

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15651

研究課題名(和文) スピン軌道相互作用を制御した高性能遅延蛍光材料の設計と有機EL素子への応用

研究課題名(英文) Design of high-performance delayed fluorescence materials with controlled spin-orbit coupling and their application in organic light-emitting diodes

研究代表者

朴 仁燮 (Park, In Seob)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・学術研究員

研究者番号：20830938

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高効率有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子を実現するためにイリジウムや白金などの重原子を一切用いない純粋な有機分子系として、熱活性化遅延蛍光(TADF)が提案され注目を集めている。本研究では、高効率な青色発光材料の開発を目指して、電子ドナー・電子アクセプター型TADF分子の設計・合成、光学物性、デバイス評価に関する研究を行った。その結果、外部量子効率を最大で27.0%~31.9%の世界最高レベルの高い値を示す青色有機EL素子の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機EL素子は、高効率発光、低消費電力駆動、軽量化できる等の優れた特長を有していることから、各種ディスプレイとして実用化され広く普及しつつある。しかし、現在までに実用化されている青色発光材料は、有機EL素子の発光効率が比較的低いことや、耐久性が低いことなどの問題がある。本研究では、熱活性化遅延蛍光メカニズムを用いた高効率な青色発光材料の開発に成功した。今回の結果は、高効率青色有機EL素子を実現に寄与すると期待される。

研究成果の概要(英文)：Thermally activated delayed fluorescence (TADF) is receiving great attention as a pure organic molecular system that does not use any heavy atoms such as iridium or platinum to realize high-efficiency organic light-emitting diodes (OLEDs). In this study, a series of triazine-carbazole-based donor-acceptor type TADF molecules were designed and synthesized. These new materials exhibited blue TADF emissions with high photoluminescence quantum yields of close to 100%. As a result, blue TADF-OLEDs based on these emitters achieved high maximum external electroluminescence quantum efficiencies up to 31.9%.

研究分野：機能有機材料化学

キーワード：熱活性化遅延蛍光 発光ダイオード 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子は、電極より注入された電荷の再結合により生成された励起子が、基底状態へと遷移する際に放出されるエネルギーを光として取り出す自発光型デバイスである。高効率発光、低消費電力駆動、軽量化できる等の優れた特長を有していることから、液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイや照明用光源として期待され、非常に活発な研究開発が世界中で進められている。従来の青色有機 EL では、有機発光材料からの蛍光（励起一重項放射）のみを利用しており、電流励起によって必ず

生成する 75%もの三重項励起子

(T_1) が発光に寄与せず一重項基底状態 (S_0) に失活するため、25%の低い励起子利用効率に留まっていた (図 1 左)。本研究では、未活用だった T_1 を一重項励起状態 (S_1) へアップコンバージョンして S_1 から発光させる熱活性化遅延蛍光 (Thermally

Activated Delayed Fluorescence, TADF) を利用する。これにより、

青色有機 EL において従来と比較して励起子利用効率を約 4 倍の 100%まで向上させることが可能となる (図 1 右)。しかし、TADF 材料を用いた素子の耐久性は、蛍光材料を用いた場合と比較して著しく低いという課題があり、有機 EL 素子の実用化に対する大きな障壁となっていた。本研究では、TADF を活用した青色有機発光材料を開発することにより、最大の課題である高い素子効率の実現および高電流密度域における発光量子効率低下 (ロールオフ) の抑制を両立する革新的な青色有機 EL 素子の創出を目的とする。

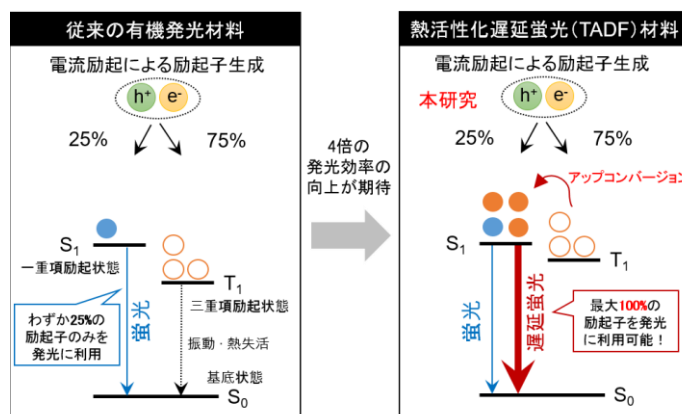


図 1 熱活性化遅延蛍光を用いた高効率発光の原理

2. 研究の目的

有機 EL 素子は実用段階にあるものの、依然として解決すべき重要な課題が残されている。最大の未解決課題は、高電流密度域において EL 量子効率の低下 (ロールオフ) を抑制できる発光材料の実現である。TADF は、この最大の未解決課題であるロールオフを抑制できる革新的な発光技術として注目を集めている。本研究者の最近の研究によって (I. S. Park et al. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1802031)、純粋な有機発光材料においてスピン軌道相互作用を増大させることでロールオフを劇的に低減できる可能性を見出している。本研究では、申請者らが世界に先駆けて確立してきた TADF 分子設計指針に、スピン軌道相互作用を同時に制御できるように高度に発展させ、内部量子効率 100%の極めて高い EL 発光特性とロールオフの低減を両立できる革新的青色 TADF 発光材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、新規青色有機発光材料とこれを用いた青色有機 EL 素子を開発した。図 2 に示すように電子ドナー (D、カルバゾールとジメチルカルバゾール) および電子アクセプター (A、トリフェニルトリアジン) から構成される D-A 型分子を設計した。Gaussian 16 プログラムに実装されている密度汎関数法 (DFT) と時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) を用いて、三つの発光分子について、 S_0 、 S_1 、 T_1 のエネルギーを精密に計算した。 S_0 と S_1 のエネルギー差から発光波

長を、 S_1 と T_1 のエネルギー差から ΔE_{ST} を算出した。さらに、Amsterdam Density Functional (ADF) プログラムに実装されている Zeroth-Order Regular Approximation (ZORA) 法を用いることで、各励起状態間のスピン軌道相互作用 (Spin–Orbit Coupling, SOC) を系統的に計算した。次いで、実際の材料を合成・精製し、基礎的な光学物性を評価した。ここで、TADF 特性の有無、発光色、発光量子収率、発光寿命などの光物理的特性について詳細に検討した。特に、固体薄膜状態における精密な静的・動的分光測定 (発光分光分析・過渡分光分析・絶対発光量子収率・ S_1 および T_1 エネルギー準位解析) により、新規 TADF 分子の ΔE_{ST} およびスピン軌道相互作用とアップコンバージョン速度 (k_{RISC}) の関係を詳細に解析した。さらに、これらの新規発光材料を用いた青色有機 EL 素子を真空蒸着法により作製し、デバイスの電界発光特性を評価した。

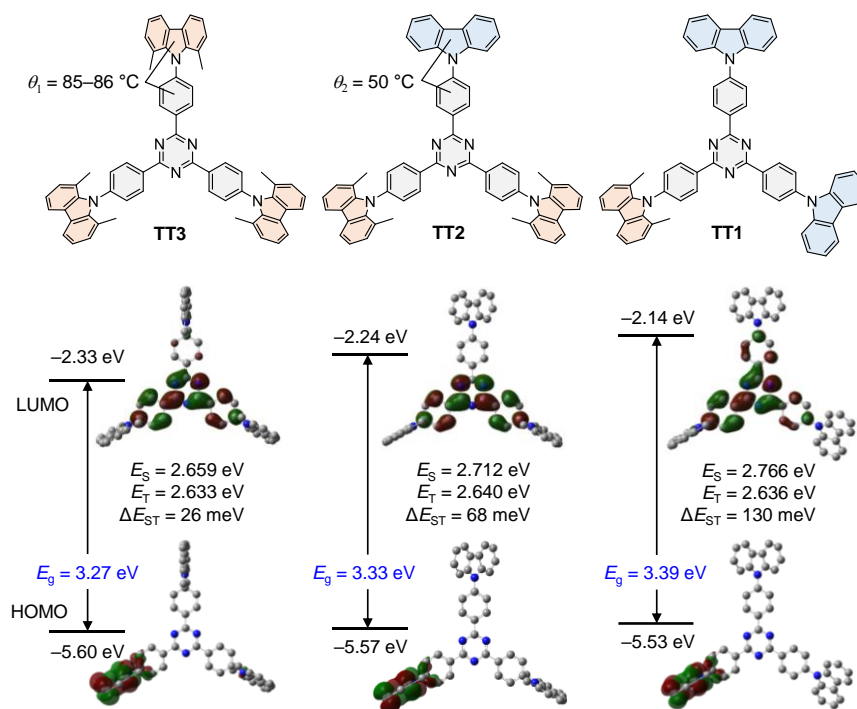


図2 青色発光材料の分子設計と量子化学計算の結果 (PBE/6-31G(d))

4. 研究成果

新規設計した発光分子 TT3~TT1 の、量子化学計算の結果、三つの分子の最高被占分子軌道 (HOMO) は一つのジメチルカルバゾールドナーに、最低空分子軌道 (LUMO) はアクセプター部位に局在化しており、 ΔE_{ST} が小さいことが確認された (図2)。また、一つのジメチルカルバゾールを用いた TT3 電子ドナー部位を一つずつカルバゾールに置換した TT2 と TT1 は順に HOMO–LUMO 間のエネルギー差 (E_g) と S_1 が大きくなることが確認された。一般に TADF 特性は、 ΔE_{ST} を低下させアップコンバージョン速度を加速し、関連する励起三重項状態 (T_n) と一重項状態 (S_n) の間のスピン軌道相互作用を強化することで実現できる。この設計原理は、 $k_{RISC} \propto \langle S_n | \hat{H}_{SOC} | T_n \rangle / \Delta E_{ST}$ と表すことができる。ここで $\langle S_n | \hat{H}_{SOC} | T_n \rangle$ はスピン軌道相互作用マトリクスである。アップコンバージョンおよび TADF の動作を深く理解するため、これらの分子の $\langle S_n | \hat{H}_{SOC} | T_n \rangle$ を量子化学計算で算出した (図3)。すべてのトリアジン誘導体は、 S_1 状態より下に複数の T_n 状態を有するため、強力なスピン軌道相互作用を介して効果的なアップコンバージョン

ンのチャンネルが形成される。これにより、高効率な TADF の発現および青色領域での発光が期待される。次に実際に合成した発光材料 TT3~TT1 の薄膜における光物理的特性を評価した。固体ホスト (PPF) 中に発光材料を濃度を変えて分散させたドープ膜を作製したところ、図 4 (a)に示すように、468~485 nm に発光極大を有する強い青色発光が観測され、82%~91%の高い発光量子収率が得られた。また、過渡発光特性を評価した結果、ナノ秒オーダーの寿命 (7.0~16 ns) を有する瞬時蛍光成分と、マイクロ秒オーダーの寿命 (2.9~7.0 μ s) を有する遅延蛍光の二成分の発光が明確に観測された (図 4 (b))。アレニウスの式 ($k_{\text{RISC}} = A \exp(-\Delta E_{\text{ST}}/k_{\text{B}}T)$, A : H_{SOC} に関する定数、 k_{B} : ボルツマン定数、 T : 絶対温度) から、TT3~TT1 が小さな ΔE_{ST} (24~29 meV) を有することを明らかにした (図 4 (c))。通常の有機蛍光材料とは大きく異なり、小さな ΔE_{ST} を有するこれらの新規発光材料は、励起三重項から一重項状態への効率的なアップコンバージョンに基づく顕著な TADF 特性を発現することが明らかとなった。

次に、これらの薄膜を有機 EL 素子の発光層とした素子を真空蒸着法により作製し、電流励起下における発光特性について検討を行った。素子構造は、ITO/TAPC (50 nm)/mCP (10 nm)/emitter:PPF (30 nm)/PPF (10 nm)/B3PYMPM (30 nm)/Liq (1.0 nm)/Al (100 nm)を採用した (図 5 (a))。電圧印加により強い青色の電界発光 (EL) が観測された。EL スペクトルは、対応する PL スペクトルと酷似しており、TT3~TT1 を用いた有機 EL 素子からの電界発光が得られたことを示している (図 5 (b))。有機 EL 素子の電流密度-電圧-輝度 (Current Density-Voltage-Luminance, J - V - L) 特性と外部 EL 量子効率と輝度の関係を図 5 (c,d)に示す。全ての素子において良好な EL 特性が得られ、外部 EL 量子効率は最大で 27.0%~31.9%までの世界最高レベルの高い値を示した。三重項励起子を発光に利用できない従来の蛍光材料を用いた有機 EL 素子の場合、外部 EL 量子効率は 5%~7.5%程度であり、TADF 特性を付与することにより実に 4 倍

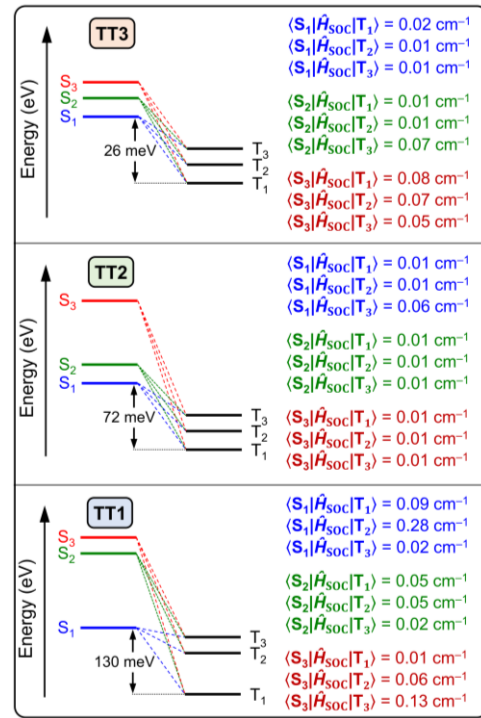


図 3 量子化学計算の結果 (PBE/DZP)

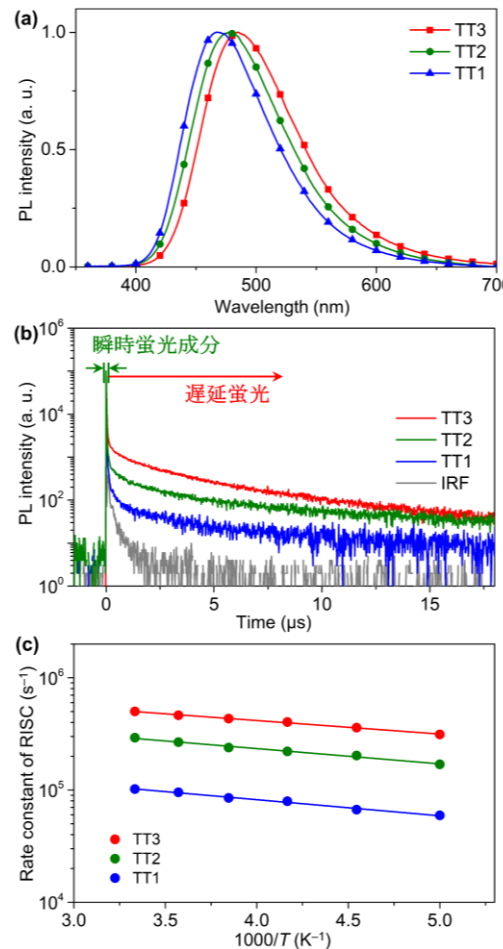


図 4 (a) 青色発光材料の発光スペクトル (b) 過渡発光特性 (c) 温度依存速度定数

もの高い EL 量子効率を示す、高効率青色有機素子の開発に成功した。

正孔と電子が完全に平衡化され、再結合して発光層で励起子を形成すると仮定すると、有機 EL 素子の理論上の内部 EL 量子効率 (η_{int}) と外部 EL 量子効率 (η_{ext}) は次の式で与えられる。

$$\eta_{int} = \eta_S \times \Phi_p + \eta_S \times \Phi_d + \eta_T \times \Phi_d / \Phi_{ISC}$$

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \eta_{out}$$

ここで、 η_S と η_T は一重項状態と三重項状態での励起子生成率 (それぞれ 25% と 75%) を示し、 Φ_p と Φ_d はそれぞれ瞬時成分と遅延成分の量子効率の割合である (TT3: $\Phi_p = 36\%$ と $\Phi_d = 55\%$, TT2: $\Phi_p = 38\%$ と $\Phi_d = 50\%$, TT1: $\Phi_p = 47\%$ と $\Phi_d = 35\%$)、 Φ_{ISC} は項間交差効率 ($\Phi_{ISC} = 1 - \Phi_p$)、 η_{out} は光取り出し効率である。したがって、TT3~TT1 を用いた有機 EL 素子の η_{int} の理論上の最大値は、約 70~87% である。実験的に求められた η_{ext} と併せて有機 EL 素子の η_{out} 値を推定すると約 31~41% となり、通常値 ($\eta_{out} =$ 約 20%) よりも高かった。そこで、TT3~TT1 を用いた有機 EL 素子の高い η_{out} の起源を明らかに

するため、角度依存の p 偏光 PL 分光法を使用して、TT1~TT3 のドーパ薄膜の遷移双極子モーメントの配向挙動をさらに調査した。図 6a に示すように、実験的な角度依存 PL データは、78~96% の水平対垂直双極子比を想定したモデルによく適合し、発光層内の分子の遷移双極子モーメントは基板に対して水平配向する傾向があると分かった。図 6b に示すように、TT1~TT3 の両方の

遷移双極子モーメントは、特定のコンフォメーション変動がある場合でも、トリアジン平面にほぼ平行になる傾向があることから、これらの分子の幾何学的構造は、薄膜中での異方的な配向を誘発し、 η_{out} については外部 EL 量子効率を向上させることが明らかになった。本研究により、電子アクセプターであるトリアジンと電子ドナーのカルバゾールを導入した D-A 骨格を基盤とする新たな青色熱活性化遅延蛍光材料ならびに有機 EL 素子を開発することができた。

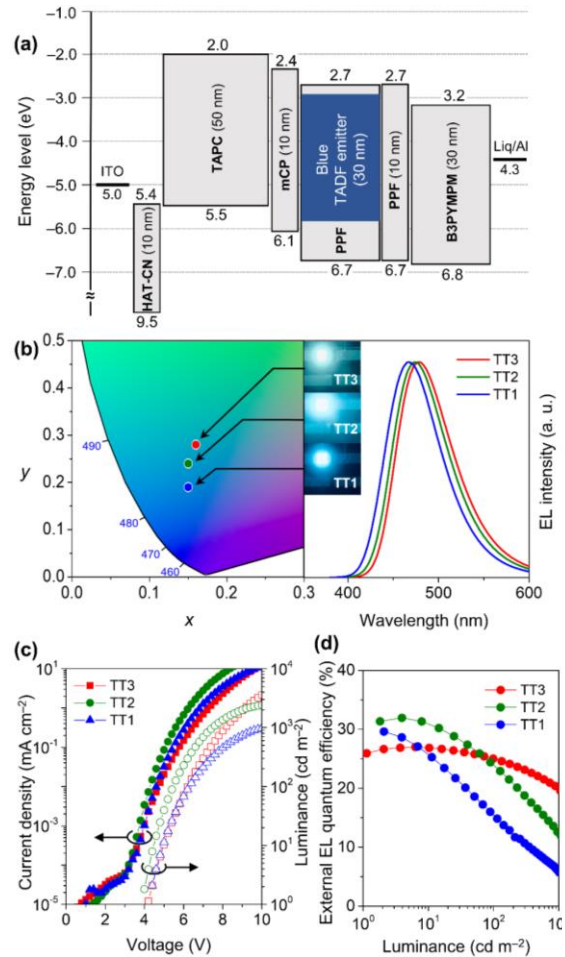


図5 (a) 青色有機EL素子の素子構造 (b) ELスペクトル (c) J-V-L特性 (d) 外部 EL 量子効率特性

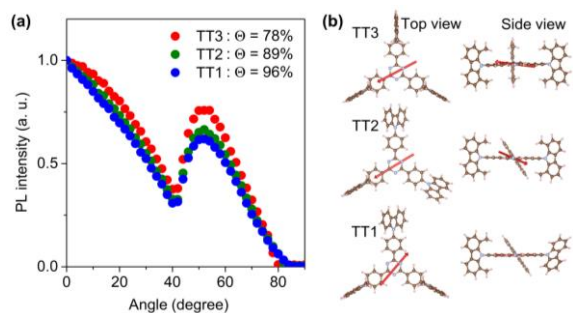


図6 (a) 角度依存 p 偏光 PL スペクトル (b) 量子化学計算した分子構造

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 8件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Agou Tomohiro, Matsuo Kyohei, Kawano Rei, Park In Seob, Hosoya Takaaki, Fukumoto Hiroki, Kubota Toshio, Mizuhata Yoshiyuki, Tokitoh Norihiro, Yasuda Takuma	4. 巻 2
2. 論文標題 Pentacyclic Ladder-Heteraborin Emitters Exhibiting High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence with an Ultrashort Emission Lifetime	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 28-34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.9b00433	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 該当する
1. 著者名 Hyukgi Min, In Seob Park, Takuma Yasuda	4. 巻 4
2. 論文標題 Dipolar and Quadrupolar Luminophores Based on 1,8-Dimethylcarbazole-Triazine Conjugates for High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 82-88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201900186	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 該当する
1. 著者名 In Seob Park, Takuma Yasuda	4. 巻 49
2. 論文標題 An Isonicotinonitrile-Based Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 210-213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190808	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 該当する
1. 著者名 Ishi-i Tsutomu, Tanaka Honoka, Park In Seob, Yasuda Takuma, Kato Shin-ichiro, Ito Mitsunori, Hiyoshi Hidetaka, Matsumoto Taisuke	4. 巻 56
2. 論文標題 White-Light Emission from a Pyrimidine-Carbazole Conjugate with Tunable Phosphorescence-Fluorescence Dual Emission and Multicolor Emission Switching	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4051-4054
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC00251H	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 該当する

1. 著者名 Yang Minlang, Park In Seob, Miyashita Yasuhiro, Tanaka Katsunori, Yasuda Takuma	4. 巻 59
2. 論文標題 Mechanochromic Delayed Fluorescence Switching in Propeller-Shaped Carbazole-Isophthalonitrile Luminogens with Stimuli-Responsive Intramolecular Charge-Transfer Excited States	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13955-13961
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202005584	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 該当する

1. 著者名 Yang Minlang, Park In Seob, Yasuda Takuma	4. 巻 142
2. 論文標題 Full-Color, Narrowband, and High-Efficiency Electroluminescence from Boron and Carbazole Embedded Polycyclic Heteroaromatics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19468-19472
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c10081	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 該当する

1. 著者名 Park In Seob, Min Hyukgi, Yasuda Takuma	4. 巻 2
2. 論文標題 Phenyl-Triggered Photophysical Switching between Normal Fluorescence and Delayed Fluorescence in Phthalonitrile-Based Luminophores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Aggregate	6. 最初と最後の頁 145-150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/agt2.14	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Min Hyukgi, Park In Seob, Yasuda Takuma	4. 巻 60
2. 論文標題 cis-Quinacridone-Based Delayed Fluorescence Emitters: Seemingly Old but Renewed Functional Luminogens	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 7643-7648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202016914	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 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 In Seob Park, Takuma Yasuda
2. 発表標題 A Novel Design Strategy for High-Performance Delayed Fluorescence Emitters Using Dibenzoheteraborins for Organic Light-Emitting Diodes
3. 学会等名 The 24th Joint Seminar of the Kyushu Branch of the CSJ and the Busan Branch of KCS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 In Seob Park, Takuma Yasuda
2. 発表標題 Design of High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Organic Light-Emitting Diodes
3. 学会等名 SPIE. OPTICS + PHOTONICS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------