

ベンゾオキサゾール基含有ポリアルキルフルオレン

東邦大理 ○岩田 尚紀, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】ポリアルキルフルオレンに C=N 基を含有するモノマーを共重合することで、HOMO-LUMO 準位が大きく変化し、ガラス転移温度も上昇した。特にオキサゾール基の導入は蛍光量子収率の改善に大きな効果をもたらした。

【緒言】現在、面発光照明として有機発光ダイオード (OLED) の実用化が進んでいる。OLED は他のディスプレイと比較して、フレキシブルで液晶よりも小型・薄型化が可能、駆動電力が低い、面光源、高画質、高視野角、高応答性、高コントラストなどの特徴がある。OLED には発光層の違いから低分子型と高分子型の2種類に分けられる。低分子型 OLED に比べて、高分子型 OLED は溶液加工性に優れ、インクジェット法などのウェットプロセスが適用可能であり大面積化に有利である。また、発光素子も単純化できることから、素子製造プロセス面では圧倒的に高分子型 OLED が適している。加えて、低分子型に比べて凝集などのモルフォロジー変化を生じにくく、高い熱安定性も実現しやすい。このような背景の下、様々な高分子型 OLED 材料が開発され、中でも、青色発光、高い蛍光量子収率、優れた溶液加工性を有するポリアルキルフルオレン (PAFL) が OLED 用発光層材料として注目されている。しかしながら、PAFL は「煩雑な重合プロセス」、「HOMO が 5.8 eV と陽極 ITO (4.6~5.0 eV) に比べて差がありキャリアの注入障壁が大きい」、「LUMO が 2.9 eV であり陰極として Ca (2.9 eV) などの不安定な金属を使用せざるを得ない」、「電子移動度 ($\mu_e=10^{-6}\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) がホール移動度 ($\mu_h=10^{-4}\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) に比べて低い」などの問題点がある。そこで本研究では、これら問題点を解決するためにジアミンとジアルデヒドの重縮合から高純度なポリマーが容易に得られるポリアゾメチン (-CH=N- 構造) と電子求引性のベンゾオキサゾール基 (環状 C=N 基) に着目した。これらの特徴を有する C=N 結合を PAFL に導入することで、PAFL が抱えている諸問題に対してどのような効果をもたらすか検証した。

【実験】C=N 基含有モデル化合物の合成 ; 図 1 に示すモデル化合物 **1** は、2-アミノフェノールとベンゾイルクロリドを用いて合成した。モデル化合物 **2** は、2-アミノ-4-ニトロフェノールと 4-ニトロベンゾイルクロリドからジニトロ体を合成し、接触還元によってジアミン体にした後、ベンズアルデヒドと反応させて合成した。

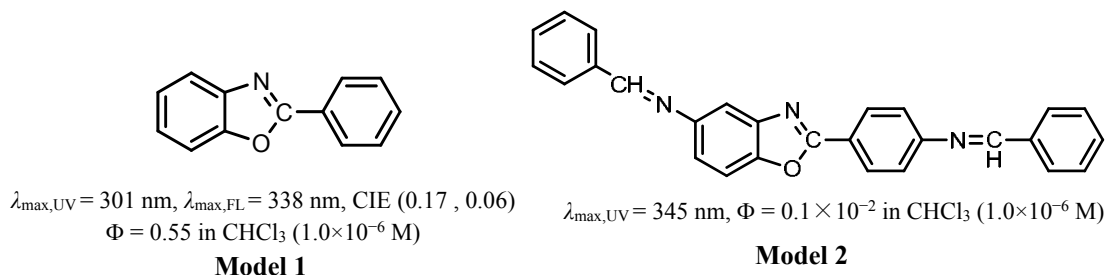


図 1 C=N 基含有モデル化合物

C=N 基含有 PAFL の合成；C=N 基含有 PAFL を、図 2 に示す鈴木-宮浦クロスカップリング反応を用いて合成した。得られたポリマーは酸と塩基で抽出洗浄後、THF に再溶解させ、メタノールに再沈殿させるプロセスを繰り返すことで精製した。

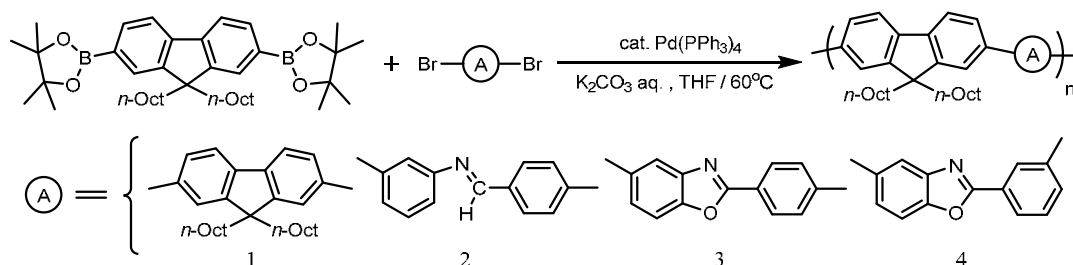


図 2 C=N 基含有 PAFL の合成経路および使用したモノマー

【測定方法】

GPC 測定；LC-Net II/ADC（日本分光製）を用いて、カラム Shodex KF-806L（昭和電工製）、UV-Vis 検出器（日本分光製 UV-2075）、溶離液 THF、流速 1 mL/s、UV 検出波長 254 nm で標準ポリスチレン換算より、数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、分子量分散 (M_w / M_n) を決定した。

UV-Vis 吸収・蛍光スペクトル；溶液における UV-Vis 吸収・蛍光測定はクロロホルムに溶解させたポリマー溶液（UV-Vis 吸収測定： 1.0×10^{-5} base M、蛍光測定： 1.0×10^{-6} base M）を測定した。一方、薄膜における UV-Vis 吸収・蛍光測定はトルエン 1 wt% に溶解させたポリマー溶液をスピンドーターで石英板に塗布し、熱風乾燥機によって 100°C/1 時間乾燥して得た膜を測定した。溶液および薄膜における蛍光測定は、吸収極大波長 $\lambda_{max,UV}$ で励起させて測定した。また、蛍光量子収率 (Φ_F) は、絶対 PL 量子収率測定装置 Quantaaurus-QY（浜松ホトニクス製）にて求めた。

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定；電解液に 0.1 M Tetrabutylammonium hexafluorophosphate アセトニトリル溶液を用いて、ALS600E 電気化学アナライザー (BAS 製) によってスキャン速度 0.1 V/s で測定した。作用電極であるカーボン上にポリマー薄膜を形成させ、参照電極には非水溶媒系 (Ag/Ag^+)、カウンター電極には白金を用いた。基準物質としてフェロセン (HOMO: 4.8 eV) を用いて、ポリマーの HOMO 準位を算出した。ポリマーの光学バンドギャップ E_g (eV) はポリマー薄膜の吸収スペクトル on set 波長より求め、CV の結果から LUMO を算出した。

熱分析；ポリマー粉末のガラス転移温度 (T_g) は、DSC (NETZSCH 製 DSC3100) によって昇温速度 10°C/min、窒素雰囲気下で測定した。ポリマー粉末の 5%重量減少温度 (T_d^5) は、TG-DTA (NETZSCH 製 TG-DTA 2000S) を用いて昇温速度 10°C/min、窒素気流下 (100 mL/min) で測定した。

【結果・考察】

C=N 基含有モデル化合物

図1の Model 1 (2-Phenylbenzoxazole) は、クロロホルム溶液中で蛍光量子収率 0.55 と高い値を示した一方で、Model 2 (2-Phenylbenzoxazole を母核としたアゾメチン基含有誘導体) は無蛍光性となった。発光サイトに結合した芳香族アゾメチン基は、励起三重項からの無輻射失活や E-Z 光異性化などのメカニズムによって消光されている可能性があり、現在検討中である。これらのモデル化合物の検討を踏まえ、PAFL 中への C=N 基導入を試みた。

C=N 基含有 PAFL

1. 重合結果と溶解性

図2のスキームに従って重合したポリマーの分子量と溶解性を表1に示す。得られたポリマーの共重合組成比は、原材料仕込み比と同じことが元素分析によって確認された。重量平均分子量 (M_w) は C=N 基含有モノマーの導入により減少していった。これは、使用したモノマーの溶解性や反応性が悪いことが原因だと考えられる。また、得られたポリマー粉末はトルエンやクロロホルムに室温で完全に溶解し、特に共重合体 2 と 4 は酢酸エチルに対して加熱溶解を示した。尚、全てのポリマーの製膜性は良好であった。

表1 C=N 基含有 PAFL の分子量と有機溶媒に対する 1 wt%濃度での溶解性

①	M_w	M_w/M_n	Solubility				
			Chloroform	Toluene	Methanol	Acetone	Ethyl acetate
1	55,000	4.5	++	++	±	±	±
2	5,900	1.8	++	++	±	±	+
3	13,000	2.4	++	++	±	±	±
4	12,000	2.2	++	++	±	±	+

(++); 室温で溶解、(+); 加熱して溶解、(±); 加熱して一部溶解

2. ガラス転移温度 (T_g) と 5%重量減少温度 (T_d^5)

C=N 基含有 PAFL の DSC 曲線を図3に示す。アゾメチン基 (-CH=N- 基) を導入した共重合体 2 (65.4°C) とベンゾオキサゾール基 (環状 C=N 基) を導入した共重合体 3 (86.5°C) , 4 (91.4°C) は、共重合体 1 (PAFL ホモポリマー、53.8°C) と比較して T_g が増加した。これは、*n*-オクチル基を有するモノマーが相対的に減少したことで、ポリマーの分子運動が抑制された結果だと考えられる。また、共重合体 2 (アゾメチン基) と共重合体 3,4 (オキサゾール基) では、共重合体 3,4 のほうが T_g は大きく増加した。これは、アゾメチン基よりもベンゾオキサゾール基のほうが比較的剛直な構造をしていることが原因だと考えられる。また、500°Cにおける重量減少率では、共重合体 2,3,4 は共重合体 1 (ホモポリマー) と比較して抑制された (図4)。これもまた、*n*-オクチル基を有するモノマーが相対的に減少したことが原因だと考えられる。しかしながら、5%重量減少温度では、共重合体 2 (345°C) 、 3 (396°C) 、 4 (386°C) に対して共重合体 1 (415°C) よりも低温にシフトした。耐熱性が高いと考えられるアゾメチン基およびベンゾオキサゾール基が増加しているにも関わらず分解温度が減少したことは、未反応のポリマー末端 (環状ボロン酸エステル) の影響などが考えられ、今後確認する予定である。

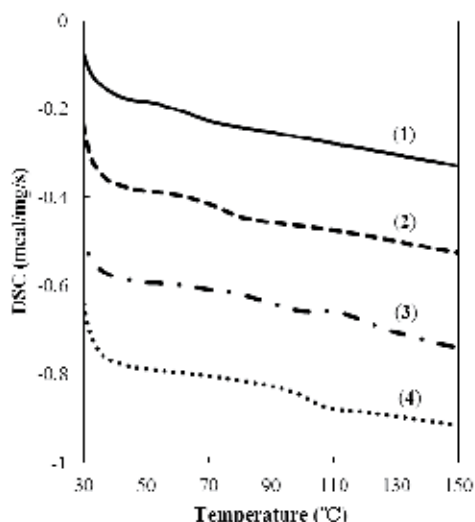


図3 C=N 基含有 PAFL の DSC 曲線

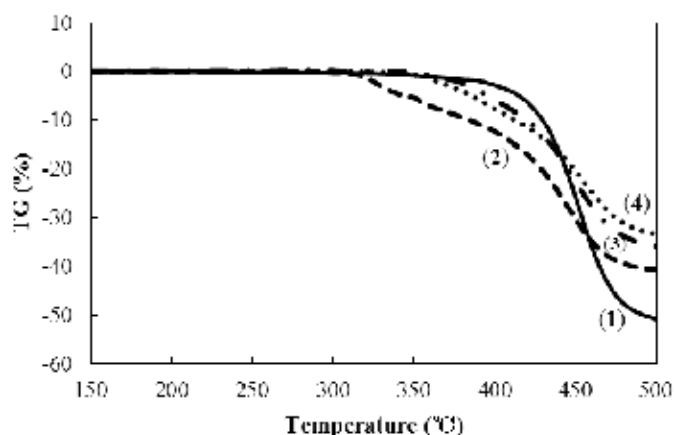


図4 C=N 基含有 PAFL の TG 曲線

3. UV-Vis 吸収・蛍光特性 (溶液と薄膜)、および、エネルギー準位

C=N 基含有ポリマーの光学的・電気化学的パラメータを表 2 に示す。アゾメチン基 (-CH=N- 基) を導入した共重合体 **2** は、HOMO のレベルが 5.72 eV (LUMO 2.78 eV) となり、共重合体 **1** (PAFL ホモポリマー、HOMO ; 5.81 eV, LUMO ; 2.91 eV) に比べて陽極 ITO の仕事関数レベル (5.0 eV) に僅かではあるが近づいた。しかしながら、モデル化合物のときと同様に消光されることが分かった。一方、ベンゾオキサゾール基 (環状 C=N 基) を直接導入した共重合体 **3** は、クロロホルム溶液で極めて高い蛍光量子収率 ($\Phi_F = 0.92$) を示し、フィルムの HOMO (5.93 eV) および LUMO (2.93 eV) が PAFL ホモポリマーに比べ大きく変化した。これは、電子求引性のオキサゾール基による効果と考えられる。しかしながら、その共重合体のフィルムは凝集による濃度消光を受け、蛍光量子収率が 0.12 と低下した。一方、ブロモ基の置換位置を変化させた共重合体 **4** は、フィルムの蛍光量子収率が 0.37 と 3 倍に増大した。これは、主鎖が屈曲したことで凝集が低減され、濃度消光が解消された結果と考えられる。また、この共重合体 **4** は HOMO (5.90 eV) と LUMO (2.60 eV) にも影響を与えた。

表 2 C=N 基含有 PAFL の UV-Vis 吸収・蛍光特性、および、エネルギー準位

①	Solution (CHCl ₃)			Thin film				
	$\lambda_{\max,UV}$ (nm)	$\lambda_{\max,FL}$ (nm)	Φ_F	$\lambda_{\max,UV}$ (nm)	$\lambda_{\max,FL}$ (nm)	Φ_F	HOMO (eV)	LUMO (eV)
1	383	415	0.54	378	434	0.08	5.81	2.91
2	364	414	3.0×10^{-3}	363	434	5.0×10^{-3}	5.72	2.78
3	370	415	0.92	369	433	0.12	5.93	2.93
4	337	396	0.79	335	414	0.37	5.90	2.60

【まとめ】 PAFL への C=N 基含有化合物の導入は、PAFL のガラス転移温度を上昇させた。また、同じ C=N 基でも、アゾメチン基 (-CH=N 基) は無蛍光性を示した一方で、オキサゾール基 (環状 C=N 基) は高い蛍光量子収率を示した。HOMO-LUMO のエネルギーレベルは PAFL と比べて大きく変化した。

【謝辞】 本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (2012 年-2016 年) の助成により実施された。