

研究論文

## 有機ELダイオードにおけるオキサジアゾール誘導体の材料探索

### Search for Oxadiazole Derivatives in Organic Electroluminescent Diodes

安達千波矢 <sup>a, b</sup>  
ADACHI Chihaya

永井一清 <sup>b</sup>  
NAGAI Kazukiyo

田元 望 <sup>b</sup>  
TAMOTO Nozomu

受理: 1996年12月3日

本研究では、57種類のオキサジアゾール誘導体を新たに合成し、TH (triple hetero) 構成において、EL初期特性並びに定電流下におけるEL耐久特性について比較検討を行った。本研究では、様々な分子骨格及び置換基を有するオキサジアゾール誘導体のEL耐久特性を評価することにより、分子構造とEL耐久性の関係を明らかにすることを目的とした。その結果、素子の耐久性は大きな分子構造及び置換基依存性を示すことがわかり、3つの経験的な材料設計指針を得ることができた。しかし、分子構造とEL耐久性の相関関係には、不明瞭な点も多く、本論文においては現時点で考えられる劣化機構について議論を行った。

キーワード: 有機EL・発光ダイオード・エレクトロルミネッセンス・オキサジアゾール耐久特性  
・triple-hetero・置換基効果

We synthesised fifty-seven kinds of oxadiazole derivatives as an electron transport material in organic multi-layered electroluminescent (EL) diodes. We especially focused on the durability characteristics of EL diodes using these materials. We observed that the molecular structures of oxadiazoles largely influenced durability characteristics of EL diodes. We proposed three empirical guidelines for obtaining high durabilities. The detailed mechanism of degradation was also discussed.

#### 1. 序文

多くの無機半導体デバイスにおける光・電子機能は、ホール輸送性と電子輸送性材料の組み合わせから発現している<sup>1)</sup>。基本的にはこの組み合わせにより発現したp-n接合により、様々な光・電子デバイスの構築が可能となっている。

一方、有機半導体分野においては、OPC材料の成功に代表されるように、ホール輸送材料(HTM)に関してはトリフェニルアミン、スチリルアミン、ヒドラゾン、ピラゾリン骨格等、多彩な材料開発がなされている<sup>2)</sup>。一方、電子輸送材料(ETM)に関しては、十分な材料開発がなされていなかったが、ここ数年で大きな展開が見られた。これまで、電子輸送性材料といえば、プラス帯電型のOPC開発過程で合成されたTNF (trinitrofluorenone)に代表される非常に強い電子吸引性基を有する一連の材料群であった<sup>3-6)</sup>。強い電子吸引性基の導入が電子輸送材料の設計指

<sup>a</sup> 現所属  
信州大学 繊維学部 機能高分子学科  
Department of Functional Polymer Science, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University  
〒386 長野県上田市常田3-15-1

<sup>b</sup> (株)リコー 化成品技術研究所  
Chemical Products R&D Center, Ricoh Co., Ltd.  
〒410 静岡県沼津市西沢田146-1

針であると考えられ、現在でもこのガイドラインに沿った材料合成がなされている。しかしながら、これらの材料系は単独で用いる場合には問題が少ないが、積層デバイスにおいては、界面での電荷移動錯体や exciplex 形成等の問題を生じるため、積層デバイスには不向きな材料群である。そこで、これらの材料群とは違い、積層デバイスに利用可能な材料の探索が必要であり、このブレイクスルーはTangらによってもたらされた。有機太陽電池におけるn型層としてのペリレン誘導体<sup>7)</sup>、EL素子におけるAlq電子輸送層材料の発見である<sup>8)</sup>。これらの材料群は、これからの有機積層デバイスにおける電子輸送材料はどうあるべきかの大きなヒントを与えてくれた。そこで、Tangらの先駆的な研究を踏まえ、著者は、ペリレン誘導体を電子輸送層 (ETL) に用いたDH (double hetero) 型のEL素子を提案した<sup>9,10)</sup>。しかしながら、ペリレン誘導体の大きな $\pi$ 電子共役系は、発光層内部への励起子の閉じ込め効果、ホールキャリアブロッキング効果には不十分な結果しか与えなかった。このことは、ホール輸送材料におけるTPD (tetraphenyl-diaminodiphenyl) に匹敵する機能を有する電子輸送材料の探索が、重要であることを意味していた。そして、広範な材料探索の中からPBD (2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole) (Figure 1) が有機EL素子における電子輸送層材料として満足できる機能を有することを見いだした<sup>11)</sup>。特に、DH構造における励起子及び荷電キャリアの5nm領域の発光層への閉じ込めは、電子輸送層としてオキサジアゾール誘導体(OXD)が、有用性であることを確実に示していた<sup>12)</sup>。その後、このOXDを用いたEL素子に関する多彩な展開が開始された<sup>13-29)</sup>。いずれの報告においてもOXDの電子輸送層材料としての有用性が指摘されている。以下、材料面からの展開について示す。

第1の研究展開は、ダイマー化への検討である。PBDは優れた電子輸送性を有する反面、分

子骨格が単純なために容易に結晶化を起こし、その膜の安定性に重大な問題を抱えていた。連続駆動下における耐久性において、輝度半減時間は約2~3分と極めて耐久性に劣る結果であった。そこで浜田らは、膜質安定性の改善について検討を行い、多種類のダイマー骨格を有するOXDを提案した<sup>30)</sup>。さらに、オキサジアゾール基本骨格にドナー性ユニットを導入することにより、ホール輸送層(HTL)、さらには発光層(EML)への幅広い展開が可能であることを示した。特に、EML材料においては、数種類の新規青色発光材料を報告している<sup>31,32)</sup>。

2番目はポリマー化への展開である。ポリマータイプの積層EL素子においても、高発光効率化を達成するために、オキサジアゾール環を含有するETMを電子輸送層に用いた素子が報告されている。Strukelj<sup>33)</sup>、Buchwald<sup>34)</sup>、城戸ら<sup>35)</sup>は、エーテル結合を有するオキサジアゾール誘導体について、また、Yangらも様々な連結基を導入したOXDポリマーについてそれぞれ発光効率の向上を報告している<sup>36-38)</sup>。

第3の展開として、ポリマー分散膜の研究展開がある。森<sup>39,40)</sup>やJohnsonら<sup>41,42)</sup>は、ポリマー単層膜中にホール輸送材料、電子輸送材料、発光材料を分散させた系において、オキサジアゾール誘導体の有用性を提示した。

さらに最近において、城戸らはoxadiazoleを修飾した骨格としてトリアゾール誘導体(TAZ)について、その電子輸送性について報告をしている<sup>43,44)</sup>。中でも、トリアゾールを用いた白色発光素子は、TAZの電子輸送性に関して興味深い結果を与えている。また、徳久らは、Time of Flight法によりオキサジアゾール誘導体の電子及びホール移動度を測定し、移動度と分子構造の関係について詳細な議論を行っている<sup>45,46)</sup>。

このように、有機EL素子へのオキサジアゾール誘導体の適用に関しては、幅広い研究が開始されているが、素子の連続駆動下における劣化に関する検討は、浜田らによる若干の報告以外

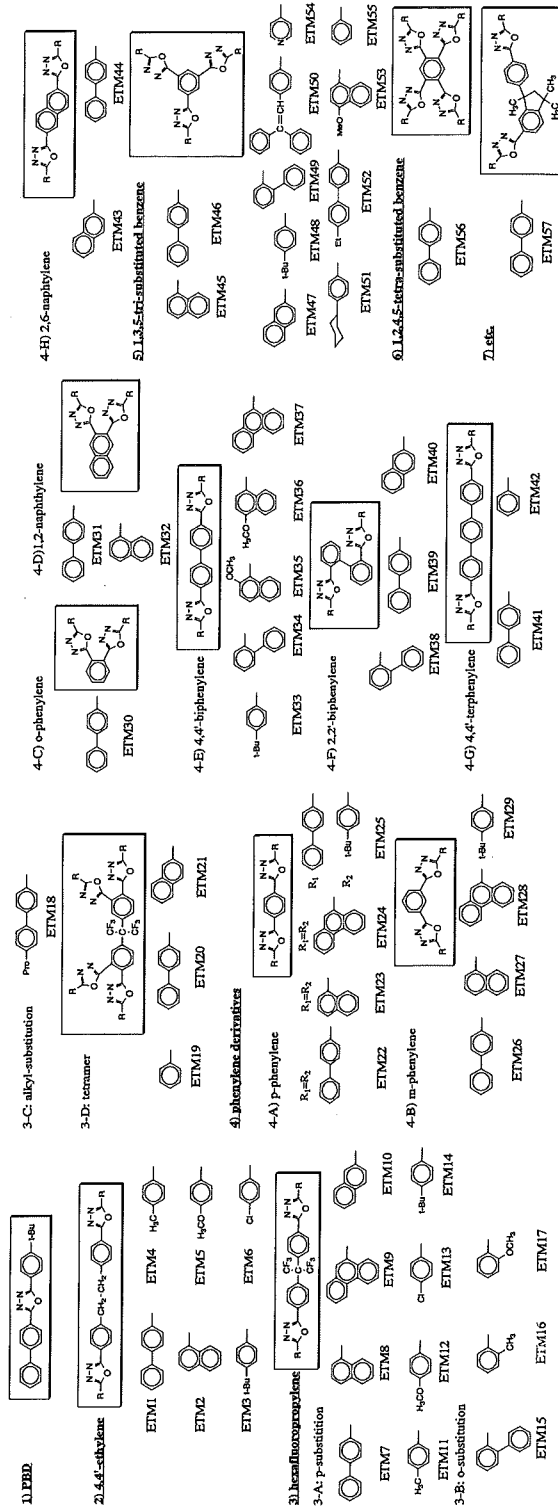


Fig. 1 Molecular structures of fifty-seven kinds of oxadiazole derivatives as an electron transport material (ETM).

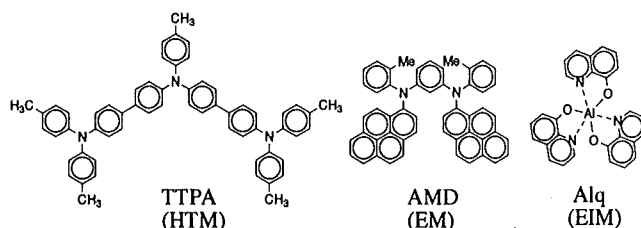


Fig. 2 Molecular structures of the hole transport material (HTM), the emitter material (EM) and the electron injection material (EIM) used in this study.

は見られない<sup>32)</sup>。本研究では、PBDを基本骨格とし、様々なdimer骨格、trimer骨格について合成を行い、EL発光特性の評価及び定電流下における耐久性の評価を行った。本論文では、実験で得られた経験的な材料設計指針を提示すると共に劣化機構について考察を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 材料

我々は、57種類のオキサジアゾール誘導体を合成した。合成法については、これまでのヒドラジド経由による合成に加えて、より合成が容易で高収率を与えるテトラゾール経由により合成を行った<sup>47-51)</sup>。材料は、分子骨格により7つのグループに分類を行い (Figure 1), EL特性の評価を行った。Figure 2には本研究で用いたホール輸送材料(HTM), 発光材料(EM), 電子注入材料(EIM)を示す。HTMとしてはガラス転移温度が高く耐熱性のあるTTPA (4-methyl-4',4''-bis[4-(di-p-tolyl) aminophenyl] triphenylamine)<sup>52)</sup>を、EMとしては固体状態において475nmを中心とした青色の強い蛍光を示すAPD(N,N'-Bis(2-methylphenyl)-N,N'-di-1-pyrenyl-m-phenylene diamine)<sup>53)</sup>を、EIMと

してAlq(tris(8-quinolinolato) aluminum<sup>54)</sup>を用いた。

### 2.2 EL素子の作成

以下にEL素子の作成法について述べる。ITO(indium-tin-oxide)基板をフォトレジストによりエッチングを行い2mmのストライプを形成した。中性洗剤(Merck, エキストランMA-021), 酸素系洗浄剤(ワコー純薬工業(株), コンタミノン-O)によりそれぞれ1時間超音波洗浄し、さらに、イソプロピルアルコール中で煮沸洗浄し、自然乾燥を行った。乾燥を行った後、直ちに真空蒸着装置内に基板をセットし、 $10^{-6}$ torrまで排気を行った。その後、有機層を所定の層数蒸着した。このとき、有機層の蒸着速度を $1\sim 2\text{Å/s}$ に保持した。さらに、マスクを介し陰極としてMgAg合金を共蒸着により $2000\text{Å}$ 形成し、 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ の発光面を形成した。Figure 3に本研究で検討を行った3種類のEL素子構成を示す。従来のSH-B<sup>11)</sup>, DH<sup>12)</sup>型に加え、本研究ではさらに電子注入障壁を低下させるために電子注入層(EIL)を挿入したTH構成について主に検討を行った。各構造の有機層の膜厚は、Figure 3に示すようにい

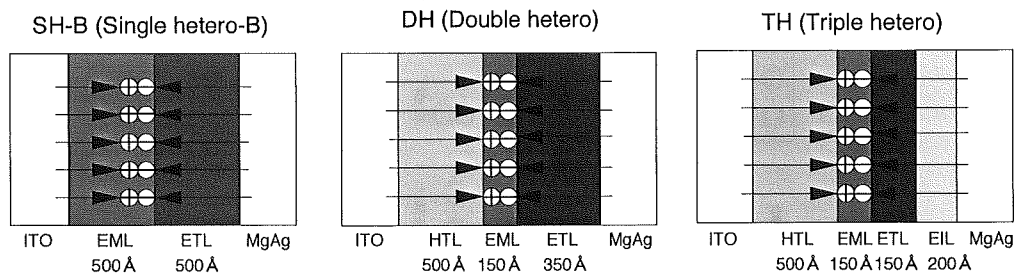


Fig. 3 Cell structures of three EL diodes; SH-B (single hetero-B), DH (double hetero) and TH (triple hetero) structures.

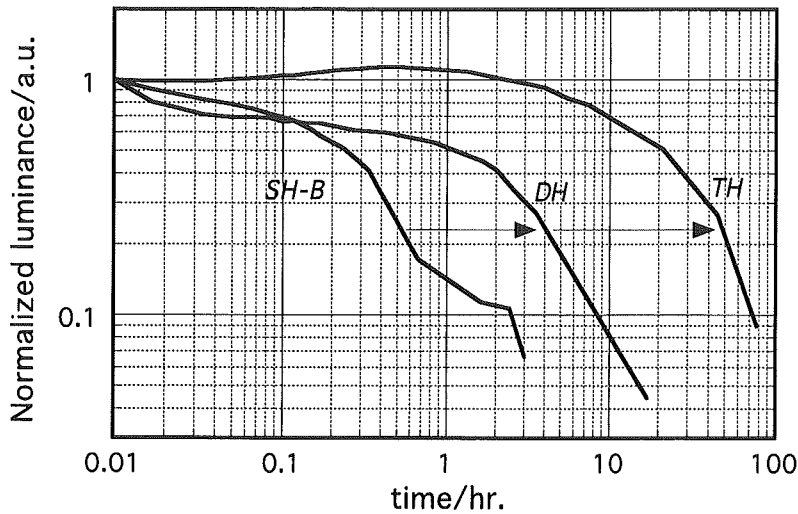


Fig. 4-1 The relations between normalized luminance and duration time with three EL cells; SH-B, DH and TH structures. Vertical axis means that the initial luminance of each cell was normalized such that  $L_0=1$ ;  $L_0(\text{SH-B})=160\text{cd/m}^2$ ,  $L_0(\text{DH})=520\text{cd/m}^2$  and  $L_0(\text{TH})=630\text{cd/m}^2$ .

れの素子構成においても有機層トータルの膜厚が $1000\text{\AA}$ になるように設定した。

### 2.3 EL素子の評価法

EL発光特性は、発光輝度-電流密度-印加電圧(L-J-V)の測定及び素子を連続駆動した場合の耐久性について評価を行った。耐久性の評価は、Arガス雰囲気下において密閉ガラス管内に乾燥剤として $\text{P}_2\text{O}_5$ と塩化カルシウムを入れ<sup>55)</sup>、電流密度 $30\text{mA/cm}^2$ の定電流下において素子を連続駆動し、経時での発光輝度及び駆動電圧変化を測定した。輝度の測定にはBM-7((株)トプコン)を用いた。

有機層のイオン化ポテンシャル( $I_p$ )は理研計器製AC-1<sup>56)</sup>により、電子親和力( $E_a$ )は吸収スペクトルの吸収端よりエネルギーギャップを算出し、 $I_p = E_a + E_g$ の関係により求めた<sup>57)</sup>。

材料の融点( $T_m$ )、ガラス転移温度( $T_g$ )、結晶化温度( $T_c$ )は(株)理学製TAS-100により求めた。 $T_g$ 、 $T_c$ は、一度融点以上に材料を加熱し融解させた後に急冷し、室温から測定を行った。いずれの場合も昇温速度は $10^\circ\text{C/s}$ で行った。

### 3. 結果

#### 3.1 素子構造の最適化 (SH-B, DH, TH構成の検討)

EL特性の分子構造依存性を検討する前に、素子構成の最適化による耐久性の向上について検討を行った。この場合、電子輸送層には、PBDより安定な膜を形成するETM7を用いた。Figure 4-1には、3種類の素子構成(SH-B, DH, TH構成)における経時での輝度変化を示している。耐久性の比較を行うために、いずれの素子も初期輝度( $L_0$ )で規格化した値を示す。SH-B構成の場合、初期輝度半減時間は約15分であるのに対して、DH構成においては約1.3時間へ、さらにTH構成においては約20時間の値を示し、素子の多層化が耐久性の向上に効果的であることを示している。さらに発光効率の面からも多層化は有効であることを示している。SH-B構成においては $L_0=160\text{cd/m}^2$ に対して、DH構成では $520\text{cd/m}^2$ 、さらにTH構成では $630\text{cd/m}^2$ を示した。Figure 4-2には駆動電圧の経時変化を示しているが、明らかに積層化することにより素子駆動電圧の低下が観測され、積層化により有機/電極及び有機/有機界面におけるキャリア注入障壁の低下が示唆される。SH-BからTH構造化により、同じ膜厚において約5V程度の大きな駆動電圧の低下が観測された。Figure 5

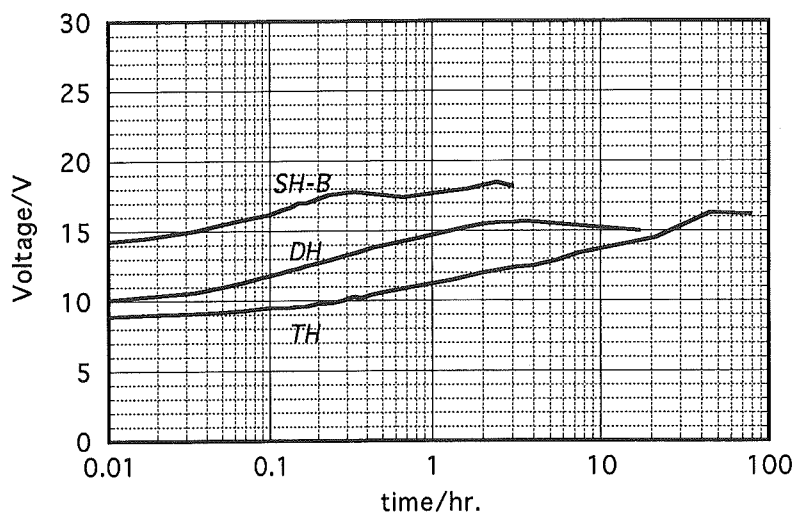


Fig. 4-2 The relation between drive voltage and duration time with three EL cells; SH-B, DH and TH structures.

には、各素子のエネルギーレベルを示す。この図より、SH-BからDH構造の形成はHTLの挿入によりホール注入障壁が低下することを、さらに、TH構造の形成はEILの挿入により電子注入障壁が低下することを意味している。つまり金

属電極/有機層界面におけるホール及び電子のキャリア注入障壁を低下させることで耐久性が向上することを意味していると考えられる。キャリア注入障壁の低下が耐久性を向上させる理由は、現状では明確ではないが、耐久性の向

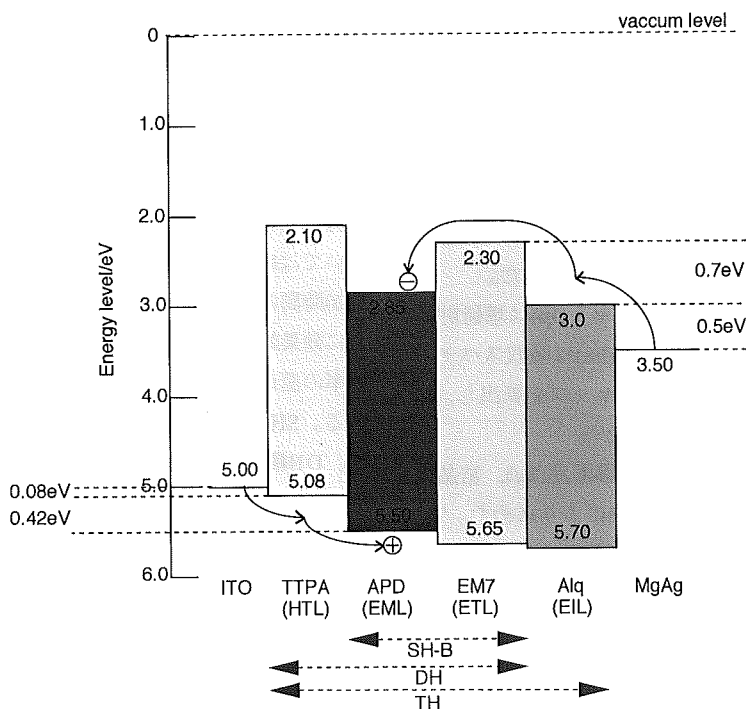


Fig. 5 Energy diagram of SH-B, DH and TH structures.

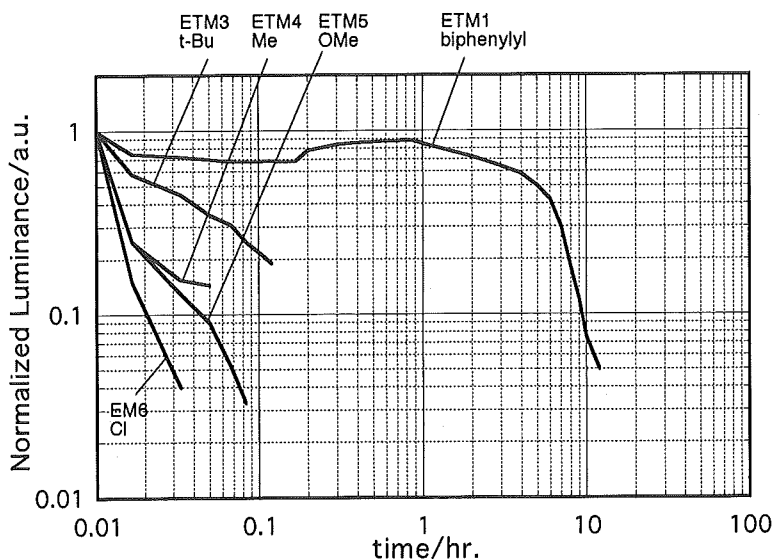


Fig. 6 The relation between normalized luminance and duration time in five EL cells with ETM 1, 3, 4, 5 and 6.

上が単なる界面でのジュール熱発生の抑制によるものではないと考えられる<sup>58)</sup>。

また、本研究においては、さらにTH構造においてホール輸送層を2層から構成した素子についても検討を行ったが、電子輸送層/電子注入層の2層化ほど顕著な効果は観測されなかった。そのため、OXDのEL初期特性・耐久特性に関する分子構造依存性の実験は、以後TH構成において評価を行った。

### 3.2 オキサジアゾール誘導体のEL特性評価(初期特性と耐久性)

Table 1 に57種類のOXDを用いた場合のEL特性を示す。ETM2, ETM22, ETM23, ETM24, ETM43, ETM44においては蒸着膜において微結晶薄膜を形成し(光学顕微鏡下において $\sim 10\mu\text{m}$ の微結晶集合体が観測された。), EL素子の作成が困難なものが多く、素子を作成できた場合においても、その特性は不安定な挙動を示した。また、ETM20, ETM21, ETM33, ETM54, ETM55においては、蒸着時に顕著な材料の分解が観測された。いずれの素子においても発光効率が他の材料に比べ劣っており、蒸着時に不純物として分解物の混入が考えられる。以下、各々の材料群につ

いて個別に初期特性・耐久性の実験結果について示す。

#### 3.2.1 4, 4'-ethylene 系列

この系列は、PBD基本ユニットをethylene鎖で連結した骨格を有し、PBDの電子的性質を維持したまま、薄膜性を向上させることを目的としたダイマー骨格を有している。置換基としてnaphthyl基を有するETM2は、蒸着膜において均一な膜を形成せず、製膜性に劣る結果であったが、他の5種類においてはアモルファス状の均質な膜を形成しEL素子を構成することができた。Figure 6 には5種類のEL素子の耐久特性を示す。耐久性は置換基の影響を大きく受け、置換基にbiphenyl基を有するETM1以外は、耐久性が極めて劣ることが特徴的である。

#### 3.2.2 hexafluoropropylene 列系(3-A, 3-B, 3-C, 3-D)

Table 1 (3-A, B, C, D) にPBDユニット間の連結器に hexafluoropropylene 基を有するETMについてのEL初期特性を示す。製膜性に問題があるETM 20, ETM21以外は良好なEL発光特性を示した。Figure 7 に3-A系列の耐久特性結果を示す。

**Table 1** EL characteristics of ITO/HTL/EML/ETL/EIL/MgAg devices. a) Decomposition was observed while a deposition. b) Deposited thin film was ununiformity; polycrystalline. c) Complex formation between an AMD layer and ETM57 layer was observed.

Group No.	ETM No.	Initial luminance /cm/m <sup>2</sup>	Initial voltage /V	Energy efficiency /lm/W	Durability T <sub>EL1/2</sub> /hrs	Comment
<u>2) 4,4'-ethylene</u>						
	ETM1	292	7.90	0.39	5.0	b)
	ETM2	---	---	---	---	
	ETM3	289	10.0	0.31	0.025	
	ETM4	419	11.4	0.39	0.013	
	ETM5	344	11.4	0.32	0.013	
	ETM6	229	11.2	0.22	0.012	
<u>3-A: hexafluoropropylene</u>						
	ETM7	615	8.90	0.72	21.0	
	ETM8	678	11.9	0.60	11.0	
	ETM9	400	9.40	0.45	24.0	
	ETM10	834	10.0	0.87	2.0	
	ETM11	539	9.10	0.62	0.2	
	ETM12	640	8.30	0.81	2.7	
	ETM13	344	9.00	0.40	0.067	
	ETM14	184	8.50	0.23	0.014	
<u>3-B: hexafluoropropylene (o-substitution)</u>						
	ETM15	569	10.5	0.57	0.3	
	ETM16	660	9.80	0.70	0.15	
	ETM17	420	12.3	0.36	0.025	
<u>3-C: hexafluoropropylene (alkyl-substitution)</u>						
	ETM18	619	8.30	0.78	0.67	
<u>3-D: hexafluoropropylene (tetramer)</u>						
	ETM19	280	9.60	0.31	3.75	
	ETM20	9.1	9.00	0.01	-----	a)
	ETM21	60	11.1	0.06	-----	a)
<u>4-A: p-phenylene</u>						
	ETM22	40	10.7	0.04	0.017	b)
	ETM23	-----	-----	-----	-----	b)
	ETM24	169	6.28	0.28	8.0	b)
	ETM25	494	9.30	0.56	5.0	
<u>4-B: m-phenylene</u>						
	ETM26	785	7.30	1.13	7.5	
	ETM27	330	8.33	0.42	61.0	
	ETM28	248	6.60	0.40	34.5	
	ETM29	400	7.00	0.60	0.1	
<u>4-C: o-phenylene</u>						
	ETM30	277	6.40	0.45	6.0	
<u>4-D: 1,2-naphthylene</u>						
	ETM31	421	7.35	0.61	24.0	
	ETM32	352	6.55	0.57	20.0	
<u>4-E: 4,4'-biphenylene</u>						
	ETM33	0.2	16.0	<0.01	-----	a)
	ETM34	795	8.90	0.94	3.0	
	ETM35	890	10.5	0.89	0.5	
	ETM36	123	7.75	0.17	12.5	
	ETM37	136	5.00	0.28	12.5	

(continued on next page)



<u>4-F: 2,2'-biphenylene</u>					
	ETM38	680	9.80	0.73	5.75
	ETM39	494	8.20	0.63	2.25
	ETM40	283	7.10	0.42	1.58
<u>4-G: 4,4'-terphenylene</u>					
	ETM41	500	7.80	0.68	0.82
	ETM42	800	8.50	1.00	0.09
<u>4-H: 2,6-naphthylene</u>					
	ETM43	10	42.5	0.0074	---- b)
	ETM44	5.6	14.0	0.0012	---- b)
<u>5: 1,3,5-tri-substituted benzene</u>					
	ETM45	93	6.90	0.14	25
	ETM46	115	11.1	0.11	35
	ETM47	97	11.5	0.088	8
	ETM48	350	9.80	0.37	1.2
	ETM49	300	7.16	0.44	1.3
	ETM50	42	6.84	0.065	1.4
	ETM51	70.7	10.0	0.075	0.18
	ETM52	230	11.6	0.21	0.014
	ETM53	83.0	9.49	0.093	1.2
	ETM54	----	----	----	---- a)
	ETM55	----	----	----	---- a)
<u>6: 1,2,4,5-tetra-substituted benzene</u>					
	ETM56	3.9	11.9	0.0042	---- c)
<u>7: etc</u>					
	ETM57	374	6.50	1.06	0.5

この場合も大きな置換基依存性を示し、置換基としてphenanthryl, biphenyl, 1-naphthyl等の $\pi$ 共役系の広がった芳香族置換基を有するETMが耐久性向上に効果的であることがわかる。一方, t-bu, methyl, Cl基を有するETMは極めて耐久性に劣る結果を示している。また, Figure 8には3種類のo-置換体の耐久特性について示している。この系列は, o-置換基を導入することで, 薄膜におけるアモルファス性を向上及び安定化させることを目的として合成を行ったが, 結果は予想に反してo-置換体による耐久性向上の効果は観測されず, 逆に耐久性を低下させる方向に作用することがわかった。さらに, Table 1 (3-C)には, 末端にpropyl基を導入したEM18の結果について示す。この場合, propyl基の導入は $\pi$ 共役を拡大させ耐久性の向上を狙ったものであるが, 結果は無置換体(ETM7)と比較してアルキル基の導入により耐久性の低下が見られた。さらに, 分子量を上げることにより耐久性を向上させることを考え, 4量体についても検討を行った

(3-D:ETM19~ETM21)。しかしながら, これらの材料系においては, 分子量が大きいためETM21, ETM22については蒸着時に顕著な材料の分解が観測された。ETM19については, 分解を伴わず蒸着が可能であったが, 耐久性は初期輝度半減時間で4時間以下であった。

### 3.2.3 o, m, p-phenylene 系 (4-A, 4-B, 4-C)

次に, o, m, p-phenylene系の結果について示す。p-phenylene系においては, ETM22, ETM23, ETM24のように薄膜形成能に劣るETMが多かった。製膜性には分子構造の対称性の良さが関与していると考えられる。ただし, ETM24においては微結晶薄膜集合体であるにも関わらず, 169 cd/m<sup>2</sup>の発光輝度が観測された。また, ETM25のように非対称に置換基を導入することにより薄膜形成能を付与することが可能であった。m-phenylene系列(4-B)においては, いずれの材料においても薄膜において均質な膜を形成する傾向が見られ, 初期特性も良好である。m-位での結合は製膜性を向

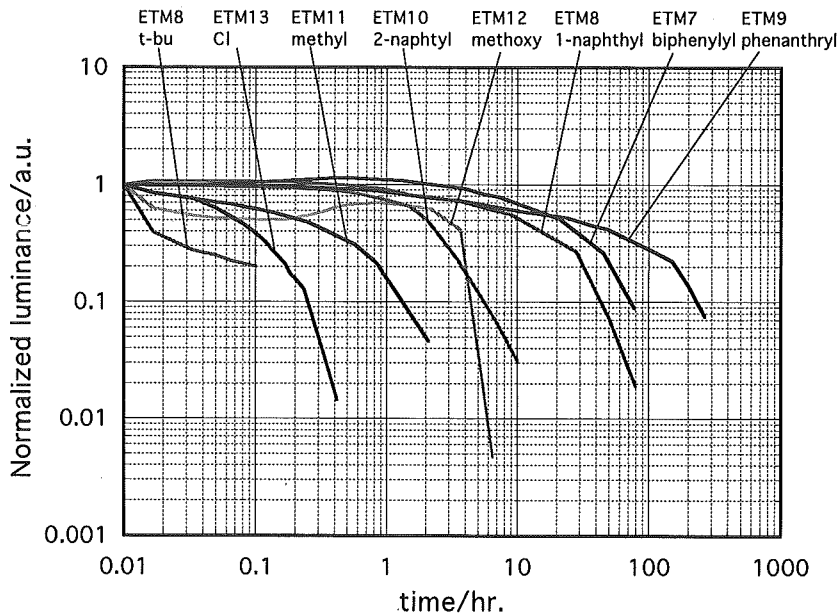


Fig. 7 The relations between normalized luminance and duration time with ETMs (No.3-A series).

上させる働きがあると考えられる。Figure 9 に m-置換体のEL耐久特性を示す。この場合、Figure 7 に示したhexafluoropropylene系と類似してphenanthryl基、naphthyl基を有するものが良好な耐久性を示した。また、t-Bu基を置換基に有す

るETM29が、極めて耐久性に劣る結果も類似の挙動である。o-置換体(ETM30)はパラ置換体であるETM26とほぼ同様な耐久性を示した。さらに4-D系列のETM31、ETM32はnaphthyleneを連結基に用いたETMであるがphenylene体よりも良好な

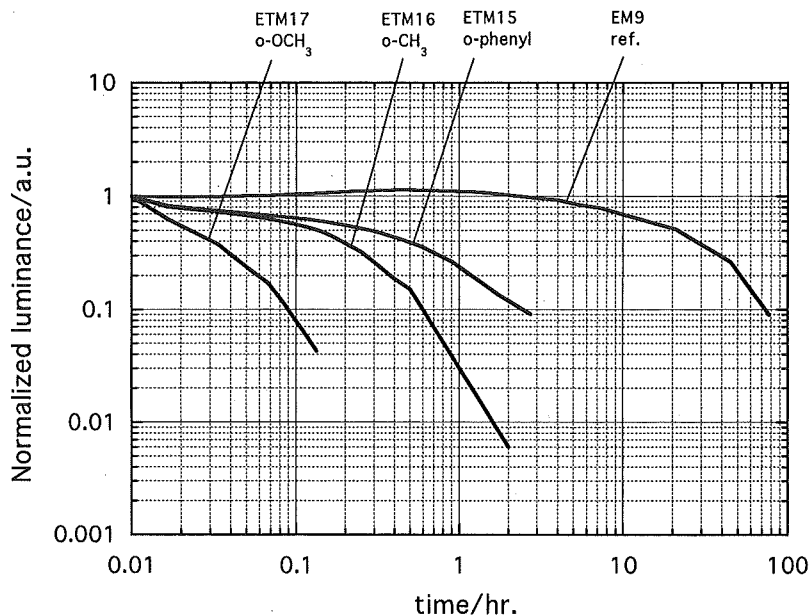


Fig. 8 The relations between normalized luminance and duration time with ETMs (No.3-B series).

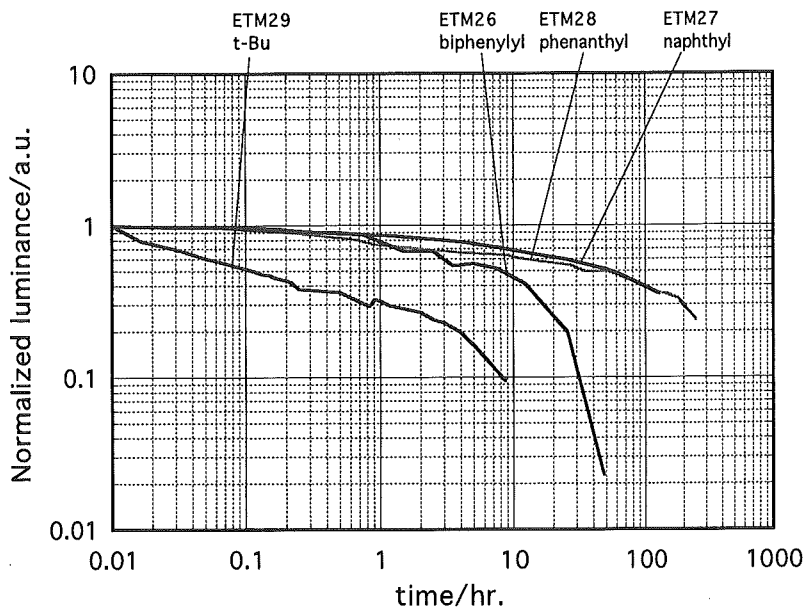


Fig. 9 The relations between normalized luminance and duration time with ETMs (No.4-B series).

耐久性を示した。

### 3.2.4 biphenylene系列

4,4'-biphenylene系列(4-E)においては, ETM33以外は良好なEL発光特性を示した。耐久性においては, ETM34, ETM36, ETM37が類似な耐久特性を示すのに対して, オルト位にメトキシ基を有するETM35が耐久性に劣ることが特徴的である(Figure 10)。2,2'-biphenylene系列(4-F)においては, 顕著な置換基依存性は認められない。さらに, terphenylene系列(4-G)においては, その剛直な骨格構造から薄膜形成能に劣ると予想されたが, 均質な膜の形成が見られた。ただし, 耐久性は極めて劣る結果であった。また, 2,6-naphthylene置換体(4-H)においては, 蒸着時に分解を伴い, またいずれも薄膜は結晶質であり均一な薄膜形成性が悪く, 素子特性も劣る結果であった。

### 3.2.5 3量体系(5)

ここでは, 11種類の材料について検討を行った。ETM54, ETM55の2種類は, 微結晶性の薄膜

を形成しEL素子を構成することは困難であった。初期特性においてはETM48, ETM49, ETM52においては200cd/m<sup>2</sup>以上の発光輝度が観測されたが, 他のETMを用いた場合, 発光効率の低下が認められた。これらの効率の劣るETMを用いた場合, EL発光スペクトルが475nmをピークとしたAPDの発光に加え, 長波長側にショルダーが観測され, EMLとETLの界面でexciplex等の形成が示唆される。例として, ETM45の場合, EL発光ピークは475nmであるが, 515nmにショルダーの存在が認められた。Figure 11にはそれぞれの素子の耐久特性を示す。経時において単調に輝度が低下する場合(ETM48, 49, 50, 51, 52, 53)とETM45に代表されるように初期において輝度の上昇が見られ, その後, 輝度が低下していく場合(ETM45, 46, 47)が認められた。

### 3.2.6 その他の系列(6,7)

ETM56を用いたEL素子の場合, EL発光スペクトルは560nmを中心とするブロードな発光であり, 発光層との間で錯体の形成が示唆される。ETM56は分子内部に4つのオキサジアゾール環を

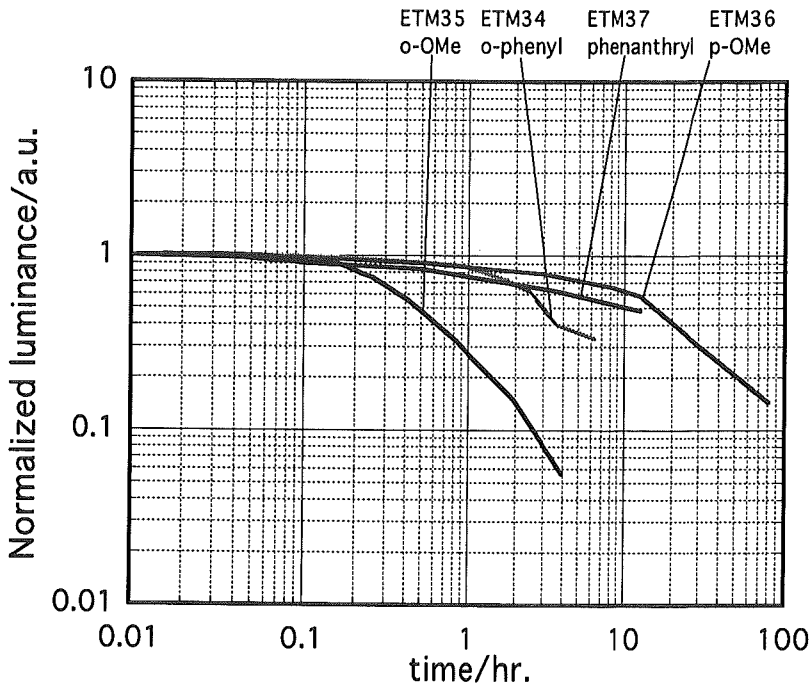


Fig. 10 The relations between normalized luminance and duration time with ETMs (No.4-E series).

有しており、他の材料と比較してアクセプター性の強いことが示唆される。ETM57は、耐熱性高分子のユニットを含み熱的安定性に富むと考えられるが、素子の耐久性は極めて悪い結果で

あった。

#### 4. 考察

以上の結果から、EL素子の耐久性の支配因子

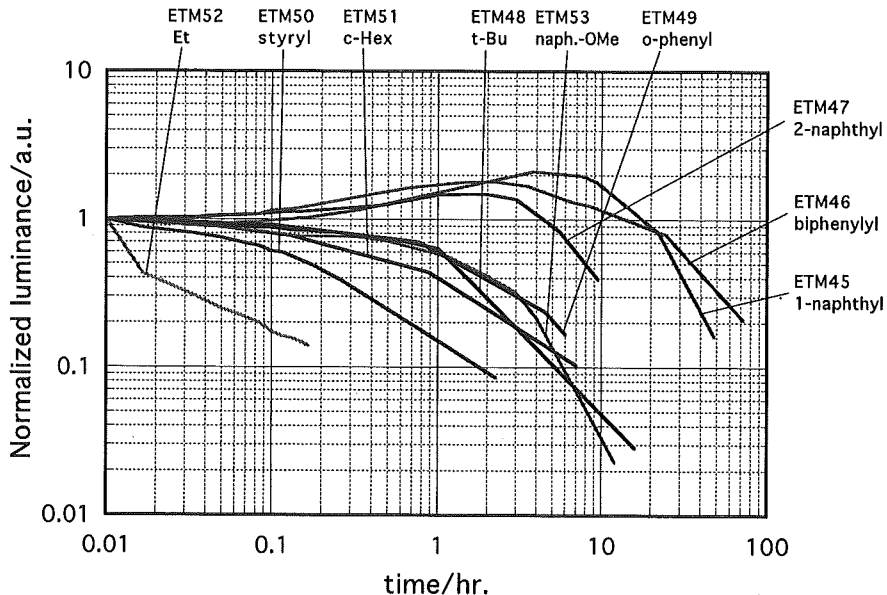


Fig. 11 The relations between normalized luminance and duration time with ETMs (No.5 series).

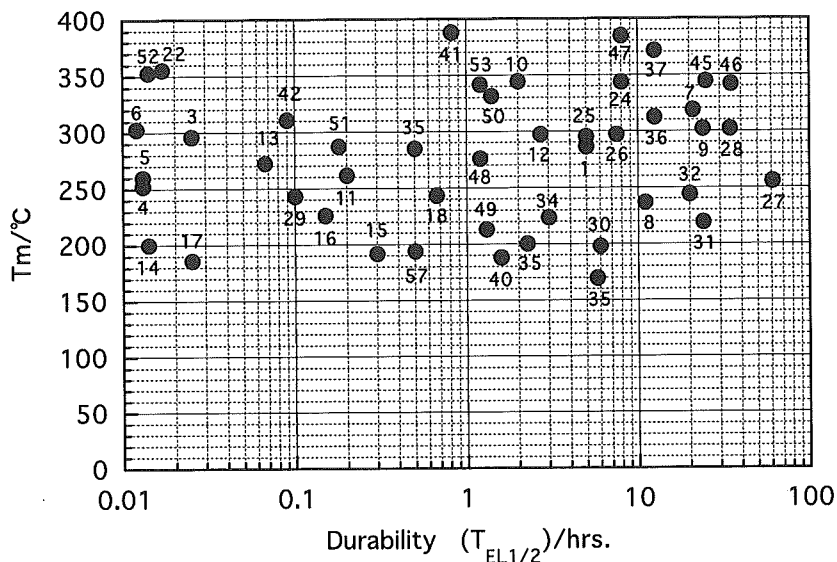


Fig. 12 The relation between melting point ( $T_m$ ) of ETMs and  $T_{EL1/2}$ .

について議論を行う。まず、材料の熱的性質について考えてみる。Table 2 には材料の $T_m$  (融点),  $T_g$  (ガラス転移温度),  $T_c$  (結晶化温度) を示す。Figure 12 には、素子の耐久性と融点 ( $T_m$ ) の関係を、Figure 13 には素子の耐久性とガラス転移温度 ( $T_g$ ) の関係を示す。グラフにおける横軸の  $T_{EL1/2}$  は耐久性の目安となる初期輝度半減時間を示している。これらの結果から、ETMの熱的性質と耐久性の間には直接的な相関は見られないことがわかる。さらに、 $T_c$  と耐久性との間にも相関は見られない。熱的安定性が高いほど、素子の保存安定性は向上すると一般的に考えられるが、通電に伴う劣化要因としては、熱的安定性が第一の支配因子ではないと考えられる。つまり、通電に伴う joule 熱発生が主要な劣化要因ではないことを意味している。

次に、ETMの分子構造依存性について検討を行う。分子構造と耐久性を対比させた場合、実験結果より3つの重要な規則性を抽出することができる。以下、本実験から得られた経験的な規則性について示し、劣化機構について検討を行う。

- A) メチレン基やアルキル鎖等を有するETMは耐久性に劣る傾向が見られる  
モノマーユニットをメチレン鎖で結合した

ETM1~ETM6シリーズは他の系列と比べて耐久性が劣る傾向を示す。また、hexafluoropropylene 系列においても、末端にプロピル基を有するETM18も、無置換体であるETM7に比べると、耐久性に劣る結果を示した。3量体系においても、末端にethyl基を有するETM52の耐久特性がETM46と比較して著しく劣るのが特徴的である。さらに、4級分岐鎖であるt-Bu基を有する化合物も耐久性に劣る傾向を示す。t-bu基を有するETM14, ETM29は他の化合物に比べて著しく耐久性に劣る傾向を示している。3量体系においてもETM48は耐久性に劣る傾向を示す。さらに、環状メチレン鎖であるc-Hex基を有するETM51も良好な耐久性は示さない。また、中心骨格にメチレン鎖を含有するETM57においても耐久性は極めて悪い結果である。これら耐久性の分子構造依存性の結果は、分子骨格へのメチレンユニットの導入が耐久性を低下させる効果があると推察することができる。

- B) 縮合多環基を置換基に有する化合物は、耐久性に富む傾向を示す

3-A) 系列において、phenanthryl, biphenyl, naphthyl 基等の置換基を有するETMが耐久性に富む傾向を示している。また、m-phenylene 系列に

**Table 2** Thermal properties of oxadiazole ETMs. Tm: melting point, Tg: glass transition temperature, Tc: crystallization temperature a, b) endothermic, c) exothermic.

ETM No.	Tm /°C	Tg /°C	Tc /°C	
ETM1	286.7	143.5	227.5	
ETM2	287.4	-----	-----	
ETM3	296.0	133.2	-----	
ETM4	260.0	-----	-----	
ETM5	252.5	-----	-----	
ETM6	303.0	-----	-----	
ETM7	318.8	-4.0	120.0	
ETM8	236.8	92.3	-----	
ETM9	302.2	-----	-----	
ETM10	344.6	109.5	140.4	
ETM11	261.8	90.8	147.1	
ETM12	297.6	-----	127.0	
ETM13	272.6	98.1	135.0	
ETM14	200.1	102.5	-----	
ETM15	191.9	69.2	183.2	
ETM16	226.1	57.9	123.4	
ETM17	185.9	160.9	93.0	
ETM18	243.7	-----	141.6	
ETM19	-----	-----	-----	47.0 a)
ETM20	-----	-----	-----	42.5 a)
ETM21	-----	-----	-----	32.0 a)
ETM22	355.7	-----	-----	
ETM23	274.1	73.2	198.0	
ETM24	343.8	146.4	-----	
ETM25	295.3	-----	-----	
ETM26	297.3	-----	221.5	
ETM27	255.9	74.0	120.2	
ETM28	302.3	109.4	158.4	
ETM29	243.1	77.3	129.6	
ETM30	198.1	68.4	134.7	
ETM31	219.6	89.4	134.2	
ETM32	244.3	71.9	160.5	
ETM33	347.3	-----	-----	
ETM34	223.6	75.9	137.0	
ETM35	285.0	92.0	125.5	
			137.7	
ETM36	312.6	161.1	-----	
ETM37	371.5	-----	-----	
ETM38	170.0	60.7	-----	
ETM39	200.7	73.7	-----	
ETM40	188.3	75.4	147.7	
ETM41	388.1	-----	-----	
ETM42	310.9	-----	-----	
ETM43	359.9	-----	-----	
ETM44	358.7	-----	-----	
ETM45	344.4	158.2	168.3	
ETM46	342.1	137.8	187.5	
ETM47	384.8	136.0	150.1	
ETM48	275.9	138.9	225.1	
ETM49	213.5	86.6	180.4	
ETM50	331.5	145.5	227.4	
ETM51	287.4	130.3	173.8	
ETM52	352.7	132.6	179.3	
ETM53	341.9	155.8	-----	

(continued on next page)

ETM54	393.4	160.9	181.4
ETM55	343.5	-----	-----
ETM56	372.7	148.2	234.9
ETM57	193.8	119.5	-----

においてもphenanthryl, naphthyl基を有する化合物が他のETMに比べて良好な耐久性を示している。3量体系においても、縮合多環芳香族を置換基に有するものが初期においては良好な耐久性を示している。

### C) オルト置換基の導入は耐久性を低下させる傾向を示す

3-A)と3-B)系列を比較した場合、オルト置換体3-B)の方が、いずれの物質もパラ置換体3-A)と比較して耐久性が低下する様子が見られる。さらに4-E)系列におけるETM35とEM36の比較はnaphthyl置換体におけるメトキシ置換位置の違いを表しているが、パラ置換体に比べオルト置換体が耐久性を著しく低下させていることがわかる。

ここで、上記3つの重要な経験側から材料面における劣化のメカニズムについて考察を行う。

まず、メチレン鎖の効果について議論する。今回検討を行ったメチレン鎖を有するオキサジアゾール誘導体は、いずれもアリール置換の形態をとる。このようなアリール基に結合した $\alpha$ -炭素は、一般に、化学反応性に富む性質を示す<sup>59)</sup>。特に $\alpha$ -炭素に結合した水素は、ラジカル及びラジカルアニオンにより水素引き抜き反応を受けやすい性質を有する。ELプロセスにおいて、ETL内部において電子が移動することは、すなわちラジカルアニオンの生成を伴うことを意味している。そして、このラジカルアニオン種が隣接分子内の $\alpha$ -炭素の水素を引き抜く可能性は劣化プロセスとして考えられる。このような分子の化学劣化が、材料面におけるEL素子劣化の一つの要因として考えられる<sup>59)</sup>。これを抑制するためにはメチレン鎖及びアルキル基の導入を避ける必要がある。

次に、B, C)の効果について議論する。縮合多環基を有する化合物が高耐久性を示すことと、

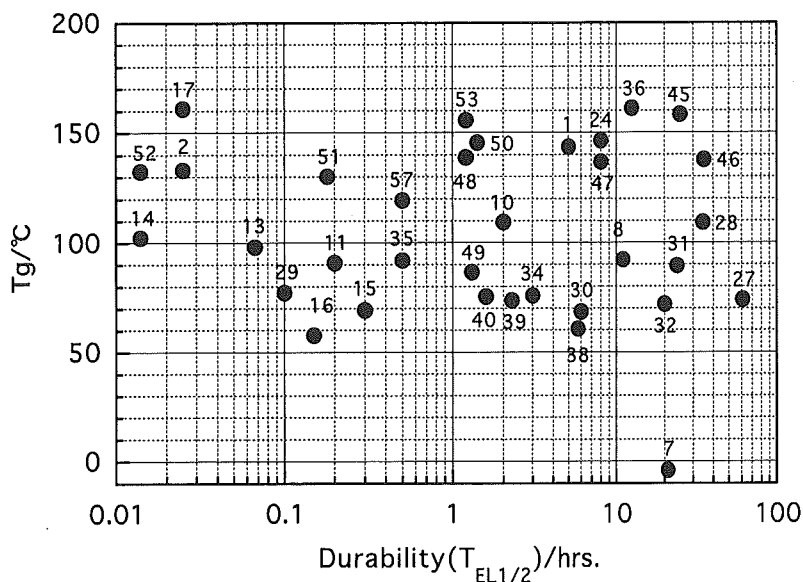


Fig. 13 The relation between glass transition temperature (Tg) of ETMs and  $T_{EL1/2}$ .

オルト置換体が耐久性に劣ることの2点より、オキサジアゾール環と隣接する芳香環との共鳴安定性が耐久性に大きく関与していることが推察される。一般に、縮合多環基の導入は、オキサジアゾール環との共鳴安定性を増大する方向に作用すると考えられる。一方、オルト置換基の導入はオキサジアゾール環と置換基の間の平面性を損ない、隣り合う芳香環同士においてねじれが生じるために共鳴安定性を低下させる方向に作用する。この場合、なぜ耐久性が低下するのかは不明瞭であるが、オキサジアゾール環と置換基との間で共鳴安定性が損なわれた場合、EL耐久性が低下することを実験結果は意味していると考えられる。オルト置換体についてはさらに1,2-phenylene, 2,3-naphthylene置換体であるETM30, ETM31, ETM32の系列についても議論をする必要がある。ETM30の場合はETM26と耐久性はほぼ同様な挙動を示す。これは、phenyleneに繋がった2つのオキサジアゾール環は5員環であるためにサイズが小さくphenyleneとの間で平面構造をとることができ、共鳴安定化ができるためであると考えられる。さらに、ETM31, ETM32において耐久性が向上することはphenyleneをnaphthyleneに変えたことによる共鳴系拡大の効果があらわれているものと考えられる。

オキサジアゾール誘導体に耐久性を付与しようと考えた場合、オキサジアゾール環に隣接する置換基には縮合多環芳香族を導入する必要があると考えられる。アモルファス性の薄膜を形成するためには、オルト位への置換基の導入やt-Bu基などのバルキーな置換基の導入が、これまで様々な化合物における検討から適していることがわかっている。ところが、OXD系材料の場合、そのような置換基の導入により耐久性が損なわれることが分かった。今後、アモルファス性と耐久性の両立を図る材料設計指針が必要である。

## 5. 結論

本研究においては、57種類のオキサジアゾー

ル誘導体を新たに合成し、TH構成において、初期特性並びに耐久特性について詳細に比較検討を行った。その結果、分子構造とEL耐久性の間には重要な相関を見だし、耐久性を向上させるための3つの重要な経験則を提示した。これまで、耐久力のあるEL素子として報告されている材料系はTangらによるTPD/Alq系材料のみである。これらの材料系においては10,000時間以上の連続駆動が報告されている。オキサジアゾール系材料はこれらの材料と比較して、現状の分子骨格や置換基では残念ながら不十分な耐久性しか有していない。有機半導体におけるETMの重要性は今後さらに新しいデバイスの構築を考えた場合高まると予想され、劣化機構の解明、さらには新しい分子骨格材料の探索が必要であると思われる。

## 参考文献

- [1] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York (1981).
- [2] 野守弘之、広瀬尚弘、有機半導体の実用化技術、サイエンスフォーラム、(1993) 第3章 電子写真感光体。
- [3] J. E. Kuder, J. M. Pochan, S. R. Turner and D. F. Hinman, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1750 (1978).
- [4] K. C. Nguyen and D. S. Weiss, 電子写真学会誌, **27**, 2 (1988).
- [5] P. M. Borsenberger, M. R. Detty and E. H. Magin, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **185**, 465 (1994).
- [6] Y. Yamaguchi and M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.*, **70**, 3276 (1991).
- [7] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 183 (1985).
- [8] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [9] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L269 (1987).
- [10] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L713 (1987).
- [11] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799 (1990).
- [12] C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1513 (1990).
- [13] J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto and T. Skotheim, *Chem. Lett.*, 1267 (1991).
- [14] R. Friend, D. Bradley and A. Holmes, *Physics World*, **5**, 842 (1992).
- [15] A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B.



- Holmes and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2793 (1992).
- [16] C. Hosokawa, N. Kawasaki, S. Sakamoto and T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2503 (1992).
- [17] Y. Ohmori, M. Uchida, C. Morishima, A. Fujii and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1663 (1993).
- [18] N. Takada, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2032 (1993).
- [19] M. Era, S. Morimoto, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2032 (1993).
- [20] C. Zhang, S. Höger, K. Pakbay, F. Wudl and A. J. Heeger, *J. Electronic Mater.*, **23**, 453 (1994).
- [21] M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, T. Hjertberg and O. Wennerström, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 7530 (1994).
- [22] M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, T. Hjertberg and O. Wennerström, *Synthetic Metals*, **71**, 2185 (1995).
- [23] M. Era, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2436 (1995).
- [24] X-C. Li, A. B. Holmes, A. Kraft, S. C. Moratti, G. C. W. Spencer, F. Cacialli, J. Grüner and R. H. Friend, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2211 (1995).
- [25] J. Kido, H. Hayase, K. Hongawa and K. Nagai, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2124 (1995).
- [26] C. Zhang, H. v. Seggern, B. Kraabel, H-W. Schmidt and A. J. Heeger, *Synthetic Metals*, **72**, 185 (1995).
- [27] A. Fujii, H. Kawahara, M. Yoshida, Y. Ohmori and K. Yoshino, *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **28**, 2135 (1995).
- [28] M. Granström and O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 147 (1996).
- [29] A. Kraft, *Chem. Commun.*, **77** (1996).
- [30] Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *日本化学会誌*, **11**, 1540 (1991).
- [31] Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 1812 (1992).
- [32] Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Optoelectronics*, **7**, 83 (1992).
- [33] M. Strukelj, F. Papadimitrakopoulos, T. Miller and L. Rothberg, *Science*, **267**, 1969 (1995).
- [34] E. Buchwald, M. Meier, S. Karg, P. Pösch, H-W. Schmidt, P. Strohhriegl, W. Reiß and M. Schwoerer, *Adv. Mater.*, **10**, 839 (1995).
- [35] J. Kido, G. Harada and K. Nagai, *Chem. Lett.*, **161**, (1996).
- [36] Y. Yang and Q. Pei, *J. Appl. Phys.*, **77**, 4807 (1995).
- [37] Q. Pei and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **7**, 559 (1995).
- [38] Q. Pei and Y. Yang, *Chem. Mater.*, **7**, 1568 (1995).
- [39] Y. Mori, C. Aoyagi, H. Endo, Y. Hayashi and T. Dozono, *Polymer Preprints, Japan* **40** (10), 3591 (1991).
- [40] 森吉彦、遠藤宏、林善夫、応用物理、**61**、1044 (1992).
- [41] G. E. Johnson, K. M. McGrane and M. Stolka, *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 75 (1995).
- [42] G. E. Johnson and K. M. McGrane, *Proc. SPIE* **1910**, 6 (1993).
- [43] J. Kido, C. Ohtaki, K. Hongawa, K. Okuyama, and K. Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L917 (1993).
- [44] J. Kido, K. Hongawa and K. Nagai, *Macromol. Symp.*, **84**, 81 (1994).
- [45] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3433 (1995).
- [46] 徳久博昭、江良正直、筒井哲夫、斎藤省吾、九州大学大学院総合理工学研究科報告、**16**, 287 (1994).
- [47] H. Brown, R. J. Kassal, *J. Org. Chem.*, **32**, 1871 (1967).
- [48] P. K. Kadaba, *Synthesis*, 71 (1973).
- [49] C. Abshire and C. Marvel, *Macromolekulare Chem.*, **44-46**, 388 (1961).
- [50] R. Huisgen, C. Axen, H. Seidl, *Chem. Ber.*, **98**, 2966 (1965).
- [51] M. Ohta, Y. Sakon, T. Takahashi, C. Adachi and K. Nagai, *U. S. Patent*, No. 5, 420, 288.
- [52] T. Shimada, M. Sasaki and T. Aruga, *U. S. Patent*, No. 5, 047, 590.
- [53] M. Anzai, M. Ohkubo, M. Ohta, M. Sasaki, T. Aruga and T. Shimada, *Japanese Patent* 93-303016.
- [54] The Alq was purchased from Dojindo Laboratories, *Kumamoto Techno Research Park*, Japan.
- [55] C. Adachi, K. Nagai and N. Tamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4819 (1996).
- [56] H. Kirihata and M. Uda, *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 68 (1981).
- [57] E. Aminaka, T. Tsutsui, and S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 106 (1994).
- [58] C. Adachi, K. Nagai and N. Tamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2679 (1995).
- [59] R. T. Morrison and R. N. Boyd: *Organic Chemistry* (Allyn and Bacon, Boston, 1987) 5th ed., p 365.

