深赤色リン光有機 EL 素子における p 型エキサイプレックスホストの影響

Influence of p-type exciplex host materials on the performances in deep-red phosphorescent OLEDs

○齋藤大樹[1]、笹部久宏[1,2]、菊池貴良[1]、伊藤聖[1]、城戸淳二[1,2]
(1. 山形大院有機、2. 山形大有機エレ研セ)
°Daiki Saito[1], Hisahiro Sasabe[1,2], Takashi Ito[1], Takayoshi Kikuchi[1], Junji Kido[1,2,3,4]
(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics)
E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

［緒言］ 波長 670 nm 付近の深赤色有機 EL はセンシングや植物育成用光源などへの応用が期待されている。深赤色有機 EL の高性能化は可視光領域の中でも遅れており[1]、10 % 超の高い外部量子効率と素子の長寿命化の両立が求められる。解決方法の 1 つとして、アリールアミン誘導体 NPD とトリフェニルトリアジンからなるエキサイプレックスホストを利用することが効果的である[2,3]。これまでの検討から、p 型ホスト材料が短寿命化の原因であることが示唆されている[3]。そこで、本研究では、3 種類のアリールアミン誘導体 (NPD, BTBTPDF[4], DBTPB) を用いて p 型エキサイプレックスホスト材料が深赤色有機 EL の特性に与える影響を検証した (Fig.1)。

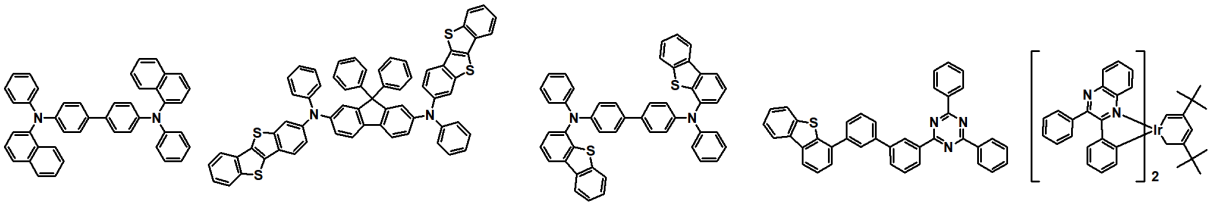

Figure 1. 用いた材料の化学構造式

［実験方法］ 検証に用いる 3 種類の p 型材料の電子物性と光学特性を評価した。次いで、p 型ホスト材料が n 型ホスト材料 4DBT46TRZ とエキサイプレックスを形成するか否かを検証するために、共蒸着膜を作製し光学特性評価を行った。これらの p 型材料とトリフェニルトリアジン誘導体 4DBT46TRZ (1:1) 混合膜をホストに用いた深赤色有機 EL 素子を作成した。発光材料は $(DPQ)_2Ir(dpm)$ を用いた。素子構造は、[ITO (130 nm)/PTPD1:PPBi (20 nm)/NPD (20 nm)/**p-type host**:4DBT46TRZ:$(DPQ)_2Ir(dpm)$ (= 50:50:3) (40 nm)/4DBT46TRZ (20 nm)/DPB (30 nm)/DPB:20 wt% Liq (20 nm)/Liq (1 nm)/Al (80 nm)] とした。

［結果・考察］光学特性評価では、PL スペクトルより 3 種類の p 型材料は全て 4DBT46TRZ とエキサイプレックスを形成することが分かった。また、PLQY 測定より発光材料由来の発光が確認できた。深赤色有機 EL 素子に応用したところ、BTBTPDF を p 型ホスト材料として用いた素子が最大外部量子効率 14.8 %、発光開始電圧は最も低く 2.2 V を示した。定電流密度 25 mA/cm^2 下で素子寿命を測定したところ、NPD < DBTPB < BTBTPDF の順で長寿命化した。BTBT の導入による p 型ホスト材料の電子劣化抑制が考えられる。

Table 1. p 型ホスト材料の物性及び素子特性

p-type host	Mw	T_g a) (°C)	I_p b)/E_g c)/E_a d) (eV)	PLQY e) (%)	$V_{on/100/1000}$ f) (V)	$EQE_{max/100/1000}$ g) (%)	LT_{70} h) (hs)
NPD	588.7	100	–5.5/3.1/–2.4	50	3.4/6.1/9.1	13.8/8.51/5.38	115
DBTPB	700.2	127	–5.5/3.0/–2.5	52	2.5/3.8/6.6	16.3/12.5/8.55	178
BTBTPDF	977.3	177	–5.5/2.9/–2.6	48	2.2/2.9/4.9	14.8/14.4/9.07	400

a) Measured by DSC. b) Obtained from a photoelectron yield spectroscopy (PYS). c) Taken as the point of intersection of the normalized absorption spectra. d) Calculated using I_p and E_g. e) PLQY of $(DPQ)_2Ir(dpm)$ 3 wt% doped p-type host:4DBT46TRZ. f) Voltage (V) at 1, 100, 1000 cdm^{-2}. g) External quantum efficiency (EQE) at 1, 100, 1000 cdm^{-2}. h) Operational lifetime with 30 % decrease initial luminance (LT_{70}) at the current density of 25 mA/cm^2.

［結論］p 型エキサイプレックスホスト材料の深赤色有機 EL 特性への影響を検証した。比較した中では、高い電気化学的安定性をもつ BTBTPDF を p 型ホスト材料に用いた素子において、従来の NPD を用いた素子よりも約 4 倍の長寿命化に成功した。

［参考文献］ 1) H. Fuji *et al.*, *IEICE Electron. Ex.*, **2005**, *2*, 260. 2) Y. Nagai, *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 2560. 3) T. Ito *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 7308. 4) T. Kikuchi *et al.*, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 219.