

# 「世界最速の逆項間交差を示す有機 EL 発光材料の設計・開発に成功」

2020年8月4日

## 【応用的背景】

昨年度、京都賞を受賞した Tang 博士が 1987 年に報告した有機 EL(※1)は、以来 30 年以上に渡って基礎科学および応用的な研究が積み重ねられ、2017 年以降、スマートフォンやテレビ、コンピュータ用のディスプレイとして、さらに最近では車載用としての実用化も大きく花開きつつあります。有機 EL 素子の中では、電気が励起子(※2)と呼ばれるものに変換され、その励起子が様々な色を放つ光に変換されます。励起子には、一重項( $S_1$ )と三重項( $T_1$ )の 2 種があり(※2)、それぞれ 25%:75%の割合で生成されることが知られています。通常の蛍光材料では、光に変換できるのは  $S_1$  のみで、 $T_1$  は熱として捨てられていました。その後、 $T_1$  から光への変換、いわゆるりん光を用いることにより、すべての励起子を光に変換できるようになりましたが、そのためにはイリジウム、プラチナといった高価、希少かつ埋蔵資源偏在の問題を抱えている元素が必須でした。これらの問題を解決すべく、現在では、熱活性化遅延蛍光(thermally activated delayed fluorescence, TADF)材料(※3)が開発され、水素、炭素、窒素といった、軽元素のみからなる有機分子からも高特性が得られるに至っています。この TADF 材料では、 $T_1$  から一度  $S_1$  を経由させることにより発光を得ます。この  $T_1$  から  $S_1$  への遷移は逆項間交差(reverse intersystem crossing, RISC)(※4)と呼ばれ、ほとんどの有機材料では基本的に起こらないと考えられていました。しかし、2010 年前後に九州大学安達教授らが、 $T_1 \rightarrow S_1$  のエネルギー準位の差( $\Delta E_{ST}$ )を非常に小さくすることにより、TADF を得ることに成功しました(※5)。以来、国内外で数多くの研究が極めて活発に進められています。しかし、ディスプレイや照明といった用途、特に屋外用では高輝度が必要となります。現在、低輝度域では高特性であるものの、高輝度域では効率の低下が起こるという問題(efficiency roll-off)があり、これを解決する必要があります。また、有機 EL 素子の寿命も解決すべき問題となっています。

## 【基礎科学的背景】

$S_1$  から  $T_1$  への遷移は項間交差(intersystem crossing, ISC) (※4)と呼ばれますが、この過程においては電子スピンの反転する必要があります。しかし、重原子を含まない場合、ISC はスピン禁制であり(※6)基本的には起こりえません。さらに、その逆過程である RISC ( $T_1 \rightarrow S_1$  の遷移)は、 $S_1$  のエネルギー準位  $E(S_1)$  が  $T_1$  のエネルギー準位  $E(T_1)$  より高いため、さらに困難な遷移といえます。

この場合、励起子は  $T_1$  の準位に長く居続けることとなります。分子は、励起状態では基本的に不安定ですから、この場合、素子寿命は短くなります。また、高輝度、すなわち、高電流密度かつ高電圧下では、 $T_1$  の濃度が高くなり、 $T_1$  同士の相互作用により光になる前に失活してしまうことが起こります。これらは、その律速過程である  $T_1 \rightarrow S_1$  の遷移、すなわち、RISC を極めて速くすることにより解決できます。RISC をいかに高速化するかという問題は基礎科学的問題ですが、上述の高輝度域での効率低下や有機 EL 素子寿命といった実用化にも大きく関連しています。

RISC を高速化するためには、 $T_1 \rightarrow S_1$  のエネルギー差( $\Delta E_{ST}$ )を極力小さくすること、および、この遷移に必要なスピン反転を可能にすること、の 2 点を解決する必要があります。一つ目の問題は、上述の通り解決されています。分子の最高被占軌道(highest occupied molecular orbital, HOMO)と最低空軌道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)を空間的に分離することにより  $\Delta E_{ST}$  を小さくできることが理論により示されており、実際にその設計指針に基づき、電子を放出しやすいドナー性のセグメントと、電子を受け取りやすいアクセプター性のセグメントを結合させることにより、HOMO/LUMO の分離を実現でき、 $\Delta E_{ST}$  を小さくすることが可能となりました。しかし、もう一つのスピン反転に関する問題が残されていました。この点に関し、電子スピン単独では角運動量が保存されないためスピン反転は起こり得ませんが、軌道の角運動量変化を伴えば、それは許容になり得ます。すなわち、十分なスピン軌道相互作用(spin-orbit coupling, SOC) (※6)があれば、この電子スピン反転を伴う遷移は許容になり得ます。しかし、上述のドナーとアクセプターを繋いだ設計では  $S_1$ 、 $T_1$  いずれもが、ドナーからアクセプターに電子が移動した電荷移動(charge transfer, CT)型の性質をもつ傾向があり(この時の  $S_1$ 、 $T_1$  は、それぞれ  $^1CT$ 、 $^3CT$  と呼ばれる)、十分な SOC が期待できませんでした。

十分な SOC は、ドナーからアクセプターへの CT 性の遷移とは異なるタイプの遷移を導入できれば、得られると期待されます。すなわち、ドナーからドナーへ、あるいは、アクセプターからアクセプターへの局所励起(locally excited, LE)タイプの軌道を介在させることにより、迅速な RISC が可能になると期待されます。この場合、 $^1CT$  ( $=S_1$ )、 $^3CT$  ( $=T_1$ )のエネルギーのみでなく、この LE 性軌道(ここでは三重項の準位を考えるため以降  $^3LE$  と表記します)のエネルギー準位も一致させる必要があります。これは、英国 Durham 大学の Monkman 教授らにより指摘されていましたが、これら 3 つの準位を一致させる設計指針はこれまで得られていませんでした。

### 【研究内容】

### 【今回の分子設計指針】

図 1 に、我々が提案する、3 準位を一致させるための設計指針を示します。図 1a のように、空間的にドナー分子とアクセプター分子を平行に配置したケースを考えます。量子化学計算によれば、ドナー、アクセプター間の距離( $d_{DA}$ )が大きくなるにつれ、 $^1CT$  および  $^3CT$  に対するエネルギー(それぞれ  $E(^1CT)$  および  $E(^3CT)$ ) が徐々に高くなっていきます(図 1b)。また、 $d_{DA}$  の増大とともに、それらのエネルギー差  $\Delta E_{ST}(=E(^3CT) - E(^1CT))$  も単調に減少していきます。今回の設計では、さらに  $^3LE$  の準位( $E(^3LE)$ )を  $^1CT$  (と  $^3CT$ )に一致させる

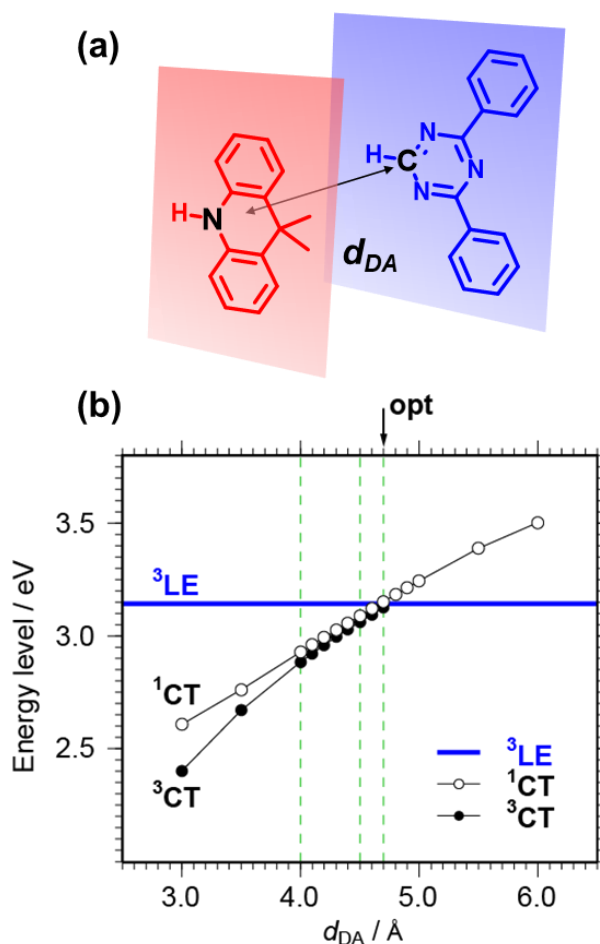


図 1 (a) 平行に配したドナーとアクセプターの模式図。(b) (a)におけるドナー/アクセプター距離を変化させた場合の  $^1CT$ 、 $^3CT$ 、 $^3LE$  状態のエネルギー準位。4.7Å で 3 つの準位が一致していることがわかる。

必要があります。 $^3\text{LE}$  はドナーのみ (あるいはアクセプターのみ)での遷移のため、そのエネルギー準位は  $d_{\text{DA}}$  に依存しません。そのため、図 1b に示したように、 $d_{\text{DA}}$  が小さい場合に  $E(^3\text{LE}) > E(^1\text{CT}), E(^3\text{CT})$  となるように、また、 $\Delta E_{\text{ST}}$  が十分小さくなった  $d_{\text{DA}}$  において  $E(^3\text{LE})$  が  $E(^1\text{CT}), E(^3\text{CT})$  と一致するように設計することは十分可能であり、そのようにデザインしておくと、適切な距離で  $E(^1\text{CT}) \approx E(^3\text{CT}) \approx E(^3\text{LE})$  が成立します。図 1 の例では、 $d_{\text{DA}} > 4 \text{ \AA}$  で  $E(^1\text{CT}) \approx E(^3\text{CT})$  となり、 $d_{\text{DA}} \sim 4.5 \text{ \AA}$  でさらに  $E(^3\text{LE})$  のエネルギー準位が一致しています(ここでは、 $0.05 \text{ eV}$  以内であれば一致と表現しています)。また、 $4.7 \text{ \AA}$  で最も良い一致が得られました。以上のことから、空間的にドナー、アクセプターを配置した系の場合、その距離を適切に制御することにより、 $^1\text{CT}$ 、 $^3\text{CT}$ 、 $^3\text{LE}$  の 3 つの準位を一致させることが理論上、可能となります。

この設計は、 $^1\text{CT} - ^3\text{CT}$  間の SOC はゼロであるため  $^3\text{LE}$  を介して RISC を起こさせるという発想でした。すなわち、 $^1\text{CT} - ^3\text{LE}$  間の SOC は十分大きいという仮定に基づいています。しかし、ドナーとアクセプターが「完全に」平行な場合、 $^1\text{CT} - ^3\text{LE}$  間であっても遷移前後での軌道の角運動量に変化が見られず、大きな SOC が期待できません。量子化学計算からも、SOC が極めて小さいという結果が得られました。この問題はドナー、アクセプターを完全に平行な状態から傾けることにより回避できると考えられます。実際、量子化学計算により、ドナー/アクセプター間の角度を大きくすることにより、SOC が大きくなっていくことが明らかとなりました。

以上より、最適なドナー/アクセプター距離と、それらを完全に平行な配置から傾けた構造が  $E(^1\text{CT}) \approx E(^3\text{CT}) \approx E(^3\text{LE})$ 、および十分な SOC を得るために必要であるという設計指針が得られました。この構造を実現するために、図 2 に示したように、足場としてトリプチセン(Tp)、ドナーとしてアクリダン(A)、アクセプターとしてトリアジン(T)を選び、トリプチセンの 1,8 位にアクリダンとトリアジンを導入した分子を設計しました。量子化学計算により、設計通り、最適なドナー/アクセプター間距離と少し傾いた相対配向が示され、3 つのエネルギー準位差も十分に小さく、十分な SOC も併せ持っていることが示されました。以上の設計および量子化学計算から、図 2 の分子が、速い逆項間交差を起こす新規材料として期待されます。少し傾いた平面配置と距離を最適にする設計であることから、この分子設計指針を *tilted Face-to-Face alignment with Optimal distance* (tFFO) と名付けました。また、足場、ドナー、アクセプターとしてそれぞれ Tp、A、T を用いた tFFO 設計に基づくこの分子を TpAT-tFFO と名付けました。

### 『逆項間交差速度定数』

表 1 に実験で得られた室温での各速度定数を示します。TpAT-tFFO は、水素、炭素、窒素のみから構成されています。今回得られた逆項間交差の速度定数  $k_{\text{RISC}} = 1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  という値は、我々が調べた限り、このような軽

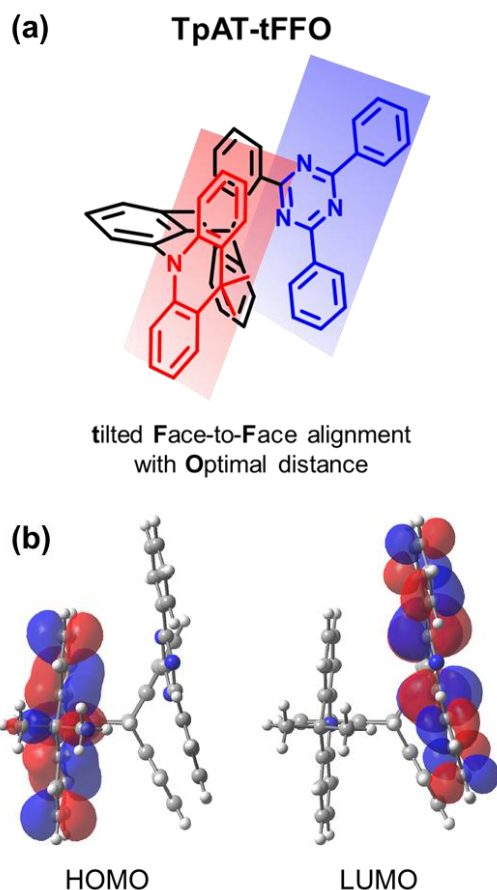


図 2 (a) TpAT-tFFO の分子構造。(b) その DFT 最適化構造と HOMO, LUMO。ドナーとアクセプターは Face-to-Face の平行配置から  $10^\circ$  傾いている。HOMO はドナーに、LUMO はアクセプターに局在化し、空間的に分離されている。

原子(※7)で構成されているすべての有機材料系の中で、現在、世界最高値です。このような、重原子効果(※6)が期待されない中でも、精密な分子設計によって逆項間交差速度を当初の目標であった  $10^7$  オーダーまで高められたことの意義は大きいと考えています。

通常、 $k_{\text{RISC}}$  は、一連の、また、競合する過程の速度定数の中で最も遅く、RISC が律速過程になります。しかし、TpAT-tFFO に関しては驚くべきことに、スピン反転を伴う  $k_{\text{RISC}}$  が、スピン反転を伴わない  $S_1$  からの輻射および無輻射緩和の速度定数  $k_r^S$ 、 $k_{\text{nr}}^S$  よりも大きい、極めてユニークな系になっています(表 1)。また、項間交差の速度定数  $k_{\text{ISC}}$  を超えることは原理上不可能ですが、 $k_{\text{ISC}}$  と同じオーダーとなっています。これらの結果は、tFFO と名付けた今回の分子設計が確かに有用であること(十分な SOC を有していること、および、3 準位がエネルギー的に十分一致していること)を実証しています。

表 1. 実験的に得られた TpAT-tFFO の各速度定数。単位は  $s^{-1}$ 。 $k_r^S$ 、 $k_{\text{nr}}^S$ 、 $k_{\text{ISC}}$ 、 $k_{\text{RISC}}$  はそれぞれ  $S_1 \rightarrow S_0$  (輻射)、 $S_1 \rightarrow S_0$  (無輻射)、 $S_1 \rightarrow T_1$  (ISC)、 $T_1 \rightarrow S_1$  (RISC) に対応。**スピン反転を伴う ISC と RISC が、スピン反転を伴わない輻射、無輻射遷移よりも速くなっていることがわかる**(通常は  $k_{\text{RISC}}$  が最も小さい)。

$k_r^S$	$k_{\text{nr}}^S$	$k_{\text{ISC}}$	$k_{\text{RISC}}$
$1.1 \times 10^6$	$2.0 \times 10^5$	$5.3 \times 10^7$	$1.2 \times 10^7$

## 『波及効果』

### TADF 有機 EL への展開

これまで、RISC は TADF における律速過程でした。そのため、RISC の高速化は TADF 有機 EL の特性向上に極めて有効と考えられます。実際に、TpAT-tFFO を発光材料として利用した TADF 有機 EL を作製したところ、特に高輝度域において優れた特性を有する有機 EL を得ました。しかし TpAT-tFFO は、tFFO 設計に基づく分子として、初めての例です。今後、様々なドナー、アクセプター、足場を用いることにより、さらなる高特性が期待されます。また、足場として今回用いたトリプチセンのみを考えてみても、官能基をいくつも導入できる可能性があることから、複数のドナーやアクセプターを導入したり、さらに興味深い物性を有した官能基を追加したり、様々な展開が期待できます。今回は、RISC の高速化に特化したため、 $k_{\text{RISC}}$  が十分大きくなった一方、 $k_r^S$  が小さく、優れた TADF 分子に必要な輻射緩和の(すなわち、光るための)速さが十分ではありませんでした。現在、 $k_{\text{RISC}}$  を十分大きく保ったまま、さらに  $k_r^S$  も向上させる取り組みを進めています。

### Hyperfluorescence™ 有機 EL への展開 ~小さな $k_r^S$ を補うために~

一方、TpAT-tFFO を発光材料として用いないのであれば、 $k_r^S$  が小さくても問題ありません。極めて RISC の速い TpAT-tFFO と既存の良く光る蛍光材料と組み合わせると RISC と輻射緩和(発光過程)を分担すれば、それぞれの長所を十分に活かした有機 EL が期待できます。この場合、TpAT-tFFO は増感剤として働き、この組み合わせによる有機 EL は TADF assisted fluorescence (TAF)あるいは hyperfluorescence™(※8)と呼ばれます。今回、実際に高輝度域において、これまでの hyperfluorescence™ を凌駕する高特性が得られました。今後、tFFO 設計に基

づく様々な分子を増感剤として用いることにより、特に高輝度域において優れた特性を有する有機 EL を得ることが期待されます。

### 『TpAT-tFFO で得られたさらなる特長』

また、下記の興味深い特長があることもわかりました。

### 高い酸素 sensitivity を有する発光材料 ～酸素センサー、生体応用への展開～

通常、 $k_{\text{RISC}}$ は $k_{\text{F}}^{\text{S}}$ および $k_{\text{nr}}^{\text{S}}$ より遥かに小さいのですが、今回の TpAT-tFFO では  $k_{\text{RISC}}$ が $k_{\text{F}}^{\text{S}}$ 、 $k_{\text{nr}}^{\text{S}}$ より一桁および二桁大きい、非常に特長のある系となりました(表 1)。この場合、光励起後の  $\text{S}_1$  励起子は光る前にほぼすべて ISC により  $\text{T}_1$  に移ります。溶液中に溶存酸素がある場合、酸素は  $\text{T}_1$  励起子の quencher になることから、光ることなく失活してしまいます。一方、酸素がない場合、 $\text{T}_1$  励起子は RISC により素早くの  $\text{S}_1$  に戻ります。何度か  $\text{S}_1$ - $\text{T}_1$  間を行き来しますが、最終的にはほぼすべて  $\text{T}_1$  から  $\text{S}_1$  経由で光に変換されます。すなわち、発光効率 (photoluminescence quantum yield, PLQY)が酸素に極めて鋭敏な材料となります。酸素があれば光らず、酸素がなければ光るわけですが、これまで知られている例では、酸素があってもそれなりに光る場合がほとんどでした。本研究で得られた例では、酸素下では PLQY が 2%とほとんど光らず、その選択性は極めて高いものです(酸素がなければ PLQY は 84%)。このような特性から、酸素センサーとしての応用が期待されます。また、がん細胞等の腫瘍は低酸素環境にあるため、腫瘍近傍のみを選択的に光らせる、等の応用が期待されます。

### CT 吸収が極めて小さい発光材料 ～周りの光を吸収しない～

通常、発光も吸収も振動子強度に支配されるため、強い発光を示す分子は吸収も大きいわけですが、この TpAT-tFFO では顕著な発光(CT 発光)が見られる一方で、吸収(可視光域の CT 吸収)は極めて弱いという特長を有していました( $k_{\text{F}}^{\text{S}}$ が小さいことに関連します)。このため、自身の発光や、マルチカラーの系においては他の分子の発光を再吸収することが起こらず、系の発光を損なわないという特性も併せ持ちます。

### 濃度消光がほとんど起きない発光材料 ～ホスト不要の有機 EL へ～

通常、発光分子の濃度が高くなると、発光効率が悪くなります。この現象は濃度消光と呼ばれますが、TpAT-tFFO では、濃度消光がほとんど見られませんでした。また、溶液状態とは異なり、固体薄膜においては、酸素依存のない、安定な発光が得られました。

### デバイス中のすべての分子が高特性

有機 EL 素子内で、発光分子は非晶状態にあります。そのため、溶液中や結晶中とは異なり、分子のコンホメーションや分子間凝集状態に乱れが生じ、RISC の速度にも分布が生じてしまいます。しかし、TpAT-tFFO の場合、非晶膜中にも関わらず、均一な  $k_{\text{RISC}}$ を有していました。このことから、構造に乱れが生じず、非晶膜中のすべての分子が設計通りの機能発現をしていることも明らかとなりました。

#### ●用語解説●

(※1)有機EL: 電界印加により生じる発光をエレクトロルミネッセンス(EL)といいます。特に、有機物質が発光する場合、有機ELと呼ばれます。

(※2)励起子、一重項、三重項:有機 EL 素子においては、一方の電極から正孔が、もう一方の電極から電子が注入されますが、それらが出会い、ペアになったものを励起子と呼びます。励起子には一重項励起子と三重項励起子の2種があり、有機 EL の中で、電気は一重項励起子 25%と三重項励起子 75%に変換されます。一重項励起子からは蛍光が得られる一方、三重項励起子はイリジウムや白金が存在するなどの特殊な状況を除けば、通常、熱として失活してしまいます。さらに、高輝度領域では、素子内での励起子の濃度が高くなるため励起子同士の相互作用が生じ、それにより、光ることなく失活してしまうことが起こります。特に、三重項励起子はその寿命が長いので、この傾向が顕著です。**そのため、三重項励起子の光への変換は、その高効率化に極めて重要です。**

(※3)熱活性化遅延蛍光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)材料:通常起こらない三重項励起子から一重項励起子への変換を経由して発光する材料。熱により活性化され、また、通常の蛍光材料よりも長い蛍光寿命を示すため、熱活性化型遅延蛍光材料と呼ばれます。その高いポテンシャルのために、有機 EL の発光材料として最近特に注目され、基礎的および応用的研究が活発に進められています。

(※4)項間交差(intersystem crossing, ISC)、逆項間交差(reverse intersystem crossing, RISC):スピン反転を伴う無輻射遷移を項間交差といいます。すなわち、一重項励起子が発光を伴わずに三重項励起子に変わる過程、および、三重項励起子が発光を伴わずに一重項励起子に変わる過程を項間交差といいます。分野にもよりますが、これらを区別するため、前者のみを項間交差(ISC)、後者を逆項間交差(RISC)と呼ぶことが多いです。一重項励起子からは蛍光が得られる一方、三重項励起子は特殊な状況を除けば、通常、熱として失活してしまいます。しかし、RISC と一重項からの輻射緩和を組み合わせれば、三重項励起子を一重項経由で光に変換することが可能となります。この場合、**通常、RISC が遅く律速過程になるため、RISC の高速化は極めて重要となります。**

(※5)内閣府によって主導された日本学術振興会 最先端研究開発支援プログラム(Funding Program for World-Leading Innovative R&D on Science and Technology, FIRST)によって実現され、大きく花開き、有機 EL における新たな潮流を生むことになりました。FIRST プログラムの極めて大きな成果の一つです。

(※6)スピン禁制、スピン軌道相互作用(spin-orbit coupling, SOC)、重原子効果:電子遷移の前後においてスピンの向き(角運動量)は保存されている必要があります、反転することはできません。これをスピン禁制といいます。しかし、軌道角運動量の変化が伴えば、スピンの向きを変えることができます。この時、スピンと軌道が相互作用するため、スピン軌道相互作用といいます。また、原子が重くなるほどその軌道角運動量は大きくなり、スピン軌道相互作用も大きくなり、その結果、スピン反転しやすくなります。これを重原子効果と呼びます。**本研究では、重原子を使わずに、スピン反転を可能としています。**

(※7)軽原子:分野によって定義が異なりますが、ここでは重原子効果が期待できない原子という意味で用いています。周期表の第一周期のみでは有機化合物が構成できないため、第二周期までを含めたものが有機化合物における最も軽い元素群となります。

(※8)hyperfluorescence™ は、株式会社 Kyulux の商標です。

本学ホームページの掲載内容

論文名:Organic light emitters exhibiting very fast reverse intersystem crossing

雑誌: Nature Photonics (2020) DOI : 10.1038/s41566-020-0667-0

著者: Yoshimasa Wada, Hiromichi Nakagawa, Soma Matsumoto, Yasuaki Wakisaka and Hironori Kaji

著者全員の所属: Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto, 611-0011, Japan

<お問い合わせ先>

<研究に関する問い合わせ>

梶 弘典 (かじ ひろのり)

京都大学化学研究所 教授

E-mail : kaji@scl.kyoto-u.ac.jp

<報道に関するお問い合わせ>

京都大学総務部広報課 国際広報室

TEL : 075-753-5729 FAX : 075-753-2094

E-mail : comms@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp