

論文内容要旨(和文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学 講座

学生番号 04522211 氏名 渡部 惣一



(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 高効率有機 EL 素子における材料、設計および作製

本論文は、筆者が山形大学 理工学研究科 博士後期課程 物質生産専攻(Yamagata University, Graduate School of Science and Engineering, Materials Science and Energy Engineering)において 2004 年 4 月から 2007 年 3 月まで、城戸淳二教授(工学博士)の下で、有機光電素子の一つである有機エレクトロルミネッセント(EL)素子の学術的および実用的観点から高性能化の研究を行った内容をまとめている。

有機 EL 素子は、有機発光ダイオードとも呼ばれる有機機能性材料を用いた発光素子である。直流・低電圧駆動であり、高輝度・高効率な発光、その上発光色も赤、緑、青(R,G,B)の三原色から白色までと自由度が高く、既存の発光デバイスと比較しても多くの優位性を有している。また次世代のフラットディスプレイに応用可能として期待されており、すでに一部携帯電話などの小型ディスプレイなど実用化が進んでいる。

しかしながら、有機 EL 素子の実用的デバイスの実現さらにそれら応用用途を考慮すると、さらなる消費電力の低減(高効率化)と長寿命化などの高性能化が求められている。飛躍的な低消費電力化が実現可能となれば、単にディスプレイ端末等の需要拡大に留まらず究極の発光デバイスとして、あらゆる光源への応用が可能となる。このためには、素子全体での特性の向上が重要となるが、有機 EL 素子ではその発光原理により効率に制約が掛かることが定性的に知られていた。そのため、効率の支配因子における定量的な学術的解明が必要であり、本研究の目指すところとした。また、これまで有機 EL 研究において高性能化(高効率化、低電圧化、カラーチューニングおよび長寿命化など)は、主に材料探索・開発に重点が置かれ行われてきた。通常、開発された材料は、物性評価、素子への応用が行われるが、素子評価での電気的特性と光学的特性の分離された議論が困難であったため、素子構造の最適化も試行錯誤的なアプローチが多いという現状であった。そこで本論文では、「材料に依存しない高性能化の手段確立」、「効率を支配する因子の理論的・実験的解明」を目的とした。具体的には、下記の 3 項目になる。

1. 低電圧駆動実現のため新しい素子構造の提案

高抵抗を有する有機薄膜の極薄膜化、キャリア濃度を高めるための化学ドーピング法

2. 高量子効率化実現のためリン光発光の利用

従来、一般的に使用されてきた蛍光材料(一重項材料)と比較し、理論上、キャリア再結合による励起子生成比率が最大で 4 倍が期待できるリン光材料の使用およびそれらを効率的に光らせるための周辺材料材料の使用。

3. 素子内部に存在する光学干渉効果の影響・効果

光学的観点からの効率支配因子の解明、高効率素子の設計指針探索

その結果として、

1. 低電圧化を実現できる素子構造の構築において、消費電力で最大 67%低減確認:Alq₃ ベースの素子において、2000cd/m²@4.0Vという低電圧駆動の実現、さらに初期輝度 1000cd/m²において3000時間以上の耐久性も確認した。このような、低電圧駆動の実現は非常に有意義な結果であったが、耐久性においても(従来の素子構造と比較して)駆動電圧の上昇が非常に小さいという興味深い結果も得た。この結果は、キャリア濃度増加に伴い、電極からのオーミックな注入が可能となり、従来の有機/電極界面と比較して、耐久性が向上したためと考えられる。以上のことから、高抵抗を有する有機薄膜の極薄膜化、キャリア濃度を高めるための化学ドーピング法を使用した新しい素子構造の構築に成功した。
2. 使用した材料の光物性に関して、室温における PL 過渡スペクトルおよび PL 量子収率の結果より、選択されたいずれの材料において、一次指数関数に従う PL 過渡スペクトルおよび 85%以上の非常に高い PL 量子収率を実現した。これは、それぞれ材料が高い三重項準位を有するため、発光中心の励起エネルギーを効率的に閉じ込めたことに起因する。本研究においては、ホスト材料のみならず、すべての電荷輸送性材料に対して評価を行い半定量的解明に成功し、素子における発光層界面での消光が発光効率を支配することを解明した。
3. 光学的観点からの効率支配因子の解明において、精密評価の確立を行った(未補正:従来使用されてきたランバーシアン仮定で算出した効率比較で、大きな差が生じる可能性を証明)。また、素子内部の光学干渉効果により、素子の外部量子効率(EQE)は有機膜の膜厚に依存して、正弦関数的に極大値・極小値が発現し、極大値は有機材料の屈折率に依存し、4分の1波長から僅かにずれることを証明した。さらに、最大で2倍近く効率の差が生じることを確認し、この実験系において、これまで困難とされた有機層の膜厚に対する素子の電気的な影響と光学的な影響を分離・定量化することに成功した。また、素子に使用する陰極材料に関して、それ自身の反射率が素子の効率を左右することも解明した。

以上のことより、EQE=27%、パワー変換効率=97lm/W が達成(当時の世界最高効率)され、材料、設計および作製による高効率化の実現に成功した。本研究は、材料および素子の観点から高効率化の手段確立、実験的に実証した。本研究は、有機光電素子研究の発展のみならず、有機機能性材料、有機エレクトロニクス分野における学術的貢献も非常に大きい。また、本研究は技術ニーズに対する意義のある位置付け、工学への十分貢献も期待できる。

これら一連の研究は、*Journal of Photopolymer Science and Technology* Vol.18, 83-86(2005)に掲載され、さらに *Japanese Journal of Applied physics* へ採択された。本論文は、発光素子において電気的な影響と、光学的な影響を分離したという観点から独創的な研究であり、さらに具体的かつ本質的な内容であり構成が明確であることから、学位申請に値する。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 16 年度入学 大学院博士後期課程 物質生産工学専攻 機能性高分子化学 講座

学生番号 04522211 氏名 渡部 惣一



論文題目 ***Material, Design and Fabrication of High Efficiency Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices***

Organic Light-Emitting Devices (OLEDs) are one of optical and electronic devices with organic functional materials and have been expected to be the next generation flat panel displays and solid-state lightings. Because, they are thin and area light-sources, and have high efficiency and high brightness. Recently, extremely high efficiencies were observed by using the phosphorescent metal complexes used as an emitting center by Forrest et al. (M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 4). The theoretical upper limit of the internal quantum efficiency (IQE) of the phosphorescent OLEDs is 100%, converting one electron to one photon, which is a fourfold higher compared with a conventional OLED with a fluorescent emitter. To achieve high quantum efficiency in the phosphorescent OLEDs, the excited energy at the phosphorescent emitter have to be confined within the emitter itself by using wide-energy gap host materials and carrier-transporting materials, which have higher triplet excited energy levels than that of the emitter. And, high power efficiencies can be achieved by reducing the drive voltages, which can be realized by using carrier-transporting materials with high mobility or by the chemical doping of the carrier transport layers.

In this work, we fabricated and investigated OLEDs with a phosphorescent metal complex was used to achieve high quantum efficiency and the chemical doping to achieve high power efficiency. In addition, the light out-coupling efficiency was improved by optimizing thickness of the organic layers and by using a highly reflective cathode metal Ag. An optimized device exhibited an external quantum efficiency (EQE) of 27% (95 cd/A) and a high power efficiency of 97 lm/W at 100 cd/m² at 3.1V.

(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

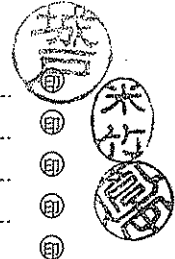
主査 城戸 淳二 教授

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 渡部 惣一

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

高効率有機 EL 素子における材料、設計および作製

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 06 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	渡部 悠一
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、有機光電素子の一つである有機 EL 素子の高性能化の研究として、全編で計 4 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 2 章について詳細を示した。</p>			
<p>第 1 章では、緒論として発光性物質やそれらを使用した発光素子に関して代表的なものを例に挙げ、有機光電素子の一つであり本論文の主題である有機 EL 素子との比較および特徴づけを行った。さらに有機 EL 素子の歴史的背景、原理的説明、本研究の社会的背景などを記述した。具体的には、これまで高性能化の議論の大半を占めていた材料の観点からのみではなく、素子設計に関して、特に光学的な影響を定量的かつ精密に評価することにより、電気的影響と分離した議論の構築の重要性、新規性について述べた。</p>			
<p>第 2 章では、題目を「高効率有機 EL 素子における材料、設計および作製」とし、緒論で提案した目的に対しての実験的検討およびその理論的考察を記述してある。有機 EL 素子において、これまで散発的に行われてきた高性能化を有機機能性材料、素子構造、作製の 3 要素を系統のおよび組み合わせとして検討を行った。特に「化学ドーピング層と光干渉効果」の組み合わせに着目して行った高効率化・光学的最適化は、有機 EL 素子において電気的・光学的影響を分離することを可能とし、さらに有用性を実証することに成功した。この設計指針に基づき最終的な結果として、97 lm/W (at 100 cd/m²) という世界最高記録の高効率リン光有機 EL 素子 (緑色発光) の実現に成功した。この値は極めて高く、蛍光灯や LED を越えるものである。有機 EL 素子において電気的、光学的影響の議論を分離し、材料および素子の構造に関して極めて高いレベルの高性能化を実験的に検討・実証した。これまでこのような切り口での研究例が無く、新しい切り口と言える。</p>			
<p>第 3 章では、光干渉効果を引き起こす有機 EL 素子の陰極側の正反射材料を拡散反射材料に置き換えることにより、光学的な観点からの効率の膜厚依存性の低減を検討した。材料には、白色かつ結晶性有機材料である材料を使用し、陰極側に配置することにより作製、およびその効果を実験的および理論的に検討した。本章では、有機 EL 素子に拡散反射の概念を取り入れた研究を行い、その可能性を示唆しており多くの興味深い知見が得られている。これまで正反射性陰極金属を使用していた有機 EL 素子の概念を変えるものであり、独創的かつ有用であることが証明された。第 4 章では、第 2 章および第 3 章の研究より、総括的考察をして内容をまとめた。</p>			
<p>これら一連の研究は、学術論文 2 報、国際学会 5 件、国内学会 6 件において発表しており、またその反響も大きいことから、発光素子として、また有機エレクトロニクス分野における本研究の重要性が示される。</p>			
<p>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、合格と認める。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験では、干渉効果の実験結果に対して素子の光取り出し効率の向上率、シュミレーションの構築・結果について、ノンドープ層/化学ドーブ層の割合変化に対するキャリア量と素子の外部量子効率の定量性に関する質問などがあり、申請者はこれら質問に対し適切かつ具体的な説明を行い、自分の研究内容や周辺内容において十分かつ本質的に理解していることが示された。また、発表内容が独創的、具体的かつ本質的であり、さらに構成が明確であることから、合格と認める。</p>			