

(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2005-220088

(P2005-220088A)

(43) 公開日 平成17年8月18日(2005.8.18)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 7/10	C07F 7/10 F	3K007
C09K 11/06	C07F 7/10 S	4H049
H05B 33/14	C09K 11/06 660	
	C09K 11/06 690	
	H05B 33/14 B	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 26 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-30627 (P2004-30627)	(71) 出願人	394013644 ケミプロ化成株式会社
(22) 出願日	平成16年2月6日(2004.2.6)		兵庫県神戸市中央区京町83番地
(出願人による申告) 国などの委託成果に係る特許出願 (平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「 高効率有機デバイスの開発」委託研究、産業活力再生特 別措置法第30条の適応を受けるもの)		(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丁目12番6号
		(72) 発明者	田中 大作 山形県米沢市松ヶ岬1丁目4番地65号コ ーポラスセブン 201
		(72) 発明者	清水 一志 兵庫県神戸市中央区東川崎町1丁目3番1 号 ケミプロ化成株式会社内
			最終頁に続く

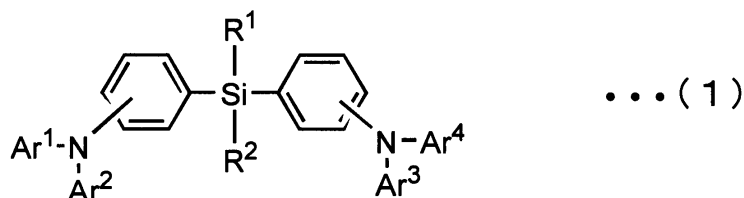
(54) 【発明の名称】 ケイ素含有多価アミン、それよりなるホール輸送材料およびそれを用いた有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 ホール輸送材料の三重項励起準位を向上させる目的として広いエネルギーギャップを有するホール輸送材料、すなわちエネルギーギャップが3.0 eVより広いエネルギーギャップを有するケイ素含有ホール輸送材料として有用なケイ素含有多価アミン、それよりなるホール輸送材料およびそれを用いた高効率(青色)燐光有機EL素子の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)

【化1】



〔式中、R¹ および R² はアルキル基および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であり、Ar¹、Ar²、Ar³ および Ar⁴ は、アリール基および複素環基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、また、Ar¹、Ar² および/または Ar³、Ar⁴ はそれぞれ一体となって複素環基を形成した基である。〕

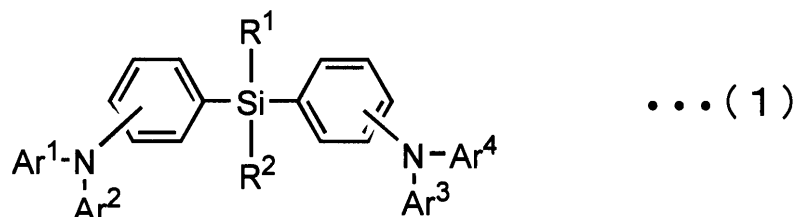
で示されるケイ素含有多価アミン、それよりなるホール輸送材料およびそれを用いた高効率(青色)燐光有機EL素子の提供。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1)

【化 1】



10

〔式中、 R^1 および R^2 はアルキル基および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であり、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は、アリール基および複素環基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、また、 Ar^1 と Ar^2 および / または Ar^3 と Ar^4 はそれぞれ一体となって複素環基を形成した基である。〕

で示されるケイ素含有多価アミン。

【請求項 2】

3.0 eV よりも広いエネルギーギャップを有するものである請求項 1 記載のケイ素含有多価アミン。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載のケイ素含有多価アミンよりなるホール輸送材料。

20

【請求項 4】

請求項 1 または 2 記載のケイ素含有多価アミンを用いたことを特徴とする有機 EL 素子

【請求項 5】

請求項 1 または 2 記載のケイ素含有多価アミンをホール輸送層に用いたことを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 6】

発光材料が燐光材料である請求項 5 記載の有機 EL 素子。

【請求項 7】

その発光ピーク波長が 480 nm よりも短波長である青色発光を示す前記燐光材料である請求項 6 記載の有機 EL 素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケイ素含有多価アミン、それよりなる最低励起三重項エネルギー準位を有するホール輸送材料およびそれを用いた有機 EL 素子に関する。

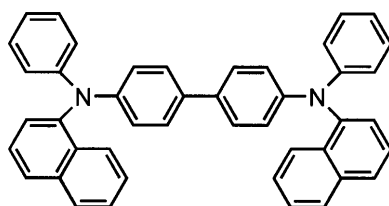
【背景技術】

【0002】

従来燐光素子を作製するに当っては、これまで蛍光素子に用いられていた下記式

40

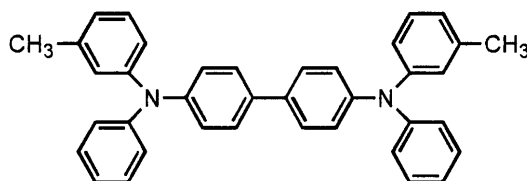
【化 2】



で示される -NPD [N,N-ジフェニル-N,N-ジ(1-ナフチル)ベンジジン] あるいは下記式

50

【化3】



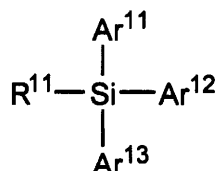
で示されるTPD〔N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)ベンジジン〕などがホール輸送材料に用いられていた。蛍光素子は発光(蛍光)材料の一重項励起準位からの発光であるため、発光効率はホール輸送材料の一重項励起準位に起因する。一方、燐光素子の場合には発光(燐光)材料の三重項励起準位からの発光であるため、ホール輸送材料の三重項励起準位を考慮した素子構成が必要である。-NPD、TPDなどの蛍光素子に用いられたホール輸送材料では三重項励起準位がそれほど高くないために、発光層で生成した三重項励起子エネルギーがホール輸送層へエネルギー移動してしまい、その結果、高効率(青色)燐光素子を作製することは困難であった。

10

【0003】

特許文献1には、下記一般式

【化4】



20

(式中、 R^{11} はアルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基またはアルキニル基を表し、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 Ar^{13} はそれぞれヘテロアリアル基を示す)

で示される特定のシラン化合物からなる発光素子材料及びそれを含有する発光素子に関する発明が開示されているが、リン光素子(特に青色)の高効率化に重要な最低励起三重項エネルギー準位や電気化学特性であるエネルギーギャップの広さに関しては記載も示唆もない。

30

【0004】

特許文献2では、1対の電極間に発光層または発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、特定の多環芳香族化合物と特定の有機ケイ素誘導体を含む発光素子について記載されているが、有機ケイ素誘導体はホスト材料としての使用を開示しているに過ぎない。

【0005】

特許文献3には、発光材料とホスト材料とを含有する発光層を少なくとも有し、発光極大波長が500nm以下であり、且つ前記ホスト材料の最低励起三重項エネルギー準位が前記発光材料の最低励起三重項エネルギー準位よりも高いことを特徴とする発光素子が開示されている。

40

より具体的には、前記発光層を発光材料(ゲスト材料)と該発光材料の最低励起三重項エネルギー準位(T_1)よりも高い T_1 を有するホスト材料とで構成しているものであり、ここにおいて有機ケイ素誘導体は発光層に隣接する層に含まれる成分として例示されているにとどまり、ホール輸送材料としての使用は全く示唆されていない。

【0006】

【特許文献1】特開2000-351966号公報

【特許文献2】特開2002-329579号公報

【特許文献3】特開2002-100476号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 7 】

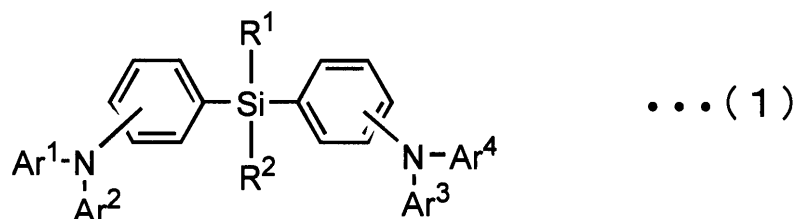
本発明の目的は、ホール輸送材料の三重項励起準位を向上させる目的として広いエネルギーギャップを有するホール輸送材料、すなわちエネルギーギャップが 3 . 0 e V より広いエネルギーギャップを有するケイ素含有ホール輸送材料として有用なケイ素含有多価アミン、それよりなるホール輸送材料およびそれを用いた高効率（青色）燐光有機 E L 素子を提供する点にある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の第 1 は、下記一般式（ 1 ）

【 化 5 】



10

〔式中、 R^1 および R^2 はアルキル基および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であり、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は、アリール基および複素環基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、また、 Ar^1 と Ar^2 および / または Ar^3 と Ar^4 はそれぞれ一体となって複素環基を形成した基である。〕

20

で示されるケイ素含有多価アミンに関する。

本発明の第 2 は、3 . 0 e V よりも広いエネルギーギャップを有するものである請求項 1 記載のケイ素含有多価アミンに関する。

本発明の第 3 は、請求項 1 または 2 記載のケイ素含有多価アミンよりなるホール輸送材料に関する。

本発明の第 4 は、請求項 1 または 2 記載のケイ素含有多価アミンを用いたことを特徴とする有機 E L 素子に関する。

本発明の第 5 は、請求項 1 または 2 記載のケイ素含有多価アミンをホール輸送層に用いたことを特徴とする有機 E L 素子に関する。

30

本発明の第 6 は、発光材料が燐光材料である請求項 5 記載の有機 E L 素子に関する。

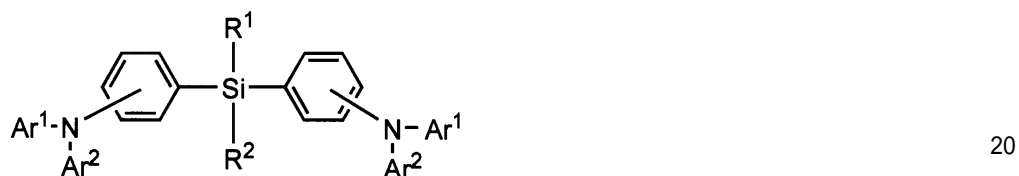
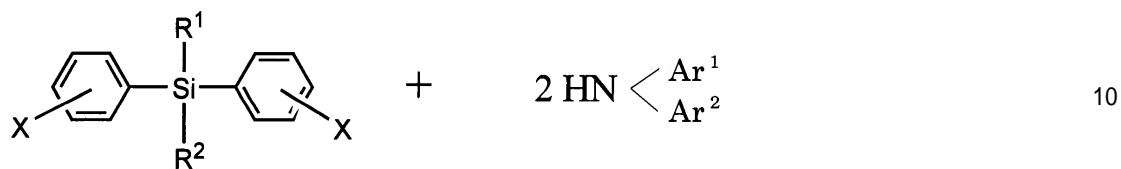
本発明の第 7 は、その発光ピーク波長が 480 nm よりも短波長である青色発光を示す前記燐光材料である請求項 6 記載の有機 E L 素子に関する。

【 0 0 0 9 】

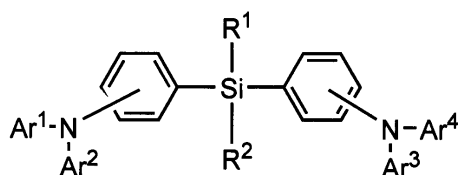
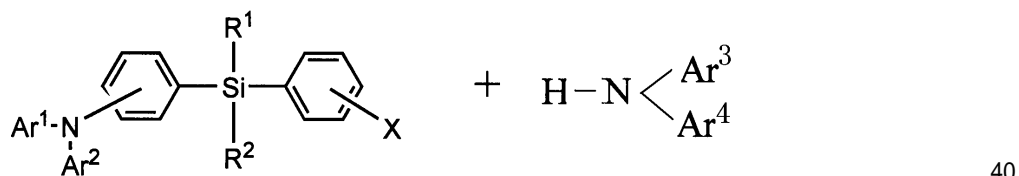
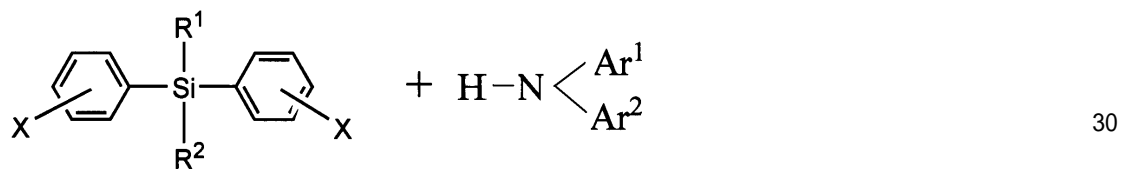
本発明で用いる一般式（ 1 ）の化合物の製造方法は下記のとおりである。

【化6】

(A) $-N \begin{matrix} \text{Ar}^1 \\ \text{Ar}^2 \end{matrix}$ と $-N \begin{matrix} \text{Ar}^3 \\ \text{Ar}^4 \end{matrix}$ とが同一の場合



(B) $-N \begin{matrix} \text{Ar}^1 \\ \text{Ar}^2 \end{matrix}$ と $-N \begin{matrix} \text{Ar}^3 \\ \text{Ar}^4 \end{matrix}$ とが同一でない場合



〔式中、 R^1 および R^2 はアルキル基およびアリール基よりなる群からそれぞれ独立し 50

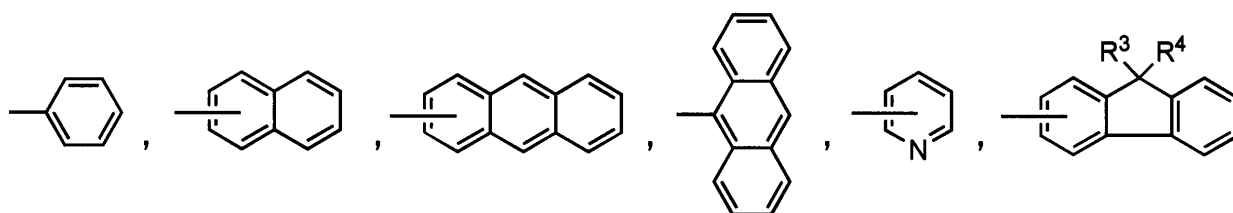
て選ばれた基であり、Xはハロゲンを示し、好ましくは臭素、ヨウ素であり、また、式中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は、環数1~6のアリール基および複素環基よりなる群から独立して選ばれた基であり、また、 Ar^1 と Ar^2 および / または Ar^3 と Ar^4 はそれぞれ一体となって複素環を形成した基である。]

前記反応は、パラジウム〔例えば、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム〕触媒あるいは銅粉存在下、塩基性条件、不活性ガス(例えば、窒素、アルゴン)下の反応であり、反応溶媒としては一般的な芳香族溶媒を使用することが可能で、具体的には、トルエン、キシレン、N,N-ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼン、テトラリンなどが使用でき、反応温度は室温から300、好ましくは60から200、より好ましくは100から150にて行なう。

10

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 の好ましい具体例としては、下記式群

【化7】



20

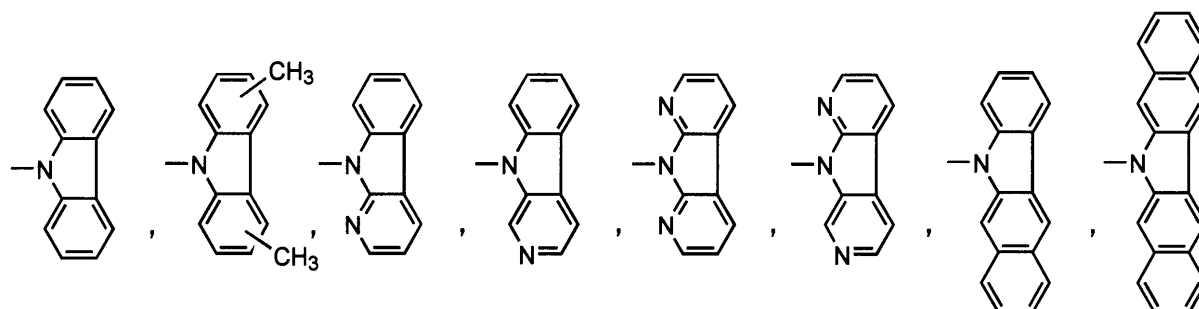
〔式中、 R^3 および R^4 は炭素数が好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~6のアルキル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基であり、それぞれ直鎖状であっても、枝分かれしていても良い。その例としては、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2(CH_2)_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-CH_2(CH_2)_3CH_3$ 、 $-CH_2(CH_2)_4CH_3$ などを挙げることができる。]

からそれぞれ独立して選ばれた基である。なお、これらの芳香族環や複素環には必要に応じて任意の置換基を有することができる。これらの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、エステル基およびハロゲン基などを挙げることができる。

30

また、 Ar^1 と Ar^2 あるいは Ar^3 と Ar^4 が結合した場合の形としては Ar^1 と Ar^2 あるいは Ar^3 と Ar^4 が結合しているN原子も含めてその構造例を示すと

【化8】



40

などを挙げることができる。

【0010】

R^1 と R^2 におけるアルキル基および Ar^1 ~ Ar^4 における置換基としてのアルキル基としては、炭素数が好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~6であり、それぞれ直鎖状であっても、枝分かれしていても良い。その例としては、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2(CH_2)_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-CH_2(CH_2)_3CH_3$ 、

50

- $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ などを挙げるができる。

R^1 と R^2 におけるアリール基としては、置換基を有することもあるモノ、ジ、トリあるいはテトラフェニル基、置換基を有することもあるナフタリン基、アンスラセン基などを挙げることができ、前記置換基としては前記アルキル基、そのアルコキシ基、後述のエステル基、ハロゲン基などを挙げるができる。

R^1 と R^2 のアリール基における置換基および $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ の置換基としてのアルコキシ基としては、炭素数が好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~6であり、それぞれ直鎖状であっても、枝分かれしていても良い。その例としては、

- OCH_3 、 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 、
 - $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、
 - $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{OC}_6\text{H}_5$ などを挙げるができる。

10

R^1 と R^2 のアリール基における置換基および $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ における置換基としてのエステル基としては、炭素数1~10、好ましくは1~6よりなるアルキルエステルあるいはアリールエステルを挙げることができ、その例としては、

- COOCH_3 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、
 - $\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、
 - $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、
 - $\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOC}_6\text{H}_5$ などを挙げることができる。

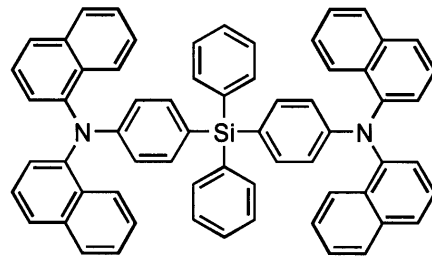
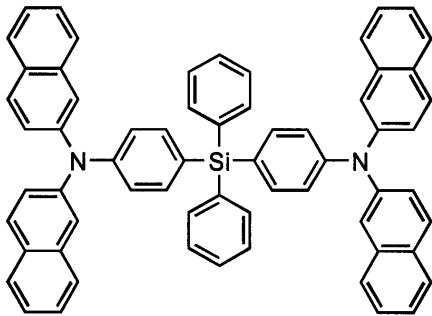
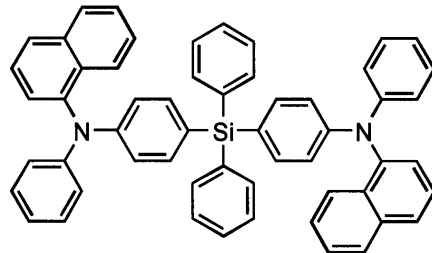
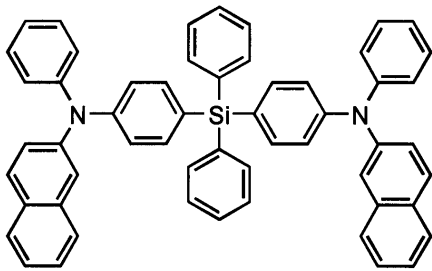
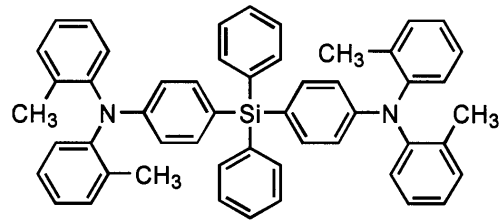
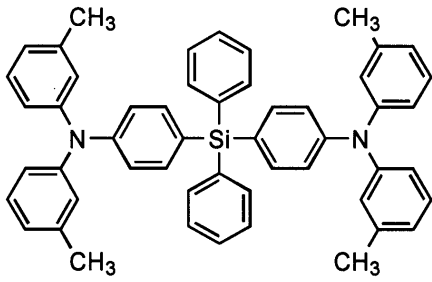
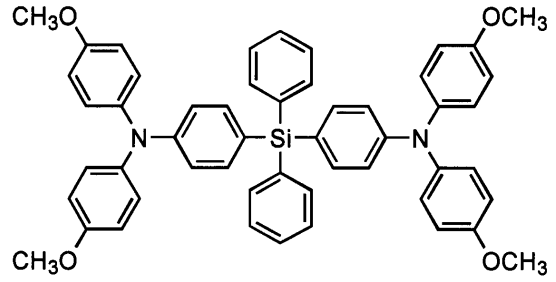
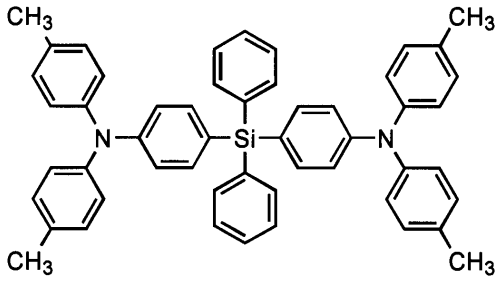
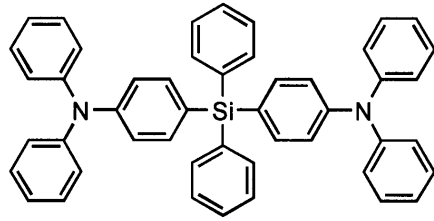
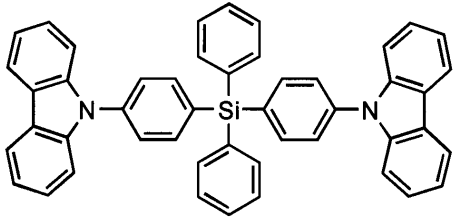
R^1 と R^2 のアリール基における置換基および $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ における置換基としてのハロゲン基としては、すべてのハロゲン元素を挙げるができる。

20

【0011】

本発明のケイ素含有多価アミンの具体的化合物を下記に例示する。

【化 9】



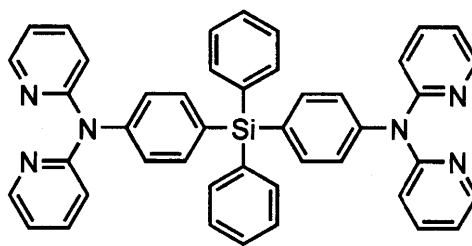
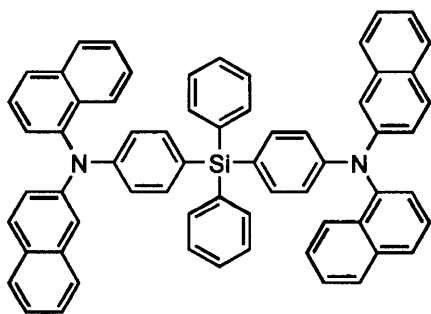
10

20

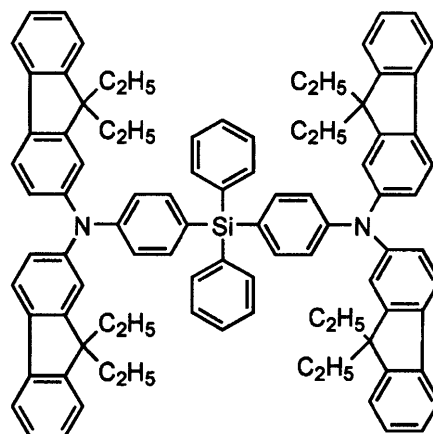
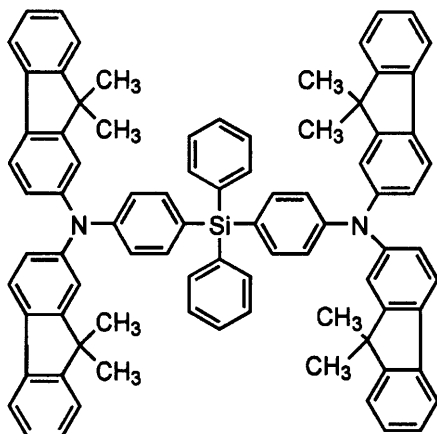
30

40

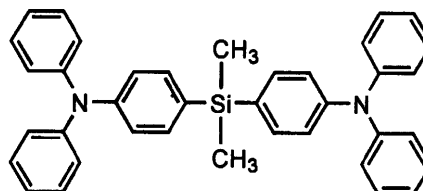
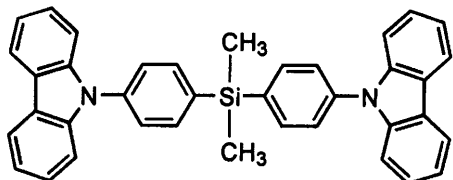
【化 1 0】



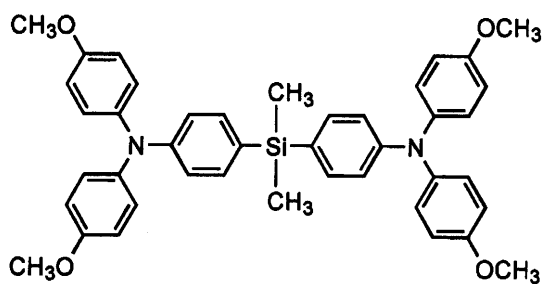
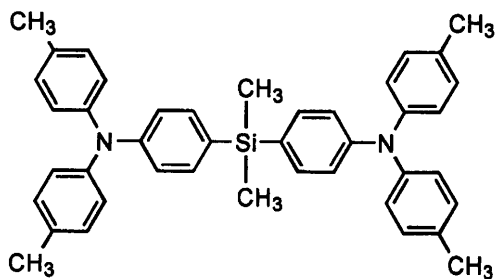
10



20

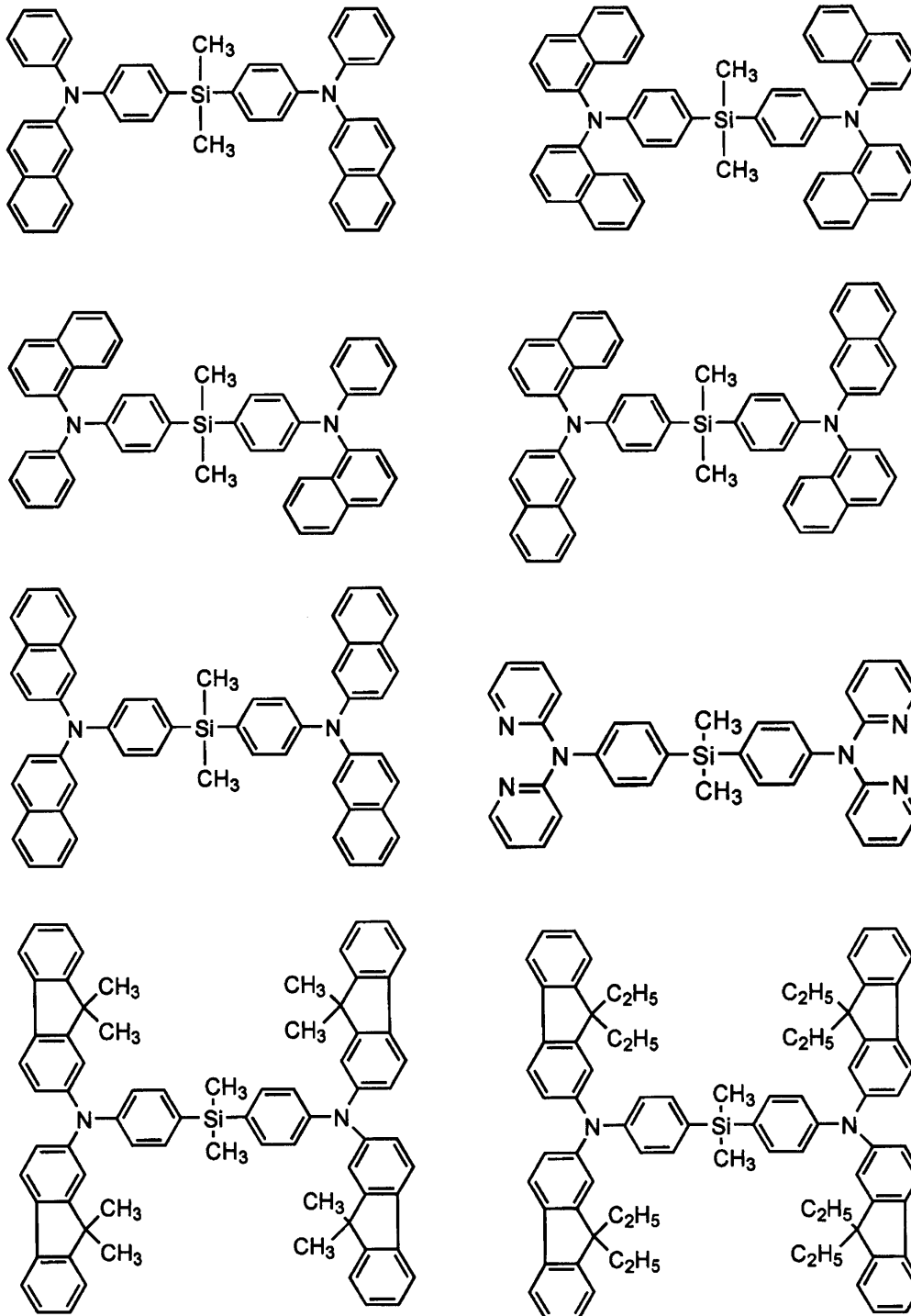


30



40

【化 1 1】



10

20

30

40

【発明の効果】

【0012】

本発明の化合物は、例えば Alq₃（発光材料兼電子輸送材料）との素子構成で素子を作成することにより、効率のよいホール輸送性能を示すことを見出し、ホール輸送材料としての用途を開発できた。さらに、この化合物が 3.0 eV より大きなエネルギーギャップを有するという特徴を活かし、近年、研究が進められている燐光素子、好ましくは青色燐光素子に用いることにより、燐光素子の高効率化を実現することができた。エネルギーギャップが広いと、それに伴い三重項励起準位も高くなることが期待できる。三重項励起準位向上が燐光素子の高効率化に重要であることから、エネルギーギャップを広くすることで燐光素子の高効率化につながる。

50

【実施例】

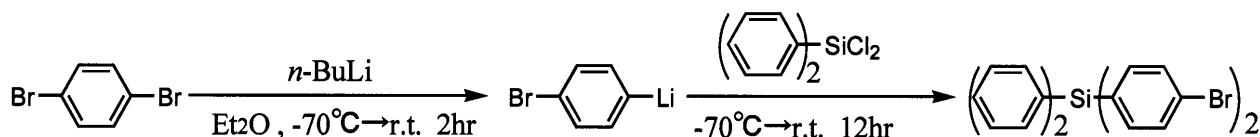
【0013】

以下に合成例、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。

【0014】

合成例1〔ビス(4-ブロモフェニル)ジフェニルシランの合成〕

【化12】



10

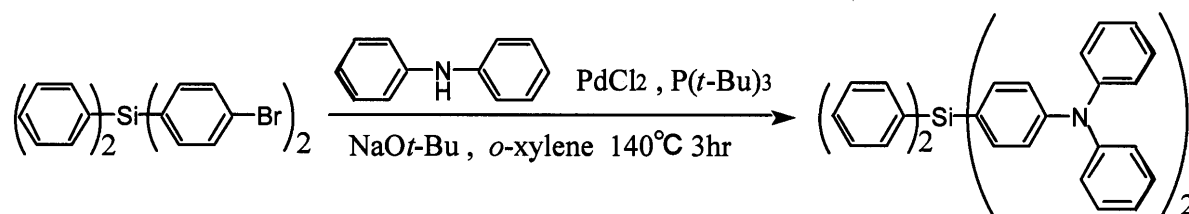
1,4-ジブロモベンゼン(25g, 106mmol)および乾燥ジエチルエーテル250mlを加え、さらに、-70℃下、n-ブチルリチウムヘキサン1.6M溶液(69ml, 106mmol)を滴下により加え、この溶液を徐々に室温まで戻し、さらに2時間撹拌した。再びこの溶液を-70℃に冷却し、ジフェニルジクロロシラン(11.2ml, 53mmol)を滴下により加え、この溶液を徐々に室温に戻し、10℃以上で12時間撹拌し、析出物をろ別、有機層を水洗後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、硫酸マグネシウムを除去後、減圧下溶媒留去、濃縮物をトルエン50ml-メタノール50mlで再結晶精製し、真空乾燥して、白色結晶のビス(4-ブロモフェニル)ジフェニルシラン18.21gを得た(収率70%)。化学構造は¹H-NMR、元素分析にて同定した。

20

【0015】

合成例2〔4,4'-ジ-(ジフェニルアミノ)-テトラフェニルシランの合成〕

【化13】



30

合成例1により得られた化合物(3.0g, 6.07mmol)、ジフェニルアミン(2.16g, 12.7mmol)、塩化パラジウム(21.53mg, 0.121mmol)をo-キシレン70mlに加え、70℃まで加熱して原料を溶解させた後、さらにトリt-ブチルホスフィン(98.2mg, 0.485mmol)のo-キシレン10ml溶液を加えた。この溶液を140℃まで加熱して30分撹拌し、塩化パラジウムがほぼ溶解していることを目視で確認後、一旦120℃まで冷却し、ナトリウムt-ブトキシド(1.63g, 17.0mmol)をすばやく加え再び140℃まで加熱し、3時間撹拌した。次に40℃まで冷却し、不溶物をろ別後、減圧下溶媒を留去し、濃縮物をトルエン/ヘキサン=1/4溶液にてシリカゲルクロマトグラフィー精製を行い、さらに、アセトン30ml-メタノール40ml溶液にて分散洗浄後、真空乾燥し、白色結晶の4,4'-ジ-(ジフェニルアミノ)-テトラフェニルシラン3.21gを得た(収率79%)。化学構造は¹H-NMR、元素分析にて同定した。このH-NMRチャートは図15に示す。

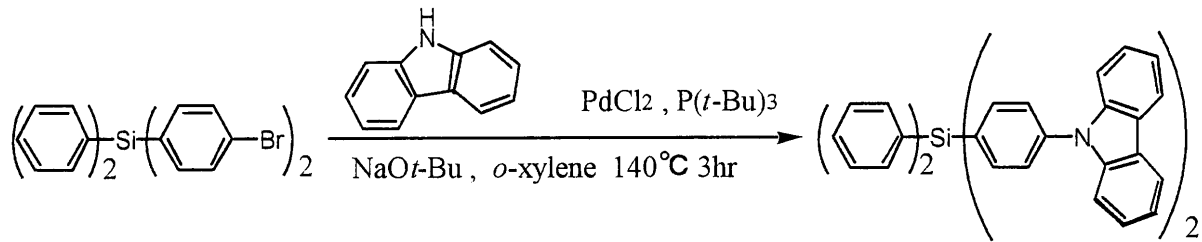
40

さらにトレイン-サブリーメーション法により昇華精製を行った(精製収率69%)。

【0016】

合成例3〔4,4'-ジ-(カルバゾイル)-テトラフェニルシランの合成〕

【化 1 4】



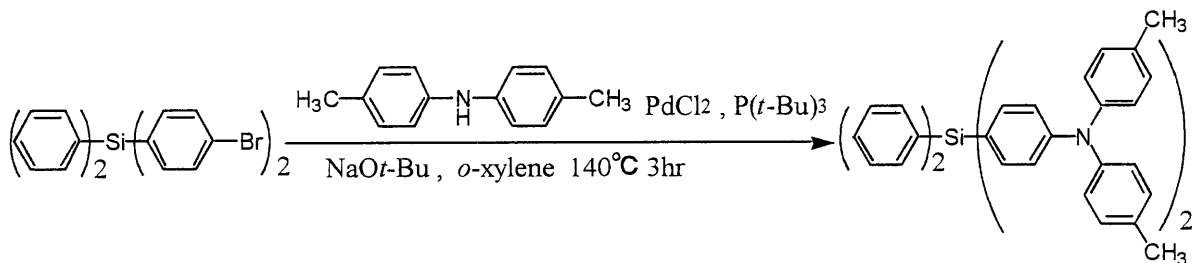
合成例 2 においてジフェニルアミンの代わりにカルバゾール (2.13 g, 12.7 mmol) を用いた以外はすべて同条件で反応、精製を行い、白色結晶の 4,4 - ジ - (カルバゾイル) - テトラフェニルシラン 1.41 g を得た (収率 35%)。化学構造は ¹H - NMR、元素分析にて同定した。この H - NMR チャートは図 16 に示す。

さらにトレイン - サプリメーション法により昇華精製を行った (精製収率 72%)。

【0017】

合成例 4 [4,4 - ジ - (p,p - ジトリルアミノ) - テトラフェニルシランの合成]

【化 1 5】



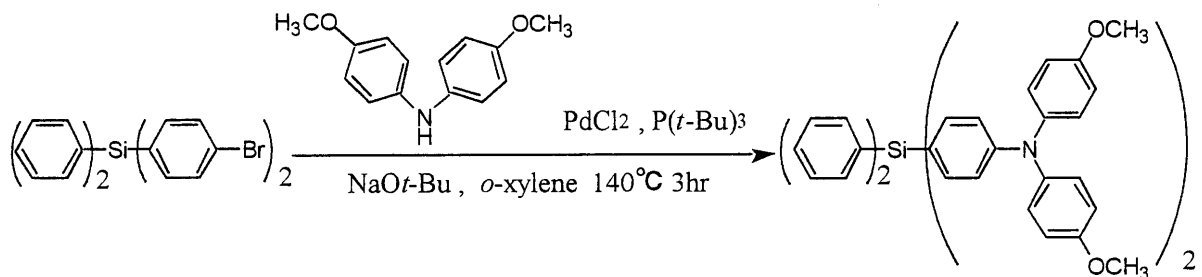
合成例 2 においてジフェニルアミンの代わりに p,p - ジトリルアミン (2.51 g, 12.7 mmol) を用いた以外はすべて同条件で反応、精製を行い、白色結晶の 4,4 - ジ - (p,p - ジトリルアミノ) - テトラフェニルシラン 2.61 g を得た (収率 59%)。化学構造は ¹H - NMR、元素分析にて同定した。この H - NMR チャートは図 17 に示す。

さらにトレイン - サプリメーション法により昇華精製を行った (精製収率 75%)。

【0018】

合成例 5 [4,4 - ジ - (p,p - ジメトキシジフェニルアミノ) - テトラフェニルシランの合成]

【化 1 6】



合成例 2 においてジフェニルアミンの代わりに p,p - ジメトキシジフェニルアミン (2.91 g, 12.7 mmol) を用いた以外はすべて同条件で反応、精製を行い、白色結晶の 4,4 - ジ - (p,p - ジメトキシジフェニルアミノ) - テトラフェニルシラン 4.11 g を得た (収率 86%)。化学構造は ¹H - NMR、元素分析にて同定した。この H - NMR チャートは図 18 に示す。

さらにトレイン - サプリメーション法により昇華精製を行った (精製収率 74%)。

【0019】

10

20

30

40

50

本発明の合成例 2 ~ 5 で得られた化合物の電気化学特性および熱特性を測定した。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

	Eg(eV)	Ip(eV)	Ea(eV)
合成例 2 化合物	3.5	5.8	2.3
合成例 3 化合物	3.6	6.1	2.5
合成例 4 化合物	3.4	5.6	2.2
合成例 5 化合物	3.4	5.4	2.0
α -NPD	3.0	5.4	2.4

10

なお、表中 E g は UV 吸収スペクトルの吸収端より算出したエネルギーギャップ値、I p は大気中光電子分析にて測定したイオン化ポテンシャル値、E a は I p - E g により算出した電子親和力値を示している。

【 0 0 2 1 】

【表 2】

	Tg(°C)	Tm(°C)	Td(°C)
合成例 2 化合物	96.8	241.4	462.2
合成例 3 化合物	134.0	327.1	472.3
合成例 4 化合物	106.4	296.2	445.4
合成例 5 化合物	96.2	247.8	452.7

20

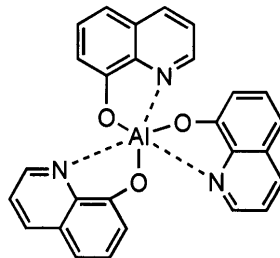
なお、表中 T g はガラス転移温度、T m は融解温度、T d は分解温度を示している。

【 0 0 2 2 】

実施例 1

洗浄および前処理を施した I T O 基板の上に、真空蒸着により、合成例 2 で得られた化合物もしくは合成例 3 で得られた化合物もしくは合成例 4 で得られた化合物あるいは合成例 5 で得られた化合物を 5 0 0 、下記式

【化 1 7】



40

で示される A l q₃〔トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)]を 6 0 0 、L i F を 5 、A l を 1 0 0 0 、順次積層し、ホール輸送性能を確認した。その結果を表 3 および図 1 に示す。

【 0 0 2 3 】

【表 3】

	発光開始電圧(V)	最高輝度(cd/m ²)	印加電圧(V)
合成例 2 化合物	7.0	5100	15.0
合成例 3 化合物	11.0	690	23.0
合成例 4 化合物	5.0	8790	13.0
合成例 5 化合物	3.0	14600	10.5

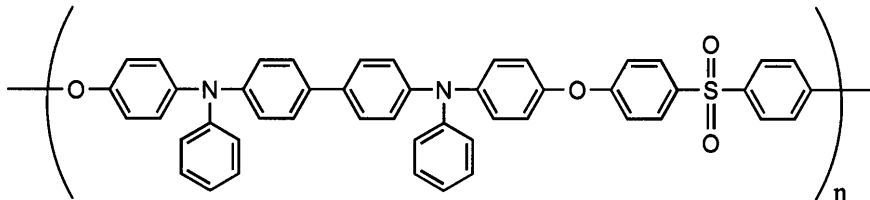
10

【0024】

実施例 2

洗浄および前処理を施したITO基板上に、下記式

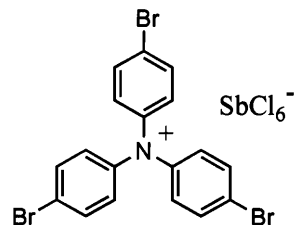
【化 18】



20

で示されるTPDPES〔ポリエーテルスルホン化合物分子量は10,000~30,000(PES-1)〕20mgおよび下記式

【化 19】



30

で示されるTBPAH〔トリス(4-ブロモフェニル)アルミニウムヘキサクロロアンチモネート〕2mgを1,2-ジクロロエタン4mlに溶解した液をスピコートすることにより厚さ200に成膜した。さらに、その上に、真空蒸着により、合成例2で得られた化合物もしくは合成例4で得られた化合物あるいは合成例5で得られた化合物を300、Alq₃を600、LiFを5、Alを1000、順次積層し、ホール輸送性能を確認した。その結果を表4および図2に示す。

【0025】

40

【表 4】

	発光開始電圧(V)	最高輝度(cd/m ²)	印加電圧(V)
合成例 2 化合物	4.0	11900	12.5
合成例 4 化合物	3.0	24400	10.0
合成例 5 化合物	3.0	21100	10.5

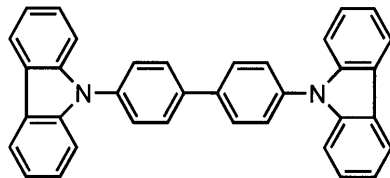
【0026】

50

実施例 3

洗浄および前処理を施したITO基板上に、前記TPDPES 20 mgおよび前記TBPAH 2 mgを1, 2-ジクロロエタン4 mlに溶解した液をスピコートすることにより厚さ200 Å成膜した。さらに、その上に、真空蒸着により、合成例2で得られた化合物もしくは合成例4で得られた化合物を300 Å、下記式

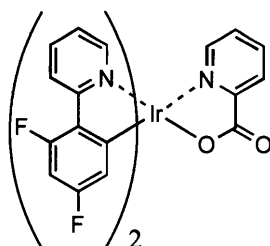
【化20】



10

で示されるCBP〔4,4'-ジカルバソリルピフェニル〕、下記式

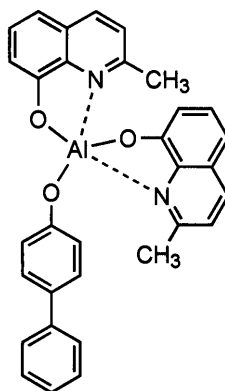
【化21】



20

で示されるFIrpic〔ビス〔2-(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト〕ピコリナトイリジウム(III)〕を300 Å、下記式

【化22】



30

で示されるBalq〔ビス(2-メチル-8-キノリノラト)4-フェニルフェノラトアルミニウム(III)〕を300 Å、LiFを5 Å、Alを1000 Å、順次積層し、青色発光素子構造に於けるホール輸送性能を評価した。なお、前記CBP(ホスト材料)および前記FIrpic(発光材料)は共蒸着により成膜した。その結果を表5および図3~5に示す。

40

【0027】

【表 5】

	最高輝度 (cd/m ²)	最大視感効率 (lm/W)	最大電流効率 (cd/A)	最大外部量子効率 (%)	100cd/m ² 時の 外部量子効率 (%)
合成例 2 化合物	10900 (12.5)	19.6 (4.0)	25.0 (4.0)	12.0 (4.0)	5.07 (7.5)
合成例 4 化合物	12300 (10.0)	29.8 (3.5)	33.2 (3.5)	15.6 (3.5)	3.53 (5.5)

10

なお、括弧内の数値は印加電圧の値（単位は V）を示している。

【0028】

比較例 1

実施例 3 において合成例 2 で得られた化合物あるいは合成例 4 で得られた化合物の代わりに α -NPD を用いた以外はすべて同条件で素子作製を行い、実施例 3 と同様に青色燐光素子構造に於けるホール輸送性能を評価した。その結果を表 6 および図 6 ~ 8 に示す。

【表 6】

	最高輝度 (cd/m ²)	最大視感効率 (lm/W)	最大電流効率 (cd/A)	最大外部量子効率 (%)	100cd/m ² 時の 外部量子効率 (%)
α -NPD	9840 (12.5)	7.05 (4.5)	10.5 (5.0)	4.85 (5.0)	4.35 (6.5)

20

なお、括弧内の数値は印加電圧の値（単位は V）を示している。

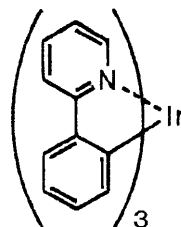
30

【0029】

実施例 4

実施例 3 において FIrpic の代わりに下記式

【化 23】



40

で示される Ir(ppy)₃〔トリス(2-フェニルピリジナト)イリジウム(III)〕を用いた以外はすべて同条件で素子作製を行い、緑色燐光素子構造に於けるホール輸送性能を評価した。その結果を表 7 および図 9 ~ 11 に示す。

【0030】

【表 7】

	最高輝度 (cd/m ²)	最大視感効率 (lm/W)	最大電流効率 (cd/A)	最大外部量子効率 (%)	100cd/m ² 時の 外部量子効率 (%)
合成例 2 化合物	106300 (14.5)	23.7 (4.0)	56.5 (10.0)	16.2 (10.0)	13.5 (7.0)
合成例 4 化合物	128800 (12.5)	27.1 (4.0)	56.5 (9.5)	16.1 (9.5)	13.2 (5.5)

10

なお、括弧内の数値は印加電圧の値（単位は V）を示している。

【0031】

比較例 2

実施例 4 において合成例 2 で得られた化合物あるいは合成例 4 で得られた化合物の代わりに α -NPD を用いた以外はすべて同条件で素子作製を行い、実施例 4 と同様に緑色燐光素子構造に於けるホール輸送性能を評価した。その結果を表 8 および図 12 ~ 14 に示す。

20

【0032】

【表 8】

	最高輝度 (cd/m ²)	最大視感効率 (lm/W)	最大電流効率 (cd/A)	最大外部量子効率 (%)	100cd/m ² 時の 外部量子効率 (%)
α -NPD	68900 (12.0)	14.5 (5.0)	30.8 (8.0)	8.77 (8.0)	7.17 (5.5)

30

なお、括弧内の数値は印加電圧の値（単位は V）を示している。

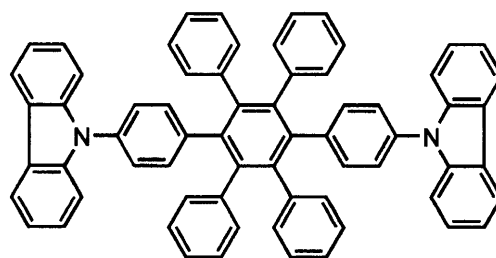
【0033】

実施例 5

洗浄および前処理を施した ITO 基板の上に、前記 TPDPES 20 mg および前記 TPAPH 2 mg を 1, 2 - ジクロロエタン 4 ml に溶解した液をスピンコートすることにより厚さ 200 Å 成膜した。さらに、その上に、真空蒸着により、合成例 4 で得られた化合物を 300 Å、下記式

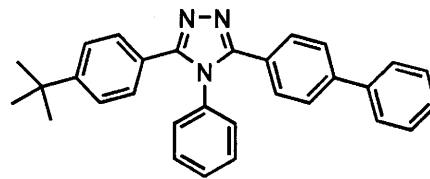
【化 24】

40



で示される CzTT〔4, 4 - ジ(N - カルバゾリル) - 2, 3, 5, 6 - テ 50

トラフェニル - p - ターフェニル〕、前記 F I r p i c (8 w t %) を 3 0 0 、下記式【化 2 5】



で示される t - B u T A Z [3 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - 1 , 2 , 4 - トリアゾール] を 3 0 0 、 L i F を 5 、 A l を 1 0 0 0 、順次積層し、青色燐光素子構造に於ける高効率化を検討した。なお、前記 C B P (ホスト材料) および前記 F I r p i c (発光材料) は共蒸着により成膜した。その結果を表 9 および図 1 5 ~ 1 7 に示す。

【 0 0 3 4 】

【表 9】

最高輝度 (cd/m ²)	最大視感効率 (lm/W)	最大電流効率 (cd/A)	最大外部量子効率 (%)
8900	20.6	26.2	12.6
(10.5)	(4.0)	(4.0)	(4.0)

10

20

【 0 0 3 5 】

表 3 は、最も簡単な A l q₃ (発光材料兼電子輸送材料) との二層型素子を作成することにより、本件ケイ素含有多価アミンがすぐれたホール輸送性能を示すことを確認したものである。表 3 の素子は駆動電圧が少し高いため、ホール注入層 (T P D P E S : T B P A H) を設けた素子構造にすることにより低電圧化を行った。その結果が表 4 である。表 3 に較べ表 4 では、発光開始電圧および最高輝度時の印加電圧の低下が見られ、それに伴い最高輝度も向上している。

さらに、本件ケイ素含有多価アミンを燐光素子に用いた場合のデータが表 5 である。

これまで用いられていた - N P D のデータ (表 6) と比較した場合、素子特性が向上していることが明らかである。

30

本件ケイ素含有多価アミンを緑色燐光素子に用いた場合のデータが表 7 である。

これまで用いられていた - N P D のデータ (表 8) と比較した場合、素子特性が向上していることが明らかである。

表 9 では、燐光材料のホスト材料に C z T T を用い、電子輸送層にはホールブロック性の高い t - B u T A Z を用いたことにより、燐光材料との H O M O 、 L U M O レベルが各材料間において最適化され、電荷の注入口スガ低減され、t - B u T A Z のホールブロック効果により電荷の突き抜けが抑えられ、電荷の再結合が燐光材料中で確実に行なわれる結果、最大外部量子効率が 1 2 % を超える高い性能を得ることができた。

本件ケイ素含有多価アミンを緑色燐光素子のホール輸送層に用いた場合においても高効率化を実現している。

40

本件ケイ素含有多価アミンは、エネルギーギャップが広いことを特徴とするが、それに伴い、表 1 に示すように電子親和力 (E a) の値が - N P D に比べて小さくなっている。言い換えれば、最低空軌道 (L U M O) レベルが高くなっている。

L U M O レベルが高くなることにより効果的に電子が発光層でブロックされ、高効率発光が得られることになる。

近年、発光材料として燐光材料が注目されるようになってから燐光素子 (とくに青色) の高効率化が多々研究されている。本件ケイ素含有多価アミンを燐光素子のホール輸送層に用いた場合に高効率化を実現しているため、本件ケイ素含有多価アミンのホール輸送材料としての有用性は明白である。

50

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】図1は、実施例1の結果で、表3に対応した輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図2】図2は、実施例2の結果で、表4に対応した輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図3】図3は、実施例3の結果で、表5に対応した輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図4】図4は、実施例1の結果で、表5に対応した視感効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図5】図5は、実施例1の結果で、表5に対応した電流効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図6】図6は、比較例1の結果で、表6に対応した輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図7】図7は、比較例1の結果で、表6に対応した視感効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図8】図8は、比較例1の結果で、表6に対応した電流効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図9】図9は、実施例4の結果で、表7に対応した輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図10】図10は、実施例4の結果で、表7に対応した視感効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図11】図11は、実施例4の結果で、表7に対応した電流効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図12】図12は、比較例2の結果で、表8に対応した輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図13】図13は、比較例2の結果で、表8に対応した視感効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図14】図14は、比較例2の結果で、表8に対応した電流効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図15】図15は、実施例5の結果で、表9に対応した輝度 - 電圧特性を示すグラフである。

【図16】図16は、実施例5の結果で、表9に対応した視感効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図17】図17は、実施例5の結果で、表9に対応した電流効率 - 電圧特性を示すグラフである。

【図18】図18は、合成例2で得られた化合物¹H-NMRチャートである。

【図19】図19は、合成例3で得られた化合物¹H-NMRチャートである。

【図20】図20は、合成例4で得られた化合物¹H-NMRチャートである。

【図21】図21は、合成例5で得られた化合物¹H-NMRチャートである。

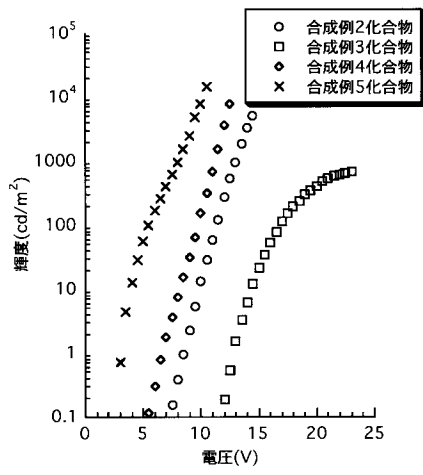
10

20

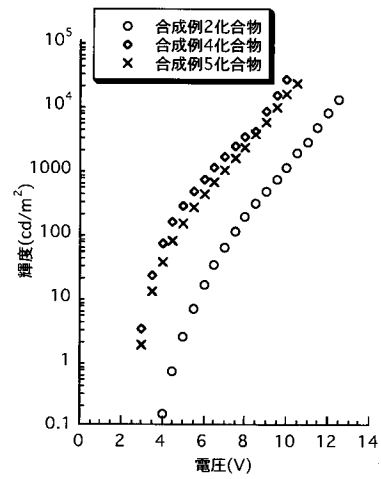
30

40

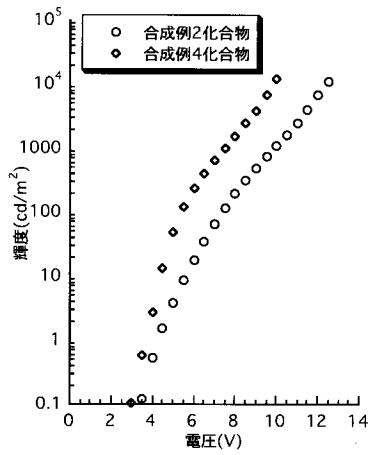
【 図 1 】



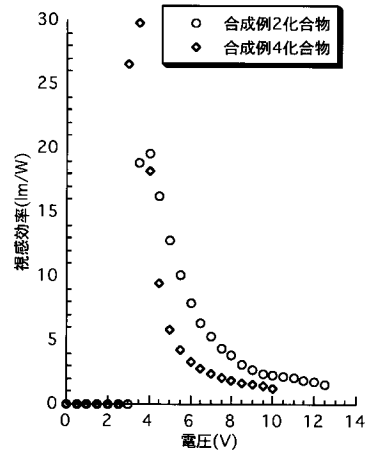
【 図 2 】



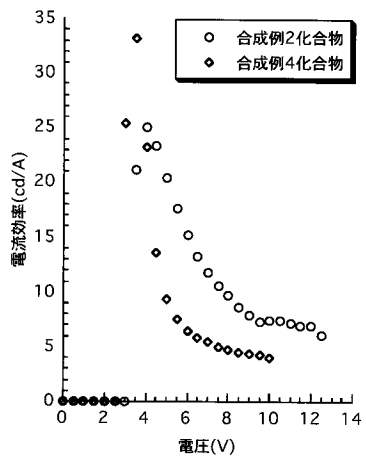
【 図 3 】



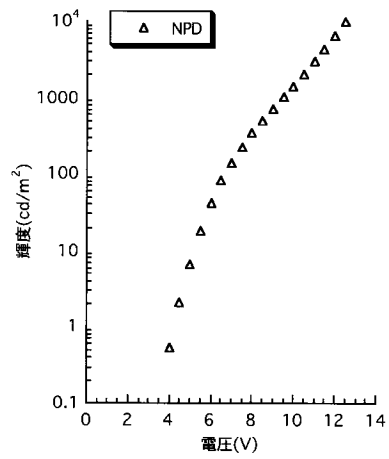
【 図 4 】



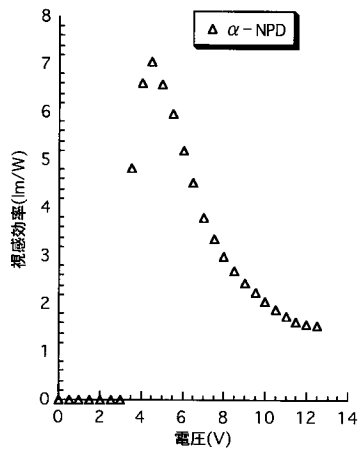
【 図 5 】



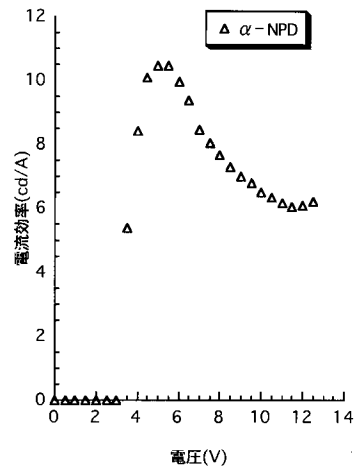
【 図 6 】



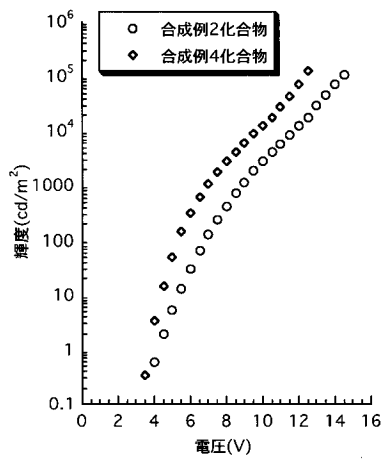
【 図 7 】



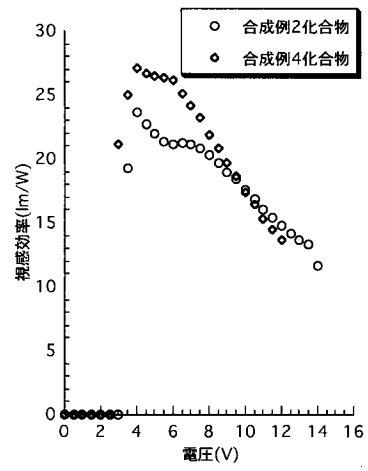
【 図 8 】



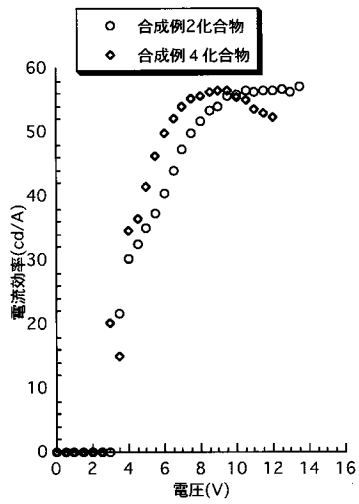
【 図 9 】



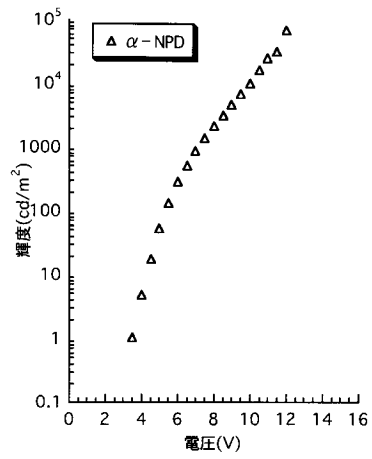
【 図 10 】



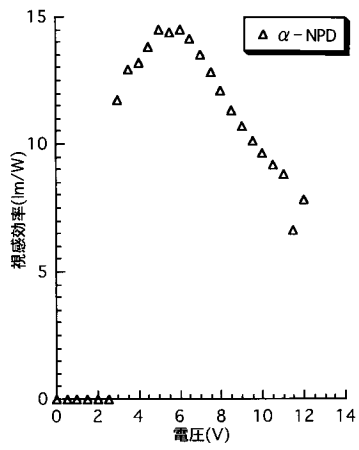
【 図 11 】



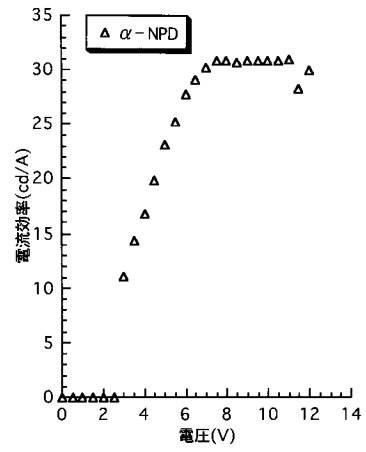
【 図 12 】



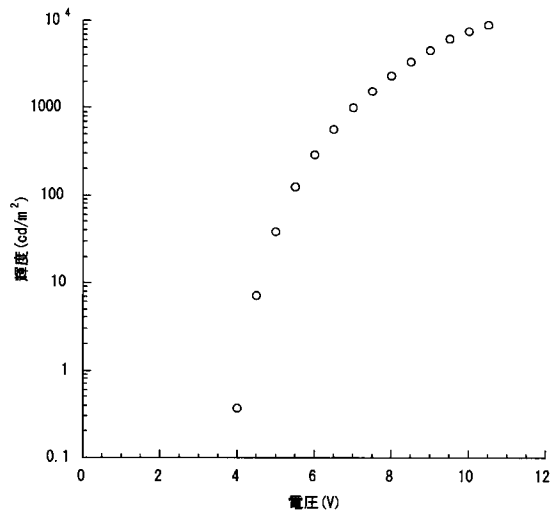
【 図 1 3 】



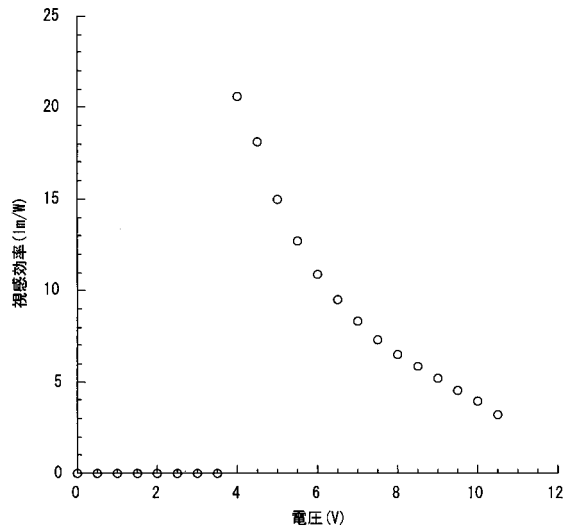
【 図 1 4 】



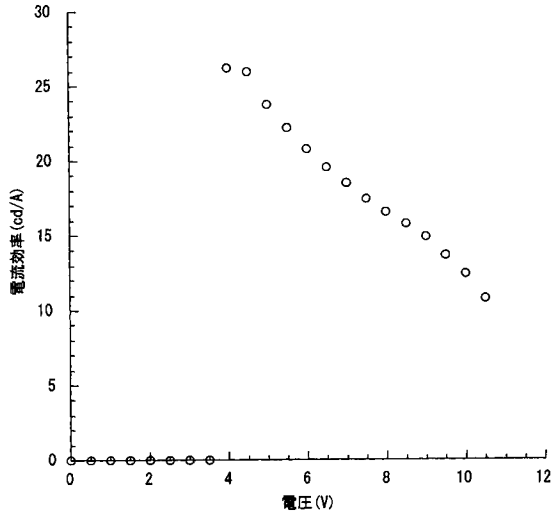
【 図 1 5 】



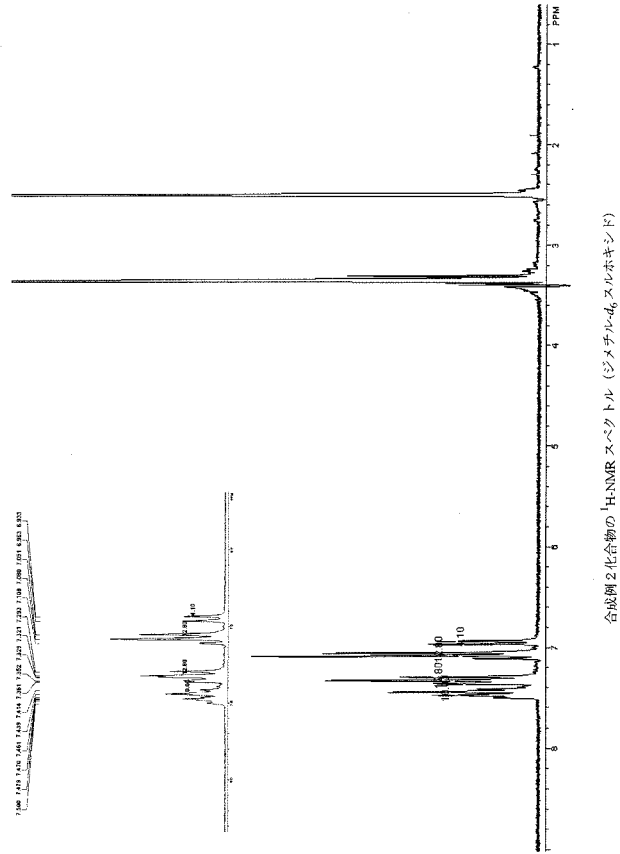
【 図 1 6 】



【 図 17 】

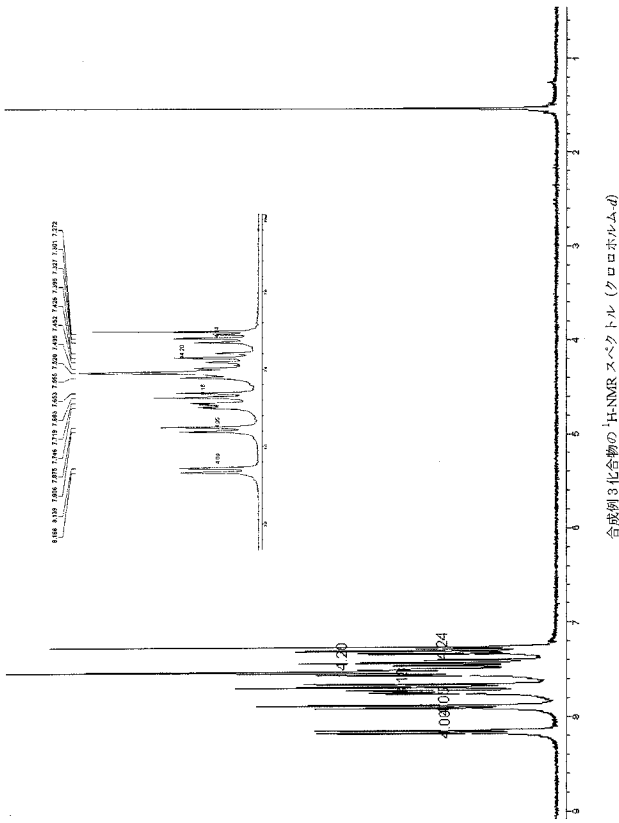


【 図 18 】



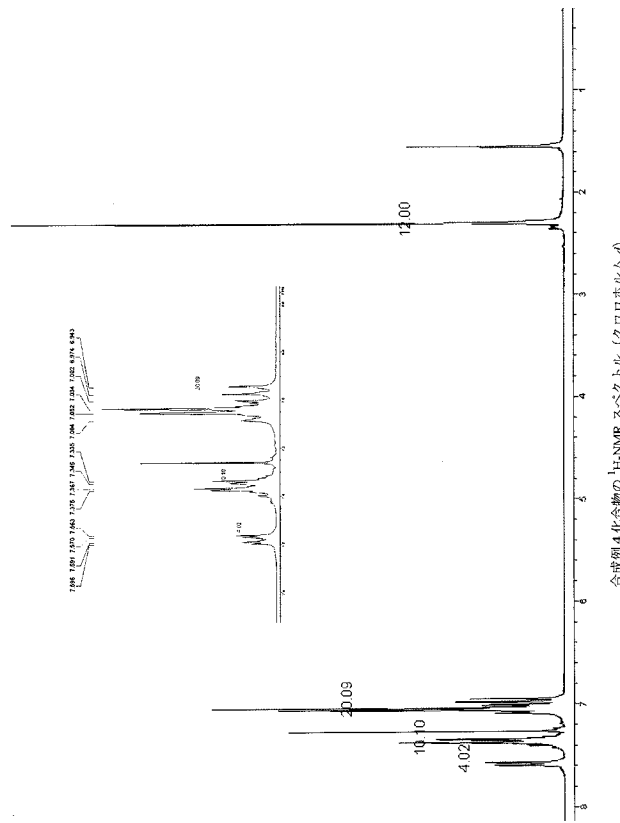
合成例 2 化合物の ¹H-NMR スペクトル (ジメチル-4₀スルホキノン)

【 図 19 】



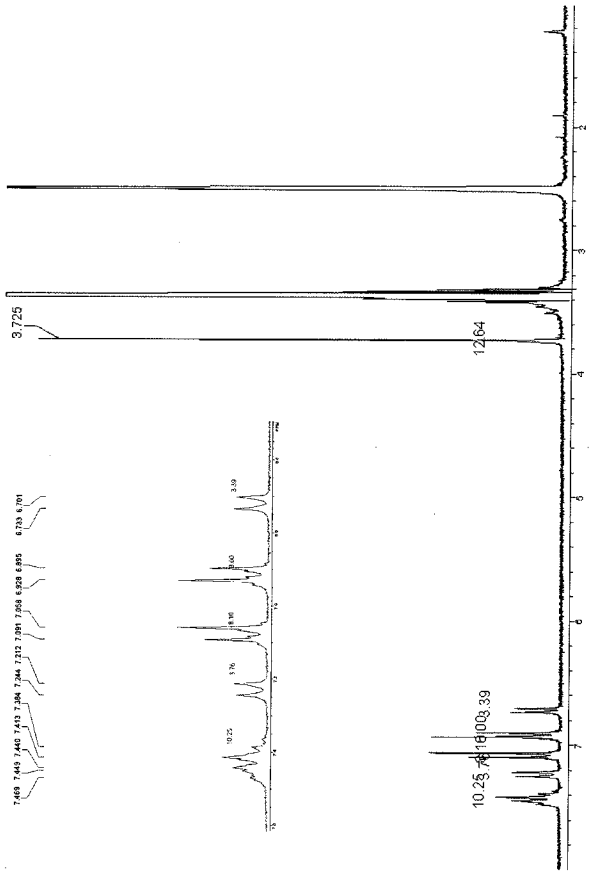
合成例 3 化合物の ¹H-NMR スペクトル (クロロホルム-d)

【 図 20 】



合成例 4 化合物の ¹H-NMR スペクトル (クロロホルム-d)

【 図 2 1 】



合成例 5 化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (ジメチル- d_6 スルホキシド)

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 DB03 FA01
4H049 VN01 VP01 VQ35 VQ60 VR24 VU25

【要約の続き】

【選択図】 なし

专利名称(译)	含硅多元胺，包含其的空穴传输材料，以及使用其的有机EL器件		
公开(公告)号	JP2005220088A	公开(公告)日	2005-08-18
申请号	JP2004030627	申请日	2004-02-06
申请(专利权)人(译)	ケミプロ化成株式会社		
[标]发明人	城戸 淳二 田中 大作 清水 一志		
发明人	城戸 淳二 田中 大作 清水 一志		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/10 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07F7/10.F C07F7/10.S C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/DB03 3K007/FA01 4H049/VN01 4H049/VP01 4H049/VQ35 4H049/VQ60 4H049/VR24 4H049/VU25 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/DD67 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/FF13 3K107/FF19		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供可用作具有宽能隙的空穴传输材料的含硅多元胺，以提高空穴传输材料的三重激发能级，即具有能隙的含硅空穴传输材料宽于3.0e的空穴传输材料由胺和使用传输材料的高效（蓝色）磷光有机EL元件组成。溶液：含硅多元胺由通式（1）表示（R₁且R₂各自独立地选自烷基的基团基团和芳基；Ar₁，Ar₂，Ar₃和Ar₄各自为一组独立地选自芳基和杂环基；Ar₁和Ar₂和/或Ar₃和Ar₄各自一起形成杂环基团）。空穴传输材料由胺组成。高效（蓝色）磷光有机EL元件使用传输材料。Z

