

高効率熱活性化遅延蛍光有機 EL 素子を実現するターピリジン含有電子材料の開発

A Series of Terpyridine-based Electron-Transport Materials for Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Devices

渡邊 雄一郎<sup>1</sup>、吉岡 良<sup>1</sup>、笹部 久宏<sup>1,2</sup>、横山 大輔<sup>1,2</sup>、城戸 淳二<sup>1,2,3</sup>

(1. 山形大院理工、2. 山形大有機エシ研セ、3. 山形大有機材料フ)

Yuichiro Watanabe<sup>1</sup>, Ryo Yoshioka<sup>1</sup>, Hisahiro Sasabe<sup>1,2</sup>, Daisuke Yokoyama<sup>1,2</sup>, Junji Kido<sup>1,2,3</sup>

1. Dept. of Organic Material Science, Yamagata University, 2. Research Center for Organic Electronics(ROEL), 3. Frontier Center for Organic Materials(FROM), E-mail: [h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp](mailto:h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp), [kid@yz.yamagata-u.ac.jp](mailto:kid@yz.yamagata-u.ac.jp)

[緒論] レアメタルを使わずに内部変換効率 100%を実現する熱活性化遅延蛍光(TADF)有機 EL は、有機 EL の低コスト化と高効率化の両立が可能である<sup>1)</sup>。高効率化には、三重項励起子の失活を防ぐために高い励起三重項準位( $E_{\text{T1}}$ )を持つ周辺材料の使用が必須となる。しかし、周辺材料の中でも高い  $E_{\text{T1}}$  を持つ電子輸送材料は少ない。そこで本研究では、TADF 有機 EL の高効率化を目的として高い  $E_{\text{T1}}$  を有するターピリジン(TPy) 含有電子輸送材料を設計・合成した。ビフェニルの *meta*-位を介して TPy を 2 枚繋いだ BPnTPy 誘導体と、分子片側にジベンゾチオフェン(DBT)を導入した非対称構造の snTPy 誘導体を開発した(Fig.1)。TPy の分子外縁部の窒素位置を 2,3,4 位と系統的に変えることで固体薄膜物性の精密なチューニングを狙った<sup>2)</sup>。

[実験方法] ターピリジン誘導体電子輸送材料 BPnTPy( $n=2,3,4$ ), snTPy ( $n=2,3,4$ )の 6 種類を合成した。構造は<sup>1</sup>H NMR、MS および元素分析により同定した。各種スペクトルにより熱物性・光学特性を評価した。次いで、当研究室で開発した緑色 TADF 発光材料 PXZ-PPM<sup>3)</sup>を用いた有機 EL 素子を作成し、素子の特性を評価した。素子構造は、[ITO (130 nm)/ polymer buffer layer (20 nm)/ 1,1-bis4-[N, N -di(*p*-tolyl)amino]-phenylcyclo-hexane (TAPC) (30 nm)/ 4,4'-N,N'-dicarbazolylbiphenyl (CBP) : PXZ-PPM 10 wt% (10 nm)/ BPnTPy or snTPy (50 nm)/LiF (0.5 nm)/Al] とした。

[結果・考察] BPnTPy の各種物性を及び素子特性を表 1 に示す。合成した 6 種類 TPy 誘導体の熱物性評価の結果、窒素の置換位置( $n$ )を変えることで 2 位 <3 位 <4 位と融点が高くなる傾向が得られた。これは、ピリジン環の窒素の位置が外側にあるほど分子間相互作用が強くなることを示唆する。また、固体薄膜の光・電子化学特性を評価した結果、TPy 誘導体は 6.5–6.9 eV の深いイオン化ポテンシャル ( $I_p$ )を有し、高いホールブロック能を持つ材料であることが分かった。また、光学バンドギャップから電子親和力 ( $E_a$ )を算出した結果、3.0–3.6 eV であった。BP3TPy を電子輸送材料に用いた緑色 TADF 有機 EL 素子は、100 cd m<sup>-2</sup> 時、駆動電圧 2.4 V、外部量子効率 20%を示した。また、s3TPy を用いた系でも同等の高効率低電圧素子を実現した。

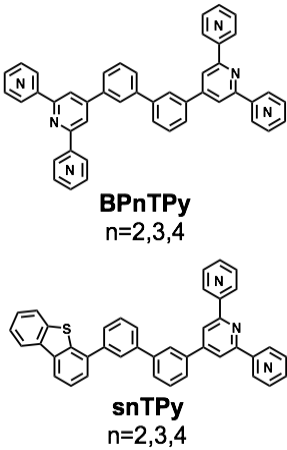


図 1. 材料の化学構造

Table 1. Summary of optical property and device performance

| Compounds | $T_g^a)/T_m^a)/T_d^b)(^{\circ}\text{C})$ | $I_p^c)/E_g^d)/E_a^e)(\text{eV})$ | $V_{1,100,1000}^e)(\text{V})$ | $\text{EQE}_{100,1000}^g)(\%)$ |
|-----------|------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| BP2TPy    | n.d./292/467                             | 6.5/2.9/3.6                       | 2.9/3.5/4.4                   | 17.0/12.9                      |
| BP3TPy    | n.d./340/488                             | 6.7/3.2/3.5                       | 2.4/2.7/3.0                   | 20.2/17.1                      |
| BP4TPy    | n.d./430/496                             | 6.9/3.3/3.6                       | 2.2/2.7/3.2                   | 15.6/11.9                      |

a) Measured by DSC. b) Measured by TGA. c) Obtained from a photoelectron yield spectroscopy (PYS). d) Taken as the point of intersection of the normalized absorption spectra. e) Voltage (V) at 1, 100, 1000cd m<sup>-2</sup> g) External quantum efficiency (EQE) at 100 and 1000cd m<sup>-2</sup>

[結論] 本研究では TADF 有機 EL の高効率化を指向してターピリジン誘導体電子輸送材料の開発を行った。開発した材料を用いた有機 EL 素子において駆動電圧 2.4 V、外部量子効率 20%を実現した。

[参考文献] 1) H. Uoyama et al. *Nature* **2012**, 492, 234. 2) Y. Watanabe et al. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 8980. 3) R. Komatsu et al. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, 5, 1600675.

[謝辞] 本研究の一部はJSPS科研費基盤研究(B)17H03131、特別研究員奨励費15J08167の助成を受けたものです。