

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02048

研究課題名(和文) 三次元メゾ空間組織制御に立脚した革新的光機能分子システムの構築

研究課題名(英文) Development of photo-functional molecular systems based on three-dimensional meso-structure control

研究代表者

安田 琢磨 (Yasuda, Takuma)

九州大学・稲盛フロンティア研究センター・教授

研究者番号：00401175

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、発光分子を取り巻くメゾスケールの空間組織制御や電子状態制御に基づき、従来の孤立分散系では実現できない特異な光機能を発現する発光分子システムの構築を進めた。本質的に濃度消光しない熱活性化遅延蛍光(TADF)材料系を基盤として、スピン多重度変化を伴う逆項間交差や励起エネルギー移動などの種々の光物理プロセスの効率化を達成するとともに、刺激応答性TADF発光などの新たな発光機能を開拓した。これらの成果は、真に高効率な有機ELの開発など幅広い応用に寄与することが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

発光分子の凝集系におけるメゾ空間組織制御や電子状態制御により、分子が本来有する特性を最大限発揮させ発光機能の飛躍的な高効率化や新機能の発現に繋がった。有機発光分子に関する基礎科学の学術的な進展に寄与するとともに、有機ELをはじめとする種々の有機エレクトロニクスデバイスの高性能化・高機能化などの応用展開にも資すると期待される。

研究成果の概要(英文)：The goal of this research project is to develop innovative photo-functional molecular systems by controlling the meso-structures and electronic states. We systematically investigated the fundamental photophysical processes including reverse intersystem crossing and excited energy transfer using the concentration-quenching-free TADF technology, and demonstrated new photo-functions such as stimuli-responsive TADF. These achievements will contribute to the further developments of high-efficiency organic light-emitting diodes based on TADF.

研究分野：機能有機材料化学

キーワード：発光 有機エレクトロニクス 有機半導体 デバイス メゾ空間

1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロニクスの中核を担う有機半導体の重要性は拡大の一途である。有機半導体の機能発現の鍵となる分子軌道は方向依存性を有するため、優れた光機能を実現しようとする場合、分子の高次集積構造および配列・配向制御は極めて重要である。主要な発光デバイスとして注目を集める有機 EL では、膜厚約 100 nm の非晶性有機薄膜が活性層として用いられている。ここで発光機能を担う有機半導体分子は、濃度消光を抑制するために非晶性ホスト材料中にランダムかつ高度に分散された薄膜状態（ドープ膜）として用いられてきた。即ち、従来の有機発光材料の研究は、専ら孤立分散状態で高い発光特性を得るための分子構造という超微視的階層と、マクロなデバイス物性という巨視的階層の両極に焦点を当てて進展しており、メゾ空間スケールでの集積構造や電子状態の制御は、これまで検討されてこなかった。メゾ領域に切り込むことで構造や物性の制御が可能となれば、従来技術では成し得なかったバルクや実薄膜レベルで発現する革新的光機能や、従来の定説や理論限界を打ち破る有機エレクトロニクスデバイスの実現が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、研究代表者らが最近見出した凝集状態においても濃度消光しない特異な熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7171; *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604856; *Polym. J.* **2017**, *49*, 197) に関する知見を核にして、発光分子を取り巻くメゾスケールの空間組織制御や電子状態制御に基づき、マクロスケールで特異な光機能を発現する革新的発光分子システムの構築を目指した。さらに、その基盤原理となるスピン多重度変化を伴う逆項間交差や励起エネルギー移動といった機能発現に求められる分子科学に関する新知見を得ることも目的としている。特に凝集状態における TADF 材料の発光特性に焦点を当て、濃度消光を抑制し効率的な発光を可能にする設計指針を確立する。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、実験と理論の両面からアプローチを試みた。TADF においては、スピン多重度変化を伴う逆項間交差過程が律速であり、これを高速化して速やかに発光に寄与できる分子システムを構築することで、本質的に濃度消光しない凝集系発光材料を構築する。量子化学計算を用いた TADF 材料のスクリーニングにより有望な材料系を絞り込んだ上で、実際の材料開発と物性評価を進めた。

4. 研究成果

分子凝集系においても発光特性が低下せずに孤立分散系と同様に高い発光効率を示す濃度消光フリー TADF 材料の探索を行った。TADF における濃度消光は励起三重項を介した Dexter 機構に基づくエネルギー移動が支配的であり、分子間の電子交換を防ぐようにメゾ構造を構築することで濃度消光フリーな TADF 材料・デバイスが実現可能である。このためには、嵩高い置換基などを導入して電子遷移に関わる π 骨格間の物理的距離を大きくするという構造的指針に加えて、励起三重項状態の寿命を短くして分子間の電子交換によるエネルギー移動を抑制するという光物理的指針も極めて重要である。後者の実現には、逆交換交差速度 (k_{RISC}) を飛躍的に向上させることが求められる。

上記の設計指針に基づき、架橋元素として硫黄、酸素、および窒素有するフェノチアボリン (BS)、フェノキサボリン (BO)、フェナザボリン (BN) を電子アクセプター部位として導入した化合物 **1-3** を設計・合成した (図 1; *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802031)。ここで、架橋元素による発光特性の変化を明らかにする目的で、立体的に嵩高いジフェニルアクリダン (MPAc) を同一の電子ドナー部位として導入した。量子化学計算から、いずれの化合物においても HOMO および LUMO の明確な分離が確認され、小さな ΔE_{ST} の値が見積もられた。また、 S_1 および T_1 状態はともに HOMO \rightarrow LUMO 遷移由来の分子内電荷移動状態 (${}^1\text{CT}$ および ${}^3\text{CT}$) が支配的であり、 S_1 励起エネルギーは $1 < 2 < 3$ の順で大きくなることが予想された。

化合物 **1-3** は、2,8-bis(diphenyl phosphoryl) dibenzo[*b,d*]furan (PPF) をホスト材料として用いたドープ薄膜において、100%、99%、75%の極めて高い発光量子収率 Φ_{PL} を示し

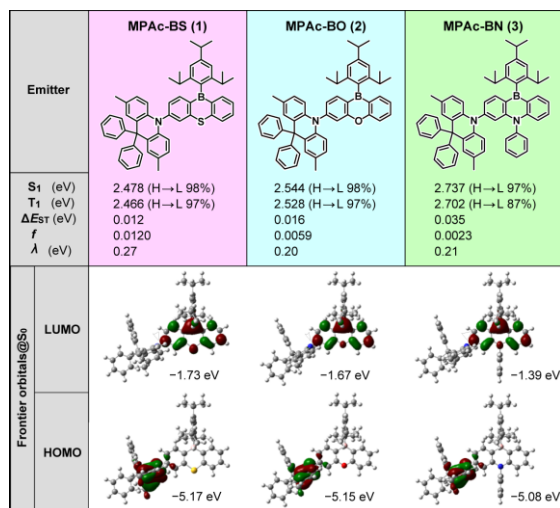


図 1 化合物 **1-3** の構造と TDDFT 計算結果 (PBE0/6-31G(d))

た。さらに、化合物 **1** および **2** はホストを用いない凝集系ニート膜において 99% と 98% の極めて高い Φ_{PL} を示し、濃度消光が効果的に抑制されていることが示された。発光量子収率および発光寿命から k_{RISC} を算出したところ、 $3.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (**1**) $> 1.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (**2**) $> 1.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (**3**) となった。次いで、 k_{RISC} の温度依存性を調べ、Arrhenius の式 ($k_{\text{RISC}} = A \exp(-\Delta E_{\text{ST}}/k_{\text{B}}T)$) により RISC 過程の活性化エネルギー (ΔE_{ST}) を見積もると、23 meV (**1**) \approx 24 meV (**2**) $<$ 50 meV (**3**) となった。化合物 **1** と **2** の特性を比較すると、同等の小さな ΔE_{ST} を有するにも関わらず、両者の k_{RISC} には数倍もの差があった。化合物 **1** と **2** における架橋カルコゲン部位の僅かな分子構造の違いが、大きな光物理特性の差として現れており、架橋硫黄原子の導入によって、スピン軌道相互作用 (SOC) が大幅に増強されスピン変換過程が高速化したことが実験的に確認された。一般に、第 3 周期元素である硫黄は重原子とはみなされていないが、適切な分子設計によりスピン変換過程に効果的な摂動を与えることが明らかとなった。本知見は、典型元素から構成される高効率な有機発光材料を開発する上での新たな指針を提示するものである。

化合物 **1-3** のドープ膜を発光層に用いた有機 EL デバイスを作製し、電界発光特性を比較した (図 2)。BS 誘導体 **1** および BO 誘導体 **2** を用いたデバイスにおいて、最大外部 EL 量子効率率は 25% に達した。外部 EL 量子効率の輝度依存性を比較すると、興味深い特性の差が観測された。BS 誘導体 **1** を用いたデバイスは、高輝度領域においても効率低下 (ロールオフ) が小さく、高い EL 量子効率を維持した。一方、BO 誘導体 **2** を用いたデバイスでは一般的な TADF 材料と同様に顕著なロールオフが見られている。高輝度領域では励起寿命の長い三重項励起子が蓄積し、活発な励起子失活が起こることで発光効率の低下をもたらす。高速スピン変換可能な BS 誘導体 **1** を用いた系では、速い RISC 過程により三重項励起子の蓄積を効果的に抑制でき、その結果、劇的なロールオフの低減に繋がった。

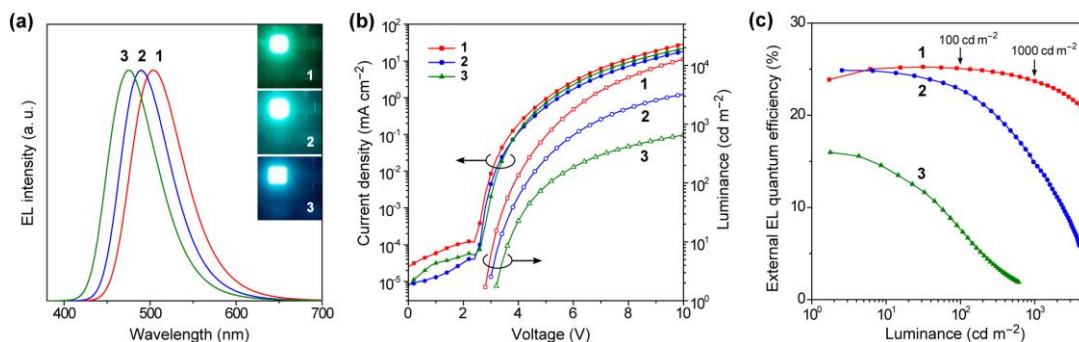


図 2 化合物 **1-3** を発光材料として用いた OLED の電界発光特性

上記の結果を踏まえ、より短波長の青色発光の実現を目指した新規発光分子の設計を行った。具体的には、ジフェニルアクリダンのドナー性を弱めて CT エネルギーを増大させる目的で、ドナーとしてフェナザシリンやテトラメチルカルバゾールを用いた BS 誘導体を開発した (*Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10687)。これらの新規発光材料は、460–480 nm に極大を有する強い青色発光を示すとともに、 10^7 s^{-1} を超える極めて高い k_{RISC} を示した。その結果、OLED において 1000 cd m^{-2} もの高い輝度領域でも 20% を超える高い外部 EL 量子効率を達成し、本質的なロールオフ抑制を実現できた。この結果は、上述の設計指針が青色領域の材料・デバイスにおいても有用であることを示している。また、アクセプターユニットとして、BS をラダー型チアポリン (BSBS) に改変した分子系において同様の高速スピン変換特性を明らかにし、設計指針の普遍性を実証することができた (*ACS Mater. Lett.* **2020**, *2*, 28)。

次に、TADF の濃度消光の抑制機構を利用して、固体発光特性を外部刺激によって変調・制御することを試みた。フタロニトリルにカルバゾール基やフェニル基を複数置換したプロペラ型 TADF 分子を設計・合成し、力学的刺激を印加したときの発光特性の変化を調べた (図 3; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13955)。その結果、

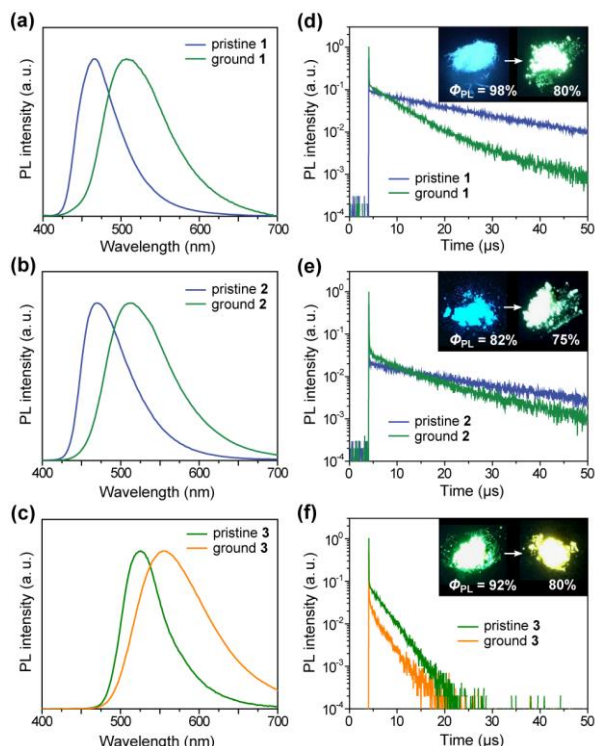


図 3 メカノクロミック TADF 材料の力学刺激に基づく発光特性の可逆的变化

青色から緑色、もしくは緑色から黄色の明確な発光色変化が観測された。これに伴って発光寿命変化が観測されたものの、TADF特性は保持されていることが分かった。重要な点として、これらの材料は凝集系であるにもかかわらず、力学的刺激の印加前後で高い発光量子収率を維持していることが明らかとなった。通常、メカノクロミック発光特性を示す材料は、大きな構造変化やパッキング構造変化を伴うため発光量子収率が低い系が殆どであった。これに対し、本系ではプロペラの羽に相当するカルbazolリル基の僅かな二面角変化がメカノクロミック特性のトリガーになっていることから、量子収率の低下を効果的に抑制することが可能である。このような外部刺激応答性を利用することで、単一の発光材料で異なる発光色を示す **Bicolor OLED** を実証できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 7件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Minlang Yang, In Seob Park, Yasuhiro Miyashita, Katsunori Tanaka, and Takuma Yasuda	4. 巻 59
2. 論文標題 Mechanochromic Delayed Fluorescence Switching in Propeller Shaped Carbazole-Isophthalonitrile Luminogens with Stimuli Responsive Intramolecular Charge Transfer Excited States	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 13955 ~ 13961
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202005584	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 該当する
1. 著者名 Minlang Yang, In Seob Park, and Takuma Yasuda	4. 巻 142
2. 論文標題 Full-Color, Narrowband, and High-Efficiency Electroluminescence from Boron and Carbazole Embedded Polycyclic Heteroaromatics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 19468-19472
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c10081	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 該当する
1. 著者名 In seob Park, Hyukgi Min, and Takuma Yasuda	4. 巻 2
2. 論文標題 Phenyl-Triggered Photophysical Switching between Normal Fluorescence and Delayed Fluorescence in Phthalonitrile-Based Luminophores	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Aggregate	6. 最初と最後の頁 145-150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/agt2.14	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Hyukgi Min, In Seob Park, and Takuma Yasuda	4. 巻 60
2. 論文標題 cis-Quinacridone-Based Delayed Fluorescence Emitters: Seemingly Old but Renewed Functional Luminogens	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 7643-7648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202016914	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 該当する

1. 著者名 Naoya Aizawa, Akinobu Matsumoto, and Takuma Yasuda	4. 巻 7
2. 論文標題 Thermal Equilibration between Singlet and Triplet Excited States in Organic Fluorophore for Submicrosecond Delayed Fluorescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabe5769
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abe5769	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kyohei Matsuo and Takuma Yasuda	4. 巻 10
2. 論文標題 Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Incorporating Acridan Analogues with Heavy Group 14 Elements for High-Efficiency Doped and Non-Doped OLEDs	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 10687-10697
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9SC04492B	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 Tomohiro Agou, Kyohei Matsuo, Rei Kawano, In Seob Park, Takaaki Hosoya, Hiroki Fukumoto, Toshio Kuubota, Yoshiyuki Mizuhata, Norihiro Tokitoh, and Takuma Yasuda	4. 巻 2
2. 論文標題 Pentacyclic Ladder-Heteraborin Emitters Exhibiting High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence with an Ultrashort Emission Lifetime	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Materials Letters	6. 最初と最後の頁 28-34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialslett.9b00433	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 Hyukgi Min, In Seob Park, and Takuma Yasuda	4. 巻 4
2. 論文標題 Dipolar and Quadrupolar Luminophores Based on 1,8-Dimethylcarbazole-Triazine Conjugates for High-Efficiency Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 82-88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201900186	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 該当する

1. 著者名 In Seob Park and Takuma Yasuda	4. 巻 49
2. 論文標題 An Isonicotinonitrile-based Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 210-213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190808	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 In Seob Park, Kyohei Matsuo, Naoya Aizawa, and Takuma Yasuda	4. 巻 28
2. 論文標題 High-Performance Dibenzoheteraborin-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Molecular Architectonics for Concurrently Achieving Narrowband Emission and Efficient Triplet-Singlet Spin Conversion	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 1802031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.201802031	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 該当する

1. 著者名 Kohei Isayama, Naoya Aizawa, Jun Yun Kim, and Takuma Yasuda	4. 巻 57
2. 論文標題 Modulating Photo- and Electroluminescence in a Stimuli-Responsive -Conjugated Donor-Acceptor Molecular System	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 11982-11986
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201806863	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 該当する

1. 著者名 Kyohei Matsuo and Takuma Yasuda	4. 巻 55
2. 論文標題 Boronate- and Borinate-Based -Systems for Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2501-2504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CC10282A	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6件（うち招待講演 6件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Takuma Yasuda
2. 発表標題 A New Paradigm in Design of Organic Light-Emitting Materials and Devices
3. 学会等名 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuma Yasuda
2. 発表標題 Design of Efficient TADF Materials for OLEDs
3. 学会等名 14th International Conferences on Modern Materials & Technologies 2018 (CIMTEC 2018): 8th Forum on New Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuma Yasuda
2. 発表標題 Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials with AIE Properties for OLEDs
3. 学会等名 European Materials Research Society (E-MRS) 2018 Spring Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安田琢磨
2. 発表標題 光電子機能性分子が拓く革新的有機光エレクトロニクス
3. 学会等名 造形若手会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 安田琢磨
2. 発表標題 デザインド マテリアルが拓く革新的有機光エレクトロニクス
3. 学会等名 近畿化学協会有機金属化学部会第3回例会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuma Yasuda
2. 発表標題 A New Paradigm in Design of Organic Light-Emitting Materials and Devices
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

安田研究室ホームページ http://www.inamori-frontier.kyushu-u.ac.jp/optoelectronics/
--

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
研究協力者	朴 仁燮 (Park In Seob)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	松尾 恭平 (Matsuo Kyohei)		

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