

論文内容要旨 (和文)

平成26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 永井 勇次



論文題目 エキサイプレックスホストを用いた高効率深赤色有機EL素子の開発

有機EL素子は有機化合物(炭素を主成分とする化合物)に電気を流すことで有機化合物が直接発光を示すことから、バックライトを用いるLEDに対して、薄い、軽量、フレキシブル、広視野角など既存の光源とは異なる特徴を有する。そのため、高効率有機EL素子はディスプレイとしての用途だけでなく、デザイン性に富んだ照明用途としての応用が期待される。現在可視光領域(380~780nm)に発光を示す有機EL素子の中でも、450~620nmの純青色から橙色に発光を示す有機EL素子の外部量子効率(η_{ext})は理論限界に匹敵する30%が実現されている。しかしながら、発光波長が650nmよりも長波長側の深赤色領域に発光を有する有機EL素子の外部量子効率は10%程度と極めて低い。深赤色領域の発光は医療用光源や美術品の照明、植物育成用の光源として有用であることから高効率化が期待される。深赤色有機EL素子の効率向上に向けた課題として、i) 高い発光効率を示す発光材料の開発、ii) 光学バンドギャップの狭い深赤色発光材料のための周辺材料の開発が挙げられる。本論文では、高効率かつ長寿命な深赤色有機EL素子の開発を目的として、電子親和力(E_a)が調整可能なn型ホスト材料の開発を行い、p型有機半導体材料NPDとの間に形成されるエキサイプレックスホストを用いて素子特性の比較検証を行った。また、深赤色有機ELパネルを開発し、実際に植物育成に応用した。本論文は全6章で構成されており、1章では有機ELの背景、2-4章では開発したn型ホスト材料を用いた実験結果について、5章では大面積パネルを用いた植物栽培、6章では得られた実験結果を総合的に考察する。

1. 深赤色リン光発光材料へのエネルギー移動が可能なエキサイプレックスホストの探索

エキサイプレックスは励起分子とそれと相互作用する基底状態の分子が異種の場合に形成される励起錯体のことを指しており、ホスト材料として用いた際、i) ドナー・アクセプター分子の組み合わせの多様性、ii) 混合比の最適化による素子中でのキャリアバランスの調整、iii) 自身の長い励起寿命(μs)による高いエネルギー移動効率などの特徴を示すことから、素子の低電圧駆動・高効率化が期待できる。本論文では、670nmに発光を示す深赤色発光材料(DPQ)₂

Ir(dpm)へのエネルギー移動が可能である、言い換えると、エキサイプレックスの発光が(DPQ)₂Ir(dpm)の吸収スペクトルと重なりを持つ計9種のn型ホスト材料の開発を行った。一連の材料は80~100°C高いガラス転移温度(T_g)を示し、AFM測定から平均ラフネス0.2 nmのなめらかな膜質を確認した。光学特性の評価では、いずれの材料においてもp型ホスト材料NPDとの間にエキサイプレックスホストを形成した。NPD-新規ホスト間で形成されるエキサイプレックスを用いた素子の比較検証を行い、深赤色有機EL素子の高効率化に有効なホスト材料の設計指針の導出を試みた。

2. エキサイプレックスホストを用いた高効率・長寿命深赤色有機EL素子の開発

開発したホスト材料を大別すると、ジベンゾチオフェン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ベンゾフロピリミジン誘導体の3種類となる。ジベンゾチオフェン誘導体4DBT46TRZを用いた深赤色有機EL素子は発光開始電圧 2.41 V、最大外部量子効率 17.9%、初期輝度 170 cd/m²という性能を発揮し、30%輝度減衰寿命(LT₅₀)は890時間を示した。開発した3種の材料間で観測された駆動電圧の差に関して電子オンリーデバイスの評価を行ったところ、トリアジンを含む材料が最も低電圧駆動を示した。一方で、ピリミジンを含む材料は置換位置によって電子輸送特性が異なったことから、自身の立体障害により軌道の重なりが阻害されることで電子輸送特性が低下することが明らかになった。素子寿

命の向上を期待して設計したジベンゾフラン誘導体ではジベンゾフランとトリアジンを組み合わせた4DBF46TRZを用いた素子で発光開始電圧 2.43 V、最大外部量子効率 16.0%を示した。ジベンゾフラン誘導体においても電子輸送性の違いを検証したところ、トリアジン、ピリミジン間の置換位置と電子輸送特性の関係はジベンゾチオフェンと同様の相関が得られたことから、ホスト自身の立体的ねじれは素子中での電荷輸送性能の低下を引き起こすことが明らかとなった。また、ジベンゾフラン骨格に窒素原子を2つ導入したベンゾフロピリミジンを用いた材料群はいずれの材料においても発光開始電圧が 4Vほど高くなったが、CzBFPm、DBFBFPm、DBTBFPmそれぞれが最大外部量子効率 15%以上とほぼ理論限界の値を示した。中でも、DBFBFPmに関してはLT₅₀が300時間に到達するなど、材料の高い電気化学的安定性が期待される。これらの結果からジベンゾチオフェンやジベンゾフラン、ベンゾフロピリミジン骨格は素子寿命の向上に有用であるだけでなく、良好な電子輸送性を維持しつつ、高い電気化学的安定性を持つというホスト材料の設計指針を導出した。

3. 植物育成用大面積有機ELパネルの開発

開発した深赤色有機EL素子の中でも効率・寿命ともに高い数値を実現した4DBF46TRZを用いて植物育成用の大面積有機ELパネルを真空一貫型の大型蒸着機で作製した。素子作製に際して、有機ELユニットを電荷発生層(Charge generation layer: CGL)を介してn段積層するマルチフォトンエミッション(MPE)構造を用いた。この構造では同電流値における輝度が有機ELユニットの積層数に比例して向上するため、高輝度が必要な植物栽培用のパネル作製には必須である。通常の素子とは異なり、大面積パネルを作製するためには蒸着の際に用いる材料だけでなく、素子のリークを抑えるためにバッファ層の検討を行う必要もあるため、材料の大量合成、並びに、バッファ層の検討を行った。また、素子に応用した際、光取り出しの低下を抑制するために有機ELユニットの膜厚の調整を行い、積層数に応じた電流を素子中に流すためのCGL層の材料検討を行った。

4. 人工気象室の立ち上げと植物育成

基礎研究として開発した深赤色有機EL素子を応用するために、上述した大面積パネルを導入する人工気象室の立ち上げを行った。植物栽培に関する論文、並びに、米沢市の安全野菜工場で使用されている育成条件(気温: 21°C、湿度: 65%、二酸化炭素濃度: 800 ppm、培養液の電気伝導度: 0.4 mS/cm)を基にサンチュの栽培を行った。栽培に用いる光源は蛍光灯、植物育成用LEDパネル、有機ELの3種類で比較を行った。植物育成に必要な光量は一般的に光合成光子束密度(Photosynthetic photon flux density: PPF)で表され、使用した光源のPPFDを放射輝度計で測定したところ、それぞれ蛍光灯: 340 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ 、LED、有機EL: 57 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ という数値が得られた。植物育成の実験を播種から収穫まで行った。定植後の評価を1週間毎に行い、栽培時の評価項目を草丈、茎の太さ、葉数、葉長、葉幅、収穫時の重さなど、一般的な評価項目で比較を行った。草丈、葉幅、葉長が有機EL≒LED>蛍光灯という結果が得られたことから、サンチュは植物が光の当たる方向へ成長しようとする性質(光屈性)に基づいた成長を確認した。

以上のように、本論文では新規n型ホスト材料の開発を行い、NPDとの間に形成されるエキサイプレックスからのエネルギー移動を用いることで高効率深赤色有機EL素子の開発を行った。また、深赤色パネルの大面積化から植物栽培まで行うことで、研究室で行うことのできる基礎研究から応用まで全て網羅した。本論文の執筆にあたって合成を行ったジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ベンゾフロピリミジン骨格を導入した材料は高い酸化耐性を持つことから長寿命な素子開発に有効であることを示した。中でも、ベンゾフロピリミジン骨格はドナー部位にカルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンを導入したいずれの材料においても500時間以上の30%輝度減衰寿命を示したことから、深赤色有機EL素子だけでなく、他の発光有機EL素子の素子寿命の向上に有効であると期待できる。これはジベンゾフランだけでは補うことのできない大きな利点であることから、今後、任意かつ詳細なエネルギー準位の制御による更なるデバイスの高効率化が期待できる。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 29年 2月 14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 笹部 久宏 印
 副査 横山 大輔 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	永井 勇次
論文題目	エキサイプレックスホストを用いた高効率深赤色有機 EL 素子の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 29年 2月 1日～ 平成 29年 2月 10日
論文公聴会	平成 29年 2月 10日	場 所	工学部 11 号館 2F 未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 29年 2月 10日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

全 7 章から構成される博士学位論文の審査を行った。

本研究の目的は植物工場に適用可能な高効率・長寿命深赤色有機 EL 素子の開発とした。申請者は熱安定性、素子寿命の課題に対して一般的な p 型ホスト材料 NPD に着目、これと励起錯体であるエキサイプレックスを形成する一連の n 型ホスト材料を組合せることで問題解決を図った。材料設計・合成から有機 EL 素子の作成、大型化にも取り組んだ。

第 1 章では、一般的な有機 EL の背景から動作原理、本研究の調査分野である深赤色領域の現状と解決すべき課題が明確に示されていた。第 2 章では、一連のジベンゾチオフェン誘導体 n 型ホスト材料の開発、並びに、それらを用いた高効率・長寿命な深赤色有機 EL についてまとめられており、得られた結果を基に新たな材料設計の指針が示されていた。開発した高効率深赤色有機 EL 素子は発光開始電圧 2.41 V、100 cd/m² 時に外部量子効率 18%を実現しており、既報を 1.6 倍も上回る世界最高効率の実現に成功していた。第 3 章では、ジベンゾフラン誘導体、第 4 章では新規に着目したベンゾフロピリミジン誘導体 n 型ホスト材料群についてまとめられており、これら 3 種類の誘導体を比較することで、ホスト材料の化学的組成が熱、光学特性、並びに、素子特性に対して与える影響が明確に示されていた。第 5 章では、有機 EL パネルの応用例として期待される植物工場の特徴がまとめられており、実際に気温、湿度、二酸化炭素濃度、風量等の設定が可能な人工気象室の立ち上げに関して述べられた。実際に白色の有機 EL パネル、LED、蛍光灯を用いたサンチュの育成に取り組んだ結果について述べられていた。光源ごとの生長の違いを複数の調査項目を設定することで明確にしており、今後の課題抽出を丁寧に行っていた。高効率深赤色有機 EL 素子の大面積化にも取り組み、発光面に欠陥の無い 10 cm 角パネルの作製に成功した。第 6 章には本実験について総括的に考察し、今後の展望が示されていた。第 7 章は本研究で使用した試薬、装置、測定条件が全てまとめられていた。

本論文の可否は、有機材料が発現する基礎的な物性の違いに関して、構造有機化学、有機半導体物性物理の観点から、適切な考察、並びに、得られた結果を定量的に示すことができる追加実験が為されているかを重点に置き、これらの結果から導出される今後の展望について妥当性があるかを総合的に判断した。

申請者である永井君は当該専攻の審査基準を満たしていると判断し、合格とした。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、研究成果を論理的に発表し、専門領域の異なる審査員に対する説明能力を総合的に判断するため、学位論文にまとめた研究成果の口頭発表を 45 分、質疑応答を 1 時間とした。

申請者である永井君は、当該専攻の審査基準を満たしており、且つ、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断したため、合格とした。