

平成 12 年度入学(学生番号 00522409)大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻(機能センサー工学講座)

論文審査委員(主査:和泉義信, 副査: 城戸淳二, 倉本憲幸, 松下浩一)

氏 名 李 廷希( Li Tingxi )

論文題目 Syntheses of Electron-Transporting Macrocyclic Compounds and Application to Organic EL devices

和訳題目 電子輸送性マクロ環状化合物の合成と有機 EL 素子への応用

- **Abstract**

Organic electroluminescent (EL) devices are expected to be the flat panel displays of the next generation. In these devices, organic emitter layers are sandwiched between two electrodes and the organic emitting centers are excited by the recombination of holes and electrons injected from the electrodes. In order to maximize carrier recombination efficiency, or device quantum efficiency, organic EL devices usually consist of multilayer structures with a hole transport layer and an electron-transporting layer to confine injected charge carriers as well as generated excitons in the organic layers. For hole transport layer, a variety of arylamines are developed and commercialized. In contrast, materials for electron transport layer are relatively few. For instance, 1, 3, 4-oxadiazole derivatives, 1, 2, 4-triazole derivatives, metal complexes with quinolinolato ligands, and silole derivatives have been reported. In order to improve device performance, electron-transporting materials with high electron mobility and high thermal stability have to be developed. In this study, We were successfully synthesized

6,12,19,25-tetramethyl-7,11:20,24-dinitrilo-dibenzo[b,m][1,4,12,15]tetra-azacyclodocosine(TMCD) and its derivatives that containing pyridyl units by Schiff Base Condensation method, using 2,6-diacetylpyridine and various linear functional di-primary amines in the presence of a suitable catalyst. We examined a tetraaza macrocyclic compound, 6, 12, 19, 25-tetramethyl-7, 11:20, 24-dinitrilo-dibenzo [b,m] [1, 4, 12, 15] tetra-azacyclo-docosine (TMCD) and its derivatives, as an electron transport layer in multilayer organic EL devices.

Pyridine-containing macrocyclic compound, TMCD, as an electron transporting material. By the use of cesium doped TMCD, several multilayer organic EL devices were fabricated. Among these devices, the device with a structure of ITO/NPD(50nm)/Alq(30nm)/TMCD(30nm)/LiF(0.5nm)/Al(100nm) achieved brightness of 7,090 cd/m<sup>2</sup> at 10.0 V from Alq emission. Another device having a structure of ITO/NPD(50nm)/Alq(30nm)/Cs-doped TMCD(mol ratio 1:1)(30nm)/Al (100nm) showed much higher luminance of 20,900 cd/m<sup>2</sup> at 10.5 V with a luminous efficiency of 2.01 lm/w and a current efficiency of 6.08

cd/A. These results indicate that TMCD can be used not only as an electron transporting material but also as an electron injecting material. And its derivatives were used as electron-transporting materials to fabricate organic EL devices. These results demonstrated that these compounds are useful for organic EL devices. In addition, We successfully synthesized 2,6-diacetylpyridine bis(2-pyridylhydrazine)(PybisPy), and 2,6-diacetylpyridine bis(2-quinoldylhydrazine)(PybisQu) by Schiff Base Condensation method, and examined the compounds as electron transport layer in organic EL devices. As well, Pyridine-containing macrocyclic compound, TMCD, was used as electron injecting layers to fabricate oligomer and polymer EL devices. The results indicate that TMCD is also an excellent electron injecting material for oligomer and polymer EL devices.

---

- **論文内容要旨(和文)**

有機 EL 素子に用いている材料としては、発光性材料、ホール輸送性材料、電子輸送性材料などがある。電子輸送性材料の開発については、安達らがオキサジアゾール誘導体(OXD) (2-(4-Biphenyl)-5-(4-tetra-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole)(PBD)を初めての例として報告した。OXD 誘導体は、膜質の経時での安定性を考慮し、二量体、三量体に対する検討が進み、電子輸送性材料としての有用性が確認された。城戸研究室では、オキサジアゾール(Oxadiazole)に類似の骨格を有するトリアゾール(Triazole)誘導体(TAZ)が電子輸送性を有することを報告した。また、玉尾らは、LUMO の低いシロール誘導体が電子輸送性材料として使えることを明らかにしたが、シロールの結晶しやすい欠点はまだ残ったままである。このように電子輸送性材料はホール輸送性材料、発光性材料に比べ、まだ歴史が浅く、その伝導機構や材料設計が不十分である。有機 EL 素子の特性向上のためにも、新規電子輸送材料の探索は不可欠であり、電子輸送性有機材料という点からも、未開拓の分野である。

本研究では新規な電子輸送性材料としてピリジン含有マクロ環状化合物の合成およびその有機 EL 素子への応用について検討を行ってきた。まず、Schiff Base Condensation 法(シフ塩基縮合法)により、電子輸送性材料、ピリジン含有マクロ環状化合物 6,12,19,25-tetramethyl-7,11:20,24-dinitrilo-dibenzo[b,m][1,4,12,15]tetra-azacyclo-docosine (TMCD)を合成し、その電気化学物性、EL 特性の検討を行った。TMCD は蛍光性が示さないが優れた電子輸送性を持つことが観測された。さらに TMCD をホストし、セシウムをゲストしてドープする素子を作製し、その特性を検討したところ、セシウムドープした TMCD 層は Alq を並ぶ電子輸送性が見出された。したがって、TMCD は電子輸送材料および電子注入材料としても優れた有機 EL 材料であることがわかった。次に TMCD の誘導体 dimethyl-TMCD、tetramethyl-TMCD、dinaphtha-TMCD を合成し、これらの化合物も有機 EL 素子において電子輸送性があることが確認した。さらに、TMCD のハロゲン置換誘導体 dichloro-TMCD、tetrachloro-TMCD の合成も成功し、有機 EL 材料として有用であることが分かった。これらのピリジン含有環状化合物はキャリア輸送性、電気化学的安定性、隣接する電極や有機層とのレベルマッチング(適切な電子親和力)、耐熱性、薄膜を形成しやすい、そして非結晶性などの特徴を持つことで、有機 EL 材料において要求されている特性を有することが明らかにした。したがって TMCD およびその誘導体は新規な有機 EL 材料として新たな領域に展開することが期待される。

また、ヒドラゾン系化合物はキャリア輸送材料として知られており、我々は、Schiff Base Condensation

法によりピリジンとキノリノーリンなどを反応してヒドラゾン類似の化合物、2,6-diacetylpyridine bis(2-pyridylhydrazine) (PybisPy)、2,6-diacetylpyridine bis(2-quinoldylhydrazine) (PybisQu)の合成に成功した。そしてその電気化学物性、耐熱性などを検討し、有機EL素子への応用を行ったところ、これらのヒドラゾン系化合物は有機EL素子への応用もできることが確認した。

セシウムをドーピングしたTMCDを電子注入層としたポリマー素子を製作し、検討したところ、ピリジン含有マクロ環状化合物TMCDは、ポリマー素子においても優れた電子輸送材料として機能することが見いだした。

本論文最終的には有機EL素子における電子輸送材料の開発およびディスプレイへの応用という観点から総括的考察を述べる。