

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18993

研究課題名（和文）新しい方法による三重項・三重項対消滅の定量的評価とそのメカニズムの解明

研究課題名（英文）A new strategy for evaluation of the triplet-triplet annihilation rate

研究代表者

小林 隆史（Kobayashi, Takashi）

大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：10342784

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では熱活性化遅延蛍光（TADF）材料と呼ばれる新しい有機EL用発光材料において、ロールオフの主要因である三重項・三重項対消滅（TTA）を特徴づける対消滅レート（ k_{TTA} ）を決める実験的手法を構築することを目的とした。燐光材料などで用いられてきた過渡発光の測定結果からではTADF材料の k_{TTA} を決定できないため、代わりに定常発光の励起光強度依存性を解析することにより k_{TTA} を決定する方法を構築した。またTADF材料をホスト材料に様々な濃度でドーピングした薄膜を用意し、本手法を適用した結果、 k_{TTA} にドーピング濃度依存性がほとんど見られないことなどから、フェルスター機構によるTTAが強く示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機EL素子はTTAなどにより、高輝度駆動時に発光効率が顕著に低下することが知られている。本研究は、このTTAの起こりやすさを定量的に評価する手法を与えるものであり、メカニズムの解明を通じた問題の根本的解決に寄与するものと期待される。

研究成果の概要（英文）：In this work, we developed a new technique to evaluate the triplet-triplet annihilation (TTA) rate that is applicable to the 3rd generation emitter in organic light-emitting diodes, i.e., thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters. The photoexcitation dynamics in the TADF emitters are so complex that their TTA rates cannot be determined with conventional, transient photoluminescence measurements. Thus, for the determination, we analyzed the photoexcitation intensity dependences of the steady-state photoluminescence efficiency and spectrum. We also applied the new technique to some TADF emitters doped in a host matrix with several doping concentrations. From the determined value and the lack of doping concentration dependence, it is strongly suggested that the observed TTA is based on the Forster mechanism rather than the Dexter one.

研究分野：有機EL

キーワード：三重項三重項対消滅 有機EL素子 ホスト・ゲスト系

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

燐光材料を用いた有機 EL 素子は、低輝度駆動時には 100%近い内部量子収率を達成するものの、高輝度駆動時には顕著に発光効率が低下する。この現象はロールオフと呼ばれ、燐光材料の場合は三重項・三重項対消滅 (triplet-triplet annihilation; TTA) が主な原因であることが分かっている[1]。この TTA を特徴付ける物理量として対消滅レート (以下、 γ_{TT} と略す) があるが、燐光材料では過渡発光からこの γ_{TT} を決定することが可能であり、その γ_{TT} を通じてメカニズムについても詳細に調べられている。最近、蛍光材料、燐光材料に続く第三の発光材料として熱活性化遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence; TADF) 材料が開発され[2]、精力的に研究が行われている。この TADF 材料でも同様にロールオフが見られるが、 γ_{TT} を見積もった研究例は極めて少ない。これは後述するように、過渡発光のような単純な測定から γ_{TT} を決めることができないからである。そこでこの TADF 材料で γ_{TT} を見積もる手法が望まれていた。またそのような手法があれば、燐光材料の結果などと比較することで、TTA の理解が進むと期待されていた。

2. 研究の目的

本研究では TADF 材料における γ_{TT} の定量的な評価方法を構築することが目的である。重要な点を明確にするために、TADF 材料での γ_{TT} の評価が難しい理由についてやや詳しく述べる。TADF 材料では一重項励起状態と三重項励起状態が (逆) 項間交差により行き来するため、観測される (二つの) 発光寿命には多くの緩和速度が関与し、過渡発光から各種緩和速度を正確に決めるだけでも非常に難しい[3]。さらに、結果的に一重項励起状態と三重項励起状態の両方が共存するため、TTA に加えて一重項・三重項対消滅 (singlet-triplet annihilation; STA) も生じることになる。過渡現象において STA と TTA を区別することは、非線形連立微分方程式の一般解を求めることと同じであり、現実には不可能である[4]。このような理由のため過渡発光から γ_{TT} を決めることができない。そこで本研究では CW の励起光照射下の定常発光を解析する方法について検討した。このような CW 光を用いた実験方法でも、例えば発光効率の励起光強度依存性から (STA と TTA を区別できるかは別として) 対消滅レートに関する情報を得ることができる。TADF 材料の場合、条件によっては蛍光と燐光の両方が観測できるため、一重項励起状態と三重項励起状態の密度比の励起光強度依存性を得ることも可能である。本研究ではこの二つの量の励起光強度依存性を解析することで、STA と TTA を区別した上で、TADF 材料における γ_{TT} を評価することを目指した。

3. 研究の方法

一重項励起状態と三重項励起状態の密度をそれぞれ n_S と n_T とすると、それらの時間変化は次のように書ける。

$$\frac{dn_S}{dt} = \frac{n - n_S - n_T}{n} I_{ex} - (k^S + k_{ISC})n_S - \gamma_{ST}n_S n_T + \alpha\gamma_{TT}n_T^2 \quad (1)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = k_{ISC}n_S - k^T n_T - (1 + \alpha)\gamma_{TT}n_T^2 \quad (2)$$

ここで一重項励起状態から基底状態への輻射緩和速度を k^S 、項間交差速度を k_{ISC} 、三重項励起状態から基底状態への燐光輻射緩和速度を k^T とする。さらに、STA の速度定数を γ_{ST} 、また TTA のうち一重項励起状態を生成する割合を α としている。また式(1)の右辺第一項では発光サイトの飽和効果 (Emitter saturation effect) [5,6] も考慮している。定常状態に対してであれば、これらの方程式は解くことが可能であり、 n_S と n_T の比や発光効率の励起光強度依存性を計算し、実験結果の解析に用いることができる[7]。

研究期間内に、上記の手法をいくつかの TADF 材料に適用したが、ここでは 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) の結果を示す。ホスト材料には 1,3-bis(9-carbazolyl)benzene (m-CP) を使い、4CzIPN のドーパ濃度を 0.1, 1, 5, 10 wt% と変えた薄膜を用意した。発光測定の励起光源には、4CzIPN を直接励起する半導体レーザー (波長 377 nm) を用いた。

4. 研究成果

4CzIPN は非常に効率よく TADF が観測される物質であり、そのため室温で燐光を観測することができない。そこで薄膜を 6.5K まで冷却して実験を行った。それでも一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギーギャップが極めて狭くなるように材料設計されているため、蛍光と燐光を区別することは容易ではない。しかし、励起光強度によって一重項励起状態と三重項励起状態の密度比

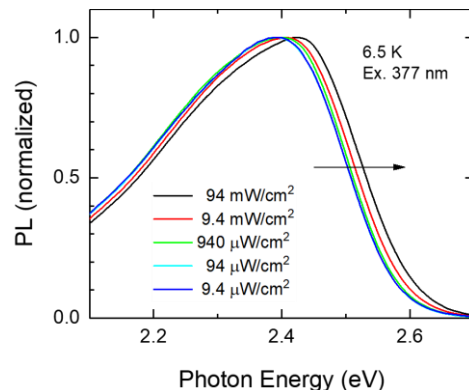


図1 5wt%にドーパされた薄膜の定常発光スペクトルの励起光強度。

が変わり、蛍光と燐光の混合比が変化すると結果的に図1に示すようにスペクトルがシフトする。このスペクトルシフトを定量的に扱うために発光ピークからちょうど半分になる波長を $\lambda_{1/2}$ と定義する。なお、TTAは燐光(三重項励起状態)を減少させる方向に作用し、STAは蛍光(一重項励起状態)を減少させる方向に作用する。つまり励起光強度を上昇させてスペクトルがブルーシフトするならば、TTAが作用していると判断することができる。

図2(a)は定義した $\lambda_{1/2}$ の励起光強度依存性をプロットしたものである。1wt%という低いドーピング濃度でもTTAが起こっていることが分かる。また(b)には発光効率を表す量として発光強度(I_{PL})を励起光強度(I_{ex})で割ったものをプロットしてある。強励起時に発光効率が低下する原因にはTTAとSTA以外にも発光サイトの飽和効果(Emitter saturation effect)が知られている[6,7]。これは基底状態にある発光サイトが枯渇するために生じるものであり、他にも励起光の透過率を上昇させるなどの影響を及ぼす。図2(b)において1wt%と0.1wt%のものが相対的に弱い励起光強度で効率の低下が見られているが、これも発光サイトの飽和によるものである。

この実験結果を定量的に理解するために式(1)と(2)を用いたシミュレーションを行った。その一例として $\gamma_{TT} = 10^{-18} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ および $\gamma_{ST} = 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ とした結果を図3に示す。この結果は図2の実験結果を再現したものであり、その特徴を良く捉えている。その他の条件についても網羅的に検討した結果、以下のことが分かった。(1) 発光サイトの飽和効果が支配的な場合、TTAによるスペクトルシフトは小さくなるものの、スペクトルシフトが始まる励起密度はほぼ変わらない(スペクトルシフトは γ_{TT} のみによって決まっている)。(2) TTAが支配的な場合、 I_{PL}/I_{ex} が減少する励起光強度とスペクトルシフトが始まる励起光強度はほぼ一致する。(3) STAは、TTAによるスペクトルシフトを遅らせる(高励起光強度側に移動させる)が、スペクトルシフトを小さくすることはない。これらことから4CzIPNの γ_{TT} は $10^{-18} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 程度の値であること、さらにその値はドーピング濃度にあまり依存していないことが分かった[7]。

一般にTTAは電子交換によって生じるため、非常に近接した分子間でのみで起こると考えられている[8]。この考えに従えば、ドーピング濃度を下げ、分子間隔が広がれば γ_{TT} は小さくなり、スペクトルシフトの生じる励起光強度は大きくなるはずである。しかし図2(a)を見ると傾向はやや反対に見える(低ドーピング濃度の方がスペクトルシフトの生じる励起光強度は同程度かむしろやや小さくなっているように見える)。格子ガスモデルによれば1wt%の4CzIPNの分子間隔は5 nm程度と見積もられることから、ここで観測されているTTAのメカニズムとして電子交換は考えにくい。別のメカニズムとしてフェルスター機構によりTTAが起こる可能性が指摘されている[9]。このフェルスター機構に基づくTTAの場合、その起こりやすさは遷移双極子モーメントの大きさによって決まる。即ち、 γ_{TT} は燐光寿命に反比例することが予想される。典型的な燐光発光材料では燐光寿命は 10^{-6} s 程度であり、 γ_{TT} は $10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ 程度である[5]。一方、4CzIPNの6.5 Kにおける燐光寿命は1 s程度と6桁長い[4]。したがって4CzIPNが燐光材料の γ_{TT} より6桁小さい $10^{-18} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ を持つということはフェルスター機構に基づくTTAであれば、極めて妥当な結果であると言える。

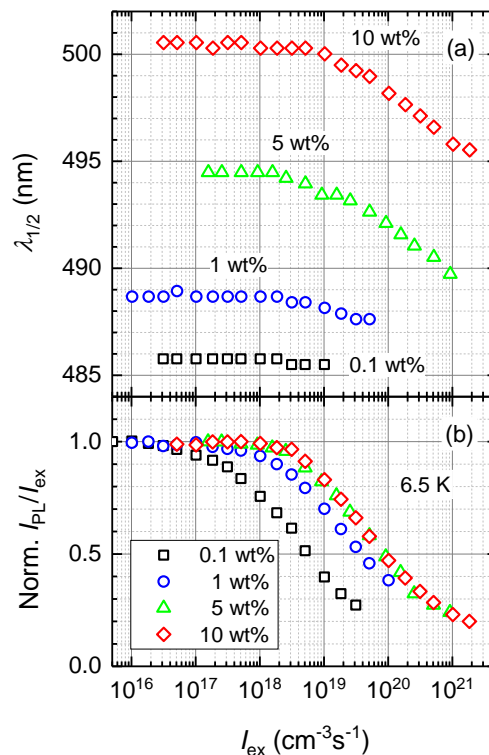


図2 (a) $\lambda_{1/2}$ の励起光強度依存性。(b) 発光強度を励起光強度で割った値の励起光強度依存性

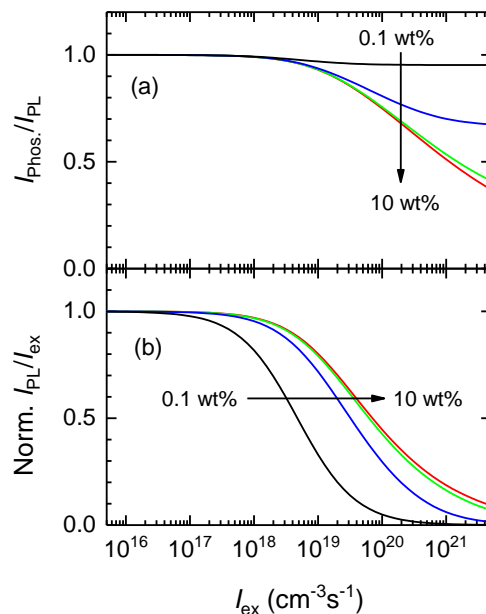


図3 (a) 観測される発光(I_{PL})に占める燐光($I_{Phos.}$)の割合を0.1, 1, 5, 10wt%の各ドーピング濃度に対して計算した結果。この割合の変化量は、おおむねスペクトルのシフト量に比例する。(b) 各ドーピング濃度について計算から得られる I_{PL}/I_{ex} 。

<参考文献>

- [1] M. A. Baldo *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 10967 (2000). [2] H. Uoyama *et al.*, Nature **492**, 234 (2012). [3] T. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Appl. **7**, 034002 (2017). [4] A. Niwa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 213303 (2014). [5] S. Reineke *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 163305 (2009). [6] S. Reineke *et al.*, Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett. **3**, 67 (2009). [7] A. Niwa *et al.*, Appl. Phys. Lett. **113**, 083301 (2018). [8] 例えば、N. J. Turro *et al.*, “Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules,” (Univ. Science Books, 2010)など。 [9] W. Staroske *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 197402 (2007).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Kobayashi, D. Kawate, A. Niwa, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito	4. 巻 217
2. 論文標題 Intersystem Crossing Rate in Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Status Solidi A	6. 最初と最後の頁 1900616/1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1002/pssa.201900616	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Niwa Akitsugu, Haseyama Shota, Kobayashi Takashi, Nagase Takashi, Goushi Kenichi, Adachi Chihaya, Naito Hiroyoshi	4. 巻 113
2. 論文標題 Triplet-triplet annihilation in a thermally activated delayed fluorescence emitter lightly doped in a host	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 083301 ~ 083301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1063/1.5025870	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Kobayashi, Akitsugu Niwa, Shota Haseyama, Kensho Takaki, Takashi Nagase, Kenichi Goushi, Chihaya Adachi, Hiroyoshi Naito	4. 巻 8
2. 論文標題 Emission properties of thermally activated delayed fluorescence emitters: analysis based on a four level model considering a higher triplet excited state	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Photonics for Energy	6. 最初と最後の頁 032104/1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1117/1.JPE.8.032104.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 T. Kobayashi, D. Kawase, A. Niwa, A. Kayamyo, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito
2. 発表標題 Temperature dependence of the intersystem crossing rate in thermally activated delayed fluorescence emitters
3. 学会等名 Compound Semiconductor Week 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kobayashi, D. Kawate, A. Niwa, T. Ishii, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito
2. 発表標題 Internal conversion rate in thermally activated delayed fluorescence emitters based on carbazol dicyanobenzene
3. 学会等名 The Seventh International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 萱苗淳美, 石井智也, 小林隆史, 永瀬 隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 スカイブルー発光を示す2CzPNの時間分解発光スペクトル
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井智也, 小林隆史, 永瀬 隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 熱活性化遅延蛍光材料における三重項 三重項対消滅評価
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 萱苗淳美, 石井智也, 小林隆史, 永瀬 隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 スカイブルー発光を示す2CzPNの時間分解発光スペクトル
3. 学会等名 有機EL討論会 第29回例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 萱苗淳美, 石井智也, 小林隆史, 永瀬 隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 スカイブルー発光を示すTADF材料の時間分解発光スペクトル
3. 学会等名 大阪府立大学21世紀科学研究センター 分子エレクトロニックデバイス研究所 第21回研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 萱苗淳美, 石井智也, 小林隆史, 永瀬 隆, 中野谷一, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 熱活性化遅延蛍光材料の項間交差速度の温度依存性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河崎広空, 萱苗淳美, 石井智也, 小林隆史, 永瀬 隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 カルバゾールジシアノベンゼン系TADF材料の時間分解発光測定
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Ishii, A. Niwa, D. Kawate, T. Kobayashi, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito
2. 発表標題 Triexponential photoluminescence decay due to a higher triplet excited state in a TADF emitter
3. 学会等名 The 19th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2018 International Conference on the Science and Technology of Emissive Displays and Lighting (EL2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Ishii, A. Niwa, D. Kawate, T. Kobayashi, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito
2. 発表標題 Relative permittivity dependence of decay rates in thermally activated delayed fluorescence emitter solutions
3. 学会等名 The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kobayashi, N. Akitsugu, S. Haseyama, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito
2. 発表標題 Photoluminescence spectral blueshift due to triplet-triplet annihilation in a thermally activated delayed fluorescence emitter
3. 学会等名 The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials (EXCON 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林隆史, 丹羽顕嗣, 永瀬 隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 熱活性化遅延蛍光材料における三重項・三重項対消滅 スペクトルシフトに基づく考察
3. 学会等名 有機EL討論会第26回例会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井智也, 川手大輔, 小林隆史, 永瀬 隆, 合志憲一, 中野谷一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 臭素置換された熱活性化遅延蛍光材料の光物性評価
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井智也, 丹羽顕嗣, 川手大輔, 小林隆史, 永瀬 隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川手大輔, 丹羽顕嗣, 小林隆史, 永瀬隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 熱活性遅延蛍光材料の項間交差速度の評価
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小林隆史, 丹羽顕嗣, 高木絢生, 長谷山翔太, 永瀬隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 熱活性化遅延蛍光材料における発光ダイナミクス - 高次三重項励起状態を考慮した解析 -
3. 学会等名 日本学術振興会第142委員会 有機光エレクトロニクス部会 第77回研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川手大輔, 丹羽顕嗣, 石井智也, 小林隆史, 永瀬隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 熱活性遅延蛍光材料の交換交差の温度依存性
3. 学会等名 有機 EL 討論会第 25回例会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川手大輔, 丹羽顕嗣, 石井智也, 小林隆史, 永瀬隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 カルバゾールジシアノベンゼン系TADF材料の交換交差の温度依存性
3. 学会等名 第28回光物性研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川手大輔, 丹羽顕嗣, 石井智也, 小林隆史, 永瀬隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 四準位モデルに基づく4CzIPNの緩和速度の検討
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井智也, 丹羽顕嗣, 川手大輔, 小林隆史, 永瀬隆, 合志憲一, 安達千波矢, 内藤裕義
2. 発表標題 発光緩和過程におけるスカイブルー発光を示す熱活性化遅延蛍光材料の高次の三重項励起状態の寄与
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 T. Kobayashi, H. Naito	4. 発行年 2020年
2. 出版社 John Wiley & Sons Ltd.	5. 総ページ数 28
3. 書名 Optical properties of organic semiconductors	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----