法政大学学術機関リポジトリ HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-01-03

アントラセン誘導体からのエネルギー移動を 利用した多色電気化学発光素子

鯉沼, 祐伍 / KOINUMA, Yugo

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要.理工学研究科編
(巻 / Volume)
63
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
6
(発行年 / Year)
2022-03-24
(URL)
https://doi.org/10.15002/00025329

アントラセン誘導体からのエネルギー移動を利用した 多色電気化学発光素子

MULTICOLOR ELECTROGENERATED CHEMILUMINESCENCE CELLS USING ENERGY TRANSFER FROM ANTHRACENE DERIVATIVE

鯉沼 祐伍

Yugo KOINUMA

指導教員 笠原崇史

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻修士課程

We propose host-guest ECL cells, in which 2-*tert*-Butyl-9,10-di(naphth-2-yl) anthracene (TBADN) was first used as the ECL host material. TBADN exhibited an absorption band between 350 nm and 408 nm and a maximum PL peak at 435 nm. In addition, because TBADN has bipolar electrochemical property, radical anions and cations of TBADN were generated in the ECL solution, and as a result, a deep blue ECL emission was obtained. The ECL solution containing only TBADN showed deep blue ECL emission. The ECL cell with the host TBADN solution doped with assist dopant 4,4'-bis[4-(diphenylamino)styryl]biphenyl (BDAVBi) and green guest 5,12-dibutyl-1,3,8,10-tetramethylquinacridone (TMDBQA) exhibited bright green emission from TMDBQA with a maximum luminance of 40.9 cd/m² and a maximum current efficiency of 2.25 cd/A. However, when both TBADN and BDAVBi were absent from the ECL solution, ECL emission was not observed. Thus, TBADN can be used as an effective ECL host material to produce various emission colors via energy transfer. We believe that the concept of host–guest ECL solutions will be useful in developing novel light-emitting devices.

Key Words; Electrogenerated chemiluminescence; Host-guest system; Energy transfer; Anthracene derivative; Quinacridone derivative; Microfluidic ECL cells.

1. 研究背景

近年,有機エレクトロニクスの代表的なデバイスである 有機 EL ディスプレイを搭載したスマートフォンやモニタ ーの商業化が進んでいる. 有機 EL は厚さ数 10~100 nm の 固体有機半導体の多層膜(電子輸送層,発光層,正孔輸送 層)を 2 枚の電極で挟み込み構成される自発光デバイスで あり,軽量や薄膜,広視野角,良好なコントラスト性能等 の特長を有している[1,2]. 一般に,有機 EL の発光層では デバイスの高効率化や光の三原色 (RGB)発光を得るため にエネルギーギャップの大きいホスト材料に微小量のゲ スト材料が添加された構成を有している (ホスト-ゲスト 系).特に,緑色有機 EL 発光層には,アントラセンやクマ リン,キナクリドン誘導体といった蛍光材料が緑色ゲスト 材料として報告されている[3-5].また,燐光材料としては, tris(2-phenylpyridine)iridium(III) (Ir(ppy)₃)のようなイリジウ ム錯体が用いられている[6].

一方で,固体発光層の代わりに,発光性溶液を用いた自 発光デバイスである電気化学発光(ECL)素子が注目されて いる. ECL素子は発光層が液体であり,素子作製に真空プ

ロセスを必要とせず,発光層を2枚の透明電極で挟み込む だけの簡単な素子構成を有している.以上のことから, ECL 素子は大面積化や、材料削減による低コスト化、さら には,液体の流動性や柔軟性を活かした新たな形態の自発 光デバイス創生が期待されている[7-10]. 従来の ECL 溶液 は1種類の発光性分子を有機溶媒に溶解することで調製さ れる. このとき,発光性分子には固体有機 EL で用いられ る有機半導体材料が多く選択される. ECL の発光メカニズ ムは以下の通りである.酸化還元反応によって両電極表面 からアニオンラジカルとカチオンラジカルが生成される. これらの両ラジカルは溶液中を拡散およびイオン伝導に よって対向電極に移動する.両ラジカルの衝突によって発 光性分子が励起状態になる.励起状態のラジカルが基底状 態に戻るとき、そのエネルギーギャップに相当する光エネ ルギーを放出する.以上の発光メカニズムより, ECL 材料 には電気化学的な両極性が必要である.

ECL の発光デバイスの応用に向け, RGB 発光は重要な 課題となる.現在,緑色 ECL 材料として,イリジウム錯 体が広く用いられ,その電気化学的な振る舞いが研究され ている[10-13]. 2001 年には、Nishimura らは Ir(ppy)₃ を緑 色 ECL 発光材料とした ECL 素子を評価し、最大輝度 3 cd/cm² を観測した[10]. しかしながら、イリジウム錯体以 外の材料を用いた緑色 ECL 素子はほとんど報告されてい ない.よって、ECL を用いた新規発光デバイスのためにレ アメタルを使わない ECL 材料の開発は重要なステップと なる.

これまで,我々は液体発光層を備えたディスプレイに向 け, Microelectromechanical systems (MEMS)プロセスと異種 材料技術を組み合わせたマイクロ流体 ECL 素子を開発し, 1つの基板上に微小流路を形成することで、発光性溶液を パターニングする手法を提案した[14-16]. 最近では, アン トラセン誘導体である 2-tert-butyl-9,10-di(naphth-2-yl) anthracene (TBADN) (7.0 mM)をホスト材料とし、青色ゲス ト材料 4,4'-bis[4-(diphenylamino)styryl]biphenyl (BDAVBi) (2.0 mM)と黄色ゲスト材料 2.8-di-tert-butyl-5,11-bis(4-tertbutylphenyl)-6,12-diphenyltetracene (TBRb) (0.34 mM)を添加 することで、両ゲストに起因した白色 ECL 発光を実証し た. また, BDAVBi は単体では ECL 発光を示さず,ホス ト TBADN に添加することでゲスト BDAVBi 由来の青色 ECL 発光が得られることを明らかにした. さらに, TBRb の添加濃度を 0.34 mM から 0.68 mM に変更したとき, BDAVBiの ECL スペクトル成分はほとんど観測されず, TBRb に由来した黄色 ECL 発光を示した. この結果は, 励 起した BDAVBi は輻射失活せずに、その励起エネルギー がエネルギーギャップの小さいTBRbへ移動したためと考 えられる[16]. よって、大きいエネルギーギャップをもつ TBADN の励起エネルギーは BDAVBi を介して,より低い エネルギーギャップをもつ緑色, 黄色, 赤色材料に伝達で きる可能性を示唆した.

本研究では、キナクリドン誘導体 5,12-dibutyl-1,3,8,10-tetramethylquinacridone (TMDBQA)を緑色ゲスト材 料として選択し、TBADNとBDAVBiをそれぞれホスト材 料、アシストドーパント材料として用いた緑色 ECL 素子 を提案する.上記 ECL 溶液は厚さ5 µm のマイクロ流路を 2 枚の透明電極で挟み込んだマイクロ流路で評価した.

2. 実験方法

使用した発光性分子の構造式を図 1 に示す. Nishimura らの研究を参考に acetonitrile: 1,2-dichlorobenzene(1:2)の混 合有機溶液に1,2-diphenoxyethan (DPE)を180 mM 混ぜた溶 媒を用意した[9]. DPE は溶液中のイオンの拡散を促進さ せ、ラジカルの衝突を増加せるために加えた[9]. ECL 溶 液は上記溶媒に発光材料を溶かすことで調製した. ここで は、以下の ECL 溶液を用意した.

溶液 1:TBADN (7.0 mM) + BDAVBi (1.0 mM) +TMDBQA (1.5 mM)

溶液 2: TBADN (7.0 mM) +TMDBQA (1.5 mM)

溶液 3:TMDBQA (1.5 mM)

溶液1と溶液2を比較することで、ECL発光における

BDAVBi のアシストドーパントとしての機能を調査した. また, TMDBQA がホストなしで発光できるかどうか調査 するために溶液3を用意した.



図1 本研究で用いた発光分子の構造式.

図 2 に発光ピクセル 1×3 のマイクロ流体 ECL 素子の構成を示す. MEMS と self-assembled monolayers (SAMs)を用いた異種材料接合技術により SU-8 の流路を 2 枚の透明電極基板で挟み込んだ.フッ素添加酸化スズ膜(FTO)/ガラスを陽極基板として,酸化インジウムスズ(ITO)/ployethlene terephthalate (PET)を陰極基板としてそれぞれ用いた.3つの SU-8 マイクロチャネルが FTO 陽極と 5 mm 幅の ITO 陰極に挟まれており,マイクロチャネルの厚さと幅は,それぞれ 5 µm と 1 mm である.最初に陽極と陰極基板の表面を 172 nm の真空紫外線(VUV)エキシマランプ(Ushio SUS713)で前処理をした.次に,陽極基板を 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GOPTS)のエポキシ終端で修飾し,陰極基板を 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)のアミン終端で修飾した.最後に,SAM で修飾された基板を圧力 2.7 MPa,温度 140 ℃でプレスした[14-16].



図2 マイクロ流体 ECL素子のデザイン. SU-8 流路を FTO 陽極基板と ITO 陰極フィルムで挟み込んだ. SU-8 流路は フォトリソグラフィによって陽極上に形成した.

発光性分子の吸収スペクトルは,UV-visible spectrophotometer (Hitachi, U-510)を使用して取得した.フ オトルミネッセンス(PL)およびECL スペクトルは, Opticalanalyzer (Ocean Optics, Flame-S)で測定した. 電流密度-電圧-輝度(*J-V-L*)特性は source meter (Keithley, モデル 2400) と luminance meter (Konica Minolta, LS-160)を使用して測定 した.

使用した発光性分子の電気化学的特性は、電気化学分析 装置(BAS, Model 715A)を使用してサイクリックボルタン メトリー(CV)の測定を行った.作用電極として白金ディス ク(直径:1.6 mm),対向電極として白金線コイル,および参 照電極として銀線を含む 3 電極セルシステムを使用した. CV 測定用溶液には、TBADN (2.0 mM))と BDAVBi (0.5 mM)を 1,4-dioxane と acetonitrile (2:1 (v/v))の混合溶液に溶 解し, TMDBQA (1.0 mM)は 1,2-dichlorobenzene と acetonitrile (2:1 (v/v))の混合溶液に溶解し調製した.また、 Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) (100 mM)を支持電解質として、それぞれの溶液に添加した.

3. 結果,考察

図 3 に溶媒にトルエンを用いたときの各発光性分子の PL スペクトルと吸収スペクトルを示す. TBADN のメイン 吸収ピークは 375 nm であり, PL スペクトルのピーク位置 は440~470 nm にある. また, BDAVBiのPL スペクトル のピーク位置は 460 nm, 吸収スペクトルは 350~450 nm の幅をもち,ホスト TBADN の PL スペクトルと BDAVBi の吸収スペクトルが重なっていることが分かる. これまで の研究で、2つの FTO ガラス基板から構成される簡易的な 素子を用いて TBBADN 単体からの深青色 ECL 発光と BDAVBi-doped TBADN から, 励起した TBADN のエネル ギーを利用したゲスト由来の青色 ECL 発光を確認してい る[16]. TMDBQAのPLスペクトルのピーク位置は570nm, 吸収スペクトルは 450~550nm の幅を有しており, TMDBQA の吸収スペクトルが TBADN と BDAVBi の両方 の PL スペクトルと重なっていることが分かる. さらに TMDBQA と BDAVBi のスペクトルの重なる領域は TMDBQA と TBADN のスペクトルの重なる領域よりも大 きいことが分かる.以上より, BDAVBi を介して, TBADN の励起エネルギーを TMDBQA に効率的にエネルギー移動 させることができると考えられる.



図 3 TBADN, BDAVBi, TMDBQAのPLスペクトルと吸 収スペクトル.

図4にスキャンレート100 mV/s でのTBADN, BDAVBi,

TMDBQA の CV 特性を示す. TBADN は明確な酸化波と還 元波を示し,酸化と還元ともに可逆的であることが分かる. よって,電圧印加によって TBADN のカチオンラジカルと アニオンラジカルの生成がされ, TBADN の ECL 発光が得 られると考えられる[16]. 一方で,BDAVBi は連続的な酸 化波が観測されたが,還元と酸化ともに非可逆的であるこ とが分かる. したがって,電圧印加による BDAVBi のラ ジカルの生成が不安定であり,BDAVBi 単体では ECL 発 光が得られないと考えられる[16]. TMDBQA は明確な酸化 波と還元波を示したが,還元されるよりも酸化されやすい と考えられる. また,使用した材料のエネルギーギャップ Eg は,TBDAN (3.21 eV) >BDAVBi (2.70 eV [17]) > TMDBQA (2.55 eV)であった. このとき, Eg は酸化ピーク 電位と還元ピーク電位から求めた(Eg = E_m (ox) – E_m (red)).



図 4 TBADN (2.0 mM), BDAVBi (0.5 mM), TMDBQA (1.0 mM) の CV 特性. スキャンレート: 100 mV/s. すべての 電位は,フェロセニウム/フェロセン (Fc⁺/Fc)酸化還元 電位を参照電位としている.

図 5 にマイクロ流体 ECL 素子に直流電圧 5 V を印加し たときの溶液 1 の ECL 発光の写真を示す.FTO 陽極と ITO 陰極間に形成されたマイクロチャネルからの緑色の ECL 発光を確認した(Internationale de l'Éclairage (CIE):(0.30, 0.65)).また,図 6 に直流電圧 5 V における溶液 1,2,3 を用いたマイクロ流体 ECL 素子からの ECL スペクトルを 示す.溶液 1,2,3のうち,溶液 1 が最も大きい ECL 強 度を示し,その ECL スペクトルの最大ピーク波長は TMDBQA の PL スペクトルのピーク波長と一致した.加え て,得られた溶液 1 の ECL スペクトルからはホスト TBADN とアシストドーパント BDAVBi 由来のスペクトル がほとんど観測されなかった. TBADN と BDAVBi の両 方が無い場合(溶液 3)は明らかな ECL スペクトルが得られ なかった.これは,TMDBQA 自身が還元に比べて容易に 酸化されやすい傾向があるために,生成されるラジカルア ニオンとラジカルカチオンのバランスが不安定となり,十 分に励起状態の TMDBQA が生成されなかったためと考え られる.図6の挿入図に示すように,直流電圧 5 V 印加時 に溶液2を用いたマイクロ流体 ECL 素子からも緑色の ECL 発光が得られたが,溶液1のECL 強度の約1/10であ った.この結果は,TBADNの励起エネルギーをダイレク トに TMDBQA ヘエネルギー移動させるよりも,BDAVBi を介した方が効率的なプロセスであることを示している. 以上より,溶液1における主要な発光メカニズムは下記の ように表すことができる.

$TBADN + e^- \rightarrow TBADN^-$	(1)
TBADN $- e^- \rightarrow \text{TBADN}^+$	(2)
$TBADN^- + TBADN^+ \rightarrow TBADN^* + TBADN$	(3)
$TBADN* + BDAVBi \rightarrow TBADN + BDAVBi*$	(4)
$BDAVBi^* + TMDBQA \rightarrow BDAVBi + TMDBQA^*$	(5)
TMDBQA* \rightarrow TMDBQA + h ν	(6)

ここでは,hはプランク定数,vは周波数を表す.初めに, TBADN のアニオンラジカルとカチオンラジカルがそれぞ れ,陰極と陽極で生成される(式(1),(2)).生成された TBADN の両ラジカルの衝突による電子交換により,励起 された TBADN 分子が生成される(式(3)).次に,TBADN の励起エネルギーが BDAVBi にエネルギー移動すること で,BDAVBi が励起状態になる(式(4)).最後に,BDAVBi の励起エネルギーを受け取り,励起したTMDBQAが基底 状態に戻るときに緑色 ECL発光を示す.ただし,直流電 圧印加時にはBDAVBiとTMDBQAのラジカルイオンも生 成され,対向電極に拡散すると考えられる.よって,得ら れたTMDBQAのECL発光は上記の2段階のエネルギー移 動のみだけでなく各発光性分子のイオン間での電子交換 によるECL発光プロセスの可能性に注意する必要がある.



図5 直流電圧5V印加時での溶液1を使用したマイクロ流 体 ECL 素子の写真.



図 6 直流電圧 5 V 印加時での溶液 1, 2, 3 の ECL スペク トルと溶液 2 を使用したマイクロ流体 ECL 素子の写真(挿 入図).

図7と図8にそれぞれ溶液1を用いたマイクロ流体ECL 素子の J-V-L と電流効率-J 特性を示す. 電流密度と輝度は, 印加電圧の増加に伴い安定して増加しており, ターンオン 電圧(0.01 cd/m²を超える輝度での電圧)は、約 2.5 V である ことが分かる.最大輝度と最大電流効率は5.5 V でそれぞ れ,40.9 cd/m²と2.25 cd/A であった.得られた輝度の値は, これまでに報告されている溶液ベースの緑色 ECL 素子の 中で,最も高い輝度であった.また,これまでの溶液ベー スの ECL 素子の研究では、赤色発光材料であるルテニウ ム錯体が最も広く研究されており, Nobeshima らが開発し た tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)hexafluorophosphate (Ru(bpy)₃(PF₆)₂)を用いた AC 駆動の ECL 素子は最大電流効 率 0.59 cd/A を観測した[7]. ルテニウム錯体に加えて, 5,6,11,12- Tetraphenyltetracene (rubrene)も黄色 ECL 蛍光材 料として広く研究されており, Nishimura らは rubrene と 1,2-diphenoxyethane を使用した黄色 ECL 素子を開発し, 最 大電流効率 1.5 cd/A を達成している[11]. したがって, 溶 液1から得られた電流効率は、これまでに報告されていた 最大電流効率に匹敵することが分かった.



図7 溶液1を用いたマイクロ流体ECL素子のJ-V-L特性.



図8 溶液1を使用したマイクロ流体 ECL 素子の電流効率 -J 特性.

最後に、これまで構築したホスト-ゲスト系 ECL 溶液を 用いることで、マイクロ流体 ECL 素子からの RGB-ECL 発 光を実証した(図 9). これまでの研究より、BDAVBi (1 mM)-doped TBADN (7 mM)を青色 ECL 溶液として、 tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP) (1 mM)-doped rubrene (10 mM)を赤色 ECL 溶液として調製した[15,16]. 用意した ホスト-ゲスト系 ECL 溶液を用いることで、ワンチップ上 でのマルチカラー発光を得ることができた.



図 9 直流電圧 5 V 印加時での赤色,緑色,青色 ECL 溶液 を用いたマイクロ流体 ECL 素子の写真.赤色に DBP-doped rubrene ECL 溶液,緑色に溶液 1,青色に BDAVBi-doped TBADN ECL 溶液を用いた.

4. 結論

本研究では、アシストドーパントを用いたホスト-ゲス ト系緑色 ECL 素子を開発した.ホスト材料としてTBADN、 アシストドーパント材料として BDAVBi、緑色ゲスト材料 として TMDBQA を用いた. TMDBQA はラジカルイオン の生成バランスが悪いため単体では ECL 発光を示さなか ったが、TBADN と併せた溶液 2 は TMDBQA 由来の緑色 ECL 発光が得られた. さらに、BDAVBi を含んだ溶液 1 は溶液 2 よりも明るい ECL 発光が得られた. 以上より BDAVBiはTBADNの励起エネルギーをゲスト材料に伝達 するアシストドーパント材料として機能していることが 分かり, レアメタルを用いることなく, 直流電圧 5.5 V で 輝度 40.9 cd/m² と高電流効率 2.25 cd/A の緑色 ECL 発光を 達成した. 我々は提案したホスト-ゲスト系システムが 様々な発光色の実現や新規 ECL 材料の探索に役立つこと を期待します.

5. 謝辞

本研究を進めるにあたり,多くのご指導,助言を頂いた 法政大学理工学部笠原崇史准教授に深く感謝申し上げま す.また,同研究室のメンバーである,岡田紘治君は日常 の実験を通じて,多くの知識や示唆を頂戴しました.心よ りお礼申し上げます.最後に,これまで自分の思う道を進 むことに対し,温かく見守りそして支援してくださった両 親に深く感謝いたします.

参考文献

- H. Nakanotani, et. al., High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters, Nature Communications, Vol. 5, pp.4016, 2014.
- C.W. Tang, et. al., Electroluminescence of doped organic thin films, Journal of Applied Physics, Vol. 65, pp.3610–3616, 1989.
- Y.-H. Yu, et. al., Effect of methyl substituents on the N-diaryl rings of anthracene-9,10-diamine derivatives for OLEDs applications, Organic Electronics, Vol. 12, pp.694–702, 2011.
- K. Okumoto, et. al., Green fluorescent organic light-emitting device with external quantum efficiency of nearly 10%, Applied Physics Letters, 89, pp.063504, 2006.
- H. Bi, et. al., Fluorinated quinacridone derivative based organic light-emitting device with high power efficiency, Organic Electronics, Vol. 11, pp.1180-1184, 2010.
- J. Ding, et.al., Highly Efficient Green-Emitting Phosphorescent Iridium Dendrimers Based on Carbazole Dendrons, Advanced Functional Materials, Vol. 16, pp.575-581, 2006.
- T. Nobeshima, et. al, Advantage of an AC-driven electrochemiluminescent cell containing a Ru(bpy)32+ complex for quick response and high efficiency Journal of Materials Chemistry, Vol. 20, pp.10630-10633, 2010.
- T. Nobeshima, et. al., Alternating-Current-Driven, Color-Tunable Electrochemiluminescent Cells, Advanced Optical Materials, Vol. 1, pp.144–149, 2014.
- K. Nishimura, et. al., Solution electrochemiluminescent cell with a high luminance using an ion conductive assistant dopant, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, pp. L1323-L1326, 2001.
- 10) K. Nishimura, et. al., Solution electrochemiluminescent cell using tris(pheylpyridine)iridium, Japanese Journal of

Applied Physics, Vol. 40, pp. L945-L947, 2001.

- K.N. Swanick, S. Ladouceur, E. Zysman-Colman, Z. Ding, Bright electrochemiluminescence of iridium(iii) complexes, Chemical Communications, Vol. 48, pp. 3179–3181, 2012.
- 12) L.C. Soulsby, et. al., Colour tuning and enhancement of gel-based electrochemiluminescence devices utilising Ru(ii) and Ir(iii) complexes, Chemical Communications, Vol. 55, pp. 11474–11477, 2019.
- 13) W.D. Robinson, et. al., Electrogenerated chemiluminescence of tris(2-phenylpyridine)iridium(III) in water, acetonitrile and trifluorethanol, Luminescence Vol. 30, pp. 67–71, 2015.

- 14) T. Kasahara, et. al., Multi-color microfluidic electrochemiluminescence cells, Sens. Actuators A, Vol. 214, pp. 225-229, 2014.
- 15) T. Kasahara, et. al., Color-tunable microfluidic electrogenerated chemiluminescence cell using Y-shaped micromixer, Japanese Journal Applied Physics, Vol. 57, pp. 128001, 2018.
- 16) Y. Koinuma, et. al., White electrogenerated chemiluminescence using an anthracene derivative host and fluorescent dopants for microfluidic self-emissive displays, Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 306, pp. 111966, 2020.
- H. Fukugawa, et. al., Anthracene derivatives as efficient emitting hosts for blue organic light-emitting devices utilizing triplet-triplet annihilation, Organic Electronics, 2012, 13, pp. 1197-1203.