— 論 文 —

(日本化学会誌, 1993, (7), p. 879~883)

© 1993 The Chemical Society of Japan

有機エレクトロルミネッセンス材料としての
アゾメチン亜鉛錯体の評価

(1993 年 3 月 1 日 受理)

浜田 祐次*・佐野 健志・藤田 政行
藤井 孝則・西尾 佳高・柴田 賢一

二座配位子 (*N*-salicylidenealkylamine), あるいは四座配位子 (*N,N'*-disalicylidenealkanediamine) を用いて, 亜鉛イオンと配位子が 1 対 2, および 1 対 1 のアゾメチン亜鉛錯体を新しく合成して, 有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子の発光材料としての評価を行った。この中で, 1 対 1 錯体である (*N,N'*-disalicylidene-1,6-hexanediaminato)zinc(II) を発光層に用いて, 二層構造素子 [ITO/ホール輸送層/発光層/MgIn] を作製したところ, 最高輝度 1460 cd/m² を示し, 錯体系発光材料としては初めて高輝度青色発光 (ピーク波長 462 nm) を得ることができた。

同時に, 錯体を発光材料に用いるためには, 錯体が昇華性のある分子内錯塩を形成していなければならないことがわかった。

1 緒 言

1987 年に Tang らが薄膜積層型有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子を発表して以来¹⁾, 有機 EL 素子は新しいフラットディスプレイとして注目を集めている^{2)~4)}。有機 EL 素子は注入型発光であるため, 駆動電圧が低いこと, 大面積化が可能であること, 軽量であることなど数々の優れた長所を備えているが, この素子の最大の特徴は発光層に有機材料を用いているため, 発光色は青色から赤色まであらゆる色を取り出すことができ, 素子のフルカラー化も可能であるという点である。とくに, 無機材料では困難であるとされている青色発光も, 青色蛍光色素の使用により実現が可能である。

この有機発光材料は, (1) 有機色素, (2) キレート金属錯体, (3) 高分子化合物, の 3 種類に大別することができる。ここで, 有機色素とキレート金属錯体は金属錯体であるか否かで分類している。現在までに発表されている材料の中で最も数が多いのは有機色素^{7)~10)}次いで, 高分子化合物^{11)~15)}である。有機色素は,

昇華が容易であること, 蛍光収率が大きいこと, 精製が容易であること, 材料設計が容易であるなどの長所を持っている反面, エキシプレックスが形成しやすい, 製膜後に結晶が析出しやすいなどの欠点も持ち合わせている。また, 高分子化合物は製膜安定性に優れているが, 発光輝度がまだ低いというのが現状である。

一方, キレート金属錯体は, tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (以下 Alq₃ と略す)¹⁾に見られるように, 非常に高輝度を示し, しかも有機色素のように製膜後の結晶の析出や, あるいはキャリアー輸送材料との間にエキシプレックスの形成も起こらないという優れた発光材料である。

しかし, キレート金属錯体系発光材料はまだ種類が少なく, 現在まで発表されたのは, Alq₃ 錯体, 希土類系錯体^{16)~17)}のみであ

三洋電機株式会社機能材料研究所 573 枚方市走谷1-18-13

- 1) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913(1987).
- 2) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L269(1988).
- 3) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *ibid.*, **27**, L713(1988).
- 4) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610(1989).
- 5) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1489(1989).
- 6) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *ibid.*, **57**, 531(1990).

- 7) Y. Hamada, C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1812(1992).
- 8) M. Nohara, M. Hasegawa, C. Hosokawa, H. Tokailin, T. Kusumoto, *Chem. Lett.*, **1990**, 189.
- 9) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 799(1990).
- 10) 安達千波矢, 筒井哲夫, 斎藤省吾, テレビジョン学会誌, **44**, 578(1990).
- 11) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. K. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539(1990).
- 12) D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1482(1991).
- 13) 大西敏博, 土居秀二, 野口公信, 電子情報通信学会技報, EID 92-39, OME 92-18(1992).
- 14) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1938(1991).
- 15) Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *ibid.*, **30**, L1941(1991).
- 16) J. Kido, K. Nagai, Y. Ohashi, *Chem. Lett.*, **1990**, 657.

る。その理由は、①キレート金属錯体が溶液中で強い蛍光を持っているが、蛍光性の固体が得られないこと、②また、たとえ蛍光性の固体が得られたとしても、極性が高いために昇華性がないこと、以上2点が考えられる。この2点は素子化する以前の問題であり、発光材料として評価する場合、この2点を解決する必要がある。

そこで、本論文では、どうすれば金属錯体が発光材料として使用できるか検討を行い、その解決例としてアゾメチン金属錯体を用いた。

アゾメチン金属錯体が、強い蛍光を持っていることは分析化学の分野では良く知られている。とくに、*N*-サリチリデン-*o*-アミノフェノールで代表される *o*, *o'*-ジヒドロキシベンジリデンアニリンの系列は各種置換基を導入した試薬が多数合成されており、A1 などの蛍光試薬としての効用が詳細に検討されている¹⁸⁾。しかし、これらのアゾメチン金属錯体は水溶性のものが多く、固体が得られずに有機 EL の発光材料に用いられることはなかった。

そこで、この錯体を用いて、キレート錯体系発光材料の開発を行った。

2 実験

2.1 試料

アゾメチン金属錯体を、図1に示すようにタイプA、タイプB、

Fig. 1 Chemical structures of azomethine-metal complexes

- 17) J. Kido, K. Nagai, Y. Okamoto, T. Skotheim, *Chem. Lett.*, 1991, 1267.
 18) K. Morisige, *Anal. Chim. Acta*, 72, 295(1974).

タイプCの3種類に分け、それぞれ合成を行った。なお、ここで各タイプの区別は、(1)タイプAは錯体自身電荷を帯びており、中心金属の配位数がキレート配位子の電子対供与基の合計数より大きく、不飽和であること(ただし、水分子などが配位して配位数を満たしている場合があるが、以下、この場合も不飽和を含むことにする)、(2)タイプBは電荷は中性であるが、中心金属の配位数は不飽和であること、(3)タイプCは電荷は中性で配位数も飽和していること、つまり分子内錯塩を形成していること、である。

[タイプA]

タイプAの錯体は、サリチリデン-*o*-アミノフェノール(同仁化学製、二価の陰イオンになり、電子対供与基の数は3)のメタノール溶液とA1イオン(三価の陽イオン、配位数は6)を含む水溶液(カリウムミョウバンを純水に溶解させた)との室温での混合により合成した。錯体は緑色の蛍光を持っているが、メタノール/水溶液中に溶解しており、固体は得られなかった。

[タイプB]

タイプBの錯体は、サリチリデン-*o*-アミノフェノールのメタノール溶液と酢酸亜鉛(Znは二価の陽イオン、配位数は4)のメタノール溶液を混合させて合成した。この錯体からは黄色の蛍光を持った固体が得られた。しかし、この錯体は昇華性がなく、トレインサブレーション法による昇華精製¹⁹⁾を試みたが、精製を行うことができなかった。

[タイプC]

配位子は、サリチルアルデヒドとアミン化合物の縮合反応から得たもの(一価の陰イオンになり、電子対供与基の数は2)、あるいはサリチルアルデヒドとジアミン化合物から得られたもの(二価の陰イオンになり、電子対供与基の数は4)を用い、さらに、この配位子と Zn^{2+} イオンと反応させて、タイプCの錯体を合成した^{20,21)}。以下に、合成の代表例として、(*N,N'*-disalicylidene-1,6-hexanediaminato)zinc(II) (1AZM-Hex)の合成法を示す。

1,6-ヘキサンジアミン 1.74 g (15 mmol) を溶媒のメタノール 20 ml 中に入れ、さらに、サリチルアルデヒド 3.29 g (30 mmol) を滴下漏斗から、室温、開放系で反応系に滴下した。この状態で30分間かきまぜた。次に、酢酸亜鉛 3.29 g (15 mmol) をメタノール 30 ml に室温で溶解させ、この溶液を滴下漏斗から、室温、開放系で反応系に滴下した。滴下終了後に反応系を加熱し、3時間半還流させると、反応系に青い蛍光を持った沈殿物が多量に析出した。沈殿物を吸引ろ過し、乾燥させた後、昇華精製法で精製した。この錯体は、昇華性があり、良好に昇華精製を行うことができた。昇華精製収率は41%であった。

他の6種類のタイプC錯体についても同様の方法で合成を行った。錯体の同定は元素分析にて行い、表1にその結果を示した。実測値と計算値がほぼ一致することにより、所望の錯体であることを確認した。

- 19) H. J. Wagner, R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, *J. Mater. Sci.*, 17, 2781(1982).
 20) L. Sacconi, P. Paoletti, M. Ciampolini, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 411(1963).
 21) T. Ohno, S. Kato, A. Takeuchi, S. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 6(1977).

Table 1 The result of elemental analysis

Complexes	H		C		N	
	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd
1 : 1						
1AZM-Ph	3.89	3.72	63.58	63.26	7.39	7.38
1AZM-Hex	5.73	5.72	62.13	61.94	7.36	7.22
1AZM-Hep	6.07	6.01	63.36	62.77	7.19	6.97
1AZM-No	6.52	6.56	64.47	64.26	6.55	6.52
1 : 2						
2AZM-Me	4.76	4.83	57.69	57.59	8.28	8.39
2AZM-iPr	6.10	6.21	61.23	61.62	7.16	7.19
2 : 2						
2AZM-Bu	6.62	6.75	63.11	63.24	6.70	6.70

Fig. 2 Configuration of EL cell

Fig. 3 Chemical structure of PTB

2.2 EL 素子の作製

基板として、インジウム-スズ酸化物 (ITO) コートガラス 20 $\Omega/\square$ を用いた。ITO は王水により、2mm 幅の短冊型にエッチングして、陽極として用いた。洗浄は、洗剤、アセトン、エタノールを用いて行った。この基板上に有機層～陰極を真空蒸着法により積層した。この時、各層の蒸着は真空度 1.3×10^{-4} Pa で行い、基板の温度制御は行ななかった。陰極の MgIn は 2mm 幅で、ITO 電極と交差する形状にして、組成比 10 対 1 になるように共蒸着を行った。図 2 に、本研究で用いた 2 層構造素子 [ITO/ホール輸送層 (50 nm)/発光層 (錯体, 50 nm)/MgIn (200 nm)] を示した。素子の発光面積は $2 \times 2 \text{ mm}^2$ である。ホール輸送材料にはジアミン誘導体である *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-di(*m*-topyl)benzidine (PTB) を用い、その分子構造を図 3 に示した²⁾。

2.3 測定法

2.3.1 蛍光スペクトルの測定: よく洗浄された板ガラス上に、錯体を 50 nm の膜厚になるように真空蒸着法で製膜した。薄膜の蛍光 (PL) スペクトルは蛍光分光光度計を用いて、室温、大気中で測定した。

2.3.2 発光特性の測定: EL 素子への電圧印加は定電圧電源を用い、流れた電流はエレクトロメーターで測定した。輝度の測定は、輝度計 (トプコン製, BM-5) を用いて測定し、発光 (EL) スペクトルの測定はマルチ測光システム (大塚電子製) を用いて行った。なお、これらの測定はすべて、室温、大気中で行った。

3 結果と考察

3.1 アゾメチン金属錯体の融点・分解点

タイプ A のアゾメチン A 1 錯体は、溶液中では強い緑色の蛍光を示すが、錯体自身帯電しているため、固体を得ることはできなかった。また、タイプ B のアゾメチン Zn 錯体は蛍光性の固体を得ることができるが、昇華性がなく、しかも溶媒にも溶解しないので精製することができなかった。これは、タイプ B の錯体は電気的に中性であるが、配位数が不飽和であるため、分子全体の極性がまだ高いことが原因していると考えられる。いずれにしても、タイプ A、タイプ B ともに発光材料に用いることはできなかった。

タイプ C のアゾメチン Zn 錯体は蛍光性の固体を得ることができ、また昇華精製も行うことができたので、発光材料に用いることができた。タイプ C 錯体の融点・分解点を表 2 にまとめた。まず、1 対 1 錯体について考察すると、シッフ塩基とシッフ塩基をつなぐ置換基が炭素鎖 $R=-(CH_2)_6-$ の場合 (1AZM-Hex), およびフェニレン基 (1AZM-Ph) の場合は融点がなく、分解点だけであった。しかし、炭素鎖が $R=-(CH_2)_7-$ (1AZM-Hep), $-(CH_2)_9-$ (1AZM-No) の場合は融点が現れた。これは、炭素鎖が長くなると、錯体の極性が低下したためであり、融点が現れるかどうかの境は炭素数が 6 と 7 であることがわかった。次に、1 対 2 錯体の場合は、すべてに融点が存在し²²⁾、1 対 1 錯体に比べてさらに極性が低くなっているものと推察される。とくに、2AZM-Bu の場合は融点が 149°C と 1 対 1 錯体に比べて非常に低い値であった。これは、1 対 2 錯体の場合、配位子が亜鉛イオンに配位する立体的な自由度が大きい分、対称構造に成りやすく、より完全な分子内錯塩が形成されて、極性が低くなったためである。

このような錯体の極性の低下は錯体の昇華性にも影響を与えている。これは、タイプ B のアゾメチン亜鉛錯体が昇華精製できなかったのに比べて、タイプ C のアゾメチン亜鉛錯体がすべて昇華精製ができるということも裏付けになっている。

しかし、錯体の極性が低ければ良いかというとそうではなく、実際に基板上に蒸着して製膜すると、最も融点が低く、極性が低い 2AZM-Bu は製膜後しばらくすると膜上に結晶が析出し、発光材料として使用できないことが判明した。表 3 に錯体が発光材料として使用できるかどうかまとめた。この表より、錯体を発光

Table 2 Melting points, decomposition points and PL peak wavelengths of azomethine-zinc complexes

Complexes	Melting points (°C)	PL peaks (nm)	
1 : 1	1AZM-Ph	373 ^{a)}	571
	1AZM-Hex	360 ^{a)}	461
	1AZM-Hep	257	459
	1AZM-No	245	463
1 : 2	2AZM-Me	261	432
	2AZM-iPr	232	427
	2AZM-Bu	149	424

a) Decomposition point.

22) R. G. Charles, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 145(1959).

Table 3 The use of azomethine-zinc complexes for emitting materials in organic EL devices

Complex	type A	type B	type C (inner complex salt)
Polarity	⇔high low⇔		
Film formation with sublimation	No precipitation from solution	No film formation with vacuum sublimation	Uniform film with vacuum sublimation spontaneous crystallization after film formation
Thermal behavior		decomposition	melting
Use for an emitting material	not usable		Excellent fair

材料として用いるためには、分子内錯塩を形成して、昇華性があり、しかも製膜後に結晶が析出しない領域の極性を持つことが必要であるということがわかった。

3.2 タイプCアゾメチン亜鉛錯体の PL スペクトル

タイプCアゾメチン亜鉛錯体の蒸着膜 (500 nm) における PL ピーク波長を表2に示した。1対1錯体の中で、シッフ塩基に置換しているRがアルキル鎖のもの (1AZM-Hex, 1AZM-Hep, 1AZM-No) は、PL ピーク波長が青色領域の 460 nm 前後ではほぼ同じであった。しかし、Rがフェニル基のもの (1AZM-Ph) は、その PL ピーク波長が約 110 nm 長波長側にずれて、黄色の領域であった。これは、フェニル基の存在で、配位子の π 電子共役系が伸びたためである。

1対2錯体の場合は、シッフ塩基に置換しているRがすべてアルキル基であり、その PL ピーク波長は1対1錯体 (Rがアルキル鎖のもの) に比べて、約 30 nm 波長が短く、青紫領域の 430 nm であった。

3.3 発光特性

タイプCアゾメチン亜鉛錯体を発光材料に用いて、2層構造の EL 素子を作製した。表4にこれらの素子の発光色、EL ピーク波長、最高輝度をそれぞれ示した。発光色は、1AZM-Ph が黄色で、それ以外は青色であり、錯体系発光材料としては初めて青色発光を実現することができた。EL ピーク波長は、1対1錯体の場合、PL ピーク波長とほぼ一致し、発光は錯体自身から起きていることが確認できた。代表的な EL スペクトルとして、図4に1AZM-Hexを発光材料に用いた素子の EL スペクトルを示した。EL ピーク波長 462 nm、半値幅 70 nm のスペクトルが得られた。

1対2錯体の場合、2AZM-/iPr, 2AZM-Me はともにそれぞ

Table 4 Characteristics of EL cells with azomethine-zinc complexes

Complexes	EL peak (nm)	Color	Maximum luminance (cd/m ²)	
1 : 1	1AZM-Ph	583	Yellow	930
	1AZM-Hex	462	Blue	1460
	1AZM-Hep	458	Blue	980
	1AZM-No	459	Blue	804
1 : 2	2AZM-Me	470	Blue	420
	2AZM-iPr	465	Blue	490

Fig. 4 EL spectrum in EL cell with 1AZM-Hex

Fig. 5 Luminance-current density characteristics of EL cells with azomethine-zinc(1 : 1) complexes

▲ 1AZM-Ph, □ 1AZM-Hex, ■ 1AZM-Hep, ○ 1AZM-No

Fig. 6 Luminance-current density characteristics of EL cells with azomethine-zinc (2:1) complexes

△ 2 AZM-Me, ● 2 AZM-iPr

れの PL ピーク波長より 30 nm 以上長波長側にシフトしており、発光層とホール輸送層との界面で両者が何らかの相互作用を起こしているものと考えられる。

次に、1対1錯体の輝度-電流密度特性を図5に、1対2錯体の輝度-電流密度特性を図6に示した。1対1錯体は、1AZM-Hex が最大輝度 1460 cd/m² という高輝度を示した。他の1対1錯体の中では、1AZM-Hep, 1AZM-No が最高輝度 800~900 cd/m² と、1AZM-Hex に比べてやや低い値を示したが、発光効率は3者ともほぼ同じレベルであった。しかし、1AZM-Ph はこれら3者に比べて発光効率がやや劣っていた。

1対2錯体の方は、いずれも 400 cd/m² 台と、1対1錯体に比べて輝度が低かった。それは、1対2錯体が1対1錯体に比べて、発光効率が低いことが原因である。また、1対2錯体の輝度が低いもう一つの理由は、耐熱性の低さにあるということも挙げられる。1AZM-Ph 以外の1対1錯体と1対2錯体の融点・分解点と最高輝度の関係を調べると、1AZM-Hex が 360 °C で最も高

く、しかも最高輝度も最も高い。一方、その他の錯体はいずれも融点が 300 °C 以下であり、最高輝度も 1000 cd/m² 以下である。これは、耐熱性が低いために、発光時の発熱により、素子の劣化が起こりやすいからである。つまり、最高輝度を示す時点では、素子の発熱量が最も大きいため、耐熱性の低い材料ほど、素子の破壊が起こりやすく、結果的には最高輝度の低下を招くのである。

4 結 論

金属錯体は電荷の状態、配位数の飽和度によって、その性質が大きく左右され、発光材料として使用できるかどうか大きく影響をされる。

(1) タイプA (帯電しており、配位数は不飽和)

得られる錯体は水溶性で、蛍光性の固体は得られない。発光材料として、使用不可。

(2) タイプB (電気的には中性、配位数は不飽和)

蛍光性固体は得られるが、昇華性がない。発光材料として使用不可。

(3) タイプC (電気的には中性、配位数は飽和)

蛍光性固体が得られ、昇華性もある。分子内錯塩を形成。発光材料として使用可能。

以上の錯体の状態と発光材料としての可否の関係はあくまで原則であり、例外もある。たとえば、タイプCの分子内錯塩であっても、配位子にスルホン酸基など、極性が大きい置換基があると水溶性となり、蛍光性固体が得られない。しかし、原則的には、今まで発表された錯体系発光材料にもあてはめることができる。すなわち、最も高輝度を示す Alq₃ などは分子内錯塩を形成しており、タイプC錯体であるといえる。

この原則に沿って、アゾメチン亜鉛錯体を開発すると、錯体系発光材料としては初めて青色発光を実現することができた。とくに 1AZM-Hex を発光材料に用いると 1460 cd/m² という青色としては極めて高い輝度を示した。

今後、この原則を用いて錯体系発光材料を開発すると新しい材料の出現も期待される。

Azomethine-Zinc Complexes for Emitting Materials in Organic Electroluminescent Devices

Yuji HAMADA, Takeshi SANO, Masayuki FUJITA, Takanori FUJII,
Yoshitaka NISHIO and Kenichi SHIBATA

Functional Materials Research Center, Sanyo electric Co.;
1-18-13, Hashiridani, Hirakata-shi 573 Japan

Newly synthesized azomethine-zinc complexes were examined as an emitting material in organic electroluminescence (EL) cells. Metal complexes which sublime in vacuum can be used for organic EL cells. Only inner complex salts were found to satisfy this condition. The inner complex salts of the azomethine-zinc complex were prepared by the reaction of zinc ion and ligands such as *N*-salicylidenealkylamine or *N,N'*-disalicylidenealkanediamine. A cell structure of [ITO/hole transport layer/emitting layer/MgIn] was employed. The EL cell with (*N,N'*-disalicylidene-1,6-hexanediamine)zinc(II) as an emitting layer showed a bright blue emission with an intensity of 1460 cd/m² for the first time as a complex emitting material. The emission peak was 462 nm.