

(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2005-8789

(P2005-8789A)

(43) 公開日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.Cl.⁷

C09K 11/06

H05B 33/14

// C07F 5/04

F I

C09K 11/06 650

C09K 11/06 660

H05B 33/14 B

C07F 5/04 C

テーマコード (参考)

3K007

4H048

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-175967 (P2003-175967)

(22) 出願日 平成15年6月20日 (2003.6.20)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 小濱 亨

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 杉本 和則

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田中 等

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 3K007 AB11 DB03

4H048 AA02 AA03 AB91 AD15 BB24

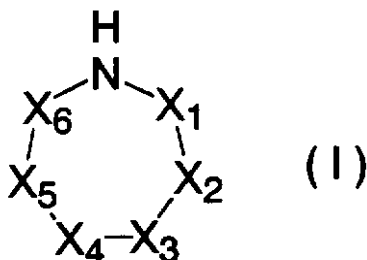
BB44 BB45 VA11 VA32 VA77

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス用材料、および有機エレクトロルミネッセンス用材料の製造方法、ならびに有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐久性に優れた有機EL素子に用いられる有機EL用材料、およびその製造方法、ならびにその有機EL用材料を用いた有機EL素子を提供する。

【解決手段】 不純物が式Iで表される含窒素化合物もしくは、酸もしくは塩基と塩を形成した化合物であり、不純物濃度が10,000ppm未満であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス用材料。



(式中、 $X_1 \sim X_6$ は、 $=CR-$ 、 $CR'R''-$ 、 $=N-$ 、 $-NR'''-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、単結合を表し、 $R \sim R'''$ は、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基等、および隣接

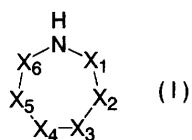
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不純物が下記一般式（I）で表される含窒素化合物、もしくは、酸または塩基と塩を形成した化合物であり、不純物濃度が 10, 000 ppm 未満であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス用材料。

【化 1】

【化 1】



10

（式中、 $X_1 \sim X_6$ は、同じでも異なってもよく、 $=CR-$ 、 $CR'R''-$ 、 $=N-$ 、 $-NR'R''-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、単結合を表し、 $R \sim R'$ は、同じでも異なってもよく、それぞれ無置換でも置換されていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。）

20

【請求項 2】

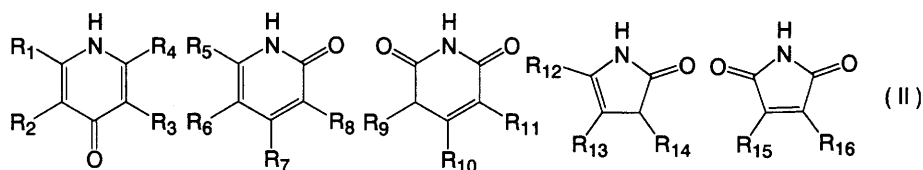
前記一般式（I）で表される含窒素化合物において、 $X_1 \sim X_6$ のうち少なくとも一つは $-CO-$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用材料。

【請求項 3】

含窒素化合物が下記一般式（II）で表されることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用材料。

【化 2】

【化 2】



30

（式中、 $R_1 \sim R_{16}$ は、同じでも異なってもよく、それぞれ無置換でも置換されていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。）

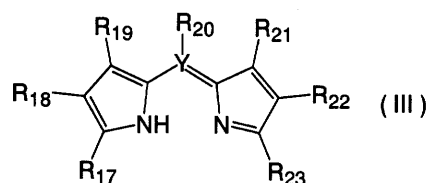
40

【請求項 4】

含窒素化合物が下記一般式（III）で表されることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用材料。

【化 3】

【化 3】



(式中、Yは窒素もしくは炭素である。R₁₇～R₂₃は、同じでも異なってもよく、それぞれ無置換でも置換されていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。ただし、R₂₀はYが窒素の場合は存在しない。)

10

【請求項 5】

不純物が、リン酸塩化合物、塩酸塩化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス用材料。

20

【請求項 6】

塩基性もしくは酸性溶媒で再結晶す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用材料の製造方法。

【請求項 7】

ピリジンを用い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用材料の製造方法。

【請求項 8】

陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子が請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス用材料を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子に用いられる有機エレクトロルミネッセンス用材料、および有機エレクトロルミネッセンス用材料の製造方法、ならびに有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものであって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に用いられる有機エレクトロルミネッセンス用材料、および有機エレクトロルミネッセンス用材料（以下、有機EL用材料と略称する）の製造方法、ならびに有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略称する）に関するもの

40

【0002】

【従来の技術】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】

この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来（Appl. Phys. Lett. 51（12）21, p. 913, 19

50

87)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMgおよびAgを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】

この有機積層薄膜発光素子など、有機EL素子における実用上の課題として、耐久性の向上があげられ、有機EL用材料中の不純物の濃度が有機EL素子の耐久性に影響を与えることが推察されていたが、はっきりしたことは判っていなかった。その後検討が進み、ハロゲン化合物からなる不純物の濃度が1000ppm未満の有機化合物材料で有機化合物層を形成した有機EL素子(例えば、特許文献1参照)が提案されている。また、分解生成物からなる不純物濃度が1.0質量%以下である有機化合物層を有する有機EL素子や(例えば、特許文献2参照)、クロスカップリング反応により生じうる不純物濃度が0.5質量%以下である有機化合物層を有する有機EL素子(例えば、特許文献3参照)、金属配位化合物における不純物濃度が0.5重量%以下である有機化合物層を有する有機EL素子(例えば、特許文献4参照)が提案されている。

【0005】

【特許文献1】

特許第3290432号公報(第1-2頁)

【0006】

【特許文献2】

特開2002-373785号公報(第1-2頁)

【0007】

【特許文献3】

特開2002-373786号公報(第1-2頁)

【0008】

【特許文献4】

特開2003-68467号公報(第1-2頁)

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来技術では有機EL用材料に含まれる不純物の一部についてしか解明されていない。

【0010】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、耐久性に優れた有機EL素子に用いられる有機EL用材料、およびその有機EL用材料の製造方法、ならびにその有機EL用材料を用いた有機EL素子を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、有機EL用材料中の未反応原料や副生成物である特定の不純物濃度が有機EL素子の耐久性に影響を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。

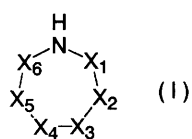
【0012】

本発明は、上記の目的を達成するため、以下の構成を採用する。すなわち、不純物が下記一般式(I)で表される含窒素化合物、もしくは、酸または塩基と塩を形成した化合物であり、不純物濃度が10,000ppm未満であることを特徴とする有機EL用材料、その有機EL用材料の製造方法、およびその有機EL用材料を用いた有機EL素子である。

【0013】

【化 4】

【化 4】



【0014】

$X_1 \sim X_6$ は、同じでも異なってもよく、 $=CR-$ 、 $CR'R''-$ 、 $=N-$ 、 $-NR'''$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、単結合を表し、 $R \sim R'''$ は、同じでも異なってもよく、それぞれ無置換でも置換されていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。

【0015】

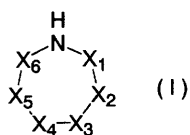
【発明の実施の形態】

本発明において有機EL用材料は、不純物が下記一般式 (I) の含窒素化合物、もしくは、酸または塩基と塩を形成した化合物であり、不純物の濃度が10,000ppm未満であるものである。不純物の濃度は5,000ppm未満であることが好ましく、1000ppm未満であることがより好ましい。不純物濃度は残存する不純物の濃度であるので、0ppmは含まれない。

【0016】

【化 5】

【化 5】



【0017】

$X_1 \sim X_6$ は、同じでも異なってもよく、 $=CR-$ 、 $CR'R''-$ 、 $=N-$ 、 $-NR'''$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、単結合を表し、 $R \sim R'''$ は、同じでも異なってもよく、それぞれ無置換でも置換されていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。

【0018】

これらの置換基のうち、アルキル基とは例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示す。シクロアルキル基とは例えばシクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示す。アラルキル基とは例えばベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示す。アルケニル基とは例えばビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示す。シクロアルケニル基とは例えばシクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環

式炭化水素基を示す。アルキニル基とは例えばアセチレニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示す。アルコキシ基とは例えばメトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示す。アルキルチオ基とはアルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリールエーテル基とは例えばフェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示す。アリールチオエーテル基とはアリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリール基とは例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示す。複素環基とは例えばフリル基、チエニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を有する環状構造基を示す。ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキンとは例えばトリフルオロメチル基などの、前述のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の一部あるいは全部が、前述のハロゲンで置換されたものを示す。アルデヒド基、カルボニル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換されたものも含む。シリル基とは例えばトリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示す。シロキサニル基とは例えばトリメチルシロキサニル基などのエーテル結合を介したケイ素化合物基を示す。上記のいずれの置換基は、無置換、置換のいずれも問わない。また隣接置換基との間に形成される縮合環または脂肪族環は無置換でも置換されていてもかまわない。

10

【0019】

酸もしくは塩基は、無機でも有機でもよく、単独でも異なる酸もしくは塩基と複合して塩を形成してもよい。

20

【0020】

前記一般式 (I) の含窒素化合物において、 $X_1 \sim X_4$ のうち少なくとも一つは $-CO-$ である場合、不純物濃度が 10, 000 ppm 未満であることは効果的である。

【0021】

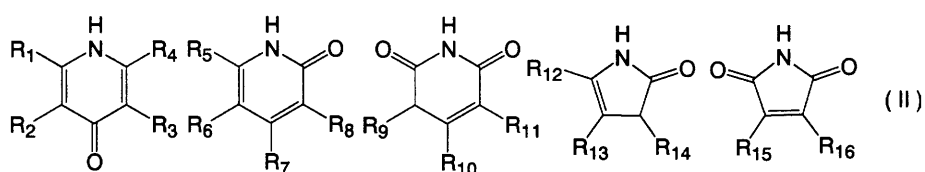
下記一般式 (II) で表される含窒素化合物において、不純物濃度が 10, 000 ppm 未満であることはより効果的である。

【0022】

【化6】

【化6】

30



【0023】

(式中、 $R_1 \sim R_{16}$ は、同じでも異なってもよく、それぞれ無置換でも置換されていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。)

40

これらの置換基の説明は前述のとおりである。

【0024】

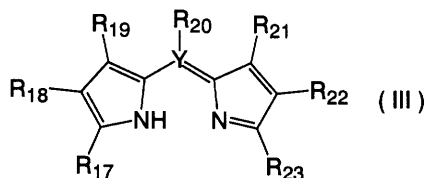
また、下記一般式 (III) で表される含窒素化合物においても、不純物濃度が 10, 000 ppm 未満であることはより効果的である。

【0025】

50

【化 7】

【化 7】



【0026】

10

(式中、Yは窒素もしくは炭素である。R₁₇～R₂₃は、同じでも異なってもよく、それぞれ無置換でも置換されていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる。ただし、R₂₀はYが窒素の場合は存在しない。)

これらの置換基の説明は前述のとおりである。

【0027】

20

不純物がリン酸塩化合物あるいは塩酸塩化合物である場合に、不純物濃度が10,000ppm未満であることは効果的である。

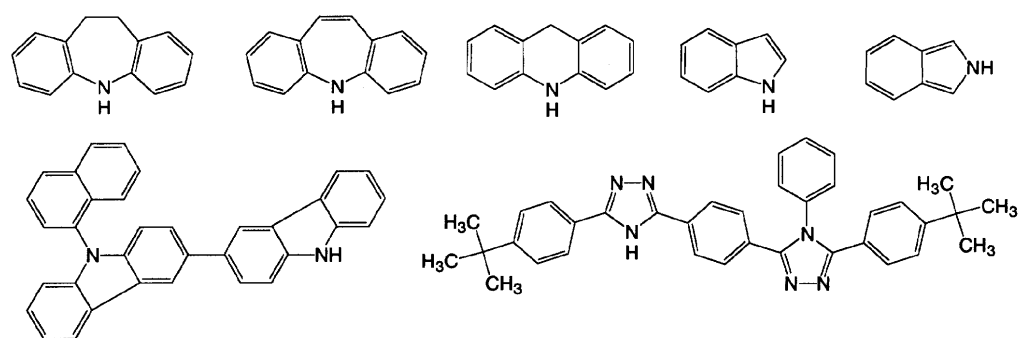
【0028】

具体的な不純物の例として以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

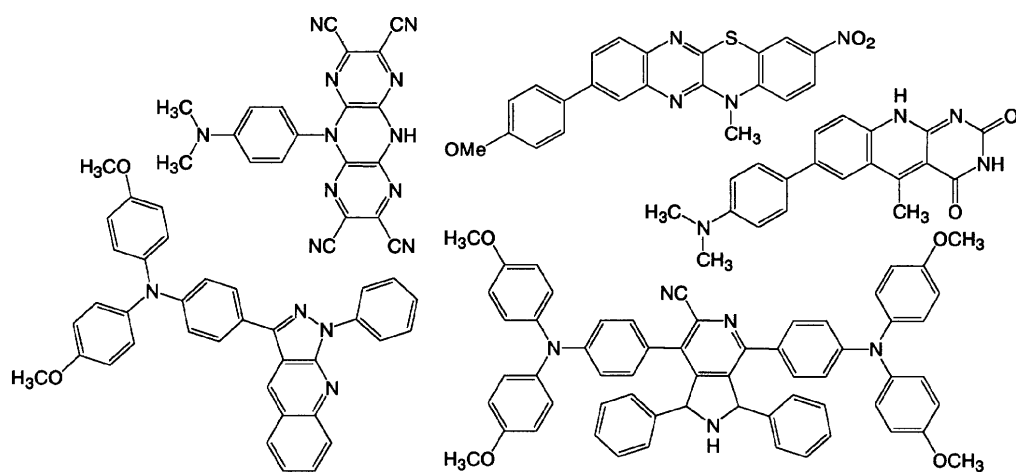
【0029】

【化 8】

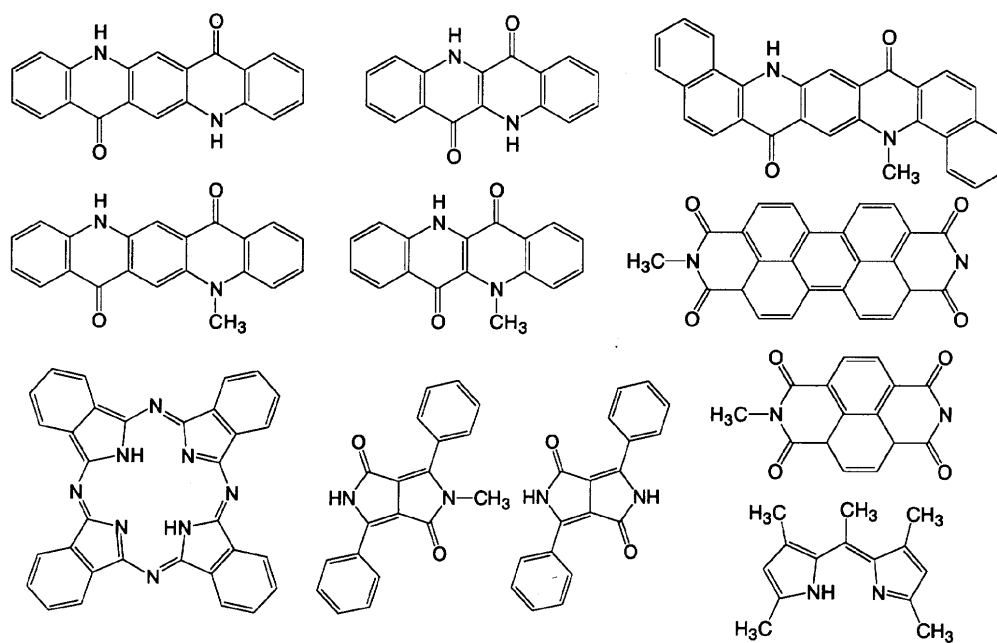
【化 8】



10



20



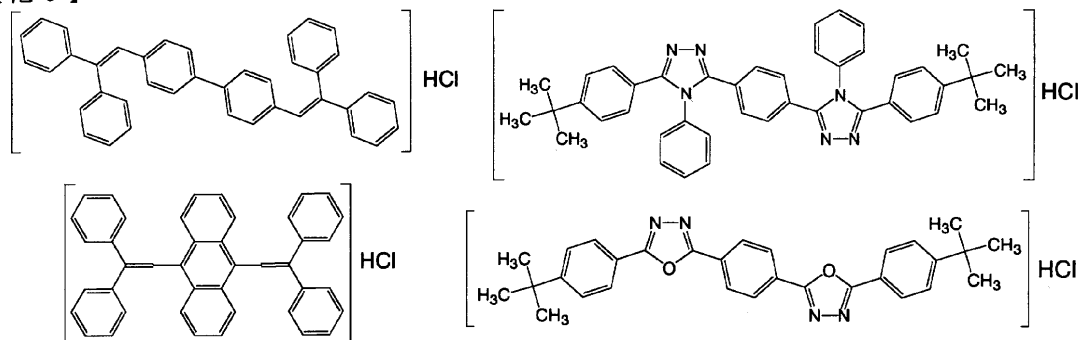
30

40

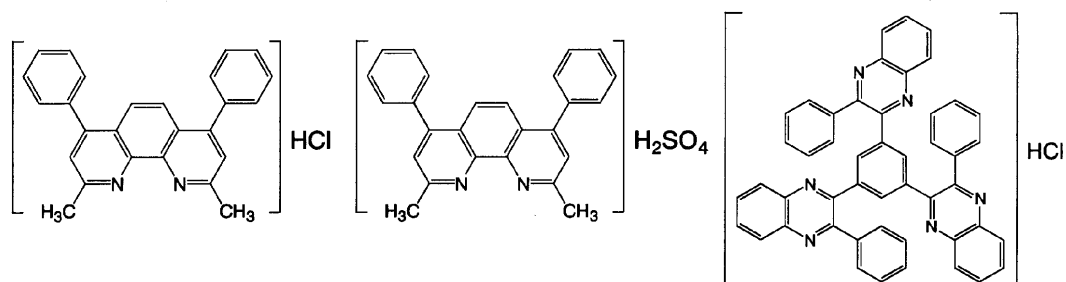
【0030】

【化 9】

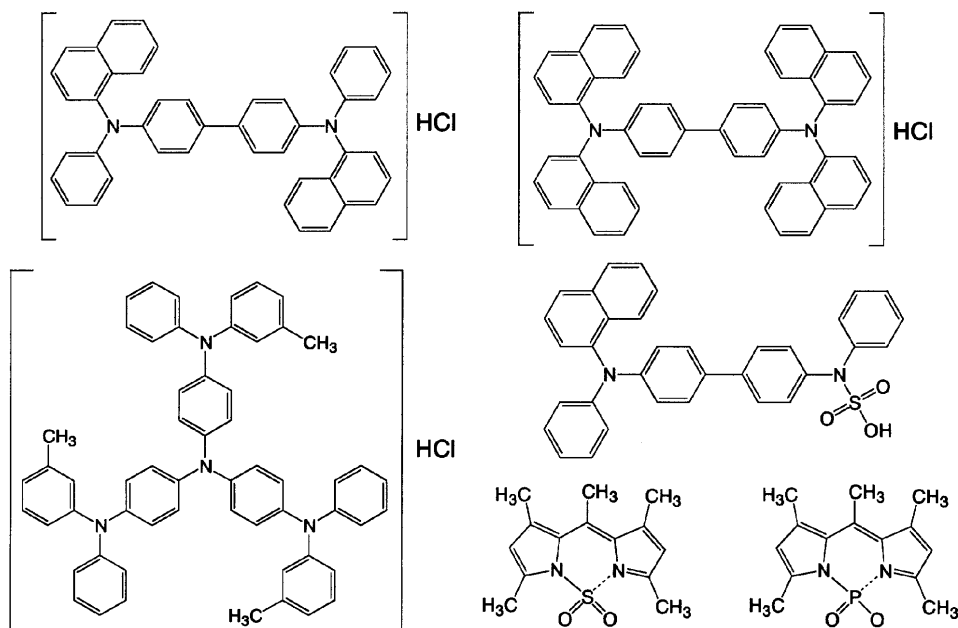
【化 9】



10



20



30

【0031】

本発明において、塩基性もしくは酸性溶媒で再結晶することで、酸もしくは塩基と塩を形成した化合物を10,000ppm未満にする。塩基性溶媒としては、ピリジンが好ましい。

40

【0032】

精製工程は再結晶法や再沈殿法、カラム精製法、昇華精製法を単独あるいは併用して行う。複数回繰返すことは不純物濃度を下げることに対してさらに効果的である。

【0033】

本発明において有機EL素子は、陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子は原料不純物に起因する不純物の濃度が10,000ppm未満である有機EL用材料を含むものである。

【0034】

50

本発明において発光物質としては、1) 正孔輸送層／発光層、2) 正孔輸送層／発光層／電子輸送層、3) 発光層／電子輸送層、そして、4) 以上の組合わせ物質を一層に混合した形態のいずれであってもよい。

【0035】

すなわち、素子構成としては、上記1)～3)の多層積層構造の他に、4)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。さらに、本発明における発光物質は自ら発光するもの、その発光を助けるもののいずれにも該当し、発光に関与している化合物、層などを指すものである。

【0036】

正孔輸送層、発光層、電子輸送層は、それぞれ正孔輸送性材料、発光材料、電子輸送材料を、単独または二種類以上用いて積層、あるいは混合するか、高分子結着剤に分散させて形成することができる。正孔輸送性材料、発光材料、電子輸送材料は同種材料同士でも、異種材料と組み合わせても構わない。

【0037】

本発明において原料不純物に起因する不純物の濃度が10,000ppm未満である有機EL用材料は、特に制限されるものではなく、正孔輸送層、発光層、電子輸送層のいずれにも用いられる。

【0038】

正孔輸送性材料は電界を与えられた電極間において陽極からの正孔を効率良く輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送することが望ましい。そのためにはイオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れていることが要求される。このような条件を満たす材料として、特に限定されるものではないが、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)などのカルバゾール類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体、銅フタロシアニンなどのフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが挙げられる。

【0039】

発光材料はホスト材料のみでも、ホスト材料とドーパント材料の組み合わせでも、いずれであってもよい。また、ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。

【0040】

ホスト材料としては特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたアントラセン、フェナンスレン、ピレン、ペリレン、クリセンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ベンズオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、ベンズチアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、チオフエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、キノリノール誘導体と異なる配位子を組み合わせた金属錯体、オキサジアゾール誘導体金属錯体、ベンズアゾール誘導体金属錯体、クマリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフエン誘導体などが挙げられる。

【0041】

ドーパント材料は、特に限定されるものではないが、具体的には従来から知られている、フェナンスレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、ルブレンなどの縮合環誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズト

リアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、チオフエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、ジアザインダセン誘導体、フラン誘導体、ベンゾフラン誘導体、ジフェニルイソベンゾフラン、ジメシチルイソベンゾフランなどのイソベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、クマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、ポリメチン誘導体、シアニン誘導体、オキソベンズアンスラセン誘導体、キサンテン誘導体、ローダミン誘導体、フルオレセイン誘導体、ピリリウム誘導体、カルボスチリル誘導体、アクリジン誘導体、オキサジン誘導体、フェニレンオキサイド誘導体、キナクリドン誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、フロピリジン誘導体、1, 2, 5-チアジアゾロピレン誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、スクアリリウム誘導体、ピオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体、ジアザフラビン誘導体などがそのまま使用できる。

10

【0042】

また、ドーパント材料として上記蛍光性（一重項発光）材料だけでなく、燐光性（三重項発光）材料も好ましく用いられる。具体的には、ポルフィリン白金錯体やトリス（2-フェニルピリジル）イリジウム錯体、トリス〔2-（2-チオフエニル）ピリジル〕イリジウム錯体、トリス〔2-（2-ベンゾチオフエニル）ピリジル〕イリジウム錯体、トリス（2-フェニルベンゾチアゾール）イリジウム錯体、トリス（2-フェニルベンゾオキサゾール）イリジウム錯体、ベンゾキノリンイリジウム錯体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。燐光性ドーパント材料を用いる場合、ホスト材料としては、4, 4'-ビス（カルバゾール-9-イル）ビフェニル、4, 4'-ビス（カルバゾール-9-イル）-（2, 2'-ジメチル）ビフェニル、3, 3'-ビス（N-アリールカルバゾール）、3, 3'-ビス（N-アルキルカルバゾール）、ポリビニルカルバゾールなどの、カルバゾール誘導体が好適に用いられる。

20

【0043】

電子輸送性材料は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れていることが要求される。しかしながら、正孔と電子のバランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たす場合には、電子輸送能力がそれ程高くなくても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料と同等に有する。したがって、本発明における電子輸送層は、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。このような条件を満たす材料として、特に限定されるものではないが、8-ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール系金属錯体、トロポロン系金属錯体、フラボノール系金属錯体、アントラセンやペリレンなどの縮合環誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、キノキサリン誘導体、トリアジン誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、リンオキサイド誘導体、チオフエン誘導体、シロール誘導体などが挙げられる。

30

40

【0044】

高分子結着剤としては、特に限定されるものではないが、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂が挙げられる。

50

【0045】

発光物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1～1000nmの間から選ばれることが好ましい。

【0046】

陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、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ポリマなど特に限定されるものではないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。 10

【0047】

透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。

【0048】

ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、通常100～300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。 20

【0049】

陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれ特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどが挙げられるが、電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやセシウム、マグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。さらに電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。 30

【0050】

電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度を得られるようにするべきである。 40

【0051】

【実施例】

以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0052】

実施例1～2、比較例1

4, 4-ジフルオロ-1, 3, 5, 7, 8-ペンタメチル-4-ボラー-3a, 4a-ジア 50

ザー s - インダセン (Me_5PMBF_2 錯体) の合成 :

2, 4 - ジメチルピロールを塩化アセチルと反応させ、1, 3, 5, 7, 8 - ペンタメチルピロメテン (Me_5PM) を得た。これに三フッ化ホウ素エーテル錯体 (BF_3OEt_2) をトリエチルアミン存在下で反応させ、 Me_5PMBF_2 錯体を得た。カラム精製を表 1 に示した回数行い、再結晶、昇華精製を行った。カラム精製においては充填剤としてシリカゲルを用い、溶離剤としてジクロロメタン / ヘキサンを用いた。再結晶においては溶媒にジクロロメタン / ヘキサンを用いた。HPLC (高速液体クロマトグラフ) で純度分析を行った。純度分析は、試料のクロロホルム溶液を、アセトニトリルを溶離液とし、高速液体クロマトグラフ (島津製作所製 LC-V P)、カラム (関東化学製 M i g t h y s i l R P - 8 G P)、UV 検出器を用いて行い、UV 検出器から出力された成分ピークの面積 % から定量した。不純物濃度は表 1 に示すとおりであり、不純物として Me_5PM が含まれていた。不純物の同定は単離した Me_5PM を標品として行った。

【0053】

有機 EL 素子の作成 :

ITO 透明導電膜を 150 nm 堆積させたガラス基板 (旭硝子 (株) 製、 $15\Omega/\square$ 、電子ビーム蒸着品) を $30 \times 40\text{mm}$ に切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、" セミコクリン 56 " (フルウチ化学 (株) 製) で各々 15 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで 15 分間超音波洗浄してから熱メタノールに 15 分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 UV - オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として銅フタロシアニンを 20 nm 蒸着し、次に αNaPhCz を 100 nm 蒸着した。次に発光材料として、ホスト材料のトリス (8 - キノリノール) アルミニウム錯体 (Alq_3) に、上述のとおり合成した、ゲスト材料の Me_5PMBF_2 錯体を 1 重量 % 分散させ、50 nm の厚さに積層した。次に電子輸送材料として、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントリン (BTC PN) を 100 nm の厚さに積層した。次にリチウムを 0.5 nm 有機層にドーピングした後、アルミニウムを 200 nm 蒸着して陰極とし、 $5 \times 5\text{mm}$ 角の素子を作製した。ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。これらの素子の耐久性 (輝度半減時間) を評価した。作製した有機 EL 素子を、アルゴン置換されたグローブボックス (美和製作所 (株) 製、MDB - 1 B) 内に移して、ガラス板とエポキシ樹脂を用いて封止した。耐久性は、電源に定電流電源 (アトシステム (有) 製) を用いて、初期輝度を $200\text{cd}/\text{m}^2$ になるようにして連続駆動をおこない、色彩色差計 (ミノルタ (株) 製、CS - 100) を用いて、駆動開始からの経過時間に伴う輝度変化を測定した。結果を表 1 に示す。

【0054】

【表 1】

表 1

	カラム精製	不純物濃度	耐久性	コメント
実施例1	2回	780ppm	20000時間	良好
実施例2	1回	4,200ppm	15000時間	良好
比較例1	0回	28,000ppm	3000時間	不良

10

【0055】

実施例3～4、比較例2

N, N-ジベンジルキナクリドンの合成:

キナクリドン/DMF溶液にtert-ブトキシカリウムを加え、ベンジルブロマイドを反応させ、N, N-ジベンジルキナクリドンを得た。実施例1と同様にカラム精製を表2に示した回数行い、再結晶、昇華精製を行った。HPLC(高速液体クロマトグラフ)で純度分析を行った。純度分析は実施例1と同様に行った。不純物濃度は表2に示すとおりであり、不純物としてN-ベンジルキナクリドンが含まれていた。不純物の同定は単離したN-ベンジルキナクリドンを標品として行った。

20

【0056】

有機EL素子の作成:

実施例1と同様に作成した。ただし、ゲスト材料には上述のとおり合成した、N, N-ジベンジルキナクリドンを用いた。これらの素子の耐久性(輝度半減時間)を表2に示す。

【0057】

【表2】

30

表 2

	カラム精製	不純物濃度	耐久性	コメント
実施例3	2回	2,700ppm	17,000時間	良好
実施例4	1回	9,800ppm	10,000時間	良好
比較例2	0回	56,000ppm	2,500時間	不良

40

【0058】

実施例5～6、比較例3

4, 4-ジフルオロ-1, 3, 5, 7-テトラ(4-ヘキシルフェニル)-4-ボラー3a, 4a-ジアザ-s-インダセン(HexPh₄PMBF₂錯体)の合成:

2, 4-ジ(4-ヘキシルフェニル)ピロール、3, 5-(4-ヘキシルフェニル)ピロ

50

ールー２－カルボキシアルデヒド、オキシ塩化リンを反応させ、１，３，５，７－テトラ（４－ヘキシルフェニル）ピロメテン（HexPh₄PM）を得た。これに三フッ化ホウ素エーテル錯体（BF₃OEt₂）をジイソプロピルエチルアミン存在下で反応させ、HexPh₄PMBF₂錯体を得た。実施例１と同様にカラム精製を表１に示した回数行い、再結晶、昇華精製を行った。HPLC（高速液体クロマトグラフ）で純度分析を行った。純度分析は実施例１と同様に行った。不純物濃度は表３に示すとおりであり、不純物としてHexPh₄PMのリン酸塩が含まれていた。不純物の同定は単離したHexPh₄PMのリン酸塩を標品として行った。

【００５９】

有機EL素子の作成：

実施例１と同様に作成した。ただし、ゲスト材料には上述のとおり合成した、HexPh₄PMBF₂錯体を用いた。これらの素子の耐久性（輝度半減時間）を表３に示す。

【００６０】

【表３】

表３

	カラム精製	不純物濃度	耐久性	コメント
実施例５	２回	650ppm	20,000時間	良好
実施例６	１回	3,300ppm	16,000時間	良好
比較例３	０回	16,000ppm	4000時間	不良

【００６１】

実施例７、比較例４

２，９－ジ（tert－ブチル）－バソフェナントロリン（tBuBP）の合成：

バソフェナントロリン／トルエン溶液にtert－ブチルリチウム／ヘキサン・エーテル溶液を反応させた。これに水を加え、ジクロロメタンで抽出した。得られた有機層に二酸化マンガンを加えて酸化した。充填剤としてシリカゲルを用い、ジクロロメタンとヘキサンをういてカラム精製を行った後、ピリジンで再結晶を行った。ピリジンの代わりにジクロロメタンとヘキサンをういて再結晶を行ったものを比較例とした。純度分析のために真空中３５０℃で加熱処理を行ったものを、実施例１と同様にHPLC（高速液体クロマトグラフ）で純度分析を行った。不純物解析は、まずHPLCで分取し、FABMS（高速原子衝撃質量分析計）で行った。tBuBPの塩酸付加物が観察された。不純物濃度は表４に示すとおりであり、不純物として加熱処理により生成する前のtBuBPの塩酸塩が含まれていたことが示された。

【００６２】

有機EL素子の作成：

実施例１と同様に作成した。ただし、発光材料はAlq₃のみを用い、電子輸送材料はBTCPNの代わりに、上述のとおり合成した、tBuBPを用いた。これらの素子の耐久性（輝度半減時間）を表４に示す。

【００６３】

【表４】

表 4

	再結晶溶媒	不純物濃度	耐久性	コメント
実施例7	ピリジン	130ppm	20000時間	良好
比較例4	ジクロロメタン/ヘキサン	10,400ppm	5000時間	不適

10

【 0 0 6 4 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、耐久性に優れた有機EL素子に用いられる有機EL用材料、およびその有機EL用材料の製造方法、ならびにその有機EL用材料を用いた有機EL素子を提供できるものである。

フロントページの続き

【要約の続き】

置換基との間に形成される縮合環の中から選ばれる)。

【選択図】 なし

专利名称(译)	用于有机电致发光的材料，制造有机电致发光材料的方法，		
公开(公告)号	JP2005008789A	公开(公告)日	2005-01-13
申请号	JP2003175967	申请日	2003-06-20
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	小濱亨 杉本和則 田中等		
发明人	小濱 亨 杉本 和則 田中 等		
IPC分类号	H01L51/50 C07F5/04 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.650 C09K11/06.660 H05B33/14.B C07F5/04.C		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/DB03 4H048/AA02 4H048/AA03 4H048/AB91 4H048/AD15 4H048/BB24 4H048/BB44 4H048/BB45 4H048/VA11 4H048/VA32 4H048/VA77 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB06 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD78 3K107/FF14		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供用于耐久性优异的有机EL元件的有机EL材料，其制造方法以及使用该有机EL材料的有机EL元件。 解决方案：有机电致发光材料的特征在于，杂质是式I表示的含氮化合物或与酸或碱形成盐的化合物，并且杂质浓度小于10,000 ppm。（其中，X1至X6表示= CR-，CR⁺，R⁺，-，= N-，-NR⁺，-O-，-CO-，单键，R至R⁺是氢，烷基，环烷基，芳烷基，烯基，环烯基，炔基，羟基，巯基，烷氧基，烷硫基，芳基醚基，芳基硫醚基，芳基基团，杂环基，卤素，卤代烷烃，卤代烯烃，卤代炔烃，氰基等，以及与相邻取代基形成的稠环。[选择图]无

