

論文内容要旨 (和文)

平成 30 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 中尾 晃平

論文題目 遅延蛍光金属錯体の合成と発光特性研究の背景

有機 EL 素子の高性能化が急務となっているなかで、熱活性化遅延蛍光 (TADF) を利用した新たな発光材料の開発が盛んに行われている。レアメタルを利用するリン光材料とは異なり、TADF 材料は炭素や水素、窒素、酸素原子などのみから構成されるため、材料の低コスト化や材料設計の容易さなどの特長を有している。しかしながら、既報の TADF 材料では新規な官能基を利用し、材料の物性評価や素子の高性能化に留まっており、材料分野のこれ以上のおおきな変革は期待できない。近年、新たな発光材料として報告されているのが TADF 特性を発現する金属錯体である。通常の TADF 材料とは異なり、金属元素の重原子効果等を利用することができるため、より優れた発光特性を有する発光材料を設計・開発することが可能である。報告数としては少ないものの、通常の TADF 材料を凌駕するほどの素子性能を示す例も報告されている。報告されている金属錯体は固体状態において、90% 近い高い発光量子収率 (PLQY) を示し、素子に至っては真空蒸着型および溶液塗布型素子の両方で性能を評価されており、高いものでは 20% を超える外部量子効率 (EQE) を実現している。本研究では、金属錯体化させることで配位子よりも優れた発光特性を発現することを検証している先行研究に倣い、かつ報告例の多い銅や銀、金などの貴金属を用いるのではなく、軽金属の利用を試み、貴金属錯体に匹敵する新たな金属錯体の創出を目的とした。

本研究の成果

まずは配位子の骨格となる電子受容性基を選択した。強い電子受容性能を有し、かつ金属原子が配位可能なユニットを有していることが必要である。TADF 材料の電子受容性基としてトリアジンやピリミジン、シアノベンゼン、トリアリールボロンなどが報告されている。本研究では二つのカルボニル基を有するアセチルアセトン電子受容性基として選択した。アセチルアセトンを使用した TADF 材料の報告ではジフルオロボロンを配位させており、黄緑色～近赤外発光を示すことを報告されている。まずはこのジフルオロボロンを配位させたアセチルアセトンを利用した発光材料を設計し、発光特性および素子性能の評価を行った。発光特性評価の結果、希薄溶液に比べて固体状態のほうが約 5 倍も高い発光強度および発光量子収率を示した。設計したジフルオロボロン錯体にはアセチルアセトンに加え、ケイミンートを利用しており、この官能基の非対称性や分子間相互作用によって特異な発光特性を示したものと考えられる。また、ジフルオロボロンの強い電子受容性能により発光色の長波長化が顕著である。真空蒸着型素子へ利用したところ、ケイミンートを利用したジフルオロボロン錯体において最大 EQE = 13.2% を実現した。これはケイミンートを用いたジフルオロボロン錯体のなかで最も高い値である。続いて、ジフルオロボロンに替えて、金属原子、ここではアルミニウムを利用した、一連の単核アルミニウム錯体を設計した。先行研究では複核アルミニウムが報告されているが、素子効率が 10% 以下と低い。また複核体は設計や合成が容易ではなく、単核体とするこ

とでこれらを克服することができる。通常、単核アルミニウム錯体は構造異性体を有しており、これらが混在することで結晶化することなく良好な非晶膜を作製することができる。一連の単核アルミニウム錯体を合成し、GPCにて分離精製した。NMR測定を行ったところ、構造異性体である *facial* 体および *meridional* 体の生成を確認し、その生成比は 2 : 1 であった。希薄溶液および固体状態で 80% に迫る高い発光量子収率を示した。これは錯体化することで分子の柔軟性が小さくなり、逆に剛直性が高まったことに起因していると考えられる。この単核アルミニウム錯体を溶液塗布有機 EL 素子へ応用したところ、輝度 100 cd/m² 時の外部量子効率 17.5% を実現した。また、輝度 1000 cd/m² 時でも 14.7% と高い値を維持し、高輝度側での素子効率のロールオフを実現した。これはアルミニウムをはじめとする軽金属錯体のなかでも最も高い値である。

博士論文の構成

本論文は、上記の研究成果をまとめたものであり、全編 4 章で構成される。以下に、各章に記載する概要を記す。

1章 序論

序論では、本研究の背景、目的、構成に関して記述する。

2章 ボロンケトイミナート錯体の開発

本章では、新規ボロン錯体としてケトイミナート配位子を用いた一連の誘導体の開発について記述し、既存のボロン錯体と比較検討する。溶液に比べ、固体状態において特に優れた光物性を示した理由を考察する。

3章 単核アルミニウム錯体の開発

本章では、アルミニウム錯体の開発に関して記述する。先行研究では、複核体のアルミニウム錯体が報告されているが、単核体の合成に成功したのは本研究が初である。その点を含め、単核体の合成法から同定、一連の光物性評価、最後に素子性能評価まで記述する。

4章 結論

本章において、研究を総括し、本研究の課題や今後の展開について記述する。

論文内容要旨 (英文)

平成30年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 中尾 晃平



論 文 題 目 Synthesis of metal complex with TADF and their photoluminescence properties

Organic light-emitting devices (OLEDs) have been widely used in flat-panel displays in smart phones, tablet computers, smart watches, and large-screen televisions. They are expected to be the foundation of the next-generation solid-state lighting technology. Recently, thermally activated delayed fluorescent (TADF) emitters consisting of pure organic compounds based on carbon (C), nitrogen (N), oxygen (O), and sulfur (S) have been considered as an attractive technology to convert all the molecular excitons to light with a 100% internal quantum efficiency without the use of noble metals.^{[9]-[21]} Although a large number of purely organic TADF emitters have been reported, metal complex-based TADF emitters without using transition metal elements, such as noble metals, have been rarely explored.

We developed a novel series of boron complex containing acetylacetonate and ketimine as a ligand and achieved a high EQE of 13.2%. Interestingly, boron ketimine complex shows strong emissive behavior in solid state, whereas very weak emission in solution. The PLQY in solid state shows a high PLQY over 60% and indicates TADF behavior when temperature is increased. This is unique phenomenon and we investigated these emission behaviors.

We developed a novel mononuclear aluminum complex with acetylacetonate-based ligand and dimethylacridine. These complexes showed high PLQY of over 80% in both solution and solid state with a short delayed fluorescence lifetime of 4 microsecond. These results indicate that the steric hindrance and asymmetric molecular structure based on the octahedral aluminum complex play important roles in reducing the concentration quenching. Solution-processed OLEDs exhibit excellent performance with an EQE of 17.5% at 100 cd/m² and CIE coordinates of (0.43, 0.55). Note that this device showed a low efficiency roll-off, with an EQE of 14.7% at 1000 cd/m².

We believe that the results of this study will pave the way to meta-based TADF emitters and create a new horizon in material science.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 3 年 1 月 28 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 城戸 淳二 印
 副査 笹部 久宏 印
 副査 横山 太輔 印
 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

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 中尾 晃平		
論文題目	遅延蛍光金属錯体の合成と発光特性		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和3年1月20日～ 令和3年1月27日
論文公聴会	令和3年1月27日	場 所	工学部11号館2階未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和3年1月27日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

有機 EL の高性能化に資する遅延蛍光特性を有する新しい金属錯体の設計・開発を目的とした。本論文では金属部分にホウ素とアルミニウムを導入した錯体について研究を展開し、最終的に塗布型有機 EL 素子の高性能化を実現していた。

ジフルオロボロン錯体を用いた研究では、現状、有機 EL 素子への応用がないケトイミナートを有する新しいジフルオロボロン錯体を設計し、希薄溶液中と固体薄膜中での発光特性を検証していた。一般的なアセチルアセトン型錯体と比較して、希薄溶液中では、発光波長および発光量子収率に大きな差は見られなかった。一方、固体薄膜中では、これらに大きな差が見られた。発光波長は材料自身の凝集による長波長化を示し、発光量子収率は固体薄膜で 58% と大幅に向上する凝集誘起発光特性を示した。ケトイミナートを用いることで有機 EL で用いる固体薄膜でも高い発光特性を実現できることを示した。最後に、有機 EL 素子の発光層として用いることで、最大外部量子効率 13% を示し、世界ではじめてケトイミナート錯体を用いた高効率有機 EL を実現した。

単核アルミニウム錯体の研究では、既報の金属錯体から得られた錯体化の特長をまとめており、また金属錯体の単核体および複核体の違いについても言及していた。特に合成化学的な観点からは、用いる原料によって生成物が変わること、単核体において構造異性体を生成する特異な現象に言及していた。本論文では、合成反応と配位子のデザインを工夫することにより、これまでに報告例のない遅延蛍光発光特性を示す単核アルミニウム錯体の合成に世界で初めて成功していた。NMR 測定や質量分析、元素分析による多角的な解析により、得られた化合物の同定を行っていた。錯体化が、熱解析および光学解析に与える影響を詳細に検証していた。その結果、発光波長は錯体化により殆ど変化しないが、アルミニウムの配位子数に比例して発光量子収率が大きく増加した。素子化したところ、輝度 100 cd/m² 時において 17.5% の軽金属錯体では世界最高効率、塗布型有機 EL 素子の中でも、極めて高い外部量子効率を実現した。

本論文の研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく記述されていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、論理的な記述および設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。なお本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

公聴会後の最終試験は学位論文を中心とした関連のある科目について口頭で行った。その結果、研究を遂行するために必要な専門知識を有していることを確認できたため、合格と判断した。博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断できる。