

修士論文要旨

ルテニウム錯体の合成および固体発光デバイスへの応用

(材料設計) 新川 剛史

1. 緒言

有機物に電圧をかけると発光する場合がある。これを有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)と呼び、ディスプレイ材料、新しい光源として非常に注目を浴びている。有機ELは、低分子材料及び高分子材料の二つのグループに広く分類できる。これらの材料を用いて作製されたデバイスは、有機発光デバイス(OLED)と呼ばれている。

OLEDの発光プロセスには、一重項状態からの蛍光と三重項状態からの燐光がある。一重項状態と三重項状態は、注入された電子と正孔のスピンの向きにより決定され、各スピンの向きが反対になる一重項(一つの状態がある: $1/4$ (25%))よりも同じ向きでよい三重項(三つの状態がある: $3/4$ (75%))を利用したほうが外部量子効率の向上が期待できる。そのため、最近、燐光性分子材料に注目が集まっている。

OLEDと異なるタイプの発光デバイスとして発光電気化学セル(LEC)がある。LECとは、移動できるイオンを持つ固体電解質と電気活性種を混合したものである。これまでに、 $\text{tris}(2,2\text{-bipyridyl})\text{ruthenium}(\text{II})$ 錯体($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)を用いたものがRubnerらにより研究されている。^{1,2,3} $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ は、強い酸化還元力、可視部に金属-配位子電荷移動(MLCT)(452 nm)に由来する強い吸収、赤色発光(630 nm)、三重項状態の寿命が長いという特徴を持っており、発光が三重項に由来するため高い量子効率を示す可能性がある。Rubnerらは、この $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ とpoly(methylmethacrylate)(PMMA)のようなガラス状のポリマー・マトリックスを混合した発光層をスピン・コート法により作製し、外部量子効率が増加したことを報告している(Ru 錯体のみ: 1%、 Ru 錯体+25%PMMA: 2~3%)。² このスピン・コート法は、蒸着のような高真空状態が必要となる装置を使うことなく回転させた基板に溶液を一滴一滴下すだけで簡単に薄膜を作ることができ、アモルファスの膜が得られるという利点がある。

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を用いた固体LECの基本的な電荷注入および電荷輸送メカニズムは、電気化学に基づいている。固体LECに電荷を注入すると、 $\text{Ru}(\text{II})$ 錯体は陽極で $\text{Ru}(\text{III})$ へ酸化され、陰極で $\text{Ru}(\text{II})$ へ還元される。混合原子価 $\text{Ru}(\text{II.5})$ および $\text{Ru}(\text{I.5})$ の導電状態により、デバイス内の反応領域へ酸化種と還元種が移動し、 $\text{Ru}(\text{II})$ と $\text{Ru}(\text{III})$ の消滅反応により得た $\text{Ru}(\text{II})^*$ 励起状態反応生成物から発光する。電気化学反応には、カウンターイオン母集団の再分布が必要となるため、そのイオン伝導率が重要となることがわかっている。¹

本研究では、モデル・デバイスITO | $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2 + 25\% \text{PMMA}$ | Agを作製し、デバイスの発光特性を評価した。モデル・デバイスの構造を図1に示す。

2. 実験方法

2-1 発光材料の合成

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (complex) は、市販の $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を NH_4PF_6 でイオン交換

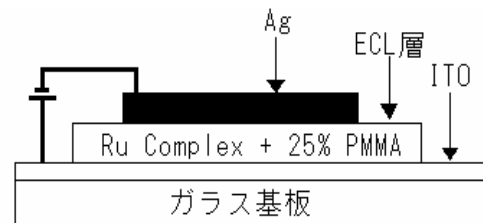
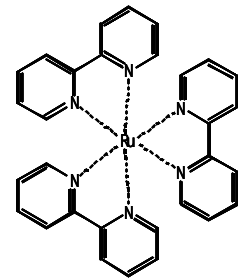
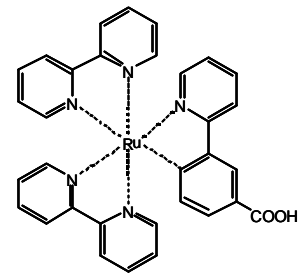


図1 LECのデバイス構造

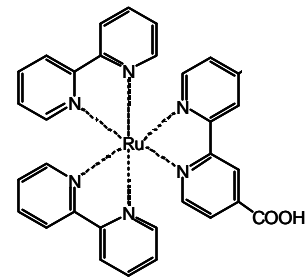
することにより合成した。[Ru(bpy)₃](PF₆)₂の類縁体である[Ru(bpy)₂L]PF₆ (L = 2-phenylpyridine) (complex) [Ru(bpy)₂bpy-4-COOH](PF₆)₂ (complex)の合成を試みたが、これまでのところ合成することはできていない。図2に合成を試みたRu錯体の構造を示す。



Complex



Complex



Complex

図2 Ru錯体の構造

2-2 LECの作成方法

以下に示す方法で発光層 140 nm 陰極 190 nm のLECを作成した。

a. [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ + 25% PMMA 薄膜の作製方法

[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ アセトニトリル溶液 (40 mg/1 mL) と PMMA アセトニトリル溶液 (25 mg/1 mL) を調製し、3:1 の割合で混合した。[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ + 25% PMMA 混合アセトニトリル溶液をITO基板に1500回転でスピン・コートし、180℃で2時間加熱した。

b. 陰極の作製方法

Ag を 1.0 ~ 3.0 × 10⁻⁶ Torr で真空蒸着した。

c. 膜厚の評価方法

[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ アセトニトリル溶液 (1 mg/0.48 mL) 1.6 μL ([Ru(bpy)₃](PF₆)₂ 含量 3.3 × 10⁻⁶ g) をITO基板の上にのせ、1500回転までゆっくりと回転数を上げながら、円形の薄膜になるようにスピンした (この場合、滴下したすべての溶液がITO基板上で蒸発する) 。吸光度 (452 nm) を測定した。膜の面積を求め、(1) 式を用いて膜厚を概算した。

$$R = W / (S \times h) \quad (1)$$

R: 膜成分の密度 (g / mL) W: 膜成分の質量 (g) S: 膜の面積 (cm²)
h: 膜厚 (cm) である。(1) 式から求めたRu錯体170 nmの吸光度0.31とRu錯体とPMMAの重量比(4.8:1)、各密度を(1)式に代入し求めたRu錯体とPMMAの膜厚比(2.8:1)により[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ + 25% PMMA 薄膜の膜厚を概算した。

d. 電気化学発光 (ECL) の測定方法

直流安定化電源 PLE-18-2 (松定プレジジョン (株))、検出器 CCD、マルチ・チャンネル分光器 USB 2000、分析プログラム OOIBase32 (Ocean Optics) を用いて測定装置を組み、電圧 3 V を印加し 630 nm の発光強度の時間変化を記録した。

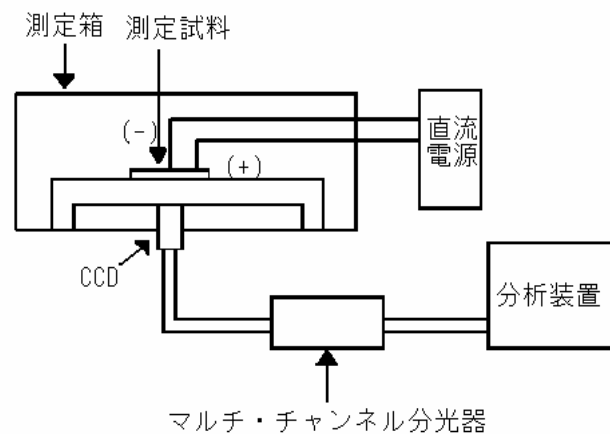


図3 測定装置図

3. 結果および考察

3-1 膜厚の評価

[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ アセトニトリル溶液と[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ + 25% PMMA 混合アセトニトリル溶液を調製し、スピン・コートにより ITO 基板の上に薄膜を作製した。作製した薄膜の吸光度 (452 nm) を測定し、膜厚を概算した。表 1 に作成した薄膜の濃度、膜厚 (概算値) および吸光度をまとめる。ある濃度の溶液をスピン・コートすると、同じ濃度の場合ほとんど同じ吸光度の膜ができることがわかった。このことから、吸光度から膜厚を概算できることがわかった。

表 1 [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ + 25% PMMA 薄膜の濃度、膜厚および吸光度^a

No.	混合溶液濃度 (重量比 4.8 : 1) (mg/1 mL)		膜厚 (nm)		[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂ の吸光度
	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	PMMA	[Ru(bpy) ₃](PF ₆) ₂	Ru + 25% PMMA	
1	30	6.3	170	230	0.32
2	30	6.3	160	220	0.30
3	15	3.2	70	100	0.14
4	15	3.2	90	120	0.17
5	7.5	1.6	50	70	0.10

a: 滴下量 2 μL

[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ + 25% PMMA 薄膜中の Ru 錯体の濃度に対して Ru 錯体 + 25% PMMA の膜厚をプロットしたものを図 4 に示す。これらのプロットがほぼ一直線上に並ぶことから、作製した膜の厚みは滴下溶液の濃度に比例することがわかった。この結果は、Rubner らが報告した結果^{1,2}と一致している。しかし、文献と同じ濃度、回転数でスピン・コートすると約 230 nm の膜が出来てしまい目的の膜厚 (約 140 nm) を得ることができなかった。これは、

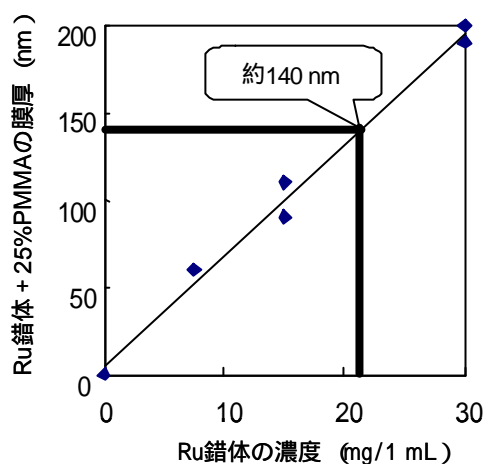


図4 [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ + 25%PMMAの滴下溶液中の Ru錯体の濃度に対するRu錯体 + 25%PMMAの膜厚の変化

[Ru(bpy)₃](PF₆)₂ に 25% PMMA を混合すると溶液の粘性が高くなるためだと考えている。従って、140 nm の膜は滴下溶液の濃度を薄めることにより作製することができた。

3-2 ECL の評価

モデル・デバイス ITO | [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ + 25% PMMA | Ag を作製し、図 3 に示した測定装置により ECL を評価した。

a. デバイスの再駆動実験 1

(電圧 3 V で 20 分駆動 電圧の供給を 5 分間停止 電圧 3 V で 20 分駆動)

デバイスを電圧 3 V で 20 分間駆動し、続いて電圧の供給を 5 分間停止した。この操作を 2 回繰り返し行った。時間変化に対するデバイスの発光強度の変化について図 5 に示す。

デバイスの再駆動回数が増えるごとに発光強度が低下していくことがわかった。これには、次のような理由が考えられる。

カウンターイオン PF_6^- は、他のカウンターイオン (ClO_4^- 、 BF_4^-) と比べてイオン伝導率が低いためカウンターイオンの再分布に時間がかかり、連続発光寿命が長い。従って、発光強度が低下するのは、電圧の供給により一度陽極側に引き寄せられた PF_6^- が発光層全体に再分配するのに時間がかかるためだと示唆できる。

b. デバイスの再駆動実験2

(電圧3Vで10分駆動 電圧の供給を24時間停止 電圧3Vで10分駆動)

実験1でデバイスの電圧供給停止時間を5分にし、測定を繰り返すと、発光強度が減少することがわかった。そこで、発光強度の減少を抑えるために、電圧供給停止時間を24時間に設定した。この操作を3回繰り返し行った。時間変化に対するデバイスの発光強度の変化について図6に示す。

測定1と比べて測定2~3の誘導期間が長かった。このことから、 PF_6^- を完全に再分配させるには電圧供給停止時間をさらに長く取る必要があると思われる。

測定を繰り返すごとにグラフのプロットに大きなスパイクが見られるようになり(測定2~3) 4回目の測定では発光を観察することができなかった。これには、次のような理由が考えられる。

1. デバイスの寿命は供給電圧に影響を受け、駆動直後に最も電圧の負担がかかることが報告されている。このことから、デバイスを繰り返し作動させることにより劣化が急速に進んだことが考えられる。
2. 測定の繰り返しにより陰極表面に多数の擦り傷が出来たことから、陰極表面の劣化が原因であると考えられる。

参考文献

- (1) Hartmut Rudmann, Satoru Shimada, and Michael F. Rubner, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4918-4921.
- (2) H. Rudmann and M. F. Rubner, J. Appl. Phys. 2001, 90, 4338-4345.
- (3) Erick S. Handy, Amlan J. Pal, and Michael F. Rubner, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3525-3528.

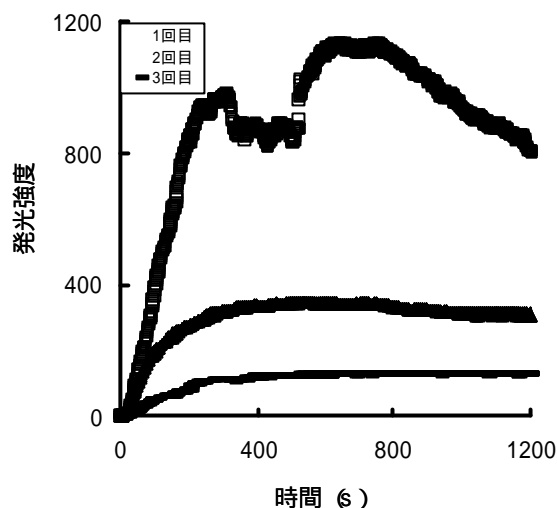


図5 デバイスの再駆動実験1
(電圧供給停止時間5分)

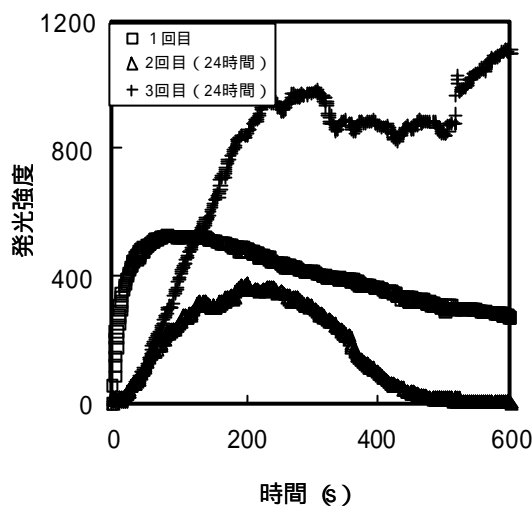


図6 デバイスの再駆動実験2
(電圧供給停止時間24時間)