

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21220

研究課題名（和文）弱い相互作用による三重項励起子の制御と有機半導体デバイスへの応用

研究課題名（英文）Management of triplet excitons by weak molecular interactions and application for organic semiconducting devices

研究代表者

嘉部 量太（KABE, Ryota）

九州大学・最先端有機光エレクトロニクス研究センター・助教

研究者番号：00726490

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：有機物の非放射失活を抑制し、室温下においても三重項励起子を発光へと利用するために、新しいホスト材料を開発した。金属有機構造体を用いることで、高温においても非放射失活を抑制できることを見いだした。また新規半導体性ホスト材料を開発することで、非放射失活抑制を有機EL素子内でも可能にし、残光有機ELを実現した。

研究成果の概要（英文）：We developed novel host materials aiming for the harvesting of the triplet excitons into emission by suppression of the nonradiative decay. We demonstrate that long-lived emission from triplet excitons can be achieved even at high temperature by encapsulating organic emitter in metal organic frameworks (MOFs). Moreover, we demonstrate an organic light-emitting diode (OLED) containing a long-lived phosphorescence emitter that displays electroluminescence with long transient decay after it is turned off. To achieve LLP from an emitter layer, we developed the host molecule 3-(N-carbazolyl)-androst-2-ene (CzSte), which can minimize the nonradiative decay of guest emitter molecules.

研究分野：材料科学

キーワード：リン光 非放射失活 有機半導体 金属有機構造体 有機EL 有機エレクトロニクス

1. 研究開始当初の背景

有機材料において、励起三重項状態 (T_1) から発光を伴う基底一重項状態 (S_0) への遷移過程はリン光と呼ばれ、スピン禁制のため、その速度定数 (k_p) は $10^6 \sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ と遅い。このため、発光を伴わずに分子振動など熱によって S_0 に戻る非放射失活過程と競合する。このため、リン光を観測するには、通常、液体窒素下など極低温にすることで非放射失活速度定数 (k_{NR}) を k_p よりも小さくする必要がある (図 1)。

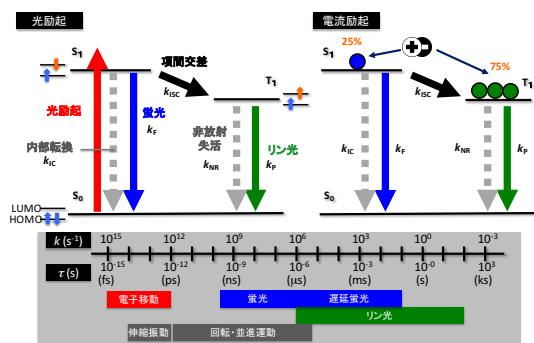


図 1. 光励起・電流励起におけるエネルギー状態図

室温付近でリン光を効率的に得るには、一般的にイリジウムや白金などの重原子を用い、重原子効果によって k_p を大きくすることで実現される。一方、室温における T_1 からの非放射失活過程を低減することができれば、 $k_p > k_{NR}$ が達成され、通常の芳香族分子からもリン光を取り出すことが可能となる。このような非放射失活抑制によるリン光発現の利点としては、蛍光とリン光を 1 つの化合物から同時に取り出すことが可能であること、 k_p が非常に遅い発光材料を選択することで長寿命発光を実現できることである。

非放射失活抑制は溶媒分子による緩和が大きい溶液状態では実現せず、固体宿主媒体に発光材料を分散させた系において報告されている。固体宿主媒体に求められる条件としては、(i) ゲスト材料が分散し凝集しないこと、(ii) ゲストから宿主への逆エネルギー移動が起こらないように S_1 および T_1 がゲスト材料よりも十分に高いこと、(iii) ゲストの発光を阻害しないこと、(iv) 宿主媒体自体が強固で分子振動や局所的な拡散運動による非放射失活を起こしにくいことがあげられる。このような条件を満たす主な固体宿主媒体としては疎水性高分子であるポリメタクリル酸メチルや、包摂機能を有するシクロデキストリン、有機単結晶中、親水性ステロイドなどが報告されている。

しかし、これまでに報告された非放射失活抑制可能な宿主材料は熱安定性が低く、室温より上の温度領域では有効に機能しない。また、全て電気絶縁体であり、有機 EL など有機半導体デバイスへの応用は実現できていない。

2. 研究の目的

本研究では、より熱安定で効率的に非放射失活を抑制するために、金属有機構造体 (MOF) を宿主媒体として着目した。MOF の熱安定、多孔質性を利用して、高温状態における熱失活抑制に挑戦した。

また有機 EL など半導体デバイスへの応用を可能とするために、非放射失活抑制特性と半導体性を両立した宿主材料の開発に取り組んだ。この新規宿主材料を用いた有機 EL を構築することで、残光を示す有機 EL の開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

金属有機構造体 (MOF) の一種である ZIF-8 に有機発光材料を閉じ込め、10 K から 460 K までの温度領域で発光スペクトルおよび発光寿命を測定し、非放射失活の抑制について評価した。非放射失活抑制ユニットとして疎水性ステロイド基を選択し、半導体官能基を修飾し、有機半導体デバイス中でも機能する新規宿主材料を開発した。この宿主材料に発光材料を添加し、有機 EL 素子の発光層として応用した。この有機 EL 素子にパルス電圧を印加し、残光特性を評価した。

4. 研究成果

MOF を用いた非放射失活抑制

MOF は金属カチオンと有機配位子から構成される多様性に富んだ多孔性材料である。細孔にフィットするサイズの発光材料を MOF に導入した場合、ゲスト材料は aperture を通り抜けることができないため凝集せず、完全なゲストの分散状態が実現する。本研究では、可視域に吸収を持たず、優れた化学・熱安定性を有する ZIF-8 を宿主媒体として用いた。発光材料としては k_p が 10^1 s^{-1} 以下であり、非放射失活の影響を受けやすい coronene を用いた。ファンデルワールス半径を考慮した coronene のサイズは 1.17 nm であり、ZIF-8 の球状細孔サイズ 1.16 nm とほぼ一致する。一方 aperture サイズは 0.34 nm であり、ゲスト分子が通過することは不可能である。このため ZIF-8 の合成段階で coronene を導入した (図 2)。

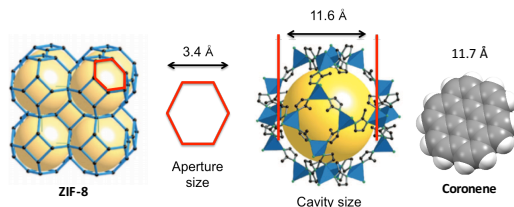


図 2. ZIF-8 と coronene の構造とサイズ

coronene 内包 ZIF-8 (coronene@ZIF-8) の顕微鏡写真および蛍光・リン光スペクトルを図 3 に示す。ジクロロメタン溶液中においては、紫外光照射時に 446 nm に発光極大をもつ蛍光しか示さないのに対して、coronene@ZIF-8 では照射中は青色、照射後に長寿命の黄色発

光が観測された。これらの発光は coronene の蛍光およびリン光スペクトルと一致することから、ZIF-8 中で coronene の非放射失活が抑制され、長寿命リン光が実現したと考えられる。

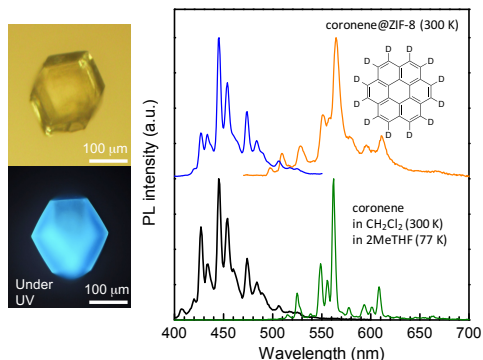


図 3. coronene@ZIF-8 の写真、蛍光・リン光スペクトル

図 4 に coronene@ZIF-8 および PMMA 分散膜のリン光寿命とその温度依存性を示す。coronene@ZIF-8 の τ_p は 8.3 s であり、PMMA 分散膜の 5.5 s に比べても向上していることがわかる。また重水素置換によって C-H 伸縮振動による失活を低減した coronene- d_{12} @ZIF-8 においては、 τ_p は 22.4 s に達した。PMMA など通常のホスト媒体ではガラス転移温度 (T_g) や分解温度の影響がある上、高温では側鎖の回転運動などが活発になるためホストによる熱失活が進行する。このため 320 K 以上ではリン光を観測することができなかった。一方、高い熱安定性を示す coronene- d_{12} @ZIF-8 は 460 K でも長寿命発光が観測された。真空中における coronene の昇華温度は 450 K であり、昇華温度を超えても発光が観測されることは coronene が細孔に内包されていることを示している。この結果は熱重量測定 (TGA) において 450 K 以上の高温で質量減少がないことと一致する。

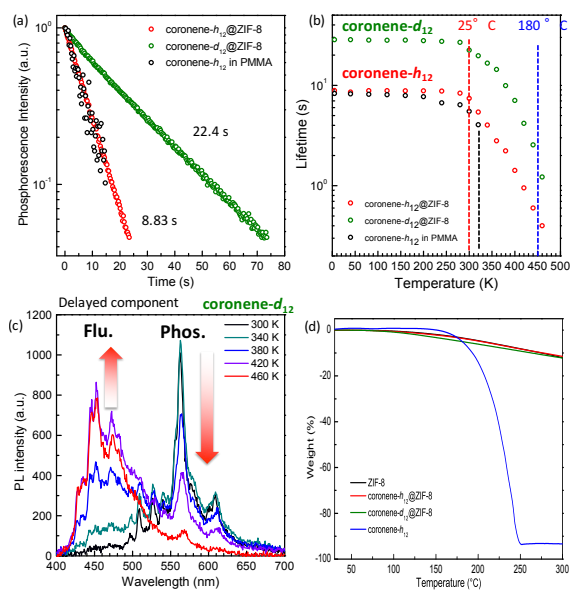


図 4. (a) リン光寿命 (b) リン光寿命の温度依存性 (c) 高温における遅延発光スペクトル (d) TGA データ

coronene- d_{12} @ZIF-8 の長寿命発光は、温度上昇に伴って寿命が短くなるとともに、発光波長の変化が観測された。460 K における長寿命の発光スペクトルは蛍光スペクトルとほぼ一致し、励起高強度依存性から熱活性型遅延蛍光 (TADF) による発光であることが明らかとなった。このような高温における長寿命発光は、高い熱安定性を持つ ZIF-8 をホスト媒体とすることで初めて実現した。また、coronene@ZIF-8 は細孔に酸素などのガスや低分子を吸着する余裕があるため、長寿命リン光を利用した酸素や溶媒センサーなどへの応用が期待される。

非放射失活抑制による残光有機 EL

有機 EL 素子などの電流励起による励起子生成の場合、光励起とは異なりホールと電子の再結合により生成した励起子はスピン統計則に従って、 S_1 に 25%、 T_1 に 75% 直接生成する (図 1)。このため、三重項励起子の活用は非常に重要な課題である。これまでにリン光材料や TADF 材料、三重項三重項対消滅 (TTA) などを利用して、三重項励起子の活用が行われてきたが、非放射失活抑制による三重項励起子の活用は行われていない。これは既存のホスト媒体が絶縁体であるために、有機半導体デバイスに組み込めないためである。そこで本研究では有機半導体性を有する非放射失活抑制可能なホスト媒体を開発した。有機 EL 中でこのような戦略をとることで、一つの発光材料から蛍光とリン光の 2 色の発光を取り出すことが可能となり、単一発光材料による白色発光や、長寿命リン光発光材料を導入した残光有機 EL が実現可能となる。

本研究ではこれまでのホスト材料から、疎水性ステロイドである androstene 骨格に注目し分子設計を行った。これは、この骨格が T_1 準位に影響を与えないために、ゲスト分子に比べて十分に高い T_1 準位を設計しやすいこと、水酸基のような水素結合部位がなくとも分子間での CH- π 相互作用や androstene 間の van der Waals 相互作用が期待されるためである。そこで半導体性のカルバゾールを結合した 3-(N-carbazolyl)-androst-2-ene (CzSte) を合成した。大気中光電子分光法および吸収・発光スペクトルから HOMO = -6.0 eV、LUMO = -2.5 eV と算出され、mCP と類似した性質を示した。また示差走査熱量測定 (DSC) によって求めたガラス転移温度は 63.8°C であり、mCP (64.4°C) と同様にアモルファス膜の形成が示唆された。

発光材料としては k_p が遅い N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-dimethylfluorene (DMFLTPD) を選択した。比較として 1,3-Bis(N-carbazolyl) benzene (mCP) および CzSte に DMFLTPD- d_{36} を 1wt% ドープした共蒸着膜の発光スペクトル・発光減衰曲線を図 5 に示す。mCP および CzSte いずれの共

蒸着膜においても光励起中において DMFLTPD- d_{36} 由来する青色発光 ($\lambda_{\max} = 402$ nm) が観測された。一方、励起終了後には緑色の長寿命リン光 ($\lambda_{\max} = 512$ nm) が確認された。ジクロロメタン溶液中ではこのようなリン光は観測されないため、固体薄膜化によって k_{NR} が低減し、リン光が発現したことを示している。発光減衰曲線より、リン光寿命 (τ_p) はそれぞれ 0.58 s (mCP)、0.77 s (CzSte) と見積もられた。CzSte における τ_p の向上は、ホスト同士の相互作用により k_{NR} が低減したためであると考えられる。一方で低温における τ_p は 2.45 s であり、CzSte の場合でも k_{NR} を完全に抑制できていないことが確認された。

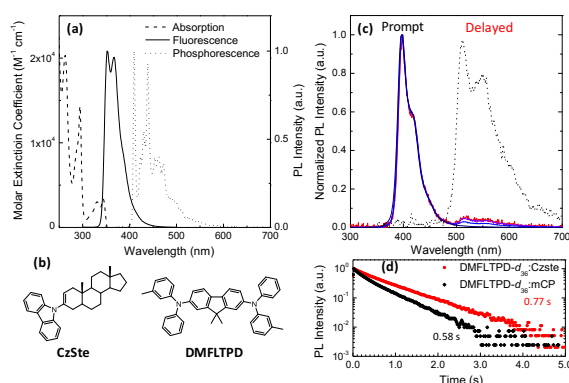


図 5. (a) CzSte のジクロロメタン中における吸収、蛍光、リン光スペクトル (b) CzSte と DMFLTPD の分子構造 (c) 1wt% DMFLTPD- d_{36} /CzSte 薄膜の蛍光およびリン光スペクトル (d) リン光の過渡減衰曲線

次にこれら共蒸着膜を発光層とする有機 EL を作製した。この有機 EL を 2.5 Acm^{-2} で 50 ms パルス駆動させたところ、光励起時と同様に、通電中は DMFLTPD- d_{36} の蛍光由来の青色発光が観測され、通電後にはリン光に由来する緑色発光が確認された。全発光におけるリン光の割合は CzSte において 5.1% と mCP の 1.5% に比べて増加した。これは電流励起下においても CzSte による非放射失活抑制が寄与していると考えられる。しかし、 10 mAcm^{-2} における外部量子効率 は 0.7% 程度であり、リン光による寄与が小さいことが確認された (図 5)。

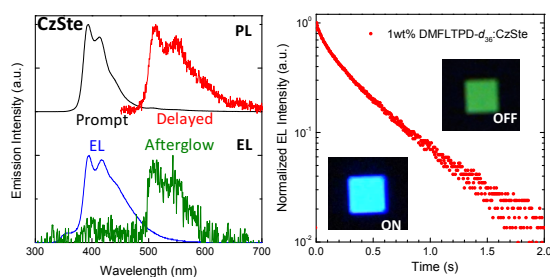


図 5. (a) 1wt% DMFLTPD- d_{36} /CzSte 薄膜の PL および EL スペクトル (b) 過渡 EL 過渡減衰曲線

以上、本研究では有機分子における非放射失活過程を理解し、MOF や半導体性分子など、新しいホスト媒体を設計することで、高温状態における非放射失活抑制や、残光有機 EL への応用など新しい機能を生み出すことに成功した。

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 H. Mieno, R. Kabe*, N. Notsuka, M. D. Allendorf, C. Adachi* “Long-lived room-temperature phosphorescence of coronene in zeolitic imidazolate framework ZIF-8”

Adv. Opt. Mater. 4, 1015-1021 (2016).

② R. Kabe, N. Notsuka, K. Yoshida, C. Adachi* “Afterglow organic light emitting diode”

Adv. Mater. 28, 655-660 (2016).

[学会発表] (計 11 件)

① R. Kabe, N. Notsuka, H. Mieno, K. Yoshida, C. Adachi “Suppression of nonradiative decay for long-lived organic excitons” International symposium on organic and polymeric optoelectronics (ISOPO 2017), 2017/06/29 (Changchun University, China)

② 嘉部量太、能塚直人、能塚直人、安達千波矢、「有機物からの長寿命発光」光化学若手の会、2017/06/17 (志賀島、福岡)

③ R. Kabe, N. Notsuka, H. Mieno, K. Yoshida, C. Adachi “Long-lived organic excitons” Kyushu University - PolyU Joint Symposium on Frontiers in Energy Research, 2017/05/05 (The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

④ R. Kabe, N. Notsuka, H. Mieno, K. Yoshida, C. Adachi “Long-lived triplet excitons in organic materials” Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology 2016, 2016/04/26 (Sabaragamuwa University, Sri Lanka)

⑤ R. Kabe, N. Notsuka, K. Yoshida, C. Adachi “Afterglow organic light emitting diode” 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit, 2016/03/30 (Arizona, USA)

⑥ R. Kabe, N. Notsuka, K. Yoshida, C. Adachi “Dual emission of both fluorescence and phosphorescence from single-emitter OLED” International Symposium on Functional Materials 2016, 2016/01/27 (Okinawa, Japan)

⑦ R. Kabe, N. Notsuka, C. Adachi “Suppression of nonradioactive decay from triplet excited stated by weak intermolecular interactions” Pacifichem 2015, 2015/12/18 (Hawaii, USA)

⑧ 嘉部量太、安達千波矢「有機媒体による非放射失活の抑制とその応用」情報科学用有機材料第 142 委員会 第 66 回研究会、2015/11/20 (東京理科大学、東京)

⑨ 嘉部量太、能塚直人、吉田巧、安達千波矢「ホスト材料による非放射失活抑制効果と残光性有機 EL への応用」有機 EL 討論会第 21 回例会、2015/11/13 (九州大学、福岡)

⑩ 嘉部量太、安達千波矢「未来を切り開く長寿命励起子 -有機媒体の設計とデバイス展開-」九州大学共進化社会システム創成拠点 COI プログラム情報モビリティユニットワークショップ、2015/09/28 (九州大学、福岡)

⑪ 嘉部量太、安達千波矢「カルバゾール修飾ステロイドによる常温リン光」日本化学会第 94 回春季年会 2014/03/30 (名古屋大学、愛知)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

① 名称：蓄光体および蓄光素子
発明者：嘉部量太、安達千波矢
権利者：国立大学法人 九州大学
種類：特許
番号：特願 2016-236432
出願年月日：2016/12/6
国内外の別： 国内

② 名称：燐光発光材料、燐光発光体から燐光を放射させる方法、燐光発光材料の製造方法、有機発光素子およびガスセンサー
発明者：嘉部量太、三重野寛之、能塚直人、安達千波矢
権利者：国立大学法人 九州大学
種類：特許
番号：PCT/JP2016/66608
出願年月日：2016/6/3
国内外の別： 国外

③ 名称：有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動方法および照明装置
発明者：嘉部量太、能塚直人、安達千波矢
権利者：国立大学法人 九州大学
種類：特許
番号：PCT/JP2015/86196
出願年月日：2015/12/25
国内外の別： 国外

④ 名称：リン光材料、化合物、蓄光塗料および有機発光素子
発明者：嘉部量太、安達千波矢
権利者：国立大学法人 九州大学
種類：特許
番号：特願 2014-40338
出願年月日：2014/3/3
国内外の別： 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

嘉部 量太 (KABE, Ryota)

九州大学・最先端有機光エレクトロニクス研究センター・助教

研究者番号：00726490