

# 研究終了報告書

## 「励起状態の仮想スクリーニングによる革新的有機半導体の探索と実用」

研究期間：2017年10月～2021年9月(新型コロナ延長支援)

研究者：相澤 直矢

### 1. 研究のねらい

安価・軽量・フレキシブル・プリンタブル・希少金属フリーといった利点を有する有機半導体の創出は、有機 EL をはじめとする次世代の電子デバイスの根幹を担う重要な課題であり、世界中の研究者が優れた分子設計指針と特性を求めて、日夜しのぎを削っている。さらなる材料開発の加速に向けて、近年著しい発展を遂げているマテリアルズインフォマティクスの活用が期待できる。

九州大学の安達らによって開発された熱活性化遅延蛍光(TADF)材料は、イリジウムや白金を利用したリン光材料を代替する次世代の有機 EL 材料として、にわかに注目を集めている。これまでに、有機半導体の一重項と三重項励起状態間のエネルギー差を極限まで小さくすることで、「逆項間交差 RISC(三重項から一重項励起状態への遷移)を促進し、遅延蛍光寿命をリン光材料の寿命と同等のマイクロ秒オーダーまで短くすることに成功している。しかしながら、実用レベルには遠いと言わざるを得ず、通常の蛍光と比べて $2\sim 3$ 桁程長い。この長い遅延蛍光寿命は、有機 EL デバイスの劣化や高輝度時の発光効率の低下の原因である。したがって、既存の分子設計の枠組みから踏み出し、遅延蛍光を大幅に短寿命化するためのブレイクスルーが待ち望まれている。ナノ秒オーダーの遅延蛍光を実現できれば、それをもはや”遅延”蛍光と称することは適切でなく、これまでにない革新的な有機半導体を学術および産業界に提案することができる。

本研究では、三重項から一重項励起状態への逆項間交差をナノ秒オーダーで引き起こす遅延蛍光材料を創出し、有機半導体の分野にブレイクスルーを生み出すことをねらいとする。そのために、①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理論(TDDFT)に基づく相対論的量子化学計算とベイズ最適化を組み合わせることで、励起状態の仮想スクリーニングを効率的に行う。さらに、②候補分子の合成から光物性、デバイス特性評価までの一貫した実験研究を推進する(図1)。

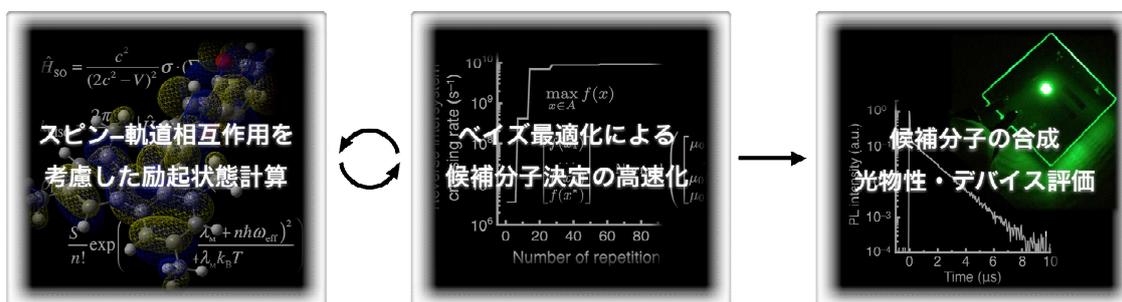


図1 研究概略: スピン-軌道相互作用を考慮した励起状態計算とベイズ最適化により効率的な仮想スクリーニングを行い、実験的に候補分子の光物性とデバイス特性を評価する。

## 2. 研究成果

### (1) 概要

本研究では、有機半導体の弱いスピン-軌道相互作用に基づく逆項間交差の速度定数 ( $k_{\text{RISC}}$ ) を、量子化学計算により予測する方法を開発した。また、この予測法を活用して、高い  $k_{\text{RISC}}$  を示す発光材料を設計・合成し、有機 EL デバイスへ応用した。本材料は、 $10^8 \text{ s}^{-1}$  以上の非常に高い  $k_{\text{RISC}}$  に由来して、一重項および三重項励起状態間の熱平衡という特異な特性を示した。さらに、本材料を用いることで、貴金属を使用した既存の発光材料と比べ、高輝度・高効率な有機 EL デバイスの実現に成功した。

### (2) 詳細

#### 研究テーマ A 「逆項間交差の速度定数の理論予測法の確立」

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が交わる交差シームにおけるスピン-軌道相互作用を計算することで、 $k_{\text{RISC}}$  を精度良く予測する方法を提案した。本手法を 20 種類の既存 TADF 材料に適用したところ、 $10^2 \text{ s}^{-1}$  から  $10^7 \text{ s}^{-1}$  までにおよぶ逆項間交差速度定数の実験値を精度良く再現できることを示した (図 2)。興味深いことに、20 種類全ての材料において、逆項間交差は、最低エネルギー一重項励起状態 ( $S_1$ ) と最低エネルギー三重項励起状態 ( $T_1$ ) 間でなく、 $S_1$  と高次三重項励起状態 ( $T_n$ ) 間の交差シームを通じて効率的に進行することを理論的に導き出し、逆項間交差が、El-Sayed 則を満たすように、 $T_n$  を介して起こることを示した。(5. 主な研究成果リスト 1-2、同領域の原測祐先生との共同研究)

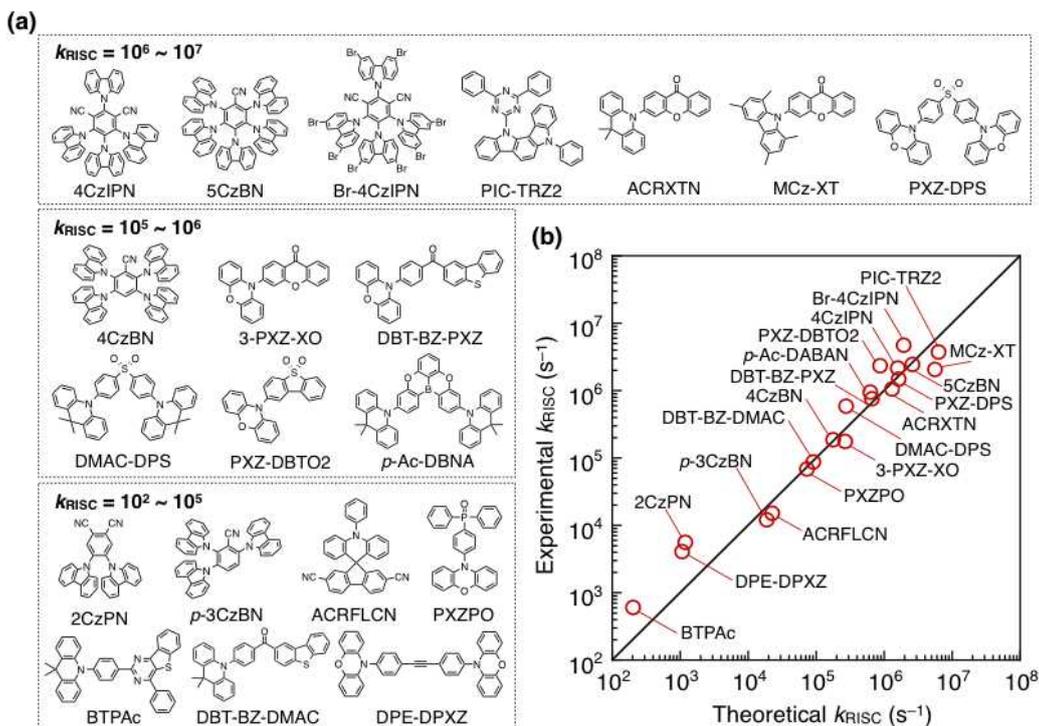


図 2. (a) Molecular structures of the examined thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials categorized by their rate constants of reverse intersystem crossing ( $k_{\text{RISC}}$ ). (b) Comparison of the experimental and theoretical  $k_{\text{RISC}}$ .

## 研究テーマ B 「一重項および三重項励起状態間の熱平衡を示す有機発光材料の開発」

研究テーマ A の理論予測法を活用し、新規 TADF 材料 TMCzTXT を開発した。本材料は、1 マイクロ秒以下の短い遅延蛍光寿命と  $10^8 \text{ s}^{-1}$  以上の速い項間交差・逆項間交差を示し、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(図 3)。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、高輝度かつ高量子効率を示した(図4)。(5. 主な研究成果リスト 1-3)

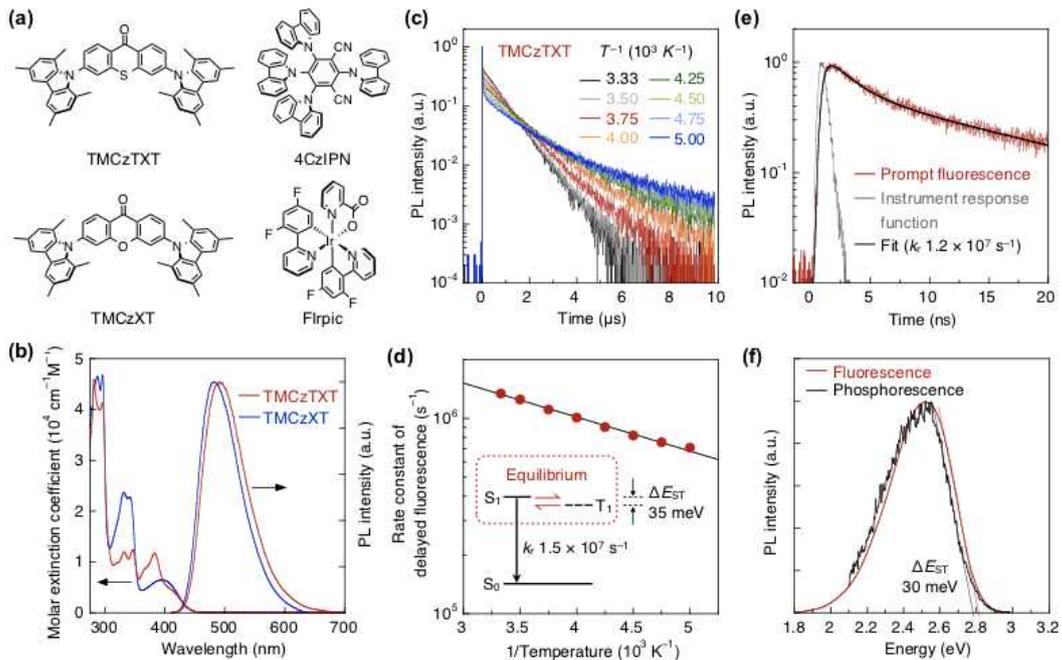


図 3. (a) Molecular structures of the emitters used. (b) UV-vis absorption spectra of TMCzTXT and TMCzXT in toluene solutions and PL spectra of TMCzTXT and TMCzXT in mCBP host matrixes. (c) Transient PL decay profiles on the microsecond time scale at varying temperatures, (d) temperature dependence of the rate constants of delayed fluorescence ( $k_{DF}$ ), (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  $N_2$  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.

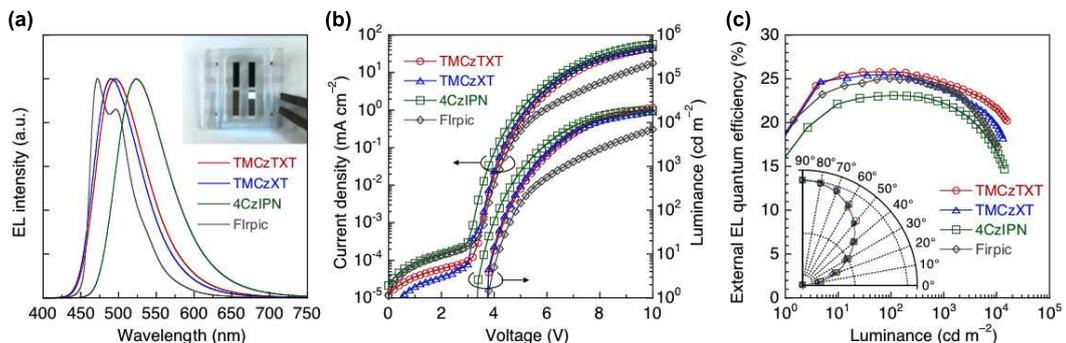


図 4. (a) EL spectra of the OLEDs. The inset of (a) shows a photograph of the device using TMCzTXT. (b) Current density-voltage-luminance characteristics and (c) external EL quantum efficiency characteristics of the devices. The inset of (c) shows the viewing-angle dependence of the EL intensities exhibiting Lambertian distributions.

### 3. 今後の展開

本研究の社会実装に向けて産業界との連携し、実用化研究を行う。特にデバイスの耐久性の評価・改善に向けた、材料・デバイス開発を行う。速い逆項間交差により、励起子の対消滅を抑制し、デバイス耐久性の飛躍的な向上を狙う。

### 4. 自己評価

本研究では、量子化学計算と機械学習を用いて、逆項間交差をナノ秒オーダーで引き起こす遅延蛍光材料の開発を目的とした。現在論文発表準備中の成果も含め、研究目的を達成できたと考えられる。さらに、高次三重項励起状態を介した逆項間交差の解明や一重項と三重項励起状態間の熱平衡の実現等の研究開始時は予想もしなかった興味深い成果を得ることができた。本研究で開発した理論計算法や材料に関して、産業界との連携を開始しており、今後の社会実装が期待できる。また、本研究は、マテリアルズインフォマティクスを活用した材料開発のモデルケースの一つとして、ものづくりを基盤とした科学技術および産業の発展への貢献が期待できる。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 12件

1. Kohei Isayama, Naoya Aizawa, Jun Yun Kim, Takuma Yasuda, Modulating Photo- and Electroluminescence in a Stimuli-Responsive  $\pi$ -Conjugated Donor-Acceptor Molecular System, *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 11982-11986 (2018).

**Abstract.** Functional organic materials that display reversible changes in fluorescence in response to external stimuli are of immense interest owing to their potential applications in sensors, probes, and security links. While earlier studies mainly focused on changes in photoluminescence (PL) color in response to external stimuli, stimuli-responsive electroluminescence (EL) has not yet been explored for color-tunable emitters in organic light-emitting diodes (OLEDs). Here a stimuli-responsive fluorophoric molecular system is reported that is capable of switching its emission color between green and orange in the solid state upon grinding, heating, and exposure to chemical vapor. A mechanistic study combining X-ray diffraction analysis and quantum chemical calculations reveals that the tunable green/orange emissions originate from the fluorophore's alternating excited-state conformers formed in the crystalline and amorphous phases. By taking advantage of this stimuli-responsive fluorescence behavior, two-color emissive OLEDs were produced using the same fluorophore in different solid phases.

2. Naoya Aizawa, Yu Harabuchi, Satoshi Maeda, Yong-Jin Pu, Kinetic prediction of reverse intersystem crossing in organic donor-acceptor molecules, *Nature Communications*, **11**, 3909 (2020).

**Abstract.** Reverse intersystem crossing (RISC), the uphill spin-flip process from a triplet to a

singlet excited state, plays a key role in a wide range of photochemical applications. Understanding and predicting the kinetics of such processes in vastly different molecular structures would facilitate the rational material design. Here, we demonstrate a theoretical expression that successfully reproduces experimental RISC rate constants ranging over five orders of magnitude in twenty different molecules. We show that the spin flip occurs across the singlet–triplet crossing seam involving a higher–lying triplet excited state where the semi-classical Marcus parabola is no longer valid. The present model explains the counterintuitive substitution effects of bromine on the RISC rate constants of previously unknown molecules, providing a predictive tool for material design.

3. Naoya Aizawa, Akinobu Matsumoto, Takuma Yasuda, Thermal equilibration between singlet and triplet excited states in organic fluorophore for submicrosecond delayed fluorescence, *Science Advances*, **7**, eabe5769 (2021).

**Abstract.** In any complex molecular system, electronic excited states with different spin multiplicities can be described via a simple statistical thermodynamic formalism if the states are in thermal equilibrium. However, this ideal situation has hitherto been infeasible for efficient fluorescent organic molecules. Here, we report a highly emissive metal-free purely organic fluorophore that enables thermal equilibration between singlet and triplet excited states. The key to this unconventional excitonic behavior is the exceptionally fast spin-flipping reverse intersystem crossing from the triplet to singlet excited states with a rate constant exceeding  $10^8$  per second, which is considerably higher than that of radiative decay (fluorescence) from the singlet excited state. The present fluorophoric system exhibits an emission lifetime as short as 750 nanoseconds and, therefore, allows organic light-emitting diodes to demonstrate external electroluminescence quantum efficiency exceeding 20% even at a practical high luminance of more than 10,000 candelas per square meter.

## (2) 特許出願

研究期間累積件数： 1 件 (特許公開前のものも含む)

## (3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. JST プレスリリース, 2020 年 8 月 6 日, 有機半導体の逆項間交差を理論予測～有機EL材料の開発加速へ～, <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20200806/>
2. AAAS EurekAlert! Theoretical prediction of reverse intersystem crossing for organic semiconductors, [https://eurekalert.org/pub\\_releases/2020-09/jsat-tpo090820.php](https://eurekalert.org/pub_releases/2020-09/jsat-tpo090820.php)
3. 招待講演, Prediction of Reversible Intersystem Crossing Kinetics in Organic Semiconductors, RIKEN Symposium on Advanced Molecular Materials and their Applications, Saitama, Japan, 25th–26th July. 2019.
4. 招待講演, Kinetic Prediction of Reverse Intersystem Crossing in Organic Donor–Acceptor Molecules, CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry & Functional Materials 2019 (CEMSupra 2019), Tokyo, Japan, 9th–10th

December, 2019.

5. 公益財団法人高柳健次郎財団 2018 年度研究奨励賞