

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 田 昌和

印

論 文 題 目 ブレードコート法による塗布多積層型有機EL素子の作製

有機 EL 素子では、電荷注入・電荷輸送・発光等の機能を有する有機膜を多積層構造にすることにより、高効率および長寿命化を達成している。しかし、それら材料を有機溶媒に溶解させ塗布成膜する塗布型有機 EL 素子の場合では、上層の塗布溶媒の下層有機膜への浸透・溶解が問題となり、塗布法を用いた多積層構造の作製は困難である。このため、下層の溶解を抑制する方法として、架橋反応による有機膜の不溶化や下層に対する貧溶媒を用いる手法が検討されている。しかしながら、従来の塗布積層方法では材料や溶媒の選択性が乏しく、また効率や寿命の向上が困難であった。本研究では、塗布型有機 EL 素子の高効率・長寿命化を目指し、塗布プロセスに適応可能な溶解性と高い耐熱性を有する材料開発、および材料や溶媒に依存しない新規塗布積層プロセスの開発を目的とした。

1. 高い溶解性と耐熱性を有するドナー・アクセプター系ホスト材料の開発

塗布型有機 EL 材料では、塗布溶媒に対する高い溶解性と高い熱安定性が必要である。またホスト材料としては、さらに高い三重項エネルギーやバイポーラ性が望まれる。本材料は電子供与基としてフェニルカルバゾール基と電子吸引基としてベンゾフェノン基を有する新規可溶性ホスト材料 3,3'-[bis(9,9'-phenylcarbazol-3-yl)]-benzophenone (PCzBP)を開発した。輝度 1000 cd m⁻² 時に外部量子効率 9.8%, 電流効率 34 cd A⁻¹ を示し、汎用ホスト材料である 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)biphenyl (CBP) (9.0%, 32 cd A⁻¹)に比べ高効率を達成した。また PCzBP は CBP より高い熱安定性を有し高効率および長寿命化が可能である。

2. スピンコート法またはブレードコート法により作製した有機 EL 素子の特性比較

塗布法にはスピンコート法、ブレードコート法、グラビア法、インクジェット法 等がある。スピンコート法は、最も簡便に均一成膜が可能な方法である。しかし、大面積成膜では均一成膜が困難であり、生産性の低くさも問題である。ブレードコート法は、溶液を広くコーティングすることが可能であり、大面積や連続生産に有利である。本研究では、より大面積成膜に

適しているブレードコート法に着目し、スピncコート法と比較検証した。二種類のプロセスで発光層を成膜し膜質変化と素子特性を確認した。コーティング法により異なる素子特性を示し、蛍光スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、発光量子収率から光学特性を、原子間力顕微鏡、X線反射率測定(XRR)、X線回折(XRD)測定により膜内の分子の配列を検証した。結果、ブレードコート法により成膜した膜は、スピncコート法により成膜した膜より結晶核がたくさん発生していることを明らかにし、素子への影響も明らかにした。さらに、スピncコート法においてブレードコート法と同様な膜を得るため、スピncコート条件を変化させ素子を作製し、スピncコート法とブレードコート法の違いを確認した。

3. 材料や溶媒に依存しない新規塗布積層プロセスの開発

一般的な塗布型有機EL素子作製プロセスであるスピncコート法では、下層の有機膜と上層塗布溶液が直接接触することになり、下層有機膜の溶解が課題であった。そこで、溶液を基板上に直接滴下しないブレードコート法に着目した。塗布法で積層するために、成膜と同時に温風を当てることで、溶媒を積極的に揮発させ下層に与える影響を低減する新規プロセスの開発をした。スピncコート法では下層が溶解するため作製が困難であった素子構造を用い、蒸着素子と特性を比較した。ELスペクトル、紫外可視吸収スペクトル、デジタルマイクロスコープ、リン光寿命測定により、下層が溶けださずに積層できている事を明らかにし、高効率な塗布型有機EL素子の作製を実現した。

本論文では、以上の3項目について研究を進め、材料や溶媒に依存しない塗布作製プロセスを用いて、高効率な塗布型有機EL素子を開発した。本成果より、大面積化や低コスト化可能な塗布型有機EL素子が実用化できると期待される。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 27 年 8 月 10 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 田 昌和		
論 文 題 目	ブレードコート法による塗布多積層型有機 EL 素子の作製		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 27 年 7 月 22 日～ 平成 27 年 7 月 28 日
論 文 公 聴 会	平成 27 年 7 月 28 日	場 所	工学部 4-113 教室
最 終 試 験 結 果	合格	最終試験年月日	平成 27 年 7 月 28 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
本論文は、ブレードコート法を用いた多積層構造の塗布型有機 EL 素子の作製について、全編で計 6 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。最終試験では、主に第 4 章と第 5 章について詳細を審査した。 第 1 章と第 2 章では、序論として有機 EL 素子の基礎と本研究の背景を説明し、有機 EL 素子の駆動原理や塗布型有機 EL 素子の作製方法の種類やその特徴を詳細に記述した。また、塗布型有機 EL 素子の高効率化のための材料や作製方法において、特に溶媒や材料に依存しない多積層塗布成膜方法を中心に、その重要性和新規性について述べた。 第 3 章では、高い溶解性と耐熱性を有するドナー・アクセプター系ホスト材料の開発について述べ、序論で提案した塗布型有機 EL 素子に適用可能な高性能ホスト材料の分子設計から有機 EL 素子への適用までを検討した。特に塗布型有機 EL 素子へと適用可能な高い溶解性と高い熱安定性を有し、さらに高い三重項エネルギーやバイポーラ性を有する新規可溶性ホスト材料 3,3'-[bis(9,9'-phenylcarbazol-3-yl)]-benzophenone (BCzBP)を開発し、汎用ホスト材料である 4,4'-bis(N-carbazolyl)biphenyl (CBP)に比べ、高い効率と長寿命化を達成した。 第 4 章では、スピコート法またはブレードコート法により作製した有機 EL 素子の特性を比較した。塗布プロセスの違いによる発光層の膜質変化と素子特性に与える影響を明らかにした。蛍光スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、発光量子収率から光学特性を、原子間力顕微鏡、X線反射率測定、X線回折測定により膜内の分子の配列を検証した。さらに、蒸着成膜により作製した素子との比較により、結晶構造や分子の配列の変化が素子に与える影響を明らかにした。 第 5 章では、材料や溶媒に依存しない新規塗布積層プロセスの開発について述べ、現在まで困難であった塗布多積層構造の検討を行った。ブレードコート法により従来スピコート法では困難であった素子構造を作製でき、ホール注入層から電子輸送層まで総 4 層を積層した塗布多積層型有機 EL 素子を作製した。この結果は、塗布型有機 EL 素子のさらなる高性能化を可能にし、新しい塗布型素子構造の設計指針を与えており、本論文の独創性と有用性を示している。 本研究の成果は、2 本の学術論文 (英文 2 報) としてまとめられており、掲載が決定されている。国際学会では 3 件の発表を行っており、成果についても十分満足できるものである。 以上を総合的に判断し、本論文に関する研究及びその成果は、博士 (工学) 学位論文の研究としての水準を満足しているため、合格と判定した。			
最終試験の結果の要旨			
本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は、学位論文を中心とした 60 分の口頭発表、ならびに 30 分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分にあり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。			