

令和元年6月12日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17937

研究課題名(和文) ホウ素の可逆な錯形成を利用した高結晶性塗布型有機半導体材料の開発とデバイス応用

研究課題名(英文) Development of solution-processible highly crystalline organic semiconductor materials using reversible complexation of boron atom and their applications

研究代表者

松尾 恭平 (MATSUO, Kyohei)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・特別研究員 (SPD)

研究者番号：00778904

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ホウ酸エステルならびにホウ酸チオエステル部位を有する多環式パイ共役骨格を電子アクセプターとして用いたドナー・アクセプター型構造の熱活性化遅延蛍光材料を開発した。これらの材料を用いることで高い効率を示す有機発光ダイオードの作製に成功し、ホウ酸チオエステル誘導体では約20%の外部量子収率を達成した。一方、ホウ酸エステル誘導体ではより青色の発光を示し、約12%の外部量子収率を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機発光ダイオードに代表される有機エレクトロルミネッセンス素子は、テレビやスマートフォンのディスプレイ等に実用化が進められており、高効率な発光材料の開発が望まれている。特に、フルカラー表示や白色光源に必要な青色発光材料では材料が限られており、大きな課題となっている。本研究では、分子を構成する元素をわずかに変えることで、発光効率や発光色が大きく変わることを見出し、優れた青色発光材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Donor-acceptor type thermally activated delayed fluorescence molecules containing boronate-ester and boronate-thioester moieties as electron-accepting units were synthesized. High performance organic light-emitting diodes (OLEDs) based on these molecules have been successfully fabricated. While OLEDs with a boronate-thioester-based emitter achieved a high external electroluminescence quantum efficiency of 20%, OLEDs with a boronate-ester-based emitter exhibited deep-blue electroluminescence with external electroluminescence quantum efficiency of 12%.

研究分野：有機化学

キーワード：有機半導体 有機発光ダイオード ホウ素

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、印刷技術を用いて低コスト、大面積、省エネルギーで製造できる塗布型有機電界効果トランジスタ(OFET)や有機薄膜太陽電池(OPV)が次世代の電子デバイスとして期待されており、実用化に向け、材料設計や素子作製プロセスなど多角的に研究が進められている。その中でも、熱や光照射で容易に有機半導体へと変換が可能な可溶性前駆体を用いる手法が注目を集めている。この手法を用いることで、通常溶解性の悪い低分子材料の高結晶性薄膜を塗布プロセスによって作製することが可能となる。さらにこの方法では、結晶成長を制御することで薄膜構造を分子レベルで制御することが可能であり、OPV 素子の性能向上にも有効である。

最近、分子中央にホウ素原子を組み込んだパイ共役分子が、ピリジンなどの配位性分子と錯形成した際、分子構造が柔軟に変化するため、それに伴い溶解性が向上すること、さらに上述の可溶性前駆体材料のように、塗布プロセスにより調製した錯体の薄膜は、加熱することで、配位性分子を膜外に放出し、元々のパイ共役分子の結晶性薄膜に変換され有機半導体として機能することが見出された。この新たな塗布プロセスによる結晶性薄膜の作製は、含ホウ素分子を用いて、溶媒に配位性分子を添加するだけの非常に単純なものであり、ホウ素を組み込んだ平面パイ共役分子が汎用的な塗布型有機半導体材料になりうることを示している。

2. 研究の目的

本研究では、ホウ素原子を組み込んだ平面パイ共役骨格を基本ユニットとし、より有機半導体に適した分子を設計することで、長いアルキル基や熱・光による可溶性変換部位を導入することなく、配位性分子の添加によって溶解性を自在に制御できる高性能塗布型有機半導体材料を開発し、OFET や OPV へと展開することを目的とした。

3. 研究の方法

ホウ素と硫黄原子を有するパイ共役骨格に着目し、様々な誘導化可能な臭素置換体 1 の合成を行った。しかし、溶液中においてホウ素-硫黄結合が想定していたよりも空気や水の影響で分解反応が進行しやすく、クロスカップリング反応による誘導化が困難であること、溶液プロセスでの素子作製ならびに電荷輸送材料として適さないことがわかった。そこで電子アクセプターとしての特性を利用して、ドナー・アクセプター型構造をもつ発光材料の開発に展開した。

電子ドナーとして、アリールアミンを導入した誘導体 2 を新たに合成した(図 1)。また比較のために硫黄原子を酸素原子に置換した 3 および 3 のパイ共役系を縮小した 4 を新たに合成した。

合成した化合物の溶液および固体薄膜中での光学特性を評価し、さらに実際に有機発光ダイオード(OLED)素子を真空蒸着法により作製し評価した。

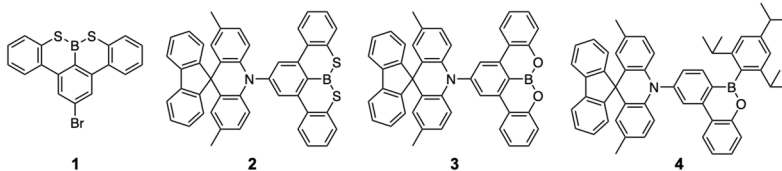


図 1

4. 研究成果

t-ブチルチオ基を有する前駆体 5 に対して、オルトジクロロベンゼン中で三臭化ホウ素を作用させることにより、反応温度 40°C で脱アルキル化およびホウ素化が進行し、2 が 96% という高収率で得られることを見出した(図 2)。メチルチオ基を有する前駆体を用いた同骨格の合成ではオートクレーブによる高温条件が必要であったことと比較すると、より穏和な条件で合成することに成功したと言える。

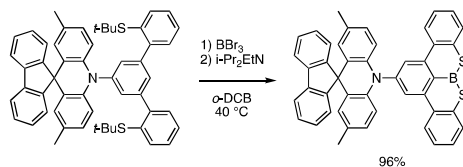


図 2

図 3a に 2-4 を 20wt% でホスト中にドーブした共蒸着薄膜の発光スペクトルを示す。ホウ素原子に酸素原子が結合した 3 と 4 の発光波長がそれぞれ 470 nm と 458 nm であったのに対して、

硫黄原子を有する 2 の発光波長は 491 nm とより長波長の発光を示した。このことはホウ素の空の軌道に対する不対電子の供与が酸素原子に比べて硫黄原子の方が弱いため、電子アクセプター性が強くなっていることに起因すると考えられる。また 2、3 および 4 のドーブ膜の発光量子収率はそれぞれ 81%、28%、53%であった。さらに過渡発光特性を評価した結果、全ての発光材料においてナ

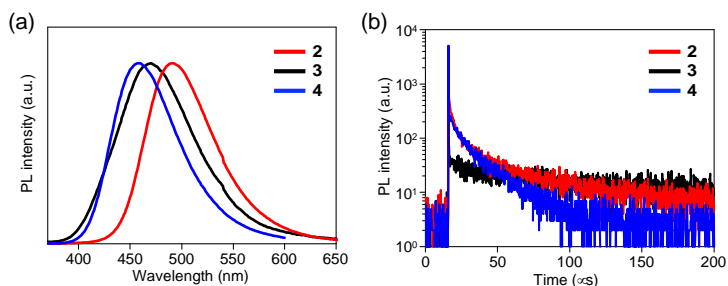


図 3

ノ秒オーダーの速い発光成分(蛍光)とマイクロ秒オーダーの遅い発光成分(遅延蛍光)が観測され、明確な熱活性化遅延蛍光特性を示すことが明らかになった(図 3b)。

次にこれらの発光材料を用いた OLED 素子を作製し評価した(図 4)。素子構造は ITO/HAT-CN(10 nm)/ α -NPD(40 nm)/CCP(5 nm)/Emitter:Host(20 nm)/PPF(10 nm)/TPBi(30 nm)/Liq(1 nm)/Al を用いた。2 を用いたデバイスでは発光波長 489 nm の青緑色の発光を示し、最大で 20.9% という非常に高い外部量子効率を示した。さらに 4 を用いたデバイスでは、発光波長 462 nm の青色の発光を示し、その CIE_{x,y} 色度座標は(0.15,0.15)であった。また、その外部量子効率は最大 12.8% と青色 OLED としては高い値を達成した。

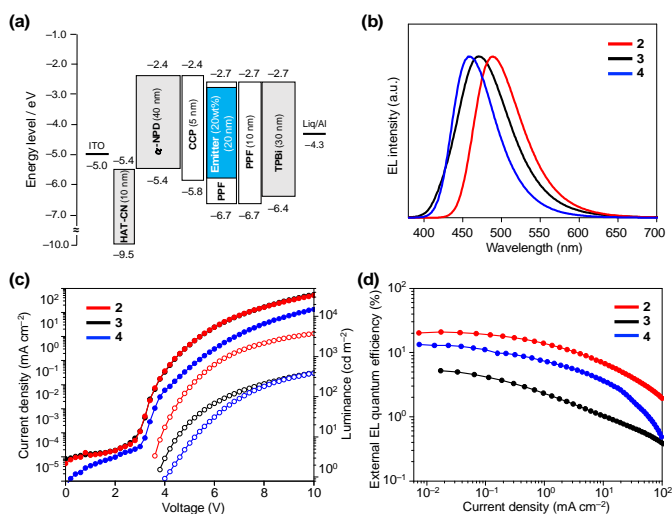


図 4

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. Kyohei Matsuo, Takuma Yasuda, “Boronate- and Borinate-Based π -Systems for Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials” *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 55, 2501-2504 (2019). DOI: 10.1039/C8CC10282A
2. In Seob Park, Kyohei Matsuo, Naoya Aizawa, Takuma Yasuda. “High-Performance Dibenzoheteraborin-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Molecular Architectonics for Concurrently Achieving Narrowband Emission and Efficient Triplet-Singlet Spin Conversion” *Adv. Funct. Mater.*, 査読有, Vol. 28, 1802031 (2018). DOI: 10.1002/adfm.201802031
3. Ryuhei Furue, Kyohei Matsuo, Yasuhiko Ashikari, Hirohito Ooka, Natsuki Amanokura, Takuma Yasuda. “Highly Efficient Red-Orange Delayed Fluorescence Emitters Based on Strong π -Accepting Dibenzophenazine and Dibenzoxinoxaline Cores: Toward a Rational Pure-Red OLED Design” *Adv. Optical Mater.*, 査読有, Vol. 6, 1701147 (2018). DOI: 10.1002/adom.201701147
4. Kyohei Matsuo, Takuma Yasuda. “Enhancing Thermally Activated Delayed Fluorescence Characteristics by Intramolecular B-N Coordination in a Phenylpyridine-Containing Donor-Acceptor π -System” *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 53, 8723-8726 (2017). DOI: 10.1039/c7cc04875k

〔学会発表〕(計 5 件)

1. Kyohei Matsuo, Takuma Yasuda, “Doubly Twisted Donor- π -Acceptor Type Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules and Their Applications in Organic Light-Emitting Diodes” The Ninth International Forum on Chemistry of Functional Organic Chemicals (IFOC-9), 2018.
2. Kyohei Matsuo, Takuma Yasuda, “Optoelectronic Properties of Doubly Twisted Donor- π -Acceptor Type Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules” The Third International Symposium on the Synthesis and Application of Curved Organic π -Molecules & Materials (CURO- π 3), 2018.
3. Kyohei Matsuo, In Seob Park, Naoya Aizawa, Jiyoung Lee, Takuma Yasuda, “Effect of Heteroatom Substitution on Photoluminescence and Electroluminescence Properties of Dibenzoheteraborin-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence” 日本化学会第 98 春季年会, 2018.
4. 松尾恭平、パクインソプ、相沢直矢、李ジヨン、安田琢磨 “ジベンゾ[b,e][1,4]ヘテラボリン骨格を用いた高効率熱活性化遅延蛍光材料の開発と有機発光ダイオードへの応用” 第 28 回基礎有機化学討論会, 2017.
5. Kyohei Matsuo, Takuma Yasuda, “Energy Gap Tuning of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters by Intramolecular B-N Coordination and Its Application in Organic Light-emitting Diodes” 13th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2017.

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 有機電界発光素子及び有機電界発光素子用多環化合物

発明者: 宮崎 祐樹・藤田 悦昌・安田 琢磨・松尾恭平

権利者: 九州大学、三星ディスプレイ株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2019-064773

出願年：2019 年
国内外の別： 国内

6 . 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。