

称号及び氏名	博士（工学）松末 哲征
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 31 日
論文名	有機発光素子における燐光発光層の光・電子物性

論文要旨

有機発光素子は、厚さ 100nm 程度の有機薄膜を電極で挟んだサンドイッチ構造であり、素子に電流を流すことで発光する発光素子である。有機発光素子は、広視野角、高コントラスト、高速応答性などの性能を有しており、液晶ディスプレイに代わる次世代平面ディスプレイとして有望視されている。有機発光素子を形成する有機薄膜は、電子輸送性の化合物からなる電子輸送層、正孔輸送性の化合物からなる正孔輸送層、発光ドーパントとホスト材料からなる発光層を積層する多層構造が一般的である。その発光プロセスは、① 電極から輸送層への電荷注入、② 輸送層内での電荷輸送および発光層への電荷注入、③ 発光ドーパント上での電荷再結合による励起子の生成、④ 励起子の拡散、⑤ 励起子の発行緩和である。形成される励起子は、1 重項励起子と 3 重項励起子の 2 種類があり、1 重項励起子からの発光を蛍光、3 重項励起子からの発光を燐光と呼ぶ。現在まで、カーオーディオ、携帯電話のサブディスプレイ等に実用化されている製品には、1 重項励起子からの蛍光を発する材料が用いられてきた。しかしながら、単純な古典論に従えば、1 重項と 3 重項の励起子生成確率は 1:3 であり、蛍光材料を用いた場合、内部量子効率（エネルギーが光に変換される割合）の上限が理論上 25% となる。一方、燐光材料を用いた場合、内部量子効率の上限が理論上 100% となり、低消費電力化が可能となる。そのため、3 重項励起子からの発光である燐光の利用が望まれてきた。

このような背景の下、1999 年米プリンストン大により、緑色燐光発光化合物であるイリジウム錯体を発光ドーパントに、カルバゾール誘導体をホスト材料に用いた燐光有機発光素子が考案され、その発光効率は従来の蛍光有機発光素子の理論限界を大きく超えることが報告された。しかしながら、燐光有機発光素子の電子的・光学的諸特性は、依存不明な点が多い。今後、イリジウム錯体を用いた燐光有機発光素子の更なる高効率化を実現するには、光・電子物性を理解し、それに基づいた材料設計や素子構造の最適化が不可欠である。

そこで、本論文では、燐光有機発光素子の発光特性を支配する光・電子物性を明らかにすることを目的とした。具体的には、赤色、緑色、青色発光を示す代表的な燐光有機発光素子の発光層内部での電荷輸送過程と励起子拡散過程に関して検討を行った。さらに、イリジウム錯体単層薄膜の電荷輸送特性を評価した。最後に、イリジウム錯体薄膜における発光過程を明らかにした。これらの研究成果について、以下の7章にまとめた。

第1章では、本研究の背景と研究目的について述べた。

第2章では、緑色燐光有機発光素子の発光層内部での電荷輸送特性を、時間分解発光スペクトル測定、タイムオブフライト過渡光電流測定、定常光電流測定を用い評価した。緑色燐光材料に *fac* tris(2-phenylpyridine)iridium(III)(Ir(ppy)₃)、ホスト材料に、4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)を用いた。時間分解発光スペクトルから、CBPからIr(ppy)₃へ非常に速いエネルギー移動が観測された。過渡光電流測定から、Ir(ppy)₃のドーブ濃度を増加させるに伴い、電子過渡電流波形の分散が大きくなり、電子ドリフト移動度が低下することを見出した。電子ドリフト移動度の電界依存性および温度依存性の解析を行った結果、Ir(ppy)₃ドーブ濃度の増加に伴い活性化エネルギーの増加が見られ、これは、Ir(ppy)₃の双極子による静電的なポテンシャル揺らぎに起因すると結論した。一方、Ir(ppy)₃をドーブすることによって、正孔輸送は観測されなくなった。このことから、Ir(ppy)₃:CBP薄膜において、Ir(ppy)₃が、正孔輸送に対し、深いトラップ準位として、電子輸送に対して浅いトラップとして機能していることが明らかになった。さらに、光入射電極のバイアス電圧極性を正、負にした時に得られる光電流スペクトルの形状は、正孔輸送に比べ電子輸送が高いことを示しており、この結果は、過渡光電流測定の結果と一致する。また、光電流スペクトルと光吸収スペクトルから3重項励起子の拡散長を見積もったところIr(ppy)₃のドーブ濃度が3.5%、7.0%の場合、拡散長はそれぞれ21nm、50nmであった。

第3章では、青色燐光材料であるIridium(III)bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C^{2'}]picolate(FIrpic)を用い、FIrpic:CBP薄膜内部での電荷輸送特性および3重項励起子拡散過程を明らかにした。過渡光電流測定から、FIrpicのドーブ濃度を増加させるに伴い、正孔過渡電流波形の分散が大きくなり、正孔ドリフト移動度が約1桁低下することを見出した。一方、電子輸送は観測されなかった。このことから、Ir(ppy)₃:CBP薄膜の場合とは異なり、FIrpicは正孔に対して浅いトラップとして、電子に対して深いトラップとして機能していることを見出した。定常光電流測定からも、正孔は電子に比べ高い移動度を有していることを明らかにした。FIrpic:CBP薄膜内での3重項励起子拡散長を見積もった結果、FIrpicのドーブ濃度が3.5%、7.0%の場合、拡散長はそれぞれ250nm、310nmとなり、ドーブ濃度を増加させると、3重項励起子の拡散長は長くなることが分かった。さらに、得られた拡散長は、Ir(ppy)₃:CBP薄膜内での拡散長よりも大きな値を示した。このことから、青色燐光有機発光素子においては、3重項励起子の閉じ込めが重要であると結論した。

第4章では、赤色燐光材料であるbis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C^{3'})iridium(acetylacetonate)(btp₂Ir(acac))を用い、btp₂Ir(acac):CBP薄膜の電荷輸送特性を評価した

。 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$:CBP 薄膜でのドリフト移動度の $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ドープ濃度依存性は、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$:CBP、 FIrpic :CBP と大きく異なることを明らかにした。 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ドープ濃度が 1.5% までは、電子ドリフト移動度が 3 桁以上低下し、1.5% 以上では、電子ドリフト移動度が増加することが分かった。電子ドリフト移動度の温度依存性より、活性化エネルギーは、 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ドープ濃度の増加に伴い、1.5% でもっとも大きな値を示し、その後、ドープ濃度の増加に伴い活性化エネルギーは低下し、 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 単層薄膜から得られた値に漸近することを見出した。これは、 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ が高い電子ドリフト移動度を示すため、ドープ濃度増加に伴い、電子の移動する分子が CBP から $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ に変わったためであると結論した。なお、正孔輸送は観測されなかった。

第 5 章では、 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、 FIrpic 単層薄膜での輸送特性を明らかにした。 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ および FIrpic は両極性伝導であることがわかった。一方、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 単層薄膜では、正孔および電子輸送は観測されなかった。 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ は、CBP と同程度の高い電子輸送機能を有していることを明らかにした。この結果は、 $\text{btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$:CBP におけるドープ濃度増加に伴う電子ドリフト移動度の増加を説明できる結果である。さらに、 FIrpic の電子ドリフト移動度は、代表的な電子輸送材料である $\text{tris}(8\text{-hydroxyquinoline})\text{aluminum}(\text{Alq}_3)$ と同程度であり、 FIrpic は、発光ドーパントだけではなく、電荷、励起子ブロッキング層としても用いることができると結論した。

第 6 章では、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 単層薄膜の発光の温度依存性を説明するため、スピン-軌道相互作用により縮退の解けた 3 つの金属-配位子電荷移動準位に非輻射準位を加えた 4 準位モデルを提案した。発光強度の温度依存性から、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$:CBP 薄膜では温度依存性は観測されないが、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 単層薄膜では測定温度が高くなるに従い、発光強度が減少することを明らかにした。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 単層薄膜では非輻射で緩和する準位が存在し、150K 以上ではその準位を経由しての非輻射緩和が増大すると結論した。さらに、発光強度の温度依存性に、この非輻射準位を考慮した 4 準位モデルを適用したところ、実験結果と非常に良い一致が得られ、非輻射準位のエネルギー位置および励起子緩和寿命を決定できた。非輻射準位を考慮した 4 準位モデルは、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 単層薄膜の電子状態を良く表していると結論した。

第 7 章では、以上の結果を総括して本研究の結論をまとめた。

審査結果の要旨

本論文は、燐光有機発光素子の素子特性を支配する光・電子物性を明らかにすることを目的として行われた研究の結果をまとめたもので、その成果は以下のように要約することができる。

- (1) 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)に *fac* tris(2-phenylpyridine)iridium(III)(Ir(p

ppy)₃)を添加した緑色燐光発光層において、Ir(ppy)₃濃度が増加すると、電子ドリフト移動度が低下すること、正孔輸送は観測されないことを見出している。これより、Ir(ppy)₃が、正孔に対して深いトラップ、電子に対して浅いトラップとして機能することを示している。3重項励起子の拡散長を、Ir(ppy)₃濃度が3.5%、7.0%の場合、21nm、50nmと決定している。

(2) CBPにiridium(III) bis[(4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N,C²]picolate(Flrpic)を添加した青色燐光発光層において、Flrpic濃度を増加させると、正孔ドリフト移動度が約1桁低下すること、電子輸送は観測されないことを見出している。このことから、Flrpicは正孔に対して浅いトラップ、電子に対して深いトラップとして機能することを示している。3重項励起子拡散長は、Flrpic濃度が3.5%、7.0%の場合、250nm、310nmとなり、青色燐光発光素子の高効率化には3重項励起子の閉じ込めが重要であることを明らかにしている。

(3) CBPにbis(2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C³)iridium(acetylacetonate)(btIr(acac))を添加した赤色燐光発光層において、btIr(acac)濃度が1.5%までは、電子ドリフト移動度が3桁程度低下し、1.5%以上では、電子ドリフト移動度が増加することを見出している。これは、btIr(acac)の比較的高い電子ドリフト移動度のため、濃度増加に伴い、電子輸送サイトがCBPからbtIr(acac)に移行したことに起因する。

(4) Ir(ppy)₃、btIr(acac)、Flrpic単層薄膜では、btIr(acac)、Flrpic薄膜は両極性伝導であること、一方、Ir(ppy)₃薄膜では、正孔、電子輸送とも観測されないことを示している。

(5) Ir(ppy)₃単層薄膜の発光の温度依存性を明らかにするため、スピン-軌道相互作用により縮退の解けた3つの金属-配位子電荷移動準位に非輻射準位を加えた4準位モデルを提案している。本モデルにより実験結果が良く説明でき、非輻射準位のエネルギー位置および非輻射準位からの非輻射寿命が決定できることを示している。

以上の諸成果は、燐光発光素子の発光層中での電荷輸送・発光機構を明らかにしたもので、燐光発光素子の高効率化に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。

1. 最終試験結果の要旨

審査委員会は、平成17年3月3日、委員全員の出席のもとに、申請者に論文内容の説明を行わせ、関連する諸問題について試問を行った結果、合格と判定した。

2. 公聴会の日時

平成17年3月3日 10:30～12:00

3. 審査委員会の所見

本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。