

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 荻原 俊成
 学位 博士 (理学)
 学位記番号 新大院博 (理) 第 414 号
 学位授与の日付 平成 28 年 9 月 20 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 博士論文名 有機電子材料の励起三重項状態と光磁気抵抗効果の研究

論文審査委員 主査 教授・生駒 忠昭
 副査 教授・大鳥 範和
 副査 准教授・丸山 健二

博士論文の要旨

本論文は、新しい有機エレクトロニクス突破口になると注目されている二つの光電子物性、①有機巨大磁気抵抗 (Magnetoresistance: MR) 効果と②熱活性遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF) に関する基礎研究である。近年、広い禁止帯を有する有機半導体 poly(*N*-vinylcarbazole) (PVCz) の新機能の開発が精力的に行われ、室温において巨大負性 MR 効果が報告された。しかし、有機半導体における巨大 MR 効果の機構を議論できるほどの報告例はなく、より巨大な MR 効果を示す材料開発が望まれている。また、表示素子・照明等への実用化が進む有機電界発光 (Electroluminescence: EL) においては、新しい発光方式である TADF が提唱されたことを契機に、EL 素子の高効率化競争がますます激化している。しかしながら、TADF を理解するためには励起三重項状態の知見が不足しており、確実な開発にとって機構解明が望まれる。また、TADF 分子の励起状態のスピン化学研究によって、高性能化の因子を明らかにでき、新たな指針を見出すために非常に有意義である。第 1 章では研究背景と目的が述べられ、第 2 章では本論文の基礎となる理論や計測原理が記述されている。

第 3 章では、PVCz 薄膜に種々の含窒素芳香族あるいは芳香族カルボニル化合物をドーピングし、ドーパントを選択励起したときの磁気伝導効果を調べた。アゾベンゼンならびにピリジン誘導体をドーピングした薄膜は、既報のルミクロムをドーピングした薄膜と同様の巨大負性 MR 効果を示した。時間分解光伝導計測により、観測された MR 効果は光キャリア生成効率に対する外部磁場効果に起因することを明らかにした。また、擬一次元格子モデルに基づいた Stochastic Liouville 方程式によるシミュレーションを行い、MR 効果を左右する動的および磁氣的パラメーターを明らかにした。 1×10^{-10} s の相関時間で揺動する磁場がスピンを緩和させ、数十 mT 領域の MR 効果を発現させることが分かった。さらに、スピン緩和と超微細相互作用の協同効果によって低磁場 MR 効果の巨大化が起こることも見出した。最遠距離 e-h 対 (site-8) が正孔へ解離する速度定数(k_{dis})は低磁場と高磁場 MR 効果の両方に影響を与える。一方、PVCz における隣接 Cz 基間の正孔移動速度定数(k_{hop})は主として高磁場

MR 効果に寄与する。以上の研究成果は、 $10^7\sim 10^8\text{ s}^{-1}$ の電子移動反応を起こし、電子と正孔の分離距離の変調を伴う 0.3 cm^{-1} 以下の低振動モードをもつ有機固体ならば、巨大負性 MR 効果を発現する潜在能力をもつことを示唆している。

第4章では、高効率有機 EL 素子の外部量子効率 (η_{ext}) と項間交差 (ISC) の相関を明らかにすることを目的に、 η_{ext} の異なる四種類の TADF 分子 (4Cz-IPN、PXZ-TRZ、Cz-T、PIC-TRZ) について時間分解電子スピン共鳴 (ESR) 実験を行い、最低励起三重項状態 (T_1) 状態の直接検出に成功した。観測された T_1 状態のゼロ磁場分裂定数より、TADF 分子の T_1 状態は電荷分離 (Charge Transfer: CT) 状態と異なることを明らかにした。10% を超える高い η_{ext} が報告されている 4Cz-IPN と PXZ-TRZ の励起は分子全体に非局在化し、10% 以下の η_{ext} が報告されている Cz-T と PIC-TRZ はドナー部位に相当するカルバゾール骨格ないしインドロカルバゾール骨格に励起が局在した電子構造を有する。また時間分解 ESR スペクトルにおいて観測された T_1 状態の異常スピン分極より、高い η_{ext} が得られている 4Cz-IPN と PXZ-TRZ の ISC にとって超微細相互作用が重要であり、低い η_{ext} の Cz-T と PIC-TRZ の ISC はスピン軌道相互作用によって誘起されていることも明らかになった。以上の解析結果は、逆 ISC に由来する TADF にとって CT 性を持つ高励起三重項状態が重要な役割を果たしていることを示している。

審査結果の要旨

本論文で報告された各種有機電子材料に関する知見は、有機スピントロニクスという新しい分野の開拓ならびに有機 EL 分野への応用が期待される成果である。以下に本論文の特筆すべき点を挙げる。

1. ドーピングによって有機半導体に巨大 MR 効果という新しい物性を付与することができることを示した。また、発現機構の考察より、スピン緩和を基礎にした巨大 MR 材料開発という指針を与えた。
2. TADF 分子の η_{ext} と ISC の関係は、10% を超える η_{ext} が報告されている分子において超微細相互作用が ISC に寄与していることを始めて明らかにした。

これらの研究成果は、今後、有機半導体の新しいスピン化学研究に展開されるだけでなく、有機エレクトロニクスに応用されることが期待される。

よって、本論文は博士 (理学) の博士論文として十分であると認定した。