

称号及び氏名	博士（工学） 辻元 英孝
学位授与の日付	平成 22 年 3 月 31 日
論文名	Study on Polymer Light-emitting Diodes Using Novel Phosphorescent Organometallic Complexes as Emitting Dopants (新規りん光性有機金属錯体を発光ドーパントに用いた高分子電界発光素子に関する研究)
論文審査委員	主査 中澄 博行 副査 小川 昭弥 副査 白井 正充

論文要旨

有機電界発光素子（organic light-emitting diode、以下、OLED）は、有機半導体や有機発光材料からなる有機薄膜層を透明電極ならびに金属電極で挟んだ発光素子であり、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を得ることができる。OLED は自発光、高速応答、超軽量などの特徴を有し、次世代薄膜ディスプレイや無機 LED に代わる白色光源への応用が期待されている。OLED の作製方法は真空蒸着法と溶液塗布法に大別できるが、材料の利用効率や生産コスト面を考慮した場合、印刷技術への展開が可能な溶液塗布法による素子作製が望まれる。さらには、溶液塗布法では大面積素子の作製が可能であることから、照明用途に向けた技術的なメリットが期待される。このような溶液塗布型 OLED として、成膜性に優れた高分子半導体をホスト材料とする高分子電界発光素子（polymer LED、以下、PLED）が近年盛んに研究されている。

一方、OLED の素子性能は、素子構造のみならず、それらに用いられる部材によるところが大きい。特に、発光材料は、素子の発光色のみならず輝度、さらには素子寿命にまで影響を及ぼす。OLED 用発光材料には蛍光型とりん光型があるが、有機発光材料の電界励起においては、励起一重項と三重項が統計則に従って 1 : 3 で形成される。よって、蛍光材料を用いた場合、素子の内部量子効率の理論値が最大 25% であるのに対し、りん光材料では 100% の内部量子効率が期待できる。そのため、OLED の高性能化の観点から、白金やイリジウムなどの遷移金属イオンを中心金属とする有機金属錯体について、りん光材料の開発が進められてきた。しかしながら、多くの

有機金属錯体は有機溶剤への溶解性や高分子半導体への分子分散性に劣り、本質的には溶液塗布法による OLED の作製には適用範囲が限られることから、溶液塗布型 OLED への応用に特化した新規りん光材料の開発が強く求められている。

上述の研究動向を背景として、本論文では、溶液塗布型 OLED 作製に適用可能で、かつ高性能なりん光材料の新規開発とそれらを発光ドーパントに用いた PLED の性能最適化について検討した。特に、本質的に発光量子収率が低下する傾向にある緑～赤色りん光材料の発光特性の向上に着目し、新規シクロメタル化白金(II)錯体およびイリジウム(III)錯体の分子設計・合成について検討した。また、これら合成したりん光材料を用いて PLED を作製し、素子性能の最適化について検討した。さらには、高発光性新規青緑色および赤橙色りん光材料を用いて白色りん光 PLED を作製し、開発したりん光材料の照明デバイスへの応用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、りん光性白金(II)錯体の有機溶剤への溶解性ならびに高分子媒体へ分子分散性の向上を目的として、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 (以下、LX1) を補助配位子とする新規シクロメタル化白金(II)錯体を合成し、それらの発光特性について検討した。一連のアリアルピリジン型シクロメタル化配位子 (以下、C[^]N 配位子) を用いて一般構造式 (C[^]N)Pt(LX1)で示される錯体 Pt1 を合成したところ、緑～深赤色まで種々の発光色を有する錯体が得られた。特に、2-(ジベンゾフラン-4-イル)ピリジナートを C[^]N 配位子とする錯体 Pt1a は脱気クロロホルム中において 0.59 の発光量子収率を示し、優れた緑色りん光材料であることがわかった。これら錯体はいずれも、サブマイクロ秒～マイクロ秒オーダーの発光寿命を有し、りん光化合物としては比較的短い発光寿命を示すことがわかった。また、補助配位子を脂肪族配位子であるジピバロイルメタナート (以下、LX2) に置換した参照化合物 Pt2 と発光特性を比較したところ、Pt1 はいずれも発光量子収率に優れることがわかった。これら新規錯体はいずれも有機溶剤に対する溶解性に優れることから、溶液塗布型 OLED 用りん光材料として応用可能であることが明らかになった。

第3章では、新規開発した Pt1 から、緑色、橙色、赤色発光材料である Pt1a、Pt1c、Pt1d をそれぞれ選び、それらをりん光ドーパントとする PLED を作製し、その素子特性の最適化について検討した。まず、これら白金(II)錯体をポリメタクリル酸メチル (以下、PMMA) 中に分子分散させた固体薄膜の発光量子収率について検討したところ、Pt1a および Pt1c では溶液中に比べて発光量子収率が低下したが、2-(ベンゾチオフェン-2-イル)ピリジナートを C[^]N 配位子とする Pt1d は溶液中と同程度の値を示した。このことから、Pt1d では、正四面体配位子場を有する白金(II)錯体に特有の無輻射失活をもたらす分子間相互作用が抑制されることがわかった。これら白金(II)錯体および電子輸送材料であるオキサジアゾール誘導体 (PBD) を分子分散させたポリ(9-ビニルカルbazool)を発光層とする PLED を作製し、素子特性について検討したところ、溶液中および PMMA 薄膜中と同様な電界発光スペクトルを示した。陰極と発光層に挿入する電子注入層としてフッ化リチウムとフッ化セシウムのナノ薄膜を比較検討したところ、フッ化セシウムを用いた PLED では電子注入効率の改善による駆動電圧の低下が認められ、発光効率が大幅に改善された。特に、Pt1d をりん光ドーパントとする PLED については最大発光輝度 1845 cd m⁻²、外部量子効率 1.8%の赤色発光を与え、色度座標が(0.67, 0.33)であることから NTSC 基準を満たす赤色りん光であることがわかった。

第4章では、高発光効率を示す赤色りん光材料の開発を目的として、2-(ジベンゾフラン-4-イル)イソキノリナート (以下、C[^]N-g) を C[^]N 配位子に、LX1 を補助配位子とする新規ビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体(C[^]N-g)2Ir(LX1) (Ir1)の合成および PLED への応用について検討した。Ir1 は□-クロロ架橋イリジウム(III)二量体と LX1 との反応によって得られるが、従来の合成法では効率的には目的物は得られず、収率は反応時間に大きく依存することがわかった。自動合成装置を用いて反応条件を最適化することによって、収率は 55%まで改善することに成功した。Ir1 は脱気トルエン溶液中において 639 nm に発光極大をもつ赤色りん光を示し、その発光量子収率は 0.61 であることから、既報の赤色発光材料に比べて優れた発光特性を示すことがわかった。

脂肪族補助配位子 LX2 およびアセチルアセトナート（以下、LX3）を有する参照化合物 Ir2 および Ir3 を新規合成し、それらの発光量子収率と比較したところ、Ir1 は溶液中および PMMA 薄膜中のいずれにおいてもより大きな発光量子収率を示した。Ir1 をりん光ドーパントに用いて PLED を作製し素子特性の評価を行ったところ、赤色の NTSC 基準を十分に満たす色度座標(0.69, 0.31)の鮮明な純赤色電界発光が得られ、錯体のドーパ量を調節することによって最大発光輝度 7266 cd m⁻²、外部量子効率 6.4%を達成した。以上の結果から、Ir1 は PLED 用赤色りん光材料として有用であることがわかった。

第5章では、補色関係にある2種類のりん光性ビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体を新規合成し、これらを用いた二色発光型白色 PLED の作製について検討した。2-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ピリジナートを C^N 配位子に、LX2 を補助配位子にそれぞれ用いることによって、青緑色のりん光（発光極大；473 nm、トルエン中）を示す新規錯体 Ir4 が得られた。一方、2-(ジベンゾフラン-4-イル)キノリナートを C^N 配位子に、LX1 を補助配位子に用いた新規錯体 Ir5 は、赤橙色のりん光（発光極大；606 nm、トルエン中）を示した。これら錯体は、脱気トルエン中においてそれぞれ 0.91 および 0.77 の発光量子収率を示し、優れた発光特性を有することがわかった。新規開発した錯体を発光材料に用いて PLED を作製したところ、Ir4 では(0.19, 0.39)、Ir5 では(0.64, 0.36)の色度座標を有する電界発光が得られ、これら2つの色度座標の間に白色領域が存在することから良好な補色関係にあることがわかった。そこで、これら補色関係にある新規錯体を同一の発光層に含む PLED を作製したところ、電界発光が観測され、最大発光輝度 4200 cd m⁻²、外部量子効率 2.4%を示し、色度座標が(0.36, 0.38)である白色発光が得られた。

第6章では、本論文で得られた結論の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文は、溶液塗布法で作製される高効率有機 EL 素子の開発を目的として、りん光材料を発光ドーパントに用いた高分子電界発光素子 (PLED) に着目し、有機金属錯体を基盤とするりん光材料の分子設計と合成、さらには、それらを用いた PLED の高性能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) 溶液塗布型有機 EL 素子への応用を見据え、有機溶剤への溶解性とホスト高分子材料への分子分散性に優れた新規シクロメタル化白金(II)錯体を設計・合成し、新規補助配位子を用いることで既報の白金(II)錯体に比べて発光量子収率が改善されることを明らかにした。
- (2) 新規シクロメタル化白金(II)錯体を発光材料に用いてポリビニルカルバゾールをホストとする PLED を作製し、白金(II)錯体由来する電界発光を得ることに成功した。特に、赤色りん光性錯体を用いた PLED から、純赤色に相当する電界発光を得ることに成功した。電子注入材料としてフッ化セシウムを用いることで電子注入効率が改善され、PLED の駆動電圧の低減化が可能であることを明らかにした。
- (3) 高発光効率を示す赤色りん光材料の開発を目的として新規ビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体を合成し、赤色りん光材料として極めて高い発光量子収率を有することを見出した。新規イリジウム(III)錯体の合成については、反応時間を最適化することによって収率を大幅に改善することに成功した。新規イリジウム(III)錯体を発光材料に用いてポリビニルカルバゾールをホスト高分子とする PLED を作製し、NTSC 基準を十分に満たす純赤色電界発光が得られることを明らかにした。
- (4) 青緑色および赤橙色発光を示す2種類のりん光性ビスシクロメタル化イリジウム(III)錯体を新規合成し、溶液中で極めて高い発光量子収率を示すことを見出した。これら補色

関係にあるりん光性錯体を単一発光層を含む PLED を作製し、混合比率を最適化することによって白色電界発光が得られることを明らかにした。

以上の諸結果は、印刷技術を利用した有機電界発光素子に向けた材料開発の観点から、素子の高性能化に関して有用な提案を行ったものであり、有機電子デバイス用機能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。