

図1

第3章 分子サイズの電気回路 -分子設計・合成から評価まで-

されているが、長寿命化および低コスト化にはまだまだ問題がある。これらの問題を速やかに解決するために、本学において目立った研究成果を発表している研究グループを集結し組織化したのが本研究所である。定期的に研究会を開催し情報交換を行うことにより、各グループの研究進展を促すとともに共同研究としての発展を目指している。次節では、本研究所を構成する4つの研究部門の現状と期待される成果についてそれぞれ紹介する。なお、本研究所は17名の研究員からなる：

- ① 材料設計部門：小関史朗（理学系研究科教授・所長）、麻田俊雄（理学系研究科准教授）、松下武司（理学系研究科客員研究員・チッソ石油化学（株））、
- ② 材料解析・開発部門：水野一彦（工学研究科教授）、池田 浩（工学研究科准教授）、
- ③ 材料合成部門：中澄博行（工学研究科教授）、八木繁幸（工学研究科准教授）、前田壮志（工学研究科助教）、
- ④ デバイス設計・評価部門：内藤裕義（工学研究科教授）、小林隆史（工学研究科助教）、永瀬 隆（工学研究科助教）。

(読込み追加)

2. 研究内容と期待される研究成果

- (1) 材料設計部門：分子設計と集合体の理論計算によるシミュレーション

材料を構成する分子の設計は量子化学計算法^[1]を用いて行うことができる。材料となる分子の化学的・物理的特性を量子化学計算により求め、その結果をもとに適切な特性を有する分子を設計する。その際、量子化学計算法自体の信頼性を把握しておくことも重要である。量子化学計算は近似を用いて実行されるために、100%信頼できる結果を必ずしも導かない。特に有機金属錯体の電子状態に関する量子化学計算結果の信頼

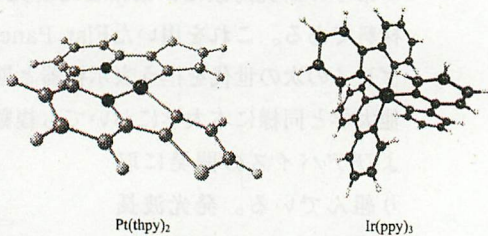


図2 白金錯体とイリジウム錯体

けの信頼度を持つ無輻射遷移確率を見積もり、その結果をもとに燐光の減衰が起こりにくい分子の設計を試みる。

輻射遷移確率から予測されたスペクトルのピーク波長は実験結果と比較して相対的に短いが、発光スペクトルの形状は実験結果と矛盾しない。以上の良好な結果に基づいて、より適切な材料分子を設計すべく研究を進めている。この目的を達するためには、

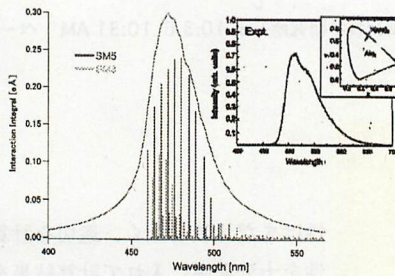


図3 理論計算により予測された燐光スペクトル

① 有機金属錯体の中心金属の置換、
② 配位子の置換、
③ 配位子への置換基導入
の3つの選択肢があげられる。材料の毒性および合成の難しさから中心金属Ir/Ptを他の重金属元素で置き換えるのは現状では難しい。本部門では②および③に重点をおいて研究を進めている。

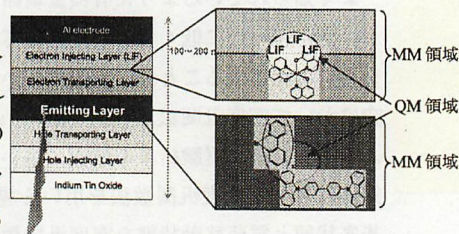


図4 有機ELデバイスの模式図とQM/MM計算のためのモデル化

近年の理論計算では、分子単体の量子化学計算に加えて分子集合体のふるまいをシミュレートすることができるようになった。それゆえ、薄膜中の振る舞いについての知見を得るために、薄膜をモデル化した量子化学計算的手法であるquantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics (QM/MM MD) simulation法^[12]を用いた計算も実行している。発光分子であるIr錯体を量子化学計算により取り扱い、周辺を取り囲む分子を古典的分子動力学法により取り扱い、Ir錯体の燐光発光波長およびその強度に与える影響を解析中である。

シミュレート

図4

体には有機溶剤への溶解性に乏しいものが多く、そのため溶液塗布型素子の作製に向けた新たな材料設計が必要である。

我々は、Pt (II) 錯体やIr (III) 錯体を中心に溶液塗布型EL用有機光材料の開発を進めている。ここでは、Pt (II) 錯体についての研究成果を紹介する。溶液塗布型素子用Pt (II) 錯体の分子設計を図3-3-1に示すが、アリールピリジン型 (C^N) 配位子とジケトン型 (O^O) 配位子を有するシクロメタラートPt (II) 錯体を基本骨格として、新規燐光材料Pt-1を検討した^[24]。 C^N 配位子は $\pi-\pi^*$ およびMLCTの遷移に影響し、発光色を調節する役割を果たすが、我々は特に π 共役拡張型 C^N 配位子を用いて緑～赤色燐光材料の開発を目指した。通常、 O^O 配位子として脂肪族ジケトンが用いられるが、有機溶剤への溶解性および高分子ホストへの分子分散性を向上させるため、4つのブトキシ基を導入したジベンゾイルメタン型配位子 (bdbp) を新たに設計した。

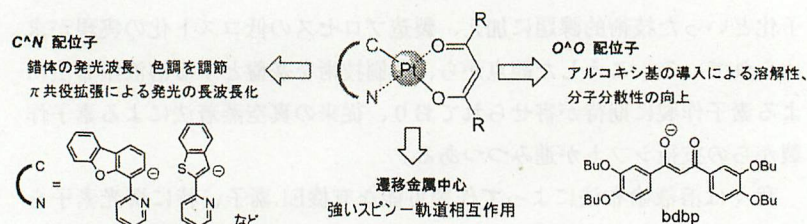
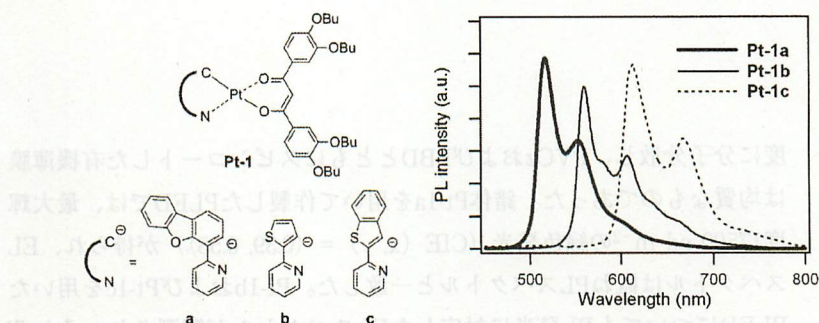


図10 溶液塗布型有機EL素子を指向した燐光性Pt(II)錯体の分子設計

錯体Pt-1の発光特性の例として、図3-3-2にPt-1a-cの $CHCl_3$ 中室温下におけるフォトルミネッセンス（以下、PL）スペクトルを示す。これら錯体の発光色は C^N 配位子に大きく依存する。Pt-1aは518nmに緑色発光が示すが、Pt-1bでは発光波長は568nmまで長波長シフトし、橙色の発光を示す。 C^N 配位子の π 共役系を拡張したPt-1cは615nmに発光極大を示し、赤色燐光材料として有用である。PLの発光寿命を測定したところ、サブマイクロ～マイクロ秒の発光寿命が観測されることから、Pt-1

図11 錯体Pt-1a-cの構造とCHCl₃中室温下におけるPLスペクトル

はいずれも燐光性である。Pt-1aは比較的高いPL量子収率 ($\Phi_{\text{PL}} = 0.59$, CHCl₃中室温下)を示すが、発光の長波長化に伴ってPL量子収率は低下し、Pt-1bでは $\Phi_{\text{PL}} = 0.38$ 、Pt-1cでは $\Phi_{\text{PL}} = 0.10$ となった。O⁻O配位子の発光特性への影響を検討するために、脂肪族ジケトンを用いた参照化合物をPt-1a-cそれぞれについて合成し、それらのPL特性について調べたところ、PLスペクトルはPt-1a-cと全く一致した。このことから、発光色はbdbp配位子にはほとんど影響を受けず、C⁻N配位子に依存することがわかった。一方、光物理過程に着目すると、bdbp配位子によってPL量子収率の向上ならびに発光寿命の減少がもたらされ、有機EL素子の量子効率の向上ならびに三重項-三重項消滅の低減が期待できる。

溶液塗布プロセスによって作製される有機EL素子は、製膜性のよい高分子材料を中心に開発されている^[25]。我々は、上述のPt (II) 錯体Pt-1を用いて色素分散型高分子EL素子（以下、PLED）を作製し、それらのEL特性を評価した^[26]。作製したPLEDの構造を図3-3-3に示す。ホスト高分子としてポリ(9-ビニルカルbazool)（以下、PVCz）を用い、電子輸送材料としてPBDをドーピングした。正孔注入層にはPEDOT:PSSを、電子注入層にはCsFをそれぞれ用いた。発光層の組成は、PVCz:PBD:Pt-1 = 10:1.5:1.0 (wt/wt/wt)とし、有機層（正孔注入層および発光層）の製膜はスピンコート法によって行った。錯体Pt-1はいずれもPVCzに高