

(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2004-14378

(P2004-14378A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

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

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/22

F I

H05B 33/14

C09K 11/06

C09K 11/06

C09K 11/06

C09K 11/06

B

610

620

635

640

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-168393 (P2002-168393)

(22) 出願日

平成14年6月10日 (2002.6.10)

(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 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

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB11 DB03

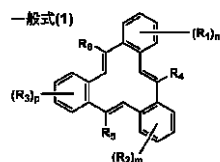
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】シクロデセン化合物をリン光発光用のホスト化合物、電子輸送材料（ホールブロッカー）として用いることにより、発光輝度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。

【解決手段】下記一般式（1）で示される化合物の少なくとも1種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】



〔式中、 $R_1 \sim R_3$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $n$  は 0 ～ 4 の整数を表し、 $m$  は 0 ～ 4 の整数を表し、 $p$  は 0 ～ 4 の整数を表し、 $R_4 \sim R_6$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。〕

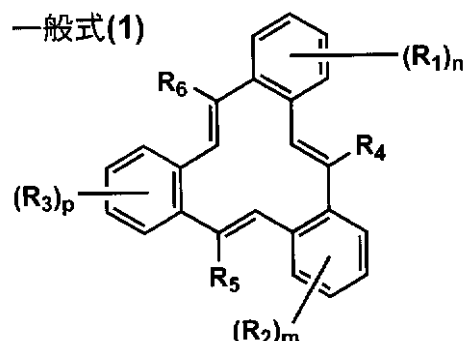
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(1)で示される化合物の少なくとも1種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】



10

〔式中、 $R_1 \sim R_3$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $n$  は 0 ~ 4 の整数を表し、 $m$  は 0 ~ 4 の整数を表し、 $p$  は 0 ~ 4 の整数を表し、 $R_4 \sim R_6$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表す。〕

20

$n$  が 2 以上でかつ複数の  $R_1$  が隣接する場合は、互いに縮合して環を形成してもよく、 $m$  が 2 以上でかつ複数の  $R_2$  が隣接する場合は、互いに縮合して環を形成してもよく、 $p$  が 2 以上でかつ複数の  $R_3$  が隣接する場合は、互いに縮合して環を形成してもよい。〕

## 【請求項 2】

前記一般式(1)で表される化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子の電子輸送層に含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】

前記一般式(1)で表される化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に含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 4】

ホスト化合物およびリン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において、ホスト化合物が前記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

## 【請求項 5】

リン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であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 6】

リン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 5 に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を有することを特徴とする表示装置。

40

## 【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(以下有機 EL と略記する)素子および表示装置に関するものである。詳しくいえば、本発明は発光輝度に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、およびその有機エレクトロルミネッセンス素子を有する表示装置に関するものである。

## 【0002】

50

## 【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・リン光）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、さらに、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。 10

## 【0003】

しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子には、さら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】

これまで、様々な有機EL素子が報告されている。たとえば、Appl. Phys. Lett., Vol. 51, 913頁あるいは特開昭59-194393号に記載の正孔注入層と有機発光体層とを組み合わせたもの、特開昭63-295695号に記載の正孔注入層と電子注入輸送層とを組み合わせたもの、Jpn. Journal of Applied Physics, vol. 127, No. 2第269～271頁に記載の正孔移動層と発光層と電子移動層とを組み合わせたものがそれぞれ開示されている。しかしながら、より高輝度な素子が求められており、エネルギー変換効率、発光量子効率の更なる向上が期待されている。 20

## 【0005】

また、発光寿命が短いという問題点も指摘されている。こうした経時での輝度劣化の要因は完全には解明されていないが発光中のエレクトロルミネッセンス素子は自ら発する光、及びその時に発生する熱などによって薄膜を構成する有機化合物自体の分解、薄膜中での有機化合物の結晶化等、有機EL素子材料である有機化合物に由来する要因も指摘されている。

## 【0006】

また、電子輸送材料は、現在のところ、知見が少なく、反結合軌道を利用することも相俟って、実用に耐える有用な高性能電子輸送材料は見いだされていない。例えば、九州大学の研究グループは、オキサジアゾール系誘導体である2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(t-BuPBD)をはじめ、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1,3-ビス(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾリル)ピフェニレン(OXD-1)、1,3-ビス(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾリル)フェニレン(OXD-7)(Jpn. J. Appl. Phys. vol. 31(1992), p. 1812)を提案している。また、山形大学の研究グループは、電子ブロック性に優れたトリアゾール系電子輸送材料を用いることによる白色発光の素子を作製している(Science, 30 March 1995, Vol. 267, p. 1332)。さらに、特開平5-331459号公報には、フェナントロリン誘導体が電子輸送材料として有用であることが記載されている。 30 40

## 【0007】

しかし、従来の電子輸送材料では、薄膜形成能が低く、容易に結晶化が起こるため、発光素子が破壊されてしまう問題があり、実用に耐える素子性能を発現できなかった。

## 【0008】

また、発光層をホスト化合物および微量の蛍光体で構成することにより、発光効率の向上を達成するという手法が報告されている。例えば、特許第3093796号では、スチルベン誘導体、ジスチルルアリーレン誘導体又はトリススチルルアリーレン誘導体に、微量 50

の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成している。

【0009】

また、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63-264692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3-255190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。

【0010】

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25%であることと、光の取り出し効率が約20%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リン光発光を用いる有機EL素子の報告（M. A. Baldo et al., *nature*, 395巻、151~154ページ（1998年））がされて以来、室温でリン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. Baldo et al., *nature*, 403巻、17号、750~753ページ（2000年）、US特許6097147号など）。励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が100%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。

【0011】

リン光性化合物をドーパントとして用いるときのホストは、リン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。

【0012】

The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence（EL'00、浜松）では、リン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、Ikaiらはホール輸送性の化合物をリン光性化合物のホストとして用いている。また、M. E. Thompsonらは、各種電子輸送性材料をリン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。さらに、Tsutsui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。

【0013】

なお、ホールブロック層とは、通常の有機EL素子で使われている電子輸送層と構成的には同じものであるが、その機能が電子輸送機能よりも発光層から陰極側に漏れ出すホールの移動を阻止する機能が有力であるためにホールブロック層と名付けられているものであり、一種の電子輸送層と解釈することもできる。

従って本願においてはホールブロック層も電子輸送層と称することとし、その層で用いられる材料（ホールブロッカー）も電子輸送材料と称す。

【0014】

リン光性化合物のホスト化合物については、例えば、C. Adachi et al., *Appl. Phys. Lett.*, 77巻、904ページ（2000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。

【0015】

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

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

従って、本発明は、特定構造のシクロデセン化合物を用いて素子の発光輝度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、また、本発明は、シクロデセン化合物をリン光発光用のホスト化合物として用いること、および/または、シクロデセン化合物を電子輸送材料（ホールプロッカー）として用いることにより、発光輝度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、およびそ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、長寿命な表示装置を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は以下に示す本発明の構成により達成される。

【0018】

(1) 前記一般式(1)で示される化合物の少なくとも1種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。

【0019】

(2) 前記一般式(1)で表される化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子の電子輸送層に含有することを特徴とする(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0020】

(3) 前記一般式(1)で表される化合物を有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層に含有することを特徴とする(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0021】

(4) ホスト化合物およびリン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において、ホスト化合物が前記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする(3)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0022】

(5) リン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であることを特徴とする(4)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0023】

(6) リン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(5)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0024】

(7) 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を有することを特徴とする表示装置。

【0025】

以下に本発明を詳細に説明する。

まず、前記一般式(1)で表される化合物について説明する。

【0026】

前記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_3$ で表される置換基としては、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）、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）、アミノ基（ジメチルアミノ基、メチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等）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）等が挙げられる。芳香族基としては上記アリール基およびヘテロアリール基（ピロール基、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等）が挙げられ、それぞれの置換基は更に任意の置換基で置換されていてもよい。また、隣接する置換基同士は互いに縮合し

10

20

30

40

50

環を形成しても良い。

【0027】

なお、 $R_1$  および  $R_2$  で表される置換基のうちで、特に好ましいものは、アルコキシ基またはアルキル基である。

【0028】

一般式(1)において、 $R_4 \sim R_6$  は水素原子または置換基を表すが、その具体例は前記  $R_1$  と同義である。 $R_4 \sim R_6$  で表される水素原子または置換基のうち特に好ましいものは水素原子である。

【0029】

本発明の化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり、電場発光性にも優れており、発光材料として有効に使用できる。また、金属電極からの優れた電子注入性および電子輸送性に非常に優れているため、他の発光材料又は本発明の化合物を発光材料として用いた素子において、本発明の化合物を電子輸送材料(またはホールブロッカー)として使用した場合、優れた発光効率を示す。

10

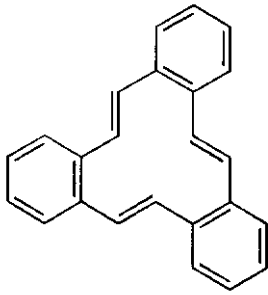
【0030】

以下に具体的な化合物の例を挙げるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

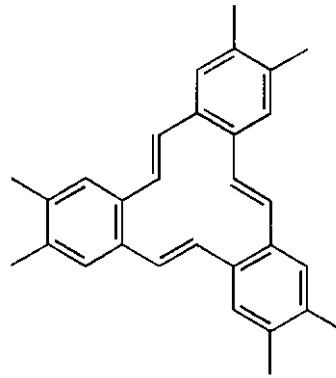
【0031】

【化2】

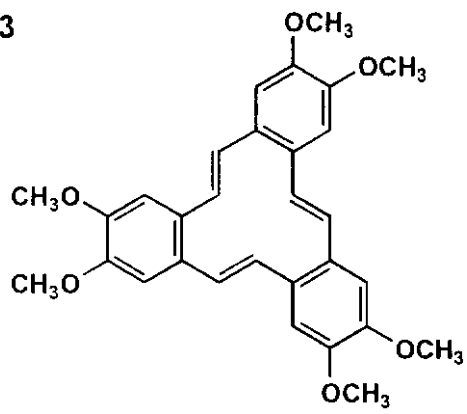
1



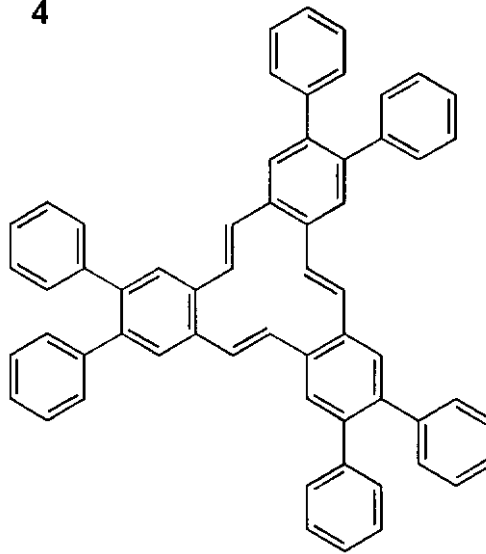
2



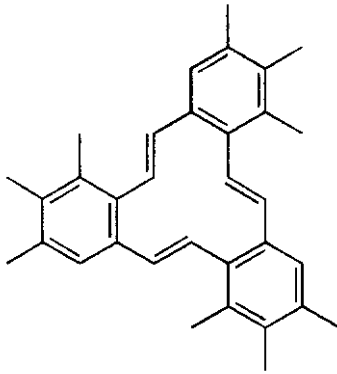
3



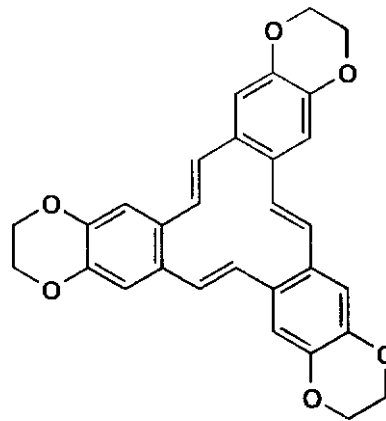
4



5



6



10

20

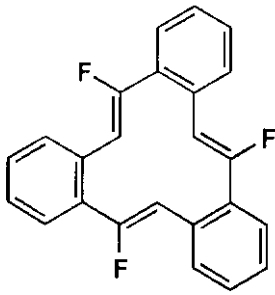
30

40

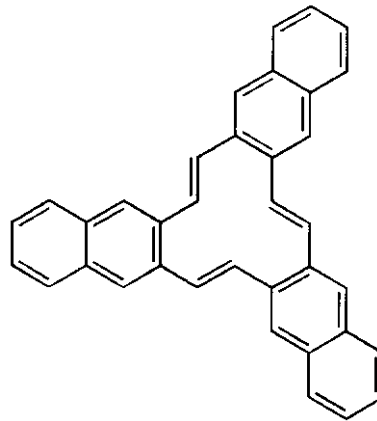
【 0 0 3 2 】

【 化 3 】

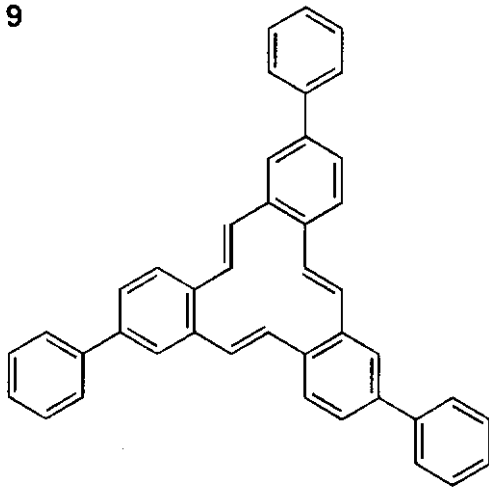
7



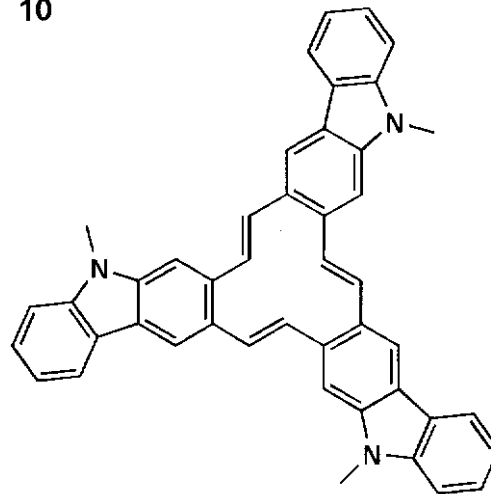
8



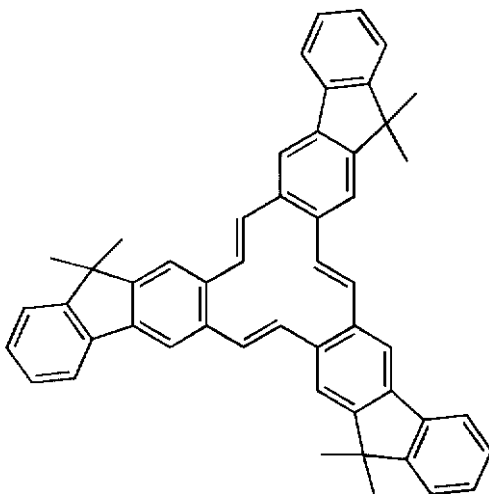
9



10



11



10

20

30

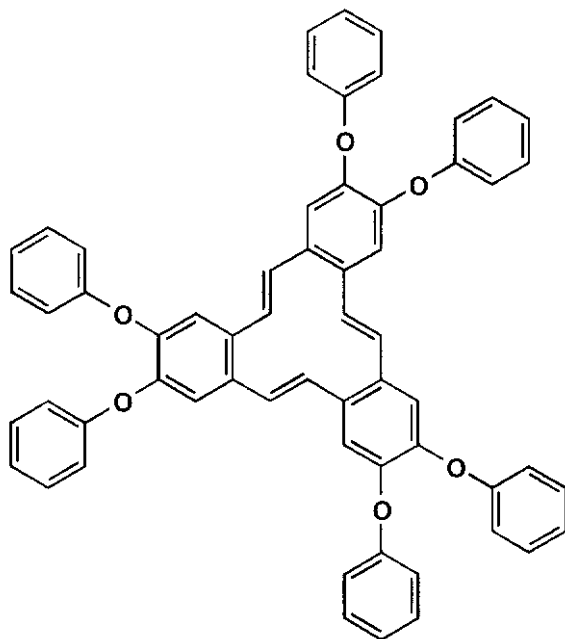
40

【 0 0 3 3 】

【 化 4 】

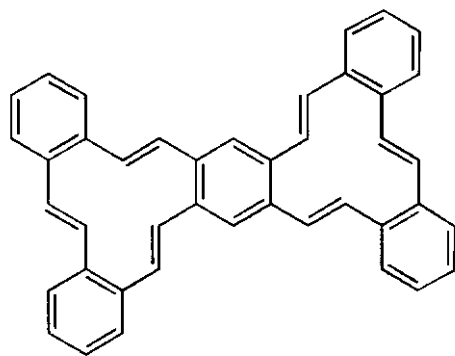


12



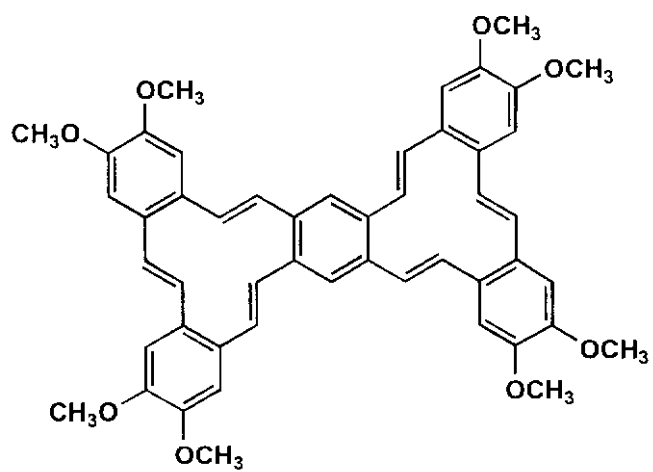
10

13



20

14



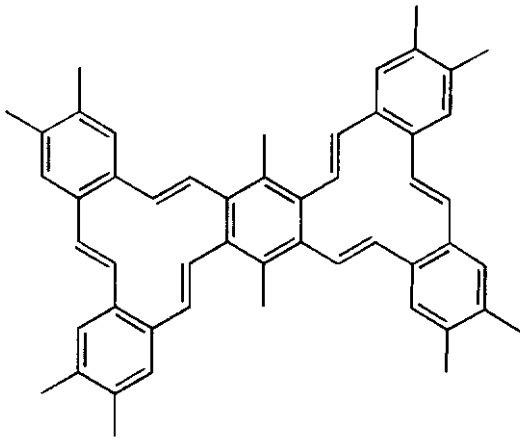
30

40

【 0 0 3 4 】

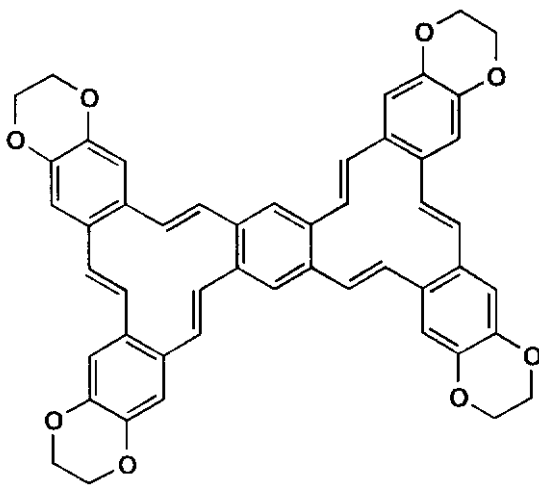
【 化 5 】

15



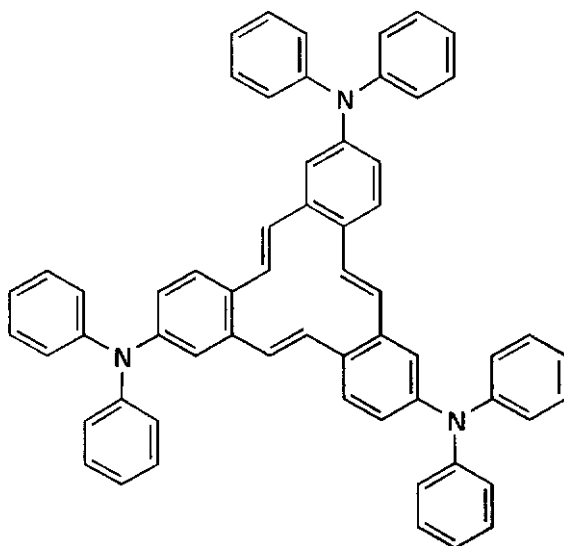
10

16



20

17



30

40

## 【 0 0 3 5 】

本発明の化合物は、Tetrahedron Letters 41 (2000) 1535 ~ 1538 頁に記載されている方法で容易に合成することができる。

## 【 0 0 3 6 】

また、本発明者等は、リン光性化合物のホスト化合物について鋭意検討を重ねた結果、本発明のシクロドデセン化合物をホスト化合物として用いて、有機エレクトロルミネセン

50

ス素子を作製した場合に、素子の発光輝度および寿命が改善されることを見出した。

【0037】

本発明のホスト化合物とは、2種以上の化合物で構成される発光層中において、混合比（質量）の最も多い化合物であり、それ以外の化合物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。本発明におけるリン光性化合物は、ドーパント化合物の一種である。

【0038】

本発明のリン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、リン光量子収率が、25において0.001以上の化合物である。好ましくは0.01以上である。更に好ましくは0.1以上である。

【0039】

上記リン光量子収率は、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。溶液中でのリン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リン光性化合物とは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記リン光量子収率が達成されれば良い。

【0040】

好ましくは、元素の周期律表でVII族の金属を含有する錯体系化合物であり、さらに好ましくは、イリジウム、オスミウム、または白金錯体系化合物である。より好ましくはイリジウム錯体系化合物である。

【0041】

以下に、本発明で用いられるリン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頁に記載の方法等により合成できる。

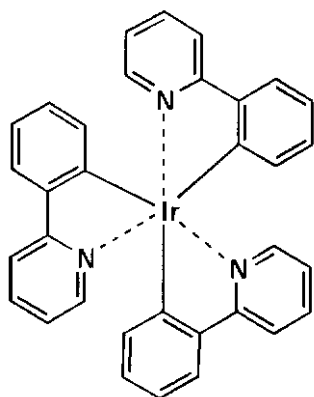
【0042】

【化6】

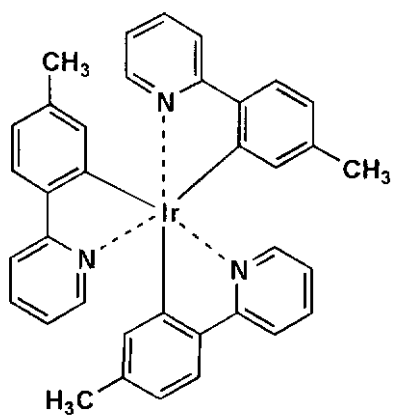
10

20

Ir-1

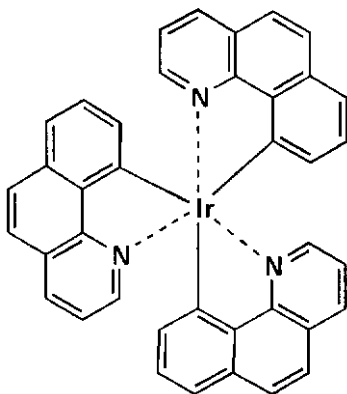


Ir-2

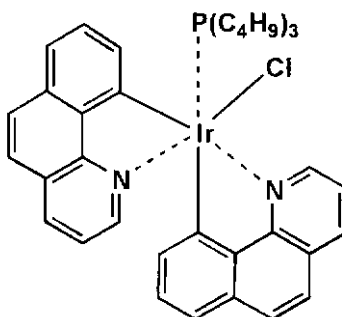


10

Ir-3

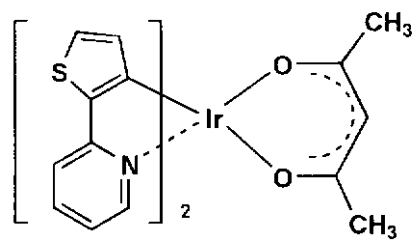


Ir-4

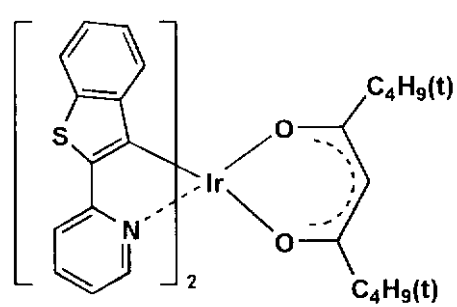


20

Ir-5



Ir-6



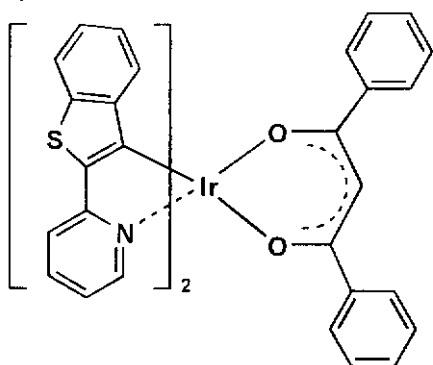
30

【 0 0 4 3 】

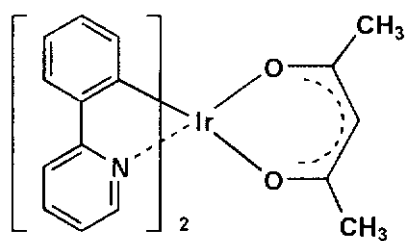
【 化 7 】

40

Ir-7

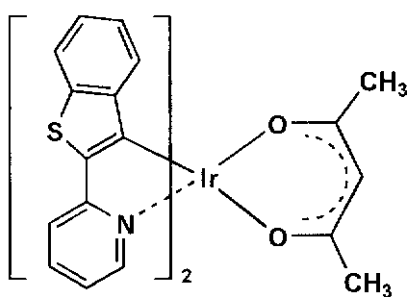


Ir-8

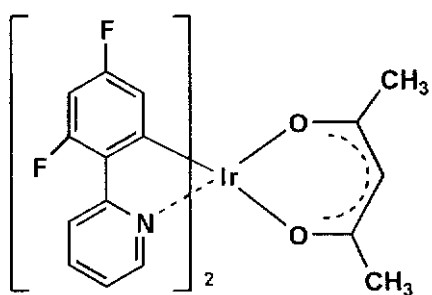


10

Ir-9

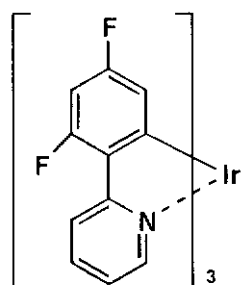


Ir-10

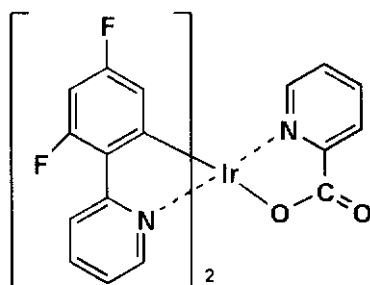


20

Ir-11

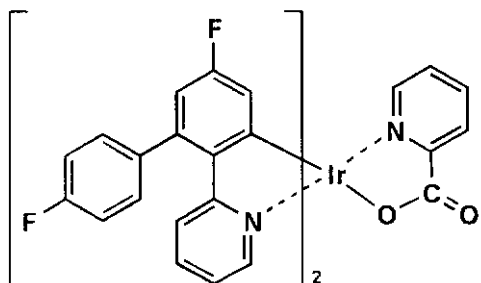


Ir-12



30

Ir-13

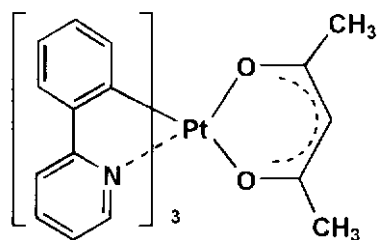


40

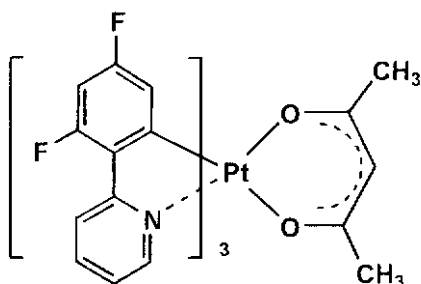
【 0 0 4 4 】

【 化 8 】

Pt-1

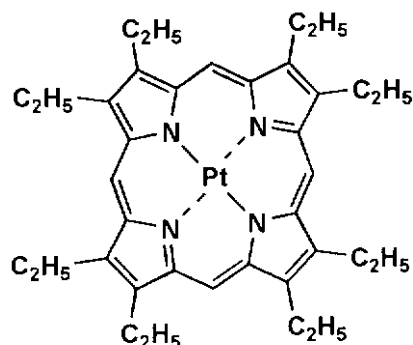


Pt-2



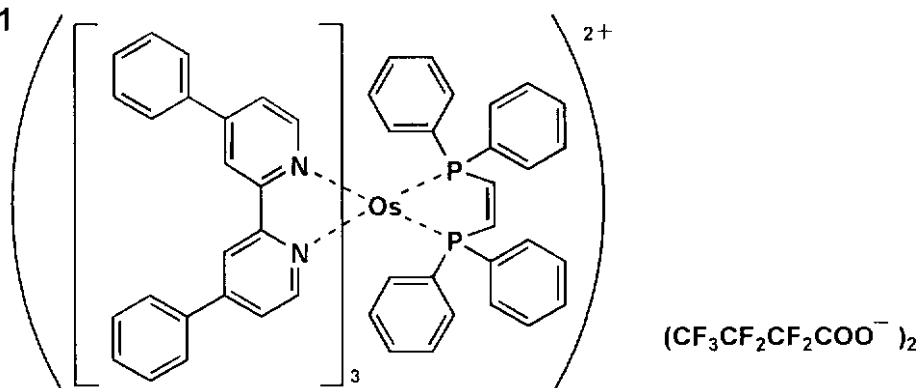
10

Pt-3



20

A-1



30

## 【 0 0 4 5 】

また、別の形態では、ホスト化合物とリン光性化合物の他に、リン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、ホスト化合物とリン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0

40

## 【 0 0 4 6 】

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ページ(1992年版、丸善)に記載の方法により測定することが出来る。

## 【 0 0 4 7 】

以下、エレクトロルミネッセンス素子(EL素子)について説明する。

50

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蛍光性化合物を含有する層のことを指す。通常、エレクトロルミネッセンス素子（ＥＬ素子）は一对の電極の間に発光層を挟持した構造をとる。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、陽極バッファ層およ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。

【００４８】

具体的には、

（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／陰極などで示される構造がある。

【００４９】

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、該化合物の溶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。

【００５０】

また、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のち、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。

【００５１】

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。

【００５２】

ここで、本発明に記載のリン光性化合物は、具体的には、前述のように、重金属錯体系化合物であり、好ましくは元素の周期律表でⅤⅠⅠⅠ属の金属を中心金属とする錯体系化合物であり、さらに好ましくは、オスミウム、イリジウムまたは白金錯体系化合物である。

【００５３】

これらのリン光性化合物としては、前記のようなリン光量子収率が、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リン光発光極大波長を有するものであり、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リン光性化合物をもちいてリン光性化合物の発光、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、用いられるリン光性化合物のリン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。

【００５４】

例えば、３５０ｎｍ～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、緑の領域にリン光をもったイリジウム錯体を用いることで緑領域に電界発光する有機ＥＬ素子を得ることが出来る。

【００５５】

また、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とリン光性化合物の他に、リン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とリン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

10

20

30

40

50

物 B からの発光を得ることも出来る。

【0056】

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。

【0057】

前記一般式(1)で表される化合物をホスト化合物として用いる場合、分子量は600~2000であることが好ましく、この分子量範囲にあると、Tg(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。より好ましくは分子量が800~2000である。又、Tgは100度以上であることが好ましい。又、この範囲内の分子量であると発光層を真空蒸着法により容易に作製することができ、有機EL素子の製造が容易になる。さらに、有機EL素子中における蛍光性化合物の熱安定性もよくなる。

10

【0058】

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。

【0059】

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、そのうえ、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もつ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

【0060】

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、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。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、また、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

【0061】

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'-ピフェニル]-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'-ジアミノピフェニル; 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'-ジアミノピフェニル; 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; 4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N,N,N,N'-トリ(p-ト

40

50



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、さらには、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ンユニットが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(MTDATA)などが挙げられる。

#### 【0062】

10

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、また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。

#### 【0063】

また、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5nm~5μm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

#### 【0064】

さらに、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。

#### 【0065】

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。さらに、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

#### 【0066】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、また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。

#### 【0067】

また、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( $Alq_3$ )、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。また、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

#### 【0068】

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、LB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。電子輸送層としての

50

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、あるいは、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。

【0069】

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、または電子輸送層に前記リン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 nmから440 nm、更に好ましくは390 nm ~ 410 nmの範囲にある蛍光性化合物が用いられる。 10

【0070】

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、また、透明のものであれば特に制限はない。本発明のエレクトロルミネッセンス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。

【0071】

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。 20

【0072】

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。

【0073】

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。 30

【0074】

さらに、陽極と発光層または正孔注入層の間、および、陰極と発光層また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。

【0075】

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。

【0076】

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。 40

【0077】

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 50

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。

【0078】

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。

【0079】

さら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、および「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。

10

【0080】

バッファ層は、陰極バッファ層または陽極バッファ層の少なくとも何れか1つの層内に本発明の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。

【0081】

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。

【0082】

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sid(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

20

【0083】

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、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100μm以上程度)、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、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω以下が好ましい。さら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。

【0084】

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により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、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。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、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。

30

40

【0085】

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

50

、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 ~ 450 、真空度  $10^{-6}$  ~  $10^{-3}$  Pa、蒸着速度 0.01 ~ 50 nm/秒、基板温度 - 50 ~ 300 、膜厚 5 nm ~ 5  $\mu$ m の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

#### 【0086】

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 ~ 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 ~ 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、陰極を設けることにより、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 ~ 40 V 程度を印加すると、発光が観測できる。また、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。さらに、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。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

10

#### 【0087】

##### 【実施例】

20

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。

#### 【0088】

##### 実施例 1 (発光材料)

陽極としてガラス上に ITO を 150 nm 成膜した基板 (NH テクノガラス社製: NA-45) にパターニングを行った後、この ITO 透明電極を設けた透明支持基板を i-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 分間行った。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 200 mg 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに比較化合物 1 を 200 mg 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 200 mg 入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートに Alq<sub>3</sub> を 200 mg 入れ、真空蒸着装置に取付けた。

30

#### 【0089】

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 0.1 ~ 0.3 nm/sec で透明支持基板に膜厚 50 nm で蒸着し、正孔輸送層を設けた。蒸着時の基板温度は室温であった。

#### 【0090】

ついで、比較化合物 1 の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm/sec で 30 nm の発光層を設けた。更に、BCP の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、膜厚 10 nm の正孔阻止層を設けた。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 0.1 ~ 0.3 nm/sec で膜厚 20 nm の電子輸送層を設けた。

40

#### 【0091】

次に、真空槽をあけ、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ボートにマグネシウム 3 g を入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を 0.5 g 入れ、再び真空槽を  $2 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧した後、マグネシウム入りのボートに通電して蒸着速度 1.5 ~ 2.0 nm/sec でマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度 0.1 nm/sec で銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物から成る陰極とすることにより、表 1 に示す比較用有機 EL 素子 OLED 1-1 を作製した。

#### 【0092】

50

上記有機EL素子OLED1-1の発光層の比較化合物1を表1に記載の化合物に替えた以外は有機EL素子OLED1-1と同様にして、有機EL素子OLED1-2～1-7を作製した。発光色は青色から緑色を示した。

【0093】

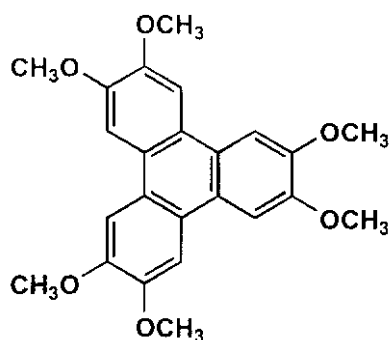
これらの素子を温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で10V直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は有機EL素子OLED1-1を100とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED1-1の輝度が半減する時間を100とした相対値で表した。結果を表1に示す。発光輝度( $\text{cd}/\text{m}^2$ )については、ミノルタ製CS-1000を用いて測定した。

10

【0094】

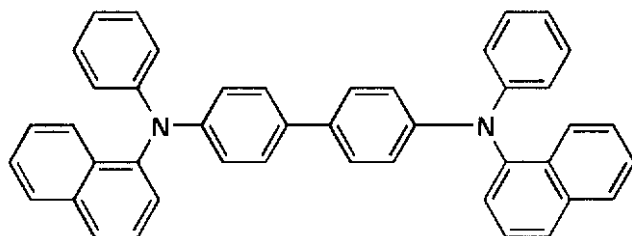
【化9】

比較化合物1



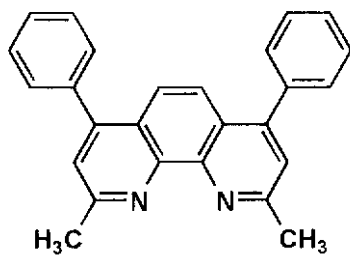
20

$\alpha$ -NPD

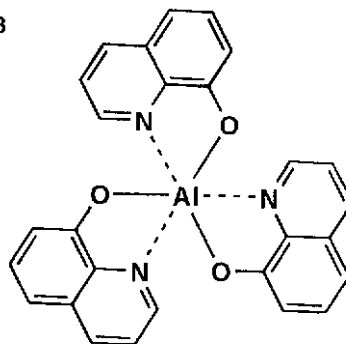


30

BCP



Alq<sub>3</sub>



40

【0095】

【表1】

|               | 発光層     | 発光輝度 | 半減時間 | 備 考 |
|---------------|---------|------|------|-----|
| O L E D 1 - 1 | 比較化合物 1 | 100  | 100  | 比 較 |
| O L E D 1 - 2 | 3       | 142  | 185  | 本発明 |
| O L E D 1 - 3 | 4       | 164  | 200  | 本発明 |
| O L E D 1 - 4 | 6       | 146  | 230  | 本発明 |
| O L E D 1 - 5 | 11      | 170  | 265  | 本発明 |
| O L E D 1 - 6 | 13      | 132  | 230  | 本発明 |
| O L E D 1 - 7 | 16      | 181  | 280  | 本発明 |

10

## 【 0 0 9 6 】

表 1 より、本発明の化合物を用いた有機 E L 素子は、類似構造を有する比較化合物 1 を用いた有機 E L 素子に比べ、点灯開始時の発光輝度が改善され、特に輝度の半減する時間が大きく改善されているのが分かる。

## 【 0 0 9 7 】

実施例 2 ( ホスト )

本発明の化合物 6 と D C M - 2 を 1 0 0 : 1 の質量比で蒸着した膜厚 3 0 n m の発光層を使用する以外は、実施例 1 と同様の方法で有機エレクトロルミネッセンス素子 O L E D 2 - 1 を作製した。

20

## 【 0 0 9 8 】

これらの素子を温度 2 3 度、乾燥窒素ガス雰囲気下で 1 0 V 直流電圧印加すると、赤色の発光が得られた。

## 【 0 0 9 9 】

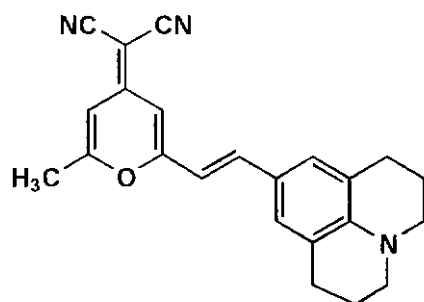
上記有機エレクトロルミネッセンス素子 O L E D 2 - 1 の、D C M - 2 を Q d - 2 または B C z V B i に替えることによって、それぞれ、緑色または青色の発光が得られた。

## 【 0 1 0 0 】

【 化 1 0 】

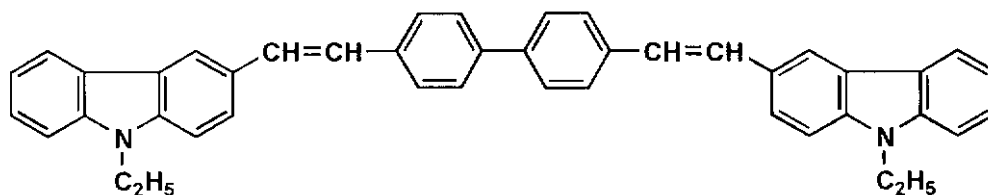
30

## DCM-2



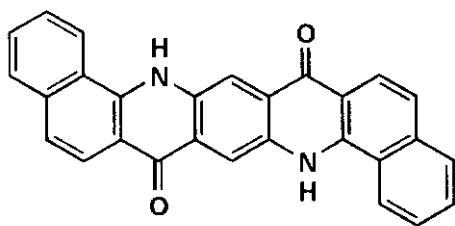
10

## BCzVBi



20

## Qd-2



## 【0101】

## 実施例3（電子輸送材料）

陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板（NHテクノグラス社製：NA-45）にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をi-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分間行った。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ポートに、m-MTDATAを200mg入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートにDPVBiを200mg入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートにBCPを200mg入れ真空蒸着装置に取付けた。

30

## 【0102】

次いで、真空槽を $4 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した後、m-MTDATAの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで透明支持基板に膜厚25nmで蒸着し、さらに、DPVBiの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで膜厚20nmで蒸着し、発光層を設けた。蒸着時の基板温度は室温であった。

40

## 【0103】

ついで、BCPの入った前記加熱ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3 nm/secで30nmの電子輸送層を設けた。

## 【0104】

次に、真空槽をあけ、電子輸送層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム3gを入れ、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を0.5g入れ、再び真空槽を $2 \times 10^{-4}$  Paまで減圧した後、マグネ

50

シウム入りのボートに通電して蒸着速度  $1.5 \sim 2.0 \text{ nm/sec}$  でマグネシウムを蒸着し、この際、同時に銀のバスケットを加熱し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で銀を蒸着し、前記マグネシウムと銀との混合物から成る陰極とすることにより、表 2 に示す比較用有機 EL 素子 OLED 3-1 を作製した。

【0105】

上記有機 EL 素子 OLED 3-1 の BCP を表 2 に記載の化合物に替えた以外は有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 3-1 と同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 3-2 ~ 3-6 を作製した。

【0106】

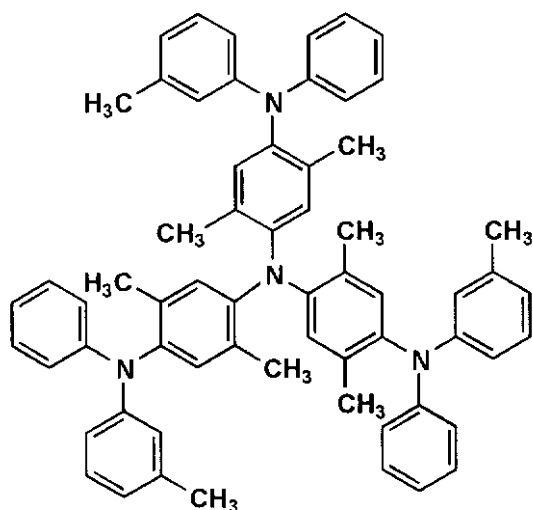
これらの素子を温度 23 度、乾燥窒素ガス雰囲気下で 10 V 直流電圧印加による連続点灯を行い、点灯開始時の発光輝度 ( $\text{cd/m}^2$ )、および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 3-1 の 100 とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間は有機エレクトロルミネッセンス素子 OLED 3-1 の輝度が半減する時間を 100 とした相対値で表した。結果を表 2 に示す。なお全ての素子において発光色は青色だった。

10

【0107】

【化 11】

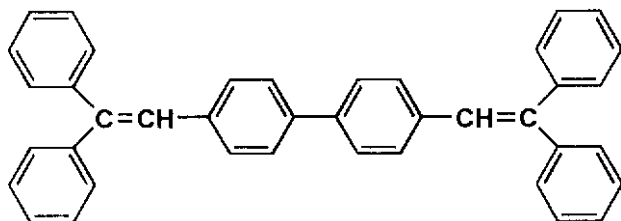
m-MTDATXA



20

30

DPVBi



40

【0108】

【表 2】



|               | 電子輸送層   | 発光輝度 | 半減時間 | 備 考 |
|---------------|---------|------|------|-----|
| O L E D 3 - 1 | B C P   | 100  | 100  | 比 較 |
| O L E D 3 - 2 | 比較化合物 1 | 85   | 105  | 比 較 |
| O L E D 3 - 3 | 1       | 125  | 205  | 本発明 |
| O L E D 3 - 4 | 2       | 134  | 200  | 本発明 |
| O L E D 3 - 5 | 5       | 138  | 215  | 本発明 |
| O L E D 3 - 6 | 7       | 160  | 235  | 本発明 |

10

## 【 0 1 0 9 】

表 2 より、本発明の化合物を用いた有機 E L 素子は、点灯開始時の発光輝度、発光効率及び輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。特に、輝度の半減する時間が改善されているのが分かる。

## 【 0 1 1 0 】

実施例 4 ( 陰極バッファ層 )

実施例 3 で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 O L E D 3 - 4 の陰極を A l に置き換え、電子輸送層と陰極の間にフッ化リチウムを膜厚 0 . 5 n m 蒸着して陰極バッファ層を設けた以外は同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子 ( O L E D 4 - 1 ) を

20

## 【 0 1 1 1 】

実施例 3 と同様に点灯開始時の発光輝度 ( c d / m <sup>2</sup> )、および輝度の半減する時間を測定したところ、有機エレクトロルミネッセンス素子 O L E D 3 - 1 との相対比較で、発光輝度 1 4 4、輝度の半減する時間 2 7 0 となった。また、有機エレクトロルミネッセンス素子 O L E D 3 - 3 ~ 3 - 5、3 - 6 についても、同様に、陰極バッファ層を導入するとさらに効果的であった。

## 【 0 1 1 2 】

実施例 5 ( 三色の発光 )

実施例 3 で用いた有機エレクトロルミネッセンス素子の発光層を D P V B i からそれぞれ A l q <sub>3</sub> または A l q <sub>3</sub> と D C M - 2 を 1 0 0 : 1 の質量比で蒸着した発光層に置き替えた以外は同様にして、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製し、点灯開始時の発光輝度 ( c d / m <sup>2</sup> ) および輝度の半減する時間を測定した。その結果、実施例 3 と同様に、本発明の化合物を電子輸送層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子において、点灯開始時の発光輝度 ( c d / m <sup>2</sup> ) および輝度の半減する時間の改善が確認された。

30

## 【 0 1 1 3 】

なお、A l q <sub>3</sub> を発光層に用いた場合は緑色の発光が得られ、A l q <sub>3</sub> と D C M - 2 を 1 0 0 : 1 で共蒸着した発光層からは赤色の発光が得られた。

## 【 0 1 1 4 】

実施例 6

有機 E L 素子 O L E D 6 - 1 ~ 6 - 6 を以下のように作製した。

40

## 【 0 1 1 5 】

有機 E L 素子の作製

陽極として 1 0 0 m m × 1 0 0 m m × 1 . 1 m m のガラス基板上に I T O ( インジウムチンオキシド ) を 1 5 0 n m 成膜した基板 ( N H テクノグラス社製 N A - 4 5 ) にパターニングを行った後、この I T O 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、U V オゾン洗浄を 5 分間行なった。

## 【 0 1 1 6 】

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ポートに、 - N P D を 2 0 0 m g 入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに C

50

B P を 2 0 0 m g 入 れ、別 の モ リ ブ デ ン 製 抵 抗 加 熱 ポ ー ト に バ ソ キ ュ プ ロ イ ン ( B C P ) を 2 0 0 m g 入 れ、別 の モ リ ブ デ ン 製 抵 抗 加 熱 ポ ー ト に I r - 1 ( リ ン 光 性 化 合 物 ) を 1 0 0 m g 入 れ、さ ら に 別 の モ リ ブ デ ン 製 抵 抗 加 熱 ポ ー ト に A l q<sub>3</sub> を 2 0 0 m g 入 れ、真 空 蒸 着 装 置 に 取 付 け た。次 い で、真 空 槽 を  $4 \times 10^{-4}$  P a ま で 減 圧 し た 後、 - N P D の 入 っ た 前 記 加 熱 ポ ー ト に 通 電 し て 加 熱 し、蒸 着 速 度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で 透 明 支 持 基 板 に 蒸 着 し、膜 厚  $45 \text{ nm}$  の 正 孔 輸 送 層 を 設 け た。さ ら に、C B P と I r - 1 の 入 っ た 前 記 加 熱 ポ ー ト に 通 電 し て 加 熱 し、そ れ ぞ れ 蒸 着 速 度  $0.1 \text{ nm/sec}$ 、 $0.01 \text{ nm/sec}$  で 前 記 正 孔 輸 送 層 上 に 共 蒸 着 し て 膜 厚  $20 \text{ nm}$  の 発 光 層 を 設 け た。な お、蒸 着 時 の 基 板 温 度 は 室 温 で あ っ た。さ ら に、B C P の 入 っ た 前 記 加 熱 ポ ー ト に 通 電 し て 加 熱 し、蒸 着 速 度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で 前 記 発 光 層 の 上 に 蒸 着 し て 膜 厚  $10 \text{ nm}$  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、さ ら に、A l q<sub>3</sub> の 入 っ た 前 記 加 熱 ポ ー ト に 通 電 し て 加 熱 し、蒸 着 速 度  $0.1 \text{ nm/sec}$  で 前 記 電 子 輸 送 層 の 上 に 蒸 着 し て 更 に 膜 厚  $40 \text{ nm}$  の 電 子 注 入 層 を 設 け た。な お、蒸 着 時 の 基 板 温 度 は 室 温 で あ っ た。

10

【 0 1 1 7 】

次 に、L i F  $0.5 \text{ nm}$  お よ び A l を  $110 \text{ nm}$  蒸 着 し て 陰 極 を 形 成 し、有 機 E L 素 子 O L E D 6 - 1 を 作 製 し た。

【 0 1 1 8 】

上 記 に お い て、発 光 層 の C B P を 表 3 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 6 - 2 ~ 6 - 6 を 作 製 し た。

【 0 1 1 9 】

20

有 機 E L 素 子 O L E D 6 - 1 ~ 6 - 6 の 発 光 輝 度 お よ び 半 減 時 間 の 評 価

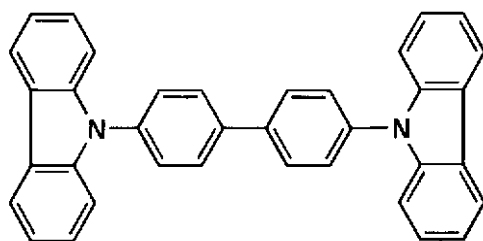
有 機 E L 素 子 O L E D 6 - 1 で は、初 期 駆 動 電 圧  $3 \text{ V}$  で 電 流 が 流 れ 始 め、発 光 層 の ド ー パ ン ト で あ る リ ン 光 性 化 合 物 か ら の 緑 色 の 発 光 を 示 し た。有 機 E L 素 子 O L E D 6 - 1 の 温 度  $23$ 、乾 燥 室 素 ガ ス 雰 囲 気 下 で  $9 \text{ V}$  直 流 電 圧 を 印 加 し た 時 の 発 光 輝 度 お よ び 輝 度 の 半 減 す る 時 間 を 測 定 し た。発 光 輝 度 は 有 機 エ レ ク ト ロ ル ミ ネ ス セ ン ス 素 子 O L E D 6 - 1 を  $100$  と し た 時 の 相 対 値 で 表 し、輝 度 の 半 減 す る 時 間 も 有 機 エ レ ク ト ロ ル ミ ネ ス セ ン ス 素 子 O L E D 6 - 1 を  $100$  と し た 時 の 相 対 値 で 表 し た。発 光 輝 度 ( $\text{cd/m}^2$ ) に つ い て は、ミ ノ ル タ 製 C S - 1000 を 用 い て 測 定 し た。

【 0 1 2 0 】

【 化 1 2 】

30

## CBP



40

【 0 1 2 1 】

【 表 3 】

| 有機EL素子  | ホスト化合物 | 発光輝度 | 半減時間 | 備 考 |
|---------|--------|------|------|-----|
| OLED6-1 | CBP    | 100  | 100  | 比較例 |
| OLED6-2 | 比較化合物1 | 74   | 90   | 比較例 |
| OLED6-3 | 3      | 138  | 240  | 本発明 |
| OLED6-4 | 8      | 127  | 220  | 本発明 |
| OLED6-5 | 10     | 144  | 260  | 本発明 |
| OLED6-6 | 16     | 132  | 215  | 本発明 |

10

## 【0122】

表3から明らかなように、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、発光輝度が高く、半減時間が長いことから、有機EL素子として非常に有用であることがわかった。

## 【0123】

リン光性化合物をIr-11またはIr-9に変更した以外は有機EL素子OLED6-1~6-6と同様にして作製した有機EL素子においても同様の効果が得られた。なお、Ir-11を用いた素子からは青色の発光が、Ir-9を用いた素子からは赤色の発光がえられた。

20

## 【0124】

## 実施例7

上記実施例6で作製した有機EL素子OLED6-1の電子輸送層BCPを表4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OLED7-1~7-5を作製した。

## 【0125】

有機EL素子OLED6-1およびOLED7-1~7-5の発光輝度および半減時間の評価

有機EL素子OLED6-1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リン光性化合物からの緑色の発光を示した。有機EL素子OLED6-1の温度23℃、乾燥窒素ガス雰囲気下で9V直流電圧を印加した時の発光輝度および輝度の半減する時間を測定した。発光輝度は有機エレクトロルミネッセンス素子OLED6-1を100とした時の相対値で表し、輝度の半減する時間も有機エレクトロルミネッセンス素子OLED6-1を100とした時の相対値で表した。発光輝度(c d/m<sup>2</sup>)については、ミノルタ製CS-1000を用いて測定した。

30

## 【0126】

## 【表4】

| 有機EL素子  | 電子輸送材料 | 発光輝度 | 半減時間 | 備 考 |
|---------|--------|------|------|-----|
| OLED6-1 | BCP    | 100  | 100  | 比較例 |
| OLED7-1 | 比較化合物1 | 60   | 90   | 比較例 |
| OLED7-2 | 5      | 122  | 250  | 本発明 |
| OLED7-3 | 7      | 141  | 275  | 本発明 |
| OLED7-4 | 11     | 132  | 240  | 本発明 |
| OLED7-5 | 15     | 120  | 235  | 本発明 |

40

## 【0127】

表4から明らかなように、本発明の化合物を電子輸送層(正孔阻止層)に用いた有機エ

50

クトロルミネッセンス素子は、発光輝度が高く、半減時間が長いことから、有機ＥＬ素子として非常に有用であることがわかった。

【０１２８】

リン光性化合物をＩｒ－１１またはＩｒ－９に変更した以外は有機ＥＬ素子ＯＬＥＤ７－１～７－５と同様にして作製した有機ＥＬ素子においても同様の効果が得られた。なお、Ｉｒ－１１を用いた素子からは青色の発光が、Ｉｒ－９を用いた素子からは赤色の発光が得られた。

【０１２９】

実施例 ８

実施例 ６ で作製したそれぞれ赤色、緑色、青色発光有機エレクトロルミネッセンス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。

【０１３０】

図 １ には作製したフルカラー表示装置の表示部 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。

【０１３１】

該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度の高い鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

【０１３２】

【発明の効果】

発光輝度の向上した、耐久性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子、および有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた表示装置が得られた。

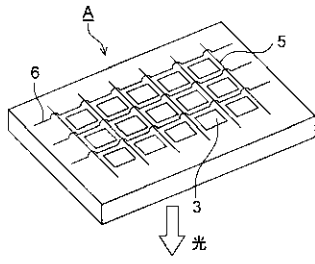
【図面の簡単な説明】

【図 １】 作製したフルカラー表示装置の表示部の模式図。

【符号の説明】

- A 表示部
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線

【 図 1 】



---

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 6 0

C 0 9 K 11/06 6 9 0

H 0 5 B 33/22 B

|                |   |         |            |
|----------------|---|---------|------------|
| 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="#">JP2004014378A</a>   | 公开(公告)日 | 2004-01-15 |
| 申请号            | JP2002168393  | 申请日     | 2002-06-10 |
| [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         | 山田 岳俊<br>北 弘志   |         |            |
| 发明人            | 山田 岳俊<br>北 弘志   |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22   |         |            |
| FI分类号          | H05B33/14.B C09K11/06.610 C09K11/06.620 C09K11/06.635 C09K11/06.640 C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/22.B C09K11/06.615   |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC03 3K107/CC14 3K107/CC22 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD74 3K107/DD78 |         |            |
| 其他公开文献         | JP3960133B2   |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>   |         |            |

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种有机电致发光元件，其通过使用环十二碳烯化合物作为磷光的主体化合物和作为电子传输材料（空穴阻挡剂）来实现发光亮度和耐久性的增强。  
 SOLUTION：有机电致发光元件含有至少一种化学式[1]表示的化合物，其中R<sup>1</sup>至R<sup>3</sup>独立地表示氢原子或取代基，n，m和p表示0至4的整数，并且R<sup>4</sup>至R<sup>6</sup>独立地表示氢原子或取代基。

