

# 規則的に分岐した三次元高分子半導体・発光体の合成と応用技術に関する研究 - 規制された分子構造を持つ高分子の合成に関する研究 -

磯 智昭\*

## 1. 緒言

駅の案内板のような1・2色表示のものから、ディスプレイのような様々な色を表示可能なものまで数多くの表示装置が開発され、有機EL素子に代表される自発光型表示装置は社会の注目度も高い。しかし、ものによっては色に不自然さを感じるものがあり、望みうる色を表示するのが困難なのが現状である。本研究では、有機EL素子の中でも特に純粋な色表示が困難な「青色」を表示する材料、及び素子を開発することを目的とする。

表1 PTPAのBr置換反応条件

No.	PTPA (g)	R-B(OH) <sub>2</sub> (g)	Pd(P-Ph <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (g)
1	8.00	Ph, 4.88 (40.0mmol)	0.2308 (0.2mmol)
2	"	Na, 5.12 ( " )	" ( " )
3	"	Th, 6.88 ( " )	" ( " )

表2 PDPBPAのBr置換反応条件

No.	PDPBPA (g)	R-B(OH) <sub>2</sub> (g)	Pd(P-Ph <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (g)
1	8.00	Ph, 4.44 (36.4mmol)	0.2100(0.182mmol)
2	"	Na, 4.66 ( " )	" ( " )
3	"	Th, 6.26 ( " )	" ( " )

## 2. 実験

### 2.1 高分子合成

トリス(4-プロモフェニル)アミンを原料とした重縮合反応により、図1の2種類の高分子を合成した<sup>1)2)</sup>。

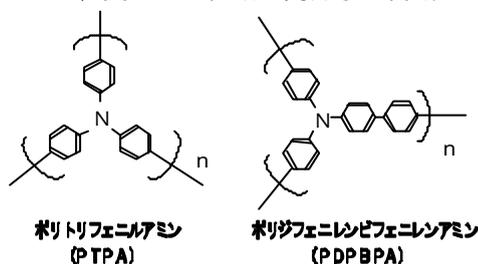


図1 高分子の化学式

合成時の高分子について元素分析及び赤外吸収スペクトル測定を実施した結果、図2の左側のように臭素原子(Br)が存在することがわかった。これは蛍光強度を低下させる原因になるため、Brをベンゼン、ナフタレン、チオフェン(以下Ph、Na、Thと記す)といった芳香族系分子に置換する反応により、Brを除去した。

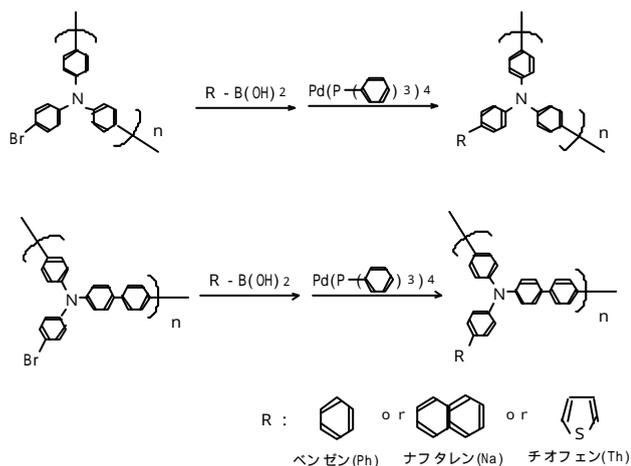


図2 置換反応の式

反応は、高分子、反応用試薬(R-B(OH)<sub>2</sub>)及びパラジウム触媒を溶媒に入れ、約80℃に保温しながら一晩撹拌した。おもな反応条件を表1及び表2に示す。

### 2.2 素子試作

透明基板(ITOガラス)上に高分子発光層(約100nm)/ホールブロック層(約60nm)/カルシウム/アルミニウム(約100nm)の順に積層し、素子を試作した。

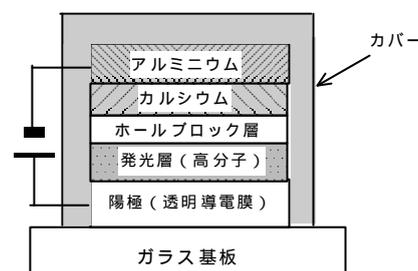


図3 素子構造の概略

ホールブロック層は、発光層からカルシウム層へのホールの移動(カルシウム層から発光層への電子の移動)を抑制し、発光層中でのホールと電子の再結合を促進させ、発光効率を向上させるために設置した。構成材料はバソフェナントロリン(図4)で、金属電極と同様に蒸着法で形成した。

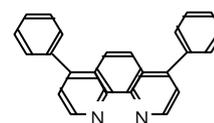


図4 バソフェナントロリンの化学式

### 2.3 評価

試作した素子に、0~15Vの直流電圧をかけて発光させ、蛍光スペクトル及びCIE色度座標を測定し、色の評価を中心に行った。また、電圧-輝度の関係等を調べた。

\* 繊維工業指導所

### 3. 結果と考察

#### 3.1 高分子合成・物性

Brを置換した高分子の収量を、表3及び表4に示す。PTPAの置換したもの(それぞれPTPA-Ph、PTPA-Na、PTPA-Thと記す)、及びPDPBPAの置換したもの(それぞれPDPBPA-Ph、PDPBPA-Na、PDPBPA-Thと記す)は高収率で合成できた。

表3 PTPAの置換反応条件

No.	PTPA(g)	収量(g)	生成物
1	8.00	7.4107	PTPA-Ph
2	"	10.4450	PTPA-Na
3	"	7.6664	PTPA-Th

表4 PDPBPAの置換反応条件

No.	PDPBPA(g)	収量(g)	生成物
1	8.00	7.7455	PDPBPA-Ph
2	"	8.9982	PDPBPA-Na
3	"	5.0741	PDPBPA-Th

各試料の蛍光は、ピーク波長約430nmの鮮明な青色光であった。また、各試料とも置換反応によるBr除去により蛍光強度は2~3倍に増大した。

#### 3.2 素子の性能評価

今回合成した6種類の高分子を発光材料とした素子を試作し、その性能を評価した。結果を表5に示す。

表5 各素子の特性

発光材料	発光開始電圧(V)	最高輝度(cd/m <sup>2</sup> )	色度座標
PTPA-Ph	9~11	100	(0.25,0.18)
PTPA-Na	"	100	(0.22,0.15)
PTPA-Th	14~16	2	(0.20,0.16)
PDPBPA-Ph	9~11	50	(0.17,0.08)
PDPBPA-Na	"	70	(0.16,0.08)
PDPBPA-Th	23~25	5	(0.21,0.12)

PTPA-Ph、PTPA-Na、PDPBPA-Ph、PDPBPA-Naを用いた素子は、発光開始電圧が9~11Vとやや高いが、最大輝度は約100cd/m<sup>2</sup>に達した。

発光色を数値化する方法として、CIE色度座標による表示方法がある(CIE:国際照明委員会)。図5は色度

座標に対応する色と光の波長を対応させたものである。xの値が大きくなるほど赤色を帯び、yの値が大きくなるほど緑色を帯び、原点に近い領域が青色である。

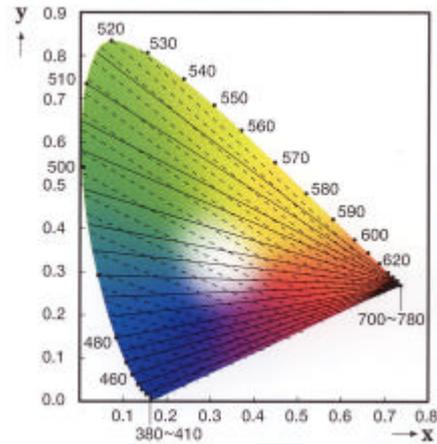


図5 CIE色度座標

今回試作した素子の発光色はいずれもきれいな青色であったが、特にPDPBPA-Ph、PDPBPA-Naは(0.17,0.08)、(0.16,0.08)と純粋な青色であった。

前年度試作した素子は、輝度は243cd/m<sup>2</sup>とかなり大きい反面、緑色光が混在し発光色が白色を帯びる(色度座標(0.24,0.23))問題があったが、今回高分子の反応精製法の改良により改善し、特にPDPBPA系のものが純粋な青色を示すことを確認した。

一方、PTPA-Th、PDPBPA-Thは、通電してもほとんど発光しなかった。このように、末端分子の違いは励起状態のエネルギーが光として放出される割合を左右し、ベンゼンやナフタレンは蛍光収率を向上させ発熱も少ないので、素子の安定化にも効果的であると考えられる。

#### 4. まとめ・成果

- (1) 試作した素子は純粋な青色発光を表示し、輝度・色はほぼ実用化レベルになった。
- (2) 素子の発光輝度及び安定性を向上させるための、発光体改良方法ができた。

#### 5. 今後の方向・実用化について

- (1) 表示面積の拡大等を図るため、金属電極形成工程である金属蒸着法の検討(多層化、速度制御)を行う。
- (2) 素子としてだけでなく、発光材料そのものの実用化・製品化を模索している。

#### 参考文献

- 1) S.Tanaka,T.Iso, Chemical Commun.,(1997)2063
- 2) S.Tanaka,T.Iso, Synthetic Metals,119,(2001),139