

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4035507号

(P4035507)

(45) 発行日 平成20年1月23日(2008.1.23)

(24) 登録日 平成19年11月2日(2007.11.2)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 2 O

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-552032 (P2003-552032)	(73) 特許権者	000001007
(86) (22) 出願日	平成14年12月10日(2002.12.10)		キヤノン株式会社
(65) 公表番号	特表2005-513713 (P2005-513713A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公表日	平成17年5月12日(2005.5.12)	(74) 代理人	100076428
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/039350		弁理士 大塚 康德
(87) 国際公開番号	W02003/051092	(74) 代理人	100112508
(87) 国際公開日	平成15年6月19日(2003.6.19)		弁理士 高柳 司郎
審査請求日	平成15年11月26日(2003.11.26)	(74) 代理人	100115071
(31) 優先権主張番号	10/012, 710		弁理士 大塚 康弘
(32) 優先日	平成13年12月12日(2001.12.12)	(74) 代理人	100116894
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 木村 秀二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光デバイスに使用するための [5] -ヘリセン材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、

アノードと、

正孔注入層と、

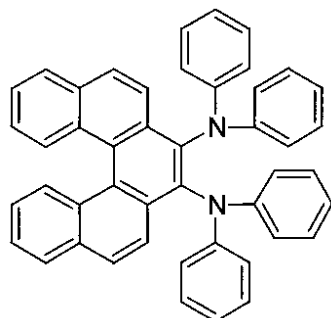
[5]ヘリセン化合物からなる発光層と、

電子輸送層と、

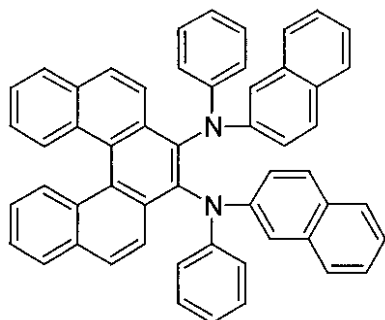
カソードとを順に積層した構造を有する有機発光デバイスであって、

前記 [5]ヘリセン化合物は、下記構造

【化1】

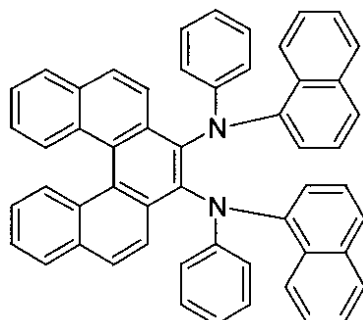


【化 2】



10

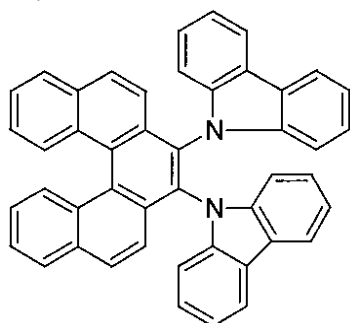
【化 3】



20

または、

【化 4】



30

のいずれかであることを特徴とする有機発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の背景

本発明はエレクトロルミネッセンス(EL)デバイスの分野に関し、特に、有機発光デバイス((OLED: organic light emitting devices))のための有機材料に関する。

【背景技術】

40

【0002】

関連技術の記述

有機発光デバイス(OLED)は、通常、インジウム 亜酸化物などの透明導体から通常成っているアノードと、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、またはそれらの合金および他の金属のような低い仕事関数の金属から通常成るカソードとの間にはさまれた有機発光材料層を少なくとも1層有している。バイアスがその電極間に印加されると、陽電荷(正孔)と負電荷(電子)は、アノードとカソードから発光層(luminescent layer)にそれぞれ注入される。正孔と電子は、発光(光放射)するために有機物層で励起子を形成する。

【0003】

50

多重の有機物層を有する有機発光デバイス（OLED）もまた知られている。多層の有機発光デバイス（OLED）は、アノードに隣接して1つ以上の有機物の正孔輸送層とカソードに隣接して1つ以上の有機物層とを含み、それらは、発光層（放射層：emissive layer）と電子輸送層の両方として機能する。他の構造では、正孔輸送層、発光層、および電子輸送層がその順番でアノードとカソードの間に配置される。

【0004】

ELデバイスのための有機材料は、それらの高いルミネセンス効率とそれらの高い明るさと回転キャストリングやリソグラフィ印刷（lithographic printing）などによる溶液処理による製造のしやすさにより興味あるものである。一方、純粋な発光性のスペクトルと良い安定性を有する材料を探索することが、より低い駆動電圧とより高い効率を有する有機発光デバイス（OLED）を費用効率よく生産するために、まだ必要である。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

発明に関する概要

本発明の目的は、良好な熱および形態学的な安定性を有しELデバイスに適した〔5〕ヘリセンに基づく有機材料を供給することである。好ましい実施形態では、これらの材料は、発光特性に加えて、正孔輸送あるいは電子輸送の能力を提供する。これらの材料は、改良された電荷注入の移動性および電荷再結合の特性、および純粋な発光性のスペクトルを有することが期待される。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

好ましい実施形態では、芳香族アミンは、正孔輸送能力をその主題の化合物に提供するために、〔5〕ヘリセン構造に結合される。代わりに、電子輸送能力をその材料に提供するために、〔5〕ヘリセン構造に電子輸送部分を結合することができる。（限定無しに）オキサジアゾール、チアジアゾール、およびトリアゾール単位などの電子不足種は、この目的のために使用され得る。

【0007】

本発明は、透明なアノード、カソード、そのアノードとカソードとの間にある発光性の〔5〕ヘリセン材料の層を有するエレクトロルミネセンスデバイスとして例示され得る。本発明に従ったエレクトロルミネセンスデバイスは、アノードに隣接した任意の正孔注入層またはカソードに隣接した電子輸送層を含むかもしれない。別の実施形態では、本発明が、発光（光放射light emissive）と正孔輸送能力の両方あるいは発光と電子輸送能力の両方を有する〔5〕ヘリセン化合物を包含する。

30

【0008】

本発明は、塩基性条件（basic condition）でリン配位子とパラジウム（0）触媒の存在下で、ジブプロモ〔5〕ヘリセン材料をアミノ化することにより、〔5〕ヘリセン化合物に基づいた発光性の、正孔輸送有機材料の作製方法を包含する。同様に、〔5〕ヘリセン化合物に基づいた発光性の、正孔輸送有機材料は、電子吸引基を付けることによって、またパラジウム（0）触媒によって、合成することができる。

40

【0009】

この簡潔な概要は、本発明の本質を素速く理解できるように提供された。本発明は、付属図面と以下に示す好ましい実施例の詳細な説明を参照することにより、より完全に理解することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

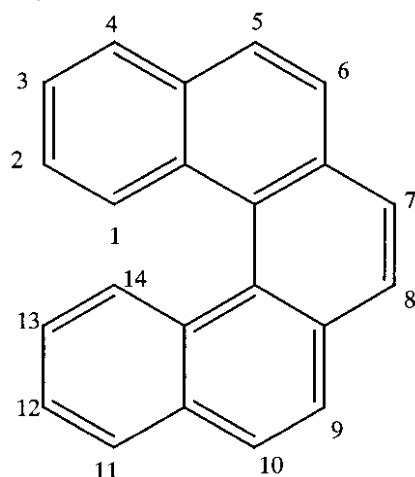
好ましい実施例の詳細な説明

〔5〕ヘリセンは、以下の構造を持っている。

【0011】

50

【化 4】



(I)

10

【0014】

〔5〕ヘリセン(ジベンゾフェナントレンとも呼ばれる)は、オルト(ortho)の配置で互いに5個の縮合環を有する。これらの5個の環は、密なパッキングを防ぐ、らせんの非平面状の配置を形成する。ここで述べたその特別な置換に加えて、正孔輸送あるいは電子輸送性をこの主題の材料に与えるために、上記式(I)における炭素1-14、あるいは式(II)における炭素1-13は、それらの合成で使用される出発物質依存して、あるいは、最終的な材料において望まれる特性を得るために、置換されているあるいは置換されていない。置換基は、制限無しに、ハロゲン原子、アルキル基、置換されたアルキル基、アルコキシ基、置換されたアルコキシ基、チオアルコキシ基、置換されたチオアルコキシ基、シアニ基、アミノ基、1つまたは2つ置換されたアミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アリールオキシ基、置換されたアリールオキシ基、アリールチオ基、置換されたアリールチオ基、炭素環状芳香族基、置換された炭素環状芳香族基、複素環状芳香族基、置換された複素環状芳香族基、複素環基または置換された複素環基を含む。

20

【0015】

本発明によって使用に適した〔5〕ヘリセン材料は、あるいは、本発明に一致する誘導体を調製するための出発物質として、この分野で知られている方法を使用することができる。これらには、制限無しに、スチルベン光環化、Angewandte Chemie, vol. 31, No. 8, pp. 1093-95 (1992)およびその参考文献で開示されているジケトンとジビニルベンゼンのディールス-アルダー反応と、Macromolecules, vol. 30, No. 25, pp. 8091-93 (1997)およびその参考文献で開示されているジベンゾイルバイアリールの分子内のデオキシ-オレフィン化を含む。ここで開示された置換される化合物の調製における好ましい出発物質として用いられるジプロモヘリセンは、ヘリセンの臭素化によって、この分野で知られている方法によって調製されることができる。

30

【0016】

6個以上の縮環型ベンゼン環を持っている大きな(higher)ヘリセンは、偏光を回転させる(rotate polarized light)強力な能力があるのが知られている。これらの〔6〕-〔13〕ヘリセンは、非線形の光学的应用とELデバイスにおける使用が提案されている。(米国特許6,017,470号公報、およびJPA2000-195673A号公報を参照)。〔5〕ヘリセンは、強い旋光性の特性を示さないで、これまで、ELデバイスにおいて利用されていない。

40

【0019】

本発明による有機発光デバイス(OLED)で使用するための開示された〔5〕ヘリセン材料の利点は、それらがエキシマー(excimer)の形成を抑えるということである。隣接している発光する分子群のπ軌道(π-orbital)が相互作用すると、エキサイマの形成が起こり、その結果、求められていない波長における発光(放射em

50

i s s i o n) ピークが生成する。理論によって束縛されるのを望まないが、それは、開示された材料の非平面状のらせん構造が、隣接している分子群間のパイ結合を引き離し、エキシマ形成を抑える、と信じられている。

【0020】

有機発光デバイス(OLED)で使用するために開示された材料の別の利点は、それらの比較的高いガラス遷移温度(Tg)である。低いTg材料は、成膜表面(deposit surface)を容易に再びぬらし(dewet)、処理の間の難かしさとデバイスの不安定性をもたらす。本発明に従った好ましい材料は、約100より大きいTg、より好ましくは、約150より大きいTgを有し、それは、スピン・キャスト、リソグラフィーなどによるデバイスの製造を可能にする。このらせん状分子の立体的要求(steric demand)は、結果として溶解度を増加し、その溶液処理のしやすさを高めると信じられる。有機発光デバイス(OLED)の製造では、これらの材料は、溶剤をもちいるきちんとした様式(neat form)で、あるいは重合体のマトリックス中で処理することができる。

10

【0021】

特別に好ましい実施例において、上記の構造(I)は、正孔輸送能力を有する電子放出物質を供給するために、アリールアミン基、Ar(Ar')NHによって置換されており、ここで、ArとAr'は同じまたは異なる、置換されたまたは置換されていない、芳香族基であり、例えば、フェニル、ナフチル、ジフェニル、オルト-、メタ-、またはパラ-ターフェニルであり、または、例えば、Ar(Ar')NHがカルバゾールである。この

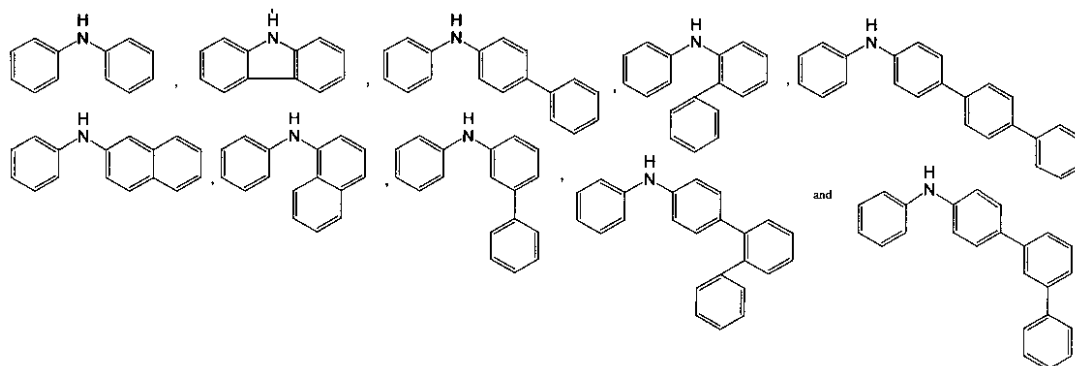
20

【0022】

好ましいアリールアミンの出発物質は、制限なしで下記のものを含む。

【0023】

【化6】



30

【0024】

これらの芳香族アミン基は、窒素原子を介して[5]ヘリセンのコアに結合している。アリールアミン正孔輸送部分が本発明に従う電子放出化合物に付けられているところの実施例において、これらの基は、好ましくは、[5]ヘリセンの7と8の位置で置換されている。電子不足種は、本発明に従うらせん状の化合物に、例えば、オキサジアゾール、チア

40

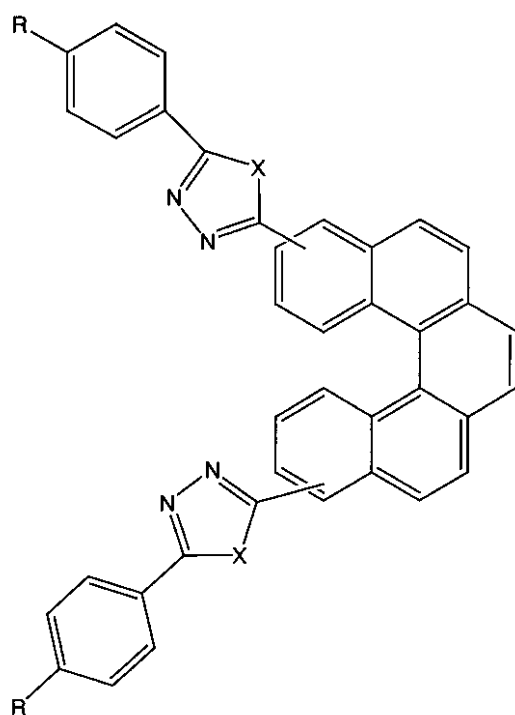
ジアゾールまたはトリアゾール、ジアリールスルホン、アリールスルホキシド、フッ素化されたアリール、ピフェニル、ジアリールホスフィンオキシド、およびベンゾフェノンを含むに、電子輸送特性を与えるために用いられるかもしれない。

【0025】

好ましい実施例においては、本発明は、以下に示す一般構造の1つに従って電子吸引基を有する、有機物の発光性の電子輸送物質の層を有するELデバイスを含んでいる。

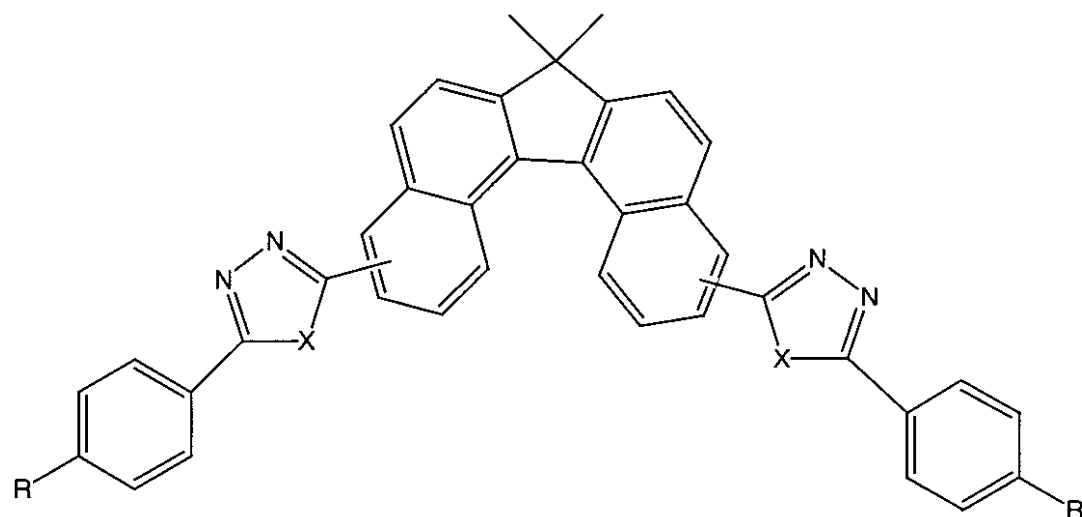
【0026】

【化7】



(III)

10



(IV)

20

30

【 0 0 2 7 】

ここで、Xは、S、OまたはNであり(その窒素原子は置換され得る)、Rが炭化水素である。上記の構造(III)と(IV)において、電子吸引基は、[5]ヘリセンの炭素1-14のいずれかに付けることができる。最も好ましい実施例では、電子吸引基の置換は、[5]ヘリセンの7と8位置である。電子吸引基は、A. Suzuki, et al. N. Chem. Rev. 1995, 95, 2447およびその参考文献で説明されるように、パラジウム(0)の触媒反応を使用することで、標的の[5]ヘリセン分子中に組み入れることができる。

40

【 0 0 2 8 】

例1-4は、パラジウム(0)触媒の接触アミノ化カップリング反応を使用し、ジブロモ・ヘリセンを用いて開始する、7と8の位置でアリールアミン正孔輸送基によって置換された[5]ヘリセン材料の合成を示している。

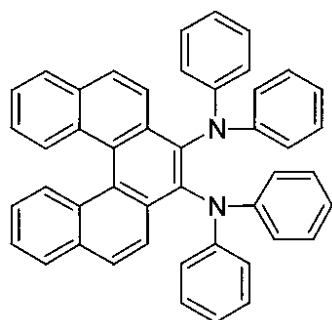
【 0 0 2 9 】

例1

【 0 0 3 0 】

【 化 8 】

50



【0031】

10

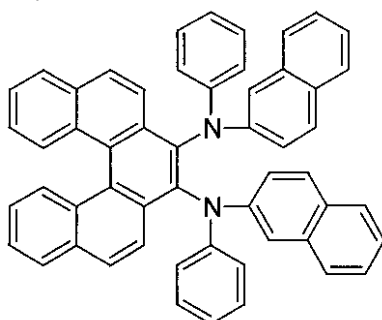
7,8 - ビス - (N,N' - ジフェニル)アミノ - [5]ヘリセン (上記に示された構造) を合成するために、丸底フラスコは、7,8 - ジブプロモ[5]ヘリセン(1 mmol)、ジフェニルアミン(2 mmol)、t - ブチルオキシドナトリウム (NaOt - Bu) (2.2 mmol)、ビス(トリ - t - ブチルホスフィン)パラジウム(0) (0.02 mmol) およびオルト - キシレン(25 mL)で満たされた。その混合物は一昼夜、窒素中で120 で攪拌される。冷却後、混合物はメタノールに注ぎ込まれる。沈殿物はろ過され、水、メタノールで洗浄され、空気で乾燥される。精製は、シリカゲルカラム・クロマトグラフィーによって達成される。

例 2

【0032】

20

【化9】



30

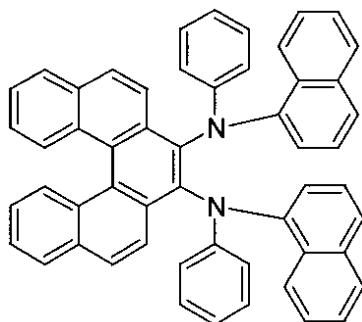
【0033】

7,8 - ビス - (N,N' - フェニル - 2 -)アミノ - [5]ヘリセン(上記に示した構造)は、ジフェニルアミンの代わりにN - フェニル - 2 - ナフチルアミンを使用して、例1で記載されたのと同様の方法で合成される。

例 3

【0034】

【化10】



40

【0035】

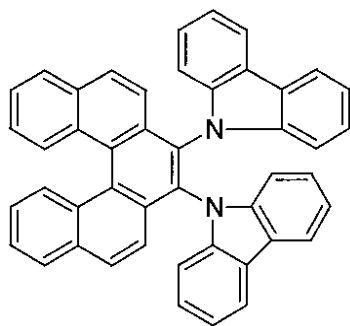
7,8 - ビス(N,N' - フェニル - 1ナフチル)アミノ - [5]ヘリセン(上記に示した構造)は、ジフェニルアミンの代わりにN - フェニル - 1 - ナフチルアミンを使用して、例1で記載されたのと同様の方法で合成される。

50

例 4

【 0 0 3 6 】

【 化 1 1 】



10

【 0 0 3 7 】

7, 8 - ビス(N, N' - カルバゾリル) - [5] ヘリセン(上記に示した構造)は、ジフェニルアミンの代わりにカルバゾールを使用して、例 1 で記載されたのと同様の方法で合成される。

【 0 0 5 2 】

図 1 は本発明に従うデバイスを図式的に表現しており、透明基板 1、その基板に隣接したアノード 2、そのアノードに隣接した任意の正孔輸送層 3、[5] ヘリセンに基づく発光層 4、この発光層に隣接した任意の電子輸送層 5、およびカソード 6 を含んでいる。これらの層の各々は、類似の組成または機能を有する材料の多重層を有し得る。

20

【 0 0 5 3 】

本発明に従ったデバイスは、テレビのスクリーン、コンピュータスクリーン、およびデジタルコピー機やプリンタのためのイメージバー部品などのようなディスプレイへの応用における使用を見いだす。

【 0 0 5 4 】

基板 1 のための適当な材料は、ガラス、石英および同様のもの、および重合体(ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、およびポリスルホンを含む)を含んでいる。基板の厚みは、臨界はなく変動することができ、デバイスの構造的な要求によって、例えば、約 25 ~ 1,000 ミクロン以上までに及ぶことができる。

30

【 0 0 5 5 】

その基板に隣接したアノードは、金属、合金、電気伝導化合物、またはそれらの混合物からなり、特に約 4 電子ボルトかまたはそれより大きい仕事関数ものからなる。アノードの特有の例は、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化スズ、酸化亜鉛、金、プラチナ、電気伝導性炭素、および共役のポリマー、例えば、ポリアニリン、ポリピロール系、および同様のもののような正電荷注入電極を含んでいる。ITO は好ましいものである。アノードの厚みは、約 10 ナノメートルから 1 ミクロンに及ぶことができる。

【 0 0 5 6 】

正孔注入層は、1 つ、2 つ、あるいはより多くの当分野で知られている正孔輸送成分を含む 1 層を含むかもしれない。発光層中へ正孔を注入し輸送することができる汎用の既知のいかなる材料でも正孔注入層を形成するために使用され得る。好ましい正孔注入および正孔輸送材料は、ポルフィリン誘導体と芳香族第三アミンを含んでいる。その例は、米国特許第 4,720,432 号公報に開示されており、その開示は参照によって、本発明に包含される。実施例において、発光の / 正孔輸送の層は、正孔輸送層の代わりとして使用することができる。このようにして、正孔輸送層 3 は、任意である。

40

【 0 0 5 7 】

任意の電子輸送層として、あらゆる既知の電子輸送物質も使用することができる。A1Q タイプの材料は、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムとその誘導体は、特に好ましい。上記説明したように、電子輸送能力は、[5] ヘリセン材料に基づい

50

てこの発光層中に組み入れられることができる。したがって、電子輸送層 5 は、任意である。

【0058】

本発明の実施例において、結合された発光の、正孔輸送の、および電子輸送の層の全厚みは、約 1 ミクロン未満であり、望ましくは約 400 オングストロームから約 4000 オングストロームまでであり、電極間を横切って印加される比較的低い電圧下で、効率的に発光を可能にする電流密度を維持するために十分である。層の適当な厚みは、好ましくは約 50 ~ 約 2,000 オングストロームまでであり、より好ましくは、約 400 ~ 1,000 オングストロームである。

【0059】

カソード 6 は、高いあるいは低い仕事関数の金属をも含むいかなる金属からなることもできる。アルミニウム、リチウム、マグネシウム、およびカルシウムは特に好まれる。

【0060】

図 1 の参照番号にふたたび言及すると、本発明に従った有機発光デバイス (OLED) は、その上にパターンされた ITO アノード 2 を有するガラス基板 1 をまずイソプロピルアルコールで 5 分間洗浄し、続いて 5 分間脱イオン水ですすぎ洗いし、再び 5 分間イソプロピルアルコールで洗浄されることによって作られるかもしれない。洗浄された ITO 基板は、真空蒸着チャンバーの基板ホルダー中に配置され、圧力は 2×10^{-6} Pa に減圧される。4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミンは、真空蒸着によって正孔注入層 3 として成膜される。[5] ヘリセン材料の層は、発光層 4 として真空中で成膜される。高分子媒体中における電子輸送層 5 は成膜され、続いて、アルミニウムカソード 6 が成膜される。駆動電圧は印加され、そして、純色発光が観測される。

【0061】

[5] ヘリセン材料の以上の好ましい実施例とそれらから作られたデバイスは、目的を例示するものであり、本発明を限定するものではなく、それらは、請求項で定義される。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図 1】図 1 は本発明に従った EL デバイスの横断面の図である。

10

20

【図 1】

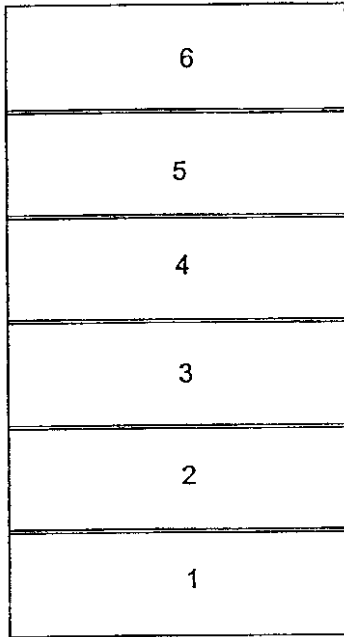


Figure 1

フロントページの続き

(72)発明者 チェン, ジャン, ピン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92612 アーバイン, イノベーション ドライブ 1
10, キヤノン デベロップメント アメリカス, インコーポレイテッド内

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特開平07-145372(JP, A)

特開平08-311442(JP, A)

特開平08-231951(JP, A)

特開平08-199162(JP, A)

特開平06-140156(JP, A)

特開平07-109454(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

C09K 11/06

CA(STN)

REGISTRY(STN)

专利名称(译)	[5] - 用于有机发光器件的 β -烯烃材料		
公开(公告)号	JP4035507B2	公开(公告)日	2008-01-23
申请号	JP2003552032	申请日	2002-12-10
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
当前申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	チェンジャンピン		
发明人	チェン,ジャン,ピン		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07C211/61 C07D209/86 C07D249/08 C07D271/10 C07D271/107 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	C07D271/107 C07C211/61 C07C2603/52 C07D209/86 C09K11/06 C09K2211/1003 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1051 H01L51/0055 H01L51/006 H01L51/007 H01L51/0071 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.620		
代理人(译)	大冢康弘		
优先权	10/012710 2001-12-12 US		
其他公开文献	JP2005513713A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

基于螺旋烯或二苯并茚的有机材料显示出具有用于电致发光器件的优异性能，包括稳定性和高效率，低准分子形成等。除了光发射的性质之外，该材料可有利地用于具有空穴传输或电子传输的性质。

