

高効率・長寿命な緑色リン光有機 EL を実現する クリセン含有電子輸送材料群

○大和田 宰¹ 笹部 久宏^{1,2,3} 渡邊 大貴¹ 丸山 朋洋¹ 渡邊 雄一郎²
片桐 洋史^{1,2,3} 城戸 淳二^{1,2,3}

¹山形大院有機, ²山形大有機エレ研セ, ³山形大有機材料セ
E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

有機 EL は、近年スマートフォンや照明用光源として普及しつつあるが、長寿命化と低消費電力化の両立が課題である。特に電子輸送材料は、低電圧化や高効率を実現してきたが素子寿命の面では課題が残っている。本研究では、多環芳香族炭化水素 (PAH) であるクリセンに着目し、新規電子輸送材料の開発と緑色リン光有機 EL に応用し、長寿命化と高効率化の両立を目指した。

<緒言>

有機 EL は近年大型ディスプレイや照明用光源として普及しつつあるが、長寿命化と低消費電力化の両立が課題である。当研究室では、これまでにフェニルピリジン骨格を有するワイドギャップ電子輸送材料を開発し、リン光および熱活性化遅延蛍光型有機 EL 素子で低電圧化と高効率化を実現してきた^{[1][2]}。しかしながら、長寿命化には課題がある。本研究では、クリセン骨格に着目し3種類の電子輸送材料を開発した。クリセンは広い π 平面を有する剛直な多環芳香族炭化水素 (PAH) であり、高い熱および電気化学的安定性によって長寿命化が期待できる^[3]。しかしクリセンの有機 EL 分野における応用例は、青色蛍光発光材料のみであり^[4]、電荷輸送材料に応用されている例はこれまでにない。そこで本研究では、高効率かつ長寿命な電子輸送材料の開発を目的とし、緑色リン光有機 EL に応用し、長寿命化と高効率化の両立を目指した。

<実験>

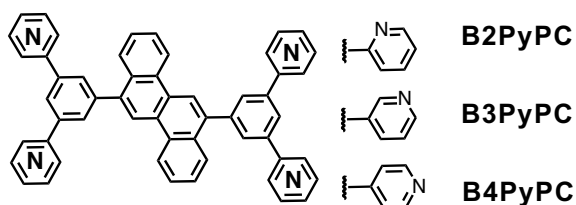


Figure 1. BnPyPCs の化学構造

電子輸送材料である BnPyPCs の化学構造を Fig. 1 に示す。BnPyPCs は鈴木-宮浦カップリング反応と宮浦-石山ホウ素化反応より合成し、¹H-NMR, MS スペクトルおよび元素分析によ

り同定した。UV-vis 吸収スペクトル、PL スペクトル、PYS により光学特性を TGA、DSC により熱物性を評価した。AFM 画像による膜質の調査を行なった。素子構造 [ITO (130 nm)/ triphenylamine containing polymer : PPBI (20nm)/N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPD) (20 nm)/ 12 wt% fac-tris(2-phenylpyridine)iridium [Ir(ppy)₃] : 3,3-di(9H-carbazole-9-yl)biphenyl (mCBP) (15 nm)/2-(3'-(dibenzo[b,d]thiophen-4-yl)-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (DBT-TRZ) ^[5] (10 nm) 20 wt% 8-quinolinolato lithium (Liq) : ETL (40 nm)/ 8-quinolinolato lithium (Liq) (1 nm)/ Al (100 nm)] の緑色リン光有機 EL を作製し、特性を評価した。

<結果・考察>

光学特性評価の結果、B2PyPC (−5.8 eV) > B3PyPC (−6.0 eV) > B4PyPC (−6.2 eV)の順に深い I_p を示した。UV-vis 吸収スペクトルの吸収

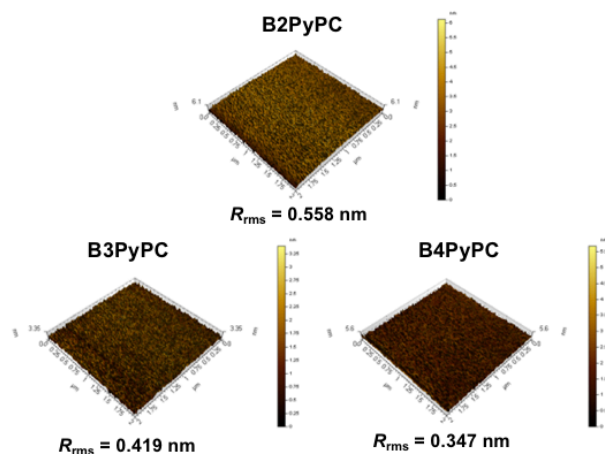


Figure 2. AFM 画像

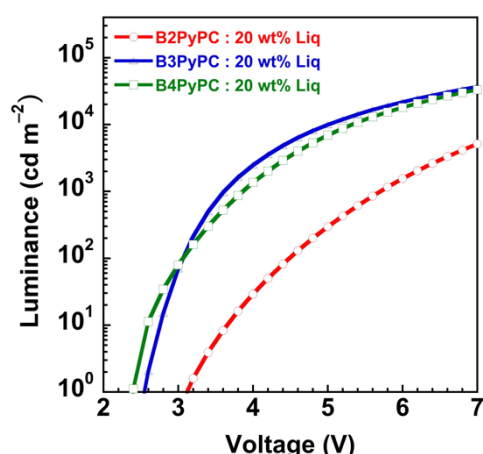


Figure 4. 輝度-電圧特性

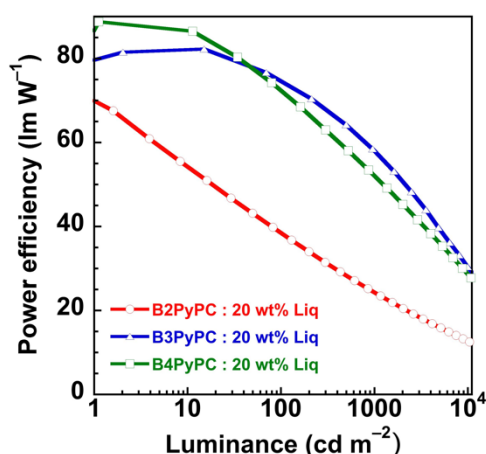


Figure 5. 電力効率-輝度特性

端からエネルギーギャップ (E_g) を見積もった結果、BnPyPC は 3.2 eV であった。溶液の低温リン光スペクトルより見積もった BnPyPC 誘導体の三重項エネルギー (E_T) は 2.3 eV であった。BnPyPC 誘導体は 490 °C 以上の 5% 重量減衰温度 (T_{d5}) を示し、高い熱安定性を有した。また AFM 画像 による膜質調査では、0.50 nm 以下であり滑らかな膜表面の形成を示した。

電子輸送層に 20 wt% Liq : B4PyPC を用いた素子では、駆動電圧 2.38 V の値を示し、100 cd m⁻² 時には駆動電圧 3.05 V、電力効率 75.3 lm W⁻¹ の値を示した。B4PyPC を用いた素子は最も低電圧駆動を示し B3PyPB と比較しても低電圧化であった。これは B4PyPC の LUMO 準位が最も深く、陰極からの電子注入性が向上したためだと考えられる。また 20 wt% Liq : B4PyPC 素子は電流密度一定 (25 mA cm⁻²) で駆動寿命測定を行なった結果、輝度半減時間 (LT50) で 268 時間であった。B3PyPB : 20 wt% Liq と比較すると、同等の効

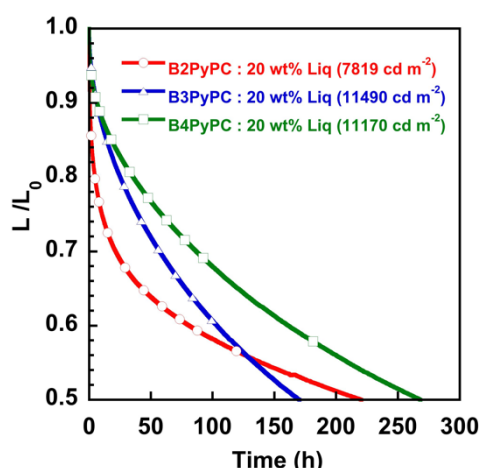


Figure 6. 駆動寿命 (25 mA cm⁻²)

率を示し、駆動寿命は約 2.5 倍の長寿命であった。ベンゼンと比較して、クリセンは長寿命化に有効であることが示された。

本研究では、クリセンにビピリジルフェニル部位を導入した新規電子輸送材料を 3 種類開発した。緑色リン光有機 EL 素子において、高効率を維持しつつベンゼン骨格の B3PyPB と比較し長寿命駆動を示した。高効率かつ長寿命な有機 EL 素子の実現のために、クリセン骨格の導入は有効な手法であることを示した。^[6]

文献

- [1] H. Sasabe, J. Kido, J. Mater. Chem. C, **1**, 1699 (2013).
- [2] H. Sasabe, R. Sato, K. Suzuki, Y. Watanabe, C. Adachi, H. Kaji, J. Kido, Adv. Opt. Mater., **4**, 1800376 (2018).
- [3] V. V. Jarikov, J. Appl. Phys., **100**, 014901 (2006)
- [4] A. S. Ionkin, W. J. Marshall, B. M. Fish, L. M. Bryman, Y. Wang, Chem. Commun., 2319-2321 (2018).
- [5] Y. Nagai, H. Sasabe, J. Takahashi, N. Onuma, T. Ito, S. Ohisa, J. Kido, J. Mater. Chem. C., **5**, 527 (2017).
- [6] T. Watanabe, H. Sasabe, T. Owada, T. Maruyama, Y. Watanabe, H. Katagiri, J. Kido, Chem. Lett. **48**, 457-460 (2019).