

平成 22 年 6 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007 ～ 2009
 課題番号：19750165
 研究課題名 (和文) 新規プロトン移動型レーザ色素を用いた次世代有機発光デバイスの創成
 研究課題名 (英文) Development of next-generation organic light-emitting devices using novel proton-transfer laser dyes
 研究代表者
 坂井 賢一 (SAKAI KENICHI)
 千歳科学技術大学 総合光科学部・講師
 研究者番号：50342788

研究成果の概要 (和文)：有機半導体レーザに代表される次世代有機発光デバイスの創成に向けて、励起状態分子内プロトン移動(ESIPT)反応を示すプロトン移動(PT)型色素は、濃度消光を起こしにくく高利得媒体を構築する上で有望な色素である。そこで本研究では、レーザ活性に加え、電界発光に必要なキャリア輸送性をも兼ね備えた新規PT型色素の開発を行った。その結果、優れたキャリア輸送性が期待出来る亜鉛錯体において ESIPT 反応を実現し、またその薄膜から増幅自然放出光を観測することに成功した。

研究成果の概要 (英文)： Toward realization of next-generation organic light-emitting devices such as organic semiconductor lasers, we focused on proton-transfer laser dyes showing an excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) reaction since they are advantageous for creating a high-gain medium without concentration quenching. In this study, we successfully developed a zinc complex showing ESIPT, from which amplified spontaneous emission was observed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,000,000	0	2,000,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	360,000	3,560,000

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：材料化学, 機能材料・デバイス

キーワード：有機電子材料・素子, 有機半導体レーザ

1. 研究開始当初の背景

ここ十年来、有機発光ダイオード(OLED)研究は急速に進展し、一部実用化されるなどその開発は成熟期を迎えたと言える。今後、次世代OLEDとして位置づけられる有機半導体

レーザ(OSL)の開発など更なるOLEDの高性能化を図るには、これまでのOLED研究で培われた知見を踏まえた上で、尚一層進んだ創造的・革新的な材料設計やデバイス設計が求められる。例えば、現在OLEDに用いられているホ

スト-ゲスト型の発光層は高効率かつ高輝度の発光を得るのに有効であるが、OSLコア層への適用を想定した場合、現状以上の光増幅利得の向上は見込めずレーザ素子への展開は期待出来ない。そこでOSLの実現には、ホストの機能(キャリア輸送能)とゲストの機能(レーザ活性能)を同時に持ちあわせた新規レーザ色素材料の創出が重要な課題となる。

本研究では、一般的なレーザ色素とは異なり、光の吸収放出過程に励起状態分子内プロトン移動反応(ESIPT)を基にした特徴的なレーザ4準位系をもつ“プロトン移動(PT)型レーザ色素”の分子骨格をベースに、上記条件を満足するような新規レーザ色素の開発を行う。また実際にOLED素子等の発光層に適用し、PT型レーザ色素が次世代有機発光素子の根幹材料として有望であることを実証する。

2. 研究の目的

本研究では PT 色素を用いてキャリア移動度の向上と利得の増大を同時に図れることを示すことを目標とし、現行の有機発光素子よりもワンランク向上した革新的な発光素子の提案を目指す。世界的に OSL の開発研究の停滞感否めない中、本研究の成果はそのブレークスルーとなり、また OSL 実現へ向けた有効な足掛りとなるものと大いに期待できる。

3. 研究の方法

主に以下3つの系を対象に研究を進めた。

(1) π 共役置換基を導入したベンゾアゾール骨格をもつ PT 色素の合成と評価

優れたレーザ活性を示すベンゾアゾール骨格の PT 型色素をベースとして、それにフェニレン系やフェニレンビニレン系の π 共役置換基を導入することでキャリア輸送性を向上を図った。合成した新規 PT 色素に対し、それらの発光特性を評価した。

(2) レーザ活性を示す亜鉛-キノキサリン錯体の開発

有機 EL のキャリア輸送性材料としても優れた特性を示すに亜鉛錯体に着目し、その配位子部分で ESIPT 反応が起こるような亜鉛錯体を合成し、それらの結晶構造や発光特性を調べた。

(3) PT 型レーザ色素導入した有機無機層状ペロブスカイトの開発

キャリア輸送を無機ペロブスカイト層に委ね、レーザ活性を有機層で行わせることを念頭に、PT 色素を有機層に導入した系の構築を試みた。

4. 研究成果

(1) π 共役置換基を導入したベンゾアゾール骨格をもつ PT 色素の合成と評価

今回、キャリア移動度の向上を目的に合成した新規 π 系拡張型 PT 色素の多くにおい

て、 π 系拡張はベンゾアゾール骨格が本来有する ESIPT 効率を低下させてしまう結果になってしまい、残念ながら現状期待したような2つの機能性(キャリア輸送能とレーザ活性能特性)を併せ持つ色素の開発には至っていない。ただ、置換基の導入位置を検討したところ、ベンゾアゾール骨格本来の ESIPT 効率にあまり影響を与えない部位も存在することが確認された。これは今後の色素開発において重要な分子設計指針となり、有益な情報を得ることが出来たと考えている。

(2) レーザ活性を示す亜鉛-キノキサリン錯体の開発

上述の研究課題(1)の打開策のひとつとして、亜鉛錯体に着目した研究も同時に進めてきた。亜鉛錯体にレーザ活性を付与するため、ESIPT 反応が想定可能で、且つ亜鉛イオンを配位可能な部位をもつ配位子の候補として、3-hydroxy-2-quinoxalinecarboxylic acid (hqxcH) を取り上げた。錯体の合成は、まず酢酸亜鉛二水和物と hqxcH をエタノール中で混合することにより沈澱を得た後、この沈澱を DMSO に溶解し、ピリジン(py)を少量添加後数日間静置することで、強い蛍光性を示す $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{py})_2]$ 錯体の単結晶を得た。一方、上述の DMSO 溶液を用いてスピコート法により薄膜を作製し、それを乾燥後、ピリジン蒸気にさらすことで $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{py})_2]$ 錯体の薄膜を得た。

結晶でも薄膜でも、蛍光スペクトルは 530 nm に極大をもち、その波長を測定波長とした励起スペクトルの極大波長 410 nm とのエネルギー差 (Stokes シフト) は $5,522 \text{ cm}^{-1}$ と大きな値を示した。(図 1) これは、hqxc 内の水素結合において図 2 に示すような光励起によるエノール型からケト型への変換、つまり ESIPT 反応が起こっていることを示している。また、この錯体の薄膜をレーザ光(窒素レーザ)でポンピングし、薄膜内を導波した光を観測すると、PT 型レーザ色素に特徴的な利得狭線化したスペクトルが得られた。これまで、このような増幅自然放出光(ASE)

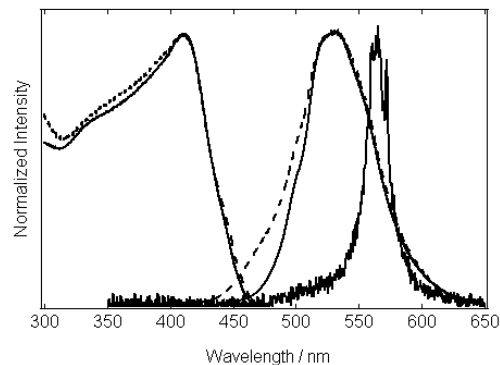


図 1 $[\text{Zn}(\text{hqxc})_2(\text{py})_2]$ 錯体の蛍光、励起スペクトル(実線: 結晶、点線: 薄膜、および ASE スペクトル)

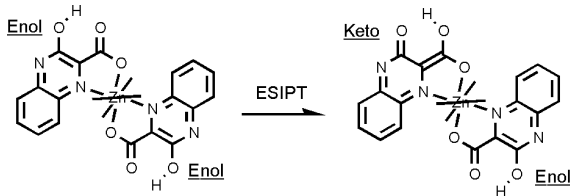


図2 [Zn(hqxc)₂(py)₂]錯体における ES IPT(光誘起エノール-ケト互変異性化)

を金属錯体から観測したという報告例は皆無である。加えて、本錯体の発光特性には、軸配位子のピリジンが重要な役割を果たしていることを明らかにした。(図3) 以上の結果は、イギリス化学会の無機化学専門誌 Dalton Trans. に投稿し、掲載された。

また本錯体を研究する中で、軸配位子がピ



図3 Zn-hqxc 錯体の ES IPT 及び発光特性に与える軸配位子の影響

リジンからイミダゾールへ置換されると、錯体の吸収や発光特性は大きく変化し、錯体はフォトクロミズムを示すようになった。このような蛍光性とフォトクロミック特性が軸配位子の変換によって切り替わるという現象は大変ユニークであり、現在論文投稿へ向け準備中である。

今後、本錯体のキャリア輸送特性の検証や製膜性向上を図り、有機半導体レーザ活性層への適用を検討していく予定である。

(3) PT型レーザ色素導入した有機無機層状ペロブスカイトの開発

サリチルアミド骨格の PT 型色素に、無機ペロブスカイト層への導入に必要なアミノ

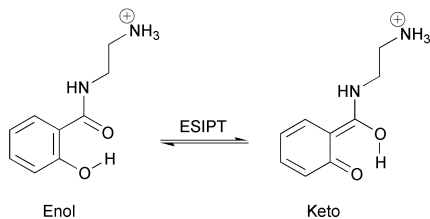


図4 サリチルアミド骨格 PT 色素での ES IPT

エチル基修飾を施した AEHBA-HCl (図4) を合成した。

AEHBA-HCl と PbCl₂ を溶解した DMF 溶液を用いてスピンコート法により製膜すると、基板に対して有機層と無機層が交互に積み重なった自己組織化構造(図5) が容易に形成されることを確認した。

この薄膜の吸収スペクトルには、無機ペロブスカイト層でのワニエ励起子形成に起因するシャープなバンドが観測され、一方、蛍光スペクトルには、AEHBA が ES IPT を経由して発光していることを示唆する大きく Stokes シフトしたバンドが観測された。(図6) つまり本系では、無機層にワニエ励起子が、有機層にフレンケル励起子が生成されており、それら共存系をスピンコート法という簡便な方法で実現することに成功した。(論文投稿中)

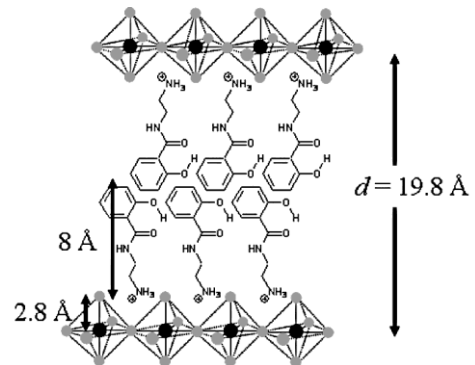


図5 (AEHBA)₂PbCl₄ 薄膜の有機無機層状ペロブスカイト構造の模式図

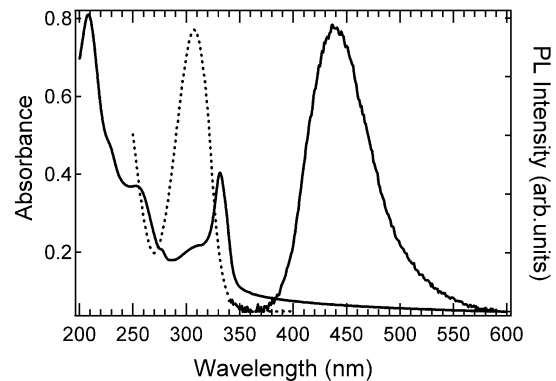


図6 (AEHBA)₂PbCl₄ 薄膜の吸収・蛍光スペクトル。点線は励起スペクトル。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① K. Sakai, M. Takemura, K. Ueda, and Y. Kawabe, Lead chloride-based layered perovskite incorporated with an excited state intramolecular proton transfer dye, *J. Lumin.* (2010) submitted. 査読有
- ② K. Sakai, S. Takahashi, A. Kobayashi, T. Akutagawa, T. Nakamura, M. Dosen, M. Kato, and U. Nagashima, Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in six-coordinated zinc(II)-quinoxaline complexes with ligand hydrogen bonds: their fluorescent properties sensitive to axial positions, *Dalton Trans.*, **39**, 1989 – 1995, (2010). 査読有

[学会発表] (計8件)

- ① S. Takahashi, K. Sakai, T. Akutagawa and T. Nakamura, Substitution effect on lactam-lactim tautomerism of quinoxaline derivatives and their metal complexes, 10th Chitose International Forum on Photonics Science and Technology, November 13 to 14, 2009, at CIST in Chitose
- ② K. Sakai, S. Takahashi, T. Akutagawa, T. Nakamura and U. Nagashima, Optical applications of a fluorescent zinc(II)-quinoxaline complex with intraligand hydrogen bonds, Korea-Japan Joint Forum (KJF) 2009 on Organic Materials for Electronics and Photonics, August 23 to 26, 2009, at KAL Hotel in Jeju, Korea.
- ③ K. Sakai, S. Takahashi, T. Akutagawa, T. Nakamura and U. Nagashima, The influence of axial ligands on the fluorescent properties of Zn(II) 3-hydroxy-2-quinoxaline-carboxylate complexes, 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds (ISPPCC) July 4 to 9, 2009, at Gateaux Kingdom in Sapporo.
- ④ 坂井賢一, 岡田孟矩, 高橋紗未, 石川晴美, 芥川智行, 中村貴義, 長嶋雲兵, 複合機能化を目指した新規プロトン移動型レーザー色素の開発, 2008年光化学討論会, 2008年9月, 大阪府立大.

- ⑤ 坂井賢一, 高橋紗未, 石川晴美, 小林中, 芥川智行, 中村貴義, 長嶋雲兵, 配位子内での互変異性化を利用した金属錯体における双安定状態の実現, 第58回錯体化学討論会 2008年9月, 金沢大.
- ⑥ 坂井賢一, 高橋紗未, 石川晴美, 小林中, 芥川智行, 中村貴義, 長嶋雲兵, 励起状態分子内プロトン移動反応を示す亜鉛錯体の発光特性と軸配位子効果, 第21回配位化合物の光化学討論会, 2008年8月, 北里大.
- ⑦ 高橋紗未, 石川晴美, 小林中, 坂井賢一, 芥川智行, 中村貴義, 長嶋雲兵, 励起状態分子内プロトン移動反応を示す亜鉛錯体の構造と発光特性, 日本化学会北海道支部 2008年夏季研究発表会, 2008年7月, 北見工大.
- ⑧ 岡田孟矩, 蔭浦裕美, 坂井賢一, 長嶋雲兵, プロトン移動型レーザー色素の置換基導入による光・電子機能制御, 日本化学会北海道支部 2008年夏季研究発表会, 2008年7月, 北見工大.

[図書] (計1件)

- ① 坂井賢一 (分担執筆)
有機半導体デバイス -基礎から最先端材料・デバイスまで- (オーム社)
3章 有機半導体レーザー, 3.2 プロトン移動型, 2010年, 編集中.

[その他]

ホームページ等

<http://www.chitose.ac.jp/~k-sakai/work/framepage.html#work1>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂井 賢一 (SAKAI KENICHI)
千歳科学技術大学・総合光科学部・講師
研究者番号: 50342788

(2) 研究分担者

()
研究者番号:

(3) 連携研究者

()
研究者番号: