

二色発光分子材料を用いた第一生体窓での選択的発光特性評価

○森本 勝大¹ 鹿野 舜之² 中 茂樹¹

¹富山大学 学術研究部工学系、²富山大学 大学院理工学教育部 (工学)

E-mail: moriomto@eng.u-toyama.ac.jp

近赤外領域における有機 EL 素子が注目されている中、本研究では第一生体窓(700–1,000 nm)での発光を有する BODIPY-Ph 分子に注目しデバイス特性を評価する。BODIPY-Ph は可視と近赤外域に 2 つの発光領域を有するため、近赤外に選択的発光を得られるホスト材料を選定する。最も特性に優れた Rubrene をホストとした素子構成において BODIPY-Ph 濃度を変化させると、濃度低下により電流値、発光特性ともに向上した。見かけの外部量子効率 は最大で 0.43% @ 100 mA/cm² となり、理論値の 8 割を達成できた。

< 緒言 >

近年では近赤外領域での発光を有する有機 EL へ注目が集まっている[1]。中でも 700–1,000 nm の波長域は「第一生体窓」と呼ばれ、水やヘモグロビンによる吸収が小さく、X 線や磁場に代わる生体内観測手法として研究されてきた[2]。しかし、有機 EL における近赤外発光特性は報告が限られている。

そこで本研究では可視・近赤外領域に 2 つの吸収[3]特性を有する BODIPY-Ph (Fig. 1)をゲスト材料として有機 EL デバイスを作製し、近赤外領域に選択的発光を得ること、および発光特性の向上を目的として、ホスト材料依存性やゲスト濃度依存を評価した。

< 実験 >

ホスト材料には N,N-bis(3-methylphenyl)-N,N-bis(phenyl)-benzidine (TPD)、tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum (Alq₃)、Rubrene、copper(II) phthalocyanine (CuPc)、Pentacene を用いた。ゲスト濃度は 0.5–5 mol% としてドープ薄膜および、有機 EL 素子を真空蒸着により作製した。素子構造は ITO/ N,N-di(1-naphthyl)-N,N-diphenyl-(1,1-biphenyl)-4,4-diamine (α -NPD; 0, 25 nm)/発光層(50 nm)/ bathocuproine (BCP; 50, 25 nm)/ LiF/ Al とした。溶液および薄膜の吸収スペクトル、発光スペクトル測定にはファイバー分光器(AvaSpec-UV/Vis/NIR: AVANTES)および UV-vis 分光光度計(UV-1650PC: Shimadzu)を用い、絶対 PL 量子収率(PLQY)の測定には量子収率測定器(Quantaaurus-QY: 浜松ホトニクス)を用いた。

< 結果・考察 >

BODIPY-Ph アセトン希釈溶液の吸収および PL スペクトルを Fig. 2a に示す。吸収に対応する 370、655 nm の励起光を用いて PL 測定すると、異なる

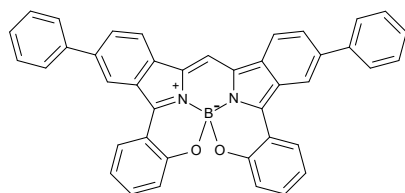


Fig. 1 BODIPY-Ph の化学構造

PL スペクトルが得られた。これは蛍光発光に寄与する励起準位が複数存在することを示唆しており、近赤外発光を得るには対応する励起準位への遷移が必要不可欠である。また、BODIPY-Ph 粉末や neat 膜は蛍光発光せず強い濃度消光が示唆されるため、ゲスト分子の分散状態形成が重要となる。2 つの吸収端波長からエネルギーギャップを 2.66, 1.65 eV と見積もり、使用材料と比較したものを Fig. 2b に示す。

ゲスト濃度 1.0 mol% での電流密度-電圧(J - V)特性を Fig. 3a に示す。CuPc、Pentacene 素子では相対的に高い電流密度を示したが発光を確認できなかった。両素子は X 線回折測定からホスト材料由来の鋭い回折ピークが確認できており、ホスト結晶化がゲスト分子の分散を阻害していると考えられる。他方で、TPD、Rubrene、Alq₃ はいずれも有機 EL 発光を確認し、発光強度-電流密度特性を Fig. 3b に示す。3 素子は結晶化しておらず、ゲスト分散にともなう発光に至ったと考えられる。中でも Rubrene 素子は発光効率が高いだけでなく、

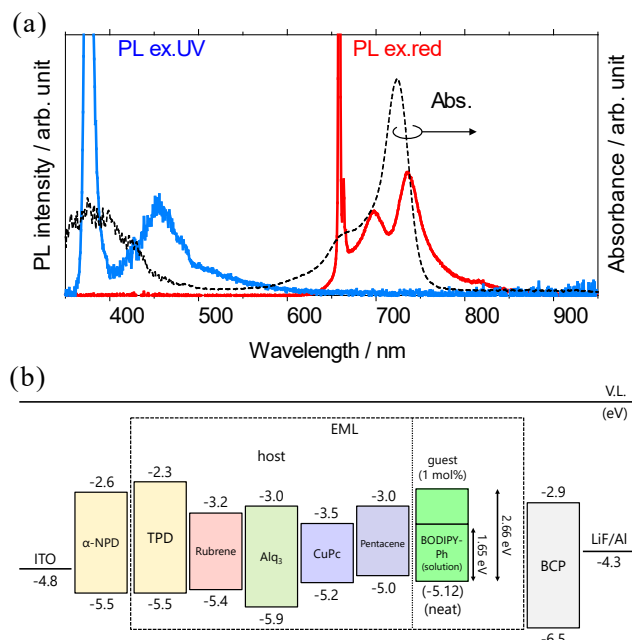


Fig. 2 (a) BODIPY-Ph 溶液の吸収(破線)と PL スペクトル、励起波長 370 (青線)、655 nm (赤線) (b) 使用材料のエネルギー状態図

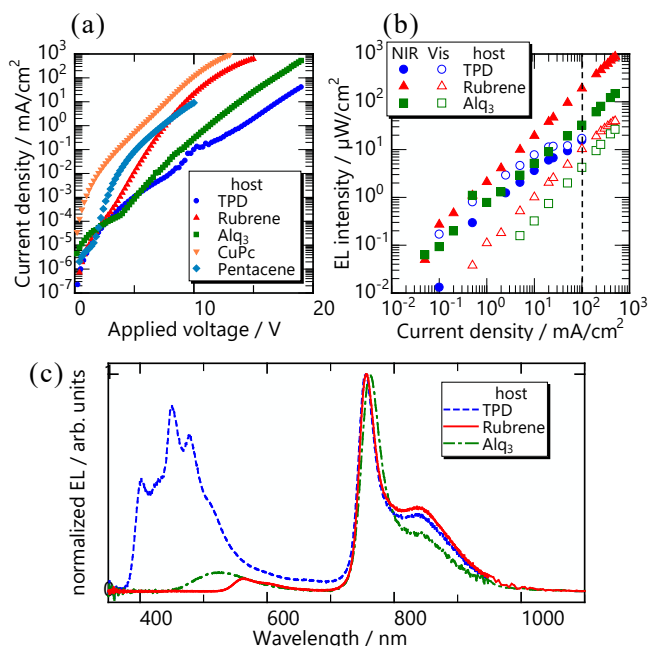


Fig. 3 BODIPY-Ph 濃度 1.0 mol% 素子の (a) J - V 特性、(b) 発光強度-電流密度特性 @700–1,100 nm、@350–700 nm、(c) EL スペクトル @100 mA/cm²

ロールオフが抑制されていた。これは Rubrene の高いキャリア移動度や速い励起子生成に起因すると考えている。次に Fig. 3c に有機 EL 発光スペクトルを示す。いずれの材料もホストとゲスト由来の 2 色発光が得られた。ゲスト由来の発光波長に注目すると、TPD 素子は可視・近赤外の 2 つの発光、Rubrene、Alq₃ 素子は近赤外発光のみを得た。Rubrene、Alq₃ 素子では BODIPY-Ph の可視発光準位へ励起子遷移しておらず、近赤外発光準位へ選択的に遷移したことを示唆している。これは Rubrene、Alq₃ の LUMO が相対的に浅く、BODIPY-Ph の 2 つの励起準位間に位置したことが起因している。これらから、二色発光性のゲスト材料を用いる場合、ホスト材料はキャリア輸送や励起子生成効率だけでなく、選択的な励起準位に対応した材料選定が必要となる。

次に、良好なデバイス特性を示した Rubrene 素子に対しゲスト濃度依存性を評価した。 J - V 特性から BODIPY-Ph 濃度の低下に伴って電流密度増加が確認できる (Fig. 4a)。これは BODIPY-Ph 添加に伴う発光層の移動度低下が原因と考えられる。一方で発光強度-電流密度特性からは BODIPY-Ph 濃度低下に伴い電流-光変換の向上が確認できる (Fig. 4b)。発光効率のゲスト濃度依存はホスト-ゲスト間でのエネルギー移動やゲスト分子間の濃度消光に起因すると考えられる。しかし、発光スペクトルから近赤外発光はゲスト由来、可視発光はホスト由来であることを考慮すると、ゲスト濃度によるホスト-ゲスト発光割合は大きく変化しておらず、Rubrene により励起された励起子はいずれの濃度においても BODIPY-Ph 分子へ遷移できていると考えられる。すなわち、ゲスト濃度増加による発光効率低下は、BODIPY-Ph 分子の自己吸収による濃度消光を示唆している。Fig. 4b から

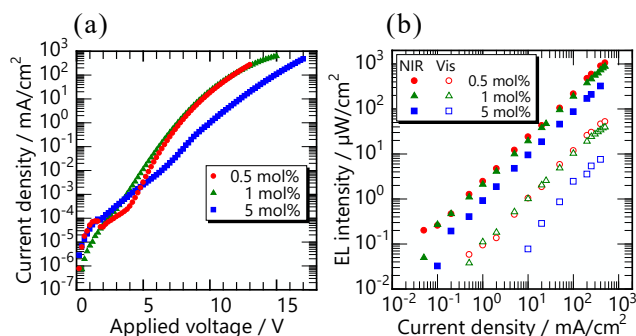


Fig. 4 Rubrene 素子の BODIPY-Ph 濃度依存 (a) J - V 特性、(b) 発光強度-電流密度特性 @700–1,100 nm、@350–700 nm

近赤外域における見かけの外部量子効率 (EQE) を算出し、BODIPY-Ph 濃度 0.5 mol% の時で 0.43% @100 mA/cm² となった。近赤外領域 (700–960 nm) における PLQY を測定すると BODIPY-Ph 希釈溶液で 52.3%、0.5 mol% ドープ薄膜で 10.8% であることから、一重項を利用した内部量子効率の最大値は 13.1% であり、本研究のデバイス構成において光取り出し効率を 20% とすると EQE 最大値は 0.54% と算出される。すなわち、本研究のデバイス構成として理論値の 8 割を達成している。BODIPY-Ph の分散状態を十分に確保することで、理論値に近い発光特性を得ることを実証した。今後は三重項励起状態の利用や、デバイス構成最適化により更なる発光特性向上が期待できる。

<まとめ>

近赤外発光を有する有機 EL 素子作製のため BODIPY-Ph 分子を利用した近赤外領域の選択的発光特性を評価した。BODIPY-Ph は可視と近赤外領域に吸収、発光特性を有しており、吸収端から 2 つの励起準位を示唆した。BODIPY-Ph をゲスト分子とした有機 EL 素子において、ホスト材料には素子構成としてキャリアバランスを考慮するだけでなく、近赤外発光準位に対応した LUMO を有する必要性が示された。Rubrene をホストとした素子で BODIPY-Ph 濃度依存性を評価すると、濃度低下により J - V 特性、発光効率ともに増加傾向が得られた。濃度 0.5 mol% において見かけの EQE は 0.43% @100 mA/cm² となり、本研究のデバイス構成における理論値の 8 割を達成した。

<謝辞>

本研究の一部は JSPS 科研費 (19K04465) の助成を受けました。

文 献

- [1] R. Nagata, H. Nakanotani, and C. Adachi, *Adv. Mater.* **29**, 1604265–1–5 (2017).
- [2] J. G. Bünzli, *J. Lumines.* **170**, 866–878 (2016).
- [3] 藤岡僚太 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-PA2-16 (2018).