

# 分子トポロジー制御に基づく機能性有機発光材料の 創製

敷田, 蒼

<https://hdl.handle.net/2324/5068190>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)

氏 名 : 敷田 蒼

論 文 名 : 分子トポロジー制御に基づく機能性有機発光材料の創製

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

有機発光材料の開発において、電子ドナーユニットと電子アクセプターユニットを組み合わせ、電荷移動励起状態を形成させる設計手法が注目されている。この手法は、ユニットの変更によって色調制御が可能な点や、高効率な熱活性化遅延蛍光 (TADF) を発現できるといった点で発光材料の創製において有用である。電子ドナー・アクセプターユニットの組み合わせには無数の選択肢が考えられるが、実際に発光材料に用いられているユニットは、ある程度限られている。これはドナーユニットにおいて顕著であり、多くの発光材料でカルバゾール誘導体が用いられている。カルバゾールは、安価に入手できるドナーユニットであることに加え、官能基を導入できる部位が多く、優れた熱安定性および電荷輸送特性を示す。このような特徴から、カルバゾールは有機発光材料および半導体材料における重要なビルディングブロックと考えられており、幅広く使用されている。

カルバゾールをドナーユニットとして含む様々な発光材料が報告されているが、このような発光材料の多くは、ドナー・アクセプターユニットを単純に結合した構造をしている。これらの材料は、TADF のような良好な発光特性を示す一方で、単純な構造をしているが故に分子の形状 (トポロジー) に由来する特性はあまり見受けられない。分子は、構成する元素・官能基の違いだけでなく、そのトポロジーによって特異な物性を示すことが知られている。そこで、本論文では、カルバゾール誘導体を用いたドナー・アクセプター型材料について分子トポロジー制御を行うことで、新たな特性を有する機能性有機発光材料の創製を行った。第 2 章では、各ユニットを環状に配置するトポロジー制御に基づく発光材料について述べ、第 3 章では、分子のねじれた構造を定常的に維持させるトポロジー制御に基づく発光材料の開発について述べる。また、第 4 章では四面体骨格に各ユニットを導入するトポロジー制御に基づく発光材料について述べる。

第 2 章では、ドナー・アクセプターユニットを交互かつ環状に配置することによって、大環状  $\pi$  共役骨格を有する発光材料を創製した。通常の  $\pi$  共役大環状分子 (マクロサイクル) は TADF を発現できないため、発光層に利用しても有機 EL 素子の高効率化は見込めない。しかしこの材料は、分子内電荷移動遷移に基づく TADF を発現でき、有機 EL 素子における効率的な発光材料として機能する。また、非環状同族体との比較を行った結果、環状構造を有することで優れた光学特性を示すことが明らかとなった。さらに、このマクロサイクルは剛直で平面性の高い骨格を有しているため、薄膜中での自発的水平分子配向が誘起され、有機 EL 素子の効率向上に寄与することが明らかとなった。

第 3 章では、ドナーユニットであるカルバゾールの二量体にアクセプターユニットを導入し、ドナーユニットのねじれた状態が定常的に維持された、軸不斉発光材料を創製した。カルバゾールの二量体の単体は結合部位が自由に回転するが、窒素部位にアリール基を導入することで分子の回転を抑制できるようになる。このようなトポロジー制御により、カルバゾール二量体は、ビアリール

系材料としては一般的なキロオプティカル特性を示し、円偏光発光材料のプラットフォームとして機能し得ることが明らかとなった。

第4章では、ケイ素を中心に有する四面体骨格に、カルバゾール誘導体を始めとしたドナーユニットとアクセプターユニットをそれぞれ導入した発光材料を創製した。中心ケイ素の存在によって各ユニットが独立するため、これらの材料は凝集状態において、隣接する分子間での電荷移動に基づくエキシプレックスが形成される。また、エキシプレックスの形成によって、効率的な TADF 特性が発現する。さらに、四面体構造を用いることで分子の回転を抑制でき、単膜の状態で高い発光量子収率を得ることができる。このような特徴からこれらの材料は、ホストフリーや、エキシプレックス材料をホストとした高効率有機 EL 素子および、発光電気化学セルへの応用が可能であり、汎用性の高い優れた材料であることが示された。

第5章では、論文を総括し、展望を述べている。