

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-100593

(P2010-100593A)

(43) 公開日 平成22年5月6日(2010.5.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 209/86 (2006.01)	C O 7 D 209/86 C S P	3 K 1 0 7
C O 9 K 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 O	4 C 2 0 4
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 52 頁)

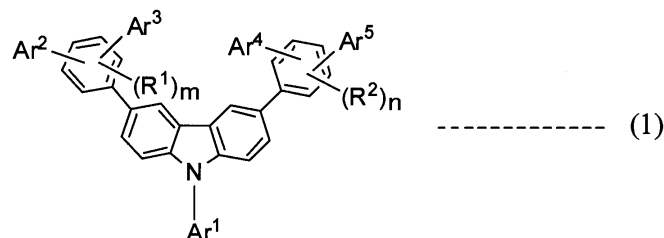
(21) 出願番号	特願2008-275694 (P2008-275694)	(71) 出願人	394013644
(22) 出願日	平成20年10月27日 (2008.10.27)		ケミプロ化成株式会社
			兵庫県神戸市中央区京町83番地
		(74) 代理人	100094466
			弁理士 友松 英爾
		(74) 代理人	100116481
			弁理士 岡本 利郎
		(72) 発明者	城戸 淳二
			山形県米沢市林泉寺3-12-16
		(72) 発明者	笹部 久宏
			山形県米沢市丸の内1-14-29 レジ
			デンス丸の内1-203
		(72) 発明者	大前 吉則
			兵庫県神戸市中央区京町83番地 ケミプ
			ロ化成株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なカルバゾール系誘導体、それよりなるホスト材料およびそれを含む有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 新規なカルバゾール系誘導体、それよりなるホスト材料およびそれを含む有機エレクトロルミネッセンス素子の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)



(式中、 Ar^1 は、炭素数6～20の置換基を有することもあるアリール基および炭素数6～20の置換基を有することもあるヘテロアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基、また $Ar^2 \sim Ar^5$ は、炭素数6～20の置換基を有することもあるアリール基、 R^1 および R^2 は、水素および炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 m および n は、それぞれ0または1～3の整数である) で示されるカルバゾール系誘導体。

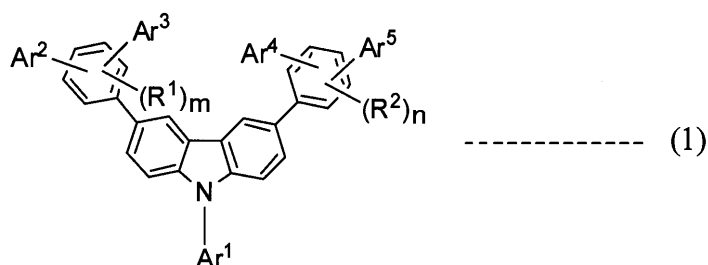
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）

【化 1】



10

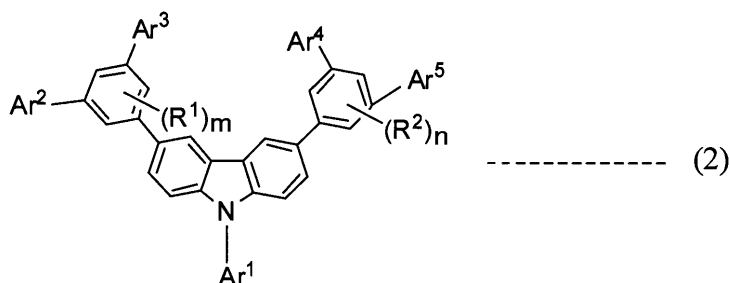
（式中、 Ar^1 は、炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるアリール基および炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるヘテロアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基、また $Ar^2 \sim Ar^5$ は、炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるアリール基、 R^1 および R^2 は、水素および炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分枝のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 m および n は、それぞれ 0 または 1 ～ 3 の整数である）で示されるカルバゾール系誘導体。

【請求項 2】

20

下記一般式（２）

【化 2】



30

（式中、 Ar^1 は、炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるアリール基および炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるヘテロアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基、また $Ar^2 \sim Ar^5$ は、炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるアリール基、 R^1 および R^2 は、水素および炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分枝のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 m および n は、それぞれ 0 または 1 ～ 3 の整数である）で示されるカルバゾール系誘導体。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載のカルバゾール系誘導体よりなるホスト材料。

【請求項 4】

40

請求項 1 または 2 記載のカルバゾール系誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 記載のカルバゾール系誘導体とリン光材料とを含む発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なリン光材料、特に青色リン光材料に適した発光層を形成するのに有用な新規なワイドギャップなカルバゾール系誘導体、それよりなるホスト材料およびそれを

50

含む有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、電極から注入されたホールと電子の再結合によって生成した励起エネルギーが、発光過程を経て基底状態に緩和されることにより自発光する。しかしながら、ホールと電子の再結合によって生成する励起状態には、一重項励起状態と三重項励起状態の2種類がそれぞれ1対3の割合で存在する。これまでの多くは、一重項励起状態からの発光を利用した蛍光材料が発光材料に利用されていたため、内部量子効率が最大で25%であり、この時の取り出し効率を20%とすると、最大外部量子効率は5%が理論限界であった。

10

【0003】

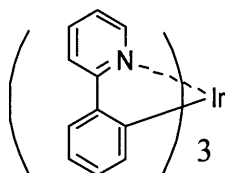
近年、イリジウムやプラチナなどの重原子効果を利用した錯体化合物を用い、三重項励起状態からの発光、例えばリン光発光を用いることにより発光効率の向上が報告されるようになった（例えば非特許文献1）。一重項励起状態に加え、三重項励起状態からの発光を利用することで最大量子効率理論上100%に到達することが可能で、リン光材料は発光材料として注目を浴びている（非特許文献3）。

【0004】

例えば緑色材料として、下記式

【化3】

20



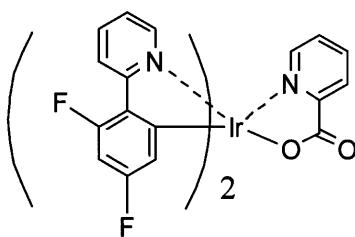
に示されるトリス（2-フェニルピリジナト）イリジウム（III） $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ が広く利用されている。

【0005】

また安達らの発表にかかる非特許文献2などにより青色リン光材料である下記式

30

【化4】



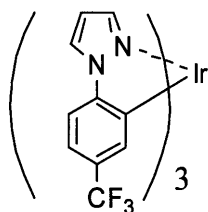
で示すビス〔2-（4，6-ジフルオロフェニル）ピリジネート-N，C2'〕イリジウム（III）ピコリネート（ FIrpic ）が注目を浴びようになり、それ以降 FIrpic を用いた有機EL素子の高効率化検討および新規な青色リン光錯体探索研究が盛んに行われるようになった。

40

【0006】

その結果、最近ではS. R. Forrestらによる非特許文献1では下記式

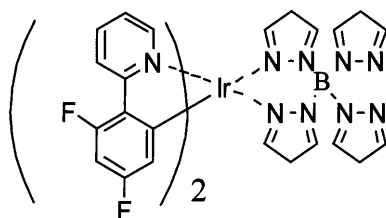
【化 5】



で示すトリス〔1-〔4-（トリフルオロメチル）フェニル〕-1H-ピラゾラト-N, C2'〕イリジウム(III) (Ir t f m p p z 3) や M. E. Thompson らによる非特許文献 4 の下記式

10

【化 6】



20

で示すビス〔2-（4', 6'-ジフルオロフェニル）ピリジナト-N, C2'〕イリジウム(III) テトラキス（1-ピラゾリル）ボレート (F Ir 6) が開発された。

【0007】

これらの発光材料を効率よく発光させるには、ホールと電子の注入バランスを整えて、ワイドギャップ化されたホール輸送剤や電子輸送剤などの選択を行わなければならない。

特に青色リン光材料については、エネルギーギャップが大きいために、ワイドギャップ化されたホスト材料が必要になってくる。現在これらリン光材料には、従来から使用されているホスト材料の mCP〔1, 3-ジ（カルバゾール-9-イル）ベンゼン〕や CDBP〔2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジ（カルバゾール-9-イル）-1, 1'-ビフェニル〕等が使用されている。しかしながら効率的には十分ではなく高効率化には新規なワイドギャップなホスト材料の開発が必要である。

30

【0008】

【非特許文献 1】M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest Appl. Phys. Lett. 1999 75 (1) 4-7

【非特許文献 2】Appl. Phys. Lett., 79, 2082 (2001)

【非特許文献 3】J. Appl. Phys., 90 5048 (2001)

【非特許文献 4】Polyhedron, 23 419 (2004)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

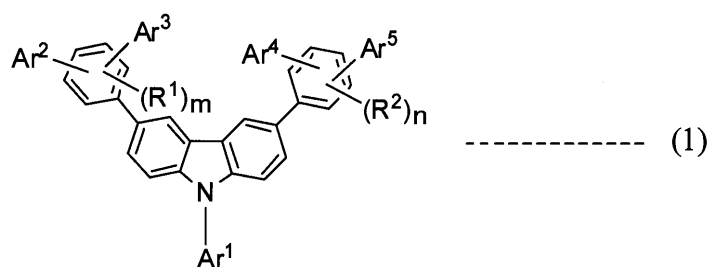
本発明の目的は、新規なカルバゾール系誘導体、それよりなるホスト材料およびそれを含む有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の第 1 は、下記一般式 (1)

【化 7】

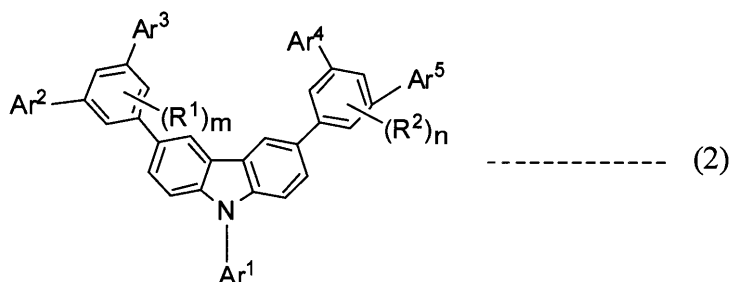


10

(式中、 Ar^1 は、炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるアリール基および炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるヘテロアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基、また $Ar^2 \sim Ar^5$ は、炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるアリール基、 R^1 および R^2 は、水素および炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分枝のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 m および n は、それぞれ 0 または 1 ～ 3 の整数である) で示されるカルバゾール系誘導体に関する。

本発明の第 2 は、下記一般式 (2)

【化 8】



20

(式中、 Ar^1 は、炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるアリール基および炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるヘテロアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基、また $Ar^2 \sim Ar^5$ は、炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるアリール基、 R^1 および R^2 は、水素および炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分枝のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 m および n は、それぞれ 0 または 1 ～ 3 の整数である) で示されるカルバゾール系誘導体に関する。

30

本発明の第 3 は、請求項 1 または 2 記載のカルバゾール系誘導体よりなるホスト材料に関する。

本発明の第 4 は、請求項 1 または 2 記載のカルバゾール系誘導体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

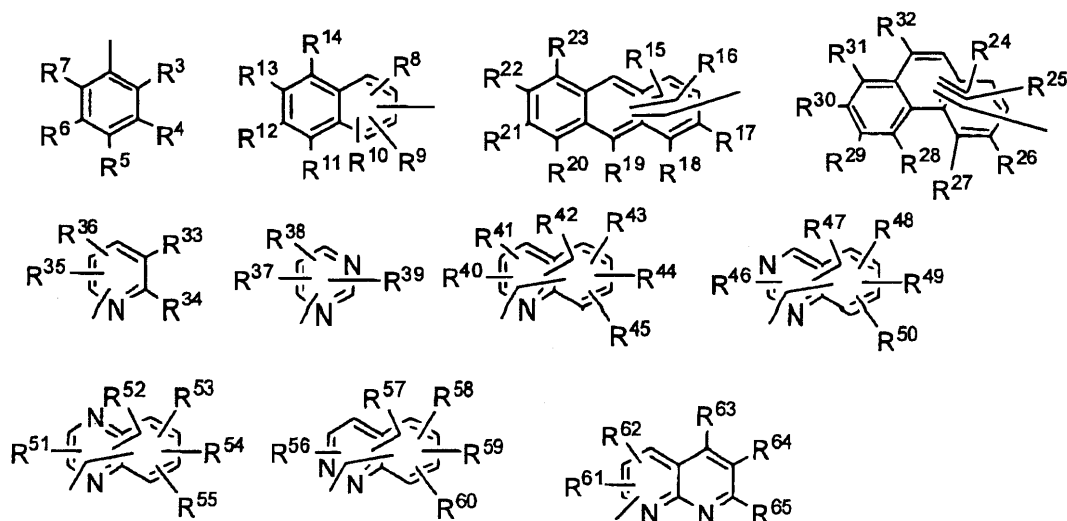
本発明の第 5 は、請求項 1 または 2 記載のカルバゾール系誘導体とリン光材料とを含む発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0011】

40

本発明における Ar^1 の炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるアリール基または炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるヘテロアリール基の例としては、以下のものを挙げることができる。

【化 9】



10

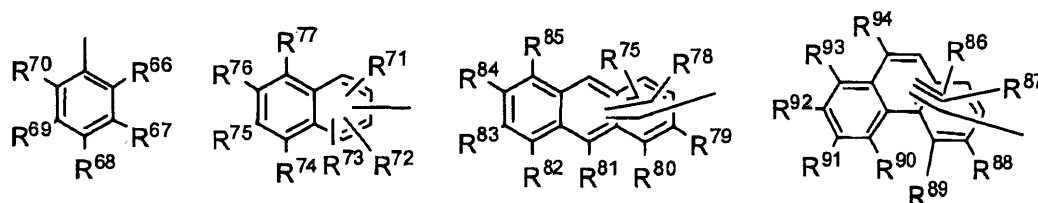
$R^3 \sim R^{65}$ は、水素および炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分枝のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $R^3 \sim R^7$ は炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分枝のアルキル基が付加していても構わないフェニル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $R^{33} \sim R^{36}$ は炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分枝のアルキル基が付加していても構わないピリジル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。

20

【 0 0 1 2 】

本発明における $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^5$ の炭素数 6 ～ 20 の置換基を有することもあるアリール基の例としては、以下のものを挙げることができる。

【化 1 0】



30

$R^{66} \sim R^{94}$ は、水素および炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分枝のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を挙げることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明における R¹～R^{9,4}における炭素数 1～6 の直鎖または分枝のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ヘプチル、イソヘプチル、n-ヘキシル等を挙げることができる。

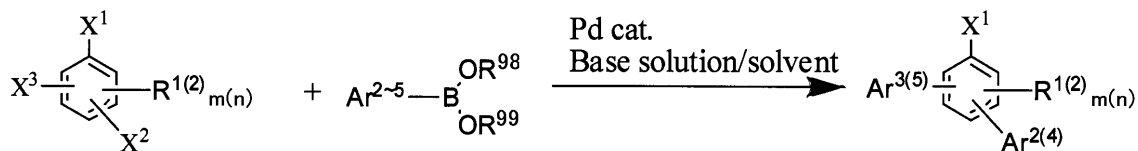
【 0 0 1 4 】

本発明の化合物は、下記の反応により製造することができる。

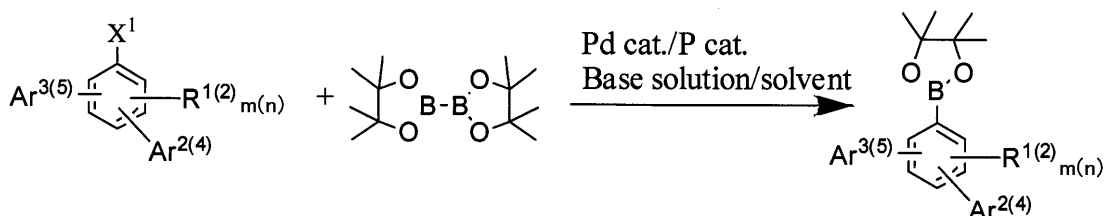
40

【化 1 1】

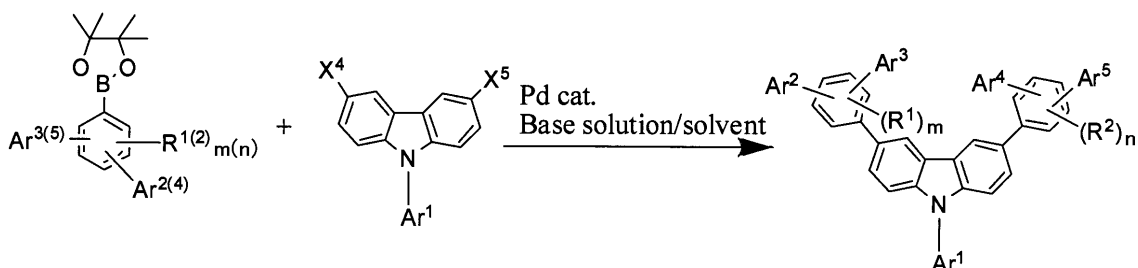
第1反応



第2反応



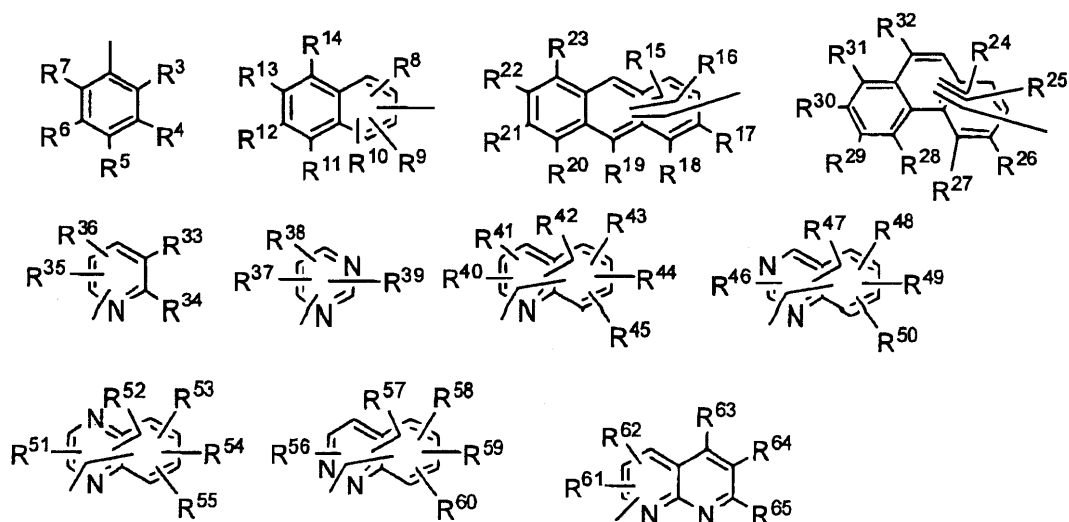
第3反応



式中、 $\text{R}^{1(2)}$ は R^1 または R^2 の意味であり、 $m(n)$ は m または n の意味であり、 $\text{Ar}^{2 \sim 5}$ は $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^5$ のいずれかを指し、 $\text{Ar}^{3(5)}$ は Ar^3 または Ar^5 を指し、 $\text{Ar}^{2(4)}$ は Ar^2 または Ar^4 のいずれかを指す。

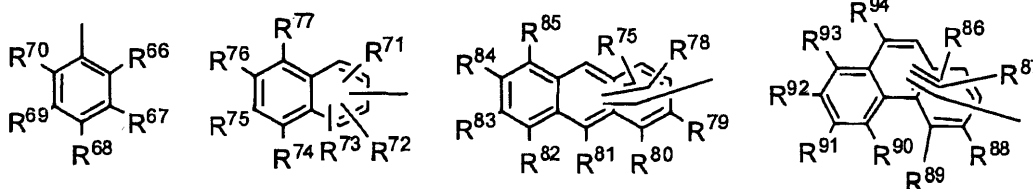
なお前記式中 Ar^1 の例としては、下記のものを挙げるができる。

【化 1 2】



同じく前記式中 $\text{Ar}^{2 \sim 5}$ の例としては、下記のものを挙げるができる

【化 1 3】



である。

なお $R^1 \sim R^{94}$ は、水素もしくは炭素数 1～6 の直鎖あるいは分枝のアルキル基を示す。

R^{98} と R^{99} は、水素、炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルキル基およびこれらが結合して環を形成した基からそれぞれ独立して選ばれた基であり、 $X^1 \sim X^5$ はハロゲンである。

反応式中の、Pd cat. はパラジウム触媒の、P cat. はリン触媒の、Base solution は塩基性水溶液の、solvent は有機溶媒のそれぞれ略称である。

【0015】

第 1 反応は、通常鈴木カップリング反応と称される反応を利用したものであり詳細は、Miyaura, N.; Suzuki, A. Chem. Rev. 1995, 95, 2457 などに記述されている。

用いる有機溶媒としては、反応基質のハロゲン化物とホウ酸化合物を溶かす溶媒なら特に問題ないが、例示すれば芳香族炭化水素系溶媒とアルコール系溶媒の混合溶媒もしくはエーテル系溶媒を挙げることができる。混合溶媒は任意の混合比で使用することができるが、一般には芳香族炭化水素系溶媒 3 部に対してアルコール系溶媒 1 部を混ぜたものを使用することが好ましい。芳香族炭化水素系溶媒としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどが例示できる。アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどを例示することができる。エーテル系溶媒としては、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどの環状エーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどの脂肪族エーテルなどが例示できる。本反応では、芳香族炭化水素系とアルコール系の混合溶媒が好ましく、特に好ましい組み合わせは、トルエンとエタノールの混合溶媒である。

2 M の塩基性溶液として使用できる塩基としては、アルカリあるいはアルカリ土類金属を含有するものであれば、特に限定されるものではない。例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムのような水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸ベリリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムのような炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム、炭酸水素ベリリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウムのような重炭酸塩、あるいはこれらの金属を含むアルコラートや酢酸塩等の有機塩基を挙げることができる。本反応では、反応速度の関係から炭酸塩を用いることが好ましく、より好ましくは炭酸カリウムである。

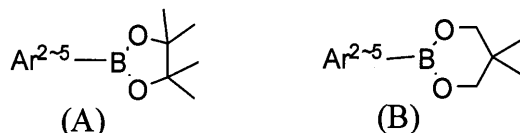
パラジウム触媒は、ハロゲン化合物とホウ酸化合物とのカップリング反応であるため Pd(0) のものを使用できる。その他のパラジウム触媒としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム $[Pd(PPh_3)_4]$ やトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム $[Pd_2(dba)_3]$ やパラジウムジベンジリデンアセトンなどが挙げられる。好ましくは、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを挙げることができる。

【0016】

第1反応で使用するハロゲン化物については、クロロ体、ブロモ体、ヨード体のいずれのものでも使用することができる。ただし X^1 、 X^2 、 X^3 が同じハロゲンである場合、 X^1 のハロゲンも X^2 や X^3 と同様にホウ酸化合物と反応してしまうため、目的のハロゲン化物を与えず副生物として高分子重合物になってしまうおそれがある。このため X^2 や X^3 がヨード体である場合は、 X^1 はブロモ体もしくはクロロ体を、 X^2 や X^3 がブロモ体である場合は、 X^1 はクロロ体を使用する必要がある。

ハロゲン化物と反応するホウ酸化合物については、ホウ酸もしくはホウ酸エステルが使用できる。ホウ酸エステルについては、メチルエステルやエチルエステルなどを挙げることもできる。またホウ素を含む環状エステル構造をもつ下記一般式

【化14】



(式中 $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^5$ は Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、 Ar^5 のいずれであってもよいことを意味する。)

で示される(A)のような4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロランや(B)のような5, 5-ジメチル-1, 3, 2-ジオキサボリナンも使用することができる。

【0017】

第2反応は、第1反応で得たハロゲン化物をピナコールジボランを用いホウ酸化合物に変換する反応である。ここで用いる溶媒は、ピナコールジボランを溶かすことのできる溶媒を選択することができ、例えば、テトラヒドロフランや1, 4-ジオキサンのような環状エーテル、ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドのような高極性溶媒が挙げられる。好ましくは環状エーテルであり、より好ましくは1, 4-ジオキサンである。

反応で使用する塩基については、前述の第1反応で使用される塩基を例示することができる。そのなかで好ましいものとしては、酢酸塩であり、より好ましくは反応時間の関係より酢酸カリウムである。

この反応で使用するパラジウム触媒としては、Pd(0)を示すものを使用できる。具体的には、有機配位子とパラジウムとの錯体が例示できる。好ましくはテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムやトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムであり、より好ましくはジベンジリデンアセトンジパラジウムである。

またパラジウムを活性化するために添加するリン触媒としては、第3アルキルホスフィンを使用することができる。例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ[n-(iso-)プロピル]ホスフィン、トリ[n-(iso-, tert-)ブチル]ホスフィンのような脂肪族のものやトリシクロヘキシルホスフィン(PCy₃)のような脂環式のことを挙げることができる。用いるパラジウム化合物との相性から、リン触媒としては脂環式のトリシクロヘキシルホスフィンが好ましい。

【0018】

第3反応は、第1反応と同様の鈴木カップリング反応であり反応条件等は第1反応に準ずる。反応で使用するテトラハロゲン化ベンゼンは、クロロ体、ブロモ体あるいはヨード体のいずれでも構わない。反応時間等を考慮した場合、ブロモ体あるいはヨード体が好ましい。

【0019】

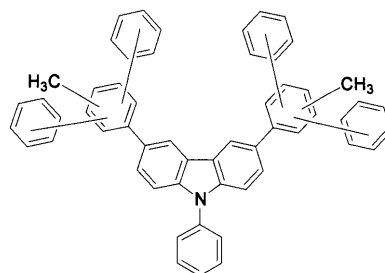
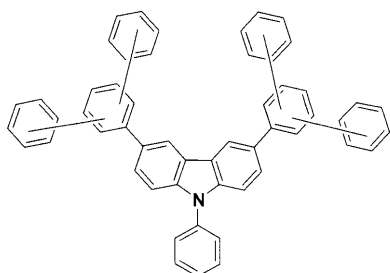
本発明の化合物の具体例を例示する。なお、例示化合物においてメチル基は他のアルキル基例えばエチル基やプロピル基などと置き換えることができる。

なお、例示化合物は、左右対称のもののみを示したが、左右対称の方が合成が容易ではあるが、左右非対称の化合物であってもよいことは勿論である。例えば【化15】の1番

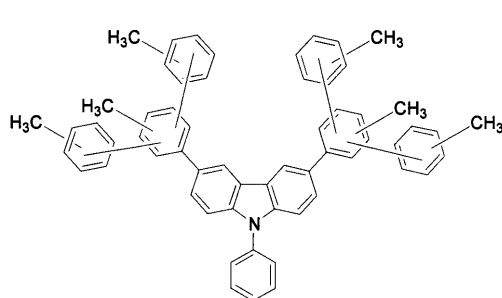
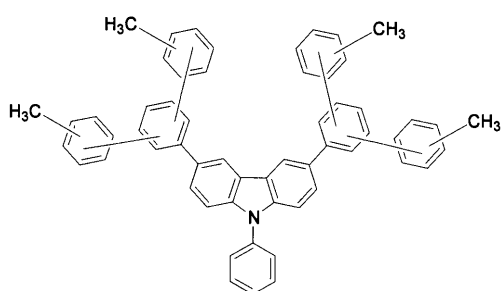
目の化合物における左側のトリアリール基の部分は 1 番目の化合物と同一であるが、右側のトリアリール基の部分は〔化 1 5〕の 2 番目の化合物の対応するトリアリール基に置きかえた化合物であってもよい。

【0020】

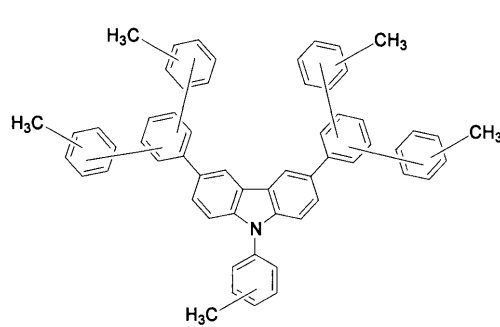
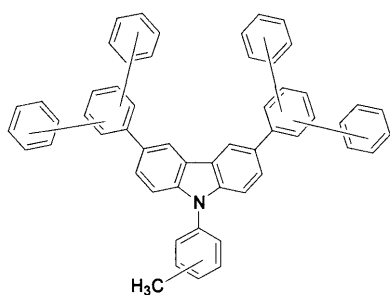
【化 1 5】



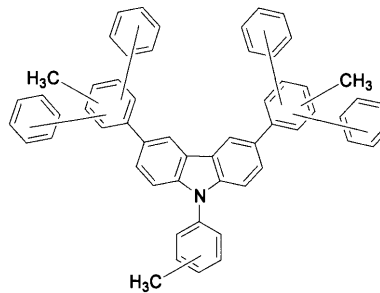
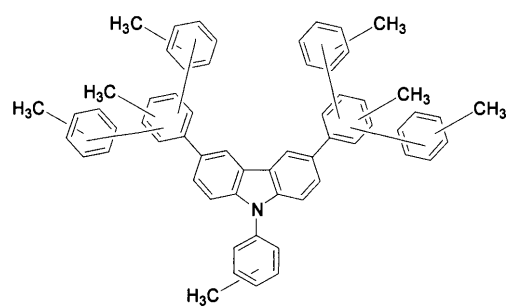
10



20



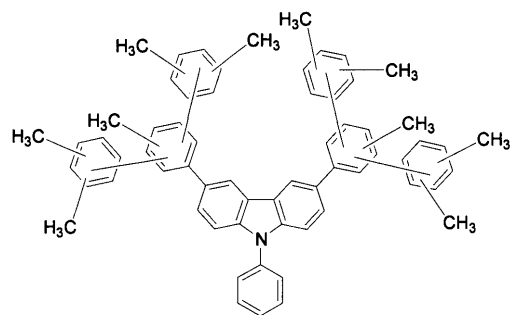
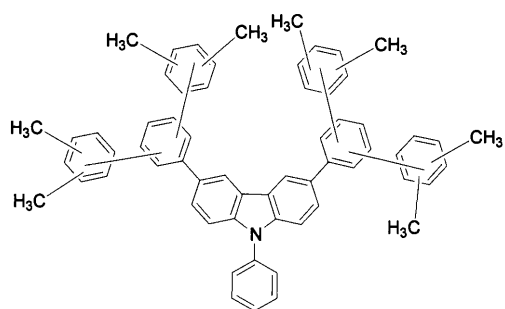
30



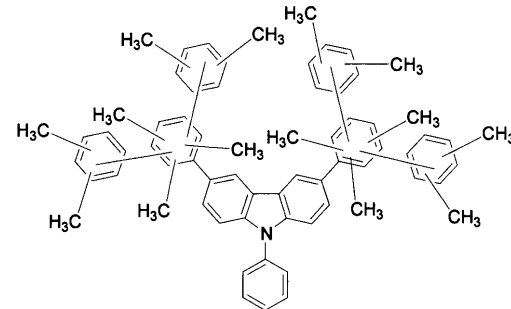
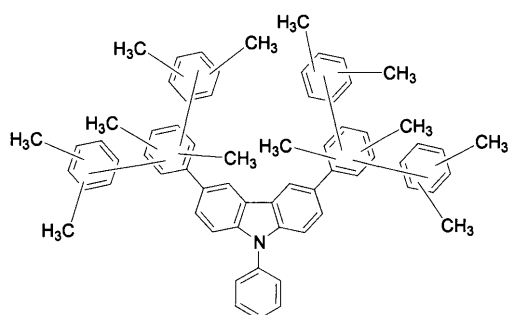
40

【0021】

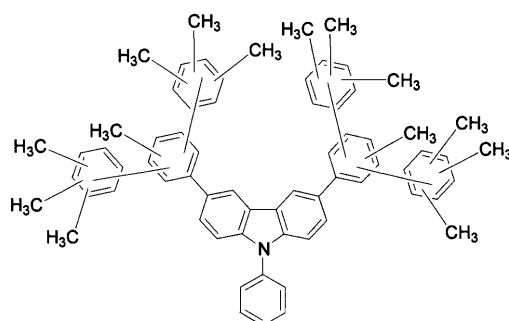
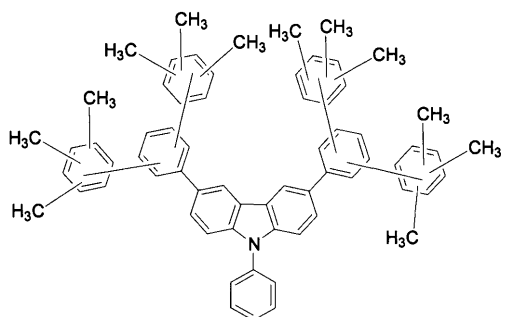
【化 1 6】



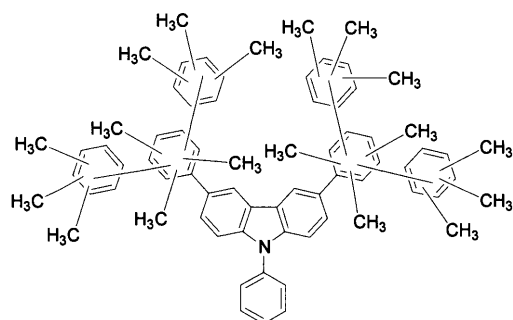
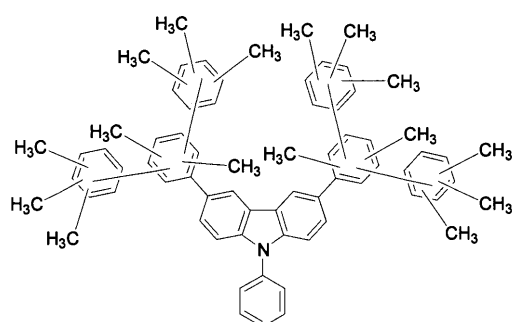
10



20



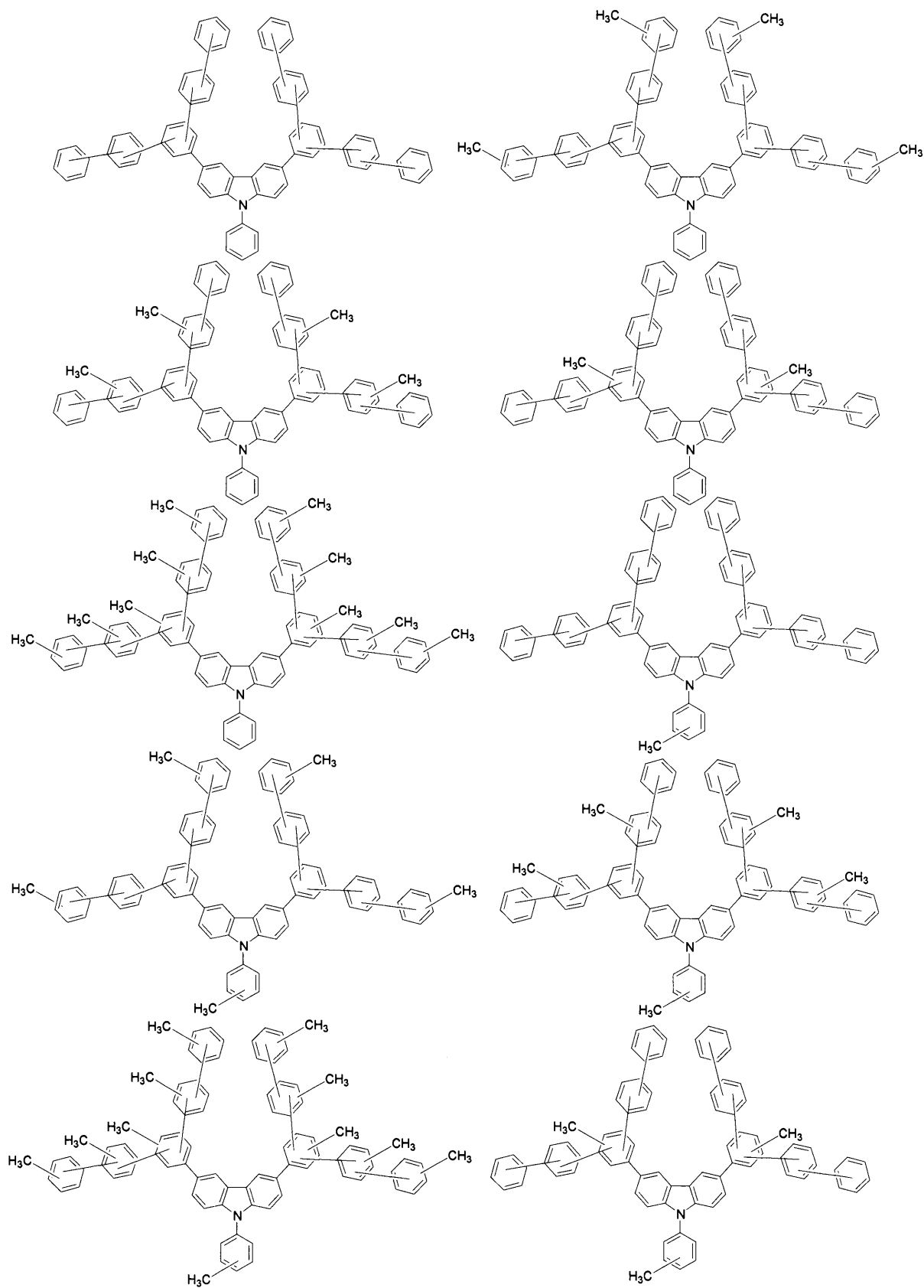
30



40

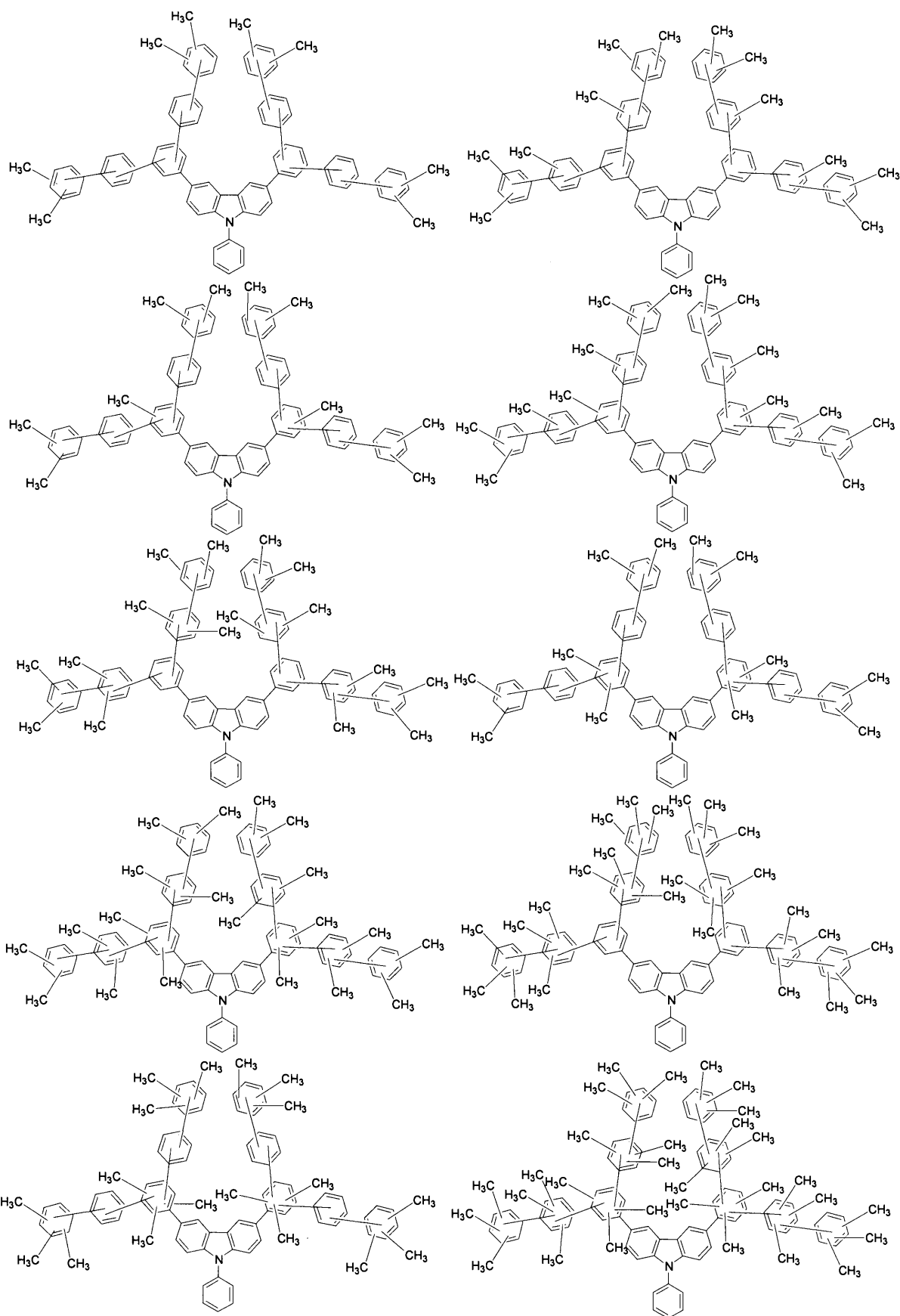
【 0 0 2 2 】

【化 1 7】



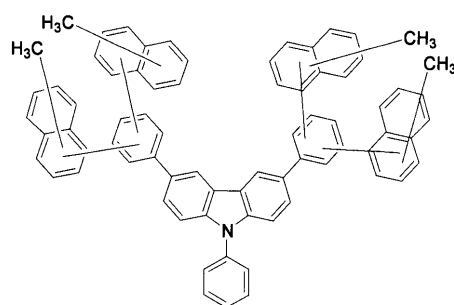
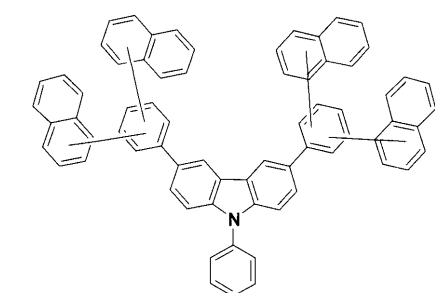
【 0 0 2 3 】

【化 18】

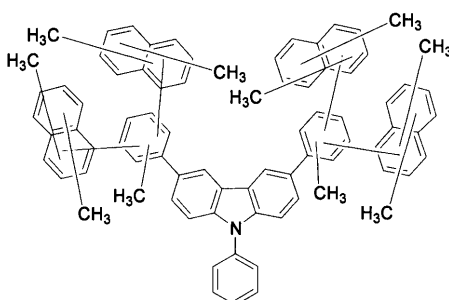
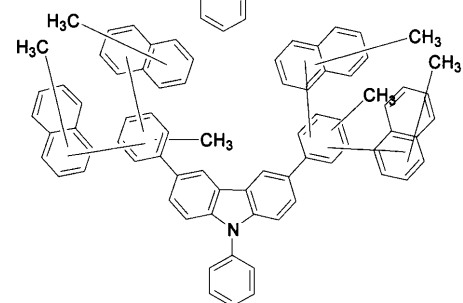
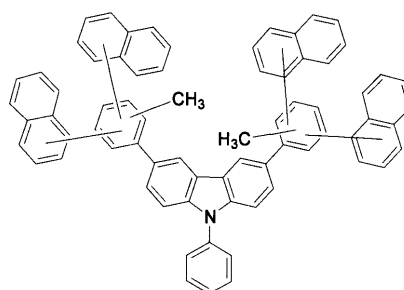
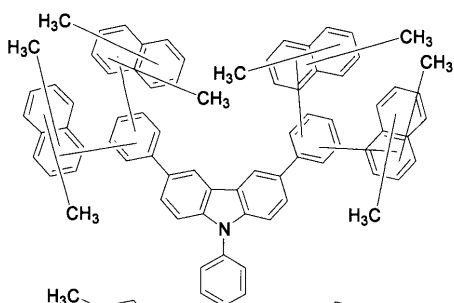


【0024】

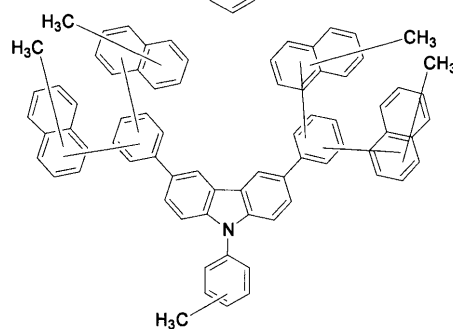
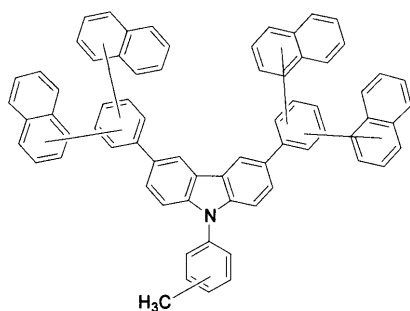
【化 1 9】



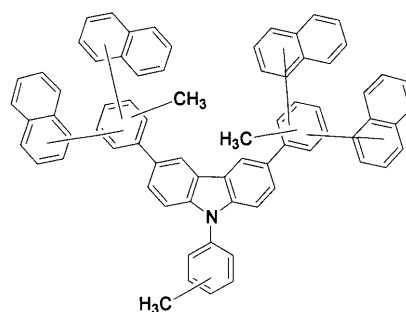
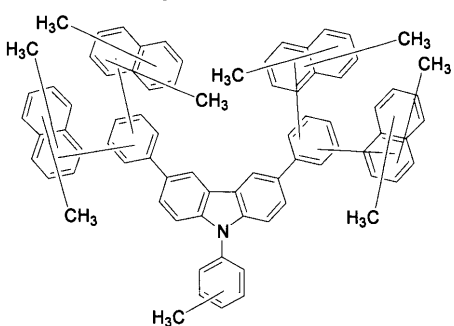
10



20



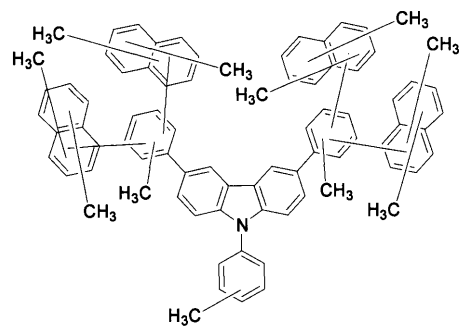
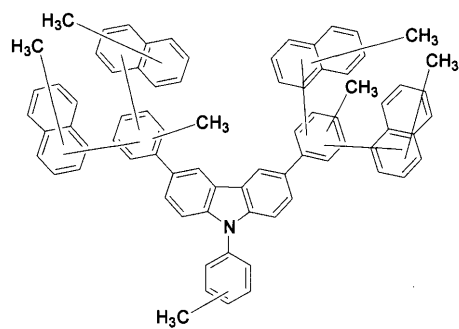
30



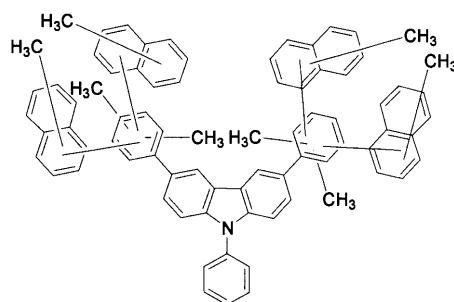
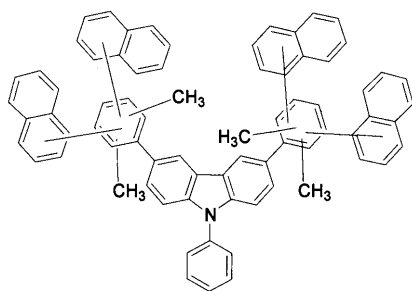
40

【 0 0 2 5 】

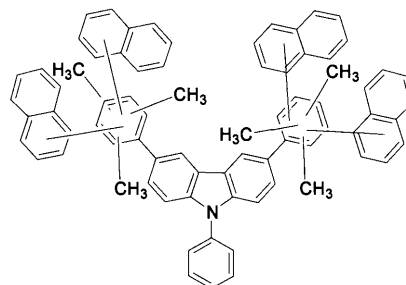
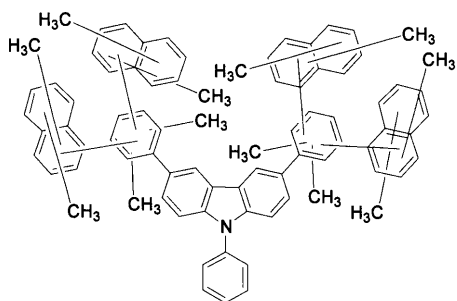
【化 20】



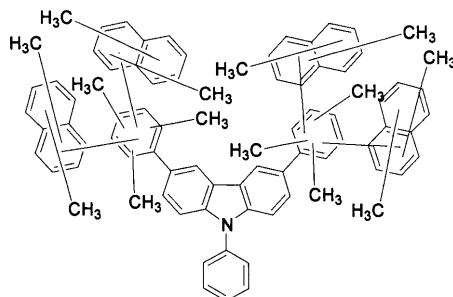
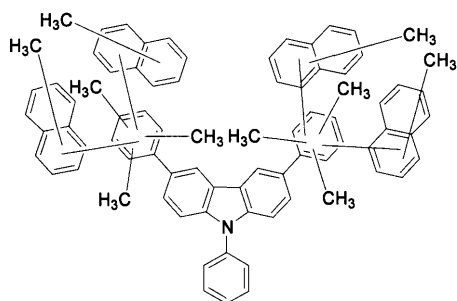
10



20



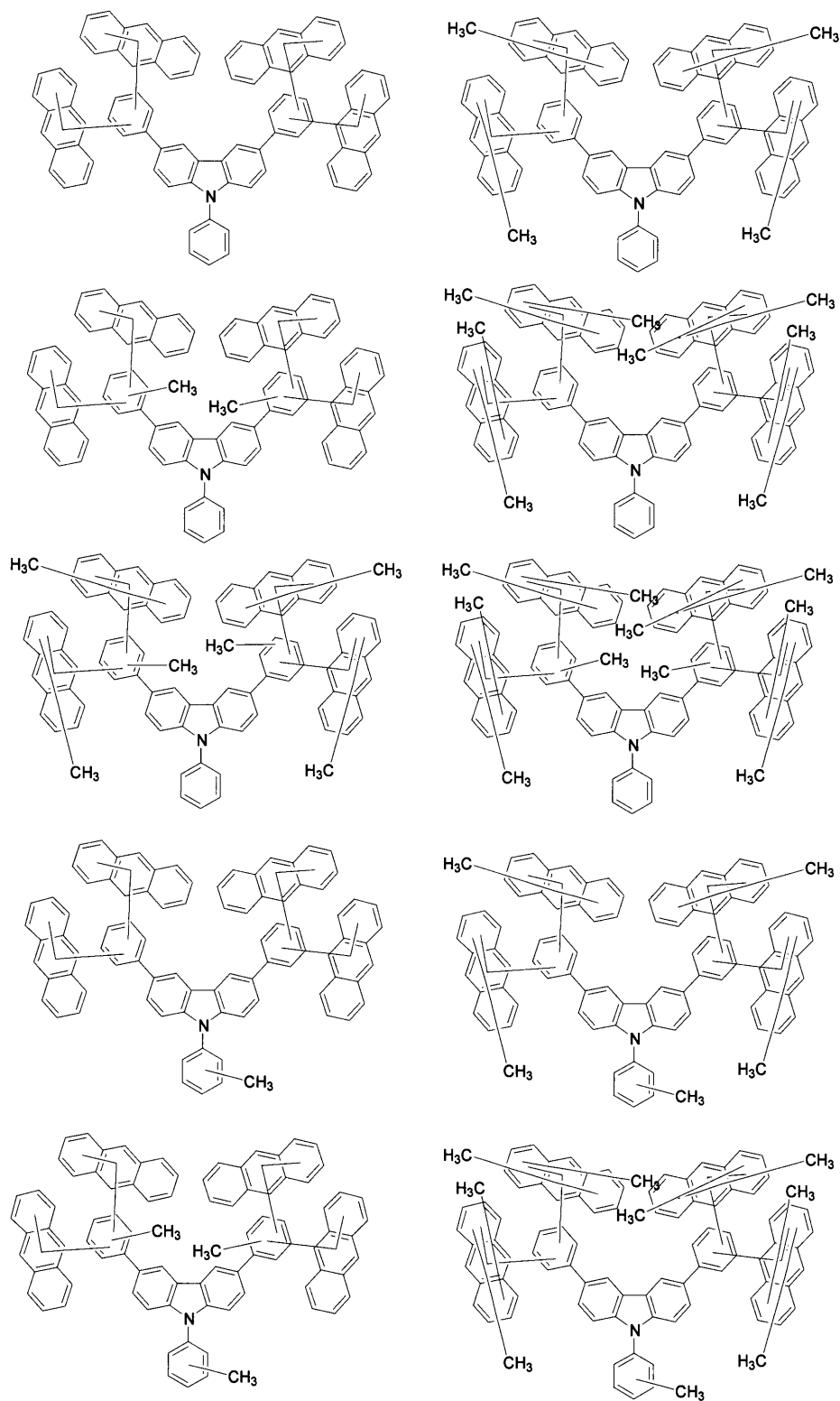
30



40

【0026】

【化 2 1】



10

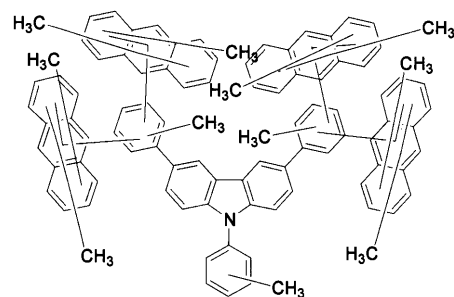
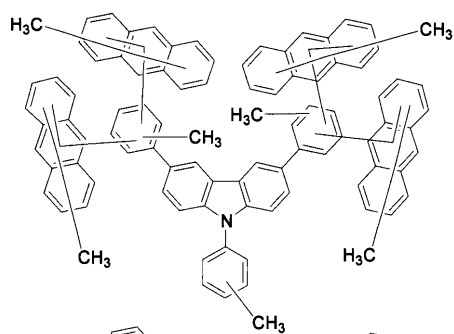
20

30

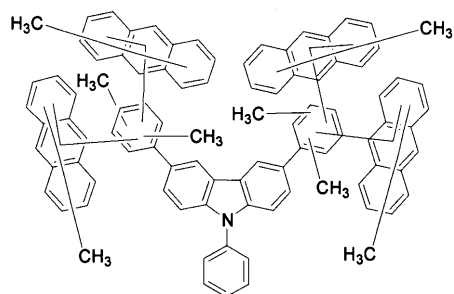
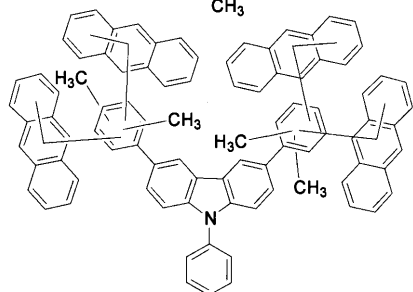
40

【0027】

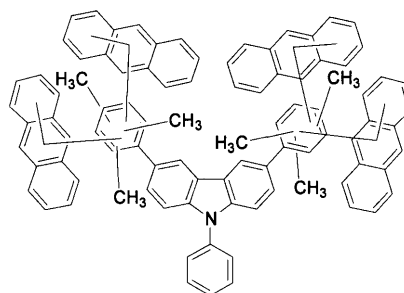
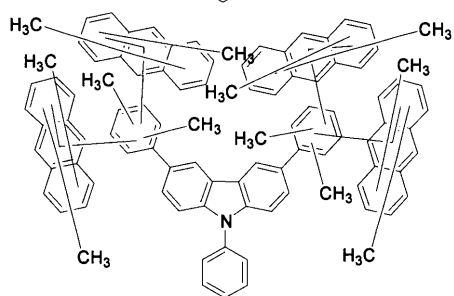
【化 2 2】



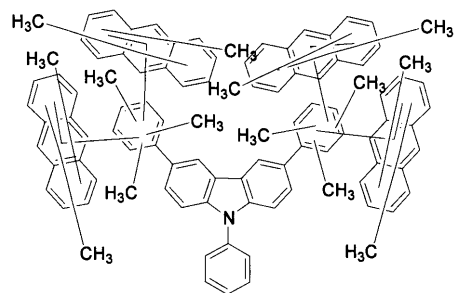
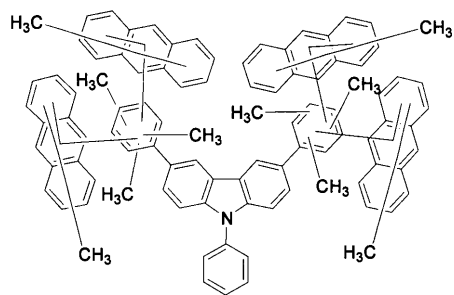
10



20

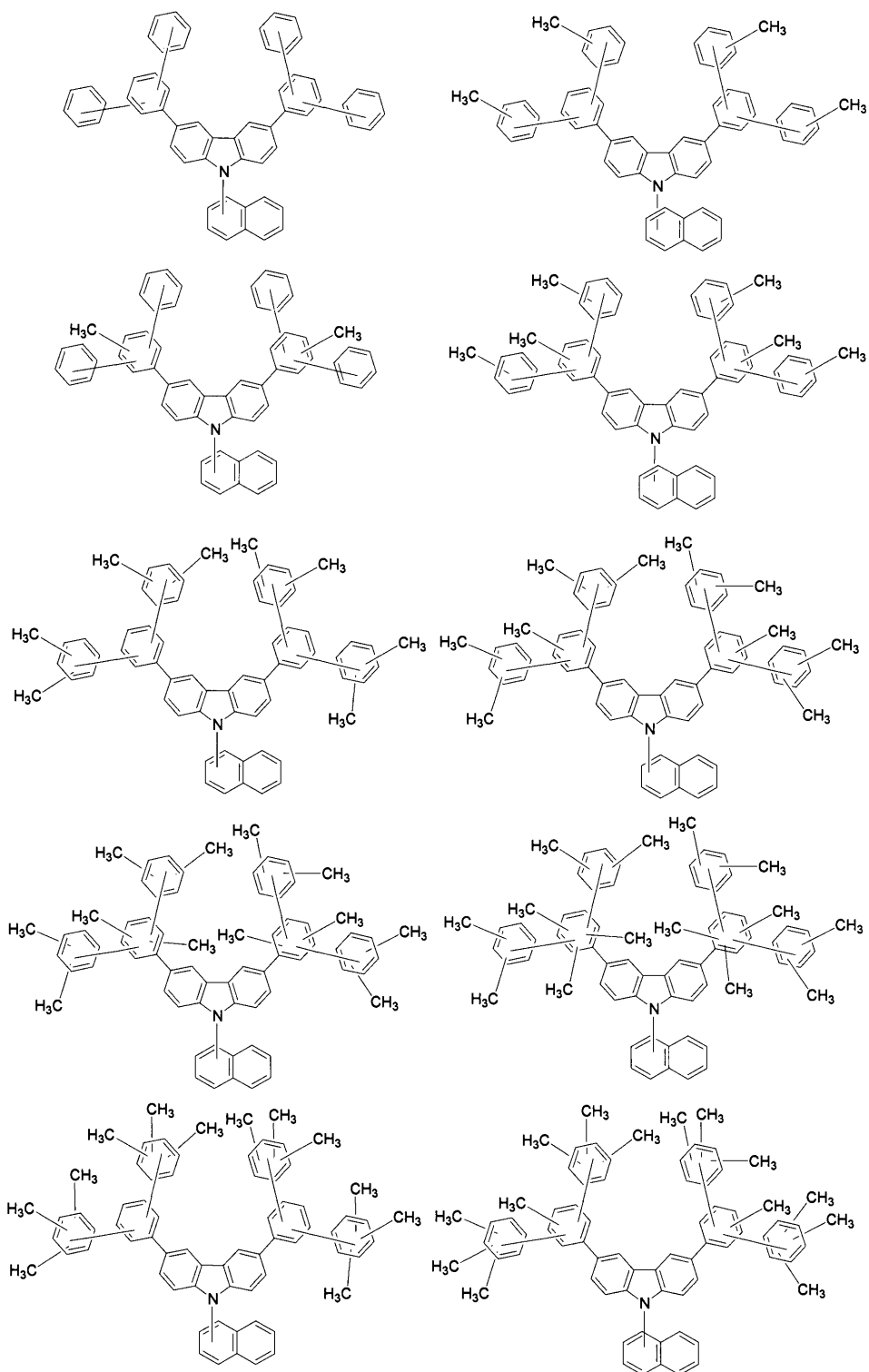


30



【 0 0 2 8 】

【化 2 3】



10

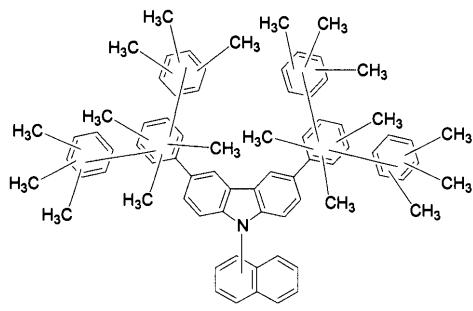
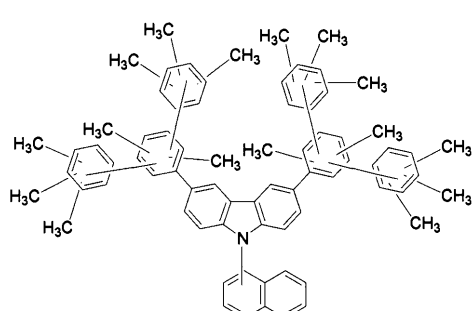
20

30

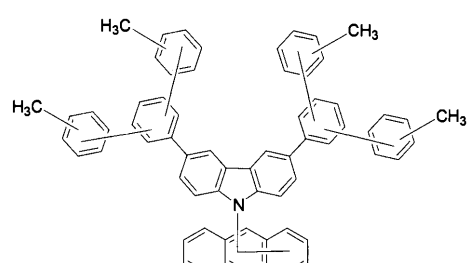
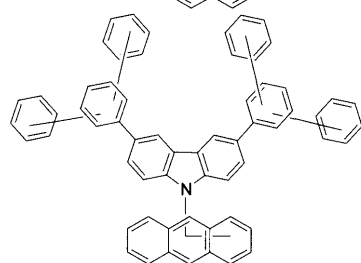
40

【 0 0 2 9】

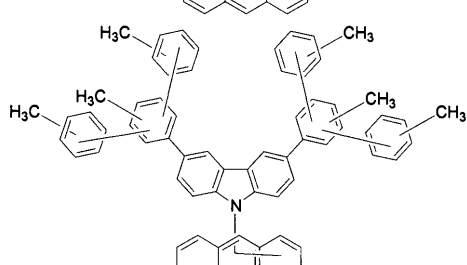
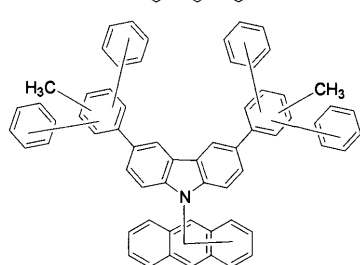
【化 2 4】



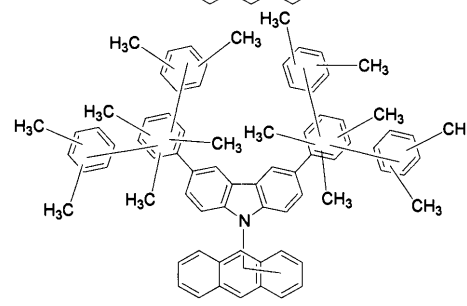
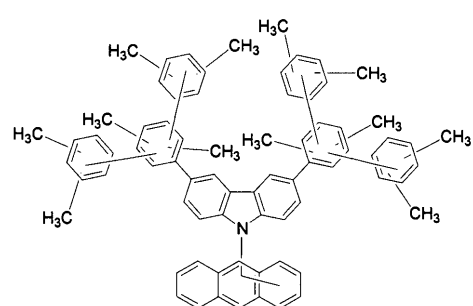
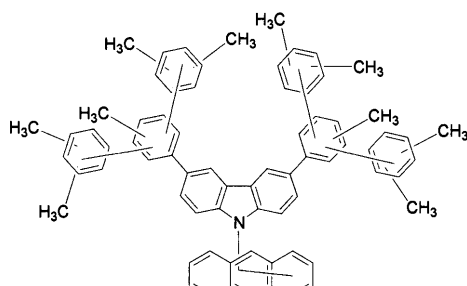
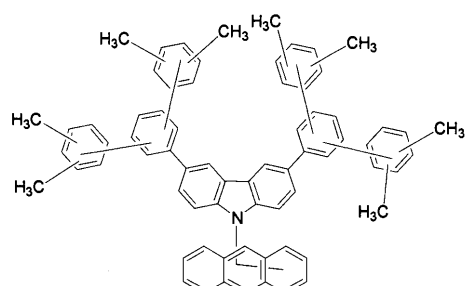
10



20



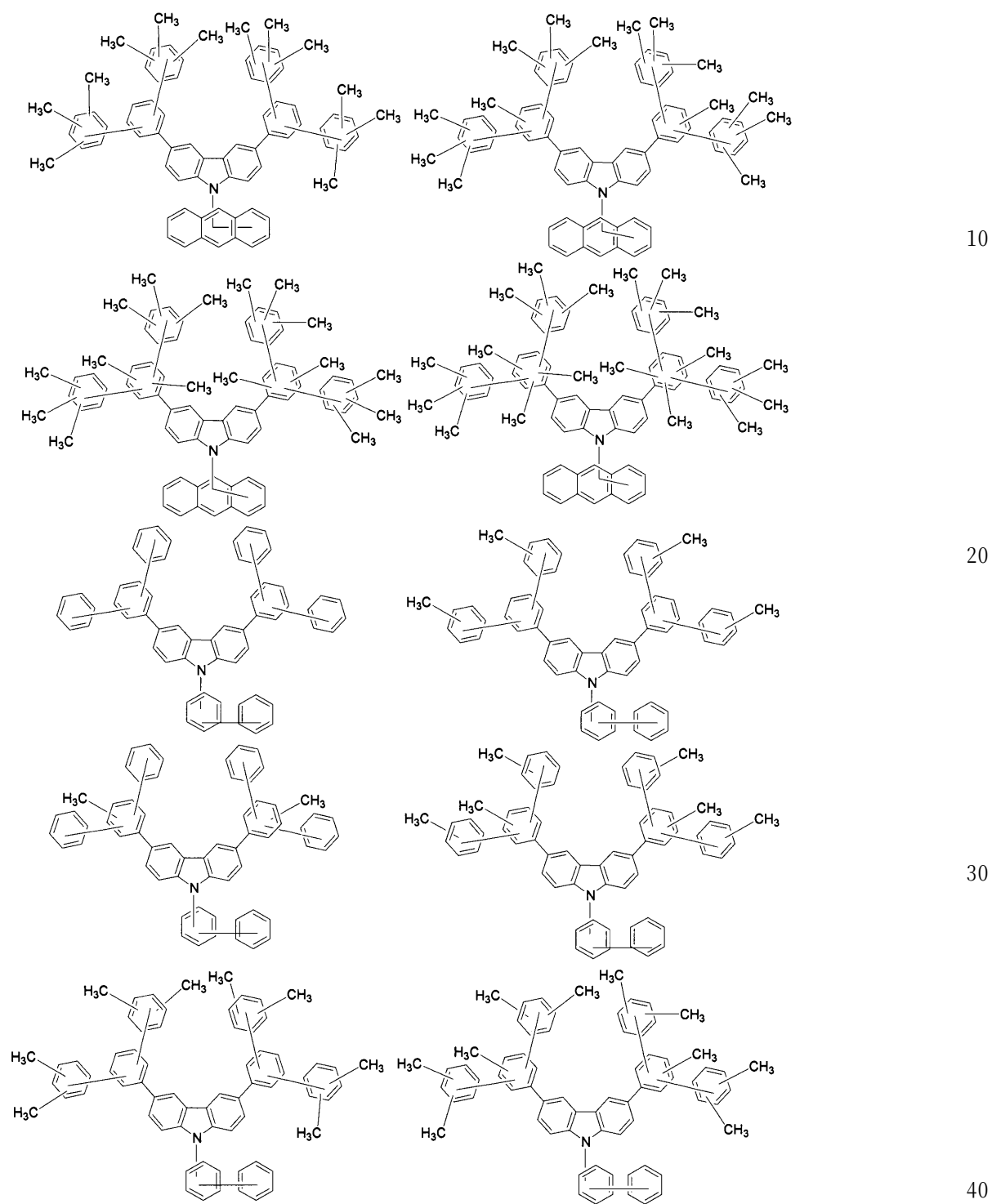
30



40

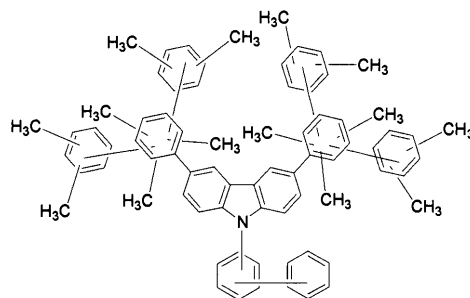
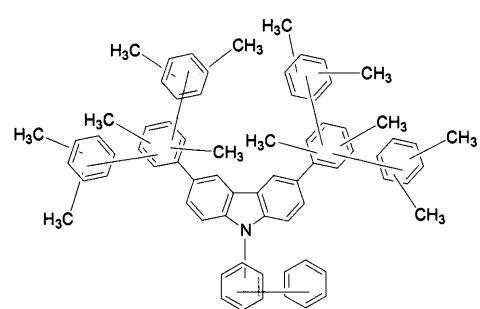
【0030】

【化 2 5】

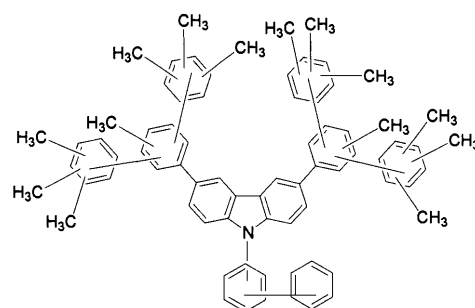
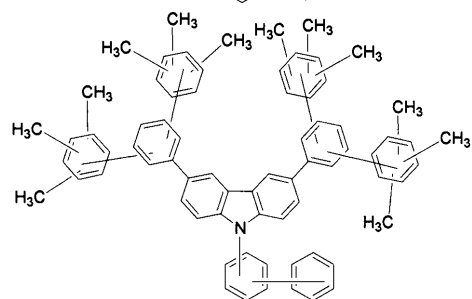


【0031】

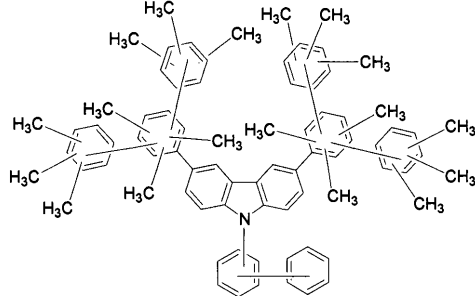
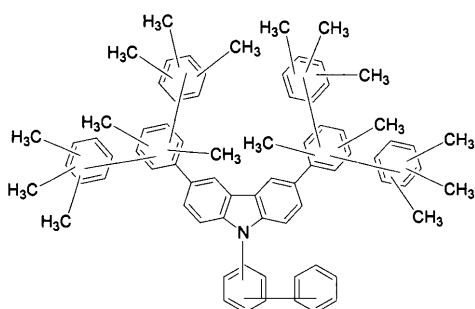
【化 2 6】



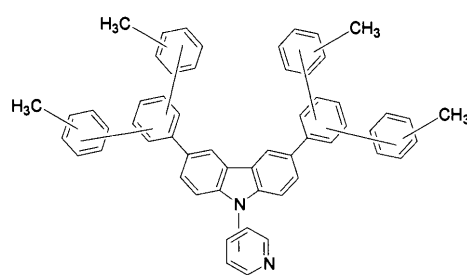
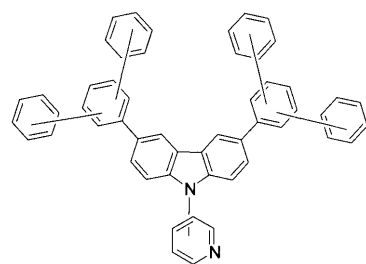
10



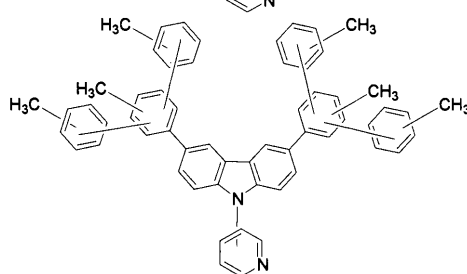
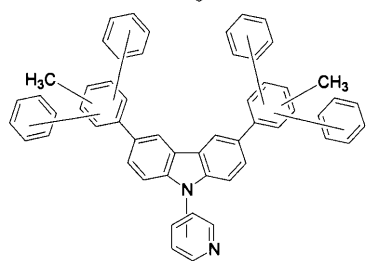
20



30

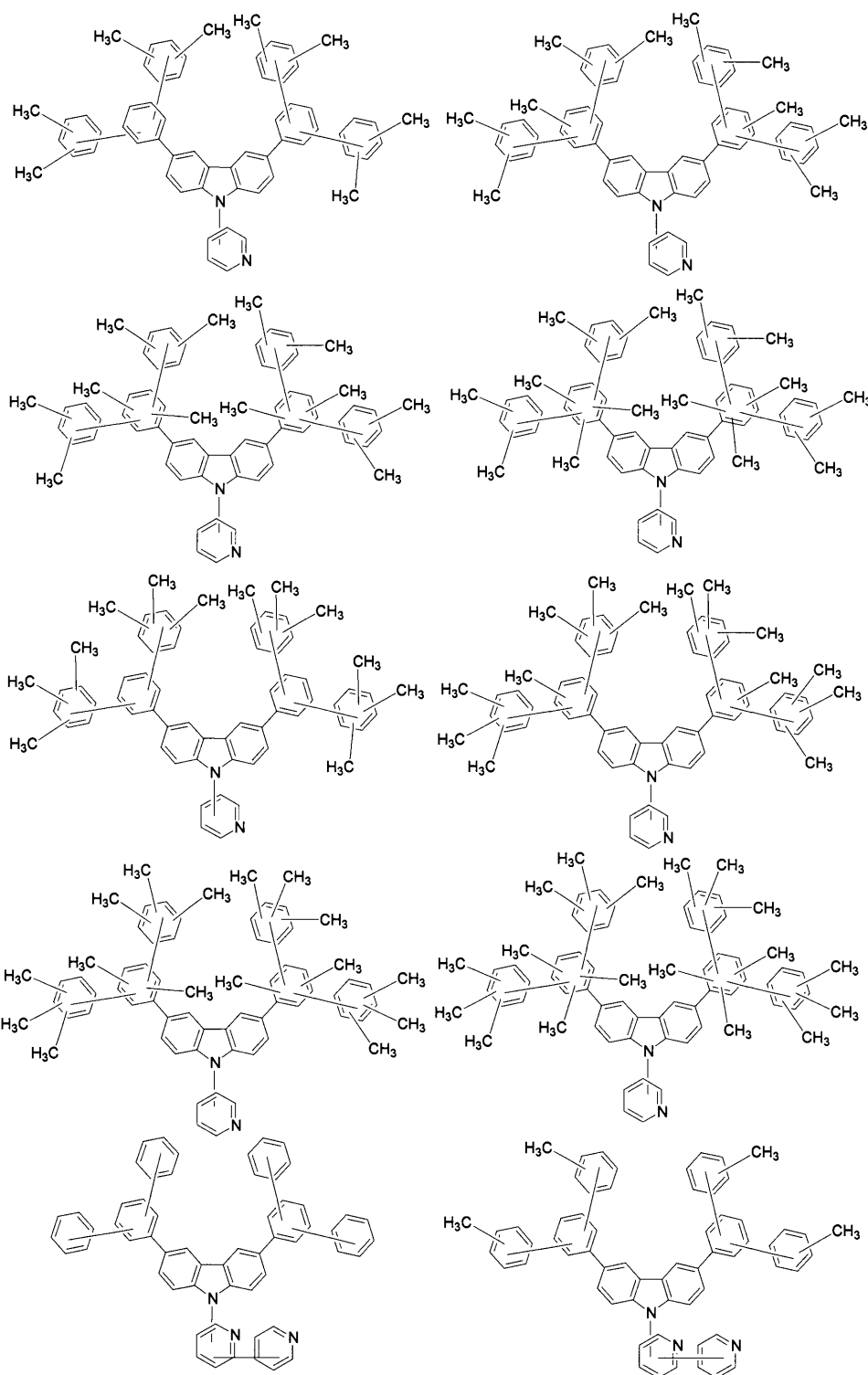


40



【 0 0 3 2 】

【化 27】



10

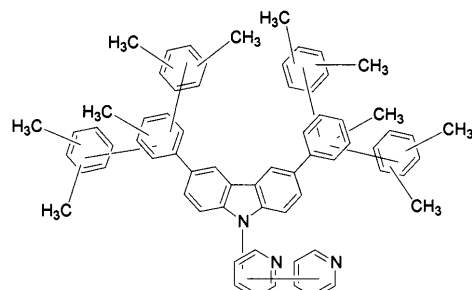
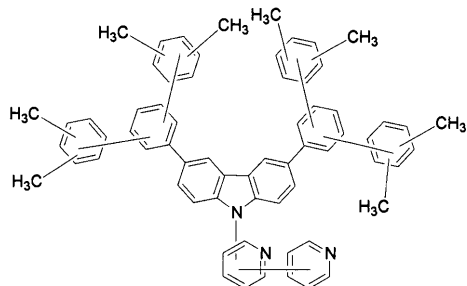
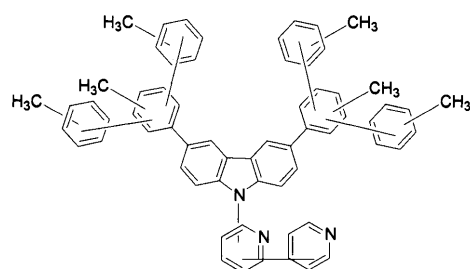
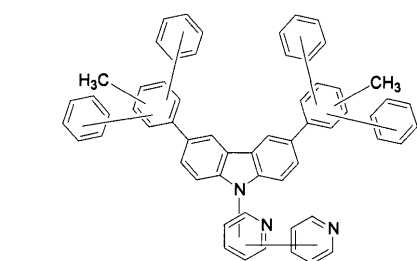
20

30

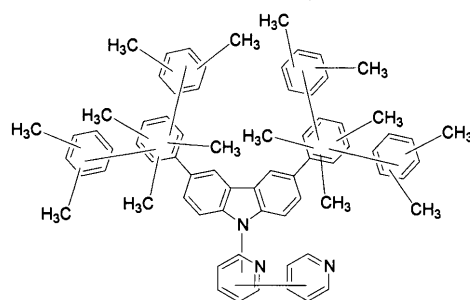
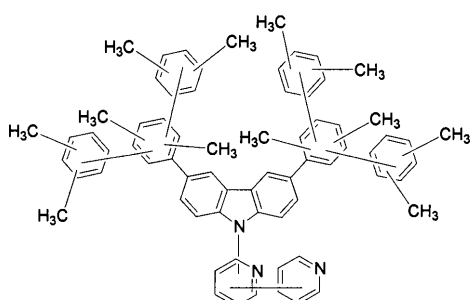
40

【0033】

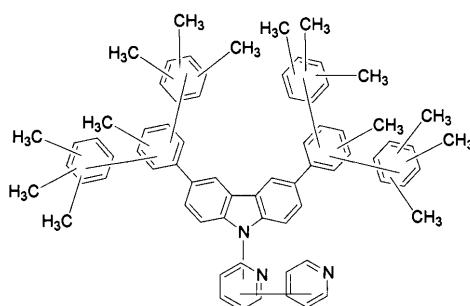
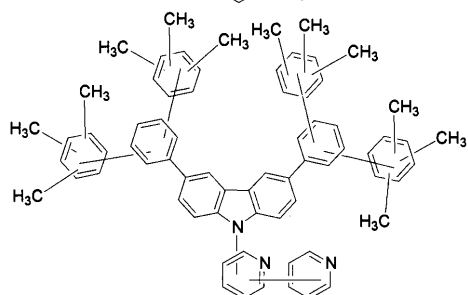
【化 28】



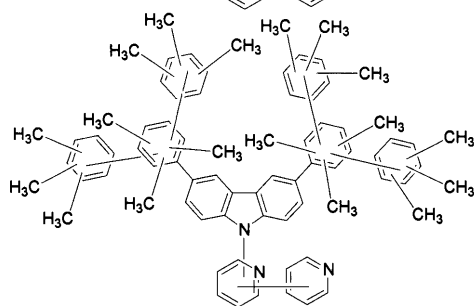
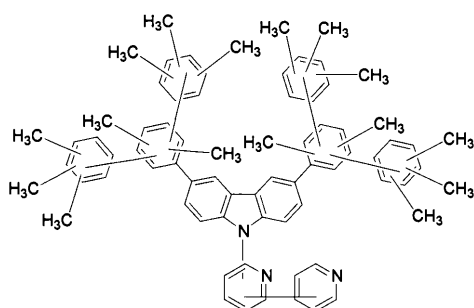
10



20



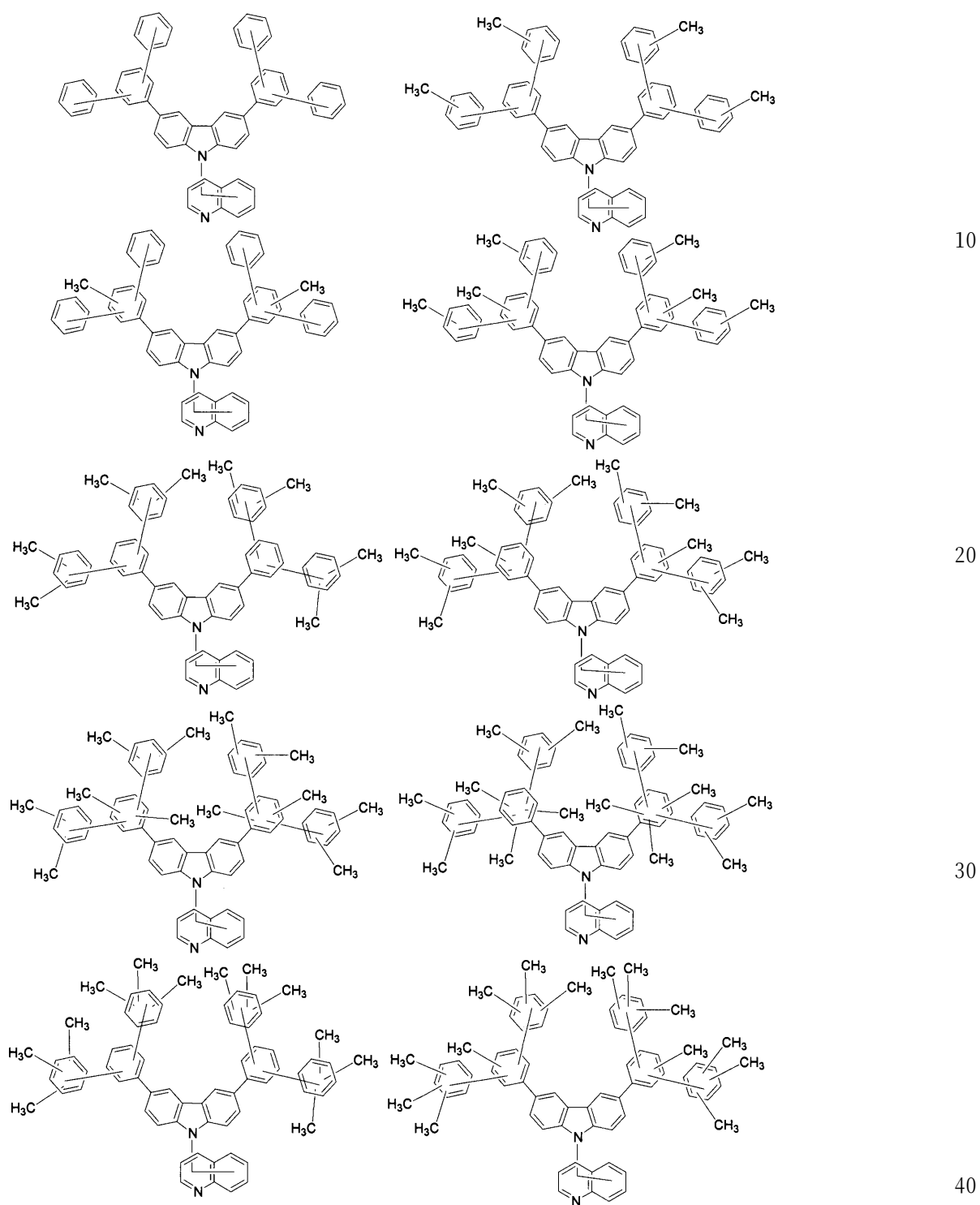
30



40

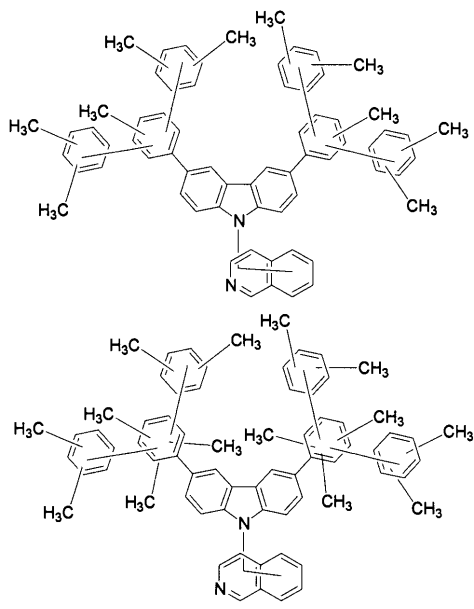
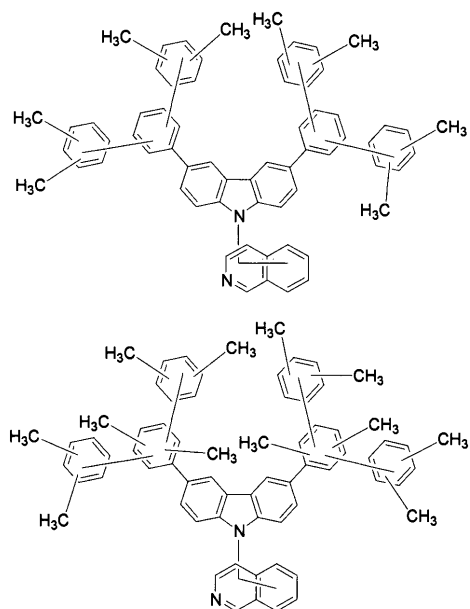
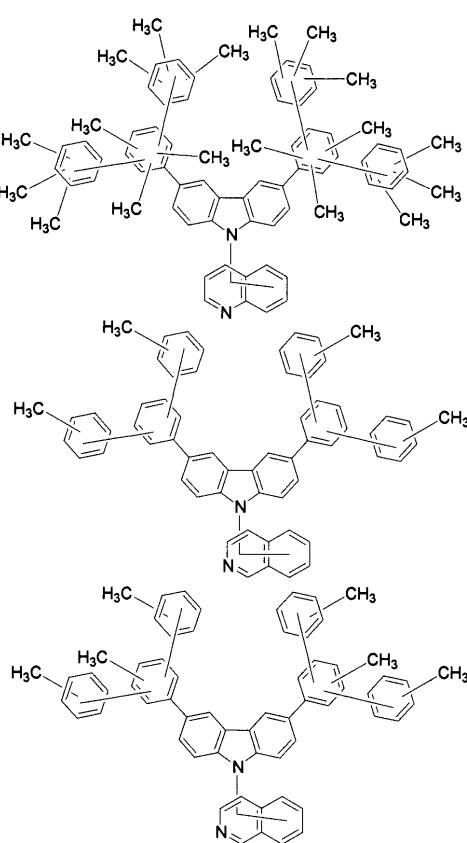
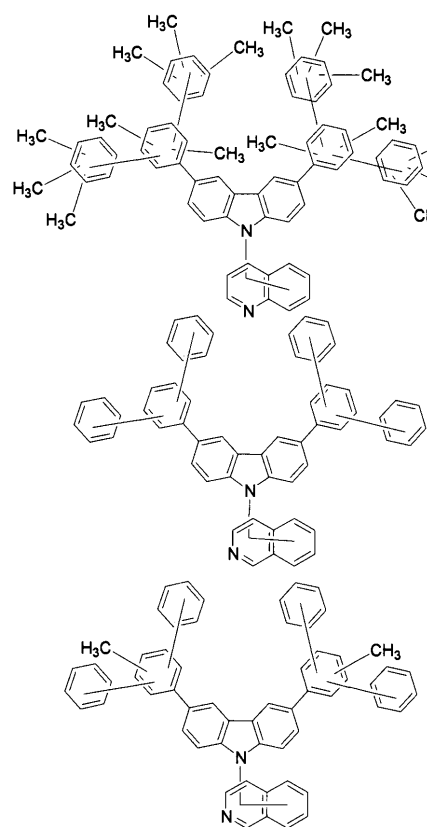
【0034】

【化 2 9】



【0035】

【化 3 0】



10

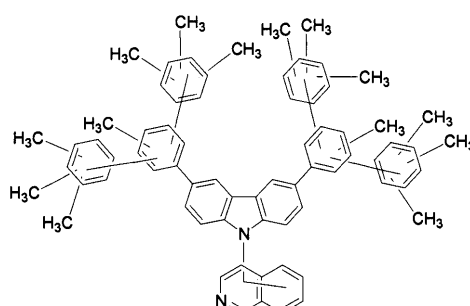
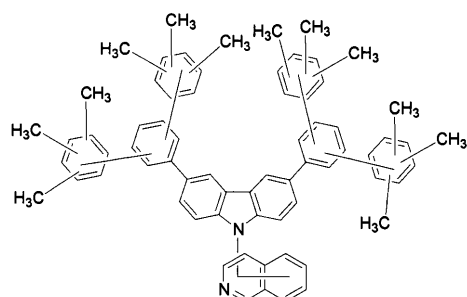
20

30

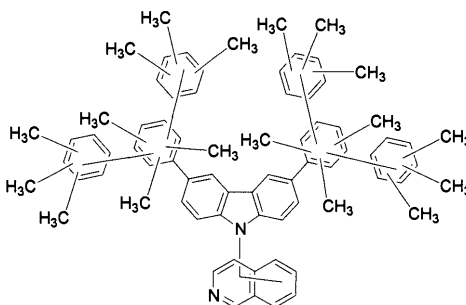
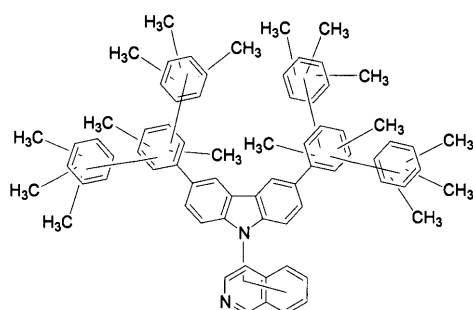
40

【0 0 3 6】

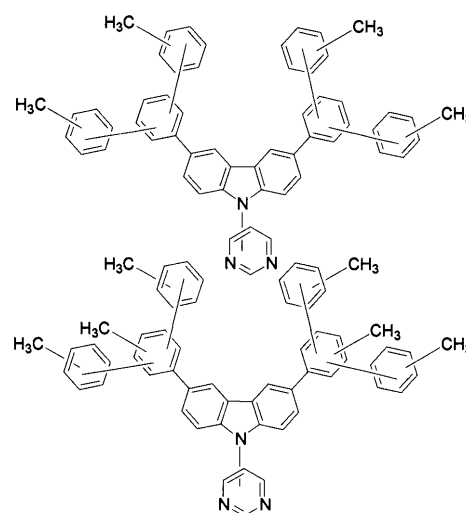
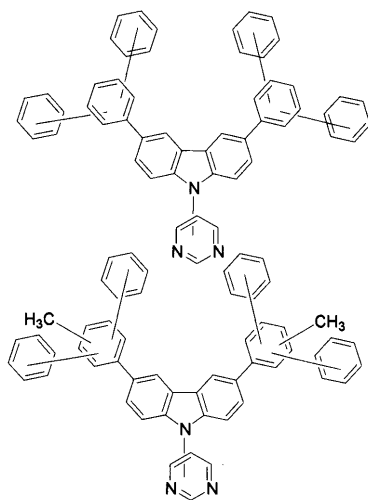
【化 3 1】



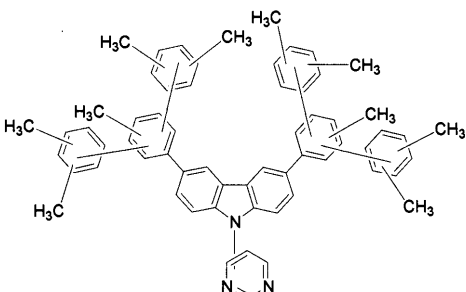
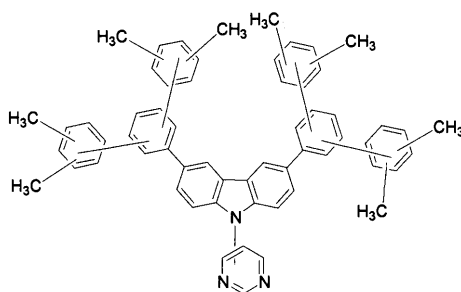
10



20



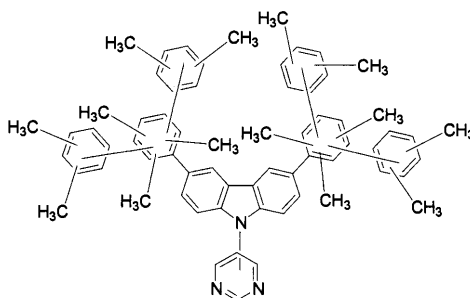
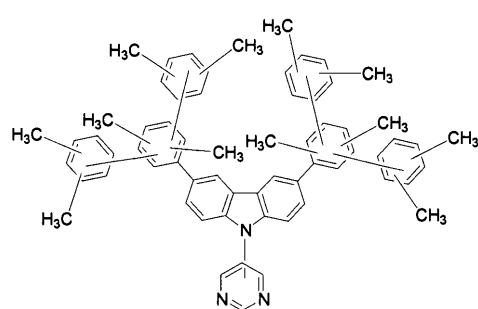
30



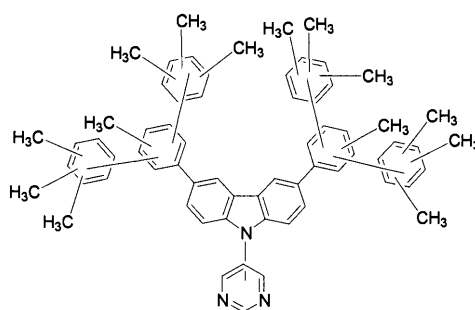
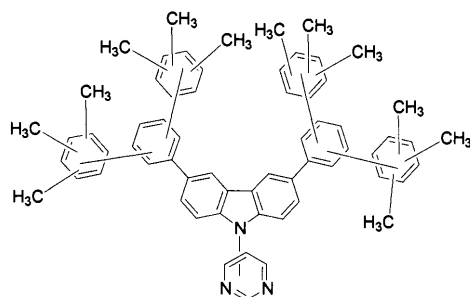
40

【0037】

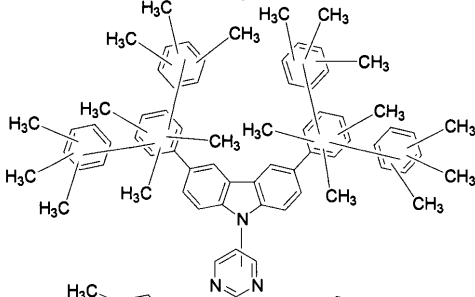
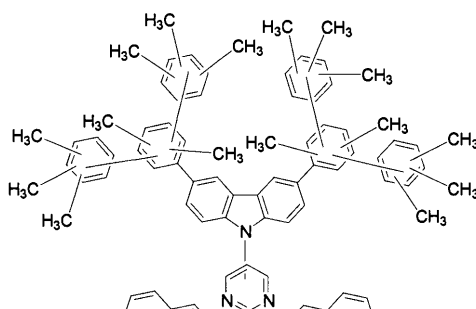
【化 3 2】



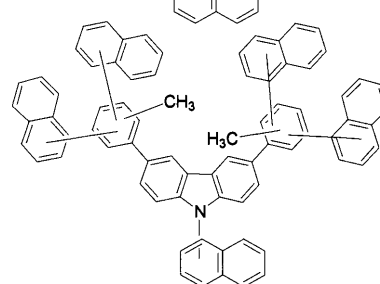
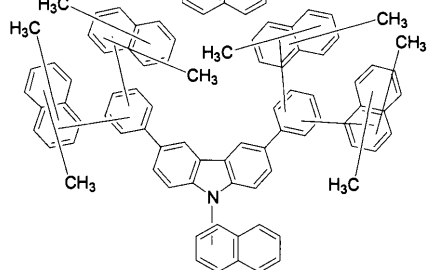
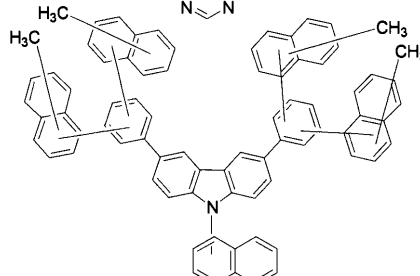
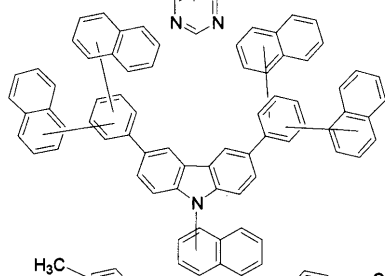
10



20



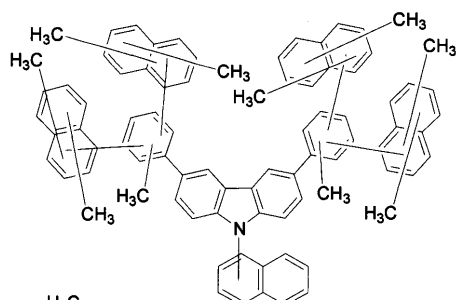
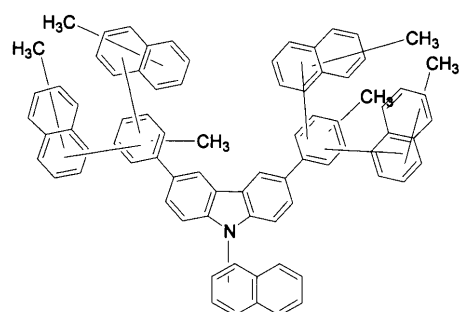
30



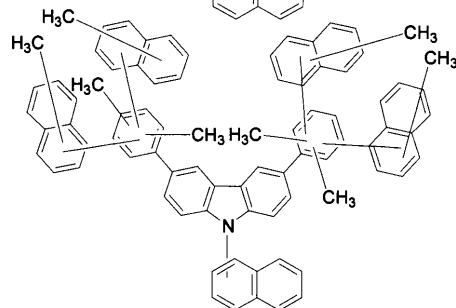
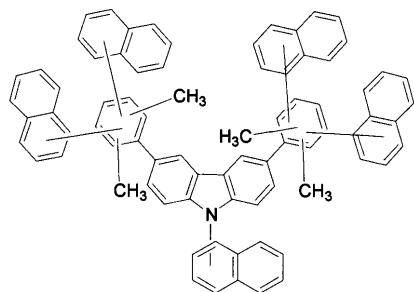
40

【 0 0 3 8 】

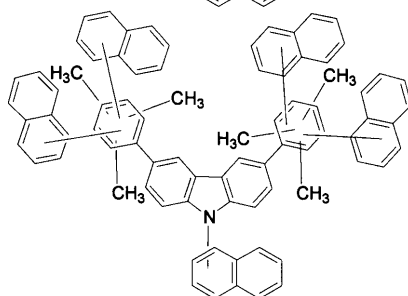
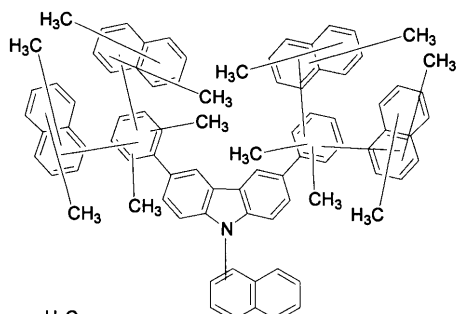
【化 3 3】



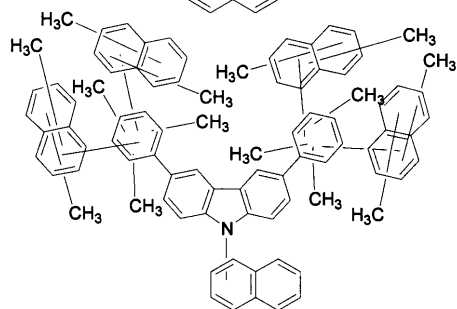
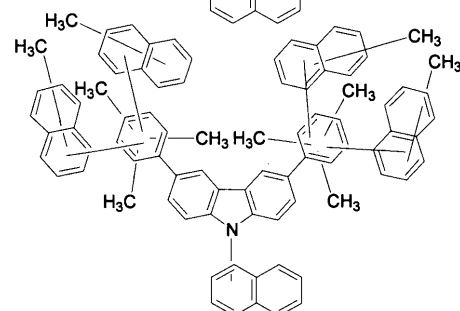
10



20



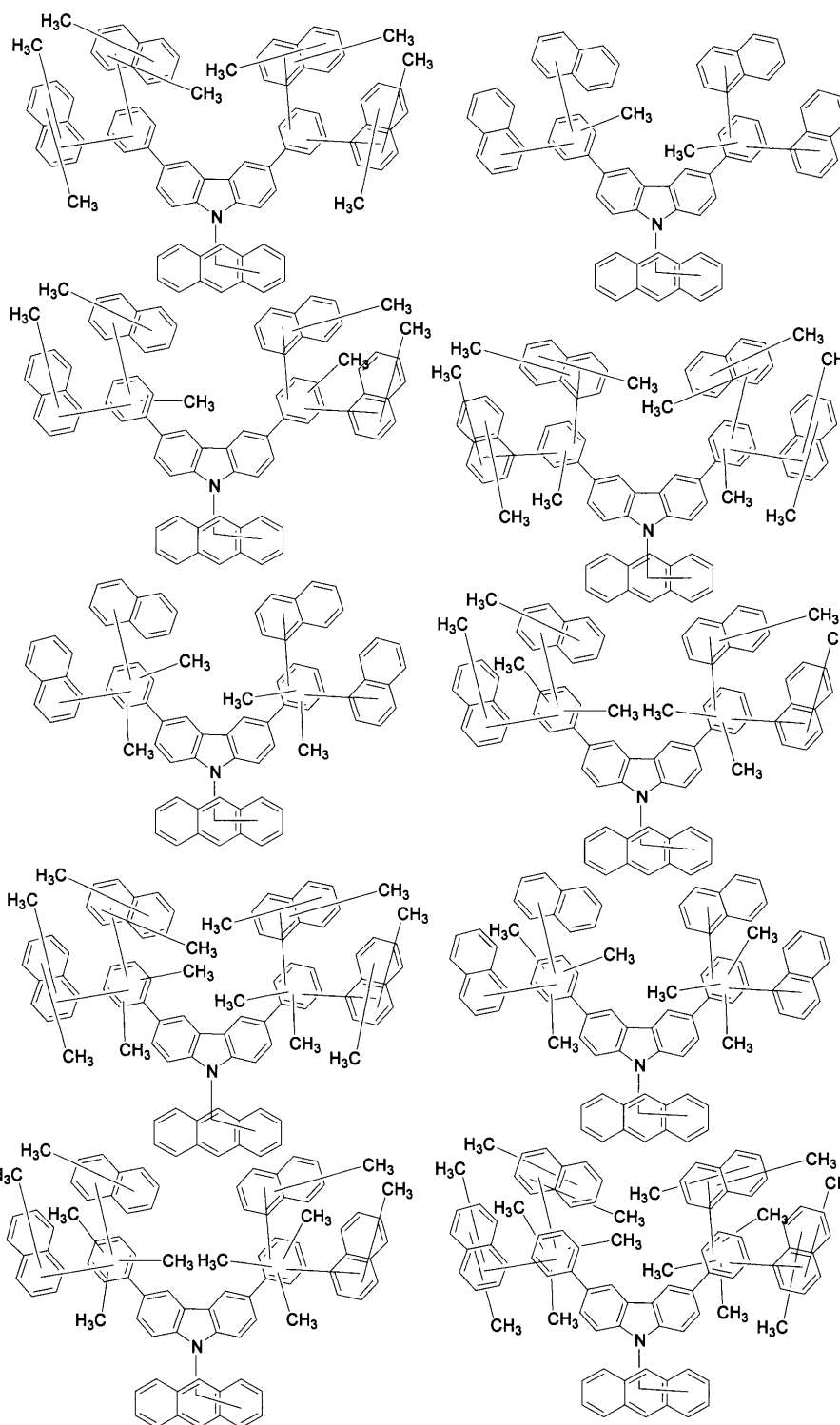
30



40

【0039】

【化 3 4】



10

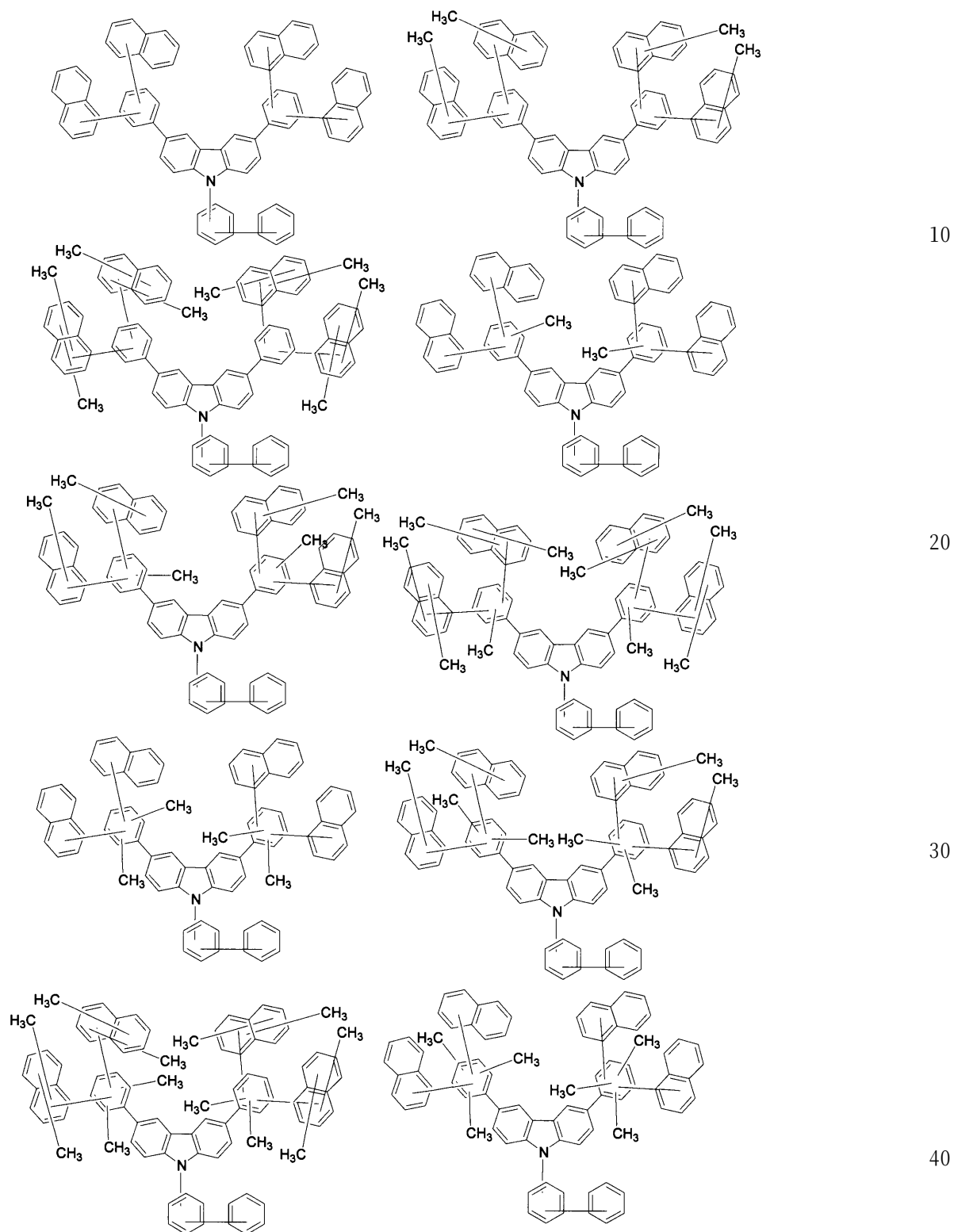
20

30

40

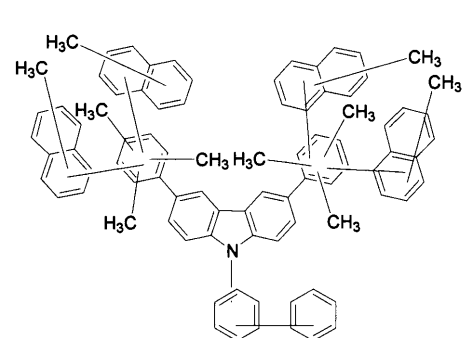
【 0 0 4 0 】

【化 3 5】

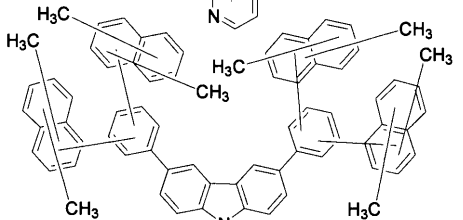
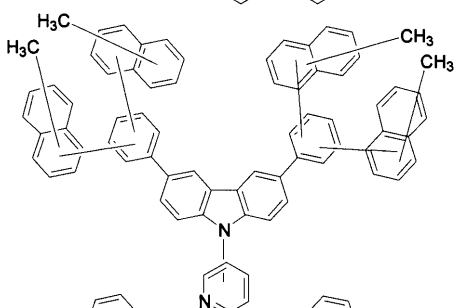
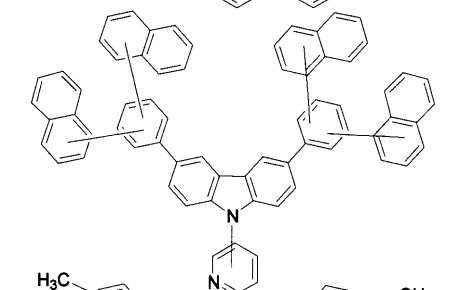
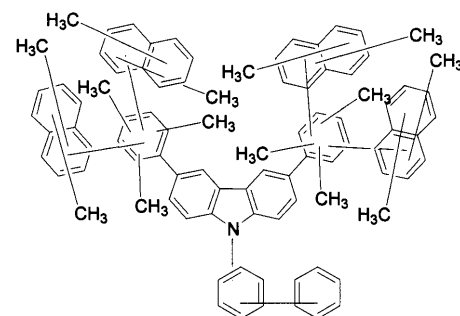


【 0 0 4 1 】

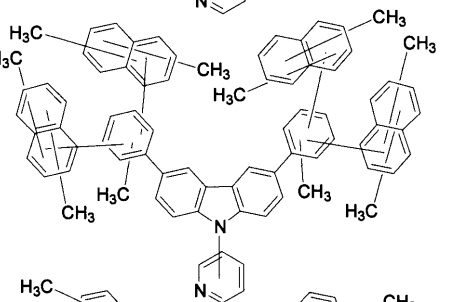
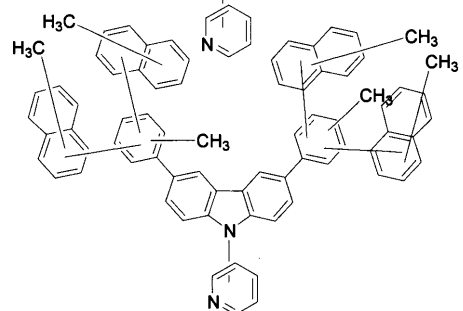
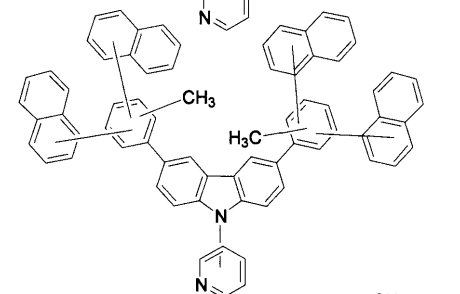
【化 3 6】



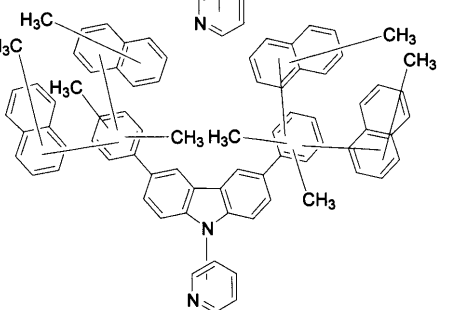
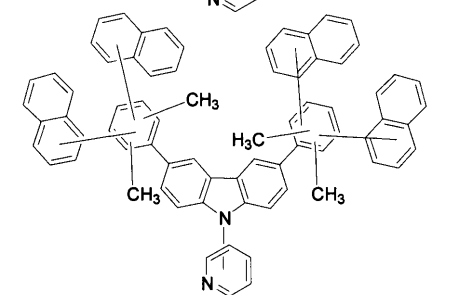
10



20



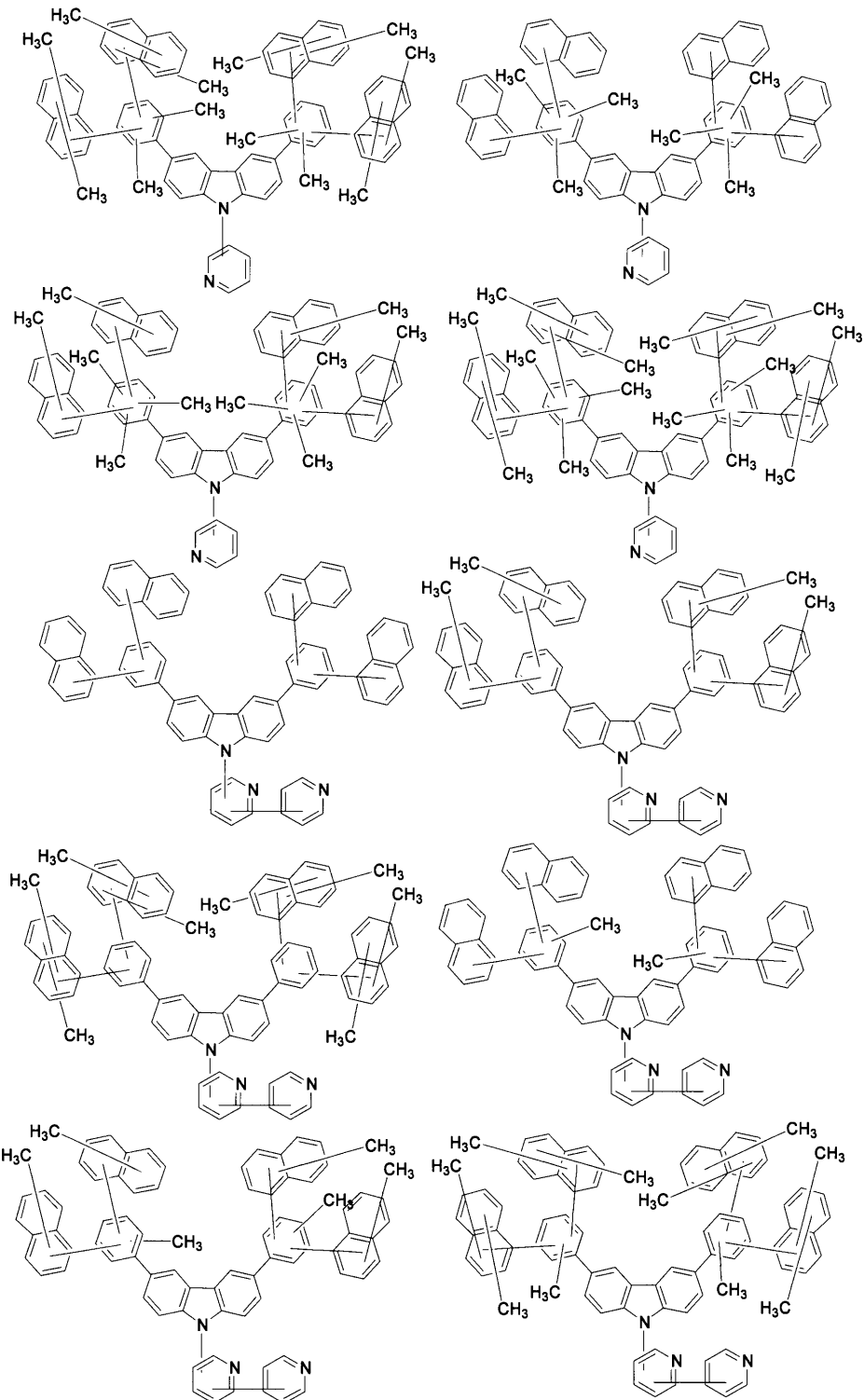
30



40

【 0 0 4 2 】

【化 3 7】



【0043】

本発明のカルバゾール系誘導体は高いキャリア輸送性能を有する。従って、ホスト材料として使用することができる。これらはいずれも蒸着により層形成を行うのが望ましい。

【0044】

本発明のカルバゾール系誘導体を有機エレクトロルミネッセンス素子に使用する場合、適当な発光材料と組み合わせて使用することができる。

【0045】

本発明のカルバゾール系誘導体を発光層に用いる場合、本発明の化合物はホスト材料と

10

20

30

40

50

して使用できる。

【0046】

次に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）について説明する。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に複数層の有機化合物を積層した素子であり、発光層のホスト材料として本発明のカルバゾール系誘導体を含む。発光層は、発光材料とホスト材料から構成される。多層型の有機EL素子の構成例としては、例えば陽極（例えばITO）／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、ITO／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極、ITO／ホール輸送層／発光層／ホールブロック層／電子輸送層／陰極、ITO／ホール輸送層／発光層／ホールブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極、ITO／ホール注入層（正孔注入層）／ホール輸送層／発光層／ホールブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極等の多層構成で積層したものが挙げられる。また、必要に応じて陰極上に封止層を有していても良い。

10

【0047】

ホール輸送層、電子輸送層、および発光層のそれぞれの層は、各機能を分離した多層構造であることが望ましい。またホール輸送層、電子輸送層はそれぞれの層で注入機能を受け持つ層（ホール注入層および電子注入層）と輸送機能を受け持つ層（ホール輸送層および電子輸送層）を別々に設けることもできる。

【0048】

以下本発明の有機EL素子の構成要素に関して、陽極／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／陰極からなる素子構成を例として取り上げて説明する。本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。

20

【0049】

基板の素材については特に制限はなく、例えば、従来の有機EL素子に慣用されているものが使用でき、例えば、ガラス、石英ガラス、透明プラスチックなどからなるものを用いることができる。

【0050】

本発明の有機EL素子の陽極としては、仕事関数の大きな金属単体（4 eV以上）、仕事関数の大きな金属同士の合金（4 eV以上）または導電性物質およびこれらの混合物を電極材料とすることが好ましい。このような電極材料の具体例としては、金、銀、銅等の金属、ITO（インジウムスズオキシド）、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化亜鉛（ ZnO ）などの導電性透明材料、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子材料が挙げられる。陽極はこれらの電極材料を、例えば蒸着、スパッタリング、塗布などの方法により形成することができる。陽極のシート電気抵抗は数百 Ω/cm^2 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、一般に5～1,000 nm程度、好ましくは10～500 nmである。

30

【0051】

陰極としては、仕事関数の小さな金属単体（4 eV以下）、仕事関数の小さい金属同士の合金（4 eV以下）または導電性物質およびこれらの混合物を電極材料とすることが好ましい。このような電極材料の具体例としては、リチウム、リチウム－インジウム合金、ナトリウム、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、アルミニウム、アルミニウム－リチウム合金、アルミニウム－マグネシウム合金などが挙げられる。陰極はこれらの電極材料を、例えば蒸着、スパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作成することができる。陰極のシート電気抵抗は数百 Ω/cm^2 以下が好ましい。陰極の膜厚は材料にもよるが、一般に5～1,000 nm程度、好ましくは10～500 nmである。本発明の有機EL素子の発光を効率よく取り出すために、陽極または陰極の少なくとも一方の電極は透明もしくは半透明であることが好ましい。

40

【0052】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子のホール輸送層（正孔輸送層）は、ホール（正孔）伝達化合物からなるもので、陽極より注入されたホール（正孔）を発光層に伝達

50

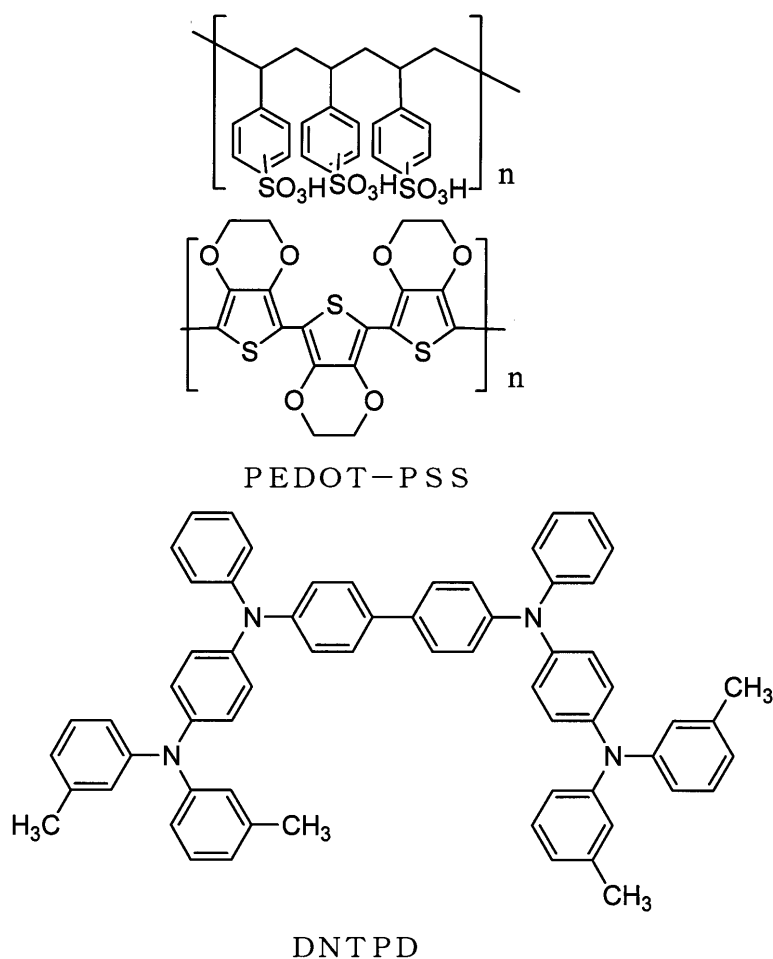
する機能を有している。電界が与えた2つの電極の間に正孔伝達化合物が配置されて陽極からホールが注入された場合、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{秒}$ 以上のホール移動度を有するホール伝達物質が好ましい。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子のホール輸送層に使用するホール伝達物質は、前記の好ましい性能を有するものであれば特に制限はない。従来から光導電材料においてホールの電荷注入材料として慣用されているものや有機エレクトロルミネッセンス素子のホール輸送層に使用されている公知の材料の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0053】

前記のホール伝達物質としては、たとえば銅フタロシアニンなどのフタロシアニン誘導体、N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジ(m-トリル)-N, N'-ジフェニル-4, 4-ジアミノフェニル(TPD)、N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-4, 4-ジアミノフェニル(α -NPD)等のトリアリールアミン誘導体、ポリフェニレンジアミン誘導体、ポリチオフェン誘導体、および水溶性のPEDOT-PSS(ポリエチレンジオキサチオフェン-ポリスチレンスルホン酸)などが挙げられる。ホール輸送層は、これらの他のホール伝達化合物の一種または二種以上からなる一層で構成されたものでよく、前記のホール伝達物質とは別の化合物からなるホール輸送層を積層したものでよい。

ホール注入材料としては、下記化学式に示されるPEDOT-PSS(ポリマー混合物)やDNTPDを挙げるができる。

【化38】



ホール輸送材料としては、下記化学式に示すTPD、DTASi、 α -NPDなどを挙げるができる。

Cc1ccc(N(c2ccccc2)c3ccc(cc3)-c4ccc(cc4)N(c5ccccc5)c6ccccc6)cc1

TPD

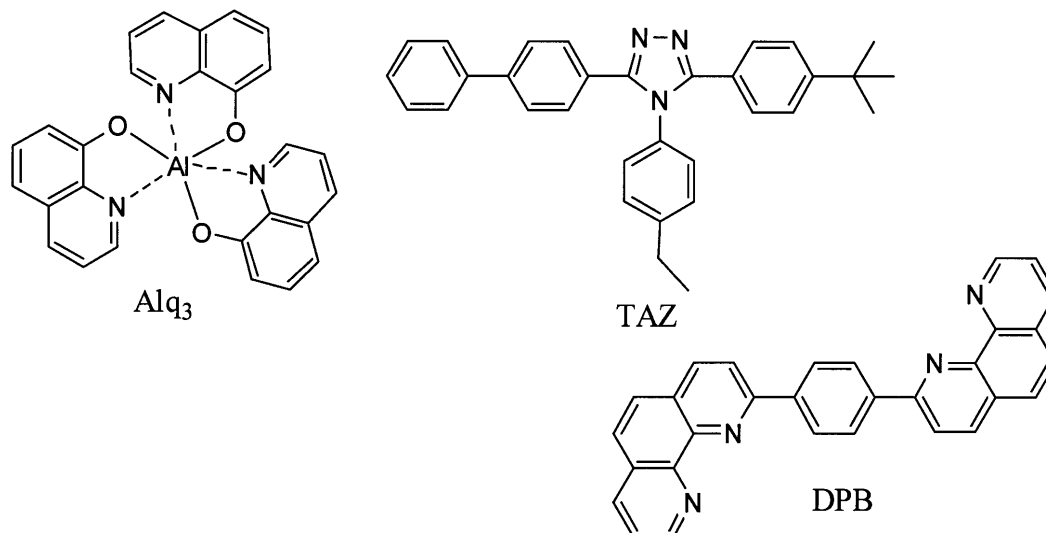
$\left[\text{Si} \left(\text{C}_6\text{H}_5 \right)_2 \left(\text{C}_6\text{H}_4 \text{N} \left(\text{C}_6\text{H}_4 \text{CH}_3 \right)_2 \right) \right]_2$

DTASi

α -NPD

前記の電子輸送材料としては、たとえばトリス（8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム錯体（ Alq_3 ）のようなキノリン錯体、1-N-フェニル-2-（p-ビフェニル）-5-（p-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 5-トリアジン（TAZ）のようなトリアジン誘導体、1, 4-ジ（1, 10-フェナントロリン-2-イル）ベンゼン（DPB）のようなフェナントロリン誘導体、フッ化リチウムのようなハロゲン化アルカリ金属などが挙げられる。電子輸送層は、これらの他の電子輸送材料の一種または二種以上からなる一層で構成されたものでよく、前記の電子輸送材料とは別の化合物からなる電子輸送層を積層したものでも良い。

【化 4 0】

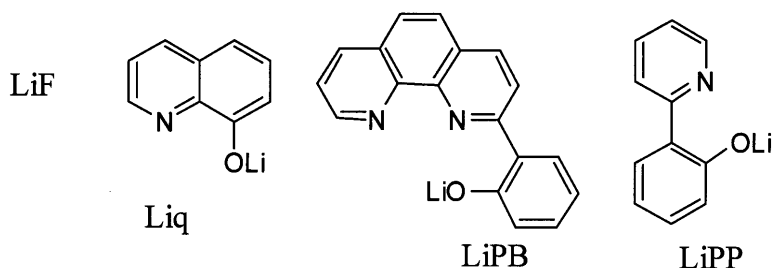


10

電子注入材料としては、下記化学式に示されるフッ化リチウム (LiF) や 8-ヒドロキシキノリノラトリチウム錯体 (Li q) などを挙げることができるが、本出願人の特願 2006-292032 号にかかげるフェナントロリン誘導体のリチウム錯体 (Li PB) や特願 2007-29695 号に掲げるフェノキシピリジンのリチウム錯体 (Li PP) を用いることもできる。

20

【化 4 1】



30

【0056】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に用いられる発光材料については、特に制限はなく、任意のものを選択して用いることができる。

【0057】

発光材料としては、ペリレン誘導体、ナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体 (例えばクマリン 1、クマリン 540、クマリン 545 など)、ピラン誘導体 (例えば DCM-1、DCM-2、DCJTB など)、有機金属錯体、例えばトリス (8-ヒドロキシキノリノラト) アルミニウム錯体 (Al q₃)、トリス (4-メチル-8-ヒドロキシキノリノラト) アルミニウム錯体 (Al mq₃) 等の蛍光材料やビス [2-(4,6-ジフルオロフェニル) ピリジネート-N, C2'] イリジウム (III) ピコリネート (Firpic)、トリス {1-[4-(トリフルオロメチル) フェニル] -1H-ピラゾレート-N, C2'} イリジウム (III) (Ir t f m p p z₃)、ビス [2-(4',6'-ジフルオロフェニル) ピリジナート-N, C2'] イリジウム (III) テトラキス (1-ピラゾリル) ボレート (Fir6)、トリス (2-フェニルピリジナート) イリジウム (III) [Ir (ppy)₃] などのリン光材料などを挙げることができる。

40

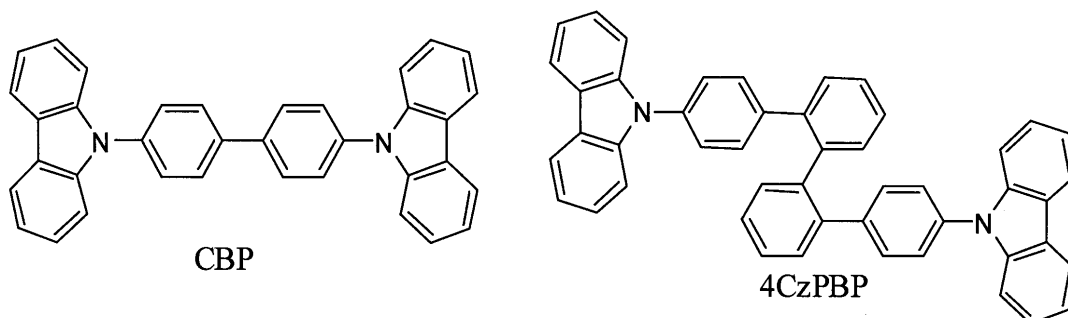
【0058】

発光層は、ホスト材料と発光材料 (ドーパント) から形成される [Appl. Phys. Lett., 65 3610 (1989)]。特にリン光材料を発光層に使用する場合

50

、ホスト材料の使用が必要であり、この時使用されるホスト材料としては、本発明のカルバゾール系誘導体を用いることが好ましいが、その他既存のホスト材料 4，4'-ジ（N-カルバゾリル）-1，1'-ビフェニル（CBP）、1，4-ジ（N-カルバゾリル）ベンゼン-2，2'-ジ〔4''-（N-カルバゾリル）フェニル〕-1，1'-ビフェニル（4CzPBP）等と併用することもできる。

【化 4 2】



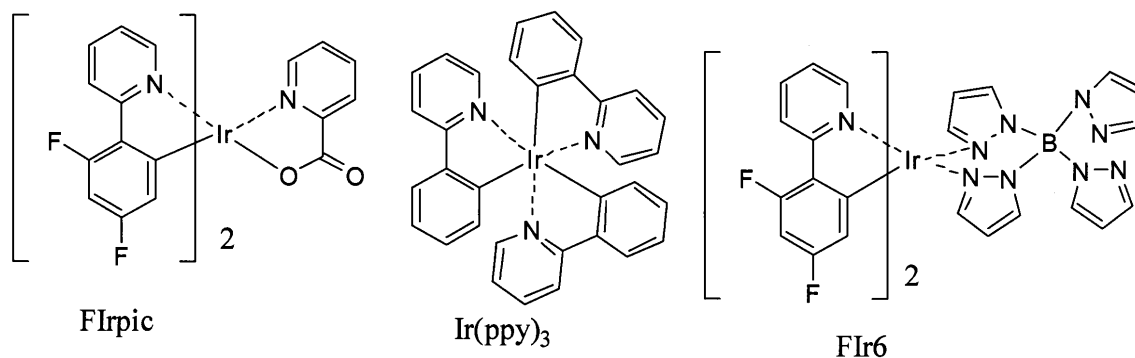
10

【0059】

発光材料は、ホスト材料に対して好ましくは 0.01～40 重量%であり、より好ましくは 0.1～20 重量%である。発光材料としては、下記に示す従来公知の Flrpic、Ir(ppy)₃、Flr6 等を挙げることができる。

20

【化 4 3】



30

【0060】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール注入性をさらに向上させる目的で陽極と有機化合物の層の間に有機導電体から構成されるホール注入層をさらに設けても良い。ここで使用されるホール注入材料としては、本発明の化合物の他に銅フタロシアニンなどのフタロシアニン誘導体、ポリフェニレンジアミン誘導体、ポリチオフェン誘導体、および PEDOT-PPS（ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸）などが挙げられる。

【0061】

40

本発明のカルバゾール系誘導体を含む素子のホール注入層、ホール輸送層の形成方法については特に限定されるものではない。例えば乾式製膜法（例えば真空蒸着法、イオン化蒸着法など）、湿式製膜法〔溶媒塗布法（例えばスピンコート法、キャスト法、インクジェット法など）〕を使用することができる。電子輸送層の製膜については、湿式製膜法で行うと下層が溶出する恐れがあるため乾式製膜法（例えば真空蒸着法、イオン化蒸着法など）に限定される。素子の作成については上記の製膜法を併用しても構わない。

【0062】

真空蒸着法によりホール輸送層、発光層、電子輸送層などの各層を形成する場合、真空蒸着条件は特に限定されるものではない。通常 10^{-5} Torr 程度以下の真空中で 50～500℃ 程度のボート温度（蒸着原温度）、-50～300℃ 程度の基板温度で、0.

50

0.1～50 nm/sec. 程度蒸着することが好ましい。正孔輸送層、発光層、電子輸送層の各層を複数の化合物を使用して形成する場合、化合物を入れたボートをそれぞれ温度制御しながら共蒸着することが好ましい。

【0063】

ホール注入層、ホール輸送層を溶媒塗布法で形成する場合、各層を構成する成分を溶媒に溶解または分散させて塗布液とする。溶媒としては、炭化水素系溶媒（例えばヘプタン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等）、ケトン系溶媒（例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、ハロゲン系溶媒（例えばジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等）、エステル系溶媒（例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等）、アルコール系溶媒（例えばメタノール、エタノール、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等）、エーテル系溶媒（例えばジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等）、非プロトン性溶媒（例えばN,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等）、水等が挙げられる。溶媒は単独で使用しても良く、複数の溶媒を併用しても良い。

【0064】

ホール輸送層、発光層、電子輸送層等の各層の膜厚は、特に限定されるものではないが、通常5～5,000 nmになるようにする。

【0065】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、酸素や水分等の接触を遮断する目的で保護層（封止層）を設けたり、不活性物質中に素子を封入して保護することができる。不活性物質としては、パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン等が挙げられる。保護層に使用する材料としては、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、光硬化性樹脂等がある。

【0066】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、通常直流駆動の素子として使用できる。直流電圧を印加する場合、陽極をプラス、陰極をマイナスの極性として通常1.5～20 V程度印加すると発光が観察される。また本発明の有機EL素子は交流駆動の素子としても使用できる。交流電圧を印加する場合には、陽極がプラス、陰極がマイナスの状態になった時に発光する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、例えば電子写真感光体、フラットパネルディスプレイなどの平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト、計器等の光源、各種発光素子、各種表示装置、各種標識、各種センサー、各種アクセサリなどに使用することができる。

【0067】

図27～35に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の好ましい例を示す。

【0068】

図27は、本発明の有機EL素子における一例を示す断面図である。図27は、基板1上に陽極2、正孔輸送層5、発光層3および陰極4を順次設けた構成のものである。この場合、発光層は電子輸送性の機能を有している場合に有用である。

【0069】

図28は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における他の例を示す断面図である。図28は、基板1上に陽極2、正孔輸送層5、発光層3、電子輸送層6および陰極4を順次設けた構成のものである。これはキャリア輸送と発光の機能を分離したものであり、材料選択の自由度が増すために、発光の高効率化や発光色の自由度が増すことになる。

【0070】

図29は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における他の例を示す断面図である。図29は、基板1上に陽極2、ホール注入層7、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6および陰極4を順次設けた構成のものである。この場合、ホール注入層7を設けることにより、陽極2とホール輸送層5の密着性を高め、陽極からのホールの注入を良くし、発光素子の低電圧化に効果がある。

【0071】

図30は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における他の例を示す断面図である。図30は、基板1上に陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6、電子注入層8および陰極4を順次設けた構成のものである。この場合、陰極4から電子の注入を良くし、発光素子の低電圧化に効果がある。

【0072】

図31は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における他の例を示す断面図である。図31は、基板1上に陽極2、ホール注入層7、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6、電子注入層8および陰極4を順次設けた構成のものである。この場合、陽極2からホールの注入を良くし、陰極4から電子注入を良くし、最も低電圧駆動に効果がある構成である。

10

【0073】

図32～35は素子の中にホールブロック層9を挿入したものの断面図である。ホールブロック層は、陽極から注入されたホール、あるいは発光層3で再結合により生成した励起子が、陰極4に抜けることを防止する効果があり、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率の向上に効果がある。ホールブロック層9については、発光層3と陰極4の間もしくは発光層3と電子輸送層6の間あるいは発光層3と電子注入層8の間に挿入することができる。より好ましいものは発光層3と電子輸送層6の間である。

【0074】

図32～35で、ホール輸送層5、ホール注入層7、電子輸送層6、電子注入層8、発光層3、ホールブロック層9のそれぞれの層は、一層構造であっても多層構造であっても良い。

20

【0075】

図27～35は、あくまでも基本的な素子構成であり、本発明の化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の構成はこれに限定されるものではない。

【発明の効果】

【0076】

本発明のカルバゾール系誘導体は、エネルギーギャップが広い青色リン光用ホストとして有用であり、従来から使用されているmCPなどのホスト材と比較して、高い効率を示す。このように本発明のカルバゾール系誘導体を用いることで、高発光効率でかつ低電圧駆動な有機EL素子が提供される。

30

従って本発明のカルバゾール系誘導体は、工業的に極めて重要なものである。

【実施例】

【0077】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

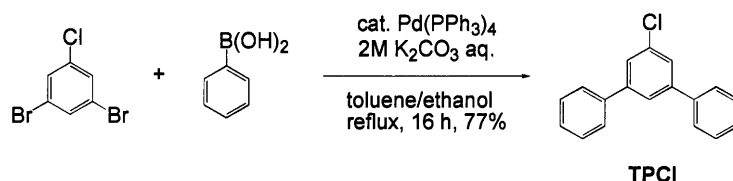
【0078】

実施例1

(1) 5'-クロロ-(1, 1'; 3', 1'')ターフェニル〔5'-Chloro-(1, 1'; 3', 1'')terphenyl〕(TPCl)の合成

40

【化44】



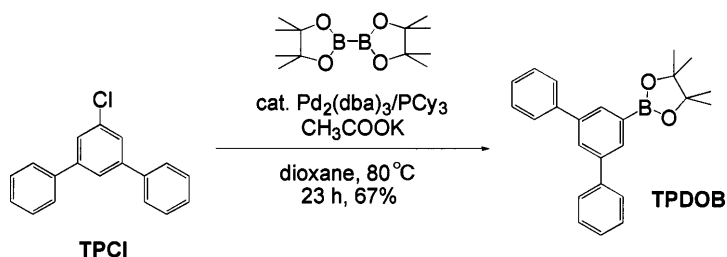
ジブromクロロベンゼン 10.8 g (40.0 mmol)、フェニルボロン酸 10.7 g (80.0 mmol)、2M 炭酸カリウム水溶液 90 ml、トルエン 200 ml、エ

50

タノール 100 ml を加え、1 時間窒素バブリングをした。テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム $[Pd(PPh_3)_4]$ 1.85 g (1.60 mmol) を加え、20 時間還流した。有機層をトルエンで抽出、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾別、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／クロロホルム＝4／1）にて精製することにより白色固体を得た。目的物の確認は、 ^1H-NMR MS（マスペクトル）により行った（収量 8.10 g，収率 77 %）。

(2) 4, 4, 5, 5-テトラメチル-2 (1, 1' ; 3', 1'') ターフェニル-5'-イル-(1, 3, 2) ジオキサボロラン [4, 4, 5, 5-Tetramethyl-2-(1, 1' ; 3', 1'') terphenyl-5'-yl-(1, 3, 2) dioxaborolane] (TPDOB) の合成

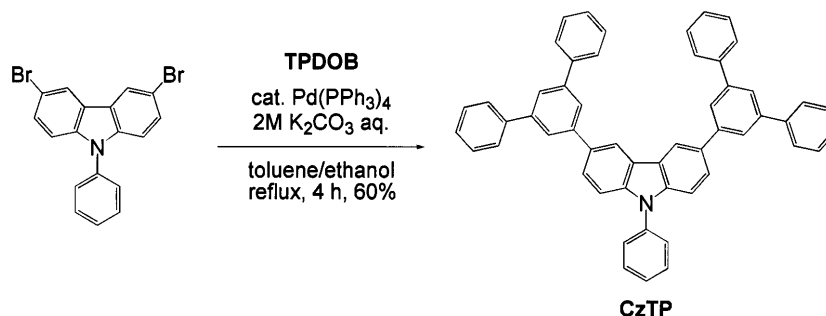
【化 4 5】



(1) で合成した TPCl 7.94 g (30.0 mmol)、ピナコールジボロン 8.37 g (33.0 mmol)、酢酸カリウム 4.41 g (45.0 mmol)、ジオキサン 180 ml を加え、1 時間窒素バブリングをした。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム $[Pd_2(dba)_3]$ 0.69 g (0.75 mmol)、トリシクロヘキシルホスフィン (PCy₃) 1.05 g (3.75 mmol) を加え、窒素雰囲気下 80 °C で 23 時間撹拌した。反応混合物を室温に戻した後、セライトを通じて濾過した。有機層をクロロホルムで抽出、飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾別、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン＝1／3 で、カラム溶出を開始し、ついでクロロホルムのみで溶出を行う）にて精製し、白色固体を得た。目的物の確認は、 ^1H-NMR により行った（収量 7.20 g，収率 67 %）。

(3) 3, 6-ビス (3, 5-ターフェニル) -9-フェニルカルバゾール [3, 6-Bis (3, 5-terphenyl) -9-phenylcarbazole] (CzTP) の合成

【化 4 6】



3, 6-ジブロモ-9-フェニルカルバゾール 1.20 g (3.0 mmol)、TPD

OB 2.35 g (6.6 mmol)、2 M 炭酸カリウム水溶液 8.0 ml、トルエン 60 ml、エタノール 30 ml を加え、1 時間窒素バブリングをした。Pd (PPh₃)₄ 0.21 g (0.18 mmol) を加え、4 時間還流した。有機層をトルエンで抽出、飽和食塩水で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濾別、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／トルエン＝5／1＝>3／1）にて精製することにより白色固体を得た。目的物の確認は、¹H-NMR、MS により行った。（収量 1.27 g、収率 60%）¹H-NMR スペクトル、MS クロマトグラム、MS スペクトルをそれぞれ図 1、2、3 に示す。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 8.52 (d, J = 1.4 Hz, 2H)、7.93 (d, J = 1.8 Hz, 4H)、7.80–7.74 (m, 12H)、7.66–7.64 (m, 4H)、7.54–7.47 (m, 11H)、7.41–7.37 (m, 4H) ppm; MS : m/z 700 [M]⁺; Anal. Calcd for C₅₄H₃₇N (元素分析の計算値) : C, 92.67; H, 5.33; N, 2.00%. Found (元素分析の実測値) : C, 92.73; H, 5.27; N, 1.95%.

実施例 1 の CzTP の TG-DTA (Thermo Gravimetry-Differential Thermal Analyzer 示差熱-熱重量同時測定計)、DSC (Differential Scanning Calorimeter 示差走査熱量計) を測定し、熱特性を評価した。また、紫外可視吸収スペクトル、発光スペクトルおよびイオン化ポテンシャルを測定し電気化学特性を評価した。CzTP の紫外線吸収スペクトル (UV)、フォトルミネッセンス (PL) スペクトルをそれぞれ図 4 に示す。熱特性と電気化学特性について表 1 にまとめる。

【表 1】

	MW	Tg(°C)	Tm(°C)	Td5(°C)	Ip(eV)	Ea(eV)	Eg(eV)
実施例 1(CzTP)	700	140	n.d.	443	5.91	2.48	3.43

MW : 分子量
Td5 : 5% 重量減少温度
Tg : ガラス転移温度
Tm : 融点
Ip : イオン化ポテンシャル
Eg : エネルギーギャップ
Ea : エレクトロアフィニティ (電子親和力)
n. d. : 検出されず

Tg (ガラス転移温度) については、DSC 中にサンプルを加え、溶融されたものを急冷し、2～3 回繰返すとガラス点を示すカーブがチャート上に現れるので、そのカーブを接線で結び、その交点の温度を Tg として採用する。

Tm (融点) は、同じく DSC にサンプルを加え、昇温させていくと吸熱カーブが現れるのでその極大のところの温度を読んで、その温度を Tm とする。

Td5 (5% 重量減少温度) は、TG-DTA にサンプルを加え、加熱していくとサンプルが熱によって分解し、重量が減少しだす。その減少が開始し 5% 重量減少したところの温度を読んでその点を Td5 とする。

エネルギーギャップ (Eg) については、蒸着機で作成した薄膜を紫外-可視吸光度計で薄膜の吸収曲線を測定する。その薄膜の短波長側の立ち上がりのところに接線を引き、求めた交点の波長 W (nm) を次の式に代入し目的の値を求める。それによって得た値が Eg になる。

$$Eg = 1240 \div W$$

例えば接線を引いて求めた値 W (nm) が 470 nm だったとしたらこの時の Eg の値

は

$$E_g = 1240 \div 470 = 2.63 \text{ (eV)}$$

ということになる。

I_P（イオン化ポテンシャル）はイオン化ポテンシャル測定装置（例えば理研計器AC-3）を使用して測定し、測定するサンプルがイオン化を開始したところの電圧（eV）の値を読む。

E_a（電子親和力）は、I_PからE_gを引いた値である。

【0079】

実施例2、比較例1

実施例1で得られたCzTPをホストに、Ir(ppy)₃をドーパントに、それぞれ用いた緑色リン光素子の評価を行った。比較するホスト材料としてはCBPを用いた。また、ホール輸送材料にはTAPC、電子輸送材料にはB3PyPBを用いた。用いた材料のエネルギーダイアグラムを図5に示す。

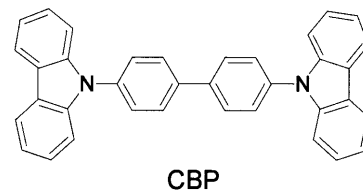
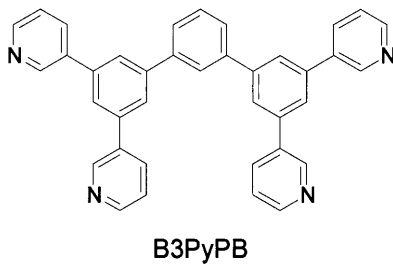
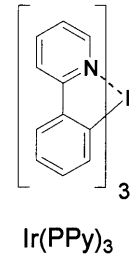
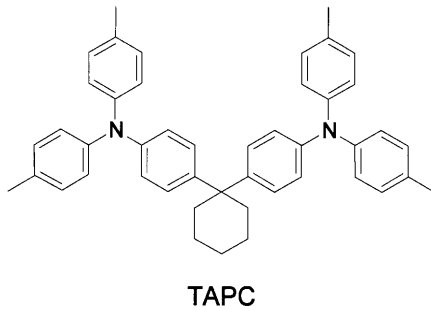
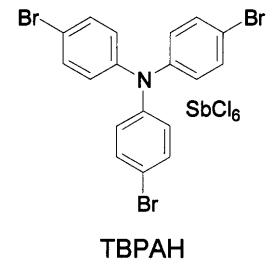
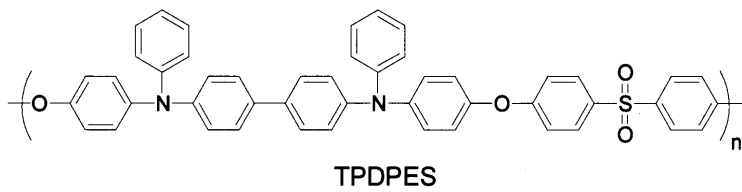
<有機EL素子の構成>

比較例1：〔ITO／TPDPES：10wt％TBPAH（20nm）（ホール注入層）／TAPC（30nm）（ホール輸送層）／CBP：8wt％ Ir(ppy)₃（10nm）（発光層）／B3PyPB（50nm）（電子輸送層）／LiF（0.5nm）（電子注入層）／Al（100nm）〕

実施例2：〔ITO／TPDPES：10wt％TBPAH（20nm）（ホール注入層）／TAPC（30nm）（ホール輸送層）／CzTP：8wt％ Ir(ppy)₃（10nm）（発光層）／B3PyPB（50nm）（電子輸送層）／LiF（0.5nm）（電子注入層）／Al（100nm）〕

なお、TPDPES、TBPAH、TAPC、Ir(ppy)₃、B3PyPB、CBPの化学式を下記に示す。

【化 4 7】



【表 2】

EL 素子	Voltage(V) @1cd/m ²	P.E.(lm/W) @1cd/m ²	Voltage(V) @100cd/m ²	P.E.(lm/W) @100cd/m ²	Voltage(V) @1000cd/m ²	P.E.(lm/W) @1000cd/m ²
比較例 1 (CBP)	2.66	35.2	3.14	105.3	3.69	76.2
実施例 2 (CzTP)	2.83	113.0	3.61	88.5	4.60	57.5

P. E. : 視感効率

各素子の

電流密度－電圧特性を図 6 に、

輝度－電圧特性を図 7 に、

視感効率－電圧特性を図 8 に、

電流効率－電圧特性を図 9 に、

外部量子効率－輝度特性を図 10 に、

EL スペクトルを図 11 に、

それぞれ示す。また、得られた素子特性を上記表 2 にまとめた。

その結果、発光開始電圧である 1 cd/m² の電圧は CBP (2.66 V) < CzTP (2.83 V) の順で高くなった。

【0080】

実施例 3、比較例 2

実施例 1 で得られた CzTP をホストとして用いた青色リン光素子の評価を行った。ホストの比較材料としては mCP を用いた。また、ホール輸送材料には 3DTAPPB、電

10

20

30

40

50

子輸送材料にはB3PyPBを用いた。用いた材料のエネルギーダイアグラムを図12に示す。

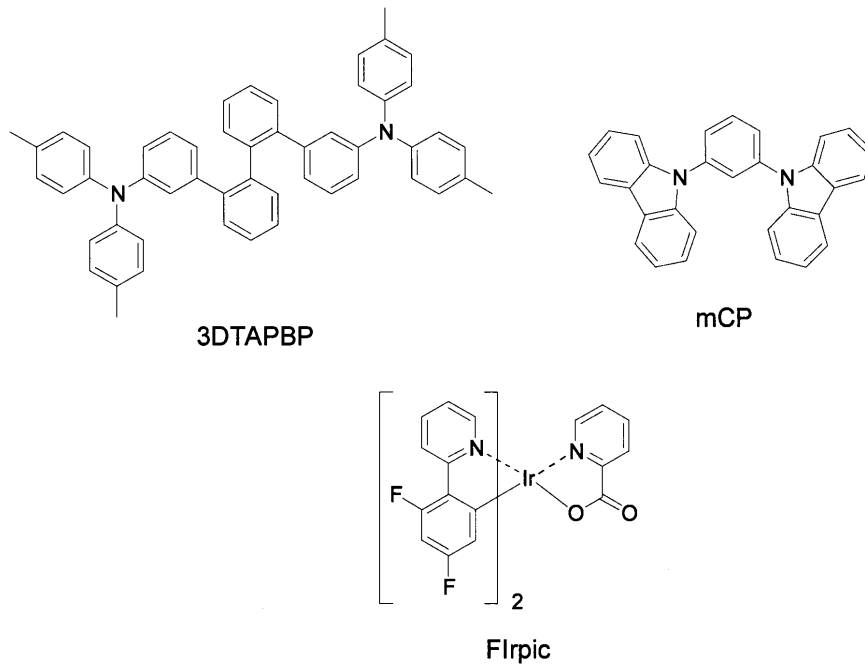
<有機EL素子の構成>

比較例2：〔ITO/TPDPES：10wt%TBPAH（20nm）（ホール注入層）/3DTAPBP（20nm）（ホール輸送層）/mCP：11wt%Flrpic（10nm）（発光層）/B3PyPB（50nm）（電子輸送層）/LiF（0.5nm）（電子注入層）/Al（100nm）〕

実施例3：〔ITO/TPDPES：10wt%TBPAH（20nm）（ホール注入層）/3DTAPBP（20nm）（ホール輸送層）/CzTP：11wt%Flrpic（10nm）（発光層）/B3PyPB（50nm）（電子輸送層）/LiF（0.5nm）（電子注入層）/Al（100nm）〕

なお、3DTAPBP、mCP、Flrpicの化学式を下記2示す。

【化48】



【表3】

EL素子	Voltage(V) @1cd/m ²	P.E.(lm/W) @1cd/m ²	Voltage(V) @100cd/m ²	P.E.(lm/W) @100cd/m ²	Voltage(V) @1000cd/m ²	P.E.(lm/W) @1000cd/m ²
比較例2(mCP)	3.04	57.0	3.80	36.7	4.72	25.7
実施例3(CzTP)	3.00	54.5	3.40	42.6	4.12	29.3

各素子の

電流密度－電圧特性を図13に、

輝度－電圧特性を図14に、

視感効率－電圧特性を図15に、

電流効率－電圧特性を図16に、

視感効率－輝度特性を図17に

外部量子効率－輝度特性を図18に、

ELスペクトルを図19に、

それぞれ示す。また、得られた素子特性を上記表3にまとめた。

実施例 1 で得られた CzTP をホスト材料として用いた青色リン光素子を作成した。その結果、発光開始電圧 (1 cd/m^2) の電圧は CzTP (3.00 V) < mCP (3.04 V) の順で高く、電流密度－電圧特性も同じ序列であった。反対に輝度－電圧特性は CzTP > mCP の順であった。このことから、CzTP のキャリアバランスが高いことが示唆される。実際、外部量子効率－輝度特性を見ると量子収率が高くなっている。また、CzTP を用いた場合に mCP よりも低電圧駆動することから視感効率は CzTP が高くなった。なお、キャリアバランスというのは、ホールと電子の注入と再結合のバランスである。同じ数ずつ注入されて、同じ数ずつ再結合されている素子ほどキャリアバランスが高い。

【0081】

実施例 4、5、6

実施例 3 のデバイス評価で効率の高かったホスト材料 CzTP を用いて素子の最適化を行った。素子構造は HTL (ホール輸送層) / EML (発光層) / ETL (電子輸送層) = $20/10/50\text{ nm}$ (EML: CzTP: 8, 11, 14 wt% Firpic) とした。用いた材料のエネルギーダイアグラムを図 20 に示す。

<有機 EL 素子の構成>

実施例 4: [ITO / TPDPES: 10 wt% TBPAH (20 nm) (ホール注入層) / 3DTAPBP (20 nm) (ホール輸送層) / CzTP: 11 wt% Firpic (10 nm) (発光層) / B3PyPB (50 nm) (電子輸送層) / LiF (0.5 nm) (電子注入層) / Al (100 nm)]

実施例 5: [ITO / TPDPES: 10 wt% TBPAH (20 nm) (ホール注入層) / 3DTAPBP (20 nm) (ホール輸送層) / CzTP: 14 wt% Firpic (10 nm) (発光層) / B3PyPB (50 nm) (電子輸送層) / LiF (0.5 nm) (電子注入層) / Al (100 nm)]

実施例 6: [ITO / TPDPES: 10 wt% TBPAH (20 nm) (ホール注入層) / 3DTAPBP (20 nm) (ホール輸送層) / CzTP: 8 wt% Firpic (10 nm) (発光層) / B3PyPB (50 nm) (電子輸送層) / LiF (0.5 nm) (電子注入層) / Al (100 nm)]

【表 4】

EL 素子	P.E.(lm/W) @100cd/m ²	Q.E.(%) @100cd/m ²	P.E.(lm/W) @1000cd/m ²	Q.E.(%) @1000cd/m ²
実施例 4 (Firpic 11 wt%)	42.6	20.3	29.3	17.0
実施例 5 (Firpic 14 wt%)	42.0	20.3	29.3	17.1
実施例 6 (Firpic 8 wt%)	38.1	18.9	27.9	16.7

P. E. : 視感効率

Q. E. : 外部量子効率

各素子の

電流密度－電圧特性を図 21 に、

輝度－電圧特性を図 22 に、

視感効率－電圧特性を図 23 に、

電流効率－電圧特性を図 24 に、

外部量子効率－輝度特性を図 25 に、

EL スペクトルを図 26 に、

それぞれ示す。また、得られた素子特性を上記表 4 にまとめた。

その結果、11 wt% 時に視感効率が最大となり、 100 cd/m^2 時の視感効率は 42.6 lm/W となった。

以上の結果からホストからの励起 3 重項レベルのエネルギーがドーパントの Firpic

c 1 1 w t % の時、最も失活しにくい濃度であるためホストのエネルギーが効率よくドーパントに渡り発光したため視感効率が良かったものと考察される。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図1】実施例1のCzTPの¹H-NMRスペクトルを示す。

【図2】実施例1のCzTPのMSクロマトグラムを示す。

【図3】実施例1のCzTPのMSスペクトルを示す。

【図4】実施例1のCzTPの薄膜状での紫外線吸収スペクトル(UV)とフォトルミネッセンス(PL)の測定結果を示す。

【図5】実施例2と比較例1のエネルギーダイアグラム図を示す。

10

【図6】実施例2と比較例1の電流密度-電圧特性を示す。

【図7】実施例2と比較例1の輝度-電圧特性を示す。

【図8】実施例2と比較例1の視感効率-電圧特性を示す。

【図9】実施例2と比較例1の電流効率-電圧特性を示す。

【図10】実施例2と比較例1の外部量子効率-輝度特性を示す。

【図11】実施例2と比較例1のELスペクトルを示す。

【図12】実施例3と比較例2のエネルギーダイアグラム図を示す。

【図13】実施例3と比較例2の電流密度-電圧特性を示す。

【図14】実施例3と比較例2の輝度-電圧特性を示す。

【図15】実施例3と比較例2の視感効率-電圧特性を示す。

20

【図16】実施例3と比較例2の電流効率-電圧特性を示す。

【図17】実施例3と比較例2の視感効率-輝度特性を示す。

【図18】実施例3と比較例2の外部量子効率-輝度特性を示す。

【図19】実施例3と比較例2のELスペクトルを示す。

【図20】実施例4、5、6のエネルギーダイアグラム図を示す。

【図21】実施例4、5、6の電流密度-電圧特性を示す。

【図22】実施例4、5、6の輝度-電圧特性を示す。

【図23】実施例4、5、6の視感効率-電圧特性を示す。

【図24】実施例4、5、6の電流効率-電圧特性を示す。

【図25】実施例4、5、6の外部量子効率-輝度特性を示す。

30

【図26】実施例4、5、6のELスペクトルを示す。

【図27】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

【図28】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

【図29】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

【図30】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

【図31】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

40

【図32】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

【図33】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

【図34】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

【図35】本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一例を示す断面図である。

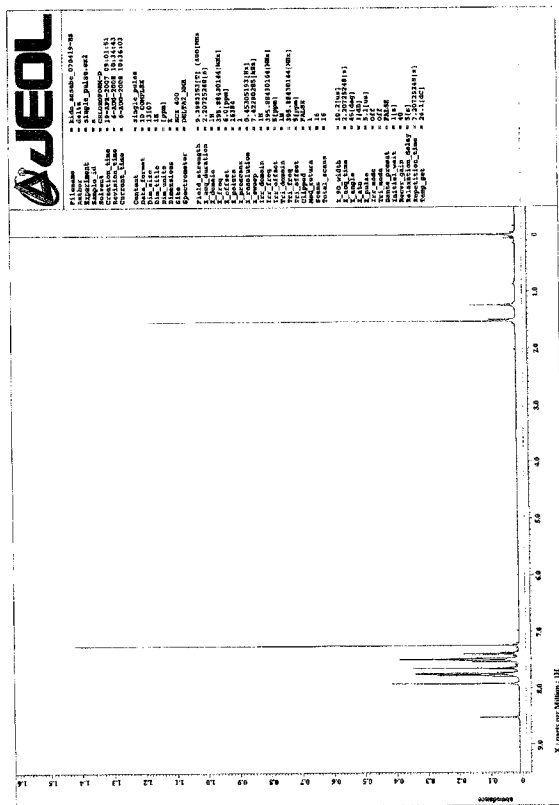
【符号の説明】

50

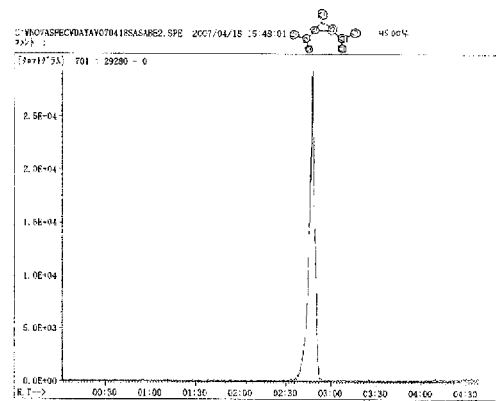
【 0 0 8 3 】

- 1 基板
- 2 陽極 (I T O)
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 正孔 (ホール) 輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 正孔 (ホール) 注入層
- 8 電子注入層
- 9 正孔 (ホール) ブロック層

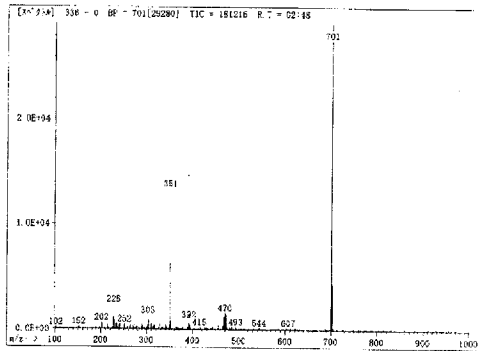
【 図 1 】



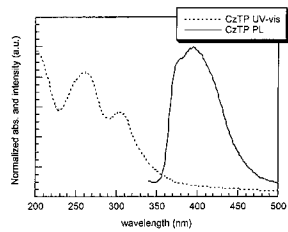
【 図 2 】



【図 3】

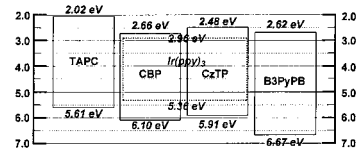


【図 4】

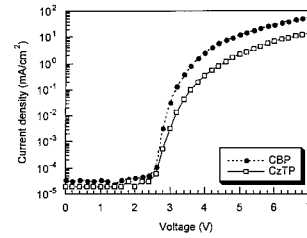


縦軸は強度、横軸は波長を示す。

【図 5】

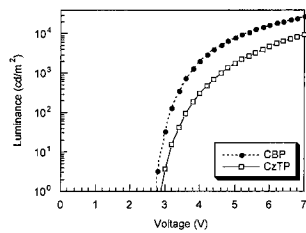


【図 6】



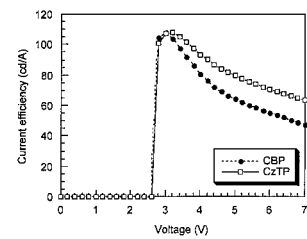
縦軸は電流密度、横軸は電圧を示す。

【図 7】



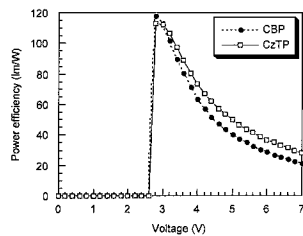
縦軸は輝度、横軸は電圧を示す。

【図 9】



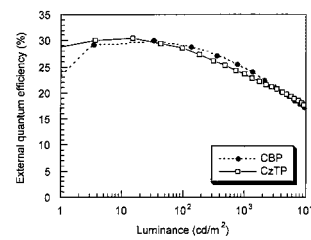
縦軸は電流効率、横軸は電圧を示す。

【図 8】



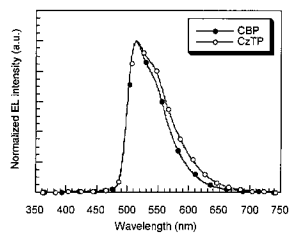
縦軸は視感効率、横軸は電圧を示す。

【図 10】



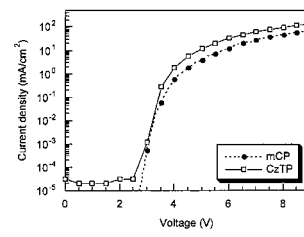
縦軸は外部量子効率、横軸は輝度を示す。

【図 1 1】



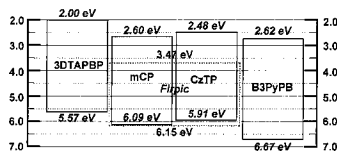
縦軸は EL 強度、横軸は波長を示す。

【図 1 3】

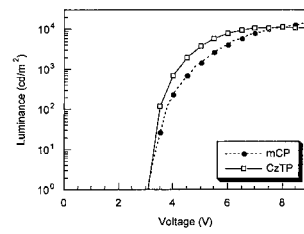


縦軸は電流密度、横軸は電圧を示す。

【図 1 2】

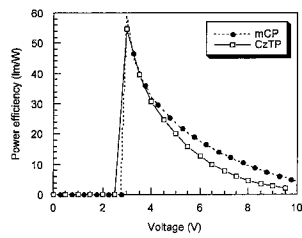


【図 1 4】



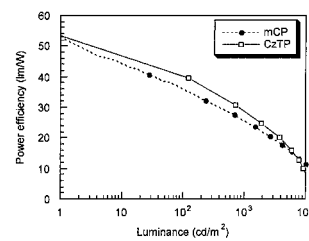
縦軸は輝度、横軸は電圧を示す。

【図 1 5】



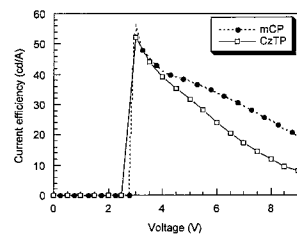
縦軸は視感効率、横軸は電圧を示す。

【図 1 7】



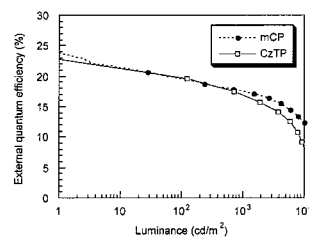
縦軸は視感効率、横軸は輝度を示す。

【図 1 6】



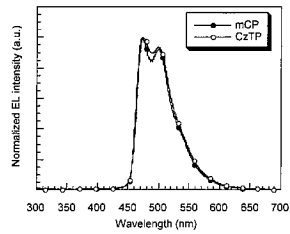
縦軸は電流効率、横軸は電圧を示す。

【図 1 8】



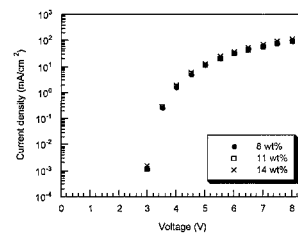
縦軸は外部量子効率、横軸は輝度を示す。

【図 19】



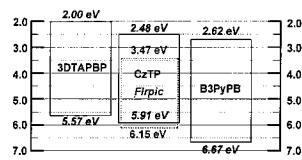
縦軸は EL 強度、横軸は波長を示す。

【図 21】

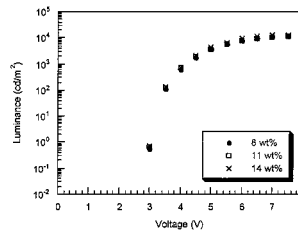


縦軸は電流密度、横軸は電圧を示す。

【図 20】

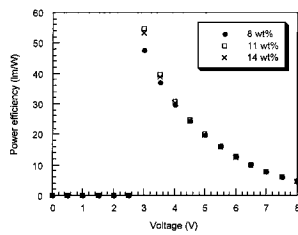


【図 22】



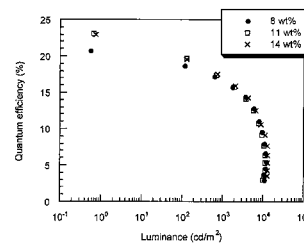
縦軸は輝度、横軸は電圧を示す。

【図 23】



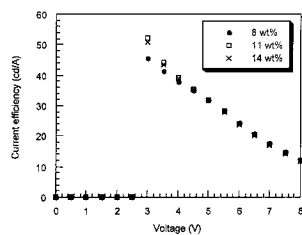
縦軸は視感効率、横軸は電圧を示す。

【図 25】



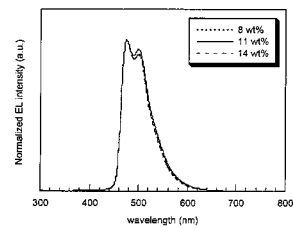
縦軸は外部量子効率、横軸は輝度を示す。

【図 24】



縦軸は電流効率、横軸は電圧を示す。

【図 26】



縦軸は EL 強度、横軸は波長を示す。

【図 27】

4
3
5
2
1

【図 28】

4
6
3
5
2
1

【図 29】

4
6
3
5
7
2
1

【図 32】

4
6
9
3
5
2
1

【図 33】

4
6
9
3
5
7
2
1

【図 30】

4
8
6
3
5
2
1

【図 31】

4
8
6
3
5
7
2
1

【図 34】

4
8
6
9
3
5
2
1

【図 35】

4
8
6
9
3
5
7
2
1

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC03 CC06 DD53 DD59 DD67 DD68
4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB07 GB07