

令和2(2020)年度 研究拠点形成事業(A. 先端拠点形成型)

中間評価資料(進捗状況報告書)

1. 概要

研究交流課題名 (和文)	熱活性化遅延蛍光材料の発光機構解明と新規発光材料への挑戦		
日本側拠点機関名	九州大学		
コーディネーター 所属部局・職名・氏名	工学研究院・教授・安達 千波矢		
相手国側	国名	拠点機関名	コーディネーター 所属部局・職名・氏名
	英国	セント・アンドリュース大学	School of Physics & Astronomy・Professor・Ifor SAMUEL David William
	ドイツ	レーゲンスブルグ大学	Institute of Physical Chemistry・Professor・YERSIN, Hartmut
	オーストラリア	クイーンズランド大学	School of Mathematics and Physics・Associate Professor・NAMDAS, Ebinazar
	フランス	ソルボンヌ大学	Paris Institute of Molecular Chemistry, Team of Polymer Chemistry・Assistant Professor・Lydia SOSA-VARGAS

2. 研究交流目標

申請時に計画した目標と現時点における達成度について記入してください。

※新型コロナウイルス感染症拡大の影響により、申請時に予定していた共同研究の実施、セミナーの開催及び

研究者交流等が困難又は延期せざるを得なかった場合、当初目的の達成に向け代替的に行った取組があれば、

その成果も含めて記入してください。

○申請時の研究交流目標

九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター（九大 OPERA）では、近年、第三世代有機発光材料（熱活性化遅延蛍光、Thermally Activated Delayed Fluorescence :TADF）材料の創出に成功した。本新規発光材料は単純な芳香族有機化合物によって三重項励起子をほぼ 100%の効率で一重項励起子へと変換することが可能なことから、有機 EL（OLED）等の次世代光エレクトロニクスへの応用が開始されている。その一方で、“光化学・光物理”の基礎学理の視点から、重原子を含有せずとも高効率な逆系間交差(Reverse intersystem crossing : RISC)を可能とする特異な遷移機構のメカニズム解明が強く望まれている。本拠点形成プログラムでは、高速分光法を得意とする英国・St Andrews 大学、物理・宇宙物理学科の Ifor Samuel 教授、Malte Gather 教授、新規有機発光材料合成では同大学化学科の Eli Zysman-Colman 教授（共に英国 EPSRC サポート）、並びに、ドイツ・Regensburg 大学の Hartmut Yersin 教授及びフランス・Pierre and Marie Curie Univ.(UPMC)の Fabrice Mathevet 博士、デバイス関連では豪州・クイーンズランド大学の Ebinazar Namdas 教授と連携し、さらに量子化学計算においては京都大学化学研究所の梶教授と連携する。この国際アライアンスによって、量子化学計算に基づく TADF 分子の新しい分子骨格の探索と合成、高速分光法等による励起状態の解明、さらにはデバイス物性解析を行うことで、TADF 過程の全容解明と共に高速アップコンバージョンを可能とする次世代 TADF の材料開発を推し進める。また、TADF の分子設計を発展させ、ポスト OLED デバイスとして期待されている電流励起型有機半導体レーザーに適した新規レーザー材料の創出に繋げる。これらの共同研究を通して、世界最先端の有機光エレクトロニクスの分子設計・光物性解析・新デバイス創出グループを構築する。

○目標に対する達成度とその理由

上記目標に対する 2 カ年分の計画について

※延長対象課題の令和元年(平成 31 年)度事業については、延長期間終了日までの状況を踏まえること。

十分に達成された

概ね達成された

ある程度達成された

ほとんど達成されなかった

【理由】

海外の各拠点と積極的な若手研究者を派遣、受け入れによって人的交流と若手の育成を図り、TADF および有機半導体レーザー材料の開発および光物性解析を進めるとともに、励起子遷移機構の理解を目的としたシンポジウムを開催することで、強固な国際ネットワークを構築することができた。

また、研究交流によって英国とオーストラリアの各拠点が有する有機レーザー研究において重要な最先端の測定系および測定技術を学ぶことができた。また、コロナウイルス感染症の拡大以降、オンラインミーティングを活用して同様の計測システムを九州大内にも立ち上げ、交流の制限下でも研究を継続できる体制を構築した。

共同研究については、拠点間交流による成果論文も複数の高 IF ジャーナルに掲載されるなどの成果が得られており、論文作成に当たっては学生・研究者間で構築したネットワークによって密に連携することができた。

3. これまでの研究交流活動の進捗状況

※新型コロナウイルス感染症拡大の影響により、申請時に予定していた共同研究の実施、セミナーの開催及び研究者交流等が困難又は延期せざるを得なかった場合、代替的に行った取組があれば、その内容及び成果も含めて記入してください。

(1)これまでの研究交流活動(延長対象課題の令和元年(平成31年)度事業は延長期間終了日まで)について、

「共同研究」、「セミナー」及び「研究者交流」の交流の形態ごとに、派遣及び受入の概要を記入してください。

※各年度における派遣及び受入実績については、「中間評価資料(経費関係調書)」に記入してください。

○共同研究

【概要】

平成30年度は①TADF現象の学理の深化と②有機半導体レーザーへの新展開に向けた研究協力体制の構築と③各拠点の研究シーズに対する共同研究の開始を目的として、各拠点でワークショップやシンポジウムを開催した。また、新しいTADF分子及び周辺材料の開発について、九州大安達グループがセント・アンドリュース大学の Zysman-Colman グループ、Samuel グループが各々共同研究をスタートさせた。同様に、ソルボンヌ大学の Mathevet グループとも共同研究をスタートさせた。また、TADFの光物性に関して九州大学安達グループ、恩田グループ、京都大学梶グループがセント・アンドリュース大学の Samuel グループおよびレーゲンスブルグ大学の Yersin グループが高速時間分光計測を中心とした発光解析に関して共同研究をスタートさせた。

有機半導体レーザーの研究開発、発光特性解析においては九州大学の安達グループがクイーンズランド大学の Namdas、Lo グループおよびセント・アンドリュース大学の Samuel グループと共同研究を開始した。特にクイーンズランド大学の微細加工技術と九州大学のレーザー材料技術を組み合わせることで、新たな高性能レーザー素子構築のための共同研究体制を構築した。

平成 31 年度は、さらに人的交流を深め、共同研究体制の強化を行った。コロナウイルス感染症の影響により直接的な交流が実質的に困難になった後も、オンラインミーティングを重ねることで、それまでに構築した共同研究および研究者交流体制の維持・発展を行った。

○セミナー

	平成30年度	令和元年度
国内開催	1 回	2 回 (内オンラインセミナー1 回)
海外開催	3 回	2 回
合計	4 回	4 回

【概要】

・平成 30 年 5 月 31 日～平成 30 年 6 月 2 日、フランス・ソルボンヌ大学代表(当時)の Fabrice Mathevet 准教授、ならびに同大学 David Kreher 准教授、Lydia Sosa Vargas 助教授が中心となり、フランス CNRS 連携のもと、円滑な研究のスタートアップを図るため、「**France-Japan Workshop on Optoelectronics and photonics (フランスー日本 光エレクトロニクスワークショップ)**」をフランス・パリにて開催した。有機光エレクトロニクスに関する最先端の研究成果を発表することで相互理解を深め、さらに議論に十分な時間を充てることで共同研究の糸口を探る機会とした。



図 1. France-Japan Workshop on Optoelectronics and Photonics

・平成 30 年 7 月 19 日～7 月 20 日「**3rd International TADF Workshop (第 3 回熱活性化遅延蛍光材料に関する国際会議)**」、平成 31 年 8 月 19 日～8 月 20 日「**4th International TADF Workshop (同上)**」を福岡市で開催した。本ワークショップは九州大学安達らが TADF の科学技術の発展のために毎年開催している国際会議であり、TADF の科学技術会議に関するもっとも大きな国際会議として位置づけられている。本

機会を利用し、最新の TADF 科学技術について集中議論を行い、次世代の TADF-OLED 技術の方向性を理解し、研究のベクトル合わせを行った。

・平成 30 年 11 月 15 日～12 月 13 日にかけて九州大学、京都大学の研究者、大学院生が英国のセント・アンドリュース大学に滞在中、英国側の研究代表者である Ifor SAMUEL 教授が中心となって「**EPSRC-JSPS Core to Core Grant Symposium on Frontiers in Organic Optoelectronics（有機光デバイス最前線シンポジウム）**」を開催し、九州大学、京都大学、セント・アンドリュース大学それぞれの研究者が研究紹介を行い、さらに十分な議論を行うことで研究の相互理解と研究課題の共有を行った。



図 2. EPSRC-JSPS Core to Core Grant Symposium on Frontiers in Organic Optoelectronics



図 3. 3rd Frontiers of Organic Semiconductor Lasers (FOSL)

・平成 31 年 1 月 24 日～25 日、オーストラリア側の研究代表者である Namdas 准教授が中心となって、「**3rd Frontiers of Organic Semiconductor Lasers(FOSL)（第三回 有機半導体レーザーに関する国際会議）**」をオーストラリアのクイーンズランド大学にて開催し、有機半導体レーザー材料、光共振器構造、デバイス構造等の課題に関する議論により、今後の電流励起を志向した有機半導体レーザーの方向性を共有することができた。

・令和元年 9 月 1 日～9 月 7 日にかけて、ポーランドで行なわれた「**XXIVth International Krutyn Summer School 2019 (IKSS 2019)（クルティン国際サマースクール）**」において、本事業のアウトリーチ活動、多方面からの意見、検証の獲得を目的とし、協力拠点であるセント・アンドリュース大学と共催で Core to Core Program の分科会を開催した。TADF 材料の励起子遷移機構のメカニズム解析における問題点を共有した他、拠点間交流の成果について報告を行った。また、九州大学、京都大学、セント・アンドリュース大学、レーゲンスブルグ大学、クイーンズランド大学の各拠点の主要メンバーによる会議を行い、共同研究・および交流の促進状況について確認した。

・令和 2 年 2 月、オーストラリアのクイーンズランド大学でクイーンズランド大学—九州大学 JSPS core to core 研究連携ミニセミナーを開催し、相互の研究について理解を深めた。実施計画書の時点では策定していなかったが、若手研究者のプレゼンスキルの向上、及びクイーンズランド大学の若手研究者とのネットワーク形成のため催し、本セミナーは 15 名の参加があった（日本 4 名、オーストラリア 11 名）。

・令和 2 年 3 月に、プロジェクト中間総括的意味合いも含めて全ての拠点メンバーと中間成果報告会（開催地：日本、福岡）の開催を予定していたが、コロナウイルス感染症拡大の関係で中止となった。

・全参画国のメンバーとの研究進捗状況の共有とネットワーク形成のため、定期的なオンラインセミナーを開始した。交流実施計画書の時点では策定していなかったが、令和2年3月以降はコロナ感染症拡大の影響により、定期的に Zoom や Teams を用いたオンライン交流を行うことによって連携を強化し、共同研究を積極的に展開させた。本定期セミナーは令和2年度以降も継続する予定である。

○研究者交流

【概要】

・外国側から本プログラム開始以降、27名（平成30年度：11名、平成31（令和1）年度：15名）の研究者及び大学院生が九州大学（及び理化学研究所、京都大学、大阪府立大学）に滞在し、研究を協働で行った。研究室のミーティングに参加してもらうなどし、滞在中の多くの時間を議論に充てた。日本側からは、46名の研究者及び大学院生（平成30年度：25名、平成31（令和1）年度：13名）が各拠点及びポーランド等の第三国に訪問している。また、滞在期間中には主に若手研究者間での交流とプレゼンスキルの向上を目的として研究紹介ミニセミナーを訪問先で行った。また、各国からの滞在者に対し、チューターを配属するシステムとしており、その結果、スムーズな研究滞在の受け入れ態勢が構築できた。

・フランス側のコーディネーター（当時）を10カ月（令和2年1月～現在も出向継続中）に亘り日本拠点に派遣を受け入れ、日本側研究者とのより密接な研究連携体制を構築し、研究の加速化を図った。具体的には、新規 TADF 材料の分子骨格の探索と合成、光物性測定を行った。当該研究滞在期間中に TADF 材料に特徴づけられる電荷移動励起状態の新たな可能性を確認できており、今後も検証し議論を継続していく予定である。

・英国拠点との研究交流により DFB レーザーのフリーエイメージングを用いた測定系について学び、その後、九州大学内に同様の計測システムを構築した。また、オーストラリアとの研究交流により電流励起有機レーザーデバイスの測定に有用な超短パルス電流測定システムの測定系について学び、九州大学内に同様のシステムを構築した。このことによりコロナ感染症拡大の中においても、問題なく研究交流を継続することができた。

・令和2年3月には日本側より研究者1名、大学院生3名の英国拠点による共同実験滞在を予定していたが、コロナウイルス感染症拡大の関係で中止となった。

・オーストラリア拠点のリソグラフィ技術により作成された高品質な DFB グレーティングを用い、九州大学で低閾値の NIR 有機レーザーの作製に成功した。また、コロナウイルス感染症の拡大以降、オンラインミーティングを活用して高品質グレーティングの作成技術にディスカッションを重ねより高品質なグレーティングの作成を試みている。

・コロナウイルス感染症の拡大以降、各拠点研究者と Zoom および Teams を利用して綿密な意見交換や議論を定期的に行っており、特に英国拠点の研究グループと TADF の機構の統一的な理解に向けた共著論文の投稿準備を進めている。

・コロナウイルス感染症の拡大以降、拠点間研究が大きく制限されているが、例えば、高速 TADF 材料のアップコンバージョンメカニズムを解明するためにドイツ拠点のグループが開発した材料を九州大学で赤外高速分光の測定を行う等、新規化合物やサンプルを各拠点間で送付するなどして積極的に共同研究を進めている。

(2)(1)の研究交流活動を通じて、申請時の計画がどの程度進展したか、以下の観点から記入してください。

○日本側拠点機関及び相手国拠点機関の交流によってえられた、世界的水準の国際研究交流拠点となりうるような学術的価値の高い成果

・ TADF の新規骨格探索においては、D-A 間の距離を精密に制御する手法として、シクロファン骨格を中心にした新規 TADF 分子の創出に至った。

・ これまで、TADF 材料のアップコンバージョン速度には活性化エネルギーである一重項 (S_1) と三重項励起状態 (T_1) の差 (ΔE_{ST}) を小さくし、逆項間交差 (RISC) 速度を速くすることが重要であると一般に認識されていたが、電子の量子的相互作用 (スピン-軌道相互作用) の強さと発光速度、項間交差 (ISC) 速度とのバランスに着目して分子設計を行うことが需要であることがわかった。この設計に基づいて開発した材料は発光速度が $1.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、ISC 速度が $0.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、RISC 速度が $0.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と非常にバランスが取れており、比較的遅い RISC 速度にも関わらず、三重項寿命が 750 ns と 1 μs を切る高速 TADF を実現した (J.-U. Kim et al., Nature Comm., **11**, 1765 (2020))。

・ TADF 材料の速度定数の算出に必要な方程式は様々なグループが様々な仮定を置いて導いており、少なく見積もっても 10 件以上の解析方法が存在し、文献間での速度定数の比較を困難にしている。ISC および RISC 速度を算出するために、ほとんどの解析手法は高発光性の材料を想定し、 S_1 もしくは T_1 からの非放射失活速度を 0 と仮定するが、本仮定が低発光性の TADF 材料の解析にも用いられている。今回、新たに速度方程式の導出を見直し、実質的な仮定をなくして解析を行ったところ、両仮定の間で PLQY が 90% を超えるような発光性が高い材料でも 2 倍、10% 程度の低発光材料では 10 倍も RISC 速度定数に差を生じることを見出した。現在、より精密な速度定数算出についてセント・アンドリュース大学のグループと議論を重ねており、TADF の速度論の統一的理解にむけた論文の執筆を共同で進めている。

・ TADF 材料の軌道エネルギーやスピン-軌道相互作用の詳細は密度汎関数法による計算科学によって理論的に与えられるが、実験値との比較はこれらから導出される速度定数で比較するほかになく、精度もそれほど高くはなかった。今回、実験から求められる速度定数の解析に一般的に用いられてきた手法を見直し、RISC 過程に係るエネルギー準位の「正しい」値と、スピン-軌道相互作用の実効値を実験的に見積もる手法を見出した。本手法は実験値から直接エネルギー準位と量子的相互作用を算出できるため、実験と理論を用いて詳細な TADF メカニズムの議論が可能となった。

・ TADF 分子は、一重項と三重項励起エネルギーギャップをほぼ Zero ギャップとすることで、電気励起で生成された三重項励起子を一重項励起子へと変換することが可能となり、ほぼ 100% の量子効率で電流を光に変化できる画期的な技術である。この現象の基礎となる原理は、基底状態と励起状態を分離することであり、それが、Donor 基と Acceptor 基の共存によって実現できた。このことは、広い意味からは、有機 CT(charge transfer)現象の一端と捉えることができ、Donor と Acceptor の強度を変化させることで、TADF のみならず、室温蓄光や太陽電池に繋がる電荷分離状態の形成まで統一的に現象を理解できることがわかった。

てきており、ソルボンヌ大学との研究により光特性や電子特性を制御する新たな研究シーズの探索を開始した。

・有機半導体レーザーに関しては、クイーンズランド大学と包括的な材料探索、デバイス構造の最適化について検討を行ってきた。新材料開発に関しては低閾値化と強励起下での安定性を目指した新規レーザー分子骨格の探索、将来の低コストでの実用化を念頭に溶液塗布可能なレーザー材料の開発、さらには、レーザー発振の阻害因子となる三重項励起子を積極的に消光させる三重項消光剤を組み込んだ複合型レーザー分子の創出にも至っている(V. T. N. Mai et al., Nature Comm., **11**, 5623 (2020))。また、励起状態解析、電子線リソグラフィーを用いたナノ微細加工、高速パルス電流励起系の構築に関しても共同研究が進み、順調に成果が出ている。

○研究交流活動の成果から発生した波及効果

・本研究の一部関連する成果としてクイーンズランド大学とは当該年度期間中に新たに2本の国際共同研究費（BIRRS-Science with Impact Fund 及び ARC 200103036）を獲得することができた。

・フランス拠点の研究代表者(当時)である Fabrice Mathevet 氏は九州大学との出向契約を締結し、平成 31 年 1 月～現在、九州大学にて研究を推進している。その結果、ペロブスカイト界面へ D-A 連結型蛍光分子を配向させることで効率的なエネルギー移動によって劇的に EL 発光効率が向上するなどの新規機能を見出し、界面に配向させた電荷移動状態を用いて光特性や電子特性を制御する新たな研究シーズを見出すに至った。

・有機半導体レーザーに関しては、数 kAcm^{-2} という超高電流密度を有機材料に通電し、高密度の励起子を生成させることから、これまでの有機半導体が経験したことのない新たな学問領域の創成に繋がる可能性を秘めている。そして、材料技術、デバイス技術、光共振器等の光学設計、デバイス駆動技術等の先端異分野技術の集積が必要とされる研究分野であることが研究者間で強く認識され、クイーンズランド大学と九州大学のグループが深く連携を深めて有機半導体レーザーの研究を進めていく必要性が確認された。

・モンス大学のグループと、クロアチアで開催された国際会議 Advanced Organic and Hybrid Materials (AOHEM) で議論を行い、有機レーザー分子の励起状態吸収に関する共同研究をスタートさせることで一致した。

○若手研究者育成への貢献

・若手研究者が身につけるべき能力・資質等の向上に資する育成プログラムの実施及びその効果

有機半導体の研究領域は、有機化学を中心とした材料合成、有機光化学、固体物性、半導体デバイス物性等の異なる専門領域の融合が必要である。一方、本プログラムに参加している大学院生はそれぞれ、化学

系、物理系に主軸を置いているため、異分野交流を促進させるために、化学系を専門とする研究者は物理系の研究機関へ、物理系を専門とする研究者は化学系の研究機関への派遣を進めてきた。およそ、2 週間から 1 ヶ月の滞在を通して、実験での議論や、若いメンバーで集まり集中的に議論を進めてきた。令和 2 年度以降はコロナ感染症拡大の影響により、相互の研究滞在や現地での実験の中止を余儀なくされたが、定期的にオンライン交流によって議論を深めることで、引き続き、積極的に共同研究を展開している。

・日本と交流相手国における次世代の中核を担う若手研究者の研究ネットワーク構築状況

2020 年 10 月より、本プログラム全参画機関を対象に、月 2 回程度のオンラインセミナーをスタートさせた。毎回、日本（福岡、京都、大阪、沖縄）、英国、ドイツ、フランス、豪州から約 100 名の研究者、学生が参加し、活発な議論が進められている。シニアの研究者から包括的な研究のアウトラインや研究の方向性に関する講演を行い、その後、若手の研究者から実験の詳細について報告を行っている。特に、

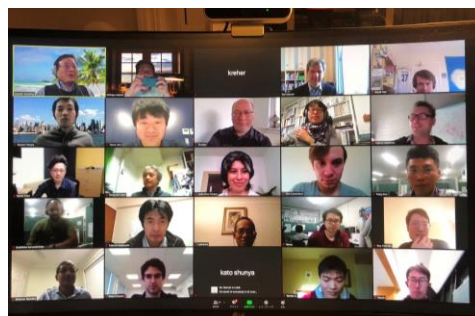


図 4. Zoom を活用したオンラインセミナー

大学院生からの発表も積極的に行っており、これにより、若手のプレゼンのスキルの向上と共に、若手同士の議論の活発化とネットワークづくりが進んでいる。今後、本オンラインセミナーの果たす役割は極めて重要になると予想され、活発な交流のために様々な新しい取り組みを取り入れていきたい。