

称号及び氏名 博士（工学） 岡村 奈生己

学位授与の日付 平成 30 年 3 月 31 日

論文名 「 Functionalization of Phosphorescent Organometallic Complexes Aimed at Application to Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes
(塗布型有機発光ダイオードへの応用を指向したりん光性有機金属錯体の機能化) 」

論文審査委員 主査 八木 繁幸
副査 池田 浩
副査 松本 章一

論文要旨

有機発光ダイオード (organic light-emitting diode, OLED) は有機薄膜の積層構造から成る電界発光 (EL) 素子であり、発光層 (EML) での電荷再結合により EL が得られる。OLED は薄く軽量であることから、超薄型ディスプレイや照明機器への応用に向けて盛んに研究されている。光励起とは異なり、分子系発光材料の電界励起による励起子生成はスピン統計則に従い、一重励起子と三重項励起子が 1 : 3 の割合で生じるため、蛍光材料よりりん光材料を用いた方が高い量子効率期待できる。そのため、重原子効果により効率的な室温りん光を示す物質として、イリジウム (III) 錯体や白金 (II) 錯体がよく用いられる。これらの物質は通常、電荷輸送材料と混合して用いられるが、電荷輸送能の付与により単一物質で EML の作製が可能となる。このように電荷輸送性発光材料で EML が構成される素子は非ドープ素子と呼ばれ、素子作製に要する材料数を削減できるだけでなく、工程数も低減できるため、低コスト作製が可能な素子として注目されている。ところで、効率的な電荷再結合を達成するには、正孔と電子の流れを制御した陽極 / 正孔輸送層 (HTL) / EML / 電子輸送層 (ETL) / 陰極の積層型素子構造が必要であり、この型の素子は専ら高コストな真空蒸着法で作製される。一方、スピコート法やインクジェット法などの溶液塗布法では大面積素子を低コストで作製できるが、有機薄膜を積層する場合、インク溶剤による下層浸食が課題となる。従って、有機薄膜積層時に下層を侵食しない、直交溶媒への溶解性を制御した材料設計が求められる。

以上のような塗布型 OLED 用材料の分子設計の重要性を背景に、本論文では直交溶媒への溶解性を制御した電荷輸送性りん光材料の設計について検討した。まず、発光中心となる青色りん光性イリジウム (III) 錯体を創出し、次いで、それに正孔輸送能を付与し、かつ、溶解性を制御することで、多層型非ドープ OLED の湿式作製を行った。本論文ではまた、顕著なエキシマー発光を示す白金 (II) 錯体を創出し、それに正孔輸送部位を付与することで非ドープ

ブ白色 OLED の作製について検討した。さらに、電子輸送能を有する緑色りん光性イリジウム(III)錯体を合成し、励起子の損失を抑えることで高い素子性能を示す二重発光層(D-EML)素子を作製した。

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、新規青色りん光性イリジウム錯体の創出と、ホール輸送能の付与による多層型非ドープ OLED の湿式作製について検討した。

第1節では、三原色の1つとして重要な青色りん光材料の創出に焦点を当て、5'位がベンゾイル(Bz)化された2-フェニルピリジナート(ppy)配位子を有するビスおよびトリスシクロメタル化イリジウム(III)錯体 **Ir-1-3** を新規に合成し、シクロメタル化(C^N)配位子上に Bz 基とフルオロ基を同時に導入することが発光の短波長化に与える効果について検討した。アセチルアセトナート(acac)補助配位子を有するビスシクロメタル化錯体の場合、脱気ジクロロメタン中における極大発光波長(λ_{PL})は、4'位と6'位へフルオロ基を導入した **Ir-3a** において 479 nm まで短波長化した。さらに、acac をピコリナートに置換した **Ir-3b** ではさらなる λ_{PL} の短波長化が得られ、464 nm に発光量子収率(Φ_{PL})が 0.82 の効率的な青色発光が観測された。また、同じ C^N 配位子を有するトリスシクロメタル化錯体 **Ir-3c** の場合、これら錯体の中で最も短波長化した発光が観測され、 λ_{PL} が 463 nm、 Φ_{PL} が 0.90 の青色発光が得られた。**Ir-3b** もしくは **Ir-3c** を p 型 EML と n 型 EML の両方にドープした D-EML OLED を作製したところ、前者の発光材料では最大外部量子効率(η_{ext})が 8.55%、後者では η_{ext} が 7.46% の、効率的な青色 EL が得られた。

第2節では、**Ir-3b** と **Ir-3c** の構造を青色りん光中心とし、C^N 配位子上に正孔輸送性のカルバゾール修飾 dendron を付与したビスおよびトリスシクロメタル化錯体 **Ir-H1a** と **Ir-H1b** を合成した。**Ir-H1** は溶液中において発光中心由来の青色発光を示し、また、ニート膜状態においてもかさ高い dendron が発光中心間の会合を抑制し、青色発光を示した。**Ir-H1** は分子表面が三級ブチル基で覆われているため、シクロヘキサンに高い溶解性を示すが、そのニート膜は低級アルコールに対して不溶であった。この溶解性を利用して、シクロヘキサンに不溶なホール輸送材料と2-プロパノールに可溶性電子輸送材料を用いて、HTL/Ir-H1/ETL の積層構造を有する非ドープ型青色 OLED をスピコート法で作製した。**Ir-H1a** と **Ir-H1b** を用いた素子の η_{ext} はそれぞれ 5.72% と 4.72% であり、いずれも電荷バランスが約 0.9 の極めて効率的な電荷再結合が達成された。

第3章では、顕著なエキシマー発光を示す白金(II)錯体を創出し、そのエキシマー形成過程の詳細な検討を行った。さらに、当該白金(II)錯体に正孔輸送能を付与するとともに、配位子の立体障害によってエキシマー発光を制御し、非ドープ型白色 OLED を作製した。

第1節では、5'位に Bz 基を導入した ppy 配位子と acac 補助配位子をもつ一連の白金(II)錯体を合成し、Bz 基がエキシマー発光に与える効果を検討した。Bz 基のみをもつ錯体 **Pt-1a** の高分子ドープ膜の発光スペクトルを測定したところ、478 nm のモノマー発光帯に加え、ドープ濃度の増大に従って 600 nm 付近に著しいエキシマー発光帯を生じた。同一ドープ濃度下では、(ppy)Pt(acac)や5'位にフルオロ基をもつ錯体は **Pt-1** ほど顕著なエキシマー発光を示さなかったが、5'位にアセチル基をもつ錯体は **Pt-1a** に匹敵するエキシマー発光を示したことから、エキシマー発光の促進は5'位に導入したカルボニル系置換基の電子的効果によることが示唆された。また、Bz 基に加え、4'位と6'位にフルオロ基を導入した **Pt-1c** は、さらに顕著なエキシマー発光を示した。Bz 基の効果を検討するために発光減衰を解析したところ、**Pt-1a** のエキシマー形成は不可逆過程であり、そのエキシマー形成速度定数 ($2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) は (ppy)Pt(acac) よりも 4.4 倍大きいことがわかった。この結果から、Bz 基の導入がエキシマー形成を促進することが明らかになった。さらに、**Pt-1c** を用いて OLED を作製したところ、ホスト材料へのドープ濃度が 15 wt% の時に、モノマー発光とエキシマー発光が組み合わさることで白色 EL が得られた。

第2節では、多層構造を有する非ドープ白色 OLED の湿式作製を目的として、**Pt-1c** に 2 つおよび 4 つのカルバゾール残基を導入した錯体 **Pt-H1** と **Pt-H2** を合成した。これらはいずれも、脱気ジクロロメタン中では **Pt-1c** とスペクトルが一致する緑青色モノマー発光を示した。ニート薄膜の場合、*acac* を補助配位子とする **Pt-H1a** と **Pt-H2a** は 610 nm に極めて顕著な橙色エキシマー発光を示した。一方、かさ高いジピバロイルメタナートを補助配位子とする **Pt-H1b** と **Pt-H2b** ではエキシマー発光が抑制され、モノマー発光とエキシマー発光が組み合わさった白色および青白色発光をそれぞれ示した。**Pt-H1** と **Pt-H2** はシクロヘキサンに可溶で、かつメタノールに不溶であるため、HTL/**Pt-H1** (**Pt-H2**) /ETL 積層構造を有する非ドープ OLED をスピコート法で作製でき、**Pt-H1b** と **Pt-H2b** を用いた素子はそれぞれ、CIE 色度座標が (0.37, 0.41) と (0.35, 0.40)、平均演色評価指数がともに 81 の高演色性擬白色 EL を与えた。

第4章では、塗布型 D-EML OLED の作製に適したりん光材料の創出を目的として、緑色りん光材料(*ppy*)₂Ir(*acac*)の *acac* 補助配位子の 3 位に電子輸送性のホスフィンオキシド部位を導入したイリジウム(III)錯体 **Ir-E1** を合成した。脱気ジクロロメタン中で **Ir-E1** の λ_{PL} は 525 nm であり、(*ppy*)₂Ir(*acac*)よりも 7 nm 長波長化した。(*ppy*)₂Ir(*ppa*) (*ppa*; 3-フェニルペンタン-2,4-ジオネート) の発光スペクトルは **Ir-E1** と一致し、*acac* の 3 位へのフェニル基導入が発光スペクトルのわずかな長波長化をもたらすことがわかった。**Ir-E1** はホスフィンオキシド部位の強い分極により低級アルコールにも高い溶解性を示すため、**Ir-E1** もしくは(*ppy*)₂Ir(*acac*)をドープしたアルコールに不溶な p 型 EML の上に、**Ir-E1** をドープした n 型 EML を 2-プロパノールを溶媒として塗布することで、D-EML 素子を作製することに成功した。これらの素子は、単一 EML を有する素子よりも高い最大輝度と η_{ext} を示した。また、**Ir-E1** (Φ_{PL} ; 0.33) の方が(*ppy*)₂Ir(*acac*) (Φ_{PL} ; 0.95) よりも Φ_{PL} が低いにもかかわらず、p 型 EML に **Ir-E1** をドープした素子の方が高い素子性能を示した。さらに、電子オンリー素子を作製したところ、**Ir-E1** は電子輸送性を有することが確かめられた。これらの結果から、電子輸送能を有するりん光材料を用いることで、塗布型 D-EML 素子の性能を改善できることがわかった。

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、高効率な有機発光ダイオード(OLED)の開発に資する発光材料の創出を目的として、新規りん光性有機イリジウム(III)錯体および有機白金(II)錯体の合成と特性評価、ならびにそれらを発光材料として用いた塗布型素子の作製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) ビスおよびトリ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上にベンゾイル基とフルオロ基を同時に導入することが発光波長の短波長化に有効であることを見出し、強発光性青色りん光性錯体の創出に成功した。また、当該錯体を発光ドープメントとして用いることで、効率的な青色電界発光を与える二重発光層型 OLED の湿式作製が可能であることを示した。
- (2) 前述のイリジウム錯体を青色発光コアとする dendritic 型錯体を合成し、付与したカルバゾール系 dendron が発光コア間の会合を効率的に抑制するとともに、正孔輸送能を与えることを見出した。さらに、当該錯体を用いて多層型非ドープ OLED の湿式作製が可能であることを示すとともに、発光層での極めて効率的な電荷再結合を達成した。

- (3) 5'位にベンゾイル基を有する新規りん光性 2-フェニルピリジナト白金(II)アセチルアセトナート錯体が極めて顕著なエキシマー発光を示すことを見出した。また、その発光過程を速度論的に解析し、ベンゾイル基の導入がエキシマー形成過程を促進することを明らかにした。さらに、当該白金錯体の配位子のかさ高さを調節することで、モノマー発光とエキシマー発光の強度比を調節し、高演色性の白色電界発光を与える多層型非ドーブ OLED の湿式作製が可能であることを示した。
- (4) 緑色りん光性有機イリジウム(III)錯体のジケトナート補助配位子上にホスフィンオキシド部位を導入すると、電子輸送能を付与できることを見出した。さらに当該イリジウム錯体を用いて二重発光層型 OLED の湿式作製に成功し、ホスフィンオキシド部位をもたない錯体を用いた素子よりも外部発光量子効率が向上することを示した。

以上の諸結果は、有機金属錯体の光化学の進展に大きく寄与するのみならず、OLEDをはじめとする有機電子デバイスへの応用を指向した機能材料の開発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。