

配位金属錯体の電界発光(EL)素子の分子設計に関する研究

- 分散系配位金属錯体の発光に及ぼすマトリックス効果 -

日大生産工(院) ○大高 知之
日大生産工 岡田 昌樹・古川 茂樹
鈴木 庸一・廣橋 亮

1. 緒言

有機 EL(electroluminescence)発光とは、電界下に発光素子内部へ両電極からさらに注入された電子、ホールとの再結合によって発光する現象のことである。この素子開発は、1980年代後半に Tang らによる注入型の薄膜積層型 EL 素子の発表により注目を浴びるようになった¹⁾。現在では、その優れた発光特性から次世代ディスプレイや新たな照明機器への可能性から注目を集め、活発な研究が行われている。発光素子として有機色素系、金属錯体系、共役高分子系が主流となっている。なかでも、金属錯体系において EL 素子の欠点である素子寿命を改善することに成功した^{2) 3)}。

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、 π 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、得られたアントラキノン錯体をマトリックスとして用いる高分子に分散させ、高分子と錯体の相互作用をマトリックス効果とし、分散系発光特性を向上させることを目的とした。

2. 実験

N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジクロロメタン(CH_2Cl_2)、クロロホルム(CHCl_3)、クロロベンゼン(Cl-Ben)に 6,11-ジヒドロキシ-5,12-ナフタセンジオン(ND)及びマグネシウムアセチルアセトナート塩を溶解させ混

合することで錯体の合成を行なった。得られた金属錯体を各種高分子、ポリビニルカルバゾール(PVK)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリウレタン、ポリアミドに分散させキャストリング法を用い 50~60℃にて成膜を行なった。これら試料を島津製 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、分光特性を評価した。

3. 結果及び考察

(1)分光特性に及ぼす溶媒効果

錯体を高分子に分散させた溶液状態の分光特性の高分子による大きな差異は生じなかった。溶液系では錯体、高分子は分子状態であり、相互作用が小さいことが考えられる。一方、溶媒を変化させ分光特性に及ぼす溶媒効果は表 1 のようになった。蛍光寿命(τ)は、溶媒の誘電率(ϵ)が高いほど長寿命化し、溶媒の極性が影響すると言える。この要因として、溶媒の極性が会合体の形成に依存したと考えられる。また、 CH_2Cl_2 や CHCl_3 は蛍光強度が高く、量子

表1 溶媒効果

溶媒	ϵ	τ (ns)	Intensity
DMF	36.7	4.970	1582
CH_2Cl_2	10.4	5.111	2566
Cl-Ben	5.65	4.822	1790
CHCl_3	4.80	5.068	2670
Benzene	2.27	4.104	1600

Molecular Design of Coordinated Metal Complexes in Electroluminescence (EL) Materials.

- Matrix effect on luminescence of dispersion system coordination metal complex -

Tomoyuki OHTAKA, Masaki OKADA, Shigeki FURUKAWA,
Yohichi SUZUKI and Ryo HIROHASHI

効率が高くなり長寿命化したと考えている。

(2)分光特性に及ぼす結晶依存性

高分子の結晶性が、発光にどの程度影響しているか検討を行なった。PVK は表 2 に示すように、溶媒を選択することで容易に結晶化度を変えることができる。次に、ND を分散させ分光特性評価を行なった。蛍光強度、蛍光極大波長(Fmax)においては、大きな変化は見られなかったが、蛍光寿命に大きな差異が生じた。結晶化度の高い Cl-Ben が最も長い蛍光寿命を示し、CHCl₃と比較して約 15%の長寿命化が見られた。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、結晶化度が高まることで発光素子が分子鎖にスタッキングされ、分子間距離が整えられるためエネルギー移動が容易に起き、トラップサイトが減少したと考えている。このことは、表 3 に示すようにアモルファス性高分子のポリウレタンが、長寿命化を示さなかったことから結晶化度の優位性が示唆された。また、蛍光強度は選択溶媒によって大きな差異を生じたが、膜厚や濃度に依存するため再現性は得られなかった。

表2 蛍光寿命結晶化度依存性

溶媒	結晶化度	Fmax(nm)	Intensity	τ (ns)
DMF	-	571.4	136.7	8.762
Cl-Ben	95.8	566.6	244.5	8.632
CH ₂ Cl ₂	92.9	574.2	89.29	7.572
Benzene	86.7	567.0	127.0	7.818
CHCl ₃	85.2	574.4	37.02	7.511

(3)分光特性に及ぼす水素結合効果

各種高分子に Mg(ND)₂ を分散させ成膜し、分光特性評価を行なったところ表 3 のようになった。その結果、結晶性の高くない PVA、PVP において蛍光寿命の長寿命化が見られた。この要因として高分子の持つ水素結合性が影響していると考え、水素結合性の強

いポリアミドと結合性の弱いポリウレタンを用い比較検討を行なった。蛍光寿命減衰曲線を図 1 に示す。水素結合を持つポリアミドはポリウレタンと比較して約 10%長寿命化し、強い水素結合を持つ PVA において約 25%の長寿命化が見られた。このことから水素結合性が発光特性に大きく影響していることが考えられる。この要因として、水素結合が錯体を引きつけるため、分散した錯体が配向性を持ち、エネルギー移動が容易に起き量子効率が高まったため、長寿命化が見られたと考えている。

表3 固相系分光特性評価

Polymer	Fmax(nm)	Intensity	τ (ns)
non-polymer	583.2	1783	6.599
PVA	577.0	847.2	7.818
PVP	582.8	242.0	7.021
ポリアミド	586.8	282.1	6.871
ポリウレタン	582.0	221.2	6.194

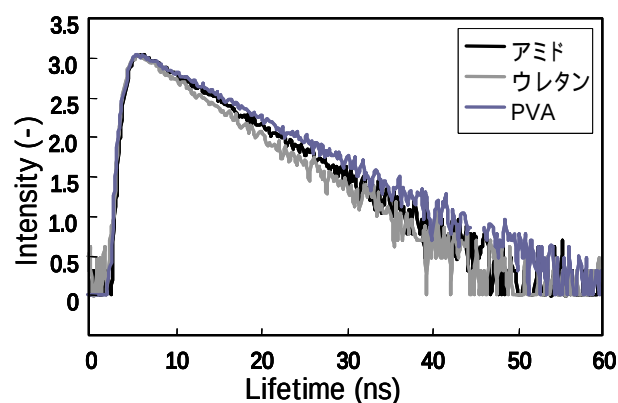


図.1 蛍光寿命減衰曲線

4. 参考文献

- 1)C.W.Tang,S.A.VanSlike, *Appl. Phys. Lett.*, **51**,913(1987)
- 2) C.Adachi,M.C.Baldo,and S.R.Forrest , *Appl phys Letter*,**77**.904 (2000)
- 3).Adachi,R.CKwong,S.Lamansky,M.E.thompson,and S.R.Forrest, *Appl phys Letter*,**78**.1622(2001)