

千葉大学審査学位論文 (要約) (Summary)

融合科学 研究科 情報科学 専攻 画像マテリアル コース  
Graduate School Division Department

学生証番号 11YD1201

Student ID Number

氏名 金 泳雄

Name

論文題名 (外国語の場合は、その和訳を併記)

Thesis Title (foreign language title must be accompanied by Japanese translation)

カルバゾールオリゴマーを用いた導電性機能材料の作製と物性

透明導電性材料は、電子機器、センサー、バイオ及びディスプレイ分野から注目を集めるキーマテリアルである。また、導電性ととも透明性を有する材料としては、これまで金属酸化物の一つであり、高い電気伝導度や透明度をもつITO (Indium tin oxide)と称されるセラミクスが主に使われている。しかし、インジウムの資源枯渇の問題から生じるコスト高やフレキシブル性の課題から、代替材料の研究開発が世界的に行われている。そのような材料の中、ポリマー及びオリゴマーの材料の一つであるカルバゾールが注目されている。カルバゾールは他の有機材料と比べて優れた溶媒溶解性、加工性及び熱安定性を持ち、良好なホール輸送材として電子写真感光体、有機発光ダイオード (OLED : organic light emitting diode)、太陽電池、光電池等の分野で研究・利用されている<sup>1,2)</sup>。そのような中、電解重合法で得られた緑色を示すカルバゾール重合体がある種の金属と接触すると可視領域の吸収特性を失い、無色透明となることを見出された<sup>3)</sup>。

しかしこの研究で得られる透明導電膜は、電解重合法を利用するため膜形態でしか得られないものであり、また溶媒に不溶のため、工学的な汎用性に乏しい。本研究の中心課題はこの研究を引き継ぐものであって、化学合成によって重合物を得ようとするものであり、しかも重合物が溶媒に溶解するようにしたことが上記の電解重合法を利用する手法とは異なる。すなわち、化学重合法によって溶媒可溶性の重合物を得た後に、液相中で金属と接触させ、透明導電材料の塗布液及びそれを塗布することによって透明導電膜を得ようとするものである。

本研究では、ITO の代替材料として検討しているカルバゾールを原料として化学重合を行い、得られた重合体にハイブリッド反応を施し、透明導電材料の塗布液およびその塗布液を利用した透明導電性フィルムを得ることを主眼とした。本研究の検討の結果、カルバゾールの構造、ドーピングによる効果、そして条件を変えた検討の結果からハイブリッド反応機構を解明することができ、導電性を示す塗布液およびそれを塗布して得られるフィルムを得ることができた。なお、上記透明導電材料の検討においては、最終的に 85%以上の透明度をもち、最大  $10^{-1}$  S/cm の電気伝導度を示すフィルムを作製することができた。本学位論文では、上記の一連の検討結果について報告した。

オリゴ (9-*p*-トリルカルバゾール) (OTCz) は、9-*p*-トリルカルバゾール(TCz)をモノマーとして、過塩素酸を含有する酸化剤を用いた化学酸化重合反応により合成した。重合による得られた OTCz の構造やハイブリッド後の変化を確かめるために NMR、FT-IR、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC : Gel Permeation chromatography)、そして元素分析を行った。重合したオリゴマーは、NMR 測定データよりトリル基及び結合特性を確認し、FT-IR スペクトルより過塩素酸アニオンの存在が確かめられた。分子量と元素分析から、生成物中には二量体が 85.4%存在することが分かり、生成物はオリゴマーであり、そのほとんどダイマー構造からなることが分かった。元素分析からはオリゴマーが、ドーピングされているビカルバジリウム (bicarbazylum, TBCz<sup>+</sup>) と電氣的に中性のビカルバジル (bicarbazyl, TBCz) から構成されており、ビカルバジリウムとビカルバジルの比は 2.2 : 1 となることがわかった (Fig. 1)。なお、上記の構成比から求めた過塩素酸アニオンのドーピング率 (カルバゾールユニット 1 つ当たりの過塩素酸イオンの個数) は 0.34 (34%) になることがわかった。

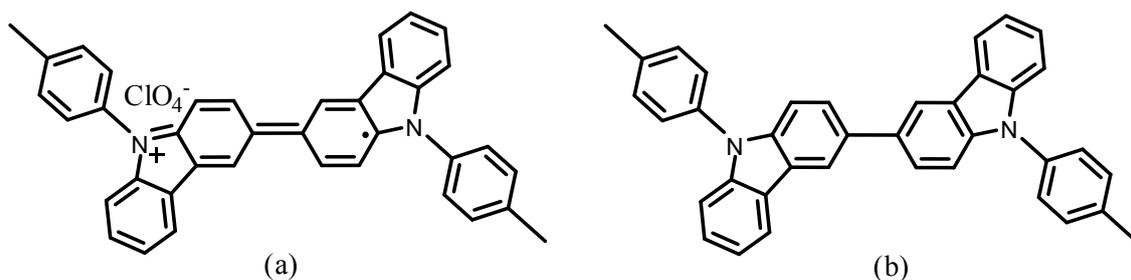


Fig. 1. The chemical structures of 9,9'-*p*-tolyl-3,3'-bicarbazylum perchlorate (a) and 9,9'-*p*-tolyl-3,3'-bicarbazyl (b).

本研究で用いた OTCz のハイブリッド化に関して、金属の種類が及ぼす影響を検討した。今回用いた金属は亜鉛、アルミニウム及び錫であり、ハイブリッド反応における反応速度は、Sn を用いた場合が最も早く進行した。これはオリゴマーの電子受容性準位のエネルギーの位置が錫の仕事関数と近い位置にあり、その結果、錫からオリゴマーへの電子移動反応が最も速く進んだものと解釈している。この結果を受け、以降の実験

では、主として錫を用いてハイブリッド化反応を行い、他の検討を行うこととした。

次にハイブリッド化生成物の構造分析を行い、オリゴマーからの変化について検討した。その結果、FT-IR スペクトルからは、ハイブリッド反応の間にオリゴマーと金属間で生じる脱ドーピング反応の証拠として、 $1100\text{ cm}^{-1}$  と  $625\text{ cm}^{-1}$  で示された過塩素酸のピークが失われ、 $530\text{ nm}$  から  $640\text{ nm}$  にかけて Sn-O の赤外吸収が生じたことが示された。この結果は、ハイブリッド化反応は、OTCz の脱ドーピング反応を含むこと、そして、酸化錫が生成物として含まれることを示している。なお、XPS 分析からもハイブリッド化生成物中には Cl のシグナルは確認されず、Sn のシグナルが観察され、上記が裏付けられた。

カルバゾールオリゴマーとハイブリッド化生成物を用いて作製したインク及び膜の光学、電気伝導度、酸化還元特性、そして熱安定性などの物性評価を行った。まず光学特性評価は  $250\text{ nm}$  から  $1000\text{ nm}$  の UV/Vis 領域でのインク及びフィルムの状態で吸収特性を評価した。OTCz の場合  $305$ ,  $405$ , そして  $905\text{ nm}$  に吸収ピークが観察された。 $305\text{ nm}$  の吸収は物質固有の特性である  $\pi-\pi^*$  遷移に基づく吸収であり、 $405\text{ nm}$  と  $905\text{ nm}$  のピークはオリゴマー及びポリマーの特性であるポーラロンピークと同定された。ハイブリッド化後は脱ドーピング反応が生じたためポーラロンのピークが消失し、 $\pi-\pi^*$  遷移ピークは増加した。この結果は、ポーラロンがオリゴマー構造から失われたことを示し、ビカルバジリウムと錫の反応から生じた脱ドーピング反応によって過塩素酸イオンが構造から失われたことを示している。OTCz 溶液は若干緑色を呈しているが、反応後は無色透明となった (Fig. 2)。なお、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$  の厚さのオリゴマー及びハイブリッド膜を製膜して  $250\text{ nm}$  から  $1000\text{ nm}$  の領域の透過率を測定した結果、両方とも可視領域以上で  $90\%$  を超える高い透過率を示した。

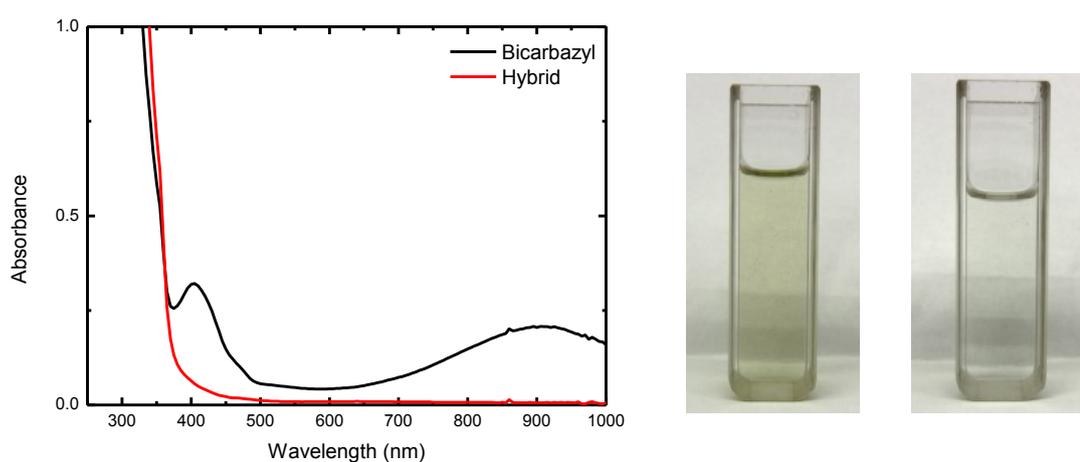
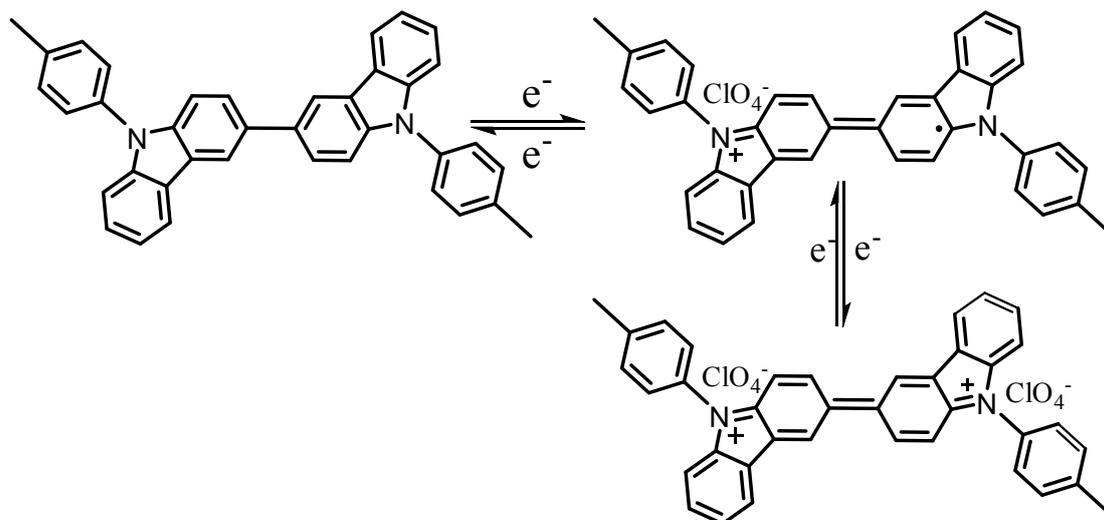


Fig. 2. UV/Vis absorption spectra of OTCz (black curve) and its hybridization product (red curve) The insets show the photographs of the solutions of OTCz (left) and its hybridization product (right).

OTCz とそのハイブリッド化生成物 (TBCz と SnO<sub>2</sub> から成る) のフィルムを作製し、四探針法で電気伝導度の測定を行った。フィルムの膜厚は 0.20 μm であり、測定温度は常温である。電気伝導度の測定の結果、オリゴマーは  $3.6 \times 10^{-3}$  S/cm, ハイブリッド生成物は  $4.1 \times 10^{-3}$  S/cm の伝導度を示すことがわかった。ハイブリッド化後の膜の導電性が向上したことは、導電性ポリマーが示す一般的な傾向、すなわち、導電性ポリマーの伝導度は脱ドーピングによって低下するという傾向に従わない<sup>4,5)</sup>。これを説明するために、ハイブリッド化反応は化学的あるいは構造上の変化を伴うと仮定する。そして、その変化による伝導度の増加は、脱ドーピングによる伝導度の低下の効果を上回ると考えた。この仮定は、ハイブリッド溶液からクロロホルムを留去するとフィルム状の形態をもつ生成物が得られるという実験結果に基づいている。このフィルムは、厚さが 4 μm ほどであり、極めて平滑な表面をもつ。このことは、TBCz と SnO<sub>2</sub> が単なる混合物として独立して存在するのではなく、両者は錯体を形成し、ネットワーク構造 (例えば網目構造) 等が形成されることが考えられる。このような規則的な構造が生成されると、キャリアの移動度が向上し<sup>18)</sup>、その効果が脱ドーピングによるキャリア濃度減少の効果を上回ったために伝導度が増加したものと考えることもできる。

サイクリックボルタンメトリー法を用いて OTCz とそのハイブリッド生成物の酸化還元特性を評価した。OTCz の場合、アノード方向の掃引で 1.00 V と 1.20 V でピーク電流を示し、カソード方向の掃引で 1.14 V と 0.94 V でピーク電流が観察された。ハイブリッド生成物の場合も二段階の酸化還元波が観察され、1.01 及び 1.27 V で酸化ピーク電流、1.15 及び 0.88 V で還元ピーク電流が観察された。一方、ハイブリッド化生成物の場合には、繰り返し掃引に対して極めて安定な波形が得られた。なお、サイクリックボルタンメトリーの結果から、9-トリルカルバゾールの酸化還元特性は Scheme 1 のように表すことができる。中性のビカルバジル構造 (TBCz) は最初の酸化によってダイマー中の窒素が酸化されカチオンとラジカルの対 (ポーラロン) を生成する。そのとき構造はベンゼノイド型からキノイド型に変換される。そして二段目の酸化反応から残った窒素が酸化され、ジカチオンを生成する。このような構造間の酸化還元反応は可逆的に進行することがわかった。

カルバゾール物質の熱安定性の測定及び評価を行った。100°C で 1 時間乾燥した OTCz とそのハイブリッド化生成物を窒素雰囲気において 100°C から 500°C まで温度を変化させ、質量および熱量変化を測定した。ハイブリッド生成物の分解開始温度は 417°C でありオリゴマーより 200°C も高い熱安定性を示した。この結果は有機物質としては極めて高い熱安定性であり、おそらくはこれまでも述べたように、規則的なネットワーク構造が形成された結果と考えている。



Scheme 1. Two-step redox reaction of TBCz.

化学重合法から得られたカルバゾールオリゴマーハイブリッド化生成物に対する構造分析及び物性評価から主生成物はダイマー構造であり、金属とのハイブリッド反応から脱ドーピング反応が起こることが確認できた。なお、ハイブリッド化生成物はカルバゾールオリゴマーが示した可視領域以上の吸収特性を失い、無色透明な物質となることがわかり、 $200^{\circ}\text{C}$ 以上増加した熱安定性や安定な酸化還元特性を示すことが確かめられた。

続いて電解重合法を用いてカルバゾール重合体を合成し、ハイブリッド化反応を行った結果についても報告する。冒頭で述べたこれまでの電解重合膜を用いた透明導電膜の形成では、カルバゾール電解重合膜に金属を蒸着することによってハイブリッド化を行っていたが、蒸着法を用いる手法は生産性が低いという問題点がある。そこで本論文では、常温および常温近傍で熔融状態にある金属を用いた透明導電材料の開発を行ったので、その結果について述べる。

モノマーとしては置換基を持たない9H-カルバゾールを用いた。そして、酸化インジウム錫コートガラス上にカルバゾールポリマー(PCz)膜を電解重合法により作製した。合成したPCz膜と常温熔融金属は、圧着することによりハイブリッド化反応を進行させた。金属としては、Ga-Sn、Ga-Zn、Ga-In及びGaを用いた。接触時間を変えた検討から、ハイブリッド化反応速度はGa-In < Ga < Ga-Sn < Ga-Znの順に増大し、最も速いGa-Znの反応速度は、Gaのその約5倍であることがわかった。また、サイクリックボルタンメトリーとUV/Visの測定結果からPCz膜の電子エネルギー準位を規定し、金属のフェルミ準位との比較検討を行った(Fig. 3)。

PCz の電子受容準位は、ポーラロンの結合準位であり、真空基準で 4.5 eV に位置する。従って、その値と比較的近いフェルミ準位をもつ Zn 及び Sn からの電子移動速度は、In 及び Ga からの電子移動速度よりも相対的に大きいと考えることができる。このことは同時にハイブリッド化反応の駆動力は、金属のフェルミレベルと PCz のポーラロン結合準位との等エネルギー性であることを示すものである。

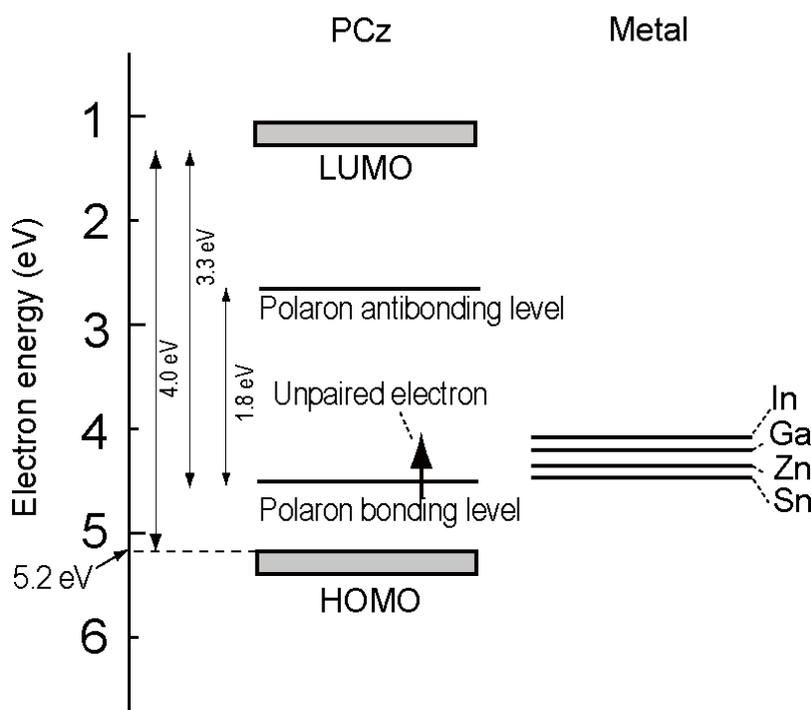


Fig. 3. Energy band diagram of the PCz film and the metals employed in this study.

ハイブリッド化に伴う PCz 膜の電気伝導度の変化を、圧着時間及び圧着温度の関数として検討した。その結果、電気伝導度は金属との圧着時間が長くなるほど、圧着温度が上昇するほど減少する傾向が観察されたが、その減少の程度はほぼ同一桁内で収まるほど小さかった。ハイブリッド化反応はポーラロン (カチオンラジカル) 濃度の減少 (すなわち脱ドーピング) を伴うので数桁にもわたる大きな電気伝導度低下が予想されたが、実験結果はその予想と異なるものであった。そこで、その要因を探るために、PCz とハイブリッド生成物の FT-IR 及び SEM-EDX スペクトル測定を行った。その結果、ハイブリッド化生成物である PCz と金属化合物は、独立して存在するのではなく、相互作用による特異な構造、例えば、ネットワーク構造等の規則構造を形成することが示唆された。従って、ハイブリッド化前後で電気伝導度はほぼ同一の桁数の範囲内の変動にとどまったのは、ネットワーク構造形成に伴うキャリア移動度の向上の効果が、ポーラロンの減少によるキャリア濃度の減少の効果をほぼ相殺したことによると考察した。

参考文献

- 1) W.Y. Wong, L. Liu, D. Cui, L. M. Leung, C.F. Kwong, T.H. Lee, H.F. Ng, *Macromolecules*, **38**, 4970-4976 (2005)
- 2) N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neage-Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 732-742 (2008)
- 3) K. Hoshino, N. Yazawa, Y. Tanaka, T. Chiba, T. Izumizawa, M. Kubo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 413-424 (2010)
- 4) S.U. Celik, A. Bozkurt, *Eur. Polymer J.*, **44**, 213-218 (2008)
- 5) J.S. Huang, P.F. Miller, J.S. Wilson, A.J. de Mello, J.C. de Mello, D.D.C. Bradley, *Adv. Functional Mater.*, **15**, 290-296 (2005)