

(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2001 - 326078

(P2001 - 326078A)

(43)公開日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	615	C 0 9 K 11/06	615
	690		690

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 数)

(21)出願番号 特願2000 - 143285(P2000 - 143285)

(22)出願日 平成12年5月16日(2000.5.16)

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 吉田 完

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 榊 祐一

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 久米 誠

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

最終頁に続く

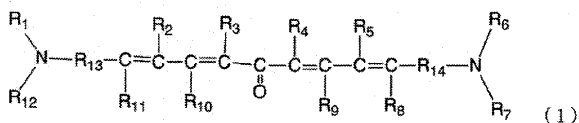
(54)【発明の名称】 ポリメテン化合物を用いた有機薄膜 E L 素子

(57)【要約】

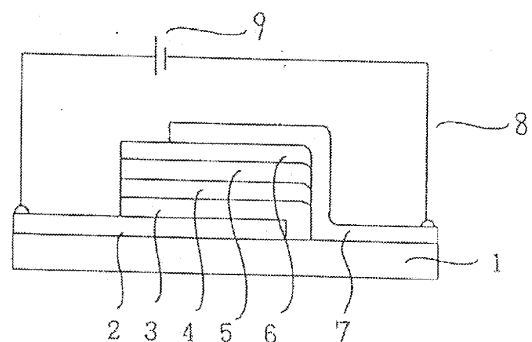
【課題】高輝度で安定に発光し、緑～橙色の範囲で任意の発光色を得ることができる有機薄膜 E L 素子を提供する。

【解決手段】一対の電極 2、7 間に、有機化合物からなる正孔輸送層 4、および電子輸送層 5 を少なくとも 1 層有する有機薄膜 E L 素子において、一般式 (1) で表されるポリメテン化合物が当該正孔輸送層または電子輸送層中に少なくとも 1 種ドーピングされたことを特徴とするポリメテン化合物を用いた有機薄膜 E L 素子。

【化.1】



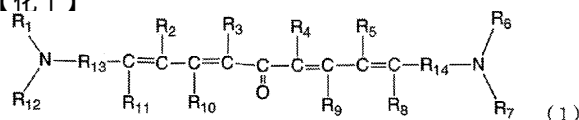
(ここで、 $R_1 \sim R_{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基から選択される。また、 R_{13} および R_{14} はそれぞれ独立にベンゼン環または縮合芳香環から選択される。)



【特許請求の範囲】

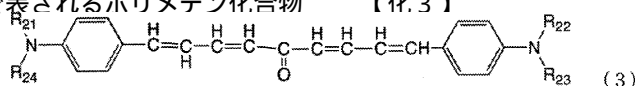
【請求項１】一対の電極間に、有機化合物からなる正孔輸送層、および電子輸送層を少なくとも１層有する有機薄膜ＥＬ素子において、一般式（１）で表されるポリメテン化合物が当該正孔輸送層または電子輸送層中に少なくとも１種ドーピングされたことを特徴とするポリメテン化合物を用いた有機薄膜ＥＬ素子。

【化 1】



(ここで、 $R_1 \sim R_{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基から選択される。また、 R_{13} および R_{14} はそれぞれ独立にベンゼン環または縮合芳香環から選択される。)

【請求項 2】一般式 (1) で表されるポリメテン化合物



(ここで、 $R_{21} \sim R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基から選択される。)

【請求項４】前記ポリメテン化合物の前記正孔輸送層または電子輸送層におけるホスト材料に対する濃度が１～１０重量％であることを特徴とする請求項１～３の何れかに記載のポリメテン化合物を用いた有機薄膜ＥＬ素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリメテン化合物を用いたことを特徴とする有機薄膜ＥＬ素子に関する。

【 0 0 0 2 】

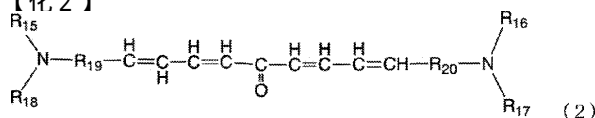
【従来の技術】有機薄膜EL素子としては、一般的には、仕事関数の小さい金属から成る陰極と仕事関数が大きく透明な陽極との間に、互いに積層された有機化合物から成る電子輸送層、有機化合物から成る正孔輸送層、および有機化合物から成る正孔注入層が配された3層構造を有し、当該正孔輸送層または電子輸送層中に発光材料として適当な割合で蛍光性有機材料をドーピングさせたものが知られている。

【 0 0 0 3 】このタイプの素子は、ドーパントとして用いる材料については成膜性を考慮する必要がないため、強い蛍光を示す様々な材料を用いることができるという 40 利点を有する。

【 0 0 0 4 】例えば、パイオニア社の脇本らにより、第 4 0 回高分子討論会予稿集第 4 0 巻第 1 0 号第 3 6 0 0 頁 (1 9 9 1 年) に発表された素子がある。当該素子は、陽極としてITO、正孔注入層として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、正孔輸送層として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、電子輸送層としてトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(以下Alq₃と略す)、発光 50

が、一般式(2)で表されるポリメテン化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリメテン化合物を用いた有機薄膜EL素子。

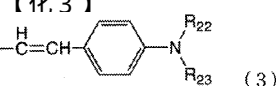
【化2】



(ここで、 $R_{15} \sim R_{18}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリアル基から選択される。また、 R_{19} および R_{20} はそれぞれ独立にベンゼン環または縮合芳香環から選択される。)

【請求項 3】一般式（1）で表されるポリメテン化合物が、一般式（3）で表されるポリメテン化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のポリメテン化合物を用いた有機薄膜 EL 素子。

【化.3】



材料としてA1q₃層中に0.5重量%程度ドーパされたキナクリドン、陰極としてA1Li合金を用いていた。当該素子に順方向の直流電圧を印加すると、キナクリドン由来の高輝度の緑色発光が得られる。

【0005】しかしながら、これまでのドーパントを用いた素子では発光色毎に異なる発光材料を用いなければならず、また、発光材料をドーブさせる正孔輸送層または電子輸送層についても発光材料毎にホストとして最適な材料を選択しなければならないという素子作製上の制約があった。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】請求項 1 記載の発明は、上記問題を解決するためになされたものであって、一對の電極間に、有機化合物からなる正孔輸送層、および電子輸送層を少なくとも 1 層有する有機薄膜 E L 素子において、一般式（１）で表されるポリメテン化合物が当該正孔輸送層または電子輸送層中に少なくとも 1 種ドーピングされたことを特徴とする有機薄膜 E L 素子である。一般式（１）で表されるポリメテン化合物をより具体的に挙げれば、請求項 2 に記載の一般式（２）または請求項 3 に記載の一般式（３）に記載のポリメテン化合物である。

【０００７】請求項４記載の発明は、請求項１～３記載の発明を前提とし、前記ポリメテン化合物の前記正孔輸送層または電子輸送層におけるホスト材料に対する濃度が１～１０重量％であることを特徴とする有機薄膜ＥＬ素子である。

【 0 0 0 8 】

【発明の実施の形態】本発明に係る有機薄膜ＥＬ素子に用いるポリメテン化合物は、例えば、以下の方法に従って容易に製造される。

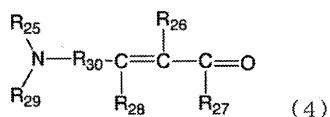
【0009】一般式(1)で表されるポリメテン化合物

3

は、2当量の一般式(4)の化合物と1当量の一般式(5)の化合物を、水酸化ナトリウム存在下、エタノールと水の混合溶媒中で1昼夜攪拌して反応させることにより容易に得られる。

【0010】

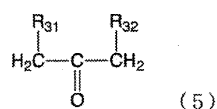
【化4】



(ここで、 $\text{R}_{25} \sim \text{R}_{29}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基から選択される。また、 R_{30} はベンゼン環または縮合芳香環から選択される。)

【0011】

【化5】



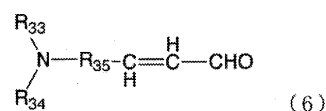
(ここで、 R_{31} および R_{32} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基から選択される。)

【0012】一般式(2)で表されるポリメテン化合物は、2当量の一般式(6)の化合物と1当量のアセトンを、水酸化ナトリウム存在下、エタノールと水の混合溶媒中で1昼夜攪拌して反応させることにより容易に得られる。

【0013】

4

【化6】

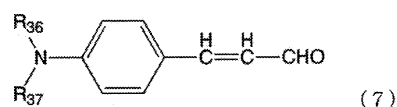


(ここで、 R_{33} および R_{34} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基から選択される。また、 R_{35} はベンゼン環または縮合芳香環から選択される。)

【0014】一般式(3)で表されるポリメテン化合物は、2当量の一般式(7)の化合物と1当量のアセトンを、水酸化ナトリウム存在下、エタノールと水の混合溶媒中で1昼夜攪拌して反応させることにより容易に得られる。

【0015】

【化7】



(ここで、 R_{36} および R_{37} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基から選択される。)

【0016】本発明に係る有機薄膜EL素子に用いるポリメテン化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、本発明に係る有機薄膜EL素子に用いるポリメテン化合物は以下の代表例に限定されるものではない。

【0017】

【表1】

化合物番号	化学構造式
(I)	
(II)	
(III)	
(IV)	
(V)	
(VI)	

【0018】上記の手順で得られたポリメテン化合物は、最終的に真空昇華法にて精製した後に、発光材料として使用することができる。

【0019】本発明のポリメテン化合物を発光材料として用いた有機薄膜EL素子は、具体的には、(イ)陽極/正孔輸送層/陰極、(ロ)陽極/正孔輸送層/電子輸送層/陰極、(ハ)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/電子輸送層/陰極、(ニ)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/電子輸送層/電子注入層/陰極、(ホ)陽極/正孔輸送層/電子輸送層/電子注入層/陰極、(ヘ)陽極/電 10 子輸送層/陰極などの構造を有し、一般式(1)、(2)、または(3)で表されるポリメテン化合物が上記正孔輸送層または電子輸送層中に少なくとも1種ドーパされたことを特徴とする。該素子は石英、ガラス、透明プラスチックなどから成る透明絶縁性基板に支持されていることが望ましい。

【0020】次に、本発明の有機薄膜EL素子の実施の形態について上記(二)の構成を基に、図1を用いて説明する。まず、透明絶縁性基板(1)上に形成される陽極(2)に用いられる材料としては酸化インジウムスズ 20

(以下ITOと略す)、 SnO_2 、 ZnO などの透明酸化物材料が挙げられる。陽極(2)は、これらの電極材料を蒸着やスパッタリングなどの方法により薄膜状に形成する。

【0021】次に、正孔注入層(3)に用いられる化合物としては電界を印加した一対の電極間に配置され、陽極から正孔を注入し得る化合物であり、かつ陽極との密着性が高い化合物が選ばれる。具体的には銅フタロシアニン、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などの化合物が挙げられる。正孔注入層(3)はこれらの化合物を陽極(2)上に蒸着することにより形成する。

【0022】正孔輸送層(4)に用いられる化合物としては、正孔を適切に輸送し得る材料から選ばれる。電子写真用材料で正孔伝達材料として慣用的に用いられている材料や、有機薄膜EL材料の正孔輸送材料として公知のものの中から選択してもよい。具体的にはN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(以下 α -NPDと略す)、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'-ジアミンなどが挙げられる。正孔輸送

層(4)はこれらの化合物を正孔注入層(3)上に蒸着することにより形成する。

【0023】電子輸送発光層(5)とは、ここでは電子を適正に輸送し得る電子輸送性材料に本発明の発光材料を1~10重量%の濃度でドーブしたことにより、有機薄膜EL素子の一对の電極間に電圧を印加した際、該素子の発光を担う層のことをいう。ここで電子輸送性材料としてはAlq₃が挙げられる。ドーパントとして使用される発光材料としては一般式(1)、(2)、または(3)で表されるポリメテン化合物のうち少なくとも1種が挙げられる。電子輸送発光層(5)は電子輸送性材料および発光材料を正孔輸送層(4)上に共蒸着することにより形成する。さらに(5)の電子輸送発光層上に電子輸送性の有機材料から成る電子注入層(6)を蒸着法により形成する。

【0024】陰極(7)としては、仕事関数の小さい(4.0eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物を電極材料として用いる。具体的な例としては、アルミニウム、マグネシウム-インジウム合金、銀-マグネシウム合金、アルミニウム-リチウム合金、フッ素-リチウム合金およびこれらの組み合わせから選ばれる。さらに、この陰極(7)の上部に封止層や保護層など大気中の水分、酸素を遮断する機能を有する層があってもよい。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

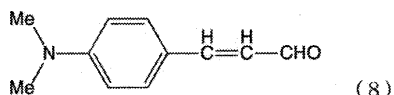
【0026】[実施例1]

化合物(I)の合成

水酸化ナトリウム10gをエタノール/水=1/1混合溶媒100mlに溶解させた。室温で攪拌しながらアセトン0.8g(0.014mol)を加え、そのまま15分間攪拌した。その後、式(8)で表される4-ジメチルアミノシナモイルアルデヒド5g(0.029mol)を溶媒をさらに加えて完全に溶解させ、そのまま室温にて1昼夜攪拌した。反応液をろ過して得た沈殿物をクロロホルムから再結晶することにより、目的化合物を黒色結晶として2.6g得た。その後、さらに真空昇華法にて精製した。

【0027】

【化8】



【0028】化合物(I)の重クロロホルム溶液について測定した¹H-NMRスペクトルの結果は次のようになった。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) δ [ppm] : 3.01(12H, CH₃), 6.45(1H, CH), 6.48(1H, CH), 6.67-6.69(4H, CH), 6.74-6.80(2H, CH), 6.88-6.92(2H, CH), 7.37-7.39(4H, CH), 7.44-7.51(2H, CH)

【0029】[実施例2]

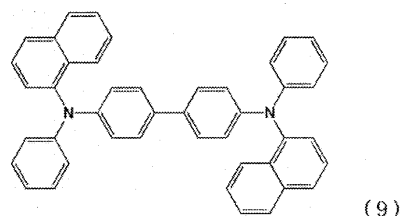
表1に記載した(I)で表されるポリメテン化合物を1重量%ドーブした有機薄膜EL素子

図1は実施例2~4に係る有機薄膜EL素子の断面図である。

【0030】本実施例において、図1の(2)はITOから成る陽極(ITOは透明であり、光の取り出し窓を兼ねる)、(3)は銅フタロシアニンから成る正孔注入層であり、(4)は式(9)で表されるα-NPDから成る正孔輸送層、(5)は式(10)で表されるAlq₃から成る電子輸送材料に(I)で表されるポリメテン化合物を1重量%ドーブすることにより構成される電子輸送発光層、(6)はAlq₃単独成分から成る電子注入層、(7)はLiFとAlを順に積層して成る陰極である。

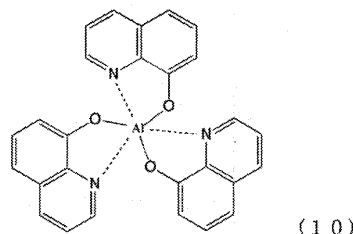
【0031】

【化9】



【0032】

【化10】



【0033】本実施例に係る有機薄膜EL素子の作製は、以下のようにして行った。

【0034】まず、透明絶縁性基板(1)として用いた厚さ1.1mmの青板ガラス板上に、厚さ120nmのITOをスパッタリング法で被覆させ陽極(2)とした。この陽極(2)の上に、正孔注入層(3)として銅フタロシアニンを膜厚10nm、正孔輸送層(4)として式(9)で表されるα-NPDを膜厚40nmとなるように順に真空蒸着した。

【0035】次に、式(10)で表されるAlq₃と(I)で表されるポリメテン化合物を蒸着速度比100:1で共蒸着し、膜厚20nmの電子輸送発光層(5)とした。

【0036】次に、式(10)で表されるAlq₃を蒸着し、膜厚30nmの電子注入層(6)とした。

【0037】次に、LiFを約0.5nm積層させた後、最後にAlを約200nm蒸着し、陰極(7)とした。

【0038】この素子に導線(8)、直流電源(9)を接続し、順方向に電圧を印加したところ、図2に示すよ

うに、電圧 3 V から発光し始め、電圧が 1.3 V に達すると、 $34,600 \text{ cd/m}^2$ の輝度で安定に発光した。この素子は、図 3 に示すように、541 nm にピークを持つ、(I) で表されるポリメテン化合物由来の緑色光を発する。

【0039】[実施例 3]

表 1 に記載した (I) で表されるポリメテン化合物を 5 重量% ドープした有機薄膜 E L 素子

(I) で表されるポリメテン化合物のドープ濃度を 5 重量% とする以外は実施例 2 と同様な方法により、有機薄膜 E L 素子を作製した。

【0040】本実施例に係る有機薄膜 E L 素子に、実施例 2 と同様に、電圧を印加したところ、図 4 に示すように電圧 3 V から発光し始め、電圧が 1.4 V に達すると、 $16,800 \text{ cd/m}^2$ の輝度で安定に発光した。この素子は、図 5 に示すように、561 nm にピークを持つ、(I) で表されるポリメテン化合物由来の黄色光を発する。

【0041】[実施例 4]

表 1 に記載した (I) で表されるポリメテン化合物を 10 重量% ドープした有機薄膜 E L 素子

(I) で表されるポリメテン化合物のドープ濃度を 10 重量% とする以外は実施例 2 と同様な方法により、有機薄膜 E L 素子を作製した。

【0042】本実施例に係る有機薄膜 E L 素子に、実施例 2 と同様に、電圧を印加したところ、図 6 に示すように電圧 4 V から発光し始め、電圧が 1.4 V に達すると、 $10,200 \text{ cd/m}^2$ の輝度で安定に発光した。この素子は、図 7 に示すように、580 nm にピークを持つ、(I) で表されるポリメテン化合物由来の橙色光を発する。

【0043】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、ポリメテン化合物をドーパントとして用いることにより、高輝度で安定に発光する有機薄膜 E L 素子を得ることができる。さらに、ドープ濃度を 1 ~ 10 重量% の範囲とすること*

により、緑 ~ 橙色の範囲で任意の発光色を得ることができる。

【0044】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る有機薄膜 E L 素子の一構成、および本発明の実施例 2 ~ 4 に係る有機薄膜 E L 素子の断面図である。

【図 2】本発明の実施例 2 で作製した有機薄膜 E L 素子における、駆動電圧と発光輝度の関係を示すグラフ図である。

【図 3】本発明の実施例 2 で作製した有機薄膜 E L 素子における発光スペクトル図である。

【図 4】本発明の実施例 3 で作製した有機薄膜 E L 素子における、駆動電圧と発光輝度の関係を示すグラフ図である。

【図 5】本発明の実施例 3 で作製した有機薄膜 E L 素子における発光スペクトル図である。

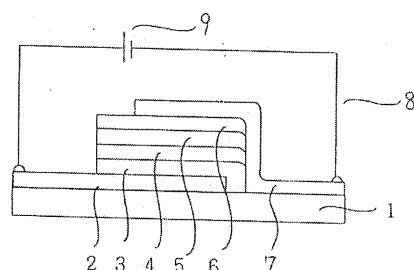
【図 6】本発明の実施例 4 で作製した有機薄膜 E L 素子における、駆動電圧と発光輝度の関係を示すグラフ図である。

【図 7】本発明の実施例 4 で作製した有機薄膜 E L 素子における発光スペクトル図である。

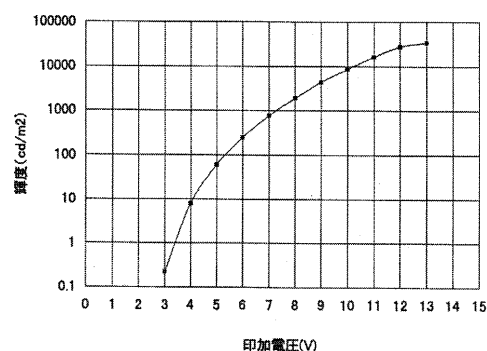
【符号の説明】

- (1)・・・透明絶縁性基板
- (2)・・・陽極
- (3)・・・正孔注入層
- (4)・・・正孔輸送層
- (5)・・・電子輸送層
- (6)・・・電子注入層
- (7)・・・陰極
- (8)・・・導線
- (9)・・・直流電源

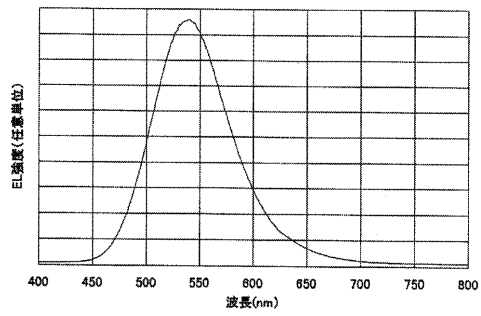
【図 1】



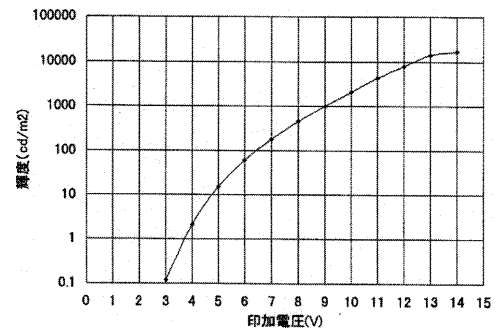
【図 2】



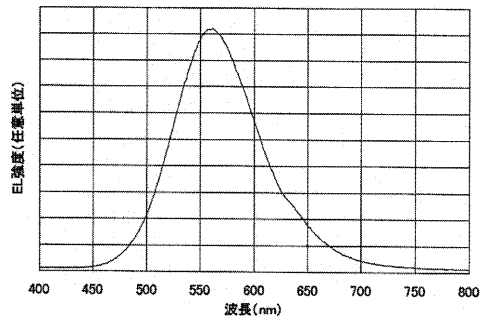
【図3】



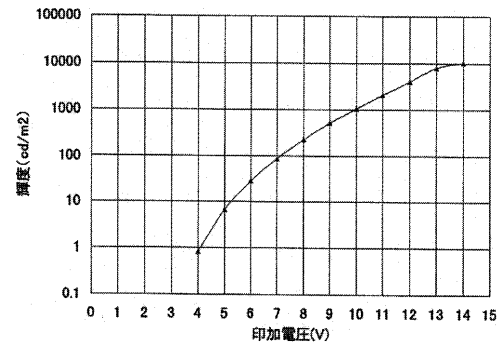
【図4】



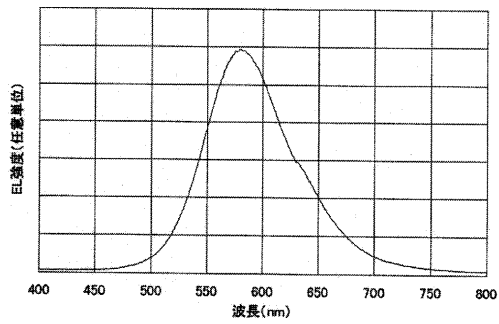
【図5】



【図6】



【図7】



专利名称(译)	采用聚甲烯化合物的有机薄膜EL元件		
公开(公告)号	JP2001326078A	公开(公告)日	2001-11-22
申请号	JP2000143285	申请日	2000-05-16
[标]申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
[标]发明人	吉田完 榊祐一 久米誠		
发明人	吉田 完 榊 祐一 久米 誠		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.615 C09K11/06.690 C09K11/06.625		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/DC00 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD69 3K107/FF14		
其他公开文献	JP3775169B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种能够稳定地发出高亮度光并在绿色至橙色范围内获得任意发光颜色的有机薄膜EL元件。 解决方案：在具有至少一个空穴传输层4和由一对电极2,7之间的有机化合物组成的电子传输层5的有机薄膜EL器件中，由通式(1)表示的聚亚甲烯化合物其中至少一种类型的空穴传输层或电子传输层掺杂有至少一种有机薄膜EL元件。 嵌入图片（其中R₁至R₁₂各自独立地选自氢原子，烷基或芳基，并且R₁₃和R₁₄各自独立地选自苯环或稠合芳环。

