

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03131

研究課題名（和文）超低消費電力ICT発光有機ELデバイスの開発

研究課題名（英文）Development of extremely low-power consumption OLEDs using ICT emission

研究代表者

笹部 久宏（SASABE, Hisahiro）

山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授

研究者番号：10570731

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：希少な金属を使わずに高効率な有機ELを実現する熱活性化遅延蛍光発光（TADF）材料が注目されている。本課題では、超低消費電力・長寿命有機EL素子を実現を目指して研究を行った。その結果、独自のn型材料を利用することで、緑色素子で、130 lm/W 超の電力効率を実現した。また、新たなホール輸送材料群の開発により、大型ディスプレイ相当の輝度で、緑色TADF素子の輝度半減寿命約2万時間を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低コストな第三世代のTADFにより超低消費電力・長寿命有機EL照明が実現できれば、爆発的な普及の大きな原動力となり、インパクトは大きい。有機ELは中小型ディスプレイで一般化しつつあり、大型でも製品化が進んでいる。超省電力有機ELデバイスの実現は、低炭素社会に大きく貢献するグリーンテクノロジーの実現であり、極めて大きな社会的意義がある。もちろん、発光材料は有機ELだけでなく、バイオイメージング、刺激応答性材料、非線形光学材料、イオンセンサー、植物栽培用光源など、多方面で重要な役割を果たす。本研究で得られる成果は、光化学、有機半導体物性物理の基礎学理の構築の立場から非常に意義があると思われる。

研究成果の概要（英文）：Thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters, which can realize 100% electron-to-photon conversion without use of precious platinum metals, are one of the most attractive candidates for high-performance organic light emitting devices (OLEDs). In this work, we tried to realize low-power-consumption and long life TADF OLEDs. Consequently, we successfully developed TADF OLEDs with an ultra-high power efficiency of 133 lm/W and an unprecedented low turn-on voltage of 2.22 V via the strategic use of exciplex host system. Further, we were able to develop a multifunctional hole-transport layer based on a hexaphenylbenzene skeleton to realize record-breaking efficient and stable green TADF OLEDs exhibiting EQE of 19.2% and operation lifetime at 50% (LT50) of over 20,000 h at an initial luminance of 1000 cd/m².

研究分野：デバイス関連化学

キーワード：有機EL 有機半導体材料 有機合成化学 有機半導体デバイス 光化学

1. 研究開始当初の背景

社会の持続的発展には、省電力かつ環境低負荷なスマート電子デバイスの実現が必須である。中小型ディスプレイとして一般化しつつある有機 EL は、低炭素社会を実現する次世代照明用光源としても期待されている。第二世代の貴金属含むリン光材料により、照明用有機 EL パネルの電力効率は蛍光灯を超えたが、理論限界である 200 lm/W 超の実現には、未だ克服すべき課題が多い。

希少な金属を用いずに有機 EL 素子の飛躍的な性能向上を実現する分子内電荷移動 (ICT) 発光材料、熱活性化遅延蛍光発光(TADF) 材料が注目されている (C. Adachi et al., *Nature* **2012**, 492, 234.)。白金族錯体を用いるリン光系に匹敵する高い外部量子効率 20%を実現しているが、駆動電圧は高く、高い外部量子効率と低駆動電圧の両立 (=低消費電力) と高輝度下での効率低下 (ロールオフ) が課題になっている。

TADF 材料は、電流励起によって生成する 75%の三重項を一重項へアップコンバージョンして 100%の内部量子効率を実現する。この時、一重項と三重項エネルギーの差 (ΔE_{ST}) が大きいと、アップコンバージョンに時間がかかる。これが数十~百マイクロ秒超に達する遅延蛍光として観測される。長い遅延蛍光寿命は、励起子の失活過程を誘起し、高輝度下での効率低下、素子寿命低下の原因になる。一方、申請者は最近、カルバゾール誘導体 CBP とピリミジン誘導体 B4PyPPM からなるエキサイプレックスのエネルギー移動を利用して、低消費電力と高輝度下での低ロールオフを実現する TADF デバイスを開発した (H. Sasabe et al., *Adv. Mater.* **2016**, 23, 2638.)。この新しい素子は駆動電圧が 2.3 V と極めて低

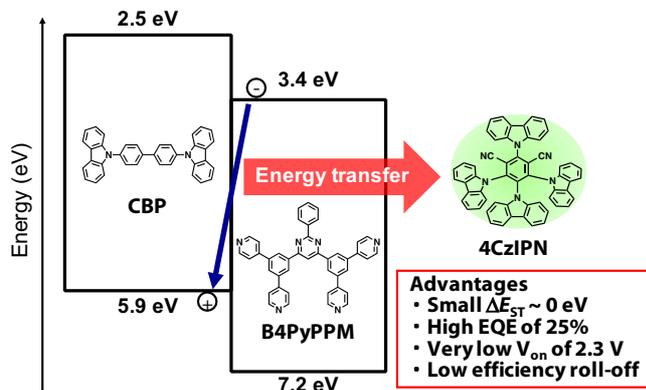


図 1. カルバゾール誘導体とピリミジン誘導体からなるエキサイプレックスと TADF 発光材料へのエネルギー移動

表 1. 新規素子と従来系、リン光系との素子特性比較

	駆動電圧 (V)		電力効率 (lm/W)		外部量子効率 (%)	
	1 cd/m ²	1000 cd/m ²	max	1000 cd/m ²	max	1000 cd/m ²
通常素子	3.3	5.0	59	33	19	16
リン光系	2.5	3.6	109	63	25	20
新規素子	2.3	3.2	107	79	26	25

く、電力効率、外部量子効率も通常構造を遥かに凌駕し、リン光系とほぼ同等の値である。高輝度領域の効率低下も低くとどまる (表 1)。エキサイプレックスのアップコンバージョンを経る TADF 材料へのエネルギー移動は一重項経由であり、TADF 材料の蛍光成分は極めて短く、ナノ秒オーダーである。すなわち、エキサイプレックスのアップコンバージョンを経るエネルギー移動を利用すれば、TADF 材料の三重項励起状態の関与を最小限に抑え、長い遅延蛍光寿命に起因する問題、高輝度下での効率低下と励起状態の化学種が引き起こす素子劣化を解決することが出来る。以上の背景から本研究の着想を得た。

2. 研究の目的

本研究では、エキサイプレックスのアップコンバージョンと続くエネルギー移動を利用して、ICT 発光材料のひとつ、TADF 材料の数十から数百マイクロ秒に達する遅延蛍光が引き起こす問題を解決し、超低消費電力と長寿命を両立するデバイスを実現する。申請者は、カルバゾールとピリミジン誘導体からなるエキサイプレックスを利用して、TADF デバイスの低電圧化、高輝度領域での効率低下の抑制に成功しているが、現在のところ、リン光系と比べて効率は同程度であり、効率低下は大きく素子寿命が短いという問題点がある。リン光系を凌駕する究極の高性能 ICT 発光有機 EL デバイスの実現には、①高性能発光材料、②ワイドギャップエキサイプレックスホスト、③超低電圧・長寿命素子の開発が鍵である。開発した材料群の構造と機能の相関を検証、機能発現の起源を解明し、高性能化の普遍的な分子設計指針を獲得する。研究期間内に以下の項目を行う。

- ①高い発光量子収率と基板水平配向を両立する高性能発光材料群の開発
- ②ワイドギャップエキサイプレックスホストの開発
- ③超低電圧・長寿命デバイスの開発と駆動メカニズム解明

3. 研究の方法

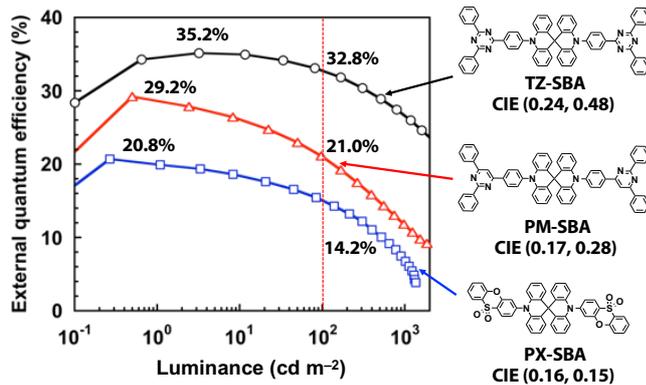
本研究では、ICT 発光デバイスのひとつ、TADF デバイスの高輝度領域での効率低下と高い駆動電圧の問題をエキサイプレックスを用いて解決する。材料面では、①新たな TADF 材料群と②エキサイプレックスホストの開発を行う。化学構造と機能の相関を検証、機能発現の起源を解明し、高性能化のための普遍的な分子設計を獲得する。デバイス面では、③超低消費電力、すなわち、高い外部量子効率と低い駆動電圧の両立を行うとともに、長寿命化にも取り組む。

4. 研究成果

①高い発光量子収率と基板水平配向を両立する高性能発光材料群の開発

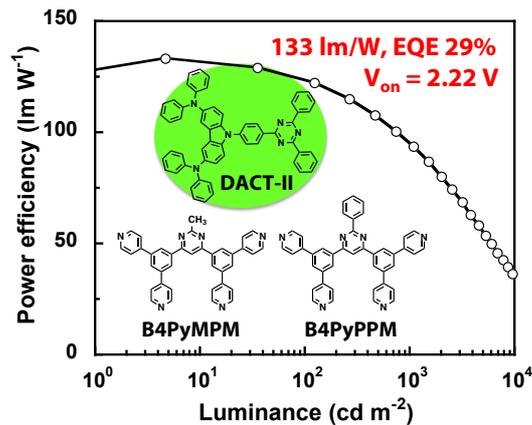
水平配向 TADF 材料の開発を目的に、ドナーとしてスピロビアクリジン(SBA)骨格に着目した。SBA の両端にアクセプター部位を導入し、分子長軸方向に大きな形状異方性

を持たせ、大きな基板水平配向を期待した。一連の A-D- σ -D-A 型の棒状 TADF 材料群の開発による高い水平配向度の実現と有機 EL 素子の超高効率化を目指した。開発した材料の中では、トリフェニルtriaジン含有 TZ-SBA が青緑色発光 CIE(0.24, 0.46)と外部量子効率 35.2%を示した (H. Sasabe, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8630)。



②ワイドギャップエキサイプレックスホストによる超高効率 TADF 型有機 EL

京都大学の梶らによって開発されたトリフェニルtriaジン/カルバゾール含有緑色 TADF 材料、DACT-II4) を用いて、超低消費電力 TADF 有機 EL の開発を目指した。独自の n 型有機半導体 B4PyPPM とカルバゾール誘導体 CBP をエキサイプレックスホストとして用いた素子で、最大電力効率 133 lm/W、最大外部量子効率 29%、発光開始電圧 2.2 V の特性を示した。これまで報告された緑色 TADF 有機 EL 素子で最も高い電力効率である (H. Sasabe, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800376)。



③超低電圧・長寿命デバイスの開発

申請者らは、新たなアリアルアミン誘導体 4DBTHPB を開発、緑色 TADF 素子で 1000 cd/m² 時、外部量子効率 20%と輝度半減寿命 (LT50) 1 万時間を実現した (図表 2. H. Sasabe, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4590)。

新たな分子は、(1) 深いイオン化ポテンシャル (I_p: -5.8 eV) と立体障害によるエキサイプレックスの形成の抑制、(2) 高い三重項エネルギー (E_t: 2.7 eV) による励起子失活の抑制、(3) 末端のジベンゾチオフェンにより高いアニオン耐性を実現する。本結果は、緑色リン光素子に匹敵する外部量子効率と寿命であり (H. Fukagawa, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 8429)、ホール輸送層/発光層界面の問題を解決することで、TADF 素子でリン光系と同等の高い外部量子効率と長寿命化が実現できることを示している。

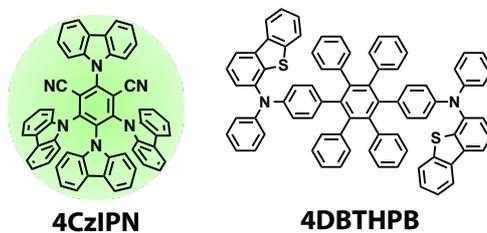


図 2. 4CzIPN と 4DBTHPB の化学構造

表 2. 新型素子との特性比較@1000 cd/m²

	リン光系	従来系	新型素子
電圧	4.5 V	-	4.15 V
外部量子効率	20%	14%	21.6%
電力効率	52 lm/W	28 lm/W	54 lm/W
寿命	>10,000 hrs	2,800 hrs	~10,000 hrs

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 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Kamata, H. Sasabe*, M. Igarashi, J. Kido*	4. 巻 24
2. 論文標題 A Novel Sterically Bulky Hole Transporter to Remarkably Improve the Lifetime of Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs at High Brightness	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Eur. J.	6. 最初と最後の頁 4590-4596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201705262	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 R. Komatsu, H. Sasabe*, J. Kido*	4. 巻 8
2. 論文標題 Recent Development of Pyrimidine-based OLED Materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Photon. Ener.	6. 最初と最後の頁 32108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/1.JPE.8.032108	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 H. Sasabe*, R. Sato, K. Suzuki, Y. Watanabe, C. Adachi, H. Kaji*, J. Kido*	4. 巻 6
2. 論文標題 Ultra High Power Efficiency Thermally Activated Delayed Fluorescent OLEDs by the Strategic Use of Electron Transport Materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Adv. Opt. Mater.	6. 最初と最後の頁 1800376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.201800376	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 Komatsu Ryutarō, Ohsawa Tatsuya, Sasabe Hisahiro, Nakao Kohei, Hayasaka Yuya, Kido Junji	4. 巻 9
2. 論文標題 Manipulating the Electronic Excited State Energies of Pyrimidine-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters To Realize Efficient Deep-Blue Emission	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 4742 ~ 4749
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.6b13482	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 Sasabe Hisahiro, Onuma Natsuki, Nagai Yuji, Ito Takashi, Kido Junji	4. 巻 12
2. 論文標題 High Power Efficiency Blue-to-Green Organic Light-Emitting Diodes Using Isonicotinonitrile-Based Fluorescent Emitters	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 648 ~ 654
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201601641	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 Liu Ming, Komatsu Ryutaro, Cai Xinyi, Sasabe Hisahiro, Kamata Takahiro, Nakao Kouhei, Liu Kunkun, Su Shi-Jian, Kido Junji	4. 巻 5
2. 論文標題 Introduction of Twisted Backbone: A New Strategy to Achieve Efficient Blue Fluorescence Emitter with Delayed Emission	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 1700334 ~ 1700334
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.201700334	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 Sasabe Hisahiro, Sasaki Kanako, Mamiya Michitaka, Suwa Yurie, Watanabe Taiki, Onuma Natsuki, Nakao Kohei, Yamaji Minoru, Kido Junji	4. 巻 12
2. 論文標題 Unique Solid-State Emission Behavior of Aromatic Difluoroboronated -Diketones as an Emitter in Organic Light-Emitting Devices	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 2299 ~ 2303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.201700800	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 Liu Ming, Komatsu Ryutaro, Cai Xinyi, Hotta Katsuyuki, Sato Shugo, Liu Kunkun, Chen Dongcheng, Kato Yuki, Sasabe Hisahiro, Ohisa Satoru, Suzuri Yoshiyuki, Yokoyama Daisuke, Su Shi-Jian, Kido Junji	4. 巻 29
2. 論文標題 Horizontally Orientated Sticklike Emitters: Enhancement of Intrinsic Out-Coupling Factor and Electroluminescence Performance	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 8630 ~ 8636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.7b02403	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19件（うち招待講演 9件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Hisahiro Sasabe, Takahiro Kamata, Masahiro Igarashi, Junji Kido
2. 発表標題 A novel sterically bulky hole transporter to remarkably improve the lifetime of TADF OLEDs at high brightness
3. 学会等名 SPIE Optics and Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 菊地貴良、笹部久宏、渡邊雄一郎、片桐洋史、城戸淳二
2. 発表標題 ベンゾチエノベンゾチオフエン(BTBT)骨格含有新規ホール輸送材料群
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鎌田 嵩弘、伊藤望、笹部 久宏、五十嵐 正拓、城戸 淳二
2. 発表標題 ヘキサフェニルベンゼン誘導体ホール輸送材料を用いた緑・水色熱活性化遅延蛍光有機 EL 素子の長寿命化
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大和田 宰、笹部 久宏、渡邊 大貴、丸山 朋洋、渡邊 雄一郎、片桐 洋史、城戸 淳二
2. 発表標題 クリセン誘導体電子輸送材料群の開発と有機EL素子への応用
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takahiro Kamata, Hisahiro Sasabe, Masahiro Igarashi, and Junji Kido
2. 発表標題 Development of A Hexaphenylbenzene-based Hole- transporter Realizing Long Life Green TADF OLEDs at High Brightness
3. 学会等名 The 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (EL2018) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kohei, Nakao, Hisahiro Sasabe, Ryutaro Komatsu, Yuya Hayasaka, Tatsuya Ohsawa, and Junji Kido
2. 発表標題 A Structure-Property Relationship of Pyrimidine-based Blue TADF Emitters Realizing EQE close to 25%
3. 学会等名 The 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (EL2018) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Kato, Hisahiro Sasabe, Yuya Hayasaka, Yuichiro Watanabe, Junji Kido
2. 発表標題 A Sky Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent (TADF) Emitter Realizing Efficient White Light Emission Through In Situ Metal Complex Formation
3. 学会等名 Materials Research Society Fall 2018 Meeting; Boston (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takayoshi Kikuchi, Hisahiro Sasabe, Yuichiro Watanabe, Junji Kido
2. 発表標題 A novel series of hole transport materials containing [1]benzothieno[3,2-b] benzothiophene (BTBT) moieties for organic light-emitting devices
3. 学会等名 Materials Research Society Fall 2018 Meeting; Boston (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuki Masuda, Hisahiro Sasabe, Natsuki Onuma, Junji Kido
2. 発表標題 Highly Efficient Blue-to-Green Fluorescent Emitters based on 3-Pyridinecarbonitrile Derivatives
3. 学会等名 The 10th Asian Conference on Organic Electronics (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hisahiro Sasabe, Ryutaro Komatsu, Kohei Nakao, Yuya Hayasaka, Junji Kido,
2. 発表標題 High-Performance Pyrimidine-Based TADF Emitters Realizing Pure Blue-to-Green Emission with EQE of 25%
3. 学会等名 Display Week 2017, 50.4, Los Angeles Convention Center, Los Angeles, California, USA, May 25th, 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hisahiro Sasabe
2. 発表標題 High-Performance Pyrimidine-Based TADF Emitters Realizing Pure Blue-to-Green Emission
3. 学会等名 The 2nd international TADF workshop, Session 4-5, Kyushu University, Fukuoka, Japan, July 19th-21st, 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hisahiro Sasabe, Ryutaro Komatsu, Kohei Nakao, Yuya Hayasaka, Junji Kido
2. 発表標題 Highly Efficient Pure Blue-to-Green emission from Pyrimidine-Based TADF Emitters
3. 学会等名 SPIE Optics and Photonics, Paper 10362-2, Aug. 6, 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Tatuya Ohsawa, Ryutaro Komatsu, Hisahiro Sasabe, Kohei Nakao, Yuya Hayasaka, Junji Kido
2. 発表標題 Realizing Deep-Blue TADF Emission with CIE of (0.16, 0.15) Using a Highly Twisted Acceptor Unit
3. 学会等名 Display Week 2017, P-191, Los Angeles Convention Center, Los Angeles, California, USA, May 21-26th, 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Ryutaro Komatsu, Tatsuya Ohsawa, Hisahiro Sasabe, Kohei Nakao, Yuya Hayasaka, Junji Kido
2. 発表標題 Highly Efficient Deep-blue TADF Emitters Exhibiting CIE of (0.16, 0.15) and EQE of 18% Using a Highly Twisted Acceptor Unit
3. 学会等名 The 2nd international TADF workshop, poster No. 25, Kyushu University, Fukuoka, Japan, July 19th-21st, 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kohei Nakao, Hisahiro Sasabe, Ryutaro Komatsu, Yuya Hayasaka, Tatsuya Ohsawa, Junji Kido
2. 発表標題 Significant Enhancement of Blue OLED Performances through Molecular Engineering of Pyrimidine-based Emitter
3. 学会等名 The 2nd international TADF workshop, poster No. 25, Kyushu University, Fukuoka, Japan, July 19th-21st, 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 笹部久宏、小松龍太郎、大澤達也、中尾晃平、早坂裕哉、城戸淳二、
2. 発表標題 外部量子効率25%を実現するピリミジン誘導体発光材料群
3. 学会等名 第66回高分子討論会、松山、愛媛大学城北キャンパス、2017年、9月21日、2T04
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 佐藤 瞭、笹部 久宏、鈴木 克明、安達 千波矢、梶 弘典、城戸 淳二
2. 発表標題 超低消費電力緑色熱活性化遅延蛍光有機EL素子の開発
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会、早稲田、早稲田大学西早稲田キャンパス、2018年3月18日、18p-D102-2
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小松 龍太郎、Liu Ming、Cai Xinyi、堀田 克之、佐藤 守悟、Liu Kunkun、Chen Dongcheng、加藤 裕貴、笹部 久宏、大久 哲、硯里 善幸、横山 大輔、Su Shi-Jian、城戸 淳二
2. 発表標題 スピロビアクリジン含有水平配向性TADF材料を用いた超高効率有機EL素子
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会、早稲田、早稲田大学西早稲田キャンパス、2018年3月18日、18p-D102-3
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鎌田 高弘、笹部 久宏、五十嵐 正拓、城戸 淳二
2. 発表標題 ヘキサフェニルベンゼン誘導体ホール輸送材料を用いた高輝度・長寿命緑色 TADF 素子
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会、早稲田、早稲田大学西早稲田キャンパス、2018年3月18日、18p-D102-4
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

城戸・笹部研究室ホームページ
<http://oled.yz.yamagata-u.ac.jp/index.html>

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	横山 大輔 (Yokoyama Daisuke) (00518821)	山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授 (11501)	
研究 分 担 者	片桐 洋史 (Katagiri Hiroshi) (40447206)	山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授 (11501)	