

青色熱活性化遅延蛍光 dendrimer の創製

アルブレヒト 建*

Development of Blue Emitting Thermally Activated Delayed Fluorescence Dendrimer

Ken ALBRECHT*

Organic electroluminescence devices generate 25% singlet and 75% triplet excitons, and the key to high performance is to harvest the triplet excitons. Light emitting electrochemical cells (LECs) offer low cost and low-voltage operation electroluminescence devices but suffer from stability issues. We developed solution-processable blue-emitting carbazole dendrimers with diphenyl sulfone core. This dendrimer harvests triplet excitons as phosphorescence and achieved a blue emission with a peak luminance of 204 cd/m² in an LEC device.

1. 目的

有機電界発光素子において電気励起によって生成された励起子は25%が一重項、75%が三重項となるため通常の蛍光材料を使用すると効率が低い。リン光材料を用いると100%の内部量子収率が達成可能だが一般にレアメタルの使用が必要である。一重項準位と三重項準位の近い分子を用いると室温で三重項励起子が一重項励起子へと逆項間交差を通じて変換されて蛍光を生じる、熱活性化遅延蛍光 (TADF) が発現する。TADF材料は有機ELにおける第3世代の発光材料として位置付けられているが同様に電界発光素子である電気化学発光セルへの適用例は僅かである。

電気化学発光セル (Light emitting electrochemical cell, LEC) は有機ELに似た電流発光デバイスであるが、電極以外の活性層は発光材料と電解質を混合した100 nm程度の単層薄膜デバイスである。電荷の注入は電極界面に形成される電気二重層を介して行われ、p ドープ層とn ドープ層が出会う界面で発光する。そのため、1) 単純なデバイス構造により低コスト、2) 様々な電極材料を使用可能、3) 低電圧駆動といったメリットを持っており、次世代の低コストディスプレイや照明デバイスとして注目されている。しかし、デバイスの安定性 (寿命) に課題がある。

我々のグループではこれまでに独自の塗布型TADF dendrimerを開発し¹⁻³黄色発光で1000時間以上の素子寿命を示すLECも開発してきている⁴。本研究では青色に発光し、長寿命なLECに使用可能な材料を開発することを目的とした。高効率な青色材料が出来れば、パターンニングされた量子ドットカラーフィルター等を通してダウンコンバージョンすることで容易にフルカラーのディスプレイを作製することが出来る。

2. 分子設計と合成

ドナーとアクセプターを組み合わせたHOMOとLUMOが分離したような電子構造を持つ分子は励起一重項と三重項状態のエネルギー差が小さいことからTADF材料として一般的である。比較的ドナー性の弱いカルバゾールとアクセプター性の弱いジフェニルスルホンを組み合わせることで高いエネルギー (青色) の発光を示す材料となるのではないかと考えた。また、従来のカルバゾール dendrimer 骨格よりも高い三重項エネルギーを実現するために外層のカルバゾールにメチル基を導入してねじれを加えることで共役を制限する分子設計を考案して合成した (図1)。

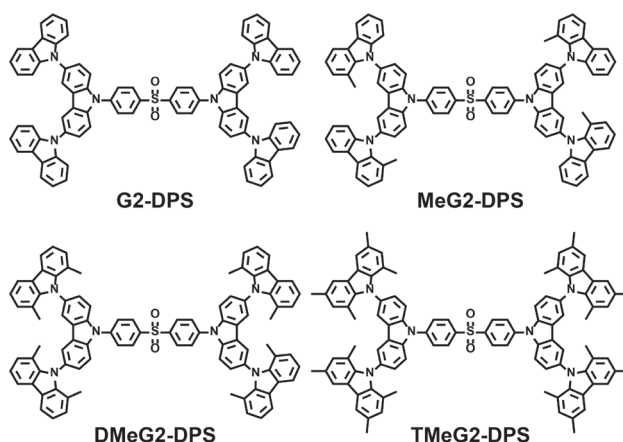


図1 ジフェニルスルホンをコアとする新規カルバゾール dendrimer の構造。

2025年2月27日 受理

* 豊田理研スカラー

九州大学先端物質化学研究所

3. 光学物性

合成した dendroimer のトルエン中およびニート膜の UV-Vis および PL (Photoluminescence) スペクトルを測定した (図2)。UV-Vis スペクトルでは、340 nm 付近にカルバゾール dendroimer 由来の吸収帯が観測され、370 nm 付近の分子内電荷移動 (ICT) 吸収は、メチル基の増加に伴って抑制される傾向が見られた。PL スペクトルは、トルエン溶液中では 425 nm (G2-DPS), 417 nm (MeG2-DPS), 405 nm (DMeG2-DPS), 424 nm (TMeG2-DPS) に発光が観測され、ニート膜では 446 nm (G2-DPS), 432 nm (MeG2-DPS), 427 nm (DMeG2-DPS), 435 nm (TMeG2-DPS) に発光が確認された。いずれの PL スペクトルもブロードな青色発光であり、CT 励起状態からの発光に帰属された。窒素雰囲気下でのニート膜の PLQY (発光量子収率) は 20% (G2-DPS), 37% (MeG2-DPS), 20% (DMeG2-DPS), 15% (TMeG2-DPS) であった。PL 寿命及び時間分解スペクトルに加えて一重項準位と三重項準位の測定から、この dendroimer は主として蛍光発光を示し、わずかにリン光も示すことが明らかとなった。TADF は大きな一重項-三重項ギャップを反映してほぼ示さないことが明らかとなった。

4. 電気化学発光セルへの適用

dendroimer とテトラヘキシルアンモニウム テトラフルオロボレート (THABF₄) と酢酸セルロースの混合物を発光層とする LEC デバイスを作製し素子評価を行った。全ての dendroimer が青色発光を示したが、蛍光だけではなくリン光も同時に観測されるブロードな発光であった (図3)。これは、薄膜状態での分子のコンフォメーションの多様性と電気励起では光励起と比較して多くの三重項励起子が生成することを反映していると考えられる。4つの dendroimer のうち MeG2-DPS が最も良い特性を示し、最大輝度 204 cd m⁻²、定電流駆動での輝度の半減期は 83 s であった。

5. まとめと将来展望

ジフェニルスルホンを受容体とするカルバゾール dendroimer を用いて、リン光成分を含む青色発光を示す LEC の開発に成功した。ニート膜の PLQY は、メチル基を導入した MeG2-DPS で最大の 37% を示し、トルエン中で 450 nm 以下の深青色発光が観測された。LEC デバイスを作製し、MeG2-DPS を発光層とした時にリン光成分を含むためにブロードではあるが最大輝度 204 cd m⁻² の青色発光を実現した。素子の輝度半減寿命は 83 s 程度と短かったため、より電気化学的に安定な材料の開発が望まれる。

6. 謝辞

本研究は公益財団法人豊田理化学研究所の豊田理研スカラー助成によるご支援を頂きました。また、本研究の共同研究者であるミュンヘン工科大学 Rubén D. Costa 教授、Ms. Alamelu、産業技術総合研究所 細貝拓也 主任研究員、九州大学中尾晃平博士、赤沼友貴博士、付済博君、安楽滉允君らに感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) K. Albrecht, K. Matsuoka, K. Fujita and K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 5677-5682.
- 2) K. Albrecht, K. Matsuoka, D. Yokoyama, Y. Sakai, A. Nakayama, K. Fujita and K. Yamamoto, *Chem. Commun.*, **53** (2017) 2439-2442.
- 3) H. Ikebe, K. Nakao, E. Hisamura, M. Furukori, Y. Nakayama, T. Hosokai, M. Yang, G. Liu, T. Yasuda and K. Albrecht, *Aggregate*, **5** (2024) e405.
- 4) L. M. Cavinato, K. Yamaoka, S. Lipinski, V. Calvi, D. Wehenkel, R. Rijn, K. Albrecht and R. D. Costa, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2302483.

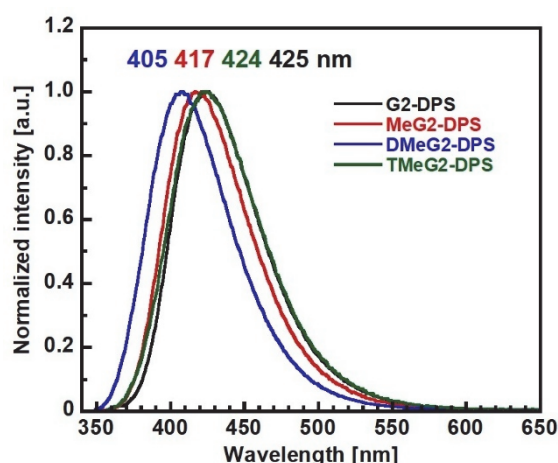


図2 dendroimer のトルエン溶液中での発光スペクトル。

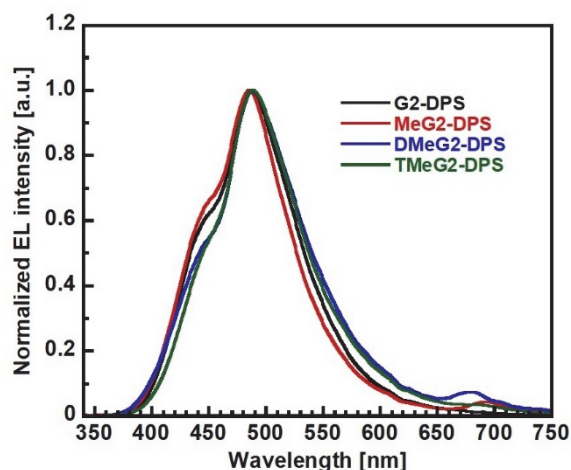


図3 dendroimer を発光層とした電気化学発光セルの EL スペクトル。