

T_n準位を考慮した4準位モデルによる熱活性化遅延蛍光材料の評価 Analysis of PL properties of thermally activated delayed fluorescence emitters based on a four-level model considering T_n state

○川手 大輔¹, 長谷山 翔太¹, 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}

(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)

○D. Kawate¹, S. Haseyama¹, A. Niwa¹, 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. JST-ERATO, Kyushu Univ.)

E-mail: daisuke.kawate.oe@pe.osakafu-u.ac.jp

はじめに 熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料の発光緩和過程に、S₁ と T₁ 以外の励起状態が関与していることがいくつかの研究グループから指摘されている。我々も高次三重項励起状態 (以下 T_n と略す) を考慮した4準位モデルにより、1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN)の発光寿命の温度依存性が広い範囲で説明でき、さらに T_n からの燐光が100K 付近でのみ観測できることなどを報告してきた[1,2]。本研究では、4CzIPN を含む4種類のカルバゾールジシアノベンゼン系 TADF 材料について同様の手法で評価を行い、分子構造の違いが緩和過程に及ぼす影響について調べたので、その結果について報告する。

実験 TADF 材料には、緑色発光を示す4CzIPNに加え、スカイブルー発光を示す 1,2-bis(carbazol-9-yl)-4,5-dicyanobenzene (2CzPN)、黄色発光を示す 1,2,4,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-3,6-dicyanobenzene (4CzTPN)、さらに赤色発光を示す 1,4-dicyano-2,3,5,6-tetrakis(3,6-diphenylcarbazol-9-yl)benzene (4CzTPN-Ph)を用いた。それらの化学構造式を図 1(a)に示す。ホスト材料には 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (mCP)を用い、それぞれ 5 wt% のドープ膜をスピコート法により作製した。緩和速度については、励起光源に Nd:YAG レーザー (355 nm) の三倍波を用いてフォトンカウンティング法により発光減衰曲線を取得し、最も遅く緩和する成分に注目して見積もった。発光量子収率 (PLQE) は He-Cd レーザー (325 nm) を励起光源とし、積分球を用いて測定した。

結果および考察 得られた緩和速度の温度依存性を Fig. 1(b)に示す。室温付近の値は主に遅延蛍光の緩和速度に対応し、極低温領域の値は燐光の緩和速度に対応する。図中の実線は、T_n 準位を考慮した4準位モデルによるフィッティング結果であり、全体として実験結果を良く再現できていることが分かる。このフィッティングにより、T₁ と S₁ のギャップ ($\Delta E_{T_1-S_1}$) および T₁ と T_n のギャップ ($\Delta E_{T_1-T_n}$) を ±10 meV 程度の精度で推定することができる。得られた結果を Table 1 にまとめる。この結果より、4CzTPN および 4CzTPN-Ph は発光ピーク波長

が 50 nm も離れているにも関わらず、 $\Delta E_{T_1-S_1}$ は同程度であることが分かる。また PLQE は必ずしも $\Delta E_{T_1-S_1}$ のみでは決まっていないことが分かる。さらに 2CzPN では、 $\Delta E_{T_1-S_1}$ が大きすぎるため、室温での発光に T_n からの燐光が混合している可能性があることも分かった。

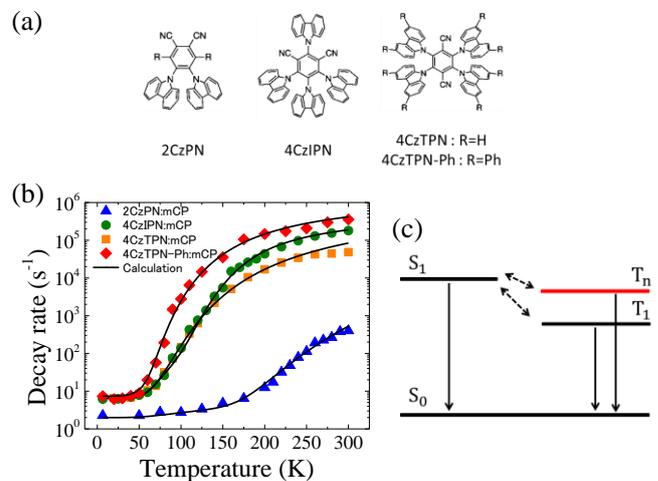


Fig. 1 (a) Chemical structures of TADF emitters used in this study. (b) Temperature dependence of the lowest PL decay rate of 2CzPN, 4CzIPN, 4CzTPN and 4CzTPN-Ph doped m-CP thin films. The solid lines represent the results calculated with a four-level model considering T_n. (c) Four-level model.

Table 1 Energy gaps obtained from the fits and measured PLQE.

	$\Delta E_{T_1-S_1}$ (meV)	$\Delta E_{T_1-T_n}$ (meV)	PLQE (%)
2CzPN	230	150	68
4CzIPN	140	40	71
4CzTPN	90	30	67
4CzTPN-Ph	90	30	15

謝辞 本研究の一部は、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] 高木他, 第20回有機EL討論会 S5-3, (2015). [2] 長谷山他, 第62回応用物理学会春季学術講演会 20p-W512-12, (2016).