

大きい ΔE (S_1-T_1) 分子での蛍光有機 EL の異常高効率Unusually High efficiency in Fluorescence OLEDs with Large ΔE (S_1-T_1) molecules¹山形大院理工, ²JST さきがけ ○夫勇進^{1,2}, 胡鑑勇¹, 佐藤章也¹, 大友崇裕¹, 笹部久宏¹, 城戸淳二¹¹Department of Organic Device Engineering, Yamagata University, ²PRESTO, JSTY.-J. Pu^{1,2}, J.-Y. Hu¹, F. Satoh¹, T. Ohtomo¹, H. Sasabe¹, J. Kido¹

E-mail: pu@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】有機 EL では、高効率化が容易であるリン光材料が、緑色および赤色素子において実践利用され始めている一方、純青色リン光色素子だけは長寿命化が(現時点では)困難を極めてい。したがって、長寿命化に有利である青色蛍光有機 EL の高効率化は、最も重要な課題の一つである。

蛍光有機 EL の高効率化には、① Triplet-Triplet Annihilation (TTA) と ② 熱活性化遅延蛍光 (TADF) の二通りのアプローチがあると考えられている。① TTA は、三重項励起子と三重項励起子の対消滅による一重項励起子生成 ($T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_0$) であるため、その内部量子効率(IQE)の上限は $25 + 75/2 = 62.5\%$ である^[1]。② TADF では、励起三重項と励起一重項のエネルギー差をゼロに近づける ($\Delta E(S_1-T_1) \approx 0$) ことで、高い項間交差 ($T_1 \rightarrow S_1$) が実現でき IQE の上限は 100% となる^[2]。本研究では、 T_1 が低く $\Delta E(S_1-T_1)$ が大きいビスアントラセン系青色蛍光材料において、蛍光量子収率(PLQE)14%のニート薄膜を用いて、(光取り出し処理なしで)外部量子効率(EQE)5.6%を達成した^[3]。また、ホストへ低濃度ドープした高 PLQE 発光層を用いた素子においては、CIE(0.16, 0.06)の純青色発光において外部量子効率 10%超を達成した^[3]。

【結果と考察】ドナー・アクセプター性の異なる 3 種類のビスアントラセン化合物を合成した(Figure 1: inset)。X 線単結晶構造解析から、二つのアントラセン平面は中央のフェニル基平面と 74-87 度程度ねじれていた。希薄溶液中での蛍光スペクトルは、溶媒の極性に関わらず長波長シフトを示さず、励起状態において CT 状態を形成していないことを示している(Figure 1)。また、TD-DFT 計算(Gaussian09: 6-311+G(d,p)//単結晶構造)より、BD1 では $S_1 =$

3.02 eV, $T_1 = 1.73$ eV であり $\Delta E(S_1-T_1) = 1.29$ eV と大きい値を示した。BD1 ニート膜の PLQE は、積分球測定において 14%と低い値であるにも関わらず、このニート膜を発光層に用いた有機 EL 素子[ITO/TAPC (40 nm)/BD1 (20 nm)/B3PyPB (40 nm)/LiF/Al]は、外部量子効率 5.0%@100cd/m² と高い値を示した。光取り出し効率を 30%と仮定し PLQE 14%を直接代入すると、一重項励起子生成効率は 119%と見積もられてしまう。これは TTA での上限を大きく超える値である。一方で、アントラセンの低い T_1 準位による大きい $\Delta E(S_1-T_1)$ は、TADF の可能性を否定している。この大きい $\Delta E(S_1-T_1)$ かつ高い EQE は、TTA および TADF 以外の第三の高効率プロセスの存在を示唆しているか、または EQE を評価する上において、積分球で得られた PLQE の直接代入が過大評価に繋がる可能性を示している。一方で、CBP をホストに BD3 をドープした有機 EL 素子[ITO/TAPC (40 nm)/CBP: 3wt%BD3 (20 nm)/ B3PyPB (40 nm)/LiF/Al]を作製した。発光波長 432 nm (半値幅 45 nm)、CIE (0.15, 0.06)の純青色発光を示し、最大外部量子効率 12%、100 cd/m² において 5.3%の高効率を達成したので、併せて報告する。

[1] D. Y. Kondakov et al., *J. Appl. Phys.* 106, 124510 (2009). [2] H. Uoyama et al. *Nature* 492, 234 (2012). [3] J.-Y. Hu et al. *Adv. Funct. Mater.* in press. (DOI: 10.1002/adfm.201302907)

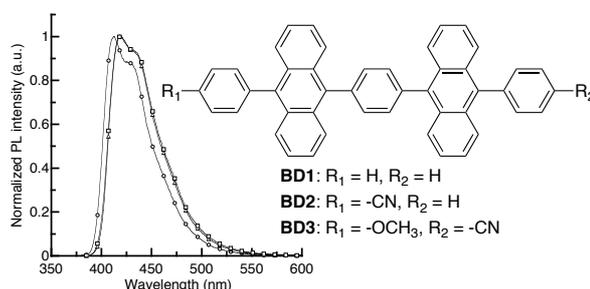


Figure 1. PL spectra of BD1: hexane(○), toluene(△), 1,2-dichloroethane(□)solution. Inset: chemical structure of the blue dopants.