

熱活性化遅延蛍光発光ダイオードの電荷状態の オペランド ESR 分光研究

Operand electron spin resonance (ESR) spectroscopy of charge states in thermally activated delayed fluorescence (TADF) light-emitting diodes

¹筑波大数物・²京大化研・³筑波大エネ物質科学セ

○祐本晋太郎¹・勝俣潤哉¹・大澤文也¹・和田啓幹²・鈴木克明²・梶弘典²・丸本一弘^{1,3}

Univ. Tsukuba¹, Kyoto Univ.², TREMS, Univ. Tsukuba³

○S. Yumoto¹, J. Katsumata¹, F. Osawa¹, Y. Wada², K. Suzuki², H. Kaji², K. Marumoto^{1,3}

E-mail: s1820414@s.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】熱活性化遅延蛍光（TADF）は三重項励起子が室温の熱エネルギーで一重項励起子へ逆項間交差後に放出される遅れた蛍光のことで、現在盛んに研究されている。TADF では発光材料とホスト材料における電荷や励起子状態およびその輸送現象が課題であるが、それらについての微視的な観点からの詳細な研究は殆ど行われていない。本研究では緑色 TADF 材料である 3ACR-TRZ^[1]とホスト材料 CBP を用いた有機発光ダイオード（OLED）素子及び発光層厚膜を作製し、オペランド電子スピン共鳴（ESR）分光を用いて素子駆動時及び UV 光照射時における電荷・励起子状態を直接観測し、微視的な観点から研究を行った。

【実験】作製した素子構造及び使用した発光層有機分子を Fig. 1 に示す。正孔輸送層 PEDOT:PSS と発光層はスピンコート法により製膜した。陰極と電子輸送層は真空蒸着法により製膜した。グローブボックス内（O₂: 0.2 ppm, H₂O: 0.5 ppm）にてヘリウム雰囲気下で ESR 試料管に封止し、ESR 測定を行った。

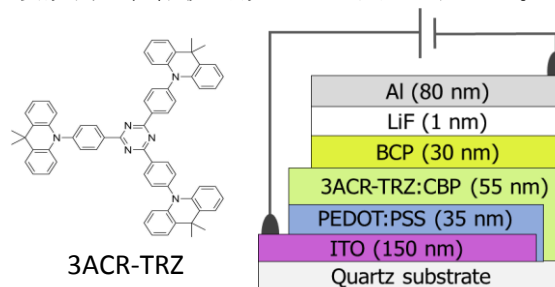


Fig. 1. Schematic of a chemical structure of 3ACR-TRZ and a structure of a TADF-OLED device.

【結果】Fig. 2 に OLED 素子駆動時の ESR 信号の電圧依存性を示す。電圧印加前に観測される信号は g 因子から PEDOT:PSS 中のホール（ポーラロン）に由来すると同定できる。電圧上昇に伴い、発光開始時まで信号強度が減少した。これは PEDOT:PSS 内で高電荷密度によるスピンレスのバイポーラロンが形成されたと考えられる。Fig. 3 は ESR 信号から得られたスピン数（ N_{spin} ）と輝度の電圧依存性を示す。発光開始とともにスピン数が一度増加し、その後、輝度上昇に伴ってスピン数が減少していることが分かる。これらの挙動について、単層膜試料も用いて解析を進めており、素子動作機構について議論する。

[1] Y. Wada *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 183303.

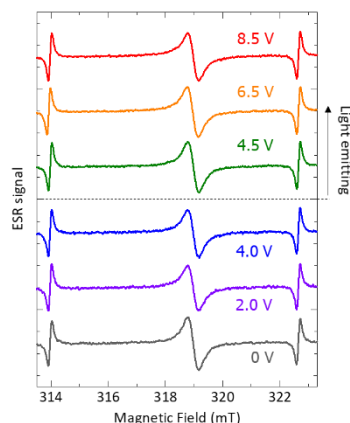


Fig. 2. Bias dependence of the ESR spectra of the TADF-OLED.

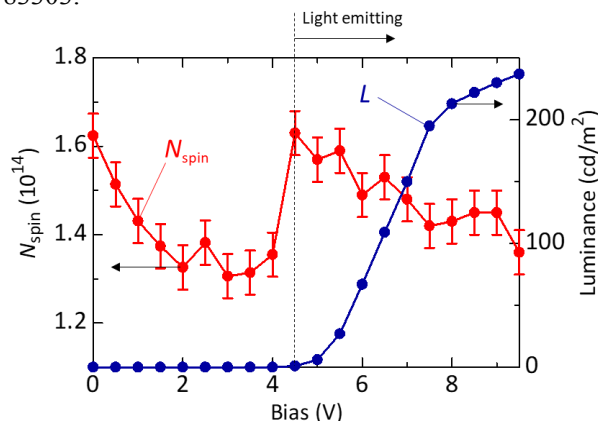


Fig. 3. Bias dependence of the number of the spins (N_{spin}) and the luminance (L) of the TADF-OLED.