

## ポルフィリン金属錯体を用いた

## EL 素子の印加電圧によるスペクトル変化

(東大物性研\*) 磯崎晶\*, 土井章孝\*, 松田真生\*, 田島裕之\*

## 【序】

我々は、有機分子薄膜素子の電圧印加状態における分子励起状態、及び電気伝導に興味があり、特に様々な金属に配位して、その発光特性を変化させるテトラフェニルポルフィリン金属錯体 [M(TPP)] を中心に実験を行っている。M(TPP)は中心金属により異なるが、一般的に発光量子効率が低いものの、一般的な EL 材料とは異なり、燐光および蛍光を同時に呈するという性質がある。この M(TPP)を発光層として Glass/ITO/M(TPP)/LiF/Al の構造の素子により ITO 側を陽極に Al 側を陰極として電圧を印加し、その発光スペクトル及び、電気的特性の実験を行った。その中で Zn(TPP), Mg(TPP)を用いた素子の室温・大気中測定において印加電圧の変化による顕著な EL スペクトルの変化を見出した(図 2, 3 を参照)。具体的には低電圧においては 1.4eV 付近のピークが支配的であるが、印加電圧の上昇とともに 2eV 付近のピークの割合が上昇したスペクトルへと変化した。低エネルギー側のピークを励起三重項、高エネルギー側のピークを励起一重項と帰属するならば、これらは印加電圧の変化による励起三重項および励起一重項状態の相対的な比率の変化を反映したものであると考えられ、この現象の機構および、ポルフィリン金属錯体一般に見られるかの検証を試みた。今回、M = Mg, Zn, Cd, Pd, Pt, と変え、重原子効果の差異による蛍光性と燐光性の割合のそれぞれ異なる錯体を作製した。これらの錯体は、過去の PL の報告からいずれも蛍光、および燐光を呈し、またその質量に比例して燐光性が強くなること明らかにしている [1]

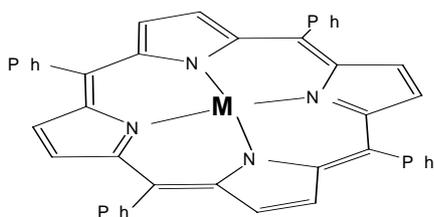


図 1 MTPP の構造

## 【実験】

今回用いたテトラフェニルポルフィリン金属錯体 [M(TPP)] は全て meso-tetraphenylporphyrin および対応する金属の二価の塩化物塩を DMF もしくは Benzonitrile 中で還流し、再結晶など精製し作製した[2]。また素子は、適当に洗浄処理した ITO ガラス基板に M(TPP)のクロロホルム溶液をスピンコーティングすることで薄膜 (20~30nm) 作製し、フッ化リチウム (2nm) 及びアルミニウム (~30nm) を真空蒸着し、作製し

た。

素子の測定は大気中、室温またはクライオスタット中・低温条件下において行い、発光スペクトル測定、電流 電圧特性、発光強度 電圧特性、外部量子効率 電圧特性は自作の装置を用いて行った。

## 【結果】

図 4, 5 に Pd(TPP)および Pt(TPP)を用いた素子の発光スペクトルをそれぞれ示す。これらの素子においては Mg(TPP)、Zn(TPP)のものとは異なり、低電圧での発光は観測されなかった。しかし、Pd(TPP)、Pt(TPP)を用いた素子においても薄膜での PL スペクトルに比べて EL スペクトルでは励起三重項状態によるものと思われる発光が、相対的に強く観測された。これは EL にお

ける励起状態が光学的な選択側には従っていないことを示しており、このように PL と EL で異なる発光スペクトルが得られたことは EL と PL では異なる励起状態が実現していることを示唆している。また印加電圧の変化によるスペクトルの変化に関しては Zn、Mg 錯体に比べ著しく小さいものの観測され、Pt および Pd 錯体を比較した場合、ISC のより大きい Pt(TPP)ほど低エネルギー側のピークが相対的に大きく、またスペクトルの変化量は小さく観測される傾向が見られた。

同様に、これまでの Mg、Zn、Pd、Pt 錯体の素子の EL スペクトルを通して比較すると、サンプルの ISC が大きくなるほど、励起三重項からの発光が強く観測され、かつ印加電圧によるスペクトル変化の程度も小さい傾向があることがわかる。印加電圧による発光スペクトルの変化を励起三重項 励起一重項の変化とすれば、電圧の上昇とともに生じる一重項励起子は ISC が大きいほど、再び三重項状態へと失活しやすいと考えられるため、スペクトル変化に寄与しにくくなるものとして解釈できる。

その他の錯体の素子特性および、電気伝導特性などに関しては当日報告したい。

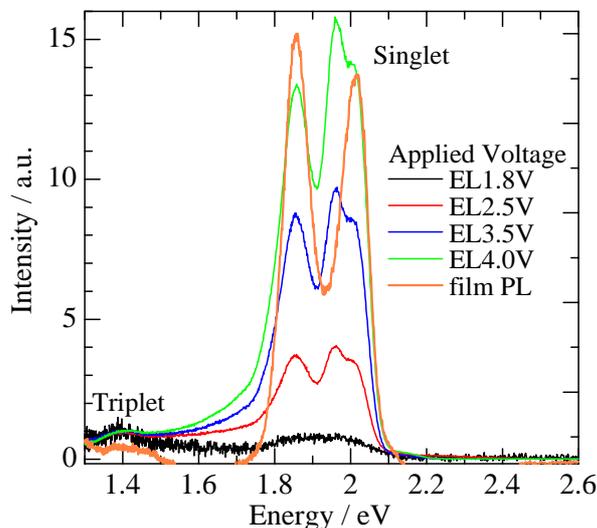


図2 Mg(TPP)素子の発光スペクトル

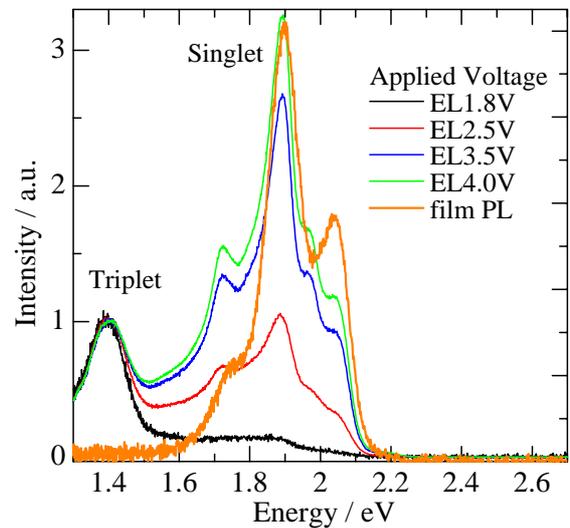


図3 Zn(TPP)素子の発光スペクトル

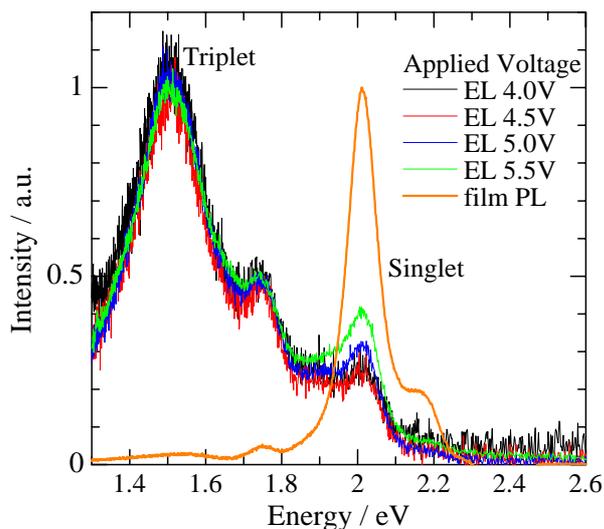


図4 Pd(TPP)素子の発光スペクトル

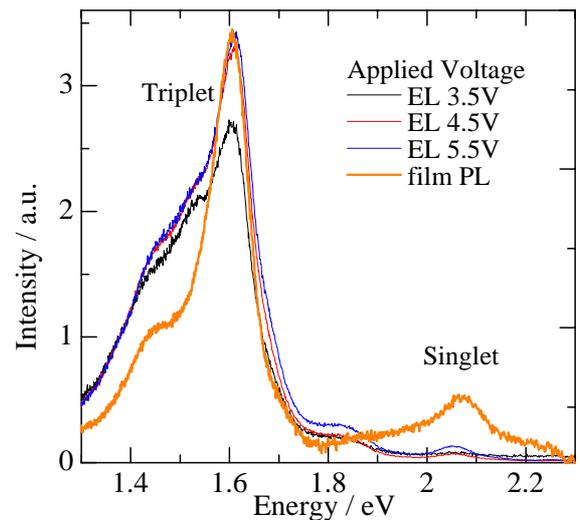


図5 Pt(TPP)素子の発光スペクトル

[1] Delyle Eastwood and Martin Gourterman, *J. Mol. Spectrosc.* 35, 359(1970)

[2] A. D. Adler, et al., *J. Inorg. Nuc. Chem.* 32, 2443(1970)