

(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2004-269706

(P2004-269706A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int.Cl.⁷

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

610

B

D

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-62941 (P2003-62941)

(22) 出願日 平成15年3月10日 (2003.3.10)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

(72) 発明者 渡邊 史宜

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

(72) 発明者 重松 隆助

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

(72) 発明者 藤浦 隆次

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子用材料およびこれを用いた有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 高効率で耐久性に優れた有機EL素子用材料ならびにこれを用いた有機EL素子を提供する。

【解決手段】 縮合多環芳香族炭化水素を重縮合して得られる、分子量800以下、環状骨格炭素中に占めるSP²炭素の割合が0.85以上である有機EL素子用材料を用いる。

【選択図】 無

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

縮合多環芳香族炭化水素を重縮合して得られる分子量が 800 以下の芳香族炭化水素であって、その環状骨格炭素中に占める sp^2 炭素の割合が 0.85 以上であることを特徴とする有機 EL 素子用材料。

【請求項 2】

縮合多環芳香族炭化水素が、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレンおよびこれらの二種類以上の混合物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 1 記載の有機 EL 素子用材料。

【請求項 3】

環状骨格上に炭素数 1 以上 24 以下の鎖状脂肪族炭化水素置換基を少なくとも一つ以上有することを特徴とする請求項 1 および請求項 2 に記載の有機 EL 素子用材料。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 請求項 3 記載の有機 EL 素子材料を 0.1 重量パーセント以上含有する層を有することを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 5】

正孔輸送層を有し、この正孔輸送層に請求項 1 ~ 3 記載の有機 EL 素子用材料が含まれていることを特徴とする請求項 4 に記載の有機 EL 素子。

【請求項 6】

発光層を有し、この発光層に請求項 1 ~ 3 記載の有機 EL 素子用材料が含まれていることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の有機 EL 素子。

【請求項 7】

正孔注入層を有し、この正孔注入層に請求項 1 ~ 3 記載の有機 EL 素子用材料が含まれていることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 つの項に記載の有機 EL 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 (EL) 素子材料およびそれを用いた素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機材料を使用した EL 素子は固体発光型の安価な大面積表示素子として注目されている。有機 EL 素子は有機発光層を二つの電極で挟んだ構造を有し、両電極間に電界が印加された際に陰極側から注入された電子と陽極側から注入された正孔が発光層において再結合する際に光を発することを利用した自発発光素子である。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十分とは言えず、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。

【0003】

近年、駆動電圧の低電圧化、発光輝度、発光効率の向上や素子構成の改善が図られた結果、小型から中型のディスプレイ (2 - 15 インチ) が試作されるまでに至っている。ここで用いられている素子用材料としては、低分子系ないしは高分子系に大別されるが、本発明の有機 EL 用素子材料は低分子系材料に属する。従来の低分子系発光材料としては、多環縮合芳香族化合物やキノリノール基、ヒドロキシフェニルオキサゾール基、ヒドロキシフェニルチアゾール基、2 - フェニルピリジン等を配位子とする Al、Mg、Be、Ir 錯体やフタロシアニン化合物、スチリルベンゼン誘導体、オキサジアゾール系化合物、オキソベンズアントラセン染料などの染料類およびこれらの組み合わせなどが報告されている。また正孔輸送層や注入層として用いられる低分子系正孔輸送材料としては、トリフェニルアミン類を中心としたアミン系その他、ヒドラゾン系、スチルベン系、スターバスト系など多くの化合物が知られている。

【0004】

10

20

30

40

50

上記の各種発光材料や正孔輸送材料の中で、縮合多環芳香族炭化水素を主骨格とする化合物としては、例えば、ペリレン化合物（例えば、特許文献 1 参照。）、クマリン化合物（例えば、特許文献 2 参照。）、ピレン系化合物（例えば、特許文献 3 参照。）、フェニルアントラセン基を有する化合物（例えば、特許文献 4 参照。）、アミノアントラセン基を有する化合物（例えば、特許文献 5 参照。）、フルオランテン及びその誘導体（例えば、特許文献 6、7 参照。）等がある。しかしながら、これらの有機 EL 素子の初期発光効率はいまだ十分でなく、使用材料の耐久性に乏しいこと、特に発光材料や正孔輸送性材料の耐久性の低さが実用上大きな問題であり、更に高い信頼性と発光効率を有した素子の開発が望まれている。また、分子量 500 以下の低分子量化合物を用いると結晶粒の出現・成長が起こり膜性が著しく低下することも問題とされている（例えば、特許文献 8 参照。） 10

【0005】

【特許文献 1】特開平 3 - 791 号公報

【特許文献 2】特開平 3 - 792 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 240246 号公報

【特許文献 4】特開平 8 - 12600 号公報

【特許文献 5】特開平 10 - 72579 号公報

【特許文献 6】特開平 10 - 189247 号公報

【特許文献 7】特開 2002 - 69044 号公報

【特許文献 8】特開平 8 - 12600 号公報 20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高効率で耐久性に優れた有機 EL 素子用材料ならびにこれを用いた有機 EL 素子を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、従来の有機 EL 素子が抱えている上述の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、縮合多環芳香族炭化水素を重縮合して得られる特定の骨格構造を有する化合物を用いることにより、高効率な有機 EL 素子が得られることを見出し本発明の完成に至った。

【0008】

即ち本発明の第一は、縮合多環芳香族炭化水素を重縮合して得られる環状骨格構造を有し、その環状骨格部の分子量が 800 以下であり、かつ¹³C-NMR で求めた環状骨格炭素中に占める SP²炭素の割合が 0.85 以上である有機 EL 素子用材料に関する。

本発明の第二は、上述の縮合多環芳香族炭化水素が、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレンおよびこれらの二種類以上の混合物からなる群より選ばれることを特徴とする有機 EL 素子用材料に関する。

本発明の第三は、本発明の第一及び第二記載の有機 EL 素子用材料において、その環状骨格上に炭素数 1 以上 24 以下の鎖状脂肪族炭化水素置換基を少なくとも一つ以上有することを特徴とする本発明の第一および第二に記載の有機 EL 素子用材料に関する。

本発明の第四は、本発明の第一から第三の有機 EL 素子材料を 0.1 重量パーセント以上含有する層を有することを特徴とする有機 EL 素子に関する。 40

本発明の第五は、正孔輸送層を有し、この正孔輸送層に本発明の第一から第三の有機 EL 素子材料が含まれていることを特徴とする本発明の第四に記載の有機 EL 素子に関する。

本発明の第六は、発光層を有し、この発光層に本発明の第一から第三の有機 EL 素子材料が含まれていることを特徴とする本発明の第四又は第五記載の有機 EL 素子に関する。

更に本発明の第七は、正孔注入層を有し、この正孔注入層に本発明の第一から第三の有機 EL 素子材料が含まれていることを特徴とする本発明の第四～第六のいずれかに記載の有機 EL 素子に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明で重縮合反応に用いられる縮合多環芳香族炭化水素としては、ナフタレン、アセナフテン、アセナフチレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレンおよびこれらに鎖状脂肪族炭化水素側鎖が置換された化合物などが例示される。特にナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレンが工業的に入手が容易なことから特に好ましい。これらは単独で用いられてもよく二種類以上が混合されて用いられてもよい。これらの縮合多環芳香族炭化水素類を重縮合し、二つ以上の分子が結合した骨格構造を得る方法としては、縮合多環芳香族炭化水素類をハロゲン化物にした後に二量化する方法、金属カリウムや酸などの触媒を用いて重縮合する方法などが挙げられるが特に制限はない。

【0010】

10

例えば、酸触媒の存在下に縮合多環芳香族炭化水素類を重縮合する方法としては、弗化水素／三弗化ホウ素触媒を用いる方法を挙げることができる。弗化水素や三弗化ホウ素は低沸点であることから反応後の触媒成分の分離が容易で、得られた生成物中への触媒成分の残留を実質的にゼロにすることができるという点で有利な方法である。またこの触媒は超強酸として知られており強い酸触媒として作用することから、縮合多環芳香族炭化水素を低温でかつ実質的に開環反応を併発することなく重縮合することができる。弗化水素／三弗化ホウ素触媒を用いた縮合多環芳香族炭化水素の重縮合反応で得られる化合物の構造は、持田らにより報告されている(“STRUCTURE AND CARBONIZATION PROPERTIES OF PICHES PRODUCED CATALYTICALLY FROM AROMATIC HYDROCARBONS WITH HF/BF₃”, Carbon, Vol. 26, No. 6, pp. 843-852, 1988, Pergamon Press plc)。

20

【0011】

なおこの方法によれば、原料縮合多環芳香族炭化水素が脱水素反応により重縮合した生成物以外に、付加重合的に結合された脂環構造を有した生成物も得られる。本発明ではこれらの異なった環状構造を有したオリゴマーの混合物から必要により特定成分の分離や分取を行ったり、あるいは／さらに(脱)水素化反応等を施し、本発明に規定される骨格構造になるように調整される。

【0012】

特定成分を分離・分取するには、一般に有機溶媒による抽出や有機溶媒を用いたカラム分離などの方法が用いられる。また、(脱)水素化は試薬や触媒を用いた公知の方法を適用できるが、これらは縮重合反応直後に得られたオリゴマーに直接行ってもよく、また分離や分取を行った後に施してもよい。

30

【0013】

本発明における有機EL素子用材料の環状骨格部の分子量は800以下である。また2種類以上のオリゴマー混合物を採用する場合にも、分子量800を超える骨格構造を有する分子を実質的に含まないことが重要である。これを超える過度に高い分子量の骨格構造を有する化合物では、蒸気圧が著しく小さくなり溶媒溶解性も極端に低下することから、蒸着法や湿式法による製膜が困難となる。また高分子量の骨格構造を有する化合物は結晶粒界等の不均質部を生成しやすく、そのためにその部分への電界集中を起し素子の劣化や破壊に繋がりやすいので好ましくない。オリゴマー域の分子量測定には、電界脱離イオン化質量スペクトル法(FD-MS)が好適に用いられる。

40

【0014】

また本発明の有機EL素子用材料の環状骨格部は、その芳香族環構造(SP²炭素)と脂肪族環構造(SP³炭素)の割合が特定範囲にあることを特徴とする。化合物分子中の脂肪族環構造は、一般に有機溶媒等に対する溶解性を向上させたり、塗膜や蒸着膜形成時の結晶粒の生成を防止するなどの好作用が期待されるが、その一方で、あまり多くの脂肪族環構造を有した分子では熱安定性に劣り、素子駆動中の発熱により劣化してしまうという結果を起こしやすくなる。本発明において環状骨格中の芳香族環構造と脂肪族環構造の割合は、全環状骨格炭素に占めるSP²炭素の割合(以下「SP²炭素指数」と称する)と

50

して定義される。これは、 ^{13}C -NMRで測定される(SP^2 炭素に由来するピーク面積の和)/(全環状炭素のピーク面積の和)から求められる。但し、 SP^2 炭素のケミカルシフトは115.0~150ppmの範囲とする。二種類以上の混合物を有機EL素子材料として用いる場合の SP^2 炭素指数は、その混合物の平均値として定義される。

【0015】

ここで SP^2 炭素指数は、環状骨格上に置換基を有しない化合物の場合には、全炭素中の SP^2 炭素の割合と一致する。一方、環状骨格上に側鎖置換基を有する場合の SP^2 炭素指数は、実施例に示した脱水素処理法により脂肪族環構造を芳香族環構造に変換して得られる化合物の ^{13}C -NMR測定により全炭素に占める側鎖 SP^3 炭素の割合を測定し、目的化合物の SP^3 炭素から側鎖 SP^3 炭素分を補正して求められる。本発明において、用いられる有機EL素子材料の SP^2 炭素指数は0.85以上である。 SP^2 炭素指数が0.85未満の場合には脂肪族環構造の割合が大きくなりすぎ、上述のように耐熱性の低下に伴う素子寿命の悪化につながる。

10

【0016】

SP^2 炭素指数が1に近かったりあるいは脂肪族環構造をまったく有しない場合には、耐熱性は向上するが、製膜性が徐々に低下するとともに、上述の過度に高分子の化合物を用いた場合と同様に膜内に結晶粒を発生しやすくなり、電界集中による素子寿命の悪化につながりやすくなる。この場合には、その環状骨格上に脂肪族炭化水素の置換基を導入することで、結晶粒の生成を抑制することができる。本発明において脂肪族炭化水素の置換基は必要により導入されるが、この置換基は鎖状で炭素数1~24であることが好ましい。これらの置換基の導入法は特に制限されず、あらかじめこれらの置換基を有した縮合多環芳香族炭化水素を原料として前述の重縮合反応を行ったり、あるいは未置換の縮合多環芳香族炭化水素を重縮合反応した後に公知のアルキル化法等により置換基を導入することができ、またはこれらの両方の方法を組み合わせることも可能である。

20

【0017】

本発明の有機EL素子の構成としては特に限定するものでなく各種態様があるが、一对の電極間に本発明の有機EL素子用材料を含有する有機層を挟みつけた構造であり、所望により正孔注入輸送層や電子注入輸送層を適宜設けたものである。具体的構成としては、例えば、1)陽極/本発明の有機EL素子材料含有層/陰極、2)陽極/本発明の有機EL素子材料含有層/発光層/陰極、3)陽極/正孔注入層/本発明の有機EL素子材料含有層/発光層/陰極、4)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/本発明の有機EL素子材料含有層/陰極、5)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/本発明の有機EL素子材料含有層/電子注入層/陰極等の積層構造を挙げることができる。

30

【0018】

これらの正孔注入輸送層、発光層、電子注入輸送層の形成方法に関しては、特に限定するものではなく、例えば真空蒸着法、イオン化蒸着法、溶液塗布法(たとえば、スピンコート法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ロールコート法など)により薄膜を形成することにより作製することができる。このように形成された各層の膜厚については特に制限なく、素材の性質により適宜選択されるが、通常は2nm~5000nmの範囲で選定される。

40

【0019】

蒸着法により各層を形成する場合の蒸着条件は、特に限定するものではないが、一般にボート温度50~400、真空度 10^{-6} ~ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01~50nm/秒、基板温度50~400程度の条件で実施することが好ましい。

【0020】

また溶液塗布法により各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等を、溶媒に溶解または分散させた塗布液が用いられる。本発明の有機EL素子用材料はバインダー樹脂を用いることなくそれ自体で薄膜化することができるが、併用する他の材料との関係等から必要によりバインダー樹脂を用いてもよい。この場合に用いるバインダー樹脂としては、例えば、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリエステル、

50

ポリシロキサン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド等の高分子化合物が挙げられる。

【0021】

本発明の有機EL素子用材料は、EL素子の電極間に挟まれる何れかの有機層に0.1重量パーセント以上含有されて用いられる。特に正孔注入層、正孔輸送層、発光層に好ましく用いられる。本発明の有機EL素子用材料以外の層材料や電極材料については、有機EL素子に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0022】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

10

(実施例1)

HF-BF₃を用いてフェナントレン53.4g(触媒モル比:フェナントレン/HF/BF₃=1/6/0.5)を反応温度20℃で自生圧下に3時間重合させた後、氷水内に抜き出した。この溶液をジクロロメタンで抽出した。この有機層を水で洗浄し触媒を完全に取り除いた後に有機溶媒をエバポレーターで蒸発させることにより重合物を得た。この重合物をアセトン、メタノールを用いて分画し高分子量成分を除去した。得られた精製サンプルはフェナントレンの2,3,4量体相当(分子量352~708:図1)であった。¹³C-NMRより求めたSP²炭素指数は、0.91であった。この重合物はクロロホルム、トルエン等の有機溶媒に対して1wt%程度溶解した。

【0023】

20

株式会社アルバック製OLED作成装置SOLSIET装置を用いて有機EL素子を作成した。まずITO透明電極を有するガラス基板上に、ジフェニルナフチルジアミン(NPD)をポート温度270℃、真空度1.8×10⁻⁴Pa、蒸着速度0.08nm/secの条件下で1500Åの厚さに蒸着し正孔輸送層とした。次いで該重合物をポート温度230℃、真空度5~7×10⁻⁴Pa、蒸着速度0.04nm/secの条件下で300Åの厚さに蒸着し発光層とした。次いで、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)をポート温度280℃、真空度1.5×10⁻⁴Pa、蒸着速度0.5nm/secの条件下で300Åの厚さに蒸着し電子輸送層とした。最後にLiFとAlの各々をポート温度630℃、真空度8×10⁻⁵Pa、蒸着速度0.001nm/secならびにポート温度1200℃、真空度2×10⁻⁴Pa、蒸着速度1nm/secの条件下で、膜厚7Åならびに1500Åに蒸着し、これを金属電極とすることで有機EL素子を得た。このEL素子に直流電圧を8V印加したときの電流は8.3mA/cm²であり、発光輝度320cd/m²、発光効率1.5lm/Wを得た。発光色は黄緑色でピーク波長は535nm、CIE色度座標は、x=0.42、y=0.56であった。またこの素子を1ヶ月間室温で保存した後にも、明瞭な発光が認められた。

30

【0024】

(実施例2)

HF-BF₃を用いてピレン60.6g(触媒モル比:ピレン/HF/BF₃=1/6/0.5)を反応温度20℃で自生圧下に3時間重合させた後、氷水内に抜き出した。この溶液をジクロロメタンで抽出した。この有機層を水で洗浄し触媒を完全に取り除いた後に有機溶媒をエバポレーターで蒸発させた後、エタノールで洗浄してモノマーを取り除いた。得られた生成物はピレンの2量体相当(分子量402、404:図2)であり、¹³C-NMRより求めたSP²炭素指数は0.92であった。この重合物はクロロホルム、トルエン等の有機溶媒に対して0.01wt%程度溶解した。発光層を該重合物とした以外は、実施例1と同じ構成のEL素子を同様の条件で作成した。このEL素子に直流電圧を10V印加したときの電流は2.0mA/cm²であり、発光輝度273cd/m²、発光効率0.48lm/Wを得た。発光色は黄色でピーク波長は550nm、CIE色度座標は、x=0.45、y=0.53であった。またこの素子を1ヶ月間室温で保存した後にも、明瞭な発光が認められた。

40

【0025】

50

【発明の効果】

本発明の有機ＥＬ用素子材料から得られた薄膜は安定なアモルファス状態を示すことから、高効率で安定した正孔輸送能や発光能を示す。

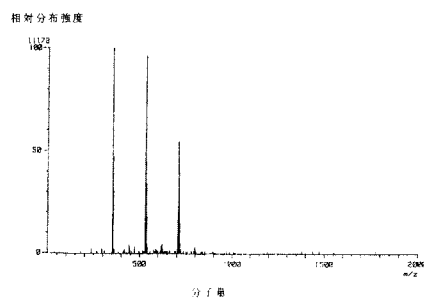
【図面の簡単な説明】

【図１】実施例１で用いた有機ＥＬ素子用材料の分子量分布を示すＦＤ－ＭＳスペクトラムである。

【図２】実施例２で用いた有機ＥＬ素子用材料の分子量分布を示すＦＤ－ＭＳスペクトラムである。

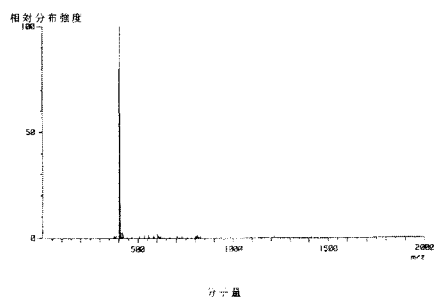
【図１】

【図１】



【図２】

【図２】



フロントページの続き

(72)発明者 小島 孝

茨城県つくば市和台 2 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

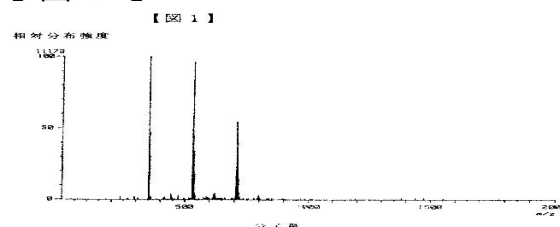
F ターム(参考) 3K007 AB03 AB11 DB03 FA01

专利名称(译)	用于有机EL器件的材料和使用其的有机EL器件		
公开(公告)号	JP2004269706A	公开(公告)日	2004-09-30
申请号	JP2003062941	申请日	2003-03-10
[标]申请(专利权)人(译)	三菱瓦斯化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱瓦斯化学株式会社		
[标]发明人	渡邊史宜 重松隆助 藤浦隆次 小島孝		
发明人	渡邊 史宜 重松 隆助 藤浦 隆次 小島 孝		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C09K11/06.610 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/FF14 3K107/FF18		
代理人(译)	永井隆		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供耐用性优异的高效有机EL元件材料和使用其的有机EL元件。溶解：使用通过耦合多环芳烃的缩聚获得并且分子量 ≤ 800 的有机EL元件材料。这里，SP 2 碳与总环状骨架碳的比率 ≥ 0.85 。Z

【 図 1 】



【 図 2 】

