

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2014～2016

課題番号：26288111

研究課題名（和文）フルカラー全りん光型OLEDを達成する材料科学の展開

研究課題名（英文）Material Scientific Approach Achieving Full Color Phosphorescent OLED

研究代表者

唐津 孝（KARATSU, TAKASHI）

千葉大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：70214575

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,700,000円

研究成果の概要（和文）：自発光性の表示デバイスである有機発光ダイオード（OLED）は次世代の素子として注目されている。いくつかある発光材料のタイプとして発光効率の点で優位性を持つりん光型発光材料の中心であるイリジウム錯体について、その課題、特に青色りん光錯体の色純度、発光効率、耐久性について検討した。材料科学的な視点に基づいて、発光エネルギー準位とそれに近接した無輻射失活準位の相対的位置関係について異性化反応等から検討し、エネルギー曲面を支配する因子を解明した。

研究成果の概要（英文）：Iridium triscyclometalated complexes are one of the promising light emitting materials for organic light emitting diode (OLED). The complexes have advantage in efficiency since they emit phosphorescence. However, they have tasks to improve performance of blue emitting complexes such as chromaticity, efficiency, and durability for accomplishing RGB. This research revealed relation between emission and nonradiative deactivation. The energy level related emission depend on the structure of ligand, however, the energy level of very weakly depend by means of nonradiative deactivation on the structure. The mechanism of nonradiative deactivation was studied by meas of the structural isomerization.

研究分野：光化学

キーワード：光デバイス 半導体デバイス OLED 有機EL 発光材料 材料化学

### 1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロルミネッセンス (OLED) は液晶を超える優れた表示素子であり、そのための優れた材料の開発が望まれている。そのための発光材料には、蛍光型、りん光型、熱励起遅延蛍光型があり、中でも高い発光効率が期待されるイリジウム錯体を含む白金錯体は、有機EL素子の発光材料として注目されている。これは再結合により生成する励起子がスピンの組み合わせにより一重項励起子と三重項励起子それぞれ1対3の割合で生成することや、三重項励起状態は当初生成する75%に加え、項間交差により残りの25%も三重項励起状態に導くことが可能である。理想的に100%の発光量子効率をもたせることが可能で、実際その様な素子が報告されている。一方で青色りん光錯体は、他の発光色の錯体に比べ発光色、発光効率や耐久性が劣っており、全りん光型デバイス開発の妨げとなっている。

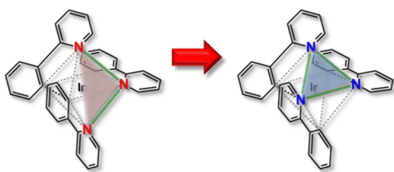


図1 Ir錯体の構造 (左: mer体、右: fac体)

申請者らはこれまで正八面体型イリジウム錯体の光幾何異性化反応について明らかにしてきた (科研費 H20-22)。その中で、mer-fac 光幾何異性化によって誘起される光学異性化の反応機構についての学理を明らかにした。Ir(ppy)<sub>3</sub>などのトリスキレート錯体には配位子の配位の仕方の対称性により fac 体と mer 体の幾何異性体が存在する (図 1)。fac 体は発光効率が高く、また合成法も確立されていたことから主な研究の対象であったが、異性体である mer 体はわずかに研究されているに留まっていた。そこで mer 体の選択的な合成方法、および mer 体から対応する fac 体への片道異性化を検討した (Karatsu ら 2003)。さらに青色発光材料では mer-fac 幾何異性化挙動を詳細に検討し、異性化のエネルギー曲面を明らかにした (図 2)。(T. Karatsu ら 2009)。fac 体でも類似のエネルギー曲面を経て、異性化は起こらないものの、無輻射失活過程が起こるとされている (Thompson ら 2009)。

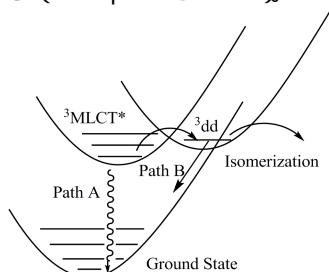


図2 エネルギー曲面と失活経路

### 2. 研究の目的

白金錯体は極めて高い発光効率を示すことや、従来の蛍光型発光材料とは異なり、りん光発光を示すという特徴を有し、近年、有機 EL (OLED) 素子の発光材料を中心に、基礎、応用両面から研究されている。本研究ではフルカラー全りん光型 OLED デバイスを作製するためにクリアすべき課題に対し材料化学的視点に立って研究するものである。

特にイリジウム錯体について、発光過程と競争する無輻射過程の学理を解明し、発光効率を最大化する分子デザインの指針を構築する (特に青色りん光錯体)。そこで、青色りん光錯体の無輻射失活過程を解明するために fac 体の光学異性体を分割し、光学異性化が起こる反応の活性化エネルギーと、無輻射失活過程の活性化エネルギーを実験的に求め比較すること、計算科学的な裏付けを得て、このりん光発光錯体の輻射過程と対をなす耐久性にも重要な無輻射過程を完全に理解することを一つの重要な目的とする。

さらに酸化還元過程を理解し、分解生成物の同定を通し材料の安定性を高める、デバイス化のプロセスで重要な分子配向を制御する基盤技術を開発し、その技術を用いて円偏光発光素子を作製し、偏光能や STM 像観察から分子配向技術を評価する、センサー、イメージング材料としての機能化を図る、ことを主要な目的として研究する。

### 3. 研究の方法

2 座配位子を有するトリスクロメタレート型イリジウム ( ) 錯体を合成し、その光学異性体である  $\Lambda$  体および  $\Delta$  体についてキラルクロマトグラフを用いて光学分割した。より簡便な分離のため、キラルな置換基を有する配位子を用いて錯体をジアステレオマーとして光学分割することも検討した。 $\Lambda$ 、 $\Delta$  体混合物から成るラセミ結晶と、 $\Lambda$  または  $\Delta$  体単独から成るキラル結晶のパッキング構造の差について、単結晶 X 線構造解析を行った。分離した光学異性体に照射やレッドックス反応による物質の安定性を評価し、反応生成物の同定、反応効率の測定を行った。励起状態の性質や反応経路について時間分解分光法を用いて実験結果を得、密度汎関数理論 (DFT) 計算を行い、理論的な裏付けを得た。

### 4. 研究成果

(1) Ir 錯体では発光に関与する基底状態、最低励起三重項状態に加え、 $dd^*$  状態が無輻射過程として重要でありその役割と構造因子を解明する。特に発光色により発光準位のエネルギーレベルが変わり、無輻射失活、 $dd^*$  状態を経た結合開裂を伴った失活過程がどのように変わるか明らかにした。フェニルピラゾリル基 (ppz) を配位子として有する錯体 Ir(ppz)<sub>3</sub> を光学分割し、mer- $\Delta$  へ照射すると、fac 体へ

幾何異性化すると同時に $\Delta$ 体と $\Lambda$ 体の光学異性体が生じた。そのエナンチオ過剰率は置換基により変化し、メチル基を2つ導入したppz配位子を有する錯体Ir(pdmpz)<sub>3</sub>においては100%のエナンチオ過剰率でfac- $\Delta$ が生成した。この反応は互いにトランス位にあるIr-N原子間の結合が開裂することにより進行し、脱離した窒素原子が再びイリジウム原子と結合して異性化が完了する。ここで、fac- $\Delta$ およびfac- $\Lambda$ が生成する2つの反応経路における各々の三方両錐型(TBP型)中間体は、ジアステレオメリックな関係にある。Ir-N開裂した配位子は、fac- $\Delta$ が生成する経路ではequatorial位に、fac- $\Lambda$ が生成する経路ではaxial位にあるため、Ir(pdmpz)<sub>3</sub>において2つのメチル基はピラゾリル部分に導入するとIr-N開裂部分の立体障害が他の錯体より軽減するために、TBP型中間体においてIr-N開裂部分がequatorial位にある反応経路、すなわちfac- $\Delta$ が生成する反応経路が有利になったためと考えられる。

この反応を緑色発光錯体Ir(ppy)<sub>3</sub>について検討すると発光エネルギー準位(図1中の<sup>3</sup>MLCT\*)が小さくなり異性化効率が低下し、更に赤色発光錯体Ir(piq)<sub>3</sub>、Ir(btpy)<sub>3</sub>錯体錯体では異性化が起こらないことを明らかにした。これは発光性準位が配位子の種類により変動するのに対し、異性化や無輻射失活に関与する<sup>3</sup>dd\*準位の位置は変動しにくいことを示している。更に、優れた青色発光錯体である一連のカルベン錯体を合成し、その異性化の挙動を検討したところ、大きな配位子場分裂を誘起するこれらの錯体では異性化を起ささない事、mer異性体もfac異性体と遜色ない発光効率を示すことを明らかにした。

特に、錯体化学の基礎的学理解明を材料としての物性の普遍性に適用した、学理と応用のバランスをとった成果である。

(2)青色りん光錯体は発光波長が短かく生成する励起子の持つエネルギーが大きいことが原因であり、解決すべき課題は三つある。色純度、発光効率、材料・デバイスの安定性であり、この3点を克服することが最大の目標である。

イリジウム錯体の配位子には一般的にフェニルピリジン骨格を持つものが多用されているが、DFT計算によるとイリジウムとフェニル部位にHOMO、ピリジン部位にLUMOが局在化している。青色発光を得るためHOMO-LUMOエネルギーギャップを拡張する取り組みでフェニル部位に電子吸引基を置換しHOMOを下げる取り組みがあるが、色純度が十分でなく発光色はスカイブルーと称されている。LUMOを上げることによりエネルギーギャップの拡大を目指した研究ではピリジンの代わりにピラゾールやイミダゾール、トリアゾールといった複素環を用

いる手法がとられたが、発光量子収率が低いといった問題が見られた。そこで熱失活準位であるdd\*準位を上げるために複素環のN原子による配位結合よりも強い配位力を有するカルベン錯体を検討した。配位子場分裂が大きくなりdd\*準位を上げることが出来るとされている。当研究室では以前Ir(pmb)<sub>3</sub>における置換基効果を報告しており、非常に高い色純度を示した(Karatsuら2010年)。また、通常はあまり用いられないことがないmer体で高い発光効率を示すことを報告した。数種の置換したカルベン錯体の発光量子収率を測定するとともに、実際にデバイス化して、駆動時間の測定を行うことで、デバイスの安定性に関する知見を得た(図3)。

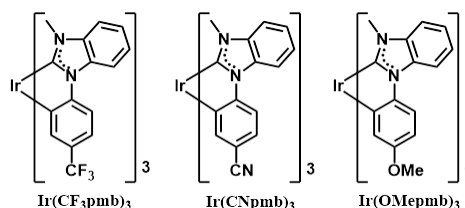


図3 カルベン錯体の構造

試した6種類の錯体すべてが深い青色を示し、発光量子収率もほぼ100%の高いものがあった。次に発光量子収率が共に80%以上のIr(CNpmb)<sub>3</sub>のfac体、mer体をデバイス化すると、ELスペクトルは100 mA/cm<sup>2</sup>において、fac体では錯体からの発光が見られないのに対し、mer体は錯体からの発光が見られている。これはfac体とmer体では電荷移動度が異なりmer体の方が優れていた。発光強度を100 cdに保ち輝度半減期測定すると、デバイス駆動寿命はホスト材料がTSPO1と組み合わせるよりもmCPと組み合わせたほうが120倍良いことが分かり、錯体そのものの安定性に加えホスト材料との組み合わせが重要であることがわかった。ドーブ濃度変化における実験ではホスト材料はmCPに固定して測定を行った。1-15 wt%の範囲ではゲストの量が少なくなるほど輝度半減時間が短くなるが、物質と比例関係ではなく、ゲスト分子の劣化以外の要因が輝度の低下にした。色純度の優れた深い青色りん光錯体であるカルベン錯体のデバイスの安定性に関しては今後も更なる調査が必要であり、現在継続中である。

世界の他の研究室が行うことができない手間のかかる包括的かつ緻密な研究により有機EL、色素増感太陽電池や発光イメージング材料など多様な応用能を有するイリジウム錯体の基礎的な励起状態理解を深める成果を得た。今後これらの成果を基に、配位子の低い多様性を打破して三原色素子から成るフルカラーの全りん光型OLEDデバイスの製造につながる一歩となる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 12 件)

唐津孝, 青色りん光錯体を中心とした有機 EL 材料, 化学工業, 査読無, 2014,

Vol.65, No.5, p.339-347.

Shiki Yagai, Satoru Okamura, Yujiro Nakano, Mitsuaki Yamauchi, Keiki Kishikawa, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Akira Ueno, Daiki Kuzuhara, Hiroko Yamada, Tomonori Seki, Hajime Ito, Design Amphiphilic Dipolar Systems for Stimuli-Responsive Luminescent Materials Using Metastable States, Nature Communications, 査読有, 2014, 5, 4013.

DOI: 10.1038/ncomms5013

Shiki Yagai, Kazunori Iwai, Mitsuaki Yamauchi, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Shinobu Uemura, Masakazu Morimoto, Hao Wang, Frank Wurthner, Photocontrol over Self-Assembled Nanostructures of pi-pi Stacked Dyes Supported by the Parallel Conformer of Diarylethene, Angew. Chem. Int. Ed., 査読有, 2014, 53, 2602-2606.

DOI: 10.1002/anie.201310773

Shiki Yagai, Mika Suzuki, Xu Lin, Marina Gushiken, Takuya Noguchi, Takashi Karatsu, Akihide Kitamura, Akinori Saeki, Shu Seki, Yoshihiro Kikkawa, Yuki Tani, Ken-ichi Nakayama, Supramolecular Engineering of Oligothiophene Nanorods without Insulators: Hierarchical Association of Rosettes and Photovoltaic Properties. Chem, Eur. J., 査読有, 2014, 20, 16128-16137.

DOI: 10.1002/chem.201404428

Mitsuaki Yamauchi, Tomonori Ohba, Takashi Karatsu, Shiki Yagai, Photoreactive helical nanoaggregates exhibiting morphology transition on thermal reconstruction. Nature Communications, 査読有, 2015, 6, Article number: 8936.

DOI: 10.1038/ncomms9936

Shiki Yagai, Tomohiro Seki, Hiroaki Aonuma, Kohsuke Kawaguchi, Takashi Karatsu, Takuma Okura, Aya Sakon, Hidehiro Uekusa, Hajime Ito, Mechanochromic Luminescence Based on Crystal-to-Crystal Transformation Mediated by a Transient Amorphous State. Chem. Mater., 査読有, 2016, 28, 234-241.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b03932

Yuji Yoshikawa, Mustafa Ciftci, Muhammed Aydin, Muneki Narusawa, Takashi Karatsu, Yusuf Yagci, Synthesis, Characterization and Photoinduced Cross-linking of Functionalized Poly(cyclohexyl methacrylate) Copolymer/Clay Nanocomposite as

Negative Image Patterning Material. J. Photopolymer Science and Technology, 査読有, 2016, 28(6) 769-774.

<http://doi.org/10.2494/photopolymer.28.769>

Keisuke Aratsu, Deepak D. Prabhu, Hidetaka Iwawaki, Xu Lin, Mitsuaki Yamauchi, Takashi Karatsu, Shiki Yagai, Self-sorting regioisomers through hierarchical organization of hydrogen-bonded rosettes. Chem. Commun., 査読有, 2016, 52, 8211-8214 (selected as inside cover).

DOI: 10.1039/C6CC03419E, Commun

Mitsuaki Yamauchi, Norimichi Kanao, Bimalendu Adhikari, Takashi Karatsu, Shiki Yagai, Phototriggered Supramolecular Polymerization of Barbituric Acid Rosette. Chem. Lett., 査読有, 2017, 46, 111-114.

<http://doi.org/10.1246/cl.160940>

Bimalendu Adhikari, Tomoya Suzuki, Xu Lin, Mitsuaki Yamauchi, Takashi Karatsu, Shiki Yagai, Photoresponsive supramolecular copolymers from diarylethene-*perylene* bisimide hydrogen bonded complexes. Polymer, 査読有, in press.

<http://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.025>

Mitsuaki Yamauchi, Bimalendu Adhikari, Deepak D. Prabhu, Xu Lin, Takashi Karatsu, Tomonori Ohba, Nobutaka Shimizu, Hideaki Takagi, Rie Haruki, Shin-ichi Adachi, Takashi Kajitani, Takanori Fukushima, Shiki Yagai, Supramolecular Polymerization of Supermacrocycles: Effect of Molecular Conformations on Kinetics and Morphology. Chem. Eur. J., 査読有, 2017, 23, 5270-5280.

DOI: 10.1002/chem.201605873

Xu Lin, Mika Suzuki, Marina Gushiken, Mitsuaki Yamauchi, Takashi Karatsu, Takahiro Kizaki, Yuki Tani, Ken-ichi Nakayama, Mitsuharu Suzuki, Hiroko Yamada, Takashi Kajitani, Takanori Fukushima, Yoshihiro Kikkawa, Shiki Yagai, High-fidelity self-assembly pathways for hydrogen-bonding molecular semiconductors, Scientific Reports, 査読有, 2017, 7, 43098.

Doi:10.1038/srep43098

〔学会発表〕(計 55 件)

Takashi Karatsu, Photochemical Diastereomeric and Enantiomeric Isomerization of Organic and Organometallic Molecules: Intersecting energy surfaces between ground and excited states, Mini-Symposium on Current Topics in Organic Chemistry, 2014, June 17, Pusan, (South Korea) Invited Lecture

Takashi Karatsu, Yuji Kobayashi, Shiki

Yagai, Akihide Kitamura, Photochemical Delta-Lambda Isomerization of the Meridional and Facial Isomers of Triscyclometalated Iridium (III) Complexes, XXV IUPAC Symposium on Photochemistry, 2014, July 16, Bordeaux (France) Abstract P. 54.

小林勇次、江暁君、矢貝史樹、北村彰英、唐津孝、(C<sup>^</sup>N)<sub>3</sub>型イリジウム(III)錯体の光学異性体とラセミ化反応、第26回配位化合物の光化学討論会、2014年8月7日首都大学東京(八王子・東京)。

松下海瑠、小林勇次、矢貝史樹、北村彰英、唐津孝、トリスシクロメタレート型イリジウム(III)錯体の光ラセミ化、日本化学会第95春季年会、2015年3月26日、日大、(習志野・千葉)。

綿引康介、浦辺光、矢貝史樹、北村彰英、唐津孝、オキシムエステル基を有するシクロメタレート型イリジウム錯体の光ラジカル開始能、日本化学会第95春季年会、2015年3月27日、日大、(習志野・千葉)。

Takashi Karatsu, Miru Matsushita, Yuji Kobayashi, Shiki Yagai, Δ-Λ Isomerization as a Deactivation Path of the Blue Phosphorescent Facial Triscyclometalated Iridium (III) Complexes, 2015 International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2015, July, 7, Kraków (Poland).

松下海瑠、小林勇次、矢貝史樹、唐津孝、*fac*-トリスシクロメタレート型 Ir(III)錯体の光ラセミ化反応、第27回配位化合物の光化学討論会、2015年8月8日、佐渡インフォメーションセンター(佐渡・新潟)講演要旨集 pp. 86-87.

赤羽雅斗、矢貝史樹、唐津孝、熱活性化遅延蛍光による青色蛍光材料の開発、第5回CSJフェスタ2015、2015年10月15日、タワーホール船堀(江戸川・東京)。

Mei Sago, Miru Matsushita, Shiki Yagai, Takashi Karatsu, Stereoselectivity in the photochemical isomerization of triscyclometalated iridium(III) complexes, The first Symposium of Chiral Molecular Science and Technology 2016, Feb., 29, 2016, Chiba, (Japan) Abstract p. 61.

佐合芽生、矢貝史樹、唐津孝、トリスシクロメタレート型イリジウム(III)錯体の光異性化反応のステレオ選択性に対する立体効果、日本化学会第96春季年会、2016年3月25日、同志社大京田辺キャンパス(京田辺・京都)。

渡邊雄貴、矢貝史樹、唐津孝、シクロメタレート型イリジウム(III)錯体の一分子系光ラジカル開始剤への応用、日本化学会第96春季年会、2016年3月25日、

同志社大京田辺キャンパス(京田辺・京都)。

Mei Sago, Miru Matsushita, Shiki Yagai, Takashi Karatsu, Stereoselectivity in the photochemical mer-fac isomerization of trisphenylpyrazolato iridium(III) complexes, Joint Symposium on Chemistry between National University of Singapore and Chiba University, March 28, 2016, (Chiba, Japan), Abstract p. 17-18, Invited lecture.

Kengo Wakita, Takashi Karatsu, and Shiki Yagai, Metastable Molecular Assemblies: How to Design, How to Make?, Joint Symposium on Chemistry between National University of Singapore and Chiba University, March 28, 2016, (Chiba, Japan), Abstract p. 21-22, Invited lecture.

治部優太、吉川雄志、矢貝史樹、唐津孝、カルバゾール誘導体有機結晶からの常温長寿命りん光、2016年光化学討論会、2016年9月6日、東京大学(目黒・東京)。

松下海瑠、小林勇次、矢貝史樹、唐津孝、*fac*-フェニルピラゾラト型イリジウム(III)錯体の光ラセミ化反応、2016年光化学討論会、2016年9月8日、東京大学(目黒・東京)。

Takashi Karatsu, Oxime ester radical initiator linked to sensitizing cyclometalated iridium (III) complex, European Symposium on Photopolymer Science 2016, September 13, 2016, Leipzig, (Germany), Invited Lecture.

Miru Matsushita, Mei Sagou, Shiki Yagai, Takashi Karatsu, Takehiko Wada Kousei Ueno, Hiroaki Misawa, Photochemical Geometrical and Optical Isomerization Behaviors of Trisphenylpyrazolato Iridium(III) Complexes by Polarized Light Irradiation, 2nd Joint Workshop on Chirality in Chiba University (WCCU) and Soft Molecule Activation (SMA), December 20, 2016, Chiba (Japan).

Yuta Jibu, Yuji Yoshikawa, Shiki Yagai, Takashi Karatsu, Persistent Room Temperature Phosphorescence from Crystals of Carbazol Derivatives, 2nd Joint Workshop on Chirality in Chiba University (WCCU) and Soft Molecule Activation (SMA), December 20, 2016, Chiba (Japan).

Yuta Jibu, Yuji Yoshikawa, Shiki Yagai, Takashi Karatsu, Persistent Room Temperature Phosphorescence of 9-Phenyl-9*H*-carbazole Derivatives, 2nd Symposium of Chiral Materials Science 2017, March 8, 2017, Chiba (Japan).

矢貝史樹、大内隼人、唐津孝、親水性側鎖を有する水素結合性オリゴチオフェン誘導体の自己集合、日本化学会第95春季

年会、2015年3月29日、日大、(習志野・千葉)。  
その他 35件

〔図書〕(計3件)

唐津孝、「光化学の事典 - 誰でもわかる光化学の初歩」有機エレクトロルミネッセンスの項を分担執筆、2014、光化学協会光化学の事典編集委員会編、朝倉書店

Takashi Karatsu, Materials for Organic Light Emitting Diode (OLED) in “Electronic Processes in Organic Electronics”(Springer Series in Materials Science 209), 2015, H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, and N. Ueno, Editors, Chap. 11, pp.227-251, Springer, Tokyo

唐津孝、「光と生命の事典」光異性化の項を分担執筆、2016、日本光生物学協会光と生命の事典 編集委員会編、朝倉書店

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb08/Resource/resource.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

唐津 孝 (KARATSU, Takashi)  
千葉大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：70214575

(2) 研究協力者

硯里善幸 (SUZURI, Yoshiyuki)  
山形大学・工学部  
矢貝史樹 (YAGAI, Shiki)  
千葉大学・工学研究科