



2021年6月24日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構  
国立研究開発法人産業技術総合研究所  
国立大学法人九州大学

## 次世代有機 LED 材料の電子の動きを直接観察することに成功 ～発光効率低下の原因を説明～

有機 LED (OLED) は、次世代のディスプレイ材料として期待されています。中でも、熱活性型遅延蛍光 (TADF) と呼ばれる特異な発光を示す分子材料は、軽元素のみからなり、発光量子効率 100% の実現が可能であることから、次世代の OLED の中心を担う材料として大きく注目され、盛んに研究が進められています。

TADF 材料の発光を支配するのは、励起状態の電子の動き (ダイナミクス) です。従来、電子のダイナミクスは、発光から間接的に推測されてきましたが、直接的な計測は困難でした。今回、改良した時間分解光電子顕微鏡 (TR-PEEM) を用いることで、構造がよく制御された TADF 材料の薄膜に対して、TADF 発光過程の電子のダイナミクスを直接観察することが初めて可能になりました。これにより、励起電子の生成から、発光による失活、また、濃度消光と呼ばれる特異な無輻射失活過程までの電子の動きを捉えることに成功しました。また、観察の結果、励起電子により生成された励起子が自発的に解離することで長寿命の電子が生成され、この電子が TADF の発光効率を低下させていることを突き止めました。

本研究成果は、TADF 発光過程の本質を理解するための基礎的な知見となります。よく制御された薄膜中での励起電子のダイナミクスを系統的に研究することで、高性能の TADF デバイスの開発が加速されると期待されます。

### 研究代表者

筑波大学数理物質系

山田 洋一 准教授

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

福本 恵紀 特任准教授

産業技術総合研究所物質計測標準研究部門

細貝 拓也 主任研究員

九州大学大学院工学研究院応用化学部門

中野谷 一 准教授



## 研究の背景

有機 LED (OLED) は、外部からの電気刺激によって励起状態となった分子の中の電子が、元の状態（基底状態）に戻ろうとする際に発する光を利用したデバイスです。しかし、励起状態にはいくつかの種類があり、必ずしも全ての励起状態から光を取り出せるわけではありません。励起状態のうち励起三重項状態は、最も多く生成するにもかかわらず光を発しにくい性質があり、この状態をどのように発光させるかが大きな課題となっています。OLED 用の発光材料の一つとして、2008 年に開発された熱活性型遅延蛍光 (TADF) 材料は、巧みな分子設計により、レアメタルを利用することなく、光りにくい励起三重項状態を、熱のエネルギーによって光りやすい励起一重項状態に遷移させることを可能とします。これにより、励起された電子数に対する生成した光子数で定義される内部量子効率、理論限界である 100% に達します。

TADF 材料については、薄膜構造の制御により、外部量子効率（材料内で生成した光子のうち外部に取り出される光子の割合）の向上が見込まれることから、単一膜からなるシンプルなデバイスが注目されています。しかし、分子レベルでの光物性は解明されつつある一方で、薄膜としての理解は十分に進んでいないのが現状です。特に、単一膜の励起三重項状態が発光しにくい理由の解明が、課題となっていました。

## 研究内容と成果

分子膜の光物性を理解する手法としては、励起電子を直接観察する方法（二光子光電子分光）が最も有効です。しかし、二光子光電子分光は、無機材料の励起電子の観察には適しているものの、有機材料に対しては、さまざまな問題（電気伝導度の低さや試料損傷など）が起こりやすいために、適用が困難でした。

本研究では、光電子顕微鏡を検出器とする二光子光電子分光を用いた時間分解光電子顕微鏡（TR-PEEM、図 1）を改良し、TADF 分子膜の励起電子ダイナミクスを直接観察を試みました。TR-PEEM は、微量の光電子でも、高感度に検出することができ、従来困難であった有機薄膜の二光子光電子分光が可能となることを示してきました。今回、TADF 材料の一つである 4CzIPN（図 2）を用い、精密に構造を制御した薄膜を作製し、観察の対象としました。

その結果、励起電子の生成から、発光による失活、また、濃度消光と呼ばれる特異な現象（無輻射失活過程）でのダイナミクスを観察することに成功し、励起電子により生成された励起子が自発的に解離することで長寿命の電子が生成され、この電子が TADF の発光効率を低下させていることを突き止めました。特に、TADF 材料の発光効率を低下させる要因である無輻射失活過程について、TR-PEEM により詳細な知見を得ることができました。TR-PEEM による励起電子のダイナミクスの観察では、時間分解発光計測（TR-PL）で得られた発光ダイナミクスの結果と矛盾しないだけでなく、発光計測では捉えることができない「光らない」電子の存在も発見することができました（図 3）。このような電子は、励起電子が形成する励起子という状態から、電子のみが分離して生成するもので、励起子解離と呼ばれます。励起子解離の過程とその量が捉えられたことは、今後の TADF 膜を用いたデバイス開発に非常に有益な知見となります。

## 今後の展開

本研究チームが開発した観察手法は、TADF 薄膜の光物性の系統的な解明に資するものです。これによって、未だ十分な理解が得られていない TADF 発光過程の詳細が明らかになり、TADF 薄膜材料を利用した超高効率 OLED の開発の推進が期待されます。

参考図

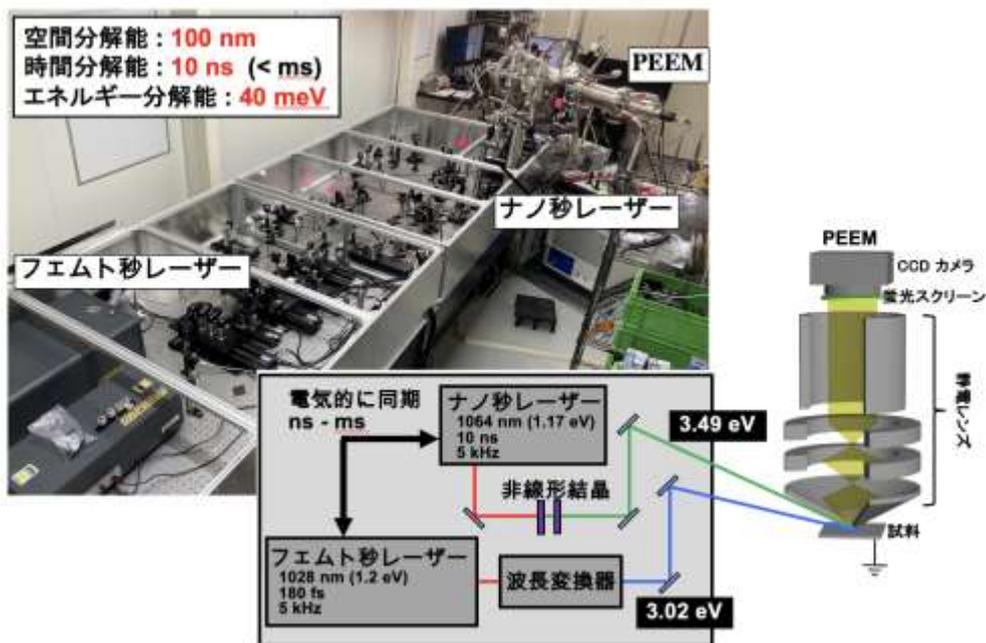


図1 時間分解光電子顕微鏡 (TR-PEEM) の概略図

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所にて開発・改良された、TR-PEEM 装置の外観写真と概略図。光電子顕微鏡の励起光源に波長可変フェムト秒パルス光源を利用することで、高効率で電子ダイナミクス観測が可能となった (国際特許出願済: PCT/JP2018/004734)。

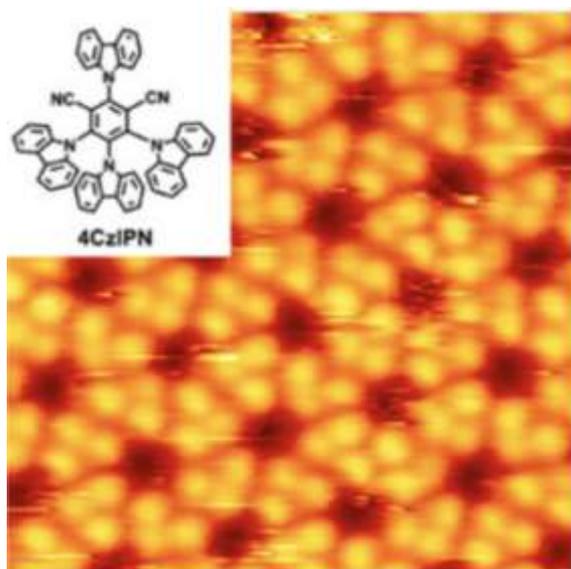


図2 4CzIPN の分子構造とその顕微鏡像

九州大学にて開発された 4CzIPN 分子と、筑波大学により作製されたその秩序膜の顕微鏡像 (参考文献: Y. Hasegawa, et al., J. Phys. Chem. Lett, (2018), 9, pp853-867)。

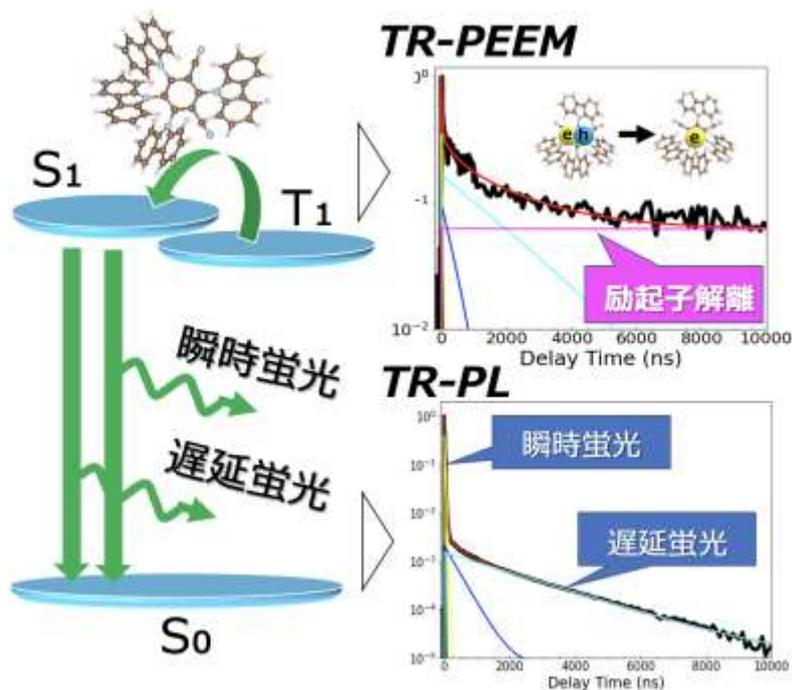


図3 時間分解光電子顕微鏡（TR-PEEM、右上、KEKで測定）と時間分解発光計測（TR-PL、右下、産総研で測定）の比較。TR-PLではTADF材料に特徴的な瞬時蛍光（黄色線）と遅延蛍光（青色線と水色線）が観測されているが、TR-PEEMではそれらに加えて励起子分離に対応する非常に長い寿命成分（ピンク色線）が観測されている。

#### 研究資金

本研究は、科研費：15K17677, 17H06141, 17H06372, 18H03902, 19K05182, 20H02808, 21H02015及び、文部科学省 光・量子飛躍フラッグシッププログラム（Q-LEAP）「次世代アト秒レーザー光源と先端計測技術の開発」（課題番号 JPMXS0118068681）の助成を受けて実施されました。

本研究の一部は、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として産業技術総合研究所微細構造解析プラットフォーム 先端ナノ計測施設（ANCF）の支援（課題番号 JPMXP09A20AT0015）を受けて実施されました。

#### 掲載論文

【題名】 Direct Observation of Photoexcited Electron Dynamics in Organic Solids Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence via Time-resolved Photoelectron Emission Microscopy

（時間分解光電子顕微鏡による、TADF分子固体の光励起された電子ダイナミクス of 直接計測）

【著者名】 Yusuke Fukami, Masato Iwasawa, Masahiro Sasaki, Takuya Hosokai, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, Keiki Fukumoto and Yoichi Yamada

【掲載誌】 Advanced Optical Materials

【掲載日】 2021年6月25日

【DOI】 10.1002/adom.202100619