

(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2004-124106

(P2004-124106A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl.⁷

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

H05B 33/22

620

B

B

D

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-3764 (P2004-3764)
 (22) 出願日 平成16年1月9日 (2004.1.9)
 (62) 分割の表示 特願2002-305258 (P2002-305258)
 の分割
 原出願日 平成14年10月21日 (2002.10.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-328710 (P2001-328710)
 (32) 優先日 平成13年10月26日 (2001.10.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000222118
 東洋インキ製造株式会社
 東京都中央区京橋2丁目3番13号
 (72) 発明者 田中 洋明
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東
 洋インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 菅野 真樹
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東
 洋インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 八木 弾生
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東
 洋インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 鳥羽 泰正
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東
 洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 黄色～赤色の高い発光輝度と長寿命を示す有機EL素子と、それを満足しうる有機EL素子用材料を提供すること。

【解決手段】 下記一般式〔1〕で表されるモノアミン化合物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素子用材料。

一般式〔1〕

【化1】

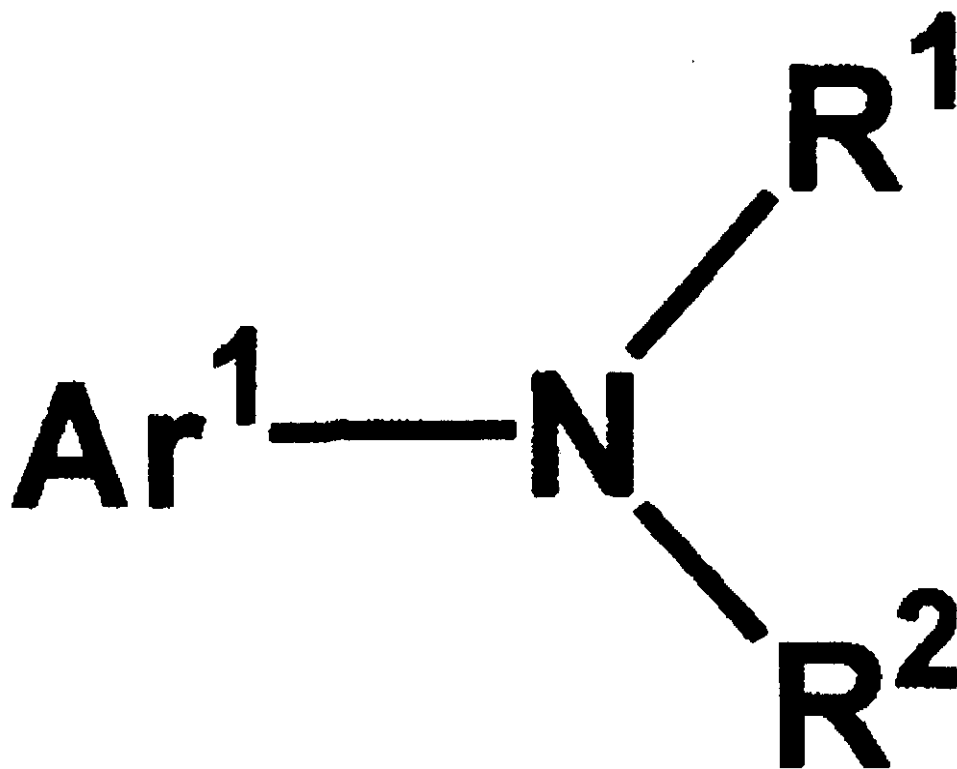
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式〔1〕で表されるモノアミン化合物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素子用材料。

一般式〔1〕

【化 1】



10

20

〔式中、 Ar^1 は、3-ペリレン基、 R^1 および R^2 は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の含窒素芳香族複素環基であって、 R^1 および R^2 の少なくとも一つは、置換もしくは未置換の1価の含窒素芳香族複素環基である。〕

30

【請求項 2】

R^1 および R^2 が、いずれも置換もしくは未置換の1価の含窒素芳香族複素環基であることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 3】

陽極と陰極とからなる一対の電極間に一層または多層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項 4】

陽極と陰極とからなる一対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる請求項 4 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子用材料およびそれを用いた有機ＥＬ素子に関する。さらに詳しくは、長寿命を有し、黄色～赤色の高輝度発光を得ることのできる有機ＥＬ素子用材料およびそれを用いた有機ＥＬ素子に関する。

【背景技術】

【０００２】

有機物質を使用したＥＬ素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にＥＬ素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

10

【０００３】

従来の有機ＥＬ素子は、無機ＥＬ素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、１０Ｖ以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機ＥＬ素子が報告され、関心を集めている（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，第５１巻，９１３頁，１９８７年発行参照）。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、６～１０Ｖの直流電圧で輝度は数１０００（ cd/m^2 ）、最大発光効率は１．５（ lm/W ）を達成して、実用領域に

20

【０００４】

有機ＥＬ素子の中でも、特に黄色から赤色の発光を得るための有機ＥＬ素子用発光材料については、Ｃ．Ｈ．Ｃｈｅｎら著，Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｓｙｍｐ．，第１２５号，３４～３６頁および４９～５８頁，１９９７年発行に記載されているＤＣＭ、ＤＣＪ、ＤＣＪＴ、ＤＣＪＴＢといった４Ｈ－ピラン誘導体が黄色から赤色の発光を得るための有機ＥＬ素子用発光材料として報告されているが、発光輝度が低いという問題があった。

【０００５】

一方、ペリレン構造を有する有機ＥＬ素子用発光材料については、例えば、特開平１１－１４４８６９号公報、特開２００１－１１０３１号公報、特開２００１－１７６６６４号公報に記載されているモノおよびジアミノペリレン化合物等が知られている。

30

【非特許文献１】Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，第５１巻，９１３頁，１９８７年発行参照

【非特許文献２】Ｃ．Ｈ．Ｃｈｅｎら著，Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｓｙｍｐ．，第１２５号，３４～３６頁，１９９７年発行

【特許文献１】特開平１１－１４４８６９号公報

【特許文献２】特開２００１－１１０３１号公報

【特許文献３】特開２００１－１７６６６４号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

従来の技術に述べた黄色～赤色の高輝度発光を得るための有機ＥＬ素子用発光材料は、いずれも十分な発光輝度を有しておらず、寿命が短いという欠点があった。一方、ペリレンは平面性の高い分子構造であるため、有機ＥＬ素子用発光材料として用いる場合、濃度消光等の好ましくない現象が発生し易い。そのため、従来の技術に述べたように、ペリレンに結合するアミノ基の数を増やしたり、立体的に嵩高い置換基を導入する等の改良が試みられているが、それに伴う分子量の増大によって、溶剤に対する溶解性の低下や、素子作成時の蒸着性が悪くなるといった作業性の悪化という懸念がある。そのため、より一層の高い発光輝度と長い寿命を持った有機ＥＬ素子用材料が求められていた。

50

【課題を解決するための手段】

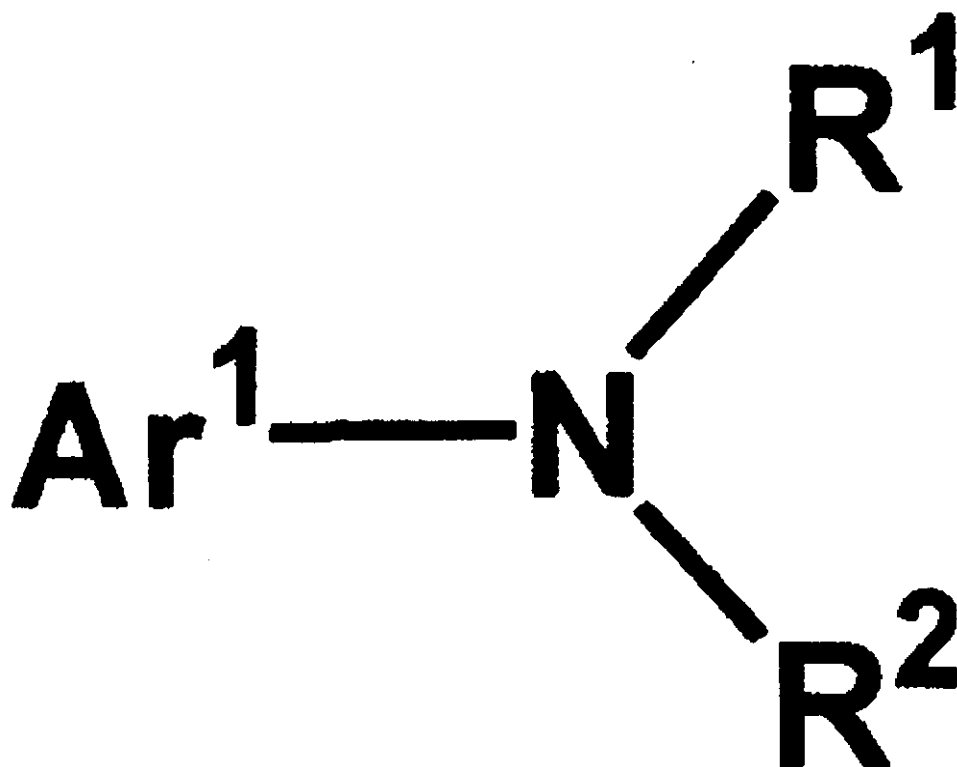
【0007】

本発明者らは、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

すなわち、本発明は、下記一般式〔1〕で表される化合物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素子用材料に関する。

一般式〔1〕

【化1】



〔式中、 Ar^1 は、3-ペリレン基、 R^1 および R^2 は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の含窒素芳香族複素環基であって、 R^1 および R^2 の少なくとも一つは、置換もしくは未置換の1価の含窒素芳香族複素環基である。〕

【0008】

また、本発明は、 R^1 および R^2 が、いずれも置換もしくは未置換の1価の含窒素芳香族複素環基であることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【0009】

また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に一層または多層の有機層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0010】

また、本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に少なくとも一層の発光層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0011】

また、本発明は、さらに、発光層と陰極との間に少なくとも一層の電子注入層を形成し

10

20

30

40

50

てなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の有機EL素子用材料に用いて作成した有機EL素子は、従来に比べて高輝度かつ長寿命であるため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。まずはじめに、本発明の有機EL素子用材料である一般式〔1〕で表されるモノアミン化合物について説明する。 10

【0014】

まず、一般式〔1〕中の Ar^1 は、3-ペリレニル基があげられる。ペリレニル基は、さらに他の置換基によって置換されていても良い。そのような置換基としては、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等があげられる。

【0015】

ここで、1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～18の1価の脂肪族炭化水素基を指し、そのようなものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基があげられる。 20

【0016】

したがって、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数1～18のアルキル基があげられる。

【0017】

また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基、1-オクタデセニル基といった炭素数2～18のアルケニル基があげられる。 30

【0018】

また、アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-オクチニル基、1-デシニル基、1-オクタデシニル基といった炭素数2～18のアルキニル基があげられる。

【0019】

また、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基、2-ボルニル基、2-イソボルニル基、1-アダマンチル基といった炭素数3～18のシクロアルキル基があげられる。 40

【0020】

さらに、1価の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の1価の単環、縮合環、環集合芳香族炭化水素基があげられる。ここで、炭素数6～30の1価の単環芳香族炭化水素基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、p-クメニル基、メシチル基等の炭素数6～30の1価の単環芳香族炭化水素基があげられる。

【0021】

また、1価の縮合環芳香族炭化水素基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、5-アンスリル基、1-フェナンスリル基、9-フ 50

エナンスリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ピレニル基、2-トリフェニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、1-ペリレニル基、2-ペリレニル基、3-ペリレニル基、2-トレフェニレニル基、2-インデニル基、1-アセナフチレニル基、2-ナフタセニル基、2-ペンタセニル基等の炭素数10～30の1価の縮合環炭化水素基があげられる。

【0022】

また、1価の環集合芳香族炭化水素基としては、o-ビフェニル基、m-ビフェニル基、p-ビフェニル基、テルフェニル基、7-(2-ナフチル)-2-ナフチル基等の炭素数12～30の1価の環集合炭化水素基があげられる。

【0023】

10

また、1価の脂肪族複素環基としては、3-イソクロマニル基、7-クロマニル基、3-クマリニル等の炭素数3～18の1価の脂肪族複素環基があげられる。

【0024】

また、1価の芳香族複素環基としては、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-ピリミジニル基、2-ピラジニル基、2-キナゾリニル基、2-キノキサリニル基、2-オキサゾリル基、2-チアゾリル基等の炭素数3～30の1価の芳香族複素環基があげられる。

20

【0025】

また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0026】

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、2-ボルニルオキシ基、2-イソボルニルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基等の炭素数1～18のアルコキシ基があげられる。

【0027】

また、アリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基といった炭素数6～30のアリールオキシ基があげられる。

30

【0028】

また、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基といった炭素数1～18のアルキルチオ基があげられる。

【0029】

また、アリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基といった炭素数6～30のアリールチオ基があげられる。

【0030】

40

また、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、アニソイル基、シンナモイル基等の炭素数2～18のアシル基があげられる。

【0031】

また、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等の炭素数2～18のアルコキシカルボニル基があげられる。

【0032】

また、アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等の炭素数2～18のアリールオキシカルボニル基があげられる。

50

【0033】

また、アルキルスルホニル基としては、メシル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等の炭素数2～18のアルキルスルホニル基があげられる。

【0034】

また、アリールスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等の炭素数2～18のアリールスルホニル基があげられる。

【0035】

上に述べた置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、また、これら置換基同士が結合し、環を形成していても良い。

【0036】

以上述べた一般式〔1〕中の $A r^1$ としては、置換もしくは未置換の3-ペリレニル基が好ましく、未置換の3-ペリレニル基が特に好ましい。この理由として、ペリレンの3位にアミノ基が結合するような構造である場合、ペリレン環とアミノ基とのなす角が比較的同一平面に保たれるため蛍光性が強くなり、有機エレクトロルミネッセンス素子として用いた場合の発光輝度が向上するためと考えられるためである。

【0037】

また、置換3-ペリレニル基の中で好ましい置換基としては、アルキル基、1価の芳香族炭化水素基、1価の芳香族複素環基、アリールオキシ基、アリールチオ基があげられ、特に好ましい置換基としては、アルキル基、1価の単環芳香族炭化水素基、1価の縮合環芳香族炭化水素基、1価の環集合芳香族炭化水素基、1価の芳香族複素環基があげられる。

【0038】

また、上に述べた好ましい置換基の内、置換基の炭素数としては1～18が好ましく、1～12がさらに好ましい。この理由として、これら置換基の炭素数が多くなると、溶剤に対する溶解性が乏しくなるため、精製が困難になるだけでなく、素子作成時の作業性が悪くなる、また蒸着によって素子を作成しようとした場合の蒸着性が悪くなるといった懸念が考えられるためである。

【0039】

次に、一般式〔1〕中の R^1 および R^2 について説明する。 R^1 および R^2 は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の含窒素芳香族複素環基であって、 R^1 および R^2 の少なくとも一つは、置換もしくは未置換の1価の含窒素芳香族複素環基である。ここでいう置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基と同義である。例示のうち、含窒素芳香族複素環基は、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-ピリミジニル基、2-ピラジニル基である。

【0040】

以上、本発明の一般式〔1〕で表されるモノアミン化合物について説明したが、本発明のモノアミン化合物の分子量としては、2000以下が好ましく、1500以下がさらに好ましく、1000以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、溶剤に対する溶解性が乏しくなるため、精製が困難になるだけでなく、素子作成時の作業性が悪くなる、また蒸着によって素子を作成しようとした場合の蒸着性が悪くなるといった懸念が考えられるためである。

【0041】

本発明の有機EL素子用材料を単独で発光層に使用して作成した素子は、通常、黄色～オレンジ色の高輝度発光を示すが、後述するように適当なドーピング材料と共に使用することで、高輝度を維持しつつ発光色を赤まで長波長化させることが可能となる。

【0042】

10

20

30

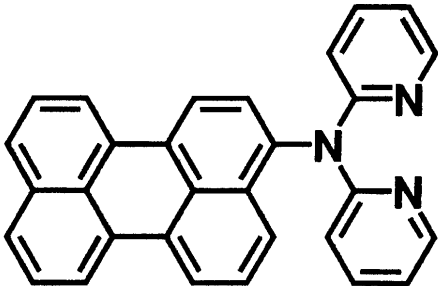
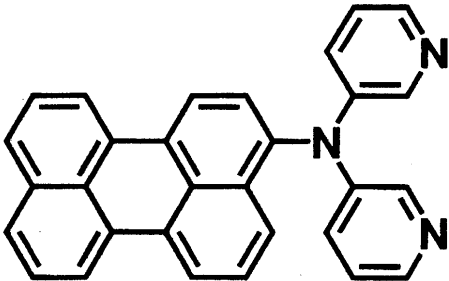
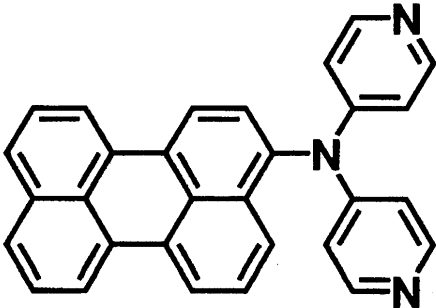
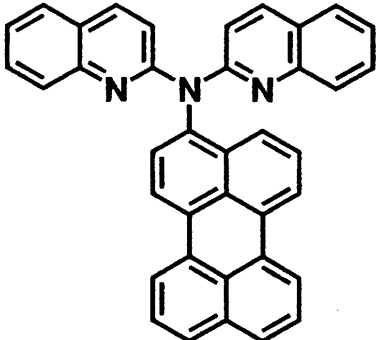
40

50

以下、表 1 に本発明の有機 EL 素子用材料として用いることができる化合物の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 3 】

【 表 1 】

化合物	化 学 構 造
(9 3)	
(9 4)	
(9 5)	
(9 6)	

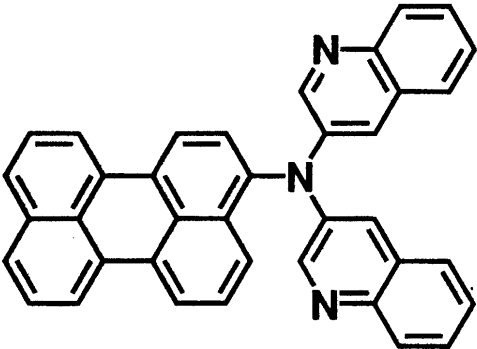
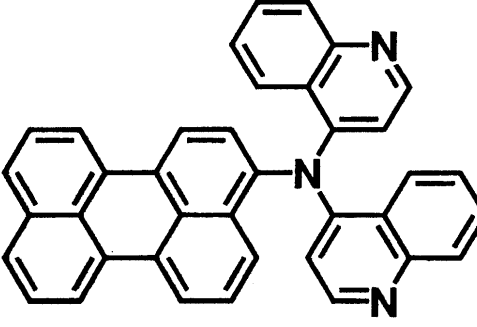
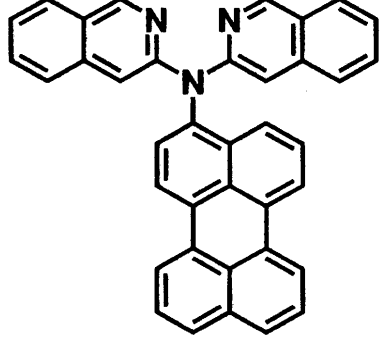
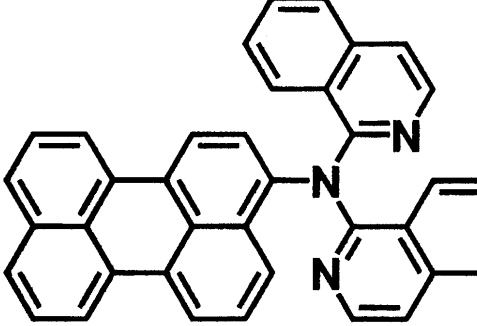
10

20

30

40

【 0 0 4 4 】

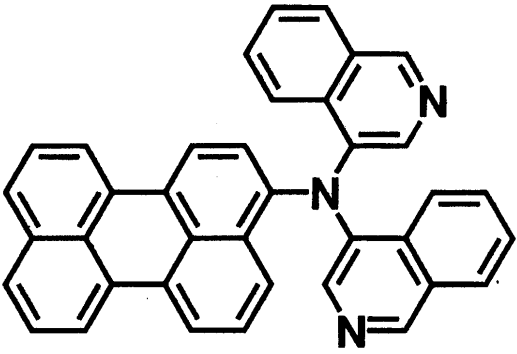
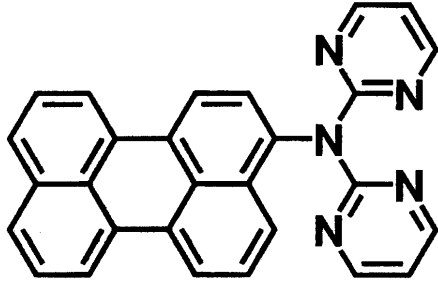
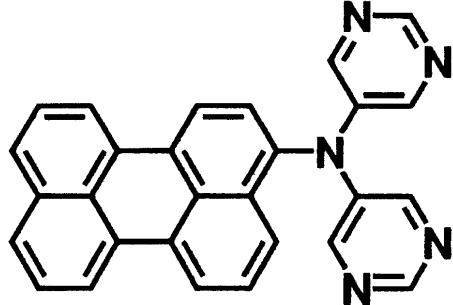
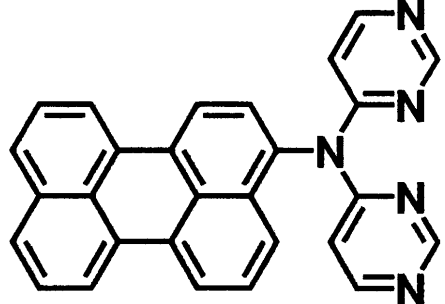
化合物	化 学 構 造
(97)	
(98)	
(99)	
(100)	

10

20

30

40

化合物	化学構造
(101)	 <chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3c2c4cc5c(cc4)nc6ccccc65</chem>
(102)	 <chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3c2c4cc5c(cc4)nn[nH]5</chem>
(103)	 <chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3c2c4cc5c(cc4)nn[nH]5</chem>
(104)	 <chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3c2c4cc5c(cc4)nn[nH]5</chem>

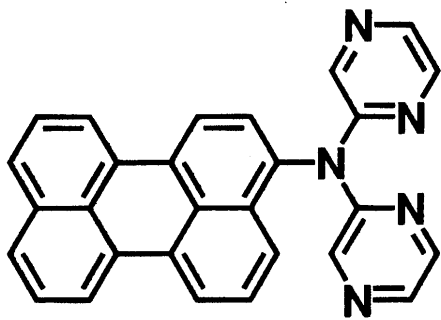
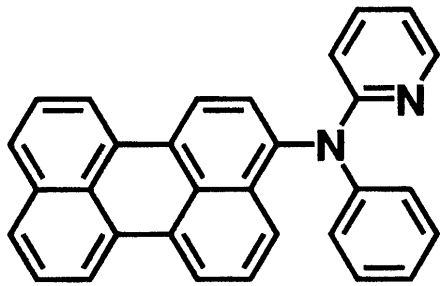
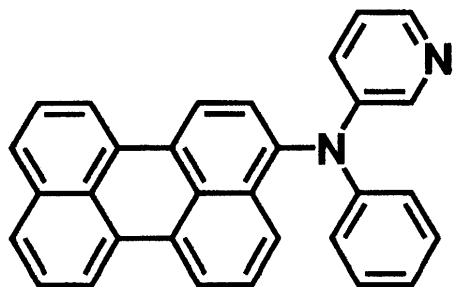
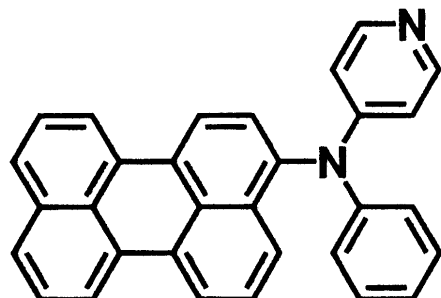
10

20

30

40

【0046】

化合物	化学構造
(105)	
(106)	
(107)	
(108)	

10

20

30

40

【0047】

ところで、有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子であるが、ここで、一層型有機EL素子は、陽極と陰極との間に発光材料からなる発光層を有する。一方、多層型有機EL素子は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）等の多層構成で積層した有機EL素子である。本発明の有機EL素子用材料は、前記いずれの層にも使用できるが、これら一層型ないし多層型有機EL素子の発光材料として好適に使用することができる。特に、本有機EL素子用発光材料を用いて一層型有機EL素子を作成する場合、陽極から注入した正孔または陰極から注入した電子を発光材料まで効率よく輸

50

送させるための正孔注入材料または電子注入材料を含有させることができる。

【0048】

ここで、正孔注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を示し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような正孔注入材料の例としては、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラズロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性ポリマー等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

【0049】

上記正孔注入材料の中でも特に効果的な正孔注入材料としては、芳香族三級アミン誘導体またはフタロシアニン誘導体があげられる。芳香族三級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-(メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン、またはこれらの芳香族三級アミン骨格を有するオリゴマーまたはポリマーがあげられる。また、フタロシアニン(Pc)誘導体としては、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VO₂Pc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体があげられる。以上述べた正孔注入材料は、更に電子受容材料を添加して増感させることもできる。

20

【0050】

一方、電子注入材料とは、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を示し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成性に優れた化合物を意味する。そのような電子注入材料の例としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があげられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドーブした無機/有機複合材料(例えば、高分子学会予稿集、第50巻、4号、660頁、2001年発行)も電子注入材料の例としてあげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

40

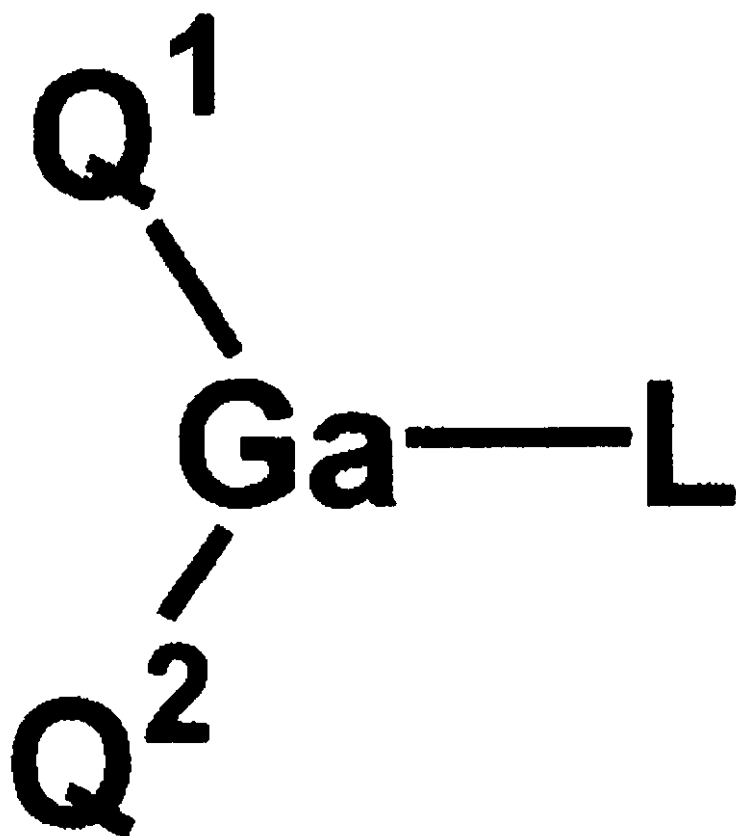
【0051】

上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物または含窒素五員環誘導体があげられる。ここで、金属錯体化合物の中でも、下記一般式[3]で示される化合物は好適に使用することができる。

【0052】

一般式[3]

【化 2】



10

20

【0053】

〔式中、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、 L は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基、 $-OR$ （ R は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。）、 $-O-Ga-Q^3$ （ Q^4 ）（ Q^3 および Q^4 は、 Q^1 および Q^2 と同じ意味を表す。）で表される配位子を表す。〕

30

【0054】

ここで一般式〔3〕について説明する。一般式〔3〕で示される化合物の $Q^1 \sim Q^4$ は、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体または置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体である。ここでいう置換基とは、一般式〔1〕中の R^1 および R^2 における置換基と同義である。

【0055】

また、 L は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の芳香族複素環基を表す。ここでいう置換基とは、一般式〔1〕中の R^1 および R^2 における置換基と同義である。また、置換もしくは未置換のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基等をあげることができる。

40

【0056】

したがって、一般式〔3〕で示される化合物の具体例としては、ビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）（1-ナフトラート）ガリウム錯体、ビス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）（2-ナフトラート）ガリウム錯体、ビス（2-メチル-8-

50

ヒドロキシキノリナート) (フェノラート) ガリウム錯体、ビス (2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) (4-シアノ-1-ナフトラート) ガリウム錯体、ビス (2、4-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート) (1-ナフトラート) ガリウム錯体、ビス (2、5-ジメチル-8-ヒドロキシキノリナート) (2-ナフトラート) ガリウム錯体、ビス (2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート) (フェノラート) ガリウム錯体、ビス (2-メチル-5-シアノ-8-ヒドロキシキノリナート) (4-シアノ-1-ナフトラート) ガリウム錯体、ビス (2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) クロロガリウム錯体、ビス (2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) (o-クレゾラート) ガリウム錯体等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、これら一般式 [3] で示される化合物は、特開平 10-88, 121 号公報記載の方法により合成することが可能である。

10

【0057】

その他、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス (8-ヒドロキシキノリナート) 亜鉛、ビス (8-ヒドロキシキノリナート) 銅、ビス (8-ヒドロキシキノリナート) マンガン、トリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (8-ヒドロキシキノリナート) ガリウム、ビス (10-ヒドロキシベンゾ [h] キノリナート) ベリリウム、ビス (10-ヒドロキシベンゾ [h] キノリナート) 亜鉛等があげられる。

【0058】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールまたはトリアゾール誘導体等があげられ、具体的には、2, 5-ビス (1-フェニル) -1, 3, 4-オキサゾール、ジメチル P O P O P、2, 5-ビス (1-フェニル) -1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス (1-フェニル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス [2-(5-フェニルオキサジアゾリル)] ベンゼン、1, 4-ビス [2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス [2-(5-フェニルチアジアゾリル)] ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス [2-(5-フェニルトリアゾリル)] ベンゼン等があげられる。以上述べた電子注入材料は、更に電子供与性材料を添加して増感させることもできる。

20

30

【0059】

また、本発明の有機 EL 素子用材料は、発光層中にドーピングして使用することも可能である。この場合、本有機 EL 素子用材料は、以下に説明するホスト材料に対して 0.001~50 重量%の範囲で含有されることが好ましく、更には 0.01~10 重量%の範囲で含有されることがより好ましい。

40

【0060】

本発明の有機 EL 素子用材料をドーピング材料として用いた時に共に使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、ベンゾトリアゾール金属錯体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体等の電子輸送性材料。または、スチルベン誘導体、ブタジエン誘導体、ベンジジン型トリフェニルアミン誘導体、スチリルアミン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン誘導体、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン誘導体等の正孔輸送性材料、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等があげられる。

50

【0061】

また、本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用材料の他に、他の発光材料やドーピング材料を二種類以上組み合わせ使用することもできる。この場合は本発明の有機EL素子用材料はホスト材料として機能する場合もある。本発明の有機EL素子用材料と共に使用できる他の発光材料やドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があげられる。

10

【0062】

本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用材料の他に、必要に応じて、他の発光材料やドーピング材料のみならず、先に述べた正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせ使用することもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0063】

さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性ポリマーがあげられる。

20

【0064】

また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される導電性材料は、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、そのようなものとしては、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、フッ化リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金があげられる。ここで、合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例としてあげられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、調製時の加熱温度、雰囲気、真空度により制御可能なため、適切な比率からなる合金が調製可能である。これら陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

30

【0065】

本発明の有機EL素子を効率良く発光させるためには、素子を構成する材料は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましく、同時に基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して蒸着やスパッタリング等の方法で作成することができる。特に、発光面の電極は、光透過率が10%以上であることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーが推奨される。

40

【0066】

また、本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなる。逆に膜厚が薄すぎると、ピンホール等が発生し、電界を印加しても十分な発光輝度が得られなくなる。したがって、通常の膜厚は、1 nmから1 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がより好ましい。

50

【0067】

湿式成膜法の場合、各層は、それを構成する材料をトルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成する。ここで用いられる溶媒は単一あるいは混合したもののいずれでも構わない。また、いずれの湿式成膜法においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切なポリマーや添加剤を使用しても良い。このようなポリマーとしては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性ポリマー、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性ポリマー、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマーを挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等をあげることができる。本発明の材料を湿式で成膜する際には、各化合物の分子間の親和性が良いため、単独では凝集性が高く膜が不均一になりやすい化合物でも、凝集性の低い誘導体との混合材料にすることにより良好な膜を得ることができる。

【0068】

また、本発明により得られた有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、さらに素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、ポリマー等により素子全体を被覆しても良い。

【0069】

以上述べたように、本有機EL素子用材料を用いて作成した有機EL素子は、発光効率、最大発光輝度等の特性を向上させることが可能である。また、本有機EL素子は、低い駆動電圧で実用的に使用可能の発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も低減させることが可能である。故に、本有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として、さらには、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が考えられる。

【実施例】

【0070】

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。はじめに、実施例に先立って本発明の有機EL素子用材料の合成例を述べる。

【0071】

トルエン中に、ブロモ化合物、3-アミノペリレン1、ナトリウム-t-ブトキシド、酢酸パラジウムおよびトリ-t-ブチルホスフィンを加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら2時間加熱還流した。放冷後濾過し、濾液を濃縮してシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、本発明の有機EL素子用材料を得ることができる。

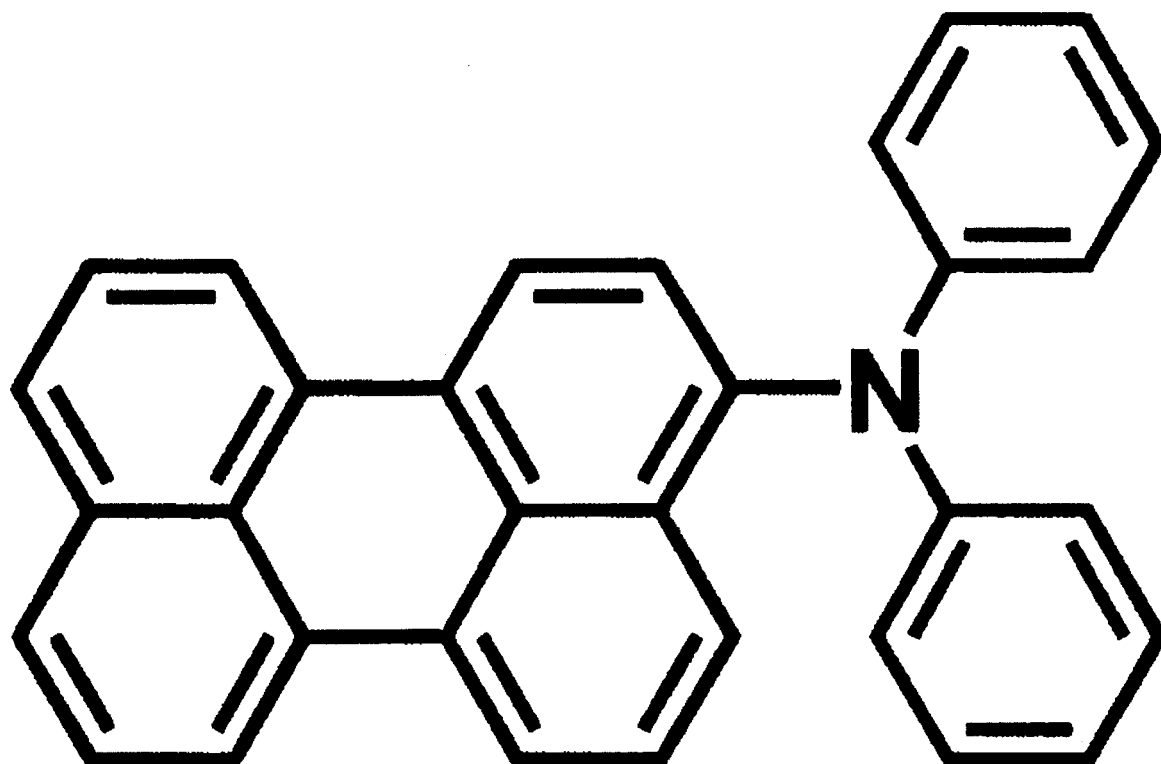
【0072】

以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。また、電極面積2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。尚、実施にあたって下記に示す公知の材料を用いた。

(比較化合物A)

【0073】

【化 3】



10

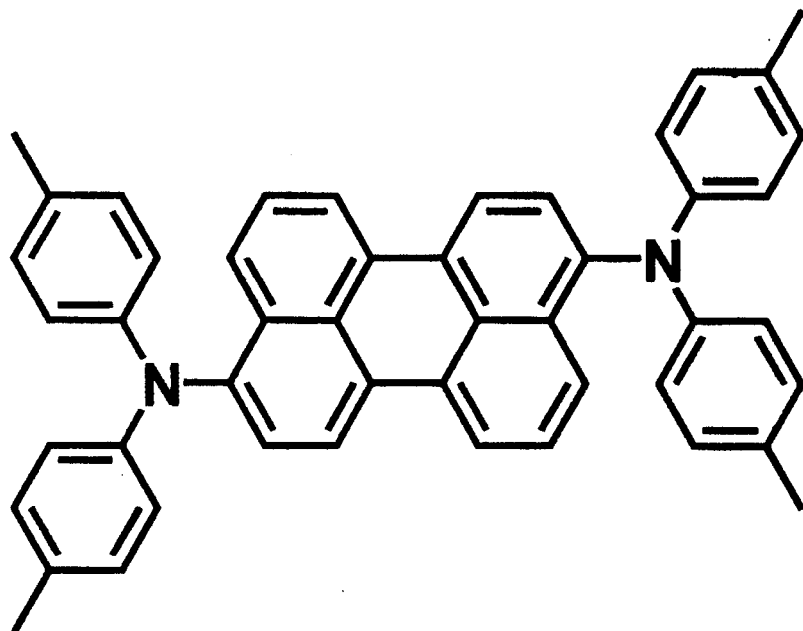
20

【0074】

(比較化合物B)

【0075】

【化 4】



30

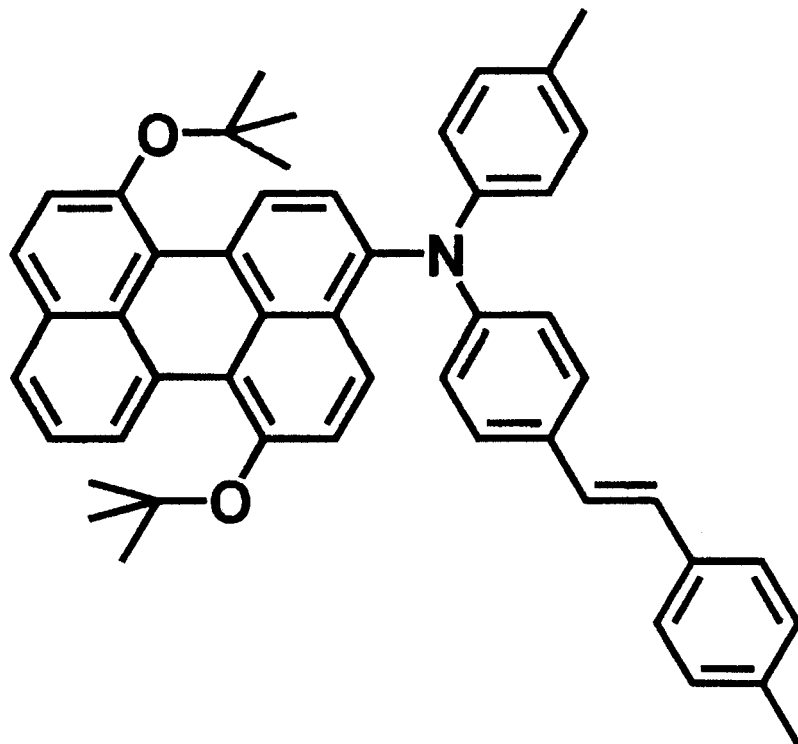
40

【0076】

(比較化合物C)

【0077】

【化 5】



10

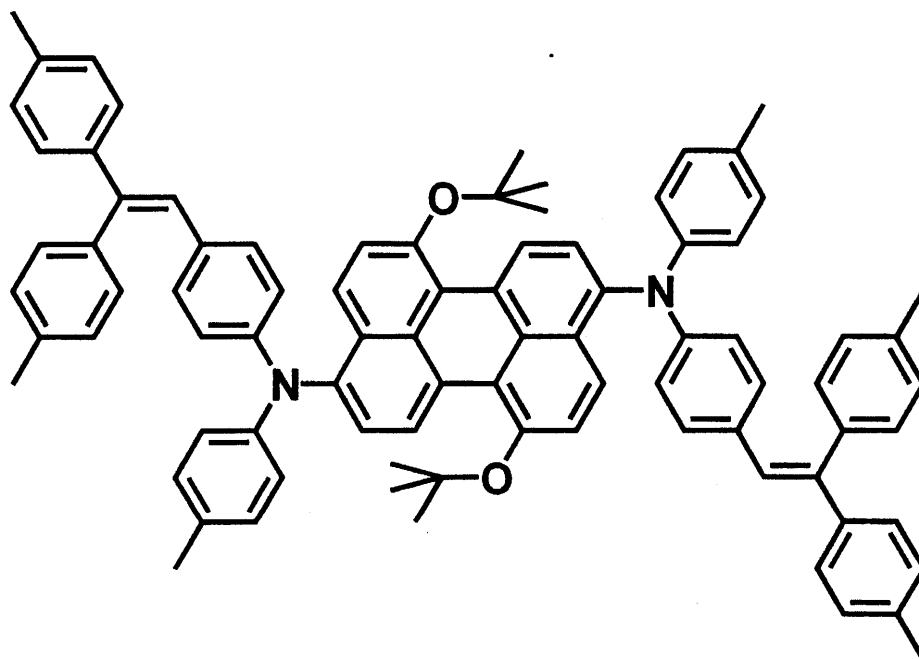
20

【0078】

(比較化合物D)

【0079】

【化 6】



30

40

【0080】

実施例 1～2 および比較例 1～4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(α-NPD)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、表1の化合物を真空蒸着し、膜厚30nmの発光層を得た。さらに、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1 (

50

重量比)で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。本実施例の有機EL素子は全て、最大発光輝度35000(cd/m^2)以上の高い輝度特性を示した。同様に比較例として、前記比較化合物A～Dを成膜して用いる以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子の発光特性を表2に併せて示す。いずれの場合も、最大発光輝度、最大発光効率共に、本実施例で作成した素子よりも劣っていることは明らかである。

【0081】

【表2】

	化合物	発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	最大発光効率 (lm/W)
実施例 1	化合物(95)	5500	41900	4.2
実施例 2	化合物(97)	5300	40700	3.9
比較例 1	比較化合物A	700	6500	0.6
比較例 2	比較化合物B	1000	9500	0.8
比較例 3	比較化合物C	1600	15000	1.3
比較例 4	比較化合物D	2700	25600	2.0

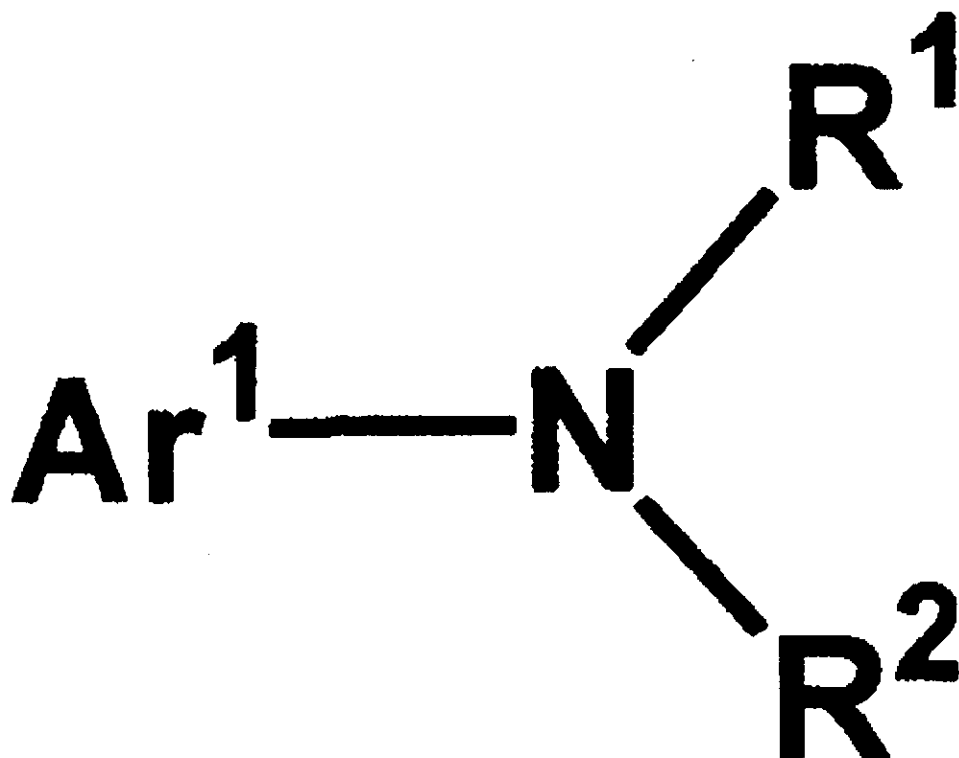
表中、発光輝度は直流7V印加時の値を表す。

【0082】

以上述べた実施例から明らかなように、本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

フロントページの続き

【要約の続き】



〔式中、Ar¹は、3-ペリレンル基、R¹およびR²は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または、置換もしくは未置換の1価の含窒素芳香族複素環基であって、R¹およびR²の少なくとも一つは、置換もしくは未置換の1価の含窒素芳香族複素環基である。〕

【選択図】なし

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料和使用该材料的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2004124106A	公开(公告)日	2004-04-22
申请号	JP2004003764	申请日	2004-01-09
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	田中洋明 菅野真樹 八木弾生 鳥羽泰正		
发明人	田中 洋明 菅野 真樹 八木 弾生 鳥羽 泰正		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C09K11/06.620 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C09K11/06.640		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD74		
优先权	2001328710 2001-10-26 JP		
其他公开文献	JP3855999B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种显示黄色至红色的高发射亮度且寿命长的有机EL元件，以及满足该需求的有机EL元件材料。有机电致发光元件用材料是下述通式[1]表示的单胺化合物。通用公式[1] [化学1] [式中，Ar¹为3-亚苕基，R¹和R²为取代或未取代的一价芳族烃基或取代或未取代的一价基团。在含氮芳族杂环基中，R¹和R²中的至少一个是取代或未取代的一价含氮芳族杂环基。] [选择图]无

