

(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2004-71500****(P2004-71500A)**(43) 公開日 **平成16年3月4日(2004.3.4)**(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**H05B 33/14****C07D 209/86****C07D 215/04****C07D 471/04****C09K 11/06**

F I

H05B 33/14

B

C07D 209/86

C07D 215/04

C07D 471/04 112T

C09K 11/06 645

テーマコード (参考)

3K007

4C065

4C204

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-232781 (P2002-232781)

(22) 出願日 平成14年8月9日 (2002.8.9)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社  
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 松浦 光宜

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 木下 基

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 山田 岳俊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子および表示装置

## (57) 【要約】

【課題】発光輝度、発光効率の向上、及びそれらと耐久性の両立を達成した有機EL素子、及び該有機EL素子を用いた発光輝度の高い、耐久性の良好な表示装置を提供する。

【解決手段】ホスト化合物及び燐光性化合物を含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該素子を構成する何れかの層に下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

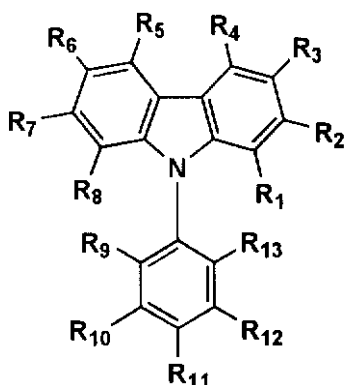
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ホスト化合物及び燐光性化合物を含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該素子を構成する何れかの層に下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化 1】

## 一般式(1)



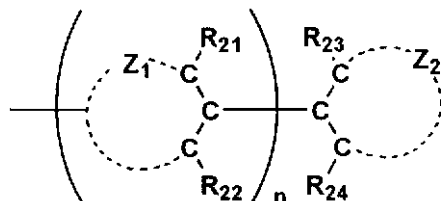
10

20

(式中、 $R_1 \sim R_{13}$  は水素原子または一価の置換基を表し、そのうち、 $R_1 \sim R_8$  の少なくとも1つは下記一般式(2)に示す構造を有する。)

## 【化 2】

## 一般式(2)



30

(式中、 $Z_1$ 、 $Z_2$  は芳香環を形成するのに必要な原子群、 $R_{21} \sim R_{24}$  は水素原子または一価の置換基を表し、 $n$  は0または1を表し、 $n$  が0のとき、 $R_{23}$  および  $R_{24}$  の少なくとも1つは一価の置換基を表し、 $n$  が1のとき、 $R_{21} \sim R_{24}$  の少なくとも1つは一価の置換基を表す。)

40

## 【請求項 2】

一般式(1)の、 $R_1 \sim R_8$  で示される一価の置換基のうち、少なくとも1つがカルバゾール骨格を有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 3】

一般式(2)の、 $R_{21} \sim R_{24}$  の少なくとも1つがアルキル基であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 4】

一般式(2)の、 $n$  が0であり、 $R_{23}$  および  $R_{24}$  が一価の置換基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

## 【請求項 5】

一般式(2)の、 $R_{21} \sim R_{24}$ のうち少なくとも2つが一価の置換基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 6】

一般式(2)の、 $n$ が1であり、 $R_{21} \sim R_{24}$ のすべてが一価の置換基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 7】

一般式(2)の、 $Z_1$ および $Z_2$ で形成される芳香環が共にベンゼン環であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 8】

一般式(1)で表される化合物をホスト化合物として発光層に含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 9】

一般式(1)で表される化合物を電子輸送層に含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 10】

発光性化合物がイリジウム化合物、オスミウム化合物または白金化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 11】

発光性化合物がイリジウム化合物であることを特徴とする請求項10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 12】

請求項1～11のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)及び表示装置に関し、詳しくは発光輝度、発光効率及び耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、及びそれを有する表示装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)がある。ELDの構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子(無機EL素子)や有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光する素子であり、数V～数十V程度の電圧で発光が可能であり、更に、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

## 【0003】

しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子には、更なる低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

## 【0004】

例えば、特許第3093796号では、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体又はトリススチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーピングし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

又、8 - ヒドロキシキノ - リン - アルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子（特開昭 6 3 - 2 6 4 6 9 2 号公報）、8 - ヒドロキシキノ - リン - アルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子（特開平 3 - 2 5 5 1 9 0 号公報）が知られている。以上のように、蛍光量子収率の高い蛍光体をドーブすることによって、従来の素子に比べて発光輝度を向上させている。

## 【 0 0 0 6 】

しかし、上記のドーブされる微量の蛍光体からの発光は、励起一重項からの発光であり、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が 1 : 3 であるため発光性励起種の生成確率が 2 5 % であることと、光の取り出し効率が約 2 0 % であるため、外部取り出し量子効率（*ext*）の限界は 5 % とされている。ところが、プリンストン大から励起三重項からの燐光発光を用いる有機 EL 素子が報告がされて以来（M . A . B a l d o e t a l . , *n a t u r e*、3 9 5 巻、1 5 1 ~ 1 5 4 頁（1 9 9 8 年））、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている（例えば、M . A . B a l d o e t a l . , *n a t u r e*、4 0 3 巻、1 7 号、7 5 0 ~ 7 5 3 頁（2 0 0 0 年）、米国特許第 6 , 0 9 7 , 1 4 7 号など）。励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が 1 0 0 % となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が最大 4 倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。

## 【 0 0 0 7 】

燐光性化合物をドーパントとして用いるときのホストは、燐光性化合物の発光極大波長よりも短波な領域に発光極大波長を有することが必要であることはもちろんであるが、その他にも満たすべき条件があることが分かってきた。

## 【 0 0 0 8 】

The 1 0 t h I n t e r n a t i o n a l W o r k s h o p o n I n o r g a n i c a n d O r g a n i c E l e c t r o l u m i n e s c e n c e ( E L ' 0 0、浜松) では、燐光性化合物についていくつかの報告がなされている。例えば、I k a i らはホール輸送性の化合物を燐光性化合物のホストとして用いている。又、M . E . T o m p s o n らは、各種電子輸送性材料を燐光性化合物のホストとして、これらに新規なイリジウム錯体をドーブして用いている。更に、T s u t s u i らは、ホールブロック層の導入により高い発光効率を得ている。

## 【 0 0 0 9 】

燐光性化合物のホスト化合物については、例えば、C . A d a c h i e t a l . , *A p p l . P h y s . L e t t .*、7 7 巻、9 0 4 頁（2 0 0 0 年）等に詳しく記載されているが、高輝度の有機エレクトロルミネッセンス素子を得るためにホスト化合物に必要とされる性質について、より新しい観点からのアプローチが必要である。

## 【 0 0 1 0 】

しかし、何れの報告も、素子の発光輝度の向上及び耐久性を両立しうる構成は得られていない。

## 【 0 0 1 1 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

従って、本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、その目的は発光輝度、発光効率の向上および耐久性の両立を目的になされたものであり、本発明は、発光輝度、発光効率の向上および耐久性の両立を達成した有機エレクトロルミネッセンス素子、および本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた発光輝度の高い、耐久性の良好な表示装置を提供するものである。特に、青色発光において、素子の発光輝度、発光効率の向上および耐久性の両立を目的になされたものであり、本発明は、青色発光において、発光輝度、発光効率の向上および耐久性の両立を達成した有機エレクトロルミネッセンス素子、および本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた発光輝度の高い、耐久性の良好な表示装置を提供するものである。

## 【 0 0 1 2 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

## 【 0 0 1 3 】

1．ホスト化合物及び燐光性化合物を含有する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該素子を構成する何れかの層に前記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 0 0 1 4 】

2．一般式(1)の、 $R_1 \sim R_8$ で示される一価の置換基のうち、少なくとも1つがカルバゾール骨格を有することを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 10

## 【 0 0 1 5 】

3．一般式(2)の、 $R_{21} \sim R_{24}$ の少なくとも1つがアルキル基であることを特徴とする前記1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 0 0 1 6 】

4．一般式(2)の、 $n$ が0であり、 $R_{23}$ および $R_{24}$ が一価の置換基であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 0 0 1 7 】

5．一般式(2)の、 $R_{21} \sim R_{24}$ のうち少なくとも2つが一価の置換基であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 20

## 【 0 0 1 8 】

6．一般式(2)の、 $n$ が1であり、 $R_{21} \sim R_{24}$ のすべてが一価の置換基であることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 0 0 1 9 】

7．一般式(2)の、 $Z_1$ および $Z_2$ で形成される芳香環が共にベンゼン環であることを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 0 0 2 0 】

8．一般式(1)で表される化合物をホスト化合物として発光層に含有することを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 0 0 2 1 】

9．一般式(1)で表される化合物を電子輸送層に含有することを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 30

## 【 0 0 2 2 】

10．燐光性化合物がイリジウム化合物、オスミウム化合物または白金化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 0 0 2 3 】

11．燐光性化合物がイリジウム化合物であることを特徴とする前記10に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 0 0 2 4 】

12．前記1～11のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。 40

## 【 0 0 2 5 】

本発明を更に詳しく説明する。本発明者等は、燐光発光用の材料について鋭意検討を重ねた結果、分子内に特定構造を有するカルバゾール誘導体を有機EL素子を構成する何れかの層に含有させて有機EL素子を形成した場合、該素子の発光輝度、発光効率及び寿命が格段に改善されることを見出し本発明に至ったものである。

## 【 0 0 2 6 】

カルバゾール誘導体を燐光性化合物を発光層に含有した素子に適用した例としては4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl(CBP)が最も一般的であ 50

るが、上記のとおり発光効率および耐久性の両立は達成されていない。特に、緑色より短波な発光については満足な発光効率を得られていない。CBP以外のカルバゾール誘導体としては、特開2001-257076、同2002-105445等に高分子タイプが、同2001-313179、同2002-75645、同2002-100476等に特定構造を有するカルバゾール誘導体が記載されているが、いずれも素子の発光効率および耐久性を両立しうる構成は得られておらず、特に、緑色より短波な発光については満足な発光効率を得られていない。

#### 【0027】

本発明の有機EL素子は、ホスト化合物及び燐光性化合物を含有する発光層を有し、該素子を構成する何れかの層に上記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする。

10

#### 【0028】

本発明において「ホスト化合物」とは、2種以上の化合物で構成される発光層中にて混合比(質量)の最も多い化合物のことを意味し、それ以外の化合物については「ドーパント化合物」という。例えば、発光層を化合物A、化合物Bという2種で構成し、その混合比がA:B=10:90であれば化合物Aがドーパント化合物であり、化合物Bがホスト化合物である。更に、発光層を化合物A、化合物B、化合物Cの3種から構成し、その混合比がA:B:C=5:10:85であれば、化合物A、化合物Bがドーパント化合物であり、化合物Cがホスト化合物である。従って、本発明における燐光性化合物はドーパント化合物の一種である。

20

#### 【0029】

本発明における「燐光性化合物」とは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、燐光量子収率が、25において0.001以上の化合物である。燐光量子収率は好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.1以上である。

#### 【0030】

上記燐光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中での燐光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に用いられる燐光性化合物は、任意の溶媒の何れかにおいて上記燐光量子収率が達成されれば良い。

#### 【0031】

本発明で用いられる燐光性化合物としては、好ましくは元素の周期律表で8族の金属を含有する錯体系化合物であり、更に好ましくは、イリジウム化合物、オスミウム化合物、又は白金化合物(白金錯体系化合物)であり、中でも最も好ましいのはイリジウム化合物である。

30

#### 【0032】

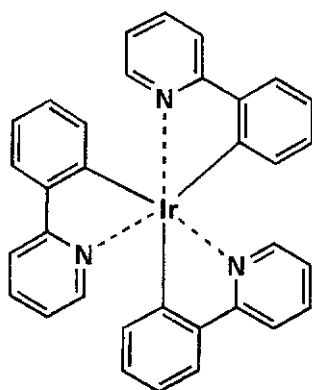
以下に、本発明で用いられる燐光性化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、例えば、Inorg.Chem.40巻、1704~1711に記載の方法等により合成できる。

#### 【0033】

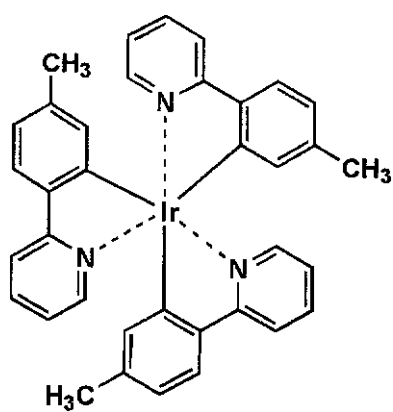
#### 【化3】

40

Ir-1

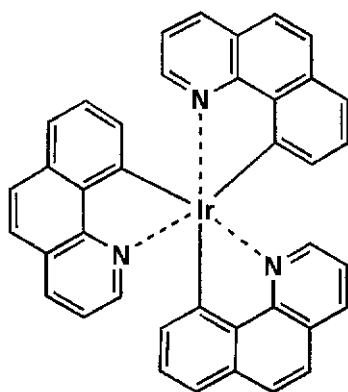


Ir-2

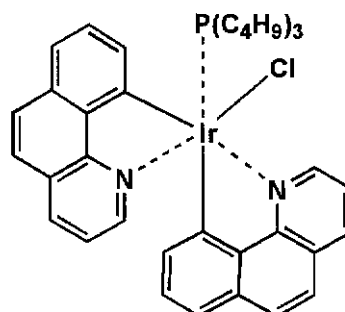


10

Ir-3

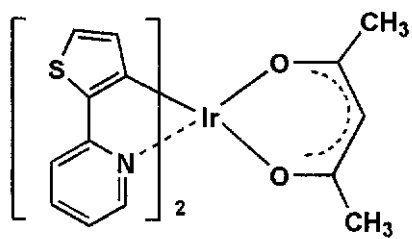


Ir-4

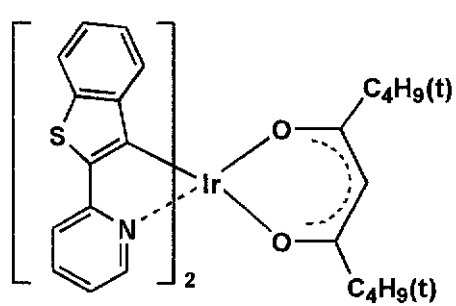


20

Ir-5



Ir-6



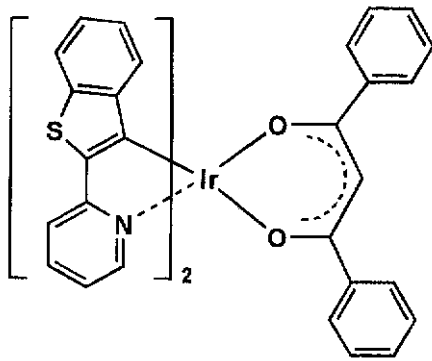
30

【 0 0 3 4 】

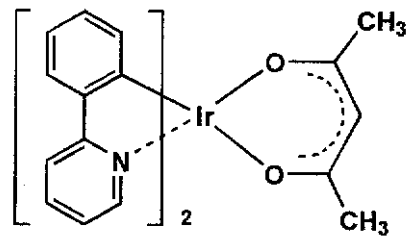
40

【 化 4 】

Ir-7

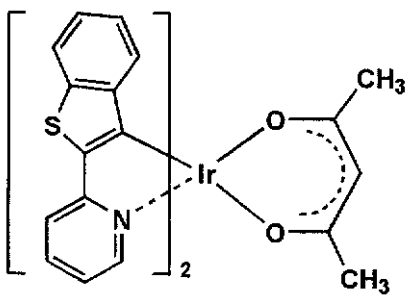


Ir-8

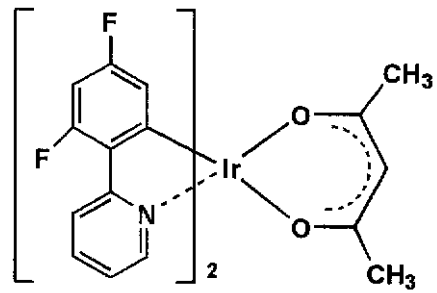


10

Ir-9

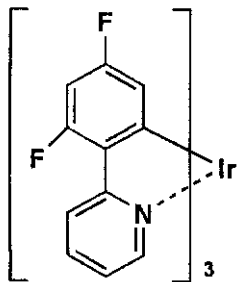


Ir-10

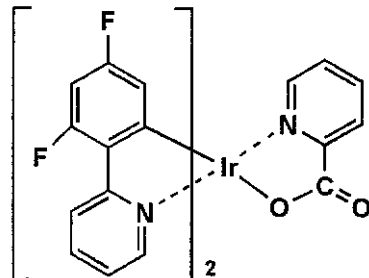


20

Ir-11

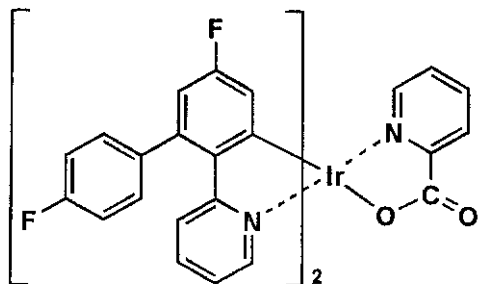


Ir-12



30

Ir-13



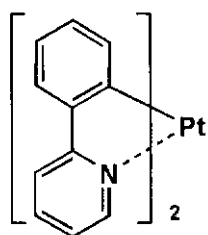
40

【 0 0 3 5 】

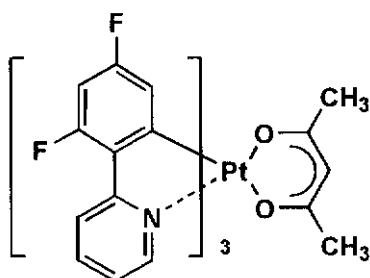
【 化 5 】



Pt-1

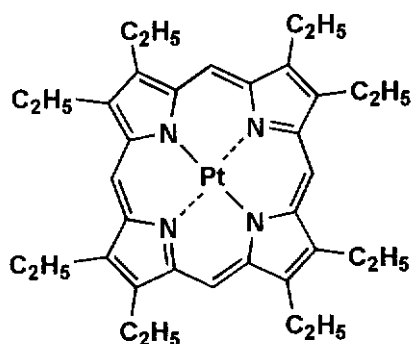


Pt-2



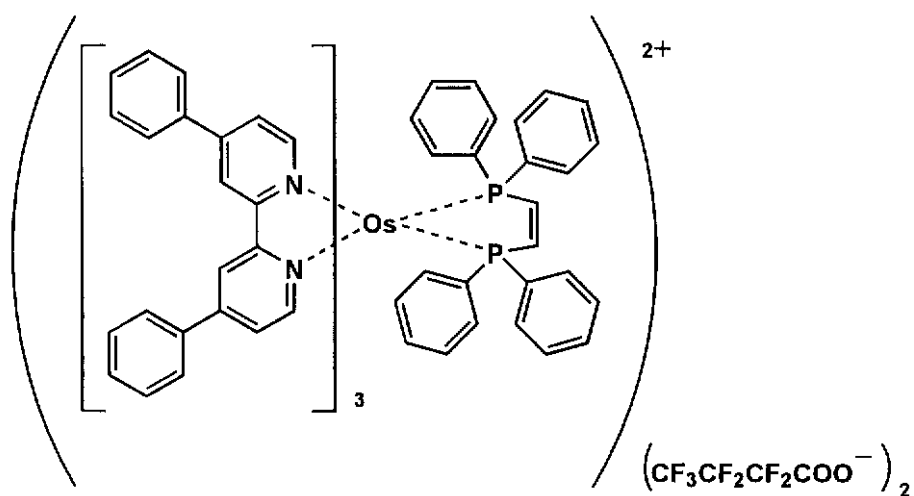
10

Pt-3



20

A-1



30

40

## 【 0 0 3 6 】

又、別の形態では、ホスト化合物と燐光性化合物の他に、燐光性化合物からの発光の極大波長よりも長波な領域に、蛍光極大波長を有する蛍光性化合物を少なくとも1種含有する場合もある。この場合、ホスト化合物と燐光性化合物からのエネルギー移動で、有機EL素子としての電界発光は蛍光性化合物からの発光が得られる。蛍光性化合物として好ましいのは、溶液状態で蛍光量子収率が高いものである。ここで、蛍光量子収率は10%以上

50

、特に30%以上が好ましい。具体的な蛍光性化合物は、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

【0037】

ここでの蛍光量子収率も、前記第4版実験化学講座7の分光ⅠⅠの362頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定することが出来る。

【0038】

前記燐光性化合物は、前記のような燐光量子収率が、25において0.001以上である他、前記ホストとなる蛍光性化合物の蛍光極大波長よりも長い燐光発光極大波長を有するものである。これにより、例えば、ホストとなる蛍光性化合物の発光極大波長より長波の燐光性化合物を用いて燐光性化合物の発光、即ち三重項状態を利用した、ホスト化合物の蛍光極大波長よりも長波において電界発光するEL素子を得ることができる。従って、用いられる燐光性化合物の燐光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には、中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで得られる発光波長を変化させることができる。

【0039】

例えば、350~440nmの領域に蛍光極大波長を有する蛍光性化合物をホスト化合物として用い、例えば、緑の領域に燐光を有するイリジウム錯体を用いることで緑領域に電

10

20

【0040】

又、別の形態では、前記のように、ホスト化合物としての蛍光性化合物Aと燐光性化合物の他に、燐光性化合物からの発光の極大波長よりも長波な領域に、蛍光極大波長を有するもう一つの蛍光性化合物Bを少なくとも1種含有する場合もあり、蛍光性化合物Aと燐光性化合物からのエネルギー移動で、有機EL素子としての電界発光は蛍光性化合物Bからの発光を得ることも出来る。

【0041】

本明細書の蛍光性化合物が発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

30

【0042】

以下、本発明に用いられるカルバゾール誘導体について説明する。まず、一般式(1)について説明する。

【0043】

一般式(1)において、 $R_1 \sim R_{13}$ は水素原子または一価の置換基を表し、そのうち、 $R_1 \sim R_8$ の少なくとも1つは一般式(2)に示す構造を有する。 $R_1 \sim R_{13}$ で表される一価の置換基としては、アルキル基(メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、*t*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、ナフチル基、*p*-トリル基、*p*-クロロフェニル基等)、アルケニル基(ビニル基、プロペニル基、スチリル基等)、アルキニル基(エチニル基等)、アルキルオキシ基(メトキシ基、エトキシ基、*i*-プロポキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基、*i*-プロピルチオ基等)、アリールチオ基(フェニルチオ基等)、アミノ基、アルキルアミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基等)、アリールアミノ基(アニリノ基、ジフェニルアミノ基等)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、シアノ基、ニトロ基、複素環基(ピロール基、ピロリジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基等)、シリル基(トリ

40

50

メチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等)等が挙げられる。それぞれの置換基はさらに置換基を有していても良い。また、置換基同士が結合し、環を形成しても良い。

【0044】

一般式(2)において、 $Z_1$ 、 $Z_2$ は環を形成するのに必要な原子群、 $R_{21} \sim R_{24}$ は水素原子または一価の置換基を表し、 $n$ は0または1を表し、 $n$ が0のとき、 $R_{23}$ および $R_{24}$ の少なくとも1つは一価の置換基を表し、 $n$ が1のとき、 $R_{21} \sim R_{24}$ の少なくとも1つは一価の置換基を表す。 $R_{21} \sim R_{24}$ で表される一価の置換基としては $R_1 \sim R_{13}$ で表される一価の置換基と同様のものが挙げられる。

【0045】

一般式(1)において、好ましくは $R_1 \sim R_8$ で表される一価の置換基のうち少なくとも1つがカルバゾール骨格を有するときである。一般式(2)において、好ましくは、 $R_{21} \sim R_{24}$ の少なくとも1つがアルキル基である時であり、より好ましくは $n$ が0であり、 $R_{23}$ および $R_{24}$ が一価の置換基である時、または、 $n$ が1であり、 $R_{21} \sim R_{24}$ のうち少なくとも2つが一価の置換基である時であり、最も好ましいのは、 $n$ が1であり、 $R_{21} \sim R_{24}$ の全てが一価の置換基である時である。

【0046】

以下に、具体的化合物例を示すが、本発明における化合物がこれらに限定されるものではない。

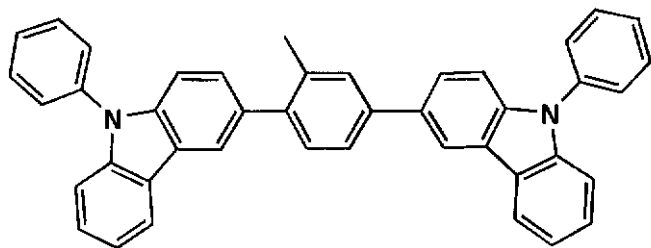
【0047】

【化6】

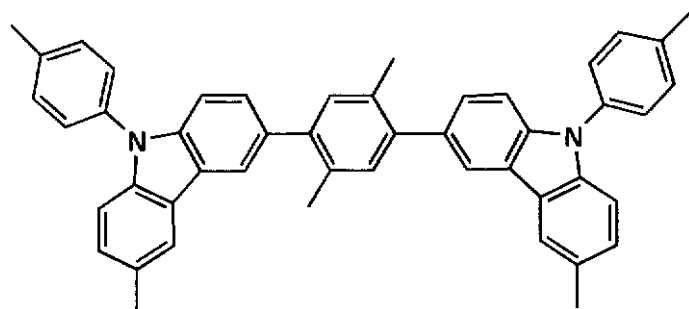
10

20

1

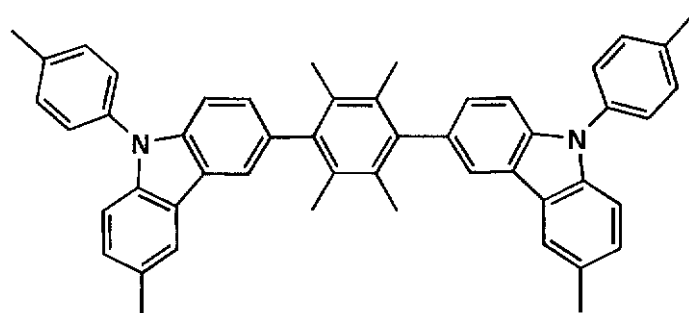


2



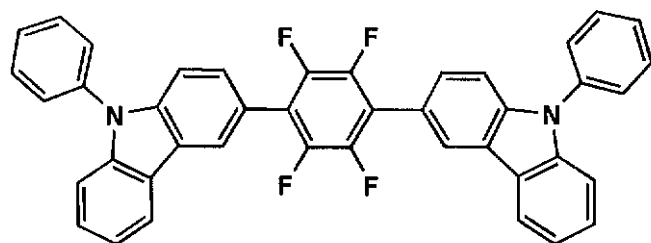
10

3



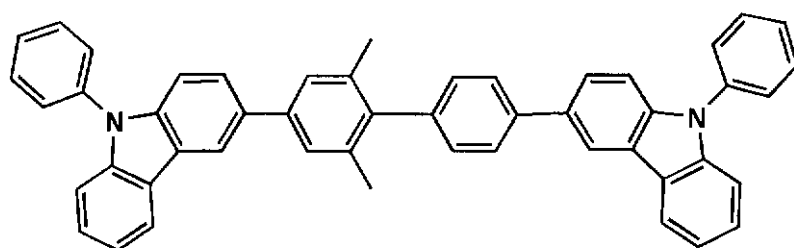
20

4



30

5

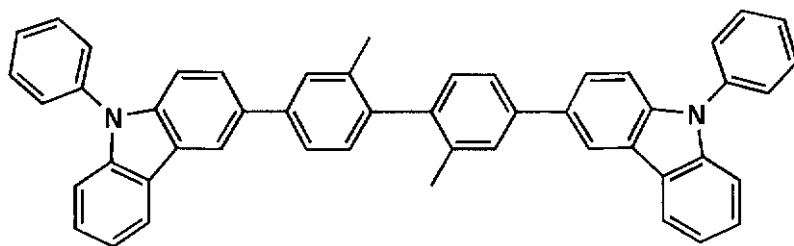


40

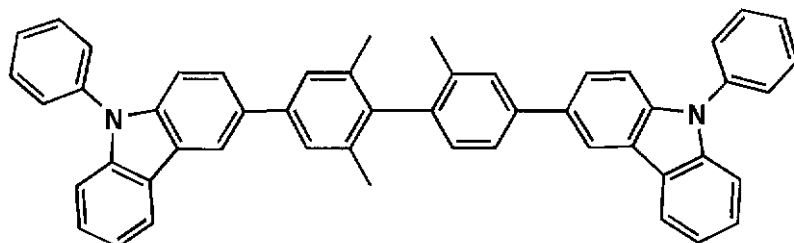
【 0 0 4 8 】

【 化 7 】

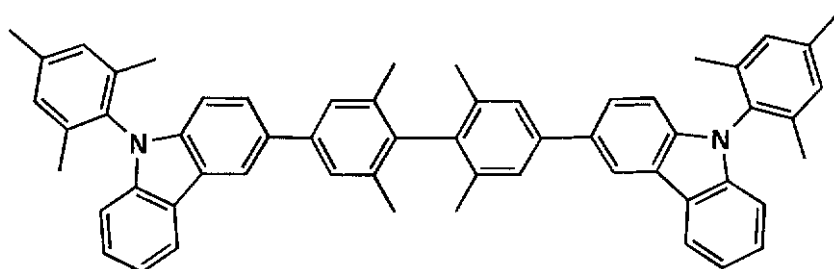
6



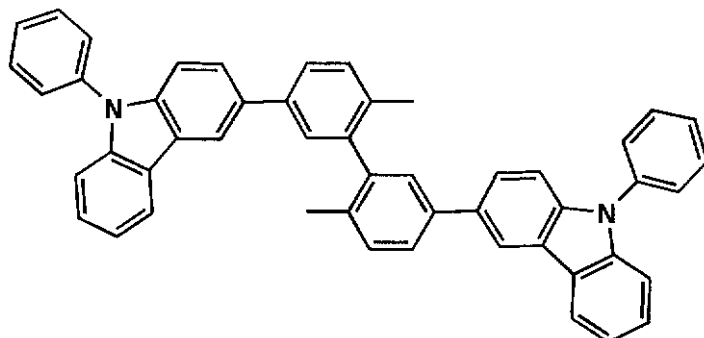
7



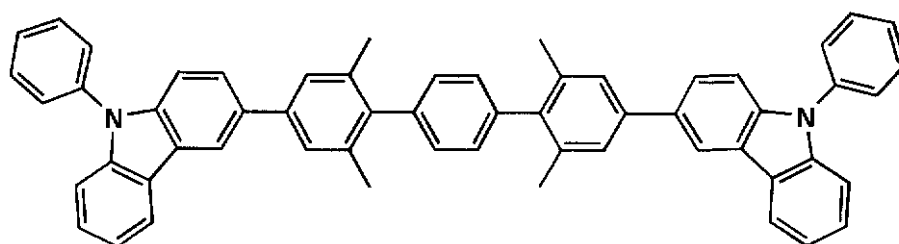
8



9



10



10

20

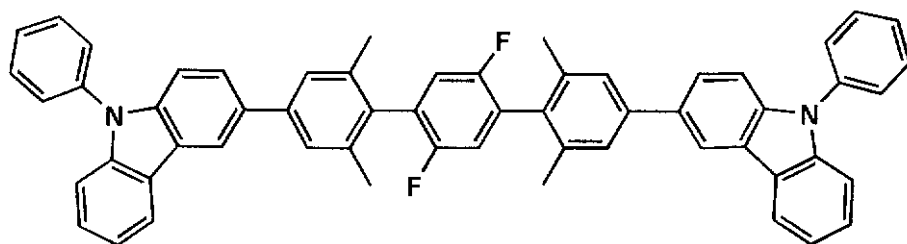
30

40

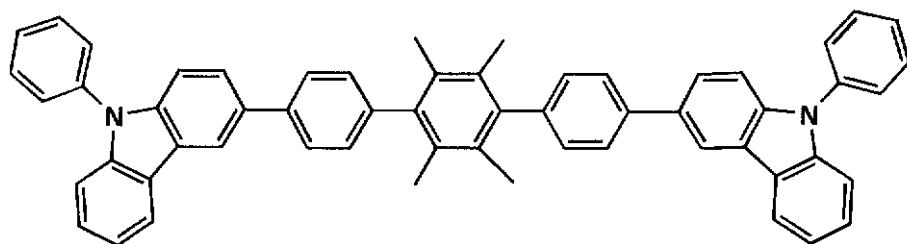
【 0 0 4 9 】

【 化 8 】

11

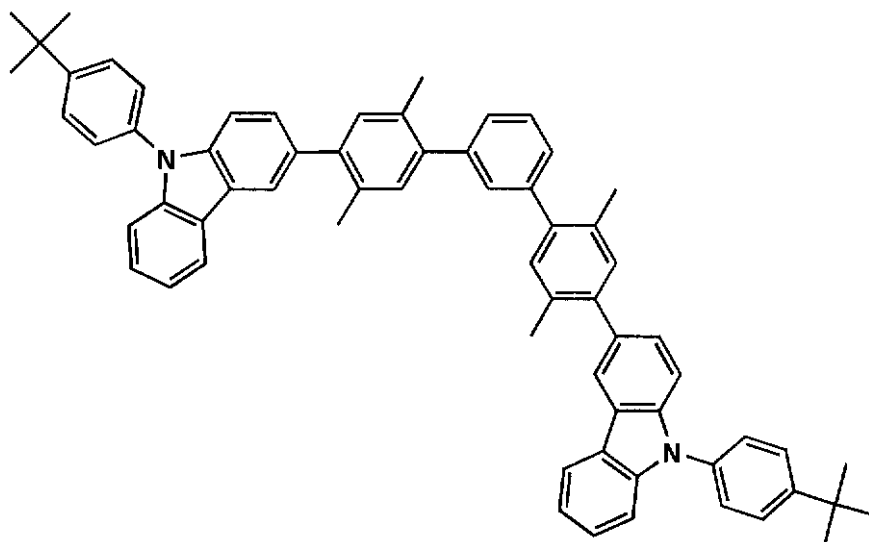


12



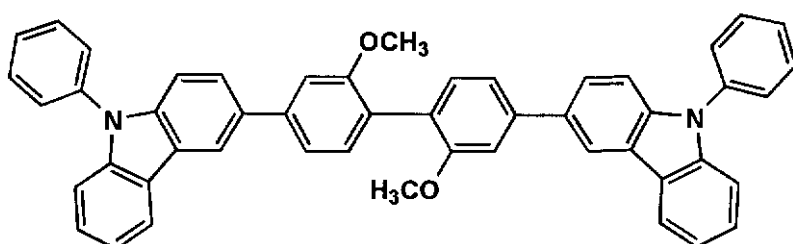
10

13



20

14



40

【 0 0 5 0 】

【 化 9 】

Cc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-c3ccc(cc3)-c4c5ccccc5n(c4)c6ccccc6

Chemical structure of compound 1: c1ccc(cc1)n2c(c3ccccc32)-c4ccccc4-c5ccccc5-c6cc(C)c(C)cc6-c7ccc8ccccc8c7

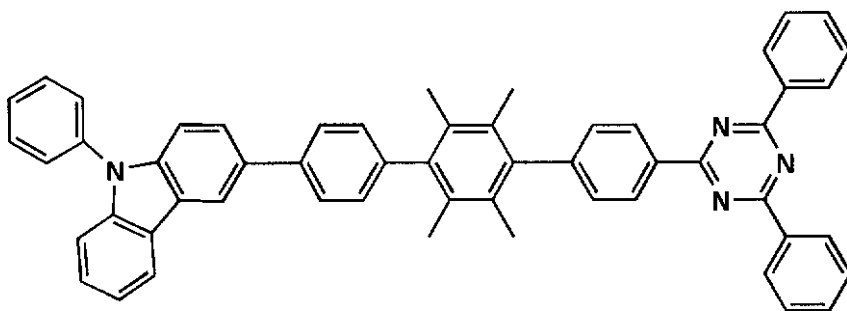
Cc1ccc2c(c1)c3ccccc3n2-c4ccc(cc4)-c5ccc(cc5)-c6cc7c(c6)c8ccccc8n7CC(C)(C)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)-c3cc(C)c(C)cc3-c4ccc(cc4)-c5ccc6c(c5)c7ccccc7n8c6cc8Cc1ccc(cc1-c2ccc(cc2-c3ccc(cc3N4C(=N)C(=N4)c5ccc(cc5C(C)(C)C)N6C7=CC=CC=C6)N8C9=CC=CC=C8)N9C10=CC=CC=C10)c1ccccc1

30

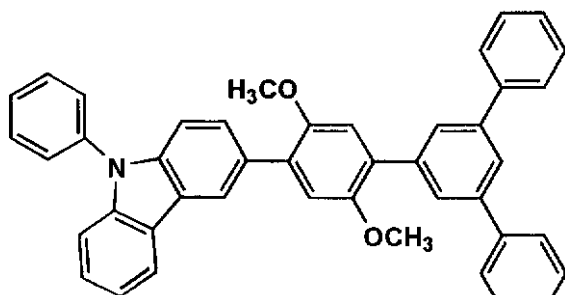
40

【化 1 0】

20

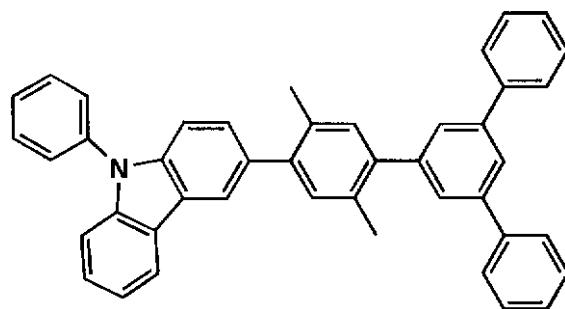


21



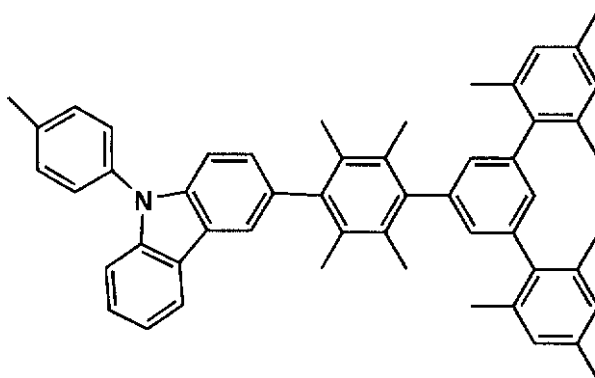
10

22



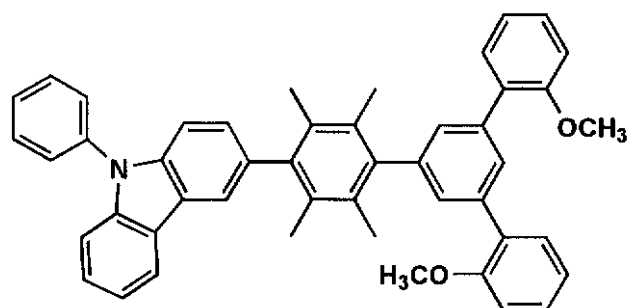
20

23



30

24



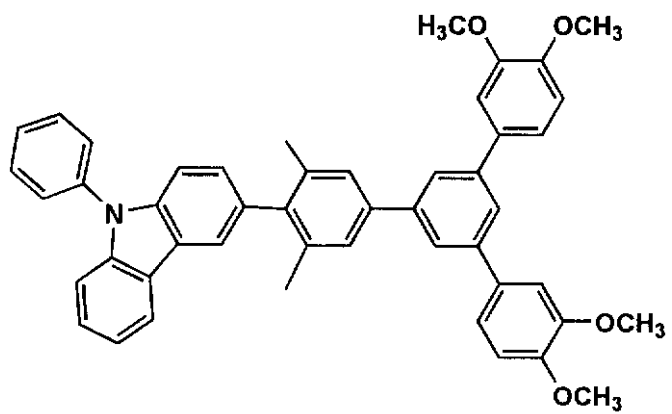
40

【 0 0 5 2 】

【 化 1 1 】

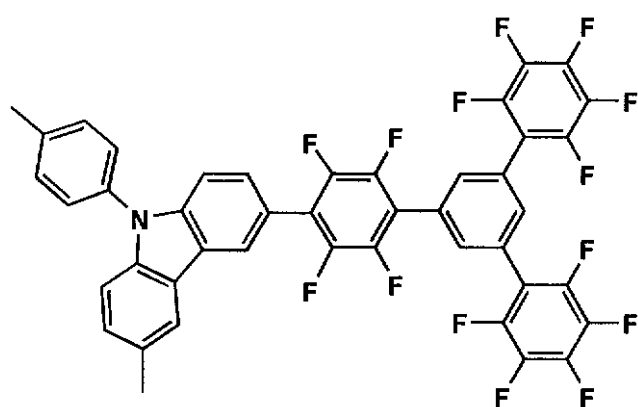


25



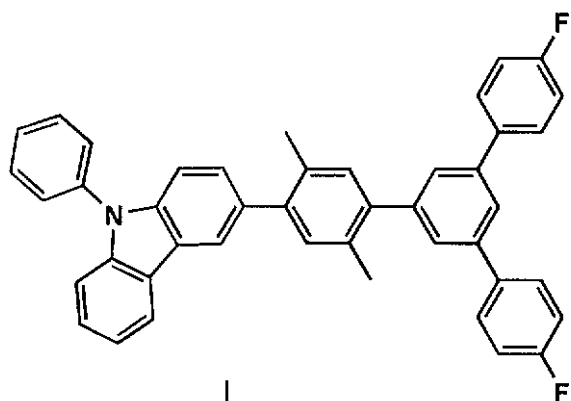
10

26



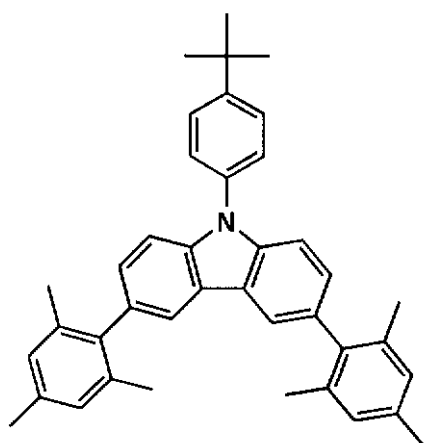
20

27



30

28

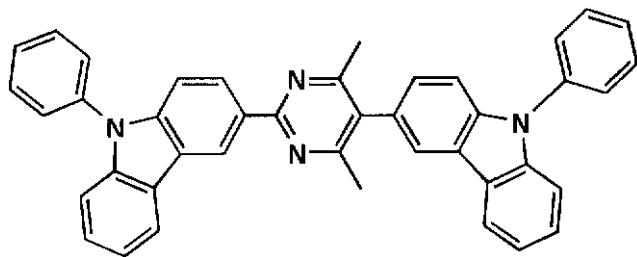


40

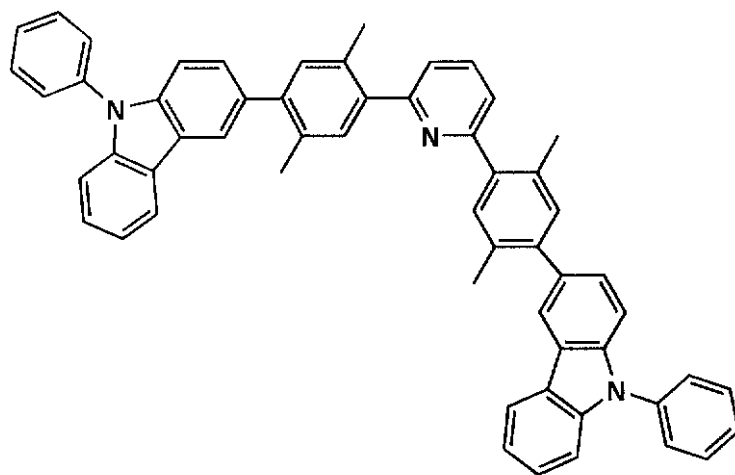
【 0 0 5 3 】

【 化 1 2 】

29



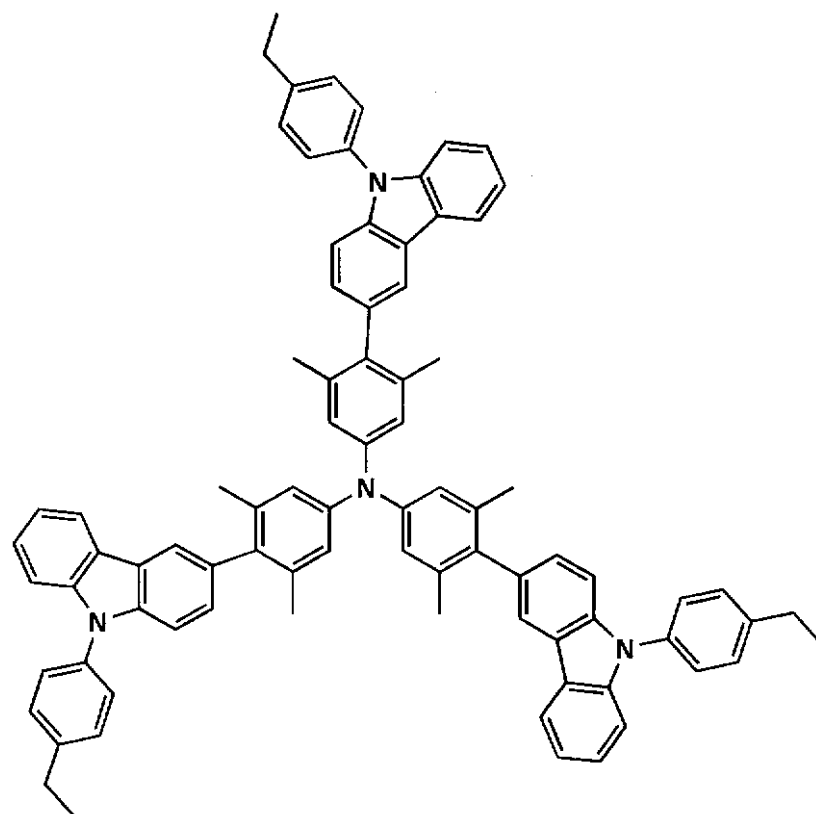
30



10

20

31



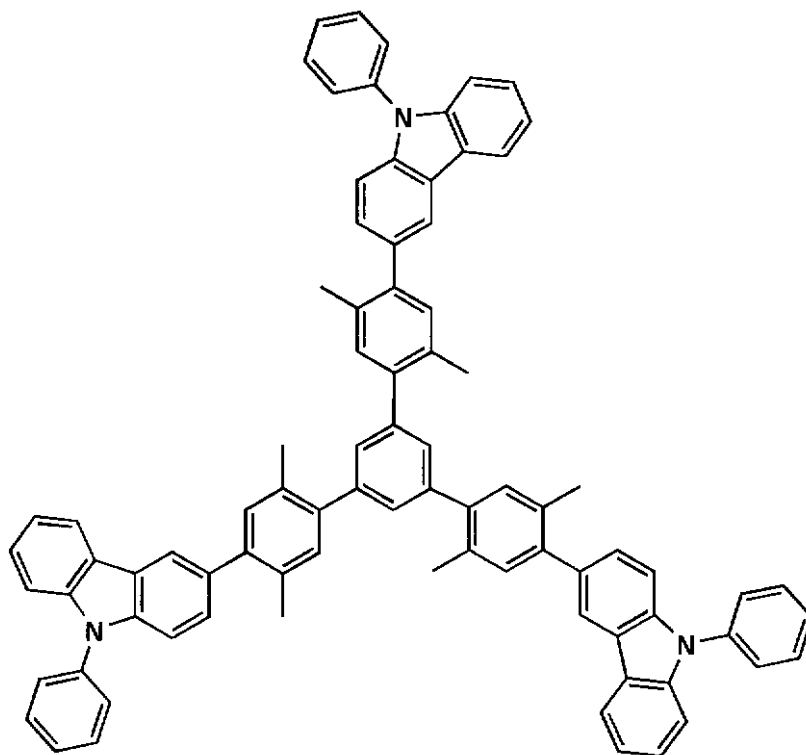
30

40

【 0 0 5 4 】

【 化 1 3 】

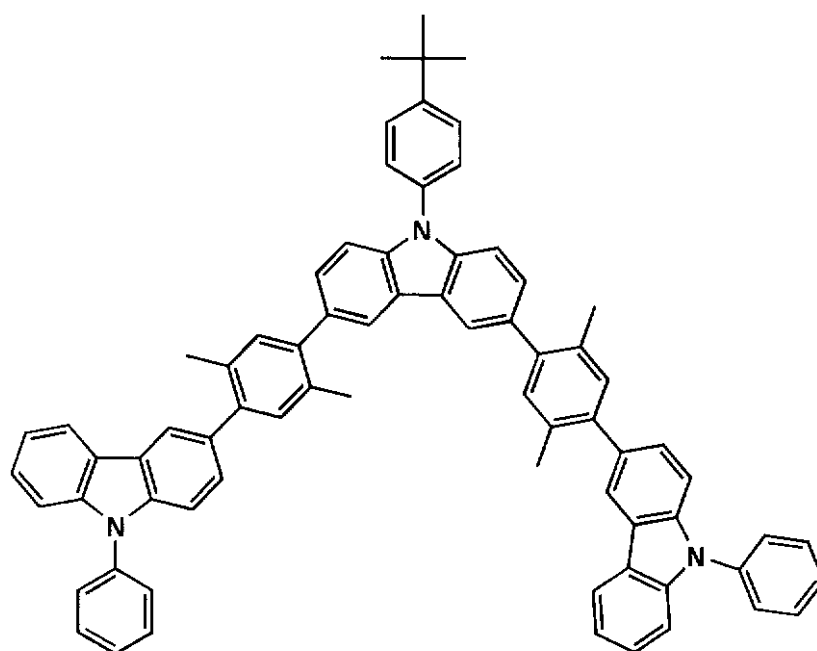
32



10

20

33



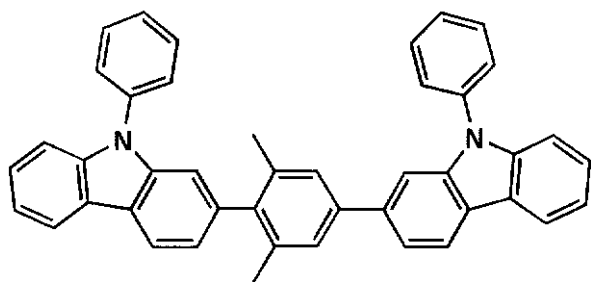
30

40

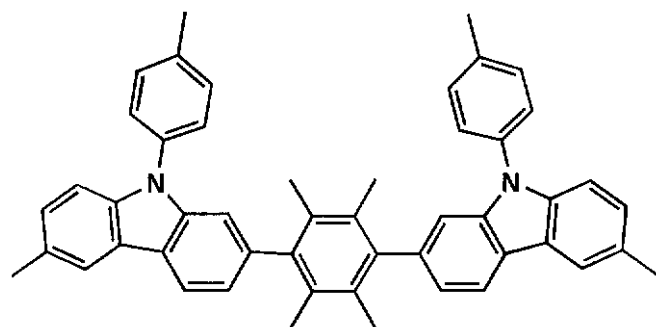
【 0 0 5 5 】

【 化 1 4 】

34

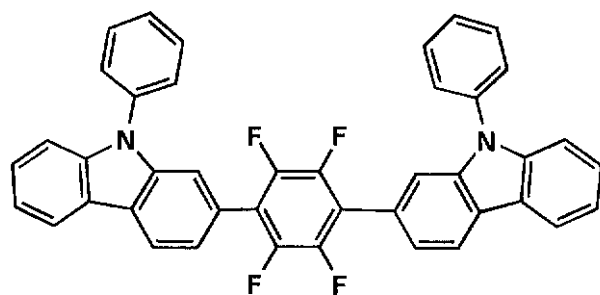


35



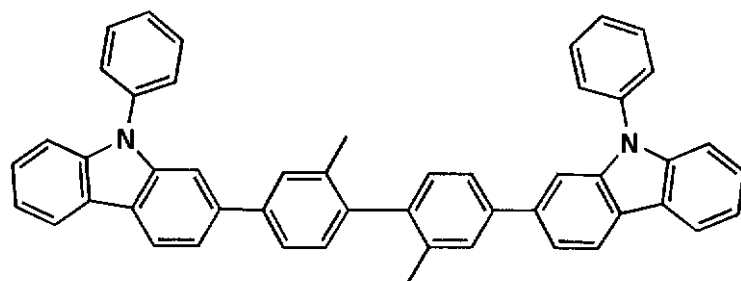
10

36



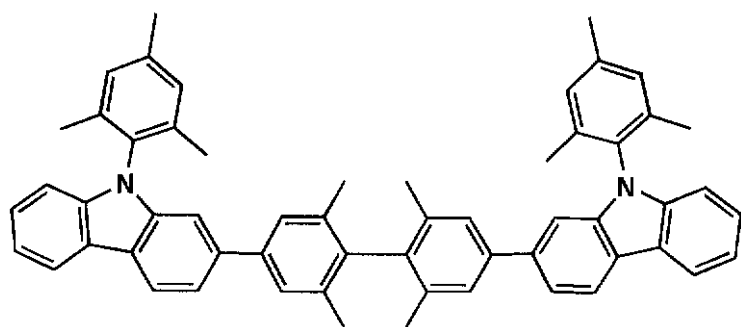
20

37



30

38

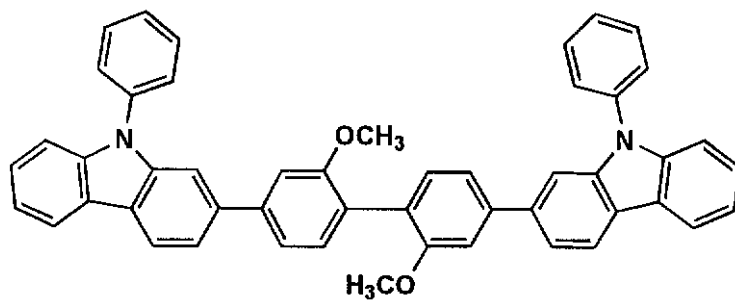


40

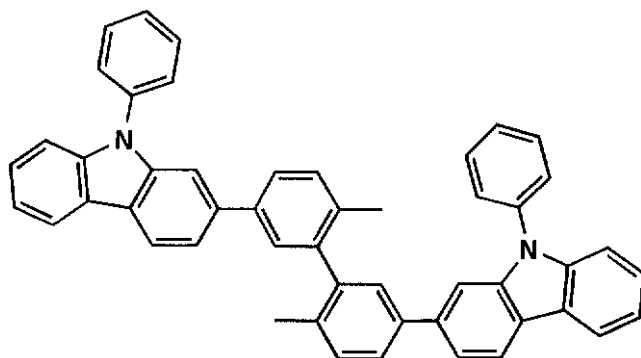
【 0 0 5 6 】

【 化 1 5 】

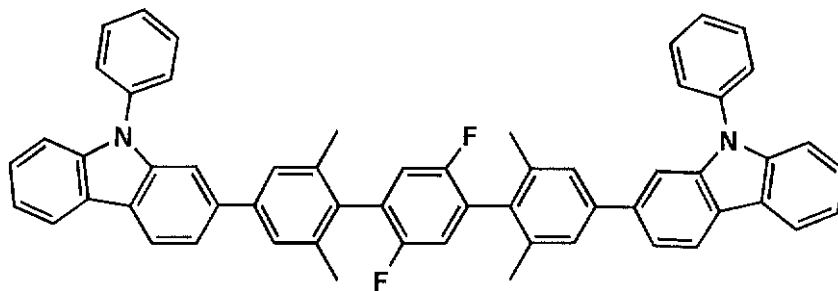
39



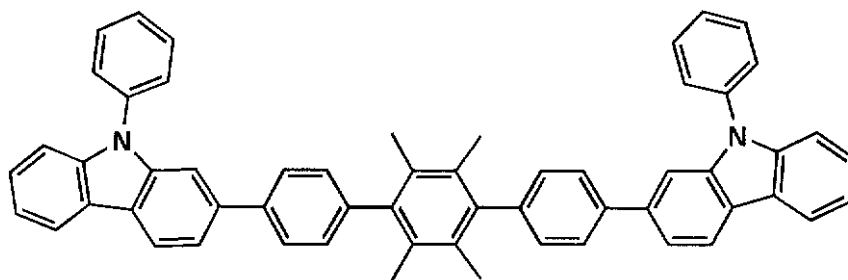
40



41



42



10

20

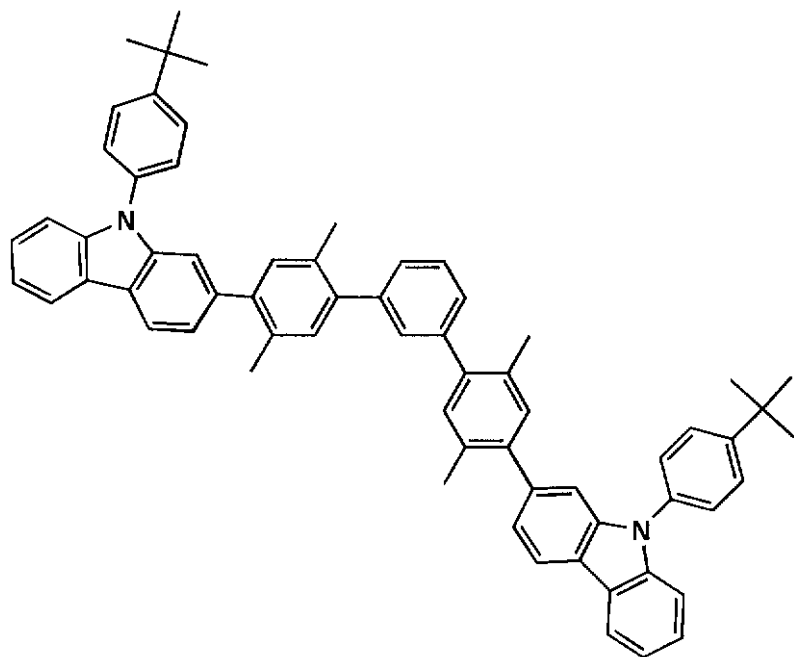
30

40

【 0 0 5 7 】

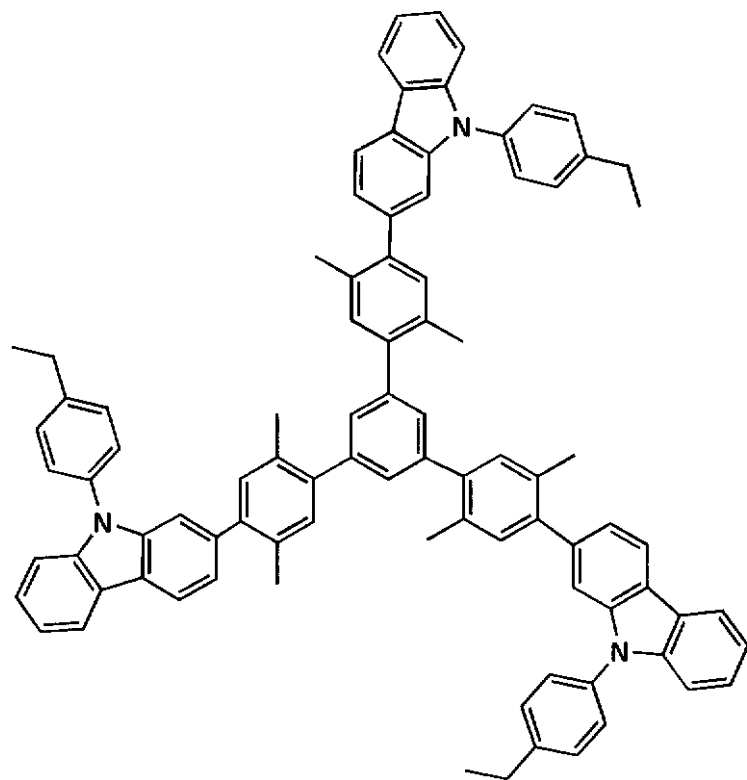
【 化 1 6 】

43



10

44



20

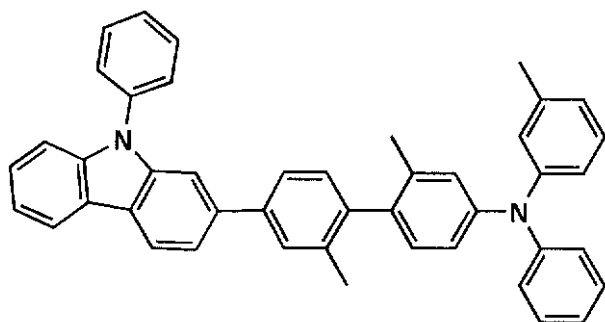
30

40

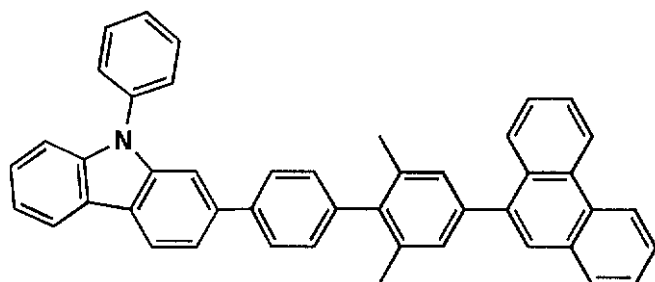
【 0 0 5 8 】

【 化 1 7 】

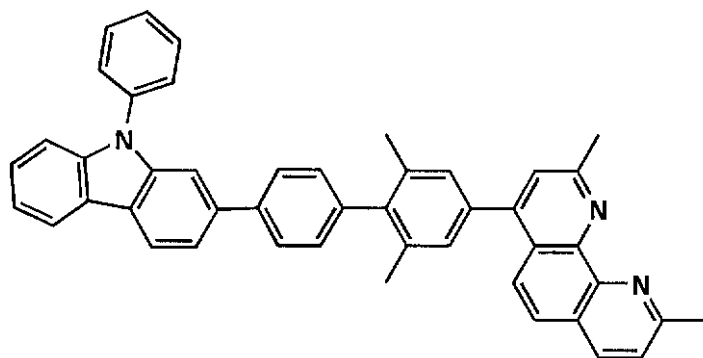
45



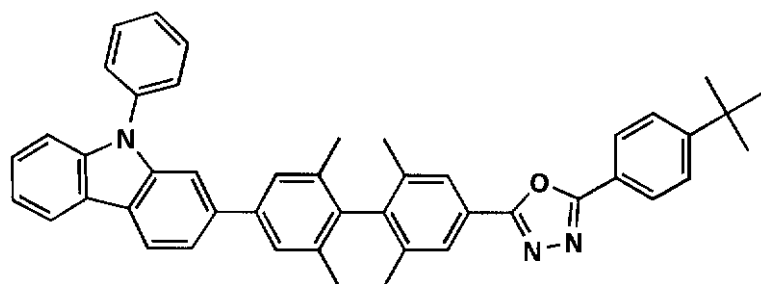
46



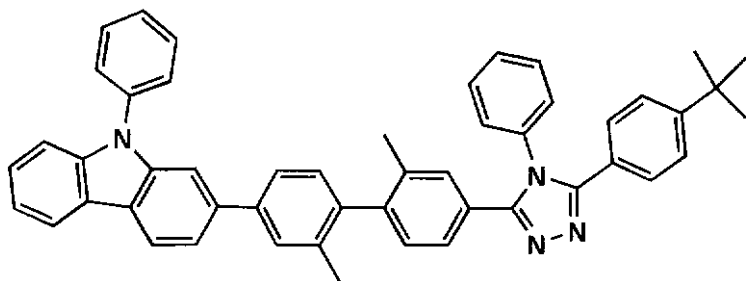
47



48



49



10

20

30

40

【 0 0 5 9 】

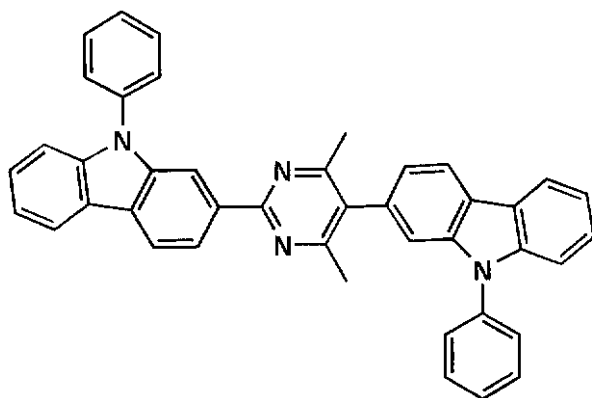
【 化 1 8 】

c1ccc(cc1)n2c3ccccc3cc2-c4ccc(cc4)-c5cc(C)c(C)c(C)c5-c6ccc(cc6)-c7nc8ccccc8n7Cc1ccc(N2C(=O)c3ccccc3c2c4ccc(cc4)-c5cc(C)c(C)c(C)c5-c6ccc(cc6)-c7cc(C)c(C)c(C)c7-c8cc(C)c(C)c(C)c8)cc5)cc1Cc1ccc(N2C=C(C=C(C=C2)c3ccc(cc3)-c4c(F)c(F)c(F)c(F)c4-c5ccc(cc5)-c6c(F)c(F)c(F)c(F)c6)c7ccccc7)C=C(C=C1)c8ccccc8

【 化 1 9 】

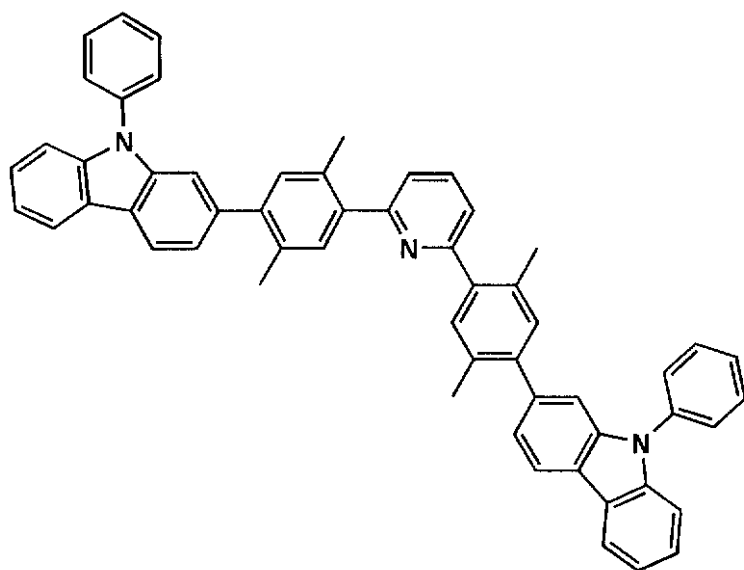


54



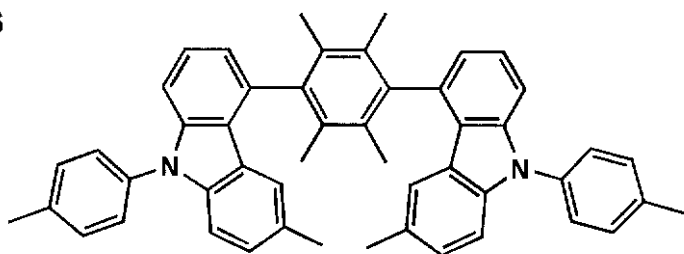
10

55



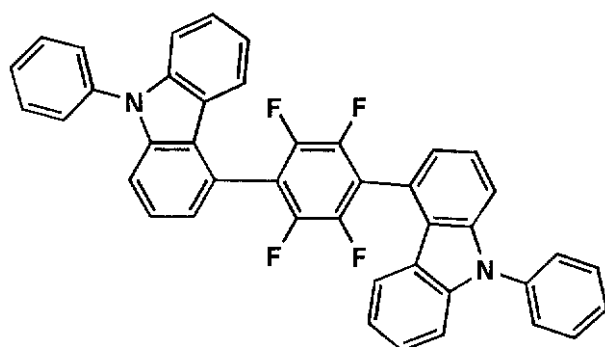
20

56



30

57

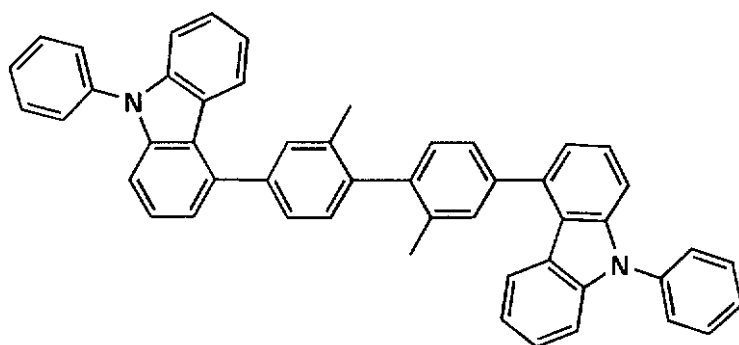


40

【 0 0 6 1 】

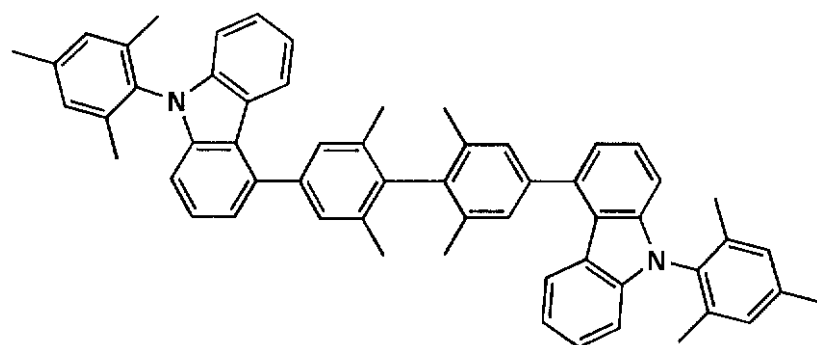
【 化 2 0 】

58



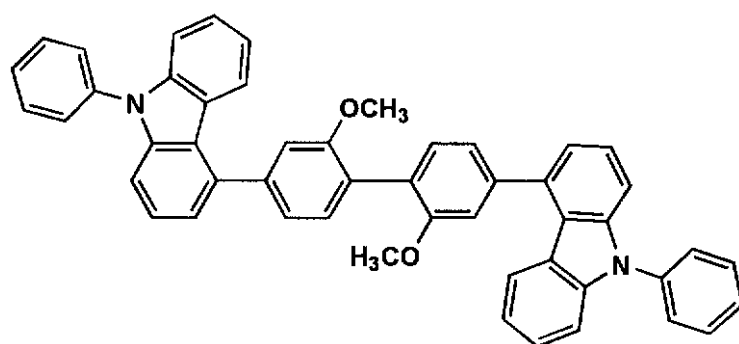
10

59



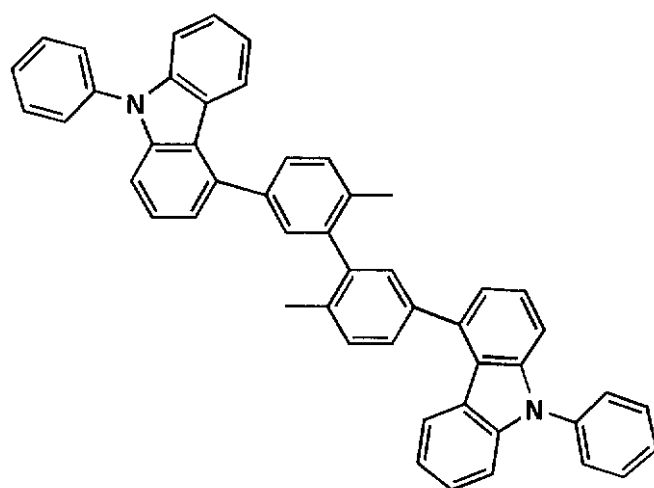
20

60



30

61

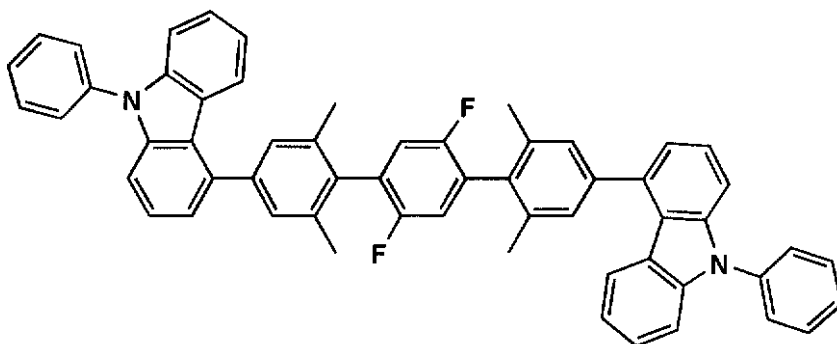


40

【 0 0 6 2 】

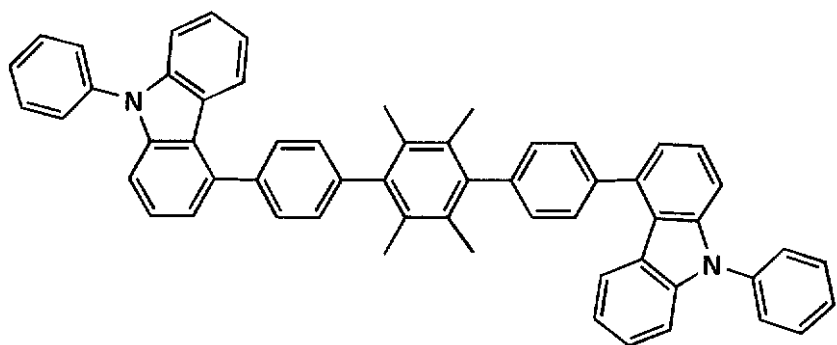
【 化 2 1 】

62



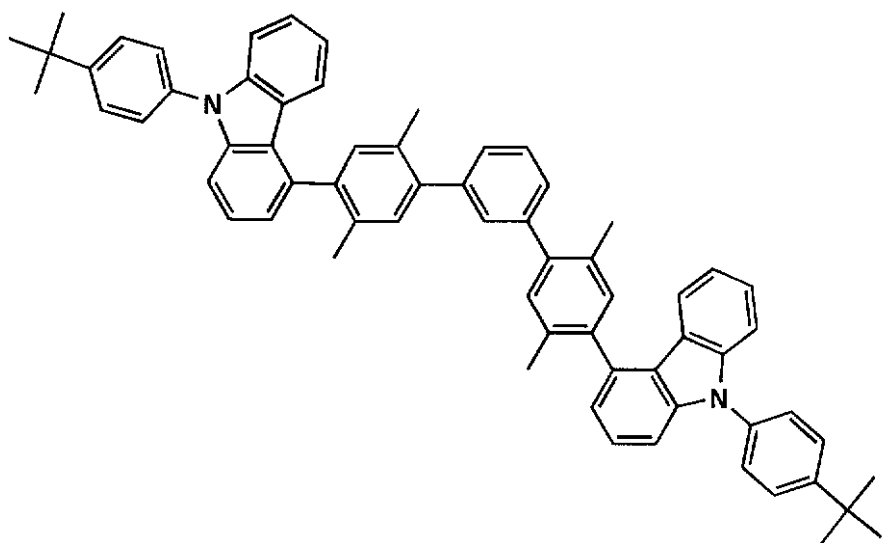
10

63



20

64



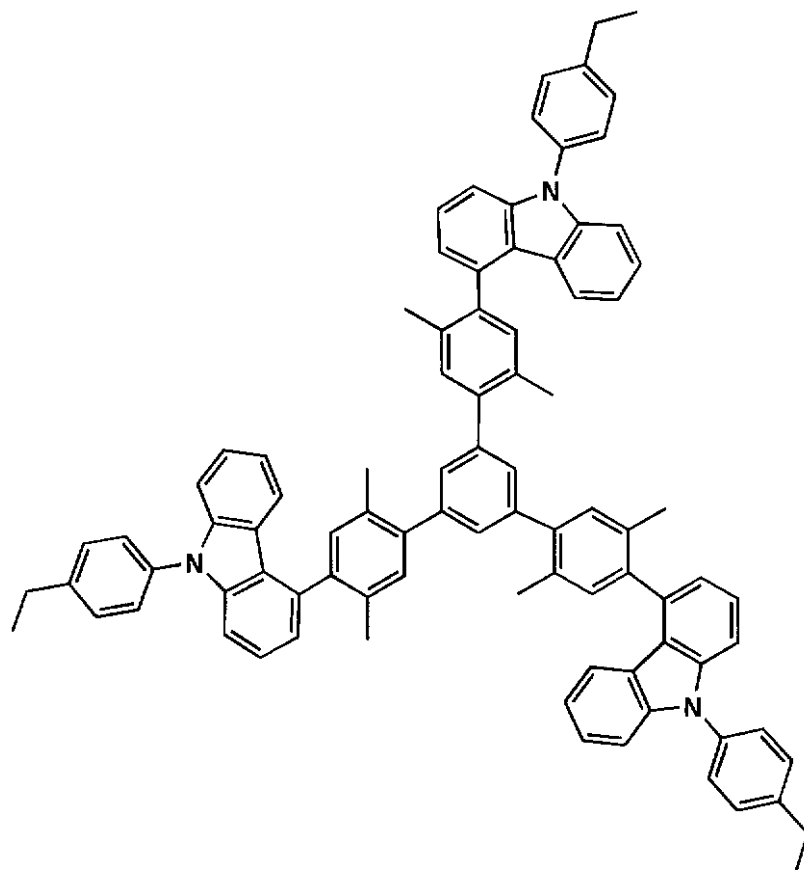
30

40

【 0 0 6 3 】

【 化 2 2 】

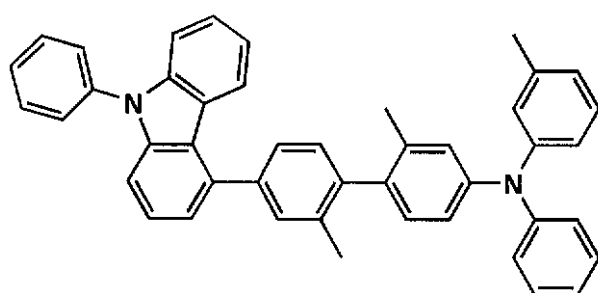
65



10

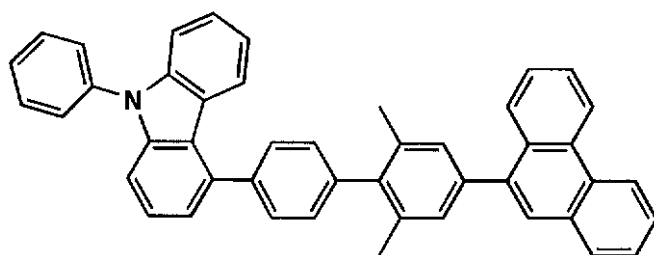
20

66



30

67

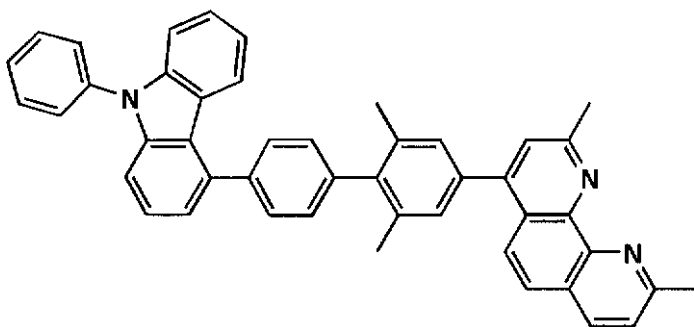


40

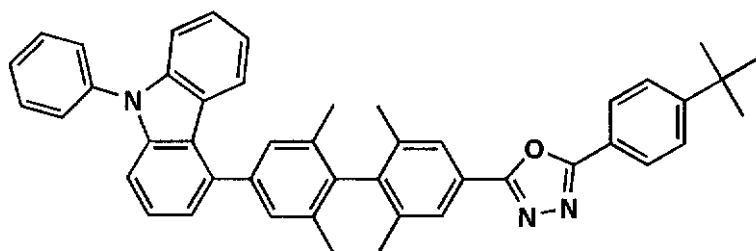
【 0 0 6 4 】

【 化 2 3 】

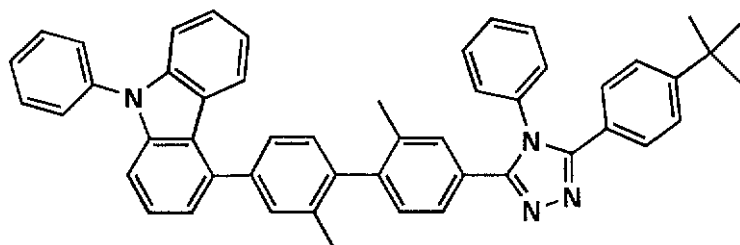
68



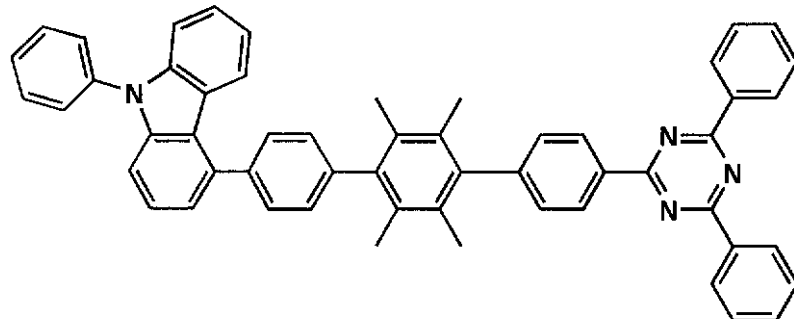
69



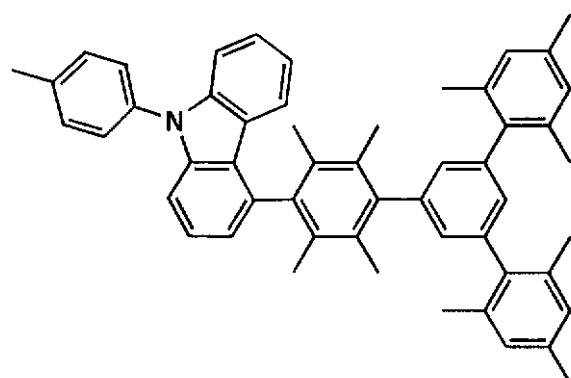
70



71



72



10

20

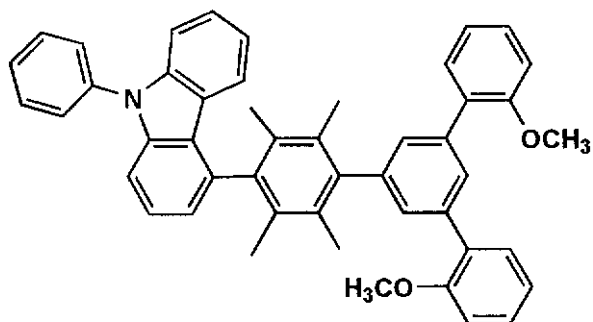
30

40

【 0 0 6 5 】

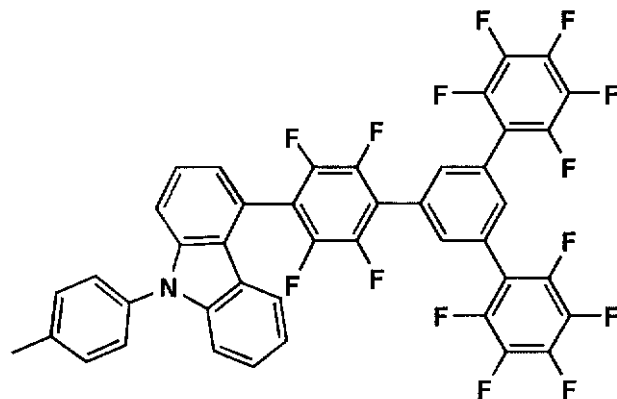
【 化 2 4 】

73



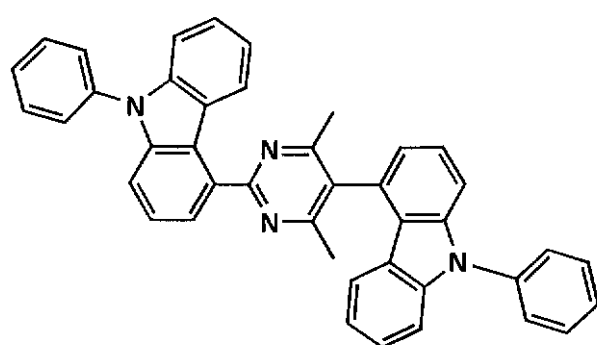
10

74



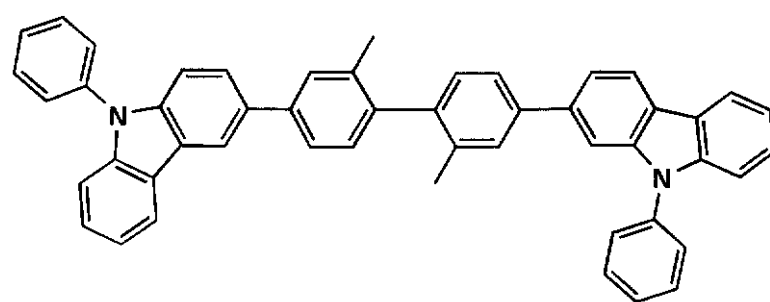
20

75



30

76



40

## 【 0 0 6 6 】

又、本発明の化合物の分子量は600～2000であることが好ましい。分子量が600～2000であるとT<sub>g</sub>（ガラス転移温度）が上昇し、熱安定性が向上し、素子寿命が改善される。より好ましい分子量は800～2000である。

## 【 0 0 6 7 】

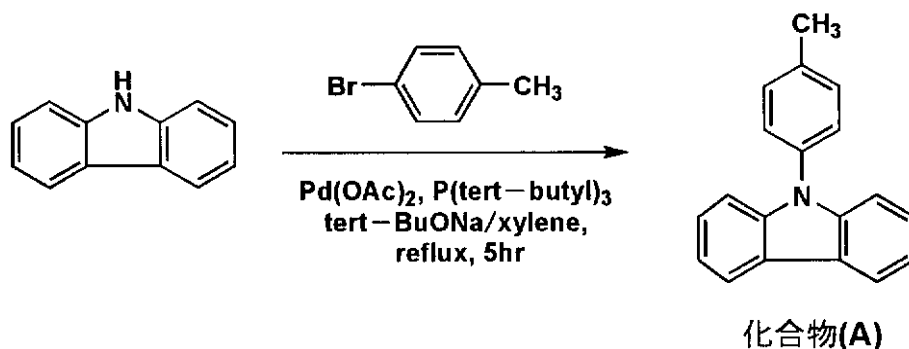
次に本発明の一般式（1）で表される化合物の代表的な合成例を述べる。

合成例 化合物（2）の合成

50

【 0 0 6 8 】

【 化 2 5 】



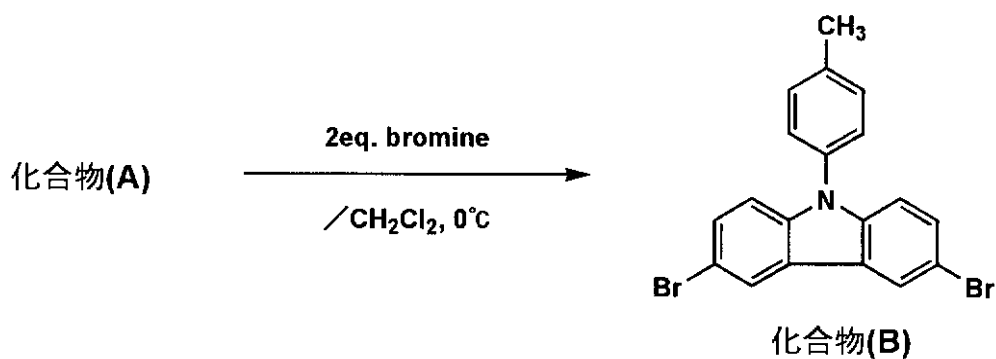
10

【 0 0 6 9 】

窒素雰囲気下、酢酸パラジウム 0.33 g とトリ-tert-ブチルホスフィン 1.4 ml を脱水キシレン 200 ml に加えた。その後、4-プロモトルエンを 25 g、カルバゾール 25 g、ナトリウム-tert-ブトキシド 15 g を添加し、6 時間加熱還流した。その後、抽出処理、乾燥、濃縮、カラム精製することで、化合物 (A) を 28 g 得た。( 20 収率 75% )

【 0 0 7 0 】

【 化 2 6 】



30

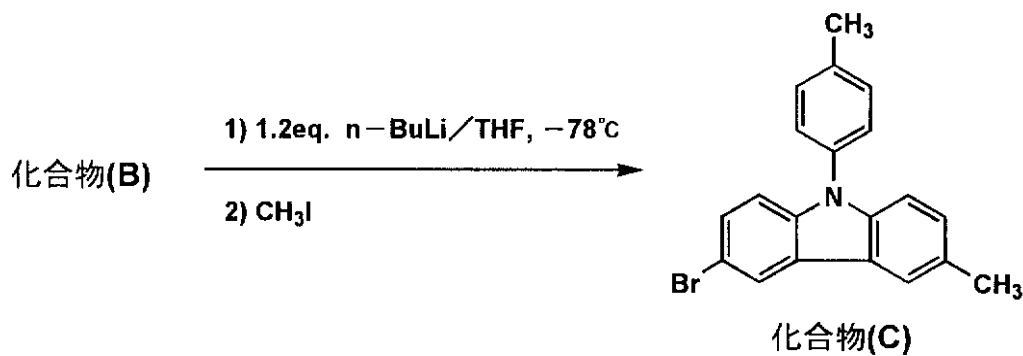
【 0 0 7 1 】

次に塩化メチレン 800 ml に化合物 (A) 25 g を加え、これに 0 度で 31 g の臭素を滴下し、1 時間攪拌後抽出処理、乾燥、濃縮、再結晶することで 38 g の化合物 (B) を得た。( 収率 94% )

40

【 0 0 7 2 】

【 化 2 7 】



10

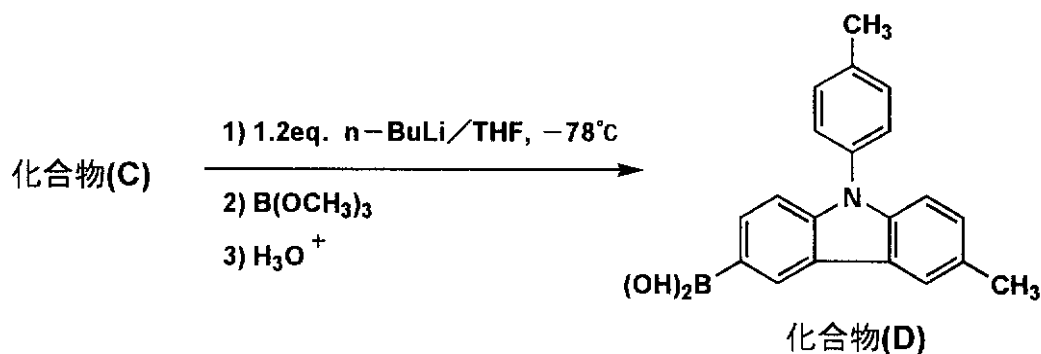
## 【 0 0 7 3 】

化合物 ( B ) 3 0 g を窒素雰囲気下脱水テトラヒドロフラン 4 5 0 m l に溶解し、 - 6 0 で n - ブチルリチウム - ヘキサン ( 1 . 5 M / L ) 溶液を 5 8 m l 滴下し、 3 0 分撹拌後、ヨードメタン 1 1 m l を滴下した後、室温に戻し、抽出処理、乾燥、濃縮、再結晶することで化合物 ( C ) を 2 0 g 得た。(収率 8 0 % )

## 【 0 0 7 4 】

## 【 化 2 8 】

20



30

## 【 0 0 7 5 】

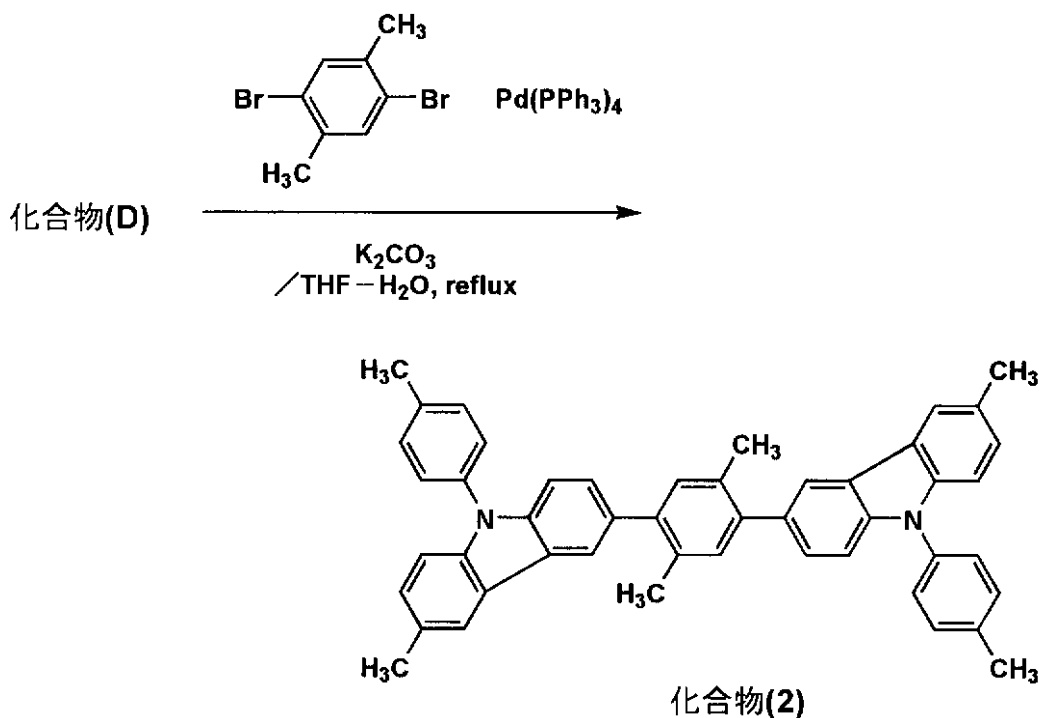
化合物 ( C ) 2 0 g を窒素雰囲気下脱水テトラヒドロフラン 2 0 0 m l に溶解し、 - 7 8 で n - ブチルリチウム - ヘキサン ( 1 . 5 M / L ) 溶液を 4 8 m l 滴下し、 3 0 分撹拌後、トリメトキシボラン 1 5 m l のテトラヒドロフラン 2 5 m l 溶液を滴下した後、反応溶液に酸を加え、pH = 2 にした。反応溶液を抽出、乾燥、濃縮して得られた化合物 ( D ) を含む反応生成物を精製せずに次のステップに用いた。

## 【 0 0 7 6 】

## 【 化 2 9 】

40





10

20

## 【0077】

得られた化合物(D)を含む反応生成物と2,5-ジブロモパラキシレン6.85gをテトラヒドロフラン400mlに溶解し、炭酸カリウム15.7gをごく少量の水に溶かした溶液を加え、窒素を15分間吹き込んだ後でテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)を1.8g加え、16時間加熱還流した。反応溶液を抽出処理、乾燥、濃縮、カラム精製、昇華精製を行うことで化合物(2)を4.9g得た。(収率29%)NMR及びマスペクトルにより目的物であることを確認した。その他の化合物も同様な方法或いは公知の方法によって製造が可能である。

30

## 【0078】

本発明の化合物は有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する何れの層に含有していても良いが、特に、ホスト化合物として発光層に含有する場合、または、電子輸送層に含有する場合に、発光輝度、発光効率の向上および耐久性の両立を達成した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

## 【0079】

以下、有機EL素子について説明する。有機EL素子における発光層は、広義の意味では、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する層のことを指す。具体的には、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する化合物を含有する層のことを指す。通常、EL素子是一对の電極の間に発光層を挟持した構造をとる。

40

## 【0080】

本発明の有機EL素子は、必要に応じ発光層の他に、正孔輸送層、電子輸送層、陽極バッファ層及び陰極バッファ層等を有し、陰極と陽極で挟持された構造をとる。具体的には以下に示される構造が挙げられる。

(i) 陽極 / 発光層 / 陰極

(ii) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

(iii) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(iv) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(v) 陽極 / 陽極バッファ層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極バッファ層 /

50

## 陰極

上記化合物を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜を形成する方法があるが、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の熔融状態又は液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜（分子累積膜）と、凝集構造、高次構造の相違やそれに起因する機能的な相違により区別することができる。

## 【0081】

又、この発光層は、特開昭57-51781号に記載されているように、樹脂などの結着材と共に発光材料として上記化合物を溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法などにより塗布して薄膜形成することにより得ることができる。

10

## 【0082】

このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm～5μmの範囲である。

## 【0083】

次に正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層等、発光層と組み合わせてEL素子を構成するその他の層について説明する。

## 【0084】

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層、正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極、電子注入層又は電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔注入層もしくは正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層、正孔輸送層の材料（以下、正孔注入材料、正孔輸送材料という）については、前記の陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有する性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

20

## 【0085】

上記正孔注入材料、正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。この正孔注入材料、正孔輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、又、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔注入材料、正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

30

## 【0086】

上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N,N-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル；N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)；2,2'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン；1,1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン；N,N,N,N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル；1,1'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン；ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン；ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン；N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル；N,N,N,N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

40

50

; 4, 4 - ビス (ジフェニルアミノ) クオードリフェニル; N, N, N - トリ (p - トリル) アミン; 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4 - [ 4 - (ジ - p - トリルアミノ) スチリル] スチルベン; 4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル) ベンゼン; 3 - メトキシ - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン; N - フェニルカルバゾール、更に米国特許第 5, 061, 569 号明細書に記載されている 2 個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば 4, 4 - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル (NPD)、特開平 4 - 308688 号公報に記載されているトリフェニルアミノユニットが 3 つスターバースト型に連結された 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 (MTDAT A) などが挙げられる。

10

## 【0087】

更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

## 【0088】

又、p 型 - Si、p 型 - SiC などの無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記正孔注入材料、正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB 法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は 5 nm ~ 5 μm 程度である。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

20

## 【0089】

更に、必要に応じて用いられる電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

## 【0090】

この電子輸送層に用いられる材料 (以下、電子輸送材料という) の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。

30

## 【0091】

更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

## 【0092】

又、8 - キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス (8 - キノリノール) アルミニウム (Alq)、トリス (5, 7 - ジクロロ - 8 - キノリノール) アルミニウム、トリス (5, 7 - ジブromo - 8 - キノリノール) アルミニウム、トリス (2 - メチル - 8 - キノリノール) アルミニウム、トリス (5 - メチル - 8 - キノリノール) アルミニウム、ビス (8 - キノリノール) 亜鉛 (Znq) など、及びこれらの金属錯体の中心金属が In、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga 又は Pb に置き替わった金属錯体も、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることができる。又、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n 型 - Si、n 型 - SiC などの無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

40

## 【0093】

この電子輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、L

50

B法などの公知の薄膜形成法により製膜して形成することができる。電子輸送層の膜厚は特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmの範囲で選ばれる。この電子輸送層は、これらの電子輸送材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、或いは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0094】

又、本発明においては、蛍光性化合物は発光層のみに限定することではなく、発光層に隣接した正孔輸送層、又は電子輸送層に前記蛍光性化合物のホスト化合物となる蛍光性化合物と同じ領域に蛍光極大波長を有する蛍光性化合物を少なくとも1種含有させてもよく、それにより更にEL素子の発光効率を高めることができる。これらの正孔輸送層や電子輸送層に含有される蛍光性化合物としては、発光層に含有されるものと同様に蛍光極大波長が350 ~ 440 nm、更に好ましくは390 ~ 410 nmの範囲にある蛍光性化合物が用いられる。

10

【0095】

又、本発明においては、発光効率、及び耐久性の点から一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物を電子輸送層に含有することが好ましい。

【0096】

本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基盤は、ガラス、プラスチックなどの種類には特に限定はなく、又、透明のものであれば特に制限はない。本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基盤としては例えばガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。

20

【0097】

光透過性プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。

【0098】

次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明する。

30

【0099】

まず適当な基板上に、所望の電極用物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μm以下、好ましくは10 ~ 200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させて陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層/電子注入層からなる薄膜を形成させる。

【0100】

更に、陽極と発光層又は正孔注入層の間、及び、陰極と発光層又は電子注入層との間にはバッファ層(電極界面層)を存在させてもよい。

【0101】

バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(第123頁~第166頁)に詳細に記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

40

【0102】

陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0103】

50

陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウム、酸化リチウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0104】

上記バッファ層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1~100nmの範囲が好ましい。

【0105】

更に上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、例えば特開平11-204258号、同11-204359号、及び「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第237頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック)層などのような機能層を有していても良い。

【0106】

バッファ層は、陰極バッファ層又は陽極バッファ層の少なくとも何れか1つの層内に一般式(1)又は(2)で表される化合物の少なくとも1種が存在して、発光層として機能してもよい。

【0107】

次に有機EL素子の電極について説明する。有機EL素子の電極は、陰極と陽極からなる。

【0108】

この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

【0109】

上記陽極は蒸着やスパッタリングなどの方法によりこれらの電極物質の薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、或いはパターン精度をあまり必要としない場合(100μm以上程度)は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、又、陽極としてのシート抵抗は数百Ω以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選ばれる。

【0110】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。又、陰極としてのシート抵抗は数百Ω以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。尚、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極の何れか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上するので好都合である。

【0111】

10

20

30

40

50

次に有機EL素子の作製方法について説明する。

薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。薄膜化に真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度  $50 \sim 450$ 、真空度  $10^{-6} \sim 10^{-3}$  Pa、蒸着速度  $0.01 \sim 50$  nm/秒、基板温度  $-50 \sim 300$ 、膜厚  $5$  nm  $\sim 5$   $\mu$ m の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

#### 【0112】

前記の様に、適当な基板上に所望の電極用物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を  $1$   $\mu$ m 以下、好ましくは  $10 \sim 200$  nm の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させて陽極を作製した後、該陽極上に前記の通り正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層/電子注入層からなる各層薄膜を形成させた後、その上に陰極用物質からなる薄膜を  $1$   $\mu$ m 以下、好ましくは  $50 \sim 200$  nm の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させて陰極を設け、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫してこの様に正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧  $5 \sim 40$  V 程度を印加すると、発光が観測できる。又、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。尚、印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【0113】

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置(ディスプレイ)として使用しても良い。動画再生用の表示装置として使用する場合は駆動方式は単純マトリクス(パッシブマトリクス)方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。又、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

#### 【0114】

本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を図面に基づいて以下に説明する。

#### 【0115】

図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

#### 【0116】

ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。

#### 【0117】

制御部Bは、表示部Aと電氣的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

#### 【0118】

図2は、表示部Aの模式図である。

表示部Aは基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、複数の画素3等とを有する。表示部Aの主要な部材の説明を以下に行う。

#### 【0119】

図においては、画素3の発光した光が、白矢印方向(下方向)へ取り出される場合を示している。

#### 【0120】

配線部の走査線5及び複数のデータ線6は、それぞれ導電材料からなり、走査線5とデー

10

20

30

40

50

タ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している（詳細は図示せず）。

【 0 1 2 1 】

画素 3 は、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

【 0 1 2 2 】

次に、画素の発光プロセスを説明する。

図 3 は、画素の模式図である。

【 0 1 2 3 】

画素は、有機 EL 素子 10、スイッチングトランジスタ 11、駆動トランジスタ 12、コンデンサ 13 等を備えている。複数の画素に有機 EL 素子 10 として、赤色、緑色、青色発光の有機 EL 素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

【 0 1 2 4 】

図 3 において、制御部 B からデータ線 6 を介してスイッチングトランジスタ 11 のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部 B から走査線 5 を介してスイッチングトランジスタ 11 のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ 13 と駆動トランジスタ 12 のゲートに伝達される。

【 0 1 2 5 】

画像データ信号の伝達により、コンデンサ 13 が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ 12 の駆動がオンする。駆動トランジスタ 12 は、ドレインが電源ライン 7 に接続され、ソースが有機 EL 素子 10 の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン 7 から有機 EL 素子 10 に電流が供給される。

【 0 1 2 6 】

制御部 B の順次走査により走査信号が次の走査線 5 に移ると、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ 11 の駆動がオフしてもコンデンサ 13 は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ 12 の駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機 EL 素子 10 の発光が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ 12 が駆動して有機 EL 素子 10 が発光する。

【 0 1 2 7 】

すなわち、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の画素それぞれの有機 EL 素子 10 に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ 11 と駆動トランジスタ 12 を設けて、複数の画素 3 それぞれの有機 EL 素子 10 の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

【 0 1 2 8 】

ここで、有機 EL 素子 10 の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による複数の階調の発光でもよいし、2 値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

【 0 1 2 9 】

また、コンデンサ 13 の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

【 0 1 3 0 】

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機 EL 素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

10

20

30

40

50

## 【0131】

図4は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図4において、複数の走査線5と複数の画像データ線6が画素3を挟んで対向して格子状に設けられている。

## 【0132】

順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。

## 【0133】

パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子が無く、製造コストの低減が計れる。

## 【0134】

10

## 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

## 【0135】

## 実施例1

## 有機EL素子の作製

有機EL素子OLED1-1~1-28を以下のように作製した。

## 【0136】

陽極として100mm×100mm×1.1mmのガラス基板上にITO（インジウムチンオキシド）を150nm成膜した基板（NHテクノグラス社製NA-45）にパターンニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行なった。

20

## 【0137】

この透明支持基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートに-NPDを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにカルバゾール誘導体(CBP)を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにバソキュプロイン(BCP)を200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに燐光性化合物(Ir-12)を100mg入れ、更に別のモリブデン製抵抗加熱ボートにAlq<sub>3</sub>を200mg入れ、真空蒸着装置に取付けた。

## 【0138】

次いで、真空槽を $4 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した後、-NPDの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで透明支持基板に蒸着し、膜厚45nmの正孔輸送層を設けた。更に、CBPとIr-12の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、それぞれ蒸着速度0.1nm/sec、0.01nm/secで前記正孔輸送層上に共蒸着して膜厚20nmの発光層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は室温であった。更に、BCPの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記発光層の上に蒸着して膜厚10nmの正孔阻止の役割も兼ねた電子輸送層を設けた。その上に、更に、Alq<sub>3</sub>の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記電子輸送層の上に蒸着して更に膜厚40nmの電子注入層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は室温であった。

30

## 【0139】

引き続きフッ化リチウム0.5nm及びアルミニウム110nmを蒸着して陰極を形成し、有機EL素子OLED1-1を作製した。

40

## 【0140】

発光層のCBPを表1に示す化合物に置き換えた以外は全く同じ方法で、有機EL素子OLED1-2~1-28を作製した。

## 【0141】

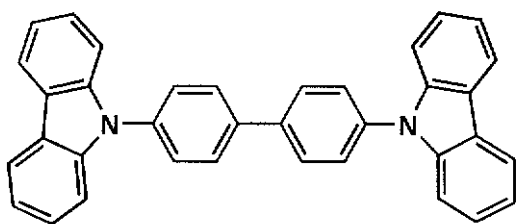
上記で使用した化合物の構造を以下に示す。

## 【0142】

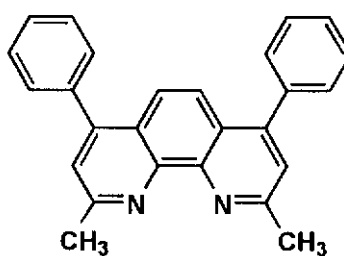
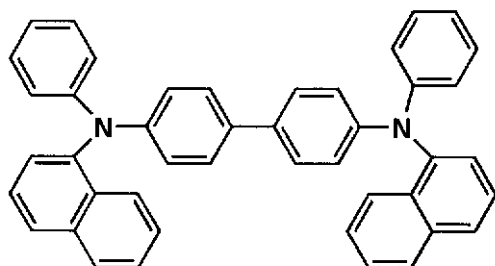
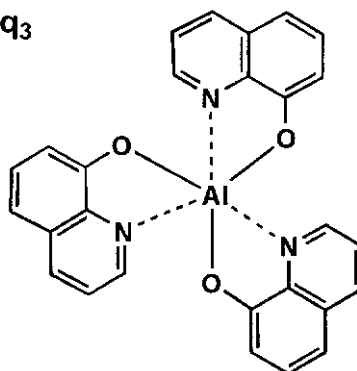
## 【化30】



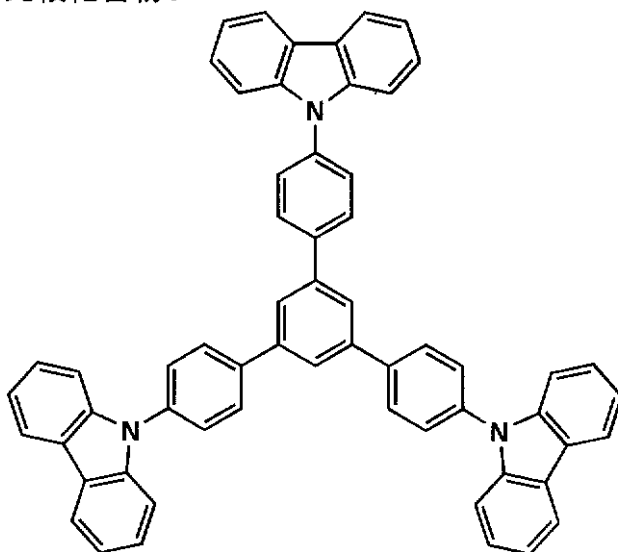
CBP



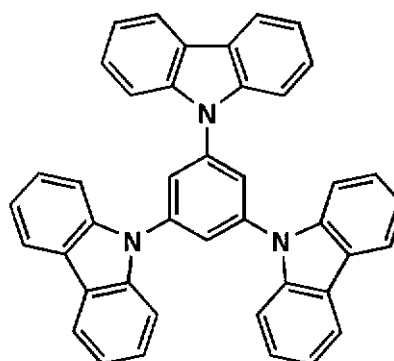
BCP

 $\alpha$ -NPDAlq<sub>3</sub>

比較化合物1



比較化合物2



## 【0143】

## 有機EL素子の評価

以下のようにして得られた有機EL素子の評価を行い、結果を表1に示す。

(発光輝度、発光効率)

有機EL素子OLED1-1では、初期駆動電圧3Vで電流が流れ始め、発光層のドーパントである燐光性化合物からの青色の発光を示した。有機EL素子OLED1-1の温度23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で10V直流電圧を印加した時の発光輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率( $\text{lm}/\text{W}$ )を測定した。

## 【0144】

発光輝度、発光効率は有機EL素子OLED1-1を100とした時の相対値で表した。発光輝度については、CS-1000(ミノルタ製)を用いて測定した。

(耐久性)

10

20

30

40

50

10 mA / cm<sup>2</sup> の一定電流で駆動したときに初期輝度が元の半分に低下するのに要した時間である半減寿命時間を指標として表した。半減寿命時間は有機 EL 素子 OLED 1 - 1 を 100 とした時の相対値で表した。

【0145】

【表1】

|          | ホスト化合物  | 発光輝度 | 発光効率 | 半減時間 | 備考  |
|----------|---------|------|------|------|-----|
| OLED1-1  | CBP     | 100  | 100  | 100  | 比較  |
| OLED1-2  | 比較化合物 1 | 89   | 79   | 101  | 比較  |
| OLED1-3  | 比較化合物 2 | 154  | 143  | 88   | 比較  |
| OLED1-4  | 1       | 172  | 163  | 275  | 本発明 |
| OLED1-5  | 3       | 201  | 187  | 468  | 本発明 |
| OLED1-6  | 6       | 191  | 201  | 421  | 本発明 |
| OLED1-7  | 8       | 225  | 225  | 497  | 本発明 |
| OLED1-8  | 13      | 196  | 203  | 422  | 本発明 |
| OLED1-9  | 14      | 176  | 188  | 258  | 本発明 |
| OLED1-10 | 18      | 196  | 203  | 423  | 本発明 |
| OLED1-11 | 19      | 188  | 200  | 422  | 本発明 |
| OLED1-12 | 21      | 163  | 186  | 267  | 本発明 |
| OLED1-13 | 23      | 184  | 192  | 344  | 本発明 |
| OLED1-14 | 28      | 194  | 216  | 411  | 本発明 |
| OLED1-15 | 29      | 172  | 186  | 267  | 本発明 |
| OLED1-16 | 32      | 207  | 204  | 464  | 本発明 |
| OLED1-17 | 33      | 199  | 197  | 436  | 本発明 |
| OLED1-18 | 38      | 221  | 230  | 482  | 本発明 |
| OLED1-19 | 42      | 203  | 210  | 468  | 本発明 |
| OLED1-20 | 44      | 197  | 188  | 421  | 本発明 |
| OLED1-21 | 49      | 185  | 196  | 432  | 本発明 |
| OLED1-22 | 51      | 181  | 197  | 321  | 本発明 |
| OLED1-23 | 55      | 172  | 168  | 294  | 本発明 |
| OLED1-24 | 59      | 220  | 230  | 467  | 本発明 |
| OLED1-25 | 63      | 195  | 210  | 423  | 本発明 |
| OLED1-26 | 70      | 186  | 207  | 413  | 本発明 |
| OLED1-27 | 72      | 190  | 198  | 422  | 本発明 |
| OLED1-28 | 76      | 186  | 184  | 402  | 本発明 |

10

20

30

40

【0146】

表1から明らかなように、CBPや比較化合物1のように、平面性が高い化合物ではバンドギャップが狭く、青色に発光する燐光性化合物のホストとしては発光輝度、発光効率の点で悪い。比較化合物2については、従来広く用いられているCBPに比べてバンドギャップが広く、発光輝度および発光効率の点では改善されているが耐久性の点では満足な結果が得られない。一方、本発明の化合物をホストに用いた有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光輝度、発光効率が改善され、耐久性が良いことから、有機EL素子として非常に有用であることがわかった。

50

## 【 0 1 4 7 】

又、燐光性化合物（ I r - 1 2 ）を I r - 1 又は I r - 9 に変更した以外は有機 E L 素子 O L E D 1 - 1 ~ 1 - 2 8 と同様にして作製した有機 E L 素子においても同様の効果が得られた。特に、耐久性については大幅な改善がみられた。尚、 I r - 1 を用いた素子からは緑色の発光が、 I r - 9 を用いた素子からは赤色の発光が得られた。

## 【 0 1 4 8 】

## 実施例 2

実施例 1 の有機 E L 素子 O L E D 1 - 1 の電子輸送層における C B P を表 2 に示す化合物に置き換えた以外は全く同じ方法で有機 E L 素子 O L E D 2 - 1 ~ 2 - 1 5 を作製した。

## 【 0 1 4 9 】

次いで実施例 1 と同様の方法で発光輝度、発光効率及び半減寿命時間（耐久性）を測定した。得られた結果を表 2 に示す。

## 【 0 1 5 0 】

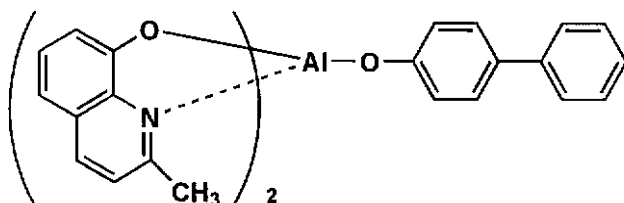
## 【 表 2 】

| 有機 EL 素子 | 電子輸送層   | 発光輝度 | 発光効率 | 半減時間 | 備考  |
|----------|---------|------|------|------|-----|
| OLED2-1  | BCP     | 100  | 100  | 100  | 比較例 |
| OLED2-2  | 比較化合物 3 | 79   | 88   | 154  | 比較例 |
| OLED2-3  | 3       | 168  | 186  | 299  | 本発明 |
| OLED2-4  | 4       | 224  | 241  | 356  | 本発明 |
| OLED2-5  | 6       | 167  | 176  | 278  | 本発明 |
| OLED2-6  | 8       | 177  | 188  | 247  | 本発明 |
| OLED2-7  | 18      | 256  | 276  | 451  | 本発明 |
| OLED2-8  | 19      | 235  | 256  | 264  | 本発明 |
| OLED2-9  | 23      | 188  | 186  | 268  | 本発明 |
| OLED2-10 | 26      | 286  | 300  | 476  | 本発明 |
| OLED2-11 | 36      | 225  | 234  | 352  | 本発明 |
| OLED2-12 | 48      | 260  | 256  | 455  | 本発明 |
| OLED2-13 | 53      | 283  | 276  | 467  | 本発明 |
| OLED2-14 | 59      | 180  | 199  | 268  | 本発明 |
| OLED2-15 | 70      | 234  | 246  | 399  | 本発明 |

## 【 0 1 5 1 】

## 【 化 3 1 】

## 比較化合物3



10

## 【0152】

表2から明らかなように、本発明の化合物を電子輸送層に用いた有機EL素子は、発光輝度、発光効率及び耐久性が改善されているのが分かる。特に耐久性においては、半減寿命時間が顕著に改善されているのが分かる。

## 【0153】

## 実施例3

実施例1で作製したそれぞれ赤色、緑色、青色発光有機EL素子を同一基板上に並置し、図1に示すアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。図2には作製した表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。即ち同一基板上に、複数の走査線5及びデータ線6を含む配線部と、並置した複数の画素3（発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等）とを有し、配線部の走査線5及び複数のデータ線6はそれぞれ導電材料からなり、走査線5とデータ線6は格子状に直交して、直交する位置で画素3に接続している（詳細は図示せず）。前記複数画素3は、それぞれの発光色に対応した有機EL素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

20

30

## 【0154】

該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度の高く耐久性の良好な、鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

## 【0155】

## 【発明の効果】

本発明によれば発光輝度に優れ、長寿命な有機EL素子及び該有機EL素子を有する表示装置が得られるという顕著に優れた効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。

【図2】表示部の模式図である。

40

【図3】画素の模式図である。

【図4】パッシブマトリクス方式フルカラー表示装置の模式図である。

【図5】有機EL素子OLED1-1の断面図である。

## 【符号の説明】

1 ディスプレイ

3 画素

5 走査線

6 データ線

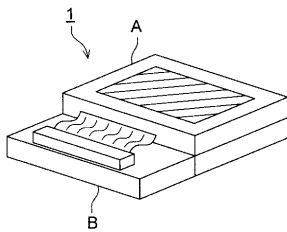
7 電源ライン

10 有機EL素子

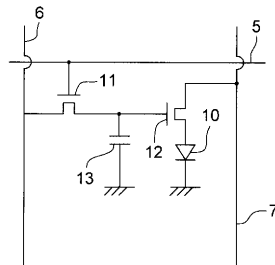
50

- 1 1 スイッチングトランジスタ
- 1 2 駆動トランジスタ
- 1 3 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部

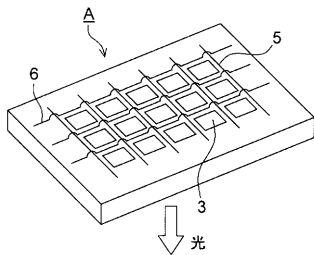
【図 1】



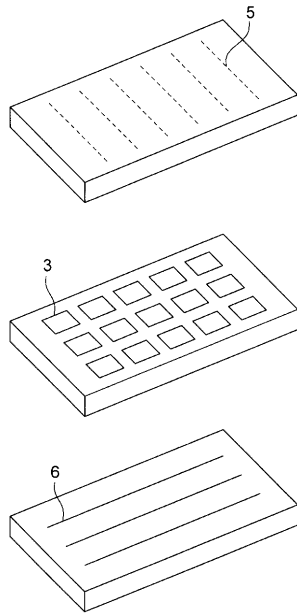
【図 3】



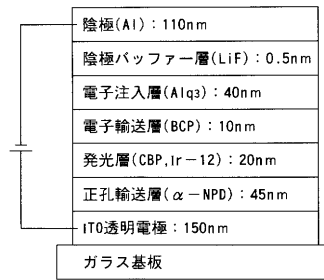
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

|         |       |       |
|---------|-------|-------|
| C 0 9 K | 11/06 | 6 5 0 |
| C 0 9 K | 11/06 | 6 5 5 |
| C 0 9 K | 11/06 | 6 6 0 |
| C 0 9 K | 11/06 | 6 9 0 |

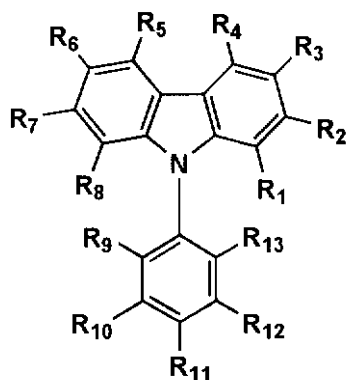
F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 DB03

4C065 AA04 BB09 CC01 DD02 EE02 HH02 KK02 PP03

4C204 CB25 DB01 FB16 GB01

【要約の続き】

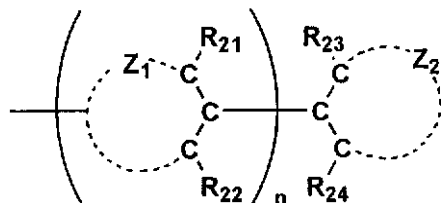
一般式(1)



式中、 $R_1 \sim R_{13}$  は水素原子または一価の置換基を表し、そのうち、 $R_1 \sim R_8$  の少なくとも1つは下記一般式(2)に示す構造を有する。

【化2】

一般式(2)



【選択図】

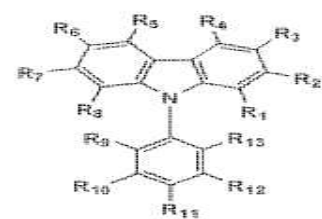
なし

|                |  |         |            |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机电致发光器件和显示器件  |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2004071500A</a>  | 公开(公告)日 | 2004-03-04 |
| 申请号            | JP2002232781   | 申请日     | 2002-08-09 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 柯尼卡株式会社  |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 柯尼卡美能达控股公司   |         |            |
| [标]发明人         | 松浦光宜<br>木下基<br>山田岳俊<br>北弘志   |         |            |
| 发明人            | 松浦 光宜<br>木下 基<br>山田 岳俊<br>北 弘志   |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C07D209/86 C07D215/04 C07D471/04 C09K11/06 H05B33/14   |         |            |
| FI分类号          | H05B33/14.B C07D209/86 C07D215/04 C07D471/04.112.T C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.655 C09K11/06.660 C09K11/06.690   |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 4C065/AA04 4C065/BB09 4C065/CC01 4C065/DD02 4C065/EE02 4C065/HH02 4C065/KK02 4C065/PP03 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/FB16 4C204/GB01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/CC14 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD74 3K107/DD78 |         |            |
| 其他公开文献         | JP4103492B2  |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>  |         |            |

## 摘要(译)

本发明提供一种有机EL元件，该有机EL元件兼具发光亮度和发光效率以及耐久性和耐久性两者，并且使用该有机EL元件且发光亮度高且耐久性优异的显示装置。一种有机电致发光器件，其具有包含主体化合物和磷光化合物的发光层，其中构成该器件的任何层均包含由以下通式(1)表示的化合物。一种有机电致发光器件，其特征在于：[化学1]式中，R1至R13表示氢原子或一价取代基，R1至R8中的至少一个具有以下通式(2)表示的结构。有。[化学2][选择图]无

一般式(1)



一般式(2)

