

令和 4 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15252

研究課題名（和文）項間交差構造の最適化計算が先導する熱活性化遅延蛍光材料の開発

研究課題名（英文）Computational Design of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials

研究代表者

相澤 直矢（Aizawa, Naoya）

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：60754918

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）：次世代の有機EL材料として注目されている熱活性化遅延蛍光（TADF）材料は、通常発光しない励起三重項状態から発光可能な励起一重項状態への遷移である逆項間交差により、有機ELの内部量子効率を100%まで高めることが可能である。しかし、吸熱的な遷移である逆項間交差がTADFを律速し、その寿命は通常の蛍光と比べて非常に長いマイクロ秒に留まっている。本研究では、項間交差構造の最適化計算により、1マイクロ秒以下のTADF寿命を示す材料の開発に成功した。さらに、貴金属を含む従来のリン光材料を凌ぐ高輝度かつ高効率な有機EL素子を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、理論計算が先導する効率的な材料開発を行った。そのために、これまで困難であった逆項間交差の速度定数を低コストで予測する計算手法を提案し、材料合成から光物性・デバイス特性評価までの一貫した実験研究により、その有用性を実証した。速い逆項間交差を示す純有機TADF材料を学術・産業界に提案するとともに、理論先導型研究の一例として、ものづくりを基盤とする科学技術および産業の発展に貢献した。

研究成果の概要（英文）：In any complex molecular system, electronic excited states of different spin multiplicities are connected by a simple relation if they are in thermal equilibrium. However, this situation is generally impossible in highly fluorescent molecules having finite excited-state lifetimes. In this study, we identified a purely organic molecule that exhibits efficient fluorescence from equilibrated singlet and triplet excited states. The key to such unique excited states is fast reversible intersystem crossing with rate constants of over  $10^8$  s<sup>-1</sup>, which are much higher than that of radiative decay. The metal-free emitter exhibits a short excited-state lifetime of 746 ns and offers sky-blue organic light-emitting diodes with an internal quantum efficiency approaching 100% even at a practical high luminance of 10,000 cd m<sup>-2</sup>, outperforming its iridium-based phosphorescent counterpart.

研究分野：有機光エレクトロニクス

キーワード：励起状態 項間交差 熱活性化遅延蛍光 スピン-軌道相互作用 構造最適化

## 1. 研究開始当初の背景

次世代の有機 EL 材料として注目されている熱活性遅延蛍光 (TADF) 材料は、通常発光しない励起三重項状態から発光可能な励起一重項状態への遷移である逆項間交差 (RISC) により、有機 EL の内部量子効率を 100% まで高めることが可能である<sup>1,2</sup>。しかし、吸熱的な遷移である RISC が TADF を律速し、その寿命は通常の蛍光と比べて非常に長いマイクロ秒からミリ秒に留まっている。この長い TADF 寿命は、有機 EL の劣化や高輝度時の量子効率の低下につながるため、より速い RISC を示す TADF 材料の開発が求められている。近年では、RISC の速度定数 ( $k_{\text{RISC}}$ ) が  $10^7 \text{ s}^{-1}$  に到達した TADF 材料が報告されている<sup>3,4</sup>。

理論計算により、 $k_{\text{RISC}}$  の予測が可能となれば、さらなる材料開発の加速が期待できる。スピン-軌道相互作用 ( $H_{\text{SO}}$ ) が非常に弱い場合、RISC は励起一重項状態と励起三重項状態のポテンシャルエネルギー面の交差シーム、すなわち両状態のエネルギーが一致する構造において進行する。その場合、 $k_{\text{RISC}}$  はマーカス理論型の非断熱遷移式(1)として表すことができる。

$$k_{\text{RISC}} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{\text{SO}}|^2 (4\pi\lambda k_{\text{B}}T)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E_{\text{A}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (1)$$

ここで  $\hbar$  は換算プランク定数、 $k_{\text{B}}$  はボルツマン定数、 $\lambda$  は再配向エネルギー、 $E_{\text{A}}$  は活性化エネルギーである (Fig. 1)。一重項および三重項励起状態を単純な調和振動子として仮定すれば、両状態の断熱エネルギー差 ( $\Delta E_{\text{ST}}$ ) と  $\lambda$  を用いて、 $E_{\text{A}}$  は式(2)のように近似できる。

$$E_{\text{A}} = \frac{(\Delta E_{\text{ST}} + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (2)$$

しかし、式(2)では高次三重項励起状態( $T_{\text{n}}$ )を介した RISC<sup>5-8</sup>を考慮することができないため、交差シームをあらわに扱う  $k_{\text{RISC}}$  の高精度計算、ひいては新規材料設計に必要である。

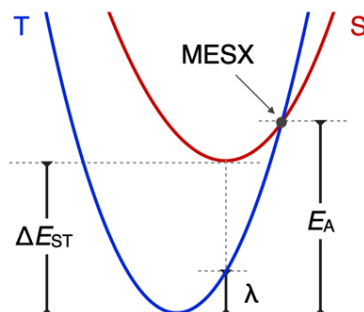


Fig. 1 一重項励起状態と三重項励起状態のポテンシャルエネルギー面の模式図

## 2. 研究の目的

本研究は、励起三重項から励起一重項状態への逆項間交差をナノ秒オーダーで引き起こす純有機の TADF 材料の創出を目的とする。このような材料によって、貴金属を含む従来のリン光素子を凌ぐ高輝度かつ高効率な有機 EL 素子を実現する。

## 3. 研究の方法

式(1)から  $k_{\text{RISC}}$  を直接計算するために、一重項および三重項励起状態の交差シーム上で、最も安定な構造 (最小エネルギー交差シーム MESX) を求めた。次いで、MESX において、有機分子の弱いスピン-軌道相互作用を考慮した時間依存密度汎関数 (TDDFT) 法により、逆項間交差の速度定数を算出し、新規分子の理論設計を行った。さらに、設計した分子の合成から光物性・有機 EL 素子の特性評価までの一貫した実験研究を推進した。

#### 4. 研究成果

新規 TADF 材料 TMCzTXT を開発した。本材料は、 $1 \mu\text{s}$  以下の短い遅延蛍光寿命と  $10^8 \text{ s}^{-1}$  以上の  $k_{\text{RISC}}$  を示し、一重項および三重項励起状態が熱平衡に到達することを見出した (Fig. 2)。これは、逆項間交差が TADF を律速する従来の TADF とは異なる特性である。本材料を発光層に用いた有機 EL デバイスは、代表的な TADF 材料 4CzIPN や貴金属を含むリン光材料 Flrpic を用いたデバイスと比べ、高輝度かつ高効率を示した (Fig. 3)。本成果は、TADF 材料の実用化の課題である高輝度時の効率低下の解決に資すると考えられる。

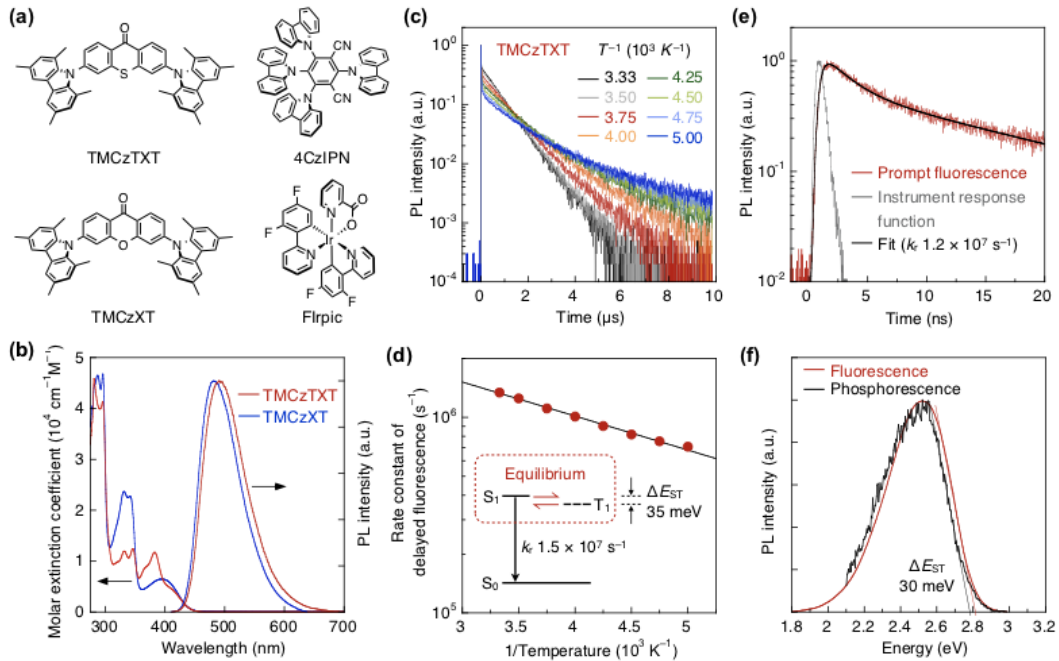


Fig. 2 (a) Molecular structures of the emitters used. (b) UV-vis absorption spectra of TMCzTXT and TMCzXT in toluene solutions and PL spectra of TMCzTXT and TMCzXT in mCBP host matrixes. (c) Transient PL decay profiles on the microsecond time scale at varying temperatures, (d) temperature dependence of the rate constants of delayed fluorescence ( $k_{\text{DF}}$ ), (e) transient PL decay profiles on the nanosecond time scale, and (f) fluorescence and phosphorescence spectra at 100 K, for TMCzTXT in a mCBP host matrix under a  $\text{N}_2$  atmosphere. The solid line in (d) is the fit to the thermal equilibrium model. The black line in (e) is the fit to the biexponential PL decay model.

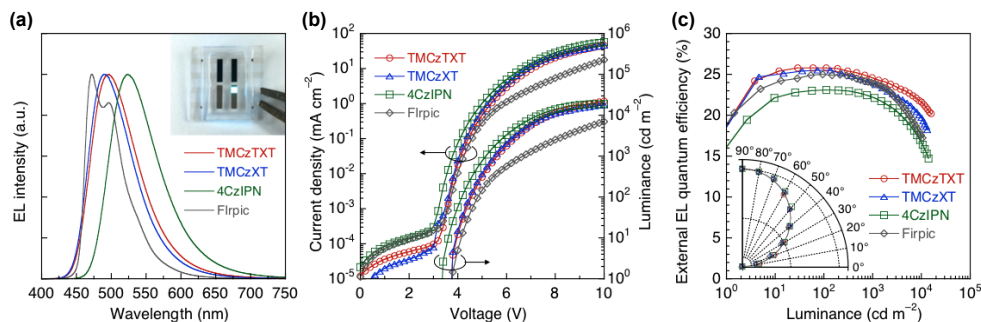


Fig. 3 (a) EL spectra of the OLEDs. The inset of (a) shows a photograph of the device using TMCzTXT. (b) Current density-voltage-luminance characteristics and (c) external EL quantum efficiency characteristics of the devices. The inset of (c) shows the viewing-angle dependence of the EL intensities exhibiting Lambertian distributions.

References [1] A. Endo, K. Sato, K. Yoshimura, T. Kai, A. Kawada, H. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 083302 (2011). [2] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **492**, 234–238 (2012). [3] Y. Wada, H. Nakagawa, S. Matsumoto, Y. Wakisaka, H. Kaji, *Nat. Photonics* **14**, 643–649 (2020). [4] L.-S. Cui, A. J. Gillett, S.-F. Zhang, H. Ye, Y. Liu, X.-K. Chen, Z.-S. Lin, E. W. Evans, W. K. Myers, T. K. Ronson, H. Nakanotani, S. Reineke, J.-L. Brédas, C. Adachi, R. H. Friend, *Nat. Photonics* **14**, 636–642 (2020). [5] C. M. Marian, *J. Phys. Chem. C* **120**, 3715–3721 (2016). [6] J. Gibson, A. P. Monkman, T. J. Penfold, *ChemPhysChem* **17**, 2956–2961 (2016). [7] H. Noda, X.-K. Chen, H. Nakanotani, T. Hosokai, M. Miyajima, N. Notsuka, Y. Kashima, J.-L. Brédas, C. Adachi, *Nat. Mater.* **18**, 1084–1090 (2019). [8] N. Aizawa, Y. Harabuchi, S. Maeda, Y.-J. Pu, *Nat. Commun.* **11**, 3909 (2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Naoya Aizawa, Yu Harabuchi, Satoshi Maeda and Yong-Jin Pu	4. 巻 11
2. 論文標題 Kinetic prediction of reverse intersystem crossing in organic donor-acceptor molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-17777-2	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 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 5769
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 Bluebell H. Drummond, Naoya Aizawa, Yadong Zhang, William K. Myers, Yao Xiong, Matthew W. Cooper, Stephen Barlow, Qinying Gu, Leah R. Weiss, Alexander J. Gillett, Dan Credgington, Yong-Jin Pu, Seth R. Marder and Emrys W. Evans	4. 巻 12
2. 論文標題 Electron spin resonance resolves intermediate triplet states in delayed fluorescence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 4532
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-24612-9	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 Kazushi Enomoto, Risa Oizumi, Naoya Aizawa, Takayuki Chiba and Yong-Jin Pu	4. 巻 125
2. 論文標題 Energy Transfer from Blue-Emitting CsPbBr <sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals to Green-Emitting CsPbBr <sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 19368-19373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c05140	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 Xiaoxiao Hu, Naoya Aizawa, Minjun Kim, Miaofei Huang, Zhiyi Li, Guan hao Liu, Honglei Gao, Teng Gao, Xiangyu Dong, Yong Zhang, Jianjun Liu, Pengfei Wang, Yuanping Yi, Yong-Jin Pu and Ying Wang	4. 巻 434
2. 論文標題 Dual-acceptor thermally activated delayed fluorescence emitters: Achieving high efficiency and long lifetime in orange-red OLEDs	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 134728
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cej.2022.134728	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

〔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 Naoya Aizawa
2. 発表標題 Getting to Grips with Spin Flips: Kinetic Prediction of Reverse Intersystem Crossing
3. 学会等名 CEMS Topical Meeting Online Excited-State Chemistry of Functional Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相澤 直矢
2. 発表標題 理論計算が先導する熱活性遅延蛍光材料の開発
3. 学会等名 第15回 "光"機到来!Qコロキウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoya Aizawa
2. 発表標題 Delayed Fluorescence from Energetically Inverted Singlet and Triplet Excited States
3. 学会等名 The 13th Asian Conference on Organic Electronics (ACOE) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoya Aizawa, Yu Harabuchi, Satoshi Maeda, Yong-Jin Pu
2. 発表標題 Kinetic Prediction of Reverse Intersystem Crossing in Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials
3. 学会等名 The 29th International Display Workshops (IDW) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相澤 直矢
2. 発表標題 理論計算が先導する熱活性遅延蛍光材料の開発
3. 学会等名 第6回動的エキシトン若手セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 相澤 直矢
2. 発表標題 最適化計算が先導する熱活性遅延蛍光材料の開発
3. 学会等名 東北プラズマフォーラム 令和3年度 東北大学 電気通信研究所 共同プロジェクト研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Naoya Aizawa	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 16
3. 書名 45-1 Low-Molecular-Weight Materials: Wet Processing, Handbook of Organic Light-Emitting Diodes (分担執筆)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Google Scholar  
<https://scholar.google.co.jp/citations?user=agrDe20AAAAJ>  
Researchmap  
<https://researchmap.jp/naoya-aizawa/>  
個人webページ  
<https://www.n-aizawa.com>

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
---------	---------