

論文内容要旨 (和文)

2019 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 長村 夏生



論 文 題 目 移動度シミュレーションを用いた有機半導体ホール輸送材料開発

本論文は、熱・電気化学的に堅牢かつ高移動度のホール輸送材料を、移動度シミュレーションと量子化学計算を活用し、迅速に開発する手法の確立を目的とする。特に、三重項励起子を活用する高効率なリン光素子、あるいは熱活性化遅延蛍光 (TADF) 型素子への応用可能な、ワイドギャップなホール輸送材料の開発に着手した。本論文は全 6 章から構成されている。

第 1 章では、アモルファス有機半導体の輸送現象について、無機半導体や結晶有機半導体との共通点・相違点を明らかにしつつ論じた。材料の多様性、アモルファス膜の応用といった、有機半導体の特徴を最大限に活かすために、輸送現象の解明が最重要課題の一つである事が述べられた。輸送現象の解明には、従来の現象論的アプローチや理論モデルのみに頼るだけでは不十分であり、第一原理的な移動度シミュレーションの活用が必須である。本研究では、高効率・長寿命なリン光素子、あるいは TADF 素子への応用可能なホール輸送材料開発に着目し、さらなる移動度向上のための設計指針を、シミュレーションを用いて導く事を目標とする。

第 2 章では、TADF 素子の効率と寿命の両立が可能なヘキサフェニルベンゼン系材料 4DBFHPB, T4DBFHPB について論じた。T4DBFHPB の移動度実測値は 4DBFHPB のそれと比較して約 0.4 倍に低下しており、その原因を探るべく移動度シミュレーションを行った。2 分子について、移動度シミュレーションは実測値を良く再現し、その移動度差について寄与因子の評価が求められた。そこで、各因子を変化させて移動度計算を行う、パラメータ可変シミュレーションを新たに導入し、寄与率の定量的な評価に成功した。結果、4DBFHPB と T4DBFHPB の移動度差の主要な原因が、サイトエネルギーの乱れと、再配列エネルギーによる事が示唆された。

第 3 章では、スピロビフルオレン系材料 TDBFSBF n ($n=1,2$) について論じた。TDBFSBF2 の移動度実測値は TDBFSBF1 のそれと比較して約 10 倍であり、その原因を探るべく移動度シミュレーションを実施した。2 分子について、移動度シミュレーションは実測値を 0.1 倍ほどに過小評価したものの、移動度差については良く再現した。前章と同様、パラメータ可変シミュレーションによる移動度差の寄与因子の評価を行った結果、移動度差の主要な原因が、再配列エネルギーによる事が示唆された。

第 4 章では、実験による網羅的な比較が困難である、置換基位置を変えたヘキサフェニルベンゼン系分子群 n DBFHPB ($n=1,2,3,4$) について、高移動度材料の逆分子設計を試みた。材料の合成を行う前に、あらかじめ移動度シミュレーションを実施した所、3DBFHPB において $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度の、最も高い移動度が予測された。しかし、実測値は 4DBFHPB のそれと比較して同程度であり、シミュレーションにおいて期待されたほどの移動度差は観測されなかった。移動度シミュレーションを逆分子設計に応用する中で、現状において、計算時間、計算精度、実測値との比較方法に課題が存在する事

が明らかとなった。

第 5 章では、移動度シミュレーションのホール輸送材料開発への応用を実際に試みる中で、明らかとなった課題について論じた。移動度シミュレーションにおいて、所要時間と計算精度に未だ多くの課題が存在する。本章では、これまでに移動度シミュレーションを行った 10 種類の分子において、計算値に過小評価の傾向が見られる事が示された。そこで、構造の欠陥や水分子の賚すトラップ準位といった、現実の系において想定される原因とは直接には関係のない、シミュレーション特有のショート回路がアーティファクトとなって過小評価の原因となっている可能性を指摘した。現行のシミュレーションにおいて、このショート回路が電荷移動の律速となっており、今後、実験との比較から検証を進める事が必要である。

第 6 章では、総括的考察が述べられた。本研究において、ホール輸送材料の有機 EL への応用可能性を保った上での高移動度化の設計指針を、移動度シミュレーションを用いて導出した。また、逆分子設計へのさらなる応用に向けて、所要時間と計算精度の問題点を明らかにした。

論文内容要旨 (英文)

2019 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 Natsuo Nagamura論 文 題 目 Smart development of hole-transporter aided by multiscale simulation

Recently, organic light-emitting devices (OLEDs) become widespread and its efficiency and lifetime are stringently demanded. A typical OLED comprises a multilayer structure that includes a hole transport layer, an emission layer, and an electron transport layer. A mobility of these layers is one of the most important factors that determine the device properties. However, it was almost impossible to understand the relation between the mobility and the chemical structure of the organic material from the conventional know-how of chemists. In this thesis, the most potential ab initio approach using a multiscale simulation working on the up-to-date high performance computer was newly taken to the actual development of the high-mobility hole-transporter. Especially, hole-transporters were focused on because the measurement of the mobility of hole-transporters is not affected by the carrier trap.

In order to establish the method to analyzing the mobility, existing wide-gap hole-transporters which realized the high performance phosphorescence and/or thermally activated delayed fluorescent OLED were researched. The mobility measured by the time-of-flight method of dibenzofuran end-capped hexaphenylbenzene (HPB)-based hole-transporters, 4DBFHPB, T4DBFHPB, were well reproduced by the simulation. From the analysis, the primary factors contributing to the mobility difference were suggested. There, a kinetic Monte Carlo simulation with varied parameters was newly invented to evaluate the contributions of the factors quantitatively. The mobility difference between robust spirobifluorene-based hole-transporters, TDBFSBF_n ($n = 1, 2$), were also analyzed and the primary factors and molecular designs to improve the mobility were suggested.

Furthermore, in order to predict the efficient substitution position, comprehensive mobility simulations in HPB-based n DBFHPB ($n = 1, 2, 3, 4$) were executed before the synthesis. Among these hole-transporters, 3DBFHPB was predicted to exhibit the highest mobility and then, proceeded to the synthesis and the mobility measurement. However, this attempt of the inverse design did not succeeded as expected. The possible causes were extensively discussed and some solutions were proposed.

As the outcome of this research, molecular design was newly suggested for the high mobility materials without losing the applicability to the high performance OLED. And for the first time, the future task in the time cost and the accuracy of the simulation was clarified to realize the inverse design.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 5 年 2 月 3 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 城戸 淳二 印
副査 笹部 久宏 印
副査 横山 太輔 印
副査 印
副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 長村 夏生		
論文題目	移動度シミュレーションを用いた有機半導体ホール輸送材料開発		
学位論文審査結果	合格・不合格	論文審査年月日	令和 5 年 1 月 25 日～ 令和 5 年 2 月 1 日
論文公聴会	令和 5 年 2 月 1 日	場 所	工学部 11 号館 2F 未来ホール
最終試験結果	合格・不合格	最終試験年月日	令和 5 年 2 月 1 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
全 6 章から構成される博士論文の審査を行った。 本研究の目的は、熱・電気化学的に堅牢かつ高移動度のホール輸送材料を、移動度シミュレーションと量子化学計算を活用し、迅速に開発する手法の確立であった。 第 1 章では、まず、移動度シミュレーションの現状と問題点を既報に基づき、整理し、指摘した。合成を行った後に望ましい性質を抽出する従来の研究スタイルを、開発の迅速化に向けて本質的に改善すべく、計算機シミュレーションを用いて前もって予測する逆分子設計のスタイルへと移行する必然性が示された。その実現に向けて、アモルファス有機材料移動度のモデル化に関する研究の背景と共に、第一原理的なシミュレーションの必要性が明確に述べられた。第 2 章では、ヘキサフェニルベンゼン系材料 4DBFHPB と T4DBFHPB の移動度差、第 3 章では、スピロビフルオレン系材料 TDBFSBF1,2 の移動度差について論じ、シミュレーションを用いた寄与因子の解析手法が確立された。また、リン光および TADF 素子の耐久性の実現には、移動度以外にも、熱的に安定な中心骨格、結合解離エネルギー、および、発光材料に適したイオン化ポテンシャルが重要である事が示された。デバイスの高効率化に必要な因子を保持しつつ、移動度を向上する方法論の 1 つが提案された。第 4 章では、迅速開発の実践例として、計算機によりあらかじめ移動度予測した新規材料 3DBFHPB の合成・物性評価・デバイス評価が行われた。現状、移動度の実測値と予測値の間には、未だ大きな差があり、予測精度の問題点が指摘された。第 5 章では移動度シミュレーションの計算精度・速度についての課題が網羅的に述べられた。計算機の処理能力に伴う問題に加え、現行シミュレーションにおいて見られるショート回路が、移動度の過小評価の原因の 1 つである可能性が示唆された。これらの課題にも関わらず、確証バイアスを排した移動度の定量的予測、それに基づく分子設計の提案は、移動度シミュレーションによって初めて可能になることが明らかとされた。第 6 章では本実験について総括的考察がなされ、今後の展望が示された。 本論文の研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく記述されていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、論理的な記述および設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。 申請者である長村君は我々審査員グループが要求する審査基準を満たしていると判断し、合格とした。 本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。			
最終試験の結果の要旨			
最終試験は、研究成果を論理的に発表し、専門領域の異なる審査員に対する説明能力を総合的に判断するため、学位論文にまとめた研究成果の口頭発表を 90 分、質疑応答を 30 分とした。 申請者である長村君は、我々審査員グループが設けた審査基準を満たしていると判断し、合格とした。			