

京都大学	博士 (工学)	氏名	日下部 悠
論文題目	Management of Excited States for Efficient Exciton-Photon Conversion in Purely Organic Systems (純有機系における効率的な励起子-光子変換のための励起状態制御)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>有機 EL において、そのデバイス特性は発光材料の特性に大きく左右される。そのため、発光材料の研究が精力的に行われている。とりわけ、高効率・元素戦略の観点から、熱活性化遅延蛍光(TADF)材料は注目を集めている。TADF 材料は、最低励起一重項状態(S_1)と最低三重項状態(T_1)のエネルギー差(ΔE_{ST})が小さいために、T_1 から S_1 への逆項間交差(RISC)が熱的に進行し、電流励起下で 1:3 の割合で生じる一重項と三重項励起子をすべて蛍光として取り出すことが可能である。また、近年では TADF 材料に次いで、S_1 と T_1 のエネルギー準位が反転した材料(iST 材料)が注目を集めつつある。iST 材料では従来ではエネルギー的に上昇遷移であった RISC が下降遷移となるため、有機 EL 素子の効率改善が期待される。</p> <p>本論文は、有機 EL 素子における効率的な励起子-光子変換を目指して、励起状態が適切に制御された発光材料の創出と、分子構造と発光特性の相関を検討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、acridan ドナーと benzimidazole アクセプター骨格を組み合わせることで四つの青色発光材料(Ac-BI, MAc-BI, Ac-FBI, MAc-FBI)を設計・開発している。いずれも電子ドナー-アクセプター(D-A)が直交した構造となっており、HOMO-LUMO が空間的に分離していることが量子化学計算により見積もられている。とりわけ、適切な化学修飾が施された MAc-FBI は四分子の中で、最も小さな ΔE_{ST} を実現し、明確な TADF 特性を示している。さらに、MAc-FBI を発光材料に用いて真空蒸着法と塗布製膜法で、それぞれ有機 EL 素子作製したところ、いずれも 10%を超える外部量子効率(EQE)を示す青色発光を実現している。</p> <p>第2章は、TADF 材料の高性能化を目指して、RISC を促進させるための tFFO 設計と名づけた設計指針に基づき、新規 TADF 材料を設計・開発している。RISC の促進には、ΔE_{ST} の最小化に加えて、スピン軌道相互作用(SOC)の増大が重要である。SOC 増大には、HOMO-LUMO 遷移に基づく電荷移動性の励起一重項と励起三重項(それぞれ 1CT と 3CT)に、ドナーやアクセプター由来の局所励起三重項(3LE)のエネルギー準位を近接させることが効果的であることが示されている。tFFO 設計では D-A 間の距離を適切に制御することにより、1CT、3CT、3LE のエネルギー準位近接が実現可能である。Iminodibenzyl ドナーと triazine アクセプターを用いた tFFO 設計分子(TpIBT-tFFO)は、実際に $10^6 s^{-1}$ を超える大きな RISC の速度定数(k_{RISC})を実現している。また、同じ D-A を直接結合した分子 IB-TRZ と比較し、TpIBT-tFFO は tFFO 設計の立体障害により、立体配座が制御され、大幅な発光量子収率(PLQY)と EQE の向上を実現している。</p> <p>第3章は、上述の tFFO 設計指針に硫黄原子の重原子効果を取り入れて、さらなる RISC の高速化を目指している。SOC 増大には重原子を分子構造に組み込むことも有効とされている。硫黄原子を用いた tFFO 設計分子(TpPTT-tFFO)は、酸素原子類縁体(TpPXT-tFFO)と比較して、より大きな SOC を示すことが基底状態の最適化構造を用いた量子化学計算から見積もられている。低温下での発光スペクトル測定から、TpPTT-tFFO は、1CT、3CT、3LE のエネルギー準位が近接していることが明らかとなっている。しかしながら、TpPTT-tFFO は TpPXT-tFFO よりも小さな k_{RISC} を示している。TADF 分</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	日下部 悠
<p>子は、その分子構造によって SOC が大きく変化することから、より柔軟な TpPTT-tFFO の分子構造が実際の SOC 低下に起因していると考えられる。この結果は、重原子効果を取り込み、さらなる大きな k_{RISC} を実現するためにはより綿密な分子設計が必要であることを示している。</p> <p>第 4 章では、pentaazaphenalene (5AP) 骨格をもつ分子(A5AP-C12)に対して、新たに iST 特性を見出している。理論面において、種々の計算レベルにおいて、A5AP-C12 は負の ΔE_{ST} を示し、また、高次の励起状態(S_2, T_2)はエネルギー的にかかなり高く発光に関与しないことから、iST 特性を発現することが見積もられている。また、膜状態に対する実験において、時間分解発光測定により、負の $\Delta E_{ST} = -39 \pm 7$ meV が示されている。しかしながら、RISC は ISC よりも遅く、ISC における SOC が RISC における SOC より大きいことに起因していることが示唆されている。これらの結果は、iST であっても必ずしも k_{RISC} が k_{ISC} より大きくなるわけではないことを示している。本章により、azaphenalene 骨格において monoazaphenalene(MAP)と heptaazaphenalene(7AP)のみに制限されていた実験的な iST 分子骨格に新たに 5AP が加えられている。</p> <p>第 5 章では、既報 iST 材料の探索空間が制限されていることが課題として挙げられることから、D-A 型構造は化学空間が広大である点に着目し、D-A 型 iST 材料(DI-Hep)の新規開発に着手し、成功している。量子化学計算から、DI-Hep は S_1 と T_1 において、ねじれた D-A 型構造に由来する長距離型 CT 性を示し、負の ΔE_{ST} を示すことが予測されている。実験的にも、CT 性の赤色発光を示し、時間分解発光減衰測定から負の $\Delta E_{ST} = -3 \pm 1$ meV を実現している。また、DI-Hep は、高効率有機 EL 素子を実現する上で重要な要素である分子配向において、優れた分子配向オーダーパラメーター ($S = -0.29$) を示している。さらに、DI-Hep を発光材料に用いた有機 EL 素子の EQE は、PLQY と光取り出し効率から予測される最大 EQE と同等の値を示している。</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 EL 素子における効率的な励起子-光子変換を目指し、励起状態が制御された有機分子の創出と、それら有機分子の構造と発光特性の相関解明を試みたものである。得られた主な成果は次のとおりである。

1. 電子ドナー(acridan)と電子アクセプター(benzimidazole)骨格を組み合わせた青色発光材料(Ac-BI, MAc-BI, Ac-FBI, MAc-FBI)を設計・開発している。いずれも、ドナーとアクセプター骨格が直交しており、HOMO-LUMO が空間的に分離されている。とりわけ、適切な化学修飾を施した MAc-FBI は最も小さな ΔE_{ST} と明確な熱活性化遅延蛍光(TADF)特性を示し、高効率な青色発光有機 EL 素子を実現している。
2. TADF 材料の高性能化を目指して、逆項間交差(RISC)を促進させる、tFFO 設計と名づけた設計指針に基づき、新規 TADF 材料の設計・開発を行っている。HOMO-LUMO 遷移に基づく電荷移動性の一重項と三重項(それぞれ 1CT , 3CT)に加えて、局所励起三重項(3LE)のエネルギー準位を近接させることにより、RISC を効果的に促進している。tFFO 設計ではドナーとアクセプター間の距離を適切に制御することにより、3つのエネルギー準位の近接が可能となる。iminodibenzyl と triazine を用いた tFFO 設計分子(TpIBT-tFFO)は、 10^6 s^{-1} を超える高速な RISC を実現している。さらに、tFFO 設計による立体障害のために立体配座が制限され、従来設計に基づく同じドナー・アクセプターを用いた IB-TRZ と比較して優れた TADF 特性を示している。
3. 上述の tFFO 設計に硫黄原子による重原子効果を取り込み、さらなる RISC の高速化を目指している。硫黄原子を用いた tFFO 設計分子である TpPTT-tFFO は、酸素原子類縁体(TpPXT-tFFO)と比較して、計算から、より大きなスピン軌道相互作用が見積もられている。また、実験的にも 1CT , 3CT , 3LE のエネルギー準位を近接させることに成功している。しかしながら、TpPTT-tFFO は TpPXT-tFFO より小さな k_{RISC} を示し、さらなる大きな k_{RISC} を得るには、より綿密な分子設計が必要であることが示されている。
4. pentaazaphenylene (5AP)骨格に基づく分子(A5AP-C12)がフント則に反している、すなわち、励起一重項と三重項のエネルギー準位が逆転した特性(iST 特性)を示すことを新たに見出している。理論面から負の ΔE_{ST} が見積もられている。実験においても、負の ΔE_{ST} を実現しているが、 k_{ISC} よりも小さな k_{RISC} が示されている。iST 分子において、必ずしも $k_{RISC} > k_{ISC}$ となるわけではないことが本研究により示されている。
5. ドナー・アクセプター型材料(DI-Hep)を新規に設計・開発し、iST 特性の検証を行っている。理論・実験の両面から iST 特性が実証され、iST 材料の探索空間を著しく広げている。

本論文は、新規発光材料の創出と、分子構造と発光特性の相関をまとめており、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6年2月20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。