## 高効率・長寿命有機 EL を実現する キノリン含有フェナントロリン誘導体電子輸送材料群

Quinoline-containing phenanthroline derivatives as electron-transporters

for efficient and stable OLEDs

<sup>O</sup>齋藤 優<sup>1</sup>、笹部 久宏 <sup>1,2,3</sup>、河野 朝哉 <sup>1</sup>、丸山 朋洋 <sup>1</sup>、城戸淳二 <sup>1,2,3</sup>

## (1.山形大院有機、2.山形大有機エレ研セ、3.山形大学有機材料セ)

<sup>o</sup>Yu Saito<sup>1</sup>, Hisahiro Sasabe<sup>1,2,3</sup>, Kawano Tomoya<sup>1</sup>, Tomohiro Maruyama<sup>1</sup>, and Junji Kido<sup>1,2,3</sup>
 (1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics, 3. Frontier Center for Organic Materials)
 E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

【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、長寿命化と高効 率化の両立が課題である。一般に有機 EL に使われる電子輸送材料 (ETM) は、ホール輸送材料に比 べ、3 桁ほど移動度が低い<sup>1</sup>)。ETM の中でも、フェナントロリン誘導体は、10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>/Vs の高い電子移 動度による低消費電力化と長寿命を両立する材料群として知られている 2)。一方で、広い π 共役系に よる結晶性の高さから、短寿命化する問題がある。  $\langle \rangle$ 本研究では結晶性を抑え、かつ、注入性の向上を指 Ó 向して2、9位にキノリンを修飾した3種類のフ 3q-BPhen nBPhen 6q-BPhen 4ig-BPhen ェナントロリン誘導体 (Fig. 1) を開発した。熱物 Fig.1. 電子輸送材料 (ETM) の化学構造式 性・光学特性評価を行い、有機 EL へと応用した。

【実験方法】DFT 計算より、3 種のフェナントロリン誘導体の電子物性を算出した。次いで TGA、 DSC により熱特性を測定評価した。真空蒸着法により、単膜を作製し、UV-vis 吸収スペクトル、PL ス ペクトル、PYS により光学特性を評価した。最後に真空一貫型蒸着装置にて緑色りん光有機 EL 素子 を作製した。素子構造は、[ITO(100 nm)/polymerbuffer layer(20 nm)/ NPD (10 nm)/4DBFHPB(10 nm)/ mCBP: Ir(ppy)<sub>3</sub>12 wt% (15 nm)/DBF-TRZ (10 nm)/ ETM: Liq 20 wt% (40 nm)/ Liq(1 nm)/Al (100 nm)] とした。(ETM = 6q-BPhen, 3q-BPhen, 4iq-BPhen, nBPhen)

【結果と考察】フェナントロリン誘導体の熱・光学特性および有機 EL 特性を Table 1 に示した。熱物性評価では、3 種類のフェナントロリン誘導体は、130 °C 以上のガラス転移温度を示し、高い熱安定性を有していた。電子親和力 ( $E_a$ ) は $-3.5 \sim -3.6$  eV を示し、比較分子の nBPhen より深い  $E_a$  を有し、陰極からの電子注入の向上が期待される。緑色りん光有機 EL に応用した結果、有機 EL 特性は最大外部量子効率 23.1%、発光開始電圧 3.0 V を示した。本デバイス構造では、nBPhen に比べて高輝度領域のロールオフが抑えられている。初期輝度 1000 cd m<sup>2</sup>時の駆動寿命は最長 LT<sub>50</sub> = 9681 h で、4iq-BPhen > 6q-BPhen > 3q-BPhen の順であり、nBPhen よりも長寿命を示した。本研究では 3 種類のキノリン修飾フェナントロリン誘導体を開発、熱・光学特性、素子特性を評価した。開発した分子は優れた熱安定性と深い  $E_a$ を示した。緑色りん光有機 EL を作製したところ、比較分子 nBPhen より高輝度領域の低ロールオフ、長寿命化を実現した。

Compounds	$T_{\rm g}^{\rm a)}/T_{\rm m}^{\rm a)}/T_{\rm d5}^{\rm b)}~(^{\circ}{\rm C})$	$I_{\rm p}^{\rm c)}/E_{\rm g}^{\rm d)}/E_{\rm a}^{\rm e)}({\rm eV})$	$V_{\mathrm{on}}^{\mathrm{f}}(\mathrm{V})$	$V_{100}/~\eta_{ m ext,100}~^{ m g)}~( m V/\%)$	$V_{1000}/\eta_{ m ext,1000}$ <sup>h)</sup> (V/%)	$LT_{50}^{i)}$ (h)
6q-BPhen	n.d./329/476	-6.6/3.1/-3.5	3.45	4.12/21.1	4.74/21.8	9419
3q-BPhen	148/380/479	-6.6/3.0/-3.6	3.00	3.36/23.1	4.35/23.1	8509
4iq-BPhen	131/302/476	-6.6/3.0/-3.6	3.86	4.56/19.5	5.23/19.4	9681
nBPhen	149/349/479	-6.3/3.0/-3.3	2.73	3.36/23.1	3.75/18.5	6489

Table 1. フェナントロリン誘導体の熱・光学特性および有機 EL 特性

a) Measured by DSC. b) Measured by TGA. c) Obtained from a PYS. d) Taken as the point of intersection of normalized absorption spectra. e)  $E_a$  was calculated using  $I_p$  and  $E_g$ . f) Turn on voltage ( $V_{on}$ ) at 1 cd m<sup>-2</sup>. g) Voltage (V) and external quantum efficiency ( $\eta_{ext}$ ) at 100 cd m<sup>-2</sup>. h)  $V_{1000}$  and  $\eta_{ext,1000}$  at 1000 cd m<sup>-2</sup>. i) Normalized luminance of devices as a function of operation time at the initial luminance of 25 mA cm<sup>-2</sup>.

【参考文献】1)a) A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556. b) G. Hughes, M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (1), 94. c) Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953–101. 2) G. W. Kim, Y. H. Son, H. I. Yang, J. H. Park, I. J. Ko, R. Lampande, J. Sakong, M.-J. Maeng, J.-A. Hong, J. Y. Lee, Y. Park, J. H. Kwon, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8299–8312.