

論文内容要旨 (和文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻

機能センサー工学講座

学生番号 01522401

氏名 伊藤 希之



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 電子輸送性有機半導体の合成と有機 EL 素子への応用

第 1 章では、有機 EL 素子の研究背景から以下に示す本研究の目的を述べた。有機 EL 素子は高効率発光、平面発光性、薄型・軽量、フレキシブル性、高応答速度において他のフラットパネルディスプレイデバイスをはるかに凌駕したデバイスであるだけでなく、有機材料で構成されるため耐環境保全性においても優れたデバイスである。このような大きなメリットを有しているため次世代フラットパネルディスプレイとして有機 EL は活発に研究開発が進み、携帯電話を始めとして実用化されるに至っている。有機 EL の高効率化上、その素子構造は大まかにホール輸送性材料と電子輸送性材料から成り立っている。ホール輸送性材料は OPC など古くからその導電性について詳しく研究されていたため、有機 EL 材料として必要な薄膜安定性および高ガラス転移温度化は、ホール輸送性材料では解決されつつあり、その性能は実用化レベルに達している。一方、電子輸送性材料に関してはいまだ Tang らが報告して依頼、Alq3 が実用的な電子輸送性材料として使われているのが現状である。Alq3 はその薄膜安定性および高ガラス転移温度特性のため、優れた有機 EL 材料ではあるが電子移動度が $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度と一般的なホール輸送性材料の $10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$ に比べ 3 桁以上も遅い。このため有機 EL 素子の低電圧駆動、高効率化にとって高電子輸送性材料の開発は必要不可欠になっている。しかしながら電子輸送性材料に関する研究は、歴史的な背景からも研究自体が新しくその電子輸送機構については不明な点が多い。このため、新規の電子輸送性材料の開発は難しく、さらなる研究が必要とされている。そこで、本研究では電子輸送性材料に関する研究を目的として新規電子輸送性材料の開発および有機 EL 材料へ応用しその電子輸送特性を評価した。

第 2 章では、ホールブロッキング性電子輸送性材料として注目されているバソクプロイン (BCP) から、フェナントロリン骨格を有する電子輸送性材料の開発を目的とし、1,10-phenanthroline の 3,8 位を芳香環で置換することで新規の電子輸送性材料の合成を行った。置換基としてアントラセン、ナフタレン、ピフェニルを用いその置換基の違いによる蛍光特性などを比較し、分子設計に関する知見を得た。この結果、ピフェニル、1-ナフタレンを導入することで、薄膜中の分子の凝集を抑制することができることがわかった。これらのフェナントロリン誘導体を有機 EL 素子に応用したところ、1-Nphen は従来使用されている Alq3 と同等以上の電子輸送性を有していることがわかり、Alq3 や BCP に比べ 1-Nphen を使用した素子が 2V もの低電圧駆動することに成功した。また 2-Bpphen においては従来使われているホールブロッキング性電子輸送性材料である BCP よりもホールブロッキング性にすぐれ、かつ電子輸送

性も高いことが明らかとなった。以上の点から、フェナントロリン骨格を有するこのタイプの材料は置換基によりさまざまな電子輸送性を有する材料を、置換基により簡単に制御でき、かつ高い電子輸送性材料を開発できる可能性を示すことができた。

第3章では、耐熱性素子の作製を目的とし耐熱性材料としてしられるスピロ化合物を用いている。さらにアルカリ金属(Cs)をドーピングすることによって素子の高効率化を目指し、耐熱性高効率有機EL素子の開発を行った。耐熱性の電子輸送性材料の開発は実用化の点において重要な点であり、現在のところ耐熱性の電子輸送性材料はあまり報告されていない、そこで本研究ではもともと耐熱性発光材料である spiro-DPVBi と Cs ドーピングによる耐熱性電子輸送層の検討をおこなった。Spiro-DPVBi はもともと青色発光材料であるため、単純2層型からその電子輸送性は低いことが明らかとなったが、Cs ドーピングを施すことにより、その電子輸送性は大幅に改善され、BCP の電子輸送性材料と比較しても大幅に向上することがわかった。この素子は高効率青色発光を示し、電流効率 3.5cd/A、視感効率 4lm/W、最大外部量子効率 >2.5% の高効率青色発光素子の作製に成功した。また、この spiro-DPVBi の Cs ドーピング層は耐熱性にもすぐれ、封止した素子は 85°C、湿度 95% の環境に 800 時間保管してもその電子輸送性に劣化は見られなかった。この結果より、アルカリ金属ドーピングは今後、耐熱性高電子輸送層の開発の一手段として応用可能であることを示すことができた。

第4章では、有機デバイスのひとつである有機 bistable 素子(OBD)の新規開発から、有機EL素子とのハイブリッド化を試みた。この結果、スイッチング有機EL素子の作製に成功し、nonvoltage なメモリ素子で、有機EL発光の有無を同電圧で示すことができた。この素子は逆バイアスを印加することで素子特性を可逆的に制御できることがわかった。

、第5章では、本研究の実験結果をまとめ、有機EL素子のさらなる高機能化について述べた。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程

生体センシング機能工学専攻 機能センサー工学講座

学生番号 01522401

氏 名 伊藤 希之



論文題目 Syntheses of electron-transporting semiconductors and their application to organic EL devices

Hole-transporting materials have been developed to have high thin film stability and high glass-transition temperature. And now, they can be applied to actual organic EL devices (OELDs). As for electron transporting materials, useful ones are very few, except for Alq3. Then Alq3 has very low electron-mobility of $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$, as compared with hole-transporting materials having high hole-mobility of $10^{-3} \text{cm}^2/\text{Vs}$. Thus high electron transporting materials are required to achieve low driving voltage, resulting in efficient OELDs. In chapter 1, the back ground and objective of this study were described. In chapter 2, 3,8 position-substituted 1,10-phenanthroline derivatives were synthesized and they were applied to OELDs to investigate their electron-transporting properties. Among the derivatives, 1-Nphen showed better electron transporting ability than that of Alq3. The device having 1-Nphen as an electron-transporting layer showed lower driving voltage of 2V, compared with devices without 1-Nphen. And 2-Bpphen was found to have higher hole-blocking and electron-transporting abilities, compared with BCP. These results imply that 3,8-position substituted 1,10-phenanthroline derivatives will be useful to achieve various good electron-transporting materials easily by changing the substituted groups. In chapter 3, thermal stable OELDs was fabricated having alkaline metal doping spiro-compound as an electron-transporting layer. This Cs-doping spiro-compound layer showed good electron-transporting ability in spite of its instinct low electron transporting ability. And this thermal stable OELD showed high efficient blue emission with 30000cd/m^2 , $\sim 4 \text{cd/A}$ and external quantum efficiency of 2.5%. This alkaline metal doping method would be powerful method to make thermally stable good electron transporting layer using thermal stable materials easily. In chapter 4, switchable OELDs were fabricated by applying OBD structure. The switchable OELDs showed nonvoltage characteristics and different luminance in same applied voltage, for example, 0cd/m^2 or 10cd/m^2 at 10V. These unique characteristics were reversible. This device demonstrated new functional organic electronic device.

In chapter 5, these studies were summarized.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成17年2月18日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

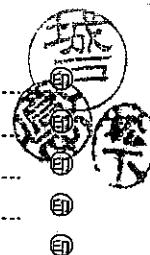
主査 城戸 淳三

副査 倉本 寛幸

副査 松下 浩一

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

1. 論文申請者

専攻名 生体センシング機能工学 専攻

氏名 伊藤 希之

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

電子輸送性有機半導体の合成と有機EL素子への応用

3. 学位論文公聴会

開催日 平成17年2月17日

場所 9号館 2-201

4. 審査年月日

論文審査 平成17年1月25日 ~ 平成17年2月18日

最終試験 平成17年2月17日 ~ 平成17年2月18日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

専攻名	生体センシング機能工学	氏名	伊藤希之
-----	-------------	----	------

学位論文の審査結果の要旨

第1章において次世代型フラットパネルディスプレイとして最有力な有機 EL のメリットを解説し有機 EL の歴史的背景から現在の有機 EL の開発状況を解説し電子輸送性材料の開発の必要性を明記している。第2章では電子輸送性材料としてフェナントロリン誘導体を合成し、フェナントロリン骨格への置換基効果について考察している。つづいてこれらの誘導体を有機 EL 素子へ応用し、これらの誘導体が電子輸送性を有し、従来の電子輸送性材料にくらべ良好な電子輸送性を有するの合成に成功している。この結果からフェナントロリン誘導体が高機能な電子輸送性材料に応用できる結果を見いだしている。第3章では、耐熱性の電子輸送性材料としてスピロ化合物とアルカリ金属ドーピングの共蒸着膜を検討している。この実験結果からアルカリ金属ドーピングを行うことで、低電子輸送性材料であってもアルカリ金属ドーピングを行うことで電子注入および輸送性層として十分機能すること、および耐熱性材料の使用によりアルカリ金属ドーピング層の耐熱性が期待できることを示した。第4章ではホール注入層として、フルオレン含有アリールアミノオリゴマーとルイス酸を用いたバッファ層について検討している。この実験の結果からアリールアミノオリゴマーは種々の有機溶剤に可溶である他、スピンコーティングによって均一で良質な膜の形成ができることがわかった。また有機 EL 素子に応用したところ、素子の低電圧化に成功した。このことから従来のポリマーバッファ層のポリマーにくらべアリールアミノオリゴマーは分子構造の制御がしやすくかつ精製が容易で高純度の材料が得られるため、ウェットプロセスによる簡略化および素子の高効率化が期待できる知見を得ることができた。またこの結果は Polymers for Advanced Technologies に投稿し、受理されている。第5章ではポリマー EL 素子の高効率化を目的とし、ポリマー主鎖中にイリジウム錯体を形成する高分子錯体の有機 EL 素子への応用を検討している。イリジウム錯体自体がリン光と呼ばれる高効率発光材料であるため、これをポリマー化することでポリマー EL の素子が高効率化しかつ作製を簡略化できるメリットがある。合成した高分子錯体を有機 EL 素子へ応用したところ、単独の材料ではリン光錯体同士の濃度消光が起きていると考えられ外部量子効率が 0.03%と低かったが、ホスト材料の CBP:PBD にドーピングすることで濃度消光を抑制し、ホスト材料による励起子閉じ込めにより外部量子効率を 3%まで高効率化することに成功している。この結果から今後、高分子鎖中における錯体濃度を減少させることで更なる高効率化ができることが期待できる。この結果は Polymers for Advanced Technologies に投稿し受理されている。第6章では、有機メモリ素子 Organic bistable device (OBD)を有機 EL 素子へ応用している。有機 EL 構造と OBD の構造が類似していることから OBD の構造に有機 EL 素子の積層型を導入した素子を提案し作製している。作製した素子は発光によるスイッチング特性を示し印加電圧に対する輝度の明暗を示すことができた。OBD のスイッチング機能のメカニズムが不明な点や再現性などの問題を有しているが、今後このような素子によって新たな発光素子や光通信機能デバイスへの応用が期待できる。第7章では、各章の総括的な考察を行っている。以上の結果から、この論文は今後の有機デバイスの発展に多いに寄与するものであるため合格と判定した。

最終試験の結果の要旨

材料の設計から合成および有機 EL 素子への応用を行い、合成した材料の EL 特性を詳しく説明していた。その中で、従来の材料にくらべ優れた電子輸送性材料の開発に成功しており、さらなる電子輸送性材料の高機能化が期待できた。また有機メモリ素子においては、その特異な特性を有機 EL 素子へと展開したことで新しい有機デバイスの作製に成功している。このような結果から今後の有機デバイスの発展に多いに寄与する人材になることが期待でき、博士後期課程の学位の授与に値すると思われる。よって合格と判定した。