

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05746

研究課題名(和文)有機電界発光素子の動力学解析のための超高感度過渡吸収測定装置の開発

研究課題名(英文)Development of highly sensitive transient-absorption measuring system for kinetic studies in organic electroluminescent devices

研究代表者

野崎 浩一 (Nozaki, Koichi)

富山大学・学術研究部理学系・教授

研究者番号：20212128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：光機能性の有機薄膜素子の効率や光劣化の一因である三重項励起子やイオン種などの非発光性の化学種の濃度や生成収率の観測を可能にするため、紫外～近赤外領域において超高感度でナノ秒過渡吸収を測定するための装置を開発した。代表的な有機EL材料であり、緑色リン光性イリジウム錯体fac-Ir(ppy)₃の蒸着膜について時間分解発光測定と過渡吸収測定による検討を行い、固体でしばしば観測される黄色発光の起源を明らかにした。また、高感度過渡吸収測定によってDPA:PtOEP混合薄膜の三重項三重項消滅(TTA)アップコンバージョン過程の反応収率を評価し、薄膜中のTTA-UCの効率を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機電界発光素子などで注目されている発光性有機薄膜中での三重項状態やイオン種などの非発光化学種の濃度や生成収率を直接観測するため、紫外～近赤外領域の超高感度ナノ秒時間分解過渡吸収測定装置を開発した。この方法により、薄膜中での三重項励起子の生成収率や減衰速度、三重項-三重項消滅のダイナミクスなど、これまでの発光分光法では観測できなかった非発光性の化学種についての量的、速度論的な情報を得ることが可能になった。さらに、非発光種のスペクトル観測が可能になることで、励起子のトラップする膜中の不純物についてのスペクトル情報が得られるようになり、素子の長寿命化に寄与できると期待できる。

研究成果の概要(英文)：A measurement system of high-sensitivity transient absorption spectra with nanosecond time resolution was developed for observation of non-emissive species in thin-layer organic films. fac-Ir(ppy)₃, well-known as a green emissive OLED phosphor, exhibits yellow phosphorescence in neat films depending on their formation conditions. While the yellow emissive state has been ascribed to an excimer of Ir(ppy)₃, high-sensitivity transient absorption spectra measurements revealed that the yellow emission originated from impurities in the films.

While triplet-triplet annihilation-upconversion(TTA-UC) in solid-state films has attracted much attention recently, the improvement of TTA-UC efficiencies in DPA:PtOEP binary solids requires deep understandings of formation and decay dynamics of triplet species. Based on high-sensitivity transient absorption measurements for DPA:PtOEP binary solid films, the quantum yields of triplet energy transfer from PtOEP to DPA and TTA of DPA were evaluated.

研究分野：光物理化学

キーワード：有機薄膜 過渡吸収スペクトル アップコンバージョン イリジウム錯体 拡散速度 三重項消滅

1. 研究開始当初の背景

近年、有機 EL 素子や有機太陽電池など、有機薄膜中で起こる光化学反応を利用した光機能有機素子が注目されている。例えば、省電力、高機能ディスプレイとして近年注目されている有機 EL ディスプレイは、第 2 世代の遷移金属錯体を用いたリン光性素子、そして第 3 世代の熱活性遅延蛍光を用いた素子を経て、大幅に高効率化・長寿命化が実現されつつある。また、電界発光トランジスタ素子なども近年注目され、有機電界発光素子は、次世代の半導体発光素子として発展が期待されている。

これらの有機電界発光素子は、発光性分子の励起状態を電流励起で生成するものであり、光励起と異なり発光性の一重項状態だけでなく、無発光性の三重項状態が高い割合で生成する。最近の素子においては、ホストの三重項状態を利用して、発光効率を高めるための方法が注目されている。三重項状態と熱平衡にある一重項状態からの発光を用いる熱活性遅延蛍光、ホストの三重項状態間の二分子的消滅により、一部蛍光状態を生成することを利用して発光効率を向上させるアップコンバージョン発光、ホール輸送層と電子輸送層の接続界面に生成するエキサイプレックス三重項状態の熱活性遅延蛍光を利用するものなどである。これらの有機電界発光素子の性能改善には、有機薄膜中におけるホスト分子の三重項の拡散速度や消滅ダイナミクス、濃度分布などの情報が重要であるが、素子中の有機薄膜は極めて薄いため、非発光性種の観測は極めて困難であった。

一般に、非発光性の過渡種を定量的に観測するためには、発光測定よりも過渡吸収分光法が適している。我々は、これまでポリマーフィルム中に分散した電子ドナーアクセプター二元系での光電荷移動状態の研究（文献①）においてマイクロ秒～秒領域の高感度過渡吸収測定法を開発してきた。しかし、極薄の有機薄膜試料のナノ秒過渡吸収測定を行うためには、現在の測定装置ではまだ精度的に不十分である。

2. 研究の目的

本研究では、有機電界発光素子などの有機薄膜発光素子中の三重項状態やイオン種の濃度や生成収率を直接観測することを可能にするため、紫外～近赤外領域において 10^{-6} 以下の吸光度変化 (ΔOD) を検出可能な超高感度過渡吸収測定装置を開発し、薄膜中でのキャリアの生成・減衰、ホストの三重項励起状態の生成・消滅ダイナミクス、さらに三重項励起状態の濃度や拡散速度など、これまでの分光法では得ることのできなかった量的な情報を得ることを可能にする。

3. 研究の方法

ナノ秒時間分解過渡吸収測定は、励起光に Q-switched Nd^{3+} :YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) あるいは第三高調波 (355 nm) を用い、励起光密度約 $100 \mu Jcm^{-2}$ で測定した (図 1)。モニター光には、キセノンランプをパルス増強して得た白色光を用い、PIN フォトダイオードを光検出器として用いた。過渡吸収測定と発光寿命測定は分光用クライオスタット (Oxford) に固定し窒素雰囲気下で測定した。

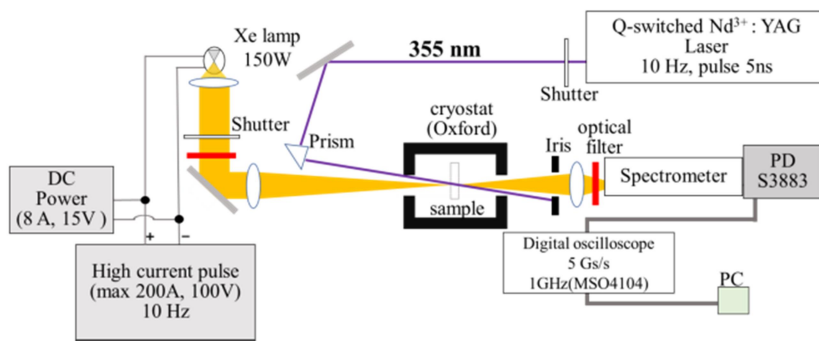


図 1 開発した高感度ナノ秒時間分解過渡吸収スペクトル測定装置

有機薄膜の作成は、合成石英基板上に、スピコート法あるいは、真空蒸着法によって 100nm 厚みの膜作成を行った。真空蒸着法は、ベルージャ型真空蒸着装置をもちいた。蒸着中はボートの温度を制御して、蒸着速度を一定にした。

9, 10-ジフェニルアントラセン (DPA) とオクタエチルポルフィリン白金錯体 (PtOEP) の混合薄膜中での三重項消滅アップコンバージョンの検討に用いた薄膜試料は、DPA と PtOEP の混合溶液 (モル比約 100:1) を、スピコート法で合成石英基板上に成膜した。また、リン光発光性の *fac*-Ir (ppy)₃ (ppy=2-フェニルピリジン) 薄膜は、真空蒸着法で合成石英基板上に成膜した。

4. 研究成果

(1) 超高感度過渡吸収測定装置の開発

以前に研究室で開発したナノ秒過渡吸収装置 (文献①) では、モニター光の検出に光電子増倍管を用いていた。光電子増倍管は高感度であるため、過渡吸収と過渡発光を同じ励起条件で観測できる利点がある反面、高強度のモニター光を検出する際に電子増幅率が飽和しやすいなどの欠点がある。そこで、Pin フォトダイオード (PD) と超低雑音広帯域アンプと組み合わせた光検出器を新たに開発し、高感度で過渡吸収信号を観測できるようにした。観測する波長領域や時間領域に応じて、S12271 (190-1100nm, 時間応答 20 ns) と S3883 (320-1100nm, 時間応答 5 ns) の PD を使い分けた。PD からの光電流は広帯域超低雑音アンプ (図 2) で電圧信

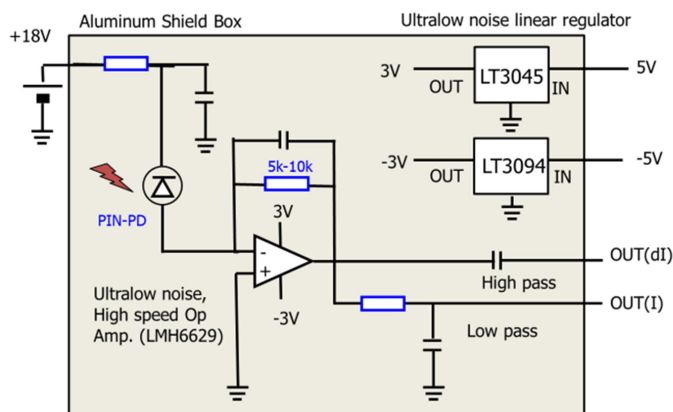


図2 高感度ナノ秒時間分解過渡吸収測定装置の広帯域超低雑音光検出器

号に変換し、直流成分と微小な変動成分を別々にデジタル化して過渡吸収を計算することで、量子化ノイズの影響を避けた。これにより、200 回程程度の少ない積算回数でも過渡吸収信号のノイズを 10^{-5} ΔOD 以下とすることが可能になった。微小な過渡吸収変化を観測可能にするためのもう一つ重要な点は、モニター光の強度と安定性である。これまでの装置では、モニター光源に高輝度 LED やハロゲンランプなどを用いたが、有機 EL 材料などの強発光性試料の過渡吸収スペクトル、あるいは紫外領域の過渡吸収スペクトル測定を行うためには、高輝度 Xe アーク

ランプ光源が必要である。本研究では、最大 100V-300A の電圧矩形波を 10Hz で Xe アークランプに印可できる増強回路を開発し、光強度を瞬間的に百倍程度増強して発生させた高輝度白色光をモニター光に用いることで、短時間で微小過渡吸収スペクトルを観測できるようにした。しかし、Xe アークランプをパルス増強すると、プラズマアークの揺らぎが起こり、モニター光が時間的に変動するという問題が生じることが明らかになった。複数のメーカーの Xe ランプを比較検討して、最も安定なランプを選択したが、本装置の微小過渡吸収の検出性能は 10^{-5} ΔOD が限界であった。 10^{-6} 以下の ΔOD を少ない積算回数で測定するためには、高輝度でフラットなモニター光源の開発が課題である。

(2) 固体薄膜中の三重項-三重項消滅アップコンバージョン (TTA-UC) 効率の解析

TTA-UC は、三重項励起状態にある二つの分子が衝突して、より高いエネルギーの一重項励起状態が生成し、蛍光発光する過程である。この過程を利用すると、長波長の光を短波長の光に変換することができるため、薄膜化すれば光触媒や太陽電池の高効率化などに利用できると期待される。蛍光色素 DPA に三重項増感剤である PtOEP を添加した系は、溶液中で高効率の TTA-UC を起こすが、固体膜中では変換効率が非常に低い。この原因を明らかにするために、開発した高感度過渡吸収法を用いて、TTA-UC の効率を支配する因子を決定した。薄膜試料を 532 nm で励起した過渡吸収スペクトルには、三重項 DPA に起因する過渡吸収が観測された。PtOEP の光吸収量と三重項 DPA のモル吸光係数を用いて PtOEP からのエネルギー移動収率を計算すると $\Phi_{\text{TT}} = 0.39-0.57$ となり、光励起強度の増加とともに減少した。これは PtOEP 内の TTA によるものと考えられる。さらに、三重項 DPA の過渡吸収の減衰解析より、TTA 収率 ($\Phi_{\text{TTA}}=0.45-0.50$) が得られた。 Φ_{TTA} は低光励起密度では著しく低下することがわかった。これは、三重項 DPA が薄膜中の欠陥にトラップされることによって速い単分子的失活が起きるためであると考えられ、これが DPA:PtOEP 薄膜中の低い TTA-UC 効率の原因である。

(3) *fac*-Ir(ppy)₃ 蒸着膜中の励起状態のダイナミクス

有機 EL 素子のリン光性発光材料としてよく知られている *fac*-Ir(ppy)₃ (ppy: 2-phenylpyridine) 錯体は、溶液中では ³MLCT から約 1 μs の寿命の緑色の発光を示す。しかし、結晶やニート薄膜は作成条件の違いによって緑色や黄色の発光を示し、発光寿命は著しく短寿命化することが知られている。この黄色発光は、Ir(ppy)₃ の三重項エキシマーと考えられている (文献②, ③)。しかし、Ir(ppy)₃ の固体中でのエネルギー移動半径が非常に長いため、励起子が固体中を移動しやすく、結晶のわずかな欠陥や不純物による励起子のトラップが起こりやすい。そこで、*fac*-Ir(ppy)₃ の固体および蒸着膜中の励起子の電子状態について過渡吸収測定を用いて検討し、黄色発光の起源を明らかにした。

入手先、および精製方法が異なる数種類の *fac*-Ir(ppy)₃ の固体試料を同一の条件で約 200nm 厚の蒸着膜を作成し、光物性を比較検討した。黄色発光を示す蒸着膜の時間分解発光スペクトルから、励起直後は 530 nm (緑色) の発光極大が、時間経過とともに長波長シフトし 180 ns では 580 nm (黄色) となった。蒸着膜の発光減衰曲線は非指数関数的な減衰を示し、緑色発光の励起子の寿命は 6 ナノ秒と短く、PMMA に分散した Ir(ppy)₃ (1.15 μs) よりも短寿命であった。黄色発光を示す蒸着膜の過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、500 nm 付近に正の過渡吸収を持つ短寿命成分と、400~500 nm 付近に振動構造を示す長寿命成分が観測された。短寿

命のスペクトルは、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の $^3\text{MLCT}$ 状態であると帰属される。一方、長寿命成分の紫外部に観測されたブリーチングの形状が $\text{fac-Ir}(\text{ppy})_3$ の吸収スペクトルと一致しなかったことから、蒸着膜中に含まれる不純物の励起状態であることが分かった。

(4) 薄膜測定のためのフェムト秒過渡吸収スペクトル測定装置の開発

固体中では様々な光緩和プロセスがフェムト～ピコ秒時間領域で起きる。固体薄膜中での光緩和ダイナミクスを過渡吸収法で観測するために、フェムト秒過渡吸収スペクトル測定装置を新たに開発した。本装置の特徴は、薄膜試料を超高速回転させながら測定を行うことで、薄膜試料の光損傷を減らし、高繰り返し積算を可能にしたことである。これにより薄膜中における0.0001の過渡吸光度をフェムト秒の時間分解能で観測できるようになった。本装置の基礎検討として、高濃度でPMMA中に分散したペリレンについて過渡吸収スペクトル測定を行い、サブピコ秒で起きるペリレンのエキシマー形成ダイナミクスの観測に成功した。

<引用文献>

- ① K. Kimoto, T. Satoh, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Horikoshi, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, *J. Phys. Chem. A*, 120 (41), 8093-8103 (2016)
- ② H. Wang, et al, *J. Matter. Chem.*, 19, 89-96 (2009)
- ③ Ebinazar B. Nandas, et al, *J. Phys. Chem. B*, 108, 1570-1577, (2004)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中島健志、岩村宗高、野崎浩一
2. 発表標題 fac-Ir(ppy) ₃ のニート薄膜における発光状態のトラッピングダイナミクス
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村鴻介、野崎浩一、岩村宗高
2. 発表標題 フェムト秒蛍光アップコンバージョン法による固体薄膜中のCu(I)錯体の高速緩和ダイナミクスの研究
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新沼智大、岩村宗高、野崎浩一
2. 発表標題 薄膜中の高速光反応解析のための非増幅型フェムト秒過渡吸収スペクトル測定装置の開発
3. 学会等名 第31回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中島健志、岩村宗高、野崎浩一
2. 発表標題 高感度過渡吸収分光法による fac-Ir(ppy) ₃ 蒸着膜中の発光状態の研究
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新沼 智大、岩村 宗高、野崎 浩一
2. 発表標題 再生増幅器を用いないフェムト秒過渡吸収スペクトル測定装置の開発
3. 学会等名 2019年光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村鴻介、藤田紗矢香、岩村宗高、野崎浩一
2. 発表標題 フェムト秒蛍光アップコンバージョン分光法による固体状態における銅(I)錯体の光緩和ダイナミクスの研究
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 新沼智大、岩村宗高、野崎浩一
2. 発表標題 簡易型のフェムト秒時間分解スペクトル測定装置の開発とPMMA中でのペリレンエキシマー形成の観測
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中島健志・杉下凜太郎・岩村宗高・野崎浩一
2. 発表標題 高感度過渡吸収分光法による fac-Ir(ppy) ₃ 薄膜中の励起状態の研究
3. 学会等名 第30回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉下 凜太郎・野崎 浩一・岩村 宗高
2. 発表標題 DPA:PtOEP 薄膜中の TTA アップコンバージョン過程の三重項生成収率と TTA 収率の決定
3. 学会等名 2018年光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中島健志, 杉下凜太郎, 岩村宗高, 野崎浩一
2. 発表標題 強リン光性のイリジウム()錯体の固体薄膜中での光励起状態の研究
3. 学会等名 日本化学会北陸地区研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉下凜太郎, 岩村宗高, 野崎浩一
2. 発表標題 過渡吸収分光法による有機薄膜中の三重項-三重項消滅アップコンバージョン過程の反応収率の解析
3. 学会等名 日本化学会北陸地区研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉下 凜太郎・川縁 京平・岩村 宗高・野崎 浩一
2. 発表標題 過渡吸収分光法による固体薄膜中の三重項-三重項消滅アップコンバージョン効率の解析
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新沼智大, 岩村宗高, 野崎浩一
2. 発表標題 有機薄膜中の光反応解析のためのフェムト秒時間分解分光測定法の開発
3. 学会等名 日本化学会第99回春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 杉下 凜太郎・岩村 宗高・野崎 浩一
2. 発表標題 有機薄膜中の三重項 三重項消滅アップコンバージョン過程の過渡吸収測定
3. 学会等名 2017年光化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 杉下 凜太郎・岩村 宗高・野崎 浩一
2. 発表標題 過渡吸収分光法による薄膜中の三重項-三重項消滅アップコンバージョンにおける三重項種の速度論的研究
3. 学会等名 日本化学会第98回春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hartmut Yersin Ed., Koichi Nozaki, Munetaka Iwamura	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Wiley-VCH	5. 総ページ数 608
3. 書名 Highly Emissive d10 Metal Complexes as TADF Emitters with Versatile Structures and Photophysical Properties., "Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence"	

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----