

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20540

研究課題名(和文) 典型元素コアを有する樹状高分子の創製と有機ELへの応用

研究課題名(英文) Development of light-metal complex-based carbazole dendrimer for organic light-emitting diode

研究代表者

中尾 晃平 (Nakao, Kohei)

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：50909752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では熱活性化遅延蛍光を発現する、アルミニウム錯体をコアとするカルバゾール dendrimer の創製と有機EL素子への応用を試みた。設計した分子の骨格を非対称体と対称体の二種類に分け、それぞれ評価をした。加えて、電子受容性能の異なるフッ素化合物を導入した四種類のアルミニウム錯体型カルバゾール dendrimer 群を創製し、高性能な有機EL素子の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

申請者が世界初の遅延蛍光を発現するアルミニウム錯体を開発したところから、有機EL素子の普及を加速させる溶液塗布法への利用が期待されるカルバゾール dendrimer に展開した。この研究展開は溶液塗布可能な、遅延蛍光型アルミニウム錯体コアのカルバゾール dendrimer という新しいトレンドを生むという学術的意義を有する。また本研究ではアルミニウム錯体をコアとしているが、これに限らず別の金属錯体をコアとすることで新奇な性能を発現するカルバゾール dendrimer の創製にもつながる。有機EL素子に留まらず種々の半導体デバイスに応用が期待できるため、社会的意義もあると考える。

研究成果の概要(英文)：Thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials for pure organic compounds have been considered as an attractive technology to obtain 100% internal quantum efficiency without using rare metals. Very recently, light-metal-based TADF materials have been reported and achieved high-performance organic-light emitting diodes (OLEDs). In this study, novel aluminum complex-based carbazole dendrimers with asymmetric and symmetric molecular skeleton designed and evaluated material properties. Moreover, a series of aluminum complex-based fluorinated carbazole dendrimer also developed and demonstrated OLED performances.

研究分野：有機発光ダイオード

キーワード：有機発光ダイオード カルバゾール dendrimer 典型金属 アルミニウム

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高性能な有機 EL 素子の開発手法の一つである熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料において、近年遷移金属を用いた材料が報告されており、有機 EL 素子の高性能化を実現している。しかしながら、報告の多くが重金属の重原子効果を利用することで遅延蛍光を取り出している一方で、材料の高コスト化が懸念される。申請者はこれまでに遷移金属ではなく、軽金属の一つであるアルミニウムを中心金属とした錯体を開発し、遅延蛍光の発現および塗布型有機 EL 素子の高効率化を達成した。

### 2. 研究の目的

本研究では、塗布型有機 EL 素子の更なる高性能化及び全塗布型化への展開を目的として、アルミニウム錯体のカルバゾール dendro 化と共に、①分子骨格の対称性、②電荷移動特性の制御、の 2 項目を実施した。

### 3. 研究の方法

アルミニウム錯体のカルバゾール dendro 化 電子供与性基としてカルバゾール dendro ロンを組み込む。カルバゾール dendro ロンは HOMO が分子上に非局在化し、その分布が特異的であることが知られている。これに対してアルミニウムが配位可能なアセチルアセトン電子受容性基として組み込むことで遅延蛍光の発現を図った。カルバゾール dendro ロンは先行研究を基に合成、ヨウ化銅を触媒としたウルマンカップリング反応を鍵として、アセチルアセトンと反応させ、目的物であるカルバゾール dendro リマー (以下、配位子と呼ぶ) を得た。アルミニウム錯体化するために、先行研究を参考に、塩化アルミニウム無水和物と合成した配位子を反応させ、分取 GPC やソックスレー抽出、再沈殿等で単離精製した。

①分子骨格の対称性 アルミニウム錯体のカルバゾール dendro リマー化と共に、電子受容性基であるアセチルアセトンを二種類合成した。非対称体と対称体を準備するにあたり、対応するアセトフェノンと安息香酸エチルを用いて、クライゼン縮合反応にて目的物を合成した。その後、カルバゾール dendro ロンをウルマンカップリング反応にて導入し、対称性の異なる二種類のカルバゾール dendro リマーを合成した。錯体化は上記と同様、塩化アルミニウム無水和物を用いた。合成した目的物は各種スペクトル及び元素分析により同定した。同定後、希薄溶液及びスピノコート膜を作製し、吸収及び発光、発光量子収率、過渡発光を評価した。

②電荷移動特性の制御 電子受容性基であるアセチルアセトンに対して、フルオロ安息香酸エチル及びトリフルオロメチル安息香酸エチルを導入した。一方、カルバゾール dendro ロンに対して、電子供与性基である tert-ブチル基やメトキシ基を導入した。これらを組み合わせ、計 5 種類のカルバゾール dendro リマーを設計・合成した。合成法や精製法、同定法は上記①と同様である。評価についても①と同様である。

### 4. 研究成果

#### ①分子骨格の対称性

【希薄溶液の評価】 トルエンを用いて希薄溶液を調整し、材料の吸収及び発光を評価した。Figure 1 にその結果を示した。点線で示した材料の紫外・可視吸収スペクトルから、380-420 nm 付近にブロードな吸収を確認した。これは分子の電荷移動 (CT) 吸収である。一方、実線で示した発光スペクトルから、非対称体 (Asymmetry) は青色発光、対称体 (Symmetry) は緑色発光であることを確認した。この発光波長のズレは吸収波長とほぼ同じであり、すなわち、分子骨格の対称性を変化させた場合、材料の吸収及び発光が大きく変化するということが明らかになった。発光量子収率を評価したところ、Asymmetry: 51%, Symmetry: 80% をそれぞれ示し、対称性の変化とともに約 30% も値が改善することを見出した。これは高い発光量子収率を実現する一つの設計指針となり得る。

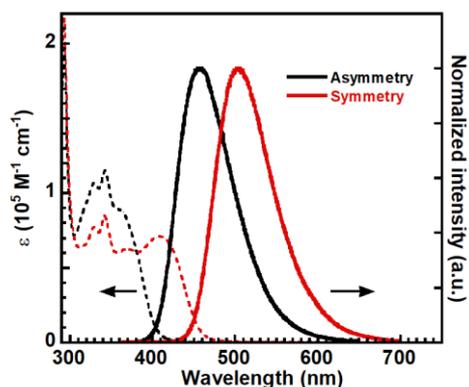


Figure 1 UV-vis abs. and PL spectra

続いて、遅延蛍光の発現を確認するために、過渡発光を評価した。Figure 2 にその結果を示した。黒実線で示した Asymmetry に比べて、赤実線で示した Symmetry の方が明瞭な遅延蛍光を発現していることを確認した。その時定数  $\tau$  はそれぞれ Asymmetry: 26 マイクロ秒、Symmetry: 86 マイクロ秒であった。分子の励起準位差 ( $\Delta$ EST) を測定したところ、Asymmetry: 0.32 eV, Symmetry: 0.17 eV を示した。この結果から分子骨格の対称性が遅延蛍光の発現やその強度にも影響していることを明らかにした。

【スピコート膜の評価】 希薄溶液と概ね同じ傾向を示し、対称体の方が優れた材料物性を示した。

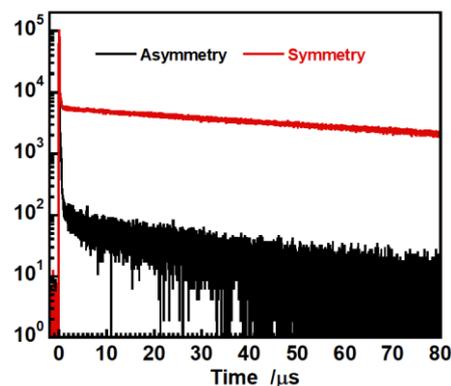


Figure 2 PL decay curves

## ②電荷移動特性の評価

【希薄溶液の評価】 トルエンを用いて希薄溶液を調整し、材料の吸収及び発光を評価した。Figure 3 に紫外・可視吸収スペクトルを示した。380-450 nm の広範囲に材料由来のそれぞれのブロードな CT 吸収を確認した。最も短波長側の A1-1 から順に A1-2, A1-3, A1-4, A1-5 の序列で長波長側にシフトした。Figure 4 に発光スペクトルを示した。吸収スペクトルと同様に、最も短波長側の A1-1 から順に、A1-2, A1-3, A1-4, A1-5 の序列で発光波長が長波長側にシフトした。以上の結果から、電子供与性基と電子受容性基の組み合わせ方で幅広い吸収と発光を得られることを確認できた。発光量子収率を評価したところ、A1-2, A1-3, A1-4 において 90% を超える非常に高い値を示した。材料の遅延蛍光の有無に関して、過渡発光の評価から、明確な遅延蛍光を発現している材料は少ないものの、A1-4 において時定数 11 マイクロ秒、 $\Delta$ EST: 0.09 eV とかなり優れた材料物性を示した。物性の傾向として A1-1 < A1-2 < A1-3 < A1-4 > A1-5 の序列で遅延蛍光の強度が増加した。ある特定の電子供与性基と電子受容性基の組み合わせ方のときに材料の電荷移動特性が最大となることを見出した。

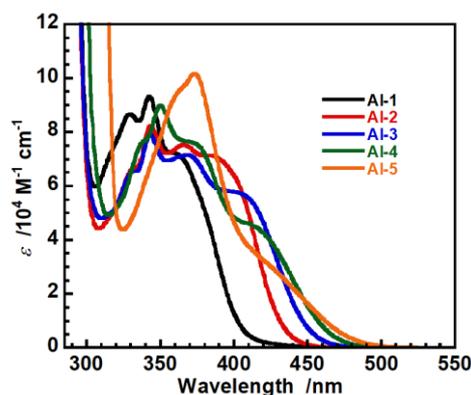


Figure 3 UV-vis abs. spectra

【スピコート膜の評価】 材料を有機溶剤に溶かした溶液を基板上に塗布し、基板ごと回転させることにより形成させた薄膜を評価した。発光は希薄溶液中よりも全体的に長波長側にシフトしているものの、材料間の序列は希薄溶液中とほぼ同じであった。発光量子収率も A1-2, A1-3, A1-4 において 90% に迫る高い値を示した。過渡発光の評価からも希薄溶液中と同様、遅延蛍光を発現していることを確認できた。

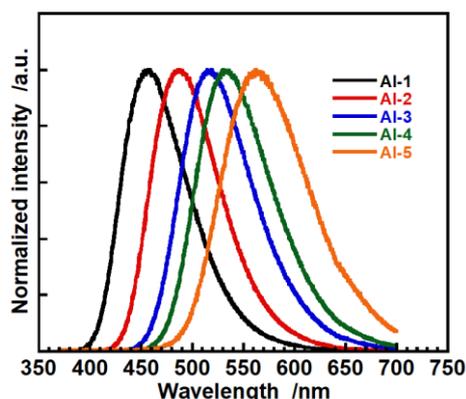


Figure 4 PL spectra

【塗布型有機 EL 素子への応用】 ②において開発した一連のカルバゾール dendroliマー群に対して、塗布型有機 EL 素子への応用を試み、素子性能の評価を行った。作製した有機 EL 素子は正孔注入層、正孔輸送層、発光層までを溶液塗布、それより上層を真空蒸着にて成膜した。素子の EL スペクトルからスピコート膜と同様の発光を示し、素子作製で使用した周辺材料からの発光は見受けられなかった。このことから、素子内で生成した励起子はすべて発光材料にエネルギー移動していることを示唆している。輝度に対する外部量子効率 (EQE) は A1-3 において 11% を示した。しかしながら、高輝度側での EQE の低下は著しく、素子構造の改善をする必要はある。ただ、現時点では十分に高い素子性能を実現することに成功したと考えている。

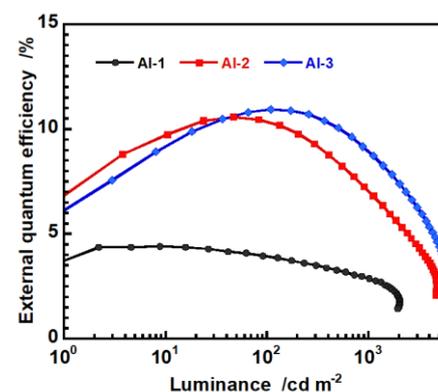


Figure 5 EQE-luminance curves

以上、本研究では、分子骨格の対称性や材料の電荷移動特性の制御を通して、新規のカルバゾール dendroliマー群の開発を行い、高い発光量子収率や素子効率を実現するに至った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Albrecht Ken, Hisamura Eri, Furukori Minori, Nakayama Yasuo, Hosokai Takuya, Nakao Kohei, Ikebe Hiroki, Nakayama Akira	4. 巻 13
2. 論文標題 Thermally activated delayed fluorescence of carbazole-benzophenone dendrimers with bulky substituents	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2277-2284
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2py00255h	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4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中尾晃平、古郡美紀、細貝拓也、アルブレヒト建
2. 発表標題 単核アルミニウム錯体をコアとするカルバゾール dendリマーの創製
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中尾晃平、古郡美紀、細貝拓也、劉冠廷、楊旻朗、安田琢磨、アルブレヒト建
2. 発表標題 塗布型有機EL素子の高性能化に資するフッ素置換したアルミニウム錯体をコアとするカルバゾール dendリマー群
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中尾晃平、古郡美紀、細貝拓也、アルブレヒト建
2. 発表標題 単核アルミニウム錯体をコアとする対称性の異なるカルバゾール dendリマーの創製
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kohei Nakao
2. 発表標題 Development of Mononuclear Aluminum Complex Carbazole Dendrimer
3. 学会等名 ICPAC KK 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------