

8-キノリノール類の金属錯体を用いた有機電界発光素子の発光特性

非会員 森川 通孝[†] 非会員 安達千波矢[†]非会員 筒井 哲夫[†] 正員 斎藤 省吾[†]

Electroluminescence of Metal Complexes of 8-Quinolinol Derivatives

Michitaka MORIKAWA[†], Chihaya ADACHI[†], Tetsuo TSUTSUI[†] *Nonmembers and*
Shogo SAITO[†], *Member*

あらまし 8-キノリノール類の金属錯体を発光層に持つ有機電界発光素子の発光特性について調べ、本論文では、次の二つの観点から EL 効率を支配する因子についての検討を行った。

まず、中心金属ならびに配位子を変えた錯体を発光層とする素子を作製し、発光色素の化学構造と素子の性能の関係調べた。その結果、発光効率が中心金属および配位子の種類に大きく依存することが明らかになり、また蛍光の量子収率が EL 発光効率を支配する大きな因子であることを明らかにした。

次に、8-キノリノール金属錯体は中心金属が違っても相溶性はよいため、2種の錯体を均一に混合した混合薄膜を作ることが可能である。このことを利用して、蛍光の量子収率が大きく異なる2種の8-キノリノール錯体を混合した系を発光層とする EL 素子を作り、この系を利用して2層形素子の発光機構についての考察を加えた。

1. まえがき

最近、積層形有機薄膜を用いた注入形電界発光 (EL) 素子に注目が集まっている。新しい発光色素の探索、積層素子構造の最適化の両面で着実な研究の進展が報告されてきた。発光色素に関しては、Tang らによる8-キノリノール Al 錯体のみならず、数多くの蛍光色素類を発光層に用いた素子で高輝度発光が得られている^{(1)~(9)}。一方、素子構造の研究では、最初の提案のホール輸送層と電子輸送性の発光色素層からなる2層形素子のほかに、電子輸送層とホール輸送性の発光色素からなる2層形素子や発光層をホール輸送層と電子輸送層でサンドイッチした3層構造素子が提案されている^{(7)~(9)}。

しかし、Tang らの最初の提案である8-キノリノール Al 錯体を発光層とし、ホール輸送層と組み合わせた2層構造素子は、現在でも発光輝度ならびに素子の安定性や耐久性の面で最も優れた EL 素子の一つである。

発光色素の8-キノリノール金属錯体は、蒸着膜の安定性が良く、水分や酸素に対する耐久性も優れていること、また配位子と中心金属を変えた多種多様な化合物を合成できること等の特徴をもっている。

そこで本論文では、中心金属ならびに配位子を変えた錯体を用いて素子を作製し、発光色素の化学構造と素子の性能の関係を調べてみた。その結果、発光効率が中心金属および配位子の種類に大きく依存することが明らかになり、蛍光の量子収率が、EL 発光効率を支配する大きな因子であることを明らかにした。しかし、8-キノリノール Al 錯体を用いた素子を越える性能を示すものは本論文の素子の中では、見いだすに至らなかった。

8-キノリノール金属錯体は中心金属が違っても相溶性はよいものが多い。従って2種の錯体を均一に混合した混合薄膜を作ることが可能である。そこで、蛍光の量子収率が大きく異なる2種の8-キノリノール錯体を混合した系を発光層とする EL 素子を作製し、この系を利用して2層形素子の発光機構についての考察を加えた。

[†]九州大学大学院総合理工学研究科, 春日市
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Science, Kyushu
University, Kasuga-shi, 816 Japan

2. 実 験

2.1 試 料

ホール輸送層に使用するトリフェニルジアミン2量体(TAD, 図1a) はリコー(株)から提供されたものをそのまま用いた。8-キノリノール類の金属錯体は、以下のようにして合成^{(10),(11)}したものを昇華精製して用いた。中心金属を変えた8-キノリノール錯体7種と、中心金属をInとし配位子が8-キノリノールと異なる3種、合計10種を合成した(図1b)~e)。

8-キノリノール類の酢酸水溶液を、60~70°Cに加熱した金属塩(Alの場合は $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 、その他は金属塩化物)の希塩酸溶液に加えた。これに酢酸アンモニウム水溶液を加えながらかく拌し、錯体を完全に沈澱させた。沈澱物は1時間かく拌後、ろ過し、蒸留水で数回よく水洗した後、120°Cで乾燥した。

2.2 素子の作製法

素子の構成は、ITO/HTL/EML/MgAg(但し、ITO: Indium-tin-oxide 陽極, HTL: ホール輸送層, EML: 発光層(8-キノリノール類の金属錯体), MgAg: 陰極)である。

EL素子の作製は、十分に洗浄を行ったITO基板(HOYA(株)製, ITO層1000Å, 表面抵抗 $\sim 20\ \Omega/\square$)上に、ホール注入層および発光層をそれぞれ500Åの厚さに蒸着した。発光層を2成分混合系とする場合には、二つの蒸着源からの共蒸着による。この場合、それぞれの蒸着源からの蒸着速度を制御することで蒸着物の組成を制御した。陰極としては仕事関数が小さ

く電子注入に有利なMgAg合金を、二つの蒸着源からの共蒸着により1500Å程度形成した。蒸着時の条件は、真空度 10^{-7} Torr, 基板温度は室温, 有機層の蒸着速度は約1~2Å/sで行った。

2.3 測 定

EL特性の測定は、 10^{-3} Torrの真空中、室温で行った。素子への電圧印加は定電圧電源を用い、電流値の評価にはエレクトロメータを用いた。素子の発光輝度は、輝度計(東京光学(株)製BM-8型)を用いて測定した。素子からのEL発光強度(相対値)は、発光を必要に応じて減光フィルタで減光した後、ホトンカウンタにより評価した。この発光強度から輝度計を用いて求めた検量線を用いて輝度を算出した。発光スペクトルは、素子の発光をモノクロメータで分光し、ホトンカウンタで強度を測定することより求めた。

また蛍光スペクトルおよび相対蛍光強度は、分光蛍光光度計(日立650-60型)を用いて測定した。蛍光測定用の試料は、無蛍光ガラス基板(MATSUNAMI製S-3313無蛍光No.1)上に500Åの有機層を蒸着した物を用いた。

3. 結果と考察

3.1 中心金属による発光特性の変化

まず7種の8-キノリノール金属錯体(図1b)を発光層とする素子のEL発光特性を調べた。中心金属は、Al, Ga, In, Zn, Sn, Pb, Cuの7種である。

いずれの錯体の場合も均一な発光層薄膜を形成できた。従って素子の特性は発光層薄膜の電子的性質と発光特性とを忠実に反映すると考えてよい。図2に、これらの金属錯体を発光層にもつEL素子の電流密度-輝度特性を示した。それぞれの素子において輝度は電流密度のほぼ1次に比例した。しかし、一定電流密度での輝度を比べると、輝度は中心金属の種類に大きく依存していた。表1に、電流密度 $J=10\ \text{mA}/\text{cm}^2$ のときの発光輝度およびELスペクトルのピーク波長をまとめた。表1に示す電流密度一定での発光輝度はEL素子としての相対発光効率の大小を表している。各々の錯体の固体での発光強度の順番は、 $\text{Al} > \text{Ga}, \text{In} > \text{Zn}, \text{Sn} > \text{Pb} \gg \text{Cu}$ であるので、蛍光の量子収率が小さいもののほどEL発光効率も低くなる傾向にあることがわかる。中心金属がCuの場合、固体では蛍光はほとんど無く、この場合はELでの発光もごく弱いものとなった。全般的には中心金属の原子量が大きくなるにつれて発光ピークはわずかに長波長に移動し、発光輝度も低下

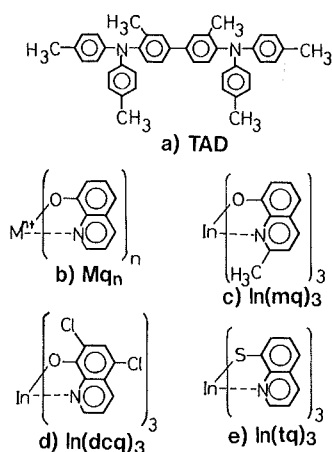


図1 EL素子に使った物質の構造式
Fig. 1 Molecular structure of EL materials.

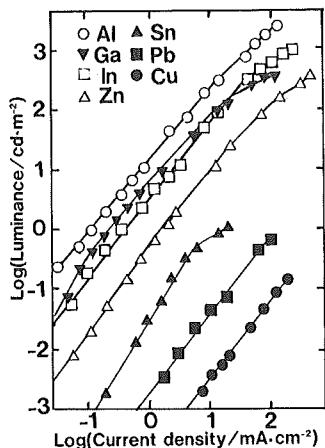


図2 8-キノリノール金属錯体を用いた EL 素子の電流密度-輝度特性

Fig. 2 Current density-luminance characteristics in EL cells using metal complexes of 8-quinolinol.

表1 8-キノリノール金属錯体を発光層とする EL 素子の発光特性

中心金属	輝度/(cd/m²)†	発光ピーク/nm
Al	250	515
Ga	80	533
In	63	537
Zn	5.8	550
Sn	7.5	570
Pb	0.45	580
Cu	0.0045	450~600††

† 電流密度10 mA/cm²のときの輝度
 †† 発光が微弱なため波長が求められない

する傾向にあることがわかる。8-キノリノール金属錯体の中では Al 錯体の発光効率が最も高かった。

更に詳細に素子の相対発光効率の大小の順位を、発光層を形成する物質の蛍光の量子収率と比較してみると興味深い結果が得られた。特に発光効率の高い Alq₃, Gaq₃, Inq₃ の3種類の物質について、10⁻³ mol/l の CHCl₃ 溶液における蛍光の量子収率の文献値⁽¹²⁾と電流密度 J=10 mA/cm²のときの EL 素子の輝度とを比較してみたところ、素子の EL 発光効率と発光層物質の蛍光の量子収率とは非常によい相関があることがわかった(図3)。このことは、発光層物質の蛍光の量子収率は、EL 効率を支配する主要な因子の一つであることを示している。

3.2 配位子による発光特性の変化

次に、8-キノリノールの金属錯体の中心金属は固定

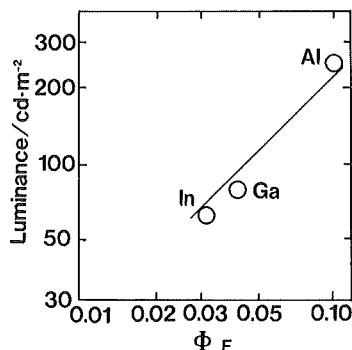


図3 EL 素子の輝度†と発光層の蛍光量子収率の関係
 † 輝度は電流密度 10 mA/cm²のときの値

Fig. 3 Relation between luminance at 10 mA/cm² in EL cells and quantum yield of fluorescence of emitter layers.

表2 配位子が異なる錯体を用いた EL 素子の発光特性

錯体	輝度/(cd/m²)†	発光ピーク/nm
Inq ₃	63	537
In(mq) ₃	37	535
In(dcq) ₃	2.2	553
In(tq) ₃	0.23	560, 700

† 電流密度10 mA/cm²のときの輝度

して、配位子である8-キノリノールの化学構造を変化させた場合、発光特性にどのような変化を生じるかについて調べてみた。ここで中心金属としては、図2で示したように EL 発光効率がよく、かつ種々の8-キノリノール誘導体と安定な錯体を形成できる In を選んだ。

配位子には8-キノリノールおよび、2-メチル-8-キノリノール(mq), 5,7-ジクロロ-8-キノリノール(dcq), 8-メルカプトキノリン(tq)(図1c)~e)の合計4種を用いた。

それぞれの素子において、輝度は電流密度のほぼ1次に比例した。表2に、電流密度 J=10 mA/cm²のときの輝度および EL スペクトルのピーク波長をまとめた。In(mq)₃は Inq₃とほぼ同等な発光スペクトルおよび輝度(発光効率)を示した。しかし In(dcq)₃では、発光スペクトルが20 nm程度長波長に移動し、EL 発光効率は1けた以上低下した。In(tq)₃では、発光スペクトルは560 nmのピークのほかに、700 nm付近の赤色部にこれよりやや大きいピークを示したが、発光効率は Inq₃に比べて約2けた低下した。

固体状態での Inq₃, In(mq)₃, In(dcq)₃, In(tq)₃の蛍光強度を比べてみたところ、EL 素子にしたときの輝度

の順序と同じであった。従って配位子を変えた場合の輝度(発光効率)の低下は発光層物質の蛍光の量子収率の低下では説明できる。

以上の結果は8-キノリノールより優れた配位子を8-キノリノールの単純な化学構造上の修飾だけで見いだすのは困難であることを示している。従って、配位子を変えてEL発光効率を向上させるには、錯体の蛍光の量子収率を高くするような置換基の導入、全く別の配位子の導入が必要であると考えられる。

3.3 発光効率を支配する因子

EL素子の発光層に8-キノリノールの金属錯体を用いた場合、その中心金属を変化させると、蛍光の量子収率およびEL発光効率が大きく変化することがわかった。そこで、蛍光の量子収率の高い錯体薄膜(ホスト)に量子収率の低い錯体(ゲスト)を少量ドーピングした場合、蛍光の量子収率およびEL発光効率はどのように変化するかを調べた。ここで、蛍光の量子収率の高い物質としては、8-キノリノール Al 錯体 (Alq_3) を、低い物質としては8-キノリノール Cu 錯体 (Cuq_2) を用いた。

まず、 Alq_3 に Cuq_2 をドーピングした発光層を用いた素子について、そのEL特性を調べた。図4に Cuq_2 の濃度を変えた場合の、電流密度-輝度特性の変化を示す。 Cuq_2 の濃度が増すにつれて、EL発光効率は急激に低下している。わずか1 mol% の Cuq_2 のドーピングによってもEL発光効率は約1/10に低下した。更に約20 mol% の Cuq_2 をドーピングした系では、発光強度は Cuq_2 単独の場合と同じレベルのごく微弱なものとなった。以上の結果は、 Cuq_2 添加がEL発光に単に発光分子の数に由来する量的因子としてではなく、質的に大きな影響を

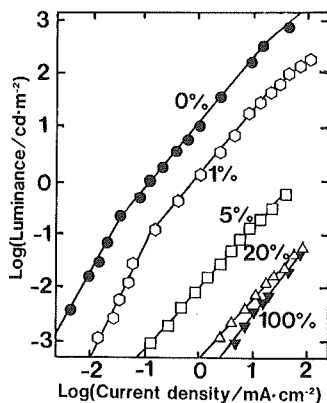


図4 EL素子の発光特性の Cuq_2 濃度による変化

Fig. 4 Dependence of EL characteristics on Cuq_2 concentration in an emitter layer.

与えることがわかる。

次に、EL発光効率を支配する最大の因子は蛍光の量子収率を考えられるので、 Cuq_2 をドーピングした Alq_3 薄膜の蛍光特性を調べた。薄膜からの蛍光強度の相対値を、 Cuq_2 を添加しない Alq_3 薄膜の蛍光強度に対する強度である相対蛍光強度として評価した。同様にEL発光強度も Alq_3 単独のEL素子を基準にとり相対EL強度として評価した。

図5に相対EL強度と相対蛍光強度を Cuq_2 添加量に対してプロットした。相対蛍光強度も、相対EL強度の場合と同様に Cuq_2 の濃度の増加に伴って急激に低下していることがわかる。しかし、相対EL強度は、相対蛍光強度の場合よりもより急激に低下していることがわかる。すなわちEL効率は、蛍光の量子収率以外の別の因子も加わって、 Cuq_2 添加により、より急激に減少したものと考えられる。

従ってEL発光効率は大きかには、ホスト物質でのキャリア再結合による励起子発生効率と、励起子からの発光効率(蛍光量子収率)の積に比例すると考えるべきであろう。

$$\Phi_{EL} \propto \Phi_F \cdot F_{EX} \left(\begin{array}{l} \Phi_F: \text{蛍光の量子収率} \\ F_{EX}: \text{励起子生成の効率} \end{array} \right)$$

図5の相対EL強度と相対蛍光強度の差は、励起子生成に関する項 F_{EX} に由来しているとして説明できる。このことを図6を使って詳しく説明する。

まず蛍光の場合について考える。ゲスト分子の Cuq_2 を含まない場合は、まず Alq_3 が光を吸収して励起子を生成する。生成した励起子は、その寿命の間、薄膜中の分子の上を自由に動き回る。そして、基底状態に戻るときにエネルギーを光として放出する。しかし、少

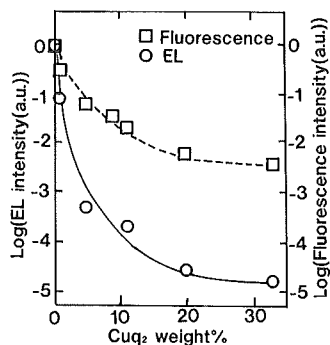


図5 ELおよび蛍光相対強度の Cuq_2 濃度依存性

Fig. 5 Dependence of relative intensities of EL and fluorescence on Cuq_2 concentration in an Alq_3 thin film.

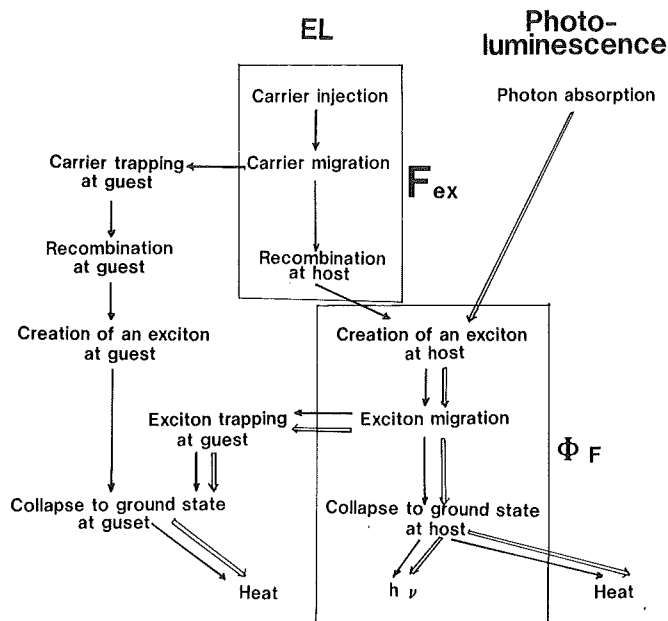


図6 非発光性のゲスト分子がある場合の EL 発光過程と蛍光過程の比較
 Fig. 6 Comparison between EL and photoluminescence processes.

量の CuQ_2 がある場合、 CuQ_2 は AlQ_3 よりも励起子のエネルギー準位が低いいため、 AlQ_3 上で発生した励起子は移動の過程で CuQ_2 にトラップされ、それ以上動けなくなると考えられる。そして CuQ_2 によって捕えられた励起子の大部分は CuQ_2 上で非発光過程で基底状態に戻る。このため CuQ_2 をドーブすることで、相対蛍光量子収率は急激に低下する。

EL の場合も、発光層に注入されたキャリアの再結合によって生成した励起子は、光照射によって発生した励起子と全く同じ過程を通るはずである。従って、もし CuQ_2 添加がキャリア再結合による宿主分子での励起子発生に影響を与えないとするならば、 CuQ_2 は生成した励起子からの発光の効率のみに影響を与え、蛍光の強度の場合と全く同一の効果のみを与えるはずである。しかし図5の結果は、 CuQ_2 添加による EL 輝度低下は蛍光強度の低下よりも数けた大きいことを示している。従って、ドーブされた CuQ_2 は宿主分子での励起子発生までの過程にも関与して大きな影響を与えていることがわかる。このことは実験的にはまだ確かめられてはいないが、次のように考えられる。注入されたキャリアの一部は移動中に CuQ_2 においてトラップされ、トラップされた CuQ_2 分子上で再結合する。再結合で生じた励起子のエネルギーは、 AlQ_3 上で生成した

ものに比べて低いために AlQ_3 分子へ移動することはできないので、 CuQ_2 上で非発光過程で消滅する。別の表現をすれば、 CuQ_2 をドーブすることにより発光過程へ寄与できる励起子の発生効率 F_{EX} が低下する。従って、EL の場合は蛍光の場合に比べて、 AlQ_3 での発光を妨げる因子が CuQ_2 でのキャリアのトラップの分だけ多いことになる。このため CuQ_2 のドーブによって相対 EL 効率は、相対蛍光効率よりも大幅に低下する。言い換えると AlQ_3 での励起子の発生効率 F_{EX} も、EL 効率を支配するもう一つの因子であると考えらるべきである。

4. むすび

8-キノリノール類の金属錯体について、中心金属および、配位子の化学構造を変化させた錯体をつくり、それらを発光層に持つ EL 素子について評価を行った。本論文で新たに作製した EL 素子の性能は Tang により既に発表されている 8-キノリノール Al 錯体を用いた素子の性能を越えるには至らなかった。しかし、素子の性能の比較により、以下の点を明らかにできた。

(1) 素子の EL 発光効率は、発光層物質の蛍光の量子収率にほぼ比例する。

(2) 蛍光の量子収率の高い宿主物質に量子収率が低い物質をドーブしたとき、EL 発光効率と蛍光の量子

収率の減少の程度が異なるという結果から、キャリア再結合による励起子の発生効率も、EL 効率を支配する他の重要な因子であることを明らかにした。

本論文では、EL 発光効率を支配する主要な因子が励起子発生の効率と励起子からの発光効率であることを実験的に明らかにできたが、キャリア再結合による励起子発生の詳細な機構やその素子の部位などは残された課題である。また、励起子の運動と発光過程についても解明されねばならない。

文 献

- (1) C. W. Tang and S. A. VanSlyke : "Organic electroluminescent diodes", Appl. Phys. Lett., **51**, 12, pp. 913-915 (1987).
- (2) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito : "Organic electroluminescent devices with a three-layer structure", Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 4, pp. L713-L715 (1988).
- (3) C. Adachi, S. Tokito, M. Morikawa, T. Tsutsui and S. Saito : "Electroluminescence in Vacuum-Deposited Organic Thin Films", Springer proceeding in physics vol. 38 'Electroluminescence', pp. 358-361, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- (4) C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito : "Blue light-emitting organic electroluminescent devices", Appl. Phys. Lett., **56**, 9, pp. 799-801 (1990).
- (5) M. Nohara, M. Hasegawa, C. Hosokawa, H. Tokairin and T. Kusumoto : "A new series of electroluminescent organic compounds", Chemistry Lett., pp. 191-194 (1990).
- (6) C. W. Tang, S. A. VanSlyke and C. H. Chen : "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., **65**, 9, pp. 3610-3616 (1989).
- (7) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui and S. Saito : "Electroluminescence in organic films with three-layer structure", Jpn. J. Appl. Phys. Lett., **27**, pp. L269-L271 (1988).
- (8) C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito : "Organic electroluminescent device having a hole conductance as an emitting layer", Appl. Phys. Lett., **55**, 15, pp. 1489-1491 (1989).
- (9) 安達千波矢, 筒井哲夫, 齋藤省吾 : "有機薄膜電界発光素子", テレビ誌, **44**, 5, pp. 578-584 (平2-05).
- (10) 日本化学会編 : "化学便覧基礎編II", p. 1517, 丸善.
- (11) "実験化学講座", p. 121, 丸善.
- (12) 西川泰治, 平木敬三, 森重清利, 高橋絃一, 重松恒信, 野上太郎 : "III族金属-8-キノリノレート蛍光寿命の測定とその分析化学への適用", 分析化学, **25**, 7, pp. 459-463 (昭56).

(平成2年5月30日受付)

森川 通孝



平1九大・工・応化卒, 現在, 同大学院総合理工学研究科修士課程に在学中, 専門・有機光電子材料.

安達千波矢



昭61中大・理工・物理卒, 昭63九州大学大学院総合理工学研究科修士課程了, 現在, 同研究科博士課程に在学中, 有機薄膜の電子物性および光物性の研究に従事.

筒井 哲夫



昭42九大・工・応化卒, 昭44同大学院修士課程了, 三菱油化株式会社樹脂研究所, 九州大学工学部助手, 同大学院総合理工学研究科助手を経て, 61年から同大学院助教授, 高分子の固体物性, イオン含有高分子, 高分子液晶の研究などを経て, 昭54ごろより有機電子材料, 有機光機能材料の研究に従事.

齋藤 省吾



昭30東理大・化学卒, 同年電子技術総合研究所研究員, 昭48同所材料物性研究室長, 昭55九州大学大学院総合理工学研究科教授, 専門・高分子物性, 有機材料科学, 著書「新しい機能膜」等.