

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620117

研究課題名(和文)液体半導体を用いる端面発光型デバイスの開発とマイクロフロー光分析への応用

研究課題名(英文) Development of an edge emission device using organic semiconductors in solution and its application to photometric micro-flow analysis

研究代表者

今任 稔彦 (Imato, Toshihiko)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50117066

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロチップ等を用いたポータブルな分析系は「その場」で迅速な分析結果を与えるので、環境分析等において非常に有用である。一般に、その検出部では小型のLED等を使って吸光度や蛍光をモニタリングする。本研究では光源に、電圧駆動で発光する液体発光試料を応用することを検討した。これは異なる液体発光体を連続的に発光デバイスに注入することにより波長を変化させることができる特徴を持つ。発光試料として、高効率に発光する熱活性化型遅延蛍光分子や、発光スペクトルが非常にシャープなEuおよびTb錯体を用い、その液体発光特性を明らかにした。さらに光分析の光源として用いるべく、端面発光についての検討も行った。

研究成果の概要(英文)：Integrated microchips detecting practical analytes such as environmental pollutants and biological samples are very useful. Usually, the detecting system in the microchip is based on the change of absorbance or fluorescence intensity using a small LED as a light source. We expect that light-emitting materials in solution by applying voltage are very useful instead of using LEDs because it is possible to change excitation wavelength easily by injecting different photoluminescent materials to the light emitting device. Here, we studied possibility of using light-emitting solutions as light source for the detection system on microchips. As candidates for the light emitting solution, thermally activated delayed-fluorescent molecules with high quantum yield of photoluminescence, and Eu and Tb complexes with narrow photoluminescence spectra were employed, and the light emitting characteristics were investigated. Moreover, narrowing emission spectra by edge emission was investigated.

研究分野：分析化学

キーワード：液体半導体 電気化学発光 マイクロフロー分析

1. 研究開始当初の背景

濃度や状態が刻一刻と変化する環境試料や生体試料などを「その場分析」するために、可搬型で簡便かつ迅速な分析装置を開発することは、分析化学分野における極めて重要な課題である。近年、このような課題を解決するために、マイクロチップに分離・反応・検出系を組み込んだ micro-Total Analysis System (μ -TAS)が大きな注目を集めている。この系では検出部に吸光度変化や蛍光変化ならびに化学発光強度変化を検出する光学検出器が多用されている。特に吸光度および蛍光変化をモニタリングする場合、光源に半導体レーザーといった大がかりなものが用いられてきたが、より小型で持ち運びが可能な LED や有機 EL といったものにシフトしつつある。

2. 研究の目的

LED や有機 EL を光源に用いる μ -TAS は様々な分析対象物質に展開され、成功しているが、異なる目的物質を測定する場合には、LED や有機 EL を交換して波長を変換するか、マイクロチップそのものを取り換える必要がある。よって、一つの光源で様々な分析対象物を測定できるようになれば非常に便利である。そこで本研究では、液体発光体に着目した。液体発光体は、発光分子を溶解させた溶液または液体状態の発光材料であり、発光波長の異なる溶液を連続的にデバイスに注入することによって、様々な発光波長を光源として利用できるという利点を持つ。しかしながら、液体発光では一般的に発光スペクトルがブロードであり、分光分析の光源には適していない。そこで、発光スペクトルを狭帯化するために、端面発光によるスペクトルの先鋭化や、発光スペクトルが非常にシャープな希土類錯体を発光溶液に用いた発光を、分光分析へ応用することを目的とした。

3. 研究の方法

液体発光体を電圧駆動によって発光させる場合には、2つの電極間に発光溶液を充填し、電圧を印加させる。特に、発光分子を溶媒に溶解させたものに電圧を印加した場合の発光は電気化学発光として知られている。この時、効率よく発光する分子が高強度の発光を得られるので有利である。そこで、近年開発

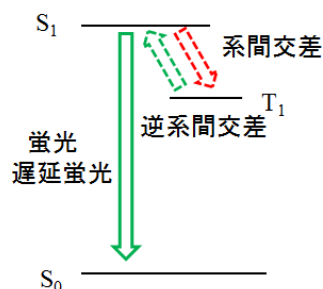


図 1. 熱活性型遅延蛍光分子の電子遷移の模式図。

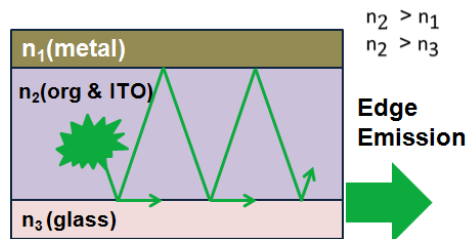


図 2. 有機 EL での端面発光の模式図。

された熱活性型遅延蛍光 (TADF) 分子を用いて、その発光特性について検討した。一般に、発光溶液に電圧を印加すると、電極反応によってラジカルアニオンとカチオンが生成する。これらのラジカルイオン種が衝突し、電荷移動が起こることによって励起子が形成され、発光する。この時、生成する励起子の割合はスピン統計則に従い、励起 1 重項 (S_1) と 3 重項 (T_1) 状態が 1:3 であり、発光効率が最大でも 25% 程度である。しかしながら、TADF 分子では生じた T_1 状態が室温で容易に S_1 に up-conversion するので、発光効率の向上が期待できる (図 1)。

発光スペクトルの狭帯化は端面発光を利用した。端面発光では、高屈折率の媒体を低屈折率の媒体で挟み、この高屈折率内の導波路を進む波の波長がその厚みに応じて先鋭化する (図 2)。この端面発光によるスペクトルの狭帯化は、特性評価が容易な有機 EL を用いて検討を行った。

発光スペクトルがシャープな Tb や Eu 錯体を用いて、その電気化学特性および電気化学発光特性を検討し、この発光をリン酸の吸光分析に応用した。

4. 研究成果

まず、TADF 分子の電気化学特性および電気化学発光特性について検討した。用いた TADF 分子の構造を図 3 に示す。これらはジシアノベンゼンとカルバゾリル基から構成されている。白金電極を作用極に、白金線に対極に、

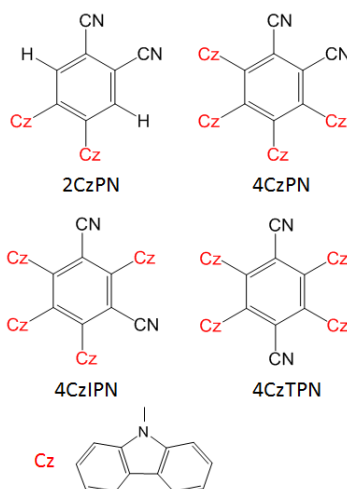


図 3. 用いた TADF 分子の構造。

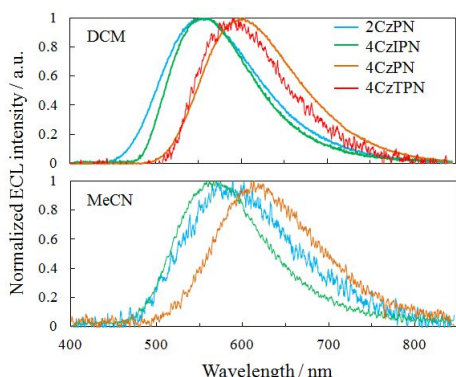


図 4. TADF 分子の電気化学発光スペクトル。

銀線を参照極に用いた 3 電極式でサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、これらの TADF 分子において、ジシアノベンゼンの還元由来する可逆的な還元波が、またカルバゾリル基由来する非可逆的な酸化波が観察された。この非可逆的な電極反応は生成したラジカルカチオンが重合していることが原因であることが分かった。重合は電気化学発光には不利となるが、電極に 5-50Hz 程度の矩形波電圧を印加することによって電気化学発光を観察する事が可能であった。得られた電気化学発光スペクトルを図 4 に示す。溶媒にはジクロロメタン (DCM) とアセトニトリル (MeCN) を用いた。両社の比較により、発光スペクトルは溶媒依存性があり、溶媒の極性が高い MeCN は極性の低い DCM に比べて電気化学発光スペクトルは長波長側にシフトしていることが分かった (図 4)。この 4 種類の TADF の中で、4CzIPN は電極反応によって重合しにくく、発光効率が高いことが分かった。特に DCM 中では電気化学発光効率が 50% 近くにまで達した。しかしながら、これらは電圧印加を繰り返すことによって発光しなくなってしまう。そこで、電気化学的により安定な分子の合成を行った。具体的にはカルバゾリル基に phenyl 基や *tert*-butyl 基を導入した。これらの置換基によって安定かつ高効率な TADF 分子が得られた。今後、これらの分子の光分析への応用を行う。

次に、有機 EL の端面発光による発光スペクトルの先鋭化についての結果を示す。有機 EL の各層は蒸着法によって作製した (図 5)。ここで、各層の膜厚はカットオフ波長と屈折率の関係から算出した最適値を採用した。図 6 に EL 発光スペクトルを示す。端面発光によって発光スペクトルが先鋭化していることが分かる。これにより、電極間距離を適切に制御することにより、あるカットオフモードが存在し、これによって発光スペクトルを狭帯化できることが示された。今後は液体発光デバイスへ応用を行う。

端面発光によってスペクトルの狭帯化が可能となったが、その発光スペクトルの半値幅は 20~30 nm 程度であり、分光分析の光源としてはより狭帯化されたスペクトルが望

Layer	Component	Thickness / nm
Mirror	Ag	20
Cathode	MgAg	100
Electron Transport Layer	tris(8-hydroxy-quinolin) aluminium (Alq ₃)	49
Hole Blocking Layer	2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP)	20
Emitting Layer	4,4'-di(N-carbazolyl)biphenyl (CBP) tris(2-phenylpyridine)iridium Ir(ppy) ₃	30
Hole transport Layer	4,4-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD)	180
Anode	ITO (indium tin oxide) Glass	—

図 5. 作製した有機 EL の構造と膜厚。

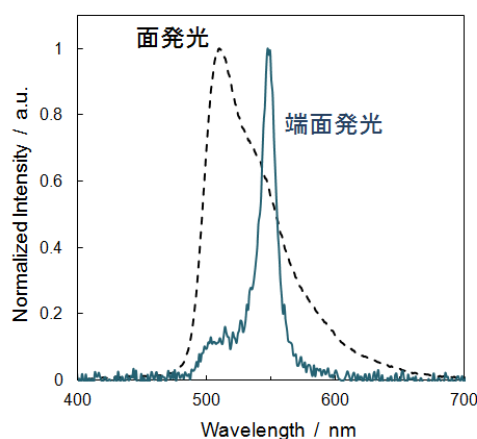


図 6. 有機 EL の面発光と端面発光スペクトル。

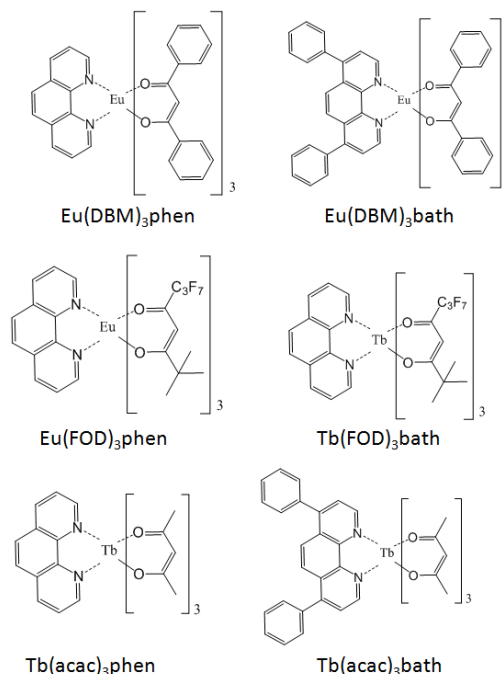


図 7. 用いた Tb および Eu 錯体の構造。

まれる。そこで、発光スペクトルが非常にシャープであることが知られている Tb や Eu 錯体を発光分子として MeCN に溶解させ、電気

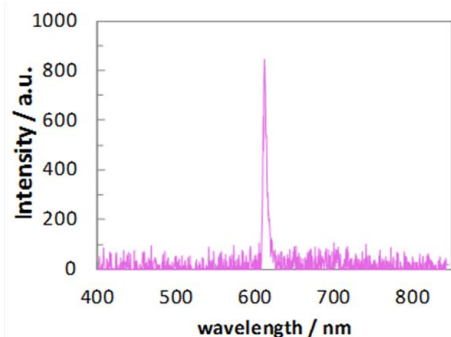


図 8. Eu(DBM)₃bath の電気化学発光スペクトル.

化学特性および電気化学発光特性を測定した。図 7 に用いた錯体の構造を示す。サイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、還元側、酸化側とともに非可逆的な応答が観察された。これは生成したラジカルイオン種が非常に不安定であることを示している。この場合、矩形波電圧を印加しても電気化学発光は観察されなかった。そこで、coreactant として S₂O₈²⁻ を添加して電圧を印加したところ、非常にシャープな発光スペクトルが観察された。得られた電気化学発光スペクトルを図 8 に示す。用いた種々の錯体のうち、Eu(DBM)₃bath が十分な発光強度を与えることが分かったので、Eu(DBM)₃bath の電気化学発光スペクトルを光源に用い、リン酸イオンの定量を行った。リン酸は酸性条件下でモリブデン酸とモリブドリン酸と呼ばれる錯体を形成する。この錯体にマラカイトグリーンを加えると、550 ~ 700 nm の波長領域の吸光度が増加するので、吸光度変化からリン酸の定量を行うことができる。光源に Eu(DBM)₃bath の電気化学発光を、検出器に PMT を用いた場合に得られたリン酸と吸光度の関係を図 9 に示す。測定には 1 cm の石英セルを用いた。測定には光学フィルターは用いていない。この図から、10 ~ 100 ppb の範囲でリン酸の定量が可能であることが分かる。よって、非常にシャープな電気化学発光スペクトルを与える希土類錯体は分光分析の光源として有用であることが分かった。

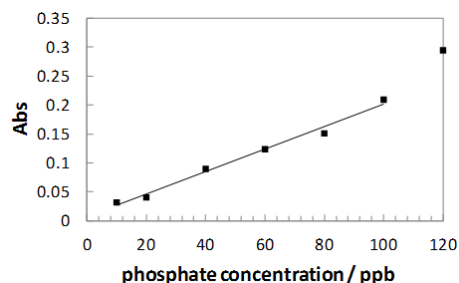


図 9. リン酸濃度と吸光度の関係.

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 5 件)

R. Liu, R. Ishimatsu, M. Yahiro, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, Fluorometric flow-immunoassay for alkylphenol polyethoxylates on a microchip containing a fluorescence detector comprised of an organic light emitting diode and an organic photodiode, *Talanta*, 査読有り, Vol.134, 2015, pp 37-47, 10.1016/j.talanta.2014.10.055

R. Liu, R. Ishimatsu, M. Yahiro, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, Photometric flow injection determination of phosphate on a PDMS microchip using an optical detection system assembled with an organic light emitting diode and an organic photodiode, *Talanta*, 査読有り, Vol. 132, 2015, pp. 96-105, 10.1016/j.talanta.2014.08.057

R. Ishimatsu, S. Matsunami, T. Kasahara, J. Mizuno, T. Edura, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, Electrogenerated Chemiluminescence of Donor-Acceptor Molecules Displaying Thermally Activated Delayed Fluorescence, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有り, Vol. 53, No.27, 2014, pp6993-6996, /10.1002/anie.201402615

〔学会発表〕(計 7 件)

R. Liu, R. Ishimatsu, M. Yahiro, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, Development of photometric and fluorometric detectors assembled with an organic light emitting diode and an organic thin film based photodiode and its application on flow analysis, 2014 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, 2014 年 8 月 23 日, 瀋陽 (中国)

R. Ishimatsu, Electrogenerated Chemiluminescence of Molecules Displaying Delayed Fluorescence, International Conference on Electrochemical Sensors, 2014 年 6 月 16 日, ブダペスト (ハンガリー)

石松亮一, 有限要素法を用いたシミュレーションによる電気化学発光の解析, 第 74 回分析化学討論会, 2014 年 5 月 24 日, 日本大学工学部 (郡山市)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：発光素子
発明者：石松亮一、松浪成行、江面知彦、
安達千波矢、今任稔彦、笠原崇史、
津脇美帆、水野潤、庄子習一
権利者：同上
種類：特許
番号：特許願 2014-095012
出願年月日：2014年5月2日
国内外の別：国内

〔その他〕

[http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~imatola
b/](http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~imatola/b/)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今任 稔彦 (IMATO, Toshihiko)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：501170665

(3) 連携研究者

石松 亮一 (ISHIMATSU, Ryoichi)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：90512781