

規則的に分岐した高分子半導体・発光体の合成と応用技術に関する研究

磯 智昭* 田中 進*

1. 緒 言

導電性高分子は本来絶縁体であるがヨウ素等をドーピングすると半導体に転移すること、蓄電機能があることが知られており、各種電子部品への応用が期待されていた。しかし、そのほとんどが不溶不融であるため成形加工が難しく、耐久性にも問題があるために産業界には普及せず今日に至っている。

本研究では、高分子の立体構造が物性を左右することをふまえ、溶解性に優れた分子構造の導電性高分子ポリトリフェニルアミンの開発を行った¹⁾²⁾。この高分子は導電性に加え、電池の充放電に相当する電気的酸化還元特性、紫外線励起による青色発光機能を有する。本報ではこれら物性を中心に報告する。

2. 実 験

2.1 合成反応

図1に示す反応スキームにより合成を行った。

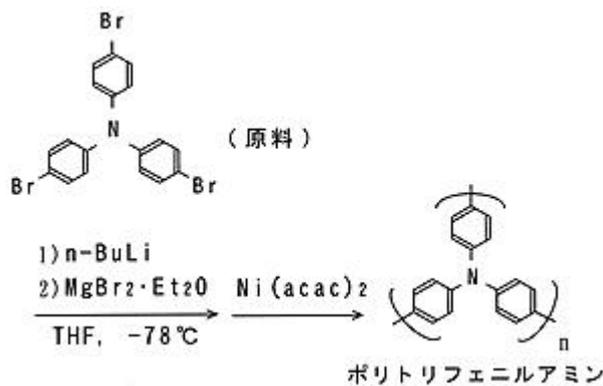


図1 合成反応スキームの概略

2.2 導電率の測定

高分子試料(2.5mg)を圧縮成形により、直径2.5mmのディスク状にする(厚さ0.347mm)。これをヨウ素蒸気中におき導電率上昇の様子を調べた。なお導電率は4端子法により測定した。

2.3 電気的酸化還元(サイクリックボルタモグラム)

高分子試料をテトラヒドロフランに溶かし(濃度: 1 mg/ml)この溶液を1cm×1cmの白金電極上にキャストして、0.1mgの薄膜を作る。これを測定に用いた。

2.4 蛍光の測定

吸光度の最大値が1.0になるように高分子の希薄溶液を作成し、これを測定に用いた。なお比較のため、同じ条件で高分子原料の蛍光も測定した。

3. 結果と考察

3.1 高分子の構造と分子量

今回合成した高分子ポリトリフェニルアミンは従来の三次元高分子のような網目構造ではなく、図2のような規則的枝分かれ構造であり、これが有機溶媒に可

溶な

理由である。

なお、重量平均分子量は約4000であった。

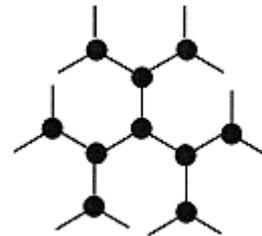


図2 規則的枝分かれ構造の模型図

3.2 導電率

ディスクは圧縮されているためヨウ素の浸透が遅く、半導体転移に時間がかかったが、最大 $0.8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ に達した。導電率を各種無機物と比較すると³⁾(図3)、ゲルマニウムや四酸化三鉄(磁鉄鉱)と同程度の導電率であることがわかった。

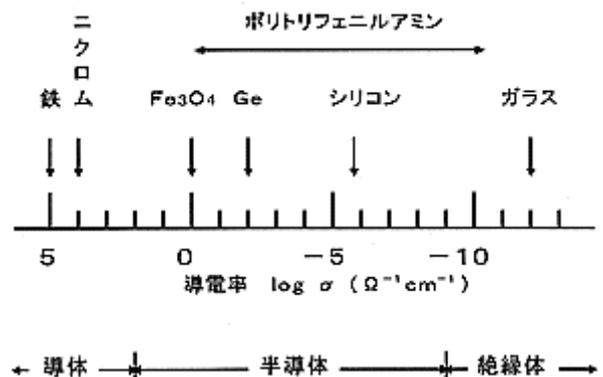


図3 各種無機物との導電率の比較

3.3 電気的酸化還元

ポリトリフェニルアミン薄膜を有機系電解液(電解質(CH₃H₉)₄N·BF₄, 濃度0.1mol/l, 溶媒:炭酸プロピレン)に入れる。薄膜のついた白金電極にプラスの電位をかけていくと、約0.8Vで電流が流れ始め、それと同時に淡黄色から濃青色に変化した。ピークが過ぎてから電位を少しずつ下げていくと、約1Vで逆向きの電流が流れ始めて色はもとに戻る。この様子を示したのが図4で、上側のピークは高分子自体が電子を放出(同時に液中のマイナスイオンが薄膜に入り込む)して半導体化したことを示す。

電気的酸化還元は電池の充放電に相当し、今回のポリトリフェニルアミンは正極材料として利用できる可能性がある。

なお図4の曲線で囲まれた部分の面積(蓄積および放出された電気量)からドーピング率(電子を放出した高

分子単位の割合，電荷蓄積能力に相当)を計算すると，約20%であった。

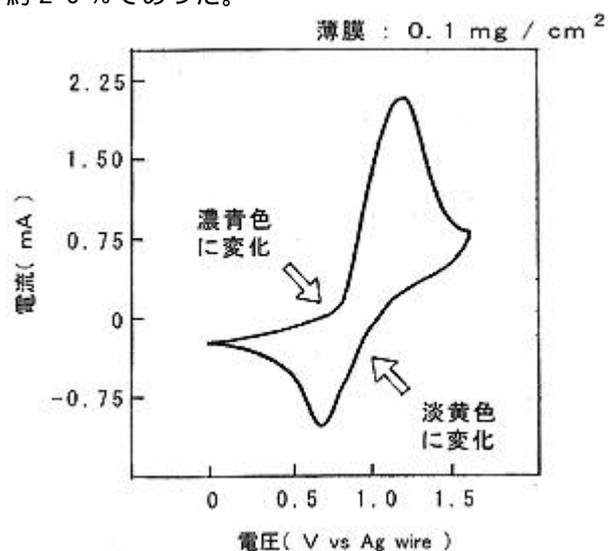


図4 ポリトリフェニルアミン薄膜のサイクリックボルタモグラム

3.4 蛍光の測定

ポリトリフェニルアミン希薄溶液(濃度: 1×10^{-6} g/ml, 溶媒: テトラヒドロフラン)の蛍光スペクトルを図5に示す。415 nm付近に極大があり，あざやかな青色を発することが確認された。波長365 nm程度の長波長紫外線で励起すると，強い蛍光が見られた。なお比較試料の原料溶液では，見られなかった。

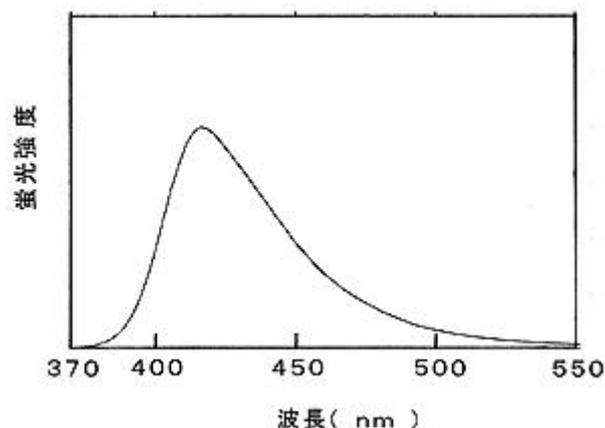


図5 ポリトリフェニルアミン溶液の蛍光スペクトル

4. まとめ

合成したポリトリフェニルアミンは規則的の枝分かれ構造を有し，有機溶媒に溶解する，ドーピングにより導体に近い導電率を示す，紫外線励起によりあざやかな青色蛍光を発する，など興味深い性質が確認された。

今後はこの高分子を発光体とした有機EL (Electroluminescence) 素子等の研究開発を進める。

[参考文献]

- 1) S. Tanaka, T. Iso, Y. Doke, Chem. Commun., 1997, 2063
- 2) 茨城県工業技術センター研究報告第26号, P43
- 3) 高分子学会編「高性能芳香族系高分子」, P252