

令和元年5月22日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14531

研究課題名(和文) 励起状態制御による有機発光トランジスタの高性能化

研究課題名(英文) Development of high-performance organic light-emitting transistors by harvesting triplet excited states

研究代表者

儘田 正史(MAMADA, MASASHI)

九州大学・最先端有機光エレクトロニクス研究センター・助教

研究者番号：60625854

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機発光デバイスの1つである有機発光トランジスタの効率を向上させるために、三重項励起状態の制御に着目した。三重項励起子を発光として利用できる熱活性化遅延蛍光材料を応用した有機トランジスタデバイスの開発や有機半導体材料の創出を進め、有機トランジスタ構造においても三重項励起子を利用可能であることを実証した。これは最大外部量子効率20%へ向けマイルストーンとなる大きな成果が得られたものとする。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、有機発光トランジスタの高効率化への道筋を明確に示した。蛍光材料を用いたこれまでのデバイスでは理論効率が最大5%であるのに対し、20%まで向上可能である。有機トランジスタは、有機ELと組み合わせたフレキシブルディスプレイなどへの応用が期待されるが、煩雑なプロセスにおける様々な技術的課題から実用化は遠い。一方、有機発光トランジスタでは素子を簡略化できるなどの利点がある。また、有機半導体レーザーデバイスへの展開なども期待されており、本研究の成果は次世代エレクトロニクスデバイスの発展に寄与する。

研究成果の概要(英文)：Organic light-emitting transistors (OLET) are organic optoelectronic devices with potential applications as pixels for displays and future organic semiconductor laser devices. However, their performance remains at a low level because only 25% of excitons can be utilized in standard OLETs using fluorescent materials. Therefore, we focused on using thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials, which can also emit light from the remaining 75% of excitons through efficient triplet harvesting. We demonstrated the first TADF-based OLET by fabricating organic transistor devices employing a TADF material. These results prove that triplet harvesting is possible in OLET devices, suggesting the great potential to achieve external quantum efficiencies of up to 20%.

研究分野：有機光エレクトロニクス

キーワード：熱活性化遅延蛍光 有機発光トランジスタ 有機半導体 有機EL 三重項励起子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機電界効果トランジスタ (Organic Field-Effect Transistors, OFET) や有機発光ダイオード (Organic Light-Emitting Diodes, OLED) などの有機デバイスは、次世代エレクトロニクス製品の主要技術として期待されている。OLED は、表示デバイスとしてすでに実用化されているが、フレキシブルディスプレイに向けた OFET の研究も進められている (例えば M. Mizukami et al., *IEEE Electron Dev. Lett.* **2018**, 39, 39)。しかし、OFET と OLED を連続して同じ基板に作製する多段階プロセスは技術的課題を多く含み、実用化への出口を見出せない状況である。一方で、OFET のスイッチング機能と OLED の発光機能を一体化させた有機発光トランジスタ (Organic Light-Emitting Transistors, OLET) は、素子の簡略化が図れ、発光デバイスを容易に作製できる特徴がある。また、OLET は、OLED 同様キャリア再結合に基づくエレクトロルミネッセンス (EL) デバイスであり、有機半導体レーザーデバイスなどに向けた素子構造としても興味もたれている (例えば H. Nakanotani et al., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 033308)。

これらの発光デバイスにおける EL 外部量子効率 (EQE) は、 $\eta_{ext} = \gamma \times \chi \times \eta_p \times \Phi_{PL}$  と表される。ここで、 $\gamma$  はキャリアバランス (~100%)、 $\chi$  は励起子生成効率、 $\eta_p$  は光取出し効率 (~20%)、 $\Phi_{PL}$  は PL 量子収率である。電荷再結合では、統計学的に一重項励起状態と三重項励起状態が 1:3 で生成するため、蛍光材料を用いると  $\chi$  は 25% となる。つまり 75% の三重項励起子を利用できず、100% の PL 量子収率を持つ材料を用いても EQE は 5% 程度に留まる。しかし、近年の OLED において 100% の励起子生成効率を示す熱活性化遅延蛍光 (TADF) 材料が注目されている。TADF 材料は、適切な分子設計により一重項 ( $S_1$ ) と三重項 ( $T_1$ ) 励起状態のエネルギーギャップを小さくすることで、逆項間交差 (RISC) を通して三重項励起子の一重項からの発光を可能とする (図 1)。

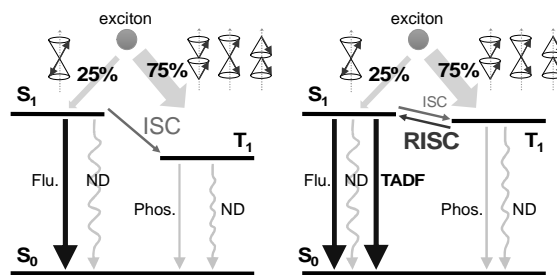


図 1. 一般的な分子と TADF 分子のエネルギーレベル

OLED 構造では 20% の EQE が TADF により既に達成されていることから、このメカニズムの有効性が証明されている。一方、トランジスタ構造に TADF を応用した例は未だない。一般的に OFET の活性層は、電荷輸送能が優先されるために縮合多環芳香族ユニットが用いられることから  $T_1$  エネルギーが低く、蛍光材料に限られる。一方、立体的に込み合った構造の TADF 材料は、OLET で用いるためには一般的に電荷輸送性が劣る。OLET においても三重項励起子を活用できれば、蛍光材料を用いた場合の理論最大効率 5% に比べ、大幅に高い 20% の EQE が期待できるだけでなく、将来的に電流励起による有機半導体レーザーの研究開発にも貢献する。

### 2. 研究の目的

本研究では、発光トランジスタデバイスにおいても三重項励起子を利用可能であることの実証を目的とした。TADF 材料を用いた OLET からの発光を確認することで、理論的に 20% の EQE が達成できることを示し、OLET の高効率化への道筋を立てる。

そのために、TADF 材料を応用可能なデバイス構造を提案する。また、電荷輸送性に着目した TADF 材料の開発を行い、新たな種類の TADF の分子設計指針の導出を目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、主に 2 つのアプローチで TADF 材料を OLET へと応用した。1 つは電荷輸送層と発光層を分離した構造を採用し、電荷輸送層には既知の高移動度材料を用い、既存の TADF 分子とホスト材料からなる発光層を積層させた。電荷再結合領域を調節するため、界面への電荷ブロッキング層の導入も検討した。もう 1 つは、TADF 材料自体が電荷輸送材料かつ発光層材料として働く単一活性層からなる OLET デバイスを作製した。そのために、TADF 性を示す電荷輸送材料の設計を新たに試み、評価を行った。また、様々な TADF デバイスを創出するためには、その励起子過程を詳細に理解することが重要であり、多様な構造からなる TADF 材料の開発とメカニズムの解明を行った。

### 4. 研究成果

トランジスタ構造で初めて TADF 材料からの発光の観測に成功した。また、TADF 材料を電荷輸送層に用い、初めてトランジスタとして動作させることに成功した

#### (1) 積層型 TADF-OLET デバイス

OLED において高い EQE が得られている 4CzIPN を CBP ホストに分散した共蒸着薄膜を発光層とした。用いた材料を図 2a に示す。注入層として TPBI や PMMA 等の材料を用い、n 型半導体として ZTO を、p 型半導体として C8-BTBT を選択し、それぞれの OLET を作製した (図 2b, 2c)。n 型デバイスの電子移動度は  $3.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、p 型デバイスのホール移動度は  $0.85 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり、これらの高い移動度は、各半導体層中をキャリアが効率的に輸送されたためと考えられる。発光は上部電極の下部で観測され、透過率が低いにもかかわらず EQE は 0.01% を達成した。

さらに、ホールブロック層として PPT を挿入することで、特性が向上した (図 2d, 2e)。ホール移動度は、PPT を用いないデバイスに匹敵する値が得られており、一方、EQE は 0.1% に向上

し、輝度も  $500 \text{ Cd m}^{-2}$  を達成した。PPT を下部に挿入したデバイスでは電荷再結合領域をシフトさせることに成功し、広い領域からの発光を観測した。また、ホールブロック層の挿入にも関わらず、移動度は同等の値が得られた。電極の透過率を加味すると、外部量子効率  $0.4\%$  に到達し、リン光を用いた発光トランジスタに匹敵する結果を得ることができた。また、これらのデバイスは明確に 4CzIPN から発光しており、本研究は TADF を有機発光トランジスタに応用した初めての例となった。

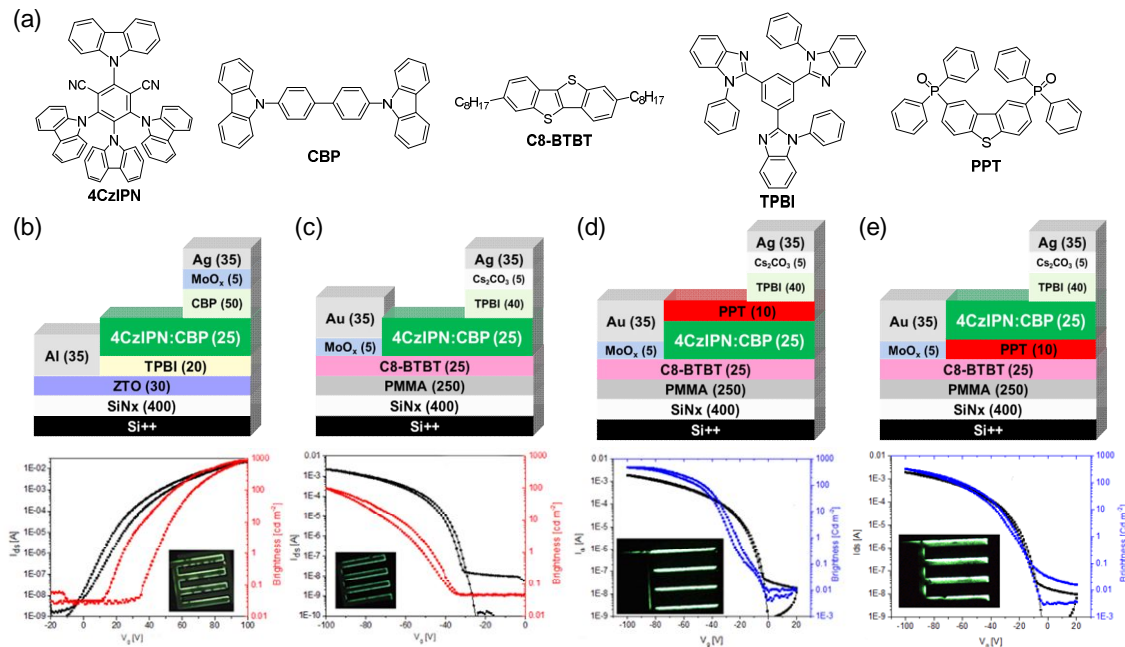


図 2. 材料構造および TADF を用いた有機発光トランジスタのデバイス模式図と伝達特性図、(a) 用いた材料の構造式、(b) n 型トランジスタ、(c) p 型トランジスタ、(d) PPT トップレイヤーデバイス、(e) PPT ボトムレイヤーデバイス

## (2) TADF 性を示す電荷輸送材料開発

有機発光トランジスタの活性層として高い電荷輸送能と発光性能を両立することを目指した。有機トランジスタで用いられる有機半導体のコア構造は、 $T_1$  エネルギーが低いものがほとんどであり、ドナーアクセプターユニットを用いても TADF を発現しない。そこで、網羅的な量子化学計算を行い、比較的  $T_1$  エネルギーが高い ( $2.7 \text{ eV}$ ) 骨格としてインドロカルバゾール (ICz) を見出した (図 3a)。ICz 誘導体には、 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高い移動度を示す物もあり、電荷輸送材料として有望である。一方、類似の TADF 材料としてはビスカルバゾール-ジシアノベンゼン誘導体が報告されている。そのため、これらを組み合わせた化合物 ICz-mIPN は、高い電荷輸送性と TADF 性を両立できると期待された。

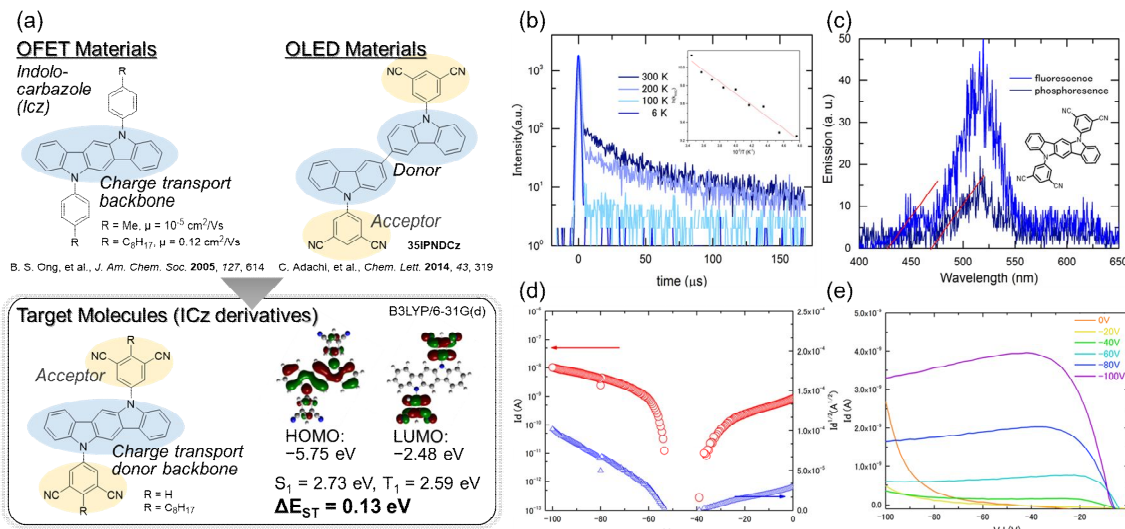


図 3. (a) 新規 TADF 型有機半導体材料の設計、(b) ICz-mIPN の発光寿命温度依存性、(c) 蛍光およびリン光スペクトル、(d) ICz-mIPN トランジスタの伝達特性、(e) 出力特性

ICz-mIPN のニート薄膜および DPEPO ホストに分散させた共蒸着膜について、TADF 性の評価を行った。量子収率は 20~40% 程度であるが、いずれにおいても遅延蛍光が見られ、ICz-mIPN は TADF 材料であることが確認できた(図 3b)。Arrhenius プロットから求めた TADF の活性化エネルギー  $E_a^{\text{TADF}}$  は、0.06 eV と十分に小さく、蛍光とリン光スペクトルから求めた  $E_{\text{ST}}$  は 0.22 eV であった(図 3c)。これを発光層に用いた OLED においても三重項からの発光の寄与が確認でき、新規 TADF 材料を創出できた。

次に ICz-mIPN を半導体活性層とした OFET を作製した(図 3d,3e)。明確な電流の増幅が観測され、TADF 材料を有機トランジスタ活性層に用いて電荷輸送材料として動作させることに初めて成功した。興味深いことにパイポラ性の挙動も見られた。これは、TADF の分子設計がドナーアクセプターからなるため、ホールと電子の両キャリアを輸送できることは理想的なキャリアバランスを達成するために有利である。移動度は  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度と低いですが、類似構造を持つ非 TADF 誘導体と同等の性能であるため、高移動度の非 TADF 誘導体に対応する材料を創出することで、移動度の改善と TADF 性の両立が可能と考えている。

本研究では、TADF 材料のトランジスタへの応用という観点でデバイス構築および材料開発を行い、当初の研究目標であった「トランジスタ構造において三重項励起子を利用可能であることの実証」を達成した。これらの結果は、OLET の大幅な性能向上につながる基盤技術になりうると考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

[ 雑誌論文 ] ( 計 5 件 )

Jan Sobus, Fatima Bencheikh, Masashi Mamada, Robert Wawrzinek, Jean-Charles Ribierre, Chihaya Adachi, Shih-Chun Lo, Ebinazar B. Namdas, “High Performance p- and n-Type Light-Emitting Field-Effect Transistors Employing Thermally Activated Delayed Fluorescence”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 28, pp. 1800340 (2018). DOI: 10.1002/adfm.201800340. (査読有)

Masashi Mamada, Guojian Tian, Hajime Nakanotani, Jianhua Su, and Chihaya Adachi, “The Importance of Excited State Energy Alignment for Efficient Exciplex Systems Based on a Study of Phenylpyridinato Boron Derivatives”, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 57, pp. 12380–12384 (2018). DOI: 10.1002/anie.201804218. (査読有)

Van T. N. Mai, Atul Shukla, Masashi Mamada, Satoshi Maedera, Paul E. Shaw, Jan Sobus, Ilene Allison, Chihaya Adachi, Ebinazar B. Namdas, Shih-Chun Lo, “Low ASE Threshold and Efficient Electroluminescence from a Carbazole Derivatized Excited State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Dye”, *ACS Photonics*, Vol. 5, pp. 4447–4455 (2018). DOI: 10.1021/acsp Photonics.8b00907. (査読有)

Masashi Mamada, Toshiya Fukunaga, Fatima Bencheikh, Atula S. D. Sandanayaka, Chihaya Adachi, “Low Amplified Spontaneous Emission Threshold from Organic Dyes Based on Bis-stilbene”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 28, pp. 1802130 (2018). DOI: 10.1002/adfm.201802130. (査読有)

Yi-Ting Lee, Po-Chen Tseng, Takeshi Komino, Masashi Mamada, Ruby J. Ortiz, Man-kit Leung, Tien-Lung Chiu, Chi-Feng Lin, Jiun-Haw Lee, Chihaya Adachi, Chao-Tsen Chen, Chin-Ti Chen, “Simple molecular-engineering approach for enhancing orientation and out-coupling efficiency of thermally activated delayed fluorescent emitters without red-shifting emission”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, pp. 43842–43849 (2018). DOI: 10.1021/acsam.8b16199. (査読有)

[ 学会発表 ] ( 計 6 件 )

Masashi Mamada, Toshiya Fukunaga, Atula S. D. Sandanayaka, Chihaya Adachi, “Low Amplified Spontaneous Emission Threshold and Efficient Electroluminescence from Organic Dyes Based on Bis-stilbene”, 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 23 日, 日本大学理工学部 船橋キャンパス, 千葉

Van Mai, Atul Shukla, Masashi Mamada, Satoshi Maedera, Jan Sobus, Chihaya Adachi, Ebinazar B. Namdas, Shih-Chun Lo, “Low Amplified Spontaneous Emission Thresholds from Solution-Processed Organic Thin Films”, 2018 MRS Spring Meetings & Exhibit, 2018 年 4 月 4 日, Phoenix, Arizona

Masashi Mamada, Ko Inada, Takeshi Komino, William J. Potscavage, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, “A novel molecular design strategy for thermally activated delayed fluorescence materials”, France-Japan workshop on Optoelectronics & Photonics, 2018 年 5 月 31 日, Sorbonne University, Paris

Viqar Ahmad, Van. T. N. Mai, Masashi Mamada, Jan Sobus, Chihaya Adachi, Shih-Chun Lo, Ebinazar B. Namdas, “Reduction of Singlet-Triplet Annihilation by Using Triplet Quencher in OLEDs at Short Pulse widths”, 3rd Frontiers of Organic Semiconductor Lasers, 2019 年 1 月 25 日,

The University of Queensland, Brisbane

Ilene Allison, Masashi Mamada, Atul Shukla, H. Lim, Van T. N. Mai, Chihaya Adachi, Ebinazar B. Namdas, Shih-Chun Lo, “HPI Based ESIPT Chromophores Towards Electrically Pumped Organic Lasers”, 3rd Frontiers of Organic Semiconductor Lasers, 2019年1月25日, The University of Queensland, Brisbane

Masashi Mamada, Guojian Tian, Hajime Nakanotani, Jianhua Su, Chihaya Adachi, “Efficient Exciplex Systems Based on Phenylpyridinato Boron Derivatives via Excited-State Energy Alignment”, 日本化学会第99春季年会, 2019年3月16日, 甲南大学 岡本キャンパス, 兵庫

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: Organic light-emitting field-effect transistors

発明者: Fatima Bencheikh, Masashi Mamada, Chihaya Adachi, Jean-Charles Ribierre, Ebinazar B. Namdas, Shih-Chun Lo, Jan Sobus, Viqar Ahmad

権利者: 国立大学法人 九州大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2019/001162

出願年: 2019/1/9

国内外の別: 国外

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

研究代表者氏名: 儘田 正史

ローマ字氏名: MAMADA, Masashi

所属研究機関名: 九州大学

部局名: 大学院工学研究院

職名: 助教

研究者番号: 60625854

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。