

非平面ナノカーボン化合物における正孔輸送機能の発見

森	中	裕	太 ^{*1}
伊	藤	英	人 ^{*2}
藤	本	和	宏 ^{*3}
柳	井		毅 ^{*3}
小	野	洋	平 ^{*1}
田	中		剛 ^{*4}
伊	丹	健一	郎 ^{*5}

Discovery on Hole-Transporting Characteristics for Nonplanar Nanocarbon Compounds

Yuta MORINAKA
Hideto ITO
Kazuhiro J. FUJIMOTO
Takeshi YANAI
Yohei ONO
Tsuyoshi TANAKA
Kenichiro ITAMI

In recent years, organic light-emitting diode (OLED) displays have been increasingly introduced in familiar products such as smartphones and televisions. OLEDs have been developed as a research field in optoelectronics together with dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells, and hole-transporting materials (HTMs) that efficiently transport holes in devices are required to realize devices with high performance. Representative HTMs are series of compounds with the structure so-called triarylaminines, which have been continuously used since their first introduction in 1987. Although there are concerns about thermal or chemical stability for heteroatoms and side chains embedded in the core skeleton of triarylaminines, the HTMs that show performance close to triarylaminines has not been known without relying on these. In this paper, we report hexabenzo[*a,c,f,g,j,l,op*]tetracene (HBT), a small nonplanar nanocarbon compound consisting only of carbon and hydrogen atoms, exhibits excellent hole transport properties comparable to those of triarylaminines.

* 1 先端融合研究センター 先端材料研究所
有機 EL 材料グループ
* 2 名古屋大学大学院 理学研究科
* 3 名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所
* 4 知的財産部
* 5 理化学研究所 伊丹分子創造研究室

1. 背景

最近、従来の液晶ディスプレイに加えて、有機 EL ディスプレイを搭載したスマートフォンやテレビなどの製品が増えている。有機 EL の採用は、これら製品の軽量化および省電力化に大きく貢献してきたが、さらなる性能改善に向けて現在も進化を続けている。

有機 EL は、いわゆる有機電子デバイスの 1 種であるが、有機電子デバイスにおいて、陰極から陽極へ正孔を輸送する材料は正孔輸送材料 (hole-transporting material: HTM) と呼ばれる。正孔輸送材料は有機 EL だけでなく、実証実験が盛んなペロブスカイト太陽電池などにも幅広く採用されており、実用的なデバイスにおいて不可欠な部材となっている¹。こうした有機電子デバイスに正孔輸送材料を適用するというアイデアは、Tang と Vanslyke による 1987 年の報告に端を発している²。彼らは TAPC と呼ばれるトリアリールアミン化合物を ITO 基板上にアルミニウム錯体と共に真空蒸着し、高輝度な有機 EL の作製に初めて成功した。この報告により、トリアリールアミン化合物は正孔を輸送し、アルミニウム錯体は電子の輸送および発光を担うという機能分離の有効性が証明され、有機 EL のデバイス構造に関する膨大な研究の先駆けとなった³。現在の实用レベルの有機 EL のデバイス構造は、機能分離化の追求によって多層構造になってお

り、代表的な構造として、正孔注入層 (HIL)、正孔輸送層 (HTL)、電子阻止層 (EBL)、発光層 (EML)、正孔阻止層 (HBL)、電子輸送層 (ETL) および電子注入層 (EIL) が電極間に備えられている [Fig. 1: 左上]。

デバイス構造の多層化によって性能が改良される一方で、各層に対応する物性を有する材料の開発も必要になった。正孔輸送材料においては、適切な最高被占軌道 (HOMO)、正孔輸送特性、アモルファス性および耐熱性が、デバイスの性能向上の観点から求められる。TAPC のようなトリアリールアミンは、ドナーとして働く窒素原子が分子構造の中心に存在しており、正孔輸送材料に求められる各種物性を達成しやすい。そのため、トリアリールアミンは有機 EL だけでなく、様々な有機電子デバイスにも応用可能な独占的な材料として幅広く利用されてきた [Fig. 1: 左下]¹。

一方で、トリアリールアミンの分子構造中の窒素原子 (ヘテロ原子) や側鎖 (置換基) は、熱的あるいは化学的な安定性を低下させ、有機 EL のデバイス寿命を悪化させる懸念がある⁴。そのような懸念にも関わらず、非トリアリールアミンあるいはドナー性の窒素原子を用いない正孔輸送材料の報告は極めて稀である。トリフェニレンやアントラセン誘導体を有機 EL の正孔輸送材料に用いた例が報告されているが、正孔輸送材料に必要な HOMO 準位を担保するために、ドナー性の強いアルコキシ基を複数導入する必要がある

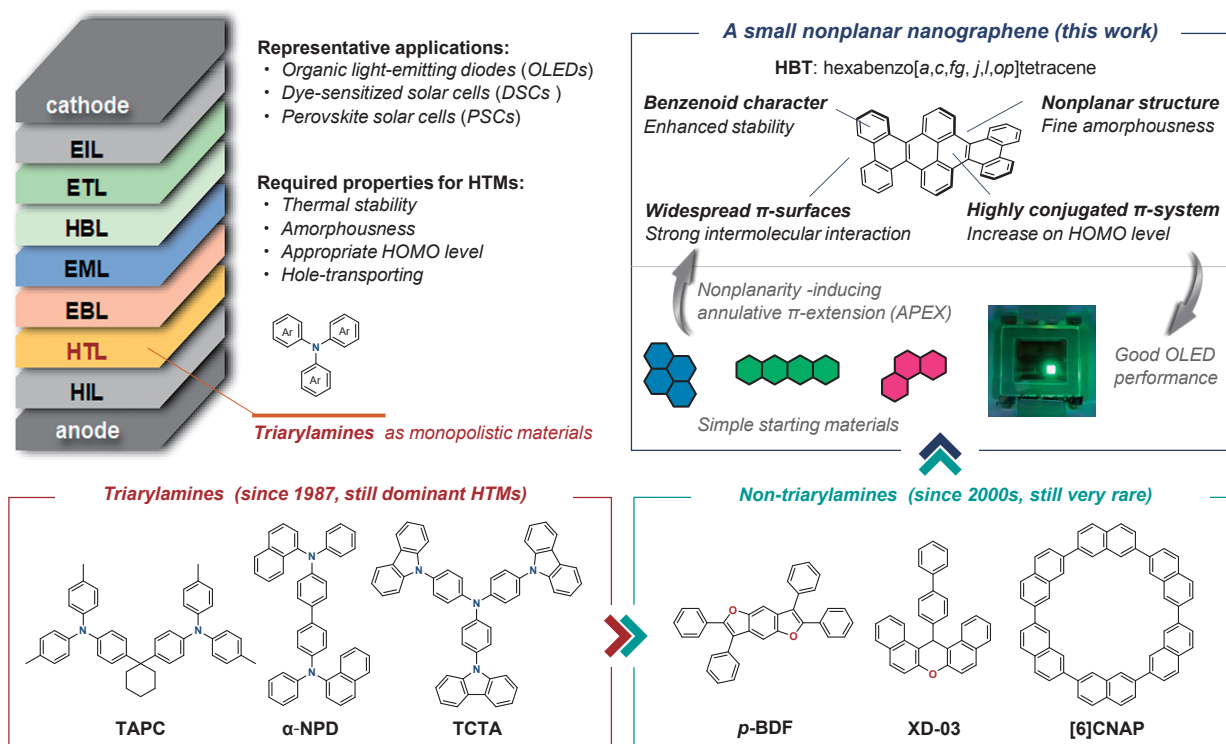


Fig. 1 Typical structure of an OLED and evolution in hole-transporting materials (HTMs) for optoelectronic device structures

た⁵。酸素原子を組み込んだ多環芳香族炭化水素も正孔輸送材料として報告されたが、合成上の都合からフェニル基などの置換基を母骨格に導入する必要があった [Fig. 1 : 右下 *p*-BDF, XD-03 など]⁶。有機 EL デバイスの性能には母骨格と置換基両方の効果が反映されることから、このような分子構造では母骨格そのもののポテンシャルを判断することが難しい。

こうした背景から、トリアリールアミンのライバル、さらにはそれを超える革新的な正孔輸送材料は、ヘテロ原子や置換基を一切用いずに、炭素原子と水素原子のみからなる炭化水素系の材料群に存在するという仮説を立てた。2011 年、中西と磯部は有機 EL の正孔輸送材料として、ユニークな炭化水素系化合物である [6] シクロ-2,7-ナフチレン ([6] CNAP) を用いたデバイスを報告しているが、トリアリールアミンを用いたデバイスと比較して駆動電圧が大きいという課題があった⁷。著者らが知る限り、ヘテロ原子や置換基を用いずにトリアリールアミン並みのデバイス性能を達成した報告例はない。

著者らの調査から、多環芳香族化合物を正孔輸送材料としてトリアリールアミンと比較する研究そのものが稀であることがわかった。これは、多環芳香族化合物の多くが平面構造で結晶性が高いことから、真空蒸着で膜にした際に安定なアモルファス膜を形成できず、正孔輸送材料として評価するデバイスを作製できないためと推測できる。有機半導体の結晶膜を用いて有機 EL デバイスを実現するという先進的な研究報告はあるものの、一般的には低い駆動電圧と高輝度の有機 EL デバイスの実現にはアモルファス膜が優位である⁸。多環芳香族化合物にアモルファス性をもたせる従来の手段としては、置換基の導入が検討されてきた。例えば、ルブレンは平面構造のテトラセンに複数のフェニル基を導入することで、有機 EL 向けの材料として機能することが知られている⁹。ところが、ルブレンの有機 EL への適用は発光材料、あるいはトリアリールアミン系の正孔輸送材料の「補助材」としての報告に限られ、ルブレן単体を正孔輸送材料に用いた報告例は確認できなかった。実際に、著者らはルブレンを有機 EL デバイスの正孔輸送材料として用いる実験を行ったが、高性能なデバイスは得られなかった。

20 年以上にわたり、著者らは有機合成によってユニークな形やトポロジーを有するオール炭化水素系化合物群、すなわち分子ナノカーボン類を創出する手法を開拓し、様々な研究分野への応用を検討してきた^{10a-w}。実際にいくつかの分子ナノカーボン類において、材料化学分野での応用可能性を見出せている^{10i-w}。

ここで、著者らは非平面のナノカーボン化合物が、有機電子デバイス中で優れた電荷輸送特性を示すのではないかと予想した。バルク状態の有機分子間の電荷輸送は、固体状態における分子配向の制御が鍵となる。非平面ナノカーボン化合物の固体状態における π スタック構造は、各分子間の π 共役を維持しつつ、三次元的な広がりも期待できる。さらに、これらの分子の非平面性は、薄膜における安定なアモルファス状態の確保に有利である。分子の HOMO および最低空軌道 (LUMO) は、 π 共役の程度と形状に応じて調整することができるため、分子中の化学結合の開裂が懸念されるヘテロ原子の導入は不要となる⁴。さらに、多環芳香族化合物の芳香族性も、分子の化学的な安定性およびデバイス寿命に極めて重要と予想した。ルブレンをはじめとしたアセンの性質が強い正孔輸送材料は、分子の安定性やデバイス寿命において不利に働く可能性がある。そこで、著者らは安定なベンゼノイドの性質が強いオール炭化水素のナノカーボン化合物が有機電子デバイスの寿命を向上できると考えた。上記コンセプトに基づき、有機電子デバイスにおける電荷輸送材料の探索を目的として、我々のナノカーボンライブラリを系統的にスクリーニングした。その結果、炭化水素系正孔輸送材料であるヘキサベンゾ [*a,c,fg,j,l,op*] テトラセン (HBT)¹⁰ を発見した [Fig. 1 : 右上]。

本稿では、有機 EL 向けの正孔輸送材料として、HBT がトリアリールアミン類に匹敵する優れた性能を示すことを報告する。ヘテロ原子や置換基を一切もたない構造にも関わらず、HBT は正孔輸送材料として必要な物性を有している。詳細な実験および理論的な解析により、非平面を誘起する縮環 π 拡張 (annulative π -extension: APEX) 反応¹⁰ の活用が、正孔輸送材料の新たな分子設計指針になることがわかった。APEX 反応は、多環芳香族化合物の π 拡張を図りつつアモルファス性を維持するという、一見相反するコンセプトの両立を可能にする。本 APEX 反応に基づいたアプローチは、従来の線状あるいは環状の π 拡張アプローチと比較して、得られる多環芳香族化合物の HOMO 準位を大幅に引き上げる点で優れている。HBT のポテンシャルは、HBT を正孔輸送材料として用いた有機 EL デバイスを評価することで実証され、従来のトリアリールアミン化合物を用いた有機 EL デバイスと比較して顕著な性能を示した。なお、本技術の開発目的は、有機電子デバイスの性能を飛躍的に向上させる新規材料の創出であり、その実現を通じて有機 EL の消費電力の改善をはじめとした社会的課題の解決への貢献を目指すものである。

2. 結果と考察

[1] HBT の昇華精製およびガラス転移温度の測定

著者らは以前、パラジウム触媒を用いた APEX 反応で HBT の小スケール合成を達成している^{10a}。今回、著者らは昇華精製工程を含めた HBT のスケールアップ合成 (10 g 以上) を達成した。デバイス性能の観点から高純度の HBT が必要となるが、トルエンおよびクロロベンゼンで再結晶を繰り返すことで、高速液体クロマトグラフィー上で純度 99.45% の HBT を得ることができた。得られた HBT 粉末を 5×10^{-3} Pa の減圧下、約 330 °C で昇華精製することで、99.6% 以上の純度の HBT 昇華精製品を取得した。なお、昇華中において、HBT の熔融や熱分解は観測されなかった。著者らの検証により、HBT は減圧下で 400 °C 以上の耐熱性があることがわかった。次に、HBT のガラス転移温度 (T_g) を示差走査熱量計 (DSC) により測定し、代表的なトリアリールアミン化合物である *N,N'*-ジ (1-ナフチル)-*N,N'*-ジフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン (α -NPD¹¹) および HBT の π 減縮モデル化合物に相当するジベンゾ [*g,p*] クリセン (DBC) と比較した。 α -NPD および DBC が、それぞれ 96 °C および 70 °C の T_g であるのに対して、HBT の T_g は 179 °C と極めて高い値で観測された。この結果は、非平面を誘起する APEX 反応が、高い T_g を有する正孔輸送材料の実現に有効であることを意味している。

[2] HBT の単結晶 X 線構造解析

著者らは以前、溶液から調整した HBT 単結晶の X 線構造解析を実施し、一次元的に π スタックした HBT の結晶構造について報告している^{10a}。今回昇華精製した HBT の大部分は粉末だったが、昇華品の中には、単結晶 X 線構造解析に適用可能な単結晶が混在していた。HBT 昇華品の単結晶 X 線構造解析結果を Fig. 2 (A) に示す¹²。パッキングの形態や結晶格子は、溶液から調製した HBT 単結晶の解析結果とほぼ同じものであった。分子の結合長に注目すると、中央のテトラセン構造に相当する結合は比較的長い化学結合が存在するのに対して、テトラセンの外周を囲むように縮合した 6 つのベンゼン環は結合交替の程度が小さいことから、HBT の外周はベンゼンノイドの特徴が強い安定なベンゼン環で構成されていると推測できる。

HBT の本質的な正孔輸送特性を調べるため、結晶構造に対する理論計算 (B3LYP/6-31G(d) レベル) を行い、移動積分を見積もった [Fig. 3 (A)]¹³。比較のため、DBC 昇華品の単結晶 X 線構造解析および移動積分の計算も同様に実施した¹²。両結晶構造におい

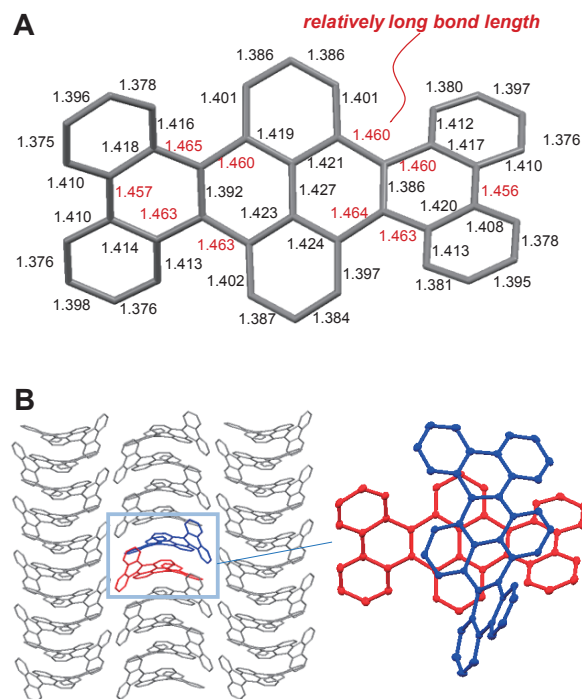


Fig. 2 X-ray structural analysis of a single crystal of sublimated HBT

(A) crystal structure with bond length shown in Å

(B) crystal packing with the π - π stacking between two molecules. All hydrogen atoms are omitted for clarity

て、最も大きな移動積分は交互に π スタックした二分子間の π 面上で観測された。DBC の移動積分 (46.2-46.4 meV) は HBT (10.6-10.8 meV) よりも大きな値を示したが、 π 拡張によって移動積分が低下する傾向は、コロネンおよびその π 拡張体であるヘキサベンゾ [*bc,ef,hi,kl,no,qr*] コロネンの π スタック部位においても観測されている¹⁴。

有機電界効果トランジスタの分野では、特定の 1 つの方向における移動積分の大小だけでは、実際の移動度を予測できないことが知られている¹⁴。実験的には、等方的で二次元状の電子構造の方が、異方的で一次元状の電子構造よりも高い移動度を与えることがわかっている¹⁵。本稿の HBT と DBC は、いずれも異方的で一次元状の電子構造に相当するが、より詳細に解析すると、HBT 結晶構造には、1.0 meV 以上の移動積分を示す多方向の分子ペアが多数存在することがわかった。これらの分子ペアは、従来の一次元的 π スタッキングとは異なり、複数方向での分子間相互作用の発現に寄与している。Fig. 3 (A) および (B) に示す通り、HBT では赤で強調した中心分子から直線的に伸びた 5 方向に有意な相互作用が観測されたが、DBC では 2 方向にとどまる結果であった。これらの結果は、HBT 結晶において多方向の直線的相互作用が積み重なるこ

とで、高い正孔移動度が得られることを示唆している。 π 共役骨格を平面的に拡張することで横方向の移動積分が増大することは既に知られているが¹⁵、非平面性の π 共役骨格の拡張によって新たな方向への移動積分が発現する例は筆者らの知る限り本報告が初である。

次に、NCIPLOT4プログラムを用いて非共有結合相互作用のプロットを解析することで、HBT結晶構造中の複数の相互作用を可視化した [Fig. 3 (C)]¹⁶。反発的な相互作用は観測されなかったが、弱いファンデルワールス力 (緑色の等値面で表示) は π - π スタック方向だけでなく、隣接するカラム間においても観測された。Fig. 3 (C) で観測された緑色の等値面の粗さと密度は、Fig. 3 (A) で示した移動積分と良い相関を示している。

最後に、軌道相互作用の観点から、HBT結晶構造中の HOMO 準位に対する多重相互作用の影響を解析した。Fig. 3 (A) で移動積分が 1.0 meV を超える HBT 二量体について、二量体と単量体間の HOMO 準位のエネルギーシフト (Δ_{HOMO}) を計算し、軌道相互作用を定量化した。Fig. 3 (D) に示すように、 π - π

スタッキングした二量体は最大の Δ_{HOMO} (129 meV) を示し、他の二量体も比較的大きな Δ_{HOMO} (26-68 meV) を示した¹⁷。詳細な分子軌道解析の結果、これら全ての二量体において HOMO が反結合性を示し、分子間境界で π 軌道の位相の不一致が観測された。これは、HBT分子が有する非平面構造によって複数方向で π 軌道の重なりが可能となり、その反結合性相互作用が HOMO 準位の上昇をもたらすことを示唆している。本解析から、HBTでは単体の分子特性に加え、非平面構造に起因する多方向的な分子間軌道相互作用が HOMO 準位を顕著に引き上げる要因であることを確認した。

[3] HBT 蒸着膜の解析

昇華した HBT を減圧下で石英基板上に蒸着し、バルク膜の特性を調査した。驚くべきことに、HBT 蒸着膜は蒸着後 1 か月以上大気下に曝しても、結晶化することなくアモルファス状態を維持した。HBT よりも小さい分子である無置換のペリレンやコロネンは、同様の条件下で結晶膜を形成することが知られている¹⁸。

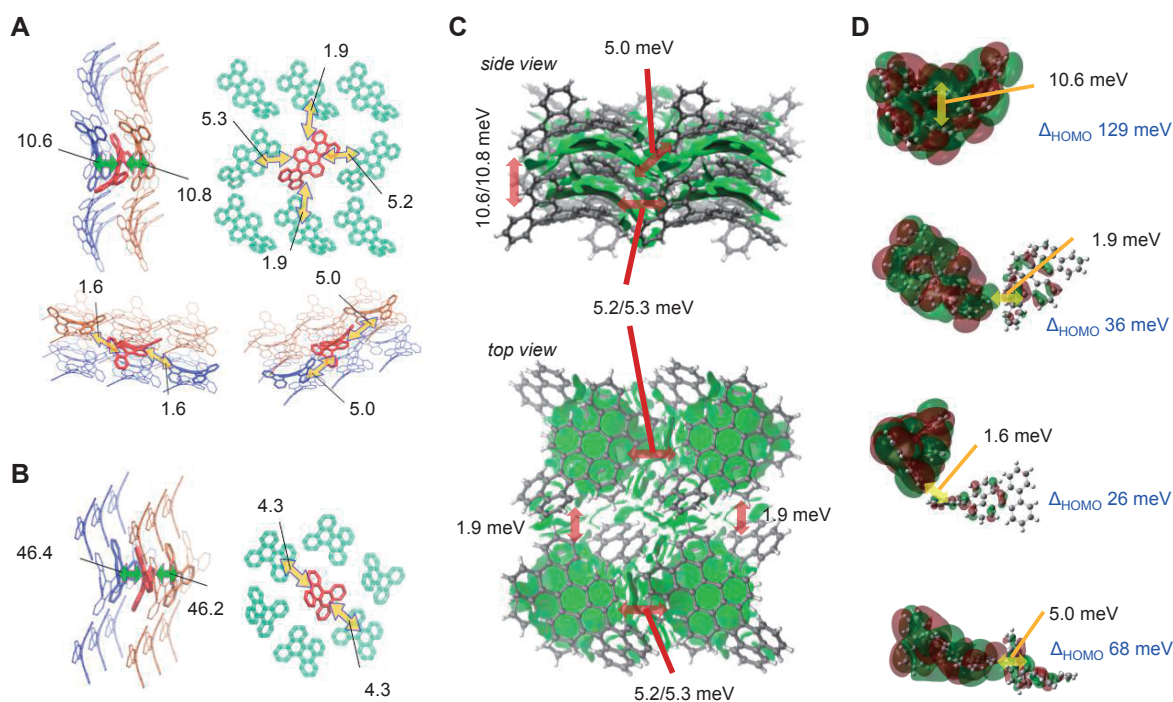


Fig. 3 Theoretical calculations on crystal structures

(A) Absolute values of transfer integrals for HBT (meV)

(B) Absolute values of transfer integrals for DBC (meV)

(C) Non-covalent interaction analysis and reduced density gradient isosurface (isosurface value = 0.3) for 12 HBTs extracted from the X-ray crystallographic analysis data. The color coding based on sign (λ_2) ρ is -0.07 a.u. (blue) < 0.0 a.u. (green) < 0.07 a.u. (red). Intramolecular interactions are omitted for clarity

(D) Absolute Δ_{HOMO} values for the HBT dimers

The values indicated in meV in Fig. 3(C), (D) are representative of the transfer integrals in Fig. 3(A)

実際に、著者らは昇華したコロネンの蒸着膜を作製し、斜入射X線回折 (GIXRD) による解析をおこなった [Fig. 4 (A)]。2 θ が 10° 付近で観測されたピークは、コロネン蒸着膜の結晶化を示している¹⁹。一方、DBC、HBT、 α -NPD の蒸着膜は、石英基板のものとほぼ同じパターンを示し、これらの膜がアモルファス状態を維持していることを示唆している。

薄膜の熱安定性を調べるため、アモルファス状態の HBT と DBC の膜を大気下で 120 °C、3 時間アニールした。DBC はアニールによって目視でも確認できるほどの顕著な結晶化が起こった [Fig. 4 (B)]。対して、HBT は DBC をさらに π 拡張させた構造であるにもかかわらず、アニール後もアモルファス状態を維持した。HBT には置換基やヘテロ原子が一切存在しないため、この HBT 蒸着膜のアモルファス安定性は、HBT の高度にねじれた非平面構造によって実現していると考えられる。一般的に、高次に縮環した π 共役化合物は結晶性が高いため本分野への適用は難しいと思われていたが、著者らの検証結果によって、こうした π 共役化合物群の中にも安定なアモルファス膜を形成可能な分子が存在することが証明された。

HBT 蒸着膜の紫外-可視吸収スペクトル測定の結果、長波長側の 390 および 409 nm に小さなピークが観測された [Fig. 4 (C)]。これらの吸収ピークは、シクロヘキサン中で測定した溶液の HBT よりも 14–15 nm 長波長側へシフトしていた^{10 a}。さらに、HBT

蒸着膜の蛍光スペクトルは 496 nm に発光中心があり、シクロヘキサン溶液 (418 nm) と比較して 78 nm の顕著な長波長シフトを示した。この挙動は、部分的に酸素架橋された準平面トリアリールアミン化合物においても報告されている^{20 a, b}。今回観測された長波長シフトの幅は、報告されている架橋トリアリールアミン化合物のシフトの幅よりも大きい。これは HBT が広い π 共役系および π 表面を有していることで、アモルファス状態においても HBT 分子間の強い相互作用が促進されたことを示している。

大気中光電子収量分光装置を用いた測定により、HBT 蒸着膜の HOMO 準位 (イオン化ポテンシャル) は -5.7 eV であることがわかった。Fig. 4 (C) で示した吸収スペクトルの波長端より、LUMO 準位およびバンドギャップは、それぞれ -2.8 eV および 2.9 eV と見積もられた。一方、 α -NPD、トリス (4-カルバゾリル-9-イルフェニル) アミン (TCTA) および DBC の HOMO 準位は、それぞれ -5.5 eV、-5.8 eV および -6.1 eV であった。これらの比較から、HBT 膜の HOMO 準位は、 α -NPD よりも僅かに深く、TCTA および DBC よりも浅いことがわかった。

HOMO 準位を制御する効果について解析するため、B3LYP/6-31G(d) レベルでの理論計算を行った [Fig. 5]。我々の APEX アプローチは、従来の線形あるいは環化の π 拡張アプローチと比較して、HOMO 準位への影響がより顕著であることがわかった。例えば、6

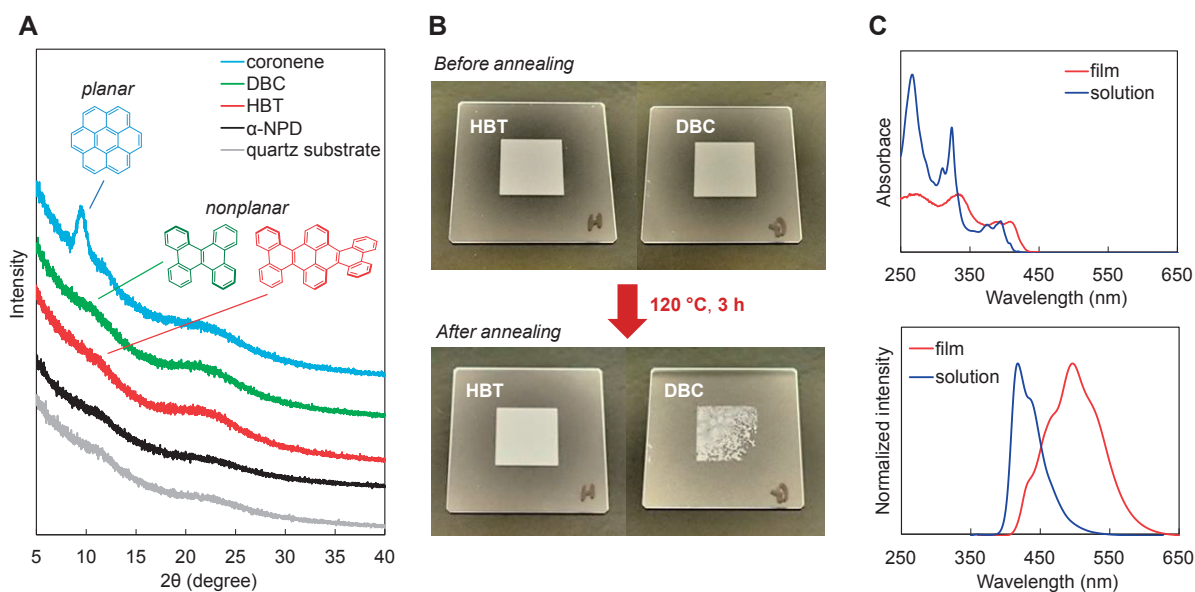
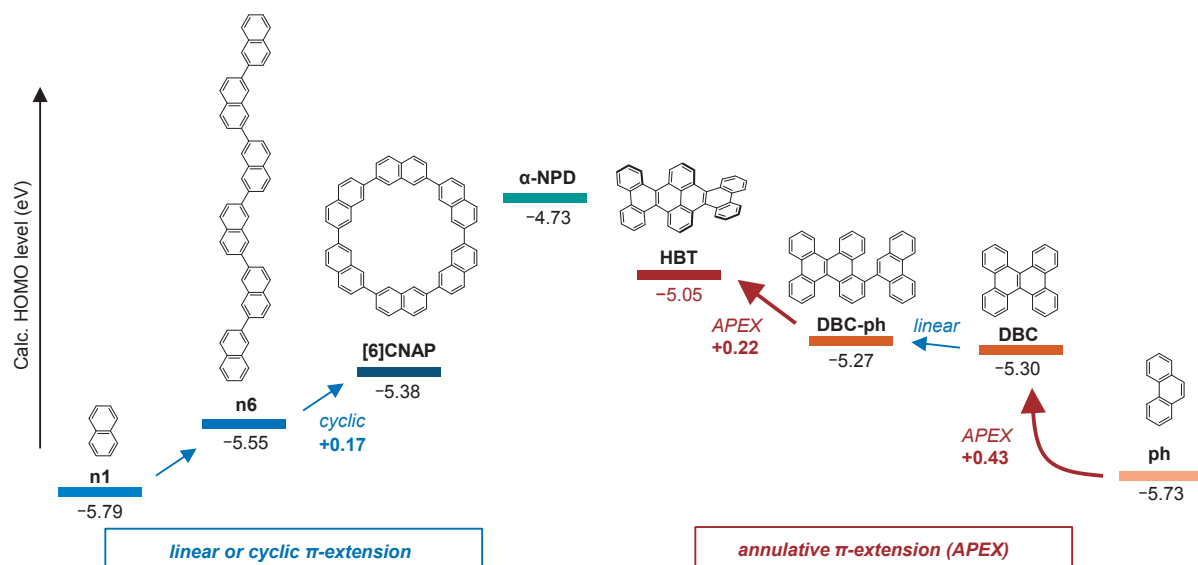


Fig. 4 Analysis of the vapor-deposited film with thickness of approximately 40 nm
 (A) Grazing incidence X-ray diffraction measurements of vapor-deposited film samples
 (B) Photographs of the HBT and DBC films: (upper) before annealing and (bottom) after annealing at 120 °C for 3 h in air
 (C) (upper) UV-vis absorption and (lower) fluorescence spectra of the vapor-deposited amorphous film (red) and cyclohexane solution (blue) of HBT


 Fig. 5 Comparison of linear/cyclic π -extension and APEX in the HOMO levels of PAHs

つのナフタレンユニット (n1) を線形に連結して n6 を形成すると、HOMO 準位は -5.79 eV から -5.55 eV に上昇し、n6 を環化して [6] CNAP を形成すると、さらに -5.38 eV へと上昇した。興味深いことに、フェナントレン (ph) は n1 とほぼ同じ HOMO 準位 (-5.73 eV) であるが、ph に APEX アプローチを適用して DBC に誘導すると HOMO 準位は -5.30 eV まで上昇し、この時点で [6] CNAP よりも浅い HOMO 準位を達成できる。HBT の環化前駆体のモデルである 4-(フェナントレン-9-イル) ジベンゾ [g,p] クリセン (DBC-ph) は、DBC とほぼ同じ HOMO 準位 (-5.27 eV) を示すが、さらなる APEX で HBT へと変換すると HOMO 準位は -5.05 eV へ著しく上昇する。

蒸着材料の分子量 (MW) は蒸着可能な範囲内に制御する必要があるが、線形または環化の π 拡張アプローチでは化合物の分子量が大きくなりがちである。実際に、線形・環化の π 拡張アプローチに基づく [6] CNAP (MW = 756.95) の HOMO 値をこれ以上劇的に上昇させることは難しい。一方で、HBT (MW = 502.62) は π 拡張しつつ分子量も抑えられており、蒸着も容易である。本モデル解析によって、APEX アプローチは、線形あるいは環化のアプローチよりも浅い HOMO 準位の実現に有効であることが示された^{10 a-1}。

次に、HBT 蒸着膜の正孔移動度を Time-of-flight 法で測定した。厚さ 2.0 μm の HBT 蒸着膜の正孔移動度は、室温、電界強度 $1.0 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ 条件下で $2.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示した。この値は、アモルファスな正孔輸送材料として報告されているトリアリールアミン化合物群に匹敵するものであり²¹、HBT がアモルファ

スな正孔輸送材料として機能し得ることを示唆している。さらに、HBT の正孔移動度は π 減縮モデルの DBC を上回っており^{22 a, b}、非平面を誘起する APEX アプローチが移動度の向上にも効果的であることが示唆された。なお、HBT 膜の電子移動度は観測されなかった。

[4] HBT のデバイス作製と評価

HBT を正孔輸送材料として用いた有機 EL デバイスを作製、評価した [Fig. 6]。ITO (膜厚 110 nm) / HBT:NDP-9^{23 a, b} (3%) (膜厚 10 nm) / HBT (膜厚 30 nm) / 4,4'-ビス(N-カルバゾリル)-1,1' ビフェニル (CBP)^{3 c, d} (膜厚 10 nm) / CBP:(4s, 6s)-2,4,5,6-テトラ(9H-カルバゾール-9-イル)イソフタロニトリル(4CzIPN)^{3 c, d} (5%) (膜厚 20 nm) / 2,4,6-トリス(ビフェニル-3-イル)-1,3,5-トリアジン (T2T)^{3 d} (膜厚 10 nm) / 2,4-ジフェニル-6-(3,5-ビス(4-(2-ピリジル)フェニル)フェニル)-1,3,5-トリアジン (ETM)²⁴ (膜厚 30 nm) / 8-ヒドロキシキノリナトリウム (Liq) (膜厚 2 nm) / マグネシウム:銀 (10%) (膜厚 80 nm) の構成で作製した素子をデバイス A とした [Fig. 6 (A)]。

正孔注入層は HBT に NDP-9 を 3% ドープして成膜した。CBP は HBT 層の上に電子阻止層として成し、さらに発光層のホスト材料としても使用した^{3 c, e}。緑色の発光層は、ホスト材 CBP と発光材 4CzIPN の組み合わせで作製した。正孔阻止層と電子輸送層には、それぞれ、T2T と ETM を採用して成膜した。最後に、Liq を電子注入層として利用した。比較用として、デバイス A における HBT を、それぞれ、 α -NPD、

TCTAに置き換えたデバイス **B**、**C** を作製した。なお、DBC は前述の通り HOMO 準位が深いため、デバイスは作製しなかった。

作製したデバイスの発光スペクトル、電圧-電流密度曲線、輝度-外部量子効率曲線、時間-輝度減衰曲線を Fig. 6 (B)–(E) に示す。HBT を正孔輸送層として用いたデバイス **A** は、 α -NPD および TCTA を用いたデバイス **B** および **C** とほぼ同じ発光スペクトルを示

した [Fig. 6 (B)]。さらに、デバイス **A** は、デバイス **B** や **C** と比較して明らかに低電圧な電圧-電流密度曲線を示した [Fig. 6 (C)]。この優れた正孔輸送特性は、HBT が有機 EL デバイスの正孔輸送材料として有望であることを示唆している。デバイス **A** は広範囲の輝度において高い外部量子効率を達成し、100 cd/m² で 18.1%、1,000 cd/m² で 17.1% を示した [Fig. 6 (D)]。デバイス **C** は 1,000 cd/m² で同等の外部量子

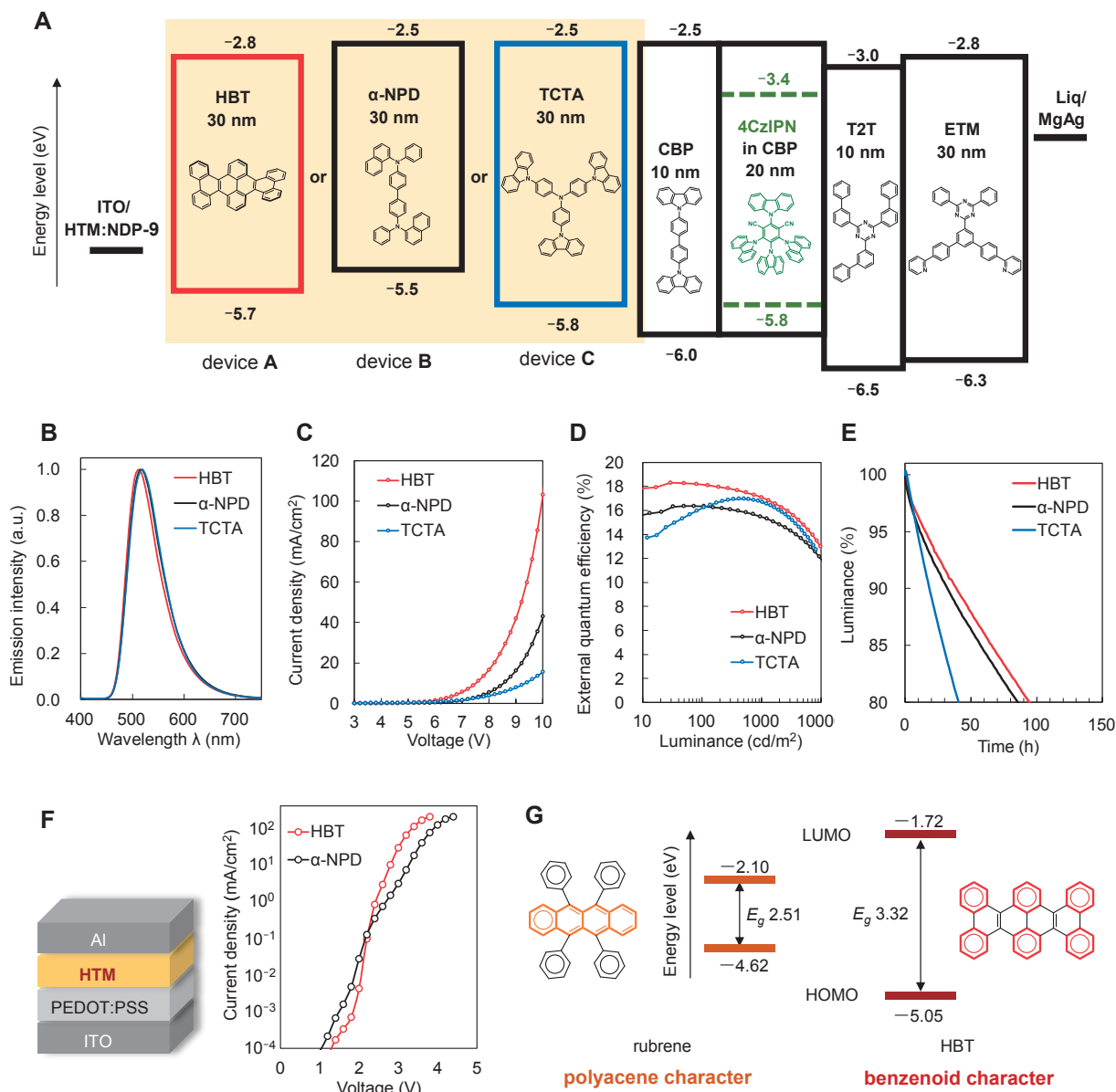


Fig. 6 Evaluation of HBT as a HTM for OLEDs

- (A) Schematic electroluminescence diagram of devices **A**, **B** and **C** showing HOMO and LUMO levels as numbers in the lower and upper areas, respectively
 (B) Electroluminescence spectra
 (C) Current density-voltage curves
 (D) External quantum efficiency-luminance curves
 (E) Lifetimes measured at a brightness of 2,000 cd/m² for devices **A**, **B** and **C**
 (F) Image and current density-voltage curve of a hole-only device
 (G) Energy levels and representative Clar formulas for rubrene and HBT

効率 (16.8%) を示したものの、100 cd/m² 未満の低輝度領域ではデバイス A や B に劣っていた。最後に、デバイス A に対して 2,000 cd/m² の高輝度で加速試験を実施したところ、デバイス B および C と比較してデバイス A の寿命が 10-20% 向上することがわかった [Fig. 6 (E)]。デバイス B と C に観測される様に、外部量子効率とデバイス寿命の間にはトレードオフの傾向があるが、デバイス A は高い外部量子効率にも関わらず、優れたデバイス寿命を維持した。

HBT の正孔輸送特性を調べるため、ホールオンリー素子 (HOD) を作製した [Fig. 6 (F)]。HOD は、ITO 基板上にポリスチレンスルホネート (PEDOT:PSS) を 70 nm の膜厚になるようにスピンコートし、その上に HBT を 50 nm、次いでアルミニウム 100 nm を蒸着して作製した。本素子において、PEDOT:PSS は正孔注入層、HBT は正孔輸送層としてそれぞれ機能する。比較用として、正孔輸送層を α -NPD に置き換えた素子も作製した。測定の結果、HBT を用いた HOD は、 α -NPD を用いた HOD に匹敵する電圧-電流密度特性を示すことがわかった。 α -NPD の HOD は HBT の HOD と比較して、2 V 以下の電圧領域で高い電流密度が観測された。これは、 α -NPD の HOMO 準位が HBT よりも浅いため、正孔注入層である PEDOT:PSS から正孔輸送層となる α -NPD へ正孔を注入する障壁が小さいためと推測できる。一方で、2 V 以上の領域においては、 α -NPD と HBT の電流密度が逆転しているが、この現象はアモルファス膜における α -NPD と HBT の異方性の違いに起因すると考えられる。Fig. 4 (C) に示した HBT 蒸着膜の紫外-可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルにおいて観測された長波長シフトは、膜中の HBT 分子が異方的に配向していることを示唆している。電極間に挟まれた異方性の強い正孔輸送層は顕著な電界依存性を示し、高電圧領域では電流が増加する現象が報告されている^{20b}。今回の HOD においても、HBT 膜の異方的な特性を反映し、2 V 以上の領域で電流密度が逆転したものであると思われる。さらに、HBT の拡張された π 共役系とアモルファス状態における強い分子間相互作用の効果によって、トリアリールアミンに匹敵する正孔輸送特性が発現したものと考察している。

最後に、我々はルブレんと HBT の電子構造を解析し、芳香族性の違いと今回の評価結果との関連について考察した [Fig. 6 (G)]。Fig. 2 (A) に示した単結晶 X 線構造解析から、HBT の分子構造に Clar 則を適用できる²⁵。Clar 則の観点では、HBT はテトラセンの外周にベンゼノイドの性質が強いベンゼン環が 6 つ

縮合し、化学的に安定な構造であることが示唆されている。理論計算結果から、アセン型の性質が強いルブレンは比較的深い LUMO 準位 (2.10 eV) および狭いバンドギャップ ($E_g = 2.51$ eV) を示すのに対して、ベンゼノイド型の性質が強い HBT は比較的浅い LUMO 準位 (1.72 eV) および広いバンドギャップ ($E_g = 3.32$ eV) を示すことを確認した。さらに、HBT の分子構造は sp^2 炭素原子のみで構成されているため、トリアリールアミン類で危惧される窒素原子周辺の結合開裂は起こらない^{6a-c}。HBT が化学的に安定な構造であることに加えて、HBT の高い T_g と優れたアモルファス安定性も、デバイス寿命の改善に寄与することが期待できる²⁶。以上より、著者らは HBT の分子構造と蒸着膜の物性が正孔輸送層の劣化を抑制する方向に働き、デバイス A の寿命が改善したものと推察している。

3. 結論

本稿では、非平面ナノカーボン化合物である HBT の正孔輸送機能を、有機 EL デバイスの作製ならびに評価によって確認した。驚くべきことに、炭素原子と水素原子のみで構成された HBT が、代表的なトリアリールアミン材料に匹敵する性能を示すことを発見した。単結晶 X 線構造解析によって HBT の特異的な性質が解明され、非平面ナノカーボンには多方面の軌道相互作用および移動積分が存在することがわかった。蒸着膜のアモルファス安定性は、ねじれた π 共役系によって実現可能であることを見出した。さらに、我々の APEX 反応はねじれた π 共役系の実現に加えて、トリアリールアミン、ドナー型窒素原子、または電子供与性基に依存することなく、正孔輸送材料に必要な HOMO 準位を可能にする。HBT の優れた正孔輸送機能の根拠は、蒸着膜の分析において観測された HBT の強力な分子間相互作用によって裏付けられた。HBT は高い熱安定性と良好なデバイス寿命を示したが、これは HBT がベンゼノイド型の性質を強く発現し、化学的に安定な分子構造を有することに起因すると考察した。

おわりに、有機電子デバイス分野における HBT の設計指針は、ヘテロ原子や置換基の最適化といった従来の正孔輸送材料の設計指針とは大きく異なるものである。これまで、有機合成化学の分野では膨大な種類のナノカーボン化合物が創出されてきたにも関わらず、そうした報告のほとんどが合成の達成と基礎的な物性報告に留まっている。今回の我々の発見がきつ

けとなって、有機電子デバイス分野へのナノカーボン化合物の応用が促進され、本研究領域のさらなる発展に繋がることを期待する。

REFERENCES

- 1) (a) S. Jhulki, J. N. Moorthy, *J. Mater. Chem. C*, **6**, 8280 (2018). (b) P. Agarwala, D. Kabra, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 1348 (2017). (c) L. Calió, S. Kazim, M. Grätzel, S. Ahmad, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14522 (2016).
- 2) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 3) (a) M. Mesta, M. Carvelli, R. J. de Vries, H. van Eersel, J. J. M. van der Holst, M. Schober, M. Furno, B. Lüssem, K. Leo, P. Loeb, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, *Nat. Mater.*, **12**, 652 (2013). (b) S. S. Swayamprabha, D. K. Dubey, Shahnawaz, R. A. K. Yadav, M. R. Nagar, A. Sharma, F.-C. Tung, J.-H. Jou, *Adv. Sci.*, **8**, 2002254 (2021). (c) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature*, **492**, 234 (2012). (d) A. S. D. Sandanayaka, T. Matsushima, C. Adachi, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 23845 (2015). (e) Y. Sano, T. Shintani, M. Hayakawa, S. Oda, M. Kondo, T. Matsushita, T. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 11504 (2023). (f) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **27**, L269 (1988). (g) T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, M. Tsuchida, *IEEE Transactions Electron Devices*, **44**, 1245 (1997). (h) M. Fröbel, F. Fries, T. Schwab, S. Lenk, K. Leo, M. C. Gather, S. Reineke, *Sci. Rep.*, **8**, 9684 (2018). (i) S.-J. Zou, Y. Shen, F.-M. Xie, J.-D. Chen, Y.-Q. Li, J.-X. Tang, *Mater. Chem. Front.*, **4**, 788 (2020).
- 4) (a) V. Sivasubramaniam, F. Brodkorb, S. Hanning, O. Buttler, H. P. Loeb, V. van Elsbergen, H. Boerner, U. Scherf, M. Kreyenschmidt, *Solid State Sci.*, **11**, 1933 (2009). (b) C. Jeong, C. Coburn, M. Idris, Y. Li, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Org. Electron.*, **64**, 15 (2019). (c) J. V. sundar, V. Subramanian, B. Rajakumar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 438 (2019).
- 5) (a) S. Tanaka, C. Adachi, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Chem. Lett.*, **10**, 975 (1998). (b) Z.-Y. Xia, J.-H. Su, W.-Y. Wong, L. Wang, K.-W. Cheah, H. Tian, C. H. Chen, *J. Mater. Chem.*, **20**, 8382 (2010).
- 6) (a) L.-Z. Zhang, C.-W. Chen, C.-F. Lee, C.-C. Wu, T.-Y. Luh, *Chem. Commun.*, **20**, 2336 (2002). (b) J. S. Martins, A. A. Bartolomeu, W. H. dos Santos, L. C. da S Filho, E. F. de Oliveira, F. C. Lavarda, A. Cuin, C. Legnani, I. O. Maciel, B. Fragneaud, W. G. Quirino, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 12999 (2017). (c) H. Tsuji, C. Mitsui, L. Ilies, Y. Sato, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11902 (2007).
- 7) (a) W. Nakanishi, T. Yoshioka, H. Taka, J. Y. Xue, H. Kita, H. Isobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5323 (2011).
- 8) P. Sun, D. Liu, F. Zhu, D. Yan, *Nat. Photonics*, **17**, 264 (2023).
- 9) (a) B. Zhao, Y. Miao, Z. Wang, W. Chen, K. Wang, H. Wang, Y. Hao, B. Xu, W. Li, *Org. Electron.*, **37**, 1 (2016). (b) Y. Hamada, T. Sano, K. Shibata, K. Kuroki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L824 (1995). (c) M. Matsumura, T. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 3211 (2001). (d) X. Tang, L. Tu, X. Zhao, J. Chen, Y. Ning, F. Wu, Z. Xiong, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 9456 (2022).
- 10) (a) Y. Yano, H. Ito, Y. Segawa, K. Itami, *Synlett*, **27**, 2081 (2016). (b) K. Mochida, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10716 (2011). (c) K. Ozaki, K. Kawasumi, M. Shibata, H. Ito, K. Itami, *Nat. Commun.*, **6**, 6251 (2015). (d) W. Matsuoka, H. Ito, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 12224 (2017). (e) K. Ozaki, K. Murai, W. Matsuoka, K. Kawasumi, H. Ito, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 1361 (2017). (f) W. Matsuoka, H. Ito, D. Sarlah, K. Itami, *Nat. Commun.*, **12**, 3940 (2021). (g) H. Ito, K. P. Kawahara, K. Itami, *Synthesis*, **56**, 1335 (2024). (h) K. Ozaki, W. Matsuoka, H. Ito, K. Itami, *Org. Lett.*, **19**, 1930 (2017). (i) H. Kitano, W. Matsuoka, H. Ito, K. Itami, *Chem. Sci.*, **9**, 7556 (2018). (j) K. P. Kawahara, W. Matsuoka, H. Ito, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 6383 (2020). (k) K. P. Kawahara, H. Ito, K. Itami, *Chem. Commun.*, **59**, 1157 (2023). (l) K. P. Kawahara, H. Ito, K. Itami, *Org. Chem. Front.*, **10**, 1880 (2023). (m) D. Imoto, A. Yagi, K. Itami, *Precis. Chem.*, **1**, 516 (2023). (n) M. Krzeszewski, H. Ito, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 862 (2022). (o) S. Suzuki, Y. Segawa, K. Itami, J. Yamaguchi, *Nat. Chem.*, **7**, 227 (2015). (p) K.

- Fujishiro, Y. Morinaka, Y. Ono, T. Tanaka, L. T. Scott, H. Ito, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 8163 (2023). (q) T. Yoshihara, H. Shudo, A. Yagi, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 11754 (2023). (r) Y. Koga, T. Kaneda, Y. Saito, K. Murakami, K. Itami, *Science*, **359**, 435 (2018). (s) S. Matsubara, Y. Koga, Y. Segawa, K. Murakami, K. Itami, *Nat. Catal.*, **3**, 710 (2020). (t) Y. Segawa, H. Ito, K. Itami, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 15002 (2016). (u) N. Ozaki, H. Sakamoto, T. Nishihara, T. Fujimori, Y. Hijikata, R. Kimura, S. Irle, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 11196 (2017). (v) H.-A. Lin, Y. Sato, Y. Segawa, T. Nishihara, N. Sugimoto, L. T. Scott, T. Higashiyama, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 2874 (2018). (w) W. Matsuoka, K. P. Kawahara, H. Ito, D. Sarlah, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 658 (2023).
- 11) D. Yokoyama, A. Sakaguchi, M. Suzuki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 173302 (2008).
- 12) Deposition numbers 2242738 (for sublimated HBT) and 2263783 (for sublimated DBC) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.
- 13) K. J. Fujimoto, *J. Chem. Phys.*, **137**, 034101 (2012).
- 14) K. Takimiya, M. Nakano, H. Sugino, I. Osaka, *Synth. Met.*, **217**, 68 (2016).
- 15) M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T.-H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C.-H. Yuan, Y.-T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.*, **4**, 574 (2012).
- 16) NCI plot analysis by a NCIPLOT program ver. 4.0: (a) E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6498 (2010). (b) J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. N. Beratan, W. Yang, *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 625 (2011). (c) R. A. Boto, F. Peccati, R. Laplaza, C. Quan, A. Carbone, J.-P. Piquemal, Y. Maday, J. Contreras-García, *J. Chem. Theory Comput.*, **16**, 4150 (2020).
- 17) P. M. Kazmaier, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9684 (1994).
- 18) Y. Kamura, I. Shirotni, K. Ohno, K. Seki, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 418 (1976).
- 19) H.-D. Wu, F.-X. Wang, M. Zhang, G.-B. Pan, *Nanoscale*, **7**, 12839 (2015).
- 20) (a) A. Wakamiya, H. Nishimura, T. Fukushima, F. Suzuki, A. Saeki, S. Seki, I. Osaka, T. Sasamori, M. Murata, Y. Murata, H. Kaji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 5800 (2014). (b) H. Nishimura, T. Fukushima, A. Wakamiya, Y. Murata, H. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 726 (2016).
- 21) Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 807 (1994).
- 22) (a) Y. Ueda, H. Tsuji, H. Tanaka, E. Nakamura, *Chem. Asian J.*, **9**, 1623 (2014). (b) S. Hashimoto, T. Ikuta, K. Shiren, S. Nakatsuka, J. Ni, M. Nakamura, T. Hatakeyama, *Chem. Mater.*, **26**, 6265 (2014).
- 23) (a) Y. Liu, B. Nell, K. Ortstein, Z. Wu, Y. Karpov, T. Beryozkina, S. Lwnk, A. Kiriy, K. Leo, S. Reineke, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 11660 (2019). (b) S. Olthof, W. Tress, R. Meerheim, B. Lüssem, K. Leo, *J. Appl. Phys.*, **106**, 103711 (2009).
- 24) T. Yamakawa, H. Aihara, N. Yanai, T. Tanaka, Y. Honma, M. Sato, WO 2008129912, *Chem. Abstr.*, **149**, 522997 (2008).
- 25) C. H. Suresh, S. R. Gadre, *J. Org. Chem.*, **64**, 2505 (1999).
- 26) H. Chen, C.-H. Gao, Z.-Q. Jiang, L. Zhang, L.-S. Cui, S.-J. Ji, L.-S. Liao, *Dyes Pigm.*, **107**, 15 (2014).
- 27) 本報告書は、Y. Morinaka, H. Ito, K. J. Fujimoto, T. Yanai, Y. Ono, T. Tanaka, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, e202409619 (2024). にて報告した英語論文の内容を再編集し、SDGs の視点を加えて日本語解説記事としてまとめたものです。

