

研 究 報 告 書

「次世代半導体材料を目指した螺旋 π 共役分子の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研 究 者: 畠山 琢次

1. 研究のねらい

高純度シリコンは、ヘテロ元素をドーピングしてキャリアを発生させることで、p 型／n 型半導体としての性質を示す。一方、炭素を基盤とした機能性材料である多環芳香族化合物は、有機半導体材料として注目され応用研究が行われているが、炭素骨格内部の炭素をヘテロ元素に置き換えること(元素ドーピング)は容易ではない。そこで本研究では、高効率な炭素-ヘテロ元素結合形成反応を開発することで、任意の炭素をヘテロ元素で置換した新たな多環芳香族化合物の合成を行う。特に、効果的な分子間相互作用と分子骨格の柔軟性が期待できる螺旋 π 共役化合物を研究の中心に据え、有機薄膜太陽電池、有機 EL、有機電界効果トランジスタの高効率化を可能とする次世代半導体材料の創出を目指す。

2. 研究成果

(1)概要

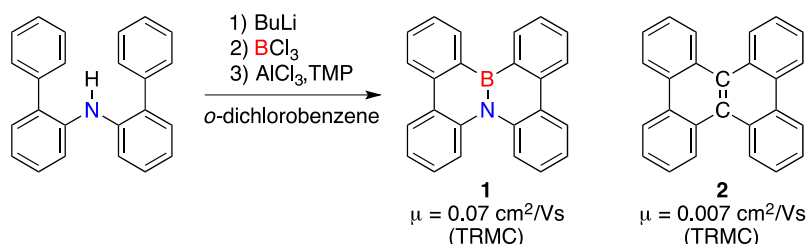
π 共役骨格への効率的な元素ドーピングを実現するために、新たな炭素-ヘテロ元素結合形成反応の開発を行った。具体的には、タンデムボラ Friedel-Crafts 反応、タンデムホスファ Friedel-Crafts 反応、鉄触媒による芳香族アミノ化反応等の反応開発に成功し、ホウ素、リン、窒素といった様々なヘテロ元素を有する π 共役骨格を簡便に構築することが可能となった。また、これらの手法を用いる事で種々の含ヘテロ螺旋 π 共役分子を合成した結果、従来の π 共役分子にはない物性や機能を有していることが明らかとなった。例えば、螺旋 π 共役分子の光学純度により主たる電荷キャリアが反転することや、縮環部の炭素-炭素結合をホウ素-窒素に置換することで、電荷輸送特性や三重項励起エネルギーが著しく向上することなどを見出した。更に、これらの知見の下、有機 EL 素子の新規ホスト材料の開発に成功した。従来のホスト材料を用いた素子と比べ、発光効率と素子寿命が共に大きく向上することから、近い将来の実用化が期待できる。

(2)詳細

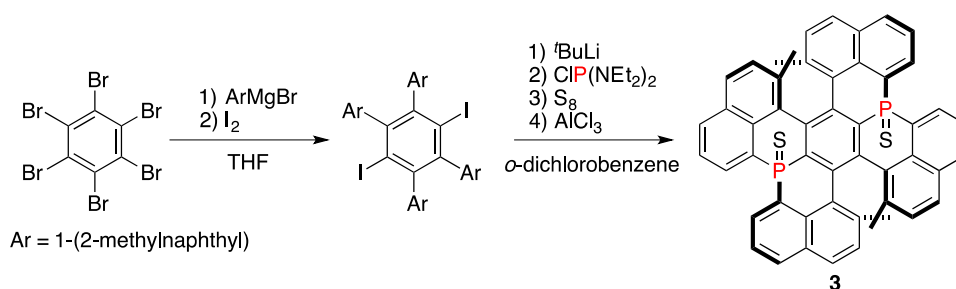
研究テーマ A「炭素-ヘテロ元素結合形成反応の開発」

まず、 π 共役骨格へのホウ素原子の効率的な導入を目的として、タンデムボラ Friedel-Crafts 反応の開発を行った。種々の反応条件を検討した結果、ルイス酸として塩化アルミニウム、ブレンステッド塩基としてジイソプロピルエチルアミンを用いることで、高効率なホウ素原子の導入が可能となった。これにより得られるホウ素-窒素を縮環部に有するジベンゾクリセン1(アザボラジベンゾクリセン)は、炭素類縁体であるジベンゾクリセン2と比べて、電荷輸送特性が大きく向上することが明らかとなった(論文1)。また、本手法の原料である芳香族アミン類の合成効率向上を目指して、芳香族ハロゲン化物と芳香族アミン類とのクロスカップリング反応(Buckwald-Hartwig 反応)の開発を行った。その結果、従来用いられているパラ

ジウム触媒の代替触媒として、安価で環境調和性に優れた鉄触媒を用いる手法の開発に成功した(論文3)。本反応は、ホスフィン配位子の添加の必要もないため、経済性に優れた芳香族アミン類の合成法として期待できる。

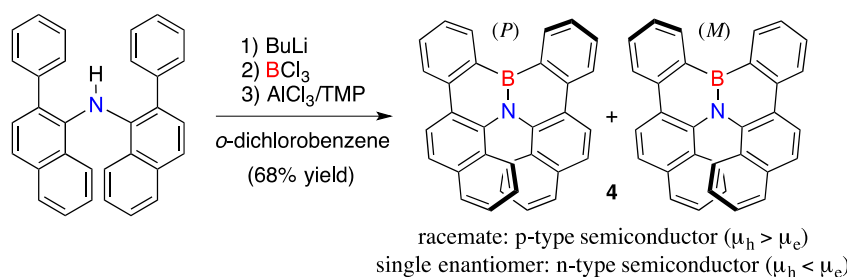


次に、リン原子の効率的な導入を目的として、タンデムホスファFriedel-Crafts 反応の開発を行った。リン上の脱離基をジエチルアミノ基とし、ルイス酸として塩化アルミニウムを用いることで高効率なリン原子の導入が可能となった。本手法を利用して、2つのリン原子有するダブルヘリセンの短段階合成に成功した。本化合物は螺旋不斉に由来する C₂対称性を有しており、2つの遷移金属の支持配位子となることから、新たな不斉触媒への応用が期待される(論文5)。



研究テーマ B「含ヘテロ多環芳香族化合物の合成と有機エレクトロニクスへの応用」

ヘリセンは螺旋不斉を有している π 共役分子であり、円二色性や円偏光発光などの物性が注目されているが、半導体分子としての研究は遅れている。そこで、上述の研究で開発したタンデムボラFriedel-Crafts 反応を用いて、ホウ素-窒素を縮環部に有する[6]ヘリセン4の合成を行った。得られた[6]ヘリセンのキラル HPLC による光学分割を行い、各々の光学異性体の単離と構造決定に成功した。X 線結晶構造解析により、ラセミ混合物と単一の光学異性体は全く異なるパッキング構造を有していることが明らかとなったため、電荷カップリング計算により、それぞれの電荷輸送特性を見積もったところ、前者は正孔輸送特性に優れ、後者は電子輸送特性に優れることが示唆された。そこで、それぞれの蒸着膜を用いて TOF 法による電荷移動度測定を行ったところ、実際に、主たるキャリアが反転することを見出した(論文2)。今後、このような特性を利用して新たな駆動原理のトランジスタやキラルセンサーの開発が期待できる。



タンデムボラFriedel-Crafts 反応を用いて合成したアザボラジベンゾクリセン1の蛍光および燐光測定を行った結果、炭素類縁体であるジベンゾクリセンと比べて、蛍光はほぼ同じ発光極大波長を示すのに対し、燐光は大きく長波長シフトしていることが明らかとなった。即ち、炭素-炭素結合ホウ素-窒素結合で置換することで、3重項励起エネルギー(E_T)のみを向上させることが可能となる。そこで、アザボラジベンゾクリセン誘導体 1-Ph、1-Ph₂ を合成し、燐光有機 EL 素子のホスト材料として用いたところ、一般的に用いられるホスト材料である CBP と比べて、その発光効率と素子寿命が大きく向上することが明らかとなった(論文4)。その外部量子効率(理論上の限界値近く(20%))を示していることから実用レベルの材料といえる。この知見の下、現在、実用化に向けたパイロットプラントでの生産を検討している。

Host	V_{1000}^a	$\eta_{c, 1000}^a$	EQE_{1000}^a	LT80 ^b
CBP	5.8	63.4	17.6	85
1	5.6	68.3	19.1	71
1-Ph	5.3	73.8	20.5	356
1-Ph ₂	5.6	68.7	19.0	321

^a Driving voltage (V), current efficiency (cd A⁻¹), and external quantum efficiency (%) at 1000 cd m⁻². ^b Time (h) when brightness (L0 = 2000 cd m⁻²) decreases to 80% (1600 cd m⁻²).

3. 今後の展開

アザボラジベンゾクリセンの誘導体を種々合成し、有機ELのホスト材料としての実用化を目指す。これまでに開発したホスト材料は緑色有機ELに適した E_T を有していたが、元素ドーピングによる3重項励起エネルギー(E_T)制御により、青色および赤色有機ELに適した E_T を持たせることも可能である。これにより、有機ELディスプレイにおける全ての発光色における効率化と長寿命化を実現し、社会実装を目指す。また、元素ドーピングにより、1重項励起状態(S1)と3重項励起状態(T1)のエネルギー差を縮小することで、熱活性化遅延蛍光材料の開発も進める予定である。将来的には、燐光発光材料として用いられているイリジウム錯体を、第2周期元素のみからなる発光材料で代替することも可能になると考えている。

4. 評価

- (1) 自己評価
(研究者)

独自の合成戦略に基づき、既存材料とは分子骨格が異なる新たな半導体材料を開発するという第一の研究目的は達成できた。また、得られた半導体材料の中で、実用レベルの有機EL素子のホスト材料を見出したこと、その際に発光材料として用いられているイリジウム錯体の使用量の低減も可能となっていることなど、応用研究も進展した。現在、これらの成果を下に、共同研究企業において実用化研究が進んでおり、数年の内には社会実装が期待される。一方で、有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスタへの応用は、共同研究体制の構築や人員確保が遅れたこともあり、当初予定していたほど研究が進展したとはいえない。しかしながら、本研究を通じてシーズとなる成果は得られており、今後の研究により実用レベルの材料開発に繋がると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、高効率な炭素-ヘテロ元素結合形成反応を開発することで、任意の炭素をヘテロ元素で置換した新たな多環芳香族化合物の合成を行い、有機薄膜太陽電池、有機EL、有機電界効果トランジスタの高効率化を可能とする次世代半導体材料の創出を目指すものである。効果的な分子間相互作用と分子骨格の柔軟性が期待できる螺旋 π 共役化合物を研究の中心に据えているのが特徴である。

その結果として、タンデムボラ Friedel-Crafts 反応、タンデムホスファ Friedel-Crafts 反応、鉄触媒による芳香族アミノ化反応等の反応開発に成功し、ホウ素、リン、窒素といった様々なヘテロ元素を有する π 共役骨格を簡便に構築することが可能とした。また、これらの手法を用いる事で種々の含ヘテロ螺旋 π 共役分子を合成した結果、従来の π 共役分子にはない物性や機能を有していることが明らかとなった。例えば、螺旋 π 共役分子の光学純度により主たる電荷キャリアが反転することや、縮環部の炭素-炭素結合をホウ素-窒素に置換することで、電荷輸送特性や三重項励起エネルギーが著しく向上することなどを見出している。さらに、これらの知見を基に、有機EL素子の新規ホスト材料の開発に成功した。従来のホスト材料を用いた素子と比べ、発光効率と素子寿命が共に大きく向上することから、近い将来の実用化が期待できる。これらの成果はいずれもレベルの高い学会誌に掲載され、知財も確り申請されており、順調に研究が進展したと評価される。

本研究者はさがけ期間中に機関を移動し、独立研究室を立ち上げたことで、研究の独自性の明確になった。また、ディスプレイ分野への応用を想定し、IDWやSIDで論文を発表するなど、これまでの枠を超えた展開を積極的に行っているのは秀逸である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Seki, S.; Nakamura, M., Synthesis of BN-fused Polycyclic Aromatics via Tandem Intramolecular Electrophilic Arene Borylation, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 18614-18617.
2. Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Oba, T.; Nakamura, M., Azaboradibenzo[6]helicene: Carrier

Inversion Induced by Helical Homochirality, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 19600–19603.
3. Hatakeyama, T.; Imayoshi, R.; Yoshimoto, Y.; Ghorai, S. K.; Jin, M.; Takaya, H.; Norisue, K.; Sohrin, Y.; Nakamura, M., Iron-Catalyzed Aromatic Amination for Nonsymmetrical Triarylamine Synthesis, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 20262–20265.
4. Hashimoto, S.; Ikuta, T.; Shiren, K.; Nakatsuka, S.; Ni, J.; Nakamura, M.; Hatakeyama, T., Triplet-Energy Control of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by BN Replacement: Development of Ambipolar Host Materials for Organic Light-Emitting Diodes, Chem. Mater., 2014, 26, 6265–6271.
5. Hashimoto, S.; Nakatsuka, S.; Nakamura, M.; Hatakeyama, T., Construction of a Highly Distorted Benzene Ring in a Double Helicene, Angew. Chem. Int. Ed., 2014, DOI: 10.1002/anie.201408390

(2)特許出願

研究期間累積件数:5 件

1.

発 明 者：小野洋平・枝連一志・生田利昭・倪静萍・松下武司・畠山琢次・中村正治・橋本土雄磨

発明の名称：多環芳香族化合物

出 願 人：京都大学、JNC 石油化学株式会社

出 願 日：2012/9/11

出 願 番 号：2012-199232

2.

発 明 者：畠山琢次・中村正治・橋本土雄磨

発明の名称：Preparation of polycyclic aromatic heterocyclic compounds for electrochemical devices

出 願 人：京都大学

出 願 日：2012/3/9

出 願 番 号：W02012-JP56206

3.

発 明 者：小野洋平・枝連一志・生田利昭・倪静萍・松下武司・畠山琢次・中村正治・橋本土雄磨

発明の名称：Material for organic electroluminescent element, organic electroluminescent element, display device, and lighting device

出 願 人：京都大学、JNC 石油化学株式会社

出 願 日：2012/9/11

出 願 番 号：W02013-JP74561

3.

発 明 者：畠山琢次・中塚宗一郎・中嶋貴一・平井大貴・小野洋平・枝連一志・倪静萍・松下武司・生田利昭

発明の名称：Material for organic electroluminescent element, organic electroluminescent element, display device, and lighting device

出 願 人：京都大学、JNC 石油化学株式会社

出 願 日：2014/9/11

出 願 番 号：US14/508554

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 第1回新化学技術研究奨励賞受賞 (H24. 5)
2. 日本化学会第62回進歩賞受賞 (H25. 3)
3. IDW' 14 Best Paper Award (H26. 12)