

PRESS RELEASE (2023/05/26)

1000 時間以上の寿命を示す電気化学発光セルを開発

バイオマス由来電解質とデンドリマーを使用することで長寿命な電気化学発光セルを実現

ポイント

- ① 自発光デバイスはディスプレイを中心とした幅広い用途に使用される
- ② 有機 EL よりも単純な素子構造で製造プロセスがシンプルな電気化学発光セルの発光層としてデンドリマーとセルロース由来電解質を使うことで長寿命化出来ることを発見
- ③ 3 原色発光の実現とさらなる長寿命化によって環境にやさしい発光デバイスとなることが期待

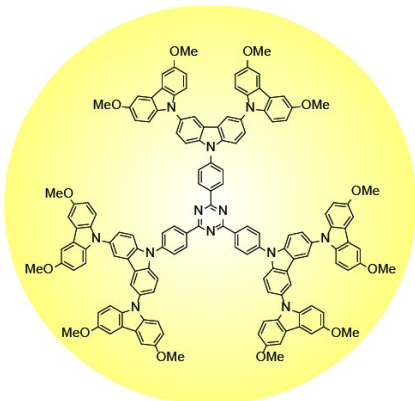
概要

電気化学発光セル(LEC)*は構造と作製プロセスのシンプルさから有機 EL 素子に変わる安価な次世代の照明や表示デバイスへの応用が期待されています。しかし、発光材料と電解質の混合がうまく行かないことなどが原因で素子寿命が短いことなどが課題として挙げられています。

九州大学 先導物質化学研究所のアルブレヒト建准教授、山岡敬子テクニカルスタッフ、ミュンヘン工科大学シュトラウビングキャンパスの Ruben Costa 教授、Luca M. Cavinato 博士課程学生らの研究グループは、電解質との混合が良好な新規なデンドリマー型*熱活性化遅延蛍光(TADF)材料*を開発しました。TADF 材料は有機 EL デバイスにおける第 3 の発光材料として注目されていますが、親水性の電解質と混ざりにくい疎水性材料が多く、LEC への適用例は多くありませんでした。開発したデンドリマーをセルロース(バイオマス)由来の電解質と組み合わせることで黄色発光を示す活性層を LEC へと展開し輝度半減寿命 1300 時間を達成しました。デンドリマーはこれまでに使用されてきた材料である低分子・錯体・高分子とは異なる新たなカテゴリーの発光材料として期待できます。

今後はデンドリマーの構造を変えることで更なる長寿命化や黄色以外の発光色の実現を通じて環境にやさしい照明や表示デバイスとして展開することが期待されます。

本研究成果は国際学会誌 [Advanced Functional Materials] (WILEY-VCH) に 2023 年 5 月 16 日 (現地時間) にオンライン掲載されました。



黄色発光を示すデンドリマーと発光中の LEC デバイス

新規な熱活性化遅延蛍光デンドリマーとバイオマス由来電解質を組み合わせることで輝度半減寿命 1300 時間を達成

【研究の背景と経緯】

電気化学発光セル(LEC)は電界発光デバイス的一种であり、最新のディスプレイデバイスとして普及が進んでいる有機ELに対してコスト面で優位性があることから注目されています。有機EL素子は一般的に多層の有機膜を積層する必要がありますが、電気化学発光セルは発光材料と電解質を混合した単層の有機膜に電極を付けただけの単純な構造です(図1)。このため

1. 製造プロセスが簡便（印刷などの塗布プロセスが適用可能）
2. 電極素材を選ばない（安価な金属等が使用可能）
3. 駆動電圧が低い

などの特徴を有している一方で素子の寿命に課題があります。LECデバイスの発光材料は有機ELと共通のものが広く使われてきました。しかし、一般的に有機EL用の発光材料は疎水的であるのに対してイオン性の電解質は親水的で混ざりにくく、駆動後に分離するなどして劣化の原因になると言われています。

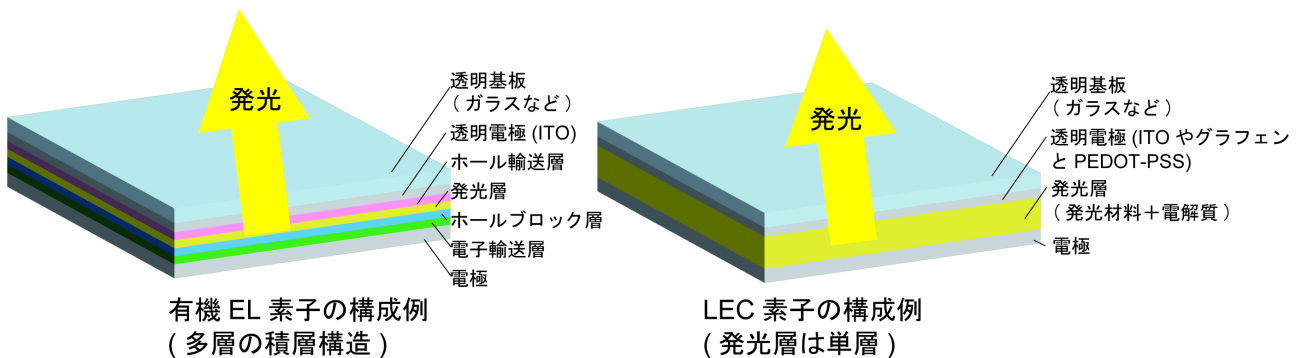


図1 多層の積層構造が必要な有機EL素子と発光層単層のLEC素子の構成例

LECデバイスや有機ELデバイスではホールと電子の注入によって生じる励起状態はスピン統計則に従って25%が一重項*、75%が三重項*となります。そのため一重項励起状態のみが発光する蛍光材料は効率が低くなります。三重項励起状態が発光するリン光材料は効率が高くなりますがIrやPtなどのレアメタルが必要です。近年、第3世代の発光材料として三重項励起状態を一重項励起状態へと変換して発光を取り出す熱活性化遅延蛍光(TADF)材料が注目されています。TADF材料はレアメタルを使用せずに発光デバイスの効率を高めることができるのが大きな特徴です(図2)。

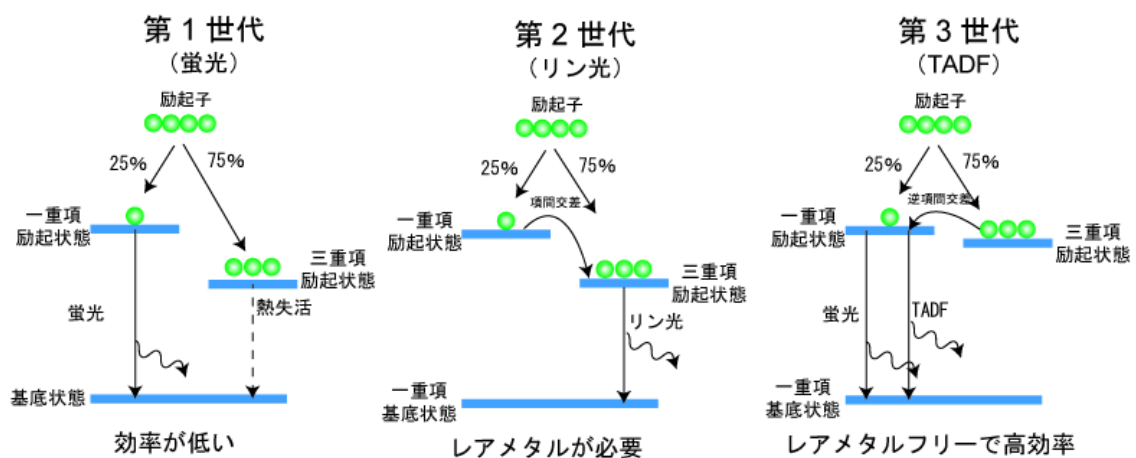


図2 蛍光、リン光、TADF材料の発光原理

【研究の内容と成果】

我々の研究グループでは新規な dendritic 型 TADF 材料を LEC デバイス向けに開発し、黄色発光で輝度半減寿命が 1000 時間以上の長いデバイス寿命を達成しました。これまでに独自に開発した高効率な有機 EL 向けの TADF 材料は末端に疎水的な *tert*-ブチル基を有していましたが、これを親水的なメトキシ基と置き換えることで LEC デバイスの寿命が 10 倍以上伸びることが分かりました(図 3)。

dendritic 材料は一般的な高分子と比べて分子量分布がなく、純度や耐熱性が高いなどの優位性があります。これまでに LEC に使われてきた低分子材料、Ir 錯体、Cu 錯体、高分子材料に対して新たなカテゴリーと位置付けられます。様々な材料を使った素子について輝度や素子寿命に注目して特に高性能な材料をプロットした場合の位置付けは図 4 のようになっており dendritic も世界最高水準です。 dendritic 材料の開発は始まったばかりであり、今後より高性能な材料の開発が期待できます。

今回開発した dendritic 型発光材料は電解質としてバイオマス由来の酢酸セルロースを用いた場合にも同様の長寿命を示すことを確認しました。また、電極として ITO* に変わってグラフェン*を使用することが可能であることも示しました。重金属を使用せず環境にやさしい材料でフレキシブルな発光デバイスを作製することに向けた重要な一歩と位置付けられます。

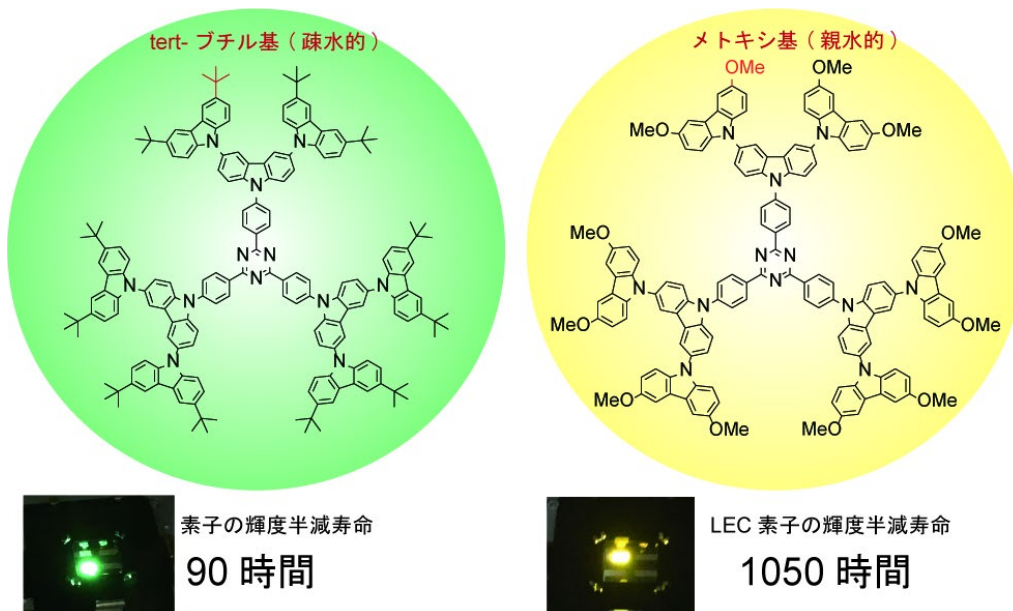


図 3 LEC に適用した *tert*-ブチル基とメトキシ基を末端に持つ第 2 世代 dendritic 親水的なメトキシ基を持つ dendritic を使用した LEC 素子の寿命は疎水的な dendritic と比べて 10 倍以上である。

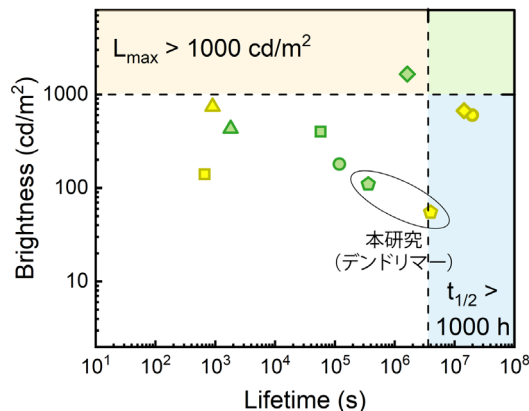


図 4 既存報告で最も性能の高い緑色及び黄色の LEC 用発光材料の輝度と寿命プロットの色が発光色、◇開発した dendritic、○共役ポリマー、◇Ir 錯体、□Cu 錯体、△低分子

【今後の展開】

本研究では LEC 用の親水的な dendrimer 型発光材料という新しいカテゴリーの材料を提案しました。材料の発光効率*は 20%程度に留まっており、上限の 100%までは大きな伸び代があります。今後は分子構造を見直すことでより高効率で寿命の長い LEC デバイスにつながる材料の創製を行います。この過程で黄や緑だけでなく青や赤といった発光色を示す材料も開発することで、環境にやさしい電解質と合わせて 3 原色が揃ったフレキシブルなフルカラー表示素子や照明の開発につながるものと期待できます。

【用語解説】

(※1) 電気化学発光セル

有機 EL が一般的に多層の積層構造が必要であるのに対して、電解質を発光層に混合することで単層での電荷注入を容易にした発光デバイス。発光層内には p-ドープ層と n-ドープ層が形成され、出会う界面で励起状態が形成されて発光する。

英語では Light-Emitting Electrochemical Cell (LEC) と呼ばれる。

(※2) dendrimer (樹状高分子)

一般的な高分子が繰り返し単位を線状に結合した 1 次元状の分子構造を取るのに対して、各繰り返し単位が分岐した高分子を dendrimer と呼ぶ。分子が樹木状に規則正しく広がった構造を取る。dendrimer のサイズは分岐の回数(n)によって表現され第 n 世代と呼ばれる。世代が大きい程、分子サイズも大きくなる。

(※3) 熱活性化遅延蛍光(TADF)材料

一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギー差が極めて小さく、三重項励起状態が一重項励起状態へと室温の熱エネルギーで変換可能な材料。電気発光デバイスに用いるとレアメタルフリーで高効率を実現できることから第 3 世代の発光材料として注目されている(図 2)。

熱活性化遅延蛍光は英語では Thermally Activated Delayed Fluorescence と呼ばれる。

(※4) 一重項

偶数個の電子がある時にアップとダウンのスピンを持つ電子の数がちょうど一致している状態

(※5) 三重項

偶数個の電子がある時にアップもしくはダウンのスピンを持つ電子の数が 2 つ多くある状態

(※6) ITO

酸化インジウムに酸化スズを混合した化合物。可視光領域で透明で、導電性を持つことからディスプレイデバイスの透明電極として使用される。

英語では Indium Tin Oxide

(※6) グラフェン

炭素のみからなるシート状物質で、極めて薄くても導電性を示すため透明電極として使用可能

(※8) 発光効率

発光材料の発光効率は通常、発光量子収率として定義される。発光量子収率は吸収された光子数に対して放出された光子数の割合で表され、0 から 100%までの値をとる。発光量子収率は英語では Photoluminescence Quantum Yield 呼ばれ PLQY と略される。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 (JP21H05399, JP20KK0316, and JP20H02801)、九州大学(SENTAN-Q, Q-PIT モジュールプログラム)、EU(MSCA-ITN STiBNite No. 956923, SPRING No. 881273)などの支援を受けて行われました。

【論文情報】

掲載誌：Advanced Functional Materials

タイトル：Dendri-LEC family: Establishing the bright future for dendrimer emitters in traditional and graphene-based light-emitting electrochemical cells

著者名：Luca M. Cavinato, Keiko Yamaoka, Sophia Lipinski, Vladimir Calvi, Dominique Wehenkel, Richard van Rijn, Ken Albrecht, Rubén D. Costa

D O I : 10.1002/adfm.202302483

<研究に関すること>

九州大学 先導物質化学研究所 准教授 アルブレヒト 建 (アルブレヒト ケン)

TEL : 092-583-7815 FAX : 092-583-7816

Mail : albrecht@cm.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報課

TEL : 092-802-2130 FAX : 092-802-2139

Mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp