超高速な逆項間交差を示す純有機発光材料の実現とデバイス化

Realization of purely organic emitter showing very fast reverse intersystem crossing and its device performance

京大化研¹ ^O和田 啓幹¹, 中川 博道¹, 松本 壮馬¹, 脇坂 安晃¹, 梶 弘典¹ ICR, Kyoto Univ.¹

°Yoshimasa Wada¹, Hiromichi Nakagawa¹, Soma Matsumoto¹, Yasuaki Wakisaka¹, Hironori Kaji¹ E-mail: kaji@scl.kyoto-u.ac.jp

【緒言】有機 EL の発光材料として、熱活性型遅延蛍光 (TADF) 材料が大きな注目を集めている。 TADF 材料はその分子骨格が H, C, N といった普遍的な非金属元素から構成可能であるにも関わら ず、逆項間交差 (RISC) により、三重項励起子を一重項励起子へ 100%の効率で変換し、蛍光とし て取り出すことができる特長を有する[1]。しかしながら、RISC の速度は輻射速度と比較して一般 的に遅く、発光の律速段階となるため、その向上が求められてきた。その方法の一つとして、電 荷移動型 (CT) 励起一重項および三重項 (それぞれ ¹CT および ³CT) のエネルギー準位 *E*(¹CT)、 *E*(³CT)のみならず、局所励起三重項 (³LE) のエネルギー準位 *E*(³LE)を含めた 3 準位を近接させる ことが提案されている[2]が、それを実現させる明確な分子設計指針は得られていなかった。本発 表では、tilted Face-to-Face with Optimal distance (tFFO)と名付けた分子設計指針を確立するととも に、その指針に基づいた新規 TADF 分子 TpAT-tFFO (Fig.1a)により、この 3 準位のエネルギーマッ チングを具現化し、極めて速い RISC の実現に成功した結果[3]を報告する。

【結果と考察】tFFOの設計においては、空間を介して相互作用をするドナー(D)・アクセプター (A)型分子に着目した。Fig. 1aのように、互いに向き合った配置にあるDおよびAの距離 d_{DA} を 適切に制御することにより、 $E(^{1}CT) \approx E(^{3}CT) \approx E(^{3}LE)$ の実現が可能であることが、Fig. 1bから理 解できる。量子化学計算の結果、D,AとしてそれぞれFig. 1aの赤および青の骨格を用いた場合、 $d_{DA} = 4.7$ Å付近で上記のエネルギーマッチングを得た(Fig.1b)。トリプチセン分子を足場として用 いることにより $d_{DA} = 4.72$ Åが得られたため、これらの骨格からなる分子、TpAT-tFFOを発光分子 として選択した。トリプチセンを用いた場合、D-A間は完全な平行から少し傾いた配置となる が、むしろその傾きが、 $^{3}LE-^{1}CT$ 間のスピン軌道相互作用を高めるという効果も有している。

実際に合成後、物性測定を行ったところ、TpAT-tFFO は極めて高速な RISC を示した(速度定数 $k_{RISC} = 1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)。この TpAT-tFFO を発光材料として用いた有機 EL 素子、また、アシストドーパントとして用いた TADF-assisted fluorescence (TAF)素子の作製を行った。Fig.1c には TAF 素子の結果を示す。発光材料に TBPe を使用した場合、TBPe 由来の青色発光 CIE (0.15, 0.23)を示し、EQE_{MAX} = 18.7%と青色 TAF 素子としては高い値を得た。さらに 1,000、5,000 および 10,000 cd m⁻² においても EQE は 17.1%、14.4%および 11.8%と、高輝度においても高効率青色発光が得られた。





【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 17H01231 および 17J09631 の助成を受けた。また、京大化研のス ーパーコンピューターシステムを利用した。

[1] H. Uoyama et al., Nature, 492, 234 (2012). [2] M. K. Etherington et al., Nat. Commun., 7, 13680 (2016).

[3] Y. Wada et al., ChemRxiv., https://doi.org/10.26434/chemrxiv.9745289.v1 (2019).