

論文内容要旨 (和文)

平成 20 年度入学 博士後期課程

専攻名 有機デバイス工学専攻

氏 名 千葉 貴之



論文題目 電荷発生層を用いた有機EL素子への展開

有機EL素子において、輝度は電流密度の上昇とともに増加するが、一方で有機EL化合物の劣化は有機層中を通過した電荷量に依存するため、素子駆動寿命は電流密度の増加に伴い減少する。このため、低輝度・低効率化では長寿命が達成されているが、高輝度では実用レベルに達しておらず、高輝度・長寿命化の両立は最重要な未解決課題である。この問題を素子構造の観点から解決する手段として、当研究室から電荷発生層を介して、通常有機EL素子に相当する発光ユニットを直列に連結した多積層型のマルチフォトン有機EL素子が開発された。この素子の特徴は、電圧印加により電荷発生層から電荷が発生し、隣接するホール・電子輸送層へ注入され、各発光ユニットからの発光を得るところにある。発光ユニットを N 個重ねた素子の場合、同一電流密度下で駆動電圧を通常有機EL素子と比較すると、ユニット数に比例するため N 倍の駆動電圧および輝度が得られ、電流効率および外部量子効率は N 倍となる。低消費電力に関連する電力効率においては輝度、駆動電圧がともに N 倍となるため、通常有機EL素子と同様の値をとる。さらに、同一輝度において比較すると、各ユニット当たりの電流値を I/N と低く抑えられるため、有機EL素子の本質的な問題である高輝度領域での低電流密度化が可能になるため、素子寿命の大幅な改善が期待される。

マルチフォトン素子において最も重要な技術として電荷発生が挙げられる。電荷発生とはホール輸送層のHOMO準位から電子を引き抜き、電荷発生材料のLUMO準位に電子を注入する現象である。電荷発生層には、 MoO_3 、 V_2O_5 、 WO_3 などの金属酸化物とアリアルアミン系のホール輸送材料の組み合わせが挙げられる。また、電荷発生した電子を隣接する電子輸送層に注入する際に、非常に大きな注入障壁が存在するため、注入障壁の低減を目的としてLi、Na、Csなどのアルカリ金属を電子輸送材料にドーピングする化学ドーピング層が用いられている。しかしながら、これらの問題点として、金属酸化物は高温下での成膜プロセス、低透過率といった問題を抱え、アルカリ金属は大気中で非常に不安定であり、有機膜中への拡散などの問題から短寿命化の一因となることが知られており、これらを使用しない新たな組み合わせが強く望まれている。さらに、通常の蒸着法では低分子材料を超多層構造にするため、素子作製プロセスの複雑化や高コスト化の要因になる。そこで、簡便な手法で素子作製が可能である塗布型有機EL素子が注目されている。塗布法は印刷技術により軽量、安価、大面積、フレキシブル等の特徴がより一層強調されるため、有機EL、有機トランジスタ、有機薄膜太陽電池といった有機デバイスの研究開発を進めて行くうえで必要不可欠な技術である。このため、蒸着法によるマルチフォトン有機EL素子のみならず、塗布型マルチフォトン有機EL素子への展開にも注力した。

本研究を具体的な内容は以下の4項目となる。

1. 電荷発生特性評価

4.4 eV の深い LUMO 準位を有し、可視領域に吸収を持たない有機性電子アクセプター材料 HAT-CN₆ を電荷発生層に用いた。逆積層型素子に HAT-CN₆ を組み込んだ素子の電流密度-電圧特性から詳細に電荷発生特性を評価した。また、金属酸化物の代替可能な有機物の探索とアルカリ金属を使用しない電子注入層の検証を行った。LiF/Al から成る電子注入層と HAT-CN₆ の組み合わせにおいて劇的に駆動電圧を低減し、アルカリ金属をドーブした層を用いた素子よりも良い特性を示した。

2. 高効率・長寿命マルチフォトン素子の開発

金属酸化物およびアルカリ金属を使用しない高効率・長寿命マルチフォトン蛍光有機 EL 素子を作製した。薄膜電子注入層 LiF/Al と CGL HAT-CN₆/NPD を用いた。2unit 素子の電流効率および外部量子効率_{ext}は通常の有機 EL 素子と比較して2倍の効率を示した。また、電流密度 50 mA/cm² 下での耐久寿命測定において通常の有機 EL 素子では初期輝度 3410 cd/m² からの 85% 減衰は 98 時間であったのに対し、2unit 素子は2倍(6600 cd/m²)の初期輝度で 85% 減衰は 190 時間であったことから、電流密度を低減させることにより、駆動寿命を低下させずに高輝度化を達成した。

3. 有機/有機界面での電圧印加電荷発生層の検討

有機性電子輸送・注入材料の LUMO 準位を階段状に形成することで HAT-CN₆ から隣接する電子輸送層への注入障壁低減を目的とした。非常に深い LUMO 準位を有する電子輸送材料 B4PyMPM と HAT-CN₆ と組み合わせることでマルチフォトン蛍光有機 EL 素子の有機性電荷発生層として機能することを示した。

4. 塗布型マルチフォトン素子の開発

電子注入層として極薄膜 LiF/Al、電荷発生層 MoO₃ を蒸着法による成膜、各発光ユニットを塗布法により成膜した塗布型マルチフォトン素子を作製し、単層の有機 EL 素子と比較すると2倍の効率を示したことから蒸着法と塗布法によるハイブリットマルチフォトン素子の作製に成功した。

本研究では、電荷発生機構を定量的に議論するとともに高効率・長寿命マルチフォトン素子の開発を行った。また、有機物の本質的な電荷発生特性を検証し、金属や金属酸化物を使用しないまったく新しいマルチフォトン素子を提案した。これらの研究は従来までの電荷発生機構の解釈をより理解させる結果である。さらに、塗布型マルチフォトン素子への応用は、有機 EL は蒸着成膜という既存概念を飛び越え、有機 EL 素子のより大きな可能性を示し、塗布型素子におけるブレイクスルーに成りえると確信している。

(10pt 2,000字程度2頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成 20 年度入学 博士後期課程
専攻名 有機デバイス工学専攻
氏 名 千葉 貴之



論文題目

Evolution in Organic Light Emitting Devices having Charge generation Layer

In conventional organic light-emitting devices (OLEDs), the luminance increases with current density, but the operational lifetime decreases because of the degradation of the organic material due to the charge passing through the organic layer. Thus, it is impossible to simultaneously achieve high luminance and long operating lifetimes. To address this, we developed multi-stacked OLEDs comprising several vertically stacked light-emitting (LE) units connected in series by a charge-generating layer (CGL). In these devices, photons are emitted by each stacked LE unit, so this type of OLED is called a multi-photon emitting (MPE) device. When N number of LE units are serially stacked in an MPE device, the driving voltage increases N -fold compared to that of conventional OLEDs having a single LE unit, at equal current density. That is why, in the MPE devices, the lifetime does not decrease even at high luminance operation. MPE devices avoid the above-mentioned trade-off between luminance and lifetime in high-luminance applications.

We investigated the charge generation characteristics of intermediate layer, consisting of an organic acceptor material 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene hexacarbonitrile (HAT-CN₆) and an organic donor material NPD, for a stacked OLED. A stack consisting of an ultra-thin 1 nm of LiF and of Al was used as an electron-injection layer (EIL) from HAT-CN₆ to an adjacent ETL. The orange-emitting fluorescent stacked OLED with the charge generation layer and the electron injection layer exhibited twice higher current efficiencies and a longer operational lifetime than those of the corresponding unstacked device under a high luminance. In addition, we also reported the electron injection characteristics of MPEs fabricated with organic EILs that are free of metal, alkali metal and alkali halide. These materials require careful handling because they are unstable in air and they may diffuse into the organic layer, which results in a short device lifetime.

On the other hand, using the solution processes has advantages because of their low-cost fabrication for large-scale printing techniques. Thus, we fabricated stacked polymer light-emitting diode with hybrid polymer-metal oxide charge generation layer

(12pt シングルススペース 300 語程度)