

Title	時間分解発光分光法による三重項-三重項消滅に基づく蛍光有機発光ダイオードの劣化機構に関する研究
Author(s)	LE, Cong Duy
Citation	
Issue Date	2021-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17487
Rights	
Description	Supervisor:村田 英幸, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	LE, Cong Duy		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 513 号		
学位授与年月日	令和 3 年 3 月 24 日		
論文題目	Studies on degradation mechanism of fluorescent organic light emitting diodes based on triplet-triplet annihilation by time-resolved luminescent spectroscopies (時間分解発光分光法による三重項-三重項消滅に基づく蛍光有機発光ダイオードの劣劣化機構に関する研究)		
論文審査委員	主査	村田 英幸	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		大島 義文	同 教授
		鈴木 寿一	同 教授
		水谷 五郎	同 教授
		中 茂樹	富山大学 教授

論文の内容の要旨

We have studied the degradation mechanisms of green fluorescent organic light emitting diodes (OLEDs) with tris(8-hydroxyquinoline) aluminum as an emitter with transient luminescent spectroscopies. While transient photo-luminescent (PL) spectroscopy with optical pulses allowed us to investigate the dynamics of singlet exciton of the emitter, transient electro-luminescent (EL) spectroscopy with electrical pulses provided us the information about the dynamics of the triplet excitons of the emitter. The transient PL showed a reduction in singlet lifetime of the emitter of degraded devices. This indicates that the device degradation is partly ascribed to the reduction in PL quantum yield, which is due to singlet quenching by neutral quenchers. Capacitance-voltage analysis revealed that the neutral quenchers may work as traps for positive charges. Singlet exciton demonstrated no change in lifetime with and without EL operation, thus the device degradation is not caused by quenching of singlet exciton with positive charges. The transient EL of OLEDs showed delayed EL decay within 16 μ s, which was smaller than lifetime of triplet exciton (25–170 μ s). This indicates that the delay EL of OLEDs is generated via triplet-triplet annihilation (TTA). The transient EL showed a reduction in intensity of the delayed EL, which was ascribed to the triplet quenching with positive charges.

As for degradation mechanisms of highly efficient blue OLEDs utilizing the TTA process, the blue devices demonstrated maximum external quantum efficiency of 10.47% at 4 mA/cm² which exceeds the theoretical limit (5%) of the fluorescence OLEDs that make use of only singlet exciton generated by the charge recombination. Similar EL decay time was observed in OLEDs where an emitting layer was composed of a host material with and without an emitting dopant. The delayed EL is thus due to the TTA process occurring in the host material. The blue devices with the emitting dopant showed less than 3% luminance loss of the initial luminance of 1,000 cd/m² after 100 h operation. For device degradation analysis, we accelerated the device

degradation until 13% luminance loss of the initial luminance of 1,650 cd/m². The transient PL of degraded OLEDs demonstrated no change in the singlet lifetime of the dopant material, which indicates that the device degradation is not due to the quenching with neutral quenchers of singlet exciton of the dopant material. The lifetime of singlet of the dopant showed a decrease with the application of positive current, which suggests that degradation is caused by the quenching with positive quenchers of singlet exciton of dopant. The reduction in the intensity of the delayed EL of degraded devices indicates that the degradation is also associated with the reduction in the generation of additional singlet exciton via the TTA in the host layer.

Keywords: Organic light-emitting diodes, transient luminescent spectroscopies, triplet-triplet annihilation, quenching of singlet exciton, quenching of triplet exciton.

論文審査の結果の要旨

有機発光ダイオード (OLED) は、自己発光、高コントラスト比、広視野角、高速応答などの特徴を持ち、高品質ディスプレイとして実用化されている。OLED ディスプレイの三原色 (RGB) の画素の中で赤 (R) と緑 (G) については発光効率の高いりん光材料が用いられている。一方、青 (B) については青色りん光材料の耐久性が不足しているため、比較的耐久性に優れた蛍光材料が用いられている。ここで、蛍光発光に由来する低い発光効率を改善するため三重項-三重項消滅 (TTA) による三重項励起子 (T_1) から一重項励起子 (S_1) へのフォトン・アップコンバージョンが利用されている。この TTA 型 OLED では、電荷再結合によって直接生成した S_1 からの早い発光に、TTA 過程を経て生成した S_1 からの遅延発光が加わるために外部量子収率の理論値を 5% から 12.5% に高められる。現在、TTA 型青色蛍光 OLED における最重要課題は、高い発光効率と優れた耐久性を両立させることにある。

本研究では、TTA 型蛍光 OLED の劣化機構を明らかにするため時間分解フォトルミネッセンス (TRPL) と時間分解エレクトロルミネッセンス (TREL) を組合わせた解析法を用いて、TTA 型緑色蛍光 OLED と青色蛍光 OLED の劣化機構を詳細に検討した。その結果、緑色蛍光 OLED では、輝度の低下が次のふたつの消光過程によって生じていることが分かった。すなわち、OLED の駆動中に生成した消光剤 (q) によって S_1 が消光されることによる早い発光の低下と、消光剤 q が正孔をトラップして生じた正に帯電した消光剤 (q^+) によって T_1 が消光されることによる遅延発光の低下である。

青色蛍光 OLED については、素子構造を最適化することで遅延発光が増加し、外部量子収率 10.47% が得られた。この素子では、高い発光輝度 (1650cd/m²) において高い外部量子収率 (9.37%) と優れた耐久性 (初期輝度が 5% 減少するために必要な時間で 732 時間) を両立した。この発光効率と耐久性は、これまで報告された TTA 型青色蛍光 OLED の素子特性と比較して最も優れた特性である。

TTA 型青色蛍光 OLED の劣化機構解析を行うために、発光層を構成するホスト材料とゲスト材料の S_1 と T_1 に対する電子や正孔との相互作用を切り分けて評価した。その結果、ゲストの S_1 とホストの T_1 が正孔によって消光されることを見出した。以上の結果から、素子の駆動に伴って発光層内に正電

荷が蓄積し、この正電荷がゲスト材料の S_1 とホスト材料の T_1 を消光することによって発光輝度の低下をもたらすと結論づけた。

以上、本論文は、TTA 型蛍光 OLED の課題である、高効率発光と耐久性の両立を実現するとともにその劣化機構について明らかにしたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。