

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02003/002687

発行日 平成16年10月21日 (2004.10.21)

(43) 国際公開日 平成15年1月9日 (2003.1.9)

(51) Int.Cl.⁷**H05B 33/14
C07C 211/61
C09K 11/06**

F 1

H05B 33/14
C07C 211/61
C09K 11/06 610
C09K 11/06 620
C09K 11/06 660

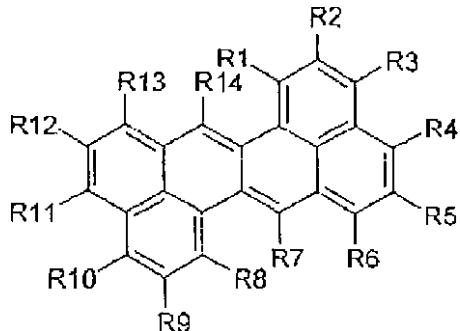
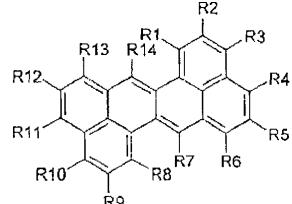
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 17 頁)

出願番号	特願2003-509051 (P2003-509051)	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2002/006517	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(22) 国際出願日	平成14年6月27日 (2002.6.27)	(74) 代理人	100092624 弁理士 鶴田 準一
(31) 優先権主張番号	特願2001-195322 (P2001-195322)	(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也
(32) 優先日	平成13年6月27日 (2001.6.27)	(74) 代理人	100081330 弁理士 樋口 外治
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	外山 弥 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号 富士通株式会社内
(81) 指定国	AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE , TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, C H, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS , LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, P T, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW	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れを用いた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

(57) 【要約】

有機EL素子において、発光層の材料として、下記一般式で表されるアリールアミノゼスレン化合物を含むものを用いる。

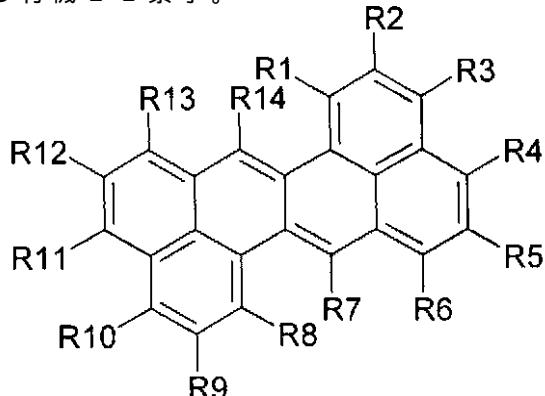


(式中のR₁ ~ R₁₄ のうち少なくとも1つは、式-NRR'又は-NR₂のアリールアミノ基であり(Rは単環芳香族環、5環以下の縮合芳香族環を有する置換又は非置換芳香族基であり、R'は、H、ハロゲン、-OH、-OCH₃、アルキル基)、その他はH、ハロゲン、-OH、-OCH₃、アルキル、上記置換又は非置換芳香族基を表す)

【特許請求の範囲】

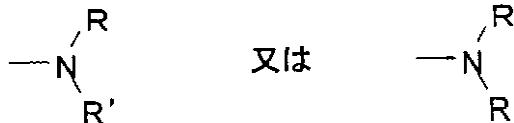
【請求項 1】

正極及び負極と、当該正極及び負極間に位置する有機発光層とを有する有機 E L 素子であって、当該有機発光層の材料が、下記一般式で表されるアリールアミノゼスレン化合物を含むことを特徴とする有機 E L 素子。



10

(式中の R 1 ~ R 14 のうちの少なくとも 1 つは、下記構造式で表されるアリールアミノ基



20

であり（この式の R は単環芳香族環又は 5 環以下の縮合芳香族環を有する置換又は非置換芳香族基であって、置換芳香族基の場合、置換基は炭素、酸素、窒素及び硫黄原子のうちから選ばれる少なくとも 1 種の原子を含み、且つ当該置換芳香族基における水素以外の原子数の合計は 25 以下であり、R' は、水素、ハロゲン、-OH、-OCH₃、又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基である）、当該アリールアミノゼスレン化合物が 2 個以上のアリールアミノ基を含む場合、それらは同一であっても異なるものであってもよく、R 1 ~ R 14 のうちのアリールアミノ基以外の基は独立に、水素、ハロゲン、-OH、-OCH₃、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、あるいは上記のとおりの置換又は非置換芳香族基を表す）

30

【請求項 2】

前記アリールアミノ基がモノアリールアミノ基である、請求項 1 記載の有機 E L 素子。

【請求項 3】

前記アリールアミノ基がジアリールアミノ基である、請求項 1 記載の有機 E L 素子。

【請求項 4】

前記アリールアミノゼスレン化合物が前記アリールアミノ基としてモノアリールアミノ基とジアリールアミノ基の両方を含む、請求項 1 記載の有機 E L 素子。

【請求項 5】

前記アリールアミノ基のアリール置換基がフェニル基である、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の有機 E L 素子。

40

【請求項 6】

前記有機発光層の材料が、4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレン、4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレン、又はそれらの混合物を含む、請求項 1 記載の有機 E L 素子。

【請求項 7】

前記正極と前記有機発光層との間に位置する正孔輸送層と、前記負極と前記有機発光層との間に位置する電子輸送層とを有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の有機 E L 素子。

【請求項 8】

50

前記有機発光層を電子輸送層と兼用し、且つ、この電子輸送層を兼ねる有機発光層と前記正極との間に正孔輸送層を有する、請求項1～6のいずれか1つに記載の有機EL素子。

【請求項9】

前記有機発光層を正孔輸送層と兼用し、且つ、この正孔輸送層を兼ねる有機発光層と前記負極との間に電子輸送層を有する、請求項1～6のいずれか1つに記載の有機EL素子。

【請求項10】

前記発光層の材料が、ゲスト材料としての前記アリールアミノゼスレン化合物のほかに、少なくとも1種のホスト材料を含む、請求項1～9のいずれか1つに記載の有機EL素子。

【請求項11】

前記ホスト材料が、アルミニウムキノリノール錯体、又はアルミニウムキノリノール錯体とルブレンとの混合物である、請求項10記載の有機EL素子。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか1つに記載の有機EL素子を用いた有機ELディスプレイ。

【請求項13】

基板と、この基板上に設けた、請求項1～11までのいずれか1つに記載の有機EL素子を含む有機EL層と、この有機EL層に含まれる有機EL素子を駆動するための回路を含む有機ELディスプレイ。

【請求項14】

パッシブマトリクスピネルディスプレイ又はアクティブマトリクスピネルディスプレイである、請求項12又は13記載の有機ELディスプレイ。

【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(EL素子)並びにそれを用いた有機ELディスプレイに関する。

背景技術

有機EL素子は、自発光(すなわち液晶素子のようにバックライトを必要としない)、高速応答などの特徴を持ち、フラットパネルディスプレイへの適用が期待されている。

有機EL素子を用いてフルカラーディスプレイパネルを実現しようとする場合、3原色(青、緑、赤)をそれぞれ発する有機EL素子を用意する必要がある。このうち、赤色発光有機EL素子については、C.W.Tang, S.A.Vanslyke, and C.H.Chen, Journal of Applied Physics, vol. 65, 3610(1989)に記載されるようなDCM色素が用いられてきたが、発光色、発光効率の点で更なる向上が求められている。

また、赤色発光EL素子を得るために、赤色蛍光発光性を有するポルフィン化合物又はポルフィリン化合物を発光材料とした事例がある(特開平9-13024号公報、特開平9-296166号公報、特開平11-251061号公報、特開平11-251062号公報、再表98/000474号公報)。

また、特開平11-144868号公報にはビスマスレン化合物を用いた赤色発光有機EL素子が開示されている。

更に、特開平5-214334号公報にはゼスレン又はその誘導体を用いた有機EL素子が開示されているが、ゼスレン誘導体としてモノアリールアミノゼスレン化合物又はジアリールアミノゼスレン化合物を用いることは示されていない。

これまでの赤色発光EL素子では、青色及び緑色発光EL素子に比べて発光効率、発光色純度が十分ではなく、更なる改良が必要とされている。

本発明の目的は、有機EL素子に含まれる発光材料分子の検討により、発光効率が大きく、色純度の高い赤色発光有機EL素子及びそれを用いた有機ELディスプレイを提供しようとするものである。

発明の開示

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、特定のモノアリールアミノゼ

10

20

30

40

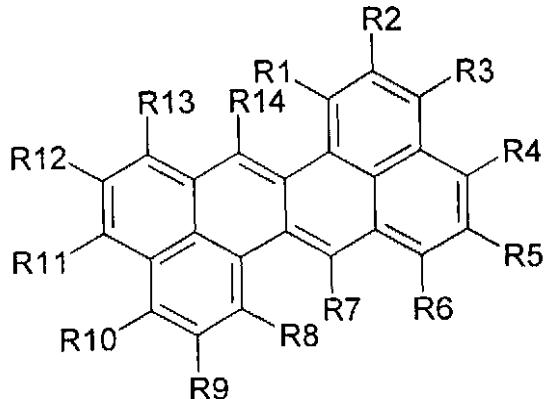
50

スレン化合物又はジアリールアミノゼスレン化合物を発光材料として用いて作製した有機EL素子は、従来よりも高輝度で発光することを見いだした。

また、前記材料は高いキャリヤ輸送性を有することが分かり、前記材料を正孔輸送材料、又は電子輸送材料として作製した有機EL素子、及び前記材料と他の正孔輸送材料あるいは電子輸送材料との混合薄膜を用いて作製した有機EL素子も、従来よりも高輝度発光を示すことを見いだした。

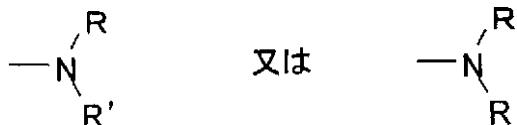
本発明の有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、正極及び負極と、当該正極及び負極間に位置する有機発光層とを有する有機EL素子であって、当該有機発光層の材料が、下記一般式で表されるアリールアミノゼスレン化合物を含むことを特徴とするものである。

10



20

(式中のR1～R14のうちの少なくとも1つは、下記構造式で表されるアリールアミノ基



30

であり(この式のRは単環芳香族環又は5環以下の縮合芳香族環を有する置換又は非置換芳香族基であって、置換芳香族基の場合、置換基は炭素、酸素、窒素及び硫黄原子のうちから選ばれる少なくとも1種の原子を含み、且つ当該置換芳香族基における水素以外の原子数の合計は25以下であり、R'は、水素、ハロゲン、-OH、-OCH₃、又は炭素数1～10のアルキル基である)、当該アリールアミノゼスレン化合物が2個以上のアリールアミノ基を含む場合、それらは同一であっても異なるものであってもよく、R1～R14のうちのアリールアミノ基以外の基は独立に、水素、ハロゲン、-OH、-OCH₃、炭素数1～10のアルキル基、あるいは上記のとおりの置換又は非置換芳香族基を表す)

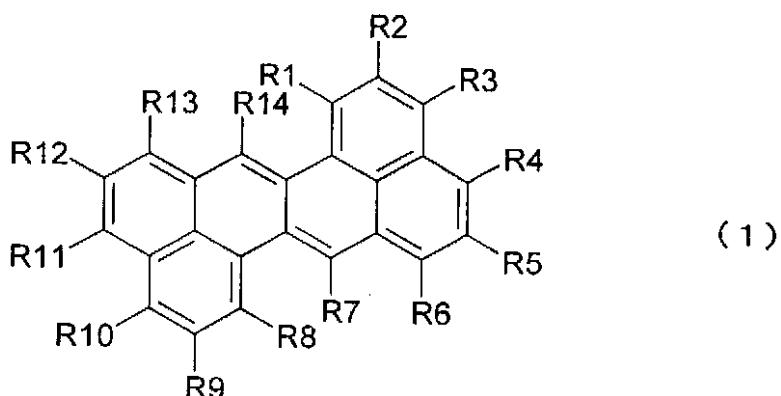
本発明は、本発明の有機EL素子を用いた有機ELディスプレイをも提供するものである。

より具体的に言えば、本発明の有機ELディスプレイは、基板と、この基板上に設けた、本発明の有機EL素子を含む有機EL層と、この有機EL層に含まれる有機EL素子を駆動するための回路を含む。

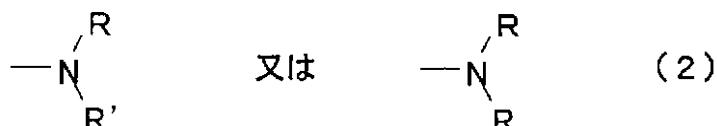
40

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(EL)素子においては、正極及び負極間に位置する有機発光層を、下記一般式で表されるアリールアミノゼスレン化合物を含む材料から構成しており、それにより発光効率が高く且つ色純度の高い赤色発光を実現している。



(式中のR1～R14のうちの少なくとも1つは、下記構造式で表されるアリールアミノ基)



であり（この式のRは単環芳香族環又は5環以下の縮合芳香族環を有する置換又は非置換芳香族基であって、置換芳香族基の場合、置換基は炭素、酸素、窒素及び硫黄原子のうちから選ばれる少なくとも1種の原子を含み、且つ当該置換芳香族基における水素以外の原子数の合計は25以下であり、R'は、水素、ハロゲン、-OH、-OCH₃、又は炭素数1～10のアルキル基である）、当該アリールアミノゼスレン化合物が2個以上のアリールアミノ基を含む場合、それらは同一であっても異なるものであってもよく、R1～R14のうちのアリールアミノ基以外の基は独立に、水素、ハロゲン、-OH、-OCH₃、炭素数1～10のアルキル基、あるいは上記のとおりの置換又は非置換芳香族基を表す）

本発明で用いる式(1)のアリールアミノゼスレン化合物は、上記の式(2)で表されるアリールアミノ基を分子中に少なくとも1つ有するものである。このアリールアミノ基におけるアリール置換基Rは、単環芳香族基、すなわちフェニル基でよく、あるいは5環以下の縮合環芳香族基、例えばナフチル、アントリル基などでよい。アリール置換基Rは更に、上述の単環芳香族基あるいは5環以下の縮合環芳香族基を置換したものでもよく、この場合の置換基は炭素、酸素、窒素及び硫黄原子のうちのいずれかを含むことができ、且つこの場合のアリール置換基Rは水素以外の原子（炭素、酸素、窒素及び硫黄原子）を最大で25個まで有する。本発明の有機EL素子では、2種以上のアリールアミノゼスレン化合物の混合物を含む材料から形成した発光層を用いることもできる。

アリールアミノゼスレン化合物のアリールアミノ基は、アリール置換基Rと非アリール置換基R'を1つずつ有する基（モノアリールアミノ基）であっても、アリール置換基Rを2つ有するもの（ジアリールアミノ基）であってもよい。また、アリールアミノゼスレン化合物は、分子中にアリールアミノ基を1つ又は2つ以上有することができ、アリールアミノ基が分子中に2つ以上存在する場合、それらは同一であってもよく、あるいは異なるものであってもよい。

本発明で用いるアリールアミノゼスレン化合物は、ゼスレンを所定の置換基で置換することにより容易に調製することができる。ゼスレンは、例えばJournal of the American Chemical Society, 90巻, 530ページ(1968)に記載された方法により得ることができる。ゼスレンへの置換基の導入は、任意の方法で行うことができ、例えば、まずゼスレンを臭素化し、次にこの臭素を所定のアリールアミノ基で置換するといった方法で行うことができる。

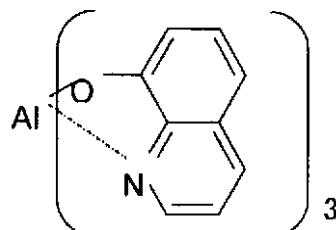
本発明の有機EL素子の発光層は、上述のアリールアミノゼスレン化合物を含む材料から形成される。発光層の膜厚の範囲は1～80nmであり、好ましくは5～30nmである。発光層材料は、場合により、アリールアミノゼスレン化合物以外の成分を含むことができる。例えば、アリールアミノゼスレン化合物単独では製膜性が不足して発光層を都合よ

く形成するのが困難な場合があり、このとき発光色素としてのアリールアミノゼスレン化合物をゲスト材料とし、ホスト材料と混合して発光層を形成することにより、良好な発光特性を保ったまま製膜性を確保することができる。

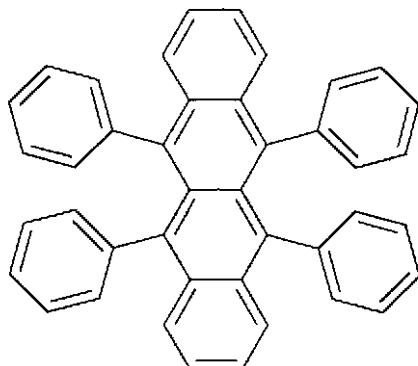
より具体的に説明すると、発光色素であるアリールアミノゼスレン化合物とこの化合物よりも大きな励起エネルギーを有するホスト材料（すなわちアリールアミノゼスレン化合物よりも光吸収端が短波長である材料）との混合物を、発光層の材料として使用する。このときホスト材料の蛍光発光スペクトルがゲスト材料であるアリールアミノゼスレン化合物の吸収スペクトルと同じ波長領域にあるようにすると、ホストからゲストへの励起エネルギーの有効な移動が可能となり、ホスト材料の発光はほとんど起こらずにゲスト材料からの発光が効率よく起こり、純度の良い発光色が得られる。

ホスト材料は1種類であってもよいが、2種類以上の材料の混合物で構成することも可能である。例えば2種類のホスト材料を使用する場合、一方のホスト材料（ホスト材料1）の蛍光発光波長とゲスト材料の吸収波長に有効な重なりがないとしても、ホスト材料1の発光波長領域の光を吸収し、ゲスト材料の吸収波長領域に蛍光を発する別のホスト材料（ホスト材料2）を混合することにより、ホスト材料1 ホスト材料2 ゲスト材料のエネルギー移動が効率的に起こり、高効率で発光色純度のよいゲスト材料からの発光が得られる。

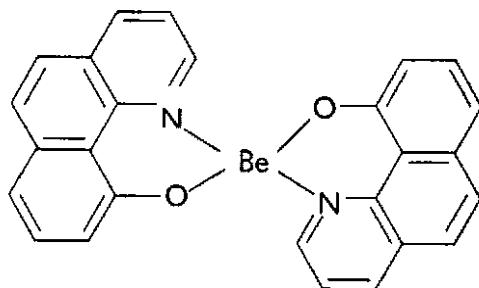
本発明の有機EL素子の発光層においてホスト材料として使用可能なものの例としては、下式



のトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq)を始めとするアルミニウムキノリノール錯体、下式



のルブレン、及び下式



のビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体などを挙げることができる。

本発明の有機EL素子は、正極と負極との間にアリールアミノゼスレン化合物を含む発光層のみを有する「一層型」の素子であってもよく、あるいは正極と負極との間に発光層とそれ以外の少なくとも1つの層とを有する「積層型」の素子であってもよい。積層型の場

10

20

30

40

50

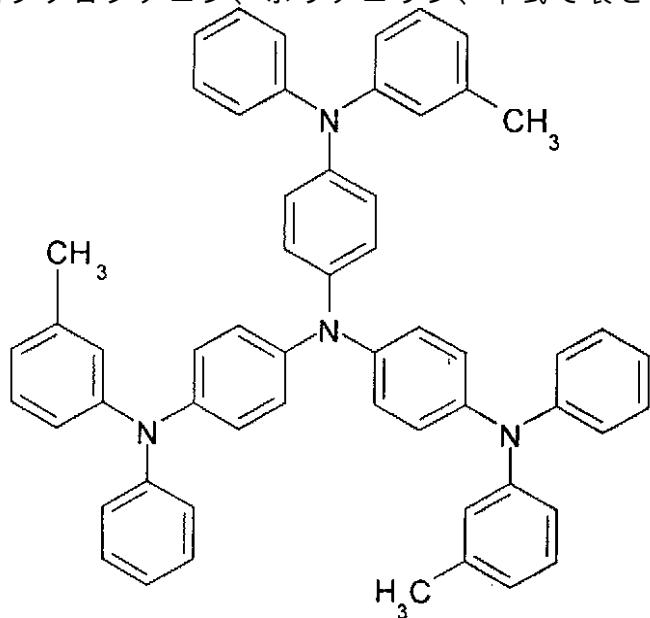
合の発光層以外の層の例としては、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層を挙げることができる。場合によっては、発光層は正孔輸送層又は電子輸送層を兼ねることもできる。

本発明の有機EL素子において可能な層構成例は、次のとおりである。

- ・正極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 負極
- ・正極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 負極
- ・正極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 負極
- ・正極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 負極
- ・正極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層兼電子輸送層 / 電子注入層 / 負極
- ・正極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層兼電子輸送層 / 負極
- ・正極 / 正孔輸送層 / 発光層兼電子輸送層 / 電子注入層 / 負極
- ・正極 / 正孔輸送層 / 発光層兼電子輸送層 / 負極
- ・正極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層兼発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 負極
- ・正極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層兼発光層 / 電子輸送層 / 負極
- ・正極 / 正孔輸送層兼発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 負極
- ・正極 / 正孔輸送層兼発光層 / 電子輸送層 / 負極
- ・正極 / 発光層 / 負極

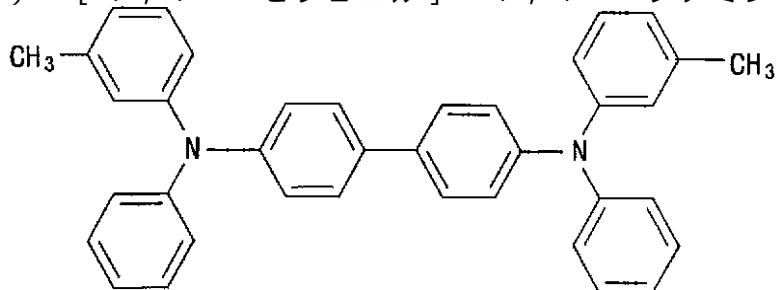
既に説明した発光層以外について説明すると、正極は、ITO(インジウムとスズの合金酸化物)、酸化スズ、酸化インジウムなどから作製することができ、膜厚範囲は1~500nm、好ましくは20~200nmである。

正孔注入層は、銅フタロシアニン、ポリアニリン、下式で表されるスターバーストアミン



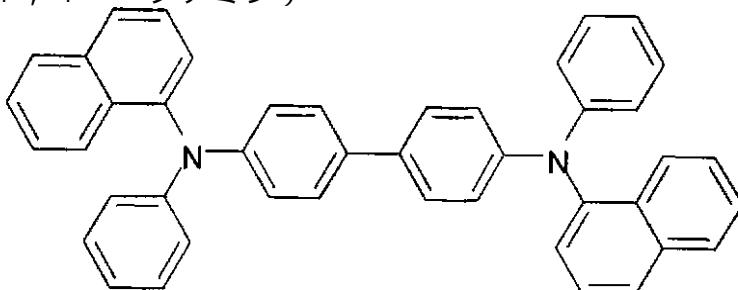
などで作製することができ、膜厚範囲は1~100nm、好ましくは5~50nmである。

正孔輸送層は、下式で表されるTPD(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)、



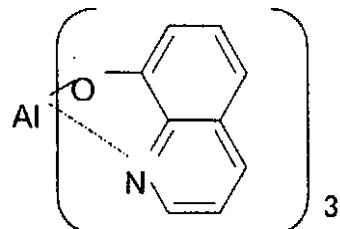
下式で表されるNPD(N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビ

フェニル] - 4 , 4' - ジアミン)



などの芳香族アミン類などで製作することができる。あるいは、正孔輸送層はポリビニルカルバゾールなどから形成することもできる。正孔輸送層の膜厚範囲は 1 ~ 500 nm、好ましくは 10 ~ 100 nm である。

電子輸送層は、下式



で表されるトリス (8 - キノリノラト) アルミニウムを始めとする 8 - キノリノール又はその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体などから製作することができる。電子輸送層の膜厚範囲は 1 ~ 500 nm、好ましくは 10 ~ 50 nm である。電子輸送層は、上記材料から得られる 2 層以上から形成してもよい。

電子注入層は、フッ化リチウムを始めとするアルカリ金属フッ化物、フッ化ストロンチウムを始めとするアルカリ土類金属フッ化物などから製作することができ、膜厚範囲は 0 . 1 ~ 10 nm、好ましくは 0 . 5 ~ 2 nm である。

負極は、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、リチウム、インジウム、銀、及びこれらの合金などから製作することができ、膜厚範囲は 1 ~ 1000 nm、好ましくは 20 ~ 200 nm である。

発光層兼正孔輸送層又は発光層兼電子輸送層は、発光層と同じ材料、すなわちアリールアミノゼスレン化合物を含む材料から形成することができる。

本発明の有機 E L 素子を構成する各層は、いずれも真空蒸着法を利用して形成することができる。これらの層を真空蒸着法以外の方法で形成することも可能であり、例えばスピンドルコートなどの方法を利用してもよい。一例として、正孔輸送層の材料としてポリビニルカルバゾールを用いる場合、スピンドルコート法を好ましく使用することができる。

本発明による有機 E L 素子の例を図 1 に模式的に示す。この図に示したように、本発明の有機 E L 素子 1 は、ガラス等の基板 10 上に順次形成した、正極 2、正孔輸送層 3、発光層 4、電子輸送層 5、負極 6 を有し、正極 2 と負極 6 は電源 12 に接続される。既に触れたように、本発明の有機 E L 素子においては、正極 2、発光層 4、負極 6 を有することが重要であって、正孔輸送層 3 と電子輸送層 5 を含むことは随意であり、また図 1 に示した以外の様々な層構成が可能である。

本発明の有機 E L 素子は、色純度の高い赤色発光を示し、パッシブマトリクスパネルタイプ又はアクティブマトリクスパネルタイプの有機 E L ディスプレイで使用することができる。このような有機 E L ディスプレイ自体は、例えば「日経エレクトロニクス」、no . 765, 2000 年 3 月 13 日号、55 ~ 62 ページ (日経 B P 社) に記載のとおり、周知のものである。

有機 E L ディスプレイのカラー化方式としては、

10

20

30

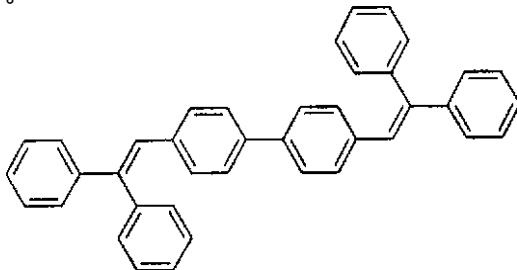
40

50

(1) 赤、緑、青の3色をそれぞれを発光する有機EL素子を基板上に配置する3色発光法、

(2) 白色発光有機EL素子の白色光をカラーフィルターを通して3原色に分ける白色法、

(3) 青色発光有機EL素子の青色光を蛍光色素層を通して赤、緑に変換する色変換法、
がある（例えば、「月刊ディスプレイ」，2000年9月号，33～37ページ参照）。このうち本発明の赤色発光素子は、3色発光法によるカラーパネルに好適に使用できる。3色発光法によるパネルには、赤、緑、青の3色をそれぞれ発光する有機EL素子が必要になる。本発明による赤色発光素子以外の発光素子として、例えば、緑色発光用に、ITO（正極）/NPD/Alq/Al-Li合金（負極）の組み合わせを、また青色発光用に、ITO（正極）/NPD/DPVBi/Alq/Al-Li合金（負極）の組み合わせを使用することができる。青色発光素子を構成する材料のうちのDPVBiは、下式で表される化合物である。



10

20

30

40

有機EL素子を用いたディスプレイ自体は上述のとおり周知であるが、本発明の赤色発光有機EL素子を用いた3色発光法によるものを、ここで簡単に説明しておくこととする。まず、パッシブマトリクスピネルディスプレイの部分分解斜視図を図2に示し、またこのディスプレイを駆動するのに用いられる回路の構成例を図3に示す。図2に示したパッシブマトリクスピネルディスプレイは、ガラス基板21、その上に位置する例えばITOの正極（口ウ電極）22、この正極22の上に配置される赤、緑、青の各色を発光するEL素子23r、23g、23b（これらのうち赤色発光素子23rとして本発明の有機EL素子を使用する）から構成される有機EL層23、そしてこの有機EL層23の上の金属負極（カラム電極）24を含む。図3の回路図において、31はパネル基板であり、32はEL素子、33は正極ライン、34は負極ライン、35は定電流源を示している。

次に、アクティブマトリクスピネルディスプレイの部分分解斜視図を図4に示し、このディスプレイを駆動する回路の構成例を図5に示す。図4のアクティブマトリクスピネルディスプレイは、ガラス基板41、その上の例えばITOの正極42、この正極42の上に配置される赤、緑、青の各色を発光するEL素子43r、43g、43b（これらのうち赤色発光素子43rとして本発明の有機EL素子を使用する）から構成される有機EL層43、この有機EL層43の上の金属負極44を含み、各正極42にはそれを駆動・制御するためのTFT回路45が接続されている。基板41の上には駆動回路46も設けられている。図5の回路図において、51はパネル基板であり、52はEL素子、53は電源供給ライン、54はデータライン、55は走査線であり、56は駆動用TFT、57はスイッチング用TFTであり、そして58は駆動回路である。有機EL素子52からの矢印付きの線は、陰極（図示せず）につながっている。

実施例

以下、実施例により本発明を更に説明するが、これらの例は本発明を限定するものではない。

合成例1

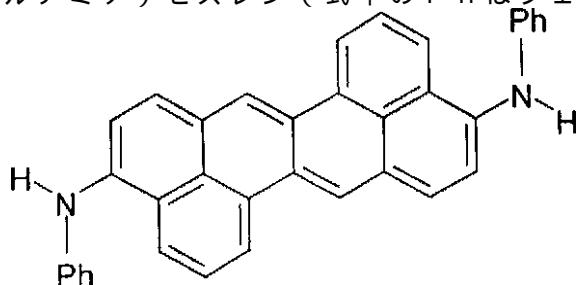
この例は、4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンの合成を説明する。

Journal of the American Chemical Society, 90巻, 530ページ(1968)に記載された合成方法により調製したゼスレンを、四塩化炭素に溶解し、この溶液を冷却しながら1モル当量の臭素を加え4時間反応させてゼスレンをプロム化した後、クロマトグラフ法を利用して精製し、4,11-ジプロモゼ

50

スレンを得た。

こうして得た 4,11-ジプロモゼスレンに、フェニルアミン炭酸カリウム、銅粉を加え、200 °C で 30 時間反応させた。反応終了後、反応液を水で希釈してから、クロロホルムで反応物を抽出した。次いで、クロマトグラフ法により精製して、下式で表される 4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレン(式中の Ph はフェニル基を表す)を得た。

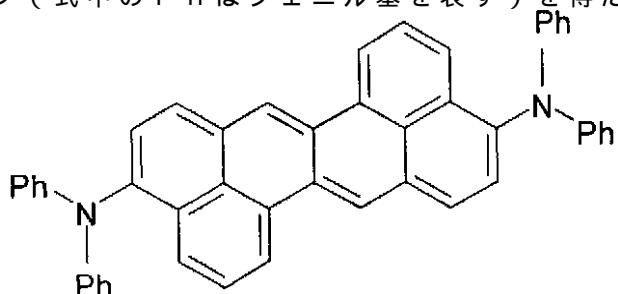


10

合成例 2

この例は、4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンの合成を説明する。

合成例 1 におけるのと同様にして 4,11-ジプロモゼスレンを得た。この 4,11-ジプロモゼスレンに、ジフェニルアミン、炭酸カリウム、銅粉を加え、200 °C で 30 時間反応させた。反応終了後、反応液を水で希釈してから、クロロホルムで反応物を抽出した。次いで、クロマトグラフ法により精製して、下式で表される 4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレン(式中の Ph はフェニル基を表す)を得た。



20

以下、実施例 1 ~ 5 は、既に説明した合成例 1 の手法で得られる 4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンを発光層に用いた積層型有機 EL 素子に関する。実施例 1

30

この例は、4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンを発光層に用いた積層型有機 EL 素子を説明する。

ITO 電極つきガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより順次洗浄し、真空蒸着装置 (1×10^{-6} torr、基板温度は室温) を用いて、この基板上に正孔輸送層として TPD を 50 nm、その上に発光層として 4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンを 20 nm、その上に電子輸送層として Alq₃ を 30 nm、更にその上に Al-Li 合金 (Li : 0.5 重量 %) の電極を 50 nm 蒸着して、有機 EL 素子を作製した。この素子は、先に図 1 を参照して説明した有機 EL 素子 1 に相当するものである。この素子に、ITO 電極を正極、Al-Li 電極を負極として電圧を印加すると、電圧 6 V 以上で赤色発光が観測され、印加電圧 10 V において発光輝度 300 cd/m² の赤色発光が観測された。

40

実施例 2

この例も、4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンを発光層に用いた積層型有機 EL 素子を説明する。

ITO 電極つきガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより順次洗浄し、真空蒸着装置 (1×10^{-6} torr、基板温度は室温) を用いて、この基板上に正孔輸送層として TPD を 50 nm、その上に発光層として 4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンと Alq₃ を同時蒸着した層(蒸着比 4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレン 1 分子に対し Alq₃ 99 分子)を 20 nm、その上に電子輸送層として Alq₃ を 30 nm、更にその上に Al-Li 合金 (Li : 0.5 重量 %) の電極層を 50 nm 蒸着して、

50

有機EL素子を作製した。この素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極として電圧を印加すると、電圧5V以上で赤色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度1030cd/m²の赤色発光が観測された。

実施例3

この例も、4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンを発光層に用いた積層型有機EL素子を説明する。

ITO電極つきガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより順次洗浄し、真空蒸着装置(1×10^{-6} torr、基板温度は室温)を用いて、この基板上に正孔輸送層としてTPDを50nm、その上に発光層として4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンとAlqとルブレンを同時蒸着した層(蒸着比4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレン1分子に対しAlq 94分子、ルブレン5分子)を20nm、その上に電子輸送層としてAlqを30nm、更にその上にAl-Li合金(Li:0.5重量%)の電極を50nm蒸着して、有機EL素子を作製した。この素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極として電圧を印加すると、電圧5V以上で赤色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度1700cd/m²の赤色発光が観測された。

実施例4

この例は、4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンを正孔輸送層兼発光層に用いた積層型有機EL素子を説明する。

ITO電極つきガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより順次洗浄し、真空蒸着装置(1×10^{-6} torr、基板温度は室温)を用いて、この基板上に正孔輸送層兼発光層として4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンを50nm、その上に電子輸送層としてAlqを50nm、更にその上にAl-Li合金(Li:0.5重量%)の電極を50nm蒸着して、有機EL素子を作製した。この素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極として電圧を印加すると、電圧5V以上で赤色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度230cd/m²の赤色発光が観測された。

実施例5

この例は、4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンを電子輸送層兼発光層に用いた積層型有機EL素子を説明する。

ITO電極つきガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより順に洗浄し、真空蒸着装置(1×10^{-6} torr、基板温度は室温)を用いて、この基板上に正孔輸送層としてTPDを50nm、電子輸送層兼発光層として4,11-ビス(フェニルアミノ)ゼスレンを30nm、更にその上にAl-Li合金(Li:0.5重量%)を50nm蒸着して、有機EL素子を作製した。この素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極として電圧を印加すると、電圧6V以上で赤色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度180cd/m²の赤色発光が観測された。

以下、実施例6～10は、既に説明した合成例2の手法で得られる4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンを発光層に用いた積層型有機EL素子に関する。

実施例6

この例は、4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンを発光層に用いた積層型有機EL素子を説明する。

ITO電極つきガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより順次洗浄し、真空蒸着装置(1×10^{-6} torr、基板温度は室温)を用いて、この基板上に正孔輸送層としてTPDを50nm、その上に発光層として4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンを20nm、その上に電子輸送層としてAlqを30nm、更にその上にAl-Li合金(Li:0.5重量%)の電極を50nm蒸着して、有機EL素子を作製した。この素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極として電圧を印加すると、電圧6V以上で赤色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度420cd/m²の赤色発光が観測された。

実施例7

この例も、4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンを発光層に用いた積層型有機EL

10

20

30

40

50

E L 素子を説明する。

I T O 電極つきガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより順に洗浄し、真空蒸着装置 (1×10^{-6} torr、基板温度は室温) を用いて、この基板上に正孔輸送層としてT P Dを50nm、その上に発光層として4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンとAlqを同時蒸着した層(蒸着比4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレン1分子に対しAlq 99分子)を20nm、その上に電子輸送層としてAlqを30nm、更にその上にAl-Li合金(Li:0.5重量%)の電極を50nm蒸着した。この素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極として電圧を印加すると、電圧5V以上で赤色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度 $1640\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が観測された。

10

実施例8

この例も、4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンを発光層に用いた積層型有機E L 素子を説明する。

I T O 電極つきガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより順に洗浄し、真空蒸着装置 (1×10^{-6} torr、基板温度は室温) を用いて、この基板上に正孔輸送層としてT P Dを50nm、その上に発光層として4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンとAlqとルブレンを同時蒸着した層(蒸着比4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレン1分子に対しAlq 94分子、ルブレン5分子)を20nm、その上に電子輸送層としてAlqを30nm、更にその上にAl-Li合金(Li:0.5重量%)の電極を50nm蒸着して、有機E L 素子を作製した。この素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極として電圧を印加すると、電圧5V以上で赤色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度 $2000\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が観測された。

20

実施例9

この例は、4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンを正孔輸送層兼発光層に用いた積層型有機E L 素子を説明する。

I T O 電極つきガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより順次洗浄し、真空蒸着装置 (1×10^{-6} torr、基板温度は室温) を用いて、この基板上に正孔輸送層兼発光層として4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンを50nm、その上に電子輸送層としてAlqを50nm、更にその上にAl-Li合金(Li:0.5重量%)の電極を50nm蒸着した。この素子に、ITOを正極、Al-Liを負極として電圧を印加すると、電圧5V以上で赤色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度 $40\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が観測された。

30

実施例10

この例は、4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンを電子輸送層兼発光層に用いた積層型有機E L 素子を説明する。

I T O 電極つきガラス基板を水、アセトン、イソプロピルアルコールにより順に洗浄し、真空蒸着装置 (1×10^{-6} torr、基板温度は室温) を用いて、この基板上に正孔輸送層としてT P Dを50nm、電子輸送層兼発光層として4,11-ビス(ジフェニルアミノ)ゼスレンを30nm、更にその上にAl-Li合金(Li:0.5重量%)の電極を50nm蒸着して、有機E L 素子を作製した。この素子に、ITO電極を正極、Al-Li電極を負極として電圧を印加すると、電圧6V以上で赤色発光が観測され、印加電圧10Vにおいて発光輝度 $220\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が観測された。

40

産業上の利用可能性

以上説明したとおり、アリールアミノゼスレン化合物を含む材料から構成された有機発光層を含む本発明の有機E L 素子は、色純度の高い赤色光を効率よく発することができ、そのためカーオーディオディスプレイ、携帯電話用ディスプレイその他の各種フラットパネルディスプレイにおいて有効に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

図1は、本発明による有機E L 素子の例を説明する図である。

図2は、本発明の有機E L 素子を用いたパッシブマトリクスパネルディスプレイを例示す

50

る図である。

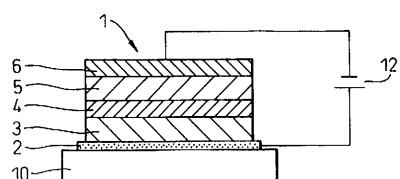
図3は、図2のパネルディスプレイ用の回路の構成例を説明する図である。

図4は、本発明の有機EL素子を用いたアクティブマトリクスピネルディスプレイを例示する図である。

図5は、図4のパネルディスプレイ用の回路の構成例を示す図である。

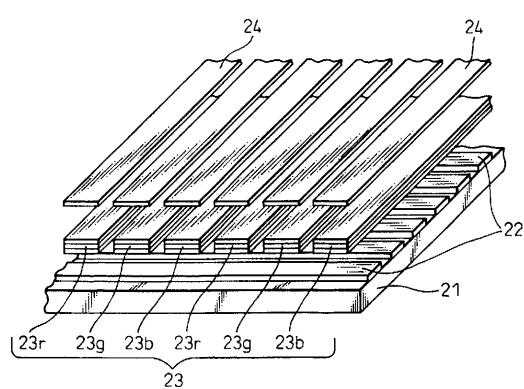
【図1】

Fig.1



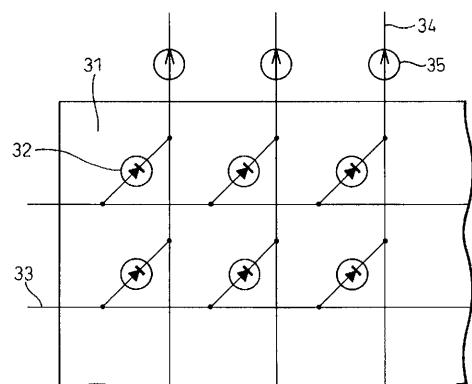
【図2】

Fig.2



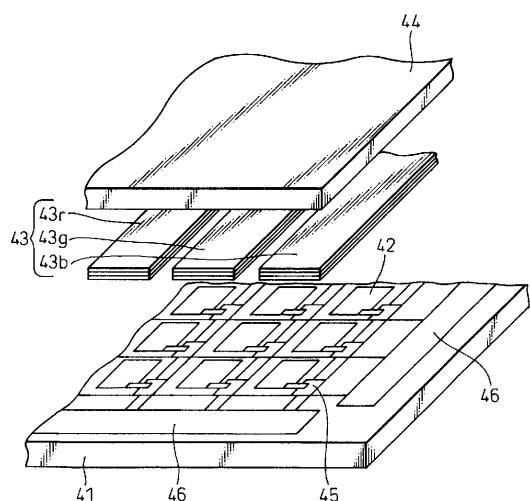
【図3】

Fig.3



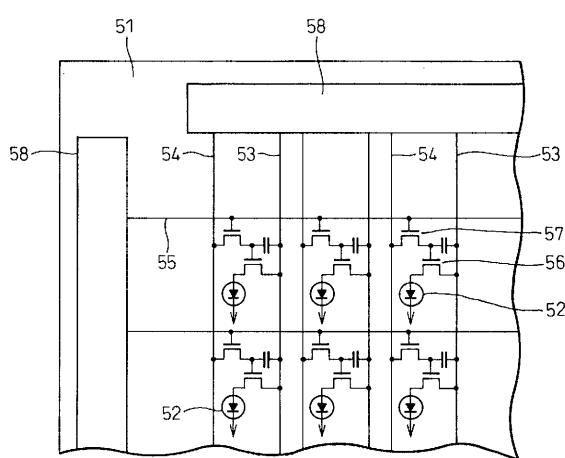
【図4】

Fig.4



【図5】

Fig.5



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP02/06517
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C09K11/06, H05B33/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C09K11/06, H05B33/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-214334 A (Konica Corp.), 24 August, 1993 (24.08.93), Particularly, Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-14
A	JP 10-88120 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Particularly, Claims; Par. Nos. [0012] to [0013] (Family: none)	1-14
A	JP 2000-58261 A (NEC Corp.), 25 February, 2000 (25.02.00), Particularly, Claims (Family: none)	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "U" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 25 September, 2002 (25.09.02)		Date of mailing of the international search report 15 October, 2002 (15.10.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

国際調査報告	国際出願番号 PCT/JP02/06517	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. C17 C09K11/06, H05B33/14		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. C17 C09K11/06, H05B33/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN)、REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリーエ		関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-214334 A(ニカ株式会社)1993.08.24. 特に特許請求の範囲、【0011】欄参照(フジなし)	1-14
A	JP 10-88120 A(東洋インキ製造株式会社) 1998.04.07. 特に特許請求の範囲、【0012】～【0013】欄参照(フジなし)	1-14
A	JP 2000-58261 A(日本電気株式会社)2000.02.25. 特に特許請求の範囲参照(フジなし)	1-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<small>* 引用文献のカテゴリーエ 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出版または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に既成を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を離立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出版の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出版と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 </small>		
国際調査を完了した日 25.09.02	国際調査報告の発送日 15.10.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許序審査官(権限のある職員) 渡辺 陽子	4V 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 博之
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72)発明者 松浦 東
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(注)この公表は、国際事務局（W I P O）により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項（実用新案法第48条の13第2項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机电致发光器件和使用其的有机电致发光显示器		
公开(公告)号	JPWO2003002687A1	公开(公告)日	2004-10-21
申请号	JP2003509051	申请日	2002-06-27
[标]申请(专利权)人(译)	富士通株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士通株式会社		
[标]发明人	外山 弥 佐藤 博之 松浦 東		
发明人	外山 弥 佐藤 博之 松浦 東		
IPC分类号	H05B33/14 C07C211/61 C09K11/06 H01L27/32 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/1011 H01L27/32 H01L51/0056 H01L51/006 H01L51/0077 H01L51/0081 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B C07C211/61 C09K11/06.610 C09K11/06.620 C09K11/06.660		
代理人(译)	石田 敬 西山雅也		
优先权	2001195322 2001-06-27 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在有机EL器件中，包含由以下通式表示的芳基氨基并茂化合物的材料用作发光层的材料。(式中，R1至R14中的至少一个为式-NRR'或-NR2的芳基氨基(R为单环芳香族环或具有5个以下环的稠环))具有芳环的取代或未取代的芳族基团，R'为H，卤素，-OH，-OCH3，烷基)，其他为H，卤素，-OH，-OCH3，烷基和上述取代或未取代的芳族基团)

