

高性能 TADF 型有機 EL を実現する多機能性ホール輸送材料と マルチスケールシミュレーションによる定量的解析

A multifunctional hole-transporter for high-performance TADF OLEDs and clarification of factors governing the transport property by multiscale simulation

○長村夏生¹、笹部久宏^{1,2,3}、佐藤弘毅⁴、伊藤望¹、鎌田嵩弘¹、荒木卓¹、
阿部翔希¹、銚川慶仁¹、横山大輔¹、梶弘典⁴、城戸淳二^{1,2,3}

(1. 山形大院有機、2. 山形大有機エレ研セ、3. 山形大有機材料セ、4. 京都大化研)

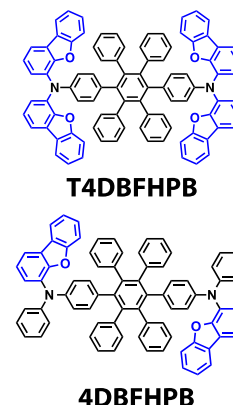
○Natsuo Nagamura¹, Hisahiro Sasabe^{1,2,3}, Hiroki Sato⁴, Nozomi Ito¹, Takahiro Kamata¹, Suguru Araki¹,
Shoki Abe¹, Yoshihito Sukegawa¹, Daisuke Yokoyama¹, Hironori Kaji⁴, Junji Kido^{1,2,3}

(1. Dept. of Organic Materials Science, Yamagata Univ., 2. Research Center for Organic Electronics,
3. Frontier Center for Organic Materials, 4. Institute for Chemical Research, Kyoto Univ.)

E-mail: h-sasabe@yz.yamagata-u.ac.jp, kid@yz.yamagata-u.ac.jp

【緒言】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蛍光 (TADF) 素子が注目されているが、長寿命を実現した報告は少ない。本研究ではこれまでに末端置換基にジベンゾフランを導入した、ヘキサフェニルベンゼン誘導体ホール輸送材料 4DBFHPB を開発し、4CzIPN を用いた緑色 TADF 素子の長寿命化に成功している¹。本研究では新たに、末端に 4 つのジベンゾフランを導入した T4DBFHPB において、さらなる高効率化、長寿命化を実現した。さらなる素子特性の向上のために、輸送材料の高移動度化が次の課題である。本研究では、マルチスケールシミュレーション²を行うことにより、これまで明確でなかった上記材料群の移動度の大きな違いを分子構造と関連づけての理解を試みた。

【実験方法】新規材料 T4DBFHPB と比較材料 4DBFHPB (右図) は Buchwald-Hartwig アミノ化反応によって合成し、各種スペクトル及び元素分析により同定した。TGA、DSC により熱物性を、UV-vis、PL スペクトル、光電子収量分光法 (PYS) により光学特性を評価した。素子構造 [ITO(100)/triphenylamine-containing polymer:PPBI(20)/NPD(10)/HTL (10)/mCBP:20wt%4CzIPN(30)/DBT-TRZ(10)/DPB:20wt%Liq(40)/Libpp(1)/Al] の緑色 TADF 素子を作製し、特性を評価した (Table 1)。また、マルチスケールシミュレーションを用い、Time-of-Flight (TOF) 法で得られた移動度との比較を行った。



【結果・考察】評価した結果、新たな材料 T4DBFHPB は -5.7 eV のイオン化ポテンシャル、 -2.4 eV の電子親和力、 2.8 eV の高い三重項エネルギー、 171°C の極めて高いガラス転移温度を有していた。そして作製した緑色 TADF 素子では 4DBFHPB を用いた場合と比べ、効率・寿命・駆動電圧において改善が見られた (Table 1)。TOF 法による移動度評価では、電界強度 $5.6 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ 時の正孔移動度は、T4DBFHPB が $6.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、4DBFHPB が $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。マルチスケールシミュレーションとの結果を比較したところ、極めて近い値を与えた。また、詳細な解析から主に電荷移動積分、電荷-電荷相互作用に起因するサイトエネルギーの乱れ、再配列エネルギーが移動度向上に有効な要因であることが示唆された。

Table 1. ヘキサフェニルベンゼン誘導体ホール輸送材料の熱光学特性、移動度、緑色 TADF 素子の特性

HTL	$T_g^a/T_m^a/T_{d5}^b(^{\circ}\text{C})$	$I_p^c/E_g^d/E_a^e/E_T^f(\text{eV})$	μ_h^g ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	V_{on}^h (V)	$V_{1000}/\eta_c, 1000/\eta_p, 1000/\eta_{\text{ext}, 1000}$ ($\text{V}/\text{cd A}^{-1}/\text{lm W}^{-1}/\%$)	LT_{50} at 1000 cd m^{-2j}
4DBFHPB	135/313/490	$-5.8/3.2/-2.6/2.7$	1.5×10^{-3}	2.45	4.07/66.7/51.5/19.2	$\sim 24,000$
T4DBFHPB	171/364/494	$-5.7/3.3/-2.4/2.8$	6.0×10^{-4}	2.41	3.19/73.8/72.8/21.4	$\sim 28,000$

^a T_g and T_m were determined using differential scanning calorimetry. ^b T_{d5} was determined using thermogravimetric analysis. ^c I_p was determined using photoelectron yield spectroscopy. ^d E_g was considered as the point at which the normalized absorption spectra intersected. ^e E_a was calculated with the use of I_p and E_g . ^f E_T was estimated from the onset of phosphorescent spectra at 5 K. ^gHole mobility at $5.6 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$. ^hTurn-on voltage at 1 cd m^{-2} . ⁱVoltage, current efficiency (η_c), power efficiency (η_p), and external quantum efficiency (η_{ext}) at 1000 cd m^{-2} . ^j LT_{50} of 1000 cd m^{-2} , estimated by the luminance acceleration test.

【参考文献】1) T. Kamata, H. Sasabe, N. Ito, Y. Sukegawa, A. Arai, T. Chiba, D. Yokoyama and J. Kido, *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 7200. 2). S. Kubo and H. Kaji, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 13462.

【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 (基盤研究 B, 20H02807)、JST センター・オブ・イノベーションプログラム (COI)、JSPS 科研費 JP20H05840 (学術変革領域研究「動的エキシトン」)、および、京都大学化学研究所の共同利用・共同研究 (#2020-103) の助成を受けたものです。計算には京大化研のスパコンシステムを利用した。