スカイブルー発光 TADF 分子の発光特性における 高次の三重項励起状態の影響

Analysis of photoluminescence properties considering a higher triplet excited state for thermally activated delayed fluorescence emitter with sky-blue emission ^o高木 絢生¹, 丹羽 顕嗣¹, 長谷山 翔太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}

(1. 大阪府大工, 2. 大阪府大分子エレクトロニックデバイス研, 3. 九大 OPERA, 4. 九大 WPI-I²CNER)
[°]K. Takaki¹, A. Niwa¹, S. Haseyama¹, T. Kobayashi^{1,2}, T. Nagase^{1,2}, K. Goushi^{3,4}, C. Adachi^{3,4}, H. Naito^{1,2}
(1. Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, 3. OPERA, Kyushu Univ., 4. WPI- I²CNER, Kyushu Univ.)
E-mail: takaki@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに

熱活性化遅延蛍光(TADF)材料は、三重項励 起状態(T₁)と一重項励起状態(S₁)とのエネルギ ーギャップが狭くなるように材料設計されて おり、安価で高効率な有機 EL を実現できる発 光材料として注目されている[1]。前回、我々 は、緑色発光を示す TADF 材料である 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN)において、発光特性の温度依存性から、 S₁とT₁以外の高次の三重項励起状態(T_n,n>1) が寄与している可能性を指摘した[2]。この同 じモデルをスカイブルー発光を示す TADF 材 料である 4,5-di(9H- carbazol-9-yl)phthalonitrile (2CzPN)に適用したところ、その発光特性の温 度依存性も全て説明することが分かった。そこ で今回は 2CzPN での結果を示すとともに、こ のモデルに基づく 4CzIPN との差異について報 告する。

実験

TADF 材料として 2CzPN を用い、1,3-bis(9carbazol)benzene (m-CP)をホスト材料として 5 wt%添加した薄膜をスピンコート法により作 製した。発光減衰測定にはマルチチャネルスケ ーラ(ORTEC, EASY-MCS)を用い、励起光源に は Nd:YAG レーザーの三倍波を用いた。

結果及び考察

4CzIPN や2CzPN の発光は非指数関数的に減 衰し、それらは、複数の指数関数的に減衰する 成分の和で記述できる。そのうち最も遅い減衰 速度成分の温度依存性を Fig. 1 に示す。この温 度依存性は $S_1 \ge T_1$ のみを考慮したモデルでは 説明することが難しい。そこで Fig. 2 のような エネルギーダイアグラムを仮定し、各準位の励 起状態密度に関する速度方程式を立てると、そ れは解析的に解くことができる[2]。ここでは 解析的に求まる最も遅い緩和速度で実験結果 を再現したところ、 $T_1 \ge T_n$ のエネルギーギャ ップを約 230 meV とすることで、良く再現で きることが分かった (Fig. 1 の実線)。またこ の他にも、速い発光減衰速度成分の温度依存性 や、発光スペクトルの温度依存性などもこのモ デルで矛盾なく説明することができた。以上の 結果から、2CzPN においても 4CzIPN と同様に $T_n準位がその発光特性に大きく関与しており、$ また 4CzIPN と 2CzPN の発光特性の違いは主にエネルギーギャップの差によるものであることが分かった。

<u>謝辞</u>本研究の一部は、科学研究費補助金及び 新学術領域研究「元素ブロック高分子材料の創 出」の助成を受けた。

参考文献

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

[2] 高木 他, 第 62 回春応物 12p-P12-2 (2015).



Fig. 1 Temperature dependence of delayed component of PL decay rate of a 2CzPN doped film.



Fig. 2 Expected energy diagram. Solid and dotted arrows indicate radiative and nonradiative transitions, respectively.