

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 4日現在

機関番号：14701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550034

研究課題名（和文）多置換芳香族複素環化合物を用いた特異な白色発光有機EL特性の発現

研究課題名（英文）Unique White-light Emitting Organic Electroluminescent Characteristics by Use of Polysubstituted Heteroaromatic Compounds

研究代表者

大須賀 秀次 (OSUGA HIDEJI)

和歌山大学・システム工学部・准教授

研究者番号：50304184

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、ヘテロ原子の特性をうまく活用して、基本ユニットのベンゾジチオフェンに複数の置換基を導入した新規青色発光材料を合成し、白色発光する特異な有機EL素子を得ることを目的として研究を行った。発光材料の効率的な合成方法の開発を行うとともに、得られた発光材料の各種物性を測定することにより、青色発光材料単体から白色発光有機EL素子が得られる発光機構などについて検討した。

研究成果の概要（英文）：In this study, the novel blue-light emitting materials based on polysubstituted benzodithiophene derivatives were prepared by utilizing the characteristics of the hetero atoms, and the white-light emitting organic EL devices using these compounds were fabricated. We have developed efficient synthetic methods of these luminescent materials. The various physical properties of these compounds have been measured, and the mechanisms of white-light emission obtained from the EL devices using these compounds were also examined.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：芳香族複素環化合物・合成化学・有機EL・蛍光・りん光・白色発光材料・三重項励起状態・エキシマー

1. 研究開始当初の背景

有機EL素子は、自発光型で視野角が広い、薄型・軽量化が可能、数ボルト程度の低電圧で駆動できるなどの特長を持っている。このため、次世代のディスプレイおよび次世代の照明として注目され、各国で活発な研究開発が行われている。これまで有機ELデバイスの材料として低分子材料、オリゴマー、ポリ

マーなどさまざまな化合物が利用されてきたが、赤色・青色の発光効率向上や色度改善、耐久性の向上のために新たな有機EL材料の開発（特に新規骨格の提案）が望まれており、研究開発の必要性及び緊急性が非常に高い。

我々は、縮環した芳香族複素環化合物の一つである、ベンゾジチオフェン (BDT) を基本ユニットとして、各種官能基を導入した一連

の化合物を合成してきた。その中で、アモルファス性化合物については有機 EL 用の発光材料として使用できること、また結晶性の化合物については有機 FET 用の有機半導体材料として使用できることをこれまでに明らかとしてきた。これらの研究の中で、かさ高い置換基を導入したり、母体の BDT 平面からねじれた形で置換基を導入したりすることによって分子間相互作用を減少させ、高輝度・高効率な発光材料が特に求められている色純度の高い実用的な青色発光材料を開発することを目的に研究を行ってきた。

一連の研究の中で、分子間相互作用をさらに低減させて、より短波長の発光を得る目的で、チオフェン環の β 位にフェニル基を導入させたコポリマー P-BPTx を合成し、溶液および薄膜の発光スペクトルを測定したところ、双方とも 420~440 nm の青色領域でのみ発光が見られたのに対し、有機 EL 素子を作製して素子特性を調べたところ、青色領域の 455 nm の発光の他、黄色領域の 555 nm の発光も見られ、合わせて白色発光する有機 EL 素子が得られた。申請時点では、白色発光が得られる原因がよくわからない段階ではあるが、黄色領域で発光するユニットを持たない、単一の青色発光材料のみから白色発光する有機 EL 素子が得られた例はほとんどなく、非常に特異的な現象であり、白色の照明に応用可能な新たな有機 EL 素子の開発につながる興味深い研究になるものと考えた。そこで、なぜ青色発光材料単体から白色発光有機 EL 素子が得られるのか、また、どのような構造を持つ発光材料がこのような性質を示すのかを明らかにすることを目的とした、基礎的な研究として本研究を申請するに至った。

2. 研究の目的

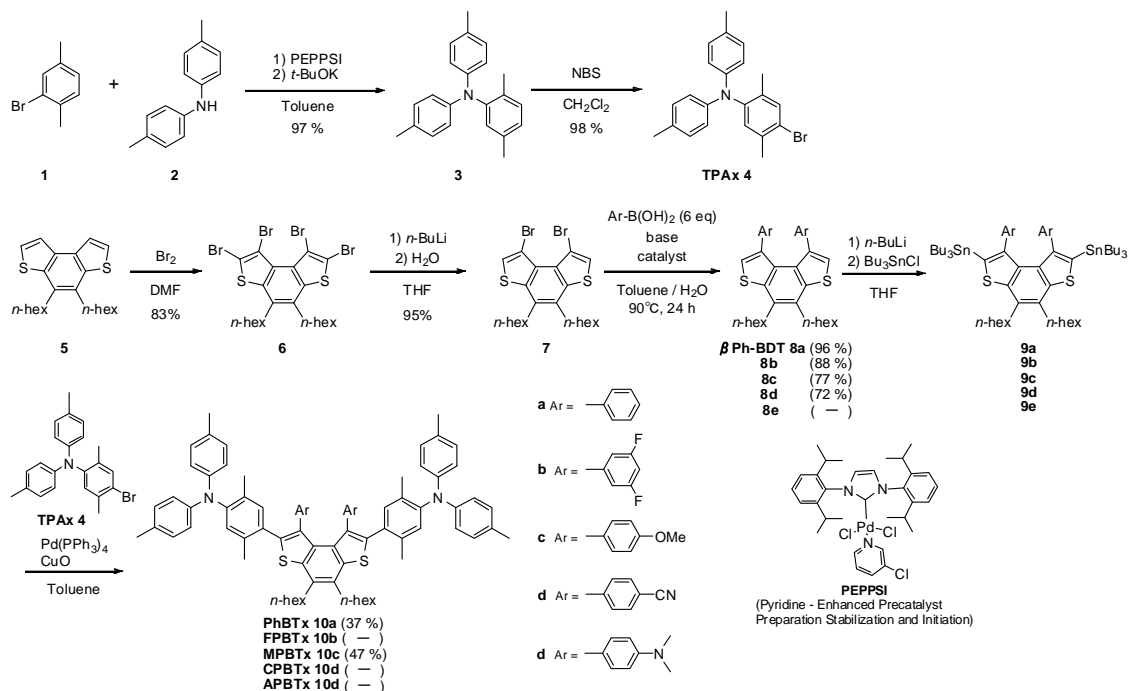
白色発光は青色と黄色の発光が合わさって得られるが、黄色領域の発光については、(i) 計算で求めた三重項励起状態エネルギーレベルと一致していること、(ii) 室温で測定した光励起発光スペクトルでは見られないこと、および (iii) チオフェン環の β 位に置換基のない化合物では見られないことが、これまでの研究により明らかとなっている。

したがって、研究開始時点においては黄色領域に発光帯が生じる原因としては①電子励起による三重項に由来する発光、②エキシマー発光、③電荷移動型励起子発光のいずれかが想定できた。

そこで、黄色領域の発光の発光機構の解明および白色発光する有機 EL 素子用発光材料の構造の条件を明らかにすることなどを、研究目的として研究を開始することとした。

3. 研究の方法

研究の方法としては、(1) チオフェン環の β 位に各種置換基を持つ新規 BDT 誘導体を合成すること、(2) 合成した BDT 誘導体をもとに低分子および高分子の新規発光材料を合成し、(3) 溶液や固体の光学特性をはじめとする各種物性を測定して、溶液と固体の光励起発光スペクトルの発光波長に β 位の置換基が与える影響を調べるとともに、(4) 有機 EL 素子を作製して有機 EL 特性を測定し、(5) 置換基が有機 EL 素子の発光波長に与える影響を調べること、および (6) 有機 EL 素子の素子構成を変化させて、有機 EL 素子の素子特性の変化を調べることにより、(7) 黄色領域の発光の発光機構の解明および白色発光する有機 EL 素子用発光材料の構造の条件を明らかにすることとした。



4. 研究成果

(1) 発光材料の効率的な合成方法の検討

前ページに示したスキームの通りに、合成を行った。まず、2-ブロモキシレン **1** をジ-*p*-トリルアミン **2** でアミノ化して、トリフェニルアミン誘導体 **3** を合成し、さらに NBS によるブロモ化によってトリフェニルアミン誘導体 **4** を合成した。

次に、もう一つのユニットである β 位のジプロモ体 **7** の合成方法について検討した結果、ベンゾジチオフェン **5** に大過剰の臭素を用いて臭素化を行って得たテトラプロモ体 **6** から、*n*-BuLi による α 位の脱プロモ化を経て β 位のジプロモ体 **7** を合成した。この時、*n*-BuLi 滴下後の攪拌時間を長くし、水によるクエンチ後の昇温速度を速めたところ、トリプロモ体や、ハロゲンダンス反応による生成物である異性体の生成を抑えることができ、 β -ジプロモ体 **7** を単離することができた。

β -ジプロモ体 **7** についてはさらにフェニルボロン酸との鈴木カップリング反応により β Ph-BDT **8a** を得た。続いてリチオ化を経てビス(トリブチルスズ)化合物 **9a** を合成し、トリフェニルアミン誘導体 **4** との Stille カップリング反応によって PhBTx **10a** を得た。

また、発光材料の電子密度や立体構造を変化させることで、化合物の電子状態や立体障害が特異な発光に寄与している可能性について明らかにするため、PhBTx のチオフェン環の β 位に置換されている置換基を変えた化合物の合成を行った。その結果、電子供与性置換基であるメトキシ基を有する誘導体を合成することはできたが、電子求引性置換基であるフルオロ基、シアノ基を有する誘導体については、カップリング反応がうまく進行せず、合成ができなかった。また電子供与性置換基の *N,N*-ジメチル基を有する化合物については、対応するボロン酸の安定性が低く、カップリング生成物は得られなかった。

(2) EL 素子の作製および EL 特性

PhBTx **10a** を発光層に用いて、ガラス基板上に ITO / PEDOT-PSS(40 nm) / PhBTx **10a** / Ca(30 nm) / Al(100 nm) を順に積層した素子構成の有機 EL 素子を作製した。EL スペクトルでは、PL スペクトルと一致する 420 nm 付近にピークを持つ発光帯に加え、570 nm 付近にピークを持つ発光帯が観測された (Figure 1)。この 570 nm 付近に見られる発光帯は 13.5 V で最大となり、その後電圧を印加するにつれて減少していった。そのため、13.5 V において発光色の CIE 色度座標は (0.29, 0.23) で白色発光、15.0 V においては (0.20, 0.13) で青色発光が得られた。

(3) 低温下の発光スペクトル

EL スペクトルでのみ、二つの発光帯が見ら

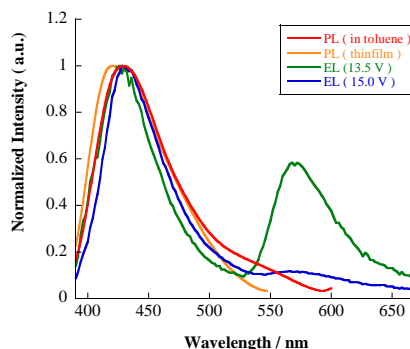


Figure 1. PhBTx の PL スペクトルと EL スペクトル

れる理由を考察するため、PhBTx **10a**、TPAx **4**、 β Ph-BDT **8a** について低温 PL スペクトルの測定を行った (Figure 2)。その結果、5 K 程度の低温においては、PhBTx **10a**、 β Ph-BDT **8a** の発光スペクトルから 430、400 nm 付近に一重項からとみられる発光帯が観測された他、常温では観測されない発光帯が 570 nm 付近に観測された。常温の固体では見られないことから、単純なエキシマー発光ではないと考えられる。また、両発光帯の温度依存性は異なり、また発光寿命もそれぞれ複数成分から成ることから、これらは起源の異なる発光帯と考えられる。

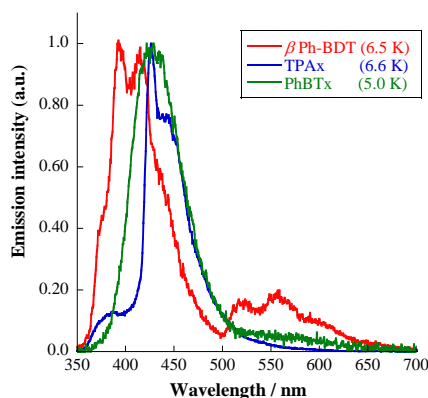


Figure 2. β Ph-BDT **8a**、TPAx **4**、PhBTx **10a** の発光スペクトル(約 5 K)

さらに、570 nm 付近の発光帯について考察をするため、 β Ph-BDT **8a** と TPAx **4** の低温 PL スペクトルを測定し、常温スペクトルと比較した (Figure 3)。その結果、 β Ph-BDT **8a** の 5 K の PL スペクトルにおいては 400 nm 付近に一重項からとみられる発光帯が観測された他、常温では観測されない発光帯が 570 nm 付近に観測され、これは PhBTx **10a** の低温スペクトルのピークとほぼ一致した。ここで観測された長波長側の発光も PhBTx **10a** と同じく三重項励起状態からの発光であると考えられるが、エキシマーや電荷移動錯体からの発光である可能性も考慮に入れ、低温 PL の濃度依存性などを調査することで、詳細についてさらに検討を行う必要がある。一方、

TPAx 4 の低温 PL スペクトルでは、常温 PL スペクトルとの変化が全く見られず、長波長領域に発光帯は観測されなかった。このことから、570 nm 付近の発光は β Ph-BDT 部位に由来すると考えられる。

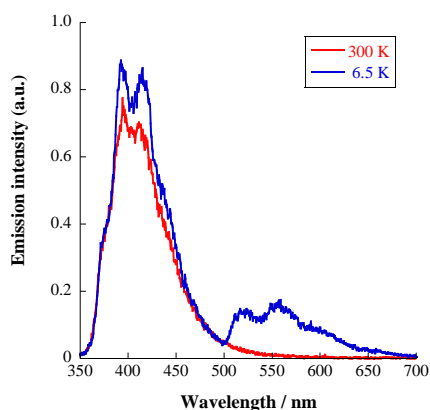


Figure 3. β Ph-BDT 8a (5 K、300 K) の薄膜発光スペクトル

(4) 混合物の発光スペクトル

次に、 β Ph-BDT 8a と TPAx 4 を 1 : 1 の割合で混合し、低温 PL スペクトルを測定した (Figure 4)。その結果、 β Ph-BDT 8a から観測された発光帯と一致するピークが観測され、TPAx 4 からの発光は観測されなかった。また、長波長領域の発光帯の強度が増加したことから、TPAx 4 から β Ph-BDT 8a へエネルギー移動が生じていると考えられる。

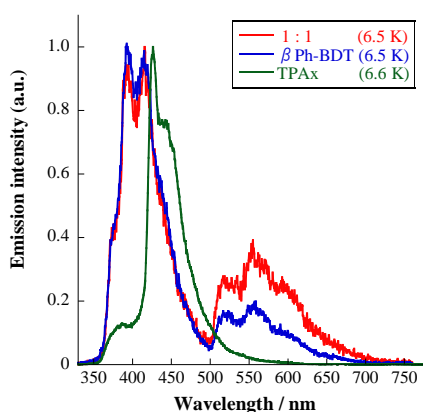


Figure 4. β Ph-BDT 8a : TPAx 4 = 1 : 1、 β Ph-BDT 8a、TPAx 4 の薄膜 PL スペクトル (約 5 K)

(5) まとめ

以上、本研究課題の結果からは、一重項と三重項の双方の発光により、白色発光が実現できた可能性が高いことが示唆される。今後も慎重な研究が必要であるが、重金属を使わずに三重項による発光をとりだした例は、これまでにほとんど無く、非常に重要な結果と言える。ただし、実用的な素子を得るには、発光効率を上げる必要がある。

なお、現在はチオフェン環を含まない、炭素のみからなる芳香族化合物への展開を検討しているほか、本研究で得られた合成技術を元に、有機 FET 材料や有機太陽電池材料の合成への展開を検討している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Sakai, T.; Matsumoto, Y. Shibamoto, K.; Osuga, H.; Uno, K.; Tanaka, I., Growth of pentacene crystallinity control layers for high mobility organic field-effect transistors based on benzodithiophene-dimer films, Journal of Crystal Growth, 査読有、in press、DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.177
- ② Akimoto, I.; Uzawa, H.; Hinatsu, M.; Nishide, Y.; Osuga, H.; Sakamoto H., Investigation of yellow emission from a co-polymer utilizable as an emitting material for white OLED, Physics Procedia, 査読無、29 巻、2012、46-49、DOI : 10.1016/j.phpro.2012.03.690
- ③ Akimoto, I.; Tsuzuki, S.; Uzawa, H.; Hinatsu, M.; Nishide, Y.; Osuga, H.; Sakamoto, H., Origin of Yellow Emission in White OLED with Single Emitting Material, Physica Status Solidi C, 査読有、8 巻、2011、124-127、DOI : 10.1002/pssc.201000647

[学会発表] (計 13 件)

- ① 阪井智哉・松本雄太郎・大須賀秀次・宇野和行・田中一郎、ベンゾジチオフェンダイマー薄膜トランジスタにおけるペンタセン結晶性制御層成長条件の検討、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 28 日、神奈川工科大学 (厚木市)
- ② 辻卓也・大須賀秀次・山本泰平・坂本英文、ジチエノ [2,3-a:3',2'-c] フェナジン誘導体の合成と物性、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 25 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (草津市)
- ③ 山本泰平・大須賀秀次・辻卓也・坂本英文、アクセプター性を有する 2,3-ジシアノピラジン誘導体の合成と物性、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 24 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (草津市)
- ④ 池田裕斗・大須賀秀次・坂本英文、光照射によるメトキシ基の脱離を伴うフェナントレン誘導体の生成反応、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 24 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス (草津市)
- ⑤ 山下雄大・大須賀秀次・福村光平・田中一

郎・坂本英文、ベンゾ[2,1-b:3,4-b']ジチオフェンを有する有機 FET 材料の合成および物性、第 39 回有機典型元素化学討論会、2012 年 12 月 7 日、いわて県民情報交流センター (盛岡市)

- ⑥道端潤・大須賀秀次・日夏雅子・坂本英文、 β , β' -ジプロモベンゾジチオフェンの合成と多置換ベンゾジチオフェンの合成への応用、第 42 回複素環化学討論会、2012 年 10 月 12 日、京都テルサ (京都市)
- ⑦Sakai, T.; Matsumoto, Y. Shibamoto, K.; Osuga, H.; Uno, K.; Tanaka, I., Growth of pentacene crystallinity control layers for high mobility organic field-effect transistors based on benzodithiophene-dimer films, The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2012)、2012 年 9 月 24 日、奈良県新公会堂 (奈良市)
- ⑧道端潤・大須賀秀次・日夏雅子・坂本英文、多置換ベンゾジチオフェン誘導体の合成経路の検討および物性、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 27 日、慶應義塾大学矢上キャンパス (横浜市)
- ⑨道端潤・日夏雅子・大須賀秀次・坂本英文、多置換ベンゾジチオフェン誘導体の合成方法の検討と物性評価、大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所第 10 回研究会、2011 年 12 月 6 日、大阪府立大学 (堺市)
- ⑩大須賀秀次、多置換ベンゾジチオフェン誘導体の合成と物性～特異な発光機能の発現～、大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所第 10 回研究会(招待講演)、2011 年 12 月 6 日、大阪府立大学 (堺市)
- ⑪大須賀秀次・日夏雅子・都築涼香・秋元郁子・坂本英文、低分子系六置換ベンゾジチオフェンの合成と発光特性および特異な白色発光有機 EL 素子への応用、日本化学会第 91 春季年会、2011 年 3 月 27 日、神奈川大学横浜キャンパス (横浜市)
- ⑫日夏雅子・大須賀秀次・都築涼香・宇澤秀俊・秋元郁子・坂本英文 六置換ベンゾジチオフェン誘導体の合成と物性および特異な白色発光有機 EL 素子、第 37 回有機典型元素化学討論会、2010 年 11 月 26 日、室蘭市民会館 (室蘭市)
- ⑬Akimoto, I.; Uzawa, H.; Hinatsu, M.; Nishide, Y.; Osuga, H.; Sakamoto H., Origin of Yellow Emission in White OLED with Single Emitting Material, The 9th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, 2010 年 7 月 14 日、オーストラリア ブリスベーン

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大須賀 秀次 (OSUGA HIDEJI)
和歌山大学・システム工学部・准教授
研究者番号：50304184

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし