

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06	660		C 0 9 K 11/06	660
C 0 7 D215/30			C 0 7 D215/30	
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	B
// C 0 7 F 5/06			C 0 7 F 5/06	Z

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 5 数)

(21)出願番号	特願2000 - 209318(P2000 - 209318)	(71)出願人	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレ - ション I N T E R N A T I O N A L B U S I N E S S M A S C H I N E S C O R P O R A T I O N アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)
(22)出願日	平成12年7月11日(2000.7.11)	(72)発明者	ワンダ・アンドレオーニ スイス シー・エイチ8136 ガッティコン オーブストガルテンシュトラッセ 22
(31)優先権主張番号	99113398.4	(74)代理人	100086243 弁理士 坂口 博 (外 2 名)
(32)優先日	平成11年7月12日(1999.7.12)		最終頁に続く
(33)優先権主張国	欧州特許庁(EP)		

(54)【発明の名称】 エレクトロルミネッセント装置およびそれに使用する有機材料

(57)【要約】

【課題】 発光装置に使用できる有機材料を提供する。

【解決手段】 前記材料の基本単位はトリス（ 8 - キノリノラト）アルミニウム（ I I I ）（ A l q₃ ）である。この A l q₃ は、 3 位および 4 位が電子供与体基で置換され、同時に 5 位が電子受容体基または p - 非局在化基で置換されている。

【効果】 この材料を、ルミネッセンスを発する層に使用すると、固有ルミネッセンスの効率が大幅に増強される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】トリス（8 - キノリノラト）アルミニウム（ III ）（ Alq_3 ）を基本単位とする有機材料であって、

前記基本単位が、3 位および 4 位が電子供与体基で置換され、同時に 5 位が電子受容体基または p - 非局在化基で置換されていることを特徴とする、有機材料。

【請求項 2】前記電子供与体基が、 $-\text{CR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{NR}_2$ 、および $-\text{OR}$ （ここで、 R 、 R' 、 $\text{R}'' = \text{H}$ またはアルキル、 $\text{R}''' = \text{アルキル}$ ）からなる群から選択されたものである、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 3】前記電子受容体基または p - 非局在化基が、 $-\text{CX}_3$ 、 $-\text{CX}_2-\text{CX}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{CR}=\text{CR}_2$ 、 $-\text{CX}=\text{CX}_2$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、および $-\text{COOM}$ （ここで、 $\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 、または Br 、 $\text{R} = \text{H}$ またはアルキル、 $\text{M} = \text{金属イオン}$ ）からなる群から選択されたものである、請求項 1 または 2 に記載の材料。

【請求項 4】前記電子供与体基が $-\text{CH}_3$ であり、前記電子受容体基が $-\text{CF}_3$ である、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 5】前記電子供与体基が $-\text{OR}$ であり、前記電子受容体基が $-\text{CF}=\text{CF}_2$ である、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 6】前記電子供与体基が $-\text{CH}_3$ であり、前記電子受容体基が $-\text{CF}=\text{CF}_2$ である、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 7】請求項 1 ないし 6 のいずれか一項に記載の材料を含む有機発光層を備えた、発光装置。

【請求項 8】陽極、有機正孔注入・輸送ゾーン、有機電子注入・輸送ゾーン、および陰極を備える有機エレクトロルミネッセント装置であって、前記装置が、トリス（8 - キノリノラト）アルミニウム（ III ）（ Alq_3 ）を成分とする発光層を備え、前記 Alq_3 は 3 位および 4 位が電子供与体基で置換され、同時に 5 位が電子受容体基または p - 非局在化基で置換されていることを特徴とする装置。

【請求項 9】前記電子供与体基が、 $-\text{CR}'\text{R}''\text{R}'''$ 、 $-\text{NR}_2$ 、および $-\text{OR}$ （ここで、 R 、 R' 、 $\text{R}'' = \text{H}$ またはアルキル、 $\text{R}''' = \text{アルキル}$ ）からなる群から選択されたものである、請求項 8 に記載の装置。

【請求項 10】前記電子受容体基または p - 非局在化基が、 $-\text{CX}_3$ 、 $-\text{CX}_2-\text{CX}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{CR}=\text{CR}_2$ 、 $-\text{CX}=\text{CX}_2$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、および $-\text{COOM}$ （ここで、 $\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 、または Br 、 $\text{R} = \text{H}$ またはアルキル、 $\text{M} = \text{金属イオン}$ ）からなる群から選択されたものである、請求項 8 または 9 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光装置に使用する材料に関する。具体的には、本発明は有機エレクトロルミネッセント装置に関する。さらに具体的には、本発明は有機発光装置（OLED）の効率向上に関する。

【0002】

【従来の技術】有機薄層をベースとするエレクトロルミネッセント装置は、半導体をベースとする発光ダイオードに類似した発光装置であり、現在では次世代のフラットパネル・ディスプレイの 1 つであると考えられている。

【0003】このような装置は、電極間への電位差の印加に反応して光を発するエレクトロルミネッセント媒体により分離され、間隔をあけて置かれた電極を含んでいる。

【0004】現在、好ましい形態の OLED は、陽極、陽極と接触する有機正孔注入・輸送ゾーン、有機正孔注入・輸送ゾーンと接合を形成する電子注入・輸送ゾーン、および電子注入・輸送ゾーンと接触する陰極を具備する。電極間に電位を印加すると、正孔と電子がそれぞれ陽極と陰極から有機ゾーンに注入される。発光は、正孔と電子が装置内で再結合することによって生じる。このようなキャリアの再結合により、励起分子状態が生じ、最終的に発光し、あるいは熱的に不活性化する。したがって、装置の効率は発光材料のキャリア再結合効率、および光ルミネッセンス量子収率に大きく依存する。OLED の効率を高めることは、実用的なディスプレイのための新技術が受け入れられるために、非常に重要である。

【0005】集中的な研究、および最近の一連の発明により、製造の可能性および動作特性の両方に関して、性能が改善された有機発光装置が開発されている。

【0006】あるクラスの OLED（小さい分子をベースとする）の、通常のエレクトロルミネッセント単位は、高度に蛍光を発するアルミニウム錯化合物であるトリス（8 - キノリノラト）アルミニウム（ III ）（ Alq_3 ）で、緑色に発光し、たとえば装置の安定性、キャリアの移動など、いくつかのあらかじめ必要な条件を満たすが、そのルミネッセンス収率は比較的低い。それを改善するためのこれまでの試みは、 Alq_3 層を蛍光染料分子でドーピングすることによって行われていた。

【0007】城戸らは、Appl. Phys. Lett. Vol. 73, No. 19, p. 2721 ~ 2723, 1998 年 11 月 9 日に、エミッタ層としてトリス（4 - メチル 8 - キノリノラト）アルミニウム（ III ）（ Almq_3 ）を使用して製作した、効率の高い有機エレクトロルミネッセント装置を開示している。この錯化合物を使用するほか、正孔注入層、正孔輸送層、染料をドーピングした Almq_3 発光層、および電子輸送層からなる多層装置構造が、駆動電圧を低下させるとともに、キャリアの再結合効率を最大にするために使用されている。城

戸らは、 $140,000\text{ cd/m}^2$ の最大ルミネッセンスと、 7.1% の外部量子効率を報告しており、これは有機装置に関して報告されたものの中で最高の効率であると言われている。

【0008】米国特許第5150006号明細書には、陽極、有機正孔注入・輸送ゾーン、有機電子注入・輸送ゾーン、および陰極をこの順序で具備する内部接合有機エレクトロルミネッセント装置が開示されている。この有機電子注入・輸送ゾーンは、陰極に接触する電子注入層と、電子注入層と有機正孔注入・輸送ゾーンとの間に介在する、1個のフェノラト配位子と2個の R^s -8-キノリノラト配位子を有するアルミニウム・キレートからなる、青色に発光するルミネッセント層を具備する。置換基 R^s は、3個以上の置換8-キノリノラト配位子がアルミニウム原子に結合するのを阻止するように選択される。フェノラト配位子が存在すると、装置の発光がスペクトルの青色領域に移行し、発光効率が高くなる。装置の発光は、ペンタカルボン酸芳香族蛍光染料を導入することにより、さらに短い青色波長に移行し、動作の安定性の増大を実現することができる。

【0009】米国特許5456988号明細書には、5位がClまたはBrで置換された Alq_3 を有する有機電子輸送層を含む、エレクトロルミネッセント(EL)装置を開示している。この目的は、発光材料として8-キノリノラトアルミニウム錯化合物以外の化合物を使用することにより、耐久性に優れ、長期にわたって安定なルミネッセンスを維持する有用なEL装置を提供することにある。

【0010】したがって、依然として、 Alq_3 をベースとするOLED中の、有機分子単位の固有ルミネッセンスを増強する必要性がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機分子単位の増大した固有ルミネッセンスを示す、発光装置に使用する有機材料を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、 Alq_3 をベースとするこのような材料を提供することにある。

【0013】本発明のさらに他の目的は、固有ルミネッセンスが増強された発光装置を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記および他の目的および利点は、本発明で開示される材料、および装置によって達成される。

【0015】本発明の好ましい実施形態は、前記の目的を達成するために、 Alq_3 をベースとするOLED中の、有機分子単位の固有ルミネッセンスを直接増大させるための新しい方法を提案する。これは、キノレート環上の特定の置換基によって該当する電子の状態を変化させることにより達成される。すなわち5位に電子受容体またはp-非局在化基を、3位および4位に電子供与体

基を使用して、 Alq_3 単位の3位または4位および5位を同時に置換することにより達成される。

【0016】この組み合わせられた置換により、単一の置換と比較して、ルミネッセンスの増大がさらに増強され、イオン化電位の誘導されたシフトと電子の親和性の値が減少する。後者は、利用できる装置構造に新規の化合物を取り入れるのに重要である。

【0017】

【発明の実施の形態】 Alq_3 の構造式を図1に示す。キノレート配位子上の原子には、標準の表記法で記号が付されている。

【0018】行われた理論的研究から、 Alq_3 分子の(他の蛍光有機材料と比較して)比較的弱いルミネッセンスは、ルミネッセンスの過程でもたらされる電子状態の異なる空間的局在化に関連し、それが対応する遷移の確率を制限することが明らかになった。さらに詳細には、正孔受容体状態(最高占有分子軌道関数(HOMO)状態の集合)は、主として配位子のフェノキシド側に局在するが、電子受容体状態(最低非占有分子軌道関数(LUMO)状態の集合)は、主として配位子のピリジル側に局在する。これは事実上HOMO-LUMO電子遷移の遷移確率(ルミネッセンス特性に関連するもの)を制限する。

【0019】このように、HOMOおよびLUMO状態の集合間の空間的重なり、したがって間接的に遷移確率、さらには固有ルミネッセンスの収率を改善する、キノレート環上の特定の化学的置換によって、該当する電子状態を変化させることにより、固有ルミネッセンスの収率を上昇させることができる。

【0020】3位および4位に電子供与体基(R^{py})を使用し、同時に5位に電子受容体基またはp-非局在化基(R^{ph})を使用することを提案する。

【0021】置換基 R^{py} は、 $-CR'R''R'''$ 、 $-NR_2$ 、および $-OR$ (ここで、 R 、 R' 、 R'' =Hまたはアルキル、 R''' =アルキル)からなる群から選択されたもので、一般に電子を配位子上に「押し出す」ことができる任意の基から選択することができる。

【0022】置換基 R^{ph} は、 $-CX_3$ (ここで、 X =F、Cl、またはBr)、 $-CX_2-CX_3$ 、 $-SO_3R$ 、 $-CR=CR_2$ 、 $-CX=CX_2$ 、 $-COOR$ 、 $-SO_3M$ 、および $-COOM$ (ここで、 M =金属イオン、 R =アルキル、 X =F、Cl、またはBr)からなる群から選択されたもので、一般に電子を配位子上から「(強く)吸い込む」ことができ、または配位子のフェノキシド側のp共役(非局在化)を強化する任意の基から選択することができる。

【0023】提案した Alq_3 誘導体を使用するエレクトロルミネッセント装置は、正孔注入電極、電子注入電極、および少なくとも1つの提案した Alq_3 誘導体が組み込まれた少なくとも1つの有機発光層で構成され

る。

【0024】さらに、エレクトロルミネッセント装置は正孔注入層と有機発光層との間の追加の正孔輸送層、および電子注入層と有機発光層との間の、追加の電子輸送層のいずれかまたは両方を含むことができる。

【0025】有機発光層は、固有ルミネッセンス収率を高めた（計算された強化係数が4まで上昇） Alq_3 誘導体で構成されるため、装置は無置換、無ドーピングの Alq_3 で製造した装置より量子効率が高い。

【0026】さらに、これは、（従来の技術で既知の作 10 業と反対に）蛍光性の高いどのようなドーパントも添加することなく、 Alq_3 分子を直接変性して得られるため、 Alq_3 層の良好な安定性およびキャリア移動特性が保たれ、ルミネッセンス収率を高めるために、 Alq_3 からドーパント分子へのエネルギー移動ステップを追加する必要がない。

【0027】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0028】（1）トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（III）（ Alq_3 ）を基本単位とする有機材 20 料であって、前記基本単位が、3位および4位が電子供与体基で置換され、同時に5位が電子受容体基またはp-非局在化基で置換されていることを特徴とする、有機材料。

（2）前記電子供与体基が、 $-CR'R''R'''$ 、 $-NR_2$ 、および $-OR$ （ここで、 R 、 R' 、 $R''=H$ またはアルキル、 $R'''=アルキル$ ）からなる群から選択されたものである、上記（1）に記載の材料。

（3）前記電子受容体基またはp-非局在化基が、 $-CX_3$ 、 $-CX_2-CX_3$ 、 $-SO_3R$ 、 $-CR=CR_2$ 、 $- 30 CX=CX_2$ 、 $-COOR$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_3M$ 、および $-COOM$ （ここで、 $X=F$ 、 Cl 、または Br 、 $R=H$ またはアルキル、 $M=金属イオン$ ）からなる群が*

*ら選択されたものである、上記（1）または（2）に記載の材料。

（4）前記電子供与体基が $-CH_3$ であり、前記電子受容体基が $-CF_3$ である、上記（1）に記載の材料。

（5）前記電子供与体基が $-OR$ であり、前記電子受容体基が $-CF=CF_2$ である、上記（1）に記載の材料。

（6）前記電子供与体基が $-CH_3$ であり、前記電子受容体基が $-CF=CF_2$ である、上記（1）に記載の材料。

（7）上記（1）ないし（6）のいずれか一項に記載の材料を含む有機発光層を備えた、発光装置。

（8）陽極、有機正孔注入・輸送ゾーン、有機電子注入・輸送ゾーン、および陰極を備える有機エレクトロルミネッセント装置であって、前記装置が、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（III）（ Alq_3 ）を成分とする発光層を備え、前記 Alq_3 は3位および4位が電子供与体基で置換され、同時に5位が電子受容体基またはp-非局在化基で置換されていることを特徴とする装置。

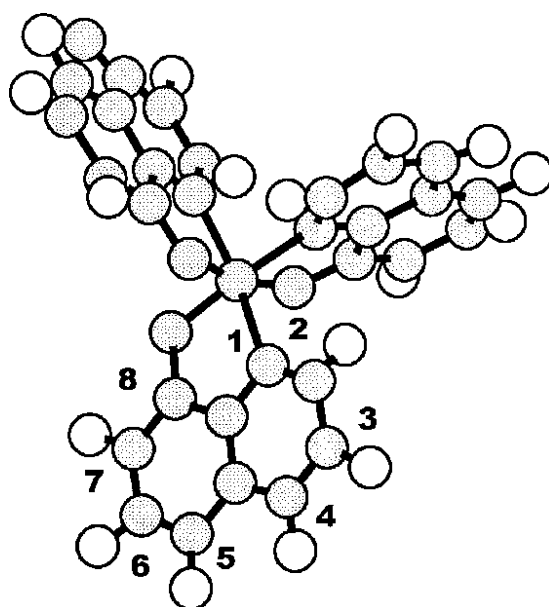
（9）前記電子供与体基が、 $-CR'R''R'''$ 、 $-NR_2$ 、および $-OR$ （ここで、 R 、 R' 、 $R''=H$ またはアルキル、 $R'''=アルキル$ ）からなる群から選択されたものである、上記（8）に記載の装置。

（10）前記電子受容体基またはp-非局在化基が、 $-CX_3$ 、 $-CX_2-CX_3$ 、 $-SO_3R$ 、 $-CR=CR_2$ 、 $-CX=CX_2$ 、 $-COOR$ 、 $-SO_3R$ 、 $-SO_3M$ 、および $-COOM$ （ここで、 $X=F$ 、 Cl 、または Br 、 $R=H$ またはアルキル、 $M=金属イオン$ ）からなる群から選択されたものである、上記（8）または（9）に記載の装置。

【図面の簡単な説明】

【図1】 Alq_3 の構造を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 アレッサンドロ・クリオーニ
スイス シー・エイチ8136 ガッティコン
オーブストガルテンシュトラッセ 28

专利名称(译)	电致发光装置和用于该装置的有机材料		
公开(公告)号	JP2001081454A	公开(公告)日	2001-03-27
申请号	JP2000209318	申请日	2000-07-11
[标]申请(专利权)人(译)	国际商业机器公司		
申请(专利权)人(译)	国际商业机器Kopore - 化		
[标]发明人	ワンダアンドレオーニ アレッサンドロクリオーニ		
发明人	ワンダ・アンドレオーニ アレッサンドロ・クリオーニ		
IPC分类号	H01L51/50 C07D215/30 C07F5/06 C09K11/06 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C07D215/30 H01L51/0079 H01L51/5012 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.660 C07D215/30 H05B33/14.B C07F5/06.Z		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/DB00 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD64 4H048/AA01 4H048/AA03 4H048/AB92 4H048/VA20 4H048/VA30 4H048/VA32 4H048/VA40 4H048/VA80 4H048/VB10		
优先权	1999113398 1999-07-12 EP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了可用于发光器件的有机材料。 该材料的基本单位是三 (8-喹啉) 铝 (III) (Alq3) 。 Alq3在3和4位被电子给体基团取代, 同时在5位被电子受体基团或p-离域基团取代。 [效果]当将该材料用于发光层时, 固有发光的效率显着提高。

【 図 1 】

