

有機合成反応開発を基軸とした 熱活性化遅延蛍光材料の創製

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 准教授 武田 洋平
教授 南方 聖司

はじめに

高性能・新機能を備えた光機能材料は、光を高度に制御する技術・システム・原理と結びつくことで、情報・医療をはじめとする多岐にわたる分野に飛躍的な発展をもたらすことが見込めることから、ますますその重要性を増している。筆者らは、有機合成反応の開発を基軸として、有機エレクトロニクス分野の発展に資する新規な π 電子系分子の設計・合成、そして構造・物性相関に基づく機能開拓を研究テーマの一つとして展開している。本稿では、筆者らが開発した第3世代有機EL発光材料である熱活性化遅延蛍光材料について紹介する。

有機EL材料について

TV・スマートフォン・タブレット端末をはじめとするディスプレイ市場は、今まさに液晶から有機ELへの転換期を迎えようとしている。また、照明やウェアラブルデバイス分野においてもこの潮流は顕著であり、有機EL材料の市場規模は拡大の一途を辿っている。これまで有機ELは、新しい発光材料の登場により、段階的に進歩を遂げてきた。第1世代の有機EL発光材料は、電気エネルギーを“即時蛍光 (prompt fluorescence: PF)”として光エネルギーに変換する材料であり、主にアントラセンなどの芳香族炭化水素化合物が活用されてきた。これら第1世代有機EL発光材料を用いた有機EL素子では、電極から注入された正孔と電子が再結合して一重項励起子 (S_1) が

生じ、基底状態 (S_0) へ戻る (失活する) 際に、ナノ秒オーダーの寿命の即時蛍光を発する (図1 a)。しかし、第1世代の有機EL材料を発光材料に用いた場合、その内部量子効率が低い (最大25%) ことが課題であった。これは、電流励起により生じる励起子の生成確率が、一重項励起子の場合は25%、三重項励起子では75%である (スピン統計則) ことに深く起因する。励起三重項状態 (T_1) から基底状態 S_0 への遷移は原理的にはスピン禁制であるため、三重項励起子の寿命は長く、励起子が持つエネルギーは分子の結合回転や振動といった熱エネルギーとして散逸しやすい (熱失活、図1 a)。その結果、第1世代発光材料だけを用いて作製した有機EL素子においては、 S_1 からの発光 (即時蛍光) のみが観測されることになり、内部量子効率が25%程度に歩留まりする (図1 a)。したがって、有機EL素子のエネルギー変換効率を向上させるには、いかに三重項励起子を効率的に光へと変換するか、が鍵となる。これを解決したのが、第2世代有機EL材料と知られている、イリジウム (Ir) やプラチナ (Pt) などを中心元素とする有機金属錯体から成るリン光材料である。重元素の特徴である大きなスピン-軌道相互作用を利用することで、本来スピンの禁制である $S_1 \rightarrow T_1$ の変換 (項間交差) を促進し、長い寿命を有する (ミリ秒~サブ秒) T_1 から光エネルギーを取り出す (リン光、phosphorescence) ことで最大100%の内部量子効率達成できる (図1 b)。しかし、これら第2世代有機EL材料は、

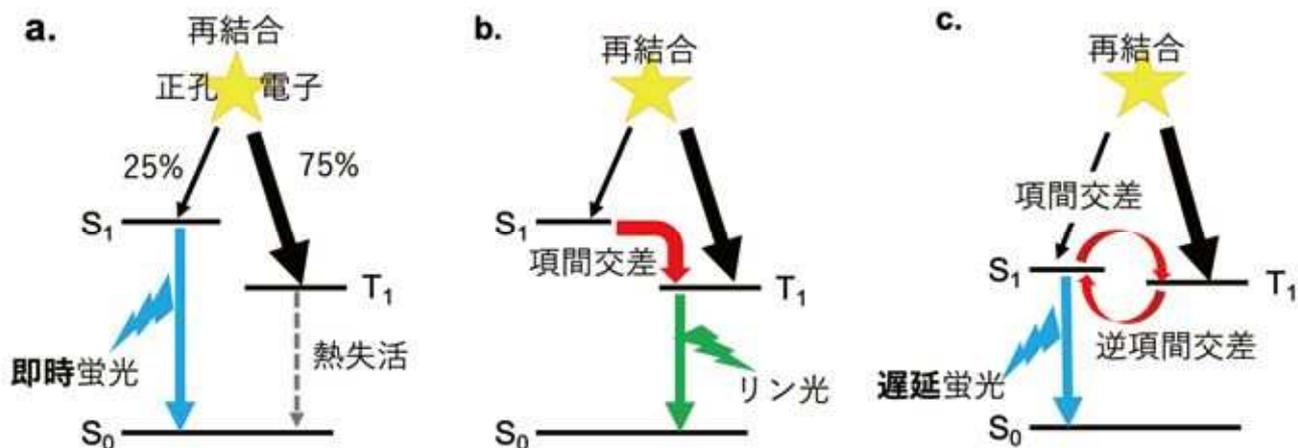


図1 有機EL素子の発光層における a) 第1世代、b) 第2世代、c) 第3世代発光材料の発光過程の概略図

将来枯渇の懸念がある上、埋蔵量の地域的格差が大きい希少金属元素を含むため、汎用元素から構成され、かつ高いエネルギー変換効率を示す代替の発光材料の開発が求められている。このような観点から、近年第3世代有機EL発光材料として注目を浴びているのが、吸熱的な $T_1 \rightarrow S_1$ 変換過程(逆項間交差)を活用することで、100%の内部量子効率でマイクロ秒オーダーの寿命をもつ蛍光、すなわち、熱活性化遅延蛍光(thermally activated delayed fluorescence: TADF)を光エネルギーとして輻射できるTADF材料である(図1c)。逆項間交差の速度は、 S_1 と T_1 のエネルギー差 ΔE_{ST} の減少に伴い指数関数的に増加することから、 ΔE_{ST} を限りなく小さくすることが材料設計における鍵となる。2012年に九州大学の安達らが純粋有機分子から成るTADF発光材料を用いて作製した有機EL素子において、100%の内部量子効率を達成して以来、TADF材料研究は、有機EL分野の大きな潮流となっている¹⁾。また、励起三重項を経る発光メカニズムであることから、最近では光触媒や生体プローブ・光線力学療法における応用も盛んに研究されている。こうした背景から、新規TADF材料の探索、系統的な構造-物性相関研究に基づくTADF材料の設計指針の確立、TADFの詳細なメカニズムの解明、など多くの課題が残されている。

新規有機合成反応の発見を契機としたD-A-D型TADF分子材料の創製・有機EL材料への展開

筆者らがTADF材料の開発研究に着手するきっかけは意外な所にあった。筆者らは医農薬や電子材料の構成要素として普遍的である含窒素芳香族分子の新規合成法として、芳香族アミン類の新規酸化の変換反応開発に取り組んでいた。ある時、ひょんな事からピナフタレンジアミンに酸化剤である1,3-ジヨード-5,5-ジメチルヒダントイン(DIH)を作用させると、新規な酸化的骨格転位が進行し、電子不足型の含窒素芳香環化合物であるジベンゾ[*a*,*j*]

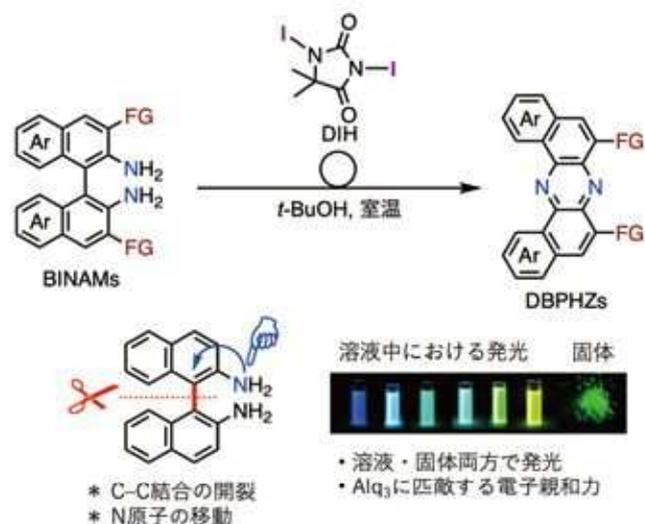


図2 TADF分子創製の鍵となった新規分子変換反応

フェナジン(DBPHZ)を与えることを見出した(図2)²⁾。反応出発物と生成物の構造をよく見比べてみると、形式的にはあるが、出発化合物であるBINAMの強固なビアリアル間の炭素-炭素結合の開裂、窒素原子の隣接位への転移を含む稀有な反応であることがわかった。筆者らは、他の有機化学反応では合成困難である、これらDBPHZ類の構造および物性に興味を抱き、詳細に調査してみたところ、電子輸送材料として知られているトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq_3)と同程度の良好な電子親和力を有すること、また固体・溶液いずれの状態においても、良好な発光性を示すことを見出した(図2)²⁾。

我々は、このようなDBPHZの特異的な光・電子的を活かして、新規な光機能有機材料を創製できないだろうかと考えた。詳細は割愛するが、様々な検討の末、DBPHZを電子アクセプター(A)、電子豊富な芳香族アミンであるフェノキサジンを電子ドナー(D)とする捻れたD-A-D型分子が、効率的な橙色TADFを光エネルギーとして取り出せることを見出した(図3)³⁾。本結果は、立体障害によりDとAが直交した構造をとることで、最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO)の重なりが最小(ΔE_{ST} は、HOMOとLUMOの重なり積分に比例することが知られている)となり、極めて小さな S_1 - T_1 エネルギー差($\Delta E_{ST} = 80 \text{ meV}$)が可能となったことに起因する。さらに、時間分解分光、デバイス物理を専門とする海外研究チームとの国際共同研究を通じて、本D-A-D型分子が、小さな ΔE_{ST} に加え、El-Sayed則的に許容である電荷移動励起一重項状態(1CT)と励起三重項状態(3LE_A)の項間交差を経ることで、効率的なTADFを示していることを世界に先駆けて明らかにした(図3)。こうして創製したTADF分子は、高い電気化学的および熱的安定性も兼ね備えており、これを発光材料として活用して有機EL素子を作製したところ、EL素子は安定して駆動し、その外部量子効率(内部量子効率に光取り出し効率を乗じた数値: 仮に内部量子効率が100%の場合、外部量子効率は20~30%程度が理論限界値と考えられている)は16%を示し、

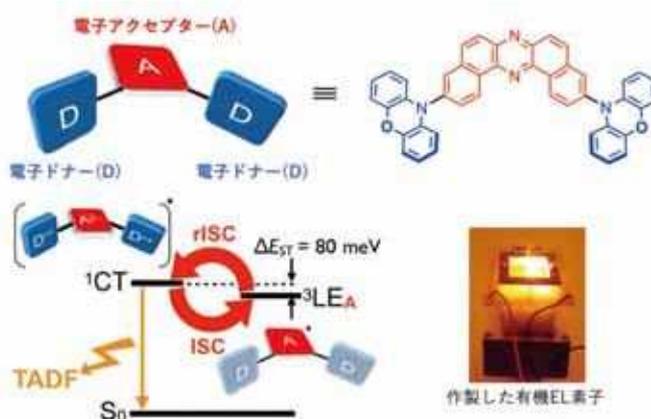


図3 開発したD-A-D型のTADF分子材料

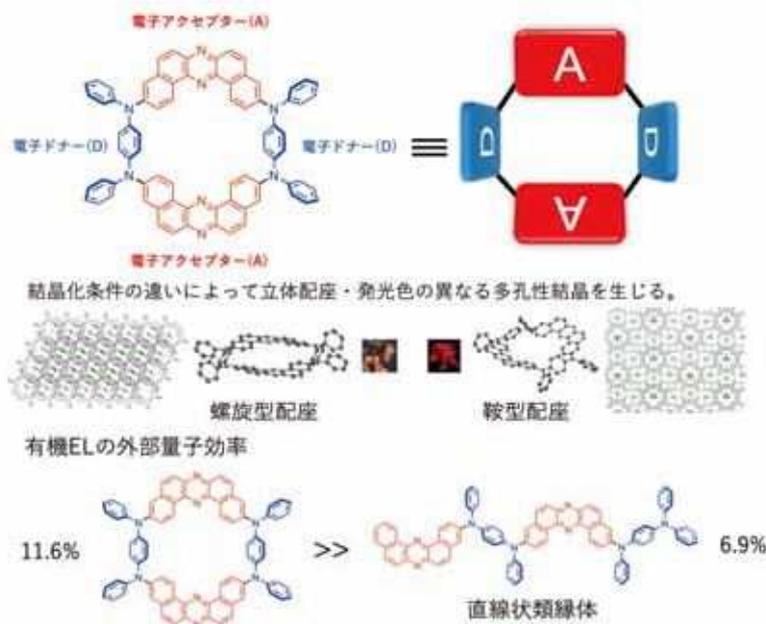


図4 開発した環状TADF分子材料

第1世代発光材料を用いた場合の理論限界値(～5%)の3倍以上の値を達成できた。また、本TADF材料を青色および緑色TADF発光分子と適切な比でブレンドして有機EL素子を作製したところ、全てTADF発光材料のみから成る高効率な白色発光EL素子(最大外部量子効率16%)の実現に成功し、将来有機EL照明としての活用も期待できる成果が得られた⁴⁾。

筆者らは、DBPHZのU字型の分子骨格にも着目し、この幾何学特徴を活用して環状のTADF分子の創製に取り組んだ。既存のTADF分子は、そのほとんどがDとAが直線のまたは分岐的に連なった鎖状構造のTADF分子に限定されており、これらを環状に連結させたTADF分子は皆無に等しく、特に有機EL材料としての評価データは報告例がなかった。その理由は自明ではないが、筆者らが推測するに、剛直な π 電子系ユニットを環状に連結すること自体、合成的に挑戦的な課題であることが理由の一つとして挙げられるだろう。筆者らはDBPHZの特徴であるU字構造が、D-A繰り返し型の環状構造を構築するのに適していると考え、D-A-D-A型の環状TADF分子を設計し、様々な合成ルートの検討の末、その合成に成功した(図4)⁵⁾。興味深いことに、当該環状分子は、結晶条件の違いにより、立体配座が異なる(螺旋型、鞍型配座)結晶多形を与え、これらが光励起による発光色も大きく異なることを見出した(図4)。また、D-A繰り返し構造の環化による光物性への効果を調べるために、直線状類似体を別途合成し、有機EL素子の作製および発光特性評価をおこなった。環状TADF材料を用いた場合、有機EL素子の外部量子効率(11.6%)は、直線状分子を用いた場合(6.9%)や第1世代発光材料を用いた場合(5%)の値を凌駕することを明らかにした。環状化によって分子運動

による熱失活が抑えられたことが、直線状分子よりも高い発光効率を示した一つの要因であるとは考えられるが、より詳細な機構の解明は今後解決すべき課題の一つである。本成果によりTADF分子材料における新しい分子設計を提案・実証できた。

また、筆者らは、電子ドナーにおける架橋ヘテロ元素がD-A-D分子の光物性に大きな影響を与えることも見出した(図5)。ドナーの架橋元素である酸素を、同族高周期元素である硫黄で置換すると、大きな原子半径に起因して立体配座が平板形から舟形に変化する(ドナーの立体配座、図5 a, b)。ドナーの窒素上の置換基は擬エクアトリアル(eq)または擬アキシャル(ax)位に位置することから、結果的にD-A-D分子の配座異性体には多様性が生まれる(D-A-D分子の配座異性体、図5 b)。これら配座異性体を外部刺激により相互変換できれば、同一分子から異なる励起状態を発現できるのではないかと着想した。実際、この分子を合成し、「こする・加熱する・溶媒蒸気にさらす」など様々な外部刺激を与えたところ、固体状態において発光色が高コントラストかつ複数色へと変化することを見出した(外部刺激に対する発光色変化、図5 b)⁶⁾。興味深いことに、本分子を発光材料として用いて作製した有機EL素子の外部量子効率は、酸素架橋分子の場合とほとんど変化がなかった(16.8%)。すなわち、TADF機能を損なうことなく、外部刺激応答性を付与できた。TADF機能に加えて他の光特性を兼ね備えた分子は、高感度センシングへの応用など広い用途が期待されることから、今後ますます研究が盛んになってくるであろう⁷⁾。例えば、筆者らは、当該分子の外部刺激応答性を活用することで、塗布プロセスの違いにより、EL素子の発光色を変調できることや⁸⁾、溶液中で静水圧に応じてレシオメ

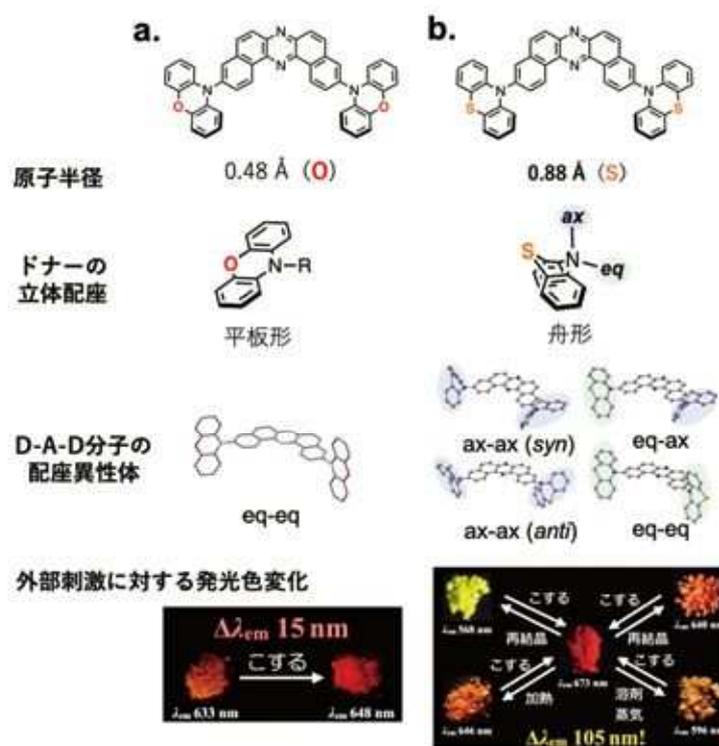


図5 D-A-D型の(a) TADF分子と(b) 外部刺激応答型TADF分子材料の比較

トリックなスペクトル変化を示すことを見出し報告している⁹⁾。また、詳細は割愛するが、架橋原子としてリンを導入すると、外部刺激応答性、TADF機能に加えて、励起三重項からの発光(室温リン光)を示すことも見出しており¹⁰⁾、今後さらに多様な光機能を単分子にインテグレートさせた分子の創製が可能であると期待している¹¹⁾。

以上のように、本稿では筆者らが開発した熱活性化遅延蛍光材料について紹介した。新しい有機合成反応や分子骨格の発見が、有機材料科学の進歩に貢献した好例だと自負している。筆者らは、常に「分子の気持ち」になって分子設計することを心がけている。人間側が一方的に考える「分子の気持ち」に裏切られることも多々あるが、それも研究の醍醐味の一つであると思ひ、その過程を楽しんでいる。今後も、理想の分子を想像しながら、「有機化学者だからこそ開発できた」と言われるようなユニークな有機機能材料を開拓していきたい。

参考文献

- (1) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H. Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234-238.
- (2) Takeda, Y.; Okazaki, M.; Minakata, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10291-10294.
- (3) Data, P.; Pander, P.; Okazaki, M.; Takeda, Y.; Minakata, S.; Monkman, A. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5739-5744.
- (4) Pereira, D.; Santos, P. L.; Ward, J.; Data, P.; Okazaki, M.; Takeda, Y.; Minakata, S.; Bryce, M.; Monkman, A. P. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 6234/1-8.
- (5) Izumi, S.; Higginbotham, H. F.; Nyga, A.; Stachelek, P.; Tohnai, N.; de Silva, P.; Data, P.; Takeda, Y.; Minakata, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1482-1491.
- (6) Okazaki, M.; Takeda, Y.; Data, P.; Pander, P.; Higginbotham, H.; Monkman, A. P.; Minakata, S. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2677-2686.
- (7) Data, P.; Takeda, Y. *Chem.—Asian J.* **2019**, *14*, 1613-1636.
- (8) Data, P.; Okazaki, M.; Minakata, S.; Takeda, Y. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 6616-6621.
- (9) Takeda, Y.; Mizuno, H.; Okada, Y.; Okazaki, M.; Minakata, S.; Penfold, T.; Fukuhara, G. *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 1203-1211.
- (10) Takeda, Y.; Kaihara, T.; Okazaki, M.; Higginbotham, H.; Data, P.; Tohnai, N.; Minakata, S. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6847-6850.
- (11) Takeda, Y.; Data, P.; Minakata, S. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8884-8894.

武田洋平 (学界)

南方聖司 (応用精密化学 昭和63年卒)

平成2年前期 5年後期)