

異なる末端ピリジン置換位置を持つ ビピリジルフェノラートリチウム錯体の有機 EL 素子への応用

Applications of lithium-bipyridilphenolate complexes with terminal pyridines substituted at different positions to organic light-emitting devices.

山形大院¹, 有機エレクトロニクス², 有機材料セ³, 大久哲^{1,2,3}, 柄澤太一郎¹, 渡邊雄一郎¹,
大澤達矢¹, 夫勇進^{1,2,3}, 笹部久宏^{1,2,3}, 城戸淳二^{1,2,3}

Yamagata Univ.¹, ROEL², FROM³, Satoru Ohisa^{1,2,3}, Taichiro Karasawa¹, Yuichiro Watanabe¹,
Tatsuya Ohsawa¹, Yong-Jin Pu^{1,2,3}, Hisahiro Sasabe^{1,2,3}, Junji Kido^{1,2,3}

E-mail: s.ohisa@yz.yamagata-u.ac.jp; h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp; kid@yz.yamagata-u.ac.jp

[序] 有機芳香族配位子を持つリチウム錯体は有機 EL 素子の電子注入層として良好に機能することが知られている。今まで 8-キノリノラートリチウム錯体[1]を代表とする様々な材料が報告されてきた。その中でも、2 位の末端ピリジン置換位置を持つビピリジルフェノラートリチウム錯体 (Li2BPP) は特異的に低い膜厚依存性を持つことが知られている[2]。本研究では、新たに 3 位と 4 位の末端ピリジン置換位置を持つビピリジルフェノラートリチウム錯体 Li3BPP、Li4BPP を合成し (Fig. 1)、置換位置が電子注入輸送特性に与える効果を調べた。

[実験・結果考察] Table 1 に各化合物の物性を示した。DFT 計算により、Li2BPP は末端ピリジンのリチウムとのキレート相互作用により平面ビピリジン構造を持ち、一方、キレート相互作用しない Li3BPP、Li4BPP はねじれたビピリジン構造を持つことが示された。この Li2BPP の平面構造は π - π スタッキングによる結晶化をもたらし、Li2BPP は分子間水素結合を有する Li4BPP と同等の高い融点 354°C を示した。光学特性評価により各化合物の電子親和力は Li2BPP (2.62 eV) < Li3BPP (2.90 eV) < Li4BPP (3.01 eV) と求められた。これら化合物を Ir(ppy)₃ を用いた緑色リン光有機 EL 素子の電子注入層へと応用した。薄膜の 2 nm では Li2BPP よりも大きい電子親和力を持つ Li3BPP、Li4BPP を用いた素子が Li2BPP を用いた素子よりも低電圧で駆動した (Fig. 2)。膜厚を 10 nm と厚くすると、Li3BPP、Li4BPP を用いた素子では駆動電圧の上昇が見られた一方で、Li2BPP を用いた素子では駆動電圧の上昇は見られなかった。これは Li2BPP における良好な π - π スタッキングが電子の授受を円滑にしたためと推測された。

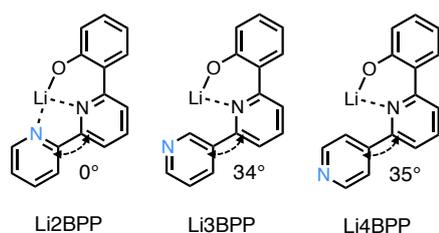


Fig. 1. Chemical structures of the Li-complexes.

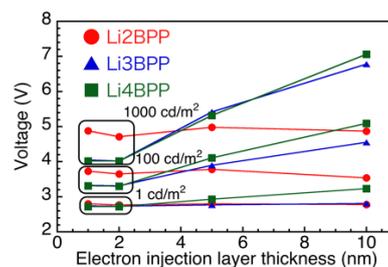


Fig. 2. Plots of driving voltages.

Table 1. Thermal and optoelectronic characteristics of the Li-complexes.

	$T_g^a/T_m^a/T_{d5}^b/T_s^c$ (°C)	$I_p^d/E_g^e/E_a^f$ (eV)	HOMO ^g /LUMO ^g / ΔE_{H-L}^g (eV)
Li2BPP	112/354/435/274	5.56/2.94/2.62	-4.45/-2.01/2.44
Li3BPP	n.d./333/449/312	5.90/3.00/2.90	-4.71/-1.76/2.95
Li4BPP	n.d./354/453/335	6.01/3.00/3.01	-4.80/-1.96/2.84

^aDetermined by differential scanning calorimetry measurements. ^bDetermined by thermal gravimetry (TG) measurements under a nitrogen flow. ^cDetermined by TG measurements under vacuum. ^dObtained from photoelectron yield spectroscopy. ^eTaken as the point of intersection of the normalized absorption spectra. ^fCalculated using I_p and E_g . ^gCalculated at the RB3LYP 6-31G(d) levels for the ground state; ΔE_{H-L} = HOMO-LUMO.

[1] J. Endo, T. Matsumoto, J. Kido, *J. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, L800.

[2] Y.-J. Pu, M. Miyamoto, K. Nakayama, T. Oyama, Y. Masaaki, J. Kido, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 228.