

# 論文内容要旨（和文）

平成24年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 有機デバイス分野

氏名 相澤直矢



論文題目

多層構造を有する高効率塗布型有機EL素子の開発

印刷技術を用いて低コストで製造できる塗布型有機ELが注目を集め、研究開発が盛んに行われている。実用化の課題である発光効率の向上には、異なる有機材料を積層し、各層に機能を分離することが有効であるが、上層を塗布積層する際に、下層の再溶解を防ぐ必要がある。本論文では、塗布による多層構造を実現する低分子有機EL材料の溶解性制御技術と高分子有機EL材料の架橋技術およびこれら技術を用いて作製した高効率な塗布型有機EL素子に関して報告する。

17種類のカルバゾール系低分子有機EL材料の薄膜状態（厚さ：30 nm）における微小な溶解性を調べた結果、分子量の増加とともにアルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール）への溶解性が減少し、分子量800程度を閾値として不溶化することを明らかにした。この結果は、これまで耐溶媒性に優れた一部の高分子材料によってのみ形成可能であった多層構造が低分子材料でも可能であることを示しており、塗布型有機ELの材料選択の自由度を大幅に広げることに成功した。

アルコールに不溶性を示した4,4'-(3,3'-Bi(9H-carbazole)-9,9'-diyl)bis(2,6-diphenyl) benzene (BCzTPh) と 4,4'-(3,3'-Bi(9H-carbazole)-9,9'-diyl)bis(N,N-diphenyl)aniline (BCzTPA) をホスト材料として発光層を形成し、その上層に2-プロパノールに可溶な1,3-Bis(3-(diphenylphosphoryl)phenyl) benzene (BPOPB) を電子輸送層として塗布積層することで、低分子塗布型青色リン光有機EL素子を作製した。このとき、青色リン光材料としてBis(2-(4,6-difluorophenyl)pyridine)(picolinato)iridium(III) (FIrpic) と Tris(2-(2,4-difluorophenyl)pyridine)iridium(III) (Ir(Fppy)<sub>3</sub>) をそれぞれ用いた。これら2つの青色リン光材料は、同等の光学・電気化学特性（発光波長、発光量子効率、イオン化ポテンシャル、電気親和力）を示す。しかし、有機EL特性においては、Ir(Fppy)<sub>3</sub>がFIrpicの4倍以上の高い外部量子効率 (EQE) を示した（輝度 100 cd m<sup>-2</sup>時のEQEはIr(Fppy)<sub>3</sub>が21%、FIrpicが5.0%）。

2つの青色リン光材料が異なる発光効率を示した原因を解明するために、Ar<sub>2500</sub>ガスクラスターイオンビームによるエッティングと飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) を組み合わせ、作製した塗布型有機EL素子の深さ方向の組成を測定した。このとき、電子輸送層のみを真空蒸着した素子と比較した。この結果、塗布型素子において、発光層と電子輸送層の界面においてFIrpicの溶出が観察された。一方、高い効率を示したIr(Fppy)<sub>3</sub>の溶出は比較的小さく、電子輸送層を真空蒸着した場合と近い界面構造を示した。また、高速液体カラムクロマトグラフィーによる発光材料の溶出に関する定量的分析や素子の発光スペクトル強度の角度分布測定より、励起子の再結合領域である発光層と電子輸送層の界面において発光材料の溶出を防ぐことが、素子の高効率化に有効であることを明らかにした。

上記のIr(Fppy)<sub>3</sub>を用いた青色発光層に、緑色リン光材料Tris(2-phenylpyridine)iridium(III) (Ir(ppy)<sub>3</sub>) と赤色リン光材料Tris(2-phenylquinoline)iridium(III) (Ir(phq)<sub>3</sub>)を混合し、低分子塗布型白色リン光有機EL素子を作製した。その結果、世界最高水準のEQE 21%、電力効率 34 lm W<sup>-1</sup>（輝度 100 cd m<sup>-2</sup>時）を示した。また、半球レンズを用いてガラス基板と空気界面にて全反射していた光を取り出すと、市販の蛍光灯やLED照明に匹敵する電力効率 76 lm W<sup>-1</sup>まで高効率化に成功した。さらに驚くべきことに、作製した塗布型白色有機EL素子において、従来の蒸着型素子では成し得なかった電流密度に依存しない安定な発光色を得ることに成功している。電子輸送層の塗布溶媒である2-プロパノールによるリンス前後における発光層のPLスペクトルから、赤・緑色リン光材料が発光層から溶出していることが示唆された。これより、再結合領域である発光層と電子輸送層の界面から赤・緑色リン光材料が溶出することで、両材料の発光過程が青色リン光材料からのエネルギー移動に限定されるため、作製した塗布型有機EL素子が電流密度よらず一定の発光色を示したと考察した。

塗布による多層構造を実現するために、Poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) を成膜後に低温・短時間のアニーリングにより架橋・不溶化する手法を開発した。開発した手法は、電子アクセプター材料により生成したカルバゾールラジカルカチオン同士の酸化カップリング反応を利用していいる。ラジカルカチオンは非常に反応性が高いため、室温下溶液中においても、電子アクセプター材料 Phosphomolybdic acid (PMA) により PVK は架橋してしまう。そこで、溶液に非共有電子対を有する溶媒を添加すると、ラジカルカチオンが溶媒和され、反応を抑制できることを見出した。さらに、添加溶媒として沸点が比較的低いアセトニトリルを用いると、塗布製膜後 に 110 °C にて 3 分間薄膜を乾燥するだけで PVK を架橋・不溶化することに成功した。

紫外-可視吸収分光より、溶液中では観察されていたカルバゾールラジカルカチオンの吸収ピークが、架橋した PVK 薄膜では消失しており、生成した全てのラジカルカチオンは、架橋反応に消費されていることが示唆された。また、低分子モデル化合物として *N*-Ethylcarbazole を用いた反応生成物の分析から、カルバゾールの 3 位同士が共有結合していることを示した。さらに、反応率は、今回用いた PVK (数平均分子量 17,8400) をゲル化するために必要な 0.11% と比べて十分高い 2.7% であることを明らかにした。

架橋した PVK を Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) と青色リン光発光層の間に挿入すると、輝度 1,000 cd m<sup>-2</sup> 時の EQE が 7.0% から 15% まで向上した。さらに、アセトニトリルのリスにより架橋した PVK の表面から PMA を取り除くと、EQE 18% まで高効率化に成功した。素子のエネルギーダイアグラムと架橋した PVK 上に成膜した発光層の発光量子効率測定より、架橋した PVK は、PEDOT:PSS から発光層へのホール注入障壁を低減すると同時に、発光層に三重項励起子を効率的に閉じ込めてことで、高効率化に寄与していると考察した。

本論文では、低分子有機 EL 材料の溶解性制御技術と高分子有機 EL 材料の架橋技術を開発し、従来困難であった多層構造を有する高効率塗布型有機 EL 素子を実現した。本成果より、印刷で製造する塗布型有機 EL の実用化に向けた研究開発が加速されると期待できる。

## 学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 27 年 2 月 16 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

## 課程博士論文審査委員会

主査 城戸 淳二



副査 中山 健一



副査 夫 勇進



副査



副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

## 記

論文申請者	有機材料工学専攻 有機デバイス分野 氏名 相澤 直矢		
論文題目	多層構造を有する高効率塗布型有機 EL 素子の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 27 年 1 月 27 日～ 平成 27 年 2 月 5 日
論文公聴会	平成 27 年 2 月 5 日	場所	工学部 10 号館 4 階大会議室(10-405 教室)
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 27 年 2 月 5 日

## 学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

印刷技術を用いて低コストで製造できる塗布型有機 EL が注目を集め、研究開発が盛んに行われている。実用化の課題である発光効率の向上には、異なる有機材料を積層し、各層に機能を分離することが有効であるが、上層を塗布積層する際に、下層の再溶解を防ぐ必要がある。本論文では、低分子有機 EL 材料の溶解性制御技術や高分子有機 EL 材料の短時間・低温架橋技術を提案し、これら技術を用いて、多層構造を有する高効率塗布型有機 EL 素子の開発に成功している。

本論文では、低分子有機 EL 材料のアルコールへの溶解性を制御することで、これまで困難であった低分子同士の塗布積層に成功している。これにより、CIE(0.43, 0.43)の白色において、世界最高水準の電力効率  $34 \text{ lm W}^{-1}$  (輝度  $100 \text{ cd m}^{-2}$  時) を達成している。さらに、半球レンズを用いてガラス基板と空気界面で全反射していた光を取り出すと、市販の蛍光灯や LED 照明に匹敵する  $76 \text{ lm W}^{-1}$  までの高効率化に成功している。以上の結果は、省エネルギーな次世代光源としての塗布型有機 EL の可能性を示している。また、低分子は、高分子に比べて合成バッチ間の再現性が高いため、信頼性の高い製品に向けて、塗布型有機 EL における材料選択の自由度を大きく広げた成果である。

さらに、本論文では、Poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) の酸化カップリング反応を基盤として、揮発性のアセトニトリルにより、反応中間体であるカルバゾールラジカルカチオンを溶媒和することで、塗布溶液中の反応を抑制し、塗布成膜後、薄膜を  $110^\circ\text{C}$  にて 3 分間乾燥するだけで PVK を架橋する技術を提案している。架橋した PVK をホール輸送・励起子ブロック層として用いることで、塗布型青色リン光有機 EL 素子において、外部量子効率 18% を達成している。本技術は、従来の長時間・高温のアニーリングを必要としないため、フレキシブル基板を用いた roll to roll 方式への応用が期待できる。

本論文では、低分子有機 EL 材料の溶解性制御技術と高分子有機 EL 材料の架橋技術を開発し、従来困難であった多層構造を有する高効率塗布型有機 EL 素子を実現した。本成果より、印刷で製造する塗布型有機 EL の実用化に向けた研究開発が加速されると期待できる。

以上より、本論文が、博士（工学）の学位を授与するに十分価値あるものと評価し、合格と判定した。

## 最終試験の結果の要旨

最終試験では、本論文内容とその関連事項について試問を行った。詳しい実験条件、成膜条件が薄膜の溶解性に与える影響、溶解性の定量法、開発した塗布積層技術のさらなる応用などに関する質問がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであったため、合格と判定した。