



新しい高効率遅延蛍光材料の登場とOLEDへの展開

安達千波矢 Chihaya ADACHI 中川哲也 Tetsuya NAKAGAWA

志津功將 Katsuyuki SHIZU

古くから有機蛍光材料は幅広い分野で活用されている。そして、リン光材料もOLED (Organic Light Emitting Diodes) の進展に伴い、新しい分子骨格の開発が進められ、Irを含有する有機金属化合物を中心とした室温での高効率リン光材料が開発された。さらに、有機材料の分子設計の自由度を生かし、第三の発光機構として高効率遅延蛍光材料が開発された。この材料は、OLEDの将来を大きく変革する材料となる。

OLEDの発光機構

OLEDの動作発光機構は次のとおりである。100 nmの有機超薄膜の両側に電極を配置し、5 V程度の電圧を印加すると、有機薄膜に電極から100 mA/cm²に達する電流が注入される。注入された電子とホールが移動し、さらに有機発光分子での電荷再結合によって励起子が生成されると、その励起子が失活する際にEL発光を放つ(図1)。電荷注入・輸送の基本的な動作は、いわゆる無機のLEDと類似の機構であると捉えられるが、励起子生成過程に有機分子ならではの特徴がある。有機分子の励起状態には、スピン状態の異なる一重項励起状態と三重項励起状態の2つの状態が存在す

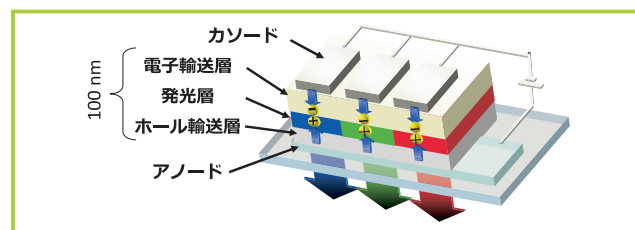


図1 OLEDの動作原理

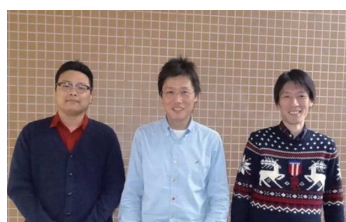
る。図2に示すように、電子とホールの再結合による励起子生成過程では、スピン統計則に従って、状態が三重に縮重している三重項励起子が75%の確率で生成され、一重項励起子が25%の確率で生成される。蛍光は最低励起一重項状態(S_1)からの放射遷移であり、一方、リン光は最低励起三重項状態(T_1)からの放射遷移に対応する。

このため、高効率なOLEDを実現するためには、リン光材料の使用が必要不可欠であると考えられてきた。実際、tris[2-(2-pyridyl)phenyl]iridium(III) ([Ir(ppy)₃])等の室温において強いリン光を発する発光材料をOLEDの発光中心に用いることによって、電流励起下でほぼ100%に近い内部発光効率が得られている¹⁾。このことは、本質的に S_1 状態のエネルギー準位が T_1 状態のエネルギー準位よりも高い位置に存在するために、 S_1 状態を項間交差(Intersystem Crossing: ISC)によって T_1 状態へ遷移させ、リン光を最終的な放射失活過程とすることで高い発光効率を得られることを意味する。このように、本来禁制遷移である三重項からの発光を可能にするために、重原子であるIrを含有する有機金属化合物を用いることによってOLEDの効率は飛躍的に向上し大きな成功を納めたが、室温リン光材料は希少元素を含有することに加え、青色発

なかがわ・てつや (写真左)

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター 助教

〔経歴〕2009年奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。日本学術振興会特別研究員、九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター学術研究員、特任助教を経て12年より現職。〔専門〕光機能材料化学。〔連絡先〕819-0395 福岡市西区元岡744(勤務先)
E-mail: nakagawa@opera.kyushu-u.ac.jp



あだち・ちはや (写真中央)

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・主幹教授(工学博士)

〔経歴〕1991年九州大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了。〔専門〕有機光エレクトロニクス材料物性。〔連絡先〕同上
E-mail: adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp

しづ・かつゆき (写真右)

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター 特任助教

〔経歴〕2011年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士後期課程修了。博士(工学)。九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター学術研究員を経て12年より現職。〔専門〕理論化学。〔連絡先〕同上
E-mail: shizu@opera.kyushu-u.ac.jp

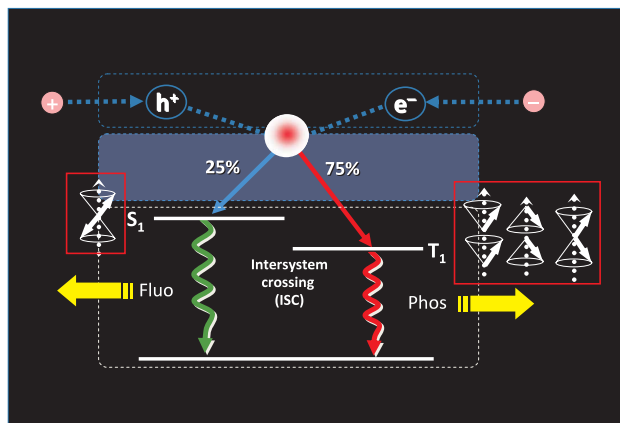


図2 OLEDの発光機構

光材料の安定性にまだ問題を抱えており、新しい切り口からのEL発光機構の開発が期待されていた。一方、蛍光材料をOLEDの発光中心に用いた場合、励起子生成効率が25%に制限されるため、従来高効率化は困難と考えられてきた。しかしながら、高効率遅延蛍光材料の登場によって、従来の蛍光材料では実現が困難と考えられてきた S_1 からのほぼ100%の励起子生成と放射失活が可能となった。

遅延蛍光に基づく新しい発光機構

従来、三重項励起子を一重項励起子にアップコンバージョンする方法として、2つの手法が知られている。第一には、三重項-三重項励起子消滅（Triplet-Triplet Annihilation: TTA）に基づく一重項励起状態の形成である²⁾。TTAは光化学の研究分野では古くから知られている現象である。三重項励起子発光を利用するリン光デバイスにおいて、TTAは三重項励起子の失活に繋がるためにEL発光効率の低下をもたらすが、蛍光材料においてはTTAによって一重項励起子の濃度を向上させることが可能となる。TTAによる遅延蛍光の存在は、すでに1960年代のアントラセン単結晶のEL現象においてその存在が確認されている。特に有機固体薄膜中では励起子が活発に薄膜中をエネルギー移動（Migration）することから、TTAによる一重項励起子の生成に関する研究が古くから行われている。実際、TTAによって最大37.5%の一重項励起子生成効率の向上が予測されており、いくつかの蛍光材料を用いたOLEDにおいて、外部EL量子効率の限界である5%を越える値が報告され、また、過渡EL特性からもTTAの存在が実証されている³⁾。

アップコンバージョンの第二の方法が、図3に示す熱活性化遅延蛍光（Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF）である。この現象は、熱エネルギーによって、三重項励起子を一重項励起子にアップコ

ンバージョンする方法であり、光化学の分野では古くからE-type Delayed Fluorescenceとして知られている⁴⁾。TADFを示す材料としては、エオシン⁵⁾、フラレーン⁶⁾、ポルフィリン誘導体⁷⁾が知られている。しかしながら、アップコンバージョンの過程は吸熱反応であるためにその効率が数%に留まるものが多く、実用が困難であると考えられてきたが、近年、精密な分子設計によって高効率なTADFの発現が可能となった。

TADF材料の分子設計

TADF特性は T_1 から S_1 への逆項間交差確率に依存し、 S_1 状態と T_1 状態のエネルギー差（ ΔE_{ST} ）が小さいほど高効率となる。例えば、アントラセン等の縮合多環芳香族化合物では、非常に強い蛍光を示すものの、 ΔE_{ST} は1 eVを越える値を有することからTADFの発現は期待できない。一方、ベンゾフェノン誘導体などのケトン系材料は $\Delta E_{ST}=0.1 \sim 0.2$ eVの比較的小さな値を示すことが知られているが⁴⁾、これらの分子は室温状態では強い発光を示さず低温下においてのみ微弱なリン光を示す。量子化学的な側面から ΔE_{ST} の支配因子を考えてみると、基底状態(L-level)のエネルギーを E_L とし、励起状態のエネルギー(U-level)を E_U とすると、一重項励起エネルギー(E_S)、三重項のエネルギー(E_T)は、それぞれ、

$$E_S = (E_U - E_L) + J_{LU} \quad (1)$$

$$E_T = (E_U - E_L) - J_{LU} \quad (2)$$

$$J_{LU} = \iint \phi_L(1)\phi_U(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_L(2)\phi_U(1)d\tau_1d\tau_2 \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 J_{LU} は交換エネルギー、 ϕ_L 及び ϕ_U は、基底状態、励起状態の波動関数であり、 ΔE_{ST} は、以下の式によって与えられる⁴⁾。

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J_{LU} \quad (4)$$

(4)式から、 ΔE_{ST} は交換積分 J_{LU} に比例し、基底状態と励起状態の波動関数の重なりが小さいほど、 ΔE_{ST} が小さくなることが示唆される。よって、ベンゾフェノンなどのように、非結合性n電子軌道と励起 π 電子軌道間($n-\pi^*$)が直交している場合、その重なりが小さいために ΔE_{ST} は小さな値となる。これに対し、 π 電子系芳香族化合物では、通常、 $\pi-\pi^*$ 軌道間の重なりは大きいために、 ΔE_{ST} は1 eV以上の大きな値となる。一方、高い発光効率を得るためには、大きな遷移双極子モーメント μ が必要であるが、この場合、基底状態と励起状態の波動関数の間に大きな重なりが要求される。よって、高い発光効率のTADF材料を得るためには、 ΔE_{ST} を小さく保持しながら、よく発光する分子を設計することが必要となる。大きな μ と小

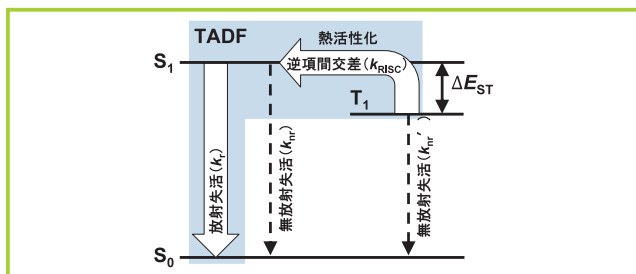


図3 TADFに関連する過程とエネルギー状態図

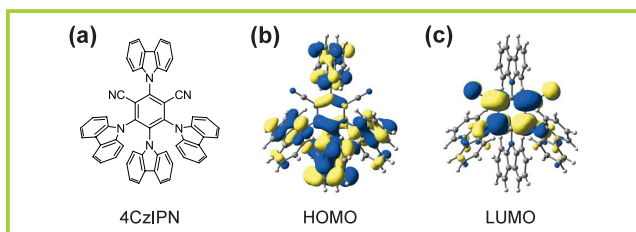


図4 4CzIPNの分子構造(a)とHOMO(b)及びLUMO(c)

さな ΔE_{ST} は相反する物性値であり、これらを両立させる分子設計が要求される。

図3にTADFの励起過程とエネルギー状態図を示す。TADFは2つの過程、 $S_1 \leftarrow T_1$ の逆項間交差(Reverse ISC: RISC)とそれに続く $S_1 \rightarrow S_0$ 放射失活からなる。したがって、TADFの発光効率を高めるためには、 $T_1 \rightarrow S_1$ RISCの速度(k_{RISC})を $T_1 \rightarrow S_0$ 無放射失活速度($k_{nr'}$)よりも速くし、なおかつ、 $S_1 \rightarrow S_0$ 放射失活速度(k_r)を $S_1 \rightarrow S_0$ 無放射失活速度(k_{nr})よりも速くする必要がある。これら2つの要請、 $k_{RISC} > k_{nr'}$ 及び $k_r > k_{nr}$ を両立させる分子設計が、高発光効率のTADF材料開発の鍵を握る。 $k_{RISC} > k_{nr'}$ を実現させるためには ΔE_{ST} を小さくして k_{RISC} を大きくすればよい。 k_{RISC} と ΔE_{ST} には $k_{RISC} \propto \exp(-\Delta E_{ST})$ の関係が知られており⁶⁾、 ΔE_{ST} を小さくすることで k_{RISC} を向上できると考えられる。

図4(a)に示す4CzIPNに代表されるカルバゾリルジシアノベンゼン(CDCB)誘導体⁸⁾は、大きな k_r と小さな ΔE_{ST} の両立を目指して設計された化合物群である。図4(b)及び(c)からわかるように、4CzIPNの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。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ため、4CzIPN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。図5(a)に300 Kにおける質量比6% 4CzIPN:CBP共蒸着膜のPL過渡減衰を示す。16.5 nsの短寿命成分に加え、3.35 μ sの長寿命成分が観測される。図5(b)に短寿命成分と長寿命成分に由来する発光スペクトルを示す。両者が一致することから、長寿命成分に由来する発光はTADFであることがわかる。

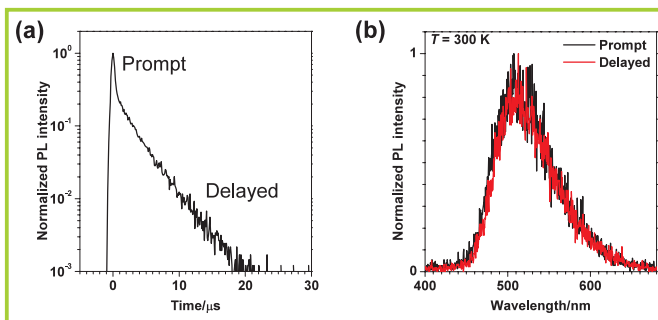


図5 質量比6% 4CzIPN:CBP共蒸着膜の過渡PL減衰(a)と時間分解発光スペクトル(b)

4CzIPNは95%の高いPL量子効率を示すが、これは比較的小さな ΔE_{ST} と大きな μ の両立による効率的なTADFの発現によるものと考えられる。

4CzIPNをITO/ α -NPD(35 nm)/6 wt% emitter: CBP(15 nm)/TPBi(65 nm)/LiF(0.8 nm)/Al(80 nm)のOLED素子で評価したところ、19.3%の極めて高い外部EL効率が得られ、素子の光取り出し効率を20%と仮定した場合、内部量子効率はほぼ100%に達していることがわかった。この結果は、OLEDにおいて電流励起により生成された一重項励起子並びに三重項励起子が、ほぼ100%の効率で光に変換されていることを意味する。

おわりに

現在、TADF材料はその優れた発光特性が確かなものとなり、炭素骨格を用いた純粋な有機化合物によって電流を100%の効率で光に変換することができるようになった。今後は、照明用途などの大面積化や低コスト化が必要とされているディスプレイの応用分野には大きなインパクトを与えると期待される。さらに、有機分子は、その分子構造を無限に変化させることが可能であり、その構造変化に伴って、分子のエネルギー構造も大きく変化する。本研究では、電子供与性の部位と電子受容性の部位を制御することによって、 ΔE_{ST} を自在に制御できることがわかった。このような分子設計の自由度の高さは、今後、さらに新しい価値ある分子の創製につながると期待される。

- 1) 安達千波矢編, 有機半導体デバイス, オーム社 2010.
- 2) J. B. Birks, *Photophysics of Organic Molecules*, Wiley, New York, 1970, 378.
- 3) D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, J. P. Spindler, *J. Appl. Phys.* **2009**, 106, 124510.
- 4) N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry", Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc. 1991.
- 5) L. Brand, B. Witholt, *Methods Enzymol.* **1967**, 11, 776.
- 6) F. A. Salazar, A. Fedorov, M. N. Berberan-Santos, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 271, 361.
- 7) Y. Nishikawa, *BUNSEKI KAGAKU*, 33, E413 1984.
- 8) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234.