

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3985895号
(P3985895)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007.10.3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007.7.20)

(51) Int. Cl. F I
CO9K 11/06 (2006.01) CO9K 11/06 690
HO1L 51/50 (2006.01) HO5B 33/14 B

請求項の数 7 (全 16 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-87560 (P2002-87560) | (73) 特許権者 | 000183646 |
| (22) 出願日 | 平成14年3月27日 (2002.3.27) | | 出光興産株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2003-277744 (P2003-277744A) | | 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 |
| (43) 公開日 | 平成15年10月2日 (2003.10.2) | (74) 代理人 | 100078732 |
| 審査請求日 | 平成16年9月21日 (2004.9.21) | | 弁理士 大谷 保 |
| | | (72) 発明者 | 岩隈 俊裕 |
| | | | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 |
| | | (72) 発明者 | 弘中 義雄 |
| | | | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 |
| | | (72) 発明者 | 細川 地潮 |
| | | | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 |
| | | 審査官 | 井上 千弥子 |

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用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

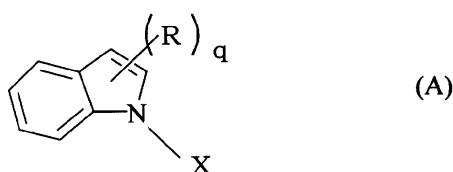
【請求項1】

下記一般式(1)又は(2)で表される化合物(但し、下記式(X)で表される化合物を除く)からなり、当該化合物の1重項のエネルギーギャップが2.8~3.8 eVである有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。



〔式中、Indは、下記(A)で表される置換もしくは無置換のアリールインドール基またはジアリールインドール基、Lは、置換もしくは無置換のシクロヘキシル基、置換もしくは無置換のノルボルネン基、置換もしくは無置換のアダマンチル基、置換もしくは無置換のピシクロオクチレン基、置換もしくは無置換のメタビフェニレン基からなる群から選択される少なくとも1つ以上の基、n、mは、それぞれ1~3の整数である。〕

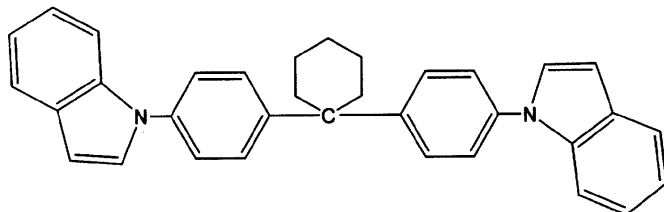
【化1】



(Xは、置換もしくは無置換の炭素数6~40のアリール基、置換もしくは無置換の炭素

数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基であり、R は、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 40 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基であり、ヒドラゾン基を含まない。 q は 0 ~ 2 の整数である。))

【化 2】



(X)

10

【請求項 2】

陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層が、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項 4】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の 1 重項のエネルギーギャップが 2 . 8 ~ 3 . 8 e V である請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が、有機ホスト材料である請求項 2 又は 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

少なくとも一方の電極と前記有機薄膜層との間に無機化合物層を有する請求項 2 ~ 5 のいずれかに 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 7】

青色系発光する請求項 2 ~ 6 のいずれかに 1 項に記載の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、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）に関し、特に、色純度が高く、青色系に発光する有機 EL 素子に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

有機物質を使用した有機 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、有機 EL 素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。

有機 EL 素子の発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

発光材料としてはトリス（8 - キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オ

50

キサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特開平8-239655号公報、特開平7-138561号公報、特開平3-200889号公報等）。

【0003】

最近では、有機EL素子ディスプレイの実用化が開始されているものの、フルカラー表示素子は開発途中である。特に、色純度及び発光効率が高く、青色系に発光する有機EL素子が求められている。

これらを解決しようとするものとして、例えば、特開平8-12600号公報には、青色発光材料としてフェニルアントラセン誘導体を用いた素子開示されている。フェニルアントラセン誘導体は、青色発光材料として用いられ、通常、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム（Alq）錯体層との前記青色材料層の積層体として用いられるが、発光効率、寿命、青色純度が実用に用いられるレベルとしては不十分であった。特開2001-288462号公報には、アミン系芳香族化合物を発光層に用いた青色発光素子が開示されているが、発光効率が2~4cd/Aと不十分であった。特開2001-160489号公報には、アザフルオランテン化合物を発光層に添加した素子が開示されているが、黄色から緑色の発光となり、十分に色純度の高い青色を発光するに至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、色純度が高く、青色系に発光する有機EL素子用材料及びそれを利用した有機EL素子を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、インドール骨格を有する基に、シクロアルカン骨格を有する基又はメタフェニレン基が結合した化合物をホスト材料として用いることにより、青色純度が高い有機EL素子が得られることを見出し本発明を解決するに至った。

【0006】

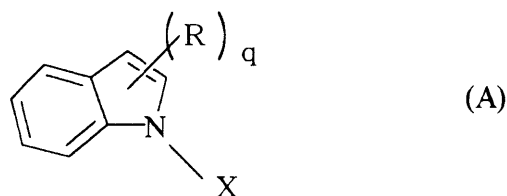
すなわち、本発明は、下記一般式（1）又は（2）で表される化合物からなる有機EL素子用材料を提供するものである。



〔式中、Indは、下記（A）で表される置換もしくは無置換のインドール骨格を有する基、Lは、置換もしくは無置換の炭素数5~30のシクロアルカン骨格を有する基、又は下記（B）で表される置換もしくは無置換の炭素数6~30のメタ芳香族環基、n、mは、それぞれ1~3の整数である。〕

【0007】

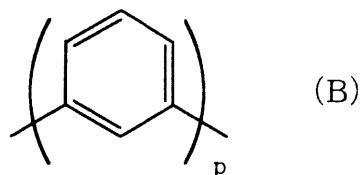
【化3】



（Xは、置換もしくは無置換の炭素数6~40のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数7~40のアリールアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数6~40のアリールオキシ基、Rは、置換もしくは無置換の炭素数1~40のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6~40のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数7~40のアリールアル

キル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基であり、 q は 0 ~ 2 の整数である。)

【化 4】



10

(p は、1 ~ 4 の整数である。)

また、本発明は、陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機 EL 素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、前記有機 EL 素子用材料を含有する有機 EL 素子を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の有機 EL 素子用材料は、下記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物からなる。

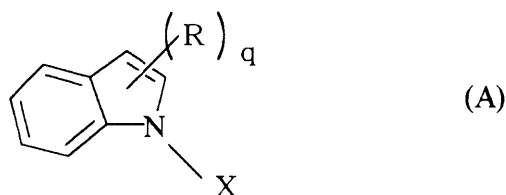


20



Ind は、下記 (A) で表される置換もしくは無置換のインドール骨格を有する基であり、アリールインドール基、ジアリールインドール基が好ましい。

【化 5】



30

【0009】

Ind の置換基としては、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子、インドール基、シアノ基、シリル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロアリール基、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルキルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、フッ素原子、パラフェニレン基、トリルオロメチル基、パーフルオロアリール基が好ましい。

n 、 m は、それぞれ 1 ~ 3 の整数である。

40

【0010】

X は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基である。

炭素数 6 ~ 40 のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナフタセニル基、ピレニル基、フルオレニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェニルアントラリル基、フルオランテニル基等が挙げられ、これらのうち、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピレニル基、フェニルアントラリル基が好ましい。

炭素数 7 ~ 40 のアリールアルキル基としては、例えば、ベンジル基、 α -メチルベンジ

50

ル基、シンナミル基、 α -エチルベンジル基、 β -ジメチルベンジル基、4-メチルベンジル基、4-エチルベンジル基、2-tert-ブチルベンジル基、4-n-オクチルベンジル基、ナフチルメチル基、ジフェニルメチル基等が挙げられ、これらのうち、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、ジフェニルメチル基が好ましい。

炭素数6~40のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、アンスクルオキシ基、ピレニルオキシ基、ピフェニルオキシ基、フルオランテニルオキシ基、クリセニルオキシ基、ペリレニルオキシ基等が挙げられ、これらのうち、フェノキシ基、トリルオキシ基、ピフェニルオキシ基が好ましい。

【0011】

Xの置換基としては、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルキルオキシ基、置換もしくは無置換のヘテロ芳香族複素基等が挙げられる。これらのうち、フッ素原子、パラフェニレン基、ベンジル基、フェノキシ基が好ましい。

10

【0012】

Rは、置換もしくは無置換の炭素数1~40のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6~40のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数7~40のアリールアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数6~40のアリールオキシ基である。

炭素数1~40のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,3-ジヒドロキシイソプロピル基、2,3-ジヒドロキシ-t-ブチル基、1,2,3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,3-ジクロロイソプロピル基、2,3-ジクロロ-t-ブチル基、1,2,3-トリクロロプロピル基、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1,2-ジプロモエチル基、1,3-ジプロモイソプロピル基、2,3-ジプロモ-t-ブチル基、1,2,3-トリプロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1,2-ジヨードエチル基、1,3-ジヨードイソプロピル基、2,3-ジヨード-t-ブチル基、1,2,3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,3-ジアミノイソプロピル基、2,3-ジアミノ-t-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1,2-ジシアノエチル基、1,3-ジシアノイソプロピル基、2,3-ジシアノ-t-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1,2-ジニトロエチル基、1,3-ジニトロイソプロピル基、2,3-ジニトロ-t-ブチル基、1,2,3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。これらのうち、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、t-ブチル基が好ましい。

20

30

40

【0013】

炭素数6~40のアリール基、炭素数7~40のアリールアルキル基及び炭素数6~40のアリールオキシ基としては、Xにおけるアリール基と同様のものが挙げられる。

【0014】

Rの置換基としては、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルキルオキシ基、置換もしくは無置換のヘテロ芳香族複素環基等が挙げられる。これらのうち、フッ素原子、パラフェニレン基、ベンジル基、フェノキシ基が好ましい。

50

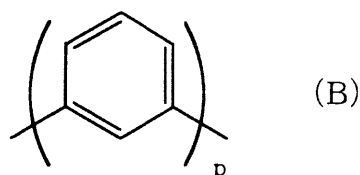
q は 0 ~ 2 の整数であり、1 ~ 2 であると好ましい。

【0015】

L は、置換もしくは無置換の炭素数 5 ~ 30 のシクロアルカン骨格を有する基、又は下記 (B) で表される置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 30 のメタ芳香族環基であり、シクロヘキシル基、ノルボルネン基、アダマンタン骨格を有する基、メタビフェニレン基が好ましい。

L の置換基としては、前記 I n d と同様のものが挙げられる。

【化 6】



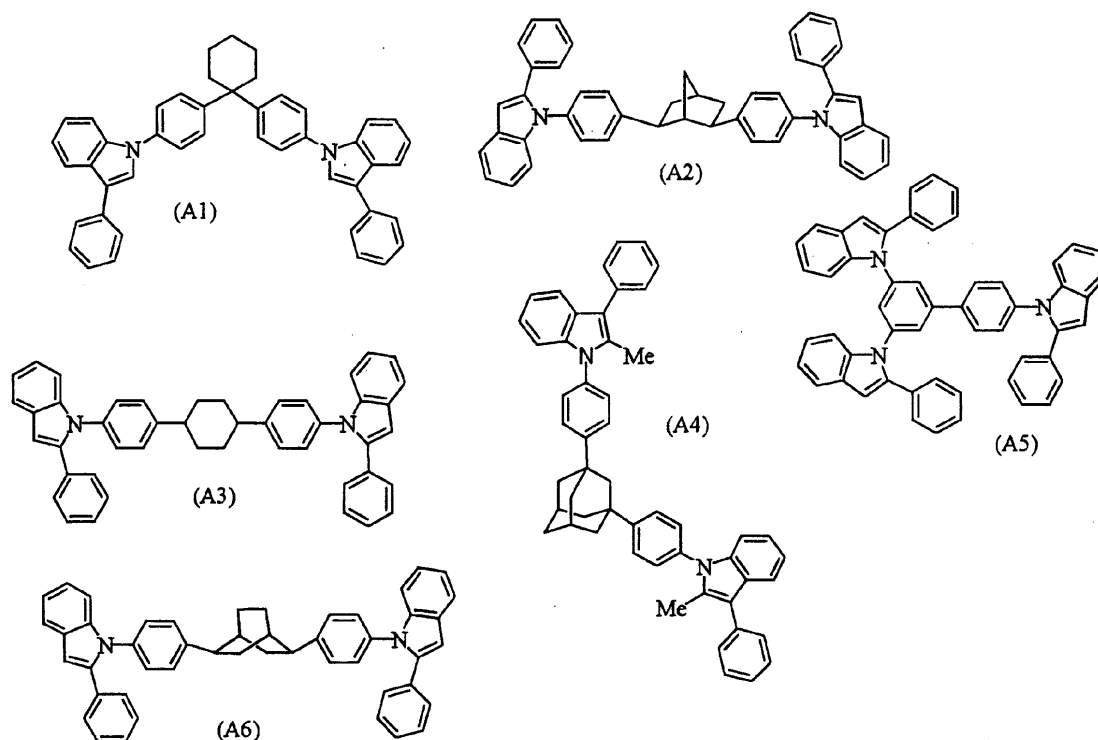
10

p は、1 ~ 4 の整数であり、1 ~ 2 であると好ましい。

【0016】

本発明の一般式 (1) で表される化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

【化 7】



20

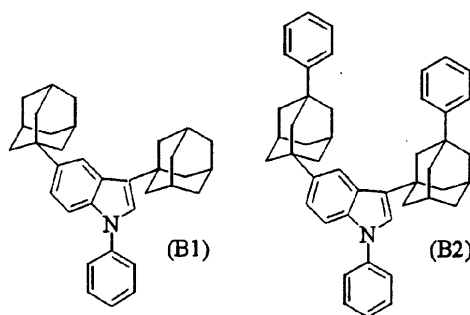
30

40

【0017】

本発明の一般式 (2) で表される化合物の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

【化 8】



10

【0018】

本発明の一般式(1)及び(2)の化合物は、1重項のエネルギーギャップが2.8~3.8 eVであり、2.9~3.6 eVであると好ましい。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記一般式(1)又は(2)の化合物からなる有機EL素子用材料を含有する。また、有機EL素子の発光層に、前記一般式(1)又は(2)の化合物からなる有機EL素子用材料を含有すると好ましい。

本発明の有機EL素子は、青色系発光し、その純度が(0.12, 0.10)~(0.17, 0.20)と高いものである。これは、本発明の一般式(1)又は(2)の化合物からなる有機EL素子用材料が、広いエネルギーギャップを有しているからである。

20

本発明の有機EL素子用材料は、有機EL素子のホスト材料であると好ましい。このホスト材料とは、正孔と電子の注入が可能であって、正孔と電子が輸送され、再結合して蛍光を発する機能を有するものである。

【0019】

また、本発明の一般式(1)及び(2)の化合物は、1重項のエネルギーギャップが2.8~3.8 eVと高く、3重項のエネルギーギャップも高いと考えられ、燐光素子用の有機ホスト材料としても有用である。

ここで、燐光素子とは、3重項準位のエネルギー状態から基底1重項準位の状態への遷移に基づく発光の強度が他の物質に比べて高い物質、例えば、周期律表7~11族から選ばれる少なくとも1つの金属を含む有機金属錯体などの燐光物質を含む、いわゆる燐光を利用した有機電界発光素子のことである。

30

有機EL素子の発光層において、生成される分子励起子には、1重項励起子と三重項励起子とが混合していて、1重項励起子及び3重項励起子は、一般的には1:3の割合で、3重項励起子の方が多く生成されていると言われている。また、通常の蛍光を使った有機EL素子では、発光に寄与する励起子は1重項励起子であって、3重項励起子は非発光性である。このため、3重項励起子は最終的には熱として消費されてしまい、生成率の低い1重項励起子から発光が生じている。したがって、有機EL素子においては、正孔と電子との再結合によって発生するエネルギーのうち、3重項励起子の方へ移動したエネルギーは大きい損失となっている。

40

【0020】

このため、本発明の化合物を燐光素子に利用することにより、3重項励起子のエネルギーを発光に使用できるので、蛍光を使った素子の3倍の発光効率の得られると考えられる。また、本発明の化合物は、燐光素子の発光層に用いると、該層に含まれる7~11族から選ばれる金属を含有する燐光性有機金属錯体の励起3重項準位より高いエネルギー状態の励起3重項準位を有し、さらに安定な薄膜形状を与え、高いガラス転移温度(Tg: 80~160)を有し、正孔及び/又は電子を効率よく輸送することができ、電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくいと考えられる。

【0021】

50

本発明の有機EL素子は、前記したように陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜層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、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有してもよい。また、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子としては、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層したものがある。

【0022】

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式(1)又は(2)の化合物に加えてさらなる公知のホスト材料、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用し、組み合わせて使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、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、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率を向上させたり、燐光発光に寄与する他のドーピング材料と組み合わせて用いることにより、従来の発光輝度や発光効率を向上させることができる。

また、本発明の有機EL素子における正孔注入層、発光層、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もよい。その際、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機薄膜層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

本発明の有機EL素子は、電子輸送層や正孔輸送層が、一般式(1)及び(2)の化合物からなる有機EL素子用材料を含有してもよい。

【0023】

本発明の一般式(1)又は(2)の化合物と共に有機薄膜層に使用できる発光材料又はホスト材料としては、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、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、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、ベンゾキノリン金属錯体、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、メロシアニン、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、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又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又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、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、ポリアリーラルカン、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、及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が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

これらの正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体又はフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N ,

10

20

30

40

50

N' - (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - ブチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス(4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc - O - GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

10

【0026】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又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への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、キノキサリン、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が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0027】

これらの電子注入材料の中で、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物又は含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例は、8 - ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8 - ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)クロロガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(o - クレゾラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(1 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(2 - ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0028】

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - チアゾール、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ビフェニル) 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル) - 4 - tert - ブチルベンゼン]、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ビフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ビフェニル) - 1, 3, 4 - トリアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - トリアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0029】

また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することに

50

より電荷注入性を向上させることもできる。

本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eV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、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NESEA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さら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。陰極に使用される導電性物質としては、4 eV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、アルミニウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。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、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。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よい。

10

【0030】

本発明の有機EL素子は、少なくとも一方の電極と前記有機薄膜層との間に無機化合物層を有していてもよい。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 $SiON$ 、 $AlON$ 、 GeO_x 、 LiO_x 、 $LiON$ 、 TiO_x 、 $TiON$ 、 TaO_x 、 $TaON$ 、 TaN_x 、Cなど各種酸化物、窒化物、酸化窒化物である。特に陽極に接する層の成分としては、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 $SiON$ 、 $AlON$ 、 GeO_x 、Cが安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaF が好ましい。

20

【0031】

本発明の有機EL素子は、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も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が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。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムが挙げられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

30

40

【0032】

本発明の有機EL素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、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発光効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nm ~ 1

50

0 μmの範囲が適しているが、10 nm ~ 0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0033】

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、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又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。また、いずれの層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、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及びそれらの共重合体、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が挙げられる。また、添加剤として

10

は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が挙げられる。以上のように、有機EL素子の有機薄膜層に本発明の一般式(1)又は(2)の化合物を用いることにより、色純度が高く、青色系に発光する有機EL素子を得ることができ、この有機EL素子は、例えば電子写真感光体、壁掛けテレビ用フラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯、アクセサリ等に好適に用いられる。

【0034】

【実施例】

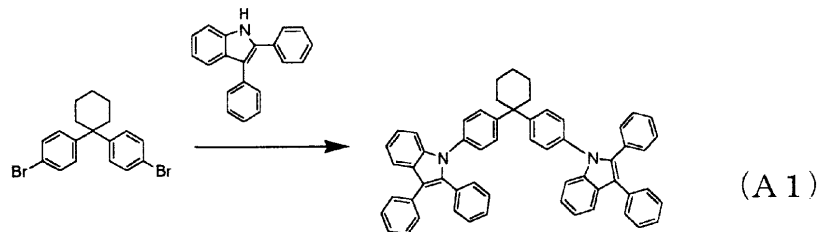
次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

合成例1(化合物(A1)の合成)

化合物(A1)の合成経路を以下に示す。

【化9】



30

【0035】

Ar気流下、1,1-ビス(p-ブロモフェニル)シクロヘキサン 4g(10mmol)、2,3-ジフェニルインドール 6.5g(24mmol)、Pd₂(dba)₃ 400mg、トリ(t-ブチルホスフィン) 120mg、炭酸セシウム10gを脱水トルエン 100mLの中に入れ、100 で激しく攪拌し12時間反応させた。反応後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100mLにて洗浄し、淡黄色粉末 4.4g(5.7mmol)(収率57%)を得た。このものは、¹H-NMR及びFD-MS(フィールドディフュージョンマス分析)により目的物(A1)であることを確認した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

FD-MS, calcd for C₅₈H₄₆N₂=770, found, m/z=770(M⁺, 100).

40

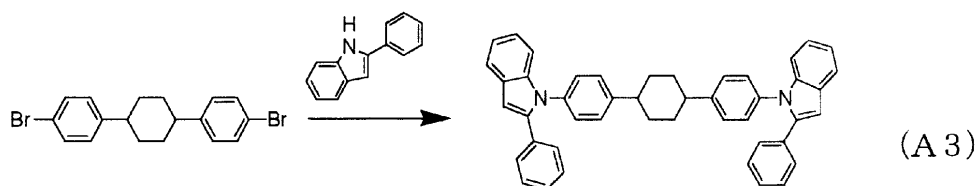
さらに、得られた化合物をトルエンに溶解し、10⁻⁵mol/リットルの溶液とし、分光光度計(日立社製U3410)にて吸収スペクトルを計測し、吸収端の波長より換算しエネルギーギャップの値を求め、表1に示した。

【0036】

合成例2(化合物(A3)の合成)

化合物(A3)の合成経路を以下に示す。

【化10】



【0037】

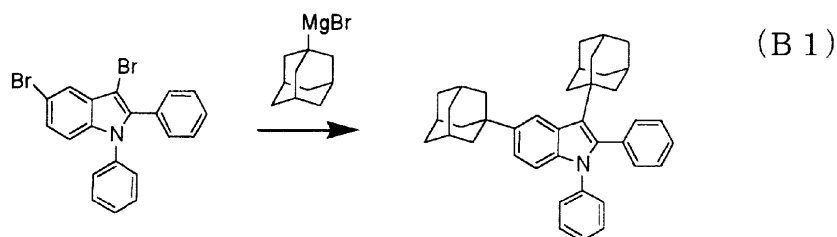
Ar 気流下、1,4-ビス(p-プロモフェニル)シクロヘキサン 3.9g(10mmol)、2-フェニルインドール 4.6g (24mmol)、Pd₂(dba)₃ 400 mg、トリ(t-ブチルホスフィン) 120mg、炭酸セシウム10g を脱水トルエン 100mLの中に入れ、100 で激しく攪拌し12時間反応させた。反応後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100mLにて洗浄し、淡黄色粉末 4.0g(6.5 mmol) (収率65%)を得た。このものは、¹H-NMR及びFD-MSにより目的物(A3)であることを確認した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。FD-MS, calcd for C₄₆H₃₈N₂=618, found, m/z=618(M⁺, 100).

さらに、得られた化合物について合成例1と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表1に示した。

【0038】

合成例3(化合物(B1)の合成)
化合物(B1)の合成経路を以下に示す。

【化11】



【0039】

3,5-ジブromo-1,2-ジフェニルインドール 4.2g(10mmol) を脱水THF 30mLに溶解させ、1-アダマンチルマグネシウムブロマイド 17.4g (36mmol) をトリヒドロフラン(THF) 40mLに溶かした溶液を滴下し、窒素気流下、還流攪拌し、12時間反応させた。反応終了後、6N塩酸を加えて攪拌し、有機層を分離し、水洗したのち、無水塩化マグネシウムで乾燥した。得られた抽出液よりエバポレータで溶媒を留去し、褐色の固形物を得た。得られた固形物をベンゼンで再結晶し、淡黄色結晶 2.4g (収率24%)を得た。このものは、¹H-NMR及びFD-MSにより目的物(B1)であることを確認した。また、FD-MSの測定結果を以下に示す。

FD-MS, calcd for C₄₀H₄₃N=537, found, m/z=537(M⁺, 100).

さらに、得られた化合物について合成例1と同様にしてエネルギーギャップの値を求め、表1に示した。

【0040】

【表1】

10

20

30

40

表 1

| | 化合物 | エネルギーギャップ (eV) |
|-------|-----|-------------------|
| 合成例 1 | A 1 | 3.1 |
| 合成例 2 | A 3 | 3.0 |
| 合成例 3 | B 1 | 3.0 |

【0041】

10

実施例 1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN,N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ピフェニル膜（TPD232膜）を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、このTPD232膜上に膜厚20nmの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル膜（NPD膜）を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、このNPD膜上に膜厚40nmの上記化合物（A1）を蒸着し成膜した。この時、同時に下記化合物（D1）を、（A1）：（D1）の重量比40：3で蒸着した。なお、化合物（D1）は、青色を発光させるため、1重項のエネルギーが2.79eVと低い発光性分子である。化合物（A1）と（D1）との混合膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmで下記Balq（Meはメチル基）を成膜した。Balq膜は、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi（Li源：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、第2の電子注入層（陰極）としてAlq：Li膜（膜厚10nm）を形成した。このAlq：Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を製造した。

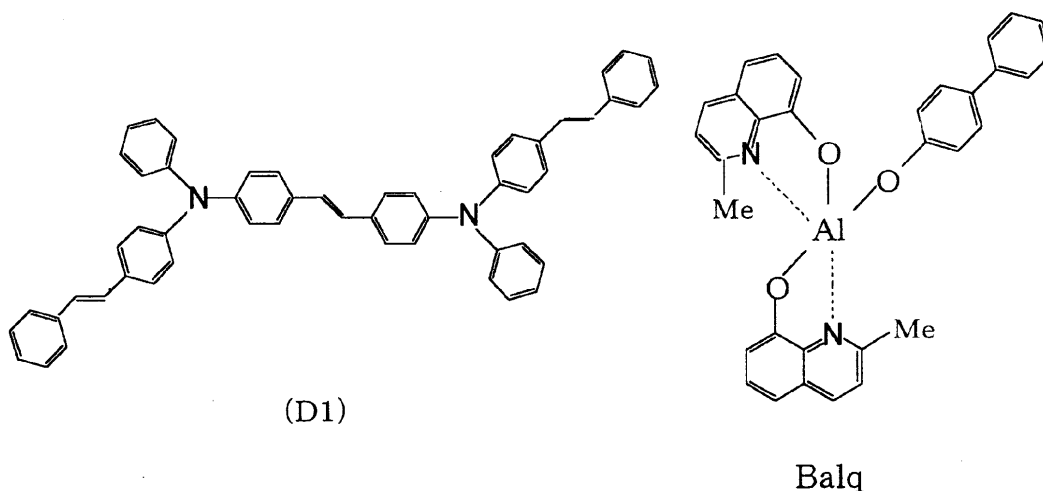
20

この素子は、直流電圧6.1Vで発光輝度134cd/m²、発光効率5.5cd/Aの高効率な青色発光が得られた。また、色度座標は(0.15, 0.17)であり、色純度が高かった。

30

【0042】

【化12】



40

【0043】

実施例 2 及び 3

50

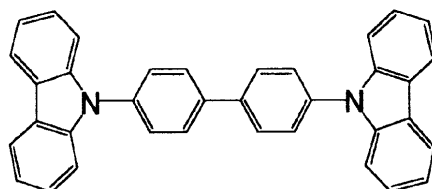
実施例 1 において、化合物 (A 1) の代わりに、表 2 に記載の化合物を用いた以外は同様に有機 EL 素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 2 に示した。

【 0 0 4 4 】

比較例 1

実施例 1 において、化合物 (A 1) の代わりに、従来公知の化合物である下記化合物 BCz を用いた以外は同様に有機 EL 素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 2 に示した。

【化 1 3】



BCz

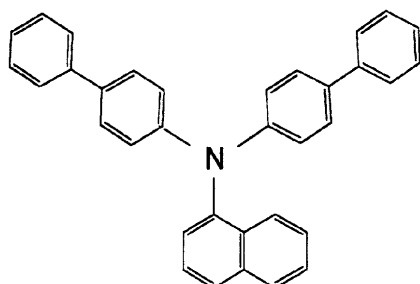
10

【 0 0 4 5 】

比較例 2

実施例 1 において、化合物 (A 1) の代わりに、特開 2 0 0 1 - 2 8 8 4 6 2 号公報に記載の下記化合物 (C 2) を用いた以外は同様に有機 EL 素子を作製し、同様に直流電圧、発光輝度、発光効率、発光色、色純度を測定し表 2 に示した。

【化 1 4】



(C2)

20

30

【 0 0 4 6 】

【表 2】

表 2

| | 発光層の有機 ホスト材料 | 電流密度 (mA/cm ²) | 発光輝度 (cd/m ²) | 発光効率 (cd/A) | 発光色 | 色度座標 |
|-------|-----------------|-------------------------------|------------------------------|----------------|-----|----------------|
| 実施例 1 | A 1 | 6. 1 | 1 3 4 | 5. 5 | 青 | (0. 15, 0. 17) |
| 実施例 2 | A 3 | 5. 8 | 1 4 8 | 5. 8 | 青 | (0. 14, 0. 16) |
| 実施例 3 | B 1 | 6. 0 | 1 1 0 | 4. 4 | 青 | (0. 14, 0. 16) |
| 比較例 1 | BCz | 8. 5 | 7 0 | 2. 4 | 青 | (0. 14, 0. 16) |
| 比較例 2 | C 2 | 6. 5 | 6 5 | 2. 6 | 青 | (0. 14, 0. 16) |

40

【 0 0 4 7 】

50

表 2 に示したように、比較例の従来公知の化合物 B C z 及び (C 2) に対して、本発明の化合物を用いた有機 E L 素子は、低電圧駆動であり、かつ高効率の青色発光が得られる。また、本発明の化合物は、エネルギーギャップが広いので、エネルギーギャップの広い発光性分子を発光層に混合し発光させることができる。

【 0 0 4 8 】

【 発明の効果 】

以上詳細に説明したように、本発明の一般式 (1) 又は (2) で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を利用すると、発光効率及び色純度が高く、青色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、各種電子機器の光源等として極めて有用である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 240922 (JP, A)
特開平06 - 220438 (JP, A)
特開2002 - 015871 (JP, A)
特開2002 - 305084 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/06
H01L 51/50
CA(STN)
REGISTRY(STN)

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件 | | |
| 公开(公告)号 | JP3985895B2 | 公开(公告)日 | 2007-10-03 |
| 申请号 | JP2002087560 | 申请日 | 2002-03-27 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 出光兴产株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 出光兴产株式会社 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 出光兴产株式会社 | | |
| [标]发明人 | 岩隈俊裕 弘中義雄 細川地潮 | | |
| 发明人 | 岩隈 俊裕 弘中 義雄 細川 地潮 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14 | | |
| FI分类号 | C09K11/06.690 H05B33/14.B | | |
| F-TERM分类号 | 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/FF19 | | |
| 其他公开文献 | JP2003277744A | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

要解决的问题：提供用于有机电致发光元件的材料，其可以提供具有高色纯度的蓝色发光有机电致发光元件，以及使用其获得的有机电致发光元件。溶解：用于有机电致发光元件的材料包括含有带有吡咯骨架的基团的化合物，并与其键合，带有环烷烃骨架或间芳环基团的基团。有机电致发光元件包括夹在阴极和阳极之间的单层或多层有机薄膜层，其中至少一层有机薄膜层包含用于有机电致发光元件的材料。Ž

