

ヘテロナノグラフェン構造を用いた 高効率・狭帯域青色発光体の開発に成功

有機 EL 材料への実用化を目指す

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、硫黄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、9 環縮環ナノグラフェン骨格の適切な位置にホウ素、窒素、硫黄原子を導入することで、発光の狭帯域化と逆項間交差の加速を同時に達成し、青色有機 EL の色純度と性能の向上を達成したものです。今後は、開発した青色発光体の有機 EL 材料への実用化を目指します。

この成果は、2021 年 7 月 15 日付でドイツ化学会の雑誌 *Angewandte Chemie International Edition* に速報版（オンライン）として掲載されました。

■背景

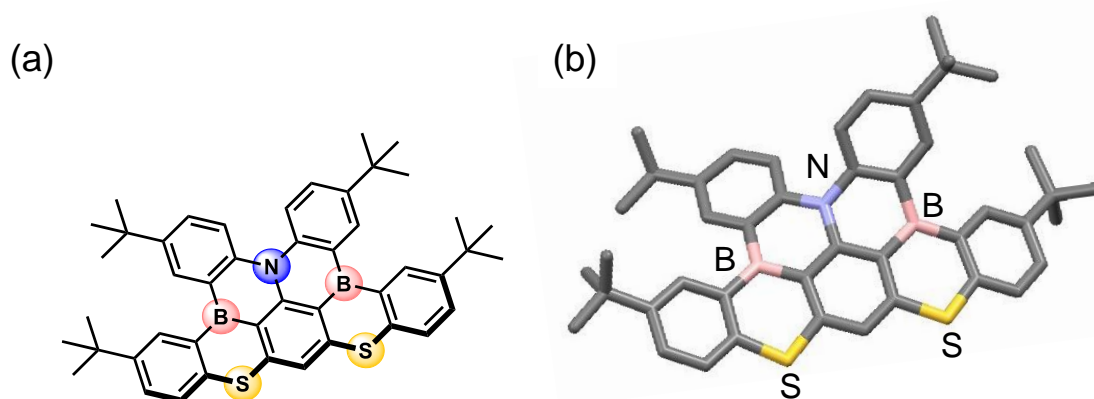
有機 EL は、軽く、フレキシブルで、輝度、コントラストやエネルギー効率にも優れることから、次世代のフラットパネルディスプレイや照明装置の開発に向け、世界的に活発な研究が行われています。有機 EL の発光体として蛍光材料^[注1]、リン光材料^[注2]、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料^[注3]が利用されています。しかし、一般的な有機蛍光化合物は、EL 発光効率が低いという課題があり、リン光、TADF 材料は、高い EL 発光効率を示すものの色純度が低いという課題がありました。

そうした中、2016 年に、ホウ素と窒素の多重共鳴効果を利用することで高い発光効率と色純度を兼ね揃えた TADF 分子の開発が報告されました^[注4]。この報告以来、多重共鳴効果を利用した TADF 分子が活発に研究されています。しかし、多重共鳴効果を利用した TADF 材料に関しては、逆項間交差^[注5]が比較的遅いため、高輝度時の発光効率低下（ロールオフ）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、硫黄原子の重原子効果を利用することで、スピン反転を加速し逆項間交差を高速化することにより、EL 特性が向上することを見出しております^[注6]。

今回、本研究グループでは、9 個の 6 員環が縮環したナノグラフェン^[注7]骨格の適切な位置にホウ素、窒素、硫黄原子を導入した新規ヘテロナノグラフェン分子である **BSBS-N1** を開発し、3 種類のヘテロ元素融合による多重共鳴効果に基づく TADF 特性の発現と発光スペクトルの狭帯域化と、硫黄原子の重原子効果による逆項間交差の高速化を達成しました。

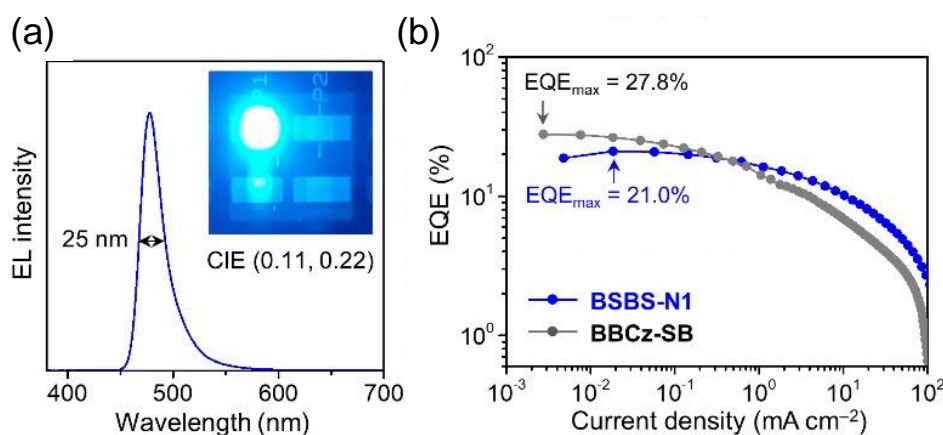


(図 1) (a) 開発したホウ素、窒素、硫黄原子を導入した 9 環縮環ヘテロナノグラフェン分子 **BSBS-N1**

(b) **BSBS-N1** の単結晶 X 線構造解析結果

BSBS-N1はスカイブルー領域に極めて狭い発光バンド（半値全幅 25 nm）を示し、高い色純度を有することが分かりました。また BSBS-N1 は、これまでに報告されている多重共鳴型の TADF 分子で最速の逆項間交差速度 ($k_{\text{RISC}} = 1.9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) を示しました。これは、一般的な多重共鳴型 TADF 分子に比して 10~1000 倍も大きな値であり、BSBS-N1 の 2つの硫黄原子の重原子効果によって逆項間交差が促進されたと考えられます。

BSBS-N1 を用いた有機 EL 素子は最大外部量子効率が 21.0%と高い値を示し、スカイブルー領域の多重共鳴型 TADF 分子 BBCz-SB^[注8]と比較して高電流密度・高輝度領域での発光効率低下（ロールオフ）が抑制され、高輝度領域でも優れた発光効率を持つことが明らかになりました（図2）。BSBS-N1 では、逆項間交差の高速化によって電界励起子の失活過程が抑制され、電力エネルギーを効率的に EL 発光に変換できたと考えられます。



(図2) (a) BSBS-N1 を用いた有機 EL デバイスの EL スペクトルと EL 発光の様子
(b) 輝度-外部量子効率(EQE)特性

今回の研究は、9環縮環ナノグラフェンにホウ素、窒素、硫黄原子を適切な位置に導入し、青色 EL 材料としての良好な特性が実現できることを、種々の実験・理論化学的検討から明らかにしており、今後の青色有機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、発光体の分子設計をチューニングすることにより、さらなる逆項間交差の高速化を目指します。また、青色以外のさまざまな色域への展開を進めることで、ディスプレイや照明をはじめとする様々な応用を狙います。

■論文情報

タイトル：Fused-Nonacyclic Multi-Resonance Delayed Fluorescence Emitter Based on Ladder-Thiaborin Exhibiting Narrowband Sky-Blue Emission with Accelerated Reverse Intersystem Crossing

著者：Masakazu Nagata, Hyukgi Min, Erika Watanabe, Hiroki Fukumoto, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh, Tomohiro Agou and Takuma Yasuda

雑誌：Angewandte Chemie International Edition

公開日：2021/7/15

DOI：10.1002/anie.202108283

■脚注

[注1] 蛍光材料

有機EL素子では、発光層内に注入された電子とホールとの再結合から生じた励起子から発光が生じる。励起子は、一重項(S₁)励起子と三重項(T₁)励起子が25:75の統計的割合で生成する。蛍光発光はS₁励起子しか発光に利用できないため、内部EL量子効率が最大で25%に制限されてしまうことが課題である。

[注2] リン光材料

リン光材料は三重項励起子の発光への寄与に加えて項間交差を経由して一重項励起子も利用できることから、最大100%の内部EL量子効率が達成できる。しかし、イリジウムや白金等のレアメタルの使用が避けられないという課題がある。

[注3] 熱活性遅延蛍光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)

励起一重項と三重項のエネルギー差を小さくすることで、室温程度の熱エネルギーで逆項間交差が起こるため、蛍光発光体でありながら、理論的100%の内部EL量子効率が得られる。TADFはレアメタルを必要としないためコストや環境面で有利であるが、一般的に発光スペクトルが幅広になり色純度が低いことが課題である。色純度が低い場合、ディスプレイとして使用する際に、光学フィルターにより発光スペクトルから不要な色成分を除去して色純度を向上させる必要があり、ディスプレイの輝度や電力効率を低下させる原因となる。

[注4] 関西学院大学・島山琢次教授らの報告による。

[注5] 逆項間交差 (Reverse Intersystem Crossing, RISC) 三重項励起子から一重項励起子へのスピン多重度変化を伴う内部転換過程。

[注6] MCz-BSBS

「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」

<https://www.ibaraki.ac.jp/news/2019/11/25010597.html>

“Pentacyclic Ladder-Heteroborin Emitters Exhibiting High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence with an Ultrashort Emission Lifetime”

ACS Materials Letters **2020**, *2*, 28-34. DOI:10.1021/acsmaterialslett.9b00433.

[注7] ナノグラフェン

グラフェンをナノメートルサイズで切り出した構造を持つ物質・分子を指す。

[注8] BBCz-SB

“Full-Color, Narrowband, and High-Efficiency Electroluminescence from Boron and Carbazole Embedded Polycyclic Heteroaromatics”

J. Am. Chem. Soc. **2020**, *146*, 19468-19472. DOI: 10.1021/jacs.0c10081.