

有機 EL ディスプレイ用燐光材料の迅速探索システム

Study on screening system of phosphorescent material for organic electroluminescent devices

研究代表者 産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 今野 英雄

Abstract ; Facial tris-ortho-metallated iridium(III) complexes, *fac*-Ir(C^N)₃ [C^{NH} = 2-phenylpyridine, 2-(4,6-difluorophenyl)pyridine, 1-phenylisoquinoline, 2-(2-benzothienyl)pyridine, 2-phenylquinoline, 2-(2-thienyl)pyridine and 7,8-benzoquinoline etc.] as phosphorescent materials for organic light emitting diode devices (OLEDs) were synthesized using microwave irradiation. By the synthetic methods, all of the tris-ortho-metallated iridium(III) complexes, *fac*-Ir(C^N)₃ can be obtained in good isolated yield without column chromatographic operation for purification. This novel method has a shorter reaction time, does not require column chromatographic operation for purification, and employs a simple post-treatment. A novel type of iridium complexes as blue emitters were synthesized and its photophysical properties were reported.

1. はじめに

1.1 背景

有機 EL 素子は EL 現象を利用した自発光デバイスであり、ブラウン管や液晶に代わる次世代ディスプレイ技術として、大きな産業的展開が期待されている。有機 EL の将来性については様々な推測がなされているが、経済産業省技術調査室の推計によると、2010 年には有機 EL ディスプレイの世界市場は 2.5~5.7 兆円にも達すると言われている。今後、有機 EL 素子が液晶などと並ぶ産業用デバイスとして成立するためには、高機能性有機材料の開発が不可欠である。現在、有機 EL デバイスの大型化・長寿命化が目標として掲げられ、さらなる高効率化・省エネルギー化が求められているが、その発光効率は使用されている発光材料により大きく制限されている。すなわち、励起一重項状態からの発光（蛍光）を用いる限り外部量子収率は 5%を超えず、これが有機 EL の発光効率の限界であると考えられてきた。

1999 年にプリンストン大学と南カルフォルニア大学の研究グループは、燐光性の発光材料として *fac*-Ir(ppy)₃ (ppyH = 2-フェニルピリジン) を用いることで、外部量子収率 8%を記録し、燐光材料の限界と言われてきた外部量子収率 5%を超えることに初めて成功した¹⁾。*fac*-Ir(ppy)₃ の発光は、³MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) と帰属されており、イリジウムの重原子効果による項間交差の促進により、励起三重項状態から効率よく発光している。この 1999 年の発表が契機となって、有機 EL 用の燐光材料の開発が活発に行われるようになり、2002 年には東北パイオニア(株)により、赤色燐光材料を用いた有機 EL 素子が、携帯電話の背面ディスプレイとして初めて実用化されている。

1.2 研究目的

有機 EL に用いられる燐光性イリジウム錯体には、*fac*-Ir(ppy)₃ に代表されるトリス体構造のタイプ (図 1) と、Ir(ppy)₂(acac) (acacH = アセチルアセトン) などの混合配位子錯体のタイプが存在する。このうち、材料の熱的安定性という観点からは、トリス体構造のイリジウム錯体が有利とされている²⁾。そこで、トリス体構造のイリジウム錯体を合成するために、これまでに様々な方法が提案されているが、収率良く合成することは容易ではなかった。以下、具体的に説明する。

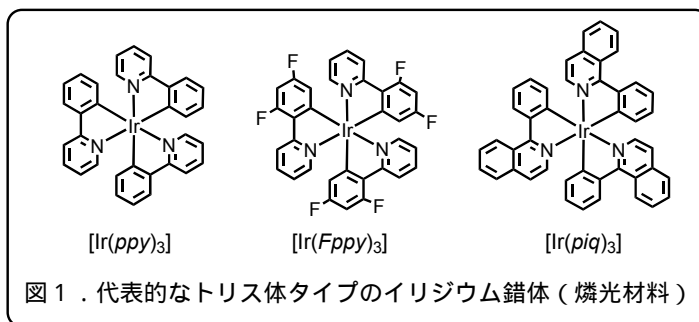


図 1 . 代表的なトリス体タイプのイリジウム錯体 (燐光材料)

そこで、トリス体構造のイリジウム錯体を合成するために、これまでに様々な方法が提案されているが、収率良く合成することは容易ではなかった。以下、具体的に説明する。

1985 年に Watts らは、3 塩化イリジウム (IrCl₃ · nH₂O) と 2-フェニルピリジン (ppyH) を 2-エトキシエタノール中で 24 時間加熱還流することで、*fac*-Ir(ppy)₃ が得られることを初めて報告した³⁾。しかし、この合成方法での *fac*-Ir(ppy)₃ の収率は 10% と非常に低く、塩素で架橋したダイマー [Ir(ppy)₂Cl]₂ が主に生成してしまう。その後、イリジウム原料として Ir(acac)₃ を用いる合成方法⁴⁾ や、イリジウム - 塩素結合の開裂を促進させるため、AgCF₃SO₃などを添加し反応を行う方法も提案されている^{5, 6)}。しかしながら、これらの合成法には依然として以下のような欠点を有している。

1. トータル収率が低い

従来合成法を用いた場合、塩化イリジウムを原料ベースに換算したとき、*fac*-Ir(ppy)₃ のトータル収率は 10% ~ と低く、希少金属であるイリジウムの利用効率を高めることが望ましい。

2. 反応時間が非常に長い

前述の従来合成法では、24 時間から長い場合で数日もかかる。

3. 生成物の純度が低く複雑な精製過程が必要である

イリジウム錯体の精製には、カラムクロマトグラフィーが用いられることが多いが、トリス体構造のイリジウム錯体は有機溶媒への溶解性が低いことが多く、カラム精製過程において環境に有害なハロゲン性溶媒 (ジクロロメタンなど) を多量に必要とする。

今後、近い将来に訪れると予想される有機 EL の本格的な実用化の前に、材料の低コスト化を達成することは必須であり、またグリーンケミストリーの観点からは、収率の向上・廃棄物の極小化を目指した低環境負荷型の製造プロセスに転換していくのが望ましい。そこで、本研究では、燐光型有機 EL の研究で、最も重要なプロセスの 1 つである燐光材料の開発に関わる前述の問題点の解決を図るため、マイクロ波*を用いた燐光材料の迅速合成法を開発する。さらに本研究で開発した同手法を用いて新規燐光材料を開発することで、有機 EL ディスプレイの実用化に貢献していくことを目的とする。

*マイクロ波合成について

近年になって、マイクロ波を利用した化学反応プロセスが様々な分野で急速に展開されつつある。例えば、有機合成分野では反応速度や収率の著しい向上や立体・位置選択合成の促進などが報告されており、マイクロ波技術は、環境技術、物質創製技術、プロセス技術における新たな技術体系構築の基盤技術として期待されている。

2. 結果と考察

2.1 発光材料の新規迅速合成法の開発

まず、代表的な有機 EL 発光材料として *fac*-Ir(ppy)₃ を合成するために、イリジウム原料として 3 塩化イリジウム (IrCl₃ · nH₂O) と典型的な有機配位子である 2-フェニルピリジン (ppyH) をエチレングリコール中でマイクロ波 (2450MHz) を照射したところ、興味深い実験結果が得られた (Scheme 1)。すなわち、この反応における *fac*-Ir(ppy)₃ の収率は、反応系中の ppyH の物質に強く依存するという実験事実である。図 2 に *fac*-Ir(ppy)₃ の収率と ppyH の添加量の関係を示す。IrCl₃ · nH₂O に対し ppyH を 100 当量添加すると、わずか 1 分間のマイクロ波照射で *fac*-Ir(ppy)₃ の単離収率は 75% にも達した。一方、ppyH の添加量が 10 当量以下では、マイクロ波を 1~2 時間以上照射しても *fac*-Ir(ppy)₃ はほとんど得られないことが明らかになった。

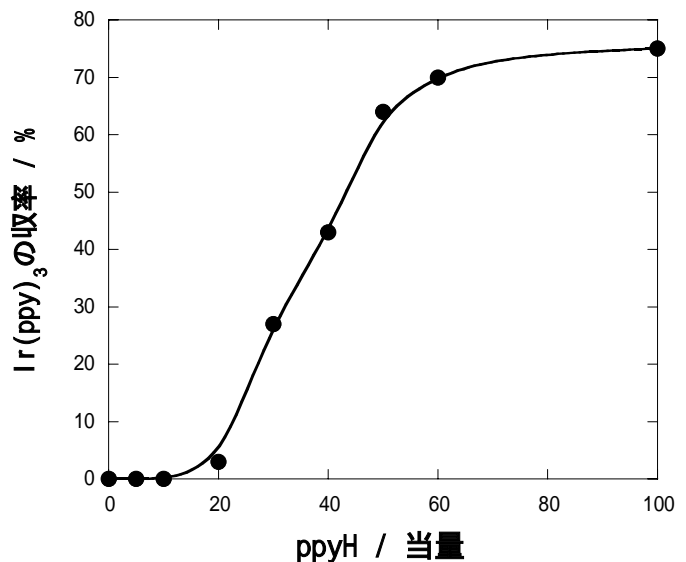
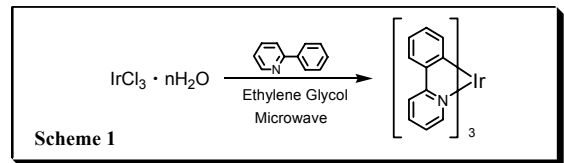


図 2. Ir(ppy)₃ の収率と ppyH の添加量の関係

しかしながら、*fac*-Ir(ppy)₃ がほとんど得られない反応条件 (ppyH が 10 等量) であっても、塩基としてトリエタノールアミンを添加してマイクロ波照射を行うと、単離収率 90% で *fac*-Ir(ppy)₃ が得られることがわかった。すなわち、

以上の実験事実から、本反応系において、大過剰に添加された ppyH は、単なる配位子としてだけでなく“塩基”としても機能し、2-フェニルピリジンが中心金属であるイリジウムに配位する際に放出されたプロトンをトラップすることで、オルトメタル化反応を促進していることが明らかになった。

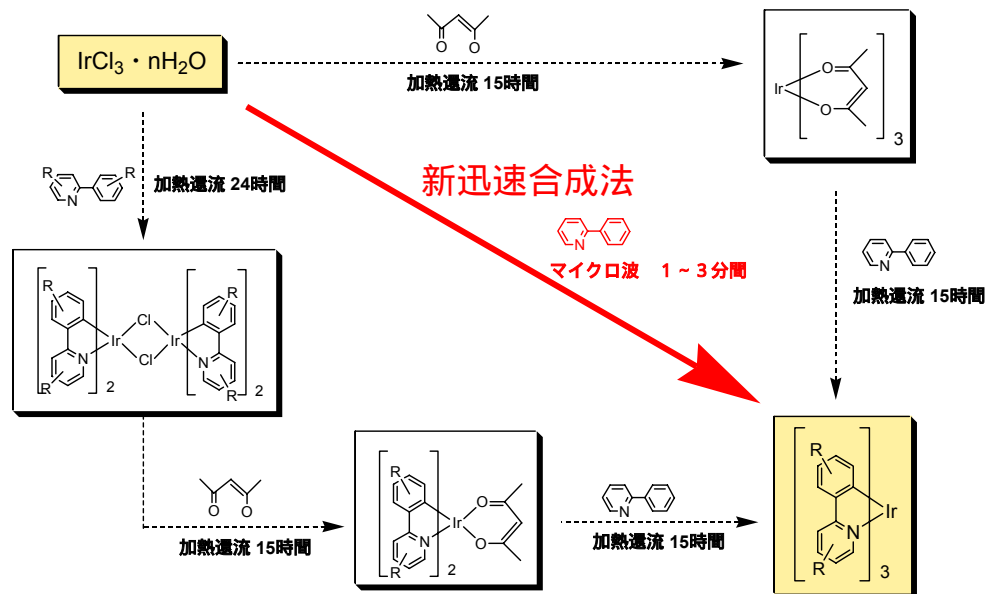


図 3. 本新規製造法と従来製造法の反応スキーム

また、本手法で得られた *fac*-Ir(ppy)₃ を ¹H-NMR で分析したところ、塩素架橋イリジウムダイマー [Ir(ppy)₂Cl]₂ や異性体である *mer*-Ir(ppy)₃ は検出されなかった。これらのイリジウム不純物は、有機 EL 素子を作製した際、発光効率や寿命を低下させる原因の 1 つであると指摘されており、可能な限りその濃度を低下させることが望まれている。従来合成法では、このような不純物を除去するために、カラムクロマトグラフィーによる精製は必須の操作であるが、本手法を用いれば、カラムクロマトグラフィーを用いなくても、高純度の発光材料 *fac*-Ir(ppy)₃ が得られることがわかった。したがって、本合成法は単なる反応時間の短縮化だけでなく、従来ネックとなっていた精製プロセスの簡略化にもつながる可能性が高い。

図 3 に今回開発した発光材料の新規製造法と従来製造法の反応スキームを示す。従来製造法では、目的物を得るために 3 塩化イリジウムを出発原料に多段階プロセスが必要なのに対し、新規製造法においては、イリジウム原料として一般的な 3 塩化イリジウムを直接利用できる点にも大きなメリットがある。

そこで実際に本合成手法を用いて、図 4 に示す様々な発光材料の合成を試みた。その結果、様々な発光材料の収率を大幅に向上させることに成功し、本合成法は一般性があることがわかった。一例として、赤色発光材料として注目されている *fac*-Ir(piq)₃ (piqH = 1-フェニルイソキノリン) の合成においては、目的とする *fac*-Ir(piq)₃ を単離収率 80%以上で得ることができた。Ir(acac)₃ を原料として用いた従来合成法での収率が 27%であることから⁷⁾、塩化イリジウムを原料ベースに換算すると、収率を 5 倍以上も改善することができた。

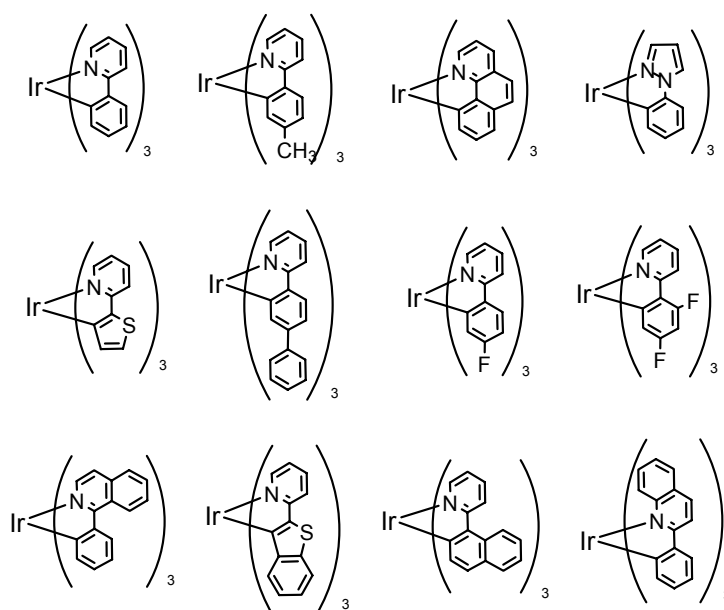


図 4 . 本合成法により合成した発光材料

以上、述べてきたように、本研究で開発された新しい合成法は、従来合成法と比較して優位性があることは明らかであり、反応時間の短縮化、収率の向上、純度の向上、さらには製造コストの削減を達成できる。

最後に、本合成法の一連の操作を図 5 に示す。

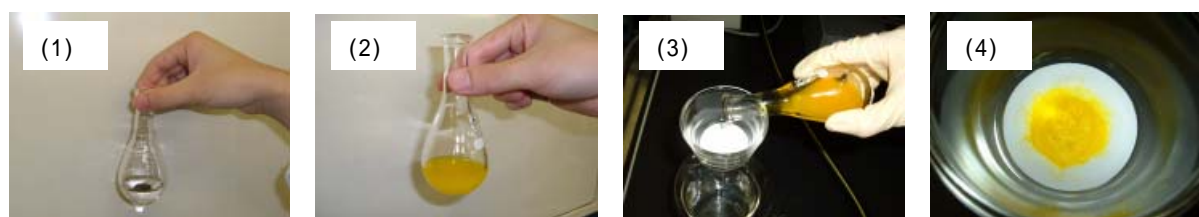
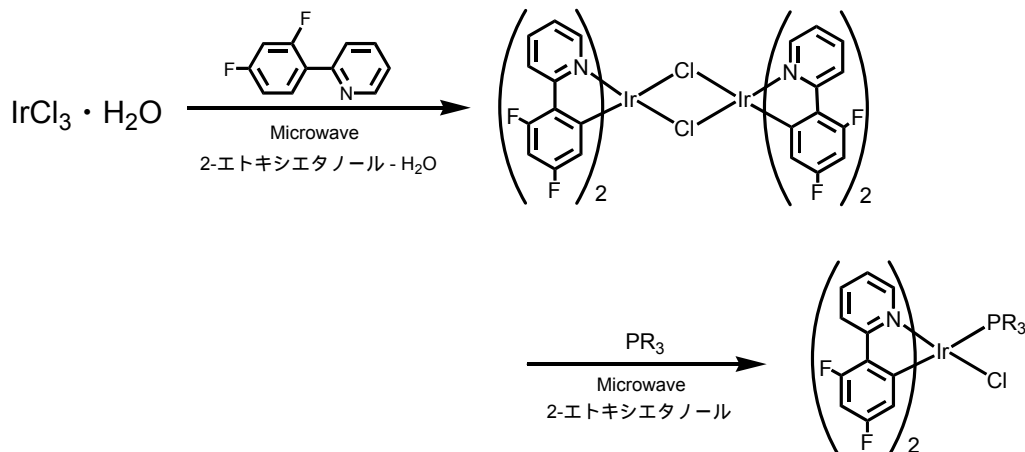


図 5 . Ir(ppy)₃ の合成手順。(1) マイクロ波照射前の溶液 (2) マイクロ波照射後の溶液 (3) ろ過・洗浄過程 (4) 乾燥過程。

2.2 新規燐光材料の開発

将来、有機 EL 素子に用いられる発光材料をすべて燐光材料に置き換えることができれば、高効率の有機デバイスが作製できることになるが、これまで、フルカラー表示に必要な3原色材料のうち、青色領域に効率よく発光する燐光材料はあまり報告されていなかった。既知の青色材料としては、FIrpic(図6)と呼称されているイリジウム錯体が報告されているが、その発光スペクトルには緑色領域を多く含んでいるため、青色純度が悪いという問題があった。また一方で、これまで、図7に示すトリフェニルホスフィン配位子を有するイリジウム錯体が青色領域に発光することが知られているが、その発光は極めて弱く、その理由も全くわかっていなかった⁸⁾。そこで、本研究では、効率よく青色発光する燐光材料の創製を最終目標に、青色発光のカギとなるリン配位子をコンビナトリアル的に変化させることで、イリジウム錯体の発光特性に与える影響について調べ、高効率に青色発光するイリジウム錯体の設計指針を得ることを目的とした。

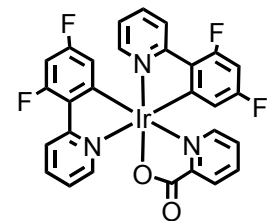
イリジウム錯体の合成法は、Scheme2に示すように、マイクロ波技術を用いることで、2段階反応で収率良く得ることができた(44~80%)。その同定は¹H-NMR、元素分析、およびX線結晶構造解析により行った。



Scheme 2.

1: PR₃ = P(*n*-Bu)₃, 2: PR₃ = PPh₃, 3: PR₃ = P(*p*-FPh)₃, 4: PR₃ = P(*O-n*-Hex)₃,
5: PR₃ = P(*O-n*-Bu)₃, 6: PR₃ = P(OEt)₃, 7: PR₃ = P(OMe)₃, 8: PR₃ = P(OPh)₃

今回、合成したイリジウム錯体を THF 中に溶解させ、アルゴンガスを通気した後、298 K での発光スペクトルを測定したところ、いずれの錯体も青色領域に発光を示した。その発光極大は、リン配位子の電子吸引性パラメータ(トールマンの χ)⁹⁾ と相関が認められ、電子吸引性が強い(χ が大きい)リン配位子を用いると、イリジウム錯体の発光はより短波長シフトすることがわかった(図8)。このようにリン配位子の電子的性質を変えることで、イリジウム錯体の発光特性が系統的に変化することから、これらの発光は、金属-配位子間の電荷移動遷移である³MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) の性質が強いことを示唆している。実際に、これらのイリジウム錯体の酸化還元電位を測定すると、中心金属イリジウムの酸化電位(Ir^{III} → Ir^{IV})が大きく変化していることがわかり、リン配位子が結合することによ



FIrpic

図6. 代表的な青色燐光材料

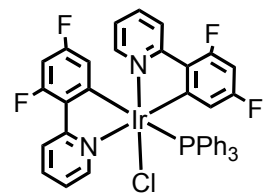


図7. リン配位子を有するイリジウム錯体

リリジウムの d 軌道に大きな影響を与えていることがわかった。すなわち、電子吸引性が強い (χ が大きい) リン配位子を用いると、中心金属イリジウムの d 軌道が安定化し、HOMO と LUMO のエネルギー差が広がり、その結果として発光が短波長シフトしたと考えられる。

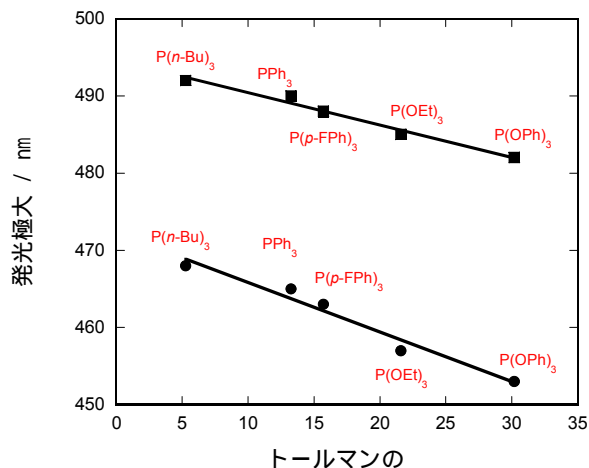


図 8 . トールマンの と発光極大の関係

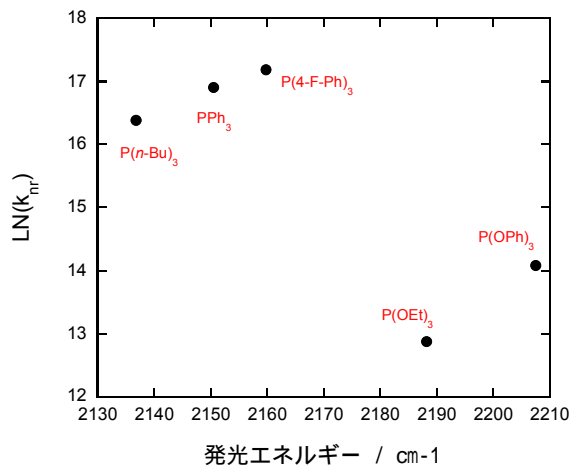


図 9 . 発光エネルギーの LN(knr) の関係

一方、発光の量子収率については、亜リン酸トリアルキル(4-7)を有するものが相対的に高い値 ($\Phi = 0.24 \sim 0.30$) を示し、ホスフィン系配位子(2, 3)のものは極端に低かった ($\Phi = 0.01$ 以下)。発光特性については通常のエネルギギャップ則に従う場合には、発光エネルギーと無輻射速度定数の対数 $\text{LN}(k_{nr})$ には相関が観測されるのだが、今回相関は観測されていないことから、これらイリジウム錯体の発光特性はエネルギーギャップ則では説明できないことがわかった (図 9)。

そこで、発光が非常に弱かったトリフェニルホスフィン配位子を有するイリジウム錯体(2) の光反応性を調べた。イリジウム錯体(2)を THF に溶解させ、アルゴンガスを通気した後、光照射 (365 nm) を行ったところ、吸収スペクトルは等吸収点を維持しながら変化することがわかった(図 10)。最終生成物を単離し分析したところ、塩素で架橋したダイマー $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$ が選択的に生成していることがわかった。つまり、イリジウム錯体(2)は光照射によって、リン配位子であるトリフェニルホスフィンが脱離し、2 量体反応を経由して $[\text{Ir}(\text{Fppy})_2\text{Cl}]_2$ が生成したものと推定される (式 1)。

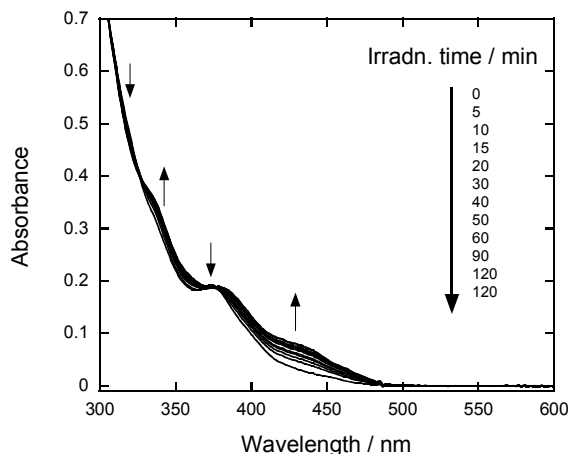
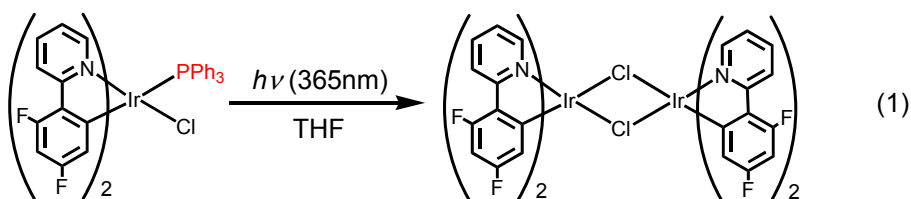


図 10 . 光照射中の吸収スペクトル変化



一方、発光の量子収率が高かった亜リン酸トリアルキル(4-7)を有するイリジウム錯体については、リン配位子の立体的嵩張りが小さいため脱離しにくく、また再配位しやすいことが、高い量子収率を達成した一因と考えられる。そこで、そのことを実証するために、リン配位子の光脱離を抑制するために、単座リン配位子から、より安定なキレート型リン配位子である 1,2-ビスジフェニルホスフィノベンゼンに変更した新規イリジウム錯体(9)を新たに合成した。その結果、THF 中での発光の量子収率は、単座のホスフィン配位子を有するイリジウム錯体(2)の値(= 0.01)から、約 50 倍も向上することが明らかになった。さらに、この新規イリジウム錯体(9)の発光極大については、FIrpic (図 6) や亜リン酸トリエチルを有するイリジウム錯体(6)と比較して、大きく短波長シフトして、青色成分が増大するとともに、緑色成分が大きく減少し、発光の青色純度も大きく改善できることがわかった(図 12)。

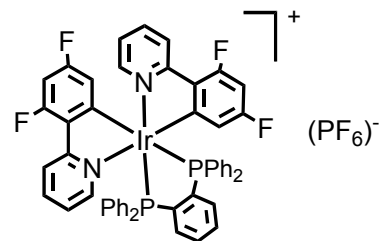


図11 . キレート型リン配位子を有するイリジウム錯体 (9)

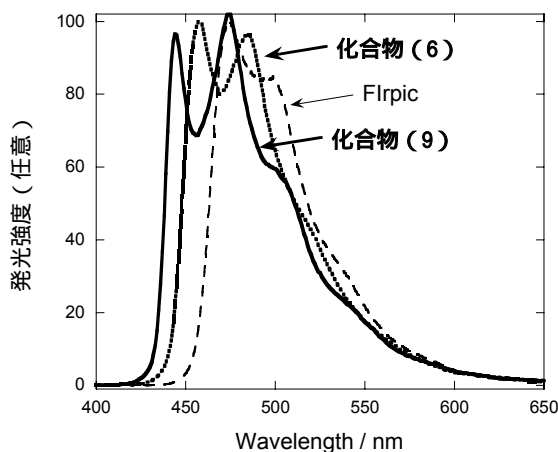


図 12. FIrpic および新規青色発光材料の THF 中での発光スペクトル

4 . まとめ

本研究では、有機 EL ディスプレイ用燐光材料として注目されているトリス体構造のイリジウム錯体の実用的な製造法の開発に取り組み、高効率かつ迅速に合成する方法を開発することに成功した。この新規合成法では、ハロゲン有機溶媒を多量に必要とするカラムクロマトグラフィーを用いることなく、純度の高いイリジウム錯体を迅速に高収率で得ることができる。本合成方法は燐光材料開発の促進のみならず、燐光材料製造プロセスの環境負荷低減にも貢献できる。

また、新規青色燐光材料の開発にも取り組み、高効率に青色発光する燐光材料の分子設計のために、下記の重要な知見を得ることができた。立体障害の小さいリン配位子(亜リン酸系配位子)を用いる。

キレート型リン配位子を用いる。また、本研究で開発された新規青色材料は、FIrpic よりも発光の青色純度が高く、今後、有機 EL の青色燐光材料としての用途が期待される。

5 . 今後の展望

今後は、マイクロ波を用いた有機 EL 用燐光材料の合成手法については、スケールアップ等の問題を解決するため、産業界と密接に連携し、実用化に向けた研究を本格的に進めていきたい。また本研究で開発した新規燐光材料については、有機 EL デバイス評価を行っていくとともに、さらにこれまでの知見を基に、高効率かつ青色純度の良い発光特性を併せ持った新規青色燐光材料の開発を行っていく予定である。

参考文献 ;

- 1) M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- 2) 佐藤佳晴監修：有機 EL 材料技術 (2004) pp.206 ~ pp.214
- 3) K. A. King, P. J. Spellane, and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1431 (1985).
- 4) K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, and R. J. Watts, *Inorg. Chem.*, **30**, 1685 (1991).
- 5) M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel, M. Fortsch, and H. Bürgi, *Inorg. Chem.*, **33**, 545 (1994).
- 6) V. V. Grushin, N. Herron, D. D. LeCloux, W. J. Marshall, V. A. Petov, and Y. Wang, *Chem. Commun.*, **2001**, 1494.
- 7) A. Tsuboyama, H. Iwawaki, M. Furugori, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, T. Moriyama, S. Miura, T. Takiguchi, S. Okada, M. Hoshino and K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12971 (2003).
- 8) 国際公開 WO 02-15645 号パンフレット
- 9) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977).

キーワード；

イリジウム錯体、発光、合成、金属錯体

研究成果外部発表等；

- 1) 今野英雄、小堀重人、川村綾香、第 54 回錯体化学討論会講演要旨集 pp.259 (2004) 「有機 EL に用いられるイリジウム錯体の高効率合成法の開発」
- 2) 今野英雄、小堀重人、川村綾香、小池和英、2004 年光化学討論会講演要旨集 pp.485 (2004) 「リン配位子を有するイリジウム錯体の合成と発光特性」
- 3) 今野英雄、AIST Today, Vol.5, pp.22 (2005) 「有機 EL リン光材料の新規製造法 - 製造コスト・環境負荷低減の実現を目指して - 」
- 4) 今野英雄、小堀重人、川村綾香、小池和英、日本化学会第 85 春季年会講演予稿集 1C7-12 (2005) 「フェニルピリジン誘導体と単座リン配位子を有するイリジウム錯体の合成と発光特性」
- 5) 今野英雄、小堀重人、第 55 回錯体化学討論会、2005 年 9 月 発表予定.
- 6) Hideo Konno, Shigeto Kobori, Kazuhide Koike, The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2005 年 12 月 発表予定.

特許等；

- 1) 特願 2004-076281 「イリジウム錯体およびこれを用いた発光材料」
- 2) 特願 2004-166824 「フッ素置換イリジウム錯体およびこれを用いた発光材料」
- 3) 特願 2004-232865 「新規イリジウム錯体およびこれを用いた発光材料」
- 4) 特願 2005-061293 「イリジウム錯体およびこれを用いた発光材料」
- 5) 「フッ素置換イリジウム錯体およびこれを用いた発光材料」出願予定