

Title	トラップ誘起持続発光材料のメカニズムと応用
Author(s)	林, 存鍵
Citation	
Issue Date	2025-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19930
Rights	
Description	Supervisor: 上田 純平, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	LIN, Cunjian		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 594 号		
学位授与年月日	令和 7 年 3 月 21 日		
論文題目	Mechanisms and Applications of Trap-Induced Persistent Luminescence Materials		
論文審査委員	上田 純平	北陸先端科学技術大学院大学	准教授
	村田 英幸	同	教授
	都 英次郎	同	教授
	安 東秀	同	准教授
	越水 正典	静岡大学	教授

論文の内容の要旨

In **Chapter 1**, I first explore the historical development of organic and inorganic Persistent Luminescence (PersL) materials, then review the major types of PersL materials and key breakthrough works, as well as their operating principles and typical applications.

Chapter 2 provides a comprehensive overview of the fundamental theoretical principles underlying organic and inorganic long-lasting emission. The mechanisms of organic afterglow include: (1) afterglow resulting from triplet-to-singlet spin-forbidden transitions (phosphorescence and delayed fluorescence), (2) PersL arising from charge-separated states (electron transporting mode, hole transporting mode, and two-photon ionization), (3) trap-induced PersL, and (4) chemiluminescence. In the case of inorganic PersL, the mechanisms involve: (1) the electron trapping-detrapping model, (2) the hole trapping-detrapping model, and (3) the bandgap engineering effect. Furthermore, five stimulation methods are introduced for trap-induced PersL in both organic and inorganic materials, including: (1) thermal stimulation, (2) optical stimulation, (3) mechanical stimulation, (4) electrical stimulation, and (5) magnetic stimulation.

Chapters 3-6 constitute the core of this thesis, structured as follows: Abstract, Introduction, Experimental Procedure, Results and Discussion, Conclusion, Reference, and Supporting Information. Notably, the problems or challenges in the PersL field, as well as the significance of the undertaken research works, will be thoroughly addressed in the ‘Introduction’ part. **Chapters**

1-2 provide both the data support and theoretical foundation needed for the research topics. In trap-induced PersL systems, two key research targets emerge: trap and luminescent center. From a mechanistic perspective, **Chapter 3** primarily focuses on the depth regulation of trap states, while **Chapters 4-6** concentrate on the modulation of emission color and the excitation forms at the luminescent centers. From an application standpoint, **Chapters 3-4** emphasize optical information storage and anti-counterfeiting, whereas **Chapters 5-6** focus on the application of electroluminescent TTIs.

In **Chapter 3**, we introduced a novel TADF guest, incorporating electron-accepting naphthalimide with two cyan groups into a host-guest PersL system, revealing for the first time the link between molecular design and trap depth. The D-A-D wedge-shaped TADF emitter TCN was employed, enabling multi-mode excitation, deep traps, low aggregation-induced quenching, and high thermal stability. UV, visible light (425-630 nm), and X-rays efficiently triggered deep traps (~ 0.72 eV), closely matching theoretical calculations. TL at 385 K, with NIR stimulation up to 1300 nm, allowed retention for over 45 days. This multi-mode optical storage system extended applications to blue-laser writing, X-ray time-lapse imaging, and NIR electronic signatures.

In **Chapter 4**, inspired by charge separation in organic xCT systems and charge trapping/detrapping in inorganic PersL phosphors, we introduced xCT states and trap states into a host-guest organic system to achieve visible-light-charged NIR PersL. For the first time, xCT interactions enabled efficient charge separation across excitation wavelengths from 380 to nearly 700 nm. By engineering energy levels, we achieved NIR PersL with durations exceeding 4 hours in a pTAP@TPBi film, setting a record for organic systems. We also demonstrated a trap depth over 1.0 eV under visible light excitation. This approach, validated across various charge transfer aggregates, allowed tunable trap depths and emission wavelengths by adjusting electron-donating segments. Exploiting the exceptional light energy storage of organics, we proposed triple-mode NIR anti-counterfeiting using mobile phone flashlights and information storage *via* blue laser direct writing.

In **Chapter 5**, we used TIP in host-guest systems to create a unique OLED emission layer, achieving over 100 s of afterglow and 60 min of energy storage after charging with a direct current electric field. This marked a record for the longest electrically excited afterglow in light-emitting devices. The mechanism involved the capture of injected holes and electrons by luminescent centers and traps in the emission layer. The trap depth, measured at 0.24 eV under electrical charging, aligned with optical excitation results, confirming electrical charging as an efficient trigger for PersL. The temperature-dependent decay and energy storage properties expanded OLED applications to TTIs.

In **Chapter 6**, we developed structurally optimized AC electroluminescent devices (ELDs) incorporating zinc sulfide PersL phosphors encapsulated in high-dielectric-constant alumina (ZnS@AlO_x), achieving AC-driven inorganic PersL for the first time. The PersL intensity in these devices lasted over 15 minutes post-AC charging, setting a record for electrically excited afterglow duration. The mechanism involved the capture of separated electrons by intrinsic defects in metal-doped ZnS under AC-driven hot-electron impact. The estimated trap depth of 0.32 eV under AC charging aligned with results from light irradiation, demonstrating the efficiency of electrical charging in triggering PersL. With temperature-dependent decay characteristics and over 24 hours of energy storage, these ELDs showed potential for applications as TTIs.

Keywords

Persistent Luminescence, Trap State, Luminescent Center, Light Energy Storage, Thermal Stimulation

論文審査の結果の要旨

本論文は、トラップ誘起を起源とする有機長残光材料を新たに設計・開発し、複数の蓄光方法とトラップ刺激方法における残光挙動を調査し、無機長残光蛍光体との比較を通じて、残光機構を解明し、さらには光情報記録媒体や時間温度インジケータ(TTI)としての応用に向けた実証実験を行い、その成果をまとめた論文である。

第1章では、有機および無機の長残光材料の歴史的発展を概観し、主要な長残光材料の研究成果を紹介するとともに、それらの典型的な応用例をまとめた。

第2章では、有機および無機の長残光発光の基礎理論を包括的に説明した。4つの異なる有機長残光機構、さらに無機長残光の機構とトラップ解放のための刺激手法について紹介した。

第3章では、典型的な電子輸送ホスト分子(TPBi)に、新規な熱活性遅延蛍光(TADF)分子として、電子受容性ナフタルイミドに2つのシアノ基を組み合わせた残光ゲスト分子(TCN)を導入し(ホスト-ゲストシステム)、長残光を実現した。詳細なトラップ解析および第一原理計算により、ラジカルアニオンのエネルギーがトラップ深さと関係することを初めて実証した。本材料は、青色光やX線の多重モードで光情報記録が可能で、室温において45日以上の情報保持ができた。この情報は、熱刺激以外にも1300 nmの近赤外(NIR)刺激で読み出しが可能であることを示した。

第4章では、pTAP分子の有機xCT(分子間電荷移動)の低エネルギー励起状態と電子トラップ状態を利用し、可視光励起によるNIR長残光を実現した。エネルギーレベルの設計により、pTAP@TPBiホスト-ゲストシステムの薄膜で4時間以上持続するNIR長残光を実現し、有機NIR残光の最長記録を更新した。この光エネルギー貯蔵特性を活用し、スマートフォンのフラッシュライトを用いた書き込みと熱エネルギーを用いた読み出しによるNIR偽造防止技術を提案した。

第5章では、ホスト-ゲストシステムのトラップ誘起長残光材料を、独自のOLED発光層としてデバイスを構築した。これにより、直流電場による充電後、100秒以上の残光と60分以上のエネルギー貯蔵を達成し、電気励起型有機長残光の最長記録を更新した。電氣的励起時のトラップ深さ(0.24 eV)は、光励起で得られた値と一致し、同様のトラップが形成されることを示した。長残光減衰挙動の温度依存性により、OLED長残光材料の時間温度インジケータ応用の可能性を見出した。

第6章では、高誘電率アルミナ(AlOx)で被覆したZnSベースの長残光蛍光体(ZnS@AlOx)を用いた交流エレクトロルミネッセンスデバイス(ELD)を開発し、初めて交流電場駆動による無機長残光を実現した。これらのデバイスにおける長残光強度は、交流電場充電後15分以上持続し、電気励起型長残光の最長記録を更新した。本デバイスは、24時間以上のエネルギー貯蔵特性を有し、電氣的に蓄光することができ、化学的安定性とデバイスとしての耐久性を有することから、信頼性の高い時間温度インジケータへの応用可能性を示した。

以上のことから博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値のあるものと認めた。