

スカイブルー発光を示す 2CzPN の時間分解発光スペクトル

○萱苗 淳美¹, 石井 智也¹, 小林 隆史^{1,2}, 永瀬 隆^{1,2},

合志 憲一^{3,4,5}, 安達 千波矢^{3,4,5}, 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,⁵九大 WPI-I²CNER

E-mail: atsumi.kayamyoe@pe.osakafu-u.ac.jp

熱活性化遅延蛍光材料の発光緩和過程において、高次の三重項励起状態 (T_n) の寄与が示唆されている。本研究では 2CzPN について発光減衰と時間分解発光スペクトルに表れる T_n の特徴を明らかにするとともに溶媒の極性依存性と温度依存性から項間交差は主に最低次の一重項励起状態 (S_1) から T_n へ生じ、逆項間交差は最低次の三重項励起状態 (T_1) から S_1 へ生じていることが分かった。

<緒言>

現在、有機 EL 素子の発光材料として、低コストかつ高効率発光を示す熱活性化遅延蛍光材料 (TADF) が注目されている [1,2]。TADF 材料の発光緩和過程において、最低次の一重項励起状態 (S_1) と三重項励起状態 (T_1) に加え、高次の三重項励起状態 (T_n) の寄与が強く示唆されている [3]。我々はこれまでに T_n が関与する場合、発光減衰曲線が最大で 3 つの指数関数の和となることと [4,5]、そのような発光減衰が 1,2-bis(carbazol-9-yl)-4,5-dicyanobenzene (2CzPN) の Toluene 溶液で観測されること [6] を報告している。 T_n を考慮した 4 準位モデルによれば、観測される三つの緩和速度は速い順にそれぞれ S_1 、 T_n 、 T_1 の励起密度の減衰速度に対応する。しかしそれらの緩和速度がどの準位間の緩和レートで決まっているのか、また実際にどの準位から発光が生じているのかなどは明らかではなかった。そこで本研究では、溶媒の極性や温度を変化させ、特に T_n と密接な関係のある二番目の緩和速度の性質を調べるとともに、時間分解発光スペクトル測定により三つの発光成分がどの準位から生じたものであるかを特定した。

<実験>

本研究では試料にスカイブルー発光を示す 2CzPN の溶液と薄膜材料を用意した。溶液については極性の異なる溶媒 (Toluene, Tetrahydrofuran, Dichloromethane) を用いた。薄膜材料はホスト材料に 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (m-CP) 中に 2CzPN を 5 wt% の濃度で分散させた。発光減衰測定は複数の測定手法を用い、 $10^{-9} \sim 10^{-3}$ s までの時間範囲で行った。また、時間分解発光スペクトル測定に

は iCCD カメラと光源には Nd:YAG レーザーの三倍波 (355 nm) を用いた。

<結果・考察>

図 1 に 2CzPN 溶液の発光減衰曲線の極性依存性を示す。いずれの曲線においても 3 つの指数関数の和で表すことができた。以後、緩和速度を速い順に k_1 , k_2 , k_3 と表すことにする。溶媒の極性の増加に従って、 k_3 が大きく変化する一方で、 k_1 および k_2 に関してはほとんど変化がなかった。極性を増大させると発光スペクトルがレッドシフトすることから、溶媒の極性によってエネルギーギャップも変化すると思われ、したがって、もし観測される緩和定数が逆過程によって決まっているならば、その緩和定数も溶媒の極性に依存するはずである。これが k_3 の説明になっており、 k_3 は主に T_1 から S_1 への逆項間交差速度 (k_{risc}) に

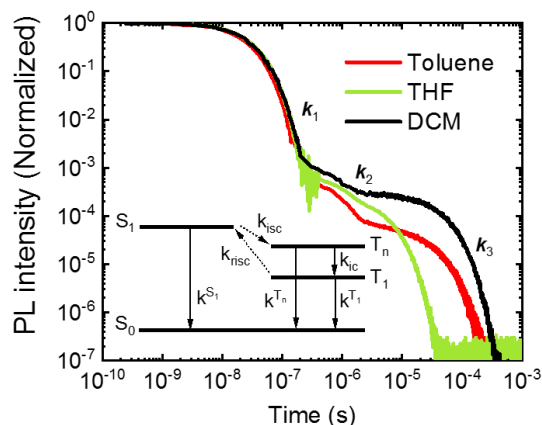


図 1 2CzPN 溶液の発光減衰曲線の溶媒依存性。挿入図は T_n を考慮したエネルギーダイアグラム。

よって決まっていることが分かる。一方、 k_2 は溶媒の極性にほとんど依存しない。このことから、 k_2 は下向きの緩和過程、すなわち T_n から T_1 への内部転換(k_{ic})および T_n から S_0 への緩和によって決まっていると考えられる。この解釈の妥当性をさらに検証するために、次に Toluene 溶液の温度依存性を調べた。図 2 に 300 K と 200 K で測定し

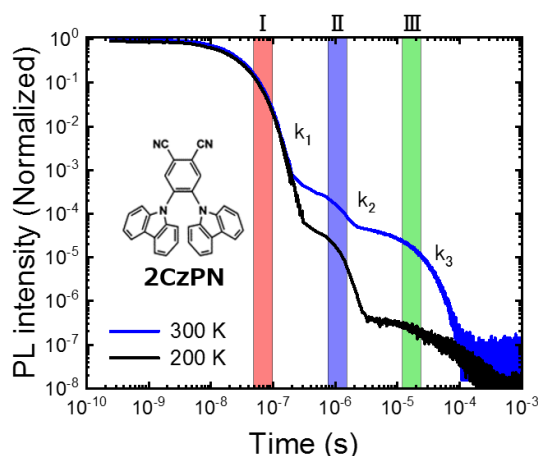


図 2 2CzPN 溶液の発光減衰曲線の温度依存性。挿入図は 2CzPN の化学構造式。

た発光減衰曲線を示す。温度低下に伴い k_3 は減少するのに対し、 k_2 はほとんど変化していない。これは上の解釈が正しいこと、すなわち k_3 は主に k_{risc} によって決まり、 k_2 は主に k_{ic} によって決まっていることを示している。図 3 に 300 K における 2CzPN 溶液の時間分解発光スペクトルを示す。測定時間領域は図 2 内に示した。領域 I の発光は瞬時蛍光であり、 S_1 から生じたものである。このスペクトル形状とほぼ一致することから、領域 III の発光は遅延蛍光であることが分かる。これは k_3 が k_{risc} によって決まっていることとも対応する。一方、領域 II の発光はわずかにレッドシフトしていることから T_n からの燐光と T_1 を経由した遅延蛍光が混合したものであると考えられる。実際、200 K で遅延蛍光が抑制されると、領域 II のスペクトルはさらにレッドシフトする様子が観測され、薄膜を 10K まで冷やすと T_n からの燐光と T_1 からの燐光の二種類が観測できる。以上のことから、2CzPN では項間交差は S_1 から T_n へと起こるのに対し、逆項間交差は T_1 から S_1 へと起こることが分かった。このような非対称性が生じるのは、 S_1 と T_n の間にはポテンシャル障壁があり [7]、 T_n 側から超えるには相当障壁が高いためであると考えられる。また時間分解発光スペクトルが一度レッドシフトしてから再び元へ戻る（ブル

ーシフトする）様子は他の TADF 材料でも観測されている [8,9]。これらの文献ではそのメカニズムは明確にされていないが、2CzPN と同じように T_n からの燐光が混在しているものと予想される。

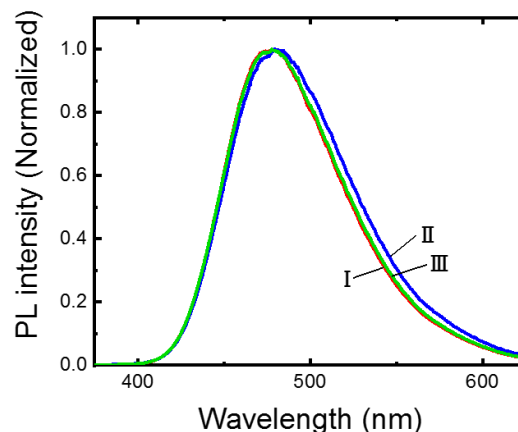


図 3 300 K における 2CzPN 溶液の時間分解発光スペクトル。

<まとめ>

本研究では 2CzPN について、発光減衰測定と時間分解発光スペクトル測定により、各時間領域における発光緩和過程を調べた。その結果、二番目に速い緩和速度は T_n から T_1 への内部転換速度で決まるが、その時間領域の発光には T_n からの燐光も含まれること、三番目の緩和速度は T_1 から S_1 への逆項間交差速度で決まり、その時間領域の発光は遅延蛍光であることが分かった。

謝 辞

本研究は科学研究費補助金 (JP18H03902, 17K18993, 17H01265) の補助を受けた。

文 献

- [1] H. Uoyama *et al.*, Nature **492**, 234 (2012).
- [2] H. Kaji *et al.*, Nat. Commun. **6**, 8476 (2015).
- [3] T. Hosokai *et al.*, Sci. Adv. **3**, e1603282 (2017).
- [4] T. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Applied **7**, 034002 (2017).
- [5] T. Kobayashi *et al.*, J. Photonics Energy **8**, 032104 (2018).
- [6] 川手他, 第 79 回秋季応用物理学会 18p-PA5-4 (2018).
- [7] H. Noda *et al.*, Nat. Mater. (in press)
- [8] G. Méhes *et al.*, Org. Electron, **15**, 2032 (2014).
- [9] F.B. Dias *et al.*, Sci. Adv. **3**, 1600080 (2016).