

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02019

研究課題名(和文) 高色純度フルカラーOLEDの実現に向けた材料開発

研究課題名(英文) Material Development for Pure and Full Color OLEDs

研究代表者

畠山 琢次 (Hatakeyama, Takuji)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：90432319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：これまでにホウ素と窒素の「多重共鳴効果」により、励起一重項状態(S1)と励起三重項状態(T1)のエネルギー差の縮小と励起状態における構造変化の抑制に成功し、色純度に優れた青色発光を示す熱活性化遅延蛍光(TADF)材料の開発に成功している。本研究では、この分子設計の下、分子構造を最適化することで、青色TADF材料の逆項間速度の向上に加えて、緑色・赤色の狭帯域TADF材料を開発した。さらに、合成した発光材料を用いてエネルギー変換効率と色純度に優れたフルカラー有機EL素子(OLED)の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

OLEDは、ディスプレイ分野での実用化が進んでいるが、エネルギー変換効率に課題を残しており、高効率なTADF材料の開発が盛んに行われている。一般的なTADF材料は幅広い発光スペクトルを示すという欠点があるが、本研究で開発した青色・緑色・赤色TADF材料は、20-40 nm程度の狭帯域発光を示すことから、ディスプレイ応用において光学フィルターにより余分なスペクトル領域をカットする必要がなくなり、エネルギー変換効率の大幅な向上、それに伴う消費電力の抑制が可能となる。これに加えて、最大輝度の向上や高精細化も可能となり、社会的に大きな波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文)：By using the "multiple resonance effect" of boron and nitrogen atoms, we have successfully minimized the energy gap between the singlet excited state (S1) and the triplet excited state (T1) and suppressed structural changes in the excited state. This has led to the development of thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials that exhibit ultrapure blue emission. In this study, under this molecular design, we developed narrowband green and red TADF materials in addition to improving the reverse intersystem crossing rate of blue TADF materials by optimizing the molecular structure. Furthermore, using the synthesized luminescent materials, we successfully developed full-color organic EL devices (OLEDs) with excellent energy conversion efficiency and color purity.

研究分野：有機材料化学

キーワード：OLED 色純度 熱活性化遅延蛍光 有機ホウ素化合物 エネルギー変換効率

1. 研究開始当初の背景

OLED は、ディスプレイ分野での実用化が進んでいるが、エネルギー変換効率に課題を残している。そこで近年、OLED の内部量子効率 (IQE) を 100% まで向上させることが可能な熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料の開発が盛んに行われている。しかし、TADF 材料は、一般に幅広い発光スペクトルを示すことから、実用の際、光学フィルターにより余分なスペクトル領域をカットして色純度を向上させる必要がある。その結果、ディスプレイとしてのエネルギー変換効率は、素子の外部量子効率 (EQE) の半分以下に留まり、消費電力の増加と素子寿命の低下を招いている。

2. 研究の目的

これまでに、ホウ素と窒素の「多重共鳴効果」により、励起一重項状態 (S_1) と励起三重項状態 (T_1) のエネルギー差の縮小と励起状態における構造変化の抑制を行い、最大 IQE が 100% に達しながら、極めて色純度に優れた青色発光を示す TADF 材料の開発に成功した。本研究では、この分子設計の下、分子構造を最適化することで、青色、緑色、赤色の狭帯域 TADF 材料を開発し、エネルギー変換効率と色純度に優れたフルカラー有機 EL 素子 (OLED) の実現を目指す。

3. 研究の方法

多重共鳴型 TADF 材料の π 共役系の拡張と置換基導入により優れた青色、緑色、赤色 TADF 材料を開発する。また、立体的に π 共役系を拡張することで、スピン-軌道相互作用 (SOC) と逆項間交差速度定数 (k_{RISC}) の向上を図り、高輝度領域でのロールオフを抑制する。

4. 研究成果

2019 年に開発した *v*-DABNA は非常に色純度が高い青色発光材料であるが、ディスプレイに要求される発光波長と比較して少し長かった。そこで、短波長化のために、4 つの窒素原子うちの 1 つを酸素に置き換えた *v*-DABNA-O を設計した。DFT 計算によると、酸素原子の原子軌道のエネルギーが相対的に低いため、HOMO への関与が小さく、LUMO と比べて大きくエネルギー準位が低下することが示唆された。また、時間依存 (TD) DFT 計算により、HOMO-LUMO ギャップの拡大に伴う S_0 - S_1 間の励起エネルギーの増加が示唆された (図 1)¹⁾。そこで、*v*-DABNA-O のメチル置換体である *v*-DABNA-O-Me を one-shot ホウ素化と引き続くカップリング反応により合成した。得られた *v*-DABNA-O-Me を用いて OLED を作成した結果、4 nm の短波長化が確認され、CIE(x,y) 値が (0.12, 0.11) から (0.13, 0.10) へと改善した。EQE は最大で 29.5%、1000 cd m⁻² においても 26.0% と高い値を示した。

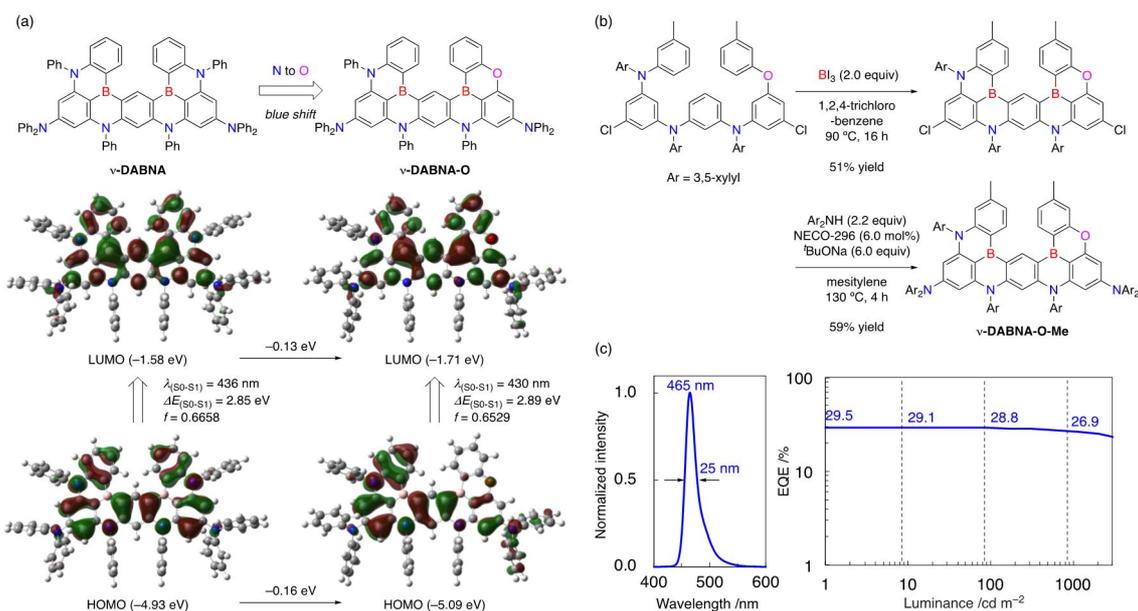


図 1. (a) *v*-DABNA と *v*-DABNA-O の計算結果, (b, c) *v*-DABNA-O の合成と素子特性

次に、*v*-DABNA の LUMO が局在化しているホウ素の *p* 位に炭素に電子求引基である CN 基を導入した *v*-DABNA-CN を設計した。(TD)DFT 計算によると、LUMO のエネルギー準位の

低下に伴い、 S_0 - S_1 間の励起エネルギーが大きく低下することが示唆された(図2)。そこで、 v -DABNA-CNのメチル置換体である v -DABNA-CN-Meをone-shotホウ素化により合成した²⁾。上述の v -DABNA-O-Meと同様、one-shotホウ素化と引き続くカップリング反応により合成した。得られた v -DABNA-CNを用いてOLEDを作成した結果、ELスペクトルのピークトップが504 nm, FWHMが23 nmの高色純度緑色発光が確認できた。この際、CIE(x,y)値は(0.13, 0.65)であり、EQEは最大で31.9%、1000 cd m^{-2} においても28.5%と高い値を示した。

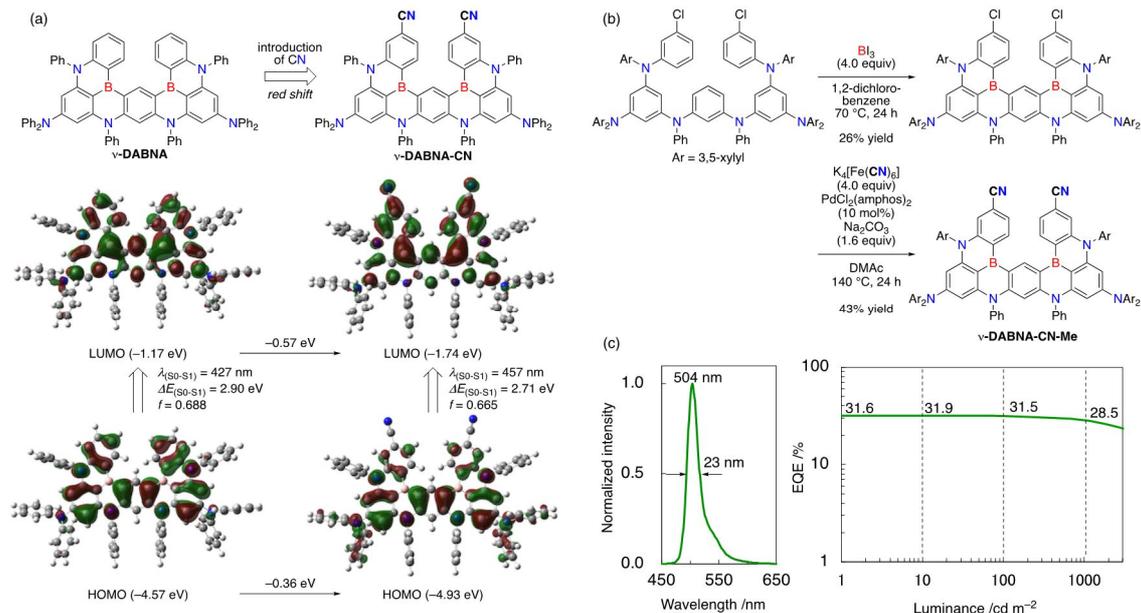


図2. (a) v -DABNA と v -DABNA-CN の計算結果, (b,c) v -DABNA-CN の合成と素子特性

k_{RISC} は、 ΔE_{ST} に反比例し、スピン - 軌道相互作用 (SOC: $\langle S_n | \hat{H}_{\text{SOC}} | T_n \rangle$) の 2 乗に比例するため、共役系の拡張と非平面化でその向上を目指した。具体的には v -DABNA に DABNA コアユニットを 1 つ追加した拡張ヘリセン分子 (V -DABNA) を設計した。各々のコア構造である v -DABNA-core と V -DABNA-core を計算した結果、 ΔE_{ST} が縮小され、 S_1 - T_1 間の SOC が向上することが分かった³⁾ (図3)。 V -DABNA に関して、one-shotホウ素化による合成を計画したが、ホウ素化に位置選択性が問題となると予想されたため、窒素上の置換基としてホウ素化を受けないメチル基を有する DABNA-Mes を合成ターゲットとした。様々な条件検討を行った結果、前駆体 4 に対し過剰量の BBr_3 を作用させ、オートクレーブ中で 180 °C に加熱することで V -DABNA-Mes を 44% 収率で得ることができた。更に、この分子設計により高色純度深青色 TADF 材料の開発にも成功している⁴⁾。また、新たな分子設計により、高色純度赤色 TADF 材料の開発にも成功した。

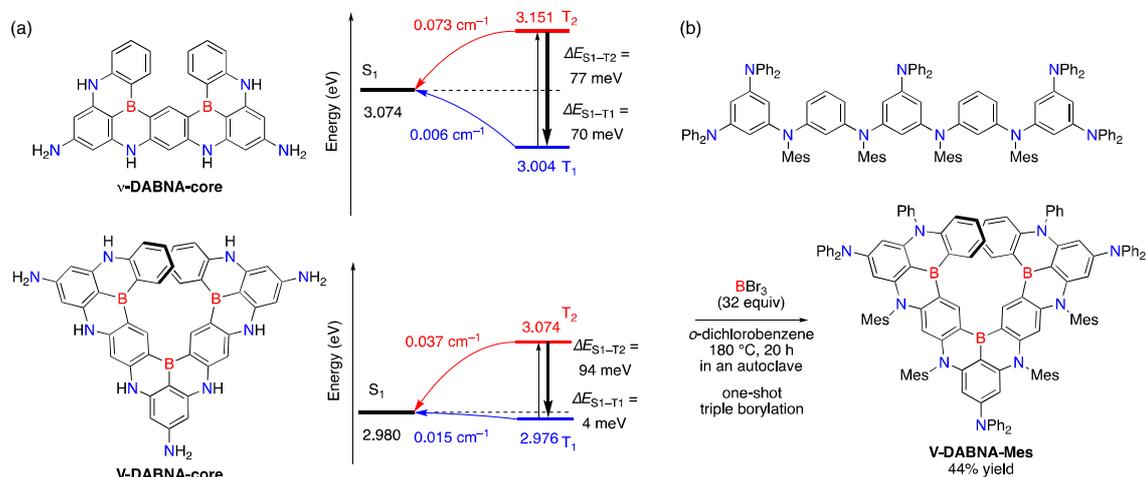


図3. (a) v -DABNA-core と V -DABNA-core の計算結果, (b) V -DABNA-Mes の合成

<引用文献>

- (1) Tanaka, H.; Oda, S.; Ricci, G.; Gotoh, H.; Tabata, K.; Kawasumi, R.; Beljonne, D.; Olivier, Y.; Hatakeyama, T., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 17910–17914.
- (2) Oda, S.; Sugitani, T.; Tanaka, H.; Tabata, K.; Kawasumi, R.; Hatakeyama, T., *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2201778.
- (3) Oda, S.; Kawakami, B.; Yamasaki, Y.; Matsumoto, R.; Yoshioka, M.; Fukushima, D.; Nakatsuka, S.; Hatakeyama, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 106–112.
- (4) Ochi, J.; Yamasaki, Y.; Tanaka, K.; Kondo, Y.; Isayama, K.; Oda, S.; Kondo, M.; Hatakeyama, T., *Nat. Commun.* **2024**, 15, 2361.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Oda Susumu, Kawakami Bungo, Yamasaki Yuki, Matsumoto Ryuji, Yoshioka Mayu, Fukushima Daisuke, Nakatsuka Soichiro, Hatakeyama Takuji	4. 巻 144
2. 論文標題 One-Shot Synthesis of Expanded Heterohelicene Exhibiting Narrowband Thermally Activated Delayed Fluorescence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 106 ~ 112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c11659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Uemura Shigetada, Oda Susumu, Hayakawa Masahiro, Kawasumi Ryosuke, Ikeda Naoya, Lee Yi-Ting, Chan Chin-Yiu, Tsuchiya Youichi, Adachi Chihaya, Hatakeyama Takuji	4. 巻 145
2. 論文標題 Sequential Multiple Borylation Toward an Ultrapure Green Thermally Activated Delayed Fluorescence Material	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 1505 ~ 1511
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c10946	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oda Susumu, Sugitani Takumi, Tanaka Hiroyuki, Tabata Keita, Kawasumi Ryosuke, Hatakeyama Takuji	4. 巻 34
2. 論文標題 Development of Pure Green Thermally Activated Delayed Fluorescence Material by Cyano Substitution	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2201778 ~ 2201778
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202201778	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hayakawa Masahiro, Kameda Mayu, Kawasumi Ryosuke, Nakatsuka Soichiro, Yasuda Nobuhiro, Hatakeyama Takuji	4. 巻 62
2. 論文標題 Spiroborate Based Host Materials with High Triplet Energies and Ambipolar Charge Transport Properties	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202217512
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202217512	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oda Susumu, Kumano Wataru, Hama Toshiki, Kawasumi Ryosuke, Yoshiura Kazuki, Hatakeyama Takuji	4. 巻 60
2. 論文標題 Carbazole Based DABNA Analogues as Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Narrowband Organic Light Emitting Diodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 2882 ~ 2886
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202012891	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Hiroyuki, Oda Susumu, Ricci Gaetano, Gotoh Hajime, Tabata Keita, Kawasumi Ryosuke, Beljonne David, Olivier Yoann, Hatakeyama Takuji	4. 巻 60
2. 論文標題 Hypsochromic Shift of Multiple Resonance Induced Thermally Activated Delayed Fluorescence by Oxygen Atom Incorporation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 17910 ~ 17914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202105032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ochi Junki, Yamasaki Yuki, Tanaka Kojiro, Kondo Yasuhiro, Isayama Kohei, Oda Susumu, Kondo Masakazu, Hatakeyama Takuji	4. 巻 15
2. 論文標題 Highly efficient multi-resonance thermally activated delayed fluorescence material toward a BT.2020 deep-blue emitter	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2361
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-024-46619-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mamada Masashi, Aoyama Akio, Uchida Ryota, Ochi Junki, Oda Susumu, Kondo Yasuhiro, Kondo Masakazu, Hatakeyama Takuji	4. 巻 none
2. 論文標題 Efficient Deep Blue Multiple Resonance Emitters Based on Azepine Decorated DABNA for CIEy below 0.06	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2402905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202402905	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Mamada Masashi、Hayakawa Masahiro、Ochi Junki、Hatakeyama Takuji	4. 巻 53
2. 論文標題 Organoboron-based multiple-resonance emitters: synthesis, structure-property correlations, and prospects	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 1624 ~ 1692
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3cs00837a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計28件 (うち招待講演 17件 / うち国際学会 11件)

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 多重共鳴効果を用いた高色純度発光材料の開発
3. 学会等名 22-1有機エレクトロニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンデムボラFriedel-Crafts反応が拓く新材料化学
3. 学会等名 分子工学コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンデムボラFriedel-Crafts反応が拓く新材料化学
3. 学会等名 マテリアル・計測ハイブリッド研究センターシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 Materials Chemistry Powered by Tandem Bora-Friedel-Crafts Reaction
3. 学会等名 "Self-assembled organic materials" Summer School in Vienna (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 Multiple Resonance-induced Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials
3. 学会等名 25th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC25) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンDEMヘテロFriedel-Crafts反応が拓く新材料化学
3. 学会等名 令和4年度 有機合成化学セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 Development of boron-based MR-TADF materials
3. 学会等名 Design, synthesis and application of next-generation organic semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 Expansion of Chemical Space for MR-TADF Materials
3. 学会等名 7th International TADF Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 Development of boron-based MR-TADF materials
3. 学会等名 Huawai Frontiers in OLED Display Technologies International Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 Materials Chemistry Powered by Tandem Bora-Friedel_Crafts Reaction
3. 学会等名 Frontiers of EOC (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンデムボラFriedel-Crafts反応を鍵とした次世代有機EL材料の開発
3. 学会等名 東レ株式会社電子情報材料研究所セミナー (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 畠山琢次
2. 発表標題 タンデムヘテロFriedel-Crafts反応が拓く新材料化学
3. 学会等名 高密度共役若手会第4回オンラインセミナー
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松野七望・植村崇公一・小田晋・畠山琢次
2. 発表標題 高色純度緑色TADFを示す含BN多環芳香族化合物の合成と物性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 早川雅大・亀田麻由・川角亮介・中塚宗一郎・安田伸広・畠山琢次
2. 発表標題 高い三重項エネルギーと両極性電荷輸送特性を有するスピロボレート系ホスト材料の開発
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 植村崇公一・小田晋・早川雅大・川角亮介・池田尚矢・畠山琢次
2. 発表標題 逐次的多重ホウ素化反応による超高色純度緑色TADF材料の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中恒次郎・植村崇公一・小田晋・早川雅大・畠山琢次
2. 発表標題 合成最終段階におけるMR-TADF材料の誘導化による物性チューニング
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池野敦浩・早川雅大・坂井麦穂・中塚宗一郎・畠山琢次
2. 発表標題 ポラフェナレン類縁体の合成
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 曾和亮佑・早川雅大・畠山琢次
2. 発表標題 ピスマス触媒を用いた 共役骨格の後期誘導体化
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 植村崇公一・池田尚矢・小田晋・畠山琢次
2. 発表標題 高色純度緑色TADFを示す含BN多環芳香族化合物の合成
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐野雄亮・新谷俊樹・小田晋・畠山琢次
2. 発表標題 多重共鳴型TADF材料の 共役系の拡張
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀内 優・山崎 雄暉・小田 晋・畠山 琢次
2. 発表標題 高色純度緑色TADF材料を指向した含BN多環芳香族化合物の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畠山 琢次
2. 発表標題 高色純度熱活性化遅延蛍光材料の開発
3. 学会等名 第17回ケムステVシンポ「未来を拓く多彩な色素材料」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畠山 琢次
2. 発表標題 有機ELディスプレイ用超高色純度青色材料の開発
3. 学会等名 有機EL討論会第32回例会(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Development of multiple resonance effect-based TADF materials
3. 学会等名 SPIE International Symposium on Optics & Photonics 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Recent Progress in Multiple Resonance Effect-Based TADF Materials
3. 学会等名 The 49th KAST International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Recent Progress in Multiple Resonance-induced Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials
3. 学会等名 11th Asian Photochemistry Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Recent Progress in Multiple Resonance Effect-Based TADF Materials
3. 学会等名 6th International TADF Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuji Hatakeyama
2. 発表標題 Multiple Resonance Effect-Based TADF Materials
3. 学会等名 ICCC 2022 in Awaji (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ https://hatakeyama-lab.kuchem.kyoto-u.ac.jp/
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
ベルギー	Universit de Namur	Universit de Mons	