

# 構造制御に基づいた超高速逆項間交差 TADF 材料の設計と $k_{\text{RISC}} > 10^7 \text{ s}^{-1}$ の実現

○和田 啓幹 中川 博道 松本 壮馬 脇坂 安晃 梶 弘典†

京都大学 化学研究所

E-mail: †kaji@scl.kyoto-u.ac.jp

TADF 材料のさらなる高性能化を目指すにあたり、逆項間交差 (RISC) の速度定数 ( $k_{\text{RISC}}$ ) の向上は重要な課題である。本研究では、超高速な RISC を実現するため、逆項間交差に関わるエネルギー準位 ( $^1\text{CT}$ ,  $^3\text{CT}$ ,  $^3\text{LE}$ ) の差すべてを限りなくゼロに近づける、汎用性の高い分子設計指針を確立した。その結果、 $k_{\text{RISC}} = 1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  と極めて速い RISC を実現する分子の開発に成功した。

## <緒言>

有機 EL の効率向上や省電力化、省コスト化に向けて TADF 材料の開発・改善が精力的に進められている。その中で、逆項間交差 (RISC) の速度定数 ( $k_{\text{RISC}}$ ) をいかに向上させられるかという点は重要な課題である。従来、TADF 材料の設計として、最低励起一重項 ( $S_1$ ) および最低三重項 ( $T_1$ ) のエネルギー差  $\Delta E_{\text{ST}}$  を極力ゼロに近づけることが重要視されてきた。小さな  $\Delta E_{\text{ST}}$  の実現には、HOMO-LUMO 軌道の分離が効果的であるため、ドナー/アクセプターからなる TADF 材料が設計、開発されてきた。しかし、ドナー/アクセプター型 TADF 材料においては、 $S_1$  および  $T_1$  がともに電荷移動型 (それぞれ  $^1\text{CT}$  および  $^3\text{CT}$ ) になりやすく、El-Sayed 則に従えば、それら  $^1\text{CT}$ - $^3\text{CT}$  間のスピン軌道相互作用 (SOC) はゼロである。すなわち、 $T_1 \rightarrow S_1$  の RISC は強く禁制となってしまう。この点に関し様々な取り組みが考えられる中で、局所励起三重項 ( $^3\text{LE}$ ) を介在させる方法の一つの有力なアプローチとなる[1-4]。

本研究では、空間を介して相互作用をするドナー/アクセプター型分子に着目した。Fig. 1a に示すように、ドナーとアクセプターの  $\pi$  平面が互いに向き合った配置 (Face-to-Face) をとっている場合、これらの距離 ( $d_{\text{DA}}$ ) が長くなると、Fig. 1b のように  $^1\text{CT}$ ,  $^3\text{CT}$  のエネルギー準位  $E(^1\text{CT})$ ,  $E(^3\text{CT})$  はともに高くなっていく。加えてそれらのエネルギー差  $\Delta E_{\text{ST}}$  は小さくなっていく。一方、ドナー(またはアクセプター)上に局在化した  $^3\text{LE}$  のエネルギー準位  $E(^3\text{LE})$  は、 $d_{\text{DA}}$  にほとんど依存しない。その結果、適切な  $d_{\text{DA}}$  (Optimal distance) において  $^1\text{CT}$ - $^3\text{CT}$  間のみならず、 $^3\text{LE}$  を含めてそれらのエネルギー準位を一致させることが可能となる。問題は、Fig. 1a に示した完全に平行な配置の場合、 $^1\text{CT}$ - $^3\text{LE}$  間の SOC がゼロとなってしまう点である(後述)。そのため、この平行構造から少し tilt させることが十分な SOC を得る上で不可欠となる。本研究では、このような構造を実現することにより、 $E(^1\text{CT}) \approx E(^3\text{CT}) \approx E(^3\text{LE})$  と適切な SOC を得ることができるという設計指針を得、その設計を **tilted Face-to-Face with Optimal distance (tFFO)** と名付けた。ここでは tFFO 構造を得るために、連結基(足場)としてトリプチセン(Triptycene)を選択した。ドナーにはジメチルアクリダン(Acridan)を、アクセ

プターにはジフェニルトリアジン(Triazine)を選択し、それらを Tp の 1, 8 位に導入した **TpAT-tFFO** と名付けた分子を合成した結果、我々の知る限り、TADF のみならずすべての有機分子の中で最も速い  $k_{\text{RISC}} = 1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  を実現することに成功した[5]。

## <実験>

量子化学計算には、Gaussian16 および ADF2018 パッケージを用いた。Gaussian16 においては、密度汎関数理論 (DFT) 計算および時間依存 DFT (TD-DFT) 計算を行った。その際、汎関数 / 基底関数として LC- $\omega$ PBE / 6-31+G(d) ( $\omega = 0.1664$ ) を用いた。ADF2018 はスピン軌道相互作用の計算に用い、LCY- $\omega$ PBE / TZPae ( $\gamma = 0.213$ ) とした。ここではともにトルエン溶媒を考慮した。PL スペクトル測定には FluoroMax Plus (HORIBA) を、PL 量子収率測定には C9920-02 (Hamamatsu Photonics) を、発光寿命測定には C11367-02 (Hamamatsu Photonics) を、有機 EL 素子特性評価には 2400 型汎用ソースメーター (Keithley) および C9920-12 (Hamamatsu Photonics) を用いた。

## <結果・考察>

Fig. 2 に TpAT-tFFO の構造および HOMO, LUMO を示す。量子化学計算の結果、 $E(^1\text{CT})$ ,  $E(^3\text{CT})$  の差は 0.019 eV,  $E(^1\text{CT})$ ,  $E(^3\text{LE})$  の差は 0.057 eV と、設計通りすべて

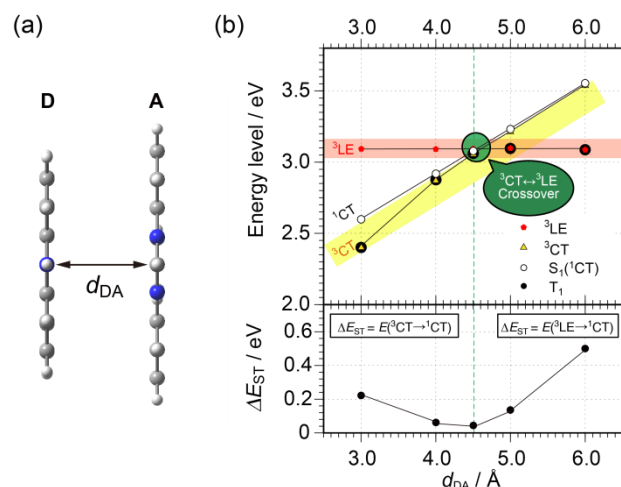


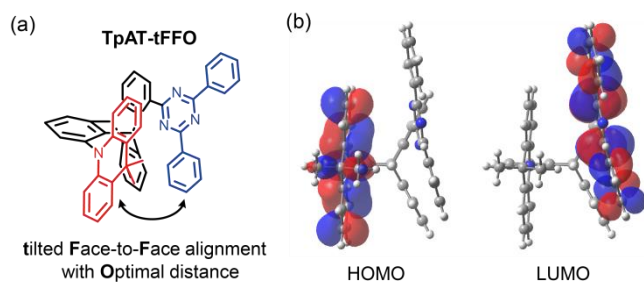
Fig. 1. (a) Face-to-face alignment of D and A. (b) Energy levels of D, A and D-A pair as a function of  $d_{\text{DA}}$ .

のエネルギー差を十分小さくすることができた。また、SOCの行列要素(SOCME)を計算したところ、 $^1\text{CT}-^3\text{CT}$ 間での値は構造によらずゼロであった。一方、 $^1\text{CT}-^3\text{LE}$ 間の値は、完全平行配置の場合はやはりほぼゼロであったが、TpAT-tFFOにおいては、ドナー/アクセプターが平行から  $10^\circ$  傾いており (Fig. 2), その結果SOCMEの値が顕著に増大した。すなわち、 $^3\text{LE}$ の導入と構造の tiltにより RISCが効率的に起こることが、計算からも期待される。

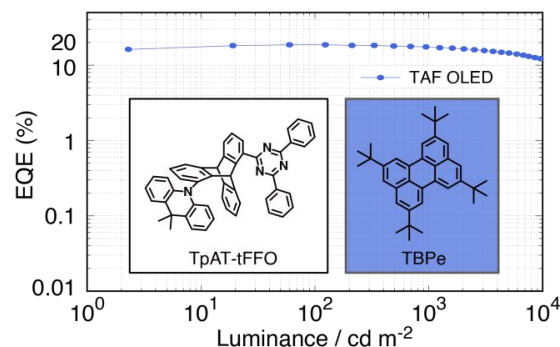
このTpAT-tFFOを実際に合成し、トルエン溶液中における光物性測定を行ったところ、ArバブリングによりPLQYは1.8%から84%まで飛躍的に向上し、明確な遅延蛍光(PLQY全体の98%)が観測された。このことは、輻射および無輻射緩和に比べ、項間交差(ISC)およびRISCが十分に速いことを示唆している。各種実験により各種速度定数を算出した結果、Table 1に示すように、 $k_{\text{RISC}} = 1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と極めて大きな逆項間交差速度定数を有することがわかった。

次に、TpAT-tFFOを25 vol%の濃度でmCBPにドーピングした非晶薄膜を作製した。 $\text{N}_2$ 雰囲気下におけるPLQYは76%を示した。非晶膜に対する過渡PL測定においては、その遅延蛍光寿命は単一ではなく多成分あるいは分布をしていることがほとんどである。これは、非晶凝集体中では様々な構造を有する分子が存在し、 $\Delta E_{\text{ST}}$ も分布するためと考えられる[6, 7]。しかし、今回のTpAT-tFFOにおいては遅延蛍光の寿命が単一成分であった。この結果は、非晶膜においても全分子が設計通り一様に、TADF特性を発現していることを示唆している。温度変化に伴う蛍光寿命測定の結果から活性化エネルギーを見積もると、ISCおよびRISCに対して、それぞれ0.007 eVおよび0.043 eVと、ともに正の値を示した。量子化学計算の結果により、 $^1\text{CT}-^3\text{CT}$ 間のエネルギー差が0.036 eV、 $^1\text{CT}-^3\text{LE}$ 間のエネルギー差が0.043 eVと帰属できる。すなわち、 $E(^1\text{CT}) \approx E(^3\text{CT}) \approx E(^3\text{LE})$ を実現できたと結論付けられる。

最後に、この薄膜を発光層に用いた有機EL素子を作製した。素子構成はITO (50 nm)/TAPC (60 nm)/mAP[8] (10 nm)/25 vol% TpAT-tFFO:mCBP (30 nm)/PPF (10 nm)/BmPyPhB (35 nm)/LiQ (1 nm)/Al (80 nm)とした。TpAT-tFFOを発光材料に用いたこの素子はスカイブルー発光を示し、外部量子効率(EQE)は最大で $\text{EQE}_{\text{MAX}} = 19.2\%$ 、10,000および20,000  $\text{cd m}^{-2}$ におけるEQEもそれぞれ $\text{EQE}_{10,000} = 14.4\%$ 、 $\text{EQE}_{20,000} = 11.6\%$ とEQEロールオフが比較的抑制された素子が得られた。さらに、TpAT-tFFOの高速なRISCを最大限利用するため、TpAT-tFFOをアシストドーパントとして用いたTAF-OLEDsの作製を行った(Fig. 3)。発光材料にはTAF-OLEDsの青色蛍光材料として頻繁に用いられるTBPeを使用した。この素子は、CIE (0.15, 0.23)の青色発光を示し $\text{EQE}_{\text{MAX}} = 18.7\%$ と、青色のTAF-OLEDsとしては高い値を得ることができた。また、 $\text{EQE}_{1,000} = 17.1\%$ 、 $\text{EQE}_{5,000} = 14.4\%$ 、 $\text{EQE}_{10,000} = 11.8\%$ と高輝度においても期待通り高効率な青色発光を示した。



**Fig. 2.** (a) Chemical structure and (b) HOMO and LUMO of TpAT-tFFO.



**Fig. 3.** EQE-Luminance characteristics of a blue TAF-OLED using TpAT-tFFO as an assist dopant.

**Table 1.** Rate constants of TpAT-tFFO ( $\text{s}^{-1}$ ).

$k_r^S$	$k_{nr}^S$	$k_{\text{ISC}}$	$k_{\text{RISC}}$
$1.1 \times 10^6$	$2.0 \times 10^5$	$5.2 \times 10^7$	$1.2 \times 10^7$

## <結言>

本研究では、RISCを高効率化するための新たな分子設計指針を示した。また、この指針に基づいた新規分子TpAT-tFFOにより、 $k_{\text{RISC}} = 1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ という極めて高速なRISCを起こす材料の開発に成功した。本指針は様々な部分骨格に対する応用が可能であり、複数のドナーやアクセプター、さらには輸送性基を入れるなど、極めて柔軟かつ汎用性の高い設計指針である。今後の多様な材料開発に向けての一つの指針になると期待される。

## <謝辞>

本研究は科研費(17H01231, 17J09631)により助成された。NMR測定、量子化学計算の一部には、京都大学化学研究所国際共同利用・共同研究拠点の装置を利用した。

## <文献>

- [1] F. B. Dias *et al.*, Adv. Sci., **3**, 1600080 (2016).
- [2] M. K. Etherington *et al.*, Nat. Commun., **7**, 13680 (2016).
- [3] C. M. Marian, J. Phys. Chem. C, **120**, 3715 (2016).
- [4] H. Noda *et al.*, Sci. Adv., **4**, eaao6910 (2018).
- [5] Y. Wada *et al.*, doi:10.26434/chemrxiv.9745289.v1 (2019).
- [6] Y. Olivier *et al.*, Physical Review Materials, **1**, 075602 (2017).
- [7] Y. Wada *et al.*, Adv. Mater., **30**, (2018).
- [8] J.-A. Seo *et al.*, Dyes and Pigments, **123**, 254 (2015).