

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4223208号
(P4223208)

(45) 発行日 平成21年2月12日 (2009. 2. 12)

(24) 登録日 平成20年11月28日 (2008. 11. 28)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 B

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

H O 5 B 33/14 A

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-341194 (P2001-341194)
(22) 出願日 平成13年11月6日 (2001. 11. 6)
(65) 公開番号 特開2003-142271 (P2003-142271A)
(43) 公開日 平成15年5月16日 (2003. 5. 16)
審査請求日 平成16年10月29日 (2004. 10. 29)

前置審査

(73) 特許権者 394013644
ケミプロ化成株式会社
兵庫県神戸市中央区京町8 3 番地
(74) 代理人 100094466
弁理士 友松 英爾
(74) 代理人 100116481
弁理士 岡本 利郎
(72) 発明者 城戸 淳二
山形県米沢市中央二丁目6番6号 サンロ
ード米沢中央408

審査官 池田 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マクロ環状化合物からなる有機E L素子用電子輸送性材料、及びこれを用いた有機E L素子

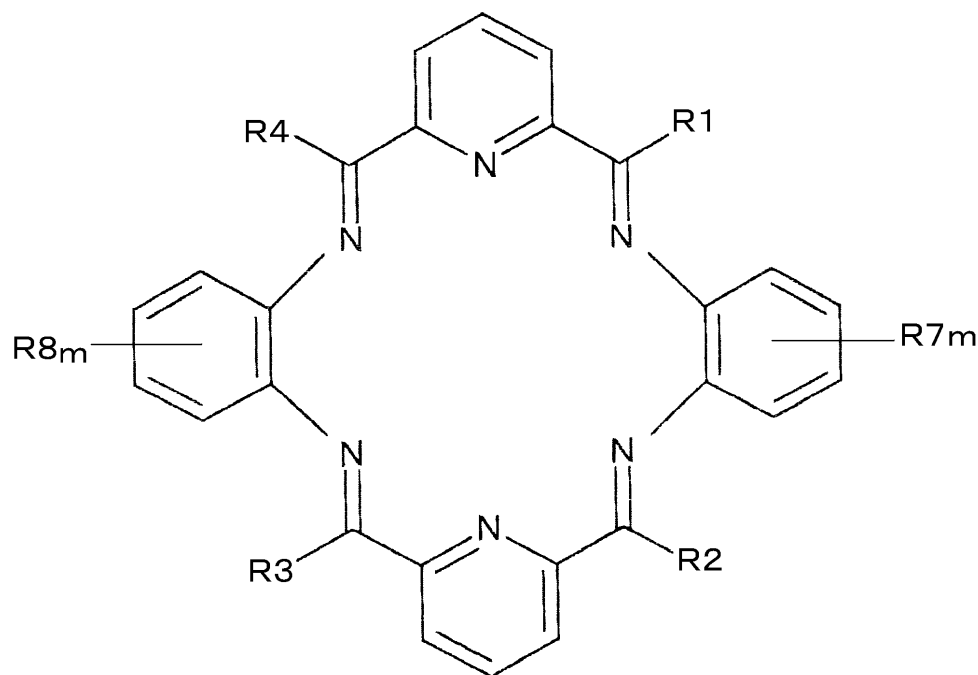
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で示されるマクロ環状化合物からなる有機E L素子用電子輸送性材料

。

【化 1】



(式中、R 1 ~ R 4、R 7 ~ R 8 は、互いに独立に、水素、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。m は 1 ~ 4 の整数を表し、m が 2 ~ 4 の場合における R 7 及び R 8 の複数の置換基は、互いに同一でも異なってもよく、また、隣接する置換基同士が一緒になってベンゼン環を形成していてもよい。)

【請求項 2】

請求項 1 記載の有機 E L 素子用電子輸送性材料を電子輸送層に用いたことを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 3】

前記電子輸送層に金属をドーピングしたことを特徴とする請求項 2 記載の有機 E L 素子。

【請求項 4】

請求項 1 記載の有機 E L 素子用電子輸送性材料を陰極バッファ層に用いたことを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 5】

前記陰極バッファ層に金属をドーピングしたことを特徴とする請求項 4 記載の有機 E L 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、マクロ環状化合物からなる新規な有機 E L 素子用電子輸送性材料、及びこれを用いた有機 E L (エレクトロルミネッセンス) 素子に関する。

【0002】

【従来技術】

有機 E L 素子の発光は、陽極や陰極のそれぞれから注入された正孔と電子が有機層内を移動し、再結合した際に得られる励起エネルギーを発光エネルギーに変換することによって得られる。

電極からの正孔又は電子の入り易さが高輝度、高効率に関係しており、これまでこれらを改善するための多くの研究が行われてきた。例えば陽極側に銅フタロシアニンやスターバーストアミン等が用いられ、陰極側にはオキシシ(8-ヒドロキシキノリン)のアルカリ金属塩等が用いられてきた。特に陰極側で用いられるアルカリ金属塩については、中心金

属が精製の際に配位子から外れてしまったり、素子作成の際に高い真空度を必要とし、必ずしも扱い易い材料ではなかった。

一方、前記一般式(1)で示されるマクロ環状化合物は、例えば「Chemical Communication 1970, 1682頁」に記載されているように本出願前公知である。しかしながら、これらの化合物を電子輸送性材料に用いた例は、本発明者の知る限り皆無である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、マクロ環状化合物からなる新規な有機EL素子用電子輸送性材料、及びこれを用いた有機EL素子の提供を目的とする。

10

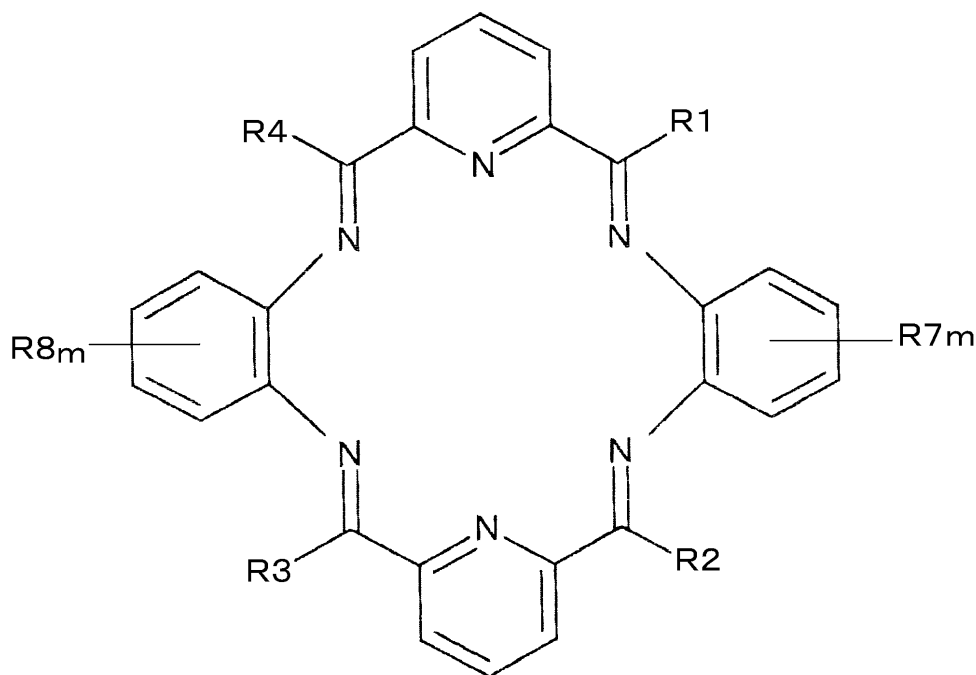
【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、次の1)～5)の発明(以下、本発明1～5という。)によって解決される。

1) 下記一般式(1)で示されるマクロ環状化合物からなる有機EL素子用電子輸送性材料。

【化2】



20

30

(式中、R1～R4、R7～R8は、互いに独立に、水素、炭素数1～4のアルキル基を表す。mは1～4の整数を表し、mが2～4の場合におけるR7及びR8の複数の置換基は、互いに同一でも異なってもよく、また、隣接する置換基同士が一緒になってベンゼン環を形成していてもよい。)

40

2) 1)記載の有機EL素子用電子輸送性材料を電子輸送層に用いたことを特徴とする有機EL素子。

3) 前記電子輸送層に金属をドーピングしたことを特徴とする2)記載の有機EL素子。

4) 1)記載の有機EL素子用電子輸送性材料を陰極バッファ層に用いたことを特徴とする有機EL素子。

5) 前記陰極バッファ層に金属をドーピングしたことを特徴とする4)記載の有機EL素子。

【0005】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

50

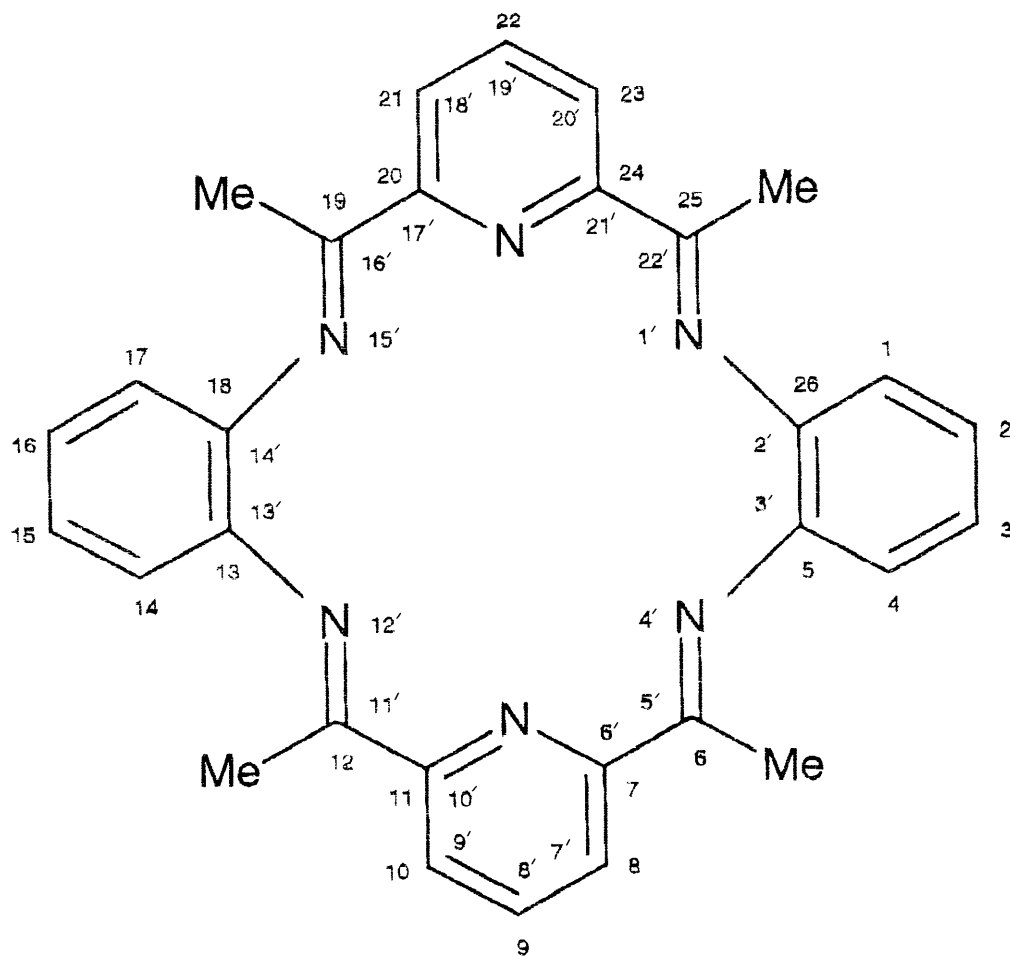
本発明で用いるマクロ環状化合物は前記一般式(1)で示されるものである。前記一般式(1)の置換基の定義において、アルキル基、アルコキシ基のアルキル部分、モノ又はジアルキルアミノ基のアルキル部分は、直鎖状、分岐状何れでもよく、炭素数にも特に制限はないが、合成の点から通常は炭素数20程度までであり、好ましくは1~4程度である。芳香族環又は複素環の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、モノ又はジアルキルアミノ基、カルボン酸エステル残基、ハロゲン原子などが挙げられ、アルキル基及びアルキル部分の範囲については、前記と同様である。

このようなマクロ環状化合物の具体例としては、次の〔化3〕~〔化6〕の化合物(以下、マクロ環状化合物1~4という)が挙げられる。

【0006】

10

【化3】



20

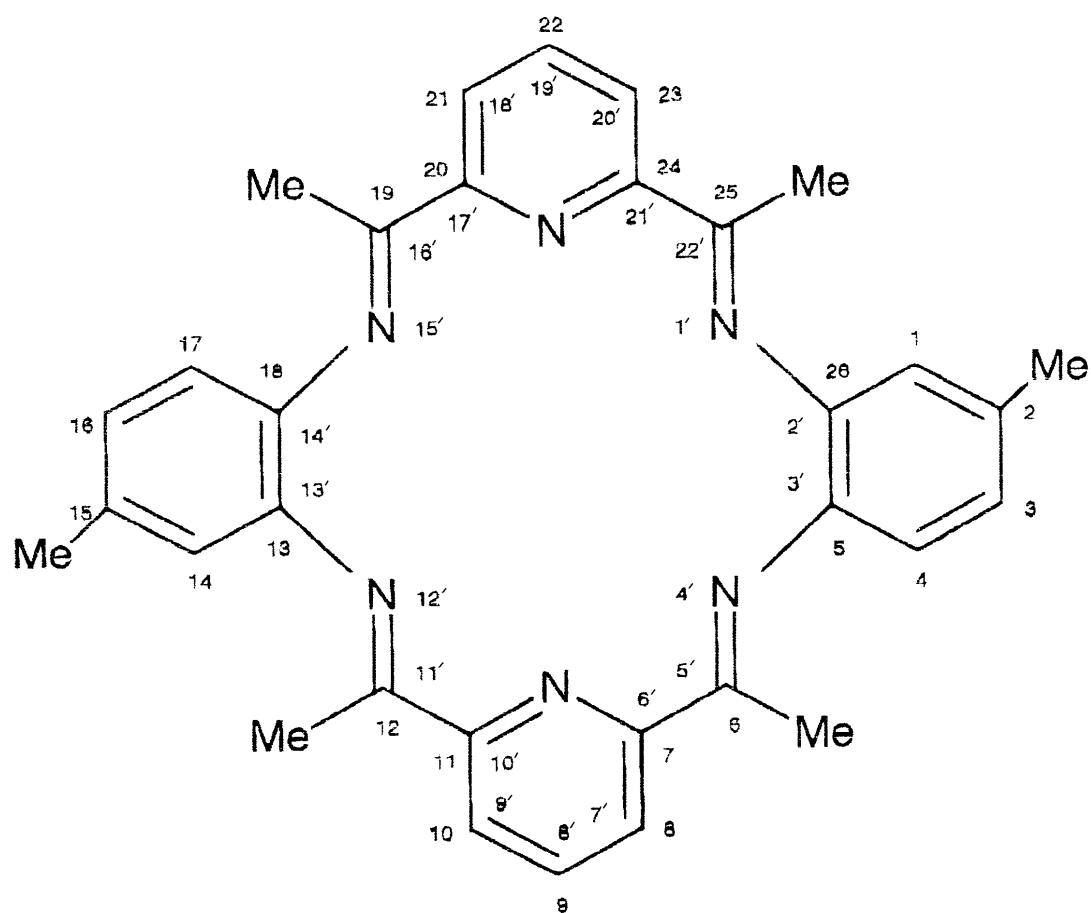
30

6, 12, 19, 25 - テトラメチル - 7, 11 : 20, 24 - ジニトリロ - ジベンゾ[
b, m][1', 4', 12', 15']テトラ - アザシクロドコシン(マクロ環状化合物
1)

40

【0007】

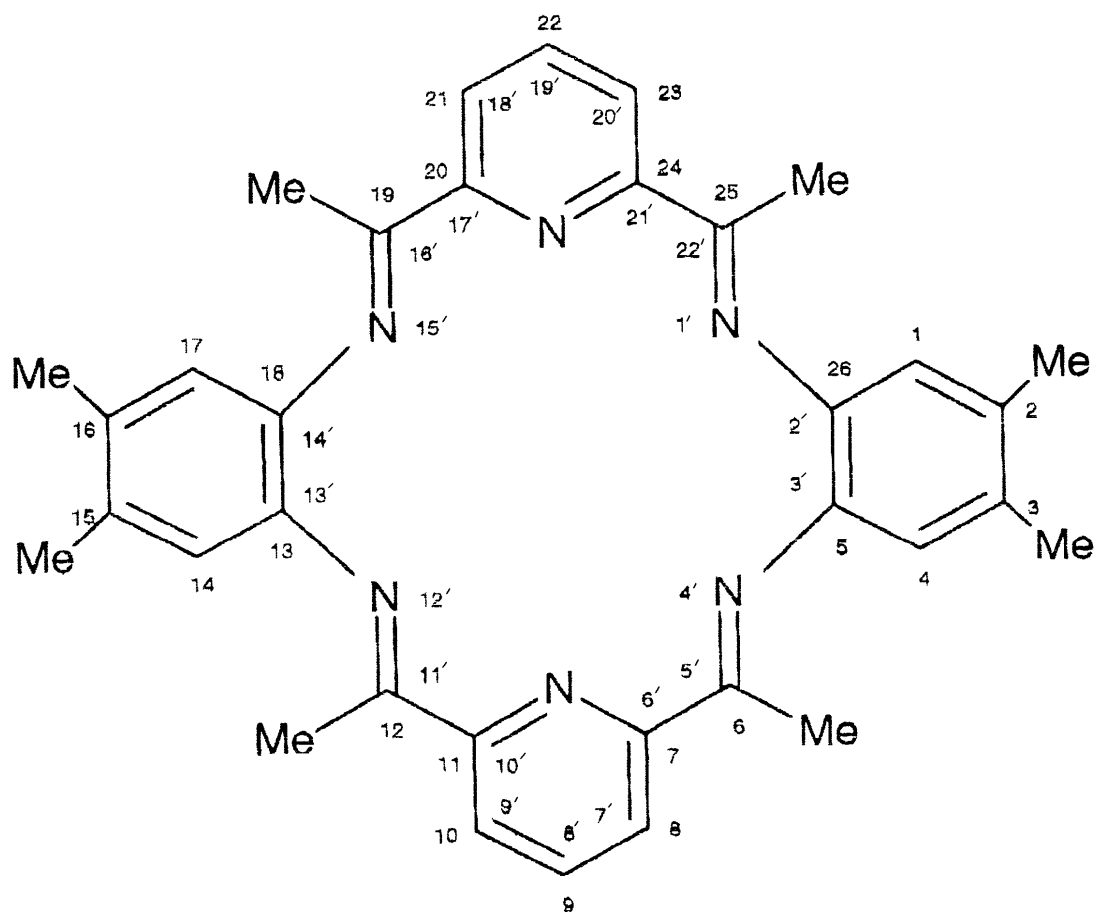
【化4】



2, 6, 12, 15, 19, 25 - ヘキサメチル - 7, 11 : 20, 24 - ジニトリロ -
ジベンゾ[b , m][1' , 4' , 12' , 15']テトラ - アザシクロドコシン (マクロ環
状化合物 2)

【 0 0 0 8 】

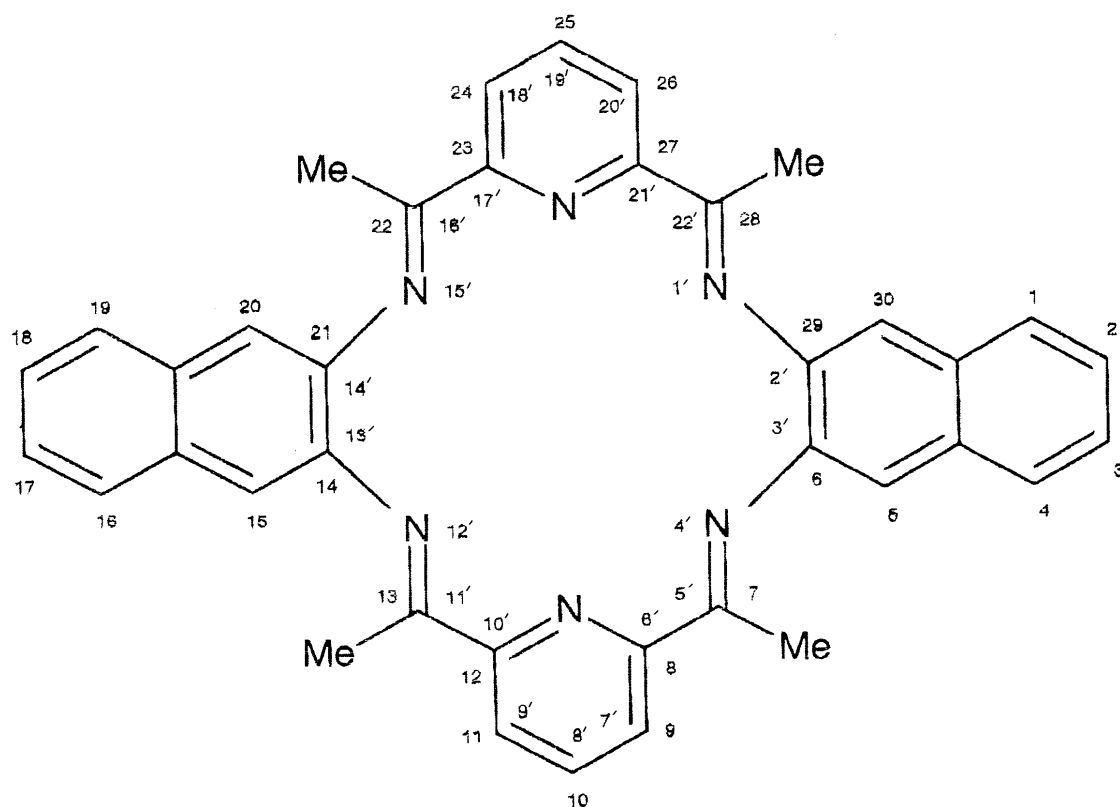
【 化 5 】



2, 3, 6, 12, 15, 16, 19, 25 - オクタメチル - 7, 11 : 20, 24 - ジ
 ニトリロ - ジベンゾ[b, m][1', 4', 12', 15']テトラ - アザシクロドコシン
 (マクロ環状化合物 3)

【 0 0 0 9 】

【 化 6 】



7, 13, 22, 28 - テトラメチル - 8, 12 : 23, 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン (マクロ環状化合物 4)

【0010】

他のマクロ環状化合物の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

6, 12, 19, 25 - テトラフェニル - 7, 11 : 20, 24 - ジニトリロ - ジベンゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン、2, 15 - ジメチル - 6, 12, 19, 25 - テトラフェニル - 7, 11 : 20, 24 - ジニトリロ - ジベンゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン、2, 3, 15, 16 - テトラメチル - 6, 12, 19, 25 - テトラフェニル - 7, 11 : 20, 24 - ジニトリロ - ジベンゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン、7, 13, 22, 28 - テトラフェニル - 8, 12, 23, 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン、7, 13, 15, 22, 28, 30 - ヘキサメチル - 8, 12, 23, 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン、1, 7, 13, 16, 22, 28 - ヘキサメチル - 8, 12 : 23, 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン、2, 7, 13, 17, 22, 28 - ヘキサメチル - 8, 12 : 23, 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン、1, 4, 7, 13, 16, 19, 22, 28 - オクタメチル - 8, 12 : 23, 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン、1, 5, 7, 13, 18, 20, 22, 28 - オクタメチル - 8, 12 : 23, 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン、15, 30 - ジメチル - 7, 13, 22, 28 - テトラフェニル - 8, 12 : 23, 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b, m] [1', 4', 12', 15'] テトラ - アザシクロドコシン、1, 16 - ジメチル - 7, 13, 22, 28 - テトラフェニル - 8, 12 : 23, 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b, m]

[1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 2 , 17 - ジメチル - 7 , 13 , 22 , 28 - テトラフェニル - 8 , 12 : 23 , 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 1 , 4 , 16 , 19 - テトラメチル - 7 , 13 , 22 , 28 - テトラフェニル - 8 , 12 : 23 , 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 1 , 5 , 16 , 20 - テトラメチル - 7 , 13 , 22 , 28 - テトラフェニル - 8 , 12 : 23 , 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 5 , 9 , 12 , 19 , 22 , 25 - ヘキサメチル - 7 , 11 : 20 , 24 - ジニトリロ - ジベンゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 2 , 6 , 9 , 12 , 15 , 19 , 22 , 25 - オクタメチル - 7 , 11 : 20 , 24 - ジニトリロ - ジベンゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 2 , 3 , 6 , 9 , 12 , 15 , 16 , 19 , 22 , 25 - デカメチル - 7 , 11 : 20 , 24 - ジニトリロ - ジベンゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 7 , 10 , 13 , 22 , 25 , 28 - ヘキサメチル - 8 , 12 : 23 , 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 9 , 22 - ジメチル - 6 , 12 , 19 , 25 - テトラフェニル - 7 , 11 : 20 , 24 - ジニトリロ - ジベンゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 2 , 9 , 15 , 22 - テトラメチル - 6 , 12 , 19 , 25 - テトラフェニル - 7 , 11 : 20 , 24 - ジニトリロ - ジベンゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 2 , 3 , 9 , 15 , 16 , 22 - ヘキサメチル - 6 , 12 , 19 , 25 - テトラフェニル - 7 , 11 : 20 , 24 - ジニトリロ - ジベンゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシン、 10 , 25 - ジメチル - 7 , 13 , 22 , 28 - テトラフェニル - 8 , 12 : 23 , 27 - ジニトリロ - ジナフタアゾ [b , m] [1' , 4' , 12' , 15'] テトラ - アザシクロドコシンなど。

【 0011 】

上記マクロ環状化合物は、 2 , 6 - ジアセチルピリジンなどのカルボニル基を有する化合物と、 o - フェニレンジアミン、 3 , 4 - ジアミノトルエン、 4 , 5 - ジメチル - 1 , 2 - フェニレンジアミン、 2 , 3 - ナフチレンジアミンなど、 2 つのアミノ基を隣接した置換基として有する芳香族化合物とを触媒の存在下で縮合することによって得ることが出来る。

上記マクロ環状化合物は、電子輸送性材料として用いることができ、有機 EL 素子の電子輸送層や陰極バッファ層の材料として有用である。

更に、上記マクロ環状化合物を電子輸送性材料として用いた有機 EL 素子において、電子輸送層や陰極バッファ層に金属をドーピングすることにより、電子注入性能を向上させ、最大輝度、電流効率などを改善することができる。

このような金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属、ユーロピウム、テルビウムなどの希土類金属などが挙げられるが、中でもアルカリ金属、特にセシウム (Cs) が好ましい。

【 0012 】

電子輸送層や陰極バッファ層に金属をドーピングすると、マクロ環状化合物は金属により還元されてラジカルアニオンを形成し、逆に金属は酸化されて金属イオンとなる。マクロ環状化合物と金属イオンとの構造上の関係については、実施例 2 のところで述べる。

なお、有機物に金属をドーピングする技術は、例えば「 B r i t e O r g a n i c E l e c t r o l u m i n e s c e n t D e v i c e s H a v i n g M e t a l - D o p e d E l e c t r o n - I n j e c t i n g L a y e r 」城戸淳二、松本敏男、Appl. Phys. Lett. , 73 , 2866 - 2868 (1998) などにより本出願前公知である。

【 0013 】

【実施例】

以下、実施例及び合成例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0014】

合成例1～5（マクロ環状化合物1の合成例）

シッフ塩基縮合法（S i h i f f b a s e c o n d e n s a t i o n法）によるディーン・スターク（D e a n - S t a r k）装置を備えたナスフラスコに、2,6-ジアセチルピリジン、o-フェニレンジアミン、及び、溶媒n-ブタノールを入れ、窒素雰囲気中、原料化合物が全て溶解するまで室温で1時間攪拌した。

次に、この溶液に、触媒量の硫酸及び過塩素酸バリウム $Ba(ClO_4)_2$ （実施例1は硫酸のみ）を添加し、130℃で4～5時間、水が出なくなるまで還流した後、温度を120℃に下げ、20時間反応・成熟させた。

反応が終った溶液を攪拌しながら室温に戻し、濾過した後、80℃で真空乾燥させ、得られた黄色化合物をメタノールで3回洗って再度乾燥させる操作を3回繰り返した。

得られた黄色化合物がマクロ環状化合物1であることを、IR（赤外吸収スペクトル）、マススペクトル及び元素分析により同定した。即ち、IRでは、 1570 cm^{-1} 、 1608 cm^{-1} の吸収を示し、マススペクトルでは $m/e\ 471$ が観測され、元素分析の結果は次の通りであった。

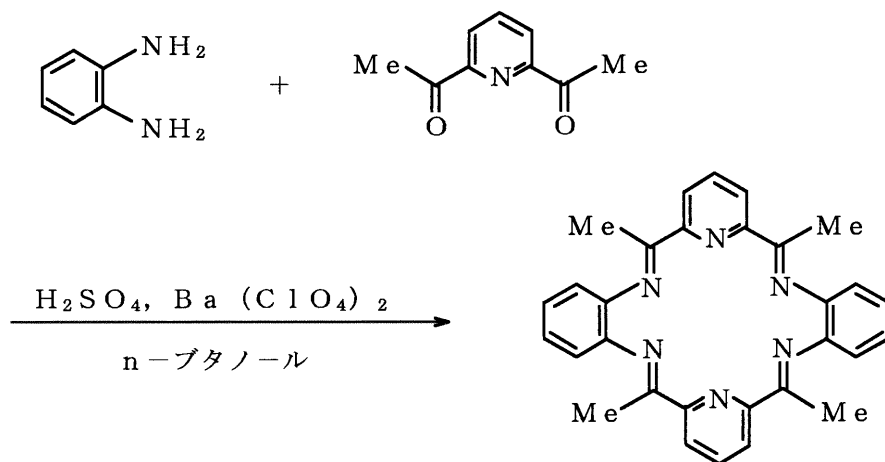
計算値：H 5.57%、C 76.57%、N 17.86%、

実測値：H 5.50%、C 77.08%、N 17.90%

【0015】

上記の合成反応を反応式で示すと次の通りである。

【化7】



【0016】

また、原料化合物と触媒の量は、次の表1に示す通りである。

【表1】

	2,6-ジアセチルピリジン	o-フェニレンジアミン	H_2SO_4	$Ba(ClO_4)_2$	収率 (%)
合成例 1	1mmol	1mmol	0.05 mmol	0	痕跡量
合成例 2	1mmol	1mmol	0.05 mmol	痕跡量	21
合成例 3	1mmol	1mmol	0.03 mmol	痕跡量	32
合成例 4	1mmol	1mmol	0.035mmol	痕跡量	38
合成例 5	10mmol	10mmol	0.26 mmol	痕跡量	48

【 0 0 1 7 】

合成例 6 ~ 1 0 (マクロ環状化合物 2 の合成例)

o - フェニレンジアミンを 3 , 4 - ジアミノトルエンに代え、ナスフラスコを用いた原料溶解工程における溶媒を n - ブタノールから n - ブタノール : 1 , 4 - ジオキサン (5 : 1) 混合溶媒に代えた点以外は、実施例 1 ~ 5 と同様にしてマクロ環状化合物 2 を合成した。(なお、実施例 6 の反応触媒は硫酸のみ)

得られた黄色化合物がマクロ環状化合物 2 であることを、I R (赤外吸収スペクトル)、マススペクトル及び元素分析により同定した。即ち、I R では、 1572 cm^{-1} 、 1615 cm^{-1} の吸収を示し、マススペクトルでは $m/e\ 499$ が観測され、元素分析の結果は次の通りであった。

計算値 : H 6 . 0 6 %、C 7 7 . 0 8 %、N : 1 6 . 8 5 %

実測値 : H 6 . 0 7 %、C 7 6 . 7 6 %、N : 1 6 . 6 8 %

【 0 0 1 8 】

また、原料化合物と触媒の量は、次の表 2 に示す通りである。

【表 2】

	2,6-ジアセチルピリジン	3,4-ジアミノトルエン	H ₂ SO ₄	Ba(ClO ₄) ₂	収率 (%)
合成例 6	1mmol	1mmol	0. 05 mmol	0	1. 0
合成例 7	1mmol	1mmol	0. 05 mmol	1. 2mg	9
合成例 8	1mmol	1mmol	0. 03 mmol	1. 2mg	12
合成例 9	1mmol	1mmol	0. 025mmol	1. 2mg	12
合成例 10	10mmol	10mmol	0. 25 mmol	12mg	14

【 0 0 1 9 】

合成例 1 1 ~ 1 5 (マクロ環状化合物 3 の合成例)

シッフ塩基縮合法によるディーン・スターク装置を備えたナスフラスコに、2 , 6 - ジアセチルピリジン、4 , 5 - ジメチル - 1 , 2 - フェニレンジアミン、及び、n - ブタノール : 1 , 4 - ジオキサン (5 : 1) 混合溶媒を入れ、窒素雰囲気中、原料化合物が全て溶解するまで室温で 1 時間攪拌した。

次に、この溶液に、触媒量の硫酸及び過塩素酸バリウム Ba (Cl O₄)₂ (実施例 1 1 は硫酸のみ) を添加し、120 で 4 ~ 5 時間、水が出なくなるまで還流した後、温度を 100 に下げ、20 時間反応・成熟させた。

反応が終った溶液を攪拌しながら室温に戻し、濾過した後、80 で真空乾燥させ、得られた黄色化合物をメタノールで 3 回洗って再度乾燥させる操作を 3 回繰り返した。

得られた黄色化合物がマクロ環状化合物 3 であることを、I R (赤外吸収スペクトル)、マススペクトル及び元素分析により同定した。即ち、マススペクトルでは $m/e\ 571$ が観測され、元素分析の結果は次の通りであった。

計算値 : H 6 . 5 1 %、C 7 7 . 5 4 %、N : 1 5 . 9 6 %、

分析値 : H 6 . 5 6 %、C 7 6 . 2 6 %、N : 1 5 . 0 6 %

【 0 0 2 0 】

また、原料化合物と触媒の量は、次の表 3 に示す通りである。

【表 3】

	2,6-ジアセチルピリジン	4,5-ジメチル-1,2-フェニレンジアミン	H ₂ SO ₄	Ba(ClO ₄) ₂	収率 (%)
合成例11	1mmol	1mmol	0.05 mmol	0	5
合成例12	1mmol	1mmol	0.05 mmol	1.2mg	12
合成例13	1mmol	1mmol	0.03 mmol	1.2mg	19
合成例14	1mmol	1mmol	0.025mmol	1.2mg	35
合成例15	10mmol	10mmol	0.25 mmol	12mg	38

10

【0021】

合成例16～20（マクロ環状化合物4の合成例）

シッフ塩基縮合法（S i h i f f b a s e c o n d e n s a t i o n 法）によるディーン・スターク（D e a n - S t a r k）装置を備えたナスフラスコに、2,6-ジアセチルピリジン、2,3-ナフチレンジアミン、及び、n-ブタノール：1,4-ジオキサン（5：1）混合溶媒を入れ、窒素雰囲気中、原料化合物が全て溶解するまで室温で2時間撹拌した。

次に、この溶液に、触媒として硫酸及び過塩素酸バリウム Ba(ClO₄)₂（実施例16は硫酸のみ）を添加し、120℃で4～5時間、水が出なくなるまで還流した後、温度を100℃に下げ、12時間反応・成熟させた。

20

反応が終った溶液を撹拌しながら室温に戻し、濾過した後、80℃で真空乾燥させ、得られた黄色化合物をメタノールで3回洗って再度乾燥させる操作を3回繰り返した。

得られた黄色化合物がマクロ環状化合物4であることを、IR（赤外吸収スペクトル）、マススペクトル及び元素分析により同定した。即ち、IRでは、1574 cm⁻¹、1630 cm⁻¹の吸収を示し、マススペクトルではm/e 571が観測され、元素分析の結果は次の通りであった。

計算値：H 5.30%、C 79.98%、N 14.73%

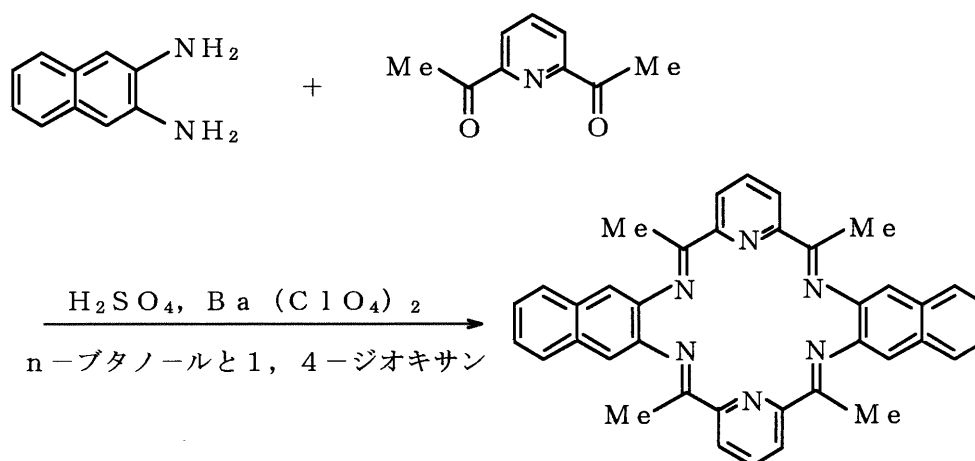
実測値：H 5.24%、C 79.89%、N 14.92%

【0022】

30

上記の合成反応を反応式で示すと次の通りである。

【化8】



40

【0023】

また、原料化合物と触媒の量は、次の表4に示す通りである。

【表4】

	2,6-ジアセチルピリジン	2,3-ナフチレンジアミン	H ₂ SO ₄	Ba(ClO ₄) ₂	収率 (%)
合成例16	1mmol	1mmol	0.05 mmol	0	1.5
合成例17	1mmol	1mmol	0.05 mmol	1.2mg	12
合成例18	1mmol	1mmol	0.03 mmol	1.2mg	20
合成例19	1mmol	1mmol	0.025mmol	1.2mg	22
合成例20	10mmol	10mmol	0.25 mmol	12mg	19

10

【0024】

上記マクロ環状化合物 1、2、4 について、電気化学的性質を測定した。

結果を次の表 5 に示す。なお、光学的エネルギーギャップ (E_g) は、UV 吸収スペクトルの吸収端より見積もった。また、イオン化ポテンシャル値 (I_p) は、大気中光電子分析 (AC-1) により測定し、電子親和力は、E_a = I_p - E_g という式により計算した。

なお、電子親和力の値が大きいものほど分子が陰イオン化し易く、陽イオンの方に向かって進もうとする陰イオンの流れが強くなるため、電子が流れ易くなる。その結果、素子に対する電子の注入効率が向上する。素子の側から言えば、電子の取り込み易さが向上することになる。

20

【0025】

【表 5】

1	2	3
IP :5.70eV	IP :5.70eV	IP :5.95eV
E _g :2.78eV	E _g :2.70eV	E _g :2.85eV
E _a :2.92eV	E _a :3.0 eV	E _a :3.10eV

【0026】

30

実施例 1 (マクロ環状化合物 1 を用いた EL 素子) 及び比較例 1

ITO 基板上に、有機化合物 α-NPD [N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン] からなる膜厚 500 の正孔輸送層、Alq [トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム錯体] からなる膜厚 300 のエミッター層、マクロ環状化合物 1 からなる膜厚 300 の電子輸送層を順に真空蒸着により製膜し、その上に、陰極として、膜厚 50 のフッ化リチウム (LiF) と膜厚 1000 のアルミニウム (Al) を順に真空蒸着して、図 1 に示す層構造の単層型有機 EL 素子を作製した。

この EL 素子では、電子輸送層のマクロ環状化合物 1 は発光しないため、Alq 由来の 530 nm 付近にピークを有する緑色発光が得られた (図 4 参照)。

この素子の最大輝度は、図 5 の (a) で示すように 7090 cd/m² (10V) であった。

40

比較例 1 として、マクロ環状化合物 1 からなる層を設けない点以外は、本実施例と全く同様にして、図 2 に示す層構造の単層型有機 EL 素子を作製したところ、最大輝度は図 5 の (b) で示すように 1850 cd/m² (10V) であった。

この最大輝度の比較から、マクロ環状化合物 1 が電子輸送性を有することが確認された。

これらの素子の電流密度と電圧の関係を図 5 に、輝度と電圧の関係を図 6 に示す。なお、図中の (a) は本実施例、(b) は比較例 1 のものである。

【0027】

実施例 2 (マクロ環状化合物 1 と Cs を用いた EL 素子)

50

ITO基板上に、有機化合物 α -NPD〔N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン〕からなる膜厚500の正孔輸送層、Alq〔トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム錯体〕からなる膜厚300のエミッター層を順に真空蒸着により製膜し、その上に、セシウム(Cs)とマクロ環状化合物1を共(真空)蒸着して膜厚300の陰極バッファ層を製膜し、その上に、陰極として、膜厚1000のアルミニウム(Al)を真空蒸着して、図3に示す層構造の単層型有機EL素子を作製した。

Csのドーピング量を変化させて最適量を調べた結果、マクロ環状化合物1 : Cs = 1 : 1 (モル比) の場合が最もよいことが分った。

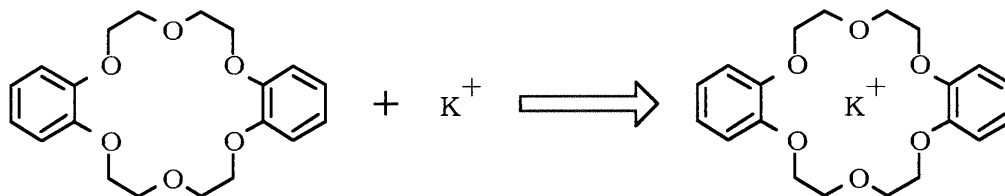
この素子の電流密度と電圧の関係を図7に、輝度と電圧の関係を図8に示す。なお、図中の(a)は実施例21、(c)は本実施例のものである。

これらの図から、Csをドーピングすることにより電子注入し易くなり、最大輝度、電流効率が改善されたことが分る。更に視感効率も改善された。

上記Csがドーピングされた電子輸送層では、マクロ環状化合物1とCsが、次の〔化9〕に例示するクラウンエーテルと金属イオンとの関係と類似した〔化10〕に示すような関係を有するのではないかと推定される。なお、〔化9〕では、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテルとK⁺イオンの例を示した。

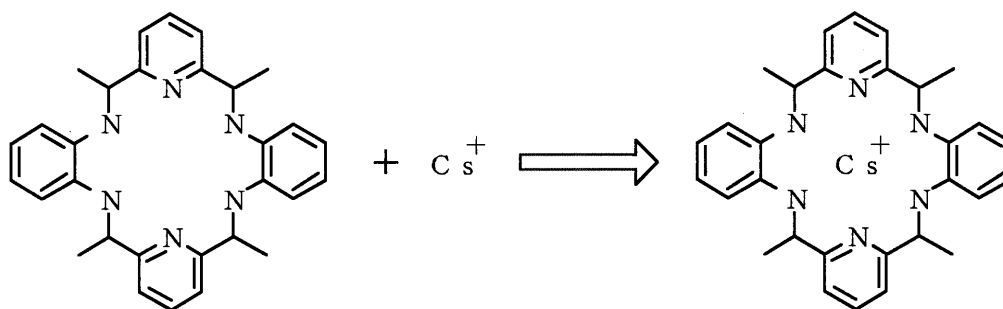
【0028】

【化9】



【0029】

【化10】



【0030】

実施例3 (マクロ環状化合物2を用いたEL素子)

マクロ環状化合物2を用いて電子輸送層を成膜した点以外は、実施例1と全く同様にして図1に示す層構造の単層型有機EL素子を作製した。

このEL素子では、実施例1と同様に、電子輸送層のマクロ環状化合物2が発光しないため、Alq由来の530nm付近にピークを有する緑色発光が得られた(図9参照)。

この素子の最大輝度は1330cd/m²(10.5V)であり、駆動電圧は3.5Vであった。この結果から、マクロ環状化合物1よりもマクロ環状化合物2の方が、電子輸送性が悪いことが分った。

この素子の電流密度と電圧の関係を図10に、輝度と電圧の関係を図11に示す。

【0031】

実施例4 (マクロ環状化合物4を用いたEL素子)

ITO基板上に、有機化合物 α -NPD〔N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニルベンジジン〕からなる膜厚500の正孔輸送層、Alq〔トリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム錯体〕からなる膜厚300のエミッター層、マクロ環状化合物4からなる膜厚300の電子輸送層を順に真空蒸着により製膜し、その上に、陰極として、膜厚50のフッ化リチウム(LiF)と膜厚1000のアルミニウム(Al)を順に真空蒸着して、図1に示す層構造の単層型有機EL素子を作製した。

このEL素子では、電子輸送層のマクロ環状化合物4は発光しないため、Alq由来の530nm付近にピークを有する緑色発光が得られた(図12参照)。この素子の最大輝度は4700cd/m²(15.5V)であり、これによりマクロ環状化合物4が電子輸送性を有することが確認された。

10

この素子の電流密度と電圧の関係を図13に、輝度と電圧の関係を図14に示す。

【0032】

【発明の効果】

本発明1～5によれば、マクロ環状化合物からなる新規な有機EL素子用電子輸送性材料、及びこれを用いた有機EL素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、3、4に係る有機EL素子の層構造を示す図。

【図2】比較例1に係る有機EL素子の層構造を示す図。

【図3】実施例2に係る有機EL素子の層構造を示す図。

【図4】実施例1に係る有機EL素子の発光スペクトルを示す図。

20

【図5】実施例1及び比較例1に係る有機EL素子の電流密度と電圧の関係を示す図。

【図6】実施例1及び比較例1に係る有機EL素子の輝度と電圧の関係を示す図。

【図7】実施例1、2に係る有機EL素子の電流密度と電圧の関係を示す図。

【図8】実施例1、2に係る有機EL素子の輝度と電圧の関係を示す図。

【図9】実施例3に係る有機EL素子の発光スペクトルを示す図。

【図10】実施例3に係る有機EL素子の電流密度と電圧の関係を示す図。

【図11】実施例3に係る有機EL素子の輝度と電圧の関係を示す図。

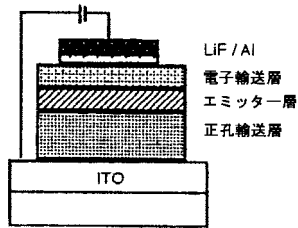
【図12】実施例4に係る有機EL素子の発光スペクトルを示す図。

【図13】実施例4に係る有機EL素子の電流密度と電圧の関係を示す図。

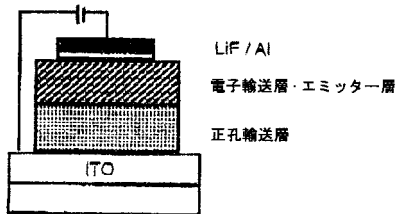
【図14】実施例4に係る有機EL素子の輝度と電圧の関係を示す図。

30

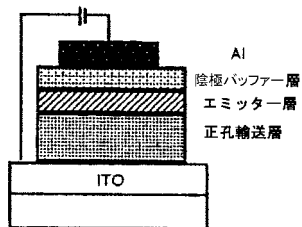
【図 1】



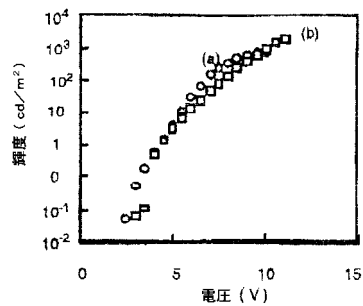
【図 2】



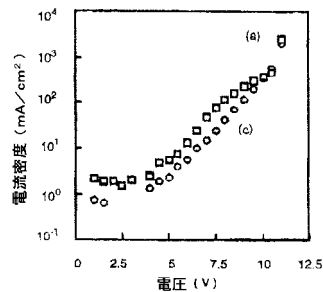
【図 3】



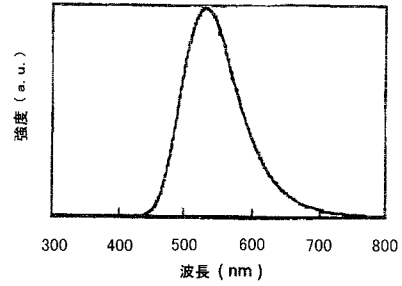
【図 6】



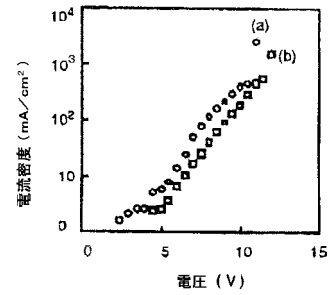
【図 7】



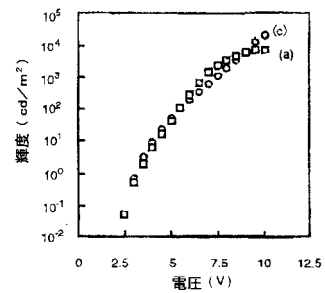
【図 4】



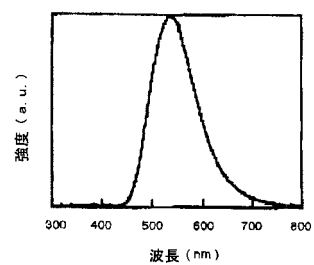
【図 5】



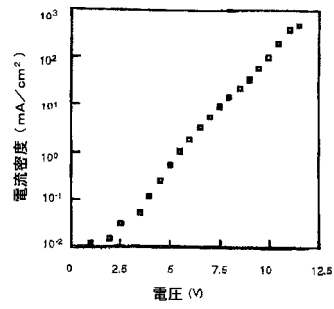
【図 8】



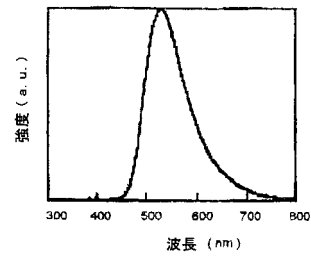
【図 9】



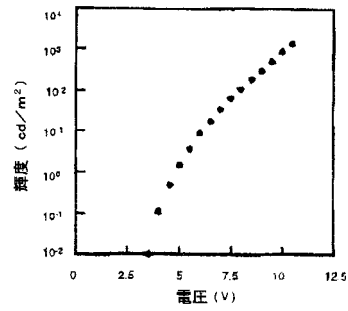
【図 10】



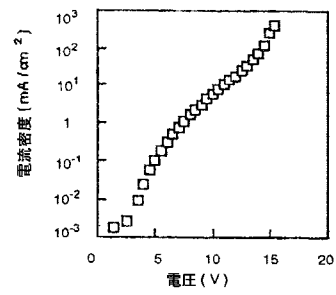
【図 12】



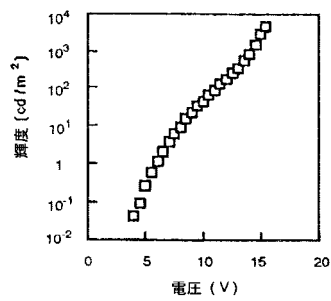
【図 11】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 8 4 5 1 3 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 8 0 1 8 0 (J P , A)
Inorganica Chimica Acta , 1 9 8 5 年 , 109 , L21-L23
Polyhedron , Vol.16, No.13 , pp.2229-2232
Huaxue Tongbao , 1 9 8 6 年 , (2) , pp.35-36

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 51/00-51/56
H01L 27/32
C09K 11/06
CA(STN)
REGISTRY(STN)
CAplus(STN)

专利名称(译)	包含大环化合物的有机EL器件的电子传输材料和使用其的有机EL器件		
公开(公告)号	JP4223208B2	公开(公告)日	2009-02-12
申请号	JP2001341194	申请日	2001-11-06
申请(专利权)人(译)	ケミプロ化成株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	ケミプロ化成株式会社		
[标]发明人	城戸 淳二		
发明人	城戸 淳二		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.B C09K11/06.690 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB18 3K007/CC00 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/CC11 3K107/DD74 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD86		
审查员(译)	池田弘		
其他公开文献	JP2003142271A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供由大环化合物制成的新型电子可移动材料和使用其的有机EL元件。解决方案：有机EL元件使用由式(1)所示的大环化合物制成的电子传输材料。

