

# 有機 EL 素子の新しい発光機構を提案 —従来、利用できないとされていた電子状態を活用/希少元素は不要—

## 概要

佐藤徹 工学研究科准教授(ESICB 兼任)、林里香 工学部学生、春田直毅 博士課程学生、夫勇進 山形大学准教授(JST さきがけ研究員兼任)の研究グループは、次世代ディスプレイや照明として期待されている有機エレクトロルミネッセンス(有機 EL)素子の従来にない新しい発光機構とこの発光機構を実現するための発光分子の分子設計指針を提案しました。

今回提案した発光機構は、これまで発光には利用できないとされて来た電子状態を利用するものです。提案された設計指針により、第二世代の EL 機構であるリン光 EL 材料で必要とされるような希少金属は必要ではなく、過去に検討されてきたものよりも広い範囲の分子が高効率で発光する分子の候補となり得ます。第三世代の EL 機構である熱活性型遅延蛍光(TADF)で指摘されている、青色発光が難しい、色純度が悪いといった問題も解消される可能性を持つ発光機構です。

本研究成果は7月6日、*Scientific Reports*に掲載されました。



今回提案した新方式で発光するビスアントラセン誘導体  
(提供: 山形大学 夫勇進准教授)

## 背景

有機 EL 素子は、フレキシブルで薄い次世代のディスプレイや照明として期待されています。この材料は、複数の有機材料からなる層状構造をとっており、発光層に用いる分子をより長寿命で効率よく発光させるための技術開発が盛んに行われています。有機 EL 素子は、有機材料に電流を流すことで分子の電子状態を高エネルギー状態(励起状態)にし、これが最低エネルギー状態(基底状態  $S_0$ )に変化する際に放出されるエネルギーを光として取り出す仕組みです。

電子には上向きスピンと下向きスピンがあり、励起状態は電子のスピン状態によって一重項状態(S)と三重項状態(T)に分かれます。電流を流す場合には、生じる励起状態の 25%が一重項状態で 75%が三重項状態であると言われていています。一重項状態からの発光を蛍光といい、第一世代有機 EL 素子では第1一重項励起状態( $S_1$ 状態)からの蛍光が利用されました。この場合、75%の三重項状態からは発光せず失活してしまい、発光に用いられなかったエネルギーは分子振動のエネルギーとなってしまいます。この場合の光を取り出すエネルギー利用効率は限界でも 5%程度でした。

そこで高効率化をはかるため、第二世代有機 EL 素子では第1三重項状態( $T_1$ 状態)からの発光であるリン光が利用されましたが、リン光材料にはイリジウムなどの希少元素が必要であるという問題があります。また、第二世代でも素子の外部に光を取り出す効率は限界で 15%に留まっています。

さらに高効率が期待できる第三世代の発光機構として、現在熱活性型遅延蛍光(TADF)が注目されています。これは  $T_1$ と  $S_1$ のエネルギー差を接近させて、熱励起によって  $T_1$ 状態を  $S_1$ 状態に変換し、エネルギーを蛍光として利用するものです。この機構では電流によって生成した初めの一重項状態と三重項状態

の両方を利用できます。しかし、この方式では利用できる分子のタイプが限られるほか、発光波長が幅広になり色純度が悪い、青色発光の実現が難しいなどの問題がありました。

今回の研究の端緒となったのは、夫勇進 山形大学准教授らのグループによる高効率発光の発見です。ビスアントラセン誘導体(以下、BD1)を発光層に用いた有機EL素子で、通常の蛍光ELよりも高効率な発光を観測しましたが、 $T_1$ と $S_1$ のエネルギー差が熱励起を考慮することができない程に大きいので、その高い発光効率はTADF機構では説明できず、発光機構が不明でした。

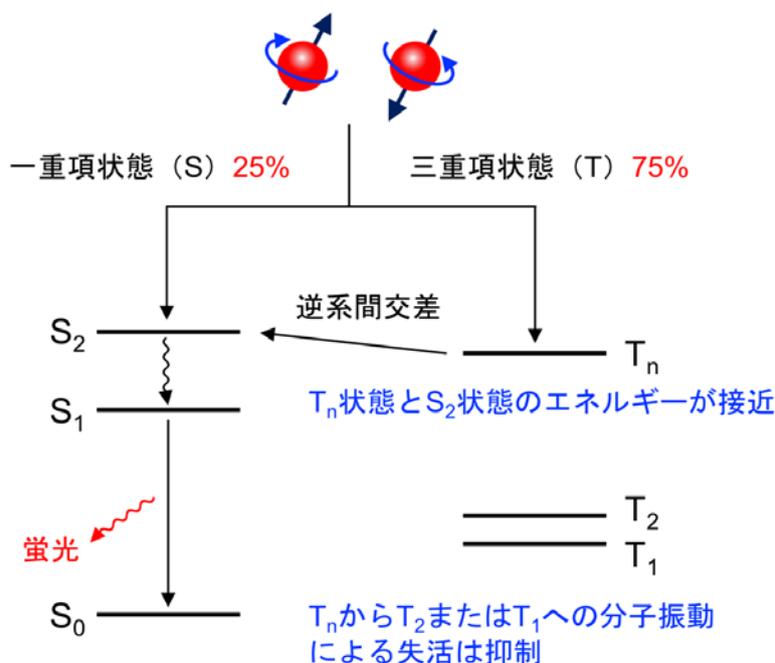


図1 BD1において見出された新規EL発光機構

本研究ではBD1の高効率発光が $T_1$ よりもエネルギーの高い高次三重項状態 $T_n$ から一重項状態 $S_2$ への逆系間交差を経て発光していることを理論的に明らかにしました。通常、 $T_n$ 状態は、電子と分子振動の相互作用(振電相互作用)のため、電子状態のエネルギーが分子振動エネルギーとなって $T_1$ 状態に失活します。本研究グループは、これまで振電相互作用を電子状態と振動状態の関係として可視化して理解することを可能にする振電相互作用密度(VCD)理論を提案しています。この理論に基づき、ある非発光性分子に振電相互作用を抑制するような化学修飾を施すことで発光性を持たせることに成功しているため、VCD理論は有効な理論であると考えられています。本研究では、このVCD理論をBD1に適用し、 $S_2$ 状態とエネルギーの接近した $T_n$ 状態とそれより下の三重項状態の間の分子振動と電子の相互作用が抑制されていることを明らかにしました。また、このような抑制を実現する分子構造のタイプも提唱しました。

### 波及効果、今後の予定

本研究で提案した発光機構を実現する新規分子骨格の理論設計・合成と素子特性の測定が進行中です。従来の設計指針よりも分子構造に制約が少なく希少金属が不要なため、多様な分子骨格が発光分子の候補となります。今回の提案を踏まえ、より長寿命で低コストな素子の探索を進めていきます。

### <研究について>

本研究は科学研究費補助金の助成を受けて行われました。