

氏名	押山 智寛
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博甲第 8026 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

Theoretical Guidelines for Designing Effective Host Materials and Emitters for Blue Phosphorescent Devices

(青色リン光 EL 素子用発光ホスト及びドーパントの理論的分子設計指針)

主査	筑波大学 教授	理学博士	守橋 健二
副査	筑波大学 教授	理学博士	新井 達郎
副査	筑波大学 教授	理学博士	齋藤 一弥
副査	筑波大学 教授	博士(理学)	石橋 孝章

## 論文の要旨

有機 EL 材料分野では、青色発光素子が発光効率や耐久性などの実用上の問題となっており、特にリン光発光材料は、この問題を解決する有力な素子の一つとして考えられている。本論文は、青色発光素子に使用される発光ホスト分子と発光ドーパントの分子設計について、著者の研究成果を述べたものである。本論文は4章から構成されており、各章は以下のような内容になっている。

1章は本論文の序章であり、計算化学が有機 EL 材料にいかに応用されてきたかを説明している。特に本論文の中心となる青色発光素子用の発光ホストとドーパントについて、今までの実験成果と計算結果を紹介している。著者は、今までの材料開発は実験中心に行われ、計算化学は実験結果を解析する道具としてだけ使用されてきたことが問題であるとする。このような開発の流れでは、時間的にもコストの面でも無駄が多く、従来の材料開発の流れを変革すべきであると主張する。計算化学が分子設計を主導し、その分子設計を実験が確認するという、従来とは逆の流れが効率の良い材料開発になるという著者の方針が1章で述べられている。

2章では、青色発光素子用の発光ホストの分子設計について研究成果が述べられている。発光ホストとして次の4つの要件が必要になる: i)発光ドーパントより高い三重高エネルギーを持つこと、ii)HOMO と LUMO のエネルギー準位が周辺層に近いこと、iii) 結晶化を抑えるため、高いガラス転移温度を有すること、iv) キャリア再結合ができるようにバイポーラー性を有すること。著者は、i)~iii)の要件に注目して、7種のカルバゾリルピフェニル(CBP)誘導体を研究対象にした。密度汎関数(DFT)法、または時間依存DFT(TD-DFT)計算より、3重項エネルギーを求め、対象としたホスト分子が i)および ii)の要件を満たして

いるかを確認した。また、要件 iii)については、DFT 計算の最適化構造から分子体積を求め、ガラス転移温度との相関関係を調べた。著者は、これらの計算結果から7種の候補分子の中で CBPCY 分子が最も優れた青色発光ホスト分子であると判定した。さらに著者は理論的に導かれた判定結果を実験から検証するために、7種の候補分子について、ガラス転移温度を示差走査熱量測定から、三重項エネルギーを吸収、蛍光スペクトルから測定した。これらの実験からも CBPCY が最適な発光ホストであることが示された。

3章は、青色リン光素子ドーパントの分子設計について研究成果を述べたものである。青色リン光ドーパントとしてイリジウム(Ir)錯体が用いられてきたが、従来の青色発光を示す Ir 錯体は耐久性に問題があり、配位子の母核や副配位子を検討する必要があった。著者は、配位子の母核を修飾する置換基と副配位子について理論的に検討した。具体的には、配位子母核のどの位置に電子吸引基や電子供与基を修飾すれば高い3重項エネルギーを持つことができるかを DFT 計算から系統的に予測した。著者は、このような理論計算から最適な青色発光を示す新規な Ir 錯体分子を提案した。また、中心金属をイリジウムから白金(Pt)に変更した錯体分子についても DFT 計算を行っている。理論的に提案された Ir 錯体と Pt 錯体を合成し、リン光スペクトルを測定することで、理論で予測された3重項エネルギーとほぼ一致する測定結果を得ている。著者は理論計算から最適な青色リン光素子ドーパントの新規な分子設計に成功した。

4章では、2章と3章の内容を総括し、理論計算から提案された発光ホスト分子とドーパント分子の物性値が実験から得られた結果と大きな誤差なく再現していることを述べている。有機 EL 材料に限らず、広い分野の材料開発において、計算化学を用いた分子設計が有効であることを述べている。最後に今後の材料開発の展望について、ビッグデータや人工知能を用いた可能性についても言及している。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

著者は、社会人特別選抜で入学し早期修了生でもある。会社で有機 EL 材料開発の豊富な経験を持っており、理論計算の知識や実験技術も身に付けていたので、1年間という短期間で多くの研究成果を上げることができたと思われる。1年間という短期間であったので、DFT 計算などの深い理論的な背景を学ぶ時間は十分とは言えなかったが、先端的な理論的手法を適切に使用できる素養は完全に身につけたものと思われる。著者は、これまで材料開発の経験を生かし理論計算から、青色発光素子に使用される発光ホスト分子と発光ドーパントの新規な分子設計に成功した。著者が主張しているように、計算化学が分子設計を主導し、実験がその結果を検証するという方針は、これからの材料開発の主流になるものと期待される。以上のように本論文は、博士論文として優れた研究成果であると判断された。

〔最終試験結果〕

平成29年2月16日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。