

熱活性化遅延蛍光有機 EL における外部磁場印加効果

○田中 正樹 永田 亮 中野谷 一 安達 千波矢

九州大学 最先端有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA)

E-mail: m-tanaka@opera.kyushu-u.ac.jp

OLED の発光過程における励起子挙動を理解することは、素子の発光効率や耐久性を改善するための方針を検討するうえで重要である。本研究では、励起子挙動の評価手法として外部磁場印加効果 (MFE) に着目し、種々の熱活性化遅延蛍光 (TADF) 分子を発光分子として用いた OLED の MFE を測定した。電流密度一定条件下での磁場印加による EL 強度変化 (MEL) は正の応答を示し、また、MEL 波形は発光分子に大きく依存した。MEL を低磁場・高磁場成分に分離して評価することにより、磁場応答性の起源と素子特性との相関について検討した。

< 緒言 >

有機 EL (OLED) は、電極から注入された電子と正孔の再結合によって生成する一重項 (SE) および三重項励起子 (TE) を発光に利用する素子である。前述の発光メカニズムによれば、発光層中での励起子の振舞いを理解することによって、素子の特性を説明することができる。励起子が発光に至る過程は発光分子の種類によって大きく異なるが、一重項励起状態 (S) - 三重項励起状態 (T) 間の系間交差 (ISC) を利用して内部量子効率 100% を達成し得る燐光分子や熱活性化遅延蛍光 (TADF) 分子だけでなく、三重項アップコンバージョン過程を経て発光する蛍光分子においても、その励起子挙動は素子の発光量子効率、効率ロールオフ、素子耐久性に大きな影響を与える。

我々は、比較的励起子寿命が長く、素子特性に大きな影響を与えることがわかっている TE の挙動を解析する手法として、有機半導体素子の外部磁場印加効果 (MFE) に着目した。素子に印加される外部磁場は、電子・正孔対の形成を経由する SE-TE の生成割合を変調し、EL 発光強度や駆動電圧の変化をもたらす [1-3]。本研究では、高い外部発光量子効率を示し実用化が期待されている TADF 分子を発光材料とする OLED の MFE を測定・評価し、素子内部の励起子挙動の解析を行った。

< 実験 >

本検討で用いた TADF 分子 (4CzIPN, PXZ-TRZ, ACRXTN, 2CzPN, PIC-TRZ, 3CzTRZ) の分子構造を図 1 に示す。それぞれ異なる ΔE_{ST} や遅延蛍光寿命 (τ_d) を有する材料を選定し、TADF-OLED の MFE に与える影響を比較した。真空蒸着によって作製した OLED (ドーパ濃度 20 wt%) に対して、基板水平方向の外部磁場 (B) を印加して素子特性を測定した。測定の際に駆動電流を一定とし、外部磁場印加による EL 強度変化を magneto-electroluminescence (MEL) として (式 1) により求めた。

$$MEL = \frac{I_{EL}(B) - I_{EL}(0)}{I_{EL}(0)} \quad (\text{式 1})$$

外部磁場強度は最大約 0.6 T とし、0 T から高磁場側への測定および逆掃引方向の測定結果とを平均し MFE プロファイルとした。

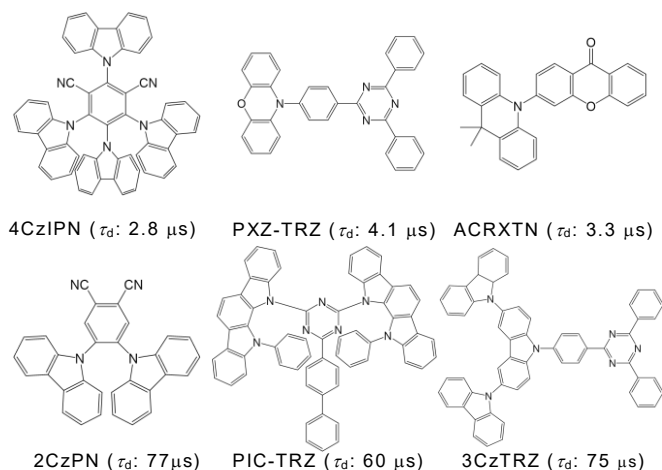


図 1. TADF 分子の分子構造と励起状態寿命

< 結果・考察 >

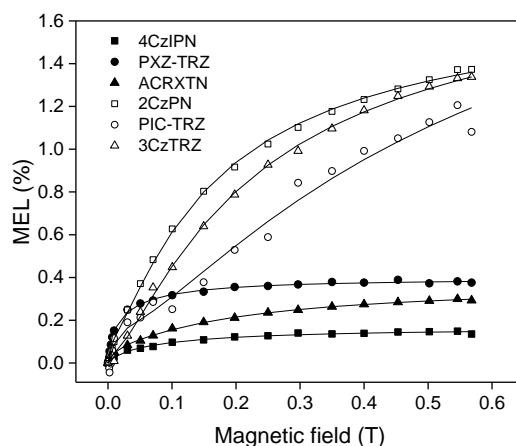


図 2. TADF-OLED の MEL プロファイル

図 2 にそれぞれの TADF-OLED の MEL プロファイルを示す (電流密度: 3 mAcm⁻²)。すべての

TADF-OLED において MEL は、正の応答を示すことがわかった。これは TADF-OLED は磁場印加によってその EL 発光強度が数%のオーダーで増加することを意味している。すなわち、素子内部の励起子失活過程の影響が磁場印加によって軽減されたことを意味する。また、4CzIPN などの比較的励起状態寿命が短い分子に比べて、2CzPN などの励起寿命の長い分子は MEL の絶対値が大きい傾向にあることがわかった。励起状態寿命の長い分子では寿命の短い分子よりも、 $B=0$ 時の EL 強度絶対値に対して三重項失活過程を経て消光する励起子の割合が大きいために、外部磁場による失活過程抑制の影響が大きく、相対的に大きな MEL が生じたと推察される。

MEL の起源をより詳細に検討するために、フィッティングによる MEL 成分の分離を検討した。MFE は低磁場領域 (~ 10 mT) と高磁場領域 (~ 100 mT) で、メカニズムの異なる 2 つ以上の成分が存在することが報告されている[2]。先行研究と同様にフィッティングには電子・正孔対の ISC 過程に対する MFE で汎用的に用いられる経験的な関数であるローレンツ型関数と、ローレンツ型よりも分散した形状の非ローレンツ型関数を 1 つずつ仮定し、それぞれの強度 A_x と特性磁場 B_x をパラメータとした。

$$MFE = LFE + HFE = \frac{A_L B^2}{B^2 + B_L^2} + \frac{A_H B^2}{(B + B_H)^2} \quad (\text{式 2})$$

表 1、図 3 に 4CzIPN と 2CzPN における MEL のフィッティング結果を示す。低磁場成分 (LFE) と高磁場成分 (HFE) を仮定することで、それぞれの MEL 波形の形状を再現することができ、LFE と HFE に帰属される MFE メカニズムが存在することを示唆している。LFE 波形は発光分子の種類には大きく依存せずおよそ 5 mT 程度の B_L を取る。この値は電子・正孔対の ISC に関する MFE と同等の値であることから[2]、外部磁場によって電子・正孔対の一重項-三重項状態比が変調され、結果的に SE-TE 比に影響し、EL 発光強度の変化 (LFE) をもたらしたと考えられる。

LFE とは異なり、HFE 応答は発光分子に大きく依存した。図 3 の通り、4CzPN と比較し 2CzPN 素子では十倍以上大きな HFE が観測された。 τ_d が長い分子でこのように大きな HFE が観察されていることから、この HFE 応答は三重項励起子の失活過程に由来するものであると考えられる。また、2CzPN 薄膜の magneto-photoluminescence (MPL) を測定したところ、顕著な PL 強度の変化は観察されなかった (MPL $\approx 0\%$)。このことから HFE の主な起源は、三重項-ポーラロン相互作用 (TPI) であると推測できる。外部磁場印加による TPI への影響は SE-TE 比の変化、または、TPI 反応速度定数の変化の 2 通り考えられる[3,4]。後者は TE のゼロ磁場分裂 (ZFS) パラメータに相当する強度の外部磁場印加によって生じる[3,4]。4CzIPN の ZFS パラメータは $|D| = 40$ mT、 $|E| = 11$ mT、また、2CzPN は $|D| = 68$ mT、 $|E| = 15$ mT であり[5,6]、MEL の B_H は ZFS パラメータに相当する磁場強度であることがわかる。このことから HFE は外部磁場印加による TPI 反応速度定数の低下に由来する EL 強度増加であると考えられる。4CzIPN に比べて大きな 2CzPN の A_H は TPI による TE 失活の割

合が大きいことに由来すると理解できる。

表 1. LFE、HFE のフィッティングパラメータ

	A_L (-)	B_L (mT)	A_H (-)	B_H (mT)
4CzIPN	0.058	5.3	0.11	58.5
2CzPN	0.117	4.8	1.62	81.0

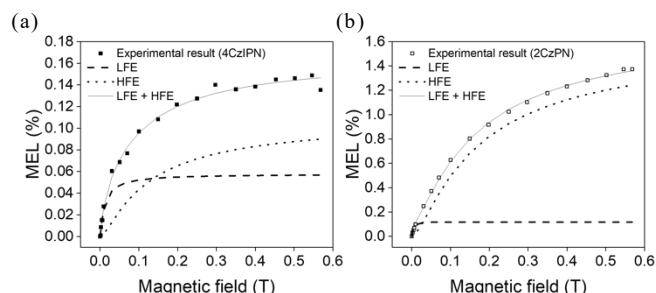


図 3. (a) 4CzIPN、(b) 2CzPN の LFE、HFE プロファイル

<まとめ>

TADF-OLED の MEL を評価し、そのプロファイルを LFE・HFE の 2 成分に分割してそれぞれを解釈した。各成分の大きさは TE 失活の指標とみなすことができる。特に TPI に由来する HFE は、発光定常状態の素子内部における励起子・電荷キャリアの挙動を深く理解するために有用な要素であると考えられる。

発表当日は、OLED 素子の劣化に伴う MEL 波形変化に基づく劣化挙動の解析についても報告する予定である。

<謝辞>

本研究の一部は、地域イノベーション・エコシステム形成プログラム（文科省）の支援を受けて行われたものである。

文 献

- [1] J. Kalinowski *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **380**, 710 (2003).
- [2] P. Janssen *et al.*, *Nat. Commun.*, **4**, 2286 (2013).
- [3] M. Cox *et al.*, *Phys. Rev. B*, **88**, 035202 (2013).
- [4] V. Ern and R. E. Merrifield, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 609 (1968).
- [5] T. Ogiwara *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 3415 (2015).
- [6] E. W. Evans *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 4053 (2018).