

(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2007-266620

(P2007-266620A)

(43) 公開日 平成19年10月11日(2007.10.11)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/22	D	3K107
C07C 211/61	(2006.01)	C07C 211/61		4H006
C07C 211/60	(2006.01)	C07C 211/60		
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	690	
		H05B 33/14	B	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 20 頁)				

(21) 出願番号	特願2007-131496 (P2007-131496)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成19年5月17日 (2007.5.17)		出光興産株式会社
(62) 分割の表示	特願2000-268833 (P2000-268833)		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
	の分割	(74) 代理人	100078732
原出願日	平成12年9月5日 (2000.9.5)		弁理士 大谷 保
		(72) 発明者	細川 地潮
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	舟橋 正和
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC02 CC04 CC24
			DD53 DD59 DD71 DD78
			4H006 AA01 AA03 AB92

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】高輝度で、耐熱性が高く、長寿命で、高発光効率な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供する。

【解決手段】特定の構造を有するアリールアミン化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、並びに、一対の電極間に有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物層が前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有することを特徴とする有機EL素子である。

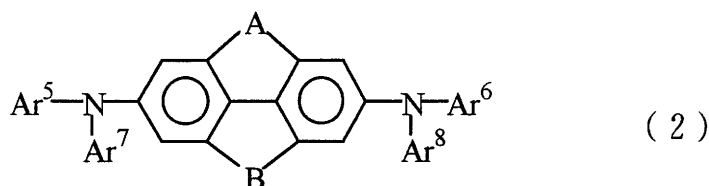
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(2)で表されるアリールアミン化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 1】



10

(式中、A 及び B のうち少なくとも一つは、置換もしくは未置換の飽和 5 員環～飽和 8 員環を形成する原子団であり、スピロ結合を含んでいてもよい。A 及び B の一方のみ置換もしくは未置換の飽和 5 員環～飽和 8 員環を形成する原子団である場合には、残りの一方は存在せず環を形成しない。)

ただし、A 又は B が飽和 5 員環を形成する原子団である場合には、A 及び B 共に環状構造を形成するか又は A もしくは B はスピロ結合を含む。また、A 及び B は、それぞれ独立に、不飽和 6 員環を 2 つ以上含まない。

Ar⁵～Ar⁸ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～40 のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5～40 のヘテロ環基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

20

【請求項 2】

前記一般式(2)のアリールアミン化合物において、Ar⁵～Ar⁸のうち少なくとも 2 つが、炭素原子数 12 以上の芳香族炭化水素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用材料。

【請求項 3】

前記一般式(2)のアリールアミン化合物において、Ar⁵～Ar⁸のうち少なくとも 2 つが、置換もしくは未置換のビフェニル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用材料。

30

【請求項 4】

前記一般式(2)のアリールアミン化合物において、Ar⁵～Ar⁸のうち少なくとも一つが、ジアリールアミノ基で置換されてい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用材料。

【請求項 5】

前記一般式(2)のアリールアミン化合物において、A 及び B のうち少なくとも一つはスピロ結合を含む請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 6】

一対の電極間に有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物層が請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料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。

40

【請求項 7】

前記有機化合物層が、発光層又は正孔輸送層であることを特徴とする請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

一対の電極間に有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機化合物層が請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料と発光材料とを含有する層を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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、高輝度で、耐熱性が高く、長寿命で、正孔輸送性が優れ高発光効率な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス (E L) 素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、盛んに開発が行われている。

10

有機材料の電界発光現象は、1963年にポーブ (P o p e) らによってアントラセン単結晶で観測され (J . C h e m . P h y s . 3 8 (1 9 6 3) 2 0 4 2) 、 1 9 6 5 年 にヘルフリッヒ (H e l f i n c h) とシュナイダー (S c h n e i d e r) は注入効率の良い溶液電極系を用いることにより比較的強い注入型 E L の観測に成功している (P h y s . R e v . L e t t . 1 4 (1 9 6 5) 2 2 9) 。それ以来報告されている様に、共役の有機ホスト物質と縮合ベンゼン環を持つ共役の有機活性化剤とで有機発光性物質を形成した研究が行われ、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ピレン、ベンゾピレン、クリセン、ピセン、カルバゾール、フルオレン、ピフェニル、ターフェニル、トリフェニレンオキサイド、ジハロピフェニル、トランスースチルベン及び 1 , 4 - ジフェニルブタジエン等が有機ホスト物質の例として示され、アントラセン、テトラセン及びペンタセン等が活性化剤の例として挙げられた。しかしこれらの有機発光性物質はいずれも $1 \mu m$ を越える厚さを持つ単一層として存在し、発光には高電界が必要であった。このため、真空蒸着法による薄膜素子の研究が進められた (例えば Thin Solid Films 94 (1982) 171) 。しかし、薄膜化は駆動電圧の低減には有効であったが、実用レベルの高輝度の素子を得るには至らなかった。

20

そこでタン (T a n g) らは、陽極と陰極との間に 2 つの極めて薄い膜 (正孔輸送層と発光層) を真空蒸着で積層した E L 素子を考案し、低い駆動電圧で高輝度を実現した (非特許文献 1 もしくは特許文献 1) 。その後、正孔輸送層と発光層に用いる有機化合物の開発が十数年間進められた結果、実用化レベルの寿命と発光効率が達成された。その結果、有機 E L 素子は、カーステレオ、携帯電話の表示部などから実用化が開始されている。

30

【 0 0 0 3 】

しかしながら、実用面において、発光輝度、長時間使用に対する経時劣化の耐久性などが十分ではなく、さらなる向上が求められている。特に、フルカラーディスプレイ等への応用を考えた場合には、R、G、Bの各色に対して、 300 cd/m^2 以上の高輝度で数千時間以上の半減寿命を到達することが求められている。これを実現するのが特に困難なのは、青色発光であり、青色発光させるには発光層のエネルギーギャップが 2.8 eV 以上と大きく、正孔輸送層と発光層の間にある正孔注入の際のエネルギー障壁が大きいため、界面に印加される電界強度は大きく、従来の正孔輸送層では安定に正孔注入ができず改良が求められていた。

また、有機 E L 素子を車搭載することを前提とした場合、 100 以上の高温保存性能に問題があることが指摘されている。この際も従来の正孔輸送層においてはガラス転移温度が低いことが指摘されており、これを 100 以上に改良することのみで対応しようとしたが、不十分であり高温における良好な保存性能は未だ実現していなかった。さらに、正孔輸送層と発光層との相互作用としてエキサイプレックスが生じて、素子の輝度が劣化するという問題もあった。

40

【 特許文献 1 】 米国特許 4 3 5 6 4 2 9 号

【 非特許文献 1 】 A p p l . P h y s . L e t t . 5 1 (1 9 8 7) 9 1 3

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

50

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、高輝度で、耐熱性が高く、長寿命で、正孔輸送性が優れ高発光効率な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

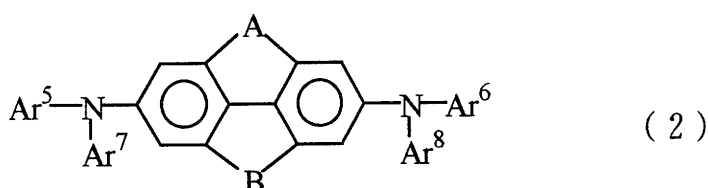
本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子）を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するアリールアミン化合物を有機化合物層に添加すると有機エレクトロルミネッセンス素子の輝度、耐熱性、寿命が向上し、さらに正孔輸送性が向上して高発光効率となることを見出し本発明を完成するに至った。

10

【0006】

すなわち、本発明は、下記一般式（2）で表されるアリールアミン化合物からなる有機EL素子用材料を提供するものである。

【化1】



20

【0007】

（式中、A及びBのうち少なくとも一つは、置換もしくは未置換の飽和5員環～飽和8員環を形成する原子団であり、スピロ結合を含んでいてもよい。A及びBの一方のみ置換もしくは未置換の飽和5員環～飽和8員環を形成する原子団である場合には、残りの一方は存在せず環を形成しない。）

ただし、A又はBが飽和5員環を形成する原子団である場合には、A及びB共に環状構造を形成するか又はAもしくはBはスピロ結合を含む。また、A及びBは、それぞれ独立に、不飽和6員環を2つ以上含まない。

30

Ar⁵～Ar⁸は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～40のヘテロ環基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。）

また、本発明は、一对の電極間に有機化合物層を有する有機EL素子であって、該有機化合物層が前記有機EL素子用材料を含有することを特徴とする有機EL素子をも提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明の有機EL素子用材料を利用した有機EL素子は、高輝度で、耐熱性が高く、長寿命で、正孔輸送性が優れ高発光効率である。

40

このため、本発明の有機EL素子は、壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の有機EL素子用材料は上記一般式（2）で表されるアリールアミン化合物からなる。

一般式（2）において、A及びBのうち少なくとも一つは、置換もしくは未置換の飽和5員環～飽和8員環を形成する原子団であり、スピロ結合を含んでいてもよい。A及びBの一方のみ置換もしくは未置換の飽和5員環～飽和8員環を形成する原子団である場合には、残りの一方は存在せず環を形成しない。

50

ただし、A 又は B が飽和 5 員環を形成する原子団である場合には、A 及び B 共に環状構造を形成するか又は A もしくは B はスピロ結合を含む。また、A 及び B は、それぞれ独立に、不飽和 6 員環を 2 つ以上含まない。

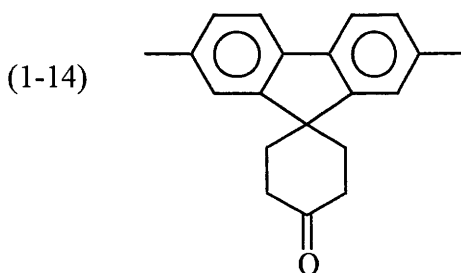
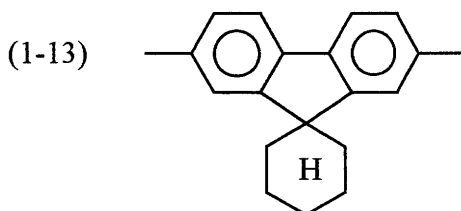
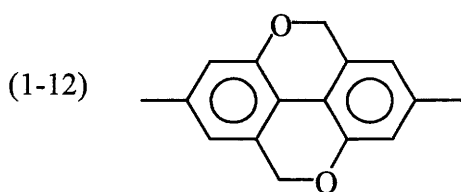
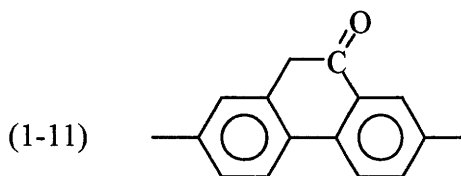
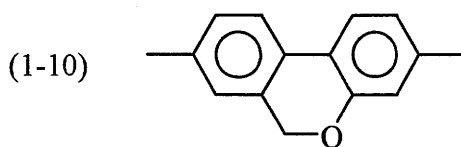
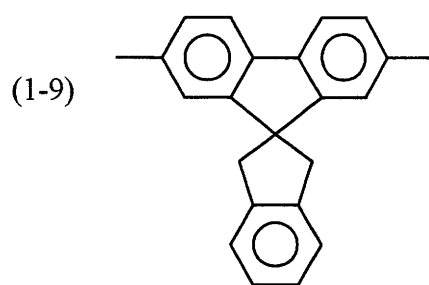
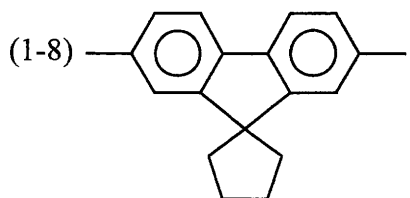
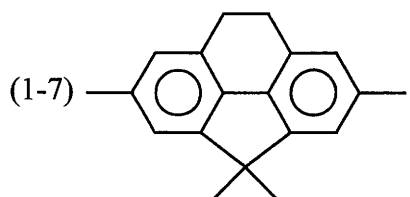
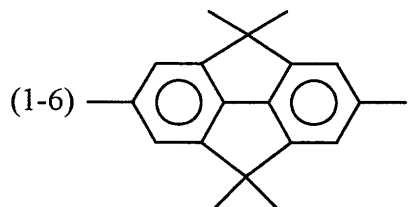
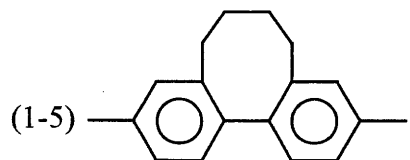
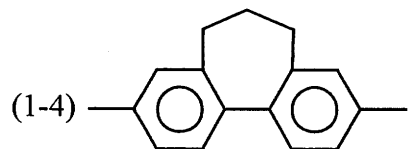
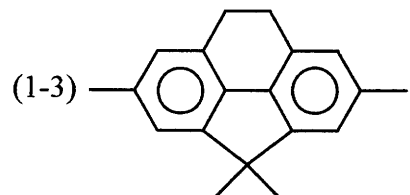
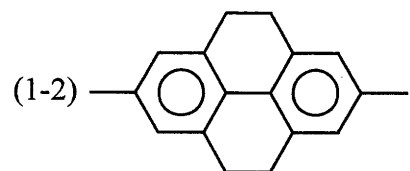
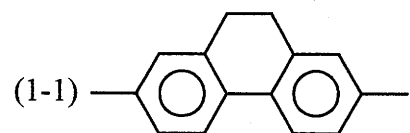
ここで、スピロ結合とは、2 つの飽和環状構造が 1 個の炭素又は S i 等の原子を共有して結合している状態である。前記アリールアミン化合物において、特に、A 及び B のうち少なくとも一つはスピロ結合を含むことが好ましい。

A 又は B を形成する原子としては、炭素原子の他、S i、O、S、N、B、P 等が挙げられ、これらの原子は飽和環状構造の一部を形成していてもよいし、この飽和環状構造がアルキル基、アルコキシ基、アリール基等の置換基を有していてもよい。

【0010】

以上のような、A 及び / 又は B を含むビフェニル構造の例を以下に示す。

【化 2】



10

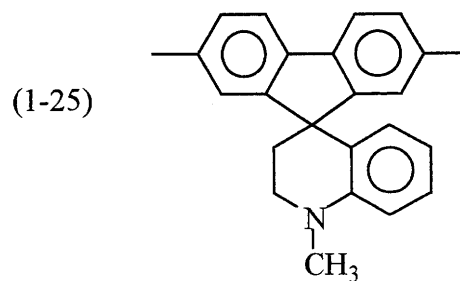
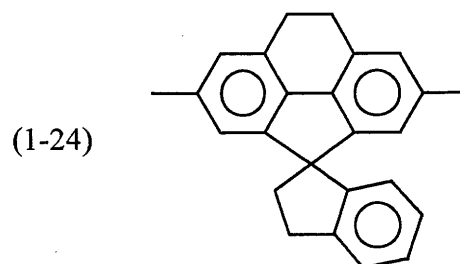
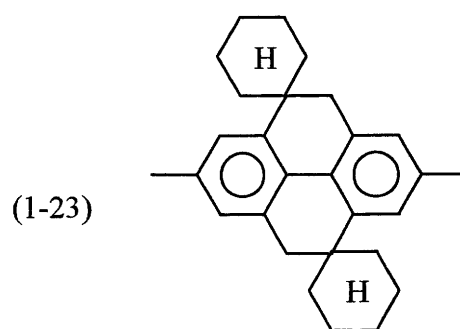
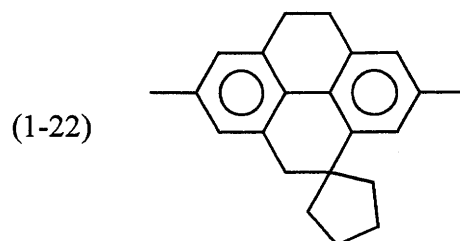
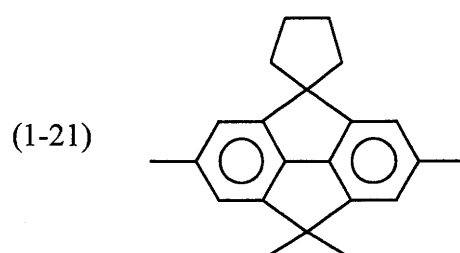
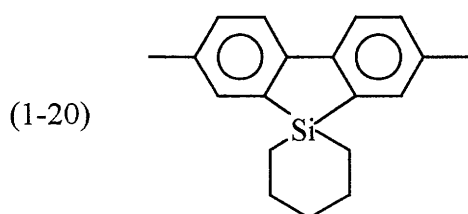
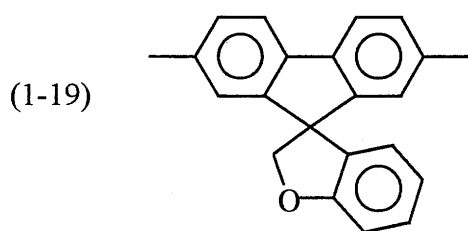
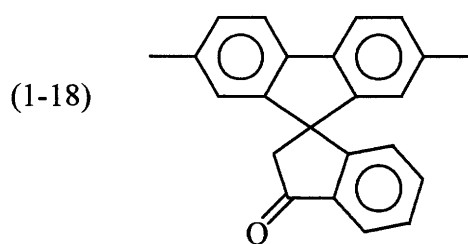
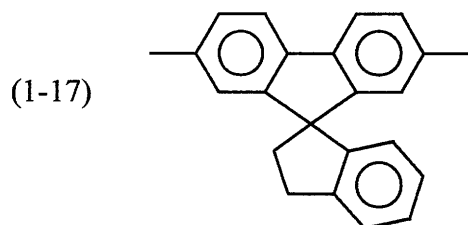
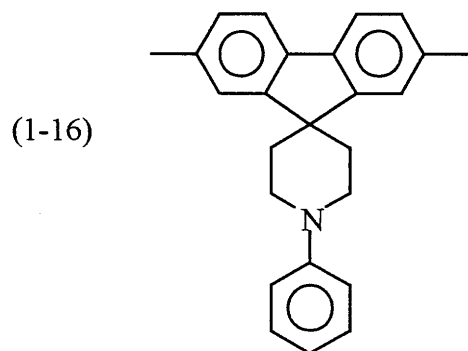
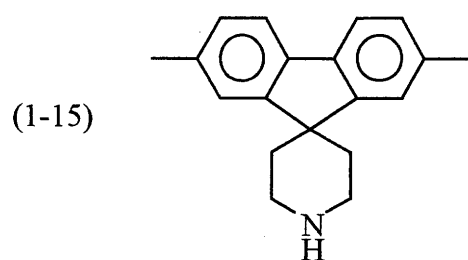
20

30

40

【 0 0 1 1 】

【化 3】



10

20

30

40

【0012】

一般式(2)において、 $Ar^5 \sim Ar^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～40のアリール基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～40のヘテロ環基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。

置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、ナ

50

フチル、アンスリル、フルオレニル、フルオランテニル等が挙げられる。置換もしくは未置換のヘテロ環基としては、ピリジル、フリル、チエニル、カルバゾリル等が挙げられる。

また、これら各基の置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン原子、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ等のアリールオキシ基、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、ニトロ基、シアノ基、ジメチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基等の置換アミノ基、フェニル基、トルイル基、ピフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジル基、チエニル基、フリル基、キノリル基、カルバゾリル基等のヘテロ環基などが挙げられる。

10

【0013】

一般式(2)のアリールアミン化合物において、 $Ar^5 \sim Ar^8$ のうち少なくとも2つが、炭素原子数12以上の芳香族炭化水素であることが好ましい。また、特に好ましいのは、 $Ar^5 \sim Ar^8$ のうち少なくとも2つが、置換もしくは未置換のビフェニル、 $Ar^5 \sim Ar^8$ のうち少なくとも一つが、ジアリールアミノ基で置換されているアリールアミン化合物である。

【0014】

本発明の有機EL素子は、一对の電極間に有機化合物層を有する有機EL素子であって、該有機化合物層が前記アリールアミン化合物からなる有機EL素子用材料を含有する。

20

前記有機化合物層が発光層又は正孔輸送層であることが好ましい。また、前記有機化合物層が前記アリールアミン化合物の有機EL素子用材料と発光材料とを含有する層を有することも好ましい。

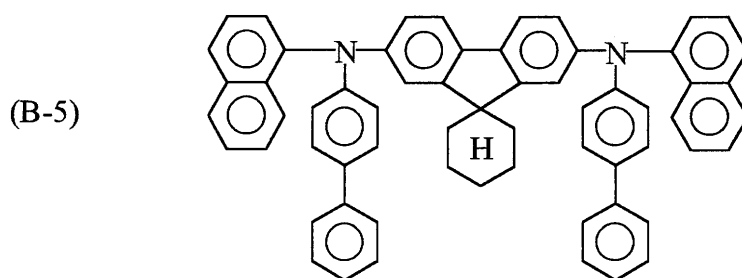
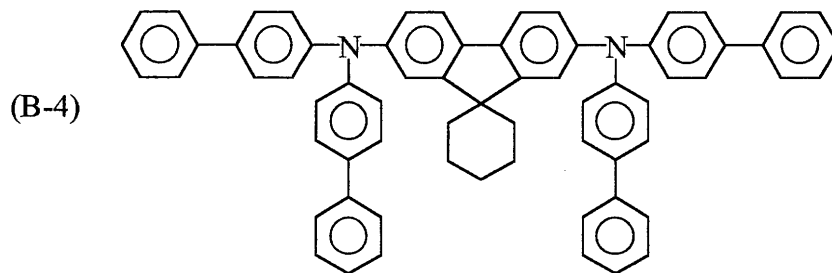
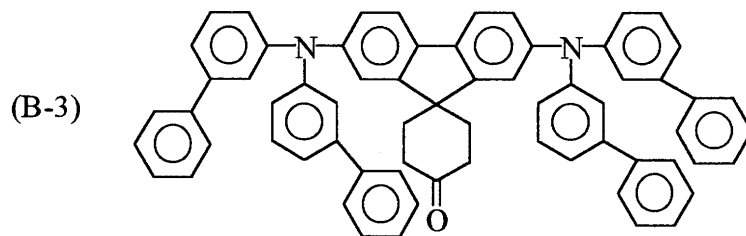
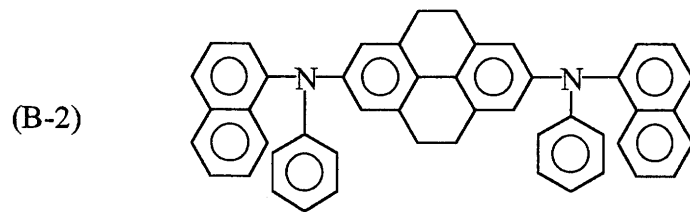
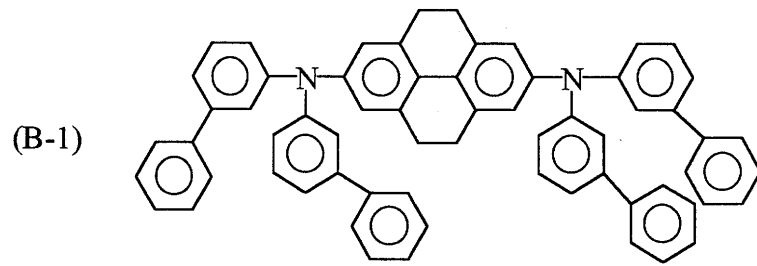
前記アリールアミン化合物を、有機化合物層の少なくとも一層に含有させると有機EL素子の輝度、耐熱性、寿命、発光効率が向上するのは、該アリールアミン化合物が、正孔輸送性に優れ、安定に正孔注入ができる上、ガラス転移点が高く、発光材料と相互作用しにくく、相互作用により生じる無輻射遷位が避けられるからである。

【0015】

以下に、本発明で用いる一般式(2)のアリールアミン化合物の代表例(B-1)~(B-20)を例示するが、本発明はこれらの代表例に限定されるものではない。

30

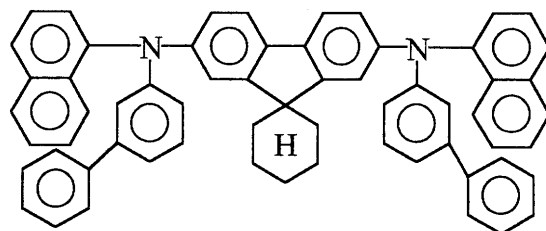
【化 4】



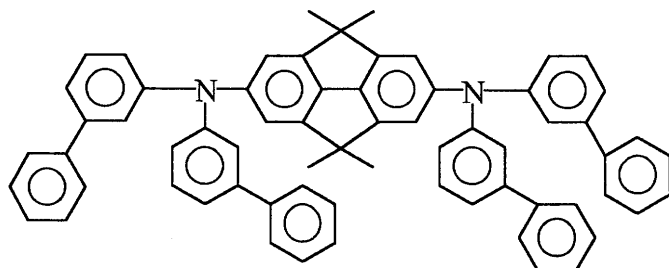
【 0 0 1 6 】

【化 5】

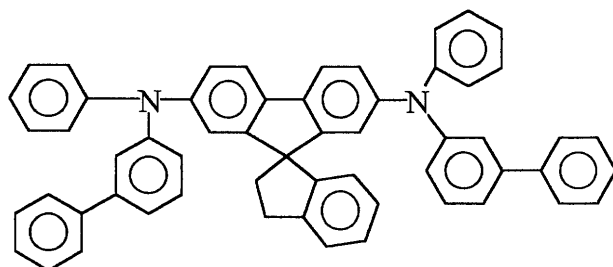
(B-6)



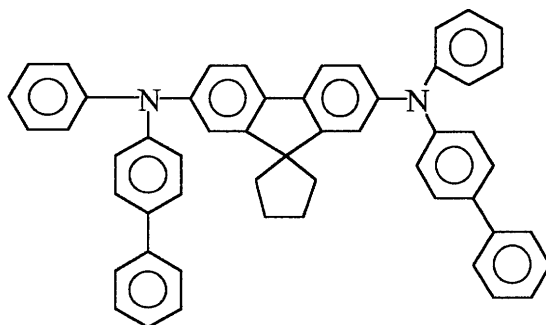
(B-7)



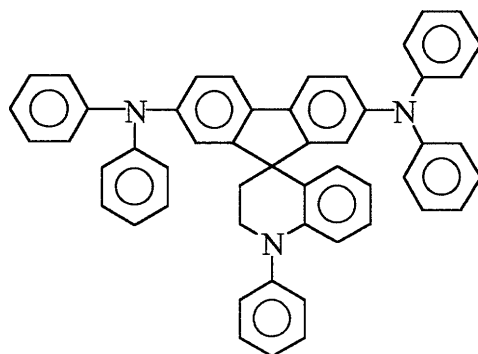
(B-8)



(B-9)



(B-10)



【 0 0 1 7 】

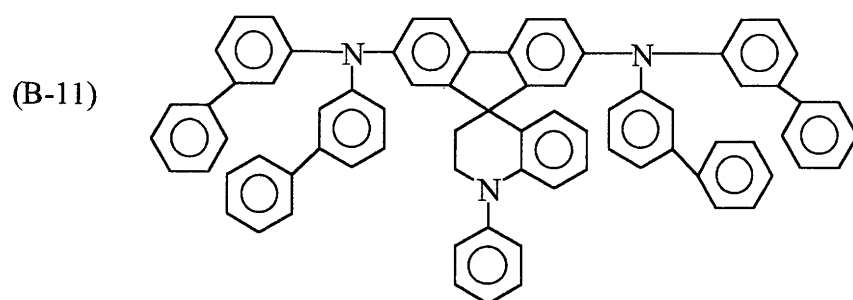
10

20

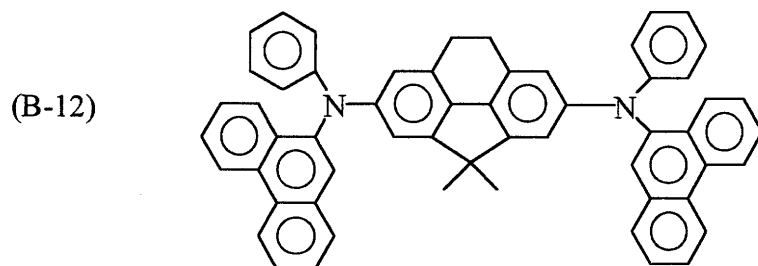
30

40

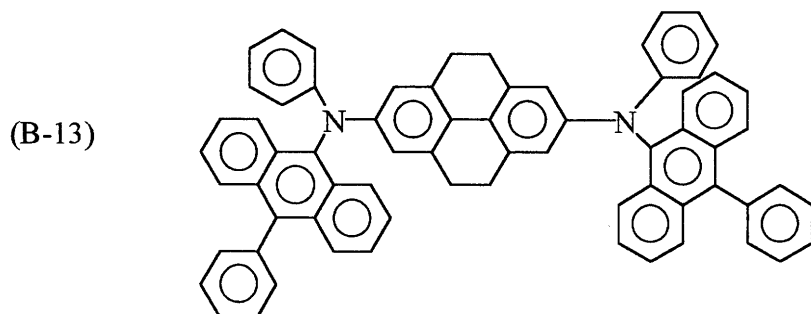
【化 6】



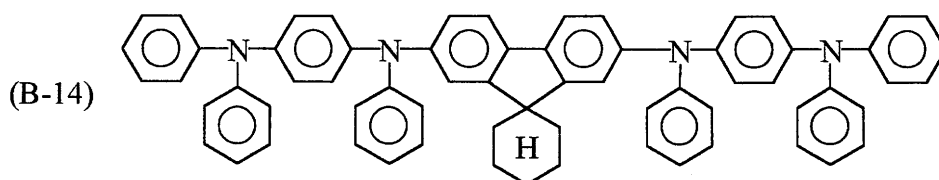
10



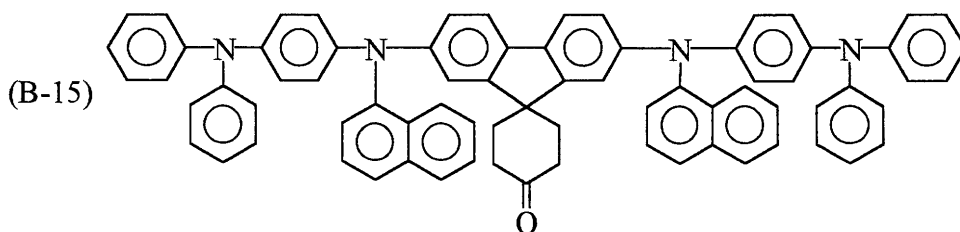
20



30

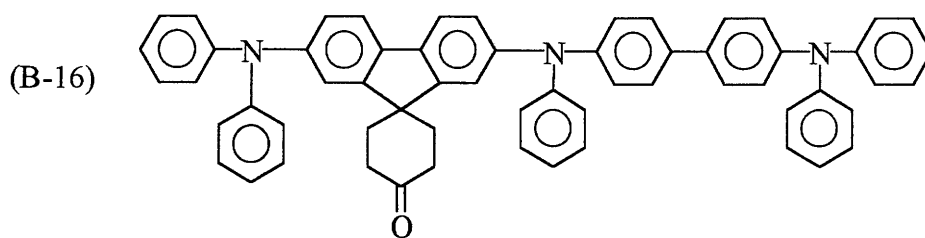


40



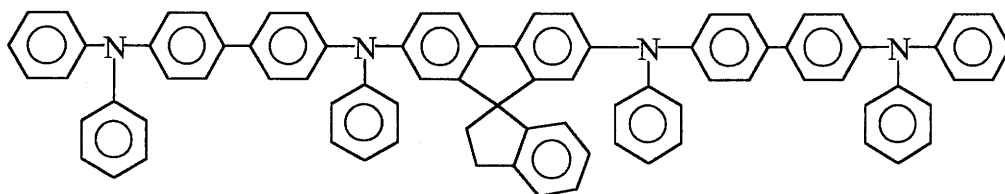
【 0 0 1 8 】

【化 7】



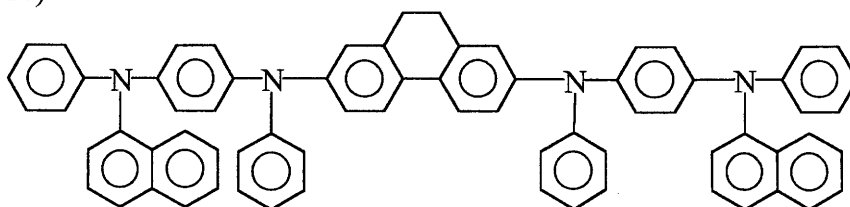
(B-17)

10



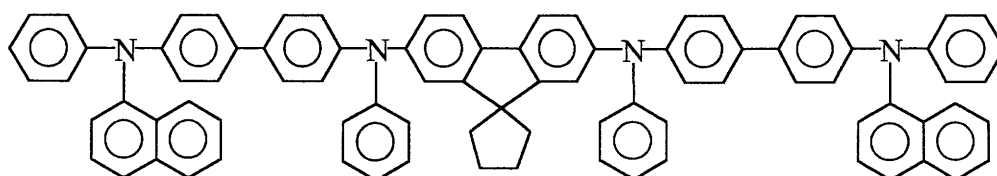
(B-18)

20



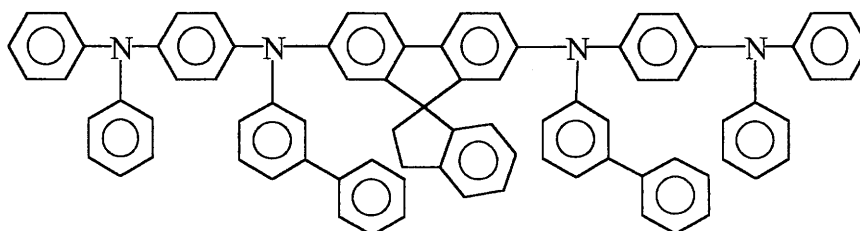
(B-19)

30



(B-20)

40



【 0 0 1 9 】

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に単層もしくは多層の有機化合物層を形成した素子である。単層型の場合、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しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、（陽極 /

50

正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）の多層構成で積層したものがある。

【0020】

発光層には、必要に応じて、本発明の有機EL素子用材料に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。この有機EL素子用材料の好ましい使用法としては、発光層、電子注入層、正孔輸送層又は正孔注入層のいずれかの層に、濃度0.5～100重量%で添加する。さらに好ましくは、濃度50～100重量%である。

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。必要があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、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も良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機化合物層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

10

【0021】

本発明の有機EL素子用材料と共に有機化合物層に使用できる発光材料またはホスト材料としては、縮合多環芳香族があり、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、ルブレン及びそれらの誘導体がある。さらに、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、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、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、ビススチリル、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、ベンゾキサノリン金属錯体、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、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

30

【0022】

公知の正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽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、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、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、ポリアリーラルカン、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が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0023】

本発明の有機EL素子において使用できる公知の正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ

50

ナフチル - 1 , 1' - ビフェニル - 4 , 4' - ジアミン、N , N' - (メチルフェニル) - N , N' - (4 - n - ブチルフェニル) - フェナントレン - 9 , 10 - ジアミン、N , N - ビス (4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン (Pc) 誘導体の具体例は、 H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 Cl_2SiPc 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VO P c$ 、 $TiOPc$ 、 $MoOPc$ 、 $GaPc - O - GaPc$ 等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

10

【0024】

公知の電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、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、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、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り電荷注入性を向上させることもできる。

20

【0025】

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な公知の電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物の具体例は、8 - ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) 亜鉛、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) 銅、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) マンガン、トリス (8 - ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (8 - ヒドロキシキノリナート) ガリウム、ビス (10 - ヒドロキシベンゾ [h] キノリナート) ベリリウム、ビス (10 - ヒドロキシベンゾ [h] キノリナート) 亜鉛、ビス (2 - メチル - 8 - キノリナート) クロロガリウム、ビス (2 - メチル - 8 - キノリナート) (o - クレゾラート) ガリウム、ビス (2 - メチル - 8 - キノリナート) (1 - ナフトラート) アルミニウム、ビス (2 - メチル - 8 - キノリナート) (2 - ナフトラート) ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0026】

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2 , 5 - ビス (1 - フェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサゾール、ジメチルPOP OP、2 , 5 - ビス (1 - フェニル) - 1 , 3 , 4 - チアゾール、2 , 5 - ビス (1 - フェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4'' - ビフェニル) 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、2 , 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、1 , 4 - ビス [2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル)] ベンゼン、1 , 4 - ビス [2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル) - 4 - tert - ブチルベンゼン]、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4'' - ビフェニル) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール、2 , 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール、1 , 4 - ビス [2 - (5 - フェニルチアジアゾリル)] ベンゼン、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4'' - ビフェニル) - 1 , 3 , 4 - トリアゾール、2 , 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1 , 3 , 4 - トリアゾール、1 , 4 - ビス [2 - (5 - フェニルトリアゾリル)] ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

本発明においては、発光層と電極との間に無機化合物層を電荷注入性向上のために設けてもよい。このような無機化合物層としては、アルカリ金属化合物 (フッ化物、酸化物な

50

ど)、アルカリ土類金属化合物などがあり、具体的には LiF 、 Li_2O 、 RaO 、 SrO 、 BaF_2 、 SrF_2 などが挙げられる。

【0027】

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、NE SA基板に使用される酸化スズ、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。陰極に使用される導電性物質としては、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、アルミニウム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。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、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。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。

10

【0028】

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も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が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。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン - エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

20

30

【0029】

本発明の有機EL素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を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、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、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る。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nmから10 μm の範囲が適しているが、10 nmから0.2 μm の範囲がさらに好ましい。

40

【0030】

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、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または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、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およびそれらの共重合体、ポリ - N - ビニルカルバゾール、ポリシラ

50

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られる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

【0031】

本発明の有機EL素子は、例えば壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

【実施例】

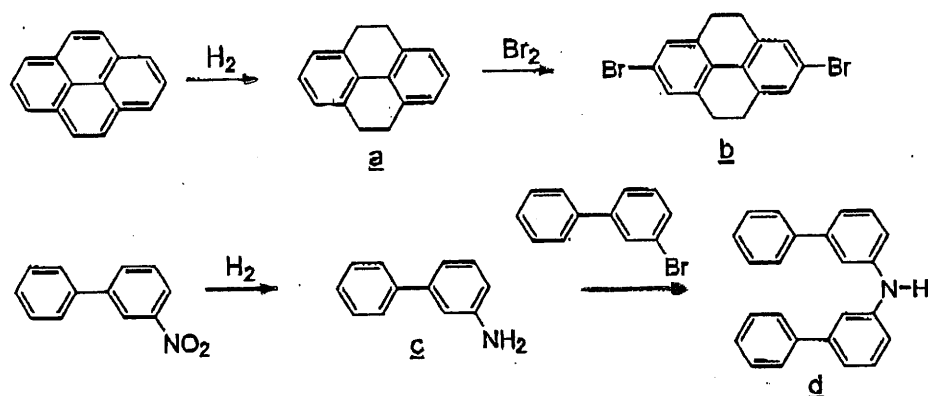
【0032】

以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例1（化合物（B-1））

中間体b、中間体dの反応経路を以下に示す。

【化8】



中間体aの合成

オートクレープ中に、ピレン19.5g(96mmol)、Pd/C(5%)7.8g及びデカリン100ミリリットルを仕込み、水素圧70kg/cm²の条件で、160にて2時間反応させた。反応終了後に触媒を除去し、クロロホルム300ミリリットルで洗浄した。次いでクロロホルムを減圧留去し、残さのデカリン溶液を氷冷し、析出晶を濾取、エタノールを洗浄後、加熱乾燥し目的とする中間体a13gを得た(収率64%)。

中間体bの合成

中間体a12.6g(60mmol)を精製水1リットルに懸濁し、FeCl₃・H₂O0.2gを添加した。次いで、臭素6.3ミリリットル(2当量)/精製水3リットルの水溶液を室温にて滴下した。その後、同温で一晩反応させた。反応終了後、析出晶を濾取、水洗、エタノールを洗浄後、加熱乾燥し目的とする中間体b3.2gを得た(収率14%)。

【0033】

中間体cの合成

3-ニトロジフェニル13g(65mmol)のエタノール75ミリリットル懸濁液中に、Pd/C(7.5%)1gを仕込み、30以下にて水素を吹き込みながら7時間反応させた。反応液を濾過し、Pd/C除去した後、溶媒を減圧留去し、目的とする中間体c10.8gを得た(収率98%)。

中間体dの合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、中間体c6.8g(40mmol)、3-プロモフェニル9.2g(40mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム1.1g(1.5mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン0.72g(3mol%)、*t*-ブトキシナトリウム3.8g(40mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、中間体d11.8g

(収率 90%) を得た。

化合物 (B - 1) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 b 3.6 g (10 mmol)、中間体 d 6.5 g (20 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0.27 g (1.5 mol%)、トリ - o - トルイルホスフィン 0.18 g (3 mol%)、t - ブトキシナトリウム 2.9 g (30 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 5.0 g を得た。このものは、NMR、IR 及び FD - MS (フィールドディリープションマスペクトル) の測定により、化合物 (B - 1) と同定された (収率 60%)。

10

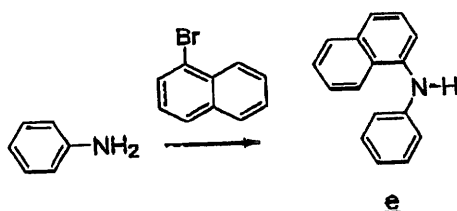
【0034】

合成例 2 (化合物 (B - 2))

中間体 e の合成

中間体 e の反応経路を以下に示す。

【化 9】



20

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、アニリン 3.7 g (40 mmol)、1 - ブロモナフタレン 8.2 g (40 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 1.1 g (1.5 mol%)、トリ - o - トルイルホスフィン 0.72 g (3 mol%)、t - ブトキシナトリウム 3.8 g (40 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、中間体 e 8.3 g (収率 95%) を得た。

30

化合物 (B - 2) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 b 3.6 g (10 mmol)、中間体 e 4.4 g (20 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0.27 g (1.5 mol%)、トリ - o - トルイルホスフィン 0.18 g (3 mol%)、t - ブトキシナトリウム 1.9 g (20 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4.5 g を得た。このものは、NMR、IR 及び FD - MS の測定により、化合物 (B - 2) と同定された (収率 70%)。

【0035】

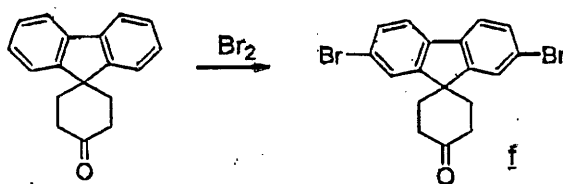
合成例 3 (化合物 (B - 3))

中間体 f の合成

中間体 f の反応経路を以下に示す。

40

【化 1 0】



遮光した 1 リットル三口フラスコ中に、スピロ[シクロヘキサン - 1 , 9 ' - フルオレン] - 4 - オン (Journal of Organic Chemistry 26 , 3280 (1961)) 12 . 4 g (50 mmol) 、クロロホルム 100 ミリリットル、FeCl₂ 0 . 2 g を仕込んだ。次いで、臭素 24 g (0 . 15 mol) を 0 にて滴下した。その後、室温で一晩反応させた。反応終了後、析出晶を濾取、水洗、エタノールを洗浄後、加熱乾燥し目的とする中間体 f 6 . 0 g を得た (収率 30 %) 。

化合物 (B - 3) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 f 4 . 1 g (10 mmol) 、中間体 d 6 . 4 g (20 mmol) 、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0 . 27 g (1 . 5 mol %) 、トリ - o - トルイルホスフィン 0 . 18 g (3 mol %) 、t - ブトキシナトリウム 1 . 9 g (20 mmol) 、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 4 . 4 g を得た。このものは、NMR、IR 及び FD - MS の測定により、化合物 (B - 3) と同定された (収率 50 %) 。

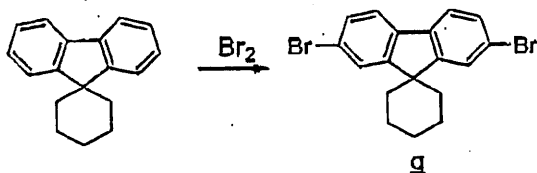
【 0 0 3 6 】

合成例 4 (化合物 (B - 4))

中間体 g の合成

中間体 g の反応経路を以下に示す。

【化 1 1】



遮光した 1 リットル三口フラスコ中に、スピロ[シクロヘキサン - 1 , 9 ' - フルオレン] (Journal of Organic Chemistry 26 , 3280 (1961)) 11 . 7 g (50 mmol) 、クロロホルム 100 ミリリットル、FeCl₂ 0 . 2 g を仕込んだ。次いで、臭素 24 g (0 . 15 mol) を 0 にて滴下した。その後、室温で一晩反応させた。反応終了後、析出晶を濾取、水洗、エタノールを洗浄後、加熱乾燥し目的とする中間体 g 9 . 8 g を得た (収率 50 %) 。

化合物 (B - 4) の合成

アルゴン気流下、冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、中間体 g 3 . 9 g (10 mmol) 、中間体 d 6 . 4 g (20 mmol) 、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0 . 27 g (1 . 5 mol %) 、トリ - o - トルイルホスフィン 0 . 18 g (3 mol %) 、t - ブトキシナトリウム 1 . 9 g (20 mmol) 、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100 にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、黄色粉末 6 . 1 g を得た。こ

のものは、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物(B-4)と同定された(収率70%)。

【0037】

実施例1

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN,N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜(以下、TPD232膜)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmの上記した正孔輸送性化合物(B-1)を成膜した。この化合物(B-1)膜は正孔輸送層として機能する。さらに、化合物(B-1)膜上に膜厚40nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(以下、Alq膜)を成膜した。このAlq膜は、発光層として機能する。その後Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜を膜厚20nmで形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を作製した。

10

この素子は直流電圧6Vで発光輝度153cd/m²、最大発光輝度50000cd/m²、発光効率3.2cd/Aの青色発光が得られた。また、耐熱保存試験として、1000の環境で500時間保存した。試験前と同様に直流電圧6Vを印加したところ、初期の輝度に対し98%の輝度を示し、輝度保持率98%であった。

20

【0038】

実施例2~4

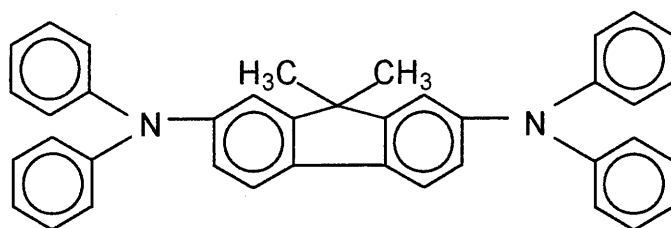
実施例1において、化合物(B-1)の代わりに表1に示す化合物を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、直流電圧6Vで、発光輝度、発光効率を測定し、発光色を観察し、さらに耐熱性テストとして85の温度下に500時間保存した後に、初期輝度からの輝度保持率を測定した。その結果を表1に示す。

【0039】

比較例1

実施例1において、化合物(B-1)の代わりに、下記化合物TPAF(ガラス転移温度100未満)

【化12】



30

40

を使用したことを除き同様にして、有機EL素子を作製し、直流電圧5Vで、発光輝度、発光効率を測定し、発光色を観察し、さらに耐熱性テストとして85の温度下に500時間保存した後に、初期輝度からの輝度保持率を測定した。その結果を表1に示す。

【0040】

【表 1】

表 1

	化合物の種類	電圧 (V)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (cd/A)	発光色	輝度保持率 (%)
実施例 1	(B-1)	6	1 3 0	3 . 5	緑	9 8
実施例 2	(B-2)	6	1 3 1	3 . 7	緑	9 6
実施例 3	(B-3)	6	1 5 5	3 . 7	緑	9 9
実施例 4	(B-4)	6	3 1 0	3 . 8	緑	1 0 5
比較例 1	TPAF	5	1 5 0	2 . 5	緑	5 6

10

【 0 0 4 1 】

表 1 に示したように、本発明の有機 E L 素子用材料を利用した有機 E L 素子は、発光輝度、発光効率が高く、耐熱性に優れている。これは、本発明で用いるアリールアミン化合物のガラス転移温度が 1 0 0 以上と高く、発光層と相互作用しないためである。

20

【 0 0 4 2 】

実施例 5

2 5 m m × 7 5 m m × 1 . 1 m m 厚の I T O 透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、U V オゾン洗浄を 3 0 分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚 6 0 n m の T P D 2 3 2 膜を成膜した。この T P D 2 3 2 膜は、正孔注入層として機能する。次に、T P D 2 3 2 膜上に膜厚 2 0 n m の上記した正孔輸送性化合物（B - 4）を成膜した。この化合物（B - 4）膜は正孔輸送層として機能する。さらに、膜厚 4 0 n m の A l q 及びルブレンを重量比 3 0 : 1 で蒸着し成膜した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚 2 0 n m の A l q 膜を成膜した。この A l q 膜は、電子注入層として機能する。その後 L i （L i 源：サエスゲッター社製）と A l q を二元蒸着させ、電子注入層（陰極）として A l q : L i 膜を形成した。この A l q : L i 膜上に金属 A l を蒸着させ金属陰極を形成し有機 E L 素子を作製した。

30

この素子は直流電圧 6 V で発光輝度 2 5 0 c d / m²、最大発光輝度 9 8 0 0 0 c d / m²、発光効率 9 . 5 c d / A と極めて発光効率が高い黄色発光が得られた。また、初期輝度を 1 0 0 0 c d / m² として定電流駆動して寿命試験を行ったところ半減寿命 6 9 0 0 時間と極めて長かった。

以上のことから、本発明の有機 E L 素子用材料は、正孔輸送性の化合物として極めて優れている。

40

【 0 0 4 3 】

比較例 2

実施例 5 において、上記化合物（B - 4）を上記化合物 T P A F に変えた以外は同様にして有機 E L 素子を作製した。

この素子は、初期輝度を 1 0 0 0 c d / m² として定電流駆動して寿命試験を行ったところ、半減寿命 7 5 0 時間と短かった。

专利名称(译)	用于有机电致发光器件和有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	JP2007266620A	公开(公告)日	2007-10-11
申请号	JP2007131496	申请日	2007-05-17
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	細川地潮 舟橋正和		
发明人	細川 地潮 舟橋 正和		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/61 C07C211/60 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/22.D C07C211/61 C07C211/60 C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高亮度，高耐热性，长使用寿命和高发光效率的有机电致发光器件，并提供用于实现该有机电致发光器件的有机电致发光器件的材料。解决方案：有机电致发光器件具有用于有机电致发光器件的材料，其包含具有特定结构的芳胺化合物和在一对电极之间的有机化合物层。有机EL器件是有机化合物层包含用于有机电致发光器件的材料的器件。Ž

