

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4396083号
(P4396083)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010.1.13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009.10.30)

(51) Int.Cl.

F 1

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

H 0 5 B 33/14 B

C 0 9 K 11/06 6 4 0

C 0 9 K 11/06 6 4 5

C 0 9 K 11/06 6 5 0

C 0 9 K 11/06 6 6 0

請求項の数 7 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-168396 (P2002-168396)
 (22) 出願日 平成14年6月10日 (2002.6.10)
 (65) 公開番号 特開2004-14379 (P2004-14379A)
 (43) 公開日 平成16年1月15日 (2004.1.15)
 審査請求日 平成17年5月27日 (2005.5.27)

前置審査

(73) 特許権者 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 押山 智寛
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
 社内
 (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
 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
 社内
 (72) 発明者 松浦 光宜
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
 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及び表示装置

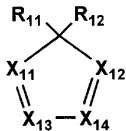
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物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】

一般式(1)



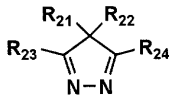
(式中、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} は C - R a または N を表し、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} の少なくとも一つは N を表す。R a はフェニル基、ナフチル基またはアルキル基を置換基として有してもよいフェニル基を、 R_{11} 、 R_{12} はメチル基を表す。)

【請求項2】

請求項1に記載の一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であ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。

【化2】

一般式(2)



(式中、 R_{21} 、 R_{22} はメチル基を表す。 R_{23} 、 R_{24} はフェニル基、ナフチル基またはアルキル基を置換基として有してもよいフェニル基を表す。)

10

【請求項3】

請求項1または2に記載の一般式(1)または(2)で表される化合物が、りん光発光用のホスト化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

請求項1または2に記載の一般式(1)または(2)で表される化合物を、正孔ブロック層に含有することを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

りん光性化合物を含有することを特徴とする請求項1～4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。

20

【請求項6】

りん光性化合物が、オスミウム、イリジウムまたは白金錯体系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。

【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素子及び表示装置に関し、さらに詳しくは発光輝度に優れ、長寿命な有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置に関する。

30

【0002】

【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(以下、有機EL素子ともいう)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EL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・りん光)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。

40

【0003】

米国特許第3,093,796号では、スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体またはトリスチリルアリーレン誘導体に、微量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。

【0004】

50

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。

【0005】

以上のように、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、プリンストン大より、励起三重項からのりん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、室温でりん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号等）。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。

10

【0006】

ドーパントとして用いられるりん光性化合物の発光色は、赤色、緑色では内部量子効率としてほぼ100%、寿命についても2万時間が達成されている一方（例えば、第62回応用物理学学会学術講演会予稿集12-a-M7、バイオニア技術情報誌、第11巻、第1号）で、青~青緑色のりん光性化合物をドーパントとして用いた場合、CBPのようなカルバゾール誘導体をホスト化合物として使用した例があるが、その外部取り出し量子効率が6%であり、りん光性化合物を使用している割には不十分な結果である（例えば、第62回応用物理学学会学術講演会予稿集12-a-M8）。これは、ホスト化合物としてCBPが青~青緑色のりん光性化合物と相性が悪いために、十分な効率が得られていないものと考えられる。

20

【0007】

りん光性化合物をドーパントとして用いるときのホストは、例えば、C. Adachi et al., Appl. Phys. Lett., 77巻、904ページ（2000年）、The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence（EL'00、浜松）等に詳しく記載されており、りん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。一方、最近になって注目されている青~青緑色発光のイリジウム錯体のホスト化合物には、従来のCBPや電子輸送性のホストとは異なる新しい観点からの分子設計が必要であり、それによって高輝度かつ長寿命なホスト化合物が達成されるものと考えられる。

30

【0008】

しかしながら、今後の実用化に向けた有機EL素子においては、さらに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。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、発光輝度に優れ長寿命な有機エレクトロルミネッセンス素子及びこれを用いた表示装置を提供することである。

40

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は下記構成により達成された。

【0011】

1. 前記一般式(1)で表される化合物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。

【0012】

50

2. 前記1に記載の一般式(1)で表される化合物が、前記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0021】

3. 前記1または2に記載の一般式(1)または(2)で表される化合物が、りん光発光用のホスト化合物であることを特徴とする前記1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0022】

4. 前記1または2に記載の一般式(1)または(2)で表される化合物を、正孔ブロック層に含有することを特徴とする前記1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0023】

5. りん光性化合物を含有することを特徴とする前記1～4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。

【0024】

6. りん光性化合物が、オスミウム、イリジウムまたは白金錯体系化合物であることを特徴とする前記5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0025】

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。

【0026】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明において、蛍光性化合物は光励起により2個の電子スピンの反平行の状態である励起一重項からの発光が観測される化合物のことであり、りん光性化合物は光励起により2個の電子スピンの平行の状態である励起三重項からの発光が観測される化合物である。ここで、本発明に記載のりん光発光化合物では、前記蛍光性化合物の励起一重項状態、または励起三重項状態からのエネルギー移動で、室温(15～30)で励起三重項状態が形成されると考えられている。通常、りん光発光は77Kの低温でしか観測不能と考えられていたが、近年室温でりん光発光を観測できる化合物が見出されてからは、多くの化合物がイリジウム錯体系等重金属錯体を中心に合成が検討されている(例えば、S. L. Amansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123巻、4304ページ、2001年)。

【0027】

最近になって注目されている青～青緑色発光のイリジウム錯体のホスト化合物には、従来のCBPや電子輸送性のホストを用いても十分な外部取り出し量子効率を得られないのは、それらのホストが何らかの原因でイリジウム錯体にエネルギー移動する効率が悪いと推定される。

【0028】

そこで、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、分子内に非平面構造を導入することにより、イリジウムへ十分なエネルギー移動の効率を有するホストを見出し、本発明を完成するに至った。非平面構造としては、非共役の複素環でよいが、特に5員の非共役環を導入した場合に好ましい結果を得た。これは、非平面であるため分子間の相互作用が抑制され、エネルギー移動の効率が改善されたものと考えられる。

【0029】

また、本発明の化合物は、青～青緑色のりん光のホスト化合物だけでなく、より長波な緑色～赤色領域のドーパントのホスト化合物にも使用できる特徴を有する。本発明において、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

10

20

30

40

50

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。

【0030】

本発明におけるりん光性化合物は、ドーパント化合物の一種である。さらに、これらの化合物は、りん光だけでなく、蛍光性ドーパントのホスト化合物としての使用でも良好な発光輝度や寿命を示した。また、発光材料として単独での使用においても素子の寿命が伸びることが分かった。

【0031】

本発明のりん光性化合物は励起三重項からの発光が観測される化合物であり、りん光量子収率が、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。

10

【0032】

上記りん光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398ページ(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中でのりん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りん光性化合物とは、任意の溶媒のいずれかにおいて上記りん光量子収率が達成されればよい。

【0033】

本発明の化合物について更に詳細に説明する。

一般式(1)~(2)で表される化合物について説明する。

【0034】

一般式(1)において、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} は C - R a または N を表し、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} の少なくとも一つは N を表す。

20

【0035】

一般式(1)~(2)において、 R_a 、 R_{23} 、 R_{24} は各々独立して、フェニル基、ナフチル基またはアルキル基を置換基として有してもよいフェニル基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} はメチル基を表す。

【0037】

一般式(1)~(2)において、 R_a 、 R_{23} 、 R_{24} は、フェニル基、ナフチル基またはアルキル基を置換基として有してもよいフェニル基を表す。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等が挙げられる。

30

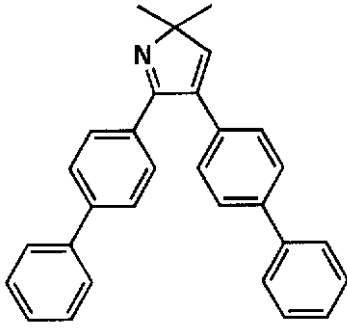
【0043】

一般式(1)~(2)で表される化合物の具体例を参考例(1-4、1-6、2-3~2-10、3-1~3-3、4-1~4-6、5-1~5-4、6-1~6-3、7-1~7-4)と共に以下に示す。

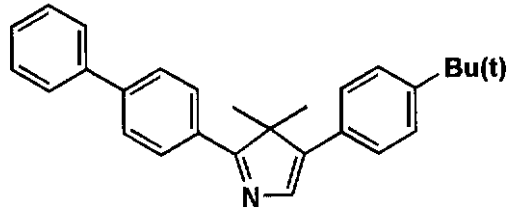
【0044】

【化8】

1-1

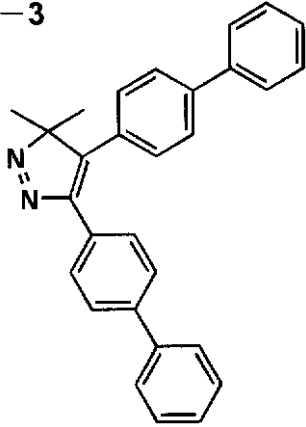


1-2

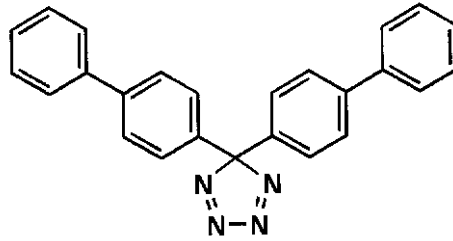


10

1-3

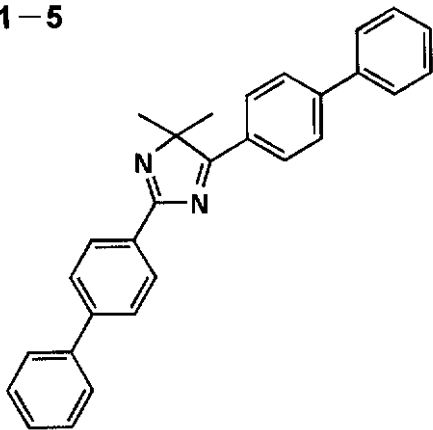


1-4

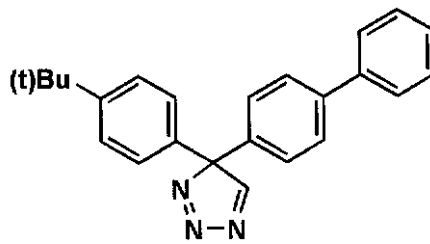


20

1-5

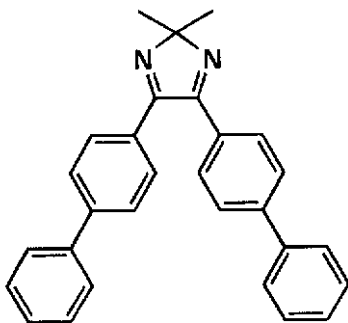


1-6

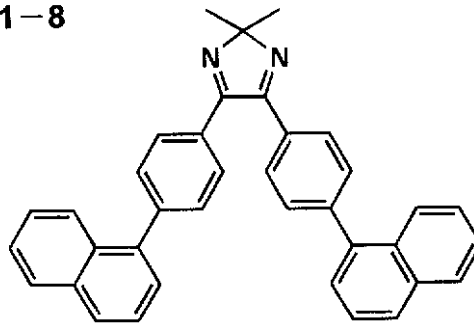


30

1-7



1-8

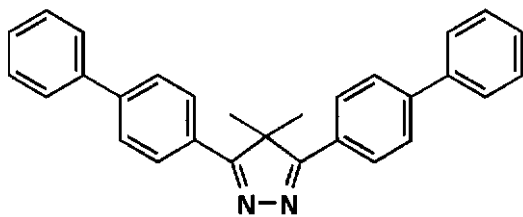


40

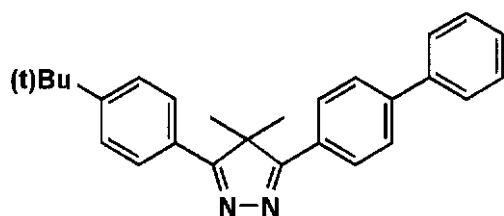
【 0 0 4 5 】

【 化 9 】

2-1

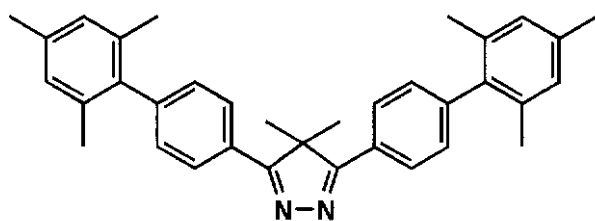


2-2



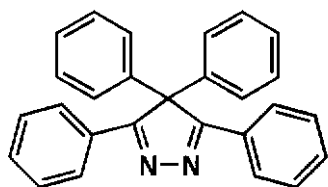
10

2-3



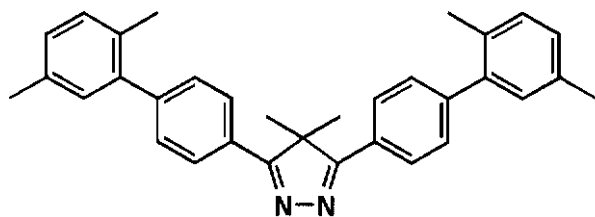
20

2-4



30

2-5

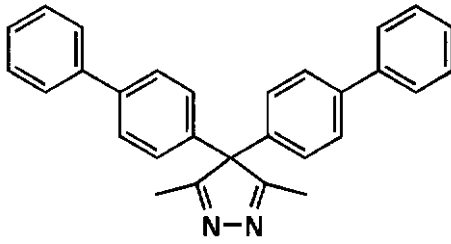


40

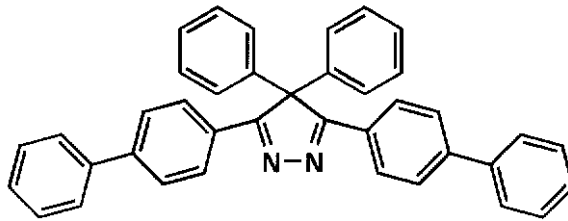
【 0 0 4 6 】

【 化 1 0 】

2-6

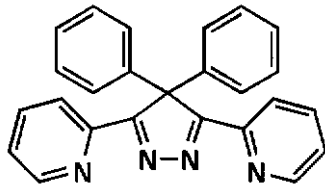


2-7



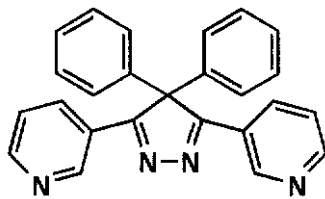
10

2-8



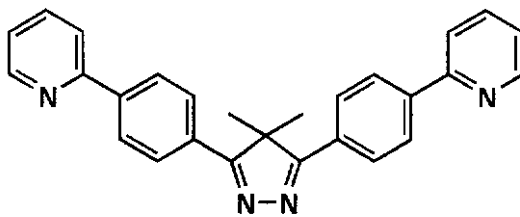
20

2-9



30

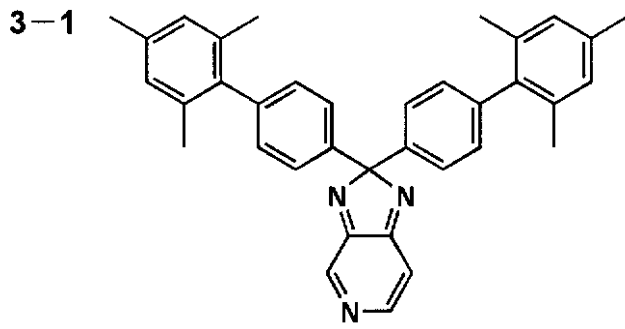
2-10



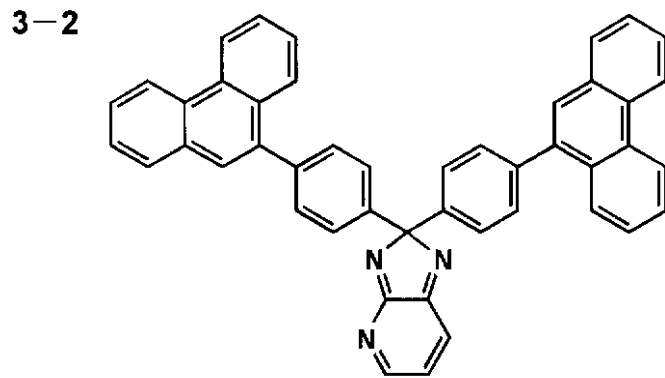
40

【 0 0 4 7 】

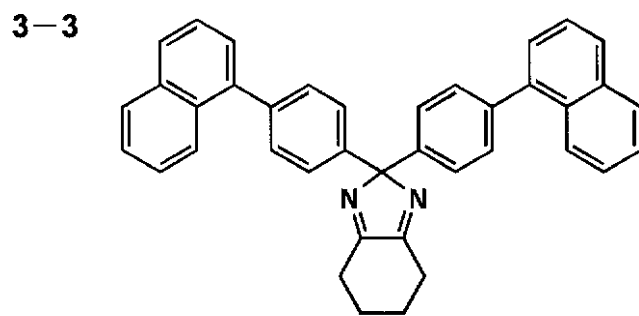
【 化 1 1 】



10



20

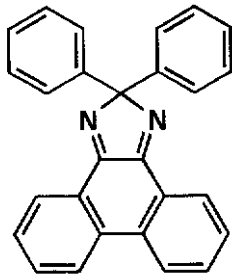


30

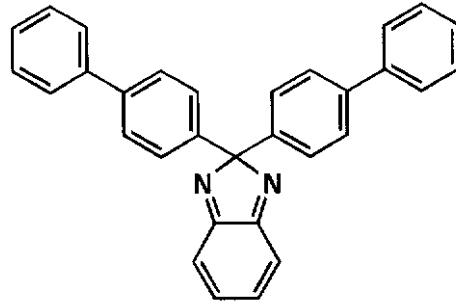
【 0 0 4 8 】

【 化 1 2 】

4-1

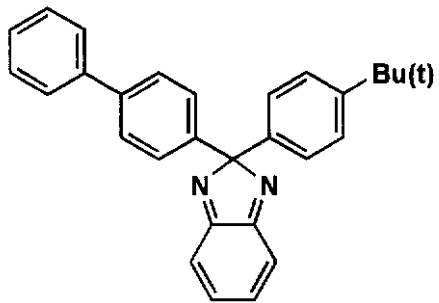


4-2

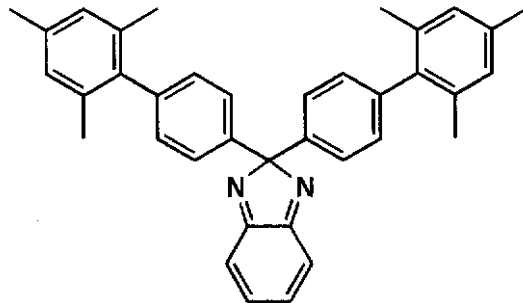


10

4-3

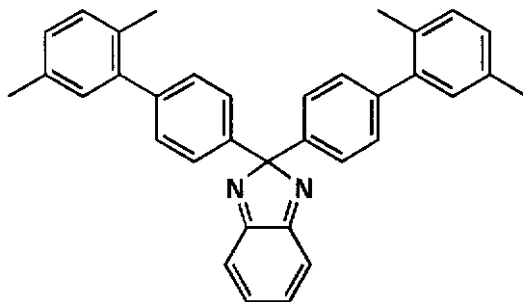


4-4

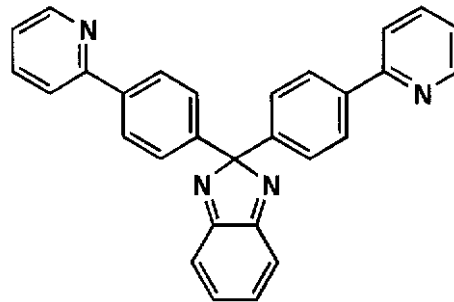


20

4-5



4-6

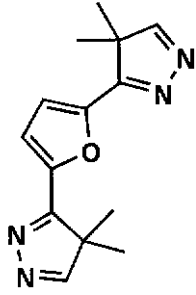


30

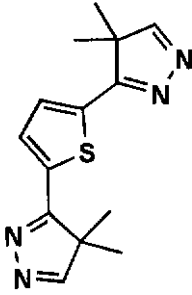
【 0 0 4 9 】

【 化 1 3 】

5-1

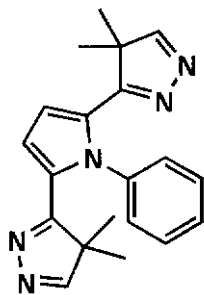


5-2

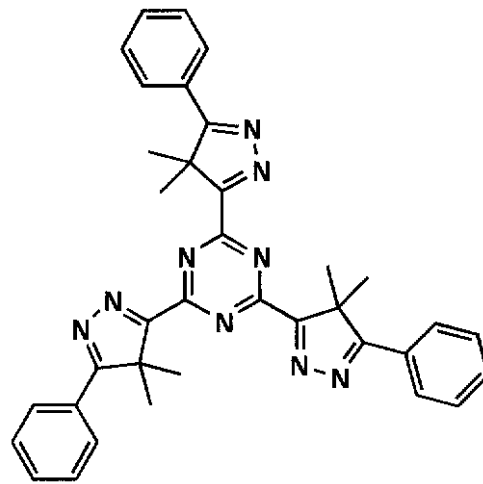


10

5-3



5-4



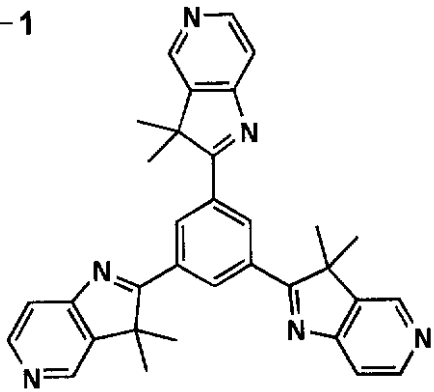
20

【0050】

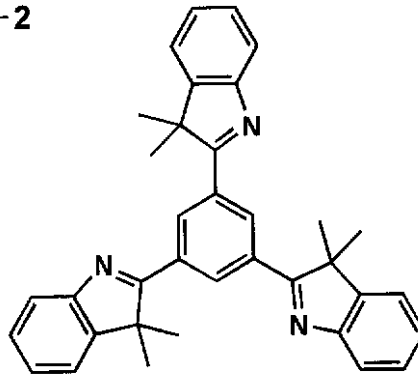
【化14】

30

6-1

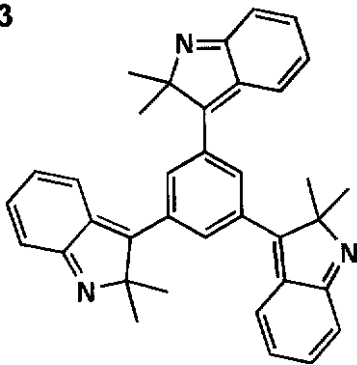


6-2



10

6-3

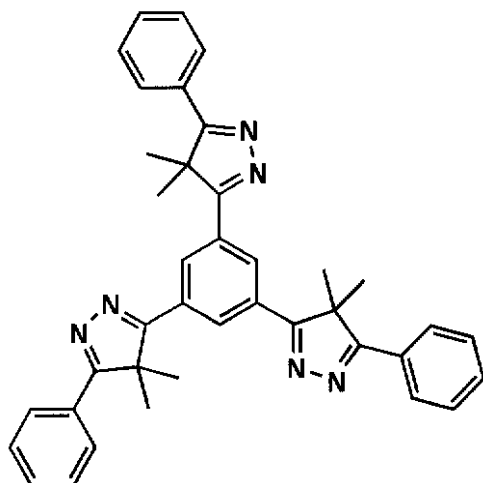


20

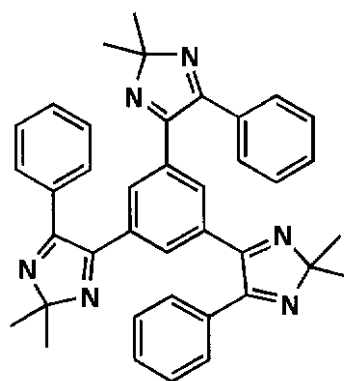
【 0 0 5 1 】

【 化 1 5 】

7-1

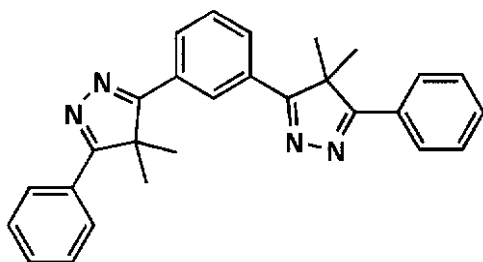


7-2

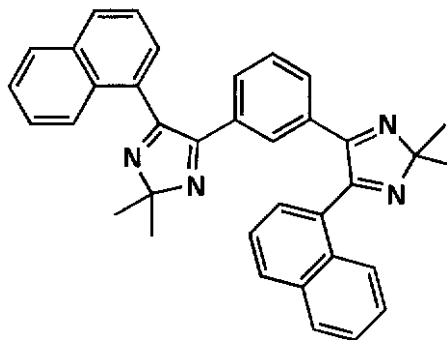


10

7-3



7-4



20

【0052】

これらの化合物の代表的製造例を以下に示す。その他の化合物についても同様の方法により製造することができる。

【0053】

(合成例) 化合物(2-1)の合成

化合物(2) 40gとNaH 17gを窒素気流下で、脱水トルエン300mlに溶解し60度に保った。この溶液に、化合物(1) 37gを脱水トルエン100mlに溶解したものを滴下し、8時間加熱還流をした。その後、反応液に水を徐々に添加し、濃硫酸で中和した。酢酸エチルとテトラヒドロフランと水で分液後、有機層を抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶媒を減圧留去してから、トルエンで再結晶すると、化合物(3) 20gを得た。

30

40

【0054】

化合物(3) 20gをアセトン250mlに溶解して、炭酸カリウム29g、ヨードメタン30gを加え、1.5日間室温で攪拌した。アセトンを減圧留去後、反応液を中和した。酢酸エチルとテトラヒドロフランと水を添加後、有機層を抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥させた。酢酸エチル：ヘキサンが1：15の溶離液でカラム精製し、化合物(4) 9.7gを得た。

【0055】

化合物(4) 5gとヒドラジン-水和物0.8gをジクロロエタンに溶解し、7時間加熱還流し、化合物(5) 3.5gを得た。

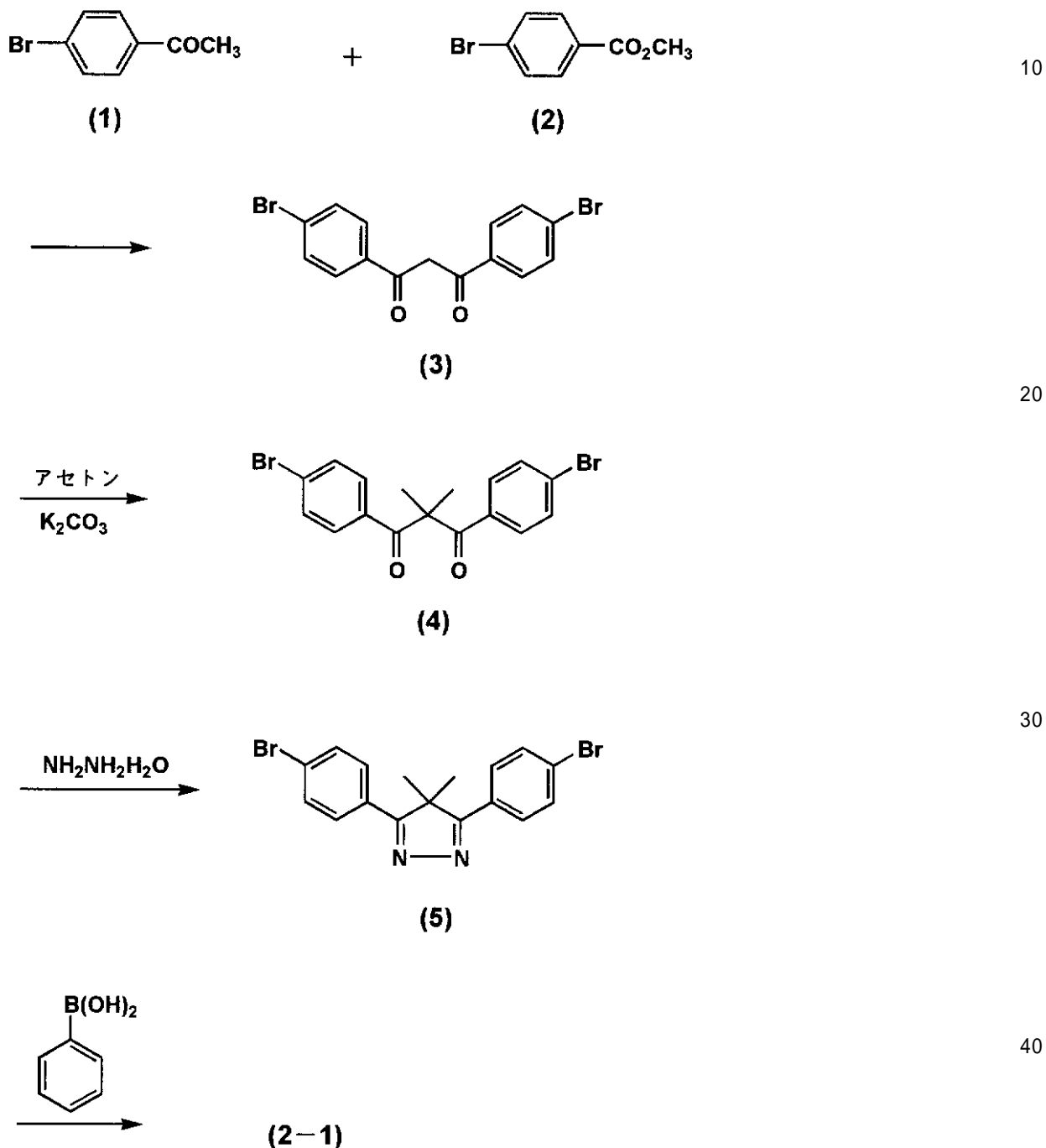
【0056】

50

化合物(5) 3 g をテトラヒドロフラン 60 ml - 水 5 ml からなる 2 層系の溶媒中、炭酸カリウム、パラジウム触媒の存在下、1.3 g のフェニルボロン酸と反応させることで 2.0 g の化合物(2-1) を得た。NMR (核磁気共鳴スペクトル) 及びマススペクトルにより目的物であることを確認した。

【0057】

【化16】



【0058】

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、陽極バッファ層及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取る。

【0059】

具体的には、

(1) 陽極 / 発光層 / 陰極

- (2) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
 (3) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
 (4) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
 (5) 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 / 陰極等の構造がある。

【0060】

本発明の化合物は、いずれの層中に含有されていてもかまわないが、発光層に含有されていることが好ましい。

【0061】

上記発光層は、電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子及び正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であってもよい。

10

【0062】

発光材料は、発光性能の他に、正孔輸送機能や電子輸送機能を併せ持っていてもよく、正孔輸送材料や電子輸送材料のほとんどが、発光材料としても使用できる。

【0063】

この発光層は、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、Langmuir-Blodgett法(LB法)等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この発光層は、これらの発光材料一種また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、同一組成また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】

また、この発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂等の結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化して形成することができる。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。

【0065】

また、発光層にはドーパント(ゲスト物質)を併用することが好ましく、有機EL素子のドーパントとして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。

30

【0066】

ドーパントの具体例としては、例えばキナクリドン、DCM、クマリン誘導体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ユーロピウム錯体等がその代表例として挙げられる。

【0067】

また、例えば特開2001-247859明細書に挙げられるイリジウム錯体あるいはWO0070655号明細書16~18ページに挙げられるような式で表される、例えばトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム等やオスミウム錯体、あるいは2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン白金錯体のような白金錯体もドーパントとして挙げられる。ドーパントとしてこのようなりん光性化合物を用いることにより、内部量子効率の高い発光有機EL素子を実現できる。

40

【0068】

これらのりん光性化合物として具体的に好ましいのは、特に、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る。りん光性化合物としてさらに好ましくは、中心金属がオスミウム、イリジウムまたは白金錯体系化合物であり、最も好ましくはイリジウム錯体である。

【0069】

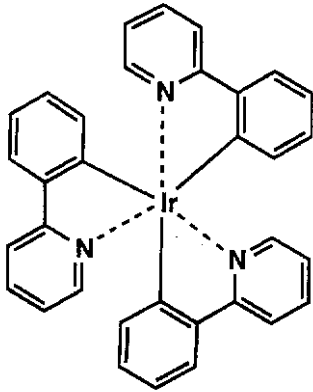
これらのりん光性化合物ドーパントとしては、以下の化合物が挙げられる。

【0070】

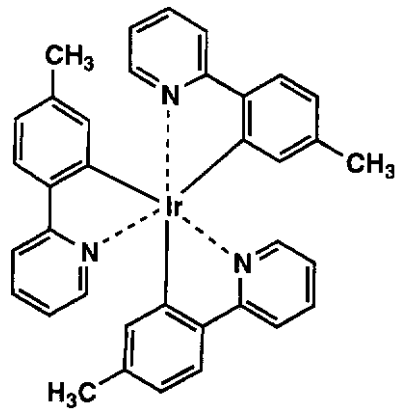
50

【化17】

Ir-1

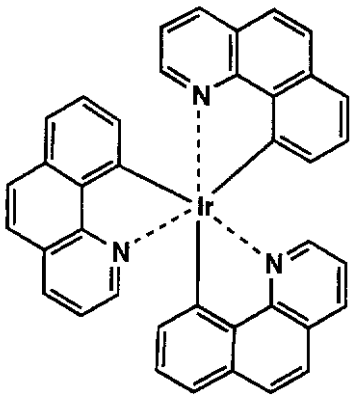


Ir-2

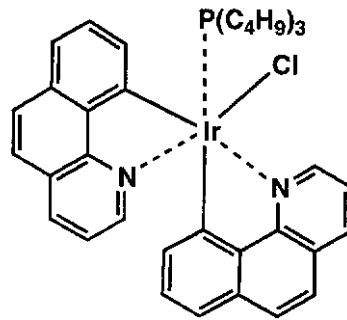


10

Ir-3

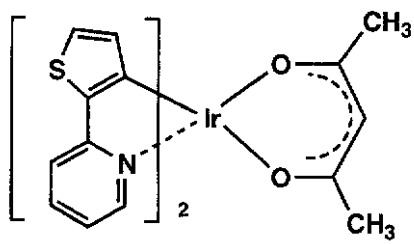


Ir-4

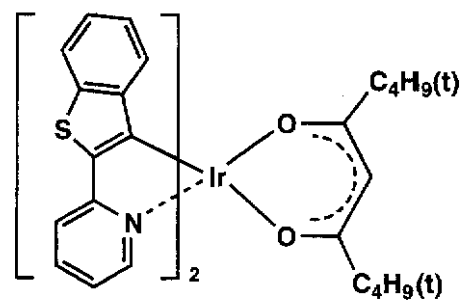


20

Ir-5



Ir-6



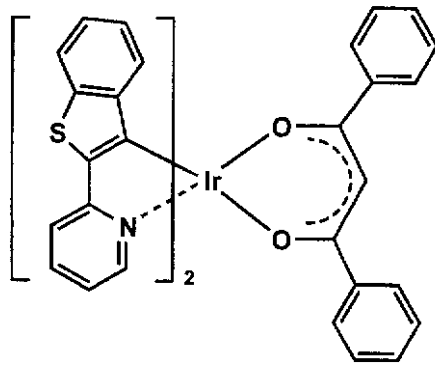
30

40

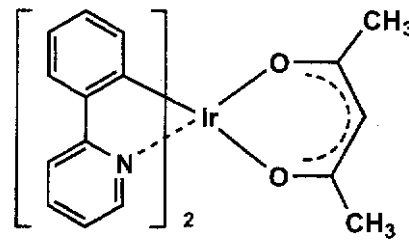
【0071】

【化18】

Ir-7

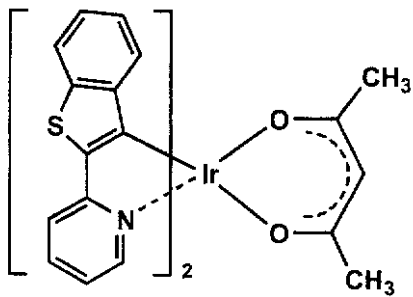


Ir-8

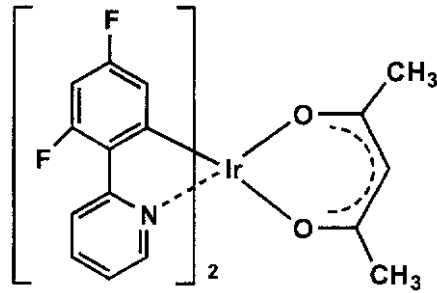


10

Ir-9

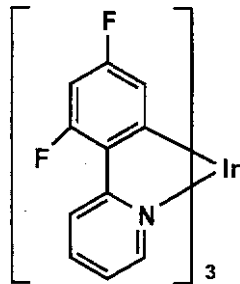


Ir-10

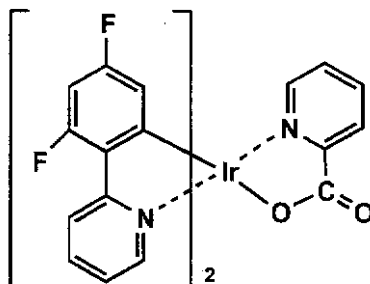


20

Ir-11



Ir-12

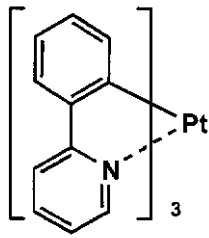


30

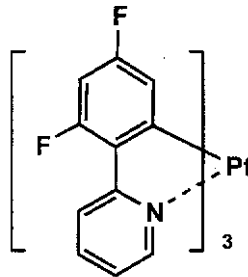
【 0 0 7 2 】

【 化 1 9 】

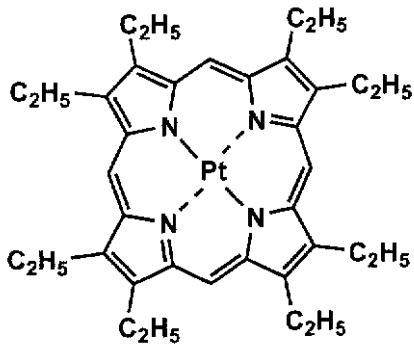
Pt-1



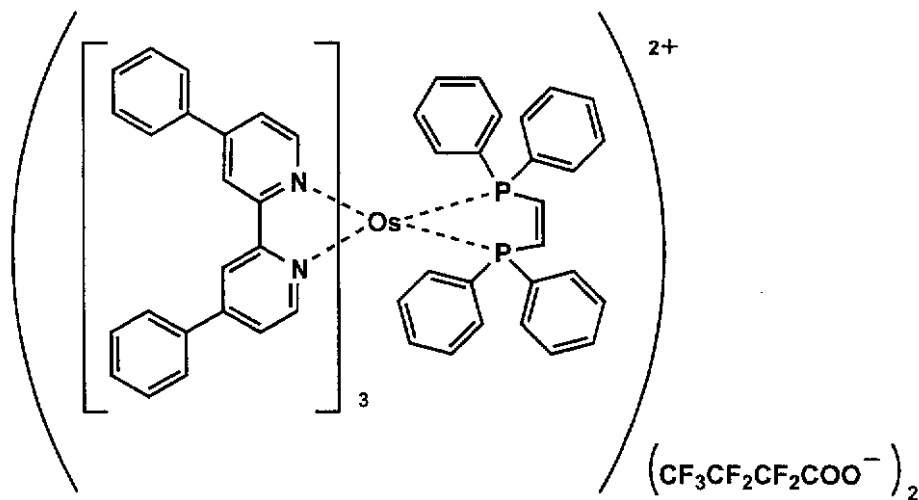
Pt-2



Pt-3



A-1



【0073】

次に正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層及び電子輸送層について説明する。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、その上、発光層に陰極、陰極バッファ層、電子注入層または電子輸送層より注入された電子は、発光層と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等発光性能の優れた素子となる。この正孔輸送層の材料（以下、正孔注入材料、正孔輸送材料という）については、前記の好ましい性質を有する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有機EL素子の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。

【0074】

10

20

30

40

50

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、アリアルアミン誘導体、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等が挙げられる。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。

10

【0075】

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 - ビフェニル] - 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 - ジアミノビフェニル; 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 - ジアミノビフェニル; 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 - トリ(p - トリル)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5061569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)等が挙げられる。

20

30

【0076】

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。

【0077】

また、p型 - Si、p型 - SiC等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法等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、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。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。

40

【0078】

この電子注入層、電子輸送層に用いられる材料(以下、電子注入材料、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等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、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体等が挙げられる。

50

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、電子注入材料、電子輸送材料として用いることができる。

【0079】

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。

【0080】

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)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子注入材料、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、またはそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基等で置換されているものも、電子注入材料、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用いられる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等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。

【0081】

この電子注入層、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法等の公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層、電子輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5 μ mの範囲で選ばれる。この電子注入層、電子輸送層は、これらの電子注入材料、電子輸送材料一種また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、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0082】

さらに、陽極と発光層または正孔注入層の間、及び、陰極と発光層または電子注入層の間にはバッファ層(電極界面層)を存在させてもよい。

【0083】

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。

【0084】

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。

【0085】

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、酸化アルミニウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0086】

特に、本発明の有機EL素子において、陰極バッファ層が存在した場合、駆動電圧低下や発光効率向上が大きく得られた。

【0087】

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 ~ 100 nmの範囲が好ましい。

【0088】

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、及び「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)層等のような機能層を有していてもよい。

【0089】

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。

10

【0090】

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(4 eV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等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

【0091】

上記陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、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(100 μm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 / 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm ~ 1 μm、好ましくは10 ~ 200 nmの範囲で選ばれる。

20

【0092】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV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(Al₂O₃)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等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(Al₂O₃)混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が好適である。

30

【0093】

更に本発明の有機EL素子に用いる陰極としては、アルミニウム合金が好ましく、特にアルミニウム含有量が90質量%以上100質量%未満であることが好ましく、最も好ましくは95質量%以上100質量%未満である。これにより、有機EL素子の発光寿命や、最高到達輝度を非常に向上させることができる。

40

【0094】

上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、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 / 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm ~ 1 μm、好ましくは50 ~ 200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0095】

本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基板は、ガラス、プラスチック等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板としては例えばガラス、石英、光透過性プラステ

50

ックフィルムを挙げることができる。

【0096】

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。

【0097】

次に、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／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／陰極からなる有機EL素子の作製法について説明する。まず適当な基板上に、所望の電極物質、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等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に陽極バッファ層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極バッファ層の材料からなる薄膜を形成させる。

10

【0098】

この有機薄膜層の製膜法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法等があるが、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等の点から、真空蒸着法またはスピンコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用してもよい。製膜に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、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造等により異なるが、一般にポート加熱温度50～450、真空度 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

20

【0099】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μm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等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正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわないが、その際には作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

30

【0100】

また作製順序を逆にして、陰極、陰極バッファ層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、陽極バッファ層、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。

【0101】

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置（ディスプレイ）として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス（パッシブマトリクス）方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。また、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

40

【0102】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0103】

実施例1

50

陽極としてガラス上にITOを150nm製膜した基板（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た。

【0104】

真空槽を 4×10^{-4} Paまで減圧した後、ITO上に正孔輸送層として-NPDを40nmの厚さに蒸着した。さらに、CBPとIr-12の蒸着速度が100：7になるように調節し、30nmの厚さに蒸着し発光層を設けた。

【0105】

次いで、BCを10nmの厚さに蒸着し正孔ブロック層を設けた。更に、Alq₃を膜厚40nmの厚さに蒸着し電子輸送層を設けた。さらに、フッ化リチウムを1nm蒸着し、さらにその上に陰極としてアルミニウムを100nm積層し、比較用有機EL素子OLED1-1を作製した。

10

【0106】

この有機EL素子からは、Ir-12からの青色の発光が得られた。

上記有機EL素子OLED1-1の発光層の化合物であるCBP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OLED1-2~12を作製した。

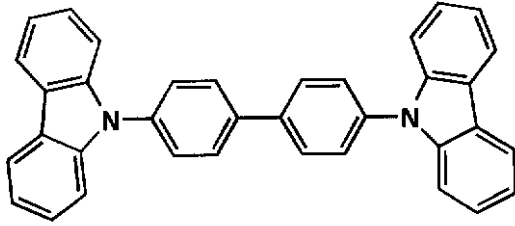
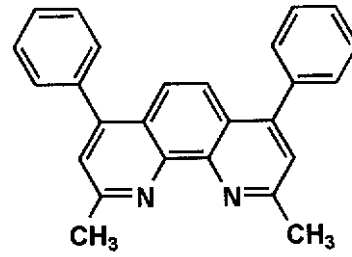
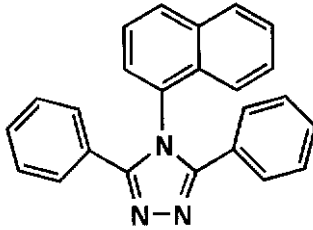
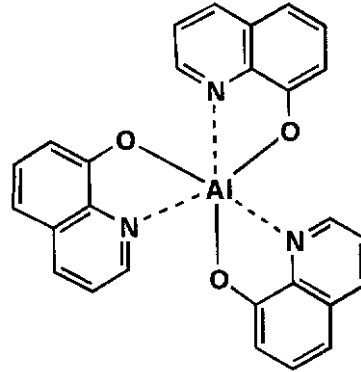
【0107】

上記で使用した化合物の構造を以下に示す。

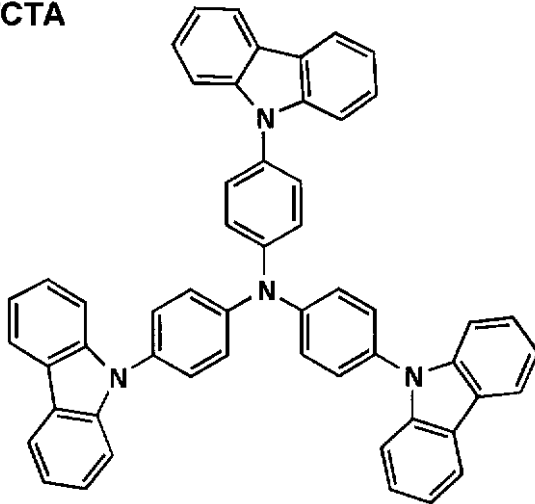
20

【0108】

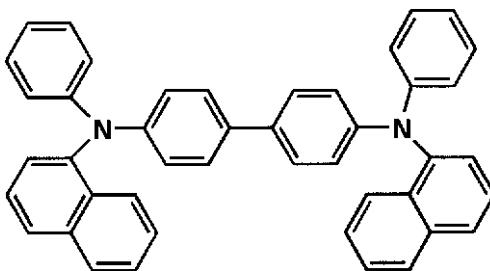
【化20】

CBP**BC****TAZ****Alq₃**

10

TCTA

20

 α -NPD

30

40

【0109】

これらの有機EL素子を23、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発光輝度(cd/m^2)、及び輝度の半減する時間()を測定した。各有機EL素子について、発光輝度を有機EL素子OLED1-1を100とした時の相対値で表し、発光寿命を有機EL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。評価の結果を表1に示す。

【0110】**【表1】**

50

有機EL素子	発光層の化合物	発光輝度	発光寿命	備考
OLED1-1	CBP	100	100	比較例
OLED1-2	TCTA	102	111	比較例
OLED1-3	TAZ	101	88	比較例
OLED1-4	1-8	175	170	本発明
OLED1-5	2-2	187	212	本発明
OLED1-6	2-3	185	220	参考例
OLED1-7	3-1	178	195	参考例
OLED1-8	4-4	168	188	参考例
OLED1-9	5-2	155	161	参考例
OLED1-10	6-3	170	204	参考例
OLED1-11	7-1	195	231	参考例
OLED1-12	7-4	175	213	参考例

10

【0111】

表1より、本発明の化合物を発光層に用いた有機EL素子は、発光輝度と発光寿命が両立し良好な性能を示しているのが分かる。

【0112】

更に、りん光性化合物であるIr-12をIr-1に替えた以外は同様にしてOLED1-4からOLED1-9Gを、また、Ir-12をIr-9に替えた以外は同様にしてOLED1-4からOLED1-9Rを作製した。この有機EL素子においても上記Ir-12を使用した時と同様の効果が得られた。なお、Ir-1を用いた有機EL素子からは緑色の発光が、Ir-9を用いた有機EL素子からは赤色の発光が得られた。

20

【0113】

実施例2

実施例1のOLED1-1で作製した有機EL素子の正孔ブロック層の材料をBCから表2に記載の化合物に変更した以外は実施例1と全く同様にして有機EL素子OLED2-1~9を作製した。各有機EL素子について、発光輝度を有機EL素子OLED1-1を100とした時の相対値で表し、発光寿命を有機EL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。評価の結果を表2に示す。

30

【0114】

【表2】

有機EL素子	正孔ブロック層の化合物	発光輝度	発光寿命	備考
OLED1-1	BC	100	100	比較例
OLED2-1	1-8	145	138	本発明
OLED2-2	2-2	167	185	本発明
OLED2-3	2-3	164	189	参考例
OLED2-4	3-1	149	166	参考例
OLED2-5	4-4	142	160	参考例
OLED2-6	5-2	138	155	参考例
OLED2-7	6-3	148	182	参考例
OLED2-8	7-1	177	211	参考例
OLED2-9	7-4	150	193	参考例

40

【0115】

表2より、本発明の化合物を正孔ブロック層に用いた有機EL素子は、発光輝度と発光寿命が両立し良好な性能を示しているのが分かる。

【0116】

50

実施例 3

実施例 1 で作製したそれぞれ赤色、緑色、青色発光の有機 EL 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。

【 0 1 1 7 】

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 を格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している(詳細は図示せず)。複数の画素 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。

10

【 0 1 1 8 】

この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。

【 0 1 1 9 】

【発明の効果】

本発明により、発光輝度に優れ長寿命な有機 EL 素子及びこれを用いた表示装置が得られた。

20

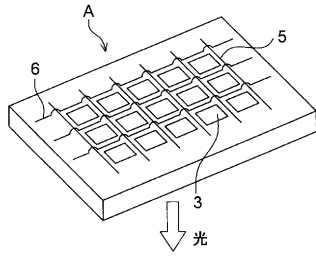
【図面の簡単な説明】

【図 1】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. F I
C 0 9 K 11/06 6 9 0
H 0 5 B 33/22 B

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開平07 - 331235 (JP, A)
特開2000 - 208273 (JP, A)
特開2000 - 228286 (JP, A)
特開2001 - 023777 (JP, A)
特開2001 - 357977 (JP, A)
特開2002 - 100476 (JP, A)
国際公開第02 / 043449 (WO, A1)
特開平11 - 279328 (JP, A)
特開2003 - 317946 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K11
H05B33
CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	JP4396083B2	公开(公告)日	2010-01-13
申请号	JP2002168396	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		
当前申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	押山智寛 山田岳俊 北弘志 松浦光宜		
发明人	押山 智寛 山田 岳俊 北 弘志 松浦 光宜		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.640 C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/22.B		
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	JP2004014379A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有优异发光亮度和长使用寿命的有机EL元件，并提供使用它的显示装置。溶液：该有机EL元件的特征在于含有由化学式(1)表示的化合物，其中X₁₁，X₁₂，X₁₃和X₁₄各自为C-Ra或N，并且X₁₁，X₁₂中的至少一个，X₁₃和X₁₄是N；Ra是氢原子或取代基；R₁₁和R₁₂各自为取代基。

1-8

