

# ピリミジンの非対称な電子分布に基づく TADF 材料群

○中尾晃平<sup>1</sup> 笹部久宏<sup>1,2</sup> 小松龍太郎<sup>1</sup> 早坂裕哉<sup>1</sup> 大澤達矢<sup>1</sup> 城戸淳二<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>山形大学大学院 有機材料システム研究科 有機材料システム専攻,

<sup>2</sup>有機エレクトロニクス研究センター (ROEL), 有機材料システムフロンティアセンター (FROM),  
山形県米沢市城南 4 丁目 3-16

E-mail: [h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp](mailto:h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp), [kid@yz.yamagata-u.ac.jp](mailto:kid@yz.yamagata-u.ac.jp)

**アブストラクト** 有機 EL の飛躍的な高効率化の方法として、光-電気変換効率を 100% とする熱活性化遅延蛍光 (TADF) 発光材料が注目されているが、青色発光材料の高性能化がボトルネックとなっている。本研究では、アクセプター部位として非対称な電子分布を有するトリフェニルピリミジンに着目した。弱いアクセプター性による青色発光を実現すると共に、非対称な電子分布が光学物性、デバイス性能へ与える影響を検証した。

## < 緒言 >

近年、光-電気変換効率 100% を実現できる熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料が注目されている [1]。しかしながら、高性能な青色 TADF 材料の報告例は少なく、開発が求められている。本研究では、青色発光材料の開発のために、一般的なトリフェニルトリアジンではなく、弱いアクセプター性を示すトリフェニルピリミジンに着目し青色化を目指した。加えて、ピリミジンの非対称な電子分布により特異な光物性が期待される (Fig.1)。

## < 実験 >

設計した新規 TADF 材料の化学構造を Fig.2 に示す。ドナー部位として被置換ジメチルアクリジンを選択し、アクセプター部位であるジフェニルピリミジンへの導入位置を変えた。量子化学計算にて設計した材料の電子物性を見積もり、材料は対応するドナーとジフェニルピリミジンのクロロ体との Buchwald-Hartwig アミノ化反応により合成し、各種スペクトルおよび元素分析により同定した。希薄溶液および固体薄膜を作製し、各種光学物性評価を行った。最後に異なるホスト材料を用いた蒸着型有機 EL 素子 [ITO/HIL(20 nm)/TAPC(20 nm)/10wt% pyrimidine emitter-doped mCP(10nm)/10wt% pyrimidine emitter-doped DPEPO(10 nm)/B3PyPB (50 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)] へ応用した。

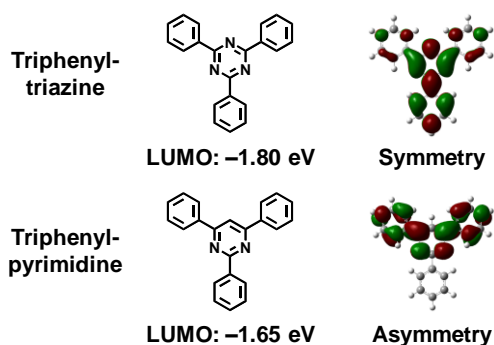


Fig.1 LUMO level and distribution

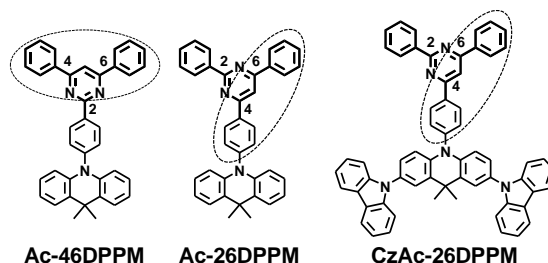


Fig.2 Chemical structures of pyrimidine emitter

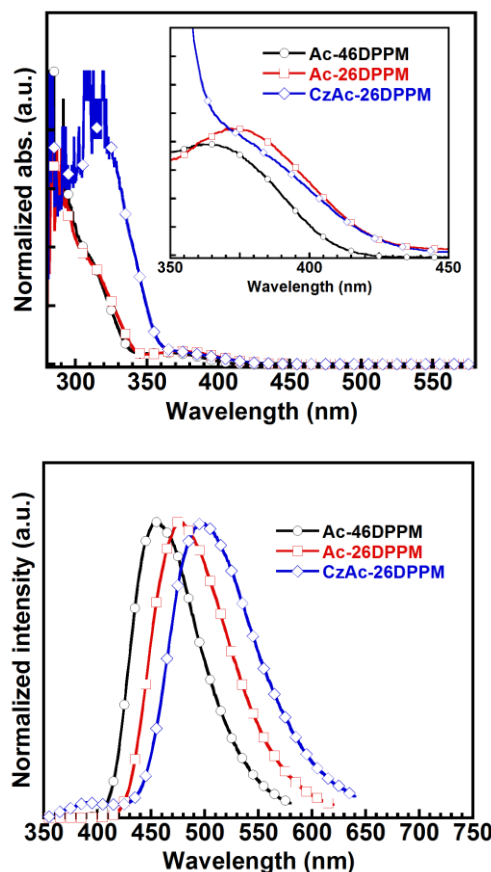


Fig.3 UV-vis abs. and PL spectra in dilute toluene

## <結果・考察>

量子化学計算より、光学バンドギャップ  $> 3.0$  eV, 励起一重項と三重項準位のエネルギー差  $\Delta E_{ST} < 0.1$  eV を示したので、設計した材料は青色発光、かつ、TADF 特性を示唆した。また、46DPPM と 26DPPM 誘導体間でトリフェニルピリミジンの電子分布が大きく異なった。すなわち、26DPPM 誘導体ではトリフェニルピリミジンの 4 位のベンゼン環に LUMO が分布し、ドナー部位との重なりが増加した。以上から、26DPPM 誘導体において、分子内電荷移動(ICT) 特性の向上を示唆している。

熱物性評価から、5% 熱分解温度 ( $T_{d5}$ )  $> 380$  °C の高い熱安定性を示した。希薄溶液の光学物性評価から、吸収および発光波長の長波長シフトを示した。これは量子化学計算で予測されたように、電子分布の変化によって ICT 特性の向上が起因したと考えられる。すなわち、励起一重項準位の低下を示唆している (Fig.3)。

続いて、ホスト材料 DPEPO に添加した共蒸着膜の光学特性評価の結果、61–81% の発光量子収率 (PLQY) を示した。過渡減衰 PL スペクトルから 300K において遅延成分を確認でき、室温での TADF 挙動の発現を示唆した (Fig.4)。また、室温 PL および低温リン光スペクトルの立ち上がりの差から  $\Delta E_{ST} = 0.10$ – $0.30$  eV, 過渡減衰 PL スペクトルから遅延蛍光寿命 55–178  $\mu$ sec と見積もられた。ピリミジンの窒素原子

を対称な位置から非対称な位置へ変化させたことによって  $\Delta E_{ST}$  および遅延蛍光寿命ともに約 1/3 となり、非対称な電子分布は光学特性に影響を与えることを確認した。素子評価したところ、26DPPM 誘導体は輝度  $100$   $\text{cd}/\text{m}^2$  時の外部量子効率が約 3 倍向上した (Fig.5)。これは 26DPPM 誘導体の強い ICT 特性によって  $\Delta E_{ST}$  が小さくなり、三重項準位から一重項準位への逆項間交差が促進されたことが考えられる。Table 1 に光物性と素子性能をまとめた。

本研究では、トリフェニルピリミジンの非対称な電子分布が光・電子物性に与える影響を検証するために一連の TADF 材料の設計・開発を行った。量子化学計算より、電子分布に大きな変化が見られ、26DPPM 誘導体では溶液中において吸収波長、発光波長の長波長シフトを示した。また素子評価の結果、高輝度側の素子効率が最大で 3 倍も向上した。これは電子分布の変化に伴う ICT 特性の変化が要因であり、ピリミジン誘導体を用いた高効率 TADF 材料の重要な設計指針を与えるものである [2]。

## 文 献

- [1] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature*, **492**, 234 (2012).
- [2] K. Nakao, H. Sasabe, R. Komatsu, Y. Hayasaka, T. Ohsawa, J. Kido, *Adv. Opt. Mater.*, **5**, 1600843 (2017).

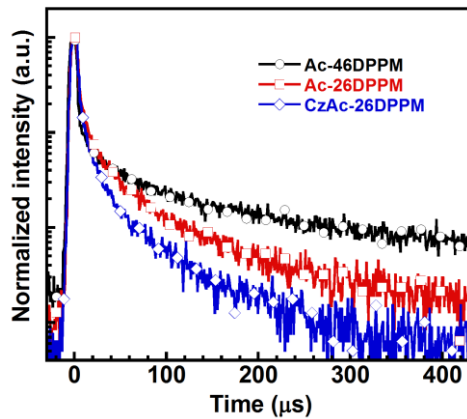


Fig.4 Transient PL decay curve at 300K

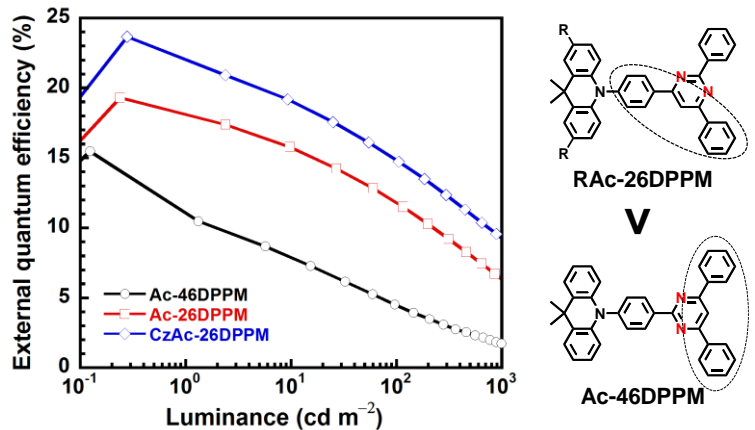


Fig.5 EQE-luminance characteristics

Table 1 The summary of photophysical properties and device performances

Compound	$\lambda_{em}/FWHM$ <sup>a</sup> (nm)	$E_S/E_T/\Delta E_{ST}$ <sup>b</sup> (eV)	$\tau_d$ <sup>c</sup> ( $\mu$ sec)	PLQY <sup>d</sup> (%)	V/CE/PE/EQE <sup>e</sup> (V/cd A <sup>-1</sup> /lm W <sup>-1</sup> /%)	
					1 cd/m <sup>2</sup>	100 cd/m <sup>2</sup>
Ac-46DPPM	468/85	3.1/2.8/0.30	178	61	3.0/20/18/12	4/5.5/7.0/4.5
Ac-26DPPM	484/85	3.0/2.8/0.20	87	81	2.9/44/40/19	3.7/21/25/12
CzAc-26DPPM	494/96	2.9/2.8/0.10	55	81	2.9/59/54/23	3.5/29/35/15

<sup>a</sup> 10wt%-doped in DPEPO host film <sup>b</sup> The onset of fluorescence and phosphorescence spectra of 10wt%-doped in DPEPO host film was measured using a streak camera. <sup>c</sup> Delayed fluorescence lifetime and <sup>d</sup> Photoluminescence quantum efficiency of 10wt%-doped in DPEPO host film. <sup>e</sup> Voltage, power efficiency (PE), current efficiency (CE) and external quantum efficiency (EQE).