

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4381298号  
(P4381298)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>HO 1 L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 5 B	33/22	D
<b>CO 9 K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	HO 5 B	33/22	B
		CO 9 K	11/06	6 9 0
		HO 5 B	33/14	A

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2004-502680 (P2004-502680)	(73) 特許権者	000003986
(86) (22) 出願日	平成15年4月28日(2003.4.28)		日産化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/005437		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(87) 国際公開番号	W02003/094578	(74) 代理人	100079304
(87) 国際公開日	平成15年11月13日(2003.11.13)		弁理士 小島 隆司
審査請求日	平成18年4月10日(2006.4.10)	(74) 代理人	100114513
(31) 優先権主張番号	特願2002-129608 (P2002-129608)		弁理士 重松 沙織
(32) 優先日	平成14年5月1日(2002.5.1)	(74) 代理人	100120721
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	山田 智久
			千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

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及びその材料

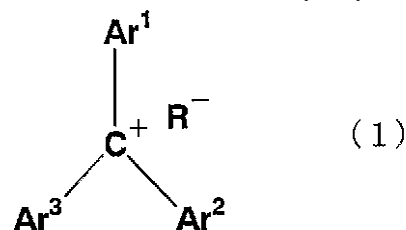
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

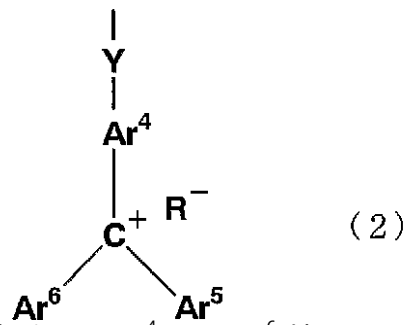
一対の電極間に、一層又は複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、カルベニウムイオンを有する化合物を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】

カルベニウムイオンを有する化合物が、下記の式(1)



(式中、Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>3</sup>は、同一でも各々異なってもよい置換又は無置換の芳香族基又はAr<sup>1</sup> ~ Ar<sup>3</sup>の少なくとも一つは式(2))



で表される 1 価の置換基であり、 $Ar^4 \sim Ar^6$  は、 $Ar^1 \sim Ar^3$  と同一、又は、 $Ar^4 \sim Ar^6$  は、 $Ar^1 \sim Ar^3$  と各々異なってもよい置換又は無置換の芳香族基であり、 $Y$  は、単結合、 $-O-$ 、又は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $9H$ -フルオレニレン基又は 9,9-ジメチル-9H-フルオレニレン基より選ばれる 2 価の有機基であり、 $R^-$  はアニオン種を示す。) 10

で表される構造を有する化合物である請求の範囲第 1 項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

カルベニウムイオンを有する化合物を含有する層が正孔輸送層である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

カルベニウムイオンを有する化合物を含有する層が正孔注入層である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 20

【請求項 5】

カルベニウムイオンを有する化合物を含有する層が電子輸送層である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

カルベニウムイオンを有する化合物を含有する層が電子注入層である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のカルベニウムイオンを有する化合物を含有することを特徴とする電荷輸送性材料。 30

【請求項 8】

請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のカルベニウムイオンを有する化合物を含有することを特徴とする正孔輸送性材料。

【請求項 9】

請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のカルベニウムイオンを有する化合物を含有することを特徴とする正孔注入材料。

【請求項 10】

請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のカルベニウムイオンを有する化合物を含有することを特徴とする電子輸送性材料。

【請求項 11】 40

請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のカルベニウムイオンを有する化合物を含有することを特徴とする電子注入材料。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子及びその材料に関するものであり、更に詳しくは、有機化合物からなる発光層に電圧を印加し、光を放出する有機エレクトロルミネッセンス素子及びその電荷輸送性材料に関するものである。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子としては、例えば 1987 年イーストマンコダック社の Tangらにより、10V 以下の駆動電圧で  $1000 \text{ cd/m}^2$  程度の特性を示す有機 50

エレクトロルミネッセンス素子が報告されたアプライド・フィジックス・レターズ (Appl. Phys. Lett.), 51巻, 913頁, 1987年) が知られている。

Tangらは、素子の発光効率を高めるため、電極と有機化合物の最適化を行い、正孔輸送層として芳香族アミン系化合物、電子輸送性発光層として8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。この素子に直流電圧を印加することで陽極から正孔、陰極から電子が注入され、発光層中で再結合され、発光が生じるものである。

この場合、正孔輸送性材料としては、芳香族ジアミン誘導体 (例えば特開平8-20771号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40997号公報等)、芳香族アミン含有高分子等 (特開平11-283750号公報、特開2000-36390号公報等) が知られている。

10

正孔注入材料としては、フタロシアニン誘導体、スターバスト型芳香族トリアミン等がよく知られている (特開昭63-295695号公報、特開平4-308688号公報)。現在の有機エレクトロルミネッセンス素子の課題としては、素子寿命、低電圧駆動、定電流時における電圧上昇の抑制、輝度低下の抑制等が挙げられる。これらの原因として詳しくは解かっているが、素子を構成する有機材料のガラス転移温度や融点等の特性の関与が報告されている。特に耐熱性が劣る有機材料を用いた場合、連続駆動時に素子破壊が起こる。

素子寿命が短いことや、駆動電圧が高いと、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては問題がある。特にディスプレイとして用いる際に望ましくない。

20

従って、本発明は長寿命化に重要な低電圧駆動化、高輝度化の問題点を解決できる優れた有機エレクトロルミネッセンス素子及びその材料を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、前記の課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子及びその材料を見出すに至った。

即ち、本発明は、一对の電極 (陽極と陰極) の間に、一層又は複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、カルベニウムイオンを有する化合物を含有する層を少なくとも一層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を提供する。

30

この場合、本発明において、カルベニウムイオンを有する化合物を含有する層を少なくとも一層有する層とは、電荷輸送層であり、例えば、電子注入層、電子輸送層、正孔輸送層及び正孔注入層であり、また、カルベニウムイオンを有する化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子用の電荷輸送性材料とは、前記の各層を形成する材料であり、具体的には電子注入材料、電子輸送性材料、正孔輸送性材料及び正孔注入材料として用いられる。好ましくは正孔輸送性材料及び正孔注入材料として用いられる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、一对の電極間に、一層又は複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、カルベニウムイオンを有する化合物を含有する層 (例えば、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層等) を少なくとも一層有することを特徴とする。

40

ここで、第1~5図を参照して本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の実施形態を説明する。但し、本発明で記載した素子構造の模式図は一例であり、これらに限定されるものではない。

第1~5図は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の実施形態を示す模式的な図である。1は陰極、2は発光層、3は正孔輸送層、4は陽極、5は基板、6は正孔注入層、7は電子注入層、8は電子輸送層を各々表す。

一对の電極の間に挟み込まれた有機化合物層の構成は図に示したように発光層と電荷輸送層 (電子注入層、電子輸送層、正孔輸送層、正孔注入層) で構成されている。この電荷輸送層の少なくとも一層には、カルベニウムイオンを有する化合物が含有されていることが

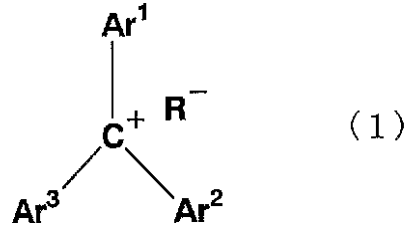
50

必要である。

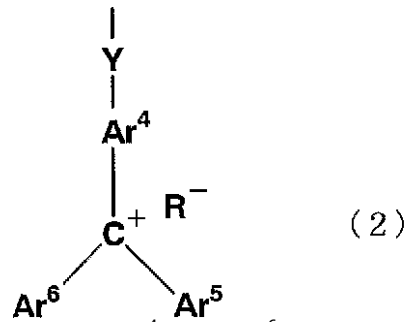
本発明におけるカルベニウムイオンを有する化合物を電荷輸送層として用いることで、発光層への電子、正孔注入効率が向上し、低電圧で有機エレクトロルミネッセンス素子を発光させることができる。

好ましくは、カルベニウムイオンを有する化合物を有する層を正孔輸送層3として用いることで、発光層2への正孔注入効率が向上し、低電圧で有機エレクトロルミネッセンス素子を発光させることができ、あるいは、カルベニウムイオンを有する化合物を第2, 3図に示す正孔輸送層3と正孔注入層6の2層へ、又は正孔輸送層3又は正孔注入層6のどちらかに用いることで、発光層2への正孔注入効率が向上し、低電圧で有機エレクトロルミネッセンス素子を発光させることができる。

本発明に用いる、カルベニウムイオンを有する化合物としては、下記の式(1)



(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ は、同一でも各々異なってもよい置換又は無置換の芳香族基又は $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ の少なくとも一つは式(2)



で表される1価の置換基であり、 $\text{Ar}^4 \sim \text{Ar}^6$ は、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ と同一、又は、 $\text{Ar}^4 \sim \text{Ar}^6$ は、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ と各々異なってもよい置換又は無置換の芳香族基であり、 $\text{Y}$ は、単結合、 $-\text{O}-$ 、又は炭素数1~6のアルキレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $9\text{H}-$ フルオレニレン基又は9,9-ジメチル-9H-フルオレニレン基より選ばれる2価の有機基であり、 $\text{R}^-$ はアニオン種を示す。)

で表される構造を有する化合物である。

前記式(1)の化合物における $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ は、同一でも各々異なってもよい置換又は無置換の芳香族基であるが、無置換の芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、テトラフェニル基、ナフチル基、フェナントレニル基、フルオレニル基又はアントラニル基等が挙げられる。

上記置換芳香族基の置換基としては、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1~4のモノ又はジアルキル置換アミノ基、炭素数1~6のチオアルキル基又はシアノ基が挙げられる。好ましくは電子供与性基である、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基又はジエチルアミノ基が挙げられる。これら置換基の数は通常1~3個である。

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ のより好ましい芳香族基としては、フェニル基、*o*-、*m*-及び*p*-トリル基、キシリル基、*o*-、*m*-及び*p*-クメニル基、*o*-、*m*-及び*p*-トリル基、ビフェニル基、ナフチル基、4-メトキシ-フェニル基、9H-フルオレニル基又は9,9-ジメチル-9H-フルオレニル基等が挙げられる。

式(2)で表される置換基における $\text{Y}$ は、単結合、炭素数1~6のアルキレン基、 $-\text{O}-$

10

20

30

40

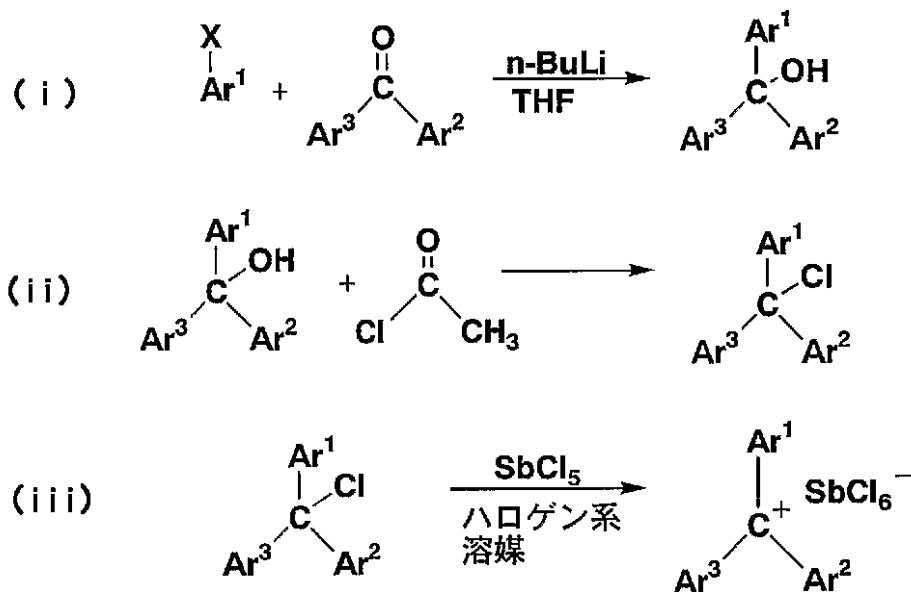
50

、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、9H-フルオレニレン基又は9,9-ジメチル-9H-フルオレニレン基より選ばれる2価の有機基であるが、好ましくは、単結合、炭素数1~4のアルキレン基、 $-O-$ 、9H-フルオレニレン基又は9,9-ジメチル-9H-フルオレニレン基から選ばれる2価の有機基である。

また更に、式(2)で表される置換基が、 $Ar^5$ 、 $Ar^6$ に繰り返して結合し、主鎖に式(1)の構造を有するオリゴマー、重合体、あるいは側鎖に式(2)の置換基を有するオリゴマー、重合体も、本発明のカルベニウムカチオンを有する化合物となる。

式(1)におけるカルベニウムカチオンと対をなす、 $R^-$ で示されるアニオン種としては、 $SbX_6^-$ 、 $PX_6^-$ 、 $TaX_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $ReO_4^-$ 、 $BX_4^-$ 、 $AsX_6^-$ 及び $AlX_6^-$ が挙げられる。これらアニオン種の中で、好ましいのは $SbX_6^-$ である(Xはハロゲン原子を表す。)。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子又は塩素原子である。

式(1)の化合物の合成法は、特に限定しないが、アニオン種を $SbCl_6^-$ とし、 $Ar^1$ をモノハロゲン化フェニル化合物( $X-Ar^1$ ;  $X=Cl, Br, I$ )とした場合、以下の3工程のスキームで表される。



(i)工程は、窒素雰囲気下でモノハロゲン化フェニル化合物をTHFなどの溶媒に溶解し、ドライアイス冷却下の $-78^\circ C$ 付近に冷却し、*n*-ブチルアルキルなどの低級アルキルリチウム化合物を、モノハロゲン化フェニル化合物と当モル滴下し、30分~1時間攪拌後、この溶液にモノハロゲン化フェニル化合物と当モルのベンゾフェノン化合物をTHFなどの溶媒に溶解した溶液を滴下し、反応させる。滴下終了後、放冷しながら室温に戻し、反応を終了させる。この間の反応時間は、他の条件にもよるが、通常3~24時間である。反応終了後、水・メタノール溶媒などで残存する低級アルキルリチウム化合物を処理し、溶媒を除去し、トリフェニルメタノール化合物を得る。得られたトリフェニルメタノール化合物は、カラムクロマトグラフィーなどで精製する。

次に、(ii)工程では、窒素気流下でトリフェニルメタノール化合物と過剰量の塩化アセチルを溶媒にし、攪拌することで、ヒドロキシル基をクロル化する。

この際の反応温度は、室温~ $60^\circ C$ の範囲で、反応時間は3~7時間である。反応終了後、塩化アセチルを除去し、トリフェニルクロロメタン化合物を得る。

そして、(iii)工程は、窒素気流下で得られたトリフェニルクロロメタン化合物をハロゲン系溶媒へ溶解させ、五塩化アンチモンをトリフェニルクロロメタン化合物と当モル溶解したハロゲン系溶媒をゆっくり滴下する。析出してきたものを濾過などで回収し、ヘキサン、クロロホルム溶媒で数回洗浄し、目的物をろ過により回収する。回収後、真空乾燥で乾燥させ、目的物を得ることができる。

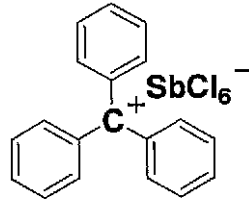
なお、他の化合物も同様にして合成できる。また、トリフェニルクロロメタン化合物の一部は、試薬として入手が可能である。

式(1)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものでない。なお、下記例でMeはメチル基を示す。

化合物

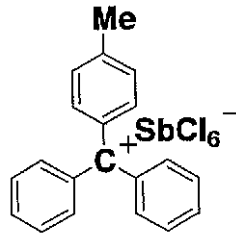
化学構造

A-1 :

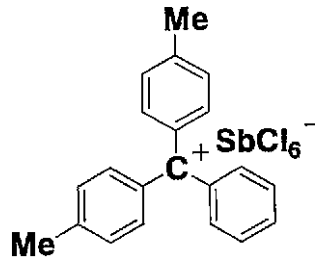


10

A-2 :

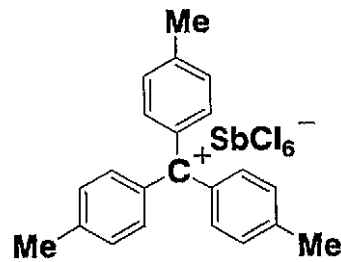


A-3 :



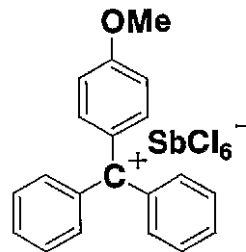
20

A-4 :



30

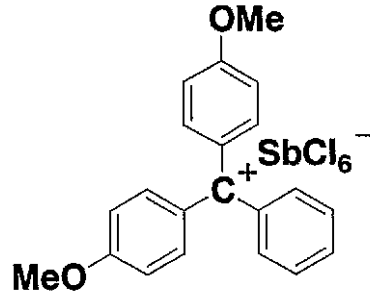
A-5 :



化合物

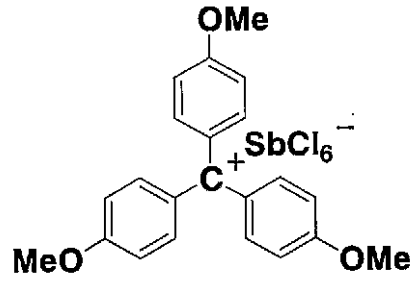
化学構造

A-6 :

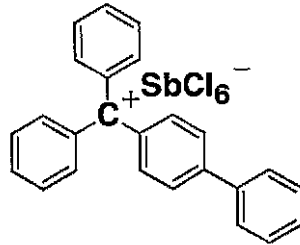


10

A-7 :

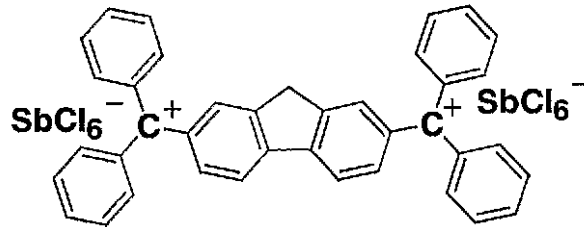


A-8 :



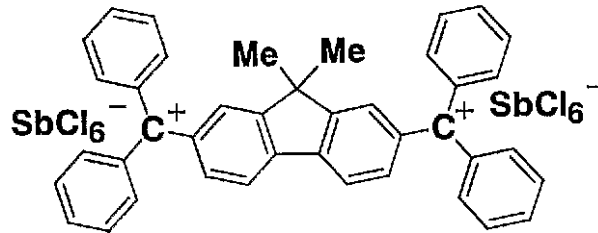
20

A-9 :



30

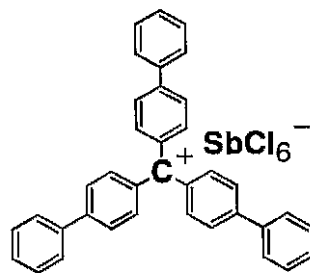
A-10 :



化合物

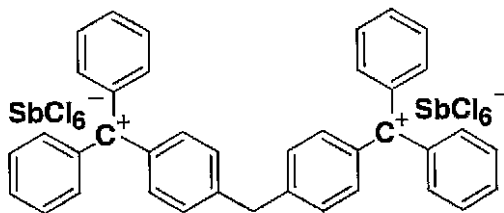
化学構造

A-11:

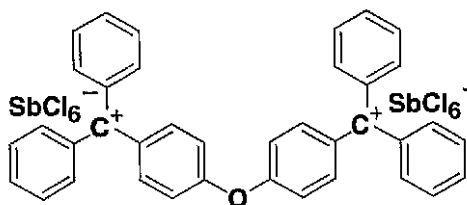


10

A-12:

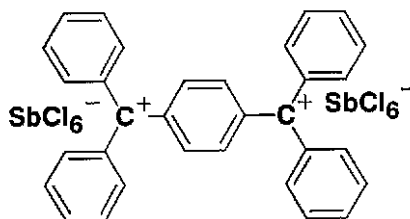


A-13:



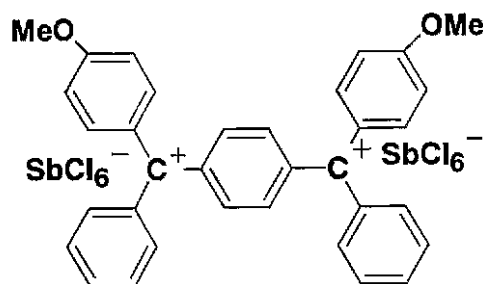
20

A-14:



30

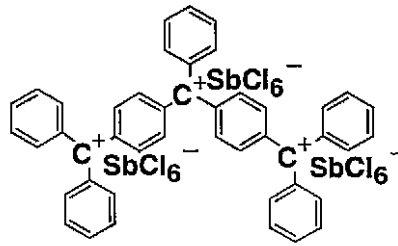
A-15:



化合物

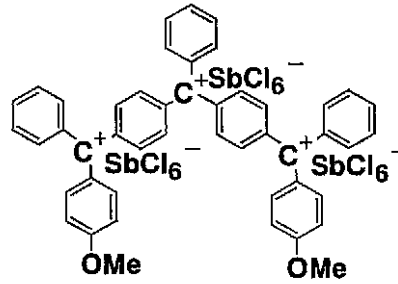
化学構造

A-16 :

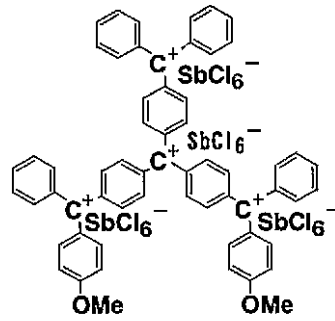


10

A-17 :

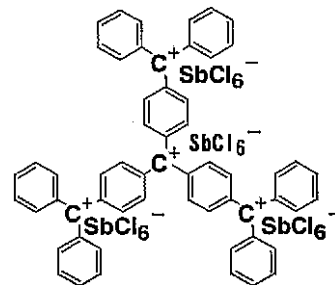


A-18 :



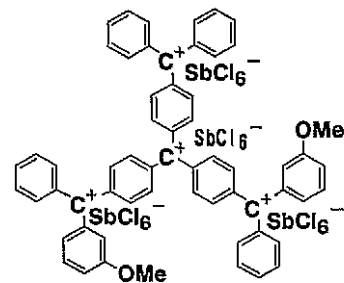
20

A-19 :



30

A-20 :

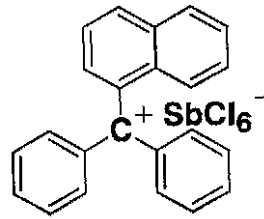


40

化合物

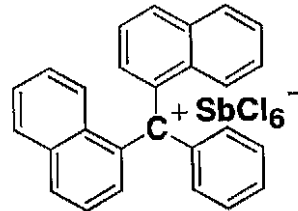
化学構造

A-21:

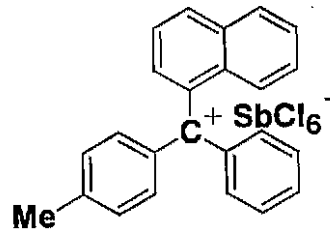


10

A-22:

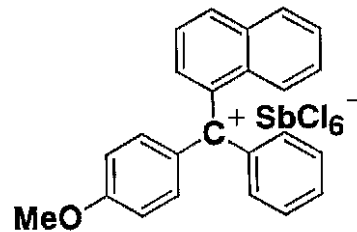


A-23:



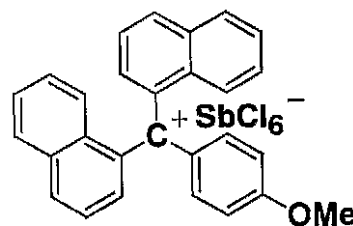
20

A-24:



30

A-25:



本発明では、カルベニウムイオンを有する化合物を単独で電荷輸送性材料として用いてもよく、またカルベニウムイオンを有する化合物を側鎖又は主鎖に含有する重合体を単独で用いてもよく、また二種類以上併用してもよい。更に、カルベニウムイオンを有する化合物と、他の電荷輸送性材料を混合してもよく、電荷輸送能力のある化合物とカルベニウムイオンを有する化合物からなる重合体であってもよい。これらの材料を単独又は二種類以上併用してもよい。

40

カルベニウムイオン含有層を形成する場合は、このカルベニウムイオンを有する化合物を溶媒に溶かし、溶媒に溶解した塗布液を、基板上又は他の層上に塗布して乾燥させる溶液塗布法によって形成することができる。塗布法としては、スピコート法、印刷法などが挙げられる。

この溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、N-

50

メチル - 2 - ピロリドン ( N M P )、ジメチルフォルムアミド ( D M F )、ジメチルアセトアミド ( D M A c )、ジメチルスルホキシド ( D M S O ) 等の非プロトン性極性溶媒、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルコキシアルコール等の極性溶媒が用いられる。

カルベニウムイオンを有する化合物は、単独で正孔輸送性材料として用いてもよく、またカルベニウムイオンを有する化合物を他の正孔輸送性材料と混合させることで、その特性を向上させることができる。

他の正孔輸送性材料としては、例えば、1, 1 - ビス ( 4 - ジ - p - トリフェニルアミノフェニル ) シクロヘキサンの三級芳香族アミンユニットを連結した芳香族アミン化合物 ( 特開昭 5 9 - 1 9 4 3 9 3 号公報 )、4, 4' - ビ [ N - ( ナフチル ) - N - フェニルアミノ ] ビフェニルで代表される 2 個以上の三級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン ( 特開平 5 - 2 3 4 6 8 1 号公報 )、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン ( 米国特許第 4, 9 2 3, 7 7 4 号明細書 )、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス ( 3 - メチルフェニル ) ビフェニル - 4, 4' - ジアミン等の芳香族ジアミン ( 米国特許第 4, 7 6 4, 6 2 5 号明細書 )、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体 ( 特開平 4 - 1 2 9 2 7 1 号公報 )、ピレニル基に芳香族ジアミン基が複数個置換した化合物 ( 特開平 4 - 1 7 5 3 9 5 号公報 )、エチレン基で三級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン ( 特開平 4 - 2 6 4 1 8 9 号公報 )、スチリル構造を有する芳香族ジアミン、チオフェン基で芳香族三級アミンユニットを連結したもの ( 特開平 4 - 3 0 4 4 6 6 号公報 )、スターバースト型芳香族トリアミン ( 特開平 4 - 3 0 8 6 8 8 号公報 )、ベンジルフェニル化合物 ( 特開平 4 - 3 6 4 1 5 3 号公報 )、フルオレン基で三級アミンを連結したもの ( 特開平 5 - 2 5 4 7 3 号公報 )、トリアミン化合物 ( 特開平 5 - 2 3 9 4 5 5 号公報 ) 等が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの材料は、単独で用いてもよいし、二種類以上混合して用いてもよい。

また、別の正孔輸送性材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン、ポリフォスファゼン ( 特開平 5 - 3 1 0 9 4 9 号公報 )、ポリアミド、ポリビフェニルアミン、トリフェニルアミン骨格を有する高分子材料も挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの材料は、単独で用いてもよいし、二種類以上混合してもよい。

カルベニウムイオンを有する化合物を単独で電子輸送性材料として用いてもよく、またカルベニウムイオンを有する化合物を他の電子輸送性材料と混合させることで、その特性を向上させることができる。

他の電子輸送性材料としては、例えばニトロ置換フルオレノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体、チオピラジジオキサイド誘導体、ジフェノン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、アントラキオノジメタン誘導体、フルオロニリデンメタン誘導体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体及び重合体、キノリン誘導体、トリアゾール誘導体及び重合体、イミダゾール誘導体などの化合物及びこれら誘導体を含有する重合体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの材料は、単独で用いてもよいし、二種類以上混合していてもよい。

陽極 4 は、通常、表面抵抗 1 ~ 5 0 Ω / cm<sup>2</sup>、可視光線透過率 8 0 % 以上の透明電極を用いる。例えば、インジウム - スズ - 酸化物 ( I T O ) や酸化亜鉛アルミニウムの非晶質又は微結晶透明電極膜、又は低抵抗化のため 1 0 nm 程度の厚さの銀、クロム、銅、又は銀と銅の合金を I T O、酸化チタン、酸化錫等の非晶質又は微結晶透明電極膜で挟んだ構造の膜を真空蒸着やスパッタリング法等でガラスやプラスチックフィルム等の透明絶縁性の基板 1 上に形成した透明電極として用いることが望ましい。その他、金やプラチナを薄く蒸着した半透明電極やポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の高分子を被膜した半透明電極とも用いることができる。

発光層 2 としては、芳香族アミンからなる化合物、レーザー色素誘導体であるクマリン系化合物、ペリレン誘導体、アントラセン誘導体、ルブレン誘導体、トリス ( 8 - ヒドロキ

10

20

30

40

50

シキノリン)アルミニウム金属錯体等が挙げられる。

陰極1としては、仕事関数の小さい金属、合金、電気導電性化合物又はこれらの混合物からなるものが挙げられる。例えば、Na、K、Mg、Li、Inなどが挙げられる。陰極電極は、真空蒸着法、スパッタリング法などにより形成することができる。

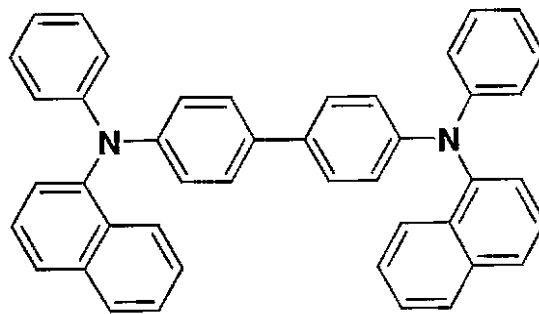
実施例、比較例

次に、本発明の比較例、実施例について説明するが、本発明は以下の実施例の記載に限定されるものでない。

比較例1

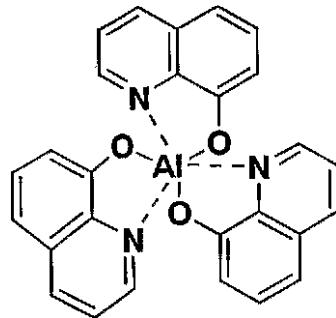
ITO付きガラス基板を中性洗剤により洗浄し、水、アセトン、イソプロパノールの順に超音波洗浄した。イソプロパノールにより煮沸、UV-オゾン洗浄を行った基板を使用した。次に、有機層と陰極を真空蒸着方法により成膜して素子を作製した。

正孔輸送性材料は、市販のα-ナフチルフェニルジアミン(α-NPD:昇華精製品)を用いた。真空蒸着装置の真空度は $8 \times 10^{-4}$  Pa以下に保ち、正孔輸送性材料の蒸着速度 $0.3 \text{ nm/S}$ で $50 \text{ nm}$ の厚さに成膜した。



**α-NPD**

次に、正孔輸送性層の上に、発光層材料として市販のトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(A1q3)(昇華精製品)を用いた。真空蒸着装置の真空度は $8 \times 10^{-4}$  Pa以下に保ち、発光材料の蒸着速度 $0.3 \text{ nm/S}$ で $50 \text{ nm}$ の厚さに成膜した。



**A1q3**

更に、電子注入層としてリチウムフロライド(LiF)を用いた。真空蒸着装置の真空度は $8 \times 10^{-4}$  Pa以下に保ち、電子注入材料の蒸着速度 $0.01 \text{ nm/S}$ で $0.5 \text{ nm}$ の厚さに成膜した。最後に陰極電極としてアルミニウムを用いた。真空蒸着装置の真空度は $8 \times 10^{-4}$  Pa以下に保ち、アルミニウムを蒸着速度 $0.2 \text{ nm/S}$ で $100 \text{ nm}$ 成膜して素子を作製した。この素子特性を表1に示す。

実施例1

正孔注入層3として上記化合物番号A-6を用い、ITO基板上へ、以下の条件でスピコートにより塗布した。

(スピコート条件)

溶媒; クロロホルム

固形分;  $0.2 \text{ 質量}\%$

スピナー回転数;  $3500 \text{ rpm}$

スピコート時間;  $5 \text{ sec}$

塗布後、比較例 1 と同様な方法で正孔輸送層、発光層、電子注入層及び陰極を成膜し、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。その素子特性を表 1 に示す。なお、上記 A - 6 の化合物は以下のようにして合成した。

300 ml の三口フラスコに 4, 4' - ジメトキシトリチルクロリド 5 g ( 0 . 0 1 4 m o l 東京化成工業社製の試薬 ) を脱水クロロホルム 150 ml に溶解させた ( 窒素雰囲気下 ) 。五塩化アンチモン 5 g ( 0 . 0 1 6 8 m o l ) をゆっくり滴下し、室温で 3 時間反応させた。反応終了後、この溶液をヘキサン 1000 ml 中へ滴下し、析出物をろ過により回収し、A - 6 を 8 g ( 0 . 0 1 2 6 m o l ) 得た ( 収率 90% ) 。

#### 実施例 2

正孔注入層 3 として A - 6 を用い、ITO 基板上へ以下の条件でスピコートにより塗布した。

(スピコート条件)

溶媒 ; プロピレングリコールモノメチルエーテル

固形分 ; 0 . 2 質量%

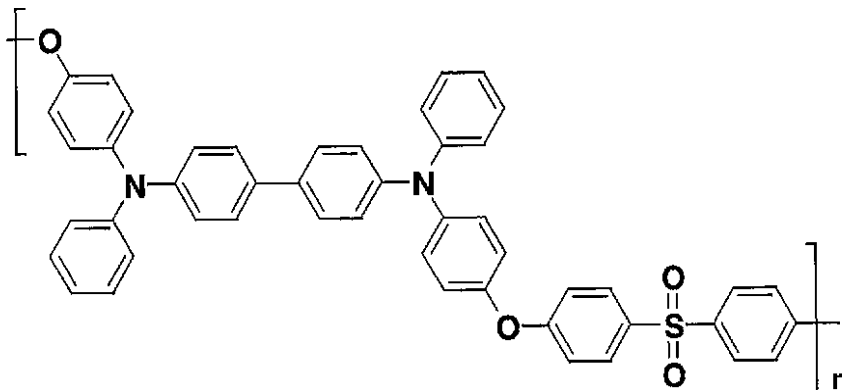
スピナー回転数 ; 3500 rpm

スピコート時間 ; 5 sec

塗布後、比較例 1 と同様な方法で正孔輸送層、発光層、電子注入層及び陰極を成膜し、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。その素子特性は実施例 1 と同様であった。

#### 比較例 2

正孔注入層 3 として下式で表されるトリフェニルアミン含有ポリエーテル ( Mw = 29000 ) を ITO ガラス基板上へ以下の条件でスピコートにより塗布した。



この化合物の合成は、例えば城戸らの方法 ( Polymer for Advanced Technologies , 7 巻 , 31 頁 , 1996 年 ; 特開平 9 - 188756 号公報に開示されている経路 ) により合成した。

(スピコート条件)

溶媒 ; クロロホルム

濃度 ; 0 . 0 1 g / ml

スピナー回転数 ; 3100 rpm

スピコート時間 ; 5 sec

塗布後、比較例 1 と同様な方法で正孔輸送層、発光層、電子注入層及び陰極を成膜して、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。その素子特性を表 1 に示す。

#### 実施例 3

正孔注入層 3 として比較例 2 で用いたトリフェニルアミン含有ポリエーテルへ実施例 1 に記載の方法で得た A - 6 を 30 質量%含有させた材料を ITO ガラス基板上へ、比較例 1 と同じ条件でスピコートにより塗布した。

塗布後、比較例 1 と同様な方法で正孔輸送層、電子輸送性発光層、電子注入層及び陰極を成膜して、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。その素子特性を表 1 に示す。

#### 実施例 4

正孔注入層 3 として下記式で表されるトリフェニルアミン含有ポリエーテル ( Mw = 12000 ) へ A - 6 を 30 質量%含有させた材料を ITO ガラス基板上へ比較例 1 と同じ条

10

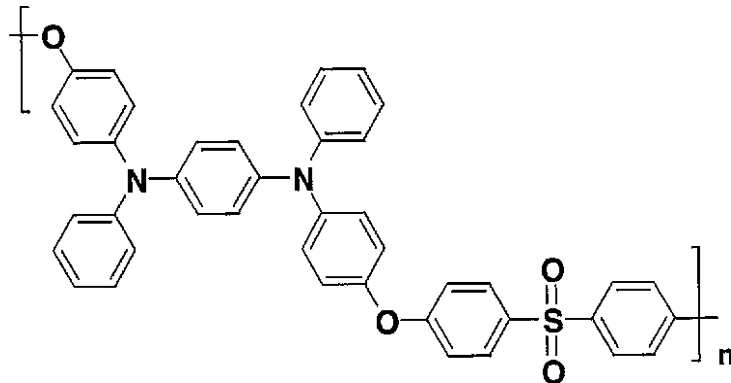
20

30

40

50

件でスピコートにより塗布した。このトリフェニルアミン含有ポリエーテルの合成は、先に記した城戸らの方法によった。

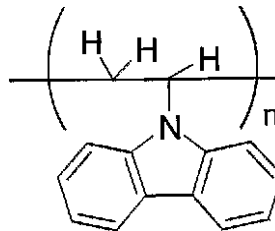


10

塗布後、比較例 1 と同様な方法で正孔輸送層、電子輸送性発光層、電子注入層及び陰極を成膜して、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。その素子特性を表 1 に示す。

#### 比較例 3

正孔注入層 3 として下記式で表されるポリビニルカルバゾール（関東化学社製の試薬）を I T O ガラス基板上へ比較例 1 と同じ条件でスピコートにより塗布した。

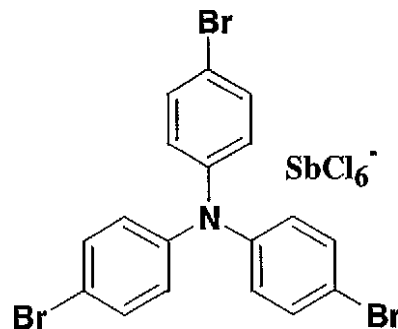


20

塗布後、比較例 1 と同様な方法で正孔輸送層、電子輸送性発光層、電子注入層及び陰極を成膜して、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。その素子特性を表 1 に示す。

#### 比較例 4

正孔注入層 3 として比較例 3 で使用したポリビニルカルバゾールへ、特開平 1 1 - 2 8 3 7 5 0 号公報に記載の下記式で表される化合物を 5 質量%含有させ成膜しようとしたが、添加した直後にポリマーがゲル化してしまい成膜できなかった。



30

#### 実施例 5

正孔注入層 3 として比較例 3 で用いたポリビニルカルバゾールへ A - 6 を 5 質量%含有させた材料を I T O ガラス基板上へ、比較例 1 と同じ条件でスピコートにより塗布した。塗布後、比較例 1 と同様な方法で正孔輸送層、電子輸送性発光層、電子注入層及び陰極を成膜して、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。その素子特性を表 1 に示す。

40

#### 実施例 6 ~ 8

正孔注入層 3 として比較例 2 で用いたトリフェニルアミン含有ポリエーテルへ A - 5、A - 7 及び A - 8 をそれぞれ 5 質量%含有させた材料を I T O ガラス基板上へ、比較例 1 と同じ条件でスピコートにより塗布した。

塗布後、比較例 1 と同様な方法で正孔輸送層、電子輸送性発光層、電子注入層及び陰極を成膜し、有機エレクトロルミネッセンス素子を 3 種類作製した。その素子特性を表 1 に示す。

50

なお、A - 5、A - 7 及び A - 8 の合成方法は実施例 1 と同様の方法で合成した。

表 1

	化合物番号	発光開始 電圧(V)	100cd/m <sup>2</sup> での電圧(V)	500cd/m <sup>2</sup> での電圧(V)
比較例1		6	10.5	11
比較例2		5	10	11.5
比較例3		10.5	16	17
実施例1	A-6	3.5	8	9.5
実施例3	A-6	3	6	8
実施例4	A-6	3	6.5	8.5
実施例5	A-6	3.5	11.5	13.5
実施例6	A-5	3	6	8
実施例7	A-7	3	6.5	9
実施例8	A-8	3	6.5	9

10

20

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、低電圧化、高輝度化、長寿命化及び無欠陥化を図ることのできる有機エレクトロルミネッセンス素子が容易に得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、例えば表示機器などのディスプレイなどとして好適に用いられる。

#### 【図面の簡単な説明】

第 1 図は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の実施形態の一例を示す模式的な断面図である。

第 2 図は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の実施形態の他の例を示す模式的な断面図である。

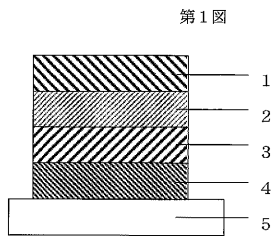
第 3 図は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の実施形態の別の例を示す模式的な断面図である。

第 4 図は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の実施形態の別の例を示す模式的な断面図である。

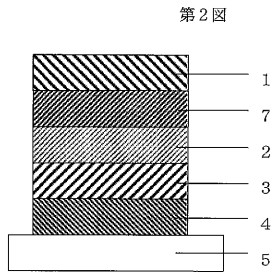
第 5 図は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の実施形態の別の例を示す模式的な断面図である。

30

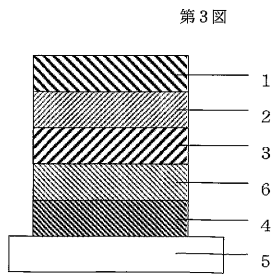
【 図 1 】



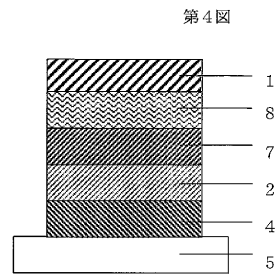
【 図 2 】



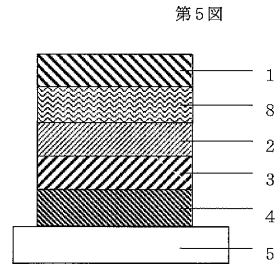
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 吉本 卓司

千葉県船橋市坪井町7-2-2番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

審査官 福島 浩司

(56)参考文献 特開2003-068464(JP,A)

特開2001-244079(JP,A)

特開2002-056985(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

C09K 11/06

专利名称(译)	有机电致发光器件及其材料		
公开(公告)号	<a href="#">JP4381298B2</a>	公开(公告)日	2009-12-09
申请号	JP2004502680	申请日	2003-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	山田智久 吉本卓司		
发明人	山田 智久 吉本 卓司		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40		
CPC分类号	H01L51/005 H01L51/002 H01L51/0035 H01L51/0042 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L2251/308 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/22.B C09K11/06.690 H05B33/14.A		
代理人(译)	小島隆 小林 克成 石川武		
审查员(译)	福島浩二		
优先权	2002129608 2002-05-01 JP		
其他公开文献	JPWO2003094578A1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

一种能够解决实现低压驱动和高亮度问题的有机电致发光器件，其对于延长其寿命是重要的，该有机电致发光器件包括由单个或多个有机化合物薄膜组成的发光层介于正极和负极之间，其特征在于，在其中配置至少一层含有具有碳鎓离子的化合物的层。和电荷传输材料（例如，用于有机电致发光器件的空穴传输材料），其特征在于其中含有具有碳鎓离子的化合物。

