

令和 5 年 5 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18960

研究課題名（和文）熱活性化プロセスを鍵とする高効率な室温リン光材料の創製

研究課題名（英文）Development of Highly Efficient Room Temperature Phosphorescent Materials via Thermal Activation Process

研究代表者

武田 洋平（Takeda, Youhei）

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60608785

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：常温でリン光を示す物質は、電流励起により生じる励起子を最大100%の内部変換効率で光エネルギーへと変換できることから、有機エレクトロルミネセンス（EL）素子の発光材料として利用されている。しかし、汎用元素のみから構成され、室温リン光を示す材料は発展途上である。本研究では研究代表者が独自に開発した分子プラットフォームである電子ドナー・アクセプター・ドナー骨格を活用して、汎用元素だけから構成され、熱活性化型の機構を経る新奇な室温リン光材料の創製に成功し、高効率有機EL素子の発光材料としても機能することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

RTPの発現には、トレードオフの関係にある効率的なスピン反転、熱失活の抑制を同時に達成する必要がある。今回採用した分子設計は、熱活性化により生成する高次励起三重項状態を活用することで、D-A間の揺らぎは保持したまま室温リン光を実現した。すなわち、凝集状態における分子間相互作用を活用する既存のアプローチとは一線を画している特徴的な研究である。また、希少金属の材料供給の懸念を払拭できることから、産業的にも波及効果の高い研究である。

研究成果の概要（英文）：Materials that display phosphorescence at room temperature are utilized as light-emitting materials in organic electroluminescence (EL) devices, because they can convert excitons generated by current excitation into light energy with an internal conversion efficiency of up to 100%. However, the studies on materials composed only of abundant elements and exhibiting room-temperature phosphorescence are still in infancy. In this study, the principal investigator has succeeded in developing novel room-temperature phosphorescent (RTP) materials based on donor-acceptor-donor structure composed of only abundant elements. The materials exhibit RTP via a thermally activated mechanism and serves as a light-emitting material for high-efficiency organic EL devices.

研究分野：有機合成化学、材料化学

キーワード：室温リン光 汎用元素 電荷移動 電子ドナー・アクセプター 有機EL ケイ素 発光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

常温でリン光を示す物質は、電流励起により生じる励起子を最大 100% の内部変換効率で光エネルギーへと変換できることから、有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の発光材料として利活用されている (*Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7653)。しかし、現在利活用されている常温リン光材料は、イリジウムやプラチナなど重金属元素を中心とする有機金属錯体が主流である。しかし、これらは将来枯渇が懸念される希少金属元素を含んでいるため、汎用元素のみから構成され、かつ高効率な室温リン光を示す有機材料の創出が望まれている。通常、有機分子が常温リン光 (room-temperature phosphorescence: RTP) を示すためには、i) 励起一重項状態 (S_1) から励起三重項状態 (T_1) への項間交差過程 (光励起の場合) ii) T_1 から基底一重項状態 (S_0) への輻射過程、の二重のスピンの禁制遷移を克服する必要がある。長い寿命を持つ励起状態における分子回転や結合振動による無輻射失活過程が輻射過程と競合することから、固体状態で室温リン光を示す純粋な有機分子材料の創製は有機材料化学分野において大きな挑戦の一つである (*J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 4603)。近年、ハロゲン結合をはじめとする非共有結合性の分子間相互作用を介した分子配列制御を活用した、スピン-軌道相互作用の向上や H 会合体形成による励起三重項状態の安定化に基づいた室温リン光が実現されている (*Nat. Chem.* **2011**, 3, 205; *Nat. Mater.* **2015**, 14, 685)。しかし、これらの材料設計アプローチは、結晶状態において然るべき分子間相互作用の存在が不可欠であることから、ホスト材料中へ発光材料をドーピングする必要のある有機 EL 素子においては、その指導原理が発現しない。実際、汎用元素から構成される有機 EL 室温リン光材料の報告例は極めて限定的 (*J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 2717; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13449) となし、これらを発光材料として用いた有機 EL の外部量子効率 (external quantum efficiency: EQE) は極めて低い値にとどまっている。

2. 研究の目的

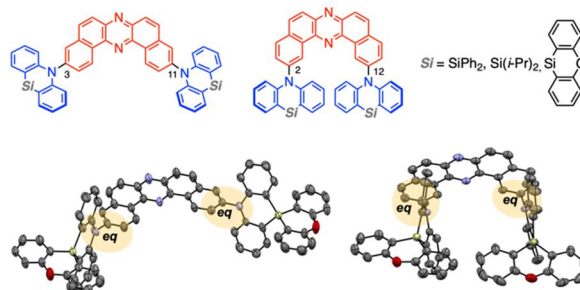
上記背景にも記述の通り、汎用元素のみから構成され、室温リン光を示す材料は発展途上である。本研究では希少金属や重元素の導入、または結晶中での分子間相互作用に頼る既存の常温リン光有機分子の設計指針とは一線を画する、「熱活性化型」室温リン光を活用する分子設計戦略に基づき、汎用元素だけで構成される常温リン光有機分子を創出し、有機 EL 素子へ応用することを目的とした。

3. 研究の方法

新規な室温リン光材料を設計する上で、分子が満たすべき要件を次に掲げた。i) 項間交差を促進させるために、小さな S_1-T_1 間のエネルギー差 (ΔE_{ST}) を持つこと、ii) 熱活性化による逆内部転換を促進させるために、 E_{ST} よりも小さな T_1-T_n 間のエネルギー差 (ΔE_{TT}) を持つこと、iii) 大きなスピン-軌道相互作用を実現するために不対電子対を有するヘテロ原子を分子骨格に持つこと、そして iv) 熱失活の抑制のために剛直性の高い分子構造であること。これら全てを満たす分子を創製できれば、従来の室温リン光有機分子が抱えていた課題を解決できるブレークスルーになると考え、分子設計・合成した。分子を具体的に設計する際、これまでに研究代表者が独自に開発してきた熱活性化遅延蛍光 (TADF) 分子創製において効果的な分子プラットフォームである電子ドナー・アクセプター・ドナー骨格を活用した。また、共同研究者 (シレジア工科大学 Data 准教授、デンマーク工科大学 de Silva 助教) と連携して動的な光物理過程の解析、常温リン光有機 EL 素子デバイスの作製・性能評価、理論化学的な光物理過程を解析した。

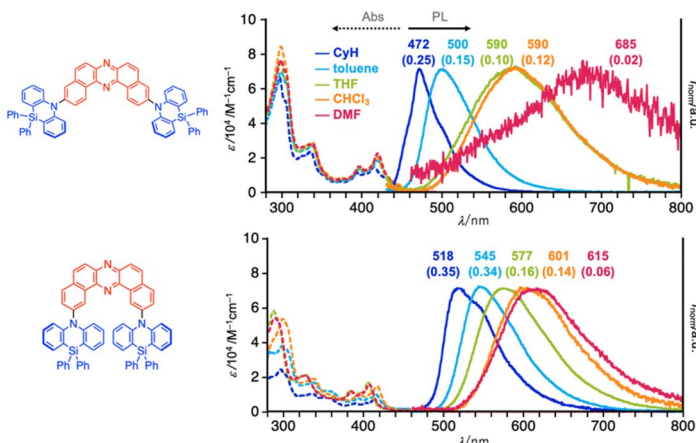
4. 研究成果

上記【3. 研究の方法】に記載した分子設計要件を満たす分子として、研究代表者が独自に開発した含窒素複素環であるジベンゾ[*a,j*]フェナジン (DBPHZ) を電子アクセプター、ケイ素元素で架橋したジアールルアミン (ジヒドロフェナザシリン) を電子ドナーとして持つ電子ドナー・アクセプター・ドナー (D-A-D) 分子を設計した (図参照)。当該 D-A-D 分子は、ジプロモ基をもつジベンゾフェナジンとジヒドロフェナ

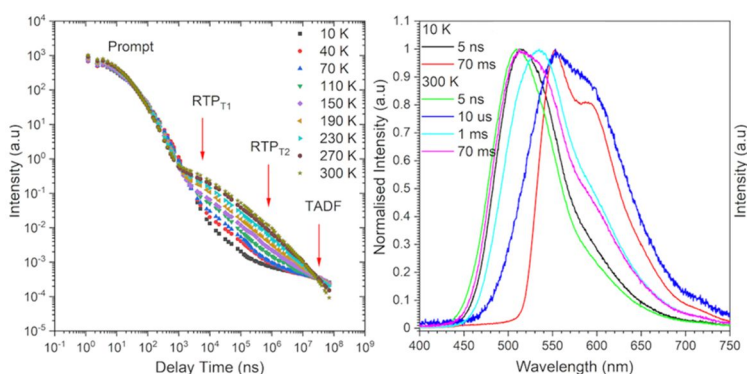


ザシリンの Pd 触媒による Buchwald-Hartwig アミノ化反応により高収率で合成できた。単結晶 X 線構造解析からは、電子アクセプターユニットが擬舟形構造の電子ドナーにおけるエカトリア

ル位を占めており、ドナーとアクセプターが直交した配座をとっていることが明らかとなった（前頁図参照）。合成した分子の溶液における光物性を調査したところ、概して溶媒の極性が増加するにつれて、吸収スペクトルはほとんど変化しなかった一方、発光スペクトルは顕著に長波長化した（発光性ソルバトクロミズムを示した）ことから、励起状態（ S_1 ）は大きく電荷分離した状態であることがわかった（右図参照）。Lippert-Mataga プロットを作成して位置異性体（3,11- vs. 2,12-位異性体）間でその回帰直線を比較したところ、回帰直線の傾きは 3,11-位異性体の方が大きく、切片に関しては 2,12-位異性体の方が大きいことがわかった。このことから、3,11-位異性体の方が励起状態において 2,12-位異性体より大きく電荷分離していること、そして 2,12-位異性体の方が励起状態における構造変化が大きいことが示唆された。

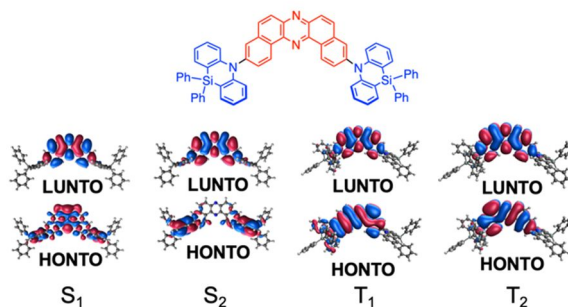


合成した D-A-D 分子の詳細な光物性を時間分解分光法により調査したところ、DBPHZ 骨格の 3,11-位に電子ドナーを持つ化合物、特にケイ素上に Ph 基、*i*-Pr 基を有する分子がホスト材料中において顕著な室温リン光を示すことを見出した。例えば、ホスト材料 TCTA 中に 10 wt% の D-A-D 分子（3,11-位置換体、ケイ素上の置換基は *i*-Pr 基）を含む薄膜は光励起後、 $\lambda_{em} = 500$ nm 付近にナノ秒の寿命をもつ電荷移動励起状態（ 1CT ）からの即時蛍光に帰属できる発光を示した（上図参照）。その後、 $\lambda_{em} = 550$ nm 付近には局所励起状態（ 3LE_1 ）に基づくマイクロ～ミリ秒の寿命をもつ室温リン光、そしてより高次の励起三重項状態（ 3CT_2 ）からの室温リン光を示すことを見出した（上図参照）。同程度の発光寿命を持つ TADF もわずかながら観測された。また、温度可変分光測定から、リン光強度は温度の上昇につれて増強されることが明らかとなった（上図参照）。実験的に算出された $\Delta E_{TT} = 0.08$ eV は $\Delta E_{ST} = 0.19$ eV よりも小さな値であり、設計通り熱活性化型の室温リン光が実現されたことが支持された。興味深いことに、2,12-位異性体では、RTP よりも TADF が主たる成分として観測され、電子ドナーの結合位置が励起状態に大きな摂動を与えることもわかった。



創製した D-A-D 分子が有機 EL 素子の発光材料として機能するか調べるために、有機 EL 素子 [ITO/NPB/TAPC/TCTA:D-A-D 分子(10%)/TPBi/LiF] を作製し、性能を評価した。その結果、3,11-位異性体（ケイ素上置換基は *i*-Pr 基）を発光材料として用いた場合に、最も高い EQE（7.4%）を達成し、汎用元素のみから構成される RTP 材料を用いた OLED 素子としては極めて高い外部量子効率を実現可能であることを明らかにした。量子化学計算に基づく励起状態解析を行ったところ、 S_1 および T_1, T_2 は電子アクセプターに由来する局所励起状態と電荷移動状態の混合状態（ハイブリッド電荷移動状態）であり、このことがスピン多重度の異なる状態間の禁制遷移を許容にしていることが示唆された（上図参照）。

以上の様に、本研究においては汎用元素だけから構成され、熱活性化型の機構を経る新奇な室温リン光材料の創製に成功し、高効率有機 EL 素子の発光材料としても機能することを明らかにした。重元素を用いることなく高効率室温リン光の実現が可能であることを示した本成果は、今後、限られた資源を活用して高効率エネルギー変換可能な光機能材料の開発に貢献することが期待できる。



以上の様に、本研究においては汎用元素だけから構成され、熱活性化型の機構を経る新奇な室温リン光材料の創製に成功し、高効率有機 EL 素子の発光材料としても機能することを明らかにした。重元素を用いることなく高効率室温リン光の実現が可能であることを示した本成果は、今後、限られた資源を活用して高効率エネルギー変換可能な光機能材料の開発に貢献することが期待できる。

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 4件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Goya Tsuyoshi, Zimmermann Crocomo Paola, Hosono Takumi, Minakata Satoshi, Sousa Leonardo Evaristo, Silva Piotr, Data Przemyslaw, Takeda Youhei	4. 巻 11
2. 論文標題 A New Entry to Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Based on Pyrido[2,3-b]pyrazine Dihydrophenazasilines Donor-Acceptor Dyad	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Asian Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202100780
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ajoc.202100780	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 Hosono Takumi, Decarli Nicolas Oliveira, Crocomo Paola Zimmermann, Goya Tsuyoshi, de Sousa Leonardo Evaristo, Tohnai Norimitsu, Minakata Satoshi, de Silva Piotr, Data Przemyslaw, Takeda Youhei	4. 巻 10
2. 論文標題 The regioisomeric effect on the excited-state fate leading to room-temperature phosphorescence or thermally activated delayed fluorescence in a dibenzophenazine-cored donor-acceptor-donor system	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4905 ~ 4913
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1TC05730H	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 Nyga Aleksandra, Kaihara Takahito, Hosono Takumi, Sipala Massimiliano, Stachelek Patrycja, Tohnai Norimitsu, Minakata Satoshi, de Sousa Leonardo Evaristo, de Silva Piotr, Data Przemyslaw, Takeda Youhei	4. 巻 58
2. 論文標題 Dual-photofunctional organogermanium compound based on donor-acceptor-donor architecture	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5889 ~ 5892
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2CC01568D	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 Zimmermann Crocomo Paola, Okazaki Masato, Hosono Takumi, Minakata Satoshi, Takeda Youhei, Data Przemyslaw	4. 巻 28
2. 論文標題 Dibenzophenazine Based TADF Emitters as Dual Electrochromic and Electroluminescence Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202200826
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202200826	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 Izumi Saika, Inoue Keiki, Nitta Yuya, Enjou Tomoya, Ami Takahiro, Oka Kouki, Tohnai Norimitsu, Minakata Satoshi, Fukushima Takanori, Ishiwari Fumitaka, Takeda Youhei	4. 巻 29
2. 論文標題 3,11 Diaminodibenzo[a,j]phenazine: Synthesis, Properties, and Applications to Troger's Base Forming Ladder Polymerization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202202702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202202702	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21件 (うち招待講演 14件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 武田 洋平
2. 発表標題 新奇反応の開発に基づいた多彩な発光有機分子の創製と応用
3. 学会等名 九州大学先端物質化学研究所 講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田 洋平
2. 発表標題 分子の形と元素の性質が奏でる多彩な光機能有機分子材料
3. 学会等名 第41回有機合成若手セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田 洋平
2. 発表標題 含窒素 共役骨格の新構築法を基盤とする多彩な光機能分子の創製
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 細野 拓生, 呉屋 剛, Przemyslaw Data, Piotr de Silva, 武田 洋平, 南方 聖司
2. 発表標題 ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、ジヒドロフェナザシリンを電子ドナーとするD-A-D型分子の合成と室温燐光特性
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 細野 拓生, 呉屋 剛, Przemyslaw Data, Piotr de Silva, 武田 洋平, 南方 聖司
2. 発表標題 ジヒドロフェナザシリンを電子ドナーとするD-A-D型ジベンゾフェナジン誘導体の合成とリン光特性
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田 洋平
2. 発表標題 汎用元素から成る高效率発光有機材料の開発と多機能化
3. 学会等名 大阪大学工業会 産学高分子塾 10周年記念公開セミナー1 応用化学専攻の有機・高分子材料研究最前線 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田 洋平
2. 発表標題 新奇な合成反応を起点とする多彩な光機能 共役分子の創製と応用
3. 学会等名 大阪市立大学 化学科談話会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takumi Hosono, Youhei Takeda, Satoshi, Minakata, Masato Okazaki, Data Przemyslaw
2. 発表標題 Development of a dibenzophenazine-cored D-A-D pi-conjugated compound displaying room-temperature phosphorescence: A new entry to purely organic electrophosphorescent emitter
3. 学会等名 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田 洋平
2. 発表標題 重元素フリーな熱活性化型室温リン光材料の創出
3. 学会等名 電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武田 洋平
2. 発表標題 「分子の形」と「元素の性質」が織りなす多彩な電荷移動状態に基づく発光有機分子の創製
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Youhei Takeda
2. 発表標題 Development of TADF/RTP-Active Multi-Photofunctional Organic Emitters: Lessons from Reactions and Molecules
3. 学会等名 NTU Chemistry Lectures in Spring Semester 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Youhei Takeda
2. 発表標題 Development of TADF/RTP-Active Multi-Photofunctional Organic Emitters
3. 学会等名 The inaugural OU-WUT joint symposium on physical organic chemistry 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Youhei Takeda, Takumi Hosono, Leonardo Evaristo de Sousa, Piotr de Silva, Przemyslaw Data, Satoshi Minakata
2. 発表標題 Room-Temperature Phosphorescence Enabled by Excited State Engineering of Dibenzo[a,j]phenazine-Cored Donor-Acceptor-Donor Triads
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA 19) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nae Aota, Youhei Takeda, Satoshi Minakata
2. 発表標題 Synthesis and Physicochemical Properties of D- -A- -D Compound Comprising Carbazole as the Electron Donor, Dibenzophenazine as the Acceptor, and Xanthene as the -Linker
3. 学会等名 The 19th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA 19) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Youhei Takeda
2. 発表標題 Development of TADF-Active Multi-Photofunctional Organic Materials Based on Novel Constructive Methods of Azaaromatics
3. 学会等名 International Conference on the Science and Technology of Synthetic Metals 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武田 洋平
2. 発表標題 分子の形と元素の性質を活かした多機能性発光分子の創製
3. 学会等名 第56回有機反応若手の会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Youhei Takeda
2. 発表標題 Development of TADF/RTP-Active Multi-Photofunctional Organic Emitters
3. 学会等名 6th International Workshop on Nano and Biophotonics (IWNBP 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青田奈恵, 武田洋平, 南方聖司
2. 発表標題 カルバゾールを電子ドナー、ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、キサントンを π -リンカーとするD- π -A-D分子の合成と物性
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Youhei Takeda
2. 発表標題 Development of TADF/RTP-Active Multi-Photofunctional Organic Emitters Based on Dibenzo[a,j]phenazine-Cored Donor-Acceptor-Donor Architectures
3. 学会等名 Japan Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 武田 洋平
2. 発表標題 分子の形と元素の性質を活用する有機発光材料の創製
3. 学会等名 第92回触媒化学融合研究センター講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青田奈恵, 武田洋平, 南方聖司
2. 発表標題 N-アルキルカルバゾールを電子ドナー、ジベンゾフェナジンを電子アクセプター、キサンテンを -リンカーとするD- -A- -D分子の合成と物性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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