

光励起高スピン  $\pi$  ラジカル系を用いた分子素子の電界発光(III)

(阪市大院理) ○秀熊隆史、山達也、手木芳男

【序】1963年にアントラセンの単結晶で直流電場印加により発光が観測されて以来、いろいろな有機エレクトロルミネッセンス(EL)の研究が行われるようになった[1]。現在でもアントラセンの形状の利点から、青色発光にはアントラセン誘導体がよく使われている。また、我々は以前に行った研究で、 $\pi$  トポロジーを適切に考慮してアントラセンと安定ラジカルを  $\pi$  共役でつないだ分子1がアントラセン部位を光励起することでスピン軌道相互作用による零磁場スピン副準位への選択的増強系間交差が起こり、光励起四重項状態を形成することを確認している[2]。そしてBODIPYと呼ばれる電子アクセプターをつけた分子2は、その光励起高スピン状態が、スピン軌道相互作用による系間交差の他に、分子内でBODIPY部位へ光誘起エネルギー移動と光誘起電子移動により形成されて、電荷分離したイオン対状態を経由する特異な動的スピン分極を示すことが我々の以前の研究で分かっている[3]。これらの励起高スピン状態を利用する分子素子や発光素子の可能性を考える事ができる。今回は、その光励起高スピン状態をとる分子とその参照物質の電界発光特性を明らかにするために、これらの安定ラジカルを有機EL素子の発光層に用い、ELの蛍光スペクトルとフォトルミネッセンス(PL)を測定した。また、予備実験としてPLの磁場効果の測定も行った。

【実験】ITOガラス基板はエッチング後、Mucasol水溶液、蒸留水、イソプロパノール、アセトンでそれぞれ超音波洗浄を行った。有機ELデバイスの構造はITO/NPB/発光層/BPhen/Ca/Alである。有機ELデバイスの作成は全ての層をITOガラス基板に真空蒸着することにより薄膜を形成した。また、PLの磁場効果の測定は分光器(JASCO CT-25C)

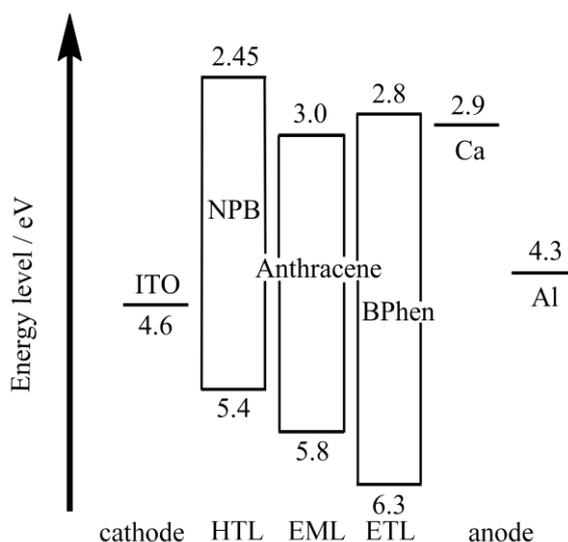
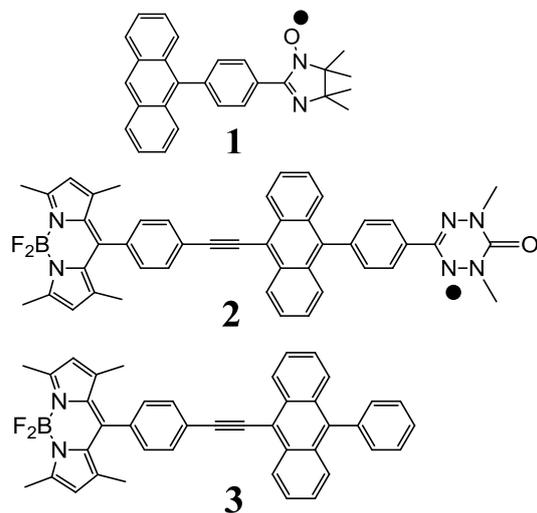


図1.作成したEL素子の仕事関数

と Nd:YAG パルスレーザー、高速オシロスコープを組み合わせて自作したものを用い、2-MTHF 剛体溶媒中で、温度は 30K で測定を行った。

【結果と考察】図 1 は今回作成した EL デバイスのそれぞれの層の仕事関数である。アントラセン部位を励起するためにこのような 3 層構造の素子を作成した。図 2 は分子 1、2、3 の EL スペクトルである。分子 1 ではノイズが多いながらも発光しているのが確認できた。肉眼では青色であることを確認している。分子 2 でもノイズが多いが発光していることは確認できている。また、ここには無いが剛体溶媒中での PL スペクトルとピーク位置がほぼ一致していることから分子 2 からの発光であることがわかった。また、先にあった分子 1 の発光は青色であり、この分子 2 の発光は黄色であった。このことから、励起したアントラセン部位から BODIPY 部位へエネルギー移動が起こってから発光していることもわかる。分子 3 の EL スペクトルでは PL と EL のスペクトルの波形が似ていることからメインの発光は BODIPY 部位からであり、アントラセン部位の二量化により起こると考えられるエキシマー発光があまりないことが確認できる。またこの場合も分子 2 のときと同様にアントラセン部位からエネルギー移動が起こっていると考えられる。また、予備実験として行った、PL の磁場効果の測定では分子 2 では優位な変化がみられたが、これについては再現性の確認中である。

今後は分子 1、2 の S/N の良い EL スペクトルをとり、また磁場効果が現れたと思われる分子 2 の EL の磁場効果について研究していく予定である。

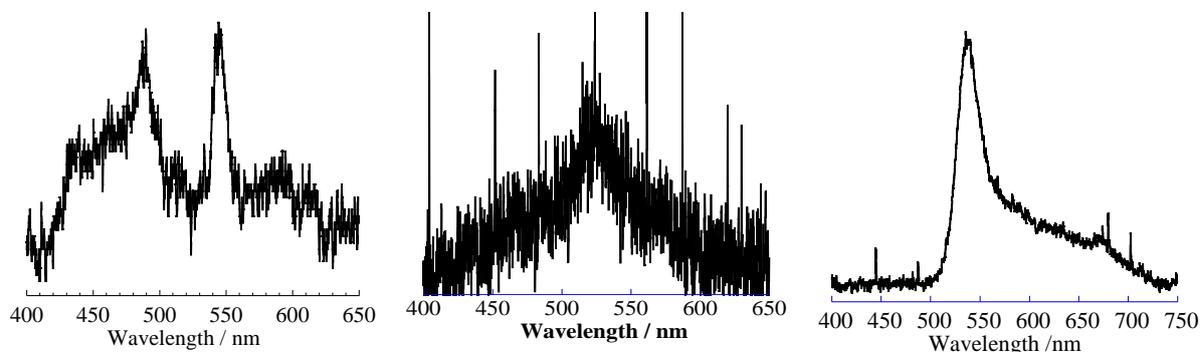


図 2. (左) 分子 1、(中) 分子 2、(右) 分子 3 のそれぞれの EL スペクトル

- [1] M. Pope, M., H. P. Kallmann, and P. Magnante., *J. Chem. Physics*, **38**, 2042 (1963).
- [2] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, and Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 984 (2000).
- [3] Y. Teki, H. Tamekuni, J. Takeuchi, and Y. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 4666 (2006).