



九州大学

九州大学広報室

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

TEL:092-642-2106 FAX:092-642-2113

MAIL:koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

URL:http://www.kyushu-u.ac.jp

PRESS RELEASE (2014/2/28)

高効率青色熱活性化遅延蛍光有機 EL 素子の開発に成功

概要

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター(OPERA) /カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (I²CNER) 安達千波矢教授らの研究グループは、内閣府最先端研究開発支援プログラム(FIRST)および文部科学省世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)の支援のもと、次世代の高精細ディスプレイや大面積照明への展開として大きな期待が寄せられている熱活性化遅延蛍光材料を利用した高効率かつ小さなロールオフ特性を示す青色発光有機 EL 素子の開発に成功しました。有機 EL 素子に用いられている青色発光材料は、従来、蛍光材料(第一世代)とリン光材料(第二世代)が用いられてきました。その中で、OPERA が研究を進めている熱活性化遅延蛍光材料は、一重項と三重項励起状態のエネルギーギャップが小さいという特徴を有し、電気励起によって生成した励起子をほぼ 100%の効率で光へと変換できることから第三世代有機 EL 発光材料として注目されています。本研究成果は、熱活性化遅延蛍光の発光メカニズムを利用することにより、高効率な青色 EL 発光が実現可能であることを実証しました。また、量子化学計算により、励起状態のエネルギー準位と小さなロールオフ特性との間に重要な相関関係があることを明らかにしました。この研究成果により、フルカラー有機 EL ディスプレイや白色有機 EL 照明などの普及に関して、有機 EL 発光材料に求められている低材料コストかつ高効率発光の実現というこれまでの発光材料では解決できなかった課題を解消できると期待されます。

本研究成果は、国際学術雑誌“Nature Photonics”のオンライン版に 3 月 2 日(日)18 時(ロンドン時間)に掲載されます。

■背景

近年、有機ELは大画面、高精細フラットパネルディスプレイや大型照明などへの応用が期待されています。有機ELの研究は、蛍光材料を発光材料に用いた有機発光ダイオード(OLED; Organic Light-Emitting Diode)の開発によって始まり、高効率なEL発光が可能であるリン光材料を用いたPHOLED (Phosphorescence-based OLED)へと推移してきました。蛍光材料を用いたOLEDでは、電気励起により生成した全励起子の75%に相当する三重項励起子がスピン禁制となるため、わずか25%の一重項励起子しか光へと変換することが出来ませんでした。そのため、蛍光材料では高効率なEL発光を実現することは困難でした。一方、希少金属元素であるイリジウム(Ir)や白金(Pt)を有するリン光材

料(有機金属錯体)は、その大きなスピン軌道結合により励起一重項状態が三重項状態に混合した3MLCT(triplet Metal-to-Ligand Charge Transfer)遷移が生じるため、室温においても三重項性の高い励起状態からのリン光発光が可能となります。従って、リン光材料を有するPHOLEDは100%近い高効率な内部量子効率を実現することが可能となり、現在の有機EL発光材料の主流となっています。しかし、リン光材料に含まれているIrやPtなどの希少金属元素は高価かつ限られた地球資源であるとともに、青色PHOLEDの安定性・信頼性が未だ確立されていないなどの問題点を抱えています。OPERAでは、有機EL研究におけるそれらの問題を解決する新しい有機EL発光メカニズムとして、2011年に熱活性化遅延蛍光を利用した高効率EL発光が可能な有機EL素子の開発に成功しました¹。熱活性化遅延蛍光材料はIrやPtなどの希少金属元素を含まない純粋な有機化合物から構成されるため、低材料コストと高効率EL発光を同時に実現可能な第三世代の有機EL発光材料として注目されています¹⁻⁸。OPERAではこれまでに数例の青色熱活性化遅延蛍光材料の開発を行ってきましたが^{2,3}、励起一重項および三重項状態間の大きなエネルギーギャップにより、逆項間交差を介した高効率な三重項励起子の一重項励起子へのアップコンバージョンが実現されず、高電流密度領域において外部量子効率の大きなロールオフが生じる問題を抱えていました。RGB発光のすべてを熱活性化遅延蛍光材料により実現するためには、外部量子効率の大きなロールオフの問題を解決するための小さなエネルギーギャップおよび青色発光に不可欠となるHOMO-LUMO間のワイドギャップが実現可能な分子設計が求められてきました。

■ 内 容 ・ 効 果

これまでの青色熱活性化遅延蛍光材料は、局所励起三重項状態(³LE)のエネルギー準位が電荷移動励起三重項状態(³CT)のエネルギー準位よりも低く、電荷移動型の励起一重項および三重項状態間のエネルギーギャップ(ΔE_{ST})を電荷移動型励起一重項状態(¹CT)と³LEのエネルギー準位差を制御することによって小さくしてきました。熱活性化遅延蛍光材料は電子ドナーと電子アクセプター分子を連結した分子内電荷移動が生じる分子群であり、電子ドナー-アクセプター分子間のねじれ構造を大きくすることにより、電荷移動励起状態で働く電子間相互作用を小さく抑制することが可能であり^{1,6-8}、ねじれ構造の導入は電荷移動励起状態を安定化させ、³LEのエネルギー準位を上昇させることとなります。本研究では、¹CT、³CTそして³LEの3つのエネルギー準位を予測・算出するための新しい量子化学計算手法を用いて⁹、図1に示す6種類の大きなねじれ構造を有する分子内電荷移動型分子の ΔE_{ST} および³CTと³LEのエネルギー準位間の関係を算出しました。それらの6種類の分子の励起状態を系統的に比較することにより、4種の電荷移動型分子(DMAC-DPS, PXZ-DPS, PPZ-DPS, PPZ-DPO)が、高いPL量子収率と数マイクロ秒オーダーの短い発光寿命を示す熱活性化遅延蛍光を発することを明らかにしました(図2)。さらに、図1に示すように、³LEのエネルギー準位が³CTのエネルギー準位よりも高い上記4種の分子の方が、³LEのエネルギー準位が³CTのエネルギー準位よりも低い残りの2種の分子(PPZ-4TPTとPPZ-3TPT)よりも発光寿命が短くなるという相関関係を明らかにしました(図2)。そして、青色の熱活性化遅延蛍光を発するDMAC-DPSを用いて有機EL素子の評価を行った結果、最大外部量子効率が19.5%に達する高効率EL発光を示し、高電流密度領域においてもロールオフが小さいことを明らかにしました(図3)。

論文名 : **Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence**

雑誌名 : **Nature Photonics**

著者 : Qisheng Zhang^{1,§}, Bo Li^{1,§}, Shuping Huang¹, Hiroko Nomura¹, Hiroyuki Tanaka¹ and Chihaya Adachi^{1,2}
([§]contributed equally)

所属 : ¹Center for Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), Kyushu University

²International Institute for Carbon Neutral Energy Research (WPI-12CNER), Kyushu University

【参考文献】

- 1) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, *Nature* **492**, 234 (2012).
- 2) Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, and C. Adachi, *J Am. Chem. Soc.* **134**, 14706 (2012).
- 3) S. Wu, M. Aonuma, Q. Zhang, S. Huang, T. Nakagawa, K. Kuwabara, and C. Adachi, *J. Mater. Chem. C* **2**, 421 (2014).
- 4) K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, and C. Adachi, *Nat. Photonics* **6**, 253 (2012).
- 5) J. Li, T. Nakagawa, J. MacDonald, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki, and C. Adachi, *Adv. Mater.* **25**, 3319 (2013).
- 6) T. Nakagawa, S.-Y. Ku, K.-T. Wong, and C. Adachi, *Chem. Comm.* **48**, 9580 (2012).
- 7) H. Tanaka, K. Shizu, H. Miyazaki, and C. Adachi, et al. *Chem. Commun.* **48**, 11392 (2012).
- 8) J. Lee, K. Shizu, H. Tanaka, H. Nomura, T. Yasuda, C. Adachi, *J. Mater. Chem. C* **1**, 4599 (2013).
- 9) S. Huang, Q. Zhang, Y. Shiota, T. Nakagawa, K. Kuwabara, K. Yoshizawa, C. Adachi, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3872 (2013).

【参考図面】

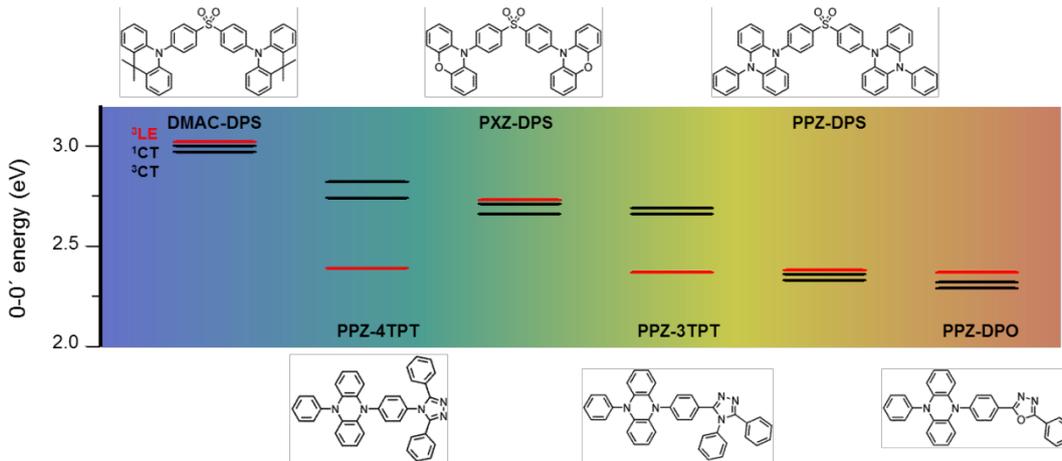


図 1：新規熱活性化遅延蛍光材料の分子構造と量子化学計算によって算出したそれぞれの分子の励起エネルギー準位図(電荷移動励起一重項(1CT)/三重項(3CT)状態と局所励起三重項状態(3LE))

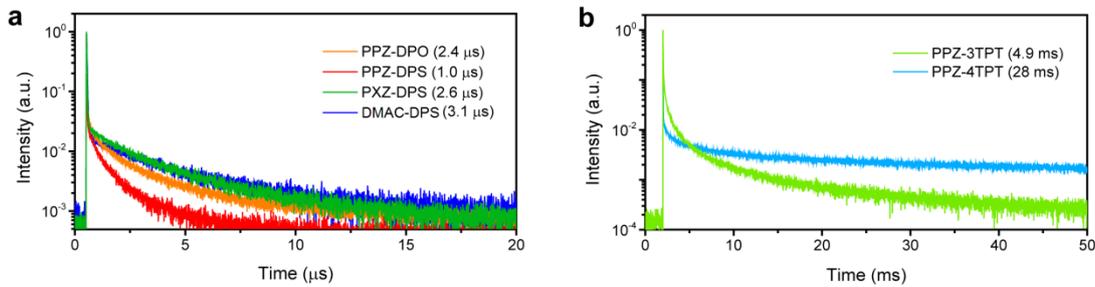


図 2：新規熱活性化遅延蛍光材料のドーブ薄膜の過渡 PL 減衰スペクトル (300 K)

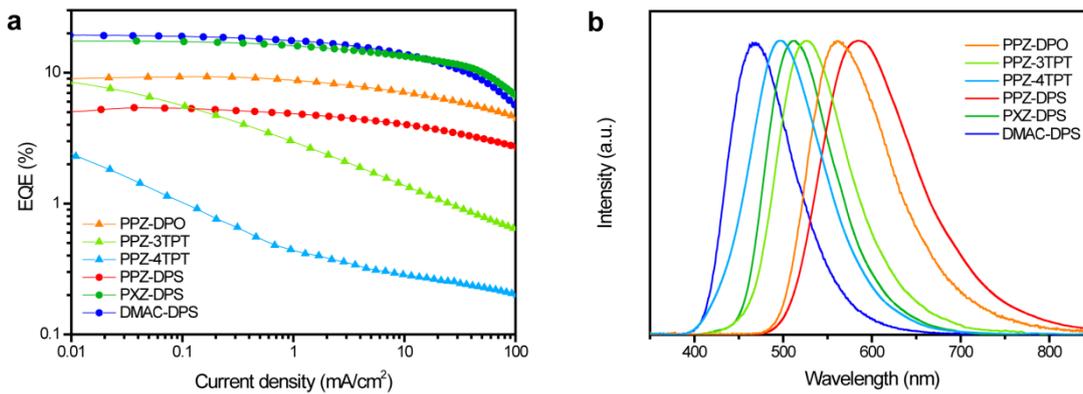


図 3：新規熱活性化遅延蛍光材料を発光材料に用いた有機 EL 素子の素子評価結果 (a) 外部量子効率対電流密度プロット(b)各材料から得られた EL スペクトル

【用語解説】

九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センター（OPERA）：内閣府最先端研究開発支援プログラム(FIRST)における研究開発推進拠点として 2010 年度に九州大学によって設置され、産学官による有機光エレクトロニクスに関する包括的な研究推進とその産業化の進展・知的財産権の確保に貢献することをセンターの目的としています。

TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence)：励起三重項状態から励起一重項状態への逆エネルギー移動を熱活性化によって生じさせ、蛍光発光に至る現象を示します。三重項経路で発光が生じるために一般に寿命の長い発光が生じることから遅延蛍光と呼ばれます。今回、電子を供与しやすい性質（ドナー）と電子を受け取りやすい性質（アクセプター）を有する分子構造を組み合わせることで、高効率な TADF 材料を創出しました。

【お問い合わせ】

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 安達千波矢

電話：092-802-6920

FAX：092-802-6921

Mail：adachi@opera.kyushu-u.ac.jp