

臭素置換された熱活性化遅延蛍光材料の光物性評価

Photoluminescence properties of bromine-substituted thermally activated delayed fluorescence emitters

○石井 智也¹, 川手 大輔¹, 小林 隆史^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2}, 合志 憲一^{3,4,5}, 中野谷 一^{3,4,5}, 安達 千波矢^{3,4,5}, 内藤 裕義^{1,2}
(1. 大阪府大工, 2. 大阪府大 RIMED, 3. 九大 OPERA, 4. 九大 JST-ERATO 安達分子エキシトン工学プロジェクト 5. 九大 WPI-I2CNER)
○T. Ishii¹, D. Kawate¹, T. Kobayashi^{1,2}, T. Nagase^{1,2}, K. Goushi^{3,4,5}, H. Nakanotani^{3,4,5}, C. Adachi^{3,4,5}, H. Naito^{1,2}
(1. Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, 3. OPERA, Kyushu Univ., 4. JST-ERATO, Kyushu Univ., 5. WPI-I2CNER, Kyushu Univ.)

E-mail: tomoya.ishii.oe@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに 近年、低コストかつ高い発光効率を示す熱活性化遅延蛍光(TADF)材料の研究が注目されている[1]。TADF 材料では、三重項励起状態(T_1)を一重項励起状態(S_1)にする逆項間交差過程が重要であり、この過程を高速化することで高効率化、ロールオフ抑制が達成できる。最近、代表的な TADF 材料である 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene(4CzIPN)の一部を臭素に置換した 1,2,3,5-tetrakis(3,6-dibromocarbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene(4CzIPN-Br)が開発され[2]、相対的に大きなスピン軌道相互作用により delayed 成分の緩和速度が $2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (4CzIPN) から $6.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (4CzIPN-Br)へ速くなることが報告された。しかしながら、4CzIPN-Br の光物性は十分に解明されたとは言い難い。そこで、本研究では、4CzIPN-Br の光学特性を調べ、4CzIPN のそれと比較を行うことにより光物性に関する新たな知見を得ることを目指した。

実験 ホスト材料には 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (mCP)を用い、TADF 材料を 5 wt%の濃度で分散した溶液からスピコート法により薄膜を作製し、過渡発光測定や発光量子測定を極低温(10 K)から室温(300 K)の範囲で行った。

結果および考察 300 K におけるトルエン溶液の発光スペクトルは臭素置換することで、10 nm程度レッドシフトした。Fig. 1 には室温における 4CzIPN および 4CzIPN-Br の発光減衰曲線を示す。いずれの発光減衰曲線も prompt 成分と delayed 成分から構成され、4CzIPN-Br ではどちらの緩和速度も速くなり、さらに非指数関数的な減衰が顕著になった。これは、ドープ膜中でのエネルギー準位や緩和速度の分散が大きくなったことを示唆している。また、prompt 成分と delayed 成分の発光強度の比から項間交差速度を求めると、4CzIPN では $k_{isc} = 4.4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 、4CzIPN-Br では $k_{isc} = 4.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ となった。

300 K においては、delayed 成分の緩和速度は逆項間交差速度となるので、発光減衰曲線を Fitting して逆項間交差速度を求めると、4CzIPN では $k_{risc} = 2.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 、4CzIPN-Br では $k_{risc} = 4.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ となった。これらの値から(1)式により $S_1 - T_1$ 間のエネルギーギャップ(ΔE_{ST})を見積もると、4CzIPN では 0.13 eV、4CzIPN-Br では 0.18 eV となった。

$$k_{risc} = k_{isc} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

蛍光スペクトルと燐光スペクトルから ΔE_{ST} を求めると、4CzIPN では 45 meV 程度、4CzIPN-Br では燐光

スペクトルが定常発光スペクトルよりブルーシフトしているため(Fig. 2)、 ΔE_{ST} は -15 meV 程度となった。この原因は、4CzIPN-Br では 2 種類の燐光スペクトルが観測され、そのうち短波長側の燐光の緩和速度が遅いためであると考えられる。このような長寿命で短波長側に現れる燐光は他の TADF 材料でも観測されており[3]、それは局在励起状態からの燐光であると考えられている。以上のように、臭素置換は項間交差速度を加速するだけでなく、励起状態構造も大きく変化させていることが分かる。

謝辞 本研究の一部は科学研究費補助金(JP17H01265, JP18H03902, JP17K18993)の助成を受けた。

参考文献 [1] H. Uoyama *et al.*, Nature **492**, 234 (2012). [2] A. Kretzschmar *et al.*, J. Org. Chem, **80**, 9126 (2015). [3] F. B. Dias *et al.*, Adv. Sci, **3**, 1600080 (2016).

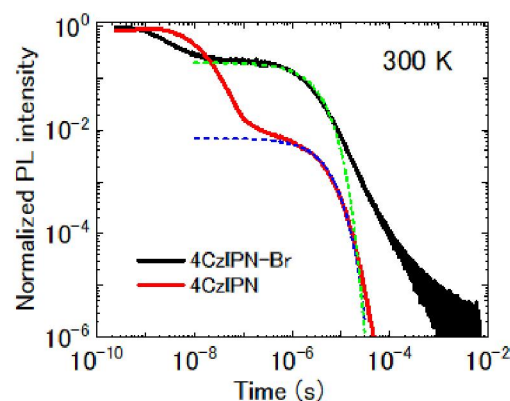


Fig. 1 300 K における 4CzIPN:mCP ドープ膜 (赤) および 4CzIPN-Br:mCP ドープ膜 (黒) の発光減衰曲線。破線はそれぞれの delayed 成分を 1 つの指数関数で Fitting した結果。

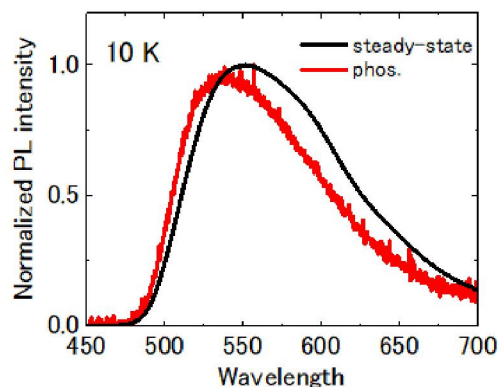


Fig. 2 10 K における定常発光スペクトルおよび燐光スペクトル。