

りん光 OLED 材料、Ir 錯体における三重項発光状態の帰属

(日大工) ○吉田 玲、堀 貴博、木戸 寛明、鈴鹿 敢

[目的]

りん光系有機 EL 素子発光材料は、その将来性から現在精力的に研究が進められている。これまで我々は、1999 年 Baldo らによって報告された $^1\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に加え、配位子を変えた $\text{Ir}(\text{bhq})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bhq})$ 、 $\text{Ir}(\text{dbq})_3$ (図-1)の錯体を合成した。Ir 錯体の発光起源は、Güdel らによる分光学的実験によって研究されたが、 $^3\pi-\pi^*$ と $^3\text{MLCT}$ のいずれか、はっきりと解明されていなかった。²⁾³⁾そこで我々は、最近、青色発光材料として開発された FIrpic (図-1)も加え⁴⁾、これらの発光を極低温中で観測するとともに蛍光励起スペクトルとの比較、りん光寿命のデータをもとに $^3\text{MLCT}$ 、 $^3\pi-\pi^*$ のどちらを起源とするのかを見出すことを目的とした。また実際に EL 素子をつくりその発光特性も検討したので報告する。⁵⁾⁶⁾

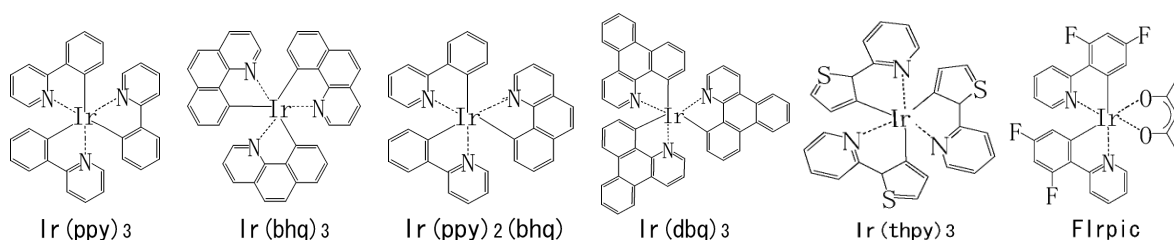


図-1 りん光材料

[実験]

錯体の合成は、 $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ に Hppy を反応させ $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を、 $\text{Ir}(\text{dbq})_3$ は Hdbq を、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bhq})$ は Hppy と Hbhq を反応させ合成した。合成したサンプルはすべて MS および、NMR で同定した。6Kでの測定は、サファイア板にサンプルを蒸着したものをクライオスタット内に設置し、分子ターボとロータリーポンプを用いて真空度を $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ にして、ヘリウム冷凍機で 6Kまで冷却した。光源は、Yag レーザーの 3 倍波 355nm を用い、サンプルからの発光を分光器で分光し、光電子増倍管でシグナルを検出した後、ボックスカー・アベレイジャーにて処理して測定した。吸収スペクトル、蛍光励起スペクトルは通常の分光光度計を使用した。

[結果]

図-2 は、THF 中 77K における $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ 、 FIrpic のりん光、りん光励起スペクトルである。吸収は、室温で測定した。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の吸収スペクトルは 380nm 付近に吸収ピークをもち、さらに長波長側に長くすそをひいている。この吸収帯は Güdel らにより $^1\text{MLCT}$ と帰属されている。発光帯はこの吸収帯よりはるか長波長の 500nm 領域にあり寿命の測定からりん光であると帰属されている。このりん光をモニタしてりん光励起スペクトルを測定すると、吸収帯のすそ野領域に構造をもつ励起スペクトルが観測される。これらのピークは S_0-T_1 吸収帯に対応している。この $\text{S}-\text{T}$ 吸収帯は $^3\pi-\pi^*$ および $^3\text{MLCT}$ 帯が重なって現れていると考えられる。 $^3\text{MLCT}$ ならばその発光はブロードなスペクトルが予想され $^3\pi-\pi^*$ 帯ならば構造をもつスペクトルが得られるはずである。図-2 のりん光のスペクトルをみると $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ と FIrpic はある程度構造をもち励起スペクトルとミラーイメージの関係にある。これら分子の origin を探索するために 6K でのりん光スペクトルを測定した。図-3 に示すように $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ および FIrpic ではブロード

なりん光が得られ $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ では、構造をもつスペクトルが得られた。現在のデータからは $^3\pi-\pi^*$ か $^3\text{MLCT}$ か帰属するに足るスペクトルは得られていないが $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ は $^3\pi-\pi^*$ 性をもつりん光と考えている。EL 発光はすべての分子で構造のないブロードなりん光として観測されているので区別できない。今後、溶液中のスペクトルを 6K 以下で測定してりん光の origin を特定する予定である。

[謝辞] 千歳科学技術大学の安達千波矢博士のご教示に感謝いたします。

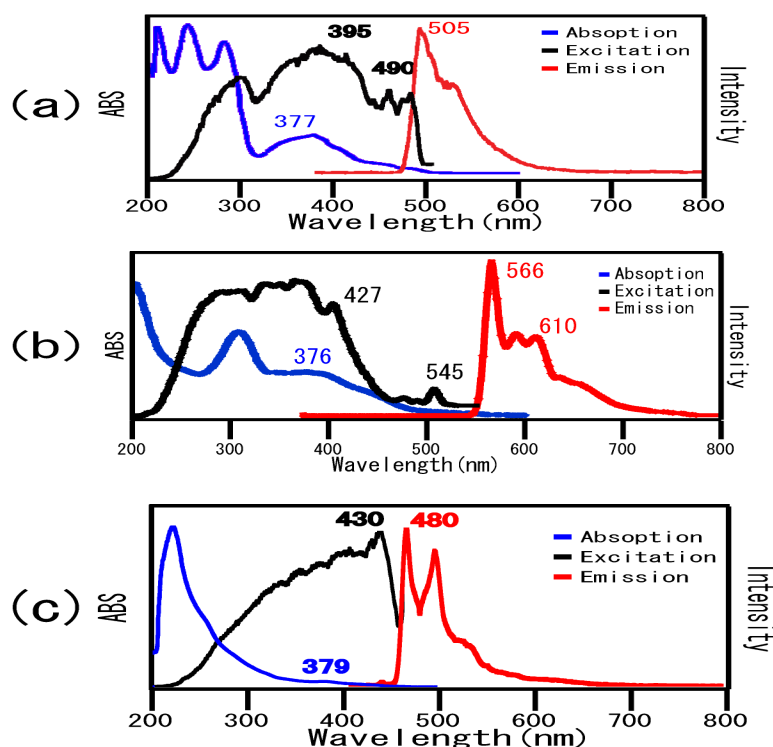


図-2 THF における(a) $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、(b) $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ 、(c) Firpic のりん光、りん光励起スペクトル

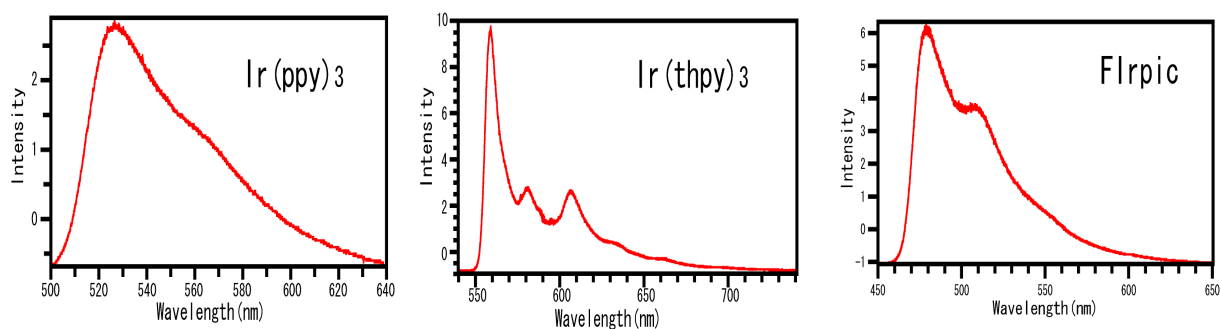


図-3 6K における $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ 、 Firpic のりん光スペクトル

[参考文献]

- 1) M.A.Baldo, S.Lamansky, et.al: Appl.Phys.Lett., 75, 4 (1999)
- 2) Mirco G.Colombo and Hans U.Güdel: Inorg.Chem. 32, 3081 (1993)
- 3) Mirco G.Colombo and Hans U.Güdel et.al: Inorg.Chem. 33, 545 (1994)
- 4) C.Adachi, R.C.Kwong, P.Djurovich, V.Adamovich, M.A.Baldo, M.E.Thompson, and S.R.Forrest : Appl.Phys.Lett., 79, 13, 2082 (2001)
- 5) 吉田、鈴鹿、木戸 光化学討論会 2P12 (2002)
- 6) 吉田、浜潟、吉田、木戸、安並、鈴鹿 応用物理学会予稿 28p-A-9 (2003)