

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01232

研究課題名(和文) 熱活性化遅延蛍光材料を発光層に有する有機ELデバイスの劣化機構解析

研究課題名(英文) Degradation mechanism of TADF OLED and advanced materials

研究代表者

安達 千波矢 (Adachi, Chihaya)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：30283245

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,700,000円

研究成果の概要(和文)：熱活性化遅延蛍光(TADF)分子を用いたOLEDは、比較的単純な芳香族化合物を用いて、ほぼ100%の効率で電流を光に変化することができる画期的な技術である。電流励起下において、TADF分子は、三重項励起状態を一重項励起状態へ100%の効率でアップコンバージョンさせることが可能である。しかしながら、三重項状態を経由するために、比較的短い素子寿命に留まっており、短い三重項励起寿命による耐久性の向上が期待されていた。本研究では、ドナーとアクセプターユニットの精密な立体制御やスルースペース相互作用を用いることで、三重項励起寿命が750nsを有する画期的なTADF分子の創出に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TADF分子は従来の蛍光分子、りん光分子に加え、第三の発光分子としての地位を築くことができた。一重項と三重項励起子のエネルギー差を室温程度まで小さくすることで、三重項から一重項励起状態への逆系間交差(RISC)がほぼ100%の効率で実現できたのであるが、その速度は速くてもマイクロ秒程度に限られていた。本研究では、精密な分子設計を通して、750nsの速度でのアップコンバージョンを実現することができ、TADF分子の新たな可能性を開拓することができた。本研究は、芳香族系分子の高速スピン変換の可能性を示したことに加え、耐久性に富むOLEDへの展開を可能とし、実用的な視点からも大きな成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：OLEDs using TADF molecules are a breakthrough technology that can convert electric current to light with almost 100% efficiency using relatively simple aromatic compounds. Under current excitation, TADF molecules can up-convert a triplet excited state to a singlet excited state with 100% quantum efficiency. However, since it passes through the triplet state, it has a relatively short device lifetime, and it has been expected that the durability is improved by the short triplet excitation lifetime. In this study, we succeeded in creating an epoch-making TADF molecule with triplet excitation lifetime of 750ns by using precise stereo-control of donor and acceptor units and through-space interaction.

研究分野：有機光エレクトロニクス

キーワード：OLED 有機EL TADF 熱活性化遅延蛍光 三重項励起子 ドナー アクセプター 耐久性

1. 研究開始当初の背景

有機発光ダイオード (OLED) は、近年、携帯電話や薄膜 TV などの次世代フラットパネルディスプレイとしての商品化が急速に進められ、さらに、有機半導体デバイス物性や光化学の学理の新展開に大きな寄与を果たしている。OLED で最も重要なパラメータは内部量子効率 (η_{int}) であり、従来の蛍光材料を用いた OLED では、理論的に $\eta_{\text{int}}=25\%$ の低い値に制限されている。一方、Ir、Pt、Os、Au などの重金属を含む室温リン光分子を発光層に用いた場合、強いスピン-軌道カップリング (SOC) による系間交差を通して一重項励起子が三重項励起子へ遷移し、ほぼ $\eta_{\text{int}} \sim 100\%$ の効率でりん光 EL が得られる。しかしながら、金属-配位子間の弱い結合のために、特に青色のりん光 OLED では未だ十分なデバイス寿命が得られていない。このような蛍光、りん光 OLED の問題点を克服するために、近年、筆者らの研究グループが中心となり、高効率の熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料を用いた第三世代の OLED を報告した。TADF では、 S_1 状態と T_1 状態間のエネルギーギャップ (ΔE_{ST}) を 200 meV 程度以下に抑制することで、ほぼ 100% の効率を実現した。

しかしながら、青色 TADF-OLED においても、緑色・赤色 TADF-OLED と比較して、短い素子寿命と発光効率のロールオフ特性の問題点が解消されていない。ロールオフ特性発現の要因は、三重項-三重項消滅 (TTA) および一重項-三重項消滅 (STA) 過程による励起子失活プロセスである。これを解消するためには、本質的に短い励起子寿命 ($< 1\mu\text{s}$) を有する新規 TADF 分子の創製が必要である。TADF 分子の励起子寿命を短くするためには、RISC の速度定数 (k_{RISC} , $T_1 \rightarrow S_1$) が最も重要なパラメータである。フェルミの黄金律より、2つの状態間の k_{RISC} は $\langle S | \hat{H}_{\text{SOC}} | T \rangle / \Delta E_{\text{ST}}$ に比例する。

$$k_{\text{RISC}} \propto |\langle S | \hat{H}_{\text{SOC}} | T \rangle|^2 \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right).$$

$\langle S | \hat{H}_{\text{SOC}} | T \rangle$: 励起一重項 (S) 状態と三重項 (T) 状態間の SOC 行列要素、 k_{B} : ボルツマン定数、 T : 温度

本関係式より、通常、 ΔE_{ST} を最小化するためには、分子内電荷移動 (CT) により、HOMO と LUMO の軌道を分離する分子設計が幅広く採用されている。一方で、CT 励起一重項 (^1CT) と CT 励起三重項 (^3CT) 状態間の遷移は、SOC マトリックス行列要素で決定され、El-Sayed ルールより、2つの状態間の軌道角運動量の大きな変化によって状態変換が可能となる。従って、波動関数の大きく異なる CT 状態と LE (局所励起) 状態の間では大きな SOC が期待できる。特にこれまでの研究から、 ^3CT (T_1) 状態と ^3LE (T_2) 状態間の非断熱振動結合 (\hat{H}_{VC}) の後、 ^1CT (S_1) 状態と ^3LE (T_2) 状態間の強い SOC 行列要素によって RISC が加速されることがわかっている。よって、 ^3LE 状態と ^1CT 状態の間のスピン軌道相互作用が、TADF 分子の速度定数に大きな影響を与えることになる。

2. 研究の目的

上述のように、TADF-OLED は電流励起によって三重項励起状態を一重項励起状態へ 100% の効率でアップコンバージョンさせることができることから、ほぼ 100% の内部量子効率で電流を光に変換することが可能である。しかしながら、三重項状態を経由するために、素子の耐久性や高電流密度下での EL 効率の低下が生じ、短い三重項励起寿命を有する新規 TADF 分子の開発が強く期待されている。本研究では、ドナーとアクセプターユニットの精密な立体制御によって、 $1\mu\text{s}$ 以下の短い三重項励起寿命を有する TADF 分子の創出を目指した。

3. 研究の方法

光物性解析は、発光スペクトル、発光寿命計測、発光絶対量子効率計測、及び、それらの温度依存性を計測することで、TADF分子のエネルギー構造を明らかにした。また、量子化学計算を用いて分子のエネルギーレベルを推定し、実験値との比較、さらには、HOMO、LUMO 軌道の分離状態の解析を進め、 ΔE_{ST} との相関を検討した。OLED 素子は真空蒸着法を用いて作製を行い、発光効率、電流 電圧特性の計測を行った。

4 . 研究成果

4 - 1) 分子設計

本研究では、ドナーユニットとして、1,3,6,8-テトラメチル-9H-カルバゾール (TMCz) を、アクセプターユニットとしての 5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-ジ]アントラセン (BO) 用いて D-A タイプの TADF 分子 TMCz-BO (Fig. 1) を設計した。どちらのユニットも高い T_1 エネルギー (TMCz、BO : $E_T = 3.00$ eV) を有するため、理想的な ${}^1CT \approx {}^3LE$ の達成が期待される。さらに、HOMO と LUMO の軌道は、それぞれ、TMCz と BO に局在するために、 S_1 と T_1 の両方の状態で CT 特性を引き起こし、TDDFT(PBE0/6-31G(d))計算より、 $E_{ST} \sim 0.01$ eV の小さな値が算出された (${}^1CT \approx {}^3CT$)。さらに、比較検討のために、アクセプターユニットの 3LE 状態を制御するために、3,11-ジフェニル-5,9-ジオキサ-13b-ボラナフト[3,2,1-ジ]アントラセン(3P)をアクセプターとして導入した。3P はフェニル基を追加することで π 共役が伸張され、それによって E_T が低下するため、BO よりも $E_T = 2.76$ eV と低い値となった。三重項スピン密度分布 (TSDD) シミュレーションより、 T_1 状態は CT 性ではなく、LE 性であることがわかった。さらに、TMCz-BO の TSDD は D-A 分子全体に存在するため、TMCz-BO の T_1 状態は LE ではなく CT 性であり、TSDD はアクセプターの TMCz-3P にしか存在しないことが明らかになった。

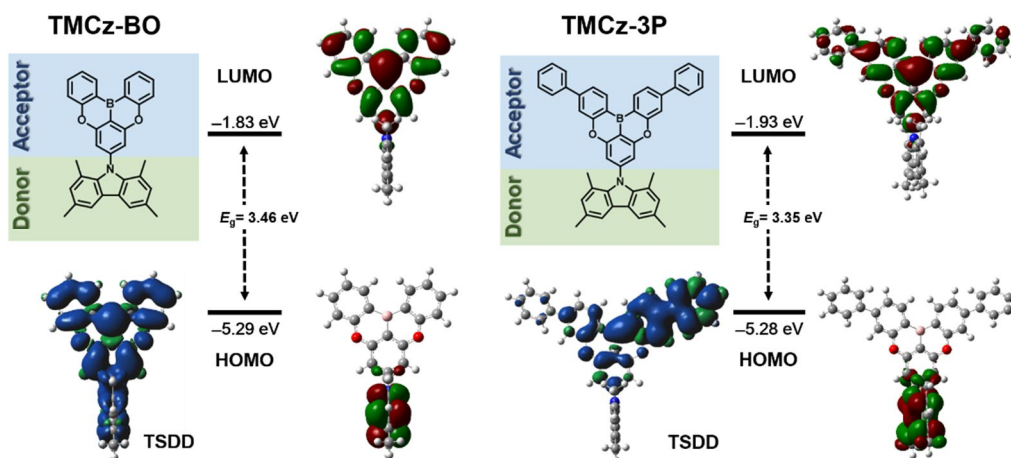


Figure 1| Molecular structures and energy levels. HOMO and LUMO of TMCz-BO and TMCz-3P characterized by DFT calculations at the PBE0/6-31G(d) level of theory and TSDDs in T_1 state.

4 - 2) 光物性

TMCz-BO および TMCz-3P の光物理特性を理解するために、トルエン溶液(10^{-5} M)における吸収・発光特性の解析を行った。特に励起状態特性を理解するために、さまざまな溶媒における TMCz-BO 及び TMCz-3P のソルバトクロミック効果を調べた。その結果、大きなスペクトルシフトが観測され、CT 性の発光であることが確認された。さらに、アモルファス固体マトリックス中における発光特性を理解するために PPF (2,8-ビス(ジフェニルホスホ

リル)ジベンゾ[b, d]フラン、 $E_T=3.1$ eV))を宿主としたゲスト-宿主系における光物性解析を行った。TMCz-BO及びTMCz-3Pの30 wt%ドープ膜は、 $\lambda_{PL}=467$ および 477 nm にピークを有する青色発光を示した。CIE色度座標は、それぞれ(0.15, 0.18)と(0.16, 0.25)に対応しており、溶液のスペクトルと比較して長波長シフトが観測され、PPTの極性の影響が観測された。薄膜の過渡発光特性から、ナノ秒スケールの蛍光成分とマイクロ秒スケールのTADF発光が明確に観察され、 $\tau_d=750$ ns (遅延発光量子収率: $\Phi_d=32\%$)の非常に速い遅延発光寿命と、 $\tau_p=38$ ns (蛍光発光量子収率)の迅速な発光寿命の存在が確認された。一方、TMCz-3Pのドープ膜では、 $\tau_p=29$ ns ($\Phi_p=65\%$)、 $\tau_d=14.5\mu s$ ($\Phi_d=11\%$)の遅延成分が観察された(Fig. 2)。Table 1にそれぞれの測定値と速度定数をまとめて示す。30 wt%ドープ膜のリソ光スペクトルから推定されたTMCz-BOの E_T (2.93 eV)は、TMCz及びBO (${}^3LE=3.00$ eV)の E_T (2.93 eV)と非常に近い値であることがわかった。一方、TMCz-3Pはアクセプターである3Pの 3LE (=2.76 eV)と同様の E_T (2.76 eV)を有することがわかった。

a)

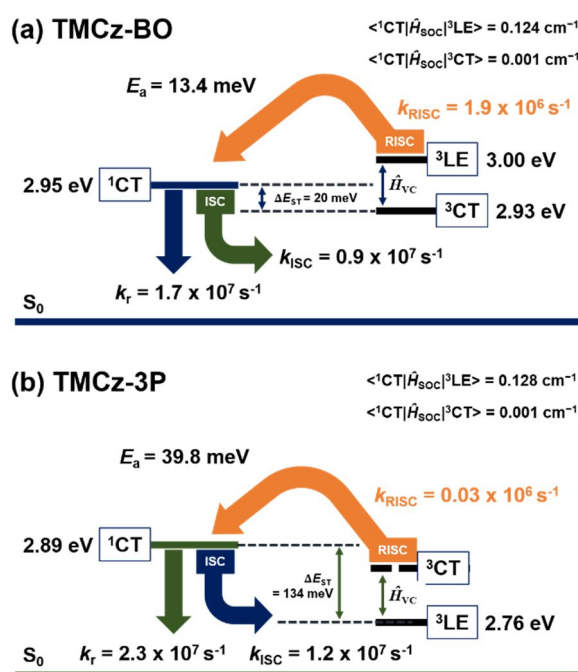


Figure 2 | Schematic illustration of plausible TADF mechanisms. (a) Decay and upconversion processes in TMCz-BO and (b) TMCz-3P. The energy levels and rate constants were estimated using 30 wt% doped films.

Table 1 | Photophysical characteristics of TMCz-BO and TMCz-3P.

Compound	λ_{abs} [nm]	λ_{PL} [nm]	Φ_{PL} [%] ^{c)}	τ_p [ns] ^{d)} / τ_d [μs] ^{d)}	HOMO [eV] ^{e)}	LUMO [eV] ^{f)}	E_S / E_T [eV] ^{g)}	ΔE_{ST} [meV] ^{h)}	E_a [meV] ⁱ⁾
TMCz-BO	282,377	446 / 467	81 / 98	38 / 0.75	-5.93	-2.77	2.95 / 2.93	20.0	13.4
TMCz-3P	298,386	455 / 477	56 / 76	29 / 14.5	-5.97	-2.89	2.88 / 2.74	134	39.8

Measured in oxygen-free toluene at room temperature (298 K); ^{b)}30 wt% doped thin film in a host matrix (host = PPF); ^{c)}Absolute PLQY evaluated using an integrating sphere under a nitrogen atmosphere; ^{d)}PL lifetimes of prompt (τ_p) and delayed (τ_d) decay components for 30 wt% doped film at 298 K; ^{e)}Determined by photoelectron yield spectroscopy in pure neat films; ^{f)}Deduced from the HOMO and optical energy gap (E_g); ^{g)}Singlet (E_S) and triplet (E_T) energies estimated from onsets of the emission spectra at 298 K and 77 K in 30 wt% doped films, respectively; ^{h)} $\Delta E_{ST} = E_S - E_T$; ⁱ⁾Activation energies of RISC in 30 wt% doped films.

4 - 3) OLED 物性

TMCz-BO および TMCz-3P を発光層とした OLED 素子の特性を計測した。素子構造は、インジウムスズ酸化物 (ITO、50 nm) 陽極/HAT-CN (10 nm)/TAPC (50 nm)/CCP (10 nm)/EML (20 nm)/PPF (10 nm)/B3PyPB (30 nm)/Liq (1 nm)/Al (100 nm) 陰極の構成であり、2,3,6,7,10,11-hexacyano-1,4,5,8,9,12-ヘキサアザトリフェニレン (HAT-CN) および 8-ヒドロキシキノリンリチウム (Liq) を、それぞれ正孔注入層および電子注入層として使用した。4,4'-シクロヘキシリデンビス[N,N'-ビス(4-メチルフェニル)ベンゼンアミン] (TAPC) および 1,3-ビス[3,5-ジ(ピリジン-3-イル)フェニル]ベンゼン (B3PyPB) は、それぞれ正孔輸送層および電子輸送層として使用した。高い T_1 エネルギーを有する 9-フェニル-3,9'-ビカルバゾール (CCP) 及びの PPF を挿入発光層と輸送層界面に挿入することで、隣接する界面での三重項励起子の消光を抑制し、発光層内に励起子を有効に閉じ込めた。TMCz-BO 及び TMCz-3P に基づくデバイスは青色 EL 発光を示し、ピーク (λ_{EL}) は 471 nm (深い青色) および 479 nm (青色) で、対応する CIE 色度座標はそれぞれ (0.14, 0.18) 及び (0.14, 0.26) を示した。TMCz-BO では 59 nm ($E_{FWHM} = 0.327$ eV)、TMCz-3P では 61 nm ($E_{FWHM} = 0.324$ eV) の良好な半値全幅 (FWHM) を示した。いずれのデバイスも、低い閾値電圧 (V_{on}) を示し、 $EQE = 20\%$ (TMCz-BO: 20.7%、TMCz-3P: 20.4%) を超える高い発光効率を得られた (Fig. 3)。未だ高電流密度領域において Rolloff 特性が観測されるが、今後、遅延寿命、電荷キャリア輸送、再結合領域等のパラメーターを包括的に制御することで、デバイス全体の性能を向上させることが可能である。

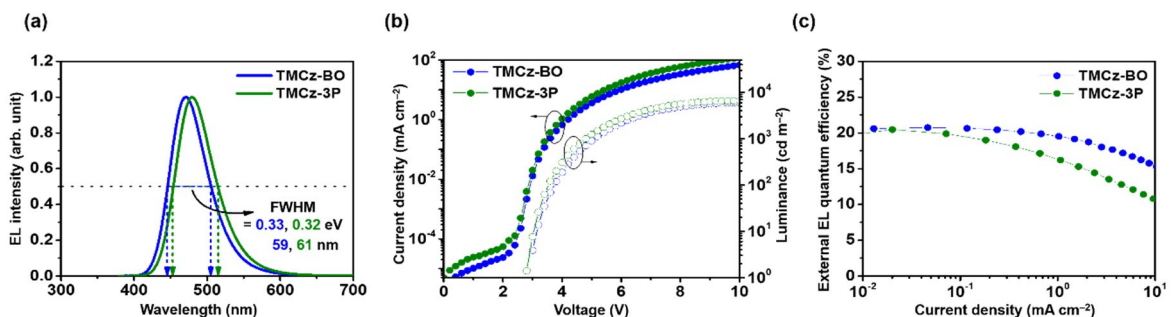


Figure 3 | OLED characteristics. (a) Normalized EL spectra, (b) current density–voltage–luminance (J – V – L) characteristics, and (c) external EL quantum efficiency (η_{ext}) versus luminance plots of TMCz-BO- and TMCz-3P-based OLEDs.

本研究成果は、Nature Communication において発表された。

“Nanosecond-Time-Scale Delayed Fluorescence Molecule for Deep-Blue OLEDs with Small Efficiency Rolloff”, Jong Uk Kim; In Seob Park; Chin-Yiu Chan; Masaki Tanaka; Youichi Tsuchiya; Hajime Nakanotani; Chihaya Adachi
Nature Communications, 11, 1765, 2020
(DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15558-5>)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Auffray Morgan, Kim Dae Hyeon, Kim Jong Uk, Bencheikh Fatima, Kreher David, Zhang Qisheng, D'Al'zo Anthony, Ribierre Jean Charles, Mathevet Fabrice, Adachi Chihaya	4. 巻 14
2. 論文標題 Dithia[3.3]paracyclophane Core: A Versatile Platform for Triplet State Fine Tuning and Through Space TADF Emission	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1921 ~ 1925
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1002/asia.201900401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jong Uk Kim; In Seob Park; Chin-Yiu Chan; Masaki Tanaka; Youichi Tsuchiya; Hajime Nakanotani; Chihaya Adachi	4. 巻 11
2. 論文標題 Nanosecond-Time-Scale Delayed Fluorescence Molecule for Deep-Blue OLEDs with Small Efficiency Rolloff	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 nature Communication	6. 最初と最後の頁 1765
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1038/s41467-020-15558-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 化合物、発光材料および有機発光素子	発明者 Chihaya Adachi	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-48494 (2019/3/15)	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 化合物、発光材料および有機発光素子	発明者 Chihaya Adachi	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-48494 (2019/3/15)	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	合志 憲一 (Goushi Kenichi) (50462875)	九州大学・工学研究院・助教 (17102)	

