

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K04999

研究課題名(和文)ハイブリッド化を意図した配位子設計による金属錯体系固体りん光材料の創製

研究課題名(英文) Fabrication of solid phosphorescent material using metal complex made by ligand design for hybridization

研究代表者

渡瀬 星児 (Seiji, Watase)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・総括研究員

研究者番号：60416336

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：金属錯体を高分子材料にハイブリッド化すると、その発光特性が損なわれてしまうことが、金属錯体を発光中心とする固体りん光発光体を開発する上での課題となっている。そこで、優れたりん光発光特性を損なうことなく高分子材料にハイブリッド化することを可能にする配位子設計指針を明らかにすることを目指して、発光性のfブロック錯体とdブロック錯体とポリシルセスキオキサンとのハイブリッドを作成した。錯体の配位子と高分子材料の有機基を最適化することにより、発光特性の低下を抑制できるだけでなく、発光特性を向上できるものがあることが分かった。さらにそれらは電流注入発光素子に応用できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代の発光デバイスの材料として有望視されている固体りん光材料では、青色および赤色りん光金属錯体の発光効率の向上、金属錯体の発光特性を損なわずに分散可能なホスト材料の開発、安価な塗布法による薄膜積形成技術などが課題である。金は、大きな相対論効果と、イリジウムや白金より深いd軌道を有するため、青色りん光発光に有利な元素である。しかし、自由度の高い配位構造ゆえに、結晶状態では強く発光しても高分子材料中で強い発光を得ることは困難であった。本研究により、金属錯体を高分子材料中で発光させるための配位子設計ならびに材料設計の指針を示すとともに、高効率青色りん光材料開発の可能性を示すことが出来た。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the factors to reduce the luminescence of metal complexes embedded in polymer materials, luminescent hybrid films were prepared by polysilsesquioxane as a polymer material and luminescent metal complex containing f-block or d-block element. As a result, it was found that by optimizing the combination of the ligand introduced into the complex and the organic group introduced into the polymer material, the decrease in the luminescent property of complex embedded in polymers can be suppressed but can be also improved. Furthermore, it was confirmed that these hybrid thin films can be applied to electroluminescence devices.

研究分野：ハイブリッド材料

キーワード：有機無機ハイブリッド 金属錯体 シルセスキオキサン りん光材料 薄膜材料 分子間相互作用 エネルギー移動 ハイブリッド発光体

1. 研究開始当初の背景

固体りん光材料は次世代の発光デバイスとして期待される電流注入発光素子の発光層に用いると蛍光材料に比べて高い効率を得られることから注目を集めており、りん光発光を導く強い相対論効果が期待できるイリジウムや白金などの重金属元素を用いた発光性金属錯体の研究開発が盛んに進められている。特に、実用的観点から、青色および赤色りん光の発光効率の向上、金属錯体の発光特性を損なうことなく分散可能なホスト材料、安価な塗布法による薄膜形成技術などが、りん光材料を用いる上での課題となっている。

申請者はこれまでに、イリジウム、白金に続く79番目の元素である金が強い相対論効果が期待できること、イリジウムや白金よりも深いd軌道を有することが青色りん光発光に有利であることに着目し、種々の発光性金()錯体の開発に取り組んできた。特に、直線二配位構造という自由度の高い配位構造であるがゆえの発光を阻害する要因を配位子設計により抑制し、室温で強いりん光発光を得ることに成功している。また、三次元に広がるシロキサネットワークを有するポリシルセスキオキサンに適切な有機基を導入することで、金属錯体をハイブリッド化するホスト材料として利用できることを示すとともに、有機基の選択により電気的性質を付与することで電流注入発光素子の発光層に应用できることを明らかにしている。しかしながら、金属錯体の発光特性をさらに有効に材料に应用するためには、ハイブリッド化の際に生じる予期せぬ発光波長の長波長化や発光量子効率の低下を抑制する方法、さらには回避する方法が必要である。そこで本研究では、金属錯体を高分子材料にハイブリッド化することによってその性質や機能が損なわれる、そのメカニズムを追及するとともに、その影響を抑制または回避するための配位子設計ならびに材料設計の指針の探索を行った。

2. 研究の目的

本研究では、ケイ素系高分子材料であるポリシルセスキオキサンと発光性金属錯体とをハイブリッド化の際に生じる予期せぬ発光波長の長波長化や発光量子効率の低下を抑制または回避することを意図して、配位子設計ならびに材料設計の指針の探索することが目的である。そこで、まず発光挙動に関与する金属元素の軌道に着目し、f軌道が関与するf-ブロック錯体(希土類錯体)とd軌道が関与するd-ブロック錯体(第11族遷移金属錯体)を用いたハイブリッド発光体を作製し、それぞれの金属錯体の発光特性がハイブリッド化によって受ける影響の違いについて調べた。さらに、d-ブロック錯体の中心金属の配位数に着目し、配位環境の異なる金属錯体の発光特性に及ぼすハイブリッド化による影響の違いについて検討を行った。

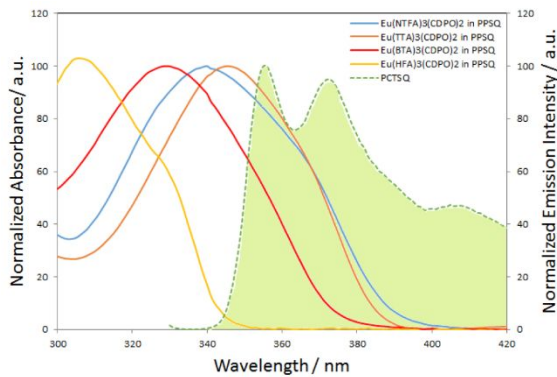
3. 研究の方法

金属錯体をハイブリッド化する高分子材料には、分子間相互作用を介して金属錯体をハイブリッド化することを意図して選択した有機基を導入したポリシルセスキオキサンを合成して用いた。これに別途合成した金属錯体をハイブリッド化し、その発光特性について調べた。f-ブロック錯体の代表例としてユーロピウム錯体を用い、d-ブロック錯体の代表例として金錯体を用いて、それぞれがハイブリッド化によって受ける影響について調べた。また、d-ブロック錯体では中心金属の配位数に着目し、直線二配位構造の金錯体と四面体四配位構造の銅錯体を用いて、ハイブリッド化が金属錯体の発光特性に及ぼす影響について検討を行った。

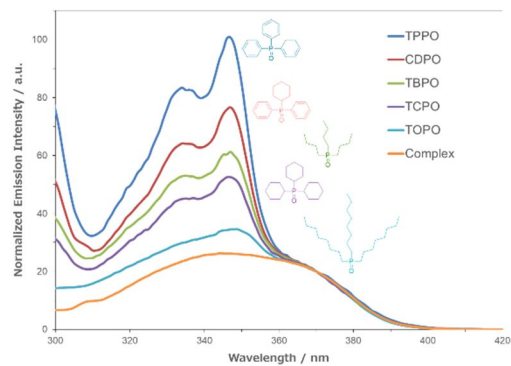
4. 研究成果

(1) f-ブロック錯体を用いたハイブリッド発光体の発光特性

中心金属に希土類元素であるユーロピウムを用いた金属錯体を、マトリックスとしてのカルバゾールを導入したポリシルセスキオキサンにハイブリッド化すると、マトリックスと金属錯体との間でエネルギー移動が起こる。この現象に着目し、ある種のプローブとして用いることで、ハイブリッド化された金属錯体分子の周囲の環境について調べた。配位子にジケトンとホスフィンオキシドの2種類を用いて混合配位子錯体とし、それぞれの配位子に異なる有機基を導入したものを複数用意して、エネルギー移動効率に及ぼす影響を系統的に調べた。その結果、ジケトン配位子に導入した有機基がトリフルオロメチル基<フェニル基<チオフェン基<ナフチル基の順に吸収スペクトルの吸収端が長波長化し、マトリックスの発光スペクトルとの重なりが大きくなり、これに伴ってエネルギー移動効率が高くなることがわかった。また、ホスフィンオキシド配位子がトリスフェニルホスフィンオキシド>シクロヘキシルジフェニルホスフィンオキシド>トリス tert-ブチルホスフィンオキシド>トリス n-オクチルホスフィンオキシドと立体的高さが増すにしたがいエネルギー移動効率は低下し、カルバゾールとの距離が相対的に広がり、エネルギー移動が起こり難くなることが分かった。このように、錯体の配位子の性質や立体障害とマトリックスに導入した有機基との兼ね合いによって、ハイブリッド内での周囲の環境が変化し、発光特性が大きく影響を受けることが分かった。



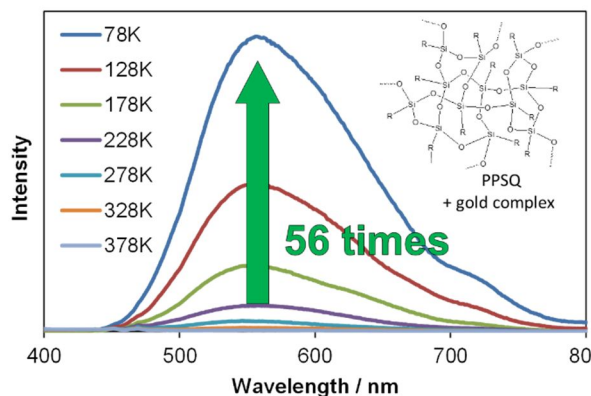
Normalized absorption spectra of hybrid films with europium complex having various beta diketonate ligands



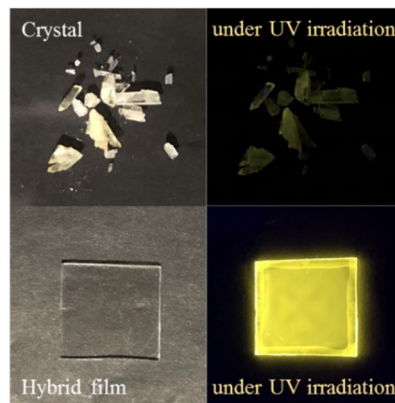
Normalized excitation spectra of hybrid films with europium complex having various phosphine oxide ligands.

(2) 低配位数 d-ブロック錯体を用いたハイブリッド発光体の発光特性

発光中心に別途合成した高効率発光する混合配位子方金の錯体を用い、これをポリシルセスキオキサンとハイブリッド化して薄膜発光体を作製し、その発光特性を評価した。用いた金錯体は結晶状態、室温で約 50% と高い発光量子効率を示したが、溶液状態で発光しなかったため、結晶化誘起発光性または凝集誘起発光性である可能性を排除できなかった。しかし一部の金錯体については、高分子マトリックス中においても、結晶中での発光量子効率の 1/125 と弱いものの、室温で発光を示し、さらに、77K では発光特性が改善することが分かった。77K と室温での発光特性を比較すると、特に無放射失活速度に約 10 倍もの差があり、分子運動が発光特性低下の一因であることが分かった。このことはハイブリッド化した金属錯体においてもなお分子運動が発光特性低下に強く影響していることを示唆した。そこで、分子間でより強い相互作用を形成させることを意図して配位子にナフチル基を導入した金錯体を新たに合成したところ、結晶状態ではほとんど発光を示さなかったが、ハイブリッド化によって初めて室温で明るく発光を示すようになる金錯体を見出すに至った。このように、金属錯体と高分子材料の組み合わせを最適化することによって、錯体分子周囲の環境を変えることができ、発光に適した環境をデザインすることが可能であることが分かった。



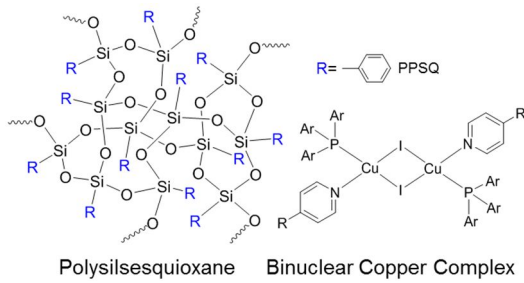
Temperature dependent emission spectra of gold complex in hybrid.



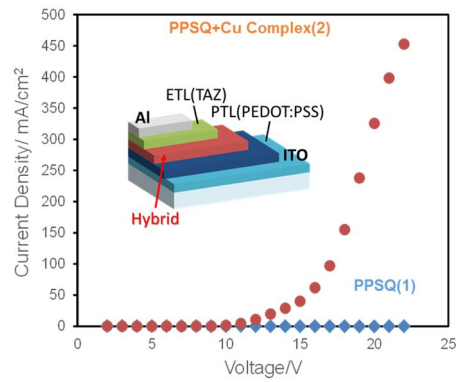
Hybridization induced emission derived from gold complex in hybrid.

(3) 多配位数 d-ブロック錯体を用いたハイブリッド発光体の発光特性

四面体四配位構造を有する d-ブロック錯体である銅錯体は、銅とハロゲンが架橋した四員環構造を有することから、金錯体に比べてより剛直な構造を有している。この銅錯体を用いて、分子間相互作用を介した超分子型ハイブリッドの形成とその発光特性について検討した。その結果、ハイブリッド発光体の発光量子効率は結晶状態に比べて約 1/5 ~ 1/10 程度に減少するが、直線二配位構造の金錯体と比べると低下率は少なく、比較的高い発光量子効率を得られた。ハイブリッド内においては、カルバゾールと銅錯体とが近接してエネルギー移動が可能であり、1.7 ~ 3.6 倍の発光増感効果が得られた。さらに、このハイブリッド薄膜を発光層に用いた電流注入発光素子を作製したところ、ハイブリッド薄膜と同様の電流注入発光スペクトルを与えることが分かった。このことから、シルセスキオキサンに導入したカルバゾールは電気エネルギーを励起エネルギーへと変換するコンバータとして働き、銅錯体の電流注入発光を可能にしていると考えられた。



Hybrid of copper complex and silsesquioxane.



J-V Curves of diode devices using Hybrid thin films with/without copper complex.

以上のように、f-ブロック錯体の代表例として検討したユーロピウム錯体では、配位子の有機基と高分子材料の有機基の組み合わせによって、エネルギー移動効率が著しく変化すること、配位子の立体嵩高さが増すことでエネルギー移動効率が低下することが確認できた。また、d-ブロック錯体の代表例として金単核錯体ならびに銅複核錯体について検討した結果、錯体分子の構造剛直性を高めることで、高分子材料中での発光を高めること、さらに発光を可能にすることができることを確認した。これらの結果から、配位子設計と高分子材料に導入する有機基を選択し、それらを組み合わせることで材料設計することにより、ハイブリッド発光体の発光特性を著しく増強できることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計32件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 中川 智、中村 優志、御田村 紘志、益山 新樹、渡瀬 星児
2. 発表標題 ベンゾチアゾール配位子を有する金(I)錯体を導入したハイブリッド薄膜の作製と発光特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野 凌平、中村 優志、御田村 紘志、榎本 博行、松川 公洋、渡瀬 星児
2. 発表標題 複数の金属錯体をハイブリッド化したポリシルセスキオキサンの有機EL素子への応用
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笠井 勇希、中川 智、中村 優志、御田村 紘志、益山 新樹、渡瀬 星児
2. 発表標題 ハイブリッド化を指向して配位設計した銅錯体とそのハイブリッド薄膜の発光特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川 智、中村優志、御田村紘志、益山新樹、渡瀬星児
2. 発表標題 ケイ素系高分子とのハイブリッド化によるエネルギー増感を活用した金錯体の発光制御
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会〔神戸〕
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野凌平、中村優志、御田村紘志、榎本博行、渡瀬星児
2. 発表標題 ケイ素系高分子と複数の金属錯体のハイブリッドを用いた電流注入発光のカラー制御
3. 学会等名 第65回高分子研究発表会[神戸]
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡瀬星児、中村優志、御田村紘志、南 聡史、片倉陽加
2. 発表標題 元素ブロックにより吸収帯を制御したハイブリッド発光材料
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村優志、片倉陽加、南 聡史、御田村紘志、渡瀬星児
2. 発表標題 イリジウム - ポリシルセスキオキサン結合型ハイブリッドにおける発光増感機能の導入
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川 智、中村 優志、御田村 紘志、益山 新樹、渡瀬 星児
2. 発表標題 チオレート配位子を有する金錯体(I)を発光中心とするポリシルセスキオキサン薄膜の発光特性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野 凌平、中村 優志、御田村 紘志、榎本 博行、松川 公洋、渡瀬 星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサンとハイブリッド化した希土類錯体の発光に及ぼす光増感剤の効果
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村優志、小野凌平、御田村紘志、榎本博行、松川公洋、渡瀬星児
2. 発表標題 結合型イリジウム-ポリシルセスキオキサンハイブリッドの作製と発光特性
3. 学会等名 第38回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小野凌平、中村優志、鈴木陽加、南聡史、御田村紘志、榎本博行、 渡瀬星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサン薄膜にハイブリッド化したフルオレンによるテルビウム錯体の増感発光
3. 学会等名 第67回高分子学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Seiji Watase
2. 発表標題 Phosphorescent Materials using Rare Earth Element Sensitized by Coordination and Hybridization
3. 学会等名 2018 US-Japan Hybrid Materials Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村優志、小野凌平、御田村紘志、榎本博行、松川公洋、渡瀬星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサン膜中に構築した増感発光系に及ぼす発光体濃度の影響
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡瀬星児、中村優志、御田村紘志、南 聡史、片倉陽加
2. 発表標題 異なる二つの元素ブロックが連動するハイブリッド発光材料
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小野凌平、中村優志、御田村紘志、榎本博行、松川公洋、渡瀬星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサンと複数の金属錯体のハイブリッド化による発光色調の制御
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中川 智、中村優志、御田村紘志、益山新樹、渡瀬 星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサンと金錯体をハイブリッド化した薄膜のりん光発光特性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 片倉陽加、南聡史、中村優志、御田村紘志、渡瀬星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサンにハイブリッド化したフルオレン誘導体の高効率紫外発光特性
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 南聡史、片倉陽加、中村優志、御田村紘志、渡瀬星児
2. 発表標題 フルオレン誘導体を増感剤として用いた吸収帯制御型ハイブリッド発光材料
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村優志、小野凌平、御田村紘志、榎本博行、松川公洋、渡瀬星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサン/金属錯体ハイブリッド薄膜におけるエネルギー移動と発光特性の関係
3. 学会等名 第37回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masashi Nakamura, Haruka Suzuki, Satoshi Minami, Koji Mitamura, Seiji Watase
2. 発表標題 Sensitized phosphorescence of terbium complex by co-hybridized fluorene derivative in polysilsesquioxane
3. 学会等名 International Polymer Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoshi Nakagawa, Masashi Nakamura, Koji Mitamura, Araki Masuyama, Seiji Watase
2. 発表標題 Phosphorescence properties and fabrication of hybrid thin film using polysilsesquioxane and gold complex
3. 学会等名 International Polymer Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryohei Ono, Masashi Nakamura, Koji Mitamura, Hiroyuki Enomoto, Kimihiro Matsukawa, Seiji Watase
2. 発表標題 Color tuning of luminescent materials by hybridization of polysilsesquioxane and metal complexes
3. 学会等名 International Polymer Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 南 聡史、塚田慎一郎、中村優志、御田村紘志、渡瀬星児
2. 発表標題 フルオレンをハイブリッド化したポリシルセスキオキサン薄膜の作製と発光特性
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡瀬星児、中村優志、御田村紘志、松川公洋
2. 発表標題 ハイブリッド化したユーロピウム錯体のりん光を増強するポリシルセスキオキサンの光アンテナ効果
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Seiji Watase, Masashi Nakamura, Koji Mitamura, Kimihiro Matsukawa
2. 発表標題 Photo- and electroluminescent properties of polysilsesquioxane thin film incorporating aluminum complex
3. 学会等名 The 19th International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村優志、小野凌平、御田村紘志、榎本博行、松川公洋、渡瀬星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサンにハイブリッド化したユーロピウム錯体の増感発光に及ぼす配位子の影響
3. 学会等名 第66回高分子討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡瀬星児
2. 発表標題 マトリックスによる元素ブロック発光特性制御
3. 学会等名 第66回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村優志、小野凌平、御田村紘志、榎本博行、松川公洋、渡瀬星児
2. 発表標題 ポリシルセスキオキサンから金属錯体へのエネルギー移動系の構築と配位子の影響
3. 学会等名 第36回無機高分子研究討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小野凌平、中村優志、御田村紘志、榎本博行、松川公洋、渡瀬星児
2. 発表標題 ハイブリッド化による増感効果を意図した希土類錯体の配位子設計
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中川智、吉原直樹、中村優志、御田村紘志、益山新樹、渡瀬星児
2. 発表標題 ベンゼンジチオレート配位子で架橋した複核金(Ⅰ)錯体の合成と発光特性
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計5件

産業財産権の名称 フルオレン化合物及びその製造方法	発明者 渡瀬星児、御田村紘志、中村優志、南聡史、片倉陽加	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-059098	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 フルオレン化合物を含有する発光体	発明者 南 聡史、塚田慎一郎、渡瀬星児、御田村紘志、中村優志	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-168297	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 紫外光発光材料及びその用途	発明者 片倉陽加、南 聡史、渡瀬星児、御田村紘志、中村優志	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-159575	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 増感剤及びその用途	発明者 片倉陽加、南 聡史、渡瀬星児、御田村紘志、中村優志	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-159576	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	中村 優志 (Nakamura Masashi) (70783322)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究員 (84431)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	小野 凌平 (Ono Ryohei)	大阪電気通信大学大学院・学生	
研究協力者	中川 智 (Nakagawa Satoshi)	大阪工業大学大学院・学生	
研究協力者	笠井 勇希 (Kasai Yuki)	大阪工業大学・学生	
研究協力者	水野 絵理 (Mizuno Eri)	大阪工業大学・学生	
研究協力者	黒田 祐樹 (Kuroda Yuki)	大阪工業大学・学生	
研究協力者	杉本 照太 (Sugimoto Shota)	大阪電気通信大学・学生	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------