

Title	Synthesis of Fluorene-based Conjugated Polymers and Their Applications in Optoelectronic Devices
Author(s)	李, 堅
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/47312">https://hdl.handle.net/11094/47312</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	李 堅 <sup>ケン</sup>
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 20696 号
学位授与年月日	平成 18 年 9 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Synthesis of Fluorene-based Conjugated Polymers and Their Applications in Optoelectronic Devices (フルオレン系共役ポリマーの合成とオプトエレクトロニックデバイスへの応用)
論文審査委員	(主査) 教授 松村 道雄  (副査) 教授 北山 辰樹 教授 宮坂 博

#### 論文内容の要旨

高機能なフルオレン系共役ポリマーを合成するとともに、それらを用いてポリマー有機 EL 素子および有機太陽電池を作製して特性の評価を行ない、実用化に向けた課題の検討を行った。

フルオレン系共役ポリマーには様々な応用が考えられている。青色発光のポリマー有機 EL はその一つであるが、従来の単一ユニットから構成されたポリフルオレンでは発光色の不安定性や発光効率の低さが問題であった。これらの問題は、ポリマー主鎖内で分子の平面性が高いフルオレンユニットとケトン欠陥等が凝集し相互作用することにより生じていると考えられているが、本研究においては、立体障害性の高いアダマンタンユニットをポリマー主鎖中に導入することにより、問題を解決しようと試みた。新規なフルオレン-アダマンタン共重合体を合成し、これを発光層に用いたポリマー有機 EL 素子を作製して評価を行なったところ、従来のポリフルオレンを発光層に用いた場合に比べて、より高い輝度、発光効率、青色色純度を示し、アダマンタンユニットの導入が、青色発光素子の特性向上に大きな効果があることが分かった。

発光効率の向上と寿命の改善はポリマー有機 EL において必須の課題である。これらの素子特性は、適切な特性を有するキャリア輸送層を積層し、多層構造を形成することによって改善可能であると考えられるが、従来のウェットプロセスでは、ポリマーの可溶性により、多層積層化自体が困難であった。本研究においては、光架橋技術を用いた新規な手法を開発し、多層積層型ポリマー有機 EL を作製することに成功した。本手法を用いることにより、青色、緑色、赤色全てにおいて、発光効率と寿命の大幅な向上を実現することができた。これらの特性向上は、多層積層化によるキャリア注入バランス改善による効果であると考えられ、開発した手法は高効率・長寿命なポリマー有機 EL を製造する上で非常に有用である。

リン光発光性の有機 EL 素子は、一重項励起子だけでなく三重項励起子のエネルギーをも発光に利用できるため、非常に高い発光効率が期待できる。本研究では、ピリジン含有フルオレン共重合体とリン光発光性のイリジウム錯体との間で効率的なエネルギー移動が得られることを初めて見出し、本共重合体をホスト、リン光発光性イリジウム錯体をゲストとして用いたポリマー有機 EL において、赤色としては従来材料を超える非常に高い発光効率を実現することができた。

色素増感型太陽電池においては従来の電解質溶液に替えて、安定性の高い固体キャリア輸送層の導入を試みた。共役系ポリマーをホール輸送材料として用いた固体色素増感型太陽電池を作製し、評価を進めた結果、酸化チタンの表面状態及び、色素-ポリマー間のキャリア輸送特性が変換効率の向上を図る上で重要な要素であることが分かった。

## 論文審査の結果の要旨

高機能なフルオレン系共役ポリマーを合成するとともに、それらを用いたポリマー有機 EL 素子および有機太陽電池を作製し、実用化に向けた課題の検討を行った。

有機 EL 素子への応用としては、従来型のポリフルオレンには、発光色の不安定性や発光効率の低さといった問題があった。申請者は、これらの問題の原因がポリマー主鎖内でフルオレンユニットが凝集し相互作用することにより生じていると考え、立体障害性の高いアダマンタンユニットをポリマー主鎖中に導入した新規なフルオレン-アダマンタン共重合体を合成し、これを発光層に用いたポリマー有機 EL 素子の特性評価を行った。その結果、従来のポリフルオレンを発光層に用いた素子に比べて、より高い発光効率と青色色純度を得ることに成功した。

また、ポリマー有機 EL 素子に多層構造を導入する手法として、光架橋技術を用いた新規な手法を開発した。この手法を用いることにより、青色、緑色、赤色全てにおいて、発光効率と寿命の大幅な向上を実現することができた。さらに、ピリジン含有フルオレン共重合体が、リン光発光性のイリジウム錯体の良好なホストとして働くことを見出し、イリジウム錯体をゲストとして用いた赤色発光ポリマー有機 EL において、従来材料を超える高い発光効率を実現することに成功した。

有機太陽電池への応用としては、色素増感型太陽電池に用いられる電解質溶液に替えて、共役系ポリマーを利用することを試みた。この型の太陽電池の作製条件を検討し、酸化チタン層の表面状態、および色素-ポリマー間のキャリア輸送特性が変換効率を決定する重要な要因となっていることを明らかにした。

また、液晶相を有する新規フルオレン系共役ポリマーと有機顔料を組み合わせたヘテロ接合型有機太陽電池が良好な特性を示すことを明らかにした。その特性が、加熱処理によりさらに特性向上することも見出している。

以上のように、新たにいくつかのフルオレン系ポリマーを合成し、有機 EL 素子および有機太陽電池への応用を検討し、ポリマーの構造と素子特性の関係を明らかにするとともに、応用的に重要な特性をさらに向上させるための指針を得ている。これらの研究成果は学術的に優れているとともに、応用的な意義も高いことから、博士（工学）の学位に値するものと判断した。