

| | |
|-----------|--|
| 1. 氏名 | 田中 正樹 |
| 2. 所属機関 | 東京農工大学大学院工学研究院生命工学専攻 |
| 3. 研究題目 | 高安定有機ラジカルの固体機能開拓 |
| 4. 研究の目的: | <p>有機発光ダイオード(OLED)の発光分子として、蛍光分子、りん光分子、熱活性化遅延蛍光分子など発光メカニズムが異なる発光分子が提案されている。有機 EL ディスプレイなどの高性能化のためには、青・緑・赤など広い波長範囲をカバーする高効率な発光分子が必要だが、特に赤～近赤外領域では一般的にエネルギーギャップ則により発光分子の発光量子収率が低下する傾向がある。</p> <p>本研究では、有機半導体固体薄膜中において電気励起または光励起により通常の蛍光スペクトルとは異なる赤色発光の特性を解析することで、新規赤色発光材料としての応用や薄膜の発電・センサデバイスとしての応用を検討した。</p> |

| | |
|---|--|
| 5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。): | <p>本研究では、2-(9,9'-spirobi[fluoren]-3-yl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (SF3-TRZ) 薄膜への光照射により発生する赤色発光をラジカル種由来の発光として、解析の対象とした。SF3-TRZ(図 1)は比較的高い電子移動度を有する有機半導体化合物であり、OLED の発光層における n 型ホスト材料や電子輸送層材料として用いられている(L.-S. Cui et al., <i>Nat. Commun.</i> 8, 2250 (2017))。筆者らのグループは、SF3-TRZ を電子輸送層材料とした OLED の駆動劣化メカニズムを調べる過程で、発光層の電荷輸送バランスが経時的に変化し、電荷再結合サイトが電子輸送層 SF3-TRZ へと遷移した結果、SF3-TRZ 層が通常の蛍光スペクトルとは異なる赤色発光を示すことを見出した。</p> <p>OLED における電気励起による赤色発光の解析は困難であるため、薄膜状態での評価を行った。SF3-TRZ 薄膜は、石英基板上へ真空蒸着法により成膜した。薄膜の光学特性として、吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命測定等々を評価した。</p> |
|---|--|

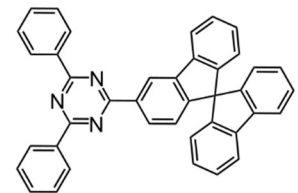


図 1 SF3-TRZ の分子構造

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

SF3-TRZ 薄膜の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル(励起波長: 300 nm)を図 2(a)に示す。SF3-TRZ の一重項励起状態からの発光波長は 390nm であり、先行研究で観察された SF3-TRZ 由来の赤色発光は通常の蛍光としては観察されなかった。次に 300-400 nm の紫外光を一定時間照射し続けた後の蛍光スペクトルを測定した。図 2(b)に光照射前後(照射時間:4 時間)の発光スペクトルを示す。光照射により SF3-TRZ の蛍光強度が低下したが、新たに 647 nm に極大を有する発光が生じた。新たに生じた発光は、有機 EL の劣化過程で生じたものと同様であり、SF3-TRZ の赤色発光は電気励起だけでなく光励起条件においても生じることがわかった。また、赤色発光は溶液試料では観察されず、固体試料に特有の現象であることもわかった。

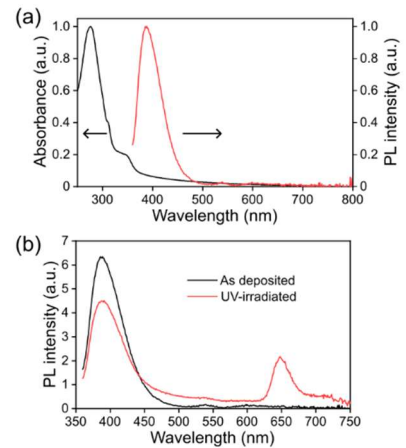


図 2 (a) 吸収・蛍光スペクトル
(b) 光照射前後の発光スペクトル

図 3 は、赤色発光を示す SF3-TRZ 薄膜における発光波長 380 nm および 650 nm の時間分解発光強度(励起波長:280 nm)である。この結果より発光寿命を求めたところ、蛍光成分(380 nm)は 1.4 ns、赤色発光(650 nm)は 1.2 ns および 31 ns の発光寿命が得られた。一般的な蛍光の場合には数 ns の蛍光寿命を示すことから、赤色発光の長い発光寿命は比較的禁制性の発光に由来することが示唆される。また、赤色発光の発光寿命は 2 成分から成っており、短い発光寿命は SF3-TRZ の蛍光と同程度の寿命であったことから、光励起

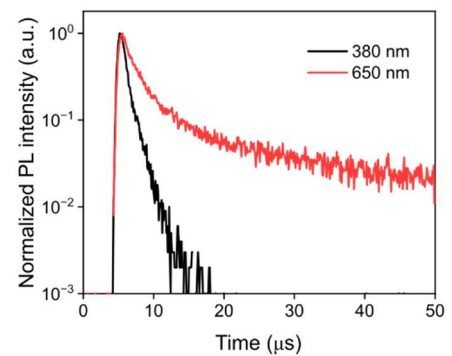


図 3 SF3-TRZ 薄膜の発光強度減衰

により生成した一重項励起子の緩和過程で、赤色発光を示す励起種へのエネルギー移動していることが示唆される。赤色発光(650 nm)における励起スペクトルを測定したところ、SF3-TRZ の吸収帯よりも長波長の波長領域(400-450 nm)にブロードなピークが観察され、これは赤色発光を示す物質の光吸収に対応すると考えられる。この波長領域は、SF3-TRZ の蛍光スペクトルと一部重なっていることから、SF3-TRZ の一重項励起状態からのエネルギー移動の一部はフェルスター型により生じていると考えられる。

赤色発エネルギー料の ESR 測定を行ったところ、光照射しない試料では観察されなかった不對電子に由来するシグナルが観察されたため、赤色発光の起源はラジカル等に由来すると考えられる。ラジカルの発光は二重項状態間の電子遷移であり、一般的に長い発光寿命となるため前述の実験結果とも合致する。しかし、SF3-TRZ と類似の分子構造を有する置換位置異性体(SF2-TRZ、SF4-TRZ)などでは赤色発光は生じず、SF3-TRZ においてアクセプター性官能基であるジフェニルトリアジンの置換位置などが発光効率に影響していると予想される。今後は、量子計算などにより赤色発光の起源をより詳細に明らかにするとともに、赤色発光の高効率化に資する分子設計の開拓およびセンサ・発電デバイスへの応用を検討していく。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

光照射により新たに形成できる励起種は他に例がなく、現状では極めて限られた条件および材料系でのみ観察される。この発現メカニズムを明らかにすることにより、新たな赤色発光分子の開発に寄与すると期待できる。また、これまでに開発されてきたラジカル発光分子の骨格は限定的であり、本研究により新たな安定ラジカル分子の開発につながると期待できる。

7.2 社会的価値:

有機 EL ディスプレイが普及している現在においても、有機 EL のく同劣化メカニズムは未解明の部分が多い。本研究で明らかになってきた、駆動過程での新たな発光種の発生はデバイス劣化の要因を明確に解析する指標になると考えられ、有機 EL デバイスの高耐久化に向けた材料開発に資すると期待できる。また、現状赤色発光材料として高価なレアメタルを含まりん光発光分子が用いられてきたが、本研究の成果は低コスト・高効率な新たな赤色発光分子の開発につながると期待できる。

7.3_研究成果:

- ・「研究論文(原著)」
投稿準備中