

# 熱活性化遅延蛍光材料における三重項 - 三重項対消滅の定量的解析

## Quantitative analysis of triplet-triplet annihilation in thermally activated delayed fluorescence emitters

○石井 智也<sup>1</sup>, 丹羽 顕嗣<sup>1</sup>, 川手 大輔<sup>1</sup>, 小林 隆史<sup>1,2</sup>, 永瀬 隆<sup>1,2</sup>,  
合志 憲一<sup>3,4</sup>, 安達 千波矢<sup>3,4</sup>, 内藤 裕義<sup>1,2</sup>

(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)

○T. Ishii<sup>1</sup>, A. Niwa<sup>1</sup>, D. Kawate<sup>1</sup>, T. Kobayashi<sup>1,2</sup>, T. Nagase<sup>1,2</sup>, K. Goushi<sup>3,4</sup>, C. Adachi<sup>3,4</sup>, H. Naito<sup>1,2</sup>

(1. Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, 3. OPERA, Kyushu Univ., 4. JST-ERATO, Kyushu Univ.)

E-mail: [tomoya.ishii.oe@pe.osakafu-u.ac.jp](mailto:tomoya.ishii.oe@pe.osakafu-u.ac.jp)

**はじめに** 有機発光材料においては、高電流密度下では外部量子収率(EQE)を低下させる励起子対消滅過程が生じる。近年、注目されている熱活性化遅延蛍光(TADF)材料でも EQE の低下が観測されている[1]。TADF 材料では、一重項三重項対消滅(STA)と三重項三重項対消滅(TTA)の両方が生じるが、これらを区別して評価することは一般に困難である。しかし、我々は極低温における定常発光スペクトルが TTA によりブルーシフトすることを見出し、これを利用することで TTA の評価ができることを報告した[2]。本研究では、スペクトルシフトと発光強度の励起光強度依存性を定量的に解析することで TTA 速度( $\gamma_{TT}$ )を見積もるとともにドーブ濃度依存性について調べた。

**実験** 代表的な TADF 材料である 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene(4CzIPN)をホスト材料である 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (mCP)に混合した溶液からスピコート法により薄膜を作製した。ドーブ濃度は 0.1 ~ 100 wt%とした。励起光源には半導体レーザー (377 nm) を用いて 4CzIPN を直接励起し、発光スペクトルおよび発光強度を測定した。尚、測定は全て逆項間交差が抑制される極低温 (10 K) で行った。

**結果および考察** ここでは、実験結果の一例として 5 wt%と 100 wt%の測定結果を示す。Fig. 1(a)には発光強度が最大値の半分になる短波長側の波長の励起光強度依存性を示す。また、Fig. 1(b)には発光強度と励起光強度の比( $I_{PL}/I_{ex}$ )の励起光強度依存性を示す。これを解析するために TTA, STA および飽和効果を考慮した、一重項励起状態( $S_1$ )と三重項励起状態( $T_1$ )の密度 ( $n_S$ と $n_T$ )について以下のレート方程式を考える[3]。

$$\frac{dn_S}{dt} = \frac{n - n_S - n_T}{n} I_{ex} - (k^S + k_{isc})n_S - \gamma_{ST}n_Sn_T \quad (1)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = k_{isc}n_S - k^Tn_T - \gamma_{TT}n_T^2 \quad (2)$$

ここで、 $S_1$ から基底状態( $S_0$ )への緩和速度を $k^S$ 、項間交差速度を $k_{isc}$ 、 $T_1$ から $S_0$ への緩和速度を $k^T$ とした。また、STA の速度定数を $\gamma_{ST}$ とし、 $n$ は

発光サイトの密度である。図中にはドーブ濃度が 5 wt%と 100 wt%の計算結果も示してある。発光強度が低下し始める励起光強度は、5 wt%に比べ 100 wt%ではわずかに強励起側にシフトしているものの、計算結果より、いずれのドーブ濃度においても $\gamma_{TT}$ は $10^{-19} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ と見積もることができ、ドーブ濃度により依存しないことが分かった。一般に  $\text{Ir(ppy)}_3$  などの燐光材料ではドーブ濃度の上昇に伴い $\gamma_{TT}$ が増大するが[4]、4CzIPN においてはそのような様子は見られなかった。

**謝辞** 本研究の一部は、JSPS 科研費(JP18H03902, JP17K18993, JP17H01265)の助成を受けた。

**参考文献** [1] H. Uoyama et al., Nature 492, 234 (2012). [2] 丹羽 他: 第 77 回秋応物 (2016). [3] 小林 他: 第 26 回有機 EL 討論会 (2018). [4] Y. Zhang et al., Chem. Phys. Lett. 590, 106 (2013).

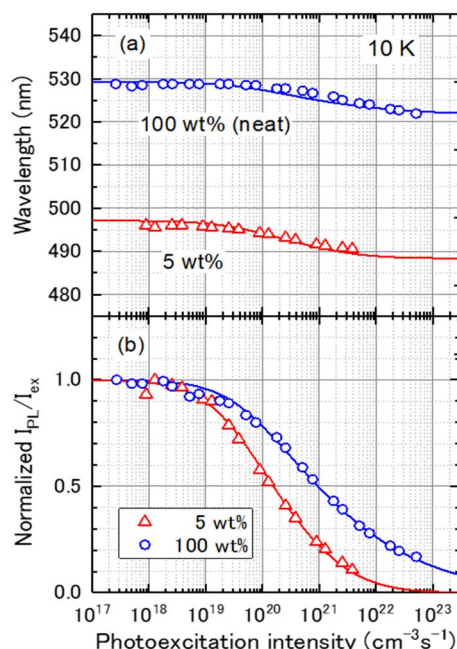


Fig. 1 (a)発光強度が最大値の半分になる短波長側の波長の励起光強度依存性。実線は全発光に対する燐光の割合( $I_{phos}/I_{PL}$ )の計算結果。(b)発光強度と励起光強度の比( $I_{PL}/I_{ex}$ )の励起光強度依存性。実線は計算結果。