

# 一重項励起子開裂過程を利用した近赤外有機 EL 素子

○永田 亮<sup>1,2</sup> 中野谷 一<sup>1,2,3</sup> William J. Potscavage Jr.<sup>1,2</sup> 安達 千波矢<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>九州大学 OPERA, <sup>2</sup>JST・ERATO 安達分子エキシトン工学プロジェクト, <sup>3</sup>WPI-F2CNER

E-mail: nagata@opera.kyushu-u.ac.jp

近年、生体内における非侵襲および高い透過性や光ファイバ通信における低い光損失等の理由から、近赤外有機発光素子への学術的かつ産業的関心が急速に高まりつつある。特に近赤外有機 EL 素子は、有機半導体材料の有する軽量・柔軟という特長を併せ持つことから、ウェアラブル端末等への幅広い応用が期待される。本研究では、高効率近赤外有機 EL 素子の実現に向け、効率的な一重項励起子開裂過程 (singlet fission: SF) を示す材料をホスト分子、近赤外発光材料をゲスト分子として用いた SF 増感近赤外有機 EL 素子の開発を目指した。

## <緒言>

近赤外 (near-infrared: NIR) 有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子は、NIR 光の有する生体非侵襲および高い透過性や有機半導体素子の有する軽量・柔軟といった特長により、次世代の超フレキシブル NIR 光源として注目されている。これまでに室温発光材料[1]や熱活性化遅延発光材料[2]の開発により、可視領域のみならず、近赤外領域においても、有機 EL 素子における励起子生成効率は 100%に到達した[3]。しかし、NIR 色素の低い発光量子収率により、その NIR 発光強度は低い。もしも、100%を超える励起子生成効率を実現することが可能となれば、NIR 有機 EL 素子のさらなる高効率・高発光強度化が期待できる。そこで本研究では、多重励起子生成過程である一重項励起子開裂 (singlet fission: SF) 過程に着目し、一重項励起子開裂過程を示す材料を有機 EL 素子の発光層のホスト分子、近赤外発光材料をゲスト分子として用いることで、100%以上の励起子生成効率を示す近赤外有機 EL 素子を実現することを目的とし、検討を行った (図 1)。

## <実験>

本研究では、効率的な SF 過程を示すことが報告されている rubrene [4]をホスト分子、1.5  $\mu\text{m}$  に NIR 発光を示す tris(8-hydroxyquinolato) erbium(III) ( $\text{ErQ}_3$ ) [5]をゲスト分子として利用した。 $\text{ErQ}_3$ を 2mol%の濃度でホスト媒体中に分散した共蒸着薄膜を真空蒸着法により成膜し、各光学物性評価および有機 EL 素子の発光層とした素子の特性評価を行なった。また、比較実験として、嵩高い tert-butyl 基の存在により、rubrene 薄膜と比較して分子間相互作用が強く抑制されると予測される 2,8-di-tert-butyl-5,11-bis(4-tertbutylphenyl)-6,12-diphenyltetracene (TBRb)をホスト分子とした場合についても同様の検討を実施した。

yl)-6,12-diphenyltetracene (TBRb)をホスト分子とした場合についても同様の検討を実施した。

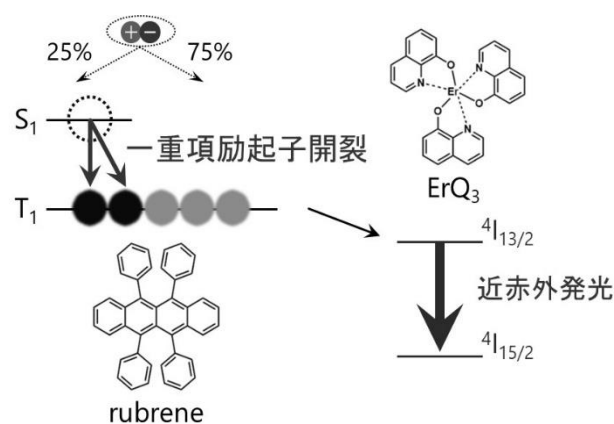


図 1. 本研究で提案する有機 EL 素子の発光機構

## <結果・考察>

図 2 に、本研究で用いたホスト材料: rubrene の発光スペクトルおよびゲスト材料:  $\text{ErQ}_3$  の吸収スペクトルを示す。発光と吸収スペクトル間の重なりは非常に小さいことを確認した。この事実より、双極子-双極子相互作用に基づく  $S_{1,\text{rub}} \rightarrow S_{1,\text{ErQ}_3}$  の共鳴型エネルギー移動は無視できる。次に、ホスト分子を光励起した場合の近赤外 PL 強度比較および PL 強度の磁場依存性測定の結果を図 3 に示す。 $\text{ErQ}_3$ :rubrene 共蒸着薄膜において、 $\text{ErQ}_3$ :TBRb 薄膜と比較しておよそ 1.7 倍に達する近赤外発光強度の増大が認められた。また発光強度に対する磁場依存性の結果より、 $\text{ErQ}_3$ :rubrene 薄膜においては、rubrene に由来する可視発光に対しては SF 過程の発現を示す正の磁場依存性[6]が観察された。一方、 $\text{ErQ}_3$  に由来する近赤外発光強度は、可視発光強度と対照的に負の依存性を示した。これ

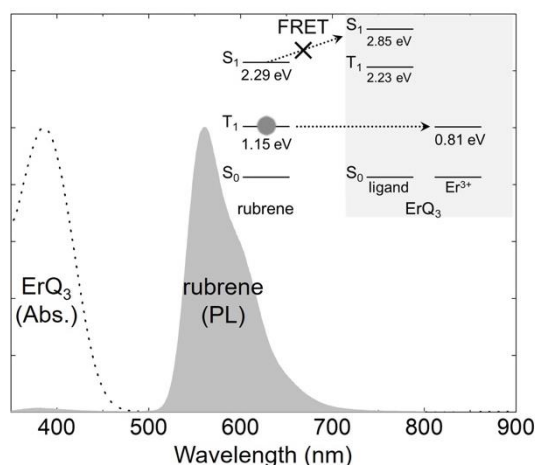


図 2. 材料の発光・吸収スペクトル

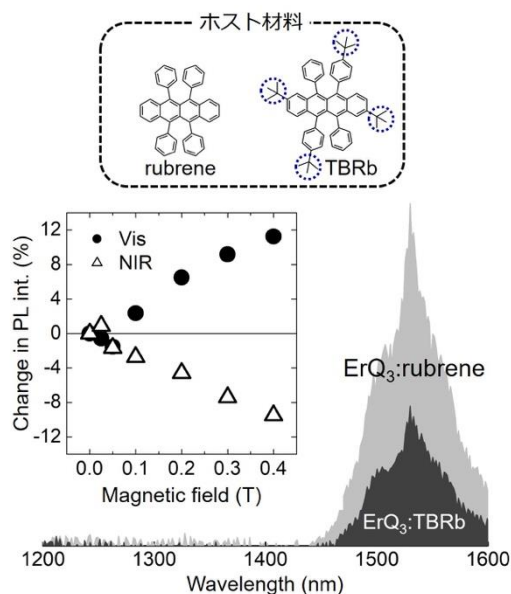


図 3. 各共蒸着薄膜における近赤外 PL スペクトル。  
Inset: ErQ<sub>3</sub>:rubrene 薄膜における、可視・近赤外 PL 強度の外部磁場依存性

らの実験事実は、光励起下、特に ErQ<sub>3</sub>:rubrene 薄膜において rubrene 分子間での効率的な SF 過程により生成した三重項励起子が、ErQ<sub>3</sub> 分子へのエネルギー移動 ( $T_{1\_rub} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) を経て、NIR-PL に寄与していることを意味している。

さらに電流励起下においても、ErQ<sub>3</sub>:rubrene 素子における NIR-EL 強度の増強、および PL 測定時と同様の EL 強度の磁場依存性が観測され、SF 過程により生成した三重項励起子が、NIR-EL 強度の増強に寄与していることを確認した (図 4)。また、可視・近赤外 EL 強度の磁場依存性測定から算出される励起子生成効率は、100.8%であった。

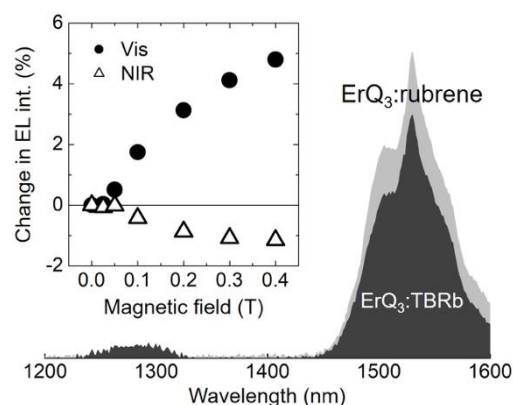


図 4. 各素子における近赤外 EL スペクトル。Inset: ErQ<sub>3</sub>:rubrene 素子における、可視・近赤外 EL 強度の外部磁場依存性

### < 結言 >

本研究では、一重項励起子開裂を示す材料を用いた近赤外有機 EL 素子の検討を行った。そして、近赤外発光強度および発光強度の磁場依存性等の測定から、ホスト分子間での SF 過程により生成した三重項励起子が、NIR 発光に寄与していることを確認した。さらに電流励起においても、一重項励起子開裂過程の利用によって、励起子生成効率のさらなる向上が可能であることを見出し、高効率・高強度 NIR 有機 EL 素子の実現に向けた素子設計指針として、SF 過程の利用が有効であることを実証した[7]。

### 文 献

- [1] C. Adachi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **90**, 5048 (2001).
- [2] H. Uoyama *et al.*, *Nature.*, **492**, 234 (2012).
- [3] R. Nagata *et al.*, *Adv. Mater.*, **29**, 1604265 (2017).
- [4] G. B. Piland *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 1224 (2013).
- [5] W. P. Gillin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 798 (1999).
- [6] W. Jia *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 8380 (2016).
- [7] R. Nagata *et al.*, *Adv. Mater.*, **30**, 1801484 (2018).