

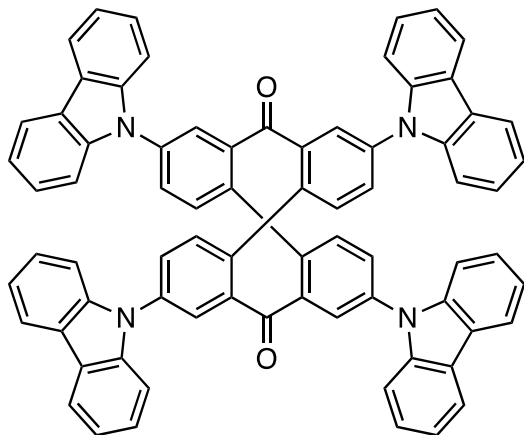


# 高効率円偏光発光を示す 第3世代有機EL材料

東海国立大学機構名古屋大学  
大学院工学研究科

講師 福井 識人

2023年12月8日

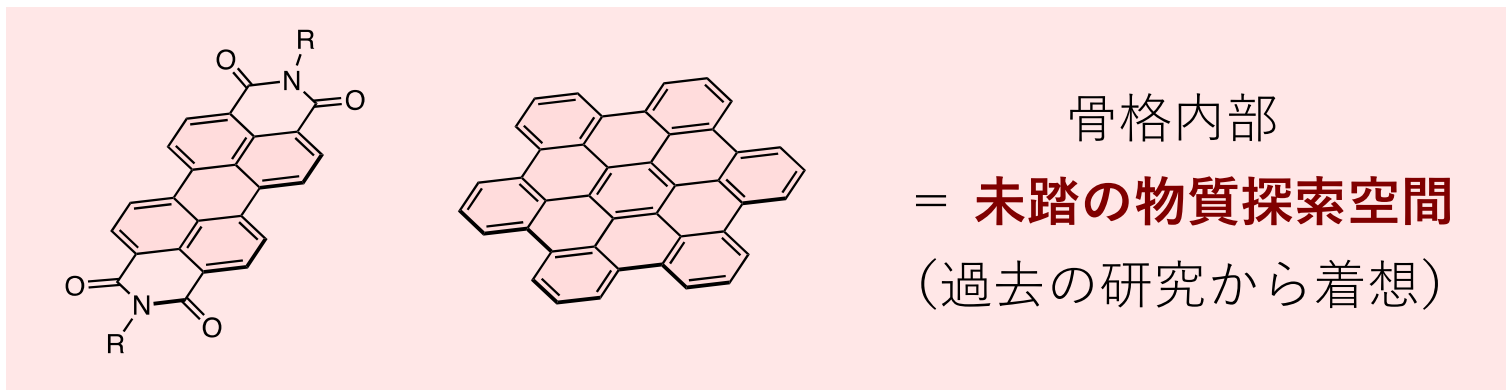


***m*-Cz-CBBC**

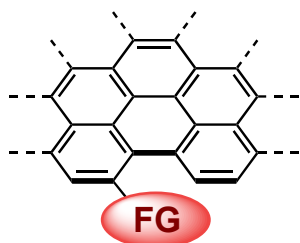
- 独自の 8 の字型分子
- 円偏光発光 (CPL) と熱活性化遅延蛍光 (TADF) を両立
- 簡便に合成可能
- TADF分子としては最高のg値 ( $|g_{\text{CPL}}| = 10.3 \times 10^{-3}$ , 溶液中)を達成
- ラセミ体が有機ELとして稼働することは確認済み

類縁体も含めて出願済み

# 発表者の研究概要

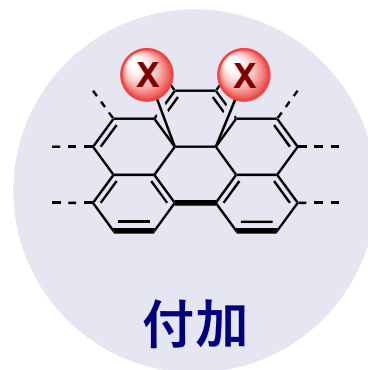


## 周辺修飾 (一般的)

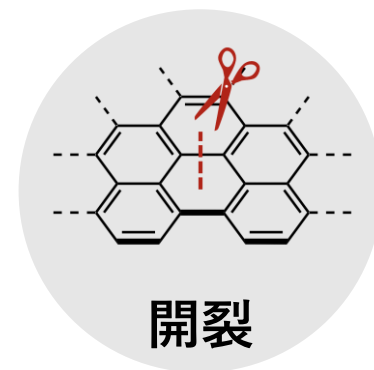


- 😊 分子変換法の開発
- 😊 構造物性相関の解明

## 内部の変換

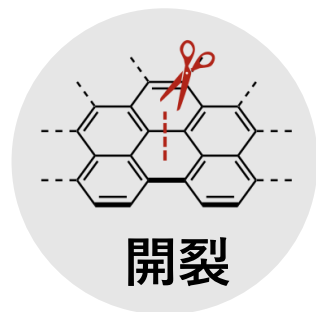


- 😞 分子変換法の開発
- 😞 構造物性相関の解明

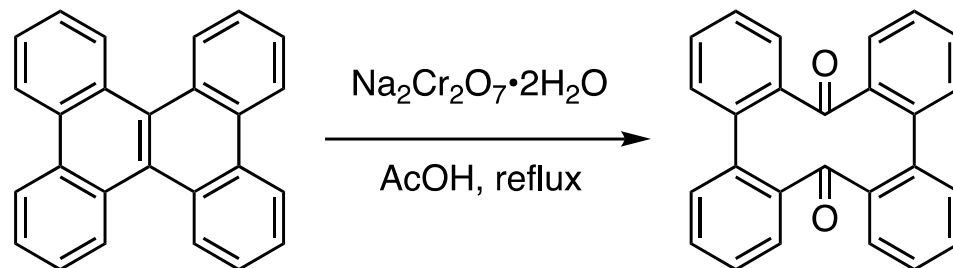


シンプルな視点に基づき、本質的に新しい分子を創る。

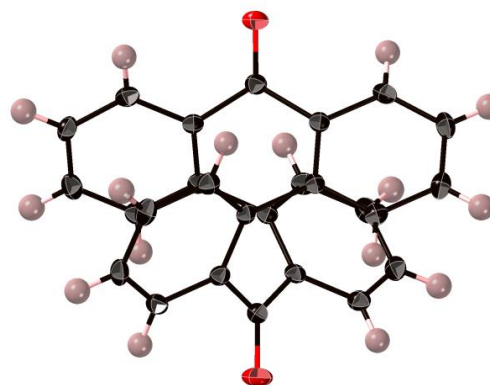
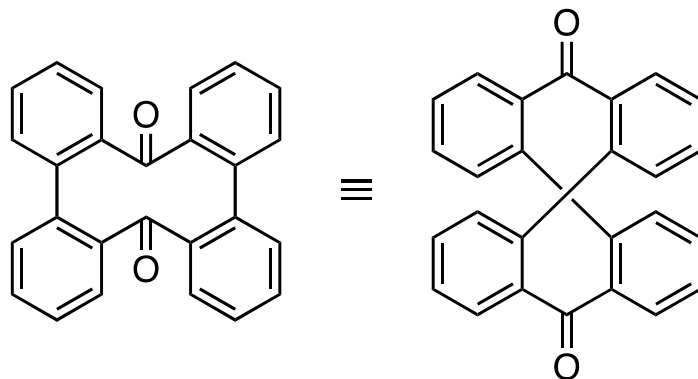
# 本研究に至る経緯



歴史は古いが、  
ほとんど注目されてこなかった。



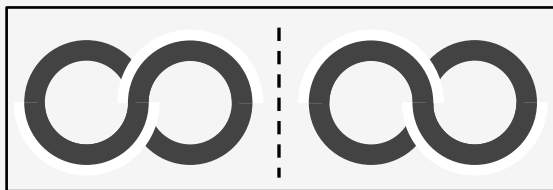
J. Suszko, R. Schilak, *Roczniki Chem.* **1934**, 14, 1216.



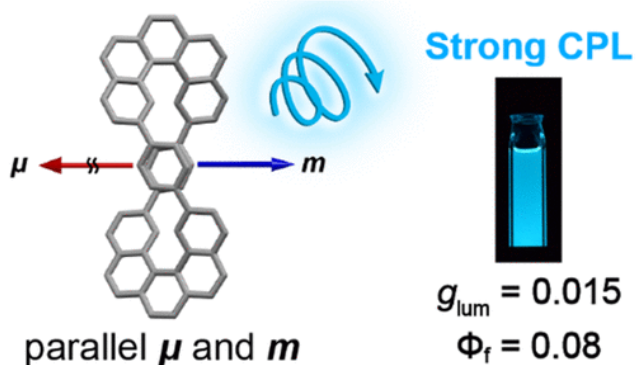
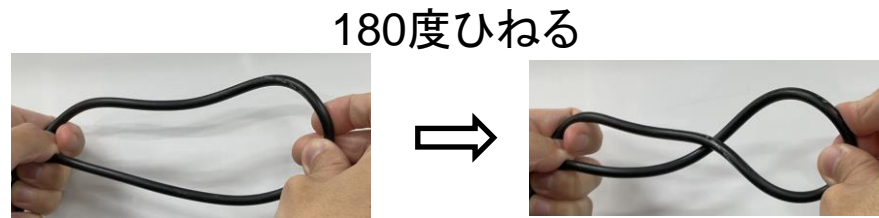
“The molecule contains no improper rotation axes and so **optically active**.”

T. S. Cameron, C. Chan, D. G. Morris, A. G. Shepherd, *Can. J. Chem.* **1980**, 58, 777.

## 8の字型分子の魅力と課題



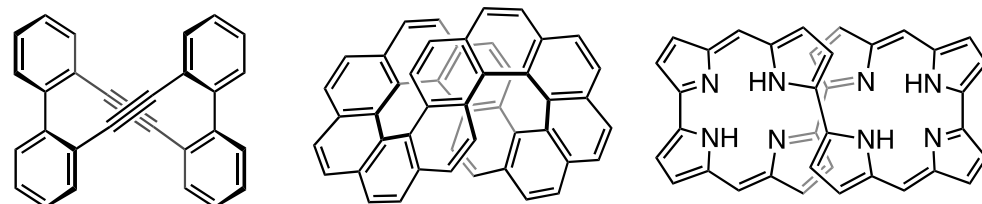
- キラル
- $D_2$ 対称性
- 効率的な円偏光発光 (CPL)



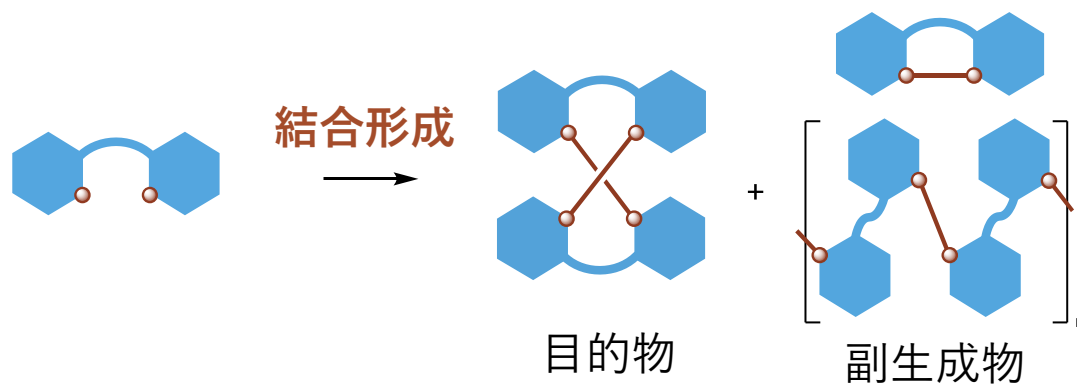
$$g = \frac{4|m||\mu|\cos\theta}{|m|^2 + (|\mu|\cos\theta)^2 + (|\mu|\sin\theta)^2}$$

$D_2$ 対称な構造は高効率なCPLに理想的

Hirose, T.; Matsuda, K. *et al.*,  
*Org. Lett.* **2022**, 22, 9276.



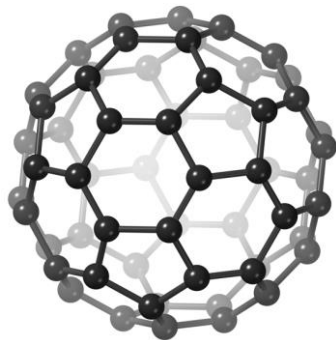
報告例はいくつもあるが、いずれも数十ミリグラムが関の山



ボトムアップ合成では創出が困難

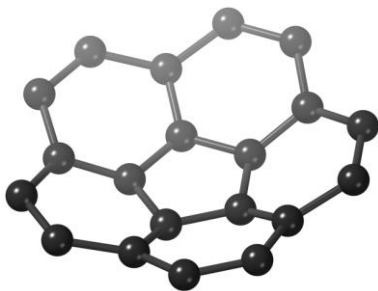
## 入手容易な非平面 $\pi$ 共役分子

球



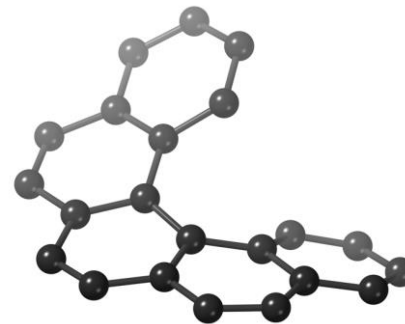
Fullerene

お椀



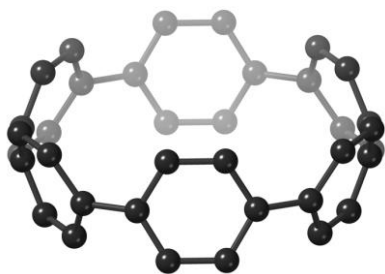
Corannulene

らせん

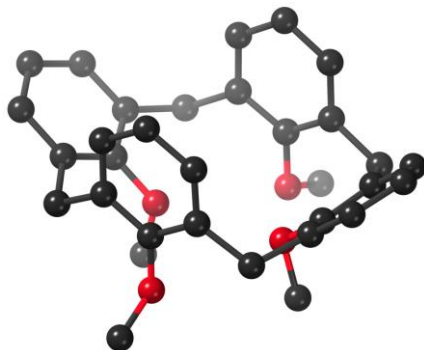


Helicene

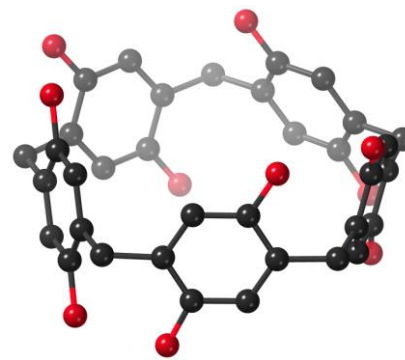
輪



CPP



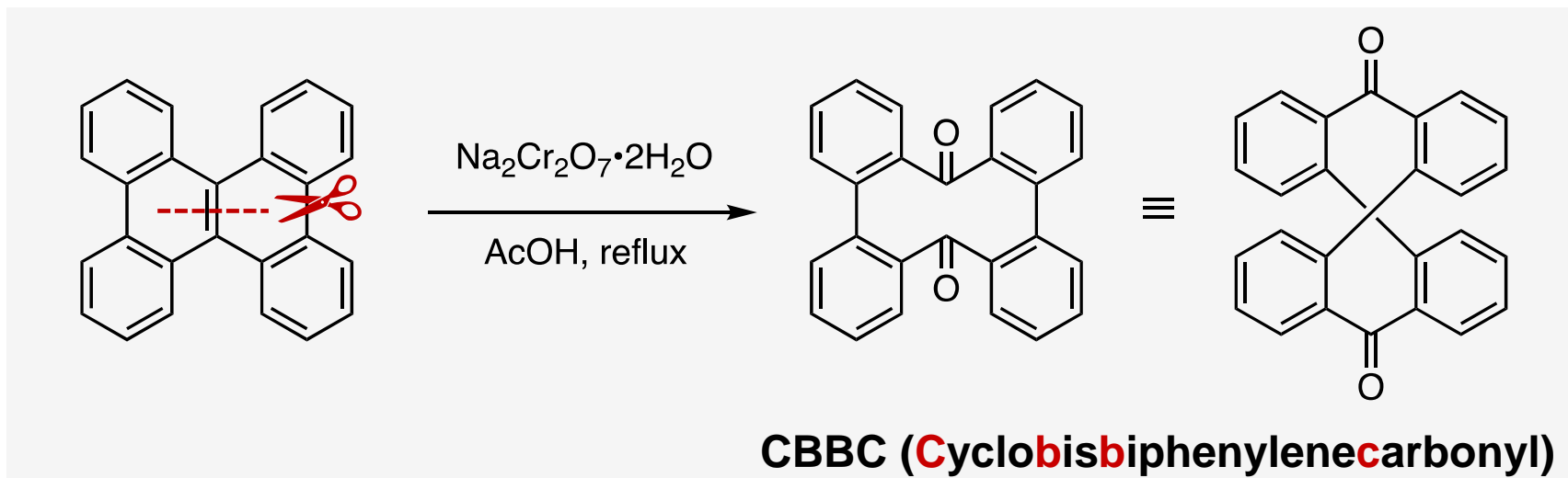
Calix[n]arene



Pillar[n]arene

- 構造を反映した特異な機能
- 多方面での応用

## 発表者の先行研究

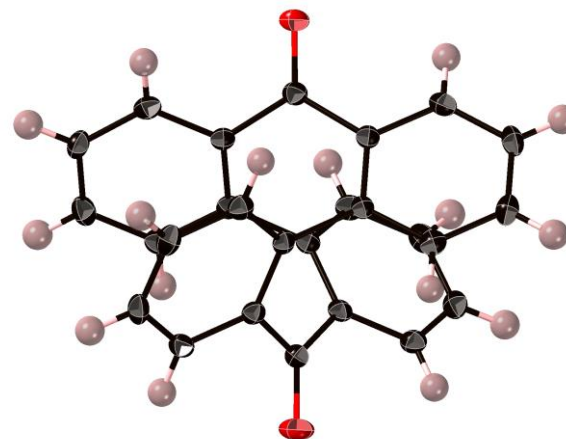


### 合成

- 最大**23 g**の大スケール化
- **4種類**の臭素化体を合成
- 最近では**不斉合成**も可能

### 物性

- キラリティーが**安定**
- 無置換体は**自然分晶**
- 高効率**CPL**

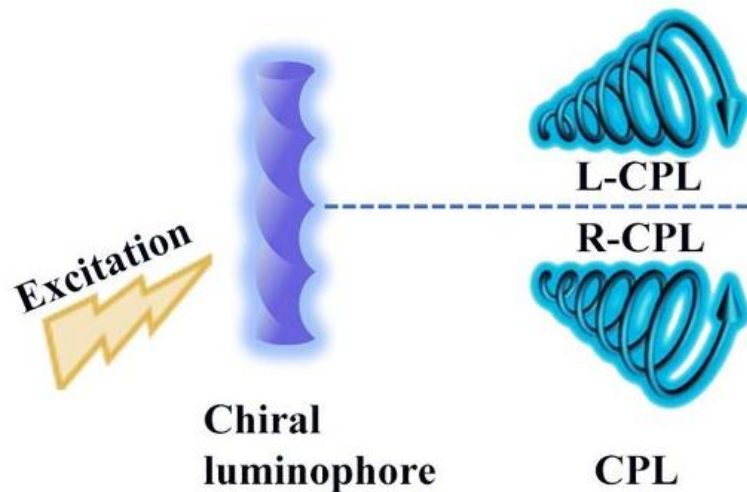


*ChemRxiv* **2023**, preprint.

(DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-f1djk)

➡ **モチベーション：入手容易性を活かした材料開発を行いたい**

## 円偏光発光 (Circularly Polarized Luminescence, CPL)

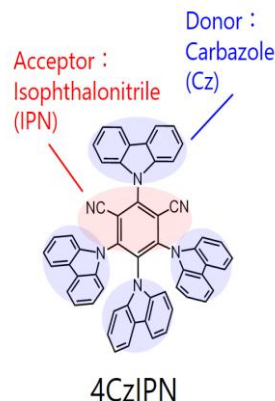
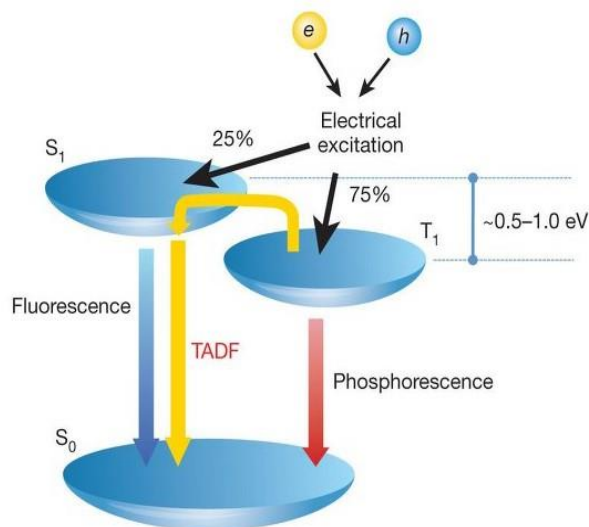


$$g_{\text{CPL}} = \frac{I_- - I_+}{\frac{1}{2}(I_- + I_+)} = \frac{4|\mu'| |m'| \cos \theta'_{\mu, m}}{|\mu'|^2 + |m'|^2}$$

- 通常の光は右巻きと左巻きの2つの円偏光の1 : 1の足し合わせ
- キラルな分子の一部は片方の円偏光を選択的に放出する
- 偏り具合はg値で評価される (最大値は2)
- 円偏光発光材料は3Dディスプレイやセキュリティプリント材料としての応用が期待される



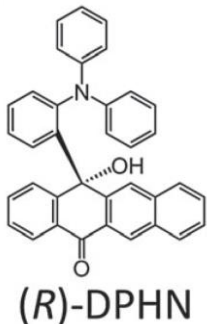
## 熱活性化遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)



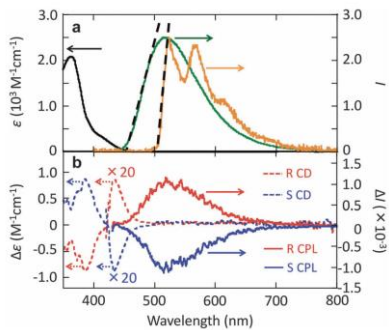
C. Adachi, *et al.*, *Nature* **2012**, 492, 234.

- 通常の有機分子では一重項励起状態は発光するが、三重項励起状態は発光しない。加えて、三重項励起状態が一重項励起状態に変化することはない。
- 電流励起で励起状態を作った場合、一重項励起状態と三重項励起状態は1:3の比率で発生する。
- したがって、通常の有機分子を有機ELの発光体として用いると、75%の電力は必ず損失する。
- TADFとは三重項励起状態が室温で一重項励起状態に変化する性質のこと。
- TADFを示す有機発光体を用いれば理論上100%の電気エネルギーを光に変換できる。そのため、TADFを示す有機発光体は第三世代有機EL材料として注目される。

## CPLとTADFを両立する分子



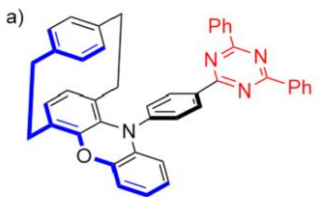
中心不斉



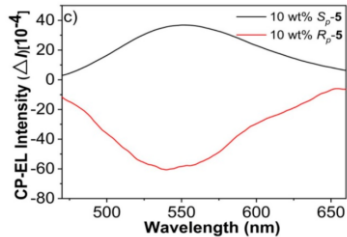
$$g = 1.1 \times 10^{-3}$$

➤ デバイスの作製は行われていない。

S. Hirata, *et al.*, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13268.



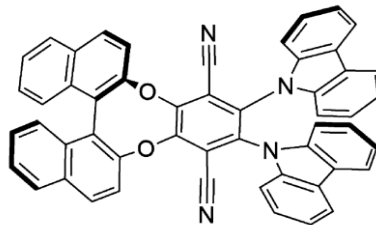
面性不斉



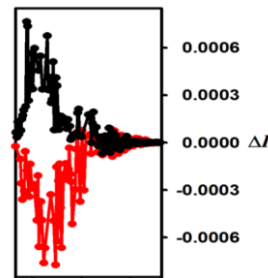
$$g = 4.6 \times 10^{-3}$$

$\Delta E_{ST} = 0.03$  eV, EQE = 7.8%,  $L_{max} =$  up to 34293 cd m<sup>-2</sup>

W.-H. Zheng, *et al.*,  
*ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2021**, 13, 25186.



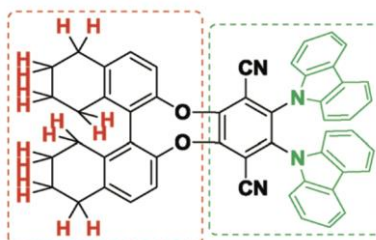
軸不斉



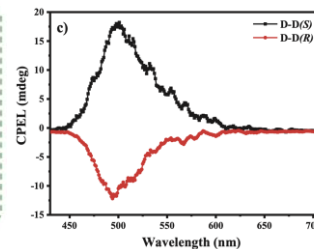
$$g = 2.2 \times 10^{-3}$$

toluene in Figure 3. The best performance of these OLED devices has been recorded with 20 wt % of (S)-1 in mCP (see SI). The device emits light at 4 V, with a maximum current efficiency (CE) of 34.7 cd·A<sup>-1</sup>, a maximum power efficiency (PE) of 16.3 lm·W<sup>-1</sup>, and an external quantum efficiency (EQE) of 9.1%. These high values achieved in our devices confirm that the EL emission is coming from triplet states harvested from TADF.

G. Pieters, *et al.*, *JACS* **2016**, 138, 3990.



(R/S)-OBN-Cz



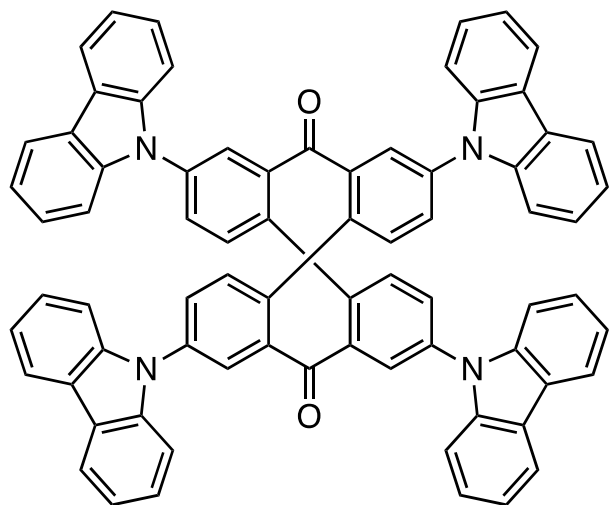
$$g = 2.0 \times 10^{-3}$$

a chiral source and a luminophore skeleton. These chirality-acceptor-donor (C-A-D)-type and rod-like compounds concurrently generate thermally activated delayed fluorescence with a small  $\Delta E_{ST}$  of 0.037 eV, as well as a high photoluminescence quantum yield of 92% and intense circularly polarized photoluminescence with dissymmetry factors ( $|g_{PL}|$ ) of  $\approx 2.0 \times 10^{-3}$  in thin films. The CP-OLEDs based on (R/S)-OBN-Cz enantiomers not only display obvious circularly polarized electroluminescence signals with a  $|g_{EL}|$  of  $\approx 2.0 \times 10^{-3}$ , but also exhibit superior efficiencies with maximum external quantum efficiency (EQE<sub>max</sub>) up to 32.6% and extremely low efficiency roll-off with an EQE of 30.6% at 5000 cd m<sup>-2</sup>, which are the best performances among the reported CP devices to date.

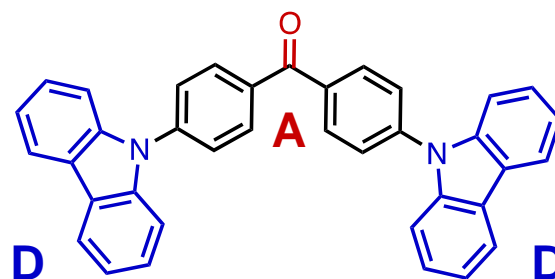
総合的に見れば、  
現状で最高の性能 (?)

Y.-X. Zheng, *et al.*, *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1900524.

## g値の向上が求められる。

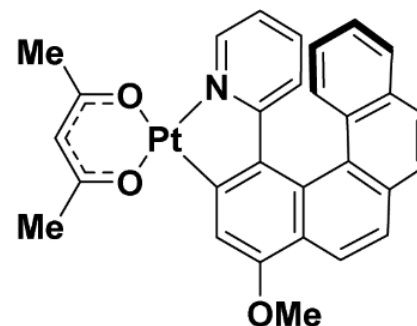


- CBBCの周辺にカルバゾールを導入。
- 8の字型骨格に特有な高効率CPLを維持しつつ、TADF特性を引き出す。
- 合成が容易。
- 軽元素のみで構成され、元素戦略上有望である。



TADF活性

Yasuda, T.; Adachi, C. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6402.

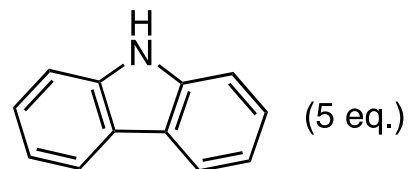
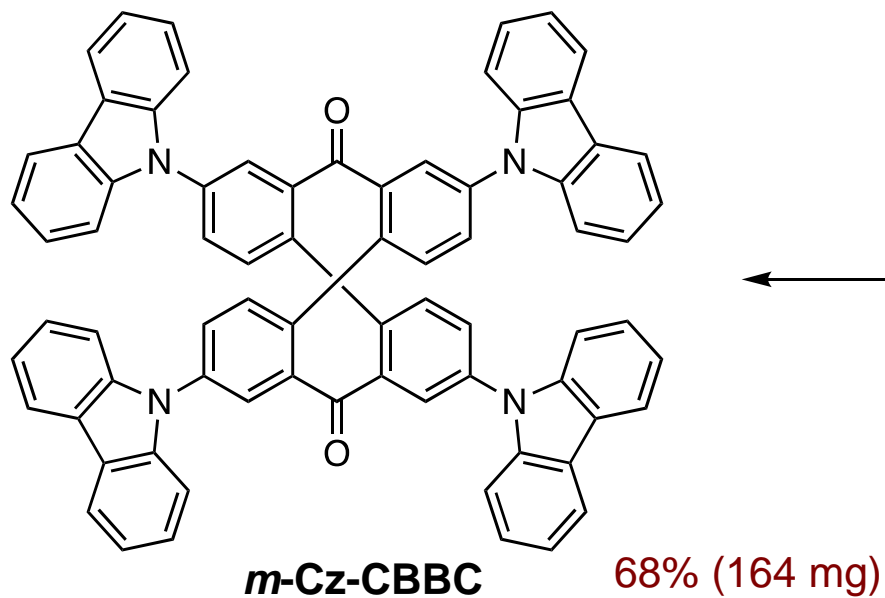
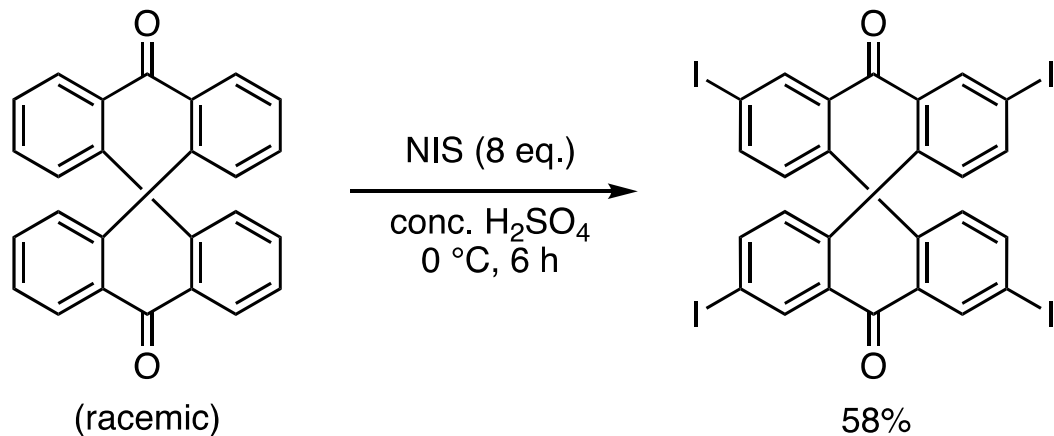


$g = 0.38$

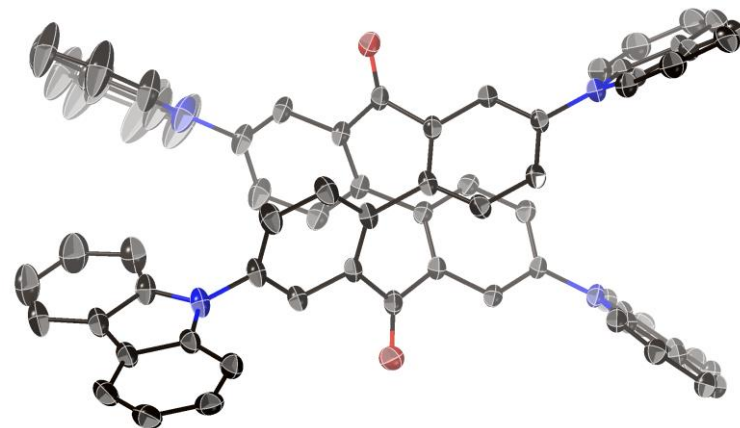
遷移金属錯体を用いた第2世代OLEDでは  
さらに優れたg値が報告されている。

M. J. Fuchter, *et al.*, *JACS* **2016**, 138, 9743.

## CPLとTADFを両立する分子



Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (10 mol%)  
[HP(*t*-Bu)<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> (20 mol%)  
*t*-BuONa (10 eq.)  
toluene, 120 °C, 24 h

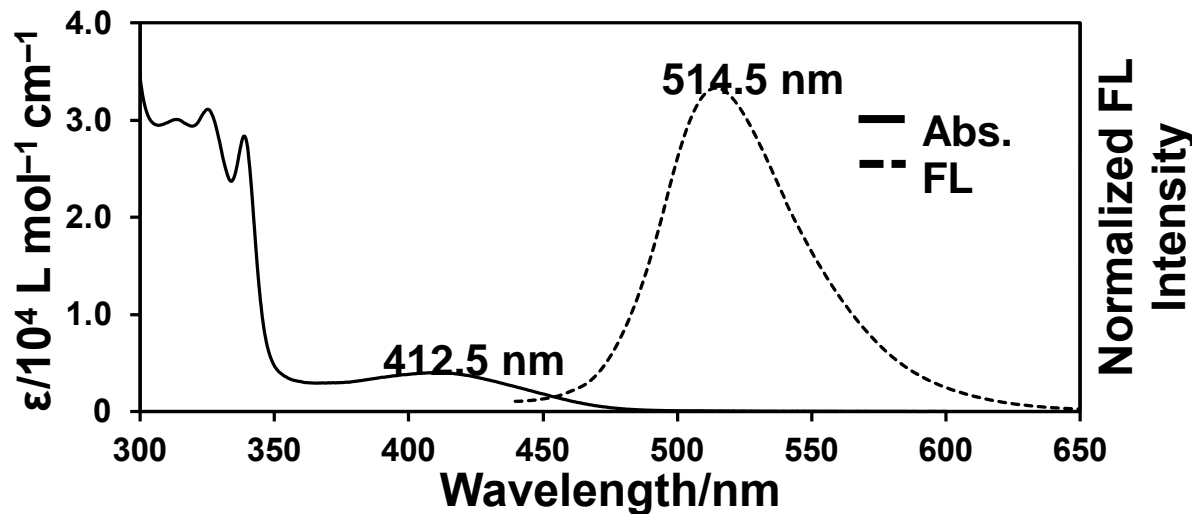


短工程、将来的な大スケール化も可能

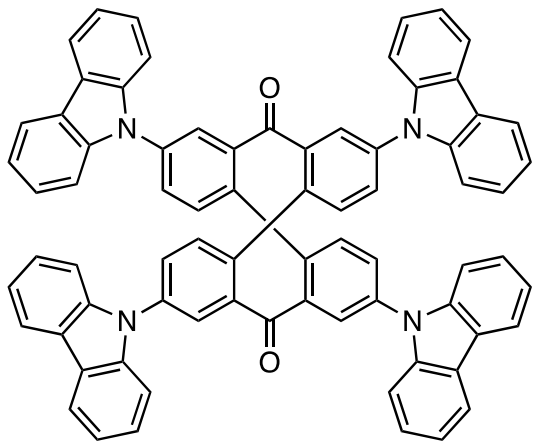
## 吸収・発光スペクトル

溶液分散

in toluene (N<sub>2</sub> bubbling)

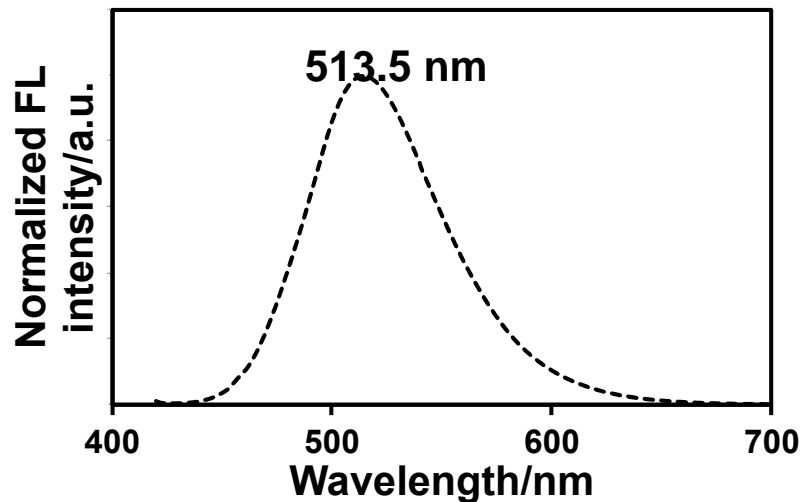


$\Phi_F = 22\%$   
 $\tau = 19 \text{ ns}$



薄膜分散

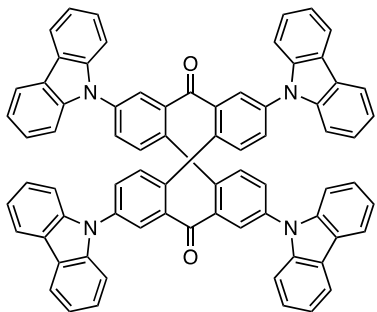
in PMMA



$\Phi_F = 37\%$   
 $\tau = 31 \text{ ns}, 19 \mu\text{s}$

**TADF活性**

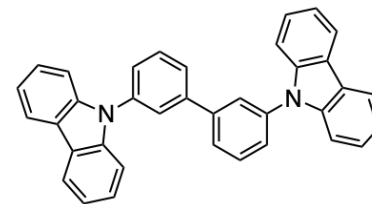
## CPL特性



toluene

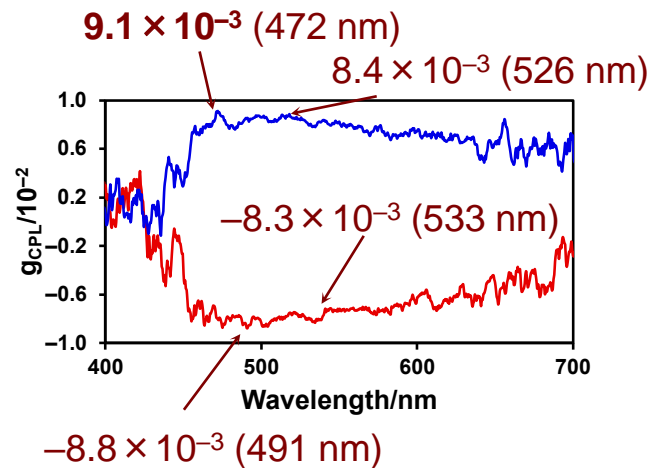
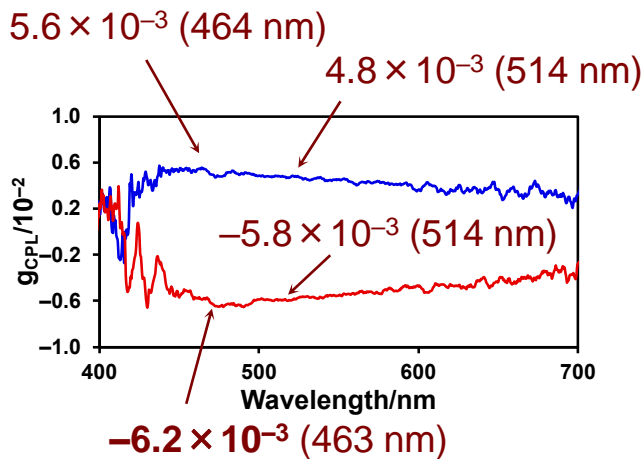
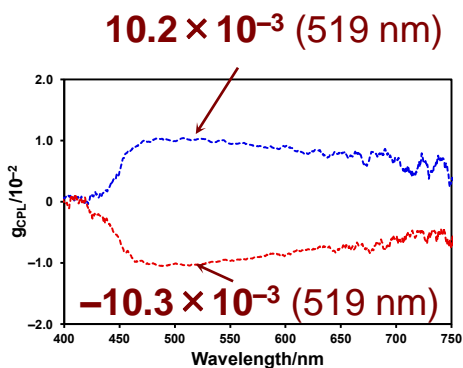
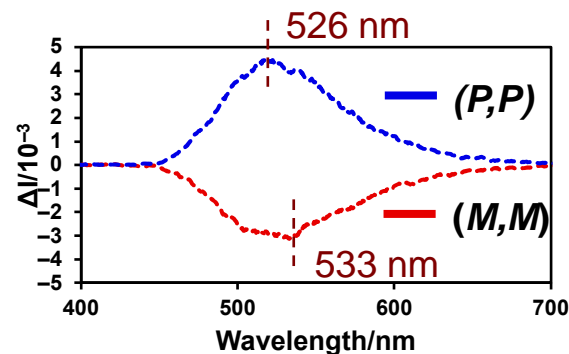
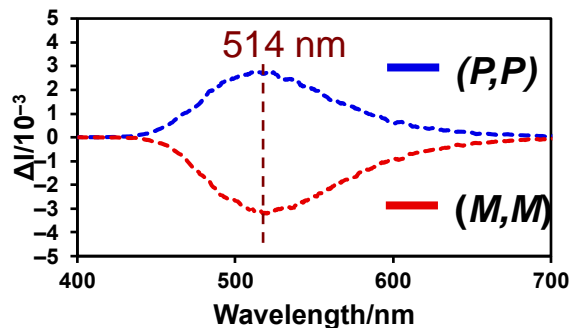
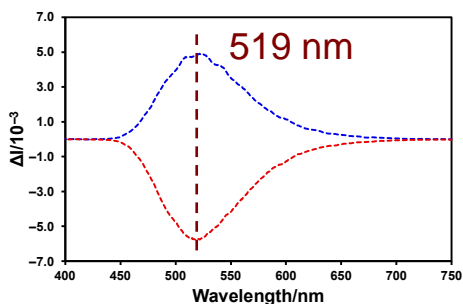
*m*-Cz-CBBC

**g値は過去の値 ( $1-3 \times 10^{-3}$ ) を大きく凌ぐ**



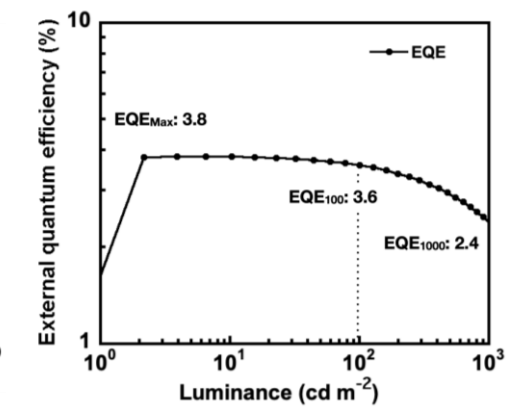
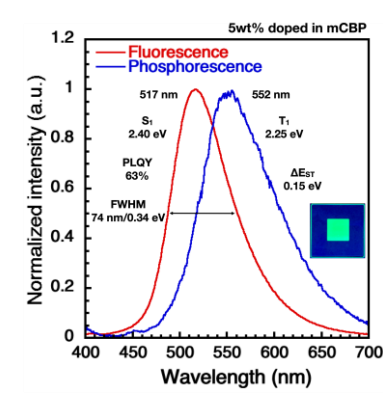
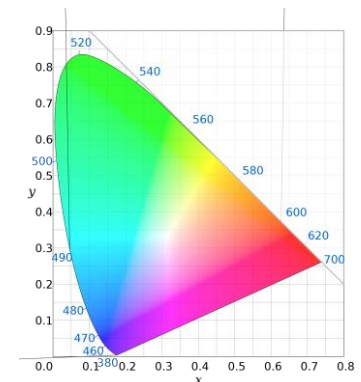
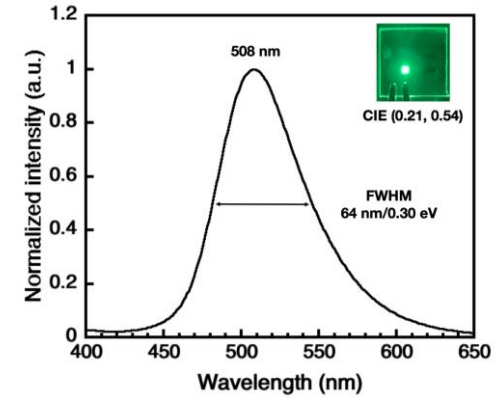
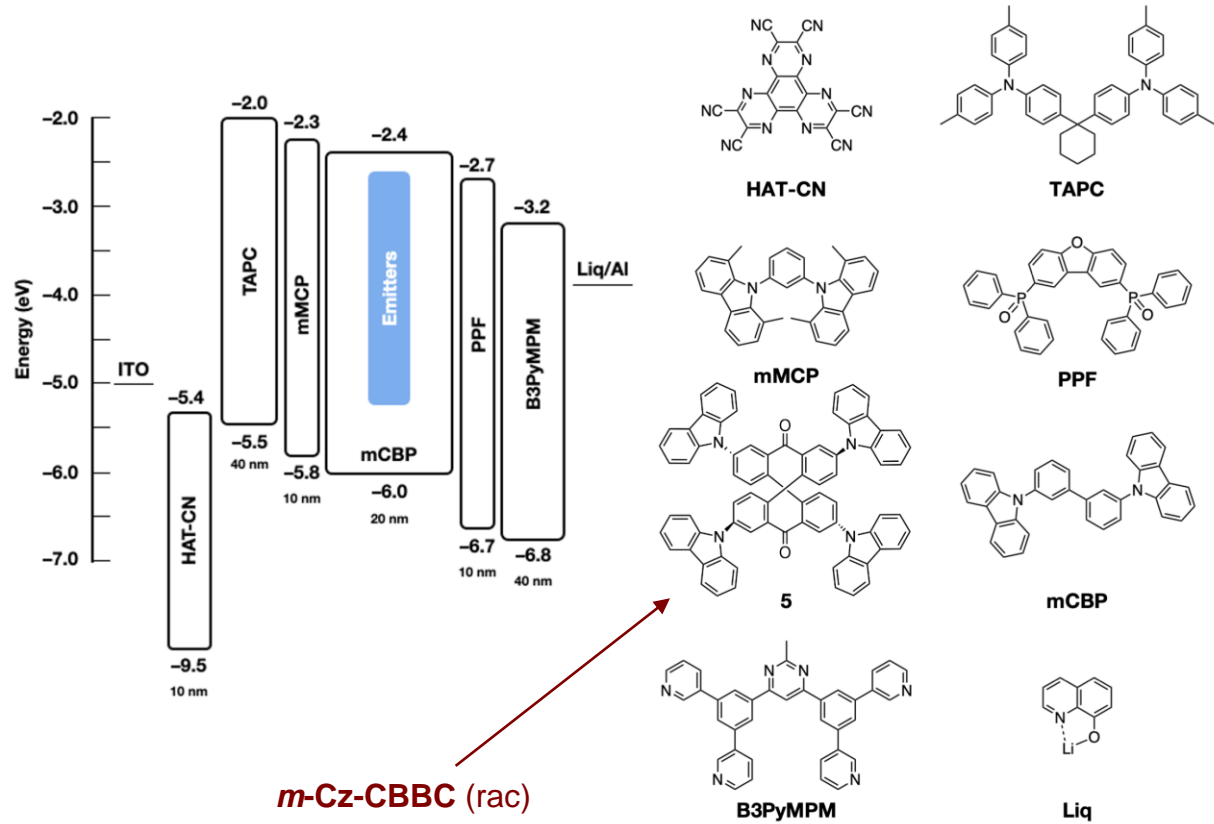
mCBP

PMMA



## 有機EL素子の作成

### Device Structure & Materials



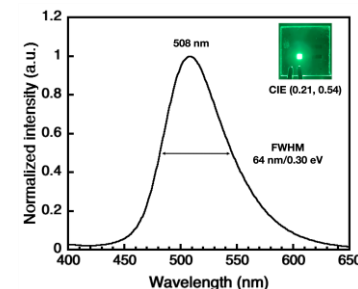
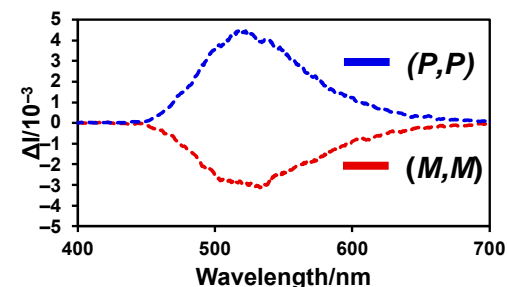
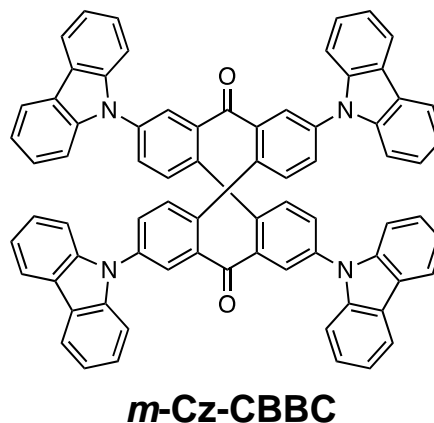
安田先生（九大）との共同研究

## オリジナルな点・優れている点

- 分子設計上、8の字型構造の活用が有効であることを実証。
- 合成は簡便。
- 軽元素のみで構成される。
- 最高レベルのg値を達成。明瞭なCPL。

$$|g_{\text{CPL}}| = 10.5 \times 10^{-3} \text{ (溶液中)}、9.1 \times 10^{-3} \text{ (薄膜中)}$$

※溶液中の値は過去最大。薄膜中の値は最高値ではないが、一般的に固体中でのg値は必ずしも正確な値が報告されないことがある。



## 課題点

- OLEDとしての性能は高くない。特にEQE (EQE<sub>100</sub> = 3.6%)は優れたTADF材料が示す値の1/5程度。
- 光学分割後のサンプルでのデバイス作成は未検討。今後、検討を進めるが、蒸着中にラセミ化する可能性がある。
- 特許申請後、いくつか類縁体は合成したが、多くの場合でCPLは観測されず、優れたg値は与えられなかった。
- g値の格段の向上 (例えば0.1を超えるなど) はかなり難しい。

## 想定される用途

- 明瞭なCPLが必要とされる材料 (セキュリティプリント)
- キラルなフォトレドックス触媒としての利用

今回の特許案件以外にも、8の字型構造を活かした共同研究提案は歓迎いたします。



## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 円偏光発光材料
- 出願番号 : 出願済み、番号不開示
- 出願人 : 東海国立大学機構
- 発明者 : 福井識人、西本絵美子、  
忍久保洋

# お問い合わせ先

東海国立大学機構名古屋大学  
研究協力部 産学官連携課

e-mail [k-sangakukan@aip.nagoya-u.ac.jp](mailto:k-sangakukan@aip.nagoya-u.ac.jp)