

電子輸送材料に応用可能な溶剤可溶性の 主鎖型ポリオキサジアゾール

Soluble Mainchain Polyoxadiazoles as Electron Transport Materials

マティアス パッツ
Matthias Patz

高橋昌之
Masayuki Takahashi

後藤幸平
Kohei Goto

Toward the development of electron transport materials in polymer based Light Emission Diodes (LEDs), we synthesized new mainchain polyoxadiazoles containing an indane ring in the backbone. Since the indane ring is bulky and leads to a twisting of the structure, the polyoxadiazoles are well soluble in organic solvents, such as *N*-methylpyrrolidone, chloroform, and tetrachloroethane. The polyoxadiazoles are thermally stable and show good electron transport properties. Therefore, the polyoxadiazoles are good candidates as electron transport materials in polymer LEDs.

1 はじめに

近年、高分子系有機EL素子の開発に向けた研究の進歩はめざましいものがある^{1,2)}。現在の主流は低分子材料を真空蒸着法により製膜する低分子系有機EL素子であるが、高分子材料を用いれば塗布や印刷による膜の形成が可能になり生産コストの低減が期待される。有機EL素子は積層構造をとり、高分子材料は電子輸送層あるいは正孔輸送層に用いられる。そのような高分子材料には、電子あるいは正孔のいずれかを選択的に輸送する性質が必要とされる。実用上は、それ以外にも、長時間使用に耐える安定性などが求められる。

以上のような観点から、電子あるいは正孔輸送性の低分子を繰り返し単位の主鎖や側鎖に組み込んだ重合体の合成が試みられている。たとえば、優れた電子輸送性を有するオキサジアゾール構造を主鎖に組み込んだ主鎖型ポリオキサジアゾールが提案されている³⁻⁸⁾。しかし、そのようなポリオキサジアゾールのほとんどは有機溶媒に対する溶解性が低く、製膜加工性に欠けていた。そこで我々は、インダン環をポリオキサジアゾール主鎖に組み込む検討を行なった。インダン環は、かさ高く、重合体構造にね

じれをもたらすので、溶解性向上に寄与することが期待されるためである。そのような一連のポリオキサジアゾールを、1,1,3-トリメチル-3-フェニルインダン-4',5-ジカルボン酸 **1** と種々の芳香族ヒドラジド化合物 **2** とを、上田ら^{9,10)} が報告している条件に類似の酸性条件下で反応させて合成した(図1)。本論文では、合成法と得られた重合体の性質、及び有機EL素子への展開について報告する。

なお、ジカルボン酸 **1** とヒドラジンを反応させて得た類似のポリオキサジアゾールをMulderらが気体分離膜材料として報告している^{11,12)}。しかし、その重合体はπ電子系が小さいため、有機EL素子用の電子輸送材料とはならない。これまで報告されたポリオキサジアゾール中では、我々が今回報告する構造がπ電子系の広がり観点で最も優れていると言える。

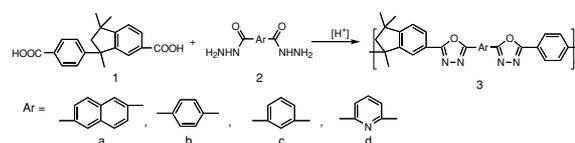


Fig. 1 Preparation of polyoxadiazoles.

2 実験

2.1 試薬

メタンスルホン酸は、市販の試薬を減圧蒸留し、アルゴン雰囲気下に保存して用いた。それ以外は、市販の試薬をそのまま用いた。

2.2 測定

ガラス転移温度はDuPont2000示差走査熱量計により測定した。TGA(熱重量測定)はセイコーSCC-2000熱分析装置により窒素下、毎分10°Cの昇温速度で測定した。¹H-NMRはJEOL JNM-EX-90フーリエ変換スペクトロメータにより測定した。IRスペクトルはJEOL JIR-5500分光光度計により測定した。蛍光スペクトルは膜状の試料でJASCO F5-777分光光度計により測定した。重合体の固有粘度は30°Cの97%硫酸中0.5g/dLの濃度で測定した。

2.3 分子軌道法計算

繰り返し単位に関する半経験的な分子軌道法計算は、MOPAC6.0でAM1ハミルトニアンを使用し¹³⁾、基底状態についてのみ行なった。

2.4 ポリオキサジアゾールの合成方法

代表的な合成反応例を以下に示す。アルゴン雰囲気下、メタンスルホン酸とメタンスルホン酸無水物の混合物(20ml、重量比で約1:1)に五酸化りん(3g)を加え、100°Cに加熱して溶解させた。この溶液を70°Cまで冷却し、**2b**(1.59g、8.20mmol)と**1**(2.66g、8.20mmol)を加え、70°Cで3時間攪拌した。得られた高粘度溶液を約200gの水水中に投入し重合体を凝固させた。重合体を単離し、水、炭酸水素ナトリウム水溶液、水、メタノールで順次洗い、真空乾燥した。わずかに黄色みを帯びた粉末として重合体**3b**(3.3g、90%収率)を得た。固有粘度は、0.64 dL/gであった。有機EL素子評価に用いる試料は、テトラクロロエタンに溶解しメタノール中に投入して再沈殿精製した。

2.5 有機EL素子

ITO(indium tin oxide)付きガラス基板の上にポリ(フェニレンビニレン)(PPV)のスルホニウム型前駆体を50nm厚さに

スピコートし、文献の方法¹⁴⁾にしたがって熱処理を行ない、PPV薄膜を形成した。その上にポリオキサジアゾールを50nm厚さにスピコートし、さらにアルミニウムを真空蒸着させて有機EL素子を作製した。この素子は、特に封止することなく評価に用いた。

3 結果と考察

ポリオキサジアゾールは通常、ジカルボン酸とジヒドラジドを脱水縮合させてポリヒドラジドにしたのち脱水環化させる2段階反応で得られる。上田らは、ジカルボン酸とジヒドラジドをメタンスルホン酸/五酸化りん混合物で処理することによりone-pot反応でポリオキサジアゾール合成する改良法を報告している^{9,10)}。我々は上田らの方法をさらに改良し、上記の混合物にメタンスルホン酸無水物を加えると、より低い反応温度で、しかもより短時間で反応が進行することを見出した。その結果、副反応や生成重合体の劣化が抑制され、ほぼ無色で純度の高いポリオキサジアゾールを得ることができるようになった。この重合反応において中間体として生成するポリヒドラジドから目的のポリオキサジアゾールへの環化反応が完全に進行していることは、IRスペクトルでヒドラジド構造に由来する3250と1650cm⁻¹のピークが消失したこと、およびTGA(熱重量測定)で300°C以下の重量減少がまったくなくなったことにより確認した。

以上のようにして合成した一連のポリオキサジアゾールは、その構造から予想されるとおり、耐熱性に優れた重合体である。表1に示すように、ガラス転移温度は300°Cを超え、また5%重量減少温度は440°Cを上回った。これらの熱的性質は、構造式中Arで表されている芳香族基の種類にはあまり依存しない。

一方、溶解性には、表1に示すとおり芳香族基Arの影響が明確に見られた。*m*-フェニレン基、2,6-ピリジン基を含む重合体**3c**および**3d**は*N*-メチルピロリドン(NMP)、クロロホルム、テトラクロロエタンのいずれにも可溶であるが、*p*-フェニレン基を含む重合体**3b**はテトラクロロエタンにしか溶解しない。一般に、主鎖が剛直な重合体ほど溶解

Table 1 Properties of homopolymers **3a-d**.

Polymer	T _g ^{a)} [°C]	T _{5%} ^{a)} [°C]	η ^{a)} [dL/g]	λ _f ^{a)} [nm]	NMP ^{b)}	CHCl ₃ ^{b)}	C ₂ H ₂ Cl ₄ ^{b)}
3a	353	456	0.37	436	-	-	o
3b	336	443	0.64	418	o	-	+
3c	318	459	1.11	380	+	+	+
3d	332	442	0.39	383	+	+	+

a) Fluorescence maximum, upon excitation at 250nm. b) +: >5% soluble, o: partial soluble, -: insoluble.

性は低くなる。したがって、剛直な

フェニレン基を含む重合体**3b**は、*m*-結合を有するためねじれた構造をとる**3c**および**3d**と比較して溶解性が劣っていると考えられる。さらに剛直な2,6-ナフタレン基を主鎖中に持つ重合体**3a**では、有機溶媒へ非常に溶けにくくなってしまっている。

これらのポリオキサジアゾールは、キャスト法により容易に自立性の膜を与え、得られた膜は青色の蛍光を発生した。芳香族基Arがそれぞれ、*m*-フェニレン基、2,6-ピリジン基である**3c**と**3d**の蛍光極大波長は約380nmで、Arが

フェニレン基である**3b**のそれ418nmと比較して大きく短波長側に移動している。共鳴安定化が**3b**においてより大きくなっていることを反映していると解釈できる。芳香族基Arが2,6-ナフタレン基である**3a**では、 π 電子系が大きくなるために共鳴安定化もさらに大きくなり、蛍光極大波長が長波長側へ移動して436nmになるとともに、蛍光帯のほぼすべてが可視光領域に入るようになる。

ヒドラジド化合物(**2a**~**d**)を2種類もちいることで、共重合体も容易に合成することができた。この際、ヒドラジンも使用できる。例えば、ジカルボン酸**1**、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジヒドラジド**2a**およびヒドラジンを1:0.5:0.5のモル比で反応させて共重合体を得ることができる。この共重合体は、単独重合体**3a**と比較して同様の光学的性質、熱的性質を有しつつ、優れた溶解性を示した。すなわち単独重合体**3a**がテトラクロロエタンに部分溶解するのみでNMPやクロロホルムには溶けない(表1)のに対し、上記の共重合体は、これら3種類の溶媒に容易に溶ける。このように、共重合化は溶解性向上の有力な手段となること

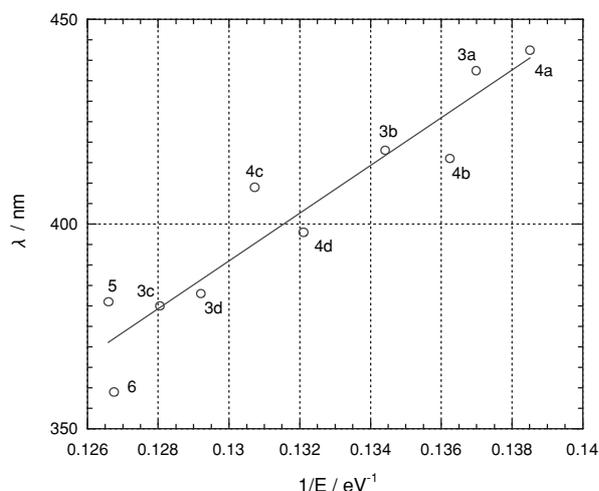


Fig. 2 Correlation between fluorescence wavelength λ and calculated inverse HOMO-LUMO gap $1/E$ ($\lambda=5831/E-367$, $r=0.948$; for labels see Fig. 3).

が分かった。

次にこれらポリオキサジアゾールの有機EL素子用電子輸送材料への展開について考える。化学構造から重合体の電子的性質が予測可能であれば、電子輸送性重合体の設計・開発を効率的に行なうことができる。そこで、半経験的な分子軌道法計算により、電子的性質の予測を試みた。AM1、PM3、MNDOなどの半経験的パラメータを用いた場合、オキサジアゾール環の幾何学配置計算結果は現実と合わないことが知られている。すなわち、N-N結合が実際より短く、C-N結合が実際より長く計算される¹⁵⁾。しかし、その影響は計算値を実験値との相関によって規格化してやれば打ち消されるので、大きな問題にはならない。また今回検討したポリオキサジアゾールでは、インダン環が重合体主鎖に沿っての π 共役を遮断するので、フロンティア軌道計算には繰り返し単位だけを考慮すれば十分であり、計算は比較的容易となる。なお、実験値と計算値との相関を見る上でデータの幅を広げるため、エーテル基やヘキサフルオロイソプロピリデン基を主鎖に含むポリオキサジアゾール類も合成した。図3にそれらの構造を示す。

今回合成した一連のポリオキサジアゾールの蛍光極大波長と、計算で得たそれらのHOMO-LUMOエネルギー差の逆数との関係を調べると、良好な直線的相関が見られた(図2)。同様な直線的相関は、各種オキサジアゾール^{16,17)}およびポリオキサジアゾール¹⁸⁾のLUMOエネルギーの計算値と実験値との間でも見られた(図4)。ここでLUMOエネルギーの実験値は、電気化学的測定に基づいた文献¹⁶⁻¹⁸⁾から取ったものである。LUMOエネルギー準位は、有機EL素子で陰極から電子輸送層へ電子が注入され易いかどうかに関わる重要な因子であり、したがって素子の駆動電圧に大きな影響を与える。高分子系有機EL素子を実用化する上では当然、駆動電圧を下げたいという強い要請がある。LUMOエネルギー準位が予測できれば、低駆動電圧を可能にする優れた電子輸送性重合

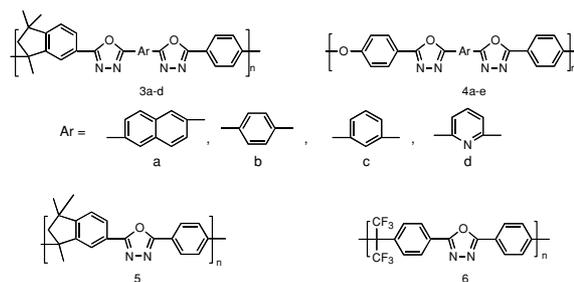


Fig. 3 Polymers studied by fluorescence spectroscopy.

体の設計・開発が容易になるであろう。図2と図4に示した相関は、必ずしも正確なものとは言えないが、手軽な計算で、ポリオキサジアゾールの電子の性質を予測するのに十分有効な指針を与えてくれると考えている。

最後に、今回合成したポリオキサジアゾールの電子輸送性を簡単な2層型有機EL素子で評価した結果について述べる。素子構造は積層順に、陽極(透明電極)がITO付きガラス基板、正孔輸送層がPPV、電子輸送層がポリオキサジアゾール、陰極がアルミニウムである。この素子では、ITOからPPV層に正孔が注入され、一方、アルミニウムから電子がポリオキサジアゾール層に注入される。注入された正孔と電子は、PPV層-ポリオキサジアゾール層の界面で再結合し、その際に発光が起こる。2層型素子でどちらの層が発光するかは正孔輸送層材料と電子輸送層材料の組み合わせに依存するが、今回評価した素

子ではいずれもPPV層からの緑色発光が観測された。最も良い結果が得られたのはポリオキサジアゾール**3b**を用いたときで、最大輝度 200cd m^{-2} (印加電圧29V時)、最大効率 0.3cd A^{-1} (輝度 18cd m^{-2} 時)であった。これに対し、ポリオキサジアゾールの電子輸送層を設けないPPV単層型素子では、最大輝度が 5cd m^{-2} に満たず、最大効率も $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{cd A}^{-1}$ であった。また、**3b**以外のポリオキサジアゾールを用いた素子でもPPV単層型素子を大きく上回る最大輝度、最大効率を得られた。このことから、今回検討した一連の可溶性ポリオキサジアゾールは優れた電子輸送性を有することが明らかになった。

4 結論

かさ高く、重合体構造にねじれをもたらすインダン環を重合体主鎖に組み込むことにより、溶剤可溶性に優れた新規なポリオキサジアゾールが合成できた。この重合体は優れた熱安定性と電子輸送性を有しており、今後、高分子系有機EL素子用の電子輸送材料として応用が期待できる。

謝辞

当研究を行なうにあたり、有機EL素子の作製および評価に大変有用な助言をいただきました東京農工大学の佐藤寿彌教授に感謝いたします。

発表誌

Polymer Journal, Vol. 32, No. 6, pp.516-519 (2000)

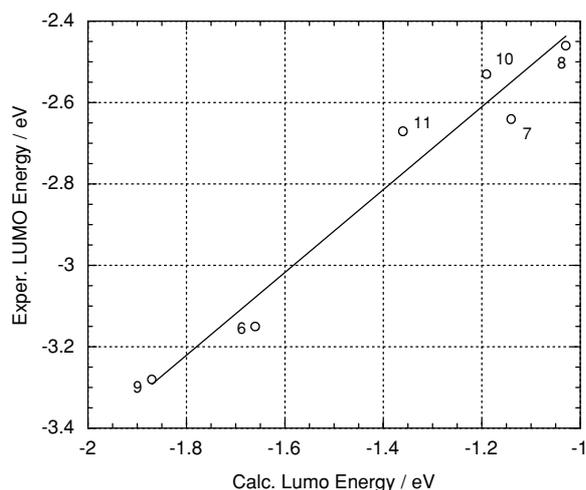


Fig. 4 Plot of experimental vs. calculated LUMO energy for a variety of oxadiazoles and polyoxadiazoles ($Exp=1.01 * Calc-1.39$, $r=0.974$, experimental data from ref. 16-18).

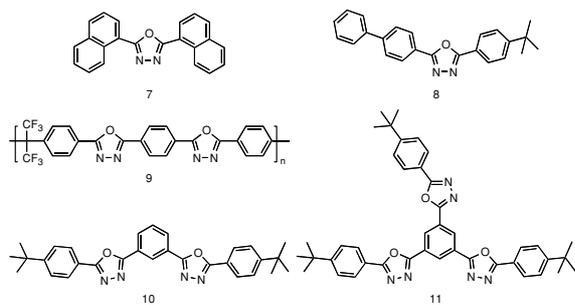


Fig. 5 Structure of oxadiazoles with experimentally determined LUMO energy¹⁶⁻¹⁸.

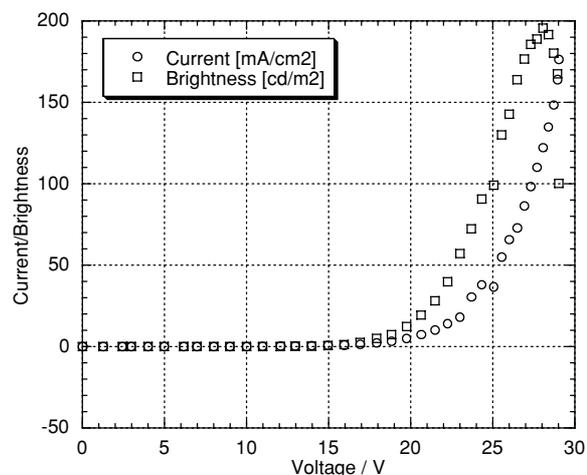


Fig. 6 Typical example for the current-voltage and brightness/voltage of an LED based on **3b** [ITO/PPV (50nm)/**3b** (50nm)/Al].

引用文献

- 1) A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 402 (1998).
- 2) C. H. Chen, J. Shi, and C. W. Tang, *Macromol. Symp.* **125**, 1 (1997).
- 3) J. Kido, G. Harada, and K. Nagai, *Chem. Lett.*, 161-162 (1996).
- 4) M. Strukelj, F. Papadimitrakopolous, T. M. Miller, and L. J. Rothberg, *Science*, **267**, 1969-1972 (1995).
- 5) Q. Pei, and Y. Yang, *Chem. Mater.*, **7**, 1568-1575 (1995).
- 6) R. Brütting, P. Pösch, and P. Strohrriegel, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 2743-2757 (1997).
- 7) X.-C. Li, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, S. C. Moratti, T. M. Yong, J. Grüner, and R. H. Friend, *Photonic and Optoelectronic Polymers*, 322-344 (1997).
- 8) Z. Peng, Z. Bao, and M. E. Galvin, *Adv. Mater.*, **10**, 680 (1998).
- 9) M. Ueda, and H. Sugita, *J. Polymer Sci., Part A, Polym. Chem. Ed*, **26**, 159-166 (1988).
- 10) M. Ueda, and M. Oda, *Polym. J.*, **21** 193 (1989).
- 11) E. R. Hensema, M. E. R. Sena, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **32**, 527 (1994).
- 12) E. R. Hensema, M. E. R. Sena, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders, *Gas. Sep. Purif.*, **8**, 149 (1994).
- 13) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902-3909 (1985).
- 14) P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, D. A. Halliday, A. B. Holmes, R. W. Jackson, and A. Kraft, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 3225 (1992).
- 15) G. Brocks, and A. Tol, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6418 (1997).
- 16) C.-C. Wu, J. C. Sturm, R. A. Register, J. Tian, E. O. Dana, and M. E. Thomson, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **44**, 1269 (1997).
- 17) J. Bettenhausen, PhD Thesis, University of Bayreuth (1996).
- 18) X.-C. Li, A. B. Holmes, A. Kraft, S. C. Moratti, G. C. W. Spencer, F. Calcioli, J. Grüner, and R. H. Friend, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 2211 (1995).



マティアス パッツ

Matthias Patz
1997年入社
筑波研究所



高橋昌之

Masayuki Takahashi
1985年入社
筑波研究所



後藤幸平

Kohei Goto
1972年入社
特別研究室(筑波)