

新規有機共役分子を用いた単層発光電気化学セルの作製

Preparation of Single Layer Light-emitting Electrochemical Cell using Organic Conjugated Molecules

H29助自21

代表研究者 鬼村 謙二郎
Kenjiro Onimura

山口大学 大学院創成科学研究科 教授
Professor, Graduate School of Sciences and Technology for Innovation,
Yamaguchi University

Organic π -conjugated materials are able to control not only the low cost and compatibility but also intrinsic property such as electronic, optical, conductivity, and stability by the structure design of the starting material. Thus, they find a variety of advanced technological applications in the fields of light-emitting diodes (LEDs), photovoltaics, transistors, and molecular electronics. Advances in the field of artificial lighting have resulted in the emergence of light-emission technologies that can be thin, lightweight, flexible, and which can emit from large-area surfaces, notably organic light-emitting diodes (OLEDs) and light-emitting electrochemical cells (LECs). Recently, other researchers reported an alternative emission mechanism, which is widely known as thermally activated delayed fluorescence (TADF). TADF should be an effective way for achieving high exciton production efficiency utilizing reverse intersystem crossing (RISC). Cyclic imide derivatives such as *N*-substituted maleimide have been introduced in both OLED and LEC devices as TADF emitters.

The authors systematically investigated synthesis of conjugated molecules and copolymers containing *N*-substituted maleimide using transition metal catalysis. *N*-Substituted 2,3-diarylmaleimide derivatives were synthesized from 2,3-dibromo-*N*-substituted maleimide and arylboronic acid using palladium catalysts via Suzuki-Miyaura coupling reaction. Direct arylation polymerization using palladium (II) acetate gave the conjugated polymers consisting of 2,3-dithienylmaleimide derivatives and 2,7-dibromofluorene units were carried out. The structures and optical properties of the conjugated molecules and polymers were evaluated by NMR, GPC, UV-vis and PL. OLED and LEC devices were fabricated using the conjugated molecules as a light emitting material.

研究目的

超スマート未来社会を実現させるために有機化合物や高分子材料さらに無機材料とのハイブリット化などを行い、機能性材料の創成および人と物を有機的に結び付けた装置やシステムを構築する。電灯や蛍光灯に続く第3世

代の照明として発光ダイオードは照明、掲示板や信号機などに利用され低電力、長寿命として広く利用されているが、LED照明は特定の光の波長を用いているため様々な波長から成る太陽光等に比べ、ガラガラ感がある。一方、有機化合物を用いて発光させる有機EL照明は太陽光に近い発光色となり、『点発光のLED照

明』に対して『面発光』である。そのため壁や天井に貼りつけると全体から発光する間接照明効果もあり、高いインテリア性を有する次世代照明である。本研究では発光効率を高めた『熱活性化遅延蛍光発光法 (Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF)』を利用した有機発光素子の作製を行った。

実用化されている有機EL素子は4から10層の有機半導体の薄膜(輸送層、電子輸送層、発光層等)を積層させ、電荷の印加により発光する。それぞれ有機半導体が低分子化合物材料の場合は『真空蒸着法』で、高分子材料では溶液にして塗布法により製膜している。有機EL素子は多層構造であるため、製造時における工程の複雑・煩雑化、膜厚の制御が難しいなど、有機ELの高価格、欠陥による歩留まりの低下、耐久性の低下など構造的な問題が生じ、普及の妨げの要因の一つとなっている。一方、原理的に単層構造でも発光する有機系発光素子の一種である発光電気化学セル (Light-Emitting Electrochemical Cell: LEC) は構造的特徴を活かした製造プロセスの簡素化や厚膜化による歩留まりの向上等の利点がある。

本研究ではLECの輝度、色彩や消費電力、耐久性が重要となるため有機EL素子で高効率発光を示す熱活性型遅延発光 (TADF) 材料を用いた。TADF材料はいくつか知られており、特にマレイミド系やフタルイミド系分子もTADF特性を示し、環状マレイミド誘導体について研究代表者は系統的に研究、合成を行っている。この『*N*-置換-2,3-ジハライドマレイミド誘導体』を鍵原料とした*N*-置換-2,3-ジアリールマレイミド共役分子の合成を行い、有機EL素子や構造が簡単な単層発光素子の作製を行った。この*N*-置換-2,3-ジアリールマレイミド誘導体は容易に合成可能で*N*-置換も多種多様の変換が可能であるため優れた分子設計が

可能である。本研究では*N*-置換-2,3-ジアリールマレイミド誘導体を発光層に用いた有機ELおよびLECの作製の調査を目的とする。

概 要

電灯、蛍光灯に続く第3世代の照明として発光ダイオードは照明、掲示板や信号機などに利用され低電力、長寿命として広く利用されているが、LED照明は特定の光の波長を用いているため様々な波長から成る太陽光等に比べ、ギラギラ感がある。一方、有機化合物を用いて発光させる有機EL照明は太陽光に近い発光色となり、『点発光のLED照明』に対して『面発光』である。そのため壁や天井に貼りつけると全体から発光する間接照明効果もあり、高いインテリア性を有する次世代照明である。

実用化されている有機EL素子は4から10層の有機半導体の薄膜(輸送層、電子輸送層、発光層等)を積層させ、電荷の印加により発光する。それぞれ有機半導体が低分子化合物材料の場合は『真空蒸着法』で、高分子材料では溶液にして塗布法により製膜している。この多層構造であるため、製造時における工程の複雑・煩雑化、膜厚の制御が難しいなど、有機ELの高価格、欠陥による歩留まりの低下、耐久性の低下など構造的な問題が生じ、普及の妨げの要因の一つとなっている。一方、原理的に単層構造でも発光する有機系発光素子の一種である発光電気化学セル (Light-Emitting Electrochemical Cell: LEC) は発光材料と電解質(イオン液体等)からなる発光層を電極で挟むという構造を持つ発光デバイスである。印加された電圧によって電極付近で電気化学的な還元反応(陰極)および酸化反応(正極)が起こり、ラジカルアニオンとラジカルカチオンが生成されることで電気二重層が形成される。そして異極性のイオンが発光層上で衝突し、励起

状態の中性分子が生成、励起状態から基底状態への失活で発光が起きる。このとき、電気二重層によって生じた界面電場によって電気抵抗を減少し、イオン性液体を発光層へ加えることによってイオン伝導性を高める。発光性材料に電解質を添加することで正極と負極の間を発光層のみの単層とすることを可能としている。そのため有機ELよりも発光層の厚膜化や素子製造時の不純物の混入を防ぐことが容易となる。さらに発光層の厚膜化によって不純物への許容度も有機ELより大きくなり、生産性を大きく向上することが期待される。これまでに研究代表者は合成した共役高分子を用いた有機エレクトロニクスデバイスの作製を行っている。その結果、チオフェン-フルオレン誘導体から成る π 共役系共重合体を用いた発光電気化学セルの試作に成功した。

本研究では有機ELやLECの輝度、色彩や消費電力、耐久性が重要となるため高効率発光を示す熱活性型遅延発光(TADF)材料を用いる。TADF材料はいくつか知られており、本研究ではその一つである『*N*-置換-2,3-ジアリールマレイミド誘導体』を鍵材料とした共役分子の合成を行い、発光素子の作製を行った。このマレイミド誘導体は容易に合成可能で*N*-置換も多種多様の変換が可能であるため優れた分子設計が可能である。これまでも研究代表者は2,3位に様々な芳香族置換基を有する*N*-置換ジアリールマレイミド誘導体を合成しており、その誘導体の色彩、発光効率、溶解性の調節は容易にできる。また*N*-置換-2,3-ジチエニルマレイミド誘導体とフルオレン誘導体とのC-Hアリール化カップリング反応により主鎖にマレイミド、チオフェン、フルオレンを有する共役高分子の合成にも成功した。低分子発光材料を薄膜化する際には真空蒸着する必要があるが、高分子化することで高分子溶液を塗布、

乾燥により有機薄膜の作製が可能となる。また電解質を溶かした溶液を塗布することが可能になり、構造が簡単なLEC作製の単層構造の特徴を活かした塗布や印刷法による素子作製ができる。

本研究ではTADF特性を示す*N*-置換-2,3-ジアリールマレイミド誘導体および共役高分子の合成と光学特性を評価し、さらのこれらの誘導体を用いた有機ELおよび発光電気化学セルの発光素子の作製を行った。

その結果、10種類のマレイミド誘導体およびフルオレン誘導体との共重合体の合成を行い、得られた誘導体の光学特性は蛍光量子収率3~80%を示した。さらにマレイミド誘導体を発光材料として発光素子として有機ELおよびLECの作製と評価を行った。

— 以下割愛 —