



丸文学術賞 受賞者

安田 琢磨

九州大学 稲盛フロンティア研究センター
教授

有機半導体分子の設計・集積化技術と発光素子応用の研究

革新的有機発光材料がもたらす光エレクトロニクスのパラダイムシフト

研究の背景

有機エレクトロニクス分野は世界規模で飛躍的に発展している。有機ELディスプレイは実用化の時代に入り、有機トランジスタや有機太陽電池などが実用化への道を歩もうとしている。次世代のフラットパネルディスプレイや照明への展開が期待される有機発光ダイオード(有機LED)技術において、優れた発光特性を有する有機半導体分子はその中核を担う重要な機能材料である。これまで有機LEDの発光効率を向上させるために、様々な蛍光材料やリン光材料が開発されてきた。蛍光発光は励起一重項状態(S_1)からの放射遷移であり、リン光発光は励起三重項状態(T_1)からの放射遷移に対応する。電流励起下でのキャリア再結合による励起子生成過程では、スピン統計則に基づいて一重項励起子が25%、三重項励起子が75%の確率で生成される。このため、従来の有機LEDでは励起一重項状態からの蛍光のみを発光に利用しており、電流励起により必

然的に生成する75%もの三重項励起子を熱失活させており、低い発光量子収率効率に留まっていた(図1左)。従って、高効率な有機LEDの実現には、リン光材料の使用が不可欠とされてきた。実際、室温リン光材料を有機LEDの発光中心に用いることにより、電流励起下で100%に近い内部発光量子効率を得られている。しかしながら、このようなリン光材料においては、励起三重項状態から基底状態(S_0)への遷移過程を許容するためにイリジウムや白金などを含有させて重原子効果に基づくスピン軌道相互作用を誘起する必要があり、それらの希少金属元素の高価格や偏在性の問題点に加え、その材料設計にも依然大きな制限があった。

研究の成果

上述の背景の下、本研究では新しい切り口から有機LEDの高効率化を指向し、レアメタルを全く使用せずに純粋な有機分子から高効率な電界発光を実現する新たな

手法として、熱活性化遅延蛍光(TADF)の活用を提案した(図1右)。TADFは、励起一重項準位と三重項準位をエネルギー的に近接させて未利用の三重項励起子を一重項励起子にアップコンバージョンさせ、遅延蛍光として発光に寄与させる革新的な発光機構である[1]。2012年以来、量子化学計算による精密な分子設計に基づき、炭素・水素・窒素・酸素などのありふれたユビキタス元素のみから構成される高効率な有機発光材料を多数創出した。

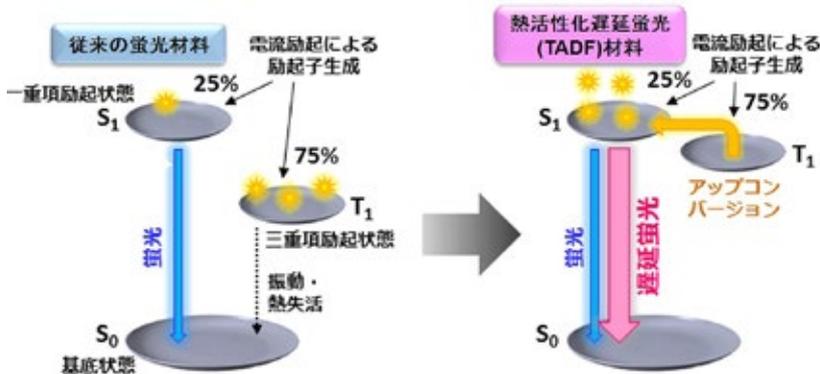
1. 高効率青色有機LEDの開発

青色有機LEDは、フルカラーディスプレイには欠くことのできないキーテクノロジーとして期待されている。しかし、本質的に大きなバンドギャップエネルギーを有するため、高性能かつ高耐久な青色有機発光材料・デバイスの開発は困難であり喫緊の課題である。精密分子設計と材料スクリーニングを通して、高効率TADFを発現する青色有機発光材料群を開発した(図2) [2-5]。電子供与能および受容能が比較的弱い電子ドナーおよびアクセプターユニット同士を適切に組み合わせることで、高エネルギーの分子内電荷移動遷移に基づく励起状態からの高効率な青色TADF発光が可能となった。これらの新規発光材料を用いた青色有機LEDは、世界最高レベルの内部量子効率100%、外部量子効率20%を達成し、素子に注入した電荷キャリアをほぼ100%の量子効率で光子に変換できる革新的発光デバイスであることを実証した。

2. フルカラーTADFの実現と有機LEDへの展開

有機発光材料ならではの特徴として、分子構造の多様性とその設計の自由度が拳

図1 有機発光材料におけるパラダイムシフト:
熱活性化遅延蛍光(TADF)を利用した高効率有機LED技術の基本原



げられる。この優れた特徴を活かして、有機半導体分子のエネルギー準位を精密かつ系統的に制御するアプローチにより、青色～赤色までの可視域全域にわたって高効率TADFを発現するフルカラー有機発光材料群の開発に成功した(図3) [6,7]。さらに、水色と黄色のような補色関係のTADF発光材料を相補的かつ適切に組合せて利用することにより、高効率の白色有機LEDが構築できることを実証した。

3. 濃度消光機構の解明と

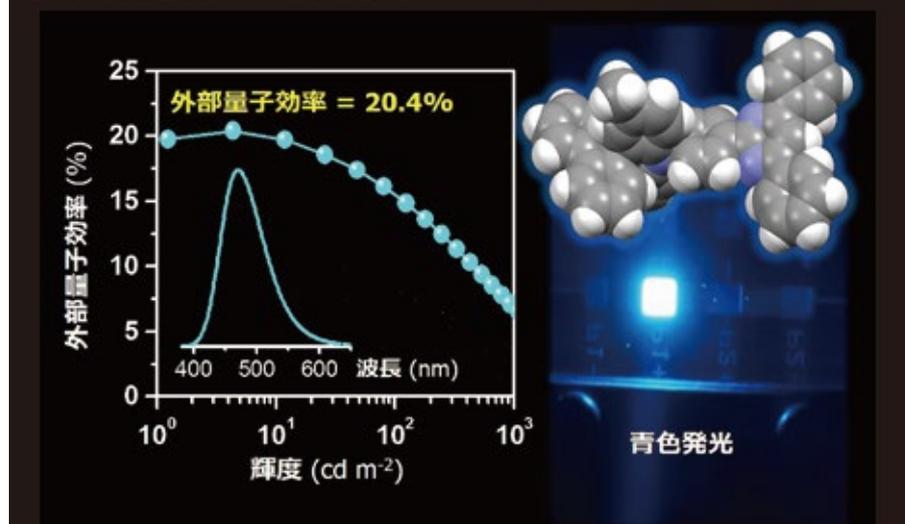
高性能非ドープ型有機LEDの実証

通常、有機発光分子は溶液やドープ薄膜といった高度な分子分散状態では高い発光特性を示す。一方、ニート薄膜や粉末などの凝集状態では、濃度消光により発光特性が著しく低下する問題が知られてきたが、その詳細なメカニズムは未解明であった。過渡発光特性などの光物理特性の解析により、TADF発光分子における濃度消光機構を解明し、励起三重項状態を介したデクスター機構に基づくエネルギー移動過程が濃度消光の支配因子であることを明らかにした [8]。本知見に基づき、非ドープ状態においても高い発光特性を保持できる濃度消光フリーの高性能有機発光材料および有機LEDの開発に成功した。さらに、分子凝集系において発光特性が著しく増強される凝集誘起型遅延蛍光(AIDF)という新たな光物理現象を見出し、この特異なAIDF機構を活用した非ドープ型有機LED技術の開拓にも成功した [9]。

将来展望

TADF分子技術の深化により、レアメタルを用いない純粋な有機化合物によって電流(電荷キャリア)を100%の量子効率で光へ変換することが可能となってきた。従来の蛍光材料、リン光材料に次ぐ第三世代の新しい発光材料として位置づけられよう。TADF材料は無限とも言える多様な分子構造のデザインが可能であり、自在な発光カラーチューニングのみならず、さらなる高性能、多機能、高耐久な有機発光材料の創出が期待できる。今後、TADF技術が発光材料のパラダイムシフトを生み出し、ディスプレイや照明などの多様な有機LEDの応用分野に大きなインパクト

図2 高効率青色有機LEDの電界発光特性



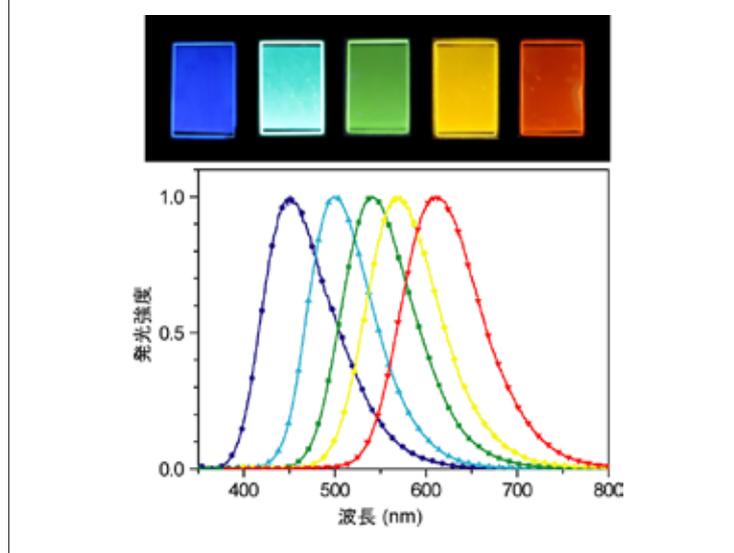
を与えるとともに、有機エレクトロニクス分野のさらなる発展に寄与するものと期待している。

謝辞

本研究は、九州大学 安達千波矢教授

の研究室でスタートし、同大学 稲盛フロンティア研究センター・安田研究室において実施したものであり、多くの学生および共同研究者の協力と支援によって得られた成果である。関係者の皆様に深く感謝申し上げます。

図3 青色～赤色までの可視域全域にわたるフルカラー-TADF



References(参考文献)

- [1] S. Y. Lee, T. Yasuda, H. Nomura, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.*, 101, 093306 (2012).
- [2] I. S. Park, H. Komiyama, and T. Yasuda, *Chem. Sci.*, 8, 953 (2017).
- [3] I. S. Park, J. Lee, and T. Yasuda, *J. Mater. Chem. C*, 4, 7911 (2016).
- [4] S. Y. Lee, C. Adachi, and T. Yasuda, *Adv. Mater.*, 28, 4626 (2016).
- [5] J. Lee, N. Aizawa, and T. Yasuda, *Chem. Mater.*, 29, 7014 (2017).
- [6] I. S. Park, S. Y. Lee, C. Adachi, and T. Yasuda, *Adv. Funct. Mater.*, 26, 1813 (2016).
- [7] S. Y. Lee, T. Yasuda, Y. S. Yang, Q. Zhang, and C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 6402 (2014).
- [8] J. Lee, N. Aizawa, M. Numata, C. Adachi, and T. Yasuda, *Adv. Mater.*, 29, 1604856 (2017).
- [9] R. Furue, T. Nishimoto, I. S. Park, J. Lee, and T. Yasuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 7171 (2016).