

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620168

研究課題名(和文)円偏光を発現する新奇有機発光ダイオードの開発

研究課題名(英文)Development of novel organic light-emitting diodes displaying circularly polarized luminescence

研究代表者

安田 琢磨 (Yasuda, Takuma)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号：00401175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高効率有機発光ダイオードを実現のための新たな手法として、熱活性化遅延蛍光が提案され注目を集めている。本研究では、高効率なフルカラー発光材料の開発を目指して、ドナー・アクセプター型分子の設計・合成、光学物性・デバイス評価に関する研究を行った。さらに、これらの高効率発光材料に関する知見を活用し、軸不斉を有する新規円偏光発光材料の開発を行った。その結果、約20%の高い外部量子効率を示す高効率な有機発光ダイオードの開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：To maximize the efficiency of organic light-emitting diodes (OLEDs), a promising mechanism for electroluminescence, thermally activated delayed fluorescence (TADF), has recently been established. In this study, donor-acceptor-structured luminescent molecules were developed and investigated as new TADF emitters. This set of materials allows systematic fine tuning of the band gap and exhibits efficient TADF emissions that cover the entire visible range from blue to red. On this basis, new circularly polarized luminescent materials having axial chirality have also been developed. OLEDs with high maximum external electroluminescence quantum efficiencies of up to 20% have been demonstrated by using these new emitters.

研究分野：機能有機材料化学

キーワード：発光ダイオード 有機半導体 偏光 フルカラー

1. 研究開始当初の背景

円偏光発光は、3次元ディスプレイ等の表示技術への展開の可能性から、近年大きな注目を集めている。右円偏光・左円偏光にそれぞれ、右目用・左目用の画像信号を乗せて出力することで、立体画像を表示することが可能である。しかし、現状の円偏光型 3D ディスプレイは、直線偏光を発する液晶ディスプレイに円偏光透過フィルターを組合せて右円偏光・左円偏光を作り出している。従って、発光体自体は CPL 特性を有しておらず、円偏光フィルターを用いるため、光強度の大幅な減少が生じてしまう。この問題点の克服の最も有効な手法は、光源そのものを円偏光発光体とする新たな有機円偏光電界発光デバイスの創出であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、高効率円偏光発光の実現に向け、軸不斉を活用して発光性機能団の立体配置を精密に規制し、電子遷移における明確な分子不斉空間を構築するアプローチにより、効率的な励起キラルITYの形成手法を構築することを目的とした。そして、得られたキラル有機発光体を発光中心に用いた新しい有機円偏光電界発光デバイスの創出を目指して研究を行った。

これまでに、様々な有機蛍光および燐光材料が発光効率の向上を目指して開発されている。有機 EL (OLED) における電流励起下でのキャリア再結合による励起子生成過程では、スピン統計則に基づいて一重項 (S_1) 励起子が 25%、三重項 (T_1) 励起子が 75% の確率で生成される。近年、高効率 OLED を実現するための新手法として、貴金属を使用せずに T_1 を発光に寄与させる方法として、 T_1 状態を S_1 状態にアップコンバージョンさせる熱活性化遅延蛍光 (TADF) が提案され、注目を集めている。そこで、本研究では、この TADF 特性を活用した軸不斉を有する新規円偏光発光材料の開発を目指した。

3. 研究の方法

量子化学計算を用いて、 S_1 と T_1 間のエネルギー差 (ΔE_{ST}) を小さくし、アップコンバージョンの確率を高める分子設計を行った (図 1)。 ΔE_{ST} は HOMO と LUMO 間の電子交換積分に依存することから、分子内に適切な電子ドナーおよびアクセプターユニットを組み込んで HOMO、LUMO の空間的な重なりを最小化することで、小さな ΔE_{ST} を実現できる。また、ドナー・アクセプター強度を系統的に変化させることで、HOMO-LUMO ギャップ (E_g) をチューニングし、青色～赤色までの可視域をカバーする TADF 発光材料の開発を行った。目的化合物を合成した後 (図 2)、昇華精製により最終化合物の高純度化を行い、NMR スペクトル、質量スペクトル、元素分析等により同定を行った。発光材料の光学物性・デバイス評価に関する研究を行った。

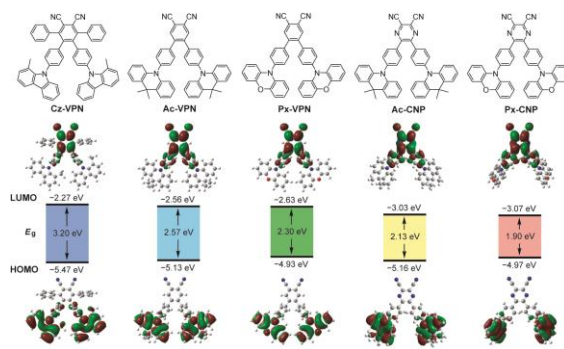


図 1 フルカラー発光材料の分子設計とフロンティア軌道 (B3LYP/6-31G(d,p))

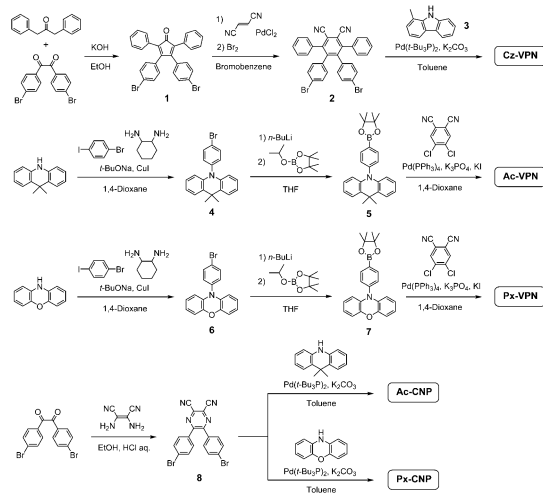


図 2 発光材料の合成スキーム

4. 研究成果

まず初めに、分子不斉を持たないドナー・アクセプター型分子系においてエネルギーレベルの精密制御に基づく、フルカラー発光の実現を目指した。設計・合成した 5 種類の発光材料を 6 wt% でホスト中にドーブした共蒸着薄膜を作製し、光学物性の評価を行った。図 3 に示すように、ドナー・アクセプター強度の変化に伴って系統的に E_g が変化することにより、発光極大は 450~610 nm までシフトし、青色～赤色の可視域全域に渡る TADF 発光を得ることに成功した。これらのドーブ膜の発光量子収率は、赤色を除くと 63~86% の高い値を示した。さらに、発光の過渡特性を評価した結果、5 種類全ての発光材料において、ナノ秒オーダーの速い発光成分 (蛍光) とマイクロ秒オーダーの遅い発光成分 (遅延蛍光) が観測され、明確な TADF 特性を示すことが明らかとなった。

次に、これらの発光材料を用いた OLED を作製し、デバイス特性を評価した (図 4)。素子構造は、ITO/ α -NPD (40 nm)/mCP (10 nm)/emitter:host (20 nm)/PPF (10 nm)/TPBi (30 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm) を用いた。全てのデバイスにおいて、通常の蛍光 OLED を凌ぐ高い外部 EL 量子効率 (η_{ext}) が得られた。特にスカイブルー素子においては、 η_{ext} は最大

で約 19%を示した。このように、TADF を利用して T_1 励起子を効率的に S_1 状態へアップコンバージョンさせる手法により、高効率フルカラー-TADF-OLED が実現できた。

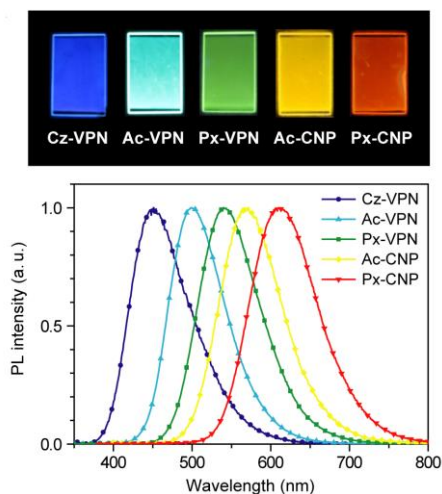


図3 フルカラー発光材料の発光スペクトル

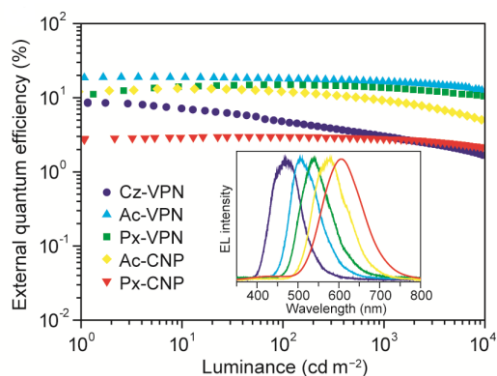


図4 フルカラー発光材料を用いた有機 EL 素子の外部 EL 量子効率-輝度特性

次いで、これらの知見・結果を踏まえ、軸不斉を分子骨格に導入した新規円偏光発光材料の開発を進めた。その結果、図5に示すように、キラル固定相を用いたクロマトグラフィーにより、光学異性体(エナンチオマー)の分割に成功した。今後、これらの新規材料を用いたデバイス作製・評価を進め、高効率な円偏光発光デバイス開発への展開を図っていく考えである。

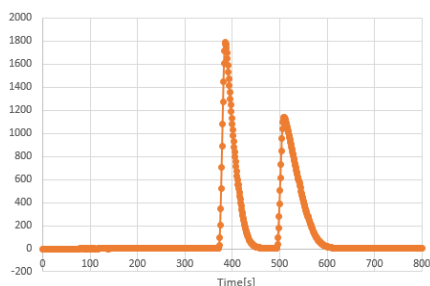


図5 軸不斉を有する有機発光材料のキラルクロマトグラフィーによる光学分割

また、高効率な青色発光材料およびデバイスの開発にも成功した。アザボリン骨格を有する新規発光分子を発光層に用いることにより、約 20%の極めて高い外部 EL 量子効率を達成することができた(図6)。

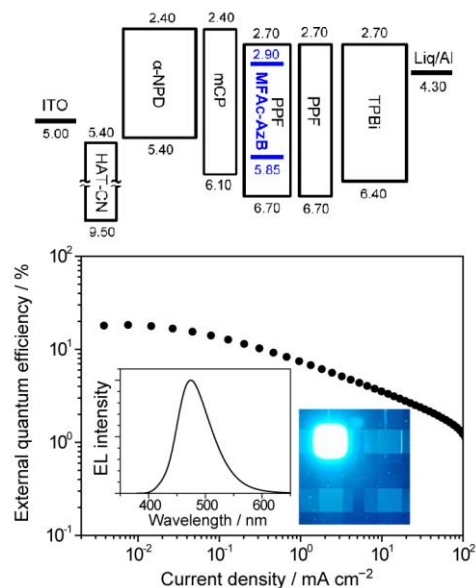


図6 高効率青色有機 EL のデバイス構造と外部 EL 量子効率-電流密度特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① Ryuhei Furue, Takuro Nishimoto, In Seob Park, Jiyoung Lee, and Takuma Yasuda,* “Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Based on Donor/Acceptor-Tethered Janus Carborane Triads: Unique Photophysical Properties for Non-Doped OLEDs”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, Vol. 55, 2016, in press. DOI: 10.1002/anie.201603232
- ② Sae Youn Lee, Chihaya Adachi, and Takuma Yasuda,* “High-Efficiency Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence from Phenoxaphosphine and Phenoxathiin Derivatives”, *Adv. Mater.*, 査読有, Vol. 28, 2016, in press. DOI: 10.1002/adma.201506391
- ③ In Seob Park, Sae Youn Lee, Chihaya Adachi, and Takuma Yasuda,* “Full-Color Delayed Fluorescence Materials Based on Wedge-Shaped Phthalonitriles and Dicyanopyrazines: Systematic Design, Tunable Photophysical Properties, and OLED Performance”, 査読有, *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 26, 2016, pp. 1813–1821. DOI: 10.1002/adfm.201505106

- ④ In Seob Park, Masaki Numata, Chihaya Adachi,* and Takuma Yasuda,* “A Phenazaborin-Based High-Efficiency Blue Delayed Fluorescence Material”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 89, 2016, pp. 375–377. DOI: 10.1246/bcsj.20150399
- ⑤ Masaki Numata, Takuma Yasuda,* and Chihaya Adachi,* “High Efficiency Pure Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules Having 10H-Phenoxaborin and Acridan Units”, *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 51, 2015, pp. 9443–9446. DOI: 10.1039/C5CC00307E
- ⑥ Sae Youn Lee, Takuma Yasuda,* and Chihaya Adachi,* “X-Shaped Benzoyl-benzophenone Derivatives with Crossed Donors and Acceptors for Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence”, *Dalton Trans.*, 査読有, Vol. 44, 2015, pp. 8356–8359. DOI: 10.1039/C4DT03608E
- ⑦ Sae Youn Lee, Takuma Yasuda,* Yu Seok Yang, Qisheng Zhang, and Chihaya Adachi,* “Luminous Butterflies: Efficient Exciton Harvesting by Benzophenone Derivatives for Full-Color Delayed Fluorescence OLEDs”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, Vol. 53, 2014, pp. 6520–6524. DOI: 10.1002/ange.201402992

[学会発表] (計 28 件)

- ① Takuma Yasuda, “Luminescent fusion materials for optoelectronic devices”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Dec. 20, 2015, Honolulu (USA).
- ② Takuma Yasuda, “Self-organizing organic semiconductors for electronics devices”, Japan-Korea Joint Symposium 2015 (JKJS 2015), Oct. 29, 2015, Fukuoka.
- ③ 安田 琢麿, “有機半導体の精密分子設計・制御が拓く有機光エレクトロニクス”, 平成 27 年度第 3 回光エネルギーセミナー, 2015 年 7 月 25 日, 大阪.
- ④ Takuma Yasuda, “A New Paradigm in Design for High Efficiency Organic Light-Emitting Materials and Devices”, 11th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2014), Dec. 18, 2014, Kobe.

[図書] (計 2 件)

安田 琢麿 他, 科学と工業, 高効率熱活性化遅延蛍光材料の開発と有機 EL への展開, 2014, Vol. 88, pp.363–367.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: ジシアノピラジン化合物、発光材料およびそれを用いた発光素子
 発明者: 安田琢麿, 他 3 名
 権利者: 九州大学, 日本曹達株式会社
 種類: 特許
 番号: 特願 2015-220371
 出願年月日: 平成 27 年 11 月 17 日
 国内外の別: 国内

名称: 発光材料、有機発光素子および化合物
 発明者: 安田琢麿, 他 3 名
 権利者: 九州大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2015-096660
 出願年月日: 平成 27 年 5 月 11 日
 国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]
 ホームページ等
<http://www.inamori-frontier.kyushu-u.ac.jp/optoelectronics/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 琢麿 (YASUDA, Takuma)
 九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授
 研究者番号: 00401175