

論文内容要旨 (和文)

平成25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 清野 雄基



論 文 題 目 エキサイプレックスホストを用いた高効率青色有機ELデバイスの開発

高性能有機 EL 素子は環境低負荷型のディスプレイや次世代固体照明として期待されている。有機 EL 素子では一般に発光色素の濃度消光を抑制するためホスト材料へ少量ドープする手法が用いられている。用いるホスト材料によって素子効率は大きく変化するため、ホスト材料は重要な役割を担っている。近年、エキサイプレックスをホスト材料として用いた有機EL素子の高効率化、低電圧化が注目を集めている。現状、青色エキサイプレックスの開発が遅れており、エキサイプレックスホスト材料を用いた青色有機EL素子に関する報告例はほとんどない。したがって、青色素子へ応用できるワイドギャップなエキサイプレックスの開発が求められている。本研究では「エキサイプレックスホストを用いた高効率青色有機ELデバイスの開発」を目的とし、それを実現するワイドギャップなエキサイプレックスを創出する。一般に発光量子効率の低いエキサイプレックスを発光材料としてではなく、高い発光量子効率を示す青色蛍光発光材料のエネルギー移動の媒体として利用し、機能分離することで高効率化を図るとともに、青色エキサイプレックスの形成条件および効率的なTADFを示すエキサイプレックスの設計指針、デバイス設計指針の導出も目指す。

1. ワイドギャップな青色エキサイプレックスの探索

高効率かつ低駆動電圧を両立する高性能青色有機EL素子を実現するためには、高い三重項エネルギーを有するドナー分子およびアクセプター分子の組み合わせから形成されるエキサイプレックスを系統的に検討しワイドギャップなエキサイプレックスの設計指針の導出が必須である。新規な高T1ドナーおよびアクセプター分子を設計・開発し、28種のドナー、アクセプターの組み合わせについてエキサイプレックス形成の検証を行い、14種の青色エキサイプレックスの開発に成功した。それらの化学構造と光物性の観点から、エキサイプレックスを形成するための設計指針を導出した。

2. エキサイプレックスホストを用いた高効率青色リン光素子の開発

低駆動電圧・高効率・高演色性白色有機EL素子ためには、深い青色リン光素子の開発は必須である。エネルギーギャップ3.29 eV以上を示すSiDMAC:BSPFPからなる青色エキサイプレックスをFirpicよりも深い青色リン光錯体である(dfppy)₂Ir(acac)のホスト材料として応用し、素子を作製した。用いるホスト材料とドープ濃度を検証し最適化することで、100 cd/m²時、3.04 V、電力効率31.8 lm/W、電流効率30.8 cd/A、外部量子効率17.0%を示す低駆動電圧と高効率を両立した有機EL素子の開発に成功した。これらの結果は、同リン光材料を用いた先行研究と比較し、2 Vの駆動電圧低減と1.5倍の電力効率の向上を達成している。

3. ΔE_{ST} の小さなホスト材料を利用した青色蛍光有機EL素子の開発

ホスト-ゲスト間のエネルギー移動機構に基づく有機EL素子においては、駆動電圧を低減させるためにホスト材料は、ゲスト分子よりも高い三重項エネルギーを持ちつつ、一重項エネルギーを縮小する必要がある。したがって、 ΔE_{ST} の小さなTADF材料やエキサイプレックスなどをホスト材料として用いることは、素子の低電圧化において非常に有利であると言える。 ΔE_{ST} の小さなホストを用い、ホストの三重項励起子のアップコンバージョンにより生成した100%の一重項励起子をフェルスター機構にて全て汎用蛍光材料へエネルギー移動させることで、全ての励起子を発光に寄与させることができ、理論上リン光素子と同等の効率が達成できる。その際、デクスター機構を最小限にするためドーブ濃度を極めて低く(<1wt%)する必要がある。TADFホストとして、効率的なTADFを示すDMAC-DPSとSiDMAC:KH-2、SiDMAC:2CzSOからなるエキサイプレックスホストとして用い、青色蛍光材料TPBeへ応用し高効率な青色蛍光有機ELを開発した。DMAC-DPSをホストとして用いた青色蛍光素子において最大外部量子効率 9.5%、SiDMAC:KH-2からなるエキサイプレックスホストを用いた青色蛍光素子において最大外部量子効率 6.5%を達成した。

4. エキサイプレックス-ホストシステムによる高効率青色素子の開発

青色エキサイプレックスは緑色エキサイプレックスに比べ、弱い分子間電荷移動相互作用のため高い発光量子効率を得ることは困難である。これまで用いられてきた蛍光発光材料、リン光発光材料、TADF材料は、濃度消光を抑制するためホスト材料に分散させ高い発光量子効率を得てきた。ドナー・アクセプターの二分子からなるエキサイプレックスに関しても、一つの発光材料として見なせば、ホスト材料に分散させることで濃度消光を抑制し且つ凝集抑制による発光波長のブルーシフト化も期待できると考え、このエキサイプレックス-ホストシステムにより、比較的高い発光量子効率を示す緑色エキサイプレックスの発光量子効率を高め、同時に青色エキサイプレックスへ変換させるという、新しい手法の確立を目指した。検証したExciplex(TAPC:mBCzSO=1:1):DMAC-DPS系において発光量子効率の向上と発光のブルーシフトを確認でき、デバイス特性においても大幅な向上が見られた。エキサイプレックスが凝集していることは、これより明らかとなり、適切なホスト材料へ分散させることで、発光特性を制御できることを明らかにした。

本論文では、以上の4項目について研究開発を進め、ワイドギャップなエキサイプレックスの探索に成功し、高効率な青色リン光素子、青色蛍光素子の開発に成功した。エキサイプレックス-ホストシステムにより得られた知見は、今後の有機ELの研究開発に大いに貢献できると確信している。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 28 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 印
 副査 夫 勇進 印
 副査 笹部 久宏 印
 副査 印
 副査 印



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 清野 雄基		
論文題目	エキサイプレックスホストを用いた高効率青色有機 EL デバイスの開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 28 年 2 月 8 日～ 平成 28 年 2 月 15 日
論文公聴会	平成 28 年 2 月 15 日	場 所	工学部 11 号館 2F 大会議室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 28 年 2 月 15 日
学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)			
<p>本論文は、エキサイプレックスホストを用いた高効率青色有機 EL デバイスの開発について、全編で計 7 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 章と第 5 章について詳細を審査した。</p> <p>第 1 章では、緒論として有機 EL 素子の基礎と本研究の背景を説明し、有機 EL 素子の駆動原理や発光材料およびホスト材料の変遷について詳細に記述してある。また、エキサイプレックスが有機 EL 素子の高効率化のための鍵であることを述べ、有機 EL へのエキサイプレックスのアプローチの仕方、重要性と新規性について述べてある。</p> <p>第 2 章から第 3 章にかけて、ワイドギャップな青色エキサイプレックスの設計、新規ドナー・アクセプター分子の合成、エキサイプレックス形成の検証と形成条件の導出について量子化学計算をもとに電子物性、化学構造の観点から述べ、青色エキサイプレックスを青色リン光発光材料のホスト材料として利用した光学特性およびデバイス特性について記載してある。先行研究より大幅な低電圧化を達成しており大きな成果を得ている。</p> <p>第 4 章では、青色エキサイプレックスの熱活性型遅延蛍光 (TADF) の特性評価、TADF 分子と TADF エキサイプレックスを青色蛍光発光材料のホスト材料として利用したデバイス特性について述べている。</p> <p>第 5 章では、青色エキサイプレックスにおける低い発光量子効率の問題点を解決するための新しい手法について述べ、エキサイプレックス-ホストシステムを用いることで、発光量子効率の向上のみならず発光色を制御できることを明らかにし、デバイス特性においても大幅な高効率化を達成している。これらのアプローチは本分野において非常に独創的であり、有機 EL 素子の高性能化への指針を明確に提示するものであり、極めて有用である。</p> <p>本研究の成果は、これまで、4 報の査読付き学術論文、13 件の国内外学会での発表にまとめられ、特に Advanced Materials 誌に発表した論文は一年で 20 回以上引用され、Top1%の論文に選出され、高い評価を得ている。また、実用的にも重要な発明であり、2 件の特許出願を行っている。成果については十分満足できるものである。</p> <p>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たしているため、合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>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 50 分の口頭発表、ならびに 40 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および研究内容や課題点を十分に理解していることが示され、発表内容は具体的な高効率化への指針が示されており、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。</p>			