

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-54075

(P2005-54075A)

(43) 公開日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int.Cl.⁷

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C09K 11/06 680

C09K 11/06 610

C09K 11/06 660

C09K 11/06 690

H05B 33/14 B

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号

特願2003-286944 (P2003-286944)

(22) 出願日

平成15年8月5日(2003.8.5)

(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

(72) 発明者 玉野 美智子

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 成廣 治憲

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

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB06 AB11 AB18 DB03

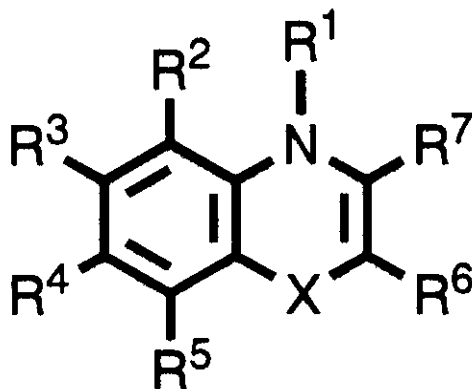
FA01

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料およびそれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】発光輝度が高く、長い発光寿命を持つ有機EL素子用発光材料およびそれを用いた有機EL素子の提供。

【解決手段】非共役ポリマー、アミン化合物、およびリン光発光性化合物を含んでなる有機電界発光素子用材料。非共役ポリマーは、A基（非共役の3価の有機残基）にB基（置換もしくは未置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基、または直接結合）が結合し、さらにB基に下記的一般式で表されるC基（一価の有機残基）が結合したユニットを少なくとも1つ含む。



10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非共役ポリマー、アミン化合物、およびリン光発光性化合物を含んでなる有機電界発光素子用材料。

【請求項 2】

さらに、電子輸送性化合物を含有する請求項 1 記載の有機電界発光素子用材料。

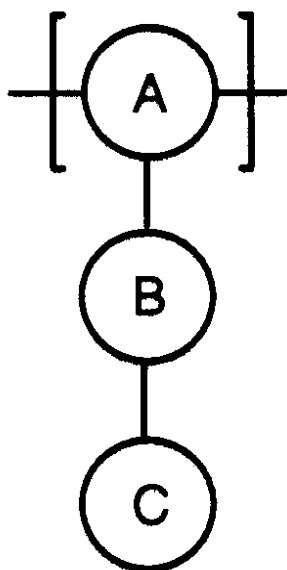
【請求項 3】

非共役ポリマーが、下記一般式〔1〕で表されるユニットを少なくとも 1 つ含む請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子用材料。

一般式〔1〕

10

【化 1】



20

〔式中 A は非共役の 3 価の有機残基を表し、

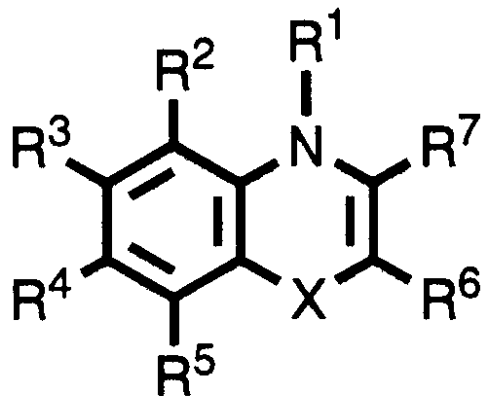
B は置換もしくは未置換のアリーレン基および置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基からなる群より一つまたは二つ以上選ばれてなる 2 価の有機残基、または直接結合を表し

30

、
C は下記一般式〔2〕で表される一価の有機残基を表す。〕

一般式〔2〕

【化 2】



40

〔式中 $R^1 \sim R^7$ は、結合部位、水素原子もしくは置換基を表し、

X は直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^8-$ (R^8 はアルキル基またはアリー
ル基を表す。)、 $-S(=O)_2-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ を表し、

50

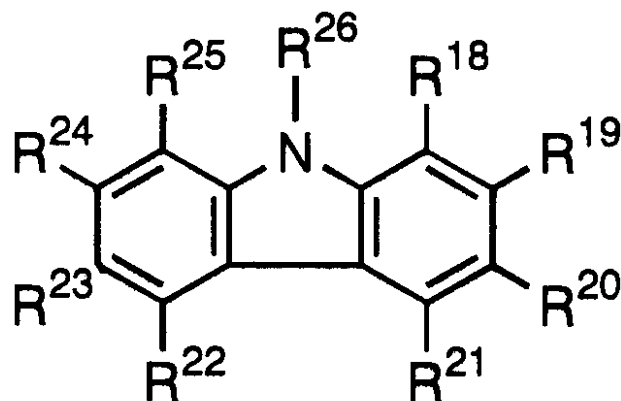
$R^1 \sim R^7$ は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を有しても良い。]

【請求項4】

一般式〔2〕が、下記一般式〔3〕で表される一価の有機残基である請求項3記載の有機電界発光素子用材料。

一般式〔3〕

【化3】



10

20

〔式中 $R^{18} \sim R^{26}$ は、結合部位、水素原子もしくは置換基を表す。〕

【請求項5】

電子輸送性化合物が、オキサジアゾール誘導体である請求項2記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項6】

リン光発光性化合物が、イリジウム錯体である請求項1～5いずれか記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項7】

一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機電界発光素子において、前記発光層中が、請求項1～6いずれか記載の有機電界発光素子用材料を含有する有機電界発光素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は平面光源や表示に使用される有機電界発光（EL）素子などに用いられる発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した電界発光素子は、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。一般に有機電界発光素子は、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。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、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。

40

【0003】

従来の有機電界発光素子は、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。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。

【0004】

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電界発光素子が報告され、関心を集めている（非特許文献1参照）。

50

この方法は、金属キレート錯体を発光層、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数1000cd/m²に達している。しかしながら、有機化合物の蒸着操作を伴う有機電界発光素子作成は、生産性に問題があり、製造工程の簡略化、大面積化の観点から塗布方式の素子作成が望ましい。

【0005】

生産性に有利な塗布方式の有機電界発光素子作成で使用される有機電界発光素子の発光材料としては、ポリフェニレンビニレン系ポリマーが知られているが、（非特許文献2、3参照）、発光部をポリマー主鎖に持つため、発光材料の濃度制御が難しく、色調、発光強度の微妙な制御が難しい等の問題があった。同じく、塗布方式を用いる有機電界発光素子として、例えばポリビニルカルバゾール中に、低分子量色素等を分散する素子（特許文献1参照）があるが、性能に問題のある事がわかった。また、ホール輸送性モノマーと電子輸送性モノマーからなる共重合体を用いた有機電界発光素子が報告されている（特許文献2、3）。

10

【0006】

リン光性発光材料を発光材料に使用した素子においては、非常に高い発光効率が報告（非特許文献4参照）が報告されているが、駆動電圧がポリフェニレンビニレン系の高分子発光材料を用いた有機電界発光素子（本特許比較例4を参照）にくらべて高い。これは、ポリフェニレンビニレン系の高分子発光材料に比べて、ポリビニルカルバゾールに代表される非共役ポリマーの正孔の移動度が低い為、有機電界発光素子内で電子と正孔のバランスが崩れ、駆動電圧が上昇したものと考えられる。低分子材料を用いたリン光発光有機電界素子では、低分子アミン材料を発光層中にドーピングすることにより駆動電圧が低下するとの報告（非特許文献5参照）がなされているが、高分子材料を用いたリン光発光有機電界素子では、この問題を改善する様な報告は見られない。

20

【0007】

【特許文献1】特開平4-212286号公報

【非特許文献1】アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年

【非特許文献2】アドバンスドマテリアルズ 2巻、4ページ 1992年

【非特許文献3】アドバンスドマテリアルズ 9巻、551ページ 1997年

【特許文献2】特開2000-159846号公報

30

【特許文献3】特開2001-104580号公報

【非特許文献4】アプライド・フィジクス・レターズ、77巻、2280ページ、2000年

【非特許文献5】第50回応用物理学関連連合講演会 講演予稿集（2003.3）、講演番号28p-A-1、1411ページ、2003年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、発光輝度が高く、長い発光寿命を持つ電界発光素子用材料およびそれを用いた電界発光素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機電界発光素子において、上記発光層中に、非共役ポリマーとリン光発光性化合物、およびアミン化合物を含有する材料を用いることにより、電界発光素子の発光開始電圧および発光効率が向上することを見いだした。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、下記材料およびそれを用いた発光素子によって達成された。

【0010】

すなわち、本発明は、非共役ポリマー、アミン化合物、およびリン光発光性化合物を含んでなる有機電界発光素子用材料に関する。

50

【0011】

また、本発明は、さらに、電子輸送性化合物を含有する上記有機電界発光素子用材料に関する。

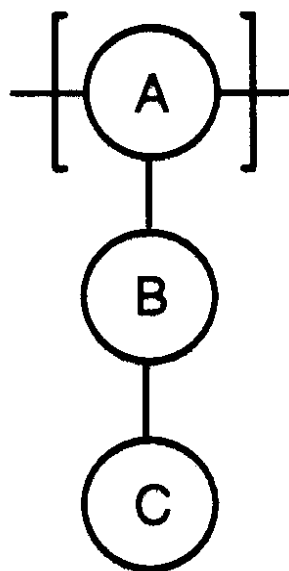
【0012】

また、本発明は、非共役ポリマーが、下記一般式〔1〕で表されるユニットを少なくとも1つ含む上記有機電界発光素子用材料に関する。

【0013】

一般式〔1〕

【化1】



10

20

【0014】

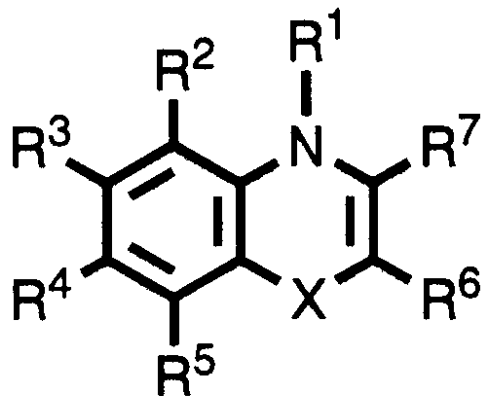
〔式中Aは非共役の3価の有機残基を表し、
Bは置換もしくは未置換のアリーレン基および置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基からなる群より一つまたは二つ以上選ばれてなる2価の有機残基、または直接結合を表し、
Cは下記一般式〔2〕で表される一価の有機残基を表す。〕

30

一般式〔2〕

【0015】

【化2】



40

【0016】

〔式中R¹～R⁷は、結合部位、水素原子もしくは置換基を表し、
Xは直接結合、-O-、-S-、-Se-、-NH-、-NR⁸-（R⁸はアルキル基またはアリー

50

ル基を表す。) 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ を表し、 $R^1 \sim R^7$ は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を有しても良い。]

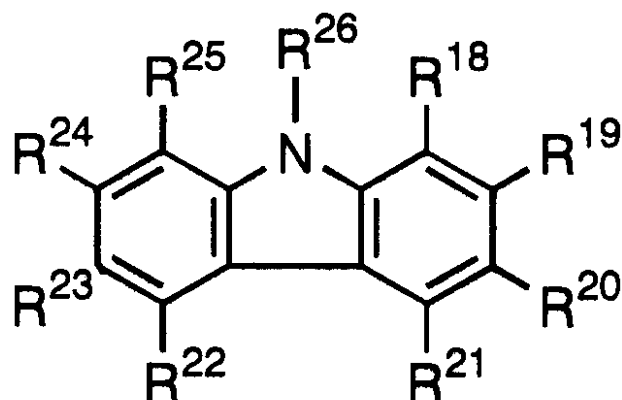
【0017】

また、本発明は、一般式〔2〕が、下記一般式〔3〕で表される一価の有機残基である上記有機電界発光素子用材料に関する。

一般式〔3〕

【0018】

【化3】



10

20

【0019】

[式中 $R^{18} \sim R^{26}$ は、結合部位、水素原子もしくは置換基を表す。]

また、本発明は、電子輸送性化合物が、オキサジアゾール誘導体である上記有機電界発光素子用材料に関する。

【0020】

また、本発明は、リン光発光性化合物が、イリジウム錯体である上記有機電界発光素子用材料に関する。

【0021】

また、本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機電界発光素子において、前記発光層中が、上記有機電界発光素子用材料を含有する有機電界発光素子に関する。

30

【発明の効果】

【0022】

本発明により、従来に比べて駆動電圧が低く、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層中に、非共役ポリマーとリン光発光性化合物、およびアミン化合物を含有することを特徴とする。

40

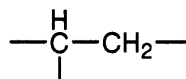
【0024】

一般式〔1〕においてAはB、Cを側鎖に有する非共役主鎖骨格を形成することのできる任意の3価の有機残基を表す。例をE-1～E-12に示すがこれらに限定されるものではない。

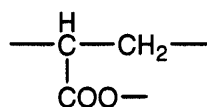
【0025】

【化 4】

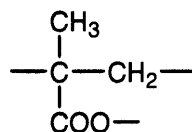
E-1



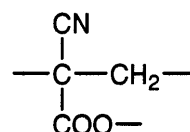
E-2



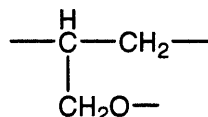
E-3



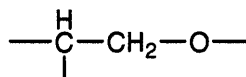
E-4



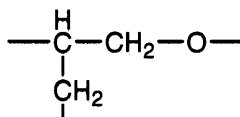
E-5



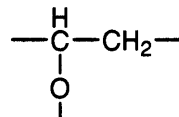
E-6



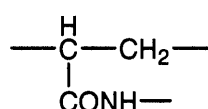
E-7



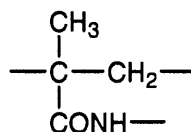
E-8



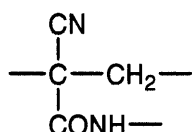
E-9



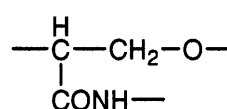
E-10



E-11



E-12



10

【0026】

ポリマーを形成する際の非共役主鎖骨格モノマーの重合様式はラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などのビニル重合、縮重合、開環重合、種々の重合反応によるポリマー形成を行うことができ、重合方法は特に限定しないが、本発明では特にビニル重合モノマーの重合によるポリマー形成反応が好ましい。

20

【0027】

また、一般式〔1〕のBおよび／またはCは、非共役主鎖骨格モノマーの段階で導入されていなくとも、非共役主鎖骨格が形成されたあと、導入・変性されてもよい。

【0028】

一般式〔1〕～〔3〕におけるアリーレン基として好ましくは炭素数6～60の単環または縮環のアリーレン基であり、より好ましくは炭素数6～40、更に好ましくは炭素数6～30のアリーレン基である。具体例としてはフェニレン、ピフェニレン、ナフタレンジイル、アントラセンジイル、フェナントロリンジイル、ピレンジイル、トリフェニレンジイル、ベンゾフェナントロリンジイル、ペリレンジイル、ペンタフェニレンジイル、ペンタセンジイルなどが挙げられ、これらの基に置換基を有しても良い。

30

【0029】

一般式〔1〕～〔3〕におけるヘテロアリーレン基としては好ましくは炭素数4ないし60の単環または縮環の芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくは窒素原子、酸素原子または硫黄原子の少なくとも一つを含有する炭素数4ないし60の単環または縮環の芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくは炭素数4ないし30の5員または6員の芳香族ヘテロ環基である。芳香族ヘテロ環基の具体例としてはピロールジイル、フランジイル、チエニレン、ピリジンジイル、ピリダジンジイル、ピリミジンジイル、ピラジンジイル、キノリンジイル、イソキノリンジイル、シンノリンジイル、キナゾリンジイル、キノキサリンジイル、フタラジンジイル、プテリジンジイル、アクリジンジイル、フェナジンジイル、フェナントロリンジイルなどが挙げられ、これらの基に置換基を有しても良い。

40

【0030】

本発明における化合物の置換基とはハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。）、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チオアルコキシ基、シアノ基、アミノ基、モノもしくはジ置換アミノ基、水酸基、メルカプト基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のヘテロアリール基を表し、また置換基は、隣接した置換基同士で置換も

50

しくは未置換の環を形成しても良い。

【0031】

置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、ビフェニレニル基、トリフェニレニル基、テトラフェニレニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、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、アントラセニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、2-エチルー1-クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、6-クロロペリレニル基、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、ルビセニル基、コロネニル基、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。

10

【0032】

置換もしくは未置換のヘテロアリール基としては、チオニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-メチルピリジル基、3-シアノピリジル基等がある。

20

【0033】

モノまたはジ置換アミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(アセトオキシメチル)アミノ基、ビス(アセトオキシエチル)アミノ基、ビス(アセトオキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトオキシブチル)アミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。

【0034】

置換もしくは未置換のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2, 4-シクロペンタジエン-1-イリデニル基などがある。

30

【0035】

置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、トリフロロメトキシ基等がある。

【0036】

置換もしくは未置換のチオアルコキシ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基等がある。

40

【0037】

置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、p-tert-ブチルフェニキシ基、3-フルオロフェニキシ基等がある。

【0038】

置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基等がある。

【0039】

50

好ましい置換基としては、水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、もしくはアルコキシ基である。また、隣接した置換基同士で5ないし7員環の酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が含まれてもよい脂肪族、炭素環式芳香族、複素環式芳香族、複素環を形成してもよく、これらの環の任意の位置にさらに置換基を有してもよい。

【0040】

なお、本発明の一般式〔1〕で表されるユニットを有するポリマーは、ホモポリマーであっても、ランダム、ブロック、またはグラフト共重合体であってもよく、それらの中間的な構造を有する高分子たとえばブロック性をもつランダム共重合体であってもよい。

【0041】

一般式〔1〕で表されるユニットがビニル重合によるものであるときは、スチレンおよびその誘導体、アクリル酸およびその誘導体、マレイン酸およびその誘導体、有機酸ビニルエステルなどとの共重合体としてもよい。

10

【0042】

本発明で用いられるアミン化合物は、低分子アミン化合物、共役アミンポリマー、非共役アミンポリマーであり、これらの代表例を表1に具体的に示すが、本発明のポリマーは以下の代表例に限定されるものではない。

表1

【0043】

【表 1】

	化 学 构 造
1	
2	
3	
4	
5	
6	

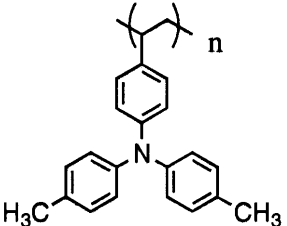
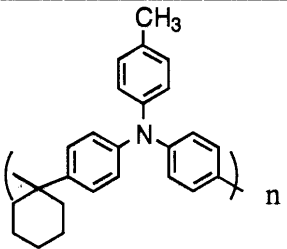
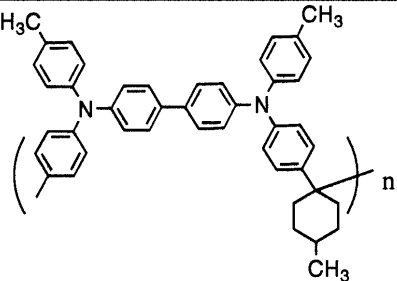
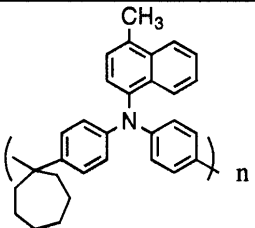
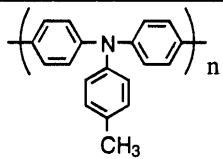
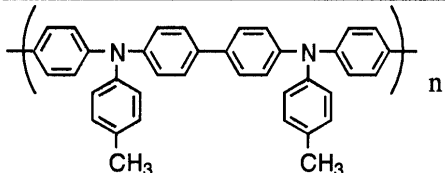
10

20

30

40

【 0 0 4 4 】

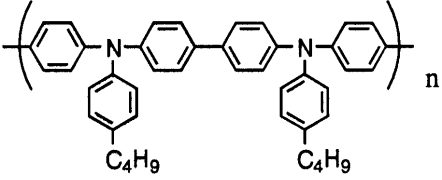
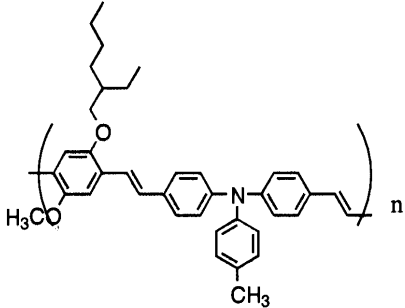
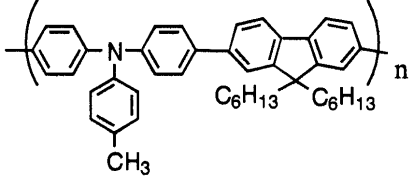
7	
8	
9	
10	
11	
12	

10

20

30

40

1 3	
1 4	
1 5	

10

20

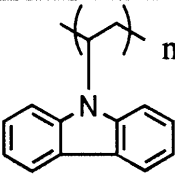
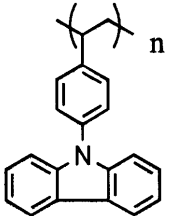
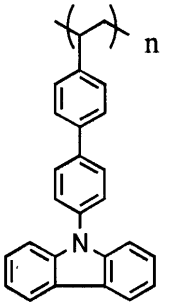
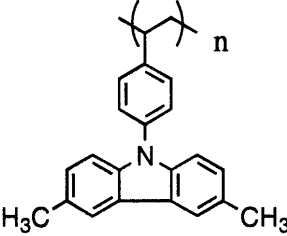
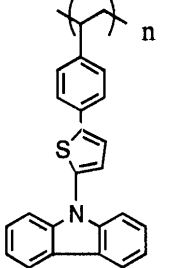
【 0 0 4 6 】

本発明の非共役ポリマーの代表例を表 2 に具体的に示すが、本発明の非共役ポリマーは以下の代表例に限定されるものではない。なお、2 4, 2 6 ~ 3 0 は、コポリマーであるが、各ユニットモノマーの構造を示すのみで、その重合形態を示したものではない。また、n、m は自然数を表す。

表 2

【 0 0 4 7 】

【表 2】

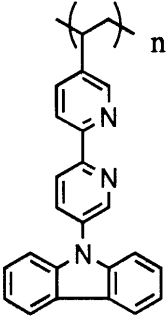
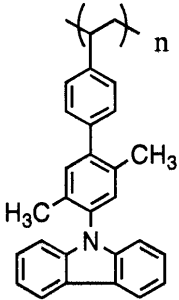
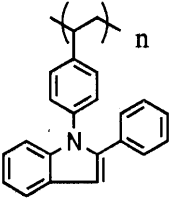
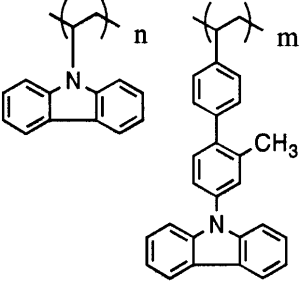
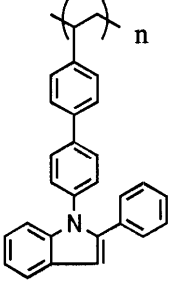
	化 学 構 造
1 6	
1 7	
1 8	
1 9	
2 0	

10

20

30

40

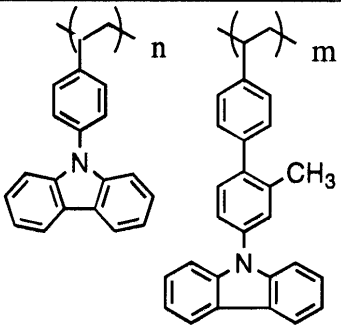
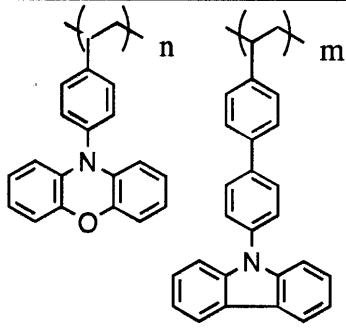
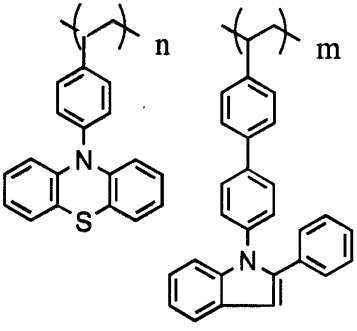
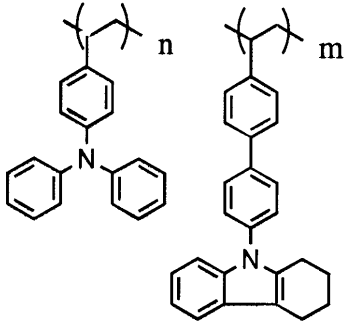
2 1	
2 2	
2 3	
2 4	
2 5	

10

20

30

40

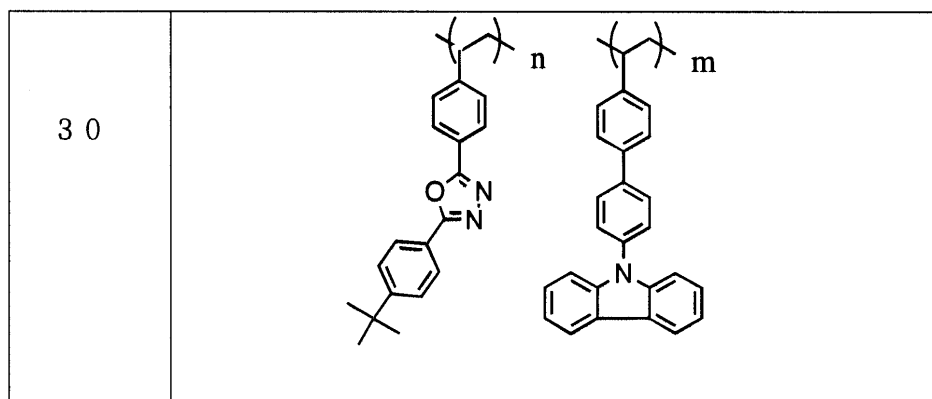
2 6	
2 7	
2 8	
2 9	

10

20

30

40



10

【0051】

本発明で用いられるリン光発光材料としては、特に三重項発光性の金属錯体が好ましく、三重項励起子からの発光が可能な発光材料としては、イリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (Tris-ortho-Metalated Complex of Iridium (III) with 2-Phenylpyridine) 等が知られている。また経験上、イリジウムの他に、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、レニウムの各金属配位化合物についても、全て6配位の重金属化合物であり、これらはスピナー軌道相互作用が強い事が知られており、リン光発光が強い事が知られているので、本発明のリン光発光化合物の中心金属として特に好ましい。

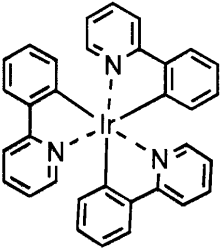
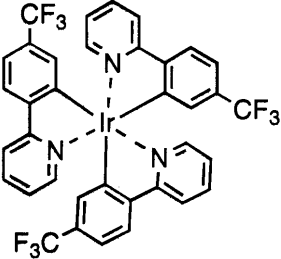
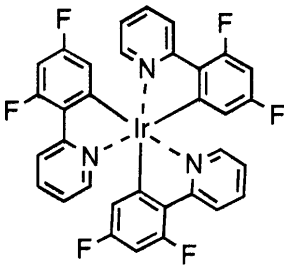
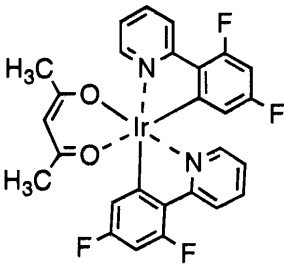
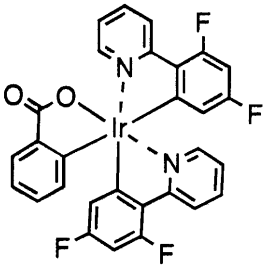
20

本発明のリン光発光材料の代表例を表3に具体的に示す。

表3

【0052】

【表 3】

	化 学 構 造
3 1	
3 2	
3 3	
3 4	
3 5	

10

20

30

40

3 6	
3 7	
3 8	
3 9	
4 0	

10

20

30

40

【0054】

また、この表3の化合物には、電氣的に中性でないものが含まれるが、この場合は、カウンターイオン（ハロゲンイオン、 PF_6^- 、 ClO_4^- ）で中和する事が出来る。
 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を用いた緑色発光素子は8%の外部量子収率を達成しており、従来有機発光素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕した（Applied Physics Letters 75, 4(1999)）。その他Ir錯体化合物、金属配位ポリフィリン化合物が本発明の素子構成に使用可能であるが、これらに限定されるものではない。

【0055】

本発明で用いられる電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、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

50

た励起子の正孔注入帯域への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、

オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、イミダゾール誘導体、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、フタロシアニン誘導体、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0056】

本発明の有機電界発光素子用材料の成膜方法としては、塗布する方法（例えばインクジェット法、スプレー法、印刷法、スピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法など）などを用いることが出来る。塗布方式で成膜する場合に用いる溶媒としては、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、などの有機ハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、またはこれらの混合溶媒であっても良い。高分子の構造、分子量によっても異なるが、通常溶媒の0.01から10重量%、好ましくは0.1から5重量%溶解した溶液を用いて成膜する。

【0057】

有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機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、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有する。多層型は、（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。

【0058】

有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、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、さら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。

【0059】

陰極に使用される導電性物質としては、4.0 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、バリウム、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が、これらに限定されるものではない。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。

【0060】

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【実施例1】

【0061】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピンコート法で50 nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、表2記載の化合物(16)、表1記載の化合物(1)、下記化合物(41)、表3記載の化合物(31)を重量%で52:8:37:3の割合で混合し、0.75 wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピンコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80 nmの膜厚の

10

20

30

40

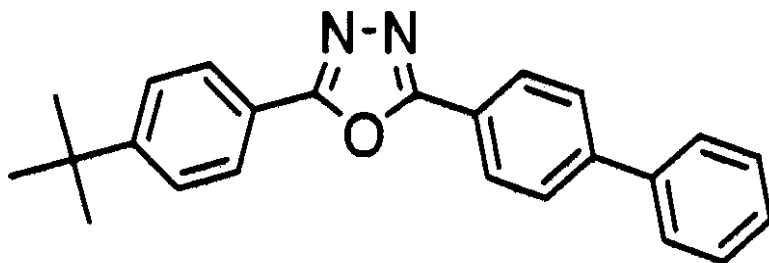
50

製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子1を作製した。この素子の輝度－電圧曲線を、図1に示す。

化合物(41)

【0062】

【化5】



10

【0063】

実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピコート法で50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、表2記載の化合物(17)、表1記載の化合物(1)、化合物(41)、表3記載の化合物(31)を重量%で52:8:37:3の割合で混合し、0.75wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80nmの膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子2を作製した。この素子の輝度－電圧曲線を、図2に示す。

20

【0064】

実施例3

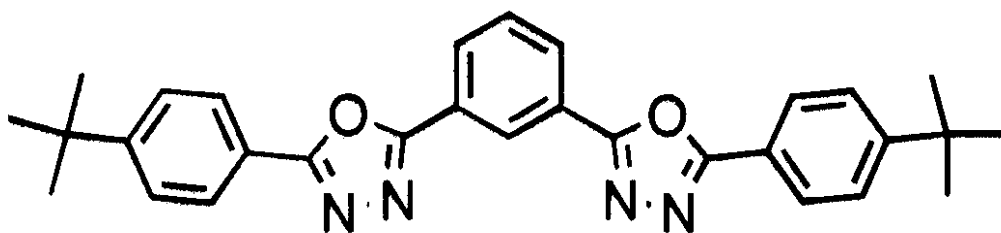
洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピコート法で50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、表2記載の化合物(18)、表1記載の化合物(1)、下記化合物(42)、表3記載の化合物(31)を重量%で52:8:37:3の割合で混合し、0.75wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80nmの膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子3を作製した。この素子の輝度－電圧曲線を、図3に示す。

30

化合物(42)

【0065】

【化6】



40

50

【0066】

比較例 1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピコート法で50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、表2記載の化合物(16)、化合物(41)、表3記載の化合物(31)を重量%で60:37:3の割合で混合し、0.75wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80nmの膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子4を作製した。この素子の輝度-電圧曲線を、図1に示す。

【0067】

比較例 2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピコート法で50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、表2記載の化合物(17)、化合物(41)、表3記載の化合物(31)を重量%で60:37:3の割合で混合し、0.75wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80nmの膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子5を作製した。この素子の輝度-電圧曲線を、図2に示す。

【0068】

比較例 3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピコート法で50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、表2記載の化合物(18)、化合物(42)、表3記載の化合物(31)を重量%で60:37:3の割合で混合し、0.75wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80nmの膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子6を作製した。この素子の輝度-電圧曲線を、図3に示す。

【0069】

比較例 4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピコート法で50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、下記化合物(43)を0.5wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80nmの膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子7を作製した。この素子の輝度-電圧曲線を、図4に示す。

化合物(43)

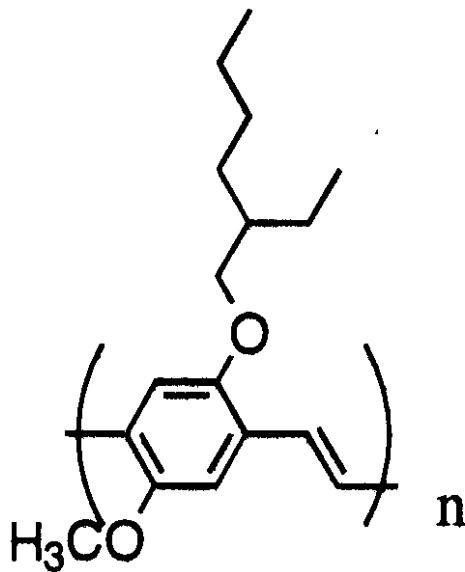
【0070】

10

20

30

【化 7】



10

【0071】

20

本実施例で示された図1の実施例1および比較例1の輝度－電圧曲線より、実用電圧である6Vにて、実施例1では300 cd/m²の輝度が出ているが、比較例1は30 cd/m²と約1/10の輝度である。同様に、図2の実施例2および比較例2の輝度－電圧曲線より、実用電圧域である8Vにて、実施例2では300 cd/m²の輝度が出ているが、比較例2は1 cd/m²未満とこれもまた約1/100の輝度である。さらに、図3の実施例3および比較例3の輝度－電圧曲線より、実用電圧域である10Vにて、実施例3では1000 cd/m²の輝度が出ているが、比較例3は10 cd/m²と約1/100の輝度である。これらの結果より、本発明の有機EL素子は、低駆動電圧化が達成された。また、図4の比較例4は、ポリフェニレンビニレン骨格を有する発光材料を使用している為、この輝度－電圧曲線より、実用電圧域である6Vにて、20000 cd/m²の輝度が出ているが、電流値が非常に高

30

【0072】

本実施例で示された全ての有機EL素子について、連続発光させたところ、1000時間以上初期輝度の50%以上の輝度を観測出来たが、比較例1の素子を同様の条件で連続発光させたところ、20時間で初期輝度の50%以下の輝度になり、ダークスポットの数も極めて多くなった。本発明の正孔輸送材料は高分子量化されているので、有機EL素子としての耐熱性が極めて向上している。本発明の全ての化合物のガラス転移温度や融点は、それぞれ100℃以上であり、本発明の発光材料が大きく改良されていることがわかる。

40

【0073】

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物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、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。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】 実施例1および比較例1の輝度－電圧曲線

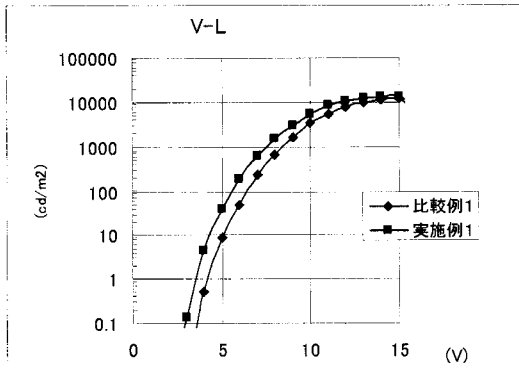
【図2】 実施例2および比較例2の輝度－電圧曲線

【図3】 実施例3および比較例3の輝度－電圧曲線

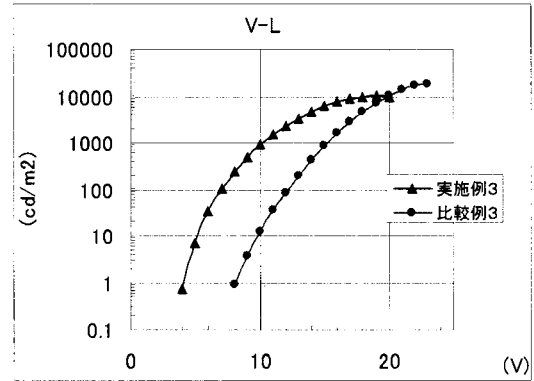
【図4】 比較例4の輝度－電圧曲線

50

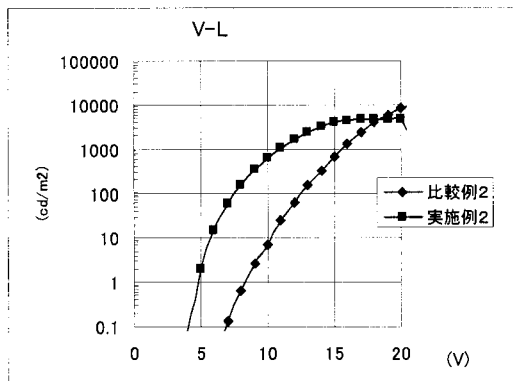
【図 1】



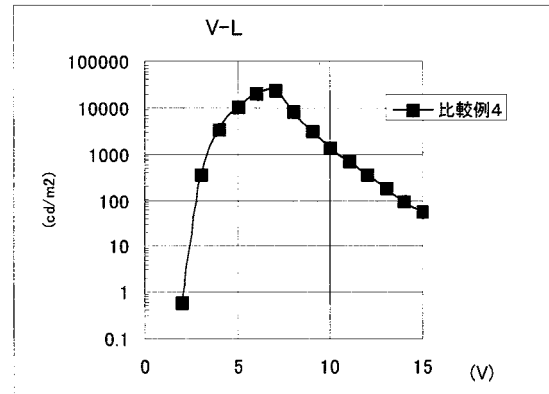
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

【要約の続き】

【選択図】 なし

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2005054075A	公开(公告)日	2005-03-03
申请号	JP2003286944	申请日	2003-08-05
[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	玉野美智子 成廣治憲		
发明人	玉野 美智子 成廣 治憲		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.680 C09K11/06.610 C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD63 3K107/DD64 3K107/DD67		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于发光亮度高且寿命长的有机EL装置的发光材料以及使用该发光材料的有机EL装置。用于有机电致发光器件的材料，包括非共轭聚合物，胺化合物和磷光化合物。非共轭聚合物具有与基团A（非共轭三价有机残基）键合的基团B（取代或未取代的亚芳基，杂亚芳基或直接键），并且对基团B具有以下通式：它包含至少一个键合有代表的C基团（单价有机残基）的单元。[选择图]无

