

京都大学	博士 (工学)	氏名	Yongxia Ren
論文題目	Acceleration of Reverse Intersystem Crossing in Purely Organic Emitters and its Application to Hyperfluorescence Systems (純有機発光材料における逆項間交差の高速化と Hyperfluorescence 系への応用)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>有機発光ダイオード (OLED) は、大型でフレキシブルなディスプレイを含む照明技術において大きな注目を集めている。一般に、OLED は有機半導体からなる多層膜によって構成され、エミッター (発光) 材料とそのホスト材料からなる発光層が高効率化を達成するための重要な要素となっている。中でも、熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料において、最低三重項(T_1)と最低励起一重項(S_1)との間のエネルギー差 ΔE_{ST} を極力小さくし、T_1 から S_1 への逆項間交差 (RISC) を可能とすることにより、電気的に生成された励起子をすべて光に変換することがすでに実現化されている。このような利点から、TADF 分子は、高効率かつ低コストの OLED 用発光材料として最も有望視されている。しかし、RISC が TADF における律速過程であること、また、TADF 分子は電荷移動型の S_1 (1CT) を有するため、発光スペクトルがブロードになることが問題であった。本論文では、TADF における RISC を高速化するための分子設計を実験、理論の両面から検討した (第 1 章、第 2 章、第 3 章)。また、高効率とシャープな発光スペクトル、また、低コストをすべて両立することが可能な溶液塗布型 hyperfluorescence (HF) OLED に対する検討を行った (第 4 章、第 5 章)。</p> <p>第 1 章では、2 つの長波長 TADF エミッター、DMAC-PAPB と m-DMAC-PAPB について報告している。理論計算から、DMAC-PAPB と m-DMAC-PAPB はいずれも小さな S_1 エネルギー (それぞれ 2.04eV と 1.85eV) と小さな ΔE_{ST} (0.01eV) を有し、長波長 TADF エミッターの必要条件を満たすことが予測された。実験的にも、DMAC-PAPB と m-DMAC-PAPB は、それぞれトルエン中で 650 nm と 701 nm のピーク発光波長を持つ赤色と近赤外の発光を示した。両方のドープ膜の過渡 PL 減衰曲線は明確な遅延成分を示し、DMAC-PAPB と m-DMAC-PAPB がともに TADF 性を有することも示されている。蛍光量子収率 (Φ_{PL}) は高くなかったものの、長波長有機ホウ素ベースの TADF エミッターを開発する上で、アクセプターである PAPB の可能性が示されている。</p> <p>第 2 章では、$2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ という極めて大きな RISC 速度定数 (k_{RISC}) を持つ高効率青色 TADF 発光素子 MCz-TXO の実現に成功している。本章で新たに設計した MCz-TXO において、アクセプターであるチオキサントン (TXO) 中の硫黄は、重原子効果によるスピン軌道相互作用 (SOC) の増強、ひいては RISC の高速化を可能にしている。理論計算の結果、MCz-TXO は 1CT と電荷移動型三重項 (T_1, 3CT) のみならず、局所励起三重項 (T_2, 3LE) のエネルギーもほぼ一致することが明らかとなっている。以上の分子設計に基づいて MCz-TXO を実験的に合成し、その光特性を測定した結果、CzSi をホストとして用いた真空蒸着膜において、$2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ という極めて大きな k_{RISC} を得ることに成功している。ほとんどの TADF 分子における k_{RISC} が $10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ 程度である中、飛躍的に大きな値を得たことになる。参照分子である酸素類縁体 MCz-XT と比較しても、100 倍の値である。濃度 5vol% の MCz-TXO:CzSi ドープ膜は青色発光を示し (最大発光波長 475 nm、CIE 座標(0.16, 0.21))、Φ_{PL} は 64.7% であった。対応する真空蒸着 OLED は、17.4% という高い外部量子収率を得ている。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	Yongxia Ren
<p>第3章では、MCz-TXOのTADF発光メカニズムを明らかにしている。量子化学計算の結果、MCz-TXOでは、T_1-T_2間のエネルギー差が小さいため高速で$T_1 \rightarrow T_2$遷移が起こること、また、T_2-S_1間のSOCが十分に大きく、それらのエネルギー差も小さいことから高速の$T_2 \rightarrow S_1$遷移が起こり、結果として、RISCはT_1からS_1への直接過程ではなく、T_2を経由した$T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow S_1$過程により進行していることが示されている。また、本計算手法によって得られた各種速度定数、各種量子収率はすべて実験結果と一致し、この分子の発光過程を包括的に説明することを可能としている。特に、このT_2を介したRISCの速度定数は$1.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$と計算され、実測値との良い一致が得られている。また、この計算手法を用い、10^{10} s^{-1}以上の大きなk_{RISC}を示す2つの新規TADF分子、MCz-SeXOとMCz-TeXOを設計している。さらに大きな重原子効果を導入すると、TADFではなくりん光を示すことが計算上予測されたことから、高速RISCを示すTADFの実現には、適度な重原子効果が必要であることが示されている。</p> <p>第4章では、塗布系HF-OLEDにおける蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)とデクスターエネルギー移動(DET)に対するホストの影響について考察している。ここでは、ホストにCzSiまたはPPFを、TADF補助ドーパント(TAD)にMCz-TXOを、シャープな蛍光を示す終端発光体(FTE)にtPhBODIPYを用いている。TADにおいてすべての励起子を一重項に変換し、そこからFTEへのFRETによって効率と発光線幅の両立を実現している。これらのHF-OLEDにおいて、発光の半値幅(fwhm)はCzSiで29 nm、PPFで32 nmと、対応するTADF-OLEDs(CzSiで104 nm、PPFで113 nm)よりもはるかにシャープな発光を得ることを可能としている。また、ホストにCzSiを用いた場合はFRETの競合過程であるISCが速かった一方、PPFホストにおいては、ISCよりもFRETの方が速く、効率的なFRETが起こることが示されている。さらに、tPhBODIPYの代わりにTPBiを用いることにより、DETに対する検討も進められている。その結果、CzSiホストではTPBi濃度が0.5wt%と低くてもDETが生じる一方、PPFホストではTPBi濃度が3wt%と高くてもDETが抑制されることが示されている。これらの実験は、望ましくないDETを抑制するための新しい戦略を提供している。</p> <p>第5章では、第4章の結果に基づき、さらにHF系におけるホストの効果についての検討を進めている。HF-OLEDにおいては、理想的には、できるだけ大きなk_{RISC}を持つTADを用いることが望ましい。しかし、その場合、ISCが同時に速くなり、FRETの効率が落ちてしまうことが考えられる。本章では、HF-OLEDのホスト材料を検討することにより、大きなk_{RISC}を有しながら、同時にk_{FRET}とk_{ISC}を調節可能なホストエンジニアリングによりHF-OLEDの高性能化が可能であることを提案している。6つの異なるホストを用いてHF-OLEDを作製し、その光物性を測定した結果、TADのk_r、k_{ISC}、また、TADからFTEへのk_{FRET}の相対的な大きさを調整することが可能であり、特にk_{FRET}を大きくすることにより、より効率の良いHF-OLEDsを実現できることが示されている。</p> <p>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。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、有機熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料における逆項間交差 (RISC) の加速と、TADF 分子を発光体ではなく補助ドーパントとして用いた溶液型 hyperfluorescence (HF) 有機発光ダイオード (OLED) に関する研究をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1. 2つの新しい TADF 分子、DMAC-PAPB と m-DMAC-PAPB を開発した。最低励起一重項状態 (S_1) と最低三重項状態 (T_1) の間のエネルギーギャップを極めて小さくすることにより、明確な TADF 特性を有する長波長 (赤、深赤、近赤外) 発光を実現した。
2. 大きな RISC 速度定数 k_{RISC} を有する青色発光 TADF 分子の実現のため、新たに MCz-TXO と名付けた分子を設計した。硫黄の重原子効果を有効に用いる分子設計により $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ という極めて大きな速度定数 k_{RISC} を実験的に得ることができた。これは、現在報告されている有機 TADF 発光体の中で、最大級の k_{RISC} である。真空蒸着 OLED に応用することにより、高い発光効率を有する青色発光デバイスも実現することができた。
3. 量子化学計算によって、MCz-TXO の RISC 過程を含む発光メカニズムの包括的理解を得た。MCz-TXO 中の硫黄原子は、 $S_1(^1CT) - T_2(^3LE)$ 間の大きなスピン軌道相互作用をもたらすと同時に、 $S_1(^1CT) - T_2(^3LE)$ 間、また、 $T_1(^3CT) - T_2(^3LE)$ 間のエネルギー差を小さくすることにも寄与し、MCz-TXO における RISC が $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow S_1$ を経由して進行することを定量的に解明した。また、セレン原子、テルル原子を導入した誘導体では 10^{10} s^{-1} を超えるさらに大きな k_{RISC} を示すことが、計算上、予測された。一方、さらなる重原子効果の導入は、TADF ではなく、りん光を示すことも予測された。
4. HF 系における蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) とデクスターエネルギー移動 (DET) に対するホストの効果を明らかにした。CzSi ホストと比較し、PPF ホストの HF-OLED は、FRET の促進と DET の抑制を同時に実現できることを示した。
5. HF 系において、RISC の高速化は非常に望ましいが、同時に高速化してしまう ISC が不利に働くという、HF-OLEDs の問題点に対する一つの解決策を提案した。ホスト材料を変えることにより、FRET と ISC の相対的な速度を調整することが可能であることを示し、デバイスの特性向上が図れることを明らかにした。また、溶液塗布系 HF-OLED を作製し、高効率と高色純度を両立させることに成功した。

本論文は、有機発光材料において非常に高速な RISC を実現するとともに、効果的な HF システムの設計、開発を行ったものである。これらの成果は、TADF/HF 研究領域において貴重な情報を提供し、高効率 OLED の実現に貢献するものであり、学術上、実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 5 年 8 月 1 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