

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2024 年 5 月 20 日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 京都大学

職名 准教授

氏名 儘田 正史



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4 版 3 枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

次世代エレクトロニクスを実現する高効率有機近赤外発光デバイスの開発

(2)本研究の期間

(西暦) 2023年4月 ~ 2024年3月

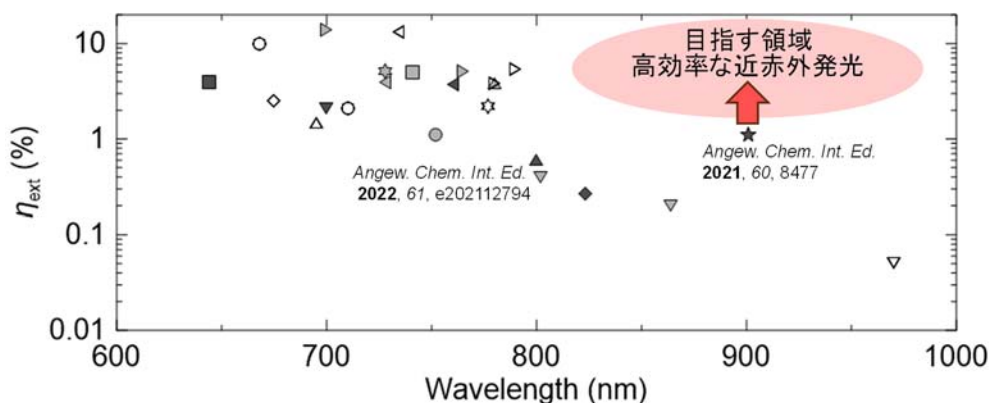
(3)本研究の目的

超情報化社会の現代における電子情報機器の普及に伴い、電子デバイスの革新的技術の開発が低炭素社会の実現に向けて益々重要となっている。有機化合物を用いた有機エレクトロニクスデバイスは、従来のエレクトロニクスを大きく発展させ、高付加価値デバイスの実現や省エネルギー化につながると期待される。特に、有機エレクトロニクスの代表例である有機 EL は、ディスプレイ光源としてすでに実用化され、近年では iPhone や大型テレビにも採用されている。そのため、有機 EL の効率向上が、世界的なエネルギー消費を低減することにも貢献する。このようなことから、有機 EL の研究は学術的・産業的・社会的に大きな価値をもつ。

有機 EL は、自発光のデバイスであり、有機発光材料により発光特性を容易に変えることが可能である。具体的には、ディスプレイ用途では、青・緑・赤に発光する材料を用いることで、フルカラーに対応することができる。有機 EL の現時点での主たる応用がディスプレイおよび照明であることから、可視発光材料の研究が活発的に行われている。一方で、近赤外領域で発光する材料を用いた場合、不可視な光源となることから医療分野や通信・センシングなどで実は産業的な需要が非常に高い。また、近赤外光は生体透過性が高いことから非侵襲性のバイオイメージングが可能であり、フレキシブル・ウェアラブルデバイス化が可能な有機 EL で開発する意義は大きく、将来のより快適な社会の実現に貢献する。しかしながら、近赤外発光の有機材料およびそれらを用いた有機 EL の開発に関しては、学術的な発展が著しく遅れており、社会実装に向けた取り組みもほぼ皆無である。

我々はこれまでに新規近赤外発光色素の創出や応用視点での近赤外有機 EL デバイスの開発を進め、世界最高レベルの発光性能を実現している。しかし未だ実用的なレベルには到達しておらず、近赤外発光材料の効率の低さが最大の課題となっている。そのため、新規材料創出とともに新たな光物理とデバイス物理の開拓が求められる。

本研究では、実用レベルの近赤外有機 EL を実現するために、新規分子デザインによって、従来の効率を大幅に上回る近赤外発光材料を創出することを目的とした。これは同時に、有機近赤外発光材料の効率を制限する要因であるエネルギーギャップ則を打ち破るための知見を導出することでもある。現時点ではそのような分子設計指針は体系化されておらず、その学術研究は未開拓な領域にある。そのため、本研究で得られる様々な知見は、有機光化学分野の学理を深化させることにも貢献する。さらに、周辺材料最適化を含めたデバイス化を進め、不可視光センシングの実証も目指した。



(4) 本研究の概要

本研究は、材料創製・物性の理論的検証・デバイス実証からなり、近赤外領域でこれまでよりも高い発光効率を示す材料の創出、エネルギーギャップ則の検証と分子構造との相関の解明、高効率有機 EL デバイスの実現を目指した。そのために、下記の計画で実験を進めた。

①新規材料を設計・合成する。精製・単離に成功した材料は、②光学特性など化合物の物性を測定し、励起状態について詳細な検討を行う。有望な物性を示した材料は、③有機 EL デバイスを作製し、素子特性を評価する。さらに、④近赤外有機 EL を用いたセンサ応用などに展開する。

本研究期間内では、③までで、有望な成果が得られ、論文発表を行った。今後、④などの応用に展開できると期待される。また、②の光学物性において有望な結果を示す材料も見出しており、今後、追合成やプロセス性の向上を目指した分子修飾などを行うことで、有機 EL デバイスの作製などへ展開する。

① 高効率近赤外発光を示す新規材料の分子設計と合成

・電子供与性および電子求引性置換基の非局在化により低エネルギーギャップを示す剛直な多環芳香族の新規化合物 PA を設計し、合成の検討を行った。

・非放射失活を抑制するために、BBT 主骨格に剛直なドナー構造を連結させた化合物 BBT-0 を設計し、合成を行った。

・非放射失活を抑制するために、BBT-TPA を重水素置換した化合物 BBT-TPA-d28 を設計し、合成を行った。

② 物性測定

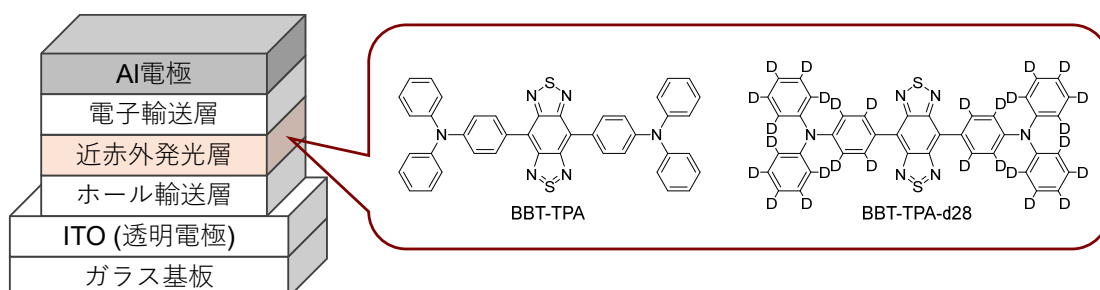
合成に成功した発光材料 BBT-0 や BBT-TPA-d28 は、希薄溶液で UV-Vis 吸収スペクトル、発光スペクトル、発光量子収率、蛍光寿命などの光学物性を測定した。また、塗布法および蒸着法を用いて、発光材料を適切なホスト材料にドープした薄膜を作製し、同様の光学測定を行った。

BBT-TPA-d28 は重水素置換の C-H/C-D 伸縮の影響を確認するために赤外分光測定なども行った。

このような物性解析により、高効率近赤外発光材料を創出するための分子設計指針を導出することを試みた。

③ デバイス作製

BBT-TPA-d28 は有機 EL デバイスを作製した。比較化合物の BBT-TPA の報告を基にした素子構造で検討を行った。電流励起で生成する三重項励起子は、近赤外発光用に開発した熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料を用いることで発光として取り出すことができ、励起子は 100% 利用可能であった。その結果、重水素置換による明確なデバイス効率の向上を実現した。



④ センサ応用

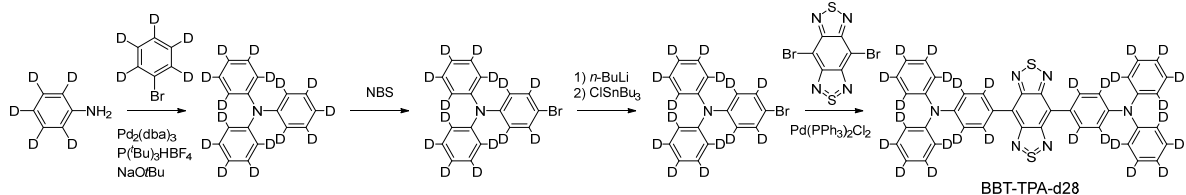
発光材料の効率向上によって、デバイス特性を大幅に向上することに成功したため、センサ応用でもよい性能を示すことが期待でき、今後の検討課題である。

(5) 本研究の内容及び成果

多環芳香族化合物 PA の合成ルートは、ある基質に対して通常あまり用いられない反応を適用するため難易度が高いと考えていたが、MALDI-TOF-MS において目的化合物の生成が示唆された。しかしながら、多環芳香族化合物でたびたび問題になるように、溶解性が非常に低く、適切な精製法を見出すことができなかった。そこで、置換基を入れ分子間相互作用を阻害する分子を設計した。しかしながら、置換基の立体障害により、反応が進行しないという問題が生じた。そこで、置換基の位置を制御した誘導体を設計し、合成を進めている。

BBT-0 は合成に成功したが、溶解性が低いという問題があった。しかしながら、昇華精製により単離することに成功した。合成のスケールアップを進めており、将来的には、真空蒸着での薄膜作製による光学物性評価やデバイス作製が可能と考えられる。溶解性の低さから、例えばクロロホルムやトルエンのような一般的な溶媒では、光学物性を測定することが難しかった。しかし、様々な溶媒を網羅的に検討したところ、特異的に溶解する溶媒を見出し、光学物性を測定することに成功した。その結果、BBT-0 は 800 nm で 25% という非常に高い発光効率を示すことが明らかとなった。発光寿命は 5 ns であった。

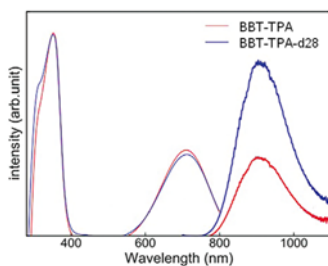
BBT-TPA-d28 は以下の方法で合成した。高純度に重水素化されたアニリンやプロモベンゼンを用いることで、最終化合物も高い純度で得た。スズ化したトリフェニルアミン (TPA)-d14 とジブロモ BBT を Stille カップリングさせることで合成した。目的物はカラムクロマトグラフィーおよび昇華で精製し、緑色の固体を得た。



発光層における重水素の影響をより詳細に検討するため、ホスト材料 mCP の重水素化体も合成した。市販の 1,3-ジクロロベンゼンとカルバゾールの重水素化体を Buchwald カップリングさせ重水素化 mCP-d20 を得た。原料の不純物に由来した一部水素である不純物も NMR でごくわずかに確認されたが、重水素化の効果は十分に検証できるためそのまま用いた。

赤外吸収スペクトルにおいて、BBT-TPA および mCP は 3200 cm^{-1} に C-H 伸縮が見られたが、BBT-TPA-d28 および mCP-d20 では、これが消失し、代わりに 2300 cm^{-1} に C-D 伸縮が見られた。

溶液中での BBT-TPA の吸収については、重水素の有無で明確な差はみられないが、発光強度は増加した。実際、量子収率は重水素化により 4% から 7% に向上した。また、BBT-TPA を 1 wt% とした mCP へのドーピング膜では、発光材料およびホストそれぞれの重水素化により量子収率の増加が見られ、15% の高い値を達成した。発光寿命測定も行い、放射速度定数 k_r と非放射速度定数 k_{nr} を算出した。



化合物	量子収率(%)	k_r (s^{-1})	k_{nr} (s^{-1})
BBT-TPA:mCP	5 ± 2	2.5×10^7	5.0×10^8
BBT-TPA-d28:mCP	8 ± 2	2.3×10^7	2.7×10^8
BBT-TPA:mCP-d20	6 ± 2	2.4×10^7	3.8×10^8
BBT-TPA-d28:mCP-d20	15 ± 2	3.2×10^7	2.1×10^8

TADF 材料である TPA-PZTCN を添加した薄膜を用いて有機 EL デバイスを作製し特性を評価した。その結果、外部量子効率 EQE は、重水素化によって 1.4% から 2.3% に向上し、放射照度は 10 V で、 2.8 W m^{-2} の高い値を実現した。

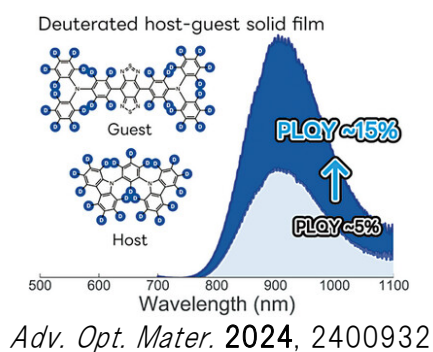
(6) 本研究の考察

BBT-0 の 800 nm で 25% という量子収率は、文献値と比べても良好な値と言える。700–800 nm では 50% 以上の高い量子収率を示す材料も報告されているが、エネルギーギャップ則により一般的に 800 nm 以上で量子収率は大幅に低下する。比較的高い値が報告されている場合でも、相対量子収率で見積もっていることで測定精度に疑義が残るものも多い。BBT-0 が優れた発光効率を示した理由を考察するために、量子収率と発光寿命から k_r と k_{nr} を見積もった。その値は、それぞれ $5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であり、文献で報告されている発光材料と比較すると、この波長領域においては非放射失活が比較的小さいことが分かった。このように、高い発光効率を非放射失活の抑制によって実現できたことから、分子設計戦略の妥当性が検証できたと考えられる。一方で、さらなる量子収率の向上には、放射速度の向上も必要であり、電子間距離の調節など、さらなる分子修飾を進める。また、さらなる長波長化のために、同じ設計指針に基づいた誘導体も合成している。複数の材料の波長 vs 非放射失活速度をプロットし、他の材料系と比較することで、より詳しい知見が導出できると考えている。

BBT-TPA-d28 の分子設計は、非放射な内部転換を促進する C-H 伸縮振動を抑えることにある。実際に、C-H 結合を C-F 結合とすることで、近赤外での発光効率を向上させた研究なども報告されている。BBT-TPA は、BBT 骨格に水素原子をもたず、ドナーアクセプタドナーの剛直構造で優れた発光特性を示すが、TPA の水素をフッ素に置換した場合は、フッ素の強い電子求引性によりドナー性が低下し発光特性を低下させると考えられた。一方、重水素置換では、ドナーアクセプタ相互作用などに影響を与えずに、C-D 伸縮のより小さなフランクコンドン因子によって内部転換を抑えることが期待できた。赤外吸収スペクトルでは、重水素化体で明確な振動周波数の低下が見られた。このような効果が発光効率の向上につながったと考えられる。

溶液では、BBT-TPA よりも BBT-TPA-d28 が 2 倍近く高い量子収率を示したことは、発光材料の振動準位制御の結果である。また、トルエンを重水素化トルエン d8 とすることで量子収率が向上したことから、周辺マトリックスによる失活の促進も生じていることが示唆されている。そのため、ホスト材料を重水素化することで量子収率が向上したことは妥当であり、今後の素子開発でも重要な知見である。

近年、近赤外領域に限らず、有機 EL 材料を重水素化することで素子特性が向上することも報告されている。重水素化によって分子間相互作用が変化し、電荷輸送性が向上した例などがある。BBT-TPA-d28 と mCP-d20 の場合でも、重水素化が電荷輸送性に影響を及ぼしていることが示唆されたが、キャリアバランスの改善で素子特性が向上したとは結論づけられなかった。理論的な外部量子効率を考慮すると、デバイスの外部量子効率の向上は、量子収率の向上の結果であると考えられる。



本研究では、いくつかの分子設計戦略に基づく材料開発を行い、一部の化合物は発光物性の評価までを行い、優れた性能を明らかにした。非放射失活の抑制という当初の目的を実現できており、今後、近赤外発光材料を開発する上でも有用となる知見を得た。また、TADF 材料を用いた有機 EL は、レアメタルフリーでありながら高効率を示し、今後、実用に向けても重要な成果が得られたと考えられる。

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

九州大学大学院工学研究院 准教授 中野谷一

(8)本研究の成果の公表先

学術論文

Efficient Near-Infrared Fluorescence in Deuterated Host-Guest System for Near-Infrared Organic Light-Emitting Diodes

Qun Yu, Yuika Tamura, Hajime Nakanotani, Masashi Mamada, Chihaya Adachi

Adv. Opt. Mater. **2024**, 2400932

DOI: doi/10.1002/adom.202400932

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。