

炭素-窒素結合形成によるトリフェニルアミン骨格を有する ハイパーブランチポリマーの合成と有機EL素子の作成

東京工業大学 大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻
森玲子・寺境光俊・柿本雅明

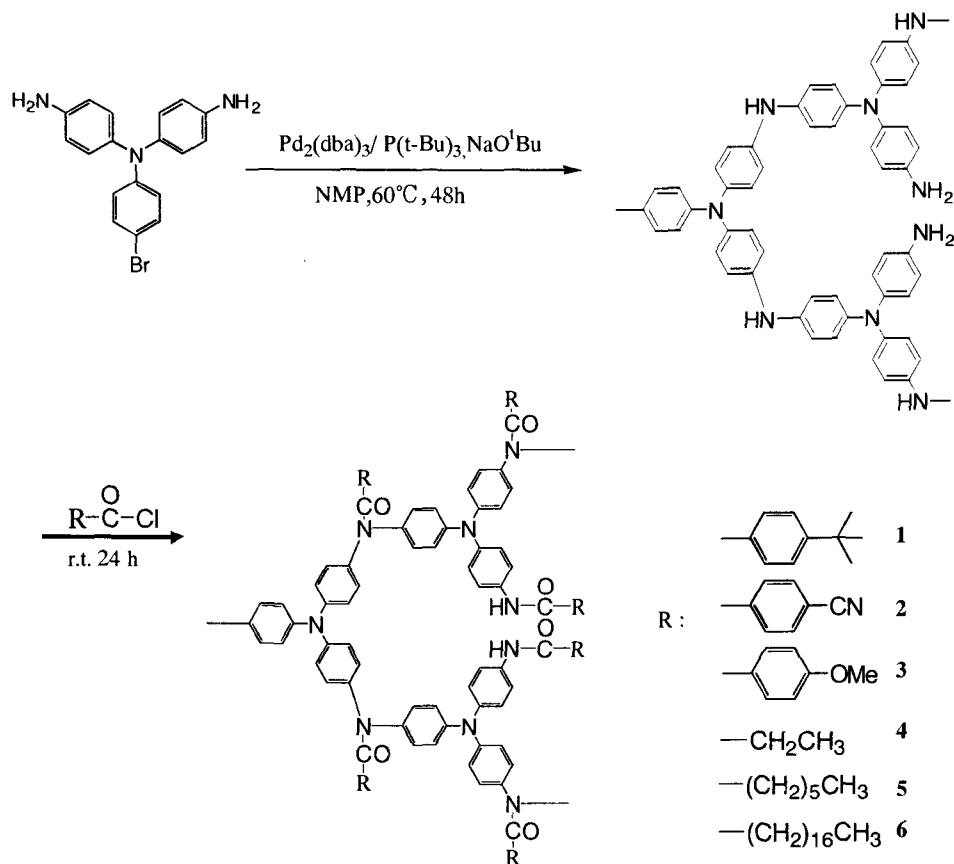
1 緒言

近年、 dendrimer, ハイパーブランチポリマーなどの高度に枝分かれした繰り返し単位から構成される多分岐高分子が合成、機能の両面から注目を集めている。これら共通の特徴として高い溶解性、低い粘性、末端官能基の多さ、非晶性などが挙げられる。ハイパーブランチポリマーはいわゆる AB_x 型モノマーの一段階重合により合成できるため、多段階反応を必要とする dendrimer より簡便に合成可能であり、さまざまな応用分野への展開が期待される。本研究では、トリフェニルアミン骨格を有するハイパーブランチポリマーを合成し、この有機EL素子への応用を試みた。パラジウム触媒を用いた温和条件下での炭素-窒素結合形成反応を利用することで、種々の末端官能基を有するハイパーブランチポリトリフェニルアミンを合成した。末端官能基の種類とこれをホール輸送層としたときのEL素子特性の関係についても議論する。

2 実験

1) ポリマー合成

p-ブロモアニリンと1-フルオロ-4-ニトロベンゼンを出発物質として4,4'-ジアミノ-4''-ブロモトリフェニルアミンを合成した。触媒としてトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラ



Scheme 1

ジウム ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)、配位子としてトリス *t*-ブチルホスフィン ($\text{P}(\text{t-Bu})_3$)、塩基としてナトリウム *t*-ブトキシド (NaO^tBu) を用い、NMP 中で 60°C 、48 時間加熱することでトリフェニルアミン骨格をもつハイパーブランチポリマーを合成した。重合溶液を室温まで冷却した後、各種酸クロリドを加え、アミノ基の化学修飾を行った後、メタノール中に投入してポリマーを単離した (Scheme 1)。

2) 有機 EL 素子作製

図 1 に作製した二層型有機 EL 素子の構造を示す。洗浄した ITO (Indium-tin-oxide) 基板上にクロロホルム溶液のスピンコート法によりポリマー薄膜を作製した。 70°C で 1 時間加熱することにより残存溶媒を除去した後、トリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム (Alq_3) を真空蒸着した。最後にカソード電極としてマグネシウム-銀合金 ($\text{Mg}/\text{Ag}=10/1$) を蒸着することで素子を作製した。

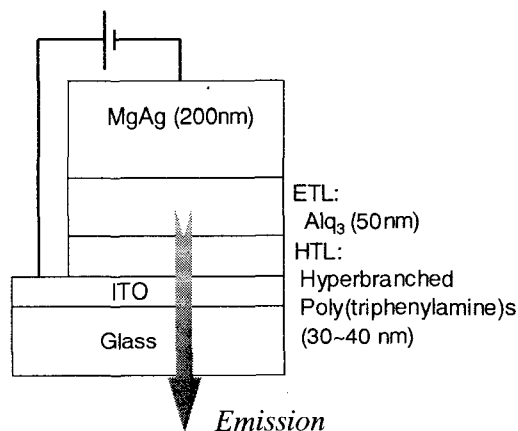


Figure 1 EL device structure.

3 結果と考察

1) ポリマー合成と特性評価

重合は NMP 中、 60°C と温和な条件下で進行した。末端未修飾 (アミノ基) の重合体は単離後数日で溶解性が極端に低下したため、単離前に種々の酸クロリドで末端修飾したあと重合体を単離した (Table 1)。GPC による重量平均分子量 (ポリスチレン換算) は数万程度であるにもか

Table. 1 Preparation and properties of hyperbranched polymers.^{a)}

| | polymer | Yield (%) | M_w^b | M_w/M_n | η_{inh}^d (dL/g) | T_d^e | T_g^g |
|---|----------------------------------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------------|---------|---------|
| 1 | | 83 | 4.7×10^4 | 2.1 | 0.09 | 248 | - |
| 2 | | 94 | 1.2×10^5 | 2.1 | 0.09 | 236 | - |
| 3 | | 92 | 5.2×10^4 | 2.0 | 0.07 | 225 | - |
| 4 | $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 50 | 5.3×10^4 | 1.7 | 0.08 | 212 | - |
| 5 | $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ | 47 | 5.6×10^4 | 2.3 | 0.09 | 197 | 152 |
| 6 | $-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ | 50 | $1.6 \times 10^{4c)}$ | 1.8 | 0.08 | 195 | - |

^{a)}The monomer (1.4 mmol) was allowed to polymerized in the presence of $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.035 mmol:2.5 mol%), $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.21 mmol) and NaO^tBu (8.5 mmol) in NMP (10 mL) at 60°C for 48 h.

^{b)}Determined by GPC in DMF solution containing LiBr (0.01 mol/L). M_w and M_n were calculated based on polystyrene standards. ^{c)}Determined by GPC in THF solution. M_w and M_n were calculated based on polystyrene standards. ^{d)} measured at a concentration of 0.5 g/dL at 30°C in DMF containing LiBr (0.01 mol/L). ^{e)}Determined by TGA at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in N_2 . ^{f)} T_{10} was determined by TGA at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in N_2 . ^{g)}Determined by DSC at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in N_2 on second heating.

かわらず、固有粘度が0.1dL/gより低かった。他のハイパーブランチポリマーと同様に分子量の割に粘性の低い重合体である。末端官能基を変えると重合体の熱安定性が変化し、アルキル鎖を導入すると分解開始温度が低くなった。Polymer 5のみ152°Cにガラス転移点が観測できた。末端官能基の種類は重合体の溶解性にも大きな影響を与える。生成重合体のほとんどは非プロトン性極性溶媒に可溶であり、また、Polymer 1, 5, 6はクロロホルム、THFなどの低沸点溶媒にも可溶であった。

パラジウム触媒を用いた炭素-窒素結合形成反応では反応条件、錯体触媒、配位子の組み合わせにより一級アミンから二級アミン、三級アミンのどちらも生成可能であることが知られている。今回合成したモノマーはアミノ基の数からはAB₂型、アミノプロトンの数からはAB₄型分子と見なすことができる。生成重合体(Polymer 1)の¹H NMRスペクトルを図2に示す。アミド結合、芳香族領域、*t*-ブチル基それぞれに対応するピークが確認できる。*t*-ブチル基由来のピークは二つに分裂しており、それぞれ二級アミン、三級アミンが末端修飾された後に形成された官能基に帰属できる。これらの積分比はほぼ1:1であり、ほかのピークの積分比からも生成重合体の平均繰返し単位として図2の構造式を示すことができる。すなわち、重合中に生成した化学結合はほぼすべて二級アミンであり、モノマーはAB₂型分子として反応したことが確認できた。

2) 有機EL素子特性の評価

得られたポリマー(Polymer 1, 5, 6)のクロロホルム溶液をスピコート法により製膜したところ、均一で透明性の高い薄膜が得られた。この膜上にAlq₃、Mg/Agを真空蒸着することでポリマー膜をホール輸送層とした有機EL素子を作製した。電流密度一

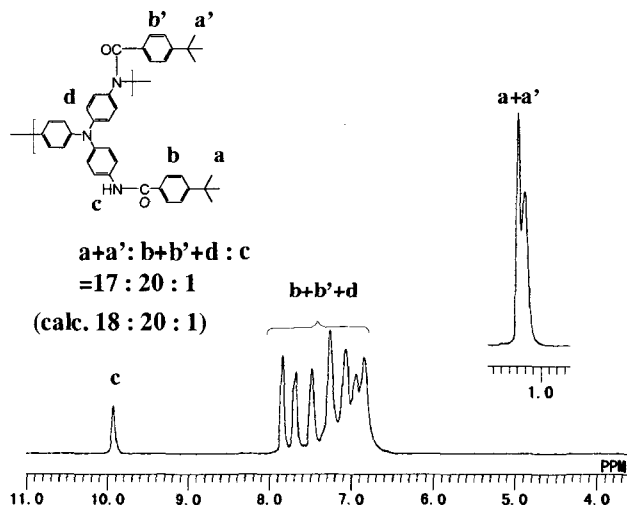


Figure 2 ¹H NMR spectrum of Polymer 1.

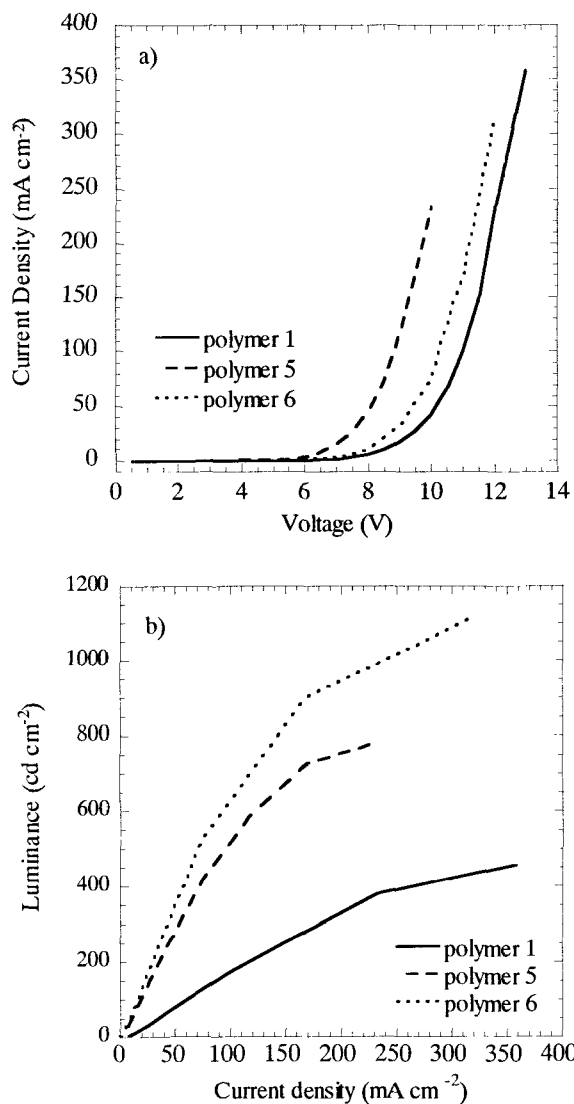


Figure 3 Relationship between applied voltage, current density and luminance of the devices.

Table 2. Performance characteristics of the EL devices

| Material for HTL | Turn on voltage (V) | Maximum luminance (cd/m ²) | Current efficiency ^{a)} (cd/A) | Luminous efficiency ^{a)} (lm/W) |
|------------------|---------------------|--|---|--|
| Polymer 1 | 7.0 | 460 | 0.17 | 0.050 |
| Polymer 5 | 6.0 | 780 | 0.51 | 0.19 |
| Polymer 6 | 6.5 | 1110 | 0.63 | 0.19 |

^{a)} At a current density of 100 mA/cm².

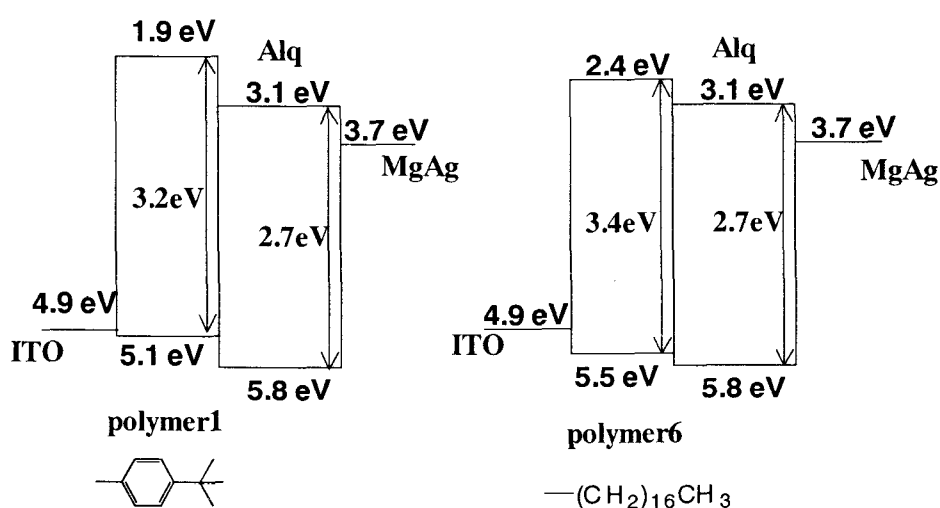


Figure 4 Energy band diagrams of the EL devices.

電圧曲線、輝度-電流密度曲線をそれぞれ図 3 a)、b)に示す。いずれの素子においても、Alq₃由来の緑色発光が観察された。電流密度の立ち上がり時素子の輝度は末端官能基を変えると大きく変化した(Table 2)。アルキル鎖を導入したときの方が素子特性に優れ、Polymer 6では最高輝度1100cd/m²、輝度効率0.19lm/Wの素子が作製できた。ポリマー薄膜のイオン化ポテンシャルを測定することにより作製した素子のエネルギーダイアグラムを図4に示す。Polymer 6とAlq₃のエネルギー障壁はPolymer 1を用いたときより小さくなっており、このことが素子効率向上に寄与したと考えられる。

4 まとめ

パラジウム触媒を用いた炭素-窒素結合形成反応を利用してトリフェニルアミン骨格からなるハイパーブランチポリマーを合成した。末端官能基は重合体の熱特性、溶解性に影響を与えることが確認できた。合成したポリマー薄膜をホール輸送層、Alq₃を発光層/電子輸送層とした有機EL素子を作製した。末端アルキル置換されたポリマーを用いた方が素子特性が優れており、ポリマーのイオン化ポテンシャルが置換基の種類により変化したためと考察できる。