

熱活性化遅延蛍光材料における一重項-三重項 励起エネルギーギャップの決定

Determination of energy gap between singlet and triplet excited states
in a thermally activated delayed fluorescence material

大阪府大工¹, 大阪府大分子エレクトロニックデバイス研², 九大 OPERA³, 九大 WPI-I²CNER⁴

○丹羽 顕嗣¹, 小林 隆史^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2}, 合志 憲一^{3,4}, 安達 千波矢^{3,4}, 内藤 裕義^{1,2}

Osaka Pref. Univ.¹, RIMED², OPERA, Kyushu Univ.³, WPI-I²CNER, Kyushu Univ.⁴

○Akitsugu Niwa¹, Takashi Kobayashi^{1,2}, Takashi Nagase^{1,2}, Kenichi Goushi^{3,4}, Chihaya Adachi^{3,4}, Hiroyoshi Naito^{1,2}

E-mail: niwa@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに

高効率な有機 EL 素子を実現するためには、キャリア注入により生じる三重項励起状態を非輻射失活させないことが必要不可欠である。これまでは重原子のスピン軌道相互作用を利用して、輻射緩和（燐光発光）させる方法が重点的に研究されてきたが、最近、逆項間交差による遅延蛍光を最大限に利用する方法が提案され[1]、実際に高い外部量子効率を持つ EL 素子も試作されている[2]。

このような熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料は、一重項励起状態 (S_1) と三重項励起状態 (T_1) の間のエネルギーギャップ (ΔE_{ST}) が狭くなるように分子設計されている。しかしこの ΔE_{ST} は薄膜の作製条件、特にゲスト分子の凝集状態にも影響を受ける可能性があるため、実際の薄膜で ΔE_{ST} を決定することも重要と考えられる。そこで本研究では、CW レーザーを用いた比較的簡便な方法で、この ΔE_{ST} を評価し、さらに凝集状態が ΔE_{ST} に与える影響についても調べたのでその結果について報告する。

実験

TADF 材料として 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) を用い[2]、ホスト材料 1,3-bis(9-carbazol)benzene (m-CP) に 5wt% 混合した上で、スピコート法によりサファイア基板上に製膜した。また 4CzIPN のみで製膜したものも用意した。発光測定には He-Cd レーザー (KIMMON, 1K3301R-G) と CCD 分光器 (HORIBA, iHR320+Synapse) を用い、室温~6.5K において発光強度を測定した。

結果および考察

図 1 に測定結果を示す。100K 以下で温度低下により発光効率が低下するのは、逆項

間交差が抑制されるため、 T_1 状態の数が増加し、対消滅の影響が顕在化するからである。励起光強度が高くなると T_1 状態の数が増加し T_1 状態の対消滅の影響がより大きくなることで発光効率の低下を説明できる。

そこで T_1 状態の対消滅と、逆項間交差の温度依存性を考慮して、 S_1 状態と T_1 状態に関するレート方程式を立て、定常状態における発光効率の温度依存性の解析解を導出した。解析解を用いて実験結果を再現したものが図中の実線である。各励起光強度について良い一致が得られており、これらの結果から ΔE_{ST} は約 50meV と決定することができた。また、4CzIPN のみの単層膜でも、図 1 と類似の傾向を示した。しかし、4CzIPN の ΔE_{ST} は約 25meV と見積もられ、凝集状態が ΔE_{ST} の値に影響を与えることが明らかとなった。

参考文献

[1] A. Endo *et al.*, APL **98**, 083302 (2011).

[2] H. Uoyama *et al.*, Nature **492**, 234 (2012).

謝辞

本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されました。

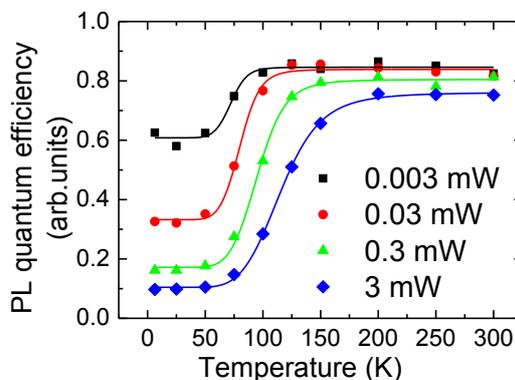


Fig.1 Temperature dependence of PL quantum efficiency of spincoated TADF thin films