

## プロジェクト 2

### 情報表示素子に関する研究

#### 研究課題；情報表示素子の複合化と高精細素子の開発

研究担当；古川茂樹（応用分子化学科）

廣橋 亮（総合科学研究所、応用分子化学科）

電界発光（有機 EL）は現在の液晶素子と比較し高輝度、高精細、視野角の広い高速応答性に優れた特徴が指摘されている、これらの機能発現のための分子設計を目的とした発光素子の蛍光を中心とした分光特性に着眼した基礎研究を行なった。本研究は外部エネルギー（光あるいは電界）と有機物質との相互作用を利用して有機薄膜の分子エレクトロニクスの情報表示分野に機能を発現すべく有機分子の分子設計と分子制御を目的としたものである。光量子（photon）を吸収した有機分子は励起状態となり、その一重項状態から基底状態への発光過程の量子効率を高めるための分子状態、凝集状態の分子構造との関係を明らかにすることが発光素子の開発に価値ある情報を提供するものと考えられる。

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。

本研究では、有機 EL 素子の基礎研究について配位金属錯体を検討した。そこで、有機 EL 素子に代表されるアルミキノリン（Alq<sub>3</sub>）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。この錯体が構成している金属を変えることにより、蛍光波長、蛍光寿命、発光効率を増大させるべく分子設計を行う。

配位金属錯体の電界発光素子の分子設計

- (A) 金属種の発光特性におよぼす効果
  - (B) 発光効率におよぼす配位子の置換基効果
- 優れた発光特性、輝度の向上、寿命の増大が期待できる配位金属錯体に注目した。錯体を構成する配位子には、 $\pi$  電子系が広く、容易に錯形

成可能なアントラキノン誘導体を選択し、これら錯体の発光特性におよぼす金属種依存性について分光特性から検討した。配位金属錯体の蛍光発現を目指して  $\pi$  電子系のアントラキノン核を有する金属-酸素配位結合を持つ金属錯体の合成および錯体の構造推定について検討した。

結果および考察

(A) 金属種の発光特性におよぼす効果

(1) 錯体の合成

1-ヒドロキシアントラキノン（1-HAQ）誘導体配位子と酢酸マグネシウムを N,N-ジメチルフォルムアルデヒド（DMF）、またはジメチルスルフォオキシド（DMSO）、ジメチルアセトアミド（DMAc）にそれぞれ溶解させ、混合することでそれぞれの金属錯体を得た。さらに、この溶液を還流および pH 調整を行うことにより、沈殿物として濾別した。これら錯体を島津製 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、IR スペクトルを BIO-RAD 社製 PTS-60A により測定し、分光特性を評価した。

その他の金属 Li、Be、Mg、Al、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Cd などの各種金属塩（酢酸アニオン、アセチルアセトナート塩、硝酸アニオン）と 1-HAQ からの錯体も合成した。

(2) 金属錯体の構造

各種金属塩と 1-HAQ により合成した錯体の分光特性を評価した結果、金属塩を加えることで長波長側に新たな吸収帯が現れ、その蛍光強度が著しく増大することが明らかとなった。これにより、1-HAQ と金属が図 1 のような反応を経て  $\pi$  電子共役形が拡大したキレート環構造を形成していることが示唆された。

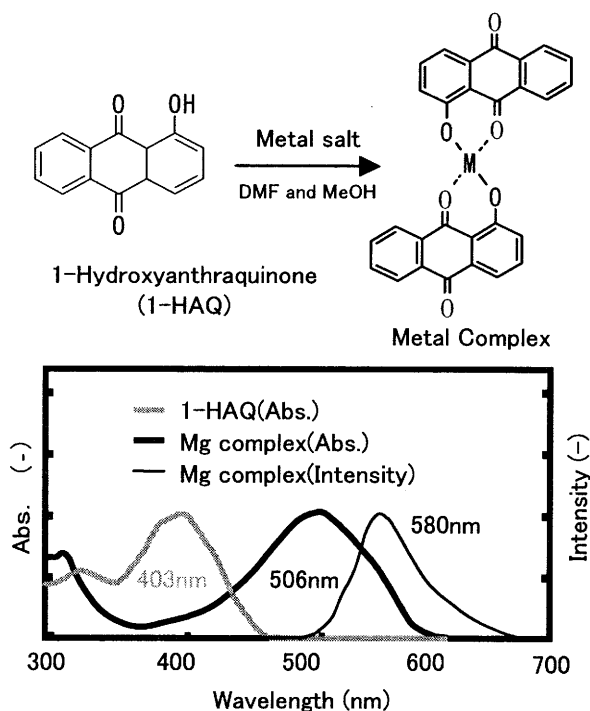


図1. 錯体の反応機構と吸収スペクトル

また、高分子を用いる際にはポリマーを DMSO に溶解させた後、同様の操作にて錯体を合成し、キャストニングにて製膜した。(分散系高分子 EL については現在検討中)

1-HAQ は DMF 溶媒中 403nm の吸収極大と 568nm の蛍光極大を持つが、マグネシウムに配位させることでそれぞれ 506nm、580nm と深色化を示した。これは新たに六員環が形成され安定化した為であり、錯形成されたのが確認できる。1-HAQ から得られたマグネシウム金属錯体の分光特性を図 1 に示す。

### (3) 錯体形成の反応性

各種金属塩における錯体形成の反応性を検討するため、金属塩の各種濃度における錯体の生成量を吸光度変化により評価した。イオン反応であるため金属塩を添加した直後に錯体の吸光度は急激に増大し、その反応性は金属種により著しく変化することが明らかとなった。イオン結合性の強い Mg、Zn、Cd では、イオン半径が小さく、電荷が大きい金属ほど、著しい反応性の増大を示すことが明らかとなった。これは、金属と配位子の結合距離が短く、安定したキレート環を形成することが示唆され、Mg において最も高い反応性を示すことが推測された。また、共有結合性の強い Mn、Ni、Co、Cu では、高い反応性を示すことが明らかとなった。1-HAQ と金属とのキレート構造が電子の非局在化により芳香族性を

帯びるため、電気陰性度、イオン化ポテンシャルの高い共有結合性の強い金属ほど高い反応性を示すことが示唆された。

さらに、この錯体の組成比を連続変化法により検討した。この結果、錯体の組成比は 1 分子の金属に対して 2 分子の配位子が配位していることが明らかとなった。これらの結果より、図 1 のようにキノイドとそれに隣接するヒドロキシル基によって 6 員環のキレート構造を形成した 2 座配位の錯体が形成されていることが示唆された。

次に、Mg 金属塩を用いアニオン種に対する反応性を検討した。この結果、アニオン種の違いにより反応性は著しく異なることが明らかとなった。酢酸塩では、酢酸イオンの pKa が高く、容易に金属イオンを放出することが可能であるため、非常に高い反応性を示すことが明らかとなった。一方、無機塩である硝酸塩では、pKa が低く、反応後に得られる硝酸により pH を酸性側へ傾かせるため、著しく反応性が低下することが明らかとなった。アセチルアセトナート塩では、酢酸塩より反応性が低下する。これは、アセチルアセトナート塩が非常に安定であることおよび配位子交換による錯形成反応を促進させるキレート効果が失われることが示唆された。

また、反応性におよぼす溶媒効果について検討した。非プロトン性溶媒の DMF、DMAc では、配位子の電荷が中和されないため非常に高い反応性を示したが、プロトン性溶媒の MeOH では、水素結合により配位子のヒドロキシル基と溶媒和を起すため著しい反応性の減少が確認された。これらの結果および溶解性より、測定溶媒として DMF、反応溶媒として MeOH を用いた。

### (4) 錯体の分光特性

遷移金属である Co 錯体などでは、発光が観測されないことが明らかとなった。これは、錯体形成によって遷移金属の d 軌道が強い配位子場効果によって禁制遷移の d-d 遷移を形成するため、遷移金属錯体では発光が観測されないことが示唆された。次に各種金属種にて得られた分光特性の結果を表 1 に示す。

典型金属である Be、Mg、Cd 錯体の分光特性を評価した。これらの結果、典型金属錯体において高い発光特性が得られることが明らかとなった。これら典型金属錯体では、d 軌道を持たないため、d-d 遷移が無く、配位子の  $\pi-\pi^*$  遷移によって発光特性が得られることが示唆された。さらに、1,4-DHAQ および Mg 錯体の分光特性を

表1 1-HAQ錯体の分光特性評価

Complex	Be(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(OAc) <sub>2</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Co(OAc) <sub>2</sub>	Ni(OAc) <sub>2</sub>	Zn(OAc) <sub>2</sub>	Cd(OAc) <sub>2</sub>
Fmax(nm)	557.8	579.6	561.6	574.2	584.0	571.2	573.2
Half-band width(nm)	57.2	54.6	56.2	×	×	56.2	56.4
Intensity(-)	649.3	236.4	622.0	0.100	0.106	85.5	32.3
ΔS(nm)	82.8	76.1	90.0	84.2	74.2	85.8	82.2
τ (ns)	5.680	3.956	5.680	×	×	3.174	1.252

表2に、特に蛍光強度の高いCd、Mg、Beの蛍光寿命スペクトルを図2に各々示す。これらのスペクトルから金属種により蛍光強度および寿命の異なることが明らかにされた。

このような発光効率の変化は、金属の分極力に依存し、金属の陽電荷が大きくなるほど高い量子収率を示すことが示唆された。さらに、時間分解スペクトル測定を行った結果、蛍光極大波長の変化は観測されず、単一成分の発光特性が得られていることが示唆された。

希土類金属であるY、Eu錯体の分光特性を評価した結果、Yにおいては高い発光特性が得られることが明らかとなった。Y<sup>3+</sup>の電子状態は、典型金属と同様にd電子が失われているため、高い発光特性が得られているものと推測される。一方、Eu錯体においては、Eu特有の615nm付近の鋭い発光は得られないことが明らかとなった。これによって、Euと配位子のエネルギー準位が異なることおよび配位子が三重項状態に達していないことが示唆され、金属-配位子間の分子内エネルギー移動が起きていないことが明らかとなった。

#### (B) 発光効率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、分子制御にてその吸収波長およ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トラキノン誘導体からなる配位金属錯体の合成およびその分光特性評価をした。

4位にドナー性置換基を持つ配位子を用いた錯体はλ<sub>max</sub>とF<sub>max</sub>に大きな深色化を示し、4位置換基のドナー性の強弱はアントラキノン系で深色化を目指す上で大きな影響を与えることが見出された。特にMg(1,4-DHAQ)<sub>2</sub>は強い蛍光を発し、これはF<sub>max</sub>-λ<sub>max</sub>=ΔS(ストークスシフト)が小さいことから、錯体の励起状態と基底状態における平面構造的安定している事、また1,4-DHAQは金属イオンに配位する際にキレート高分子化を形成している為と考えられる。

表2 1,4-DHAQ および錯体の分光特性

Sample	1,4-DHAQ	Mg(1,4-DHAQ) <sub>2</sub>
λ <sub>max</sub> (nm)	480.5	588.5
F <sub>max</sub> (nm)	555.4	607.2
Intensity (-)	305.3	165.0
ΔS (nm)	74.9	18.7
τ (ns)	2.2	2.3
		8.3

Solvent : DMF Temperature : 25°C

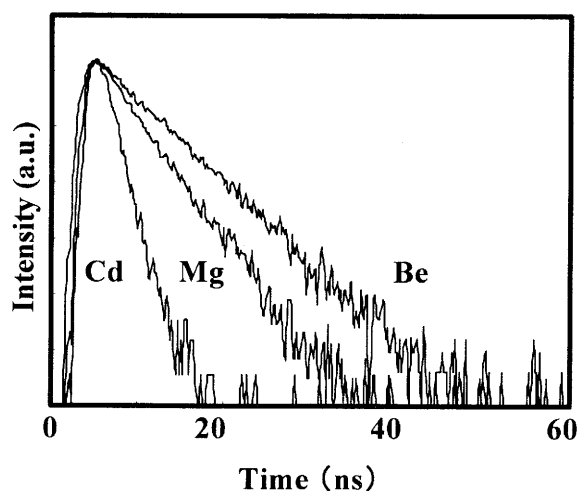


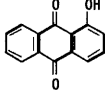
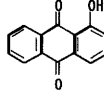
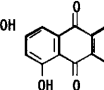
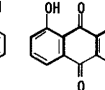
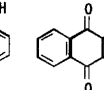
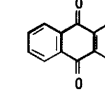
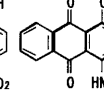
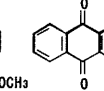
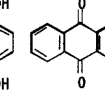
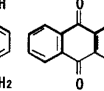
図2 金属錯体の蛍光寿命スペクトル

そこで、1,4-DHAQ誘導体となる6,11-DH-5,12-ND、1,2,3,4-TF-5,8-DHAQを配位子に用いて同様に評価した。

蛍光極大波長(F<sub>max</sub>)はストークスの法則に従い吸収極大波長(λ<sub>max</sub>)より長波長側に現れる。赤色発光を得るためにはλ<sub>max</sub>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子構造および吸収極大波長(λ<sub>max</sub>)、蛍光極大波長(F<sub>max</sub>)を表3に示した。

各種ヒドロキシアントラキノンの分光特性評

表 3 配位子の分子構造および吸収極大波長 ( $\lambda_{max}$ )、蛍光極大波長 ( $F_{max}$ )

				
1-Hydroxy anthraquinone	1,2-Dihydroxy anthraquinone	1,5-Dihydroxy anthraquinone	1,8-Dihydroxy anthraquinone	1,2,4-Trihydroxy anthraquinone
$\lambda_{max}$ 403.5	435.8	422.0	429.0	514.0 485.0
$F_{max}$ 567.4	566.8	574.8	562.4	561.4
				
1-Hydroxy-4-nitro anthraquinone	1-Acetamide-4-hydroxy anthraquinone	1,4-Dihydroxy anthraquinone	1-Amino-4-hydroxy anthraquinone	6,11-Dihydroxy-5,12-naphthacenedione
$\lambda_{max}$ 397.0	476.5	480.0 469.0	571.5 536.5	519.0 485.0
$F_{max}$ 576.4	564.0	559.6	609.2	540.8

Solvent: DMSO

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  $\lambda_{max}$  および  $F_{max}$  に大幅な深色化を見せた。これは 1-HAQ の場合、励起状態において 2 位と 4 位の  $\pi$  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  $\lambda_{max}$  及び  $F_{max}$  の深色化をもたらしたと推測される。表 4 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)<sub>2</sub> と Mg(1, 2, 4-THAQ)<sub>2</sub> 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、 $\lambda_{max}$  および  $F_{max}$  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 Mg 錯体はモデル錯体である Mg(1, 4-DHAQ)<sub>2</sub> 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  $\pi$  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。以上の結果より、1, 4-DHAQ を基本骨格として持つ 6, 11-DH-5, 12-ND、1, 2, 3, 4-TF-5, 8-DHAQ を配位子に用いて同様に評価した。これら配位子およびマグネシウム錯体の分光特性評価を表 5、6 に示す。

1, 2, 3, 4-TF-5, 8-DHAQ のモデルとなる 1, 4-DHAQ と吸収スペクトルを比べてみると、 $\lambda_{max}$  以外はその形状や半値幅に変化が見られなかつ

表 4 Mg 錯体の分光特性

Complex	$\lambda_{max}$ (nm)	$F_{max}$ (nm)	F Intensity (-)
Mg(1-HAQ) <sub>2</sub>	506.5	580.4	248.1
Mg(1,2-DHAQ) <sub>2</sub>	563.0	643.0	1.0
Mg(1,4-DHAQ) <sub>2</sub>	590.0	607.6	528.7
Mg(1,5-DHAQ) <sub>2</sub>	541.0	581.2	74.0
Mg(1,8-DHAQ) <sub>2</sub>	540.4	606.2	29.7
Mg(1,2,3-THAQ) <sub>2</sub>	410	498.6	11.2
Mg(1,2,4-THAQ) <sub>2</sub>	555.0	598.0	214.5
Mg(1-NH <sub>2</sub> -4-HAQ) <sub>2</sub>	594.0	609.2	66.0
Mg(1-NHAc-4-HAQ) <sub>2</sub>	589.5	614.2	62.2
Mg(1-H-4-NO <sub>2</sub> AQ) <sub>2</sub>	497.0	588.2	85.7
Mg(6,11-DH-5,12-ND) <sub>2</sub>	570.0	587.6	1782.8
Mg(1,5-DNH <sub>2</sub> -4,8-DHAQ) <sub>2</sub>	610.0	704.0	2.0
Mg(1,8-DNH <sub>2</sub> -4,5-DHAQ) <sub>2</sub>	649.0	665.4	8.5
Mg(1,8-DH-4,5-DNO <sub>2</sub> AQ) <sub>2</sub>	551.0	634.8	5.0
Mg(1,2,3,4-TF-5,8-DHAQ) <sub>2</sub>	609.0	630.6	92.6

Excited at  $\lambda_{max}$  value

Solv. DMF

表 5 配位子の分光特性

Ligand	$\lambda_{max}$ (nm)	$F_{max}$ (nm)	F Intensity (-)
1,4-DHAQ	480.0	555.0	399.4
6,11-DH-5,12-ND	517.0	532.0	1210.9
1,2,3,4-TF-5,8-DHAQ	491.0	568.8	65.8

表 6 Mg 錯体の分光特性

Complex	$\lambda_{max}$ (nm)	$F_{max}$ (nm)	F Intensity (-)
Mg(1,4-DHAQ) <sub>2</sub>	590.0	607.6	528.7
Mg(6,11-DH-5,12-ND) <sub>2</sub>	570.0	587.6	1782.8
Mg(1,2,3,4-TF-5,8-DHAQ) <sub>2</sub>	609.0	630.6	92.6

Excited at  $\lambda_{max}$  value Temperature : 25°C

Solv. DMF

たことから、F 基による分子間的な影響に変化は現れていないと考えられる。Mg(1, 2, 3, 4-TF-5, 8-DHAQ)<sub>2</sub> は Mg(1, 4-DHAQ)<sub>2</sub> と比べて蛍光強度を弱めたが  $\lambda_{max}$ =609nm、 $F_{max}$ =630.6nm と深色化を示した。これは LUMO の低下に伴うものと考えられる。一方、Mg(6, 11-DH-5, 12-ND)<sub>2</sub> は  $\lambda_{max}$ =570nm へと短波長シフトし、3 倍以上の蛍光強度を示した。この高い蛍光強度は  $\pi$  電子共役系が拡大し平面構造性に富んだ事によるものと考えられる。

ナフタセンジオン系誘導体の Mg 錯体は新たな蛍光強度の高い赤色の発光素子として期待されることが見出された。