

# 励起子機構の精密制御による高性能有機発光デバイス の最先端

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター  
安達千波矢

## 1. OLED 用発光材料の展開

OLED (有機 EL) は機能分離された数十 nm の多層膜からなる超薄膜層に電子とホール (正孔) を陰極と陽極からそれぞれ注入 (injection) し、有機層内を輸送された電子とホールが発光層で再結合することにより励起子 (exciton) が生成・失活する過程である。この時、スピン統計則に基づき、電子とホールのスピンの組み合わせにおいて 4 つの固有状態が生成される<sup>1)</sup>。ここで、スピン ( $s=0$ ) の状態である一重項励起状態が 25%、スピン ( $s=1$ ) の三重項励起状態が 75% の確率で生成される。このため、光励起過程では通常 100% の確率で一重項励起子が生成されるのに対して、電気励起過程では 75% の三重項励起子が生成される点が電気励起過程の大きな特徴である。従って、電気励起によって生成した三重項励起子の放射失活への寄与が OLED の高効率化の鍵となる。しかしながら、通常の有機分子は、大部分が一重項励起子からの発光による “蛍光” 材料である。1950 年頃から始まった OLED の研究では、代表的な蛍光分子であるアントラセンからスタートし<sup>2)</sup>、1997 年ごろまで、蛍光材料のみが発光体として用いられてきた (第 1 世代) (図 1)。その後、アントラセン分子は置換基の導入によって三重項-三重項消滅 (triplet-triplet annihilation : TTA) 材料へと発展し、青色 OLED の実用化に繋がっている。一方で、三重項励起状態からの直接的な発光である “りん光” を OLED に用いれば高い発光が得られることは、すでに 1950 年代から理論的な考察によって広く知られていた。1990 年代初頭には、筆者らもケトクマリン誘導体<sup>3,4)</sup>、Eu 誘導体<sup>5)</sup>、Tb 誘導体<sup>6)</sup>等を検討したが、77K での極低温での発光や蛍光デバイスよりも著しく低い発光効率に留まっていた。その後、1990 年代の後半において、PtOEP<sup>7)</sup>や Ir(ppy)<sub>3</sub><sup>8,9)</sup>に代表されるように、Pt や Ir 等の重原子効果により室温において強いリン光発光を示す有機金属化合物を発光材料に用いることで、ほぼ 100% の内部 EL 発光効率 (IQE) が現実した (第 2 世代)。現在、Ir 錯体は分子構造の最適化が完了し、緑色と赤色領域における実用デバイスにおいて幅広く用いられている。しかしながら、Ir は地球埋蔵量が 2t 程度に限られており、希少資源の問題や貴金属のコストの問題を抱えている。さらに、15 年の研究開発の歳月を経ても、未だ安定な青色りん光発光の達成は困難な状況にある<sup>10)</sup>。

2012 年、我々の研究グループは、蛍光材料、リン光材料に次ぐ第 3 世代の発光材料として、高性能な熱活性化遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) 材料を報告した<sup>11)</sup>。TADF は、最低一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギーレベルを近接させることで、三重項励起状態を一重項励起状態へアップコンバージョンさせ、最終的には蛍光過程を発光として利用する画期的なプロセスである。このとき、三重項-一重項遷移には時間的な遅れを伴うために、遅延蛍光と呼ばれる。実は、遅延蛍光は古くは 1930 年代に初めてその現象が確認されているが、その効率は低い値に留まっていた。しかし、近年の精密な分子設計により、ほぼ 100% の効率でアップコンバージョンが可能となつたのである<sup>11)</sup>。

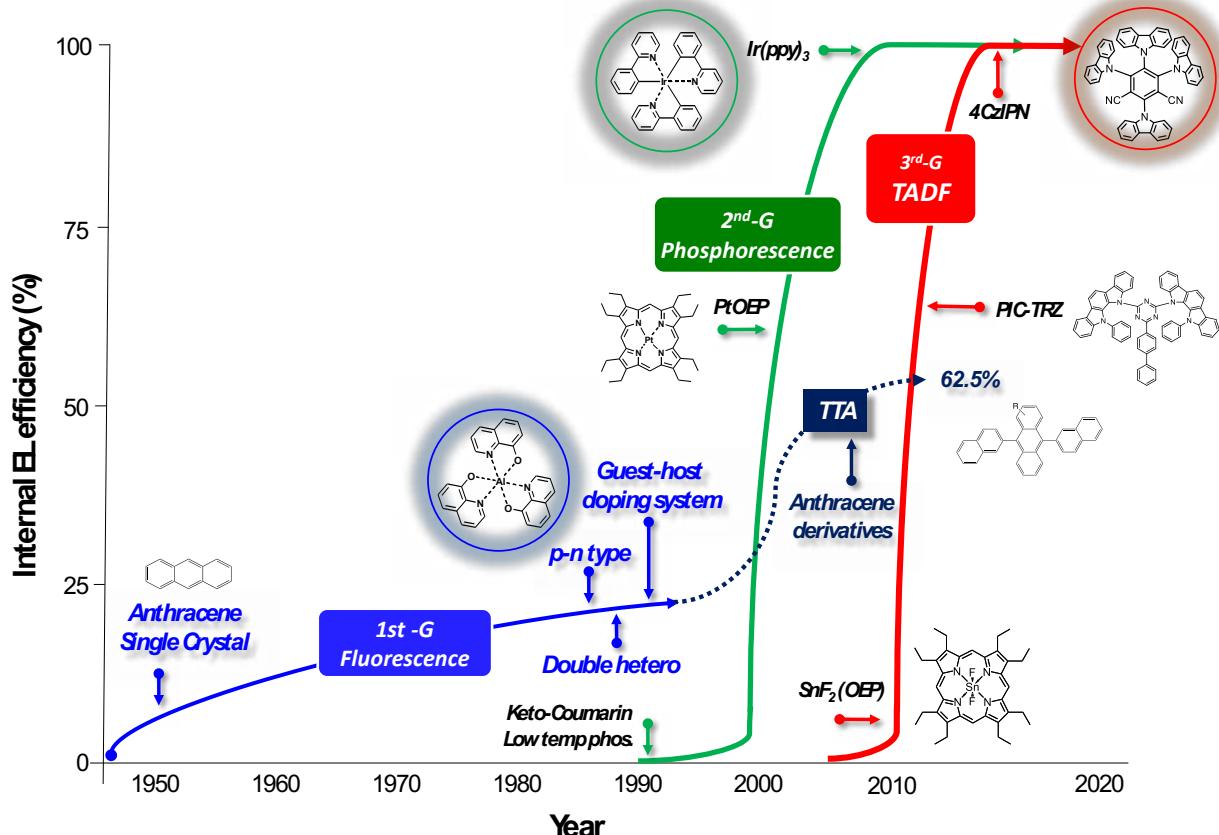


図1：OLED用発光材料の進展は、蛍光（第一世代）、りん光（第二世代）、TADF（第三世代）に分類できる。第一世代の蛍光材料はTTA材料へと進展している。

## 2. TADF材料の分子設計

図2に電流励起下における分子のエネルギー状態図とTADF過程を示す。ここで、最低励起三重項状態 ( $T_1$ )、最低励起一重項状態 ( $S_1$ ) 及び基底状態 ( $S_0$ ) の3つのエネルギーレベルがTADFに関する場合を考える。光励起の場合、TADFは一重項励起状態から三重項励起状態へ系間交差過程を経て失活した励起子が再び  $T_1 \rightarrow S_1$  逆間交差 (Reverse Intersystem Crossing, RISC) を通して  $S_1$  準位に遷移し、それに続く  $S_1 \rightarrow S_0$  輻射失活 (Radiative decay) の過程からなる。電流励起の場合は、一重項からの失活過程に加えて、直接、電子とホールの再結合で生成した三重項励起子がアップコンバージョンに寄与することになる。ここで、RISC ( $T_1 \rightarrow S_1$ ) は非放射失活 ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) (nonradiative decay) と競合するために、RISCを効率よく引き起こすためには、その速度 ( $k_{RISC}$ ) を  $T_1 \rightarrow S_0$  遷移の非放射失活速度 ( $k_{nr'}$ ) よりも速くする必要がある ( $k_{RISC} > k_{nr'}$ )。一方で、 $S_1 \rightarrow S_0$  放射失活は  $S_1 \rightarrow S_0$  非放射失活と競争するため、 $S_1 \rightarrow S_0$  放射失活を優先させるためには、その速度 ( $k_r$ ) を  $S_1 \rightarrow S_0$  非放射失活速度 ( $k_{nr}$ ) よりも速くする必要がある。これら2つの条件、 $k_{RISC} > k_{nr'}$  及び  $k_r > k_{nr}$  の両立がTADF材料の高発光効率化の鍵を握ることになるが、後者の因子は、多くの場合、固体薄膜中では熱失活が十分に抑制されるために問題にはならない。

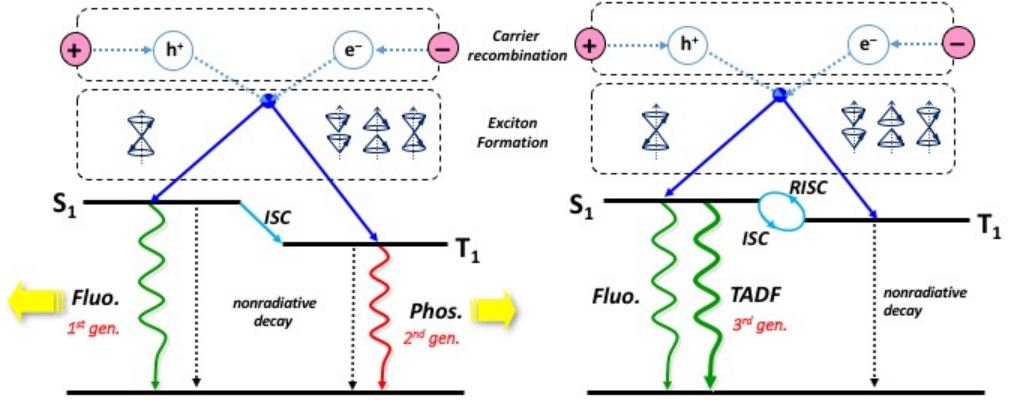


図2：有機化合物のエネルギーレベル。光励起過程では一重項励起子状態がほぼ100%生成されるが、電気励起過程では一重項励起状態が25%、三重項励起状態が75%生成される。(左) 蛍光及びりん光分子の場合、(右) TADF分子の場合。

$k_{RISC} > k_{nr}'$ を実現するためには $k_{RISC}$ を増大させねばよい。このためには、 $\Delta E_{ST}$ を小さくする分子設計が有効である。 $k_{RISC}$ と $\Delta E_{ST}$ には $k_{RISC} \propto \exp(-\Delta E_{ST})$ の関係があるため、 $\Delta E_{ST}$ が小さいほど $k_{RISC}$ は高速になる。 $S_1$ および $T_1$ 状態を表す電子配置が主として最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) から最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) への1電子励起である場合、HOMOとLUMOの空間的な重なりの大きさが $\Delta E_{ST}$ に大きな影響を及ぼす。なぜなら、式1に示すように、 $\Delta E_{ST}$ はHOMOとLUMOを占有している2電子間に働く交換積分 $K$ の2倍であり( $\Delta E_{ST}=2K$ )、 $K$ はHOMOとLUMOの空間重なりの大きさに依存するからである<sup>1)</sup>。

$$K = \iint \phi_L(1)\phi_U(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_L(2)\phi_U(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{式1})$$

一方で分子に発光機能を付与するためには、振動子強度( $f$ )を大きくする必要があり、 $f$ 値は遷移双極子モーメント( $\mu$ )の二乗に比例する(式2)。

$$\mu = \iint \phi_{HOMO} |er| \phi_{LUMO} d\tau \quad (\text{式2})$$

さらに、値はHOMOとLUMOの空間的な重なりに比例するため、強い発光強度を得るために大きなHOMOとLUMOの軌道の重なりが必要とされる<sup>11)</sup>。よって、単に $\Delta E_{ST}$ を小さくするだけではTADFの発光効率は向上しない。それは、HOMOとLUMOを過度に分離させてしまうと $S_1 \rightarrow S_0$ 遷移の遷移双極子モーメント $\mu$ が小さくなり、 $S_1 \rightarrow S_0$ 輻射失活速度が低下するためである。そのため、HOMOとLUMOに適度な空間重なりを持たせ、小さな $\Delta E_{ST}$ に加えて大きな $\mu$ を両立させる必要がある。図3には、今まで報告してきたTADF分子の $\Delta E_{ST}$ と $k_{RISC}$ の関係を示している。 $\Delta E_{ST}$ の減少とともに $k_{RISC}$ の向上が観測されるが、最も速い $T \rightarrow S$ 遷移速度でも、未だ、1 μs以上に留まっている。一般に、 $k_{RISC}$ は以下の関係式で与えられる<sup>1)</sup>。

$$k_{RISC} = A \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right) \quad (\text{式3})$$

上式より、 $k_{RISC}$ を向上させるためには2つの重要な因子が存在することがわかる。第一に指数関数項に含まれる活性化エネルギー $\Delta E_{ST}$ の項より、 $\Delta E_{ST}$ ギャップの減少と共に

アップコンバージョンの速度が向上する。一方で、プリファクターA項の詳細は以下で与えられる。

$$A \approx \frac{\langle \phi_i | H_{SO} | \phi_f \rangle}{\Delta E_{ST}} \quad (\text{式 4})$$

ここで、 $H_{SO}$ はスピン-軌道相互作用に起因する演算子であり、重なり積分を大きくするためにには、始状態の波動関数( $\Phi_i$ )と終状態の波動関数( $\Phi_f$ )の状態が大きく異なっている必要がある。よって、 $n\text{-}\pi^*$ 遷移の様な電子状態が大きく異なる遷移においてはA係数が本質的に大きな値を有することになる。これまで報告されている多くのTADF分子はD-A構造を有しているが、 $n\text{-}\pi^*$ 遷移の様な電子状態が大きく異なる電子遷移ではない。では、なぜ、 $n\text{-}\pi^*$ 系においても活発な電子遷移が生じるのかを理解する必要がある。TADF分子の励起状態は、ドナーとアクセプター間で形成されるCT状態(励起一重項CT(<sup>1</sup>CT)、励起三重項CT(<sup>3</sup>CT))の二つの励起状態に加え、ドナーやアクセプターパーティーに局在した励起三重項準位(<sup>3</sup>LE)の3つの状態が存在している。そして、これらの複数の準位が分子構造によって変化する<sup>12)</sup>。励起三重項から励起一重項状態へのアップコンバージョンは、スピン状態間の異なる遷移であり、El-Sayed則より、純粋な三重項CT→一重項CT状態間の遷移や三重項LE→一重項LE状態間の遷移は本質的に禁制遷移であり、状態間の遷移は生じない。そのため、T→S遷移速度を向上させるメカニズムとして、CT状態とLE状態の混成(Mixing)が必要である。近接したCTとLE状態の混成<sup>12,13)</sup>やthrough-space<sup>14)</sup>等の多重CTレベルの存在がアップコンバージョンに重要な働きをしていることが最近の研究から明らかとなってきた。

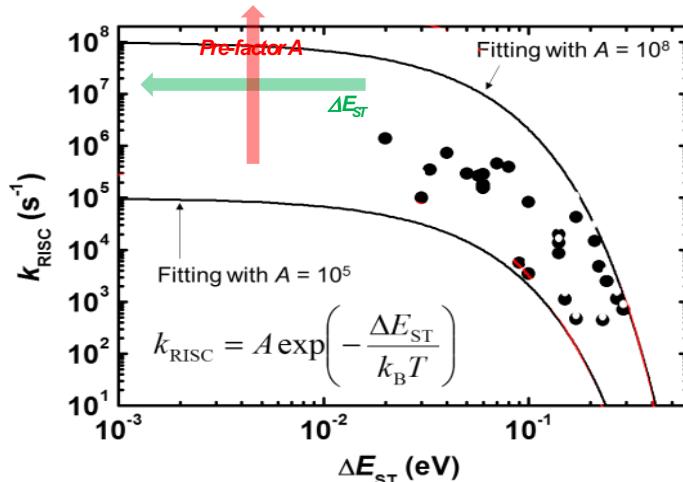


図3：逆系間交差速度( $k_{RISC}$ )と $\Delta E_{ST}$ の相関関係。

高性能なTADF分子を設計するためには、これまでにD-A構造が基本構造であることを述べてきたが、それ以外の分子骨格でも高性能なTADF特性の発現が可能であることが明らかにされてきた。2014年には、D-A骨格から外れる $n\text{-}\pi^*$ 系のヘプタジン誘導体がTADF特性を示すことが報告された<sup>15)</sup>。ゲスト-ホスト薄膜におけるPLQYは30%程度に留まっているものの、遅延蛍光寿命が~250ns程度の極めて短い値を示している。さらに、最近では、畠山らによって、charge resonance効果を利用した類似のHOMO、LUMO分離機構の分子が提案され、高性能なTADF分子が報告されている<sup>16)</sup>。これらの分子は剛直な分子骨格を有するために半値半幅が27nmと極めて狭い発光スペクトルを

示し、ディスプレー応用に優れた発光分子である。現在、TADFの分子骨格は、D-A型、n-π\*励起状態を利用した複数の複素環を含有する分子骨格、ベンゾフェノン系分子、プロトン移動型分子<sup>17)</sup>に代表されるように多彩な分子骨格が利用できることがわかり、今後の幅広い分子設計の展開が期待される。

### 3. 有機半導体レーザー等、発光分子の新展開

電流励起による有機半導体レーザーの実現は、低コストレーザー光源のみならず波長可変レーザー光源として非常に大きな可能性が期待されているが、未だ電流励起による有機半導体レーザーは実現されておらず、挑戦的課題として有機エレクトロニクスの残されたフロンティアである。実現を阻む課題の一つとして、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がある。すなわち、有機色素分子上に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の低下や三重項励起状態吸収による光損失が生じることが大きな問題である。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」させることにより、三重項励起子密度の抑制が図られてきた<sup>18)</sup>。しかしながら、電流励起を指向した場合、この戦略に基づくと、その励起子生成効率は高々25%に留まる。そこで、T<sub>1</sub>からS<sub>1</sub>へのRISC過程により、生成された三重項励起子を100%の割合で一重項へと遷移させ、そのTADF分子上で生成した励起子エネルギーをレーザー色素へとエネルギー移動させる新たな発光機構を提案している<sup>19)</sup>。本機構により、電流励起下においてレーザー色素上で励起子生成効率100%が達成可能となるため、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となることが期待される。現時点では、RISC速度が~10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>程度と遅く、レーザー発振に寄与できる三重項励起子の濃度が非常に小さいことが問題点である。また、TADF分子自身がレーザー発振機能を有している分子も見つかっており、今後の新材料の展開が期待

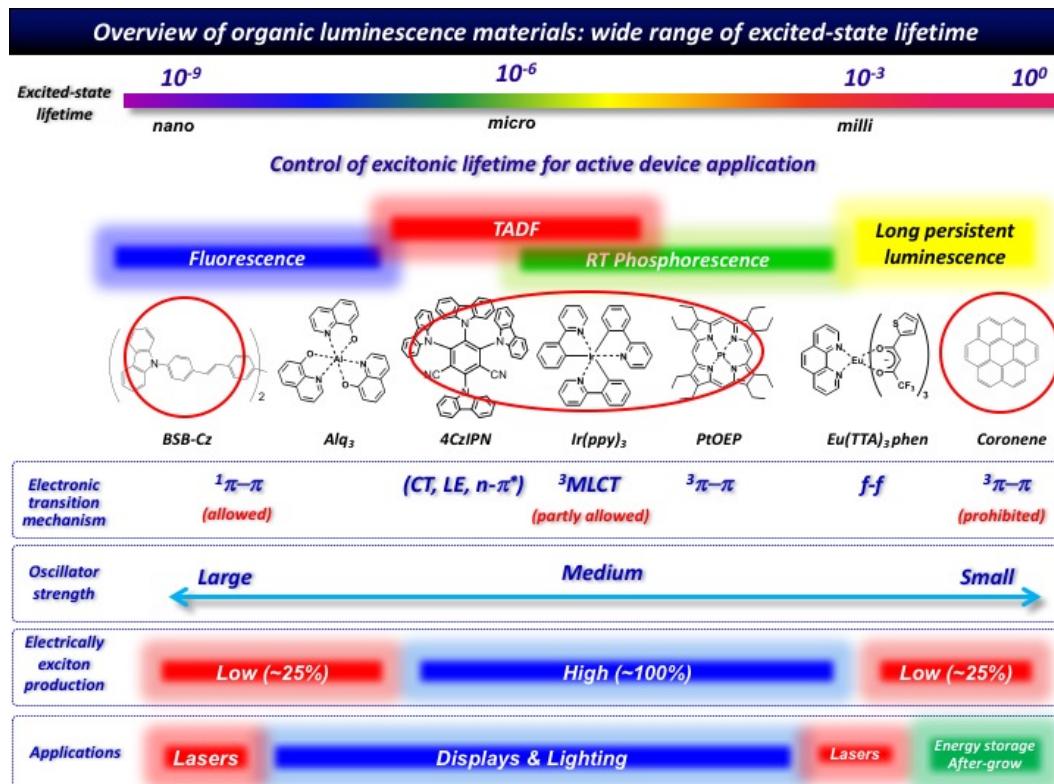


図4：広がる有機発光分子の励起寿命の時間スケールと各種デバイス応用

される<sup>20)</sup>。最後に、発光分子の励起寿命で整理した有機発光分子を図4に示す。発光寿命は、分子骨格を変化させることで、nsから数秒間に渡って広がっている。短寿命の蛍光分子は有機レーザーに適しており、μsオーダーの寿命を有する発光分子は、Ir錯体やTADFに代表されるように一重項と三重項状態の混合が生じており、電気励起下で高効率な発光が得られる。一方で、室温での熱失活状態を十分に抑制することで、固体薄膜中においては、室温りん光やドナーとアクセプターの組み合わせによる電荷分離状態を利用することで~1時間に渡る長寿命の室温蓄光デバイスも可能となった<sup>21)</sup>。今後、様々な時間スケールによる有機発光分子の活躍が期待される。

### 謝辞

日頃から TADF の研究において深い議論を頂いている九大 OPERA のメンバー、(株) Kyulux のメンバー及び京都大学の梶教授に、この場を借りて深くお礼申し上げます。

### 参考文献

- 1) N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry" University Science Books, (1991).
- 2) M. Pope and C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", (Oxford) 1999.
- 3) K. Honda, "Photochemical Processes in Organized Molecular Systems", 1991 (North-Holland Delta Series), p. 437 (1991).
- 4) S. Hoshino and H. Suzuki, Appl. Phys. Lett., **69**, 224 (1996).
- 5) J. Kido, K. Nagai, and Y. Ohashi, Chem. Lett., **19**, 657 (1990).
- 6) 安達千波矢, 博士論文 (1990).
- 7) M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, Nature, **395**, 151 (1998).
- 8) C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, J. Appl. Phys., **90**, 5048 (2001).
- 9) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, J. Am. Chem. Soc. **123**, 4304 (2001).
- 10) Y. Zhang, J. Lee and S. R. Forrest, Nature Commun., **5**, 5008 (2014).
- 11) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, Nature, **492**, 234 (2012).
- 12) J. Gibson, A. P. Monkman, T. J. Penfold, ChemPhysChem **17**, 2956–2961 (2016).
- 13) T. Hosokai, H. Matsuzaki, H. Nakanotani, K. Tokumaru, T. Tsutsui, A. Furube, K. Nasu, H. Nomura, M. Yahiro, and C. Adachi, Science Advances, **3**, e1603282 (2017).
- 14) H. Tsujimoto, D.-G. Ha, G. Markopoulos, H. S. Chae, M. A. Baldo, and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc., **139**, 4894 (2017).
- 15) J. Li, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki and C. Adachi, Appl. Phys. Lett., **105**, 013301 (2014).
- 16) T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, K. Kinoshita, J. Ni, Y. Ono, and T. Ikuta, Adv. Mater., **28**, 2777 (2016).
- 17) M. Mamada, K. Inada, T. Komino1, W. J. Potscavage, Jr., H. Nakanotani, C. Adachi, ACS Central Science, **3**, 769 (2017).
- 18) M. Inoue, T. Matsushima, H. Nakanotani, and C. Adachi, Chem. Phys. Lett., **624**, 43 (2015).
- 19) H. Nakanotani, T. Furukawa, and C. Adachi, Adv. Opt. Mater., **3**, 1381 (2015).
- 20) H. Nakanotani, T. Furukawa, T. Hosokai, T. Hatakeyama and C. Adachi, Adv. Opt. Mater., 1700051 (2017).
- 21) R. Kabe and C. Adachi, Nature, **550**, 384 (2017).