

プロジェクト 2

情報表示素子に関する研究

研究課題：配位金属錯体の有機 EL 機能発現のための分子設計および分子制御

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）

1. 緒言

EL (electroluminescence) 素子は、次世代ディスプレイとしての可能性から注目を集め、活発な研究が行われている。EL 素子は、色純度や素子寿命に問題を残しているが、Eu、Pt を用いた配位金属錯体で色純度が高く、長寿命の発光を得ることに成功した。そこで本研究では優れた発光特性、輝度の向上、寿命の増大が期待できる金属錯体系発光素子に注目した。配位子には、 π 電子系が拡がり、容易に錯形成可能なアントラキノン誘導体を選択し、発光性のアントラキノン金属錯体をマトリックスとして用いる高分子に分散させ、その高分子と錯体との相互作用をマトリックス効果とし、分子制御を活用した発光特性の向上を期待した。

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としての情報表示素子の機能を発現すべく、素子の構成分子とマトリックスとの分子間相互作用を中心に新たなサステナブルな機能素子の分子設計および分子制御を目的としたものである。

サステナブルな機能素子として次の研究課題をとりあげ検討した。

(A) 配位金属錯体の発光におよぼす金属種の分子設計

(B) 配位金属錯体の発光におよぼすマトリックス効果による分子制御

各素子の吸収極大波長を励起光としたときの励起一重項状態から基底状態へのエネルギー移動としての発光波長の分光特性の測定を行なった。また、励起光のピコ秒 (10^{-12} 秒) の短い時間での励起エネルギーの移

動、失活をピコ秒蛍光寿命測定装置により溶液系の発光素子の蛍光寿命および発光素子を分散したポリマーとの相互作用を考慮した分散系ポリマーのマトリックス効果の最適化の評価に蛍光寿命および蛍光の時間分解スペクトルを計測した。このような分子間相互作用のミクロ状態の挙動がマクロな薄膜の発光機能の制御が可能と考えている。

2. 研究成果

(A) 配位金属錯体の発光におよぼす金属種の分子設計

2. 1 金属種の発光特性におよぼす効果

錯体を構成する有機配位子 (Ligand) に π 電子の多いキノイド構造の芳香族分子系に金属との錯形成容易なヒドロキシ基が隣接している 1-ヒドロキシアントラキノン (1-HAQ) 誘導体を選択、得られた金属錯体の発光特性 (蛍光極大波長 F_{max} 、吸収極大波長 λ_{max}) および蛍光寿命 (τ) におよぼす金属種依存性について評価した。得られた結果を表 1 (典型金属) および表 2 (希土類) に示す。

対象とした金属種は次の 3 種類に大別できる。

(i) 遷移金属 (ii) 典型金属 (iii) 希土類金属

遷移金属錯体 (Co, Ni) は発光しないかあるいは非常に弱い蛍光しか観測されない。これは錯体形成により遷移金属の d 軌道電子が強い配位子場効果によって禁制遷移である d-d 遷移を形成するためと考える。

典型金属錯体 (Be, Mg, Cd) は高い発光特性が得られる。これは d 軌道電子をもたないため d-d 遷移が無く、配位子の π - π^* 遷移によるものと考えられる。

Table 1 Spectral data of typical metal complexes

Sample	Li	Be	Mg	Ca	Al	Ga	In	Zn	Cd
λ_{max} (nm)	522.5	484.5	506.0	503.5	475.0	473.5	490.0	491.5	505.0
F_{max} (nm)	569.4	557.4	584.5	581.6	553.0	562.8	562.0	580.8	582.2
Intensity (-)	16.7	442.8	186.5	4.7	388.0	135.6	22.0	63.2	7.8
ΔS (nm)	73.9	72.9	78.5	78.1	78.0	89.3	72.0	89.3	77.2
τ (ns)	0.8	6.1	4.3	-	5.7	4.6	-	3.4	1.4
polarizing force	1.4	4.9	2.8	1.7	5.7	4.9	3.7	2.7	2.1

ΔS (nm): Stokes shift

Ligand: 1-HAQ, Solvent: DMF, Temperature: 298 K

Polarizing force: Charge / Ionic radius

希土類金属錯体 (Y, Eu, Sm) のなかでも Y 錯体は高い発光特性を示した、これは Y^{3+} の電子状態は典型金属同様に軌道電子が失われていることと三重項からのりん光成分を含むためと考えている。

発光効率は金属の分極力、金属の陽電荷が大きくなるほど高いこと。蛍光極大波長の制御が金属イオンの選択により発光特性を制御できることを見いだした。

(B) 配位金属錯体の発光におよぼすマトリックス効果による分子制御

2. 2 分光特性におよぼす溶媒効果

溶媒に対し高い溶解性を見せる PVP (polyvinylpyrrolidone)、PVK (polyvinylcarbazole)、PMMA (polymethylmethacrylate)、PVA (polyvinylalcohol) の高分子を選択し、溶液状態における分光特性評価から溶液系のマトリックス効果について検討を行なった。高分子 PVP、PVK、PMMA は DMF に、PVA は DMSO に溶解させ、合成した $Mg(1,4-DHAQ)_2$ 及び $Mg(6,11-DHND)_2$ を高分子重量比に対して 10wt% の割合で分散させた。その結果、 λ_{max} は PVA 以外ほぼ $Mg(1,4-DHAQ)_2$ の分光特性と同一の約 590nm の値を示し、吸収波形に大きな差異は生じなかった。PVA は溶媒に極性の高い DMSO を用いたため長波長シフトしたと考えている。Fmax に関してもほぼ同一の約 600nm の発光が見られることから、同一物質からのエネルギー失活が起きたと言える。一方、蛍光寿命に関して高分子によってばらつきが見られ、PVA が 9.24ns と最も長寿命化を見せていた。蛍光寿命に影響を与える因子として溶媒物性、粘性、温度、エキシマーやエキサイプレックスなどの生成が挙げられる。PVA は高分子鎖間の部分的水素結合を形成しているために粘性が高く、分子間衝突によるエネルギー失活が減少したため長寿命化を示したと推測している。

高分子に錯体を分散した溶液系では、分光特性は溶媒物性に寄与し、錯体と高分子の相互作用は小さいと考えられる。このことから、溶液状態では錯体と高分子は単分子状態でランダムに存在していると考えている。

2. 3 固相系マトリックス効果

1, 4-ジヒドロキシアントラキノーン-Mg 錯体を各種高分子に分散、金属錯体と高分子との相互作用をマトリックス効果とし、発光特性の向上を期待した。合成した Mg 錯体を各種高分子に分散させ、キャストリング法にて成膜し、固相系における分光特性からマトリックス

Table 2 Absorption and fluorescence spectra of rare earth metal complexes

Sample	Y	Sm	Eu
λ_{max} (nm)	490.0	490.0	496.0
Fmax (nm)	577.4	585.0	575.0
Intensity (-)	56.4	1.2	0.6
ΔS (nm)	87.4	95.0	79.0
τ (ns)	3.6	-	-

Solvent: DMF, Temperature: 25°C

Table 3 Spectral characteristic evaluation of $Mg(6,11-DHND)_2$.

Polymer	PVP	PVA	PVK	PMMA
λ_{max} (nm)	569.5	566.5	566.5	566.0
Fmax (nm)	582.8	577.0	581.4	571.0
Intensity (-)	242.0	847.2	19.4	138.2
ΔS (nm)	13.3	10.5	14.9	5.0
Lifetime (ns)	7.02	7.82	7.1	6.26

Complex: $Mg(6,11-DHND)_2$, Temperature: 298K

効果について検討を行なった。 $Mg(6,11-DHND)_2$ の分光特性を表 3 に示す。

その結果、高分子によって蛍光強度及び蛍光寿命に大きな差異が生じた。蛍光強度は錯体の濃度に依存するため、錯体の濃度分布による差と考えられる。一方、蛍光寿命は濃度に対して大きく差が生じなかったことから、高分子によるマトリックス効果が示唆された。

2. 4 発光におよぼす結晶性

PVK は側鎖に剛直なカルバゾール環を有するため結晶性が高く、その結晶化度は溶媒選択により変化することが知られている。そこで、PVK の結晶化度を変化させ、発光におよぼす結晶性依存性について検討した。溶媒に PVK に対して高い溶解性を示した DMF、クロロベンゼン、 $CHCl_3$ 、 CH_2Cl_2 、ベンゼンの溶媒を選択し、発光特性の高い 6, 11-DHND を分散させ分光特性評価を行なった。その分光特性を表 4 に示す。蛍光強度は、膜厚や配位子濃度に依存するため大きく変化したが、蛍光寿命において結晶化度に相関が得られ、結晶化度の高いクロロベンゼン膜が 8.632ns と最も長い蛍光寿命を示し、最も短い $CHCl_3$ 膜と比較して約 15% の長寿命化を示していた。高分子の結晶性が高いほど長寿命化が見られることから、発光に結晶性が大きく寄与していると考えられる。この要因として、結晶性高分子では、Fig. 1 に示すように結

Table 4 Crystallization degree dependency of PVK.

Solvent	Crystallinity	Fmax(nm)	Intensity	Lifetime (ns)
DMF	-	569.2	136.7	8.76
Cl-Benzene	95.8	573.4	244.5	8.63
CH_2Cl_2	92.9	571.4	89.3	7.57
Benzene	86.7	569.8	127.0	7.82
$CHCl_3$	85.2	570.3	37.0	7.51

Ligand: 6,11-DH-5,12-ND, Temperature: 298K

晶化度が高まるにつれ、高分子のアモルファス領域が減少し、アモルファス-結晶領域による励起子のエネルギートラップが減少すると考えられる。

また、結晶化度が高まることで発光素子が PVK の分子鎖にスタッキングされ、分子間距離が整えられ、Förster 機構によるエネルギー移動が容易に起きたと推測している。そこで結晶性の低い PMMA、PA、PU を用い分光特性評価を行なったところ、表 5 に示すように PVK の蛍光寿命 7.21ns と比較して、蛍光寿命に長寿命化が見られなかったことから、PVK の結晶性の有効性が示唆された。また PMMA のマトリックス効果として、立体規則性による発光特性の向上を期待したが、良好な結果が得られなかったことより、PMMA 中に分散した錯体は比較的ランダムに存在し、立体規則性による配向は起らなかったと推測している。

2.5 分光特性におよぼす水素結合効果

結晶性の低い高分子の中で PA (polyamide) 最も良好な分光特性を示し、non-polymer 状態と比較して長寿命化が見られた。この要因として、PA は PMMA、PU (polyurethane) と比較して水素結合性が強く、この水素結合が関与し長寿命化を示したと推測している。そこで、水素結合のマトリックス効果が示唆されたため、水素結合が期待できる PVA、PVP に $Mg(6,11-DHND)_2$ を分散させ、その分光特性から水素結合の有効性について検討を行なった。分光特性を表 6 に示す。その結果、水素結合を有する高分子はいずれも長寿命化を見せ、強い水素結合を持つ PVA が 7.82ns と non-polymer 状態と比較して約 20% の長寿命化が得られた。PVA に大幅な長寿命化が見られる要因として、Fig. 2 に示すようにヒドロキシアントラキノンのキノイド部と -OH 基と水素結合を形成し、配向されることで錯体-錯体間の距離が一定に保たれるため、エネルギートラップが減少し、エネルギー移動が容易に起きたと推測している。

2.6 時間分解スペクトル

アントラキノン誘導体は、 π 電子共役系を有するため平面性が高く、容易に会合体(エキシマー、エキサイプレックス)を形成すると考えられる。会合体の生成は蛍光寿命を短くするため生成は抑制しなければならない。しかし、Fig. 3、4 の吸収スペクトルが示すように、 π 電子共役系の広い 1,4-DHAQ (dihydroxy anthraquinone)

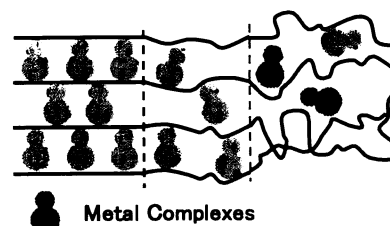


Fig. 1 Complex distribution in crystalline polymer.

Table 5 Spectrum evaluation of characteristics.

Polymer	Fmax (nm)	Intensity (-)	Lifetime (ns)
non-polymer	583.2	1783	6.60
PMMA	574.0	138.2	6.26
Polyamide	586.8	282.1	6.87
Polyurethane	582.0	221.2	6.49

Complex : $Mg(6,11-DHND)_2$, Temperature : 298K

Table 6 Spectrum evaluation of characteristics.

Polymer	Fmax (nm)	Intensity (-)	Lifetime (ns)
non-polymer	583.2	1783	6.60
PVA	577.0	847.2	7.82
PVP	582.8	242.0	7.02
Polyamide	586.8	282.1	6.87

Complex : $Mg(6,11-DHND)_2$, Temperature : 298K

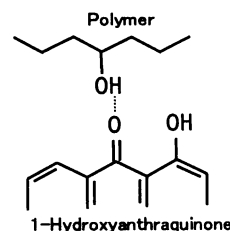


Fig. 2 Effect of matrix of hydrogen bond.

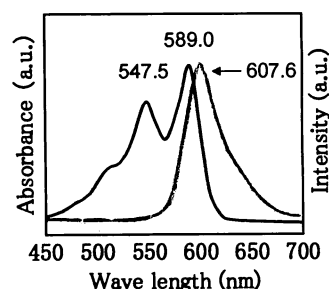


Fig. 3 Absorption and fluorescence spectra of $Mg(1,4-DHAQ)_2$

Solvent : DMF, Temperature : 298K

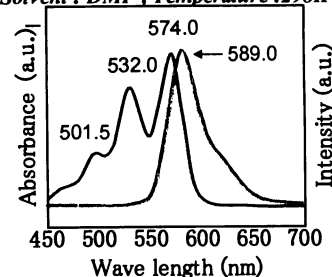


Fig. 4 Absorption and fluorescence spectra of $Mg(6,11-DHND)_2$

Solvent : DMF, Temperature : 298K
— Absorption — Fluorescence

や 6,11-DHND(dihydroxy naphthacenedione)は複数の λ_{max} を有し、6,11-DHND では蛍光スペクトル測定においてエキシマーやエキサイプレックスなどの会合体による発光が得られた。そこで、マトリックス中での錯体の分子状態の蛍光寿命時間分解スペクトルを用い検討した。Mg(1,4-DHAQ)₂ の PVP、PVA、PMMA 分散系の時間分解スペクトルを Fig.5、Fig.6、Fig.7 に示す。蛍光寿命は減衰の初期過程(0~5ns)、中期過程(5~10ns)、後期過程(10~100ns)に 3 分割し、時間分解スペクトルを作成した。その結果、Mg(1,4-DHAQ)₂ のスペクトルは各過程において 2 成分の発光が存在し、各高分子共に同様の 2 成分の発光を確認できた。長波長側の F1 による発光は会合体に寄与する発光で、F2 の発光が単量体からの発光と推測している。そこで、モノマー成分蛍光強度(F1)を会合体成分の蛍光強度(F2)との比を用いて(F2/F1)、各蛍光寿命減衰過程におけるモノマー成分の検討を行なった。蛍光寿命減衰によるモノマー量を表 7 に示す。その結果、PMMA は各過程のモノマー成分はほぼ一定の値を示していたが、PVA、PVP において後期過程のモノマー成分の増加が確認できた。後期過程のモノマー成分が増加する要因として、遅延蛍光が考えられる。遅延蛍光は三重項—三重項相互作用により生成した三重項励起子が、再び項間交差をへて一重項に戻り、長寿命の蛍光が得られる現象である。長寿命化を示した PVA や PVP は、遅延蛍光が含まれていると推測でき、三重項励起子による燐光が期待できることが示唆された。

Table 7 Time resolution spectra of polymer.

Polymer	PVP	PVA	PMMA
Lifetime (ns)	7.02	7.82	6.26
10-15ns F2/F1	1.49	1.35	1.32
15-20ns F2/F1	1.50	1.55	1.38
20-100ns F2/F1	1.67	1.67	1.33

Complex: Mg(1,4-DHAQ)₂, Temperature: 298K

3. 結 言

分散系配位金属錯体のマトリックス効果について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1 本研究で作成したヒドロキシアントラキノン誘導体による典型金属錯体は、優れた発光特性を示した。
- 2 溶液系では錯体と高分子の相互作用は小さく、それぞれランダムな分子状態で存在する。

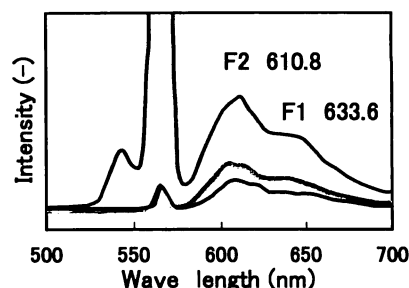


Fig. 5 Time resolution spectra of PVP.
Temperature: 298K

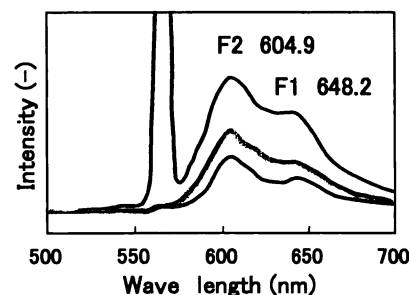


Fig. 6 Time resolution spectra of PVA.
Temperature: 298K

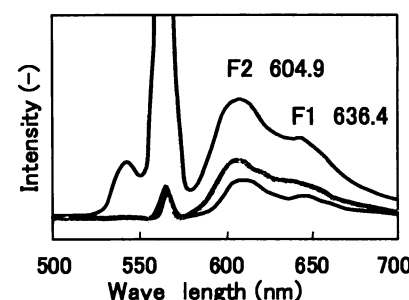


Fig. 7 Time resolution spectra of PMMA.
Temperature: 298K

- 3 高分子の結晶化度は蛍光寿命に大きく依存し、結晶性による長寿命化が期待できる。
- 4 高分子の持つ水素結合は、蛍光寿命の長寿命化に期待できる。
- 5 特に PVP, PVA を用いた薄膜の蛍光強度に増感が見られた、これは高分子—錯体間の水素結合、双極子—双極子相互作用によるものと考察する。
- 6 発光効率に金属の分極力、金属の陽電荷が大きくなるほど高いこと。蛍光極大波長の制御が金属イオンの選択により発光特性を制御できることを見いだした。
- 7 サステナブルな機能素子としての発光効率を高めるための分子状態、凝集状態と分子構造との関係が予測できたことと長波長 (RED) 発光素子の開発に価値ある情報を提供できたものと考えられる。