

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：32407

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410080

研究課題名(和文) 高効率有機ELのための銅一価錯体の合成

研究課題名(英文) Synthesis of luminescent Cu(I) complexes for highly efficient OLEDs

研究代表者

大澤 正久 (OSAWA, Masahisa)

日本工業大学・工学部・教授

研究者番号：80280717

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高効率有機ELのための発光材料として熱活性型遅延蛍光を示す銅一価錯体を合成することを目的とし、その発光プロセスの検討を行った。その結果、これまで四面体構造を有した銅一価錯体において、「金属 配位子」の遷移が不可欠と考えられていた遅延蛍光を「配位子 配位子」の遷移を利用することでも達成できることを明らかにした。さらにこの手法を用いて、ほぼ量子収率100%を示す三配位銅一価錯体の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently, thermally activated delayed fluorescent (TADF) materials with a small singlet-triplet (S-T) energy gap have attracted much attention because of their potential importance in manufacturing efficient organic light-emitting diodes (OLEDs). In this study, we found that the use of thiolate ligand with electron-donating character reduced the contribution of metal orbitals to the HOMOs of the tetrahedral Cu(I) complexes, decreasing the metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) character of their excited states. As a result, TADF based on ligand-to-ligand charge-transfer (LLCT) transition was attained. Furthermore, we applied this strategy to the three-coordinate copper(I) system. The three-coordinate Cu(I) thiolate complexes emit intense blue green delayed fluorescence with high quantum yields of 1.0 both at 293 and 77 K in the solid state and the origin of TADF from these complexes is not conventional MLCT but LLCT transition.

研究分野：遷移金属錯体光化学

キーワード：遅延蛍光 銅一価錯体 有機EL 発光量子収率

1. 研究開始当初の背景

有機 EL の発光材料として中心金属にイリジウムを有した所謂リン光材料が有望視されていた。その高い発光効率はイリジウムの重原子効果を最大限利用することで達成される。有機蛍光材料ではスピン禁制のため発光させることのできない三重項励起状態から重原子効果により高効率でリン光を取り出すことが可能となる。またデバイス内で一定の割合で生成する一重項励起状態を重原子効果により三重項励起状態へと変換することで、100%の三重項励起状態、すなわち高効率でリン光を得ることが可能となる。実際、このリン光材料を利用し、ほぼ理論限界値(最大外部量子収率 20%)を示すデバイスの製作に成功していた。

これに対して、金属自体が高価でありコストがかさむイリジウム錯体をより安価で埋蔵量が豊富な銅錯体で置き換えようとする研究は、15年以上前から多くのグループにより試みられてきた。その研究の多くは発光性励起状態を失活させるヤン・テラー効果に基づく構造変化(平面化)を抑制できる、剛直な構造を有した四配位四面体型銅(I)錯体の開発であった。この様な背景の下、申請者は、最初から平面(三配位)構造を有した錯体は励起状態での構造変化は“小さい”と推測し、配位子を工夫することで優れた発光特性を示す三配位銅(I)錯体を合成することに成功していた。しかしながら三配位銅(I)錯体の構造と光特性との関係はまだ解明されていない。

そこで、この構造と光特性の関係を明らかにし、高効率有機 EL のための銅一価錯体を合成するという本研究課題を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究では発光性銅一価錯体を系統的に合成する。それらの発光特性を分子レベルで明らかにすることによって、三配位錯体における構造と光特性の関係を明らかにするとともに、有機 EL 材料として青色発光銅一価錯体を合成するための分子設計指針を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究は合成を主体としたものであり、以下の計画に従い化合物を合成し、物性を検討した。

(1) ビスホスフィン配位子の合成

ホスフィンのフェニル基のオルト位にアルキル鎖の導入(メチル、エチル、イソプロピル基)を行った。

(2) 三配位及び四配位銅一価錯体の合成(中性とイオン性タイプ)

ビスホスフィン配位子と種々の配位子との組み合わせによって合成した錯体の光特性及び熱安定性を調査した。三配位錯体の合

成だけではなく従来型の四配位錯体の合成も行った。

(3) MO 計算による検討

錯体における発光の遷移(HOMO と LUMO)に及ぼす置換基効果を検討した。

以上の方法から得られた知見を元に、置換基効果を利用した青色発光性銅錯体合成を行った。

4. 研究成果

(1) 三配位銅一価ハライド錯体について

ハライド(塩素、臭素、及びヨウ素)のバリエーションに加え、新たに合成したビスホスフィン配位子を使用した。具体的には金属側に位置する置換基をメチル基、エチル基、イソプロピル基と変えた配位子を用いた錯体を合成した(図1)。

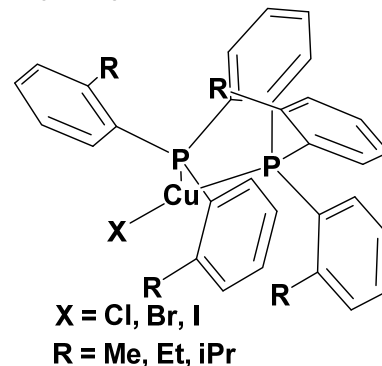


図1 三配位銅一価ハライド錯体

いずれの材料も固体状態で高い発光効率を示した(量子収率 > 60%)。全ての合成した材料に関して励起一重項状態と励起三重項状態のエネルギー差が < 1,000 cm⁻¹ であることが判明した。この事実により、発光が遅延蛍光性であることが裏付けられた。プロトタイプデバイスを製作して評価を実施した。各層の厚さ、あるいは周辺材料の最適化は行っていないが、輝度 電流密度で 55.6 ~ 69.4 cdA⁻¹、外部量子収率で 18.6 ~ 22.5% といずれも高効率発光材料であることを裏付ける結果が得られた。またこの高い外部量子収率からこのデバイスは遅延蛍光性のデバイスであることを示唆している。これらの値は既に実用化されているイリジウムの発光材料に匹敵する値であった。

(2) 四面体型四配位銅一価錯体(従来型)について

計画に従い発光性配位子としてジホスフィン配位子、補助配位子(アニオン型)として2座チオレート配位子を組み合わせることで銅一価錯体を合成した(図2)。発光寿命の温度依存性の測定結果により導かれた励起一重項と三重項のエネルギー差は 1000 cm⁻¹ 以下であり、この発光が遅延蛍光であることが示

された。またMO計算によりこの錯体の発光オリジンは「配位子 配位子」の遷移 (LLCT遷移) であることを明らかにした。以上の結果はこれまで「金属 配位子」の遷移 (MLCT遷移) に限られていた遅延蛍光がLLCT遷移を利用して実現できることを示しており、遅延蛍光性銅(I)錯体を設計する上で重要な知見が得られた。

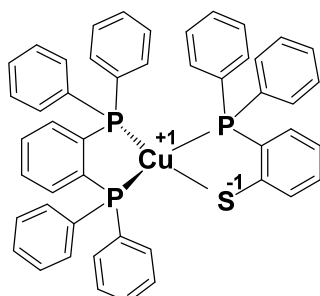


図2 四面体型四配位銅一価錯体

この錯体を用いデバイスを施策して評価を実施した。輝度-電流密度で17.5~21.3 cdA⁻¹、外部量子収率が6.3~7.8%という結果が得られた。このことからこのデバイスは遅延蛍光性であることが示された。

(3) 三配位銅一価チオレート錯体について

(2)で述べたLLCT遷移を利用した遅延蛍光を、三配位錯体に応用した。チオレート配位子とビスホスフィン配位子を組み合わせることで三配位銅一価チオレート錯体(1, 2)を合成した(図3)。

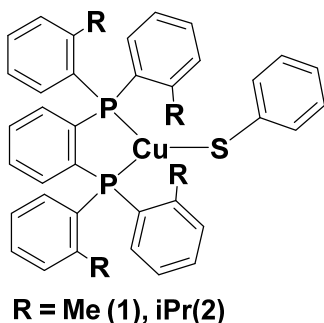


図3 三配位銅一価チオレート錯体

励起状態のMO計算により、そのHOMOは主としてベンゼンチオレート部位に分布すること、LUMOは配位子の架橋フェニレン部位に分布していることが示され、目論見通りLLCTを発光オリジンとしていることを明らかにすることができた。どちらの錯体からも室温で強い青緑色の発光が観測された。発光極大はそれぞれ488、500 nmであった。また室温での絶対量子収率は双方ともほぼ1であることが判明し、錯体1と2の高い発光効率が示された。77 Kにおいて、1) 発光極大が長波長化すること、2) 絶対量子収率は室温と同様にほぼ1であること、以上の結果は室温での発光が遅延蛍光であることを示唆している。さらに錯体1と2の発光寿命の温度依存性の測定結果から、それぞれの励起一重項

状態と三重項状態のエネルギー差は690、630 cm⁻¹と見積もられ、遅延蛍光性を確認することができた。

図4に溶液中の錯体1の発光スペクトルを示す。

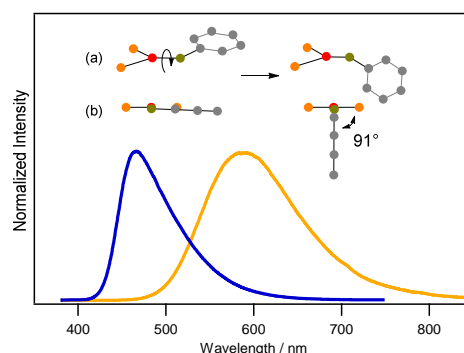


図4 錯体1の発光スペクトル(2-メチルテトラヒドロフラン中)。オレンジは室温、青は77 K。(a)と(b)は励起状態での励起状態での構造変化(コア部分のみ)。

77 K(ガラス状態)では固体状態と同様、強い青緑色発光を示した。その絶対量子収率はほぼ1であり、また発光寿命も固体状態とよく一致することから、励起状態の構造はX線構造解析によって決定した三配位構造と考えられる。一方、室温まで温度を上げるとその発光色は青緑からオレンジ色へと変化した。発光極大が約130nm長波長化したこと、発光量子収率が0.25と大幅に低下したこと、また発光寿命が3桁短くなったことから励起状態で構造変化が起きたことが長波化の原因と考えられる。励起状態の計算からは、ベンゼンチオレート配位子の硫黄銅(I)原子を中心としたアリール基の90°回転による構造変化が示唆された(図4a,b)。この構造から計算される励起一重項、三重項状態のエネルギーはそれぞれ、565、585 nmであり長波化を説明することができる。銅(I)側により大きな置換基(イソプロピル基)を導入した錯体2が1に比べそれほど大きな長波化を示さなかったこと(54 nmの長波化)は、中心金属周りの置換基による立体障害によりアリール基の回転が阻害されたためと合理的に考えることができる。またベンゼンチオレート配位子を持たない銅(I)三配位ハライド錯体では、発光の長波長化は観測されないことも“アリール基の回転に基づく発光色変化”を支持している。

残念ながら錯体1及び2はアモルファスフィルム中では僅かに生じる構造変化のため発光波長の長波長化および発光効率の低下を抑制することができず、デバイス化には至らなかった。

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 3件)

M. Osawa, M. Hoshino, M. Hashimoto, S. Igawa, I. Kawata, and M. Yashima, Application of three-coordinate copper(I) complexes with halide ligands in organic light-emitting diodes that exhibit delayed fluorescence, *Dalton Trans.*, 査読有り, 44, 2015, 8369–8378.
[DOI: 10.1039/c4dt02853h]

M. Osawa, Highly efficient blue-green delayed fluorescence from copper(I) thiolate complexes: luminescence color alteration by orientation change of the aryl ring, *Chem. Comm.*, 査読有り, 50, 2014, 1801–1803.
[DOI: 10.1039/c3cc47871h]

M. Osawa, I. Kawata, R. Ishii, S. Igawa, M. Hashimoto, M. Hoshino, Application of neutral d^{10} coinage metal complexes with an anionic bidentate ligand in delayed fluorescence-type organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*, 査読有り, 1, 2013, 4375–4383.
[DOI: 10.1039/c3tc30524d]

〔学会発表〕(計 5件)

大澤 正久、「電子デバイス用の発光錯体最前線」第5回CSJ化学フェスタ2015、2015年10月13日、タワーホール船堀(東京・江戸川区)

大澤 正久、「刺激で色が変わる有機発光材料の開発」第63回高分子討論会、2014年9月25日、長崎大学(長崎・長崎市)

M. Osawa, 「Application of Mononuclear Copper(I) Complexes in Delayed Fluorescence-type Organic Light-emitting Diodes」, The International Conference on White LEDs and Solid State Lighting (WLED-5), 2014年6月7日, Jeju (Korea)

大澤 正久、河田 功、石井 隆司、井川 悟史、橋本 雅司、「四面体型貨幣金属錯体の合成と有機EL素子」, 日本化学会第94春季年会、2014年3月27日、名古屋大学(愛知・名古屋)

大澤 正久、井川 悟史、橋本 雅司、河田 功、八島 正孝、「四面体型銅(I)錯体を用いた高効率有機EL素子」, 2013年光化学討論会、2013年9月11日、愛媛大学(愛媛・松山)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: 銅錯体及び有機エレクトロルミネッセ

ンス素子

発明者: 大澤正久、田原太平、大久保康、池水大、高秀雄
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特許願 2013-206313
出願年月日: 平成25年10月1日
国内外の別: 国内

〔その他〕

新聞記事

「特定刺激で色変わる結晶」
日経産業新聞、10面、2014年10月10日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大澤 正久 (OSAWA, Masahisa)
日本工業大学・工学部・教授
研究者番号: 80280717