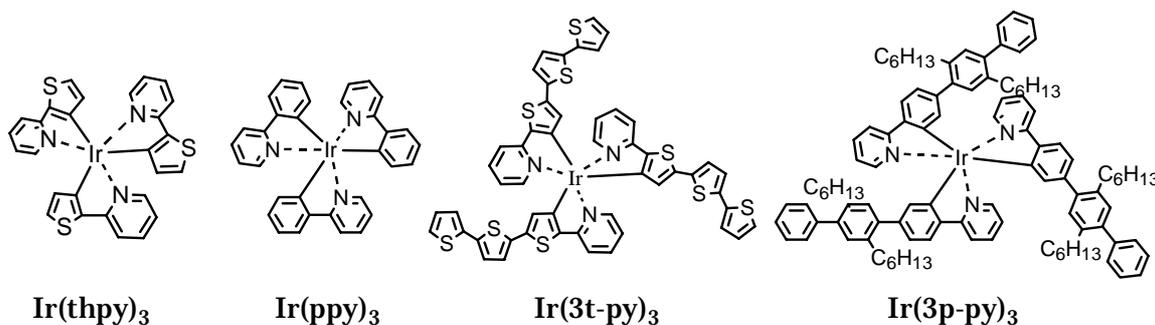


(広島大院工¹・阪大産研²・CREST³) 本田千恵¹, 瀧宮和男¹, 大坪徹夫¹, 安蘇芳雄^{2,3}

【序】有機 EL(electroluminescence)素子は次世代ディスプレイとして期待されている。ELは発光層内で外部からの注入された正孔と電子が再結合し励起子を形成し、そのうちの25%が一重項励起子、残りの75%が三重項励起子となる。一般に室温では一重項励起状態からの蛍光しか利用できず、量子収率の理論的境界は25%となる。しかし、三重項励起状態からのりん光が利用できれば理論量子収率は100%となる。Ir(ppy)₃に代表される遷移金属錯体は重原子効果による強いスピン軌道カップリングによって³MLCT(triplet Metal-to-Ligand Charge Transfer)やリガンドの励起状態における³π-π*からのりん光が効率的に発光として利用できるために発光効率の高いドーパント材料として有機EL素子に用いられている。現在報告されている有機EL素子の発光層はホスト材料にドーピングしてあるものが数多く研究されている。これらの錯体は濃度消光により単層の発光層として用いることはできないが、濃度消光を抑えることによって発光材料のみを用いて発光層にすることで、素子の薄膜作成を容易に行えるのではないかと考えた。そこで、リガンドをかさ高くし金属錯体間の相互作用を弱くすることで、濃度消光を抑えた有機EL素子を作成することを目的として、オリゴマーをリガンドに導入することを考えた。まず、オリゴチオフェンの正孔輸送性に着目し、チオフェン三量体をリガンドに導入したイリジウム錯体 Ir(3t-py)₃の合成を行った。また、チオフェンの代わりにパラフェニレン三量体をリガンドに導入したイリジウム錯体 Ir(3p-py)₃の合成も行った。



【結果と考察】チオフェン三量体を臭素化した後、ピリジンのスズ誘導体と Stille-coupling を行うことで、チオフェン三量体のリガンドを合成した。塩化イリジウム三水合物とリガンドを反応させ、塩素架橋型二量体を合成した。続いて塩素架橋型二量体をエチレングリコール中でリガンドと反応させることで目的物のイリジウム錯体を得ることができた。

Figure 1 に Ir(thpy)₃ と Ir(3t-py)₃ の吸収及び発光スペクトルを示す。Ir(thpy)₃ において 300nm 付近の吸収と 350nm から 450nm にかけてのブロードな吸収はそれぞれリガンド、MLCT 由来の吸収と帰属されている¹⁾。Ir(3t-py)₃ において 350nm から 450nm にかけての吸収はリガンドの吸収である。チオフェンの鎖長を伸ばしたことによりリガンドの吸収は red-shift した。そのために MLCT の吸収が観測されず MLCT の存在の確認はできなかった。

発光スペクトルにおいて $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ はリガンド三重項励起状態由来の発光であることが分かっている²⁾。 $\text{Ir}(3\text{t-py})_3$ の発光において、発光強度は $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ に比べて大幅に減少している。また、450nm 付近の吸収と重なっており、発光過程が変化したのではないかと考えられる。

そこで新たな分子設計としてオリゴフェニレンに着目した。オリゴフェニレン系はオリゴチオフェン系に比べ、吸収が短波長側にあり、リガンドの鎖長を伸ばしてもリガンドと MLCT の吸収が重ならないことが期待できる。パラフェニレン三量体をリガンドに導入したイリジウム錯体 $\text{Ir}(3\text{p-py})_3$ の合成し、その物性を測定した。 $\text{Ir}(3\text{p-py})_3$ はまずパラフェニレン三量体をヨウ素化後、ピナコールボロン誘導体を合成し、プロモピリジンと Suzuki-coupling を行いリガンドを得た。イリジウム錯体の合成は $\text{Ir}(3\text{t-py})_3$ と同様な手順で行った。

Figure 2 に $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と $\text{Ir}(3\text{p-py})_3$ の吸収及び発光スペクトルを示す。 $\text{Ir}(3\text{p-py})_3$ の 250nm から 300nm にかけての吸収はリガンドに由来し、320nm から 450nm にかけてのブロードな吸収は MLCT 由来であると考えられる。

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に比べるとリガンドの吸収は red-shift したが、 $\text{Ir}(3\text{t-py})_3$ のようにリガンドと MLCT の吸

収は重ならなかった。発光スペクトルでは、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の発光は $^3\text{MLCT}$ 由来と帰属されている。 $\text{Ir}(3\text{p-py})_3$ において 525nm 付近の発光は $^3\text{MLCT}$ 由来ではないかと考えられる。また、発光強度が減少しているのが分かる。

測定の結果より、オリゴマーをリガンドに導入することにより、リガンドの吸収は red-shift した。オリゴマーをチオフェン三量体からパラフェニレン三量体に変えることにより、リガンドの吸収の red-shift を抑え、リガンドと MLCT の吸収が重ならないようにすることに成功した。また、MLCT とリガンドのエネルギー順位が近づいたため、発光過程になんらかの変化が起こっている可能性が示唆される。詳しい機構については現在検討中であり、また EL 素子への応用も検討している。

【参考文献】 1) H. U. Güdel et al., *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 545-550.

2) A. Tsuboyama et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12971-12979.

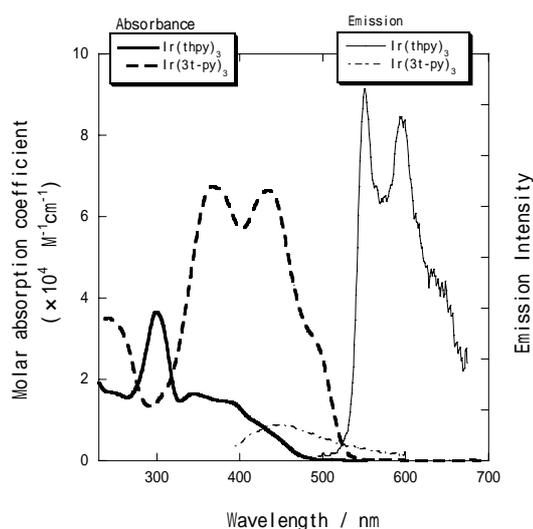


Figure 1 CH_2Cl_2 中での吸収及び発光スペクトル
発光スペクトルは吸光度で規格化しており、 $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ と $\text{Ir}(3\text{t-py})_3$ は 344nm, 366nm を励起した

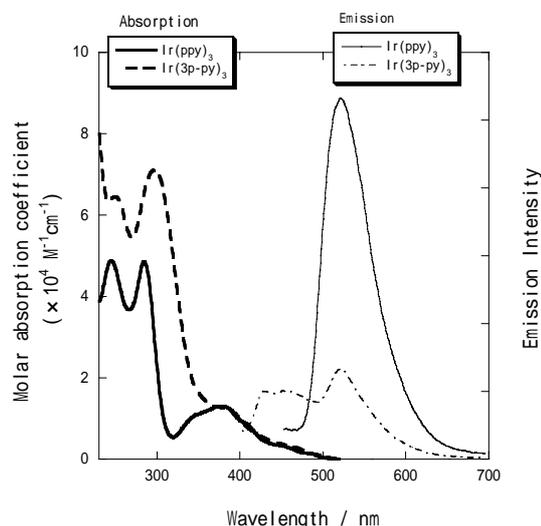


Figure 2. CH_2Cl_2 中での吸収及び発光スペクトル
発光スペクトルは吸光度で規格化しており、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と $\text{Ir}(3\text{p-py})_3$ は 376nm, 379nm を励起した