

(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2004-146368

(P2004-146368A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/14	H05B 33/14	3K007
C07D 207/325	C07D 207/325	4C063
C07D 231/12	C07D 231/12	4C069
C07D 233/61	C07D 233/61 102	
C07D 249/04	C07D 249/04 502	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-324217 (P2003-324217)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日	平成15年9月17日 (2003.9.17)	(72) 発明者	押山 智寛 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2002-290969 (P2002-290969)	(72) 発明者	山田 岳俊 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内
(32) 優先日	平成14年10月3日 (2002.10.3)	(72) 発明者	北 弘志 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	F ターム (参考)	3K007 AB02 AB03 AB11 DB03 4C063 AA05 BB02 CC41 CC42 DD04 DD12 EE10 4C069 AC16 BA08 BB08 BB34

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】 発光輝度に優れ、高輝度領域において、電流効率の低下の小さい有機エレクトロルミネッセンス素子および該有機エレクトロルミネッセンス素子を有する表示装置を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される化合物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。



〔式中、 A_1 と A_2 は以下の一般式(A)から(G)で表される部分構造から選ばれる基であり、同一でも異なっても良い。 B_0 は炭素原子数を少なくとも7個以上有する二価の連結基である。〕

【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

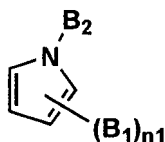
下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。



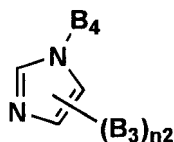
[式中、 A_1 と A_2 は以下の一般式(A)から(G)で表される部分構造から選ばれる基であり、同一でも異なっても良い。 B_0 は炭素原子数を少なくとも7個以上有する二価の連結基である。]

【化1】

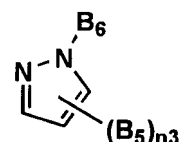
一般式(A)



一般式(B)

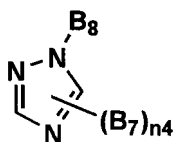


一般式(C)

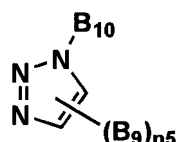


10

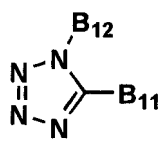
一般式(D)



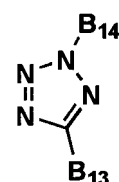
一般式(E)



一般式(F)



一般式(G)



20

[一般式(A)において、 B_1 と B_2 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_1 は0から4の整数である。

一般式(B)において、 B_3 と B_4 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_2 は0から3の整数である。

一般式(C)において、 B_5 と B_6 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_3 は0から3の整数である。

30

一般式(D)において、 B_7 と B_8 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_4 は0から2の整数である。

一般式(E)において、 B_9 と B_{10} の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_5 は0から2の整数である。

一般式(F)において、 B_{11} と B_{12} の中のいずれか一方が、 B_0 に相当し、一方は一価の置換基である。

一般式(G)において、 B_{13} と B_{14} の中のいずれか一方が、 B_0 に相当し、一方は一価の置換基である。なお、一般式(A)~(E)において、一価の置換基はそれぞれ互いに縮合して環を形成することはない。]

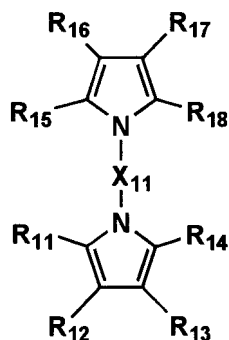
40

【請求項2】

下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【化 2】

一般式(2)



10

〔式中、 X_{11} は炭素原子数を少なくとも13個以上有する二価の基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 又は R_{18} は、水素原子、又は置換基を表す。ただし、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 又は R_{18} は、それぞれ互いに縮合して環を形成することはない。〕

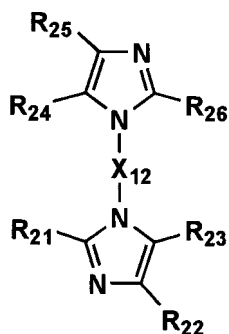
【請求項 3】

下記一般式(3)で表される化合物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。

20

【化 3】

一般式(3)



30

〔式中、 X_{12} は炭素原子数を少なくとも13個以上有する二価の基を表す。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 又は R_{26} は、水素原子、又は置換基を表す。ただし、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 又は R_{26} は、それぞれ互いに縮合して環を形成することはない。〕

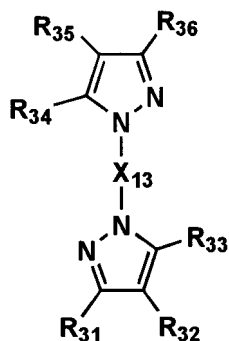
【請求項 4】

下記一般式(4)で表される化合物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

【化4】

一般式(4)



10

〔式中、X₁₃は二価の連結基を表す。R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅又はR₃₆は、水素原子、又は置換基を表す。ただし、R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅又はR₃₆は、それぞれ互いに縮合して環を形成することはない。〕

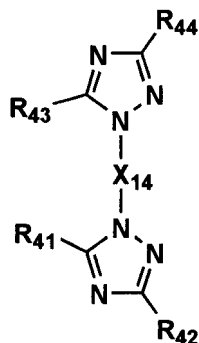
【請求項5】

下記一般式(5)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

20

【化5】

一般式(5)



30

〔式中、X₁₄は二価の基を表す。R₄₁、R₄₂、R₄₃又はR₄₄は、水素原子、又は置換基を表す。ただし、R₄₁、R₄₂、R₄₃又はR₄₄は、それぞれ互いに縮合して環を形成することはない。〕

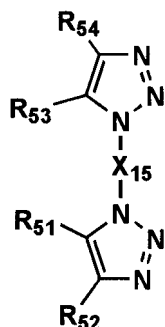
【請求項6】

下記一般式(6)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

40

【化6】

一般式(6)



10

〔式中、 X_{15} は二価の基を表す。 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 又は R_{54} は、水素原子、又は置換基を表す。ただし、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 又は R_{54} は、それぞれ互いに縮合して環を形成することはない。〕

【請求項7】

一般式(1)から(6)において、 B_0 、 $X_{11} \sim X_{15}$ がアリーレン基であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

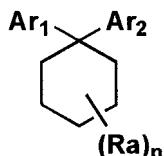
20

【請求項8】

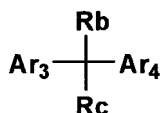
一般式(1)から(6)において、 B_0 、 $X_{11} \sim X_{15}$ が下記連結基(i)又は(ii)のいずれかで表されることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化7】

連結基(i)



連結基(ii)



30

〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 、 Ar_4 はアリーレン基を表し、 Ra 、 Rb 、 Rc はアルキル基を表し、 n は0～10の整数を表す。但し、連結する部位は Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 、 Ar_4 である。〕

【請求項9】

一般式(2)において、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{18} のうち少なくとも二つはアリール基であることを特徴とする請求項2、7又は8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項10】

一般式(3)において、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{26} のうち少なくとも二つはアリール基であることを特徴とする請求項3、7、または、8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】

請求項1～10に記載の化合物が、発光層に使用されることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】

請求項1～10に記載の化合物が、正孔ブロック層に使用されることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】

50

りん光性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 4】

りん光性化合物が、オスミウム、イリジウム、または、白金錯体系化合物であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（以下有機 E L とも略記する）素子および表示装置に関するものである。詳しくいえば、本発明は発光輝度に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子、及び該有機エレクトロルミネッセンス素子を有する表示装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

発光型の電子ディスプレイデバイスとして、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（E L D）がある。E L D の構成要素としては、無機エレクトロルミネッセンス素子や有機エレクトロルミネッセンス素子が挙げられる。無機エレクトロルミネッセンス素子は平面型光源として使用されてきたが、発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光する化合物を含有する発光層を、陰極と陽極で挟んだ構成を有し、発光層に電子及び正孔を注入して、再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用して発光する素子であり、数 V ~ 数十 V 程度の電圧で発光が可能であり、さらに、自己発光型であるために視野角に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるために省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

20

【0003】

しかしながら、今後の実用化に向けた有機 E L 素子においては、さらに低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機 E L 素子の開発が望まれている。

30

【0004】

スチルベン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体又はトリススチリルアリーレン誘導体に、微量の蛍光体をドーブし、発光輝度の向上、素子の長寿命化を達成（例えば、特許文献 1 参照）している。

【0005】

また、8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これに微量の蛍光体をドーブした有機発光層を有する素子（例えば、特許文献 2 参照）、8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体をホスト化合物として、これにキナクリドン系色素をドーブした有機発光層を有する素子（例えば、特許文献 3 参照）が知られている。

【0006】

40

以上のように、励起一重項からの発光を用いる場合、一重項励起子と三重項励起子の生成比が 1 : 3 であるため発光性励起種の生成確率が 2 5 % であることと、光の取り出し効率が約 2 0 % であるため、外部取り出し量子効率（ η_{ext} ）の限界は 5 % とされている。ところが、プリンストン大より、励起三重項からの燐光発光を用いる有機 E L 素子の報告（例えば、非特許文献 1 参照）がされて以来、室温で燐光を示す材料の研究が活発になってきている（例えば、非特許文献 2、特許文献 4 参照）。励起三重項を使用すると、内部量子効率の上限が 1 0 0 % となるため、励起一重項の場合に比べて原理的に発光効率が 4 倍となり、冷陰極管とほぼ同等の性能が得られ照明用にも応用可能であり注目されている。

【0007】

50

一方、有機EL素子の発光輝度と発光寿命の向上のために、発光層と陰極の間に、発光層からの正孔の移動を制限する正孔ブロック層を設けることが提案されている。この正孔ブロック層により正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。正孔ブロック材料としてフェナントロリン誘導体やトリアゾール誘導体の単独使用が有効であると報告されている（例えば、特許文献5、6参照）。ある特定のアルミニウム錯体を正孔ブロック層に使用して、長寿命な有機EL素子を実現（例えば、特許文献7参照）している。このように正孔ブロック層の導入により、燐光性化合物を使用した有機EL素子では緑色では内部量子効率としてほぼ100%、寿命についても2万時間が達成されている（例えば、非特許文献3参照）が、発光輝度については、まだ改善の余地が残っている。

10

【0008】

一方、青～青緑色の燐光性化合物をドーパントとして用いた場合、CBPのようなカルバゾール誘導体をホスト化合物として使用した例があるが、その外部取り出し量子効率が6%であり、燐光性化合物を使用している割には不十分な結果（例えば、非特許文献4参照）である。また、安達らによる検討では複素五員環化合物は発光効率の面では、CBPよりも高い性能を有して（例えば、非特許文献5参照）いる。しかし、これらの複素五員環化合物をりん光のホスト化合物として使用した場合、高輝度領域において、燐光の輻射過程が遅く、注入されるホールと電子の再結合が飽和してしまうため、高輝度領域において電流効率が低下してしまうという問題がある。実用化に向けて、デューティ駆動した場合、瞬間輝度は数千～数万cd/m²に及ぶため、高輝度領域においても高い発光効率を保つ必要がある。

20

【特許文献1】特許第3,093,796号明細書（特許請求の範囲、請求項1）

【特許文献2】特開昭63-264692号公報（実施例）

【特許文献3】特開平3-255190号公報（特許請求の範囲、請求項2）

【非特許文献1】M. A. Baldo et al., nature, 395巻、151-154ページ（1998年）

【非特許文献2】M. A. Baldo et al., nature, 403巻、17号、750-753ページ（2000年）

【特許文献4】米国特許第6,097,147号明細書

【特許文献5】特開平8-109373号公報（第7頁左欄第25行～右欄第15行）

30

【特許文献6】特開平10-233284号公報（第5頁左欄第44行～右欄第19行）

【特許文献7】特開2001-284056号公報（実施例）

【非特許文献3】第62回応用物理学会学術講演会予稿集12-a-M7、パイオニア技術情報誌、第11巻、第1号、13～20

【非特許文献4】第62回応用物理学会学術講演会予稿集12-a-M8

【非特許文献5】アプライド・フィジクス・レターズ、77巻、904ページ、2000年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

本発明の目的は、発光輝度に優れ、高輝度領域において電流効率の低下の小さい有機エレクトロルミネセンス素子、及び本発明の有機エレクトロルミネセンス素子を用いた低消費電力、高輝度な表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

（請求項1）

下記一般式（1）で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

50

【0011】

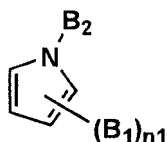
一般式(1) $A_1 - (B_0) - A_2$

[式中、 A_1 と A_2 は以下の一般式(A)から(G)で表される部分構造から選ばれる基であり、同一でも異なっても良い。 B_0 は炭素原子数を少なくとも7個以上有する二価の連結基である。]

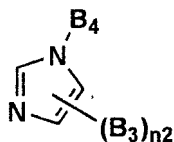
【0012】

【化1】

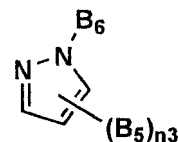
一般式(A)



一般式(B)

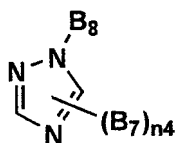


一般式(C)

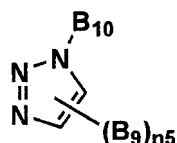


10

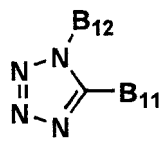
一般式(D)



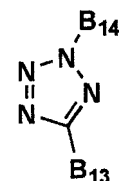
一般式(E)



一般式(F)



一般式(G)



20

【0013】

[一般式(A)において、 B_1 と B_2 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_1 は0から4の整数である。]

【0014】

[一般式(B)において、 B_3 と B_4 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_2 は0から3の整数である。]

【0015】

[一般式(C)において、 B_5 と B_6 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_3 は0から3の整数である。]

30

【0016】

[一般式(D)において、 B_7 と B_8 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_4 は0から2の整数である。]

【0017】

[一般式(E)において、 B_9 と B_{10} の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_5 は0から2の整数である。]

【0018】

[一般式(F)において、 B_{11} と B_{12} の中のいずれか一方が、 B_0 に相当し、一方は一価の置換基である。]

40

【0019】

[一般式(G)において、 B_{13} と B_{14} の中のいずれか一方が、 B_0 に相当し、一方は一価の置換基である。なお、一般式(A)~(E)において、一価の置換基はそれぞれ互いに縮合して環を形成することはない。]

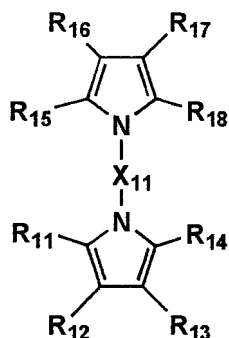
(請求項2)

下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【0020】

【化2】

一般式(2)



10

【0021】

〔式中、 X_{11} は炭素原子数を少なくとも13個以上有する二価の基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 又は R_{18} は、水素原子、又は置換基を表す。ただし、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 又は R_{18} は、それぞれ互いに縮合して環を形成することはない。〕

(請求項3)

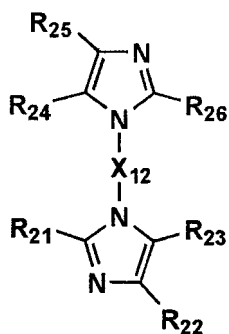
20

下記一般式(3)で表される化合物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。

【0022】

【化3】

一般式(3)



30

【0023】

〔式中、 X_{12} は炭素原子数を少なくとも13個以上有する二価の基を表す。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 又は R_{26} は、水素原子、又は置換基を表す。ただし、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 又は R_{26} は、それぞれ互いに縮合して環を形成することはない。〕

40

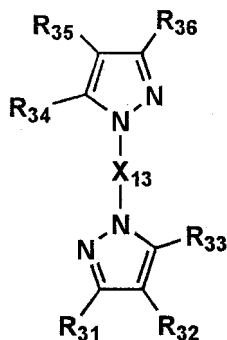
(請求項4)

下記一般式(4)で表される化合物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。

【0024】

【化4】

一般式(4)



10

【0025】

〔式中、X₁₃は二価の連結基を表す。R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅又はR₃₆は、水素原子、又は置換基を表す。ただし、R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅又はR₃₆は、それぞれ互いに縮合して環を形成することはない。〕

(請求項5)

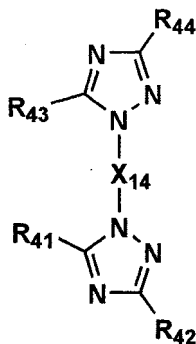
下記一般式(5)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【0026】

【化5】

一般式(5)



30

【0027】

〔式中、X₁₄は二価の基を表す。R₄₁、R₄₂、R₄₃又はR₄₄は、水素原子、又は置換基を表す。ただし、R₄₁、R₄₂、R₄₃又はR₄₄は、それぞれ互いに縮合して環を形成することはない。〕

40

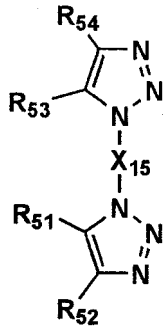
(請求項6)

下記一般式(6)で表される化合物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。

【0028】

【化6】

一般式(6)



10

【0029】

〔式中、 X_{15} は二価の基を表す。 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 又は R_{54} は、水素原子、又は置換基を表す。ただし、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 又は R_{54} は、それぞれ互いに縮合して環を形成することはない。〕

(請求項7)

一般式(1)から(6)において、 B_0 、 $X_{11} \sim X_{15}$ がアリーレン基であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

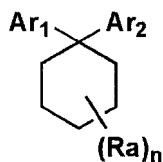
(請求項8)

一般式(1)から(6)において、 B_0 、 $X_{11} \sim X_{15}$ が下記連結基(i)又は(ii)のいずれかで表されることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

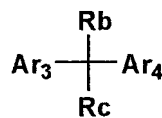
【0030】

【化7】

連結基(i)



連結基(ii)



30

【0031】

〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 、 Ar_4 はアリーレン基を表し、 Ra 、 Rb 、 Rc はアルキル基を表し、 n は0～10の整数を表す。但し、連結する部位は Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 、 Ar_4 である。〕

(請求項9)

一般式(2)において、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{18} のうち少なくとも二つはアリール基であることを特徴とする請求項2、7又は8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

(請求項10)

一般式(3)において、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{26} のうち少なくとも二つはアリール基であることを特徴とする請求項3、7、または、8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(請求項11)

請求項1～10に記載の化合物が、発光層に使用されることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(請求項12)

50

請求項 1 ~ 10 に記載の化合物が、正孔ブロック層に使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(請求項 13)

りん光性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(請求項 14)

りん光性化合物が、オスミウム、イリジウム、または、白金錯体系化合物であることを特徴とする請求項 13 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(請求項 15)

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を有することを特徴とする表示装置。 10

【発明の効果】

【0032】

本発明により、発光輝度に優れ、高輝度領域において、電流効率の低下の小さい有機エレクトロルミネッセンス素子および該有機エレクトロルミネッセンス素子を有する表示装置が得られた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

本発明を更に詳しく説明する。本発明において、蛍光性化合物は光励起により 2 個の電子スピニングが反平行の状態である励起一重項からの発光が観測される化合物のことであり、 20
 燐光性化合物は光励起により 2 個の電子スピニングが平行の状態である励起三重項からの発光が観測される化合物である。本発明に記載の燐光性化合物では、前記蛍光性化合物の励起一重項状態、または、励起三重項状態からのエネルギー移動で、室温 (15 から 30)
 において、励起三重項状態が形成されると考えられている。通常、燐光発光は 77 K の低温でしか観測が不能と考えられていたが、近年室温で燐光発光を観測できる化合物が見出されてからは、多くの化合物がイリジウム錯体など重金属錯体系化合物を中心に合成検討されている (例えば、S. Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123 巻、4304 ページ、2001 年)。

【0034】

特開平 7 - 41759 号、特開平 11 - 199567 号では特定のトリアゾール系の複 30
 素環化合物が有機 EL 素子の材料として優れているとされているが、これらの化合物をりん光発光の有機 EL 素子に応用した場合、発光効率は優れているものの、高輝度領域において電流効率が低下してしまうという問題がある。この問題を解決するためには、りん光素子のホスト化合物のバンドギャップをドーパントよりも大きくすることと、電位を適切なレベルに調整することが望まれる。特に、ホスト化合物として青、緑、赤のいずれのドーパントにも対応できるためには、バンドギャップが青のドーパントより広いことが求められる。

【0035】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、本発明の一般式 (1) ~ (6) で表される化合物を有機 EL 素子に使用することにより、より広いバンドギャップと、電位の適切なレベル 40
 への設定が達成され、所望の性能のりん光有機 EL 素子を得ることができた。

【0036】

本発明の化合物について更に詳細に説明する。本発明において、ホスト化合物とは、2 種以上の化合物で構成される発光層中において、混合比 (質量) の最も多い化合物であり、それ以外の化合物はドーパント化合物という。例えば、発光層を化合物 A、化合物 B という 2 種で構成しその混合比が A : B = 10 : 90 であれば化合物 A がドーパント化合物であり、化合物 B がホスト化合物である。更に、発光層を化合物 A、化合物 B、化合物 C の 3 種から構成し、その混合比が A : B : C = 5 : 10 : 85 であれば、化合物 A、化合物 B がドーパント化合物であり、化合物 C がホスト化合物である。本発明におけるりん光性化合物は、ドーパント化合物の一種である。 50

【0037】

一般式(1)において、式中、 A_1 と A_2 は一般式(A)から(G)で表される部分構造から選ばれる基であり、同一でも異なっても良い。 B_0 は炭素原子数を少なくとも7個以上有する二価の連結基である。一般式(A)において、 B_1 と B_2 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_1 は0から4の整数である。一般式(B)において、 B_3 と B_4 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_2 は0から3の整数である。一般式(C)において、 B_5 と B_6 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_3 は0から3の整数である。一般式(D)において、 B_7 と B_8 の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_4 は0から2の整数である。一般式(E)において、 B_9 と B_{10} の中のいずれか一つが、 B_0 に相当し、その他は一価の置換基である。 n_5 は0から2の整数である。一般式(F)において、 B_{11} と B_{12} の中のいずれか一方が、 B_0 に相当し、一方は一価の置換基である。一般式(G)において、 B_{13} と B_{14} の中のいずれか一方が、 B_0 に相当し、一方は一価の置換基である。なお、一般式(A)~(E)において、一価の置換基はそれぞれ互いに縮合して環を形成することはない。

一般式(A)~(G)において、 B_0 であることが好ましいのは、それぞれ B_2 、 B_4 、 B_6 、 B_8 、 B_{10} 、 B_{12} 、 B_{14} である。

10

【0038】

本発明の一般式(1)~(6)で表される化合物について説明する。式中、 X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} 、 X_{14} 、 X_{15} は二価の基を表し、 X_{11} 、 X_{12} は炭素原子を少なくとも13個以上有する。又、 X_{13} 、 X_{14} 、 X_{15} も炭素原子を少なくとも13個以上有するものが好ましい。具体的には、アルキレン基、アリーレン基、複素アリーレン基、酸素原子、硫黄原子、及びこれらの組み合わせ等が挙げられる。好ましくは、アリーレン基、連結基(i)又は(ii)を挙げることができる。

20

【0039】

連結基(i)、(ii)において、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 はアリーレン基を表す。 Ra 、 Rb 、 Rc はアルキル基を表す。 n は0~10の整数を表す。連結基(i)、(ii)において、連結する部位は Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 、 Ar_4 である。

【0040】

又、一般式(1)~(6)において、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 又は R_{54} は、各々独立して、水素原子、又は置換基を表す。

30

【0041】

ただし、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ互いに縮合して環を形成することはない。以下同様に、 R_{21} ~ R_{26} 、 R_{31} ~ R_{36} 、 R_{41} ~ R_{44} 、及び R_{51} ~ R_{54} もそれぞれ互いに縮合して環を形成することはない。

【0042】

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 又は R_{54} が、置換基を表す場合、その置換基としては、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-t-ブチル基、t-ブチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(例えばベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基等)、アルコキシ基(例えばエトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等)、アリーロキシ基(例えばフェノキシ基等)、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)等が挙げられる。これらの基はさらに置換されていてもよい。

40

【0043】

50

一般式(2)において、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{18} のうち少なくとも二つはアリール基である場合が好ましい。また、一般式(3)において、 R_{21} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{26} のうち少なくとも二つはアリール基である場合が好ましい。

【0044】

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 、 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 R_{44} 、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 又は R_{54} が置換基を表す場合、好ましくは、アルキル基、又はアリール基である。

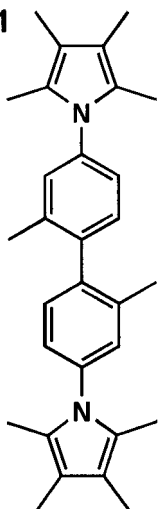
【0045】

以下に、本発明の一般式(1)~(6)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

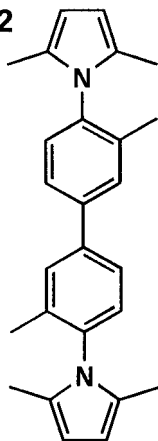
【0046】

【化 8】

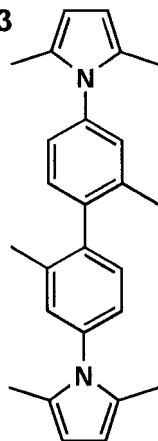
1-1



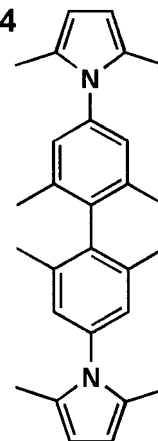
1-2



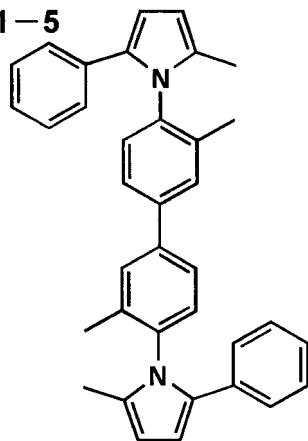
1-3



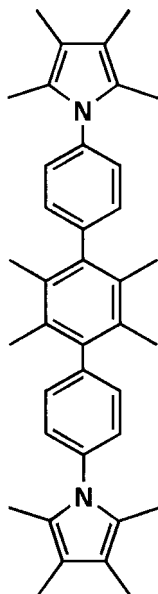
1-4



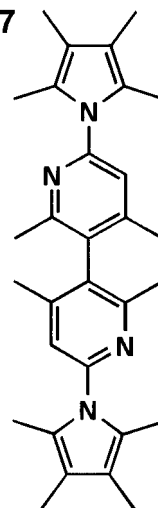
1-5



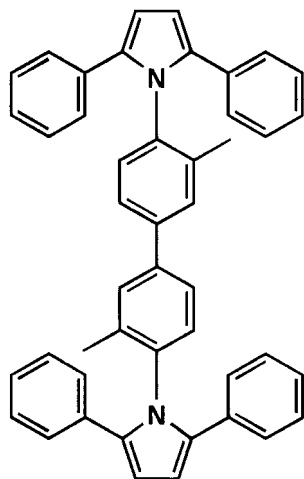
1-6



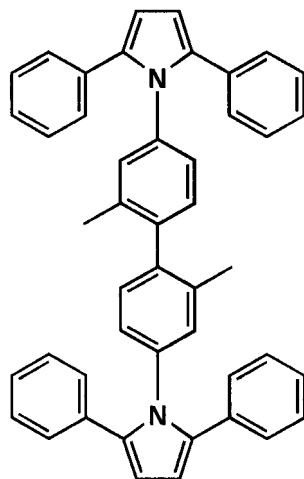
1-7



1-8



1-9



10

20

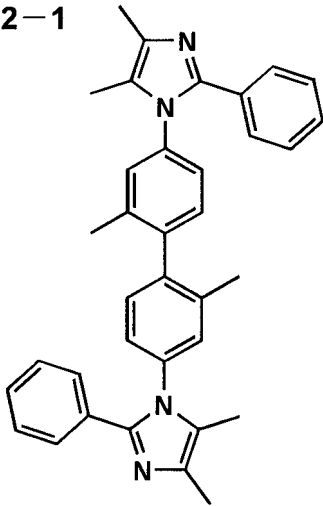
30

40

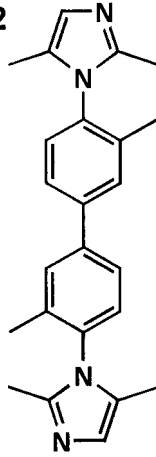
【 0 0 4 7 】

【化 9】

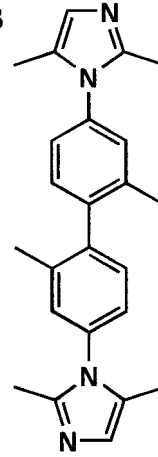
2-1



2-2

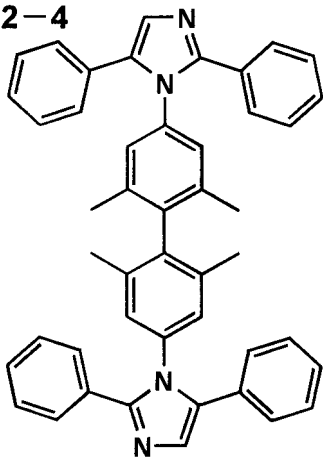


2-3

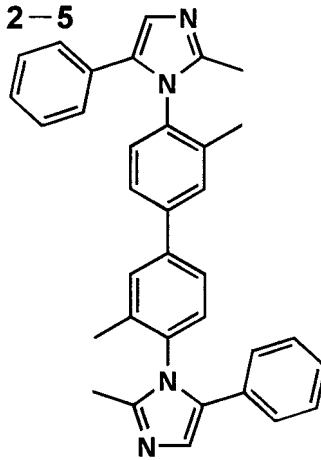


10

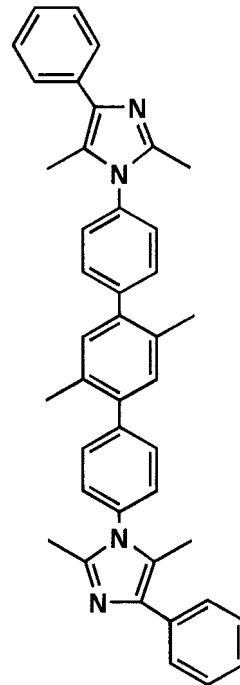
2-4



2-5

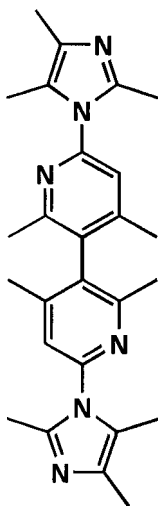


2-6

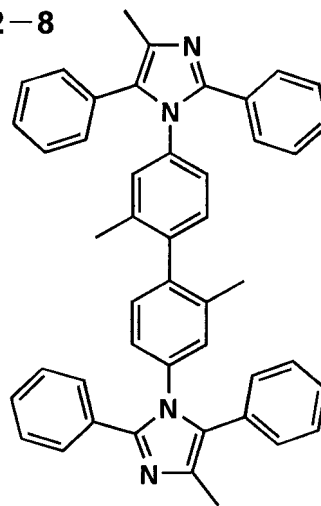


20

2-7



2-8



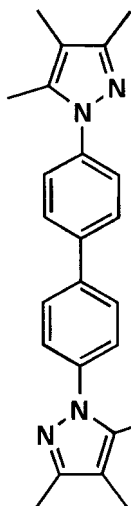
30

40

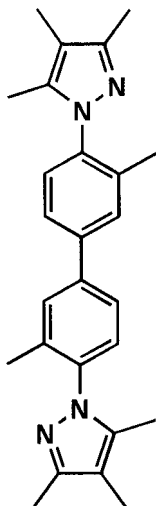
【 0 0 4 8 】

【化 1 0】

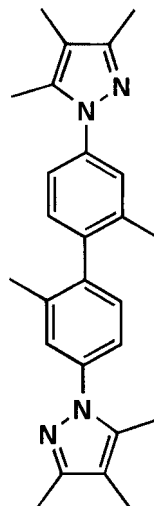
3-1



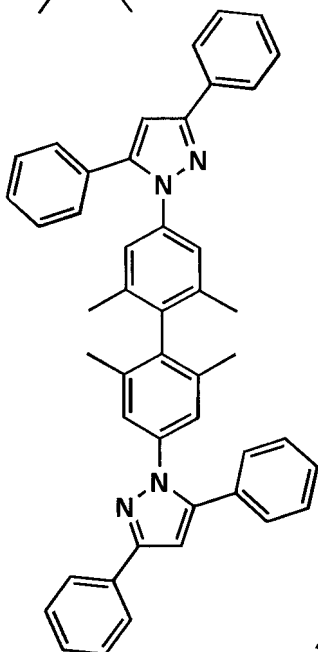
3-2



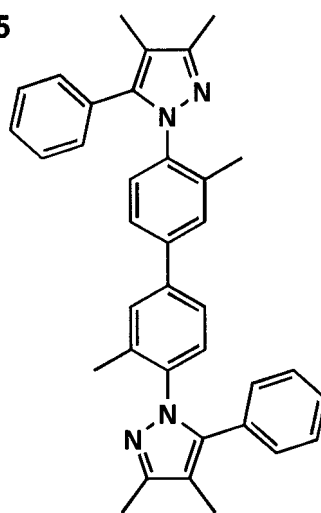
3-3



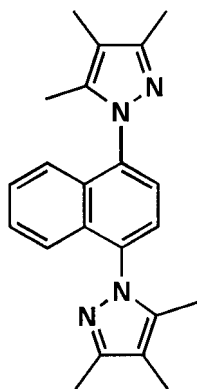
3-4



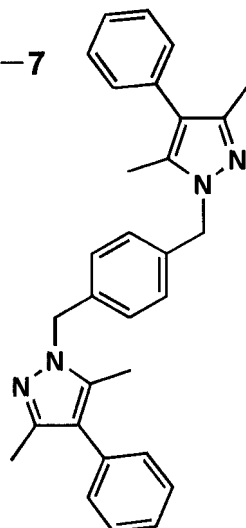
3-5



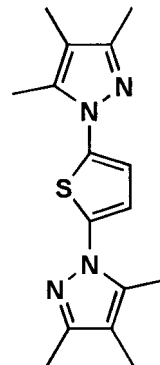
3-6



3-7



3-8



10

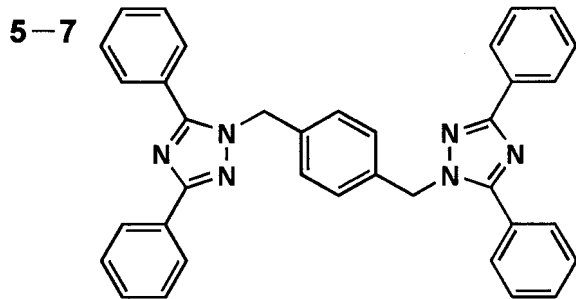
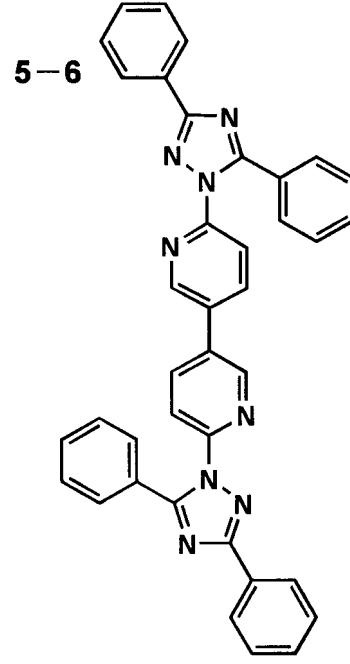
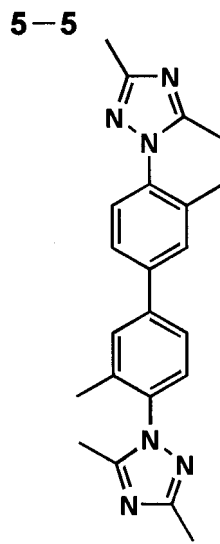
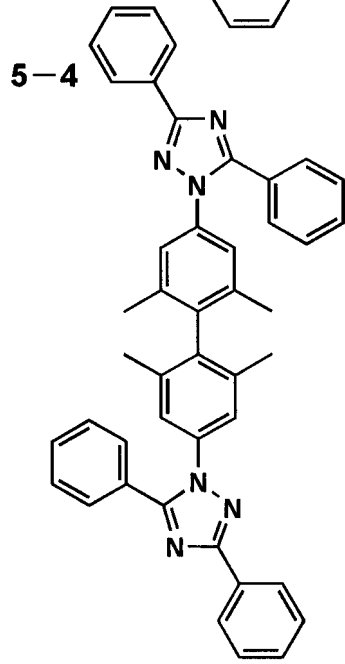
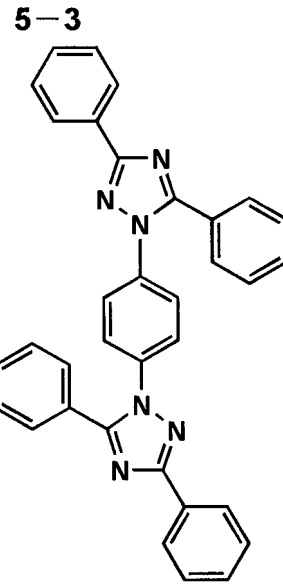
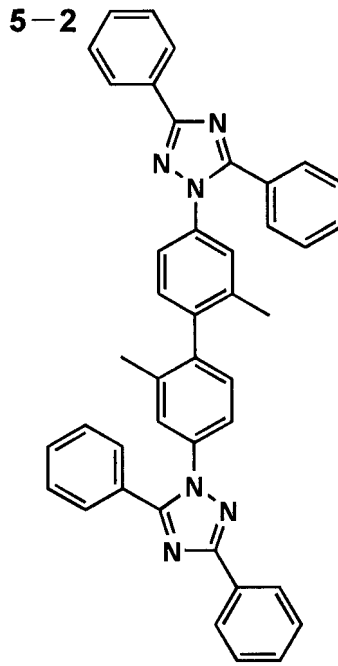
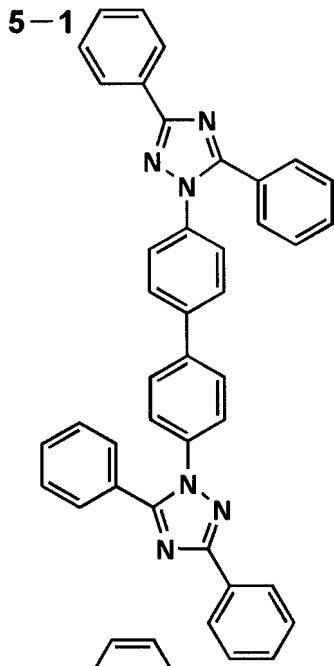
20

30

40

【 0 0 4 9】

【化 1 1】



10

20

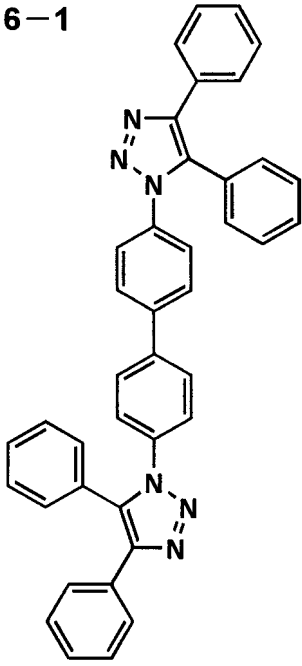
30

40

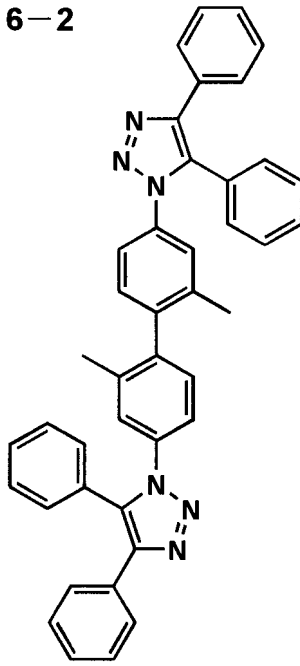
【 0 0 5 0 】

【化 1 2】

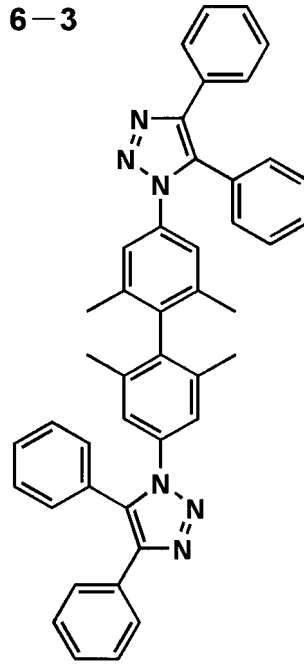
6-1



6-2

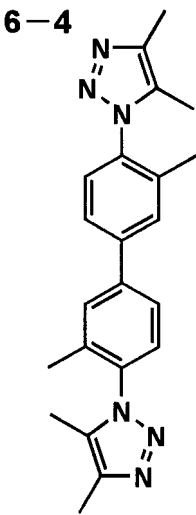


6-3

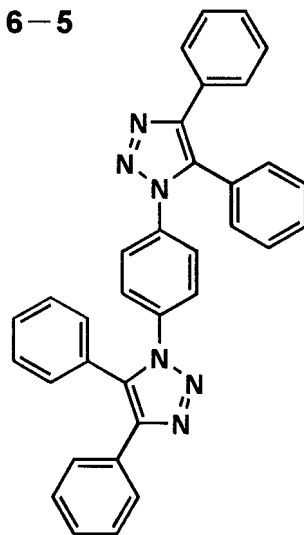


10

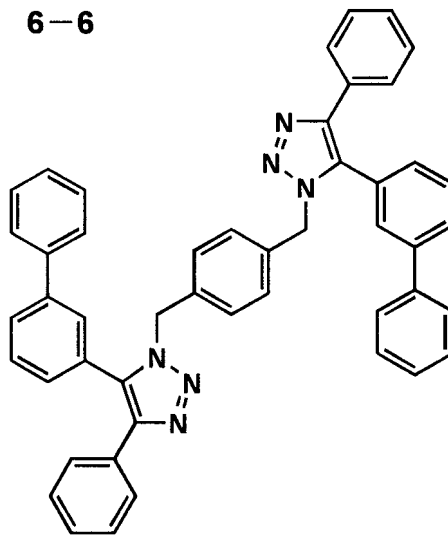
6-4



6-5



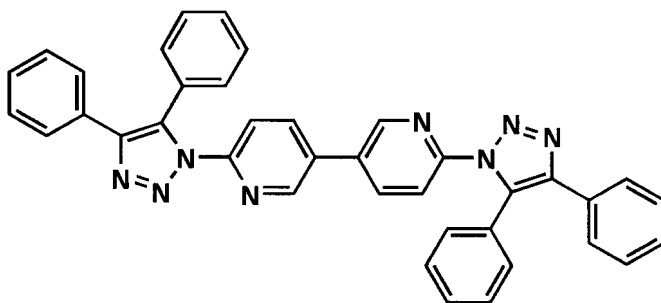
6-6



20

30

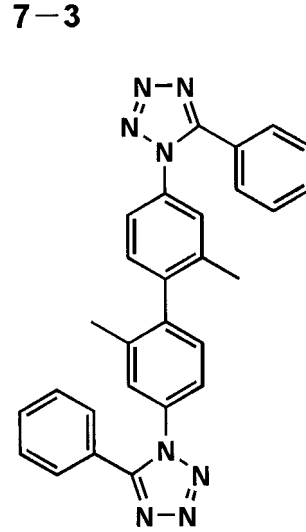
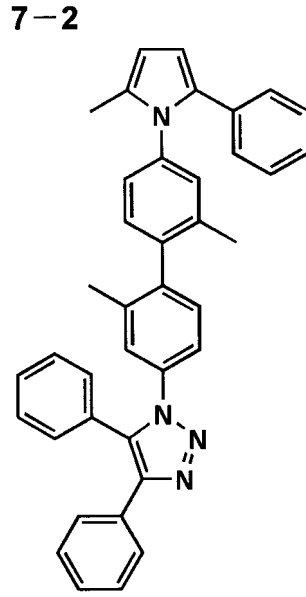
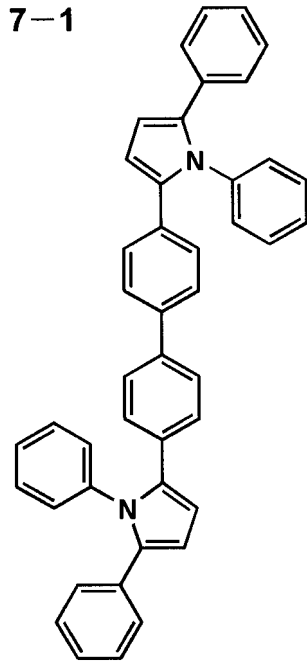
6-7



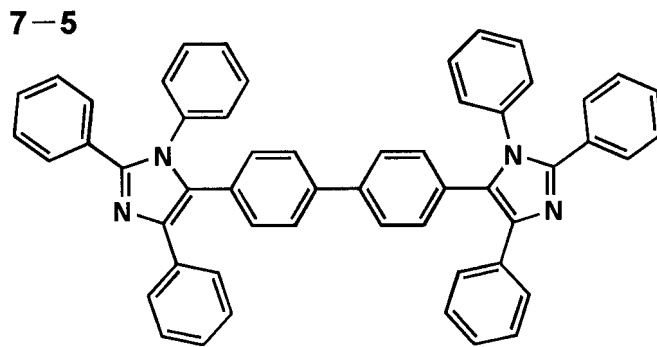
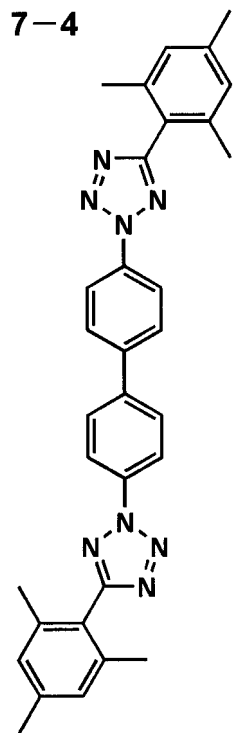
40

【 0 0 5 1 】

【化 1 3】

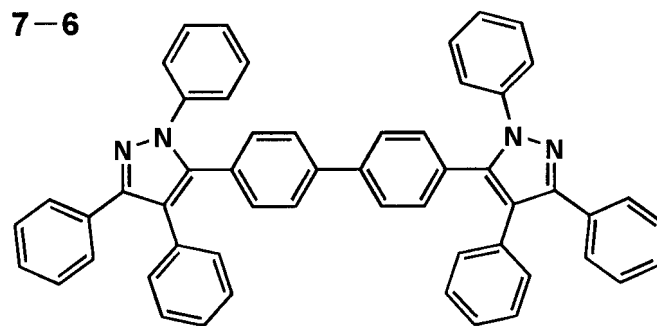


10



20

30

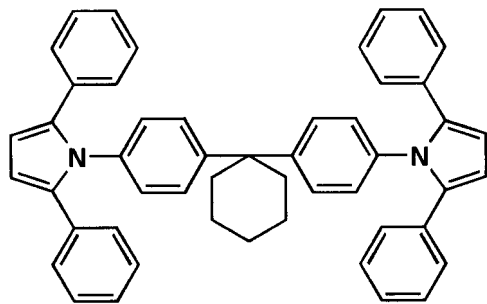


40

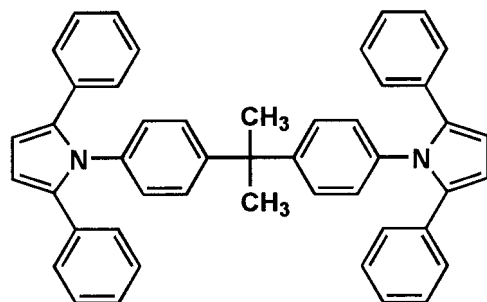
【 0 0 5 2 】

【化 1 4】

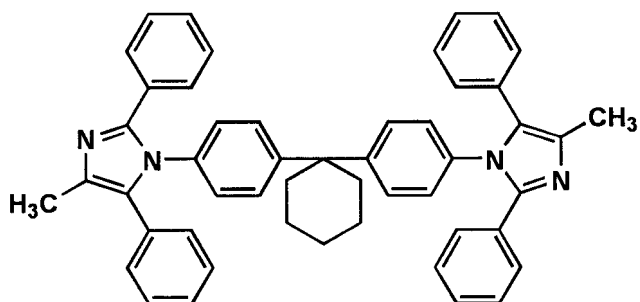
8-1



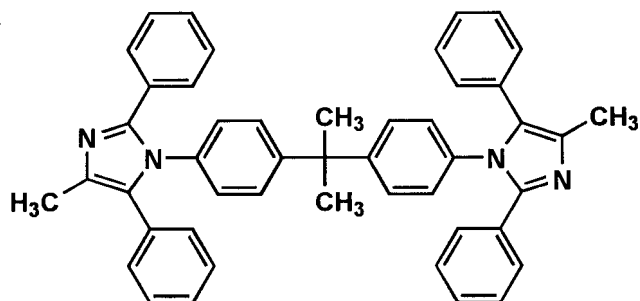
8-2



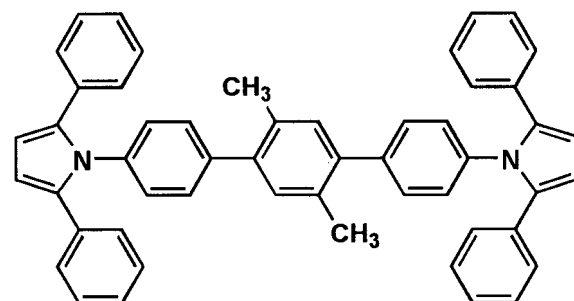
8-3



8-4



8-5



10

20

30

40

【0053】

本発明の化合物の代表的製造例を以下に示す。その他の化合物についても同様の方法により製造することができる。

【0054】

(合成例1) 化合物(1-2)の合成

オルトリジン5.0gと2,5ヘキサジオン5.0gを酢酸50mlに溶解し3時

50

間加熱攪拌した。反応終了後、反応液に、酢酸エチル、水を加えて有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去してからカラムクロマトグラフィーで精製した後、アセトニトリルで再結晶し、化合物(1-2)を6.9g得た(収率80%)。

【0055】

NMRスペクトル、マススペクトルにより化合物(1-2)であることを確認した。

【0056】

(合成例2) 化合物(1-8)の合成

合成例1において、2,5ヘキサジオンを1,2ジベンゾイルエタンに変更した以外は、合成例1にのっとり化合物(1-8)を合成した。

【0057】

NMRスペクトル、マススペクトルにより化合物(1-8)であることを確認した。

10

【0058】

(合成例3) 化合物(8-1)の合成

シクロヘキサノン20gとアニリン38gを濃塩酸中で40時間加熱還流した。反応液を中和後、反応液に、酢酸エチル、水を加えて有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去してからカラムクロマトグラフィーで精製しアミン化合物を31g得た。該アミン化合物と1,2ジベンゾイルエタンを合成例2にのっとり合成し化合物(8-1)を得た。

【0059】

NMRスペクトル、マススペクトルにより化合物(8-1)であることを確認した。

20

【0060】

本発明の有機EL素子は、必要に応じ発光層の他に、正孔輸送層、電子輸送層、正孔ブロック層、陽極バッファ層および陰極バッファ層等を有し、陰極と陽極で挟持された構造を取る。

【0061】

具体的には、

(i) 陽極/発光層/陰極

(ii) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極

(iii) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極

(iv) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

30

(v) 陽極/陽極バッファ層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極バッファ層/陰極

(vi) 陽極/陽極バッファ層/正孔輸送層/発光層/正孔ブロック層/電子輸送層/陰極バッファ層/陰極

などの構造がある。

【0062】

本発明の化合物は、いずれの層中に含有されていてもかまわないが、特に発光層、または、正孔ブロック層に含有されていることが好ましい。

【0063】

上記発光層は電極または電子輸送層、正孔輸送層から注入されてくる電子および正孔が再結合して発光する層であり、発光する部分は発光層の層内であっても発光層と隣接層との界面であっても良い。

40

【0064】

発光層に使用される材料(以下、発光材料という)は、蛍光または燐光を発する有機化合物または錯体であることが好ましく、有機EL素子の発光層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このような発光材料は、主に有機化合物であり、所望の色調により例えばMacromol. Synth., 125巻, 17~25頁に記載の化合物が挙げられる。

【0065】

発光材料は発光性能の他に、前記の正孔輸送機能や電子輸送機能を併せ持っていて良

50

く、後述する正孔輸送材料や電子輸送材料の殆どが発光材料としても使用できる。

【0066】

発光材料はp - ポリフェニレンビニレンやポリフルオレンのような高分子材料でも良く、さらに前記発光材料を高分子鎖に導入した、または前記発光材料を高分子の主鎖とした高分子材料を使用しても良い。

【0067】

また、発光層にはドーパント(ゲスト物質)を併用することが好ましく、EL素子のドーパントとして使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0068】

ドーパントの具体例としては、例えばキナクリドン、DCM、クマリン誘導体、ローダミン、ルブレン、デカシクレン、ピラゾリン誘導体、スクアリリウム誘導体、ユーロピウム錯体等がその代表例として挙げられる。

10

【0069】

また、例えば特開2001-247859号明細書に挙げられるイリジウム錯体あるいはWO0070655号明細書16~18ページに挙げられるような式で表される例えばトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム等やオスミウム錯体、あるいは2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリン白金錯体のような白金錯体もドーパントとして挙げられる。ドーパントとしてこのような燐光性化合物を用いることにより、内部量子効率の高い発光有機EL素子を実現できる。

20

【0070】

これらの燐光性化合物として具体的に好ましいのは、特に、元素の周期律表でVIII属の金属を中心金属とする錯体系化合物である。さらに好ましくは、中心金属がオスミウム、イリジウムまたは白金錯体系化合物である。最も、好ましくは、イリジウム錯体である。

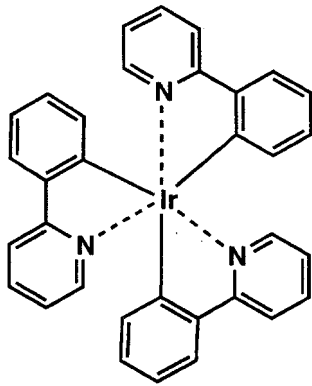
【0071】

これらの燐光性化合物ドーパントとしては、以下の化合物があげられる。

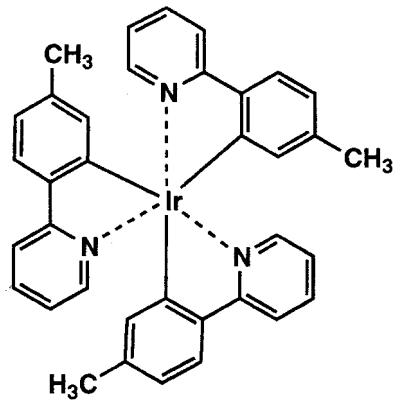
【0072】

【化 1 5】

Ir-1

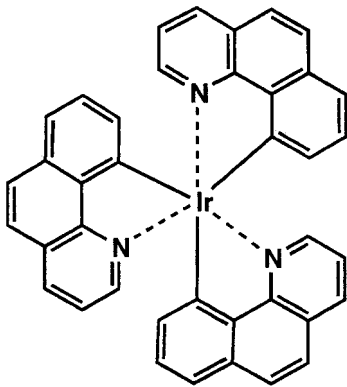


Ir-2

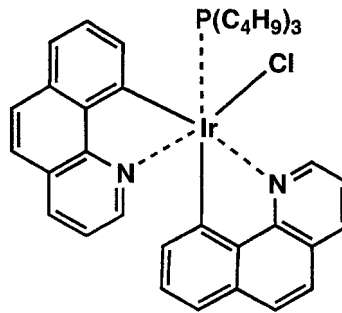


10

Ir-3

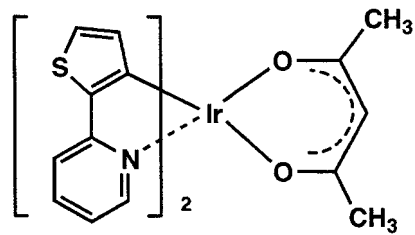


Ir-4

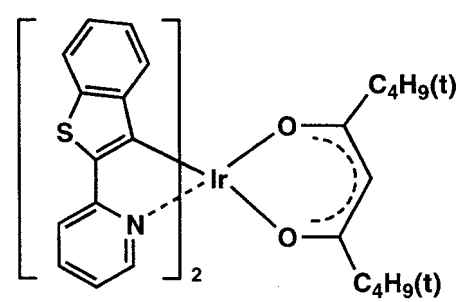


20

Ir-5



Ir-6



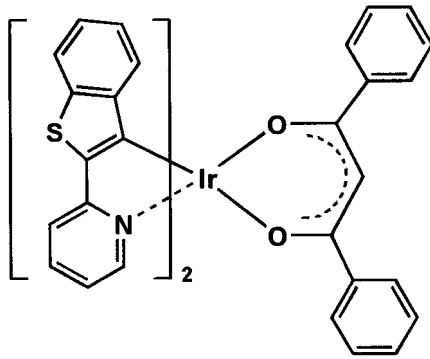
30

【 0 0 7 3 】

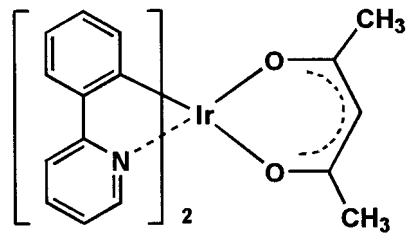
40

【化 1 6】

Ir-7

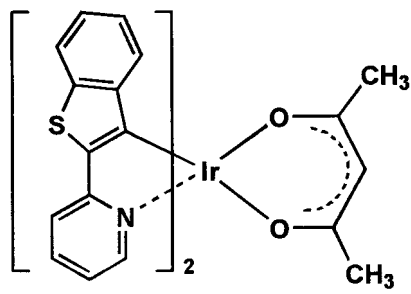


Ir-8

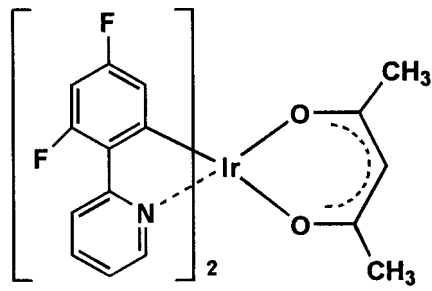


10

Ir-9

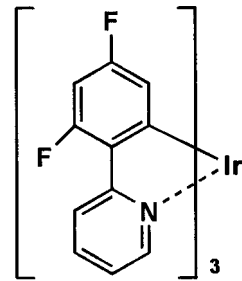


Ir-10

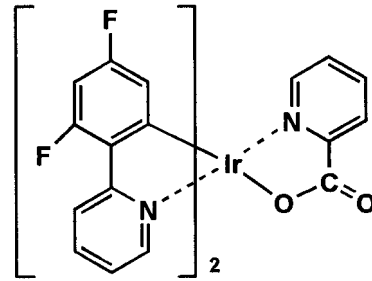


20

Ir-11



Ir-12

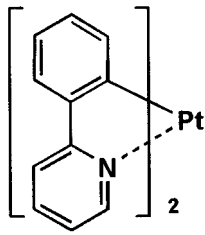


30

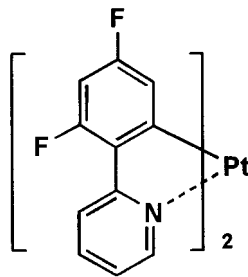
【 0 0 7 4 】

【化17】

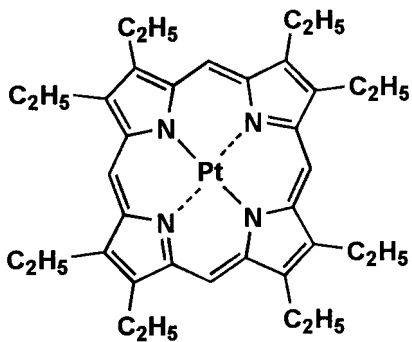
Pt-1



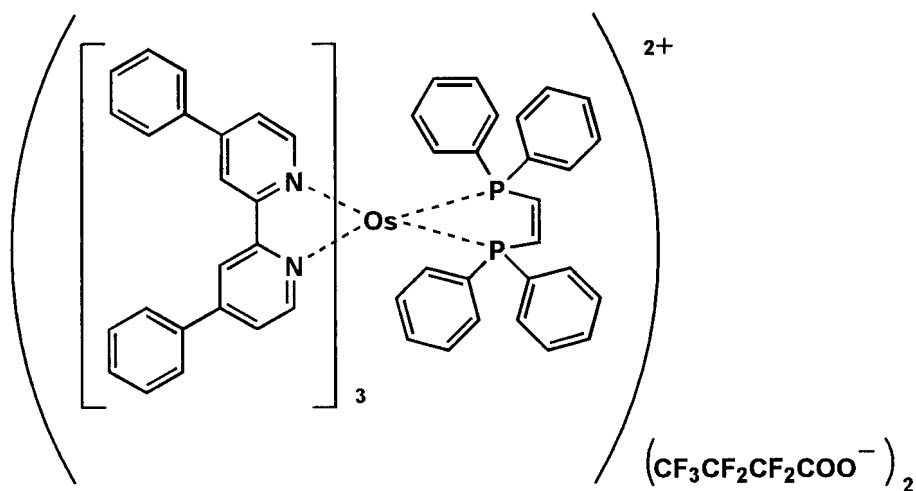
Pt-2



Pt-3



A-1



【0075】

これらの発光層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。発光層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmの範囲で選ばれる。

【0076】

発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

【0077】

また、これらの発光層は、特開昭57-51781号公報に記載されているように、樹脂などの結着材と共に上記発光材料を溶剤に溶かして溶液としたのち、これをスピコート法などにより薄膜化して形成することができる。

10

20

30

40

50

【0078】

又、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、Langmuir-Blodgett法(LB法)などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。

【0079】

次に正孔注入層、正孔輸送層および電子注入層、電子輸送層について説明する。

【0080】

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのうえ、発光層に陰極、陰極バッファ層、電子注入層または電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔輸送層の材料(以下、正孔注入材料、正孔輸送材料という)については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0081】

上記正孔注入材料、正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。この正孔輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。特に好ましくは本発明の置換アミノ基を置換基として有するアリーール基を正孔輸送材料として用いることが好ましい。

【0082】

上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノフェニル; 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(TPD); 2, 2 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N, N - テトラ - p - トリル - 4, 4 - ジアミノビフェニル; 1, 1 - ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニルシクロヘキサン; ビス(4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル)フェニルメタン; ビス(4 - ジ - p - トリルアミノフェニル)フェニルメタン; N, N - ジフェニル - N, N - ジ(4 - メトキシフェニル) - 4, 4 - ジアミノビフェニル; N, N, N, N - テトラフェニル - 4, 4 - ジアミノジフェニルエーテル; 4, 4 - ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル; N, N, N - トリ(p - トリル)アミン; 4 - (ジ - p - トリルアミノ) - 4 - [4 - (ジ - p - トリルアミノ)スチリル]スチルベン; 4 - N, N - ジフェニルアミノ - (2 - ジフェニルビニル)ベンゼン; 3 - メトキシ - 4 - N, N - ジフェニルアミノスチルベンゼン; N - フェニルカルバゾール、さらには、米国特許第5, 061, 569号明細書に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、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(NPD)、特開平4 - 308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4, 4 - トリス[N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDA)などが挙げられる。

【0083】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした

高分子材料を用いることもできる。

【0084】

また、p型-Si、p型-SiCなどの無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記正孔注入材料、正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度である。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記材料の一種又は二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。さらに、必要に応じて用いられる電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

10

【0085】

この電子注入層、電子輸送層に用いられる材料(以下、電子注入材料、電子輸送材料という)の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体などが挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料、電子輸送材料として用いることができる。

20

【0086】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【0087】

また、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq_3)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)など、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn、Mg、Cu、Ca、Sn、Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子注入材料、電子輸送材料として用いることができる。その他、メタルフリー若しくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基などで置換されているものも、電子注入材料、電子輸送材料として好ましく用いることができる。また、発光層の材料として用いられるジスチルピラジン誘導体も、電子輸送材料として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-SiCなどの無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

30

【0088】

この電子注入層、電子輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層、電子輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm~5μmの範囲で選ばれる。この電子注入層、電子輸送層は、これらの電子注入材料、電子輸送材料一種又は二種以上からなる一層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

40

【0089】

さらに、陽極と発光層または正孔注入層の間、および、陰極と発光層または電子注入層との間にはバッファ層(電極界面層)を存在させてもよい。

【0090】

バッファ層とは、駆動電圧低下や発光効率向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日 エヌ・ティ

50

ー・エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(第123頁~第166頁)に詳細に記載されており、陽極バッファ層と陰極バッファ層とがある。

【0091】

陽極バッファ層は、特開平9-45479号、同9-260062号、同8-288069号等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニンバッファ層、酸化バナジウムに代表される酸化物バッファ層、アモルファスカーボンバッファ層、ポリアニリン(エメラルディン)やポリチオフェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファ層等が挙げられる。

【0092】

陰極バッファ層は、特開平6-325871号、同9-17574号、同10-74586号等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアルミニウム等に代表される金属バッファ層、フッ化リチウムに代表されるアルカリ金属化合物バッファ層、フッ化マグネシウムに代表されるアルカリ土類金属化合物バッファ層、酸化アルミニウム、酸化リチウムに代表される酸化物バッファ層等が挙げられる。

【0093】

特に、本発明の有機EL素子において、陰極バッファ層が存在した場合、駆動電圧低下や発光効率向上が大きく得られた。

【0094】

上記バッファ層はごく薄い膜であることが望ましく、素材にもよるが、その膜厚は0.1~100nmの範囲が好ましい。

【0095】

さらに上記基本構成層の他に必要に応じてその他の機能を有する層を積層してもよく、本発明においては、例えば特開平11-204258号、同11-204359号、および「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日 エヌ・ティー・エス社発行)」の第237頁等に記載されている正孔ブロック層を有しているのが好ましい。

【0096】

正孔(ホール)ブロック層は、発光層と電子輸送層の間に、又、発光層を正孔輸送層が兼ねる場合には、正孔輸送層と電子輸送層の間に設けられ、正孔(ホール)の輸送を制御するためのものである。代表的にはバソクプロイン(BC)やフェナントロリン誘導体、トリアゾール誘導体等の化合物がもちいられているが(前記特開平8-109373号及び特開平10-233284号等)、正孔ブロック層の存在により、注入されたホールは電子輸送層に移動しにくくなるため、正孔ブロック層に充満するようになり、正孔ブロック層に充満したホールによって、発光層中に正孔が効率よく蓄積し、発光層での電子-ホールの再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成する。

【0097】

次に有機EL素子の電極について説明する。有機EL素子の電極は、陰極と陽極からなる。

【0098】

この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、SnO₂、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。

【0099】

上記陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、陽極としてのシート抵抗は数百Ω以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10nm~200nmの範囲で選ばれる。

【0100】

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al_2O_3)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。

10

【0101】

更に本発明の有機EL素子に用いる陰極としては、アルミニウム合金が好ましく、特にアルミニウム含有量が90質量%以上100質量%未満であることが好ましく、最も好ましくは95質量%以上100質量%未満である。これにより、有機EL素子の発光寿命や、最高到達輝度を非常に向上させることができる。

【0102】

上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1 μ m、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

20

【0103】

本発明の有機EL素子に好ましく用いられる基板は、ガラス、プラスチックなどの種類には特に限定はなく、また、透明のものであれば特に制限はない。本発明のエレクトロルミネッセンス素子に好ましく用いられる基板としては例えばガラス、石英、光透過性プラスチックフィルムを挙げることができる。

【0104】

光透過性プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。

30

【0105】

次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/陽極バッファ層/正孔輸送層/発光層/正孔ブロック層/電子輸送層/陰極バッファ層/陰極からなるEL素子の作製法について説明する。まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μ m以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に陽極バッファ層、正孔輸送層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層、陰極バッファ層の材料からなる薄膜を形成させる。

40

【0106】

この有機薄膜層の製膜法としては、前記の如くスピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法またはスピコート法が特に好ましい。さらに層ごとに異なる製膜法を適用しても良い。製膜に蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50~450、真空度 10^{-6} ~ 10^{-2} Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度-50~300、膜厚5nm~5 μ mの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

50

【0107】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $1\ \mu\text{m}$ 以下好ましくは $50\sim 200\ \text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫して正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、途中で取り出して異なる製膜法を施してもかまわないが、その際には作業を乾燥不活性ガス雰囲気下で行う等の配慮が必要となる。

【0108】

また作製順序を逆にして、陰極、陰極バッファ層、電子輸送層、正孔ブロック層、発光層、正孔輸送層、陽極バッファ層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $5\sim 40\ \text{V}$ 程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0109】

本発明の有機EL素子は、照明用や露光光源のような一種のランプとして使用しても良いし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置(ディスプレイ)として使用しても良い。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス(パッシブマトリクス)方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでも良い。また、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

【実施例】

【0110】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0111】

実施例1

陽極としてガラス上にITOを $150\ \text{nm}$ 製膜した基板(NHテクノグラス社製:NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をi-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。

【0112】

真空槽を $4\times 10^{-4}\ \text{Pa}$ まで減圧した後、ITO上に正孔輸送層として-NPDを $30\ \text{nm}$ の厚さに蒸着した。さらに、CBPとIr-12の蒸着速度が $100:7$ になるように調節し、 $40\ \text{nm}$ の厚さに蒸着し発光層を設けた。

【0113】

次いで、BCを $10\ \text{nm}$ の厚さに蒸着し正孔ブロック層を設けた。更に、 Alq_3 を膜厚 $20\ \text{nm}$ の厚さに蒸着し電子輸送層を設けた。さらに、フッ化リチウムを $1\ \text{nm}$ 蒸着し、さらにその上に陰極としてアルミニウムを $100\ \text{nm}$ 積層し、比較用有機EL素子OLED1-1を作製した。

【0114】

この素子からは、Ir-12からの青色の発光が得られた。

【0115】

上記有機EL素子OLED1-1の発光層の化合物であるCBPを表1に記載の化合物に替えた以外は有機EL素子OLED1-1と同様にして、有機EL素子OLED1-2~14を作製した。

【0116】

上記で使用した化合物の構造を以下に示す。

【0117】

10

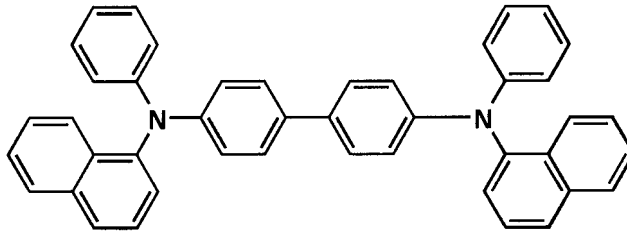
20

30

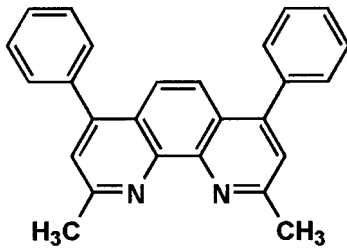
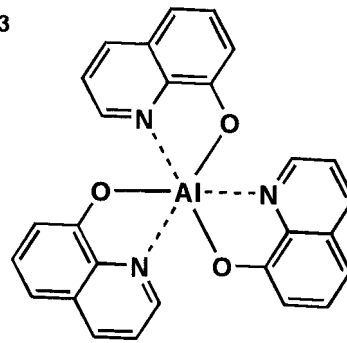
40

50

【化 1 8】

 α -NPD

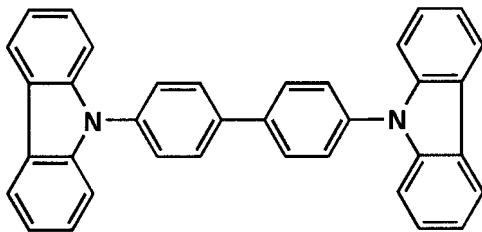
BC

Alq₃

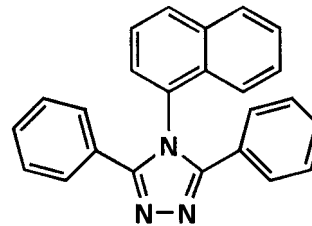
10

20

CBP

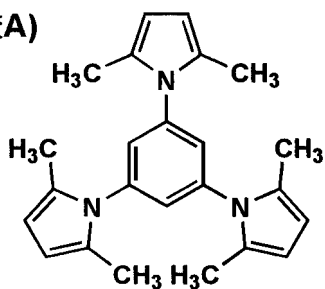


TAZ

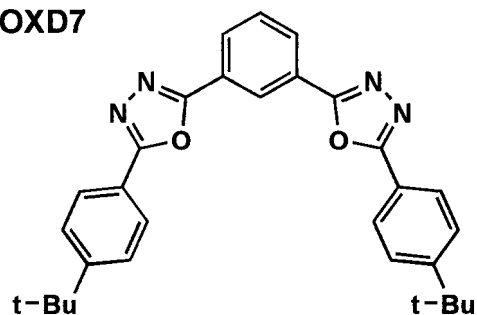


30

(比較A)



OXD7



40

【0118】

(有機EL素子の評価)

以下のようにして得られた有機EL素子の評価を行った。

【0119】

(1) 発光効率

実施例1で作製した有機EL素子を温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5、10、100 mA/cm²の一定電流で駆動した時の発光効率(1 m/W)を測定した。各有機EL素子について、発光効率を有機EL素子OLED1-1の2.5 mA/cm²の一定電流で駆動した時の発光効率を100とした時の相対値を%表示で表した。本測定は分

50

光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)を用いて測定した。
結果を表1に示す。

【0120】

【表1】

電流値	発光層の化合物	発光効率	発光効率	発光効率	備考
		(相対値%)	(相対値%)	(相対値%)	
		2.5mA/cm ²	10mA/cm ²	100mA/cm ²	
OLED1-1	CBP	100	79	54	比較
OLED1-2	OXD7	148	111	55	比較
OLED1-3	TAZ	149	121	73	比較
OLED1-4	BC	103	78	47	比較
OLED1-5	比較A	102	65	33	比較
OLED1-6	1-6	240	200	150	本発明
OLED1-7	2-3	230	206	162	本発明
OLED1-8	3-4	220	200	153	本発明
OLED1-9	1-9	215	194	149	本発明
OLED1-10	5-2	204	182	133	本発明
OLED1-11	6-5	190	161	132	本発明
OLED1-12	8-1	211	182	129	本発明
OLED1-13	1-8	245	218	166	本発明
OLED1-14	2-4	242	211	169	本発明

10

20

【0121】

表1より、本発明の化合物を発光層に用いた有機EL素子は、高効率であり、しかも、高輝度側での発光効率の低下が小さい。

【0122】

更に、OLED1-6からOLED1-14の燐光性化合物であるIr-12をIr-1に替えた以外は同様にしてOLED1-6GからOLED1-14Gを、また、Ir-12をIr-9に替えた以外は同様にしてOLED1-6RからOLED1-14Rを作製した。この有機EL素子においても上記Ir-12を使用した時と同様の効果が得られた。なお、Ir-1を用いた素子からは緑色の発光が、Ir-9を用いた素子からは赤色の発光が得られた。

30

【0123】

実施例2

実施例1のOLED1-1で作製した有機EL素子の正孔ブロック層の材料をBCから表2に記載の化合物に変更した以外は実施例1と全く同様にして有機EL素子OLED2-1~10を作製した。

40

【0124】

以下のようにして得られた有機EL素子の評価を行った。実施例2で作製した有機EL素子を温度23度、乾燥窒素ガス雰囲気下で2.5mA/cm²の電流を供給した時の発光輝度(cd/m²)を測定した。各有機EL素子について、発光輝度を有機EL素子OLED2-1を100とした時の相対値を%表示で表した。発光輝度はCS-1000(ミノルタ製)を用いて測定した。結果を表2に示す。

【0125】

【表 2】

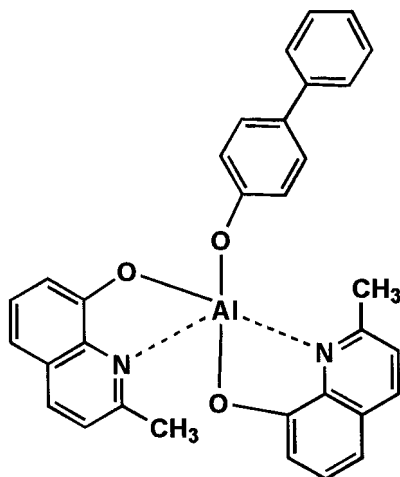
	正孔ブロック層の化合物	発光輝度 (相対値%)	備 考
OLED 2 - 1	Balq	100	比 較
OLED 2 - 2	1 - 6	215	本発明
OLED 2 - 3	2 - 3	212	本発明
OLED 2 - 4	3 - 4	201	本発明
OLED 2 - 5	1 - 9	193	本発明
OLED 2 - 6	5 - 2	195	本発明
OLED 2 - 7	6 - 5	188	本発明
OLED 2 - 8	8 - 1	205	本発明
OLED 2 - 9	1 - 8	220	本発明
OLED 2 - 10	2 - 4	216	本発明

10

【 0 1 2 6 】

【 化 1 9 】

Balq



20

30

【 0 1 2 7 】

表 2 より、本発明の化合物を正孔ブロック層に用いた有機 EL 素子は、高輝度な性能を示しているのがわかる。

【 0 1 2 8 】

実施例 3

実施例 1 で作製したそれぞれ赤色、緑色、青色発光有機 EL 素子を同一基板上に並置し、図 1 に示すアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製した。

40

【 0 1 2 9 】

図 1 には作製したフルカラー表示装置の表示部 A の模式図のみを示した。即ち同一基板上に、複数の走査線 5 及びデータ線 6 を含む配線部と、並置した複数の画素 3 (発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素等) とを有し、配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 は、それぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 を格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している (詳細は図示せず)。前記複数画素 3 は、それぞれの発光色に対応した有機 EL 素子、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタと駆動トランジスタそれぞれが設けられたアクティブマトリクス方式で駆動されており、走査線 5 から走査信号が印加されると、データ線 6 から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。この様に各赤、緑、青の画素を適宜、並置することに

50

よって、フルカラー表示が可能となる。

【0130】

該フルカラー表示装置を駆動することにより、輝度の高い鮮明なフルカラー動画表示が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0131】

【図1】フルカラー表示装置の表示部の模式図である。

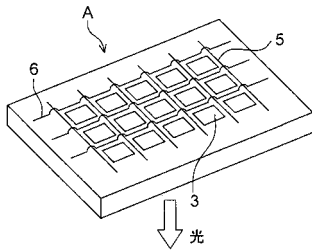
【符号の説明】

【0132】

- A 表示部
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線

10

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

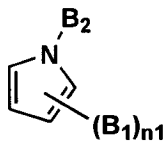
F I

テーマコード(参考)

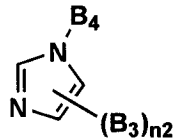
C 0 7 D 249/06	C 0 7 D 249/06	5 0 1
C 0 7 D 249/08	C 0 7 D 249/08	5 2 7
C 0 7 D 257/04	C 0 7 D 257/04	L
C 0 7 D 401/14	C 0 7 D 401/14	
C 0 7 D 403/10	C 0 7 D 403/10	
C 0 9 K 11/06	C 0 9 K 11/06	6 4 0
H 0 5 B 33/22	C 0 9 K 11/06	6 4 5
	C 0 9 K 11/06	6 5 0
	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	C 0 9 K 11/06	6 9 0
	H 0 5 B 33/22	B

【要約の続き】

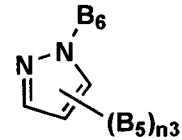
一般式(A)



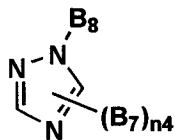
一般式(B)



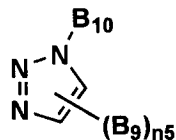
一般式(C)



一般式(D)



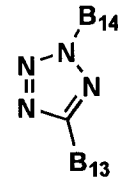
一般式(E)



一般式(F)



一般式(G)



【選択図】

なし

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	JP2004146368A	公开(公告)日	2004-05-20
申请号	JP2003324217	申请日	2003-09-17
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达控股公司		
[标]发明人	押山智寛 山田岳俊 北弘志		
发明人	押山 智寛 山田 岳俊 北 弘志		
IPC分类号	H01L51/50 C07D207/325 C07D231/12 C07D233/61 C07D249/04 C07D249/06 C07D249/08 C07D257/04 C07D401/14 C07D403/10 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/14.B C07D207/325 C07D231/12.E C07D233/61.102 C07D249/04.502 C07D249/06.501 C07D249/08.527 C07D257/04.L C07D401/14 C07D403/10 C09K11/06.640 C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 4C063/AA05 4C063/BB02 4C063/CC41 4C063/CC42 4C063/DD04 4C063/DD12 4C063/EE10 4C069/AC16 4C069/BA08 4C069/BB08 4C069/BB34 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC14 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD74 3K107/DD78		
优先权	2002290969 2002-10-03 JP		
其他公开文献	JP4631259B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种发光亮度优异，高亮度区域中的电流效率的降低少的有机电致发光元件以及具有该有机电致发光元件的显示装置。一种有机电致发光器件，其包含由以下通式(1)表示的化合物。通式(1) A1-(B0)-A2 [式中，A1和A2是选自下述通式(A)~(G)所表示的部分结构的基团，可以相同或不同。B0是具有至少7个碳原子的二价连接基团。] [化学1] [选择图]无

