

## 論文内容要旨 (和文)

2022 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 熊田 健吾



## 論文題目 環状多重共鳴型熱活性化遅延蛍光材料群の開発

高精細ディスプレイの大幅な低消費電力化には、高効率発光と発光スペクトルの狭い半値全幅を有する発光材料が必要である。この問題を解決する技術として多重共鳴型熱活性化遅延蛍光材料 (MR-TADF) が注目されている。MR-TADF 材料は内部量子効率 100%と 50 nm 以下の半値全幅 (FWHM) を実現するが、(i) 平面性の高い化学構造から濃度消光による発光量子収率 (PLQY) の大幅な低下が見られる、(ii) 逆項間交差の速度定数が小さく、遅延蛍光寿命が 100  $\mu$ s と長いことから高輝度駆動時での効率の大幅な低下を引き起こし、さらに (iii) 電気化学的な安定性が低い問題がある。本研究では、高精細有機 EL ディスプレイの低消費電力化に資する有機 EL の実現にむけた課題解決として、濃度消光と電気化学的な安定性の問題に取り組んだ。

本研究では、芳香族ホウ素化合物の電気化学的な安定性の向上のために、MR-TADF 材料に架橋部位を組み入れた環状構造を用いた。これまでに、比較的不安定な材料であるホウ素化合物に対し架橋構造を導入することで大幅な安定性の向上が報告されていることから本研究の分子のデザインにも同様の設計指針を採用した。まず、架橋部位としては、 $\sigma$ -フェニレン骨格を導入した。さらに嵩高い置換基としてカルバゾールも導入した。 $\sigma$ -フェニレンの導入により屈曲した構造になることで分子同士のパッキングの抑制を狙った。さらにカルバゾールの導入によってさらなる凝集抑制と分子の形状が棒状になることによる異方性の向上も狙うことで薄膜中の水平配向度の向上による有機 EL デバイスの効率向上も期待した。開発した材料を評価したところ、MR-TADF 材料の特徴である非常に純度の高い発光を示した。開発した材料はいずれも水色発光を示した。また、共蒸着膜を作製し光学物性を評価したところ、架橋構造の導入による剛直性の向上により、架橋構造の導入前よりも発光効率の向上が確認された。また、共蒸着膜での発光材料の濃度を変化させて評価したところ、 $\sigma$ -フェニレン骨格の導入による屈曲した化学構造と嵩高い置換基の導入の影響により、新たな材料はいずれも濃度消光が大幅に抑制された。分子形状の異方性が向上したことで、デバイスの高効率化に資する水平配向度が向上する副次的な効果も得られた。有機 EL デバイスに応用した結果、最大外部量子効率 29.6 % を実現した。異なる架橋部位としてジフェニルシリル基の導入も試みた。2 つのベンゼン環の立体障害により  $\sigma$ -フェニレン架橋と同様な分子同士のパッキングの抑制が期待された。実際に開発した材料の光学物性を評価したところ、 $\sigma$ -フェニレン架橋と同様に、濃度消光が大幅に抑制された。また、 $\sigma$ -フェニレン架橋 MR-TADF 材料よりも発光波長が短波長化し、さらに FWHM が小さくなったことで高効率かつ純青色発光を実現した。開発した、ジフェニルシリル架橋 MR-TADF 材料を有機 EL デバイスに応用した結果、光学物性評価の結果と同様に純青色発光を示し、MR-TADF 材料の凝集を抑制したことで最大外部量子効率 26.2 % を示した。耐久性試験を行った結果、環状構造がデバイスの耐久性に有効であることが示され

た。さらなる電気化学的な安定性の向上のために、結合解離エネルギー (BDE) の向上を試みた。MR-TADF 材料の基本構造としてトリアリールボランとトリアリールアミンから構成されており、トリアリールボランはアニオン状態で構造変化を経由した分解過程が生じることが知られており、またトリアリールアミンはアニオン状態での BDE が著しく低下するため、有機 EL デバイスにてキャリア耐性に問題が生じてしまう。トリアリールボランの脆弱性については、架橋構造で改善をねらう。アリールアミンについてはこれまでに適切な化学修飾を導入することで BDE を向上させることができ、実際に有機 EL デバイスの長寿命化が報告されている。本論文ではその設計指針を MR-TADF 材料に組み込む。本研究では、有機 EL デバイスの長寿命化を実現したアリールアミン誘導体の設計を参考にジベンゾフランの導入を行った。量子化学計算による解析の結果、MR-TADF 材料のアリールアミン部位にジベンゾフラン骨格を導入したところ、BDE が向上したことが明らかになった。実際に、設計した材料を開発し、光学物性を評価した結果、ジベンゾフランの導入前後で発光波長は大きく変化せず、同様に純青色発光を示した。有機 EL デバイスに応用した結果、光学物性評価の結果と同様に純青色発光をしめした。また、最大外部量子効率 24% 超を実現し、高輝度駆動時でも大幅な効率の低下が抑制された。開発した有機 EL デバイスの素子寿命を評価した結果、架橋構造によって素子寿命が増加した。以上の結果から、発光材料の電気化学的な安定性を向上させること分子設計によって有機 EL 素子の長寿命化が可能であり、本設計指針の有用性が示された。

## 論文内容要旨 (英文)

2022 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 熊田 健吾



論 文 題 目 Development of cyclic multi resonance thermally activated delayed fluorescence materials materials

Significantly lower power consumption of high-definition displays requires light-emitting materials with high-efficiency luminescence and FWHM. Multiple resonance thermally activated delayed fluorescence materials (MR-TADF) have attracted attention as a technology to solve this problem. MR-TADF materials can achieve 100% IQE and a FWHM of less than 50 nm, but (1) their highly planar chemical structure leads to a concentration quenching, and (2) long delayed fluorescence lifetime of 100  $\mu$ s causes a significant decrease in efficiency, and (3) low electrochemical stability. In this study, we focused on the issues of concentration quenching and electrochemical stability.

In this study, a cyclic structure incorporating a cross-linking moiety was used in the MR-TADF material to improve the electrochemical stability. The o-phenylene skeleton was introduced as the cross-linking moiety. Carbazole was also introduced as a bulky substituent. The rigidity of the crosslinked structure improved the PLQY compared to that before the introduction of the crosslinked structure. Furthermore, the introduction of the bent chemical structure and bulky substituents significantly suppressed concentration quenching. As a result of application to organic EL devices, a maximum EQE of 29.6 % was achieved.

Diphenylsilyl groups were also introduced as different unit. The concentration quenching was significantly suppressed, and the emission wavelength became shorter than that of MR-TADF material, and the FWHM became smaller. When applied to OLED, the material showed pure blue luminescence and a maximum EQE of 26.2 % due to the suppression of aggregation of the MR-TADF material.

To further improve the electrochemical stability, dibenzofuran was introduced to increase the BDE. Quantum chemical calculations revealed that the BDE was improved. When applied to OLED devices, the new material exhibited pure blue luminescence and achieved a maximum EQE of over 24%, and the efficiency did not decrease even when driven at high luminance. The device lifetime was evaluated, and it was found that the device lifetime was increased by the cross-linked structure and chemical modification. These results indicate that it is possible to extend the lifetime of devices by

氏 名 熊田 健吾

improving the electrochemical stability of the light-emitting materials and by molecular design.



# 学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2025 年 2 月 12 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 笹部 久宏

副査 佐野 健志

副査 片桐 洋史

副査 横山 大輔

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 熊田健吾    |         |                                    |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 環状多重共鳴型熱活性化遅延蛍光材料群の開発 |         |                                    |
| 学位論文審査結果                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 合格                    | 論文審査年月日 | 2025 年 2 月 7 日～<br>2025 年 2 月 12 日 |
| 論文公聴会                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 2025 年 2 月 12 日       | 場 所     | 工学部 11 号館未来ホール                     |
| 最終試験結果                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 合格                    | 最終試験年月日 | 2025 年 2 月 12 日                    |
| 学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                       |         |                                    |
| <p>全 6 章から構成される博士学位論文の審査を行った。本論文では、低消費電力かつ長寿命な有機 EL ディスプレイを実現するための最重要課題である堅牢かつ高効率な青色発光材料の開発とデバイスの長寿命化を試み、その結果をまとめたものである。研究対象である多重共鳴型熱活性化遅延蛍光材料 (MR-TADF) 材料は、内部量子効率 100% と 50 nm 以下の半値全幅を実現するが、(i) 凝集起因消光による発光量子収率の大幅な低下、(ii) 遅延蛍光寿命が 100 <math>\mu</math>s 程度と長い、(iii) 電気化学的な安定性が低い問題がある。これらの課題解決を行った。</p> <p>第 1 章では、既存の材料群を紹介しつつ、本研究の対象である MR-TADF 材料の優位性と問題点について明らかにし、本研究の目的を述べた。第 2 章では、電気化学安定性を向上させるために架橋部位として o-フェニレン骨格を導入した材料群を開発した。屈曲した構造と高い置換基の導入により、いずれの材料も凝集起因消光が大幅に抑制された。有機 EL デバイスに応用した結果、最大外部量子効率 29.6%を実現した。素子の寿命評価を行った結果、環状構造がデバイスの耐久性の向上に有効であることが示された。第 3 章では、異なる置換基としてジフェニルシリル基を有する環状 MR-TADF 発光材料群の開発を行った。本材料群でも凝集起因消光が大幅に抑制された。有機 EL デバイスに応用した結果、最大外部量子効率 26.2%を示した。第 4 章では、環状 MR-TADF 発光材料群にジベンゾフランを導入した。量子化学計算による解析の結果、アニオン状態の結合解離エネルギーが向上し、電気化学的安定性の向上が示唆された。本材料は数百 <math>\mu</math>s の長い遅延寿命を有するが、りん光増感剤を利用することで 3.8 <math>\mu</math>s まで短くすることに成功した。第 5 章では、環状 MR-TADF 発光材料群を有機 EL デバイスに応用した。最大外部量子効率 24.3%を実現し、高輝度での効率のロールオフも小さく留まった。また、素子の寿命評価を行ったところ、1000 cd/m<sup>2</sup> 時の 95%輝度保持時間は 20.6 時間であり、既存材料と比較して 4 倍の長寿命化に成功した。第 6 章では、本論文を総括し、今後の展望を述べた。</p> <p>以上を総合的に判断し、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。以上から、合格と判断した。</p> |                       |         |                                    |
| 研究内容に関する研究倫理又は利益相反に係る手続き                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                       |         |                                    |
| <input type="checkbox"/> 本論文は、研究倫理又は利益相反に係る手続きを要する研究内容を含んでいます。<br>内容：<br><input checked="" type="checkbox"/> 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                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                       |         |                                    |
| <p>最終試験は、本学の規定に基づき、専門領域の異なる審査員に対して学位論文を中心に関連のある科目について口頭で行った。学位論文の内容並びに関連分野に関する理解度及び研究内容や課題点を十分に理解し、博士の学位を授与するのに十分な専門知識及び研究能力を十分に備えており、専攻が定める審査基準を満たしていると判断し合格とした。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                       |         |                                    |