

令和 7 年 6 月 6 日

報道機関 各位

超低電圧駆動有機 EL の材料選択を革新 ～界面スペーサー技術で性能を飛躍的に向上～

■ ポイント

- ・超低電圧での駆動が可能なエキサイプレックス^①アップコンバージョン型有機 EL (ExUC-OLED) における、材料選択の難しさという喫緊の課題を解決。
- ・ドナー層とアクセプター層の間にごく薄いスペーサー層を挿入する技術により、デバイスの外部量子効率 (EQE) を約 80 倍向上させることに成功。
- ・使用するスペーサー材料の性質 (電気双極子モーメントなど) が性能に影響することを明らかにし、さらなる性能最適化に向けた設計指針を得た。
- ・本技術は ExUC-OLED の材料設計の自由度を大幅に拡大し、多様な高性能・省エネルギー OLED 開発を加速する。

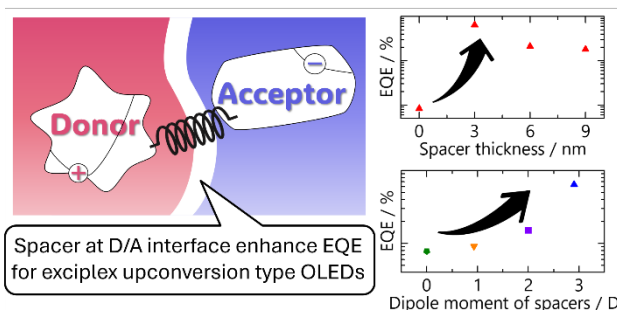
■ 概要

富山大学大学院理工学研究科の深澤亮祐 大学院生 (当時)、同大学学術研究部工学系の森本勝大 准教授、中茂樹 教授らの研究グループは、超低電圧で駆動可能なエキサイプレックスアップコンバージョン型有機 EL (ExUC-OLED) において、ドナー・アクセプター (D/A) 界面にスペーサー層を挿入するという新たなアプローチにより、エネルギー移動効率を自在に制御し、これまで困難とされていた材料の組み合わせでも高効率な発光を実現することに成功しました。

この手法により、従来はほとんど発光しなかったデバイスにおいても、スペーサーの挿入によって外部量子効率 (EQE) ^② が約 80 倍に向上するという顕著な成果が得られました。さらに、スペーサー材料の分極特性 (電気双極子モーメント^③) によっても性能が変化することが明らかとなり、ExUC-OLED の材料設計における新たな指針が示されました。

本研究成果は、次世代の超低電圧駆動型有機 EL デバイスの開発において、材料選択の自由度を飛躍的に高めるものであり、今後の省エネルギー型ディスプレイや照明技術の実用化に向けた大きな一歩となることが期待されます。

本成果は、科学研究費助成事業（20KK0323, 24K00921）、NEDO 官民による若手研究者発掘事業（JPNP20004）、泉科学技術振興財団研究助成、松籟科学技術振興財団研究助成の一環として行われ、米国化学会の国際学術誌『ACS Applied Optical Materials』に 2025 年 6 月 4 日に掲載されました。



Credit: Reprinted (adapted) with permission from doi/10.1021/acsaom.5c00014. Copyright 2025 American Chemical Society.

■研究の背景

有機 EL (OLED) は自発光デバイスとして普及していますが、その駆動には使用する発光材料のエネルギーギャップ^④に相当する電圧が必要です。青色発光の場合、この電圧は約 4V にも達します。駆動電圧を低減する手法として、キャリア注入層の改良などがありますが、これらはエネルギーギャップ以下の電圧駆動を実現するものではありません。これに対し、エキサイプレックスと三重項-三重項アップコンバージョン(TTU)^⑤を利用する ExUC-OLED は、エミッターのエネルギーギャップよりも低い電圧での駆動を目指す新しいアプローチです。この方式では、ドナー層とアクセプター層の界面でキャリアが再結合してエキサイプレックスと呼ばれる電荷移動錯体を形成し、このエキサイプレックスのエネルギーが発光材料（エミッター）の三重項エネルギー準位に移動します。その後、エミッター中で 2 つの三重項励起子が衝突してエネルギーの高い一重項励起子を生成する TTU 過程を経て、通常の発光（蛍光）が得られます。このプロセスでは、必要な電圧はエキサイプレックス形成に最低限必要な分だけで済むため、発光材料のエネルギーギャップよりも低い、超低電圧での駆動が可能になります。先行研究では、青色発光で 1.47V という低い駆動電圧が報告されています。

しかし、ExUC-OLED の性能は、エキサイプレックスのエネルギー (E_{Ex}) とエミッターの三重項エネルギー準位との間のエネルギー移動効率に大きく依存します。この効率を高く保つためには、ドナー(D)とアクセプター(A)の組み合わせを慎重に選ぶ必要があり、使用できる材料が限定されるという課題がありました。特定の特性を持つ OLED を開発しようとする場合、適切な D/A ペアが見つからないことも少なくありません。

近年、ドナー分子とアクセプター分子が空間的に離れていてもエキサイプレックスが形成され得ること、そしてその距離を制御することでエキサイプレックスのエネルギーを調整できる可能性が示されています。これは、電荷分離状態であるエキサイプレックスにおける電荷間のクーロン引力^⑥が、距離によって変化することを利用したものです。この知見は、ExUC-OLED における D/A の組み合わせの制約を緩和し、材料選択の自由度を高めるための新しいアプローチとなり得ます。本研究は、この可能性を検証するため、D/A 界面への Spacer 挿入によるエネルギー移動制御と性能向上を目指しました。

■ 研究の内容・成果

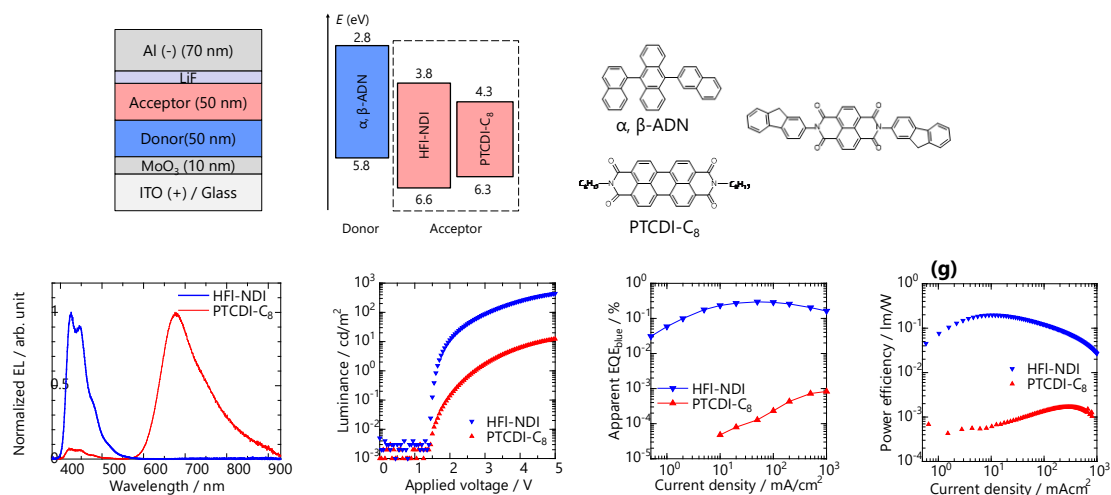


図1 α, β -ADN と PTCDI- C_8 、HFI-NDI で構成された ExUC-OLED の(a)デバイス構造、(b)エネルギーダイアグラム、(c)化学構造、各デバイスの(d)定電流(500 mA/cm²)発光時のスペクトル、(e)発光輝度-電圧特性、(f)EQE_{blue}-電流密度特性、(g)電力効率-電流密度特性

まず TTU 発光材料である α, β -ADN をドナーとして、異なるアクセプター（HFI-NDI と PTCDI- C_8 ）を組み合わせた ExUC-OLED を評価しました（図1）。これらのデバイスはどちらも 1.4V 程度の低電圧で α, β -ADN の青色発光を開始しましたが、青色発光領域における外部量子効率（EQE_{blue}）には大きな差が見られました。HFI-NDI デバイスの EQE_{blue} は 0.40% だったのに対し、PTCDI- C_8 デバイスは 0.00083% と極めて低い値でした。これは、それぞれのアクセプターと α, β -ADN との組み合わせで形成されるエキサイプレックスのエネルギー（ E_{Ex} ）が異なり、 α, β -ADN の三重項エネルギー準位（1.7 eV）へのエネルギー移動効率に差が生じたためです。PTCDI- C_8 の組み合わせでは E_{Ex} が低すぎ、エネルギー移動が起こりにくかったと考えられます。

そこで、性能の低かった PTCDI- C_8 デバイスに着目し、D/A 界面に BCP をスペーサー材料として様々な厚さ（ $d = 0, 3, 6, 9$ nm）で挿入したデバイスを作製・評価しました（図2）。スペーサー厚さを増すと、エキサイプレックス発光のピーク波長が短波長側（エネルギーの高い方）へシフトすることを確認しました。この E_{Ex} の増加は、スペーサー層によってドナーとアクセプター間の距離が広がることで電荷間のクーロン引力が減少したことで生じており、クーロンの法則による予測とよく一致しました。PTCDI- C_8 デバイスの場合、スペーサーによる E_{Ex} 増加が、 α, β -ADN の

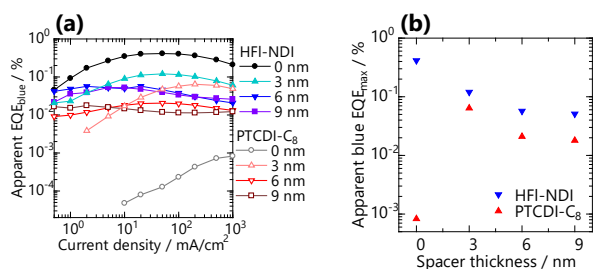


図2 スペーサー厚みを変化した ExUC-OLED の (a)EQE_{blue}-電流密度特性、(b) EQE_{blue}-膜厚依存性

三重項エネルギー準位へのエネルギー移動を効率化する効果が期待されました。デバイスの EQE_{blue} を測定した結果、スペーサー厚さ 3 nm の時に最大の EQE_{blue} ($6.4 \times 10^{-2}\%$) が得られました。これはスペーサーなしの場合と比較して 77 倍もの飛躍的な性能向上です。この結果は、スペーサーによる E_{Ex} の適切な調整が、エネルギー移動を促進し性能を劇的に改善することを明確に示します。一方、スペーサー厚さを 6 nm や 9 nm に増すと EQE_{blue} は再び低下しました。これは、スペーサーが厚すぎると D/A 分子間の相互作用が弱まり、エキサイプレックスの形成が阻害されるとともに、発光材料層内での不要なキャリア再結合が増加するためと考えられます。したがって、エネルギー移動効率を最適化するためには、スペーサー厚さの精密な制御が不可欠であることが分かりました。

さらに、3 nm 厚さのスペーサーとして、電気双極子モーメントの異なる様々な材料 (BCP, TPBi, TmPyPB, UGH-2) を用いた PTCDI- C_8 デバイスを評価しました (図3)。これらのスペーサー材料を用いても ExUC 動作は確認されましたが、デバイスの EQE_{blue} はスペーサー材料によって異なる値を示しました。特に、双極子モーメントが大きい材料ほど、高い EQE_{blue} が得られる傾向が見られました。この結果は、スペーサー材料の分極特性がエキサイプレックスの形成やエネルギー移動に影響を与える可能性を示唆しており、スペーサー材料の選択がさらなる性能最適化の重要な要素となることを示しています。これらの成果は、ExUC-OLED においてこれまで困難だった D/A 界面でのエネルギー移動を、スペーサーの厚さや材料といったシンプルな構造因子によって外部から精密に制御できることを世界で初めて実証したものです。特に性能が出にくい材料組み合わせを高性能化できた点は、材料選択の自由度向上という観点から極めて重要です。

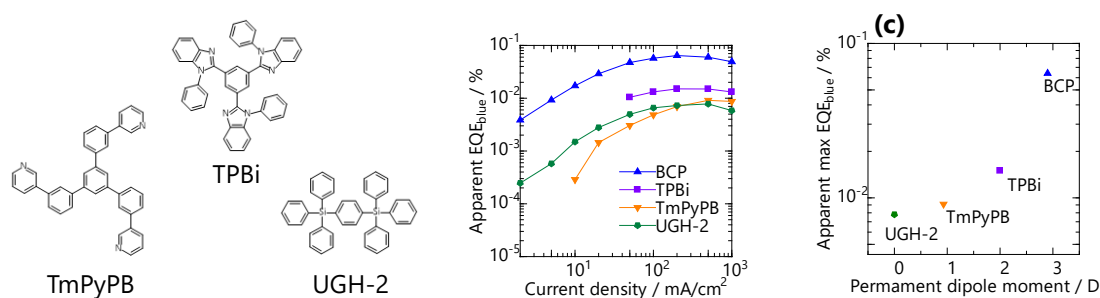


図3 スペーサー材料の(a)化学構造、異なるスペーサーを有する ExUC-OLED の (b) EQE_{blue} -電流密度特性、(c) EQE_{blue} -スペーサー材料の電気双極子モーメント

■今後の展開

本研究で確立した界面スペーサー技術は、ExUC-OLED の設計において、D/A ペアの選択肢を飛躍的に拡大することを可能にします。これにより、単にエネルギー移動効率だけでなく、色純度、寿命、コストといった様々な要求を満たす材料をより自由に組み合わせ、目的に最適な高性能 ExUC-OLED を開発できるようになります。

ExUC-OLED の超低電圧駆動と、本技術による材料設計の柔軟性向上を組み合わせることで、モバイルディスプレイやウェアラブルデバイス、省エネルギー照明など、様々な分野で

の応用が加速されると期待されます。今後、本研究で得られた知見をもとに、様々な D/A 組み合わせにおけるスペーサー効果の詳細な解明や、双極子モーメントなどを考慮した高性能スペーサー材料の設計・開発を進めていくことで、ExUC-OLED のさらなる高効率化と普及に貢献したいと考えています。

【用語解説】

① エキサイプレックス:

電子を供与しやすい材料（ドナー）と電子を受け取りやすい材料（アクセプター）が接した界面などで形成される、電荷が局在化した分子錯体から生じる励起状態。特定の波長の光を発することがある。ExUC-OLED では、このエキサイプレックスからエネルギーを受け取って発光する。

② 外部量子効率 (EQE) :

OLED に注入された電荷数に対する、外部に取り出された光子数の割合。デバイスの電気-光変換効率を示す重要な指標。本研究では、目的とする青色（アップコンバージョン）発光領域の EQE (EQE_{blue}) を評価している。

③ 双極子モーメント:

分子内の電荷分布の偏りの度合いを示す物理量。双極子モーメントが大きい分子は、電荷が偏って分布している。

④ エネルギーギャップ:

物質中で電子が存在できないエネルギーの範囲。OLED の発光材料では、エネルギーギャップの大きさが発光色や駆動電圧に関係する。

⑤ 三重項-三重項アップコンバージョン (TTU) :

2 つの三重項励起子が衝突・エネルギー交換することで、エネルギーの高い一重項励起子と安定な基底状態分子に変化する現象。通常は光にならない三重項エネルギーを発光に結びつけることができる。

⑥ クーロン力:

電気を帯びたもの同士に働く力。異種の電荷間には引力が働く。エキサイプレックスはドナーからアクセプターへ電荷が移動した状態とみなせるため、電荷間のクーロン引力がエキサイプレックスのエネルギーに影響する。

【論文詳細】

論文名 :

Improved freedom of material selection for exciplex upconversion-type organic light-emitting diodes by controlling energy transfer at the donor-acceptor interface

著者 :

Ryosuke Fukazawa, Masahiro Morimoto*, and Shigeki Naka

掲載出版誌：

ACS Applied Optical Materials

DOI：10.1021/acsaom.5c00014

<https://doi.org/10.1021/acsaom.5c00014>

プレプリントサーバー：

ChemRxiv

DOI：10.26434/chemrxiv-2024-7cxmh

<https://chemrxiv.org/engage/chemrxiv/article-details/65d3f31066c138172903ef20>

【本発表資料のお問い合わせ先】

富山大学学術研究部工学系電気電子工学コース

准教授 森本勝大（もりもと まさひろ）

TEL：076－445－6734 Email：morimoto@eng.u-toyama.ac.jp