

1. 研究の目的

有機金属化合物は、金属-炭素結合を有する錯体化合物であり、有機合成や触媒反応を担う鍵物質として広く研究されてきた。しかし、これらの化合物は反応活性で不安定なものが多く、一般に電子・光機能材料として有機デバイスへの応用は不向きと考えられてきた。近年、いくつかの安定なイリジウム錯体や白金錯体が室温で高効率なリン光発光を示し、有機EL発光材料として有用であることが報告されてきたが、未だ化合物の種類は少なく、有機電子デバイスにおける有機金属化合物の機能材料としてのポテンシャル探索は未開拓の研究分野である。我々は、イリジウム・白金のみならず、配位飽和な金属や半金属を基軸とした有機金属化合物は適切な分子設計により、安定かつ高効率な発光・電荷輸送材料として機能すると考えた。本研究ではその端緒を開拓すべく、ケイ素やゲルマニウムなどのヘテロ典型元素を π 共役系に組み込んだ新規有機半導体分子を設計・合成し（図1）、その

電子・光物性を明らかにすることを目的とした。さらに、本材料を発光材料に用いた高効率有機発光ダイオード（有機EL）の開発も行った。架橋ヘテロ元素と π 共役骨格とのインタープレイにより、特異的な発光・電子機能の発現が期待できる。

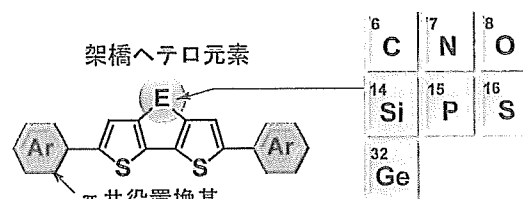


図1. 発光性ヘテロ元素架橋有機半導体の分子設計

2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

目的化合物は、図2に示す合成スキームに従って合成した。新規化合物の同定は、NMR、MS、元素分析により行い、単結晶X線構造解析により、その構造を決定した。

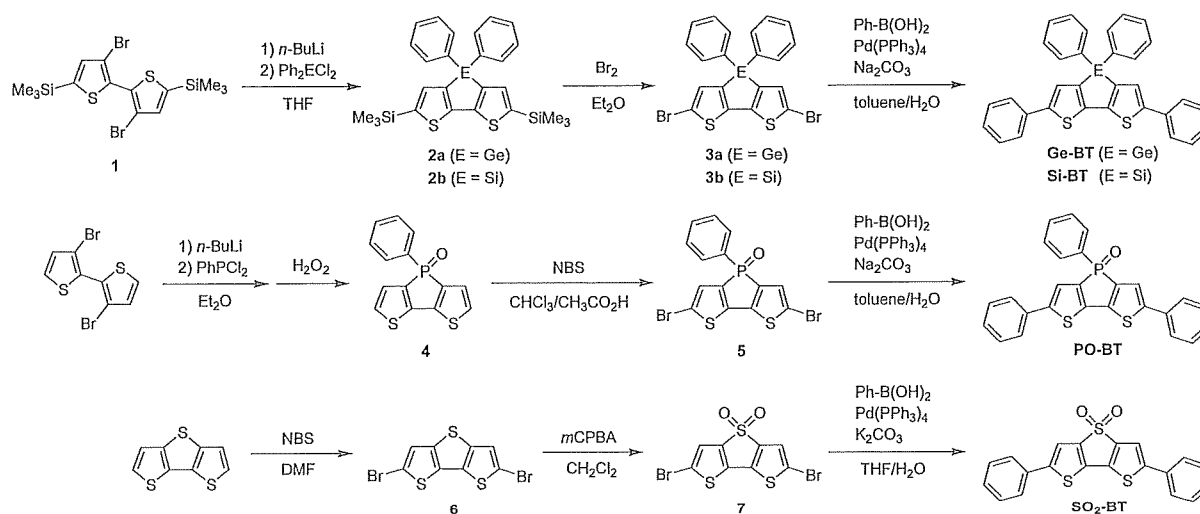


図2. 発光性ヘテロ元素架橋有機半導体の合成スキーム

得られた4種類の発光性有機半導体（Ge-BT, Si-BT, PO-BT, SO₂-BT）の光物理的性質を紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命測定などにより詳細に調べた。その結果を表1に纏めた。溶液状態およびTBADN中の3-wt%ドープ薄膜のいずれにおいても、高い発光量子収率（ ϕ_{PL} ）を示すことがわかる。ヘテロ元素を架橋部位として導入することで、非架橋類縁体BTと比較して著しく発光量子収率が向上することがわかる。特に、SO₂-BTの発光特性は顕著で、ドープ膜中では94%の量子収率を示した。また、発光波長（ λ_{em} ）については、ドープ膜中で466~531 nmに観測されており、架橋元素の種類によって、青色~緑色の発光が得られた。いずれの発光も寿命は1~6 nsと短く、蛍光が観測されていることがわかる。

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です。)

表 1. 発光性ヘテロ元素架橋有機半導体の光物性

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ジクロロメタン溶液			3-wt% ドープ膜 (TBADN)	
			λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ_{PL} (%)	λ_{em} (nm)	Φ_{PL} (%)
Ge-BT	-5.60	-3.00	401	483	50	466	70
Si-BT	-5.59	-3.04	408	493	81	479	86
PO-BT	-5.44	-2.96	419	529	75	531	90
SO ₂ -BT	-5.82	-3.58	414	509	90	519	94
BT	-	-	370	455	13	440	18

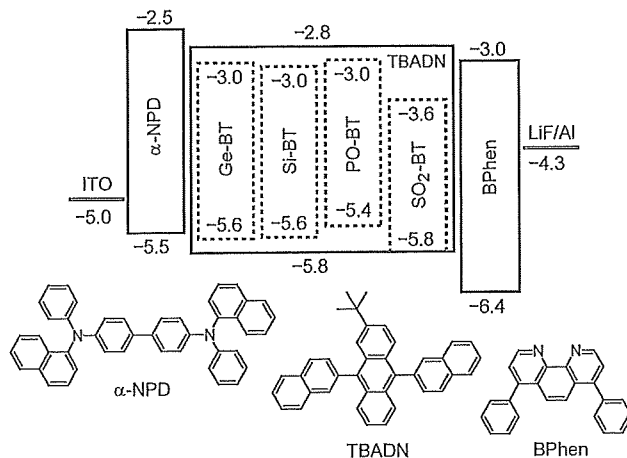


図 3. ヘテロ元素架橋有機半導体の分子設計

発光性ヘテロ元素架橋有機半導体を発光材料に用いた有機 EL 素子を作製した(図 3)。正孔輸送層には α -NPD を、電子輸送・正孔ブロック層に BPhen を用いた。図 3 のエネルギーダイアグラムに示す通り、ホストに TBADN を用いることで、いずれの発光材料においても発光層ないでの十分な励起子の閉じ込めが可能であることがわかる。

図 4 に有機 EL 特性の比較を示した。明確な発光が観測される turn-on 電圧は 2.8~3.0 V と低く、また、最高輝度は全てのデバイスで 26000 cd/m² を超え(図 4 (b))、優れた電界発光特性を示すことが明らかとなった。特に、SO₂-BT を発光中心に用いたデバイスは、6% を超える外部量子効率を示した。さらに、実効的な輝度 10000 cd/m² においても約 6% の外部量子効率を保持することが確認され、高電流密度下においても、バランスのとれた正孔・電子注入および再結合が起こっていることが示された。図 4 の EL スペクトルおよび電界発光の写真からも分かるように架橋元素を変化させることで、ヘテロ元素架橋有機半導体由来の青色~緑色の効率的な EL 発光を観測することができた。

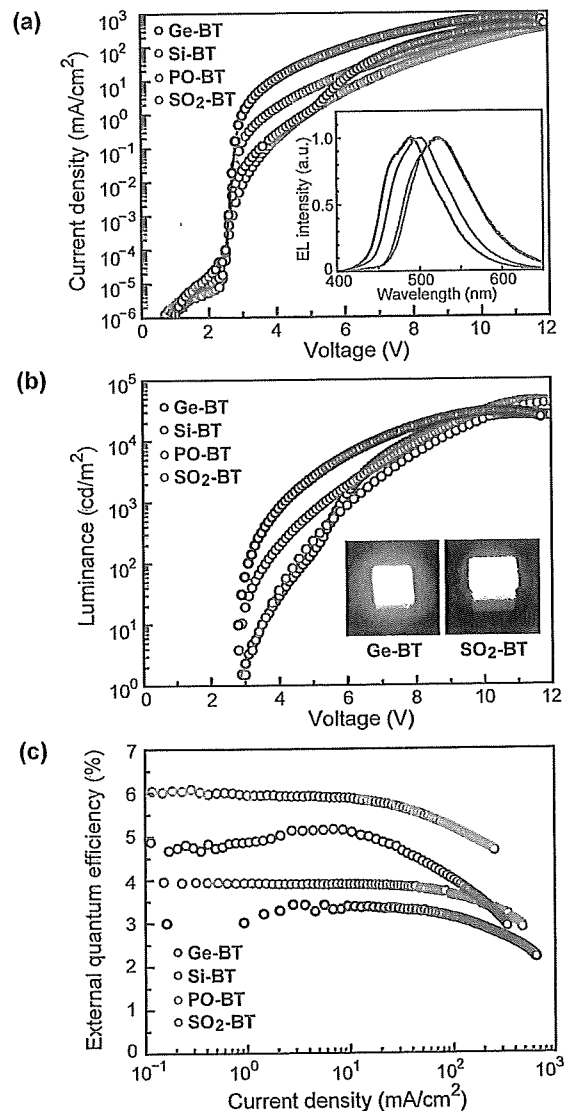


図 4. ヘテロ元素架橋有機半導体を発光材料に用いた有機 EL のデバイス特性

3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、ケイ素やゲルマニウムなどのヘテロ典型元素を π 共役系に組み込んだ新たな発光性有機本導体材料を開発した。光物理的特性の評価から、ヘテロ元素架橋により飛躍的に発光量子収率を向上できることを明らかにし、元素種により発光色（波長）もある程度チューニング可能であることを示した。本結果は、高効率発光材料の構築に向けた設計指針を示すものであり、金属元素（有機金属）の導入が有望であることを示唆している。

今後の課題としては、より多様なヘテロ元素の導入手法を合成化学的な観点から検討するとともに、分子両末端の芳香族置換基を変化させることにより、さらなる電子物性のチューニングを行っていく必要があると考えられる。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

1. 社会的価値

ユビキタス元素から高付加価値の発光材料を構築することは、次世代ディスプレイや一般照明への応用の観点から大きな社会的価値のある課題と考えられる。本研究では、多様なヘテロ元素を π 共役分子骨格に組み込み、それらの電子的インタープレイを活用することにより、大幅な発光特性の向上に繋がる一般的な材料構築手法を開拓した。新規に開発したヘテロ元素架橋有機半導体を有機ELの発光材料に用いることで、良好な電界発光特性を得ることに成功している。これらの材料は表示素子等への応用が今後可能になると考えられる。

2. 学術的価値

本研究では、 π 共役分子にケイ素やゲルマニウムなどのヘテロ元素を導入し、新しい発光性ヘテロ元素架橋有機半導体を構築した。これらの機能材料の効率的な合成法を示すとともに、ヘテロ元素架橋の電子物性に及ぼす効果を実験と理論の両面から詳細に検討を行った。これらの新規材料および方法論は、機能材料科学分野の学術的な発展に大きく寄与すると期待している。

3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いてください。未発表のものは公表予定を書いてください。)

国際学術論文発表：

Ryosuke Kondo, Takuma Yasuda*, Yu Seok Yang, Jun Yun Kim, and Chihaya Adachi*, "Highly Luminescent π -Conjugated Dithienometalloles: Synthesis, Photophysical Properties, and Application to Organic Light-Emitting Diodes", *Chemistry – A European Journal*, **18**, submitted (2012).

特許出願：

安達 千波矢・安田 琢磨・近藤 良介・Yu Seok Yang・Jun Yun Kim (九州大学), "有機発光素子ならびにそれに用いる発光材料および化合物", 特願 2012-052090 (2012年3月8日出願).

学会発表：

近藤 良介・安田 琢磨・Yu Seok Yang・Jun Yun Kim・安達 千波矢, "発光性ヘテロ元素架橋チオフェン類の合成と有機ELへの展開", 日本化学会第92春季年会, 慶応義塾大学 日吉キャンパス, 2012年3月.