

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 25 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550198

研究課題名（和文）金錯体のハイブリッド化による固体りん光材料の創製

研究課題名（英文）Fabrication of solid phosphorescent materials by hybridization of gold complexes

研究代表者

渡瀬 星児（WATASE SEIJI）

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：60416336

研究成果の概要（和文）：新しい固体りん光材料の創製を目指して、金錯体とシルセスキオキサンとのハイブリッド化について検討を行った。その結果、配位結合や分子間相互作用を介してハイブリッド化させることによって、塗布形成可能な固体りん光材料の創製に成功した。また、シルセスキオキサンの有機基が発光特性に及ぼす影響を明らかにし、金錯体に由来する発光としては高い発光量子効率を示す固体りん光薄膜の創製することができた。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a new solid phosphorescent material, hybridization of the silsesquioxane and the gold complexes has been studied. As a result of this research, printable solid phosphorescent materials had been successfully fabricated by hybridization of the silsesquioxane and gold complexes through a coordinate bond or an intermolecular interaction. The role of the organic group of silsesquioxane to emission properties was clarified and the solid phosphorescent thin film showing higher emission quantum yield than those of general gold complexes has been developed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：金錯体、りん光、シルセスキオキサン、ハイブリッド、分子間相互作用、薄膜、固体発光材料

## 1. 研究開始当初の背景

近年、りん光発光性金属錯体は有機EL素子の発光層に用いると、蛍光色素の場合よりも高い発光効率が期待できることから、次世代のディスプレイや照明の開発に不可欠な材料として注目を集めている。しかしながら、実用化に向けては三原色のりん光、特に青色りん光の高効率化が急務の課題となっている。また、素子化の際に金属錯体を薄膜化する技術の確立が不可欠であり、

安価な塗布法による素子構築を可能にするためには、積層化に耐える薄膜の耐溶剤性が必要となる。さらに、素子の劣化原因となる酸素バリア性や耐熱性などの耐久性の向上しなければならない。そして、これらの課題が改善された新しい固体りん光材料の創製が求められている。

白金に次ぐ79番目の元素である金は、遷移金属の中で最大の相対論効果をもたらすことが計算化学的に示されており<sup>[1]</sup>、その

錯体はりん光発光材料として有望である。特に、1価の金は  $5d^{10}$  の閉殻な電子構造を有することから失活経路となりうる d-d 遷移が起きないため、高効率発光が期待できる。さらに、金はイリジウムや白金よりも原子番号が大きく d 軌道のエネルギー準位がより安定化されているため、より大きな HOMO-LUMO GAP エネルギーを獲得できる可能性がある。このように、金(I)錯体は青色りん光材料を設計する上で様々なアドバンテージを持っていると考えられる。

申請者らは、これまでにホスフィン配位子やチオレート配位子を有する種々のりん光性金(I)錯体を合成し、それらが青色から緑色のりん光発光を示すことを報告している<sup>[2-5]</sup>。しかしながら、それらの金(I)錯体は加工性に乏しいため自身での薄膜化は困難であり、錯体単体では材料として利用できないという課題を抱えていた。そこで、その解決策の一つとして、優れた発光特性を有する遷移金属錯体と、製膜性や耐久性を有するシルセスキオキサンとのハイブリッド化による、双方の特徴を兼ね備えた新しいタイプの固体りん光材料の創製についての検討を行うこととした。

[1] P. Pyykkö, et al., *Acc. Chem. Res.*, 1979, 88, 563. [2] S. Watase, et al., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 3585-3590. [3] S. Watase, et al., *Chem. Lett.*, 2003, 1002-1003. [4] S. Watase, et al., *Chem. Lett.*, 2003, 1070-1071. [5] S. Watase, et al., 2004, 77, 531-536. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*

## 2. 研究の目的

本研究では、遷移金属元素である金を中心金属とする錯体と、トリアルコキシシランの加水分解・重縮合反応により3次元ネットワーク化した一般式  $RSiO_{1.5}$  (R=有機基) で表されるシルセスキオキサンとを分子レベルでハイブリッド化する方法を確立し、金錯体単体では困難である均一で強固なハイブリッド型固体りん光薄膜（ゴールドハイブリッド）の創出を目的として検討を行った。

## 3. 研究の方法

金錯体とシルセスキオキサンのハイブリッド化によるハイブリッド型固体りん光材料を作製するための方法として、配位性の官能基を導入したシルセスキオキサンの合成と、これを用いて配位結合を利用した金との結合型ハイブリッドの形成、 $\pi-\pi$ 相互作用や四極子相互作用などの分子間相互作用を介して金錯体を超分子的に連結した相互作用型ハイブリッドの形成、の2通りのハイブ

リッド化法について検討を行った。作製したハイブリッドを用いて適宜薄膜化についての検討も行った。金錯体については既報のものほかに、新規なりん光発光性金錯体の合成についても検討を行った。また、シルセスキオキサンと金属錯体のハイブリッド化が発光挙動に及ぼす影響について明らかにするために、d 軌道に由来する発光を示す金錯体との比較として、f 軌道に由来する発光を示すユーロピウム錯体を用いたハイブリッドりん光薄膜の作製についても検討した。

## 4. 研究成果

### (1) 結合型ハイブリッドの創製

金との配位結合の形成が期待できる3級ホスフィンを有するシルセスキオキサン(PDPSQ)を用いて、結合型ハイブリッドの作製について検討した。3級ホスフィンを有するシルセスキオキサン(PDPSQ)に3:1のモル比になるよう金錯体を反応させ、これらの溶液を用いてガラス基板上にスピコートすることにより無色透明な薄膜を得た。FE-SEMおよびXRDによりこの薄膜は極めて平坦で緻密な表面を持つ均一で透明なアモルファス薄膜であることを確認した。また、XPSにより組成を確認し、図1に示したような三配位型金錯体の形成が示唆された。

得られた薄膜は500 nm付近に  $Au5d \rightarrow Au6p$  での遷移に基づく発光スペクトルを与えた(図2)。いずれのハイブリッドについても

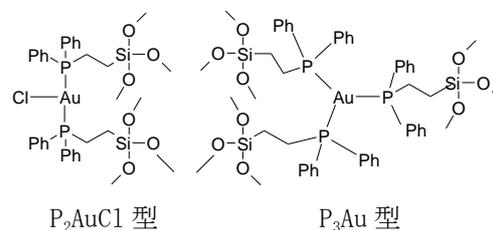


図1. 結合型ハイブリッドの推定構造

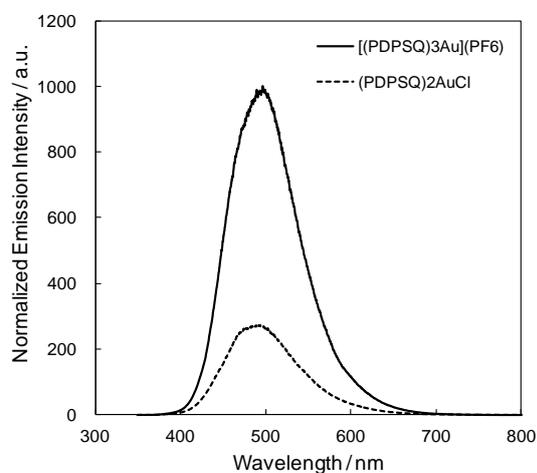


図2. 結合型ハイブリッドの発光スペクトル

ストークスシフトは約  $15000\text{ cm}^{-1}$  と大きく、また、発光寿命は約  $10\ \mu\text{s}$  程度と長いことから、発光はりん光であることが示唆された。薄膜の発光量子効率率は (PDPSQ)<sub>2</sub>AuCl の 8.5 % に対し、{(PDPSQ)<sub>3</sub>Au} (PF<sub>6</sub>) では 30% と極めて高い値を示し、主に発光の速度が向上したことに基づくことを明らかにした。以上のように、配位結合を介して金とシルセスキオキサンとがハイブリッド化した、高効率りん光発光性ハイブリッド薄膜を作製できることがわかった。

## (2) 相互作用型ハイブリッドの創製

### ① 分子間相互作用の形成と発光特性に及ぼす配位子に導入した置換基の影響

分子間相互作用を利用したハイブリッド化について検討した。シルセスキオキサンにはフェニル基を有するポリフェニルシルセスキオキサン (PPSQ) を用い、金錯体には三配位のビストリフェニルホスフィン金 (I) クロロ錯体  $\{(X\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}_2\text{AuCl}$  X=H(1), Me(2), MeO(3), Cl(4), F(5) を用いた。置換基のない(1)およびホスフィン配位子のフェニル基のパラ位に電子供与性置換基であるメチル基(2)またはメトキシ基(3)を導入した場合には無色透明で均一な薄膜が得られた。このことから分子間相互作用を介してハイブリッド化したものと考えられた(図3)。一方、電子吸引性のクロロ基(4)、フルオロ基(5)を導入した場合には、薄膜中で金錯体が結晶化

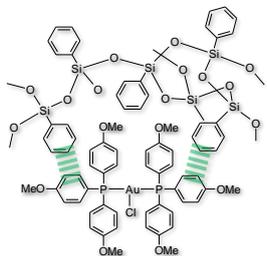


図3. 相互作用型ハイブリッドの推定構造

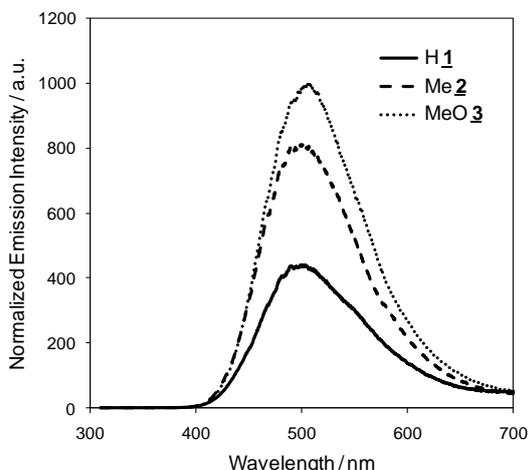


図4. 相互作用型ハイブリッドの発光スペクトル

し、膜は白濁した。このことから、配位子に導入した置換基の電子的性質がシルセスキオキサンのフェニル基との分子間相互作用の形成に影響することがわかった。

発光特性について検討した。いずれも 500 nm 付近に発光極大波長を有する Au5d→Au6p に由来する青緑色の発光を示した(図4)。発光寿命はいずれも約  $10\ \mu\text{s}$  程度と長く、りん光であることを示唆した。発光量子効率は H(1) < Me(2) < MeO(3) の順に大きくなり、置換基の電子供与性が強くなるほど発光速度が増加し、反対に無放射失活速度は減少していくことがわかった。

### ② シルセスキオキサンの有機基ならびに金錯体配位子に導入した置換基の効果

シルセスキオキサンにはポリフェニルシルセスキオキサン (PPSQ) とフェニル基のパラ位にメトキシ基を導入したポリメトキシフェニルシルセスキオキサン (PMPSQ) を用いた。一方、金錯体にはビストリフェニルホスフィン錯体  $\{(X\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}\}_2\text{AuCl}$  X=H(1), MeO(3) を用いて、ハイブリッドの発光に及ぼす置換基の影響について検討した。発光スペクトルを図5に示す。

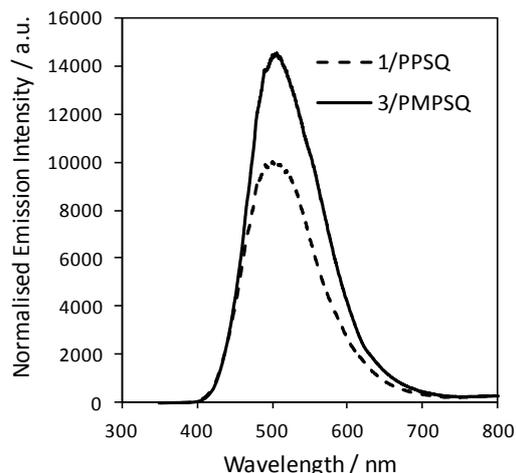


図5. 相互作用型ハイブリッドの発光スペクトル

発光量子効率は、(1/PPSQ) < (1/PMPSQ) < (3/PMPSQ) < (3/PMPSQ) となり、シルセスキオキサンの有機基とホスフィン配位子の双方にメトキシ基を導入することで、約 1.4 倍に向上することがわかった。また、シルセスキオキサンの有機基であるフェニル基への電子供与性基の導入により金錯体からシルセスキオキサンの有機基を経た無放射失活速度が抑制されることが示唆された。このことから、高効率固体りん光材料のデザインには錯体の配位子のみならずシルセスキオキサンの有機基の最適化が重要であることがわかった。

### (3) 青色りん光発光を示す金錯体の新規合成

青色りん光を示す新規三配位金(I)-チオレート錯体の合成について検討した。一般に金(I)-ベンゼンチオレート錯体は二配位構造であり、三配位構造を形成しない。そこで、電子吸引性のベンゾチアゾールによりチオレートの電子供与性が抑制されたメルカプトベンゾチアゾールを用いたところ、三配位金(I)-チオレート錯体  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}(\text{S-BTZ})$  の合成に成功した。図6に単結晶X線構造解析の結果を示す。

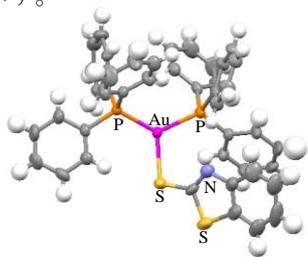


図6. 金(I)-チオレート錯体の結晶構造

固体状態、室温での発光特性を検討した。錯体は発光極大波長を 460 nm に有するスペクトルを与え、青色に発光した。クロロ配位子をメルカプトベンゾチアゾールに変えたことで発光極大波長は 40 nm ほど短波長側にシフトした(図7)。DFT計算の結果、チオレート配位子に由来する軌道( $\pi$ )がHOMOとなり、LUMOである金の軌道( $\text{Au}6p$ )へと電荷移動遷移(LMCT)することが示唆された。発光量子効率 $\eta$ は 13%と金錯体の固体発光としては高い値を示すことがわかった。

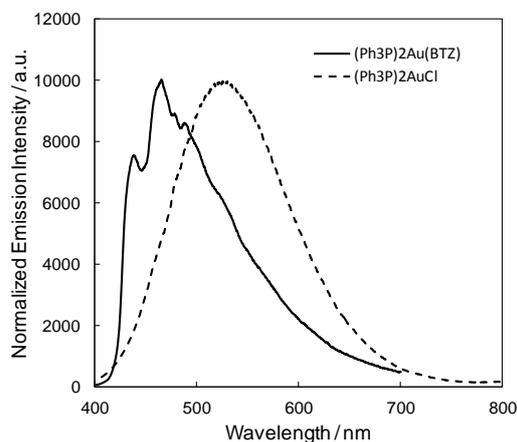


図7. 金(I)-チオレート錯体ならびに三配位金(I)-クロロ錯体の発光スペクトル

### (4) f 軌道が関与する発光に及ぼすハイブリッド化の影響

相互作用型ハイブリッドでは、分子間相互作用の形成に伴う電子的な影響だけではなく、分子構造の歪みなどの立体的な影響が出ることが予測される。特に金属錯体では、配

位構造が歪むことにより発光波長や発光量子効率などの発光特性に影響が出る可能性がある。そこで、本来は禁制遷移である  $f-f$  遷移に由来する特徴的な発光を示すユーロピウム錯体を用いて、相互作用型ハイブリッドにおけるシルセスキオキサン<sup>(I)</sup>の有機基の影響について検討した。

シルセスキオキサンには、ポリフェニルシルセスキオキサン(PPSQ)の他に、ケイ素とフェニル基との間を繋ぐ有機鎖の長さの異なるポリフェニルシルセスキオキサン(PPESQ)とポリフェニルプロピルチオプロピルシルセスキオキサン(PPTSQ)を用いた。金属錯体にはナフチル基を有する  $\beta$ -ジケトン配位子3つとトリブチルホスフィンオキサイド配位子2つを有するユーロピウム錯体を用いてハイブリッド薄膜を作製した。

いずれも無色透明で均一な薄膜を与えたことから、シルセスキオキサンの有機基のフェニル基とユーロピウム錯体のナフチル基との間での分子間相互作用を介してハイブリッド化したと考えられる。ハイブリッド薄膜はいずれもユーロピウムに特有の  $f-f$  遷移に基づくシャープな発光スペクトルを与えた。磁気双極子遷移に基づく発光ピーク強度でスペクトルを規格化したところ、シルセスキオキサンの有機鎖の長さによって電気双極子遷移にもとづく発光ピークの強度が著しく変化することがわかった(図8)。このことは、シルセスキオキサンの有機基の鎖長が長くなりフェニル基の自由度が増すことで、ナフチル基とより強く相互作用を形成してユーロピウムの配位構造が非対象化することで発光が増強されたものと考えられる。

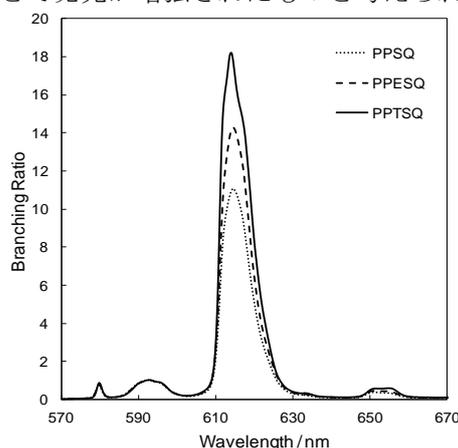


図8. 相互作用型ハイブリッド薄膜中でのユーロピウム(III)の発光スペクトル

以上のように、シルセスキオキサンと金錯体およびユーロピウム錯体を用いて様々なハイブリッドの作製を検討した結果、シルセスキオキサンの有機基がハイブリッド固体りん光材料の発光特性に著しく影響を及ぼす重要な因子の一つであることがわかった。

## 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 1 件)

1) 伊藤和也、渡瀬星児、渡辺 充、西岡 昇、松川公洋、ホスフィンオキシドを有するシルセスキオキサンとユーロピウム錯体との配位型ハイブリッドの作製、高分子論文集、高分子学会、査読有、67 巻、2010、397-402

[学会発表] (計 17 件)

1) 渡瀬星児、松川公洋、他、Preparation of Phosphorescent Gold Hybrid Thin Films、US-Japan NANO HYBRID 2009、2009/5/15、ダイセル化学工業播磨トレーニングセンター (姫路市)

2) 渡瀬星児、松川公洋、他、金錯体-シルセスキオキサンハイブリッド薄膜の作製とりん光特性、第 55 回高分子研究発表会 (神戸)、2009/7/17、兵庫県民会館 (神戸市)

3) 渡瀬星児、松川公洋、他、種々の分子間相互作用を用いたユーロピウム錯体-シルセスキオキサンハイブリッド薄膜の作製、第 55 回高分子研究発表会 (神戸)、2009/7/17、兵庫県民会館 (神戸市)

4) 渡瀬星児、松川公洋、他、金(I)錯体とシルセスキオキサンのハイブリッド化によるりん光薄膜の作製、第 28 回無機高分子研究討論会、2009/11/6、東京理科大学森戸記念館 (新宿区)

5) 渡瀬星児、松川公洋、他、メルカプトベンゾチアゾール配位子を有する新規発光性金(I)錯体の合成と結晶構造、日本化学会第 90 春季年会、2010/3/29、近畿大学 (東大阪市)

6) 渡瀬星児、松川公洋、他、青色りん光を示す新規三配位型金(I)-チオレート錯体、第 22 回配位化合物の光化学討論会、2010/8/4、立山国際ホテル (富山市)

7) 渡瀬星児、松川公洋、他、配位結合を利用した金-シルセスキオキサンハイブリッドの作製と発光特性、第 54 回日本学術会議材料工学連合講演会、2010/10/25、ハートピア京都 (京都市)

8) 渡瀬星児、松川公洋、他、金(I)錯体を発光中心とするりん光ハイブリッド薄膜の作製とその性質、第 29 回無機高分子研究討論会、2010/11/12、東京理科大学森戸記念館 (新宿区)

9) 渡瀬星児、松川公洋、他、Emission property of trivalent europium embedded in silsesquioxane、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、2010/12/19、Hawaii Convention Center (Honolulu)

10) 渡瀬星児、松川公洋、他、ユーロピウム錯体の発光特性に及ぼすシルセスキオキサンの有機基の影響、第60回高分子学会年次大会、2011/5/2

5、大阪国際会議場 (大阪市)

11) 渡瀬星児、松川公洋、他、分子間相互作用を介して金属錯体を連結したシルセスキオキサン薄膜の発光特性、第60回高分子討論会、2011/9/28、岡山大学 (岡山市)

12) 渡瀬星児、松川公洋、他、三配位金(I)錯体をハイブリッド化したシルセスキオキサン薄膜の発光挙動、第61回高分子学会年次大会、2013/5/29、パシフィコ横浜 (横浜市)

[図書] (計 1 件)

渡瀬星児、松川公洋、シーエムシー出版、ヘテロ元素の特性を活かした新機能材料、VI 編第 2 3 章、2010、282 (271-282)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡瀬 星児 (WATASE SEIJI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：60416336

### (2) 研究分担者

松川 公洋 (MATSUKAWA KIMIHIRO)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：90416321

### (3) 研究協力者

伊藤 和也 (ITO KAZUYA)

大阪電気通信大学大学院・学生

研究者番号：なし

北川 翔太 (KITAGAWA SHOTA)

大阪電気通信大学大学院・学生

研究者番号：なし

藤崎 大樹 (FUJISAKI, DAIKI)

大阪電気通信大学大学院・学生

研究者番号：なし

村田 健太郎 (MURATA KENTARO)

大阪電気通信大学・学生

研究者番号：なし