

# 論文内容要旨 (和文)

平成 15 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能高分子化学講座

学生番号 03522210

氏 名 田中大作



(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 ワイドギャップ有機半導体の合成と有機 EL 素子への応用

近年、有機 EL 素子はフラットパネルディスプレイだけでなく、照明への応用も視野に入れ、活発に研究されている。一方、有機 EL 素子の高効率化という観点では、室温でも強いリン光を放出するリン光発光材料を用いる手法が注目されている。一般的に電流励起で生成する励起子の生成比率はスピン統計則より一重項が 25%、三重項が 75%といわれており、一重項からの蛍光を利用する場合、その内部量子効率 $\eta_{int}$ は 25%が限界と考えられている。反面、三重項からのリン光を利用する場合、さらに生成した一重項励起状態からの系間交差過程も考慮すると、その内部量子効率はほぼ 100%に達すると考えられる。

リン光発光を利用する有機 EL デバイスの高効率化には、リン光ゲストからホスト、および発光層に隣接するキャリア輸送材料への三重項エネルギー移動を抑制すること、すなわちリン光ゲストの三重項エネルギーをゲスト上にとじ込めることが重要である。そのためには高い三重項レベルを有するキャリア輸送材料、ならびにホスト材料を使用する必要がある。三重項レベルを高くするためには材料の最高占有軌道(HOMO)-最低非占有軌道(LUMO)間のエネルギーギャップを広くする、すなわちワイドギャップ化してやることが有効と考えられる。しかし、適切なキャリア輸送性、キャリア注入性、対向キャリアブロック性を有し、なおかつ高い三重項レベルを持つ材料は皆無に等しいのが現状である。そこで本研究では高い三重項レベルを持ち、なおかつ適切なキャリア輸送性、対向キャリアブロック性を有しているキャリア輸送材料、またバイポーラ性を有していると思われるホスト材料を合成し、これらを組み合わせて青色、および緑色有機リン光素子へ応用し、有機リン光素子の高効率化を検討した。

第 1 章では $\pi$ 共役系の切断されたテトラフェニルシランを中心骨格とするホール輸送材料、ホスト材料を合成した。これらの材料はその低温リン光スペクトルから青色リン光ゲストの三重項エネルギーを閉じ込めるのに十分な三重項レベルを有していることが判明した。これらの材料を代表的な青色リン光錯体である  $\text{Flrpic}$  を用いた青色有機リン光素子へ応用したところ、既存材料である NPD や CBP を用いた素子よりも効率は向上し  $100\text{cd/m}^2$  時で視感効率  $21\text{lm/W}$ 、外部量子効率 16%とこれまでにない高効率な発光を得ることに成功した。またこのテトラフェニルシラン系のホール輸送材料を緑色有機リン光素子に應用したところ、やはり NPD をホール輸送層とした素子よりも効率が向上することが確認された。このような効率の向上は、主にリン光ゲストよりも高い三重項レベルを有する材料を用いることで、ゲストからホスト、またはホール輸送材料への三重項エネルギー移動を効果的に抑

制できた結果であると考えられる。

しかし、一方で青色リン光ゲストである FIrpc の PL 量子収率はほぼ 100%に達することが報告されており、仮にガラス基板からの光取り出し効率を 20%と仮定すると、FIrpc を用いた素子の外部量子効率も 20%に到達するはずである。よって、上述した外部量子効率 16%という数値はまだ改善の余地があると考えられる。第 1 章の素子評価では電子輸送材料にトリアゾール誘導体である TAZ を用いているが、この材料の三重項レベルは、その低温リン光スペクトル測定より、FIrpc よりも低いことが判明した。よってさらなる効率向上には高い三重項レベルを有する電子輸送材料の開発が必要不可欠である。

第 3 章では、高い三重項レベルを持つ新規電子輸送材料の合成と素子への応用を検討した。具体的にはトリメチルボラン骨格に注目した。理由として、ホウ素原子上には空の p 軌道が存在し、これにより電子親和力が向上し、陰極からの電子注入障壁の低減が期待できること、バルキーなメチル基により分子骨格がねじれ共役系が制御でき、三重項レベルが高くなることが挙げられる。実際に合成された 3TPYMB はリン光スペクトル測定より、FIrpc よりも高い三重項レベルを有することが確認できた。この材料を FIrpc ベースの青色有機リン光素子の電子輸送層に応用し、なおかつ、第 1 章で検討したような、高い三重項レベルを有する、ホール輸送材料、ホスト材料を組み合わせることで、100cd/m<sup>2</sup> 時において、視感効率約 40lm/W、外部量子効率も 21%と極めて高効率な発光を得ることに成功した。また緑色リン光素子の電子輸送層として用いた場合、約 90lm/W、外部量子効率 24%の発光を得ることができた。これらの 20%を超える外部量子効率はリン光ゲストの三重項エネルギーを完全にとじ込めていることによって得られた結果であると考えられる。さらに 3TPYMB の良好な電子注入性、輸送性により、素子が低電圧駆動し視感効率も大幅に向上したものと考えられる。

第 4 章ではジピリジルベンゼン骨格を有する新規電子輸送材料 B3PYMPM、B4PYMPM の合成を行った。これらの材料を有機リン光素子の電子輸送層として用いることでさらなる低電圧駆動に成功し、緑色有機リン光素子では 100cd/m<sup>2</sup> 時で約 130lm/W、外部量子効率約 30%の発光を得ることができた。

以上の検討より、リン光有機 EL 素子の高効率化にはリン光ゲストからの三重項エネルギー移動を抑制するために、高い三重項レベルを有するキャリア輸送材料、ホスト材料が必要であることが実証され、青色有機リン光素子において 100cd/m<sup>2</sup> 時で視感効率約 40lm/W、外部量子効率 21%、緑リン光素子において 100cd/m<sup>2</sup> 時で約 130lm/W、外部量子効率約 30%と非常に高効率な発光を得ることができた。これらの結果はこれまで学術論文として報告された中で、最高の数値であり、非常に有意義な成果と考えられる。

## 論文内容要旨 (英文)

平成 15 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻

機能高分子化学講座

学生番号 03522210

氏名 田中大作



論文題目 Syntheses of wide-gap organic semiconductors and Application to organic EL devices

Organic light emitting devices (OLEDs) have received considerable attention for lighting application as well as flat panel displays. Especially, OLEDs with phosphorescent emitter have been actively investigated after the demonstration by Baldo et al. Today, the use of phosphorescent emitter is one of most important strategies to improve the efficiency of OLEDs.

To achieve high efficiencies in OLEDs having phosphorescent emitters, it is important to suppress the transfer of the triplet excited energy from the phosphorescent emitter not only to the host material but also to the carrier transport materials adjacent to the emitting layer (EML). It is, therefore, necessary to use carrier transport materials with triplet energy levels higher than that of the phosphorescent emitter. From such a point of view, we synthesized novel carrier transport and host materials with wide energy gap and high triplet excited energy level and applied to OLEDs having phosphorescent emitter.

As a result of that, in the blue OLEDs, a high power efficiency (PE) of 40 lm/W and external quantum efficiency (EQE) of 21% were obtained at 100 cd/m<sup>2</sup>. Further, in the green OLEDs, an extremely high PE of 130 lm/W and EQE of 30% were also obtained. These values are the highest values ever reported for the OLEDs having phosphorescent emitter. It is considered that the high EQE was resulted from excellent confinement of triplet energy on phosphorescent guest molecules. In addition to the confinement of triplet energy, the carrier transport materials synthesized in this work contributes to low device driving voltage, which leads to high PE.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

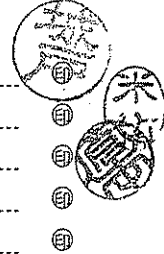
学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 19 年 02 月 23 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 教授 .....  
副査 ..... 米竹孝一郎 教授 .....  
副査 ..... 倉本憲幸 教授 .....  
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 ..... 物質生産工学 ..... 専攻  
氏 名 ..... 田中大作 .....

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

..... ワイドギャップ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 19 年 02 月 06 日 .....  
場 所 ..... 工学部 9 号館 総合教育研究棟 2F 会議室 .....

4. 審査年月日

論文審査 ..... 平成 19 年 01 月 23 日 ~ 平成 19 年 02 月 05 日 .....  
最終試験 ..... 平成 19 年 02 月 06 日 ~ 平成 19 年 02 月 07 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

## 別紙

専攻名	物質生産工学	氏名	田中大作
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、有機リン光素子の高効率化に必要な周辺材料開発について 5 章構成で述べられている。その内訳、および審査結果について以下に示す。</p> <p>第 1 章では、序論として、有機化合物の光物理化学過程、有機 EL 素子の動作機構について簡単に述べた後、リン光発光を利用する優位性、有機リン光素子における現状の問題点、その解決策、本研究の意義について記述した。具体的には、有機リン光素子の高効率化には、リン光ゲストから、ホスト材料、隣接するキャリア輸送材料への三重項エネルギー移動を抑制すること、そのためには高い三重項レベルを有する材料が必要であることを述べた。</p> <p>第 2 章ではまず高い三重項レベルを実現するために具体的に考えられる骨格を列挙し、その中で、比較的合成が容易であるテトラフェニルシランを中心骨格としたホール輸送材料、ホスト材料の合成を行った。その結果、それらの材料はいずれも青色リン光発光に対応できる高い三重項レベルを有することが確認され、これらを青色有機リン光素子に応用することで、<math>100\text{cd/m}^2</math> 時で外部量子効率(EQE)16%、視感効率(PE)21lm/W という高効率化に成功した。</p> <p>第 3～4 章では、電子輸送材料に注目し、さらなる有機リン光素子の高効率化について検討した。第 3 章ではトリメチルボラン骨格が有するねじれによる共役系の制御とホウ素原子上に存在する空の p 軌道の効果を組み合わせ、高い三重項レベルに加えて、電子注入障壁の低減にも成功し、青色有機リン光素子において EQE 21%、PE 39lm/W とさらなる高効率化、低電圧駆動を実現した。第 4 章では C,H,N といった安定な元素を主体とした電子輸送材料の探索を行った。アリール基を全てメタ位で連結させ中心骨格にヘテロアザ環を導入することで、高い三重項レベルと良好な電子注入性を実現することができ、特に緑色有機リン光素子においては EQE29%、PE133lm/W と極めて高効率な発光を得ることに成功している。これはガラス基板からの光取り出し効率の見積もりについても一石を投じる結果であり、そのインパクトは大きい。また第 4 章では電子移動度のピリジン環の N 原子の位置依存性についても言及しており、Disorder model を用いてその依存性を説明できることを明らかにした。この知見は、有機 EL 素子のみならず今後の n 型有機半導体材料開発においても有用であると考えられる。第 5 章ではこれらの結果を総括し、今後の展望について述べた。なお、一連の研究成果は、学術論文 3 報、国際学会 3 件、国内学会 2 件において発表されている。</p> <p>本研究で取り上げた有機リン光素子の高効率化に視点を置いた材料探索、すなわち従来のキャリア輸送材料、ホスト材料に要求されてきた性能に加えて高い三重項レベルまでを考慮した材料開発は過去にほとんど行われておらず、その意味で本研究には新規性、独創性が十分認められる。さらに青色、緑色有機 EL 素子において、上記の効率を実現した報告例は他にみられず、本研究で得られた成果が当該研究分野に与える影響は大きい。したがって学術的にも技術的にも非常に有意義な成果が得られたものと判断する。以上の理由により、本論文は博士(工学)の学位を与えるに充分であり合格と認める。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験では、主に第 3 章、第 4 章の電子輸送材料の合成と有機リン光素子への応用について口頭発表を行った。その構成内容は、研究背景から結果、考察まで明確であり、論理的にまとめられたものであった。また申請者は、発表後ドープ膜の過渡リン光寿命と発光量子収率の定量的取り扱い、さらに素子データとの相関関係について、電子移動度の向上と素子の電流特性の向上との相関関係について、また Disorder model における位置的な乱れとアモルファス性について質疑応答を行ったが、これらの質問に対し、具体的かつ的確な説明を行い、自身の研究内容、背景についても十分理解しているものと判断された。以上の理由により合格と認める。</p>			