

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06470

研究課題名(和文)塗布型有機EL素子の簡素化・高効率化を両立する多機能性分子システムの創出

研究課題名(英文)A Multifunctional Molecular System for Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes

研究代表者

相澤 直矢(Aizawa, Naoya)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・特任助教

研究者番号：60754918

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、三重項励起状態から一重項励起状態への逆項間交差を示す熱活性化遅延蛍光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)分子から蛍光分子へのスピン選択的な一重項励起エネルギー移動を可能とする分子システムの創出を目的とした。そのために、 dendritic fluorophore をモチーフとした分子構造制御により、TADF分子と蛍光分子間の距離をnmオーダーで制御し、一重項励起エネルギー移動の許容と三重項励起エネルギー移動の抑制に成功した。さらに、提案した分子システムが、塗布型有機ELの外部量子効率の向上に有効であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Organic semiconductors exhibiting thermally activated delayed fluorescence (TADF) have energetically equivalent spin-singlet and spin-triplet excited states. In the presence of an energy acceptor, each of the excited states undergoes energy transfer on different length scales. However, a lack of quantitative scaling parameters that affect energy transfer rates hampers the rational molecular design to control exciton transport in organic light-emitting diodes (OLEDs) using TADF. Here we report a dendritic fluorophore G1, which consists of an anthracene-based core encapsulated by four insulating tris(4-tert-butylphenyl)methyl groups. By using a combination of transient photoluminescence decay measurements and kinetic modeling, we examine spin-dependent energy transfer in blended films of a TADF emitter and G1, revealing that the encapsulated structure effectively inhibits triplet excitons from funneling to the core fluorophore and thus improves internal quantum efficiencies.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機EL 塗布 励起子 エネルギー移動 dendritic fluorophore

### 1. 研究開始当初の背景

三重項励起状態から一重項励起状態への逆項間交差を利用した熱活性化遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)材料は、貴金属を用いたリン光材料に次ぐ新しい有機 EL 材料であり、研究開発が盛んに行われている [Uoyama *et al.*, *Nature*, **492**, 234 (2012)]. 特に TADF 分子上にて、再結合・逆項間交差により生成した一重項励起子から、従来の蛍光分子へのエネルギー移動を利用することで、原理的に 100%の内部量子効率を得る手法が提案されている [Nakanotani *et al.*, *Nat. Commun.*, **5**, 4016 (2014), Higuchi *et al.*, *Adv. Mater.*, **27**, 2019 (2015)]. しかし、高い内部量子効率を得るためには、真空蒸着で形成する複雑な多積層構造を用いて、TADF 分子の三重項励起子から蛍光分子へのエネルギー移動を遮断する必要がある。このとき、各層の膜厚を 1 nm オーダーで精密に制御する必要があるため、量産を見据えた素子の大面積化や塗布型への適用は困難である。

### 2. 研究の目的

本研究では、 dendromer をモチーフとした分子構造制御により、発光中心と外界の TADF 分子間の「一重項励起エネルギー移動の許容」と「三重項励起エネルギー移動の遮断」を「塗布単膜」で実現する。これにより、従来困難であった有機 EL 素子の簡素化と高効率化を両立する分子システムの創出する。

### 3. 研究の方法

発光中心に 9,10-Bis(*N,N*-diphenylamino)anthracene, デンドロン (枝部分) に嵩高い Tris(4-*t*-butylphenyl)methyl 基を有する緑色蛍光性 dendromer-G1 (図 1) を合成し、吸収・発光スペクトルを測定した。青色 TADF 分子 3-(Spiro[acridan-9,9'-xanthen]-10-yl)xanthone (XAc-XT) に異なる濃度で G1 を混合した薄膜をスピコートにより形成し、過渡発光減衰測定を行った。また、比較として G1 の発光中心に相当する G0 を用いて同様の測定を行った。

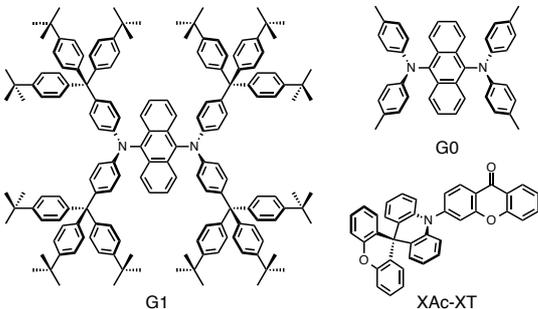


図 1. 本研究で用いた発光材料の分子構造

混合膜中の XAc-XT の一重項および三重項励起子に関するレート方程式を式 1, 2 に示す。

$$\frac{dS_1}{dt} = -S_1(k_{r,S} + k_{nr,S} + k_{ISC} + k_{ET,S}) + T_1 k_{RISC} \quad (1)$$

$$\frac{dT_1}{dt} = -T_1(k_{r,T} + k_{nr,T} + k_{RISC} + k_{ET,T}) + S_1 k_{ISC} \quad (2)$$

ここで  $k_{r,S}$ ,  $k_{nr,S}$ ,  $k_{ISC}$ ,  $k_{ET,S}$  は一重項励起子の放射失活速度, 無放射失活速度, 項間交差速度, エネルギー移動速度定数である。また  $k_{r,T}$ ,  $k_{nr,T}$ ,  $k_{RISC}$ ,  $k_{ET,T}$  は三重項励起子の放射失活速度, 無放射失活速度, 逆項間交差速度, エネルギー移動速度定数である。実験的に測定可能な蛍光と遅延蛍光の減衰速度  $k_{PF}$  と  $k_{DF}$  は式 3, 4 で表される。

$$(k_{r,S} + k_{nr,S} + k_{ISC} + k_{ET,S} - k_{PF})(k_{r,T} + k_{nr,T} + k_{RISC} + k_{ET,T} - k_{DF}) - k_{ISC} k_{RISC} = 0 \quad (3)$$

$$(k_{r,S} + k_{nr,S} + k_{ISC} + k_{ET,S} - k_{DF})(k_{r,T} + k_{nr,T} + k_{RISC} + k_{ET,T} - k_{DF}) - k_{ISC} k_{RISC} = 0 \quad (4)$$

ここで i)  $k_{PF} \gg k_{DF}$ , ii)  $k_{r,S}$ ,  $k_{ISC}$ ,  $k_{ET,S} \gg k_{nr,S}$ ,  $k_{r,T}$ ,  $k_{nr,T}$ ,  $k_{ET,T}$  と仮定すると、式 3, 4 より、 $k_{ET,S}$  と  $k_{ET,T}$  は式 5, 6 で表される。

$$k_{ET,S} \approx k_{PF} - k_{r,S} - k_{ISC} \quad (5)$$

$$k_{ET,T} \approx \frac{k_{PF} k_{DF} - k_{RISC} (k_{r,S} + k_{ET,S})}{k_{r,S} + k_{ISC} + k_{ET,S}} - k_{nr,T} \quad (6)$$

エネルギー移動が XAc-XT から最も近接した蛍光分子へのみ起こると仮定し、混合膜中の平均のエネルギー移動速度定数を式 5, 6 から実験的に求めた。

混合膜中の XAc-XT と蛍光分子間の平均距離  $R$  は、Förster 理論より式 7 で表される。

$$R = R_0 (k_{ET,S} \tau_{PF})^{\frac{1}{6}} = \frac{9 J_F \eta_{pl} \kappa^2}{128 \pi^3 n^4} (k_{ET,S} \tau_{PF})^{\frac{1}{6}} \quad (7)$$

ここで、 $R_0$  は Förster 半径、 $\tau_{PF}$  は XAc-XT の蛍光寿命、 $J_F$  は XAc-XT の発光と蛍光分子の吸収スペクトルの重なり積分、 $\eta_{pl}$  は XAc-XT の発光量子収率、 $n$  屈折率、 $\kappa^2$  は遷移双極子モーメントの配向パラメーターである。 $n = 1.8$ ,  $\kappa^2 = 0.845(2/3)^{1/2}$  と仮定し、 $R$  を式 7 から求めた。

$k_{ET,T}$  を  $R$  に対してプロットし、Dexter 理論 (式 8) で解析した。

$$k_{ET,T} = K J_T e^{-\beta R} \quad (8)$$

ここで、 $K$  は瞬間的配向における軌道の重なり相互作用に関するパラメーター、 $J_T$  は規格化したスペクトルの重なり積分、 $B$  は減衰定数である。

TADF 分子における複数の項間交差と逆項間交差サイクルを考慮した有機 EL の内部量子効率  $\eta_{int}$  は式 9 で表される。

$$\eta_{int} = 0.25 \sum_{n=0}^{\infty} (1 - \Phi_{ISC}) (\Phi_{ISC} \Phi_{RISC})^n + 0.75 \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_{RISC} (1 - \Phi_{ISC}) (\Phi_{ISC} \Phi_{RISC})^n \quad (9)$$

ここで  $\Phi_{ISC}$  と  $\Phi_{RISC}$  は項間交差と逆項間交差の効率である。式 7, 8, 9 から  $\eta_{int}$  の  $R$  依存性をシミュレーションした。また、実際に XAc-XT と 1.0 mol% の G1 または G0 の混合膜を発光層に用いた塗布型有機 EL 素子を作製し、 $\eta_{int}$  の実験的に測定した。

### 4. 研究成果

図 2 に G1 と G0 の吸収・発光スペクトルおよび XAc-XT の発光スペクトルを示す。赤色で示した  $J_F$  から  $R_0$  を 9.8 nm であると算出した。

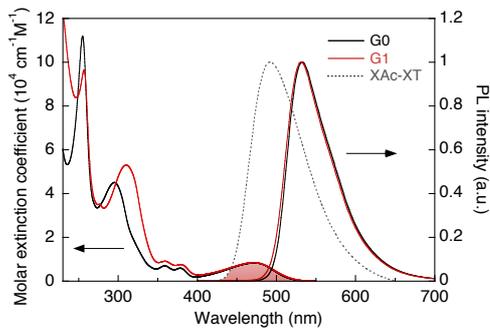


図 2. G1 と G0 のジクロロメタン溶液 ( $1.0 \times 10^{-5}$  M)の吸収・発光スペクトルと XAc-XT 薄膜の発光スペクトル。

図 3a, b に XAc-XT に G1 もしくは G0 を異なる濃度(0–1.2 mol%)で混合した塗布膜の定常状態における発光スペクトルを示す。G1, G0 の濃度の増加に伴って、XAc-XT の発光強度が小さくなり、XAc-XT から G1, G0 へのエネルギー移動が示唆された。

図 3c, d, e, f に同混合膜の過渡発光減衰特性を示す。G1, G0 の濃度の増加に伴って、XAc-XT の蛍光・遅延蛍光成分の短寿命化が観測され、XAc-XT の一重項および三重項励起状態の両方から G1, G0 へエネルギー移動が起こることを明らかにした (図 4a)。また、G0 と比較して、G1 を用いた混合膜において、大きい  $R$  と小さい  $k_{ET,S}$ ,  $k_{ET,T}$  を観測し(図 4b, c), デンドリマー構造が分子間距離の増大とエネルギー移動の抑制に効果的であることが明らかになった。

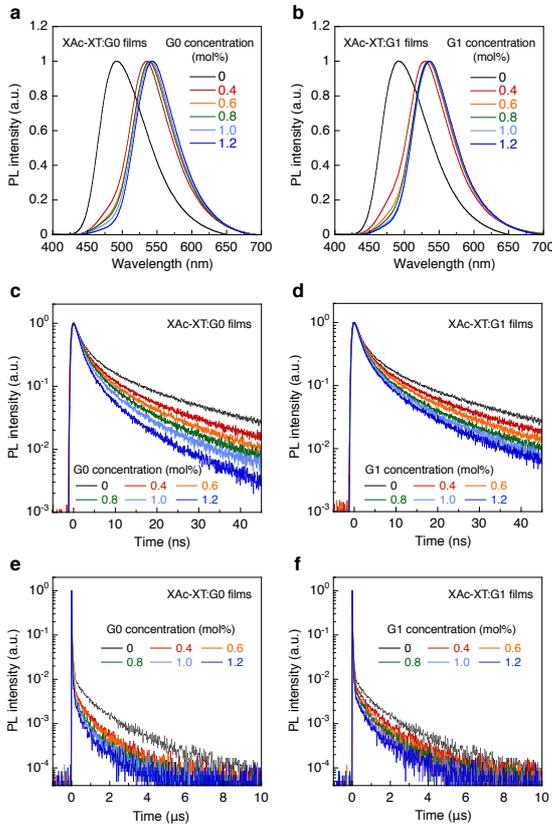


図 3. (a, b) XAc-XT と G0 または G1 の混合膜の発光スペクトル。(c, d, e, f) 同薄膜の過渡発光減衰 (励起波長: 280 nm, 検出波長: 440 nm)。

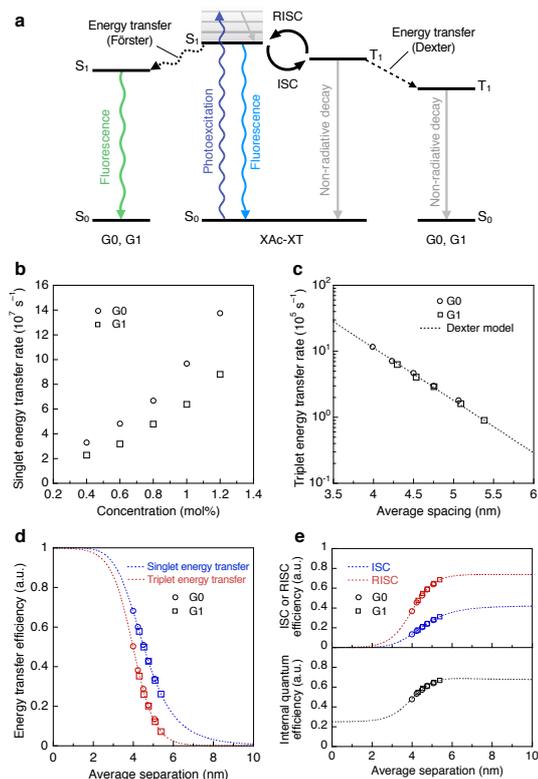


図 4. (a) 励起子散逸・移動過程の概略図。(b) 蛍光分子の濃度に対する一重項励起エネルギー移動速度定数。(c, d, e) XAc-XT と蛍光分子間の平均距離に対する三重項励起エネルギー移動速度定数、一重項・三重項励起エネルギー移動効率、項間交差・逆項間交差効率、有機 EL の内部量子効率の計算値。

図 4d に一重項および三重項励起エネルギー移動効率の異なる  $R$  依存性を示す。これに由来して、図 4e から、デンドリマー構造の導入によって、一重項励起エネルギー移動と比較して、三重項励起エネルギー移動がより抑制され、 $\eta_{int}$  の計算値が上昇することがわかる。

図 5 に作製した有機 EL のデバイス特性を示す。G0 と比較して G1 を用いたデバイスは、1.6 倍高い外部量子効率 5.2% を示し、蛍光分子を混合していないデバイスの効率 (5.4%) と同等であった。G0, G1 の混合により電流密度が減少したことから(図 5b), 蛍光分子によって、一部の電荷がトラップされていることがわかる。蛍光分子による電荷のトラップとそれに続く直接再結合は、発光に寄与しない三重項励起子を形成するため、効率の低下につながる。しかし、G1 は G0 と比べ電流密度が大きく、電荷トラップが抑制されていることが示唆された。したがって、デンドリマー構造の導入は、三重項励起エネルギー移動に加え、電荷トラップを抑制することで、外部量子効率の向上に寄与していると考察した。

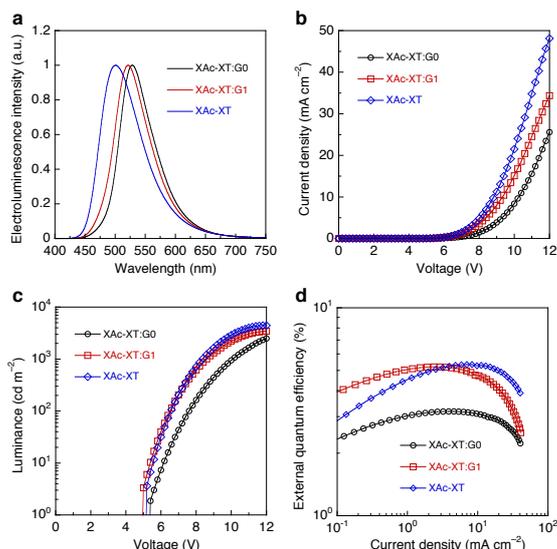


図5. 有機ELの(a) 発光スペクトル, (b) 電流密度-電圧特性, (c) 輝度-電圧特性, (d) 外部量子効率-電流密度特性.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (掲載6件)

1. Tachibana, H., Aizawa, N., Hidaka, Y., Yasuda, T.\* “Tunable Full-Color Electroluminescence from All-Organic Optical Upconversion Devices by Near-Infrared Sensing” *ACS Photonics*, **4**, 223–227 (2017).
2. Kolesov, V. A., Fuentes-Hernandez, C., Chou, W.-F., Aizawa, N., Larrain, F. A., Wang, M., Perrotta, A., Choi, S., Graham, S., Bazan, G. C., Nguyen, T.-Q., Marder, S. R., Kippelen, B.\* “Solution-Based Electrical Doping of Semiconducting Polymer Films over a Limited Depth” *Nat. Mater.*, **16**, 474–480 (2017).
3. Lee, J.,<sup>†</sup> Aizawa, N.,<sup>†</sup> Numata, M., Adachi, C., Yasuda, T.\* “Versatile Molecular Functionalization for Inhibiting Concentration Quenching of Thermally Activated Delayed Fluorescence” *Adv. Mater.*, **29**, 1604856 (2017).
4. Aizawa, N., Tsou, C.-J., Park, I. S., Yasuda, T.\* “Aggregation-Induced Delayed Fluorescence from Phenothiazine-Containing Donor-Acceptor Molecules for High-Efficiency Non-Doped Organic Light-Emitting Diodes” *Polym. J.*, **49**, 197–202 (2017).
5. Aizawa, N., Park, I. S., Yasuda, T. “Design of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes” *AAPPS Bulletin*, **26**, 9–19 (2016).
6. Aizawa, N.,\* Fuentes-Hernandez, C., Kolesov, V. A., Khan, T. M., Kido, J., Kippelen, B. “Simultaneous Cross-Linking and *p*-Doping of a Polymeric Semiconductor Film by Immersion into a Phosphomolybdic Acid Solution for Use in Organic Solar Cells” *Chem. Commun.*, **52**, 3825–3827 (2016).

[学会発表] (計5件 招待講演のみ記載)

Aizawa, N. “High-Efficiency Solution-Processed Organic Light-Emitting Devices with Multilayer Structures” 3rd International Conference on Smart Systems Engineering, Oct. 9, 2015, Yamagata.

[図書] (計1件)

分担執筆, Aizawa, N. “Handbook of Organic Light-Emitting Diodes, Chapter 7 Low-Molecular-Weight Materials: Wet Processing” Springer Nature, (in press).

[その他]

ホームページ

<http://www.inamori-frontier.kyushu-u.ac.jp/optoelectronics>

投稿中の論文

Aizawa, N.,\* Shikita, S., Yasuda, T.\* “Spin-Dependent Exciton Funneling to a Dendritic Fluorophore Mediated by a Thermally Activated Delayed Fluorescence Material as an Exciton-Harvesting Host” (submitted).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

相澤 直矢 (Aizawa, Naoya)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・

特任助教

研究者番号：60754918