

超高効率青色有機 LED の開発

九州大学稲盛フロンティア研究センター・教授
安田 琢磨

1. 研究の意義と目的

有機エレクトロルミネッセンス (EL) ディスプレイは、高精細・省エネ等の優れた特徴を有する自発光型表示素子であり、液晶ディスプレイに代わる次世代フラットパネルディスプレイの最有力候補として注目を集めている。既に一部のスマートフォン等のモバイル端末用ディスプレイやフルカラーTV としての実用化が進んでおり、今後もその需要は拡大の一途と考えられている。高性能な有機 EL ディスプレイの実現に向けては、赤緑青 (RGB) 三原色の全てにおいて、高効率かつ高耐久性を有する有機発光材料の開発が必要不可欠である。これまでに、高性能な赤色および緑色有機 LED がイリジウムや白金等の貴金属を含むリン光錯体材料を用いることで実現されている。しかしながら、十分な効率、耐久性を兼ね備えた青色有機 LED および青色有機発光材料は未開拓であり、材料・デバイス両面からの更なる検討が求められている。今後の用途拡大が期待される有機 EL ディスプレイおよび照明の低消費電力化に向けて、従来の青色蛍光材料の性能を遥かに凌ぐ超高効率青色有機 LED の開発が喫緊の課題である。本研究では、熱活性化遅延蛍光 (TADF; Thermally Activated Delayed Fluorescence) と呼ばれる新規の発光機構を青色有機発光材料の設計へ適用することにより、高効率かつ省エネルギーを両立する革新的な青色有機 LED の創出を目的とする。このような高性能青色有機 LED を開発できれば、有機 EL ディスプレイの飛躍的な発展のみならず様々な分野への展開も大いに期待される。

2. 方法

密度汎関数法に基づく量子化学計算により、青色発光が期待できるドナー-アクセプター型有機半導体骨格を探索した。

比較的大きなバンドギャップエネルギーを有する青色発光材料の候補として、ボロン酸エステルおよびボリン酸エステル系骨格を基盤とする新規アクセプターユニットを設計した (図 1)。アクリダン系ドナーユニットとのクロスカップリング反応により、目的化合物 **1**~**3** を合成した。得られた化合物を昇華精製により高純度化した後に、溶液および薄膜状

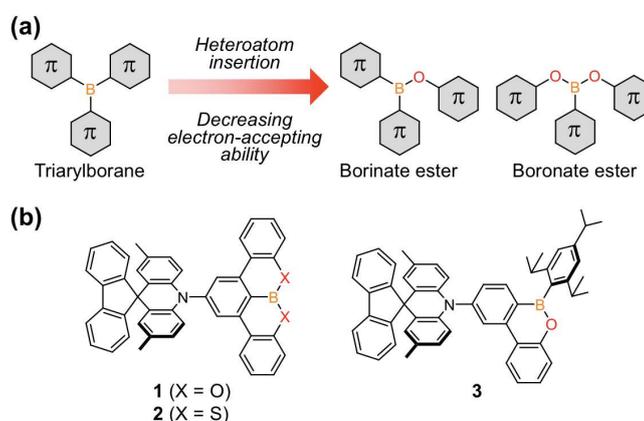


図 1. ボロン酸・ボリン酸エステル骨格を基盤とする新規青色発光材料の設計

態における吸収・発光スペクトル、過渡発光特性、発光量子収率を評価し、青色発光材料としての光物理的特性を系統的に評価した。さらに、これらの新規発光材料を用いた有機 LED 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。

3. 結果

ボロン酸エステルおよびポリリン酸エステル骨格を電子アクセプターユニット、アクリダン誘導体を電子ドナーユニットとした新規発光分子 **1-3** について、量子

化学計算を行った (図 2)。これらの

分子の最高被占分子軌道 (HOMO) はドナーユニットに、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、一重項および三重項励起エネルギー差 (ΔE_{ST}) が小さいことが確認された。これにより、高効率な熱活性化遅延蛍光 (TADF) の発現が期待される。

実際に合成した発光材料 **1-3** のトルエン溶液における発光スペクトルを測定した結果、強い青色発光を示すことが明らかとなった (図 3)。次いで、薄膜における光物理的特性を評価するために、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。図 3(c) に示すように、460~490 nm に発光極大を有する強い青色発光が観測され、**2** において最大の発光量子収率 83% が得られた。また、過渡発光特性を評価した結果、ナノ秒オーダー寿命を有する瞬時蛍光成分と、マイクロ秒オーダーの寿命を有する遅延蛍光の 2 成分の発光が明確に観測された (図 3(d))。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逆項間交差に基づく顕著な熱活性化遅延蛍光特性を発現することが明らかとなった。

上記結果を踏まえ、3 種類の新規発光材料を用いた青色有機 LED を作製した。

| | S_1 | | T_1 | | ΔE_{ST} |
|----------|--------------------------------|------|----------------------------------|------|-----------------|
| 1 | HOMO 93% $E_S = 3.01$ eV | LUMO | HOMO-1 85% $E_T = 2.70$ eV | LUMO | 0.31 eV |
| 2 | HOMO 95% $E_S = 2.79$ eV | LUMO | HOMO-1 76% $E_T = 2.65$ eV | LUMO | 0.14 eV |
| 3 | HOMO 91% $E_S = 2.98$ eV | LUMO | HOMO 77% $E_T = 2.89$ eV | LUMO | 0.09 eV |

図 2. ボロン酸・ポリリン酸エステル系青色発光分子の量子化学計算の結果

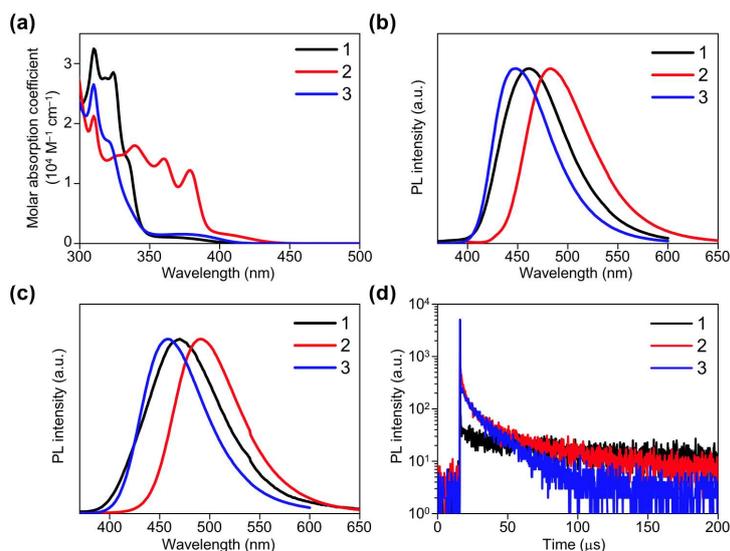


図 3. 発光材料 **1-3** のトルエン溶液における吸収および発光スペクトル(a,b)、ドープ薄膜における発光スペクトル(c)と過渡発光特性(d)

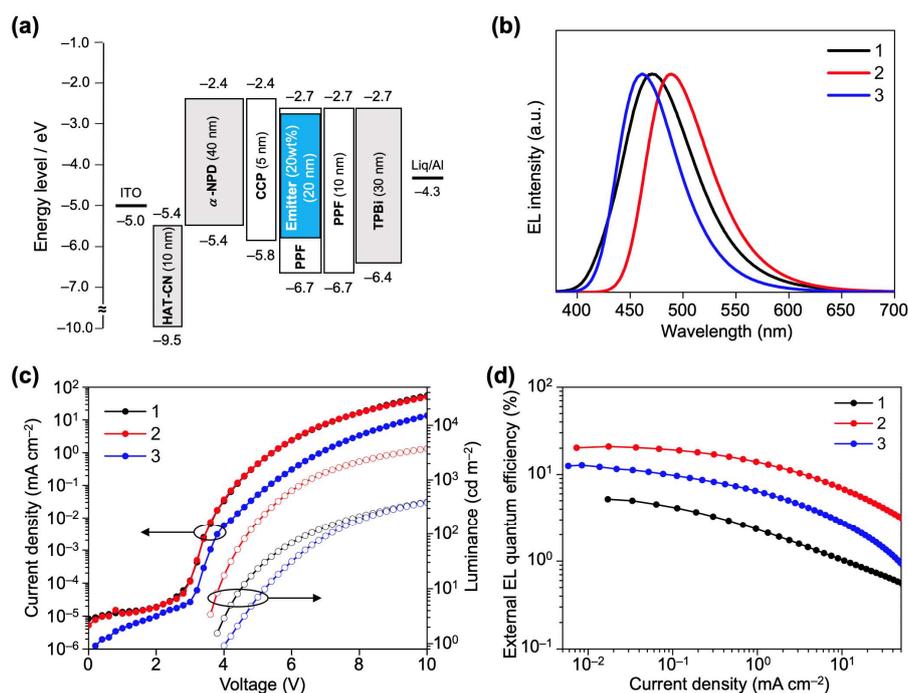


図 4. (a) 青色有機 LED の素子構造、(b) EL スペクトル、
(c) J - V - L 特性、(d) 外部 EL 量子効率プロット

素子構造は、図 4 (a) に示す積層構造を採用した。電圧印加により強い青色の電界発光 (EL) が観測された (図 4 (b))。EL スペクトルは、対応する PL スペクトルと酷似しており、**1**~**3** からの電界発光が得られたことを示している。デバイスの電流密度-電圧-輝度 (J - V - L) 特性と外部 EL 量子効率 (η_{ext}) と電流密度の関係を図 4 (c,d) に示す。いずれの素子においても良好な EL 特性が得られ、 η_{ext} の値は化合物 **2** を用いた素子において最大で 21% に達した。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 LED の場合、 η_{ext} の上限は 5% であり、熱活性化遅延蛍光特性を付与することにより、実に 4 倍もの高い EL 量子効率を示す、高効率青色有機 LED の開発に成功した。本研究により、ボロン酸・ボリン酸エステル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デバイスを開発することができた。

最後に、本研究の遂行にあたり、日本産業科学研究所の研究助成のご支援を頂きました。ここに記して感謝申し上げます。

4. 成果発表

【査読付国際学術論文】

K. Matsuo and T. Yasuda,* “Boronate- and Borinate-Based π -Systems for Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials”, *Chemical Communications* **2019**, 55, 2501–2504.