

# 塗布積層可能なデンドリマー型 TADF 材料の開発

○アルブレヒト 建<sup>1,2</sup> 松岡 健一<sup>1</sup> 藤田 克彦<sup>1</sup> 山元 公寿<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>九州大学 先導物質化学研究所, <sup>2</sup>JST-PRESTO, <sup>3</sup>東京工業大学 化学生命科学研究所, <sup>4</sup>JST-ERATO

E-mail: albrecht@cm.kyushu-u.ac.jp

**アブストラクト** 本研究では、凝集誘起発光増強(AIEE)と熱活性化遅延蛍光(TADF)を示すカルバゾール-ベンゾフェノンデンドリマーの末端構造を変化させることでニート膜で発光量子収率(PLQY)が 0.74 を示すデンドリマーを見出した(tBuG2B)。このデンドリマーを発光層として、その上の電子輸送層までを塗布成膜した有機層全塗布型有機 EL 素子を作製したところ緑色で最大外部量子効率(EQE<sub>max</sub>) 17.0%の発光を示した。

## <緒言>

熱活性化遅延蛍光(TADF)材料は室温の熱エネルギーを使って逆項間交差過程によって三重項励起子を一重項励起子へと変換する材料である。TADF 材料は有機 EL 素子の発光層として使用すると三重項励起子を発光に寄与させることが出来るため 100%の内部量子収率を達成可能である。高価なレアメタルを使用しない、多様な分子構造の TADF 材料がこれまでに開発されてきた。我々はカルバゾールデンドリマーの外層に HOMO、内層に LUMO が局在化したような電子構造が TADF 材料の設計指針と合致することに着目した[1]。カルバゾールデンドリマーに対してアクセプター骨格を結合することでニート状態で使用可能な塗布型 TADF 材料として展開できることを報告している[2]。TADF デンドリマーは分子量が大きくアルコール系溶媒への溶解性が低いいため電子輸送層まで塗布した有機層全塗布型素子へも適用可能である[3]。しかし、これまでの TADF デンドリマーのニート膜は発光量子収率(PLQY)が最大でも 0.5 程度に留まっており有機 EL 素子の発光層として用いた際の最大外部量子効率(EQE<sub>max</sub>)は 10%以下であった。より高い PLQY を達成するためにカルバゾールデンドリマーにアクセプターとしてベンゾフェノンを導入し、凝集誘起発光増強(AIEE)を示す TADF デンドリマーを開発したので報告する。

## <実験>

銅触媒を利用した N-arylation 反応と tert-butyl dimethylsilyl 基を保護基とした合成ルートによって5種類の末端構造を有するカルバゾールデンドロンを合成した。アクセプターであるベンゾフェノンとデンドロンを再び N-arylation 反応によって結合し、各種デンドリマーを合成した (Fig.1)。得られたデンドリマーのトルエン中、PMMA ドープ膜、neat 膜における UV-vis スペクトル、発光スペクトル、発光量子収率を測定した。また、neat 膜における 100 K から 300 K における蛍光寿命測定を行った。デンドリマーを塗布型発光層とする有機 EL 素子 ITO/PEDOT:PSS (50 nm)/PVK (20 nm)/subG2B(25 nm)/SPP013(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(80 nm)を作製し、封止後に特性評価を行った。SPP013 は真空蒸着(DeviceA)とエタノール溶液からのスピコート(DeviceB)の2種類の方法で成膜した。

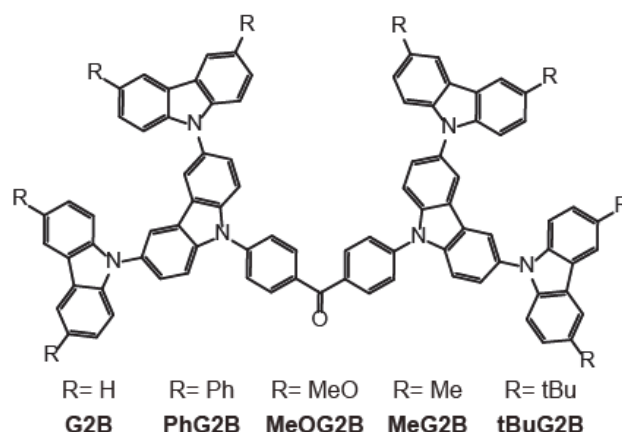


Fig. 1 Structure of carbazole-benzophenone dendrimers.

## <結果・考察>

各末端構造を有するデンドリマーはいずれの置換基を有する場合も良好な収率で単離された。同定は <sup>1</sup>H- 及び <sup>13</sup>C-NMR、MALDI-TOF-MS、元素分析によって行い tBuG2B については過去の報告と一致した[5]。

各デンドリマーの UV-vis スペクトルからはベンゾフェノン、カルバゾールデンドリマーいずれにも見られない新たな吸収帯が 390nm 付近に見られた。カルバゾールからベンゾフェノンへの電荷移動(CT)吸収帯だと考えられる。DFT 計算からも CT 遷移の存在が裏付けられた。

トルエン溶液の発光スペクトルは 461 (G2B), 473(tBuG2B), 473(MeG2B), 497(MeOG2B), 464(PhG2B) nm にピークを持つブロードな発光であった。G2B に関して発光スペクトルを各種溶媒中で測定した所 200 nm 以上のシフトが観測された。ねじれ型分子内電荷分離(TICT)準位からの発光だと考えられる。また、neat 薄膜においては発光ピークが 493 (G2B), 501(tBuG2B), 501(MeG2B), 539(MeOG2B), 507(PhG2B) nm へと長波長シフトした。MeOG2B の発光色は黄色、それ以外のデンドリマーは緑色であった。発光量子収率(PLQY)についても測定を行った。G2B, tBuG2B, PhG2B についてはトルエン溶液中よりもニート膜のほうが PLQY が高い凝集誘起発光増強(AIEE)挙動を示した。一方で MeG2B と MeOG2B はニート膜のほうが PLQY が低かった。PMMA 中にドープして PLQY を測定した

所同様の傾向を示した。ニート膜での PLQY は 0.33 (G2B), 0.74(tBuG2B), 0.34(MeG2B), 0.17(MeOG2B), 0.41(PhG2B)であった。

ニート膜の発光寿命測定を行った。n 秒オーダーと  $\mu$ 秒オーダーの寿命を持つ 2 つの成分が観測された。100, 200, 300 K において測定した所、温度上昇に伴って長寿命成分の割合が増加する TADF 材料に典型的な挙動が観測された (Fig.2)。カルバゾール-ベンゾフェノン dendroリマーがニート膜状態で TADF を示すことが明らかとなった。

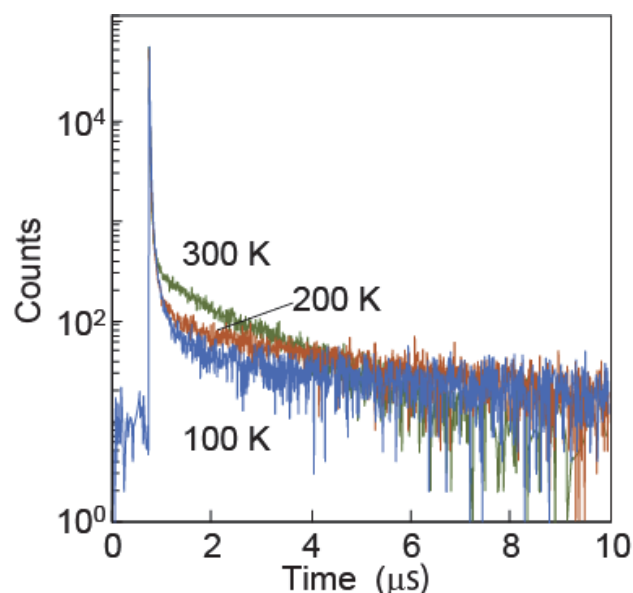


Fig.2 Transient PL decay curves of tBuG2B (neat film).

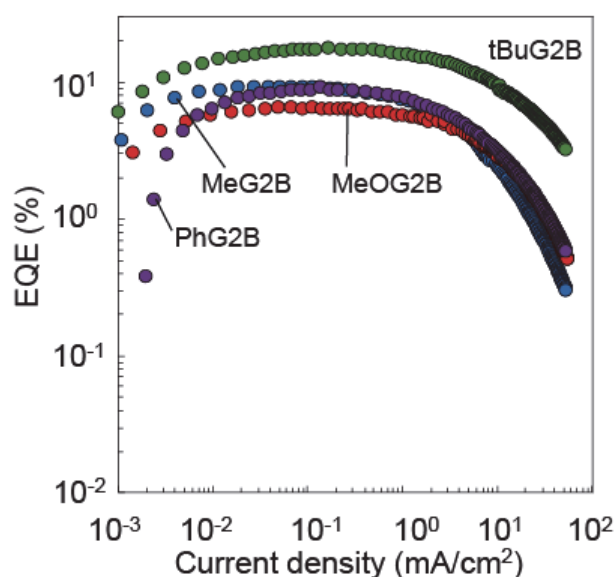


Fig.3 External quantum efficiency-current density characteristics for OLEDs containing carbazole-benzophenone dendrimers as an emitter.

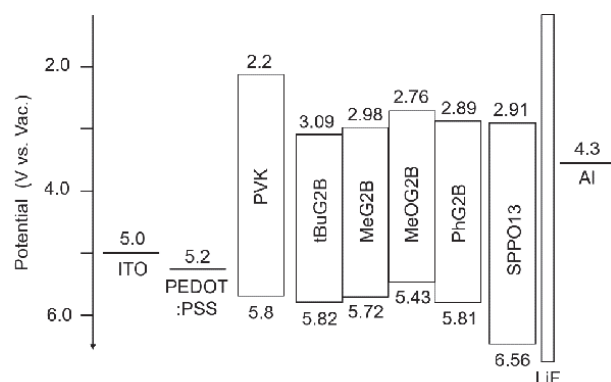


Fig.4 Energy diagram of fabricated OLED-devices.

tBuG2B, MeG2B, PhG2B, MeOG2B の 4 種の dendroリマーに関して ITO 上に PEDOT/PSS、PVK、dendroリマーを塗布製膜し、SPPO13、LiF、Al を真空蒸着した有機 EL 素子の特性を評価した (Device A)。また、SPPO13 をエタノール溶液からスピコートし LiF、Al を真空蒸着した素子も作製した (Device B, Figs.3,4)。いずれの素子においても dendroリマー薄膜の発光のみを含む EL スペクトルが観測された。全ての dendroリマーにおいて Device B の方が A よりも EQE や開始電圧が優れていた。SPPO13 のエタノール溶液を dendroリマー膜上にスピコートすることで界面での僅かな混合が起こり、発光層への電子注入性が向上し結果だと考えられる。tBuG2B を用いた Device B においては EQEmax=17.0% が観測され 100 cd/m<sup>2</sup> の輝度でも同じ効率を維持していた (Fig.3)。三重項励起子を使用した TADF が発光に寄与していることが示された。有機層全塗布型 TADF 有機 EL 素子としては現時点で最高の効率を示す材料の開発に成功した [6]。

## 文 献

- [1] K. Albrecht, and K. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. **131**, 2244 (2009).
- [2] K. Albrecht, K. Matsuoka, K. Fujita, and K. Yamamoto, Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 5677 (2015).
- [3] K. Albrecht, K. Matsuoka, D. Yokoyama, Y. Sakai, A. Nakayama, K. Fujita, and K. Yamamoto, Chem. Commun. **53**, 2439 (2017).
- [4] K. Matsuoka, K. Albrecht, K. Yamamoto, and K. Fujita, Sci. Rep. **7**, 41780 (2017).
- [5] B. Huang, X. Ban, K. Sun, Z. Ma, Y. Mei, W. Jiang, B. Lin, and Y. Sun, Dyes Pigm., **133**, 380 (2016).
- [6] K. Matsuoka, K. Albrecht, A. Nakayama, K. Yamamoto, and K. Fujita ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 33343 (2018).

## 謝 辞

本研究の一部は「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス」特別経費（文部科学省）の助成を受けて行われた。