

氏 名 大久保 公敬

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1186 号

学位授与の日付 平成 20 年 9 月 30 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Synthesis, Characterization, and Transport Property of
Perfluorinated Oligofluorenes

論文審査委員	主 査 教授	田中 晃二
	准教授	鈴木 敏泰
	教授	横山 利彦
	准教授	永田 央
	教授	村田 静昭(名古屋大学)

One of the requirements for efficient organic electronics is the development of n-type organic semiconductors. This article described the synthesis, structure, and properties of novel perfluorinated oligo(9,9-dimethylfluorene)s (**PF-*n*Fs**), which are soluble and stable amorphous solids with high electron affinity. Octafluorofluorene (**3**) was prepared only three steps from 1,2-dibromo-3,4,5,6-tetrafluorobenzene in 52% total yield. Addition of ethylformate to 2 equiv of monolithiated 1,2-dibromo-3,4,5,6-tetrafluorobenzene gives bis(2-bromo-3,4,5,6-tetrafluorophenyl) methanol (**1**). Reduction of **1** with red phosphorus provides bis(2-bromo-3,4,5,6-tetrafluorophenyl) methane (**2**), and then by heating **2** with copper, **3** is obtained. The reaction of **3** with hydrazine took place at the 2-position to provide 2-hydrazino-1,3,4,5,6,7,8-heptafluorofluorene (**4**). Bromination of **4** afforded 2-bromo-1,3,4,5,6,7,8-heptafluorofluorene (**5**) in 47% yield. The reaction of **5** with the 5-(trifluoromethyl)dibenzothiophenium tetrafluoroborate (**6**) in the presence of NaH and 15-crown-5 gave 2-bromo-1,3,4,5,6,7,8-heptafluoro-9,9-bis(trifluoromethyl)fluorene (**7**) in 53% yield. Treatment of **7** and copper powder gave **PF-2F** in good yield. Further bromination of **5** to corresponding 2,7-dibromofluorene derivative **8**, followed by trifluoromethylation provided the 2,7-dibromo-1,3,4,5,6,8-hexafluoro-9,9-bis(trifluoromethyl)fluorene (**9**). 1,3,4,5,6,7,8-Heptafluoro-9,9-bis(trifluoromethyl)fluorenyl copper (**10**) was prepared from the Grignard reagent of **7** and copper(I) bromide without isolation. The reaction of **10** with **9** gave the trimer **PF-3F** (C₄₅F₃₈) in 52% yield. Similarly, 7,7'-dibromo-1,3,4,5,6,8,1',3',4',5',6',8',9,9',9',9'-tetra(trifluoromethyl)-[2,2']bifluorene (**11**), prepared from **5**, was allowed to react with **10** to afford the tetramer **PF-4F** (C₆₀F₅₀) in 46% yield.

PF-3F and **PF-4F** were purified by train sublimation and used for characterization. They are colorless solids and soluble in CHCl₃, THF, and aromatic solvents such as toluene. The UV-vis absorption and photoluminescence spectra of **PF-3F** were very similar to those of the parent compound (**3F**: C₄₅H₃₈) in shape but shifted by 40 nm to the higher energy. This is consistent with the DFT calculations on **3F** and **PF-3F**: The HOMO-LUMO gaps are 3.81 and 4.03 eV, respectively. The wider HOMO-LUMO gap of **PF-3F** is probably because of its larger dihedral angles (**3F**: 37.2°; **PF-3F**: 55.2° by the DFT calculations).

To estimate the LUMO energy levels, we measured the cyclic voltammetry (CV). Each oligomer exhibited two reversible couples in THF. The reduction potentials shifted positively from **PF-3F** (-1.65 and -1.96 V) to **PF-4F** (-1.60 and -1.80 V vs Fc/Fc⁺ couple). This is consistent with the LUMO energy levels obtained by the DFT calculations (**PF-3F**: -2.82; **PF-4F**: -2.91 eV). The potential difference between the first and second reductions (**PF-3F**: 0.31; **PF-4F**: 0.20 V) is smaller in **PF-4F** because of its longer conjugation length. The observed reduction potentials are much more positive than those of conventional electron transport materials, suggesting that **PF-3F** and **PF-4F** are expected to have low electron-injection barriers to metal electrodes.

The differential scanning calorimetry (DSC) measurements of **PF-3F** and **PF-4F** showed high glass transition temperatures ($T_g = 133$ and 163 °C, respectively). No peaks due to melting or crystallization were observed after several cycles, indicating that they are highly stable amorphous

solids. They performed the X-ray crystallography of the dimer **PF-2F** to see the molecular conformation and packing. Interestingly, a single crystal of **PF-2F** contains a 1:1 mixture of *cis* and *trans* conformers and each conformer forms the separated layer. The dihedral angle is slightly larger in the *cis* conformer (*cis*: 57.7°; *trans*: 53.2°).

The charge carrier mobilities for **PF-3F** and **PF-4F** were measured by the conventional time-of-flight (TOF) technique with a N₂ pulse laser. A negative voltage was applied to the ITO electrode to examine the electron-transport properties. **PF-3F** exhibited a current plateau followed by a tail in the double-linear plot. This nondispersive transport in the solid film indicates that the density of electron traps due to energetic disorder is small. The electron mobilities can be calculated from the carrier transit times and are plotted against the square of the electric field. **PF-3F** and **PF-4F** displayed weak field dependence and high electron mobilities as amorphous n-type semiconductors (2.1×10^{-4} and 2.0×10^{-4} cm² V⁻¹ s⁻¹ at 6×10^5 V cm⁻¹, respectively).

PF-3F and **PF-4F** are investigated as an electron-transport material for organic light-emitting devices (OLEDs). OLEDs have been fabricated by high-vacuum thermal evaporation of *N,N'*-di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl (1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (α -NPD) as the hole-transport layer, tris(8-hydroxyquinolato)aluminum (Alq₃) as the emission layer, **PF-3F** as the electron-transport layer. The electron injection and transport of **PF-3F** are almost the same as those of Alq₃. OLEDs can be also fabricated from solution. We used a 65:30:5 (wt%) mixture of poly(9-vinylcarbazole) (PVK) as the hole-transport host, **PF-3F** as the electron-transport material, and Ir(ppy)₃ as the phosphorescent dopant in 1,2-dichloroethane. The current-voltage curve of the device with **PF-3F** has been improved relative to OXD-7.

論文の審査結果の要旨

有機物を用いた半導体デバイスは、エレクトロニクス産業に与える影響が大きいことから、基礎・応用研究として大きな注目を集めている。有機エレクトロニクス素子は、フレキシブルな基板が使えるなどシリコン半導体にはない特徴が活かせる可能性がある。本研究では、新規な有機 n 型半導体としてフッ素化フルオレンオリゴマーを提案し、合成、キャラクタリゼーション、および輸送特性の評価を行った。また、有機 EL 素子および有機トランジスタとしての検討も報告された。

第 1 章では、有機 EL および有機トランジスタの紹介に続き、フッ素化された有機化合物の電子デバイスへの応用例が述べられた。

第 2 章では、単量体から 4 量体 (PF- n F; $n = 1 \sim 4$) までの合成と性質を明らかにしている。フッ素化フルオレンオリゴマーは、優れた電子注入性、電子輸送性、およびホールブロック性が期待され、高性能な電子輸送材料として興味深い。出発原料であるオクタフルオロフルオレンは、新規に開発した短ルート、高収率な方法により合成した。銅試薬を使ったホモおよびクロスカップリングにより、4 量体までのオリゴマーを得た。PF-2F から PF-4F は無色の固体であり、結晶性であるフッ素化フェニレンオリゴマーとは異なり、70–160 度にガラス転移を示すアモルファス材料である。サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定によると、PF-3F および PF-4F では 2 電子還元まで可逆であり、還元電位もフッ素化フェニレンオリゴマーに比べかなりプラス側にシフトしている。PF-2F については、その単結晶 X 線構造解析が行われ、シスとトランスのコンフォーマーの混合物というユニークな構造を採ることがわかった。

Time-of-flight 法による電子移動度の測定を行った結果、両方とも $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ というアモルファス材料としては高い数値を示した。PF-3F および PF-4F を電子輸送層とした有機 EL の作成を行ったところ、前者は代表的な Alq3 とほぼ同等の電子-電圧特性を示すことがわかった。また、有機溶媒にもよく溶けるため、真空蒸着だけでなくスピコートにウェットプロセスも可能である。PVK をホスト材料とした燐光発光材料を用いた有機 EL 素子を試作したところ、電子注入性、電子輸送性ともに既存材料より高いことがわかった。

第 3 章では、フッ素化フルオレンとチオフェンのコオリゴマーの合成とキャラクタリゼーションについて記述している。

以上の研究成果はすでに英文の学術論文に発表されている。本審査委員会では全員一致で、提出論文は学位を与えるには相応しいものと判定した。