

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C O 9 K 11/06	690	C O 9 K 11/06	690 3 K 0 0 7
	610		610
	660		660
H O 5 B 33/14		H O 5 B 33/14	B
33/22		33/22	D
		審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11数)	

(21)出願番号	特願2001 - 190766(P2001 - 190766)	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成13年6月25日(2001.6.25)	(72)発明者	白根 浩朗 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内
		(72)発明者	蒲池 元昭 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内
		(74)代理人	100118740 弁理士 柿沼 伸司
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機発光素子および発光材料

(57)【要約】

【課題】有機 E L (エレクトロルミネッセンス) 素子に用いられる発光材料として、高発光効率、高輝度で耐久性のある有機 E L 素子、および発光材料を提供すること。

【解決手段】金属錯体などの発光物質を分子レベルで空間的に 2 次元以上の次数で拘束し、閉じこめることにより三重項励起状態からの燐光発光に基づく高効率の有機 E L 素子を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】発光物質が分子レベルで空間的に 2 次元以上の次数で拘束され、閉じ込められていることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 2】前記発光物質からの発光が励起三重項状態からの発光あるいは励起三重項状態を経由する発光であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機発光素子。

【請求項 3】螺旋構造を有する核酸あるいは核酸誘導体によって前記発光物質が拘束され、閉じ込められる空間が形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 4】前記発光物質と包接化合物を構成し得るホスト化合物によって前記発光物質が拘束され、閉じ込められる空間が形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機発光素子。

【請求項 5】前記ホスト化合物がシクロデキストリンあるいはシクロデキストリン誘導体である請求項 4 に記載の有機発光素子。

【請求項 6】発光物質が分子レベルで空間的に 2 次元以上の次数で拘束され、閉じ込められていることを特徴とする発光材料。

【請求項 7】前記発光物質からの発光が励起三重項状態からの発光あるいは励起三重項状態を経由する発光であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光材料。

【請求項 8】螺旋構造を有する核酸あるいは核酸誘導体によって前記発光物質が拘束され、閉じ込められる空間が形成されていることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の発光材料。

【請求項 9】前記発光物質と包接化合物を構成し得るホスト化合物によって前記発光物質が拘束され、閉じ込められる空間が形成されていることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の発光材料。

【請求項 10】前記ホスト化合物がシクロデキストリンあるいはシクロデキストリン誘導体である請求項 9 に記載の発光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面表示パネルやこれに用いられるバックライト用の有機発光素子（有機 EL 素子、有機発光ダイオード、OLED）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機発光素子は、1987年にコダック社の C. W. Tang らにより高輝度の発光が示されて（Appl. Phys. Lett., 51 巻, 913 頁, 1987 年）以来、材料開発、素子構造の改良が急速に進み、最近になってカーオーディオや携帯電話用のディスプレイなどから実用化が始まった。この有機 EL の用途を更に拡大するために、発光効率向上、耐久性向上のための材料開発、フルカラー表示の開発などが現在

活発に行われている。特に、中型パネルや大型パネル、あるいは照明用途への展開を考える上では発光効率の向上による更なる高輝度化が必要である。しかし、現在の発光材料で利用されているのは励起一重項状態からの発光、すなわち蛍光であり、月刊ディスプレイ, 1998 年 10 月号別冊「有機 EL ディスプレイ」, 58 頁によれば、電氣的励起における励起一重項状態と励起三重項状態の励起子の生成比が 1 : 3 であることから、有機 EL における発光の内部量子効率 は 25 % が上限とされてきた。

【0003】これに対し、M. A. Baldo らは励起三重項状態から燐光発光するイリジウム錯体を用いることにより外部量子効率 7.5 %（外部取り出し効率を 20 % と仮定すると内部量子効率は 37.5 %）を得、従来上限値とされてきた 25 % という値を上回ることが可能なことを示した（Appl. Phys. Lett., 75 巻, 4 頁, 1999 年）。しかし、ここで用いられているイリジウム錯体のように室温で安定に燐光を発する材料は極めて稀であるため材料選択の自由度が狭く、また実際の使用に当たっては特定のホスト化合物にドーブして使用する必要があるなど、ディスプレイの仕様を満たすための材料選定が極めて困難であるという欠点を有していた。

【0004】これに対し、同じく M. A. Baldo らはイリジウム錯体を増感剤として使用し、この励起三重項状態から蛍光色素の励起一重項状態へエネルギーを移動させ、最終的には蛍光色素の励起一重項状態から蛍光を発光させることにより比較的良好な発光効率を得られることを示した（Nature, 403 巻, 750 頁, 2000 年）。この方法は発光材料として数多い蛍光色素から目的に合うものを選定して使用できるという利点を有している。しかし、この方法においては、増感剤の励起三重項状態から蛍光色素の励起一重項状態へのエネルギー移動というスピン禁制の過程が含まれているため、原理的に発光量子効率が低いという大きな欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、有機発光素子に用いられる発光材料として、従来から言われている内部量子効率の限界値である 25 % を越え、更にディスプレイとして必要とされるすべての発光色が得られるものは未だ存在しない。すなわち、イリジウム錯体のような遷移金属錯体以外の材料系で、室温で燐光を発し、発光色の選択の自由度があるものが求められている。また、高発光効率材料は、エネルギー損失が少なく、素子の発熱が抑えられるため、素子の耐久性向上の観点からも要望されている。本発明は、このような従来技術の問題点を解決し、高輝度で耐久性のある有機発光素子、およびこれに用いられる発光材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく種々検討した結果、発光物質を分子レベルで空間的に2次元以上の次数で拘束し、閉じこめることにより三重項励起状態からの燐光発光に基づく高効率発光が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、以下の有機発光素子および発光材料に関する。

【0008】発光物質が分子レベルで空間的に2次元以上の次数で拘束され、閉じ込められていることを特徴とする有機発光素子。

【0009】〔2〕前記発光物質からの発光が励起三重項状態からの発光あるいは励起三重項状態を経由する発光であること特徴とする〔1〕に記載の有機発光素子。

【0010】〔3〕螺旋構造を有する核酸あるいは核酸誘導体によって前記発光物質が拘束され、閉じ込められる空間が形成されていることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の有機発光素子。

【0011】〔4〕前記発光物質と包接化合物を構成し得るホスト化合物によって前記発光物質が拘束され、閉じ込められる空間が形成されていることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の有機発光素子。

【0012】〔5〕前記ホスト化合物がシクロデキストリンあるいはシクロデキストリン誘導体である〔4〕に記載の有機発光素子。

【0013】〔6〕発光物質が分子レベルで空間的に2次元以上の次数で拘束され、閉じ込められていることを特徴とする発光材料。

【0014】〔7〕前記発光物質からの発光が励起三重項状態からの発光あるいは励起三重項状態を経由する発光であることを特徴とする〔6〕に記載の発光材料。

【0015】〔8〕螺旋構造を有するあるいは核酸誘導体によって前記発光物質が拘束され、閉じ込められる空間が形成されていることを特徴とする〔6〕または〔7〕に記載の発光材料。

【0016】〔9〕前記発光物質と包接化合物を構成し得るホスト化合物によって前記発光物質が拘束され、閉じ込められる空間が形成されていることを特徴とする〔6〕または〔7〕に記載の発光材料。

【0017】〔10〕前記ホスト化合物がシクロデキストリンあるいはシクロデキストリン誘導体である〔9〕に記載の発光材料。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0019】図1は本発明の有機発光素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板上に設けた陽極と陰極の間にホール輸送層、発光層、電子輸送層を順次設けたものである。また、本発明の有機発光素子構成は図1の例の

みに限定されず、陽極と陰極の間に順次、1)ホール輸送層/発光層、2)発光層/電子輸送層、のいずれかを設けたものでもよく、更には3)ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、4)ホール輸送材料、発光材料を含む層、5)発光材料、電子輸送材料を含む層、6)発光材料の単独層、のいずれかの層を一層設けるだけでもよい。また、図1に示した発光層は1層であるが、2つ以上の層が積層されていてもよい。

【0020】本発明に係る有機発光素子においては、発光物質を分子レベルで空間的に2次元以上の次数で拘束し、閉じ込めるが、ここで本発明に関する発光物質の閉じ込めの次元について説明を行う。3次元の拘束、閉じ込めとは、発光分子がX、Y、Zのすべての方向に自由には動けないような空間への閉じ込めをいう。例えば、発光物質を閉じこめる空間のX、Y、Z方向のサイズが発光分子のX、Y、Z方向のサイズと同程度の場合である。次に、2次元の拘束、閉じ込めとは、発光分子がX、Y、Zの3方向のうち2方向に動けないような空間への閉じ込めをいう。例えば、発光物質を閉じこめる空間のX、Y方向のサイズが発光分子のX、Y方向のサイズと同程度であり、かつZ方向には開放しているような筒状の孔への閉じ込めである。また、本発明の対象ではないが、1次元の閉じ込めについて説明すると、これは発光分子がX、Y、Z方向のうち1方向にのみ動けないような空間への閉じ込めをいう。例えば、発光分子の1方向のサイズと同程度の間隔を有する層状の空間への閉じ込めである。

【0021】このような発光分子を閉じ込める空間を与える化合物としては、螺旋構造を有する核酸あるいは核酸誘導体、発光分子(ゲスト化合物)と包接化合物を形成し得るホスト化合物などを挙げることができるが、何らこれらに限定されるものではない。

【0022】本発明に係る有機発光素子において、発光分子を拘束し、閉じ込める空間を与える化合物の第1の例である螺旋構造を有する核酸あるいは核酸誘導体について以下に説明する。

【0023】螺旋構造を有する核酸は、糖、リン酸、塩基からなるヌクレオチドを単位とする鎖状重合体が2本以上の複数本で螺旋状によじれ合った構造体を形成したものである。ここで、糖はデオキシリボースまたはリボース、塩基はアデニン、チミン、グアニン、シトシン、ウラシルの5種類(またはこれらの誘導体)のうちから2種類または4種類が使用される。ここで、糖がデオキシリボース、塩基がアデニン、グアニン、シトシン、チミンであるものがDNA(デオキシリボ核酸)であり、また、糖がリボース、塩基がアデニン、グアニン、シトシン、ウラシルであるものがRNA(リボ核酸)である。本発明に係る有機発光素子で用いられる螺旋構造を有する核酸は代表的には二本のポリヌクレオチド鎖が螺旋状によじれ合った二重螺旋構造のDNAであるが、二重螺

20

30

40

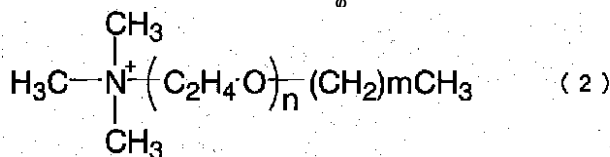
【００２６】また、本発明に係る有機発光素子には、螺旋構造が保たれている限り、核酸誘導体を用いてもよい。以下に核酸誘導体の一例を示すが、何らこれに限定されるものではない。核酸誘導体の一例は、DNAの負に荷電したリン酸基部分が、正に荷電した第四級アンモニウムと速やかに塩を形成する性質を利用して得ることが出来る（J. Am. Chem. Soc., 118巻, 10679頁, 1996年）。

【 0 0 2 8 】

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_m\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{(CH}_2)_n\text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_2)_y\text{CH}_3 \end{array} \quad (1)$$

【 0 0 3 0 】

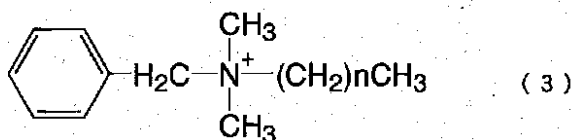
【化2】



【0031】更に、第四級アンモニウムとして一般式(3)で示されるような芳香環を含む界面活性剤を用いることもできる。これは、DNA誘導体膜に剛直性を与え、圧力圧迫を原因とする亀裂の発生に対する阻止能力を付与するのに適する。式中nは0～30までの整数を示す。

【0032】

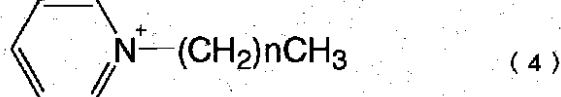
【化3】



【0033】芳香環を含む前記構造式において、芳香環の種類は特に問わず、例えば一般式(4)に示したような、ピリジンの誘導体を用いることもできる。式中nは0～20までの整数を示す。

【0034】

【化4】



【0035】尚、DNAを誘導体化する疎水基を含む第四級アンモニウムが発光機能を有する機能分子であってもよい。前記の例示にも拘わらず、DNAのリン酸基部分とイオン結合を形成する官能基は第四級アンモニウムに限らず、リン酸基の負電荷と強い親和性を有する陽電荷を有するものであれば特に制限はない。

【0036】核酸あるいは上記のようにして得られた核酸誘導体への発光分子のインターカレーションは、核酸あるいは核酸誘導体を、発光分子を含む溶液に浸漬することにより行うことができる。また、核酸誘導体への発光分子のインターカレーションは、誘導体化させていない核酸に発光分子をインターカレートさせた後、これを誘導体化することにより得てもよい。更に核酸を誘導体化する疎水基を含む第四級アンモニウム塩自体が発光分子であってもよい。

【0037】上記の核酸誘導体は、溶液塗布または溶融によって成膜することができる。即ち、核酸誘導体をエタノール、クロロホルム、メチルエチルケトンなどの適切な溶媒に溶解させた溶液を、フォトレジスト処理の為に半導体産業などで用いられている一般的なスピニングあるいはキャストリングすることによって基板上に核酸誘導体の薄膜を成膜することができる。このと

き使用される溶媒は、核酸誘導体の適切な溶液が得られればよく、特に限定されるものではない。また、基板上へ形成された核酸誘導体薄膜に、更に熱、磁界、電界などを加え、核酸誘導体の配向を制御することにより、膜の特性をコントロールしてもよい。更に、予め基板上にキャストして得られた核酸誘導体薄膜を剥離し、再度他の基板上に熱により接着したり、あるいは核酸誘導体薄膜を延伸処理した後、他の基板上に接着してもよい。

【0038】本発明に係る有機発光素子において、発光分子を拘束し、閉じ込める空間を与える化合物の第2の例である発光分子と包接化合物を構成するホスト化合物について以下に説明する。

【0039】ゲスト分子である発光分子と対で包接化合物を構成するホスト化合物としては、ゲスト化合物を閉じ込める空間の形状から、1)筒状あるいは環状のもの、2)かご型のものなどを挙げることができるが、何らこれらに限定されるものではない。

【0040】ゲスト分子を閉じ込める空間が筒状あるいは環状のホスト化合物としては、単分子でゲスト分子を包接できる単分子系ではシクロデキストリン、環状シクロファン、カリックスアレン、カリックスレゾルカレン、クラウンエーテルなどを例示することができる。多分子が集合してゲスト分子を包接する多分子系では尿素、チオ尿素などを例示することができる。また、高分子系ではセルロース、アミロースなどを例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。これらのホスト化合物は、ゲスト分子を2次元的に閉じ込め、孔のあいている方向の一次元のみ自由度を有するものである。

【0041】ゲスト分子を閉じ込める空間がかご型のホスト化合物としては、単分子系ではかご型シクロファン、クリプタンドなどを例示することができる。多分子系ではジシアノアンミンニッケル、トリ-ο-チモチドなどを例示することができる。また無機系ではゼオライト、多孔質ガラスなどを例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。これらのホスト化合物は、ゲスト分子を2次元から3次元の間の次数で拘束、閉じ込める。閉じこめの自由度としては0次元から1次元の次数を有するものである。

【0042】また、上記の単分子系のホスト化合物については、1つのゲスト分子に対し2つ以上のホスト化合物で包接するものであってもよい。この場合、2つ以上のホスト化合物は互いに化学的に結合していてもよい。

【0043】本発明において包接化合物を形成するホスト化合物としては、代表的にはシクロデキストリンある

いはシクロデキストリン誘導体を用いることができる。具体的な化合物としては、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリンなどの無修飾のシクロデキストリン、メチル化 β -シクロデキストリン、ヒドロキシル化 β -シクロデキストリン、グリコシル- β -シクロデキストリン等の親水性誘導体、アルキル化 β -シクロデキストリン、アシル化 β -シクロデキストリン等の疎水性誘導体等を挙げることができる。また、ホスト化合物はこれらのシクロデキストリンの複数個が化学的に結合したものであってもよい。

【0044】本発明に係る有機発光素子において、発光分子が拘束され閉じ込められる空間は疎水性であることが好ましい。DNAの二重螺旋内部は塩基の芳香環がスタックした構造をとっており疎水性である。また、包接化合物については、シクロデキストリン、シクロファン、カリックスアレンなどが、内部が疎水性の空洞を与える。以上、発光分子を閉じ込める疎水性の空間を与える化合物を例示したが、何らこれらに限定されるものではない。

【0045】また、本発明に係る有機発光素子において、発光分子を拘束し、閉じ込める空間を与える化合物としては低分子化合物、高分子化合物、またはオリゴマー化合物のいずれをも用いることができる。高分子化合物としては、先に例示した核酸および核酸誘導体のほかに、シクロデキストリンを主鎖または側鎖に有する高分子化合物などを例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。

【0046】本発明に係る有機発光素子の発光層に用いられる発光物質（発光分子）としては、蛍光を発光する物質および燐光を発光する物質のいずれをも用いることができるが、より好ましくは励起三重項状態から燐光を発光する物質、あるいは励起三重項状態を経由して発光する物質である。これらの発光物質は、励起三重項状態の量子効率の値として0.1以上が好ましく、更に好ましくは0.3以上であり、より一層好ましくは0.5以上である。尚、これらの励起三重項状態の量子効率が高い化合物は、例えば“Handbook of Photochemistry, Second Edition (Steven L. Murovほか著, Marcel Dekker Inc., 1993)”などから選ぶことができる。

【0047】上記の励起三重項状態から燐光を発光する物質の具体的な例としては遷移金属錯体、ベンゾフェノン、4-メチル-安息香酸、ジベンゾチオフェンなどを例示することができるが、何らこれに限定されるものではない。

【0048】上記の遷移金属錯体に使用される遷移金属としては、周期表において第1遷移元素系列は原子番号21のScから原子番号30のZnまでを、第2遷移元素系列は原子番号39のYから原子番号48のCdまで

を、第3遷移元素系列は原子番号72のHfから原子番号80のHgまでを含める。

【0049】上記の励起三重項状態を経由して発光する物質の具体的な例としては希土類金属錯体を例示することができるが、何らこれに限定されるものではない。この希土類金属錯体に使用される希土類金属としては、周期表において原子番号57のLaから原子番号71のLuまでを含める。

【0050】また、上記の遷移金属錯体および希土類金属錯体に使用される配位子としては、アセチルアセトナト、2,2'-ビピリジン、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、2-フェニルビリジン、ポルフィリン、フタロシアニンなどを例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。これらの配位子は、1つの錯体について1種類または複数種類が配位される。また、上記の錯体化合物として二核錯体あるいは多核錯体や、2種類以上の錯体の複錯体を使用することもできる。

【0051】本発明に係る有機発光素子における発光のメカニズムは以下になる。すなわち、電気的励起により最低励起一重項状態が25%、最低励起三重項状態が75%の割合で生成するが、遷移金属錯体や希土類金属錯体の場合には重原子効果により最低励起一重項状態から最低励起三重項状態への項間交差が起りやすくなるため、最低三重項状態の比率が75%以上に増加する。この最低励起三重項状態から燐光を発光する遷移金属錯体やベンゾフェノンのような場合には、燐光を発光する放射遷移と共に無輻射遷移が存在する。また、希土類金属錯体の場合には配位子の最低励起三重項状態の励起エネルギーが中心金属イオンへエネルギー移動し、中心金属イオンの励起準位から発光するが、この場合にも発光の放射遷移と共に無輻射遷移が存在する。これらの無輻射遷移は極低温にしない限りこれを抑えることができず、通常上記のような化合物の常温における発光は極めて微弱である。

【0052】しかし、本発明に係る有機発光素子では、発光物質を分子レベルで空間的に拘束し、閉じこめることにより励起状態における分子の構造変化が抑えられるため、基底状態の振動準位との間のフランク-コンドン因子が小さくなり、振動準位への緩和による無輻射遷移が起りにくくなる。また、励起三重項状態は酸素により失活するが、本発明に係る有機発光素子では、発光物質が閉じ込められているため酸素による消光を受けにくく、更に発光分子が閉じこめられている空間を疎水性とすることにより、水に溶存した酸素が存在しても発光分子に近付けず、励起三重項状態の失活は起こらない。以上の作用により無輻射遷移が抑えられ、励起三重項状態からの燐光発光あるいは励起三重項状態を経由する発光が効率よく行われる。

【0053】本発明に係る有機発光素子のホール輸送層

を形成するホール輸送材料としてはTPD(N, N'-ジメチル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ピフェニル-4, 4'-ジアミン)、 α -NPD(4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル)、m-MTDATA(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)などのトリフェニルアミン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンジオキシチオフェンなどの既知のホール輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらのホール輸送材料は単独でも用いられるが、異なるホール輸送材料と混合または積層して用いてもよい。ホール輸送層の厚さは、ホール輸送層の導電率にもよるので一概に限定はできないが、10 nm ~ 10 μ mが好ましく、10 nm ~ 1 μ mが更に好ましい。

【0054】本発明に係る有機発光素子の電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、Alq₃(トリスアルミニウムキノリノール)などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などの既知の電子輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と混合または積層して用いてもよい。電子輸送層の厚さは、電子輸送層の導電率にもよるので一概に限定はできないが、10 nm ~ 10 μ mが好ましく、10 nm ~ 1 μ mが更に好ましい。

【0055】上記の発光層に用いられる有機化合物、ホール輸送材料および電子輸送材料はそれぞれ単独で各層を形成するほかに、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。これに使用される高分子材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサライドなどを例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0056】上記の発光層に用いられる有機化合物、ホール輸送材料および電子輸送材料の成膜方法は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、コーティング法などを用いることが可能で、これらに特に限定されることはないが、低分子化合物の場合は主として抵抗加熱蒸着および電子ビーム蒸着が用いられ、高分子材料の場合は主にコーティング法が用いられる。

【0057】本発明に係る有機発光素子の陽極材料としては、ITO(酸化インジウムスズ)、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などの既知の透明導電材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。この透明導電材料による電極の表面抵抗は1 ~ 50 Ω /□(スクエア)であることが好ましい。これらの陽極材料の成膜方法としては、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法、コーティング法などを用いることができる

が、これらに特に限定されることはない。陽極の厚さは50 ~ 300 nmが好ましい。

【0058】また、陽極とホール輸送層または陽極に隣接して積層される有機層の間に、ホール注入に対する注入障壁を緩和する目的でバッファ層が挿入されていてもよい。これには銅フタロシアニンなどの既知の材料が用いられるが、特にこれに限定されることはない。

【0059】本発明に係る有機発光素子の陰極材料としては、Al、MgAg合金、Caなどのアルカリ金属、AlCaなどのAlとアルカリ金属の合金などの既知の陰極材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらの陰極材料の成膜方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができるが、これらに特に限定されることはない。陰極の厚さは10 nm ~ 1 μ mが好ましく、50 ~ 500 nmが更に好ましい。

【0060】また、陰極と、電子輸送層または陰極に隣接して積層される有機層との間に、電子注入効率を向上させる目的で、厚さ0.1 ~ 10 nmの絶縁層が挿入されていてもよい。この絶縁層としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどの既知の陰極材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。

【0061】また、発光層の陰極側に隣接して、ホールが発光層を通過することを抑え、発光層内で電子と効率よく再結合させる目的で、ホール・ブロック層が設けられていてもよい。これにはトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体などの既知の材料が用いられるが、特にこれに限定されることはない。

【0062】本発明に係る有機発光素子の基板としては、発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が使用でき、ガラスのほか、PET(ポリエチレンテレフタレート)やポリカーボネートを始めとする透明プラスチックなどの既知の材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。

【0063】本発明の有機発光素子は、既知の方法で形成したマトリックス方式またはセグメント方式の画素を有することができ、また、画素を形成せずにバックライトとして用いることもできる。

【0064】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。本実施例および比較例における測定項目および測定方法について説明する。

【0065】<膜厚>有機層の膜厚は、SLOAN社製DEKTAK 3030(触針式膜厚測定装置)を用いて測定した。

【0066】<発光輝度>電源として、(株)アドバン

テスト社製 プログラマブル直流電圧/電流源 TR6143 を用い、実施例、比較例において得られた有機発光素子に電圧を印加し、(株)トプコン社製 輝度計 BM-8 を用いて発光輝度を測定した。

【0067】<発光寿命>実施例において得られた有機発光素子のガラス基板側(ITO電極側)からパルスレーザー光を照射し、このときの発光強度の減衰を下記の装置を用いて測定することにより発光寿命の評価を行った。

励起用レーザー: YAGレーザー sure-lite II (Continuum E.O. Inc. 製)、波長 355 nm

CCD検出器: ICCD-MAX512T (Roper Scientific 社製)

分光器: ARC306型 (Roper Scientific 社製)

時間分解測定用コントローラ: FOUR CHANNEL DIGITAL DELAY/PULSE GENERATOR (Stanford Research Systems Inc. 製)

【0068】(実施例1) 実施例1として、脂質化DNAにルテニウム錯体をインターカレートさせたものを発光層に用い、以下のように有機EL素子を作製して発光特性の評価を行った。

【0069】(1) 脂質化DNAの合成

DNA-Na (有機合成薬品株式会社製) 0.5 g を 200 ml の精製水に溶解させた(溶液Aとする)。また、ジラウリルジメチルアンモニウムブロミド 0.8 g を 100 ml の精製水に溶解させた(溶液Bとする)。次に、溶液Bに溶液Aを攪拌しながら15分かけて滴下した。沈殿が生成するが、放置した後、上澄みをデカンテーションし、更に水洗・デカンテーションを繰り返した。固形成分を濾別した後、40℃で一昼夜真空乾燥を行い、脂質化DNA (DNA-2C₁₂) を粉末として得た。

【0070】(2) トリス(1, 10-フェナントリル)*

発光材料: DNA-2C₁₂-Ru (上記合成品)

ホール輸送材料: ポリ(N-ビニルカルバゾール) (東京化成製)

電子輸送材料: 2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフ

エ

ニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(PBD) (東京化成製)

【0075】 溶剤: クロロホルム (和光純薬工業製、特級)

	配合量 (mg)
発光材料	DNA-2C ₁₂ -Ru 18
ホール輸送材料	ポリ(N-ビニルカルバゾール) 24
電子輸送材料	PBD 18
溶剤	クロロホルム 5940

*ン) ルテニウム塩の合成

既知の方法 (C-T. Lin et al, Journal of the American Chemical Society, Vol.91, No.21, p.6536, 1976) に従って、トリス(1, 10-フェナントリル)ルテニウム(II)・ジクロライドを合成した。

【0071】(3) DNA誘導体への色素のインターカレーション

(1) で得られたDNA-2C₁₂ 127.9 mg をエタノール 20 ml に溶解させ 25℃ で 1 時間攪拌した。

これに、(2) で得られたトリス(1, 10-フェナントリル)ルテニウム(II)・ジクロライド 3.56 mg をエタノール 1 ml に溶解させた溶液を加え、さらにエタノール 10 ml を加え、25℃ で 1 時間攪拌した。反応後、ロータリー・バキューム・エバポレーターにより溶媒を留去し、更に 25℃ で 3 時間真空乾燥により溶媒の除去を行った。得られた粉末をクロロホルム 10 ml に溶解させ、これをヘキサン 200 ml 中に投入することにより再結晶させた。濾過により固形成分を回収した後、ヘキサンで洗浄を行い、更に 40℃ で 12 時間真空乾燥を行い、目的とするトリス(1, 10-フェナントリル)ルテニウム(II)・ジクロライドがインターカレートされたDNA-2C₁₂を (DNA-2C₁₂-Ru) を黄色粉末として得た。

【0072】(4) 有機EL素子の作製

25 mm 角のガラス基板の一方の面に、陽極となる幅 4 mm の 2 本の ITO 電極がストライプ状に形成された ITO 付き基板を用いて有機EL素子を作製した。

【0073】 先ず、ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成するための塗布溶液を調製した。表 1 に示す発光材料、ホール輸送材料、電子輸送材料、溶剤を用い、これらを表 1 に示す配合比で混合した後、得られた溶液を孔径 0.5 μm のフィルターで濾過して塗布溶液とした。各材料は以下に示す発明者合成品および購入品を精製することなく、そのまま使用した。

【0074】

【0076】 次に、ITO 付きガラス基板上に、調製した塗布溶液をスピンコート法により、回転数 3000 r

pm、塗布時間 30 秒の条件で塗布し、25 で 30 分間真空乾燥することにより、ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した。得られたホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層の膜厚は約 800 nm であった。

【0077】次に、ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、銀、マグネシウムを質量比 1 : 10 の割合で共蒸着し、ストライプ状に配列された幅 3 mm の 2 本の陰極を形成した。尚、陰極は陽極の延在方向に対して直交する方向に形成した。得られた陰極の膜厚は約 50 nm であった。最後に、アルゴン雰囲気中において、陽極と陰極とにリード線を取り付けて、縦 4 mm × 横 3 mm の有機 EL 素子を 4 個作製した。

【0078】(5) 発光特性の評価

上記の有機 EL 素子に電圧を印加したところ、トリス(1, 10 - フェナントロリン)ルテニウム(II)錯体の燐光発光として知られている赤橙色の発光(C-T. Lin et al.: J. Am. Chem. Soc., vol.98, no.21, p.6536 (1976))が観察された。発光輝度は電圧を 15 V 印加したときに 1.2 cd/m^2 であった。また、発光強度が $1/e$ に減衰するまでの時間として求めた発光寿命は $5 \mu\text{sec}$ であった。これより、この有機発光素子で得られた発光が燐光発光であることがわかった。

【0079】(比較例 1) 実施例 1 の比較例として、トリス(1, 10 - フェナントロリン)ルテニウム(II)・ジクロライドを DNA にインターカレートさせずに直接発光層に用い、以下のように EL 素子を作製して発光特性の評価を行った。尚、ここで用いるルテニウム錯体塩はイオンの移動が可能な場合には電気化学発光を行うが、ここでは実施例 1 と同じ電流注入型の有機 EL 発光*

		配合量 (mg)
発光材料	トリス(1, 10 - フェナントロリン)ルテニウム(II)・ジクロライド	40
電子輸送材料	PBD	40
溶剤	アセトン	4920

【0084】次に、ホール輸送層上に、調製した塗布溶液をスピンコート法により、回転数 3000 rpm、塗布時間 30 秒の条件で塗布し、40 にて 1 時間真空乾燥することにより、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した。得られた発光材料、電子輸送材料を含む層の膜厚は約 50 nm であった。

【0085】次に、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、実施例 1 と同様の方法で陰極の形成、リード線の取り付けを行い、有機 EL 素子を作製した。

【0086】(2) 発光特性の評価

上記の有機 EL 素子に電圧を印加して、電流密度と発光輝度を測定したところ、極めて微弱な赤色発光が肉眼的

*で比較を行うために、イオンの移動を抑える層(下記(1)のポリ(N - ビニルカルバゾール)層がこれに当たる)を発光層と電極の間に挿入する素子構成とした。

【0080】(1) 有機 EL 素子の作製

実施例 1 と同じ ITO 付きガラス基板を使用し、この上にホール輸送層を形成した。すなわち、ポリ(N - ビニルカルバゾール)(東京化成製)10 mg をクロロホルム(和光純薬工業製、特級)1990 mg に溶解した溶液を孔径 0.2 μm のフィルターで濾過して塗布溶液とした。この溶液を ITO 付きガラス基板上に、スピンコート法により回転数 3000 rpm、塗布時間 30 秒の条件で塗布し、室温(25)にて 30 分間乾燥することにより、ホール輸送層を形成した。得られたホール輸送層の膜厚は約 50 nm であった。

【0081】続いて、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成するための塗布溶液を調製した。すなわち、表 2 に示す発光材料、電子輸送材料、溶剤を用い、これらを表 2 に示す配合比で混合した後、得られた溶液を孔径 0.2 μm のフィルターで濾過して塗布溶液とした。各材料は以下に示す発明者合成品および購入品を精製することなく、そのまま使用した。

【0082】発光材料: トリス(1, 10 - フェナントロリン)ルテニウム(II)・ジクロライド(上記合成品)

電子輸送材料: 2 - (4 - ピフェニル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール(PBD)(東京化成製)

溶剤: アセトン(和光純薬工業製、特級)

【0083】

【表 2】

に観察されたが、電圧を 15 V 印加したときの発光輝度は 0.1 cd/m^2 以下であった。

【0087】上記の実施例 1 および比較例 1 により、ルテニウム錯体塩を DNA 誘導体にインターカレートさせることにより室温で燐光発光が得られることが判明した。

【0088】(実施例 2) 実施例 2 として、シクロデキストリンにナフタレン誘導体を包接させたものを発光層に用い、以下のように有機 EL 素子を作製して発光特性の評価を行った。

【0089】(1) シクロデキストリン包接複合体溶液の調整

グルコシル - β - シクロデキストリン(東京化成製)1

95mgを5mlの精製水に溶解させた。これに、1-プロモナフタレン（東京化成製）6μlおよびターシャリーブタノール（和光純薬工業製、特級）450μlを加え、超音波を30分間かけて混合を行い、透明溶液を得た（溶液Cとする）。

【0090】（2）有機EL素子の作製

実施例1と同じITO付きガラス基板を使用し、この上にホール輸送層を形成した。すなわち、ポリ（N-ピニルカルバゾール）（東京化成製）10mgをクロロホルム（和光純薬工業製、特級）1990mgに溶解した溶液を孔径0.2μmのフィルターで濾過して塗布溶液とした。この溶液をITO付きガラス基板上に、スピンコート法により回転数3000rpm、塗布時間30秒の条件で塗布し、室温（25℃）にて30分間乾燥することにより、ホール輸送層を形成した。得られたホール輸送層の膜厚は約50nmであった。

【0091】次に、発光材料とバインダポリマを含む層を以下のようにして形成した。すなわち、特開平10-140059の重合例1に開示されている方法により合成したポリ（N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド）（PDMA PAA）10mgを2gの溶液Cに溶解させ、孔径0.2μmのフィルターで濾過を行った（溶液Dとする）。次に、ホール輸送層上に、溶液Dをスピンコート法により、回転数3000rpm、塗布時間30秒の条件で塗布し、60℃にて3時間真空乾燥することにより、発光材料を含む層を形成した。得られた発光材料を含む層の膜厚は約50nmであった。

【0092】次に、発光材料を含む層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、3-（4-ピフェニル）-4-フェニル-5-（4-ターシャリーブチルフェニル）-1,2,4-トリアゾール（TAZ、同仁化学研究所製）を約0.1nm/秒の速度で約50nm蒸着した。

【0093】次に、発光材料、電子輸送材料を含む層を*

*形成した基板を蒸着装置内に載置し、実施例1と同様の方法で陰極の形成、リード線の取り付けを行い、有機EL素子を作製した。

【0094】（3）発光特性の評価

上記の有機EL素子に電圧を印加して、電流密度と発光輝度を測定したところ、1-プロモナフタレンの燐光発光として知られている青緑色の発光（G. N. Lewis and M. Kasha: J. Am. Chem. Soc., Vol.66, p.2100 (1944)）が観察された。電圧を15V印加したときの発光輝度は2.7cd/m²であった。また、発光強度が1/eに減衰するまでの時間として求めた発光寿命は4msであった。これより、この有機発光素子で得られた発光が燐光発光であることがわかった。

【0095】（比較例2）実施例2の比較例として、1-プロモナフタレンをグルコシル-β-シクロデキストリンに包接させずに直接発光層に用い、以下のように有機EL素子を作製して発光特性の評価を行った。

【0096】（1）有機EL素子の作製

実施例2と同様に、ITO付きガラス基板上にホール輸送層を形成した。次に、発光材料を含む層を形成するための塗布溶液を調製した。表3に示す発光材料、バインダポリマ、溶剤を用い、これらを表3に示す配合比で混合した後、得られた溶液を孔径0.5μmのフィルターで濾過して塗布溶液とした。各材料は以下に示す発明者合成品および購入品を精製することなく、そのまま使用した。

【0097】

発光材料：1-プロモナフタレン（東京化成製）
バインダポリマ：ポリ（N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド）（PDMA PAA、上記合成品）
溶剤：メタノール（和光純薬工業製、特級）

【0098】

【表3】

		配合量（mg）
発光材料	1-プロモナフタレン	1
バインダポリマ	ポリ（N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド）（PDMA PAA）	100
溶剤	メタノール	9900

【0099】次に、ITO付きガラス基板上に、調製した塗布溶液をスピンコート法により、回転数3000rpm、塗布時間30秒の条件で塗布し、25℃で30分間真空乾燥することにより、ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した。得られた発光材料を含む層の膜厚は約500nmであった。

【0100】次に、実施例2と同様の方法で3-（4-ピフェニル）-4-フェニル-5-（4-ターシャリーブチルフェニル）-1,2,4-トリアゾール（TAZ、同仁化学研究所製）の層を形成し、更に実施例2と同様の方法で陰極の形成、リード線の取り付けを行い、

有機EL素子を作製した。

【0101】（2）発光特性の評価

上記の有機EL素子に電圧を印加して、電流密度と発光輝度を測定したところ、発光が肉眼的には全く観察されなかった。

【0102】上記の実施例2および比較例2により、1-プロモナフタレンをシクロデキストリンに包接させることにより室温で燐光発光が得られることが判明した。

【0103】

【発明の効果】本発明の発光材料を用いることにより、励起三重項状態のエネルギーを効率よく発光に変換する

ことが可能となり、高輝度で耐久性のある有機発光素子を提供することが可能となる。

【0104】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機発光素子の断面図の例である。

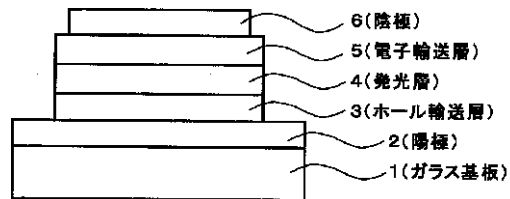
- * 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 陰極

【0105】

【符号の説明】

*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 直子
千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 小山 珠美
神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社総合研究所川崎研究室内
Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 BA06 CA01
CB01 DA01 DB03 EB00

专利名称(译)	有机发光元件和发光材料		
公开(公告)号	JP2003003165A	公开(公告)日	2003-01-08
申请号	JP2001190766	申请日	2001-06-25
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	白根浩朗 蒲池元昭 伊藤直子 小山珠美		
发明人	白根 浩朗 蒲池 元昭 伊藤 直子 小山 珠美		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/5016 B82Y10/00 H01L51/0042 H01L51/007 H01L51/0086 H01L51/0093		
FI分类号	C09K11/06.690 C09K11/06.610 C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/BA06 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB03 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD60 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69		
代理人(译)	真嗣柿沼		
其他公开文献	JP4628594B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高发光效率，高亮度和高耐久性的有机EL（电致发光）元件，并提供用于有机EL元件的发光材料。解决方案：基于来自三重激发态的磷光发射的这种高效有机EL元件的特征在于在分子水平上对发光物质（例如金属络合物）进行二维或更多维空间约束和闭合。

0 ~ 20までの整数を示す。

【0034】

【化4】

