

## エコデバイスとしてのシクロデキストリンポリマー層を含む 有機 EL 素子の作製と評価-*m*-MTDATA/PBD 系-

原 道寛<sup>\*1</sup>, 江島 隆平<sup>\*2</sup>, 川端 隆志<sup>\*2</sup>

### Fabrication and Characterization of OLED Devices Containing Cyclodextrin Polymer Layers as Ecology devises -*m*-MTDATA/PBD System-

Michihiro HARA <sup>\*1</sup>, Ryuhei EJIMA <sup>\*2</sup> and, Takashi KAWABATA <sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup> Department of Applied Chemistry and Food Sciences<sup>\*1</sup>  
Student of Department of Food and Environment Science<sup>\*1</sup>

In this study, we report an investigation of the fabrication and characterization of **OLEDs** containing cyclodextrin polymer layers. The **OLEDs** was fabrication by deposition of 4,4',4''-Tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]triphenylamine (*m*-MTDATA), cyclodextrin polymer( $\alpha$ -  $\beta$ -  $\gamma$ -CDP), 2-(4-*tert*-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (**PBD**), LiF, and Al on the ITO-glass. The **OLEDs** indicates the green emission, which is due to the fluorescence of *m*-MTDATA and **PBD** (exciplex) in the presence of CDP, and the highest luminance reached 1947 cd m<sup>-2</sup> (**Non**). Our study revealed that the weakening of the inclusion effect, caused by an increase in cavity size, facilitates the extraction of exciplex emission. Moreover, we observed that the presence of CDP induces structural modifications at the interface, thereby affecting the energy transfer pathway during the excited state process in the **OLED**. These findings provide important insights into the design of exciplex-based **OLEDs** and their potential applications in the field of organic electronics.

**Key Words** : OLED devices, Exciplex, Monomer, Luminance, cyclodextrin polymer.

### 1. 緒 言

政府は 2050 年のカーボンニュートラル達成を目指している<sup>(1)</sup>。中でも、我々は、①CO<sub>2</sub>などの排出活動の削減、②排出源単位の削減、③排出の除去、④排出のオフセットなどに注目している。研究室で実施してきているエコデバイス（有機系太陽電池・有機エレクトロルミネッセンス素子（**OLED**））の研究により、②排出源単位の削減を中心としたカーボンニュートラル達成への貢献を考えている。ここで、真のエコデバイスを定義すれば、ひと昔は、あらゆる化学製品が、明らかな公害が出ず、安全な素材を使い、人にも地球にも優しい製品が求められてきている。その製品開発が盛んである。その中で、近年では海洋プラスチック問題など、地球的な規模で関心が集まっている。それらの地球規模の環境問題の解決のために、特に、地球温暖化を防止するために、近年、創エネ・省エネ・蓄エネなどに係わる製品の大量生産が行われ、それ自身が地球環境への効果が高いため、リサイクルなど一部の分野で軽視されている一面がある。しかし、現在、それに加えて、SDGs などに貢献し、持続可能な社会へのツールとしての特徴が求められつつある。さらに、将来は、本テーマのカーボンニュートラル時

\* 原稿受付 2023 年 4 月 28 日

<sup>\*1</sup> 環境情報学部 環境・食品科学科

<sup>\*2</sup> 環境情報学部 環境・食品科学科 学生

E-mail: hara@fukui-ut.ac.jp

代を迎えるにあたり、製造過程・製作者の行動を含めたトータルの行動様式に対してもそれが求められる時代になりつつある。それらは、地球に優しいものであると同時に、経済的にも優しくないといけないということになる。今回は、排出原単位の一部に着目した、いわゆる植物由来成分であるシクロデキストリン含有の真のエコデバイスとしての **OLED** の作製と評価について検討した。

また、現在、アルテミス計画<sup>(2)</sup>が始まっているが、月面では 2040 年までには、月面都市の建設が予定され、運用されていることだと予想される。また、月面、もしくは、月衛星軌道上をゲートウェイとして、火星探査の足掛かりに使用が計画されている。まずは、人を送り込むことかもしれないが、無事送り込めたとした場合、月面での生活に関して、閉鎖空間での居住区確保・完全資源再生・食糧生産が必要となる。現在、月面には水、有機系太陽電池の材料であるチタン、核融合の原料であるヘリウム 3 などがあることが知られ、地形の特徴として、数 10 m 級の縦穴が数か所発見されており、その縦穴は溶岩チューブで、地下空間があるといわれている。それらは **UZUME** 計画により進められている。それによると、その場所は外界からの宇宙放射線や隕石を防げる場所で生活空間の一つの候補として適している可能性があるとのことである。どちらにしても、人間が生活するには、先述のカーボンニュートラルの実現でも重要となる完全循環型社会の構築がそのまま、月面でも達成されることが求められ、同様の方向性があると思われる。そこで、真のエコデバイスが地球上だけでなく、宇宙・月面などの環境下においても活躍できると考えている。本研究では、省エネデバイスや省スペースのデバイスとしても、その有用性の高いデバイスの一つとして、**OLED** を検討している。

その **OLED** は高画質、高速応答、薄くて軽量などを特徴としており、**ITO** 透明基板上に正孔輸送材料と電子輸送発光材料を蒸着や塗布することで作製されている。しかし、その省エネ性能や機能下におけるメカニズムの解明などには、まだ研究の余地が残されており、無機の LED とは違いフレキシブル性や面発光性などにおいては、その有効性は現在のディスプレイを見れば一目瞭然である。また、近年では、励起状態のメカニズムとして、エキサイプレックス発光<sup>(3-9)</sup>や熱活性化遅延蛍光プロセス(TADF)<sup>(7,10,11)</sup>などの **OLED** における励起状態のメカニズムの利活用で、実用化に向けて研究が盛んに行われている。

本研究室では、これまでに、シクロデキストリンポリマー(**CDP**)をその中間層として選択し、**OLED** 素子への **CDP** 効果として、低電圧化を報告している<sup>(12)</sup>。この **CDP**<sup>(13-20)</sup>は、バイオ関連や環境分析関連で、注目されているが、**OLED** に用いたのは、世界初であった。そこで、いくつかの正孔輸送材料(**HTL**)と電子輸送材料(**ETL**)との組み合わせによるエキサイプレックスからの **OLED** が観測されていることから、この **OLED** 素子におけるエキサイプレックスの生成と **CDP** の関係に **HTL** と **ETL** の組み合わせがどのように依存するかを検討している。いままでに、印加電圧とともに  $\alpha$ -**CDP** がレッドシフト、 $\beta$ -**CDP** は長波長側の固定化、 $\gamma$ -**CDP** はブルーシフトにさせることができ、空孔サイズが大きくなるにつれ、包接効果が弱くなるため、エキサイプレックス発光を取り出すことや、**CDP** を加えることで界面の構造変化に寄与していることが示されている。本研究では、*m*-MTDATA (4, 4', 4" Tris [phenyl (*m*-tolyl) amino] triphenylamine) / PBD (2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazole) (Fig. 1)でのエキサイプレックスも観測のデバイスに、**CDP** を中間層として選択し、エキサイプレックス型 **OLED** の作製を検討し、**CDP** を含まない素子と、その中間層に **CDP** を用いた素子を作製した。**OLED** に **CDP** を含まない素子と、その中間層に **CDP** を用いた素子を作製し、印加電圧を変化することで、**OLED** の発光特性がどのような変化をするかを検討した。

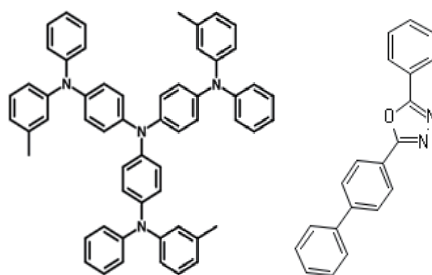


Fig. 1 The structure of *m*-MTDATA and PBD.

## 2. 実験方法

### 2.1 ITO ガラスの調整と OLED デバイスの作製及び測定

Indium Tin Oxide (ITO)導電性板ガラス(東京三容真空株式会社,  $15 \Omega/\square$ 以下) を縦 29 mm, 横 30 mm となるようにカットした. マスキングテープを ITO 導電性板ガラス (縦 30 mm, 横 30 mm)に接着した. その後, プラスチックボックスの上部に ITO 導電性板ガラスを設置し, 約 10 g の Mg を加えた. 140 mL の 6 N 濃塩酸を加え, プラスチックボックスに蓋をし,  $H_2$  を発生させることでエッチングを行った. 蒸留水で ITO 導電性板ガラスの表面を洗浄後, 重曹飽和水溶液に浸漬した. 数分後, 重曹飽和水溶液から取り出した. マスキングテープを剥がし, エッチングを行った.

中性洗剤を付けたガーゼでエッチング済みの ITO 導電性板ガラスの表面を洗浄後, 中性洗剤中で 5 分間超音波洗浄を行った. その後, 蒸留水で中性洗剤を洗い流し, メタノールの順で洗浄を行った. 次に, アセトン中で 5 分間超音波洗浄を行った. アセトンから取り出した ITO 導電性板ガラス表面をアセトン蒸気で洗浄した. 最後に片面照射紫外線実験装置(Senju VX-200HK002)を用いて, ITO 導電性板ガラス表面に約 5 分間 UV 光を照射した.

*m*-MTDATA, PBD, LiF, Al を蒸着ボートに入れ, 真空蒸着装置下部にボートを固定した. その後, 真空蒸着装置上部にエッチングおよび洗浄済みの ITO 導電性板ガラスを設置し, ベルジャーを被せた. 膜厚センサー部分を冷却するために, 循環冷却装置(RTE-100 NESLAB)を起動させた. 真空蒸着装置の液体窒素トラップ内に液体窒素を注入し, 真空度が  $2.0 \times 10^{-6}$  Torr 以下となるまで, 液体窒素を注入した. その後, *m*-MTDATA, PBD, LiF, Al の順に蒸着を行うことで OLED 素子を作製した. ここで, 水晶振動式成膜コントローラ(ULVAC, CRTM-6000)を用いて有機層(*m*-MTDATA および PBD), LiF, Al の膜厚をそれぞれ 50 nm, 0.1 nm, 150 nm に調整した. 正確な膜厚を算出するために触針式表面形状測定器(アルバック Dektak)を用いた触針法によって膜厚を補正した.

有機層(各 48 nm) の間にシクロデキストリンポリマー(CDPs)を 4 nm 蒸着した OLED 素子の作製も行った(Fig. 2). 上記と同様の方法で *m*-MTDATA, CDPs を蒸着後, ベルジャーを開け, 全ての蒸着ボートを取り出し, PBD, LiF, Al を入れた蒸着ボートを設置した. その後, PBD, LiF, Al の順に蒸着を行い, CDPs を含む OLED 素子を作製した.

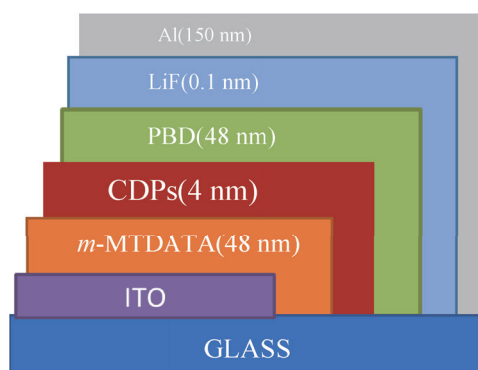


Fig. 2 Structure of OLED device CDPs ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -CDP).

## 3. 結果・考察

### 3.1 OLED 素子(Non・ $\alpha$ -・ $\beta$ -・ $\gamma$ -CDP)の $L$ - $V$ 曲線

作製した OLED(*m*-MTDATA/CDPs/PBD/LiF/Al: 50- $n$  nm / 2 $n$  nm / 50- $n$  nm/0.1 nm/150 nm;  $n=0$ : Non,  $n=2$ : CDPs) の輝度測定を行った(Fig. 3). Non の最高輝度は  $1947 \text{ cd m}^{-2}$  @ 5.5 V,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -CDP は  $38.7 \text{ cd m}^{-2}$  @ 8.0 V,  $139.4 \text{ cd m}^{-2}$  @ 9.0 V,  $57.0 \text{ cd m}^{-2}$  @ 7.0 V をそれぞれ観測した(Table 1). これらより, CDPs を加えることで, 輝度が 10 分の一

に低下したが、**OLED** の発光がすべての **CDP** 層を含む素子で観測された。**CDPs** で輝度が減少したのは、**CDPs** が絶縁層であるためと考えられる。

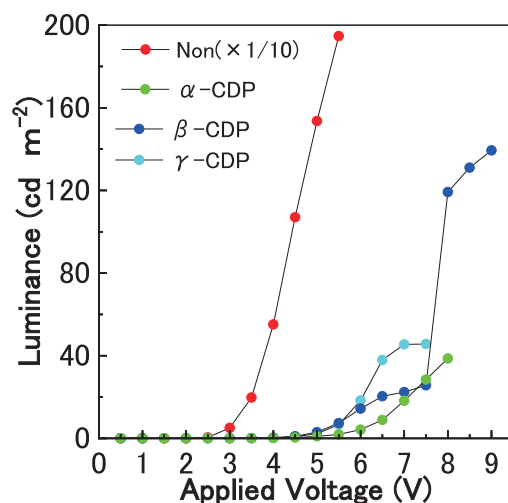


Fig. 3 *L-V* characteristics of **OLED** device (**Non**(red) • **α-CDP**(green) • **β-CDP**(blue) • **γ-CDP** (sky blue))

Table 1 Performance of **OLED** device (**Non**(red) • **α-CDP**(green) • **β-CDP**(blue) • **γ-CDP** (sky blue)).

CDP	Applied Voltage(V)	Current Density(mA)	Luminance (cd m <sup>-2</sup> )	Monomer (nm)	EQE:Monomer (η <sub>Φ(ext)</sub> %)	Exciplex (nm)	EQE:Exciplex (η <sub>Φ(ext)</sub> %)
Non	3.0	0.73	51.0	450	1.2	548	1.4
Non	5.5	14.35	1947	450	2.3	541	2.7
Non	7.5	44.42	350.3	450	13×10 <sup>-2</sup>	535.0	16×10 <sup>-2</sup>
α-CDP	4.0	2.1	0.2	450	0.16×10 <sup>-2</sup>	545	0.19×10 <sup>-2</sup>
α-CDP	7.5	8.4	28.5	450	5.7×10 <sup>-2</sup>	541	6.8×10 <sup>-2</sup>
α-CDP	8.0	14.7	38.7	450	4.4×10 <sup>-2</sup>	-	-
β-CDP	6.0	2.9	14.4	450	8.3×10 <sup>-2</sup>	536	9.9×10 <sup>-2</sup>
β-CDP	7.5	15.0	25.7	450	2.9×10 <sup>-2</sup>	536.5	3.4×10 <sup>-2</sup>
β-CDP	9.0	32.6	139.4	450	7.1×10 <sup>-2</sup>	532.5	8.5×10 <sup>-2</sup>
γ-CDP	5.5	2.3	26.1	450	19.0×10 <sup>-2</sup>	540	23.0×10 <sup>-2</sup>
γ-CDP	7.0	9.9	56.7	450	9.6×10 <sup>-2</sup>	535	11.0×10 <sup>-2</sup>
γ-CDP	7.5	16	51.1	450	5.3×10 <sup>-2</sup>	534	6.3×10 <sup>-2</sup>

### 3.2 OLED 素子(Non • α- • β- • γ-CDP)の発光波長

**OLED** 素子(Non)の蛍光スペクトルを観測した(Fig. 4)。**Non** の発光スペクトルの極大波長とショルダーは、548 nm@3.0 V, 535 nm@7.5 V が観測され、短波長側が *m*-MTDATA のモノマー発光、長波長側が *m*-MTDATA と PBD とのエキサプレックス発光であると同定された(Table 1)。また、印加電圧を加えるとその強度が変化することが観測され、長波長側の極大は 548 nm から 535 nm に 13 nm ブルーシフトした。また、スペクトル全体として、ブルーシフトを示した。

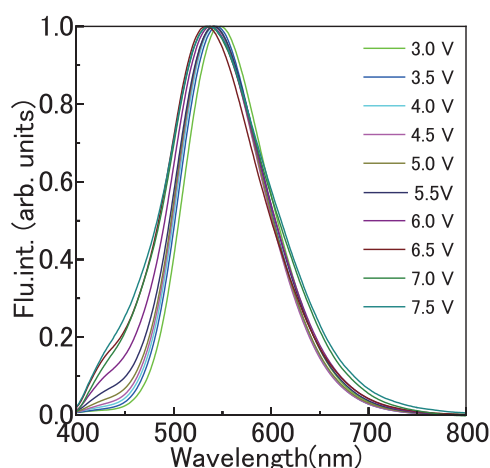


Fig. 4 Fluorescence spectra of OLED (ITO/*m*-MTDATA(50 nm)/PBD(50 nm)/LiF(0.1 nm)/Al(150 nm)).

OLED( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -CDP)の蛍光スペクトルを Non と同様に観測した(Fig 5).  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -CDP で長波長側の強度を一定とした場合,  $\alpha$ -CDP@4 V から@7.5 V,  $\beta$ -CDP@6.0 V から@9.0 V,  $\gamma$ -CDP@4.5 V から 7.5 V の印加時の極大波長は, 長波長側がそれぞれ, 545.0 nm から 541.0 nm に 4.0 nm, 536.0 nm から 532.5 nm に 3.5 nm, 542.5 nm から 534.5 nm に 8.0 nm ブルーシフトを示した(Table 1).

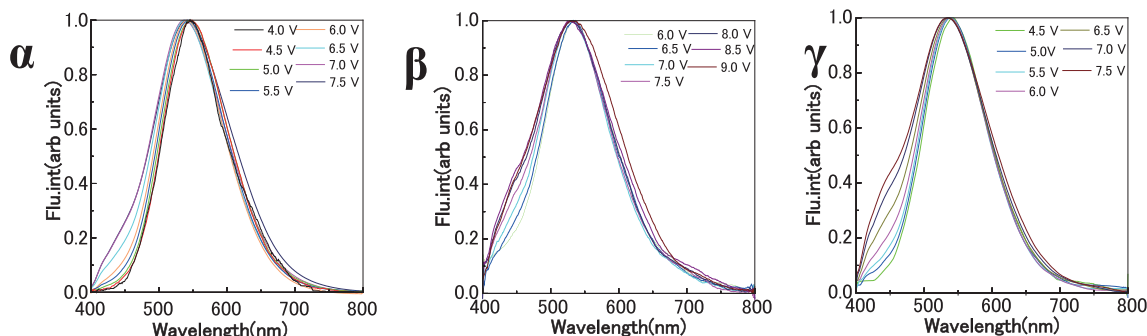


Fig. 5 Fluorescence spectra of OLED( $\alpha$ -  $\beta$ -  $\gamma$ -CDP).

Fig. 4, Fig. 5 と同様の条件とした場合を検討するため, Fig.6 に短波長と長波長の強度比を示す. この図では発光強度を最高輝度で 1.0 に規格化している. それぞれ赤色の線が 450 nm でモノマー, 青色の線がエキサイプレックスの極大波長によるものを示す. 6 V 印加時では, Non,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -CDP のモノマー(450 nm)の値が 0.2 を示し, 7.5 V 印加時 Non,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -CDP がそれぞれ 0.25, 0.26, 0.42, 0.44 を示した. これは, 印加電圧を上げていくことで, エキサイプレックス発光とモノマー発光の割合が変わり, モノマー発光が強くなったことを示している. (Fig. 6)

ここで, 印加電圧によるデバイスの耐久性に差があり, 一概には比べることは難しいが, CDP の空孔サイズに着目し, エキサイプレックス発光とモノマー発光の割合が印加電圧により変動する幅を比較すると,  $\alpha$ CDP に比べて,  $\beta$ ,  $\gamma$ -CDP 層を入れた方が大きく変化している. これらは,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -CDP はそれぞれ 4.5 Å, 7.0 Å, 8.5 Åと空孔サイズが異なっているため, 空孔内部での *m*-MTDATA と PBD の包接状態が違うことを示し, 各 CDP による有機層界面の構造が変化しているものと思われる. また, この  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -CDP による有機層界面の構造変化が, OLED のエネルギー移動過程に影響していることが考えられる.

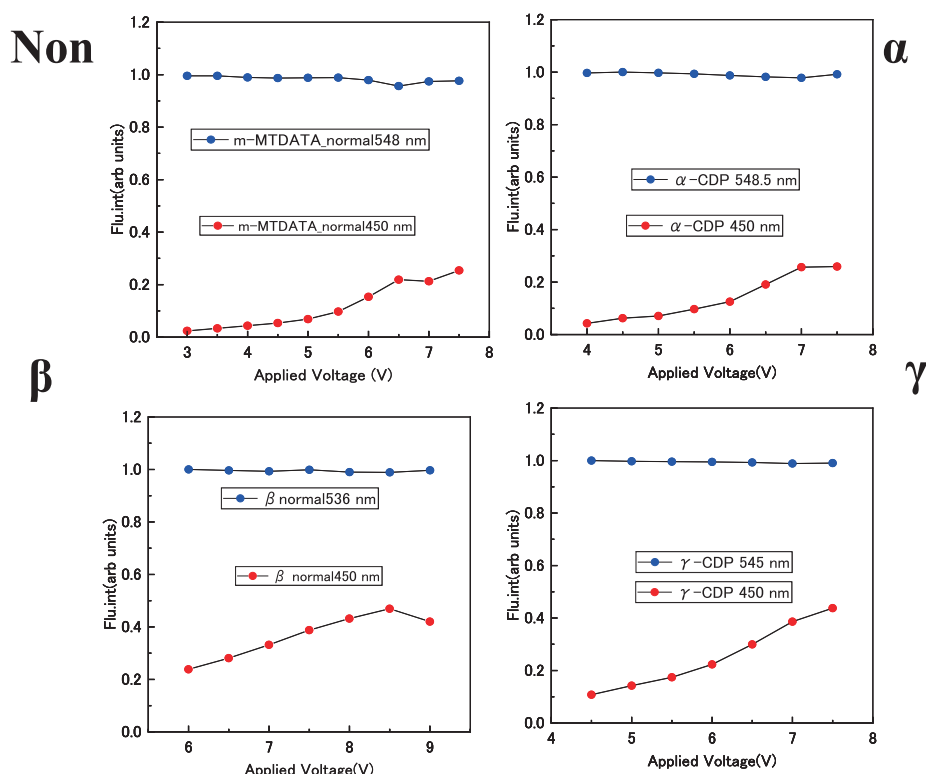


Fig. 6 Flu.int vs.  $V$  profiles of OLED Non and containing CDPs ( $\alpha$ -  $\beta$ -  $\gamma$ -CDP)

OLED(Non  $\cdot$   $\alpha$ -  $\beta$ -  $\gamma$ -CDP)の  $L$ - $V$  曲線から外部量子効率を算出した(Table.1). この OLED(Non)の外部量子効率は 3.0, 5.5, 7.5 V を印加した場合, モノマーはそれぞれ 1.2%, 2.3%, 0.13 %, エキサイプレックスは, それぞれ 1.4 %, 2.7%, 0.16%, モノマー, エキサイプレックス両方とも, 5.5 V の印加時が高いことが分かった. また,  $\alpha$ -CDP 含有 OLED の外部量子効率は 4.0, 7.5, 8.0 V を印加した場合, モノマーは, それぞれ  $0.16 \times 10^{-2}\%$ ,  $5.7 \times 10^{-2}\%$ ,  $4.4 \times 10^{-2}\%$ , エキサイプレックスは, それぞれ  $0.19 \times 10^{-2}\%$ ,  $6.8 \times 10^{-2}\%$ ,  $4.4 \times 10^{-2}\%$  を示し, モノマー, エキサイプレックス両方とも, 7.5 V の印加時が高いことが分かった.  $\beta$ -CDP 含有 OLED の外部量子効率は 6.0, 7.5, 9.0 V を印加した場合, モノマーはそれぞれ  $8.3 \times 10^{-2}\%$ ,  $2.9 \times 10^{-2}\%$ ,  $7.1 \times 10^{-2}\%$ , エキサイプレックスは, それぞれ  $9.9 \times 10^{-2}\%$ ,  $3.4 \times 10^{-2}\%$ ,  $8.5 \times 10^{-2}\%$  を示し, モノマー, エキサイプレックス両方とも, 6.0 V の印加時が高いことが分かった.  $\gamma$ -CDP 含有 OLED の外部量子効率は 5.5, 7.0, 7.5 V を印加した場合, モノマーは, それぞれ  $19.0 \times 10^{-2}\%$ ,  $9.6 \times 10^{-2}\%$ ,  $5.3 \times 10^{-2}\%$ , エキサイプレックスは, それぞれ  $23.0 \times 10^{-2}\%$ ,  $11.0 \times 10^{-2}\%$ ,  $6.3 \times 10^{-2}\%$  を示した. モノマー, エキサイプレックス両方とも, 5.5 V の印加時が高いことが分かった. OLED 素子(Non  $\cdot$   $\alpha$ -  $\beta$ -  $\gamma$ -CDP)の外部量子効率の高かった印加電圧の低い順に, Non  $\cdot$   $\gamma$ -CDP,  $\beta$ -CDP  $\cdot$   $\alpha$ -CDP であり, 空孔サイズが, 外部量子収率に影響することが示唆された.

ここで, 発光スペクトル全体でエキサイプレックスの極大波長がより高い場合は輝度が高ければ高いほど外部量子効率が低くなり, モノマーの極大波長がより高い場合は輝度が低いと外部量子効率が低くなることが観測された. 最高輝度での外部量子効率は, エキサイプレックスが低く, モノマーで高くなるという結果が得られた.



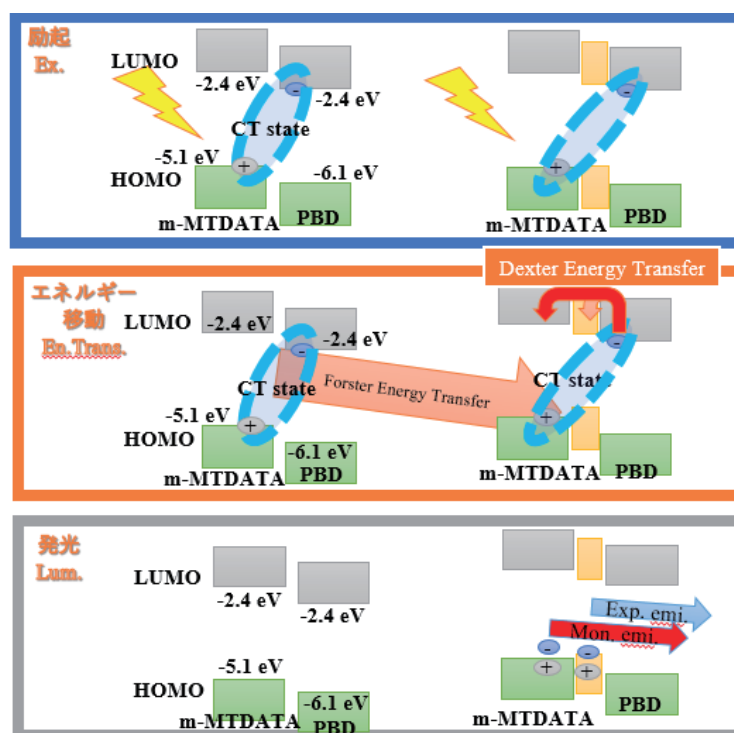


Fig. 7 Energy transfer process of CDPs within the exciplex interface *m*-MTDATA/PBD

Fig.7に、本OLEDの原理について、エキサイプレックス型OLED発光のメカニズムを示す。左側が2層のContactカップリング状態で、右側は2層の間に一層挟まった、ロングレンジのカップリング状態を表している。1.電圧を印加することにより、*m*-MTDATAの正孔(+)とPBDの電子(-)の間に電荷移動(CT)状態がそれぞれのカップリング状態を生じる。2. 2層のコンタクトカップリング状態ではフォレスターエネルギー移動が起こり、ロングレンジカップリング状態では、デキスターエネルギー移動が起こる。3.それにより、移動電荷同士が、再結合することで、エキサイプレックス発光が発生する。因みに、エネルギー移動の際にはTADFに関することが言われている。ここに、印加電圧を増加させていったときのエキサイプレックス型OLED発光のメカニズムを示す。印加電圧を上げていくことで、フォレスターエネルギー移動とデキスターエネルギー移動が起こり、再結合することで、エキサイプレックス発光とモノマー発光が起こる。今回のCDPの界面へ与える影響の大きさは、 $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$ の順となった。これも、エネルギー移動の際にはTADFに関すると思われる。これは、印加電圧が低い場合、エキサイプレックス発光が有効であったが、印可電圧が高くなることで、モノマー発光を誘起されたものと思われる。詳細なメカニズムは未解明な部分はあるもののCDPによる界面変化がOLEDに影響していると考えられる。

これら植物由来のシクロデキストリン層を含むOLEDで、発光素子として機能したことやそのシクロデキストリンの空孔サイズにより、その界面を制御できる可能性を示唆したことから、本来の真のエコデバイスの一部に寄与できるものの一つとして考えられる。

#### 4. 結 言

CDPを含んだOLEDを作製し、発光スペクトルにどのような変化が見られるか検討した。CDPsを加えることで、輝度が10分の一に低下したが、OLEDの発光がすべてのCDP層を含む素子で観測され、有機発光素子として機能することが分かった。また、OLEDへのCDPs効果は印加電圧とともにエキサイプレックス発光が長波長から短波長へ最大8 nmシフトを伴いながら、モノマー発光も観測された。このことから、今までのCDP層含有OLEDと同様に、CDPは空孔サイズが小さい場合、*m*-MTDATA/PBDを包接してモノマー発光を取り出すことができ、空孔サイズが大きくなるにつれ、包接効果が弱くなるため、エキサイプレックス発光を取り出すことができることやCDPを加えることで界面の構造変化に寄与し、励起状態におけるエネルギー移動課程に影響が出て

いることが分かった。また、植物由来のシクロデキストリン層を含む材料を用いたことにより、真のエコデバイスの一部に寄与できるものの作製と評価ができたものと思われる。

## 5. 謝 辞

本研究は令和4年度金井学園事業費等および、同年度学内特別研究費、同年度学長裁量経費の補助を受けて行ったものであり、敬意を表します。

## 文 献

- (1) 環境省. "2050年カーボンニュートラルの実現に向けて". [https://www.env.go.jp/earth/2050carbon\\_neutral.html](https://www.env.go.jp/earth/2050carbon_neutral.html) (参照日 2023年7月5日).
- (2) JAXA. "Future 国際宇宙探査の取り組み". <https://humans-in-space.jaxa.jp/future/> (参照日 2023年7月5日).
- (3) Zhu, J., W. Li, L. Han, B. Chu, G. Zhang, D. Yang, Y. Chen, Z. Su, J. Wang, S. Wu, T. Tsuboi, "Very broad white-emission spectrum based organic light-emitting diodes by four exciplex emission bands". *Optics letters*, Vol. 34. (2009) pp. 2946-2948.
- (4) Zhang, T., B. Chu, W. Li, Z. Su, Q.M. Peng, B. Zhao, Y. Luo, F. Jin, X. Yan, Y. Gao, H. Wu, F. Zhang, D. Fan, J. Wang, "Efficient triplet application in exciplex delayed-fluorescence OLEDs using a reverse intersystem crossing mechanism based on a  $\Delta E_S$ -T of around zero". *ACS Appl Mater Interfaces*, Vol. 6. (2014) pp. 11907-11914.
- (5) Wang, S., X. Wang, B. Yao, B. Zhang, J. Ding, Z. Xie, L. Wang, "Solution-Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Ultralow Driving Voltage and Very High Power Efficiency". *Sci Rep*, Vol. 5. (2015) pp. 12487.
- (6) Huang, M., B. Jiang, G. Xie, C. Yang, "Highly Efficient Solution-Processed Deep-Red Organic Light-Emitting Diodes Based on an Exciplex Host Composed of a Hole Transporter and a Bipolar Host". *The journal of physical chemistry letters*, Vol. 8. (2017) pp. 4967-4973.
- (7) Song, L., Y. Hu, Z. Liu, Y. Lv, X. Guo, X. Liu, "Harvesting Triplet Excitons with Exciplex Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters toward High Performance Heterostructured Organic Light-Emitting Field Effect Transistors". *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9. (2017) pp. 2711-2719.
- (8) Tierce, N.T., C.H. Chen, T.L. Chiu, C.F. Lin, C.J. Bardeen, J.H. Lee, "Exciton dynamics in heterojunction thin-film devices based on exciplex-sensitized triplet-triplet annihilation". *Physical chemistry chemical physics PCCP*, Vol. 20. (2018) pp. 27449-27455.
- (9) Liu, S., C. Zhong, W. Wang, Y. Jia, L. Wang, L. Ren, " $\alpha$ -Cyclodextrins Polyrotaxane Loading Silver Sulfadiazine". *Polymers*, Vol. 10. (2018).
- (10) Wei, X., Y. Liu, T. Hu, Z. Li, J. Liu, R. Wang, H. Gao, X. Hu, G. Liu, P. Wang, C.S. Lee, Y. Wang, "Design of Efficient Exciplex Emitters by Decreasing the Energy Gap Between the Local Excited Triplet ((3)LE) State of the Acceptor and the Charge Transfer (CT) States of the Exciplex". *Frontiers in chemistry*, Vol. 7. (2019) pp. 188.
- (11) dos Santos, P.L., F.B. Dias, A.P. Monkman, "Investigation of the Mechanisms Giving Rise to TADF in Exciplex States". *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120. (2016) pp. 18259-18267.
- (12) Hara, M., T. Umeda, H. Kurata, "Fabrication and Characterisation of Organic EL Devices in the Presence of Cyclodextrin as an Interlayer". *Sensors (Basel, Switzerland)*, Vol. 21. (2021).
- (13) Domiński, A., T. Konieczny, P. Kurcok, " $\alpha$ -Cyclodextrin-Based Polypseudorotaxane Hydrogels". *Materials (Basel, Switzerland)*, Vol. 13. (2019).
- (14) Ritter, H., M. Tabatabai, B.-K. Mueller, "Polymers containing covalently bonded and supramolecularly attached cyclodextrins as side groups". *Supramol. Polym. Chem.*, (2012) pp. 97-126.
- (15) Harada, A., Y. Takashima, "Cyclodextrin-based supramolecular polymers". *Supramol. Polym. Chem.*, (2012) pp. 29-50.
- (16) Terao, J., "Permethylated cyclodextrin-based insulated molecular wires". *Polymer Chemistry*, Vol. 2. (2011) pp. 2444-2452.



- (17) Paramonov, S.V., V. Lokshin, O.A. Fedorova, “Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: Insights into mutual relations between complexing and photochromic properties”. *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, Vol. 12. (2011) pp. 209-236.
- (18) Nepogodiev, S.A., J.F. Stoddart, “Cyclodextrin-Based Catenanes and Rotaxanes” . *Chemical Reviews* (Washington, D. C.), Vol. 98. (1998) pp. 1959-1976.
- (19) Szejtli, J., “Utilization of cyclodextrins in industrial products and processes”. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 7. (1997) pp. 575-587.
- (20) Crescenzi, V., G. Paradossi, P. Desideri, M. Dentini, F. Cavalieri, E. Amici, R. Lisi, “New hydrogels based on carbohydrate and on carbohydrate-synthetic polymer networks”. *Polymer Gels and Networks*, Vol. 5. (1997) pp. 225-239.

(2023年8月3日受理)