



大阪府立大学 21世紀科学研究機構

「分子エレクトロニックデバイス研究所」

The Research Institute for Molecular Electronic Devices

<http://fock.c.s.osakafu-u.ac.jp/~shiro/RIMED/>

第1回 研究会

“分子エレクトロニックデバイス開発にむけて”

— 分子設計からデバイス評価まで —

場 所 大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール

地下鉄御堂筋線なかもず駅より徒歩15分

南海高野線中百舌鳥駅より徒歩15分

南海高野線白鷺駅より徒歩7分

日 時 平成 20 年 10 月 10 日(金)午後 1 時より

主 催 大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所

共 催 大阪府立大学ニュー・フロンティア材料研究会

プログラム

- 1:00 ～ 1:10 “研究所設立の趣旨” 小関史朗
- 1:10 ～ 2:00 “量子化学計算に基づく材料設計の提案”
小関 史朗（大阪府立大学大学院理学系研究科・教授）
- 2:00 ～ 2:50 “有機ラジカル EL：反応性励起ラジカルを用いた
発光デバイスの新概念”
池田 浩（大阪府立大学大学院工学研究科・准教授）
- 3:00 ～ 3:50 “溶液塗布型有機 EL 素子への応用に向けた
りん光性有機金属錯体の開発”
八木 繁幸（大阪府立大学大学院工学研究科・准教授）
- 3:50 ～ 4:40 “有機 EL 素子のデバイス物理とデバイス評価”
内藤 裕義（大阪府立大学大学院工学研究科・教授）
- 4:40 ～ 5:00 “21 世紀科学研究機構について”
中西 繁光（大阪府立大学理事）

参加費無料，懇親会費無料

（終了後，簡単な懇親会をサロンにて開催いたします．ご自由にご参加ください）

有機 EL 材料分子の理論的設計の試み

小関史朗（大阪府立大学大学院理学系研究科教授）

1. 序論

近年、遷移金属錯化合物の光物理的・光化学的性質に関する研究は様々な分野で注目を集めている。特に第3系列遷移元素からなる錯化合物は有機 EL (electro-luminescence) デバイスの材料候補として注目を集め、それらの錯化合物を用いて発光効率の向上とともに発光波長の適正化や長寿命化を目指した材料設計が盛んに行われている。

従来、有機 EL の発光としては励起一重項状態からの蛍光が利用されてきた。しかし、電氣的励起によって統計的に3倍生成すると期待される三重項状態からの燐光を利用することができれば、蛍光素子の約4倍の効率にて発光することが期待できる¹⁻⁷。なぜなら、三重項状態は3つの副準位を有し、Hund 則に従えば対応する一重項状態よりもエネルギー的に低く、一重項状態からの高速な項間交差が起こり短時間にすべて三重項励起子となれば、内部量子収率 (η_{int}) は原理的に100%に到達すると期待されるからである。実際、Ir 錯化合物を燐光材料として有機 EL の発光層に注入することによって、 $\eta_{\text{int}} \sim 100\%$ が得られたという報告がある⁷。これに対して、生成する75%の三重項励起子が一重項励起子に変化することは期待できないため、蛍光を利用する限りは $\eta_{\text{int}} \leq 25\%$ しか期待できない。

2. 発光デバイスの種類と燐光材料

コンパクトで軽量であることから、表示デバイスとして CRT (cathode ray tube) の代わりに液晶ディスプレイを用いるようになって久しい。液晶ディスプレイとはほぼ同時期に提案された自己発光型の表示ディスプレイである PDP (plasma display panel), FED (field emission display), LED (light emitting diode) や EL は表示応答時間が短く、良好なコントラストを持つと期待できる。PDP は既に製品化されているが、小型化と消費電力の低下に大きな障壁を持つ。それに対して表示ディスプレイとしての FED, LED や EL は、一部製品化されたもののまだ開発段階にあり、今後の発展に期待ができる。

一般の理解に従えば、PDP と FED は電子の衝突による発光であり、LED は電子と正孔の再結合による発光である。EL は、電子衝突による発光である無機 EL と電子と正孔の再結合による発光である有機 EL に分けることができる。後者の場合、上述のように発光として燐光を用いることが望ましいことは古くから知られていた。しかしながら、室温で高い燐光量子収率を有する材料を単純な有機化合物から見つけ出すことは難しい。これは燐光過程がスピン禁制遷移であることに由来する。それゆえ、大きなスピン軌道相互作用 (spin-orbit coupling = SOC) によりスピン禁制を破り大きな遷移確率を与える重元素を含む化合物に注目が集まるのは当然であろう。実際のところ、Ir 錯化合物や Pt 錯化合物のような遷移金属錯化合物が有機 EL の高効率化および実用化を目指す上での最有力材料であることは良く知られている⁸。

3. 発光過程の理論的取り扱い

蛍光・燐光過程に関する理論的取り扱いは既に確立されている⁹。また、消光をもたらすエネルギー緩和（無輻射過程）もまた多数の理論的な取り扱い手法が提案されている¹⁰。しかしながら、実際の材料分子の発光過程に適用する際には様々な問題が生じる。

3-1. 波動関数の信頼性

蛍光・燐光過程および消光過程を記述するためには、材料分子の基底状態だけではなく電子的励起状態の波動関数も同程度の信頼度で求める必要がある。任意の分子の基底状態の波動関数は、ab initio 分子軌道法を用いて非常に高い信頼度で求めることができるようになった。しかしながら、電子的励起状態の波動関数を同程度の信頼度で求めるためには、一般に膨大な計算量が必要とされ、しばしば実行不可能となる。特に、Metal-Ligand Charge-Transfer (MLCT) 状態のように基底状態と異なる電子的特性を有する状態を同程度の信頼性で記述することは非常に難しい。それゆえ我々の研究では、各電子状態の最適化構造を Hartree-Fock 法や密度汎関数法レベルの簡単な方法¹¹により求め、各幾何学的構造において必要とされる電子状態を表す共通の分子軌道（一組の分子軌道）を状態平均化 multiconfiguration self-consistent field (MCSCF) 法により求めた。これらの分子軌道を用いて

動的電子相関効果を考慮した波動関数により電子遷移過程を記述した．動的相関効果を考慮する方法としては，変分法に基づく multi-reference configuration interaction 法 (MRCI)¹²，多配置参照摂動法 multi-reference (or many-body) perturbation theory (MRPT or MBPT)¹² をあげることができる．我々の研究では，MRCI 法のひとつである SOCI 法¹³を用いた．しかしながら，これらの波動関数は厳密な波動関数ではない．一般に平均化 MCSCF 法を用いて得られる励起エネルギーは過大評価される傾向がある．それゆえ，実際に実験データと比較する場合にはこの点も考慮する必要がある．

3-2. 発光過程

蛍光過程はスピン許容遷移である．蛍光過程を記述するためには，励起一重項状態と基底状態の電子波動関数 $|S_1\rangle$ ， $|S_0\rangle$ およびそれらの間の電子遷移確率を見積もる必要がある．双極子近似のもとで，遷移確率は遷移双極子モーメント (transition dipole moment = TDM) の自乗に比例する．TDM は通常 length form $\mu_{10} = \langle S_1 | \hat{q} | S_0 \rangle$ を用いて求められるが，本来は光と分子の相互作用を表す AP 項に由来する velocity form $\langle S_1 | \partial / \partial q | S_0 \rangle$ を用いて求めるべきである．

$$\mu_{10} = \langle S_1 | \hat{q} | S_0 \rangle = -\frac{\hbar^2}{m(E_1 - E_0)} \left\langle S_1 \left| \frac{\partial}{\partial q} \right| S_0 \right\rangle \quad \begin{array}{l} (m: \text{電子の質量}) \\ (q: \text{電子の座標}) \end{array}$$

平均化 MCSCF 法によって求めた 1 組の分子軌道を用いるため，電子波動関数 $|S_1\rangle$ と $|S_0\rangle$ の間の直交性が保たれており，TDM 積分を計算することは容易である．しかしながら，これらの波動関数は厳密ではないため，length form の TDM より求めた振動子強度

$$f_{\text{length}} = \frac{2m(E_1 - E_0)}{3\hbar^2 e^2} |\mu_{10}|^2 = \frac{2m(E_1 - E_0)}{3\hbar^2 e^2} \left| \langle S_1 | \hat{q} | S_0 \rangle \right|^2$$

と velocity form の TDM より求めた振動子強度

$$f_{\text{velocity}} = \frac{2\hbar^2}{3e^2 m(E_1 - E_0)} \left| \left\langle S_1 \left| \frac{\partial}{\partial q} \right| S_0 \right\rangle \right|^2$$

には比較的大きな誤差が生じる¹⁴．とはいえ得られた振動子強度の大小は観測される発光強度と比例し，実験結果の解釈に十分用いることができる．

燐光過程を記述するためには，最低三重項状態の波動関数 $|T_1\rangle$ を求めることが必要であるが，励起一重項状態の場合よりも容易であり，上述と同様に MCSCF+MRCI あるいは MRPT 法を用いて比較的良く記述することができる．しかしながら，燐光過程はスピン禁制遷移であり，最低三重項状態と基底状態の間の TDM $\langle T_1 | \hat{q} | S_0 \rangle$ はスピン関数が直交するために常に零となり，燐光過程を記述することはできない．燐光過程を記述するには，一重項・三重項相互作用を表す SOC 効果を考慮する必要がある．SOC 効果は，相対論的效果のスピン依存部分の中で最も重要であり，電子の軌道角運動量と電子スピンとの相互作用に起因する．Dirac-Hartree-Fock (Dirac-Coulomb-Breit) 方程式¹⁵⁻²³を展開し簡略化した二成分ハミルトン演算子には，電子スピンの依存しない Darwin 項と mass-velocity 項，電子スピンの依存する SOC 項および spin-spin coupling 項などが含まれる．異なるスピン多重度を有する電子状態間の相互作用は次のような SOC 項によって記述することができる：

$$H_{\text{so}} = \frac{\Omega^2}{2} \left\{ \sum_{\alpha} \sum_{i}^{\text{Nuc}} \frac{Z(\alpha)}{q_{i\alpha}^3} (\hat{q}_{i\alpha} \times \hat{p}_i) \cdot \hat{s}_i - \sum_{i,j}^{\text{els}} \left(\frac{\hat{q}_{ij} \times \hat{p}_i}{q_{ij}^3} \right) \cdot (\hat{s}_i + 2\hat{s}_j) \right\}$$

Ω : 微細構造定数， $Z(\alpha)$: 核電荷， \hat{q} : 電子の座標， \hat{p} : 電子の運動量， \hat{s} : 電子スピン演算子
これは Breit-Pauli 型ハミルトン演算子^{24,25}と呼ばれ，電子スピンの昇降演算子 \hat{s}_+ ， \hat{s}_- を含む．これらの演算子はスピン多重度の異なる状態間の相互作用を導く．もちろん， H_{so} には同一スピン多重

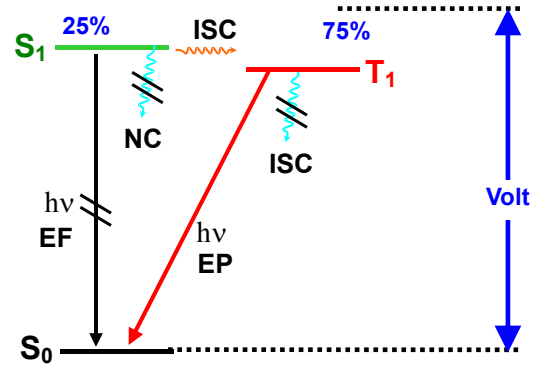


図 1. Decay processes. ISC = intersystem crossing, NC = non-adiabatic coupling, EF = electro-fluorescence, and EP = electro-phosphorescence.

度を有する状態間の相互作用も含まれる．断熱近似の範囲内で波動関数を求め， H_{so} により断熱状態間の相互作用を見積もり，燐光強度を予測することができる²⁶⁻³⁵．

燐光過程の遷移確率：平均化 MCSCF 法により求めた一重項状態と三重項状態の波動関数を $|S_n\rangle$ および $|T_m\rangle$ とすると，これらを用いて相互作用積分 $\langle S_n | H_{so} | T_m \rangle$ を見積もることができる．SOC 行列を対角化することにより特定のスピン多重度をもたないスピン混合状態（spin-mixed (SM) state）が得られる．これら SM 状態は二重群³⁶によって分類することができる．解説を簡単にするために，五重項以上の高次の多重度を有する電子状態との相互作用を無視できるとすると， n 番目の SM 状態の波動関数は次式で表すことができる：

$$|SM_n\rangle = \sum_k a_k^n |S_k\rangle + \sum_\ell b_\ell^n |T_\ell\rangle \quad (a_k^n, b_\ell^n \text{ は係数})$$

熱力学的に安定な分子では，基底状態と電子的励起状態のエネルギー差が比較的大きく，それゆえ SOC による基底状態と電子的励起状態の間の相互作用を無視することができ， $|SM_0\rangle \sim |S_0\rangle$ と近似してもよい．一方，励起状態間のエネルギー差は比較的小さく，それらの間の SOC 相互作用は無視できない．それゆえ，基底状態とエネルギー的に低い励起 SM 状態との間の TDM は次式で表すことができる：

$$\langle S_0 | q | SM_n \rangle \sim \sum_k a_k^n \langle S_0 | q | S_k \rangle + \sum_\ell b_\ell^n \langle S_0 | q | T_\ell \rangle = \sum_k a_k^n \langle S_0 | q | S_k \rangle = \sum_k a_k^n \mu_{0k}$$

従って，エネルギー的に低い励起 SM 状態が一重項状態成分をどの程度有するかによって発光確率の大小が決まる．ここで，解釈の上で問題が残る：励起 SM 状態の主電子配置（最も大きな相互作用係数 a_k^n および b_ℓ^n を有する電子配置）が一重項の場合は蛍光，主電子配置が三重項の場合に燐光と解釈するのが一般的であろう．しかし，主電子配置が三重項であっても一重項成分の合計が三重項成分の合計よりも大きい場合 $\left(\sum_k |a_k^n|^2 > \sum_\ell |b_\ell^n|^2 \right)$ が生じる．この状態からの発光を蛍光とするか燐光と解釈するかについては議論の余地が残るであろう．

有機金属錯化合物のように大きな分子では，多数の核振動モードを有する．残念ながら，分子が大きくなればなるほど考慮すべき振動モードの数が急激に増加し，すべての振動モードを明瞭に考慮することは困難である．それゆえ，我々の研究では次のような近似を用いた：基底状態から電子的励起状態への幾何学的構造の変位を Q_v で表しひとつの振動モードとして扱い，他の振動モードはすべて調和的であり，振動数変化および変位を無視できると仮定した．構造変位モード Q_v に沿う振動波動関数を $|\chi_\alpha^{SM_n}\rangle$ (α は振動の量子数) とすると，電子的励起状態 $|SM_n\rangle$ から基底状態 $|SM_0\rangle \sim |S_0\rangle$ への発光確率は，

$$P_{SM_n \rightarrow S_0}^\alpha(E) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_\beta \left| \langle \chi_\alpha^{SM_n} | \langle SM_n | q | S_0 \rangle | \chi_\beta^{S_0} \rangle \right|^2 \rho_{S_0}(E - (E_\alpha^{SM_n} - E_\beta^{S_0}))$$

で表すことができる．ただし， $|\chi_\beta^{S_0}\rangle$ は基底状態における振動波動関数（量子数 β ）であり， $\rho_{S_0}(\epsilon)$ は基底状態のエネルギー ϵ における状態密度を表す．共鳴発光のみ ($\rho_{S_0}(\epsilon) = \delta(\epsilon)$) を考慮すれば，電子的励起状態の振動準位 $|\chi_\alpha^{SM_n}\rangle$ から基底状態の振動準位 $|\chi_\beta^{S_0}\rangle$ への発光強度は次式で表すことができる：

$$I_{SM_n \rightarrow S_0}^{\alpha\beta} = \left| \langle \chi_\alpha^{SM_n} | \langle SM_n | q | S_0 \rangle | \chi_\beta^{S_0} \rangle \right|^2 = \left| \langle \chi_\alpha^{SM_n} | \sum_k a_k^n \mu_{k0} | \chi_\beta^{S_0} \rangle \right|^2.$$

μ_{k0} は核座標に依存し，係数 a_k^n は SOC 行列を対角化することで求めることができる．このように，発光強度は TM と SOC を用いて比較的容易に得ることができる．もちろん，発光は熱失活過程と競合するので，有機 EL 材料分子の効率を考察するためには熱失活の難易についても考察しなければならない．

3-3. 熱失活：内部転換と項間交差

熱失活過程として考慮しなければならないものとしては次のような過程があげられる：蛍光過程に対して，(a) 最低励起一重項状態から基底状態への内部転換，(b) 三重項状態への項間交差，また，

燐光過程に対して、(c) 最低三重項状態から基底状態への項間交差が競合する．内部転換は電子と核振動の相互作用，いわゆる非断熱相互作用（non-adiabatic coupling = NC）あるいは振動電子相互作用（vibronic coupling = VC）によって記述することができる：

$$\text{NC} = \langle S_1 | \partial / \partial Q | S_0 \rangle \quad \text{あるいは} \quad \text{VC} = \langle S_1 | \partial H / \partial Q | S_0 \rangle$$

厳密な波動関数を用いることができれば，Hellman-Feynman の定理によりこれらは同等であることを示すことができる：

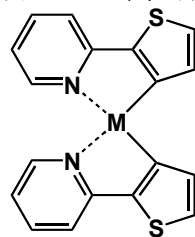
$$\left\langle S_1 \left| \frac{\partial}{\partial Q} \right| S_0 \right\rangle = - \frac{1}{E_1 - E_0} \left\langle S_1 \left| \frac{\partial H}{\partial Q} \right| S_0 \right\rangle$$

実際の分子では多数の振動モードが存在し，分子対称性を満たすすべての振動モードについてこれらの相互作用項を求めることが必要となるが，多数の振動モードを有する大きな分子では困難である．我々の研究では前述と同様に，始状態から終状態への核変位に沿う振動のみを明瞭に考慮し，他の振動モードはすべて調和的であると仮定した．NC 積分は量子化学計算プログラム Molpro^{37(b)}により求めた（未発表）．

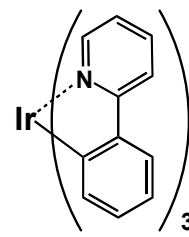
一方，項間交差は SOC によって引き起こされる．例えば， $\text{SOC}_{11} = \langle S_1 | H_{\text{so}} | T_1 \rangle$ や $\text{SOC}_{10} = \langle T_1 | H_{\text{so}} | S_0 \rangle$ を見積もる必要がある．すなわち，項間交差の難易は SOC 積分の大きさと始状態と終状態の間の振動波動関数の重なり大きさにより決まる．なお，SOC 積分は TDM と同様に核座標依存性を有するが，量子化学計算プログラム GAMESS^{37(a),38} を用いて位相空間の任意の座標において求めることができる．しかしながら，発光過程と異なり，熱失活過程では余剰エネルギーの取り扱い方法が難しい．発光過程では余剰エネルギーが光エネルギーとして放出されるのに対し，熱失活過程ではほとんどの余剰エネルギーが振動エネルギーなどに分配される．従って，発光過程と同様にひとつの振動モードのみを明瞭に考慮しただけでは熱失活速度を正しく評価することはできず，発光速度と直接比較することができない．直接比較するためには，すべての振動モードを熱浴などで近似し，余剰エネルギーが分配される速度を見積もる必要があるだろう．

3-4. 燐光材料分子の計算例：Pt 錯化合物と Ir 錯化合物

我々は，燐光材料として良く知られている Pt 錯化合物と Ir 錯化合物について理論計算を実行し，これらの錯化合物が燐光材料分子として適する原因を報告した³⁹．詳細は論文を参考してほしい．いずれの分子についても，燐光過程を説明でき，上述の手法が材料設計に利用することができることを示すことができた．



$\text{M}(\text{thpy})_2$
[M=Pd, Pt]



3 Ir(ppy)₃

4. デバイス中での振る舞い：周辺分子との相互作用

近年は周辺(ホスト)分子から中心(ゲスト)分子への効果を取り入れる理論的手法として QM/MM 法⁴⁰が多く用いられるようになった．有機 EL の燐光分子は，ホスト材料にドーブされたうえで発光層として利用される．それゆえ，上述のような錯化合物単体の電子状態に関する理論計算だけではなく，ホスト分子からの影響を取り入れたゲスト（燐光）分子に関する QM/MM 計算も有用な情報を導くと期待できる．

我々の研究では，発光材料分子である Ir 錯化合物の周りにホスト分子と利用される 4,4'-bis(carbazol-9-yl)-2,2'-biphenyl (CBP) を配置し QM/MM 計算を実行中である．ホスト分子が発光材料分子に与える影響を見積もり，材料分子の設計に利用していく予定である．さらに，有機 EL の発光層に至るまでの電子注入層・輸送層の振る舞い，そして正孔注入層・輸送層にも適用し，デバイス全体の設計に役立てていく予定である．

5. 今後の展望

実験による新規材料設計には多大な費用と時間を要し，リスクのあるものである．これに対して，本解説で述べてきた理論計算による設計は多少信頼性が劣るものの安価な計算機を用いることにより低コストで実行できる．少なくとも理論計算によりターゲットを絞り，実験費用を削減することができる．理論計算結果に基づいて，励起一重項状態より最低三重項状態への項間交差が速く，

熱失活よりも発光の速い分子, すなわち, 最低励起一重項状態と最低三重項状態間の交換積分が小さく (エネルギー差が小さく), 最低三重項状態は基底状態とは電子的特性が異なる分子を設計する. 特に励起状態が MLCT 状態あるいは Ligand-Metal Charge-Transfer (LMCT) 状態であれば, この条件を満たす可能性が高い. 設計した分子を実際に合成し, 材料としての化学的特性を検証する. この方法により時間と費用を大幅に削減できるものと期待される.

さらに QM/MM 法を適用することにより, 有機 EL の発光層だけではなく, その層に電子および正孔をもたらす注入および輸送層を含めたデバイス全体の設計にも適切な情報を与えていくことができるものと期待される.

【謝辞】 本研究は, 松下武司 (チッソ石油化学) および麻田俊雄 (大阪府立大学) と共同にて遂行している. また, 文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究 “実在系の分子理論” によりサポートされている.

【参考文献】 (1) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature (London)* **1998**, *395*, 151. (2) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4. (3) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904. (4) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Lamansky, S.; Thompson, M. E.; Kwong, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1622. (5) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Bull. Am. Phys. Soc.* **2001**, *46*, 863. (6) Grushin, V. V.; Herron, N.; LeCloux, D. D.; Marshall, W. J.; Petrov, V. A.; Wang, Y. *Chem. Commun.* **2001**, 1494. (7) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048. (8) Klessinger, M. M. J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. (VCH Publishers, New York, **1995**). (9) 例えば, (a) 長倉三郎編, 岩波講座現代化学 12 “光と分子” (上・下), 岩波書店, 1979. (b) Louisell, W. H. “Quantum Statistical Properties of Radiation”, John Wiley & Sons, 1973. (10) (a) 安積徹ら, 化学の領域増刊, 1975, 108, 65. (b) Fong, F. K. “Radiationless Processes”, *Topics in Applied Physics* founded by Lotsch, H. K. V., Springer-Verlag Berlin, 1976, Vol. 15. (11) Parr, R. G.; Yang, W. “Density-Functional Theory of Atoms and Molecules”, Oxford Science Publications, 1989. (12) Jensen, F. “Introduction to Computational Chemistry”, John Wiley & Sons, 1999. (13) Lengfield III, B. A.; Jafri, J. A.; Phillips, D. H.; Bauschlicher Jr., C. W. *J. Phys. Chem.* **1981**, *74*, 6849. (14) Koseki, S.; Gordon, M. S. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *123*, 392. (15) (a) Pyykkö, P. *Adv. Quantum Chem.* **1978**, *11*, 353. (b) Pyykkö, P.; Desclaux, J. P. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *12*, 276. (16) Kellogg, C. B. **1997**, private communication. (17) Almlof, J.; Groppen, O. *Supercomputer Institute Research Report UMSI 95/110*, **1995**. (18) Quiney, H. M.; Skaane, H.; Grant, I. P. *Adv. Quantum Chem.* **1999**, *32*, 1. (19) Autschbach, J.; Schwarz, W. H. E. *Theo. Chem.* **2000**, *104*, 82. (20) Yanai, T.; Iikura, H.; Nakajima, T.; Ishikawa, Y.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8267. (21) Yanai, T.; Nakajima, T.; Ishikawa, Y.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10122. (22) Kędziera, D. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074109. (23) Wolf, A.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 064102. (24) Marian, C. *Thesis* (Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität), **1981**. (25) (a) Furlani, T. R. *Thesis* (State University of New York, Buffalo), **1984**. (b) Furlani, T. R.; King, H. F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5577. (26) Krauss, M.; Stevens, W. J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 357. (27) Ishiguro, E.; Kabori, M. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, *22*, 263. (28) (a) Yabushita, S.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *153*, 517. (b) Morokuma, K.; Yamashita, K.; Yabushita, S. *Supercomputer Algorithms for Reactivity, Dynamics and Kinetics of Small Molecules*; A. Lagana, Ed.; Academic Press: New York, **1989**; p 37. (29) Walker, T. E. H.; Richards, W. G. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1311. (30) (a) Langhoff, S. R. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 1708. (b) Langhoff, S. R.; Kern, C. W. *Applications of Electronic Structure Theory*; Schaefer, H. F., 111, Ed.; Plenum Press: New York, **1977**; Chapter 10. (c) Langhoff, S. R. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2379. (31) (a) Wadt, W. R. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *89*, 245. (b) Cohen, J. S.; Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2955. (32) (a) Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10768. (b) Koseki, S.; Gordon, M. S.; Schmidt, M. W.; Matsunaga, N. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12764. (c) Koseki, S.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 10430. (d) Koseki, S.; Fedorov, D. G.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8262. (33) (a) Koseki, S.; Ishihara, Y.; Umeda, H.; Fedorov, D. G.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 785. (b) Koseki, S.; Ishihara, Y.; Umeda, H.; Fedorov, D. G.; Schmidt, M. W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4707. (c) Koseki, S.; Matsushita, T.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2560. (34) Koseki, S. *The Proceedings of International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering* **2007**. (35) (a) Hisashima, T.; Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *Theoret. Chem. Acc.*, accepted. (b) Hisashima, T.; Asada, T.; Koseki, S. *in preparation*. (36) 例えば, 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝著, 応用群論, 1976, 裳華房. (37) 例えば, (a) GAMESS (<http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>). (b) Molpro (http://www.molpro.net/info/current/molpro_manual). (c) Molcas (<http://www.teokem.lu.se/molcas/>) など. (38) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery Jr., J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347. (39) (a) Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13295. (b) Matsushita, T.; Asada, T.; Koseki, S. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897. (40) Lin, H.; Truhlar, D. G. *Theoret. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 185.

熱発光を示す励起ビラジカルの発見と 有機ラジカルELの開拓

池田 浩 Hiroshi IKEDA

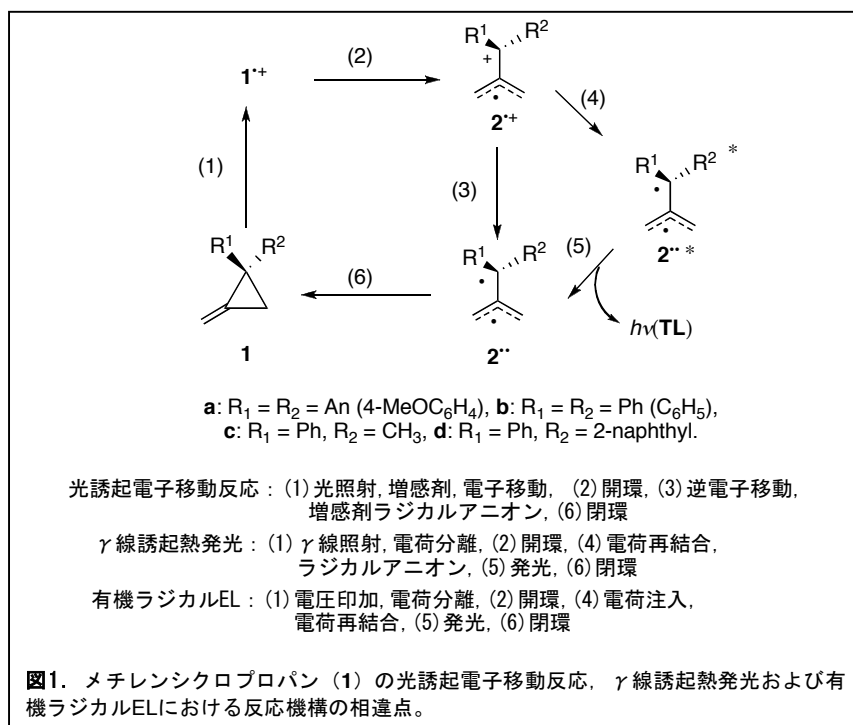
大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野 准教授

最近我々は、偶然にも励起ビラジカルの熱発光現象を見出し、さらにこれを有機エレクトロルミネッセンス (EL) に応用することに成功した。我々の有機EL素子は、1) 長波長発光の簡易実現、2) 内部量子効率の飛躍的増大、3) 耐久性向上のための新機構、という3点の特徴をもつ。これらは従来型有機ELの諸問題を解決しうる新概念であることから、我々はこれを「有機ラジカルEL」と名付けた。ここで紹介する熱発光、有機ラジカルELの原点は、光誘起電子移動反応にあり、逆電子移動 (あるいは電荷再結合) を基礎としているのが共通の特徴である。

1. はじめに¹⁾

有機ラジカルは一般に反応中間体として知られる化学種で、例えば炭素-炭素単結合の均等開裂やカルボカチオンの還元、あるいはカルボアニオンの酸化で生成する。また、一分子内にラジカルサイトが二つある化学種は、ビラジカルとよばれ、熱および光転位反応における中間体としても認識されている。有機ラジカルは、長年、その特異な電子構造や分子構造がもたらす高い反応性や基礎的物性に興味をもたれてきた。しかし、最近では有機ラジカル電池や色素増感太陽電池など、有機ラジカルを応用したデバイス研究が注目されている。

一方、最近我々は、2,2-ジアリールメチレンシクロプロパン (**1**, 図1) から誘導される励起トリメチレンメタン (TMM) ビラジカル (**2^{••}**) の熱発光 (Thermoluminescence, TL)^{2,5)} を偶然に見出したことから⁶⁾、有機エレクトロルミネッセンス (EL) の研究に足を踏み入れた。我々の有機EL素子は、1) 長波長発光の簡易実現、2) 内部量子効率の飛躍的増大、3) 耐久性向上のための新機構、という三つの特徴をもつ。これらは従来型有機EL素子の諸問題を解決しうる新概念であることから、我々はこの有機EL素子を「有機ラ



ジカルEL」と名付けた。実はメチレンシクロプロパン**1**の熱発光、有機ラジカルELの原点は光誘起電子移動反応^{7,8)}にあり、いずれも逆電子移動 (あるいは電荷再結合) を基礎としている。そこで、本レビューでは、それらを順に概説していく。

2. 光誘起電子移動反応

光誘起電子移動反応とは一般に電子受容性の増感剤を光励起し、生じた励起増感剤と電子供与性基質との (前向き) 一電子移動で開始される反応で

ある。狭義では、単にこの一電子移動過程や、その逆反応である逆電子移動過程までを指し、広義ではこれによって誘起される物質変換反応全体を指す。本レビューで主役となる 2,2-ビス(4-メトキシフェニル)メチレンシクロプロパン (**1a**) の縮退転位の場合は後者の例である。その機構⁸⁾ は図1に示す様に、光励起された増感剤と**1a**との電子移動により、まずラジカルカチオン**1a^{•+}**が生成する。次に速やかな開環反応よりTMM型中間体 (**2a^{••}**) が生成する。中間体**2a^{••}**は増感剤ラジカルアニ

オンとの逆電子移動によりビラジカル $2a^{\bullet}$ に変換され、最後に速やかな閉環反応により $1a$ を再生する。我々はこの機構を「ラジカルカチオン閉環—ビラジカル閉環機構」と名付けた。

反応の鍵は、電子移動反応でありながら中間体としてラジカルカチオン $2a^{+}$ のみならずビラジカル $2a^{\bullet}$ が存在し、 $2a^{+}$ が逆電子移動過程で $2a^{\bullet}$ に変換されていることである。中間体の存在の実証と構造の解析は、酸素あるいはテトラシアノエチレンを用いた中間体の捕捉実験などの有機化学的手法と、CIDNP法、レーザーフラッシュフォトリスに伴うナノ秒時間分解過渡吸収分光法およびESR法、あるいは密度汎関数理論(DFT) 計算などの物理化学的手法の両者をもってなされた。

例えば、 $2a^{+}$ の過渡吸収はアセトニトリル中 $\lambda_{ab} = 494 \text{ nm}$ に観測され、それは部分骨格であるビス (4-メトキシフェニル) エチルカチオン ($3a^{+}$) の吸収 $\lambda_{ab} = 484 \text{ nm}$ と極似していた (図2)。また、 $2a^{+}$ のESRではアリルラジカル部のメチレン水素の超微細結合定数 ($a_H = 1.380, 1.438 \text{ mT}$) が、部分骨格である母体アリルラジカル (4^{\bullet}) のそれら ($a_H = 1.393, 1.483 \text{ mT}$) とほぼ同じであった。これらの実験事実は、 $2a^{+}$ の構造が母体TMM (図3) から類推される平面構造とは全く異なることを示している。即ち、ジアリールメチルカチオン部とアリルラジカル部の間には電子的な相互作用がほとんど無く、 $2a^{+}$ の構造は極端に捻れている (図3)。DFT計算 (UB3LYP/cc-pVDZ) からは、捻れ角が $\theta = 48.8^\circ$ と算出された⁹⁾。即ち、分子構造としては大きな捻れ構造、電子構造としては局在型構造が強く示唆された。

同様に $2a^{\bullet}$ についても捻れ構造と局在型構造が示唆された。例えば、 $2a^{\bullet}$

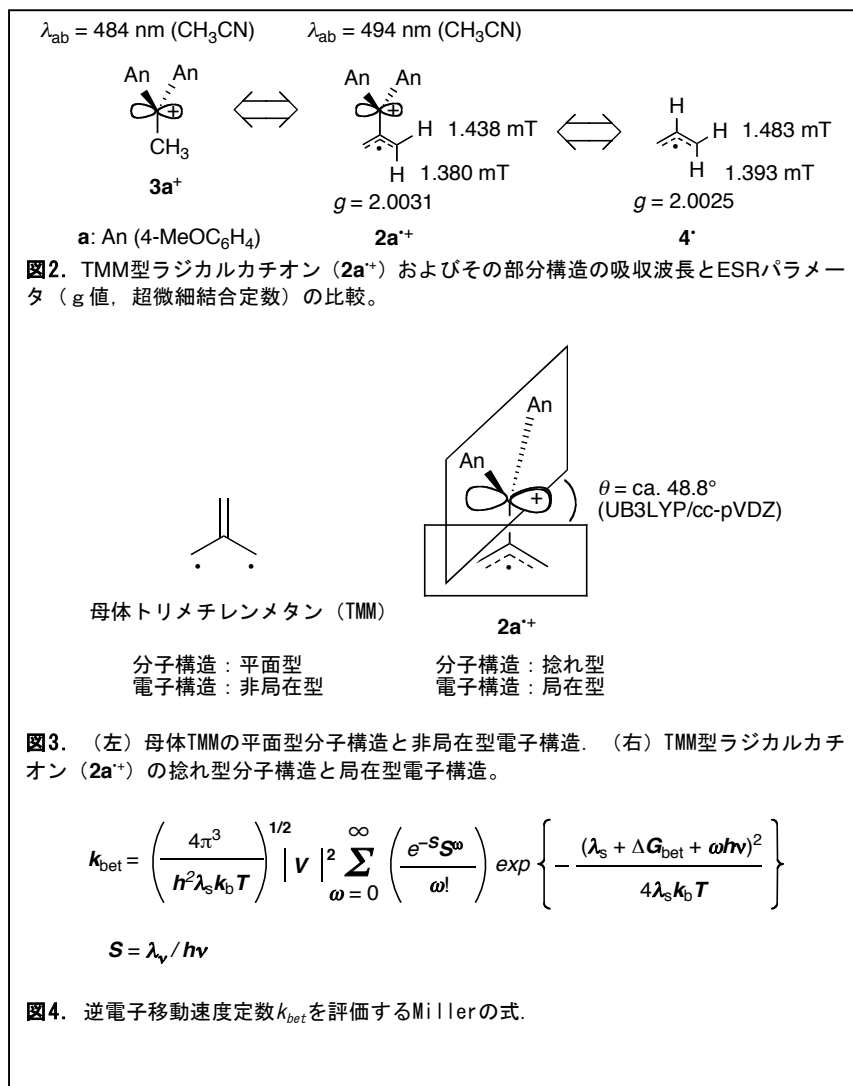


図3. (左) 母体TMMの平面型分子構造と非局在型電子構造. (右) TMM型ラジカルカチオン ($2a^{+}$) の捻れ型分子構造と局在型電子構造。

$$k_{bet} = \left(\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda_s k_b T} \right)^{1/2} \left| V \right|^2 \sum_{\omega=0}^{\infty} \left(\frac{e^{-S} S^{\omega}}{\omega!} \right) \exp \left\{ - \frac{(\lambda_s + \Delta G_{bet} + \omega \hbar \nu)^2}{4 \lambda_s k_b T} \right\}$$

$$S = \lambda_{\nu} / \hbar \nu$$

図4. 逆電子移動速度定数 k_{bet} を評価するMillerの式。

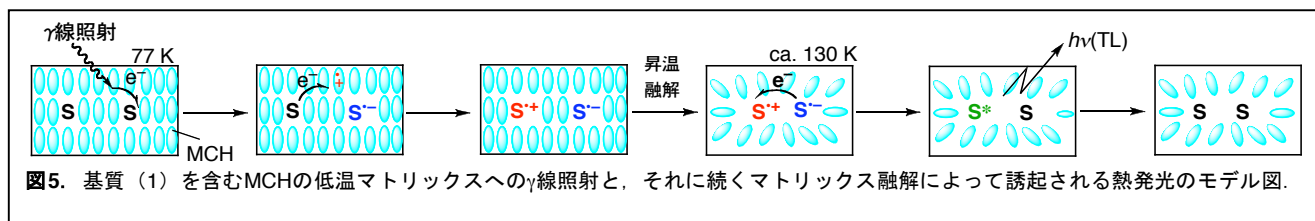
の過渡吸収はアセトニトリル中 $\lambda_{ab} = 350 \text{ nm}$ に観測され、それは部分骨格であるビス (4-メトキシフェニル) エチルラジカル ($3a^{\bullet}$) の吸収 $\lambda_{ab} = 350 \text{ nm}$ と酷似していた。また、 $2a^{\bullet}$ のESRではゼロ磁場分裂パラメータ ($|D/hc| = 0.0116 \text{ cm}^{-1}$) が、平面構造をとる母体TMMのそれ ($|D/hc| = 0.024 \text{ cm}^{-1}$) と比較して小さい値であった。これらの実験事実は、 $2a^{\bullet}$ のジアリールメチルラジカル部とアリルラジカル部の相互作用がかなり小さく、 $2a^{\bullet}$ が捻れた分子構造と局在化した電子構造を取っていることを示唆する。また、ESRのCurieプロット解析から $2a^{\bullet}$ は基底三重項であることが示唆された。

ラジカルカチオンがビラジカルに変

換される系で、両者が様々な物理化学的手法で多角的に検証されるのは本系が初めてである。さらに本系では、問題の逆電子移動過程の自由エネルギー変化 (ΔG_{bet}) についても光音響熱測定法の結果なども考慮して評価し、9,10-ジシアノアントラセン増感の場合には約 -21 kcal/mol であることを示した。即ち、逆電子移動過程は発エルゴン反応であり、その速度定数 k_{bet} を、Marcus理論を用いたMillerの式 (図4) から $1.0 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と推定した。これらにより、逆電子移動は効率よく、しかも高速で起きていることが確実となった。

3 熱発光

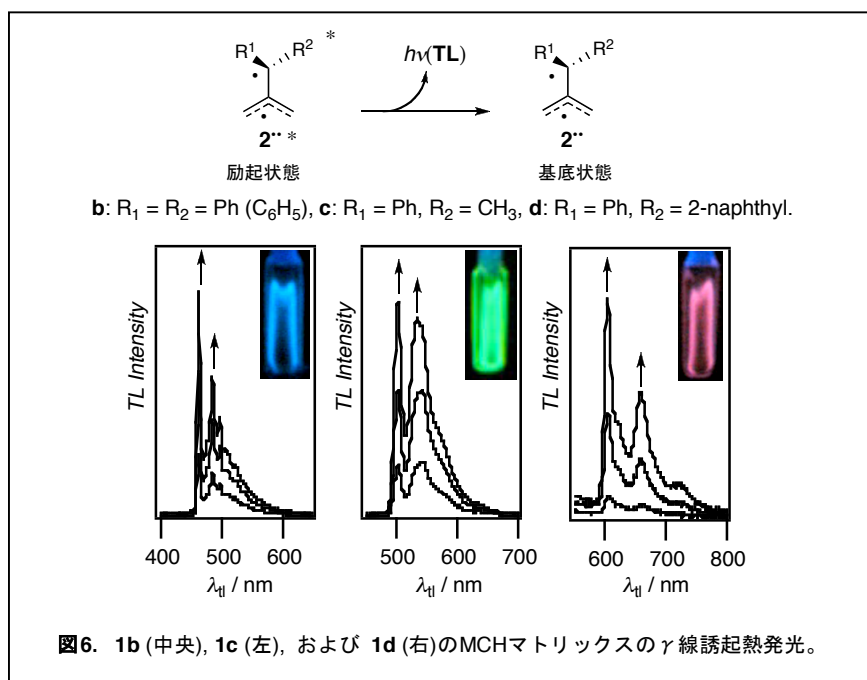
3.1 熱発光の原理



熱発光とは、加熱あるいは自然昇温によって誘起される発光現象である^{2,5)}。化学における熱発光の典型例は、サンプルを含む低温マトリックスに γ 線を照射し、それを昇温した時に見られる発光である(図5)。この場合、 γ 線照射により有機ラジカルカチオンとラジカルアニオンが同時に、しかも等量生成する。次に昇温するとマトリックスが緩み、これらラジカルイオンが拡散し始めて逆電子移動(電荷再結合)を起こす。これにより励起種が発生し、それが基底状態に失活するときに発光する。

3.2 メチレンシクロプロパンの熱発光

2,2-ジフェニルメチレンシクロプロパン(1b)の熱発光²⁾について説明しよう。まず、メチルシクロヘキササン(MCH)を溶媒とし、スプラジル製の平型脱気セルを用いて1bのマトリックスを液体窒素温度77 Kで調製した。次に⁶⁰Coを線源として、このマトリックスに液体窒素中で γ 線照射した。その結果、紫外可視吸収スペクトルでは、440および500 nmにそれぞれ $2b^{+*}$ と $2b^{-*}$ に帰属される吸収が観測された。最後に液体窒素からセルを抜き出すことによって、マトリックスを昇温すると図6(中央)に示す緑色の熱発光($\lambda_{\text{el}} = 501, 533 \text{ nm}$)が観測された。これは種々の検討、特に励起1,1-ジフェニルエチルラジカルの光励起発光($3b^{+*}$, 図7, $\lambda_{\text{pl}} = 522, 551 \text{ nm}$)と比較して、励起三重項TMMビラジカル($^32b^{+*}$)が基底三重項状態に失活する際の蛍光発光と帰



属された(図1)。なお、フェニル・メチル体(1c)では青の、フェニル・2-ナフチル体(1d)では赤の発光が観測され、1bと併せて基本三原色の発光観測に成功した(図6)。

興味深いことに、ラジカルカチオンのみを選択的に与える*n*-ブチルクロライドに溶媒を変えると、 $2b^{+*}$ の吸収は観測されるが、昇温しても熱発光は観測されない^{10a)}。また、ラジカルアニオンのみを選択的に与えるメチルテトラヒドロフランを用いた時は $2b^{-*}$ の吸収は観測されるが、熱発光は全く起きない^{10b)}。これらの実験事実は、熱発光にはラジカルカチオンとラジカルアニオンの両者が必要不可欠であることを示している。本系の場合、ラジカルカチオンとしては $1b^{+*}$ と $2b^{+*}$ 、ラジカルアニオンとしては $1b^{-*}$ と $2b^{-*}$ を生成していると考えられ、その組合せから4通りのラジカルイオンペア($1b^{+*}, 1b^{-*}$),

($1b^{+*}, 2b^{-*}$), ($2b^{+*}, 1b^{-*}$), ($2b^{+*}, 2b^{-*}$)が考えられる。エネルギー論的考察から、このうち、前者3組は電荷再結合により $2b^{+*}$ を発生できるが、最後の組だけはその発生過程が吸エルゴニックで $2b^{+*}$ を発生できず、発光に寄与しない。

4. 有機ラジカルEL

4.1 熱発光と有機ELの共通点

上述の熱発光現象は、ラジカルカチオンとラジカルアニオンの電荷再結合で生成した励起種からの発光である。したがって、正孔と電子の電荷再結合で生ずる励起子からの発光を利用する有機ELと機構上、密接に関連している。大きな違いは、ラジカルカチオン(正孔)とラジカルアニオン(電子)の発生の仕方とそれらが生ずる環境だけと言っても過言ではない(表1)。

では、もし1の熱発光が有機ELに応用できたならば、発光種は何であろう

表1. 光誘起電子移動反応, 熱反応および有機ELの相違点							
種別	温度領域	媒体	イオン化の方法	イオン化で生成する化学種の呼称	逆電子移動(電荷再結合)の相手	逆電子移動(電荷再結合)で生成する化学種あるいは状態の呼称	発光
光誘起電子移動反応	室温	溶液	励起増感剤との電子移動	ラジカルカチオン	増感剤のラジカルアニオン	基底状態	発光しない
熱発光	77〜130 K	有機マトリックス	γ 線照射	ラジカルカチオン	基質ラジカルアニオン	励起状態	熱発光
有機EL	室温	固体ポリマー	電圧印加	ホール	陰極からの電子	励起子	エレクトロルミネッセンス

か？ もちろんそれは励起三重項TMMビラジカル($^3\text{T}^{**}$)のはずである。しかし、このように化学反応を用いて発光性ラジカルを生成し、有機ELデバイスを作成した例は全くない。なぜなら、このような化学反応は、現在の最大課題である有機EL素子の耐久性を低下させる一番の原因であり、回避すべきものであると一般には考えられているからである。即ち、有機EL素子の発光材料に化学反応を持ち込むことは、専門家からすれば全くの非常識的アプローチと言えよう。

4.2 有機ラジカルELのメリット

それでは、 $^2\text{T}^{**}$ のような発光性ビラジカルを生成する化学反応を用いた有機ラジカルELには何のメリットが期待できるのであろうか？ 筆者らが考えるに、1) 長波長発光の簡易実現、2) 内部量子効率の飛躍的増大、3) 耐久性向上のための新機構の三点が挙げられる。次にこれを順次説明する。

1) 長波長発光の簡易実現：一般に炭化水素(閉殻種)を用いた有機EL素子の場合、長波長発光が実現しにくい。長波長発光の実現のために、従来用いられている方法は、主に三つある。一つ目はIr錯体などのリン光材料を用いる方法で、内部量子効率が高いこともあって魅力的な手法である。二つ目は単純に大きな π 共役系化合物を用いる方法である。即ち、ベンゼンを多数縮環させ、HOMO-LUMO間のエ

ネルギー差を小さくするのであるが、この様な分子の合成は困難なことが多く、また凝集しやすいなどの問題もある。三つ目は、小さな分子系で励起状態での構造変化を利用する方法で、ストークスシフトを大きくする、即ち発

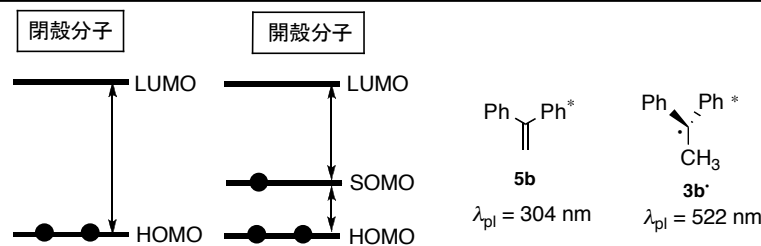


図7. 閉殻種および開殻種の電子遷移の概念図とその一例。

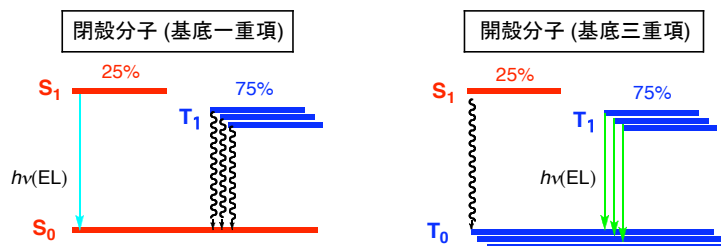


図8. 基底一重項分子および基底三重項分子の電子遷移の違いの概念図。

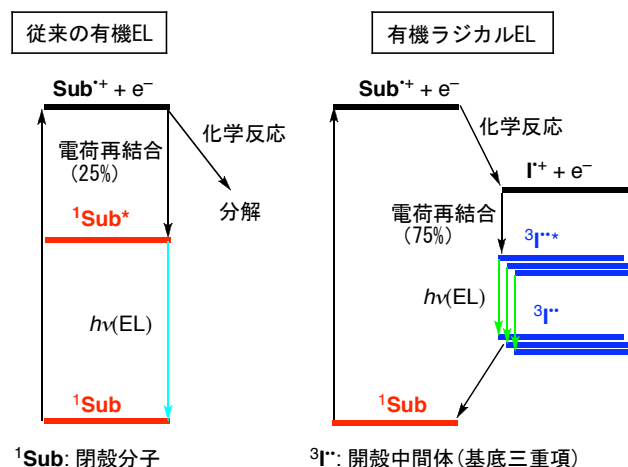


図9. 従来の有機EL(左)と有機ラジカルEL(右)の違い。

光波長を長波長化させるものもある。しかし、この方法で、励起状態での構造変化を予測し、制御することは一般には難しい。一例として、励起状態分子内プロトン移動 (Excited State Intramolecular Proton Transfer) を起こす分子の有機EL素子への応用が提案されているが、実際にはその例はまだ少ない。

筆者らはこれらに変わるもう一つの方法として、ラジカル構造を持つ小さな分子系の利用を提唱する。一般にアントラセンなどの閉殻種の場合、電子遷移はHOMO-LUMO間で起こる。一方、ラジカルのような開殻種の場合には、電子遷移はHOMO-SOMO間、あるいはSOMO-LUMO間で起こり、その小さなエネルギー差のために、閉殻種に比べて発光は長波長にシフトする (図7)。例えば、1,1-ジフェニルエチレン (**5b**, 図7) は $\lambda_{\text{pl}} = 304 \text{ nm}$ (MCH中) に発光するが、構造がよく似た**3b**^{*}は、 $\lambda_{\text{pl}} = 522 \text{ nm}$ に発光極大をもち、200 nmも長波長シフトする。なお、このような単純な有機ラジカルそのものを有機EL素子に利用することはもちろんできない。なぜなら、いずれも短寿命の高反応性中間体で、定常的に存在することはないからである。

2) 内部量子効率の飛躍的増大: これはスピン多重度に関連する問題である。よく知られるように、有機ELで用いられるのは、電荷再結合で生じた25%の励起一重項状態からの一重項—一重項遷移に伴う蛍光で、残り75%の励起三重項状態は、そのエネルギーを無駄にしている (図8)。この問題は、昨今のIr錯体の開発で解決しつつあるが、炭化水素系有機物を発光材料として扱う限り、宿命的問題として残る。しかし、基底三重項であるビラジカルを用いたら、どうであろうか。上記と

は対照的に、75%生ずる励起三重項状態からの三重項—三重項遷移がスピン許容となり、これに伴う蛍光が有機ELに利用できるはずである。

3) 耐久性向上のための新機構: 素子の耐久性低下の原因として、しばしば発光材料の望まざる分解反応が挙げられる。いわば”悪玉”化学反応であり、特にラジカルカチオン状態などから多く起きるものと推定される。しかし、**1**の縮退転位の様に、ラジカルカチオン状態 (**1**⁺) で化学反応して別のラジカルカチオン (**2**⁺) やビラジカル (**3**²⁺)、励起ビラジカル (**3**^{2*}) になっても、発光後に元の基質 (**1**) に戻れば、何ら問題はない (図1)。この様に”善玉”化学反応を利用することは、耐久性向上の一つの鍵になるはずである。図9には従来の有機EL (左) と有機ラジカルEL (右) の違いを模式

4.3 メチレンシクロプロパンを用いた有機ラジカルEL素子の作成

以上の期待のもとに、我々は一電子移動後に化学反応を起こす**1**をドーブした有機ラジカルEL素子とドーブしない有機EL素子を作成し、その発光性能を比較検討した。図10左に示すのは、電子輸送および発光層としてポリ(*N*-ビニル)カルbazool (PVK) と2-(4-ビフェニル)-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (PBD) を用いた単純な二層系有機EL素子である。このELスペクトルでは、 $\lambda_{\text{el}} = 460 \text{ nm}$ 付近にPVK由来の発光が見られた (図10(a))。一方、**1d**を20%ドーブした有機ラジカルEL素子のELスペクトルでは、電圧を印加するにつれ617及び650 nmに新しい発光帯が、

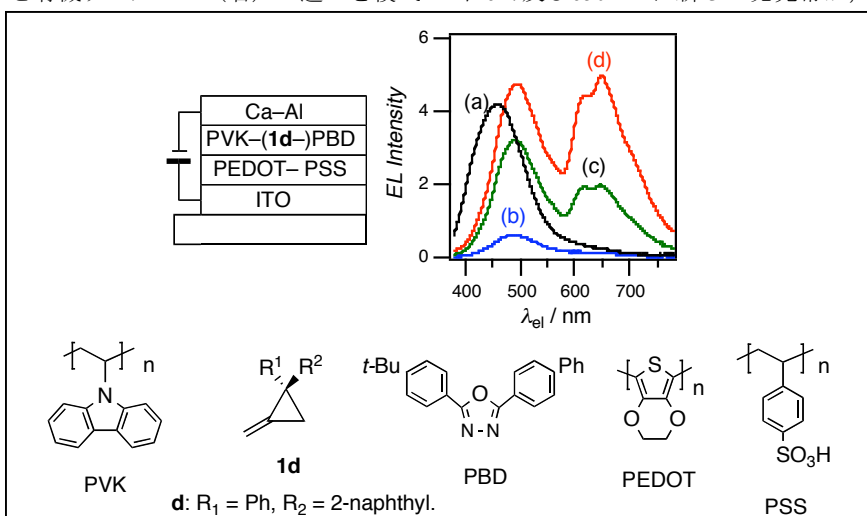


図10. **1b**を含む2層系有機EL素子 (左) とそのELスペクトル (右) [(a) **1b** 無, 15 V. (b) 有, 10 V, (c) 有, 15 V, (d) 有, 20 V]。

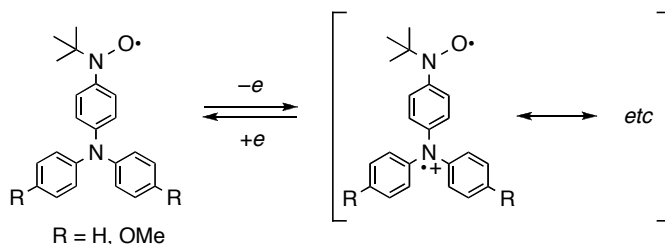


図11. 有機EL素子においてホール輸送層として使われるアリールアミン共役系安定ニトロキシドラジカル。

PVK由来の発光（460–500 nm付近）と共に現れた。これは**1d**の熱発光実験で観測された熱発光帯603及び656 nmに酷似していた。これらの実験事実は、有機EL素子というデバイスの中でも、また室温という高温においても、励起TMMビラジカル**2d**^{••}*が発生し、励起子として機能していることを示している。

5. 未来に向けて

有機ラジカルを有機ELに応用する試みは、山形大学・城戸淳二教授のグループと早稲田大学・西出宏之教授のグループで見られ、いずれも安定（非反応性）ニトロキシドラジカルをホール輸送層に利用している（図11）。従って、化学反応を用いて、反応性有機ラジカル（正確にはビラジカル）を発生させ、それを励起子として利用する本研究の「有機ラジカルEL」は、これらの研究と一線を画するものである。

上述の様に、「有機ラジカルEL」は現状ではまだ耐久性の低さや印加電圧の高さなどに問題点があるが、その特徴のうち、少なくとも1）長波長発光の簡易実現、3）耐久性向上のための新機構は実際に確認され、もはや空想上の素子ではない。本研究ではほとんど発光しない基質から発光性励起（ビ）ラジカルを化学反応で発生させ、発光後は再び化学反応を用いて基質を再生させた。「有機ラジカルEL」としては、この他にも化学反応性がない安定ラジカルを用いることも可能であり、多様

な展開が今後に期待される。

謝辞

本研究は東北大学と大阪府立大学で行ったものであり、宮仕勉名誉教授、上田実教授、並びに水野一彦教授に感謝する。また、実際の研究にあたった諸氏、特に熱発光の発見に至った生井準人博士（当時東北大学大学院生、現JSR）と有機ラジカルELの作成に携わった星陽介博士（日立化成工業）に厚く感謝する。彼らの貢献無くしては今回の研究は全くなり得ない。また、本研究の遂行に当たって財政的支援を頂いた文部科学省、日本科学技術振興機構、並びに泉科学技術振興財団、池谷科学技術振興財団、松籟科学技術振興財団、およびマツダ財団にも厚く御礼申し上げる。

【脚注および文献】

- 1) 本レビューは、著者の最近の論文²⁾、解説³⁾、総説⁴⁾をもとに、さらに加筆したものである。
- 2) H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, N. Kato, Y. Morishita, and K. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9032 (2007).
- 3) 池田 浩, ビラジカルを経由する光誘起電子移動反応、熱発光、そして有機EL, 光化学協会, **38**, 204 (2008).
- 4) H. Ikeda, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **21**, 327 (2008).
- 5) C. Deniau, A. Dérouté, F. Kieffer, and J. Rigaut, *J. Lumin.* **3**, 325 (1971).
- 6) 読売新聞夕刊 2007年11月26日（月）SCIENCE WALK あの瞬間「遊び心が光を生んだー有機EL 長寿命の新素材開発ー」
- 7) (a) Y. Takahashi, T. Miyashi, and T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6511 (1983). (b) T. Miyashi, Y. Takahashi, T. Mukai, H. D. Roth, and M. L. M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1079 (1985). (c) T. Miyashi, M. Kamata, and T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2755 (1986). (d) T. Miyashi, Y. Takahashi, K. Yokogawa, and T. Mukai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 175 (1987).
- 8) (a) H. Ikeda, T. Nakamura, T. Miyashi, J. L. Goodman, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, A. Houmam, and D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5832 (1998). (b) H. Ikeda, K. Akiyama, Y. Takahashi, T. Nakamura, S. Ishizaki, Y. Shiratori, H. Ohaku, J. L. Goodman, A. Houmam, D. D. M. Wayner, S. Tero-Kubota, and T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9147 (2003).
- 9) H. Namai, H. Ikeda, N. Kato, and K. Mizuno, *J. Phys. Chem. A* **111**, 4436 (2007).
- 10) (a) H. Ikeda, H. Namai, N. Kato, and T. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **47**, 1857 (2006). (b) H. Ikeda, H. Namai, N. Kato, and T. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **47**, 1501 (2006).



池田 浩 Hiroshi Ikeda

大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻 准教授

略歴：1985年、東北大学理学部化学科 卒業。1990年、同大学院理学研究科 博士課程後期課程化学専攻 修了、理学博士。
1990年 同教養部化学科 助手。1993年 同理学部化学科 助手。1995年 同大学院理学研究科化学専攻 助手。2006年 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻 助教授。2007年より現職。この間、日本学術振興会 特別研究員（1989～1990年）、米国Rochester大学およびNSF Center for Photoinduced Charge Transfer 博士研究員（1994年）、米国Rutgers・New Jersey州立大学客員研究員（2000年）、九州大学（2007年）、首都大学東京 客員准教授（2007年～2008年）。

専門：有機化学、有機光化学、電子移動化学、発光化学

著書：光応用技術・材料事典（産業技術サービスセンター、2006）など、いずれも共著。

溶液塗布型有機 EL 素子への応用に向けたりん光性有機金属錯体の開発

大阪府立大学大学院工学研究科 八木 繁幸

1. はじめに

近年、照明や表示機器に応用可能な次世代デバイスとして有機電界発光（以下、有機 EL）素子が注目されている。有機 EL 素子是有機薄膜の積層構造からなる素子であり、自発光で明るく、また軽量かつ薄型であるため、機能性のみならず意匠性も備えている。有機化合物の EL 現象の発見は 1960 年代にまで遡るが、実用的な有機 EL 素子は 1980 年代後半に見出されはじめ[1]、開発研究の歴史は比較的浅い。有機 EL 素子は一般的に、ITO 陽極／ホール注入・輸送層／発光層／電子注入・輸送層／金属陰極といった構造を有する。有機 EL 素子の発光色は発光層中に含まれる色素の発光色と一致し、赤・緑・青色といった三原色を組み合わせることによってフルカラー表示が可能となる。また、三原色を同一素子から発光させると白色光を取り出すことができ、白色光源への応用が可能となる。このような観点から、三原色のそれぞれについて発光性色素の開発が精力的に行われてきた。

有機 EL 素子の作製方法は 2 つに大きく分類される。1 つは真空蒸着法による素子作製であり、もう 1 つは溶液塗布法によるものである。前者は均一な有機薄膜を形成できるため、古くから行われてきた方法であるが、各部材が昇華性を有する有機化合物に限定されることや実際に素子に蒸着される量が少なく非経済的であることから、高コストな素子作製方法であり、特に大面積の素子には不向きである。一方、スピンコーティングやインクジェットプリンティングによる溶液塗布法は、簡便な工程に加え、使用できる有機材料も幅広く利用効率も高いため、生産性の大幅な向上が期待できる。よって、溶液塗布法は、照明および光源を用途とする単色大面積素子の作製に適しており、照明機器や汎用家電製品・各種表示機器のバックライト光源としての有機 EL 製品の普及に大きく寄与すると考えられる。

以上の研究開発動向を背景に、我々は、溶液塗布法による有機 EL 素子の開発に応用可能な、遷移金属錯体を構造基盤とする新規りん光性発光材料の開発を行っている。ここでは、我々のりん光性材料の開発と、これらの材料を発光ドーパントに用いた色素分散型高分子 EL 素子の開発における最近の成果について、 π 共役拡張型配位子を有する白金(II)錯体を中心に述べる。

2. 溶液塗布型 EL 用りん光性有機金属錯体の分子設計

遷移金属錯体を母骨格とする発光材料の多くは、強いスピン-軌道相互作用のために三重項励起状態からの失活による発光が主となり、りん光性である。光励起の場合、初期過程としてまず一重項励起状態 (S_1) が生成し、その後に基底状態への放射・無放射失活と三重項励起状態 (T_1) への項間交差が競争的に起こることから、りん光の量子収率は各過程の相対的な速度に依存する。一方、有機 EL のような電界励起の場合、スピン統計則に従って S_1 と

T_1 が 1 対 3 の割合で生成するため、 S_1-T_1 間の項間交差を考慮すると理論的には 100% の内部量子効率可以实现できる。このような観点から、近年、りん光性発光材料を用いた有機 EL 素子の開発が注目を集めているが[2]、金属錯体には有機溶剤への溶解性に乏しいものが多く、そのため溶液塗布法による有機 EL 素子作製に適した材料の開発が重要である。

我々は、白金(II)およびイリジウム(III)系有機金属錯体を中心に溶液塗布型 EL 用りん光性材料の開発を進めている。分子設計概念を図 1 に示すが、アリールピリジン型配位子(以下、 C^N 配位子)とジケトン型配位子(以下、 O^O 配位子)が結合した Thompson タイプのシクロメタル化錯体を基本骨格として[3]、新規りん光材料の開発を検討した。6 配位型のイリジウム(III)錯体は、2 つの C^N 配位子と 1 つの O^O 配位子によって構成され、4 配位型の白金(II)錯体は、 C^N 配位子と O^O 配位子がそれぞれ 1 つずつ結合した構造を有する。遷移金属中心は強いスピン-軌道相互作用によって三重項励起状態の形成を促すため、室温でのりん光発光をもたらす。 C^N 配位子は配位子中心および金属から配位子への電荷移動 (MLCT) のエネルギー準位に大きく影響するため、発光色を調節する役割を果たす。我々は特に、 π 共役系を拡張した C^N 配位子を用いることによって、高発光性の緑～赤色りん光材料の開発を目指した。また、 O^O 配位子としては通常、アセチルアセトンやジピバロイルメタンなどの脂肪族ジケトンが用いられるが、有機溶剤への溶解性およびホスト高分子材料への分子分散性を向上させるために、4 つのアルコキシ基を導入したジベンゾイルメタン誘導体 **L $^{O^O}$ -1** を新たに設計した。

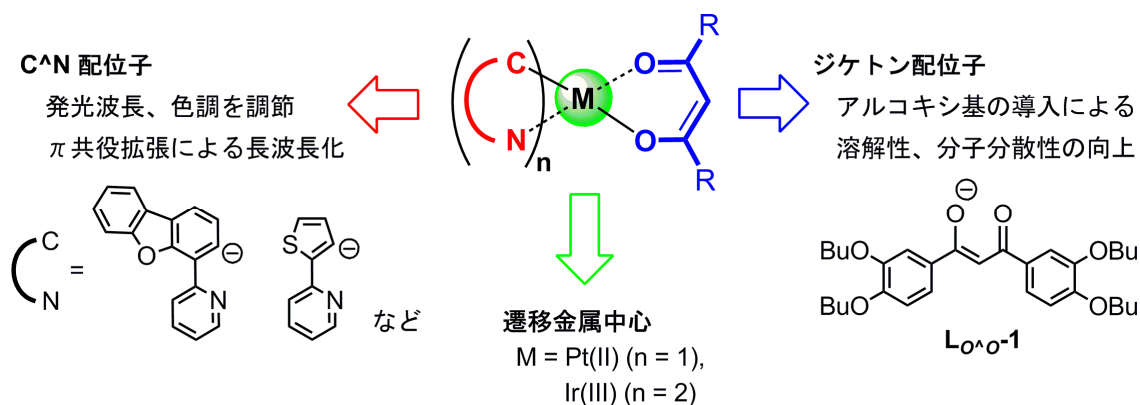
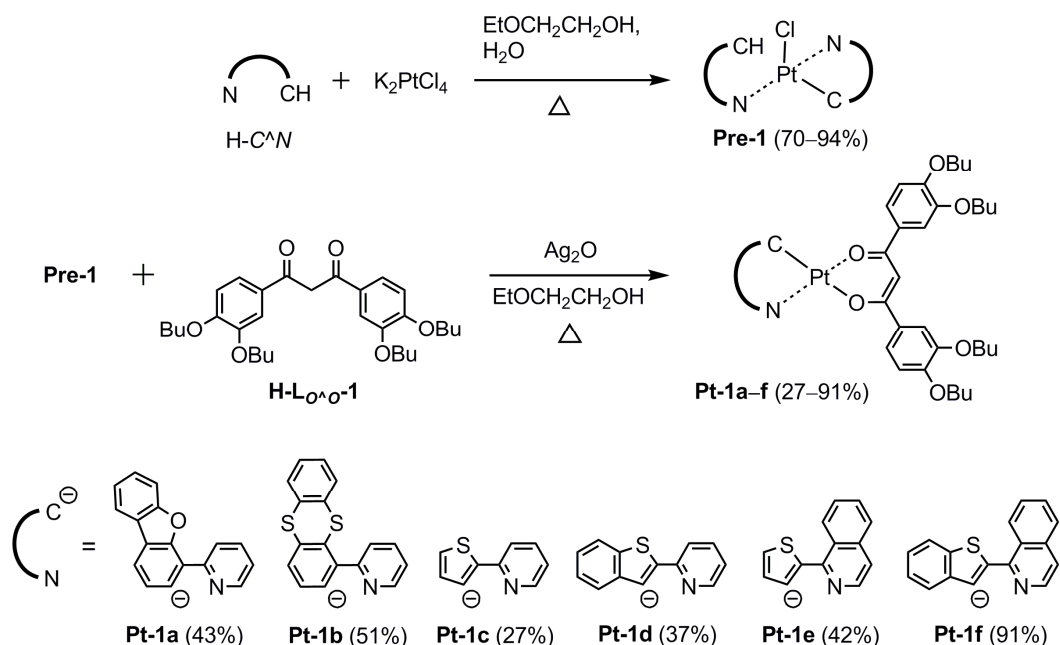


図 1. りん光性有機金属錯体の分子設計.

3. りん光性白金(II)錯体の合成と PL 特性

スキーム 1 に白金(II)錯体 **Pt-1** の合成を示す。 C^N 配位子としての一連のアリールピリジンおよびアリールイソキノリン誘導体は、パラジウム触媒を用いた Suzuki-Miyaura クロスカップリング反応によって市販の試薬から比較的高収率で合成することができ、これらの物質と K_2PtCl_4 とを反応させることによって、中間体である白金(II)単核錯体 **Pre-1** が得られる。一方、 O^O 配位子に相当するジケトン **H-L $^{O^O}$ -1** は、3,4-ジブトキシ安息香酸エステルおよび

3,4-ジブトキシアセトフェノンの交差クライゼン縮合によって容易に得られる。最終的には、単核錯体 **Pre-1** と **H-L^{o^o}-1** を反応させることによって白金(II)錯体 **Pt-1** が得られる。これら新規白金(II)錯体は有機溶剤に高い溶解性を示し、例えば、**Pt-1a** はクロロホルムに対して 0.16 M の溶解度を示した。



スキーム 1. 白金(II)錯体 **Pt-1** の合成.

白金(II)錯体 **Pt-1** の溶液中での発光特性の例として、図 2 に錯体 **Pt-1a** と **Pt-1d** のクロロホルム中、25℃における電子吸収スペクトルおよび発光 (PL) スペクトルを示す。シクロメタル化白金(II)錯体の電子吸収では通常、250-350 nm 付近に C[^]N 配位子の π - π^* 遷移が、また、それよりも低エネルギー側に MLCT 遷移がそれぞれ観測されるが、**Pt-1** では O[^]O 配位子の π - π^* 遷移が低エネルギー側に現れ、MLCT 遷移と重なっていると考えられる。発光スペクトルでは、**Pt-1a** は 518 nm に、**Pt-1d** は 615 nm にそれぞれ発光極大を示し、大きな Stokes シフトが認められた。発光寿命測定を行ったところ、いずれもサブマイクロ秒オーダーの発光寿命が観測された。このような発光特性はいずれもりん光発光に特徴的なものであることから、錯

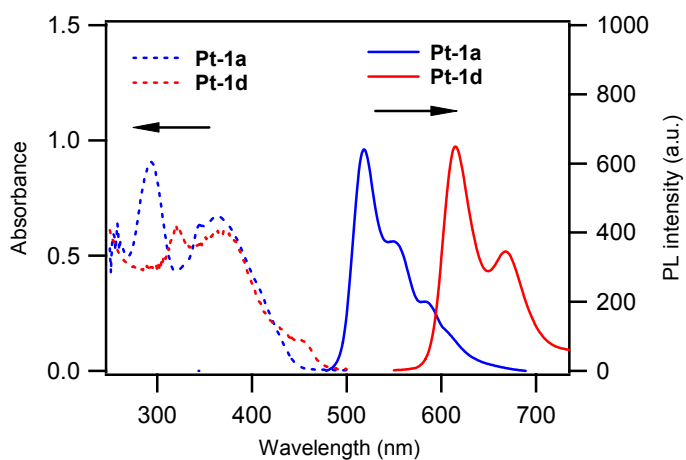


図 2. 錯体 **1a** および **1d** のクロロホルム中、25℃における電子吸収スペクトルと発光スペクトル.

体 **Pt-1a** および **Pt-1d** はともにりん光性であることが明らかとなった。合成したすべての錯体の発光特性を表 1 に示すが、他の錯体についても同様な Stokes シフトと発光寿命が得られたことから、**Pt-1** はいずれもりん光性である。これら白金(II)錯体の発光色は C^N 配位子に大きく依存する。**Pt-1a** および **Pt-1b** はともに 518 nm に発光極大を示し、緑色の発光が認められた。C^N 配位子のアリール基の部分をチオフェン環に置換した **Pt-1c** では発光波長は 568 nm まで長波長シフトし、橙色の発光が認められた。**Pt-1c** の C^N 配位子の π 共役系をさらに拡張することによってさらなる発光の長波長化が期待できる。実際、**Pt-1d** および **Pt-1e** はともに 600 nm 以上に発光極大を示し、赤色りん光ドーパントとして有用である。しかしながら、**Pt-1f** のように π 共役系を拡張しすぎると、可視領域でのりん光発光は観測されず、近赤外発光を示す。**Pt-1a-c** は比較的高い量子収率を有するが、発光波長の長波長化にともなって量子収率は低下し、赤色発光錯体 **Pt-1d** および **Pt-1e** では 0.10 以下となった。O^O 配位子の発光特性への影響を検討するために、ジピバロイルメタンを O^O 配位子に用いた参照白金(II)錯体を **Pt-1** のそれぞれについて合成し、それらの発光特性について調べたところ、これら参照白金(II)錯体の発光波長は **1a-1f** と一致した。このことから、**L^{O^O}-1** は錯体の発光色にはほとんど影響を及ぼさず、発光色調は主として C^N 配位子に依存することがわかった。しかしながら、光物理過程に着目すると、発光量子収率の向上ならびに発光寿命の減少が認められ、これらの結果は、有機 EL 素子への応用において量子効率の向上および三重項-三重項消滅の低減を期待させるものである。

表 1. 白金(II)錯体 **Pt-1** の発光特性 (クロロホルム中、25°C).

Compd	Pt-1a	Pt-1b	Pt-1c	Pt-1d	Pt-1e	Pt-1f
PL λ_{em} /nm	518	518	558	615	658	708
PL lifetime τ_{PL} / μs	0.28	0.44	2.3	0.56	0.63	2.8
Quant. yield Φ_{PL}	0.59	0.43	0.38	0.10	0.06	0.02

4. りん光性白金(II)錯体を発光ドーパントに用いた色素分散型高分子 EL 素子

溶液塗布法による有機 EL 素子は薄膜形成が可能な高分子材料を中心に開発が進められている[4]。高分子系材料は、低分子系に比べて物理的強度が高く、塗布によって簡便に素子を成膜できる。さらに、蒸着法による低分子型有機 EL 素子における結晶化の問題や、高精細大型パネルの製造プロセスの難しさなどは、高分子分散溶液を用いたインクジェット法やロールツーロール法等の印刷プロセスを採用することによって克服することが可能である。高分子型 EL 素子 (以下、PLED) には、導電性高分子型および色素分散型の 2 種類がある。前者は、ポリフェニレンビニレンなどの共役系高分子そのものを電界発光させる単層型素子であ

る。一方、後者は、非共役系高分子に発光材料を均一分散させた単層型素子である。後者の素子では、ホスト高分子に分子分散することが可能な発光材料の利用によって、青から赤までの各色、さらには白色まで実現できる。我々は、上述の白金(II)錯体を用いて色素分散型 PLED を作製し、それらの EL 特性について評価した。

作製した PLED の構造を図 3 に示す。PLED 発光層のホスト高分子として、ホール輸送性に優れたポリ(9-ビニルカルバゾール) (PVCz, Mw = 25,000) を用い、りん光ドーパントには **Pt-1a**、**Pt-1c**、および **Pt-1d** を用いた。また、発光層にはキャリア再結合を促すために電子輸送性材料として PBD を混合し、正孔注入層には PEDOT:PSS を、電子注入層にはフッ化リチウムをそれぞれ用いた。錯体 **Pt-1** はいずれも PVCz に高度に分子分散するため、PVCz および PBD とともにスピニングコートした有機膜は均質なものであった。

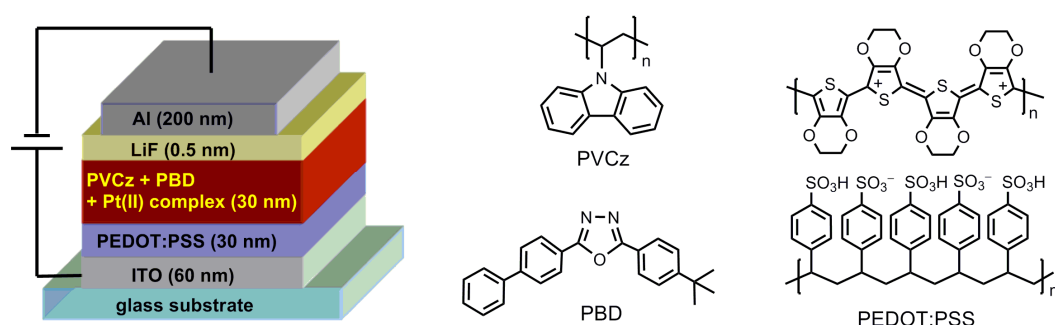


図 3. 色素分散型高分子 EL 素子の構造.

錯体 **Pt-1a** を用いて作製した PLED では、12 V から黄緑色の発光 (発光ピーク: 518 nm, 556 nm) が始まり、26 V で 2750 cd/m² の最大輝度が得られた。EL スペクトルはおおよそ PL スペクトルと一致しており、PVCz の蛍光成分や **Pt-1a** の凝集によるエキシマー発光成分は観測されなかった。作製した PLED の素子性能に関するデータを表 2

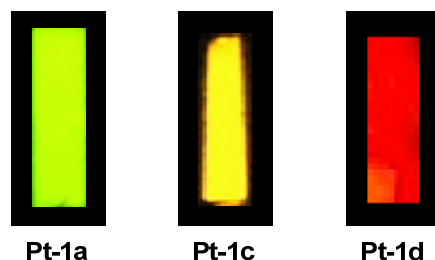


図 4. **Pt-1** を用いた PLED の EL 発光.

表 2. 白金(II)錯体 **Pt-1** を用いた PLED の素子特性.

	Pt-1a	Pt-1c	Pt-1d
Light turn-on voltage (V)	12	13	16
Voltage (V)	26	22	22
Maximum luminance (cd/m ²)	2750	1170	200
Power efficiency (lm/W)	0.15	0.11	0.009
Luminous efficiency (cd/A)	1.26	0.72	0.06
External quantum efficiency (%)	0.37	0.31	0.06
CIE coordinates (x, y)	(0.35, 0.60)	(0.54, 0.45)	(0.63, 0.35)

に、また、素子の発光状態を図 4 にそれぞれ示す。**Pt-1c** および **Pt-1d** を用いて作製した PLED についても PL 発光に対応した EL スペクトルが観測され、それぞれオレンジ色および赤色の EL 発光が認められた。しかしながら、PL 発光における量子収率の場合と同様に、EL 発光波長の長波長化に伴って発光輝度の低下が認められ、**Pt-1d** を用いた素子では最大でも 200 cd/m² の輝度しか得られなかった。**Pt-1d** を用いた素子では、色度座標からも比較的良好な赤色発光が得られていることから、今後、このような赤色りん光材料における発光量子収率の向上が課題である。

5. おわりに

溶液塗布法による有機 EL 素子作製に適したりん光性有機金属錯体の開発を目的として、アリアルピリジン系配位子とジケトン型配位子からなる白金(II)錯体 **Pt-1** を新規合成した。従来の Thompson 型錯体と比較した場合、**L^oσ-1** の利用は発光波長に影響を及ぼさないが、PL 量子収率の向上、りん光寿命の減少など、有機 EL への応用に有利な特性を与えた。**Pt-1** を用いて色素分散型 PLED を作製したところ、高分子発光層は均質な薄膜を与え、**Pt-1** は高度に分子分散していることが示唆された。作製した PLED の電界発光特性を調べたところ、PL に対応したりん光性 EL が観測され、凝集によるエキシマー発光は認められないことから、**Pt-1** はりん光ドーパントとして溶液塗布型 EL 素子に応用可能である。しかしながら、今回の素子構造では十分な発光が得られる電圧が高いことから、省電力で高輝度の発光を得るためにも駆動電圧の低減化が今後の課題となる。また、高輝度赤色 EL の実現に向けて、**C[^]N** および **O[^]O** 配位子の分子設計の修正も今後の開発における検討課題として挙げられる。

6. 参考文献

1. (a) Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *App. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913, (b) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R.; *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4, (c) Liao, L. S.; Klubek, K. P.; Tang, C.W. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 167, など.
2. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Yersin, H., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.
3. Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.
4. 大西敏博, 小山珠美著, 「高分子 EL 材料 ー光る高分子の開発ー」; 高分子学会編; 共立出版, 2004.

有機EL素子のデバイス物理とデバイス評価
—インピーダンス分光法を用いた有機EL素子の動作解析—
岡地 崇之, 内藤 裕義
Takayuki OKACHI, Hiroyoshi NAITO

大阪府立大学大学院工学研究科電子・数物系専攻
Department of Physics & Electronics, Osaka Prefecture University

1. はじめに

インピーダンス分光(IS)法は微小正弦波電圧信号を素子に印加し、その応答電流信号の振幅と位相からインピーダンスを算出し、印加微小正弦波電圧信号の周波数の関数としてインピーダンススペクトルを得る測定法である。IS 測定では、有機半導体層および電極/半導体界面層等のインピーダンスを時定数の違いにより分離することができ、有機 EL 素子の等価回路や移動度をはじめとする様々な物理量を決定することが可能となる。これらの知見は、駆動回路設計や動作解析、劣化解析に有用である。すでに、poly(2-methoxy,5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV) [1,2]、poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) [2-6]、poly(9,9-dioctylfluorene) (F8) [7,8]、tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃) [9] など[10-12]による有機 EL において IS 測定が行われており、そのインピーダンススペクトルが報告されてきた。

IS 測定では、等価回路、キャリア移動度、キャリア再結合時間、トラップ分布やイオン不純物濃度等の物理量が決定できると考えられるが、本稿では主に IS 測定による等価回路、キャリア移動度、トラップ分布の測定について述べる。このような評価法は、有機 EL 素子の劣化解析にも有効であると思われる。

移動度を測定する方法としては、IS 測定の他に、Time-of-flight (TOF)法[13]、Dark injection (DI) transient 法[14-17]、空間電荷制限電流(space-charge-limited current: SCLC)の I - V 特性から求める方法、時間分解 EL スペクトル測定[18]等がある。しかし、TOF、DI 法は、走行時間を良好な S/N 比の下で測定するため、実際の有機 EL 素子の発光層と比較してかなり厚い膜厚の試料が必要となる。有機半導体では、膜厚の違いによって、電子物性や光物性が変化するため[19]、実際の素子と同程度の膜厚で測定を行うべきである。SCLC 法では、実際の素子構造での測定は難しく、移動度の電界依存性が得られない等の欠点がある。さらに、時間分解 EL スペクトル測定は移動度の正確な評価には不向きである。一方、IS 測定は、実際の有機 EL 素子の移動度が測定でき、移動度の電界依存性も測定できる。有機半導体中のキャリア輸送現象はスモールポーラロンやダイポールディスオーダーなど[20]との関連で興味深い課題である。

有機 EL 素子のトラップ分布は主に熱刺激電流で測定されているようである[21-23]。しかし、熱刺激電流では液体窒素温度程度の低温から室温までの熱スキャンの必要があり、これが、素子に機械的なダメージを与えてしまう可能性がある。また、熱刺激電流測定では、一定の昇温速度下で試料に流れる微小直流電流を測定する必要がある。IS 測定によるトラップ分布測定であると、室温付近の測定で良く、lock-in 検出を行うため微小信号を S/N 比良く測定することができる。

2. インピーダンス分光 (IS)

IS 法では電子素子に微小正弦波電圧信号 [$V = V_0 \exp(i\omega t)$] を与え、その応答電流信号 [$I = I_0 \exp\{i(\omega t + \phi)\}$] の電流振幅と位相差より素子内の半導体バルク層や電極/半導体界面層のインピーダンス ($Z = V/I$) を求めることができる。

印加電圧信号の周波数をパラメータとし、得られたインピーダンスを複素平面上に表示したものを Cole-Cole プロットと呼ぶ。インピーダンスより、基本的な伝達関数であるモジュラス、アドミタンス、誘電率を得ることができる [24, 25]。この四つの伝達関数から、解析目的に適した伝達関数が選択される。本稿では、実軸から抵抗成分がわかるインピーダンス (Z) プロット、容量成分の逆数ができるモジュラス (M) プロットを用いた。IS の解析では、Cole-Cole プロットの軌跡から素子の等価回路を推定し、その等価回路から計算した Cole-Cole プロットの軌跡と測定データとを一致させ等価回路を決定することが一般的である。

IS 測定にはソーラトロン 1260 型インピーダンスアナライザおよび 1296 型誘電率測定インターフェイスを用いた。直流電圧に $30 \text{ mV}_{\text{rms}} \sim 100 \text{ mV}_{\text{rms}}$ の交流 (周波数範囲は 10 mHz から 10 MHz) を重畳した。

3. 等価回路

・単一電荷注入機構

発光閾値電圧以下における F8 単層構造有機 EL 素子 (素子構造 ITO(indium tin oxide)/F8/LiF/Ca/Al) の Z プロット、 M プロット を図 1 (a)(b) に示す。いずれにおいても $R \cdot C$ 並列回路で表される一つの半円を描いた。この $R \cdot C$ 並列回路は、 C が F8 の誘電率、膜厚から推定される静電容量と一致することから F8 バルク層を表していることがわかる。あわせて、電極/F8 界面層は存在しないことがわかる (F8 バルク層と異なる時定数を有する界面層が存在すれば、これに起因する半円が観測されるはずである)。

Z プロットより印加電圧を増加させると、抵抗値が減少することがわかる。これは電圧増加に伴う空間電荷の形成、あるいは、移動度の増加に伴う抵抗の減少によって考えられる。また、 M プロットより静電容量の値が一定となることがわかる。

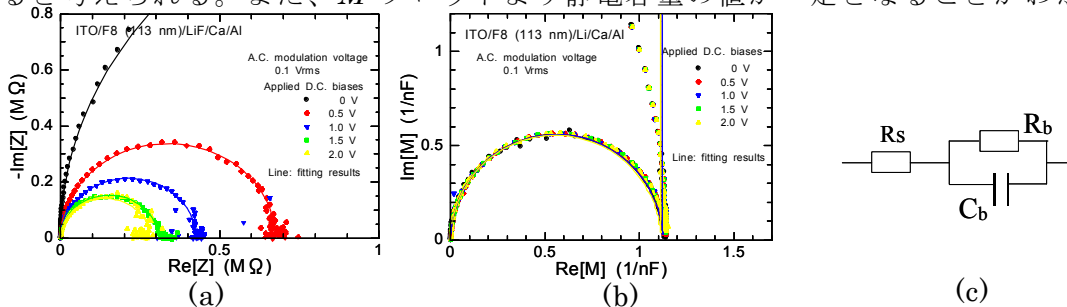


図1 ITO/F8/LiF/Ca/Al有機EL素子の発光しきい値電圧以下における(a)Z plot、(b)M plot、(c)等価回路。(a)、(b)中の実践は(c)に示す等価回路によるフィッティング結果。

Z プロットでは電極抵抗(電極の抵抗、 90Ω)だけ半円が右にシフトし、 M プロットでは電極抵抗は半円に接する線分となる。これらの結果から、発光閾値電圧以下では図 1 (c)に示す等価回路で表されることがわかった。なお、図 1 (a)(b)中の実践は、図 1 (c)の等価回路から計算したインピーダンスを表示したものである。

発光閾値電圧以下では、有機 EL 素子からの発光が観測されないため、電子、正孔のいずれか一方のみが注入されている。従って、発光閾値電圧以下の測定結果を単一電荷注入 (single injection) モデルにより考察する。解析には、電流の式、ポアソンの式、電流連続の式を用い、拡散電流および捕獲準位の存在を無視した[26]。

$$J(x,t) = q\rho(x,t)\mu E(x,t) + \varepsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \quad (1)$$

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \frac{q\rho(x,t)}{\varepsilon} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \quad (3)$$

微小信号解析においては電流密度、電界、キャリア密度を次式で与えることができる。

$$\begin{aligned} J(t) &= J_{dc} + J_1(t) \\ E(x,t) &= E_{dc}(x) + E_1(x,t) \\ \rho(x,t) &= \rho_{dc}(x) + \rho_1(x,t) \end{aligned} \quad (4)$$

これより微小電流信号は一次の微小項までで近似すると、次式で与えられる。

$$J_1(t) = q\mu\rho_{dc}(x)E_1(x,t) + \varepsilon\mu E_{dc}(x) \frac{\partial E_1(x,t)}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial E_1(x,t)}{\partial t} \quad (5)$$

これをフーリエ変換すると、

$$J_1(\omega) = q\mu\rho_{dc}(x)E_1(x,\omega) + \varepsilon\mu E_{dc}(x) \frac{\partial E_1(x,\omega)}{\partial x} + i\omega\varepsilon E_1(x,\omega) \quad (6)$$

ここで、直流成分のみを考えると、(7)(8)式が得られる。

$$E_{dc}(x) = \frac{2\sqrt{d}}{t_i\mu} x^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$\rho_{dc}(x) = \frac{\varepsilon\sqrt{d}}{qt_i\mu} x^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

(7)(8)式を(6)式に代入すると、(9)式が得られる。

$$J_1(\omega) = \frac{\varepsilon\sqrt{d}}{t_i} x^{\frac{1}{2}} E_1(x,\omega) + \frac{2\varepsilon\sqrt{d}}{t_i} x^{\frac{1}{2}} \frac{\partial E_1(x,\omega)}{\partial x} + i\omega\varepsilon E_1(x,\omega) \quad (9)$$

これを $E_1(x,\omega)$ について解くと、

$$E_1(x,\omega) = \frac{J_1(\omega)}{i\omega\varepsilon} \left[1 - \frac{\sqrt{d}}{i\omega t_i} x^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-i\omega t_i}{\sqrt{d}} x^{\frac{1}{2}}\right) \right\} \right] \quad (10)$$

よって微小電圧信号は

$$V_1(\omega) = \int_0^d E_1(x,\omega) dx = \frac{J_1(\omega)}{i\omega\varepsilon} \left[d - \frac{2d}{i\omega t_i} - 2d \left\{ \frac{1}{\omega t_i} \right\}^2 \{1 - \exp(-i\omega t_i)\} \right] \quad (11)$$

$\theta = \omega t_t$ とすれば、微小信号に対するアドミタンスは $Y_1 = J_1/V_1$ より、

$$Y_1(\theta) = \frac{\varepsilon}{t_t d} \left(\frac{\theta^3}{2i\{1 - \exp(-i\theta)\} + 2\theta - i\theta^2} \right) \quad (12)$$

(12)式より、コンダクタンスとサセプタンスは、

$$Y_1 = G_1 + jB_1 \quad (13)$$

$$G_1 = \frac{g\theta^3}{6} \frac{\theta - \sin \theta}{(\theta - \sin \theta)^2 + \left(\frac{\theta^2}{2} + \cos \theta - 1 \right)^2} \quad (14)$$

$$B_1 = \omega C_1 = \frac{g\theta^3}{6} \frac{\frac{\theta^2}{2} + \cos \theta - 1}{(\theta - \sin \theta)^2 + \left(\frac{\theta^2}{2} + \cos \theta - 1 \right)^2} \quad (15)$$

である。single injection の場合の等価回路は R - C 並列回路になることが分かる。これは、IS 測定より決定した、ITO/F8/LiF/Ca/Al 有機 EL 素子の発光しきい値電圧以下における等価回路と良く一致する(図 1(c)) [7]。ここで $g = 9 \varepsilon \mu V_0 / 4d^3$ は微分コンダクタンス、 $\theta (= \omega t_t)$ は走行角である。上述の結果から、発光閾値電圧以下における等価回路定数には移動度の情報が含まれていることがわかる。

(14)(15)式より、コンダクタンス、キャパシタンスの周波数特性を図示すると、図 2 のようになる。高周波域から低周波域に向かって、コンダクタンスは増加し、キャパシタンスは減少していることが分かる。これは、微小電圧信号により注入されたキャリアによる空間電荷が微小交流電圧に完全には追従できず、電流に位相遅れが生じるからである。高周波域においては、注入キャリアは、交流電界に追従できず、1/2 周期の間に対向電極に到達することができないため、幾何容量が測定される。コンダクタンスに関しても、同様の理由により変化が生じている。これを走行時間効果(transit-time effect)と呼ぶ[26]。

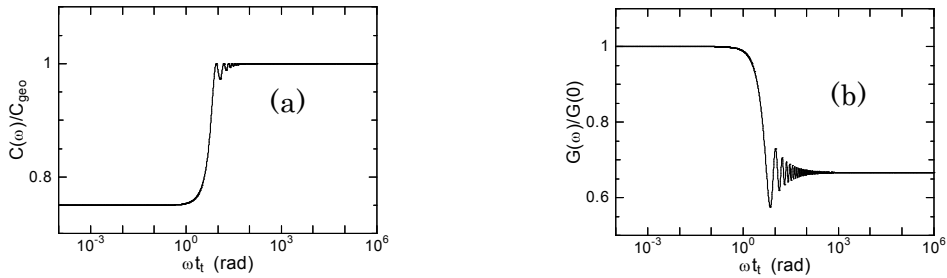


図2 単一電荷注入機構の(a)コンダクタンス、(b)キャパシタンスの周波数特性

・複注入機構

発光閾値電圧以上における F8 単層構造有機 EL 素子の Z プロットを図 3(a)に示す。低周波域 (図 3(a)の第四象限) において誘導成分が観測された[7,8,10]。これにより発光閾値電圧以上での等価回路は発光閾値電圧以下の等価回路に誘導成分を

表す二つの R - L 直列成分を並列に加え、図 3(b)のように決定した。図 3(a)中の実線で示すように、図 3(b)から求めたインピーダンスは実験結果と良く一致することがわかる。

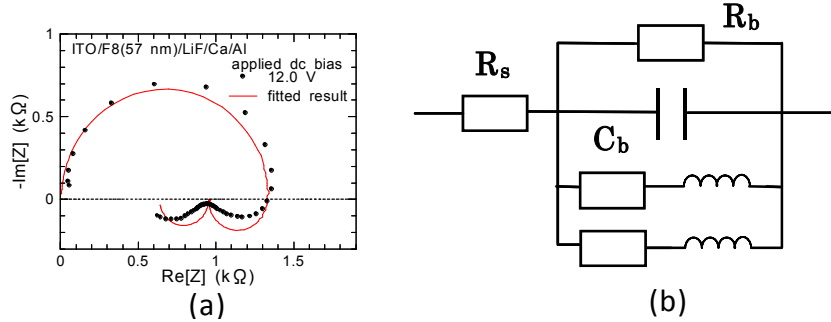


図3 ITO/F8/LiF/Ca/Al有機EL素子の発光閾値電圧以上における (a)Z plot、(b)等価回路．(a)中の実線は(b)に示す等価回路によるフィッティング結果．

発光閾値以上では、有機 EL 素子から発光が観測されるため、複注入が生じている。解析には、上述同様、電流の式、ポアソンの式、電流連続の式を用い、拡散電流および捕獲準位の存在を無視した[26,27]。解析の結果、

$$Y_1 = \frac{1}{Z_1} \approx \frac{1}{R_0 \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{\Theta}{\tau} \right) \right]} + \frac{1}{R_0 + j\omega\tau R_0} + \frac{9}{8} j\omega C_0 + \frac{1}{\frac{4}{3} \left(\frac{\tau}{\Theta} \right) R_0 + \frac{4}{9} j\omega \left(\frac{\tau}{\Theta} \right) \pi R_0} \quad (16)$$

なる素子のアドミタンスが得られた。ここで、 τ は再結合時間、 $R_0 = V_0/I_0$ は直流信号に対する抵抗、 $\Theta = 3R_0C_0/2$ である。上式は、実験により決定した図 3(b)の等価回路と良く一致する。上式を実験結果に一致させることにより再結合時間を決定することが可能である。

図 3 (b)のインダクタンス成分は、再結合速度が大きくなると消滅し、再結合速度が小さくなると出現する[10,28]。著者らの ATLAS を用いたシミュレーションによれば、Langevin 再結合を仮定しても、このインダクタンス成分は検出されなくなる。従って、インダクタンス成分の大きさは、再結合速度と密接な関係があり、有機 EL 素子でインダクタンス成分が検出されるか否かで、キャリアバランスが取れているか否かの尺度にもなるのではないかと思っている。

図 1 (c)，3 (b)のような等価回路が決定できれば、素子を駆動劣化させた後に、どのように等価回路の成分が変化するか、あるいは、新しい界面層などが形成されるかなどの知見を得ることができる。これにより、素子内の劣化箇所を同定することが可能となる。

4. 移動度評価

IS 測定による移動度決定法としては、走行時間効果によるサセプタンスの変化量に見られる極大値から走行時間を求める方法が、PPV 有機 EL 素子 において報告されている[5,6]。この移動度評価法を概説したのち、我々が提案した移動度評価法について述べる。

- ・ 走行時間効果によるサセプタンスの極大値からの移動度評価法（ $-\Delta B$ 法）[5,6]
single injection モデルにおいて

$$-\Delta B = \omega(C_1 - C_{geo}) \quad (17)$$

の周波数特性を(15)式を用いて図示すると、図 4(a)のようになる。ここで最も低周波側で $-\Delta B$ が極大となる周波数と走行時間との間には

$$t_t \approx 0.72 f_{\max}^{-1} \quad (18)$$

の関係があるので、インピーダンス測定より、 $-\Delta B$ の周波数特性をプロットすれば、走行時間（すなわち、移動度）を算出することができる。

- ・ 走行時間効果によるコンダクタンス変化からの移動度評価法（ $\omega \Delta G$ 法）[29]

走行時間効果はキャパシタンスだけでなく、コンダクタンスにも観測されるので、これを利用して移動度を測定することができる。single injection モデルにおいて

$$\omega \Delta G = \omega(G_1 - G_{l(\theta \rightarrow \infty)}) \quad (19)$$

の周波数特性を(14)式を用いて図示すると、図 4(b)のようになる。最も低周波側で $\omega \Delta G$ が極大となる周波数と走行時間との間には

$$t_t \approx 0.48 f_{\max}^{-1} \quad (20)$$

の関係があるので、走行時間を測定し、移動度を算出することができる。

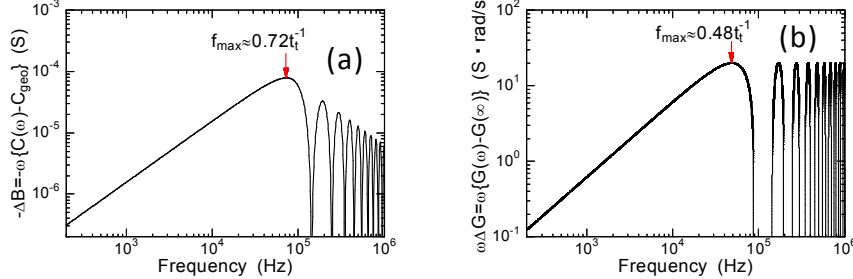


図4 単一電荷注入機構における(a) $-\Delta B$ および (b) $\omega \Delta G$ の周波数特性

上述の $-\Delta B$ 法、 $\omega \Delta G$ 法では、single injection モデル[(14)、(15)式](オーム性の接触)を前提としている。しかし、有機半導体への接触で理想的なオーム性である電極材料はなく、注入障壁がある場合が一般的である。勿論、有機半導体への注入現象には不明なところが多く[30]、これ自体、大きな研究テーマと思えるが、Schottky型の注入過程を仮定し、移動度決定における注入障壁の影響を考察してみた。その結果、 $-\Delta B$ においては注入障壁が約 0.2 eV より大きくなると走行時間効果による極大点が観測されなくなるが、 $\omega \Delta G$ においては約 0.4 eV まで走行時間効果による極大点が観測された。従って、 $-\Delta B$ 法よりも我々が提案した $\omega \Delta G$ 法の方が、より注入障壁の影響を受けにくく、正確な移動度評価に適することがわかる。

本稿で IS 測定を行った F8 において、 $-\Delta B$ 、 $\omega \Delta G$ の周波数依存性を調べたが、 $-\Delta B$ にピークは見いだせなかった。この原因は、注入障壁が 0.4 eV より大きいことが主因と考えられる。PPV で示されたように、注入障壁が比較的小さな有機 EL 素子では、 $-\Delta B$ の周波数依存性から移動度を決定することができ、劣化過程の追跡

が可能となる。しかし、得られた移動度が電子によるものか、正孔によるものかは IS 測定からでは判定できない(事前に電子オンリー素子、正孔オンリー素子で電子、正孔の移動度を調べておく必要がある)。

上述の移動度決定の理論的背景は、トラップのない単一電荷注入機構である。このため、トラップが存在すると式(18)、(20)によって移動度が評価できるかどうか吟味しておく必要がある。禁制帯中で連続分布したトラップがある場合の単一電荷注入時のアドミタンスは次式で与えられる [31]。なお、ここでは電子の注入を考えているが、正孔に関しても同様の結果となる。

$$Z = 6\psi R_i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k+3} \frac{\Gamma(\psi+1)}{\Gamma(\psi+k+2)} \left(\frac{\psi}{\delta} \right)^k (-i\theta)^k \quad (21)$$

ここで $\theta (= \omega t_i)$ は走行角、 R_i は低周波域における抵抗であり、次式で与えられる。

$$R_i = \frac{4}{9} \frac{d^3}{\varepsilon \delta \mu_0 V_{dc} S} \quad (22)$$

ここで S は素子面積、 μ_0 は微視的移動度である。また ψ , δ はトラップに関するパラメータであり、次式で与えられる。

$$\delta = \left\{ 1 + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right\}^{-1} \quad (23)$$

$$\psi(\omega) = \left\{ 1 + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E) + i\omega} dE \right\} \left\{ 1 + \int_{E_v}^{E_c} \frac{\gamma_c(E)}{\gamma_t(E)} dE \right\}^{-1} \quad (24)$$

ここで $\kappa [= \nu \exp\{-(E_c - E)/kT\}]$ はエネルギー準位 E に存在するトラップの離脱率、 $\gamma_c [= N_t(E) S_t(E) v_{th}]$ はエネルギー準位 E に存在するトラップの放出率、 E_c , E_v はそれぞれ伝導帯下端、価電子帯上端であり、最低空準位 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) および最高被占準位 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) に対応する。 $\nu (= N_c S_t(E) v_{th})$ は離脱周波数、 $N_t(E)$ はトラップ分布、 N_c はバンド端における有効状態密度、 $S_t(E)$ は捕獲断面積、 v_{th} はキャリアの熱速度である。指数関数分布したトラップを仮定し、特性温度 150 K から 700 K まで変化させたところ、図 5 に示すキャパシタンス、コンダクタンスの周波数特性を得ることができた。特性温度が低い場合はトラップがない場合と類似な振る舞いを示すが、特性温度が測定温度以上になると顕著な振動構造は見られなくなる。図 5 から求めた $-\Delta B$ 、 $\omega \Delta G$ の周波数依存性を図 6 に示す。図 6 中には極大値を見出すことができ、式(18)、(20)から求めた移動度はドリフト移動であることを示すことができた[33]。従って、分布したトラップがある場合でも移動度の測定が $-\Delta B$ 法、 $\omega \Delta G$ 法により行えることが分かった。

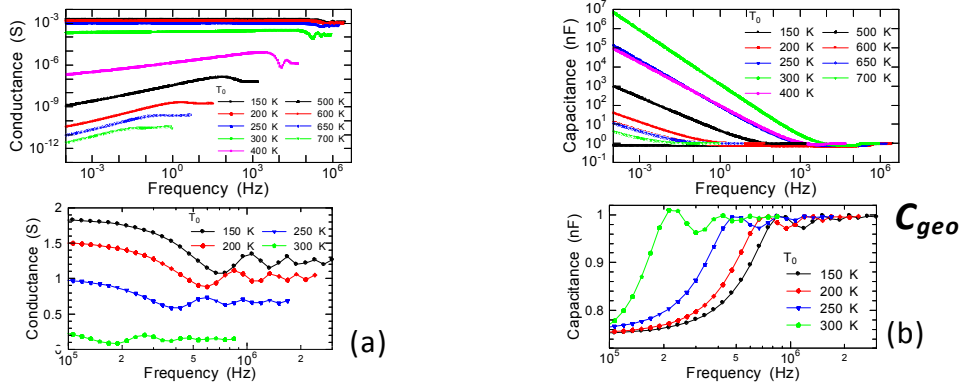


図5 指数関数型の局在準位を考慮した単一電荷注入機構の(a) コンダクタンスおよび (b) キャパシタンスの周波数特性

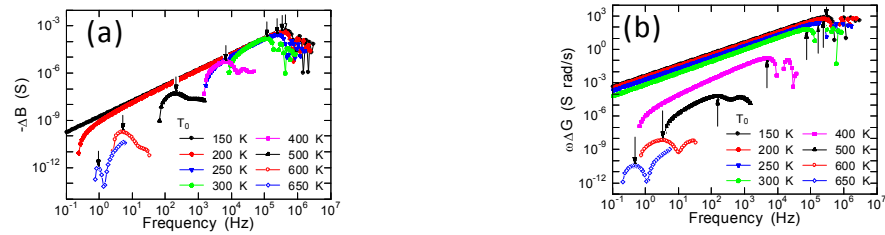


図6 指数関数型の局在準位を考慮した単一電荷注入機構の(a) $-\Delta B$ および (b) $\omega \Delta G$ の周波数特性

5. トラップ分布評価

特性温度が大きくなると、図 5 から明らかとなおり、低周波になるほどキャパシタンスは大きくなり、コンダクタンスは小さくなる。これは、トラップに関する情報が低周波域の特性に反映されており、これらの特性を解析することによりトラップ分布が算出できることを意味している。

低周波域、 $\theta \ll 1$ 、では、(24)式の第一項が支配的になる[32]。これより、トラップ分布は、

$$N_t(E_0) = \frac{2\omega}{S_t v_{th} \delta k T \pi} \left\{ \frac{2R_i G(\omega) - 1}{(2R_i \omega C(\omega))^2 + (2R_i G(\omega) - 1)^2} - \delta \right\} \quad (25)$$

あるいは

$$N_t(E_0) = \frac{2R_i \omega}{S_t v_{th} k T \delta} \frac{\partial}{\partial \omega} \left\{ \frac{\omega^2 C(\omega)}{(2R_i \omega C(\omega))^2 + (2R_i G(\omega) - 1)^2} \right\} \quad (26)$$

で与えられる。なお、

$$E_c - E_0 = kT \ln(v / \omega)$$

である。数値計算で(25)(26)式の妥当性を吟味したところ、(26)式の方が(25)式に比べエネルギー分解能が高いことが分かった。すなわち、指数関数分布した裾準位の特性温度が(25)式では T 、(26)式では $T/2$ 以上なら正確に評価できることが示せた。ここで、 T は測定温度である。図 5 から(25)式、(26)式を用いて計算した結果を図 7 に示しておく。(26)式はエネルギー分解能が高いもののデータの微分操作が必要で、これには、少し数値的テクニックが必要である。反面、(25)式は比較的容易に

状態密度を計算することができるため、エネルギー分解能を高くとる必要がない時には有用である。

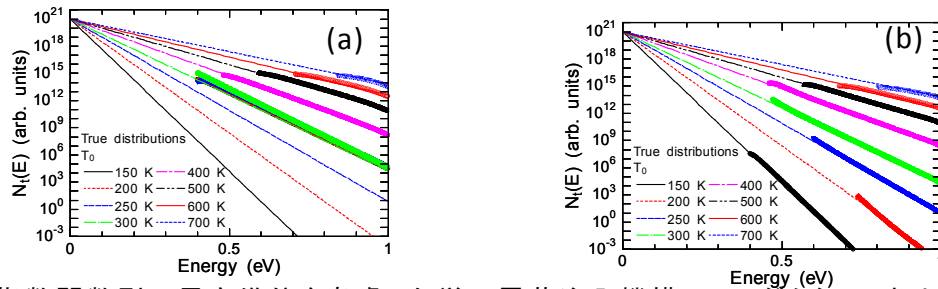


図7 指数関数型の局在準位を考慮した単一電荷注入機構のコンダクタンスおよびキャパシタンスの周波数特性から(a) (25)式および(b) (26)式を用い算出した局在準位密度。

移動度評価と同様に、電子オンリー素子、正孔オンリー素子を作製することができれば、伝導帯および価電子帯の裾準位を評価することが可能である。

6. おわりに

有機 EL 素子の等価回路が、single injection モデルおよび複注入モデル説明できることを示せた。

single injection モデルの枠内での IS 測定による移動度評価法としては、 $-\Delta B$ 法が報告されてきたが、新たに $\omega \Delta G$ 法を提案した。これらの移動度評価法の得失を評価したところ、 $\omega \Delta G$ 法は、 $-\Delta B$ 法に比べ注入障壁の影響を受けにくく、正確な移動度を測定できることが分かった。また、トラップ分布も IS により評価できることを示した。

IS は非破壊検査であるため、有機 EL 素子の劣化過程を追跡することができる。等価回路の変化、移動度の変化、トラップ分布などの情報により劣化機構が解明され、素子寿命が一段と向上することが期待される。

謝辞

本研究をご支援いただいた住友化学株式会社に感謝いたします。本研究の一部は日本学術振興会 科学研究費補助金のご援助をいただいた。

参考文献

- [1] I. H. Campbell, D. L. Smith, and J. P. Ferraris, Appl. Phys. Lett. **66**, 3030 (1995).
- [2] M. G. Harrison, J. Grüner, and G. C. W. Spencer, Syn. Metals. **76**, 71 (1996).
- [3] M. Meier, S. Karg, and W. Riess, J. Appl. Phys. **82**, 4 (1997).
- [4] H. C. F. Martens, H. B. Brom, and P. W. M. Blom, Phys. Rev. B **60**, R8489 (1999).
- [5] H. C. F. Martens, W. F. Pasveer, H. B. Brom, J. N. Huiberts, and P. W. M. Blom, Phys. Rev. B **63**, 125328 (2001).
- [6] I. N. Hulea, R. F. J. van der Scheer, H. B. Brom, B. M. W. Langeveld-Voss, A. van Dijken, and K. Brunner, Appl. Phys. Lett. **83**, 1246 (2003).
- [7] H. Azuma, T. Okachi, N. Watanabe, T. Kobayashi, and H. Naito, Proceedings

- of The 12th International Display Workshops in conjunction with Asia Display 2005, 760 (2005).
- [8] T. Okachi, H. Azuma, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Proceedings of The 13th International Display Workshops 2006, OLEDp-17 (2006).
 - [9] S. Berleb, and W Brutting, Phys. Rev. B 89, 286601-1 (2002).
 - [10] H. H. P. Gommans, M. Kemerink, and R. A. J. Janssen, Phys. Rev. B **72**, 235204 (2005).
 - [11] S. W. Tsang, S. K. So, and J. B. Xu, J. Appl. Phys. **99**, 013706 (2006).
 - [12] D. Poplavskyy, and F. So, J. Appl. Phys. **99**, 033707 (2006).
 - [13] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo, Appl. Phys. Lett. **74**, 1400 (1999).
 - [14] D. Poplavskyy and J. Nelson, J. Appl. Phys. **93**, 341 (2003).
 - [15] D. Poplavskyy, J. Nelson, and D. D. C. Bradley, Appl. Phys. Lett. **83**, 707 (2003).
 - [16] D. Poplavskyy, W. Su, and F. So, J. Appl. Phys. **98**, 014501 (2005).
 - [17] R. U. A. Khan,dy and D. D. C. Bradley, M A. Webster, J. L. Auld, and A. B. Walker, Appl. Phys. Lett. **84**, 921 (2004).
 - [18] S. C. Tse, H. H. Fong, and S. K. So, J. Appl. Phys. **94**, 2033 (2003).
 - [19] H. Azuma, K. Asada, T. Kobayashi, and H. Naito, Thin Solid Films **509**, 182 (2006).
 - [20] S. Baranovski, *Charge transport in disordered solids* (John Wiley & Sons, 2006).
 - [21] T. Mori, S. Miyake, and T. Mizutani, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 4120 (1995).
 - [22] A. G. Werner, J. Blochwitz, M. Pfeiffer, and K. Leo, J. Appl. Phys. **90**, 123 (2001).
 - [23] M. Nakahara, M. Minagawa, T. Oyamada, T. Tadokoro, H. Sasabe, and C. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. **46** L636 (2007).
 - [24] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy* (Wiley-Interscience, New York, 2005)
 - [25] 内藤, 応用物理, **76**, 1252 (2007)
 - [26] K. C. Kao, and W. Hwang, *Electrical transport in solids* (Pergamnon Press, Oxford, 1981).
 - [27] R. Baron, and J. W. Mayer, *Semiconductors and semimetals; Volume 6 Injection Phenomena* (Academic Press, New York, 1970).
 - [28] A. Pitarch, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, and H. J. Bolink, J. Appl. Phys. **100**, 084502 (2006).
 - [29] T. Okachi, T. Nagase, T. Kobayashi, and H. Naito, Proceedings of The 14th International Display Workshops 2007, OLEDp-31 (2007)
 - [30] 内藤, 応用物理, **69**, 1227 (2000).
 - [31] D. Dascalu, Int. J. Electron. **21**, 183 (1966).
 - [32] D. Dascalu, Solid-State Electron. **11**, 491 (1968).
 - [33] T. Okachi, and H. Naito, submitted.