

称号及び氏名 博士（工学） 重広 龍矢

学位授与の日付 平成 27 年 3 月 31 日

論文名 「Studies on Ligand Design of Phosphorescent Organoplatinum(II) Complexes Aimed at Application to Organic Light-emitting Diodes」
(有機電界発光素子への応用を指向したりん光性有機白金(II)錯体の配位子設計に関する研究)

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、その面型自発光・低電圧駆動などの特徴を利用した次世代薄型ディスプレイや照明機器の開発が進められている。OLED の電界発光は素子中に含まれる発光材料から得られ、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。りん光材料を用いた場合、一重項励起状態からの項間交差を考慮すると 100% の内部量子効率が理論上達成できることから、これまで主に有機白金(II)錯体や有機イリジウム(III)錯体が OLED 用りん光材料として研究されてきた。これら有機金属錯体では、重金属原子に由来する強いスピン-軌道相互作用が一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差を促進させ、効率的に室温りん光が得られる。さらに、平面四配位構造を有する有機白金(II)錯体は、強い分子間相互作用に起因するエキシマー発光などの特異な発光特性を示す。OLED 用りん光性有機白金(II)錯体としては、二座の 2-アリールピリジナート系配位子 (C^N 配位子) と β -ジケトナート系補助配位子 (O^O 配位子) からなるヘテロレプティック型シクロメタル化錯体（以下、 $(C^N)Pt(O^O)$ 型錯体）の開発が進められてきた。この種の錯体の発光特性は、主に C^N 配位子の電子構造によって制御されてきたが、実用化に向けた塗布型 OLED の開発や新規材料の創製の観点から、新たな錯体の基盤骨格の創出や発光特性の制御に向けて、 O^O 配位子を含めた配位子設計も必要とされている。

以上の OLED 開発におけるりん光材料創出の重要性を背景に、本論文ではまず、 $(C^N)Pt(O^O)$ 型錯体の発光効率ならびに発光色調の制御を目的とした配位子設計について検討した。特に発光

色調制御については、 $C^{\wedge}N$ 配位子のみならず $O^{\wedge}O$ 配位子にも注目し、エキシマー発光を利用した色調制御について検討するとともに、その発光挙動に関する構造-機能相関についても明らかにした。本論文ではまた、既存の錯体母骨格に代わる新たなりん光性有機金属錯体の構造基盤の開発に向けて、ジピリド[3,2-*a*:2',3'-*c*]フェナジン (*dppz*) を基本骨格とする新規りん光性白金(II)錯体の配位子設計についても検討した。

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、2-(ジベンゾ[*b,d*]フラン-4-イル)ピリジナート (*dbfp*) を $C^{\wedge}N$ 配位子とする緑色りん光性($C^{\wedge}N$)Pt($O^{\wedge}O$)型錯体 **Pt-1a** および **Pt-1b** について、エキシマー形成が発光特性に及ぼす影響を検討した。**Pt-1a** は芳香族系 $O^{\wedge}O$ 配位子を、**Pt-1b** は脂肪族系 $O^{\wedge}O$ 配位子を有する。これら錯体はともに、溶液中で同様の緑色りん光を示し、発光 (PL) スペクトルの差異は認められなかった。一方、ポリマー薄膜中における PL スペクトルを評価したところ、**Pt-1a** ではドーピング濃度の上昇に伴って、600 nm を超える領域にエキシマー由来の著しい発光の増大が認められた。**Pt-1b** ではエキシマー発光は顕著でないことから、芳香族系 $O^{\wedge}O$ 配位子がエキシマー形成を促進することがわかった。補助配位子のエキシマー発光への影響は、これら白金(II)錯体を発光材料とする高分子系色素分散型 OLED (以下、PLED) の電界発光でも認められた。興味深いことに、**Pt-1a** のドーピング濃度を変化させることでエキシマー発光を調節することができ、モノマー発光由来の緑色からエキシマー発光由来の赤橙色まで発光色調を調節することができた。さらに、PLED のエキシマー電界発光では、当該白金(II)錯体のラジカルカチオンとラジカルアニオンの再結合による直接的な三重項エキシマーの形成を示唆する結果が得られ、電界励起と光励起ではエキシマー形成過程が異なることがわかった。

第3章では、*dbfp* を $C^{\wedge}N$ 配位子とする ($C^{\wedge}N$)Pt($O^{\wedge}O$)型錯体について、 $C^{\wedge}N$ 配位子上の置換基が発光特性に及ぼす効果について検討した。ピリジン環の4位もしくは5位にフルオロ基、メチル基、およびトリフルオロメチル基をそれぞれ導入した錯体を合成し、これらの塩化メチレン中における発光特性を検討したところ、フルオロ基およびメチル基を導入した錯体は置換位置に関わらず無置換体と同様の PL スペクトルを示した。一方、トリフルオロメチル基を導入した錯体では赤色シフトによる黄色発光が観測され、時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算から、置換基導入による LUMO 準位の安定化が最低三重項準位の低エネルギー化に寄与することが示唆された。合成した錯体を用いて PLED を作製し、電界発光への置換基効果を調べたところ、4位および5位にメチル基を導入した錯体の PLED において効率的な緑色電界発光が観測され、それぞれ 4.56 および 4.74% の最大外部量子効率が得られた。これら錯体のうち溶解性に優れた4-メチル置換錯体を用いた PLED のエキシマー発光挙動を調べたところ、ドーピング濃度の上昇に伴ってエキシマー発光が増大し、緑色から橙色まで電界発光色調を調節できることがわかった。さらに、一般的にはエキシマー形成によってデバイス特性は低下するが、当該錯体を用いた PLED ではエキシマー発光が顕著な高濃度ドーピング時においても素子性能は低下しないことを見出した。

第4章では、高効率赤色りん光性 ($C^{\wedge}N$)Pt($O^{\wedge}O$)型錯体の創製を目指して、1-(ジベンゾ[*b,d*]フラン-4-イル)イソキノリナート (*dbfiq*) および 2-(ジベンゾ[*b,d*]フラン-4-イル)キノリナート (*dbfq*) をそれぞれ $C^{\wedge}N$ 配位子にもつ白金(II)錯体を合成した。これら錯体の溶液中およびポリ

マ薄膜中の発光特性、ならびにこれら錯体をドーブしたPLEDの電界発光特性を調べたところ、ともにC^N配位子のπ共役拡張による発光の赤色シフトが認められ、dbfiq系錯体では赤色の、dbfq系錯体では橙色の発光をそれぞれ与えた。また、これら錯体を高濃度でドーブしたPLEDについてエキシマー電界発光挙動を調べたところ、C^N配位子のみならずO^O配位子がエキシマー電界発光の発現に影響することがわかった。錯体の結晶中のパッキング構造とエキシマー電界発光挙動の相関について検討したところ、エキシマー電界発光を与える錯体では、単位ユニットを形成する二量体の分子間において、C^N配位子間に強いスタッキング相互作用が働くことを見出した。

第5章では、りん光性有機金属錯体の新規構造基盤の創出を目的として、dppzを基本骨格とするりん光性白金(II)錯体を得るための配位子設計について検討した。

第1節では、dppzを基盤とする新規ジイミン型配位子とその白金(II)ジクロリド錯体の発光特性について検討した。電子アクセプター性を示すdppzの10,13-位に一連の電子ドナー性原子団を導入したところ、ドナーアクセプタードナー型π共役構造に基づく分子内電荷移動(ICT)型発色団が得られた。これらdppz誘導体の塩化メチレン中での発光特性を調べたところ、dppz自身はほとんど発光を示さないが($\Phi_{PL} < 0.01$)、ICTの促進に伴って強い蛍光が認められ(Φ_{PL} ; 0.49–0.91)、導入する原子団のドナー性によって緑色から橙色まで発光色を調節することができた。また、フルオレニル基を導入した誘導体の発光について溶媒効果を検討したところ、ICT型発色団に特有のソルバトクロミズムが観測され、極性溶媒中においても溶媒緩和の影響を受けずに極めて強い蛍光を示した。さらに、当該dppz誘導体の白金(II)ジクロリド錯体を合成し発光特性を調べたところ、dppz配位子に比べて発光が赤色シフトし、ナノ秒台の寿命を有する赤橙色から赤色の蛍光が得られたことから、白金(II)ジクロリド部位はルイス酸として作用し、ICTを促進することがわかった。

第2節では、dppzを基盤とする新規りん光材料の創出について検討した。金属–配位子間の強い電子相関を導き出すためにドナー性原子団をdppzの2,7-位に導入し、さらに、金属中心での無放射遷移を抑制するためにフェニルアセチリドを第二配位子として導入することで、新規白金(II)錯体を得た。塩化メチレン中の発光特性を調べたところ、2,7-位にフルオレニルもしくはカルバゾリル基を導入した錯体はともに595 nm付近に赤橙色発光を与えた。観測された発光はマイクロ秒台の寿命をもつことから、りん光に帰属された。一方、2,7-位にドデシル基を導入した錯体では発光がほとんど認められず、りん光の発現には2,7-位へのπ共役ドナー性原子団の導入が不可欠であることが示唆された。この配位子設計の妥当性を検証するため、TD-DFT法から三重項励起状態を計算したところ、りん光を与える錯体ではπ共役ドナー性原子団が関与する配位子–配位子間電荷移動(LLCT)遷移が認められ、この遷移が発光性三重項励起状態を与えることが示唆された。さらに、前駆体の白金(II)ジクロリド錯体や10,13-位にπ共役ドナー性原子団を有する白金(II)ビス(フェニルアセチリド)錯体もほとんど発光を示さないことから、りん光性の発現にはπ共役ドナー性原子団の導入位置および強い配位子場を与える第二配位子が必要であることを明らかにした。

第6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素子(OLED)の開発に資する発光材料の創出を目的として、発光特性の制御に向けた配位子設計に基づく新規りん光性有機白金(II)錯体の合成と特性評価、さらには OLED 用発光材料としての機能評価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) 芳香族系補助配位子をもつ緑色りん光性シクロメタル化白金(II)錯体が、高分子薄膜中で顕著なエキシマー発光を与えることを見出した。また、当該錯体を発光材料とする高分子系色素分散型 OLED (PLED) を作製し、ドープ濃度によってモノマー発光の緑色からエキシマー発光の赤橙色まで電界発光色調を制御することに成功するとともに、電界励起と光励起とはエキシマー形成過程が異なることを明らかにした。
- (2) 緑色りん光性シクロメタル化白金(II)錯体について、シクロメタル化配位子(C^N配位子)への置換基導入によって発光量子収率を改善することに成功した。また、当該錯体を発光材料とする PLED について高い外部量子効率を達成するとともに、高濃度ドープ時も素子性能を低下させずにエキシマー電界発光を得ることに成功した。
- (3) π 共役拡張型 C^N 配位子を用いて、赤色および橙色りん光性新規シクロメタル化白金(II)錯体の合成に成功した。また、当該錯体を用いた PLED の電界発光挙動を調べ、補助配位子がエキシマー電界発光の発現に影響することを見出した。さらに、X線結晶構造解析から、エキシマー電界発光の発現には C^N 配位子間の強いスタッキング相互作用が重要であることを示唆する結果を得た。
- (4) りん光性有機金属錯体の構造基盤の創出を目的として、ジピリド[3,2- α :2',3'- c]フェナジン(*dppz*)を基礎とする新規ジイミン型配位子を合成し、 π 共役ドナー性原子団の導入によって強い蛍光を示す分子内電荷移動型発色団が得られることを見出した。また、 π 共役ドナー性原子団で修飾した *dppz* の白金(II)ビス(アセチリド)錯体から赤橙色りん光を得ることに成功し、りん光の発現におけるドナー性原子団と第二配位子の重要性を明らかにした。

以上の諸結果は、OLED への応用を指向した機能性材料の開発と高性能デバイスの創出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。