

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05607

研究課題名(和文) 熱活性型遅延蛍光現象の解明と次世代有機ELへの応用を目指した分子設計

研究課題名(英文) Theoretical studies on thermally-activated delayed fluorescence and molecular design for next generation organic light-emitting diodes

研究代表者

佐藤 徹 (Sato, Tohru)

京都大学・福井謙一記念研究センター・教授

研究者番号：70303865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：最近、有機EL素子(OLED)の発光機構として熱活性型遅延蛍光(TADF)が注目されている。しかし、TADF機構では深青色発光に実現が困難である。本研究では、研究代表者が提案している振電相互作用密度を用いて、高次三重項状態 T_n からの逆系間交差を経由する高次三重項経由蛍光FvHT機構を提案し、その分子の設計指針を提案した。この設計指針に基づき非蛍光性であるトリフェニルアミンを出発骨格として非蛍光性の置換基を導入した新規発光分子を理論設計し、蛍光OLEDの限界を超えた励起子利用効率65%の発光を観測した。

研究成果の概要(英文)：Recently, thermally-activated delayed fluorescence (TADF) has attracted much attention as an emitting mechanism of organic light-emitting diodes (OLED). However, it is difficult for the TADF to realize the deep blue emission. In this study, we proposed a novel emitting mechanism, fluorescence via higher triplets (FvHT) mechanism, and its design principles. Based on the design principles, we designed a novel molecule which consists of the non-fluorescent triphenylamine moiety and non-fluorescent substituents. We have succeeded in observing 65% of the exciton utilization ratio which exceeds the limit of fluorescent OLED, 25%.

研究分野：理論化学

キーワード：有機EL部転換 発光分子 振電相互作用 振電相互作用密度 輻射遷移 無輻射遷移 熱活性型遅延蛍光 内

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子は、大面積、フレキシブルなディスプレイや照明装置として期待されている。有機 EL 素子の動作原理は、電極から注入された電子と正孔が、キャリア輸送層を移動して、発光層において励起子を形成し発光するというものである。このとき生成される励起子は 25%が一重項で 75%が三重項であると考えられる。初期(第一世代)の研究においては、Alq3 等の蛍光分子を発光層として一重項励起子からの蛍光が利用された。現在(第二世代)では、

tris(2-phenylpyridinato)iridium(III) [Ir(ppy)₃]等を発光層とする三重項励起子からのリン光発光を利用する素子の研究開発が行われている。有機 EL 素子のさらなる高効率化を目指し、熱活性化遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) を発光機構として含む次世代有機 EL 素子が、最近、安達らによって提案されている。TADF 機構は熱活性化過程により、三重項励起子が逆系間交差 (reverse intersystem crossing, RISC) を経て、一重項励起子へと転換され、そこから生じる遅延蛍光を利用するものである。このようにして一重項ならびに三重項励起子の両方を利用することができ、高効率化が期待できる。TADF が発現する必要条件は、 ΔE_{ST} が十分に小さいことである。S1 と T1 のエネルギー差は、交換積分を J として $\Delta E_{ST} = 2J$ と書く事ができる。いまの場合、電子と正孔の占有する分子軌道を ψ_1 と ψ_2 とすると交換積分 J は ψ_1 と ψ_2 の軌道の重なり依存するので、 ψ_1 と ψ_2 の軌道の重なりを小さくすることで ΔE_{ST} を小さくすることができる。これは HOMO と LUMO が分離したドナー-アクセプター連結系で実現できる。この設計指針に基づいた TADF 分子が安達らにより多数報告されている[総説として C. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 060101 (2014)]。この設計指針は成功を収めたが HOMO と LUMO の重なりを小さくするは、遷移双極子モーメントの減少を引き起こし、トレードオフの関係にあるという問題がある。TADF を発現する系としては、ドナー-アクセプター系ではない C60, ポルフィリン錯体などでも以前より知られていたが、その機構は不明であった。申請者は、これら非ド

ナー-アクセプター系 TADF 分子における TADF の発現が対称性による電気双極子遷移とスピン軌道相互作用の選択則によるものであることを理論計算により明らかにし、この機構に基づく TADF を対称規制 (SC-TADF) と名付け、その分子設計指針を提案した。T₂-T₁ 間の電気双極子遷移が対称禁制で、T₂-S₁ 間のスピン-軌道相互作用が対称許容であるような電子構造を有する場合、T₂ 励起子の蛍光輻射失活は抑制されており、しかも T₂-S₁ 間の ΔE_{ST} も小さけれ

ば、T₂-S₁ の RISC を介した TADF が発現すると考えられる。最初の TADF-OLED の報告は、安達らによる非ドナー-アクセプター系であるポルフィリンスズ錯体 [Adv. Mater. 21, 4801(2009)] であり、

これは SC-TADF 機構であることが申請者の理論計算により明らかとなっている。さらにこの分子設計によると ΔE_{ST} が負になる場合もあり、この場合には熱励起なしに RISC がおこると考えられる。このような電子構造を逆転一重項-三重項 (iST) 構造と名付け、いくつかの新規な分子を設計し、一部は合成と測定に成功している。

これら機構による発光分子の実現には、内部転換による無輻射遷移の抑制が必要であり、振電相互作用の制御が必要である。これについては、本申請者により提案された振電相互作用密度 (VCD) の概念 [J. Phys. Chem. A 112, 758(2008)] が、有用である。VCD 解析によって、アントラセン塩素置換体における蛍光量子収率の置換基効果を解明し、さらなる効率向上のための設計指針を得 [Chem. Phys. 430, 47-55(2014)]、それに基づいて新規アントラセン誘導体を理論設計し、合成・測定し、高蛍光量子収率 (96%) を得た [Chem. Phys. Lett. 602, 80-83(2014)]。また、ほとんど蛍光を示さないトリフェニルアミンを VCD 解析し、新規トリフェニルアミン誘導体を理論設計し、蛍光を発現することを実験的に確認している。

2. 研究の目的

次世代高効率有機 EL 素子の機構として熱活性化遅延蛍光 (TADF) が注目されている。多数の報告のある HOMO-LUMO 分離したドナー-アクセプター系とは異なる、申請者により提案された対称性による選択則に基づく対称規制 TADF (SC-TADF) 機構や iST 機構に基づく発光分子の分子設計を行う。設計した分子について、振電相互作用、スピン-軌道相互作用、交換相互作用の理論計算を行う。これら機構によるさらなる高効率な EL 発光を目指すため、励起状態におけるダイナミクスについて高対称である C₆₀ を中心に理論的に解明する。得られた知見をもとにさらに精緻な分子設計指針を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

時間依存密度汎関数法のより励起状態電子構造を求め、振電相互作用定数を計算し、振電相互作用密度の概念を用いて計算結果を解析した。解析した結果に基づき分子設計指針を検討し、新規発光分子を設計した。

4. 研究成果

第四世代有機 EL 素子の発光機構として高次

三重項状態 Tn からの RISC を経由して一重項状態 Sm に転換し蛍光発光させる高次三重項経由蛍光(FvHT)機構を提案した[発表論文 1]。高い励起子利用効率が観測されていたにも関わらず発光機構が不明であった Pu らにより報告されているビスアントラセン誘導体 BD1 や Ma らによる PTZ-BZP などいくつかの系をこの機構により説明した(平成 29 年 7 月 7 日 日刊工業新聞 21 面に掲載)[発表論文 1,14]。FvHT 機構の発現のためには(条件 1)Tn と Sm のエネルギー差(正負いずれともあり得る) ΔE_{SmTn} が十分に小さいことならびに(条件 2) Tn よりも低エネルギーの全ての三重項状態 Tp への無輻射遷移ならびに輻射遷移が抑制されていることが必要である。 ΔE_{SmTn} が負の場合には、蛍光に遅延成分が観測されないことになるので、FvHT 機構はこの点で TADF 機構とは全く異なる。条件 2 はいわゆる Kasha 則(高い励起状態は直ちに最低励起状態に遷移するという経験則)に反しているが、Tn と Tp の重なり密度が十分に小さいとき Tn と Tp の間の輻射遷移と無輻射遷移(IC)は抑制され Kasha 則に反する分子が実現可能であると考えられる。BD1 や PTZ-BZP など従来の機構で説明できていなかった高い励起子利用効率を示す系において、上記の条件を満たす電子構造と振電構造を持っていることを VCD 解析により明らかにした[発表論文 1,14]。さらに条件 2 を満たすような励起電子状態の一般的条件を見出した 1,4。FvHT 機構の候補となる分子は、電子構造に擬縮退を有する分子であり、CT 型最低励起状態を持つ D-A 分子に限らない[発表論文 1,14]。従って TADF 分子での欠点である大きな振動緩和は必ずしも問題とはならない。我々のグループでは、局所励起(LE)型励起状態を持つ分子で FvHT 機構による発光が期待できる分子を複数例設計し、高い EQE は実現できていないものの、通常の蛍光 EL よりも高い励起子利用効率を実験的に観測している。また、FvHT 分子では Tn よりエネルギーの低い Tp 状態の生成は望ましくない。この生成を抑制するためには、発光分子とホスト材料分子の組み合わせが重要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 15 件)

1. Tohru Sato, Rika Hayashi, Naoki Haruta, Yong-Jin Pu, Fluorescence via Reverse Intersystem Crossing from Higher Triplet States in a Bisanthracene Derivative, *Sci. Rep.*, 査読有, 7, 2017, 4820 1-9.
DOI: 10.1038/s41598-017-05007-7
2. Shun Kimura, Akira Tanushi, Tetsuro Kusamoto, Shuntaro Kochi, Tohru Sato, Hiroshi Nishihara, A luminescent organic radical with two pyridyl groups: high photostability and dual stimuli-responsive properties, with theoretical analyses of photophysical processes, *Chem. Sci.*, 査読有, 9, 2018, 1996-2007.
DOI: 10.1039/c7sc04034b
3. Y. Hattori, T. Kusamoto, T. Sato, H. Nishihara, Synergistic Luminescence Enhancement of a Pyridyl-substituted Triarylmethyl Radical Based on Fluorine Substitution and Coordination to Gold, *Chem. Comm.*, 査読有, 2016, 13393-13396.
DOI: 10.1039/c6cc07898b
4. T. Sato, N. Haruta, K. Tanaka, Thermodynamical vibronic coupling constant and density: Chemical potential and vibronic coupling in reactions, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 652, 2016, 157-161.
DOI: 10.1016/j.cpllett.2016.04.047
5. Naoki Haruta, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Reactivity of Endohedral Metallofullerene La₂@C80 in Nucleophilic and Electrophilic Attacks: Vibronic Coupling Density Approach, *J. Org. Chem.*, 査読有, 80, 2015, 141-147.
DOI: 10.1021/jo502208t
6. Naoki Haruta, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Reactivity index for Diels-Alder cycloadditions to large polycyclic aromatic hydrocarbons using vibronic coupling density, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, 56, 2015, 590-594.
DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.12.027
7. Tohru Sato, Motoyuki Uejima, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi, A light-emitting mechanism for organic light-emitting diodes: molecular design for inverted singlet-triplet structure and symmetry-controlled thermally activated delayed fluorescence, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, 3, 2015, 870-878.
DOI: 10.1039/c4tc02320j
8. Katsuyuki Shizu, Hiroyuki Tanaka, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi, Strategy for Designing Electron Donors for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 119, 2015, 1291-1297.
DOI: 10.1021/jp511061t
9. Katsuyuki Shizu, Motoyuki Uejima, Hiroko Nomura, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi,

- Enhanced Electroluminescence from a Thermally Activated Delayed-Fluorescence Emitter by Suppressing Nonradiative Decay, *Phys. Rev. Appl.*, 査読有.3, 2015, 014001 1-7. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.3.014001
10. Katsuyuki Shizu, Hiroki Noda, Hiroyuki Tanaka, Masatsugu Taneda, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi, Highly Efficient Blue Electroluminescence Using Delayed-Fluorescence Emitters with Large Overlap Density between Luminescent and Ground States, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 2015, 119, 26283-26289. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07798
 11. Furitsu Suzuki, Katsuyuki Shizu, Hisafumi Kawaguchi, Shinya Furukawa, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Multiscale simulation of charge transport in a host material, N,N0-dicarbazole-3,5-benzene (mCP) for organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, 2015, 5549-5555. DOI: 10.1039/c5tc00543d
 12. Tomonari Wakabayashi, Yoriko Wada, Kyo Nakajima, Yusuke Morisawa, Susumu Kuma, Yuki Miyamoto, Noboru Sasao, Motohiko Yoshimura, Tohru Sato, Kentarou Kawaguchi, Low-Lying Electronic States in Bismuth Trimer Bi₃ As Revealed by Laser-Induced NIR Emission Spectroscopy in Solid Ne, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 119, 2015, 2644-2650. DOI: 10.1021/jp509714f
 13. Takashi Hirose, Natsuki Ito, Hiromu Kubo, Tohru Sato, Kenji Matsuda, Fluorescence behavior of 5,10-disubstituted [5]helicene derivatives in solution and the effect of self-assembly on their radiative and non-radiative rate constants, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, 4, 2016, 2811-2819. DOI: 10.1039/c5tc03675e
 14. Tohru Sato, Fluorescence via Reverse Intersystem Crossing from Higher Triplet States, *J. Comput. Chem. Jpn.*, 査読有, 14, 2016, 189-192. DOI: 10.2477/jccj.2015-0072
 15. Alexander Ivanov, Evan Miller, Alexander Boldyrev, Yuichiro Kameoka, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Pseudo Jahn-Teller Origin of Buckling Distortions in Two-Dimensional Triazine-Based Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) Sheets, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 119, 2015, 12008-12015. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02299
- 〔学会発表〕(計 17 件)
1. Tohru Sato, Vibronic Coupling Density and Its Applications, 2nd Annual Meeting and Conference of the European Joint Doctorate in Theoretical Chemistry and Computational Modelling (招待講演) (国際学会), 2017 年.
 2. 佐藤徹, ピスアントラセン誘導体を発光層とする有機 EL 素子における高次三重項経由蛍光と発光分子の設計, 2017 年光化学討論会, 2017 年
 3. 佐藤徹, ピスアントラセン誘導体における高次三重項経由蛍光と分子設計, 2017 年分子科学討論会, 2017 年
 4. 佐藤徹, 高次三重項状態からの逆系間交差を経由した蛍光を発現する発光分子の設計指針, 2017 年高分子討論会 (招待講演), 2017 年
 5. 佐藤徹, カルバゾール-トリアジン誘導体を発光層に用いた有機 EL 素子における発光機構, 日本コンピュータ化学会 2017 秋季年会, 2017 年
 6. 佐藤徹, DACT-II の発光機構における高次三重項状態の寄与, 有機 EL 討論会第 25 回例会, 2017 年
 7. 佐藤徹, 高次三重項状態からの逆系間交差を利用した発光分子の理論設計, 応用物理学会関西支部セミナー (招待講演), 2018 年
 8. 佐藤徹, 高次三重項状態を利用した有機 EL 素子の新規発光機構, スーパーコンピュータワークショップ 2017 (招待講演), 2018 年
 9. 佐藤徹, 高次三重項状態からの逆系間交差を利用した発光分子の理論設計, 関西学院大学理工学部講演会・関学有機化学セミナー (招待講演), 2018 年
 10. 佐藤徹, 無輻射遷移の抑制による高次三重項状態が関与する新規 EL 発光機構, 2016 年光化学討論会, 2016 年
 11. Tohru Sato, Efficient emitting molecules in organic light-emitting diodes on the basis of the control of vibronic couplings, XXIII International Symposium on the Jahn-Teller Effect (国際学会), 2016 年
 12. 佐藤徹, 振電相互作用制御に基づく新規 EL 発光機構の理論設計, 第 10 回分子科学討論会, 2016 年
 13. 佐藤徹, 振電相互作用制御による発光分子の理論設計, 第 64 回高分子討論会 (招待講演), 2015 年
 14. 佐藤徹, 蛍光量子収率向上を目指した分子設計: 蛍光性トリフェニルアミン誘導体, 第 26 回基礎有機化学討論会, 2015 年

15. 佐藤徹, 高い三重項状態を經由する熱活性化型遅延蛍光, 日本コンピュータ化学会 2015 秋季年会, 2015 年
16. 佐藤徹, 高次三重項状態の関与する発光: ピスアントラセン誘導体の高次三重項状態からの無輻射遷移の抑制, 有機 E L 討論会第 2 1 回例会, 2015 年
17. 佐藤徹, PTZ-BZP における高次三重項状態からの逆系間交差を經由する高効率発光, 日本化学会 第 96 春季年会, 2016 年

(4)研究協力者

()

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 分子設計方法、プログラム、ホスト材料、発光分子および有機発光素子
発明者: 佐藤徹, 上辺将士, 鈴木克明, 伊藤彰浩, 梶弘典
権利者: 国立大学法人京都大学
種類: 特許
番号: 特願 2017-214686
出願年月日: 平成 29 年 11 月 7 日
国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

平成 29 年 7 月 7 日
日刊工業新聞 21 面に掲載

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 徹 (SATO, Tohru)
京都大学・福井謙一記念研究センター・教授
研究者番号: 70303865

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

梶弘典 (KAJI, Hironori)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 30263148