

(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2001 - 244076

(P2001 - 244076A)

(43)公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 7 D219/14		C 0 7 D219/14	
C 0 9 K 11/06	645	C 0 9 K 11/06	645
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14数)

(21)出願番号 特願2000 - 56408(P2000 - 56408)

(22)出願日 平成12年3月1日(2000.3.1)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番
地の1

(72)発明者 藤川 久喜

愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 三浦 篤志

愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外 2 名)

最終頁に続く

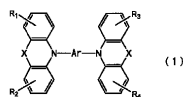
(54)【発明の名称】 アクリジン誘導体化合物を用いた有機電界発光素子

(57)【要約】

【課題】 長寿命で、高輝度・高効率発光の可能な有機 E L 素子等を実現するために有用な有機化合物の提供。

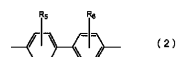
【解決手段】 電極間に、少なくとも 1 層の有機化合物層が形成された有機 E L 素子の有機化合物層の材料等に有用なアクリジン誘導体化合物である。この化合物は、特に発光層ドーピング材料又は電子輸送層材料として優れ、下記化学式 (1)

【化 2 2】

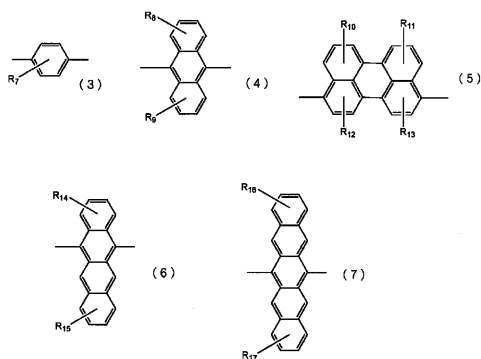


に示す構造で表され、式中、Xは、特に炭素 C 又は炭素を含む特性基 (R - C - R '、C = O 等) であり、A r が、下式

【化 2 3】



【化 2 4】



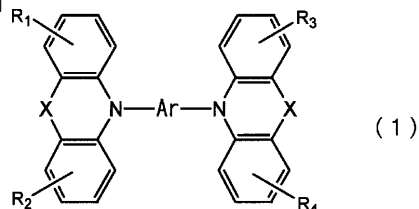
中の (2) ~ (7) の内のいずれかに示される基である。なお、R₁ ~ R₁₃は任意の特性基 (例えばH、ハロゲン、アルキル基、アリール基等)。アクリジン環の 2 量体構造及び導入されたねじれにより熱安定性及び凝集抑制機能が高く、また、2 量体になってもアクリジン環の強い蛍光性が失われない。また、Xに電子吸引性基を導入することで優れた電子輸送性が発揮できる。

1

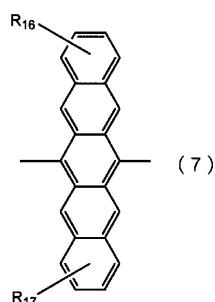
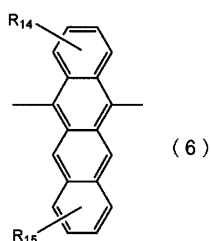
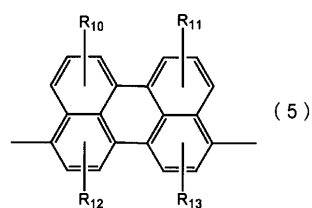
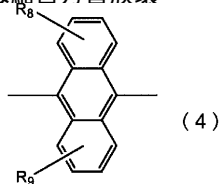
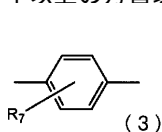
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極間に、少なくとも 1 層の有機化合物層が形成された有機電界発光素子において、前記有機化合物層が、下記化学式 (1)

【化 1】



に示す構造で表され、式中、X が炭素 C 又は炭素を含む特性基であり、Ar が 1 以上の芳香環又は縮合芳香族環*



中の (2)、(3)、(4)、(5)、(6) 及び (7) の内のいずれか 1 つの基で示される有機化合物であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子において、前記有機化合物層は、少なくとも発光層と、一方の電極から前記発光層に電子を輸送する電子輸送層とを備え、該電子輸送層が、上記アクリジン誘導体化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

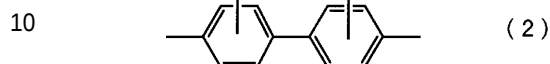
【請求項 4】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子において、前記有機化合物層は、少なくとも発光層を備え、前記発光層へのドーピング材料が、上記アクリジン誘導体化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

2

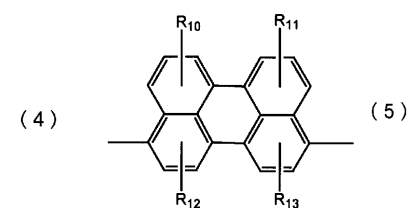
*を含み、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は任意の特性基であるアクリジン誘導体化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の有機電界発光素子において、前記アクリジン誘導体化合物は、上記式 (1) 中、Ar が下式

【化 2】

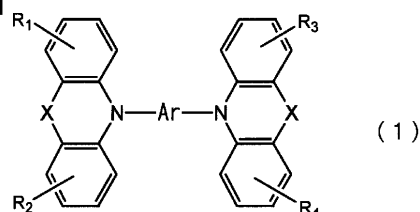


【化 3】



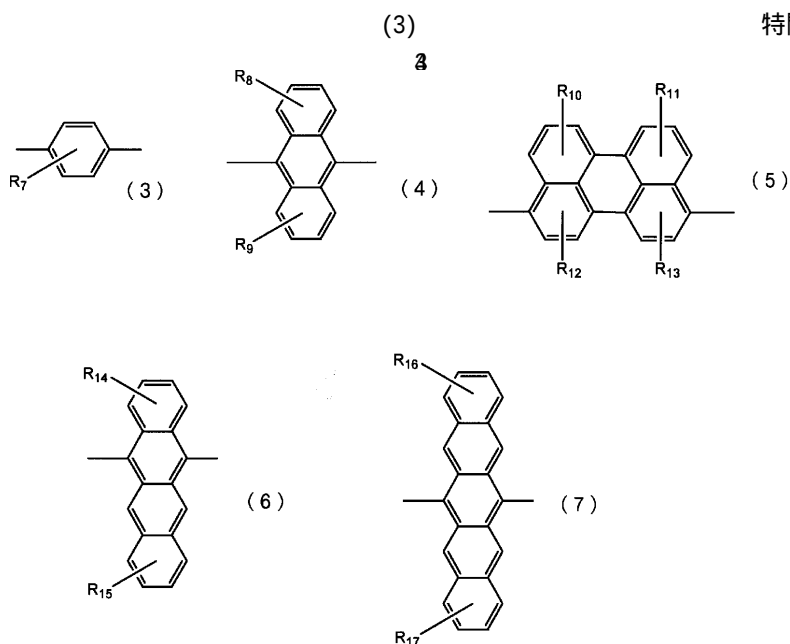
30 【請求項 5】 電極間に、少なくとも 1 層の有機化合物層が形成された有機電界発光素子において、前記有機化合物層が、下記化学式 (1)

【化 4】



40 に示す構造で表され、式中、X 及び R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は任意の特性基であり、Ar は、下式

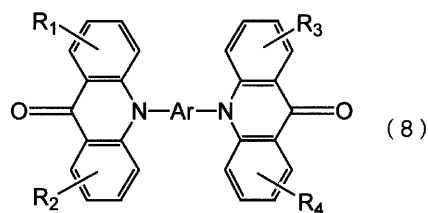
【化 5】



中の(3)、(4)、(5)、(6)及び(7)の内のいずれか1つの基で示されるアクリジン誘導体化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項6】 下記化学式(8)

【化6】



に示す構造で表され、Arは、1以上の芳香環又は縮合芳香族環を含み、R₁、R₂、R₃、R₄は任意の特性基であることを特徴とする有機化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)の機能材料等として有用な有機化合物及びこのような有機化合物を用いた有機

EL素子に関する。

【0002】

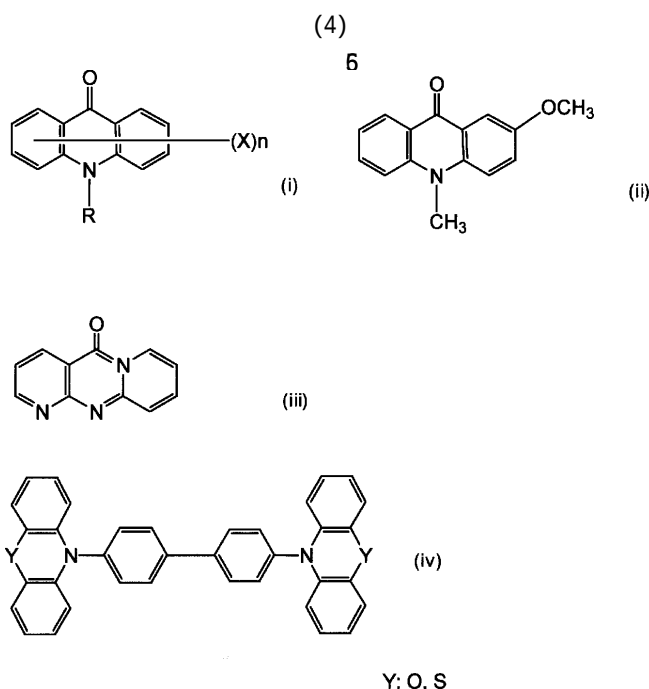
【従来の技術】有機EL素子は、透明ガラス基板上に、第1電極と、強い蛍光をもつ有機化合物を含む有機化合物層と、第2電極とが順に積層されて構成されている。

【0003】有機化合物層は、例えば正孔輸送機能分子層と発光機能分子層と電子輸送機能分子層とが順に積層された3層構造を備え、対の電極へ電界を印加することにより発光する。すなわち、第1電極から正孔を、第2

10 電極から電子を注入すると、注入された正孔と電子は上記有機層の正孔輸送機能分子層と発光機能分子層および電子輸送機能分子層内を移動して衝突、再結合を起こして消滅する。この再結合により発生したエネルギーは発光性分子が励起状態を生成するのに使われ、これにより有機EL素子が蛍光を発する。

【0004】このような有機EL素子において、有機EL素子のキャリア輸送性や発光特性を示す材料の一つとして下式

【化7】



に示すようなアクリジン誘導体化合物が知られている。

【0005】例えば、特開平8-67873号公報には、有機EL素子の発光層において、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(4-フェニルフェノラート)アルミニウムをホスト化合物として用い、上式中の(i)に示すアクリドン誘導体化合物(N-メチル-2-メトキシアクリドン)をゲスト化合物(青色ドーピング材料)として用いることが提案されている。また、特開平11-265787号公報には、有機EL素子の発光層においてアクリジン誘導体化合物にヘテロ原子であるNが導入された上式中(iii)に示すような化合物を用い、素子の発光効率を改善させることが開示されている。

【0006】また、上記特開平8-67873号公報には、有機EL素子において、上式中の(ii)に示すアクリドン誘導体化合物を電子輸送層に使用することが提案されている。

【0007】さらに、特開平8-269445号公報には、有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層として、上記式中の(iv)においてY位置が酸素や硫黄で置換されているアクリドン誘導体化合物を用いることが開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上式(iii)に示すアクリドン誘導体化合物を発光層ドーピング材料として用いた素子では、ヘテロ原子であるNを骨格内に導入することで、発光効率の改善が見られることが上記特開平11-265787号公報に示されている。しかし、この化合物(式(iii))は、実用的な発光輝度を実現していない。また、式(iii)に示す化合物は、その分子構造が平板状であり、凝集しやすいため、熱的な安定性が非常に劣るといった問題が依然解決されずに残っている。

【0009】さらに、上記特開平8-67873号公報に示すように、式(ii)のアクリドン誘導体化合物を電子*

*輸送層に使用した場合、初期特性は良好であるが、発光素子の安定性が低く、信頼性、寿命の点で問題がある。即ち、式(i)、(ii)のような化合物は、上記式(iii)に示す化合物と同様、分子が平面的な構造を有していて、薄膜化した場合に凝集して結晶化しやすく、素子の劣化が起き、素子発光輝度が駆動に伴って急激に低下するという問題がある。また、このような化合物を用いた有機化合物層は、無機物の用いられた有機EL素子電極との密着性が悪いということも問題である。

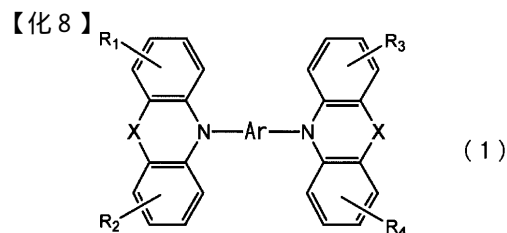
【0010】また、特開平8-269445号公報に開示されている化学式(iv)の化合物は、Y位置にヘテロ原子の酸素又は硫黄を導入することで、三級アミンの正孔輸送特性を維持しながら、耐熱性・安定性を向上させている。しかし、その発光効率については、従来のトリフェニルアミン多量体と同じ程度の特性しか示していない。

【0011】上記課題を解決するために、この発明では、高い発光輝度、発光効率であって、耐熱性の高い長寿命の有機EL素子を提案することを目的とする。

【0012】また、このような有機EL素子等の発光ドーピング材料や電子輸送材料などとして優れた有機化合物を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、電極間に、少なくとも1層の有機化合物層が形成された有機EL素子において、前記有機化合物層が、下記化学式(1)

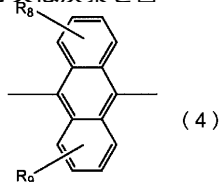
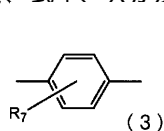


7

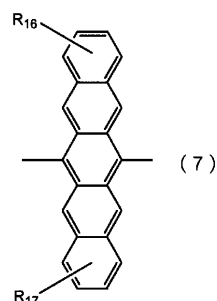
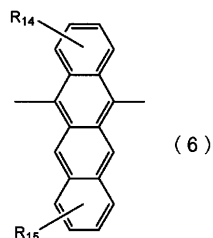
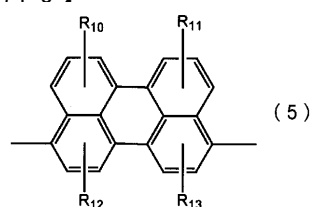
8

に示す構造で表され、式中、Xが炭素C又は炭素を含む特性基、Arが1以上の芳香環又は縮合芳香族環を含み、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は任意の特性基であるアクリジン誘導体化合物を含むことを特徴とする。

【0014】本発明の他の特徴は、有機EL素子の有機化合物層が、上記化学式(1)に示す構造のアクリジン誘導体化合物であって、式中、Xが炭素C又は炭素を含む*



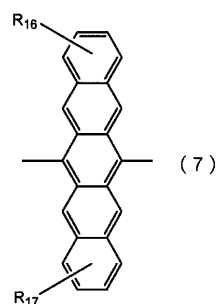
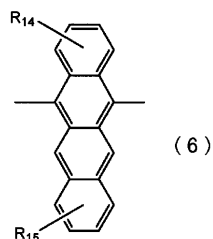
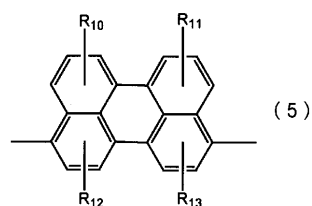
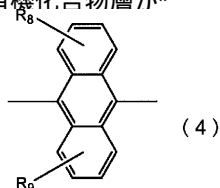
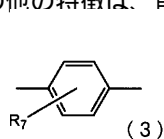
【化10】



中の(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及び(7)の内のいずれかに示される基であるアクリジン誘導体化合物を含むことである。

【0015】本発明の別の特徴は、前記有機化合物層が、少なくとも発光層と一方の電極から前記発光層に電子を輸送する電子輸送層とを備え、該電子輸送層が、上記アクリジン誘導体化合物を含むことである。

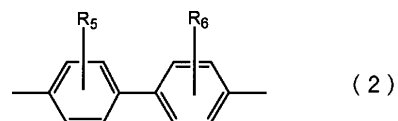
【0016】本発明の他の特徴は、前記有機化合物層が*



中の(3)、(4)、(5)、(6)及び(7)の内のいずれかで示される基であるアクリジン誘導体化合物を含むことである。

*む特性基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は任意の特性基であり、Arが、下式

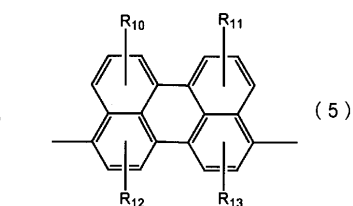
【化9】



*少なくとも発光層を備え、該発光層へのドーピング材料が、上記アクリジン誘導体化合物を含むことである。

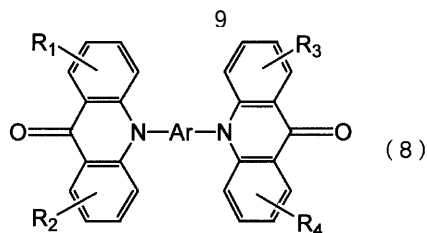
【0017】本発明の更に別の特徴は、有機化合物層が、上記化学式(1)に示す構造のアクリジン誘導体化合物であって、式中、X及び R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 が任意の特性基であり、Arが下式

30 【化11】



【0018】本発明の他の特徴に係る有機化合物は、下記化学式(8)

50 【化12】



に示す構造であり、式中 Ar は、1 以上の芳香環又は縮合芳香族環を含み、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は任意の特性基である。

【0019】本発明では、以上の式(1)～(8)において、 $R_1 \sim R_{17}$ は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。さらには、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオアルキル基、チオアリール基、チオアリール基、スルホン基、ホスホリル基、カルボキシ基、カルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルコキシ基、シアノ基、アルキン基、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルデヒド基、スルホニル基、アミノ基等などが使用可能である。

【0020】また、X として説明した炭素(C)又は炭素を含む特性基は、例えば $R' - C - R$ (R は任意であるが、例えば上記 $R_1 \sim R_{17}$ と同じ特性基が適用可能である)や、カルボニル基($C=O$)である。

【0021】以上のような本発明に係るアクリジン誘導体化合物は、全てアクリジン環の2量体構造を備えた嵩高い有機化合物であり、熱安定性が高く結晶化が阻害されるためガラス転移温度が高い。従って、有機EL素子の耐熱性が向上し、長寿命化できるという効果が得られる。また、上述の式(i)、(ii)、(iii)のような単独のアクリジン化合物は、平面的構造であるため凝集しやすいが、本発明のアクリジン誘導体化合物は、式(1)及び(8)の Ar で示される位置において、立体障害により分子構造内にねじれが導入されているため、有機EL素子などにおいて薄膜化して用いた場合、膜内での分子同士の凝集が起こりにくく、更に一層、熱安定性が向上し、有機EL素子の長寿命化に寄与する。

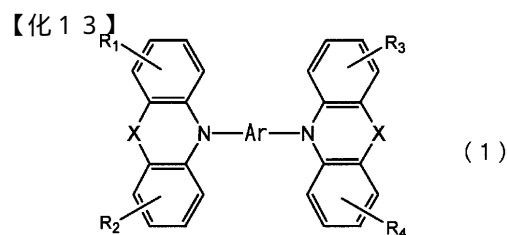
【0022】また、アクリジン環は、発光性があり、蛍*

*光材料や染料材料の構成材料として知られているが、本発明においては、式(1)の X (アクリジン環の9位)に炭素C又は炭素を含む特性基を導入することで、 π 電子系の共役結合の広がりや分子の LUMO、HOMO 軌道準位を変え、キャリア輸送特性や電極との接合障壁高さを制御できる。そして、所望の電子輸送性能や発光特性を得ることを可能としている。特に、例えば、式(8)に示すように、X 位置にカルボニル基($C=O$)等の電子吸引性基を導入することで、電子輸送特性の高い化合物が得られている。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いてこの発明の好適な実施の形態(以下実施形態という)について説明する。

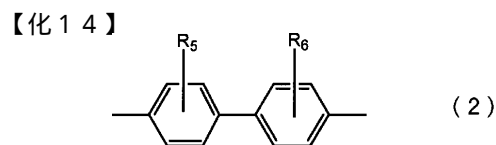
【0024】まず、有機EL素子の有機化合物層材料として用いられる本発明に係るアクリジン誘導体化合物について説明する。このアクリジン誘導体化合物は、下記化学式(1)



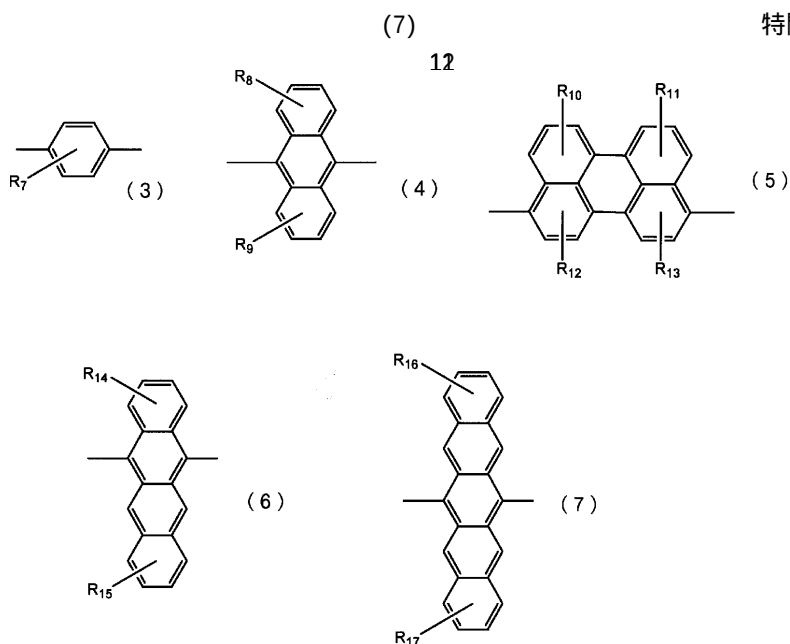
に示す基本骨格を備える。

【0025】(I)本発明の第1のアクリジン誘導体化合物は、上記化学式(1)中、X が炭素C又は炭素を含む特性基、Ar が1以上の芳香環又は縮合芳香族環を含む。

【0026】(II)本発明の第2のアクリジン誘導体化合物は、上記化学式(1)中、X が炭素C又は炭素を含む特性基であり、Ar が、下式



【化15】

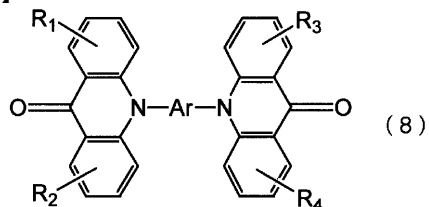


中の(2)、(3)、(4)、(5)、(6)及び(7)で示されるビフェニル、フェニル、アントラセン、ペリレン、ナフタセン、ペンタセンのいずれかの基を備える。

【0027】上記(I)、(II)の化合物において、Xとして挙げた炭素(C)又は炭素を含む特性基とは、例えば $R' - C - R$ (R, R' は任意：後述する $R_1 \sim R_{17}$ と同じ特性基が適用可能)、カルボニル基($C=O$)等である。

【0028】(III)本発明の第3のアクリジン誘導体化合物は、下記化学式(8)

【化16】



に示すように、上記式(1)のXがカルボキシル基(C

$=O$)で置換された構造である。ここで、式(8)中、Arは、1以上の芳香環又は縮合芳香族環を含み、例えば上式(2)~(7)のような基よりなる。

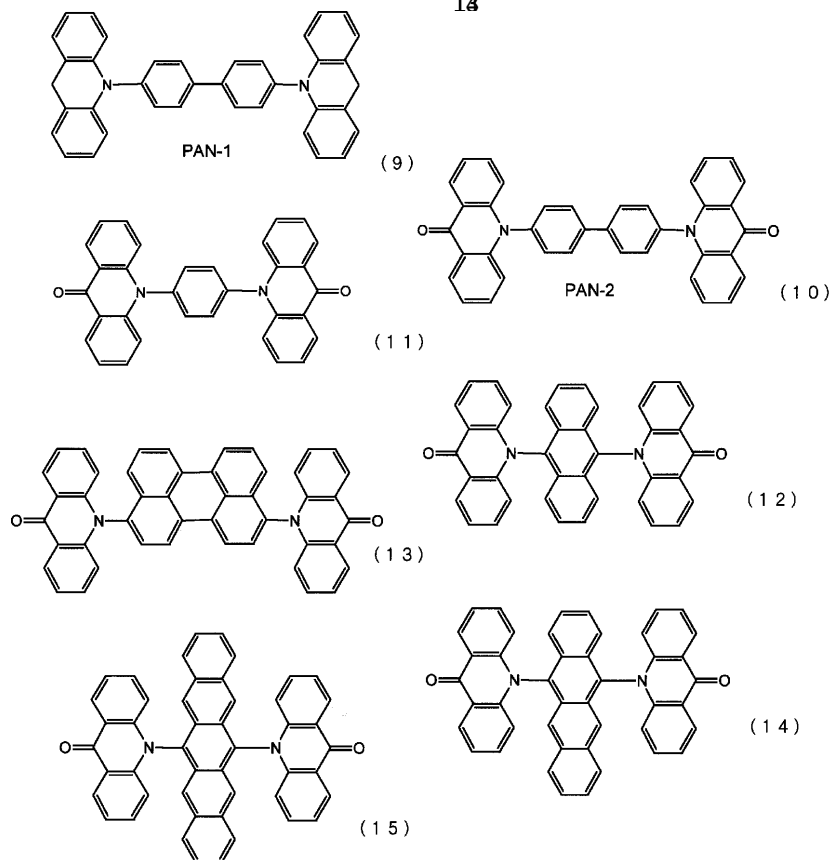
【0029】また、以上の式(1)~(8)において、 $R_1 \sim R_{17}$ は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルコキシ基、あるいは置換または未置換のアリール基を表す。さらには、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオアルキル基、チオアリール基、チオアリール基、スルホン基、ホスホリル基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルコキシ基、シアノ基、アルキン基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、アルデヒド基、スルホニル基等などが使用可能である。

【0030】これら本発明のアクリジン誘導体化合物は、例えば下記化学式(9)~(15)

【化17】

(8)

13



に示す構造が具体例として挙げられる。例えば、化学式 (9) 及び (10) の化合物では、上記一般構造式 (1) 中の Ar として、式 (2) のビフェニル基が導入されている。また、化学式 (9) は、アクリジン環の X に炭素 C (CH_2) が導入され、化学式 (10) ~ (15) は、アクリジン環の X にカルボキシル基が導入されている。

【0031】(IV) 本発明の第 4 のアクリジン誘導体化合物は、上記化学式 (1) に示す構造のアクリジン誘導体であって、式中、X は任意の特性基、Ar は上式 (3)、(4)、(5)、(6) 及び (7) の内のいずれかで示される基で表される。X としては、炭素 (C)、又は炭素を含む特性基、例えば $\text{R}' - \text{C} - \text{R}$ (R、R' 任意：例えば後述する $\text{R}_1 \sim \text{R}_{17}$ と同じ)、カルボニル基 ($\text{C} = \text{O}$) の他、S、O、N 等も適用できる。

【0032】次に本発明の有機 EL 素子について説明する。図 1 は、有機 EL 素子の概略構成を示している。有機 EL 素子は、透明基板 10 上に第 1 電極 12 と、電界の印加により発光する有機化合物層 20 と第 2 電極 14 とが順に積層されて構成されている。

【0033】透明基板 10 としては、ガラス基板、透明セラミックス基板、ダイヤモンド基板等を用いることができる。第 1 電極 12 としては、高い光透過性および導電性を有する透明電極が用いられ、例えば、ITO (Indium Tin Oxide)、 SnO_2 、 In_2O_3 、ポリアニリン等の薄膜材料を用いることができる。

【0034】有機 EL 素子において、有機化合物層 20 は、電界の印加により発光する部位であり、例えば発光層の単層構造、電子輸送層と発光層又は正孔輸送層と発光層の 2 層構造、正孔輸送層と発光層と電子輸送層の 3 層構造などから構成できる。また、更に他の機能層が設けられていても良く、単層、多層どちらで構成される場合もあり、有機化合物層 20 の厚みは、例えば数十から数百 nm である。図 1 の例では、有機化合物層 20 は、第 1 電極 12 と第 2 電極 14 との間に、正孔輸送層 22、発光層 24、電子輸送層 26 が形成されている。そして、本実施形態では、この有機化合物層 20 の材料として上述の (I) ~ (IV) のようなアクリジン誘導体化合物を用いる。

【0035】有機化合物層 20 の上に形成されている第 2 電極 14 としては、例えば、LiF/Al 積層体、Al-Li 合金、Mg、Ag、Mg-Ag 合金等の金属電極を用いることができる。

【0036】以上のような構成の有機 EL 素子では、第 1 電極 12 を陽極として、第 2 電極 14 を陰極として用い、陽極から注入される正孔を正孔輸送層 22 が発光層に輸送し、陰極から注入される電子を電子輸送層 26 が高効率に輸送することで有機化合物層 20 に正孔及び電子が注入され、発光層 24 の層内で正孔と電子が再結合し、発光材料が励起されて蛍光が得られる。

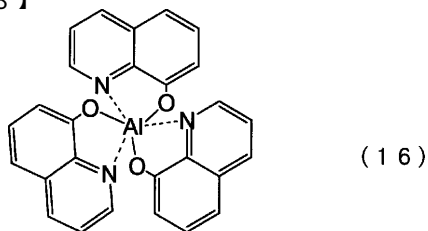
【0037】本実施形態では、図 1 のように有機化合物層 20 が、少なくとも発光層 24 と電子輸送層 26 とを備えている場合に、この電子輸送層 26 の材料として、

上記本発明に係るアクリジン誘導体化合物を用いることができる。本発明に係るアクリジン誘導体化合物は、アクリジン環のX位置(9位)に導入する置換基により分子に選択的にキャリア輸送性を与えることができる。そして、X位に炭素や、炭素を含む特性基、特に電子吸引基であるカルボニル基($C=O$)を導入すると、良好な電子輸送特性を示すためである。また、 $C=O$ のような電子吸引基を導入すると、電子注入・移動に関係する分子のLUMO準位が低下し、陰極14として例えばA1を用いた場合、このA1からの電子注入を容易とすることが可能となる。

【0038】本実施形態において、電子輸送層材料としては、例えば、上記化学式(9)~(15)に示するような化合物が採用可能であり、中でもXにカルボキシル基が導入されている式(10)に示するような化合物などは、優れた特性を示す。また、本発明の化合物は、アクリジン環が2量化されていると共に、分子中にねじれが導入されているため、熱安定性に優れ、かつ分子間同士での凝集が起こりにくい。従って、高い電子輸送性能を長期間維持できるとともに、有機EL素子の劣化の一要因である駆動による素子温度上昇に対する安定性に優れることで、結果として素子の輝度半減寿命を延ばすことを可能とする。

【0039】電子輸送層26として本発明の化合物を用いる場合において、発光層24としては、薄膜状態において高い蛍光量子収量を与える化合物、例えば、オキサチアゾール、フェナントレン、トリアゾール、キナクリドン、ルブレン、クマリンもしくはそれらの誘導体、あるいは、8-ヒドロキシキノリンなどのキノン誘導体とアルミニウム、亜鉛、ベリリウムなどの金属錯体を単独または組み合わせて用いることができる。一例としては、下式(16)

【化18】



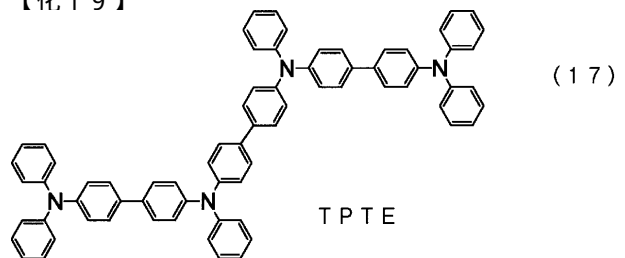
A1q3

に示するようなA1q₃を用いることができる。

【0040】正孔輸送層22をさらに用いる場合には、正孔輸送層としては、芳香族第3級アミン、ヒドラゾ

ン、カルバゾール、またはそれらの誘導体を用いることができる。ここで芳香族第3級アミンは、例えば、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(α -NPD)などのトリフェニルアミンやその多量体、または、分子内にスピロセンターを有する化合物や、トリアリールアミンなどの、いわゆる、 π 電子系スターバースト分子であってもよい。一例としては、下式(17)

【化19】



に示するようなTPTEを用いることができる。

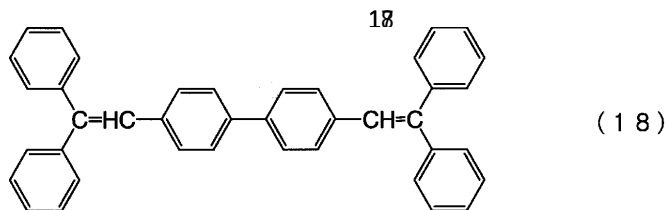
【0041】また、陰極である第2電極14としては、LiF/Alの積層体、陽極である第1電極12としてはITOなどを用いることができる。

【0042】また、本実施形態において、上記本発明のアクリジン誘導体化合物は、式(1)及び(8)中のArとアクリジン環とが結合しても、アクリジン環(特にアクリドン環)が本来持つ強い蛍光性が結合によって失われずに維持されるため、溶液中に分散させた場合に強い蛍光を示す。従って、発光層24へのドーピング材料として用いることもできる。例えば、上記化学式(9)~(15)に示するような化合物は、発光層へのドーピング材料としても採用可能であり、化学式(10)に示す化合物等は優れている。ここで、上述のように本発明のアクリジン誘導体化合物は、2量体の効果と、ねじれ構造導入の効果とにより、分子の熱安定性が向上し、かつ膜の会合・凝集が確実に防止されるため、ドーパントとして用いることで結果として高い発光効率で長寿命の有機EL素子を得ることを可能とする。

【0043】ドーパントとして本発明の化合物を用いる場合において、このアクリジン誘導体は、青から緑色の領域での発光を示すため、発光層24のホスト材料としては、青から緑色発光する材料であれば用いることができる。例えば、ジスチリルアリーレン誘導体である下式(18)

【化20】

(10)



DPVBi

に示すようなDPVBiを用いることができる。また、その耐熱性を向上させるためにスピロ構造を付加したspiro-DPVBi等が使用できる。また、青色発光するピラゾロキノリン誘導体、オキソジアゾールZn錯体、ベンゾオキサゾールZn錯体、キノリノール系錯体などを単独または組み合わせて用いることができる。

【0044】正孔輸送層22を形成する場合、正孔輸送材料としては、芳香族第3級アミン、ヒドラゾン、カルバゾール、または、それらの誘導体を用いることができる。芳香族第3級アミンは、例えば、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(α -NPD)などのトリフェニルアミンやその多量体、または、分子内にスピロセンターを有するものや、*

*トリアリールアミンなどの、いわゆる、 π 電子系スターバースト分子であってもよい。一例としては式(17)に示すTPTEを使用可能である。

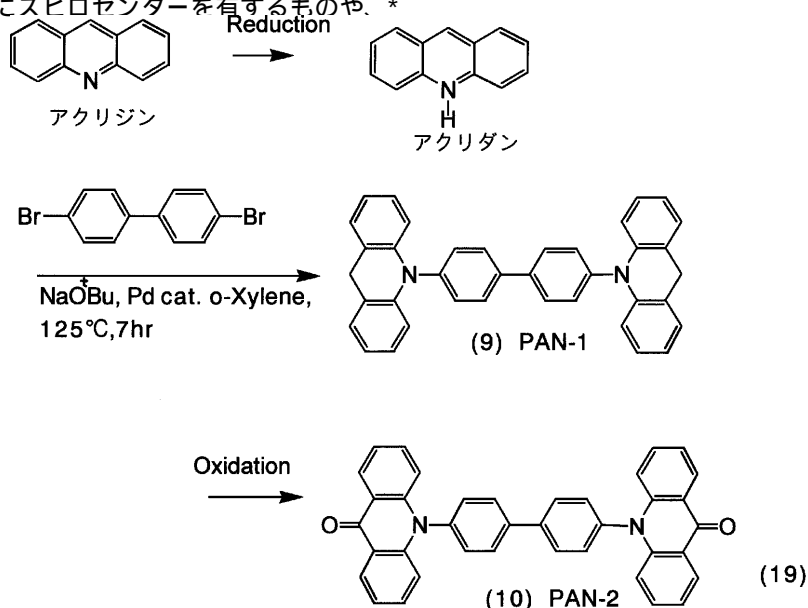
【0045】電子輸送層26としては、上記式(16)に示すAlq₃を用いることができる。また、陰極である第2電極14としては、LiF/Alの積層体、陽極である第1電極12としてはITOなどを用いることができる。

【0046】

【実施例】[実施例1：有機材料の合成]実施例1として上述の化学式(10)に示すアクリドン誘導体化合物(PAN-2)の合成手順を下記反応式(19)に従って説明する。

【0047】

【化21】



LAH[LiAlH₄] 13mmolをEt₂O 5mlと混ぜ合わせ、ここにアクリジン(Acridine) 5.6mmolを溶かしたPhCH₃溶液 8mlを徐々に加えた。そのまま18時間攪拌し、後処理を行ってアクリダン(Acridane)の粗生成物を得た。カラムクロマトグラフィ(ヘキサン：CH₂Cl₂ = 3：1)によりアクリダンを収率78%で得た。

【0048】得られたこのアクリダン5.7mmolと、p,p'-ジブロモビフェニル(p,p'-Dibromobiphenyl) 3mmol、NaO^tBu(t-ブトキシドナトリウム(sodium t-butoxide))をo-キシレン(o-Xylene) 10mlに混ぜ、そこPd触媒を0.2ml(0.

088mol%)加えた。125℃で7時間反応させ、抽出操作を行って式(9)に示される化合物(PAN-1)の粗生成物(黄土色固体)を得た。これをベンゼンで再結晶化し、式(9)の化合物(白色固体)を収率70%で得た。TLC、HPLCで単一物であることを確認し、構造決定はNMRで行った。融点(mp.)は、490℃以上であった。なお、300℃以上になると結晶がだんだんと黒ずんできて確認された。

【0049】次に、O₂雰囲気、得られた上記式(9)の化合物(PAN-1)を0.40mmol、相間移動触媒として水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム(Benzyltrimethylammonium Hydroxide)を1.30

mmol $\times$ 5 (1.30mmolを合計5回、6時間毎に添加)、ベンゼン20ml、50%NaOH水溶液を5mlとを混ぜ、70℃で、2日間保持した。その後、溶媒をベンゼンのみにし、上記相間移動触媒1.30mmolを6時間毎に添加し、この添加作業を5回行った。その結果、粗生成物には3成分が含有されていたが、相対的には式(10)に示す目的化合物(PAN-2)が多く得られていることが確認された。この粗生成物をカラムクロマトグラフィにより分離することで式(10)の化合物を収率54%で得た。また、得られた化合物が実際に式(10)で示されている構造であることは、MS(質量分析)、TLC(薄層クロマトグラフィ)、IR(赤外線吸収スペクトル)により確認された。融点(mp.)は、490℃以上であった。

【0050】[実施例2：有機EL素子の電子輸送層として利用]

(2-1：素子の作製) 実施例2に係る有機EL素子について以下説明する。実施例2では、有機EL素子の電子輸送層として本発明に係るアクリジン誘導体化合物(式(9)及び(10)に示すPAN-1、PAN-2)を用いて有機EL素子を作製している。以下、図2を参照して説明する。

【0051】基板として、陽極12となるITOがパターンニングされているガラス基板10を用いた。このITO付基板を有機アルカリ洗浄剤セミコクリーン56(フルウチ化学)、純水、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄後、ITO表面の有機汚染物質を除去するために、UVオゾン処理を行い、すばやく蒸着装置にセットした。

【0052】次に、真空中で有機化合物層用のマスクを装着後、カーボンつつば加熱により、有機化合物層20として、正孔輸送層22[トリフェニルアミンの4量体：TPTE]を60nm、発光層24[キノリノールアルミ錯体(A1q₃)]を40nm、電子輸送層26[本発明のアクリジン誘導体化合物]20nm、この順で成膜した。成膜レートは2~6nm/minで行った。アクリジン誘導体化合物としては、上述の式(9)に示す化合物(PAN-1)と、カルボニル基がアクリジン環の9位(X)に置換された上述の式(10)に示すしたPAN-2をそれぞれ用いた。

【0053】次に、真空中でマスクを陰極用に代え、LiFをTaポートから3nm/min、AlをPBNルツボから10nm/minの堆積速度で、それぞれ、0.5nmと160nm成膜し、陰極14を得た。なお、ここで、陰極14を構成するLiF層は、正確には電子注入層として機能している。各膜の成膜は、真空度は、 5×10^{-7} Torr以下で行った。

【0054】また比較例1として、電子輸送層がA1q₃の有機EL素子を作製した。この素子は、有機化合物層がTPTE/A1q₃から構成されていることを除

き、他は全て上記実施例2の素子と同じ条件で作製した。

【0055】(2-2：特性評価) 上述の方法で作製した有機EL素子について、十分に窒素置換したチャンバー内において、注入電流密度と発光輝度、印加電圧と発光輝度の関係を測定し、発光効率についても算出した。また、初期輝度が3100cd/m²になるように電流を注入し、輝度の駆動電圧依存性も測定した。

【0056】評価結果は、図4~図7に示す通りである。これらの有機EL素子は、すべて発光層(A1q₃)24からの緑色発光が得られた。比較例1では、A1q₃が発光層と電子輸送層を兼ねており、図4に示されるように立ち上がり電圧が4Vである。これに対し、実施例2に係るPAN-2を電子輸送層に用いた素子では、比較例1とほぼ同じ立ち上がり電圧を達成しており、A1電極から電子が十分アクリジン誘導体輸送層26に注入され、発光層24に輸送されていることが分かる(図4)。

【0057】発光輝度と印加電圧の特性について見ると、図5に示すように、化合物PAN-2を電子輸送層に用いた実施例2の素子では、10000cd/m²以上の発光輝度が得られている。この特性は、実用レベルにあるA1q₃を用いた比較例1の素子と全く遜色ない高い特性であり、PAN-2を電子輸送層に用いて、電子がA1電極からPAN-2に注入され、発光層A1q₃まで輸送されていることがわかる。

【0058】実施例2のもう一つの例である電子輸送層にPAN-1を用いた有機EL素子は、やや駆動電圧が高いが、電子注入・輸送の機能を果たしていることがわかる(図4、5)。

【0059】次に、発光輝度-電流密度特性について見ると、図6に示すように、実施例2に係るPAN-2を電子輸送層として用いた素子では、比較例1のA1q₃を電子輸送層として用いた素子に比べて、発光輝度が高く、発光効率が高いことが分かる。

【0060】さらに、図7に示すように、初期輝度を3100cd/m²としたときの輝度の半減寿命については、比較例1が4時間であるのに対し、実施例2に係るPAN-2、PAN-1のいずれの電子輸送層を有する素子においても、18~20時間程度の半減寿命を示した。従って、本実施例2の素子により、実用輝度において、問題のない程度の安定性が得られることが確認できた。

【0061】上述のように、本実施例2のアクリジン誘導体化合物は、アクリジン環の9位(構造式(1)のX位)が、電子吸引基であるカルボニル基(C=O)で置換されており、良好な電子輸送特性を示す。また、このC=Oの電子吸引基の効果で、電子の注入・移動に関係するLUMO準位が低下し、A1電極からの電子の注入が容易になる。従って、実用的な電子輸送性を示すA1

q_3 を用いて構成した比較例 1 の素子と同等の特性が得られる。

【0062】また、本実施例 2 のアクリジン誘導体化合物は、アクリジン環が上記式(9)、(10)においてビフェニルの両端に結合した 2 量体構造であり、これらの化合物では、ビフェニルの中心の炭素-炭素結合がねじれているため、分子間同士で凝集しにくい構造をとっており、熱的な安定性に優れる。従って、素子の劣化の一要因である素子駆動中の素子温度上昇に対する安定性に優れ、素子の半減寿命が延びる。

【0063】[実施例 3:有機 EL 素子のドーピング材料として利用]実施例 3 では、有機 EL 素子の発光層のドーピング材料として本発明に係るアクリジン誘導体化合物(PAN-2)を用いて有機 EL 素子を作製している。以下、図 3 を参照して説明する。

【0064】(3-1:素子の作製)基板として、実施例 2 にて説明したものと同一洗浄済みITO付きガラス基板 10 を用いた。次に、真空中で有機化合物層用のマスクを装着後、カーボンるつぽ加熱により、有機化合物層として、まず、正孔輸送層 22 [TPTE]を 60 nm 形成した。続いて、発光層 24 においては、式(18)に示すジスチルアリーレン誘導体[DPVBi]をホスト材料とし、ドーピング材料として上述の式(10)に示すアクリジン誘導体化合物[PAN-2]を用いた。そして、正孔輸送層 22 を形成後、DPVBi と PAN-2 が体積比で 100:1 になるように 20 nm 形成し、次に、ジスチルアリーレン誘導体[DPVBi]のみを 20 nm 形成した。引き続き電子輸送層 26 [アルミキノリノール錯体(Alq₃)]を 20 nm 成膜した。

【0065】更に、真空中でマスクを陰極用に換え、陰極 14 を形成した。具体的には、LiF 電子注入層を Ta ボートから 2 nm/min で 0.5 nm し、次に、Al を PBN ルツボから 10 nm/min の堆積速度で 160 nm 形成した。各膜の成膜条件として、真空度は、 5×10^{-7} Torr 以下で行った。

【0066】比較例 2 として、発光層にドーパントが入っていない素子、つまり有機化合物層が TPTE (正孔輸送層)/DPVBi (発光層)/Alq₃ (電子輸送層) から構成される有機 EL 素子を作製した。なお、発光層にドーパントを含まない以外は上記実施例 3 の素子と同一条件で形成されている。

【0067】(3-2:特性評価)上述の方法で作製した有機 EL 素子について、実施例 2 と同様に、初期特性と素子の半減寿命を測定した。実施例 3 では、EL のピーク波長が 460 nm、比較例 2 では 470 nm の青色でいずれの素子も高輝度の発光が得られた。

【0068】しかし、比較例 2 の素子は、11 mA/cm²の注入電流密度で発光輝度が 115 cd/m²で印加電圧が 6.9 V であるのに対し、実施例 3 の素子は、1*50

*1 mA/cm²で発光輝度が比較例 2 の 2 倍以上の 269 cd/m²で印加電圧が 7.0 V であった。

【0069】また、初期輝度を 3100 cd/m²としたときの輝度の半減寿命も、比較例 2 の素子が 1 時間であるのに対して、この実施例 3 の素子は、5 時間以上に延びていた。

【0070】以上のことから実施例 3 の素子では、発光効率が向上したため、低電流密度での素子駆動が可能になったことと、ドーピング材料(PAN-2)がフェニルアクリドンの 2 量体化による熱的安定性の向上の効果と、ビフェニル基中央の炭素-炭素結合部のねじれによる会合・凝集の防止の効果とにより、ドーパントの会合や凝集による発光輝度低下が起こらず、その結果、素子の寿命が延びることが分かる。

【0071】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係るアクリジン誘導体化合物は、式(1)及び(8)において Ar で示されるビフェニル等の芳香環又は芳香族縮合環と、アクリジン環とが結合しても、アクリジン環が持っている強い蛍光性の特性が維持されるため、発光層ドーピング材料として優れた効果を発揮する。

【0072】また、アクリジン環の 2 量体化による熱的安定性の向上の効果と、式(1)及び(8)中の Ar 位置で分子構造にねじれが導入されるため、このような分子を用いた薄膜において、会合や凝集が起こることを防止でき、有機 EL 素子の材料として用いた場合に素子寿命を長くすることが可能となる。

【0073】さらに本発明に係るアクリジン誘導体化合物は、式(1)中の X に導入する特性基に応じてキャリア輸送特性などを制御でき、例えば、式(8)などに示すようにカルボニル基等の電子吸引性の特性基を採用することにより、非常に優れた電子輸送機能を発揮させることができる。このため、本発明のアクリジン誘導体化合物を有機 EL 素子の電子輸送層に用いることで、長期間安定して電子輸送機能を発揮させることができ、寿命が長く、かつ高輝度・高効率の発光が可能な有機 EL 素子を得ることが可能となる。

【0074】さらに、本発明に係るアクリジン誘導体化合物では、式(1)及び(8)中の Ar で示される芳香環又は芳香族縮合環とアクリジン環が結合しても、アクリジン環が本来持つ強い蛍光性が失われずに維持される。その上、2 量体化の効果と、ねじれ構造導入の効果とにより、分子の熱安定性が向上し、膜の会合・凝集が確実に防止されるため、有機 EL 素子の発光層へのドーピング材料として用いることにより、高い発光効率で長寿命の有機 EL 素子を得ることを可能とする。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 有機 EL 素子の構成を示す図である。

【図 2】 実施例 2 に係る有機 EL 素子の構成を示す図である。

【図3】 実施例3に係る有機EL素子の構成を示す図である。

【図4】 実施例2及び比較例1の有機EL素子の電流密度-印加電圧特性を示す図である。

【図5】 実施例2及び比較例1の有機EL素子の発光輝度-印加電圧特性を示す図である。

【図6】 実施例2及び比較例1の有機EL素子の発光*

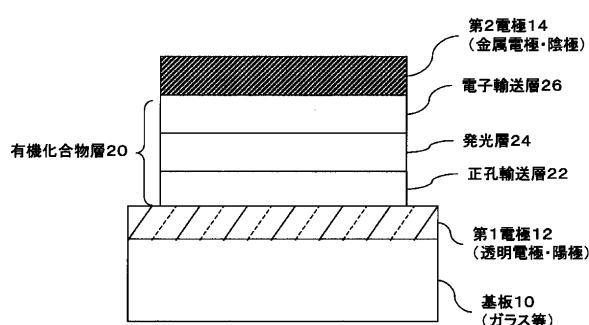
*輝度-電流密度特性を示す図である。

【図7】 実施例2及び比較例1の有機EL素子の発光輝度の駆動時間依存性を示す図である。

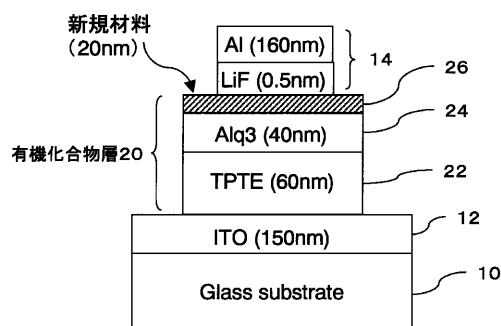
【符号の説明】

10 透明基板、12 第1電極（陽極）、14 第2電極（陰極）、20 有機化合物層、22 正孔輸送層、24 発光層、26 電子輸送層。

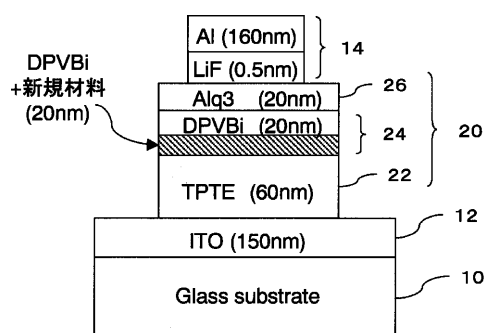
【図1】



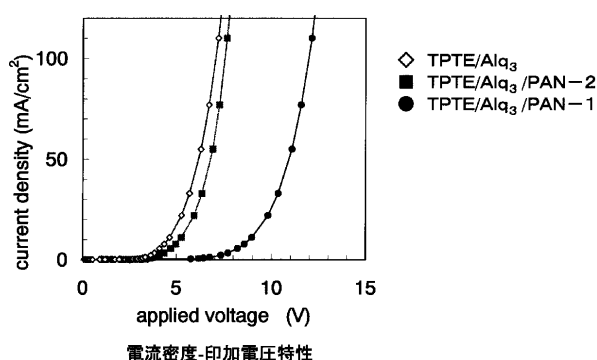
【図2】



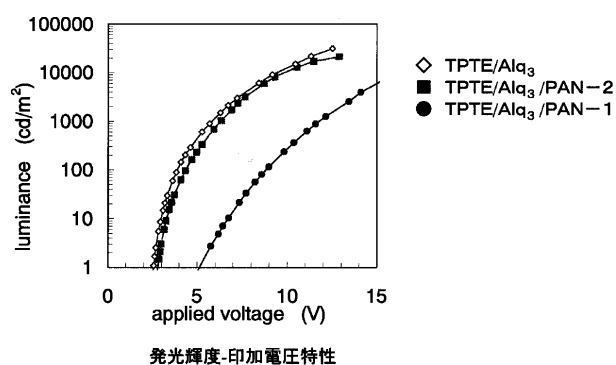
【図3】



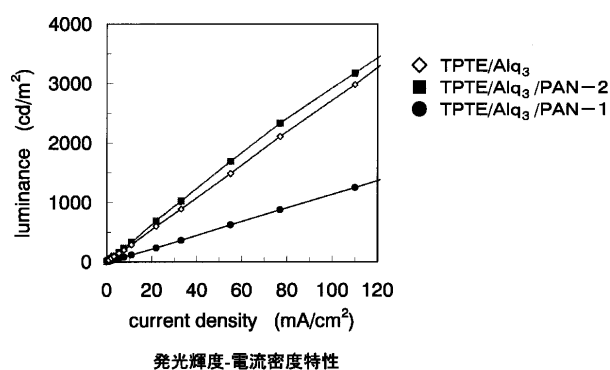
【図4】



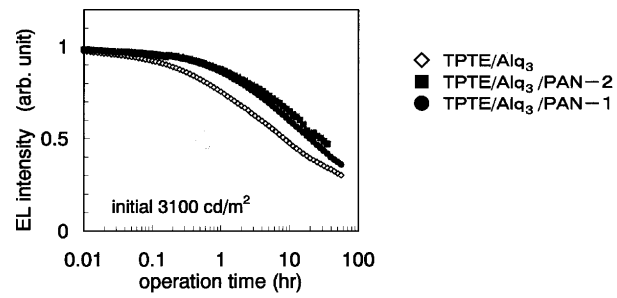
【図5】



【図6】



【図7】



発光輝度の駆動時間依存性

フロントページの続き

(72)発明者 時任 静士
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 多賀 康訓
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 木村 真
愛知県名古屋市港区八百島2 - 401
(72)発明者 沢木 泰彦
愛知県日進市岩崎町石兼56 - 404
Fターム(参考) 3K007 AB05 EB00

专利名称(译)	使用吡啶衍生化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2001244076A	公开(公告)日	2001-09-07
申请号	JP2000056408	申请日	2000-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社豊田中央研究所		
申请(专利权)人(译)	株式会社豊田中央研究所		
[标]发明人	藤川久喜 三浦篤志 時任静士 多賀康訓 木村真 沢木泰彦		
发明人	藤川 久喜 三浦 篤志 時任 静士 多賀 康訓 木村 真 沢木 泰彦		
IPC分类号	H01L51/50 C07D219/14 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/14.B C07D219/14 C09K11/06.645 H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K007/AB05 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD69 3K107/DD74 3K107/DD78		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种有机化合物，该有机化合物可用于实现具有长寿命并且能够发出高亮度和高效率的有机EL元件等。cr啶衍生物化合物可用作有机EL器件的有机化合物层的材料，其中在电极之间形成至少一个有机化合物层。该化合物作为发光层掺杂材料或电子传输层材料特别优异，并且具有以下化学式(1)：[化学22]式中，X为碳C或含碳的特征基团(R-C-R₃₉；C=O等)，Ar由下式表示：[化学24]它是(2)至(7)中任何一个所示的组。注意，R₁至R₁₃是可选的特征基团(例如，H，卤素，烷基，芳基等)。由于the啶环的二聚体结构和引入的扭曲，其具有高的热稳定性和高的聚集抑制功能，并且即使变成二聚体，becomes啶环也不会丧失其强荧光。此外，通过将吸电子基团引入X中，可以表现出优异的电子传输性能。

