

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	低閾値液晶レーザーを実現する赤色蛍光色素開発とその物性評価
Title(English)	
著者(和文)	市村真理
Author(English)	Mari Ichimura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11086号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:石川 謙,大内 幸雄,VACHA MARTIN,松本 英俊,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11086号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

低閾値液晶レーザーを実現する赤色蛍光色素開発と物性評価

東京工業大学大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻

市村 眞理

論文要約

有機オプトエレクトロニクス分野では常に高い発光効率を示す材料が求められて来た。研究の初期、赤色発光材料としてはレーザー色素 **DCM** が有機 EL、有機レーザー応用共に盛んに検討された。その後、より目的に沿った高性能材料が開発され始めた。現在でもなお赤色発光材料の更なる性能改善が期待されている。そこで本研究では高性能赤色発光材料の開発を目的とした。

液晶レーザー用途にはモル吸光係数 (ϵ) が大きく、蛍光量子収率 (Φ_f) が高く、ストークスシフトが大きく、液晶との相溶性と配向性が高い色素が好ましい。有機 EL 用途には Φ_f が高く、ストークスシフトが大きく、濃度消光を起こしにくく、又、耐熱性の高い色素が好ましい。色素上で直接電荷再結合が有る場合には、酸化還元安定性も求められる。

本研究ではストークスシフトが大きく酸化還元性安定性が高いと見込まれる分子内電荷移動 (Intramolecular charge transfer) 色素を選択し、比較的 ϵ が大きいスチリルアミン系色素に着目して合成した。蛍光スペクトルはアクセプター部の大きさに依存して長波長シフトした。スチリルアミン色素の蛍光スペクトルの短波長側成分は共鳴安定化した平面型分子内電荷移動 (Planer intramolecular charge transfer; PICT) 構造からの発光、長波長側はスチルベンジアーリアルアミン間のねじれたねじれ型分子内電荷移動 (Twisted intramolecular charge transfer; TICT) 構造からの発光であり、強い蛍光を発する PICT 状態から、高誘電率環境では無輻射過程が増加する TICT 状態に緩和すると推定された。

BSB 誘導体 4 種を分布帰還型コレステリック液晶 (Distributed feedback cholesteric liquid crystal; DFB-CLC) レーザーに適用したところ、光励起により非常に低い閾値 ($\sim 85 \mu\text{W}/\text{pulse}$) にて、黄色～オレンジの領域でレーザー発振した。DFB-CLC セルは **BSB** 色素の末端置換基がメチルの時、フォトリックバンドギャップの低エネルギー端 (L 末端) でのみ発振するが、末端置換基がメトキシの時、高エネルギー端 (H 末端) でも発振する事が分かった。励起光側に配向ベクトルと平行の偏光子、検出器側に平行又は垂直の偏光子を置いて、蛍光寿命測定を行った。結果、短波長側で強い蛍光を発する PICT から速やかに長波長側で蛍光を発する TICT へと変化し、TICT となると蛍光寿命がやや長くなると理解された。又、メトキシを持つ **BSB** では過渡蛍光の異方性が認められた。PICT の遷移双極子モーメントは配向ベクトルに概ね平行であるが、TICT はねじれた分子構造を持つ為、単純に平行であるとは考えられない。よって PICT 蛍光はレーザー発振に寄与するが、TICT 蛍光ほとんど発振に寄与しないはずであると推定した。**BSB** 色素を含むセルは原則的に L 末端発振をするが、大きな ϵ と高い Φ_f のせいで、比較的吸収及び蛍光二色性の低いセル (ランダム配向の色素分子を多く含む) の場合には蛍光極大を H 末端に合わせると H 末端発振を示すと理解された。

スチリルアミン色素の蒸着膜では TICT 蛍光の影響が大である事が分かった。有機 EL への適用では TICT 蛍光は大きなストークスシフトにより再吸収が抑制される一方で、TICT からの無輻射失活を抑制する困難さがある。合成した色素の中では **SP3** の薄膜が赤色として高い色純度を示した。 Φ_f も高く、それは TICT からの無輻射失活が抑制されている為である事が分かった。**SP3** を 30% という高濃度で発光層ドーパントとして用い、素子特性を最適化した。ドーピング濃度が高いほど低駆動電圧となつ

ている事から、発光はホストからのエネルギー移動の他に、一部は **SP3** 上での直接電荷再結合の過程を経ているものと思われた。高濃度ドーピングの効果により、再結合領域は $10\sim 15\text{ nm}$ 程度に広がっていると確認出来た。最適化したトップエミッション素子（発光層 25 nm ）で色度 $(0.65, 0.35)$ 、 $CE = 4.6\text{ cd/A}$ 、 $EQE = 3.2\%$ を達成した。

ところが高効率を与える素子構造と駆動長寿命を与える素子構造は異なっており、トップエミッション素子（発光層 40 nm ）で $1,000\text{ cd/m}^2$ に相当する電流密度 $J = 100 \sim 130\text{ mA/cm}^2$ における駆動半減寿命は $75,000$ 時間以上であった。発光層中の電子易動度が低い為、再結合領域が電子輸送層側に接している時効率が最大となるが、この時、**Alq₃** からの発光を完全には抑制出来ないと共に、過剰のホールが電子輸送層内に侵入して **Alq₃** に起因する劣化を誘発している。発光層を厚くすると再結合領域が発光層中央部に寄って駆動寿命は延びるが、電子数不足の為に効率が下がってしまうと推定された。

本研究により、スチリルアミン色素の興味深い励起状態緩和の様子が明らかとなり、オプトエレクトロニクス素子に適用する蛍光色素のデザインには、励起状態の詳細な理解が不可欠である事が示された。