

一般セッション(口頭講演) | 12 有機分子・バイオエレクトロニクス：12.4 有機EL・トランジスタ

■ 2023年9月22日(金) 14:00 ~ 17:45 | 会場 D903 (TKP)

■ [22p-D903-1~12] 12.4 有機EL・トランジスタ

中野谷 一(九大)、細貝 拓也(産総研)、笹部 久宏(山形大)

14:00 ~ 14:30

[22p-D903-1] [第21回有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 論文賞受賞記念講演] 界面での電荷移動状態を利用したアップコンバージョン発光

○伊澤 誠一郎^{1,2} (1.東工大フロンティア研、2.JSTさきがけ)

14:30 ~ 14:45

[22p-D903-2] 青色蛍光OLEDの駆動電圧付近で生じる急激な励起消滅過程

○角町 駿太¹、グエン バティン¹、中野谷 一^{1,2}、安達 千波矢^{1,2} (1.九大OPERA、2.九大WPI・I2-CNER)

14:45 ~ 15:00

[22p-D903-3] リン光有機EL素子における発光層の自発的配向分極と励起子消光特性の相関評価

○中野 正太郎¹、野口 裕¹ (1.明治大院理工)

◆ 奨励賞エントリー

15:00 ~ 15:15

[22p-D903-4] OLEDの低電圧動作に向けたエキサイプレックスのエネルギー解析

○佐藤 千夏¹、岡田 拓也²、大野 拓²、佐々木 翼²、清水 貴央²、深川 弘彦^{1,2} (1.東理大院理、2.NHK技研)

◆ 奨励賞エントリー

15:15 ~ 15:30

[22p-D903-5] EL検出ESRの過渡応答からみた電子正孔対の動的挙動

○堤 晴香¹、鐘本 勝一^{1,2} (1.大阪公大院理、2.南部研)

◆ 奨励賞エントリー

15:45 ~ 16:00

[22p-D903-6] β -ジケトン誘導体を用いた青緑色 TADF 材料と高効率有機 EL○星 京吾¹、佐藤 龍磨¹、千葉 祐大¹、松家 実咲¹、吉田 波音¹、笹部 久宏^{1,2,3}、城戸 淳二^{1,2,3} (1.山形大院有機、2.山形大有機エレ研セ、3.山形大有機材料セ)

◆ 奨励賞エントリー

16:00 ~ 16:15

[22p-D903-7] ケイ素架橋多重共鳴型青色TADF材料の合成と高色純度有機EL

○年真 遥生¹、熊田 健吾¹、吉田 波音¹、笹部 久宏^{1,2,3}、城戸 淳二^{1,2,3} (1.山形大院有機、2.山形大有機エレ研セ、3.山形大有機材料セ)

◆ 奨励賞エントリー

16:15 ~ 16:30

[22p-D903-8] トリフェニルトリアジン/アクリジン系棒状 TADF 分子群の分子配向

○吉田 波音¹、荒井 博貴¹、寒河江 友紀¹、星 京吾¹、笹部 久宏^{1,2,3}、城戸 淳二^{1,2,3} (1.山形大院有機、2.山形大有機エレ研セ、3.山形大有機材料セ)

◆ 注目講演

16:30 ~ 16:45

[22p-D903-9] 量子化学計算において負の ΔE_{ST} を示す多重共鳴型BN分子

○夫 勇進¹、Valverde Danilo³、C. Sancho-García Juan²、Olivier Yoann³ (1.理研 CEMS、2.Univ. of Alicante、3.Univ. of Namur)

17:00 ~ 17:15

[22p-D903-10] [講演奨励賞受賞記念講演] マルチスケールシミュレーションを用いた有機非晶膜における電荷トラップの分子レベル解析

○佐藤 弘毅¹、上田 駿¹、梶 弘典¹ (1.京大化研)

17:15 ~ 17:30

[22p-D903-11] 双極子ドーブ正孔輸送層を用いた有機EL素子の界面電荷蓄積と劣化特性

○(M1)武田 実宙¹、Alexander Hofmann²、Wolfgang Bruetting²、野口 裕^{1,3} (1.明治大学院理工、2.アウクスブルク大学、3.明治大学理工)

17:30 ~ 17:45

[22p-D903-12] 含窒素複素環化合物の有機ELにおける電子注入活性

○村井 謙彦¹、市川 結¹ (1.信州大繊維)

界面での電荷移動状態を利用したアップコンバージョン発光
Upconversion Emission Using Interfacial Charge Transfer State

東工大フロンティア研¹, JST さきがけ²

○伊澤 誠一郎^{1,2}

Tokyo Tech¹, JST PRESTO²

○Seiichiro Izawa^{1,2}

E-mail: izawa.s.ac@m.titech.ac.jp

有機半導体のドナー／アクセプター(D/A)界面で生成する電荷移動(CT)状態は、有機太陽電池の光電変換過程において、電荷分離・再結合の中間体として存在する。CT 状態は有機太陽電池の変換効率を大きく左右するため、その性質を明らかにする研究が盛んに行われてきた。一方、講演者らは CT 状態をエネルギー移動前駆体として利用し、発光材料の三重項励起状態にエネルギー移動させ、さらに三重項－三重項消滅によって発光させることで、新たな原理に基づく光アップコンバージョンや超低電圧で発光する有機 EL 素子を実現してきた。光アップコンバージョンの研究においては、光吸収で生成した一重項励起子を一旦、D/A 界面での電荷分離によりスピランダムな自由電荷に分離する。その後、D/A 界面で再結合する際に自動的にスピランが反転した三重項励起子を生成させ、最終的に三重項－三重項消滅によって発光させる。その結果、固体中で近赤外光を可視光に高効率に変換する光アップコンバージョン(光 UC)素子を開発した[1]。有機 EL 素子においては、電流励起によって D/A 界面で CT 状態を形成させることによって、低エネルギーの三重項励起子を低電圧で選択的に励起することができ、最終的に三重項－三重項消滅によって EL 発光させる。その結果、乾電池 1 本という従来よりも大幅に低電圧で発光できる有機 EL 素子を開発した[2] [3]。これらの結果は、D/A 界面でクーロン力によって弱く束縛した CT 状態の性質と、二次元平面である D/A 界面という場を利用したために実現できた光機能である。本講演ではこれら CT 状態の性質や、エネルギー移動のプロセスを高効率化するための戦略など[4] [5]、アップコンバージョン発光に関するこれまでの研究成果をまとめて紹介する。

[1] ***S. Izawa**, M. Hiramoto, *Nat. Photon.*, **2021**, *15*, 895.

[2] ***S. Izawa**, *M. Morimoto, S. Naka, M. Hiramoto, *Adv. Opt. Mater.*, **2022**, *10*, 2101710.

[3] ***S. Izawa**, *M. Morimoto, *K. Fujimoto, K. Banno, Y. Majima, M. Takahashi, S. Naka, M. Hiramoto, *ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2023-tnht6

[4] ***S. Izawa**, *M. Morimoto, S. Naka, M. Hiramoto, *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*, 19935.

[5] Y. Sakamoto, ***S. Izawa**, H. Ohkita, M. Hiramoto, *Y. Tamai, *Commun. Mater.*, **2022**, *3*, 76.

青色蛍光 OLED の駆動電圧付近で生じる急激な励起消滅過程

Abrupt exciton quenching in blue-fluorescent OLEDs around turn-on voltage region

九大 OPERA¹, WPI・I²-CNER² ○(M1)角町 駿太¹, Nguyen Ba Thanh¹,

中野谷 一^{1,2}, 安達 千波矢^{1,2}

OPERA, Kyushu Univ.¹, I2-CNER, Kyushu Univ.², °Shunta Kakumachi¹, Nguyen Ba Thanh¹,

Hajime Nakanotani^{1,2}, and Chihaya Adachi^{1,2}

E-mail: kakumachi@opera.kyushu-u.ac.jp

励起子消滅過程はエネルギー損失過程の一つであり、有機 EL (OLED) 素子の発光効率を低下させる要因となる。したがって、OLED のさらなる高性能化に向けて、素子の内部で生じる励起子消滅過程をより詳細に明らかにすることが重要である。励起子消滅過程は、素子内部で生成される電荷および励起子により引き起こされるため、高密度な電荷および励起子が生成される高電流領域において特に顕著に生じる。しかし近年の研究では、燐光 OLED において、駆動電圧付近で特徴的な励起子消滅過程が生じていることが報告された[1]。このような駆動電圧付近で生じる励起子消滅過程は、燐光素子に限らず、様々な素子構造で生じていることが予測される。そこで本研究では、三重項-三重項アップコンバージョン (TTU) を利用した青色蛍光 OLED に着目し、正孔輸送層 (HTL)に依存した励起子消滅過程が駆動電圧付近で生じることを明らかにした。

本実験で用いた TTU-OLED では、HTL-発光層 (EML) 界面に電荷再結合域が局在化していることが報告されており[2]、界面で生じた一重項および三重項励起子は、隣接する HTL の影響を強く受けることが予測される。今回、異なる材料を比較することで、HTL 材料に依存して低電圧領域 (~2.8V) で励起子消滅が生じていることを明らかにした (Fig. 1a)。この材料依存性は、HTL 材料のラジカルカチオン吸収と発光材料およびホスト材料の発光スペクトルとの重なりによるものと考察している (Fig. 1b)。また、これらの TTU 素子では、EML にドーピングされた青色蛍光材料への励起エネルギー移動により界面での励起子消滅過程が抑制されていることも明らかになった。

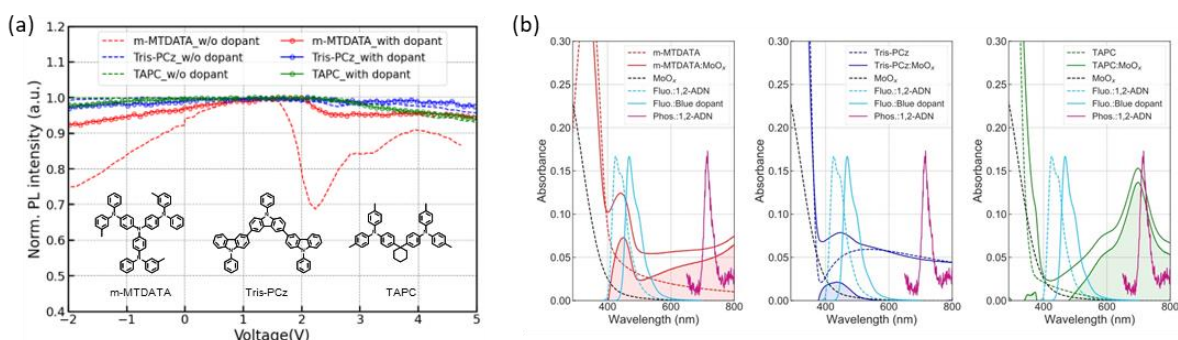


Figure 1: (a) Normalized PL intensity of the OLEDs as a function of applied voltage, and material structures used in this study. (b) Absorption spectra of HTL materials and the MoOx blend films with the spectra of 1,2-ADN fluorescence, 1,2-ADN phosphorescence, and the fluorescence in blue-dopant:1,2-ADN blend film.

[1] J. S. Bangsund, et al., *Sci. Adv.* **2020**, 6, eabb2659.

[2] T. B. Nguyen, et al., *Adv. Optical. Mater.* **2022**, 10, 2200704.

リン光有機 EL 素子における発光層の自発的配向分極と 励起子消光特性の相関評価

Correlation between spontaneous orientation polarization in emission layer and exciton
quenching properties in phosphorescent OLEDs

明治大院理工¹, 明治大理工², 中野 正太郎¹, 野口 裕^{1,2}

GSST, Meiji Univ¹, SST, Meiji Univ², Shotaro Nakano¹, Yutaka Noguchi^{1,2}

E-mail : ce231057@meiji.ac.jp

有機 EL 素子界面の電荷蓄積は、励起子消光(EPQ)や素子劣化の要因となる。したがって界面における電荷蓄積挙動と EPQ の相関を正確に理解し制御することは、素子特性向上に繋がる重要な課題となる。我々は、その評価手法として変位電流と PL 強度の同時測定(DCM-PL)法を提案し、^[1]Ir(ppy)₃や Ir(ppy)₂(acac)を発光材料としたリン光有機 EL 素子に適用してきた。^[2]前回、Ir(ppy)₂(acac)に由来する自発的配向分極 (SOP) が EPQ を抑制することを報告した。本研究では、発光層ホストに SOP を示す TPBi を用いたリン光有機 EL 素子を作製し、その素子特性を DCM-PL 法により評価した。前回報告した CBP ホスト素子の結果^[2]と比較しながら、発光層の SOP と EPQ との相関について議論する。

Fig. 1(a)に測定系と素子構造を示す。素子に励起光 (400 nm) を照射しながら三角波を印加することで DCM と PL 強度を同時計測した。

Fig. 1(b)は、Ir(ppy)₃、Fig. 1(c)は、Ir(ppy)₂(acac)を発光層ゲストに用いた素子の DCM-PL 特性 (1 V/s) である。どちらの素子もホール注入、蓄積過程とそれに伴う PL 強度の低下が観測され、その消光量はドープ濃度に伴い増加する傾向を示した。また、TPBi ホスト素子での消光量は、前回報告した CBP ホスト素子の場合と比較して半分以下に抑制された。ただし、Ir(ppy)₂(acac)を 30%ドープした素子では TPBi、CBP ホストによらず同程度の消光量であった。ホストもしくはゲスト材料に由来する SOP が EPQ を抑制したと考えられる。

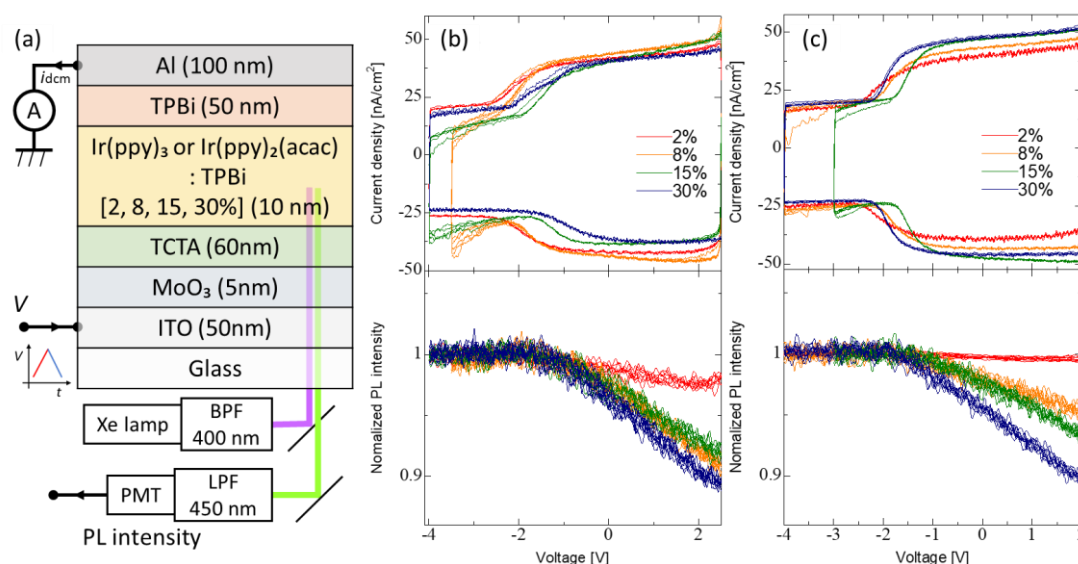


Figure1(a)素子構造と DCM-PL 測定系の概略図 (b) Ir(ppy)₃ゲスト素子の DCM-PL 特性 (top: current, bottom: PL intensity) (c) Ir(ppy)₂(acac)ゲスト素子の DCM-PL 特性 (top: current, bottom: PL intensity)

[1] Y. Noguchi, K. Ninomiya, K. Sato, J. Phys. Chem. C 126, 18520 (2022).

[2] 中野、野口、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、15p-E402-5

OLED の低電圧動作に向けたエキサイプレックスのエネルギー解析

Energy Analysis of Exciplexes for Low-Voltage Operation of OLEDs

東理大院理¹, NHK 技研² ○(M2) 佐藤 千夏¹, 岡田 拓也², 大野 拓², 佐々木 翼²,

清水 貴央², 深川弘彦^{1, 2}

Tokyo Univ. of Science¹, NHK Sci. & Tech. Res. Labs.², °C. Satoh¹, T. Okada², T. Oono², T. Sasaki²,

T. Shimizu², H. Fukagawa^{1, 2}

E-mail: 1222524@ed.tus.ac.jp

【序論】無機半導体を使ったLEDの動作に必要な最低電圧(V_{on} , V)はエミッターのバンドギャップ(E_g , eV)を素電荷 q で割った値に依存することが知られている^[1]。一方、OLEDはエミッター以外にも多くの材料を含む複雑な多層構造であるため、エミッターの E_g と V_{on} との相関を明らかにすることは困難であった。これに加えて、電子親和力(EA)の直接観測が難しかったことや、励起子束縛エネルギー(E_b)の存在により E_g と発光のエネルギー(E_p)が一致しないことなども、 E_g と V_{on} との相関を解析する妨げになっていた^[2]。本研究では、緑色~近赤外のエキサイプレックス発光を示すドナー/アクセプター分子と正孔・電子注入層のみで構成される単純な構造のOLEDを採用し、イオン化エネルギー(IE)・EAなどの材料物性・発光波長のエネルギー・ V_{on} など各種エネルギーの相関を解析した。その結果、 $V_{on} = 1.0 \times (E_g - E_b)/q - 0.5$ という関係式を見出すことができ、 V_{on} と E_g の間に明確な相関があることを明らかにしたので報告する^[3]。

【実験】作製した OLED の構成とエネルギーの関係を図 1 中の挿入図に示す。ドナーには IE の異なる 12 種類の分子を、アクセプターには EA の異なる 3 種類の分子を用い、ドナー/アクセプターが異なる計 17 種類の OLED を作製した。IE と EA はそれぞれ AC-3(理研計器)・低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)を用いて実測し、差分から E_g を求めた。エキサイプレックス OLED の発光の立ち上がりから E_p を見積り、 E_g と E_p の差分から E_b を算出した。電流-電圧特性において、電流が立ち上がる電圧値を V_{on} とした。

【結果】図 1 に V_{on} とエネルギーの解析結果を示す。 V_{on} を縦軸に、 E_g/q を横軸にしたプロットにおいては直線の傾きが 0.85 だったものの、横軸を $(E_g - E_b)/q$ とすることで傾き 1 の直線を得ることができた。これは、有機分子特有の比較的大きな E_b が OLED の低電圧化に寄与していることを示唆している^[2]。 E_g と E_b の相関など、詳細は当日報告する。

[1] Y. Lian, *et al.*, *Nat. Commun.*, **13**, 3845 (2022).

[2] I. H. Campbell, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1900 (1996).

[3] C. Satoh, *et al.*, *Adv. Opt. Mater.*, 2300683 (2023).

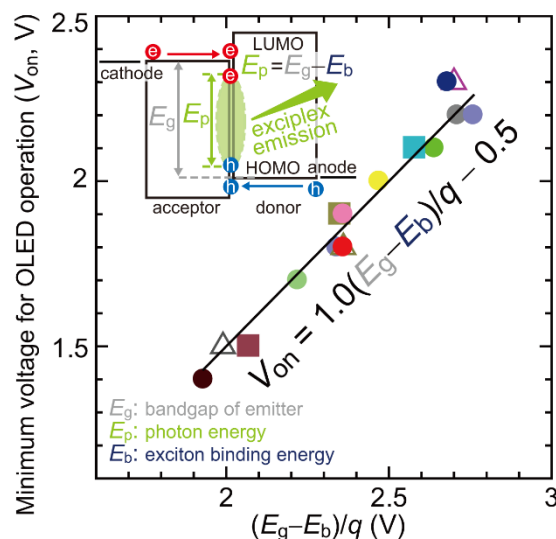


Fig.1 Minimum voltage required for OLED operation (V_{on}) as a function of $(E_g - E_b)/q$. (Inset) Schematic of device structure/energy levels in OLEDs.

EL 検出 ESR の過渡応答からみた電子正孔対の動的挙動

Dynamical behaviors of electron-hole pairs explored from transient EL-detected ESR

大阪公大院理¹, 南部研² ○堤 晴香¹, 鐘本 勝一^{1,2}

Osaka Metropolitan Univ.¹, NITEP.², °Haruka Tsutsumi¹, Katsuichi Kanemoto^{1,2}

E-mail: sf22407v@st.omu.ac.jp

OLED は有機薄膜中に注入された正孔と電子が再結合することで発光が得られるが、その性能向上に向けては再結合過程の精査が重要である。電子状態評価法の一つとして分光法が有効であるが[1]、その場合フリーキャリアの観測は可能になるものの、キャリアと励起子の中間状態である電子正孔対に関する知見は得られない。本研究では、電子正孔対の情報を引き出せる EL 検出 ESR 法を用いて、OLED の発光機構に関わる動的な挙動を追跡することを目的とした。

EL 検出 ESR の信号発生原理について Figure1 に示す[2]。キャリアと励起子の中間状態である電子正孔対は Singlet Pair(SP)と Triplet Pair(TP)として存在し、TP に含まれる正孔又は電子の ESR 共鳴によって SP と TP の間で密度の移動生じることで Singlet 励起子の数が変化し、蛍光 EL 強度(I_{EL})に変化が起こる。今回はその ESR 時の変化量(ΔI_{EL})を測定し、変化の割合($\Delta I_{EL}/I_{EL}$)で評価する。

今回示す測定では、安定して電子正孔対を発生させる系として、イオンを整列させるベース電圧以上のバイアス下の電気化学発光セル(LEC)を用いた。LEC の発光層には Super-Yellow-PPV とイオン液体 P816Mes (日本化学工業株式会社様よりご提供)を使用した。過渡応答のひとつとして、一定駆動電圧下にて ESR 用の変調 μ 波照射後の EL 検出 ESR 強度($\Delta I_{EL}/I_{EL}$)の応答速度を評価するため、変調周波数依存性を測定した。結果を Figures2(a)(b)に示す。印加電圧は 3.2V と 3.8V の 2 通りで測定し、 μ 波に同期した信号をロックインアンプにより検出した。(a)が同相成分、(b)が位相遅れ成分である。これより、高周波では位相の遅れが発生している様子が見られることに加え、印加電圧を上げることで位相の遅れが大きくなっていることが分かる。これは高電圧では EL 検出 ESR の応答速度が小さくなることを示しており、この結果は、SP から Singlet 励起子が生成されるまでの反応速度が、印加電圧の上昇とともに増加することを示唆している。当日は、電圧を印加した後の信号強度の変化をみる時間分解 EL 検出 ESR の結果も含めて議論していく。

[1] K. Yasuji, T. Sakanoue, F. Yonekawa and K. Kanemoto, Nat. Commun. **14**, 992 (2023)

[2] S. Hatanaka, K. Kimura, T. Suzuki, and K. Kanemoto, Phys. Rev. Mater. **2**, 115201 (2018)

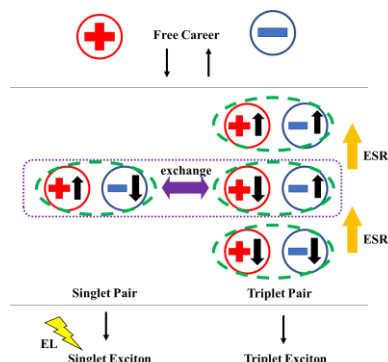
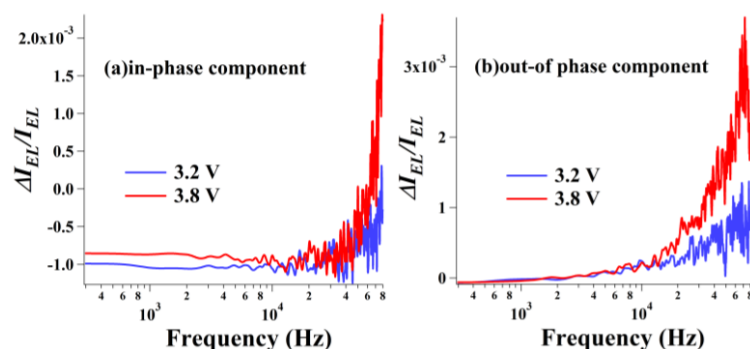


Figure1: Reaction mechanism of
EL-detected ESR



Figures2: Frequency dependence of EL-detected ESR
(a) in-phase component / (b) out-of phase component

β-ジケトン誘導体を用いた青緑色 TADF 材料と高効率有機 EL β-Diketone derivative-based bluish green TADF emitters for high-efficiency organic light-emitting devices

○星 京吾¹、佐藤 龍磨¹、千葉 祐大¹、松家 実咲¹、吉田 波音¹、笹部 久宏^{1,2,3}、城戸 淳二^{1,2,3}
(1. 山形大院有機、2. 山形大有機エリ研セ、3. 山形大有機材料セ)

○Keigo Hoshi¹, Ryouma Sato¹, Yudai Chiba¹, Misaki Matsuya¹, Naoto Yoshida¹, Hisahiro Sasabe^{1,2,3}, and
Junji Kido^{1,2,3}

(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics,
3. Frontier Center for Organic Materials)

E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】 電子-光変換効率を理論上 100% とする技術として、電子供与性部位と電子受容性部位からなる熱活性化遅延蛍光 (TADF) 発光材料が注目されている¹⁾。β-ジケトン誘導体は、強い電子受容性と分子内プロトン移動を示すだけでなく、有機 EL の高効率化も可能にする²⁻⁴⁾。現状、緑から橙色の発光材料が報告されているが、青色発光は実現されていない。本研究では、β-ジケトン誘導体を用いた青色 TADF 材料の開発を目的に、テトラメチルカルバゾール (MCz) を導入した新規 TADF 材料の開発を行った。

【実験】 TADF 材料は電子供与性基と電子受容性基の組み合わせによって、発光色を調整できる。本研究では、青色 TADF 材料を実現するために電子受容性のβ-ジケトン誘導体に電子供与性のテトラメチルカルバゾールを導入した 3 種類の MCz 誘導体を設計・合成した (Fig. 1)。目的物は Buchwald-Hartwig アミノ化反応にて合成し、¹H-NMR、質量分析および元素分析により同定した。熱物性は TGA, DSC にて評価し、光学物性は UV-vis 吸収、PL スペクトルおよび PYS にて評価した。次いで、β-ジケトン誘導体をカルバゾール誘導体ホスト材料 mCPPO に 3 wt% ドープした薄膜を作製し、積分球にて発光量子収率、ストリークカメラにより過渡減衰 PL スペクトルを測定した。最後に蒸着型有機 EL 素子に応用した。素子構造は [ITO (100 nm)/TAPC (30 nm)/TCTA (5 nm)/EML (15 nm)/B3PyPB (65 nm)/LiF (1 nm)/Al(100)] とした。

【結果と考察】 熱物性評価の結果、5% 熱分解温度は 300 °C 超を示し、良好な熱安定性を示した。ドープ膜の最大発光量子収率は 79%、発光波長は 490-500 nm 付近の青緑色発光を示した。ストリークカメラによる過渡減衰 PL スペクトルより、低温 6 K と比べて室温 300 K において遅延蛍光の強度の増加が見られ、TADF 特性を有していることが示された。有機 EL 素子を作成・評価したところ、駆動電圧は最も低いもので 3 V 付近、最大外部量子効率率は 19.5% を示した (Fig. 2)。

【参考文献】 1) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234. 2) K. Wu, T. Zhang, Z. Wang, L. Wang, L. Zhan, S. Gong, C. Zhong, Z. Lu, S. Zhang, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 8877. 3) K. Nakao, H. Sasabe, Y. Shibuya, A. Matsunaga, H. Katagiri, J. Kido, *Angew. Chem.* **2021**, 133, 6101. 4) M. Matsuya, H. Sasabe, S. Sumikoshi, K. Hoshi, K. Nakao, K. Kumada, R. Sugiyama, J. Kido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, 96, 183.

【謝辞】 本研究は、JSPS 科研費 (基盤研究 B 20H02807, 23H02032) の助成を受けたものです。

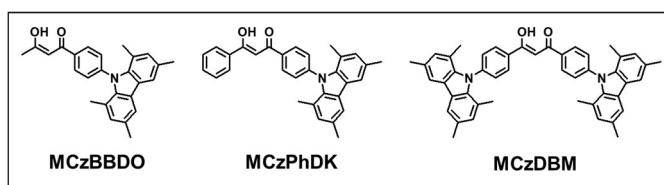


Fig. 1 β-ジケトン誘導体の分子構造

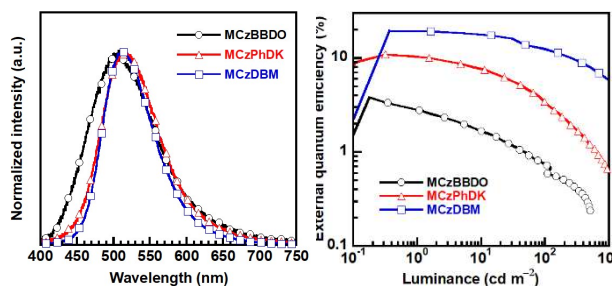


Fig. 2 EL スペクトルおよび外部量子効率-輝度特性

ケイ素架橋多重共鳴型青色 TADF 材料の合成と高色純度有機 EL

Synthesis of a silicon-bridged blue MR-TADF emitter for high color purity OLED

○年眞 遥生¹, 熊田 健吾¹, 吉田 波音¹, 笹部 久宏^{1,2,3}, 城戸 淳二^{1,2,3}

(1. 山形大院有機、2. 山形大有機エレクトロニクス、3. 山形大有機材料センター)

○Nemima Haruki¹, Kengo Kumada¹, Naoto Yoshida¹, Hisahiro Sasabe^{1,2,3} and Junji Kido^{1,2,3}

(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics, 3. Frontier Center for Organic Materials)

E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】 電子-光変換効率を理論上 100% と高色純度発光を実現する技術として、多重共鳴型熱活性化遅延蛍光 (MR-TADF) 材料が注目されている¹。MR-TADF 材料は高い剛直性により 40 nm 以下の半値全幅と高い発光量子収率 (PLQY) を示す。しかし、高い平面性起因する濃度消光が問題点の 1 つとなっている。この問題の解決を図るため、本研究では既報材料 DABNA-1¹ に対し、ケイ素で架橋した環状分子 DPSi-BN を設計した。剛直性の向上による PLQY の向上と立体保護による凝集抑制を試みた。

【実験】 Fig 1 に記載した DPSi-BN は対応する臭化物を合成したのち、one-pot ホウ素化²にて合成した。水素、炭素、ホウ素の各種 NMR、質量分析および元素分析により同定した。熱物性は TGA, DSC にて評価し、光学物性は UV-vis 吸収、PL スペクトルおよび PYS にて評価した。次いで、カルバゾール誘導体ホスト材料 mCBPCN に発光材料を 3 wt% ドープした薄膜を作製し、積分球にて PLQY を測定した。最後に蒸着型有機 EL 素子に応用した。素子構造は [ITO / polymer-HIL(20) / TAPC (30) / mCP (10) / EML (20) / 3TPYMB (50) / LiF(0.5) / Al(100)] とした。

【結果と考察】 光学特性評価の結果、mCBPCN ホストを用いた場合、PLQY は DABNA-1 が 79%、DPSi-BN が 100% であった。架橋することにより分子の剛直性が向上し、架橋していない DABNA-1 と比較して、高い PLQY を示したと考えられる。作製した素子の EL スペクトルを Fig. 2、外部量子効率-輝度特性を Fig. 3 に示す。最大外部量子効率の値は、DABNA-1 が 12%、DPSi-BN が 15% であった。これは発光層の PLQY の違いが影響していると考えられる。また、mCBPCN から mCBP ホストに変更したところ、最大外部量子効率の値が 22% に向上した。詳細は当日報告する。

【参考文献】 1) T. Hatakeyama, K. Shiren, K. Nakajima, S. Nomura, S. Nakatsuka, J. Ni, Y. Ono, T. Ikuta, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2777. 2) G. Liu, H. Sasabe, K. Kumada, A. Matsunaga, H. Katagiri, J. Kido, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 8308.

【謝辞】 本研究は、JSPS 科研費 (基盤研究 B 20H02807, 23H02032) の助成を受けたものです。

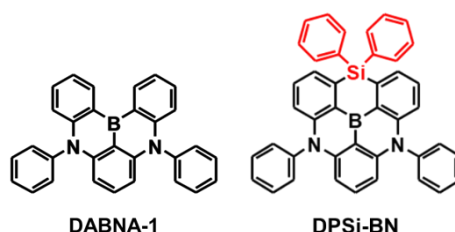


Fig. 1 用いた発光材料の化学構造

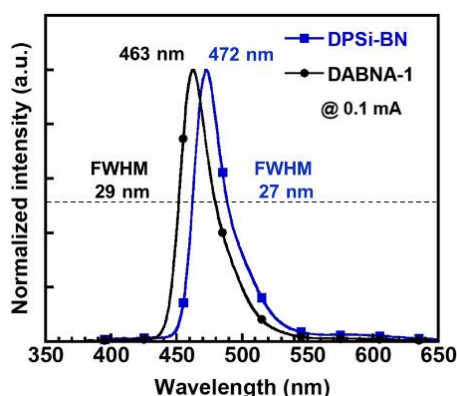


Fig. 2 EL スペクトル

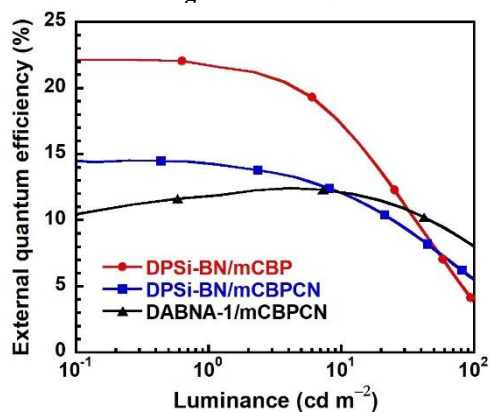


Fig. 3 外部量子効率-輝度特性

トリフェニルトリアジン/アクリジン系棒状 TADF 分子群の分子配向

Molecular orientation of triphenyltriazine/acridine-based stick-like TADF emitters

○吉田波音¹、荒井博貴¹、寒河江友紀¹、星京吾¹、笹部久宏^{1,2,3}、城戸淳二^{1,2,3}

(1. 山形大院有機、2. 山形大有機エレ研セ、3. 山形大有機材料セ)

°Naoto Yoshida¹, Hiroki Arai¹, Yuki Sagae¹, Keigo Hoshi¹, Hisahiro Sasabe^{1,2,3}, Junji Kido^{1,2,3}

(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics, 3. Frontier Center for Organic Materials)

E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】有機 EL の効率を飛躍的に向上させる手法の 1 つとして、発光材料の分子配向制御技術がある。発光材料の遷移双極子モーメントを基板水平方向に配向させることにより、ランダム配向と比べ、1.5 倍の効率向上が可能になる¹。現状、分子配向の支配因子は、分子形状の異方性、ガラス転移点、永久双極子モーメントが指摘されているが、これらの因子は、化学構造に直接結びつけることは難しい。本研究では、発光分子の化学構造が分子配向に与える影響を明らかにするために、一連のトリフェニルトリアジン/アクリジン系棒状 TADF 分子群の分子配向を検証し、支配因子の特定を試みた。ついで、ホスト分子の化学構造の影響を検証し、有機 EL デバイスへ応用した。

【実験】TADF 分子として、DMAC-TRZ²⁾、SpiroAC-TRZ³⁾、TZ-SBA-Ph⁴⁾を用いた。ホスト分子にはホスフィンオキシドを有する mCP2PO を用いた。量子化学計算にて 3 種類の TADF 分子とホスト分子の電子物性を見積もった。ホスト分子に TADF 分子を分散させた薄膜の光学特性を、紫外-可視吸収スペクトル、フォトルミネッセンス (PL) スペクトル、発光量子収率 (PLQY) 及び角度依存 PL スペクトルにて評価した。最後に、蒸着型有機 EL 素子を作製・評価した。素子構造は、[ITO (65 nm)/TAPC (60 nm)/mCP (10 nm)/10 wt% TZ-SBA-Ph : mCP2PO (20 nm)/3TPYMB (50 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)] とした。

【結果と考察】共蒸着膜の光学特性を評価した結果、3 つの TADF 分子は発光波長 (λ_{PL}) 約 500 nm、PLQY が 97% 超であった。配向度 (Θ) は DMAC-TRZ、SpiroAC-TRZ、TZ-SBA-Ph の順に大きくなり、分子形状の異方性が増加するに伴い、最大 $\Theta = 88\%$ を示した。TADF 分子のガラス転移温度 (T_g) は、DMAC-TRZ、SpiroAC-TRZ、TZ-SBA-Ph の順に増加し、 Θ 値と相関があった。一方、永久双極子モーメント (μ) には相関がなかった。有機 EL に応用したところ、TZ-SBA-Ph では最大約 38% の外部量子効率を与えた。当日は、他の支配因子とともに、異なるカルバゾール誘導体ホスト分子を用いた結果についても議論する。

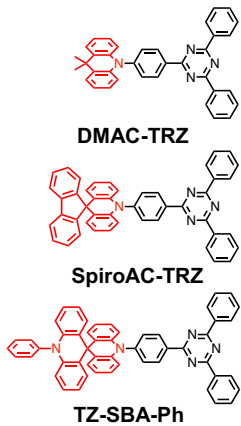


Figure 1. 棒状 TADF 分子群

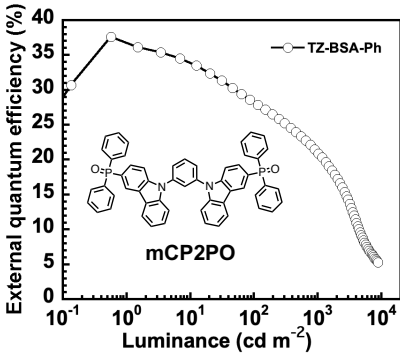


Figure 2. 外部量子効率－輝度特性

Table 1. 棒状 TADF 分子の物性

Emitter	Mw. [a]	λ_{PL} [b] [nm]	PLQY [b] / Θ [c] [%]	μ [d] [D]	T_g [e] [°C]
DMAC-TRZ	517	509	100/71	1.74	90
SpiroAC-TRZ	639	497	100/87	2.12	155
TZ-SBA-Ph	730	497	97/88	0.21	170

[a] Molecular weight [b] Photoluminescence spectra and Photoluminescence quantum yield of the 10 wt% emitter doped in mCP2PO film. [c] Orientation data obtained from angle-resolved photoluminescence measurements in mCP2PO. [d] Calculated by Gaussian 09 at B3LYP/6-31G(d) level. [e] T_g used from reference 2), 3) and 4).

【参考文献】 1) D. Yokoyama, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 19187. 2) W.-L. Tsai *et al.*, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13662. 3) T.-A. Lin *et al.*, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6976. 4) H. Arai, H. Sasabe, J. Kido *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10869.

【謝辞】 本研究は、JSPS 科研費（基盤研究 B 20H02807, 23H02032）の助成を受けたものです。

量子化学計算において負の Δ ESTを示す多重共鳴型 BN 分子

Computational Design of Multiple Resonance-Type BN Molecules for Inverted Singlet and Triplet Excited States

理研 CEMS¹, Univ. of Alicante², Univ. of Namur³ ○夫 勇進¹, Danillo Valverde³,
Juan Carlos Sancho-García², Yoann Olivier³

RIEKN CEMS¹, Univ. of Alicante², Univ. of Namur³ ○Yong-Jin Pu¹, Danillo Valverde³,
Juan Carlos Sancho-García², Yoann Olivier³

E-mail: yongjin.pu@riken.jp

閉殻系の有機分子において、最低励起 1 重項状態(S_1)と最低励起 3 重項状態(T_1)のエネルギー準位の制御は、項間交差・逆項間交差、それぞれの放射失活・非放射失活を制御する上で非常に重要である。アザフェナレン誘導体では HOMO/LUMO の空間分離により励起状態での 2 電子間の交換相互作用を小さくでき、エネルギー移動実験と短い発光寿命(100 ns)から負の Δ EST が報告されている^[1]。近年、アザフェナレン誘導体であるヘプタジン分子では、分光実験的に T_1 励起状態を観測できず、電子相関を考慮した量子化学計算と併せ、負の Δ EST が報告されている^[2]。一方で、非対称置換ヘプタジン誘導体の発光寿命の温度依存特性から負の Δ EST の実験的な定量も報告されている^[3]。しかし、これらの分子は全てアザフェナレン誘導体に限られており、この特異的な電子状態を解明する上で、分子設計の拡張は重要な鍵である。量子化学計算により、 S_1 と T_1 の反転を示す分子群の設計が進められているが、非アザフェナレン誘導体としては一部の非交互炭化水素分子において、負の Δ EST が予測されている^[4]。

負の Δ EST を示すためには交換相互作用(K)をなるべく小さくし、 $2 \cdot K$ を上回る S_1 の安定化が必要である。励起状態において 2 電子励起の寄与が混合した多電子配置では、Pauli の排他原理により T_1 よりも S_1 が大きく安定化すると考えられている。本研究では、この小さな交換相互作用と大きな 2 電子励起性の寄与を同時に満たす分子設計を進め、直線はしご状に拡張した多重共鳴型 DABNA 系分子誘導体(図 1)が、電子相関を考慮した量子化学計算において負の Δ EST を示すことを明らかにした。計算に用いた構造は DFTB3LYP/cc-PVDz により最適化した。電子相関を考慮した Double Hybrid 汎関数 B2PLYP および SOS-PBE-QIDH^[5]を用いて TD-DFT 計算した(基底関数 cc-PVDz)(表 1)。DABNA-1 において、電子相関を考慮した計算は実験値 0.15 eV に近い Δ EST を示す一方で、拡張 DABNA 分子 B9N9 では負の Δ EST を示した。さらに B9B9 では DABNA よりも大きな振動子強度(π 電子数で規格化)を示し、大きな放射失活速度定数が期待される。BN 数の異なる他の誘導体との比較により、負の Δ EST のメカニズムを詳細に議論する。

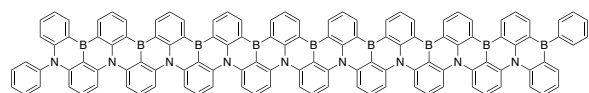


図 1. B9N9 の化学構造式

表 1. DABNA-1 と B9N9 の Δ EST 計算値(eV)

汎関数	B3LYP	B2PLYP	SOS-PBE-QIDH
DABNA-1	0.538	0.197	0.222
B9N9	0.145	-0.070	-0.086

- [1] Leupin, Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6068.
 [2] Ehrmaier, Rabe, Pristash, Corp, Schlenker, Sobolewski, Domcke, *J. Phys. Chem. A* **2019**, 123, 8099.
 [3] Aizawa, Pu, Harabuchi, Nihonyanagi, Ibuka, Inuzuka, Dhara, Koyama, Nakayama, Maeda, Araoka, Miyajima, *Nature* **2022**, 609, 502.
 [4] Koseki, Nakajima, Toyota, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 1572.; Blaskovits, Garner, Corminboeuf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202218156.
 [5] Grimme, Neese *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 154116.; Sancho-Garcia, Bremond, Ricci, Perez-Jimenez, Olivier, Adamo, *J. Chem. Phys.* **2022**, 156, 34105.

マルチスケールシミュレーションを用いた有機非晶膜における 電荷トラップの分子レベル解析

Molecular-level analysis of charge traps in an organic amorphous film by multiscale simulation

京大化研 ○佐藤 弘毅, 上田 駿, 梶 弘典

Institute for Chemical Research, Kyoto University,

○Hiroki Sato, Syun Kanda, and Hironori Kaji

E-mail: kaji@scl.kyoto-u.ac.jp

【緒言】有機 EL 素子は電荷輸送層、発光層など薄膜を積層させた構造を持ち、両電極から注入されたホールと電子が再結合することにより発光する。そのため素子における電荷輸送に関する知見は重要であり、これまでに多くの研究がなされてきた。当研究室のグループでもこれまでに、量子化学計算・分子動力学計算・モンテカルロ計算を組み合わせたマルチスケールシミュレーション[1,2]により、実験的パラメータを用いることなく、CBP (図

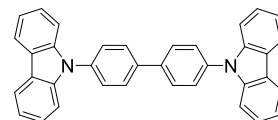


Fig. 1. Molecular structure of CBP.

1) neat 膜におけるホールおよび電子移動度を定量的に予測することに成功してきた[2]。本研究では、マルチスケールシミュレーションを用いて、CBP neat 膜における電荷輸送の詳細、特に、電荷移動度の分布と電荷トラップに関して解析を行った。その結果、サイトエネルギー差に起因するトラップ(diagonal trap, DT)と構造分布に起因するトラップ(off-diagonal trap, ODT)、また、電荷が印加電界に逆らってホップするトラップ(back hopping trap, BHT)の3種の存在が明らかとなった。

【計算手法】シミュレーションは従来の手法[2]に基づいて行った。DFT 計算(B3LYP/6-31G(d))により構造最適化した CBP 分子を初期構造とし、CBP neat 薄膜を模した 4,000 分子からなる非晶系を分子動力学(MD)シミュレーションにより作製した。得られた非晶凝集体内の分子あるいは分子ペアに対し、サイトエネルギー、電子カップリング、再配列エネルギーを量子化学計算により算出した。計算により得られた値から電界強度 $1,000 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2}$ (今回、100 nm の電荷輸送シミュレーションを行ったので、10 V の印加に相当) の条件における、各サイトペア間における電荷移動速度定数を Marcus 理論に基づき算出した。それぞれの速度定数に基づいた動的モンテカルロ(kMC)シミュレーションにより、電荷移動度および電荷の軌跡を得た。

【結果と考察】計算により得られたホール移動度 μ_h の平均値は $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であったが、最大値および最小値はそれぞれ 8.5×10^{-3} および $4.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と、2 桁におよぶ広い分布をしていた。この移動度の分布の原因を明らかにするため、最速と最遅の電荷に対し、輸送時間とホッピング回数を輸送距離に対してプロットした(図 2)。最速の電荷は 100 nm の距離をほぼ一定の速度で進んでいることが図 2a よりわかる。一方、最遅の電荷は、ほとんどの部分で最速電荷に匹敵する速度で移動している一方、ある位置において大幅に速度を落としたり、また、ある位置で頻繁にホッピングを繰り返したりしていることが明らかとなった(図 2b)。さらに詳細な解析から、前者は DT や BHT に起因しており、後者は ODT に起因していることが明らかとなった(図 3)。

【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 JP20H05840 (学術変革領域研究 A 「動的エキシトン」) の助成の支援を受けて行われたものである。また、本研究成果は京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用して得られたものである。

【参考文献】

- [1] F. Suzuki et al., *J. Mater. Chem. C* 3, 5549 (2015).
[2] S. Kubo and H. Kaji, *Sci. Rep.* 8, 13462 (2018).

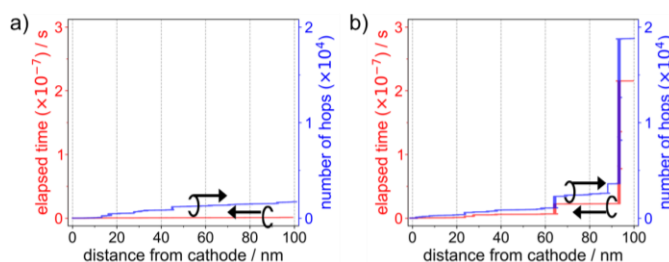


Fig. 2. Dependence of elapsed time (red) and number of hops (blue) on the 100-nm travel for the fastest (a) and the slowest (b) holes.

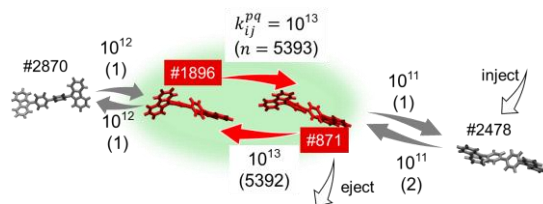


Fig. 3. A molecular level detail of an off-diagonal trap. Rate constants for charge hoppings are shown. In parentheses are the number of hoppings.

双極子ドーピング正孔輸送層を用いた有機 EL 素子の界面電荷蓄積と劣化特性

Charge accumulation and degradation properties of organic light-emitting diodes using dipolar doping hole transport layers

明治大学院理工¹, アウクスブルク大学², 明治大理工³ ○(M1)武田 実宙¹, Alexander Hofmann², Wolfgang Brütting², 野口 裕^{1,3}

Graduate School of Science and Technology, Meiji Univ.¹, Univ. Augsburg², Meiji Univ.³ °Mihiro Takeda¹, Alexander Hofmann², Wolfgang Brütting², Yutaka Noguchi^{1,3}

E-mail: ce231048@meiji.ac.jp

有機半導体蒸着膜の自発的配向分極(SOP)により誘起される界面電荷蓄積は、しばしば励起子消光を引き起こし、^[1]素子劣化との相関も指摘されている。^[2]我々は、分極制御の手段の一つとして、通常 SOP を示さない正孔輸送層(HTL)に極性分子を混合することにより SOP の大きさを制御する「双極子ドーピング」を提案している。^[3]これまで、HTL への双極子ドーピングにより有機 EL 素子界面の電荷蓄積特性が制御可能であることや、励起子消光および電気伝導特性のホスト材料依存性を示してきた。^[4]本研究では、双極子ドーピング HTL により界面電荷蓄積特性を変化させた際の発光効率および劣化特性との相関を評価した。

Fig.1(a)に素子構造および測定系の概略図を示す。電子輸送層および双極子ドーパントには極性分子であり SOP を示す TPBi、発光層に Alq₃、HTL ホスト材料には TCTA または NPB を用いた。素子を一定電流印加により劣化させ、変位電流と発光強度の同時測定 (DCM-PL) 法^[5]を用いて電荷蓄積特性および励起子消光特性を評価した。

Fig. 1(b)は NPB ホスト素子(ドーピング濃度 10%)の定常状態の DCM-PL 特性(10 V/s)である。劣化に伴いホール注入電圧が高電圧側にシフトし、HTL/Alq₃界面、Alq₃/TPBi 界面の正味の界面電荷密度が減少したことが分かる。PL 強度特性を見ると、界面電荷の減少とともに消光量も減少している。Fig. 1(c)は、素子劣化後(LT70)の DCM-PL 特性の周回依存性である。DCM 特性のホール注入電圧に周回依存性が見られ、劣化により電荷トラップが生成したことが確認できる。一方、観測された PL 強度には周回依存性が見られず、生成した電荷トラップは励起子消光に寄与しないことが示唆される。これらの結果は、劣化生成物が非発光性再結合中心となり発光効率低下を引き起こすとする従来モデル^[2]と矛盾しない。講演では、これらの特性のドーピング濃度依存性や、ホスト材料依存性についても報告する。

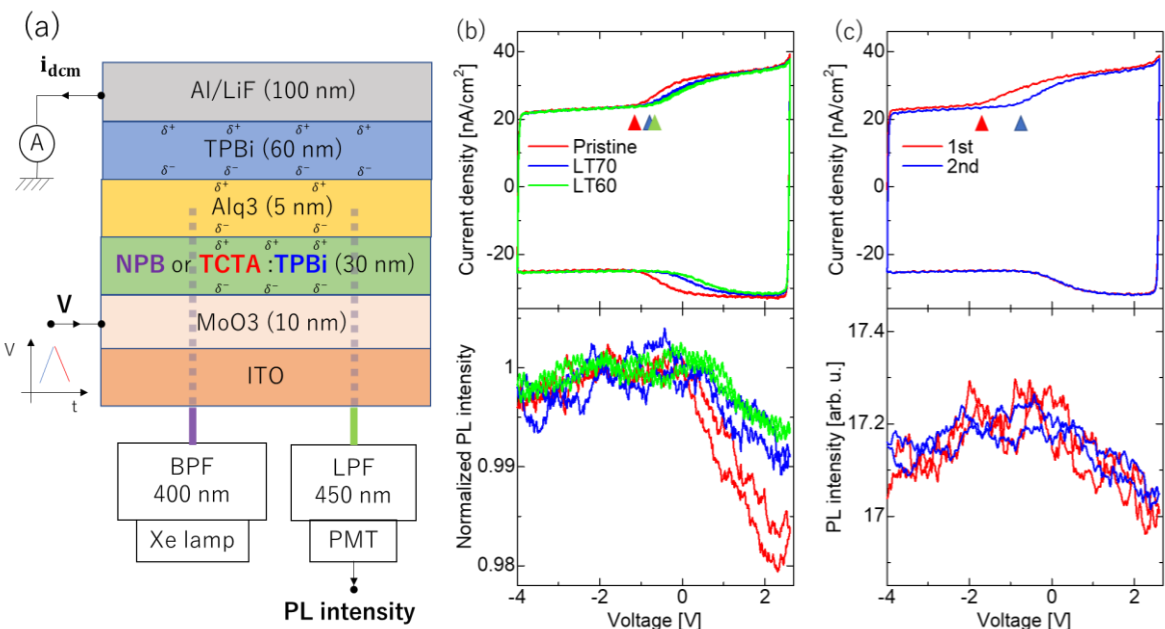


Fig. 1 (a)素子構造と測定系の概略図 (b) NPB ホスト素子における DCM-PL の劣化依存性, (c)劣化した NPB ホスト素子(LT70)における DCM-PL の周回依存性 (top: current, bottom: PL intensity)

[1] J. S. Bangsund et al., Sci. Adv. 6, eabb2659 (2020).[2] V. V. Jarikov, D. Y. Kondakov, J. Appl. Phys. 105, 034905 (2009).[3] Y. Noguchi, et al., Adv. Opt. Mater., 2201278 (2022).[4] 武田 他、第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-E402-6[5] Y. Noguchi et al., J. Phys. Chem. C 126, 18520 (2022).

含窒素複素環化合物の有機 EL における電子注入活性

Electron injection ability of nitrogen-containing heterocyclic compounds in OLEDs

信州大・繊維 村井謙彦¹, 市川 結¹

Shinshu Univ.¹, Yoshihiko Murai¹, Musubu Ichikawa¹

E-mail: musubu@shinshu-u.ac.jp

【緒言】有機 EL デバイスは、電極から有機層へのキャリア注入を容易にすることでより低い電圧で発光させることができる。近年、多数の窒素原子を持つ複素環材料を電子注入層(EIL)として使用することでデバイスの駆動電圧が低下すると報告された^[1]。そこで本研究では有機 EL 材料として使用されていない様々な既知の含窒素化合物を電子注入層として使用した有機 EL デバイスの特性を調べた。材料によって、有機 EL デバイスの駆動特性に大きな差が現れたので、その結果を報告し、それらの電子注入材料としての有用性を評価する。

【実験】ITO 基板を IPA 中で煮沸洗浄し、酸素プラズマ処理を行った後、真空蒸着法によって各層を蒸着することで積層構造を有するデバイスを作製した。電子注入材料として計 13 種類の材料を使用した(Fig.1)。素子構造は ITO/NPB(50 nm)/Alq₃(50 nm)/電子注入層(1 nm)/Al(150 nm)とし、電子注入層を挿入しないデバイスをリファレンス(ref)とした。

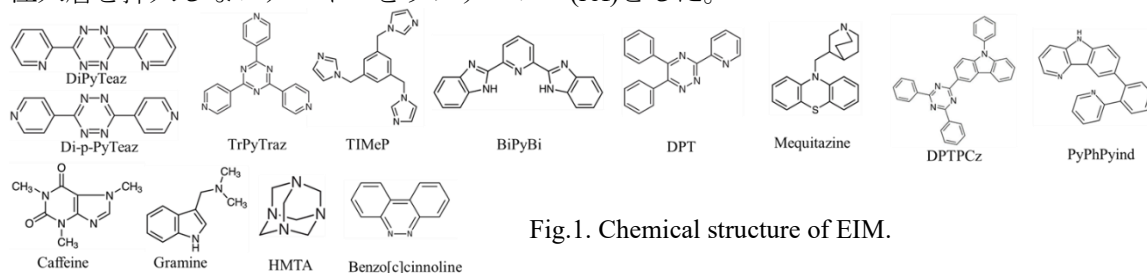


Fig.1. Chemical structure of EIM.

【結果と考察】Fig.2 に電流密度-電圧(J-V)特性を示す。なお、Fig.2 に特性が記されていない材料 (Benzo[c]cinnoline, HMTA, Gramine)は、真空蒸着法による成膜ができなかった。わずか 1 nm の厚さの層でも、材料によって駆動特性が大きく変化することがわかる。共役系に複数の窒素原子が含まれていても駆動特性が大きく悪化するもの (BiPyBi, DPT, TrPyTraz)があった。一方、複数の材料で、駆動電圧の低下効果が確認できた。特に TImeP と DPTPCz は 2 V 以上の大きな駆動電圧の低減を得ることができた。さらに TImeP においては外部量子効率(EQE)

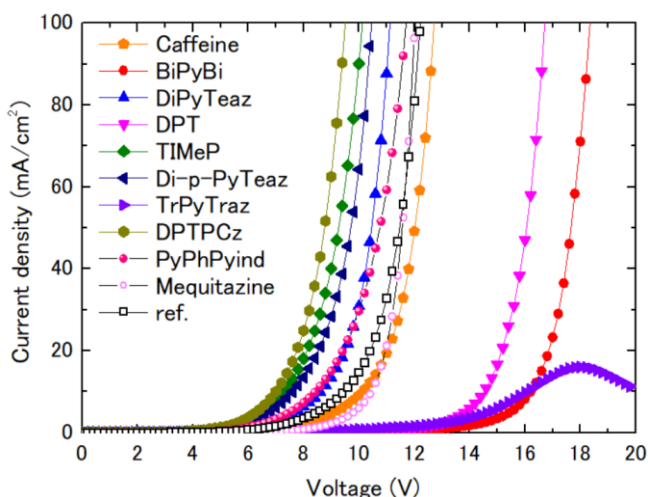


Fig.2. J - V characteristics of EL devices with different EIL.

も向上した。加えて、DPTPCz を用いた場合、LiF を電子注入材料として併用したデバイス (ITO/NPB(50 nm)/Alq₃(50 nm)/DPTPCz(1 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(150 nm))は LiF 単独を電子注入材料として用いたデバイスより駆動電圧が低下した。当日は、XPS、光電子収量分光、量子科学計算などを用いて、総合的に議論する予定である。

[1] T. Sasaki, et al *Nature Comm.*, **12**, (2021) 2706.