

論文内容要旨（和文）

平成 22 年度入学 博士後期課程

専攻名 有機材料工学専攻

氏 名 佐藤 武志



論 文 題 目 棒状分子を配位子を持つイリジウムおよび白金錯体の液晶場における発光性

液晶ディスプレイ(LCD)が抱える課題の一つとして、低消費電力化が挙げられている。この課題を改善する方法として液晶有機エレクトロルミネッセンス(EL)デュアルモード素子と偏光発光素子の2つの発光素子の使用を提案する。これらを議論する前に、基礎的な知識として液晶材料と有機EL材料の特徴、そしてそれらを用いた様々な発光デバイスについて既往の研究について第一章で紹介する。

第二章では、外光の度合いにより液晶駆動と電界発光駆動を切り替えて画像を表示する液晶有機ELデュアルモード素子について検討する。この素子は、屋外では太陽光を利用して明暗表示する反射型液晶として駆動し、屋内では液晶中に分散させた発光材料のイリジウム(Ir)(III)錯体を発光させることで有機ELとして駆動する。この方式は、バックライトが不要であり、薄型軽量化、低消費電力化が図られると考えられる。これまでの研究から、様々なIr錯体を用いた液晶有機EL素子の発光性について比較検討を行った結果、アセチルアセトンを一つ配位させたIr錯体($\text{Ir}(8\text{PPy})_2\text{acac}$)を用いた場合、同じ配位子を三つ有するIr錯体($\text{Ir}(8\text{PPyCN})_3$)よりも低輝度ではあるが発光開始電圧(T_{on})が低くなる傾向を見出した。そこで、低電圧発光する $\text{Ir}(8\text{PPy})_2\text{acac}$ と $\text{Ir}(8\text{PPyCN})_3$ を同時に使用し、 $\text{Ir}(8\text{PPy})_2\text{acac}$ (短波長発光)から $\text{Ir}(8\text{PPyCN})_3$ (長波長発光)への励起エネルギー移動を促し、低電圧発光かつ高輝度の液晶有機EL素子の作製を試みた。液晶有機ELデュアルモード素子は、両電極にITOを用い、その基板上に配向膜としてPEDOT:PSSを塗布成膜し、膜厚が $1\mu\text{m}$ となるように貼りあわせてセルを作製した。ホスト材料にはネマチック(N)液晶の5CBを用いた。錯体濃度は $\text{Ir}(8\text{PPy})_2\text{acac}$ が $1.0\text{mol}\%$ に固定し、 $\text{Ir}(8\text{PPyCN})_3$ は $0.1\text{mol}\%$ 、 $0.2\text{mol}\%$ 、 $0.3\text{mol}\%$ として3つの素子を作製した。それらの有機EL特性を検討した結果、素子から取り出される発光は $\text{Ir}(8\text{PPyCN})_3$ 由来の長波長発光であり、 T_{on} (と最大輝度)はそれぞれ、 $49\text{V}(65.7\text{cdm}^{-2})$ 、 $32\text{V}(65.7\text{cdm}^{-2})$ 、 $5\text{V}(66.9\text{cdm}^{-2})$ となり、 $\text{Ir}(8\text{PPy})_2\text{acac}$ を単独で用いるよりも改善し、 $\text{Ir}(8\text{PPyCN})_3$ の分散量が多くなるにつれて発光特性が向上することを確認した。

偏光発光有機EL素子は、LCDバックライトとして用いることで、偏光板による光の吸収損失を低減し、光利用効率の大幅な向上が可能となる。既往の研究では、配向性制御が容易な蛍光性の液晶材料が用いられてきた。一方で、高効率な有機EL素子を実現するためには金属錯体の使用が非常に有効であり、金属錯体においても偏光発光性の発現が期待される。本研究では、アセチルアセトン配位子とアルキル基等の柔軟鎖をフェニルピリジン末端に導入した配位子を持つ白金(Pt)(II)錯体を偏光発光性材料として用いる。このPt錯体は液晶分子に沿って配向することでその遷移双極子モーメントを揃えることが可能となる。本研究の目的は、種々のPt錯体を合成し、N液晶またはスマートチック(Sm)液晶との混合試料を配向させることで偏光発光性を発現させること、そして偏光発光性の更なる向上を目指すための道筋を示すことである。

第三章では3種の白金(Pt)錯体のN液晶中における偏光発光性について検討した。それぞれのPt錯体の結晶学的、光学的な基礎データを収集し、それらの結果を踏まえた上で、偏光発光性がどのように発現するか、そして偏光発光性がどのような因子に左右されるかについて議論した。その結果、Pt錯体は一

軸配向した液晶中において、孤立分子(Monomer)と二量体(Excimer)の状態で偏光発光を示し、その偏光方向は液晶の配向方向と垂直方向であることがわかった。そしてそれらの偏光度は両者で明確に異なることを見出した。Pt錯体の偏光発光は、その遷移双極子モーメントが配位子からPt原子の方向に向いていることに起因していると考えられる。さらに、ホストN液晶のN相/等方相転移温度が高く、より棒状なPt錯体を用いるほど配向性が向上し、偏光性が改善することがわかり、Monomerが1.50、Excimerが2.54の最大偏光比が得られた。

第四章では、N液晶よりも高秩序の配向構造を形成するSm液晶を用いることで、Pt錯体の偏光発光性を向上させることを目的とした。ホストとなるSm液晶は液晶温度範囲が広く、室温に近い温度でSmA相を示す化合物を2種類合成した。これら2つのSm液晶がPt錯体の偏光発光性に及ぼす影響を比較するために、代表的なSm液晶材料である8OCBをホスト材料として加えた。様々な配向試料について偏光発光性を評価した結果、高配向を示すSm液晶を用いた系ではN液晶を用いた系よりもMonomerとExcimerの偏光比は最大で2倍程度向上することがわかり、ホスト液晶の配向秩序性がPt錯体の偏光発光性に大きく影響していることが示された。また、同じSmA相を示すホスト材料を用いたとしても、偏光発光性は大きく異なり、ホストゲスト間の相互作用により影響を受けることがわかった。

第五章では、液晶性を示すPt錯体を合成し、Pt錯体単独による偏光発光性を発現させることを目的とする。合成した配位子とPt錯体が示す液晶性について、示差走査熱量測定と偏光顕微鏡観察、X線構造解析法により同定し、Sm相およびN相を呈する液晶性Pt錯体の合成に成功した。そして、このPt錯体の単膜はこれまで用いてきたPt錯体よりも高い偏光発光性を示すことがわかった。

第六章では、本論文が明らかにした事実、考察をまとめ、本研究の意義を再考する。さらに今後の展望を述べて本論文を総括する。

- (注) ① タイプ、ワープロ等を用いてください。10pt 2,000字程度（2頁以内）とします。
② 論文題目が英文の場合は、題目の下に和訳を（ ）を付して併記してください。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 25 年 2 月 13 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 米竹 孝一郎

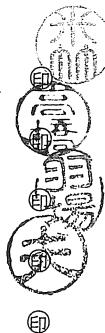
副査 高橋 辰宏

副査 羽場 修

副査 夫 勇進

副査 (印)

副査 (印)



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 有機材料工学 専攻
氏 名 佐藤 武志

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記する。)

棒状分子を配位子に持つイリジウムおよび白金錯体の液晶場における発光性

3. 審査年月日

論文審査 平成 25 年 1 月 24 日 ~ 平成 25 年 2 月 12 日
論文公聴会 平成 25 年 2 月 12 日
場所 工学部 10 号館 4 階会議室
最終試験 平成 25 年 2 月 12 日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 ('合格'・'不合格'で記入する。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

専 攻 名	有機材料工学専攻	氏 名	佐藤 武志
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、液晶と発光性金属錯体を用いた新規発光デバイスを提案し、液晶と金属錯体の新たな応用の可能性を見出すことを目的としており、それらのデバイスに適した種々の液晶および金属錯体材料の合成、液晶・金属錯体混合系の構造と物性に関する精密な解析、さらに新たに解明した特異的な物性に至るまで系統的に議論している。</p>			
<p>本論文は 6 章構成となっており、第 1 章は緒論として本研究の背景と目的を述べている。</p>			
<p>第 2 章「液晶・有機 EL デュアルモード素子の発光特性」では、棒状配位子を有する種々の Ir 錯体を発光材料として用い、ネマチック(N)液晶へ分散させた際に生じる熱的特性の変化や、その発光素子の発光特性の傾向を見出している。さらに各 Ir 錯体の発光特性の違いを利用し、2 種の Ir 錯体の混合系を用いることで、低電圧かつ高輝度の素子の作製に成功している。</p>			
<p>第 3 章「白金(II)錯体の構造とネマチック液晶中における偏光発光性」では、棒状配位子を有する 3 つの白金(Pt)錯体について、6 種の N 液晶をマトリックスとした系の偏光発光性を検討し、配向した Pt 錯体は孤立分子状態とエキシマー状態において配向方向と垂直な方向に高い発光強度を示す偏光発光性を確認し、その 2 つの状態で偏光比が異なるという特異な現象を見出し、その発現メカニズムを解明している。</p>			
<p>第 4 章「白金(II)錯体/スマectic 液晶系の配向性と偏光発光性」では、3 つの高配向性のスマectic(Sm)液晶と 5 つの Pt 錯体との混合系について、その配向性を偏光発光性との関連性を厳密に議論している。偏光発光性は N 液晶を用いた場合よりも飛躍的に向上し、本論文において得られた偏光比は、現在国内外で報告されている金属錯体の偏光比の中で最も高い値を実現した。液晶相の規則性のみならず液晶と Pt 錯体の分子構造が偏光発光性に寄与していることを明らかにしている。</p>			
<p>第 5 章「液晶性を有する白金(II)錯体の偏光発光性」では、N 相または SmA 相を示す液晶性 Pt 錯体の合成に成功し、Pt 錯体単独で一軸配向膜を作製して偏光発光性との相関を直接議論できる系を実現した。系の均質な Pt 錯体の Sm 配向組織ほど高い偏光性を示すと結論付けている。</p>			
<p>第 6 章で研究全体を総括している。本論文は、金属錯体の液晶場および液晶性を示す金属錯体における偏光発光性を、世界に先駆けて多種の材料を合成し系統的に議論すると共に、金属錯体の偏光比では最高値を実現し、金属錯体の偏光デバイスの新たな可能性を提案している。本論文の内容は 3 報の学術論文と 2 つの国際会議、3 つの国内学会で発表済みである。</p>			
<p>投稿論文数は規定を満たしており、研究成果および論文内容ともに工学的貢献が十分に認められ、本論文を学位論文として合格と判定した。</p>			
<p>「学術論文」</p>			
<ol style="list-style-type: none">1. T. Sato et.al., Orientation and polarized optical emission properties of Pt complexes in smectic liquid crystals, Eur. J. Inorg. chem., 2013 (掲載決定)2. T. Sato et.al., Synthesis, characterization, and polarized luminescence properties of platinum(II) complexes having a rod-like ligand, Dalton Trans., 2012, 41, 8379–8389.3. 佐藤武志ら, 液晶性配位子をもつイリジウム錯体の発光特性, 高分子論文集, 2011, 68, 115–121.			
最終試験の結果の要旨			
<p>博士論文公聴会において、申請者の論文に関する試問および議論を通じて、申請者の学識、研究計画能力、研究能力などについて試験を行った。その結果、本申請者の能力は、博士(工学)の称号を得るのに十分であると判断し、よって学位授与に関する最終試験に合格と判定した。</p>			