

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：34504

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26288095

研究課題名(和文) 励起三重項エネルギーの制御を鍵とした次世代有機EL材料の開発

研究課題名(英文) Development of next generation OLED materials by triplet energy control

研究代表者

畠山 琢次 (Hatakeyama, Takuji)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：90432319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：多環式芳香族化合物の内部にヘテロ原子を導入し、三重項エネルギーを精密制御することで、燐光有機EL素子に適したホスト材料の開発に成功した。また、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、最大内部量子効率100%に達しながら、スペクトル半値幅が25-30 nmと極めて色純度に優れた青色発光を示す熱活性化型遅延蛍光材料の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in developing excellent host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes by heteroatom-incorporation into polycyclic aromatic compounds and triplet energy control. In addition, we succeeded in the development of a thermally activated delayed fluorescent material exhibiting the maximum internal quantum efficiency of 100% and FWHM of 25-30 nm by minimizing the energy difference between the excited singlet state (S1) and the excited triplet state (T1) and suppressing the structural change in the excited state.

研究分野：有機合成化学

キーワード：有機EL ホスト材料 熱活性化遅延蛍光 三重項エネルギー

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子は、次世代のフラットパネルディスプレイとして期待されているが、エネルギー変換効率やコストに課題があり液晶ディスプレイの代替には至っていない。そのような背景から、原理的にすべての励起状態からの発光が可能となる、燐光材料や熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料を利用した有機 EL 素子の開発が国内外で盛んに行われている。しかしながら、選択できる材料に限りがあり、高い外部量子効率と素子寿命を兼ね備えた実用レベルの有機 EL 素子の開発には更なる材料開発が必要となる。

2. 研究の目的

多環式芳香族化合物の分子骨格にヘテロ元素を導入し、その三重項エネルギー (E_T) を精密制御することで、燐光および TADF を利用した有機 EL 素子に適した発光層および輸送層材料の開発を行う。並行して、開発した材料を用いて有機 EL 素子の作成と評価を行い、得られた知見を材料設計にフィードバックすることで、効率と寿命を兼ね備えた実用レベルの有機 EL 素子の開発を目指す。

3. 研究の方法

多環式芳香族化合物の分子骨格にヘテロ元素を導入し、 E_T を精密制御することで、実用レベルのホスト材料、電荷輸送材料、TADF 材料の開発に取り組む。

4. 研究成果

新たに合成した含 BN 多環式芳香族化合物 **1**、および等電子構造を有する既知化合物 **2** の蛍光スペクトルおよび燐光スペクトルを比較したところ、前者の発光極大波長はほぼ同じであるのに対し、後者は大きく異なることが明らかとなった (Figure 1)。蛍光スペクトルは一重項励起状態 (S_1) から基底状態 (S_0) への遷移に対応し、燐光スペクトルは三重項

励起状態 (T_1) から S_0 への遷移に対応しているため、ホウ素-窒素結合の導入により、 T_1 のみが大きく不安定化していることを示唆している。

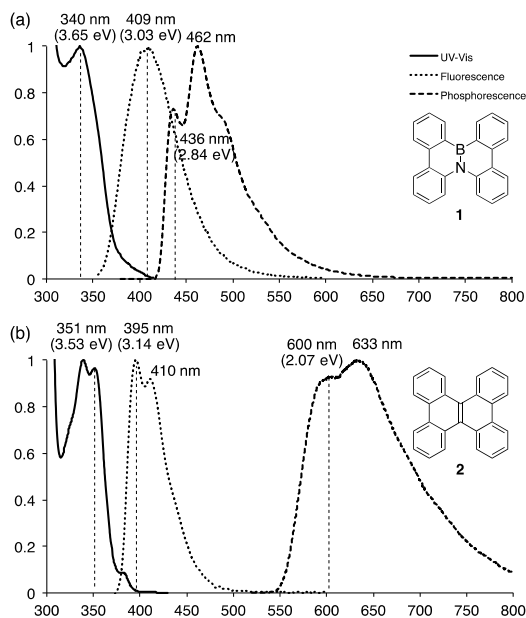


Figure 1. UV-Vis absorption, fluorescence and phosphorescence spectra of (a) **1** and (b) **2**.

密度汎関数計算により、三重項励起状態の SOMO1 と SOMO2 を確認したところ、**1** の SOMO1 は窒素とそのオルト位とパラ位、SOMO2 はホウ素とそのオルト位とパラ位に局在化しており、これにより両者間の交換積分が小さくなったことがその原因であると考えられる (Figure 2)。

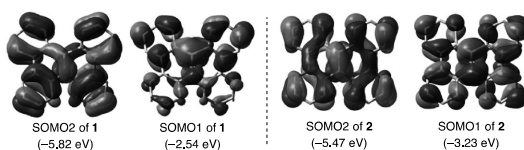


Figure 2. Singly occupied Kohn-Sham orbitals in the T_1 state of **1** and **2** calculated at the UB3LYP/6-31G(d) level.

燐光スペクトルの発光極大波長から、**1** の E_T は、2.84 eV と推定されるが、これは有機 EL 素子の緑色燐光発光材料として用いられる $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (2.50 eV) と比べて十分に大きいことから、新たなホスト材料として期待できる。そこで、Figure 3 に示すように、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と **1** を発光層として用いた有機 EL 素子を作成し

た。また, **1** に代えて一般的なホスト材料として知られる CBP (2.64 eV) を用いた素子も作成し, 各々の特性を比較した (Table 1)。その結果, 輝度 1000 cd/m² における駆動電圧 (V_{1000}), 電流効率 ($\eta_{c, 1000}$), 電力効率 ($\eta_{p, 1000}$), 外部量子効率 (EQE_{1000}) などが大きく向上することが明らかとなった。一方で, 炭素類縁体 **2** ($E_T = 2.07$ eV) をホスト材料として用いた素子は, ほとんど発光特性を示さなかったことから, BN 置換による E_T の向上が鍵となっていると考えられる。次に, 各々の素子に関して, 輝度 2000 cd/m² における素子寿命 (LT_{80}) を測定したところ, **1** を用いた素子の方が長寿命であることを確認できた。しかしながら実用化を考える上では十分な寿命ではないため, 新たなホスト材料としてフェニル基を有する誘導体 **1-Ph** および **1-Ph₂** の合成を行い (Scheme 1), 有機 EL 素子を作成した。その結果, 共役系の拡張に伴う E_T の低下 (**1-Ph**: 2.70 eV, **1-Ph₂**: 2.69 eV) により, 若干の発光効率の低下を伴うものの, 更なる長寿命化に成功した (Table 1)。

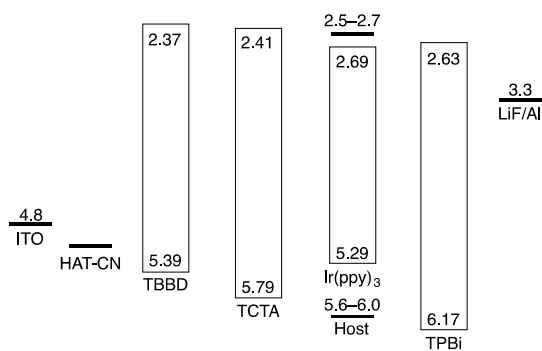


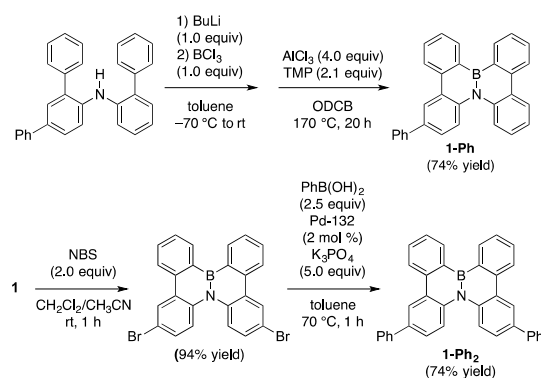
Figure 3. Energy diagram of the materials of PHOLEDs (in eV). The emissive layer consists of 10 wt% of Ir(ppy)₃ and 90 wt% of one of the host materials. ITO = Indium tin oxide. HAT-CN = Dipyrazino[2,3-*f*:2',3'-*h*]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile. TBBD = *N,N,N',N'*-tetra([1,1'-biphenyl]-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine. TCTA = tris(4-(9*H*-carbazoyl-9-yl)phenyl)amine. TPBi = 1,3,5-tris(1-phenyl-1*H*-benzo[d]imidazol-2-yl)benzene.

Table 1. Properties of 10 wt% Ir(ppy)₃-doped PHOLEDs

Host	V_{1000}^a	$\eta_{c, 1000}^a$	$\eta_{p, 1000}^a$	EQE_{1000}^a	LT_{80}^b
1	4.8	70.2	46.1	19.5	148
CBP	5.4	57.7	33.9	16.0	80
1-Ph	5.3	69.8	41.3	19.3	225
2-Ph₂	5.0	63.3	39.6	17.4	205

^aDriving voltage (V), current efficiency (cd A⁻¹), power efficiency (lm W⁻¹), and external quantum efficiency (%) at 1000 cd m⁻². ^bTime (h) when brightness (L0 = 2000 cd m⁻²) decreases to 80% (1600 cd⁻²).

Scheme 1. Synthesis of **1-Ph** and **1-Ph₂**.



有機 EL 素子においては, 電荷再結合により 75% の T_1 と 25% の S_1 が生じるため, 蛍光材料を用いた素子の内部量子効率の理論限界値は 25% となる。しかし, 蛍光材料の S_1 と T_1 とのエネルギー差 (ΔE_{ST}) が 0.2 eV 程度以下である場合, 室温下では, 熱エネルギーによって T_1 から S_1 への逆項間交差が進行するため, 100% 近い内部量子効率が可能となる。このような材料は, 熱活性化遅延蛍光 TADF 材料と呼ばれ, 分子内にドナー・アクセプター構造を持たせることで, HOMO と LUMO を局在化させるという分子設計により開発されてきた (Figure 4)。しかし, このような分子設計は, ストークスシフトの増大と発光スペクトルの広幅化 (半値幅: 60–100 nm) を伴うため, 20–40 nm 程度の半値幅が必要なディスプレイ用途では致命的な欠点となる。

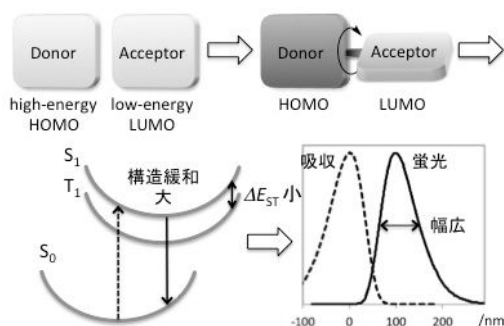


Figure 4. Conventional TADF material.

これに対し我々は、ホウ素および窒素の多重共鳴効果により、HOMO と LUMO を同一芳香環上の異なる元素に局在化させるといった新たな分子設計の下、 ΔE_{ST} が 0.2 eV 以下でありながら、半値幅 25–30 nm の発光スペクトルが得られる青色 TADF 材料 (DABNA) の開発に成功した (Figure 5)。DABNA は、既存の合成手法での合成は容易ではないが、分子内タンデムボラ Friedel-Crafts 反応を鍵として、市販品から 2 工程で合成することに成功した (Scheme 2)。

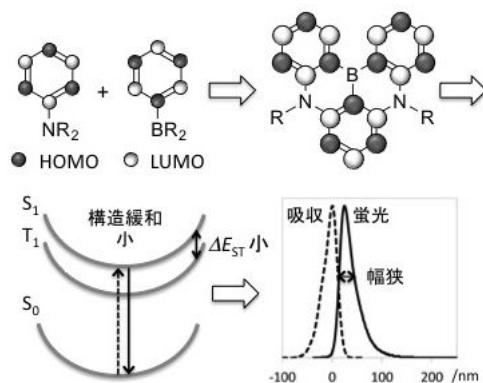
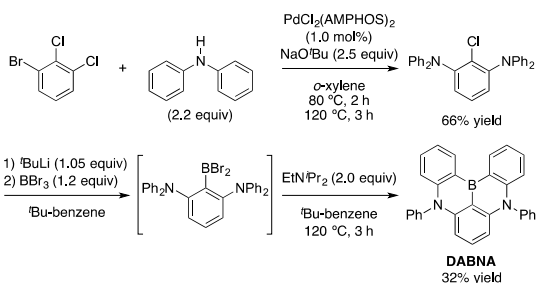


Figure 5. New TADF material.

Scheme 2. Synthesis of DABNA.



DABNA の誘導体を発光材料として用いた有機 EL 素子は 100 %近い内部量子効率を示し、光学フィルターを用いる必要がないため、

従来の素子と比べて最大 2 倍程度のエネルギー変換効率が可能となることから、近い将来の実用化が期待できる。また、同様の合成手法で、DABNA の 2 つの窒素を酸素に置き換えた含ホウ素多環芳香族化合物も合成可能であり、優れた有機 EL 用ホスト材料になることが明らかとなっている。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

(1) One-shot Multiple Borylation toward BN-Doped Nanographenes
Matsui, K.; Oda, S.; Yoshiura, K.; Nakajima, K.; Yasuda, N.; [Hatakeyama, T.](#)
J. Am. Chem. Soc. **2018**, *140*, 1195–1198. 査読有

DOI: 10.1021/jacs.7b10578

(2) Divergent Synthesis of Heteroatom-Centered 4,8,12-Triazatriangulenes
Nakatsuka, S.; Gotoh, H.; Kinoshita, K.; Yasuda, N.; [Hatakeyama, T.](#)

Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, *56*, 5087–5090.

査読有

DOI: 10.1002/anie.201701246

(3) Synthesis of Boronate-Based Benzo[fg]tetracene and Benzo[hi]hexacene via Demethylative Direct Borylation

Numano, M.; Nagami, N.; Nakatsuka, S.; Katayama, T.; Nakajima, K.; Tatsumi, S.; Yasuda, N.; [Hatakeyama, T.](#)

Chem. Eur. J. **2016**, *22*, 11574–11577. 査読有

DOI: 10.1002/chem.201602753

(4) Two-step Synthesis of Boron-Fused Double Helicenes

Katayama, T.; Nakatsuka, S.; Hirai, H.; Yasuda, N.; Kumar, J.; Kawai, T.; [Hatakeyama, T.](#)

J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 5210–5213. 査読有

DOI: 10.1021/jacs.6b01674

(5) Ultrapure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules: Efficient

HOMO–LUMO Separation by Multiple Resonance Effect

Hatakeyama, T.; Shiren, K.; Nakajima, K.; Nomura, S.; Nakatsuka, S.; Ni, J.; Ono, Y.; Ikuta, T.

Adv. Mater. **2016**, *28*, 2777–2781. 査読有
DOI: 10.1002/adma.201505491

(6) Synthesis of Boron-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Tandem

Intramolecular Electrophilic Arene Borylation
Miyamoto, F.; Nakatsuka, S.; Yamada, K.; Nakayama, K.; Hatakeyama, T.

Org. Lett. **2015**, *17*, 6158–6161. 査読有
DOI: 10.1021/acs.orglett.5b03167

(7) One-Step Borylation of 1,3-Diaryloxybenzenes Towards Efficient

Materials for Organic Light-Emitting Diodes

Hirai, H.; Nakajima, K.; Nakatsuka, S.; Shiren, K.; Ni, J.; Nomura, S.; Ikuta, T.; Hatakeyama, T.

Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 13581–13585. 査読有
DOI: 10.1002/anie.201506335

(8) Construction of a Highly Distorted Benzene Ring in a Double Helicene

Hashimoto, S.; Nakatsuka, S.; Nakamura, M.; Hatakeyama, T.

Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, *53*, 14074–14076. 査読有

DOI: 10.1002/anie.201408390

(9) Triplet-Energy Control of Polycyclic

Aromatic Hydrocarbons by BN Replacement: Development of Ambipolar Host Materials for Organic Light-Emitting Diodes

Hashimoto, S.; Ikuta, T.; Shiren, K.; Nakatsuka, S.; Ni, J.; Nakamura, M.; Hatakeyama, T.

Chem. Mater. **2014**, *26*, 6265–6271. 査読有

DOI: 10.1021/cm503102d

〔学会発表〕(計19件)

(1) 畠山琢次, 多重共鳴効果を鍵とした高色純度TADF材料の分子設計, 日本化学会第98回春季年会, 千葉, 2018/3/20

(2) 畠山琢次, タンデムヘテロ Friedel-Crafts 反応を基盤とした新材料化学, ITbM/IGER Organic Chemistry Workshop 2017, 名古屋, 2017/11/6

(3) 畠山琢次, 多重共鳴効果を鍵とした高効率有機 EL 材料の開発
第66回高分子討論会, 愛媛, 9/20-22/2017

(4) Hatakeyama, T., HOMO-LUMO Separation by Multiple Resonance Effect toward Ultrapure Blue TADF Materials, 2nd International TADF Workshop, 福岡, 2017/7/19–21

(5) 畠山琢次, タンデムボラ Friedel-Crafts 反応を鍵とした有機エレクトロニクス材料の開発, 九州大学先導物質化学研究所講演会, 福岡, 2017/6/16

(6) 畠山琢次, 多重共鳴効果を鍵とした高効率有機 EL 素子の開発, 日本学術振興会「分子系の複合電子機能」第181委員会第27回研究会, 東京, 2017/6/15

(7) Hatakeyama, T., Development of Optoelectronic Materials through Borylation Reactions
10th China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 武漢, 中国, 5/15-17/2017

(8) 畠山琢次, ヘテロナノグラフェンへのボトムアップアプローチ, 平成28年度第3回カーボンナノ材料研究会, 大阪, 2017/1/23

(9) 畠山琢次, 含ホウ素多環芳香族化合物の短段階合成と機能開拓, 有機金属部会平成28年度第4回例会「2016年のトピックス」, 大阪, 1/27/2017

(10) Hatakeyama, T., Efficient HOMO-LUMO separation by multiple resonance effect toward

ultrapure blue thermally activated delayed
fluorescence, International Display Workshops
2016, Fukuoka, Japan, 12/8/2016

〔 図書 〕 (計 0 件)

〔 産業財産権 〕

出願状況 (計 1 8 件)

(1) 名称 : 有機電界発光素子

発明者 : 畠山琢次 他

権利者 : 学校法人関西学院 他

種類 : 特許

番号 : PCT/JP2016/057488

出願年月日 : 2016/03/10

国内外の別 : 国外

(2) 名称 : 多環芳香族化合物

発明者 : 畠山琢次 他

権利者 : 学校法人関西学院 他

種類 : 特許

番号 : PCT/JP2016/057364

出願年月日 : 2016/03/09

国内外の別 : 国外

(3) 名称 : 多環芳香族化合物および発光層形
成用組成物

発明者 : 畠山琢次 他

権利者 : 学校法人関西学院 他

種類 : 特許

番号 : PCT/JP2016/056398

出願年月日 : 2016/03/02

国内外の別 : 国外

(4) 名称 : 多環芳香族化合物および発光層形
成用組成物

発明者 : 畠山琢次 他

権利者 : 学校法人関西学院 他

種類 : 特許

番号 : PCT/JP2016/056399

出願年月日 : 2016/03/02

国内外の別 : 国外

(5) 名称 : 多環芳香族化合物

発明者 : 畠山琢次

権利者 : 学校法人関西学院 他

種類 : 特許

番号 : 特願 2016-009488

出願年月日 : 2016/01/21

国内外の別 : 国内

(6) 名称 : 多環芳香族化合物および発光層形
成用組成物

発明者 : 畠山琢次

権利者 : 学校法人関西学院 他

種類 : 特許

番号 : 特願 2015-061841

出願年月日 : 2015/03/25

国内外の別 : 国内

取得状況 (計 9 件)

(1) 名称 : 多環芳香族化合物

発明者 : 畠山琢次 他

権利者 : 京都大学 他

種類 : 特許

番号 : US 9166176 B2

取得年月日 : 2015/10/20

国内外の別 : 国外

(2) 名称 : 多環芳香族化合物

発明者 : 畠山琢次 他

権利者 : 京都大学 他

種類 : 特許

番号 : 特許第 5744176 号

取得年月日 : 2015/05/15

国内外の別 : 国内

〔 その他 〕

ホームページ等

<http://sci-tech.ksc.kwansei.ac.jp/~hatakeyama/index.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

畠山 琢次 (HATAKEYAMA, Takuji)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号 : 90432319