

論文内容要旨 (和文)

平成 28 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 鎌田 嵩弘

印

論 文 題 目 ワイドギャップ p 型有機半導体の創生と高効率・長寿命有機 EL 素子

爆発的に普及しつつある有機 EL は高効率化と低コスト化の観点から、貴金属を用いない第三世代の熱活性化遅延蛍光 (TADF) 素子が注目されているが、効率と寿命の両立が課題である。本論文では、TADF 素子に適したワイドギャップ p 型有機半導体の創生と高効率・長寿命有機 EL 素子の開発を目的に研究開発を行った。本論文は全 5 章から構成されており、各章の概要を以下に記載する。

第 1 章では緒論として、TADF 素子の現状と問題点、及びその解決策について述べた。近年 TADF 素子の高効率化が進み、素子効率はリン光素子に匹敵する水準まで達している。一方で素子寿命はリン光にまだ及ばず、TADF 素子の効率と寿命の両立が課題となっている。従来の p 型材料はドナー・アクセプター型分子である TADF 材料と電子的な相互作用による消光を起こしやすく、また電子キャリアへの化学的な安定性にも乏しいため、化学的安定性の向上とともに TADF 素子に適した p 型材料の開発が求められている。本論文では解決策として、① ドナー性を弱めることによる相互作用の抑制、② 立体障害による相互作用の抑制、③ 共役基の導入による化学的安定性の向上、の観点からワイドギャップ p 型材料の検討を行うとともに、分子構造と素子特性の相関をとることで分子設計指針の導出を目指した。

第 2 章ではアリアルアミン誘導体ワイドギャップ p 型材料の開発と緑色 TADF 素子への応用を行った結果について述べた。TADF 材料と p 型材料との相互作用に起因する消光の抑制のため、置換基として電子求引性基であるジベンゾチオフエンを、中心骨格として立体的に嵩高いヘキサフェニルベンゼンを導入したアリアルアミン誘導体 4DBTHPB を開発し、平面性の高いジベンゾフランを中心骨格に有する 4DBTDBF と比較した。4DBTDBF と 4DBTHPB はいずれも 5.7-5.8 eV 程度と深い I_p 、2.7 eV 程度と高い E_T を示した。また、HTL/mCBP: 15wt% 4CzIPN 積層膜の発光量子収率を測定したところ、4DBTDBF ではわずかに消光が見られたのに対し、4DBTHPB ではほとんど消光が見られなかった。4DBFHPB を緑色 TADF 有機 EL 素子に応用したところ、1000 cd m⁻² 時の外部量子効率

21.6 %, 輝度 80 % 寿命 974 時間と高効率・長寿命を実現した。この結果から、ヘキサフェニルベンゼンのような立体的に嵩高い中心骨格により消光が抑制され、高効率・長寿命 TADF 素子为实现可能であることが示唆された。

第 3 章ではヘキサフェニルベンゼン誘導体 p 型材料の開発と緑・青色 TADF 素子への応用を行った結果について述べた。ヘキサフェニルベンゼン誘導体 p 型材料の高い E_T を維持しつつ化学的安定性を向上させるため、置換基としてある程度の共役と高い E_T を両立する電子求引性基であるジベンゾフランを導入した誘導体 4DBFHPB を開発し、置換基がフェニル基である TATT, 置換基にジベンゾチオフェンを有する 4DBTHPB と比較した。物性評価の結果、4DBFHPB は 4DBTHPB と同様深い I_p (5.8 eV) と高い E_T (2.7 eV) を示した。4DBFHPB を有機 EL 素子に応用したところ、緑色 TADF 素子で 1000 cd m⁻² 時の外部量子効率 19.2 %, 輝度半減寿命約 24,000 時間程度と長寿命化を示し、青色 TADF 素子でも 500 cd m⁻² 時の外部量子効率 18.1 %, 輝度半減寿命約 1,700 時間程度と高効率・長寿命を示した。この結果から、ヘキサフェニルベンゼン誘導体 p 型材料の置換基としてジベンゾフランを導入することで化学的安定性を向上させ、緑色のみならず青色 TADF 素子の長寿命化が可能であることが示唆された。

第 4 章ではテトラジベンゾフラン誘導体 p 型材料の開発と緑・青色 TADF 素子への応用を行った結果について述べた。ジベンゾフラン含有ヘキサフェニルベンゼン誘導体の高い化学的安定性を維持しつつホール移動度を向上させるために、対称性を高めたテトラジベンゾフラン誘導体 p 型材料 T4DBFHPB を新たに開発した。物性評価の結果、T4DBFHPB は 4DBFHPB と同様深い I_p (5.7 eV) と高い E_T (2.8 eV) を示した。また、Time-of-Flight 法によるホール移動度評価の結果、電界強度 1.5-5.1×10⁵ V cm⁻¹ において T4DBFHPB は 9.8×10⁻³-1.0×10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ と 4DBFHPB (3.4-9.3×10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹) の 10 倍以上高いホール移動度を示した。これを緑色 TADF 有機 EL 素子に応用したところ、1000 cd m⁻² 時の外部量子効率 22.3 %, 輝度半減寿命約 28,000 時間程度と高効率化・長寿命化を示した。これは、ジベンゾフランによる高い化学的安定性に加え、ホール輸送性の向上により再結合領域がホール輸送層/発光層界面に局在しにくくなったためと考えられる。この結果から、テトラジベンゾフラン誘導体のような化学的に安定かつ高い移動度を有する p 型材料が TADF 素子の高効率・長寿命化に有用であることが示唆された。

第 5 章では第 1 章から第 4 章の内容を総括し、今後の展望について述べた。

以上のように本論文では、ワイドギャップ p 型有機半導体の探索及び高効率・長寿命有機 EL 素子の開発に成功した。また、材料の化学構造と素子特性の相関関係を系統的に調べることで、未だ解決が困難な TADF 素子の高効率化・長寿命化を可能とする p 型材料の分子設計指針の一つを導いた。得られた知見は今後の有機 EL の研究開発に大いに貢献できると考えている。

論文内容要旨 (英文)

平成 28 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 鎌田 嵩弘

論文題目 Development of Wide-gap p-type Semiconductors for Highly efficient and Long Lifetime OLEDs

For the practical application of organic light emitting devices (OLEDs) based on thermally activated delayed fluorescence (TADF) for large area TV and solid state lighting, low power consumption as well as the operation lifetime at high brightness over 1000 cd m^{-2} must be improved. In this work, we developed a series of wide-gap p-type materials suited to TADF OLEDs.

We developed a hexaphenylbenzene-based sterically bulky p-type material named **4DBTHPB** with deep ionization potential of 5.8 eV and high triplet energy of 2.7 eV. By using **4DBTHPB**, we realized a highly efficient and stable TADF OLED exhibiting external quantum efficiency (EQE) of 21.6 % and operation lifetime at 80 % (LT80) of 974 h at an initial luminance of 1000 cd m^{-2} . These results suggests that hexaphenylbenzene-based p-type materials are useful for highly efficient and long lifetime TADF OLEDs.

To investigate substituent effect of hexaphenylbenzene derivatives, a dibenzofuran-substituted p-type material named **4DBFHPB** was developed. In the result of quantum chemical calculation, the chemical stability of **4DBFHPB** is better than that of benzene-substituted one named **TATT**. In addition, **4DBFHPB** exhibited relatively high hole mobility of $3.4\text{-}9.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ compared with **4DBTHPB**. By using **4DBFHPB**, we realized a highly efficient and stable TADF OLED exhibiting EQE of 19.2 % and operation lifetime at 50 % (LT50) of 24,000 h at an initial luminance of 1000 cd m^{-2} . These results suggests that a dibenzofuran unit is useful to enhance operation lifetime of TADF OLEDs.

We developed a tetradibenzofuran-based symmetric p-type material named **T4DBFHPB** with extremely high hole mobility of $1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. By using **T4DBFHPB**, we realized a highly efficient and stable TADF OLED exhibiting EQE of 22.3 % and LT50 of 28,000 h at an initial luminance of 1000 cd m^{-2} . These results suggests that both of the chemical stability and the hole mobility are important to ensure compatibility between high efficiency and long operation lifetime of TADF OLEDs.

We believe our molecular design strategy will contribute to promoting the commercialization of TADF OLEDs.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 31 年 2 月 12 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 ...城戸...淳二.....
副査 ...笹部...久宏.....
副査 ...廣瀬...文彦.....
副査 ...片桐...洋史.....
副査 ...横山...大輔.....



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	有機材料システム専攻		氏名	鎌田 嵩弘
論文題目	ワイドギャップ p 型有機半導体の創生と高効率・長寿命有機 EL 素子			
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 31 年 1 月 29 日～ 平成 31 年 2 月 8 日	
論文公聴会	平成 31 年 2 月 8 日	場 所	工学部 11 号館 2F 未来ホール	
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 31 年 2 月 8 日	

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、高効率・長寿命有機 EL 素子を実現する p 型有機半導体の開発と分子設計指針の導出を目的とした。申請者は未だ解決が困難な熱活性化遅延蛍光 (TADF) 有機 EL 素子の高効率と長寿命の両立という課題に対し、消光抑制と化学的劣化抑制の観点からワイドギャップ p 型材料を開発し、化学構造と材料特性および素子特性を系統的に検証することで問題の解決を図った。本論文は全 5 章から構成されており、内訳および審査結果を以下に示す。

第 1 章では、TADF 素子の現状と問題点、解決策が明確にまとめられていた。従来の p 型材料はドナー・アクセプター型分子である TADF 材料と電子的な相互作用による消光を起こしやすく、また電子キャリアへの化学的な安定性にも乏しい。そこで、① ドナー性を弱めることによる相互作用の抑制、② 立体障害による相互作用の抑制、③ 共役基の導入による化学的安定性の向上、の観点から解決を試みた。第 2 章では、ジベンゾチオフェン含有アリアルミン誘導体の中心骨格の検討を行った。ヘキサフェニルベンゼン誘導体は立体的な嵩高さと深いイオン化ポテンシャルを有することで発光材料との相互作用に起因する消光を抑制し、 1000 cd m^{-2} 時の外部量子効率 22 %、輝度 80 % 寿命 974 時間と、現在報告されている緑色 TADF 素子の中で最高性能を達成した。第 3 章では、p 型材料の分子設計指針の導出を目的に、ヘキサフェニルベンゼン誘導体の置換基を検討した。ジベンゾフラン誘導体はジベンゾチオフェン誘導体同様ベンゼン誘導体よりも高い C-N 結合解離エネルギーを有し、ジベンゾチオフェン誘導体よりも高いホール移動度を有することで緑色 TADF 素子の寿命をベンゼン誘導体に比べて 2.4 倍、ジベンゾチオフェン誘導体に比べて 1.2 倍長寿命化させ、化学的安定性のみならずホール輸送性が長寿命化に重要であることを見出した。第 4 章では、第 3 章で得た知見をもとに、ホール移動度の向上を目的として対称性の高いテトラジベンゾフラン誘導体を開発し、高い化学的安定性と高いホール輸送性を両立することで 1000 cd m^{-2} 時の外部量子効率 22 %、輝度半減寿命 28,000 時間の高効率・長寿命な緑色 TADF 素子を実現した。第 5 章では、総括的考察が述べられていた。一連のワイドギャップ p 型材料の化学構造と材料特性および素子特性の相関関係を明らかにすることで有機 EL 素子の高効率化・長寿命化を可能とする p 型材料の分子設計指針の一つを導出していた。

本研究の成果は学術論文 (2 報掲載済み) と国際学会発表 (3 件) によって纏められており、専攻が定める審査基準を満たしている。以上を総合的に判断し、研究成果および論文内容ともに工学的貢献が十分に認められることから、合格とした。また、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、本学の規定に基づき、専門領域の異なる審査員に対して研究成果の口頭発表を 45 分、質疑応答を 1 時間行なった。学位論文の内容並びに関連分野に関する理解度及び研究内容や課題点を十分に理解し、博士に必要な専門知識及び研究能力を十分に備えていることから、専攻が定める審査基準を満たしていると判断し、合格とした。