

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750204

研究課題名（和文）高次有機ナノ構造制御を指向した次世代有機 EL デバイス材料の創製と機能発現

研究課題名（英文）Development and function of novel electron-transporters realizing higher order organic nanostructure for next generation organic LED

研究代表者

笹部 久宏 (SASABE HISAHIRO)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：10570731

研究成果の概要（和文）：リン光有機 EL デバイスは蛍光デバイスと比べて 4 倍の効率を実現する。我々はこれまでに外部量子効率 30% を実現する水色、緑色および白色の高効率有機 EL デバイスを開発してきた。高効率の主な要因は新規に開発したリン光材料、特にフェニルピリジン誘導体電子輸送材料の利用である。しかし、依然として高性能有機 EL デバイスを実現する電子輸送材料の分子設計指針は一般化されていない。量子化学計算のひとつである密度汎関数法が分子をデザインする強力な手法として知られているが、計算では真空中一分子の構造と光学特性のみを与える。一方、有機 EL デバイスではアモルファス分子ガラスが用いられ、固体状態の特性が高効率デバイスを実現するために決定的に重要である。このような観点から、本研究では、4 種類の新規電子輸送材料の①量子化学計算による値、②合成した材料の物性値、および③最終的なデバイス特性の 3 つの関係性を、特に X 線単結晶構造解析から得られたパッキング構造に着目して検証した。これらの検証結果を基に固体状態でピリジンの弱い CH/N 分子間水素結合により自発的に組織化しうる新しい分子設計指針を見いだすことに成功した。

研究成果の概要（英文）：Phosphorescent organic light-emitting device (organic LED) can realize four times higher efficiency than that in fluorescent organic LED. So far, our group has already developed high-efficiency sky-blue, green, and white organic LEDs with external quantum efficiency of 30%. These remarkable advances have been achieved by use of novel phosphorescent materials, especially phenylpyridine-containing electron transport materials (ETMs). However, there is few papers dealing with an effective molecular design for such ETMs. Generally, DFT calculation has been recognized as a powerful tool to design a promising material, however, this calculation can give only limited structural and optical properties in vacuum. While in organic LEDs, amorphous molecular glasses are normally used and solid state properties are critical for realizing high-efficiency devices. From this perspective, we have investigated the relationships among (1) DFT calculation, (2) physical properties and (3) overall device performances of novel ETMs with emphasis on the single crystal XRD analyses. Based on these analyses, we have successfully proposed a promising design for an ETM that can be self-assembled by using CH/N hydrogen bonds between pyridines in the solid state.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料、デバイス

キーワード：有機 EL デバイス、リン光材料、電子輸送材料、フェニルピリジン誘導体、三重項励起状態、分子間相互作用、水素結合、分子配向

1. 研究開始当初の背景

高性能有機 EL デバイスは、低炭素社会実現のための次世代照明用光源として期待されている。しかしながら、現在製品化されている照明用有機 EL デバイスは白熱灯の効率を上回ってはいるが、蛍光灯を超えるレベルには達していない。次世代光源として有機 EL 素子を広く普及させるためには、蛍光灯を上回る高性能化が最重要課題の一つである。この問題を解決するために、従来の有機 EL デバイス材料に比べて4倍もの高性能化が可能であるリン光有機 EL デバイス材料が注目を集めている。しかしながら、リン光有機 EL 素子材料の発光原理は、従来の有機 EL デバイス材料とは異なるため素子の高性能化には全く異なる機能を有する材料開発が必要である。

2. 研究の目的

これまでの材料開発の過程では、知らず知らずの間に分子配向を実現していた。それに対して、本研究では下記の3,5-ジピリジルフェニル部位を持つ電子輸送材料に着目し、積極的に材料へ分子配向機能を付与することを試みる。

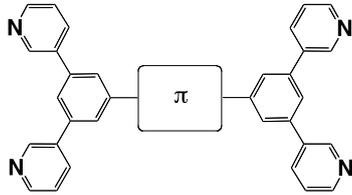


図 1. 電子輸送材料の基本構造

高性能デバイスを実現するリン光有機 EL 用材料に必要な機能を損なうことなく、非晶質薄膜と分子間水素結合能の保有を両立する材料を開発し、その分子構造と発現機能の関係が多角的、系統的に検証する。非晶質膜と分子配向を両立する材料群を創出すると同時に機能発現に必要な分子設計指針を導出することを目的とする

3. 研究の方法

系統的に中心骨格を変化させた電子輸送材料を合成、熱および光・電子特性、キャリア移動度、電子オンリーデバイス特性を比較検討する。これらの結果と量子化学計算による HOMO/LUMO 準位、三重項エネルギー計算を組合せ、分子間水素結合能を保有しつつ非晶質膜を維持する分子設計指針と機能発現に必要な分子構造を見出す。分子間水素結合の実現には、申請者が見出した3,5-ジピリジルフェニル部位を組み込む(図 2)。単一の解析からは決して得ることの出来ない、置換基と非晶質性の関係、材料の構造とデバイス特性との関係など、真

に有用な分子設計を導出し、最終的に高性能有機 EL デバイスの実現を目指す。

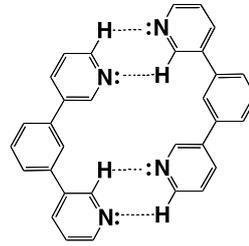


図 2. ピリジンの弱い CH/N 水素結合

4. 研究成果

初年度は、ビフェニルを中心骨格としたピリジンの置換位置の異なる一連の電子輸送材料 BPyPPB の合成とそれらの特性評価を行った(図 3)。光学特性、熱物性、青色リン光デバイスの評価を行った。その結果、材料の化学構造と物性、デバイスにおけるキャリア輸送・注入特性の相関関係を見出した。

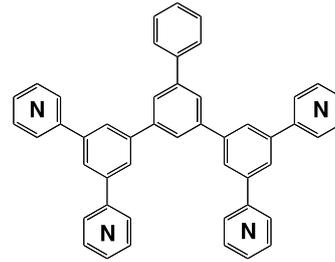


図 3. BPyPPB の化学構造

すなわち、ピリジンの窒素位置が 2=>3=>4 となるにつれて、熱特性が向上するだけでなく、イオン化ポテンシャルが深くなり、電子注入性が増大することが明らかとなった。また、4-ピリジン誘導体が電子輸送性にも優れることが明らかになった。青色リン光素子は最大で 100cd/m² で 35 lm/W の電力効率を示した。合成した窒素の置換位置が異なる材料を十分時間をかけて繰り返し昇華精製したところ、ピリジンの窒素位置が 4 位、3 位の誘導体の単結晶を得ることができた。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、ピリジンの弱い水素結合に基づく分子間 CH-N 水素結合の存在を明らかにすることに成功した。また、申請者が過去に開発した材料の単結晶 X 線結晶構造解析にも成功し、同様に CH/N の弱い分子間水素結合の存在を明らかにすることができた(図 4)。申請者は、弱い CH/N 分子間水素結合に基づく有機固体薄膜中での分子配向制御を提唱しているが、これはその直接証拠となる結果である。

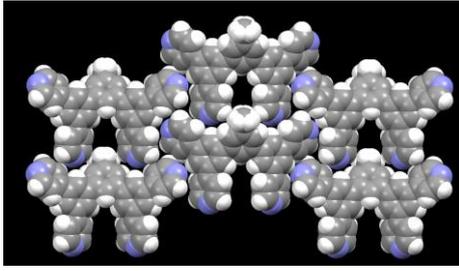


図 4. BPyPMB の単結晶 X 線解析の結果

2年目は、電子輸送材料の新たな普遍的設計指針を確立することに集中した。まず、ジベンゾフランを中心骨格とした材料 BPyDBF を開発 (図 5)、一連の評価を行った結果、ピリジンの窒素位置が 2=>3=>4 となるにつれて、熱特性が向上するだけでなく、イオン化ポテンシャルが深くなり、電子注入性が増大した。

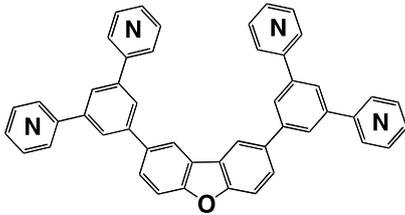


図 5. BPyDBF の化学構造

一方、電子オンリーデバイスを作製し、評価したところ、従来材料と異なり、移動度は 3 位のピリジン誘導体が最も高い結果となった。単結晶 X 線結晶解析を行った結果、窒素配置によりパッキングが大きく異なることが明らかとなった (図 6)。すなわち、4 位のピリジンをもつ B4PyDBF はジグザグ構造、3 位の B3PyDBF ではジベンゾフラン部位の秩序だった π スタッキングが見られた。

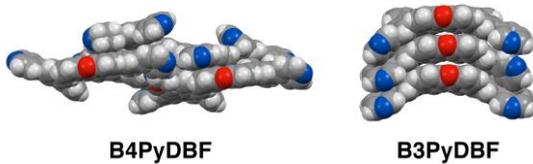


図 6. BPyDBF の単結晶 X 線構造解析の結果

高性能な電子輸送材料を開発するために、これまで得られた単結晶構造を詳細に解析し、典型的な水素結合のパターンを抽出 (図 7)、新たな電子輸送材料 BcPyPB を設計・合成した (図 8)。ターフェニルを中心骨格に、末端に 3-ピリジンと 4-ピリジンを組み込んだ。3-ピリジンの分子間水素結合によ

り横方向への配列を、4-ピリジンにより縦方向の配列を行い、グラフェン状の 2 次元シート構造の構築を狙った。基板垂直方向への配列は、 π - π スタックを利用、3 次元的な自己組織化を狙った。電子オンリー素子 [ITO/ETL(130nm)/LiF (1nm)/Al] から電子移動度を算出したところ BcPyPB は既存材料 B3PyPB の約 10 倍の高移動度を示した (図 9)。多入射角分光エリプソメトリーによる分子配向の検証の結果、BcPyPB は高い配向性を示した (図 10)。

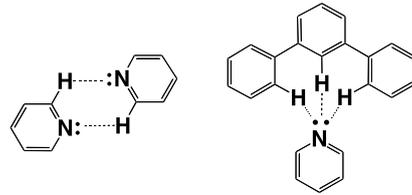


図 7. 典型的な CH/N 水素結合のパターン

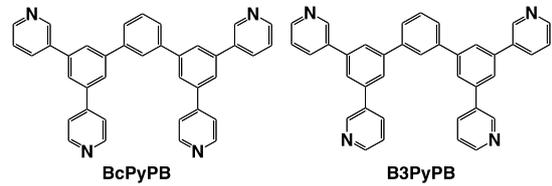


図 8. BcPyPB と B3PyPB の化学構造

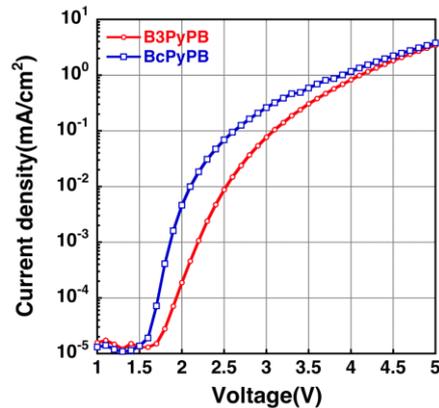


図 9. BcPyPB の電子オンリーデバイス

以上の結果から、これまでの知見を元に設計した新たな電子輸送材料 BcPyPB は、従来材料よりも高い電子輸送・移動特性を有することが明らかになった。今後のデバイス構造の最適化により、従来材料を凌駕する高性能デバイスの実現が期待される。

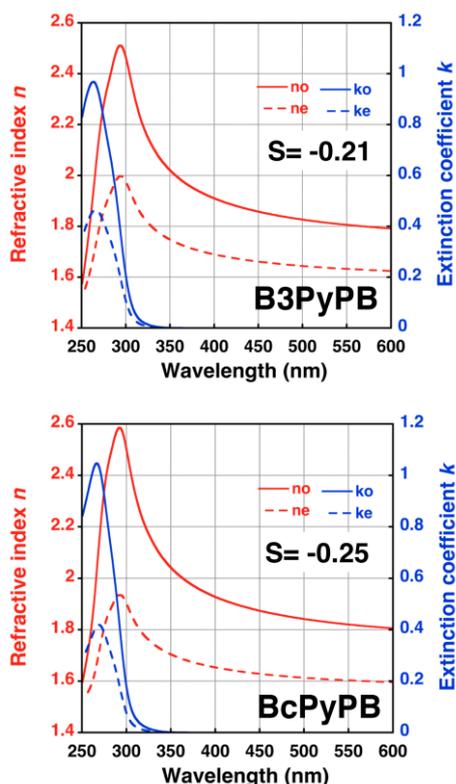


図 10. BcPyPB と B3PyPB の分子配向

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 16 件)

- (1) H. Sasabe, J. Kido, "Development of High-Performance OLED for General Lighting", *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1699–1707.
- (2) H. Sasabe, Y. Seino, M. Kimura, J. Kido, "A m-Terphenyl-modified Sulfone Derivative as a Host Material for High-Efficiency Blue and Green Phosphorescent OLEDs", *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1404–1406.
- (3) H. Sasabe, N. Toyota, H. Nakanishi, T. Ishizaka, Y.-J. Pu, J. Kido, "3,3'-Bicarbazole-based Host Materials for High-Efficiency Blue Phosphorescent OLEDs with Extremely Low Driving Voltage", *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3212–3217.
- (4) H. Sasabe, K. Minamoto, Y.-J. Pu, M. Hirasawa, J. Kido, "Ultra High-Efficiency Multi-Photon Emission Blue Phosphorescent OLEDs with External Quantum Efficiency Exceeding 40%", *Org. Electr.* **2012**, *13*, 2615–2619.
- (5) H. Sasabe, D. Tanaka, D. Yokoyama, T. Chiba, Y.-J. Pu, K. Nakayama, M. Yokoyama, J. Kido, "Influence of Substituted Pyridine Rings on Physical Properties and Electron Mobilities of 2-Methylpyrimidine Skeleton-based Electron-Transporters", *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 336–342.

〔学会発表〕(計46件)

- (1) H. Sasabe, K. Minamoto, Y.-J. Pu, M. Hirasawa, J. Kido, Extremely High-Efficiency Multi-Photon Emission Blue Phosphorescent OLEDs with External Quantum Efficiency Exceeding 40%; *SPIE Optics and Photonics*, Paper 8476-1, San Diego, California, USA, August 12th 2012.
- (2) H. Sasabe, M. Ishiba, K. Minamoto, H. Katagiri, Y.-J. Pu, J. Kido, 3,5-Dipyridylphenyl-modified Multifunctional Electron-transporters for Blue Phosphorescent OLEDs: Influence of Nitrogen Position on Physical Properties and OLED Performances; Materials Research Society Spring 2012 Meeting; San-Francisco, April 10, 2012; Materials Research Society: Warrendale, PA, 2012; K1.3.
- (3) 笹部久宏、ピリジン含有電子輸送材料を用いた 高効率リン光有機EL素子の開発、独立行政法人 日本学術振興会 光電相互変換第125委員会「EL分科会第40回記念研究会」、東京、金沢工業大学大学院虎ノ門キャンパス、2012年、2月17日
- (4) 笹部久宏、高性能有機ELデバイスを実現するピリジン含有電子輸送材料の開発、有機エレクトロニクス研究会、東京、化学会館、2011年、12月16日

〔図書〕(計 4 件)

- (1) 笹部久宏、城戸淳二、次世代光源としての高性能有機 EL デバイスの現状と今後の課題、応用物理、2013年6月号 pp. 475-479.
- (2) 笹部久宏、城戸淳二、"照明用白色有機EL デバイスの開発動向"、高分子、2013年4月号 pp. 173-175.
- (3) H. Sasabe and J. Kido, "Electron Transport Material", in *Fundamentals of High-Efficiency OLEDs: Basic Science to Manufacturing of Organic Light-Emitting Diodes*, Edited by D. J. Gaspar and E. Polikarpov, Taylor & Francis Books, Inc, Chapter 9 (in press).
- (4) 笹部久宏、城戸淳二、"高性能有機 EL デバイスのための電子輸送材料の設計・合成事例と物性評価"、ISBN 978-4-905545-64-4, 情報機構、(2012).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 3 件)

名称：3,5-ジピリジルフェニル誘導体、それよりなる電子輸送材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子
 発明者：笹部久宏、石葉雅俊、城戸淳二
 権利者：国立大学法人山形大学
 種類：特許
 番号：特願 2013-029048
 出願年月日：2013年2月18日
 国内外の別：国内

名称：ジフェニルスルホン誘導体、それよりなるホスト材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子
発明者：**笹部久宏**、清野雄基、城戸淳二
権利者：国立大学法人山形大学
種類：特許
番号：特願 2012-089999
出願年月日：2012 年 4 月 11 日
国内外の別：国内

名称：有機エレクトロルミネッセンス素子
発明者：**笹部久宏**、源千博、城戸淳二
権利者：国立大学法人山形大学
種類：特許
番号：特願 2011-256897、
出願年月日：2011 年 11 月 25 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笹部 久宏 (SASABE HISAHIRO)
山形大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：10570731