

# 時間分解 EL を用いた TTA 型青色発光有機 EL 素子の Roll-off 解析

○浅ヶ谷 菖一<sup>1</sup> Le Cong Duy<sup>1</sup> 久保田 広文<sup>2</sup> 酒井 平祐<sup>1</sup> 村田 英幸<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科, <sup>2</sup>次世代化学材料評価技術研究組合

E-mail: murata-h@jaist.ac.jp

三重項—三重項消滅 (Triplet-Triplet annihilation: TTA) を用いた青色発光有機 EL 素子に対して, 時間分解 EL 測定を用いて外部量子収率 (External quantum efficiency: EQE) の Roll-off 現象を解析した. キャリヤバランスを制御した TTA 型発光素子では, 発光層内のホール密度が高い素子で TTA に由来する遅延発光の発光寿命が減少した. このことからこの TTA 型素子の Roll-off 現象は, ホールによる三重項励起子の消光が原因であることが分かった.

## <緒言>

蛍光材料を用いた有機発光ダイオード (Organic light emitting diodes; OLEDs) の EQE は, 一重項励起子の放射失活を利用する場合は 5 %程に限られている. 一方, TTA を介した一重項励起子の再生成過程を利用すれば, EQE は 10 %程まで向上する[1].しかし, りん光 OLED や TTA 型 OLED のように三重項励起子を利用した素子の EQE はおよそ  $0.1 - 10 \text{ mA/cm}^2$  の範囲で極大を迎え, それ以上の電流密度では減少する roll-off 現象が見られる[2]. この roll-off 現象は, 励起子間や電荷による相互作用が関係していると考えられているが, TTA 型 OLED に関して具体的な要因については明らかにされていない. そこで本研究では, 時間分解 EL 測定を用いて, TTA 発光成分の電流密度依存性を測定し, EQE と Roll-off 現象との相関について調べた. Liq 添加率の異なる電子輸送材料を用いた素子の時間分解 EL 測定を行い, キャリヤバランスが roll-off 現象にどのように作用するかについて解析したので報告する.

## <実験>

本研究で用いた素子構造を Fig. 1 に示す. ここで電子輸送層の Liq 添加濃度が 20%と 70 %の素子を評価した. 時間分解 EL 測定は, ストリークカメラを用いて行い, ストリークカメラの測定レンジは  $100 \mu\text{s}$  とした. 測定時の電流密度は Liq が 70 %添加された素子においては  $0.36 - 83.77 \text{ mA/cm}^2$  の範囲で, Liq が 20 %添加された素子においては  $0.22 - 55.87 \text{ mA/cm}^2$  の範囲で, 方形波の

|                    |
|--------------------|
| Al (100)           |
| Liq (1)            |
| ETM01: x %Liq (35) |
| BH01: 3 %BD01 (30) |
| EB01 (5)           |
| HT01 (25)          |
| HT01: 1 %PD01 (30) |
| ITO (50)           |
| glass              |

Fig.1 Device structure.

電圧パルスを入力し測定を行った.

ここで各電流密度に対し定常状態に至るのに十分なパルス幅  $160 \mu\text{s}$  を周波数  $2 \text{ kHz}$  で印加した. この周波数は, TTA を介した長い遅延発光が完全に消失するのに十分長い周期である.

## <結果・考察>

はじめに, 電子輸送材料に Liq が 70 %添加された素子における, 時間分解 EL 測定の結果を示す. Fig.2 (a) では  $0.36 - 3.27 \text{ mA/cm}^2$  の低電流密度領域の測定結果を, Fig.2 (b) には  $3.27 - 83.77 \text{ mA/cm}^2$  の高電流密度領域での時間分解 EL 測定の結果となっている. パルスを切った時間を  $0 \mu\text{s}$  として, それ以降の発光を遅延光とする. EL における遅延光の要因としては, 以下の 3 種類が考え

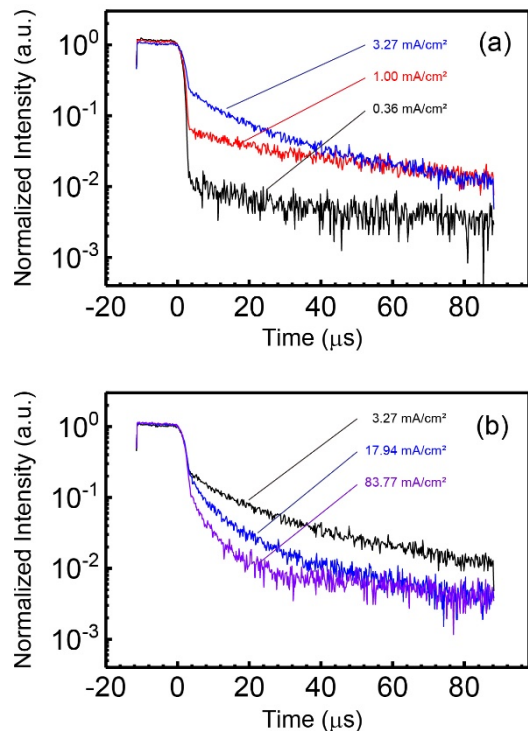


Fig.2 Electroluminescence turn-off transients for the 70 % Liq doped ETM01 device under different current density.

られる。

1. TTA を介した発光
2. 残留キャリアによる再結合からの発光
3. 熱活性遅延蛍光 (TADF) による発光

2 の残留キャリアの再結合に関しては、オフセット電圧を  $-10\text{ V}$  に設定した測定を行ったところ、パルスを切った数  $\mu\text{s}$  後までは発光強度が減少し、それ以降では違いが見られなかった。このことから初期の遅延発光に関しては残留キャリアの再結合による発光が考えられるが、数十  $\mu\text{s}$  以上の遅延発光の支配要因ではないと考察した。また、3 の TADF による発光に関しては、時間分解 PL 測定において発光寿命が数十  $\mu\text{s}$  の発光は観察されないことから、このデバイスでは TADF による遅延発光は存在しないと考えられる。よって、本デバイスで見られる遅延発光は TTA による発光であると結論づけた。

この場合、遅延発光の積分強度は TTA の反応収量と直接関係していると考えられる。TTA の反応収量と EQE との相関性を調べるために、各電流密度における EQE と遅延発光の積分値を Fig.3 に示す。遅延発光の積分値は  $4\text{ }\mu\text{s}$  程まで残留キャリアの再結合によるものが重なっている為、それ以降の積算とした。Liq を 70 % 添加した素子の EQE と遅延発光の積分値はともに  $3\text{ mA/cm}^2$  程で極大を迎え、その後減少した。同様に、Liq を 20 % 添加した素子についても、 $30\text{ mA/cm}^2$  程でそれぞれ極大を迎えた。すなわち、EQE の roll-off 現象は、高電流密度領域では TTA の反応収量が低下していることが分かった。

Fig.2 (a) に示したように、低電流密度領域での時間分解 EL 測定においては、電流密度が増加すると遅延光の初期強度が増加した。これは、電流密度の増加により、三重項励起子密度が増加し、TTA の反応収率が増加することに起因している。これに対して、高電流密度領域での時間分解 EL 測定 (Fig.2(b)) では、電流密度の増加に伴って、遅延発光の初期強度に大きな変化は見られないが、遅延発光の発光寿命が短くなった。これは、三重項励起子が TTA による反応に加えて、別の過程で失活していると推測される。

そこで、三重項励起子の失活反応について調べるために、電子輸送材料に Liq を 20 % ドープした素子を用いて、電流密度を変化させながら時間分解 EL 測定を行った。Liq が 70 % 添加された素子では、数十  $\mu\text{s}$  に及ぶ長い遅延光が確認できたが、この素子においては確認できなかった。また Liq を 20 % ドープした素子では、70 % ドープした素子に比べて遅延発光の発光寿命が短いことが分かった。(Fig.4) この素子では発光層への電子注入が抑制された状態にあるため、相対的に発光層内のホールの密度が高い状態にあると考えられる。すなわち、Liq を 20 % 添加した素子では、三重項励起子がホールによって消光を受けていると考察した。以上の結果から、これら TTA 型発光素子における roll-off 現象の支配的な要因は、ホ

ールによる三重項励起子の消光であると結論付けた。

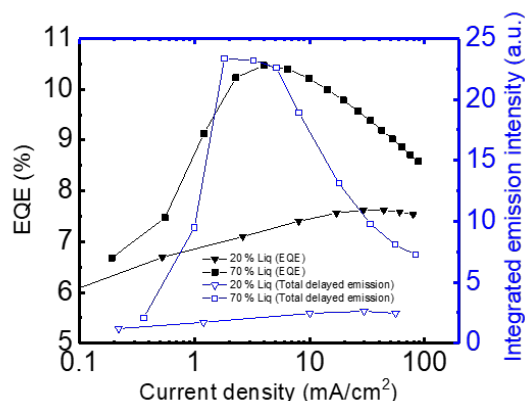


Fig.3 EQE and integrated intensity of delayed emission as a function of current density.

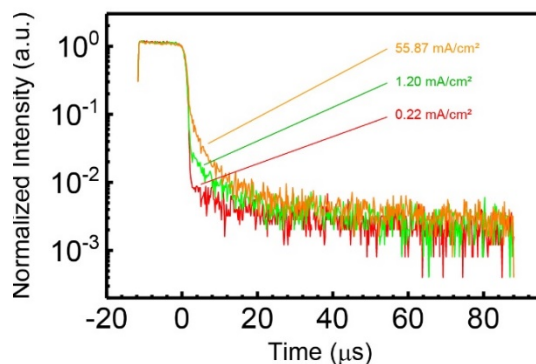


Fig.4 Electroluminescence turn-off transients for the 20 % Liq doped ETM01 device under different current density.

## <まとめ>

時間分解 EL 測定をもちいて、TTA 型蛍光発光素子における EQE の roll-off 現象を解析した。異なる Liq ドープ濃度の電子輸送材料を用いた素子について実験結果を詳細に比較することによって、ホールによる三重項励起子の消光反応がこの素子における roll-off 現象の支配的な要因であることを明らかにした。

本研究の一部は、NEDO 戦略的省エネルギー技術革新プログラム「次世代高効率有機 EL ディスプレイ用材料の開発」の助成事業の支援を受けて実施された。

## 文 献

- [1] X.Y. Tang, Q. Bai, T. Shan, J.Y. Li, Y. Gao, F.T. Liu, H. Liu, Q.M. Peng, B. Yang, F. Li and P. Lu, Adv. Func. Mater., **28** (11), 1705813, (2018).
- [2] N.C. Giebink and S.R. Forrest, Phys. Rev. B, **77** (23), 235215, (2008).