

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 45663

(P2003 - 45663A)

(43)公開日 平成15年2月14日(2003.2.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B 3 K 0 0 7
			D
C 0 9 K 11/06	690	C 0 9 K 11/06	690
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 有 請求項の数 21 O L (全 7 数)

(21)出願番号 特願2001 - 235058(P2001 - 235058)

(22)出願日 平成13年8月2日(2001.8.2)

(71)出願人 391016945

大阪大学長

大阪府吹田市山田丘1番1号

(72)発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号

(72)発明者 奥本 健二

大阪府豊中市宮山町4丁目1番32号

(74)代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外 1 名)

F ターム (参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB14

CA01 CB01 DA01 DB03 EB00

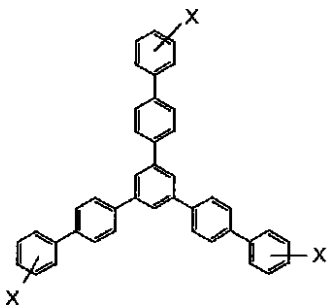
(54)【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス素子用材料、アモルファス膜、及びエレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 耐熱性及び耐久性に優れ、エレクトロルミネッセンス素子における正孔ブロッキング層として使用することのできる、高ブロッキング特性を有する新規なエレクトロルミネッセンス素子用材料を提供する。

【解決手段】 本発明のエレクトロルミネッセンス素子用材料は、一般式

【化 1 】



(式中、X は電子吸引基又は水素を表し、R はアルキル基又は水素を表す) で示される。このエレクトロルミネッセンス素子用材料は、加熱融解して放冷することによ

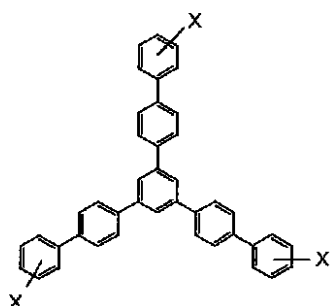
り、又は真空蒸着法などによって、室温以上で安定なアモルファス膜となる。前記エレクトロルミネッセンス素子用材料の特性に起因して、前記アモルファス膜は高いブロッキング特性を示すため、このアモルファス膜を正孔ブロッキング層として用いることにより高い発光効率のエレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

【化 1】



(式中、Xは電子吸引基又は水素を表す)で示されることを特徴とする、エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 2】 前記 X は、水素、ハロゲン基、シアノ基、及びニトロ基の少なくとも一つであることを特徴とする、請求項 1 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

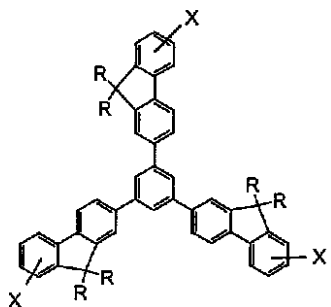
【請求項 3】 1,3,5-トリ(ピフェニル-4-イル)ベンゼンなる、請求項 2 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 4】 1,3,5-トリス(4'-フルオロピフェニル-4-イル)ベンゼンなる、請求項 2 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 5】 1,3,5-トリス(4'-シアノピフェニル-4-イル)ベンゼンなる、請求項 2 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 6】 一般式

【化 2】



(式中、Xは電子吸引基又は水素を表し、Rはアルキル基又は水素を表す)で示されることを特徴とする、エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 7】 前記 X は、水素、ハロゲン基、シアノ基、及びニトロ基の少なくとも一つであることを特徴とする、請求項 6 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 8】 前記 R は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 9】 前記 R はメチル基であることを特徴とす

2

る、請求項 8 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

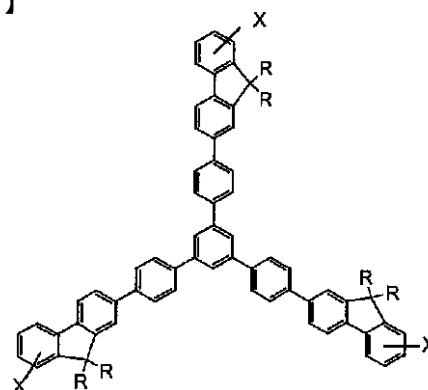
【請求項 10】 1,3,5-トリス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)ベンゼンなる、請求項 9 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 11】 1,3,5-トリス(7-フルオロ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)ベンゼンなる、請求項 9 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 12】 1,3,5-トリス(7-シアノ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)ベンゼンなる、請求項 9 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 13】 一般式

【化 3】



(式中、Xは電子吸引基又は水素を表し、Rはアルキル基又は水素を表す)で示されることを特徴とする、エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 14】 前記 X は、水素、ハロゲン基、シアノ基、及びニトロ基の少なくとも一つであることを特徴とする、請求項 13 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 15】 前記 R は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であることを特徴とする、請求項 13 又は 14 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 16】 前記 R はメチル基であることを特徴とする、請求項 15 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 17】 1,3,5-トリス[4-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]ベンゼンなる、請求項 16 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 18】 1,3,5-トリス[4-(7-フルオロ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]ベンゼンなる、請求項 16 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 19】 1,3,5-トリス[4-(7-シアノ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]ベンゼンなる、請求項 16 に記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 20】 請求項 1 ~ 19 のいずれかに記載のエレクトロルミネッセンス素子用材料からなり、室温以上においてアモルファス状を呈することを特徴とする、

アモルファス膜。

【請求項 21】 請求項 20 に記載のアモルファス膜から構成される正孔ブロッキング層を具えることを特徴とする、エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エレクトロルミネッセンス素子用材料、この材料を用いるアモルファス膜、及びエレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、略して「EL素子」という場合がある）の実用化のためには、高効率の発光を実現することが要求される。そのためには、前記 EL 素子に注入される正孔と電子とのバランスをとることが重要となる。EL 素子においては、通常、電子に対して正孔が過剰となっており、過剰な正孔は発光層内において電子と再結合することなく、前記発光層から抜け出てしまう。このため、通常は前記発光層と隣接させて正孔ブロッキング層を設けるが、この正孔ブロッキング層に対して高いブロッキング特性を付与すべく、正孔ブロック材料の開発が重要な課題となっている。

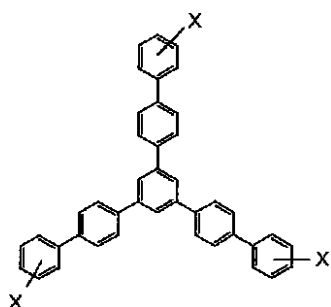
【0003】一方、EL 素子の応用の観点から、EL 素子自体にも高耐熱性及び高耐久性が要求される。例えば、カーナビゲーションシステムへの応用に関しては、100 以上の耐熱性が求められている。このため、正孔ブロッキング層についても当然に高耐熱性及び高耐久性が要求される。上記正孔ブロック材料としては、これまでにいくつかのπ共役系分子が報告されているが、これらは耐熱性に乏しく、さらにはブロッキング特性自体も十分なものではなかった。

【0004】本発明は、耐熱性及び耐久性に優れ、エレクトロルミネッセンス素子における正孔ブロッキング層として使用することのできる、高ブロッキング特性を有する新規なエレクトロルミネッセンス素子用材料を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく、本発明は、一般式

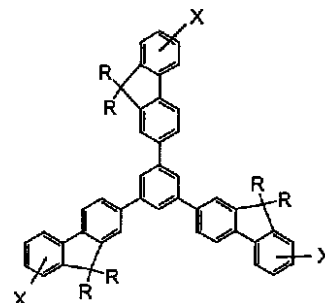
【化 4】



（式中、Xは電子吸引基又は水素を表す）で示されるこ 50

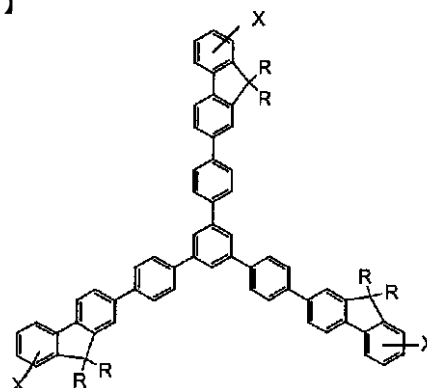
とを特徴とする、エレクトロルミネッセンス素子用材料（第1のエレクトロルミネッセンス素子用材料）に関する。

【0006】また、本発明は、一般式
【化 5】



（式中、Xは電子吸引基又は水素を表し、Rはアルキル基又は水素を表す）で示されることを特徴とする、エレクトロルミネッセンス素子用材料（第2のエレクトロルミネッセンス素子用材料）に関する。

【0007】さらに、本発明は、一般式
【化 6】



（式中、Xは電子吸引基又は水素を表し、Rはアルキル基又は水素を表す）で示されることを特徴とする、エレクトロルミネッセンス素子用材料（第3のエレクトロルミネッセンス素子用材料）に関する。

【0008】本発明者らは、EL 素子の正孔ブロッキング層として使用することのできる新規なエレクトロルミネッセンス素子用材料を開発すべく鋭意検討した。その結果、上述した新規な材料の合成に成功し、これをスピコート法又は蒸着法などで所定の基板又は下地層上に成膜することにより、容易にアモルファス化させることができることを見出した。

【0009】そして、このようなアモルファス膜は、高いガラス転移温度を有し、室温以上でアモルファス状態を安定的に保持し、耐熱性及び耐久性に優れる。さらには、高い正孔ブロッキング特性を有する。したがって、前記アモルファス膜から正孔ブロッキング層を構成することによって、発光層内からの正孔の抜けを高度に抑制することができ、高い発光効率の EL 素子を得ることができる。

【0010】以下、本発明の具体的な態様及び詳細について、発明の実施の形態に基づいて詳細に説明する。

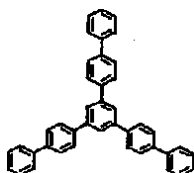
【0011】

【発明の実施の形態】上述した第1のエレクトロルミネッセンス素子用材料の化学式4におけるXは、ハロゲン基、シアノ基、及びニトロ基の少なくとも一つであることが好ましく、特に、水素、ハロゲン基、及びシアノ基の少なくとも一つであることが好ましい。これによって、第1のエレクトロルミネッセンス素子用材料の耐熱性及び耐久性、並びに正孔ブロッキング特性をさらに向上させることができる。また、Xの位置はオルト位、メタ位、及びパラ位のいずれでも良い。

【0012】具体的には、Xが水素の場合、1,3,5-トリ(ピフェニル-4-イル)ベンゼンなる化合物から構成されることが好ましい。この化合物の構造式は化学式7で表される。また、Xがハロゲン基の場合、1,3,5-トリス(4'-フルオロピフェニル-4-イル)ベンゼンなる化合物から構成されることが好ましい。この化合物の構造式は化学式8で表される。さらに、Xがシアノ基の場合、1,3,5-トリス(4'-シアノピフェニル-4-イル)ベンゼンなる化合物から構成されることが好ましい。この化合物の構造式は化学式9で表される。

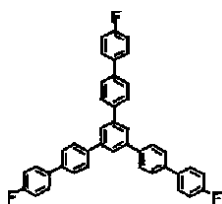
【0013】

【化7】



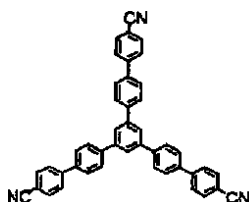
【0014】

【化8】



【0015】

【化9】



【0016】1,3,5-トリ(ピフェニル-4-イル)ベンゼンなる化合物は、例えば、1,3,5-トリス(4-ヨードフェニル)ベンゼンとフェニルボロン酸とを、テトラキス(トリフェニルフォスフィノパラジウム(0))を触媒

として、窒素置換条件において、テトラヒドロフラン及び2規定の炭酸カリウム水溶液の混合溶液中で還流攪拌し、スズキカップリング反応させることによって得ることができる。

【0017】1,3,5-トリス(4'-フルオロピフェニル-4-イル)ベンゼンなる化合物及び1,3,5-トリス(4'-シアノピフェニル-4-イル)ベンゼンなる化合物は、上記フェニルボロン酸に代えて、それぞれ4-フルオロフェニルボロン酸及び4-シアノフェニルボロン酸を用いることによって得ることができる。

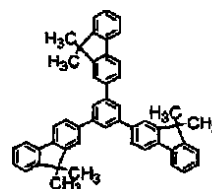
【0018】上述した第2のエレクトロルミネッセンス素子用材料の化学式2におけるXは、上記同様にハロゲン基、シアノ基、及びニトロ基の少なくとも一つであることが好ましく、特に、水素、ハロゲン基、及びシアノ基の少なくとも一つであることが好ましい。また、Xの位置は、5、6、7、8位のいずれでも良い。

【0019】また、化学式5におけるRは、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、さらにはメチル基であることが好ましい。これによって、第2のエレクトロルミネッセンス素子用材料の耐熱性及び耐久性、並びに正孔ブロッキング特性をさらに向上させることができる。

【0020】具体的には、Xが水素の場合、1,3,5-トリス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)ベンゼンなる化合物から構成されることが好ましい。この化合物の構造式は化学式10で表される。また、Xがハロゲン基の場合、1,3,5-トリス(7-フルオロ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)ベンゼンなる化合物から構成されることが好ましい。この化合物の構造式は化学式11で表される。さらに、Xがシアノ基の場合、1,3,5-トリス(7-シアノ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)ベンゼンなる化合物から構成されることが好ましい。この化合物の構造式は化学式12で表される。

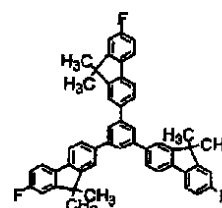
【0021】

【化10】



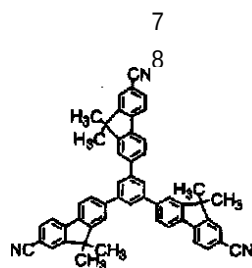
【0022】

【化11】



【0023】

【化 12】



【0024】1,3,5-トリス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)ベンゼンなる化合物は、例えば、1,3,5-トリブ
ロモベンゼンと9,9-ジメチルフルオレン-2-イルボロン 10
酸とを、テトラキス(トリフェニルフォスフィノパラジ
ウム(0))を触媒として、窒素置換条件において、テ
トラヒドロフラン及び2規定の炭酸カリウム水溶液の
混合溶液中で還流撹拌し、スズキカップリング反応させ
ることによって得ることができる。

【0025】また、1,3,5-トリス(7-フルオロ-9,9-ジ
メチルフルオレン-2-イル)ベンゼンなる化合物及び1,
3,5-トリス(7-シアノ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イ
ル)ベンゼンなる化合物は、上記9,9-ジメチル
フルオレン-2-イルボロン酸に代えて、それぞれ7-フル 20
オロ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イルボロン酸及び7-シ
アノ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イルボロン酸を用いる
ことによって得ることができる。

【0026】上述した第3のエレクトロルミネッセンス
素子用材料の化学式6におけるXは、上記同様にハロゲ
ン基、シアノ基、及びニトロ基の少なくとも一つである
ことが好ましく、特に、水素、ハロゲン基、及びシア
ノ基の少なくとも一つであることが好ましい。また、X
の位置は、5、6、7、8位のいずれでも良い。

【0027】また、化学式6におけるRは、炭素数1～ 30
8のアルキル基であることが好ましく、さらにはメチル
基であることが好ましい。これによって、第3のエレク
トロルミネッセンス素子用材料の耐熱性及び耐久性、並
びに正孔ブロッキング特性をさらに向上させることがで
きる。

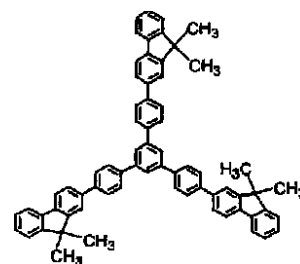
【0028】具体的には、Xが水素の場合、1,3,5-トリ
ス[4-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]ベン
ゼンなる化合物から構成されることが好ましい。この化
合物の構造式は化学式13で表される。また、Xがハロ
ゲン基の場合、1,3,5-トリス[4-(7-フルオロ-9,9-ジメ 40
チルフルオレン-2-イル)フェニル]ベンゼンなる化合物
から構成されることが好ましい。この化合物の構造式は
化学式14で表される。さらに、Xがシアノ基の場合、
1,3,5-トリス[4-(7-シアノ-9,9-ジメチルフルオレン-2-
イル)フェニル]ベンゼンなる化合物から構成されるこ
とが好ましい。この化合物の構造式は化学式15で表され
る。

【0029】

【化 13】

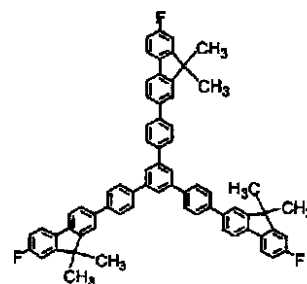
*

50



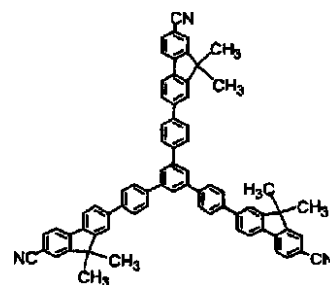
*【0030】

【化 14】



【0031】

【化 15】



【0032】1,3,5-トリス[4-(9,9-ジメチルフルオレン
-2-イル)フェニル]ベンゼンなる化合物は、例えば、1,
3,5-トリス(4-ヨードフェニル)ベンゼンと9,9-ジメチ
ルフルオレン-2-イルボロン酸とを、テトラキス(トリ
フェニルフォスフィノパラジウム(0))を触媒とし
て、窒素置換条件において、テトラヒドロフラン及び
2規定の炭酸カリウム水溶液の混合溶液中で還流撹拌
し、スズキカップリング反応させることによって得るこ
とができる。

【0033】また、1,3,5-トリス[4-(7-フルオロ-9,9-
ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]ベンゼンなる化
合物及び1,3,5-トリス[4-(7-シアノ-9,9-ジメチルフル
オレン-2-イル)フェニル]ベンゼンは、上記9,9-ジメチ
ルフルオレン-2-イルボロン酸に代えて、それぞれ7-フル
オロ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イルボロン酸及び7-
シアノ-9,9-ジメチルフルオレン-2-イルボロン酸を用い
ることによって得ることができる。

【0034】上述したエレクトロルミネッセンス素子用
材料は、加熱融解して得た融液を2枚の基板で挟んで冷
却(放冷)する、溶液からのスピンコート法などによっ
て所定の基板あるいは下地層上に塗布する、又は蒸着法
などの成膜手法を用いることによって、アモルファス膜
として形成することができる。

【0035】このアモルファス膜は、室温以上でアモルファス状態を安定的に維持し、高耐熱性及び高耐久性を有する。また、高いブロッキング特性を示し、エレクトロルミネッセンス素子の正孔ブロッキング層として好適に用いることができる。したがって、高耐熱性及び高耐久性であり、高発光効率のエレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【0036】

【実施例】本実施例においては、本発明のエレクトロルミネッセンス素子用材料から正孔ブロッキング層を形成し、エレクトロルミネッセンス素子を作製することによって、その発光効率を評価した。

【0037】(エレクトロルミネッセンス素子の作製)

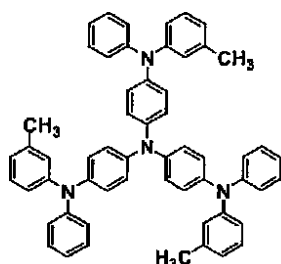
図1は、本実施例において作製したエレクトロルミネッセンス素子10の構成を示す図である。図1に示すエレクトロルミネッセンス素子10は、ガラス基板1上において、ITO電極2、正孔輸送層3、発光層4、正孔ブロッキング層5、電子輸送層6、及び背面電極7が順次積層された構成を呈している。

【0038】正孔輸送層3は、(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)から、真空蒸着法により厚さ500に形成し、発光層4は、N,N,N',N'-テトラキス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン)から、同じく真空蒸着法によって厚さ200に形成した。また、正孔ブロッキング層5は化学式10で示される、本発明の1,3,5-トリス[4-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)フェニル]ベンゼンから、真空蒸着法によって厚さ100に形成し、電子輸送層6は、(トリス(8-キノリノラト)アルミニウムから、真空蒸着法によって厚さ200に形成した。なお、背面電極7はMgAg電極より構成し、ITO電極2としては50Ω/cm²のものをを用いた。

【0039】また、上記(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)の一般式は化学式16で示され、上記N,N,N',N'-テトラキス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン)の構造式は化学式17で示される。さらに、上記(トリス(8-キノリノラト)アルミニウムの構造式は化学式18で示される。

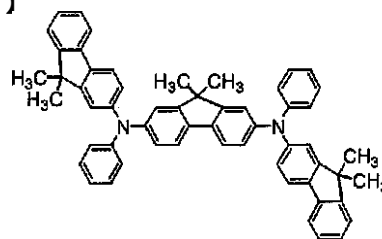
【0040】

【化16】



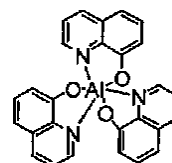
【0041】

【化17】



【0042】

【化18】



【0043】(エレクトロルミネッセンス素子の評価)

図2は、上記のようにして作製したエレクトロルミネッセンス素子10の発光スペクトルを示すグラフである。図2に示す発光スペクトルは、ITO電極2及びMgAg背面電極7間に、大気中、室温において8Vの電圧を印加して得たものである。図2から明らかなように、エレクトロルミネッセンス素子10からは発光層4からの濃青色の発光が得られ、正孔ブロッキング層5を含む各層が有効に機能していることが確認された。

【0044】図3は、エレクトロルミネッセンス素子10の電圧-輝度特性、及び電圧-電流密度特性を示すグラフである。ITO電極2側を正電位とした場合において、3V以上の電圧を印加することにより濃青色の発光が確認された。また、最高輝度は13Vにおいて2240cd/m²であり、300cd/m²発光時における発光効率は0.20lm/W、量子効率は1.1%であった。すなわち、本実施例において得たエレクトロルミネッセンス素子10は、高い発光効率を有すると共に、十分に高い発光輝度を有することが確認された。

【0045】以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいて、あらゆる変形や変更が可能である。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のエレクトロルミネッセンス素子用材料によれば、室温以上で安定な、耐熱性及び耐久性に優れたアモルファス膜を提供することができる。このアモルファス膜は、前記エレクトロルミネッセンス素子用材料の特性に起因して高い正孔ブロッキング特性を示す。このため、前記アモルファス膜から正孔ブロッキング層を構成することにより、発光層からの正孔の抜けを効果的に抑制し、発光効率に優れたエレクトロルミネッセンス素子を提供することができる。

【0047】また、前記エレクトロルミネッセンス素子用材料の高耐熱性及び高耐久性に起因して、前記エレクトロルミネッセンス素子に対して高い耐熱性及び耐久性を付与することができ、苛酷な環境条件、例えば自動車内におけるカーナビゲーションシステムなどにも使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のエレクトロルミネッセンス素子の構成の一例を示す概略図である。

【図2】 本発明のエレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルの一例を示すグラフである。

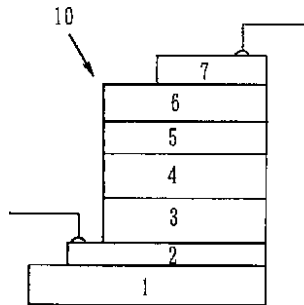
【図3】 本発明のエレクトロルミネッセンス素子の電

圧 - 輝度特性、並びに電圧 - 電流密度特性を示すグラフである。

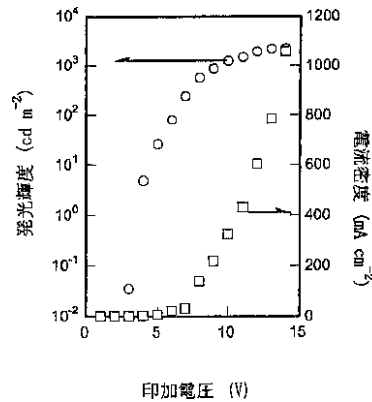
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ITO電極
- 3 正孔注入層
- 4 発光層
- 5 正孔ブロッキング層
- 6 電子輸送層
- 7 背面電極
- 10 エレクトロルミネッセンス素子

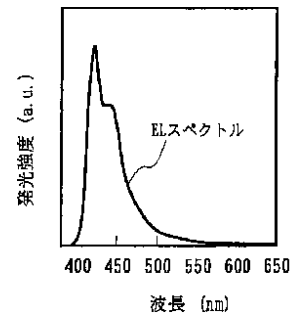
【図1】



【図2】



【図3】



专利名称(译)	用于电致发光元件，非晶膜和电致发光元件的材料		
公开(公告)号	JP2003045663A	公开(公告)日	2003-02-14
申请号	JP2001235058	申请日	2001-08-02
[标]申请(专利权)人(译)	大阪大学长		
申请(专利权)人(译)	大阪大学长		
[标]发明人	城田靖彦 奥本健二		
发明人	城田 靖彦 奥本 健二		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/22.D C09K11/06.690 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB14 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB08 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD74 3K107/DD78		
其他公开文献	JP3671210B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于电致发光元件的新型材料，该材料具有优异的耐热性和耐久性，并且可以用作电致发光元件中的空穴阻挡层，并且具有高的阻挡特性。本发明的电致发光器件的材料具有通式：（式中，X表示吸电子基团或氢，R表示烷基或氢）。该电致发光元件材料通过加热，熔融并使其冷却或通过真空沉积法等室温或更高温度下变成稳定的非晶膜。由于该电致发光元件用材料的特性，非晶膜显示出高阻挡特性，因此，通过将该非晶膜用作空穴阻挡层，可以得到发光效率高的电致发光元件。

