

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。