

# 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 渡邊 雄一郎



論 文 題 目 水素結合を利用した配向性有機半導体の創生と高効率有機EL素子

有機エレクトロルミネッセンス(EL)は、他の発光素子に無い際立った特徴を有することから、次世代ディスプレイや照明用光源に革命を起こす技術として期待されている。しかし、白色有機ELパネルの電力効率は、理論限界の約半分に過ぎない現状である。この課題のひとつに、n型有機半導体の低い移動度による素子の高電圧駆動が挙げられる。有機半導体の高移動度化の手段に分子配向制御があるが、従来の手法は分子形状に依存しており、配向と光学特性の両立は困難であった。また、多積層構造を用いる有機ELでは、各界面の平滑な膜質を保つべく非晶質なランダム配向材料を用いるため、一般に移動度を向上させることは難しい。本論文では、非晶質性の維持と移動度向上という相反する特性の実現に向けて、分子間に働く水素結合を利用した能動的分子配向技術の確立と開発した配向性材料を用いて作製した高効率有機EL素子に関して報告する。

非晶質性の維持しつつ移動度を向上するために基板に対して水平方向に異方的な秩序を発現させることを狙った。分子デザインとして、分子間相互作用の1つであるピリジン環の弱いCH $\cdots$ N水素結合に着目した。水素結合は唯一の指向性を持った非共有結合であり、生体内でしなやかな3次元構造の構築に重要な役割を果たしている。この水素結合能をピリジン環の結合位置により緻密に制御することで有機半導体の配向次元制御を試みた。まず、ピリジン環を3枚結合した2,2':6',2''-terpyridine (2-TPy)とその構造異性体2,2':6',3''-terpyridine (3-TPy)、2,2':6',4''-terpyridine (4-TPy)を分子外縁部に有する一連の化合物を設計・合成し、単結晶X線構造解析により固体中の分子構造を解析した。その結果、ピリジン環が2-位で結合した2-TPyは、平面性の高い*transoid*配座を示した。一方で、3-TPy、4-TPyでは2-TPyと比較してねじれた構造を示し、その末端のピリジン環は多点で水素結合を構築していた。これら材料群の薄膜中の分子配向を評価するために、放射光を用いた高輝度X線回折(GIWAXD)ならびに多入射角分光エリプソメトリー(VASE)による解析を行った。その結果、3-TPyは基板水平配向を示すのに対して4-TPyは多結晶膜を与えた。これは、3-ピリジル基の回転により、配座異性体が多く存在するためであることが明らかになった。すなわち、4-TPyよりも3-TPyの方が相対的に弱い水素結合を形成するため緩やかな分子配向が発現した。一連のTPy誘導体に関しても同様の結果が得られ、3-ピリジル基が分子配向制御に極めて重要な役割を果たすことが示された。

3-ピリジル基の適度な水素結合能をより積極的に利用するべく、平面性の高い2,2'-bipyridine (BPy)を中心骨格に持つBPy3類縁体を開発した。研究の結果、 $^1\text{H}$  NMRと単結晶X線構造解析により、主骨格の平面性と分子間水素結合の存在を確認した。真空蒸着膜の分子配向をGIWAXD、VASEにより調査した結果、基板水平方向に異方性の高い秩序構造を有することを明らかにした。この水平配向膜の電子物性を調査するべく、Time-of-Flight法による電子移動度評価と単一電荷素子による電子注入性の評価を行った。その結果、開発した材料は汎用材料TPBiよりも約10倍高い移動度を示した。また、BPy類縁体はそのlowest unoccupied molecular orbital (LUMO)準位が深いために、陰極アルミニウムから有機層への電子注入障壁が低減することを明らかにした。開発した材料を一般的な

*fac*-tris(2-phenylpyridine) iridium (III)を用いた緑色リン光有機ELへ応用した結果、実用的な輝度  $1000 \text{ cd m}^{-2}$  において汎用材料と比較し  $0.5 \text{ V}$  もの低電圧化、 $1.3$  倍の高い電力効率を与えた。

高性能 *n* 型有機半導体材料設計の指針を得るべく、放射光を用いて体系的にピリジン系電子輸送材料の分子凝集状態解析を行った。分子主骨格の平面性の効果と分子外縁部に施したピリジン環の効果を詳細に調べるために、BPY3 類縁体と分子骨格形状の似た分子群を合成し比較を行った。GIWAXDにより調査した結果、分子母骨格に平面性の高いビピリジル骨格を有し、分子外縁部にはフェニル基を有する 6,6'-BPYPh は、ハロー回折が得られランダム配向を示した。一方、分子母骨格にねじれた biphenyl(BPh)骨格を有し、末端に 3-ピリジル基を持つ BPh-BPY3 は、基板水平方向( $q_x$  軸)方向に強い回折が得られ水平配向を示した。その距離は  $3.6\text{--}3.7 \text{ \AA}$  と単結晶構造解析で得られた  $\pi$ スタック構造と良い一致を与えた。以上の結果から、分子外縁部にピリジン環を持たない場合、平面性の高い母骨格を有していても水平配向は発現しないこと、また、平面性の高い骨格と分子間の弱い水素結合を組み合わせることにより高い水平配向を実現できることを明らかにした。興味深いことに 3-ピリジル基を分子片側にのみ導入した非対称骨格では、水平配向は発現しない知見も得た。

本分子設計にて水平配向を示した 3-TPY と 6,6'-BPY 骨格の両者を組み合わせた新規分子 6,6'-BPY-3TPY を設計した。量子化学計算により電子の通り道である LUMO は分子主骨格に非局在化していることを確認した。薄膜特性を評価した結果、非常に高度な水平配向を示し、本配向膜は有機 EL 用の電子輸送材料として良好に機能した。本結果から、戦略的にピリジン環の水素結合能を制御することで、分子配向を能動的に制御できることを明らかにした。また、単一分子の電子物性制御のみならず、分子の集合状態制御が決定的に重要でかつ効果的に働くことを示した。

本論文では、能動的な分子配向制御技術を開発し、従来困難であった非晶質性の維持と移動度向上の両立を実現した。本成果により今後、 $\text{CH}\cdots\text{N}$  水素結合に代表される弱い分子間相互作用を積極的に活用し、より緻密に分子配向を制御する研究開発が加速されると共に更なる高性能有機半導体の創出が期待できる。

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 6 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 .....



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	渡邊 雄一郎
論文題目	水素結合を利用した配向性有機半導体の創生と高効率有機 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 6 日
論文公聴会	平成 30 年 2 月 6 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 6 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、有機エレクトロルミネッセンス(EL)デバイスの飛躍的な高性能化をもたらす分子配向に着目し、一連の配向性有機半導体群の創生と分子配向の制御方法、および、新たな解析方法をまとめたものである。分子配向の駆動力として、ピリジンの弱い分子間水素結合に着目した。一連のオリゴピリジン誘導体材料群を開発し、材料の化学構造、光・熱特性、分子配向性、デバイス構造特性の相関関係を詳細に検証した。分子配向に必要な普遍的な分子設計指針を抽出するのみならず、実デバイスの高性能化に資するデバイス設計指針も提示する全 7 つの章から構成されている。内訳および審査結果を下記に示す。

第 1 章では、有機半導体デバイスの特性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代表的な研究例を示していた。現状と問題点を明らかにした上、他の相互作用と比較した弱い分子間水素結合の優位性と、ピリジン誘導体をモチーフとして本研究を行う意義を述べている。第 2 章では、分子間水素結合による配向制御を志向し、ピリジル基を分子末端に導入した n 型有機半導体について述べている。固体薄膜中にて基板水平配向することを多入射角分光エリプソメトリー(VASE)により実証し、ピリジン環の水素結合能が配向に大きく影響することを示した。第 3 章と第 4 章では、分子間水素結合能の起源の探求を目的としていた。末端に施したピリジル基の結合位置と分子主骨格形状が与える影響を体系的に調査するために、5 種類の構造異性体を設計し合成した。NMR、熱物性評価、X 線結晶構造解析、VASE および原子間力顕微鏡による解析を行った。開発した材料群の分子構造とデバイス特性の関係を検証した結果、平面性の高いπ共役を主骨格に導入したビピリジン系 n 型有機半導体が高配向性薄膜の構築を実現し、 $5.5 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$  時に  $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の電子移動度を達成している。緑色有機 EL デバイスにて実用的な輝度  $1000 \text{ cd m}^{-2}$  時に  $75 \text{ lm/W}$  と最も一般的に用いられるイミダゾール誘導体 TPBi ( $55 \text{ lm/W}$ ) に比べ 1.36 倍の電力効率を実現している。第 5 章では、分子配向の新たな評価手法の有効性を検証する目的で、放射光による微小角入射 X 線回折法を用いた固体薄膜の解析について述べている。他の分析手法とは異なり、回折ピークの方位角分布と分子間距離の定量的な情報が、精度の高い分子設計指針を与えることを見出した。一連の材料群の評価を行い、分子内と分子間の弱い相互作用を制御することで高い基板水平配向を実現できることを明らかにしている。第 6 章では、これまでに獲得した分子設計指針を実際に分子構造に落とし込み、高移動度材料の実現を目指した。その結果、有機 EL 用 n 型材料では最高レベルである  $5.0 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$  時に  $1.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の電子移動度を達成している。最終章である第 7 章では、第 1 章から 6 章までを総括し、将来の有機 EL における弱い分子間水素結合を用いた有機半導体の展望を述べている。本成果は、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寄与する内容であり、有機半導体分野の進展の一助となることが十分期待される。

本研究の成果は、3 報の学術論文に掲載され、また国際会議発表 8 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。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 45 分の口頭発表、ならびに 1 時間 10 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。発表後には、論文各章に関連した専門的内容から将来の有機半導体への展望まで多くの質疑がなされ、全てに対して明確な回答を得ることができた。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。