

# 分子内電荷移動を利用した超高効率発光ポリマーの 創製と塗布型有機 LED への応用

所属： 九州大学 稲盛フロンティア研究センター

助成対象者：安田 琢磨

## 概要

本研究では、高効率な塗布型有機発光ダイオード (OLED) への応用を目指し、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 特性を発現する新しいタイプの  $\pi$  共役ポリマーを開発した。電子ドナーおよび電子アクセプターユニットを適切に設計し、交互共重合型の主鎖骨格を重縮合により構築することにより、緑色～黄色の強い TADF 発光を示すポリマー材料を得ることに成功した。これらの TADF ポリマーを発光材料として用いて、溶液プロセスにより TADF-OLED を作製したところ、9.3%の高い外部量子効率を得られた。本研究により、主鎖に沿った分子内電荷移動を利用した TADF ポリマーの発光材料としての有用性が明らかとなった。

## abstract

In this study, we developed a new class of  $\pi$ -conjugated polymers that emit thermally activated delayed fluorescence (TADF) for high-efficiency, solution-processed OLEDs. The molecular design features a backbone consisting of alternating electron donor (D) and acceptor (A) units. Clear evidence of TADF was found for these  $\pi$ -conjugated polymers, with strong green and yellow emissions. Using these TADF polymers as emitters in a solution-processed emitting layer, we produced high-efficiency TADF-OLEDs with external quantum efficiencies of up to 9.3%. Therefore, these TADF polymers involving intramolecular charge-transfer along the main chain are promising as emitters in solution-processed OLEDs.

## 研究内容

これまで幅広く検討されてきた  $\pi$  共役ポリマーは、主鎖に沿って拡張した  $\pi$  電子系により高い発光量子収率を示すことが知られている。しかし、有機電界発光素子 (OLED) の発光材料として用いた場合、電流励起下ではスピン統計則に従い励起一重項 ( $S_1$ ) および三重項 ( $T_1$ ) 状態がそれぞれ 25%、75%の割合で生成することから、わずか 25%の励起子のみが蛍光発光として利用されている (図 1 左)。電流励起下で生成する 75%の三重項励起子も発光に寄与させることができれば、最大で 100%の励起子効率を実現可能である (図 1 右)。この指針として、高分子の  $S_1$  と  $T_1$  準位をエネルギー的に近接させてスピンミキシングを誘起することで、 $T_1 \rightarrow S_1$  の効率的な励起子アップコンバージョンが達成される。

このように  $T_1$  励起子を  $S_1$  励起子へ変換する手法により、従来熱失活させていたエネルギーを遅延蛍光として発光に付加的に寄与させることが可能であり、従来材料より格段に高い発光量子効率を示すポリマー系発光ダイオードの実現を目指して研究を進めた。

量子化学計算に基づいて、 $S_1$ - $T_1$  準位が近接した

( $S_1$ - $T_1$  エネルギー差  $\Delta E_{ST}$  の小さい) 新規ポリマーを設計した (図 2)。  $\Delta E_{ST}$  は電子遷移に寄与する HOMO と LUMO の軌道の電子交換積分に比例することが知られており、電子ド

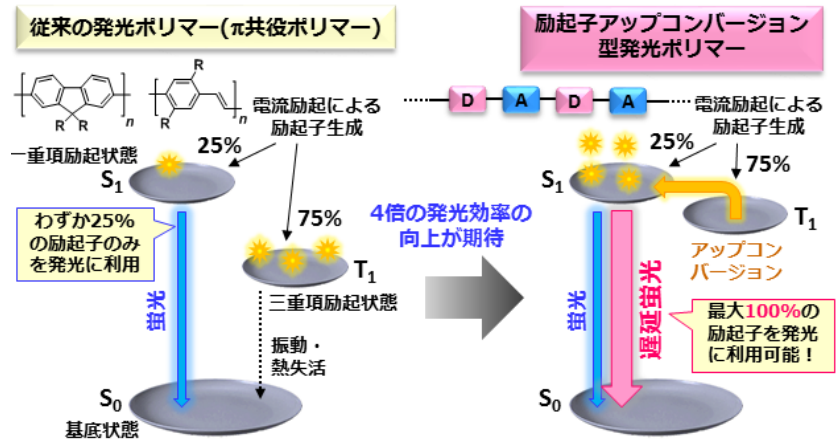


図 1 アップコンバージョン型発光ポリマーの概念図

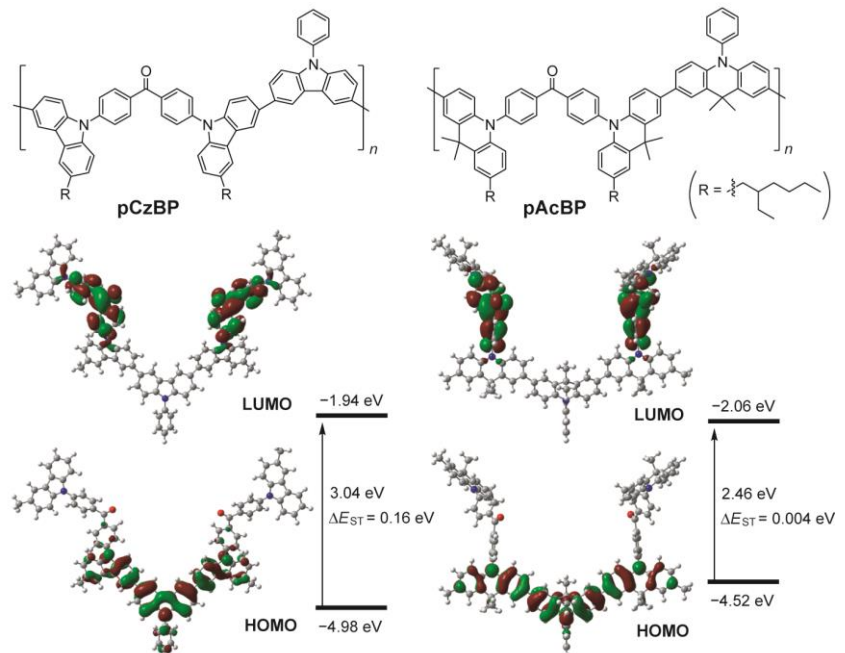


図 2 新規 TADF ポリマーの分子構造と HOMO, LUMO 分布、およびエネルギーレベル (TD-DFT 計算)

ナー部位とアクセプター部位を交互に連結したコポリマーにおいて、HOMO をドナー部位に、LUMO をアクセプター部位に局在化させることにより、小さな $\Delta E_{ST}$ を実現できることが分かった。得られた発光ポリマーの光学物性を評価した

(図 3)。pCzBP は緑色、pAcBP は橙色の強い発光

を示した。過渡 PL 特性の評価結果から、いずれのポリマーもナノ秒オーダーの短寿命の蛍光成分と、マイクロ秒オーダーの長寿命の遅延蛍光(TADF)成分が観測された。両者の発光スペクトルは一致したことから、 $T_1 \rightarrow S_1$  アップコンバージョンにより同一の $S_1$  状態から発光していることが確認され、明確な TADF 特性を発現していることが確認できた。

これらの新規 TADF ポリマーを発光材料として用いた、有機 LED を溶液塗布プロセス(スピコート法)を用いて作製した。図 4 に作製した OLED の素子構造と EL 特性を示した。pCzBP および pAcBP を用いた素子において、それぞれ緑色、橙色の電界発光を観測した。いずれの素子も 10,000  $\text{cd}/\text{m}^2$  程度の高い輝度を示した。また、最大外部 EL 量子効率、それぞれ 8.1%、9.1%

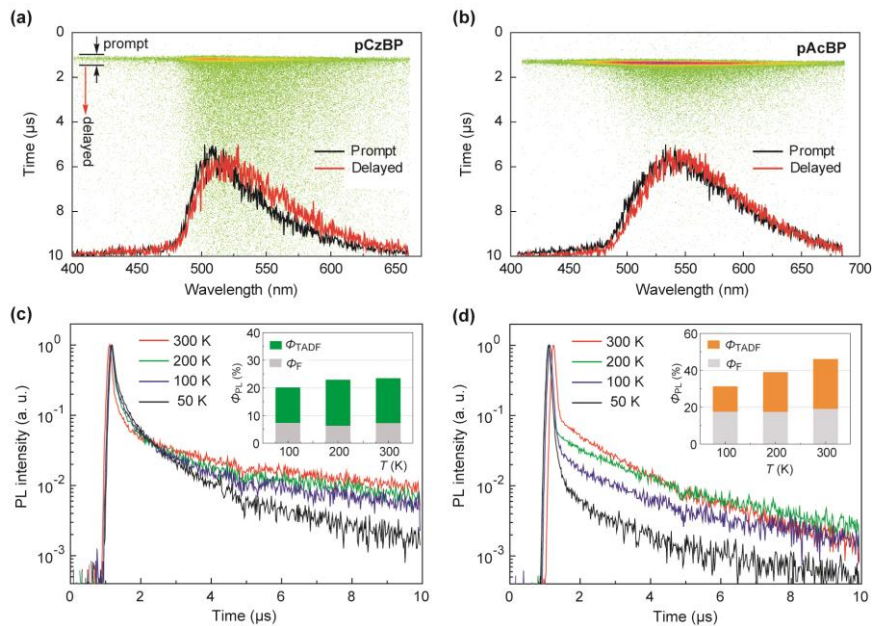


図 3 発光ポリマーのストリークイメージ (a,b) および過渡 PL 特性 (c,d)

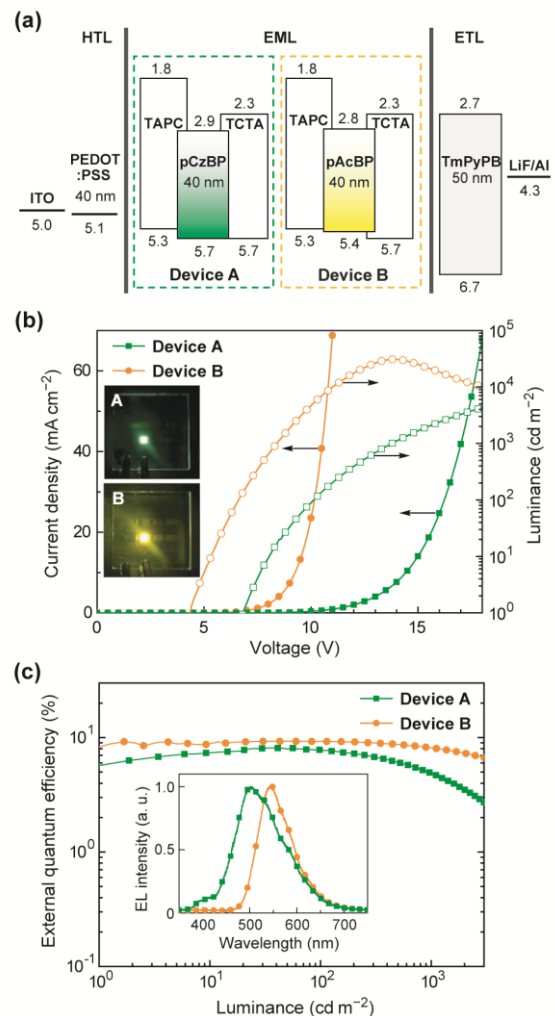


図 4 TADF ポリマーを用いた OLED の構造と電界発光特性

の高い値を示した。pCzBP および pAcBP が通常の蛍光ポリマーと仮定した場合の外部 EL 量子効率 は約 2~3% であることから、本研究で提案したアップコンバージョン型発光ポリマーにより高い発光量子効率の実現が可能となった。本研究は、熱活性化遅延蛍光を示すポリマーの初めて例であり、発光ポリマーで極めて高い励起子生成効率を実証し、OLED の発光材料としての有用性を明らかにした。

本助成に関わる成果

[論文発表]

1. Sae Youn Lee, Takuma Yasuda,\* Hideaki Komiyama, Jiyoung Lee, and Chihaya Adachi,\* “Thermally Activated Delayed Fluorescence Polymers for Efficient Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes”, *Advanced Materials*, **2016**, 28, 4019–4024.
2. Ryuhei Furue, Takuro Nishimoto, In Seob Park, Jiyoung Lee, and Takuma Yasuda,\* “Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Based on Donor/Acceptor-Tethered Janus Carborane Triads: Unique Photophysical Properties for Non-Doped OLEDs”, *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55, 7171–7175.

[口頭発表]

1. Takuma Yasuda, “Development of High-Efficiency Organic Light-Emitting Materials and Devices”, The 70th Fujihara Seminar: International Symposium on New Development of Physical Organic Chemistry, Fukuoka (2016.4).
2. Ryuhei Furue, Takuro Nishimoto, In Seob Park, Jiyoung Lee, Naoya Aizawa, and Takuma Yasuda, “Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Based on Boron-Clusters for Organic Light-Emitting Diodes”, International Union of Materials Research Societies–International Conference on Electronic Materials 2016 (IUMRS-ICEM 2016), Singapore (2016.7).

[その他]

なし