

| | |
|-------------|---|
| Title | Molecular Design and Realization of Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Organic Light-Emitting Diodes(Abstract_要旨) |
| Author(s) | Wada, Yoshimasa |
| Citation | Kyoto University (京都大学) |
| Issue Date | 2020-03-23 |
| URL | https://doi.org/10.14989/doctor.k22462 |
| Right | 許諾条件により本文は2021-03-22に公開 |
| Type | Thesis or Dissertation |
| Textversion | ETD |

| | | | |
|--|--|----|-------|
| 京都大学 | 博士 (工学) | 氏名 | 和田 啓幹 |
| 論文題目 | Molecular Design and Realization of Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Organic Light-Emitting Diodes (有機 EL 用高効率熱活性型遅延蛍光材料の分子設計とその実現) | | |
| <p>(論文内容の要旨)</p> <p>有機 EL において、発光材料の開発は盛んに行われており、近年、熱活性型遅延蛍光 (TADF) 材料が注目を集めている。TADF 材料は、励起状態における一重項(S_1)と三重項(T_1)のエネルギー差 ΔE_{ST} が小さく、T_1 から S_1 への逆項間交差(RISC)を熱的に起こすことにより、有機 EL 素子内で 1:3 の比で生じる一重項および三重項励起子を、全て光に変換することが可能な有機分子材料である。本論文は、量子化学計算を用いることにより新規 TADF 材料を理論的に設計し、高効率発光材料を創出すること、ならびに、それら材料の分子構造と TADF 現象の相関を解明することを目標に研究した結果をまとめたものであって、5 章からなっている。</p> <p>第 1 章は、電子ドナー (9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine) および電子アクセプター骨格 (2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine) を組み合わせた分子 3ACR-TRZ を設計している。3ACR-TRZ はドナーおよびアクセプターを直交させることにより、HOMO や LUMO の空間的な分離を促進し、ΔE_{ST} を 15 meV と小さくすることに成功している。TADF 材料を用いた高効率有機 EL 素子は真空蒸着法により作製されたものが主流であったが、TV や照明などの大面積素子や、装置のランニングコスト、省エネルギー化の観点からも、塗布型有機 EL 素子の開発が望まれることを踏まえ、3ACR-TRZ を塗布型有機 EL 素子に展開している。その結果、外部量子効率 (EQE) 18.6%を示す高効率塗布型有機 EL 素子を実現している。</p> <p>第 2 章は、1 章と同様のドナーおよびアクセプター骨格を用い、3ACR-TRZ とは異なる分子 DMAC-TRZ を設計し、高効率塗布型有機 EL 素子を実現している。特に、DMAC-TRZ は一般的な発光材料とは異なり、単一組成膜においても高効率な発光を示し、濃度消光が抑制されていることが示されている。加えて、DMAC-TRZ は Time-of-Flight による移動度測定の結果、ホールおよび電子ともに輸送性能が優れており、バイポーラー電荷輸送特性も兼ね備えていることが示されている。一般に、発光材料は優れた電荷輸送性能を有するホスト材料に分散することにより、濃度消光を抑制し、かつ、電荷輸送はホスト材料に担わせることが多い。しかしながら、上述の実験結果に基づけば、DMAC-TRZ は発光層にホストを用いずとも、自身が発光および電荷輸送の両方を担う、塗布型ホストフリー有機 EL 素子に有用であると考えられることを述べ、実際にその素子系へと展開している。その結果、EQE = 17.6%を示す塗布型ホストフリー素子を実現している。</p> <p>第 3 章は、1,2 章の分子骨格を基に、アダマンタン置換という簡便な方法を用い、深青色発光を示す TADF 材料を設計している。1,2 章の分子は緑色および水色発光を示していたが、実際に設計・合成した分子 MA-TA、FA-TA および PA-TA は発光スペクトルのピークトップを 450-460 nm 付近に有する深青色発光を示している。また、アダマンタン置換により、非ハロゲン系溶媒への溶解性および熱安定性も高くなり、塗布成膜性が向上したことも示されている。MA-TA を用いた場合、塗布型有機 EL として、国際照明委員会の色度座標 CIE(x, y)における $y < 0.2$ の青色としては、最高値である EQE = 22.1%を実現している。さらに、FA-TA および PA-TA を用いた場合には、EQE=11.2% および 6.7%と MA-TA と比較すると少し効率は低下するものの、それぞれ CIE(0.15,</p> | | | |

| | | | |
|------|---------|----|-------|
| 京都大学 | 博士 (工学) | 氏名 | 和田 啓幹 |
|------|---------|----|-------|

0.13)および CIE(0.15, 0.10)と、より深青色を示す塗布型有機 EL 素子を得ている。

第 4 章では、TADF 材料のさらなる高特性化に際し、RISC の速度定数 (k_{RISC}) の向上が大きな課題の一つとして挙げられることを踏まえ、超高速な RISC を実現する具体的な分子設計指針を提案している。ごく最近になって、 k_{RISC} の向上には、ドナーからアクセプターへの電荷移動励起一重項および三重項 (^1CT および ^3CT)、および、ドナーやアクセプター上の局所励起三重項 (^3LE) のエネルギー準位を近接させることが有効な手法であると報告されつつある。そこで本章では、ドナー・アクセプター間の空間的な距離、配向を適切に制御する新たな分子設計 **tilted Face-to-Face with Optimal distance (tFFO)** により、 ^3LE 、 ^1CT 、 ^3CT のエネルギー準位を意図的にすべて一致させることが実現可能であることを示している。この tFFO と名付けた分子設計指針に基づいて設計した分子 TpAT-tFFO は、 $k_{\text{RISC}} = 1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と超高速な RISC を示し、H、C、N のみからなる純有機化合物の中において、最も高速な RISC を実現している。さらに、今回の分子設計指針は汎用性が高く、今後、より最適な分子を創出することにより、さらなる k_{RISC} の速度向上が期待できることも述べられている。

第 5 章は、4 章とは反対に、CT 準位および LE 準位が近接していない材料 MA-TA (3 章) において、効率的な RISC を起こした原因を、分子構造変化に基づいて考察している。量子化学計算の結果、MA-TA は基底状態 (S_0)、 S_1 構造において k_{RISC} が 0 となる一方、 S_1 - T_1 間の中間構造で k_{RISC} が大きくなることを説明している。また、この時、ドナーやアクセプター上の ^3LE 準位は S_1 および T_1 に比べて十分に高い位置に存在し、RISC 過程に関与するとは考え難いことも述べられている。計算から求めた k_{RISC} が実験結果とよく一致していることから、MA-TA においては励起状態における分子構造変化により、CT 性の S_1 および T_1 間で効率的な RISC を起こしていると結論づけている。さらに、一般的には、高効率デバイスの実現にはホストの選択が重要となるものの、MA-TA のように ^3LE のエネルギー準位が ^1CT および ^3CT よりも十分に高い位置に存在している場合においては、異なる極性を有する多くのホストにおいて、高効率な TADF 特性を得られることも実証しており、新たな発光材料の分子設計指針としての有用性も示されている。

最後に結論において、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、高効率有機 EL デバイスの実現を目的とし、新規熱活性型遅延蛍光 (TADF) 材料の創出ならびに、それら新規材料の分子構造と TADF 現象の相関解明を試みたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 電子ドナー (9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine) および電子アクセプター (2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine) を組み合わせた新規 TADF 分子 3ACR-TRZ を設計合成し、最低励起一重項(S_1)および最低三重項(T_1)のエネルギー差 ΔE_{ST} が 15 meV と極めて小さな値を実現するとともに、塗布成膜可能な高効率緑色 TADF デバイスを実現している。
2. 同上のドナーおよびアクセプター骨格を用い、3ACR-TRZ とは異なる TADF 材料 DMAC-TRZ 設計、合成している。DMAC-TRZ は多くの分子で見られる濃度消光が抑制され、また、ホール・電子ともに電荷の輸送性に優れていたことから、ホストを用いない素子の発光層として有用であることを示している。実際に、DMAC-TRZ を用い、高効率塗布型ホストフリー有機 EL を実現している。
3. 塗布成膜可能な深青色 TADF 材料を実現するにあたり、DMAC-TRZ にアダマンタン置換を施した MA-TA, FA-TA, PA-TA を設計、合成し、高効率塗布型深青色有機 EL を実現している。発光色の深青色化、高効率化に加え、溶媒溶解性と熱安定性にも優れた材料が実現できており、多岐にわたる高性能化を同時に実現する分子設計として、アダマンタン置換が極めて有効であることが示されている。
4. TADF 材料のさらなる高効率化を目指し、逆項間交差(RISC)を促進するための具体的な分子設計として tilted Face-to-Face with Optimal distance (tFFO) を提案している。その際、局所励起三重項(3LE)、電荷移動励起一重項(1CT)、および三重項(3CT)のエネルギー準位を近接させることが有効であることを踏まえ、ドナー・アクセプター間の空間的な距離、配向を適切に制御する tFFO 設計により 3LE 、 1CT 、 3CT のエネルギー準位を意図的に一致させることが可能であることを実証している。
5. CT 準位および LE 準位が近接していない材料 MA-TA において、効率的な RISC が起こる原因を、計算、実験の両面から考察し、励起状態における構造変化が MA-TA の高効率特性の要因であると結論づけている。さらに、MA-TA は $^3LE > ^1CT \approx ^3CT$ のエネルギー準位を有するため、一般的な材料と異なり、多くのホスト中において高効率 TADF 特性が得られることも実証されており、新たな発光材料の分子設計指針としての有用性も見出している。

本論文は、新規 TADF 材料の創出ならびに、それら新規材料の分子構造と TADF 現象の相関についてまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 2 月 13 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。