

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A ) (11)特許出願公開番号

特開2002 - 167578

(P2002 - 167578A)

(43)公開日 平成14年6月11日(2002.6.11)

(51) Int. Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* ( 参考 )
C 0 9 K 11/06	610	C 0 9 K 11/06	610
	620		620
	635		635
	645		645

H 0 5 B 33/14

H 0 5 B 33/14

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L ( 全 21数 ) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000 - 392074(P2000 - 392074)

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(22)出願日 平成12年12月25日(2000.12.25)

(72)発明者 菅野 真樹

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イン

キ製造株式会社内

(31)優先権主張番号 特願2000 - 289679(P2000 - 289679)

(32)優先日 平成12年9月25日(2000.9.25)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 須田 康政

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イン

キ製造株式会社内

(72)発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イン

キ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

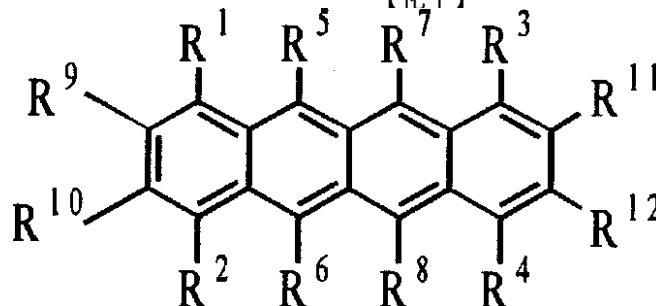
発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機 E L 素子の提供すること。

【課題】

【解決手段】 下記一般式 [ 1 ] で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式 [ 1 ]

【化1】

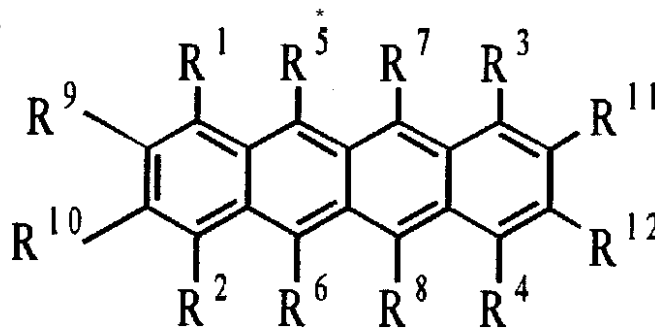


[ 但し、式中 R<sup>1</sup> ~ R<sup>12</sup> のうちの 1 個はアリール基であり、残りの 11 個は有機残基である。 ]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

\*一般式[1]  
【化1】



[但し、式中 R<sup>1</sup> ~ R<sup>12</sup>のうちの1個は置換もしくは未置換のアリール基であり、残りの11個はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、および複素環残基からなる群より選ばれる置換もしくは未置換の有機残基である。R<sup>1</sup> ~ R<sup>12</sup>は近接した置換基同志で結合して新たな環をしてもよい。]

【請求項2】 R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup>の少なくとも一つがアリール基もしくは前記有機残基である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

【請求項3】 一对の電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陽極との間の正孔注入帯域中の少なくとも一層が請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である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】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用した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EL素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。

【0003】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、さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0004】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。

20 また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。

【0005】近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。

【0006】この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は100cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るといいう大きな問題を持っている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]で示される化合物の有機EL素子材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子の発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

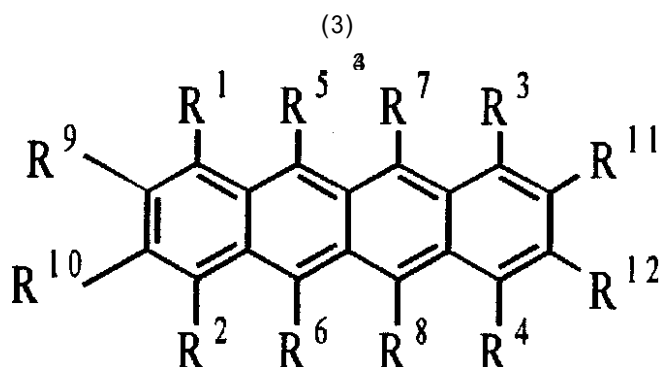
【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式[1]で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

【0009】一般式[1]

【0010】

【化2】



【0011】[但し、式中  $R^1 \sim R^{12}$  のうちの1個は置換もしくは未置換のアリール基であり、残りの11個はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、および複素環残基からなる群より選ばれる置換もしくは未置換の有機残基である。 $R^1 \sim R^{12}$  は近接した置換基同志で結合して新たな環をしてもよい。]また、本発明は、 $R^1 \sim R^4$  の少なくとも一つがアリール基もしくは前記有機残基である上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。

【0012】また、本発明は一对の電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0013】また、本発明は一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0014】また、本発明は一对の電極間に発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層と陽極との間の正孔注入帯域中の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明の一般式[1]で表される化合物中の  $R^1 \sim R^{12}$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、または、下記に示す置換もしくは未置換の有機残基を表す。

【0016】本発明の有機残基とは、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基および複素環残基である。

【0017】本発明においてアリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、o -、m -、および p - トリル基、キシリル

基、o -、m -、および p - クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、ピナフタレニル基、ターナフタレニル基、クォーターナフタレニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピフェニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ピアントラセニル基、ターアントラセニル基、クォーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、プレイアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロンニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等がある。

【0018】一般式[1]で表される化合物中、 $R^1 \sim R^{12}$  は他の置換基に置換されていても構わない。置換基の種類としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキルアミノ基がある。

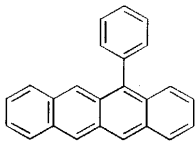
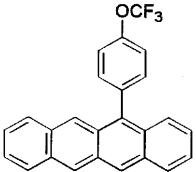
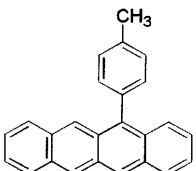
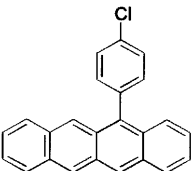
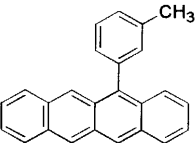
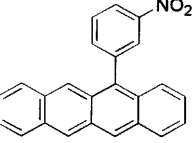
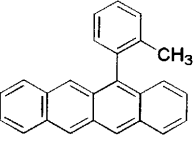
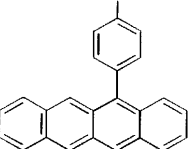
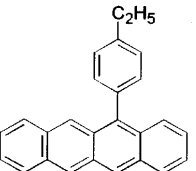
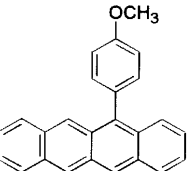
【0019】本発明において、一般式[1]で表される化合物は、例えば次のような方法で合成することが出来る。なお、一般式[1]で表される化合物の合成法は、これらに限定されるものではない。

【0020】反応は、ナフタセン誘導体を臭化第二銅でモノプロモ化してモノプロモナフタセン誘導体を合成し、このモノプロモナフタセン誘導体とアリールボロン酸とを反応させることで一般式[1]で表される化合物を合成する。

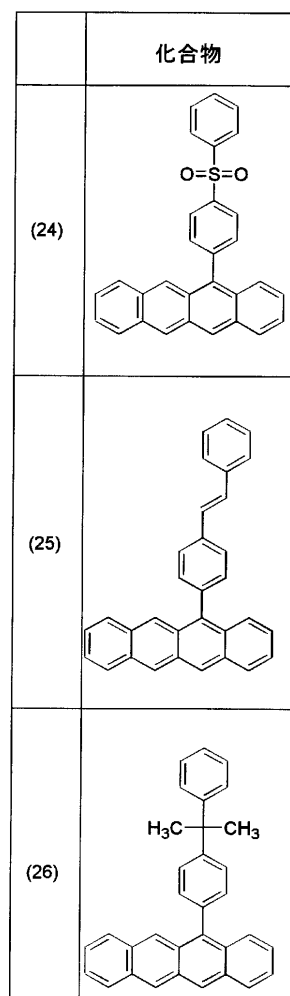
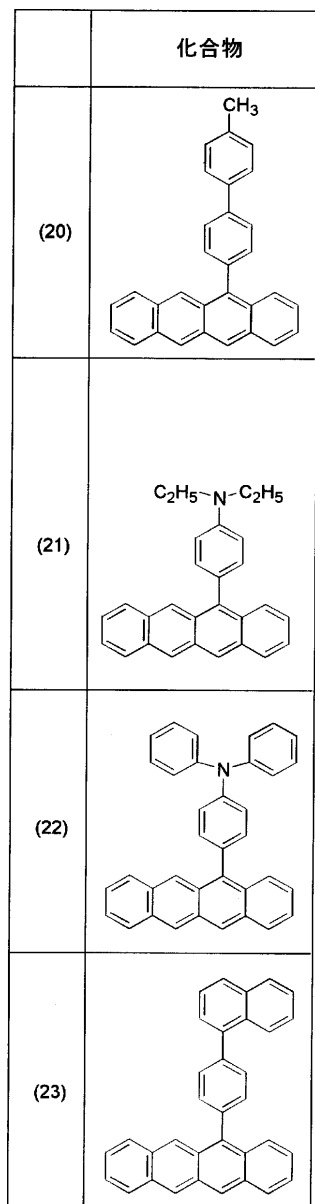
【0021】本発明の化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

【0022】表1

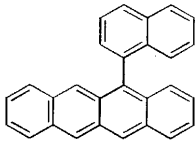
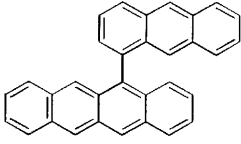
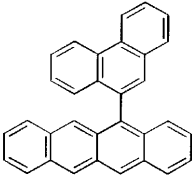
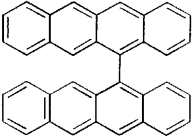
【表1】

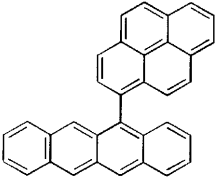
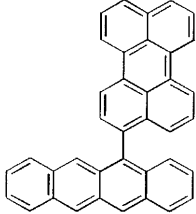
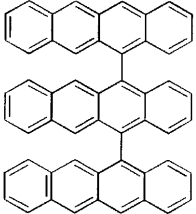
	化合物		化合物
(1)		(6)	
(2)		(7)	
(3)		(8)	
(4)		(9)	
(5)		(10)	

	化合物		化合物
(11)		(16)	
(12)		(17)	
(13)		(18)	
(14)		(19)	
(15)			

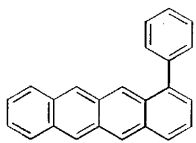
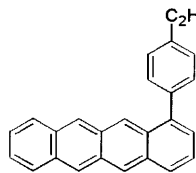
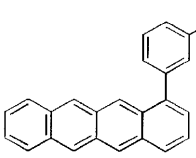
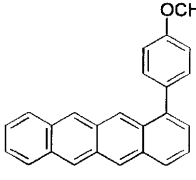
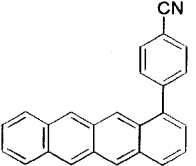


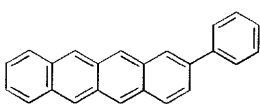
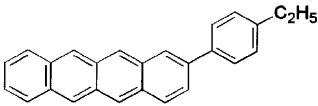
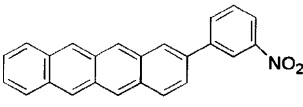
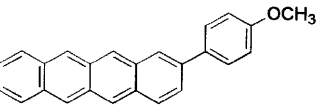
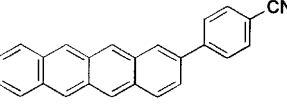
(7)  
8

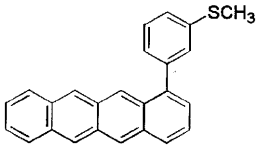
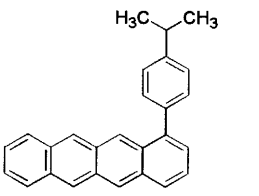
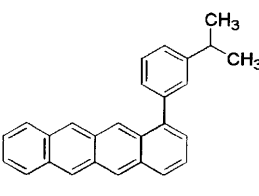
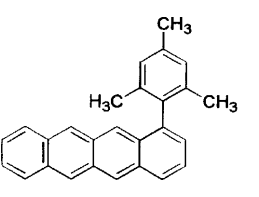
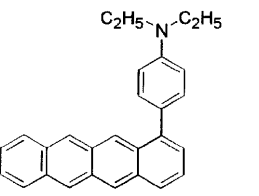
	化合物
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	

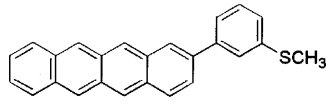
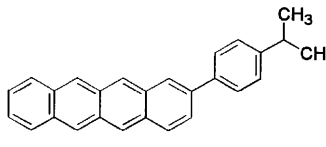
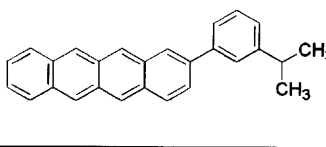
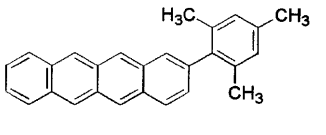
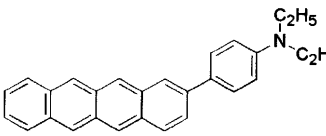
	化合物
(31)	
(32)	
(33)	

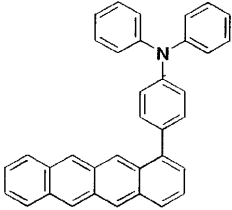
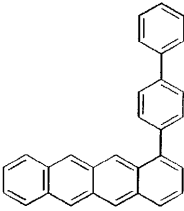
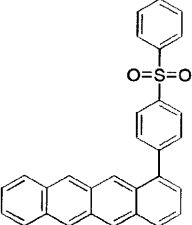
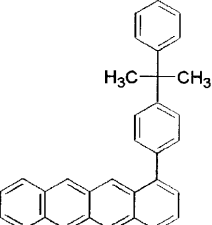
【0026】

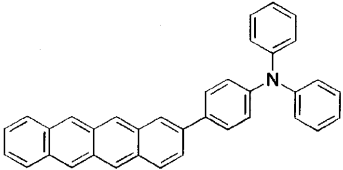
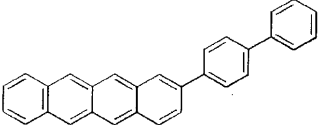
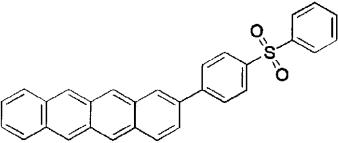
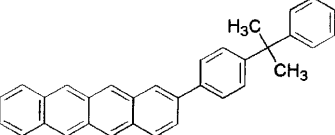
	化合物
(34)	
(35)	
(36)	
(37)	
(38)	

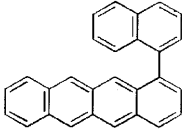
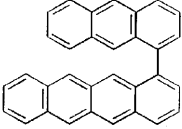
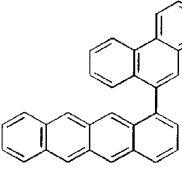
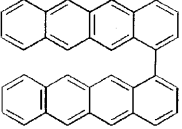
	化合物
(39)	
(40)	
(41)	
(42)	
(43)	

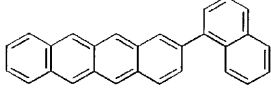
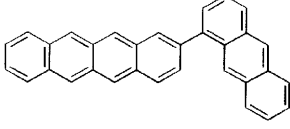
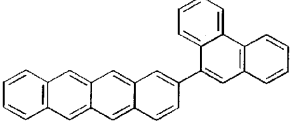
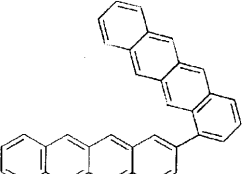
	化合物
(44)	
(45)	
(46)	
(47)	
(48)	

	化合物
(49)	
(50)	
(51)	
(52)	
(53)	

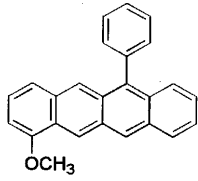
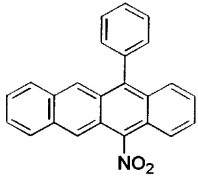
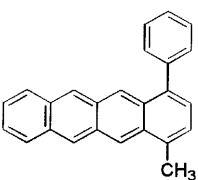
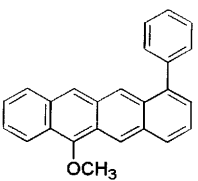
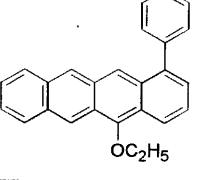
	化合物
(54)	
(55)	
(56)	
(57)	

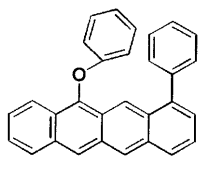
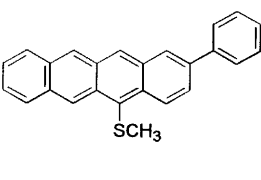
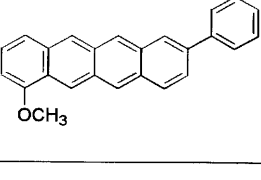
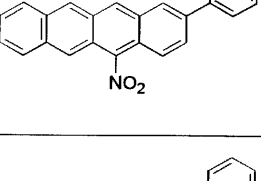
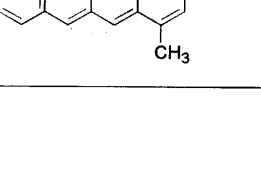
	化合物
(58)	
(59)	
(60)	
(61)	

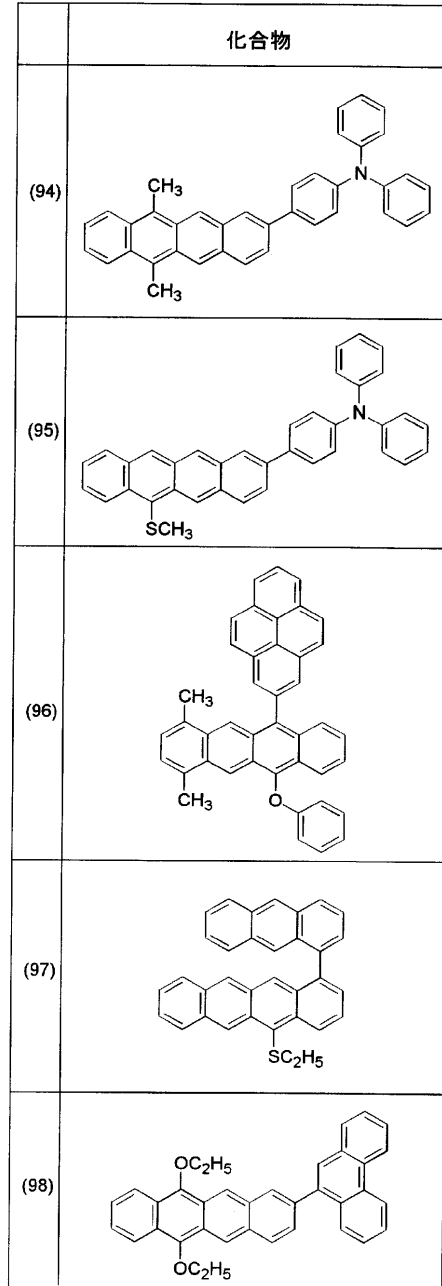
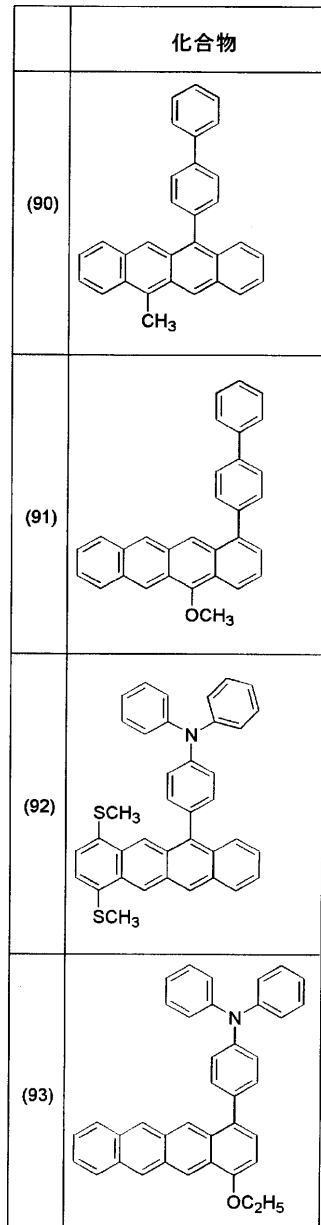
	化合物
(62)	
(63)	
(64)	
(65)	

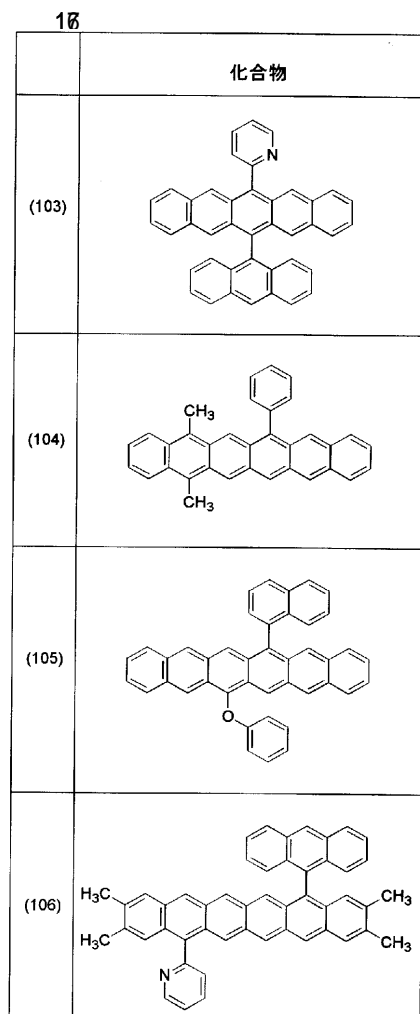
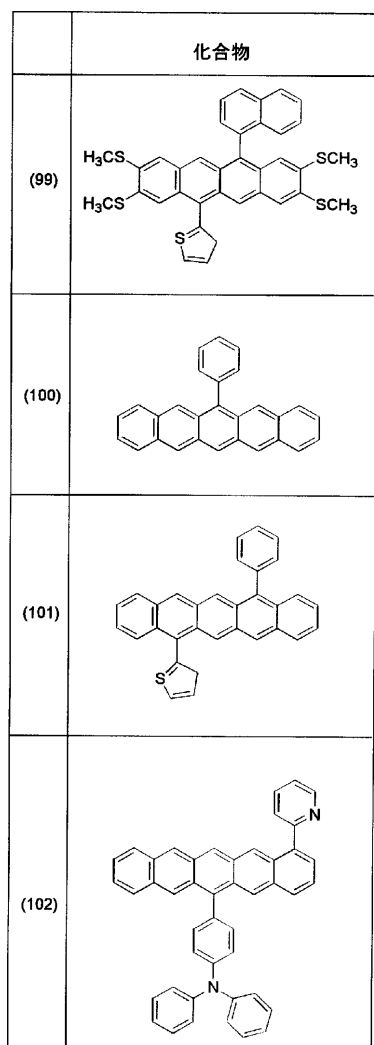
	化合物
(66)	
(67)	
(68)	
(69)	

化合物		化合物	
(70)		(75)	
(71)		(76)	
(72)		(77)	
(73)		(78)	
(74)		(79)	

	化合物
(80)	
(81)	
(82)	
(83)	
(84)	

	化合物
(85)	
(86)	
(87)	
(88)	
(89)	





【0034】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機化合物薄膜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、正孔輸送材料もしくは電子注入材料、電子輸送材料を含有しても良い。電子注入材料とは陰極から電子を注入されうる能力を持つ材料であり、電子輸送材料とは注入された電子を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。正孔注入材料とは、陽極から正孔を注入されうる能力を持つ材料であり、正孔輸送材料とは、注入された正孔を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。

【0035】多層型としては、陽極/正孔注入帯域/発光層/陰極、陽極/発光層/電子注入帯域/陰極、陽極/正孔注入帯域/発光層/電子注入帯域/陰極の多層構成で積層した有機EL素子がある。

【0036】本発明の一般式[1]で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり、電界発光性に優れているので、発光材料として発光層内で使用することができる。また、一般式[1]の化合物は、発光層内においてドーピング材料として発光層中に

で最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の最適な選択が可能である。更に、一般式[1]の化合物は、正孔もしくは電子等のキャリアを輸送することが出来るが、正孔輸送性がより優れているので、正孔注入層として使用することが出来る。正孔注入帯域が二層以上で構成される場合、いずれの正孔注入層にも使用することが出来る。

【0037】発光層のホスト材料に、ドーピング材料(ゲスト材料)として一般式[1]の化合物を使用して、発光輝度が高い有機EL素子を得ることもできる。一般式[1]の化合物は、発光層内において、ホスト材料に対して0.001重量%~50重量%の範囲で含有されていることが望ましく、更には0.01重量%~10重量%の範囲が効果的である。

【0038】一般式[1]の化合物と併せて使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、プタジエン、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フルオレノン、ジアミノアントラ

セン型トリフェニルアミン、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン、アントラキノジメタン、ジフェノキノ、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、トリフェニレン、アントロン等とそれらの誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等がある。

【0039】更に、一般式[1]の化合物をホスト材料として、他のドーピング材料を使用して発光色を変化させることも可能である。一般式[1]と共に使用されるドーピング材料としては、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、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、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、ピススチリル、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、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、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0040】発光層には、発光材料およびドーピング材料に加えて、必要があれば正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。

【0041】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る。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせ使用することも出来る。更に、正孔注入層、発光層および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いてもよく、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、効率よく層中で輸送され得る素子構造が選択される。

【0042】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、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、更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。

【0043】陰極に使用される導電性材料としては、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、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。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、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。陽極および陰極は、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良い。

【0044】有機EL素子では、効率良く発光させるために、用いられる陽極、陰極のうち少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板もまた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を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。

【0045】基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂が挙げられる。

【0046】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング等の湿式成膜法の何れの方法でも適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜が厚すぎると、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効率が悪くなり、膜が薄すぎるとピンホール等が発生し、電圧を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常用いられる膜厚としては5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲が更に好ましい。

【0047】湿式成膜法の場合には、各層を形成する材料をクロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解あるいは分散して有機化合物薄膜を形成する。

【0048】乾式あるいは湿式成膜法から調製される何れの薄膜においても、成膜性向上、ピンホール防止等の目的の為に適切な樹脂あるいは添加剤を使用してもよい。このような樹脂としては、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、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を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0049】正孔注入材料としては、正孔を注入する能力を持ち、発光層また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または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、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、ポリアリールアルカン、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、およ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等があるが、これらに限定されるものではない。

【0050】電子注入材料としては、電子を注入する能力を持ち、発光層また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または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、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等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。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よる増感も可能である。

【0051】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上の為に、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

#### 【0052】

【実施例】以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、混合比は全て重量比である。また電極面積2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。

#### 【0053】合成例

##### 5-フェニルナフタセンの合成

ナフタセン16.0 g(70.4 mmol)と塩化第二銅32.0 g(0.14 mol)とを四塩化炭素360 ml中で加熱環流を行う。生成物をベンゼンで2回再結晶を行うことで5-プロモナフタセン4.16 g(収率40%)を得た。次に、5-プロモナフタセン3.1 g(10 mmol)とテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.35 g(0.3 mmol)と、2 mol/lの炭酸ナトリウム水溶液10 mlとトルエン 30mlとを窒素気流下で攪拌しているところにフェニルポロン酸1.34 g(11 mmol)を含むエタノール溶液5 mlを加えた。この混合液を6時間加熱環流した。反応終了後、30%過酸化水素水0.5 mlを加えて室温で1時間攪拌した後エーテルで抽出し、エーテル溶液を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後硫酸ナトリウムで乾燥を行った。その後エバポレーションで溶剤を取り除き5-フェニルナフタセン2.27 g(収率74%)を得た。

#### 【0054】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(1)、2、5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を1:2:10の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vでの発光輝度70(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度860(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率0.82(lm/W)の発光が得られた。

#### 【0055】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'(3-メチルフェニル)N,N'ジフェニル1,1'ビフェニル-4,4'ジアミン(TPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(2)を蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度260(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度14500(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.5(lm/W)の発光が得られた。

#### 【0056】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(16)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度420(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度6200(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率0.65(lm/W)の発光が得られた。

#### 【0057】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(98)を真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温

度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度370(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度15700(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.7(lm/W)の赤橙色発光が得られた。

【0058】実施例5~16

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(-NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、発光材料として表2に示した材料を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナー

\*ト)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度である。本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000(cd/m<sup>2</sup>)以上の高輝度特性を有した。

【0059】表2

【表2】

実施例	表1の発光材料	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最大発光効率 (lm/W)
5	(1)	420	17300	1.8
6	(2)	790	15400	1.4
7	(10)	960	17700	1.7
8	(19)	470	14500	1.5
9	(25)	930	19200	2.0
10	(37)	510	18500	1.6
11	(43)	580	16500	1.6
12	(56)	250	13500	1.5
13	(61)	460	18300	1.9
14	(78)	690	10800	1.2
15	(93)	620	19900	2.1
16	(94)	560	12900	1.3

発光輝度は直流5V印加時の値

【0060】実施例17

洗浄したITO電極付きガラス板上に、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を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、-NPDを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(6)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナー

ト)の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度380(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度18700(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率2.0(lm/W)の発光が得られた。

【0062】実施例19

ITO電極と表1の化合物(78)の間に、銅フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで発光輝度450(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度15200(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.3(lm/W)の発光が得られた。

【0063】実施例20

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の代わりに無金属フタロシアニンの膜厚20nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例17と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度6600(cd/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度20200(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.8(lm/W)の発光が得られた。

【0064】実施例21

発光層として、表1の化合物(1)と(30)を2:3の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度570(cd/m<sup>2</sup>)最大発光輝度18700(cd/m<sup>2</sup>)、発光効率1.9(lm/W)の発光が得られた。

【0065】実施例22

【0061】実施例18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(-NPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(22)を真空蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナー

40

50

発光層として、表1の化合物(65)とトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度340(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度14700(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.8(lm/W)の発光が得られた。

#### 【0066】実施例23

発光層として、表1の化合物(85)と-NPDを1:1の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度640(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度18400(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.9(lm/W)の発光が得られた。

#### 【0067】実施例24

発光層として、表1の化合物(43)と4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノチリル)-4H-ピラン(DCM)を100:3の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度480(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度13600(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.5(lm/W)の発光が得られた。

#### 【0068】実施例25

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、-NPDを真空蒸着して、膜厚30nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(24)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度540(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度26700(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率3.1(lm/W)の発光が得られた。また、この素子を3(mA/cm<sup>2</sup>)で連続発光させたところ、3000時間以上安定した発光を観測できた。

#### 【0069】実施例26

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(21)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いでビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚70nmの電子注入型発光層を得た。マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流

電圧5Vでの発光輝度160(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度13600(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.2(lm/W)の発光が得られた。

#### 【0070】実施例27

洗浄したITO電極付きガラス板上に、銅フタロシアニンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(42)を真空蒸着して、膜厚30nmの第二正孔注入層を得た。さらに、N,N,N',N'-テトラキス[p-( , -ジメチルベンジル)フェニル]-9,10-アントラセンジアミンを真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらにトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度440(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度18800(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.5(lm/W)の発光が得られた。

#### 【0071】実施例28

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(54)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、-NPDとルブレンを重量比100:3で共蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、次いでトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウム(Al)を200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vでの発光輝度350(c d/m<sup>2</sup>)、最大発光輝度16200(c d/m<sup>2</sup>)、発光効率1.7(lm/W)の発光が得られた。

#### 【0072】実施例29

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(93)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、-NPDを真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウムと3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)を重量比100:2で共蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は10<sup>-6</sup>Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5

Vでの発光輝度730 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光輝度24500 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率2.8 ( $\text{lm}/\text{W}$ )の発光が得られた。

#### 【0073】実施例30

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(53)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(79)を真空蒸着して、膜厚10nmの第二正孔注入層を得た。さらに、4,4'-ビス( , -ジフェニルビニル)ピフェニルを真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、さらにピ 10  
ス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は $10^{-6}\text{Torr}$ の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度520 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光輝度17500 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率1.6 ( $\text{lm}/\text{W}$ )の発光が得られた。

#### 【0074】実施例31

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル( -NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウムと3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン(クマリン6)を重量比100:2で共蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、表1の化合物(11)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、アルミニ 30  
ウムとリチウムを25:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は $10^{-6}\text{Torr}$ の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度470 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光輝度25800 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率2.7 ( $\text{lm}/\text{W}$ )の発光が得られた。

#### 【0075】実施例32

洗浄したITO電極付きガラス板上に、2,3,6,7,10,11-ヘキサメトキシトリフェニレンを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次い 40  
で、N,N,N',N'-テトラ-p-ピフェニル-1,4-ナフタレンジアミンを真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。次いで、表1の化合物(24)を真空蒸着して膜厚10nmの第二電子注入層を作成し、さらにピス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの第一電子注入層を作成した。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は $10^{-6}\text{Torr}$ の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸 50

着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度710 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、最大発光輝度26200 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率2.7 ( $\text{lm}/\text{W}$ )の発光が得られた。

#### 【0076】比較例1

発光層として、5,6,11,12-テトラフェニルナフタセン(ルブレン)を真空蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例5と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度50 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )最大発光輝度1880 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率0.3 ( $\text{lm}/\text{W}$ )の発光であった。

#### 【0077】比較例2

発光層として、5,6,11,12-テトラピフェニル-2,3,8,9-テトラフェニルナフタセンを真空蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例20と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度270 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )最大発光輝度2400 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率0.25 ( $\text{lm}/\text{W}$ )の発光であった。

#### 【0078】比較例3

発光層として、5,6,11,12-テトラピフェニルナフタセンと4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルを1:20の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例27と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度340 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )最大発光輝度7200 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率0.95 ( $\text{lm}/\text{W}$ )の発光であった。

#### 【0079】比較例4

発光層として、2,3,5,6,8,9,11,12-オクタフェニルナフタセンとDCMを100:3の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例32と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度170 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )最大発光輝度5400 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )、発光効率0.85 ( $\text{lm}/\text{W}$ )の発光であった。

【0080】本実施例で示された有機EL素子は、二層型以上の素子構成において、最大発光輝度10000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )で連続発光させたとこ 50  
ろ、1000時間以上安定な発光を観測することができた。

【0081】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

#### 【0082】

【発明の効果】本発明により、従来の方法により作製さ

れた素子と比較して高発光効率、高輝度でより長寿命の

有機EL素子を得ることができる。

フロントページの続き

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

識別記号

F I

テ-マコード(参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

D

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB06 AB13  
BB01 BB03 CA01 CA05 CB01  
DA00 DA01 DB03 EB00 FA01  
FA02

专利名称(译)	有机电致发光元件材料和使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2002167578A</a>	公开(公告)日	2002-06-11
申请号	JP2000392074	申请日	2000-12-25
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	菅野真樹 須田康政 鬼久保俊一		
发明人	菅野 真樹 須田 康政 鬼久保 俊一		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C09K11/06.610 C09K11/06.620 C09K11/06.635 C09K11/06.645 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB00 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/AB13 3K007/BB01 3K007/BB03 3K007/CA01 3K007/CA05 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K007/FA02 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC22 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78		
优先权	2000289679 2000-09-25 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供一种具有高发光效率和重复使用时的优异稳定性的有机EL器件。亲切代码：溶液：由以下通式[1]表示的有机电致发光元件材料。通式[1]嵌入图片 [其中R 1 至R 12 中的一个为芳基，其余11个是有机残基。]

