ヘキサフェニルベンゼン誘導体ホール輸送材料を用いた緑・水色熱活性化遅延蛍光有機 EL 素子の長寿命化

Enhancement of operation lifetime of green and blue TADF OLEDs using hexaphenylbenzene-based hole transporters

山形大院有機シス[1]、山形大有機エレ研セ[2]、山形大有機シスフロセ[3]
○鎌田嵩弘[1]、伊藤望[1]、笹部久宏[1,2,3]、五十嵐正拓[2,3]、城戸淳二[1,2,3]
Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ.[1], Research Center for Organic Electronics (ROEL), Yamagata Univ.[2], Frontier Center for Organic Materials (FROM), Yamagata Univ.[3],
°Takahiro Kamata[1], Nozomi Ito[1], Hisahiro Sasabe[1, 2, 3], Masahiro Igarashi[2, 3] and Junji Kido[1, 2, 3]
E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamgata-u.ac.jp

【序】高効率化と低コスト化の両立の観点から、貴金属を用いない第三世代の熱活性化遅延蛍光 (TADF) 素子が注目されているが、素子寿命が未だ課題となっている [1,2]。TADF 材料は強い電子受容性部位と電子供与性部位から構成されるため、周辺材料との相互作用により消光を引き起こしやすい [3]。当研究室ではこれまでに、ジベンゾチオフェンと立体的に嵩高いヘキサフェニルベンゼンからなる高い三重項準位 (E_T) を有するホール輸送材料を開発し、これを用いて長寿命な緑色 TADF 素子を実現している [2]。今回、置換基の異なる一連の誘導体を合成し、緑・水色 TADF 素子の寿命に与える影響を検証した。

【実験】ヘキサフェニルベンゼン誘導体は Buchwald-Hartwig アミノ化反応により合成し、各種スペクトルおよび元素分析により同定した。TGA, DSC により熱物性を、各種スペクトル測定により光学特性を、評価した。TADF 素子 [ITO/polymer buffer(20nm)/NPD(10nm)/HTL(10nm)/mCBP:Emitter(30nm)/HBL(10nm)/ETL(40nm)/EIL(1nm)/Al(100nm)] を作製し、特性を評価した。

【結果・考察】光学特性評価の結果、4DBFHPB は –5.8 eV の深い I_p を示し、水色 TADF の励起子閉じ込めに十分に高い E_T = 2.7 eV を示した。素子特性評価の結果、4DBFHPB は TATT, 4DBTHPB と同程度の外部量子効率を示し、1000 cd m^{-2} 時で緑色では 19.2 %, 水色では 17.3 % を示した。また、いずれの素子でも 4DBFHPB で長寿命化を示し、緑色で輝度半減寿命 (LT_{50}) = 24,000 h (初期輝度(L_0) 1,000 cd m^{-2}), 水色で LT_{50} = 1,700 h (L_0 = 500 cd m^{-2})を示した。これは、ジベンゾフランの導入により化学的安定性が向上したことで劣化が抑制されたものと考えられる。

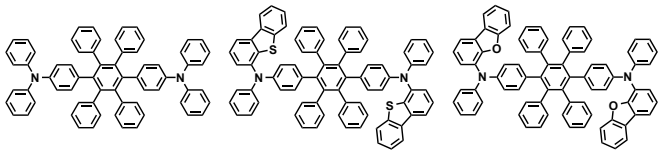

Fig. 1 Chemical structure of HTLs

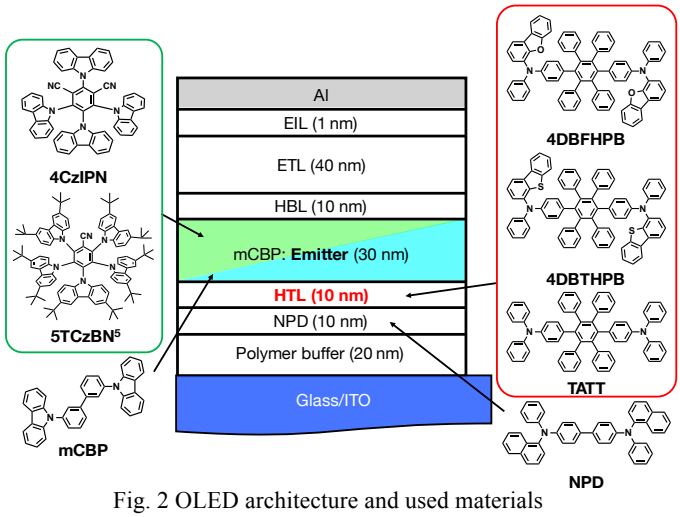

Fig. 2 OLED architecture and used materials

Table1. Physical properties of HTLs and performances of TADF OLEDs

Compound	Mw	T_g a)/T_m a)/T_d b) (°C)	I_p c)/E_g d)/E_a e)/E_T f) (eV)	4CzIPN-based device		5TCzBN-based device	
				V_{1000} g)/$\eta_{ext1000}$ g) (V/%)	LT_{50} h) (h)	V_{1000} g)/$\eta_{ext1000}$ g) (V/%)	LT_{50} i) (h)
TATT	869	194/346/429	–5.8 j)/3.3 j)/–2.5 j)/-	4.30/20.8	~ 12,000	4.20/17.4	~ 1,000
4DBTHPB	1081	146/307/497	–5.8/3.2/–2.6/2.7	4.03/21.1	~ 20,000	4.12/17.0	~ 1,100
4DBFHPB	1049	135/313/490	–5.8/3.2/–2.6/2.7	4.07/19.2	~ 24,000	3.94/17.3	~ 1,700

a) Measured by a DSC. b) Measured by a TGA. c) Obtained from a photoelectron yield spectroscopy (PYS). d) Taken as the point of intersection of the normalized absorption spectra. e) Calculated using I_p and E_g. f) Estimated from the onset of the phosphorescent spectra at 5 K. g) Voltage and external quantum efficiency (EQE) at 1000 cd/m^2. i) Operational lifetime at 50 % of the initial luminance of approximately 1000 cd/m^2. i) Operational lifetime at 50 % of the initial luminance of approximately 500 cd/m^2. j) Reported values in Ref. [4].

1) H. Noda *et. al., Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaao6910. 2) T. Kamata *et. al., Chem. Eur. J.* **2017**, *24*, 4590. 3) H. Nakanotani *et. al., Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2127. 4) S. Watanabe, J. Kido, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 590. 5) D. Zhang *et. al., Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 145.

© 2019年 応用物理学会