

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17900

研究課題名(和文) 輻射・無輻射失活の可視化に基づく純青色有機発光材料の開発

研究課題名(英文) A theoretical method for visualizing the origin of radiative and non-radiative decays and its application to molecular design for deep-blue electroluminescent materials

研究代表者

志津 功将 (Shizu, Katsuyuki)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：10621138

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：輻射失活(蛍光)の速度(kr)と無輻射失活(熱失活)の速度(k_{nr})がともに励起一重項状態と基底状態間の電子波動関数の重なり密度を用いて表されることに着目し、既存の蛍光材料について、重なり密度の分布と発光効率との相関を調べた。その結果、重なり密度の分布を分子の座標中心から遠ざけるように骨格を改変することで、 k_{nr} の増大を抑制しながら、 kr を選択的に増大させられることを見出した。さらに、得られた分子設計指針にヒントを得て、アクセプター-ドナー-アクセプター型構造を持つ青色発光材料CzXを開発した。CzXを発光材料として用いることで、19.9%の高い外部量子効率を示す青色有機EL素子を実現した。

研究成果の概要(英文)：Rates of radiative decay (fluorescence, kr) and non-radiative decay (thermal deactivation, k_{nr}) of a molecule are expressed in terms of overlap density between wave functions of the ground and excited states of a molecule. For existing fluorescent compounds, the relationship between overlap density and luminescence efficiency was investigated theoretically. From the theoretical analyses, kr was found to be largely increased by extending the distribution range of overlap density to regions distant from the coordinate origin. Using this design principle, an acceptor-donor-acceptor-type blue emitter, CzX, was developed. From transient photoluminescence measurements of a CzX-doped host matrix, CzX was found to show delayed fluorescence (DF). An organic light-emitting diode (OLED) containing CzX as an emitting dopant was fabricated. The OLED showed blue emission and the maximum external quantum efficiency (EQE) of 19.9%. The high EQE probably results from efficient DF from CzX.

研究分野：材料化学

キーワード：有機EL 蛍光 輻射失活 無輻射失活 重なり密度 遷移双極子モーメント 振電相互作用 熱活性化型遅延

1. 研究開始当初の背景

蛍光体に電界を印加すると発光する現象をエレクトロルミネセンス (Electroluminescence, EL) と呼ぶ。有機 EL は有機材料の示す EL を利用して電気を光に変換する素子であり、これまでにスマートフォンやタブレット、薄型テレビのディスプレイとして用いられてきた。最近では、電子ペーパーなどに応用が期待されるフレキシブルディスプレイや次世代の固体照明用光源としても、研究開発が盛んに行われている。有機 EL は有機薄膜をアノードとカソードで挟んだ構造をしており、アノードには酸化インジウムスズ (ITO) の透明電極が、カソードにはアルミニウムが広く用いられている。電界が印加されると、アノードからはホールが、カソードからは電子が注入され、注入されたホールと電子が有機層内で再結合することにより励起状態が生じ、励起状態から発光する仕組みになっている。有機 EL 素子中で生成した励起子は、25%が一重項励起子に、残りの 75%が三重項励起子に分配される。そのため、有機 EL 素子の発光効率向上を実現するためには、大部分を占める三重項励起子を効率よく光に変換する必要がある。以下では、有機分子の最低励起一重項状態を S_1 、最低励起三重項状態を T_1 、基底状態を S_0 で表す。

効率的な「 $T_1 \rightarrow$ 光」変換を実現する発光材料として、熱活性化型遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF) を示す発光材料が注目を集めている。TADF は T_1 から S_1 への逆項間交差を経由する蛍光であるため、通常の蛍光と比べて長い発光寿命を示すという特徴を持っている。TADF 材料は蛍光と TADF の両方を示し、 S_1 を通常の蛍光として光に変換する一方 ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$)、 T_1 を TADF として光に変換する ($T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$)。そのため、TADF 材料の「励起状態 \rightarrow 光」変換効率は最大で 100% である。さらに、TADF 材料は希少金属を含まない分子構造でありながら、分子設計を工夫することにより、100% の「励起状態 \rightarrow 光」変換効率を実現できるという大きな特長を有している (Uoyama 他、Nature、492、2012、234-238)。

2012 年以降、TADF 材料の発光機構の基礎的理解ならびに発光効率の向上を目指した研究が理論・実験の両面から盛んに行われている。とりわけ、従来の発光材料では実現が困難であった高効率青色有機 EL 素子を実現できる TADF 材料の開発に注目が集まっている。

2. 研究の目的

(1) 電子遷移の可視化を可能とする理論化学手法に基づいて、TADF 材料の発光効率を向上させるための分子設計指針を確立する。

(2) (1) の理論解析により得られた分子設計指針に基づいて、新規な高効率青色 TADF 材料を開発する。

3. 研究の方法

(1) N 電子系の分子について、 S_0 および励起状態 (S_n , $n = 1, 2, 3, \dots$) の電子波動関数をそれぞれ、 Φ_0 および Φ_n とすると、 S_0 - S_n 間の電子遷移の起こりやすさは

$$O_{n0} = \int \Phi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{O}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1)$$

で表される。ここで、 \mathbf{r}_n は電子の座標、 \hat{O} は電子遷移を引き起こす相互作用を表す演算子である。分子の個性は Φ_0 ならびに Φ_n に含まれる分子軌道として反映される。右辺は一般に、 $3N$ 次元空間上の積分であるため、視覚的なイメージとして可視化できず、直感的な理解は難しい。 \hat{O} が 1 電子演算子であるとき、上式は

$$O_{n0} = \int \Omega_{n0}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (2)$$

と書き換えられる。ここで、 \mathbf{x} は 3 次元空間上の 1 点を表す。 Ω_{n0} は \mathbf{x} の関数であり、電子遷移に関与する分子軌道と演算子の情報を持っている。 Ω_{n0} は 3 次元空間上の密度分布であるから、視覚的なイメージとして可視化でき、直感的に理解できる。 Ω_{n0} の空間積分が O_{n0} を与えることから、 Ω_{n0} の可視化を通して、 O_{n0} と分子構造の関係や電子遷移の起源を直感的に理解できるようになる。

輻射遷移に関係する遷移双極子モーメント μ_{n0} と、無輻射遷移に関係する振電相互作用定数 V_{n0}^i はともに 1 電子演算子であるため、上述した密度形式で表すことにより、その起源を可視化して理解できる。

$$\mu_{n0} = \int \rho_{n0}(\mathbf{x})(-e\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (3)$$

$$V_{n0}^i = \int \rho_{n0}(\mathbf{x}) v_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (4)$$

ここで、 e は電気素量、 ρ_{n0} は Φ_0 と Φ_n の重なり密度、 i は振動モード、 v_i は電子-核ポテンシャルの導関数である。(3)、(4) 式の密度形式を用いれば、分子の発光特性を視覚的に理解できる。 Φ_0 と Φ_n のおよび S_0 の基準振動モードは Gaussian 09 プログラムを使用して計算した。 μ_{n0} 、 V_{n0}^i 、 ρ_{n0} 、 v_i 、 ρ_{n0} は自作のプログラムを使用して計算した。

4. 研究成果

(1) 図 1 に Donor-Acceptor (D-A) 型構造を持つ TADF 材料、BOX と Donor-Acceptor-Donor (D-A-D) 型構造を持つ TADF 材料、*cis*-BOX2 の構造式を示す。*cis*-BOX2 は BOX よりも高い発光量子収率を示すことがわかっている

(Sagara 他、Chemistry Letters、44、2015、360-362)。本研究では、理論化学計算に基づいて、*cis*-BOX2 と BOX の μ_{n0} ならびに V_{n0}^i の大小とその起源を調べることで、*cis*-BOX2 の方が高い発光量子収率を示す理由を明らかにした。基底状態の構造最適化には PBE0/6-31G(d) 法を用いた。同じ計算レベルでの振動解析により、最適化構造が安定構造であることを確認した。得られた安定構造について、PBE0/6-31G(d) 法および時間依存密度汎関数理論 (Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT) を用いて励起状態計算を行った。議論の見通しをよくする

ために、*cis*-BOX2 については C_2 対称性を仮定して電子状態計算を行った。 μ_{10} ならびに V_{10} の計算には、 1.0×10^{-4} 以上の CI 係数を持つ電子励起配置を用いた。

図 1 に輻射遷移に関与する分子軌道を示す。励起状態計算の結果、BOX の S_1 ならびに T_1 は HOMO \rightarrow LUMO 遷移により支配的に表され、状態間のエネルギー差 ΔE_{ST} は 125 meV であることがわかった。 ΔE_{ST} がこのように小さな値になった理由は、HOMO と LUMO の分布が空間的に分離されているためであり、BOX は実際に TADF を示す。*cis*-BOX2 の S_1 ならびに T_1 も、空間的に分離された HOMO から LUMO への遷移により支配的に表されるため、 ΔE_{ST} は 101 meV と小さな値である。*cis*-BOX2 の場合、 S_2/T_2 と S_1/T_1 のエネルギー差が 23/14 meV と小さいことから、 S_1-S_2/T_1-T_2 間の内部転換が容易に起こると考えられる。そのため、*cis*-BOX2 では S_2 と T_2 状態も TADF に関与すると考えられる。 S_2/T_2 状態は、HOMO-1 \rightarrow LUMO 遷移により支配的に表される。*cis*-BOX2 の HOMO-1 は位相の違いを除いて、HOMO と類似した分布を示す。

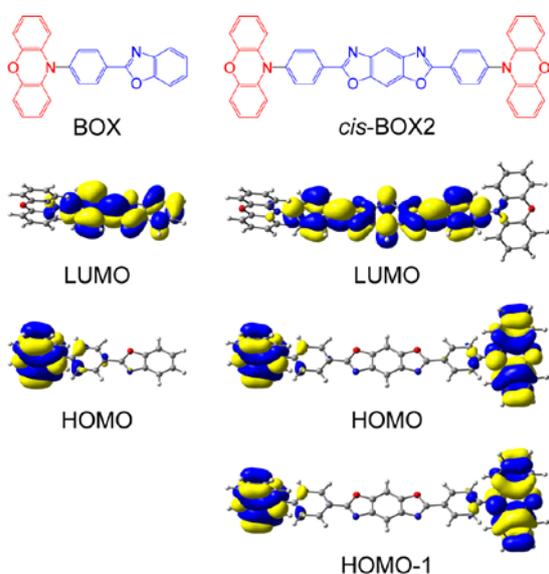


図 1 BOX および *cis*-BOX2 の分子構造ならびに輻射遷移に関与する分子軌道。分子構造中、赤色および青色の部位はそれぞれ、ドナーおよびアクセプター部位を示す。

BOX および *cis*-BOX2 の S_0-S_1 間の遷移双極子モーメント $|\mu_{10}|$ の計算値はそれぞれ、0.985 および 1.736 a. u. であり、*cis*-BOX2 の方が 2 倍近く大きな値であった。このことは、*cis*-BOX2 の方が BOX よりも S_1-S_0 輻射失活速度が速いことを示唆している。一方、*cis*-BOX2 の $|\mu_{20}|$ は 0.101 a. u. と非常に小さく、また、 S_2-S_1 内部転換が許容であることから、*cis*-BOX2 の輻射失活は S_1 から起こると考えられる。*cis*-BOX2 の方が BOX よりも大きな $|\mu_{10}|$ を持つ理由は、 $|\mu_{10}|$ を密度形式で可視化することで理解できる。(3) 式より、 ρ_{10} の分布領域が座標原点から遠くに広がって

いるほど、 $|\mu_{10}|$ は大きくなることわかる。これは、 \mathbf{x} が単調な増加関数であることによる。以下では(3)式を変形した次式に基づいて議論する。

$$|\mu_{10}| = \int \rho_{10}(\mathbf{x})(-\mathbf{ex}) \cdot \frac{\mu_{10}}{|\mu_{10}|} d\mathbf{x} = \int \tau_{10}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (5)$$

図 2 に BOX および *cis*-BOX2 の ρ_{10} を示す。図 2 から、*cis*-BOX2 の方が ρ_{10} の分布領域が広いことがわかる。どちらの分子も HOMO \rightarrow LUMO 遷移が支配的である。したがって、 ρ_{10} の分布は HOMO と LUMO の空間重なりを反映しており、 ρ_{10} の分布の違いは HOMO の分布を比較することで理解できる。*cis*-BOX2 は 2 つのドナーユニットを持つため、HOMO は 2 つのドナーユニット上に非局在化して分布する (図 1)。一方、BOX はドナーユニットを 1 つしか持たないため、HOMO は 1 つのドナーユニット上に局在化する。この HOMO の非局在化の度合いの違いにより、 ρ_{10} の分布領域に差異が生じたと考えられる。*cis*-BOX2 では ρ_{10} が分子の座標原点から遠くに分布しているため、 τ_{10} も大きな広がりを持つ分布を示す。その結果、 τ_{10} の空間積分である $|\mu_{10}|$ も大きな値 (1.736 a. u.) となる。*cis*-BOX2 の場合と比べると、BOX の ρ_{10} は座標原点に近い領域に分布している。そのため、 τ_{10} も *cis*-BOX2 の場合と比べて小さくなり、結果として、 $|\mu_{10}|$ も小さな値 (0.985 a. u.) となる。このように $|\mu_{10}|$ を密度形式で表すことにより、 $|\mu_{10}|$ の大小の起源を分子構造や分子軌道と関係づけて理解することができる。

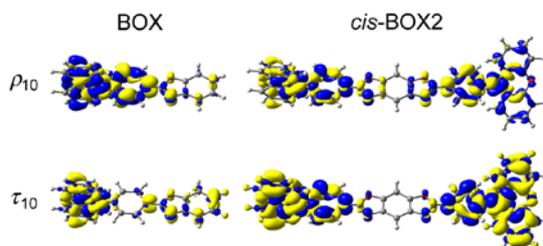


図 2 BOX および *cis*-BOX2 の S_0-S_1 遷移に伴う ρ_{10} and τ_{10} の分布。

(3)、(4)式からわかるように、 V_{10}^i は $|\mu_{10}|$ と比較して ρ_{10} の影響を受けにくい。実際に V_{10}^i を計算してみると、*cis*-BOX2 と BOX でほぼ同等であった。このことから、無輻射失活の速度は、*cis*-BOX2 と BOX でほぼ同等であることが示唆される。以上の結果から、輻射失活は *cis*-BOX2 においてより促進されており、そのことが *cis*-BOX2 の高い発光量子収率につながったと考えられる。

(2) (1) により得られた分子設計指針からヒントを得て、A-D-A 型構造を持ち、高い EL 発光効率を示す青色発光材料 CzX を開発した (Shizu 他、Journal of Photopolymer Science and Technology, in press)。(1) で実施した理論解析を CzX に適用することで、CzX の ρ_{10} は分子の座標中心から遠方に広がって分

布しており、その結果、速い k_r を示すことが示唆された。さらに、 S_1 と T_1 のエネルギー差が 409 meV と小さいことから、TADF を示すことが示唆された。CzX を合成し、その希薄溶液ならびに固体薄膜の光物性を測定した。図 3 に CzX の希薄トルエン溶液の UV-vis 吸収・発光スペクトルを示す。発光スペクトルのピーク波長は 453 nm であった。

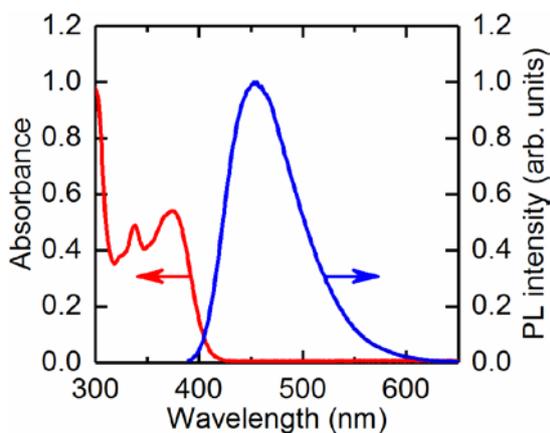


図 3 CzX の希薄トルエン溶液の UV-vis 吸収および発光スペクトル。

過渡 PL 測定の結果、CzX の希薄トルエン溶液からは明確な TADF の発現は観測されなかった。これは、CzX の輻射速度が速く、光励起後に生じる励起三重項状態への項間交差が抑制されたためと考えられる。一方、CzX をホスト薄膜中にドーピングした混合膜からは TADF が観測され、CzX が有機 EL の発光材料として有望であることが示唆された。

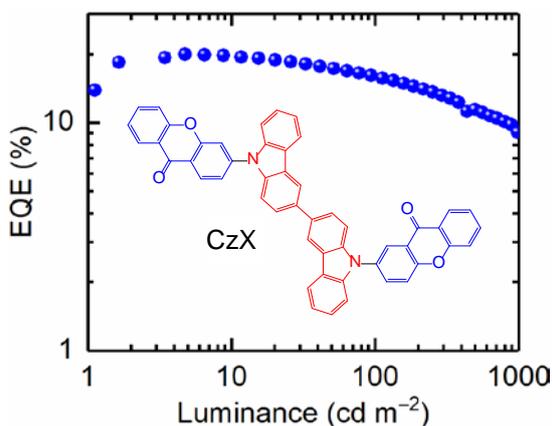


図 4 CzX を発光材料とした有機 EL 素子の外部量子効率-輝度特性。

CzX を発光材料とした青色有機 EL 素子を作成し、デバイス特性を評価した。素子構成は ITO (50 nm)/TAPC (60 nm)/CBP (10 nm)/6 wt% CzX-doped PPF (30 nm)/PPF (10 nm)/BALq (30 nm)/LiQ (1 nm)/Al (80 nm) であった。この素子は最大で 19.9% の高い外部量子効率を示した (図 4)。この値は通常の蛍光有機 EL 素子の外部量子効率を大きく上回ってお

り、CzX における TADF の発現が高い外部量子効率の実現につながったと考えられる。EL スペクトルのピーク波長は 482 nm であった。

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 4 件)

① Katsuyuki Shizu, Hironori Kaji, Organic Electroluminescent Materials Realizing Efficient Conversion from Electricity to Light, Journal of Photopolymer Science and Technology, 査読有, 29 巻, 2016, pp. 305–310

<http://doi.org/10.2494/photopolymer.29.305>

② Katsuyuki Shizu, Takuya Miwa, Yoshimasa Wada, Isamu Ogata, Hironori Kaji, Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter with a Symmetric Acceptor-Donor-Acceptor Structure, Journal of Photopolymer Science and Technology, 査読有, in press

③ 志津 功将, 梶 弘典, 炭素など安価な元素からなる効率的かつ高輝度の有機 EL 材料, Web Journal, 査読無, 4 月号, 2016, pp. 6–8

④ 志津 功将, 有機 EL の高効率化を実現する発光材料の分子設計, 日本化学会情報化学部会誌, 査読無, 35 巻, 2017, pp. 138–141

[学会発表] (計 5 件)

① Katsuyuki Shizu, Motoyuki Uejima, Hiroyuki Tanaka, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Hironori Kaji, Chihaya Adachi, Materials design based on the concept of coupling density, 環太平洋国際化学会議 PACIFICHEM, 2015. 12. 19, ハワイ (アメリカ)

② 志津 功将, 鈴木 不律, 安達 千波矢, 梶 弘典, 理論化学, 計算化学に基づいた有機デバイス材料開発, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016. 3. 20, 東京工業大学 (東京都)

③ Katsuyuki Shizu, Motoyuki Uejima, Tohru Sato, Kazuyoshi Tanaka, Chihaya Adachi, Hironori Kaji, Molecular design for highly efficient delayed fluorescence emitters by visualizing radiative and nonradiative decays, 日本化学会第 96 春季年会, 2016. 3. 27, 同志社大 (京都府)

④ 志津 功将, 梶 弘典, 高効率で電気を光に変換する有機エレクトロルミネセンス材料, 第 33 回国際フォトポリマーコンファレンス, 2016. 6. 22, 幕張メッセ (千葉県)

⑤ Katsuyuki Shizu, Tohru Sato, Hironori Kaji, Density form for radiative and non-radiative transitions: applications to symmetry-enhanced delayed fluorescence from electron donor-acceptor-donor

molecules、The 12th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena、2016.10.18、早稲田大学（東京都）

〔図書〕（計1件）

志津 功將、梶 弘典、シーエムシー出版、最先端の有機 EL ―基礎物理・材料化学・デバイス応用と解析技術―、2017、pp. 105-112

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計0件）

〔その他〕

Researchmap（研究者データベース）
<https://researchmap.jp/kkkk/>

6. 研究組織

研究代表者

志津 功將（SHIZU, Katsuyuki）

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号： 10621138