

# 静電塗布と低蒸気圧液体薄膜を用いた共ドーピング有機単結晶の成長とアシストドーパントによる増感蛍光

## Growth of co-doped organic single crystals by electro spray deposition and low-vapor pressure liquid film, and observation of sensitized fluorescence using assist dopant

上智大理工<sup>1</sup>, 上智ナノテクセンター<sup>2</sup> ○鈴木 明日香<sup>1</sup>, 竹内 啓太<sup>1</sup>, 安部 僚吾<sup>1</sup>, 渡辺 航介<sup>1</sup>, 菊池 昭彦<sup>1,2</sup>

Sophia Univ.<sup>1</sup>, Sophia Nanotech center.<sup>2</sup>, °Asuka Suzuki<sup>1</sup>, Keita Takeuchi<sup>1</sup>, Ryogo Abe<sup>1</sup>, Kosuke Watanabe<sup>1</sup>, Akihiko Kikuchi<sup>1,2</sup>

E-mail: kikuchi@sophia.ac.jp

**背景:** 有機半導体への分子ドーピングは重要なデバイス応用技術であり、近年ではホスト分子からゲスト分子へのエネルギー移動を促進するアシストドーピングの手法も研究されている[1]。一方、有機単結晶は、高電荷移動度や高電流密度耐性等の特徴を有する魅力的なデバイス材料である。しかし、複数分子を高い制御性でドーピングした溶液法による有機単結晶成長の報告例はほとんどない。

我々は、溶液法での有機薄膜単結晶技術として、低蒸気圧液体薄膜を結晶成長場に用い、溶質を静電塗布法で供給する手法[2]を提案している。本稿では、ワイドギャップ蛍光性低分子である 2-(4-Biphenyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole (PBD) 薄膜単結晶に対して、赤色蛍光色素である 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) を発光ドーパント、緑色蛍光色素である 3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino) coumarin (C6) をアシストドーパントとして同時にドーピングした PBD 単結晶を成長し、DCM のドーピング濃度依存性と発光特性について調査したので報告する。

**実験:** 基板には ITO コートガラス、噴霧溶液にはクロロベンゼンにジメチルスルホキシドを 20 vol% 添加した溶媒に PBD とドーパントを添加した溶液、低蒸気圧液体にはセバシン酸ジオクチル(DOS)に 25°C での飽和量の PBD とドーパントを添加した溶液を用いた。表面を親水化した基板の上に厚さ約 5 $\mu\text{m}$  の DOS 薄膜を形成し、上方から噴霧溶液を静電塗布法で噴霧し、結晶成長を試みた。図 1 に、本研究で用いた結晶成長システムの概要図を示す。

**結果と考察:** DCM 単体のドーピングでは、濃度 0.3mg/ml の PBD 溶液に対し DCM を 0~20 wt% の濃度範囲で添加した。DCM の発光強度は DCM 添加濃度とともに増加し 10wt% で最大となり、20wt% では低下した。これは濃度消光によると推察している。図 2(c) に示すように、DCM の発光が最大の場合にも PBD の 390nm と DCM の 570nm にピークを持つ二峰性のスペクトルとなり、ホストである PBD から DCM へのエネルギー移動効率は良好ではなかった。次に、DCM と C6 の同時ドーピングでは、PBD に C6 を 5wt% 添加した濃度 0.1mg/ml の溶液に DCM を 0~20 wt% の濃度範囲で添加した。図 2(a),(b) に DCM 濃度 0 wt% および 10 wt% 溶液を用いて成長した DCM と C6 を共ドーピングした PBD 薄板状単結晶の蛍光顕微鏡像を、(c) に PL スペクトルを示す。DCM 濃度 0wt% のスペクトルでは、PBD の発光が殆ど見えず、PBD から C6 へのエネルギー移動効率は高いと考えられる。DCM からの発光強度は DCM 濃度の増加に伴い増加し 10wt% で最大となり 20wt% で低下し、DCM 単体ドーピング時と同様の傾向を示した。C6 を添加した場合は、DCM 濃度 10wt% において PBD

のピークが消失し、DCM のピーク波長である 570nm のほぼ単峰性スペクトルとなった。図 3 に C6 のピーク波長 487nm における室温蛍光減衰曲線を示す。DCM と C6 を同時にドーピングした場合に発光寿命が短くなっており、C6 の導入により PBD から C6、C6 から DCM へと効率的なエネルギー移動が生じたと考えられる。

**まとめ:** 我々の提案する結晶成長法が、有機単結晶の共ドーピング成長にも制御性良く適用可能であり、溶液法で成長した有機単結晶においてもアシストドーパントによる発光効率の向上が可能であることが示された。

**謝辞:** 日頃ご支援いただく上智大学岸野克巳教授に感謝します。本研究の一部は、JSPS 科研費 JP16K14260 および JP17H02747 の援助を受けて実施された。

**参考文献:** [1] Kanno et al., IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 10 (2004) 30. [2] H. Ueda et al., Phys. Status Solidi B. 255 (2018) 1700351.

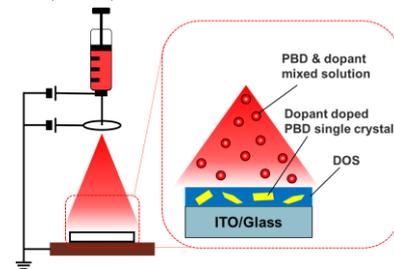


Fig1. Schematic diagram of crystal growth system.

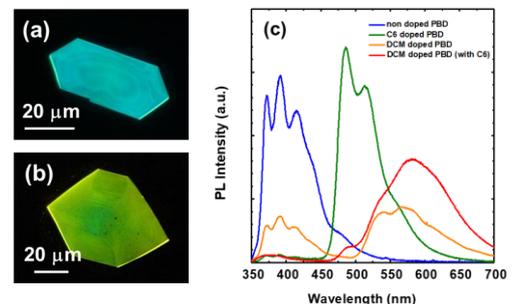


Fig2. Fluorescence microscopy images of (a) C6 doped and (b) DCM/C6 co-doped PBD crystal. (c) PL spectra of doped crystals.

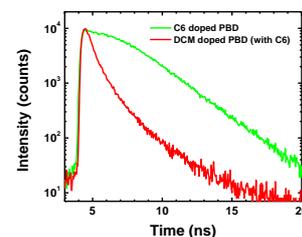


Fig3. Photoluminescence decay curves of C6 emission at 487 nm for C6 doped PBD and DCM/C6 co-doped PBD single crystals.