

Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence

Uoyama, Hiroki

Center for Organic Photonics and Electronics Research, Kyushu University

Goushi, Kenichi

International Institute for Carbon Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University |
Center for Organic Photonics and Electronics Research, Kyushu University

Shizu, Katsuyuki

Center for Organic Photonics and Electronics Research, Kyushu University

Nomura, Hiroko

Center for Organic Photonics and Electronics Research, Kyushu University

他

<https://hdl.handle.net/2324/25887>

出版情報 : Nature. 492 (7428), pp.234-238, 2012-12-12. Nature Publishing Group
バージョン :
権利関係 : (C) 2012 Macmillan Publishers Limited.





九州大学

九州大学広報室

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

TEL:092-642-2106 FAX:092-642-2113

MAIL:koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

URL:http://www.kyushu-u.ac.jp

PRESS RELEASE (2012/12/12)

第3世代有機EL発光材料の開発に成功—Hyperfluorescenceの誕生—

概要

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター（OPERA）では、内閣府最先端研究開発支援プログラム（FIRST）の支援のもと、次世代の高精細ディスプレイや照明への展開として大きな期待が寄せられている有機EL用の画期的な新発光材料（第三世代）の開発に成功しました。OPERAではエレクトロルミネッセンスの基礎サイエンスに注目し、発光の励起子発生メカニズムにかかわる一重項と三重項励起状態のエネルギーギャップを小さくする分子設計により、電子を光へほぼ100%の効率で変換できる新しい有機発光材料を開発しました。有機EL発光材料においては、従来、蛍光材料（第一世代）、リン光材料（第二世代）が実用化されてきましたが、本研究成果は、これらの長所を併せ持った低コスト・高効率発光を可能とし、また、無限の分子設計の自由度を最大限生かせる夢の発光材料の創出と位置付けることができます。この九州大学発の新しい発光材料を“Hyperfluorescence”（ハイパーフルオレッセンス）と命名します。これはレアメタルを使わない究極の発光効率を有する有機EL素子の実現につながります。

本研究成果は、国際学術雑誌“Nature”のオンライン版に12月13日（木）午前3時（日本時間）に掲載されます。

■背景

高効率な有機EL素子を実現するためには、電荷再結合に伴う励起子生成とその放射失活過程の制御が鍵となります。有機分子の励起状態には、一重項励起状態(S_1)と三重項励起状態(T_1)の2つのスピン多重度の異なる状態が存在しますが、電子とホールとの再結合による励起子生成過程では、スピン統計則に従って、三重項励起子が75%の確率で生成され、一重項励起子が25%の確率で生成されます。そのため、高効率な有機EL素子を実現するためには、三重項からの放射遷移を利用したリン光材料の使用が必要不可欠であると考えられてきました。実際、これまでに、Tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) (Ir(ppy)_3)等の室温において強いリン光発光を有する有機金属化合物を発光材料として用いることで、電流励起下での高効率な発光が得られてきました。しかしながら、これらの発光材料は、希少元素であるIrやPtを含有することや青色発光材料の安定性に問題を抱えており、新しい切り口からのEL発光機構の開発が期待されていました。九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター（OPERA）では、一重項と三重項励起エネルギー差(ΔE_{13})が極めて小さい分子を設計することによって、三重項励起子を一重項励起状態へアップコンバージョン（熱活性化遅延蛍光(TADF)現象）させ、励起一重項状態からの高効率なEL発光の実現を目指してきました。

■内 容・効 果

これまで、2009 年度にポルフィリン誘導体(SnF₂OEP)を用いて、電流励起下での遅延蛍光現象を確認しましたが、その EL 外部量子効率 (η_{ext}) が $\sim 0.1\%$ 程度の極めて低い効率に留まっていました¹。その後、最先端研究開発支援プロジェクト (FIRST) において、TADF の原理を量子化学的な視点から考察し、新規に分子設計・合成を行い、トリアジン-カルバゾール誘導体を中心とした材料設計を進め、2011 年度には $\eta_{\text{ext}} \sim 5.3\%$ ²、2012 年夏には、 $\eta_{\text{ext}} \sim 11\%$ ³を報告し着実な研究展開を進めてきました。また、新たな TADF 材料骨格の創出⁴⁻⁷や Exciplex 機構の開拓も同時に行ってきました⁸。

本研究では、各種電子供与性 (ドナー性) と電子受容性 (アクセプター性) 置換基を含有する新規化合物の設計・合成に網羅的に取り組み、小さな ΔE_{13} を保持しながらも、内部 EL 発光効率 (η_{int}) がほぼ 100%の発光効率を示す新しい発光分子 (カルバゾリルジシアノベンゼン誘導体: CDCB) の創出に成功しました。そして、CDCB を発光層に有する有機 EL 素子において、 $\eta_{\text{ext}} \sim 19.3\%$ となり極めて高い外部 EL 量子効率を得られ、このことは、電流励起下で生成された三重項励起子が高効率で一重項励起子に変換され、EL 発光に至っていることを意味しています。本研究成果は、レアメタルを含有する有機金属発光材料を使わなくとも、100%の内部 EL 発光効率の実現が可能であることを確実なものとししました。今後、有機 EL 素子の発光材料は、蛍光、リン光に次ぎ、第三世代の TADF 材料へ大きくシフトしていくことを意味しています。

■今後の展開

従来、スピン多重度の異なる分子軌道間の遷移には、強いスピン-軌道相互作用が必要であり、必ずハロゲンやレアメタルなどの重原子を含有させる必要があると考えられてきましたが、今回の研究成果は、有機化合物の分子設計の自由度を生かすことで、比較的単純な分子構造で、励起電子状態を制御し、励起一重項と三重項間の遷移確率と各レベルからの放射失活過程を制御出来ることが明らかとなりました。今後、アカデミックな視点から、より詳細な物性解析を進め、有機発光材料の学理の確立とともに、さらに新しい有機発光材料の創出に挑戦していきます。また、TADF を発光中心に用いた有機 EL デバイスの迅速な実用化を目指して、材料開発・デバイス開発・プロセス開発を統合し、光の三原色を示す高効率な RGB 発光材料のラインナップ、高耐久性素子の実現へと研究開発を進めていきます。九州大学では、この高効率な遅延蛍光現象を“Hyperfluorescence”と命名し、有機光化学の学理の確立と共に、実用化に向けた研究開発を産官学で推進していきます。

論文名 : **Highly efficient organic light-emitting diodes by delayed fluorescence**

雑誌名 : **Nature**

著者 : Hiroki Uoyama¹, Kenichi Goushi^{1,2}, Katsuyuki Shizu¹, Hiroko Nomura¹ and Chihaya Adachi^{1,2}

所属 : ¹Center for Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), Kyushu University

²International Institute for Carbon Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University

【謝辞】

本研究は、主に内閣府最先端研究支援プログラム（FIRST）の支援のもと、行われた研究成果です。また、本研究の一部は、文部科学省WPI研究プログラムの支援のもとに実施されました。

【関連参考文献】

- 1) A. Endo, et al., Adv. Mater., **21**, 4802 (2009).
- 2) A. Endo, et al., Appl. Phys. Lett., **98**, 0833021 (2011).
- 3) S. Y. Lee, et al., Appl. Phys. Lett., **101**, 093306 (2012).
- 4) T. Nakagawa, et al., Chem. Comm., **48**, 9580 (2012).
- 5) H. Tanaka, et al., Chem. Comm., **48**, 11392 (2012).
- 6) G. Mehes, et al., Angewandte Chem., **51**, 11311 (2012).
- 7) Q. Zhang, et al., J. Am. Chem. Soc., **134**, 14706 (2012).
- 8) K. Goushi, et al., Nature Photonics **6**, 253–258 (2012).

【参考図面】

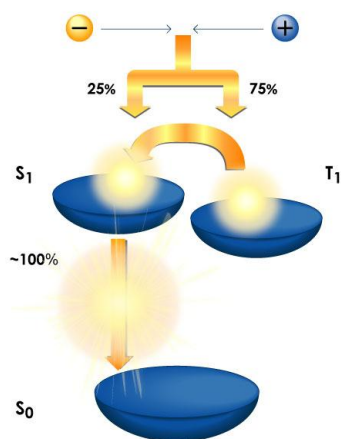


図 1：電荷再結合による励起子生成から TADF に基づく新しい発光メカニズム

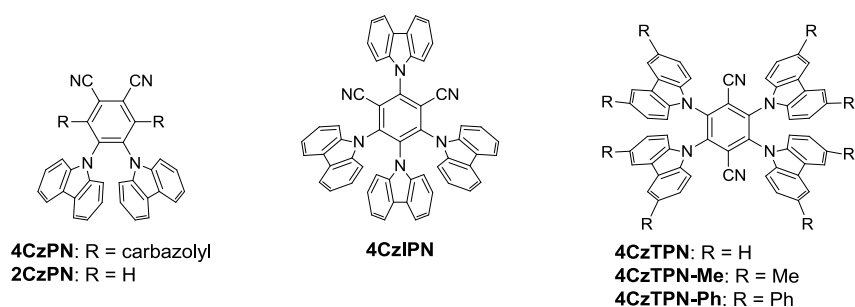


図 2：高効率 TADF を示す新規有機 EL 発光材料

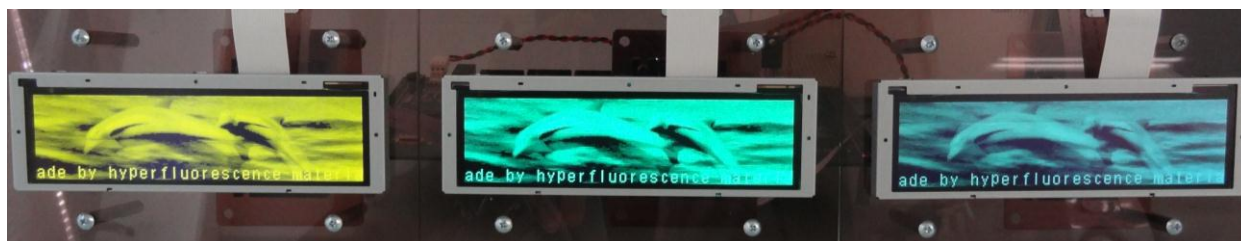


図 3：TADF 材料を用いたディスプレイのデモンストレーション

【用語解説】

九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センター（OPERA）：内閣府最先端研究開発支援プログラム(FIRST)における研究開発推進拠点として 2010 年度に九州大学によって設置され、産学官による有機光エレクトロニクスに関する包括的な研究推進とその産業化の進展・知的財産権の確保に貢献することをセンターの目的としています。

TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence)：励起三重項状態から励起一重項状態への逆エネルギー移動を熱活性化によって生じさせ、蛍光発光に至る現象を示します。三重項経由で発光が生じるために一般に寿命の長い発光が生じることから遅延蛍光と呼ばれます。今回、電子を供与しやすい性質（ドナー）と電子を受け取りやすい性質（アクセプター）を有する分子構造を組み合わせることで、高効率な TADF 材料を創出しました。

Tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) (Ir(ppy)₃)：有機 EL デバイスに発光材料として広く使われている有機金属錯体であり、イリジウムの重原子効果（スピン-軌道相互作用）による項間交差の促進により、励起三重項状態から効率良くリン光を発光する性質を持ちます。

η_{int} （内部発光量子効率）および η_{ext} 外部発光量子効率：素子に注入された電子と正孔の再結合によってデバイス内部で生じる光子（フォトン）の割合を内部発光量子効率と言い、薄膜デバイス内部で発生した光をデバイスの外部に取り出す効率を外部発光量子効率と言います。光取り出し効率（ η_p ）と η_{int} （内部発光効率）の積からなり、以下の関係式で表されます。

＜内部発光効率と外部発光効率の関係式＞

内部発光量子効率（ η_{int} ）＝電荷注入輸送効率（ γ ）×励起子生成効率（ η_r ）×発光量子収率（ η_{PL} ）

外部発光量子効率（ η_{ext} ）＝内部量子効率（ η_{int} ）×光取り出し効率（ η_p ）

【お問い合わせ】

最先端有機光エレクトロニクス研究センター

センター長 安達 千波矢

企画・広報担当 工藤 真弓

電話：092-802-6920

FAX：092-802-6921