

高分子有機ELディスプレイ材料の開発



住友化学株式会社

先端材料開発研究所

秋 野 喜 彦
津 幡 義 昭
山 田 武*

Development of Polymer Organic Light-Emitting Diodes

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Advanced Materials Development Laboratory

Nobuhiko AKINO

Yoshiaki TSUBATA

Takeshi YAMADA

Organic light-emitting diodes have many advantages including self-emission, thinness and light weight, and they have been the subject of much interest for next-generation display technology. Light-emitting polymers are expected to be particularly suitable for printing processes which are essential for the cost-effective production of large-sized panels. In this paper, the material design for higher efficiency and longer lifetime, and the latest progress in polymer organic light-emitting diodes (PLEDs) are discussed.

はじめに

有機EL素子は、自発光であり、高速応答性や薄型・軽量などの優れた特徴を有することから次世代ディスプレイ技術として活発な研究開発が進められてきた。2017年には、東芝、ソニー、パナソニック各社から相次いで4K有機ELテレビが発売されるようになり、また11月にはApple社がiPhone Xに有機ELディスプレイを採用するなど、有機EL搭載機器は急速な広がりを見せ始めている。さらに2017年12月には、JOLED社により、世界初となる印刷方式による21.6インチ4K有機ELパネルも製品化・出荷開始に至っている。

有機EL素子は、有機薄膜の積層構造に電極から電子と正孔を注入し、有機発光材料を発光させる素子であり、その薄膜を真空蒸着で形成する蒸着型と、溶液からの塗布で形成する塗布型とに大別される。低分子材料を用いた蒸着型は、1987年に米Kodak社のTangとVan Slyke¹⁾によって、当時としては高輝度・高効率の有機EL素子が報告された。一方、高分子材料を用いた塗布型は、1989年にCambridge大学のBurroughes等により²⁾、さらに時をほぼ同じくして日本でも当社において³⁾、共役系高分子を用いた高分子有機EL発光が観測されたのが始まりである。ただ、外部量子効率は0.1%以下であり、寿命はわずか数分間というレベルで

あった。その後、高分子発光材料の開発に関しては、当社、独Covion社（現Merck社）、米Dow Chemical社、英Cambridge Display Technology (CDT) 社などが精力的に取り組み、素子構造の開発も並行して進められた結果、30年近くを経た現在、その特性は有機ELパネルへの搭載が可能なレベルまでに到達したと言える。

高分子有機EL材料は溶媒への良好な溶解性を有し、大型基板においてRGB材料（赤・緑・青材料）の塗り分けを容易に行うことができるため、現在有機ELの主流である蒸着材料に対し、マスクレスで大型パネルが製造可能な点、及び材料使用効率向上の点で大きく期待されている。本論文においては、当社における高分子有機EL材料の開発を振り返りつつ、最近の材料特性の進捗、そして今後の展望について紹介したい。

高分子有機EL材料

有機EL発光材料はFig. 1に示すように、高分子系と低分子系に大別され、高分子系はさらに共役系高分子と非共役系高分子に分類される⁴⁾。また、高分子と低分子の中間的な発光材料として dendritic（樹状分子）も用いられることがある。Fig. 1に、代表的な高分子系及び dendritic 系有機EL発光材料を示す。共役系高分子は、主鎖の炭素がsp²炭素であり、π電子が共役系の中で非局在化しているので電荷（電子や正孔）の輸送に優れるという特徴がある。さらに、sp²炭素が

* 現所属：有機EL事業化室

ら構成された共役系高分子は可視光領域に蛍光を示すものが多数存在し、現在、主としてポリフェニレンビニレン{Poly(phenylenevinylene): PPV}系^{2),5)}、ポリフルオレン{Poly(fluorene): PF}系⁶⁾⁻⁹⁾、ポリフェニレン{Poly(*p*-phenylene): PPP}¹⁰⁾などの共役系高分子が発光材料・電荷輸送材料として開発されている。

高分子有機EL材料のもう1つの特徴として、**Fig. 2**に示すように、共重合によって種々の機能を分子内に組み込み、その結果素子構造を単純にできることが挙げられる。共役系高分子を構成するユニットに、発光性(Emitter)・電子輸送性(Electron Transport: ET)・正孔輸送性(Hole Transport: HT)を有するユニットを用いて共重合することにより、所望の特性を有する高分子を設計することができる。これにより、発光色や電荷の注入・輸送バランスを制御することができるため、特性を大きく向上させることが可能になる。例えば、発光色の調整には、所望の発光スペクトルを有する発光ユニットを高分子中に導入すればよい。ポリフルオレン系¹¹⁾⁻¹⁴⁾やポリカルバゾール{Poly(*N*-vinylcarbazole):

PVK}系¹⁵⁾の高分子は、それら自体が青色発光に好適であるだけでなく、チオフェン・アミン・アセン等と共重合することで、青色以外の発光を得るためにも用いられる^{16),17)}。例えば、アセンとしては、アントラセン(青色)、ナフタセン(緑色)、ペンタセン(赤色)等を挙げることができる。また、非共役系高分子においても、側鎖に電荷輸送性や発光性を有するモノマーを重合して類似の機能を実現することが可能である¹⁸⁾。

通常の高分子はモノマーを直線状に連結したものであるのに対して、デンドリマーは**Fig. 1**に示すように次々に枝分かれするようにユニットを結合した形状を有している。さらにデンドリマーは高分子量体ではあるが、単一分子であるので分子量が一義的に決まり、分子量分布がないという特徴がある。例として、コアに発光性の基、特に燐光発光を示す金属錯体を用い、周囲の枝分かれ部分(デンドロンと呼ばれる)に芳香族基を用いて、最外殻に可溶性基を有する構造とすることで、発光性、電荷輸送性、溶解性に優れたデンドリマーを得ることができる。

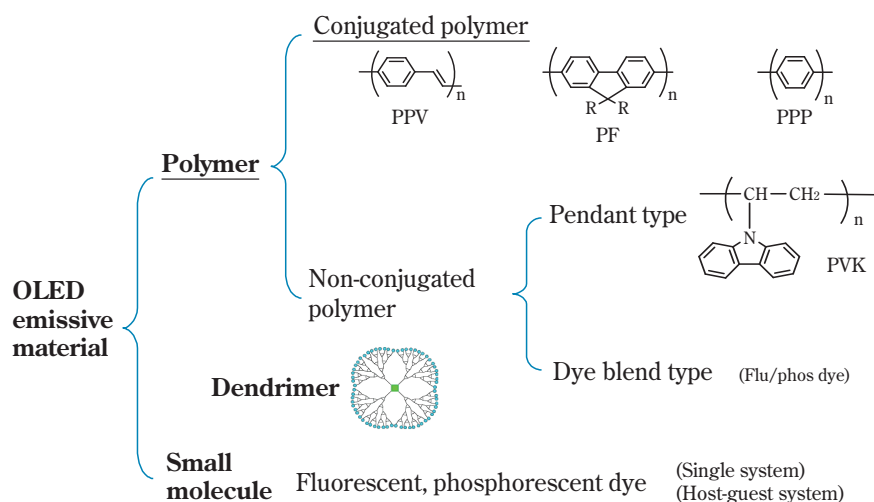


Fig. 1 Schematic classification of organic emissive materials

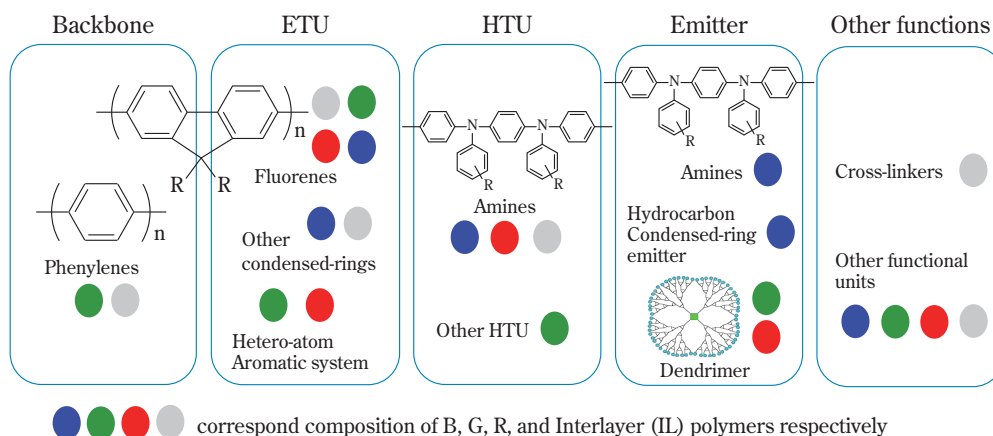


Fig. 2 Schematic classification and typical structures of functional units in a light emitting polymer. ETU and HTU represent electron transporting unit and hole transporting unit, respectively.

高分子有機EL素子

高分子有機EL素子 (PLED) の特徴は、低分子有機EL素子と同様、(1) 高コントラスト、(2) 広視野角、(3) 鮮明な発色、(4) 薄さ、(5) 自発光による高速応答性、(6) 携帯機器で重要となる低消費電力などが挙げられる。低分子系に対する高分子系の最大のメリットは素子構造やプロセス、材料使用効率の面でコスト低減が可能な点であろう。Table 1に示すように、低分子有機EL素子の構造は、複雑な多層構造を有しており、製造には主に真空蒸着が使われている。一方、高分子有機EL素子の構造は比較的単純な2層もしくは3層構造であり、有機層の製膜には主にインクジェット法やダイコート法などの印刷プロセスを使うことができる。これは、高分子有機EL材料が比較的容易に溶媒への溶解性を付与することができるためである。印刷プロセスにより、大型基板におけるRGB材料の塗り分けを容易に行うことが可能となるため、現在有機ELの主流である蒸着材料に対し、高分子材料はマスクレスで大型パネルが製造可能な点、及び材料使用効率向上の点で大きく期待されている。

有機EL素子に用いることができるような均質な有機層膜を製膜するには、高分子材料は高分子量であることが望ましい。そのためにはモノマーの純度や重合の条件、後処理精製の方法などに工夫が必要となる。当社ではこれまでに、山本反応あるいは鈴木反応を用いた高分子合成において、ポリスチレン換算の重量平均分子量で1万程度から100万程度の高分子を精密に分子量制御する技術を確立してきている。

最もシンプルな高分子有機EL素子は、Table 1に示されるように陽極 (Anode)・正孔注入層 (Hole Injec-

tion Layer: HIL)・発光層 (Emission Layer: EML)・陰極 (Cathode) から構成されるが、正孔注入層と発光層の間にインターレイヤー (Interlayer: IL) と呼ばれる層を導入することで、素子の発光効率を大きく向上させることが可能となる¹⁹⁾。IL層は、正孔輸送特性を有するだけでなく、電子及び励起子のブロック層としての機能も果たしており、チオフェン系の高分子導電体PEDOT: PSSからなる正孔注入層とPoly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8-BT) からなる発光層の間に、わずか10nm厚程度のPoly[9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-sec-butylphenyl)-diphenylamine] (50:50) (F8-TFB) からなるIL層を挿入することで、正孔注入層による発光励起子の消光が抑制可能であることが観測されている¹⁹⁾。さらに、IL層に架橋性ユニットを導入し架橋させることで、その上層に塗布法で発光層を積層することが可能となる。インターレイヤーは、高分子有機EL素子の開発においては、画期的な技術革新の一つであると言える。

高分子有機EL材料の特性向上①：発光効率

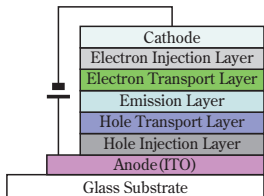
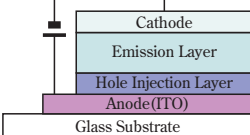
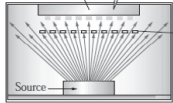
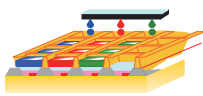
有機EL素子の外部量子効率 (External Quantum Efficiency: EQE) は、以下の式 (1) で表される。

$$EQE = \gamma \cdot \eta_{e-h} \cdot \phi_{ph} \cdot (1-Q) \cdot \eta_{oc} \quad (1)$$

ここで γ は電子と正孔のバランス因子、 η_{e-h} は電子と正孔の再結合・発光励起子生成確率、 ϕ_{ph} は量子収率、 Q は電極による消光因子、 η_{oc} は素子内部で発生した光が外部に取り出される効率を示す。この式に基づくと、電極より注入される電荷量のバランス向上、発光層中の電子・正孔の再結合確率及び励起子生成確率の向上、材料の量子収率の向上、電極からの消光を受けない再結合位置の設計、及び光取り出しに有利な膜厚や光学特性の設計によって発光効率は向上させることができる。これまでに、電子と正孔のバランス因子に関しては電極種と正孔注入材料の選択、量子収率においては量子化学計算を援用した高い発光強度を与える材料の理論設計^{20),21)}、電極消光回避については正孔トラップ設計に加え、高い正孔輸送性を有しつつも高いエネルギー準位であるIL層の開発及び発光層/IL層界面近傍に再結合領域を閉じ込める素子構造設計による改良を進めてきた。

材料開発の観点から更なるEQE向上には、発光励起子生成確率の向上が重要な因子となる。電子と正孔の再結合により生成される励起子には、一重項励起子と三重項励起子があり、その生成確率はスピン統計則に従い、一重項励起子が25%、三重項励起子が75%となる。通常、有機化合物の発光は一重項励起状態からの発光

Table 1 Comparison between small molecule and polymer OLEDs

	Small Molecule	Polymer
		
Process	Dry process (Vacuum evaporation) 	Solution process 
Patterning	Shadow mask	Printing (IJ etc.)
Structure	Complex layer structure (5-6) → Complex process	Simple layer structure (2-3) → Simple process, scalable
Material	Separated function	Integrated function
Issue	Layer structure complexity Difficulty in mask patterning	Performance (esp. lifetime) Patterning technology

(蛍光)のみからであり、残りの75%の三重項励起状態は発光せずに熱失活してしまう。つまり、再結合により得られる励起子のうち25%しか発光に寄与していない (Fig. 3)。三重項励起状態からの発光 (燐光) を得ることができれば、再結合により生成した励起子の75%を発光として活用することが可能となる。1999年にプリンストン大のForrestと南カリフォルニア大のThompson等^{22)–24)}は、イリジウム錯体や白金錯体を有機EL素子に用いることにより、本来禁制遷移である三重項励起状態からの燐光発光を活用できることを見出した。これは、イリジウム等の重原子による強いスピン-軌道相互作用 (重原子効果) に起因するものである。イリジウム錯体等においては、一重項励起子もスピン-軌道相互作用により項間交差 (Intersystem Crossing: ISC) を起こし、三重項励起子に変換されるため、生成された励起子を100%燐光として取り出すことができるようになる (Fig. 3)。一般に光取り出し効率は20%であるとされていることから、式 (1)におけるEQEの上限は20%である。既に燐光材料を用いることで、EQEが20%を示す燐光を用いた有機EL素子の実現されており^{25),26)}、内部量子効率 (Internal Quantum Efficiency: IQE) は、ほぼ100%に達している。燐光材料の活用は高効率化においては重要な手段の一つとなっている。

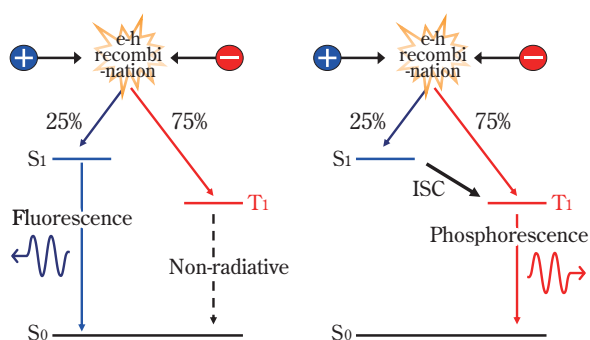


Fig. 3 Schematic illustrations of fluorescence (left) and phosphorescence (right) mechanisms

低分子の燐光材料と高分子を組み合わせた分散型高分子有機EL材料に関しても数多くの研究がなされてきている^{26),27)}。これらの研究では、主鎖が非共役でありその主鎖や側鎖にキャリア輸送ユニットを組み込んだ高分子が分散ホストとして使用される例が多い。組成やパラメータの変化が比較的容易であり、かつ一重項・三重項準位も制御しやすいためと考えられる。メタ結合のポリフェニレン骨格に用いることで、主鎖が共役系でありながら、青色燐光材料の三重項準位にも対応できる高分子も提案されている²⁸⁾。共役系高分子は、その電子の非局在性のために本質的に電荷輸送に優れ低電圧駆動が期待できるので、このような「共役

を適度に制御する」アプローチからの実用材料の設計が期待される。一方、オックスフォード大のBurn等は、塗布による素子作成が可能な燐光材料として、イリジウム錯体等に dendron を導入した dendrimer が有用であることを見出した^{29)–31)}。共役系高分子と dendrimer を用いた高分子有機EL素子においても、非常に高い特性を示すことが観測されている³²⁾。燐光材料と高分子材料の組み合わせは、高効率化には非常に重要な取り組みであり、今後も多くの研究が進められ特性向上に繋がっていくと考えられる。

一方、蛍光材料を用いた有機EL素子においては、上述したように生成した励起子のうち最大25%しか発光に寄与できない。ところが2000年以降に、一重項励起子の生成確率がスピン統計則の25%を超えているような高効率発光が報告されるようになった^{33)–36)}。共役系高分子においては一重項励起子の生成確率が25%以上になるのではないかという興味深い研究もある一方、低分子系の有機EL素子においては、三重項-三重項対消滅 (Triplet-Triplet Annihilation: TTA) により、2つの三重項励起子から1つの一重項励起子が生成されることが報告された^{37),38)}。

F8-TFBをIL層に、Poly[9,9-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine] (95:5) (F8-PFB) を発光層に用いた高分子有機EL素子を Fig. 4(a) に示す³⁹⁾。この素子に対して、時間分解EL測定による遅延発光解析を実施した結果、発光成分のうち約20%が遅延発光成分であることが明らかになった (Fig. 4(b)におけるDelayed ELの時間ゼロでの値)。Fig. 4(b)中の遅延発光の減衰挙動 (黒線) と過渡吸収法にて測定したF8-PFB上の三重項励起子密度 (青線) の挙動を比較すると、両者の減衰における時間スケールは同程度 ($\sim \mu\text{s}$) であることが分かった。さらに重要なことに、三重項励起子密度の2乗の減衰曲線 (緑線) と比較すると、遅延発光強度の挙動と傾きが等しく (赤点線)、これは、遅延発光の発生には、2つの三重項励起子が関与していることを示唆しており、遅延発光成分はTTAがその起源であることを強く支持する結果と考えられる。このTTAを利用することにより、一重項励起子の生成確率は、スピン統計則の25%に、TTAによる生成成分が加わり向上されることになる^{39)–42)}。既に青色蛍光材料において10%以上のEQEを有する高効率発光素子が報告されている⁴¹⁾。TTAによる一重項励起子生成確率 (二つの三重項励起子 T_1 からどれだけの一重項励起子 S_1 が生成されるか) に関しては5%~50%といくつかの説が考えられており^{38),43),44)}、未だに結論はついていない。最も多い場合では2つの三重項励起子から1つの一重項励起子が生成されると考えられるため、75%の半分の37.5%が加わり、一重項励起子の全生成確率は $25\% + 37.5\% = 62.5\%$ となる³⁸⁾。

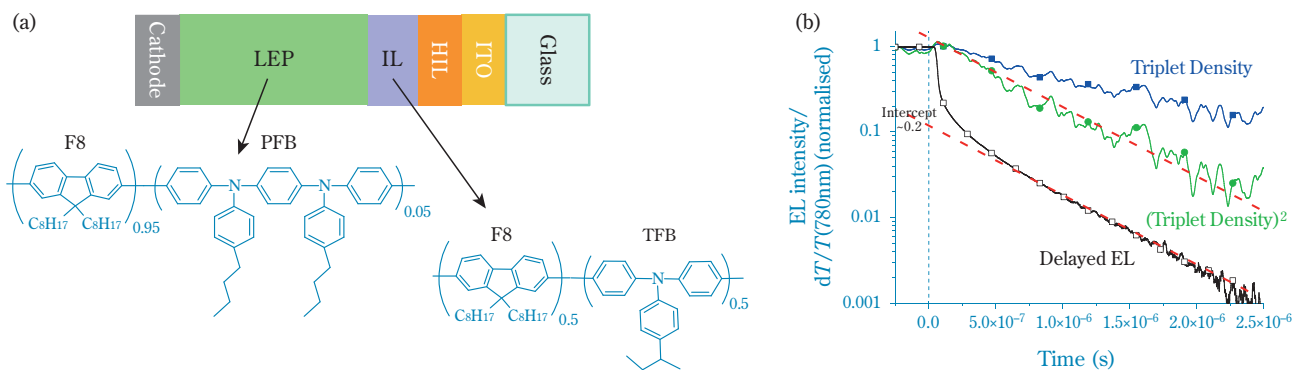


Fig. 4 (a) Device structure and chemical structure of material used, (b) Electroluminescence turn off of the prototypical device (black) compared with the time resolved transient triplet absorption (blue) and its square (green)

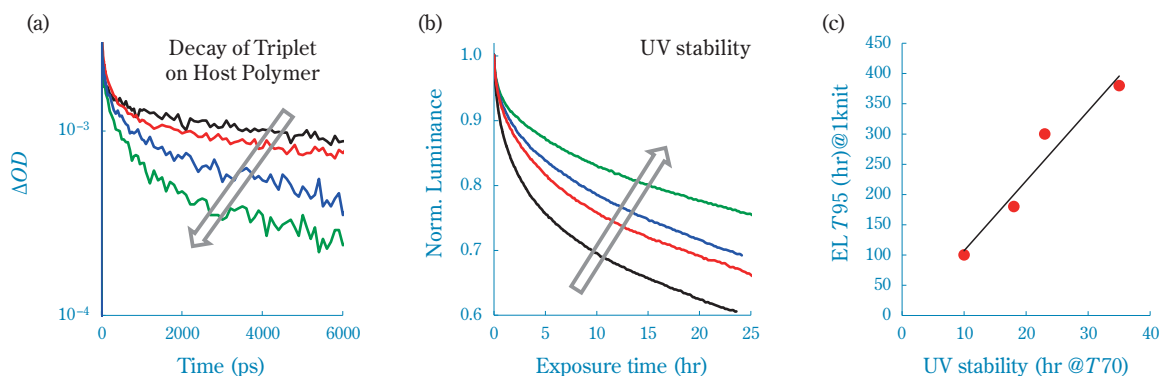


Fig. 5 (a) TCP dependence of triplet density on host polymer measured by the transient absorption of 780nm, (b) TCP dependence of UV stability, (c) Relation of device T95 with UV stability

さらに改良検討を続けた結果、我々は、TTAを効率良く生じさせる三重項増感高分子 (Triplet Control Polymer: TCP) を開発し、これを青色発光性高分子とブレンドすることで、有機EL素子の駆動において、三重項励起子が発光効率だけでなく、輝度寿命にも大きく影響を与えることを明らかにした。Fig. 5(a)は過渡吸収分光法を用いて測定されたホスト高分子上に存在する三重項励起子密度に対応した光学密度 (Optical Density: OD) 変化、 ΔOD 、のTCPの濃度依存性を、Fig. 5(b)はそれぞれに対応するUV耐久性を示している。Fig. 5(a)においてホスト高分子上の三重項励起子密度の減衰が早いほど、つまり三重項励起子が早く無くなるほど、Fig. 5(b)におけるUV耐久性が高い傾向がある。さらにFig. 5(c)に示したように、UV耐久性と有機EL素子寿命が比例関係にあることが確認されている。つまり、Fig. 6に表したように、発光性高分子上の三重項励起子 T_1 をTCPへ移動させ、その三重項励起子 T_1 をTCP上でTTAさせる。さらにTTAにより生成された一重項励起子 S_1 を発光性高分子にエネルギー移動させ、発光させるというサイクルをいかに効率良く回すかが重要であると考えている。素子中では電子と正孔の再結合により生成される励起子の75%を占める三重項励

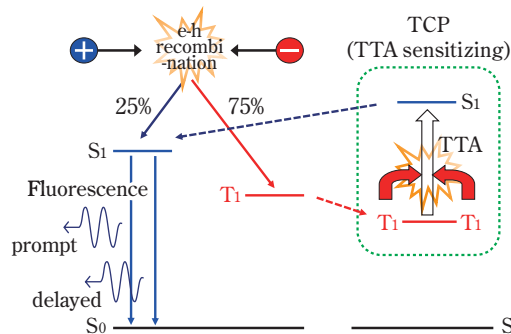


Fig. 6 Schematic illustration of TTA process with TCP

起子は高密度 (10^{16} – 10^{17} cm⁻³)³⁹⁾ で存在すると推定されており、通常は非発光遷移で消滅するが、場合によってはそのエネルギーから材料劣化を招いていたと推測される三重項励起子をTTA機構によって速やかに消滅させ、遷移の早い一重項励起子に還元することで、効率のみならず寿命の向上も改良されたと考えている。

高分子有機EL材料の特性向上②：寿命

素子を一定電流で駆動すると輝度が徐々に低下して

いくが、これを耐久性又は寿命と呼んでいる。例えば、輝度が5%低下するまでの時間をT95として寿命の指標とする場合がある。有機ELのような自発光デバイスでは、ある特定の画素が周囲の画素と比べてわずか数%でも輝度が低下すると、それが残像のように認識されてしまう。一般的に「焼き付き現象」と呼ばれる。これに対しては、ディスプレイの駆動方式等による対策と共に、発光材料そのものの輝度低下を抑制することが重要となる。高分子EL素子の駆動では、EL (electroluminescence) 強度が低下するに伴いPL (photoluminescence) 強度も低下していき、これらの間には一定比率の関係がある。EL強度低下の主要原因はPL強度の低下であると考えられているが、その他にも電極からの不純物の拡散、電極からの電荷注入の低下による電荷バランス悪化も考えられる。PL強度を低下させる因子は、①結合開裂による材料劣化、②トラップサイトの生成、③材料由来の不純物、④水分や酸素等の外的因子、などに起因すると推察している。また有機EL素子では発光材料や電荷輸送材料中の不純物、例えば反応に用いた触媒の残渣、重合活性基の残存、金属あるいはハロゲン種等の不純物がEL特性を大きく低下させるため、モノマー純度向上、触媒の高活性化による副反応の抑制や使用量削減、ポリマー重合後の末端処理や後精製によるポリマー純度向上が必須である。最近の当社の例では、Pdなどの金属、及びハロゲン残渣についてはppmレベルの管理を行っており、それらの影響を最小化している。

これまでにPL強度の低下について詳細な検討を行なった結果、電子あるいは正孔のみの通電、即ち電子メジャーデバイス、正孔メジャーデバイスではPL強度の低下は見られないことを確認している⁴⁾。また、ホストとなる高分子と発光性低分子化合物を混合して素子とし、駆動劣化後の素子を分解して調べる手法を用いて、高分子が一部不溶化すること、また低分子化合物は定量的に抽出され、その蛍光強度も駆動前からほとんど変化していないことを確認している⁴⁾。これらの事象か

ら、材料のPL強度の低下は、正孔と電子が再結合してできる励起状態が関係していること、また発光ユニットが劣化しているのではなく、高分子中に何らかの消光因子が生成することによってPL強度が低下することが強く示唆された。さらに駆動後のPL強度はTg以上の加熱により回復することから、高分子中に何らかの可逆的な消光因子が生成してくることが輝度低下の原因であると推察した。

可逆性を有する消光因子の解析の一例として、熱刺激電流測定法 (Thermally Stimulated Current: TSC、リガク社製熱刺激電流測定システムTS-FETT) によるトラップ解析を紹介する。通常のTSC測定においては、エネルギーが0.15eV (90K) ~ 0.90eV (400K) の範囲のトラップ (浅いトラップ) が検出可能であるが、我々はTSC測定にUV照射を組み合わせることで0.90eV ~ 2.0eVのエネルギーを有するトラップ (深いトラップ) についても検出可能な手法を開発した⁴⁵⁾。この深いトラップ解析結果をFig. 7に示す。Fig. 7(a)より、駆動に伴うEL強度の低下とトラップ生成量は比例関係にあることが分かった。Fig. 7(b)にはUV照射により材料を劣化させた際のPL強度の低下とトラップ生成量の関係を示しているが、こちらにおいてもPL強度が低下するに比例してトラップ量は増加していくことが観測された。トラップは、材料が励起状態を経由することで生成すること、またPL消光因子と関連していることを強く示唆している結果であると考えており、電子メジャーデバイス又は正孔メジャーデバイスでは、通電前後でPL強度の低下が見られない結果とも一致している。さらに、ここで紹介したPL/EL強度とトラップ生成量の比例関係は、浅いトラップでは確認されず、深いトラップに特有の結果である。

PL強度の耐久性に関し、ホストのみの系 (Case 1)、及びホスト/緑燐光エミッター (G-em) ブレンド系 (Case 2、Case 3) を用いて詳細に検討した解析結果をTable 2にまとめる⁴⁶⁾。異なる励起波長を用いることで、Case 1ではホストのみを励起、Case 2ではホスト

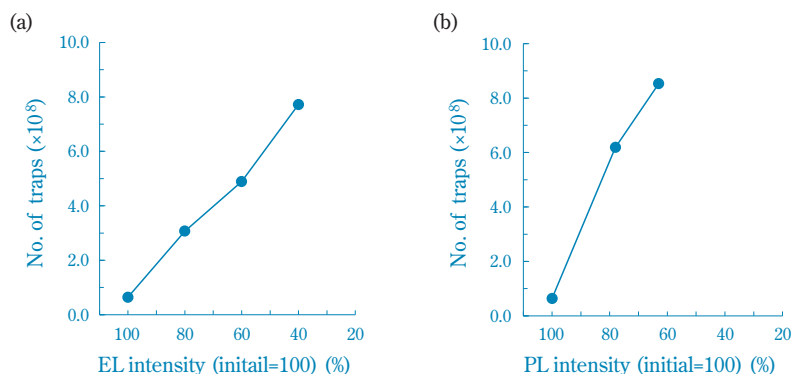


Fig. 7 (a) EL intensity vs. the number of traps generated by device driving, (b) PL intensity vs. the number of traps generated by UV irradiation

Table 2 Relative stability among three hosts. Two difference combinations of host and emitter are studied.

	Case 1	2	3
	325nm Ex	365nm Ex	450nm Ex
Scheme			
Excited	Host	Host/G-em	G-em
Emission	Host	G-em	G-em
Normalized stability (T80)			
Host 1	1	1	1
Host 2	1.0	1.6	2.7
Host 3	1.2	1.8	5.1

とエミッターの両方を励起、Case 3ではエミッターのみを励起するように調整し、それぞれのPL強度を観測した。各Caseにおいて、3種類の異なるホストを用い、その依存性を比較検討した。Case 1において、3種類のホストはほぼ同等のUV耐久性 (T80) を示した一方、Case 2及びCase 3においては顕著なホスト依存性が観測された。Case 1より3種類のホストのPL耐久性はほぼ同等であることから、Case 2及びCase 3において観測されたホスト依存性は、表中のエネルギー準位図に示されているように、ホスト上に滞留している励起子量 (密度) と関係していると考えられる。つまり、①ホスト上の励起子をいかに効率良くエミッター上にエネルギー移動できるか、及び、②エミッターからホストへの逆エネルギー移動をいかに少なくできるかが高PL耐久性において重要な因子であると考えられる。Host 1→Host 2→Host 3の順に、上記①及び／又は②の効果が生じやすくなり、その結果耐久性が向上したと考えられる。ISCが素早く起こることから、特に三重項励起子がホスト上に滞留することによる消光因子の生成を抑制することが、安定性の向上には重要な設計指針であると考えられる。

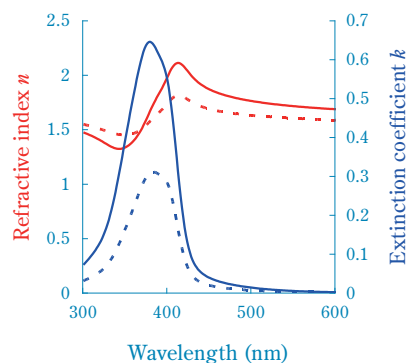
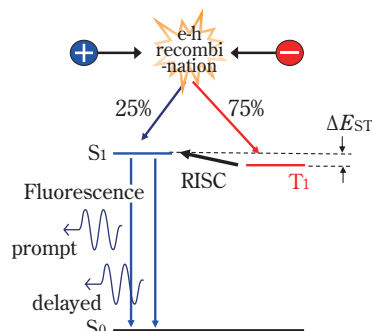
今後の展望

今後の材料開発における更なる特性向上の観点で重要な材料設計と考えられる面配光及びTADF機構について述べておきたい。

発光ユニットを高分子に組み込む設計において、発光ユニットの形状及びポリマーの面配向性を最適設計すると、遷移双極子モーメントが基板面内方向に配向し、発光がより基板から取り出され易いものとなって光取り出し効率が向上し、EQEが大きく改良されることを見出している^{47),48)}。双極子モーメントの配向につ

いては低分子化合物で多くの例が報告されているが⁴⁹⁻⁵¹⁾、高分子の例として、F8-PFB = 95 : 5について分光エリプソメトリー法を用いて光学定数を測定した結果をFig. 8に示す。基板に対して面内方向 (実線) 及び垂直方向 (破線) における光学定数が異なることが観測され、F8-PFBのような基本的な高分子においても面配向性が高いことが分かった。特に共役系高分子では基板上に塗布形成しただけで自発的に共役面が配向する傾向があるため、適切に設計された発光部を組み合わせることにより、遷移双極子モーメントの面配向が促進される結果であると解釈している。高分子ならではの「面配向の自発形成」として非常に興味深い材料設計と考えている。

蛍光・燐光に次ぐ「第3の発光材料」として最近大いに注目を集めている熱活性化遅延発光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF) 材料は、イリジウムや白金等の重金属を用いずに三重項励起子を一重項励起子に変換する技術である。理論上のIQEは燐光材料と同じく100%が期待できるため、近年多くの研究が進められている⁵²⁾。励起一重項状態 (S_1) のエネルギーと励起三重項状態 (T_1) のエネルギーの差を小さくすることで、 T_1 から S_1 への逆項間交差 (Reverse Intersystem Crossing: RISC) が熱的に可能となり、通常無輻射失活する T_1 を S_1 に変換し発光する機構であ

**Fig. 8** In-plane (solid line) and out-of-plane (dashed line) refractive index (red) and Extinction coefficient (blue)**Fig. 9** Schematic illustration of TADF process

る。Fig. 9にTADFの発光機構を示す。TADFにおいては、直接再結合で生成されたS₁からのprompt発光と、T₁からRISCにより変換されたS₁からのdelayed発光の2種類が存在する。後者はT₁を経由するため発光が遅れるが同一の励起状態（S₁）からの発光であるためスペクトルは一致する。TADFの効率において重要なRISCの速度定数は、次式(2)で与えられる；

$$k_{\text{RISC}} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2)$$

ここで、 k_{B} はボルツマン定数、 T は温度を表しており、RISCはS₁とT₁のエネルギー差（ ΔE_{ST} ）が小さいほど効率的となる^{53),54)}。 ΔE_{ST} は交換積分に比例しているのので、TADF材料はHOMOとLUMOの重なりを小さくするように設計すればよく、Donor（D）性を有するユニットとAcceptor（A）性を有するユニットとの組み合わせにより設計される。しかしながら一方で、高い蛍光量子収率を有するためにはHOMOとLUMOの重なりが必要となるため、DとAの間を“適度に調節”する設計が重要となる^{55)–57)}。

最近では、TADF材料を上記したように発光材料として用いるのではなく、蛍光発光材料に対するアシストドーパント材料として用いることも検討されている。TADF上で電荷再結合させ、RISC経由の一重項励起子を含めた全ての一重項励起子をフェルスター型エネルギー移動により速やかに蛍光発光材料へ移動させ、発光を得る非常に興味深い機構である⁵⁸⁾。

低分子化合物での開発の後を追ひ、高分子材料においてもTADF機構を発現させる取り組みもなされてきており、最近報告も増加してきている。高分子の主鎖もしくは側鎖にD、Aを交互に配列する設計や、あるいは予めD-Aを組み合わせたTADFユニットを高分子の主鎖あるいは側鎖に導入する設計、さらにはこれら設計のデンドリマータイプのものなどがある。最近の設計については総説を参考されたい⁵⁹⁾。

まとめ

近年の有機EL搭載機器の増加にともない、有機EL素子に用いられる発光材料においては、大型パネルを低コストで製造するための溶液製膜法に適した塗布型発光材料に注目が集まってきている。特に高分子有機EL材料は、様々な機能を一つの材料に統合し設計できる点、可溶性であり印刷法などの手法で大面積の画素塗り分けが可能である点など、様々な特徴を有する。励起子や電荷の高分子中の振る舞いなどの基礎的な現象を理解しつつ、高効率化及び長寿命化のためにはTTAプロセスやTCPブレンドなどによる励起子マネジメントが重要である。

Table 3 Latest performance of PLED

Spin coated/Bottom emission device		End/2017	
ITO/HIL/IL/EML/NaF/Al		Achieved	
Xylene ink			
R	Efficiency (cd/A)	24	
	CIE- <i>x,y</i>	0.66, 0.34	
	T95 (hr) @1knt	5800	
G	Efficiency (cd/A)	85	76
	CIE- <i>x,y</i>	0.32, 0.63	0.32, 0.63
	T95 (hr) @1knt	15000	25000
B	Efficiency (cd/A)	8.0	9.2
	CIE- <i>x,y</i>	0.14, 0.11	0.14, 0.12
	T95 (hr) @1knt	400	750

当社で現在開発中の高分子有機EL発光材料の特性をTable 3に示す。ここ数年で効率、寿命、色度CIE (*x,y*)いずれも大きく改善し、赤・緑・青色材料いずれも高効率・長寿命な特性を有している。ここで、CIEはCommission Internationale de l'Éclairageの略であり、CIE-*x,y*は、色度座標を表す。塗布型有機EL材料の特性としては、我々の知る限り最高レベルの特性を有する材料系であると自負している。共役系高分子有機EL材料の最適化は勿論のこと、面配向性やTADF機構などの新しい設計指針も積極的に取り入れることで、更なる高特性を有し、かつ大型有機ELディスプレイの製造に適用可能な高いプロセスロバスト性を有する共役系高分子有機EL材料の開発を進めていきたい。

引用文献

- 1) C. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 2) J. H. Burroughes *et al.*, *Nature*, **345**, 539 (1990).
- 3) 住友化学(株), JP H3-244630 A (1991).
- 4) C. Sekine *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**, 034203 (2014).
- 5) N. C. Greenham *et al.*, *Nature*, **365**, 628 (1993).
- 6) M. Bernius *et al.*, *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000).
- 7) M. Bernius *et al.*, *J. Mater. Sci.: Mater. Elect.*, **11**, 111 (2000).
- 8) M. Bernius *et al.*, *Thin Solid Films*, **363**, 55 (2000).
- 9) M. Inbasekaran *et al.*, *Synth. Met.*, **111-112**, 397 (2000).
- 10) Arno Kraft *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 402 (1998).
- 11) C. Ego *et al.*, *Adv. Mater.*, **14**, 809 (2002).
- 12) T. Miteva *et al.*, *Adv. Mater.*, **13**, 565 (2001).
- 13) J. H. Lee and D. H. Hwang, *Chem. Comm.*, 2836 (2003).
- 14) D. Vak *et al.*, *Mater. Chem.*, **14**, 1342 (2004).

- 15) 大森 裕, 応用物理, **76**(5), 522 (2007).
- 16) W. Wu *et al.*, *Microelectronics Journal*, **35**, 343 (2004).
- 17) Q. Hou *et al.*, *Macromolecules*, **37**, 6299 (2004).
- 18) S. Tokito *et al.*, *Org. Electron.*, **4**, 105 (2003).
- 19) J. S. Kim *et al.*, *App. Phys. Lett.*, **87**, 023506 (2005).
- 20) N. Akino and Y. Zempo, *MRS Proceedings*, **846**, DD2.3 (2005).
- 21) Y. Zempo *et al.*, *J. Phys. Cond. Matt.*, **20**, 064231 (2008).
- 22) M. A. Baldo *et al.*, *Nature*, **395**, 151 (1998).
- 23) M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- 24) C. Adachi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **90**, 5048 (2001).
- 25) S. Watanabe *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 1186 (2007).
- 26) J. Liu and Q. Pei, *Curr. Org. Chem.*, **14**(18), 2133 (2010).
- 27) C. Lee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2280 (2000).
- 28) J. Liu and Q. Pei, *Macromolecules*, **43**, 9608 (2010).
- 29) M. J. Frampton *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2881 (2004).
- 30) S. C. Lo *et al.*, *Adv. Mater.*, **17**, 1945 (2005).
- 31) S. C. Lo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16681 (2009).
- 32) J. Pollow *et al.*, *SID'05 Digest*, 1071 (2005).
- 33) C. Rothe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 076602 (2006).
- 34) J. S. Wilson *et al.*, *Nature*, **413**, 828 (2001).
- 35) M. Wohlgenannt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 197401 (2002).
- 36) M. Segal *et al.*, *Phys. Rev. B*, **68**, 075211 (2003).
- 37) D. Y. Kondakov, *J. Appl. Phys.*, **102**, 114504 (2007).
- 38) D. Y. Kondakov *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **106**, 124510 (2009).
- 39) S. M. King *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **109**, 074502 (2011).
- 40) A. P. Monkman, *ISRN Mater. Sci.*, **19**, 670130 (2013).
- 41) M. Roberts *et al.*, *SID Sym. Digest Tech.*, **42**, 1820 (2011).
- 42) Y. Tamai *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 2733 (2014).
- 43) C. E. Swenberg and N. E. Geacintov, "Organic Molecular Photophysics", John Wiley and Sons, NY (1973).
- 44) D. Y. Kondakov, *J. Soc. Inf. Disp.*, **17**, 137 (2009).
- 45) 林 直樹・秋野 喜彦, 有機EL討論会 第18回例会予稿集, 39 (2014).
- 46) T. Yamada, *SID Sym. Digest*, **47**, 487 (2016).
- 47) 山本 恭子 ほか, 有機EL討論会 第15回例会予稿集, 61 (2012).
- 48) 山田 武 ほか, 有機EL討論会 第15回例会予稿集, 59 (2012).
- 49) D. Yokoyama *et al.*, *Org. Electron.*, **10**, 127 (2009).
- 50) J. Frischeisen *et al.*, *Org. Electron.*, **12**, 809 (2011).
- 51) M. Flämmich *et al.*, *Org. Electron.*, **12**, 1663 (2011).
- 52) A. Endo *et al.*, *Adv. Mater.*, **21**, 4802 (2009).
- 53) H. Uoyama *et al.*, *Nature*, **492**, 234 (2012).
- 54) A. Endo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 1 (2011).
- 55) K. Kawasumi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11908 (2015).
- 56) Q. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14706 (2012).
- 57) K. Sato *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 1 (2013).
- 58) H. Nakanotani *et al.*, *Nature Commun.*, **5**, 4016 (2014).
- 59) Y. Xie and Z. Li, *J. Poly. Sci.*, **A 55**, 575 (2017).

PROFILE



秋野 喜彦
Nobuhiko AKINO

住友化学株式会社
先端材料開発研究所
グループマネージャー
Ph.D.



山田 武
Takeshi YAMADA

住友化学株式会社
先端材料開発研究所
グループマネージャー
(現職：有機EL事業化室部長)



津幡 義昭
Yoshiaki TSUBATA

住友化学株式会社
先端材料開発研究所
主席研究員
理学博士