

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 49163

(P2003 - 49163A)

(43)公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int. Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 K 11/06	640	C 0 9 K 11/06	640 3 K 0 0 7
C 0 7 D471/14	101	C 0 7 D471/14	101 4 C 0 6 5
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10数)

(21)出願番号 特願2001 - 237223(P2001 - 237223)

(22)出願日 平成13年8月6日 (2001.8.6)

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 須田 康政

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イン

キ製造株式会社内

F タ-ム (参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 CA01

CB01 DA01 DB03 EB00

4C065 AA01 AA04 AA18 BB09 CC05

DD03 EE03 HH09 JJ07 KK01

KK04 LL07 PP01

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

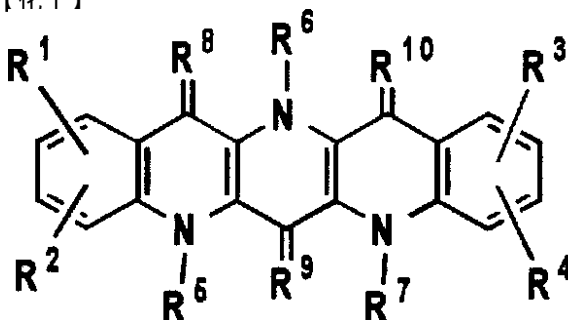
表す。)

【課題】本発明の目的は、発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機 E L 素子の提供にある。

【解決手段】下記の一般式 [1] で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式 [1]

【化.1】



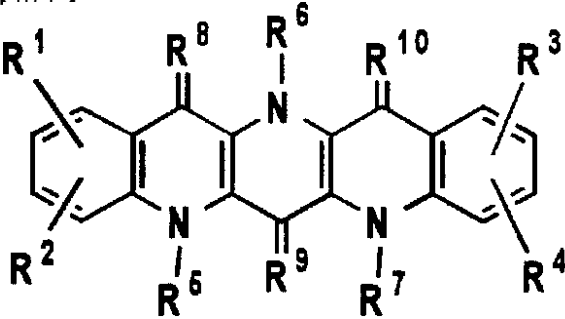
(式中、 R¹ ~ R⁴ は、それぞれ独立に水素原子などを表す。 R⁵ ~ R⁷ は、それぞれ独立に水素原子などを表す。また R⁸ ~ R¹⁰ は、酸素原子、二個のシアノ基で置換された炭素原子あるいはシアノ基で置換された窒素原子を

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式[1]

【化.1】



(式中、R¹~R⁴は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリーール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、シアノ基、複素環基あるいはCOOR¹¹を表す。ここでR¹¹は、アルキル基、アルケニル基、アリーール基あるいは複素環基を表す。R⁵~R⁷は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリーール基あるいは複素環基を表す。またR⁸~R¹⁰は、酸素原子、二個のシアノ基で置換された炭素原子あるいはシアノ基で置換された窒素原子を表す。)

【請求項2】 一對の電極間に発光層を含む一層もしくは複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 一對の電極間に発光層を含む一層もしくは複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 一對の電極間に発光層と少なくとも1層からなる正孔注入帯域とを含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔注入帯域の少なくとも1層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であ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】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源、表示等に使用される有機エレクトロルミネッセンス(以下ELと記す)素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層及び該層を挟んだ一對の対向電極から構成

10

20

30

40

されている。

【0003】この素子における発光は次の様な機構に基づくものである。すなわち、両電極間に電界が印加されると陰極側から電子、陽極側から正孔が注入され、これらが発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する機構である。

【0004】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。

また、特性劣化も著しく実用化には至らなかった。

【0005】近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている。(Applied Physics Letters、51巻、913ページ、1987年参照)

この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して高輝度の緑色発光が得られている。6~7Vの直流電圧で輝度は100cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成し、ほぼ実用領域に近い性能を示している。しかしながら、現在までの有機EL素子は構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に欠けるといふ重大な問題を持っている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光効率がよく、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]で示される化合物の有機EL素子材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子は、その発光効率がよく、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見出し本発明に至った。

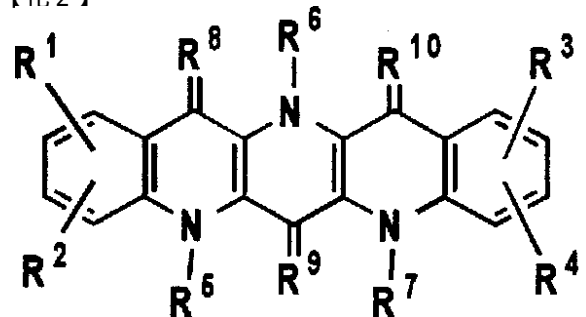
【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

一般式[1]

【0008】

【化.2】



【0009】(式中、R¹~R⁴は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリーール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、シアノ基、複素環基あるいは

50

COOR¹¹を表す。ここでR¹¹は、アルキル基、アルケニル基、アリーール基あるいは複素環基を表す。R⁵~R⁷は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリーール基あるいは複素環基を表す。またR⁸~R¹⁰は、酸素原子、二個のシアノ基で置換された炭素原子あるいはシアノ基で置換された窒素原子を表す。) また、本発明は一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0010】また、本発明は一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0011】更に、本発明は、一对の電極間に発光層と少なくとも1層からなる正孔注入帯域とを含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔注入帯域の少なくとも1層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の一般式[1]で表される化合物において、R¹~R⁴は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリーール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、シアノ基、複素環基あるいはCOOR¹¹を表す。ここでR¹¹は、アルキル基、アルケニル基、アリーール基あるいは複素環基を表す。R⁵~R⁷は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリーール基あるいは複素環基を表す。またR⁸~R¹⁰は、酸素原子、二個のシアノ基で置換された炭素原子あるいはシアノ基で置換された窒素原子の何れかを表す。

【0013】本発明でいうアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、ベンジル基等がある。

【0014】アルケニル基としては、ピニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、シンナミル基等がある。

【0015】アリーール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クオーターフェニル基、o-、m-、およびp-トリル基、キシリル基、o-、m-、およびp-クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、ピナフタレニル基、ターナフタレニル基、クオーターナフタレニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ピアントラセニル基、ターアントラセニル基、クオーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、プレリアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等がある。

【0016】また、複素環基としては、チエニル基、ベンゾ[b]チエニル基、ナフト[2,3-b]チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチイニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4aH-カルバゾリル基、カルバゾリル基、-カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマンニル基、クロマンニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基等がある。

【0017】これらのアルキル基、アルケニル基、アリーール基、複素環基は、さらに、アルキル基、アルケニル基、アリーール基、複素環基などで置換されていてもよい。

【0018】本発明において、一般式[1]で表される化合物は、例えば次のような方法で合成することができる。

【0019】先ず、ケリダム酸に臭素化反応を施すことにより、次の式1で表されるケリダム酸二臭化物を得る。この化合物と次の一般式[2]で表されるアニリン

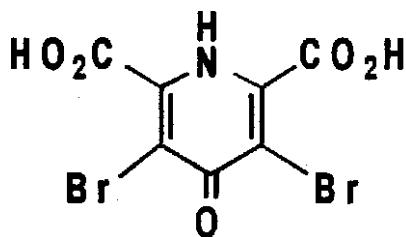
5

6

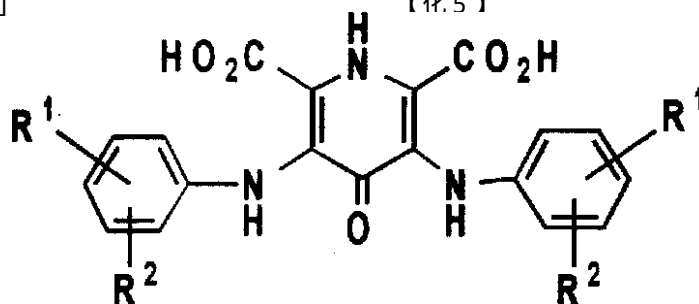
誘導体との反応により、次の一般式[3]で表される化合物を合成する。式1

【0020】

【化3】



【0021】一般式[2]



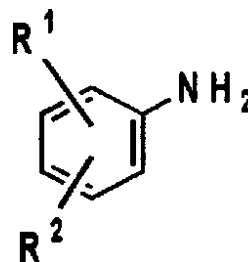
10 【0023】一般式[3]

【0024】

【化5】

【0022】

【化4】



【0025】次に、一般式[3]で表される化合物をアルコール類と反応させてエステルに転化させた後、例えばポリリン酸のような脱水剤により閉環反応を施すことにより、一般式[1]で表される化合物を合成することが出来る。

【0026】本発明の材料は、電子供与性基と電子吸引性基の交互共役構造を特徴としている。このような化学構造上の特徴は、材料の吸収特性、とりわけ吸収領域の長波長化及び吸光度の増大をもたらし、分子分極の明確な化学構造がより強い分子間相互作用を生起させる。そ

の結果、エレクトロルミネッセンス素子材料として要求される諸特性中、蛍光発光色の深色化及びその強度の増大、耐熱性の向上に寄与するものである。

【0027】本発明の化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0028】表1

【0029】

【表1】

化合物 番号	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
1	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N-CN	N-CN	N-CN
2	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
3	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N-CN	N-CN	N-CN
4	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
5	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N-CN	N-CN	N-CN
6	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
7	H	H	H	H	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	N-CN	N-CN	N-CN
8	H	H	H	H	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
9	H	H	H	H	フェニル	フェニル	フェニル	N-CN	N-CN	N-CN
10	H	H	H	H	フェニル	フェニル	フェニル	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
11	H	H	H	H	ベンジル	ベンジル	ベンジル	N-CN	N-CN	N-CN
12	H	H	H	H	ベンジル	ベンジル	ベンジル	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
13	式2	H	式2	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N-CN	N-CN	N-CN
14	式2	H	式2	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
15	式2	H	式2	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N-CN	N-CN	N-CN
16	式2	H	式2	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
17	式2	H	式2	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N-CN	N-CN	N-CN
18	式2	H	式2	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
19	式2	H	式2	H	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	N-CN	N-CN	N-CN
20	式2	H	式2	H	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
21	式2	H	式2	H	フェニル	フェニル	フェニル	N-CN	N-CN	N-CN
22	式2	H	式2	H	フェニル	フェニル	フェニル	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
23	式2	H	式2	H	ベンジル	ベンジル	ベンジル	N-CN	N-CN	N-CN
24	式2	H	式2	H	ベンジル	ベンジル	ベンジル	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
25	式3	H	式3	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N-CN	N-CN	N-CN
26	式3	H	式3	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
27	式3	H	式3	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N-CN	N-CN	N-CN
28	式3	H	式3	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
29	式3	H	式3	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N-CN	N-CN	N-CN
30	式3	H	式3	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
31	式3	H	式3	H	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	N-CN	N-CN	N-CN
32	式3	H	式3	H	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	C ₆ H ₁₇	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
33	式3	H	式3	H	フェニル	フェニル	フェニル	N-CN	N-CN	N-CN
34	式3	H	式3	H	フェニル	フェニル	フェニル	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
35	式3	H	式3	H	ベンジル	ベンジル	ベンジル	N-CN	N-CN	N-CN
36	式3	H	式3	H	ベンジル	ベンジル	ベンジル	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
37	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N-CN	N-CN	N-CN

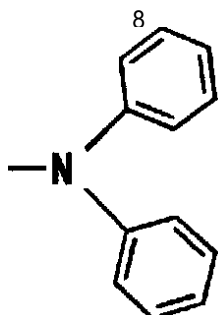
【0030】

38	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
39	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N-CN	N-CN	N-CN
40	CH ₃ O	H	CH ₃ O	H	フェニル	フェニル	フェニル	N-CN	N-CN	N-CN
41	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N-CN	N-CN	N-CN
42	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
43	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N-CN	N-CN	N-CN
44	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	フェニル	フェニル	フェニル	N-CN	N-CN	N-CN
45	式2	CH ₃ O	式2	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N-CN	N-CN	N-CN
46	式2	CH ₃ O	式2	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CN) ₂	C(CN) ₂	C(CN) ₂
47	式2	CH ₃ O	式2	CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	N-CN	N-CN	N-CN
48	式2	CH ₃ O	式2	CH ₃ O	フェニル	フェニル	フェニル	N-CN	N-CN	N-CN
49	CH ₃ S	H	CH ₃ S	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N-CN	N-CN	N-CN
50	CH ₃ S	CH ₃ S	CH ₃ S	CH ₃ S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N-CN	N-CN	N-CN
51	式2	CH ₃ S	式2	CH ₃ S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N-CN	N-CN	N-CN

【0031】式2

【0032】

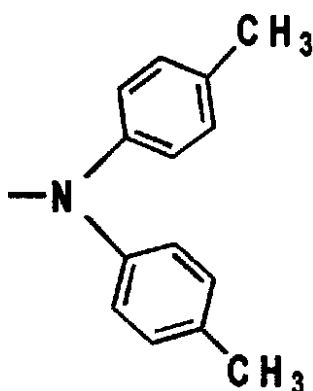
【化6】



【0033】式3

【0034】

【化7】



【0035】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機化合物薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料、正孔輸送材料もしくは電子注入材料、電子輸送材料を含有しても良い。電子注入材料とは陰極から電子を注入され得る能力を持つ材料であり、電子輸送材料とは注入された電子を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。正孔注入材料とは、陽極から正孔を注入され得る能力を持つ材料であり、正孔輸送材料とは、注入された正孔を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。

【0036】多層型としては、陽極/正孔注入帯域/発光層/陰極、陽極/発光層/電子注入帯域/陰極、陽極/正孔注入帯域/発光層/電子注入帯域/陰極の多層構成で積層した有機EL素子がある。

【0037】本発明の一般式[1]で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり、電界発光性に優れているので、発光材料として発光層内で使用することができる。また、一般式[1]の化合物は、発光層内においてドーピング材料として発光層中に最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の選択が可能である。更に、一般式[1]の化合物は、正孔もしくは電子等のキャリアを輸送することが出来るが、正孔輸送性がより優れているので、正孔注入層として使用することが出来る。正孔注入帯域が二層以上で構成される場合、何れの正孔注入層に

も使用することが出来る。

【0038】発光層のホスト材料に、ドーピング材料(ゲスト材料)として一般式[1]の化合物を使用し、発光輝度が高い有機EL素子を得ることもできる。一般式[1]の化合物は、発光層内において、ホスト材料に対して0.001重量%~50重量%の範囲で含有されていることが望ましく、更には0.01重量%~10重量%の範囲がより効果的である。

【0039】一般式[1]の化合物と併せて使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミンフルオレノン、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン、アントラキノジメタン、ジフェノキノ、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、トリフェニレン、アントロン等とそれらの誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等がある。

【0040】更に、一般式[1]の化合物をホスト材料として、他のドーピング材料を使用して発光色を変化させることも可能である。一般式[1]も化合物と共に使用されるドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】発光層には、発光材料およびドーピング材料に加えて、必要があれば正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。

【0042】有機EL素子は、多層構成にすることによりクエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせ使用することも出来る。更に、正孔注入層、発光層および電子注入層はそれぞれ二層以上の層構成により形成されていてもよく、正孔もしくは

電子が効率よく電極から注入され、効率よく層中で輸送され得る素子構造が選択される。

【0043】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、更にはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0044】陰極に使用される導電性材料としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されてい

ても良い。

【0045】有機EL素子では、効率良く発光させるために、用いられる陽極、陰極のうち少なくとも一方は素子の発光波長領域において十分透明であることが望ましく、基板もまた透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。

【0046】基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではない。例としては、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂が挙げられる。

【0047】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング等の湿式成膜法の何れの方法でも適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜が厚すぎる場合には、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり、その結果として効率が悪くなる。また、膜が薄すぎる場合には、ピンホール等が発生し、電圧を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常用いられる膜厚としては5nmから10 μ mの範囲が適しているが、10nmから0.2 μ mの範囲が更に好ましい。

【0048】湿式成膜法の場合には、各層を形成する材料をクロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解あるいは分散することにより有機化合物薄膜を形成する。

【0049】乾式あるいは湿式成膜法から調製される何れの薄膜においても、成膜性の向上、ピンホール防止等

の目的の為に適切な樹脂あるいは添加剤を使用してもよい。この様な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0050】正孔注入材料としては、正孔を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的な例としては、フタロシアニン系化合物、ナフトロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0051】電子注入材料としては、電子を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0052】また、正孔注入材料に電子受容性物質、電子注入材料に電子供与性物質を添加することによる増感も可能である。

【0053】本発明により得られた有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上の為に素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明する。

【0055】先ず、本発明の化合物の合成方法の例を示

す。

【0056】化合物1の合成方法

ケリダム酸18.3gを水75ml中に溶解させた後、室温下に臭素32.0gを約20分間で滴下した。次にこの液を75℃まで加熱昇温させ、この温度において1.5時間攪拌した。

その後、室温まで冷却し、ろ過、水洗し、更に200mlの水から再結晶させることにより3,5-ジプロモケリダム酸

28.6gを得た。この臭化物25gをメタノール100g中に懸濁させ、塩化水素ガスを5分間吹き込んだ。この溶液を3時間還流加熱させ、活性炭素0.5gを添加した後に熱時ろ過

を行った。減圧溜去により口液からメタノールを除き、水洗、乾燥を施すことにより3,5-ジプロモケリダム酸のジメチルエステル47.5gを得た。このエステル45.4gとエチレングリコール132g、炭酸カリウム36g、水30g、アニリン180g、ヨウ化カリウム6g、酢酸銅一水和物1.2gとともに10時間加熱留を行った。次に、水蒸気蒸留により未反応のアニリンを除去し、室温まで冷却した後、液のpHを2以下にすることにより析出する黄色結晶をろ過、水洗、乾燥して3,5-ジアニリノケリダム酸14.8gを得た。

この化合物12.3gを123gのPPAとともに攪拌下に加熱し、1時間をかけて150℃にした。この温度で4時間攪拌した後、室温まで冷却し、温度を60℃以下に維持しながら185gの水を添加した。析出結晶をろ取り、水洗、乾燥することにより得られる粗製物を熱DMF及びエタノールで洗浄し、化合物1が9.9g得られた。

【0057】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、混合比は全て重量比である。また電極面積2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。

【0058】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に発光材料として表1の化合物1、2、5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を1:2:10の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで発光輝度430(cd/m²)、最大発光輝度11900(cd/m²)及び発光効率1.4(lm/W)の発光が得られた。

【0059】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上にN,N'(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物2を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚

30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度650(cd/m²)、最大発光輝度12200(cd/m²)、発光効率1.2(lm/W)の発光が得られた。

【0060】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に表1の化合物3を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度620(cd/m²)、最大発光輝度14100(cd/m²)、発光効率1.1(lm/W)の発光が得られた。

【0061】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物4を真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度580(cd/m²)、最大発光輝度13600(cd/m²)、発光効率1.4(lm/W)の赤橙色発光が得られた。

【0062】実施例5~16

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(-NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として表1の材料を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここで

の発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度である。

【0063】表2

【0064】

【表2】

化合物1、2、5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を1:2:10の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで発光輝度430(cd/m²)、最大発光輝度11900(cd/m²)及び発光効率1.4(lm/W)の発光が得られた。

【0059】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上にN,N'(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物2を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚

30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここで

の発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度である。

【0063】表2

【0064】

【表2】

実施例	表1の化合物	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
5	9	360	12500	1.3
6	10	410	17300	1.5
7	11	750	12900	1.6
8	12	330	11100	1.7
9	13	630	12500	1.4
10	14	770	16900	1.7
11	15	280	18200	2.1
12	16	540	16700	1.2
13	21	410	13900	1.7
14	22	720	11800	1.4
15	23	480	12200	1.6
16	24	390	18100	1.9

【0065】実施例17

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4',4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンを真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、NPDを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物33を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度420(cd/m²)、最大発光輝度16300(cd/m²)、発光効率1.6(lm/W)の発光が得られた。

【0066】実施例18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物34を真空蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウム(Al)を200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度390(cd/m²)、最大発光輝度17100(cd/m²)、発光効率1.6(lm/W)の発光が得られた。

【0067】実施例19

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、NPDを真空蒸着して、膜厚30nmの第二正孔注入

層を得た。さらに、表1の化合物35を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度390(cd/m²)、最大発光輝度12800(cd/m²)、発光効率1.9(lm/W)の発光が得られた。また、この素子を3(mA/cm²)で連続発光させたところ、3000時間以上安定した発光を観測できた。

【0068】実施例20

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物36を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いでビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚70nmの電子注入型発光層を得た。マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度310(cd/m²)、最大発光輝度12400(cd/m²)、発光効率1.6(lm/W)の発光が得られた。

【0069】実施例21

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物40を真空蒸着して、膜厚30nmの第二正孔注入層を得た。さらに、N,N',N'-テトラキス[p-(ジメチルベンジル)フェニル]-9,10-アントラセンジアミンを真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを

25 : 1 (重量比) で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度570 (cd/m^2)、最大発光輝度16300 (cd/m^2)、発光効率1.7 (lm/W) の発光が得られた。

【0070】実施例22

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物43を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、NPDとルブレンを重量比100 : 3で共蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq_3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウム(Al)を200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度610 (cd/m^2)、最大発光輝度13800 (cd/m^2)、発光効率1.4 (lm/W) の発光が得られた。

【0071】実施例23

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物45を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、NPDを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウムと3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)を重量比100 : 2で共蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25 : 1 (重量比) で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度720 (cd/m^2)、最大発光輝度13800 (cd/m^2)、発光効率1.8 (lm/W) の発光が得られた。

【0072】実施例24

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物47を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物24を真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、4,4'-ビス(ジフェニルビニル)ピフェニルを真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10 : 1 (重量比) で混合した合金で膜厚100nmの

電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度580 (cd/m^2)、最大発光輝度17100 (cd/m^2)、発光効率1.3 (lm/W) の発光が得られた。

【0073】実施例25

洗浄したITO電極付きガラス板上に、2,3,6,7,10,11-ヘキサメトキシトリフェニレンを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、N,N,N',N'-テトラ-p-ピフェニル-1,4-ナフタレンジアミンを真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、表1の化合物49を真空蒸着して膜厚10nmの第二電子注入層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの第一電子注入層を作成した。その上に、マグネシウムと銀を10 : 1 (重量比) で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度620 (cd/m^2)、最大発光輝度17300 (cd/m^2)、発光効率1.9 (lm/W) の発光が得られた。

【0074】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例での混合比は全て重量比である。また、電極面積 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ の有機EL素子の特性を測定した。

【0075】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において、最大発光輝度10000 (cd/m^2) 以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3 (mA/cm^2) で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。

【0076】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0077】

【発明の効果】本発明の有機EL素子用材料に用いて作成した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度であり、長い発光寿命を持つ。特に発光材料に使用した場合には、非常に高特性の素子を作成でき、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができる。故に、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

专利名称(译)	有机电致发光元件材料和使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2003049163A	公开(公告)日	2003-02-21
申请号	JP2001237223	申请日	2001-08-06
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	須田康政		
发明人	須田 康政		
IPC分类号	H01L51/50 C07D471/14 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C09K11/06.640 C07D471/14.101 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 4C065/AA01 4C065/AA04 4C065/AA18 4C065/BB09 4C065/CC05 4C065/DD03 4C065/EE03 4C065/HH09 4C065/JJ07 4C065/KK01 4C065/KK04 4C065/LL07 4C065/PP01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78		
其他公开文献	JP4178770B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高发光效率和重复使用时的优异稳定性的有机电致发光元件。解决方案：有机电致发光元件的材料由通式[1]表示（R¹至R⁴各自独立地为H等；R⁵至R⁷各自独立地为H或R⁸至R¹¹各自为氧原子，被两个氟基取代的碳原子或被氟基取代的氮原子。

【化1】

