

論文内容要旨 (和文)

平成27年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 有機デバイス分野

氏 名 小松 龍太郎



論 文 題 目 ピリミジン含有青色熱活性化遅延蛍光材料と高効率有機EL素子

有機 EL は面発光・薄く軽い・省エネルギー・低環境負荷といった優れた特性から次世代ディスプレイや照明用光源として期待されている。しかしながら、高性能有機 EL 素子に必要な深青色発光・高効率・長寿命・低コストを同時に満たす理想的な青色発光材料は未だに存在しない。近年、純粋な有機化合物で内部量子効率 100%が実現できる熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料が注目されている。TADF 材料は、励起一重項と三重項状態のエネルギー差 (ΔE_{ST}) を小さくすることで、電流励起によって生成する 75%の全ての三重項励起子を一重項にアップコンバージョンすることが可能である。現状、水色～緑色 TADF 材料では外部量子効率 35%を超える高効率有機 EL 素子が報告されているが、深青色 TADF 材料の開発は遅れており、外部量子効率は 20%程度に留まっている。本研究では、未だ明確な分子設計指針のない青色 TADF 材料を量子化学計算に基づき分子設計・合成し、高効率深青色 TADF 材料の開発を目的とする。合成して得られた TADF 材料の化学構造と発光特性、さらには有機 EL 素子特性との相関関係を明らかにし、材料設計にフィードバックすることで、高効率な深青色 TADF 材料の分子設計指針の導出も目指す。

1. 水色発光を示すピリミジン含有 TADF 材料の開発

TADF 材料の発光色は電子供与性(ドナー)部位の HOMO 準位と電子受容性(アクセプター)部位の LUMO 準位で決まる。これまで、トリアジン等の深い LUMO を有するアクセプターを使用した TADF 材料が多く報告されてきた。しかしながら、深い LUMO 準位により発光波長の短波長化が困難であった。そこでアクセプター部位に比較的 LUMO 準位の浅いピリミジンに着目し、アクセプター部位としてジフェニルピリミジン、ドナー部位としてアクリジンを含む TADF 材料である **Ac-RPM**(R=H, Ph, Me)を開発した。ホスト材料に **Ac-RPM** を分散させた薄膜は高い発光量子効率(PLQE) 77-80%を達成し、また過渡減衰発光スペクトルにより TADF 挙動を確認した。また、リン光スペクトルより小さな一重項と三重項エネルギーの差である ΔE_{ST} は比較的小さな値 (0.18~0.19 eV) と見積もられた。**Ac-HPM** 及び **Ac-PPM** は緑色発光を示したものの、**Ac-MPM** を用いた有機 EL 素子において $CIE_{x,y}$ (0.19,0.37) の水色発光を示し、最大外部量子効率 25%、最大電力効率 62 lm W^{-1} 、低駆動電圧 2.8 V (1 cd m^{-2} 時)という高効率を達成した。ピリミジン含有 TADF 材料が高効率青色 TADF 材料の開発に有用であることが示唆された。

2. 低消費電力高効率緑色 TADF 有機 EL 素子の開発

Ac-RPM の僅かな発光色の違いから化学修飾によるピリミジン含有 TADF 材料の発光色の制御に着目した。アクセプター部位であるピリミジン 2 位の置換基をより強いドナー性部位であるピペリジル基を導入した **Ac-NPM** を開発した。**Ac-NPM** を用いた有機 EL 素子は $CIE_{x,y}$ (0.17,

0.29)の青色発光を示し、水色発光を示した **Ac-MPPM** を用いた素子と比べ、 $CIE_{x,y}$ 色度座標の y 値を約 0.1 下げることが成功した。しかしながら、PLQE は 60%、 ΔE_{ST} は 0.25 eV と比較的大きく、有機 EL 素子の外部量子効率 は 14% と低い値に留まった。一方、小さな ΔE_{ST} を目的に、ドナー部位にフェノキサジンを導入した **PXZ-PPM** を開発した。**PXZ-PPM** は高い PLQE (84%) かつ小さな ΔE_{ST} (0.08 eV) と優れた TADF 特性を示した。また、**PXZ-PPM** を用いた有機 EL 素子は $CIE_{x,y}$ (0.36, 0.58) の緑色発光を示したものの、 100 cd m^{-2} 時においても外部量子効率 25%、超高電力効率 103 lm W^{-1} 、超低駆動電圧 2.6V とリン光有機 EL 素子に匹敵する高効率を達成した。

3. 励起エネルギー状態の制御による深青色 TADF 材料の開発

深青色発光かつ TADF 特性 (小さな ΔE_{ST}) を両立するためには高い三重項エネルギー (E_T) を有する必要がある。しかしながら、これまで開発してきたピリミジン含有 TADF 材料の E_T は 2.6~2.7 eV 程度であり、深青色 TADF 材料の開発には励起一重項エネルギー (E_S) と E_T を同時に制御することが求められる。そこで、ジフェニルピリミジン部位に立体障害を誘発するメチル基を異なる位置に異なる数導入した **Ac-XMHPM** ($X=1, 2, 3$) を開発した。アクセプター部位へのドナー性基の導入による高 E_S 化と共役の切断による高 E_T 化を期待した。光学特性評価により、**Ac-XMHPM** において、ドナー性を付与するメチル基の増加により発光色の短波長化が見られ (高 E_S 化)、またアクセプター部位のピリミジンとフェニル基の間のねじれ角を制御することで高 E_T 化を可能とした。なかでも、**Ac-3MHPM** は高い E_T (2.95 eV) を示し、それを用いた有機 EL 素子は $CIE_{x,y}$ (0.16, 0.15) の深青色発光と高い外部量子効率 18% を達成した。励起一重項と三重項エネルギーを同時に制御可能な深青色 TADF 材料の新たな分子設計指針を得ることに成功した。

本論文では、以上の 3 項目について研究開発を進め、ピリミジン含有青色 TADF 材料の探索及び高効率有機 EL 素子の開発に成功した。また、ピリミジン含有 TADF 材料の化学構造と発光特性の相関関係を系統的に調べることで、励起エネルギー状態を制御することに成功し、高効率深青色 TADF 材料の普遍的な分子設計指針の一つを導いた。得られた知見は今後の有機 EL の研究開発に大いに貢献できると考えている。

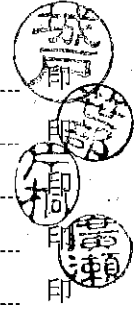
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 30 年 2 月 5 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 城戸 淳二
 副査 笹部 久宏
 副査 片桐 洋史
 副査 廣瀬 文彦
 副査



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	有機材料工学専攻 有機デバイス分野			氏名	小松 龍太郎
論文題目	ピリミジン含有青色熱活性化遅延蛍光材料と高効率有機 EL 素子				
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 30 年 1 月 29 日～ 平成 30 年 2 月 5 日		
論文公聴会	平成 30 年 2 月 5 日	場 所	工学部 11 号館 2F 未来ホール		
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 30 年 2 月 5 日		

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、高性能青色有機 EL に必要な青色発光材料群の開発と普遍的な分子設計指針の抽出を目的とした。申請者は未だ低い効率に留まっている青色有機 EL 素子の課題に対して、純粋な有機化合物で内部量子効率 100%が実現できる熱活性化遅延蛍光(TADF)材料に着目し、ピリミジン誘導体をモチーフとした化合物群を開発し、発光特性と化学構造の相関関係を系統的に検証することにより問題の解決を図った。本論文は全 7 つの章から構成されており、内訳および審査結果を下記に示す。

第 1 章では、本研究の対象である青色 TADF 材料の現状と解決すべき課題が明確にまとめられていた。TADF 材料は電子ドナー及びアクセプター部位からなる。青色発光を指向し、アクセプター部位にピリミジン誘導体を導入することを試みた。ピリミジン誘導体は化学修飾による分子設計の自由度が高く、分子軌道の非対称化が可能である。第 2 章では、TADF 材料としての機能を検証するために、ピリミジン/アクリジンからなる一連の TADF 分子を開発し、有機 EL 素子で水色発光かつ外部量子効率 25%を達成し、本材料が有用であることを実証した。第 3 章ではピリミジン 2 位の置換基効果の検証を行った。強い電子供与性基を導入することで励起一重項準位を上昇させ、発光色の短波長化を実現した。第 4 章では、深青色発光を目指し、ジフェニルピリミジン骨格の励起三重項準位の向上を狙った。分子骨格へのねじれの導入により 2.95 eV の高い励起三重項準位を実現し、有機 EL 素子で深青色発光かつ外部量子効率 18%を達成した。第 5 章では、高い発光量子効率と深青色 TADF 発光を両立する分子設計の導出を目指した。分子内水素結合の導入により平面化された分子は高い発光量子効率 70%、58 nm の狭い半値幅かつ深青色発光を実現した。第 6 章では総括的な考察が述べられていた。ピリミジン誘導体をモチーフとした一連の化合物を開発することで、化学構造と光機能及び TADF 特性の相関関係を明らかにし、高効率青色 TADF 材料の普遍的な分子設計指針を導出していた。第 7 章では本研究で使用した試薬、装置、測定条件等がまとめられていた。

本研究の成果は学術論文(3 報掲載済み)と国際学会発表(5 件)によって纏められており、専攻が定める審査基準を満たしている。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、合格とした。また、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、本学の規定に基づき、専門領域の異なる審査員に対して研究成果の口頭発表を 45 分、質疑応答を 1 時間 10 分行った。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、博士に必要な専門知識及び研究能力を十分に備えていることから、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。