

# ベンゾフラン骨格を含有する高耐久有機半導体レーザー材料の設計と合成

○大山 裕也<sup>1,2</sup> 儘田 正史<sup>1,2</sup> 安達 千波矢<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>九大 OPERA, <sup>2</sup>JST ERATO, <sup>3</sup>WPI-I2CNER

E-mail: adachi@cstf.kyushu-u.ac.jp

本研究では、優れた光学物性と高い耐久性を示す新規有機半導体レーザー色素を開発した。有望なレーザー材料として知られる BSBCz のスチルベン部分を酸素架橋し、フラン環を導入した BPBFCz 誘導体を設計、合成した。BPBFCz の発光量子収率は、溶液・ドープ薄膜ともにほぼ 100%で BSBCz よりも高く、放射速度定数も $\sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ の非常に高い値を示した。また、ASE 発振しきい値は、BSBCz と同等の $\sim 0.45 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、非常に有望なレーザー色素であることが分かった。さらに、BPBFCz では熱および光に対する耐久性の劇的な向上を達成した。

## <緒言>

有機色素を用いたレーザーについて、光励起での報告は数多くあるが、電流励起の有機半導体レーザー (OSLD) は長らく実現されていなかった[1]。そのような中、本研究室では、優れたレーザー特性を示すビススチルベン誘導体である BSBCz (図 1) を用いることで、電流励起下でのレーザー発振に世界で初めて成功した[2,3]。しかしながら、現時点ではデバイスの駆動寿命が極めて短く、OSLD の詳細な解析や実用化に向けては素子耐久性の向上が必要である。低寿命の原因として、高励起子密度下での有機材料の劣化が疑われることから[4]、安定なレーザー色素の利用が望ましい。しかしながら、BSBCz に匹敵する光学・半導体物性を有する材料の選択肢は乏しく、優れたレーザー特性と高い安定性を両立した新規材料の創出が求められている。

スチルベンは、立体障害の小さいトランス体が安定であるが、熱や紫外線照射下でシス体に異性化する事が知られている[5]。本研究では、BSBCz のレーザー特性低下の要因としてスチルベン構造に着目し、架橋により異性化の抑制が可能な BPBFCz1 および BPBFCz2 を設計した (図 1)。芳香族ユニットを含む架橋は $\pi$ 共役系を変化させるため、一般的に光学物性も大きく変化してしまう。一方、我々の設計では、芳香族性の小さいフラン環を利用することで二重結合性を維持し、 $\pi$ 電子構造が BSBCz から大きく変化しないことを狙った。そのため、BSBCz の優れた光学物性を維持しながら、安定性が向上することを期待できる。

発光や励起状態吸収などの光学物性、自然放射増幅光 (ASE) 特性、熱安定性及び光耐久性の測定を行い、BSBCz と比較したところ、BPBFCz は非常に有望な OSLD 材料となりうる事が明らかとなったので報告する。

## <実験>

合成した化合物は、NMR により同定した。ニート薄膜および CBP をホストとした 6 wt%ドープ薄膜は真空蒸着により作製した。吸収・発光スペクトル、発光量子収率 (PLQY)、発光寿命測定は、 $10^{-5} \text{ M}$  溶液、ニート膜、ドープ膜について行った。放射速度定数 ( $k_r$ ) は、測定した PLQY および発光寿命を用い算出した。過渡吸収測定は、2 mm セ

ルを用い 370 nm のフェムト秒レーザーによるポンプ・プローブ法で行った。ASE は、337 nm 窒素ガスレーザーを励起光源とし、PMA-11 (浜松ホトニクス) を用いて測定した。ND フィルタにより調光することでしきい値を算出した。化合物の安定性は、大気圧および真空中での熱重量測定 (TG) と 355 nm CW レーザー照射による蛍光強度変化の測定により評価した。

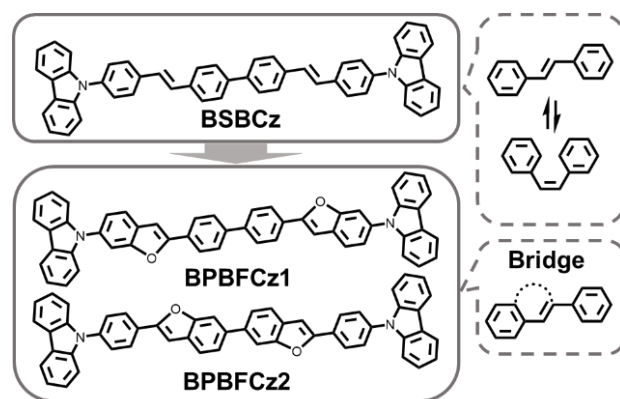


図 1. 本研究の分子設計

## <結果・考察>

BPBFCz1 および BPBFCz2 は、ともに市販原料から簡便に 5 段階で合成した。図 2a のように BPBFCz1 は BSBCz と非常に似た発光スペクトルを示し、BPBFCz2 はわずかに短波長シフトした。このことから、分子設計の狙い通りフラン環導入が $\pi$ 共役系に大きく影響していないことが分かった。一方、図 2b のように三重項励起状態吸収は BSBCz よりも長波長側にシフトした。三重項励起子は特に電流励起かつ高電流密度下で蓄積され、様々なロスにつながる。BPBFCz では、ASE スペクトルと三重項励起状態吸収の重なりがより小さく、OSLD への応用に向けて好ましいと言える。

BPBFCz の溶液およびドープ膜での PLQY は、ほぼ 100%で BSBCz よりも高い (図 2c)。ニート膜においても PLQY が非常に高く、固体レーザー色素として有望であることが分かった。また、放射速度定数はいずれも $>10^8 \text{ s}^{-1}$ と高く、低いしき

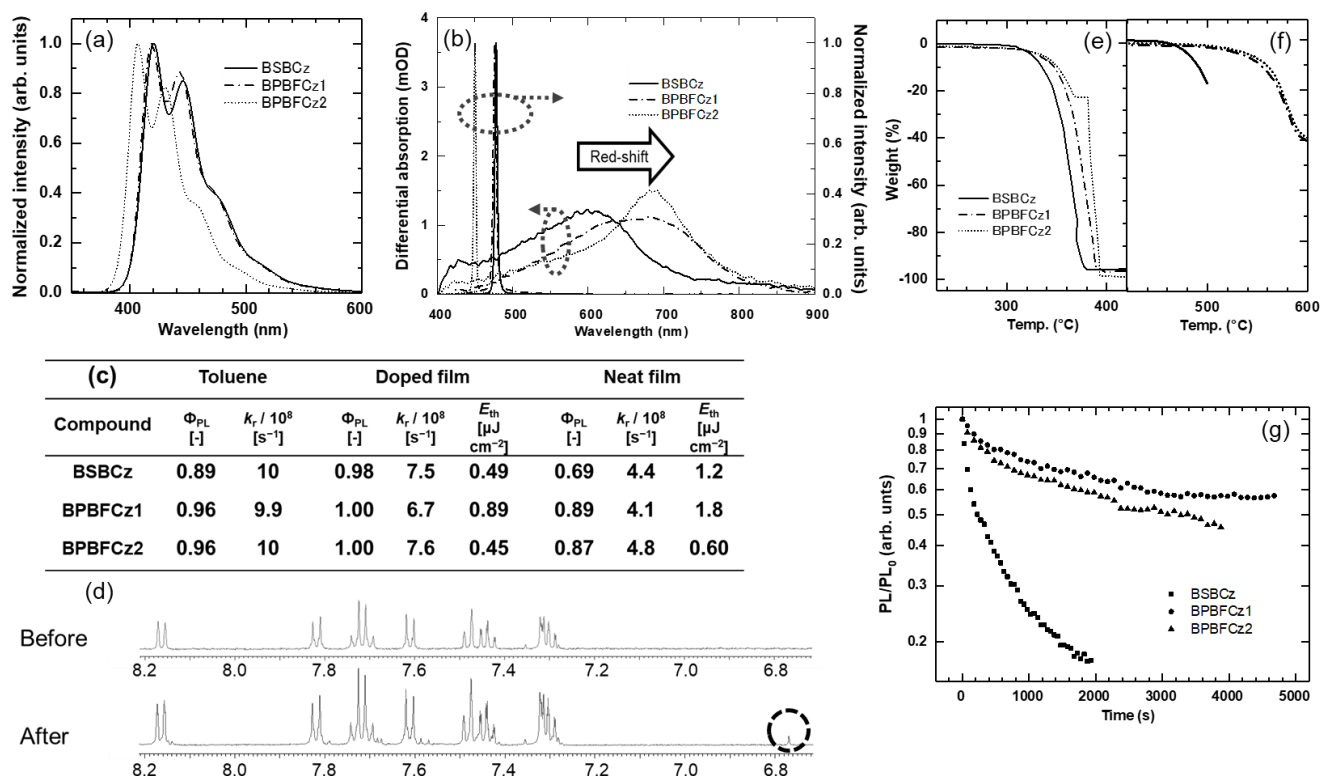


図 2. (a) トルエン中での発光スペクトル (b) ニート膜の ASE スペクトルとトルエン中での三重項励起状態吸収スペクトル (c) 発光物性 (d) BSBCz の蒸着前後での NMR スペクトル (e) 1 atm での熱重量測定 (f) 1 Pa での熱重量測定 (g) 光照射による発光強度減衰プロット

い値でのレーザー発振が期待された。実際、BPBFCz は、BSBCz 同様に 1 μJ/cm<sup>2</sup> 以下で ASE 発振し、光増幅特性も優れることが分かった。特に、BPBFCz2 では、ニート膜においても優れた ASE しきい値が得られており、OSLD に向け非常に有望な材料であることが示唆された。

BSBCz の安定性に関して、劣化メカニズムについての直接的な報告はこれまでにない。しかしながら、NMR 測定によって、BSBCz はシス-トランス異性化が生じることが明らかとなった(図 2d)。BSBCz はトランス体が生成する合成法を採用しており、再結晶で精製した固体ではシス体は見られない。しかしながら、一般的な高真空蒸着装置により作製した薄膜には、6.8 ppm 付近にピークが観測され、シス体がわずかに含まれることが分かった。BSBCz は溶解性が低く塗布プロセスによる製膜が不可能である。すなわち、これまで BSBCz を用いた報告は全て高純度な化合物の薄膜を用いることができていなかったと推察する。また、すでに 10<sup>-4</sup>~10<sup>-5</sup> Pa と真空度が十分に高いことから、この問題を解決することは難しい。

一方、BPBFCz では架橋により異性化は生じない。さらに、詳細な熱的安定性を TG 測定により評価した(図 2e, f)。真空(1 Pa)での測定から、昇華温度はいずれの化合物もほとんど同じであるが、1 atm での測定から BPBFCz1 および BPBFCz2 の分解温度は BSBCz よりも非常に高く、熱的安定性が向上していることが分かった。実際に、昇華後の BPBFCz1 および BPBFCz2 では不純

物は確認されず、真空蒸着プロセスにより適していると考えられる。

また、作製したニート膜に光を連続的に照射し、蛍光強度の減衰を測定することにより、光安定性の評価を行った(図 2g)。BSBCz の蛍光強度は急激に減衰しているのに対して、BPBFCz1 および BPBFCz2 では減衰が小さく、光耐久性が 20 倍以上向上していた。これらの結果から、フラン環により架橋することで、熱・光安定性を大幅に向上できることを実証した。

## < 結言 >

本研究では、BSBCz の優れた光学物性を損なうことなく、熱と光の両方に対する耐久性が劇的に向上した新規材料の設計、合成に成功した。また、有機半導体レーザー材料の分子設計においてフラン環の有用性を明らかとするなど、材料開発においても有益な知見の導出に成功した。今後は、OLED やレーザーデバイスへの応用を進める。

## 文 献

- [1] A. J. C. Kuehne *et al.*, *Chem. Rev.*, **116**, 12823 (2016).
- [2] T. Aimonio *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 071110 (2005).
- [3] A. S. D. Sandanayaka *et al.*, *Appl. Phys. Express.*, **12**, 061010 (2019).
- [4] A. S. D. Sandanayaka *et al.*, *Sci. Adv.*, **3**, e1602570 (2017).
- [5] G. S. Hammond, and J. Saltiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4983 (1962).