

論文内容要旨 (和文)

平成30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 LIU GUANTING

論文題目 Syntheses of Boron- and Nitrogen-containing MR-TADF materials for high performance organic EL device(高性能有機ELデバイス用のホウ素および窒素含有MR-TADF材料の合成)

TADF材料は、効率がよく、環境にやさしいため、蛍光およびリン光材料よりも注目されています。しかし、特に色純度の高い高効率TADF材料の開発は依然として必要である。高解像度有機ELディスプレイでは、狭い半値幅を有する高色純度発光材料が重要である。この観点から、高い色純度と発光効率を両立する多重共鳴熱活性化遅延蛍光 (MR-TADF) が注目を集めている。MR-TADF材料を合成するには、極めて反応性の高い危険な試薬を用いる必要があり、単純な合成だけでなく、誘導体化も容易ではない。多色化と発光材料の光物性の精密制御には、簡便合成法の確立が必須である。また、光機能の観点からは、発光寿命の長さ起因する効率の低下とデバイスの駆動安定性が大きな課題である。本研究では、まず、新しい合成法の確立に着手し、通常用いられている危険な試薬を必要としない方法を開発した。この簡便で安全な合成法に基づき、新たなMR-TADF発光材料を2種類開発した。単結晶X線結晶解析の結果、新たな材料は、らせん構造を有しており、高濃度時でも発光量子収率が低下しにくい特異的な性質を有していた。開発した材料を有機ELへ応用した結果、半値幅 50 nm 以下の緑色発光を示し、最大外部量子効率23.3 %を示した。この知見をもとに、さらなる誘導体化を行った結果、より狭い半値幅 30 nm 以下の青色発光材料群の開発にも成功していた。

1. MR-TADF材料の容易な合成とそれらのOLEDへの応用

マルチレゾナンスによって誘発される熱活性化遅延蛍光 (MR-TADF) を備えた狭帯域発光材料の需要が高まっているにもかかわらず、それらの開発は合成化学の観点から依然として困難です。本研究では、危険なtert-BuLiの使用を必要とせず、出発物質が芳香族フッ化物やカルボゾールベースの物質に限定されない、新しいワンポットホウ素化法を開発しました。これは、ホウ素-窒素骨格に簡単な変更を加えることで実現しました。骨格に炭素と酸素を挿入することで、DMAc-BNとPXZ-BNの2種類の高効率グリーン発光MR-TADFエミッターを作成しました。この設計により、過去に開発されたMR-TADFエミッターが直面した主要な課題の1つである凝集誘起消光の抑制が可能になりました。DMAc-BNおよびPXZ-BNエミッターを使用したOLEDは、それぞれ49および47 nmのFWHM値で、それぞれ20.3%および23.3%の外部量子効率を示しました。PXZ-BNは、CIE座標が(0.22, 0.67)の純粋な緑色の発光を示しました。

2. 酸素架橋青色MR-TADF材料の開発とOLEDへの応用

ホウ素原子と窒素原子のみを埋め込んだ多くのMR-TADFエミッターが開発されたにもかかわらず、新しいカテゴリーのMR-TADFエミッターの要件は依然として存在します。この研究では、一連の新しい酸素包埋多重共鳴TADF材料を合成し、特性評価しました。これらのホウ素、窒素、および酸素が埋め込まれたMR-TADF材料の可変分子設計は、それらの光物理的および光電子的特性の全身制御を促進することができます。NBO、m-DiNBO、p-DiNBOエミッターを使用したOLEDは、それぞれ16.8%、24.1%、21.6%の外部量子効率を示し、FWHM値はそれぞれ45、21、48nmでした。NBOとm-DiNBOは、それぞれ(0.137, 0.142)と(0.126, 0.098)のCIE座標で純粋な青色の発光を示しました。p-DiNBOは、CIE座標が(0.258, 0.665)の純粋な緑色の発光を示しました。

3. MR-TADF材料の化学構造と光物理特性の相関関係

MR-TADFエミッターの分子軌道特性について詳しく説明します。MOの特性が異なるため、高性能OLEDの重要な要素である蛍光寿命の遅延などの異なる光物理特性を示しました。 π 共役のない π 拡張が見つかりました。これにより、エネルギーが安定することなく、大きな振動子強度が得られました。また、非 π 共役は、発光プロセスを促進し、蛍光放射、項間交差、および逆項間交差の速度定数をさらに強化しました。

以上、本研究では、MR-TADF材料の合成化学的な問題点を解決し、簡便で安全な合成法を確立した。合成化学的に価値が高いだけでなく、MR-TADF材料の誘導体化による多色化、光物性の精密制御を可能にする成果であり、また、開発した材料群を有機ELに応用し、狭半値幅で高効率な有機ELの開発にも成功している。本成果で得られた成果は、有機半導体材料・デバイス分野のみならず、次世代高精細ディスプレイ技術の発展に大きく貢献できると考えている。

論文内容要旨 (英文)

平成30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 LIU GUANTING



論文題目 Syntheses of Boron- and Nitrogen-containing MR-TADF materials for high performance organic EL device

TADF materials have been paid more attention than fluorescence and phosphorescence materials because of their high efficiency and environment friendly. However, the development of high-efficiency TADF material, especially with high color purity, is still necessary.

In this research, facile synthesis of MR-TADF material has been developed. Based on the synthesis, two types of highly efficient green-emitting MR-TADF emitters, DMac-BN and PXZ-BN, have been created. The molecular design enabled the suppression of aggregation-induced quenching. OLEDs using DMac-BN and PXZ-BN emitters exhibited external quantum efficiencies of 20.3% and 23.3%, respectively, with FWHM values of 49 and 47 nm, respectively. Also, the influences on delayed fluorescence lifetime have been discussed from different molecular orbital characters, which use three types of MR-TADF emitters, NBO, m-DiNBO, and p-DiNBO have been developed. OLEDs using our NBO, m-DiNBO, and p-DiNBO emitters exhibited external quantum efficiencies of 16.8%, 24.1%, and 21.6%, respectively, with FWHM values of 45, 21, and 48 nm, respectively. NBO and m-DiNBO exhibited pure blue emission with CIE coordinates of (0.137, 0.142) and (0.126, 0.098), respectively. p-DiNBO exhibited pure green emission with CIE coordinates of (0.258, 0.665). This dissertation summarizes the above research results and consists of five chapters. The outline described in each chapter is described below.

Chapter 1. Introduction

Chapter 2. Facile synthesis of MR-TADF materials and their application to OLEDs

In chapter 2, the reaction mechanism and reaction conditions of the synthesis of Boron- and Nitrogen-containing multiresonance TADF materials will be described.

Chapter 3. Development of Oxygen-bridged blue MR-TADF materials and their application to OLEDs

In chapter 3, photophysical properties and OLED performances of 3 novel oxygen-bridged MR-TADF emitters will be described.

Chapter 4. Correlation between chemical structure and photophysical properties of MR-TADF materials

In chapter 4, the correlation between photophysical properties and the chemical structure of MR-TADF will be discussed.

Chapter 5. Conclusions

In chapter 5, this research will be summarized. The issues and future developments of this research will be described.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和4年7月29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 佐野 健志 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 Liu Guanting		
論文題目	Syntheses of Boron- and Nitrogen-containing MR-TADF materials for high performance organic EL device (高性能有機 EL デバイス用のホウ素および窒素含有 MR-TADF 材料の合成)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和04年07月22日～ 令和04年07月29日
論文公聴会	令和04年07月29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	令和04年07月29日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)			
<p>全4章から構成される博士学位論文の審査を行なった。本論文は、高い色純度と高効率な有機ELを実現する新しい多重共鳴型熱活性化遅延蛍光(MR-TADF)発光材料群の合成、熱および光機能評価、デバイス評価についてまとめたものである。現状、本材料群を合成するには、極めて反応性の高い危険な試薬を用いる必要があり、単純な合成だけでなく、誘導体化も容易ではない。また、発光材料としては、遅延蛍光寿命の長さ起因するデバイス効率の低下と低い駆動安定性が指摘されている。本論文では、(1)通常用いられている危険な試薬を必要としない新たなMR-TADF材料群の合成法の確立、(2)開発した簡便・安全な合成法による新たなMR-TADF発光材料の開発、(3)分子軌道を制御することによる多色発光の実現に取り組み、問題解決に取り組んだ。</p> <p>第1章では、有機ELの発光材料の歴史を、第1世代の蛍光材料、第2世代のリン光材料、第3世代のTADF材料を紹介しつつまとめ、近年注目されているMR-TADF材料の課題を明らかにし、本研究の目的を述べた。第2章では、MR-TADF材料群の簡便かつ安全な新規合成法の開発を行い、架橋アリーールアミン部位を持つ2つの新規発光材料の合成に応用した。単結晶X線結晶解析の結果、新たな材料は、らせん構造を有しており、高濃度時でも発光量子収率が低下しにくい特異的な性質を有していた。開発した材料を用いた有機ELを作成したところ、半値幅50nm以下の緑色発光を示し、最大外部量子効率23.3%を示した。第3章では、窒素原子に変わり、酸素原子を導入した新たな誘導体の開発を行った。有機ELへ応用した結果、青および緑色で半値幅30nm以下を実現した。緑色MR-TADF材料は、これまでに報告されたMR-TADF発光材料の中で最も狭い半値幅(19nm/0.094eV)を実現した。遅延蛍光寿命も86.6μsから31.4μsへと単寿命化に成功した。有機ELへ応用した結果、半値幅50nm以下、最大外部量子効率24.2%を実現した。第4章では、第1章から3章までを総括し、今後の有機EL、特にMR-TADF発光材料群の今後の展開と高効率・長寿命デバイス化への課題を述べた。</p> <p>本研究の成果は、2報の学術論文に掲載され、学術会議発表2件(国際学会1件、国内学会1件)、特許1件によって公表されており、当該専攻の審査基準を満たしている。</p> <p>以上を総合的に判断し、研究成果および論文内容ともに独自性があり、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。</p>			
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、主査および副査の4名が同席した学位論文に関する口頭発表を45分、ならびに質疑応答を1時間行なった。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。</p>			