

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

2025年3月16日(日) 13:00 ~ 16:00 会 K404 (講義棟)

[16p-K404-1~11] 12.4 有機EL・トランジスタ

深川 弘彦(千葉大)、笹部 久宏(山形大)

◆ 奨励賞エントリー

13:00 ~ 13:15

[16p-K404-1]

Exciplex発光に対する重水素置換効果

○(M1)長崎 優斗¹、中野谷 一^{1,2}、安達 千波矢^{1,2} (1.九大OPERA、2.WPI・I2CNER)

◆ 奨励賞エントリー

13:15 ~ 13:30

[16p-K404-2]

高速アップコンバージョン発光を利用した低電圧青色OLEDの高性能化

○岩崎 洋斗^{1,2}、中東 大喜¹、川井 裕生³、尾本 賢一郎⁴、真島 豊¹、相澤 直矢³、中山 健一³、作田 絵里⁴、伊澤 誠一郎^{1,5} (1.科学大フロンティア研、2.広島大院先進理工、3.大阪大院工、4.長崎大院総合生産、5.JSTさきがけ)

◆ 奨励賞エントリー

13:30 ~ 13:45

[16p-K404-3]

青色有機 EL の高効率・長寿命化を志向した環状多重共鳴型熱活性遅延蛍光材料群

○熊田 健吾¹、三村 龍之介¹、志賀 啓央¹、城戸 淳二^{1,2,3}、笹部 久宏^{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

13:45 ~ 14:00

[16p-K404-4]

りん光増感剤とMR-TADF発光材料を用いた緑色ハイパー有機 EL の長寿命化におけるホール輸送層/発光層界面の重要性

○目黒 直樹¹、郡 悠真¹、年真 遥生¹、城戸 淳二^{1,2,3}、笹部 久宏^{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)

14:00 ~ 14:15

[16p-K404-5]

電子遷移速度定数予測手法の開発とMR-TADF材料への応用

○志津 功将¹、梶 弘典¹ (1.京大化研)

◆ 奨励賞エントリー

14:30 ~ 14:45

[16p-K404-6]

有機半導体レーザー材料の濃度消光抑制によるASE閾値の低減化

○(B)石井 慶吾^{1,2}、合志 憲一^{1,2,3}、安達 千波矢^{1,2,3} (1.九大工、2.九大OPERA、3.九大I2CNER)

◆ 奨励賞エントリー

14:45 ~ 15:00

[16p-K404-7]

MD シミュレーションによる紫外レーザー材料の分子配向性の検討

○(M1)嘉屋 有晟¹、Kim HyungSuk¹、千歳 洋平²、Chenais Sebastien^{3,4}、Forget Sebastien^{3,4}、Poriel Cyril^{4,5}、Mathevet Fabrice^{1,4,6}、安達 千波矢^{1,7} (1.九大OPERA、2.九大CMS、3.ソルボンヌパリ北大、4.CNRS、5.レンヌ大、6.ソルボンヌ大、7.九大I2CNER)

◆ 奨励賞エントリー

15:00 ~ 15:15

[16p-K404-8]

非発光性ペンタアザフェナレンを高効率発光材料へ転換する分子設計

○保田 悠花¹、志津 功將¹、田中 啓之¹、梶 弘典¹ (1.京大化研)

15:15 ~ 15:30

[16p-K404-9]

双極子ドーピングによる正孔輸送層の自発的配向分極制御と電気伝導特性評価

○(B)余野 正樹¹、武田 実宙¹、Alexander Hofmann²、Wolfgang Brütting²、野口 裕¹ (1.明治大理工、2.アウクスブルク)

◆ 奨励賞エントリー

15:30 ~ 15:45

[16p-K404-10]

電気泳動堆積法を用いたInP系量子ドット緑色発光層の作製とQD-OLEDへの応用

○黄 毛蔚¹、梶井 博武¹、岡本 彬仁¹、鎌田 隆希¹、戸田 晋太郎²、近藤 正彦¹ (1.阪大院工、2.アルバック協働研)

◆ 奨励賞エントリー

15:45 ~ 16:00

[16p-K404-11]

ポスト電気アニーリング処理によるコロイダルシリコン量子ドット発光ダイオードの外部量子収率増強

○(PC)山田 博之¹、白幡 直人^{1,2}、長尾 忠昭^{1,3} (1.物質材研、2.北大総化、3.北大理物)

Exciplex 発光に対する重水素置換効果

Deuteration effect on exciplex emission

九大 OPERA¹, WPI・I²CNER² °(M1)長崎 優斗¹, 中野谷 一^{1,2}, 安達 千波矢^{1,2}

OPERA, Kyushu Univ.¹ I²CNER, Kyushu Univ.²,

°(M1) Yuto Nagasaki¹, Hajime Nakanotani^{1,2}, and Chihaya Adachi^{1,2}

E-mail: y-nagasaki@opera.kyushu-u.ac.jp

励起状態で電子供与性分子と電子受容性分子間での部分的な電子移動を介した exciplex は、効率的な逆項間交差過程を誘起できることから、有機 EL 素子 (OLED) において理論限界効率に達する内部 EL 量子効率を実現できる^[1]。一方で、OLED 用分子の重水素置換は、特に素子耐久性を向上する手法として近年注目を集めている^[2]。そのため、重水素置換分子を用いた exciplex の発光特性およびデバイス物性を詳細に検討することは、OLED のさらなる高性能化に向けた新たな戦略につながる可能性がある。しかし、重水素置換分子系における exciplex を用いた OLED に関する報告はわずか一例のみであり、その詳細な光物理過程は明らかではない^[3]。そこで本研究では、exciplex 過程に対する重水素置換効果について詳細な検討を行った。

電子供与性分子として mCP-*h* および mCP-*d*₂₀ を、電子受容性分子として PO-T2T を用いた (Fig. 1)。mCP-*d*₂₀:PO-T2T と mCP-*h*:PO-T2T 薄膜の発光スペクトルに変化は観測されなかった。一方で、mCP-*d*₂₀:PO-T2T 共蒸着膜では発光量子収率 (PLQY) が向上するとともに、遅延発光成分が長寿命化した。これは、重水素置換によって励起三重項状態から基底状態への非放射失活過程が抑制されたためと考察できる。さらに、mCP-*d*₂₀:PO-T2T 共蒸着薄膜中の重水素置換分子の割合が大きいほど、この効果が顕著になることを確認した (Table 1)。本発表では、OLED 特性に与える影響についても併せて議論する。

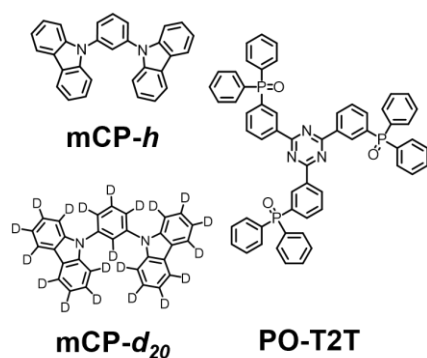


Table 1: Photophysical properties of deuterated exciplex system

Doped film	τ_p (ns)		τ_d (μ s)		PLQY(%)		k_{nr}^S ($10^6 \cdot s^{-1}$)		k_{nr}^T ($10^5 \cdot s^{-1}$)	
	<i>h</i>	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>d</i>
mCP, mCP- <i>d</i> ₂₀ : PO-T2T										
1 : 9	24	25	3.0	3.2	38±3	38±4	1.8	1.8	2.1	2.0
3 : 7	25	26	2.9	2.8	37±2	42±3	2.3	2.5	2.2	2.2
5 : 5	25	24	2.3	2.6	41±3	40±1	3.5	3.3	2.7	2.5
7 : 3	24	23	2.5	2.5	36±1	43±3	3.8	3.3	2.7	2.4
9 : 1	21	21	1.7	2.0	23±2	34±2	7.7	5.4	4.8	3.6

τ_p : Lifetime of prompt component τ_d : Lifetime of delayed component

k_{nr}^S : Rate constants for non-radiative decay from singlet state.

k_{nr}^T : Rate constants for non-radiative decay from triplet state.

Figure 1: Structure of the molecules used in this research.

- [1] K. Goushi, *et al.*, *Nat. Photon*, **6**, 253-258 (2012). [2] H. Tsuji, *et al.*, *Chem. Commun.*, **50**, 14870-14872 (2014). [3] W. Yuan, *et al.*, *ChemRxiv*, **120**, 8380 (2024).

高速アップコンバージョン発光を利用した低電圧青色 OLED の高性能化

Enhancing the Performance of Low-Voltage Blue OLEDs Utilizing Fast Upconversion Emission

科学大フロンティア研¹, 広島大院先進理工², 大阪大院工³, 長崎大院総合生産⁴,

JST さきがけ⁵

○岩崎 洋斗^{1,2}, 中東 大喜¹, 川井 裕生³, 尾本 賢一郎⁴, 真島 豊¹,

相澤 直矢³, 中山 健一³, 作田 絵里⁴, 伊澤 誠一郎^{1,5}

Science Tokyo¹, Hiroshima Univ.², Osaka Univ.³, Nagasaki Univ.⁴, JST PRESTO⁵

○Hiroto Iwasaki^{1,2}, Daiki Nakahigashi¹, Hiroki Kawai³, Ken-ichiro Omoto⁴, Yutaka Majima¹,

Naoya Aizawa³, Ken-ichi Nakayama³, Eri Sakuda⁴, Seiichiro Izawa^{1,5}

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

我々のグループでは、ドナー/アクセプター分子の界面で生じる電荷移動 (CT) 状態を中間体とし、三重項-三重項消滅 (TTA) を経たアップコンバージョン発光を利用したアップコンバージョン有機発光ダイオード (UC-OLED) を報告している¹⁾(Figure 1)。UC-OLED では、青色発光 (~2.7 eV) を 1.5 V 以下の超低電圧から得ることができるため、青色 OLED の低消費電力・長寿命化に寄与することが期待されている。一方で、その外部量子効率 (EQE) は約 3~4% と低く、また高電流領域での発光強度の減少 (ロールオフ) が課題となっている。これらは、一般的に TTA 発光のプロセスが μs スケールの遅い過程であり、失活プロセスと競合していることが一因にあると考えられる。そこで、本研究では TTA 発光の高速化を目指し、TTA 分子 (ドナー) としてアントラセン多量体を用いた UC-OLED の作製・評価を行った (Figure 2)。アクセプターとして NDI-HF を用いてデバイスを作製したところ、全ての多量体において約 1.5 V から青色発光が得られ、UC-OLED として機能していることがわかった。また EL 発光の過渡減衰から、多量体を用いたデバイスでは、単量体である 1,2-ADN よりも速い減衰挙動が観測され、高速なアップコンバージョン発光を示した (Figure 3)。この結果は、アントラセン多量体を用いることにより三重項の拡散速度が向上し、TTA プロセスが高速化した可能性を示唆している。最後に、青色発光ドープメントとして Tb-Pe を用いてデバイス構造の最適化を行ったところ、1,2-ADN よりも高効率かつ低ロールオフな素子の作製に成功した (Figure 4)。

1) S. Izawa, *et al. Nat. Commun.* **2023**, *14*, 5494.

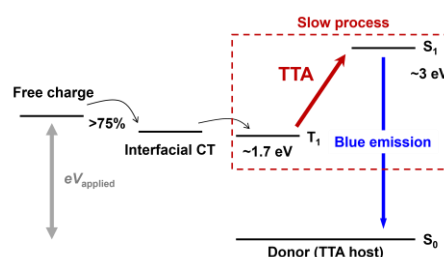


Figure 1. Schematic diagram of emission mechanism of UC-OLEDs.

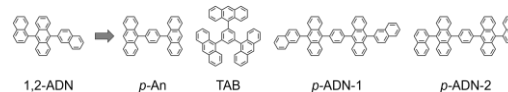


Figure 2. Chemical structures of donors (TTA hosts) used in this study.

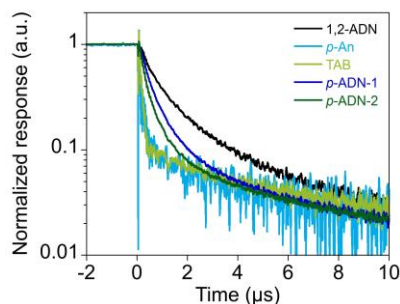


Figure 3. Transient EL decay of anthracene derivatives/NDI-HF OLED devices.

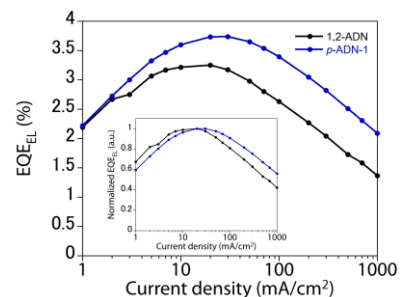


Figure 4. EQE and normalized EQE (inset) of the optimized devices using 1,2-ADN or p-ADN-1/NDI-HF.

青色有機 EL の高効率・長寿命化を志向した環状多重共鳴型熱活性遅延蛍光材料群

Cyclic multiresonance-TADF emitters for efficient and long lifetime blue OLEDs

○熊田 健吾¹、三村 龍之介¹、志賀 啓央¹、城戸 淳二^{1,2,3}、笹部 久宏^{1,2,3}

(1. 山形大院有機、2. 山形大有機エシ研セ、3. 山形大有機材料セ)

○Kengo Kumada¹, Ryunosuke Mimura¹, Haruaki Shiga¹, Junji Kido^{1,2,3}, Hisahiro Sasabe^{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

【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 TADF 性を示すだけでなく、40 nm 以下の半値全幅に基づく高い色純度と高い発光量子収率 (PLQY) も示す。これまでに多くの MR-TADF 材料群が開発され、有機 EL の高効率化が実現されてきたが、素子寿命は短く留まる。本研究では、青色有機 EL の素子寿命の課題を解決するために、新たな MR-TADF 材料を設計した。化学構造に架橋構造²を導入し、さらに炭素-窒素結合の結合解離エネルギー (BDE) を増加させる分子設計により発光材料の電気化学的な堅牢性の向上を試みた。

【実験】 Fig 1 に記載した目的物はそれぞれに対応する臭化物を合成したのち、one-pot ホウ素化³にてそれぞれ合成し¹H-NMR, MS, 元素分析により同定した。量子化学計算により、アニオン状態の C-N 結合解離エネルギーを算出した。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。発光材料を 10⁻⁵ M でトルエン中に溶解させた溶液とホスト材料に発光材料を 0.5 wt% ドープした薄膜を作製し、PLQY、過渡減衰 PL スペクトルおよび低温 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/polymer-HIL (20)/NPD (10)/4DBFHPB (10)/SiCzCz (10)/EML (20)/SiTRZCz2 (5)/nBPhen : 20wt% Liq (30)/Liq (1)/Al (100)] とした。

【結果と考察】設計した材料の結合解離エネルギーを計算した結果、架橋構造とジベンゾフランの導入によって 1.13 eV から 1.54 eV まで向上した。熱物性評価の結果、5% 熱分解温度が 500 °C 超を示し、良好な熱安定性を示した。共蒸着膜の光学物性評価を行ったところ、PLQY は 100% を示した。過渡 PL 減衰スペクトルから、TADF 挙動が確認された。有機 EL 素子に応用した結果、発光波長 465 nm、FWHM 24 nm、最大外部量子効率 24.3 % を実現した。詳細は当日に報告する。

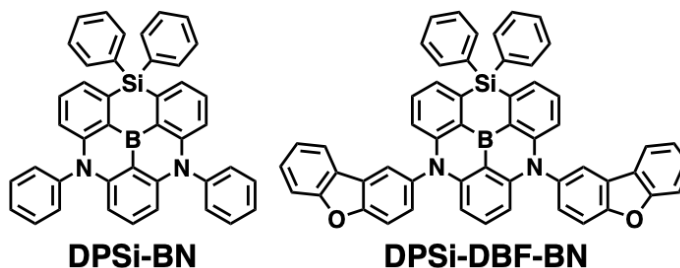


Fig 1. DPSi-BN, DPSi-DBF-BN の化学構造

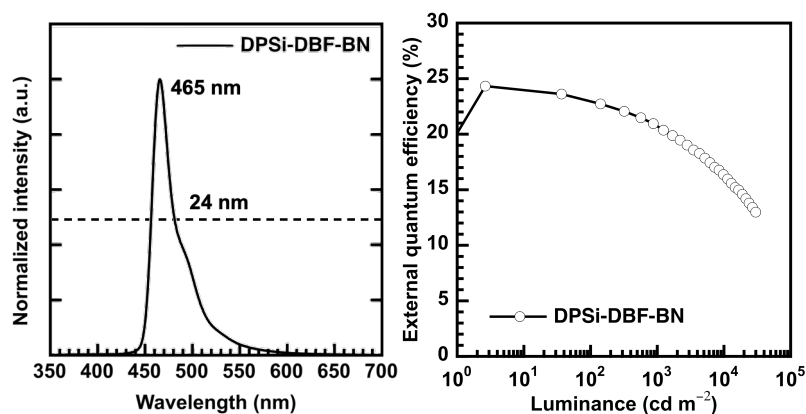


Fig 2. (左) EL スペクトル, (右) 外部量子効率-輝度特性

【参考文献】1) M. Mamada, M. Hayasaka, J. Ochi, T. Hatakeyama, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 1624. 2) K. Kumada, H. Sasabe, M. Matsuya, N. Yoshida, K. Hoshi, T. Nakamura, H. Nenma, J. Kido, *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11*, 13782. 3) 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、NEDO 官民による若手研究者発掘支援事業 (21502128-0)、JSPS 科研費 (基盤研究 B 23H02032、特別研究員奨励費 24KJ0451) の助成を受けたものです。

りん光増感剤と MR-TADF 発光材料を用いた緑色ハイパー有機 EL の長寿命化におけるホール輸送層/発光層界面の重要性

Critical Importance of the Hole Transporter/Emission Layer Interface to Prolong the Lifetime in Green Hyper OLEDs Using Phosphorescent Sensitizer and MR-TADF Emitter

○目黒直樹¹、郡悠真¹、年眞遥生¹、城戸淳二^{1,2,3}、笹部久宏^{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)

○Naoki Meguro¹, Yuma Kori¹, Haruki Nemma¹, Junji Kido^{1,2,3}, Hisahiro Sasabe^{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

【緒言】多重共鳴型熱活性化遅延蛍光 (MR-TADF) 発光材料は、高効率化と高色純度化の両立を可能にする次世代ディスプレイ技術として、注目されている¹。しかしながら、MR-TADF 発光材料を用いた有機 EL の素子寿命は、燐光や従来の TADF を用いた有機 EL と比較すると低く留まる。これを改善する切り札技術として、増感剤を用いたハイパー有機 EL 技術が注目されている^{2,3}。ごく最近、当研究室では、Ir(ppy)₃ を増感剤として用い、新たな緑色 MR-TADF 材料、PhPXZ-tCzBN と組み合わせることで、1000 cd/m² 時における駆動寿命 LT₉₅>3000 時間と最大電力効率 150 lm/W を実現した⁴。本研究では、緑色ハイパー有機 EL のホール輸送層/発光層界面に着目し、効率と寿命に与える影響を検証した⁵。

【実験方法】Fig.1 に本実験で用いたジベンゾフラン誘導体ホール輸送材料の化学構造式を示す。緑色ハイパー有機 EL 素子の構造は [ITO (100 nm)/ polymer buffer layer (20 nm)/ NPD (10 nm)/ HTL (10 nm)/ DIC-TRZ : 20 wt% Ir(ppy)₃ : 3 wt% PhPXZ-tCzBN (20 nm)/ DBF-TRZ (10 nm)/ T3PyTRZ : 20 wt% Liq (30 nm)/ Liq (1 nm)/ Al (100 nm)] とした。

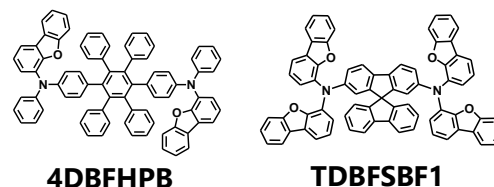


Fig. 1. 使用したホール輸送材料の化学構造式

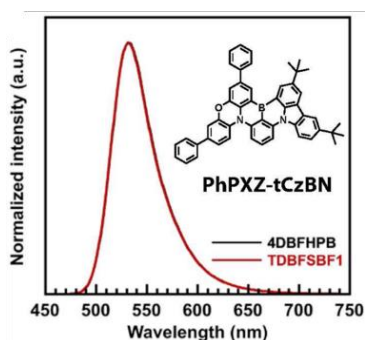


Fig. 2. EL スペクトル

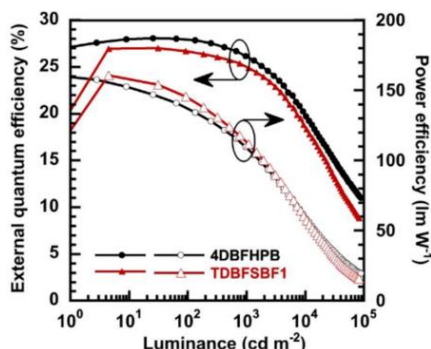


Fig. 3. 外部量子効率-輝度-電力効率特性

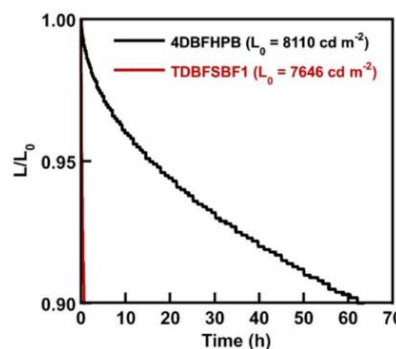


Fig. 4. 素子寿命

【結果・考察】素子の特性を評価したところ、EL スペクトルでは半値全幅 48 nm の MR-TADF 発光材料由来の発光が見られた (Fig.2)。これらの素子は共に高い効率を示し、外部量子効率 27% 超と電力効率 160 lm/W を実現した (Fig.3)。電流密度 10 mA/cm² における駆動寿命を評価したところ、用いるホール輸送材料によって、約 100 倍の寿命の差が見られた (4DBFHPB: LT₉₅=16.1 時間、TDBFSBF1: LT₉₅=0.16 時間) (Fig.4)。これらの素子は、効率がほぼ同程度にも関わらず、寿命だけが大きく異なった。電流密度-電圧特性を見ると、MR-TADF 発光材料の添加により、4DBFHPB の場合では低電圧化したが、TDBFSBF1 の場合では高電圧化した。このことから、TDBFSBF1 を用いた場合は、MR-TADF 発光材料にキャリアがトラップされ、短寿命化につながったと考えられる。詳細は当日報告する。

【参考文献】1) M. Mamada, M. Hayasaka, J. Ochi, T. Hatakeyama, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 1624. 2) M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2000**, 403, 750. 3) H. Nakanotani, T. Higuchi, T. Furukawa, K. Masui, K. Morimoto, M. Numata, H. Tanaka, Y. Sagara, T. Yasuda, C. Adachi, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4016. 4) H. Nemma, Y. Kori, N. Meguro, R. Mimura, Y. Chiba, J. Kido, H. Sasabe, *Adv. Optical Mater.* **2024**, 2402131. 5) Y. Kori, H. Nemma, J. Dehao, N. Meguro, R. Mimura, J. Kido, H. Sasabe, *J. Mater. Chem. C* under review.

【謝辞】本研究は、NEDO 官民による若手研究者発掘支援事業 (21502128-0)、JSPS 科研費 (基盤研究 B 23H02032) の助成を受けたものです。

電子遷移速度定数予測手法の開発と MR-TADF 材料への応用

Rate constant prediction and its application to MR-TADF emitters

京大化研 [○]志津 功將, 梶 弘典

Kyoto Univ., [○]Katsuyuki Shizu, Hironori Kaji

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

光物理化学現象の多くは、複数の振電遷移素過程が組み合わさった複合過程である。そのすべての素過程について遷移速度定数を定量的に予測することができれば、これらの現象のメカニズムを包括的に理解し、各種特性を高確度に予測することが可能となる。本発表では、多重共鳴型熱活性化遅延蛍光 (MR-TADF) 材料を例として、発光過程に関わるすべての電子遷移速度定数および発光量子収率 (PLQY) を予測できることを示す[1]。また、逆項間交差 (RISC) を高速化させる分子設計指針について報告する。

MR-TADF 材料 BNSS に対する速度定数、PLQY および発光スペクトル線幅 (FWHM) の計算結果は、実測を良く再現していることがわかる (図 1)。また、RISC 過程は、最低三重項状態 (T_1) から最低励起一重項状態 (S_1) への直接遷移ではなく、第二励起三重項状態 (T_2) を経由する複合過程であることが示された。これは、 T_1 - T_2 および T_2 - S_1 間のエネルギー差が小さいこと、および S_1 - T_2 間のスピン軌道相互作用 (SOC) が大きいことによるものである。RISC の高速化を目指し、BNSS の S を Te に置換した分子 (BNTeTe) を例として、同様の速度定数計算を行った。その結果、発光に対する速度定数、PLQY、FWHM 等の他の重要な因子に悪影響を及ぼすことなく、Te の重原子効果により T_2 - S_1 間 SOC が増強され、RISC が高速化されることが示された。

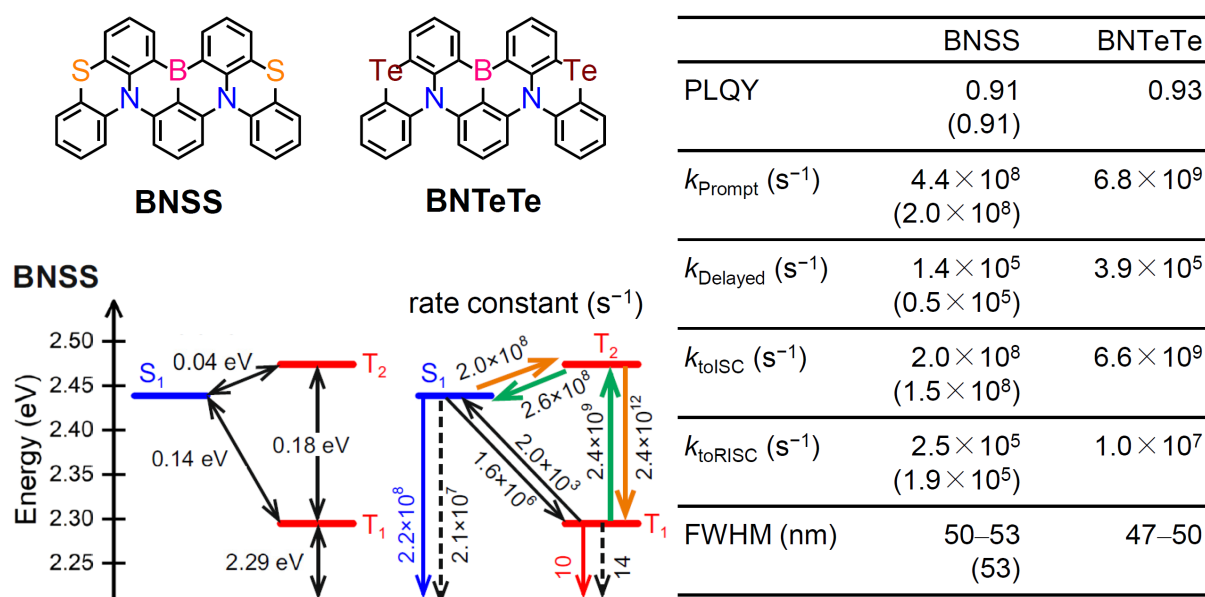


Figure 1. Heavy atom effect on photophysical properties of MR-TADF materials. The values in the parentheses are experimental data reported by Hu et al [2].

[1] K. Shizu & H. Kaji, *Nat. Commun.* **15**, 4723 (2024). [2] Y. X. Hu et al., *Nat. Photon.* **16**, 803 (2022).

有機半導体レーザー材料の濃度消光抑制による ASE 閾値の低減化

Reduction of ASE threshold by suppressing concentration quenching of organic semiconductor laser materials

九大工¹, 九大 OPERA², 九大 ICNER³ °(B)石井 慶吾^{1,2}, 合志 憲一^{1,2,3}, 安達千波矢^{1,2,3}

Dept. Appl. Chem., Kyushu Univ.¹, OPERA, Kyushu Univ.², ICNER, Kyushu Univ.³

°(B)Keigo Ishii^{1,2}, Kenichi Goushi^{1,2,3}, and Chihaya Adachi^{1,2,3}

E-mail: k-ishii@opera.kyushu-u.ac.jp

現在まで、低閾値有機半導体レーザー材料として、4,4'-bis[4-(9H-carbazole-9-yl)styryl]biphenyl (BSBCz)が開発され、Neat 膜においても ASE(自然放射増幅光)閾値は低い値を示すことが報告されている^[1]。しかし、BSBCz は三重項励起状態を介した trans-cis 異性化が発生し、cis 体から分子が分解する可能性が示唆されており、高励起子密度下における高い安定性を有する有機半導体レーザー材料の開発が求められている^[2]。また、BSBCz は、ホール移動度に比べると電子移動度が一桁程度低いことから、バランスの取れた両極性材料の開発も必要である^[3]。Trans-cis 異性化の抑制および電子輸送能を向上させるために、電子アクセプター性を有するベンゾオキサゾール (BOX)基に着目し、新規有機半導体レーザー材料の開発を行い、ドープ膜において低 ASE 閾値を示すことを報告した^[4]。しかし、BOX-Cz は濃度消光が著しく、Neat 膜からの ASE 閾値は大幅に増加した。

BOX-Cz と濃度消光が小さい BSBCz の化学構造を比較すると、中心がフェニル基とビフェニル基の違いがある。そこで、本研究では、中心にビフェニル基を導入した BZCz を新規に設計・合成を行い、その光学特性について検討を行った。

Table 1 には、4,4'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl(CBP)ホスト中に 6 wt% ドープした薄膜、Neat 膜の発光量子収率(PLQY)、ASE 閾値の結果を示す。BOX-Cz の結果と比較して、ビフェニル基を導入した BZCz では PLQY が向上した。それに伴い BOX-Cz のニート膜において高かった ASE 閾値から BSBCz 程度の低い ASE 閾値まで低減した。量子化学計算を用いて基底状態と励起状態それぞれの構造を比較すると、ビフェニル部分の二面角が大きく変化しており、大きなストークスシフトが生じることを示唆する結果であった。また、溶液における光学特性を調べた結果、ストークスシフトが大きくなり吸収と発光の重なりが減少しており、その結果、濃度消光が抑制したと考えられる。結論として、濃度消光抑制による ASE 閾値低減化の分子設計としてビフェニル基の導入は有効である。本研究は JSPS 科研費 JP23H05406 の助成を受けたものです。

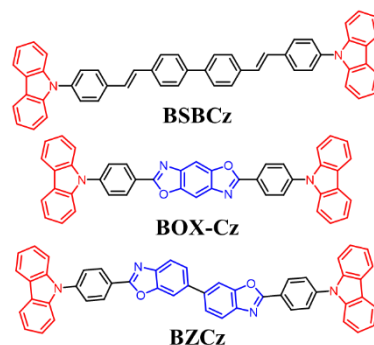


Fig. 1: Chemical structures of BSBCz, BOX-Cz, and BZCz.

Table 1: PLQY and ASE threshold of BSBCz, BOX-Cz, and BZCz under neat and doped conditions

Compound	Condition	Φ_{PLQY}	$E_{\text{th}}^{\text{ASE}}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$
BSBCz	In CBP film	0.91	0.70 ± 0.1
	In neat film	0.63	2.4 ± 0.3
BOX-Cz	In CBP film	0.78	1.0 ± 0.1
	In neat film	0.40	17.0 ± 0.7
BZCz	In CBP film	0.92	0.75 ± 0.05
	In neat film	0.67	2.6 ± 0.3

[1] A. S. D. Sandanayaka, et al., *Appl. Phys. Express*, **12**, 061010 (2019).

[2] Y. Oyama, et al., *ACS. Materials. Lett.*, **2**, 161-167 [3] Y. Setoguchi, et al., *J. Appl. Phys.*, **108**, 064516 (2010).

[4] M. Nagano, et al., *The Japan Society of Applied Physics in fall.*, oral, p17 (2024).

MD シミュレーションによる紫外レーザー材料の分子配向性の検討

Investigation of molecular orientation of ultraviolet laser materials by MD simulation

九大 OPERA¹, 九大 CMS², ソルボンヌパリ北大³, CNRS⁴, レンヌ大⁵, ソルボンヌ大⁶,
九大 I²CNER⁷

◦(M1) 嘉屋 有晟¹, Kim HyungSuk¹, 千歳 洋平², Sebastien Chenais^{3,4}, Sebastien Forget^{3,4},
Cyril Poriel^{4,5}, Fabrice Mathevet^{1,4,6}, 安達 千波矢^{1,7}

OPERA, Kyushu Univ.¹, CMS, Kyushu Univ.², Sorbonne Paris North Univ.³, CNRS⁴, Univ. of Rennes⁵,
Sorbonne Univ.⁶, I²CNER, Kyushu Univ.⁷

◦(M1) Yusei Kaya¹, HyungSuk Kim¹, Youhei Chitose², Sebastien Chenais^{3,4}, Sebastien Forget^{3,4},
Cyril Poriel^{4,5}, Fabrice Mathevet^{1,4,6}, and Chihaya Adachi^{1,7}

E-mail: y-kaya@opera.kyushu-u.ac.jp

紫外有機レーザーは、高エネルギー紫外レーザーの特性と柔軟性等の有機デバイスの利点を併せ持つことからウェアラブル医療デバイスなどへの応用が期待されている。しかし、薄膜状態において紫外レーザーの発振が可能な有機光増幅材料の開発が課題であった。我々はジスピロフルオレン系発光分子(2,1-a)-DSF(*t*Bu)₄-IF^[1] (Fig. 1-a) のニート膜及び PMMA 分散膜において、短波長である $\lambda_{ASE}=368$ nm の紫外 ASE が得られることを見出した。特に、構造異性体である(2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF^[1] (Fig. 1-b) との比較検討によって、紫外有機光増幅材料の設計指針の解明に取り組んできた^[2]。興味深いことに、(2,1-a)-DSF(*t*Bu)₄-IF と(2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF は溶液状態の光学物性、量子化学計算においてほぼ同等の特性を示す一方で、ニート膜においては(2,1-a)-DSF(*t*Bu)₄-IF のみが ASE 発振が可能であり、同条件の PMMA 分散膜においても(2,1-a)-DSF(*t*Bu)₄-IF は(2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF に比べ優れた ASE 特性を示す。我々はこれらの差は薄膜中の分子配向性の違いによると考え、分子動力学(Molecular Dynamics, MD)計算によってアモルファス薄膜中の分子配置のシミュレーション及び分子間相互作用の分析を行った。

(2,1-a)-DSF(*t*Bu)₄-IF、(2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF の分子を周期的境界条件(PBT)系中にランダムに配置した。続いて等圧等温(NPT)アンサンブルを用いて平衡状態にまで分子配置を最適化し、必要なパラメータを抽出した。結果として(2,1-a)-DSF(*t*Bu)₄-IF に比べ(2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF は大きな凝集エネルギーを示し、加えて同径分布関数(Radical distribution function, RDF)から(2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF はより近い分子間距離を有することが示された。さらに、(2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF はより近接した二量体を形成することが示唆された。それぞれの分子について分子同士が最も近接した二量体を Fig. 2 に示す。(2,1-a)-DSF(*t*Bu)₄-IF の二量体では *p*-terphenyl 母骨格同士が離れているのに対し、(2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF では向かい合って近接することが分かった。以上の計算結果は、これまでの物性評価と一貫し、(2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF は(2,1-a)-DSF(*t*Bu)₄-IF に比べ凝集力が強いことを支持している。

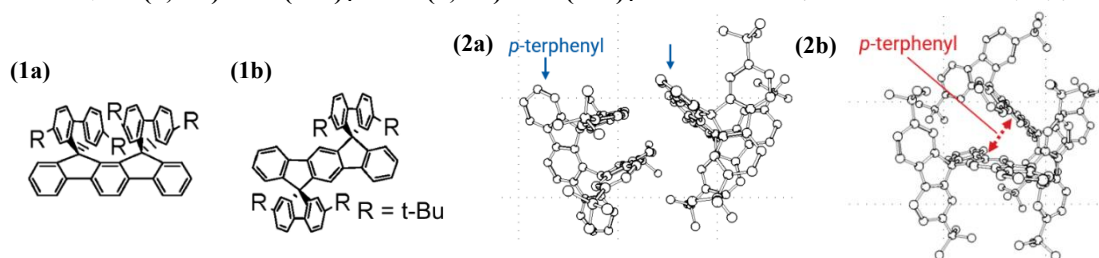


Figure 1. Chemical structures of (a) (2,1-a)-DSF(*t*Bu)₄-IF and (b) (2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF. Figure 2. 3D rendering of the closest dimers for (a) (2,1-a)-DSF(*t*Bu)₄-IF and (b) (2,1-b)-DSF(*t*Bu)₄-IF.

[1] C. Poriel, et al., *Org. Lett.*, **10**, 3, 373-376 (2008).

[2] Y. Kaya, et al., *The 85th JSAP Fall Meeting*, 17p-B6-5 (2024).

非発光性ペンタアザフェナレンを高効率発光材料へ転換する分子設計

Molecular Design for Converting Non-emissive Pentaazaphenallene to Highly Luminescent Materials

京大化研 °(M2) 保田 悠花, 志津 功將, 田中 啓之, 梶 弘典

Institute for Chemical Research, Kyoto University,

°Yuka Yasuda, Katsuyuki Shizu, Hiroyuki Tanaka and Hironori Kaji

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

【緒言】有機 EL 素子内で電流励起により生じた一重項励起子と三重項励起子をすべて蛍光に変換できる発光材料として、熱活性化遅延蛍光(TADF)材料が盛んに開発されている。TADF は最低励起一重項状態(S_1)と最低三重項状態(T_1)のエネルギー差(ΔE_{ST})が小さいときに発現しうる現象で、最近では ΔE_{ST} が負になる材料も報告されはじめています。アザフェナレン骨格はこうした特性を持つビルディングブロックとして注目を集めているが、 S_1 と基底状態(S_0)の間の振動子強度(f)が対称禁制によりほぼゼロであるため、高効率発光を示す材料は少ない。アザフェナレンの一種、ペンタアザフェナレン(**5AP**, Fig.1)は発光を示さない^[1]。また、既存の**5AP**誘導体の発光量子収率(PLQY)も1%未満から高くても8%と極めて低い値にとどまっている^[2-4]。一方、**5AP**は有機EL素子に適したHOMO、LUMO軌道準位をもち、 ΔE_{ST} も小さく、化学修飾も比較的容易であることから、発光特性の改善ができれば有機EL素子に有用な発光材料になりうることを期待される。本研究では、分子の対称性とHOMOとLUMOの空間重なりを制御することで禁制遷移を許容化させ、 f 値とPLQYの向上させる分子設計を進め、ドナー-**5AP**-アクセプター型分子である、**Pyr-5AP-CF₃**および**Pyr-5AP-CN**(Fig. 1)を開発し、光物性評価を行った。

【結果と考察】二電子励起を考慮できるダブルハイブリッド汎関数PBE0-2を用いて励起状態計算を行ったところ、**Pyr-5AP-CF₃**および**Pyr-5AP-CN**は、HOMO→LUMO遷移からなる $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の許容化により、**5AP**と比べて20倍以上大きな f 値を持つことが示された。これらの分子を合成・精製し、希薄トルエン溶液中で光物性評価を行ったところ、ともに緑色発光を示した。 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移の吸光係数が従来の**5AP**誘導体と比べて10倍以上大きいことから、実験的にもこの遷移が許容化されたことがわかる。**CBP**薄膜中における測定では、**Pyr-5AP-CF₃**と**Pyr-5AP-CN**のPLQYはそれぞれ84%、91%であり、既報の**5AP**誘導体(PLQY<8%)を大きく上回る結果を得た。蛍光寿命測定の結果からは、遅延蛍光の存在が確認された。詳細は当日に報告する。

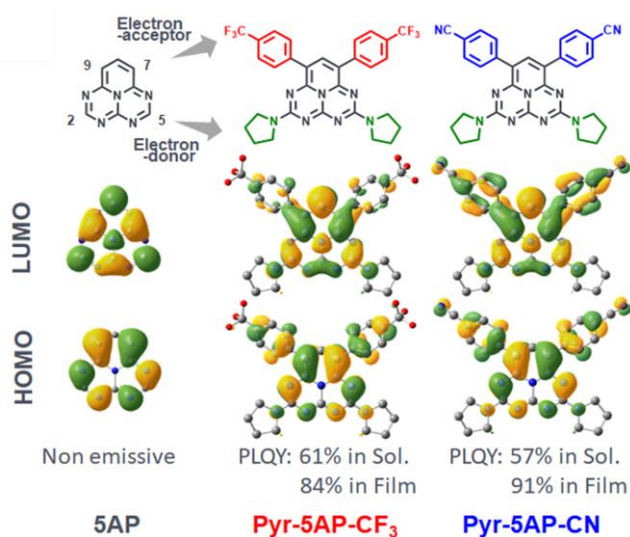


Fig. 1 Chemical structures, HOMO-LUMO distributions, and PLQYs of **5AP**, **Pyr-5AP-CF₃**, **Pyr-5AP-CN**.

【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」)、22K05252、Core-to-Core Program JPJSCCA20220004 の助成を受けた。また、量子化学計算に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た。

- [1] K. D. Wilson *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 15688 (2024).
 [2] H. Watanabe *et al.*, *Chem. Commun.* **53**, 5036 (2017).
 [3] H. Watanabe *et al.*, *Asian J. Org. Chem.*, **9**, 259-266 (2020).
 [4] Y. Kusakabe *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **17**, 061001 (2024).

双極子ドーピングによる正孔輸送層の自発的配向分極制御と電気伝導特性評価 Control of Spontaneous Orientation Polarization and Evaluation of Electrical Conductivity in Dipolar Doping Hole Transport Layers.

明治大理工¹, アウクスブルク大学², [○](B)余野 正樹¹, 武田 実宙¹, Alexander Hofmann², Wolfgang Brütting², 野口 裕¹

Meiji Univ.¹, Univ.Augsburg², [○]Masaki Yono¹, Mihiro Takeda¹, Alexander Hofmann², Wolfgang Brütting², Yutaka Noguchi¹

E-mail: ee211057@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、励起子消光を引き起こし、積層型有機 EL 素子の発光効率低下の要因となることが報告されている [1]。我々は、分極制御の手段の一つとして正孔輸送層 (HTL) への双極子ドーピングを提案している [2, 3]。双極子ドーピングでは極性分子と無極性分子の混合により、SOP の大きさを制御するが、同時に電気伝導特性や電荷注入特性も変化するため、HTL ホストと双極子ドーパントの組み合わせを最適化する必要がある。しかし、双極子ドーピング HTL の報告例は少なく、その材料選択指針は明らかでない。本研究では、分極特性と電気伝導特性を両立する HTL の実現に向けて、新たに TAPC に OXD-7 を双極子ドーパントとして混合した HTL の分極および電気伝導特性を評価した。

PMMA を絶縁層に用いた MIS 型ホールオンリー素子を作製し、変位電流評価法 (DCM) およびインピーダンス分光法を用いて素子特性を評価した。Fig. 1(a) に素子構造の概略図を示す。Fig. 1(b) に TAPC ニート素子、Fig. 1(c) に TAPC:OXD-7 素子 (OXD-7 濃度:20%) の DCM 特性を示した。TAPC:OXD-7 素子のホール注入電圧は、TAPC 素子よりも低電圧側に観測された。OXD-7 のドーピングにより HTL に SOP が誘起されたためと考えられる。電圧掃引速度の増加に伴い、TAPC:OXD-7 素子の DCM 波形は、TAPC 素子に比べ、ホール注入時に大きく歪み、放出波形は低電圧側にシフトした。双極子ドーピングにより注入抵抗が増加したことが示唆される。インピーダンス分光法により緩和周波数特性 (5 V) を算出したところ、TAPC ニート素子では 42534 Hz、10% ドープ素子では 663 Hz、20% ドープ素子では 70 Hz となり、ドープ濃度の増加に伴うホール注入・輸送抵抗の増加が確認された。当日は、各種双極子ドーピング HTL および順構造素子との特性比較も含め報告する。

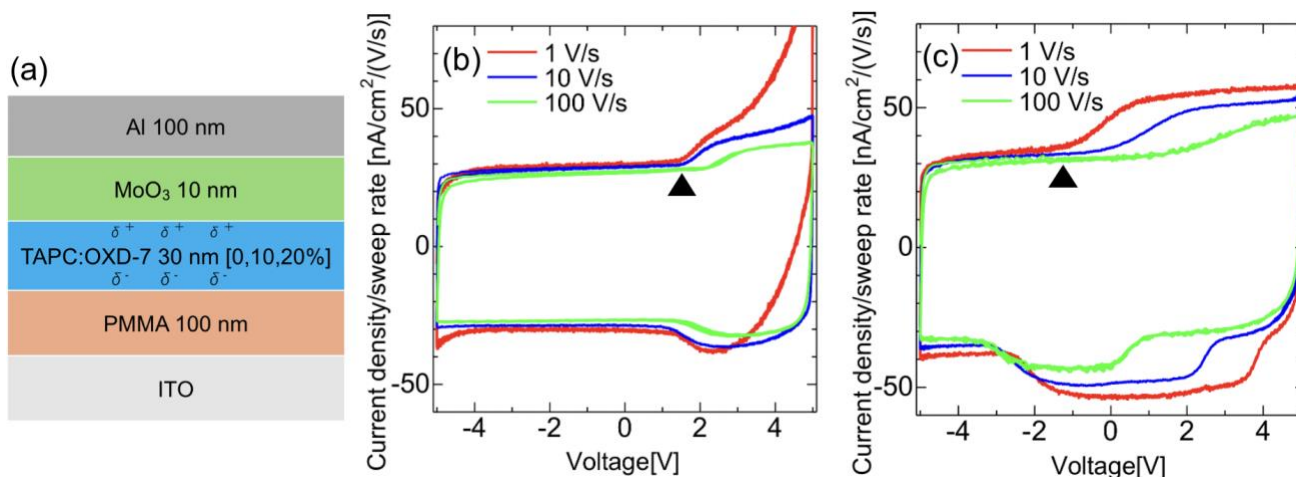


Fig. 1(a) 素子構造 (b) TAPC ニート素子 (ドーピング濃度 0%) の DCM 特性 (電圧掃引速度依存性)

(c) TAPC:OXD-7 素子 (ドーピング濃度 20%) の DCM 特性 (電圧掃引速度依存性) ▲はホール注入電圧

[1] E. Pakhomenko et al., Chem. Phys. Rev. 4, 021308 (2023).

[2] Y. Noguchi, A. Hofmann, W. Brütting, Adv. Opt. Mater. 10, 2201278 (2022).

[3] M. Takeda, A. Hofmann, W. Brütting, Y. Noguchi, Adv. Electron Mater. DOI:10.1002/aelm.202400788.

電気泳動堆積法を用いた InP 系量子ドット緑色発光層の作製と QD-OLED への応用

Fabrication of InP-Based Quantum Dot Green Emissive Layers via Electrophoretic Deposition Method and Their Application to QD-OLEDs

阪大院工¹, アルバック協働研² °黄毛蔚¹, 梶井博武¹, 岡本彬仁¹, 鎌田隆希¹
戸田晋太郎², 近藤正彦¹

Osaka Univ.¹, ULVAC Inc.², °Maowei Huang¹, Hirotake Kajii¹, Akihito Okamoto¹, Takaki Kamada¹,
Shintaro Toda², Masahiko Kondow¹

E-mail: huang@e3.eei.eng.osaka-u.ac.jp

はじめに QD-OLED は、OLED (Organic Light Emitting Diode)の有機発光材料の代わりに量子ドット (Quantum Dot, QD)を発光層として用いる。発光層へのキャリア注入を容易にし、駆動電圧の上昇を抑えるため、数層の QD 粒子で構成される薄膜形成が求められている。スピコート法では、QD の堆積層数を精密に制御することが難しく、材料利用効率も低い。電気泳動堆積法 (Electrophoretic Deposition, EPD)は、懸濁液に分散した帯電 QD 粒子が外部電場下で電極表面に泳動・堆積し、直接に薄膜を形成する手法である。電気泳動で作製する QD 薄膜の厚さと膜質は、印加電圧や溶液濃度などの複数の要因に影響を受ける。本研究は、緑色発光 InP 系コロイド QD を用いて、電気泳動による QD 粒子の堆積速度を制御し、QD 薄膜の膜厚コントロールとその QD-OLED 素子への応用について検討を行った。

実験及び検討 本研究で使用した InP / ZnSe / ZnS ダブルシェル構造の QD は、キャリア注入を改善するため、長鎖有機配位子であるオレイン酸の一部を短鎖無機の塩素 (Cl) に置換したもの。シクロヘキサンに分散した QD を貧溶媒であるアセトンに混合し、攪拌して懸濁液を形成した。Fig.1 に示すように、陰極と陽極となる基板を溶液中に平行に配置し、電圧を印加することで、QD 粒子を泳動させて電極上に堆積させた。連続成膜の直流電圧ではなく、膜形成中の緩和時間を確保できる三角波パルス電圧を用いた。印加電圧の大きさと持続時間を調整することで、ITO 基板上に異なる厚さの平坦な QD 薄膜を作製することに成功した。次に素子の作製では、まずスピコート

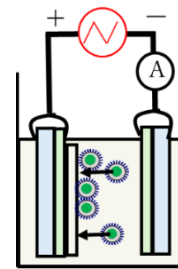


Fig.1 Schematic diagram of EPD

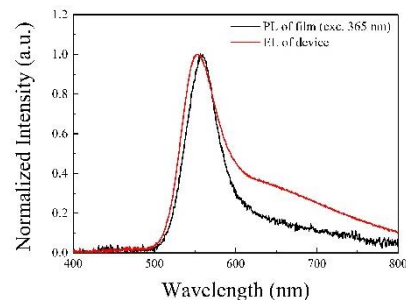


Fig.2 Spectra of QD film and QD-OLED

ト法により ITO 陰極上に ZnO 電子輸送層と PFN 界面層を製膜し、その上に EPD 法で QD 薄膜を形成した。最後に、TCTA 正孔輸送層と MoOx/Ag 金属陽極を蒸着法により形成することで、逆構造の QD-OLED を作製した。Fig.2 に示すように、素子の EL スペクトルは光励起下の PL スペクトルの形状とほぼ一致した。EPD 法で作製した QD 発光層からの電界発光が確認された。ITO 上に輸送層等が製膜された基板でも QD 発光層が製膜可能であることが分かった。

ポスト電気アニーリング処理による コロイダルシリコン量子ドット発光ダイオードの外部量子収率増強

Postproduction Approach to Enhance the External Quantum Efficiency for Red Light-Emitting Diodes Based on Silicon Nanocrystals



物質材研¹, 北大総化², 北大理物³ ^{○(PC)}山田 博之¹, 白幡直人^{1,2}, 長尾 忠昭^{1,3}

NIMS¹, Hokkaido Univ. Chem.², Hokkaido Univ. Phys.³ ^{○(PC)} Hiroyuki Yamada¹, Naoto Shirahata^{1,2},
Tadaaki Nagao^{1,3}

E-mail: YAMADA.Hiroyuki2@nims.go.jp

シリコン(Si)は、SiC 等と同じくバルク結晶の状態では間接遷移型バンド構造を有するために高量子収率発光を示さない。しかしながら、バルク結晶の励起子ボーア半径よりも小さい量子ドット(Quantum Dot, QD)においては、量子閉じ込め効果および無輻射失活チャンネルを制御する表面修飾技術の進歩により、蛍光量子収率 50%を超える SiQD が合成されている。これら QD を活性層に具備した SiQD 赤色発光ダイオード(Si-QLED)は、次世代の環境対応型 LED として注目されているが、外部量子収率(EQE)が最大 6.2%と低かった。本研究では、Si-QLED の EQE 増強手段として、一定電圧をデバイスに印加し続ける「ポスト電気アニーリング処理」について報告する[1]。

SiQD は、水素化シルセスキオキサン(SiHCl₃)の熱的不均化反応(1050 °C)で得た合成物をフッ化水素酸でエッチングすることで得た。QD のインク化は 1-デセンのヒドロシリル化により達せられた。Si-QLED は、スピコート法と真空蒸着を併用し、ITO/ZnO/SiQD/CBP/MoO₃/Al の積層構造を作製することで得た。SiQD の構造分析は X 線回折法で行い、薄膜分析には原子間力顕微鏡を用いた。また光学特性は紫外-可視-近赤外分光光度計およびフォトルミネッセンス(PL)法で計測した。Si-QLED の多層界面分析には透過電子顕微鏡を用いた。ポスト電気アニーリング処理は、5 V を 9 時間印加し続けることで達せられた。

ポスト電気アニーリング処理をした Si-QLED では光出力密度が増大し、EQE は最大 12.2%に達した。次に、電圧印加前後のデバイス断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、電圧印加後のデバイスでは印加前に比べて発光層のシリコン量子ドット間距離が平均 0.59 nm 短縮していることを発見した(Fig. 1)。それゆえ、電圧印加中に生じたジュール熱等によりシリコン量子ドットの配位子が損傷し、シリコン量子ドット間距離が短縮した結果、発光層中での効率的な電荷注入及び放射再結合が実現し、EQE 及び光出力密度が増大したと結論づけられた。

[1]H.Yamada, J.Watanabe, K.Nemoto, H.Sun, N.Shirahata, *Nanomaterials*, 12, pp.4314, 2022.

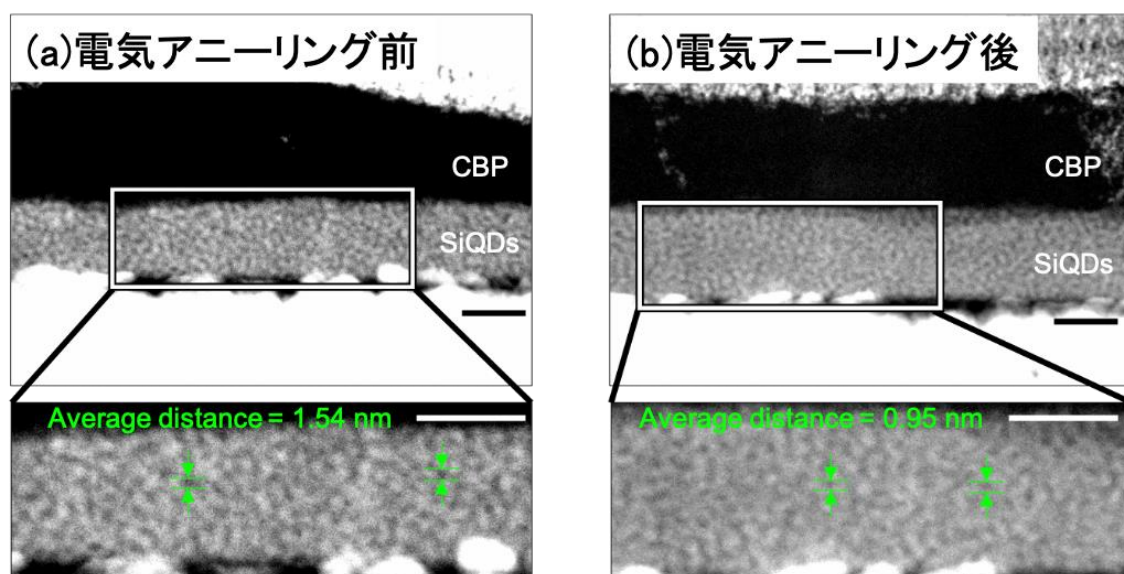


Fig. 1: Cross-sectional HAADF-STEM images of Si-QLEDs (a) before and (b) after post-electric-annealing. Each scale bar is 20 nm.