

Ir 金属錯体のりん光およびりん光励起スペクトル

(日大工) 岩瀬大輔, 小館知史, 小野沢洋, 木戸寛明, 鈴鹿敢

【序】有機金属錯体を使用したりん光有機 EL 素子はその優れた発光効率から次世代カラーディスプレイとして注目されている。その中でも Ir 金属錯体は Ir 原子による重原子効果による強い常温りん光を示す。¹⁾また配位子を変えることにより三原色が得られるので現在、集中的に研究が進められている。Ir 金属錯体の励起三重項状態の分光学的研究は非常に少ない。²⁾

そこで本研究では Fig.1 に示したように代表的分子である Ir(ppy)₃, Ir(thpy)₃, Ir(ppy)₂(bzq), Ir(bzq)₃, FIrpic を取り上げ、そのりん光、りん光励起スペクトルを 7K で測定した。これら分子の最低励起三重項状態は ³MLCT, ³π-π* の二つの状態が近接し、発光状態の帰属が難しい。また、シャープなスペクトルを得ることが難しくスペクトル解析が進んでいない。本研究ではいくつかのホスト中に錯体を埋め込みシュボルスキー効果によってシャープなスペクトルを得ることとスペクトルの振動構造の変化を観測することを試みた。その結果、ゲスト、ホスト相互作用による微細構造とストークスシフトの変化を見出したので報告する。³⁾

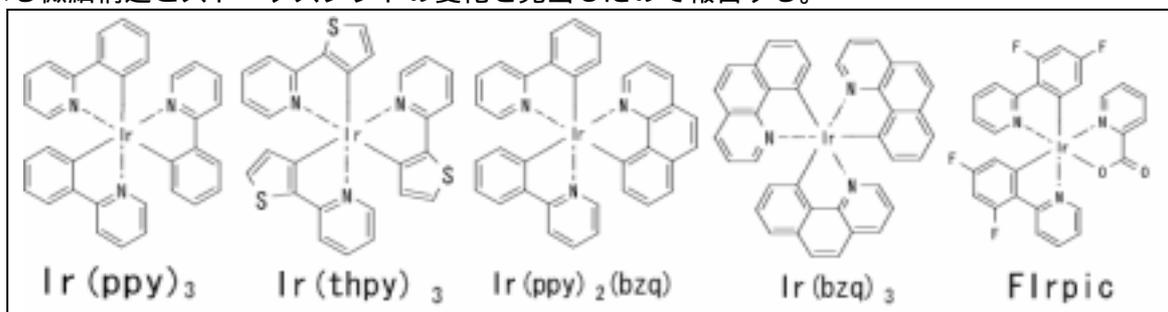


Fig.1 本研究で測定を行った Ir 錯体

【実験】FIrpic は市販のものを使用し、他の Ir 金属錯体は本研究室で合成して得たものを使用し、(phenyl)₄Sn は真空昇華法により精製したものを使用した。

ホスト分子に (phenyl)₄Sn を用いた場合は、それぞれの Ir 錯体を (phenyl)₄Sn に 0.02mol% 混合させた後、真空中で熱溶解させ混晶を作製した。また、溶媒として 3-エチルペンタンを用いた場合は Ir 錯体を 10⁻⁴M で混合させ、tert-Butanol を用いた場合は、Ir 錯体を 10⁻⁵M で混合させ溶液を調製した。さらに、ゲストに Ir(thpy)₃ を用いた場合はホスト分子に Ir(ppy)₃、Rh(ppy)₃ を用いてメタノール、ジクロロメタンで溶解させ混晶を作製した。

測定には Xe ランプ励起の蛍光分光光度計 (Shimadzu RF-5000s, JASCO FP-6500) を使用し、循環式ヘリウム冷凍機 (Daikin V24SC5LSDP) で混晶を 7K に冷却し測定を行った。

【結果と考察】電子状態の帰属は次の 3 つの方法で行った。電子スペクトルに現れる振電バンドに振動構造が現れるかどうかを調べる。振動構造が現れたときは配位子由来の π-π* 遷移に、幅の広いバンドを与えたときは Ir 原子から配位子側への MLCT 遷移であると予想することができる。発光と吸収のストークスシフトの大きさを比較する。ストークスシフトは基底状態と最低三重項状態の構造変化の大きさを反映していると考えられる。MLCT に基づく遷移であれば励起状態で電荷が大きく移動するためにストークスシフトは大きくなり、π-π* では配位子中心での遷移であるために MLCT と比較すると小さな値を示すことが予想される。発光・吸収スペクトル間の鏡像関係の有無。これが成立すれば吸収と発光の origin は一致していると考えられる。

Fig.2(a) に Ir(ppy)₃ の (phenyl)₄Sn 中におけるりん光および励起スペクトルを示す。この領域は三重項吸収帯に対応する。(Phenyl)₄Sn 中ではブロードなバックグラウンドにシャープな構造が載っているのが分かる。0-0 バンドはブロードでありりん光とのミラーイメージの関係にある。我々はこのりん光のオリジンを ³MLCT と帰属した。Fig.2(b) に Ir(ppy)₃ の 3EP 中でのりん光およびり

ん光励起スペクトルを示す。(Phenyl)₄Sn 中とは様相が異なり 0-0 バンドから微細な構造が付随している。りん光とのストークスシフトは 904cm⁻¹と大きい。3EP 中では ³MLCT, と ³ - * 状態がほぼ重なっており発光はいくぶん低い ³MLCT から起こっていると考えられる。

Fig.3(a)に Ir(thpy)₃ の(phenyl)₄Sn 中におけるりん光およびりん光励起スペクトルを示す。Ir(thpy)₃ は励起スペクトルとりん光スペクトルの両方とも構造をもち互いにミラーイメージの関係にある。ストークスシフトも小さい。この点から Ir(thpy)₃ は ³ - * 状態からりん光を発光していることが分かる。Fig.3(b)に Ir(thpy)₃ の Rh(pppy)₃ 中におけるりん光およびりん光励起スペクトルを示す。ホストの Rh(pppy)₃ はゲストの Ir(thpy)₃ とほぼ同じ大きさをもち理想的なシュポルスキー効果が期待されたがそれほどシャープにはならなかった。

その他の Ir(pppy)₂(bzq)、Ir(bzq)₃、FIrpic の結果を含めて我々の帰属結果を Table1 に示す。最近、Hay や Yersin の理論的、実験的研究も提出されているので、その点を含めて議論したい。^{4) 5)}

今後、ホストによる量子収量との関係も明らかにしりん光 OLED 材料として分子のりん光特性を明らかにしたい。

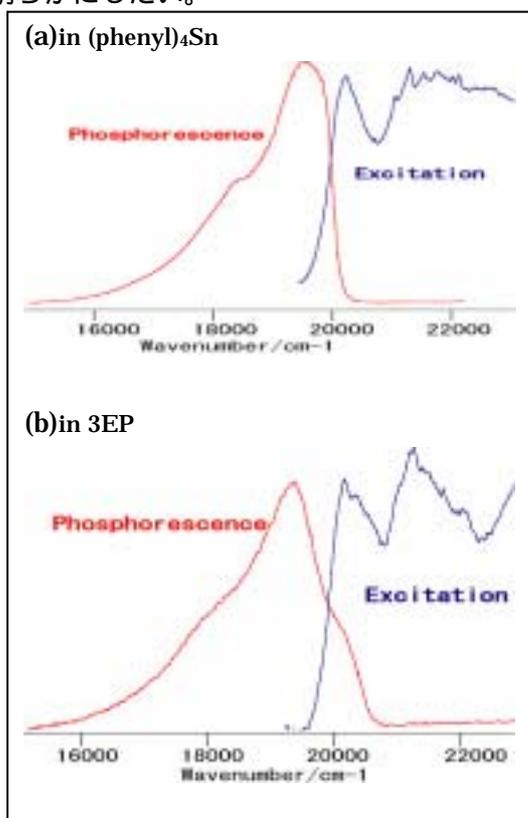


Fig.2 Phosphorescence and its excitation spectra of Ir(ppy)₃ at 7K

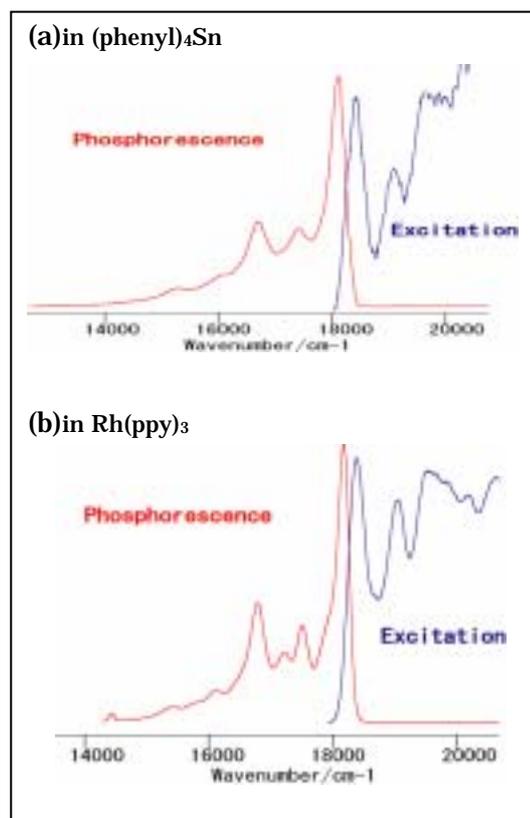


Fig.3 Phosphorescence and its excitation spectra of Ir(thpy)₃ at 7K

Table1 Assignment and Stokes shift of Ir complexes in (phenyl)₄Sn

	Ir(ppy) ₃	Ir(thpy) ₃	Ir(pppy) ₂ bzq	Ir(bzq) ₃	FIrpic
E/cm ⁻¹	688	290	1641	2707	32
発光状態	³ MLCT	³ - *	³ MLCT	³ MLCT	³ - *

[1] M. A. Baldo, S. Lamansky, M. E. Thompson and S. R. Forest: Appl. Phys. Lett. 75(1999) 4.

M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forest: Appl. Phys. Lett. 75(1999) 4.

[2] M. G. Colombo and H. U. Güdel: Inorg. Chem. 32 (1993) 3081

M. G. Colombo, A. Hauser and H. U. Güdel: Inorg. Chem. 32 (1993) 3088

[3] S.Kodate and I.Suzuka, JJAP 投稿中

[4] P. J. Hay, J. Phys. Chem. A, 106(2002)

[5] W.J.Finkenzeller, H.Yersin, Chem.Phys.Lett.377(2003)299-305