

# 論文内容要旨 (和文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程生体センシング機能工学専攻機能センサー工学講座

学生番号 01522406

氏 名 Dao Thanh Kinh Luan 印

(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 アクセプター材料の合成と有機 EL 素子への応用

有機 EL 素子は絶縁性有機層を両電極で挟んだ電荷注入型発光素子であるため、電荷注入過程でのキャリア注入エネルギー障壁の大きさが素子性能における大きな課題となっている。このキャリア注入エネルギー障壁を小さくするために電極と有機層間にバッファ層を設けることが提案されている。

本研究では陽極/有機層界面に陽極バッファ層として化学ドーピング共蒸着層を用いた。共蒸着バッファ層のドーパントとして既存アクセプター  $F_4TCNQ$  の代わりにシアノ基置換した一連のキノイド骨格含有アクセプターを合成した。ホストとしては NPD、TPTE1、TPADPB、2-TNATA を使用した。まず、 $F_4TCNQ$  と同等な強いアクセプター  $(CN)_2TCNQ$  を NPD と共蒸着し素子のバッファ層に応用した。このバッファ層を有する素子は電流密度 ( $mA/cm^2$ )、輝度 ( $cd/m^2$ )、視感効率 ( $lm/W$ ) 及び電流効率 ( $cd/A$ ) が著しく向上し、素子の高効率化、低電圧化に成功した。これはバッファ層を化学ドーピングすることによってラジカルカチオンが発生し、陽極界面においてキャリア密度が増加したため、陽極/有機層間界面のホール注入障壁が低くなり陽極からのホール注入効率が向上したためと考えられる。これによって素子寿命が約 20 倍向上した。NPD の代わりに TPTE1、TPADPB をホストとしたときも同様であった。この中、TPADPB は新規ホール輸送性材料として合成し検討した。TPADPB のイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) が 5.16eV と低くかつ移動度が一般的なホール輸送材料 NPD よりも早いと考えられる。TPADPB を素子のアンドーピングバッファ層として用いても素子の初期特性において、低電圧駆動による高視感効率が実現された。

$(CN)_2TCNQ$  をホストとの共蒸着以外、単膜バッファ層としたときも素子の電流密度、輝度が大きく向上した。これは  $(CN)_2TCNQ$  の電子アクセプター性が強いいため、電子引き抜き層としてホール輸送層 (HTL) から電子を引き抜いて陽極に輸送したと考えられる。その結果、HTL に発生したホールが発光層側に移動し、全体的に電荷が素子内輸送されることになる。そこで、 $(CN)_2TCNQ$  の電子引き抜き特徴を生かし、素子の電子注入層として検討したところ、電子注入層が LiF を使用する従来の素子と同等な電流密度-電圧、輝度-電圧特性を示した。これよりアクセプター  $(CN)_2TCNQ$  は有機 EL 素子の陽極バッファ層として機能するだけでなく電子注入層としても有望であることがわかった。

他、 $(CN)_2TCNQ$  を  $F_4TCNQ$  と素子寿命特性を比較したところ同等な特性を示したが、 $(CN)_2TCNQ$  は昇華温度がより高いため有機層を同一チャンバーで作製しても発光層のクエンチングが観測されなかった。

次に(CN)<sub>2</sub>TCNQ より弱いアクセプター TCBAQ を単膜バッファ層としての特性を調べた。薄膜 TCBAQ をバッファ層として用いることによって素子の駆動電圧の低下が見られなかったものの、電流効率の向上が得られた。これは、TCBAQ の電子吸引力が弱いためホール輸送層から陽極に電子の引き抜きが妨げられ、その結果素子内注入されるキャリアのバランスが整え、注入されたキャリアの数に対する発光輝度の効率が改善されたためである。

以上よりこれら陽極バッファ層は有機 EL 素子の低電圧・高効率化に非常に有用な新しい手法であると考えられる。

## 論文内容要旨 (英文)

平成 13 年度入学 大学院博士後期課程生体センシング機能工学専攻機能センサー工学講座

学生番号 01522406

氏 名 Dao Thanh Kinh Luan 印

論文題目 Syntheses of Electron Acceptor Materials and There's Application to  
Organic EL Devices

Organic electroluminescent devices (OELDs) are carrier injection type devices having organic thin layers sandwiched between two electrodes. Because the insulating characteristic of these organic layers, carrier (hole and electron) need to overcome the barrier heights at the electrode/organic interfaces to be injected in. These barrier heights can be lowered by inserting carrier-injecting layers, or buffer layers, into the electrode/organic interfaces. In this study, we synthesized TCNQ derivatives acceptors and used as dopant for coevaporated anode buffer layer in OELDs.

First, we utilized  $(CN)_2TCNQ$  instead of the conventional strong electron acceptor  $F_4TCNQ$  as dopant and NPD as host for coevaporation buffer layer. Devices having this coevaporation buffer layer showed higher current density ( $mA/cm^2$ ), luminance ( $cd/m^2$ ), luminous efficiency ( $lm/W$ ), and current efficiency ( $cd/A$ ) compared with the device without an anode buffer layer. This can be attributed to lower injection barrier height caused by the formation of radical cations in buffer layer by doping  $(CN)_2TCNQ$  acceptor. Thus, life-time of device was improved significantly to 20 times by inserting this doping buffer layer. Utilizing other host like TPADPB and TPTE1, high device performance were also obtained.

Besides, due to the strong electron accepting ability of  $(CN)_2TCNQ$ , which can applied as an effective thin carrier injecting layer for both electrodes. Here,  $(CN)_2TCNQ$  acts as an electron withdrawing layer to transfer electron from hole transporting layer or cathode to anode. Other weak electron acceptors like TCBAQ was used as a thin anode buffer layer which acts as controlling the balance of injected carriers. Devices having this thin buffer layer showed higher current efficiency.

Thus, we demonstrated that these electron acceptors can acts as an effective dopant for coevaporation buffer layer or as a thin electron withdrawing layer in OELDs.

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

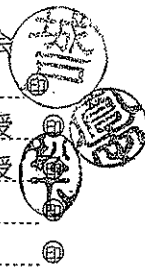
主査 城戸 淳二 教授

副査 倉本 憲幸 教授

副査 松下 浩一 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 生体センシング機能工学 専攻

氏名 Dao Thanh Kinh Luan

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

電子アクセプター材料の合成と有機EL素子への応用

3. 学位論文公聴会

開催日 平成19年2月6日

場所 工学部2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1月23日 ~ 平成19年2月6日

最終試験 平成19年2月6日 ~ 平成19年2月7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	生体センシング機能工学	氏名	Dao Thanh Kinh Luan
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、有機 EL 素子の低駆動電圧化、高効率化や長寿命化の研究として、全編で計五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。</p> <p>第一章では、緒論として有機 EL の歴史的背景から今日まで遂げた進歩を述べた。さらに将来の実用化に向けてまだ残っている課題を述べた。この中から素子の高電圧駆動課題の解決手法として陽極バッファ層の導入について記述した。特に化学ドーピング手法が画期的な方法であることを述べた。</p> <p>第二章では、化学ドーピングバッファ層に用いられるホストとドーパントのエネルギーマッチング条件を検討した。ドーパントとしては既存アクセプター <math>F_4TCNQ</math> の代わりに <math>TCNQ</math> 誘導体アクセプター <math>(CN)_2TCNQ</math> を合成した。ホストとしては <math>TPADPB</math>、<math>TPTE1</math>、<math>NPD</math>、<math>TAPC</math>、<math>TCTA</math> を使用した。検討した結果から <math>TPADPB</math>、<math>TPTE1</math>、<math>NPD</math>、<math>TAPC</math> がバッファ層のホストとして機能することがわかった。ホストとドーパントの最適なマッチングエネルギーは <math>0.3eV</math> 以内であることがわかった。このマッチングエネルギーで組み合わせたホストとドーパントのバッファ層を有する素子は電流密度 (<math>mA/cm^2</math>)、輝度 (<math>cd/m^2</math>)、視感効率 (<math>lm/W</math>) 及び電流効率 (<math>cd/A</math>) が著しく向上し、素子の高効率化、低電圧化に成功した。これはバッファ層を化学ドーピングすることによってラジカルカチオンが発生し、陽極界面においてキャリア密度が増加したため、陽極/有機層間界面のホール注入障壁が低くなり陽極からのホール注入効率が向上したためと考えられる。これによって素子寿命が約 20 倍向上した。<math>(CN)_2TCNQ</math> をホストとの共蒸着以外、単膜バッファ層としたときも素子の電流密度、輝度が大きく向上し長寿命化した。これは <math>(CN)_2TCNQ</math> の電子アクセプター性が強いため、電子引き抜き層としてホール輸送層 (HTL) から電子を引き抜いて陽極に輸送したと考えられる。その結果、HTL に発生したホールが発光層側に移動し、全体的に電荷が素子内輸送されることになる。これはこれまでバッファ層の概念を変えるものであり、独創的かつ実用であることが証明された。また、<math>(CN)_2TCNQ</math> を <math>F_4TCNQ</math> と素子寿命特性を比較したところ同等な特性を示したが、<math>(CN)_2TCNQ</math> は昇華温度がより高いため有機層を同一チャンバーで作製しても発光層のクエンチングが観測されなかった。</p> <p>第三章では、<math>DCNQI</math> 誘導体アクセプター <math>Br_2DCNQI</math>、<math>Cl_2DCNQI</math> をドーパントとして合成した。ホスト <math>m</math>-MTDATA に分散した溶液からスピンコート法により作製したバッファ層は素子の低電圧化・高効率化に成功した。</p> <p>第四章では、合成したテトラシアノ含有アントラセン誘導体 <math>TCAQ</math>、<math>TCBAQ</math>、<math>TCPQ</math> アクセプターは立体障害が大きいため昇華温度が高く蒸着チャンバー内を汚染しなかった。しかし、これら材料は電子アクセプター性が弱いためバッファ層のドーパントとして機能しなかった。第五章では本論文の研究内容を総括的考察を述べた。これら一連の研究は学術論文一報、国際学会一件を発表した。</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、バッファ層に求められる条件、<math>NPD:(CN)_2TCNQ</math> 共蒸着バッファ層のもっとも高い導電性を示したドーピングモル比率が 1 対 1 ではなく 1 対 3 である理由、<math>(CN)_2TCNQ</math> の高濃度ドーピングにおいてホール以外電子も流れるではないかなどの質問があり、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>			