

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4653061号
(P4653061)

(45) 発行日 平成23年3月16日(2011.3.16)

(24) 登録日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 211/61	(2006.01)	C07C 211/61	C S P
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	620
H01L 51/50	(2006.01)	C09K 11/06	635
		C09K 11/06	690
		H05B 33/14	B

請求項の数 4 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-312927 (P2006-312927)
 (22) 出願日 平成18年11月20日 (2006.11.20)
 (65) 公開番号 特開2007-191465 (P2007-191465A)
 (43) 公開日 平成19年8月2日 (2007.8.2)
 審査請求日 平成19年8月1日 (2007.8.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-366557 (P2005-366557)
 (32) 優先日 平成17年12月20日 (2005.12.20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 根岸 千花
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 山田 直樹
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

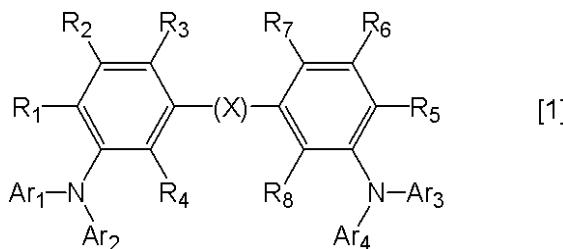
(54) 【発明の名称】アミン化合物および有機発光素子および青色有機発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で示されることを特徴とするアミン化合物。

【化 1】



10

(一般式 [1] において、Xは単結合、p - ビフェニレン、p - フェニレン、2 , 7 - (9 , 9 - ジメチル) フルオレニレンのいずれかである。前記Xで表わされる前記p - フェニレンはメチル基を置換基として有してよい。)

一般式 [1] において、R 1 乃至 R 8 はいずれも水素原子を表す。Ar 1 乃至 Ar 4 はフェニル基、フルオレニル基からそれぞれ独立に選ばれる。ただし、Ar 1 乃至 Ar 4 の少なくともいずれかひとつはフルオレニル基である。

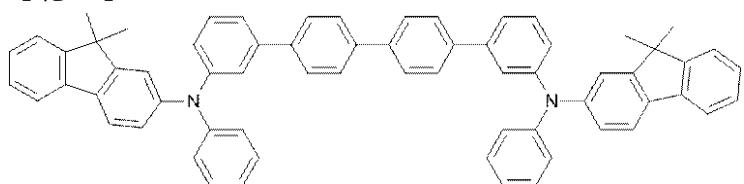
前記フェニル基および前記フルオレニル基はアルキル基を有してよい。)

【請求項 2】

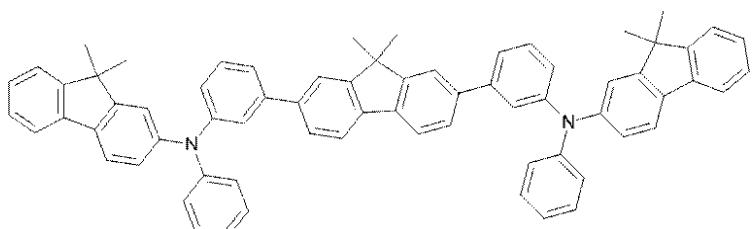
20

下記構造式のいずれかで示されることを特徴とするアミン化合物。

【化 2】

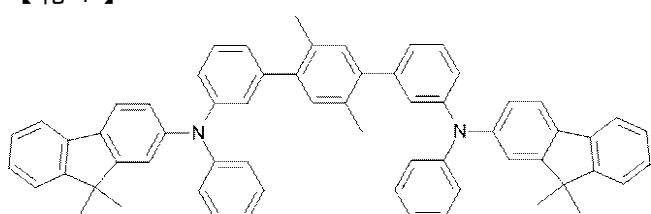


【化 3】



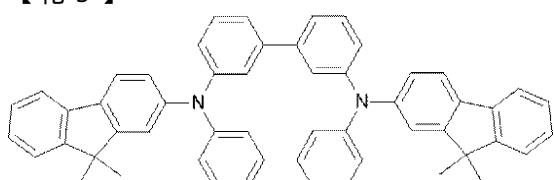
10

【化 4】



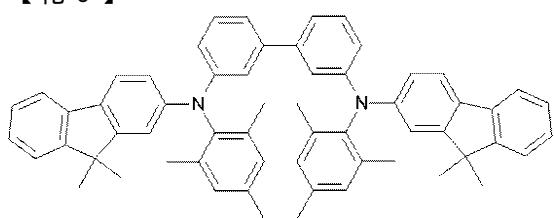
20

【化 5】



30

【化 6】



【請求項 3】

陽極および陰極からなる一対の電極と前記一対の電極の間に配置された有機化合物層とを有する有機発光素子において、

40

前記有機化合物層は請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載のアミン化合物を有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項 4】

陽極および陰極からなる一対の電極と前記一対の電極の間に配置された発光層とを有する有機発光素子において、

前記陽極と前記発光層の間に配置された正孔輸送層をさらに有し、

前記正孔輸送層は請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載のアミン化合物を有することを特徴とする有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】**【0001】**

本発明は、有機発光素子に関し、詳しくは有機化合物からなる薄膜に電界を印加することにより光を放出する素子に関する。

【背景技術】**【0002】**

有機発光素子は、陽極と陰極間に蛍光性有機化合物または燐光性有機化合物を含む薄膜を挟持させて、各電極からホール（正孔）および電子を注入する。

そして、蛍光性化合物または燐光性化合物の励起子を生成させ、この励起子が基底状態にもどる際に放射される光を利用する素子である。

10

【0003】

有機発光素子における最近の進歩は著しく、その特徴は低印加電圧で高輝度、発光波長の多様性、高速応答性、薄型、軽量の発光デバイス化が可能であることから、広汎な用途への可能性が示唆されている。

【0004】

しかしながら、現状では更なる高輝度の光出力あるいは高変換効率が望まれている。

アミノ化合物の有機発光素子材料および有機発光素子の例としては、特許文献1にジアミノ縮合芳香環誘導体を用いた有機発光素子が開示されている。また他の例として、特許文献2、特許文献3には、ジアミノフルオレン誘導体を用いた有機発光素子が開示されている。また他の例として、特許文献4や特許文献5には、ジアミノ化合物を用いた有機発光素子が開示されている。さらに他の例として、特許文献6には中心のビフェニレン基がオルト置換タイプのクオーターフェニレン誘導体であるジアミノ化合物を用いた有機発光素子が開示されている。

20

【特許文献1】特許第2851185号公報**【特許文献2】特許第3508984号公報****【特許文献3】特開2000-016973号公報****【特許文献4】特開平10-251633号公報****【特許文献5】特開2001-39933号公報****【特許文献6】特開2005-320277号公報****【発明の開示】**

30

【発明が解決しようとする課題】**【0005】**

本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、本発明の目的は極めて高い発光効率の実現であり且つ、高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供することにある。さらには製造が容易かつ比較的安価に作成可能な有機発光素子を提供する事にある。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明者等は、上述の課題を解決するために銳意検討した結果、本発明を完成するに至った。

40

【0007】

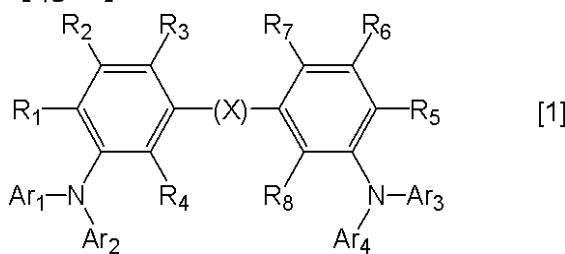
即ち、本発明は、

(1) 下記一般式[1]で示されることを特徴とするアミン化合物である。

【0008】

よって本発明は、下記一般式[1]で示されることを特徴とするアミン化合物を提供する。

【化1】



(一般式[1]において、Xは単結合、p - ビフェニレン、p - フェニレン、2 , 7 - (9 , 9 - ジメチル)フルオレニレンのいずれかである。前記Xで表わされる前記p - フェニレンはメチル基を置換基として有してよい。)

一般式[1]において、R1乃至R8はいずれも水素原子を表す。Ar1乃至Ar4はフェニル基、フルオレニル基からそれぞれ独立に選ばれる。ただし、Ar1乃至Ar4の少なくともいずれかひとつはフルオレニル基である。

前記フェニル基および前記フルオレニル基はアルキル基を有してよい。)

【発明の効果】

【0029】

本発明の一般式[1]で示されるアミン化合物を用いた有機発光素子は、低い印加電圧で高効率な発光を与えた。また、優れた耐久性も得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

上記一般式[1]で示される化合物は主にホール輸送層用材料としてあるいはホール注入層材料として使用できる。その中で、ホール輸送層用として使用する場合、電子プロッキング層としての目的で使用でき、高発光効率、高寿命素子を得ることができ、更に特に高効率発光に効果があることを特徴とする。

【0031】

一般式[1]で示される化合物は、ホール輸送層の電子プロッキング性を向上させる目的で、つまり、ホール輸送層の電子親和力の絶対値を発光層の電子親和力の絶対値より十分小さくすることを考慮し、分子設計を行った。

【0032】

詳しくは、前記化合物分子内でのアミノ置換基上のフェニレン基において 共役結合を切断するためメタフェニレン基を用いる子設計を行った。これにより、バンドギャップ[(ホール輸送層のイオン化ポテンシャルの絶対値) - (ホール輸送層の電子親和力の絶対値)](以下Yとする)が大きく、且つ電子親和力の絶対値が小さいホール輸送層材料およびホール輸送層を形成することが可能となる。また更なる高効率発光を期待し、アミノ置換基上のフェニレン基上にR₁からR₃といった置換基を導入することでバンドギャップを調整することが出来る。更に、Ar₁からAr₄といった各アミノ基上の置換基を変換することによりバンドギャップやイオン化ポテンシャル、電子親和力を調節出来る。

【0033】

本発明者らが詳細に鋭意検討した結果、[(発光層に用いるホスト材料の電子親和力の絶対値) - (ホール輸送層材料の電子親和力の絶対値)](以下Zとする)が大きい程、発光効率が大きい傾向があることが分かった。更に、Zが0.42eV以上であり、Yが3.20eV以上の場合に、特にその効果が顕著であることが分かった。これはYが大きい程、発光層からホール輸送層への励起子漏れを抑制することが出来るからである。本発明に記載の化合物は、共役結合を切断するためメタフェニレン基を用いるためYが3.20eV以上を保持出来る。

【0034】

また、ホール輸送層の電子プロッキング性を向上させるため、即ち、Zを大きくするた

10

20

30

40

50

めには、Yの値を大きくすることが有効であることも分かった。更に、ホール輸送層の電子ブロッキング性を向上させるためには、ホール輸送層と発光層ホストのバンドギャップの差を大きくすることが必要であることも分かった。また詳細に素子評価を行った結果、高効率発光、長寿命を達成するためにはYが3.20eV以上、Zが0.42eV以上、ホール輸送層と発光層ホストのバンドギャップの差が0.25eV以上であることが必要であることも分かった。更に、これらの効果発現のためには、より好ましくは、ホール輸送層と発光層ホストのバンドギャップの差が0.27eV以上であり、且つZが0.48eV以上であることが望ましいことがわかった。また、このような効果は赤・緑・青の有機発光素子のうち、発光エネルギーギャップの大きい青色発光素子に関して特に有効であることが分かった。以上のY、Zその他の数値は、実施例および比較例において示すように、詳細に検討し考察を加えた結果、導きだしたものである。

【0035】

また、発光層に蛍光材料を用いた場合や燐光材料を用いた場合において、青・緑・赤各色の発光層に対して適切なイオン化ポテンシャル、電子親和力を有したホール輸送層への変換も可能である。また、Ar₁からAr₄にフルオレン誘導基を導入した場合はキヤリア輸送性向上や、高Tg化でき熱安定性の良い材料を得ることができる。

【0036】

また、発光層に燐光材料を用いた場合には、発光層に接するホール輸送層が燐光材料の最低励起三重項状態のT₁準位より高いエネルギーをもつことが望まれる。そのためには、Xを高いT₁エネルギー準位をもつビフェニレン基やフルオレニル基やフェニレン基や、単結合を導入することが好ましい。さらにより好ましくはフェニレン基や単結合が挙げられる。また、陽極からのホールの注入性を考慮すると、ホール輸送層のイオン化ポテンシャルの絶対値が小さいことが必要であるため、Xを表すビフェニレン基やフェニレン基はパラ置換であることが好ましい。

【0037】

また、一般式[1]で示される化合物は、高色純度の青色発光層材料として用いることも出来る。本発明は、以上のような考察のもとに分子設計し、発明がなされたものである。

【0038】

以下、本発明について詳細に説明する。

上記一般式[1]における置換基の具体例を以下に示す。

【0039】

上記一般式[1]において、置換あるいは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリブチル基、セカンダリブチル基、オクチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0040】

置換あるいは未置換のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ペントアリール基、インデニル基、アズレニル基、アントリル基、ピレニル基、インダセニル基、アセナフテニル基、フェナントリル基、フェナレニル基、フルオランテニル基、アセフェナントリル基、アセアントリル基、トリフェニレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、ペリレニル基、ペントセニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0041】

置換あるいは未置換の複素環基としては、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ターチエニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナントロリル基などが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0042】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

置換または未置換のアミノ基としては、N - メチルアミノ基、N - エチルアミノ基、N , N - ジメチルアミノ基、N , N - ジエチルアミノ基、N - メチル - N - エチルアミノ基、N - ベンジルアミノ基、N - メチル - N - ベンジルアミノ基、N , N - ジベンジルアミノ基、アニリノ基、N , N - ジフェニルアミノ基、N , N - ジナフチルアミノ基、N , N - ジフルオレニルアミノ基N - フェニル - N - トリルアミノ基、N , N - ジトリルアミノ基、N - メチル - N - フェニルアミノ基、N , N - ジアニソリルアミノ基、N - メシチル - N - フェニルアミノ基、N , N - ジメシチルアミノ基、N - フェニル - N - (4 - ターシャリブチルフェニル) アミノ基、N - フェニル - N - (4 - トリフルオロメチルフェニル) アミノ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。 10

【 0 0 4 4 】

置換あるいは未置換のアルコキシ基としては、置換あるいは未置換のメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、2 - エチル - オクチルオキシ基、フェノキシ基、4 - ターシャルブチルフェノキシ基、ベンジルオキシ基、チエニルオキシ基等が挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

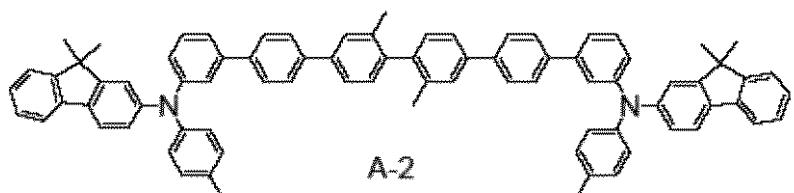
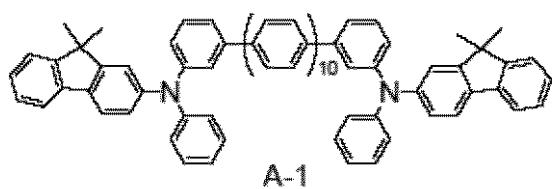
上記置換基が有してもよい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、フェニル基、ビフェニル基などのアリール基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基などの複素環基、N , N - ジメチルアミノ基、N , N - ジエチルアミノ基、N , N - ジベンジルアミノ基、N , N - ジフェニルアミノ基、N , N - ジトリルアミノ基、N , N - ジアニソリルアミノ基などのアミノ基、メトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基、フェノキシル基などのアルコキシル基、シアノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子などが挙げられる。 20

【 0 0 4 6 】

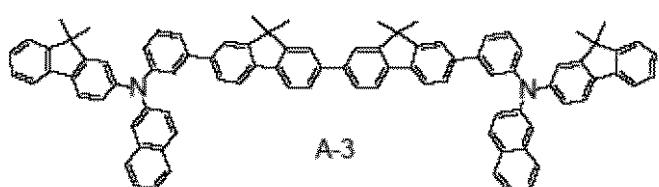
次に一般式 [1] で示される化合物についてその代表例を例示化合物として挙げる。ただし、これらの化合物に限定されるものではない。

【 0 0 4 7 】

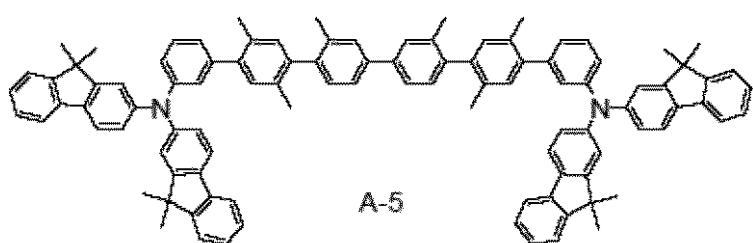
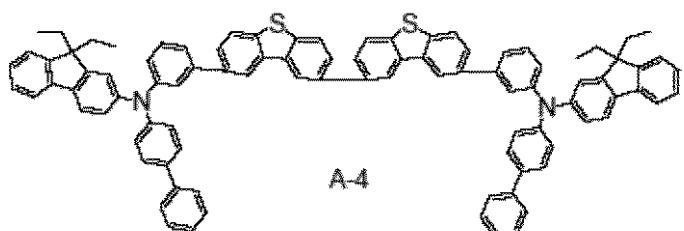
【化6】



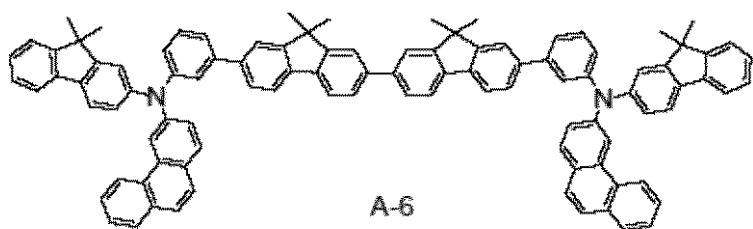
10



20



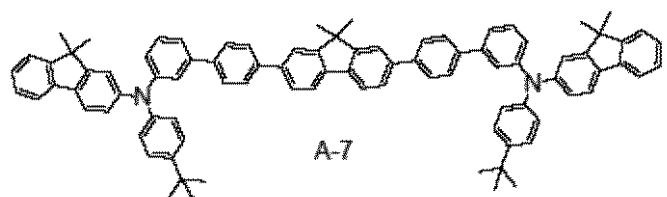
30



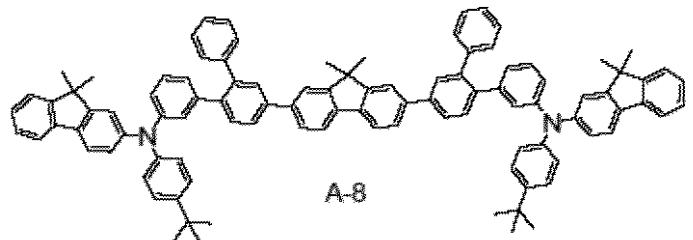
40

【0048】

【化7】

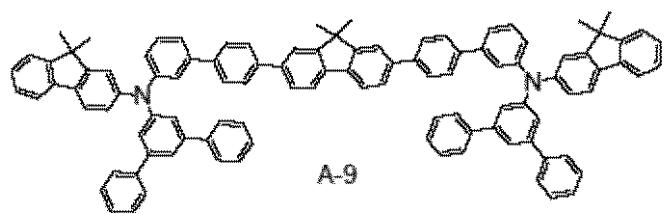


A-7



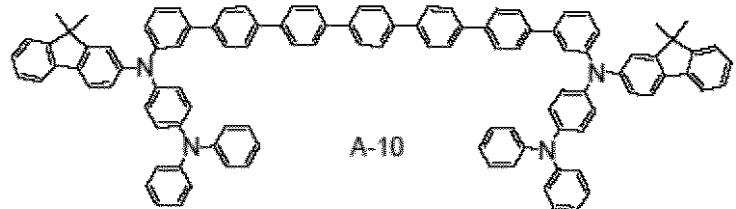
A-8

10



A-9

20

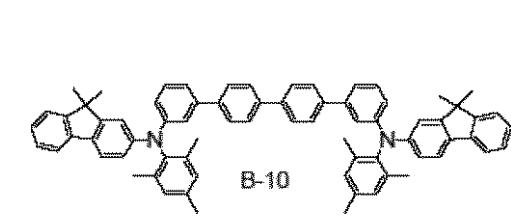
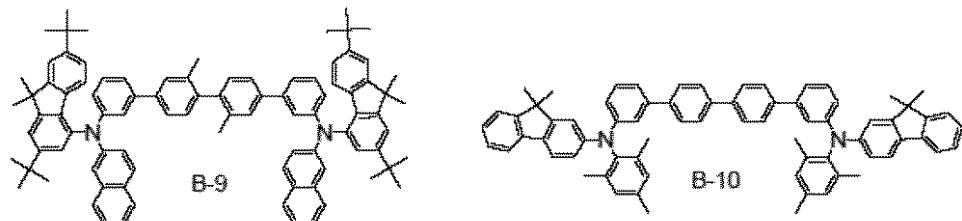
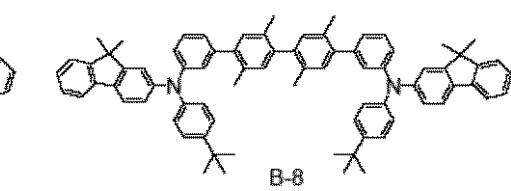
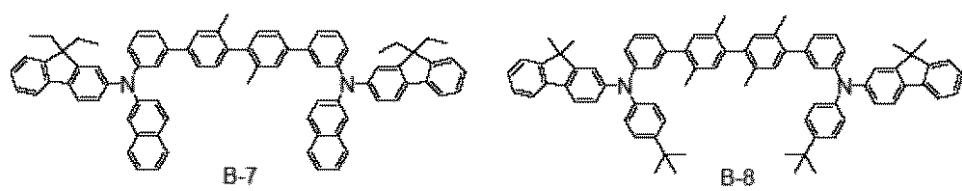
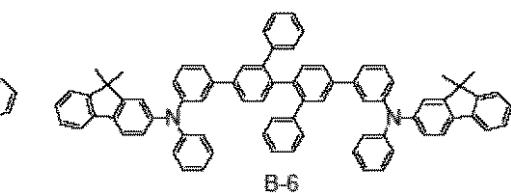
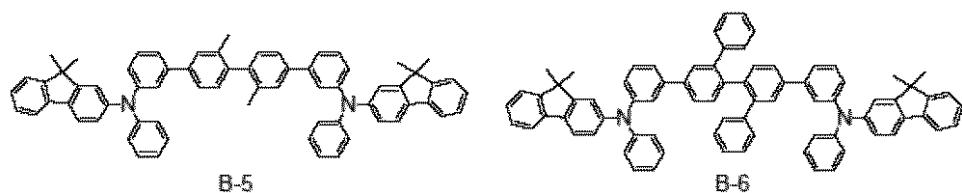
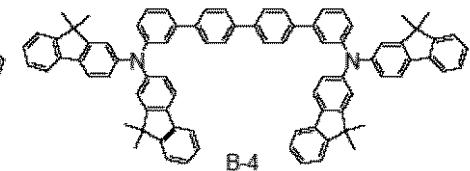
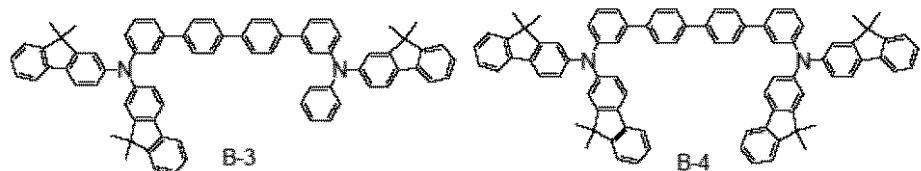
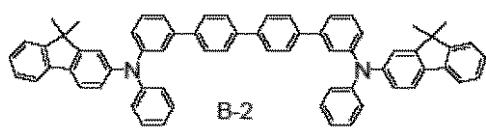
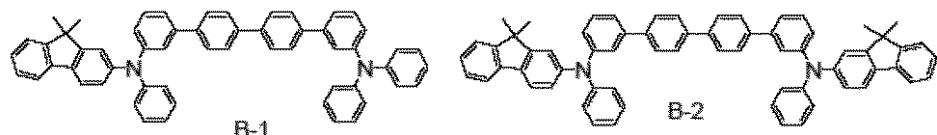


A-10

30

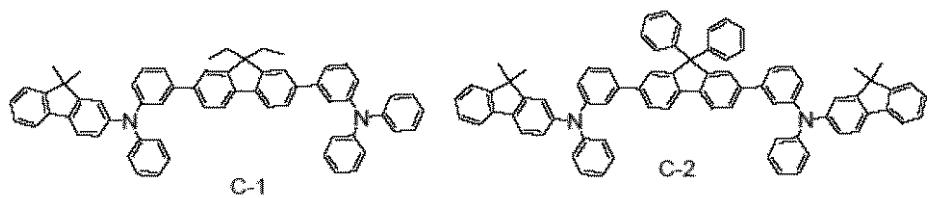
【0049】

【化 8】

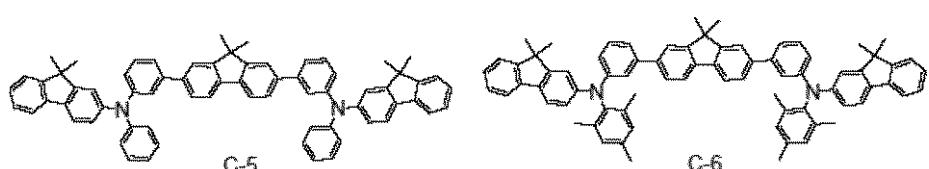
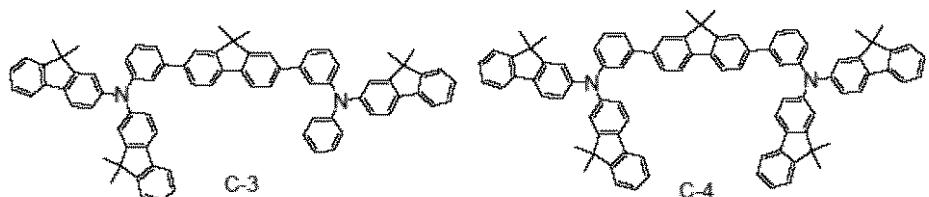


【0050】

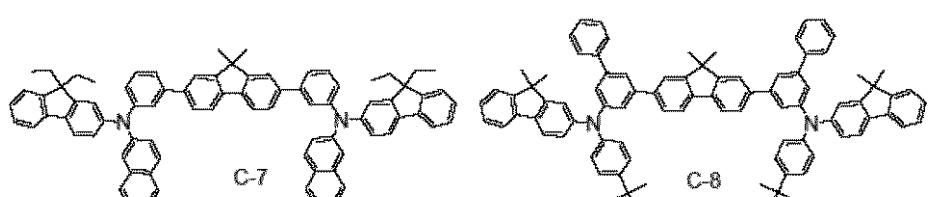
【化9】



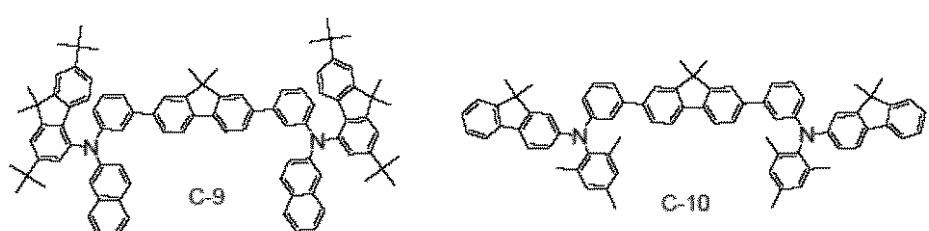
10



20



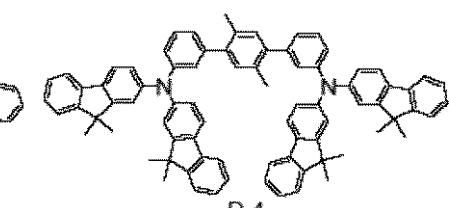
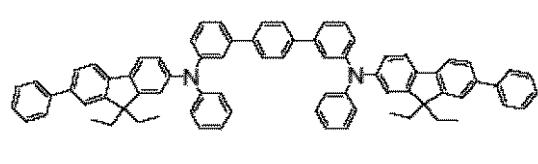
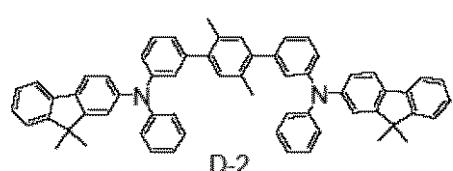
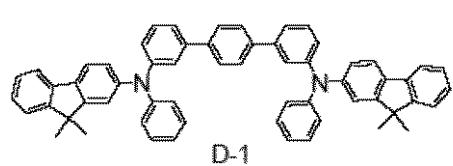
30



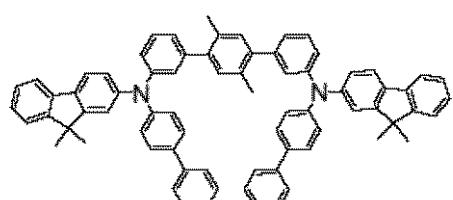
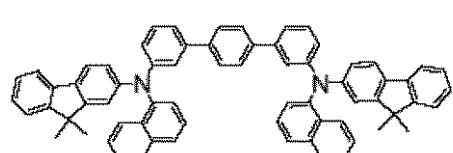
40

【0051】

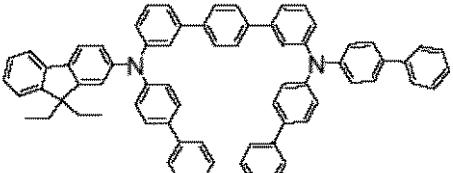
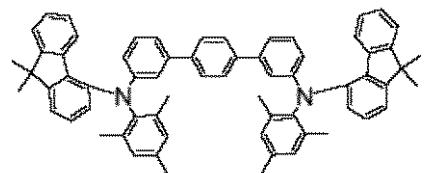
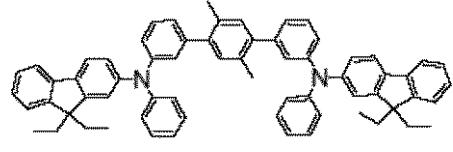
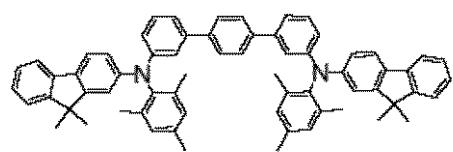
【化 10】



10



20

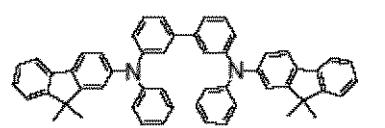


30

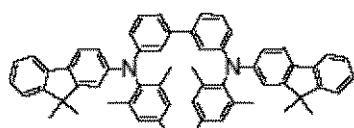
【0052】

40

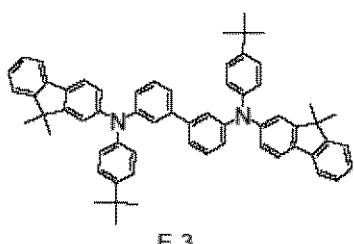
【化 11】



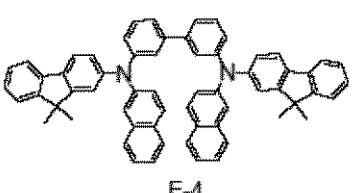
E-1



E-2



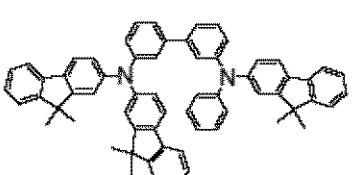
E-3



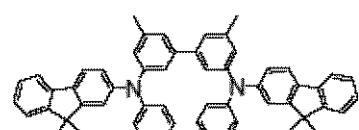
E-4



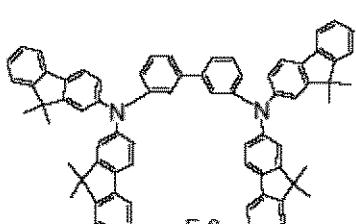
E-5



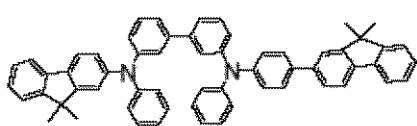
E-6



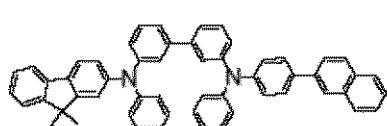
E-7



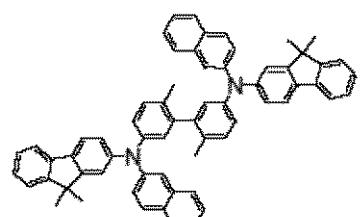
E-8



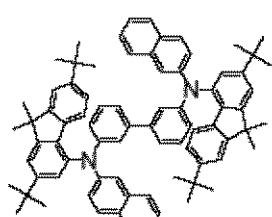
E-9



E-10



E-11



E-12

10

20

30

40

【0053】

本発明の一般式 [1] の化合物は、一般的に知られている方法で合成できる。例えば、パラジウム触媒を用いた suzuki coupling 法（例えば Chem. Rev. 1995, 95, 2457 - 2483）、ニッケル触媒を用いた Yamamoto 法（例

50

えばBull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2091, 1978)などの合成法で得ることができる。

【0054】

本発明の一般式[1]で示される化合物は、従来の化合物に比べ電子輸送性、発光性および耐久性の優れた化合物である。また、有機発光素子の有機化合物を含む層、特にホール輸送層および発光層として有用であり、また真空蒸着法や溶液塗布法などによって形成した層は結晶化などが起こりにくく経時安定性に優れている。

【0055】

次に、本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

本発明の有機発光素子は、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該一対の電極間に狭持された一または複数の有機化合物を含む層を少なくとも有する有機発光素子において、前記有機化合物を含む層の少なくとも一層が一般式[1]で示される化合物の少なくとも一種を含有する。

【0056】

図1～図5に本発明の有機発光素子の好ましい例を示す。

図1は、本発明の有機発光素子の一例を示す断面図である。図1は、基板1上に、陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものである。ここで使用する発光素子は、それ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を單一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

【0057】

図2は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図2は、基板1上に、陽極2、ホール輸送層5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。この場合は、発光物質はホール輸送性あるいは電子輸送性のいずれか、あるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層3は、ホール輸送層5あるいは電子輸送層6のいずれかから成る。

【0058】

図3は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図3は、基板1上に、陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。これは、キャリヤ輸送と発光の機能を分離したものである。即ちホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせて用いることができる。その結果極めて材料選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるため、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層3に各キャリヤあるいは励起子を有效地に閉じこめて、発光効率の向上を図ることも可能になる。

【0059】

図4は、本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図4は、図3に対して、ホール注入層7を陽極2側に挿入した構成であり、陽極2とホール輸送層5の密着性改善あるいはホールの注入性改善に効果があり、低電圧化に効果的である。

【0060】

図5は本発明の有機発光素子における他の例を示す断面図である。図5は、図3に対してホールあるいは励起子(エキシトン)が陰極4側に抜けることを阻害する層(ホール/エキシトンブロッキング層8)を、発光層3、電子輸送層6間に挿入した構成である。イオン化ポテンシャルの非常に高い化合物をホール/エキシトンブロッキング層8として用いる事により、発光効率の向上に効果的な構成である。

【0061】

ただし、図1～図5はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の化合物を用いた有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機層界面に絶縁性層を設ける、接着層あるいは干渉層を設ける、ホール輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる2層から構成されるなど多様な層構成をとることができる。

【0062】

10

20

30

40

50

本発明に用いられる一般式 [1] で示される化合物は、図 1 ~ 図 5 のいずれの形態でも使用することができる。

【 0 0 6 3 】

本発明は、特にホール輸送層の構成成分として、一般式 [1] で示される化合物を用いる。そして必要に応じてこれまで知られている低分子系およびポリマー系のホール輸送性化合物、発光性化合物あるいは電子輸送性化合物などを一緒に使用することもできる。

【 0 0 6 4 】

本発明の有機発光素子において、一般式 [1] で示されるアミン化合物を含有する層およびその他の有機化合物からなる層は、一般には真空蒸着法、イオン化蒸着法、スパッタリング、プラズマにより薄膜を形成する。あるいは、適当な溶媒に溶解させて公知の塗布法（例えば、スピンドルコート法、ディッピング、キャスト法、LB 法、インクジェット法等）により薄膜を形成する。特に塗布法で成膜する場合は、適当な接着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。

【 0 0 6 5 】

上記接着樹脂としては、広範囲な接着性樹脂より選択でき、例えば、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらは単独または共重合体ポリマーとして 1 種または 2 種以上混合してもよい。さらに必要に応じて、公知の可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を併用してもよい。

【 0 0 6 6 】

陽極材料としては、仕事関数がなるべく大きなものがよい。例えば、金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム、タンゲステン等の金属単体を挙げることが出来る。あるいはこれらの合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は単独で用いるか、あるいは複数併用することもできる。また、陽極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【 0 0 6 7 】

一方、陰極材料としては、仕事関数の小さなものがよく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、銀、鉛、錫、クロム等の金属単体あるいはリチウム-インジウム、ナトリウム-カリウム、マグネシウム-銀、アルミニウム-リチウム、アルミニウム-マグネシウム、マグネシウム-インジウム等、複数の合金として用いることができる。酸化錫インジウム（ITO）等の金属酸化物の利用も可能である。これらの電極物質は単独で用いるか、あるいは複数併用することもできる。また、陰極は一層構成でもよく、多層構成をとることもできる。

【 0 0 6 8 】

また陽極および陰極は、少なくともいずれか一方が透明または半透明であることが望ましい。

【 0 0 6 9 】

本発明で用いる基板としては、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が用いられる。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用いて発色光をコントロールする事も可能である。

【 0 0 7 0 】

また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜などを用い

10

20

30

40

50

て発色光をコントロールする事も可能である。また、基板上に薄膜トランジスタ（TFT）を作成し、それに接続して素子を作成することも可能である。

【0071】

また、素子の光取り出し方向に関しては、ボトムエミッション構成（基板側から光を取り出す構成）および、トップエミッション（基板の反対側から光を取り出す構成）のいずれも可能である。

【0072】

なお、作成した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコーン樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子膜、さらには、光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属などをカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。10

【0073】

本発明で規定しているイオン化ポテンシャルとは、化合物のHOMO（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義される。一方、電子親和力は、真空準位にある電子が物質のLUMO（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。

【0074】

イオン化ポテンシャルは、UPS（紫外光電子分光法）や低エネルギー電子分光装置（測定器名AC-1、AC-2、AC-3 理研機器製）で直接測定することが出来る。また、サイクリックボルタントリ法による酸化電位の測定などからも求めることができる。20

【0075】

本発明では、イオン化ポテンシャルの値を理研機器製AC-1により測定した値とした。。

【0076】

電子親和力は、下記式で定義される。

$$(\text{電子親和力}) = (\text{イオン化ポテンシャル}) - (\text{バンドギャップ})$$

バンドギャップの測定は、例えば、有機化合物をガラス上に50nm程度の厚みに蒸着し、この蒸着膜の吸収スペクトルを測定し、その吸収端の波長Y (nm) をX (eV) に換算して求められる。30

換算式は $X = 1240 / Y$ で求められる。

【0077】

なお、電子親和力はサイクリックボルタントリ法による還元電位の測定からも求めることが出来る。

【0078】

本発明では光吸收によるバンドギャップ測定値と上記イオン化ポテンシャルから算出する方法を採用した。吸収スペクトルの測定には、分光光度計U-3010（日立分光製）を用いた。40

【実施例】

【0079】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0080】

<実施例1>

例示化合物C-5の合成

a) 中間体化合物の合成

(化合物[1-1]は、

N-(9,9-Dimethyl-fluorene-2-yl)-N-phenyl-

50

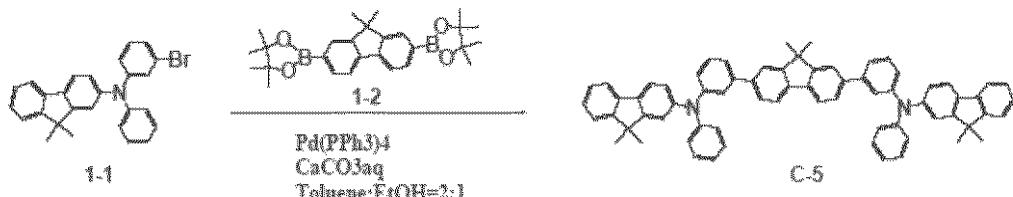
amineと3-Bromoiodobenzeneを原料として用いUllmann反応により製造できる。

【0081】

b) 例示化合物C-5の合成

【0082】

【化12】



10

【0083】

500m1三ツ口フラスコを用意した。化合物[1-2]3.0g(6.74mmol)をその中に入れた。さらに化合物[1-1]7.42g(16.9mmol)をその中に入れた。さらにトルエン140m1およびエタノール70m1を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸カルシウム3g/水30m1の水溶液を滴下した。次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.39g(0.34mmol)を添加した。室温で30分攪拌した後70度に昇温し6時間攪拌した。反応後有機層をトルエンで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン+トルエン混合展開溶媒)で精製し、例示化合物C-5(白色結晶)4.42g(収率72%)を得た。MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM+である912.4を確認した。TG/DTA(示差熱熱重量同時測定)により、融点は282であることを確認した。イオン化ポテンシャルおよび電子親和力はそれぞれ、5.46eV、2.24eVであり、バンドギャップは3.22eVであることを確認した。

20

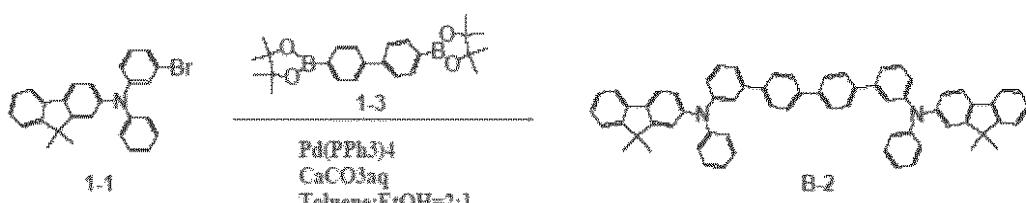
【0084】

<実施例2>

例示化合物B-2の合成

【0085】

【化13】



30

【0086】

300m1三ツ口フラスコを用意した。その中に化合物[1-3]1.8g(4.4mmol)を入れた。更に化合物[1-1]4.3g(9.7mmol)を入れた。更にトルエン100m1およびエタノール50m1を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸カルシウム2g/水20m1の水溶液を滴下した。次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.25g(0.22mmol)を添加した。室温で30分攪拌した後70度に昇温し9時間攪拌した。反応後有機層をトルエンで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン+トルエン混合展開溶媒)で精製し、例示化合物B-2(白色結晶)1.4g(収率74%)を得た。MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化-飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM+である872.4を確認した。TG/DTA(示差熱熱重量同時測定)により、融点は260であることを確認した。イオン化ポテンシャルおよび電子親和力はそれぞれ、5.46eV、2.

40

50

2.4 eVであり、バンドギャップは3.22 eVであることを確認した。

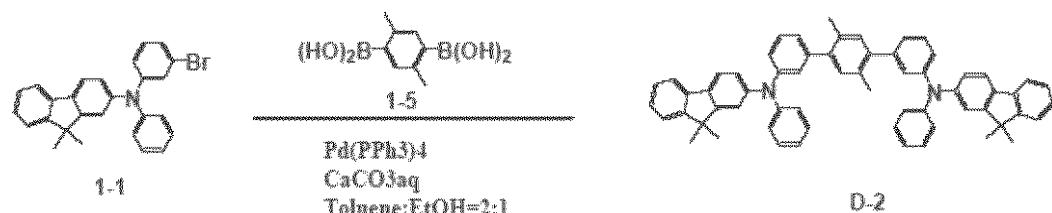
【0087】

<実施例3>

例示化合物D-2の合成

【0088】

【化14】



【0089】

300 mL 三ツ口フラスコを用意した。化合物 [1-5] 0.41 g (2.1 mmol) をその中に入れた。(化合物 [1-1] 2.0 g (4.6 mmol) もその中に入れた。そしてトルエン 100 mL およびエタノール 50 mL を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸カルシウム 2 g / 水 20 mL の水溶液を滴下した。次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) 0.13 g (0.11 mmol) を添加した。室温で 30 分攪拌した後 70 度に昇温し 8 時間攪拌した。反応後有機層をトルエンで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン + トルエン混合展開溶媒)で精製し、例示化合物 D-2 (白色結晶) 1.2 g (収率 68 %)を得た。MALDI-TOF MS (マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析)によりこの化合物の M^+ である 824.4 を確認した。TG/DTA (示差熱熱重量同時測定)により、融点は 243 であることを確認した。イオン化ポテンシャルおよび電子親和力はそれぞれ、5.50 eV、2.30 eV であり、バンドギャップは 3.20 eV であることを確認した。

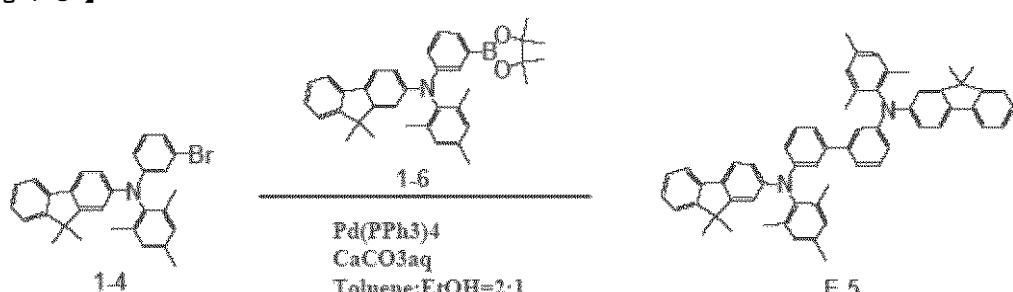
【0090】

<実施例4>

例示化合物 E-5 の合成

【0091】

【化15】



【0092】

300 mL 三ツ口フラスコを用意した。化合物 [1-6] 1.2 g (2.5 mmol) をその中に入れた。そして更に化合物 [1-4] 1.3 g (2.5 mmol) をその中に入れた。トルエン 100 mL およびエタノール 50 mL を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸カルシウム 2 g / 水 20 mL の水溶液を滴下した。次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) 0.29 g (0.25 mmol) を添加した。室温で 30 分攪拌した後 80 度に昇温し 10 時間攪拌した。反応後有機層をトルエンで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン + トルエン混合展開溶媒)で精製し、例示化合物 E-5 (白色結晶) 1.7 g (収率 82 %)を得た。MALDI-TOF MAS (マトリックス支援イオン化 - 飛行時間型質量分析)によりこの化合物の M^+ である 804.4 を確認した。TG/DTA (示差熱熱重量同時測定)により、融点は 2

40

50

28 であることを確認した。イオン化ポテンシャルおよび電子親和力はそれぞれ、5.40 eV、2.16 eVであり、バンドギャップは3.24 eVであることを確認した。

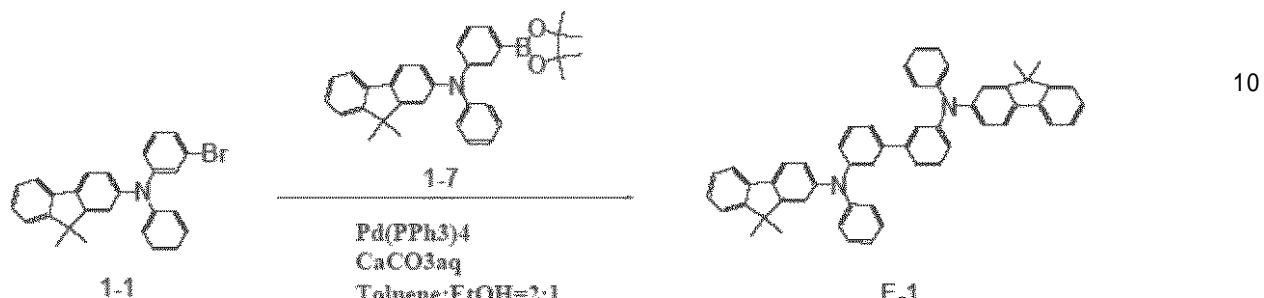
[0 0 9 3]

< 塞施例 5 >

例示化合物 E - 1 の合成

[0 0 9 4]

【化 1 6】



[0 0 9 5]

100m1三ツ口フラスコを用意した。化合物[1-7]0.40g(0.82mmol)をその中に入れた。更に(化合物[1-1]0.36g(0.82mmol))をその中に入れた。そしてトルエン50m1およびエタノール25m1を入れ、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、炭酸カルシウム1g/水5m1の水溶液を滴下した。次いでテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.12g(0.1mmol)を添加した。室温で30分攪拌した後70度に昇温し5時間攪拌した。反応後有機層をトルエンで抽出し無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム(ヘキサン+トルエン混合展開溶媒)で精製し、例示化合物E-1(白色結晶)0.44g(収率75%)を得た。MALDI-TOF MS(マトリックス支援イオン化・飛行時間型質量分析)によりこの化合物のM⁺である720.3を確認した。TG/DTA(示差熱熱重量同時測定)により、融点は220であることを確認した。イオン化ポテンシャルおよび電子親和力はそれぞれ、5.46eV、2.24eVであり、バンドギャップは3.22eVであることを確認した。

[0 0 9 6]

< 宣施例 6 >

図3に示す構造の有機発光素子を以下に示す方法で作成した。

[0 0 9 7]

基板 1 としてのガラス基板上に、陽極 2 としての酸化錫インジウム (ITO) をスパッタ法にて 120 nm の膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール (IPA) で順次超音波洗浄し、次いで IPA で煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV / オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した

[0 0 9 8]

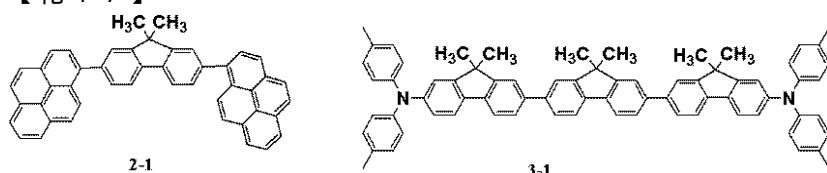
正孔輸送材料としてトリアリールアミン化合物の一例である例示化合物C-5を用いて、真空蒸着法にて20 nmの膜厚に形成した。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.1 nm/secの条件であった。

(0 0 9 9)

次に、正孔輸送層 5 の上に第 1 の化合物として下記に示す化合物 2 - 1 と、第 2 の化合物として下記に示す化合物 3 - 1 を共蒸着（重量比 90 : 10）して 20 nm の発光層 3 を設けた。蒸着時の真圧度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は 0.1 nm / sec の条件で成膜した。

[01001]

【化17】



【0101】

化合物2-1（イオン化ポテンシャル：5.67 eV、電子親和力：2.72 eV、バンドギャップ：2.95 eV）

化合物3-1（イオン化ポテンシャル：5.31 eV、電子親和力：2.39 eV、バンドギャップ：2.92 eV）

更に電子輸送層6としてパソフェナントロリン（BPhen）を真空蒸着法にて40 nmの膜厚に形成した。蒸着時の真空中度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.2~0.3 nm/secの条件であった。

【0102】

次に、アルミニウム-リチウム合金（リチウム濃度1原子%）からなる蒸着材料を用いて、先ほどの有機層の上に、真空蒸着法により厚さ0.5 nmの金属層膜を形成した。更に真空蒸着法により厚さ150 nmのアルミニウム膜を設け、アルミニウム-リチウム合金膜を電子注入電極（陰極4）とする有機発光素子を作成した。蒸着時の真空中度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は1.0~1.2 nm/secの条件で成膜した。

【0103】

得られた有機EL素子は、水分の吸着によって素子劣化が起こらないように、乾燥空気雰囲気中で保護用ガラス板をかぶせ、アクリル樹脂系接着材で封止した。

【0104】

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、Al電極（陰極4）を負極にして、5.0 Vの印加電圧で、発光輝度2800 cd/m²、発光中心波長458 nmの青色発光が観測された。

【0105】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を30 mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度1720 cd/m²から100時間後、1280 cd/m²となった。（結果は一覧として表1に示す。）

<実施例7-10>

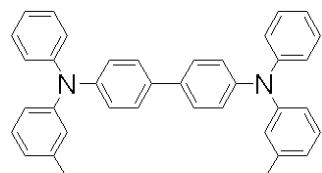
例示化合物C-5に代えて、例示化合物B-2、D-2、E-5、E-1を用いた他は実施例6と同様に素子を作成し評価を行った。（結果は一覧として表1に示す。）

<比較例1>

例示化合物C-5に代えて、下記に示す比較化合物4-1を用いた他は実施例1と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。5.0 Vの印加電圧で、発光輝度1800 cd/m²、458 nm青色の発光が観測された。さらに、窒素雰囲気下で電流密度を30 mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度1250 cd/m²から100時間後、500 cd/m²となった。（結果は一覧として表1に示す。）

【0106】

【化18】



4-1

【0107】

10

20

30

40

50

化合物 4 - 1 (イオン化ポテンシャル: 5.50 eV, 電子親和力: 2.35 eV、バンドギャップ: 3.15 eV)

実施例 6 - 10 及び比較例 1 の検討結果のまとめ一覧を以下の表 1 に示す。

【0108】

【表 1】

	化合物 No.	初期 印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	耐久 (電流密度)		初期輝度 (cd/m ²)	100 時間後輝度 (cd/m ²)
				30.0 mA/cm ²	1000 mA/cm ²		
実施例 6	C-5	5	2800		1720		1280
7	B-2	5	2830		1750		1350
8	D-2	5	2260		1590		980
9	E-5	5	2900		1800		1360
10	E-1	5	2720		1620		1160
比較例 1	4-1	5	1800		1250		500

【0109】

また以下に、実施例 6 から 10 及び比較例 1 で用いた例示化合物 C - 5、B - 2、D - 2、E - 5、E - 1 及び化合物 4 - 1 の A から H で示される値と評価を示す。

【0110】

【表 2】

	化合物 No.	A	B	C	D	E	F	G	H
実施例 6	C-5	5.46	2.24	3.22	0.48	0.27	2800	74	○
7	B-2	5.46	2.24	3.22	0.48	0.27	2830	77	○
8	D-2	5.5	2.30	3.20	0.42	0.25	2260	61	△
9	E-5	5.4	2.16	3.24	0.56	0.29	2900	75	○
10	E-1	5.46	2.24	3.22	0.48	0.27	2720	72	○
比較例 1	4-1	5.50	2.35	3.15	0.37	0.20	1800	40	×

【0111】

A : イオン化ポテンシャルの絶対値

B : 電子親和力の絶対値

C : A - B (バンドギャップの値)

D : 2.72 (発光層ホストとして用いた化合物 2 - 1 の電子親和力の絶対値) - B

E : C - 2.95 (発光層ホストとして用いた化合物 2 - 1 のバンドギャップの値)

F : 印加電圧 5 V における初期輝度 (cd/m²)

G : 電流密度を 30 mA/cm² に保ち、初期の発光輝度を 1 とした場合の 100 時間後の発光輝度をパーセンテージで表した値

H : ● ● F が 2700 以上且つ G が 70 以上

● ● F が 2100 以上で 2700 未満且つ G が 50 以上 70 未満

× × F が 2100 未満且つ G が 50 未満

【0112】

表 2 に記載されている B と D の値に着目すると、ホール輸送材料の電子親和力の絶対値 (B) が発光層に用いるホスト材料の絶対値より小さい程、発光輝度 (F) が大きい傾向があることが分かった。更に、D が 0.42 以上であり、且つ B が 2.30 より小さい場合に、特にその効果が顕著であることが分かった (実施例 6 から 10 と比較例 1 を比較)。また、実施例 6 から 10 と比べ比較例 1 は、発光輝度が小さいことも分かった。これらは、ホール輸送層における電子ブロッキング性の向上が発光輝度を改善することが出来る事を示している。即ち、D の値が大きいことが発光輝度の向上に寄与していることが分かった。また、ホール輸送層の電子ブロッキング性を向上させるため、即ち、D の値を大きくするためには、C の値を大きくすることが有効であることも表 2 より分かった。更に

10

20

30

40

50

、ホール輸送層の電子プロッキング性が向上させるためには、ホール輸送層と発光層ホストのバンドギャップの差（E）を大きくすることが必要であることも表2より分かる。比較例1のHの評価は×であるが、あるいはの評価を得るためににはCが3.20以上、Dが0.42以上、Eが0.25以上であることが必要といえる。更に、これらの効果発現のためには、より好ましくは、Eが0.27以上であり、且つDが0.48以上であることが望ましいことがわかった。また、このような効果は赤・緑・青の有機発光素子のうち、発光エネルギーギャップの大きい青色発光素子に関して特に有効であると考えられる。

【0113】

<実施例11>

10

図4に示す構造の有機発光素子を以下に示す方法で作成した。

基板1としてのガラス基板上に、陽極2としての酸化錫インジウム（ITO）をスパッタ法にて120nmの膜厚で成膜したものを透明導電性支持基板として用いた。これをアセトン、イソプロピルアルコール（IPA）で順次超音波洗浄し、次いでIPAで煮沸洗浄後乾燥した。さらに、UV／オゾン洗浄したものを透明導電性支持基板として使用した。

【0114】

正孔注入層材料として下記構造式5-1で示される化合物を用いて、濃度が0.1wt%となるようにクロロホルム溶液を調整した。

【0115】

20

この溶液を上記のITO電極上に滴下し、最初に500RPMの回転で10秒、次に1000RPMの回転で1分間スピンドルを行い膜形成した。この後10分間、80°の真空オーブンで乾燥し、薄膜中の溶剤を完全に除去した。形成された正孔注入層7の厚みは11nmであった。

【0116】

次に、正孔注入層7の上に正孔輸送層として例示化合物C-5を蒸着して20nmの発光層3を設けた。蒸着時の真空度は 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度は0.1nm/secの条件で成膜した。

【0117】

発光層、電子輸送層及びA1電極は実施例6と同様に作成した。

30

【0118】

この様にして得られた素子に、ITO電極（陽極2）を正極、A1電極（陰極4）を負極にして、5.0Vの印加電圧で、発光輝度3180cd/m²、中心波長459nmの青色発光が観測された。

【0119】

さらに、窒素雰囲気下で電流密度を30mA/cm²に保ち100時間電圧を印加したところ、初期輝度2030cd/m²から100時間後、1520cd/m²となった。

【0120】

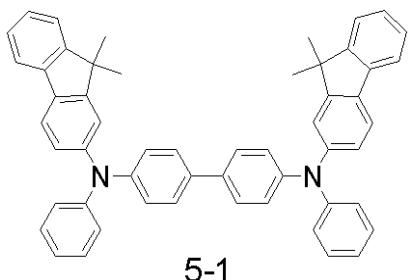
<実施例12-15>

実施例11と同様に正孔注入層には化合物5-1を用い、正孔輸送層には例示化合物C-5に代えて、例示化合物B-2, D-2, E-5, E-1を用いた他は実施例11と同様に素子を作成し、同様な評価を行った。（結果は一覧として表3に示す。）

40

【0121】

【化19】



【0122】

10

実施例11 - 15の検討結果のまとめ一覧を以下の表3に示す。

【0123】

【表3】

	正孔注入層 材料 化合物No.	正孔輸送層材 料 化合物No.	初期		耐久 (電流密度) 30.0 mA/cm ²	初期 輝度 (cd/m ²)	100時間後 輝度 (cd/m ²)
			印加電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)			
実施例11	5-1	C-5	5	3180		2030	1520
12	5-1	B-2	5	3200		2110	1590
13	5-1	D-2	5	2310		1700	1200
14	5-1	E-5	5	3140		1980	1400
15	5-1	E-1	5	3000		1920	1360

【0124】

表3に示すように、正孔注入層材料に化合物5-1を用い、正孔輸送層材料に本発明に記載の化合物を用いた場合は、素子の初期における発光輝度および100時間後における発光輝度共に良好な値を示した。

【図面の簡単な説明】

【0125】

【図1】本発明における有機発光素子の一例を示す断面図である。

30

【図2】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図3】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図4】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

【図5】本発明における有機発光素子の他の例を示す断面図である。

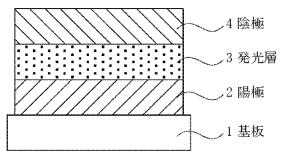
【符号の説明】

【0126】

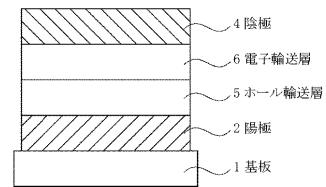
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 ホール輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 ホール注入層
- 8 ホール／エキシトンブロッキング層

40

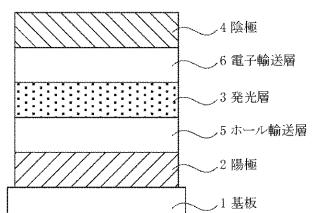
【図1】



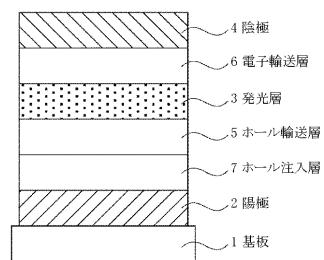
【図2】



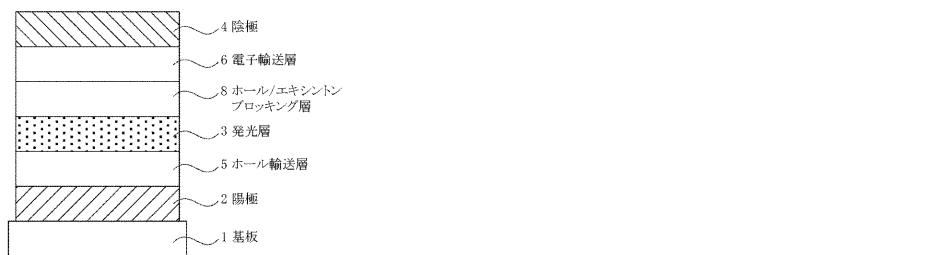
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 05B 33/22

D

(72)発明者 沖中 啓二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 中須 三奈子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 野口 勝彦

(56)参考文献 特開平10-251633 (JP, A)

特開2000-016973 (JP, A)

特開2001-039933 (JP, A)

特開2005-268228 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 211/61