

称号及び氏名 博士（工学） 井 川 茂

学位授与の日付 平成 26 年 3 月 31 日

論 文 名 「Development of Novel Phosphorescent Organoiridium(III) Complexes Applicable to Organic Light-emitting Diodes」  
(有機電界発光素子への応用が可能な新規りん光性有機イリジウム(III)錯体の開発)

論文審査委員 主査 中澄 博行  
副査 小川 昭弥  
副査 池田 浩

## 論文要旨

有機電界発光素子 (organic light-emitting diode、以下、OLED) は、有機薄膜積層構造からなる発光素子であり、有機発光層でのキャリア再結合に伴う色素の励起によって発光が得られる。OLED は面型自発光、高速応答、低電圧駆動などの技術的特徴を有し、次世代薄型ディスプレイや照明機器への応用が期待されている。

OLED を構成する部材の中で、発光材料は高性能 OLED 創出の鍵となるものの一つであり、発光の光物理過程に従って蛍光材料とりん光材料に分類される。一般に電界励起下では、有機発光材料の一重項励起子と三重項励起子がスピン統計則に基づいて 1 : 3 の割合で形成される。従って、蛍光材料を用いた OLED では内部量子効率最大 25% にまでしか達しないが、りん光材料を用いた場合、一重項励起子からの項間交差も考慮すると、理論上 100% の内部量子効率が達成できる。特に、白金(II)やイリジウム(III)などの高周期遷移金属元素を中心金属とするりん光性有機金属錯体は、強いスピン-軌道相互作用により効率的な項間交差が期待できるため、OLED 用りん光材料として理想的な構造基盤である。実際に、有機イリジウム(III)錯体を中心に OLED 用発光材料が開発されてきたが、デバイスの高効率化のみならず新規用途への応用の観点から、今なお有機イリジウム(III)錯体の高機能化が進められている。

上述の研究動向を背景に、本論文では二つのシクロメタル化 ( $C^{\wedge}N$ ) 配位子と一つのジケトナート ( $O^{\wedge}O$ ) 補助配位子からなるビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体 ( $Ir(C^{\wedge}N)_2(O^{\wedge}O)$ 錯体)、および三つの  $C^{\wedge}N$  配位子からなるトリスシクロメタル化イリジウム(III)錯体 ( $Ir(C^{\wedge}N)_3$ 錯体)

を中心に、OLED 用高効率りん光材料の開発について検討した。特に、イリジウム(III)核に配位する各配位子の構造が発光特性に与える影響について、デバイス中での発光も含めて詳細に検討した。また、実際に合成した複数のりん光材料を、ポリビニルカルバゾール (PVCz) をホスト材料とする高分子電界発光素子 (PLED) に共ドープすることで白色電界発光素子を開発した。さらには、近赤外領域に発光を示すりん光性有機イリジウム(III)錯体の合成と、それらを発光ドープメントとする PLED の電界発光特性についても検討を行った。

第1章では、本論文の緒言として、本研究の背景と目的、および本論文の概要について述べた。

第2章では、 $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ 錯体について、補助配位子が発光特性に与える影響を検討した。2-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ピリジン を  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  配位子とする錯体の場合、ジピバロイルメタナート ( $\text{O}^{\wedge}\text{O}\text{-1a}$ ) を補助配位子に用いると発光極大 ( $\lambda_{\text{PL}}$ ) が 474 nm の青緑色発光を示すが、芳香族系  $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子である 1,3-ビス(3,4-ジプトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオナート ( $\text{O}^{\wedge}\text{O}\text{-1b}$ ) に置換すると  $\lambda_{\text{PL}}$  は 558 nm まで長波長化し、黄色発光を与えた。さらに  $\pi$  共役を拡張した芳香族系  $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子である 1,3-ビス[4-(ジベンゾ[*b,d*]フラン-4-イル)フェニル]プロパン-1,3-ジオナート ( $\text{O}^{\wedge}\text{O}\text{-1c}$ ) に置換した場合、 $\lambda_{\text{PL}}$  はより長波長化して赤橙色発光 ( $\lambda_{\text{PL}}$ ; 604 nm) を示した。 $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  配位子として 2-フェニルピリジンを用いた場合も同様に、 $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子によって発光色は著しく変化し、 $\text{O}^{\wedge}\text{O}\text{-1a}$  を用いた場合には緑色発光 ( $\lambda_{\text{PL}}$ ; 521 nm) が得られたが、 $\text{O}^{\wedge}\text{O}\text{-1b}$ 、 $\text{O}^{\wedge}\text{O}\text{-1c}$  では、 $\lambda_{\text{PL}}$  はそれぞれ 633 および 661 nm までシフトした。一方、2-[2,4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ピリジン を  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  配位子とする錯体では、 $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子を  $\text{O}^{\wedge}\text{O}\text{-1a-c}$  で置換しても  $\lambda_{\text{PL}}$  の長波長シフトは 541–566 nm にとどまり、黄緑～黄色発光を示した。さらに、1-(ジベンゾ[*b,d*]フラン-4-イル)イソキノリンを  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  配位子とする錯体では、どの  $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子を用いても  $\lambda_{\text{PL}}$  はほとんどシフトしなかった。X 線構造解析ならびに種々の溶媒中での発光を検討した結果、 $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子の違いによる  $\lambda_{\text{PL}}$  のシフトは錯体の幾何異性や溶媒効果に依存するのではなく、 $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子が電子遷移に影響を及ぼすためであることがわかった。すなわち、脂肪族系  $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子では  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  配位子上での遷移からの輻射失活によって発光が得られるが、芳香族系  $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子の場合、発光に関与する三重項準位は  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  配位子上での遷移と  $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子が関与する遷移との間における相対的な遷移エネルギーの大小によって決定されることがわかった。

第3章では、第2章で合成した複数の  $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ 錯体を共ドープした白色 PLED を作製し、それらの素子性能についてまとめた。

第1節では、2-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ピリジン を  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  配位子とし、ジピバロイルメタナートを  $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子とする青色りん光性錯体と、1,3-ビス[4-(ジベンゾ[*b,d*]フラン-4-イル)フェニル]プロパン-1,3-ジオナートを  $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子とする赤橙色りん光性錯体を共ドープメントに用い、白色 PLED を作製した。得られた白色 PLED は、国際照明委員会 (CIE) の定める色度座標として (0.33, 0.46) を示す青白色電界発光を与えたが、赤色領域の発光強度が弱く、平均演色評価指数 (CRI) は 58 と低いものとなった。そこで、1-(ジベンゾ[*b,d*]フラン-4-イル)イソキノリンと 1,3-ビス(3,4-ジプトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオナートをそれぞれ  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  および  $\text{O}^{\wedge}\text{O}$  配位子に有する赤色りん光性錯体を共ドープメントに加え、三色発光型白色 PLED を作製したところ、演色性が大幅に改善され、CIE 色度座標 (0.38, 0.44)、CRI = 82 を示す高演色性

白色電界発光が得られた。

第2節では、第2章で得た  $\text{Ir}(C^{\wedge}N)_2(O^{\wedge}O)$  錯体から最も高効率な発光を示す青色、黄色、および赤色りん光性錯体を選択し、これらを共ドーブした三色発光型白色 PLED を作製した。錯体のドーブ濃度と相対比を最適化することで、最大輝度  $6980 \text{ cd m}^{-2}$ 、最大外部量子効率 5.5%、CIE 色度座標 (0.38, 0.44)、CRI = 83 を示す高演色性白色電界発光が得られた。発光材料間のエネルギー移動の詳細なメカニズムを調べるために、発光層と同じ組成の PVCz 薄膜を作製し、時間分解分光法から発光減衰過程を解析した。その結果、青色りん光性錯体から赤色りん光性錯体へのエネルギー移動には、直接的なエネルギー移動に加え、黄色りん光性錯体を經由したエネルギー移動過程が存在することを明らかにした。

第4章では、暗視装置やセキュリティセンサーへの OLED の応用を指向して、近赤外発光を示すりん光性有機イリジウム(III)錯体の開発についてまとめた。

第1節では、近赤外りん光を得るために、 $\pi$ 共役拡張型  $C^{\wedge}N$  配位子として 2-(ベンゾ[b]フラン-2-イル)キノリン、2-(ベンゾ[b]チオフェン-2-イル)キノリン、1-(ベンゾ[b]フラン-2-イル)イソキノリン、および 1-(ベンゾ[b]チオフェン-2-イル)イソキノリンを用いた4種類の  $\text{Ir}(C^{\wedge}N)_3$  錯体を合成し、各錯体の発光特性と PLED の電界発光特性について検討した。2-(ベンゾ[b]フラン-2-イル)キノリンおよび 2-(ベンゾ[b]チオフェン-2-イル)キノリンを  $C^{\wedge}N$  配位子とする錯体はそれぞれ、647 および 652 nm に深赤色のりん光を示したが、これら錯体のイソキノリン類縁体ではそれぞれ 696 および 690 nm に  $\lambda_{\text{PL}}$  が認められ、近赤外領域にまで及ぶ発光が得られた。特に、1-(ベンゾ[b]チオフェン-2-イル)イソキノリン系錯体では発光量子収率  $\Phi_{\text{PL}} = 0.15$  の高効率な近赤外発光が得られ、この錯体をドーブした PLED は、近赤外 OLED としては優れた最大外部量子効率 (1.41%) を示した。

第2節では、発光効率、色調ともに優れた近赤外りん光を得るために、第1節で高効率近赤外発光を与えたベンゾ[b]チオフェン系  $C^{\wedge}N$  配位子を基盤として、 $\text{Ir}(C^{\wedge}N)_2(O^{\wedge}O)$  錯体の合成と発光特性について検討した。まず、2-(ベンゾ[b]チオフェン-2-イル)ピリジンの基本として含窒素芳香環の共役をキノリン、イソキノリン、ベンゾ[c]キノリン、ベンゾ[g]キノリンと段階的に拡張した  $C^{\wedge}N$  配位子を調製し、これらを 1,3-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)プロパン-1,3-ジオナート補助配位子と組み合わせて新規  $\text{Ir}(C^{\wedge}N)_2(O^{\wedge}O)$  錯体を合成した。これら錯体はいずれも、補助配位子がアセチルアセトナートの類縁体に比べて同等、もしくはそれ以上の優れた発光量子収率を示した。また、ベンゾ[c]キノリン系およびベンゾ[g]キノリン系  $C^{\wedge}N$  配位子を有する錯体では、700 nm 以上の近赤外領域に  $\lambda_{\text{PL}}$  を示した。前者は 715 nm に  $\lambda_{\text{PL}}$  を有するとともに  $\Phi_{\text{PL}}$  は 0.34 であり、近赤外りん光としては極めて高い  $\Phi_{\text{PL}}$  を与えた。後者では、 $\Phi_{\text{PL}}$  は 0.079 と低いが、 $\lambda_{\text{PL}}$  は 746 nm にまで及び、本研究で得られた錯体の中で最も長波長シフトした発光を与えた。さらに、各錯体をドーブした PLED を作製したところ、ベンゾ[c]キノリン系  $C^{\wedge}N$  配位子を有する錯体をドーブした PLED において  $\lambda_{\text{EL}} = 720 \text{ nm}$ 、外部量子効率 1.7% が得られ、高効率な近赤外電界発光が得られた。

第5章では、本論文で得られた結論を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は、高性能な有機電界発光(EL)素子の開発に資する新規りん光性有機イリジウム(III)錯体の合成と特性評価、およびそれらを発光材料として用いた実デバイス化に関する研究成果をまとめたものであり、以下のような成果を得ている。

- (1) ビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体において、シクロメタル化配位子のみならず補助配位子によっても発光色調を制御できることを見出した。特に、脂肪族系ジケトナート補助配位子から芳香族系ジケトナート補助配位子に置換することで生ずる発光波長の長波長化は、シクロメタル化配位子の関与する三重項準位から補助配位子が関与する三重項準位への配位子間エネルギー移動が含まれることを明らかにした。
- (2) 新規開発したりん光性ビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体を発光材料に用いて三色発光型有機EL素子を作製し、白色電界発光を得ることに成功した。また、三種類の発光材料のドープ比率を最適化することによって、優れた演色性が得られることを見出した。さらに、発光層の疑似薄膜の発光減衰過程を時間分解法から解析することによって、発光材料間の励起エネルギー移動のメカニズムを明らかにした。
- (3)  $\pi$ 共役拡張型配位子を用いて、深赤色～近赤外領域に発光を示す新規トリスシクロメタル化イリジウム(III)錯体を合成し、これらの錯体が優れた発光量子収率を有することを見出した。また、これらの錯体を発光材料に用いることによって、近赤外りん光有機EL素子の作製が可能であることを示した。
- (4) 赤色～近赤外りん光を示す一連のビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体において、補助配位子に芳香族系ジケトナートを用いることで優れた発光量子収率が得られることを見出した。特に、近赤外りん光性錯体については、既報の物質に比べ、極めて高い発光量子収率が得られることを見出すとともに、この錯体を発光材料に用いた有機EL素子では、近赤外発光素子としては優れた外部量子効率を与えることを見出した。

以上の諸結果は、有機EL素子への応用を指向した機能性材料の開発と機能評価技術に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。