

分子設計が拓く次世代有機 EL

ADACHI Chihaya

安達千波矢

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター センター長・教授

現在、有機エレクトロルミネッセンス (EL) は、素子に流した電流をほぼ 100% の効率で光に変換することができるようになった。その有機 EL を支える有機発光材料は分子設計の多様性を生かして、これまでに様々な材料開発が進められてきた。蛍光材料、リン光材料に次ぎ、最近では分子設計の自由度を活かすことで高効率な熱活性化遅延蛍光材料が開発され、比較的単純な有機化合物でほぼ 100% の電気→光変換が実現された。有機 EL は超薄型化、フレキシブル化、高画質動画表示が可能ことから、今後、液晶を凌駕する魅力的なディスプレイや照明用途への応用が期待される。

1 有機 EL の発光原理

有機 EL の発光原理を図 1 に示す。陽極と陰極から有機半導体層 (100 nm 程度の薄膜) に電子と正孔 (ホール) が注入され、それらの電荷が有機層内を移動し、ある分子で正孔と電子の再結合により励起子 (電子と正孔のペア状態) が生成される。そして、その励起子が失活する際に光が放出される過程が有機 EL である¹⁾。この現象自体は 1950 年代から知られていたが、1990 年以降、実用デバイスとしての観点から研究開発が活発化し、主に“蛍光材料”が発光分子として用いられてきたが、その内部 EL 発光効率 (蛍光やリン光の光子数/素子に流した電流量の比) は ~25% 以下の低い値に留まっていた。しかし、2000 年以降、有機金属化合物による室温“リン光材料”を発光材料に用いることによって、内部 EL 量子効率が 100% に達する究極の発光デバイスが達成された²⁾。

有機 EL 素子の外部量子効率 (素子のガラス基板から実際に外に取り出される光子数/素子に流した電流量の比: η_{ext}) は、発光層への電子とホールの注入・輸送・再結合比率 (γ)、励起子生成効率 (η_r)、励起状態からの内部発光量子収率 (ϕ_p)、光取り出し効率 (η_p) の 4 つの積からなる。究極の EL 発光効率を実現するためには、4 つの因子をそれぞれ 100% に近づける必要がある。ここで、 γ はいわゆる無機半導体における p 型層 (ホール輸送層) と n 型層 (電子輸送層) の積層構造形成による電子とホールのバランスのとれた再結合過程によって高い値が得られる。また、 ϕ_p は励起準位からの発光量子収率の高い材料を用いることにより 100% に近い値を得ることができる。 η_r は電子とホールが再結合する際に電荷が持っている上向きスピンのみと下向きスピンの組み合わせによって、一重項励起状態 (S_1) と三重項励起状態 (T_1) が 1:3 の割合で形成されるため、通常、一重項からの発光状態を利用する蛍光材料を用いる限り、 η_r は 25% の低い値に留まるが、三

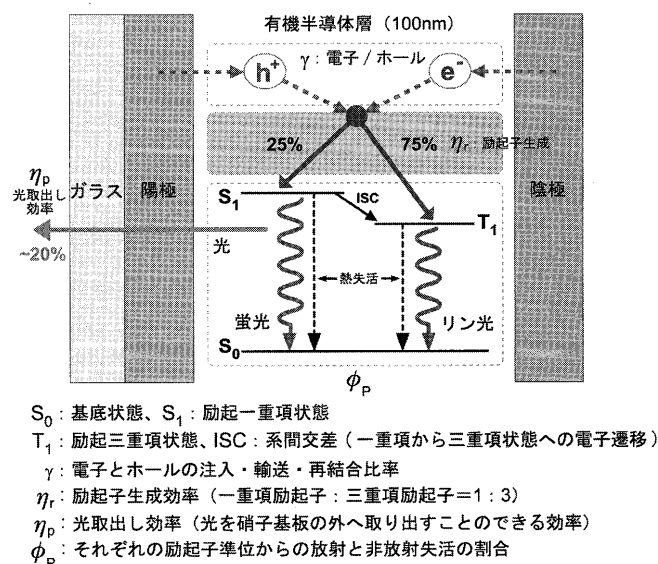


図1 有機 EL の動作機構の概念図。

重項励起状態からの発光であるリン光材料を用いれば、原理的には 75~100% の η_r を得ることができる。また、通常、ガラス基板上にデバイスを形成した場合、光導波モードへの結合や陰極金属のプラズモン消光 (金属によるエネルギー吸収) により、光取り出し効率 η_p は ~20% の低い値に留まる。よって、蛍光材料を発光分子として用いる場合は、最大 $\eta_{\text{ext}}=5\%$ に留まるが、三重項励起子を発光遷移として利用することができれば、原理的には 3 倍以上、もしくは、 S_1 から T_1 状態への電子移動である系間交差 (ISC) の確率が 100% であれば、従来よりも 4 倍に達する高い発光効率を得ることが可能となる。このような発光機構を経るために、有機 EL では、蛍光材料からリン光材料に材料開発が進展し、 $\text{Ir}(\text{phenylpyridine})_3$ 等の室温で強いリン光発光を示す金属錯体を用いることで、EL 発光効率の大幅な向上が達成された²⁾。

2 新しい発光機構

リン光デバイスは三重項励起子の有効利用の観点から優

れた発光効率を有するものの、分子骨格がIr, Pt等の貴金属を含有する有機金属化合物に限定されるために、コストや希少資源の観点など様々な問題点を抱えている。また、貴金属錯体系では未だ安定な青色発光デバイスの実現が困難であることも大きな課題である。そこで、最近、私たちの研究グループでは、電流励起下での励起子生成効率を向上させる新たな発光機構として“熱活性化遅延蛍光(TADF)”の利用を提案した³⁾。本過程は、 S_1 準位と T_1 準位のエネルギーギャップ(ΔE_{ST})の小さな分子を用いることにより、三重項励起子を熱エネルギーによって逆に T_1 から S_1 準位への逆系間交差(RISC)遷移を活発に起こし、 S_1 準位から遅延蛍光として発光させる過程である(図2)。しかしながら、従来報告されている遅延蛍光材料は発光効率が低く、それを用いた有機EL素子の高効率化は非現実的であった。

量子化学的な考察から、 ΔE_{ST} はHOMO軌道(基底状態の分子軌道)とLUMO軌道(励起状態の分子軌道)の軌道の重なり積分(交換エネルギー)に比例することがわかっている。したがって、 ΔE_{ST} はHOMO軌道とLUMO軌道の空間的な重なりで決まることになる。例えば、ベンゾフェノンは $n-\pi^*$ 性の遷移を有し、 n 軌道(非共有電子対)と π^* 軌道(パイ電子)はたがいに直交しているために軌道の重なりが小さく、 ΔE は0.2 eVの小さな値を有するが、その発光量子収率 η_{PL} は極めて低い値に留まる⁴⁾。一方、 $\pi-\pi^*$ 性の遷移を有する芳香族化合物は高い発光効率を示すが、 π 軌道(基底状態)と π^* 軌道(励起状態)の重なりが大きいために、一般に ΔE_{ST} は ~ 1 eV程度の大きな値を有する。したがって、 $\pi-\pi^*$ 遷移を利用した高効率なTADF分子を実現するためには、HOMOとLUMOの軌道の重なり積分を調整して、小さな ΔE_{ST} と高い発光効率を両立させる必要がある。様々な分子骨格の探索から、分子内にドナー及びアクセプター性の官能基を導入し、さらに官能基間に立体障害基を導入した分子骨格によって高効率なTADFが可能となった⁵⁻⁷⁾。ここで大事な分子設計指針は、 ΔE_{ST} を小さくするだけでは必ずしも

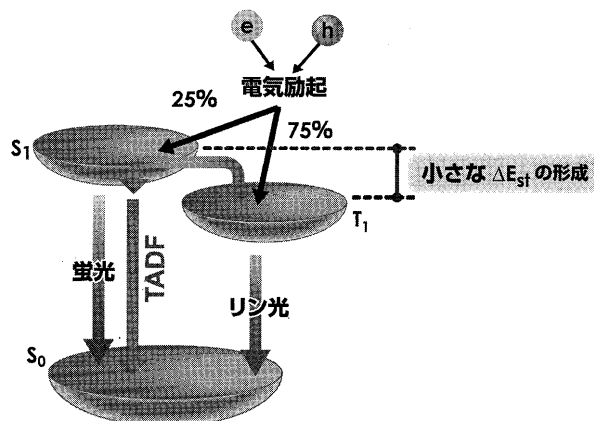


図2 熱活性化遅延蛍光材料の概念図。

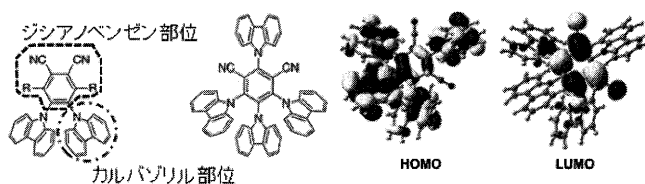


図3 高効率熱活性化遅延蛍光分子。

TADFの発光効率は向上しないことである。HOMOとLUMOを過度に分離させてしまうと、発光の遷移双極子モーメント μ が小さくなり、放射失活が抑制されてしまう。高い発光効率を実現するためには、HOMOとLUMOに適度な空間重なりを持たせ、小さな ΔE_{ST} に加えて、大きな μ を両立させる必要がある。

このような考えのもとに設計されたカルバゾリルジシアノベンゼン(CDCB)誘導体の分子構造を図3に示す。HOMOはドナーのカルバゾリル部位に局在しており、LUMOはアクセプターのジシアノベンゼン部位に局在していることがわかる。注目すべきは、中央のベンゼン環上においてHOMOとLUMOが適度な重なりを有していることである。このことから、4CzIPN(図3の中央の分子)では比較的小さな ΔE_{ST} と大きな μ の両立が実現されている。この分子を有機ELに用いた素子において、ほぼ、100%の発光量子効率で電流を光に変換することに成功している。現在では、上記分子設計に基づき高効率TADF特性を示す様々な分子骨格が発見されている⁸⁾。

3 ま と め

単純な縮合多環芳香族化合物を用いてほぼ100%の効率で電流を光に変換することが可能となった。改めて有機化合物の分子設計の自由度に驚くとともに、さらなる新分子の登場が、新しい有機エレクトロニクスの研究分野の開拓に繋がることを期待している。

参考文献

- 1) 時任静士, 村田英幸, 安達千波矢, 有機ELディスプレイ, オーム社, 2004.
- 2) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 5048.
- 3) A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mater.* 2009, 21, 4802.
- 4) N. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, The Benjamin, California, 1978.
- 5) A. Endo, K. Suzuki, T. Yoshihara, S. Tobita, M. Yahiro, C. Adachi, *Chem. Phys. Lett.* 2008, 460, 155.
- 6) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* 2012, 492, 234.
- 7) Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat. Photonics* 2014, 8, 326.
- 8) C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014, 53, 060101.

[連絡先] 819-0395 福岡県福岡市西区元岡744。
E-mail: adachi@opera.kyushu-u.ac.jp (勤務先)。