

解が得られた。

以上の結果から、著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍)	ひらやま ともゆき 平山 智之(福岡県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第36号
学位授与日	平成17年3月18日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科 生産システム工学専攻
論文課題目	ヘキサアリアル置換ヘキサアザトリ フェニレン類の合成と機能性に関する研究
審査委員	主査 九州産業大学 教授 山崎 澄 男 副査 九州産業大学 教授 津留 壽 昭 副査 九州産業大学 教授 永石 俊 幸 副査 九州大学 教授 又賀 駿太郎

内容の要旨

高度IT化が進む現在、従来の液晶ディスプレイに代わる次世代フレキシブルモバイルディスプレイとして有機ELディスプレイが注目され、新規な有機機能性化合物に関する研究が盛んに行われている。有機化合物における機能発現には分子内を移動しやすい π 電子が不可欠であり、広い π 共役系とヘテロ原子を持つ多縮環系ヘテロ芳香族化合物に興味が持たれている。ヘキサアザトリフェニレン(HAT)は、 π 電子不足ヘテロ芳香環であるピラジンがベンゼン環に3個縮環した構造を有し、機能性材料として期待される化合物である。しかし、HATを骨格とする機能性有機化合物に関する研究は未だ少ないのが現状である。

本論文は、HAT骨格を有する新規な有機機能性色素を合成して、それらの物性を評価したもので、6章から構成されている。

第1章では、縮環系芳香族及びヘテロ芳香族化合物における従来の研究について述べ、本研究の目的を示した。

第2章では、ヘキサアリアル置換HAT類を合成し、その光学特性について検討した。ビス(4-プロモフェニル)エタンジオンとアリアルボロン酸のカップリング反応により1、2-ジアリアルエタンジオン類を合成し、これとヘキサアミノベンゼンとの縮合反応によりフェニル及びピフェニル置換HAT類を合成した。ピフェニル置換HATの最長吸収波長(λ_{max})は、フェニル置換HATと比較して長波長シフトした。

これは、置換基の延長により π 共役系が拡張されたことを示している。フェニル及びピフェニル置換HATは、溶液中及び固体状態のいずれにおいても蛍光を示した。特にピフェニル置換HATは強蛍光を有することが認め

られ、有機ELの発光材料への展開が期待される。

第3章では、フェニル及びビフェニル置換HAT類の有機EL素子材料としての物性を評価した。CVより、HAT類はいずれも還元領域のみで可逆的なレドックスピークを示した。このことからHAT類は有機n型半導体であり、電子輸送能及びホールブロック能を有することが確認された。HAT類はDSCでガラス転移点(Tg)を示さなかったが、真空蒸着により安定なアモルファス膜を形成した。このことから、周辺部への芳香族置換基の導入が成膜性の向上に有効であることが明らかになった。強蛍光性のビフェニル置換HATを発光層に用いたEL素子では、ホール輸送層として用いたFL03とのエキサイプレックスによる発光が確認されたが、輝度は低く、発光効率も低いことが明らかになった。一方、Alq₃を発光層に用い、フェニル及びビフェニル置換HAT類を電子輸送及びホールブロック層とした素子は、HAT類を用いない素子と比較して著しい輝度の向上が認められ、フェニル及びビフェニル置換HATは優れたホールブロック能を有していることが明らかになった。

第4章では、電子リッチなジフェニルアミノ基を導入したD-Ar-A型バイポーラー性HATを合成し、これらの発光ドーパントとしての有用性を評価した。ジフェニルアミノビフェニル置換HATの最長吸収波長 λ_{max} は、溶媒に依存しなかったが、蛍光波長 λ_{FL} は溶媒に依存して、顕著なソルバトクロミズムを示した。すなわち、ゲストであるジフェニルアミノビフェニル置換HATは、ホストである溶媒分子の性質により緑(480 nm)から赤(630 nm)にわたる非常に広い領域で蛍光を発することが認められた。この結果は、バイポーラー性HATが有機EL素子における発光ドーパントとして有用であることを示唆している。

また、ジフェニルアミノビフェニル置換HATは励起状態において基底状態より極性の大きい構造を持っていることが明らかになった。

第5章では、芳香族鎖を持つHAT類の液晶性について述べた。ジアリールアミノビフェニル置換及びフェノキシビフェニル置換HAT類は、高温でカラムナーヘキサゴナルディスオーダー液晶相を示した。

このことは、広い π 共役系を有する円盤状分子のHAT類が、分子間で π - π スタッキングを起こしたことを示唆しており、これらがHAT類が電荷輸送性材料として有用であることを示している。X線構造解析から得られた格子定数は、ジフェニルアミノビフェニル置換HATでは分子計算から求めた分子径と一致しているのに対し、フェノキシビフェニル置換HATでは約4 Åほど小さい。この結果は、ヘキサゴナルカラムナー相を形成した際、ジフェニルアミノビフェニル置換HATではカラム間の芳香族鎖の絡み合いは少ないが、フェノキシビフェニル置換

HATでは末端置換基の絡み合いが大きいためと考察した。このHAT液晶は、フレキシブルな脂肪族鎖を持たない芳香族置換基のみで液晶を示した非常に珍しい例である。

第6章では、第2-5章で得た知見をまとめ、総括とした。

審査の結果の要旨

(論文の評価)

本論文は、広い π 共役系を有するヘキサアザトリフェニレン(HAT)を骨格に用い、その周辺に種々の芳香族置換基を導入した化合物を合成し、それらの物性を評価する事で新規機能性有機材料としての応用の提案及びその有用性を述べたものである。

第一は、発光材料としての機能性を発現させるためにビフェニル基をはじめとするその類縁基を有するHAT類を合成し、発光特性についての検討を行っている。HAT類はいずれも種々のジアリールエタンジオン類とヘキサアミノベンゼンとの縮合反応により合成を行った。フェニル置換HATとの発光特性の比較検討により、周辺置換基の π 共役系の拡張が発光特性の向上に効果を持つことを明らかにした。ビフェニル基系置換基を持つ化合物はいずれも固体状態で強蛍光性を示す事を明らかにした。この結果より、本章で合成した蛍光性HAT類は有機EL素子における発光材料への展開が期待される。

第二は、フェニル及びビフェニル置換HAT類の有機EL素子における、発光材料及び電子輸送性材料への応用を検討した。各化合物の素子化に際し、CVで電子受容性、DSCで成膜性の評価を行った。電子受容性は、化合物の有する π 共役系の拡張及び電子吸引性基の導入により向上することを見いだした。また、HAT類が有機n型半導体であり、電子輸送能及びホールブロック能を有することを明らかにした。DSC測定からは、HAT周辺部への芳香族置換基の導入が成膜性の向上に有効であることを明らかにした。強蛍光性のビフェニル置換HATを発光層に用いたEL素子では、いずれの化合物においてもそれらを発光中心とする蛍光が確認された。この結果から、HAT類が発光材料として応用可能であることを明らかにした。しかしながら、作製素子中のホール輸送層との相性が悪く正確な発光材料としての評価は行えなかった。電子輸送材料に用いた場合、HAT類を用いていない素子に比べ著しい輝度の向上が認められた。この結果から、HAT類が新規電子輸送性材料として応用可能であることを明らかにした。

第三は、電子リッチなジフェニルアミノ基を導入したD-Ar-A型バイポーラー性HATを合成し、これらの発光ドーパントとしての有用性を評価した。ジフェニルアミノビフェニル置換HATの最長吸収波長は、溶媒に依存し

なかったが、蛍光波長は溶媒に依存して、顕著な溶バトクロミズムを示した。すなわち、ゲストであるジフェニルアミノビフェニル置換HATは、ホストである溶媒分子の性質により緑 (480 nm) から赤 (630 nm) にわたる非常に広い領域で蛍光を発することを見いだした。また、ジフェニルアミノビフェニル置換HATは励起状態において基底状態より極性の大きい構造を持っていることを確認した。これらの結果から、バイポーラー性HATが有機EL素子における発光ドーパントとして有用であることを明らかにした。

第四は、芳香族鎖を持つHAT類の液晶性について述べた。ジアリールアミノビフェニル置換及びフェノキシビフェニル置換HAT類は、高温でカラムナーヘキサゴナルディスオーダー液晶相を示した。このことは、広い π 共役系を有する円盤状分子のHAT類が、分子間で π - π スタッキングを起こしたことを示唆しており、HAT類が電荷輸送性材料として有用であることを示している。X線構造解析から得られた格子定数は、ジフェニルアミノビフェニル置換HATでは分子計算から求めた分子径と一致しているのに対し、フェノキシビフェニル置換HATでは約 4 Åほど小さい値を示した。この結果は、ヘキサゴナルカラムナー相を形成した際、ジフェニルアミノビフェニル置換HATではカラム間における末端置換基の絡み合いが少ないが、フェノキシビフェニル置換HATではこれが大きいためと考察した。これらの結果から、液晶分子の設計法として一般的なフレキシブルな脂肪族鎖の導入とは異なった、芳香族置換基を用いる全く新しい液晶分子の設計法を提案している。

以上、本論文はHATを骨格に用いて、発光材料、電荷輸送材料及び液晶材料と多岐に渡る機能性材料への応用の可能性と、今後の課題について体系的にまとめたものであり、材料化学、合成化学の観点からその意義は大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。

(試験の結果)

本論文に関して審査委員から、電界発光ディスプレイの原理、ホスト材料とドーパント材料の構造的な関連性、液晶状態の呈する蛍光特性への影響、新規機能性材料としての応用について質問があったが著者の明確な説明により質問者の理解が得られた。また公聴会は学内外から多数の出席者もあり、活発な質問がなされたが、著者の適切な回答により質問者の理解が得られた。また、審査付き論文3報を英文で記述していること。

以上の結果から、著者は最終試験に合格したものと認める。