

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05852

研究課題名(和文) 構造制御した固体光アップコンバージョン材料の三重項励起子拡散異方性の解明

研究課題名(英文) Anisotropic triplet exciton diffusion inside structurally controlled solid-state materials with photon upconversion

研究代表者

溝黒 登志子 (Mizokuro, Toshiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：90358101

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：膜厚方向に異方性を導入した三重項-三重項消滅型アップコンバージョン(TTA-UC)発光を示す固体材料作製手法を開発した。新規UC材料を合成し、溶液とキャスト膜の光励起UC特性を評価した。次に膜厚方向にナノ構造を導入した、UC発光を示す固体薄膜を作製したところ、膜厚方向に構造を有さない薄膜と比較して、UC量子収率が高くなることを見出した。これは、膜厚方向に異方性を導入することで、膜厚方向の三重項励起子拡散が促進されたことが一因と考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TTA過程を利用したUCを示す分子固体材料へ、制御された方法で異方性を導入することにより、その異方性が光UC特性に与える影響を解明した。これらの結果に基づき固体発光体材料の構造設計をすると、固体TTA-UC材料の高効率発光に寄与する。TTA現象を利用すると、低消費電力型のEL素子開発や総合的な太陽光エネルギー利用効率の向上による有機薄膜太陽電池の高効率化などにも寄与できると考えられ、構造に起因する発光機構などの解明にも大きく寄与する。また、本研究で見出した新規発光体分子は、生体イメージングへの応用展開できる。このように、オプトエレクトロニクス分野における学術的意義および産業的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)： We demonstrated fabrication of solid-state materials which showed emission derived from triplet-triplet annihilation photon upconversion (TTA-UC). We synthesized novel materials for UC and evaluated UC characteristics of these materials in solution and in cast films. Films with nano-structures in depth were also fabricated and their UC quantum yields with the nano-structures were higher than those without the nano-structures. This result indicated that the nano-structures in depth could enhance diffusion of triplet excitons in depth.

研究分野：機能物性化学

キーワード：光物性 構造・機能材料 複合材料・物性 光アップコンバージョン 励起子拡散長

1. 研究開始当初の背景

三重項励起子はその失活過程がスピン禁制であるので一重項励起子に比べて長寿命であり、そのため遠距離まで拡散してエネルギーを輸送することができる。このため、有機 EL や有機薄膜太陽電池といった分子性固体素子中の三重項励起子の利用について関心が高まっている。さらにごく最近、我々は三重項-三重項消滅(TTA)過程を利用した光アップコンバージョン(UC)である TTA-UC を結晶性固体中において高効率で発現させることに初めて成功し (*Mater. Horiz.* **4**, 83 (2017))、そのメカニズムにおいても固体中の三重項励起子の拡散が重要な役割を果たしていると考えている。

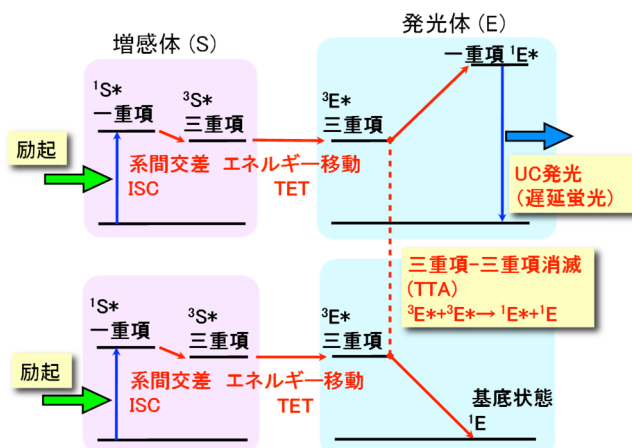


図1 三重項-三重項消滅アップコンバージョン機構と三重項励起子拡散

TTA-UC は太陽光のようなインコヒーレントな入射光でも高効率に、それよりも短波長の発光へと波長変換する過程である (*Chem. Rev.* **115**, 395 (2015); *Chem. Comm.* **52**, 5354 (2016) 等)。その量子収率も溶液系を中心に 10% を超える値が報告されており、太陽電池などを組み合わせ、それらの感度の高い波長へと長波長の長成分を変換することで、総合的な太陽光エネルギー利用効率向上に貢献すると考えられている。TTA-UC 材料には 2 つの成分が必要であり、長波長の光を吸収する役割の増感剤と、短波長での発光を担う発光体から成る。増感剤分子が吸収した光エネルギーは発光体分子にエネルギー移動で受け渡され、固体中では発光体分子の三重項励起子を生成する(図 1)。この三重項励起子が媒体中を拡散して衝突することにより TTA 過程が生じて、三重項状態よりも高いエネルギーを持つ励起一重項励起子となり、そこから UC 発光を生じる。このように発光体分子から成るマトリクス中の三重項励起子拡散は励起子同士が出会って TTA 過程が生じるために中心的な役割を果たす。

分子性の結晶性固体は複雑な分子の構造を反映して異方性を持つことが多いと期待されるが、その異方性環境下の三重項励起子拡散についてはこれまで着目されて来ていなかった。しかし、固体中での異方性を制御して、一つの方向の三重項励起子拡散を他の方向に比べて著しく促進することができれば、特定の方向にのみ三重項励起子を輸送することができる。3 次元的に広がる等方的な励起子拡散の場合に比べて、1 次元方向にのみ拡散が生じる場合は、その濃度は距離とともに大きく低下することなく、高い励起子濃度を保ったまま拡散が進むと期待される (図 2)。このため、励起子拡散長が向上し、その結果 TTA 現象が発現しやすくなると期待される。

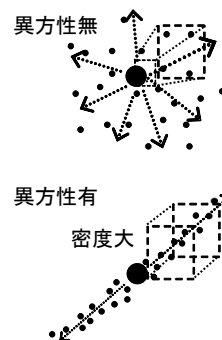


図2 励起子拡散異方性

このような 1 次元方向の三重項励起子拡散が生じる可能性は十分考えることができる。その理由として、固体中の分子の配列構造を制御し、固体中の分子間の π 電子雲の重なりをある結晶軸に沿って大きくできれば、正孔や電子の移動度についてはその結晶軸に沿った移動度が大きくなって異方性が生じることが既に知られている (*Chem. Mater.* **6**, 1809 (1994); *Phys. Rev. Lett.* **109**, 097403 (2012) 等)。励起子のマイグレーションも電子と正孔のマイグレーションと関係があると考えられるので、配向制御により三重項励起子拡散長を一次元方向に増加させることができると推定される。このことにより励起子同士の出会い確率が増え、結果的に TTA-UC の発光効率が增大すると期待される。このような三重項励起子拡散への異方性の導入には、高度に分子配向が制御された固体が必要となる。

そこで、本研究では、固体 UC 材料を配向させることで、三重項励起子拡散へ異方性を導入し、それが UC 発光特性に与える効果を明らかにする。

2. 研究の目的

本研究では、三重項-三重項消滅(TTA)過程を利用した光アップコンバージョン(UC)を示す分子固体材料へ、制御された方法で異方性を導入することにより、その異方性が三重項励起子の拡散に与える影響を解明する。異方性を持たせた励起子拡散が可能になれば、三重項励起子の密度の

低下を防ぎながらその伝達が可能になり、UC 効率の向上に繋がる。このため、基板上に配列制御した UC 固体材料を作製する方法を開発するとともに、その構造と UC 発光特性を評価することで、構造と三重項励起子拡散の異方性との相関について解明する。

3. 研究の方法

本研究では、構造に異方性を導入した固体材料作製手法を開発し、これらの構造評価と UC 特性評価を行う。

固体中で分子の配列を制御する手法の一つとして、我々が独自に開発してきた、摩擦転写法と呼ばれる界面での高度配向技術とそれで形成された異方性を保持して厚みのある固体膜を得る蒸着法を組み合わせた手法を用いる (*J. Phys. Chem. B*, **116**, 189 (2012), *Org. Electron.* **13**, 3130 (2012) 等)。摩擦転写法とは、ポリマー成型体を圧着し、一定速度で定温に加熱した基板上に掃引するだけで、ポリマー主鎖が掃引(基板平行)方向に配列した面内配向膜を作製できる方法である(図3)。液晶配向法のような配向誘起層を必要とせず、分子配列と薄膜化を同時に行える。得られた膜の配向度は他の高分子配向制御法に比べて非常に良い(ポリチオフェンでは回折半値幅 4.1°) という特長がある。まず摩擦転写法を用いて、下層となるポリマー配向膜を作製する。この配列したポリマー膜上に π 共役系低分子を真空蒸着すると、下層のポリマー膜をテンプレートとし、ポリマー主鎖の配列方向に平行に分子長軸が配列した低分子を成長できる。一方、基板に直接蒸着した低分子長軸は、基板上にほぼ垂直あるいは斜めに配列することがこれまでに分かっている。そこで、基板に対して異なる分子配列を示す固体薄膜を作製し、これら固体薄膜の UC 発光特性を評価する。

また、膜厚方向にナノ構造を有する UC 固体材料作製技術も新規開発する。

これらの分子配列制御技術やナノ構造制御技術と固体 UC 材料を組み合わせることで、三重項励起子拡散の異方性を固体 UC 材料に導入し、それが UC 発光特性に与える効果を明らかにする。

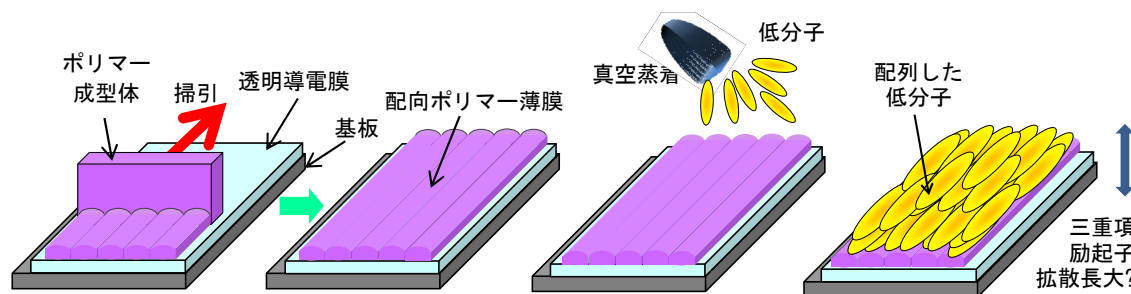


図3. 構造に異方性を導入した固体材料作製方法の一例。

4. 研究成果

(1) 新規 UC 材料の合成

固体中で配列制御可能な分子候補として、光励起の UC の発光体として報告されている 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) 誘導体およびルブレン誘導体に着目し、これらの誘導体を新規合成した。

当初予定になかった成果としては、ナフタルイミド部位を有する含白金共役系ポリマーを新規合成した。このポリマーは、溶液中で光励起 UC の増感剤としての役割を担うことが分かった。このポリマーからなる配向膜を作製できると、発光体分子と組み合わせることで、新規 UC 固体材料を作製できる可能性がある。

(2) 固体化および構造制御

面内配列したポリマー薄膜上に DPA とその誘導体を製膜すると、DPA 誘導体分子はポリマーの主鎖配列方向に沿って面内配列することを微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAX) 測定と偏光紫外可視吸収スペクトル測定より見出した。DPA と一部の DPA 誘導体薄膜においては、面外(膜厚)方向の分子配列も制御できることが、2次元微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAX) 測定(図4 (a), (b)) より分かった。そして、ガラス上に製膜した薄膜と比較すると、この DPA 誘導体薄膜中のアントラセン環が基板に対してより平行に配列していることが分かった。

π 共役系低分子の場合、基板面に対して分子中の π 共役面が水平に近い配列を取ると、基板垂

直方向に対して電子と正孔が拡散しやすくなり、その結果有機薄膜太陽電池の変換効率 (*Org. Electron.* **13**, 3130 (2012)) や有機 EL の発光効率が向上することが知られている。励起子のマイグレーションも電子と正孔のマイグレーションと関係があると考えられるので、配向制御により三重項励起子拡散長を一次元方向、すなわち膜厚方向に増加させることができると推定される。

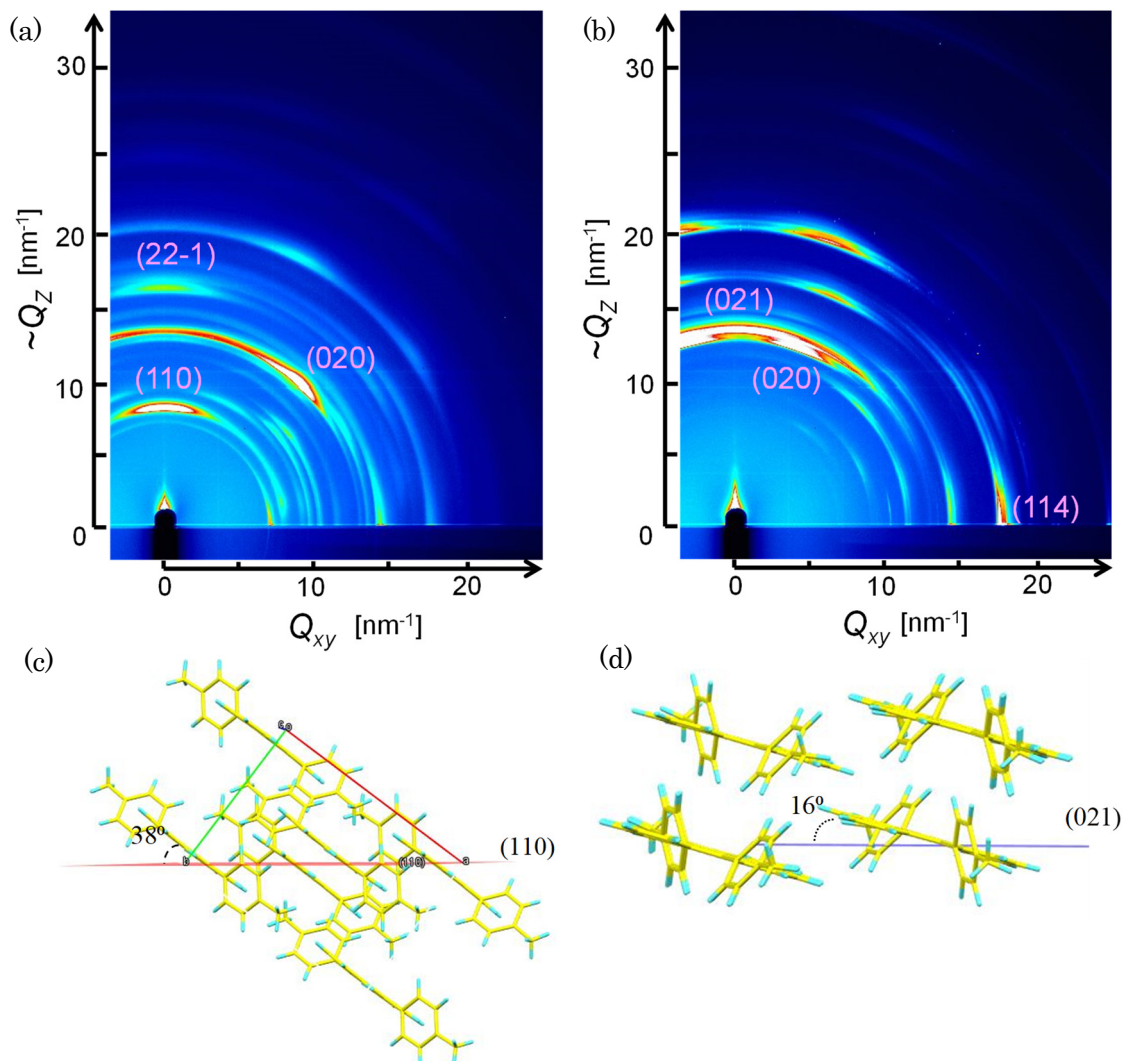


図4. (a)ガラス基板上に製膜したDPA誘導体と、(b)面内配向ポリマー膜上に製膜したGIWAX像。(c)ガラス基板面と、(d)面内配向ポリマー面に対するDPA誘導体分子中のアントラセン面の配置を示す模式図。

また、新規合成したこれらの材料を用いた、膜厚方向にナノ構造を有するUC固体材料作製方法の開発も別途実施した。

当初予定になかった成果としては、細孔表面にアミノ基を有する細孔径約 50 nm のナノ多孔質ガラスを作製し、カルボキシル基を側鎖に有する Pt(II) Coproporphyrin I (PtCP) 溶液にこの多孔質ガラス基板を浸漬して、ナノ多孔質ガラス細孔内表面に PtCP をイオン交換反応により固定化する手法を開発した。PtCP は光励起の UC における増感剤としての役割を担う分子である。この PtCP を固定化したナノ多孔質ガラスを、発光体である 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) を溶解した溶液に浸漬してアルゴン (Ar) 置換することで UC 材料を作製した。さらに PtCP を固定化したナノ多孔質ガラスのナノ細孔中に融解した DPA を浸透させて固定化することで、固体 UC 材料を作製した。

(3) UC 特性評価

既報 (*Mater. Horiz.* **4**, 83 (2017)) に従い、既設の顕微鏡・レーザー・ファイバー分光器等を組み合わせることで顕微発光システムを構築し、さらに試料を窒素雰囲気下で測定するための

封入セルを作製することで、UC 発光を示す固体材料(特に薄膜)の発光特性評価が可能となった。

増感剤と発光体を含む固体材料を作製し(図 5 (a))、532nm のレーザー光で励起したところ、薄膜から青色の UC 発光が観測された(図 5 (b))。

UC 発光スペクトルの測定および固体材料の UC 量子収率の算出も可能となった。

次に、膜厚方向にナノ構造を有する UC 固体材料を作製し、光励起 UC 特性評価を行ったところ、構造制御していない薄膜と比較して UC 量子収率が高くなることが分かった。これは、膜厚方向に構造制御することで、膜厚方向の発光体の三重項励起子拡散長が大きくなったことが要因の一つであると考えられ、引き続き検討する。

また、新規合成したルブレレン誘導体とポルフィリン誘導体を混合した溶液と、これらを混合体からなるキャスト膜の光励起 UC 特性を評価した。これらルブレレン誘導体単体の溶液とキャスト膜では、ルブレレン無置換体よりも発光量子収率が高くなることが分かった。一方、増感剤とこれらルブレレン誘導体を混合すると消光過程が起こり、その結果、キャスト膜中の UC 量子収率は無置換ルブレレンのキャスト膜と同等であることが分かった。

これら新規合成した発光体分子薄膜からなる、電流励起型 UC 固体材料を作製し、発光特性評価を行った。配向と発光特性との因果関係については、引き続き検討する。

当初予定になかった成果も複数得られた。

これまでアップコンバージョン材料としての報告がない分子群が、溶液中で光励起 UC の発光体としての役割を担うことを発見した。この分子群はバイオセンシングへの応用例がこれまで複数報告されている。適切な増感剤と組み合わせることで、より長波長である赤色や近赤外光で励起し、可視光で観測できるバイオセンシング材料としての応用が期待される。

また、含白金共役系ポリマーを増感剤とし、発光体分子と混合した溶液の UC 量子収率は 30%前後であり、ポリマーとしては高い値であることが分かった。なお、このポリマーと発光体と混合して作製したキャスト膜は UC 発光を示さなかった。これはポリマーと発光体の相分離が原因であると考えられる。発光体と相溶性が良いポリマーの合成を今後検討する。

さらに、増感剤を固定化したナノ多孔質ガラスを発光体である 9, 10-ジフェニルアントラセン(DPA)を溶解した溶液に浸漬して Ar 置換後、532nm の緑色光を照射すると青色の UC 発光が観測されることを見出した(図 6 (a, b))。このリン光と UC 発光の時間分解測定を行い、これらの立ち上がりと減衰曲線を解析した結果、ナノ多孔質ガラス表面に固定された PtCP から溶液中の DPA への三重項-三重項エネルギー移動には速度の異なる 2 つのパスが存在することが示唆された。これは、ナノ多孔質ガラス表面の PtCP には寝ている分子と立っている分子が存在するためであると考えている。DPA を細孔中に浸漬させて固体化した固体 UC 材料も、UC 発光を示すことが分かった(図 6 (c))。

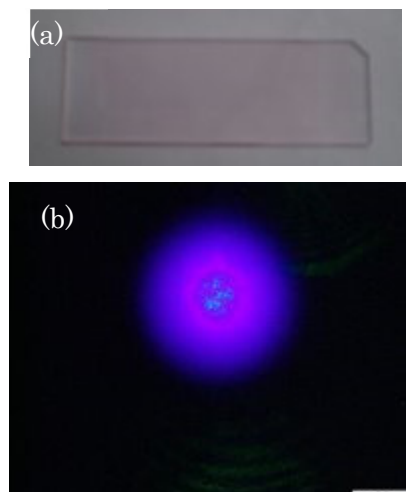


図 5. (a)ガラス基板上に作製した、UC 発光を示す固体材料、(b) 532nm の緑色光を入射したときの固体材料(a)からの UC 発光。

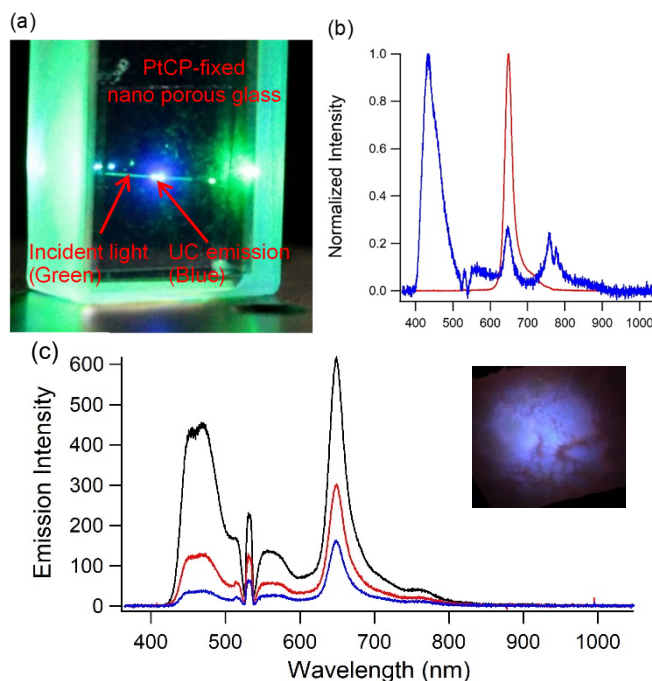


図 6. DPA を溶解した溶液中に PtCP を固定化したナノ多孔質ガラスを浸漬して Ar 置換後、532nm の緑色光を入射したときの (a) UC 発光の様子、(b) UC 発光スペクトル。(c) PtCP を固定化したナノ多孔質ガラスの細孔中に融解した DPA を浸漬させて固体化した材料からの UC 発光の様子(右上)と UC 発光スペクトル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mizokuro Toshiko, Abulikemu Aizitiaili, Suzuki Kengo, Sakagami Yusuke, Nishii Ritsuki, Jin Tetsuro, Kamada Kenji	4. 巻 22
2. 論文標題 Triplet-triplet annihilation upconversion through triplet energy transfer at a nanoporous solid?liquid interface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 17807 ~ 17813
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cp01735c	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 Toshiko Mizokuro, Aizitiaili Abulikemu, Yusuke Sakagami, Tetsuro Jin, Kenji Kamada	4. 巻 17
2. 論文標題 Enhanced phosphorescence properties of Pt-porphyrin derivative fixed on the surface of nanoporous glass	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Photochemical & Photobiological Sciences	6. 最初と最後の頁 622-627
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c7pp00449d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 曾谷 太一、溝黒 登志子、三田 文雄
2. 発表標題 ナフタリイミド部位を有する含白金高分子の合成と光電気特性
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 曾谷 太一、溝黒 登志子、曾川 洋光、三田 文雄
2. 発表標題 ナフタリイミド部位を有する含白金高分子の合成と光電気特性
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 曾谷 太一、溝黒 登志子、曾川 洋光、三田 文雄
2. 発表標題 Synthesis and upconversion property of platinum-containing poly(norbornene)s bearing naphthalimide moieties
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 溝黒 登志子、鎌田 賢司
2. 発表標題 Triplet-triplet annihilation upconversion (TTA-UC) by triplet energy transfer through solid-liquid interface
3. 学会等名 15th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金坂 青葉、溝黒 登志子、宮寺 哲彦、小金澤 智之、小林 健二、鎌田 賢司、西川 浩之、阿澄 玲子
2. 発表標題 配向ポリチオフェン膜上に真空蒸着したジフェニルアントラセン誘導体の配向評価
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 溝黒 登志子、ABULIKEMU AIZITIAILI、阪上 裕介、西居 律紀、鈴木 健吾、神 哲郎、鎌田 賢司
2. 発表標題 Triplet-triplet annihilation photon upconversion (TTA-UC) by triplet energy transfer (TET) through solid-liquid interface
3. 学会等名 Final International Symposium on Photosynergetics, Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金坂 青葉・溝黒 登志子・宮寺 哲彦・小金澤 智之・小林 健二・鎌田 賢司・西川 浩之・阿澄 玲子
2. 発表標題 面内配向したポリチオフェン膜上に真空蒸着したジフェニルアントラセン誘導体分子の配向評価
3. 学会等名 日本化学会 第99春季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 溝黒 登志子、ABULIKEMU AIZITIAILI、鈴木 健吾、阪上 裕介、西居 律紀、神 哲郎、鎌田 賢司
2. 発表標題 固液界面での三重項エネルギー移動による光アップコンバージョン
3. 学会等名 高次複合光応答第8回公開シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 溝黒 登志子、ABULIKEMU AIZITIAILI、鈴木 健吾、阪上 裕介、西居 律紀、神 哲郎、鎌田 賢司
2. 発表標題 ナノ細孔表面に固定した増感体と溶液中の発光体による光アップコンバージョンとそれらの間の三重項エネルギー移動ダイナミクス
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 溝黒 登志子、ABULIKEMU AIZITIAILI、鈴木 健吾、阪上 裕介、西居 律紀、神 哲郎、鎌田 賢司
2. 発表標題 Photon upconversion properties of sensitizer dye fixed on the surface of nano-porous glass
3. 学会等名 The IUPAC symposium in Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 溝黒 登志子、ABULIKEMU AIZITIAILI、鈴木 健吾、阪上 裕介、西居 律紀、神 哲郎、鎌田 賢司
2. 発表標題 Photon upconversion of phosphorescence dye loaded on the surface of nano-porous glass
3. 学会等名 2nd International Symposium on Photosynergetics, Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 溝黒登志子、アブリケム アイズイティアイリ、鈴木健吾、阪上裕介、西居律紀、神哲郎、鎌田賢司
2. 発表標題 細孔表面に増感体色素を固定化したナノ多孔質ガラスを用いた光アップコンバージョン
3. 学会等名 新学術領域「高次複合光応答システムの開拓と学理の構築」第6回公開シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 溝黒登志子、アブリケム アイズイティアイリ、鈴木健吾、阪上裕介、西居律紀、神哲郎、鎌田賢司
2. 発表標題 ナノ多孔質ガラスの細孔表面に固定化した増感体色素を用いた光アップコンバージョン特性の評価
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 溝黒登志子、阪上裕介、西居律紀、アブリケム アイズイティアイリ、鈴木健吾、神哲郎、鎌田賢司
2. 発表標題 ナノ多孔質ガラスの細孔表面に固定化した増感体色素を用いた三重項-三重項光アップコンバージョン
3. 学会等名 第66回高分子学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 澤 あか音、ニィーティ トリパティ、クレア ヘック、溝黒 登志子、橘 浩昭、玉井 尚登、葛原 大軌、山田 容子、鎌田 賢司
2. 発表標題 近赤外固体系三重項-三重項消滅光アップコンバージョンにおけるルブレン誘導体の置換基効果とそのメカニズム
3. 学会等名 2021年光化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Kenji Kamada, Ryuma Sato, Toshiko Mizokuro, Hiroataka Kito-Nishioka, Yasuteru Shigeta	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 617
3. 書名 Photosynergetic Responses in Molecules and Molecular Aggregates, Chapter 3: Photosynergetic effects on triplet-triplet annihilation upconversion processes in solid revealed by theory and experiments	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 アップコンバージョン型蛍光を発する発光材料	発明者 園田 与理子, 溝黒 登志子, 則包 恭央	権利者 国立研究開発法人産業技術総合研究所
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021- 56657	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>国立研究開発法人産業技術総合研究所 電子光基礎技術研究部門 分子集積デバイスグループ ホームページ https://unit.aist.go.jp/riaep/mol-assembly/</p> <p>イベント出展：女子大学院生・ポストクのための産総研所内紹介と在職女性研究者との懇談会（在職女性研究者との懇談会、ラボ見学ツアー対応） 2020/12/14 主催： 産業技術総合研究所 総務本部 ダイバーシティ推進室、オンライン開催 https://unit.aist.go.jp/innhr/diversity2020/ja/events/201215_event.html 「有機分子を用いた光の短波長変換 ～固体化・薄膜化を目指して～」 溝黒 登志子</p>
--

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
研究協力者	鎌田 賢司 (Kamada Kenji) (90356816)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・ 上級主任研究員 (82626)	
研究協力者	小林 健二 (Kobayashi Kenji) (40225503)	静岡大学・グリーン科学技術研究所・教授 (13801)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関