

TADF 材料のスピンコート薄膜における発光緩和過程： 光電荷生成と再結合緩和

河崎 広空^A、宮本 直哉^A、小林 隆史^{A,B}、永瀬 隆^{A,B}、
合志 憲一^{C,D,E}、安達 千波矢^{C,D,E}、内藤 裕義^{A,B}
大阪府立大学院工学研究科電子・数物系専攻^A
大阪府立大学分子エレクトロニックデバイス研究所^B
九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター^C
九州大学 JST-ERATO 安達分子エキシトン工学プロジェクト^D
九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所^E

PL decay dynamics in spin-coated thin films of TADF material: photocarrier generation and recombination

°H. Kawasaki^A, N. Miyamoto^A, T. Kobayashi^{A,B}, T. Nagase^{A,B},
K. Goushi^{C,D,E}, C. Adachi^{C,D,E}, and H. Naito^{A,B}

Department of Physics and Electronics, Osaka Prefecture University^A

The Research Institute for Molecular Electronic Devices (RIMED), Osaka Prefecture University^B

Center for Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), Kyushu University^C

ADACHI Molecular Exciton Engineering Project, JST-ETARO, Kyushu, University^D

International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (I²CNER), Kyushu University^E

It has been recently reported that in some thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters, a part of photogenerated excitons is dissociated by the spontaneous orientation polarization of the evaporated thin films. The separated electrons and holes finally recombine to form singlet or triplet excitons, which emit (delayed) fluorescence at room temperature. In this study, we examined if similar exciton dissociation takes place in spin-coated thin films of 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) at room and cryogenic temperatures. Even in the spin-coated thin films, we have found signatures of the charge recombination, i.e., an additional PL component exhibiting a power-law decay and the dependence of its magnitude on the pulse width of the excitation laser. At 10 K, the PL spectrum of the component is the same as the phosphorescence spectrum of 4CzIPN when 2,8-bis(diphenyl-phosphoryl)-dibenzo[b,d]thiophene is used as a host matrix. The component, on the other hand, shows a redshifted spectrum with respect to the phosphorescence when 4CzIPN is doped in 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene. The redshifted spectrum may suggest that the charges tend to recombine on dimers or aggregates of 4CzIPN if they exist in a host matrix.

1. はじめに

近年、低コストで高効率な有機 EL 素子を実現する熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料が精力的に研究されている。TADF 材料は、最低次一重項励起状態 (S_1) と最低次三重項励起状態 (T_1) のエネルギーギャップを非常に小さく設計することで三重項励起子を

室温エネルギーにより逆項間交差させ、遅延蛍光として取り出すことができる[1]。さらなる高性能のための指針を明らかにすべく、TADF の発光緩和過程についても調査が進められており、 S_1 や T_1 に加え、高次の三重項励起状態 (T_n) が高速な逆項間交差に

重要な役割を果たしていることがあきらかになっている[2,3]。

一般に有機半導体の励起子束縛エネルギーは 0.5~1 eV 程度と言われており[5]、安定な励起子を解離させるにはドナー・アクセプター界面のような特別な工夫が必要と考えられている[6]。これに対し、一部の TADF 材料では自発的配向分極により励起子が解離し、電荷が生成されること、さらにその再結合による発光の観測されることが報告された[4]。またこの結果は、光励起状態の緩和過程を調べる際に、励起子以外の励起種を考慮する必要性があることも示唆している。そこで本研究では、スピコート法により作製した薄膜を対象に過渡発光測定および時間分解発光スペクトル測定を行い、緩和過程に生成電荷が及ぼす影響について調べた。

2. 実験方法

本研究では TADF 材料として 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN)を用い、5 wt%の濃度で宿主材料に混合し、スピコート法にて薄膜を作製した。膜厚はおおよそ 100 nm 程度とした。宿主材料には 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (m-CP)または 2,8-bis(diphenyl-phosphoryl)-dibenzo[b,d]thiophene (PPT)を用いた。これらの化学構造式を図 1 に示す。

過渡発光測定はフォトンカウンティング法により行い、時間分解発光測定には iCCD カメラを用いた。励起光源には 405 nm の半導体レーザーからの矩形パルスを用いた。パルス幅は 100 μ s から 100 ms まで変化させ

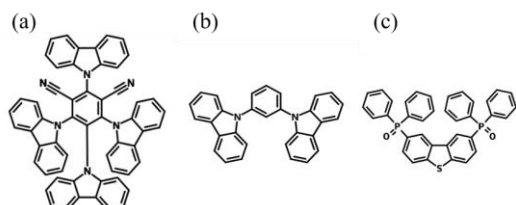


Fig. 1 (a) 4CzIPN および (b) m-CP、(c) PPT の化学構造式。

た。パルスの繰り返しは測定する時間域に合わせ 10 Hz から 1 mHz とした。

3. 実験結果及び考察

図 2 に本研究で用いたサンプルの吸収および発光スペクトルを示す。宿主材料である m-CP の吸収は 355 nm から立ち上がるため、本研究で用いたレーザーではゲスト材料 (4CzIPN) を選択的に励起していることになる。次に室温の測定結果を示す。図 3(a)は過渡発光の測定結果であり、TADF 材料に典型的な瞬時蛍光 (PF) と遅延蛍光 (DF) に引き続き、パルス幅に依存する遅い発光成分が見られた。またこの発光成分は power-law 型の減衰を示すことも分かる。このような様子は先行研究[4]で報告されたものと同一であることから、アモルファス薄膜においても光励起により電荷が生成し、宿主材料を拡散した後に再結合し、発光しているものと考えられる。なお、有機半導体では電子正孔対が膜中を拡散し、再結合して生じる発光が power-law 型の減衰を示すことは古くから知られている[7]。図 3(b)には DF とこの遅い発光成分の発光スペクトルを示すが、室温の 4CzIPN では基本的に S_1 から発光が生じるため、DF と遅い発光成分にスペクトル上の差は見られない。

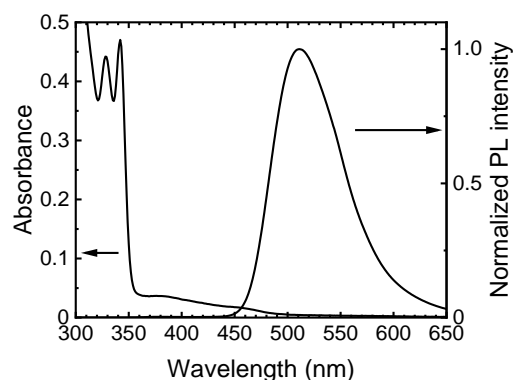


Fig. 2 4CzIPN をドーブした m-CP 薄膜の吸収および定常発光スペクトル。

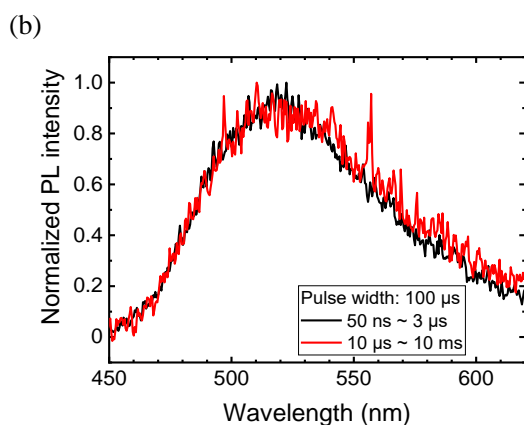
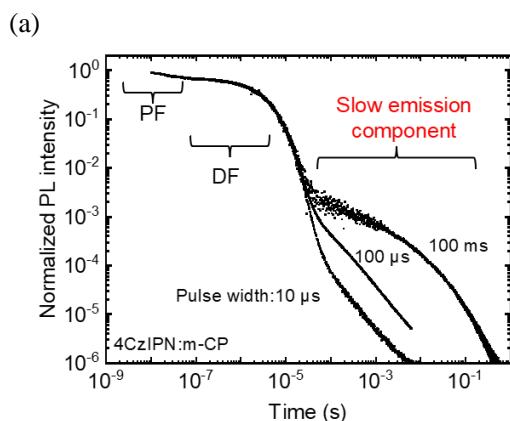


Fig. 3 (a) 室温における 4CzIPN をドーピングした m-CP 薄膜の過渡発光。図中の数字は励起光のパルス幅を示す。(b) パルス幅を 100 μ s にして測定した時間分解発光スペクトル。

図 4 には 10 K で行った過渡発光測定の結果を示す。10 K では T_1 から S_1 への逆項間交差が抑制されるため、PF の後に T_1 からの燐光が観測される。図 4(a)において 10^{-4} s から 10^0 s の間に見られる発光がこの燐光に対応する。パルス幅を広げると燐光の相対強度が増大するように見えるが、これはレーザーによる励起状態の生成レートに比べて T_1 の緩和レートが遅いため T_1 状態の 4CzIPN がサンプル中に蓄積することが原因である。パルス幅を 100 ms にすると燐光の後に power-law 型の減衰を示す発光成分が確認できる。これは室温の結果と同じように電荷に関係した発光であると考えられる。

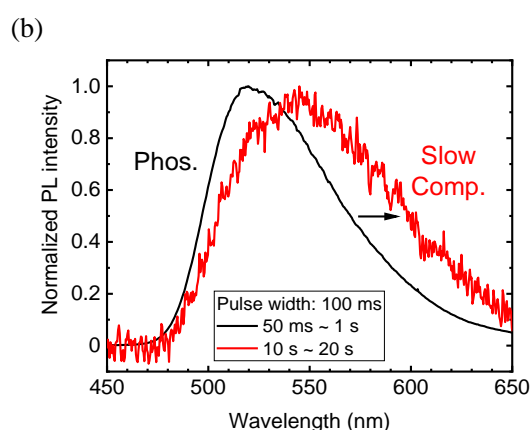
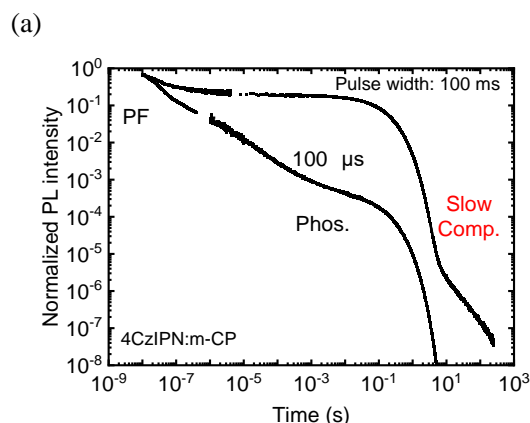


Fig. 4 10 K における 4CzIPN:m-CP 薄膜の (a) 発光減衰曲線および (b) パルス幅を 100 ms にして測定した時間分解発光スペクトル。

図 4 (b)には時間分解発光スペクトルの測定結果を示す。技術的な問題により、100 ms のパルス幅では PF の発光スペクトルを取得することはできなかったが、ナノ秒レーザーを用いた測定結果では PF より約 10 nm 長波長側に燐光が観測される。遅い発光成分はそれよりさらにレッドシフトした発光スペクトルをしていることが分かる。このような発光は m-CP からは観測されないこと、4CzIPN は T_1 より下に励起状態が無いことを考えると、何らかの分子間相互作用の影響を受けた状態からの発光と考えられる。候補としては、ホスト分子とゲスト分子間に形成される電荷移動励起状態、あるいは薄膜サンプル中に形成した 4CzIPN のダイ

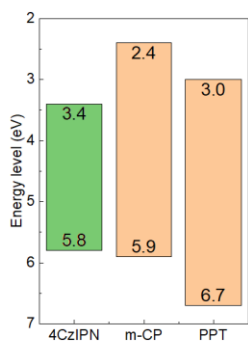


Fig. 5 4CzIPN, m-CP, PPT の HOMO および LUMO レベル。

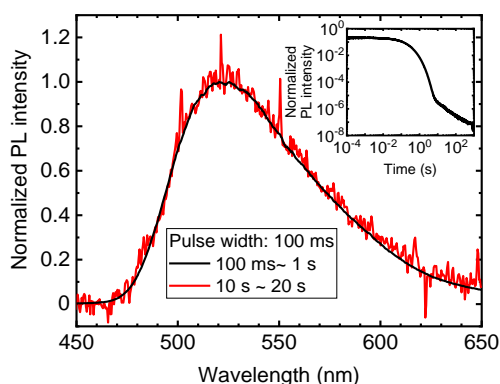


Fig. 6 10 K における 4CzIPN:PPT 薄膜の時間分解発光スペクトル。励起光のパルス幅は 100 ms とした。

マーもしくは aggregate などが考えられる。しかし 4CzIPN と m-CP の HOMO および LUMO レベルを考慮すると(図 5)、両者の間に電荷移動励起状態を考えることは難しい。そこで検証のため、より HOMO が深く、LUMO の浅い PPT をホストにして同様の測定を行った。ここでは 10 K の結果のみを示すが(図 6)、パルス幅を十分に長くすると m-CP の時と同様に power-law 型の減衰を示す発光成分が観測され、遅い発光成分の発光スペクトルは燐光スペクトルにほぼ一致する結果となった。ホスト材料を変えても発光減衰曲線には差はなく、スペクトル形状にだけ変化が現れることから、図 4(b)のレッドシフトした発光は 4CzIPN のダイマーも

しくは aggregate から生じたものと考えられる。実際、4CzIPN の neat 薄膜では 550 nm にピークを持つ発光が観測されており [8]、図 4(b)で観測されているものに近い。

4. まとめ

本研究ではスピコート法により 4CzIPN ドープ薄膜を作製し、半導体レーザーからの矩形パルスを用いて発光減衰曲線および時間分解発光スペクトルを測定した。その結果、蒸着膜[4]と同様にスピコート薄膜でも、電荷再結合に特徴的な power-law 型の減衰が遅延蛍光の後に観測された。室温に加え、10 K でも同様の発光成分が観測され、PPT をホストにした場合は 4CzIPN の燐光と同じスペクトルが、m-CP をホストにした場合はダイマーもしくは aggregate からと推測されるレッドシフトしたスペクトルが観測された。

謝辞

本研究は科学研究費補助金(JP18H03902, JP19H02599, JP20H02716, JP20K21007, JP21H04564)の支援を受けた。

参考文献

- [1] H. Uoyama *et al.*, Nature **492**, 234 (2012).
- [2] T. Hosokai *et al.*, Sci. Adv. **3**, e1603282 (2017).
- [3] H. Noda *et al.*, Nat. Mater. **18**, 1084(2019).
- [4] T. Yamanaka *et al.*, Nat. Commun. **10**, 5748 (2019).
- [5] A. Köhler and H. Bässler, “Electronic Process in Organic Semiconductors,” Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- [6] S. Morita, A. A. Zakhidov, and K. Yoshino: Solid State Commun. **82**, 249 (1992).
- [7] Y. V. Romanovskii *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1027 (2000).
- [8] A. Niwa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 213303 (2104).