

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810110

研究課題名(和文)内部量子効率100%を示す蛍光性有機EL素子の創成

研究課題名(英文)Fluorescence organic light-emitting diodes with 100% internal EL quantum efficiency

研究代表者

中野谷 一 (Nakanotani, Hajime)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90633412

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：熱活性化遅延蛍光(TADF)材料をドナー分子、蛍光材料をアクセプター分子とすることで、電流励起によりTADF分子上で生成した全ての励起子を蛍光分子へとエネルギー移動させ、内部量子効率100%で発光する有機EL素子を実現した。本手法を用いることで、蛍光材料を発光中心とする有機EL素子においても、リン光素子と同様に理論限界に達するEL効率が実現可能であり、さらに、素子の耐久性も大幅に改善することを見出した。

研究成果の概要(英文)：We demonstrate a novel pathway for high-efficient fluorescence-based OLEDs by applying the general concept of thermally activated delayed fluorescence (TADF) to a assistant dopant, resulted in the fluorescence-OLEDs showed exciton production efficiency reached nearly 100%. In addition, the enhancement of operational stability compared to that of OLEDs using the TADF molecules as emitters was observed, indicating that the our proposed energy transfer process can provide dual enhancement of both EL efficiency and operational stability in OLEDs by rapid upconversion of triplet excitons.

研究分野：有機光エレクトロニクス

キーワード：有機半導体 有機分子 有機・分子エレクトロニクス

## 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り、高効率発光、低消費電力駆動、軽量化できる等の特長を有していることから、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実施されている。

有機 EL 素子の発光効率を決定する重要因子は、励起子生成効率である。素子中に注入された正孔と電子は、クーロン力によって発光層中で再結合し、励起子を生成する。その際、スピン多重度の違いにより一重項励起子と三重項励起子が 1 対 3 の割合に分配されることが知られている (Phys. Rev. B. 60, 14422-14428 (1999))。つまり、生成された励起子のうち、蛍光性有機 EL 素子においては、25%の一重項励起子のみが輻射失活により発光として取り出され、残り 75%の三重項励起子は、非輻射失活により熱になってしまう。これまで、イリジウム錯体等の重原子効果を示す発光色素を用いることで、三重項励起子を効率的に発光として取り出すことが可能な燐光性有機 EL 素子が研究されてきた。しかし、その素子耐久性は、蛍光性有機 EL 素子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。

近年、熱活性化遅延蛍光(TADF)材料を、有機 EL 素子の発光色素として用いることにより、内部量子効率 19%に達する高効率有機 EL 素子が実現された (Nature 492, 234-238 (2012))。TADF 過程は、励起一重項エネルギーと、励起三重項エネルギーのエネルギー差が、十分に小さい場合、熱活性的に三重項励起子が一重項状態へと逆項間公差することにより生じる蛍光発光であり、原理的に電荷再結合により生成された三重項励起子を、すべて一重項励起子として利用することが可能である。しかしながら、TADF 分子を発光分子とした有機 EL 素子の発光スペクトルは、電荷移動励起状態に基づく発光であるため、発光色素のスペクトルと比較しブロードな発光を示すという問題があった。またさらに、その素子耐久性に関しても燐光性有機 EL 素子と同様に、蛍光有機 EL 素子と比較し著しく短いという大きな課題がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまで発光性分子として利用されてきた TADF 分子を、発光色素に対するエネルギードナー分子として用いることで、上記課題を解決することを目的とした。すなわち、TADF 材料を有機 EL 素子のホスト材料として用いることにより、電荷再結合により生成された三重項励起子を、一重項励起子へと逆項間公差させた後、発光色素の一重項エネルギー準位へとエネルギー移動さ

せることで、最終的に蛍光分子から色純度の高い発光スペクトルを得ることが可能となる。また、化学的安定性に富む蛍光色素を発光分子とすることで、電流駆動における素子劣化を抑制することができると期待される。

## 3. 研究の方法

本研究では、種々の TADF 材料をエネルギードナー分子として用い、発光色素を数重量パーセントの濃度でドーピングした有機薄膜を測定試料とし、過渡発光特性、発光量子収率、発光スペクトル等の各種光学物性の測定を行うことで、励起状態における各速度定数の算出を行った。また、この有機薄膜層を有機 EL 素子の発光層とした有機 EL 素子を作製し、そのデバイス特性について評価を行い、内部量子効率 100%を示す有機 EL 素子の実現を目指した。

## 4. 研究成果

本研究では、TADF 分子をエネルギードナーとすることで電流励起により生成された三重項励起子を一重項励起子へとスピン変換し、そのエネルギーをエネルギーアクセプター (蛍光分子) へと遷移させることを目指した。当初計画では、TADF 分子をホスト媒体とする計画であったが、各種光学物性の解析を通し、本研究で提案したエネルギー移動過程のポテンシャルを最大限に利用するためには、1) TADF 分子と蛍光分子間の平均分子間距離を制御し、電子交換相互作用による三重項励起子移動を抑制すること、2) TADF 分子間で生じる濃度消光過程を抑制すること、が重要な因子であることを見出した。すなわち、TADF 分子および蛍光分子の濃度制御によりその平均分子間距離を制御することで、スピン変換を経た双極子-双極子相互作用のみに基づく一重項励起エネルギーの移動が実現可能であり、電流励起によりほぼ 100%の内部量子効率にて発光する蛍光有機 EL 素子を開発することに成功した。下記に得られた研究成果の詳細を述べる。

### 1) TADF assisted delayed fluorescence (TAF) 機構による内部量子効率 100%の達成

平均分子間距離を制御するため、TADF 分子よりも大きなエネルギーギャップを有するホスト分子中に TADF 分子および蛍光分子を分散した有機薄膜構造を提案した。図 1 に提案したエネルギー移動過程 (TAF 機構: TADF-Assisted Fluorescence) の概略図を示す。電流励起により TADF 分子上で生成された三重項励起子は、TADF 分子内での RISC 過程を経て一重項励起状態に変換される。ここで、アクセプター分子である蛍光材料を導入した場合、TADF 分子の一重項励起エネルギーは、双極子-双極子機構により速やかに蛍光分子へとエネルギー移動する。本研究では、ACRSA、ACRXTN、PXZ-TRZ、tris-PXZ-TRZ 分子をそれぞれ青、緑、黄、赤色蛍光材料用

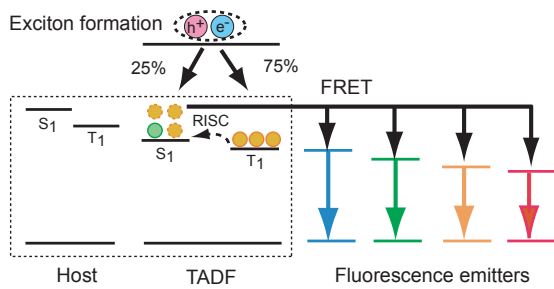


図 1: TADF 機構による TADF 分子から蛍光分子へのエネルギー移動過程の概略図

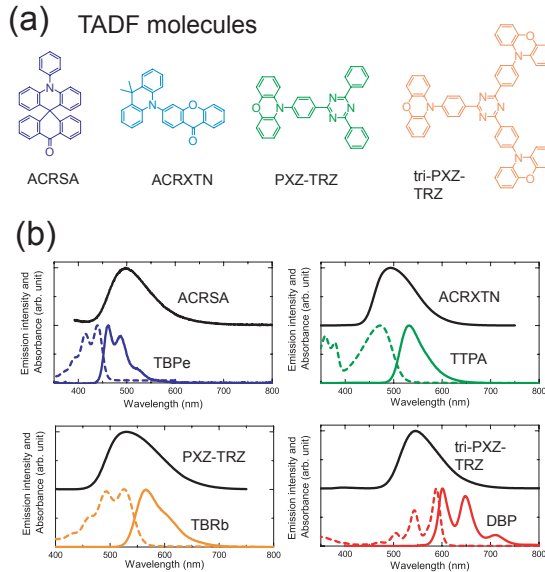


図 2: (a) 本研究で用いた TADF 分子の分子構造 (b) TADF 分子の発光スペクトルと蛍光分子の吸収・発光スペクトル

のアシストドーパント、TBPe、TTPA、TBRb、DBP をそれぞれ青、緑、黄、赤色蛍光材料として用いた。図 2a に本検討で使用した TADF 分子の分子構造を示し、図 2b に TADF 分子の発光スペクトルおよび蛍光分子の吸収・発光スペクトルを示す。いずれの組み合わせにおいても TADF 分子の発光スペクトルと蛍光分子の吸収スペクトルの重なりが大きいことが分かり、この大きなスペクトルの重なりに従い、TADF 分子の一重項状態から蛍光分子への一重項状態への効率的な双極子-双極子機構に基づくエネルギー移動が容易に予想される。事実、スペクトルの重なりより計算されるエネルギー移動半径の臨界距離はそれぞれ、 $\sim 2.2$  nm、 $\sim 7.3$  nm、 $\sim 6.9$  nm、 $\sim 10.0$  nm と見積もられ、これらの値は 1wt% の濃度でそれぞれの蛍光分子をドーピングした際の平均分子間距離よりも十分に大きな値である。事実これらの薄膜においては、TADF 分子の発光は観測されず、蛍光分子由来の発光スペクトルのみが観測されるとともに、明確な遅延発光が観測された。その遅延発光成分の発光寿命は、TADF 分子自身の遅延発光寿命と良い一致を示した。これらの実験事実

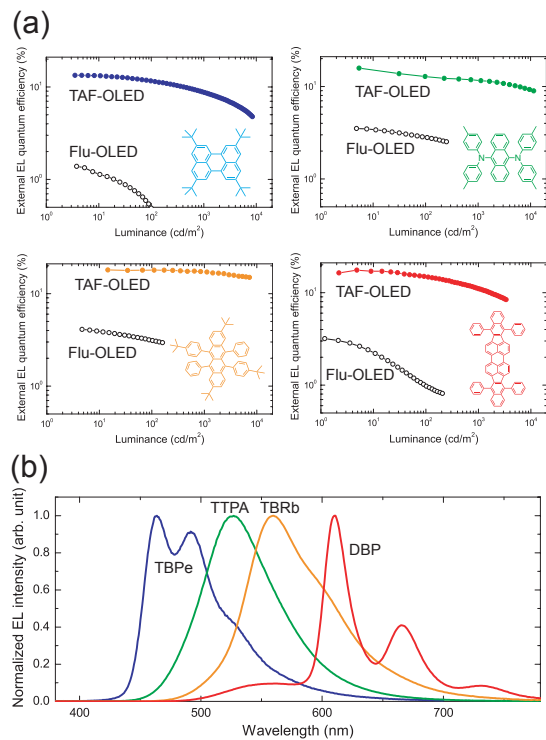


図 3: (a) 外部量子効率-輝度特性 (b) EL スペクトル

は、TADF 分子の三重項状態を経由した励起子が、各蛍光色素へとエネルギー移動していることを明確に示す証拠である。

光物性の評価より、それぞれの薄膜において TADF 過程を経た蛍光分子へのエネルギー移動が可能であることを明らかにした。次にこれらの薄膜を有機 EL デバイスの発光層とした素子を作製し、電流励起下における発光特性について検討を行った。図 3a に作製した素子の外部量子効率-輝度特性を示す。TADF 分子を含まない素子(Flu-OLED)における最大  $\eta_{\text{EQE}}$  は、青、緑、黄、赤色素いずれの素子においても 5% 以下であった。一方、TADF 分子を含有する素子(TAF-OLED)では  $\sim 13.4\%$ 、 $\sim 15.8\%$ 、 $\sim 18.0\%$ 、 $\sim 17.5\%$  に達する最大  $\eta_{\text{EQE}}$  を得る事に成功した。これらの値は燐光材料および TADF 材料を発光中心とした素子の効率に匹敵する効率であり、光取出し効率 ( $\sim 20\%$ ) を考慮した際、内部量子収率がいずれの蛍光有機 EL 素子においても、“ $\sim 100\%$ ” に到達していることを強く示唆するものである。また、図 3b に各素子の EL スペクトルを示す。TADF 分子に由来する発光スペクトルはほぼ消光し、各蛍光材料に対応する EL スペクトルを得ることができた。また、パルス電圧を素子に印加することで、EL 過渡特性を測定した結果、電流励起下においても光励起下と同様に、蛍光分子自身の発光波長において明確な遅延発光成分が観測された。この実験結果は、電流励起により TADF 分子上で生成された三重項励起子が RISC 過程を経て効率的に一重項状態に変換された後、蛍光分子へとエネルギー移動していることを強く支持する結果である。このように、

TAF 機構を利用することにより、本研究提案の目的である「内部量子効率 100%で発光する有機 EL 素子の創成」に成功した。

## 2) TAF 機構による高耐久性化の達成

TAF 機構を用いた素子では、化学的安定性の高い蛍光分子を最終的な発光中心材料として用いることから、その素子耐久性も著しく向上することを見出した。図 4 に TBRb 分子を発光中心とした素子における定電流駆動条件下 ( $J = 10\text{mA cm}^{-2}$ ) の輝度減衰特性を示す。PXZ-TRZ を発光中心とする TADF 素子の輝度半減時間は 120 時間であるのに対し、TBRb をドーブした TAF 型素子の輝度半減時間は 194 時間に達した。ここで素子耐久性の向上の要因について考察する。TADF 分子(例えば PXZ-TRZ)における ISC 過程と RISC 過程の速度定数はそれぞれ  $2.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、 $0.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  程度であるため、これらの過程は、電流励起下において競合している。その結果、電流励起下においては、TADF 分子上で多くの三重項励起子が蓄積すると予想でき、化学的に活性な三重項状態の形成割合が高まる結果、素子耐久性が低下すると考えられる。一方 TAF 機構を用いることで RISC 過程を経て生成された一重項励起子は、速やかに蛍光分子の一重項準位にエネルギー移動する。通常、エネルギー移動の速度定数は  $\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$  と ISC、RISC の速度と比較し著しく速く、蛍光分子の一重項状態から TADF 分子に逆エネルギー移動する過程は想定できない。すなわち TAF 機構に基づくエネルギー移動は“one-way”な過程であることから、TADF 分子上で三重項励起子密度は著しく減少するものと考えられる。この三重項励起子密度の減少が結果として、TAF 機構型素子の耐久性向上に寄与していると推測される。また、TADF 分子として、4CzIPN-Me を用いた場合、輝度半減時間 3,500 時間が得られ、高い素子耐久性を有する TAF 有機 EL 素子の開発に成功した。これらの結果は TAF 機構を用いることで、TADF 型素子と比較し汎用的に高い素子耐久性を獲得することができることを強く示唆するものである。

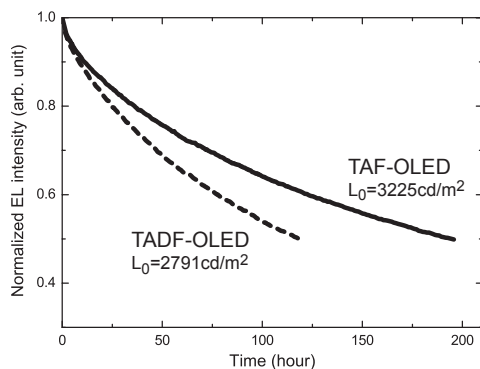


図 4: 定電流駆動条件下における EL 発光強度の時間変化

## 3) TAF 機構による高効率白色有機 EL 素子の実現

当初計画では単色有機 EL 素子の開発を主に進める計画であったが、TAF 機構の開発により、当初目標である内部量子効率 100%で発光する有機 EL 素子の創成に早期に成功した。そのため、本提案機構のさらなる応用展開として、白色有機 EL 素子への展開を行った。青色 TADF 分子である DMACDPS を発光分子および緑・赤色蛍光分子に対するアシストドーパントとして用いることで、図 5 に作製した素子の EL スペクトルを示す通り、高効率な白色発光を得ることが可能であることを見出した。素子の外部量子効率は 12% が得られた。この値は通常の蛍光有機 EL 素子における理論限界値 (5%) を凌駕する値であり、本研究で提案するエネルギー移動過程に基づき、電流励起により生成された三重項励起子を効率的に利用していることを明確に示す結果である。

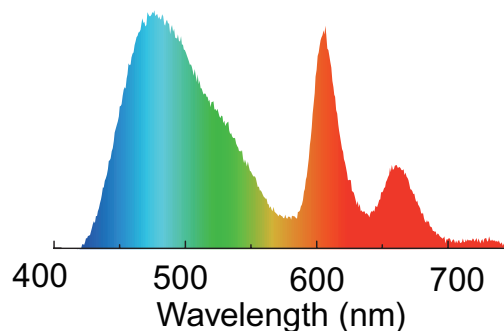


図 5: 青色 TADF 分子を発光材料および緑・赤色蛍光分子に対するアシストドーパントとして用いた有機 EL 素子の発光スペクトル

## 4) TAF 機構による三重項励起エネルギーを利用する有機レーザーの開発

本研究提案の段階では着想していなかったが、本研究で開発に成功した TAF 機構に基づけば、三重項励起エネルギーを利用した有機レーザーの開発が可能であることを世界で初めて実証した。

電流励起による有機半導体材料からのレーザー発振は、低コスト・波長可変レーザー光源としての大きな可能性が期待されるのみならず、有機 EL 素子の実用化に続く有機エレクトロニクス研究分野の挑戦的課題の一つである。しかし、未だ電流励起による有機半導体レーザーは実現されていない。実現を阻む最も大きな課題は、電荷再結合により 75% の割合で生成する三重項励起子の存在である。電流励起により高密度で生成される三重項励起子の存在により、一重項-三重項励起子相互作用による発光効率低下や、三重項励起状態吸収の存在による光損失が生じてしまう。そのため従来は、酸素等の三重項失活剤を用い三重項励起子を“無輻射失活”させ

る手法が提案されていた。しかしながら電流励起を指向した場合、この手法での励起子生成効率は25%に留まってしまう。本研究で提案した手法により、この根本的な問題を解決することが可能となる。すなわち、電流励起下においてもレーザー色素上で励起子生成効率100%を実現でき、原理的にレーザー発振に必要な電流密度は従来の手法と比較して1/4の値に低減させることが可能となる。

これを実証するため、TADF分子として3-(9,9-dimethyl-acridin-10(9H)-yl)-9H-xanthen-9-one (ACRXTN)を、レーザー色素としてC545Tを用いて検討を行った。ホスト媒体としてmCBPを用いた共蒸着薄膜の過渡PL測定において、蛍光性レーザー色素であるC545T分子からの発光を得つつ、明確な遅延成分を観測した。この事実は、TADF分子の励起三重項エネルギーが、RISC過程を経てC545T分子の励起一重項状態へと遷移していることを明確に示す結果である。また、図6に共蒸着薄膜を窒素ガスレーザーにより強励起した場合の発光スペクトルの励起強度依存性を示す。励起強度の増加に伴い、急激な発光強度の増加と半値幅の減少が観測された。この実験事実は、光励起により共蒸着薄膜からの自然増幅発光(amplified spontaneous emission:ASE)が生じていることを示している。ASE発振閾値は $0.8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ と算出され、ACRXTN分子を含まない共蒸着薄膜と同程度の発振閾値を示すことが明らかとなった。

ここでASE発振に及ぼすTADF分子の光学物性について考える。速い逆系間交差速度( $k_{\text{RISC}}$ )を示すACRXTN( $\sim 4.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ )ではなく、遅い $k_{\text{RISC}}$ ( $\sim 5.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ )を示す4,5-di(9H-carbazol-9-yl)phthalonitrile (2CzPN)分子を用いた場合、C545Tからの発光量子効率はACRXTNの場合と同程度( $\sim 80\%$ )である

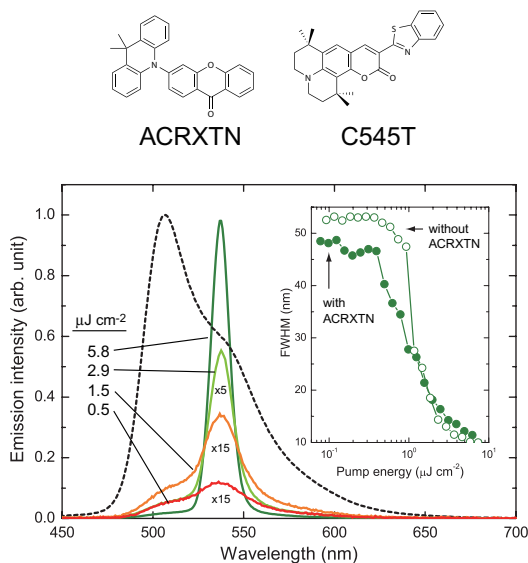


図4：本研究で用いた化合物の分子構造および、1wt%-C545T:15wt%ACRXTN:mCBP薄膜におけるASE発振特性

が、C545T分子からの明確なASE発振は観測されず、高励起強度域において発光効率の低下、すなわち励起子-励起子消滅が生じていることが観測された。これは2CzPNを用いた場合、光励起後に系間交差により生成される三重項励起子が高密度で蓄積されるため三重項-三重項消滅過程が生じた結果であると考えられる。すなわち、TADF分子からのエネルギー移動を利用する系においては $k_{\text{RISC}}$ を向上させ、速やかに三重項励起子を一重項励起状態へと変換させることが重要であると結論できる。

本研究ではTADF分子をエネルギードナー、蛍光分子をエネルギーアクセプターとする新規なエネルギー移動過程(TAF機構)を提案し、当初計画目標であった「内部量子効率100%を示す蛍光有機EL素子」の創出に成功した。本研究の成果は、有機EL産業への汎用的な適用が可能である技術である。そのため、社会的にも大きな波及効果が期待される。またさらに、蛍光分子を適切に選択することで、三重項励起状態のエネルギーを利用する有機レーザーへの応用が可能であることを見出し、電流励起型有機半導体レーザーの実現に向けて大きな成果が得られたものと考えられる。

#### 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)

[雑誌論文] (計3件)

① Takahiro Higuchi, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, "High efficiency white organic light-emitting diodes based on a blue TADF emitter combined with green and red fluorescence emitters", *Advanced Materials*, vol.27, pp2019-2023 (2015), (査読あり)  
DOI: 10.1002/adma.201404967

② Taro Furukawa, Hajime Nakanotani, Munetomo Inoue, Chihaya Adachi, "Dual Enhancement of Electroluminescence Efficiency and Operational Stability by Rapid Upconversion of Triplet Excitons in Organic Light-Emitting Diodes", *Scientific Reports*, vol.5, pp8429-8436 (2015), (査読あり)  
DOI:10.1038/srep08429

③ Hajime Nakanotani, Taro Furukawa, Chihaya Adachi, "Light amplification in an organic solid-state film with the aid of triplet to singlet upconversion", *Advanced Optical Materials*, vol.3, pp1381-1388 (2015), (査読あり)  
DOI:10.1002/adom.201500236

[学会発表] (計6件)

① 中野谷 一, "熱活性化遅延蛍光過程を利用した高性能有機EL素子" 独立行政法人日

本学術振興会 光電相互変換第 125 委員会第 226 回研究会、2014.10.20、キャンパスイノベーションセンター東京、東京都港区

② 中野谷 一、"蛍光材料を内部量子効率 100%で発光させる有機 EL 素子" 第 61 回エレクトロニクス実装学会、2015.2.10、回路会館、東京都杉並区

③ Hajime Nakanotani、"High Efficiency Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescence Emitters" The 9th Taiwan Solid State Lighting Symposium、2015.3.25、Taipei, Taiwan

④ Hajime Nakanotani、"High Efficiency Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescence Emitters" 20th MICROOPTICS CONFERENCE、2015.10.25、Fukuoka, Japan

⑤ Hajime Nakanotani、"High Efficiency fluorescence organic light-emitting diodes " The International Chemical Congress of Pacific basin Societies 2015、2015.12.17、Honolulu, Hawaii, USA

⑥ 中野谷 一、"有機発光材料の新展開-熱活性化遅延蛍光材料からレーザーまで-" 第 5 回電子光技術シンポジウム、2016.2.19、秋葉原 UDX カンファレンス、東京都千代田区

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：有機発光素子

発明者：中野谷一、古川太郎、安達千波矢

権利者：国立大学法人 九州大学

種類：特許

番号：PCT/JP2015/70510

出願年月日：2015/7/17

国内外の別： 国外 (PCT)

名称：有機発光素子

発明者：中野谷一、樋口貴史、安達千波矢

権利者：国立大学法人 九州大学

種類：特許

番号：PCT/JP2015/80670

出願年月日：2015/10/30

国内外の別： 国外 (PCT)

名称：有機発光素子

発明者：中野谷一、樋口貴史、安達千波矢

権利者：国立大学法人 九州大学

種類：特許

番号：104135910

出願年月日：2015/10/30

国内外の別： 国外 (TW)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

① 雑誌論文③の紹介

<http://www.materialsviews.com/best-of-advanced-optical-materials-2015/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

中野谷 一 (Hajime Nakanotani)

九州大学大学院工学研究院応用化学部門・准教授

研究者番号：90633412