

## 論文内容要旨(和文)

平成 18 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学 講座

学生番号 06522201 氏名 井口 徳男

(英文の場合は、その和訳を( )を付して併記すること。)

論文題目 リン光性 dendroliamer 錯体の合成と有機 EL 素子への応用

有機 EL 材料の中で、三重項励起子のエネルギーをリン光として取り出すことができる、リン光錯体を可溶化させた塗布型リン光材料は簡便な塗布法で製膜することができ、高効率発光を実現することができる材料として注目されている。

塗布型リン光材料の中でも、発光ユニットに dendron (樹状突起) が置換された dendroliamer は、R, G, B (赤、緑、青) 全ての発光が実現されており、分子量分布が単分散であるため、構造欠陥の無い分子を合成することができる。分子が高くなるため、耐熱性に優れた安定な膜を形成することも特長である。しかしながら、dendroliamer はその能力が最大限発揮される単膜において濃度消光を効果的に抑制する分子設計指針が明確に示されていない。また、発光ユニットに dendron を置換した際の分子内エネルギー状態が解明されておらず、これらの理由から dendroliamer 単膜を用いた素子の発光効率は、低分子材料の蒸着膜を積層させた素子よりも大幅に低い値に留まっていると考えられる。

そこで本研究では、dendron の置換数、種類を変えた dendroliamer 錯体を系統的に合成、評価することで、dendroliamer 錯体の分子内エネルギー状態、濃度消光を効果的に抑制できる分子構造を明確に示した上で、濃度消光の効果的な抑制に成功した dendroliamer 錯体の単膜を用いた高効率有機 EL 素子を作製することを目的とした。具体的な内容は以下の 4 項目になる。

### 1. 新規 dendroliamer 錯体の合成

リン光錯体  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  を発光ユニットとし、dendron の種類、dendron の置換数で分類

### 2. 分子内エネルギー状態の評価

dendroliamer 錯体と dendron のサイクリックボルタンメトリー測定を行い、吸収スペクトル測定、紫外光電子分光測定の結果とを比較

### 3. 濃度消光の発生原因の解明

分子自体の発光能力を評価した上で dendroliamer 単膜の PLQY を測定し、dendroliamer 錯体単膜の平均分子間距離とを比較

### 4. 高効率有機 EL 素子の作製

濃度消光の抑制に成功した、単膜において高い PLQY を有する dendroliamer 錯体を応用

その結果として、

1. 正孔の注入性、輸送性に優れた 3,5-ビスジフェニルアミノフェニル基もしくはパイポーラ性を有する 3,5-ビスカルバゾリルフェニル基が 1 つの配位子に 1 つないし 2 つ置換された dendroliamer 錯体の合成に成功した。また、陰極からの電子注入性に優れた 3,5-ビスピリジルフェニル

基が置換された錯体の合成にも成功した。

2. サイクリックボルタンメトリー測定においては  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  とデンドロンの酸化波が共に観測された。この結果と  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、デンドロンそれぞれの単膜のイオン化ポテンシャルとを比較し、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  のフェニルピリジン配位子に対しメタ位でデンドロンを置換することで共役の発達が抑制され、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  とデンドロンのエネルギー準位がデンドリマー錯体の状態でも維持されることを明らかにした。
3. デンドロンによる  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の三重項励起エネルギー閉じ込め効果の検証により、デンドロンの置換が  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  の発光能力を低下させていないことが示された。また、膜厚を計測した単膜を有機溶媒に溶解し、モル吸光係数の値から膜の分子密度を測定することで、平均分子間距離を算出することに成功した。この結果から、配位子にデンドロンを2つ置換した錯体の方が1つ置換した錯体よりも平均分子間距離が長いことが示された。配位子にデンドロンを2つ置換した錯体の方が1つ置換した錯体よりも単膜で PLQY の低下が少なく、デンドロンを配位子に対し2つ置換することが濃度消光の抑制に効果的であることが示された。
4. 素子特性の比較から、浅い HOMO を有する 3,5-ビスジフェニルアミノ基を置換した錯体の方が 3,5-ビスカルバゾリルフェニル基を置換した錯体より高いホール注入性を有することが示された。また、3,5-ビスピリジルフェニル基が置換された錯体を用いた素子は置換されていない錯体を用いた素子よりも低電圧駆動し、陰極からの電子注入性の向上が確認された。3,5-ビスカルバゾリルフェニル基が1つの配位子に2つ置換されたデンドリマー錯体の単膜を用い、電子輸送層を積層した素子では9%以上の高い外部量子効率を得られた。

## 論文内容要旨 (英文)

平成 18 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学 講座

学生番号 06522201 氏名 井口 徳晃 

論文題目 *Syntheses of Phosphorescent Dendrimer Complexes  
and Application to Organic LEDs*

As solution processable materials, dendrimer type phosphorescent iridium complexes have recently been reported. Phosphorescent dendrimer consists of Ir(ppy)<sub>3</sub> as an emitting core and surrounding dendrons. The phosphorescent dendrimer consists of an emitting central core and surrounding dendrons. These dendrons has roles of transporting charge carriers and suppressing intermolecular interactions between iridium emitting cores, which cause photoluminescence quenching in a neat film.

Novel phosphorescent Ir(ppy)<sub>3</sub> dendrimer complexes having bulky dendrons, 3,5-bis(diphenylamino)phenylgroup or 3,5-bis(carbazolyl)phenylgroup, were synthesized and investigated.

Cyclic voltammetry, UV-vis spectroscopy, and ultraviolet photoelectron spectroscopy were performed to investigate energy levels of the complexes. From these results, the dendrimers have independent energy levels ascribed to the emitting core and the dendrons, respectively. Triplet exciton energy confinement of the emission by the dendrons were confirmed by phosphorescence spectrum at 4 K or phosphorescence lifetime measurement. The substitution of the dendron did not affect the emission efficiency of the dendrimer complexes. Neat film PLQY of the dendrimers were dramatically increased by doubly dendronized ligand, compared with mono-dendronized ligand. To investigate concentration quenching of dendrimer complexes, distances between the emission cores were estimated from density of neat films of the dendrimer complexes. The average distances of the dendrimers with doubly dendronized ligand were larger than that with mono-dendronized ligand.

Organic light-emitting devices with the dendrimers were fabricated. The device characteristics of 3,5-bis(diphenylamino)phenyl substituted dendrimers showed better hole injection property than that of 3,5-bis(carbazolyl)phenyl substituted ones. The dendrimer having doubly 3,5-bis(carbazolyl)phenyl substituted ligands exhibited a high external quantum efficiency of over 9%.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

## 別紙

専攻名	物質生産工学	氏名	井口 徳晃
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、リン光性 dendritic 錯体の分子設計指針を明らかにし、高効率有機 EL 素子を作成することを目的として行った研究の成果として、全編で計4章から構成されており、その内訳および審査結果について下記に示す。</p> <p>第1章では、緒論として有機 EL 材料におけるリン光材料の優位性、塗布型リン光材料の分類とその特徴について述べた。その上で、塗布型リン光材料の1つである、リン光性 dendritic 錯体の構造および特長、問題点について述べた。</p> <p>第2章では、濃度消光の抑制、電荷の輸送、三重項励起エネルギーの閉じ込め、溶解性を付与する dendritic (樹状突起) をリン光錯体 Ir(ppy)<sub>3</sub> の配位子に1つずつ置換した、dendritic 1置換錯体の評価結果について述べている。dendritic としてはパイポーラ性を有するフェニルカルバゾール、電子注入性を有するフェニルピリジン、正孔注入、輸送性を有するトリフェニルアミンの3種類を検討し、それぞれの機能の発現を示している。これらの錯体はいずれも Ir(ppy)<sub>3</sub> の 15 wt% PMMA 分散膜と比べて、溶液状態から単膜への PL 量子収率の低下が大きく抑えられている。また、dendritic をフェニルピリジン配位子の <i>m</i> 位で置換していることに着目し、Ir(ppy)<sub>3</sub>、dendritic、dendritic 錯体それぞれの電気化学測定を行うことによって、dendritic、Ir(ppy)<sub>3</sub> 由来のエネルギー準位が dendritic 錯体中に独立して存在することを示している。フェニルカルバゾール置換錯体を用いた素子では、外部量子効率 9.2% の高効率有機 EL 素子 (緑色) の作成に成功している。</p> <p>第3章では、dendritic 1置換錯体における溶液状態から単膜への PL 量子収率の低下をさらに抑えるため、dendritic を Ir(ppy)<sub>3</sub> の配位子に2つずつ置換し、Ir(ppy)<sub>3</sub> をより密に被覆した、dendritic 2置換錯体の評価結果および dendritic 錯体の濃度消光、単膜における分子の集合状態について述べている。dendritic 2置換錯体はフェニルカルバゾール、トリフェニルアミンを置換した2種類を検討している。これらの錯体は dendritic 1置換錯体と比べて溶液状態から単膜への PL 量子収率の低下が抑えられ、単膜において 60% を超える PL 量子収率が確認されている。dendritic 錯体の濃度消光にはエキシマー形成によるものと、錯体自身の発光と吸収の重なりによる Förster 型エネルギー移動の2通りが存在することを示し、濃度消光の完全な抑制には dendritic を2置換するだけでは不十分であり、イリジウム原子間を一定距離以上離すことが必要であると述べている。また、計算機シミュレーションと実測によるイリジウム原子間距離の比較から、dendritic 1置換錯体は dendritic が置換されていない Ir(ppy)<sub>3</sub> のピリジン側で接近して存在するのに対し、dendritic 2置換錯体は dendritic 同士が互いの隙間に入り込んで存在していると考察している。また、トリフェニルアミンを2置換した錯体を有機 EL 素子へ応用したところ、1置換錯体よりも大幅に低い特性が認められ、分子中の dendritic の割合が増えることで、Ir(ppy)<sub>3</sub> 由来のエネルギー準位への電子注入が起こりにくくなり、浅い LUMO を有するトリフェニルアミン dendritic が電子注入を阻害したものと考察し、dendritic の設計の重要性を指摘している。一方、フェニルカルバゾールを2置換した錯体では、外部量子効率 12% の高効率素子 (黄色発光) に成功している。</p> <p>第4章では、第2章および第3章の研究より、総括的考察をして内容をまとめている。</p> <p>これら一連の研究は、リン光性 dendritic 錯体の分子設計指針を与えるものであり、工学として学術的解明かつ実用的な貢献という観点からも寄与が大きく、博士(工学)の学位を授与するに十分であると判断され、合格と認める。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験では、リン光性 dendritic 錯体の優位性、将来展望、応用した素子のさらなる高効率化に関する質問などがあり、申請者はこれら質問に対し適切かつ具体的な説明を行い、自分の研究内容や周辺内容において十分かつ本質的に理解していることが示された。また、発表内容が独創的、具体的かつ本質的であり、さらに構成が明確であることから、合格と認める。</p>			