

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：38005

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H02049

研究課題名(和文) 電荷蓄積機構を用いた高効率有機蓄光システムの構築

研究課題名(英文) Development of efficient organic long persistent luminescence system based on charge trapping mechanism

研究代表者

嘉部 量太 (KABE, RYOTA)

沖縄科学技術大学院大学・有機光エレクトロニクスユニット・准教授

研究者番号：00726490

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機蓄光システムは電子ドナーと電子アクセプターから構成される、レアメタルを含まない蓄光材料であり、柔軟性や持続可能性といった観点で既存の無機蓄光には無い特色を持つ。しかし、その効率は無機蓄光の1/100以下である。
本課題では有機蓄光の詳細なメカニズムを解明し、電子ドナー材料とアクセプター材料の材料選択に重要な因子を解明した。成膜手法の影響や高分子材料の開発にも成功した。また、エネルギー移動メカニズムと電荷トラップメカニズムの2つを取り入れることで、有機蓄光の効率を従来の6倍まで向上させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機蓄光はレアメタルを含まず、柔軟で塗布可能な蓄光材料として注目を集めている。本課題により、このような蓄光現象は電子ドナーとアクセプターの混合物において一般的に生じることが確認された。また、電荷トラップ機構とエネルギー移動機構により効率は6倍に向上した。さらなる材料の最適化により、実用レベルの有機蓄光実現が期待される。
また、有機蓄光システムで生じる安定な電荷分離状態の解明、多くの有機半導体デバイスで重要なエキシトンを解明する上でも役立つことが期待される。

研究成果の概要(英文)：Organic long-persistent luminescence (OLPL) systems, consisting of organic electron donors and acceptors, do not require rare metals and can form transparent and flexible films by solution processes. However, the emission efficiency of OLPL is less than 1/100 of that of inorganic materials.

In this project, we elucidated the detailed emission mechanism of OLPL systems and clarified the important factors for the material selection of the electron donors and the acceptors. We also clarified that the OLPL performances are independent to the film fabrication methods. We developed a polymer based OLPL system which have good flexibility and transparency. The OLPL performance was improved six times higher than that of previous system by incorporating both energy transfer mechanism and charge trapping mechanism.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：蓄光 電荷分離 フォトルミネッセンス エキシトン 有機半導体

1. 研究開始当初の背景

蓄光材料は吸収した光のエネルギーを蓄え、長時間にわたって発光する光ルミネッセンス材料であり、避難誘導灯などに実用化されている。既存の蓄光材料は全て無機材料で構成されており、特に高性能な材料はレアメタルを必要とする。一方、我々は有機材料を用いた蓄光材料の開発に成功した。有機蓄光材料は、電子ドナーと電子アクセプターから構成され、レアメタルを必要とせず、簡便な手法で成膜可能である。しかしながら、有機蓄光の発光特性は、実用化されている無機蓄光の1/100以下の性能に留まっている。有機蓄光材料の高性能化のためには、詳細な発光メカニズムの解明と、それに基づいた材料設計が必要となる。

2. 研究の目的

有機蓄光の詳細な発光メカニズムを解明し、有機蓄光の発光に寄与する因子を解明する。また、有機蓄光の発光効率改善のために、エネルギー移動機構の導入、および電荷トラップ機構の導入を行う。

3. 研究の方法

発光メカニズムの解明のために、有機蓄光のドナー材料とアクセプター材料の組み合わせ、ドナーとアクセプターの混合比、成膜手法の影響について検討した。また発光減衰挙動を様々な過渡減衰測定手法を用いてナノ秒から1時間までの時間スケールで測定した。さらに熱ルミネッセンスによる評価を行った。エネルギー移動機構の導入として、電子ドナーとアクセプターからなる有機蓄光システムに種々の蛍光材料を添加し、その影響を確認した。電荷トラップ機構の導入では、導入したトラップによる電荷蓄積を光刺激発光により確認した。

4. 研究成果

4-1. 有機蓄光システムの発光メカニズム解明

有機蓄光システムの発光プロセスは、光吸収によって電荷が生成する過程、電荷が蓄積する過程、電荷再結合により発光する過程に大別される。電荷生成過程は有機太陽電池、電荷再結合発光過程は有機ELと類似した発光メカニズムを持つ。特に有機蓄光で利用する電子ドナーと電子アクセプターの組み合わせでは、分子間の電荷移動(CT)励起状態が重要な役割を担う。このCT励起状態からの発光はエキサイプレックス発光とも呼ばれ、HOMOはドナー分子に、LUMOはアクセプター分子に局在化することから、その発光はアクセプター分子のLUMOとドナー分子のHOMO間の遷移として近似することが出来る。このようなHOMOとLUMOの分離は、一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギー差を小さくするため、熱による逆系間交差(RISC)が進行し、熱活性化遅延発光(TADF)材料としても利用されている。

実際に様々な電子ドナーとアクセプターの組み合わせについて、その発光挙動を観測した結果、多くの組み合わせで蓄光発光が観測され、蓄光発光が一般的な現象であることが確認された。有機蓄光の発光はドナーのHOMOとアクセプターのLUMOによって制御可能であり、その組み合わせによって青緑色から赤色までの発光色が得られた(図1)。

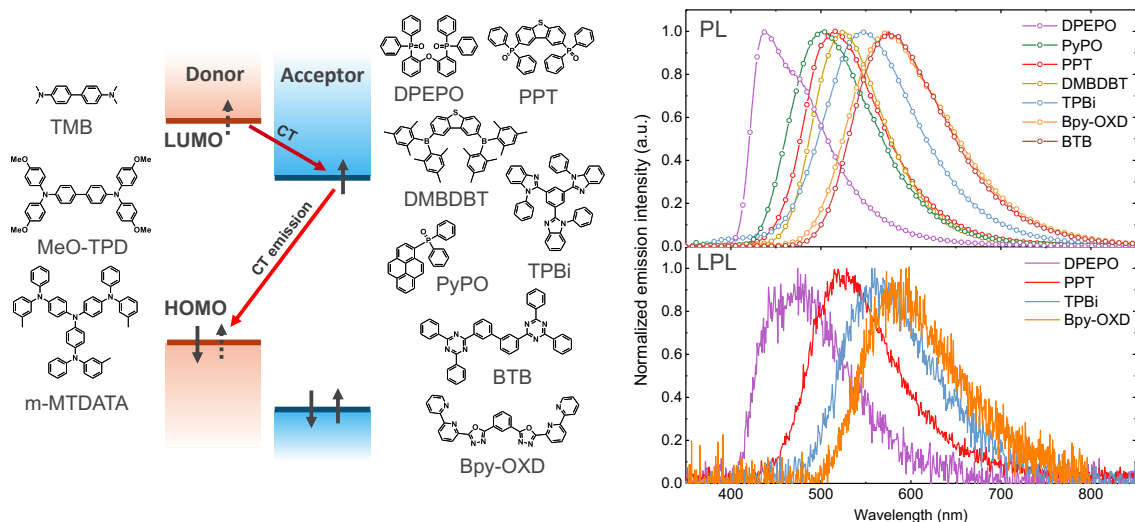


図1. 様々な電子ドナーと電子アクセプターの分子構造と、電子ドナーを m-MTDATA とした場合の、アクセプター材料による定常状態の発光 (PL) と蓄光 (LPL) スペクトルの変化

このようなCT励起状態を形成するドナー・アクセプター混合膜やTADF材料の場合、CT励起状態に加えてそれぞれの局所励起(LE)状態が発光に寄与する。熱による逆エネルギー移動は生じるが、基本的に最も低い励起状態から発光に至る。このため、LEとCT励起状態の相関が重要となる。CT励起状態が最も低いか、LEとCT励起状態のエネルギー差が小さい場合、ほとんどの発光はCT励起状態より得られるため、発光スペクトルはPLもLPLも主に一重項CT状態(1CT)から得られる。一方、LEがCTに比べて十分に低い場合、電荷再結合により得られた三重項励起子は三重項LE状態(3LE)に移動する。強固な固体媒体に分散された発光分子では、非放射失活速度がりん光速度よりも遅くなり室温りん光が得られるが、有機蓄光システムでも同様に、 3LE からのりん光が得られる。電荷再結合過程でも 3LE が発光に寄与するが、一般的に 3LE からの発光効率は悪いため、LPLの持続時間も短くなる。これらの結果から、CT励起状態が最も低い組み合わせが、効率的な有機蓄光に適していることが明らかとなった(図2)。

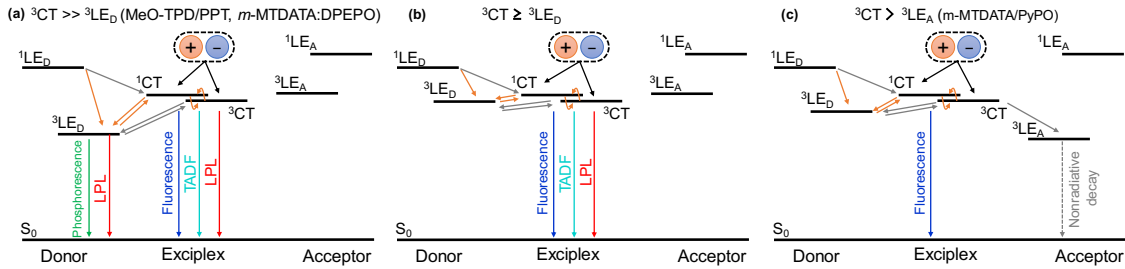


図2. LE状態とCT状態の影響。(a) $^3CT \gg ^3LE_D$ (b) $^3CT \geq ^3LE_D$ (c) $^3CT > ^3LE_A$.

より詳細に 1CT と 3LE の相関の重要性を解明するため、同様の分子骨格を有し 3LE_D の異なる2つのドナー材料TMB、TTBとPPTの混合膜について、その発光スペクトル変化と発光減衰挙動から、電荷再結合後の発光減衰挙動の詳細を解明した。TMBの 3LE_D は2.63 eVであり、一重項準位 1CT (2.79 eV)とのエネルギー差は0.16 eVと小さい。この場合、電荷再結合後に生成した励起子は熱によって 1CT に戻ることが可能である。このため、発光は基本的に全て 1CT から得られる。一方、TTB/PPTの場合、 3LE_D (2.50 eV)は 1CT (3.04 eV)に比べて0.5 eV近く低い。この場合、生成した励起子のほとんどはエネルギー準位の一番低い 3LE_D へと移動し、発光に至る。 1CT に再結合した励起子の一部は 3LE_D への移動よりも早く発光するため 1CT からのエキサイプレックス発光も含まれる。このため、蓄光過程では 3LE_D と 1CT の2つの発光スペクトルが含まれる。このように効率的な有機蓄光システムにはドナーのHOMO、アクセプターのLUMO、それぞれの三重項励起状態 3LE_D 、 3LE_A と 1CT のエネルギー差が重要であることを見出した(図3)。

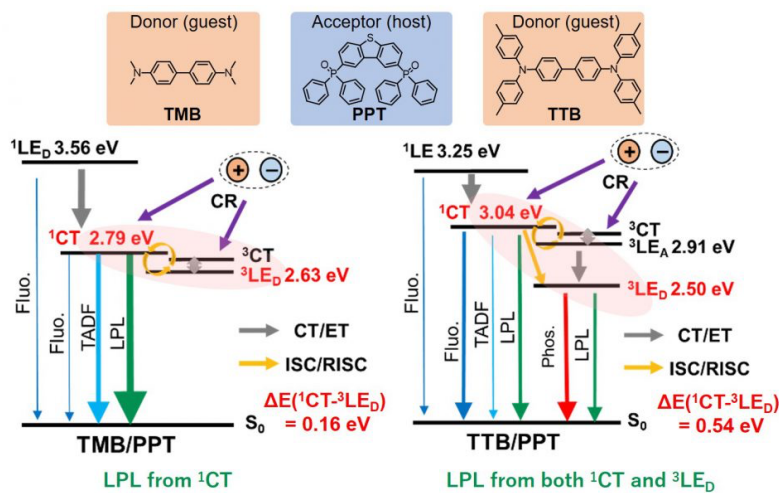


図3. TMB/PPTとTTB/PPTの励起準位と発光過程

また、有機蓄光の発光減衰挙動を詳細に解明した結果、CT励起状態からの蛍光、遅延蛍光の2つの指数関数減少の後に、蓄光を示す、べき乗減衰が得られることが確認された。このことから有機蓄光システムにおいてもTADFの関与が解明された。さらに、低温において光照射し、昇温により電荷再結合発光を得る熱ルミネッセンス測定においても、有機蓄光システムは熱ルミネッセンスを示した。この結果は電荷として有機蓄光システムがエネルギーを蓄積していることを意味する(図4)。

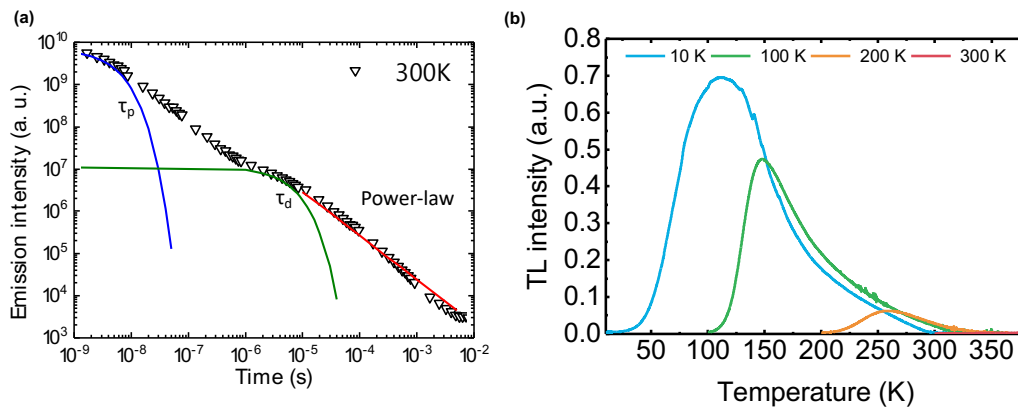


図4. (a) m-MTDATA と PPT の混合膜の過渡発光減衰挙動 (b) 熱ルミネッセンス

これまでに報告した有機蓄光システムは、低分子ドナーと低分子アクセプターの組み合わせであり、厚膜を成膜するためにメルトキャスト法を利用してきた。簡便に成膜できる一方で、厚膜時には柔軟性に乏しく、クラックや破断が生じた。そこで成膜手法として、m-MTDATA と PPT の混合膜について、メルトキャスト法に加えて、スピコート法と真空蒸着法についても検討した。その結果、全ての成膜手法で蓄光発光が得られ、成膜手法に依存しない事が確認された。一方で、蓄光発光の強度は非常に弱いため、メルトキャスト法やスピコート法による薄膜では、十分な発光強度が得られないことが確認された。

また、成膜特性を改善するためにアクセプター官能基を有する高分子材料 PBPO を利用し、溶液からのドロップキャスト法によって有機蓄光システムを構築した。得られた有機蓄光システムは十分な柔軟性を持ち、かつ透明であるが、紫外光照射によって蓄光発光を示した (図5)。

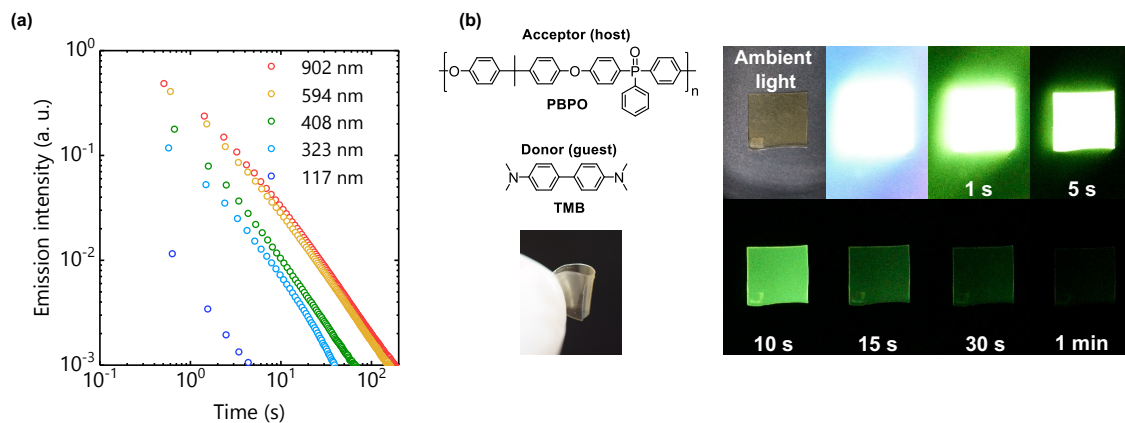


図5. (a) m-MTDATA と PPT のスピコート膜の膜厚による蓄光特性変化 (b) アクセプターポリマーPBPO とドナーTMB からなる柔軟かつ透明な蓄光膜

4-2. エネルギー移動機構の導入

有機蓄光システムの発光はドナー・アクセプター材料間の CT 励起状態に基づくため、一般的に発光量子収率が低く、発光スペクトルもブロードで色純度が悪いといった問題点が残されている。そこで本研究では、既存の有機蓄光システムに、種々の蛍光材料を加え、発光色の制御および発光持続時間の改善を行った。TMB:PPT はエキサイプレックスに基づく 450-750 nm にブロードな発光を持つ。この発光は蛍光材料の吸収スペクトルと重なり、TMB:PPT から蛍光材料へのフェルスターエネルギー移動 (FRET) が生じる。実際に、発光スペクトルは光励起中のスペクトルも LPL スペクトルも蛍光材料に由来する発光が観測された。その発光色は TBPe, TTPA, TBRb、DBP、DCM2 の順に長波長シフトし、緑青色から赤色まで、ほぼすべての発光色を取り出すことに成功した。また青色の TBPe と赤色の DBP の 2 種類を同時に添加することで白色の蓄光発光を得ることも成功した。エネルギー移動過程を確認するために、TMB:PPT:TBRb 膜についての電荷分離媒体 TMB:PPT を励起可能な 340 nm で励起した場合は蓄光発光が得られたのに対し、添加発光材料 TBRb のみを励起可能な 492 nm で励起した場合には蓄光が得られなかった。このため、TMB:PPT による電荷分離とフェルスターエネルギー移動の両方が不可欠であることが確認された。添加蛍光剤によって発光色・発光効率・色純度・発光持続時間の全てを向上することが可能となった (図6)。

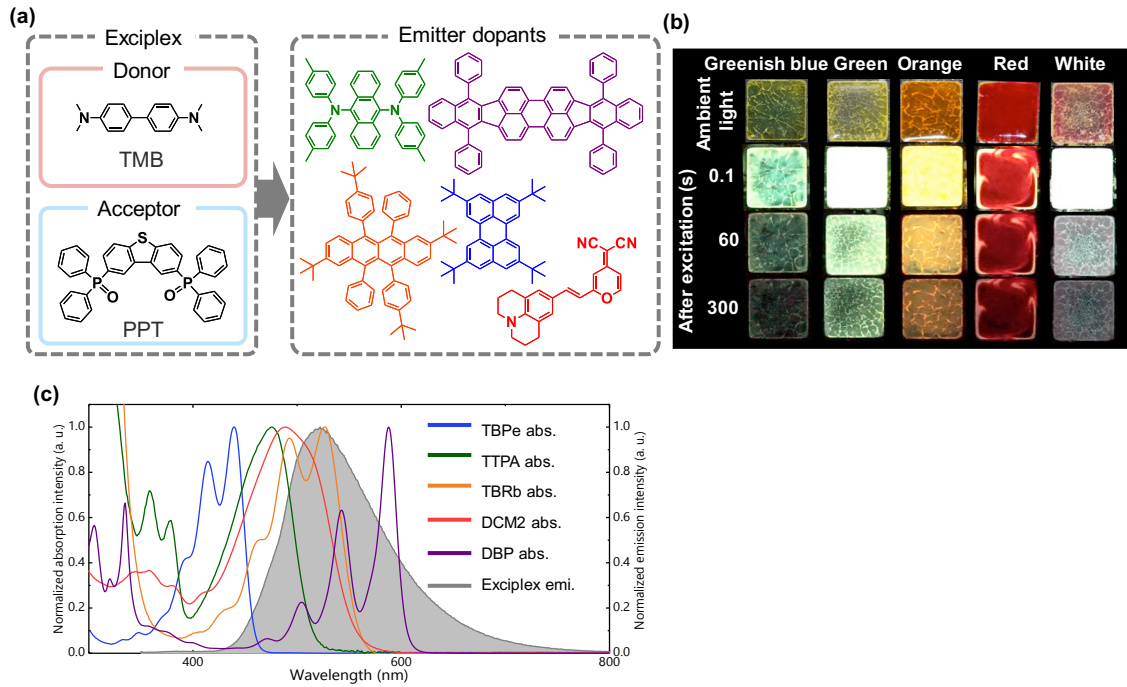


図 6. (a) TMB:PPT から蛍光材料へのエネルギー移動 (b) 発光の様子 (c) TMB:PPT の CT 発光と各種蛍光材料の吸収スペクトル

4-3. 電荷トラップ機構の導入

電子ドナーとアクセプターのみから構成される有機蓄光システムでは、明確な電荷蓄積サイトは存在せず、分子のコンフォメーションの違い、部分的な極性、不純物などによって電子が保持されていると予想される。より安定に電荷分離状態を保持するには、無機蓄光同様に電荷トラップサイトとなるようなドーパントを加えることが考えられる。

電荷トラップ材料を添加した場合、トラップ準位が適切であれば室温で徐々に脱トラップして再結合に至るが、トラップが深い場合、室温で完全に脱トラップできない。その結果、深いトラップ材料を添加した有機蓄光システムでは、電荷分離状態を長時間維持することが可能となる。

蓄積された電荷は、熱による再結合だけでなく、近赤外光照射によって取り出すことが可能である。このような光刺激発光は無機蓄光材料でも報告されている。3成分有機蓄光システムでは、電荷分離状態はドナーのラジカルカチオンと、トラップ材料のラジカルアニオンとなる。このトラップ材料ラジカルアニオンの持つ吸収域を赤外光で励起することで、電荷再結合が進行し、再び発光として取り出すことが可能となる。実際にトラップ・発光材料としてルブレンを添加した有機蓄光システムにおいて、紫外光で電荷蓄積し、1週間電荷分離状態を保持した後、ルブレンラジカルアニオンに対応する近赤外光を照射することで、ルブレンからの光刺激発光が観測された (図 7)。

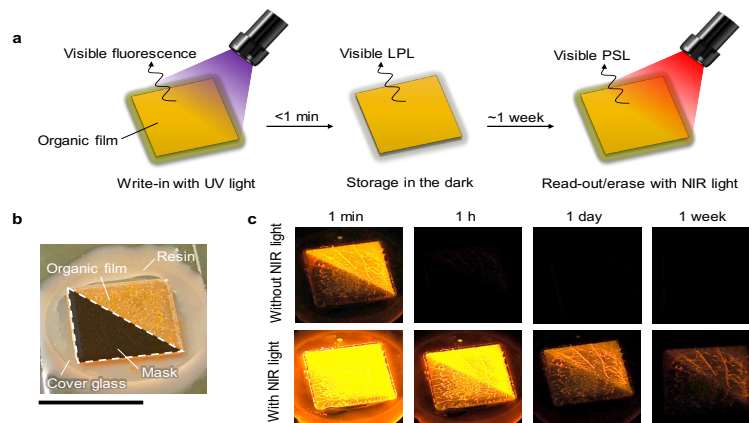


図 7. (a) 光刺激発光の様子

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Jinnai Kazuya, Nishimura Naohiro, Kabe Ryota, Adachi Chihaya	4. 巻 48
2. 論文標題 Fabrication-method Independence of Organic Long-persistent Luminescence Performance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 270 ~ 273
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180949	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 Lin Zesen, Kabe Ryota, Adachi Chihaya	4. 巻 49
2. 論文標題 Orange Organic Long-persistent Luminescence from an Electron Donor/Acceptor Binary System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 203 ~ 206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190823	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 Lin Zesen, Kabe Ryota, Wang Kai, Adachi Chihaya	4. 巻 11
2. 論文標題 Influence of energy gap between charge-transfer and locally excited states on organic long persistence luminescence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 191
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-14035-y	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 -
1. 著者名 Naohiro Nishimura, Zesen Lin, Kazuya Jinnai, Ryota Kabe, Chihaya Adachi	4. 巻 30
2. 論文標題 Many Exciplex Systems Exhibit Organic Long Persistent Luminescence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2000795
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202000795	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 Jinnai Kazuya, Kabe Ryota, Adachi Chihaya	4. 巻 30
2. 論文標題 Wide-Range Tuning and Enhancement of Organic Long-Persistent Luminescence Using Emitter Dopants	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1800365 ~ 1800365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201800365	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 Lin Zesen, Kabe Ryota, Nishimura Naohiro, Jinnai Kazuya, Adachi Chihaya	4. 巻 30
2. 論文標題 Organic Long-Persistent Luminescence from a Flexible and Transparent Doped Polymer	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1803713 ~ 1803713
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201803713	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 Li Wenbo, Li Zhaoning, Si Changfeng, Wong Michael Y., Jinnai Kazuya, Gupta Abhishek Kumar, Kabe Ryota, Adachi Chihaya, Huang Wei, Zysman Colman Eli, Samuel Ifor D. W.	4. 巻 32
2. 論文標題 Organic Long Persistent Luminescence from a Thermally Activated Delayed Fluorescence Compound	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2003911 ~ 2003911
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202003911	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 該当する

1. 著者名 Jinnai Kazuya, Nishimura Naohiro, Adachi Chihaya, Kabe Ryota	4. 巻 13
2. 論文標題 Thermally activated processes in an organic long-persistent luminescence system	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 8412 ~ 8417
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR09227D	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 Tan Shinichi, Jinnai Kazuya, Kabe Ryota, Adachi Chihaya	4. 巻 33
2. 論文標題 Long Persistent Luminescence from an Exciplex Based Organic Light Emitting Diode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2008844 ~ 2008844
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202008844	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 嘉部 量太	4. 巻 59
2. 論文標題 光誘起電荷分離を利用した有機蓄光システム	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本画像学会誌	6. 最初と最後の頁 316 ~ 324
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11370/isj.59.316	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 嘉部 量太	4. 巻 90
2. 論文標題 有機材料を使った蓄光システムの開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 294 ~ 297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.90.5_294	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18件 (うち招待講演 14件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Long-persistent luminescence from exciplex
3. 学会等名 ICMAT2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 有機物からの蓄光発光
3. 学会等名 高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 Long-Lasting Emission from Organic Host-Guest Systems
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Long-Persistent Luminescence from Organic Molecules
3. 学会等名 IDW19 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryota Kabe, Naoto Notsuka, Kenichi Goushi, Chihaya Adachi
2. 発表標題 Long-lived triplet excitons and radical ion pairs in organic semiconducting host-guest systems
3. 学会等名 MRS fall meeting 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Organic Long Persistent Luminescence
3. 学会等名 SPIE Photonics and Optics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryota Kabe, Chihaya Adachi
2. 発表標題 Organic long persistent luminescence from a mixture of donor and acceptor
3. 学会等名 France-Japan Workshop on Optoelectronics and Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 有機物を用いた蓄光材料
3. 学会等名 新化学技術推進協会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 長残光を示す有機材料の開発
3. 学会等名 高知化学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 光り続ける有機物
3. 学会等名 化学フロンティア研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 嘉部量太、安達千波矢
2. 発表標題 有機長残光材料の設計
3. 学会等名 第13回 有機デバイス・物性院生研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 嘉部量太、安達千波矢
2. 発表標題 電荷分離を利用した有機蓄光システム
3. 学会等名 日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会合同研究会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 分子間電荷移動に基づいた有機蓄光システム
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 嘉部 量太
2. 発表標題 Long-Lived Emission from Organic Molecules
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Organic glow-in-the-dark materials based on photoinduced charge separation
3. 学会等名 nanoGe: Light emission in Organic and Hybrid materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryota Kabe
2. 発表標題 Organic glow-in-the-dark systems based on long-lived charge-separated state
3. 学会等名 Riken CEMS Topical Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Zesen Lin, Ryota Kabe, Chihaya Adachi
2. 発表標題 Influence of energy gap between charge-transfer and locally excited states on organic long persistence luminescence
3. 学会等名 2020 MRS meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 嘉部量太
2. 発表標題 電荷分離を利用した有機蓄光材料
3. 学会等名 強光子場科学研究懇談会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 Persistent Luminescence Emitter	発明者 陣内和哉、嘉部量太、安達千波矢	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-14295	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 Persistent Luminescence Emitter	発明者 陣内和哉、嘉部量太、安達千波矢	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-14296	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 Organic Photostimulated Luminance	発明者 嘉部量太、立川貴士	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-154297	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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

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			
英国	University of St Andrews			