

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008-2008

課題番号：20900125

研究課題名（和文）希土類錯体のパノスコピック形態制御による有機光デバイス

研究課題名（英文）ORGANIC PHOTONIC DEVICES BASED ON PANOSCOPIC ASSEMBLING AND HIGH ORDERED FUNCTIONS FOR RARE-EARTH COMPLEXES

研究代表者

梶井 博武 (KAJII HIROTAKE)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00324814

研究成果の概要：ユーロピウム錯体、サマリウム錯体、白金錯体、イリジウム錯体を用いた有機薄膜のエネルギー緩和過程と受発光特性について検討を行った。希土類錯体と燐光材料の過渡特性から得られた知見をもとに、可視～近赤外発光素子へ適用することにより有機 EL 素子の高機能化を図る指針を得た。有機受光素子への応用展開を考えた場合、三重項準位がホスト材料より高いドープメントを用いた場合には、より高感度で高速変調可能な素子作製の可能性があることが示唆された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	0	1,800,000
年度			
総計	1,800,000	0	1,800,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：希土類錯体、有機受光素子、有機 EL、ユーロピウム錯体、三重項、遅延蛍光

## 1. 研究開始当初の背景

有機分子は、分子を選択することで、電氣的・光学的性質を比較的自由に選択可能である。作製プロセスも、溶液プロセスで作製可能であれば、比較的簡単に大面積素子の作製が容易となる特長を有している。有機分子は、各々ある幾何学的なナノ構造を有し、基底状態と励起状態でそのナノ構造が変化することで、分子が光を受光したり、発光したりする機能を発現する。エレクトロニクスデバイスにおいて、光デバイスとしてその機能を取

り出すためには、分子各々をマイクロ、マクロオーダーで階層的に制御することが極めて重要である。

また、シリコン系デバイスと比較して有機デバイスの最も優れた利点は、溶液プロセス可能であり、フレキシブル性を有していることである。有機光素子の研究は主に、太陽電池応用に向けた効率特性やディスプレイ応用に向けた色度や輝度に着目した研究が主であり、有機光素子の応答特性と高速化についての検討は我々のグループが先駆的な研

究を行ってきた。

## 2. 研究の目的

有機 EL 素子の最近の大きな飛躍の原因の 1 つは、イリジウム錯体に代表される三重項発光材料の利用にあるが、言い換えれば、スピン状態の制御、すなわち三重項励起子をデバイス内の有機層間でいかに効率よく制御するかである。すなわち、有機デバイスの高性能、高機能化には、この一重項と三重項状態の励起子を、有機分子単体のナノ構造を階層的に積み上げて、デバイスサイズでいかに制御するかにかかっている。

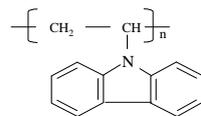
一般的に一重項発光材料は、数 ns~数十 ns オーダー、三重項材料の Ir 錯体は、数  $\mu$  オーダー、ユーロピウム(Eu)錯体やサマリウム(Sm)錯体等の希土類発光材料は、数百  $\mu$  以上の発光寿命を有しており、エネルギー遷移過程の違いにより光学特性が大きく異なっている。すなわち、希土類錯体の有する一重項と三重項遷移過程の協奏効果を利用し、照射下における有機材料間のエネルギー遷移、キャリアの挙動を制御できる可能性がある。

本研究では、特異的な鋭い発光を示す希土類錯体 Eu 錯体、Sm 錯体や、室温で高効率の燐光発光を示すイリジウム(Ir)、白金(Pt)錯体を、分子自体が特異なスピン遷移を有する材料の観点から検討し、エネルギー遷移過程の異なる材料を用いた有機光デバイスのエネルギー緩和過程や過渡特性に着目して、その光物性と応用について検討を行った。

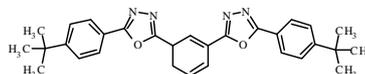
## 3. 研究の方法

図 1 に有機光デバイスとして有機電界発光(EL)素子及び有機受光素子の作製に用いた主な有機材料の分子構造を示す。本研究では、有機 EL 素子として ITO 透明電極基板上に正孔輸送層として水溶性の PEDOT:PSS を成膜し、加熱処理した後に、正孔輸送性のホスト材料の poly(n-vinylcarbazole) (PVK) に、電子輸送性材料の 1,3-bis[(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazolyl]phenylene (OXD-7)、ドーパント材料をドーブした発光層を積層し、有機 EL 素子を構成した。素子構造は ITO/PEDOT:PSS (45nm)/PVK:OXD-7:dopant(100nm)/CsF/MgAg/Ag とし、有機層はウエットプロセスにて成膜した。ドーパント材料として、Eu 錯体に赤色発光 tris(dibenzoylmethane)-mono(4,7-dimethylphenanthroline)europium(III) もしくは tris(dibenzoylmethane)-mono(1,10-phenanthroline)europium(III) (Eu(dbm)<sub>3</sub>phen)、燐光材料に青色発光 bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinato-N, C2'](picolinato)Iridium(III) (FIrpic) および赤色発光 tris(1-phenylisoquinoline)iridium(III) (Ir(piq)<sub>3</sub>)、近赤外発光 Pt-tetraphenyltetrabenzoporphyrin (Pt(tpbp))を用いた。また、新規 Sm 錯体として tris(hexafluoroacetylacetonato)(phenanthroline)samarium(III) mono methanol (Sm(hfa)<sub>3</sub>(phen)<sub>2</sub>MeOH)を用いた。この新規 Sm

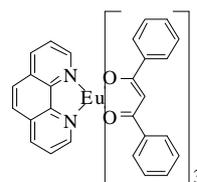
錯体は、長谷川靖哉先生(奈良先端科学技術大学院大学)の研究グループから提供を受け、共同研究して行っている。



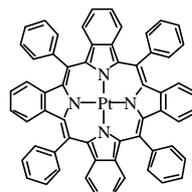
(a) PVK



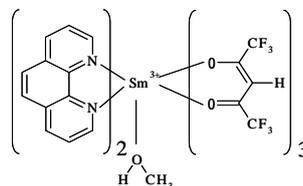
(b) OXD-7



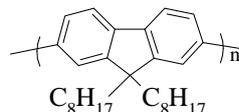
(c) Eu(dbm)<sub>3</sub>phen



(d) Pt(tpbp)



(e) Sm(hfa)<sub>3</sub>(phen)<sub>2</sub> MeOH



(f) PFO

図1 素子作製に用いた有機材料の分子構造

一方、有機受光素子としては、導電性高分子のポリアルキルフルオレン poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) をホストとし、赤色及び青色発光材料の Ir 錯体: FIrpic, Iridium(III) bis(2-(2-benzothienyl)pyridinato-N, C<sup>3</sup>)(acetylacetonate) ((btp)<sub>2</sub>Ir(acac)), 赤色発光材料の Eu 錯体をドーブした受光層を持つ有機受光素子を作製した。素子構造は、陰極とする ITO 上に、スピンコート法により PFO に Eu 錯体

もしくは Ir 錯体をドーパした有機膜(PFO:Eu or Ir 錯体)を形成した。さらに銅フタロシアニン(CuPc)を有機分子線蒸着法で積層し、受光層とした。次に Au を真空蒸着し、陽極とした。素子構造は ITO/PFO:Eu or Ir 錯体/CuPc/Au である。

#### 4. 研究成果

##### (1) 有機発光素子への応用

現在、有機 EL 素子は、フレキシブルディスプレイ、照明機器への実現に向け、研究・開発が進められている。主に可視領域の発光を用いた応用研究が進んでいるが、今後、光センサー機能を有する近赤外光を含んだ有機 EL 素子への応用も期待できる。近赤外発光を示す Pt 錯体である Pt(tpbp)は、吸収ピーク波長が 611 nm 付近に有する Q バンドに起因した特徴的な吸収を示す。一方、Eu 錯体である Eu(dbm)<sub>3</sub>phen は、 $5D^0 \rightarrow 7F^2$  遷移の Eu<sup>3+</sup>イオンに対応する 612 nm にピークをもつ鋭い赤色発光を示す。図 2 に示すように、Pt 錯体の Q バンドの吸収スペクトルと Eu 錯体の発光スペクトルの重なりがあることから、PVK に様々なドーパント濃度の Eu 錯体と 2wt% の近赤外発光 Pt(tpbp)をドーパした素子の特性の検討を行った。図 3 に Eu 錯体のドーパント濃度を 0.1~10 wt%まで変化させたときの有機 EL スペクトルを示す。

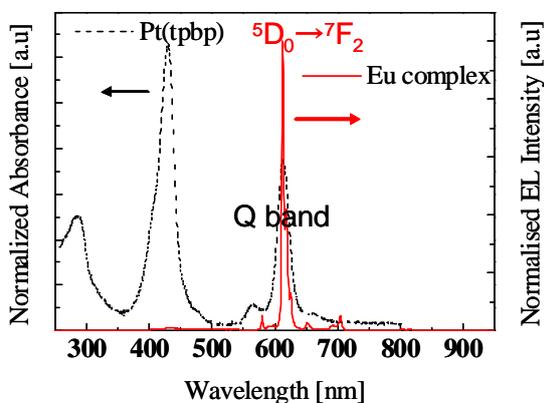


図 2. Pt(tpbp)の吸収スペクトルと Eu(dbm)<sub>3</sub>phen の発光スペクトル

Eu 錯体のドーパント濃度を 0.1~1 wt%まで変化させた有機 EL 素子からは、Pt(tpbp)の MLCT 遷移に対応する主に 770nm 付近にピークを持つ近赤外発光が観測され、Eu(dbm)<sub>3</sub>phen に対応する 612 nm にピークをもつ鋭い赤色発光は、ほとんど観測されない。一方、Eu 錯体の代わりに、MLCT 遷移からの発光を示す青色燐光材料 FIrpic や赤色燐光材料 Ir(piq)<sub>3</sub>を用いた場合は、カスケード型エネルギー移動過程に伴う近赤外発

光を有する発光の増大が観察された。3重項 T-T annihilation モデルに従うとすると、Eu 錯体、Pt 錯体、Ir 錯体をそれぞれ発光材料として用いた薄膜のレーザー光(パルス周期 20Hz,パルス幅 5ms)を用いた過渡 PL特性と有機 EL 素子のパルス電圧駆動時の過渡応答特性の立ち上がり時間と立下り時間から、それぞれの素子の燐光再結合寿命は、数 100 $\mu$ s, 50  $\mu$ s, 1  $\mu$ s オーダーと見積もられた。(図 4)

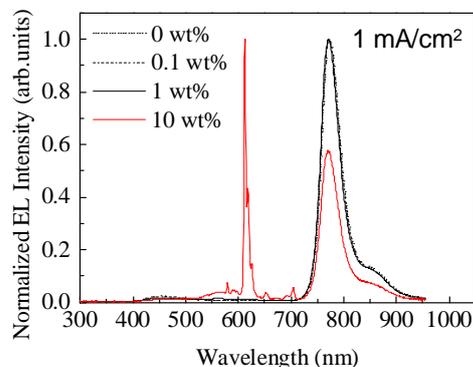


図 3. Eu 錯体のドーパント濃度を 0.1~10 wt%まで変化させたときの EL スペクトル

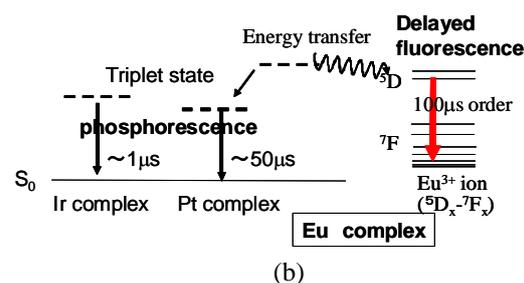
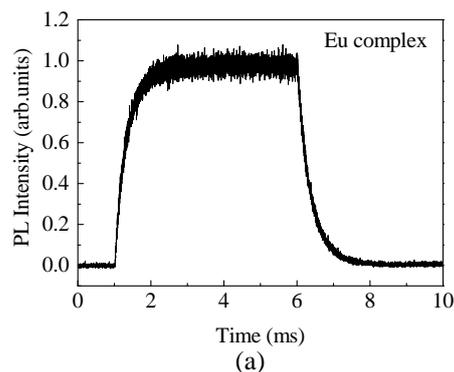


図 4. (a)Eu 錯体の過渡 PL 波形と (b)発光過程の模式図

大面積素子の場合、アルミキノリノール錯体のような蛍光発光素子の場合、素子の RC 時定数が素子の応答速度の主な律速要因となるが、Eu 錯体の遅延蛍光や Ir, Pt 錯体の燐光素子の場合、三重項遷移過程を利用した材料固有の過渡特性により、大き

く制限されることになる。

一方、10 wt%の高濃度の  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$  をドーブした時、近赤外燐光発光だけでなく、 $\text{Eu}$  錯体からの赤色蛍光発光も観測され、近赤外発光を含む可視発光素子が得られた。それぞれの材料の応答速度が大きく異なることから、発光色可変有機 EL 素子への適用が期待できる。すなわち、更に発光寿命が  $1 \mu\text{s}$  と速い青色燐光  $\text{Ir}$  錯体 ( $\text{Flrpic}$ ) もドーパントとして含めることで、広い発光波長帯をカバーできる発光色可変白色・近赤外発光素子への適用の可能性が広がる。(図 5)

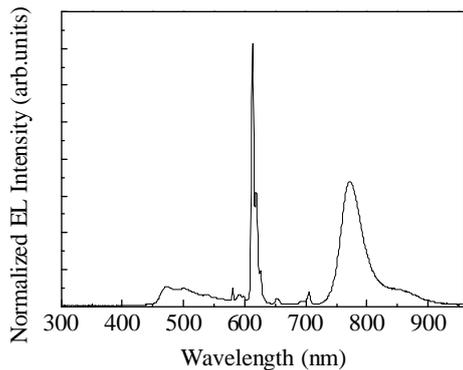


図 5. 可視-近赤外発光有機 EL 素子の EL スペクトル

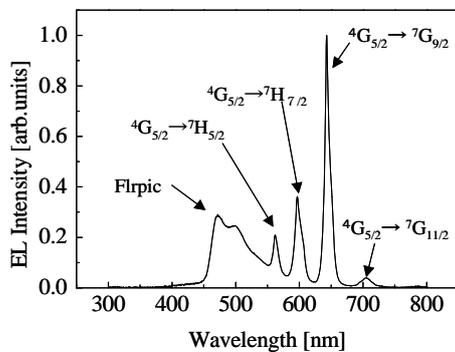


図 6.  $\text{Sm}$  錯体を用いた有機 EL 素子の EL スペクトル

一方、 $612 \text{ nm}$  にピークをもつ鋭い赤色発光の  $\text{Eu}$  錯体に比べ、長波長側のより赤色の  $645 \text{ nm}$  に最大ピークを有し、赤橙色発光である新規  $\text{Sm}$  錯体は、青色発光材料と組み合わせた白色発光素子への適用に優れていると考えられる。図 6 に、 $\text{PVK}$  に新規  $\text{Sm}$  錯体と青色発光  $\text{Ir}$  錯体  $\text{Flrpic}$  をドーブした素子の EL スペクトルを示す。 $470 \text{ nm}$  付近にピークを持つ発光は、 $\text{Flrpic}$  から、 $563, 597, 643, 705 \text{ nm}$  付近にピークをもつ発光は、 $\text{Sm}^{3+}$ イ

オンの  $4\text{G}_{5/2} \rightarrow 7\text{H}_J$  ( $J=5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ )遷移からの発光に対応しており、Commission Internationale De L' Eclairage (CIE) coordinate は、(0.35, 0.39)の白色発光素子が得られた。

## (2) 有機受光素子への応用

有機 EL 素子において高効率発光を実現するためには、ホスト材料の三重項準位がドーパント材料の発光部位の三重項準位より高く、また、ホスト材料からドーパントである発光材料への効率のよいエネルギー移動が必要不可欠である。しかしながら、三重項遷移過程を用いた希土類錯体や  $\text{Ir}$  錯体による有機 EL 素子は、希土類錯体や  $\text{Ir}$  錯体のもつ蛍光寿命が数~数百  $\mu\text{s}$  以上と長いと、高速変調の限界は、 $1 \text{ MHz}$  以下となってしまう、高速変調発光素子への応用は難しい。本研究では三重項遷移過程を利用するため希土類錯体や  $\text{Ir}$  錯体を、電子輸送性を有する導電性高分子の  $\text{PFO}$  にドーブした薄膜を受光層にも有機受光素子を作製しその特性の検討を行った。特に、スピン反転による項間交差を利用することで、三重項遷移過程を利用した有機受光素子としての高速応答性への影響を調べることを目的に検討を行った。

ホスト材料としてウェットプロセス可能な導電性高分子の中で実用化に近い基本骨格の 1 つであるフルオレン系材料の  $\text{PFO}$  に対して数 wt%の  $\text{Eu}$  錯体、 $\text{Ir}$  錯体をドーブした薄膜の場合、 $\text{PFO}$  単体の薄膜に比べて、蛍光スペクトルの減少が観測された。この有機薄膜を受光層に用いた有機受光素子の場合、 $\text{Eu}$  錯体、 $\text{Ir}$  錯体をホスト材料の  $\text{PFO}$  に対してドーブすることで青色光照射時の受光特性に変化が見られた。特に数 wt%の  $\text{Flrpic}$  をドーブした素子場合に受光感度の特性の向上が顕著に見られた。

一方、 $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$  をドーブした場合は受光感度の減少が観測された。 $\text{PFO}$  薄膜の  $4 \text{ K}$  での燐光スペクトルのピークから見積もった三重項エネルギーは、 $2.1 \text{ eV}$  であり、 $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$  は、同程度の三重項準位を有し、一方、 $\text{Flrpic}$  は、 $\text{PFO}$  より高い位置に三重項準位を有している。すなわち、 $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$  をドーブした場合は  $\text{PFO}$  の励起子が  $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})$  に奪われることで受光感度が落ち、 $\text{Flrpic}$  をドーブした場合は  $\text{Flrpic}$  から  $\text{PFO}$  へ励起子が移動し、受光感度が上がると考えられる。ただし、ドーパントである錯体のドーブ濃度を増やしすぎると受光感度の減少が観測された。 $\text{PFO}$  と錯体間での三重項励起子のエネルギー移動が受光特性に影響している。

図 7 に有機受光素子に対し、 $10 \text{ MHz}$  の青色レーザー変調光照射におけるパルス電流応答波形について示す。ここで光照射は、波長  $408 \text{ nm}$ 、強度  $1.2 \text{ W/cm}^2$  のレーザー

光をパルスジェネレータによりパルス変調させて行った。Eu 錯体を 1wt% ドープした PFO:Eu 錯体を受光層に持つ有機受光素子から -8V 印加時に 10MHz 以上のパルス信号に追従する光電流パルス信号が得られ、遮断周波数は約 20MHz 以上であることがわかった。以上の結果より、Flrpic に代表される三重項準位がホスト材料より高いドープメントを用いた場合には、より高感度で高速変調可能な素子作製の可能性があることが示唆されている。

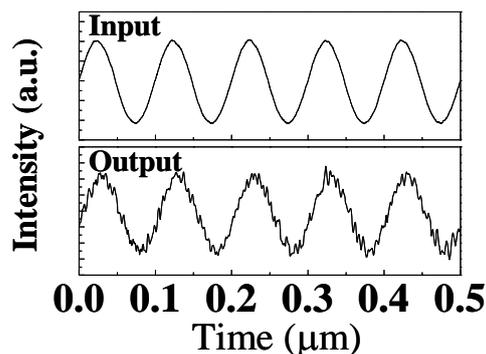


図 7. 有機受光素子の応答波形

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① Tatsunari Hamasaki, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Organic Photodetectors Using Triplet Materials doped in Polyalkylfluorene, IEICE Transactions on Electronics, Vol. E91-C, No. 12, pp. 1859-1862, 2008, 査読有.
- ② Yasuhiro Sekimoto, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Organic white light-emitting diodes using fluorescent and phosphorescent materials for color tunable devices, Journal of Light and Visual Environment, Vol. 32, No. 2, pp. 120-123, 2008, 査読有.

〔学会発表〕(計 3 件)

- ① 梶井博武、濱寄達成、高法田憲義、高田亮太郎、桂 章浩、森宗太一郎、大森 裕、有機受発光素子の過渡応答特性と高速化に向けた検討、電子通信情報学会 2009 年総合全国大会、CS-5 有機材料のフォトニクス応用、CS-5-6、平成 21 年 3 月 18 日、松山市.
- ② Hirotake Kajii、Daisuke Kasama、Kunitoshi Kimpara、Yutaka Ohmori、Organic Light-Emitting Diodes Using Phosphorescent Dyes and Red Emissive

Europium Complex、The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008)、Dec, 10, 2008、Nagoya.

- ③ Tatsunari Hamasaki, Taichiro Morimune, Hirotake Kajii, Yutaka Ohmori, Organic Photo-detectors using triplet materials doped in polyalkylfluorene, 5th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2008), May 22 2008, Himeji.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www22.casi.osaka-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

梶井 博武 (KAJII HIROTAKE)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00324814

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者