

京都大学	博士（工学）	氏名	久保 勝誠
論文題目	Theoretical and Experimental Studies of Organic Semiconductors (有機半導体の理論的および実験的研究)		
（論文内容の要旨） 本論文は、有機エレクトロルミネッセンス(EL)の基礎科学の理解を目的に、有機非晶系における電荷輸送現象や非晶薄膜中の分子配向の理論的・実験的解明、および計算化学を駆使した高効率有機 EL 発光材料の創出を試みたものであり、全 6 章で構成されている。 本論文の序論には研究背景と目的が述べられている。有機 EL に関する研究は、有機材料のもつ電子物性への興味やその応用可能性への期待から、これまで活発に行われてきた。高効率な有機 EL デバイスの実現のためには、高特性な電荷輸送材料や発光材料を見出す必要があるが、デバイスの動作機構は、有機材料の電荷輸送現象や発光現象が複雑に絡み合っているために、これまで試行錯誤的な方法で材料探索が行われている現状を述べている。効率的な材料探索のためには、デバイスの中で起きる現象を理論的に理解することが重要であると指摘しており、本論文は分子レベルからデバイスレベルを扱った計算に基づき、有機材料の電荷輸送特性の解明、ならびに高効率有機 EL 発光材料の創出をその目的として位置づけている。 第 1 章では、量子化学、分子動力学、動的 Monte Carlo 計算を組み合わせた多階層計算により、有機非晶薄膜中の電荷輸送現象を解析する手法を提案している。本手法は、分子の構造からその非晶凝集状態までを頭に取り扱うことで、非晶凝集系に起因する分子のエネルギー的乱れ(energetic/diagonal disorder)および分子間の電子カップリングの乱れ(structural/off-diagonal disorder)が電荷輸送に考慮されていることを特徴とする。有機 EL の電荷輸送材料に対して算出した移動度は、その電界強度依存(Poole-Frenkel 挙動)を含めて実験結果を比較的よく再現することに成功しており、非晶凝集系のエネルギー的乱れが Poole-Frenkel 挙動の起源であることを明確に示した。また、本手法の特徴から、薄膜中の電荷輸送過程に関する分子レベルでの解析が可能であることを例示しており、比較的小さな電子カップリングを有する分子ペアが電荷輸送に大きく関与し、効果的な輸送経路を形成していることを明らかにしている。 第 2 章では、第 1 章のモデルを発展させ、第 1 章を含め従来の電荷輸送理論で考慮されていなかった、最高被占軌道(HOMO)や最低空軌道(LUMO)以外の分子軌道(MO)の寄与について議論されており、HOMO や LUMO とエネルギーの近い MO が電荷輸送に関与することを示している。本モデルにより算出された電荷移動度は、実験結果に合わせるような可変パラメータを使用することなく、正孔および電子移動度の実測値を定量的に再現することに成功している。また、エネルギーの近い複数の MO を利用することで、高電荷移動度を実現できる可能性も示されている。 第 3 章では、第 1 章および第 2 章で用いた計算手法や計算コストについて議論されている。本論文の多階層計算は非晶系を扱うため、周期境界条件を適用可能な結晶系			

京都大学	博士（工学）	氏名	久保 勝誠
とは対照的に、非常に大きな系を計算に用いる必要がある。そのため、計算コストの削減を目的に半経験的分子軌道法が一部用いられている。本章では多階層計算に用いる計算のレベルを数種類比較しており、第 1 章および第 2 章で用いた計算手法は、より高い計算レベルに劣らない電荷移動度の計算精度であることを示している。これにより本手法は、有機非晶系の電荷移動度の予測において、計算精度とコストの観点からみて妥当であると結論づけている。 第 4 章では、有機 EL 素子の特性に影響する薄膜中の分子配向について、固体核磁気共鳴分光法(ssNMR)を用いた分子レベルの解析を実現している。従来、薄膜のような極微量試料に対する ssNMR 測定は低感度ゆえに困難であったが、この問題を動的核偏極(DNP)を利用することで解消し、基板上に成膜された 50 μg 程度の極微量試料に対する ssNMR 測定を可能にした。得られたスペクトルから、薄膜中の分子配向をその分布を含めて定量的に解析することに成功している。本手法を用いることで、成膜方法の違いにより配向状態に明確な差が現れることを示しており、電荷輸送性の差と分子配向との間に関連があることを明らかにしている。 第 5 章では、量子化学計算を利用し、ドナー・アクセプター連結部位をねじることで一重項および三重項励起状態間のエネルギー差(ΔE_{ST})を小さくする設計指針の下、高い発光効率を示す熱活性型遅延蛍光(TADF)材料を開発している。本章の発光材料は、アクセプターに空の p 軌道に由来する電子求引性を有するトリアリールホウ素骨格を用いて HOMO と LUMO を空間的に分離しており、小さな ΔE_{ST} と高い発光効率を両立している。本発光材料を用いた有機 EL デバイスは、22.8%の外部量子効率を示し、トリアリールホウ素骨格を使用した発光材料として最高効率を実現することに成功している。 第 6 章では、第 5 章と同様の設計要件に加え、青色発光材料に求められる高い一重項エネルギーを同時に満たす TADF 材料を開発している。本章の発光材料は、深い HOMO を有するカルバゾール誘導体骨格と浅い LUMO を有するキサントン骨格を連結することで、HOMO-LUMO の空間的分離と高い一重項エネルギーを同時に満たしており、小さな ΔE_{ST}、高い発光効率、青色発光を共立している。本発光材料を用いた青色有機 EL デバイスは、最大で 25.9%の外部量子効率を示し、青色 TADF 材料として発表当時最高効率を実現することに成功している。 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、有機エレクトロルミネッセンス(EL)の基礎科学の理解を目的に、有機非晶系における電荷輸送現象や非晶薄膜中の分子配向の理論的・実験的解明、および計算化学を駆使した高効率有機 EL 発光材料の創出を試みたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 量子化学、分子動力学、動的 Monte Carlo 計算を組み合わせた多階層計算により、有機非晶薄膜中の電荷輸送現象を解析する手法を提案している。本手法は、分子構造とその凝集状態を顕に取り扱うことで、微視的な分子構造と巨視的な電荷輸送現象とをつなぐことが可能であると示されている。有機 EL の電荷輸送材料に対して算出した電荷移動度は、電界強度依存(Poole-Frenkel 挙動)を含め実験結果を比較的よく再現している。また、Poole-Frenkel 挙動は非晶凝集系に由来する分子のエネルギー的乱れに起因すること、比較的弱く相互作用した分子ペアが効果的な輸送経路を形成していることを見出している。
2. 従来の電荷輸送理論で考慮されていなかった、最高被占軌道(HOMO)や最低空軌道(LUMO)以外の分子軌道(MO)の寄与について、上記多階層計算のモデルを発展させることで解析可能としている。HOMO や LUMO に近いエネルギーを有する MO が電荷輸送に関与することを示し、本モデルにより算出した電荷移動度は、可変パラメータを使用することなく実験結果を定量的に再現している。また、この知見から、エネルギーの近い複数の MO を利用することで、高い電荷移動度を実現できる可能性も示している。
3. 有機 EL の特性に影響する薄膜中の分子配向について、動的核偏極(DNP)固体核磁気共鳴分光(ssNMR)法を用いた解析を実現している。NMR の低感度の問題を DNP を利用することにより解消し、基板上に成膜された 50 μg 程度の極微量試料に対する ssNMR 測定を可能にしている。本測定により、薄膜中の分子配向状態をその分布を含めて定量的に解析し、成膜方法の違いにより配向状態に差が現れること、配向状態の差が電荷輸送性の違いに影響していることを見出している。
4. 量子化学計算を用いて、ドナー・アクセプター連結部位をねじることで一重項および三重項励起状態間のエネルギー差を小さくする設計指針の下、高い発光効率を示す緑色および青色熱活性型遅延蛍光材料を開発と、いずれも外部量子効率 20%を超える高効率有機 EL デバイスの実現に成功している。

本論文は、有機 EL の基礎となる有機非晶系の電荷輸送現象やその凝集状態の解析、および理論設計に基づく高効率発光材料の実現に関し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。