

氏 名	VIRENDRA KUMAR RAI		
博士の専攻分野の名称	博士 (理学)		
学位記号番号	博理工甲第 845 号		
学位授与年月日	平成 23 年 9 月 16 日		
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
学位論文題目	Novel Phosphorescent Heteroleptic Iridium(III) Complexes for Organic Light Emitting Diodes (新規燐光イリジウム錯体の合成と有機 EL デバイスへの応用)		
論文審査委員	委員長	連携教授	侯 召民
	委員	教授	石井 昭彦
	委員	教授	永澤 明
	委員	連携教授	袖岡 幹子

論文の内容の要旨

Organic light emitting diodes (OLEDs) have attracted much attention as a promising technology for flat-panel displays, because of their novel properties such as ease of manufacturing, wide-viewing angle, low power consumption and self-emitting ability. In principle, OLEDs based on phosphorescent materials can show much higher emission efficiency than those based on fluorescent materials. Heteroleptic cyclometalated (C^N) iridium(III) complexes $[\text{Ir}(\text{C}^{\text{N}})_2(\text{L})]$, where L= ancillary ligand] are very promising phosphorescent materials because of easy synthetic chemical accessibility compared with the corresponding homoleptic $\text{Ir}(\text{C}^{\text{N}})_3$ materials. Although many of these heteroleptic iridium(III) complexes showed good photoluminescence, only a few of them were reported to show high electroluminescence (EL) efficiency, because of self-quenching and triplet-triplet (T-T) annihilation problems which could cause significant efficiency roll-off at higher current density/luminance. To overcome these problems, the design and synthesis of more efficient, new phosphorescent iridium(III) complexes are highly desired. In addition, the relationship between ligand structure and photophysical properties has not been clarified at present. In this context, author became interested in synthesis, structure, photophysical, electrochemical and highly efficient electroluminescence properties of novel family of heteroleptic cyclometalated(C^N) iridium(III) complexes based on sterically demanding amidinate and guanidinate ancillary ligands, as well as investigation of their structure properties relationship.

In Chapter 2, synthesis, structure, photophysical and electrophosphorescent properties of amidinate ancillary ligated heteroleptic iridium(III) bis-(2-phenylpyridyl)/amidinate complexes $[(\text{ppy})_2\text{Ir}\{(\text{N}-\text{RR}')\text{C}-\text{Ph}\}]$ were described. These complexes exhibited bright yellowish-green phosphorescence with high photoluminescence (PL) quantum yields ($\Phi_p=0.30-0.40$) in solution at room temperature. Highly efficient yellowish-green organic light emitting diodes (OLEDs) were fabricated by using $[(\text{ppy})_2\text{Ir}\{(\text{N}-\text{RR}')\text{C}-\text{Ph}\}]$ complexes as phosphorescent emitters with various doping level in 4,4'-N,N'-dicarbazolylbiphenyl (CBP) host to show high brightness 185000 cd/m². High current efficiency

(η_c) up to 111 cd/A and power efficiency (η_p) up to 72.2 lm/W at 175 cd/m² were achieved in a very simple device structure. More importantly, high power efficiency of 55 lm/W was obtained at high brightness of 1145 cd/m². The amidinate ligated iridium(III) complexes [(ppy)₂-Ir{(N-RR')C-Ph}] showed insensitivity to the doping concentration (up to 100%) due to suppression of triplet-triplet (T-T) annihilation and intermolecular interaction by introduction of the steric hindrance of amidinate ancillary ligands.

Chapter 3 describes synthesis, structure and EL properties of novel family of the phosphorescent heteroleptic cyclometalated iridium(III) complexes bearing various guanidinate ligands. These complexes showed high phosphorescent quantum yield and short phosphorescent lifetime at room temperature. Many of these complexes exhibited excellent electroluminescence (EL) properties such as high current efficiency (up to 137.4 cd/A), high power efficiency (up to 45.7 lm/W), and low turn-on voltage. More remarkably, their EL efficiency was insensitive to doping concentration in a wide range of current density. These properties make them highly desirable emitters for efficient fabrication of high performance EL devices. The excellent EL properties of the complexes are obviously due to the sterically demanding and electron-donating properties of the ancillary guanidinate ligands, which could effectively protect the metal center and prevent significant triplet-triplet (T-T) annihilation and non-emissive pathways caused by intermolecular excited-state interactions. In addition, promotion of hole-injection and hole-transportation can be expected in these compounds.

In Chapter 4 synthesis, structure, photophysical and electrophosphorescent properties of guanidinate ligated iridium(III) complexes with various types of cyclometalated (C^N) ligands were reported. The emitting color of the iridium(III) complexes can be tuned from 510 nm (green) to 650 nm (red). All complexes showed high photoluminescence quantum yields (Φ_p) from 0.28 to 0.77 with short emission life times ranges from 0.37 to 2.3 μ s. These iridium complexes showed high EL properties at various doping concentrations from 5wt % to 100% (non-doped) with high current efficiency (η_c) up to 125 cd/A and power efficiency (η_p) up to 43.6 lm/W. The efficiency of all complexes showed high value at the current density 20 mA/cm², which is the practical current density for OLEDs. Due to steric hindrance of bulky guanidinate ligand, complexes showed no any obvious intermolecular interaction in solid-state to reduce self-quenching and triplet-triplet (T-T) annihilation at high luminance/currents.

Chapter 5 reports fabrication of highly efficient single layer phosphorescent white organic light emitting diodes (WOLEDs) based on guanidinate ligated yellow-emitting iridium(III) complex doped in electron-transporting 3,5-diphenyl-4-(1-naphthyl)-1H-1,2,4-triazole (TAZ) host molecule. The WOLED emits pure white light at 9V with Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) coordinates (X=0.34, Y=0.33) at brightness of 1000 cd/m². Highly current efficiency ($\eta_c=20$ cd/A) and power efficiency ($\eta_p=7$ lm/W) were observed. This approach has high potential for display applications because of the simple device architecture and promise of low-cost manufacturability.

Chapter 6 describes synthesis, structure, photophysical and electrophosphorescent properties of 2,2'-dipyridylamido (dpa) ligated iridium(III) complexes. 2,2'-Dipyridylamido (dpa) is a good chelating ligand and has been widely used in coordination chemistry. A neutral dpa-coordinated iridium complex has not been reported previously. 2,2'-Dipyridylamido (dpa) ligated neutral heteroleptic iridium(III) complexes with various types of cyclometalated ligands have been synthesized and structurally characterized for the first time. A neutral 2,2'-dipyridylamido (dpa)-supported bis(cyclometalated) iridium(III) complex [Ir(ppy)₂(dpa)] ((ppy = o-(2-pyridyl)phenyl)) emits

green electroluminescence with high current efficiency (123.5 cd/A) and high power efficiency (43.2 lm/W). When 2,4-difluorophenylpyridine (dfppy) was employed as a cyclometalated ligand, strong blue emission was observed at room temperature.

論文の審査結果の要旨

VIRENDRA KUMAR RAI 氏の学位論文は、イリジウム錯体を用いた新規有機 EL 材料の開発に関するものである。有機 EL は、広い視野角、低エネルギー消費、自己発光特性などがあり、平面ディスプレイの次世代技術として非常に注目されている。EL 発光には、燐光性と蛍光性の発光があるが、燐光性発光がよりエネルギー効率が高いため、新しい燐光 EL 材料の研究が現在活発に行われている。燐光 EL 材料の代表的な例としてシクロメタル化配位子を有する $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (ppy = ピリジルフェニル) 錯体が挙げられる。本錯体構造を基に、さらに発光効率を上げる手法として、シクロメタル化配位子を修飾する方法が検討されていたが、立体的な制限から錯体合成が難しいという課題があった。そこで、シクロメタル化配位子の一つを異なる配位子に置き換える手法が近年検討されるようになり、配位子混合型イリジウム錯体が数多く報告されている。しかしながら自己消光による発光効率低下などの問題を有する化合物が多く、依然、さらに優れた特性を持つ材料の開発が求められている。このような背景のもと RAI 氏は、これまで燐光性イリジウム錯体開発に用いられていなかった dpa (ジピリジルアミン) やグアニジネートなどの様々な配位子をイリジウム錯体上に導入することにより、従来より優れた発光効率を示すイリジウム錯体の開発に成功した。以下に本学位論文の概要を示す。

第 1 章は序章であり、有機 EL の原理や燐光イリジウム錯体の利点と問題点が提示され、新規イリジウム錯体の開発の意義について述べられている。

第 2 章では、様々なアミジナート配位子を有するイリジウム錯体 $[(\text{ppy})_2\text{Ir}\{(\text{N}-\text{RR}')\text{CPh}\}]$ の合成と、それらの発光特性についての検討結果が述べられている。これらの化合物を用いて作成した有機 EL 素子は優れた発光特性を示し、最高 72.2 lm/W の高いエネルギー効率を示した。これらの化合物は、従来の $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ とは異なり、様々なドーピング濃度でも高い EL 特性を示すことが明らかとなっている。本現象は、立体的に嵩高い配位子をアミジナート配位子上に導入することにより、分子間相互作用が抑えられた結果と推察されている。

第 3 章では、窒素原子上に様々な置換基を持つグアニジナート配位子を利用したイリジウム錯体の合成と、それらの発光特性、置換基効果について述べられている。グアニジナート配位子の窒素上に種々の芳香族基やアルキル基を有するイリジウム錯体は、緑から黄色の発光を示し、特に、アルキル基をグアニジナート配位子上の窒素に導入した化合物の発光は、芳香族置換基を有するものに比べ、 $30\text{-}40 \text{ nm}$ 長波長側にシフトすることが明らかとなった。これらの化合物を用いて作成した有機 EL 素子は優れた発光特性を示し、電流効率が最高 137.4 cd/A に達した。アミジナート配位子に比べより電子供与性の高いグアニジナート配位子を有するイリジウム錯体は、より高いホール輸送性が期待される。

第 4 章では、様々なシクロメタル化配位子を有するグアニジナートイリジウム錯体の合成とそれらの発光特性について述べられている。シクロメタル化配位子の構造を適宜変化させることにより、発光波長を 510nm (緑色) から 650nm (赤色) まで制御することが可能となっている。これらの化合物の有機 EL 素子は優れた発光特性を示し、高いエネルギー効率 (最高 43.6 lm/W) が達成された。

第 5 章では、イリジウム錯体を用いた白色発光有機 EL 素子の開発について述べられている。黄色発光を

示すイリジウム錯体をトリアゾール中にドーピングさせることにより、ほぼ純粋な白色を発光する有機 EL 素子が開発された。これは、トリアゾール化合物をホストとして用いることにより、ホール輸送剤のナフチルフェニルベンジジン (NPB) への電子輸送が可能となり、NPB からの青色発光とイリジウム錯体からの黄色発光に加え、NPB とトリアゾールから生成したエキサイプレックスの緑色発光が同時に起こることによって、白色発光が実現されたものと説明された。

第 6 章では、ジピリジルアミド (dpa) を有する新規イリジウム錯体の合成とそれらの EL 特性について述べられている。これまで dpa が配位したイリジウム錯体がいくつか報告されていたが、それらの錯体においては、dpa は中性配位子として用いられていた。その結果イリジウム錯体はイオン性の錯体となって、揮発性が乏しく、真空蒸着を利用する EL 素子作成のための発光材料としては適さないことが知られていた。本論文の研究では、dpa をアニオン性配位子として用いることによって、dpa 配位子を持つ中性イリジウム錯体を合成することに初めて成功し、本結果を基に、高いエネルギー効率 (123.5 cd/A、43.2 lm/W) を示す優れた緑色発光材料の開発に成功した。

上記の研究成果は原著論文として、1 報が *Chemical Communications* 誌に掲載され、1 報が *Inorganic Chemistry* に投稿され現在審査意見に基づいて修正中であり、他 3 報が作成中である。いずれも Rai 氏が筆頭著者になっている。以上の様に、本論文の研究では、アミジナート、グアニジナート、ジピリジルアミドなどの新しい配位子をイリジウム錯体に導入し、それら新規錯体の構造と EL 特性を系統的に調べることによって、その相関関係を明らかにし、いくつかの優れた物性を示す新規イリジウム錯体の開発に成功した。これらの知見は、新規性、独自性や重要性が高く、錯体化学や材料化学などの関連分野の発展に貢献している。以上を総合し、本論文は博士論文として十分価値があるものと判断し、「合格」と判定した。