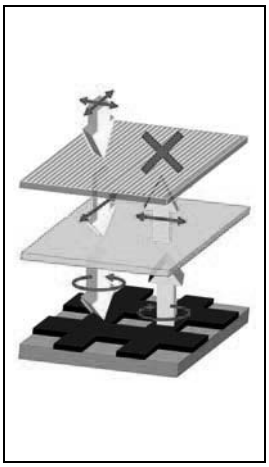

OLED 発光材料の新展開

九州大学　工学研究院 応用化学部門
安達千波矢

１．OLED 発光材料の新展開

OLED は，機能分離された数十 nm の多層膜からなる超薄膜層に電子とホール（正孔）を陰極と陽極からそれぞれ注入（Injection）し，有機層内
を輸送された電子とホールが発光層で再結合することにより励起子（Exciton）が生成・失活するプロセスである。この時，図 1 に示すように，スピン統計則に基づき，電子とホールのスピンの組み合わせにおいて 4 つの固有状態が生成される [1)]。ここで，スピン（s=0）の状態である一重項励起状態が 25%，スピン（s=1）の三重項励起状態が 75%の確率で生成される。このため，光励起過程では通常 100%の確率で一重項励起子が生成されるのに対して，電気励起過程では，75%の三重項励起子が多量に生成される点が電気励起の大きな特徴である。従って，電気励起によって生成した三重項励起子の発光準位への変換が OLED の高効率化の鍵となる。しかしながら，通常の有機分子は，大部分が一重項励起子からの発光による蛍光材料である。実際のところ 1950 年頃から始まった OLED の研究は，代表的な蛍光分子であるアントラセンからスタートし [2)]，1997 年ごろまで，実質的に蛍光材料のみが発光体として用いられてきたのである（第 1 世代）（図 2）。（その後，アントラセン分子は，置換基の導入によって，三重項−三重項消滅（triplet-triplet annihilation：TTA）材料へと発展し，青色デバイスの実用化に繋がっている。）一方で，三重項励起状態からの直接的な発光であるりん光を OLED に用いれば高い発光が得られることはすでに 1950 年代から理論的な考察によって広く知られていた。1990 年代初頭には，筆者らもケトクマリン誘導体 [3,4)]，Eu 誘導体 [5)]，Tb 誘導体 [6)]等を検討したが，77K での極低温での発光や蛍光デバイスよりも著しく低い発光効率に留まっていた。その後，1990 年代の後半において，PtOEP[7)]や $Ir(ppy)_3$ [8,9)]に代表されるように，Pt や Ir 等の重原子効果により室温において強いリン光発光を示す有機金属化合物を発光材料に用いることで，100%の内部 EL 発光効率（IQE）が現実のものとなった（第 2 世代）。現在，Ir 錯体は分子構造の最適化が完了し，緑色と赤色領域における実デバイスにおいて幅広く用いられている。しかしながら，Ir は地球埋蔵量が 2t 程度に限られており，希少資源の問題や貴金属のコストの問題を抱えている。さらに，15 年の研究開発の歳月を経ても，未だ安定な高効率青色りん光発光は困難であり，更なる研究開発が必要とされている状況にある [10)]。

2012 年，蛍光材料，リン光材料に次ぐ第 3 世代の発光材料として，高性能な熱活性化遅延蛍光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)材料が登場した [11)]。TADF は，最低一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギーレベルを極めて近接させることで，三重項励起状態を一重項励起状態へアップコンバージョン（Triplet-Singlet Upconversion: TSU）させ，最終的には蛍光過程を発光として利用する画期的なプロセスである。このとき，TSU には時間的な遅れを伴うために，遅延蛍光と呼ばれる。実は，遅延蛍光は古くは 1930 年代に初めてその現象が確認されているが，TSU の効率は低い値に留まっていた。しかし，近年の精密な分子設計により，ほぼ 100%の効率でアップコンバージョンが可能となったのである [11)]。