

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06057

研究課題名(和文)分子内三重項エネルギー移動の制御によるTADF type-IIの実現

研究課題名(英文) Suppressing intramolecular triplet energy transfer aiming for thermally activated delayed fluorescence molecules

研究代表者

合志 憲一 (Goushi, Kenichi)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：50462875

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,500,000円

研究成果の概要(和文)：可視光域の有機LEDにおいて、熱活性化型遅延蛍光(TADF)や室温りん光を用いることで高い発光効率が実現できる。しかしながら、純青色有機LEDにおいては、TADFや室温りん光を利用したデバイスの実現は困難だと考えられる。これは、分子設計上の強い制限に加えて、励起寿命が長く、高いエネルギーの三重項励起子は劣化モード等の他の非輻射状態に遷移しやすいためである。そこで、本研究において、高効率な純青色有機LEDを実現するための新しい発光材料の実現を目指した。その結果、新しく見出したEL機構は、純青色有機LEDの高効率化に繋がり、有機LEDの新しいアプリケーションへの展開が期待されると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Thermally activated delayed fluorescence (TADF) and transition metal complexes are well known as a way of the utilization of triplet exciton, leading to the nearly 100 % internal electroluminescence (EL) quantum efficiency in organic light-emitting diodes (OLEDs) in visible light region. However, deep blue efficient OLEDs utilizing room temperature phosphorescence and TADF are still challenging due to tight restrictions of molecular design, long exciton lifetime and high triplet energy, leading to non-radiative processes and degradations. Thus, we addressed the development of blue emitters with alternative efficient EL mechanisms. As a result, we found new triplet-triplet upconversion (TTU) mechanism. This result would be helpful for the development of deep blue efficient OLEDs, and open new applications of OLEDs.

研究分野：有機光エレクトロニクス

キーワード：有機EL 有機LED 三重項三重項アップコンバージョン アントラセン誘導体

1. 研究開始当初の背景

近年、有機発光ダイオード(Organic light emitting diode : OLED)を用いたフラットパネルディスプレイが実用化され、次の展開として低消費電力型照明やフレキシブルディスプレイへのOLEDの応用が大きな注目を集めている。電極から注入された電子とホールが有機層内で電荷再結合することで、発光性の一重項励起子(S_1)が25%、非発光性の三重項励起子(T_1)が75%の確率で生成される。従って、高効率なOLEDの実現には T_1 をelectroluminescence (EL)過程へ寄与させることが必要となる。 T_1 をEL過程に寄与させる方法として、重原子効果による強いスピン軌道相互作用によって室温りん光が観測される遷移金属錯体の利用が知られており、~100%の内部EL量子効率が実現されている。りん光材料は、内部EL量子効率の制限は無いが、イリジウム等の貴金属を用いて重原子効果を引き起こす必要があり、分子設計の面で強い制限が生じる。レアメタルを含まず内部EL量子効率が~100%を実現できる方法として、電流励起において75%の確率で形成される T_1 を熱エネルギーによって S_1 へアップコンバージョンさせる熱活性化遅延蛍光(Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF)を用いた方法が注目されている。TADF機構の場合、 T_1 を S_1 へ変換し遅延蛍光として用いるために、 T_1 を重原子効果によって許容遷移にする必要がなく、イリジウム等の貴金属を用いる必要がない。

TADFを発現させるためには、 S_1 と T_1 のエネルギー差(ΔE_{ST})を小さくする必要がある。これは、分子を構成する電子供給性(電子ドナー)基と電子吸引力(電子アクセプター)基の間に立体障害を設け、最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)の重なりを小さくすることで実現できる。また、TADF分子からの発光は π - π^* 遷移ではなく、電荷移動(CT)遷移の発光になることが知られている。これまで

に、この分子設計指針の下で合成されたTADF分子を有機ELの発光材料に用いて、高いEL量子効率が実現できることを報告してきた。

このようなHOMOとLUMOが分断された分子において、TADFの発光効率が低い場合がある。それは、電子ドナー基や電子アクセプター基由来の局在三重項状態(3LE)のエネルギーが電荷移動三重項状態(3CT)のエネルギーよりも小さい場合である(図1参照)。これは、 3CT から 3LE への分子内三重項-三重項エネルギー移動(TTE)が起き、 3LE において熱失活するためである。従って、 3LE のエネルギーが十分に高い置換基しか利用できない純青色TADFにおいては、この制限のために分子設計が困難になる。そこで、発光波長に比べて低い 3LE エネルギーの置換基を有しているにも関わらず、 T_1 から S_1 への高い変換効率を実現することが可能になれば、電子ドナー基や電子アクセプター基の三重項エネルギーに関する制限がなくなるため、青色有機EL素子の研究分野における大きな発展が期待できる。

2. 研究の目的

低い 3LE エネルギーを有する置換基を有しているにも関わらず、 3CT から電荷移動一重項状態(1CT)へのアップコンバージョンが起こる場合として、 3CT から 3LE への分子内

研究目的: TTEの抑制によるTADF発現

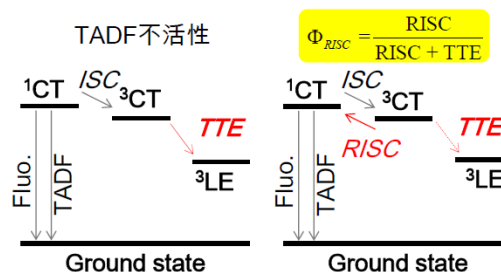


図1: 従来および研究目的のTADF材料のエネルギー準位図。 1CT : 電荷移動一重項状態, 3CT : 電荷移動三重項状態, 3LE : 局在三重項状態, ISC: 項間交差, RISC: 逆項間交差, TTE: 分子内三重項-三重項エネルギー移動。

TTE 速度を抑制すれば、このようなエネルギー構造においても、高効率 TADF の実現が可能であると考えられる(図1参照)。そこで、本研究においては、 ^3CT 状態から電子ドナー基や電子アクセプター基に局在する ^3LE 状態への分子内 TTE 抑制を目指した分子の設計・合成を行い、 T_1 から S_1 への変換効率の評価を行った。

3. 研究の方法

ここで、電子ドナー基と電子アクセプター基の間に立体障害が存在し、HOMO と LUMO がそれぞれの置換基に分断されている分子を考える(図2参照)。更に、 S_1 は HOMO と LUMO 間の遷移に相当する ^1CT であるのに対して、 T_1 は HOMO-1 と LUMO 間の遷移に相当する ^3LE に帰属されるとする。 ^3CT から ^3LE への分子内 TTE が起こるためには、ホールが HOMO から HOMO-1 に移動する必要がある。この場合、一電子移動であるためマーカーカス理論に基づいて考察すると、電子ドナー基の HOMO と電子アクセプター基の HOMO-1 の重なりを小さくすることで分子内 TTE 速度は抑制されると予想される。

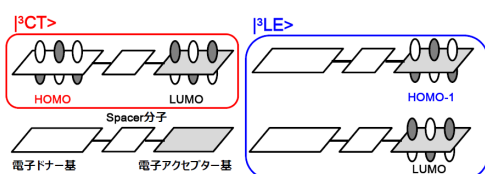


図2: 分子内三重項 三重項エネルギー移動の抑制を目指した分子設計指針。

波動関数の重なりが ^3CT から ^3LE への分子内 TTE 速度に与える影響を調べるために、電子ドナー基と電子アクセプター基がSpacer分子で分離されているモデル化合物を合成し、光学物性(過渡 PL 特性および過渡吸収特性)を評価した。モデル化合物として、電子アクセプター基として9-シアノフェニルアントラセン、電子ドナー基としてフェノキサジンを用い、電子アクセプター基と電子ドナー基の波動関数の重なりが異なる様々な位置異性体を合成した。図3に合成した化

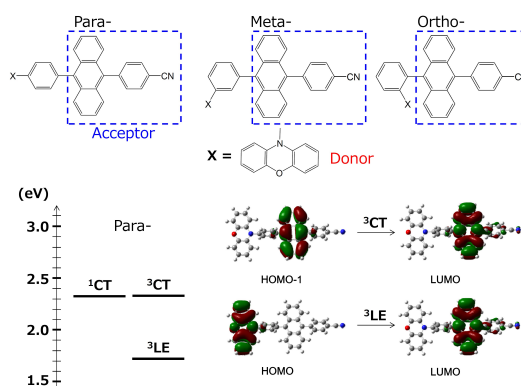


図3: 分子内三重項 三重項エネルギー移動の抑制を目指した研究において設計された分子および DFT 計算結果。

合物の構造およびドナー基とアクセプター基間の結合位置がパラ位の化合物の密度汎関数法(DFT 計算)による結果を示す。 ^3CT はドナー基に局在する HOMO とアクセプター基に局在する LUMO 間の遷移に対して、 ^3LE はアクセプター基に局在する HOMO-1 と LUMO 間の遷移に相当することから、TTE 前後においてホールが HOMO から HOMO-1 に移動すると考えられる。また、他の位置異性体も同様の DFT 計算結果が得られた。

4. 研究成果

合成した化合物は 450 nm から 490 nm の間に極大波長を有する青色～空色発光を示し、アントラセンの蛍光波長に比べて長波長シフトしていることから、フェノキサジンからアントラセンへの電荷移動状態からの発光であると考えられる。アントラセンの ^3LE エネルギーは 1.7 ~ 1.8 eV であることから、合成した化合物の ^1CT と ^3CT はアントラセンの ^3LE よりも高いエネルギーを有している。これらのアントラセン誘導体のトルエン溶液中における過渡 PL 特性を測定した結果、遅延蛍光は観測されなかった。また、過渡吸収特性において励起直後に観測された CT 由来の過渡吸収は 50 ns 以内に緩和し、アントラセンの ^3LE 由来の過渡吸収が観測されたことより、 ^3CT から ^3LE への分子内 TTE 速度は抑制されていないと考えられる。

一方、このモデル化合物を発光材料に用いた OLED のデバイス特性の評価を行った結果、最大外部 EL 量子効率および PL 量子収率から見積られた S_1 の励起子利用効率は理論限界である 25% を大幅に超える 40 ~ 45% の結果が得られた。この結果は、EL 過程においては T_1 が S_1 に一部アップコンバージョンされていることを意味する。また、過渡 EL 測定の結果、観測された励起子利用効率の増加が Triplet-triplet upconversion (TTU) による増加が示唆された。一方で、TTU による理論限界である 40% を超える励起子利用効率が観測された理由については更なる検討が必要である。そこで、この結果に基づき、従来の TTU の理論限界を超えるための分子設計指針の確立を目的とした研究に展開した。

分子構造と TTU 効率の相関を検討するために、アントラセンを電子アクセプター基としてベースとした 9,10-diphenyl anthracene (DPA) に異なるドナー性およびアクセプター性を有する置換基を導入した。図 4 に TTU に関する研究に用いたアントラセン誘導体の分子構造を示す。DMAC- σ -ANT と DMAC- σ -ANTCN においては電子ドナー基としてジメチルアクリジン、PXZ- σ -ANT と PXZ- σ -ANTCN においては、電子ドナー基としてフェノキサジンを導入した。2 つのドナー基において、ドナー性はフェノキサジンの方がより強いと考えられる。また、アクセプター基としてアントラセンを用いており、さらにアクセプター性を強めるために、

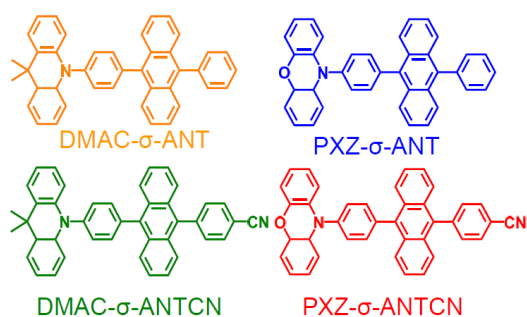


図 4: 分子構造と TTU 効率の相関を調べるために設計・合成されたアントラセン誘導体。

DMAC- σ -ANTCN と PXZ- σ -ANTCN にはシアノ基を導入した。

4 種のアントラセン誘導体について、汎関数に B3LYP を、基底関数に 6-31 G(d) を用いて、DFT により量子化学計算を行った。これらのアントラセン誘導体において、HOMO はドナー基に、LUMO はアクセプター基であるアントラセンに局在しており、ドナー基とアントラセンの間にあるフェニル基が分子軌道を分断するスペーサー分子となっている。また、基底状態 (S_0) から S_1 への遷移は主に HOMO から LUMO への遷移に帰属され、ドナー基からアクセプター基への CT 遷移 (${}^1\text{CT}$) に帰属される。一方、 S_0 から T_1 への遷移は HOMO-1 から LUMO への遷移に帰属される。HOMO-1 はアントラセンに局在していることから、 T_1 はアントラセンの ${}^3\text{LE}$ であることがわかった。すべてのアントラセン誘導体において T_1 の 2 倍のエネルギーは S_1 のエネルギー準位よりも高いため、TTU は可能であると考えられる。

これらのアントラセン誘導体の TTU 効率を調べるために、発光層にアントラセン誘導体を用いた OLED 素子を作製し、測定された外部 EL 量子効率から励起子利用効率を見積った。OLED 素子の光取り出し効率は Setfos 4.3 (CYBERNET 社製) を用いて見積もった。キャリアバランスを ~ 1 と仮定して見積もった励起子利用効率 (η_r) の電流密度依存性を図 5 に示す。DPA と DMAC- σ -ANTCN において、 η_r が電荷再結合による S_1 の生成効率である 25% より低い値を示した。これは、DMAC- σ -ANTCN においてはキャリアバランスが低下しているため、一方、DPA においては EL スペクトルが PL スペクトルと一致しないことから、エキシマー等の他の励起種形成によって発光層の発光量子収率低下し、 η_r が 25% より低くなっていることが示唆される。他のアントラセン誘導体の η_r は 25% を超えていることから、TTU による三重項励起子の EL への

寄与が確認された。PXZ- σ -ANT と PXZ- σ -ANTCN では、電流密度が大きくなるにつれて TTU の理論限界である 40 % に近い値まで効率の向上が観測された。TTU は一般的に高電流密度になるに従い triplet の密度が高くなるために高効率化されることが知られており、妥当な結果であると考えられる。一方、100 mA/cm² 以上においては η_r の著しい低下が観測された。この挙動の原因として、高電流密度では励起子失活に由来する roll-off の影響を受けていることが考えられる。

外部 EL 量子効率から励起子利用効率を見積った場合、キャリアバランスや励起子 roll-off の影響があることがわかった。そこで、これらの因子を取り除いて励起子利用効率を見積れる過渡 EL 特性の解析を行った。図 6 に PXZ- σ -ANTCN を用いた素子の $J = 200$ mA/cm²、パルス幅 25 ms における過渡 EL 特性を示す。電圧を切った直後に蛍光の速い減衰、その後に遅延蛍光の緩やかな減衰が観測された。この遅延蛍光に対して TTU モデルを用いてフィッティングを行った。また、遅延蛍光が生じる別の可能性として、トラップ電荷の再結合による遅延蛍光が考えられることから、トラップ電荷の再結合による遅延蛍光のモデルを用いてフィッティングを行

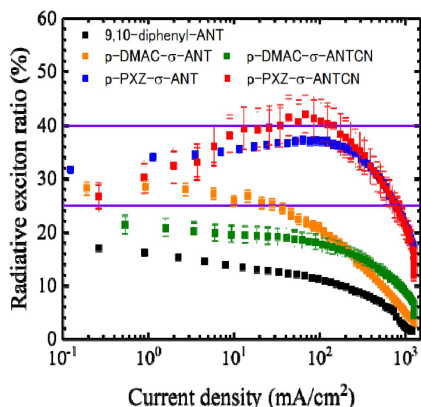


図 5: アントラセン誘導体を発光層に用いた OLED における励起子利用効率の電流密度依存性。25% は電荷再結合による S_1 の生成効率を表し、40% は TTU 過程下における励起子生成効率の理論限界を表す。

った。その結果、TTU モデルによるフィッティングと実験結果に良好な一致が見られたことより、この遅延蛍光は TTU による遅延蛍光と考えられる。他のアントラセン誘導体を用いた素子においても観測される遅延蛍光は TTU モデルと良好な一致した。

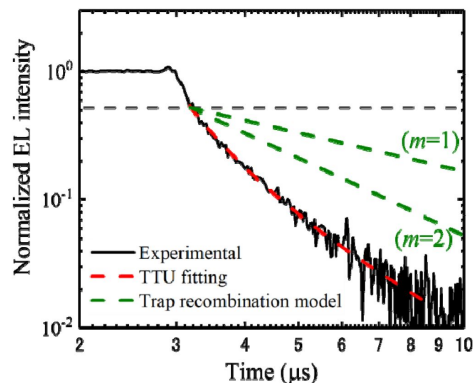


図 6: 遅延蛍光(黒実線)に対する TTU モデルによるフィッティング結果(赤点線)及びトラップ電荷の再結合モデルによるフィッティング結果(緑点線)。

本研究で用いたアントラセン誘導体では、ドナー基のホールとアクセプター基の電子が再結合して励起子が生成するため、この電荷再結合により $^1CT (S_1)$ が 25% と $^3CT (T_2)$ が 75% 生成すると考えられる。 S_1 は蛍光に利用されるが、一方、 T_2 は、よりエネルギーの低い T_1 に遷移した後に、TTU により S_1 へ変換され遅延蛍光に利用される。この蛍光と遅延蛍光の EL 強度比は、電荷再結合由来と TTU 由来それぞれの S_1 の生成効率の比に相当する。従って、電荷再結合由来と TTU 由来それぞれの EL 強度比は以下の式によって与えられると考えられる。

$$\eta_{TTU} = \eta_{\text{Singlet}} \times \frac{I(\text{delay})}{I(\text{prompt})} \quad (1)$$

ここで、 $I(\text{prompt})$ は定常状態における蛍光の EL 強度、 $I(\text{delay})$ は定常状態における TTU による遅延蛍光の EL 強度を表す。パルス電圧を切った直後に減衰する成分が $I(\text{prompt})$ に相当し、 $I(\text{delay})$ は遅延蛍光の初期値に相当する。電荷再結合由来の S_1 の生成効率 (η_{Singlet}) を 25% とし式(1)より見積られた TTU 由来の

励起子生成効率(η_{TTU})から全体の η_r を得た。

図7にそれぞれの素子の過渡 EL 特性から見積もった η_r を比較して示す。PXZ- σ -ANTCNの素子を除いて、電流密度が高くなるほど η_r は向上し、一定の電流密度を超えると飽和する、あるいは傾きが緩やかになる電流密度依存性が確認された。DPAとDMAC- σ -ANT、PXZ- σ -ANTの比較から、CT性を導入することで η_r が向上することが示唆された。また、シアノ基を導入したDMAC- σ -ANTCNとPXZ- σ -ANTCNではTTUを利用したOLEDにおける理論限界である40%を超える50%の η_r が得られた。

TTU機構を利用したOLEDの高効率化は多くの報告例がある。拡散した2つの T_1 が衝突し、その一部が相互作用により中間体を形成する。この中間体はスピン統計則により、1/9の確率で一重項性、3/9の確率で三重項性、5/9の確率で五重項性の中間体になる。形成された中間体のうち、一重項性中間体は1つの S_1 と1つの S_0 に変換され、三重項性中間体は1つの T_1 と1つの S_0 に変換され、五重項性中間体はエネルギー的に高いために2つの T_1 に戻る。従って、衝突した1つの T_1 はTTUによって1/18の確率で S_1 に変換され、残った T_1 は再びTTUに利用される。その結果、一重項性の中間体がすべて S_1 に変換されると仮定した場合、TTUによる1つの T_1 から1つの S_1 への変換効率(η_{TTU})の最大値は以

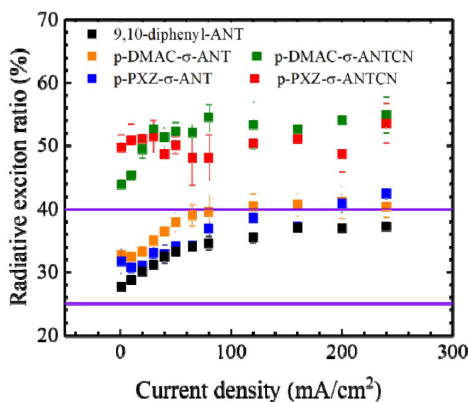


図7: アントラセン誘導体を発光層に用いた OLED における過渡 EL 特性から見積もった励起子利用効率の電流密度依存性。

下の式で表される。

$$\eta_{\text{TTU}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{18} \times \left(\frac{13}{18}\right)^{n-1} = \frac{1}{18} \times \frac{1}{1 - \frac{13}{18}} = \frac{1}{5} \quad (2)$$

一方、形成された中間体のエネルギー準位よりも T_2 のエネルギー準位が高い場合、このTTUの理論限界を超えることが可能であることが示唆されている。これは、三重項性の中間体は T_2 を介して T_1 に遷移できず、2つの T_1 に再び戻るためである。この結果、 η_{TTU} は最大で0.5になり、外部EL量子効率の理論限界は0.125になる。しかしながら、今回検討したアントラセン誘導体のDFT計算結果より、 T_1 の2倍のエネルギーに相当すると三重項性の中間体の準位と T_1 のエネルギーの間には複数の T_n 準位が存在する。従って、DMAC- σ -ANTCNとPXZ- σ -ANTCNを用いたOLEDにおいて観測されたTTUの理論限界を超える変換効率は、上記の機構では説明できず、従来のTTUメカニズムでは存在しない遷移過程である三重項性の中間体から S_1 への遷移が存在している可能性を示唆する。

可視光域のOLEDにおいて、 T_1 をELに寄与させるTADFや室温りん光を用いることで高いEL量子効率を実現できる。しかしながら、純青色・紫外OLEDにおいては、TADFや室温りん光を利用したデバイスの実現は困難だと考えられる。本研究において見出された高効率なTTU機構は、純青色・紫外OLEDの高効率化に繋がり、純青色OLEDは高演色化、紫外OLEDは水銀灯の代替・殺菌・干渉露光等のアプリケーションへの展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

合志 憲一 (GOUSHI KENICHI)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号: 50462875