

論文内容要旨 (和文)

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 荒井 博貴



論 文 題 目

超高効率有機 EL を志向した発光材料群の合成と分子配向のホスト依存性解析

本論文は、有機エレクトロニクスルミネッセンス (EL) の効率の飛躍的な向上をもたらす発光材料の分子配向に着目し、分子配向の予測モデルの構築と高効率な熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料の設計指針の導出、および分子配向の制御方法をまとめたものである。本研究では、分子形状に大きな異方性を持つ熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料の創生とホストによる能動的分子配向の制御を検証し、最終的に外部量子効率 (EQE) 40% を超える超高効率有機 EL 素子を開発した。以上の研究内容をまとめた論文が全五章から構成されている。

第一章では、有機 EL の効率向上における分子配向の重要性、および既報の配向制御の研究例を示した。現状と問題点を明らかにし、分子配向をより理解することの重要性を述べている。加えて、有機 EL の実用化目線での現状において、著者が「敢えて」効率に着目した理由も示し、本研究の意義を示している。分かりやすい評価指標である効率に焦点を当て、分子配向制御方法の構築と実デバイス効率 EQE 40% を実現することを本研究の目的とした。

第二章では、有機 EL 材料の分子配向因子と分子配向の定量的な同定が難しいことを課題として挙げ、これまで報告されてきた報告例を基に、回帰分析を行い、分子配向モデルの構築を試みている。モデルの構築には「解釈可能性」と「予測性」の二つのパラメーターが存在することを述べ、科学的な知見を得ることを目的とし、解釈可能性が高いモデルの構築方法を検討している。モデルの構築には、疑似的なニューラルネットワークを用い、それぞれのファクターの評価分析に、重回帰分析手法を用いた。分析の結果、分子形状の異方性と π 共役の面積の大小が、水平配向度と高い相関を示していた。最終的に、薄膜を構成している分子種の数が一成分である単膜と、二成分である分散膜のそれぞれで、精度が 93% 以上の配向モデルの構築に成功している。そのモデルから得られた知見を基に、単膜と分散膜の配向は互いに共通していることを明らかにし、特に、水平配向において、材料間の相互作用は非常に重要であり、大きな配向差を生むことを述べている。

第三章では、第二章で構築したモデルを用いて、高い水平配向度を実現する TADF 発光材料の開発を試みた。EQE = 40% 超の超高効率有機 EL を実現するためには、発光材料の水平配向性のみならず、高い発光量子効率 (PLQY) も併せて必要であり、高い PLQY を実現する非対称化を基軸とした新たな分子設計指針を抽出した。トルエン溶液中・単膜・分散膜の評価により、誘導体間の凝集起因消光性の違いを議論した。第二章で述べているように、分散膜における発光材料の水平配向は、ホスト膜表面との相互作用により配向が促進され得る。この系では、単位アクセプターの大きな π 平面は、ホスト表面と相互作用する面積が大きく、水平配向を促進する。より、分子配向を理解するために、誘導体間の分子配向性の違いについても述べている。遷移双極子モーメント (TDM) の方向について、分子の長軸方向に位置することを計算で求め、分子構造の幾何学情報を可視化・定量化し、支配因子を抽出している。得られた結果は、第二章の仮説を支持している。

第四章では、第二章で構築したモデルを用いて、発光材料の分子配向のホスト依存性の検証を試みた。検証のため、

シアノ基の数が系統的に異なるホスト材料に着目し、シアノ基の数の違いで発光材料の水平配向度が大きく変化することを確認した。また、第二章で構築した式により得られた予測値と比較しても、僅かな違いはあるものの、配向のホスト依存性を検討するに十分な精度を与えた。更なる分子配向因子の抽出のため、薄層クロマトグラフィー (TLC) や材料単膜の水の接触角により分子間相互作用の強さを検証した。他に、量子化学計算と熱物性の観点による多角的な検証から、配向度の向上はホストの水素結合能の向上による結果であると示唆され、第二章の仮説を強く支持する結果であると示唆した。加えて、多積層膜からなる有機ELの発光効率の最大化には、光学計算による設計も必須であるが、各層の膜厚と材料の屈折率を最適化することで、光取り出し効率を最大化する条件を見出している。その結果、外部量子効率 40% を超える超高効率有機 EL 素子を実現している。

最終章である第五章では、第一章から四章までを総括し、今後の課題と将来の展望を述べている。これまでは、実験を繰り返すことで、有機ELの高効率化が実現されてきたが、本研究で得られた発光分子の分子配向の予測モデルと素子設計指針の知見に従えば、研究開発の大幅な効率化・迅速化が期待される。また、材料化学のみならず、有機半導体物性物理の構築に大きく貢献する内容であり、有機半導体分野の進展の一助となることが十分に期待される。

論文内容要旨 (英文)

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 荒井 博貴



論 文 題 目

Development of the Emitting Materials and Analysis of Host Dependence of Molecular Orientation Toward Ultra-High-Efficient Organic Light-Emitting Diode

Focusing on the molecular orientation of light-emitting materials, which can dramatically improve the efficiency of organic electroluminescence (OLED), this thesis develops a predictive model of molecular orientation, derives design guidelines for highly efficient thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials, and summarizes methods for controlling molecular orientation. The paper summarizing the above research consists of five chapters.

In chapter 1, the importance of molecular orientation in improving the efficiency of OLEDs and examples of previously reported research on orientation control are presented. The current status and problems are clarified, and the importance of a better understanding of molecular orientation is discussed.

In Chapter 2, the difficulties of quantitatively identifying horizontal orientation ratio based on key factors for molecular orientation. Molecular orientation model was attempted to construct by regression analysis based on reported materials. Based on the model, it was found that the orientation of neat film and mixture film are like each other.

In Chapter 3, based on molecular orientation model constructed in Chapter 2, TADF materials were designed for high horizontal orientation. A new molecular design guideline based on asymmetrization that achieves high PLQY was extracted. The length of long axis and surface area of plane parts was calculated, the geometric information of the molecular structure was visualized. The results supported the hypothesis established in Chapter 2.

In Chapter 4, based on molecular orientation model constructed in Chapter 2, the host dependence of molecular orientation was attempted. For the ultra-high-efficient OLED, the conditions were calculated to maximize the light out-coupling efficiency by optimizing the film thickness and refractive index of each layer and material. As a result, the ultra-efficient OLED device with an external quantum efficiency of over 40% was realized.

In the final chapter, Chapter 5 summarizes Chapters 1 through 4 and describes future challenges and prospects. High efficiency of OLEDs has been developed through many repeated experiments. However, if the predictive model of molecular orientation obtained in this study and the knowledge of device design are followed, it is expected that research and development will be greatly accelerated and made more efficient.

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 6 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 片桐 洋史 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 荒井 博貴		
論文題目	超高効率有機 EL を志向した発光材料群の合成と分子配向のホスト依存性解析		
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)

本論文は、有機 EL の効率の飛躍的な向上をもたらす発光材料の分子配向に着目し、分子配向の予測モデルの構築と高い水平配向性を示す熱活性化遅延蛍光材料 (TADF) の分子設計の抽出、および、ホスト分子による能動的な分子配向メカニズムの解明を目的としている。本論文は、全 5 つの章から構成されている。内容と審査結果を下記に示す。

第 1 章では、これまでに報告されている分子配向技術と有機 EL の発光効率の関係についてまとめ、本論文の目的であるホスト分子による発光分子の能動的な分子配向制御と配向のメカニズムの解明の意義を述べた。第 2 章では、既報の例を基にして、分子配向の予測モデルの構築を試みた。分子配向は、主に物理化学的な視点から研究が進められているが、弱い化学結合に焦点を当てて配向メカニズムの解明を試み、配向因子の抽出を行った。その結果、(i) 発光分子とホスト間の分子間相互作用の強さ、(ii) 発光分子内の相互作用部位と遷移双極子モーメントの位置関係が重要であることを指摘した。第 3 章では、高い水平配向度 (◎) を実現する非対称 TADF 発光材料を開発し、発光量子効率 (PLQY) 100% を実現した。3 種類のスピロビアクリジン誘導体発光材料の分散膜における水平配向度は、分子内で最も大きい π 平面の面積に比例していた。この結果は、第 2 章の結論を強く支持していた。第 4 章では、発光材料の分子配向におけるホスト依存性を検証した。その結果、シアノ基やホスフィンオキシド基を有するホスト材料を用いると、相対的に大きな水平配向度を与えた。原因を解明するために、ガラス転移点や、薄層クロマトグラフィー (TLC)、材料単膜の水の接触角により、ホスト分子の分子間相互作用の強さを定量化した。これら実験値と量子化学計算をもとに、既報で重要とされているパラメーターを整理し、配向因子を抽出した。最後に各層の膜厚と材料の屈折率を最適化することで、光取出効率を最大化するデバイスを作成した。その結果、外部量子効率 40% を超える極めて高効率な有機 EL 素子を実現した。最終章の第 5 章では、第 1 章から第 5 章までの内容を総括し、今後の課題と将来の展望を述べてられていた。本研究で構築した分子配向の予測モデルと得られた設計指針を用いることで有機 EL の大幅な高効率化が期待される。

本成果は 2 報の学術論文に掲載され、当該専攻の審査基準を満たしている。成果の一部は、The 13th Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2021) 等の国際学会で発表し、ベストポスター賞を受賞している。以上を総合的に判断し、研究成果および論文内容ともに工学的貢献が十分に認められることから、合格と判断した。なお本論文は、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

本学の規定に従い、主査および副査の 3 名が同席した学位論文に関する 60 分の口頭発表、ならびに 30 分の質疑応答を実施し最終試験とした。学位論文の内容は、研究背景から目的、実験成果から結論に至るまでの論理展開とそれに伴う研究結果が明確に説明されていた。また、発表内容が独創的、具体的かつ本質的であることから、博士 (工学) として必要とされる専門知識及び研究能力を十分に備えているものと判断し、最終試験を合格と判定した。