

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 宇田川 和男



論 文 題 目 白色有機ELの高効率化に関する研究

有機ELデバイスは、自発光、面光源、薄膜構造を有するこれまでの表示デバイスとは異なる特性をいくつも持った特徴的なデバイスである。このような特徴を利用して、近年では、携帯電話のディスプレイや大型テレビなどに展開され、注目を集めている。また、面光源という特徴から、これまでにない照明用途としての展開が期待されている。

これまでに、高効率、かつ長寿命な有機ELデバイスは、報告されているが、主にその発光色は、赤や緑といった可視光領域においても530 nm以上の長波長側におけるデバイスである。よって、有機ELの白色化において、ボトルネックとなっているのは、青色デバイスの効率による制約を受けていると言っても過言ではない。近年、青色リン光発光材料についても研究が進み、様々な配位子を有する青色リン光発光材料が開発されている。代表的な青色発光材料を特徴的な配位子で分類すると、フェニルピリジン系、カルベン系、フェニルイミダゾール系の3種が高効率青色リン光発光材料として挙げられる。

本研究では、青色リン光材料として、フェニルイミダゾール系材料*fac*-tris(mesityl-2-phenyl-1H-imidazole)iridium(III) [*fac*-Ir(mpim)₃]を検討した。*fac*-Ir(mpim)₃は、これまで一般的に用いられていた青色リン光材料Iridium(III)bis[(4,6-difluorophenyl)-pyridinate-N, C2']picolate (FIrpic)と比較して、浅いイオン化ポテンシャル (I_p) と電子親和力 (E_a) を有していることから、*fac*-Ir(mpim)₃に適したホスト材料を選定する自由度は、比較的高いと考えられる。

デバイスを高効率化するために、*fac*-Ir(mpim)₃とホスト材料の組み合わせによる電子及びホールの注入性及び輸送性を詳細に調べた上で、発光層構造(ダブル発光層構造)を設計した。そのデバイス特性は、正面輝度測定によるランバertian仮定によるのではなく、HTL及びETLの膜厚を調整することで、デバイス特性を維持しながら、配光パターンを調整し、光取出し技術を用いることなく、100 cd m⁻²時に電圧3.04 V、外部量子効率29.6 %、電力効率75.6 lm W⁻¹を得た。この結果は、デバイス本来の特性を過大評価することなく表しており、当時における青色リン光デバイスの世界最高効率を達成した。

100 cd m⁻²時における高効率青色デバイスの開発に成功したが、照明用途を想定した場合、より高輝度領域における高効率化が必要となる。ダブル発光層構造の場合、電荷蓄積に伴う電圧上昇を引き起こすことで、高輝度領域におけるロールオフが大きい。そこで、電荷注入性を低下することなく、電荷蓄積を防ぐデバイス構造として、バイポーラ性ホスト材料の混合、すなわち3源蒸着発光層(混合ホスト構造)について検討を行った。

発光層内部において、ホール及び電子がどのような振る舞いをするかを詳細に検討し、ダブル発光層構造と比較することで、発光層内で起きている電圧ロス成分を抽出し、改善する構造とすることで、デバイス効率の高効率化を達成した。混合ホスト構造を用いた青色リン光デバイスは、100 cd m⁻²時において、2.93 Vとこれまでにない低電圧駆動を実現し、電力効率86.0 lm W⁻¹、外部量子効率32.5 %を達成した。また、高輝度領域である1000 cd m⁻²時における駆動電圧は、3.25 Vと低電圧駆動を実

現し、そのデバイス効率は、電力効率77.6 lm W⁻¹、外部量子効率32.6 %と高輝度領域での高効率化も達成することができた。ダブル発光層構造と比較して、電力効率は、100 cd m⁻²時+13 %、1000 cd m⁻²時では+41 %もの効率向上に成功した。

上記のように、高効率青色リン光デバイスの開発に成功したことから、この発光色の補色関係にあるオレンジ色発光材料 ([PQ₂Ir(dpm)]) を導入することによる2色混色型白色ELデバイスの検討を行った。先の青色リン光デバイスの高効率化において見出したダブル発光層構造と混合ホスト構造の2つの構造においてオレンジ色発光材料の導入による白色化を検討した。

ダブル発光層におけるオレンジ色発光層導入は、発光層内における電荷蓄積の影響を考えると、発光層中央部へ配置することが良いと予想でき、実際に発光層中央部 0.5 nm ずつ2種類のホスト材料にドーピングすることによって、非常に高い効率を得ることができた。この時のデバイス特性は、配光性を考慮して、100 cd m⁻²時に電圧 3.26 V、外部量子効率 27.2 %、電力効率 57.4 lm W⁻¹、CIE 色度座標 (0.46, 0.43) と高効率白色デバイスの開発に成功した。

また、青色リン光材料の場合と同様に、発光層を混合ホスト材料とした場合での白色化の検討を行い、混合ホスト型白色デバイスの配光特性を考慮したデバイス特性は、100 cd m⁻²時に電圧2.96 V、外部量子効率22.9 %、電力効率51.7 lm W⁻¹、CIE色度座標 (0.41, 0.42) と白色デバイスの場合も青色デバイスの場合と同様に、駆動電圧の大幅な低減をすることができた。しかし、デバイス効率においては、ダブル発光層にて得られた特性に劣るものとなった。発光層を混合ホスト構造とすることで、再結合領域が広がっていることが予想され、薄膜でのオレンジ色発光層の挿入では、注入される電流の増加に伴って、再結合領域が移動していることがELスペクトルより示唆された。よって、混合ホスト型発光層の場合、極薄膜ではなく、別の方法による発光層構造の設計が必要となる。例えば、発光層内の再結合領域が形成されていると考えられる発光層のホール輸送層側半分程度にオレンジ色発光材料を導入 (4源蒸着) することが可能であれば、さらなる白色デバイスの効率向上が期待出来ると考えられる。

本論文では、青色リン光材料の発光効率を理論限界まで引き出すデバイス構造の設計手法を見出した。この手法は、今後の新規材料開発において、材料本来の特性を測る一つの手段になると期待できる。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2016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 夫 勇進

副査 中山 健一

副査 笹部 久宏

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	専攻・分野名 有機材料工学専攻 有機デバイス分野 氏名 宇田川 和男		
論文題目	白色有機 EL の高効率化に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2016年 2月 12日～ 2016年 2月 15日
論文公聴会	2016年 2月 15日	場 所	工学部 11号館 2F 会議室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2016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、白色有機 EL デバイスの高効率化に関して全6章から構成されており、最終試験においては主に第3～5章について詳細に審査を行った。論文の内訳及び審査結果について下記に示す。</p> <p>まず、第1章において、有機 EL デバイスの基礎とこれまでの有機 EL デバイスの高効率化に関する研究について述べた。特に、高効率白色有機 EL デバイスにおいて、青色有機 EL デバイスの高効率化が重要であり、発光材料の物性とデバイス構造の面から、白色有機 EL デバイスの高効率化への指針について述べてある。第2章においては、本研究を遂行する上で使用した装置及び機器や材料に関して記述してある。</p> <p>第3章では、青色発光材料にこれまで報告例の少ないフェニルイミダゾール系材料 <i>fac</i>-tris(mesityl-2-phenyl-1H-imidazole)iridium(III) [<i>fac</i>-Ir(mpim)₃]を使用し、周辺材料や積層型発光層構造を最適化することによって、発光機構を明らかにし、極めて高い外部量子効率 30%を有する高効率青色リン光有機 EL デバイスの開発に成功しており、その発光機構について考察してある。</p> <p>第4章では、青色リン光デバイスの更なる高性能化を目指し、発光層ホスト材料の混合による発光層内部での各キャリアの振る舞いを詳細に記述してある。前章において見出した積層型発光層構造との違いを比較検討し、電圧ロス成分を抽出し、改善する構造とすることで、デバイスの高効率化を達成している。これにより、これまで困難であった高効率、低電圧駆動かつ高輝度領域での低ロールオフといった3つの特性を有する高効率青色リン光デバイスの開発に成功した。</p> <p>第5章では、前述した3, 4章における高効率青色リン光デバイスをベースに用いた白色有機 EL デバイスの開発について記載してある。有機 EL デバイスの白色化を行う上で、その発光機構を明らかにすることで、1000 cd m⁻²時、電圧 3.29 V、外部量子効率 24.4%と高輝度領域における駆動電圧の低減とデバイス効率のロールオフ抑制の両立に成功しており、報告されている白色有機 EL の中でも最も高い性能を達成するのに成功している。</p> <p>本研究の成果は、2本の学術論文(英文2報)として纏められている。また、国際学会2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。</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足しているため、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。</p>			