

青色 EL 材料の性能向上につながる新しい有機ホウ素化合物を開発 次世代ディスプレイや照明装置の開発に向けた優れた青色有機 EL の低コスト化に展望

茨城大学の吾郷友宏准教授、九州大学の安田琢磨教授、京都大学の時任宣博教授らの研究グループは、酸素原子を導入した有機ホウ素化合物を活用することで、優れた発光効率と色純度を併せ持つ有機 EL 用の青色蛍光体の開発に成功しました。今回の成果は、ラダー構造と呼ばれる梯子状に縮環した分子骨格にホウ素・酸素原子を埋め込むことが、優れた青色発光特性の発現に重要であることを明らかにしたものです。

今後は有機 EL 材料としての実用化を目指したさらなる研究とともに、青色以外の様々な波長域への展開を図り、EL 照明を始めとする様々な応用を狙います。

この成果は、2019 年 11 月 22 日付で米国化学会の雑誌 ACS Materials Letters に速報版（オンライン）として掲載されました。

■背景

有機 EL は、軽く、フレキシブルで、輝度、コントラストやエネルギー効率にも優れることから、次世代のフラットパネルディスプレイや照明装置の開発に向け、世界的に活発な研究が行われています。

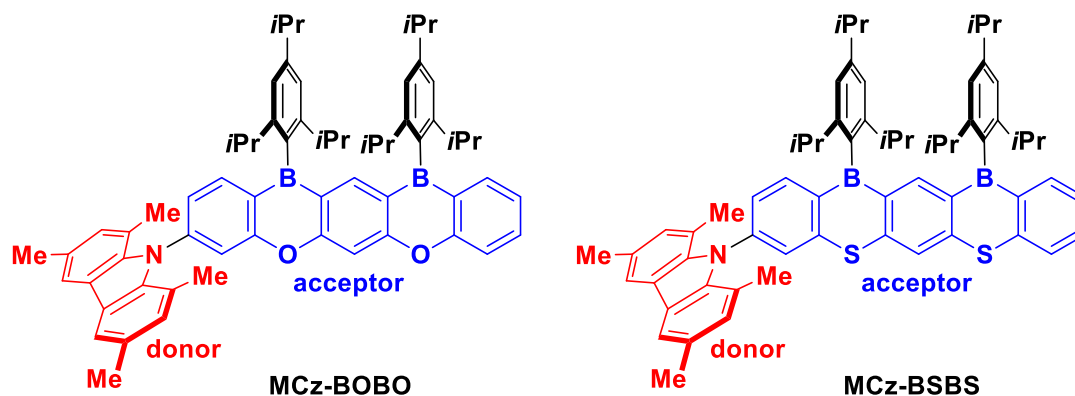
有機 EL の効率は、発光体となる化合物に注入された電荷を、どれだけ光子に変換できるかによって大きく左右されます。この電荷キャリアから光子への変換効率のことを内部量子効率 (IQE) と言いますが、一般的な有機蛍光化合物の IQE は最大でも 25% であり、発光効率に限界があることが理論的に知られています。一方、イリジウムや白金などの希少重金属を使ったリン光発光化合物では、理論上 100% の IQE 達成が可能であるものの、希少重金属調達のコストや環境毒性が実用における障害となります。加えてリン光発光体では、ディスプレイや照明を作る上で必須となる三原色発光のうち、青色発光に関して高効率・長寿命の材料を得ることが困難です。こうした背景から、今後の有機 EL の発展に向けては、地球に豊富に存在する環境に優しい元素のみを用いて 100% の IQE を達成する青色発光材料が望まれていました。

そうした中、2012 年には、炭素、水素、窒素といったありふれた元素のみを使って、蛍光発光体でありながら IQE が 100% に達する有機 EL が報告されました^[注1]。このブレークスルー技術は、熱活性化遅延蛍光 (TADF)^[注2] と呼ばれる現象が鍵となっており、この報告以来、TADF を活用した有機 EL が活発に研究されています。特に青色の TADF 材料に関しては、①色純度向上のための発光の尖鋭化、②高輝度時の発光効率低下 (ロールオフ) の抑制、③EL 素子の長寿命化、の 3 つが実用化における課題となっており、これらを解決するための新しい分子デザインが求められています。

■研究手法・成果

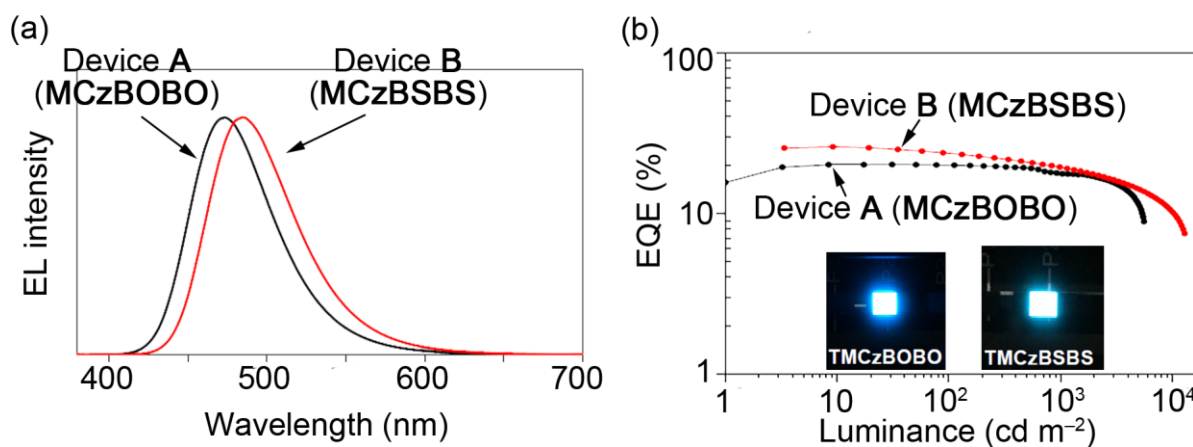
研究グループのメンバーはこれまで、「ラダー構造」と呼ばれる梯子状の硬く頑丈な分子骨格に、ホウ素と窒素あるいは硫黄を混ぜて導入することで、青色から赤色に至る幅広い波長において優れた発光特性を持つ発光体を開発していました。また、有機ホウ素化合物を電子アクセプター、芳香族アミン類を電子ドナー部位とした「ドナー・アクセプター構造」を用いた、発光効率・色純度の高い青色 TADF 発光体の開発を報告しています。

今回、本研究グループでは、ラダー構造を持つ有機ホウ素化合物と芳香族アミンとを連結したドナー・アクセプター型分子である、MCz-BOBO と MCz-BSBS という 2 種類の分子 (図 1) を合成し、これらの TADF 発光体としての特性を調べました。



(図1) 開発したラダー型構造を持つ2種類のドナー・アクセプター型分子

グループのこれまでの知見から、当初は硫黄を含む MCz-BSBS が優れた性能を持つと予想していましたが、実際には、低輝度領域では非常に高い発光効率を示したものの、輝度を上げていくと発光効率の低下が顕著になるという結果でした。一方、MCz-BSBS の硫黄を酸素に換えた MCz-BOBO では、低輝度領域での最高効率では MCz-BSBS にやや劣るものの、発光効率は高輝度領域までほとんど低下せず、優れたロールオフ特性を持つことが分かりました。発光色も純粋な青色を示し、その波長幅もドナー・アクセプター型の TADF 材料としては狭く、青色 EL 材料として良好な特性を示しました(図2)。



(図2) (a) ラダー型 TADF 発光体を使った有機 EL 素子の発光スペクトル

(b) 輝度-EQE 曲線と EL 素子からの発光の様子

これは、項間交差^[注3]に対して逆項間交差^[注4]や発光が極端に遅い MCz-BSBS に対して、重原子を持たない MCz-BOBO においては項間交差・逆項間交差・蛍光放射という TADF に重要な過程の速度が高いレベルでバランスが取れており、電流励起により生成した励起子を効率的に TADF 過程に利用することができているためと考えられます。^[注5]

今回の研究では、ラダー型構造に複数のホウ素・酸素原子を埋め込んだアクセプター構造を活用したことによって、青色 EL 材料としての良好な特性が実現したことを、種々の実験・理論化学的検討から明らかにしており、今後の TADF 型青色発光体の開発における重要な分子設計指針を与えるものといえます。

■今後の展望

今後は、発光効率や素子寿命のさらなる向上を目指し発光体の分子設計をチューニングするとともに、発光体の合成ルートの短縮や収率向上を測ることで、有機 EL 材料としての実用化を目指します。さらに、青色以外の様々な波長域への展開を行い、EL 照明を始めとする様々な応用を狙います。

■論文情報

タイトル : Pentacyclic Ladder-Heteraborin Emitters Exhibiting High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence with an Ultrashort Emission Lifetime

著者 : Tomohiro Agou, Kyohei Matsuo, Rei Kawano, In Seob Park, Takaaki Hosoya, Hiroki Fukumoto, Toshio Kubota, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh, and Takuma Yasuda

雑誌 : ACS Materials Letters

公開日 : 2019/11/22

DOI : 10.1021/acsmaterialslett.9b00433

■脚注

[注 1] 九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センターの安達千波矢教授らの報告による。

[注 2] 熱活性化遅延蛍光 (Thermally activated delayed fluorescence, TADF)。有機 EL 素子では、発光層に注入された電子とホール (以下、キャリアとする) から生じた励起子から発光が生じる。励起子は、一重項励起子 (S_1 励起子) と三重項励起子 (T_1 励起子) が 1 : 3 の割合で生成するが、蛍光発光体では前者しか発光に利用できないため変換効率が最大 25% に制限されてしまう。一方、リン光発光体は T_1 励起子の発光への寄与に加え項間交差を経由して S_1 励起子も利用できることから、最大 100% の変換効率が達成できるが、イリジウムや白金などの希少金属の使用が避けられないという問題がある。これら従来型の発光体に対し、TADF 材料では S_1 と T_1 の励起子のエネルギー差が小さく、室温程度の熱エネルギーで T_1 励起子からの逆項間交差が起こるため、蛍光発光体でありながら、原理的には 100% の変換効率が得られる。TADF 材料ではリン光材料と違って重金属を必要としないため、コストや環境面で有利である。

[注 3] 項間交差 (Intersystem crossing, ISC)。 S_1 励起子から T_1 励起子への変換過程。スピンの反転を伴う過程であるため、軽元素からなる有機化合物では通常起こりづらい。

[注 4] 逆項間交差 (Reverse intersystem crossing, RISC)。上記の ISC とは逆に、 T_1 励起子から S_1 励起子への変換過程。ISC の一種であるが、一般には、 T_1 励起子と S_1 励起子のエネルギー差が大きく、ISC に比べて起こりづらいため、RISC という別の名称で呼ばれる。

[注 5] MCz-BOBO と MCz-BSBS の TADF 特性について解析したところ、MCz-BSBS の項間交差速度は既報の TADF 分子の中でも特に大きいものであることが分かった。これは複数の硫黄原子を持つことで、硫黄の重原子効果が増強されたためと考えられる。一方、逆項間交差速度は項間交差速度の 50 分の 1 程度、蛍光放射速度は 240 分の 1 と、項間交差に比べ逆項間交差や発光が極端に遅いことが分かった。したがって、励起子が高密度に生成する高輝度領域においては、 T_1 励起子からの TADF 過程に比べ、 T_1 - T_1 励起子消滅などの T_1 励起子の失活過程が優先してしまい、発光効率のロールオフにつながったものと考えられる。一方、重原子を持たない MCz-BOBO では、MCz-BSBS に比べ項間交差は遅いが、逆項間交差速度は MCz-BSBS と同程度であり、さらに蛍光放射速度も高い値となった。したがって、MCz-BOBO は、高輝度領域でも T_1 励起子を溜めこんでしまうことなく、効率的に TADF 過程に利用することができ、ロールオフを抑制できたと考えられる。

一般にドナー・アクセプター型の TADF 分子では、ドナーからアクセプターに 1 電子移動した T_1 状態 (3CT) から S_1 状態 (1CT) への逆項間交差を経由して TADF を示す。このとき、硫黄などの重原子はスピン反転を加速し、逆項間交差の効率化に有効にはたらくとされてきた。一方、重原子を持たない MCz-BOBO の異常に速い逆項間交差は、重原子効果では説明ができない。量子化学計算を組み合わせた検討から、MCz-BOBO では、ラダー型のアクセプターに局在した T_2 状態 (3LE) とのカップリングを介して S_1 への逆項間交差が起こっていることが分かった。アクセプター部位に局在した 3LE 状態を利用することで逆項間交差が加速されることが最近報告されているが、複数のホウ素原子がラダー型のアクセプターに導入されたことで、 3LE 状態が安定化されたことが効果的に働いたものと考えられる。このような逆項間交差の加速によって、EL 素子においても、 T_1 励起子の S_1 励起子へ

の熱励起が促進され、熱失活が抑制されたためと考えられる。