

希土類錯体の有機発光ダイオード応用にむけた素子環境下での発光機構解明

Elucidation of Emission Mechanism of Lanthanide Complexes under Operating Environment for Application for Organic Light-Emitting Diodes

ケンブリッジ大学	宮崎 栞
研究期間	2024年4月1日～2025年3月31日
滞在研究機関	Department of Physics, University of Cambridge, Cambridge JJ Thomson Avenue, CB3 0HE, United Kingdom
共同研究者等	Prof. Akshay Rao
区分	個人 B

Trivalent europium (Eu(III)) complexes are promising emitters for organic light-emitting diodes (OLEDs) due to their sharp red emission and high photoluminescence quantum yield (PLQY) under photoexcitation. However, their external quantum efficiency (EQE) in OLEDs remains low ($\sim 7\%$) compared to the theoretical potential ($>10\%$), and the fundamental cause remains unclear. In this study, we fabricated and evaluated Eu(III)-based OLEDs to investigate the emission dynamics under electroluminescence. Devices were prepared using spin-coated emission layers doped with 10 wt% Eu(III) complexes in host matrices, achieving PLQY of $\sim 80\%$. Initial OLEDs showed strong Eu(III) emission but very low EQE ($<0.1\%$) due to recombination at undesired interfaces. To address this, we tuned the layer thicknesses to confine charge recombination within the emission layer. Increasing the emission layer thickness reduced unwanted emission from adjacent layers and improved Eu(III)-selective emission. However, EQE remained low, suggesting incomplete charge recombination within the desired layer. Comparison with neat Eu(III) films revealed that host molecules play a crucial role in charge transport and recombination control. These findings indicate that optimizing the spatial charge distribution and interface engineering is essential for achieving high-efficiency Eu(III)-based OLEDs.

研究目的

三価希土類 (Ln(III)) 錯体は、中心金属特有の高色純度発光を示すことから、有機発光ダイオード (OLEDs) などの発光材料としての応用が期待されている。^[1]Ln(III)錯体は、吸光係数の大きな有機配位子を配位させ、配位子からのエネルギー移動を利用することで効率的に発光する。なかでも、赤色発光を示す Eu(III)錯体は光励起発光 (PL) において 70% 以上の高い発光量子収率 (PLQY) を示す一方、OLEDs 効率評価の指標である外部量子効率 (η_{EQE}) は最大でも約 7% という低い値にとどまり、実用化に至っていない。素子構造の最適化や材料分子の選択により改善はなされているが、実用化に十分な η_{EQE} ($\sim 20\%$) は得られず、その根本的な原因は特定されていない。

本研究では光励起での基礎物性評価をもとにした解釈では理解できない、OLEDs 状態において生じる変化に着目して研究に取り組む。高効率 OLEDs の開発指針確立にむけた動作環境下におけるダイナミクス解明を目的とし、実用効率に及ばない根本的な原因理解に取り組む。

研究経過

OLEDs における発光機構解明のため、分光測定用の素子作製とその評価に取り組んだ。これまでに光励起・溶液中での発光メカニズムを明らかにしてきた Eu(III)錯体^[2]と、ホスト分子の光励起後の発光機構が明らかとなっているホスト分子中に Eu(III)錯体 10 wt% ドープした薄膜^[3]を発光層とした OLEDs の作製を行った。この薄膜は約 80% の PLQY を示すこ

とから、10%以上の η_{EQE} が期待される。この η_{EQE} 理論値に及ぶ効率と、発光層中のEu(III)が選択的に発光する素子を達成するために、OLEDsにおける材料選択と各層の膜厚の調整に取り組んだ。

初期構造のOLEDは、陰極(70 nm)・電子注入層(4 nm)・電子輸送層(65 nm)・発光層(20 nm)・正孔輸送層(40 nm)・正孔注入層(40 nm)・陽極(100 nm)という組成で、発光層、正孔輸送層、正孔注入層はスピンコート方により製膜し、陰極、電子注入層、電子輸送層は真空蒸着法により製膜した。成膜後の素子は、グローブボックス中で封止し、封止素子を測定に用いた。

作製したOLEDsについて、電流電圧(J-V)特性と各電流値における η_{EQE} の評価、電気励起における素子発光の測定を行った。初期構造OLEDsでは、J-V特性は良好であった一方、 η_{EQE} が非常に低い値(0.1%未満)であり、Eu(III)以外の発光も得られた。これは、電極から注入された電荷が発光層以外で再結合しているためである。さらに、電気励起における発光スペクトルを測定したところ、電子輸送層材料からの発光が観測され、電子輸送層と発光層の界面で電荷再結合が生じていることが明らかとなった。

そのため、まず初めにキャリアの再結合が発光層で生じ、Eu(III)のみの発光が得られるようなOLEDs作製に取り組んだ。発光層の膜厚調整、電子輸送層の膜厚調整の二点に取り組み、作製したOLEDsの評価を行った。なお、発光層の膜厚はスピンコート法における回転数の調整、電子輸送層の膜厚は真空蒸着法による調整、により制御した。膜厚はエリプソメーターを用いて測定した。発光層は、膜厚を60 nm、電子輸送層は、膜厚45 nmのOLEDsを作製し、評価した。また、発光層中におけるホスト分子の役割も検討するために、発光層に関してはEu(III)錯体のみをドーブしたニート薄膜を用いたOLEDsも作製し、比較した。

考察

まず、電子輸送層の膜厚を65 nmに固定し、発光層の膜厚を変えたOLEDsの特性を比較した。J-V特性を評価したところ、いずれのOLEDsにおいても十分なJ-V特性が得られた。Eu10wt%ドーブ薄膜を発光層に用いた場合には、発光層の膜厚を20 nmから60 nmにすることで電流値の立ち上がりの鈍化が観測された。一方、Euニート薄膜を発光層に用いた場

合ではJ-V特性に大きな違いはなかった。これは、発光層の膜厚を厚くすることで電荷の輸送性が低下したことにより、ホスト分子がこの輸送性に関与していると考えられる。

各OLEDsで得られた発光スペクトルFig. 1に示す。すべてのOLEDsにおいて、615 nmにピークを持つ特徴的なEu(III)発光が観測された。Eu10wt%薄膜を用いたOLEDs (Fig. 1a) では、膜厚20 nmの時に観測されていた電子輸送層由来のブロードな発光が、膜厚60 nmにすることで減少した。これは、膜厚20 nmのときに電子輸送層と発光層の界面で起きていた電荷再結合による発光が減少し、Eu(III)がより励起されるようになったためであると考えられる。しかし、 η_{EQE} は0.1%未満という非常に低い値となった。

ニート薄膜を用いたOLEDsでは、Eu(III)発光に対して比較的大きなブロード発光が観測された (Fig. 1b)。膜厚20 nmと60 nmでは異なる波長のブロード発光が観測されたことから、発光層の膜厚が電荷再結合位置に影響することがわかる。膜厚60 nmでは正孔輸送層由来の発光が強く観測されていることから、正孔輸送層と発光層の界面で電荷再結合が生じていると考えられる。一方、膜厚20 nmでは電子輸送層由来の発光が観測され、電子輸送層と発光層の界面で電荷再結合が生じていると考えられる。さらに、 η_{EQE} は0.1%未満という非常に低い値となった。

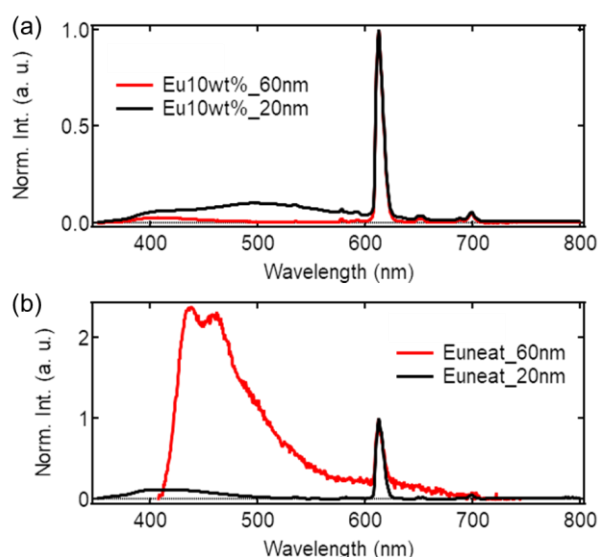


Fig. 1 Electroluminescence of OLEDs with 65 nm electron transport layer. (a) Eu10wt% emission layer (EML) with 60 nm (gray line) and 20 nm (black line). (b) Eu neat EML with 60 nm (gray line) and 20 nm (black line).

今回の結果から、膜厚制御により電荷再結合を調整することができた。Eu10wt%の場合では膜厚を 60 nm にすることで比較的強い Eu(III)発光を選択的に得ることができた。一方、ニート薄膜では、今回用いた 20 nm と 60 nm では理想的な OLEDs が得られなかった。

続いて、電子輸送層を 65 nm から 45 nm にした OLEDs の評価を行った。J-V 特性を評価したところ、いずれの OLEDs においても十分な J-V 特性が得られた。電子輸送層の膜厚 65 nm の時と同様、Eu10wt% ドープ薄膜を発光層に用いた場合には、発光層の膜厚を 20 nm から 60 nm にすることで電流値の立ち上がりの鈍化が観測された。一方、Eu ニート薄膜を発光層に用いた場合には J-V 特性に大きな違いはなかった。これは、発光層の膜厚を厚くすることで電荷の輸送性が低下したことにより、ホスト分子がこの輸送性に関与していると考えられる。

各 OLEDs で得られた発光スペクトル Fig. 2 に示す。すべての OLEDs において、615 nm にピークを持つ特徴的な Eu(III)発光が観測された。Eu10wt% 薄膜を用いた OLEDs (Fig. 2a) では、膜厚 20 nm の時に Eu(III)の強い発光が観測された。一方、膜厚 60 nm にすることで子の発光はかなり減少した。これは、膜厚 60 nm のときに電荷再結合がうまく起きていないことを示唆している。また、 η_{EQE} は 0.1% 未満という非常に低い値となった。

ニート薄膜を用いた OLEDs では、Eu(III)発光に対して比較的大きなブロード発光が観測された (Fig. 2b)。いずれにおいても、正孔輸送層由来の発光が強く観測されていることから、正孔輸送層と発光層の界面で電荷再結合が生じていると考えられる。さらに、膜厚 60 nm では微弱な発光しか得られなかったことから、電荷再結合がうまく起きていないと考えられる。さらに、 η_{EQE} は 0.1% 未満という非常に低い値となった。

発光層と電子輸送層の膜厚を調整することで、Eu(III)のみの発光が得られるような OLEDs 構造には各層を最適化することが非常に重要である。これまでの結果では、電子輸送層 65 nm、発光層 60 nm の OLEDs で比較的良好な結果が得られたが、 η_{EQE} は 0.1% 未満という非常に低い値となった。この原因については明確にはなっておらず、引き続き検討を行う予定である。また、 η_{EQE} 測定に関して Eu(III)発光

の効率を選択的に抽出できていないため、今後測定セットアップに関しても改良を行う。

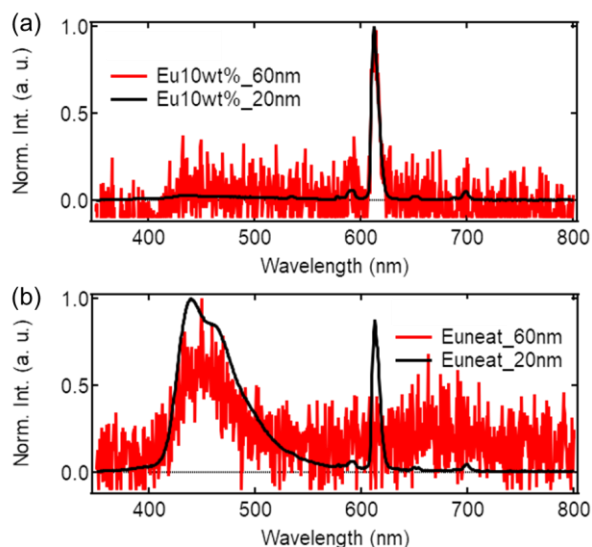


Fig. 2 Electroluminescence of OLEDs with 45 nm electron transport layer. (a) Eu10wt% emission layer (EML) with 60 nm (gray line) and 20 nm (black line). (b) Eu neat EML with 60 nm (gray line) and 20 nm (black line).

参考文献

- [1] L. Wang *et al.*, *Adv. Optical Mater.* **2019**, 7, 1801256.
- [2] S. Miyazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, 15, 42, 10718–10724.
- [3] S. Miyazaki *et al.*, *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 6867–6875.