

令和 6 年 5 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14592

研究課題名（和文）有機半導体界面でのスピン反転機構を利用した光機能の創出

研究課題名（英文）Development of optoelectric functions using spin inversion at organic semiconductor interface

研究代表者

伊澤 誠一郎 (Seiichiro, Izawa)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：60779809

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：励起状態のスピン多重度の制御は、有機光エレクトロニクスの効率を左右する最重要課題である。本研究では、有機半導体の界面での励起状態のスピン反転機構を利用して、新たな光機能の実現や有機光デバイスの高効率化を目指す。そこで界面での電荷移動状態からのエネルギー移動と三重項 三重項消滅を用いたアップコンバージョンで発光に至る有機ELの系において、界面構造を制御することによって、1.5 V以下でスマートフォンディスプレイ程度の発光輝度である100 cd/m<sup>2</sup>に到達できる超低電圧発光が可能な有機EL素子を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ディスプレイの消費電力は電流と電圧の掛け算で表されるため、有機ELの発光電圧を低減することはディスプレイの省エネルギー化につながる可能性がある。また本有機ELは非発光性の三重項励起子から発光にいたるため、75%の割合で生成する三重項励起子の有効活用につながる。また本有機ELデバイスの効率を左右する界面での励起状態のエネルギー移動過程を制御できたことは、今後、ドナー/アクセプター界面を使った新たな有機光エレクトロニクスデバイスや光機能の開発につながると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Controlling the spin multiplicity of excited states is the most important topic that determines the efficiency of organic optoelectronics. In this study, we aim to realize novel optoelectronic functions and increase the efficiency of organic optoelectronic devices by utilizing the excited states at the interface of organic semiconductors. By controlling the interfacial structure of organic light-emitting diodes, we have achieved ultra-low-voltage luminescence of up to 100 cd/m<sup>2</sup> which is about the luminance of a smartphone display at lower than 1.5 V.

研究分野：有機光デバイス

キーワード：有機半導体界面 スピン反転 光機能

### 1. 研究開始当初の背景

励起状態のスピン多重度の制御は、有機光エレクトロニクス効率を左右する最重要課題である。最大の成功例は、有機 EL 分野におけるりん光分子、熱活性化遅延蛍光(TADF)分子の開発であり、通常は非発光状態である三重項励起子を、それぞれ重原子効果、逆交換交差により発光へと導き、発光の内部量子収率 100%に到達した。ここで注目すべきは、これら既報の成功例は全て“分子内”のスピン反転現象である。そこで本研究では、このスピンの制御を”分子間”、つまり界面で起こすことによって、新たな光機能を創出することを考えた。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、界面での励起状態を利用することによって、そのスピン多重度を制御し、新たな光機能を創出することを目指す。具体的には、界面での励起状態である電荷移動 (CT) 状態を制御し、CT 状態からのエネルギー移動を利用した三重項—三重項消滅(TTA)を用いたアップコンバージョン発光の系において、その効率向上を目指す。特にアップコンバージョンを利用することによって、低電圧で発光できる有機 EL デバイスについて、界面状態を制御し、その影響について明らかにする。

### 3. 研究の方法

まず発光体としては、TTA 材料、また電子ドナー材料として知られるルブレンをを用いた(図 1a)。ルブレンは励起三重項( $T_1$ )のエネルギー準位が 1.14 eV で、励起一重項( $S_1$ )はその二倍のエネルギーよりも少し小さい 2.21 eV である。従って、高効率な TTA を起こすためのエネルギー準位の要件を満たす。このルブレンに対して、ヘテロ接合界面を形成するアクセプター材料として、既報で報告しているペリレンジイミド誘導体(PTCDI)および、ナフタレンジイミド誘導体(NDI-HF)を用いた。これら D/A 間の最高被占軌道(HOMO)- 最低空軌道(LUMO)のエネルギーギャップは約 1.4 eV であり、界面で形成する CT 状態からルブレンの  $T_1$  へのエネルギー移動が可能となる。また PTCDI と NDI-HF は、LUMO 準位は近いものの、HOMO 準位が NDI-HF の方が深い。そのため、PTCDI よりも NDI-HF の方がワイドバンドギャップである。さらに今回、発光層に蛍光材料としてテトラフェニルジベンゾペリフランテン(DBP)を 0.5%ドープした。デバイス中の各層の製膜は全て真空蒸着によって作製し、その構造は ITO/MoO<sub>3</sub>/発光層/アクセプター層/LiF/MoO<sub>3</sub>/Al の順構造を用いた(図 1b)。

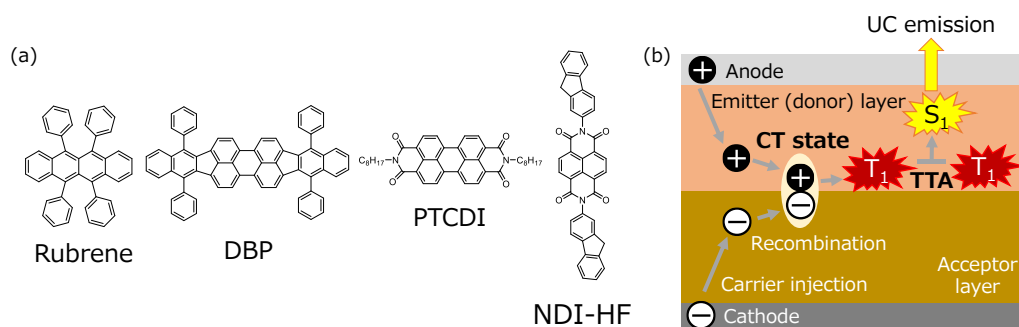


図 1. (a) 本研究で用いた分子の構造. (b) 低電圧発光有機 EL の模式図

#### 4. 研究成果

ルブレン、DBP を発光層に、PTCDI または NDI-HF をアクセプター層に用いた有機 EL デバイスの発光輝度-電圧特性を図 2 に示す。既報のように PTCDI を用いたデバイスにおいて、DBP の発光が 1 V 付近から立ち上がることがわかった。DBP の発光ピークは 610 nm 付近であるため、そのエネルギーは約 2 eV である。発光する光子のエネルギーの半分程度の電圧から有機 EL デバイスの発光が開始するため、デバイス内において TTA によるアップコンバージョン過程が起きていることがわかった。さらにアクセプター分子を PTCDI から NDI-HF に変更したところ、発光輝度が大幅に向上した。このデバイスにおいては、スマートフォンディスプレイ程度の発光輝度である  $100 \text{ cd/m}^2$  には 1.25 V で到達し、照明程度の発光輝度である  $1000 \text{ cd/m}^2$  には 1.25 V で到達することがわかった。

この発光効率向上の要因を明らかにするため、このデバイスの磁場下での EL 発光強度の変化を観測した(図 3a)。その結果、数十 mT 程度の低磁場領域では発光強度の低下は見られず、一方で、数百 mT 以上の磁場強度が大きい領域で発光強度が低下することがわかった。数百 mT 以上の磁場強度が大きい領域での発光強度の低下は、TTA 過程の磁場効果に起因する。一方で数十 mT 程度の低磁場領域では発光強度の変化は CT 状態の項間交差の磁場効果に由来する。数十 mT 程度の低磁場領域では発光強度の大きな低下がみられなかったことは、CT 状態のスピン反転に関して、直接、一重項と三重項がスピン反転を起こしているのではなく、自由電荷を介してスピン反転が起きていることを示している。これは電荷分離を起こせるようなドナー/アクセプター界面を発光素子に応用することで上記のような低電圧での効率的な発光が実現できていることがわかった。超低電圧発光素子の開発につながっていることを証明した。

さらに異なるアクセプター分子を用いた際のデバイス性能の違いを明らかにするために、NDI-HF のりん光測定を行った。本測定においては、NDI-HF の薄膜を液体窒素中に浸すことによって、りん光測定を可能とした。その結果、667 nm、つまり 1.86 eV 付近にりん光の発光ピーク

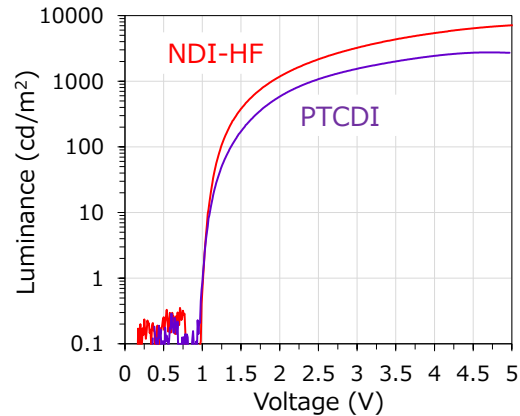


図 2. 作製した有機 EL デバイスの発光輝度-電圧特性.

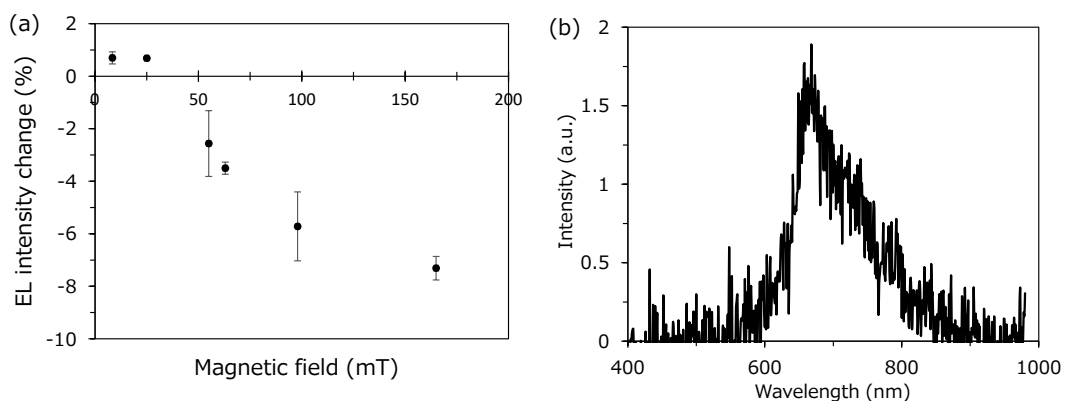


図 3. (a)磁場下での EL 発光強度の変化. (b) NDI-HF の薄膜のりん光スペクトル.

クが現れることがわかった。PTCDI の  $T_1$  は 1.1 eV 付近であると報告されている。従って、NDI-HF の方が、 $T_1$  がより高いことがわかった。

これらの実験結果から、PTCDI および NDI-HF を用いた際の発光効率の違いのメカニズムに関して考察する。この低電圧発光有機 EL においては CT 状態から発光体のルプレンの  $T_1$  にエネルギー移動が起き、TTA によるアップコンバージョンで発光性の  $S_1$  が生成し、共鳴エネルギー移動で最終的に DBP が発光する。ここで CT 状態のエネルギーは 1.4 eV 程度である。そのため  $T_1$  が 1.1 eV 程度の PTCDI にはエネルギー移動可能なため失活パスになってしまうと考えられる。一方で NDI-HF に関しては  $T_1$  が 1.9 eV 程度と高いため、アクセプター三重項準位への失活が抑制できると考えられる。

最後にこの系において、有機 EL のデバイス安定性の実験を行った。初期輝度  $1000 \text{ cd/m}^2$  で発光輝度の減衰を観測したところ、PTCDI を用いたデバイスでは 10 時間程度で輝度が 95% まで低下した一方で、NDI-HF を用いたデバイスでは輝度低下 95% が 20 時間以上となることがわかった。従って、失活パスの抑制はデバイス寿命の向上にもつながることがわかった。

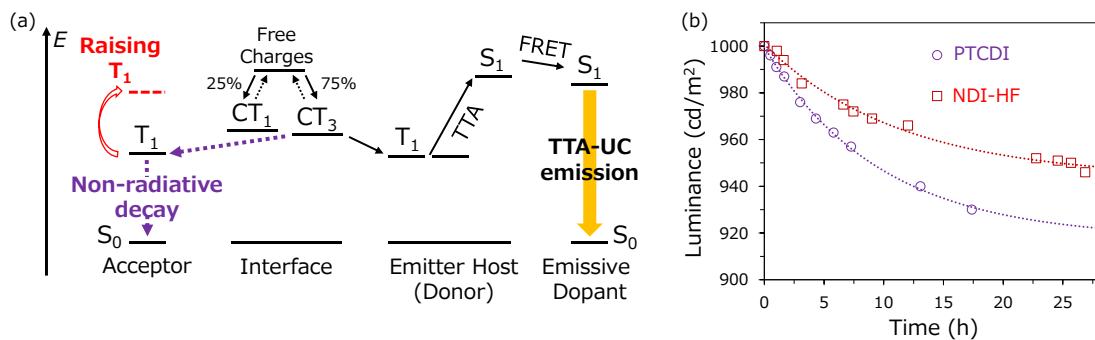


図 4. (a)低電圧発光有機 EL の発光メカニズム. (b) 有機 EL の寿命測定の結果.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sakamoto Yuji, Izawa Seiichiro, Ohkita Hideo, Hiramoto Masahiro, Tamai Yasunari	4. 巻 3
2. 論文標題 Triplet sensitization via charge recombination at organic heterojunction for efficient near-infrared to visible solid-state photon upconversion	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 76
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-022-00300-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Izawa Seiichiro, Morimoto Masahiro, Naka Shigeki, Hiramoto Masahiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Spatial distribution of triplet excitons formed from charge transfer states at the donor/acceptor interface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 19935 ~ 19940
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TA02068H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ueno Hiroshi, Kitabatake Daiki, Lin Hao-Sheng, Ma Yue, Jeon II, Izawa Seiichiro, Hiramoto Masahiro, Misaizu Fuminori, Maruyama Shigeo, Matsuo Yutaka	4. 巻 58
2. 論文標題 Synthesis of neutral Li-endohedral PCBM: an n-dopant for fullerene derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10190 ~ 10193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC03678A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Uehashi Yuki, Izawa Seiichiro, Yamada Yuya, Miwa Yohei, Inuzuka Toshiyasu, Kubota Yasuhiro, Hiramoto Masahiro, Funabiki Kazumasa	4. 巻 8
2. 論文標題 Synthesis of Highly Photostable Benzoindolenine Based Squaraine Dyes by using Aromatic Fluorine Atoms	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 e202300309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202300309	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊澤 誠一郎、森本 勝大、中 茂樹、平本 昌宏
2. 発表標題 界面アップコンバージョンが可能にする有機ELの超低電圧駆動
3. 学会等名 有機EL討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 伊澤 誠一郎	4. 発行年 2024年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 9
3. 書名 有機半導体の開発と最新動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------