

# 有機EL素子に用いられる燐光材料

Phosphorescent materials for Organic Light-Emitting Diodes

## —燐光材料の合成法の現状と課題—

独立行政法人 産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門 今野 英雄  
HIDEO KONNO

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

### 1. はじめに

有機EL素子は、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期待が寄せられている。その将来性について様々な推測がなされており、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見られている。現在、有機EL素子の研究の進展は目覚しく、すでに音楽プレーヤーや携帯電話など小型ディスプレイへの実用化が始まっている。今後は有機EL素子の大型化を目指し、さらなる高効率化・省エネルギー化・長寿命化が求められるとされている。

近年、有機EL素子の発光効率を大きく向上させる手法として、発光材料にイリジウム錯体などの燐光材料を用いることが特に注目されている。従来用いられてきた発光材料は蛍光性化合物(蛍光材料)であり、これらは励起一重項状態から発光するのに対し、イリジウム錯体などの燐光材料は励起三重項状態から発光を示す。有機EL素子においては、発光層内で正孔と電子の再結合により励起子が生成するが、一重項励起子と三重項励起子の生成確率は1:3と見積もられている。したがって、蛍光材料では生成した励起子のうち25%しか発光に寄与させることができない。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%を超えないと考えられてきた。

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、発光材料として $fac\text{-Ir}(\text{ppy})_3$  ( $\text{ppyH} = 2\text{-フェニルピリジン}$ )を用いることで、外部量子収率8%を記録し、蛍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<sup>1)</sup>。 $fac\text{-Ir}(\text{ppy})_3$ の発光は、<sup>3</sup>MLCT (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する。この発表が契機となって、有機EL素子に用いられる燐光材料の開発が活発に行われるようになった。2003年には燐光材料を使用した有機ELパネルが初めて実用化され<sup>2)</sup>、今後の材料開発は燐光材料にシフトしていくものと考えられる。

材料開発を進める上でカギとなるのが合成技術であり、燐光材料を短時間に収率良くかつ純度良く合成する方法を開発することが、実用上極めて重要となっている。また、近い将来に訪れると予想される有機ELディスプレイの本格的な実用化の前に、燐光材料の低コスト化は必須となるであろう。そこで本稿では、燐光材料の中で最も有力な候補の1つとされる燐光性イリジウム錯体の合成法の現状と課題について述べるとともに、著者が現在取り組んでいるマイクロ波を用いた新しい合成法を紹介する<sup>3-5)</sup>。

### 2. 燐光材料の種類と性質

有機EL素子に使われる燐光材料の多くは重原子を含む金属錯体であり、中心金属と配位子の多様な組み合わせにより数多くの材料が合成可能である。燐光材料として、イリジウムをはじめ、白金、レニウム、ルテニウム、オスmiumなどの金属錯体が報告されているが、その中でも、発光特性や安定性などの観点から、キレート型有機配位子(フェニルピリジン誘導体など)を有するイリジウ

ム錯体が有力な候補化合物とされている。すでに数多くのイリジウム錯体が報告されているが、それらは大きく分けて、有機配位子を3つ有する3配位体と、有機配位子のほかに補助配位子(acac配位子、ピコリン酸配位子など)を有する2配位体の2つのタイプに分類できる(図1および図2参照)。

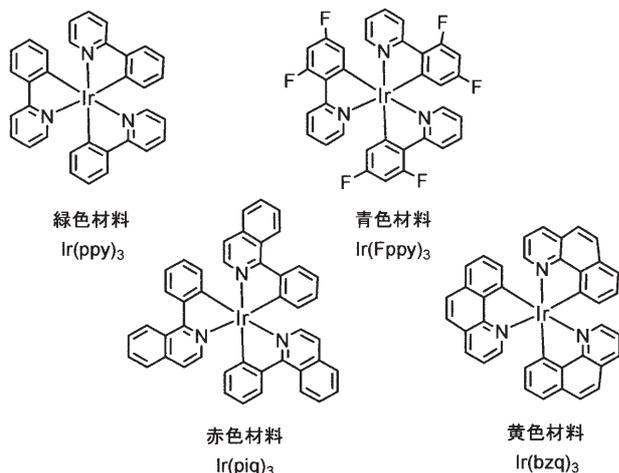


図1 3配位体のイリジウム錯体の代表例

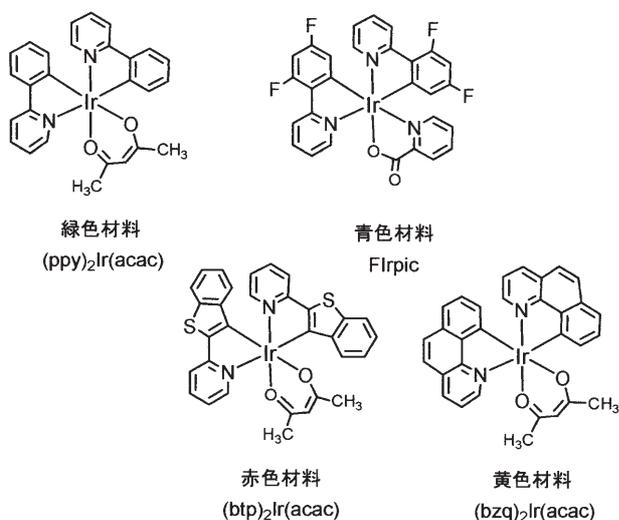


図2 2配位体のイリジウム錯体の代表例

図1および図2に示すように、イリジウム錯体の配位子を変えることで、青色から赤色まで様々な色の発光が得られることが明らかになっている。上記の2つのタイプのイリジウム錯体のうち、溶媒に対する溶解性については、2配位体のイリジウム錯体の方が良好であり、したがって合成の容易さという観点からは、2配位体のイリジウム錯体が優れている。一方、材料の熱的安定性については、TG-DTAの分析結果から、3配位体のイリジウム錯体の方が安定との報告がある<sup>6,7)</sup>。

加えて、3配位体のイリジウム錯体には、*facial*体と*meridional*体の2つの幾何異性体が存在する(図3参照)。

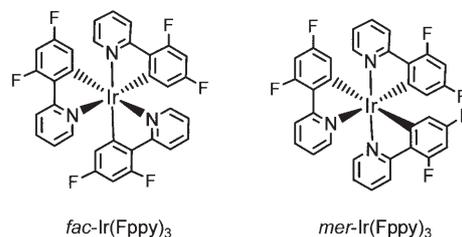


図3 *facial*体と*meridional*体のイリジウム錯体の代表例

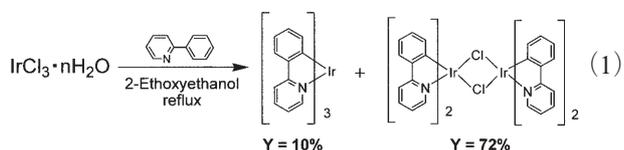
熱力学的には*facial*体のイリジウム錯体の方が安定であり、合成温度を制御することで*facial*体、*meridional*体を作り分けることができる<sup>8)</sup>。これまでに、それぞれの幾何異性体の発光特性が詳細に調べられており、有機ELデバイスの発光効率を左右する発光量子収率については、*facial*体の方が8~10倍高いことが明らかになっている。また発光スペクトルについては、*facial*体の方が*meridional*体よりも短波長側に発光極大を有し、その形状はシャープである。一方、*meridional*体の発光は相対的に弱く、光照射によって*facial*体へ異性化することが明らかにされている<sup>8,9)</sup>。

### 3. 燐光材料の合成法

前述のように、有機EL燐光材料として用いられるイリジウム錯体には、2配位体および3配位体の2つのタイプが存在するが、本稿では、これまで収率良く合成することが困難とされている3配位体のイリジウム錯体の合成法を中心に説明する。

#### 3.1 合成法の現状と課題

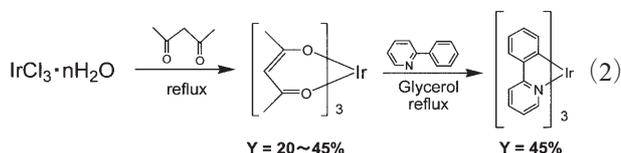
1985年にWattsらは、3塩化イリジウム( $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )と2-フェニルピリジンを2-エトキシエタノール中で24時間加熱還流することで、*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>が得られることを初めて報告した<sup>10)</sup>。しかし、この合成方法では塩素で架橋したダイマー $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ が主に生成するため、*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>の収率は10%と非常に低いという問題があった(式1)。



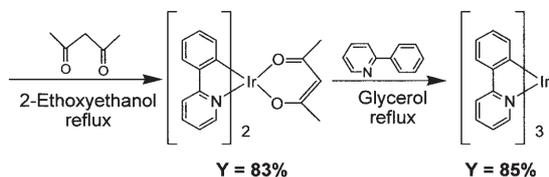
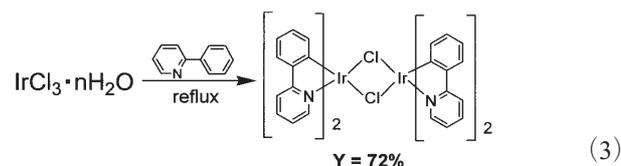
そのため、塩化イリジウムと有機配位子を反応させ3配位体のイリジウム錯体を直接合成するのは難しいとされる。現在ではこの問題を解決するために、主に以下の2つの方法が提案されている。

### ① イリジウム原料としてアセチルアセトナート錯体を使用

塩素で架橋したダイマー  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$  の生成を防ぐために、塩素を含まないイリジウム原料として  $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$  を用いる方法が報告されている<sup>11)</sup>。この合成法での  $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$  の収率は45%であり、前述の3塩化イリジウムを用いた方法と比較して、収率については大きく改善されている(式2)。

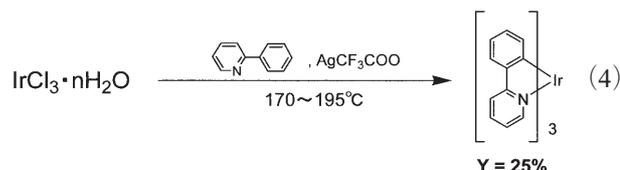


しかし、 $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$  の  $\text{acac}$  配位子は脱離しにくいために、グリセリンなどの高沸点溶媒中で加熱反応させる必要がある。そのため、反応温度が高く分解物も生じやすいことが問題となっている。最近では、反応時間を短縮化するために、マイクロ波加熱を用いる方法も提案されており、反応時間が20分の1に短縮化されている<sup>12)</sup>。なお、これらの方法において用いられる  $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$  については、塩化イリジウムを原料に合成されているが、その収率は20~45%と低く、イリジウムの利用効率は悪い<sup>13, 14)</sup>。したがって、塩化イリジウムを原料として用いる合成法と比較して、コスト高になってしまうのは避けられない。また、これと類似の方法として、Thompsonらは、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$  とアセチルアセトンとを反応させ、図2に記載した2配位体である  $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$  をまず合成し、これと2-フェニルピリジンとを反応させる方法を報告している(式3)<sup>15)</sup>。

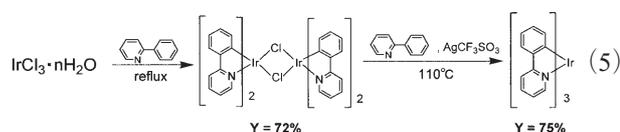


### ② 脱塩素剤として銀塩を使用

2つめのアプローチとして、イリジウム-塩素結合の開裂を促進させるため、脱塩素剤として銀塩を添加する方法も報告されている。デュポン社のGrushinらは、3塩化イリジウムと2-フェニルピリジンとを  $\text{AgCF}_3\text{COO}$  の存在下で反応させることで、 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$  が25%で得られることを報告している(式4)<sup>16)</sup>。



同グループはこの合成法を用いることで、実際に10種類以上のイリジウム錯体を合成している。また、これと同様の方法として、 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$  と2-フェニルピリジンとを  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  の存在下で行う方法もある(式5)<sup>17)</sup>。



これらの合成法においては、脱塩素剤である銀塩の光分解を防ぐため、反応を遮光下で行わなければならない。またイリジウム化合物から引き抜かれた塩素は塩化銀となり析出するため、目的生成物と注意深く分離する必要がある。

### 3.2 マイクロ波を活用した新しい合成法

著者らは、3塩化イリジウムと2-フェニルピリジンを含むエチレングリコール溶液に、マイクロ波(2450MHz)を数分間照射することで、 $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$  が収率75%で得られることを見出した(式6)<sup>3-5)</sup>。

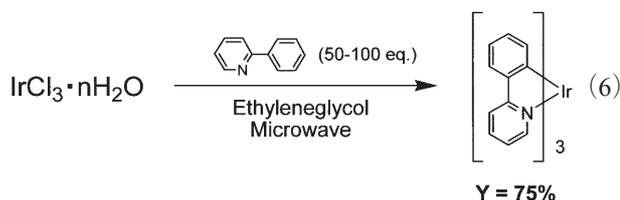




図4 反応溶液から析出した *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>

この方法では、反応の進行に伴い生成した*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>は反応溶液から析出するため、非常に簡便に*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>が得られる(図4)。ただし、この反応は3塩化イリジウムに対し50~100当量の有機配位子を用いた場合に効率よく進行し、10当量程度の添加では反応は極めて遅い。その後の研究の結果、添加した有機配位子は、単に配位子として働くのではなく、反応の進行に伴い放出された反応系中のプロトンをトラップする塩基としても機能し、反応を促進させる重要な役割を果たしていることがわかった。実際に、Thompsonらのグループにおいても、[Ir(ppy)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>と2-フェニルピリジンとの反応を塩基存在下で行うと、*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>が収率良く得られることを報告している<sup>8)</sup>。

また、本手法で得られた*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>を<sup>1</sup>H-NMRで分析したところ、ダイマー [Ir(ppy)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>や*meridional*体はほとんど検出されなかった。これらの不純物は、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つであり、可能な限りその含有量を低下させることが望まれている。従来の合成法では、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

であるが、前述したように3配位体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、カラムクロマトグラフィーによる精製は困難となるケースが多い。したがって、マイクロ波を利用した本合成法は反応時間の短縮化のみならず、従来ネックとなっていた精製プロセスの簡略化につながることを期待される。以上の知見をもとに、実際に各種3配位体のイリジウム錯体の合成を試みた。

図1に示した*fac*-Ir(piq)<sub>3</sub>は赤色燐光材料として有望視されており、その誘導体も数多く合成されている<sup>6, 18)</sup>。これまで、*fac*-Ir(piq)<sub>3</sub>の合成法としては、前述の[Ir(acac)<sub>3</sub>]や(piq)<sub>2</sub>Ir(acac)をイリジウム原料として用いる方法が知られているが、その収率は非常に低かった<sup>6, 19)</sup>。しかし、このような収率が低いとされるイリジウム錯体についても、マイクロ波加熱を利用した新合成法を用いることで簡便に合成することができる。この合成法により単離された*fac*-Ir(piq)<sub>3</sub>の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを図5に示す。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルより、Ir(piq)<sub>3</sub>の配位子部位に相当する10種類のプロトンのシグナルが観測されていることから、イリジウム錯体が*facial*体構造であることがわかる。一方、*meridional*体やその他の不純物は検出されない。*fac*-Ir(piq)<sub>3</sub>の単離収率は75~80%(塩化イリジウムベース)であり、従来法と比べイリジウムの利用効率は大きく改善されている。

一方、黄色燐光材料として知られている*fac*-Ir(bzq)<sub>3</sub>(図1)は、従来合成法では幾何異性体である*meridional*体が生成してしまう上、3配位体の溶媒に対する溶解性が極めて低いことから、*facial*体を純度良く合成することが極めて困難とされている<sup>15)</sup>。このように*facial*体と*meridional*体の制御が難しいイリジウム錯体についても、

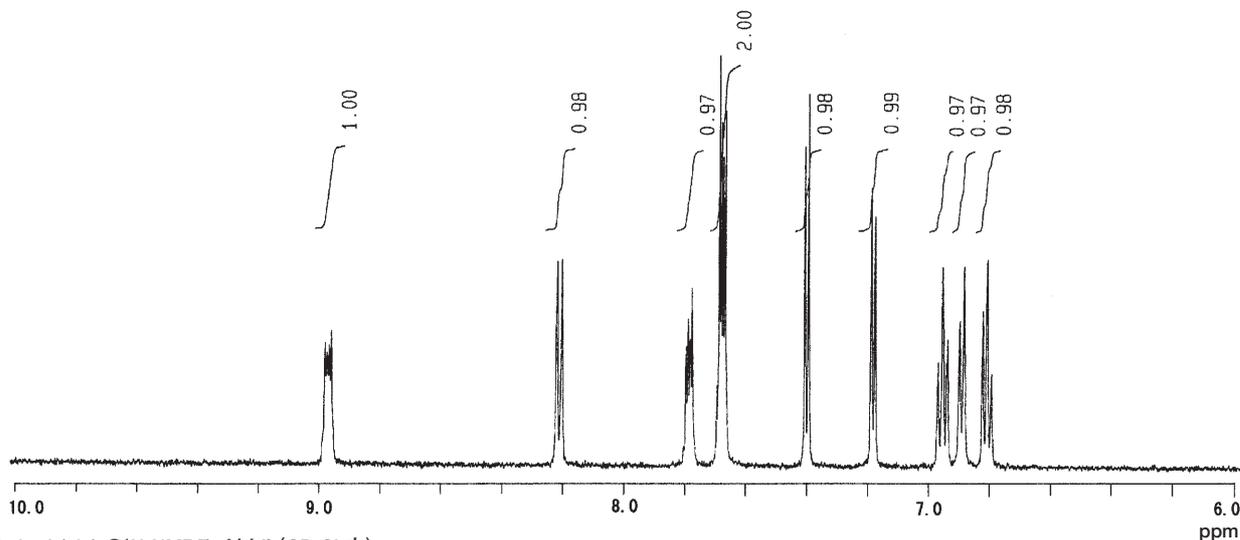


図5 *fac*-Ir(piq)<sub>3</sub>の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中)

同様の方法にて、単離収率75~80% (塩化イリジウムベース)で得ることができる。現在のところ、*meridional*体の生成を抑制できる原因は明らかではないが、マイクロ波加熱の特徴(急速均一加熱およびスーパーヒーティング効果など)が顕著に出ているものと考えている。このマイクロ波加熱の特徴を活かすことで、やはり*facial*体と*meridional*体の制御が難しいとされる*fac-Ir (Fppy)<sub>3</sub>* (図1)も同様に高純度で合成できる<sup>20)</sup>。

以上、述べてきたように、マイクロ波加熱の有利な特徴を活かすことで、図1に示した3配位体のイリジウム錯体をカラムクロマトグラフィーによる精製なしに高純度に合成することができる。また、本手法は、2-フェニルピリジンのように室温で液体の配位子だけでなく、固体配位子(*piq*, *bzq*など)にも適用できることから、広く汎用性があるものと考えている。なお、反応系中に大過剰に添加した配位子については、反応溶液から回収し再利用できることを確認している。

#### 4. まとめ

本稿では、有機ELディスプレイ用の燐光材料として注目されている燐光性イリジウム錯体について、合成法の現状と課題について述べ、さらに著者が取り組んでいるマイクロ波を用いた新しい合成法を紹介した。このマイクロ波を用いた合成法は、*fac-Ir (ppy)<sub>3</sub>*をはじめとする3配位体の燐光材料を短時間に収率良く得る方法として非常に有効である。また、この新規合成法で得られる燐光材料は純度が高く、精製過程の簡略化が期待できる。

一方、近年になって、マイクロ波を利用した化学反応プロセスは、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<sup>21)</sup>。このマイクロ波を用いた新しい合成方法が、新規材料の開発や製造プロセスの改善につながれば幸いである。

最後に、本研究の一部は、平成15~16年度NEDO産業技術研究助成事業の支援を受けて行われたものであり、関係者各位に感謝の意を表す。

#### 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) 辻大志, 結城敏尚, 内城強, *PIONEER R&D*, **15-1**, 56 (2005).
- 3) H. Konno and Y. Sasaki, *Chem. Lett.*, **32**, 252 (2003).
- 4) 今野英雄, *AIST Today*, **5-1**, 22 (2005).
- 5) 第5版 新実験化学講座(丸善), Vol. 22, 266-267, (2004).
- 6) 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).
- 7) 岡田伸二郎, 有機EL材料技術(シーエムシー出版), pp.206-214 (2004).
- 8) A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7377 (2003).
- 9) T. Karatsu, T. Nakamura, S. Yagai, A. Kitamura, K. Yamaguchi, Y. Matsushima, T. Iwata, Y. Hori and T. Hagiwara, *Chem. Lett.*, **32**, 886 (2003).
- 10) K. A. King, P. J. Spellane and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1431 (1985).
- 11) K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson and R. J. Watts, *Inorg. Chem.*, **30**, 1685 (1991).
- 12) K. Saito, N. Matsusue, H. Kanno, Y. Hamada, H. Takahashi and T. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 2733, (2004).
- 13) J. E. Collins, M. P. Castellani, A. L. Rheingold, E. J. Miller, W. E. Geiger, A. L. Rieger and P. H. Rieger, *Organometallics*, **14**, 1232 (1995).
- 14) 特許第3021284号
- 15) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau and M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, **40**, 1704 (2001).
- 16) V. V. Grushin, N. Herron, D. D. LeCloux, W. J. Marshall, V. A. Petov and Y. Wang, *Chem. Commun.*, **2001**, 1494.
- 17) M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel, M. Fortsch and H. Bürgi, *Inorg. Chem.*, **33**, 545 (1994).
- 18) S. Okada, K. Okinaka, H. Iwawaki, M. Furugori, M. Hashimoto, T. Mukaide, J. Kamatani, S. Igawa, A. Tsuboyama, T. Takiguchi and K. Ueno, *Dalton Trans.*, **2005**, 1583.
- 19) 米国特許公開2004/0241495号
- 20) 今野英雄, 小堀重人, 第55回錯体化学討論会講演要旨集, PA-013 (2005).
- 21) マイクロ波を利用した省エネルギー技術に関する国際動向調査報告書(NEDO), (2004).