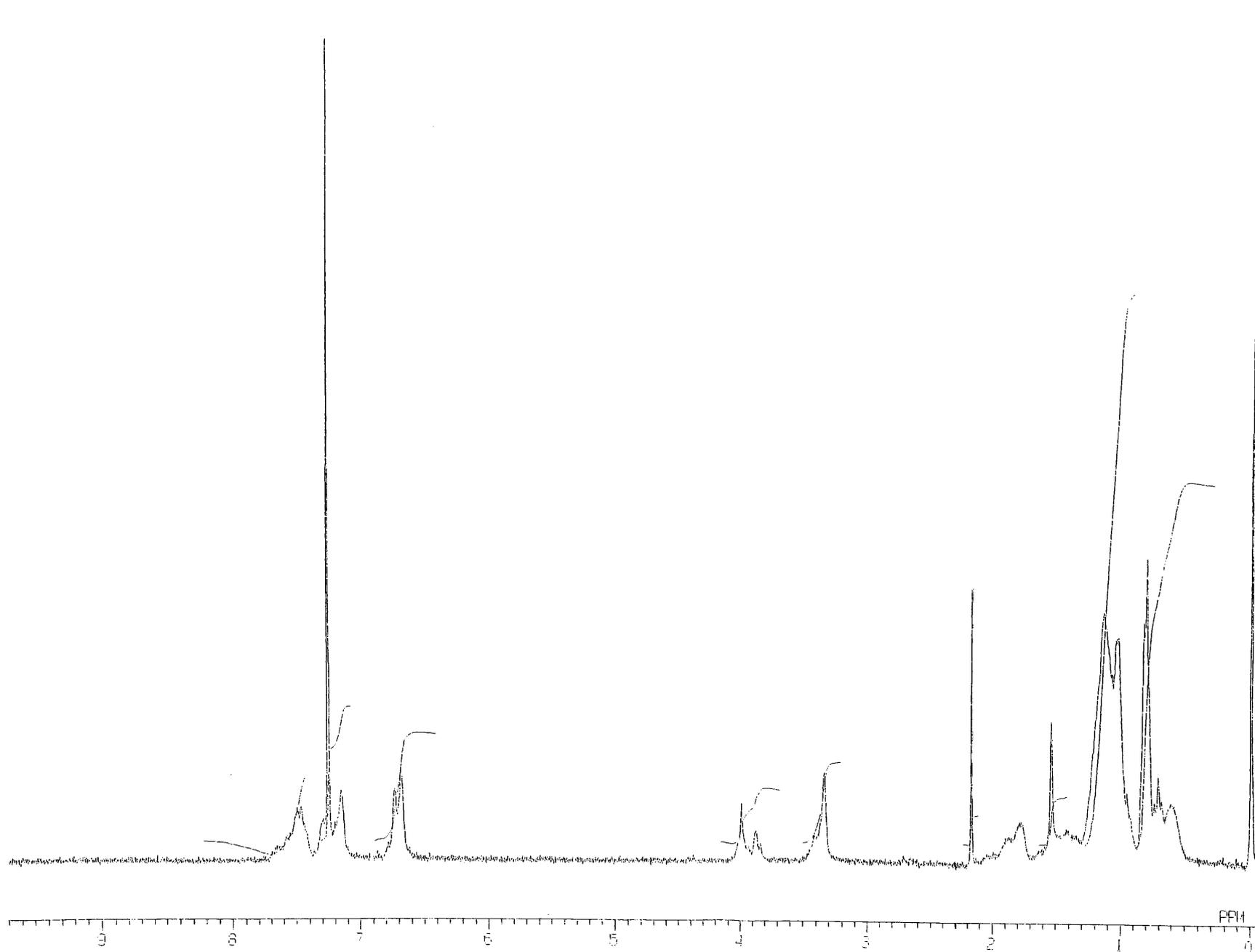


Figure 32.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diylvinylene)-*alt*-(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-diylvinylene) (**18**) ( $\text{CDCl}_3$ )



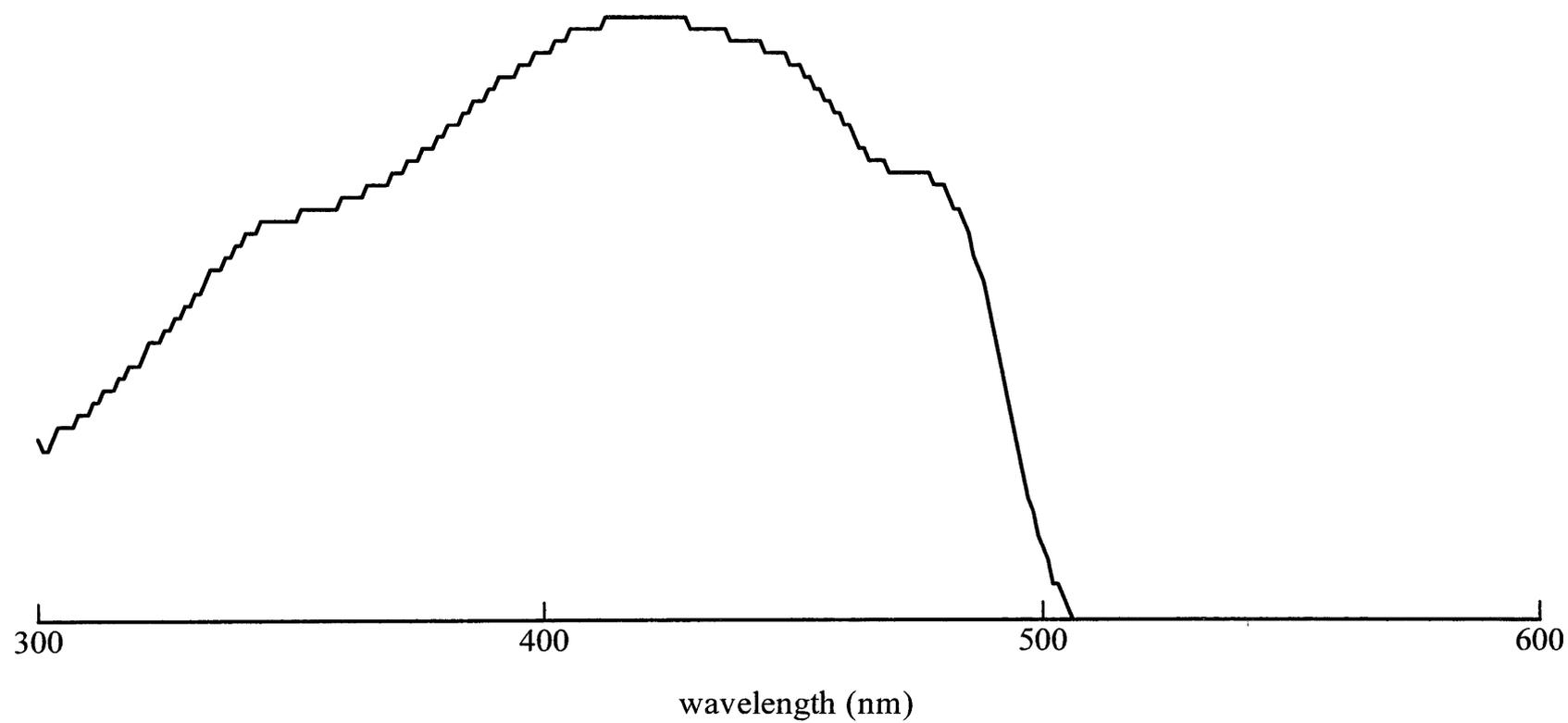


Figure 34. UV-vis spectrum of poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diylvinylene)-*alt*-(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-diylvinylene) (**18**) (THF)

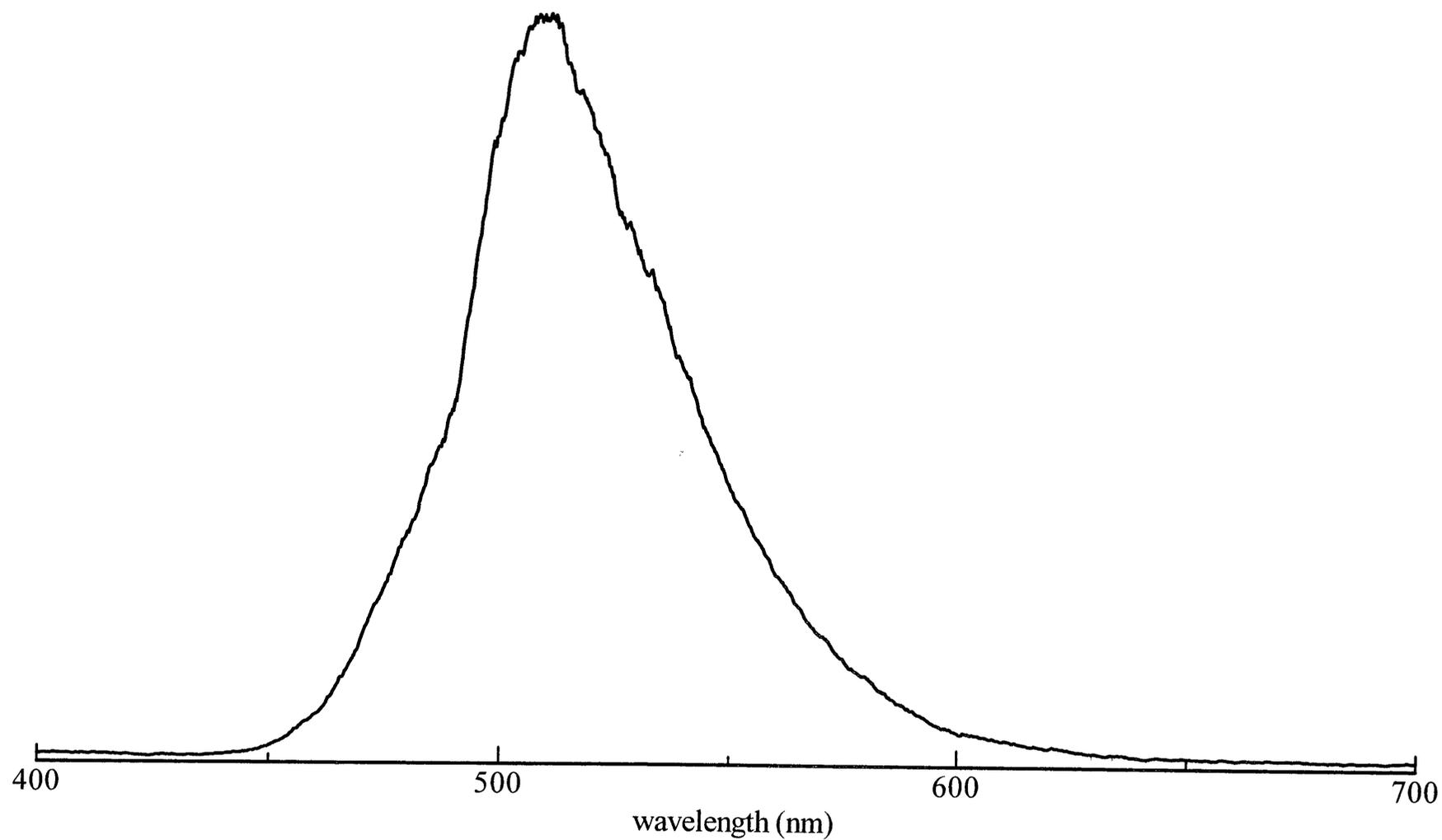


Figure 35. PL spectrum of poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diylvinylene)-*alt*-(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxybenzene-1,4-diylvinylene) (**18**) (THF)

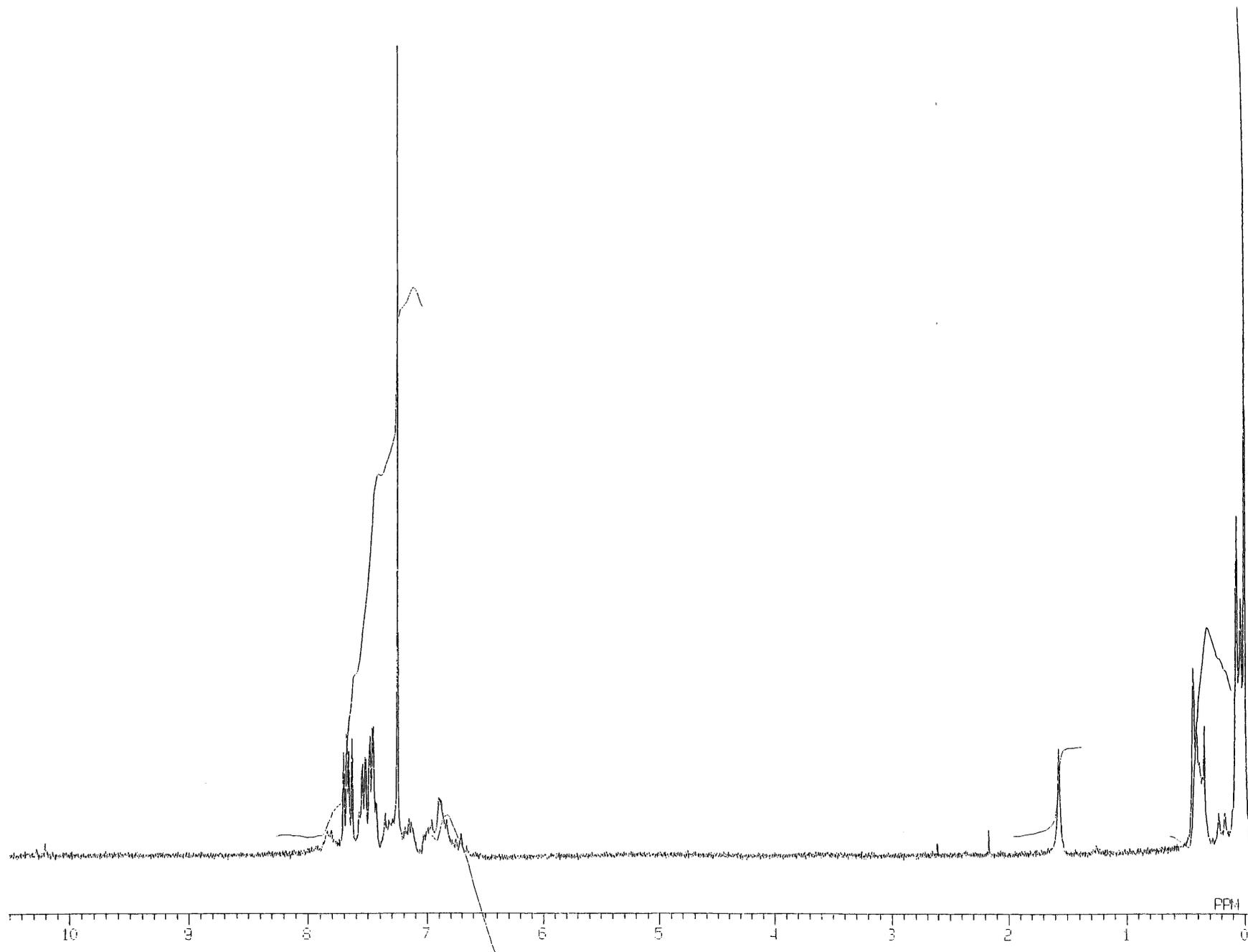


Figure 36.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly[*o*-phenylenevinylene-*alt*-2,5-bis-(trimethylsilyl)-*p*-phenylenevinylene] (**20**) ( $\text{CDCl}_3$ )

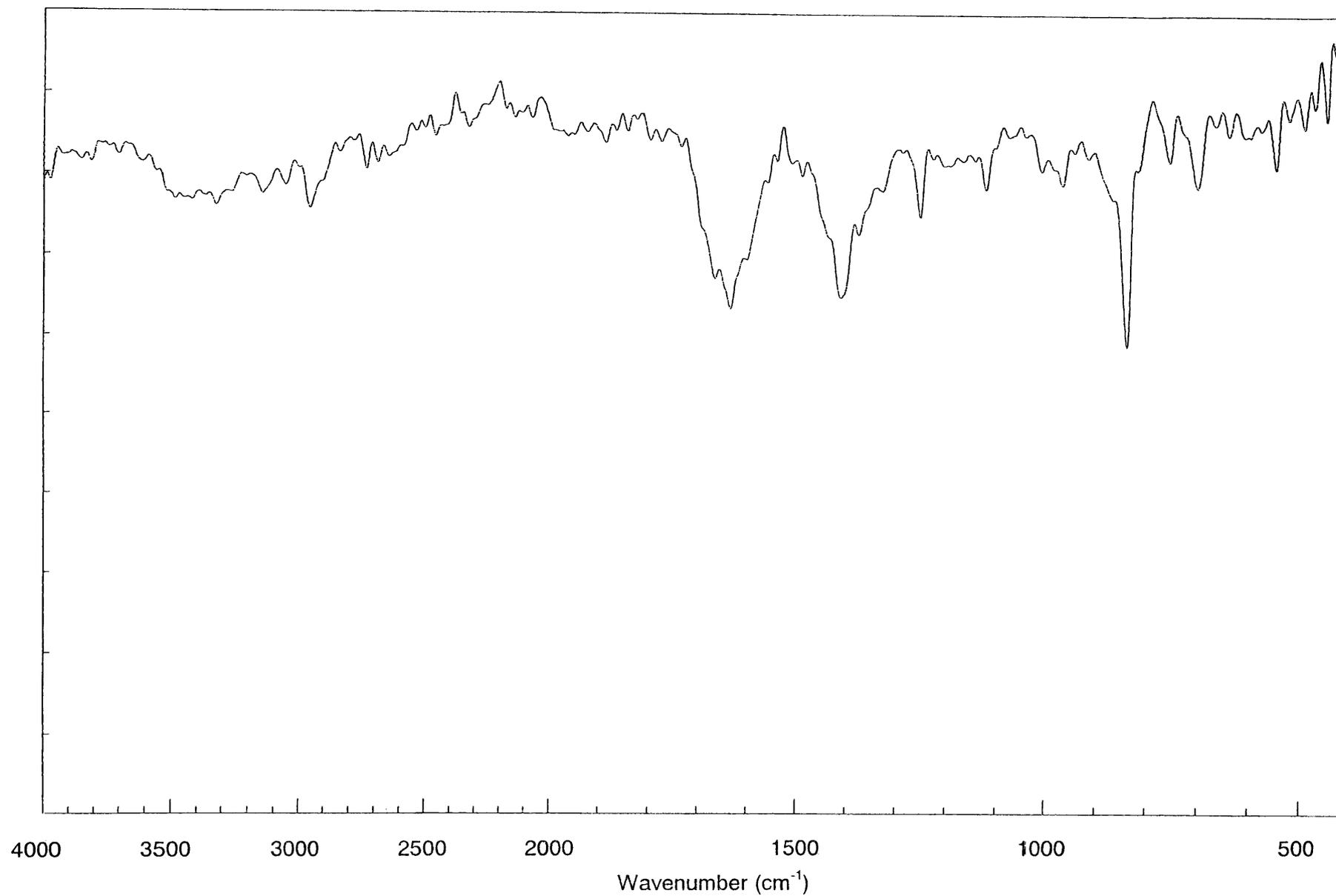


Figure 37. IR spectrum of poly[o-phenylenevinylene-*alt*-2,5-bis-(trimethylsilyl)-*p*-phenylenevinylene] (**20**) (KBr)

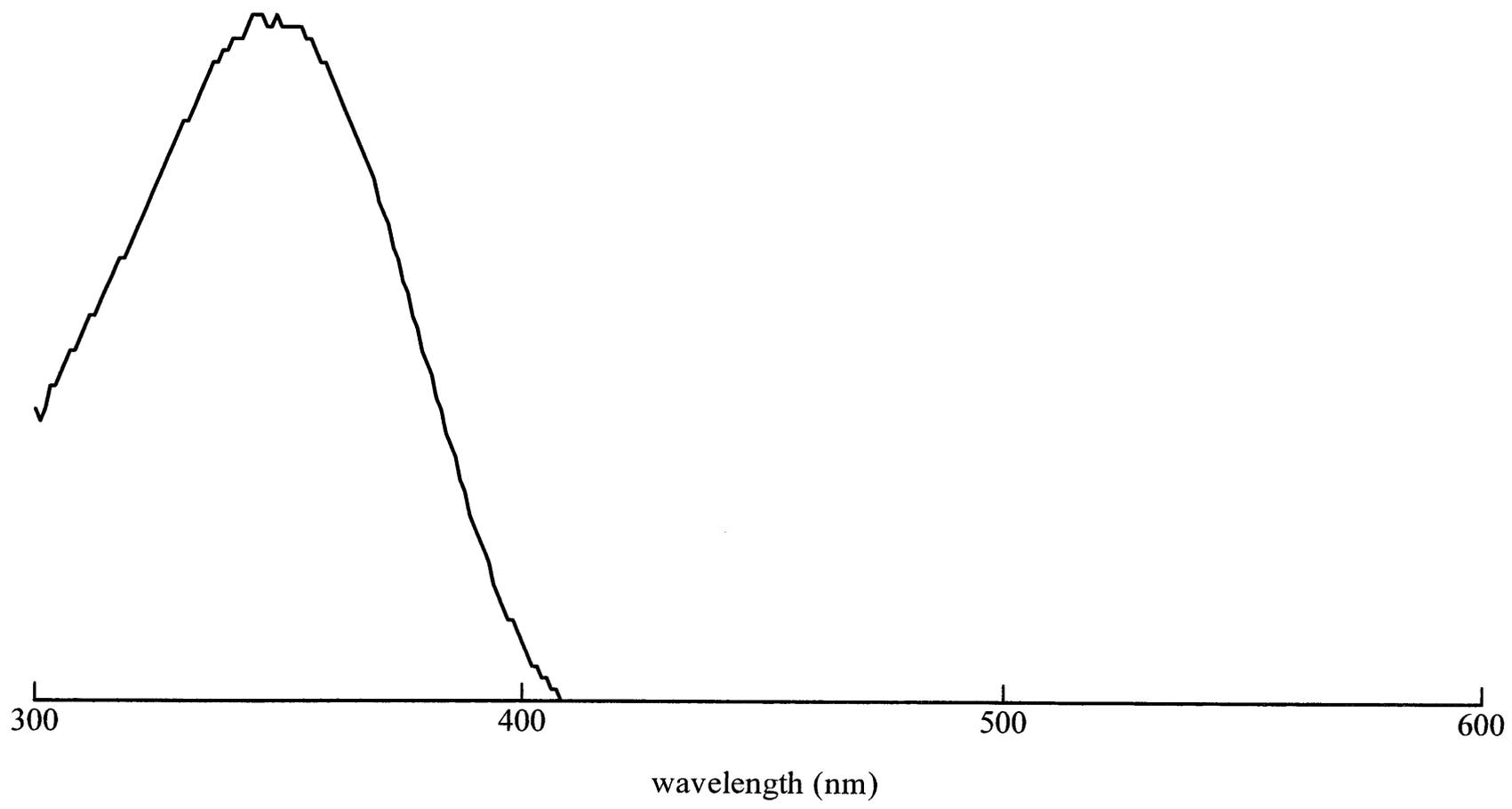


Figure 38. UV-vis spectrum of poly[o-phenylenevinylene-*alt*-2,5-bis-(trimethylsilyl)-*p*-phenylenevinylene] (**20**) (THF)

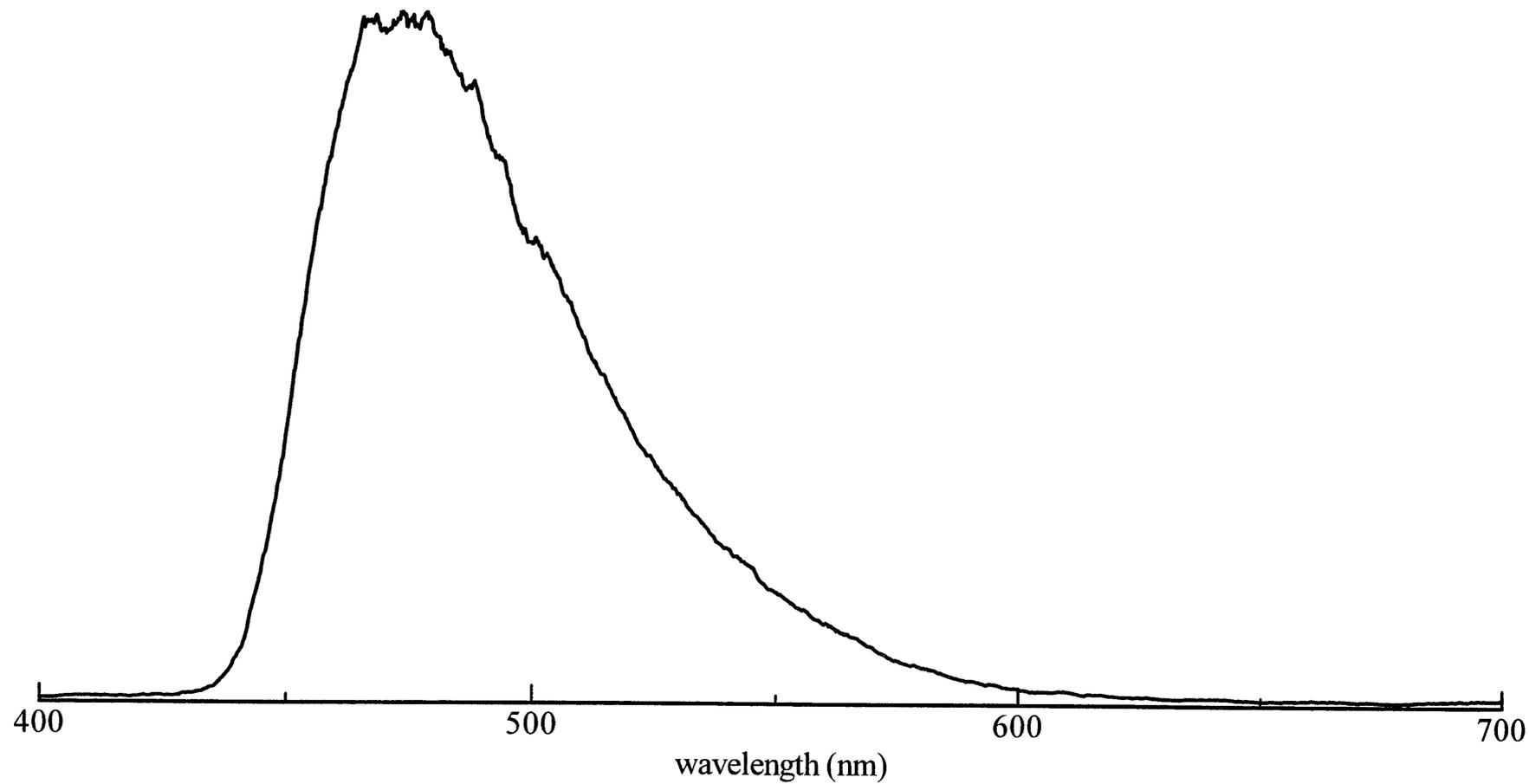


Figure 39. PL spectrum of poly[*o*-phenylenevinylene-*alt*-2,5-bis-(trimethylsilyl)-*p*-phenylenevinylene] (**20**) (THF)

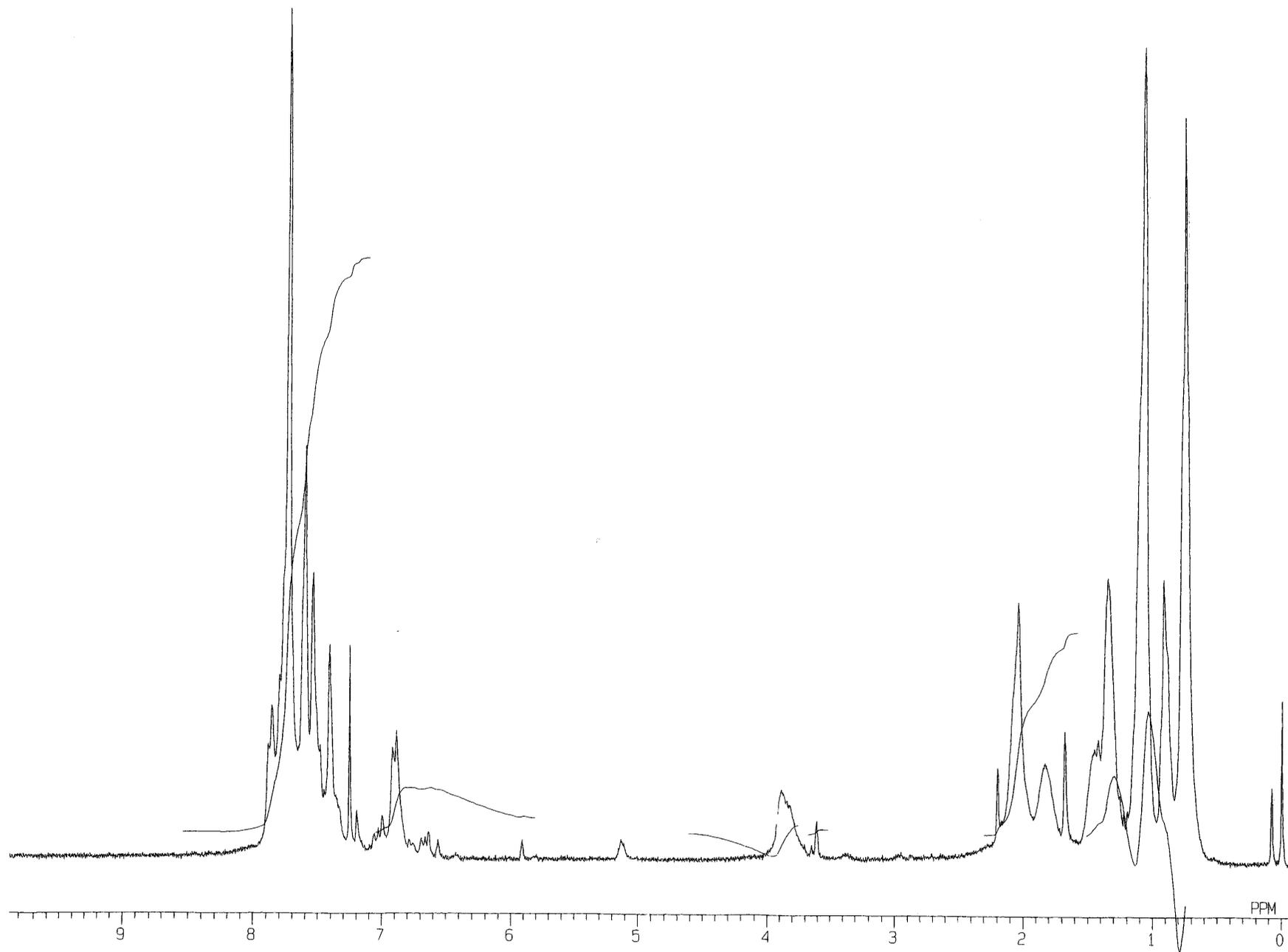


Figure 40. <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly{9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4-4'-diyl} (**22**) (CDCl<sub>3</sub>)

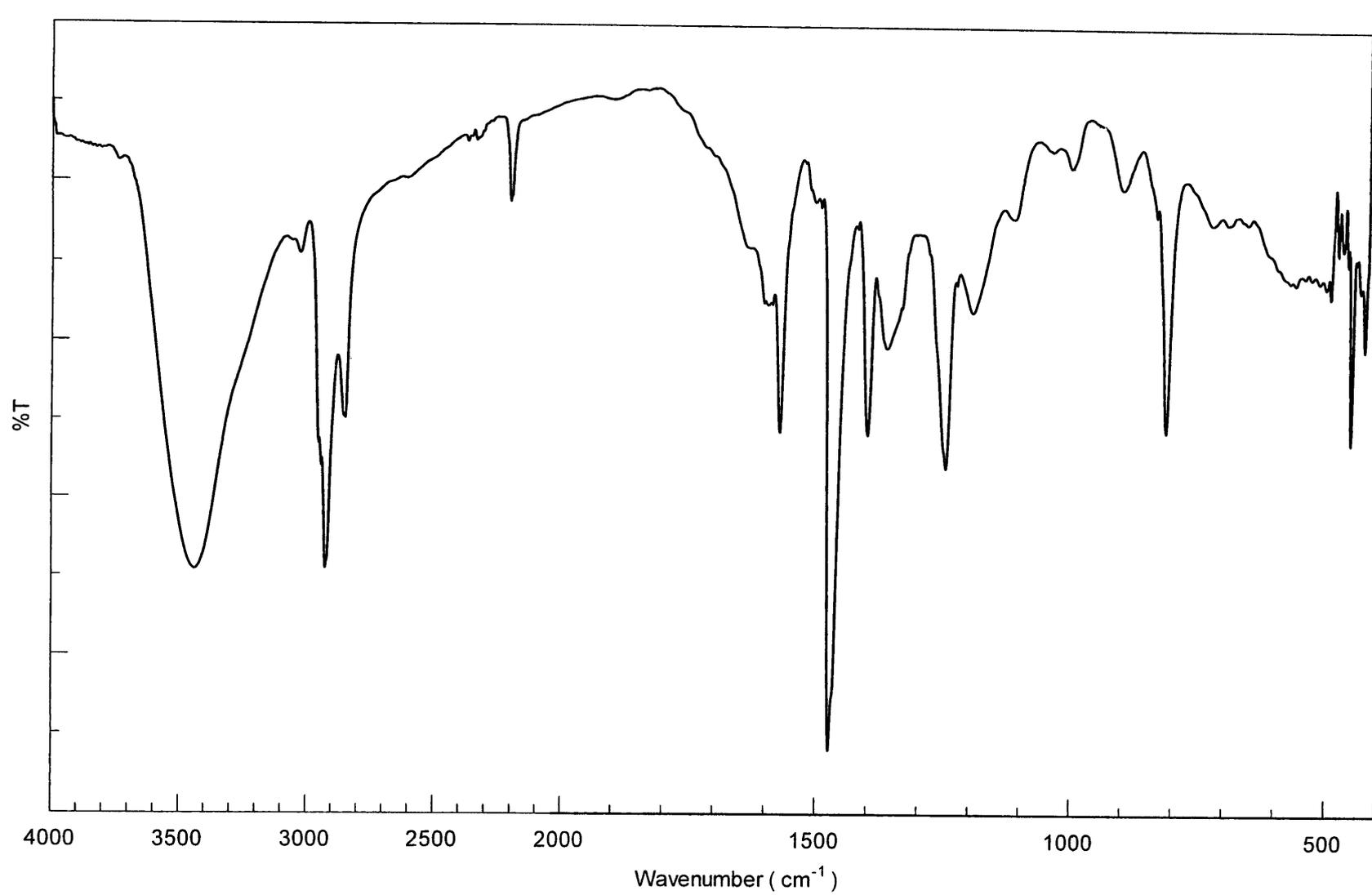


Figure 41. IR spectrum of poly{9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4-4'-diyl} (**22**) (KBr)

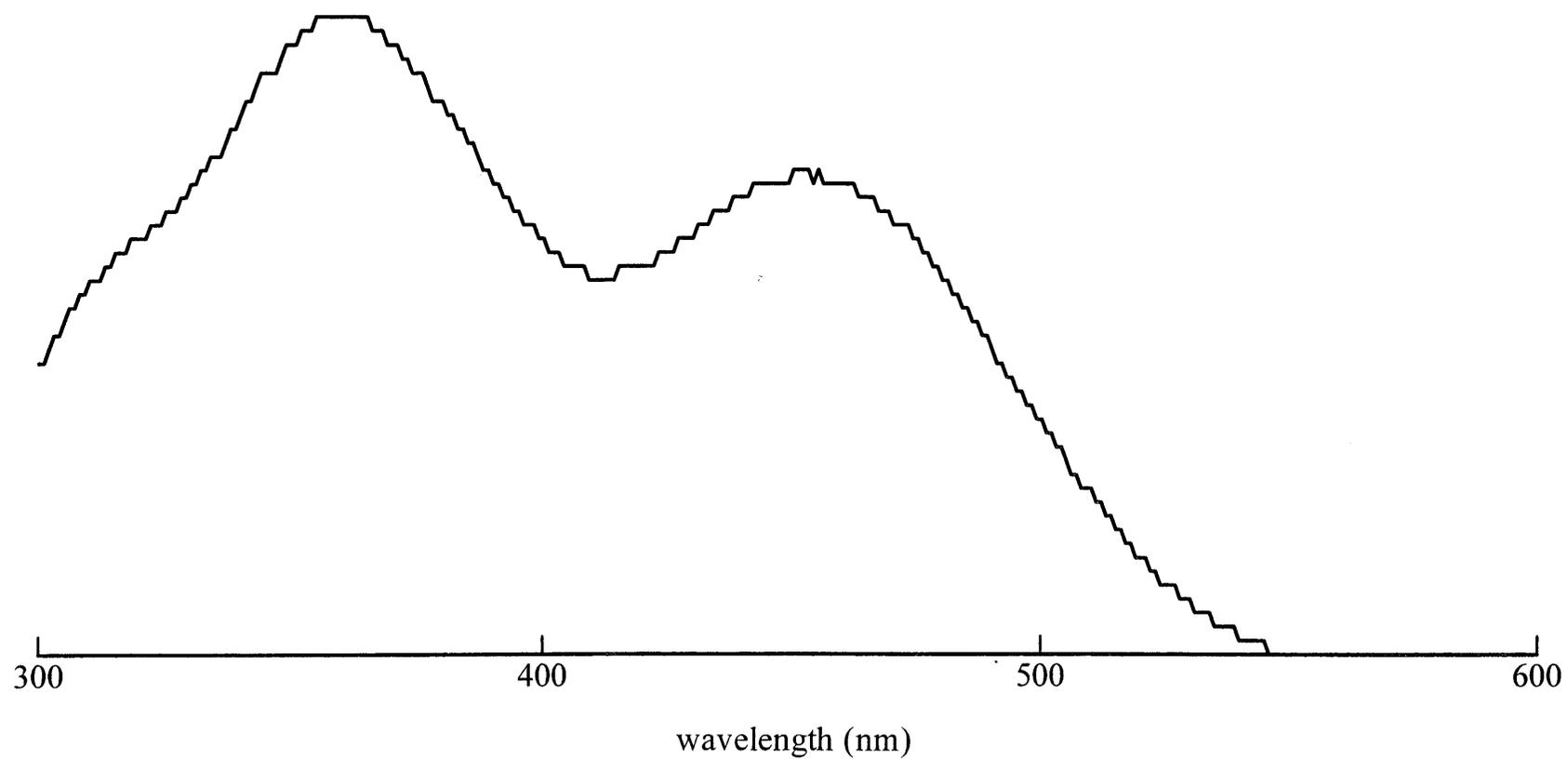


Figure 42. UV-vis spectrum of poly{9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4-4'-diyl} (**22**) (THF)

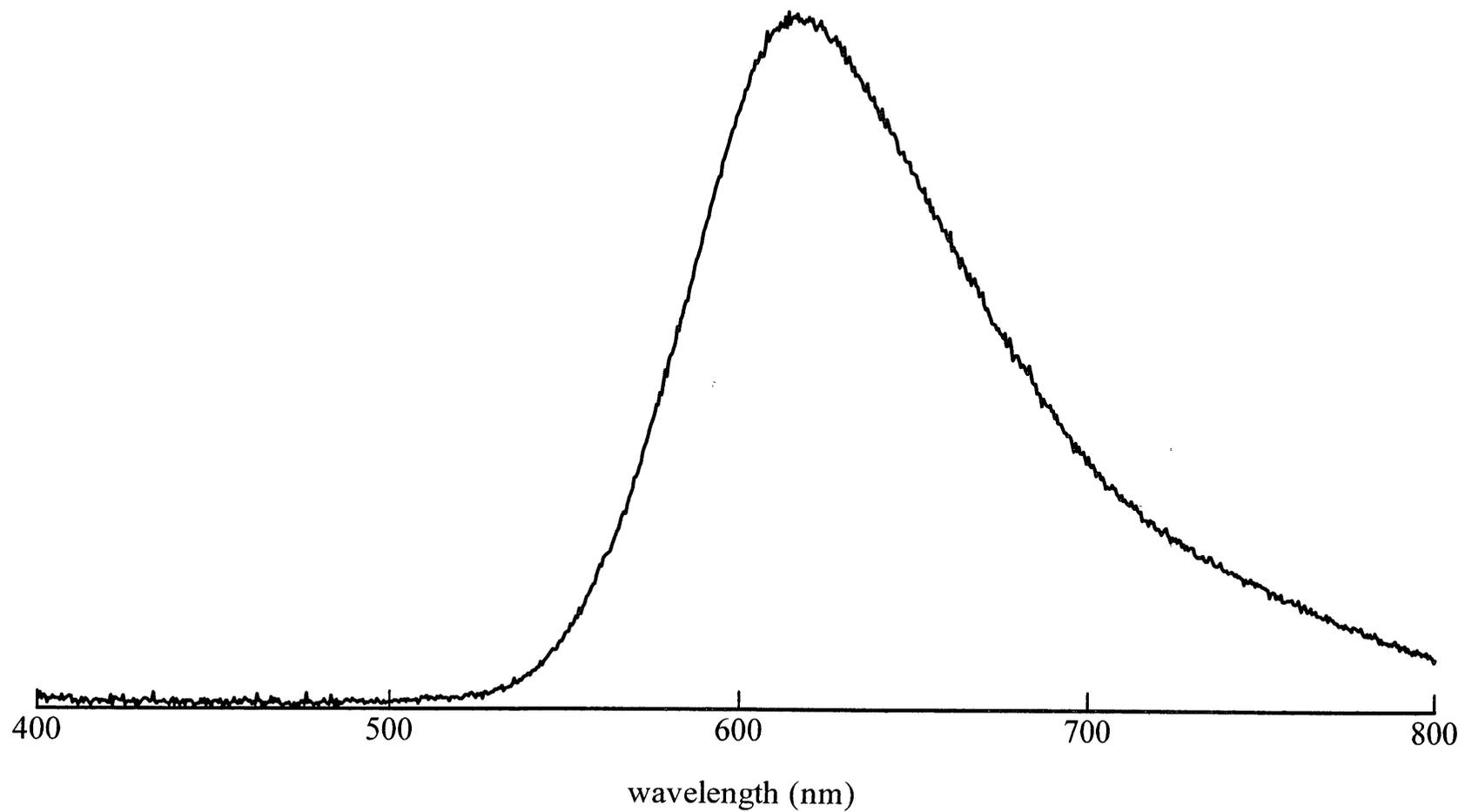


Figure 43. PL spectrum of poly{9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4-4'-diyl} (**22**) (THF)

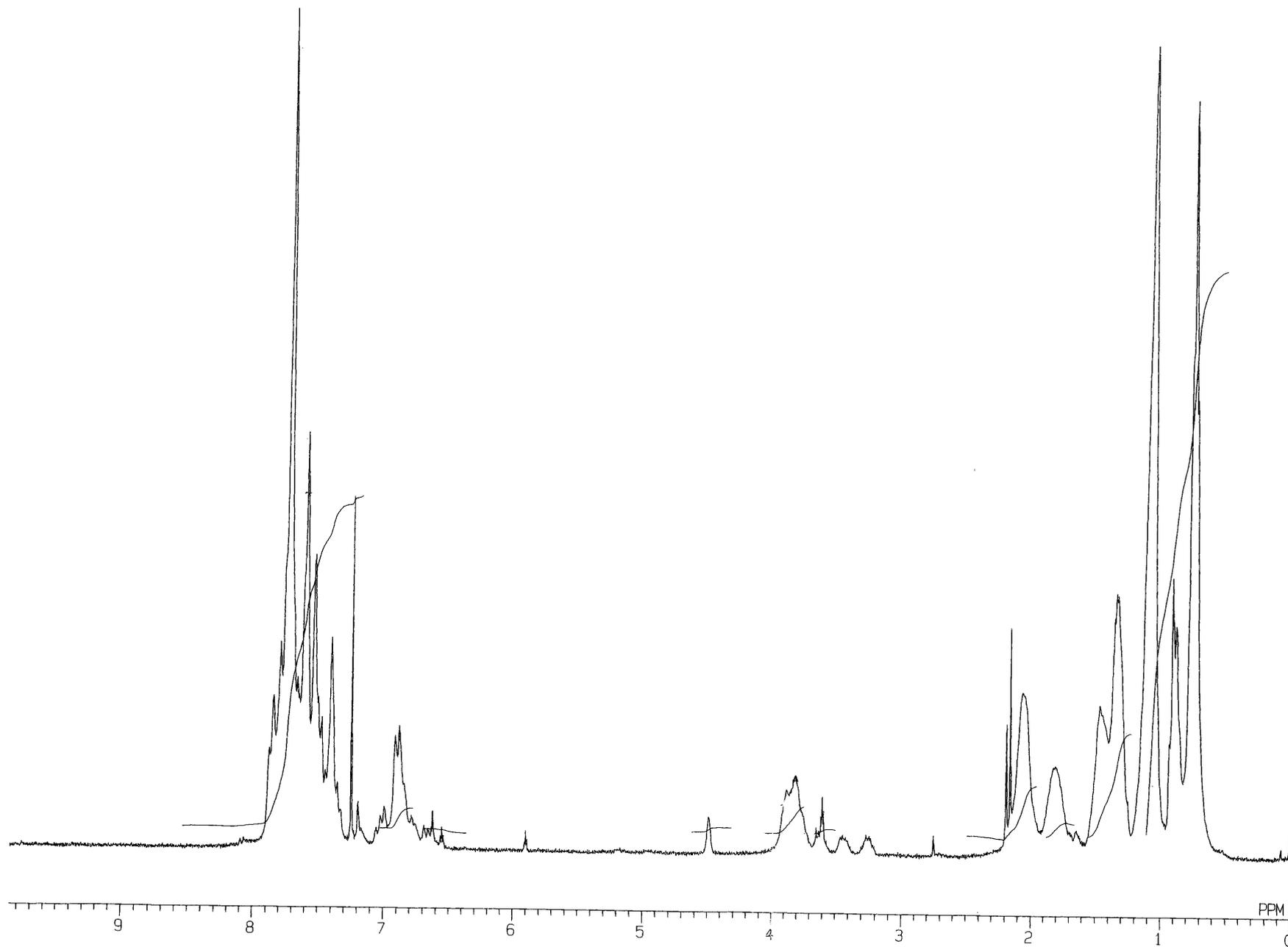


Figure 44.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly[9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-9,9-bis(6-hydroxyhexyl)fluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4',4'-diyl] (**23**) ( $\text{CDCl}_3$ )

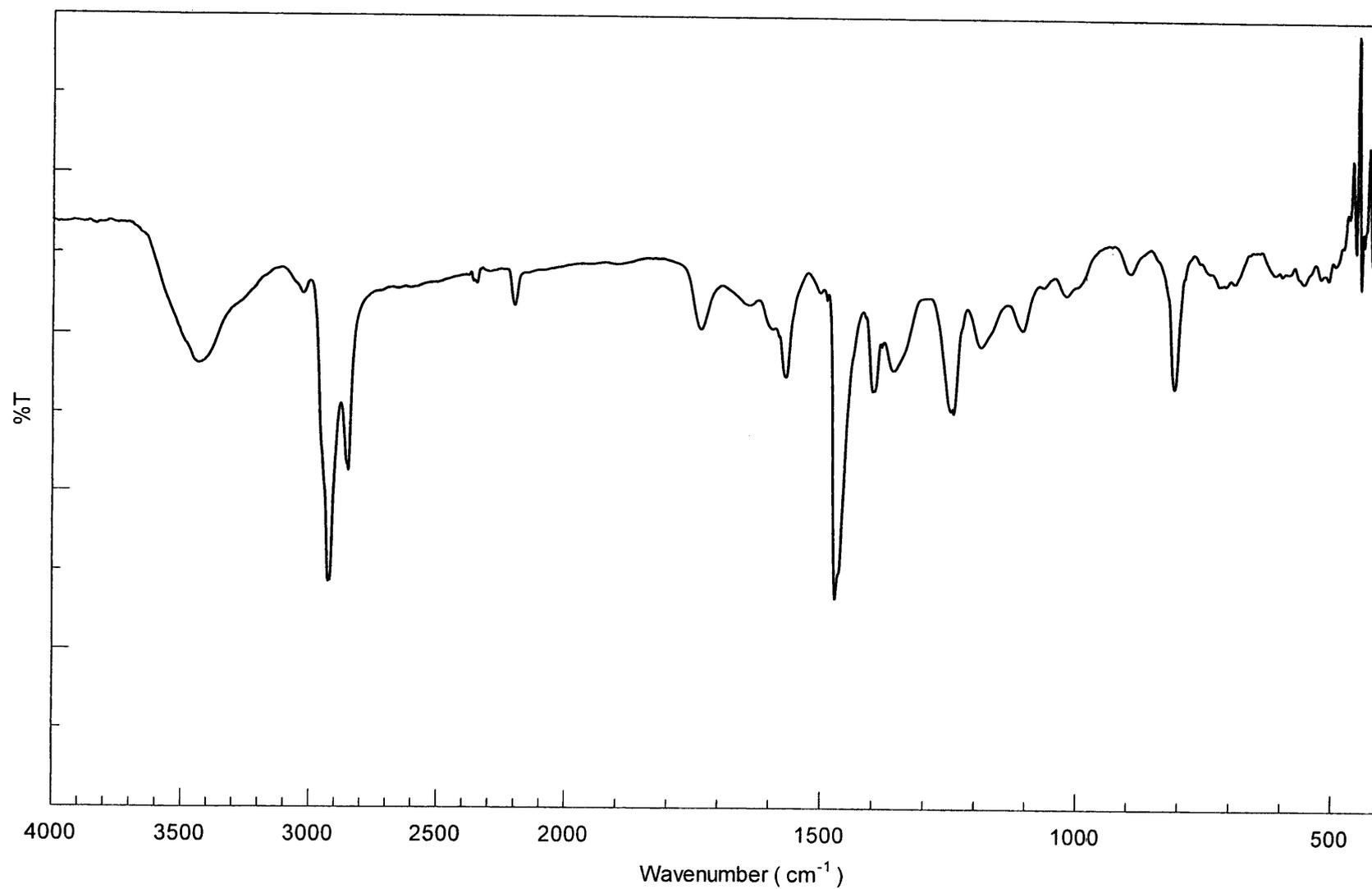


Figure 45. IR spectrum of poly[9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-9,9-bis(6-hydroxyhexyl)fluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4',4'-diyl] (**23**) (KBr)

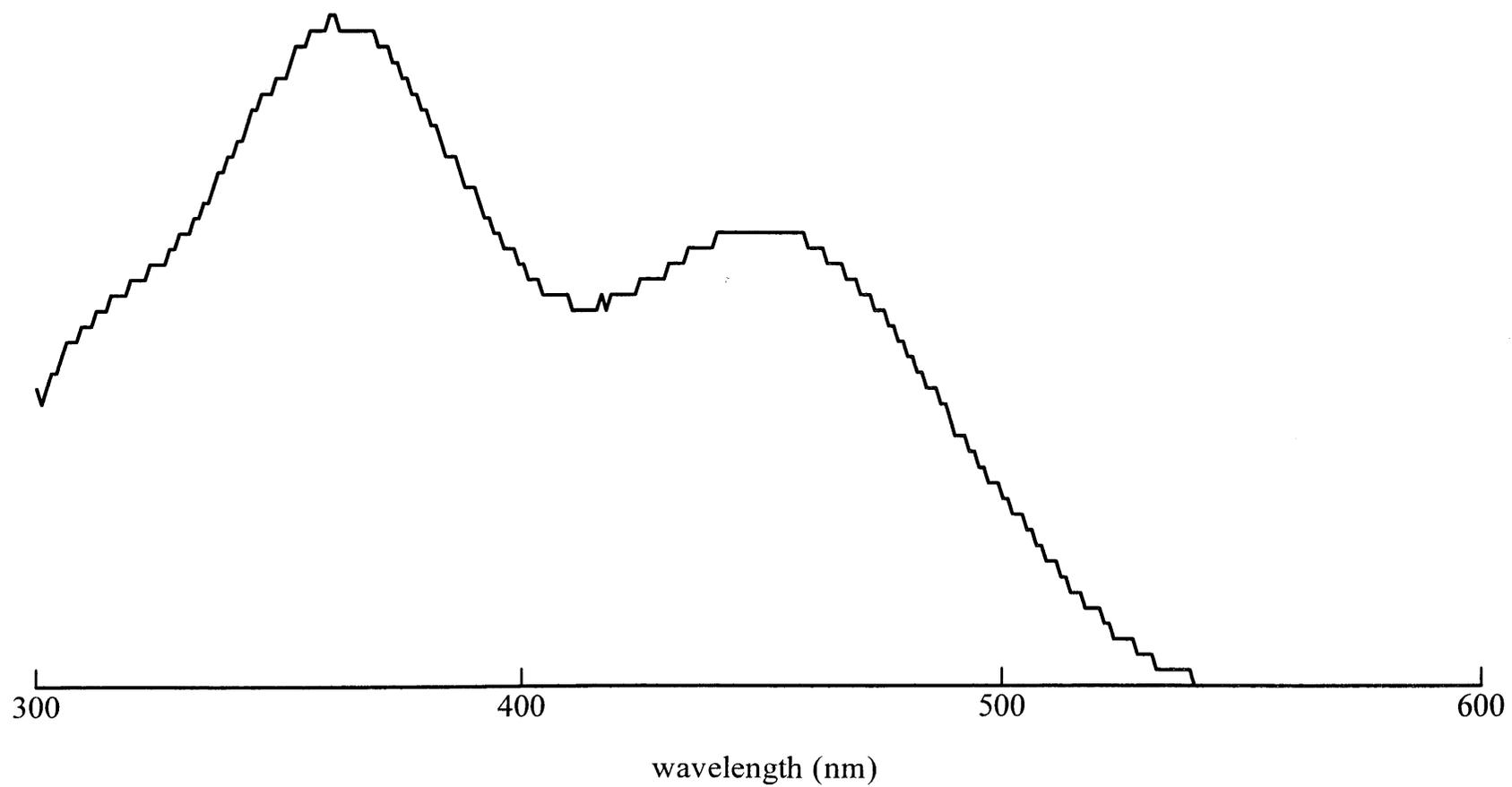


Figure 46. UV-vis spectrum of poly[9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-9,9-bis(6-hydroxyhexyl)fluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4',4'-diyl] (**23**) (THF)

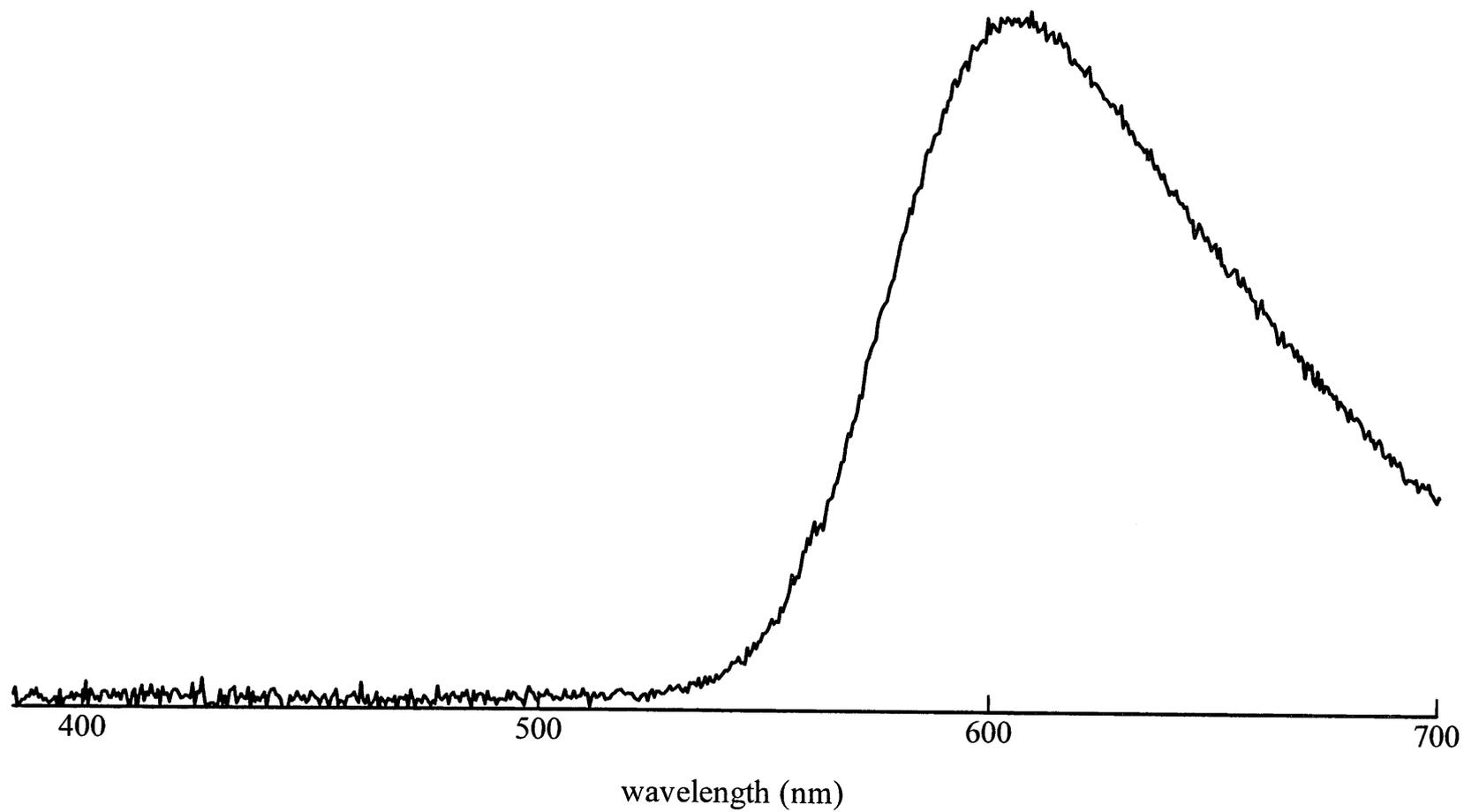


Figure 47. PL spectrum of poly[9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-9,9-bis(6-hydroxyhexyl)fluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4',4'-diyl] (**23**) (THF)

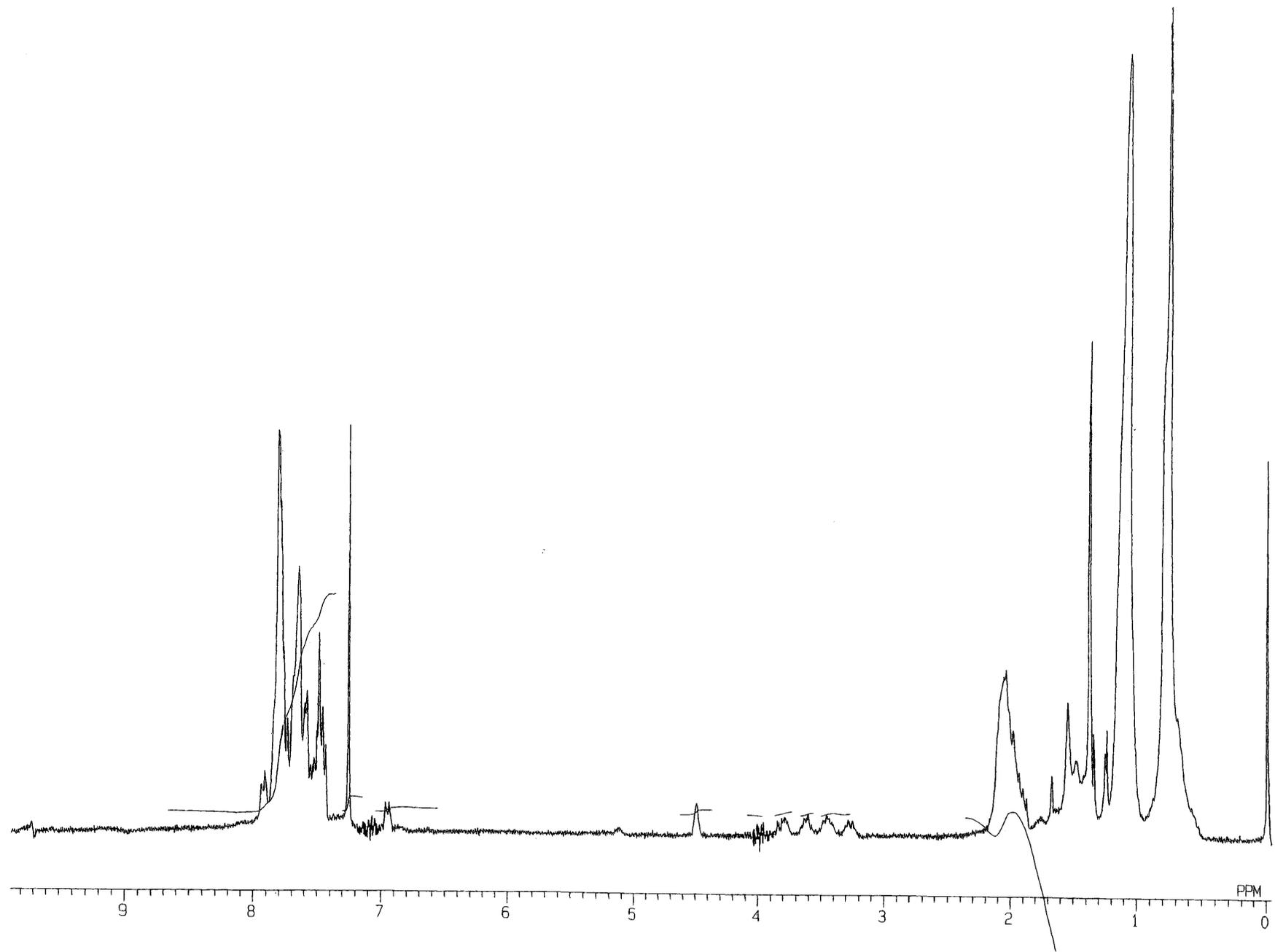


Figure 48.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly[(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-*co*-(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)fluorene)] (**26**) ( $\text{CDCl}_3$ )

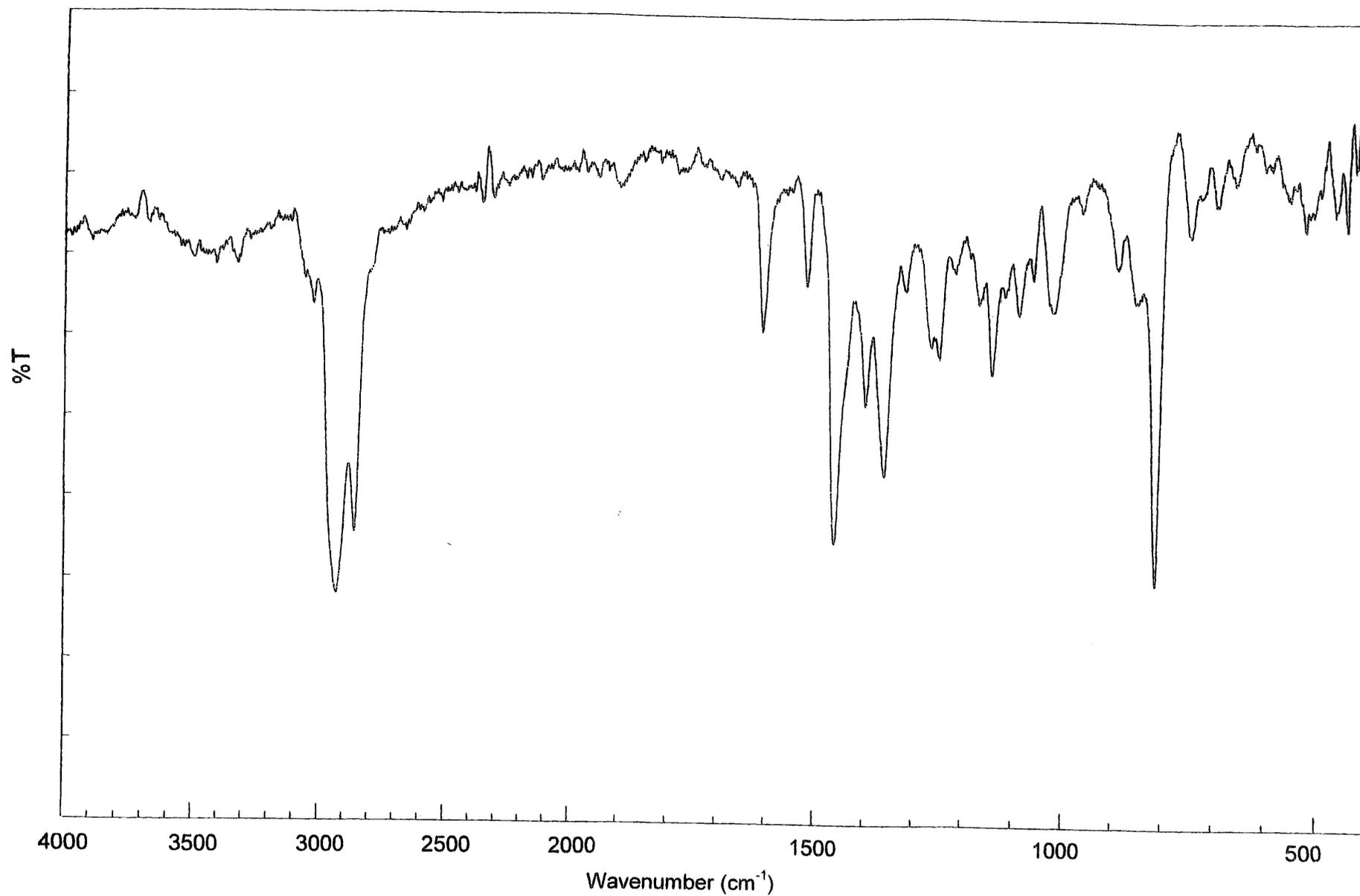


Figure 49. IR spectrum of poly[(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-*co*-(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)fluorene)] (**26**) (KBr)

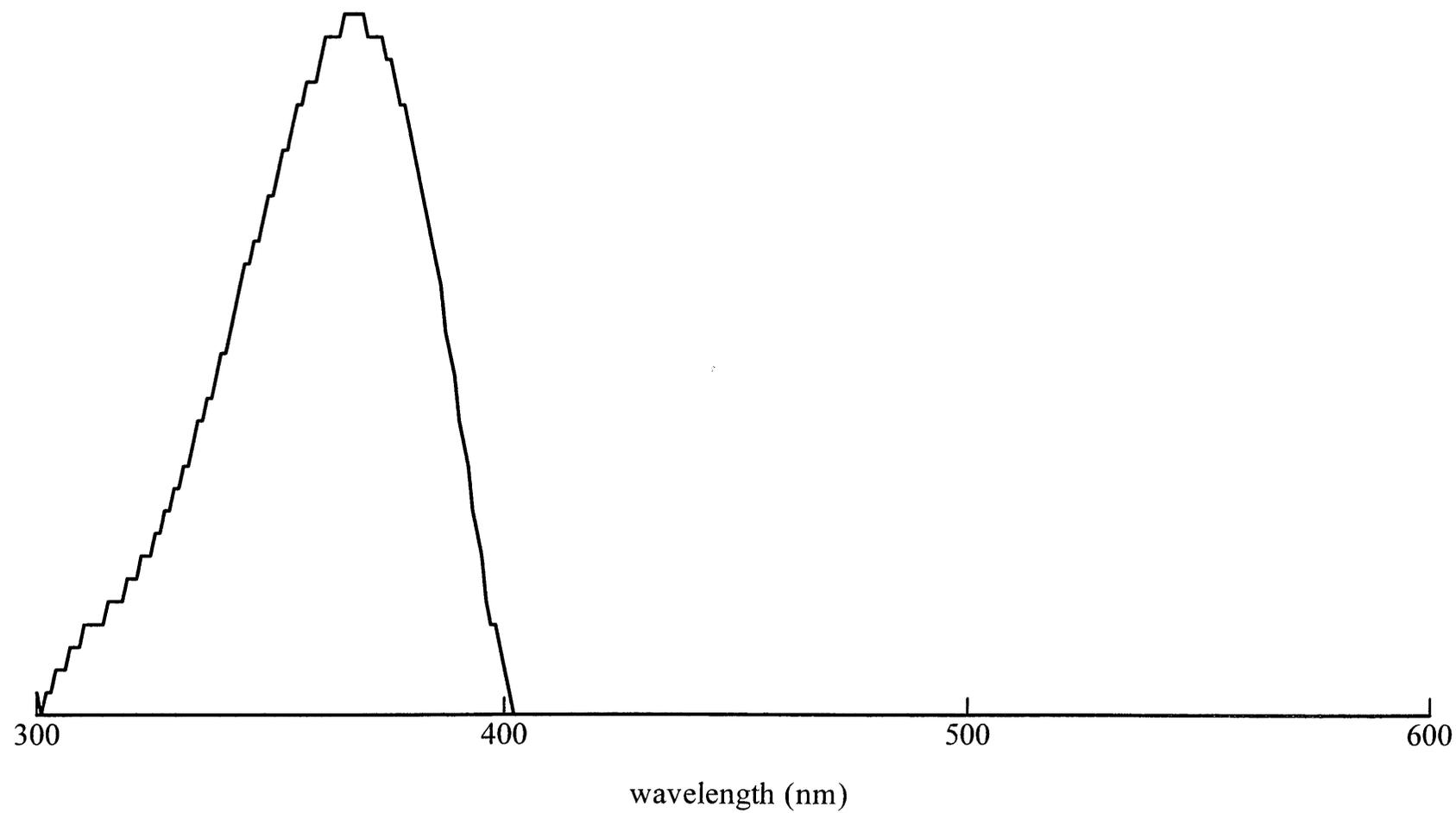


Figure 50. UV-vis spectrum of poly[(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-*co*-(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)fluorene)] (**26**) (THF)

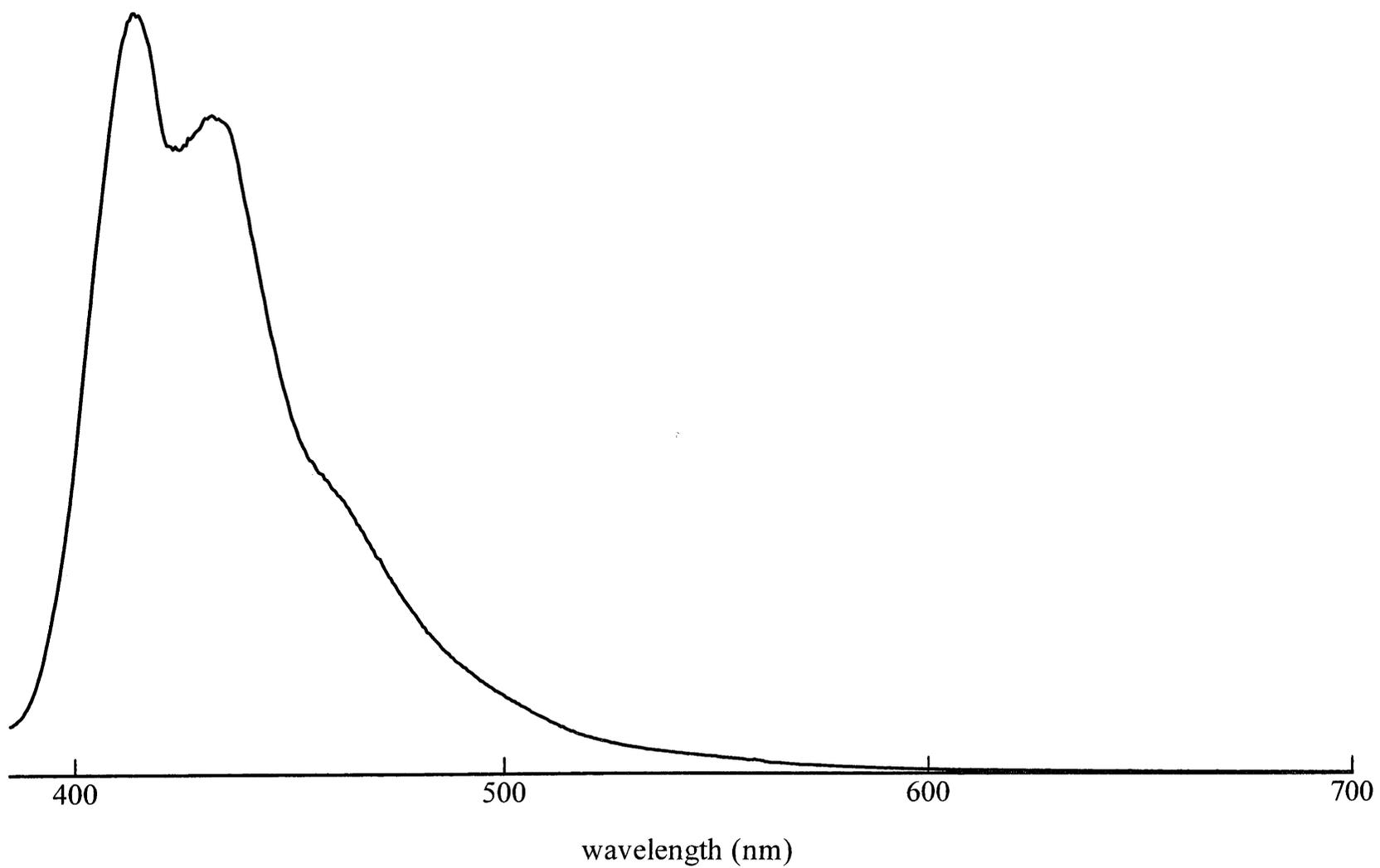


Figure 51. PL spectrum of poly[(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-dihexylfluorene)-*co*-(1,4-phenylene)-2,7-(9,9-bis(6-(2-tetrahydropyranyloxy)hexyl)fluorene)] (**26**) (THF)

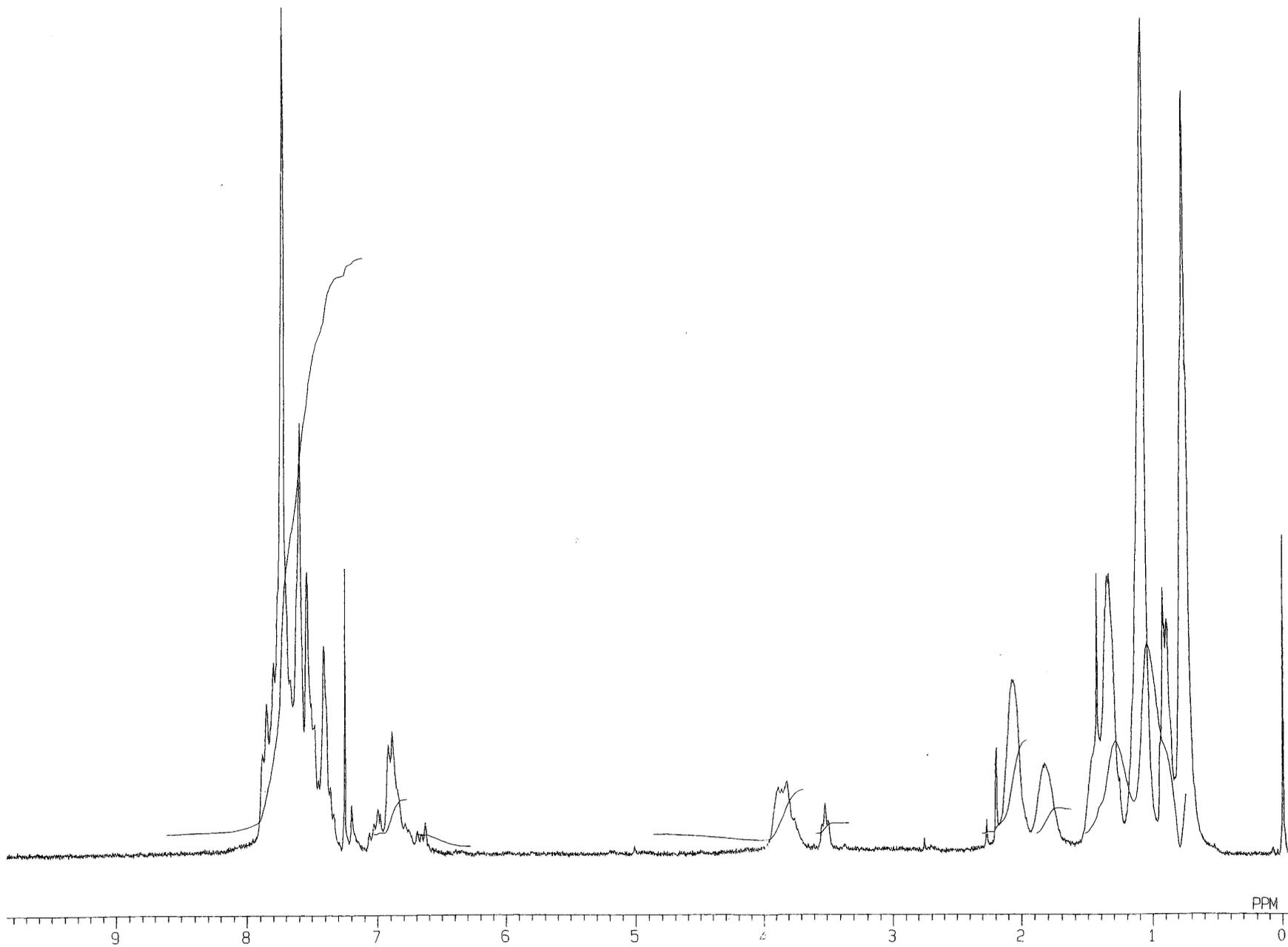


Figure 52.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of polymer (27) ( $\text{CDCl}_3$ )

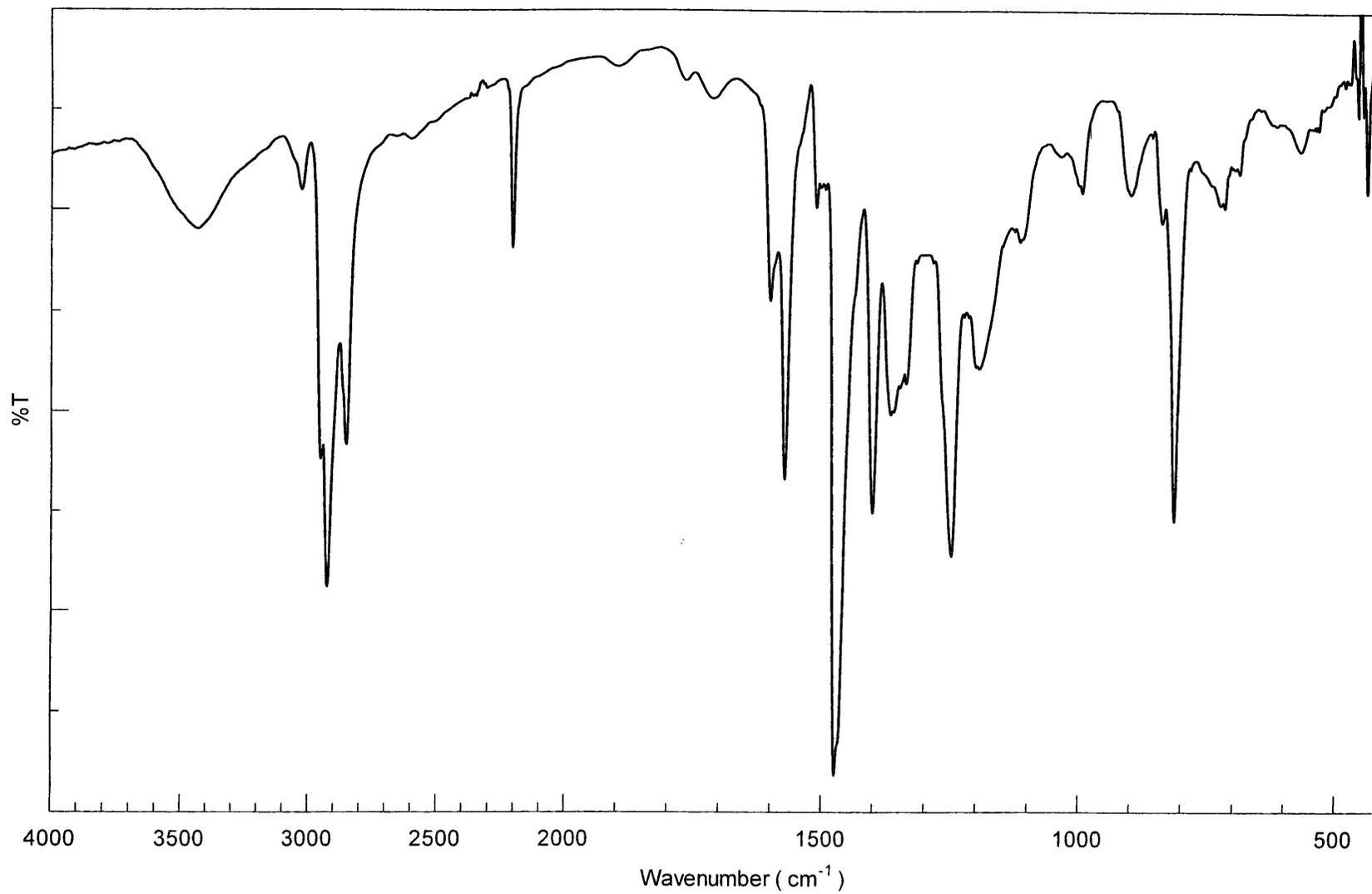


Figure 53. IR spectrum of polymer (27) (KBr)

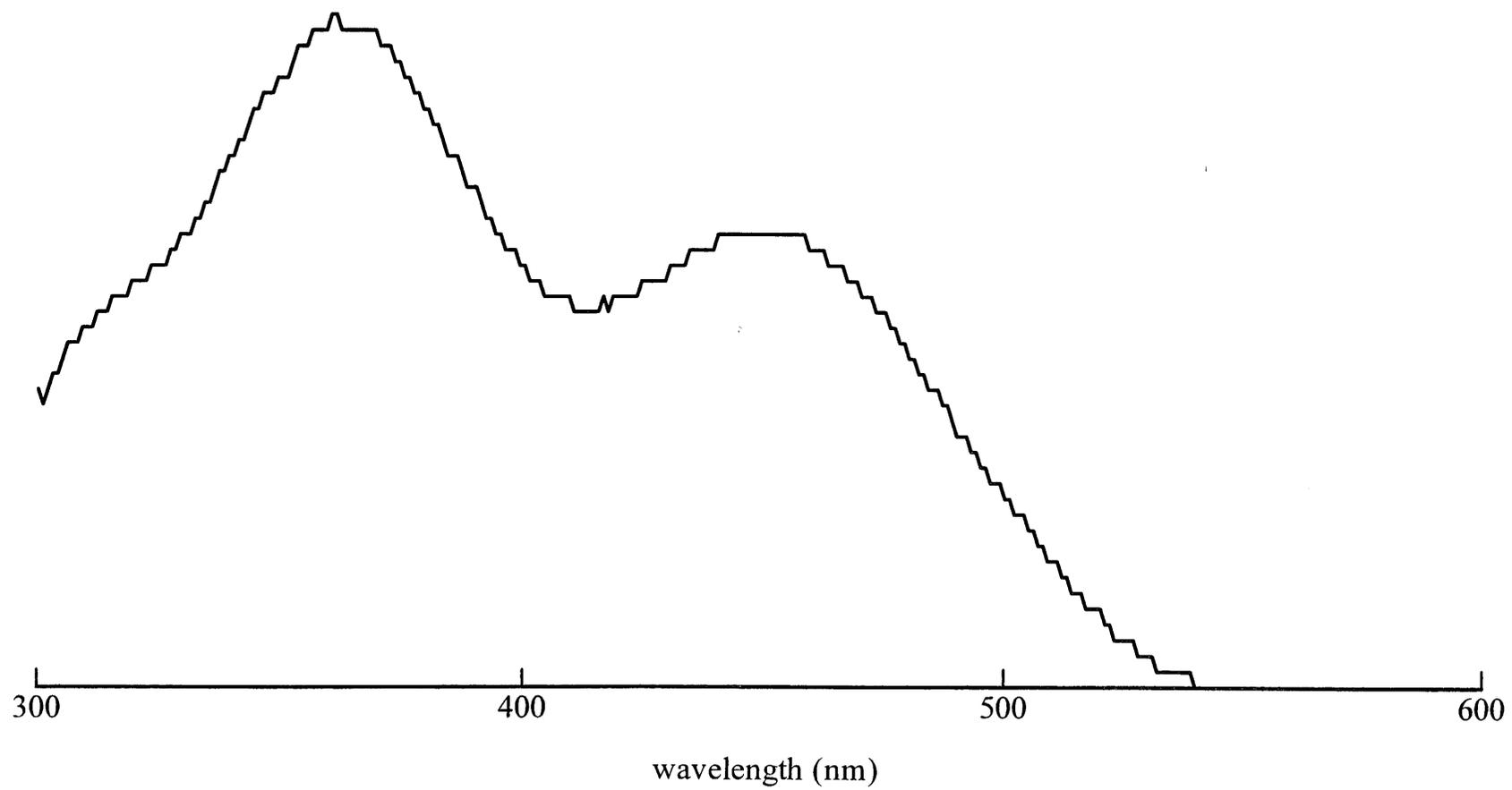


Figure 54. UV-vis spectrum of polymer (27) (THF)

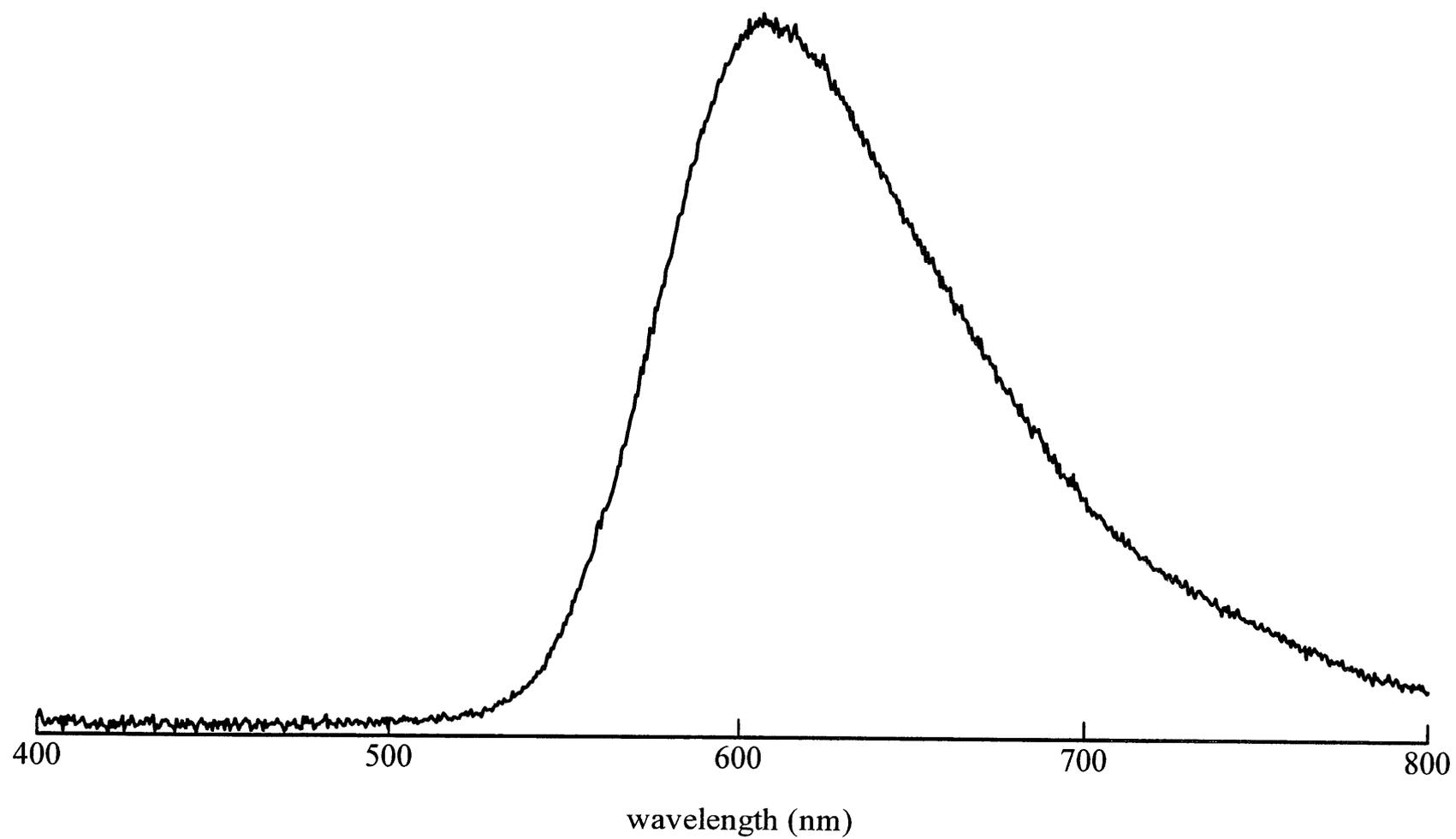


Figure 55. PL spectrum of polymer (27) (THF)

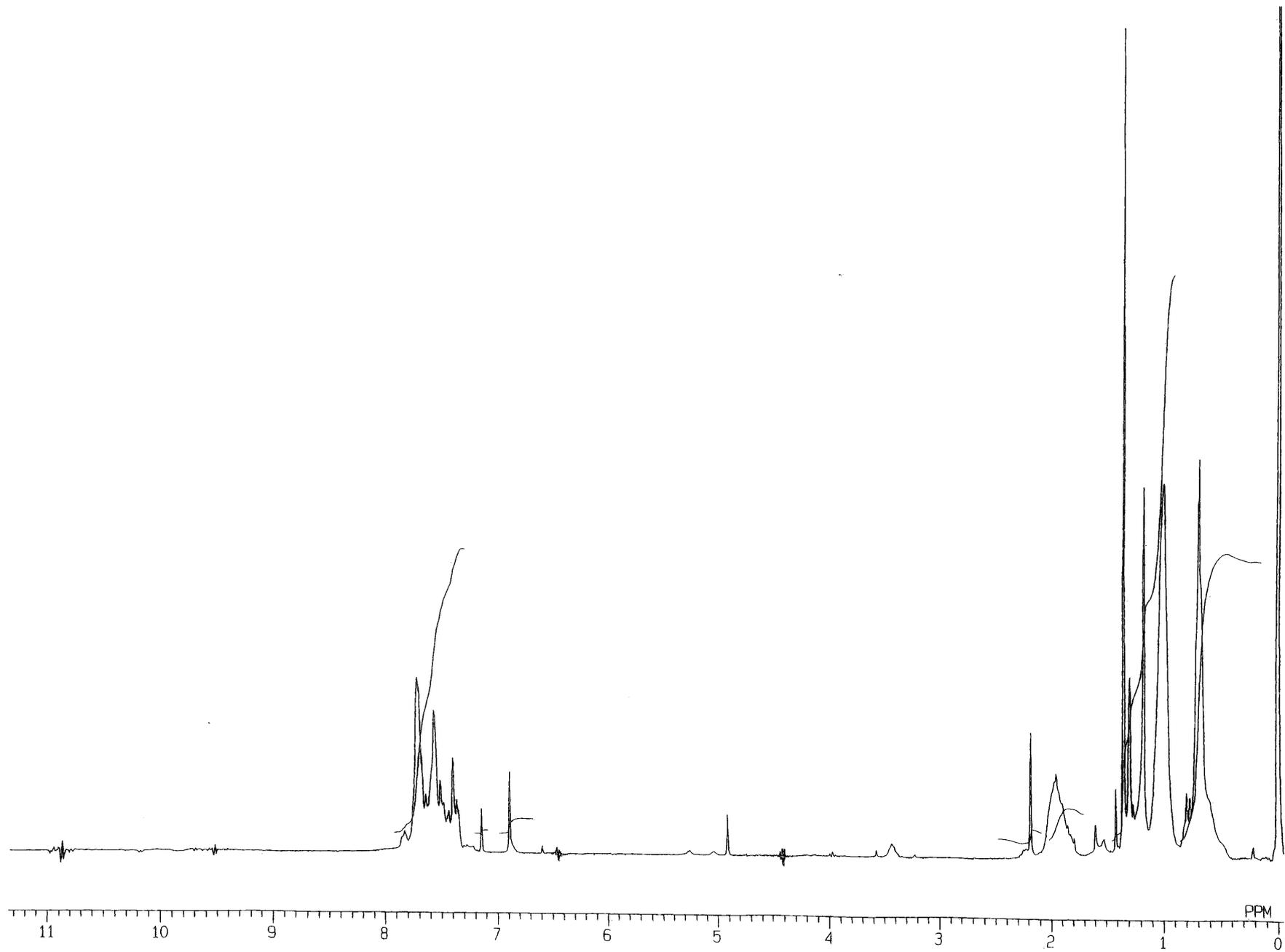


Figure 56.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of polymer (28) ( $\text{CDCl}_3$ )

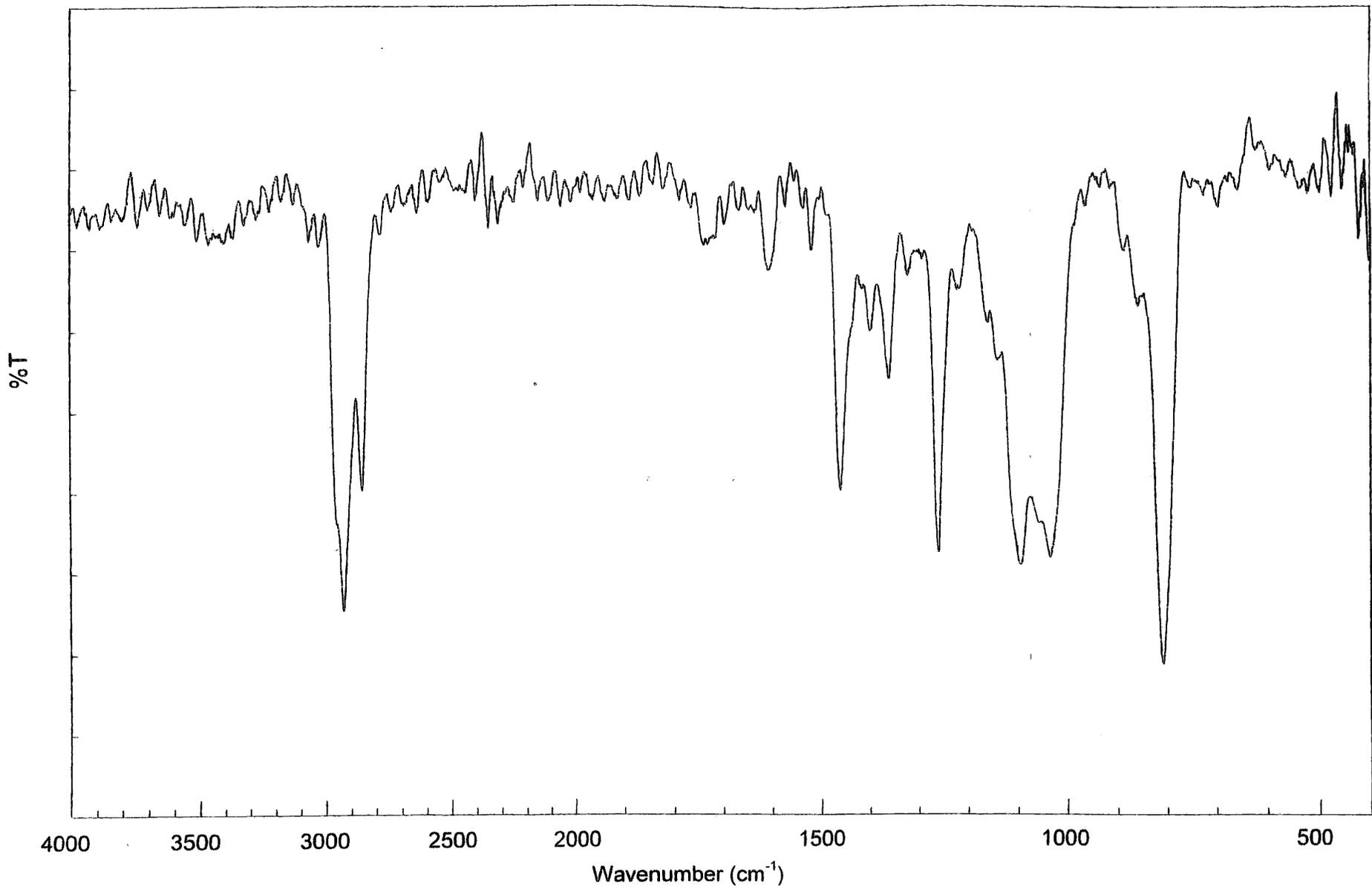


Figure 57. IR spectrum of polymer (28) (KBr)

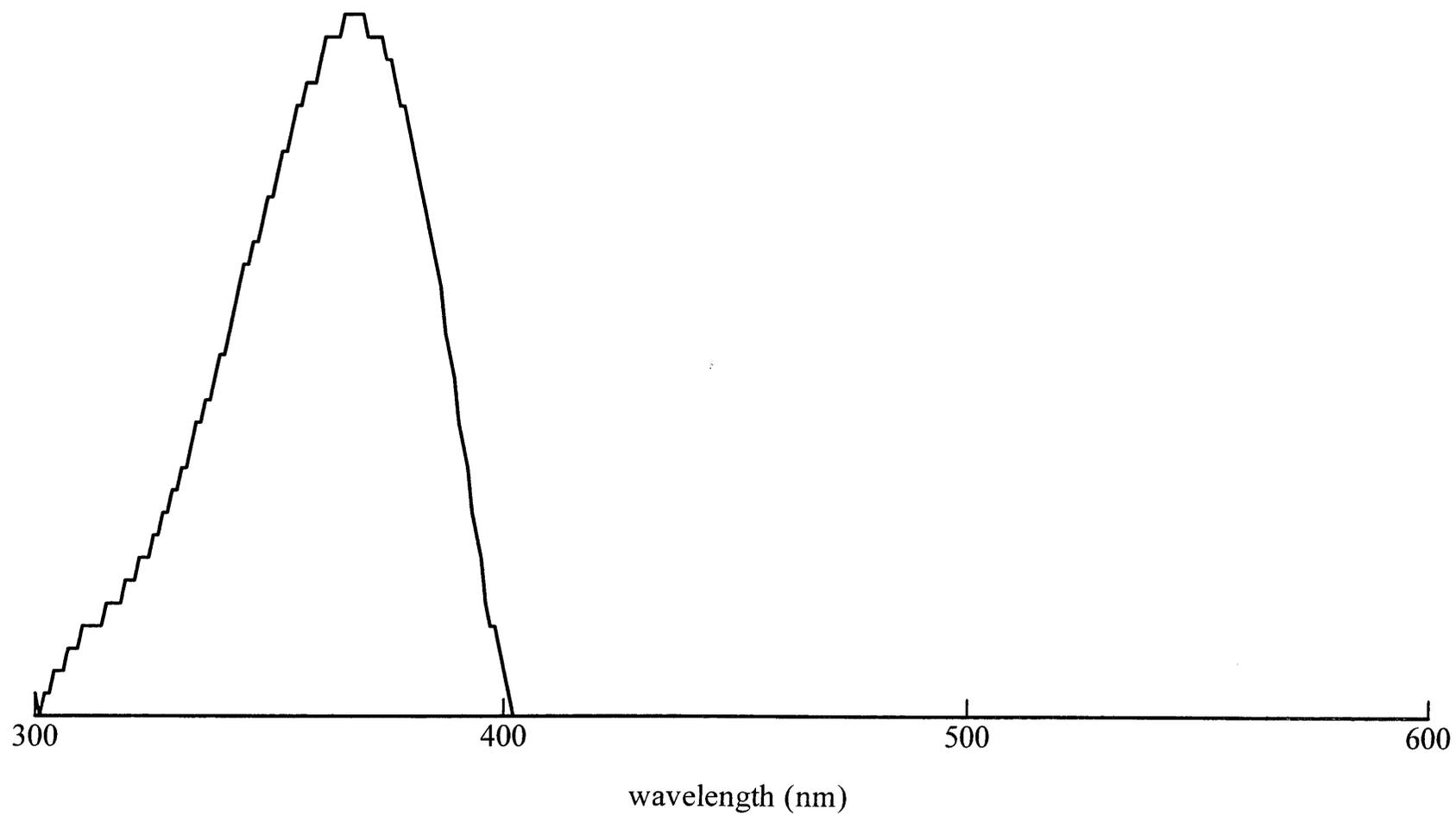


Figure 58. UV-vis spectrum of polymer (28) (THF)

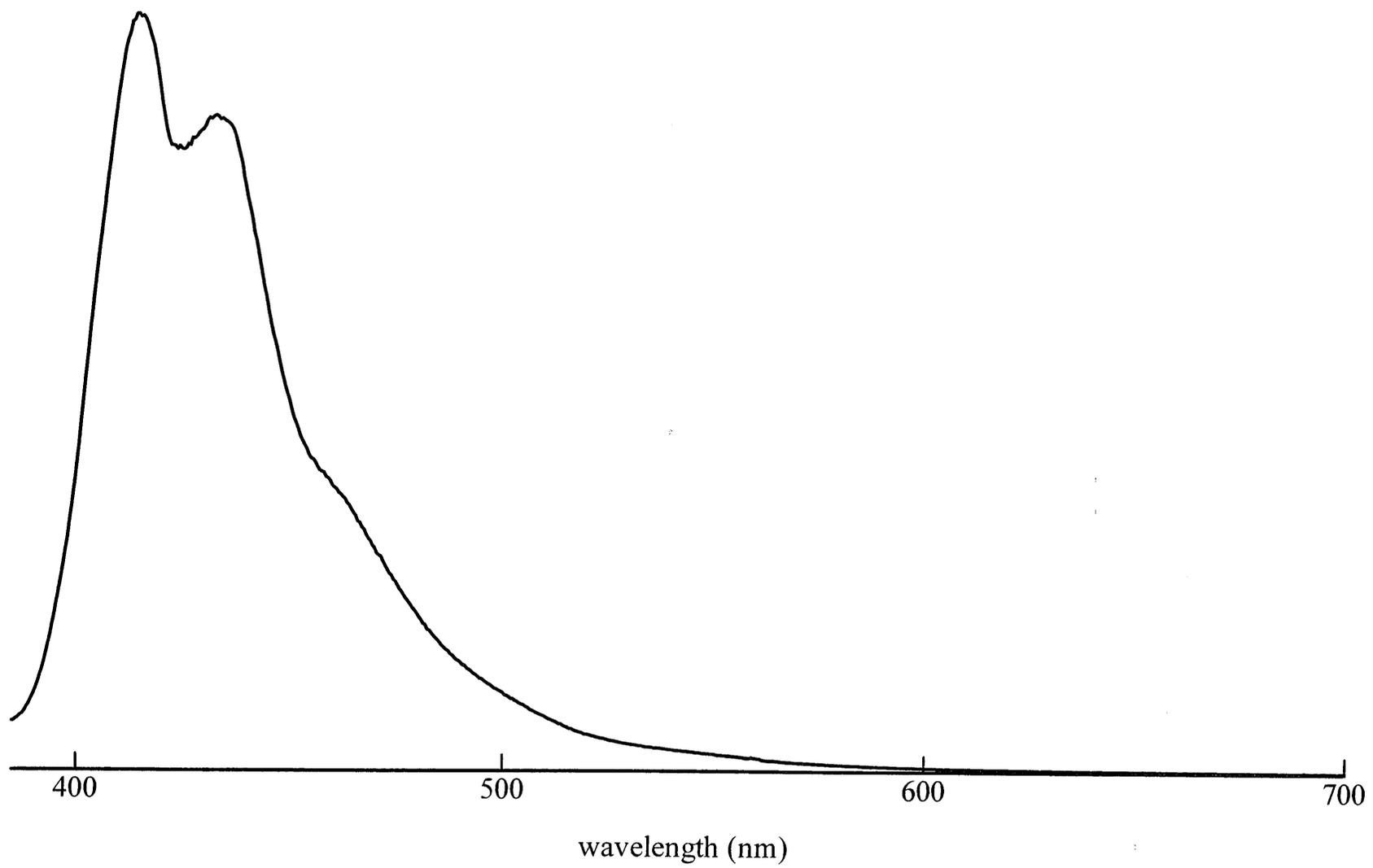


Figure 59. PL spectrum of polymer (28) (THF)

## 第3章

### 結果と考察

## 第一部

## 3.1 Wittig 反応

## 3.1.1 (4), (12) を利用した Wittig 反応 (Scheme 6)

反応は均一系で進行した。生成したポリマーは黄色粉末固体で、THF への溶解性は高く、エタノール、メタノールに対する溶解性は非常に乏しかった。365 nm の光を照射すると、緑色の発光が観測された。また生成ポリマーの構造確認は  $^1\text{H NMR}$ 、UV-vis、IR スペクトルによって行った。反応条件と結果を Table 1 に示す。

## 3.1.2 (8), (19) を利用した Wittig 反応 (Scheme 7)

反応は均一系で進行した。生成したポリマーはレモン色粉末固体で、THF への溶解性は高く、メタノールに対する溶解性は非常に乏しかった。365 nm の光を照射すると、青色の発光が観測された。また生成ポリマーの構造確認は  $^1\text{H NMR}$ 、UV-vis、IR スペクトルによって行った。反応条件と結果を Table 2 に示す。

## 3.2 Suzuki coupling 反応

### 3.2.1 (15),(21)を利用した Suzuki coupling 反応 (Scheme 8)

反応はトルエン、水二層系で行った。生成したポリマーは赤色粉末で、THF、クロロホルムへの溶解性は高く、エタノール、メタノールへの溶解性は乏しかった。365 nm の光を照射すると、オレンジ色の発光が観測された。また生成ポリマーの構造確認は  $^1\text{H NMR}$ 、UV-vis、IR スペクトルによって行った。反応条件と結果を Table 3 に示す。

### 3.2.2 (15),(21),(17)を利用した Suzuki coupling 反応 (Scheme 9)

Suzuki coupling 反応は、塩基性条件下で行うため、側鎖に水酸基が存在すると重合反応を阻害することが考えられる。そこで、水酸基をテトラヒドロピラニルエーテル基で保護して重合を行った。反応はトルエン、水二層系で行った。生成したポリマーは赤色粉末で、THF、クロロホルムへの溶解性は高く、エタノール、メタノールへの溶解性は乏しかった。365 nm の光を照射すると、オレンジ色の発光が観測された。また生成ポリマーの構造確認は  $^1\text{H NMR}$ 、UV-vis、IR スペクトルによって行った。反応条件と結果を Table 4 に示す。

### 3.2.3 (17)、(24)、(25)、を利用した Suzuki coupling 反応 (Scheme 10)

Suzuki coupling 反応は、塩基性条件下で行うため、側鎖に水酸基が存在すると重合反応を阻害することが考えられる。そこで、水酸基をテトラヒドロピラニルエーテル基で保護して重合を行った。反応はトルエン、水二層系で行った。生成したポリマーは灰色粉末で、THF、クロロホルムへの溶解性は高く、エタノール、メタノールへの溶解性は乏しかった。365 nm の光を照射すると、青色の発光が観測された。また生成ポリマーの構造確認は  $^1\text{H NMR}$ 、UV-vis、IR スペクトルによって行った。水酸基含量は約 10% であった。

反応条件と結果を Table 5 に示す。

### 3.3 ゴルーゲル実験

#### 3.2.4 (18) を用いたゴルーゲル実験

(18) を THF に溶解させ、ポリプロピレン製の試験管に入れ、tetraethoxysilane (TEOS)、DMSO、HCl aq を加え、試験管内が均一になるまで攪拌した。

その後、50 °Cから 100 °Cまで 24 時間おきに 10 °Cずつ昇温した。

反応条件と結果を Table 6 に示す。

#### 3.2.5 (20) を用いたゴルーゲル実験

(20) を THF に溶解させ、ポリプロピレン製の試験管に入れ、tetraethoxysilane (TEOS)、DMSO、HCl aq を加え、試験管内が均一になるまで攪拌した。

その後、50 °Cから 100 °Cまで 24 時間おきに 10 °Cずつ昇温した。

反応条件と結果を Table 7 に示す。

#### 3.2.6 (22) を用いたゴルーゲル実験

(22) を THF に溶解させ、ポリプロピレン製の試験管に入れ、tetraethoxysilane (TEOS)、DMSO、HCl aq を加え、試験管内が均一になるまで攪拌した。

その後、50 °Cから 100 °Cまで 24 時間おきに 10 °Cずつ昇温した。

反応条件と結果を Table 8 に示す。

#### 3.2.7 (27) を用いたゴルーゲル実験

(27) を THF に溶解させ、ポリプロピレン製の試験管に入れ、tetraethoxysilane (TEOS)、DMSO、HCl aq を加え、試験管内が均一になるまで攪拌した。

その後、50 °Cから 100 °Cまで 24 時間おきに 10 °Cずつ昇温した。

反応条件と結果を Table 9 に示す。

#### 3.2.8 (28) を用いたゴルーゲル実験

(28) を THF に溶解させ、ポリプロピレン製の試験管に入れ、tetraethoxysilane (TEOS)、DMSO、HCl aq を加え、試験管内が均一になるまで攪拌した。

その後、50 °Cから 100 °Cまで 24 時間おきに 10 °Cずつ昇温した。

反応条件と結果を Table 10 に示す。

### 3.4 Table of Wittig reaction

Table 1 Wittig reaction of (4) with (12)

run	(4), g (mmol)	(12), g (mmol)	solvent, mL	1.6N <i>n</i> -BuLi, mL (mmol)	temp., °C	time, h	yield, g (%)	$\lambda_{\max}^{1)}$ , nm	$M_n^{2)}$ ,
1	0.30 (0.32)	0.09 (0.32)	THF/DMSO <sup>3)</sup> , 7	0.4 (0.64)	rt	12	0.15 (66)	444	6500

1) Determined by UV-vis

2) Determined by GPC

3) THF:DMSO = 4:3 (v/v)

Table 2 Wittig reaction of (8) with (19)

run	(12), g (mmol)	(19), g (mmol)	solvent, mL	<i>t</i> -BuOK, g (mmol)	temp., °C	time, h	yield, g (%)	$\lambda_{\max}^{1)}$ , nm	$M_n^{2)}$ ,
1	4.69 (5.02)	0.68 (5.02)	CHCl <sub>3</sub> /EtOH <sup>3)</sup> , 110	2.6 (23)	rt	48	0.85 (49)	340	2900

1) Determined by UV-vis

2) Determined by GPC

3) CHCl<sub>3</sub>:EtOH = 6:5 (v/v)

### 3.5 Table of Suzuki coupling reaction

Table 3 Suzuki coupling reaction of (15) with (21)

run	(15), g (mmol)	(21), g (mmol)	solvent, mL	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , mg (mmol)	2M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , mL	temp., °C	time, h	yield, g (%)	$\lambda_{\max}^{1)}$ , nm	$Mn^{2)}$ ,
1	0.26 (0.36)	0.21 (0.36)	toluene 5	4.2 (0.004)	2	90	72	0.16 (50)	612	5000

1) Determined by UV-vis

2) Determined by GPC

Table 4 Suzuki coupling reaction of (15) with (21) and (17)

run	(15), g (mmol)	(21), g (mmol)	(17), g (mmol)	solvent, mL	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , mg (mmol)	2M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , mL	temp., °C	time, h	yield, g (%)	$\lambda_{\max}^{1)}$ , nm	$Mn^{2)}$ ,
1	0.26 (0.36)	0.17 (0.29)	0.05 (0.07)	toluene 5	4.2 (0.004)	2	90	72	0.04 (12)	605	8700

1) Determined by UV-vis

2) Determined by GPC

Table 5 Suzuki coupling reaction of (17) with (24) and (25)

run	(17), g (mmol)	(24), g (mmol)	(25), g (mmol)	solvent, mL	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , mg (mmol)	2M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , mL	temp., °C	time, h	yield, g (%)	$\lambda_{\max}^{1)}$ , nm	$Mn^{2)}$ ,
1	0.04 (0.06)	0.27 (0.55)	0.2 (0.61)	toluene 5	4.2 (0.004)	2	90	72	0.10 (47)	412	4800

1) Determined by UV-vis

2) Determined by GPC

3.6 Table of Sol-Gel method

Table 6 Sol-Gel method of (18)

run	(18), mg	THF, mL	TEOS, mL	DMSO, mL	HCl aq, mL	appearance
1	1.0	5.0	4.0	1.0	0.5	clear lime green

Table 7 Sol-Gel method of (20)

run	(20), mg	THF, mL	TEOS, mL	DMSO, mL	HCl aq, mL	appearance
1	1.0	5.0	4.0	1.0	0.5	clear pale yellow

Table 8 Sol-Gel method of (22)

run	(22), mg	THF, mL	TEOS, mL	DMSO, mL	HCl aq, mL	appearance
1	1.0	5.0	4.0	1.0	0.5	phase separation

Table 9 Sol-Gel method of (27)

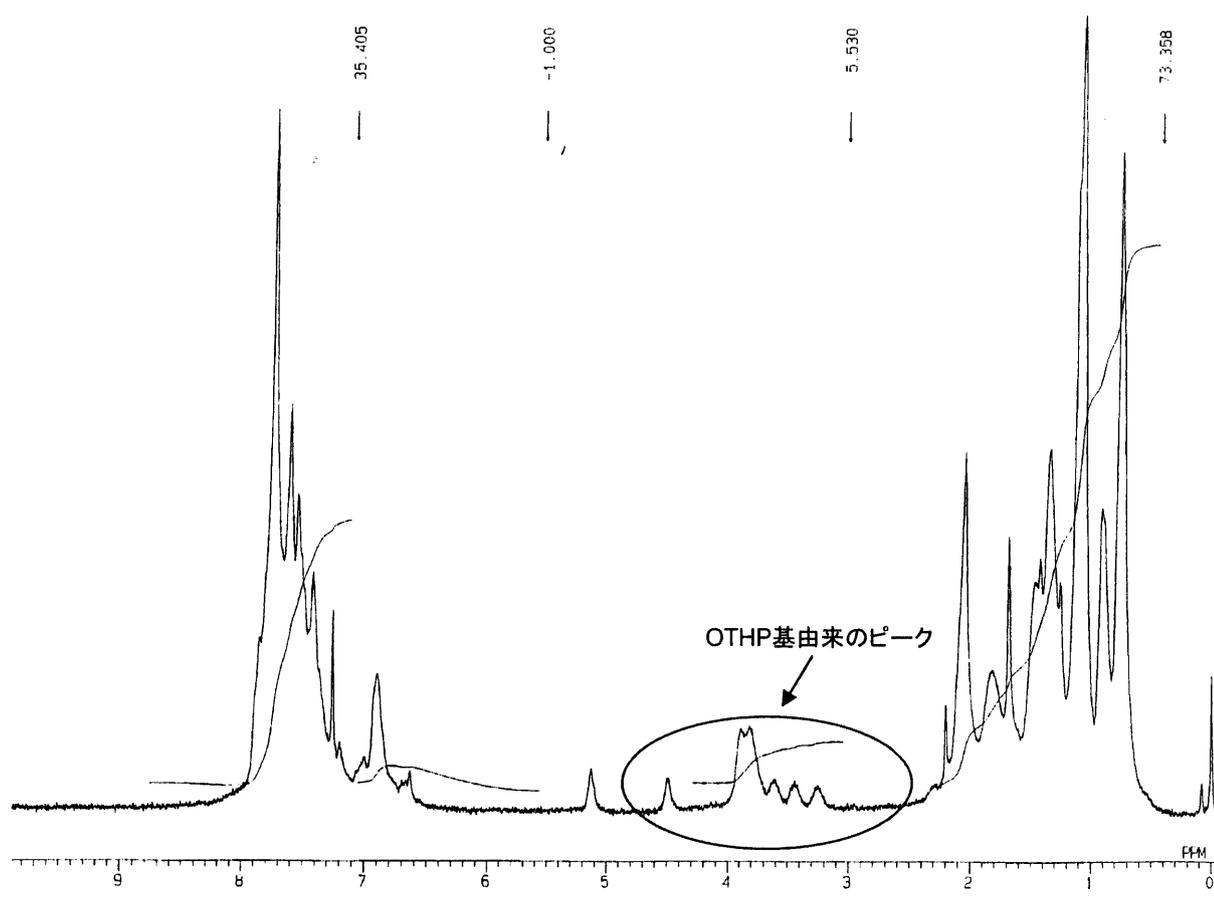
run	(27), mg	THF, mL	TEOS, mL	DMSO, mL	HCl aq, mL	appearance
1	1.0	5.0	4.0	1.0	0.5	clear red
2	2.0	5.0	4.0	1.0	0.5	clear red
3	3.0	5.0	4.0	1.0	0.5	clear red

Table 10 Sol-Gel method of (28)

run	(28), mg	THF, mL	TEOS, mL	DMSO, mL	HCl aq, mL	appearance
1	1.0	5.0	4.0	1.0	0.5	clear

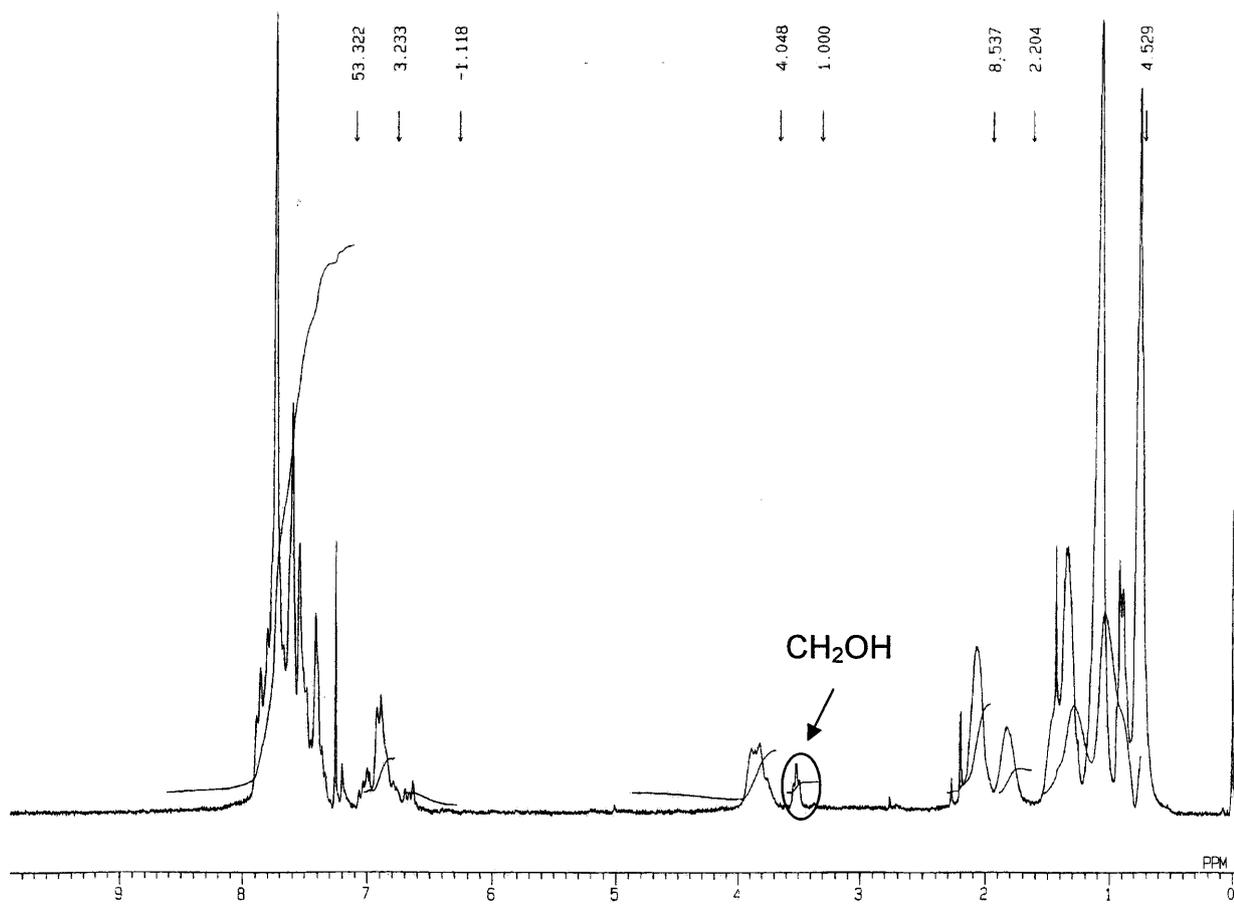
## 3.7 ポリマー(23)の構造確認

側鎖に保護基を含んだポリマー(23)は、保護基含有量が10%となるような仕込み量で重合を行った。実際の保護基含有量は、 $^1\text{H NMR}$ の積分比から算出した。その結果、保護基含有量は約10%であることがわかり、仕込み比とよく一致した。



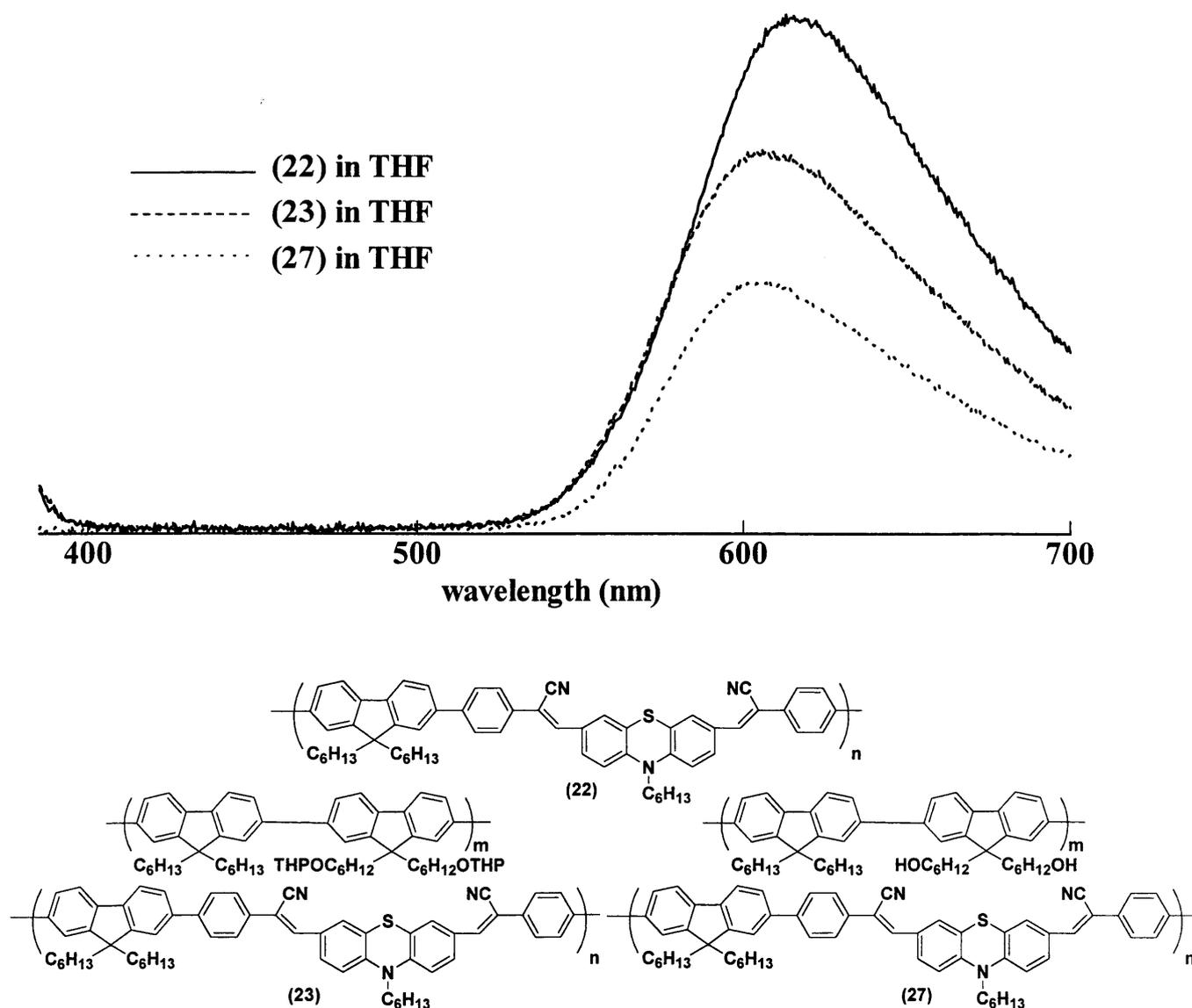
## 3.8 ポリマー(23)の脱保護反応

ポリマー側鎖のテトラヒドロピラニルエーテル基を塩酸酸性下で脱保護反応を行った。反応は定量的に進行し、赤色固体が得られた。得られたポリマーは有機溶媒 (THF、 $\text{CHCl}_3$  等)に可溶だった。 $^1\text{H}$  NMRにより、脱保護反応によって生じた、水酸基に隣接したメチレンプロトンを確認することができた。



## 3.9 ポリマー(22), (23), (27)の THF 溶液における蛍光スペクトルの比較

側鎖の官能基による蛍光スペクトルへの影響を調査するため、ポリマー(22), (23), (27)の THF 溶液における蛍光スペクトルをあわせて示した。ポリマー(23),(27)は 10%保護基および水酸基が導入されているものを比較した。最大発光波長はそれぞれ 612.48nm, 605.29nm, 607.69nm で保護基の導入により、若干短波長側へシフトするものの、10%程度であれば、側鎖の官能基による、蛍光スペクトルへの影響は小さいことがわかった。



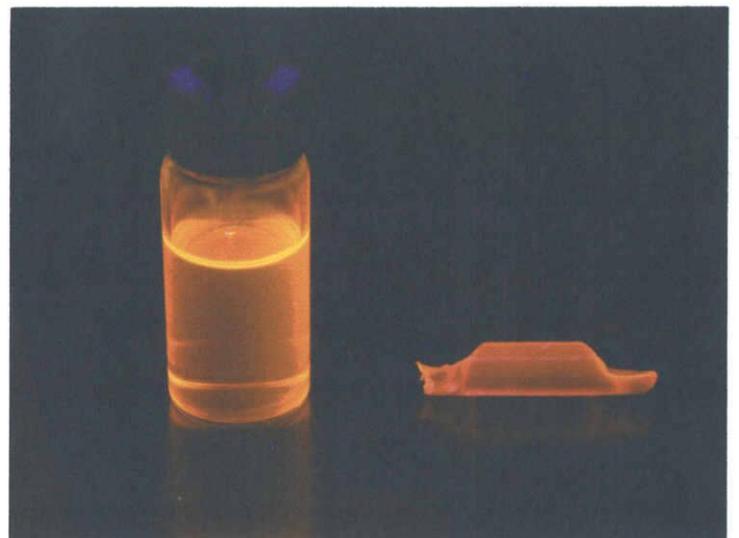
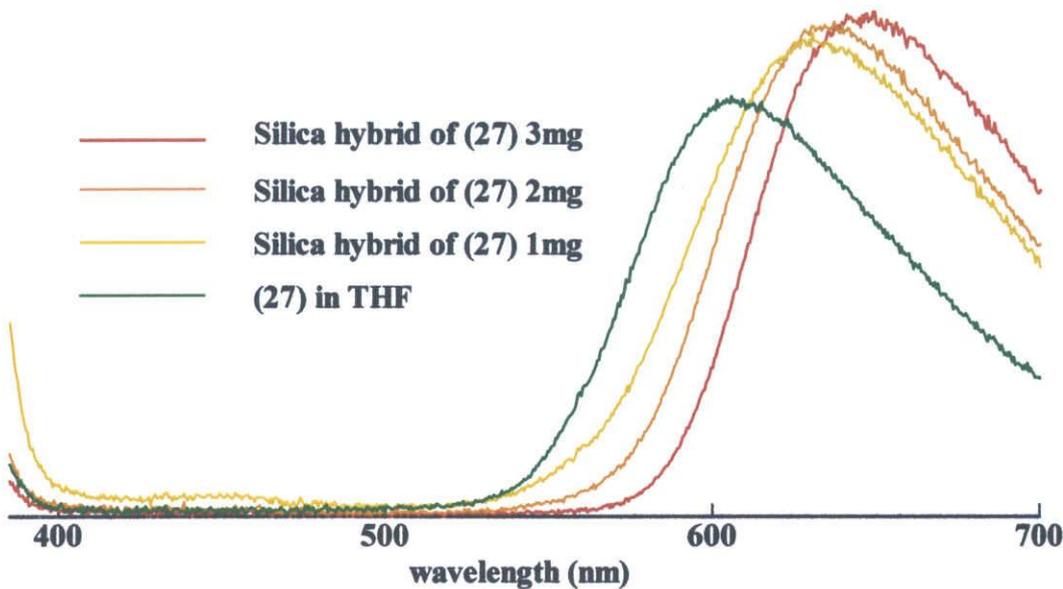
### 3.10 ゼルーゲル実験の結果

ポリマー (18), (20), (22), (27), (28)を 2.13 に従いそれぞれ恒温機中で 100℃まで昇温させ共加水分解及び溶媒留去を行った。ポリマー (22) 以外、すべてで均一にシリカとのハイブリッドを形成することができた。ポリマー(22) は、シリカと相互作用を及ぼす官能基を導入しておらず、その結果、ポリマーの析出が目視で観測された。一方同じ主鎖を有する(27)は、側鎖に導入した水酸基のシラノール部位との相互作用により、均一なシリカハイブリッドが得られ、目視ではポリマーの析出は観測できなかった。また、(27)のシリカハイブリッドにおいては、365nm の紫外光を照射すると、ハイブリッド全体から赤色発光が観測できた。この結果から、側鎖の水酸基がシリカとの均一な複合化の要因になっていると考えられる。

### 3.11 シリカ複合体の蛍光スペクトル

得られたポリマー(27)のシリカ複合体の蛍光スペクトルを調査した。下図にポリマー(27)の THF 溶液における蛍光スペクトルをあわせて示し、比較を行った。得られたシリカ複合体の最大発光波長は、648.70nm, 636.83nm, 630.17nm となり、THF 溶液のスペクトルと比較し、長波長シフトが観測された。また、ポリマー量の増加に比例して長波長シフトしていることから、ポリマーの会合が起きていると推測される。しかし肉眼においてポリマーの析出は見られないため、微視的な会合により長波長シフトしているものと考えられる。

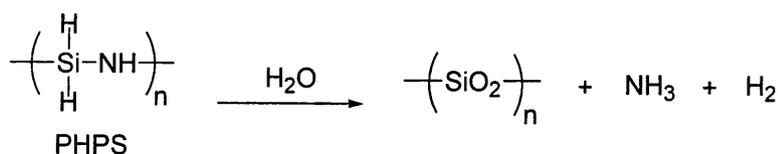
以前当研究室において、同様な保護基を含んだポリチオフェン誘導体において、最大発光波長の短波長シフトが観測された。ポリチオフェン誘導体の場合、シリカマトリックス中での主鎖のねじれにより、 $\pi$ 共役平面構造が崩れ、短波長シフトした。今回のポリマー(27)では、このような短波長シフトは見られず、 $\pi$ 共役平面構造を保持した状態でシリカマトリックス中に均一に分散していることがわかった。



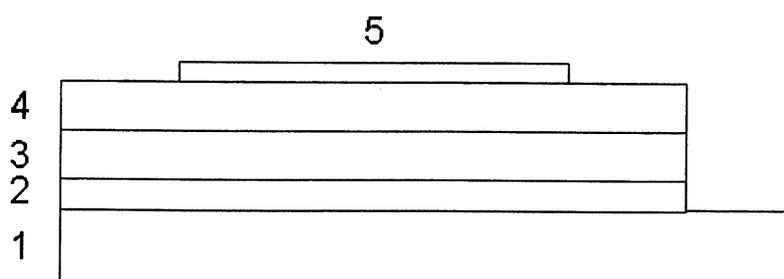
## 第二部

有機 EL は次世代フラットパネルディスプレイとして注目されている。その構造は、2 枚の電極板に薄膜状の有機化合物をサンドイッチし、直流電位を印加するものである。有機化合物中に電子と正孔（ホール）がホッピング機構によって移動し、再結合する過程において発光が観測される。有機化合物としては、有機色素（低分子系）及び $\pi$ 共役高分子（高分子系）が広く研究されている。低分子の有機化合物を薄膜成型する場合は、蒸着を利用する。したがって、広い面積の薄膜を得るためには大きな蒸着装置が必要である。一方、高分子の場合は、スピコート、スクリーン印刷、あるいは、インクジェットプリンティング技術を利用することが可能であるので、薄膜化という点では有利である。

第一部で記述したテトラエトキシシランの共加水分解反応は、手軽に $\pi$ 共役高分子とシリカとのハイブリッドが得ることができるが、ハイブリッド中に含まれるポリマー含量は 1wt%以下である。シリカは絶縁体であるのでシリカハイブリッドを使って有機 EL 素子を作成する場合は、ハイブリッド中における電導性を確保するために有機高分子の高い含有量が必要であると考えられる。そこで、有機成分の高い含有が可能なシリカハイブリッドの作製法として、パーヒドロポリシラザン（PHPS）を前駆体とするシリカ合成に着目した。PHPS は、空気中の水分と反応してシリカガラスに転化することが知られている。特に、PHPS はキシレン溶液として市販（アクアミカ®クラリアント社）されており、さまざまな基材のコーティングとして利用されている。したがって、PHPS のキシレン溶液に極性官能基を有する $\pi$ 共役高分子を溶解させ、スピコートすることで、高含量の有機成分を含むハイブリッド薄膜を得ることが可能となる。



本研究で検討した素子の構造を以下に示す。



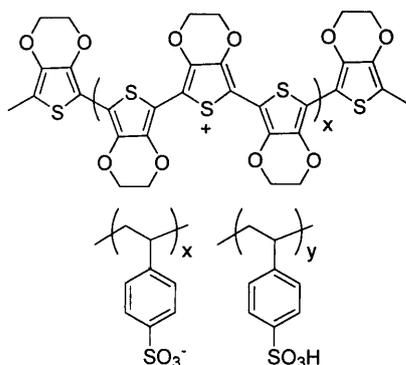
ここで1はガラス基板、2はITO（透明電極）、3はPEDOT [poly(3,4-ethylenedioxythiophene)]層、4はハイブリッド層、5はアルミ電極である。今回は (a) PEDOT の構造及び膜厚、(b) ハイブリッド薄膜の組成及び膜厚について検討した<sup>12, 16-20</sup>。

## (a) PEDOT の構造及び膜厚

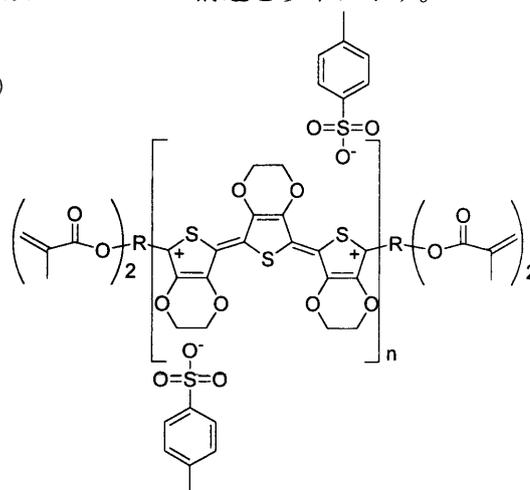
## 1. PEDOT の構造について

今回は 2 種類の PEDOT を用いて、素子作製を行った。2 種類の PEDOT の構造を以下に示す。

①



②



poly (styrene sulfonate)/poly(2,3-dihydrothieno[3,4-b]-1,4-dioxim) 1.3wt% dispersion in water

poly (3,4-ethylenedioxythiophene),tetramethacrylate end-capped, 0.5wt% dispersion in nitromethane

## 2. 素子作製

上記の PEDOT①、②を用いて、2.14 の手順に従い素子作製を行った。PEDOT 層のアニーリングは 100℃、1 時間とした。また膜厚の影響を調査するため、スピコーターの回転数を変え素子を作製した。ハイブリッド層の回転数は 4000rpm とした。アニーリングは 120℃、1 時間とした。今回は条件検討のため、緑色発光ポリマー(18)を用いた。用いた理由は合成したポリマーの中で最も発光強度が強いためである。Al の蒸着面積は 3×3mm とした。素子構造は下の Table 11 に示す。

Table 11

composition of pregel solution								
sample	PHPS solution		polymer (mg)	polymer content in SiO <sub>2</sub> wt%	PEDOT	speed rpm	emission	turn on voltage V
	wt%	g						
1	0.4	1	18 (4)	50	①	2500	no	-
2	0.4	1	18 (4)	50	①	4000	no	-
3	0.4	1	18 (4)	50	①	6000	no	-
4	0.4	1	18 (4)	50	②	2500	yes	11.5
5	0.4	1	18 (4)	50	②	4000	yes	10.4
6	0.4	1	18 (4)	50	②	6000	yes	8.0

PEDOT①は、原液のまま塗布すると、粘性が高すぎるため、薄膜は得られなかった。そこで 20wt%メタノールを加え、粘性を下げることで薄膜が得られた。しかし、①を用いた素子においては、電流は流れるものの、電流密度が小さく発光は観測されなかった。薄膜が得られるものの、色むらがあり均一ではなく、電荷注入が困難であったことが原因であると考えられる。電流密度を上げるため、高い電圧をかけると、今度はショートしてしまい、発光が観測できなかった。

PEDOT②は塗布用に改良されたもので、原液のままスピコートにより塗布した。目視では色むらがなく、均一な薄膜が得られた。発光試験を行ったところ、作製した全ての素子で発光が観測できた。立ち上がり電圧は回転数を増加するほど低下した。これは、膜厚が減少したことにより、電荷注入が容易になったためであると考えられる。発光輝度は回転数に比例して増加した。電荷注入が容易になったことで電流密度が増加し発光輝度が増加したと考えられる。

(b) ハイブリッド薄膜の組成及び膜厚について

PEDOT 層は①を用い、回転数 6000rpm で固定し、ハイブリッド薄膜の組成と回転数の影響の調査を行った。発光層のアニーリングは 120℃、1 時間で Al の蒸着面積は 3×3mm とした。素子構造を下の Table 12 に示す。

Table 12

composition of pregel solution							
sample	PHPS solution		polymer (mg)	polymer content in SiO <sub>2</sub> wt%	speed rpm	emission	turn on voltage V
	wt%	g					
1	0.4	1	<b>18</b> (4)	50	2500	yes	11.2
2	0.4	1	<b>18</b> (4)	50	4000	yes	10.2
3	0.4	1	<b>18</b> (4)	50	6000	yes	8.2
4	0.8	0.5	<b>18</b> (4)	50	2500	yes	10.6
5	1.2	0.5	<b>18</b> (6)	50	2500	yes	8.0
6	1.6	0.5	<b>18</b> (8)	50	2500	no	-
7	1.2	0.5	<b>18</b> (0.7)	10	2500	yes	6.4
8	1.2	0.5	<b>18</b> (1.5)	20	2500	yes	6.3
9	1.2	0.5	<b>18</b> (2.6)	30	2500	yes	6.7
10	1.2	0.5	<b>18</b> (4)	40	2500	yes	7.0
11	0.4	1	<b>27</b> (4)	50	2500	yes	10.8
12	0.4	1	<b>28</b> (4)	50	2500	yes	9.2
13	0.4	1	<b>RGB*</b> (4)	50	2500	yes	11.2
14	1.2	0.5	<b>27</b> (6)	50	2500	yes	8.6
15	1.2	0.5	<b>28</b> (6)	50	2500	yes	9.4
16	1.2	0.5	<b>RGB</b> (6)	50	2500	yes	10.5

\*RGB = (27) : (18) : (28) = 2 : 3 : 20

sample 1-3 ではハイブリッド層の回転数を変えて素子を作製した。回転数が増加すると立ち上がり電圧は低下した。これは膜厚が薄くなるに連れ、電荷注入が容易になったためであると考えられる。しかし膜厚が薄くなるに連れ、発光輝度が減少した。これは基板上のハイブリッドの量が膜厚の低下により減少したためであると考えられる。また、回転数を増加し、膜厚を薄くすると、ショートが多く観測され、寿命は 2500rpm が一番長く 2 分ほど発光が持続したが、一方 6000rpm ではショートのため、寿命は数秒であった。

sample 4-6 は回転数を 2500rpm に固定し、ハイブリッド層の濃度を変えて素子を作製した。ハイブリッド濃度を増加すると発光強度が強くなった。run5 は最も発光強度が強く発光スペクトル測定を測定することができた。Fig 60 に発光スペクトルを示す。比較のため、(18)の溶液、フィルム、バルクハイブリッドの発光スペクトルも合わせて示す。(18)の EL デバイスより得られた発光は(18)のフィルム状態の

発光スペクトルとは明らかに異なっており、溶液、バルクハイブリッドの発光スペクトルと類似していた。EL デバイスはフィルム状態であるが、シリカハイブリッドとすることにより、有機 EL 高分子が孤立状態になり、エネルギー移動なしに固有の発光スペクトルを保持していることがわかった。

寿命は run 4 で数分、run5 では 10 分以上発光を維持することができた。立ち上がり電圧は run5 のみ低い値を示した。しかし、さらにハイブリッド濃度を増加させると発光は観測できなかった。

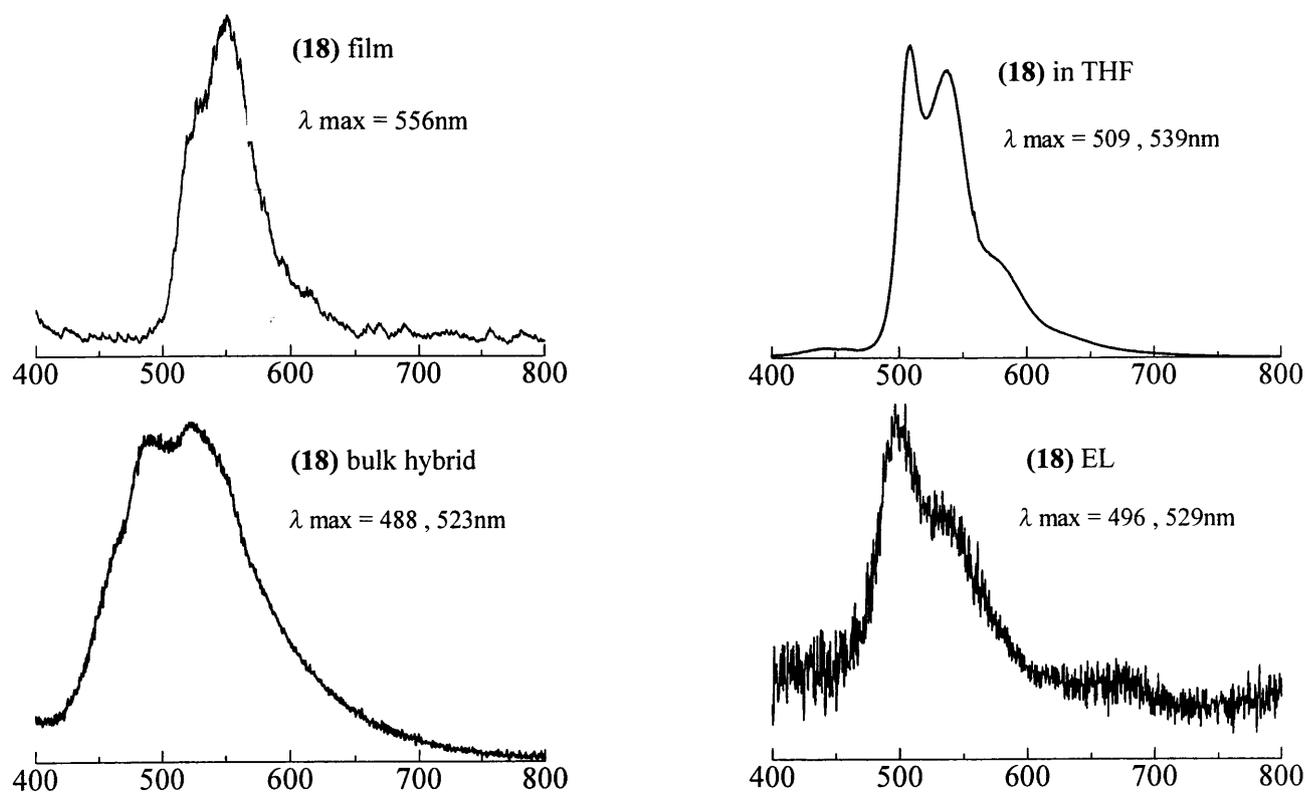


Fig 60 PL spectrum of (18) [film, in THF, bulk hybrid, EL device]

sample 7-10 は、ポリマー量のみ変えて素子を作製した。立ち上がり電圧は低い値を示したが、ポリマー量の変化による立ち上がり電圧の大きな違いはなかった。しかし、ポリマー量が増えるに従い、発光強度、寿命ともに増加した。

sample 11~はさまざまなポリマーを用いて素子を作製した。条件はポリマー(18)を用いた素子で明瞭な発光が得られた run 1 と run 5 の条件とした。赤色発光ポリマー(27)、青色発光ポリマー(28)、でも発光が観測できた。しかし緑色発光ポリマー(18)と比較すると発光は微弱であり、また発光寿命が短く、発光スペクトルの測定はできなかった。

以上(a)、(b)の検討から、PEDOT 層は膜厚を薄くすることにより効果的に正孔輸送することがわかった。また発光層はある程度の膜厚、ハイブリッド濃度が必要であり、膜厚を薄くすると、立ち上がり電圧は低下するものの、ショートが生じやすくなり発光寿命は短くなった。sample 5 の条件が緑色発光が

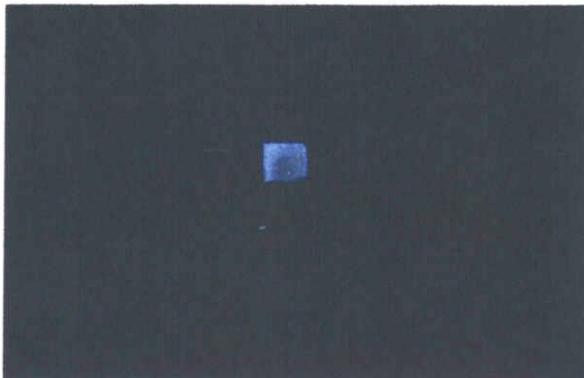
リマー(18)において最適条件であると思われるが、ポリマー(27)、(28)においては、sample 5 の条件では発光は微弱であった。理由として(18)、(27)、(28)はそれぞれ異なるエネルギーバンドギャップを有しているため、(18)の最適条件では(27)、(28)には適さなかったと考えられる。下図に発光の様子を示す。



ポリマー(27)



ポリマー(18)



ポリマー(28)

白色発光を目的とした sample 13, 16 においては、通常、ポリマーのみの3色混合薄膜からは得られにくい、白色発光が容易に観測された。シリカハイブリッドとすることにより、ポリマー間のエネルギー移動を抑制できたことが確認できた。しかしながら、発光は非常に微弱であった。上記の理由と同様に、3色それぞれ異なるバンドギャップを有しており、発光強度、立ち上がり電圧が異なってしまうため、効率的な発光が得られなかったと考えられる。今回は正孔輸送層である PEDOT 層のみの検討であったが、さらに発光効率を向上させるため、電子輸送層の検討も今後必要であると考えられる。

## 第4章

### 総括

## 総括

第一部においては、赤色発光を示し、中性分子である、poly{9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4-4'-diyl}(22)にシリカとの相互作用が可能な官能基を導入することで、ゾルーゲル過程における高分子とシリカガラスとの相分離を防止できるとの考えに基づき、(22)のアルキル鎖末端に水酸基の導入を行った。2,7-dibromo-9,9-bis[6-(2-tetrahydro-pyranloxy)hexyl]-fluorene-9,9-dihexylfluorene-2,7-bis(trimethyleneborate)と 3,7-Bis(2-(4'-bromophenyl)-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine との Suzuki coupling 反応を行い、得られた共重合体の脱保護反応を行うことで、poly[9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl-co-9,9-bis(6-hydroxyhexyl)fluorene-2,7-diyl-co-3,7-bis(2-phenyl-2-cyanovinyl)-10-hexylphenothiazine-4',4'-diyl](27)を調製した。

得られた赤色発光ポリマー(27)と tetraethoxysilane (TEOS)との共加水分解 (ゾルーゲル法)を行うことにより、ポリマーの析出が観測されない均一なバルクハイブリッドを得ることができた。水酸基を有さないポリマー(22)においては、シリカ中にポリマーの析出が目視で確認できたことから、アルキル鎖末端に導入した水酸基のシラノール基との水素結合相互作用が、均一な混和のために有効であることがわかった。

ゾルーゲル法により得られた(27)のシリカハイブリッドの発光スペクトルは、(27)の溶液の発光スペクトルに比べ、若干長波長シフトした。目視では確認できない、微視的な凝集により長波長シフトしたと推測できる。しかし、発光色は赤色発光であり、ゾルーゲル過程においてポリマー鎖のコンフォメーションの変化に伴う共役長の遮断による、ポリマーの光学的性質には重大な変化はなく、シリカとの均一な混和に成功した。

第二部においては、シリカハイブリッドを用いて、有機 EL の作製を試みた。すべてのポリマーにおいて発光が観測することができた。PEDOT 層については、スピコート回転数を上げ、膜厚を減少させた場合に、発光層から強い発光が得られた。膜厚を薄くすることにより、ハイブリッド層への正孔注入が容易になったためであると考えられる。ハイブリッド層については、スピコート回転数を上げ膜厚を減少させると、立ち上がり電圧は低下したものの、発光は微弱となった。膜厚の低下によるショートが原因であると考えられる。ハイブリッド濃度の変化による立ち上がり電圧の変化はなかったが、ハイブリッド濃度の上昇により発光強度が増加した。ハイブリッド層は、ショートの抑制、発光強度の保持の観点から、ある程度の膜厚が必要であるとわかった。しかしながらポリマーによりバンドギャップや発光強度が異なるため、ポリマーに合わせた最適条件 (陰極材料) の検討が必要であることがわかった。

また、3色混合ハイブリッド薄膜を発光層にした場合、容易に白色発光が得られた。3色混合薄膜においてはポリマー間のエネルギー移動などにより、白色発光は得づらいことが知られているが、3色混合ハイブリッド薄膜においては、シリカマトリックスへの均一な混和により、ポリマー間のエネルギー移動が抑制され、白色発光が得られた。しかしながら発光は微弱であった。上記の理由と同様に、エネルギーバンドギャップの違いによる立ち上がり電圧の相違、すなわち最適条件の相違により効果的な白色発光が得られなかったと考えられる。

## 参考文献

- 1) 有機ELのはなし 吉野勝美 著 日刊工業新聞社 (2003).
- 2) ゴルゲル法の科学 作花濟夫 著 アグネ承風社 (1998).
- 3) 平成14年度 瀧本 千晴 著 修士論文
- 4) 平成16年度 南 雄弥 著 修士論文
- 5) 平成17年度 道岡 裕也 著 卒業論文
- 6) Maxine Ranger, Dany Rondeau, and Mario Leclerc, *Macromolecules*, **30**, 7686 (1997)
- 7) Eunhee Lim, Byung-Jun Jung, and Hong-Ku Shim, *Macromolecules*, **36**, 4288 (2003)
- 8) Nam Seob Baek, Hwan Kyu Kim, Eun Hee Chae, Byeang Hyeon Kim, Ji-Hoon Lee, *Macromolecules*, **35**, 9282 (2002)
- 9) Xu Han, Xiwen Chen, George Vamvounis, and Steven Holdcroft, *Macromolecules*, **38**, 1114 (2005)
- 10) Nam Sung Cho, Jong-Hwa Park, Sang-Kyu Lee, Jonghee Lee, Hong-Ku Shim, Moo-Jin Park, Do-Hoon Hwang, Byung-Jun Jung, *Macromolecules*, **39**, 177 (2006)
- 11) J. K. Kim, S. I. Hong, H. N. Cho, D. Y. Kim, C. Y. Kim, *Polymer Bulletin*, **38**, 169 (1997)
- 12) Taek. Ahn, Min. Sik. Jang, Hong-ku. Shim, Do-Hoon. Hwang, Taehyoung. Zyung, *Macromolecules*, **32**, 3279 (1999)
- 13) 平成14年度 森 俊也 著 卒業論文
- 14) 平成15年度 瀬古 成樹 著 卒業論文
- 15) 平成13年度 盛 直哉 著 卒業論文
- 16) Steffen Jungermann, Nina Riegel, David Muller, Klaus Meerholz, and Oskar Nuyken, *Macromolecules*, **39**, 8911 (2006)
- 17) Junji Kido, Masato Kimura, Katsutoshi Nagai, *SCIENCE*, **267** 1332 (1995)
- 18) Tony Dantas de Morais, Frederic Chaput, Khalid Lahlil, Jean-Pierre Boilot, *Advanced Materials*, **11** 107 (1999)
- 19) Tomoko Kubo, Eisuke Tadaoka, Hiromitsu Kozuka, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **31** 257 (2004)
- 20) Nisha Ananthakrishnan, G.Padmanaban, S.Ramakrishnan, and John R. Reynolds, *Macromolecules*, **38**, 7660 (2005)
- 21) Jong-Min Kang, Hoon-Je Cho, Jonghee Lee, Jeong-Ik Lee, Sang-Kyu Lee, Nam-Sung Cho, Do-Hoon Hwang and Hong-Ku Shim, *Macromolecules*, **39**, 4999 (2006)

## 謝辞

本研究を行うにあたり多大なるご指導、ご鞭撻を頂いた伊藤敬人教授、久保雅敬助教授、宇野貴浩助手に心から感謝いたします。技官の田村さんには試薬の注文をはじめ、壊れたガラス器具の修復など非常にお世話になりました。共に過ごした研究室の皆さんもありがとうございました。またアルミ蒸着をしていただいた三重大学無機素材化学研究室の村上美佳さんに心から感謝いたします。最後になりましたが、生活面で支えてくれた両親に心より感謝します。