

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4906810号
(P4906810)

(45) 発行日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)

(24) 登録日 平成24年1月20日 (2012. 1. 20)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 D

C O 7 D 487/04 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 A

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 7 D 487/04 1 3 7

C O 9 K 11/06 6 9 0

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2008-208762 (P2008-208762)
 (22) 出願日 平成20年8月13日 (2008. 8. 13)
 (65) 公開番号 特開2010-45229 (P2010-45229A)
 (43) 公開日 平成22年2月25日 (2010. 2. 25)
 審査請求日 平成22年3月30日 (2010. 3. 30)

(73) 特許権者 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74) 代理人 100093230
 弁理士 西澤 利夫
 (72) 発明者 中村 栄一
 東京都文京区本駒込5-3-3-1001
 (72) 発明者 佐藤 佳晴
 神奈川県相模原市上鶴間7-9-2-108
 (72) 発明者 辻 勇人
 東京都文京区本郷7-3-1 国立大学法
 人東京大学内

最終頁に続く

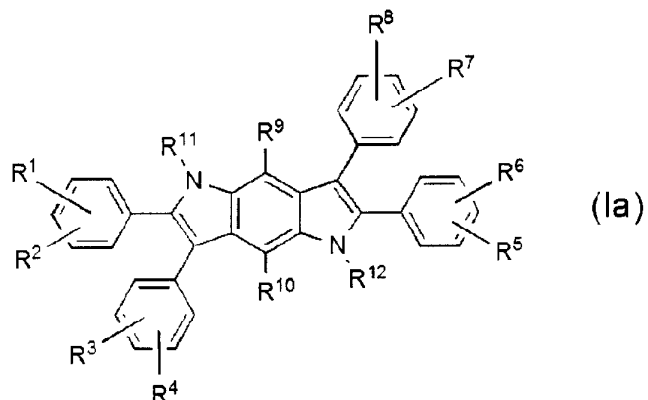
(54) 【発明の名称】 ベンゾピロール化合物を用いた有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に、陽極、陰極および該両極間に存在する発光層を有する有機電界発光素子において、下記一般式 (Ia)

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を示し、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 はそれぞれ、互いに結合してベンゼン環の隣接する2つの炭素原子と共に環を形成していてもよい。)で表わされるベンゾピロール化合物を含有する層が

設けられていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】

ベンゾピロール化合物を含有する層は、陽極と発光層との間に設けられた正孔輸送層であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】

ベンゾピロール化合物を含有する層は、陽極と発光層との間に設けられた正孔注入層であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

正孔注入層は、ベンゾピロール化合物と、該ベンゾピロール化合物を酸化しうる電子受容性化合物とを含有することを特徴とする請求項 3 に記載の有機電界発光素子。

10

【請求項 5】

電子受容性化合物の含有量が、ベンゾピロール化合物に対して 0.1 ~ 50 質量 % の範囲であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

電子受容性化合物が、TCNQ、TCNP、TCQQ、F4-TCNQ、HCTMCP、[FeCp₂]PF₆、DDQ、PSS、CSA、TBPAH、PPB、TPFB、MoO₃、V₂O₅、および WO₃ 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 4 または 5 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

一般式 (1a) において、R¹ ~ R⁸ で表わされる置換基のうちの少なくとも一つがジフェニルアミノ基であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の有機電界発光素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子は、電界を印加することにより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子との再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。

30

【0003】

イーストマン・コダック社の C.W. Tang らによって積層型素子による低電圧駆動の有機電界発光素子に関する報告（非特許文献 1）がされて以来、有機材料を構成材料とする有機電界発光素子に関する研究が盛んに行われている。Tang らは、トリス（8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム）を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じこめることなどが挙げられる。

【0004】

有機電界発光素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送性発光層の 2 層型、または正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の 3 層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では、注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。材料に関しても様々な化合物が有機電界発光素子用材料として開発されている。

40

【0005】

正孔輸送材料としてはスターバースト分子である 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や N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン等のトリフェニルアミン誘導体や芳香族ジアミン誘導体がよく知られている（例えば、特許文献 1 ~ 5）。

【0006】

50

ところで、有機電界発光素子の最大の課題は、駆動時の寿命である。駆動時の不安定性としては、発光輝度の低下、定電流駆動時の電圧上昇、非発光部分（ダークスポット）の発生等が挙げられる。これらの不安定性の原因はいくつか存在するが、有機層の薄膜形状の劣化が支配的である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱による有機非晶質膜の結晶化（または凝集）等に起因すると考えられている。特に、駆動電圧の上昇については陽極と正孔輸送層のコンタクトが重要である。

【0007】

そこで、陽極と正孔輸送層のコンタクトを向上させるため両層の間に正孔注入層を設け、駆動電圧を低下させることが検討されている。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点およびガラス転移温度（ T_g ）が高いこと、好ましくは200 以上の融点と75 以上のガラス転移温度を有することが要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。正孔注入層の材料としても種々のものが検討されており、例えばポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特許文献6）、スターバースト型芳香族トリアミン（特許文献7）、ポリチエニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等の共役系高分子（例えば、特許文献8）や、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物などが報告されている。

【非特許文献1】C.W. TangおよびS.A. VanSlyke : Applied Physics Letter、第51巻、第913頁、1987年

【特許文献1】特開平8 - 20771号公報

【特許文献2】特開平8 - 40995号公報

【特許文献3】特開平8 - 40997号公報

【特許文献4】特開平8 - 53397号公報

【特許文献5】特開平8 - 87122号公報

【特許文献6】特開昭63 - 295695号公報

【特許文献7】特開平4 - 308688号公報

【特許文献8】特開平10 - 92584号公報

【特許文献9】特開平11 - 283750号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層を挿入する方法において、ポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物を正孔注入層として用いた場合、これらの膜自体による光吸収のためにスペクトルが変化し、外観上着色して透明でなくなるという問題がある。

【0009】

スターバースト型芳香族トリアミンでは、イオン化ポテンシャルが低く透明性がよいという利点はあるものの、ガラス転移点や融点が低いために耐熱性に難点がある。

【0010】

ポリチエニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等の共役系高分子では、可溶性等のプロセス上の問題がある。非共役系の正孔輸送性高分子に電子受容性化合物を混合することで低電圧駆動が可能なが開示されているが（特許文献9）、ここで開示される素子特性では駆動電圧の低下は十分なものではなく、発光効率も1cd/A以下と低いものとなっている。

【0011】

このように有機電界発光素子の駆動時における電圧が高く、発光効率が低いことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、特にフルカラーフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない。

【0012】

また、通常有機電界発光素子の陽極として用いられるインジウム・スズ酸化物（ITO）は、その表面粗さが10nm程度の粗さ（Ra）を有するのに加えて、局所的に突起を有することが多く、素子作製時に短絡欠陥を生じるという問題もあった。

【0013】

このように、従来提案されたいずれの素子においても、正孔輸送性材料の様々な点において改良の余地があり、さらなる性能の向上、特に素子動作電圧の低電圧化が望まれていた。

【0014】

本発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ長期間に亘って安定な発光特性を維持することができる有機電界発光素子を提供することを課題としている。

10

【0015】

また本発明は、陽極の表面粗さに起因する素子作製時の短絡欠陥を防止することができる有機電界発光素子を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、上記の課題を解決するために、以下のことを特徴としている。

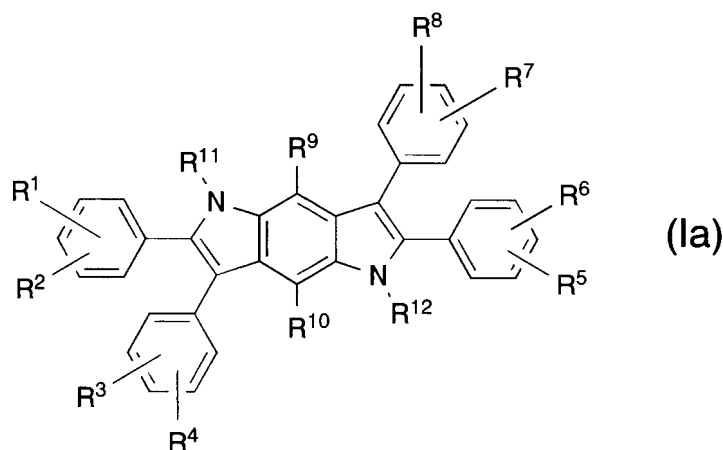
【0017】

第1：基板上に、陽極、陰極および該両極間に存在する発光層を有する有機電界発光素子において、下記一般式（Ia）または（Ib）

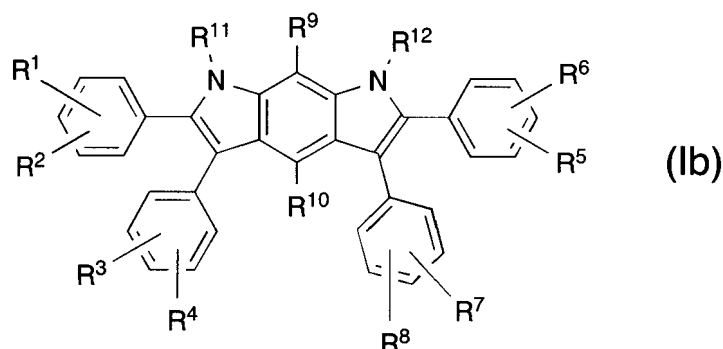
20

【0018】

【化1】



30



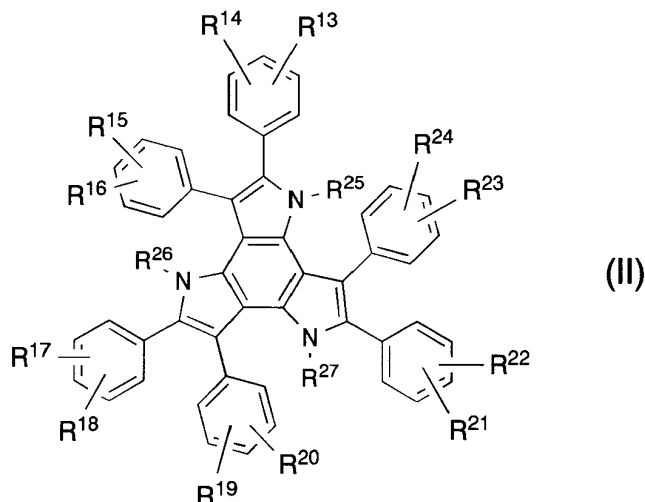
40

【0019】

（式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を示し、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 はそれぞれ、互いに結合してベンゼン環の隣接する2つの炭素原子と共に環を形成していてもよい。）または下記一般式（II）

【0020】

【化 2】



10

【 0 0 2 1 】

(式中、 $R^{13} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を示し、 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{23} と R^{24} はそれぞれ、互いに結合してベンゼン環の隣接する2つの炭素原子と共に環を形成していてもよい。)で表わされるベンゾピロール化合物を含有する層が設けられていることを特徴とする有機電界発光素子。

20

【 0 0 2 2 】

第2：ベンゾピロール化合物を含有する層は、陽極と発光層との間に設けられた正孔輸送層であることを特徴とする上記第1の有機電界発光素子。

【 0 0 2 3 】

第3：ベンゾピロール化合物を含有する層は、陽極と発光層との間に設けられた正孔注入層であることを特徴とする上記第1の有機電界発光素子。

【 0 0 2 4 】

第4：正孔注入層は、ベンゾピロール化合物と、該ベンゾピロール化合物を酸化しうる電子受容性化合物とを含有することを特徴とする上記第3の有機電界発光素子。

【 0 0 2 5 】

第5：電子受容性化合物の含有量が、ベンゾピロール化合物に対して0.1～50質量%の範囲であることを特徴とする上記第4の有機電界発光素子。

30

【 0 0 2 6 】

第6：電子受容性化合物が、TCNQ、TCNP、TCQQ、F4-TCNQ、HCTMCP、 $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$ 、DDQ、PSS、CSA、TBPAAH、PPB、TPFB、 MoO_3 、 V_2O_5 、および WO_3 から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする上記第4または第5の有機電界発光素子。

【 0 0 2 7 】

第7：一般式(Ia)、(Ib)、(II)において、 $R^1 \sim R^8$ および $R^{13} \sim R^{24}$ で表わされる置換基のうちの少なくとも一つがジフェニルアミノ基であることを特徴とする上記第1から第6のいずれかの有機電界発光素子。

40

【 0 0 2 8 】

本発明者らは、安定な発光特性を有する有機電界発光素子を提供するべく鋭意検討した結果、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、上記ベンゾピロール化合物を含有する層を設けることで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【発明の効果】

【 0 0 2 9 】

本発明の有機電界発光素子は、特定のベンゾピロール化合物を含有する正孔輸送層または正孔注入層を有するために、素子の高効率化と低電圧化を大きく改善でき、また、薄膜構造の安定性が向上していることから、長期に亘り、安定かつ高い発光特性を得ることが

50

できる。また、陽極の表面粗さに起因する素子作製時の短絡欠陥を防止することもできる。

【0030】

さらに、ベンゾピロール化合物と共に、該ベンゾピロール化合物を酸化しうる電子受容性化合物を正孔注入層に含有させることで、素子の発光特性の低電圧化および高効率化を同時に大幅に改善することができる。

【0031】

従って、本発明の有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や、面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は極めて大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明では、平面性の高い分子骨格を持つベンゾピロール化合物を用いることで正孔輸送性を改善し、正孔注入が容易となるHOMO準位を設計して素子の駆動電圧低下を可能としている。

【0033】

本発明において、ベンゾピロール化合物を含む層は、正孔輸送性を示す層であり、陽極と発光層との間であれば当該層の位置は特に限定されないが、当該層の長所を十分に生かすためには、陽極と発光層との間に陽極に接して設けられる正孔注入層として形成するのが好適である。

【0034】

以下、図面を参照しながら本発明の実施形態について説明する。

【0035】

図1は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表す。

【0036】

本発明の有機電界発光素子は、少なくとも陽極、陰極、および両極間に存在する発光層を有し、本発明のベンゾピロール化合物は、正孔注入層および/または正孔輸送層に含有される。

【0037】

以下、図1に示す層構成を有する素子を例に、本発明の有機電界発光素子について説明する。

【0038】

基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。すなわち、基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板を使用する場合には、少なくとも一方の板面に緻密なシリコン酸化膜等を設けるなどしてガスバリア性を確保するのが好ましい。

【0039】

基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は正孔注入層3への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウムおよび/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニン等の導電性高分子などにより構成される。

【0040】

陽極 2 の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板 1 上に塗布することにより陽極 2 を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板 1 上に薄膜を形成したり、基板 1 上に導電性高分子を塗布して陽極 2 を形成したりすることもできる。陽極 2 は異なる物質の積層構造とすることも可能である。

【 0 0 4 1 】

陽極 2 の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とし、この場合、陽極 2 の厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は、陽極 2 は基板 1 と同一でもよい。また、上記の陽極 2 の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

10

【 0 0 4 2 】

図 1 の素子構造において、陽極 2 の上には正孔注入層 3 が設けられる。本発明の有機電界発光素子は、正孔注入層が前記一般式 (Ia)、(Ib) または (II) で表わされるベンゾピロール化合物を含有することを特徴とする。

【 0 0 4 3 】

前記一般式 (Ia)、(Ib) において、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を示し、置換基の具体例としては、ハロゲン原子；水酸基；シアノ基；メチル基、エチル基等の炭素数 1~6 の直鎖または分岐のアルキル基；トリフルオロメチル基等の α -ハロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；アセチル基等のアシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1~6 の直鎖または分岐のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1~6 の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基；炭素数 3~8 のシクロアルキル基；炭素数 4~20 のシクロアルキル-アルキル基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルベンジル基等のアラールキル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；チエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基；カルバゾリル基などが挙げられる。

20

30

【 0 0 4 4 】

これらの置換基は、さらに 1 または 2 以上の置換基を有していてもよく、その具体例としては、次の置換基群 A：ハロゲン原子；水酸基；シアノ基；メチル基、エチル基等の炭素数 1~6 の直鎖または分岐のアルキル基；トリフルオロメチル基等の α -ハロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；アセチル基等のアシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1~6 の直鎖または分岐のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1~6 の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基；炭素数 3~8 のシクロアルキル基；炭素数 4~20 のシクロアルキル-アルキル基；フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルベンジル基等のアラールキル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；チエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；カルバゾリル基などが挙げられる。

40

【 0 0 4 5 】

R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 はそれぞれ、互いに結合してベンゼン環の隣接する 2 つの炭素原子と共に環を形成していてもよい。このような環を形成する有機基の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香族炭化水素環；ピリジン環、キノリン環、フラン環、チオフェン環等の芳香族複素環；シクロヘキサン環等の非芳香族環状炭化水素環などが挙げられる。これらの環は、1 または 2 以上の上記置換基群 A に例示される置換基を有していてもよい。

【 0 0 4 6 】

50

R^9 、 R^{10} は、それぞれ独立に水素原子または置換基を示し、置換基の具体例としては、 $R^1 \sim R^8$ の置換基として例示したものなどが挙げられる。

【0047】

R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ独立に水素原子または置換基を示し、置換基の具体例としては、 $R^1 \sim R^8$ の置換基として例示したものなどが挙げられる。

【0048】

前記一般式(II)において、 $R^{13} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を示し、置換基の具体例としては、 $R^1 \sim R^8$ の置換基として例示したものなどが挙げられる。 R^{13} と R^{14} 、 R^{15} と R^{16} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{19} と R^{20} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{23} と R^{24} はそれぞれ、互いに結合してベンゼン環の隣接する2つの炭素原子と共に環を形成していてもよい。このような環を形成する有機基の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香族炭化水素環；ピリジン環、キノリン環、フラン環、チオフェン環等の芳香族複素環；シクロヘキサン環等の非芳香族環状炭化水素環などが挙げられる。これらの環は、1または2以上の上記置換基群Aに例示される置換基を有していてもよい。

10

【0049】

R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、それぞれ独立に水素原子または置換基を示し、置換基の具体例としては、 $R^1 \sim R^8$ の置換基として例示したものなどが挙げられる。

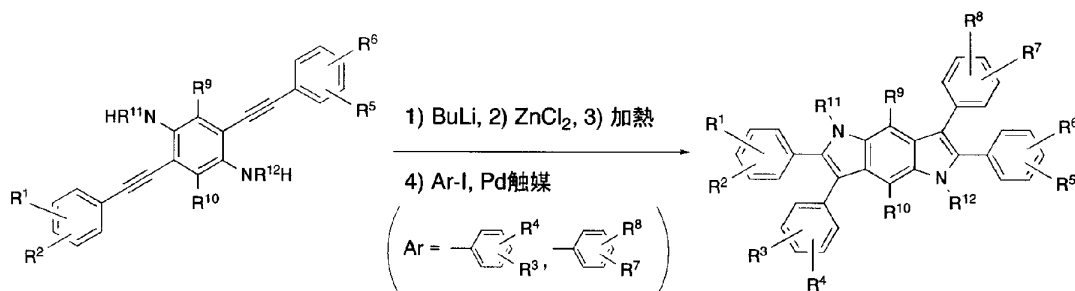
【0050】

前記一般式(1a)で表わされるベンゾピロール化合物は、例えば、以下の反応式に従って合成される。

20

【0051】

【化3】



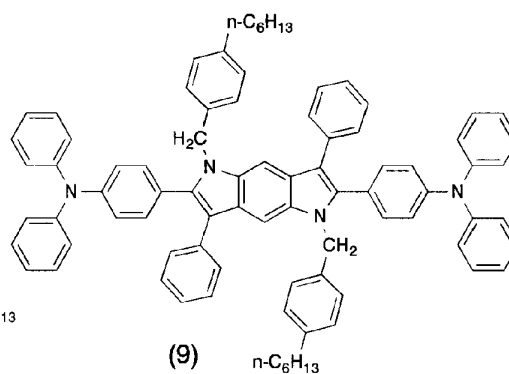
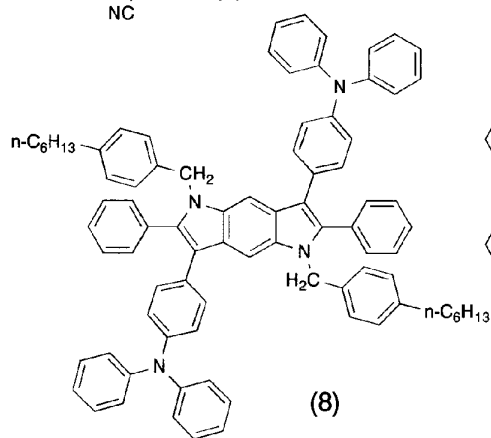
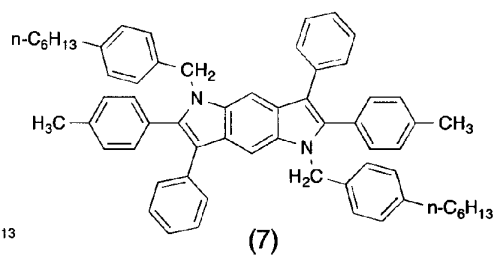
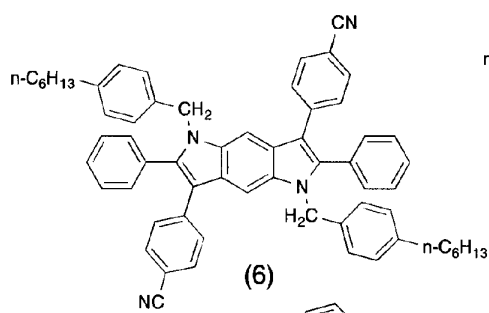
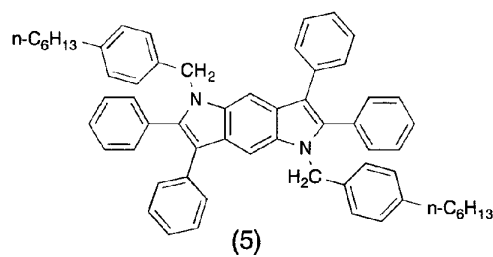
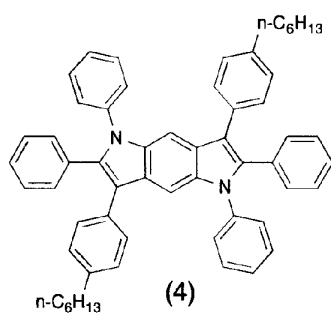
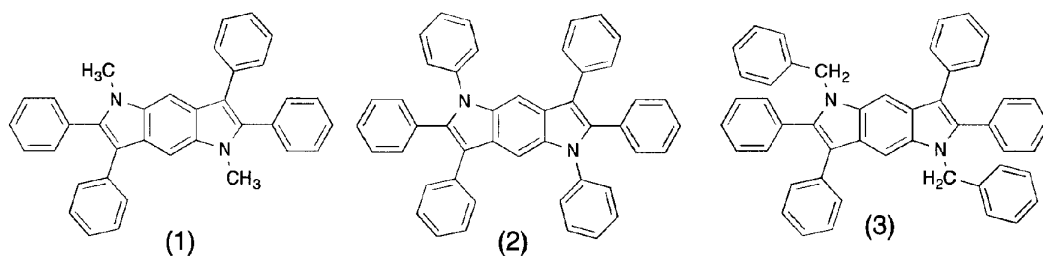
30

【0052】

以下に、本発明のベンゾピロール化合物として好ましい具体例を挙げるが、本発明における該化合物はこれらに限定されるものではない。また、対称性の良い分子構造を主に例示しているが、部分的な構造の組み合わせによる非対称構造であっても使用できる。

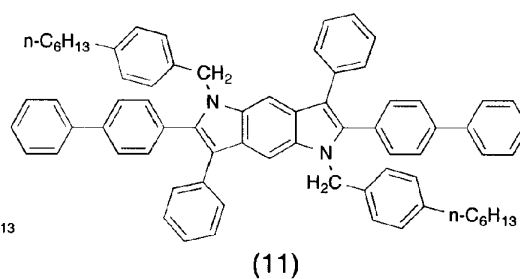
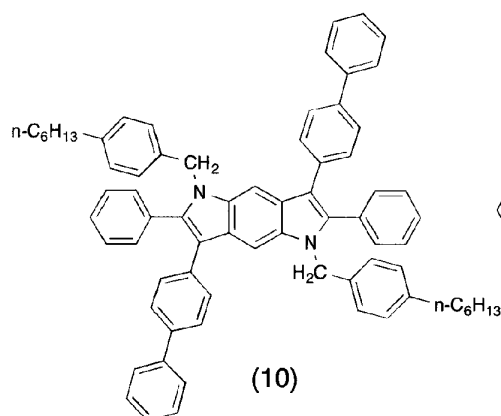
【0053】

【化 4】

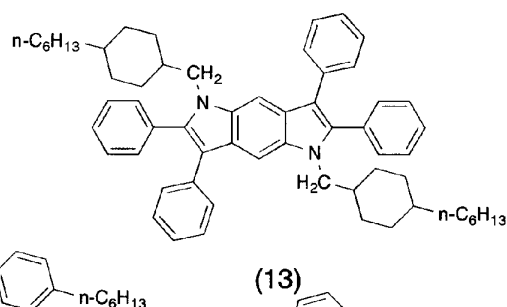
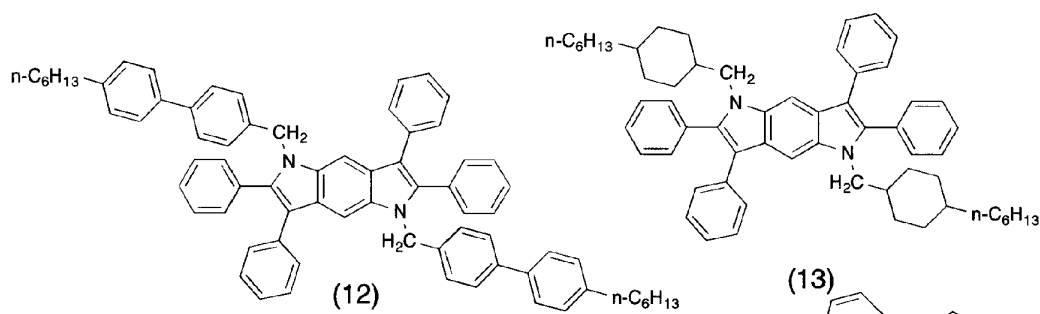


【 0 0 5 4 】

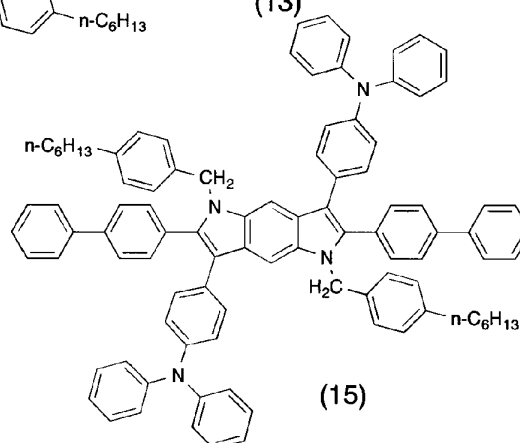
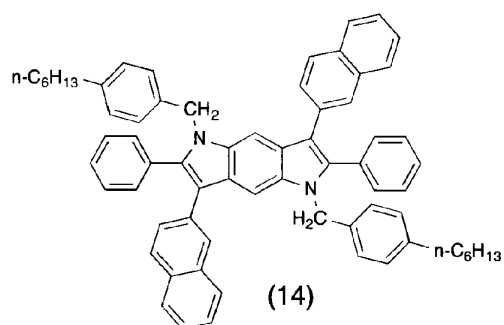
【化 5】



10



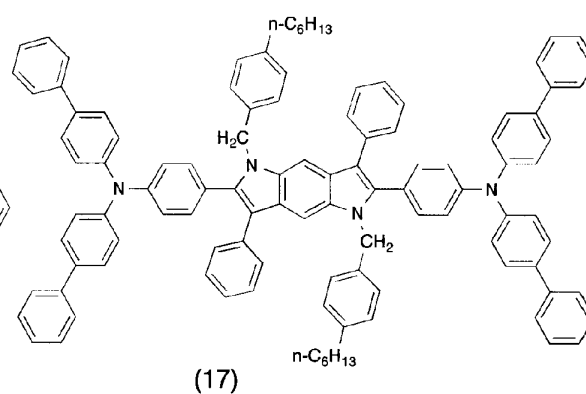
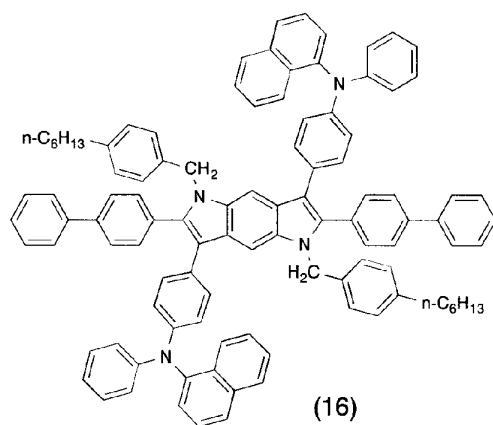
20



30

【 0 0 5 5 】

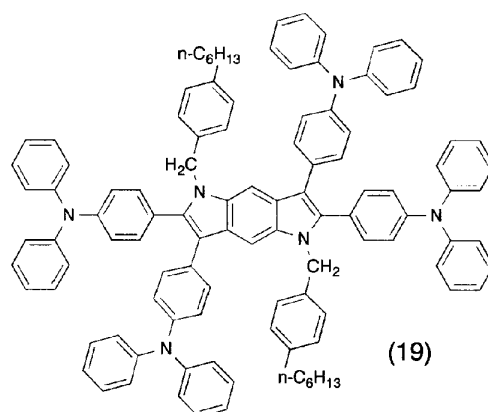
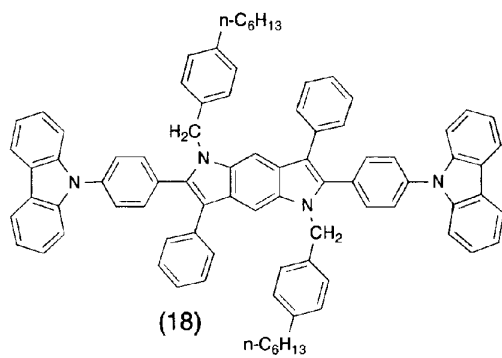
【化 6】



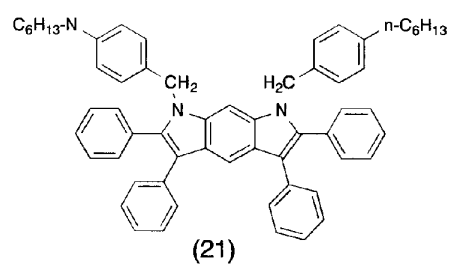
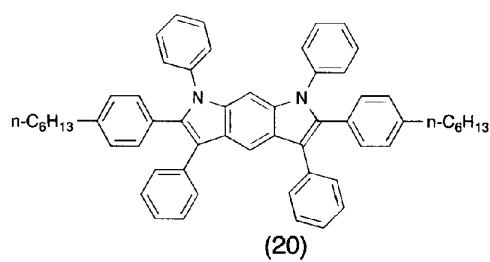
40

【 0 0 5 6 】

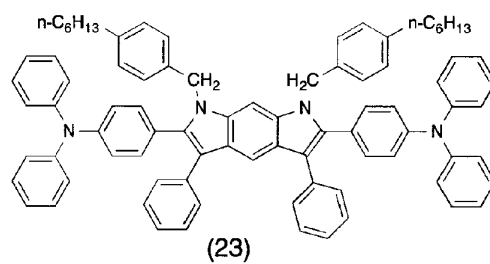
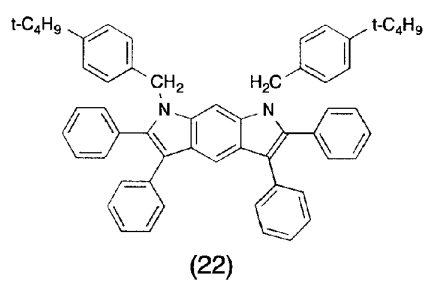
【化 7】



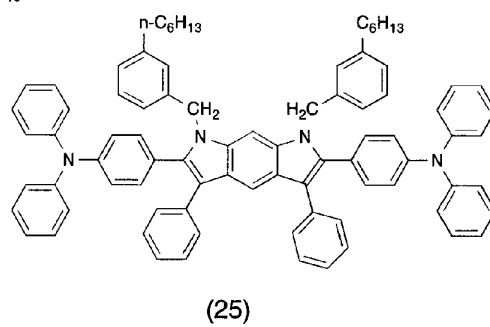
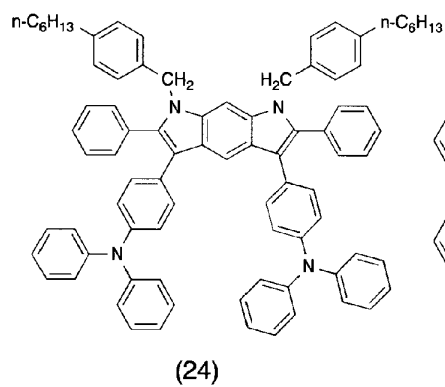
10



20



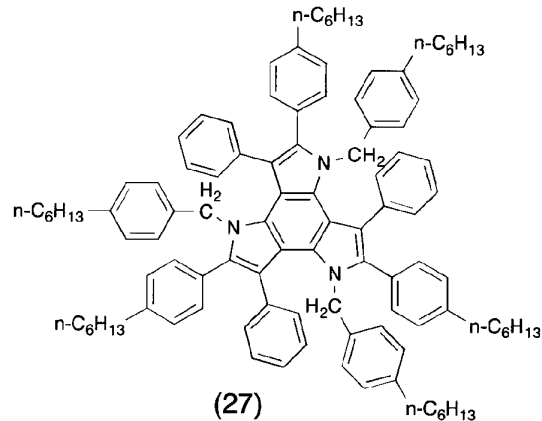
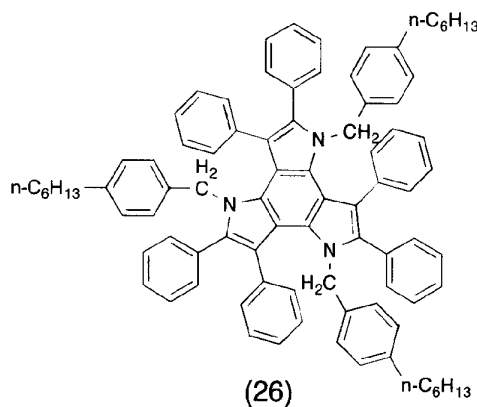
30



【 0 0 5 7 】

40

【化 8】



10

【0058】

正孔注入層 3 の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送し、さらには正孔輸送層との正孔注入障壁が小さい材料であることである。そのためには、正孔注入材料のイオン化ポテンシャルと陽極の仕事関数との差が小さいことが要求される。また、可視光の光に対して透明性が高いことも必要である。さらに、陽極 2 とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すな

20

【0059】

本発明においては、ベンゾピロール化合物と電子受容性化合物を混合して用いることで、素子の発光特性の低電圧化および高効率化を同時に大幅に改善することが可能である。電子供与性のベンゾピロール化合物に電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、正孔注入層の電気電導度が高くなる。発光層と陽極との電氣的接合が、本発明による正孔注入層を設けることで改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。また、75 以上のTgを有するベンゾピロール化合物を正孔注入層の母体とすることにより、素子の耐熱性も大きく改善される。

30

【0060】

しかも、このようなベンゾピロール化合物を母体とする層を塗布プロセスにより陽極上に形成することにより、前述の陽極の表面粗さが緩和され、良好な表面平滑化効果が得られ、素子作製時の短絡欠陥が防止されるという効果も奏される。

【0061】

なお、本発明におけるベンゾピロール化合物と電子受容性化合物を含む層は、正孔輸送性を示す層であり、陽極と発光層との間であればその位置は特に限定されず、図 1 に示すように陽極上に直接設ける態様以外のものであってもよいが、陽極（無機材料）との電氣的接合が良く、均一性が高いというこの層の長所を十分に生かすためには、陽極と接する

40

【0062】

本発明においては、ベンゾピロール化合物のイオン化ポテンシャルから電子受容性化合物の電子親和力を引いた値は0.7eV以下であることが好ましく、これらを含む層中の電子受容性化合物の含有量は、ベンゾピロール化合物に対して0.1～50質量%の範囲であることが好ましい。

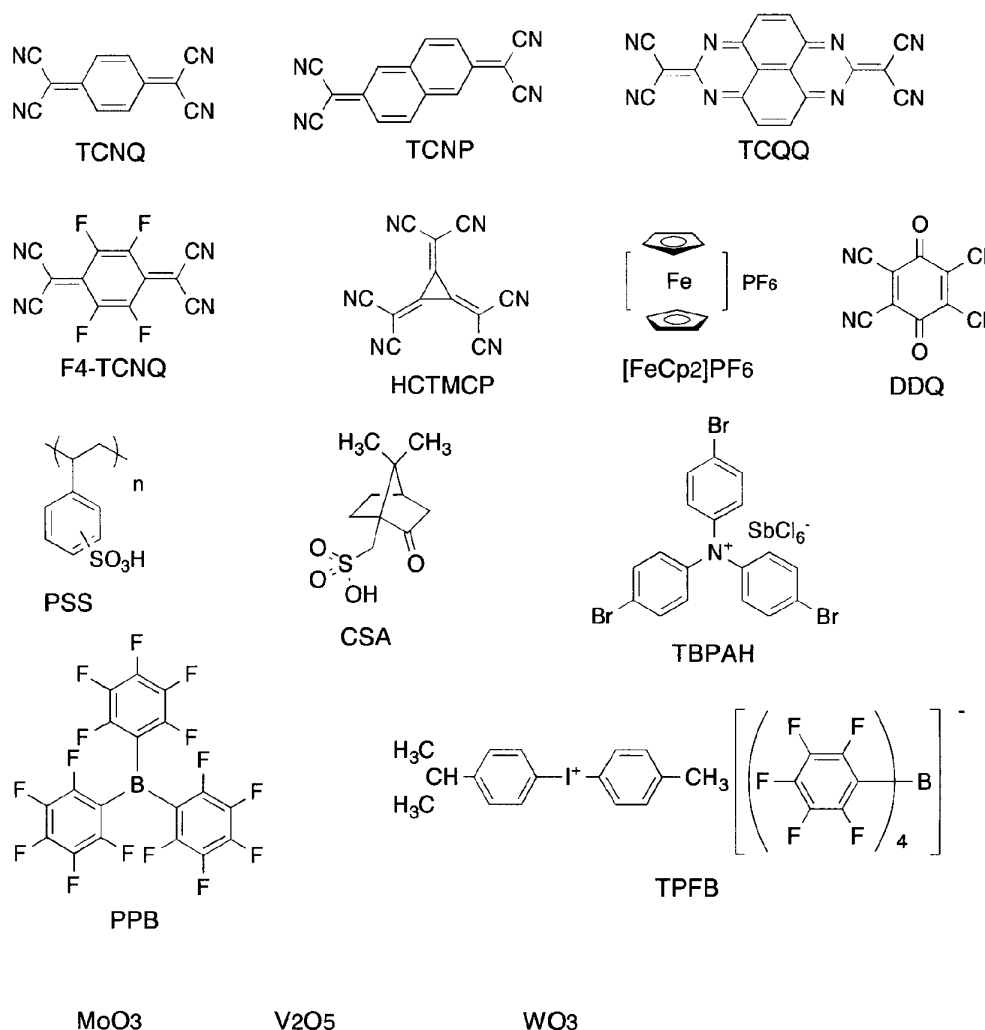
【0063】

本発明において、電子受容性化合物は、下記化合物群から選ばれる化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【0064】

50

【化 9】



10

20

【 0 0 6 5 】

正孔注入層 3 は、前記ベンゾピロール化合物を必要に応じて電子受容性化合物と混合させて、塗布法あるいは真空蒸着法により、前記陽極 2 上に積層することにより形成される。

30

【 0 0 6 6 】

塗布法の場合は、前記ベンゾピロール化合物の 1 種又は 2 種以上と、必要に応じて電子受容性化合物を所定量混合し、さらに、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により正孔注入層 3 上に塗布し、乾燥して正孔注入層 3 を形成する。この場合、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂はその添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50 質量% 以下が好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

真空蒸着法の場合には、前記ベンゾピロール化合物を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa 程度にまで排気した後、ルツボを加熱して蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板 1 上の陽極 2 上に正孔注入層 3 を形成させる。電子受容性化合物を含有させる場合は、別のルツボに電子受容性化合物を入れ、ベンゾピロール化合物と同時に真空蒸着させて所定の量を混合させる。

【 0 0 6 8 】

この様にして形成される正孔注入層 3 の膜厚は、通常、3 ~ 200 nm、好ましくは 10 ~ 100 nm である。

50

【0069】

正孔注入層3の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層4の材料に要求される条件としては、正孔注入層からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく発光層5に輸送することができる材料であることである。そのためには、正孔注入材料のイオン化ポテンシャルと正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルの差が小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に酸化に対する安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、ガラス転移温度(Tg)として75以上の値を有する材料が望ましい。

【0070】

このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の第三級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chem. Commun., 2175頁、1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0071】

正孔輸送層4は、前記芳香族アミン化合物等を塗布法あるいは真空蒸着法により、前記正孔注入層3上に積層することにより形成することができる。

【0072】

塗布法の場合は、前記芳香族アミン化合物等の1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により正孔注入層3上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。この場合、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂はその添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50質量%以下が好ましい。

【0073】

真空蒸着法の場合には、前記芳香族アミン化合物を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板1上の正孔注入層3上に正孔輸送層4を形成させる。

【0074】

正孔輸送層4の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0075】

正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5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よく正孔輸送層4の方向に輸送することができる化合物より形成される。

【0076】

このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭63-295695号公報)、ビススチリルアリーレン誘導体(特開平4-308688号公報)、アントラセン誘導体(特開平8-126000号公報、特開平11-312588号公報)等が挙げられる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔輸送層上に積層される。

【0077】

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーブ

10

20

30

40

50

することが行われている (J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)。この方法の利点は、

- 1) 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、
- 2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変、
- 3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、
- 4) 薄膜性のわるい蛍光色素も使用可能、

等が挙げられる。

【0078】

素子の駆動寿命を改善する目的においても、前記発光層材料をホスト材料として、蛍光色素をドーブすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体を、ホスト材料に対して0.1~10質量%ドーブすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。

【0079】

上記発光層中に正孔輸送材料を混合させることも、特に素子の駆動安定性向上目的のためには有効である。混合比率としては、5~50質量%が望ましい範囲である。

【0080】

発光層5の膜厚は、通常、10~200 nm、好ましくは30~100 nmである。

【0081】

有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させるために、発光層5の上には電子輸送層6が積層される。この電子輸送層6に用いられる化合物には、陰極7からの電子注入が容易で、電子の輸送能力が大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、従来、既に発光層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体 (Appl. Phys. Lett., 55 巻, 1489頁, 1989年)、フェナントロリン誘導体 (特開平5-331459号公報)、スターバースト型ベンズイミダゾール化合物 (特開平10-106749号公報)、シロール化合物 (Appl. Phys. Lett., 80 巻, 189頁, 2002年) が報告されている。

【0082】

さらに、電子輸送層にアルカリ金属を混合させることにより、導電性を大きく改善させることが可能で、このことは電子輸送性材料がアルカリ金属との反応により還元され、電荷キャリアとなるアニオンラジカルを効率よく生成することが可能なことによる (特開平10-270171号公報)。アルカリ金属としては、Li、Na、K、Cs等が用いられ、アルカリ金属の電子輸送層における含有量は、1~50質量%が好ましい範囲である。このアルカリ金属を混合させる方法としては、電子輸送材料とアルカリ金属の共蒸着が通常は用いられる。

【0083】

電子輸送層6の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100 nmである。

【0084】

電子輸送層6の形成手法としては、正孔輸送層4と同様の薄膜形成法が用いられる。

【0085】

陰極7は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極7として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。さらに、陰極と発光層または電子輸送層の界面にLiF、MgF₂、Li₂O、Cs₂CO₃、8-ヒドロキシキノリンのLi錯体等の極薄絶縁膜 (0.1~5nm) を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である (Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年、IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年、SID 04 Digest, 154頁, 2004年、特開平11-233262号公報)。

【0086】

陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属からなる陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が用いられる。

【0087】

なお、図1は本発明の有機電界発光素子の一実施態様を示すものであって、本発明は何ら図示のものに限定されるものではない。例えば、図1とは逆の積層構造とすること、すなわち、基板上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能である。

10

【0088】

本発明の有機電界発光素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造の素子のいずれにおいても適用することができる。

【実施例】

【0089】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

<合成例1>

[例示化合物(8)の製造例]

20

N,N-ビス(4-ヘキシルベンジル)-4,6-ビス(フェニルエチニル)ベンゼン-1,4-ジアミン124mg(0.188mmol)の脱水テトラヒドロフラン(0.2mL)溶液に、0℃にてBuLi(1.66Mヘキサン溶液)0.25mLを滴下した後、反応溶液を室温まで昇温し、さらに30分攪拌した。

【0090】

この反応混合物に塩化亜鉛の1.0Mテトラヒドロフラン溶液を0.41mLとトルエン0.4mLを加え、120℃に昇温し、その温度で3時間攪拌した。反応溶液にPd₂(dba)₃・CHCl₃を5.1mg(0.0049mmol)、P(t-Bu)₃の1.0Mトルエン溶液を20mL(0.020mmol)、1-メチル-2-ピロリドンを0.2mL、4-プロモトリフェニルアミンを146mg(0.451mmol)加え、50℃にて17時間攪拌した。室温へ冷却後、水0.2mLで反応を停止した。

【0091】

30

分離した水層をトルエンで抽出したのち、有機層を全て併せて、フロリジール濾過した。得られた溶液をエバポレーターで濃縮し、さらに真空にて乾固させた。残留物をジクロロメタンに溶解したのちイソプロピルアルコールを加えることにより結晶を析出させ、濾取した固体をイソプロピルアルコールで洗浄、乾燥することで目的物を129mg(0.113mmol 収率60%)得た。母液に同様の操作を施すことにより目的物を18.6mg(0.0163mmol 収率8.7%)得た。合計148mg(0.129mmol 69%)。融点228-229℃

【0092】

【表 1】

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ 0.85 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$), 1.12–1.22 (m, 12H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.38 (quint, $J = 7.15$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 2.32 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 5.08 (s, 4H, $-\text{CH}_2\text{NH}_2$), 6.81 (t, $J = 2.3$ Hz, 4H, ArH), 6.85 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, ArH), 6.93 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, ArH), 6.98–7.04 (m, 18H, ArH), 7.06–7.07 (m, 8H, ArH), 7.33–7.35 (m, 4H, ArH), 7.44–7.46 (m, 4H, ArH), 8.04 (s, 2H, ArH). FTIR (固体) cm^{-1} : 2926 (w), 2856 (w), 1590 (w), 1513 (m), 1490 (m), 1455 (m), 1328 (m), 1293 (m), 1177 (w), 923 (m), 895 (m), 826 (m), 757 (s), 695 (s). MS (APCI+): 1144 (M+1). 元素分析 計算値 ($\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_2$) C, 88.23; H, 6.88; N, 4.90. 実測値 C, 87.98; H, 7.08; N, 4.67.

10

【0093】

この化合物の質量分析を行ったところ、分子量が1143であり、また上記FTIR、 ^1H -NMRおよび元素分析より、目的化合物であることを確認した。また、NETZSCH社製DSC204F1により示差熱分析測定を行ったところ、ガラス転移温度 (T_g) は79 を示した。

<実施例 1>

図 1 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

20

【0094】

ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜をスパッター法で145nm堆積したもの (シート抵抗 10Ω 、平均表面粗さ 0.97nm) を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、界面活性剤 (横浜油脂工業株式会社製セミクリーンM-L0) による超音波洗浄、超純水による超音波洗浄および流水洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0095】

上記洗浄処理を行ったITO基板上に、例示化合物 (19) からなる正孔注入層 3 を塗布法により形成した。塗布は例示化合物 (19) のクロロベンゼン溶液 (濃度 $0.6\text{質量}\%$) を、3000rpmでスピコートした。窒素中 60°C で10分間加熱処理した後の膜厚は 25nm であり、均一な薄膜が得られた。

30

【0096】

次に、正孔注入層を形成したITO基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以下になるまでクライオポンプを用いて排気した。

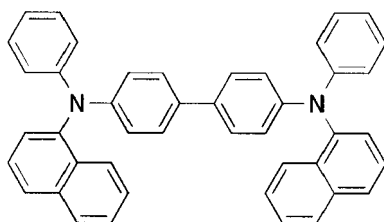
【0097】

上記装置内に配置された金属ボートに入れた下記芳香族アミン化合物 (α -NPDと略す) を加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $1.8 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、蒸着速度は 0.24nm/秒 で、膜厚 45nm の膜を正孔注入層の上に積層して正孔輸送層 4 を形成した。

40

【0098】

【化 10】



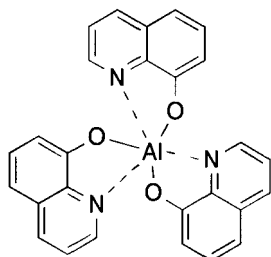
50

【 0 0 9 9 】

引続き、発光層 5 の材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体、 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 、を正孔輸送層と同様にして蒸着を行った。

【 0 1 0 0 】

【 化 1 1 】



10

【 0 1 0 1 】

蒸着時の真空度は 1.9×10^{-4} Pa、蒸着速度は 0.28 nm/秒 で、蒸着された発光層の膜厚は 40 nm であった。

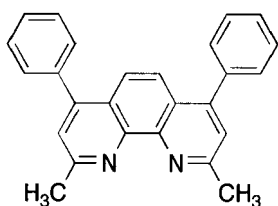
【 0 1 0 2 】

続いて、以下の構造式に示す化合物（BCPと略す）をセシウム金属と共蒸着することによりセシウム原子を $1 \text{ 原子}\%$ 含有する電子輸送層 6 を形成した。

【 0 1 0 3 】

20

【 化 1 2 】



【 0 1 0 4 】

蒸着時の真空度は 1.6×10^{-4} Pa、BCPの蒸着速度は 0.06 nm/秒 で、蒸着された電子輸送層の膜厚は 20 nm であった。

30

【 0 1 0 5 】

ここで、電子輸送層までの蒸着を行った素子を真空中で金属蒸着用の真空室に移動し、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、有機層と同様にして装置内の真空度が $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下になるまでクライオポンプにより排気した。

【 0 1 0 6 】

陰極 7 として、アルミニウムを蒸着速度 0.5 nm/秒 で電子輸送層上に膜厚 80 nm で形成した。蒸着時の真空度は $3.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であった。

【 0 1 0 7 】

40

以上の様にして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。

【 0 1 0 8 】

この素子を実用輝度である $10,000 \text{ cd/m}^2$ で電流-電圧特性を測定したところ、均一な緑色の発光が得られ、電圧は 10.0 V 、電流発光効率は 4.9 cd/A 、電力発光効率は 1.6 ルーメン/W を示した。駆動電圧および発光効率ともに、実用上十分な性能が得られた。

< 実施例 2 >

正孔注入層として例示化合物（19）に対して $10 \text{ 質量}\%$ の電子受容性化合物PPB（上記式参照）を混合して用いた他は、実施例 1 と同様にして素子を作製した。得られた素子を同様に $10,000 \text{ cd/m}^2$ の輝度で評価したところ、電圧は 7.8 V 、電流発光効率は 4.1 cd/A 、電力

50

発光効率は1.6ルーメン/Wとなり、実用上十分な性能が得られた。

< 比較例 1 >

正孔注入層として例示化合物(19)の代わりに、電子受容性化合物を含有する導電性高分子(ポリチオフェン)であるPEDOT:PSS(スタルクヴィテック社製、品名Baytron CH 8000)を用いた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子を同様に10,000cd/m²の輝度で評価したところ、電圧は8.0V、電流発光効率は3.4cd/A、電力発光効率は1.3ルーメン/Wとなり、電力発光効率の低下がみられた。

< 実施例 3 >

正孔注入層として例示化合物(8)を用いた他は、実施例2と同様にして素子を作製した。得られた素子を同様に10,000cd/m²の輝度で評価したところ、電圧は6.7V、電流発光効率は3.7cd/A、電力発光効率は1.7ルーメン/Wとなり、実用上十分な性能が得られた。

10

< 実施例 4 >

正孔注入層として例示化合物(9)を用いた他は、実施例2と同様にして素子を作製した。得られた素子を同様に10,000cd/m²の輝度で評価したところ、電圧は7.1V、電流発光効率は4.0cd/A、電力発光効率は1.8ルーメン/Wとなり、実用上十分な性能が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0109】

【図1】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示す模式的断面図である。

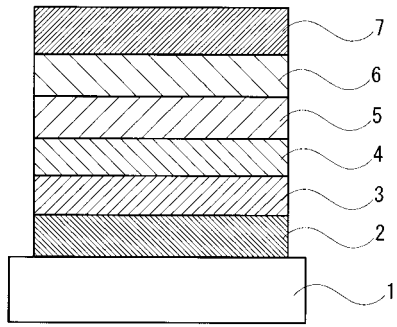
【符号の説明】

【0110】

20

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 横井 優季

東京都文京区本郷7-3-1 国立大学法人東京大学内

審査官 東松 修太郎

(56)参考文献 特開2006-172763(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50-51/56

C07D 487/04

C09K 11/06

CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	使用苯并吡咯化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP4906810B2	公开(公告)日	2012-03-28
申请号	JP2008208762	申请日	2008-08-13
[标]申请(专利权)人(译)	独立行政法人科学技术振兴机构 佐藤 佳晴		
申请(专利权)人(译)	独立行政法人科学技术振兴机构 佐藤 佳晴		
当前申请(专利权)人(译)	独立行政法人科学技术振兴机构		
[标]发明人	中村 栄一 佐藤佳晴 辻 勇人 横井 優季		
发明人	中村 栄一 佐藤 佳晴 辻 勇人 横井 優季		
IPC分类号	H01L51/50 C07D487/04 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C07D487/04.137 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC29 3K107/DD71 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD84 3K107/FF14 4C050/BB04 4C050/CC04 4C050/EE02 4C050/FF02 4C050/GG01 4C050/HH01		
代理人(译)	西泽俊夫		
其他公开文献	JP2010045229A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 本发明提供一种有机电致发光器件，其能够以低电压和高发光效率驱动，并且能够长时间保持稳定的发光特性。 溶液：空穴传输层含有苯并吡咯衍生物，空穴注入层含有苯并吡咯衍生物和受电子化合物。 【选择图】无

