

# 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 大久哲



論文題目 塗布型有機EL素子における有機/有機界面の解析

近年、有機EL素子はディスプレイや照明として相次いで商品化されますます開発が盛んに行われている。有機EL素子の更なる普及の為に、塗布成膜による低コスト化が求められているが、塗布法で作成した有機EL素子は蒸着法で作成したものと比較して発光効率や駆動寿命が低いという問題点がある。その一つの原因として、塗布法で作成する場合、下層の溶解のため有機物の多層積層が困難である事が挙げられる。有機EL素子の性能を最大限に引き出すためには、最適な有機/有機界面を持った多層膜構造を作成することが重要である。最近では下層の不溶化や上層の塗布溶媒の選択により有機膜の多層積層が可能となっているが、作成した界面がどのように形成されているかは明らかになっていない。そこで、本論文は塗布法により作成した有機/有機界面がどのように形成されているかを明らかにし、有機EL素子の性能に与える影響を明らかにする事が目的とした。

本論文の構成は下記のとおりである。

## 第一章 序論

有機EL素子についての一般的な説明、有機EL素子の普及の現状、蒸着法による生産の問題点および塗布型有機EL素子の課題について述べた。

## 第二章 有機/有機界面解析手法：中性子線反射率法

有機EL素子の各層は数十ナノメートル程度の厚みしかもっておらず、正確な解析は難しい。そこで、知られている界面の解析手法の特徴をまとめたうえで、本研究では解析手法として中性子線反射率法を採用した。本手法は非破壊かつオングストローム程度の分解能を持っており、有機EL素子の界面の解析手法として適用する事ができる。本章では、中性子線反射率法の原理と解析例をまとめた。

## 第三章 不溶化した高分子上への低分子の塗布積層

不溶化した高分子膜上への低分子の塗布積層界面の解析と正孔オンリー素子の性能にもたらす影響を調べた。poly(9,9-dioctyl-fluorene-co-N-(4-butylphenyl)-diphenylamine) (TFB) を下地の高分子正孔輸送層として用いた。TFB の上層溶媒に対する不溶化は加熱処理により行われた。*fac*-tris(2-phenylpyridyl) iridium(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) をドープした重水素化4,4'-bis(*N*-carbazolyl) biphenyl (CBP- $d_{16}$ ) を上層の低分子発光層として用いた。溶媒の違いが界面形成に与える影響を調べるため、TFBに対してより貧溶媒の1,4-ジオキサンと、より良溶媒のシクロペントノンの2種の溶媒を発光層の溶媒として用いた。比較のためCBP- $d_{16}$ : $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の蒸着積層も行った。これら積層膜の中性子反射率測定を行ったところ、蒸着積層による界面は明瞭な界面を示したが、塗布積層では両方の溶媒でTFB層全体が膨潤しCBP- $d_{16}$ : $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ が拡散している事が分かった。この拡散の程度は両溶媒で変わらなかった。一方、積層界面はシクロペントノン溶媒の方がより不明瞭になった。これは不溶化した高分子の膨潤の程度は架橋点による制約があるために溶媒により変化しないが、高分子末端はその制約がないために違いが現れる事を示している。次にこれらの界面を有し

た正孔オンリー素子を作成した。駆動電圧は蒸着素子よりも塗布素子が高くなり、その中でもシクロペンタノン溶媒を用いた素子が高電圧化した。材料の拡散により、トラップ準位が生じたためと推測される。拡散が進むほどHODの駆動電圧が高くなる事を示唆した。

#### 第四章 直交溶媒による塗布積層と加熱プロセスの影響

直交溶媒を用いた塗布積層界面の解析を行った。高分子正孔輸送層Poly[*N,N*-bis(4-butylphenyl)-*N,N'*-bis(p-phenyl)-benzidine] (PTPD) の上に発光層としてTris-(2-(4-methylphenyl)pyridine) iridium(III) (Ir(mppy)<sub>3</sub>) をドープした重水素化3,3-[Bis(9,9'-phenylcarbazol-3-yl)]-benzophenone (EML) を塗布積層した。また上記EMLを下地として、低分子電子輸送層1,3,5-Tris(1-phenyl-1*H*-benzimidazol-2-yl)benzene (TPBi) を塗布積層した。これら塗布積層膜の中性子線反射率測定を行ったところ、PTPD/EMLでは上述の場合と同様にPTPD膜へのsEMLの拡散が観測された。一方、EML/TPBiではTPBiのsEMLへの拡散に加えて、EML材料のTPBi層への拡散も観測された。これらの違いは低分子が高分子よりも拡散しやすいために生じたものと考えられる。塗布プロセスによる拡散はPTPD、TPBiからEML材料への蛍光共鳴エネルギー移動の観測により裏付けられた。次に加熱プロセスが界面に与える影響を評価した。PTPD/EMLの加熱ではPTPDのガラス転移温度( $T_g$ )以下かつEMLホスト材料の $T_g$ 以上の温度での加熱でEML材料のPTPDへの拡散が観測された。これは液体状態となったEMLへのPTPDの溶解を示している。また、EML/TPBiの加熱においてもEMLホストの $T_g$ 以上、TPBiの $T_g$ 以下での加熱により同様にEMLへのTPBiの拡散が観測され、ある層の $T_g$ 以上の加熱は隣接層材料のその層への拡散をもたらす事を明らかにした。加熱プロセスによる拡散はPTPD、TPBiからEML材料への蛍光共鳴エネルギー移動の観測により裏付けられた。材料の拡散が有機EL素子に与える影響を評価した。蒸着法により作成した明瞭なEML/TPBi界面を持つ素子に比べて、塗布法および蒸着後の加熱により不明瞭化した界面を持つ素子の駆動電圧は大幅に増大した。材料の混合によりトラップサイトが生じ、電子の輸送性が下がったためと推測される。発光量子収率には大幅な変化はなかった。一方、蒸着法で作成した明瞭なPTPD/EML界面を持つ素子と塗布法および蒸着後の加熱により不明瞭化した界面を持つ素子ではほとんど駆動電圧に差は現れなかった。これはこの系では電子輸送がほとんど電流-電圧特性を決めているためと考えられる。しかし、不明瞭な界面を持つ素子は明瞭な界面を持つ素子に比べて大幅に発光量子収率が増大した。界面が不明瞭化する事により、界面での電荷蓄積が抑制され三重項励起子消光が抑制されたためと推測される。

#### 第五章 総括

本研究により得られた知見についてまとめた。

# 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 大久哲		
論文題目	塗布型有機 EL 素子における有機/有機界面の解析		
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)
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)

本論文は塗布型有機 EL 素子の有機/有機界面を初めて詳細に評価した論文であり、全編で計 5 章から構成されており、その内訳および審査結果について下記に示す。

第 1 章では、有機 EL 素子の実用化の歴史と現状、さらなる普及のために必要な課題について述べている。有機 EL 素子の普及のための大きな課題は塗布プロセスによる生産コストの低下であり、本論文では塗布型有機 EL 素子の高性能化のために必要な塗布積層界面の制御のために界面の精密な評価法の探索と評価を行っている。

第 2 章では、有機/有機積層界面の評価方法について述べている。一般的に行われる方法では精密な評価は難しいと判断し、放射線施設で行う中性子線反射率法による解析を採用している。中性子線反射率法について原理と測定例について述べている。

第 3 章では、不溶化高分子上の低分子の塗布積層界面を評価することに成功している。下層の高分子は上層溶媒によって全く溶解しないものの、下層全体が溶媒によって膨潤し、上層の低分子材料が下層全体に拡散していることが明らかにされた。溶媒の違いは膜全体の膨潤には影響を与えるが、高分子末端に影響を与えた。正孔オンリー素子評価により、上層の低分子材料の下層への拡散により、正孔輸送特性が低下することが明らかにされた。

第 4 章では、下層を溶解しない直交溶媒の使用により低分子を積層した界面の評価に成功している。塗布積層界面は、下地が高分子の場合は上層の低分子材料のみが拡散するが、下地が低分子の場合は上下層の分子が相互拡散することが明らかにされ、分子の溶媒中の拡散性が積層界面に大きく影響を与えることが示唆された。また、加熱プロセスの積層界面構造への影響を明らかにした。隣接層のうち一方の層のガラス転移温度を越えれば、他層はその層に拡散することが示された。これら界面を持つ有機 EL 素子を作成し、界面構造と素子特性との関係を明らかにした。

第 5 章では、第 3 章と第 4 章の内容を総括し、塗布型有機 EL 素子の高性能化に向けた今後の展望について述べている。

以上のことから、本論文は工学として学術的解明かつ実用的な貢献という観点からも寄与が大きく、博士（工学）の学位を授与するに十分であると判断され、合格と判定した。

### 最終試験の結果の要旨

公聴会での学位論文内容の発表の後、口頭での質疑応答を行った。中性子線反射率法の原理、塗布積層や加熱による膜界面のダイナミクス、得られた結果に対するこれからどのように塗布型有機 EL 素子を開発していくべきかという質問があり、申請者はこれら質問に対し適切かつ具体的な回答をしたため、研究内容を十分に理解しているものと判断された。有機デバイス分野において中性子を利用した解析例はほとんどなく研究において新領域を切り開いている。発表内容が独創的であり、また実際に解析に成功して実用的に有用な知見を得ることに成功していることから合格と判定した。