【助成 38-10】

安定・安価な高効率有機 EL 発光素子の開発－Cu(I)錯体の励起状態解析を基にして

研究者　群馬大学大学院理工学府　教授　　浅野　素子

〔研究の概要〕

フェナントロリン類とジホスフィン類を1つずつ配位子とするヘテロレプティックな Cu(I)錯体は室温で可視部に最低励起三重項状態からのりん光と、最低励起三重項から熱的に励起された励起一重項状態からの熱活性化遅延けい光を発する。この性質を利用し、電気的に励起子を生成させると、銅(I)錯体を、りん光とけい光の両方の発光を用いることができる高効率な発光素子とすることができる。本研究では、豊富で入手しやすい金属イオンである Cu(I)を用いた錯体に着目し、より安定・安価で高効率な発光素子を開発することを目的とし、その励起電子構造の物理化学的、分子論的な解明を行った。特にりん光と遅延けい光の両者の発光が配位子によりどのように制御されるのかに着目した。

〔研究経過および成果〕

一価の銅を中心金属に持ち、フェナントロリン及びジホスフィンを配位子に持つヘテロレプティック Cu(I)錯体は、可視から近紫外の光を吸収し、比較的長寿命で高い強度で発光する。この発光はりん光と遅延蛍光の重ね合わせであり、有機 EL 発光材料など光機能性錯体として、盛んに研究が行われている。特に、Cu(I)錯体は、入手しやすく貴金属錯体の代替えとなり得ることからも注目を集めている。一般に電気的に生成させた励起種は一重項が25%、三重項が75%の確率となるため、三重項からのりん光と一重項からの TADF を発する物質は、双方の励起種からの発光を用いることができ、高効率発光素子として期待される。一方で、りん光と遅延蛍光が共に発光するということは、その発光特性には複雑な要因が絡み合い、発光制御は単純ではない。本研究では特に配位子依存性に着目し、発光制御に対する指針を導き、安定安価な発光素子開発を目的とし、励起電子構造の解析に基づいた発光特性の解明を行った。

1. 溶液中の励起構造と発光特性

ジホスフィン配位子依存性については、これまで得られていた一群の錯体に加えて、比較的剛直なキサントホス配位子を用いた場合について発光収量と発光寿命の温度変化実験を行った。その解析により、りん光輻射遷移速度 k_p が大きく、励起三重項からの緩和割合が大きく、発光寿命が短くなることがわかった。このことは発光素子として k_p が大きくなるように設計することが重要であることを示唆する。

一方、フェナントロリン配位子依存性について、電子吸引性・供与性の効果について検討した。フェナントロリン骨格の 4,7 位に電子吸引基や供与基で修

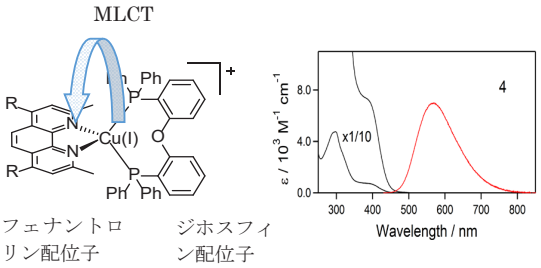
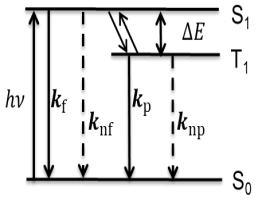


図 1　ヘテロレプティック Cu (I) 錯体の構造と吸収・発光スペクトル



ΔE：一重項－三重項エネルギー差

kp：りん光輻射速度

kf：けい光輻射速度

図 2　Cu（I）錯体の励起状態のエネルギーダイヤグラムと緩和過程

飾したフェニル基を導入したヘテロレプティック錯体を合成し、温度変化実験を行った(図3)。

電子吸引基及び供与基を導入したすべてのCu(I)錯体で温度が下がるに従って発光は長波長シフトし、強度が減少した。このことは温度を下げるに従って遅延蛍光が減少し、りん光の割合が増加していることを示す。また発光寿命は温度の低下と共に伸長し、発光スペクトルの変化と一致する。温度変化の結果を解析すると、一重項－三重項エネルギー差は電子吸引基をもつ Ph-CF_3 と持たない DPE-1 で共に 1000cm^{-1} 程度となった

2. 薄膜固体中の発光と特性

ヘテロレプティックCu(I)錯体の薄膜中の発光物性を溶液中と比較した。先の Ph-CF_3 と DPE-1 の発光寿命の温度変化の結果を図4に示す。一重項－三重項エネルギー差ΔEは 2 つの錯体とも約 700cm^{-1} となり、溶液中よりも固体薄膜中では約 300cm^{-1} 程小さくなった。これは溶液中よりも固体薄膜中では分子の変形が抑制されているためと考えられる。

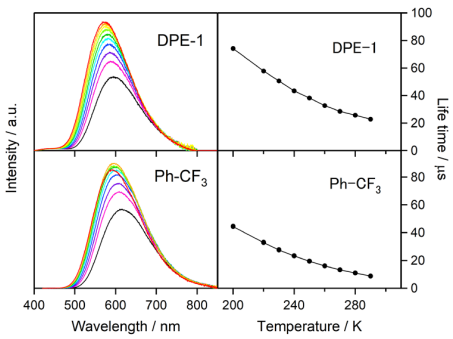


図 3　溶液中の Cu（I）錯体の発光スペクトル(左)と発光寿命(右)の温度変化（200 K- 300 K）

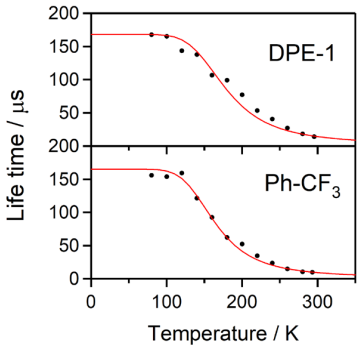


図 4　固体薄膜中の Cu（I）錯体の発光寿命の温度変化　（80 K- 300 K）

4. Cu(I)錯体の励起電子構造の配位子依存性

光励起状態における配位子二面角変化の程度は配位子置換基に依存する。二面角変化は、電子間の相互作用を変化させ、無輻射遷移だけでなく、輻射遷移および一重項－三重項エネルギー差にも影響を与えることが明らかとなった。このことを利用し、目的の光機能をもつ錯体へむけての設計が導かれる。

〔発表論文〕

1. 下真・佐藤 那哉・竹田 浩之・浅川 直紀・浅野 素子、“発光の温度変化によるヘテロレプティック Cu(I)錯体溶液中と薄膜の励起電子構造の比較”、日本化学会春季年会、2023 年 3 月
2. 下　真・竹田　浩之・浅野　素子,“電子求引基を導入したフェナントロリン Cu(I)錯体の発光の温度依存性”、配位化合物の光化学討論会、2022 年 8 月
3. 咲間 隆也・竹田 浩之・浅野 素子,“嵩高いフェナントロリンを有する Cu（I）ヘテロレプティック錯体の励起構造のジホスフィン配位子依存性”, 第 34 回配位化合物の光化学討論会、2023 年 8 月