

高効率有機ELデバイス用 ヘプタジン-カルバゾール誘導体の開発

応用化学専攻 物質機能化学コース

有機電子材料科学領域 中山研究室 栗原 怜央

I. 諸言および目的

有機ELは、スマートフォンなどのディスプレイに使われている技術であり、有機化合物に電圧を加えると発光する現象（エレクトロルミネッセンス）を利用している。有機ELの発光過程（図1）では、電極から電子とホールが注入され、発光層内で再結合する。この再結合により、一重項励起子と三重項励起子がそれぞれ25%と75%の割合で生成される。一重項励起子は直接光を蛍光として放出するが、三重項励起子は通常では光を放出しない。そのため、有機ELの発光効率を高めるためには、三重項励起子を一重項励起子に変換し、光として利用することが重要である。

熱活性化遅延蛍光（Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF）材料は、一重項励起子と三重項励起子のエネルギー差（ ΔE_{ST} ）が小さく、三重項励起子から一重項励起子への逆項間交差を可能とする。これにより、三重項励起子を遅延蛍光として利用できるようになり、理論上100%の内部量子効率を実現できる（図2）。しかし、この逆項間交差は、熱活性化を要するため、遅延蛍光の寿命（三重項励起子が光を放出するために要する時定数）をマイクロ秒～ミリ秒に長引かせる原因となっている。これにより、特に高輝度動作時のような励起子密度が高い状態において、2つの三重項励起子が衝突し、対消滅することで発光効率が低下（すなわち消費電力が増大）する問題がある。

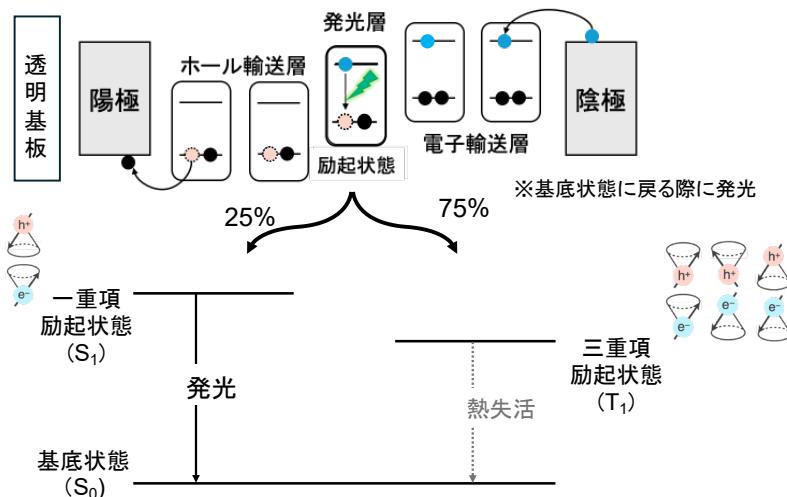


図1：有機ELの発光メカニズム

近年、ヘプタジン誘導体である HzTFEX₂が、一重項励起子が三重項励起子よりも低いエネルギー準位を示す、つまり負の ΔE_{ST} を有する一重項-三重項逆転（Inverted Singlet-Triplet, IST）材料として報告された¹⁾。IST材料は、三重項励起子を低エネルギーの一重項励起子に速やかに変換できるため、TADF材料と同様に、有機ELの内部量子効率を理論上100%まで高めることができる（図3）。さらに、負の ΔE_{ST} に由来して遅延発光寿命が短いため、三重項励起子の対消滅を抑制し、高輝度時でも高い発光効率を実現できると考えられる。

本研究では、新規 IST 材料として、ヘプタジン-カルバゾール誘導 (HzCz) を開発し、その光物性および有機 EL 特性について調査した。

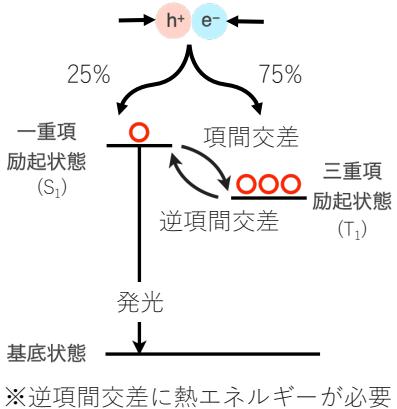


図2:TADF材料(逆項間交差が遅い)

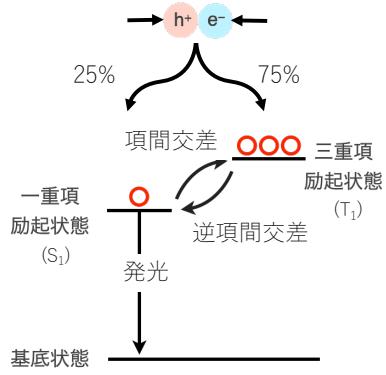


図3:IST材料(逆項間交差が速い)

2. 実験方法

HzCz 溶液を調製し、フォトルミネッセンス (PL) スペクトル、PL 量子収率、過渡 PL 減衰を測定した。さらに、HzCz を発光層に用いた有機 EL デバイスを作製し、その外部量子効率を評価した。

3. 結果と考察

3-1. 光物性

HzCz は、UV 光照射により緑色発光を示した。PL 量子収率は 83% であり、以前に報告されたヘプタジン誘導体 HzTFEX₂ の発光量子収率 (74%) を上回る値であった¹⁾。また、過渡 PL 減衰結果から、HzCz は 370 ns の短い遅延蛍光寿命を示した。一般的な TADF の寿命がマイクロ秒からミリ秒オーダーであることから、HzCz は三重項励起子を速やかに一重項励起子に変換し、遅延蛍光として利用できることがわかる。さらに、過渡 PL 減衰の解析から、 ΔE_{ST} が -5 meV であると見積もった。

3-2. 有機 EL デバイス特性

HzCz を発光層に用いた有機 EL デバイスは、既存 IST 材料である HzTFEX₂ を用いたデバイスと比較して、輝度 1 cd m⁻² に達するのに必要な電圧 (駆動開始電圧) の低下を示した。最大外部量子効率は 30% に達し、高輝度における 1,000 cd m⁻² と 10,000 cd m⁻² においても 20% 以上の高い値を維持した。以上の結果から、高輝度時においても、三重項励起子の対消滅を抑制し、高い発光効率を実現できることを明らかにした。

4. 参考文献

- 1) N. Aizawa et al. *Nature* 2022, 609, 502-506.