

情報表示素子に関する研究

— 配位金属錯体の電界発光素子 (有機 EL) の機能発現のための分子設計 —

廣橋 亮 (総合科学研究所 応用分子化学科)
古川 茂樹 (応用分子化学科)

情報表示素子としての有機 EL は現在の液晶素子とくらべ薄膜自発光型平面ディスプレイであり、視野角が広く、高速応答に優れた特徴が指摘されている。近年の情報端末から薄型大型テレビの広い分野への展開に期待されている。

蛍光量子効率の高いアルミキノリン (Alq₃, 1987年) を用いた有機 EL デバイスの発表以来実用化に向けた周辺技術、材料開発が盛んに行なわれている。フルカラーのための 3 原色 (R,G,B) の各々の発光素子の開発を必要とされている。

有機 EL 素子の発光素子は (1) 有機色素系低分子 (2) 配位金属錯体系 (3) 高分子系の 3 種類に分類される。なかでも配位金属錯体は発光材料、キャリア輸送材料、ホスト材料としてよく用いられている。それは配位金属錯体が (1) 蛍光を持っていること (2) 電子または正孔の輸送性の高いこと (3) 熱的に安定なこと、などの優れた材料特性にある。

1. 目的

本研究では、発光素子として蛍光性に優れ、特

に赤色発光、その輝度の向上、寿命の増大が期待できる配位金属錯体に着眼した分子設計をすることを目的とした。

以下得られた研究課題 A,B について報告する。

(A) ヒドロキシアントラキノン誘導体の金属錯体の合成ならびにその分光特性評価

有機 EL 素子に代表されるアルミキノリン (Alq₃) と同様に金属原子を中心に安定な金属錯体を形成する 1-ヒドロキシアントラキノン (1-HAQ) を配位子として選択した。得られた錯体の長波長発光ならびに蛍光寿命、発光効率を増大させるべく錯体を構成している金属種の影響について検討した。

(B) 配位金属錯体の発光におよぼす配位子の置換基効果

1-HAQ モデル錯体と比較して他に置換基を持つアントラキノン誘導体は分子設計及び分子制御にてその吸収波長及び発光波長を制御できると考えられる。金属にはこれまでの結果より良好な蛍光性を見せたマグネシウムを使用し、それとヒドロキシアン

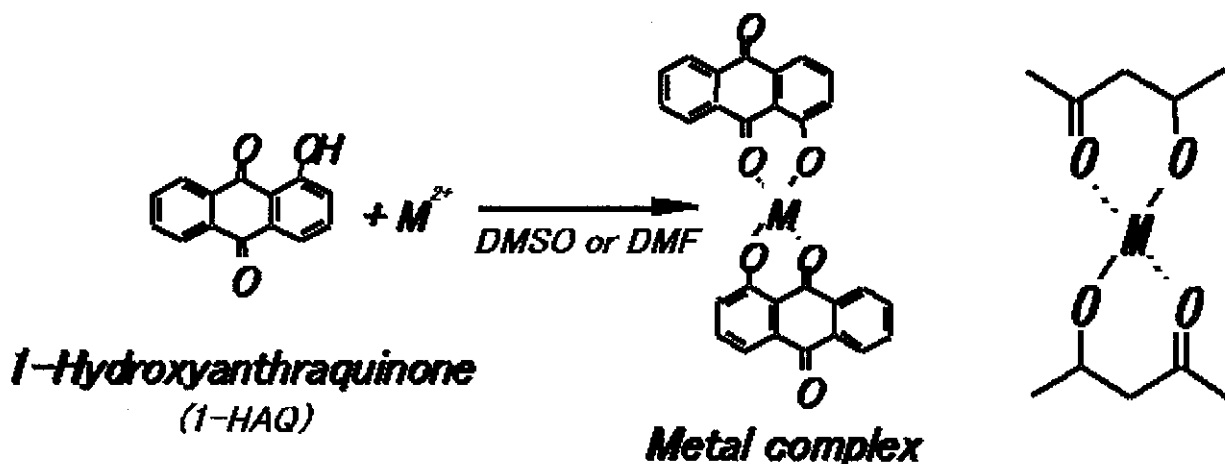


図1 錯体の構造

トラキノン誘導体からなる配位金属錯体の合成、及びその分光特性評価を行なった。

2. 実験方法

ジメチルスルホキシド(DMSO), N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させた 1-HAQ と Be, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd の各種金属の有機塩あるいは無機塩を混合させ、錯体を合成した。この錯体を島津製 UV-2550 型紫外可視分光光度計により吸収スペクトルを、日立製 F-4500 型分光蛍光光度計により蛍光スペクトルを、浜松ホトニクス製 C4780 型ピコ秒蛍光寿命測定装置により蛍光寿命を測定し、分光特性評価を行なった。

3. 結果及び考察

研究課題 A

各種金属塩と 1-HAQ により合成した錯体の吸収スペクトルを測定した結果、配位子のみの吸収極大波長(λ_{max})より長波長側にシフトしていた。これは、配位子が金属と反応することにより、錯体の構造が図1のように π 電子共役系が広がると考えられる。これは、錯体の生成が金属と配位子のヒドロキシル基との配位結合を行い、それに隣接するカルボキシル基と静電的な相互作用により安定な6員環を形成すると考えられる。1ヒドロキシアントラキノンとマグネシウムから得られた金属錯体の吸収スペクトルを図2に示す。

さらに、酢酸塩により合成された錯体の反応性を検討した結果、典型金属において Mg のみ完全に反応が進行していることが確認された。

このため、Mg は他の金属より電気陰性度、イオン半径、酸化還元電位等が低く、配位子と強いイオン結合を形成している。これにより、カルボキシル

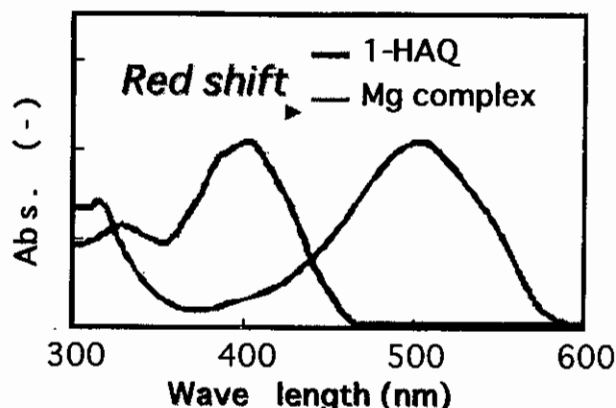


図2 マグネシウム錯体の吸収スペクトル

基との静電的な相互作用を起こしやすく安定な錯体を形成したと考えられる。

次に、これら錯体の蛍光スペクトルを測定し、この分光特性評価を表1に蛍光スペクトルを図3に各々示す。

この表1より、遷移金属である Mn, Co, Ni, Cu では、蛍光性が見られないことが確認された。錯体形成によって遷移金属のd軌道は、強い配位子場効果によって結合に関与する e_g 軌道と結合に関与しない t_{2g} 軌道に分裂する。この2つの異なるエネルギー準位による遷移を d-d 遷移といい、同一のd軌

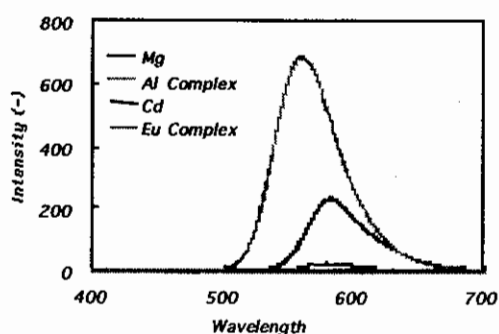


図3 金属錯体の蛍光スペクトル

表1 金属錯体の分光特性

Metal	Be(SO ₄) ₂	Mg(OAc) ₂	Al(NO ₃) ₃	Zn(OAc) ₂	Cd(OAc) ₂	In(NO ₃) ₃	Eu(OAc) ₂
λ_{max} (nm)	475.0	503.0	470.0	496.0	497.0	490.0	494.0
Fmax (nm)	557.8	579.6	561.6	571.2	573.2	562.0	573.0
Intensity (-)	649.3	236.4	622.0	85.5	32.3	225.0	0.6
ΔS (nm)	82.8	76.6	91.6	85.2	86.2	72.0	79.0
Ionic radius (Å)	0.41	0.71	0.53	0.72	0.92	0.94	1.30

道から起こる禁制遷移であるため、遷移金属錯体は発光を示さなかったと考えられる。

また、同じく表1より Be, Mg, Al, Zn, Cd において高い蛍光性が確認された。Be, Mg, Al は典型金属であるため d 軌道を持たず、Zn, Cd は d 軌道が完全に満たされている遷移金属であるため、d-d 遷移が無く、配位子の $\pi-\pi^*$ 遷移、電荷移動遷移が起っていると考えられる。これら蛍光性が見られた金属により合成された錯体の蛍光寿命スペクトルを図4に示す。このスペクトルから $Be > Al > Mg > Zn > Cd$ の順に蛍光寿命は増大しており、特に高い蛍光寿命を示した。

Be, Al では高い量子収率と放射遷移速度が期待できる。さらに、これら金属の発光効率の違いは、金属の分極力に依存すると言われ、金属の陽極性が大きくなるほど、アントラキノン環内の電子密度は減少するが、励起状態においては、このアントラキノン環内に電子遷移を起こすため、蛍光強度、蛍光寿命の増大が確認されたと考えられる。

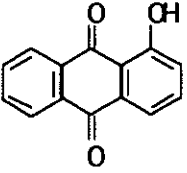
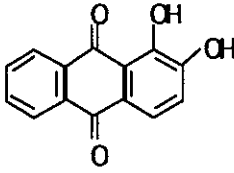
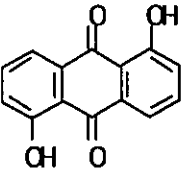
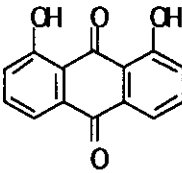
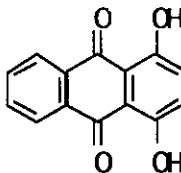
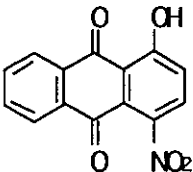
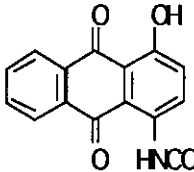
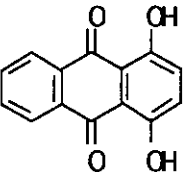
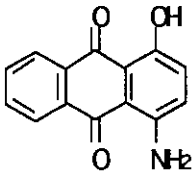
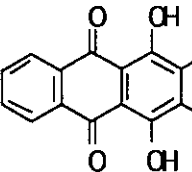
研究課題 B

蛍光極大波長 (F_{max}) はストークスの法則に従い、得られたすべての金属錯体の吸収極大波長 (λ_{max}) より長波長側に現れる。これはストークス幅 ($\Delta S = F_{max} - \lambda_{max}$) として知られている。赤色発光を得るためには λ_{max} をより長波長側に持つ配位子を選択する必要がある。また強い蛍光をもつ錯体を得る為にも配位子自身が蛍光性を有することが望ましい。ヒドロキシアントラキノン誘導体の分光特性を表3に示した。

1-HAQ は DMSO 溶媒中にて 403nm の吸収極大 (λ_{max}) と 568nm の蛍光極大 (F_{max}) を持つが、マグネシウム錯体にする事でそれぞれ 506nm, 580nm へ深色化し蛍光強度を増大させた。これは新たに六員環が形成され安定化した為と考えられる。これを図5に示す。

そこで各種ヒドロキシアントラキノン誘導体の分光特性評価を行なった結果、1-HAQ と比べて 1,2-DHAQ, 1,4-DHAQ, 1,2,4-THAQ は λ_{max} 及び F_{max} に大幅な深色化を見せた。これは 1-HAQ の場合、励

表2 配位子の分光特性

					
1-Hydroxyanthraquinone	1,2-Dihydroxyanthraquinone	1,5-Dihydroxyanthraquinone	1,8-Dihydroxyanthraquinone	1,2,4-Trihydroxyanthraquinone	
λ_{max}	403.5	435.8	422.0	429.0	514.0
F_{max}	567.4	566.8	574.8	562.4	561.4
					
1-Hydroxy-4-nitroanthraquinone	1-Acetamide-4-hydroxyanthraquinone	1,4-Dihydroxyanthraquinone	1-Amino-4-hydroxyanthraquinone	6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacenedione	
λ_{max}	397.0	476.5	480.0	571.5	519.0
F_{max}	576.4	564.0	469.0	536.5	485.0
		559.6	609.2		540.8

Solvent : DMSO

起状態において2位と4位のπ電子密度が低いと考えられ、ここへのドナー性であるヒドロキシル基の導入が λ_{\max} 及び F_{\max} の深色化をもたらしたと推測される。表3には各Mg錯体の分光特性評価を示した。

また、これよりMg(1,4-DHAQ)₂とMg(1,2,4-THAQ)₂の蛍光強度が高いことから配位子の4位にある置換基は錯体にしたときの蛍光にも大きく影響を及ぼすと考えられる。同位置にヒドロキシル基と同じく、ドナー性のアミノ基やアセトアミド基、またアクセプタ性のニトロ基などを導入した配位子を用いた分光特性結果から、 λ_{\max} 及び F_{\max} はドナー性の強弱により長波長シフトを示した。しかし、蛍光強度はこれに従わない、これは置換基が錯体の平面構造性に影響を及ぼしているか、発光に対してのトラップサイトとなっているためと考えられる。そこで蛍光強度を高める為に6,11-ジヒドロキシ-5,12-ナフタセンジオン(6,11-DH-5,12-ND)を配位子に用いた。その結果、Mg(6,11-DH-5,12-ND)₂からモデルとなるMg(1,4-DHAQ)₂と比べ、約2倍の蛍光強度が得られた、これは配位子自身や錯体のπ電子共役系が拡大され、高い分子吸光係数と平面構造性を有している為と推測される。

4. 結論

(1) 1-HAQ 錯体は、金属と配位子間の結合がイオン結合性の強いものほど錯体の安定性、反応性は高い。蛍光性が見られた錯体の金属種は、d軌道を持たないBe、Mg、Al、Inの典型金属、d軌道が満たされているZn、Cdの遷移金属であった。蛍光性を示す金属種は、その分極力が大きいものほど蛍光強度、蛍光寿命は増大する。

(2) 発光効率の金属依存性は、金属のイオン半径が小さいものほど大きくなる。

(3) 錯体の λ_{\max} 及び F_{\max} は配位子が持つ置換基の種類やその位置によって大きく影響を受ける。配位子の2位、4位にドナー性基を持つ錯体は深色化が期待でき、4位の置換基は高い蛍光強度も期待できる。また消光を起こす二量体などの形成を防ぎ、且つπ電子共役系の広い配位子を用いることで蛍光強度の増大が期待できる。

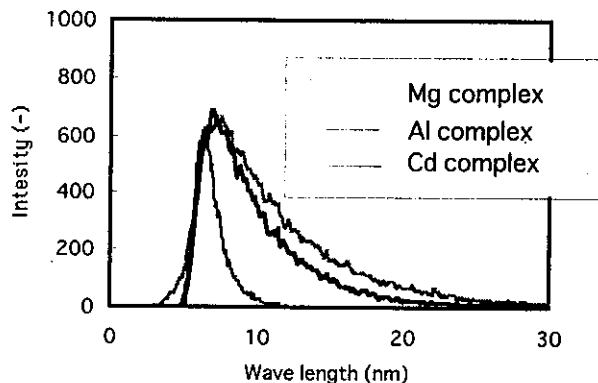


図4 蛍光寿命スペクトル

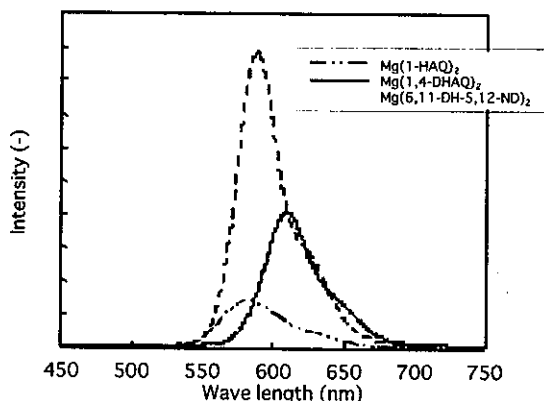


図5 マグネシウム錯体の蛍光スペクトル

表3 マグネシウム錯体の分光特性

No.	ligand	λ_{\max} (nm)	F_{\max} (nm) ^{a)}	Intensity (-)	ΔS (nm) ^{b)}
1	1-HAQ	506.5	580.8	262.3	74.3
2	1,2-DHAQ	609.2	642.2	0.9	33.0
3	1,4-DHAQ	594.0	608.4	874.9	14.4
4	1,5-DHAQ	548.5	581.2	74.0	32.7
5	1,8-DHAQ	569.0	603.0	22.2	34.0
6	1,2,4-THAQ	562.5	605.4	250.2	42.9

a) Excited at λ_{\max} (nm)

b) $\Delta S = F_{\max}$ (nm) - λ_{\max} (nm)

solv. DMSO