

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05261

研究課題名(和文) 高次三重項経由蛍光機構による第4世代有機EL素子の構築

研究課題名(英文) Next generation OLED using the fluorescence via higher-triplets mechanism

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高効率な深青色ELを発現するDABNAと呼ばれる分子の発光機構が、FvHT機構によるものであることを示し、新規なFvHT分子を設計・合成・評価した。また、ホスト分子の振電相互作用解析ならびに蛍光とリン光のスペクトルのシミュレーションを行い、発光分子との組み合わせによる機能発現を解明した。さらに、固体中での励起子生成の過程に着目し、自発的対称性の破れによる電荷分離状態の形成を明らかにするとともに、凝集誘起発光増強がエキシマーの局所的対称性に由来するものであることを明らかにした。また、crude adiabatic近似に基づく内部転換速度定数を計算する理論を構築し、発光性有機ラジカルに適用した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電流や光により高エネルギーとなった分子は、多くの場合、そのエネルギーを熱として放出してしまい、高エネルギーな電子状態を利用可能なほど長寿命保つことが出来ない。本研究の成果により、分子が電流や光により高いエネルギー状態となった電子状態を長寿命に保つための合理的な分子設計が可能となる。本手法により、高効率な有機EL素子や有機薄膜太陽電池などを実現することができる。

研究成果の概要(英文)：We studied that the emitting mechanism of DABNA that exhibits highly efficient deep blue EL is due to the FvHT mechanism and designed, synthesized, and evaluated novel FvHT molecules. In addition, we performed the vibronic coupling analysis of the host molecules and the simulation of the spectra of fluorescence and phosphorescence to elucidate their functionalities. Furthermore, focusing on the exciton generation process in solids, the formation of a charge separation state due to spontaneous symmetry breaking is clarified. The aggregation-induced emission enhancement is due to the local symmetry of the excimer. We also constructed a theory to calculate the internal conversion rate constant based on the crude adiabatic approximation and applied it to luminescent organic radicals.

研究分野：理論化学

キーワード：有機EL 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

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子(OLED)は、次世代の薄型フレキシブルなディスプレイ・照明として期待されており、最近ではスマートフォンやテレビ等に採用され、すでに実用化されている。しかし、深青色発光素子については高効率かつ長寿命であるものが依然として存在せず、その実現には基礎理論からの再検討が必要である。

OLEDの素子としての効率である外部量子効率(EQE)は、励起子利用効率に依存し、この因子は申請者の提案している振電相互作用密度(VCD)の概念を用いた分子設計による制御が可能である。

電流励起の場合には、25%の一重項励起子と75%の三重項励起子が生成すると考えられるため、励起子利用効率向上が課題となる。 T_1 と S_1 をエネルギー的に接近させ T_1 を熱励起による逆系間交差(RISC)により S_1 に変換し発光させる熱活性化型遅延蛍光(TADF)が近年、盛んに研究されている。その設計指針は、HOMOとLUMOの分布を空間的に分離することでそれを小さくするというものであり、電荷移動(CT)型最低励起状態をもつドナー(D)とアクセプター(A)が連結した分子がTADF分子の候補となる。しかし、この指針によるTADF分子は、振動緩和すなわちStokesシフトが大きいため、青色発光が困難であり、発光スペクトルが幅広になり色純度が悪く、このままではディスプレイには不向きである。

本申請者らのグループは、OLEDの発光機構として高次三重項状態 $T_n(n>1)$ からのRISCを經由して一重項状態 S_1 に転換し蛍光発光させる高次三重項経由蛍光(FvHT)機構を提案している[1, 2]。高い励起子利用効率が観測されているビスアントラセン誘導体BD1などいくつかの系がこの機構により説明できている。FvHT機構の発現のためには(条件1) T_n と S_1 のエネルギー差 $E_{S_1T_n}$ が十分に小さいことならびに(条件2) T_n よりも低エネルギーの全ての三重項状態 $T_p(p<n)$ への内部転換(IC)が抑制されていることが必要である。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、 T_n と T_p の重なり密度が十分に小さいとき T_n と T_p の間のICは抑制されKasha則に反する分子が実現可能である。実際、BD1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が、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[1]。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。従ってTADF分子での欠点である大きな振動緩和はFvHT分子では問題とはならない。

2. 研究の目的

新規な第四世代の発光機構である高次三重項経由蛍光(FvHT)機構による発光分子を発光層に含む高効率青色有機EL素子を実現することを目指し、公知の発光分子やホスト材料分子の励起電子構造と振電相互作用の解明を通じて、励起子間相互作用における振電相互作用をも考慮に入れて、発光分子とホスト分子の両方を適切な組み合わせとして新規に設計することを目的とする。

3. 研究の方法

基底状態の電子構造計算は密度汎関数法(DFT)により、励起状態の電子構造計算は時間依存密度汎関数法(TD-DFT)により行った。DFT及びTD-DFT計算にはプログラムパッケージGaussian16を用いた。VCD解析は研究室独自のプログラムにより行った。

4. 研究成果

(1) FvHT機構の解明

FvHT分子の候補は擬縮退を励起電子構造に有する分子であり、例えば同じ部分骨格を2つ以上含むX-Y-X型構造の分子である。TADF機構を意図して設計され、高い外部量子効率が報告されているTADF分子のほとんどはこのタイプの骨格を有しているため、FvHT機構による発光の可能性がある。また別のタイプで擬縮退をもつDABNAが畠山らにより報告されている。DABNAは、高効率で線幅が狭い青色発光分子として注目されている。この分子はトポロジーに由来する擬縮退した電子状態をもつ。申請者らが量子化学計算とVCD解析を行なったところ、 S_1 にエネルギー的に極めて接近した T_n があることがわかった[3]。さらにこの T_n とそれよりも低エネルギーの全ての三重項状態との間の重なり密度は非常に小さくICが抑制されていることがわかった。

図1に示すようにFvHT機構では、 T_n がMonkmanらの機構のような仮想中間状態としてではなく、実状態としてICの抑制により長寿命で存在することに基礎をおいている。FvHT機構に基づく高効率深青色OLEDの理論先導での開発は着実に成果をあげており、本研究はその基礎的な学理を追求するものと位置づけられる。

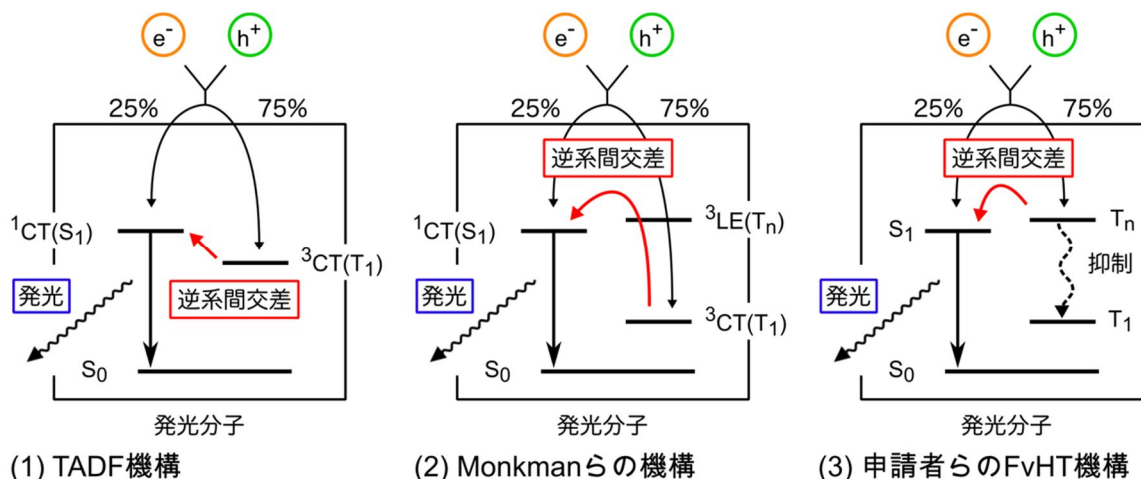


図1 提案されている機構の比較

(2) 凝集誘起発光の機構の解明

VCD理論を適用することで、溶液状態と比べ凝集状態で高い量子収率を示す、いわゆる凝集誘起発光現象が、凝集状態で分子間に形成されるexcimerの擬縮退した電子状態に起因することを明らかにした[4]。これは、凝縮相でのsite symmetryが電子励起状態からの内部転換を支配していることを初めて指摘したものである。

(3) 内部転換速度定数の評価

ラジカル発光分子で測定されている内部転換の速度定数を、振電相互作用定数を用いて定量的に評価することに成功した[5]。実験により測定可能な量である内部転換速度定数を定量的に計算することで、従来のVCDに基づく議論に加え、FvHT機構の妥当性がさらに明瞭になることが期待される。

<引用文献>

- [1] “Fluorescence via Reverse Intersystem Crossing from Higher Triplet States in a Bisanthracene Derivative”, Tohru Sato, Rika Hayashi, Naoki Haruta, and Yong-Jin Pu, *Sci. Rep.* **7**, 4820 1-9 (2017).
- [2] “Absence of delayed fluorescence and triplet-triplet annihilation in organic light emitting diodes with spatially orthogonal bianthracenes”, Y.-J. Pu, R. Satake, Y. Koyama, T. Otomo, R. Hayashi, N. Haruta, H. Katagiri, D. Otsuki, D. Kim, and T. Sato, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 2541-2574 (2019).
- [3] “DABNAを用いたOLEDにおける高効率発光機構：トポロジカル擬縮退による高次三重項経由蛍光” 佐藤 徹, 大田 航, 上島 基之, 平岡 拓, 伊藤 俊介, 畠山 琢次, 有機EL討論会第29回例会, 2019.
- [4] “Origin of Aggregation-Induced Enhanced Emission: A Role of Pseudo-Degenerate Electronic States of Excimers Formed in Aggregation Phases” Wataru Ota, Ken Takahashi, Kenji Higashiguchi, Kenji Matsuda, and Tohru Sato, *J. Mater. Chem. C*, **8**, 8036-8046 (2020).
- [5] “An Open-shell, Luminescent, Two-dimensional Coordination Polymer with a Honeycomb Lattice and Triangular Organic Radical”, Shun Kimura, Motoyuki Uejima, Wataru Ota, Tohru Sato, Shinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, Hiroshi Nishihara, and Tetsuro Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 4329-4338 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Kimura A. Tanushi T. Kusamoto S. Kochi T. Sato H. Nishihara	4. 巻 9
2. 論文標題 A Luminescent Organic Radical with Two Pyridyl Groups: High Photostability and Dual Stimuliresponsive Properties with Theoretical Analyses of Photophysical Processes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chem. Sci.	6. 最初と最後の頁 1996-2007
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c7sc04034b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 W. Ota T. Sato	4. 巻 1148
2. 論文標題 Applications of Vibronic Coupling Density	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Conf.	6. 最初と最後の頁 012004 1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1742-6596/1148/1/012004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y-J. Pu R. Satake Y. Koyama T. Otomo R. Hayashi N. Haruta H. Katagiri D. Otsuki D. Kim T. Sato	4. 巻 7
2. 論文標題 Absence of delayed fluorescence and triplet-triplet annihilation in organic light emitting diodes with spatially orthogonal bianthracenes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 2541-2547
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c8tc05817b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 3件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 伊藤俊介, 上島基之, 佐藤徹
2. 発表標題 フェノキサジン-トリフェニルtriaジン誘導体を用いたOLEDにおける高効率EL機構：高次三重項經由蛍光
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大田 航, 上島 基之, 平岡 拓, 伊藤 俊介, 畠山 琢次, 佐藤 徹
2. 発表標題 DABNAを用いたOLEDにおける高効率発光機構: トポロジカル擬縮退による高次三重項經由蛍光
3. 学会等名 有機EL討論会第29回例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤徹
2. 発表標題 振電相互作用制御による機能性分子の合理的設計
3. 学会等名 新潟大学コアステーション「ユピキタスグリーンケミカル エネルギー連携教育研究センター」第10回研究シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大田 航, 細貝 拓也, 上島 基之, 佐藤 徹
2. 発表標題 カルバゾール-ベンゾニトリル誘導体を用いたOLEDにおける高効率有機ELの発光機構: 高次三重項經由蛍光
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Sato
2. 発表標題 Vibronic Coupling Densities in Excited States and Their Applications
3. 学会等名 XXIVth International Symposium on the Jahn-Teller Effect (JT2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 徹
2. 発表標題 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
3. 学会等名 関西学院大学理工学部講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 徹
2. 発表標題 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
3. 学会等名 応用物理学会関西支部セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 化合物、発光材料および有機発光素子	発明者 佐藤徹, 大田航, 平翔太, 上島基之, 坂上恵, 佐藤忠久	権利者 国立大学法人京都大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-222973	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 化合物、発光材料および有機発光素子	発明者 佐藤徹, 大田航, 平翔太, 上島基之, 坂上恵, 佐藤忠久	権利者 国立大学法人京都大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-15129	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------