

カルバゾール誘導体ホスト中での熱活性化遅延蛍光分子の分子配向

Molecular Orientations of Delayed Fluorescent Emitters in a Series of Carbazole-based Host Materials

山形大院有機シス¹、山形大有機エレ研セ²、山形大学有機シスフロセ³○笹部久宏^{1,2,3}、近安佑樹¹、大久哲^{1,2,3}、荒井博貴¹、大澤達矢¹、小松龍太郎¹、渡邊雄一郎¹、横山大輔^{1,2}、城戸淳二^{1,2,3}Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ.¹, Research Center for Organic Electronics (ROEL),Yamagata Univ.², Frontier Center for Organic Materials (FROM), Yamagata Univ.³,○Hisahiro Sasabe^{1,2,3}, Yuki Chikayasu¹, Satoru Ohisa^{1,2,3}, Hiroki Arai¹, Tatsuya Ohsawa¹, Ryutaro Komatsu¹,Yuichiro Watanabe¹, Daisuke Yokoyama^{1,2}, and Junji Kido^{1,2,3}

E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

【序】高効率化と低コスト化の両立の観点から、貴金属を用いない第三世代の熱活性化遅延蛍光 (TADF) 素子が注目されている¹。高い外部量子効率の実現には、発光分子の水平配向が不可欠であるが、ホスト分子による発光分子の能動的な分子配向制御は殆どなされていない。第1世代の蛍光分子とは異なり、TADF 分子の多くはねじれた構造を持つため、高い水平配向性の実現には、発光分子の形状の異方性²に加え、ホスト分子との相互作用を積極的に活用する必要がある。今回、分子配向の基礎的知見を得るため、一般的なカルバゾール誘導体ホスト中での TADF 分子の分子配向挙動を検証した。

【実験】ホスト材料として、mCP、CBP、mCPCN の3種類のカルバゾール誘導体とホスフィンオキンド誘導体 DPEPO の計4種類を用いた (Fig. 1 上)。mCP を基準として、 π 共役を拡張した CBP、シアノ基を導入した mCPCN を用いた。mCPCN では、永久双極子の大きさ (μ 値) と CH/N の弱い水素結合の効果を検証した。DPEPO により、 μ 値と P=O による CH/O の弱い水素結合の効果を検証した。ホストの配向パラメータ (S) は多入射角分光エリプソメトリーで評価した。TADF 材料には、Ac26DPPM、AcPPM、PXZPPM の3種類を用いた (Fig. 1 下)^{3,4}。TADF 材料を 10wt% ドープしたホスト材料の蒸着膜を作成し、角度依存 PL スペクトルにて配向度 (Θ) を評価した。ついで、量子化学計算を行い、 μ 値を算出した。最後に PXZPPM を発光材料、ホスト材料に mCP と mCPCN を用いた有機 EL 素子を作製し、特性を比較検証した。

【結果・考察】用いた4つのホスト材料の分子配向は、いずれもほぼランダムであった (Fig. 1 上)。角度依存 PL にて評価したドープ膜の Θ 値は、いずれの TADF 材料でも基準である mCP と比べ、他のホスト材料中で向上した (Table 1)。アクリジンを末端に有する AcPPM は mCP 中、やや垂直配向 ($\Theta = 58\%$) であるにも関わらず、CBP ($\Theta = 76\%$)、mCPCN ($\Theta = 75\%$)、DPEPO ($\Theta = 80\%$) のいずれのホストを用いても大きく水平配向した ($\Delta\Theta \sim 22\%$)。他の2つの発光材料でも同じ傾向が見られた。DPEPO と mCPCN は μ 値が大きく、 Θ 値も相対的に大きい傾向があるが、TADF 材料の μ 値と変化量である $\Delta\Theta$ には、正の相関は見られなかった。本系では、 μ の寄与は小さいと考えられる。その他の因子として、CBP では π 拡張による π - π スタック、mCPCN と DPEPO では CH/n ($n = N, O$) の弱い水素結合の寄与が考えられる。発光材料の化学構造に着目すると、アクリジン末端の AcPPM とフェノキサジン末端の PXZPPM で同じ傾向が見られる。立体障害の大きなメチル基は、水平配向を妨げない結果となった。PXZPPM を用いた有機 EL 素子では、ホストに mCP を用いた場合は外部量子効率 22% ($\Theta = 62\%$)、mCPCN を用いた場合は 26% ($\Theta = 79\%$) を示した。

【参考文献】1) H. Uoyama *et al.*, *Nature* **2012**, 492, 234. 2) D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 19187. 3) R. Komatsu *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 2274. 4) K. Nakao *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, 5, 1600843.

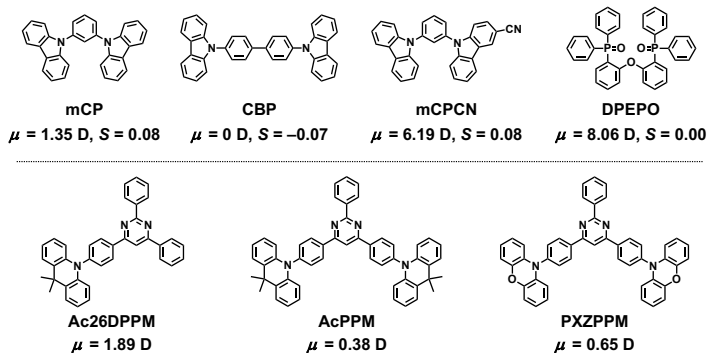


Fig. 1 Chemical structure of host materials and TADF emitters.

Table 1. Molecular orientation ratios (Θ) of the emitters in the host materials.

Compound	mCP	CBP	mCPCN	DPEPO
Ac26DPPM	53%	64%	62%	66%
AcPPM	58%	76%	75%	80%
PXZPPM	62%	74%	79%	81%