

(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2004-63277
(P2004-63277A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int. Cl.⁷

H05B 33/14
C09K 11/06

F I

H05B 33/14 B
C09K 11/06 690

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号

特願2002-220224 (P2002-220224)

(22) 出願日

平成14年7月29日 (2002.7.29)

(71) 出願人 801000061

財団法人大阪産業振興機構
大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイ
ドームおおさか内

(74) 代理人 110000040

特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

(72) 発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3-5-7

(72) 発明者 奥本 健二

大阪府豊中市宮山町4-1-32

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 AB14 CA01 CB01
DA01 DB03 EB02 FA01

(54) 【発明の名称】 りん光発光性物質用ホスト物質およびそれを用いた有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 励起エネルギーの移動効率に優れ、かつ熱等に対する安定性が高いりん光発光性物質用ホスト物質を提供する。

【解決手段】 本発明者らは、下記一般式(1)で表されるN,N-ビス(2-フルオレニル)アニリン誘導体をりん光発光性物質用ホスト物質として用いることを見出した。この物質に、りん光発光性物質を例えば0.1~20重量%混合して有機EL素子に用いることにより、りん光エネルギーを効率よく発光に変換することができるため、従来のように蛍光エネルギーのみを用いるよりも発光効率が良い。また、本発明のりん光発光性物質用ホスト物質は、均質なアモルファス薄膜を形成し、比較的ガラス転移温度が高いため、熱等に対し安定な有機EL素子を容易に作製することができる。

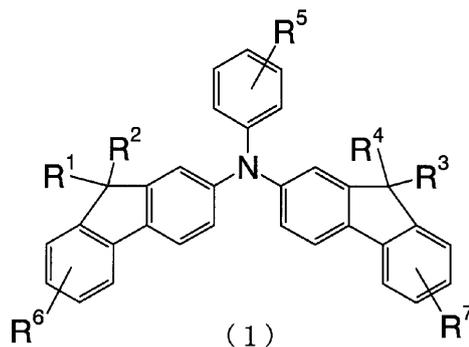
【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるりん光発光性物質用ホスト物質。

【化 1】



10

ただし、式中、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

20

R^5 は、水素、任意にフェニル置換された炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、任意にフェニル置換された炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基、フェニル基、またはフェノキシ基であり、

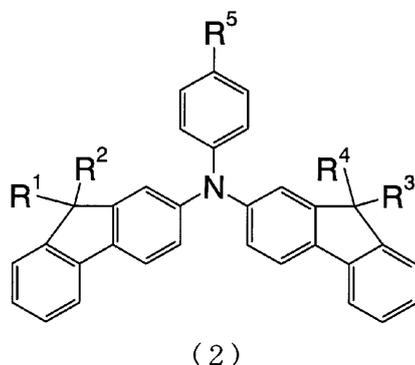
R^6 および R^7 は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、任意にハロゲン置換された炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基、アミノ基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基（ただし、前記アルキル基は炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基であり、同一でも異なっても良い）、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルカノイル基、シアノ基、またはニトロ基である。

【請求項 2】

30

下記一般式(2)で表される請求項 1 に記載のりん光発光性物質用ホスト物質。

【化 2】



40

ただし、式中、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

R^5 は、水素、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基、ベンジル基、またはフェノキシ基である。

【請求項 3】

50

$R^1 \sim R^4$ が、それぞれ、水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、またはエトキシ基であり、

R^5 が、水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、ベンジル基、またはフェノキシ基である、

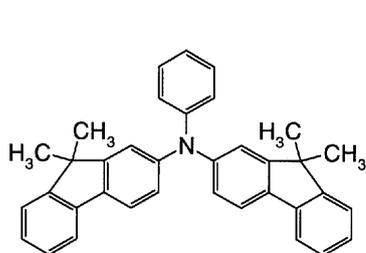
請求項 1 または 2 に記載のりん光発光性物質用ホスト物質。

【請求項 4】

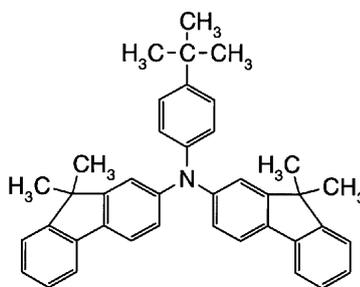
下記式 A - 1 から A - 6 のいずれかで表される請求項 1 に記載のりん光発光性物質用ホスト物質。

10

【化 3】

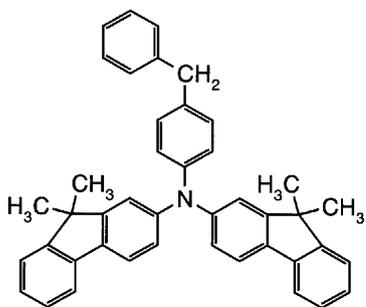


A-1

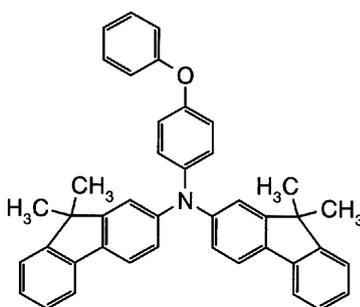


A-2

20

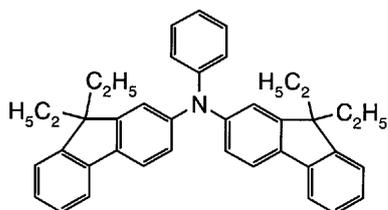


A-3

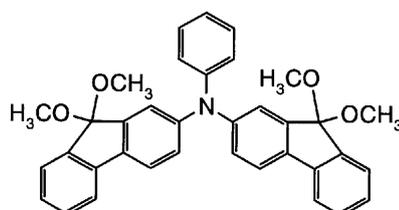


A-4

30



A-5



A-6

40

【請求項 5】

陰極と陽極との間に発光を示す有機層を含むエレクトロルミネッセンス (EL) 素子であって、前記有機層のうち少なくとも一層がりん光発光性物質と請求項 1 から 4 のいずれかに記載のりん光発光性物質用ホスト物質との混合物を含む EL 素子。

【請求項 6】

混合物中のりん光発光性物質の含有率が 0.1 ~ 20 重量%である請求項 5 に記載の EL

50

素子

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、りん光発光性物質用ホスト物質およびそれを用いた有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

エレクトロルミネセンス素子（以下、「EL素子」という場合がある）は、ディスプレイや屋内照明、レーザー光源など様々な用途への応用が期待されている素子である。EL素子用材料としては無機物質と有機物質の両方が検討されているが、近年、特に、有機物質を用いる有機EL素子の開発が活発に行われている。有機物質は無機物質に比べて多様な化学修飾が可能であるため、適切な分子設計により、EL素子が必要とする物性および機能を発現することができると考えられる。有機EL素子をディスプレイ、屋内照明およびレーザー光源等に応用するためには、その素子が高い発光効率を有することが必要である。

10

【0003】

有機EL素子は、一般に、有機固体薄膜を二つの電極ではさんだ構造をもち、その動作原理は以下のように説明される。すなわち、直流電圧印加により陽極から正孔が、陰極から電子がそれぞれ有機層に注入され、有機層中で再結合し、その際に生じる励起種から発光が得られる。

20

【0004】

前記のような励起種から得られる発光には、励起一重項状態からの輻射失活に由来する蛍光と、励起三重項状態からの輻射失活に由来するりん光とがある。これまで主に用いられてきたEL素子用発光材料は、主に蛍光性物質であった[C. W. Tang, S. A. Van Slyke, Appl. Phys. Lett., 51, (1987) 913. 等]。しかし、電子と正孔との再結合により生じる励起一重項状態と励起三重項状態の比は1:3であり、励起一重項状態からの発光（蛍光）のみを用いた場合、励起三重項状態のエネルギーを無駄にしてしまうため発光効率が十分に高いとは言えない。

30

【0005】

近年、励起三重項状態のエネルギーを発光に変換する手法として、りん光発光性物質（りん光発光性材料）を用いる手法が提案されている[M. A. Baldo et al., Nature, 395 (1998) 151. 等]。有機EL素子に対しりん光発光性物質を用いることは、発光効率向上の有効な方法論である。

【0006】

これまでに報告されたりん光発光性物質のうち最も成功したのはイリジウム錯体である[M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 4. および S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 4304. 等]。しかしながら、これらりん光発光性物質単独で薄膜を形成し発光層として用いた場合、有機EL素子の発光効率は低い。これは、りん光発光性物質の製膜性が低いことと励起状態の自己消光を起こしてしまうことが原因である。この問題を解消し高い発光効率を実現する方法として、少量のりん光発光性物質を大量の蛍光発光性物質（以下「ホスト」「ホスト物質」または「ホスト材料」という場合がある。）中に分散させる方法がある。

40

【0007】

高い発光効率を有し、しかも熱等に対し安定な有機EL素子を形成するために、前記ホスト物質に要求される性能としては、

1. 正孔と電子の再結合サイトとなること。

2. ホスト物質からゲスト物質（りん光発光性物質）への励起エネルギーの移動が効率よ

50

く起こること。

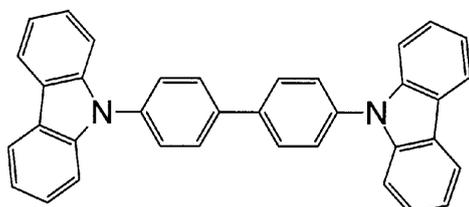
3. 均質なアモルファス薄膜を形成し、ガラス転移温度が高いこと。

等が挙げられる。

【0008】

これまでに、イリジウム錯体等のりん光発光性物質用のホスト物質としては、下記式(3)で表される4,4'-ジ(N-カルbazolリル)ビフェニルなど2,3の例が報告されている[M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 4.等]。

【化4】



(3)

10

【0009】

しかし、それらホスト物質は、有機EL素子に対する実用性が十分であるとは言えない。例えば、4,4'-ジ(N-カルbazolリル)ビフェニルは、薄膜の安定性が低く、均質なアモルファス薄膜を形成できないことが示されている[B. E. Koene et al., Chem. Mater., 10 (1998) 2235]。従って、十分に安定なEL素子を形成することはできない。

20

【0010】

以上の理由から、発光効率および安定性の高い有機EL素子を得るために、優れた性能を有するりん光発光性物質用ホスト物質の開発が必要とされている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、励起エネルギーの移動効率に優れ、かつ熱等に対する安定性が高いりん光発光性物質用ホスト物質を提供することを目的とする。

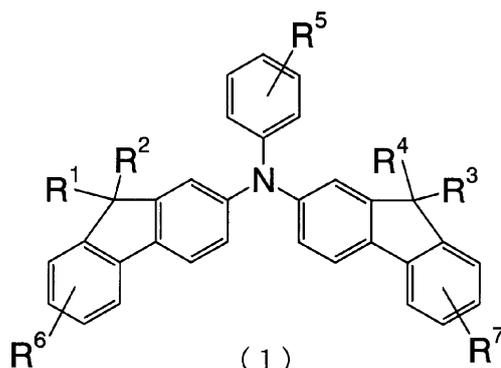
30

【0012】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するために、本発明のりん光発光性物質用ホスト物質は、下記一般式(1)で表される物質である。

【化5】



(1)

40

ただし、式中、

R¹ ~ R⁴ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、炭素数1~6の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数1~6の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり

50

R^5 は、水素、任意にフェニル置換された炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、任意にフェニル置換された炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基、フェニル基、またはフェノキシ基であり、

R^6 および R^7 は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、ハロゲン、任意にハロゲン置換された炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルコキシ基、アミノ基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基（ただし、前記アルキル基は炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルキル基であり、同一でも異なっても良い）、炭素数 1 ~ 6 の直鎖もしくは分枝アルカノイル基、シアノ基、またはニトロ基である。

10

【0013】

また、本発明の有機 EL 素子は、陰極と陽極との間に発光を示す有機層を含む EL 素子であって、前記有機層のうち少なくとも一層がりん光発光性物質と本発明のりん光発光性物質用ホスト物質との混合物を含む EL 素子である。なお、前記発光を示す有機層は、一層のみでも複数存在しても良い。また、陰極と陽極との間には、前記発光を示す有機層のみが存在しても良いし、発光を示さない有機層が存在しても良い。

【0014】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施形態について説明する。

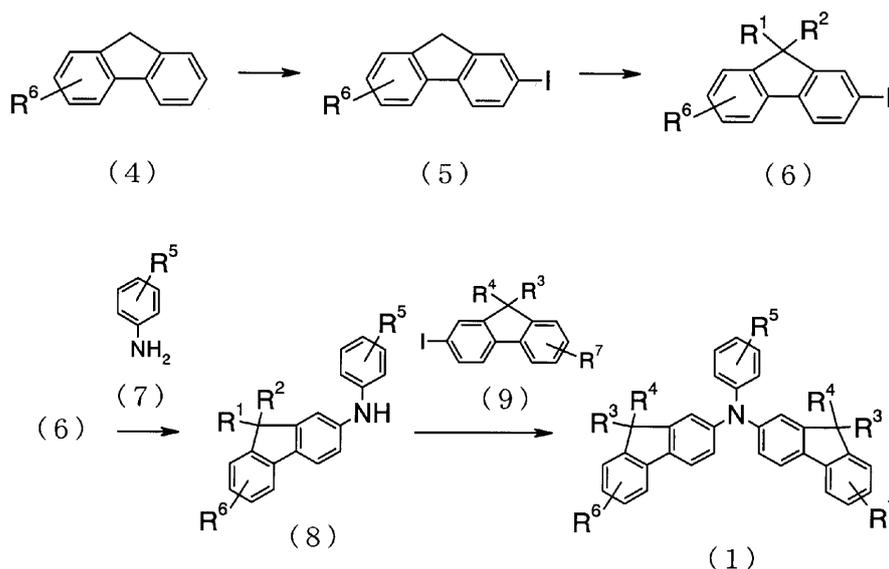
【0015】

20

(りん光発光性物質用ホスト物質)

前記一般式(1)で表される本発明のりん光発光性物質用ホスト物質は、例えば下記スキーム1にしたがって合成することができる。

【化6】



30

スキーム1

40

【0016】

以下、上記スキーム1について説明する。まず、前記一般式(4)で表されるフルオレン誘導体を準備する。式中、 R^6 は前記式(1)で定義した通りである。次に、これをヨウ素化して、一般式(5)で表される2-ヨードフルオレン誘導体を得る。ヨウ素化の方法は特に限定されないが、例えばヨウ素、オルト過ヨウ素酸および硫酸の存在下、酢酸溶媒中で行うことができる。

【0017】

50

次に、2-ヨードフルオレン誘導体(5)の9位に置換基 R^1 および R^2 を順次導入して化合物(6)とする。 R^1 および R^2 は前記式(1)で定義した通りである。 R^1 および R^2 の導入方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、アルキル基の場合は、例えば、9位の水素をブチルリチウムにより脱離させてカルボアニオンを生成させ、次に、対応するヨウ化アルキルを加えて導入することができる。アルコキシ基の場合は、ベンジル位のアルコキシ化に通常用いられる方法、例えばハロゲン化の後アルコールシス反応させる方法等を使用することができる。また、 R^1 と R^2 が同種の置換基である場合は、一段階で導入することができる。

【0018】

そして、化合物(6)と、一般式(7)で表されるアニリン誘導体とをカップリング反応させて、一般式(8)で表されるアミンを得る。 R^5 は前記式(1)で定義した通りである。このカップリング反応の方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができるが、例えば、以下のようにして行うことができる。すなわち、まず、式(6)の2-ヨードフルオレン誘導体および式(7)のアニリン誘導体と、炭酸カリウム、銅紛および18-クラウン-6等の触媒と、溶媒とを混合し、窒素雰囲気下で加熱攪拌して反応させる。溶媒は特に限定されないが、例えばメシチレン等を用いることができる。反応温度および反応時間も特に限定されないが、例えば170で10時間反応させる。そして、溶媒を除去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、再結晶して、式(8)のアミンを得る。再結晶溶媒は特に限定されないが、例えば、トルエンとヘキサンの混合溶媒を用いることができる。

10

20

【0019】

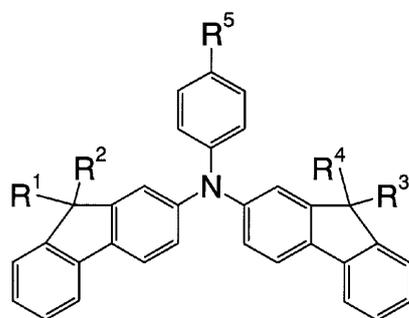
さらに、もう一度同様の方法で、アミン(8)と2-ヨードフルオレン誘導体(9)とをカップリング反応させて、N,N-ビス(2-フルオレニル)アニリン誘導体(1)を得る。化合物(9)において、 R^3 、 R^4 および R^7 は前記式(1)で定義した通りであり、化合物(6)と同様の方法により得ることができる。また、化合物(6)と(9)とが同一の化学式で表される場合は、アニリン誘導体(7)との一段階カップリング反応により化合物(1)を得ることができる。

【0020】

本発明のりん光発光性物質用ホスト物質は、下記一般式(2)で表されることが好ましい。

30

【化7】



(2)

40

ただし、式中、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ同一であるかまたは異なり、水素、炭素数1~6の直鎖もしくは分枝アルキル基、または炭素数1~6の直鎖もしくは分枝アルコキシ基であり、

R^5 は、水素、炭素数1~6の直鎖もしくは分枝アルキル基、炭素数1~6の直鎖もしくは分枝アルコキシ基、ベンジル基、またはフェノキシ基である。

【0021】

前記式(1)および(2)において、

$R^1 \sim R^4$ が、それぞれ、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、sec-プロピ

50

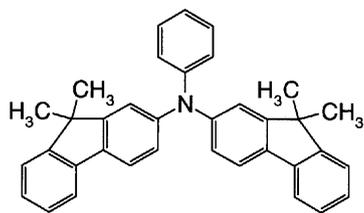
ル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、またはエトキシ基であり、

R⁵ が、水素、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、ベンジル基、またはフェノキシ基であることがより好ましい。

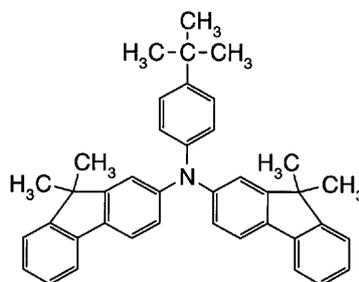
【0022】

また、本発明のりん光発光性物質用ホスト物質は、下記式 A - 1 から A - 6 のいずれかで表される物質であることが特に好ましい。

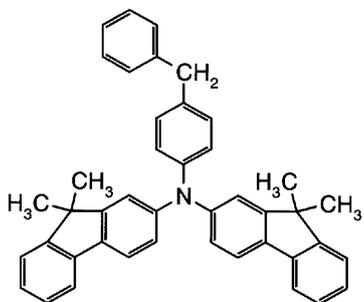
【化8】



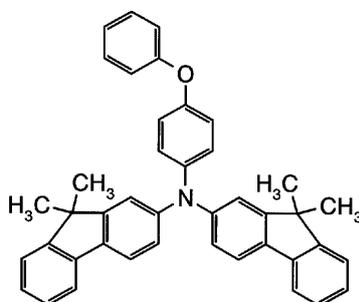
A-1



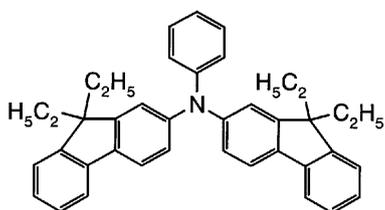
A-2



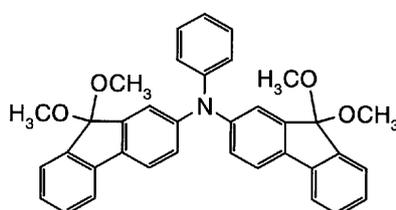
A-3



A-4



A-5



A-6

【0023】

(EL素子)

次に、本発明のりん光発光性物質用ホスト物質を用いた有機EL素子について説明する。

【0024】

本発明のりん光発光性物質用ホスト物質は、均質なアモルファス薄膜を形成し、比較的ガラス転移温度が高いため、熱等に対し安定な有機EL素子を容易に作製することができる。また、本発明のEL素子は、発光を示す有機層がりん光発光性物質と本発明のりん光発光性物質用ホスト物質との混合物を含むことにより、高い発光効率を示す。

10

20

30

40

50

【0025】

前記混合物中においては、ホスト物質内部で正孔と電子の再結合が起こり、ホスト物質の励起状態（一重項および三重項励起状態）が生じる。この一重項および三重項励起エネルギーがりん光発光性物質に移動し、りん光発光性物質から発光が得られる。前記混合物中のりん光発光性物質の含有率は特に限定されないが、より高い発光効率を得るためには0.1～20重量%が好ましく、さらに好ましくは0.5～15重量%、特に好ましくは1～10%である。また、前記層は、前記混合物のみを含んでいても良いが、前記励起エネルギー移動を阻害しない限度においてその他の物質を含んでいても良い。前記その他の物質の含有量は、例えば、前記混合物の重量に対し50重量%以下である。

【0026】

本発明のEL素子の形態は特に限定されないが、例えば、図1～図5の各図に示す形態が可能である。

10

【0027】

図1に、本発明のEL素子の一例を示す。図示の通り、このEL素子10は、基板1の上に、陽極2、発光層4および陰極7がこの順番で積層されている。陽極2および陰極3には、それぞれ導線8が接続されており、導線8の他端は電源（図示せず）に接続されている。

【0028】

図2に、本発明のEL素子のその他の一例を示す。図示の通り、EL素子10は、基板1の上に、陽極2、正孔輸送層3、発光層4および陰極7がこの順番で積層されている。それ以外は図1のEL素子と同様である。

20

【0029】

図3に、本発明のEL素子のさらにその他の一例を示す。図示の通り、EL素子10は、基板1の上に、陽極2、発光層4、電子輸送層6および陰極7がこの順番で積層されている。それ以外は図1のEL素子と同様である。

【0030】

図4に、本発明のEL素子のさらにその他の一例を示す。図示の通り、EL素子10は、基板1の上に、陽極2、正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層6および陰極7がこの順番で積層されている。それ以外は図1のEL素子と同様である。

【0031】

図5に、本発明のEL素子のさらにその他の一例を示す。図示の通り、EL素子10は、基板1の上に、陽極2、正孔輸送層3、発光層4、正孔阻止層5、電子輸送層6および陰極7がこの順番で積層されている。それ以外は図1のEL素子と同様である。

30

【0032】

上記各EL素子において、陽極2は特に限定されないが、例えば、ITOにより形成された透明電極等が好ましい。陰極7も特に限定されないが、例えば、マグネシウム-銀合金電極、アルミニウム電極、カルシウム電極、リチウム/アルミニウム積層電極、またはフッ化リチウム/アルミニウム積層電極等が好ましい。基板1も特に限定されないが、例えばガラスが好ましく、また、PETフィルム等も使用可能である。

【0033】

上記各EL素子は、陽極2および陰極7に挟まれた各層のうち、少なくとも一層が、りん光発光性物質と本発明のりん光発光性物質用ホスト物質との混合物を含む。この混合物は発光層4に含まれることが好ましいが、それ以外の層が前記混合物を含み、りん光発光性物質に由来する発光を示しても良い。

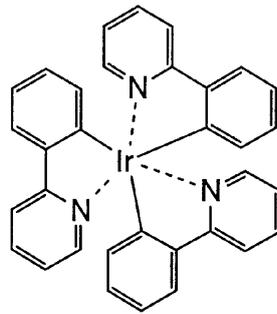
40

【0034】

本発明のEL素子に用いるりん光発光性物質は特に限定されないが、例えばイリジウム錯体が好ましく、より好ましくは下記式で表される化合物トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（以下、略して「Ir(ppy)₃」と呼ぶことがある）である。この化合物は、現在、りん光発光性物質として最も広く用いられている。

【化9】

50

Ir(ppy)₃

10

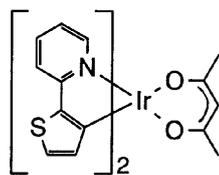
【0035】

上記 Ir(ppy)₃ 以外のりん光発光性物質としては、例えば、ビス(2-(2'-チエニル)ピリジナト-N, C^{3'})アセチルアセトナト)イリジウム(下記式[a])、ビス(2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N, C^{3'})アセチルアセトナト)イリジウム(下記式[b])、ビス(2,4-ジフェニルオキサゾラト-1,3-N, C^{2'})アセチルアセトナト)イリジウム(下記式[c])、ビス(2-(1-ナフチル)ベンゾオキサゾラト-N, C^{2'})アセチルアセトナト)イリジウム(下記式[d])、ビス(2-(2-ナフチル)ベンゾオキサゾラト-N, C^{2'})アセチルアセトナト)イリジウム(下記式[e])、およびビス(2-フェニルオキサゾリナト-N, C^{2'})アセチルアセトナト)イリジウム(下記式[f])等がある。上記6種のイリジウム錯体は、全て S. Lamansky et al, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 4304. に記載されている。以下に、上記各イリジウム錯体の構造式を示す。

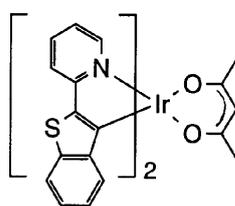
20

【0036】

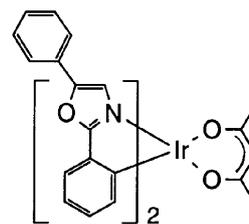
【化10】



[a]

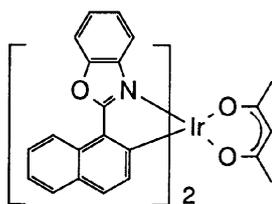


[b]

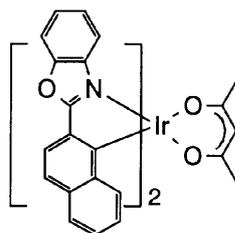


[c]

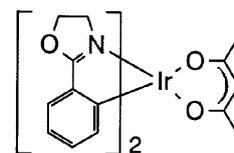
30



[d]



[e]



[f]

40

【0037】

前記各層に含まれる物質のうち、りん光発光性物質および本発明のりん光発光性物質用ホ

50

スト物質以外で好ましい物質としては、例えば、下記の物質がある。なお、以下に記載する学術文献は、すべて本発明者らの発明に係る文献である。

【0038】

正孔輸送材料としては、例えばトリアリールアミン誘導体が好ましく、より好ましくは、4, 4', 4'' - トリス(3 - メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、略して「m - MTDATA」と呼ぶことがある) [Chem. Lett., 1989, 1145.] や、

4, 4', 4'' - トリス(1 - ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、略して「1 - TNATA」と呼ぶことがある) および 4, 4', 4'' - トリス(2 - ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下、略して「2 - TNATA」と呼ぶことがある) [J. Lumin., 72-74, 985 (1997).] や、

10

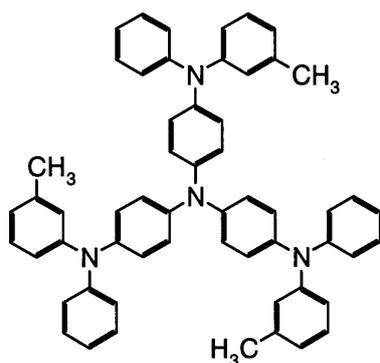
4, 4', 4'' - トリス[ピフェニル - 2 - イル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「o - PTDATA」と呼ぶことがある)、4, 4', 4'' - トリス[ピフェニル - 3 - イル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「m - PTDATA」と呼ぶことがある) および 4, 4', 4'' - トリス[ピフェニル - 4 - イル(3 - メチルフェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「p - PMTDATA」と呼ぶことがある) [Synth. Met., 111, 387 (2000)] や、

4, 4', 4'' - トリス[9, 9 - ジメチル - 2 - フルオレニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(以下、略して「TFATA」と呼ぶことがある) [Chem. Lett., 2000, 1834.] 等である。以下に、上記各化合物の構造式を示す。

20

【0039】

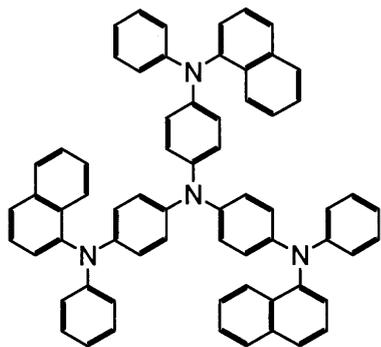
【化11】



m-MTDATA

30

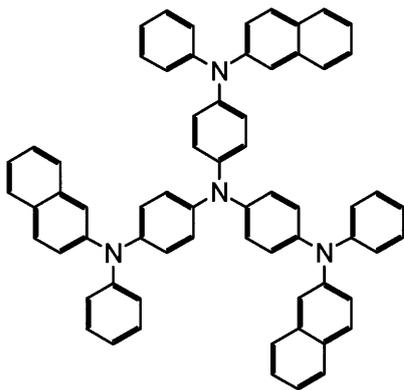
【化12】



10

1-TNATA

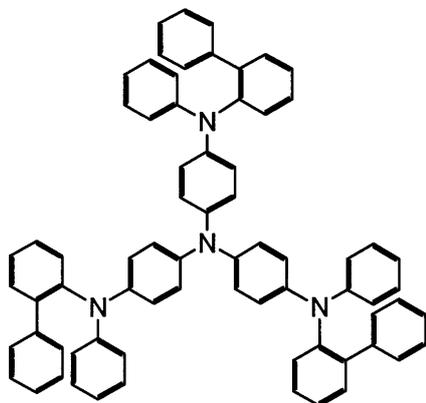
【化 1 3】



20

2-TNATA

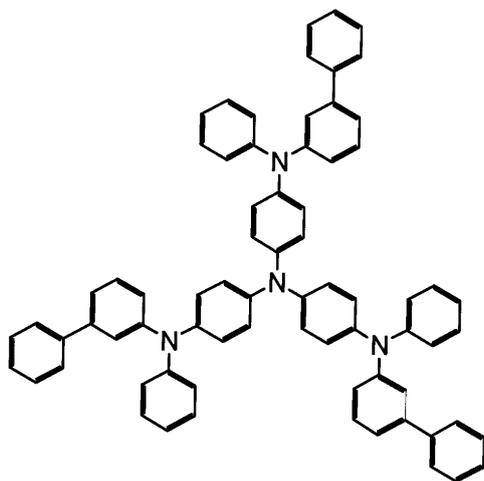
【化 1 4】



40

o-PTDATA

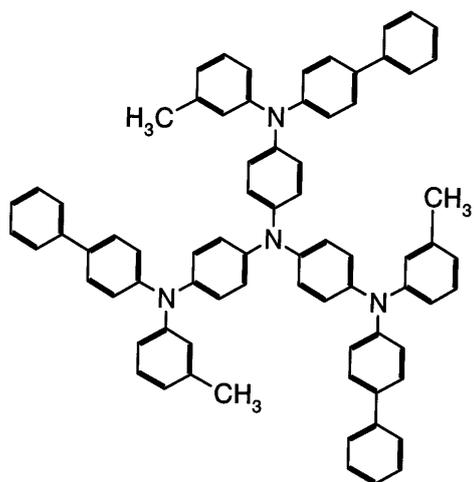
【化 1 5】



10

m-PTDATA

【化 1 6】

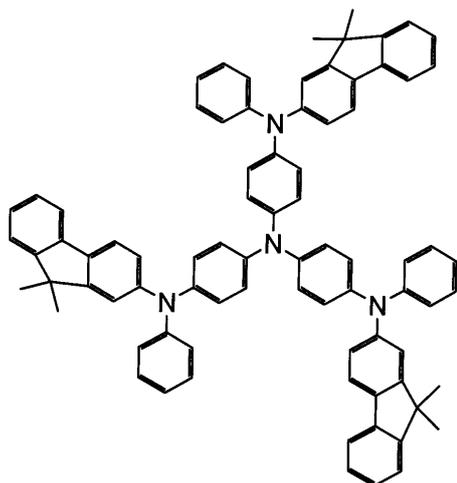


20

p-PMTDATA

【化 1 7】

30

**TFATA**

10

【0040】

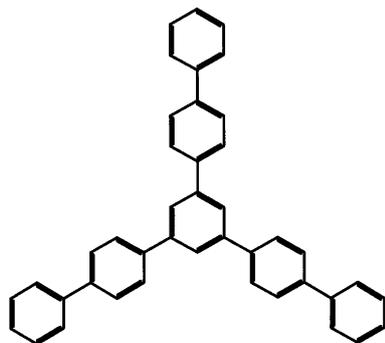
ホールブロッキング材料（正孔阻止材料）としては、例えばトリフェニルベンゼン誘導体が好ましく、より好ましくは1,3,5-トリス(4-ビフェニリル)ベンゼン（以下、略してTBBと呼ぶことがある）、1,3,5-トリス(4-フルオロビフェニル-4'-イル)ベンゼン（以下、略してF-TBBと呼ぶことがある）、1,3,5-トリス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)ベンゼン（以下、略してTFBと呼ぶことがある）および1,3,5-トリス[4-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]ベンゼン（以下、略してTFPBと呼ぶことがある）[Yasuhiko Shirota, Motoi Kinoshita, Kenji Okumoto, SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 4464 (2002) pp. 203-210, 2002.] 等である（なお、F-TBBについては、Kenji Okumoto and Yasuhiko Shirota, Appl. Phys. Lett., 79 (2001) pp. 1231-1233. にも記載されている。）。以下に、上記各化合物の構造式を示す。

20

30

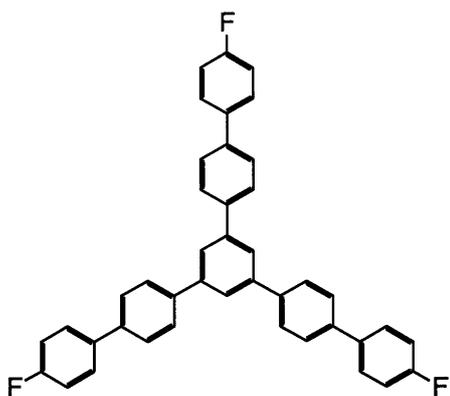
【0041】

【化18】

**TBB**

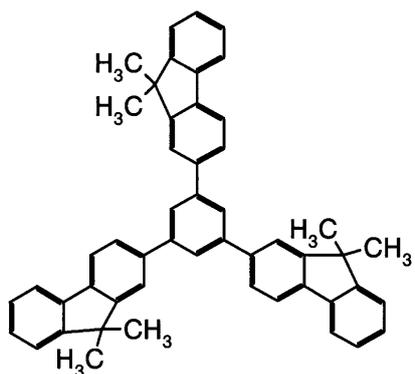
40

【化19】

**F-TBB**

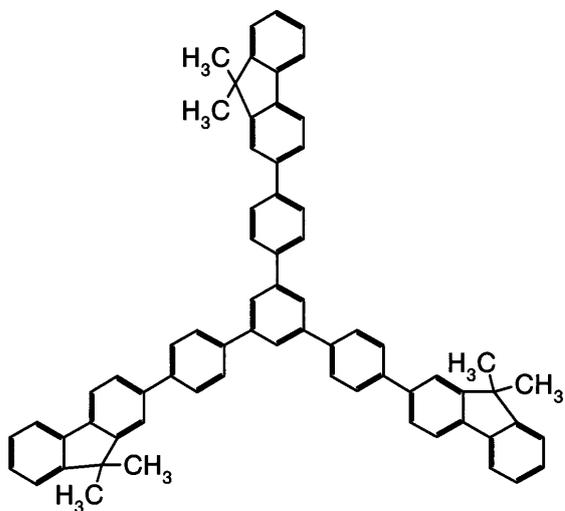
10

【化20】

**TFB**

20

【化21】

**TFPB**

30

40

【0042】

電子輸送材料として好ましいのは、例えば、
 トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、略して「A1q3」と呼ぶことがある)
)や、

50

1, 3, 5 - トリス (4 - ターシャリーブチルフェニル 1, 3, 4 - オキサジアゾリル) ベンゼン (以下、略して「TPOB」と呼ぶことがある) [J . L u m i n . , 7 2 - 7 4 , 9 8 5 (1 9 9 7) .] や、

化合物 1, 3, 5 - トリス [5 - (ジメシチルボリル) - 2 - チエニル] ベンゼン (以下、略して「TMB - TB」と呼ぶことがある) [C h e m . L e t t . , 2 0 0 1 , 6 1 4 .] や、

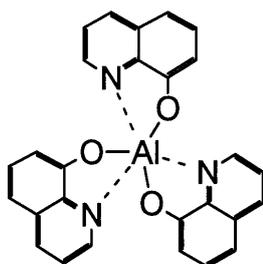
5, 5' - ビス (ジメシチルボリル) - 2, 2' - ピチオフェン (以下、略して「BMB - 2T」と呼ぶことがある) および 5, 5' - ビス (ジメシチルボリル) - 2, 2' : 5', 2' - ターチオフェン (以下、略して「BMB - 3T」と呼ぶことがある) [J . A m . C h e m . S o c . , 1 2 0 , 9 7 1 4 (1 9 9 9) .] 等である

10

。以下に上記各化合物の構造式を示す。

【 0 0 4 3 】

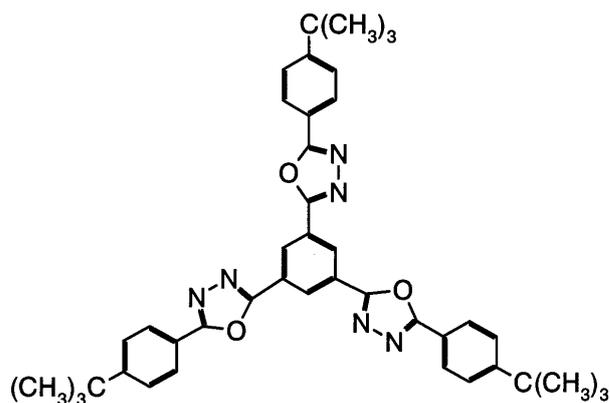
【 化 2 2 】



Alq3

20

【 化 2 3 】

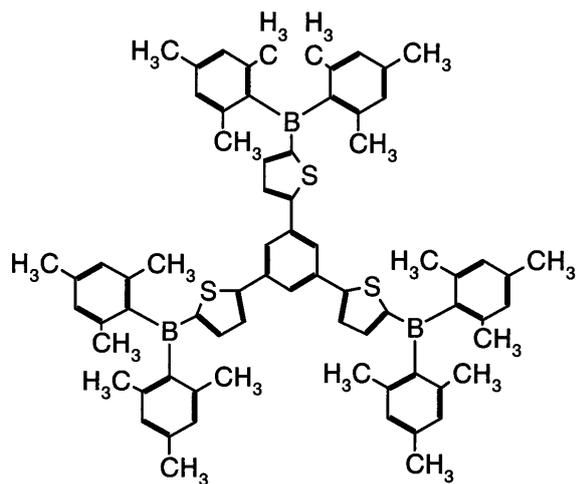


TPOB

30

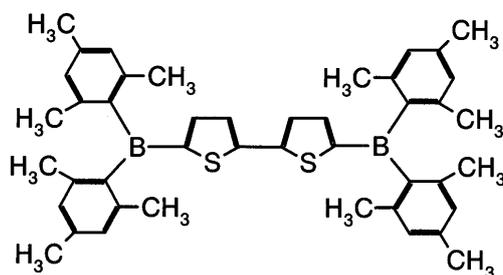
【 化 2 4 】

40

**TMB-TB**

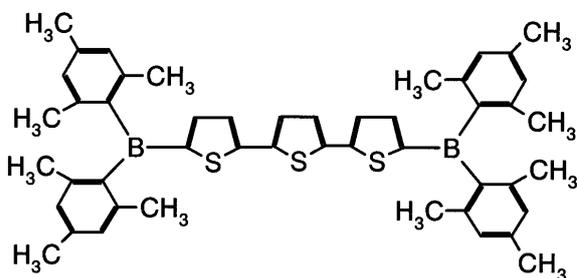
10

【化 2 5】

**BMB-2T**

20

【化 2 6】

**BMB-3T**

30

【 0 0 4 4】

前記各図の EL 素子の製造方法は特に限定されず、基板 1 の上に、各構成要素を、公知の方法により順番に積層させて製造することができる。積層方法は特に限定されないが、正孔輸送層 3、発光層 4、正孔阻止層 5 および電子輸送層 6 に対しては、例えば、真空蒸着法（熱蒸着法）、スピнкаスト法によるコーティング（スピコート法）、ソルベントキャスト法、または溶融状態を冷却する方法等が好ましい。本発明のりん光発光性物質用ホスト物質は優れた熱安定性を有しているため、特に、熱蒸着法またはスピコート法により透明で均質なアモルファス薄膜を製膜することができる。陽極 2 および陰極 7 の積層方法も特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

40

【 0 0 4 5】

50

前記各図のEL素子の使用方法も特に限定されないが、発光効率が高いため、ディスプレイ、屋内照明およびレーザー光源等に好ましく使用することができる。また、それ以外にも、前記の通り、本発明のEL素子は熱等に対する優れた安定性を有しているから、様々な用途への応用が期待できる。

【0046】

【実施例】

次に、本発明の実施例について説明する。

【0047】

(測定法)

核磁気共鳴(NMR)スペクトルは、商品名Inova-750(Varian社、¹H 10
測定時750MHz)を用いて測定した。ケミカルシフトは百万分率(ppm)で表して
いる。内部標準0ppmには、テトラメチルシラン(TMS)を用いた。結合定数(J)
は、ヘルツで示しており、略号s、d、t、q、mおよびbrは、それぞれ、一重線(s
inglet)、二重線(doublet)、三重線(triplet)、四重線(qu
artet)、多重線(multiplet)および広幅線(broad)を表す。質量
分析(MS)は、商品名RP(Voyager社)を用い、MALDI-TOF/MS法
により行った。元素分析は、商品名MT-5(柳本製作所)を用いて行った。カラムクロ
マトグラフィー分離には、シリカゲル(商品名ワコーゲルC-300、和光純薬工業株式
会社)またはアルミナ(商品名Aluminium oxide 90 active 20
basic(0.063-0.200)、Merck社)を用いた。全ての化学物質は
、試薬級であり、東京化成工業株式会社、和光純薬工業株式会社、ナカライテスク株式会
社、関東化学株式会社およびAldrich社から購入した。なお、以下のデータにおいて、融点は全て未補正值である。

【0048】

(合成)

以下に示す方法により、前記式A-1で表される化合物N,N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アニリン(以下、略して「F2PA」と呼ぶことがある)を合成した。

【0049】

(a) 2-ヨード-9,9-ジメチルフルオレンの合成 30

フルオレン 234 g (1.4 mol)、ヨウ素 172 g (0.67 mol)、オルト過ヨウ素酸 51 g (0.24 mol)、硫酸 18 ml
を酢酸 700 mlに溶解し、不活性ガス(窒素ガス)雰囲気中、温度80で
4時間攪拌した。反応終了後、溶媒をデカンテーションにより取り除いた。その後トルエンにより反応生成物を抽出し、5%亜硫酸水素ナトリウムで洗浄した。これをカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:トルエン 充填剤:Basicアルミナ)およびトルエンからの再結晶により精製し、2-ヨードフルオレンを得た。質量分析により、M/e = 292 (M+)を確認した。

【0050】

次に、2-ヨードフルオレン 280 g (0.95 mol) をテトラヒドロフラン 40
800 mlに溶解させ、カリウムtert-ブトキシド112 g (1.0 mol) を加え、温度0で20分間攪拌した。その後、ヨウ化メチル142 g (1.0 mol) を加えさらに20分間攪拌した。続けてもう一度カリウムtert-ブトキシド112 g (1.0 mol) を加え20分間攪拌し、ヨウ化メチル142 g (1.0 mol) を加え20分間攪拌した。反応後、テトラヒドロフランを減圧留去した後、トルエンで抽出した。生成物を減圧蒸留し、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)により精製し、2-ヨード-9,9-ジメチルフルオレンを174.9 g 得た(フルオレンからの収率39%)。質量分析により、M/e = 320 (M+)を確認した。

【0051】

(b) N, N - ビス(9, 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル) アニリン (F2PA) の合成

前記ステップ(a)で得られた2 - ヨード - 9, 9 - ジメチルフルオレン 50 g (160 mmol)、アニリン 6.0 g (65 mmol)、炭酸カリウム 50 g (360 mmol)、銅 10 g (160 mmol)、18 - クラウン - 6 2 g (7.57 mmol) をメシチレン中、不活性ガス(窒素ガス)雰囲気中、温度170 で10時間攪拌した。反応終了後、トルエンで抽出、水洗し乾燥後、溶媒を留去した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒 トルエン : ヘキサン = 1 : 4)、およびヘキサンからの再沈殿により精製し、N, N - ビス(9, 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル) アニリン (F2PA) を得た。この化合物の物性値を以下に示す。 10

【0052】

MS : m/e = 477 (M+) 融点 203 元素分析・計算値 : C, 90.53; H, 6.54; N 2.93. 実測値 : C, 90.38; H, 6.55; N 2.93. ¹H NMR (750 MHz, THF - d₈) (ppm) 7.74 (2H, d), 7.72 (2H, d), 7.49 (2H, d), 7.35 - 7.30 (6H, m), 7.27 (2H, t), 7.17 (2H, d), 7.07 (1H, t), 7.04 (2H, d), 1.41 (12H, s).

【0053】

さらに、この化合物F2PAのガラス転移温度(T_g)、およびAg/Ag⁺参照電極に対する酸化電位(E_{ox})を測定した。表1にその結果を示す。ガラス転移温度は示差走査熱量測定により測定し、酸化電位はサイクリックボルタンメトリーにより決定した。 20

【0054】

[表1]

化合物	T _g (°C)	E _{ox} (V vs Ag/Ag ⁺)
F2PA	82	0.51

【0055】

表1から分かる通り、F2PAは、82と比較的高いガラス転移温度を示し、また、正孔を受け入れるための適切な酸化電位(Ag/Ag⁺参照電極に対して0.51V)を示した。 30

【0056】

また、F2PAの蛍光スペクトルを測定し、りん光発光性物質Ir(ppy)₃の吸収スペクトルと比較した。図6にその結果を示す。

【0057】

図6から分かる通り、F2PAの蛍光スペクトルは、りん光発光材料Ir(ppy)₃の吸収スペクトルとの重なりが大きい。これは、F2PAからIr(ppy)₃へのエネルギー移動が効率よく起こり得ることを示す。なお、F2PAは、青紫色領域(ピーク波長398nm)の発光を高い蛍光量子収率(0.56)で示すことから、青紫色発光物質としても使用可能であることが分かる。 40

【0058】

(EL素子)

次に、上記化合物F2PAを用いて、EL素子を作製し、その性能を評価した。

【0059】

以下の手順により、図5に示す構造を有するEL素子を作製した。すなわち、まず、ガラス基板1の上にITOガラス電極により陽極2が形成されている基盤を準備した。次に、陽極2の上に、前記化合物m-MTDATAを真空蒸着法により厚さ50nm(500オングストローム)となるように堆積させ、正孔輸送層3を形成した。このとき、正孔輸送層3の一部がガラス基板1の表面に接触するようにした。そして、正孔輸送層3の上に、 50

Ir(ppy)₃とF2PAとの混合物(Ir(ppy)₃含有率10wt%)を、真空蒸着法により厚さ20nm(200オングストローム)となるように堆積させ、発光層4を形成した。次に、発光層4の上に、前記化合物F-TBBを真空蒸着法により厚さ20nm(200オングストローム)となるように堆積させ、正孔阻止層5を形成した。さらに、正孔阻止層5の上に、前記化合物Alq₃を真空蒸着法により厚さ10nm(100オングストローム)となるように堆積させ、電子輸送層6(電子輸送性発光層)を形成した。そして、電子輸送性発光層6の上に、フッ化リチウム/アルミニウムよりなる面積4平方ミリメートルの電極を形成して陰極7(背面電極)とし、EL素子を作製した。

【0060】

このようにして作製したEL素子に電圧を印加したところ、3ボルト以上の電圧印加により、Ir(ppy)₃の発光に基づく緑色の発光を示した。図7に、6ボルトの電圧を印加したときの、室温・大気下における発光スペクトルを示す。

【0061】

さらに、上記EL素子の電圧-輝度特性および電圧-外部量子収率特性を測定した。図8にそれらの結果をまとめて示す。同図から分かる通り、このEL素子の最高輝度は10.0Vで56,900 cd m⁻²、70 cd m⁻² 発光時における発光効率は12.3 lm W⁻¹、量子収率は5.4%であり、高輝度・高効率の純緑色発光が得られた。さらに、高電圧においても外部量子収率があまり減少せず、安定な発光が得られた。

【0062】

以上、実施例に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

【0063】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、励起エネルギーの移動効率に優れ、かつ熱等に対する安定性が高いりん光発光性物質用ホスト物質を提供することができる。本発明のりん光発光性物質用ホスト物質は、均質なアモルファス薄膜を形成し、比較的ガラス転移温度が高いため、熱等に対し安定な有機EL素子を容易に作製することができる。本発明の有機EL素子は発光効率が高いため、特に、ディスプレイ、屋内照明およびレーザー光源等への使用に適し、その工業的価値は多大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子のその他の一例を示す断面図である。

【図3】本発明の有機EL素子のさらにその他の一例を示す断面図である。

【図4】本発明の有機EL素子のさらにその他の一例を示す断面図である。

【図5】本発明の有機EL素子のさらにその他の一例を示す断面図である。

【図6】本発明のホスト物質F2PAの蛍光スペクトルと、りん光発光性物質Ir(ppy)₃の吸収スペクトルとをあわせて示したグラフである。

【図7】本発明のEL素子の発光スペクトルの一例を示すグラフである。

【図8】本発明のEL素子の電圧-輝度特性および電圧-外部量子収率特性の一例を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 正孔阻止層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

10

20

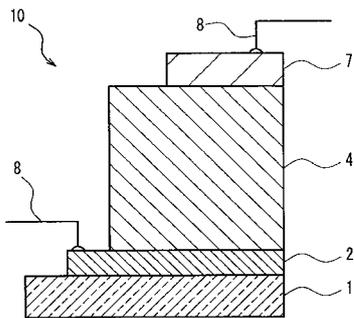
30

40

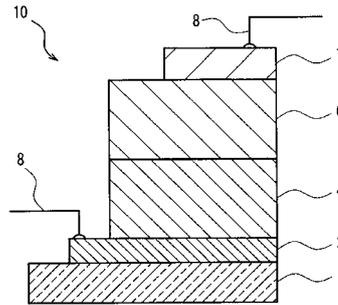
50

8 導線
10 EL素子

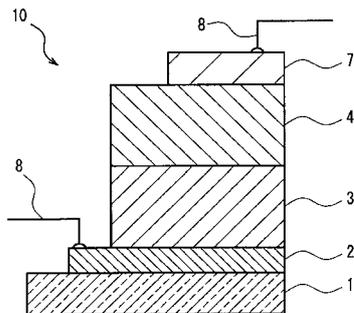
【図1】



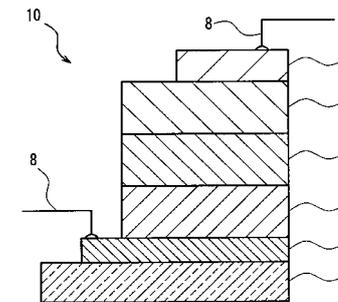
【図3】



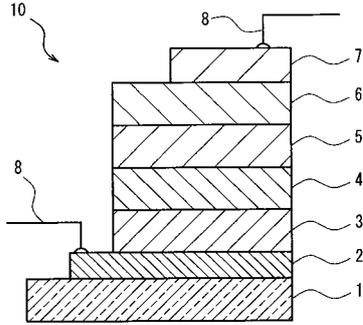
【図2】



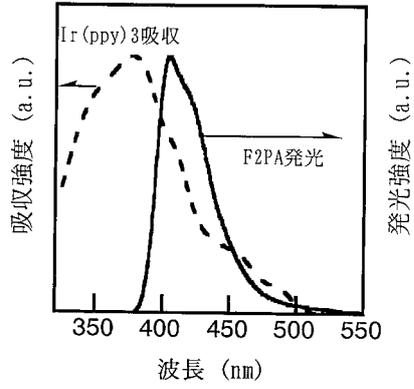
【図4】



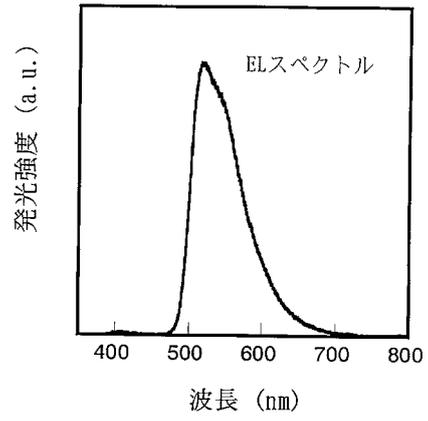
【図5】



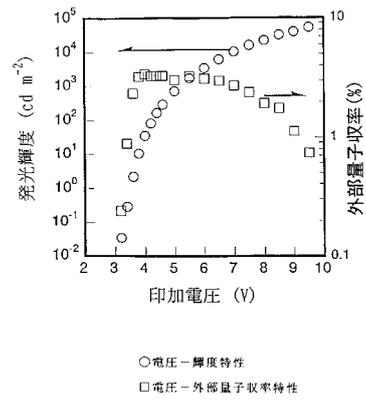
【図6】



【図7】

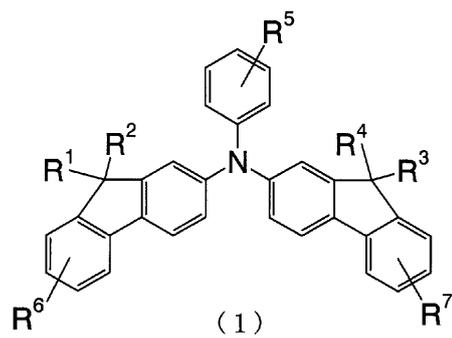


【図8】



フロントページの続き

【要約の続き】



【選択図】 なし