

称号及び氏名 博士（工学） 丹羽 顕嗣

学位授与の日付 平成 30 年 3 月 31 日

論文名 「熱活性化遅延蛍光材料の光物性に関する研究」

論文審査委員 主査 内藤 裕義 教授

副査 秋田 成司 教授

副査 藤村 紀文 教授

論文要旨

有機発光ダイオード (**organic light-emitting diodes: OLED**) は有機物の特長である軽量性や柔軟性を活かした素子作製が可能であり、次世代照明や表示素子として注目されている。**OLED** の輝度向上に向けた高効率化も飛躍的に進展している。**2014** 年には、**1000 cd/m²** で **131 lm/W** の白色 **OLED** 照明パネルが実現し、蛍光灯に匹敵する電力効率 (**100 lm/W**) を達成した。**OLED** のための発光材料として、これまで第 **1** 世代として蛍光材料、第 **2** 世代として燐光材料が研究開発されてきた。しかし、蛍光材料では **OLED** の内部量子効率が **25%**にとどまり、燐光材料は内部量子効率が理論限界である **100%**を示すものの、高効率を示す燐光材料がイリジウムや白金などの貴金属を含むものに限られるため、高コストで分子設計に制約があるといった問題を抱えている。

このような課題を解決するため、近年、熱活性化遅延蛍光 (**thermally activated delayed fluorescence: TADF**) 材料が開発された。**TADF** 材料は水素、炭素、窒素のみで構成されており、貴金属を使わずに燐光材料に匹敵する高効率発光を示したことから、第 **3** 世代の有機発光材料として大きな注目を集めている。しかし、このような高効率な **TADF** 材料はこれまで知られていなかったため、**TADF** 材料の光物性がほとんど明らかになっておらず、その光物性を評価することは、実用化を進めていく上で重要となる。

TADF 材料は、最高被占軌道 (**highest occupied molecular orbital: HOMO**) と最低空軌道 (**lowest unoccupied molecular orbital: LUMO**) の空間的な重なりを抑制することで、最低一重項励起状態 (**S₁**) と最低三重項励起状態 (**T₁**) とのエネルギーギャップ ($\Delta E_{S_1-T_1}$) を極めて小さく (**200 meV**

以下) するように分子設計される。そのため、熱エネルギーにより T_1 を S_1 へ励起し (逆項間交差)、本来、非輻射失活してしまう T_1 の励起エネルギーを蛍光として取り出すことができる。従って、 $\Delta E_{S_1-T_1}$ は TADF 材料の発光量子収率 (photoluminescence quantum efficiency: PLQE) を決める重要な物理量である。しかし、TADF 材料の $\Delta E_{S_1-T_1}$ を求めることは容易ではない。一般に、蛍光材料は、 $\Delta E_{S_1-T_1}$ は蛍光の発光波長と燐光の発光波長から算出できるが、TADF 材料では、 $\Delta E_{S_1-T_1}$ が小さいため蛍光スペクトルと燐光スペクトルが重なり、それらを分離して測定することが困難となる。加えて、分子内電荷移動 (charge transfer: CT) 励起状態を有するため発光スペクトルがブロードであり、 $\Delta E_{S_1-T_1}$ の決定は一層困難となる。

本研究では、典型的な carbazolyl dicyanobenzene 系 TADF 材料の励起状態構造を決定し、励起状態の緩和過程を解明することを目的とした。さらに、TADF 材料は三重項対消滅 (TTA) により発光スペクトルシフトすることを見出し、TTA の評価手法を提案した。また、TADF 薄膜の誘電率を制御することで $\Delta E_{S_1-T_1}$ を小さくできることを実証した。これらの研究成果を以下の 6 章にまとめた。

第 1 章では、研究背景と目的について述べた。

第 2 章では、代表的な TADF 材料であり緑色発光を示す 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) について、ホスト材料として 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (m-CP) を用いた 4CzIPN:m-CP ドープ膜を作製し、その定常発光特性を調べた。4CzIPN:m-CP ドープ膜の PLQE は 100 K 以下の低温域において、励起光強度の増大に伴い減少することを見出した。このような温度依存性は、蛍光材料及び燐光材料では観測されず、 $\Delta E_{S_1-T_1}$ の小さい TADF 材料に特有な現象であることを示した。100 K 以下の低温域では逆項間交差が抑制され、 T_1 密度が増大すること、励起光強度の増大に伴う発光スペクトルのブルーシフトが観測されたことから TTA が重要な緩和過程として寄与していることが分かった。基底状態 (S_0)、 S_1 、 T_1 を含む 3 準位系に TTA を考慮した 3 準位モデルを用いて、PLQE の解析解を導出した。得られた解析解を用いて実験結果をよく説明できることが分かった。4CzIPN のみの neat 膜と m-CP に 4CzIPN を重量比 5wt% 分散したドープ膜との発光特性を比較した。Neat 膜では、 $\Delta E_{S_1-T_1}$ が小さくなる一方、一重項励起子の非輻射緩和速度が増大するため PLQE が低下することが明らかになった。

第 3 章では、第 2 章で扱った 4CzIPN に加えて、類似の化学構造 (carbazolyl dicyanobenzene 誘導体) の TADF 材料であり黄色発光を示す 1,2,4,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-3,6-dicyanobenzene (4CzTPN)、スカイブルー発光を示す 1,2-bis(carbazol-9-yl)-4,5-dicyanobenzene (2CzPN) の緩和速度、発光スペクトルの温度依存性を調べた。緩和速度の温度依存性は、 S_0 、 S_1 、 T_1 の 3 準位モデルでは説明できず、 S_1 と T_1 の間に位置する高次の三重項励起状態 (T_n) を考慮した 4 準位モデルにより、矛盾なく説明できることが分かった。緩和速度の温度依存性に、4 準位モデルによる速度方程式から導いた解を fitting することで、 S_1-T_1 、 T_n-T_1 準位間のエネルギーギャップ ($\Delta E_{S_1-T_1}$ 、 $\Delta E_{T_n-T_1}$) を求め、4CzIPN、4CzTPN、2CzPN の励起状態構造を決定した。4CzIPN と 4CzTPN では発光波長は異なるが、 S_1 、 T_1 、 T_n の励起状態構造はほとんど同じであることが明らかとなった。2CzPN では、 $\Delta E_{S_1-T_1}$ 及び $\Delta E_{T_n-T_1}$ が 4CzIPN や 4CzTPN に比べて 2 倍程度大きいことが分かった。100 K において、4CzIPN 及び 4CzTPN では明瞭な T_n からの燐光が観測され、 T_n の発光過程への寄与を実証した。2CzPN では発光スペクトル測定から明瞭な T_n からの発光は観測されなかったものの、 T_n の影響を考慮した 4 準位モデルにより、緩和速度、PLQE の温度依存性を説明できることが分かった。

Carbazolyl dicyanobenzene 系 TADF 材料 (4CzIPN、4CzTPN、2CzPN) の緩和過程における T_n の寄与を示すことができた。

第 4 章では、TTA が 4CzIPN:m-CP ドープ膜の発光特性に及ぼす影響について吟味し、0.1~10wt% 4CzIPN:m-CP ドープ膜における発光スペクトルの励起光強度依存性を調べた。TTA による発光スペクトルのブルーシフトを観測し、0.1wt%の濃度でも 4CzIPN:m-CP ドープ膜において TTA によるスペクトルのブルーシフトを観測した。格子ガスモデルにより算出した 4CzIPN の分子間距離は 10 nm 以上であり、この濃度で Förster 機構に基づく TTA の可能性を示唆する結果を得た。TADF 材料における TTA の評価手法として、従来の発光減衰を解析する手法でなく、発光スペクトルシフトを解析する手法の有用性を明らかにした。

第 5 章では、まず、TADF 材料の溶液において、溶媒の極性が発光特性に与える影響について調べた。溶媒の誘電率の増加により 4CzIPN の S_1 の安定化が起こり、非輻射緩和速度が増大することが分かった。また、輻射緩和速度、項間交差速度、逆項間交差速度は極性に依存せずほぼ一定になること、 $\Delta E_{S_1-T_1}$ が減少することが分かった。次に、ホスト材料として極性低分子 (camphoric anhydride: CA) を添加した m-CP を用いることで、2CzPN の発光特性に及ぼすホスト材料の誘電率の影響を調べた。ホスト材料の誘電率を大きくすることで 2CzPN の T_1 は変化せず、 S_1 のみが安定化することが分かった。従って、CA 添加により 2CzPN の $\Delta E_{S_1-T_1}$ が小さくなり、逆項間交差速度を増大できることが明らかになった。また、ホスト材料として polymethyl methacrylate (PMMA) を用いた逆構造 OLED (透明電極基板に対して積層構造が通常 OLED と逆となり、透明電極が陰極となる構造) を作製し、CA 添加の効果を調べた。CA を添加した逆構造 OLED は、CA を添加していない逆構造 OLED と比較して輝度及び電流効率が向上し、20 V 印加時に最大輝度 1040 cd/m²、最大電流効率 8.7 cd/A を得た。

第 6 章では、以上の結果を総括し、本研究の結論をまとめた。TADF 材料における励起状態構造、発光特性の温度依存性、励起状態構造の極性依存性を明らかにした。TADF 材料では、 T_n が重要な役割を果たすことが理論計算から示唆されていたが、本研究により実験的に T_n の緩和過程への寄与を明らかにすることができた。このように励起状態構造が明らかになることで、新たな視点から量子化学計算による分子構造の提案も期待できる。また、ホスト材料中に CA のような極性材料を添加することや、極性の大きいホスト材料を用いることで、TADF 材料の $\Delta E_{S_1-T_1}$ を小さくできることを実証した。

審査結果の要旨

本論文は、熱活性化遅延蛍光(TADF)材料の光物性に関する研究をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

- (1) 典型的な TADF 材料である **1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN)** を **1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (m-CP)** にドーピングした薄膜を作製し、その発光量子収率 (PLQE) は **100 K** 以下の低温域において、励起光強度の増大に伴い減少することを見出している。このような温度依存性は、最低一重項励起状態 (S_1) と最低三重項励起状態 (T_1) とのエネルギーギャップ ($\Delta E_{S_1-T_1}$) の小さい TADF 材料に特有な現象であることを示し、**100 K** 以下の低温域では逆項間交差が抑制され、 T_1 密度が増大すること、励起光強度の増大に伴う発光スペクトルのブルーシフトが観測されたことから三重項対消滅 (TTA) が緩和過程に寄与することを示している。基底状態 (S_0)、 S_1 、 T_1 を含む **3** 準位系に TTA を考慮したモデルを用いて、PLQE の解析解を導出し、これにより実験結果を矛盾なく説明している。
- (2) **4CzIPN** に加えて、類似の化学構造を有する **1,2,4,5-tetrakis (carbazol-9-yl)-3,6-dicyanobenzene (4CzTPN)**、**1,2-bis(carbazol-9-yl)-4,5-dicyanobenzene (2CzPN)** の発光緩和速度を測定している。発光緩和速度の温度依存性は、 S_0 、 S_1 、 T_1 の **3** 準位モデルでは説明できず、 S_1 と T_1 の間に位置する高次の三重項励起状態を考慮した **4** 準位モデルにより、矛盾なく説明できることを示している。
- (3) **0.1 ~ 10wt% 4CzIPN:m-CP** ドーピング膜の発光スペクトルの励起光強度依存性を調べ、TTA による発光スペクトルのブルーシフトを観測している。格子ガスモデルにより算出した **4CzIPN** 分子間距離は **10 nm** 以上であり、この濃度で Förster 機構に基づく TTA を示唆する結果を得ている。TADF 材料の発光スペクトルシフトを解析する TTA 評価手法の有用性を示している。
- (4) TADF 材料溶液において、溶媒の極性が発光特性に与える影響を調べ、溶媒の誘電率の増加により **4CzIPN** の S_1 の安定化が起これ、非輻射緩和速度が増大することを明らかにしている。輻射緩和速度、項間交差速度、逆項間交差速度は極性に依存せずほぼ一定になること、 $\Delta E_{S_1-T_1}$ が減少することを示している。
- (5) 極性低分子 (camphoric anhydride: CA) を添加した **m-CP** を用いることで、ゲスト材料である **2CzPN** の発光特性に及ぼすホスト材料の誘電率の影響を調べている。ホスト材料の誘電率を大きくすると **2CzPN** の S_1 は安定化し、 T_1 は不変であることを示している。即ち、CA 添加により **2CzPN** の $\Delta E_{S_1-T_1}$ が減少し、逆項間交差速度が増大することを示している。この知見に基づき、ホスト材料の誘電率を増加させ、実際に、TADF 有機発光ダイオード(OLED)の電流効率が上昇することを示している。

以上の諸成果は、**TADF** 材料の光物性を明らかにし、その基礎的知見を活かし **OLED** 特性向上の指針を与えたもので、電子物理工学分野に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うことに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。