

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02801

研究課題名（和文）Head-to-Tail型カルバゾールを基盤とした高効率発光材料の開発

研究課題名（英文）Development of High-Performance Emitting Materials Based on Head-to-Tail Carbazole Derivatives

研究代表者

山下 建（アルブレヒト建）（Albrecht, Ken）

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：50599561

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではカルバゾール dendrimer 及びオリゴマーという Head-to-Tail 型分子を活用することで高効率な熱活性化遅延蛍光（TADF）材料及びラジカル発光材料の開発を行った。嵩高い置換基を末端に導入することでニート膜状態での TADF 特性を制御して高い発光量子収率を実現できることが明らかとなった。発光ラジカルの高効率化にも Head-to-Tail 型 dendrimer が活用できることが明らかとなった。線状のオリゴマーをアクセプターに結合することで細長い分子を設計したがスピンコート膜での分子配向は見られなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではカルバゾール dendrimer 及びオリゴマーという Head-to-Tail 型分子を活用することで高効率な熱活性化遅延蛍光（TADF）材料及びラジカル発光材料の開発を行った。これらの発光材料は有機 EL 素子や電気化学発光素子といった電界発光デバイスへの応用が期待できる。構造-機能相関の解明によって高効率材料を設計するための指針が明らかとなり、今後の材料開発に有用な知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：Head-to-Tail type carbazole dendrimers and oligomers were utilized to develop highly efficient thermally activated delayed fluorescence (TADF) and radical luminescent materials. The introduction of bulky substituents to the terminal of the TADF dendrimer can control the TADF properties in the neat film state and achieve high luminescence quantum yields. Head-to-Tail type dendrimers can also be utilized to enhance the efficiency of luminescent radicals. Elongated molecules were designed by attaching linear carbazole oligomers to acceptor molecules, but no molecular orientation was observed in the spin-coated films.

研究分野：材料化学

キーワード： dendrimer 熱活性化遅延蛍光 カルバゾール ラジカル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子は実用化されて久しいが素子の作製においては数層の有機薄膜を積層することが必要であるため市販素子は未だに真空蒸着法に頼っている。このため、開発初期から目標となっていた印刷などの塗布プロセスによって安価で大面積な有機 EL 素子をフレキシブル基板上に作製する技術は発展途上であった。これは塗布成膜に適していると考えられる高分子系材料が純度などの問題点を抱えているためであり、デンドリマーのように構造明確な高分子材料はこれらの問題点を解決できる可能性を持っている。

有機 EL 素子の発光材料の開発は蛍光材料から始まったが、電界によって生成された励起子の 25%しか使用できないために効率は低い。そのため 1998 年に 100%の励起子を使用可能なリン光材料が報告されたが、ほとんどの場合でレアメタルであるイリジウム錯体が用いられており設計の自由度も低いという問題点を抱えている。2009 年に安達千波矢らは一重項準位と三重項準位の近い分子を用いると室温で三重項励起子が一重項励起子へと逆系間交差を通じて変換されて蛍光を生じる、熱活性化遅延蛍光(TADF)が有機 EL の発光材料として有望であることを報告した。TADF 材料は有機 EL における第 3 世代の発光材料として位置付けられ 100%の励起子を使用可能、レアメタルが不要で設計の自由度が高いのが特徴である。加えて、近年は第 4 世代の発光材料として有機ラジカル(二重項)発光材料も報告されるようになってきている。有機ラジカルの発光は電界励起子において一重項(25%)・三重項(75%)が生じるというスピン統計則から逃れられる二重項間の遷移になるため 100%の励起子を使用可能である。しかし、高世代デンドリマーの報告はなく安定性にも乏しいのが課題であった。

採択者は 2018 年時点で世界最高効率の塗布型 TADF 材料を報告していたが発光量子収率(PLQY)と光取り出し効率にまだ向上の余地があった。特にホストフリーで使用可能な材料はプロセスの容易さから重要であるが報告例が少なかった。

2. 研究の目的

本研究では採択者がこれまで独自に行って来た Head-to-Tail 型カルバゾールの特異的電子構造に関する研究を土台として高効率ホストフリー-TADF 材料と発光ラジカル材料を開発し、高効率材料を開発するための鍵(構造-機能相関)を解き明かすことを目的とする。高効率な材料の開発指針を明確にして有機層全塗布型など印刷可能な有機 EL 素子の開発へとつながる。

カルバゾールデンドリマーは HOMO が外側に、LUMO が内側に局在化した特異な電子構造と大きな双極子モーメント、電子求引性、嵩高い立体構造を有していることを明らかにしている。採択者はこの電子構造が TADF 材料の設計指針である「HOMO と LUMO の空間的分離」と合致することに注目し、独自にデンドリマー型 TADF 材料を開発してきた。このような Head-to-Tail 型カルバゾール骨格を用いることで(1)嵩高い置換基を導入した新規 TADF デンドリマー、(2)双極子-双極子相互作用に基づいて配列する新規な長鎖型 TADF 材料開発、(3)塗布型ラジカル発光材料も開発をすることを目的とする。

3. 研究の方法

課題 1 についてはホストを使用しないニート膜状態での PLQY 向上を目的として嵩高いトリチル、テトラフェニルフェニル、フェニルフルオレニル、アダマンチル基を導入した第 2 世代カルバゾールデンドロンを合成した。ベンゾフェノン及びトリフェニルトリアジンコアと結合することで各種のデンドリマーを合成し、光化学物性を中心に調査した。

課題 2 については分子形状が細長ければ薄膜状態での配向が見られるとの仮説に基づいて 4 つのカルバゾールを線状に結合した分子を合成し、ベンゾキノンアクセプターに結合した分子を合成した。スピコート膜の配向度をエリプソメータを用いて評価した。

課題 3 については分子合成の足場となるヨウ素を導入した TTM ((tris(2,4,6-trichlorophenyl)-methyl)) 誘導体を合成して、カルバゾール類とのクロスカップリングと検討した。行った反応検討を元に TTM ラジカルにカルバゾールデンドロンを結合し、光化学物性を調査した。

4. 研究成果

嵩高い置換基を導入したカルバゾール-ベンゾフェノンデンドリマーについて検討を行った。アダマンチル(Ad)、トリチル(Tr)、テトラフェニルフェニル(TPPh)基を導入したカルバゾールを合成し、ジヨードカルバゾールとの Ullmann カップリングを経て第 2 世代デンドロンを合成した。トリチル基を導入した場合に溶解性が極めて低いことが明らかとなり、デンドリマーの合成を断念した。アダマンチルとテトラフェニルフェニル基を持つデンドロンとジヨードベンゾフェノンを Ullmann カップリングすることで目的とするデンドリマーを合成した(図 1, AdG2B, TPPhG2B)。AdG2B はトルエン溶液で 66%(476 nm)、ニート薄膜で 40%(490 nm)の PLQY を示した。TPPhG2B はトルエン溶液で 43%(474 nm)、ニート薄膜で 11%(470 nm)の PLQY を示した(図 2)。それぞれの発光スペクトルはブロードであり、電荷移動(CT)励起状態からの発光であると考えられる。発光寿命測定を行ったところ AdG2B はトルエン溶液、ニート薄膜共に TADF に帰属される μ 秒オーダーの長寿命の発光と n 秒オーダーの短寿命の発光が観測された。TPPhG2B では μ 秒オーダーの長寿命の発光が観測されず、TADF を示さないことが明らかとな

った。ニート膜状態での ΔE_{ST} (一重項と三重項励起状態のエネルギー差)は0.03 eV (AdG2B), 0.09 eV (TPPhG2B)となっており TPPhG2Bの方が大きいものの TADF を示さないほど大きな差ではない。TPPhは分子構造上、回転などの自由度が高く、溶液やニート膜状態で何らかの失活パスが存在するために長寿命な TADF が消光されてしまうことが示唆された。 dendroliマーの末端の修飾によって TADF の on/off を制御できることが明らかとなった。

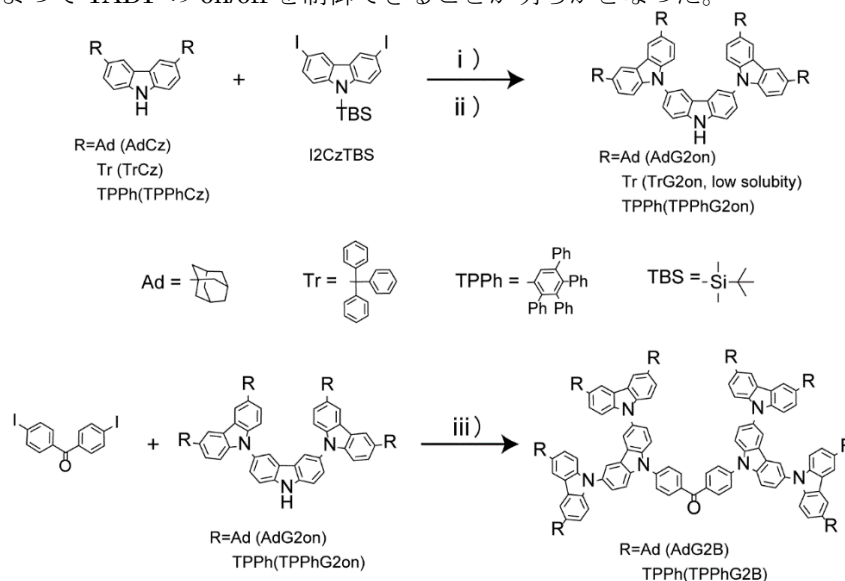


図 1. 嵩高い置換基を有する第 2 世代カルバゾール dendroliMers の合成とベンゾフェノンコアダレン dendroliMers の合成. 反応条件 i) CuI, (\pm)-*trans*-1,2-diaminocyclohexane, K_3PO_4 , dioxane, 110 °C, 18 h; ii) TBAF, toluene, r.t., 0.75-2 h (ステップ i からワンポット); iii) CuI, (\pm)-*trans*-1,2-diaminocyclohexane, K_3PO_4 , dioxane, 160 °C (マイクロウェーブ加熱), 3 h;

新たにフェニルフルオレニル(PF)基を導入した第 2 世代カルバゾール dendroliMers を合成した。この dendroliMer とアダマンチル、テトラフェニルフェニル基を持つ G2 dendroliMer をトリフェニルトリアジンコアと Ullmann カップリングにより結合することで嵩高い末端置換基を持つ 3 種のカルバゾールトリジアン dendroliMer を合成した(図 3, AdG2TAZ, TPPhG2TAZ, PFG2TAZ)。AdG2TAZ はトルエン溶液で 94%(484 nm)、ニート薄膜で 65%(493 nm)の PLQY を示した。TPPhG2TAZ はトルエン溶液で 95%(481 nm)、ニート薄膜で 51%(476 nm)の PLQY を示した。PFG2TAZ はトルエン溶液で 99%(477 nm)、ニート薄膜で 81%(490 nm)の PLQY を示した(図 4)。それぞれの発光スペクトルはブロードであり、電荷移動(CT)励起状態からの発光であると考えられる。発光寿命測定を行ったところ AdG2TAZ と PFG2TAZ はトルエン溶液、ニート薄膜共に TADF に帰属される μ 秒オーダーの長寿命の発光と n 秒オーダーの短寿命の発光が観測された。TPPhG2TAZ では μ 秒オーダーの長寿命の発光がほとんど観測されず、TADF をほぼ示さないことが明らかとなった。ニート膜状態での ΔE_{ST} (一重項と三重項励起状態のエネルギー差)は 0.09 eV (AdG2TAZ), 0.17 eV (TPPhG2TAZ), 0.06 eV (PFG2TAZ)となっており TPPhG2TAZ の方がやや大きかった。TPPh は分子構造上、回転などの自由度が高く、溶液やニート膜状態で何らかの失活パスが存在するために長寿命な TADF が消光されてしまうことが示唆された。PFG2TAZ はニート膜で最も高い PLQY を示し、TADF も発現した。一重項の CT 準位、三重項の CT 準位、LE(Locally Excited)準位を比較すると PFG2TAZ が最も 3 準位が揃っており、TADF 発現に理想的な配置になっていることが明らかとなった。実際に算出された逆交換差速度定数も最大であった。末端の嵩高い置換基による修飾を通じて分子間相互作用だけでなく、一重項、三重項のエネルギーを調整することでニート膜で高い PLQY を示す材料を開発できることが示された。

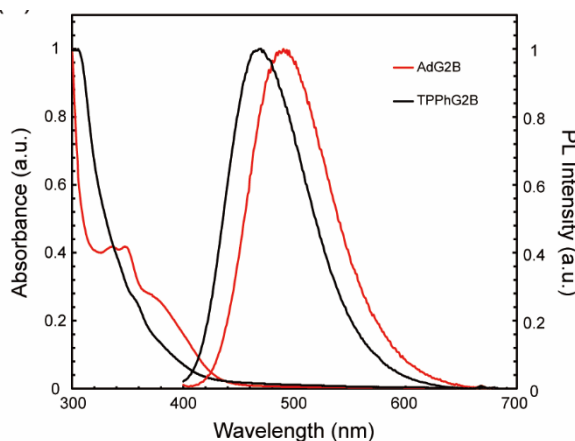


図 2 嵩高い置換基を有するカルバゾール-ベンゾフェノン dendroliMer 薄膜の UV-vis 吸収及び PLQY スペクトル

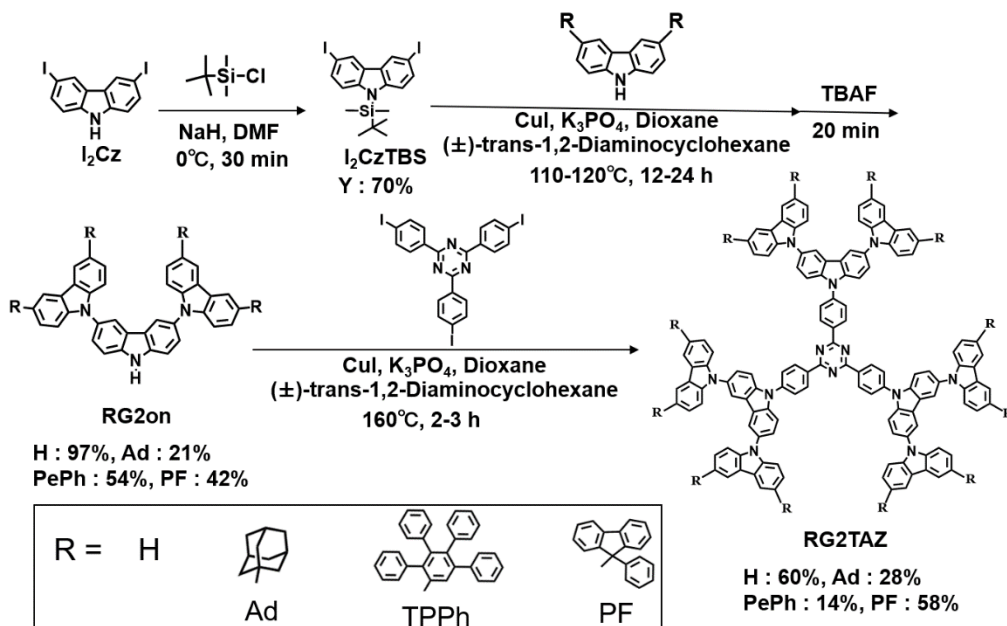


図 3. 高高い置換基を有する第 2 世代カルバゾール dendron の合成とトリフェニルトリアジンコア dendron の合成.

dendron の合成と同様の戦略で Head-to-Tail 型にカルバゾールを 4 つ結合した線状オリゴマーを合成した。アントラキノノンコアと Ullmann カップリングで結合することで細長い分子形状を持つ、4Cz-AQ を合成した(図 5)。トルエン溶液での発光量子収率は 10%以下で赤色の発光を示した。スピコート膜の配向度をエリプソメーターを用いて評価したところ期待とは異なり配向は観測されなかった。分子長の不足や様々なコンホマーが存在することが原因だと推測される。

発光性ラジカルとして知られている TTM(tris(2,4,6-trichlorophenyl)-methyl) ラジカルの塩素をヨウ素に置き換えることで様々なカップリング反応に用いることができる中間体を合成することを目指した。3,5-ジクロロオードベンゼンとクロロホルムを出発物質として、塩化アルミニウム(III)を触媒とした Friedel-Crafts 反応では目的物を単離することは困難であった。目的物と思われる物質をメジャーを含む混合物をカルバゾールとの Ullmann カップリングや Buchwald-Hartwig カップリングに付したが目的とする TTM-カルバゾール連結系は生成が確認されなかった。そこで、従来報告されている TTM ラジカルに対する芳香族求核置換反応を経由するルートでのカルバゾール dendron の結合を行った。TTM に対して 3,6-ジヨードカルバゾールを結合した。この中間体に対しては Ullmann カップリングによる第 1 から第 3 世代のカルバゾール dendron が結合可能であった。これにより第 1-第 4 世代のカルバゾール dendron が 1 つ置換した TTM ラジカルの合成に成功した(図 6)。PL スペクトルと PLQY をシクロヘキサン中で測定したところ G1TTM(628 nm, 53%)¹、G2TTM(691 nm, 21%)、G3TTM(663 nm, 52%)、G4TTM(627 nm, 63%)となった。G1 から G2 へと世代を増加させると発光波長が長波長シフトし、PLQY は低下した。G2 から G4 へと世代を増加させると発光波長が短波長シフトし、PLQY は増加した (図 6)。この原因について量子化学計算を行ったところ高世代 dendron では電子間反発エネルギーが減少することで発光が短波長シフトし、エネルギーギャップ則に従って無輻射失活が抑制されることが 1 つの原因であると示唆された。Head-to-Tail 構造を持つ高世代カルバゾール dendron を修飾することが発光ラジカルの PLQY を増加させ、発光波長を制御する上で重要な戦略となることが示された。

参考文献

1 D. Velasco, S. Castellanos, M. Lopez, F. Lopez-Calahorra, E. Brillas, L. Julia, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7523-7532.

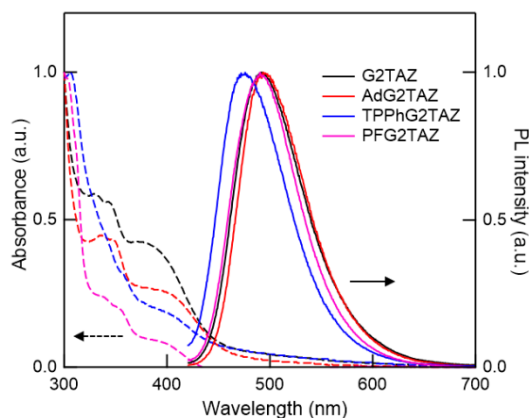


図 4 高高い置換基を有するカルバゾールトリフェニルトリアジンドンドリマー薄膜の UV-vis 吸収及び PLQY スペクトル

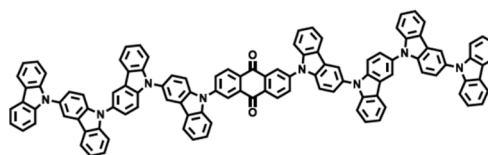


図 5 4Cz-AQ の構造

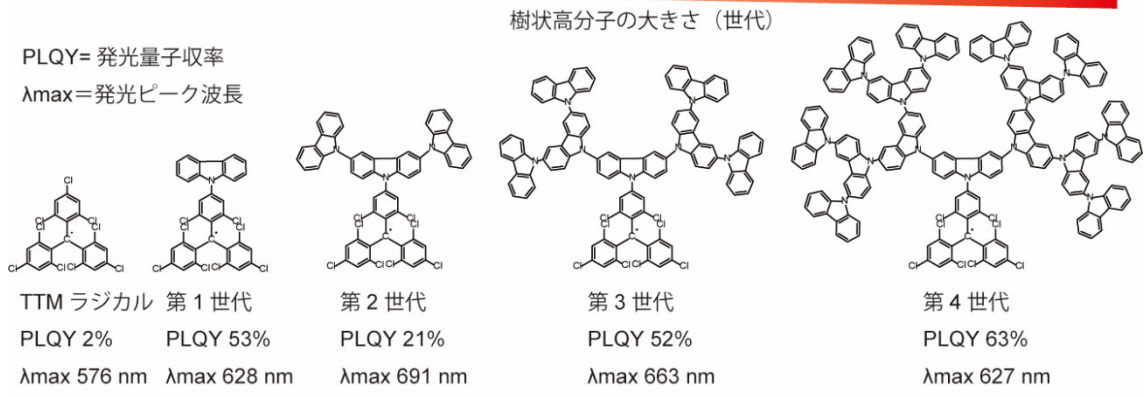


図 6 カルバゾール dendron 修飾 TTM ラジカルの構造と光物性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 2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 -
1. 著者名 Yamagishi Hiroshi, Nakajima Sae, Yoo Jooyoung, Okazaki Masato, Takeda Youhei, Minakata Satoshi, Albrecht Ken, Yamamoto Irene Badia-Dominguez, Oliva Maria Moreno, Delgado M. Carmen Ruiz, Ikemoto Yuka, Sato Hiroyasu, Imoto Kenta, Nakagawa Kosuke, Tokoro Hiroko, Ohkoshi Shin-ichi, Yamamoto Yohei	4. 巻 3
2. 論文標題 Sigmoidally hydrochromic molecular porous crystal with rotatable dendrons	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-020-00364-3	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 該当する
1. 著者名 Iwai Kohei, Yamagishi Hiroshi, Herzberger Colin, Sato Yuji, Tsuji Hayato, Albrecht Ken, Yamamoto Kimihisa, Sasaki Fumio, Sato Hiroyasu, Asaithambi Aswin, Lorke Axel, Yamamoto Yohei	4. 巻 59
2. 論文標題 Single Crystalline Optical Microcavities from Luminescent Dendrimers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 12674 ~ 12679
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202000712	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 Rui Xiaotian, Ota Wataru, Sato Tohru, Furukori Minori, Nakayama Yasuo, Hosokai Takuya, Hisamura Eri, Nakamura Kazuhiro, Matsuda Kenshiro, Nakao Kohei, Monkman Andrew P., Albrecht Ken	4. 巻 -
2. 論文標題 Carbazole Dendronized Luminescent Radicals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202302550	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 Cavinato Luca M., Yamaoka Keiko, Lipinski Sophia, Calvi Vladimir, Wehenkel Dominique, van Rijn Richard, Albrecht Ken, Costa Ruben D.	4. 巻 -
2. 論文標題 Dendri LEC Family: Establishing the Bright Future for Dendrimer Emitters in Traditional and Graphene Based Light Emitting Electrochemical Cells	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202302483	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 該当する

[学会発表] 計8件(うち招待講演 3件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 池辺 大樹, 中尾 晃平, アルブレヒト 建, 古郡 美紀, 細貝 拓也
2. 発表標題 高い置換基を有する dendrimer 型 TADF 材料の創製
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 Rui Xiaotian, 大田 航, 佐藤 徹, 中山 泰生, 古郡 美紀, 細貝 拓也, 久村 絵理, Andrew Monkman, アルブレヒト 建
2. 発表標題 発光ラジカルをコアとするカルバゾール dendrimer 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 Ken Albrecht
2. 発表標題 Development of Carbazole Dendronized Doublet Emitters
3. 学会等名 Maximising the rISC VR Workshop on Thermally Activated Delayed Fluorescence (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李 欣妍, 久村 絵理, アルブレヒト 建
2. 発表標題 有機EL素子応用を目指した蛍光色素ドーブ熱活性化遅延蛍光 dendrimer の発光特性
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Rui Xiaotian, アルブレヒト 建
2. 発表標題 二重項励起蛍光ラジカルをコアとするカルバゾール dendrimer の設計・合成・物性測定
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 アルブレヒト 建
2. 発表標題 Head-to-Tail 型カルバゾールを基盤とした機能材料の開発
3. 学会等名 2020年日本化学会九州支部秋期研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ken Albrecht
2. 発表標題 Head-to-Tail Carbazole Derivatives as Photonic and Electronic Materials
3. 学会等名 SNU-KYUSHU Joint Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 アルブレヒト 建
2. 発表標題 双極子集積型 Head-to-Tail分子の創製と光・電子機能
3. 学会等名 第81回 応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

アルブレヒト研究室HP https://www.alken-lab.com/
--

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
研究分担者	藤田 克彦 (Fujita Katsuhiko) (20281644)	九州大学・先導物質化学研究所・准教授 (17102)	
研究分担者	細貝 拓也 (Hosokai Takuya) (90613513)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員 (82626)	

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			
英国	Dharam Univeristy			
スペイン	University of Malaga			
ドイツ	Technical University of Munich			