

(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2012-140434

(P2012-140434A)

(43) 公開日 平成24年7月26日(2012.7.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 211/54 (2006.01)	C07C 211/54 C S P	4 C 2 0 4
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 6 2 0	4 H 0 0 6
C07D 209/86 (2006.01)	C09K 11/06 6 4 5	
	C09K 11/06 6 9 0	
	C07D 209/86	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 30 頁)

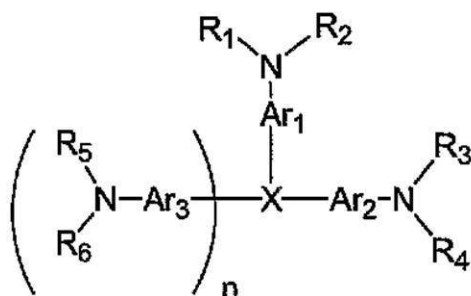
(21) 出願番号	特願2012-22053 (P2012-22053)	(71) 出願人	000005315
(22) 出願日	平成24年2月3日 (2012.2.3)		保土谷化学工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2006-511603 (P2006-511603) の分割		東京都港区芝公園二丁目4番1号
原出願日	平成17年3月25日 (2005.3.25)	(74) 代理人	110001416
(31) 優先権主張番号	特願2004-89836 (P2004-89836)		特許業務法人 信栄特許事務所
(32) 優先日	平成16年3月25日 (2004.3.25)	(72) 発明者	三木 鉄蔵
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都港区芝公園二丁目4番1号
		(72) 発明者	樽本 直浩
			東京都港区芝公園二丁目4番1号
		(72) 発明者	谷口 彬雄
			長野県上田市常田三丁目15番1号
		(72) 発明者	市川 結
			長野県上田市常田三丁目15番1号
		Fターム(参考)	4C204 BB05 BB09 CB25 DB07 EB03
			FB16 GB01
			4H006 AA01 AA03 AB91 AB92

(54) 【発明の名称】 アリールアミン化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた正孔注入・輸送性を有し、かつアモルファス性に優れた均質な化合物、及び、上記化合物を用いた高効率、高耐久性の有機EL素子を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)で表される分子量1500~の化合物、及び、該化合物を少なくとも1つの有機層の構成材料として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。



(1)

(XはN等を、Ar₁~Ar₃はフェニル基等を、R₁~R₆はアリール基を、nは1等を表す。)

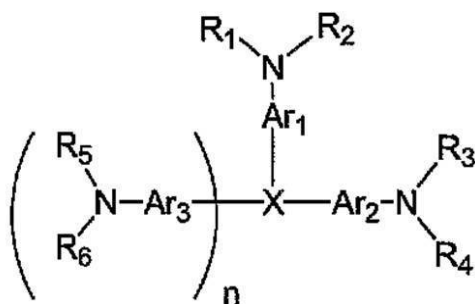
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される分子量1500以上6000以下のアリアルアミン化合物

【化1】



(1)

10

20

30

40

50

(式中、Xは単結合、CHあるいはCH₂、または、NあるいはNHを表し、Ar₁、Ar₂、Ar₃はフェニル基、ピフェニル基またはターフェニル基を表し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆はそれぞれ独立にアリアル基を表し、このアリアル基はさらにトリフェニルアミン部分構造を形成するようにしてジアリアルアミノ基で置換されていてもよく、さらに末端のアリアル基は繰り返してトリフェニルアミン様の部分構造を形成するようにしてジアリアルアミノ構造含有基で置換されていてもよい。nは0または1を表す。)

【請求項 2】

分子内に窒素原子を9個または10個有する、請求項1記載のアリアルアミン化合物。

【請求項 3】

分子内に窒素原子を10個有する、請求項2記載のアリアルアミン化合物。

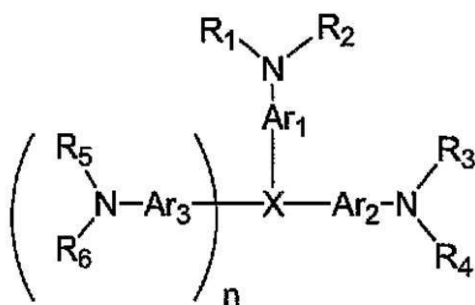
【請求項 4】

分子内にトリフェニルアミン様の部分構造を7~9個有する、請求項1~請求項3いずれかの項に記載のアリアルアミン化合物。

【請求項 5】

一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、下記一般式(1)で表される分子量1500以上6000以下のアリアルアミン化合物を、少なくとも1つの有機層の構成材料として含有する、有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化2】



(1)

(式中、Xは単結合、CHあるいはCH₂、または、NあるいはNHを表し、Ar₁、Ar

r_2 、 Ar_3 はフェニル基、ビフェニル基またはターフェニル基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立にアリール基を表し、このアリール基はさらにトリフェニルアミン部分構造を形成するようにしてジアリールアミノ基で置換されていてもよく、さらに末端のアリール基は繰り返しトリフェニルアミン様の部分構造を形成するようにしてジアリールアミノ構造含有基で置換されていてもよい。 n は 0 または 1 を表す。

【請求項 6】

上記アリールアミン化合物が分子内に窒素原子を 9 個または 10 個有する、請求項 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

上記アリールアミン化合物が分子内に窒素原子を 10 個有する、請求項 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

上記アリールアミン化合物が分子内にトリフェニルアミン様の部分構造を 7 ~ 9 個有する、請求項 5 ~ 請求項 7 いずれかの項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子に適した化合物と素子に関するものであり、詳しくは分子量 1500 以上 6000 以下のアリールアミン化合物と、該化合物を用いた有機 EL 素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機 EL 素子は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

1987 年にイーストマン・コダック社の C. W. Tang らは二層型の積層構造素子を開発することにより有機材料を用いた有機 EL 素子を実用的なものにした。彼らは電子を輸送する蛍光体と正孔を輸送する有機物とを積層し、両方の電荷を蛍光体の層の中に注入して発光させることにより、10V 以下の電圧で 1000 cd/m² 以上の高輝度が得られるようになった (例えば、特許文献 1 および特許文献 2 参照)。

【0003】

有機 EL 素子は、素子作製のプロセスと材料の特性の相違から、蒸着型の低分子系材料を用いた素子と塗布型の主として高分子系材料を用いた素子に分けられる。

蒸着型の素子は成膜のために真空蒸着装置を必要とするが、塗布型の素子は、塗布液を基板に塗布し、次いで塗布液中の溶媒を除去することによって容易に成膜をおこなえるので、製造工程が簡単となり、低コストで製造できる。インクジェット法やスプレーコート法、印刷法で簡便に塗布できるため、生産に高価な設備を必要としない。

塗布型の素子の作製に用いられる一般的な材料は、ポリ (1,4-フェニレンビニレン) (以後、PPV と略称する) などの高分子系の材料であった (例えば、非特許文献 1 参照)。

【0004】

また二層の役割をさらに細分化して、発光層とは別に、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層を設けた有機 EL 素子が検討されている。正孔注入層や正孔輸送層を塗布によって作製するための正孔注入或いは輸送材料として、ポリ (エチレンジオキシチオフェン) / ポリ (スチレンスルフォナート) (以後、PEDOT / PSS と略称する) が広範に用いられている (例えば、非特許文献 2 参照)。

【0005】

しかし、PEDOT / PSS の塗布液は、PEDOT の分子鎖がイオンの相互作用を及ぼしている PSS によって水和された水性のゲル分散液であるため、酸性の水溶液であ

10

20

30

40

50

る。このため、塗布液がインクジェットの吐出ヘッドなどの塗布、印刷装置を腐食させるなど、使用上の難点がある。

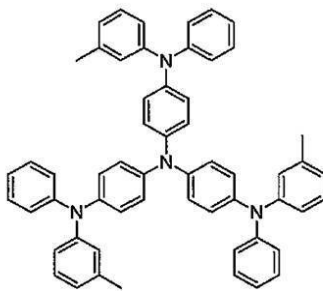
また塗膜中のPSSが陽極に悪影響を与えることや、塗布液に使用した水が素子内に残存することが駆動中の劣化に繋がると指摘されている。さらに、PEDOTのチオフェン環が電子の流入によって還元されると言われている。これらの難点を有するがゆえに、PEDOT/PSSは十分な正孔注入・輸送材料であるとは言えず、とくに耐久性において、満足な素子特性が得られていなかった。

他方、蒸着型の素子における正孔注入・輸送材料としては、銅フタロシアニンや、下記式で表されるMTDATA:

【0006】

10

【化1】



20

【0007】

やその誘導体（例えば、特許文献3参照）が提案されているが、これらは塗布によって安定な薄膜を形成させることができない。

また、有機EL素子の耐久性を高めるためには薄膜安定性の良い化合物を用いると良いとされている。薄膜安定性はアモルファス性の高い化合物ほど高く、アモルファス性の指標としてガラス転移点(Tg)が用いられている（例えば、非特許文献3参照）。

ガラス転移点(Tg)は高いほど良いとされているが、MTDATAのガラス転移点は76で、アモルファス性が高いとは言えない。そのため、有機EL素子の耐熱性などの耐久性において、また、正孔注入・輸送の特性に起因する発光効率においても、満足な素子特性が得られていなかった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平8-48656号公報

【特許文献2】特許第3194657号公報

【特許文献3】特開平4-308688号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Applied Physics Letters 71-134ページ (1997)

40

【非特許文献2】Optical Materials 9(1998)125

【非特許文献3】M&BE研究会Vol.11 No.132~41頁発行年:2000 (社)応用物理学会発行

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、高効率、高耐久性の有機EL素子用の材料として、優れた正孔注入・輸送性を有し、かつアモルファス性に優れた、均質な化合物を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記化合物を用いて、高効率、高耐久性の有機EL素子を提供することにある。

50

本発明に適した化合物の物理的な特性としては、(1)アモルファス性が高く塗布による成膜に適していること、(2)正孔注入能力に優れること、(3)正孔輸送能力を有すること、(4)150以上のガラス転移点を有しており薄膜状態が安定なことをあげることができる。また、本発明に適した素子の物理的な特性としては、(1)塗布によって成膜できること、(2)発光効率が高いこと、(3)最大発光輝度が高いこと、(4)塗布によって積層素子を作製できることをあげることができる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

そこで本発明者らは、上記の目的を達成するために、分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物およびその誘導体である新規な化合物を設計して化学合成し、該化合物を用いて種々の有機EL素子を試作し、素子の特性評価を鋭意行なった結果、本発明を完成するに至った。

10

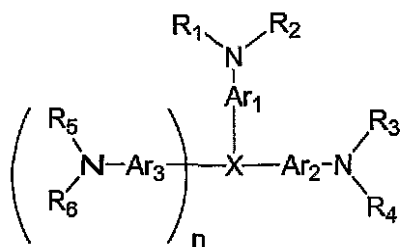
【0012】

すなわち本発明の上記目的は、一般式(1)で表される分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物、及び、一对の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該化合物を、少なくとも1つの有機層の構成材料として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにより達成された。

【0013】

【化2】

20



(1)

【0014】

(式中、Xは単結合、CHあるいはCH₂、または、NあるいはNHを表し、Ar₁、Ar₂、Ar₃はフェニル基、ビフェニル基またはターフェニル基を表し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆はそれぞれ独立にアリール基を表し、このアリール基はさらにトリフェニルアミン部分構造を形成するようにしてジアリールアミノ基で置換されていてもよく、さらに末端のアリール基は繰り返してトリフェニルアミン様の部分構造を形成するようにしてジアリールアミノ構造含有基で置換されていてもよい。nは0または1を表す。)

30

【0015】

本発明の一般式(1)で表される分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物の中で好ましいのは、分子内に窒素原子を9個または10個有しているもの、特に好ましくは10個有しているものである。また、一般式(1)で表される分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物の中で好ましいのは、分子内にトリフェニルアミン様の部分構造を7~9個有しているものである。

40

一般式(1)中における基R₁~R₆の具体例としては、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のビフェニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のターフェニル基があげられる。

【0016】

本発明の一般式(1)で表される分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物は、優れた正孔注入・輸送特性を有するばかりでなく、塗布によって安定な薄膜を容易に形成することができる。この結果、高効率、高耐久性の有機EL素子を実現できることが明らかになった。

50

本発明の有機ＥＬ素子は、優れた正孔注入・輸送特性を有し、かつ安定な薄膜を形成する分子量１５００以上６０００以下のアリールアミン化合物を用いたため、高効率、高耐久性を実現することができる。

【発明の効果】

【００１７】

本発明は、有機ＥＬ素子の正孔注入層、あるいは正孔輸送層の薄膜の材料として有用な、分子量１５００以上６０００以下のアリールアミン化合物であり、該化合物を用いて作製した有機ＥＬ素子である。本発明により、従来の塗布型有機ＥＬ素子の発光効率と耐久性を格段に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

10

【００１８】

【図１】ＴＯＦ－ＭＳのチャート図である。

【図２】ＴＯＦ－ＭＳの拡大したチャート図である。

【図３】実施例８のＥＬ素子構成を示した図である。

【図４】実施例９のＥＬ素子構成を示した図である。

【図５】実施例１０のＥＬ素子構成を示した図である。

【図６】実施例１１のＥＬ素子構成を示した図である。

【図７】実施例８と比較例１と２の電圧／電流密度特性を比較したグラフである。

【図８】実施例８と比較例１と２の電圧／輝度特性を比較したグラフである。

【図９】実施例８と比較例１と２の電流密度／輝度特性を比較したグラフである。

20

【図１０】実施例８と比較例１と２の電流密度／電流効率を比較したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

本発明のアリールアミン化合物およびその誘導体の分子量は、分子量１５００以上６０００以下が好ましい。このように本発明で分子量の下限を定める理由は、分子量が１５００より小さい場合には塗布によって安定な薄膜を形成することができなかつたり、作製した有機ＥＬ素子の駆動時に結晶化などの欠陥を引き起こすからである。一方、分子量を６０００以下とする理由は、化学合成時に異なる分子量の化合物が副生して分離することが難しいからである。

本発明の、分子量１５００以上６０００以下のアリールアミン化合物は、アリールアミンとアリールハライドをウルマン反応などによって縮合することによって合成することができる。

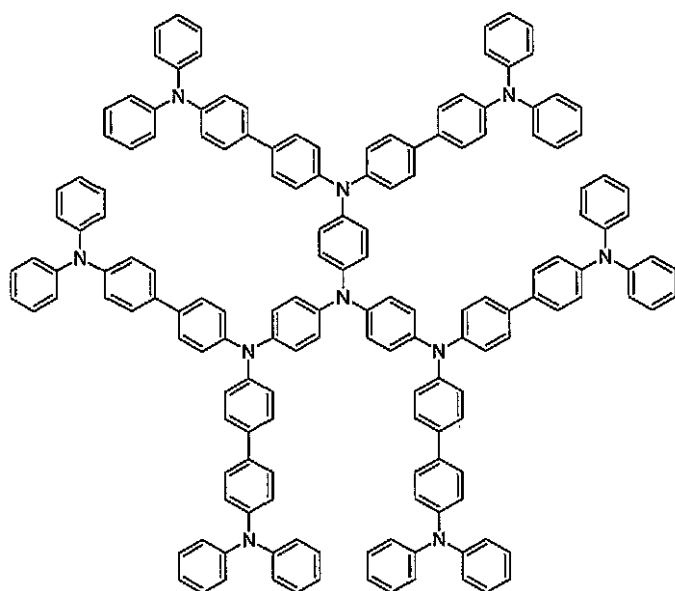
30

【００２０】

一般式（１）で表されるアリールアミン化合物の中で、好ましい化合物の具体例を以下に示すが、本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

【００２１】

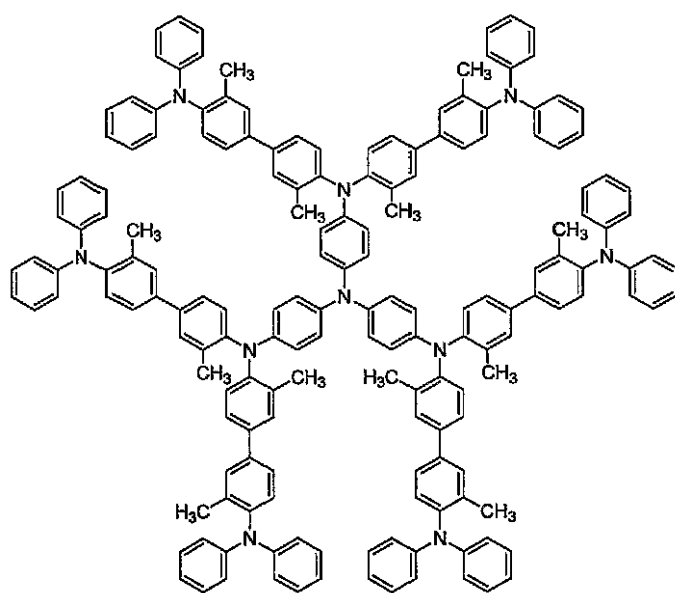
【化 3】



10

(2)

20

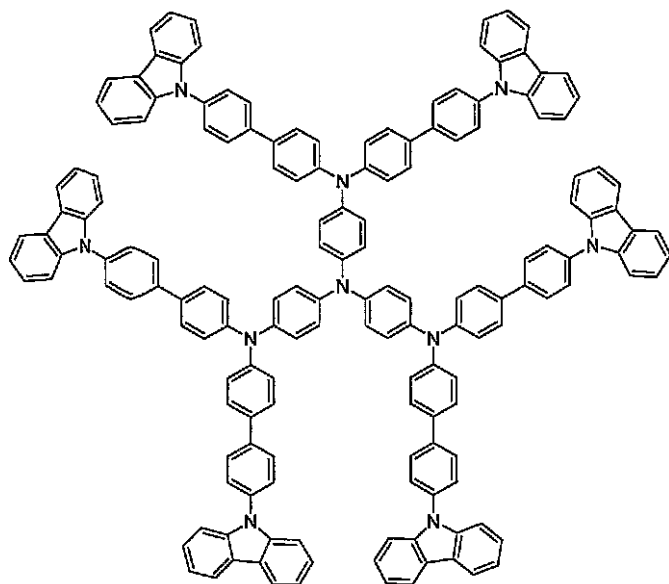


30

(3)

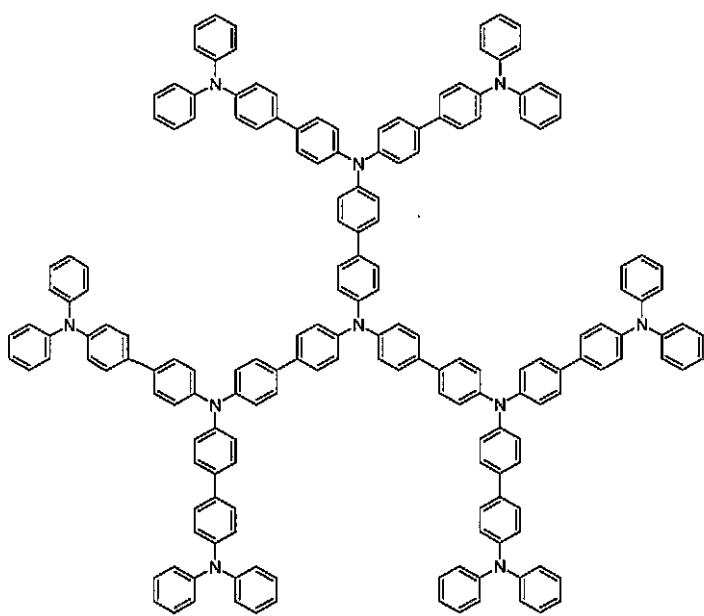
【 0 0 2 2 】

【化 4】



(4)

10



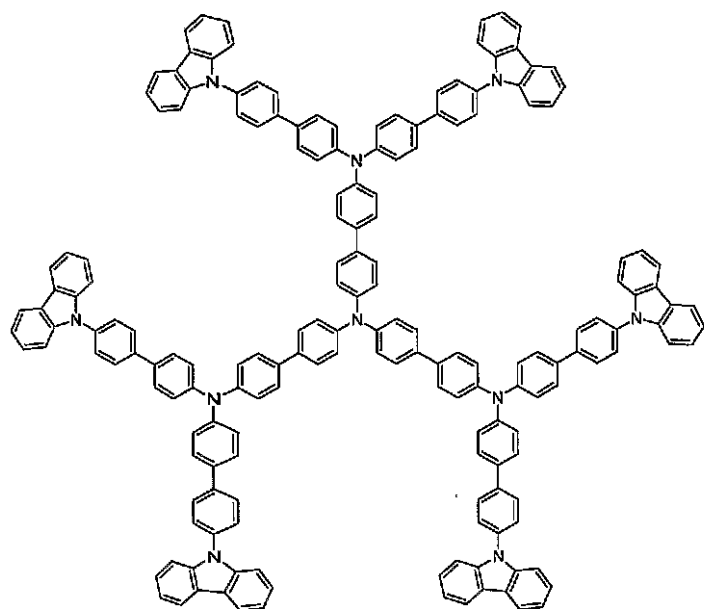
(5)

20

30

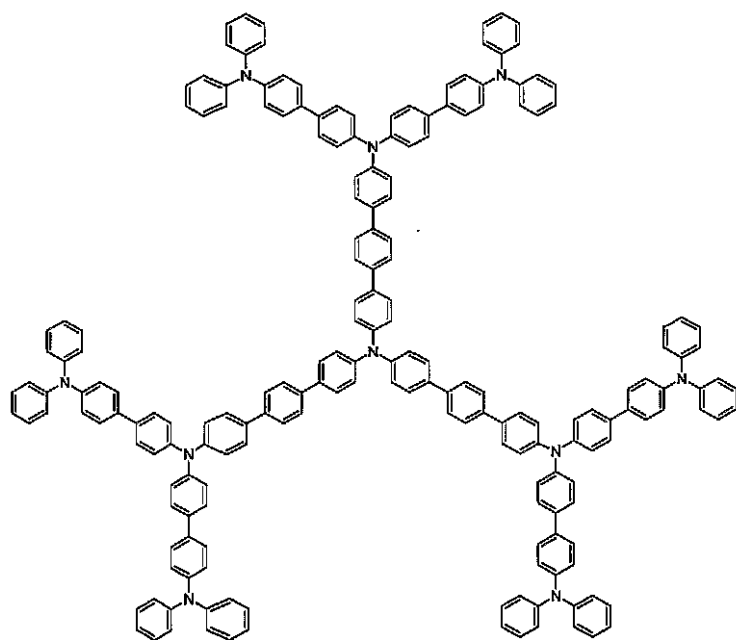
【 0 0 2 3 】

【化 5】



(6)

10



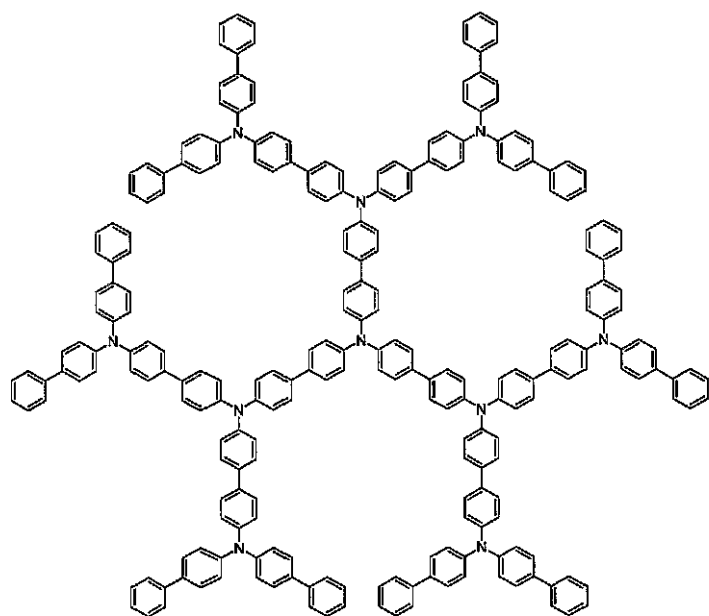
(7)

20

30

【 0 0 2 4 】

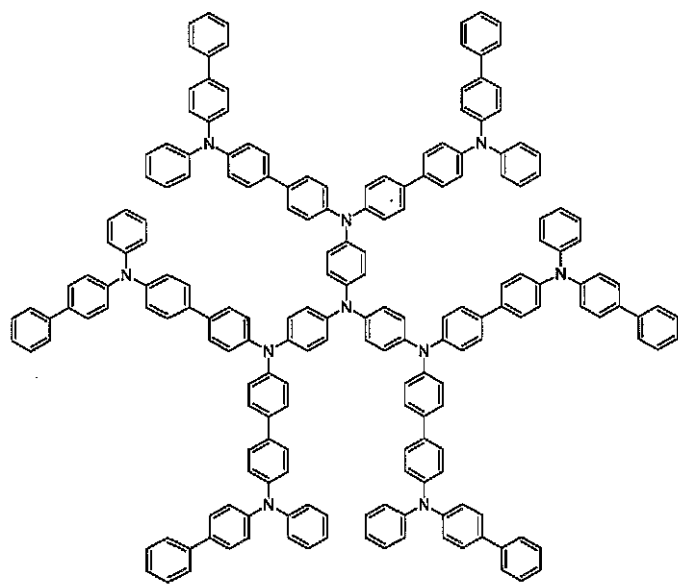
【化 6】



10

(8)

20

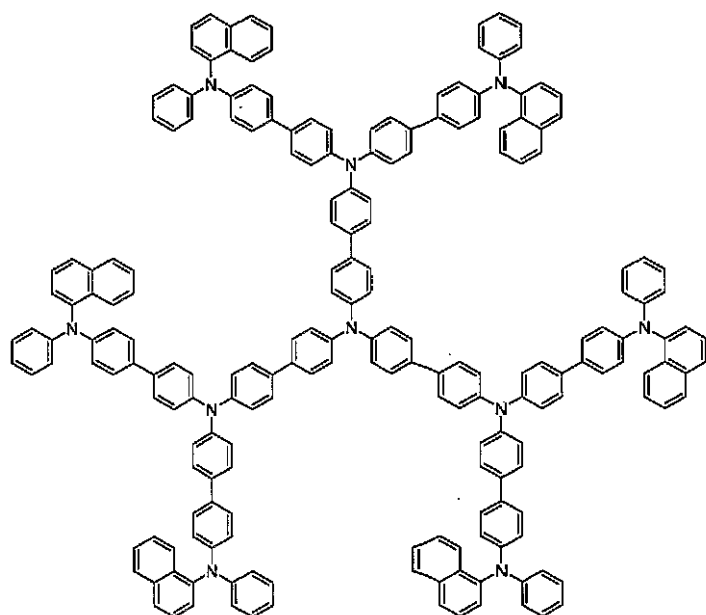


30

(9)

【 0 0 2 5 】

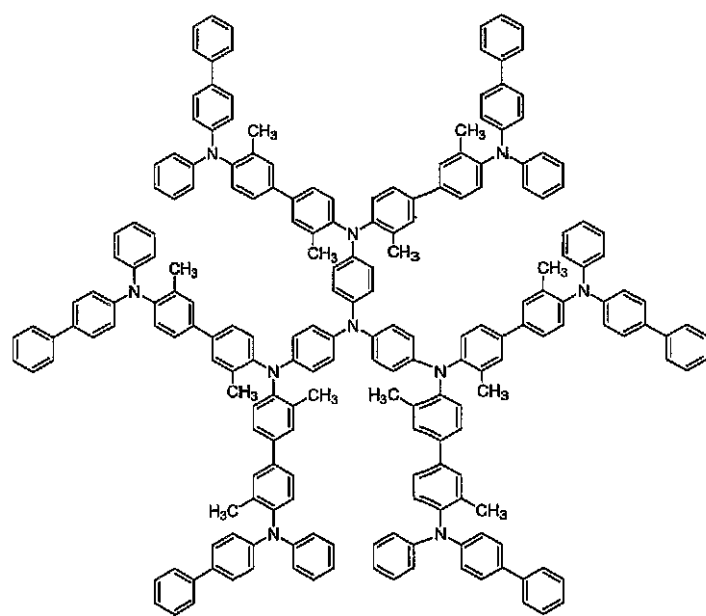
【化 7】



10

(10)

20

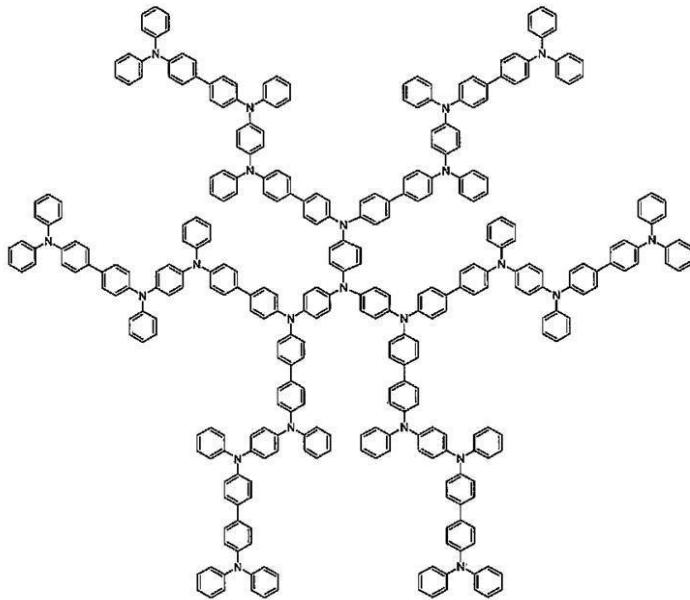


30

(11)

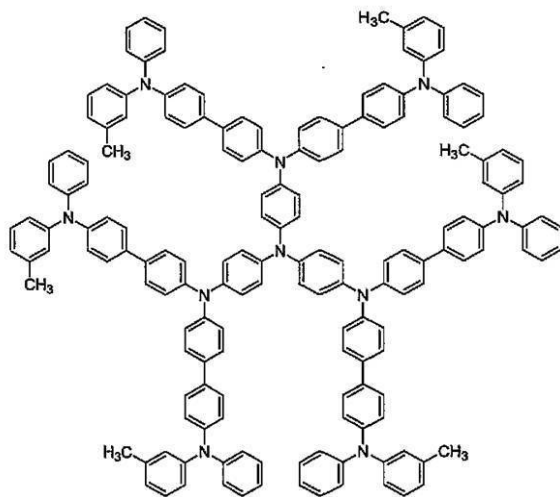
【 0 0 2 6 】

【化 8】



(12)

10



(13)

20

30

【0027】

尚、「ジアリールアミノ構造含有基」としては、上記例示化合物に示されているように、4 - (ジアリールアミノ)フェニル基や、4 - (ジアリールアミノ)フェニル基を構成する一部のフェニル基あるいはフェニレン基に置換基を有するものが挙げられる。また、本明細書において「トリフェニルアミン様の部分構造」とは、無置換のトリフェニルアミン構造の他に、置換基を有するトリフェニルアミン構造および上記式(4)や(6)の化合物が有する末端構造を包含するものである。

40

本発明の化合物の精製はカラムクロマトグラフによる精製、溶媒による再結晶や晶析法などによって行った。カラム精製などにより単一分子種にまで精製することができた。化合物の構造は元素分析などによって同定した。本発明の化合物が有する特徴の一つは、分子量が大きいにもかかわらず、高分子材料のような多種の分子種の混合物ではなく、単一の分子種で構成されていることである。

【0028】

本発明者らは、単一分子種であることを実証する手段として、化合物をイオン化して電位差空間をドリフトさせて検出する、飛行時間型質量分析装置(以後、TOF-MSと略称する)を用いた。TOF-MSを用いた分析結果は、本発明に用いた化合物の均質性を実証している。高純度の単一分子種であるために、有機EL素子の耐久劣化の要因である

50

不純物によるキャリアトラップが少なく、有機EL素子を構成する有機層として好適である。

化合物の物性値として、DSC測定(Tg)と融点の測定を行った。融点は蒸着性の指標となり、ガラス転移点(Tg)は薄膜状態の安定性の指標となる。融点とガラス転移点は、粉体を用いて、マックスサイエンス製の示差走査熱量測定装置を用いて測定した。

また仕事関数は、ITO基板の上に100nmの薄膜を作成して、理研計器製の大気中光電子分光装置AC2を用いて測定した。仕事関数は正孔注入能力の指標となるものである。

本発明の化合物は、塗布液を作製し、塗布によって薄膜を成膜して有機EL素子を作製することができる。塗布液を作製するために用いる溶媒にはシクロヘキサンやTHF、トリクロロエタンやo-ジクロロベンゼンなどの溶媒が適している。塗付液には発光材料や電子輸送材料などの機能性の化合物を混合することができる。

【0029】

塗布液を用いた成膜方法として、スピンコート法、キャストリング法、マイクログラビア法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法などの塗布方法を用いることができる。

塗膜の厚さは、有機EL素子の駆動電圧と耐久性が最適となるように選択できる。少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと有機EL素子の駆動電圧が高くなって好ましくない。従って、塗膜の膜厚は、例えば1nmから1μmであり、好ましくは10~200nmである。

【0030】

本発明の有機EL素子の構造としては、基板上に順次に、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層兼電子輸送層、正孔阻止層、陰極からなるもの、また、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、陰極からなるものがあげられる。これらの多層構造においては、例えば、陽極、正孔注入層兼正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層、正孔阻止層、陰極からなるもののように、何層かの有機層の機能を兼用することによって、有機層の数を少なくすることができる。また、本発明の有機EL素子は、上記以外の新たな機能層を有してもよい。

【0031】

本発明の陽極としては、ITO、NES A、酸化スズのような仕事関数の大きな電極材料が用いられる。正孔注入層としては、本発明のアリールアミン化合物や高分子材料の塗膜を用いる。この塗膜の上に低分子材料を蒸着したり、高分子材料を重ねて塗布することによって、正孔輸送層や発光層などを積層することができる。高分子材料の例としては、PEDOT/PSSや、正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有する重合性の高分子などがあげられる。

また、銅フタロシアニン(以後、CuPcと略称する)やスターバースト型のトリフェニルアミン誘導体、ナフタレンアミン化合物などの材料を蒸着して用いることができる。

【0032】

正孔輸送層としては、本発明のアリールアミン化合物のほか、ベンジジン誘導体であるN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(以後、TPDと略称する)やN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(α-ナフチル)ベンジジン(以後、NPDと略称する)、種々のトリフェニルアミンの2量体や3量体、4量体を用いることができる。

【0033】

本発明の発光層、あるいは電子輸送層としては、本発明のアリールアミン化合物に発光材料や電子輸送材料を混合したものや、高分子材料に電子輸送材料を混合したものをを用いることができる。高分子材料の例としては、ポリジアルキルフルオレン誘導体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(以後、PVKと略称する)、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリシロキサンなどがあげられる。また、各種の発光

10

20

30

40

50

材料や、カルバゾール誘導体、キノリンのアルミ錯体、オキサゾール誘導体などの電子輸送材料を用いることができる。

また、発光層に例えば、キナクリドン、クマリン6、ルブレンなどの蛍光色素、あるいはフェニルピリジンのイリジウム錯体などの燐光発光材料など、ドーパントと称されている発光材料を添加することや、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体などの電子輸送材料を添加することによって、本発明の有機EL素子の性能を高めることができる。

【0034】

本発明の有機EL素子は正孔阻止層や電子注入層を有していても良い。正孔阻止層としてはバソクプロインやオキサゾール誘導体などを用いることができる。電子注入層としてはフッ化リチウムなどを用いることができる。本発明の陰極としては、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムなどの金属、およびそれらのうち1つ以上と銀やインジウムなどとの合金のような仕事関数の小さな電極材料が用いられる。

【実施例】

【0035】

以下、本発明の実施の形態について、実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0036】

〔実施例1〕

(4, 4', 4'' - トリス[N, N - ビス(4' - ジフェニルアミノフェニル - 4 - イル)]トリフェニルアミン(以後、TPA - 9と略称する)(2)の合成

窒素雰囲気下に、アセトアミド12.4g、4 - ヨード - 4' - ジフェニルアミノフェニル45.0g、炭酸カリウム20.9g、銅粉2.0g、亜硫酸水素ナトリウム1.1g、ジフェニルエーテル15mlを撹拌しながら210℃で10時間反応させた。反応終了後トルエン400mlを加えて1時間撹拌した後、熱ろ過し、ろ液を濃縮してアセチル体の粗晶を得た。粗晶にイソプロピルアルコール220mlと炭酸カリウム11.8gを加えて7時間還流した。反応液を濃縮して脱アセチル体の粗製物を得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフによって精製し、N, N - ビス - (4' - ジフェニルアミノフェニル - 4 - イル)アミンの白色粉体11.6gを得た。

【0037】

脱水トルエン7mlに、N, N - ビス(4' - ジフェニルアミノフェニル - 4 - イル)アミン1.00g、トリス(4 - プロモフェニル)アミン0.23g、ナトリウムターシャリーブトキシド0.26g、酢酸パラジウム(II)0.02g、亜硫酸水素ナトリウム0.003gを加えて加熱し、還流下で、トリターシャリーブチルフォスフィンを脱水トルエン3mlに溶解した溶液を加えて4時間反応させた。

反応終了後、トルエン60mlを加えて1時間撹拌した後、熱ろ過した。放冷後、ろ液中の沈殿物を再度ろ過して粗製物を得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフ(担体:シリカゲル、溶離液:クロロホルム/ヘキサン=5/3)によって精製し、TPA - 9を0.33g(収率31%)得た。

精製した後、得られた白色粉体について元素分析によって化学構造を同定した。元素分析の結果は以下の通りであった。

【0038】

理論値(炭素88.17%)(水素5.94%)(窒素6.35%)

実測値(炭素87.85%)(水素5.98%)(窒素6.17%)

【0039】

同定した化合物を質量分析装置であるMALDI - TOF - MS(Perspective Biosystem Inc., 信州大学繊維学部機能高分子学科)を用いて分析した。TOF - MSの測定結果を第1図に、拡大図を第2図に示した。

TOF - MSの結果よりTPA - 9が、2206、2207、2205、2208、2210などの分子量を有する、単一の化学構造の同位体群であることを確認した。以上の結果から本発明の化合物が、1500以上という高い分子量を有するにもかかわらず、高

10

20

30

40

50

純度かつ均質であることは明白である。

【0040】

実施例 2

(4, 4', 4'' - トリス [N, N - ビス (4' - ジフェニルアミノ - 3, 3' - ジメチルピフェニル - 4 - イル) アミノ] トリフェニルアミン (以後、DM - TPA - 9 と略称する) (3) の合成)

脱水トルエン 150 ml に、N, N - ビス (4' - ジフェニルアミノ - 3, 3' - ジメチルピフェニル - 4 - イル) アミン 10 g、トリス (4 - プロモフェニル) アミン 2.18 g、ターシャリーブトキシナトリウム 2.6 g、酢酸パラジウム (II) 0.015 g を加え、60 に加熱した後、トリターシャリーブチルフォスフィン 0.055 g を加えて 95 で 11 時間反応させた。

反応終了後、トルエン 100 ml を加えて 1 時間撹拌した後、45 まで放冷し、熱ろ過した。ろ液を濃縮して粗製物 19 g を得た。乾燥させた粗製物をカラムクロマトグラフ (担体: シリカゲル、溶離液: トルエン / ヘキサン = 1 / 1) によって精製し、DM - TPA - 9 を 3.53 g (収率 32%、融点 220.0 - 222.5) 得た。

【0041】

実施例 3

(4, 4', 4'' - トリス {N, N - ビス [4' - (カルバゾール - 9 - イル) ピフェニル - 4 - イル] アミノ} トリフェニルアミン (以後、CZ - TPA - 9 と略称する) (4) の合成)

脱水トルエン 200 ml に、N, N - ビス [4' - (カルバゾール - 9 - イル) ピフェニル - 4 - イル] アミン 10 g、トリス (4 - プロモフェニル) アミン 2.4 g、ターシャリーブトキシナトリウム 2.85 g、酢酸パラジウム (II) 0.017 g を加え、60 に加熱した後、トリターシャリーブチルフォスフィン 0.06 g を加えて 95 で 12 時間反応させた。

反応終了後、トルエン 100 ml を加えて 1 時間撹拌した後、45 まで放冷し、熱ろ過した。ろ液を濃縮して粗製物 33 g を得た。乾燥させた粗製物をトルエン 200 ml に入れ、1 時間還流撹拌した後、ろ過を行った。残留物を THF 200 ml に溶解させ、不溶分をろ過により取り除いた後、このろ液をメタノール 300 ml 中に滴下することによって結晶を析出させ、CZ - TPA - 9 を 2.55 g (収率 24%、融点 249.5 - 252.0) 得た。

【0042】

実施例 4

(1', (1')', (1')'' - トリス [N, N - ビス (4' - ジフェニルアミノピフェニル - 4 - イル) アミノ] - トリス - 4, 4' - ビフェニルアミン (以後、BP - TPA - 9 と略称する) (5) の合成)

脱水トルエン 50 ml に、N, N - ビス (4' - ジフェニルアミノピフェニル - 4 - イル) - 4 - プロモアニリン 3.6 g、トリフェニルアミン - 4, 4', 4'' - ボロン酸 0.5 g、2 M 炭酸ナトリウム 2.6 ml を加えた後、窒素気流下でテトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (0) 0.023 g を加えて 85 で 96 時間反応させた。

反応終了後、トルエン 100 ml を加えて 80 で 1 時間撹拌した後、45 まで放冷し、反応液を分液ロートに移した。トルエン層を水洗した後、ナスフラスコに移し、溶媒を 30 ml 濃縮し結晶を析出させた。結晶をろ過し、粗製物を THF 30 ml に溶解させ、室温でトルエン 60 ml に滴下することによって結晶を析出させ、BP - TPA - 9 を 0.42 g (収率 12.7%、融点 222.0 - 225.0) 得た。

晶析をさらに二回繰り返して精製した白色粉体について元素分析によって化学構造を同定した。元素分析の結果は以下の通りであった。

理論値 (炭素 88.78%) (水素 5.46%) (窒素 5.75%)

実測値 (炭素 89.09%) (水素 5.74%) (窒素 5.68%)

【 0 0 4 3 】

実施例 5

本発明の化合物と M T D A T A について、示差走査熱量測定装置（マックサイエンス製）によってガラス転移点を求めた。測定結果は以下の通りであり、本発明の化合物が顕著に高いガラス転移点を有することが確認された。

【 0 0 4 4 】

T P A - 9	ガラス転移点： 1 8 8
D M - T P A - 9	ガラス転移点： 1 7 3
C Z - T P A - 9	ガラス転移点： 2 2 1
B P - T P A - 9	ガラス転移点： 2 0 4
M T D A T A	ガラス転移点： 7 6

10

【 0 0 4 5 】

実施例 6

本発明の T P A - 9 (2) を I T O 基板上に 1 , 1 , 2 - トリクロロエタンに 2 質量 % の濃度で溶解させた後、塗布液をスピンコート法によって塗膜し、真空オーブンを 1 0 0 で乾燥させて約 2 0 n m の正孔注入層を成膜した。偏光顕微鏡観察によって、本発明の合成例の化合物では均一でかつ欠陥のない薄膜であることが観察された。

【 0 0 4 6 】

実施例 7

塗布によって作製した本発明の化合物の薄膜について、大気中光電子分光装置（理研計器製、A C 2）で仕事関数を測定した。測定結果を次に示す。

20

【 0 0 4 7 】

T P A - 9	仕事関数： 5 . 0 6 e V
D M - T P A - 9	仕事関数： 5 . 0 7 e V
C Z - T P A - 9	仕事関数： 5 . 2 6 e V
B P - T P A - 9	仕事関数： 5 . 2 1 e V

【 0 0 4 8 】

以上の結果から本発明の有機 E L 素子に用いた化合物を用いて作製した薄膜は、正孔注入・輸送層として適性なエネルギー準位を有しているといえる。

【 0 0 4 9 】

30

実施例 8

有機 E L 素子は、第 3 図に示すように、ガラス基板 1 上に透明陽極 2 として I T O 電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層 3、正孔輸送層 4、発光層兼電子輸送層 5、陰極（アルミニウムマグネシウム電極）7 の順に積層して作製した。

膜厚 1 5 0 n m の I T O を成膜したガラス基板 1 を有機溶媒洗浄後に、酸素プラズマ処理を行って表面を洗浄した。

I T O 基板の上に、1 , 1 , 2 - トリクロロエタンに溶解させた T P A - 9 (2) の塗布液をスピンコート法によって塗膜し、真空オーブンを 1 0 0 で乾燥させて約 2 0 n m の正孔注入層 3 を成膜した。これを、真空蒸着機内に取り付け 0 . 0 0 1 P a 以下まで減圧した。

40

続いて、正孔輸送層 4 として、T P D を蒸着速度 0 . 6 / s で約 3 0 n m 形成した。次に、発光層兼電子輸送層 5 として A l q を蒸着速度 0 . 6 / s で約 5 0 n m 形成した。ここまでの蒸着をいずれも真空を破らずに連続して行なった。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、M g A g の合金を 1 0 : 1 の比率で約 2 0 0 n m 蒸着して陰極 7 を形成した。作製した素子は、真空デシケーター中に保存し、大気中、常温で特性測定を行なった。

このように形成された本発明の有機 E L 素子の特性を 4 0 0 m A / c m ² の電流密度を負荷した場合の発光輝度、発光輝度 / 電圧で定義される発光効率と、さらに電流密度負荷を増大させたときの破過前の最大輝度で評価した。この方法によって測定された最大輝度は素子の電氣的な安定性を反映しているため、有機 E L 素子の耐久性の指標となる。

50

有機EL素子に 400 mA/cm^2 の電流密度を負荷すると、 25000 cd/m^2 の安定な緑色発光が得られた。この輝度での発光効率は 5.10 cd/A と高効率であった。この時の素子電圧は 14.0 V であった。さらに負荷を増大させると最大輝度 21000 cd/m^2 を示して素子は劣化した。

【0050】

比較例 1

比較のために、正孔注入層3の材料をMTDATAに代えてその特性を調べた。MTDATAでは塗布によって均一で欠陥のない薄膜を作製することができないため、蒸着によって薄膜を作製した。すなわち、ITO基板を真空蒸着機内に取り付け 0.001 Pa 以下まで減圧し、正孔注入層3としてMTDATAを蒸着速度 0.6 /s で約 20 nm 形成した。続いて実施例5と同様に、正孔輸送層、発光層兼電子輸送層、陰極をすべて蒸着によって形成した。これらの蒸着はいずれも真空を破らずに連続して行なった。

MTDATAを用いた有機EL素子に 400 mA/cm^2 の電流密度を負荷すると、 15300 cd/m^2 の緑色発光が得られた。この輝度での発光効率は 3.90 cd/A であった。この時の素子電圧は 14.8 V であった。さらに負荷を増大させると最大輝度 16000 cd/m^2 を示して素子は劣化した。

【0051】

比較例 2

さらに比較のために、正孔注入層3の材料を銅フタロシアニンに代えて、その特性を調べた。比較例1のMTDATAに代えて、精製した銅フタロシアニンを、蒸着速度 4 nm/min で約 20 nm 形成した。続いて比較例1と同様にして素子を作製した。

銅フタロシアニンを用いたEL素子 400 mA/cm^2 の電流密度を負荷すると、 16200 cd/m^2 の緑色発光が得られた。この輝度での発光効率は 4.12 cd/A であった。この時の素子電圧は 12.4 V であった。さらに負荷を増大させると最大輝度 18000 cd/m^2 を示して素子は劣化した。

以上の結果から本発明の有機EL素子の発光効率と耐久性が、従来の有機EL素子より優れていることが明白である。

【0052】

実施例 9

有機EL素子は、第4図に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層兼正孔輸送層3および4、発光層兼電子輸送層5、陰極（アルミニウムマグネシウム電極）7の順に積層して作製した。膜厚 150 nm のITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒洗浄後に、酸素プラズマ処理をして表面を洗浄した。

実施例8と同様に、ITO基板の上にTPA-9(2)をスピンコート法によって塗膜し、真空オーブン中で乾燥させて約 50 nm の正孔注入層兼正孔輸送層3および4を成膜した。これを、真空蒸着機内に取り付け 0.001 Pa 以下まで減圧した。次に、発光層兼電子輸送層5としてAlqを蒸着速度 0.6 /s で約 50 nm 形成した。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、MgAgの合金を蒸着して陰極7を形成した。

有機EL素子に 400 mA/cm^2 の電流密度を負荷すると、 8100 cd/m^2 の安定な緑色発光が得られた。

【0053】

実施例 10

第5図に示すような、発光層兼電子輸送層5と陰極（アルミニウムマグネシウム電極）7間に正孔阻止層を積層した素子を作製した。有機EL素子を、正孔注入層兼正孔輸送層3および4と、発光層兼電子輸送層5をそれぞれに塗布膜として積層し、その上に正孔阻止層6と陰極を蒸着で積層することによって作製した。すなわち実施例8と同様に、ITO基板の上にTPA-9(2)をスピンコート法によって塗膜し、真空オーブン中で乾燥させて約 20 nm の正孔注入層兼正孔輸送層3および4を成膜した。

続いて、PVKの塗布液〔PVKと2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチル

10

20

30

40

50

フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (以後、PBDと略称する)、クマリン6を10:3:0.2の割合でo-ジクロロベンゼンに溶解したものをスピンコート法によって塗膜し、真空オーブン中100℃で乾燥させて約70nmの発光層兼電子輸送層5を成膜した。次に、バソクプロイン (以後、BCPと略称する) を蒸着して正孔阻止層6とした。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、MgAgの合金を蒸着して陰極7を形成した。

このようにして作成した有機EL素子に300mA/cm²の電流密度を負荷すると、2800cd/m²の安定な緑色発光が得られた。

【0054】

実施例11

有機EL素子は、第6図に示すように、ガラス基板1上に透明陽極2としてITO電極をあらかじめ形成したものの上に、正孔注入層兼正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層3、4および5を塗付膜で作成し、正孔阻止層6と陰極(アルミニウムマグネシウム電極)7を蒸着で積層して作製した。

ITO基板の上にTPA-9(2)の塗布液(PVKとPBD、クマリン6を10:3:0.2の割合で1,1,2-トリクロロエタンに溶解させたもの)をスピンコート法によって塗膜し、真空オーブン中100℃で乾燥させて約70nmの正孔注入層兼正孔輸送層兼発光層兼電子輸送層3、4および5を成膜した。次に、BCPを蒸着して正孔阻止層6とした。最後に、陰極蒸着用のマスクを挿入して、MgAgの合金を蒸着して陰極7を形成した。

有機EL素子に6.3Vの電圧を負荷すると、400cd/m²の安定な緑色発光が得られた。

以上の結果から、本発明のアリールアミン化合物を用いて作成した有機EL素子の発光特性と耐久性が、従来の有機EL素子より優れていることが明白である。

【0055】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2004年3月25日出願の日本特許出願(特願2004-089836)、2004年3月25日出願の日本特許出願(特願2004-090334)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明の分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物は、アモルファス性が高く塗布によって薄膜を形成することができ、薄膜状態が安定であるため、有機EL素子用の化合物として優れている。本発明のアリールアミン化合物を塗布した薄膜を正孔注入層、あるいは正孔輸送層として用いて有機EL素子を作製することにより、従来の塗布型の有機EL素子の発光効率と耐久性を格段に改良することができる。例えば、家庭電化製品や照明の用途への展開が可能となった。

【符号の説明】

【0057】

- 1 ガラス基板
- 2 透明陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層兼電子輸送層
- 6 正孔阻止層
- 7 陰極

10

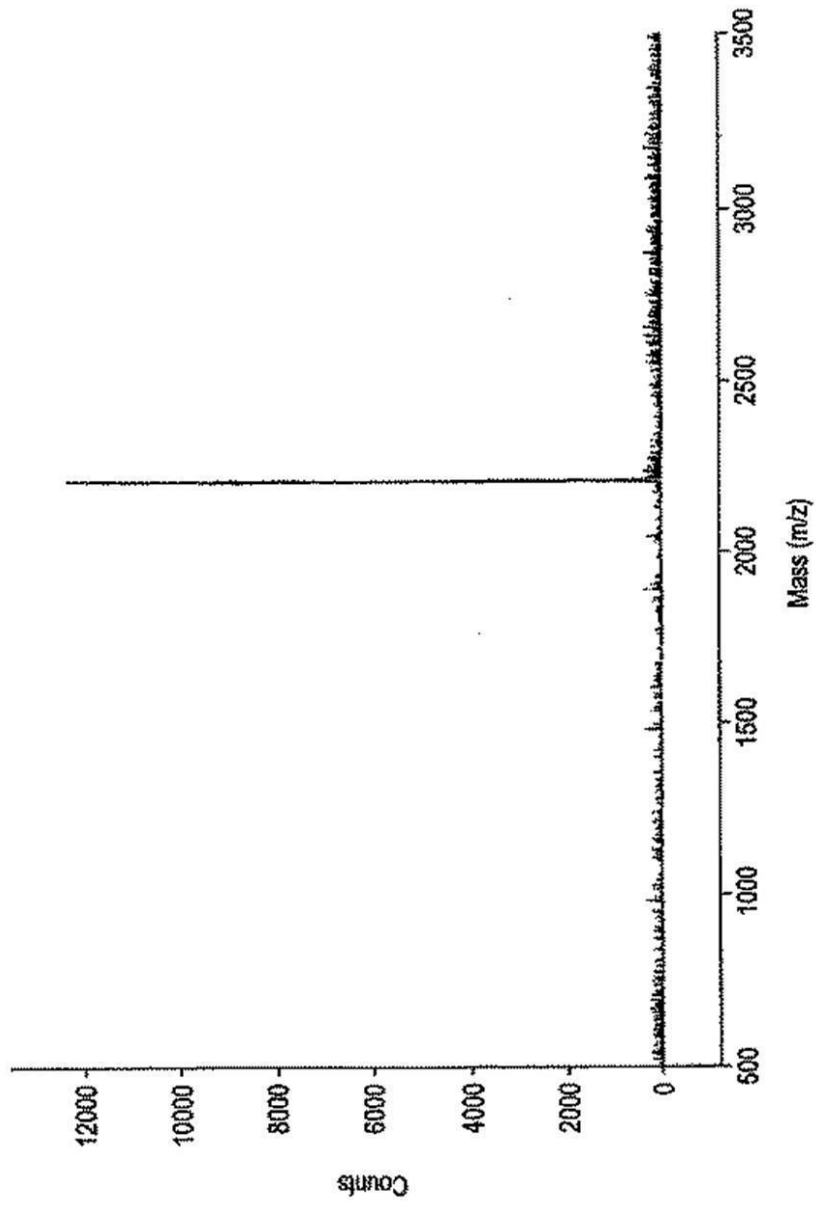
20

30

40

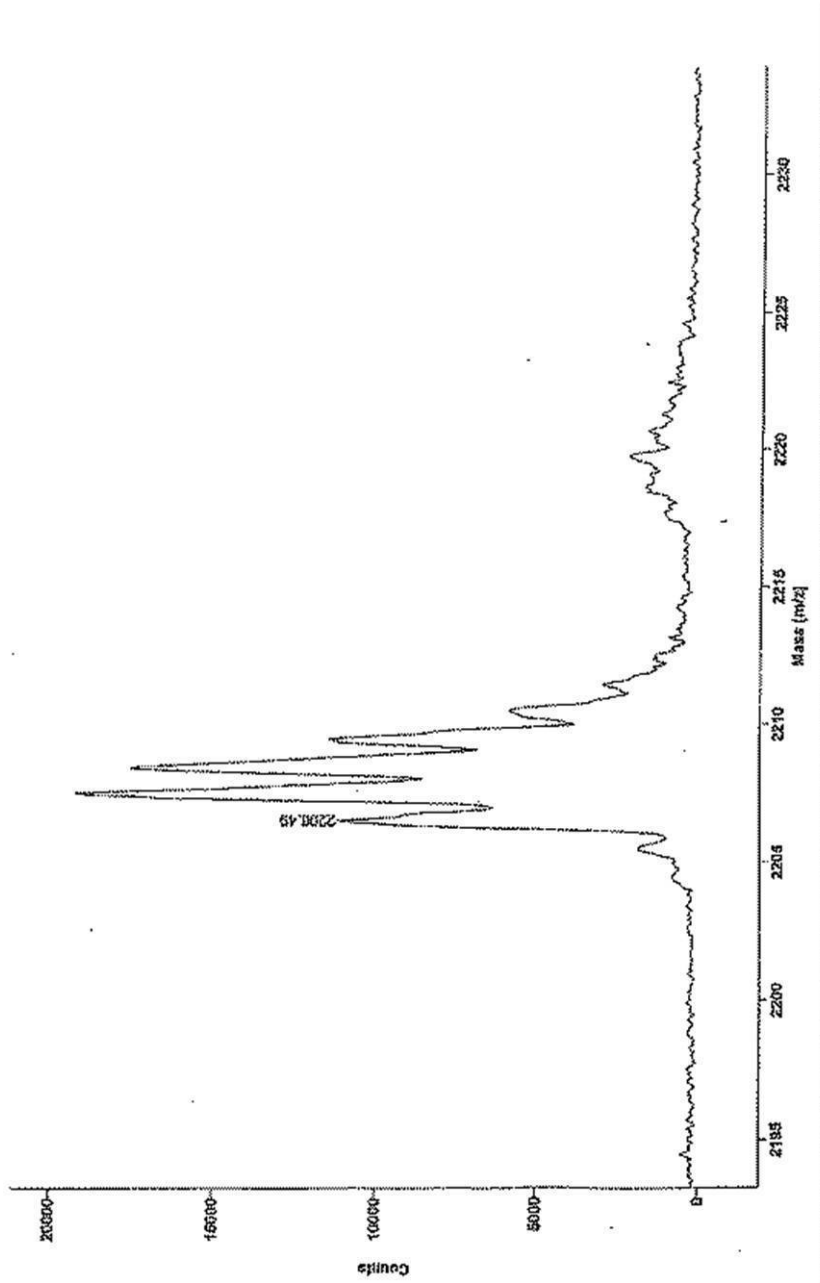
【図 1】

第1図



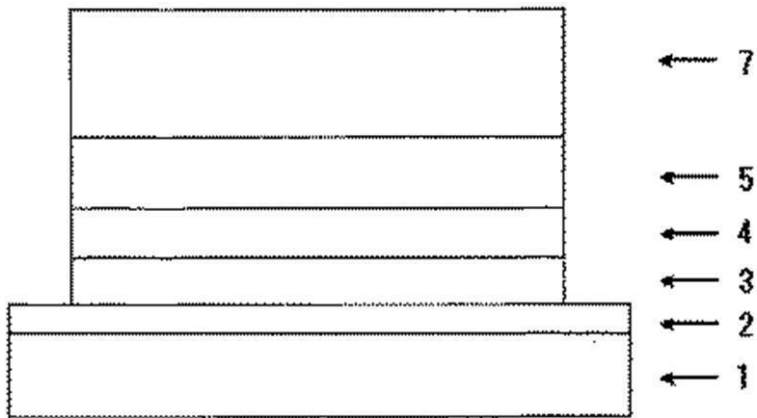
【図 2】

第2図



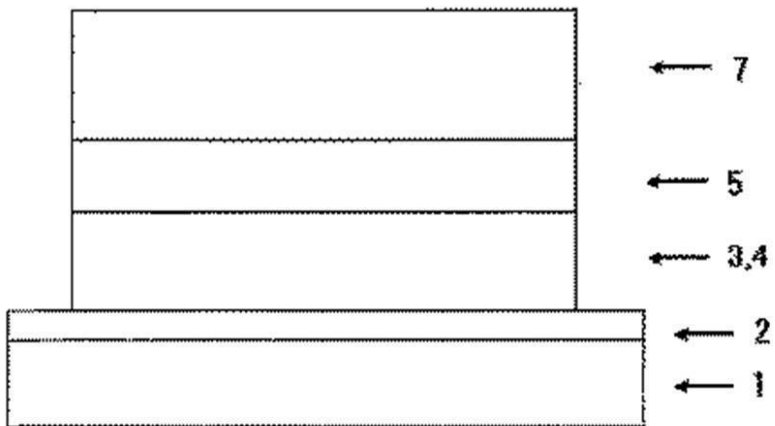
【図 3】

第3図



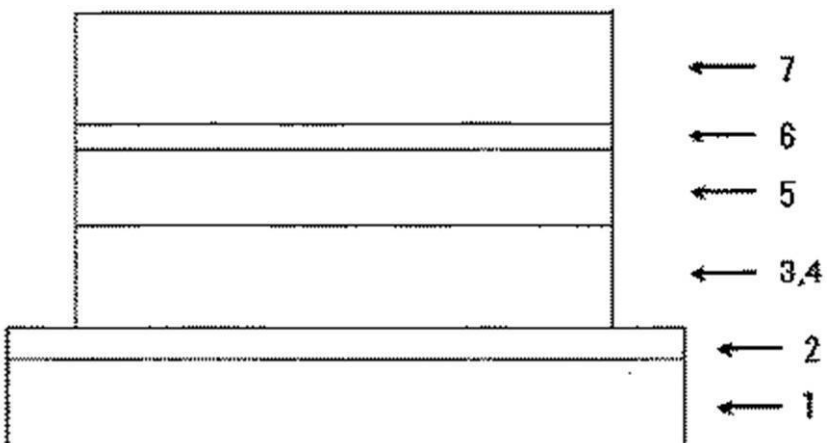
【図 4】

第4図



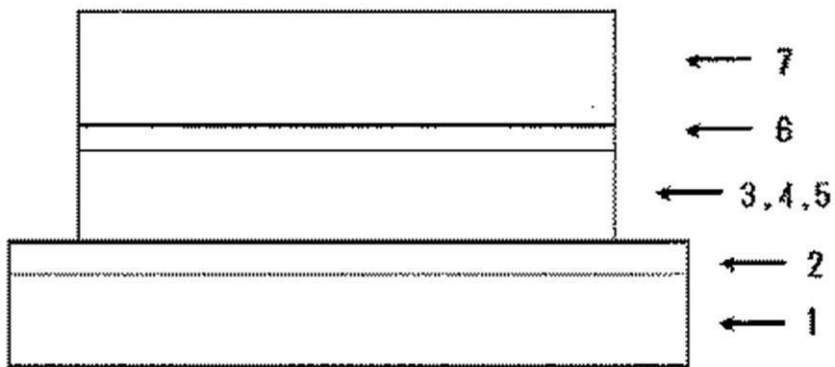
【図 5】

第5図



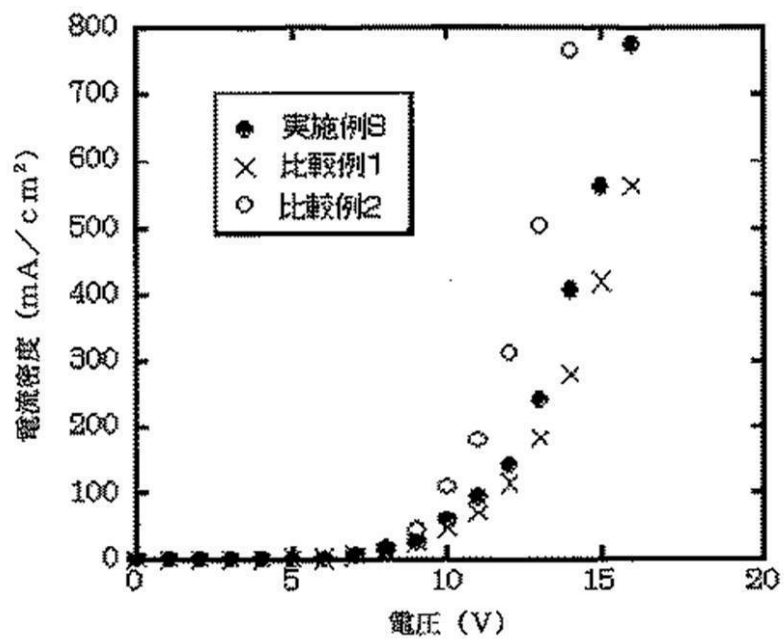
【図6】

第6図



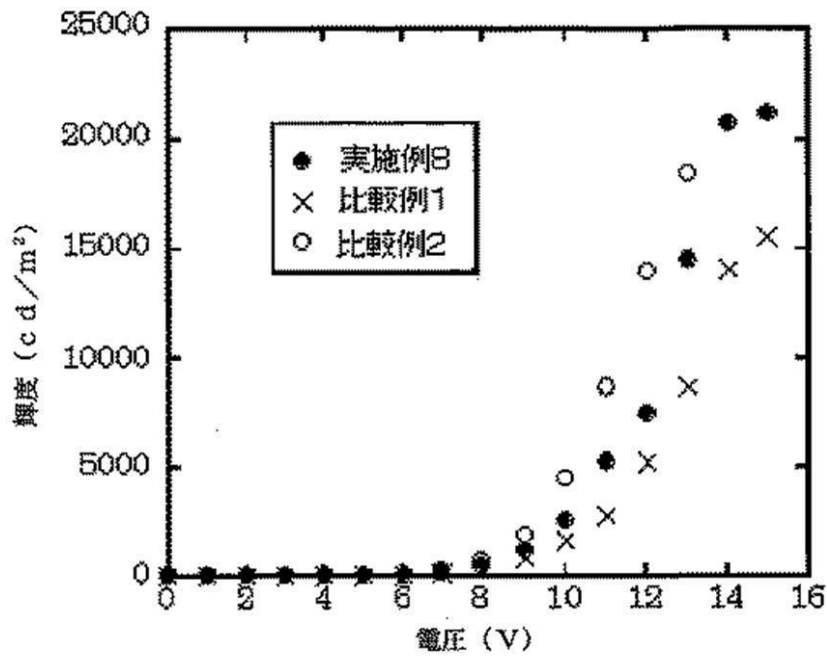
【図7】

第7図



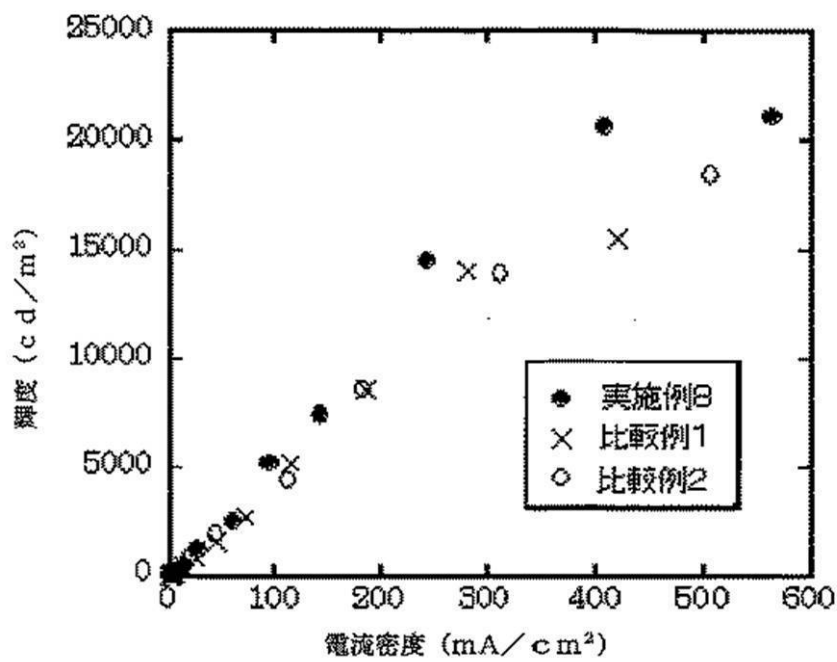
【図 8】

第 8 図



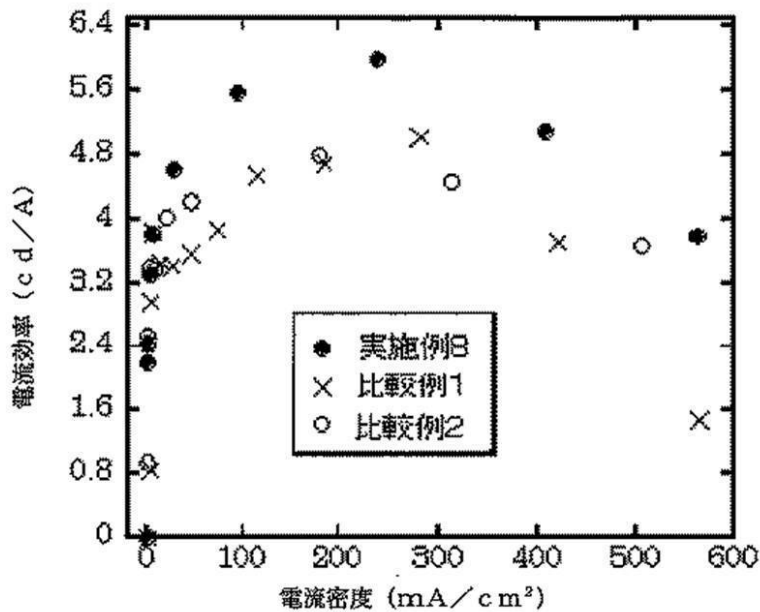
【図 9】

第 9 図



【図 10】

第10図



【手続補正書】

【提出日】平成24年2月10日(2012.2.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

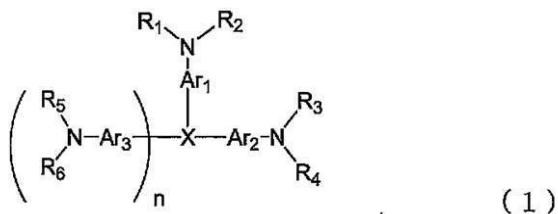
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、下記一般式(1)で表される分子量1500以上6000以下のアリールアミン化合物を、少なくとも1つの有機層の構成材料として含有する、有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】



(式中、XはNを表し、Ar₁、Ar₂、Ar₃はターフェニル基を表し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆はそれぞれ独立にアリール基を表し、このアリール基はさらにトリフェニルアミン部分構造を形成するようにしてジアリールアミノ基で置換されていてもよく、さらに末端のアリール基は繰り返してトリフェニルアミン様の部分構造を形成するようにしてジアリールアミノ構造含有基で置換されていてもよい。nは1を表す。)

【請求項2】

上記アリールアミン化合物が分子内に窒素原子を9個または10個有する、請求項1記

載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

上記アリールアミン化合物が分子内に窒素原子を 10 個有する、請求項 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

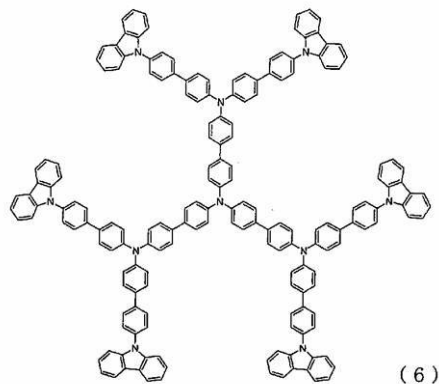
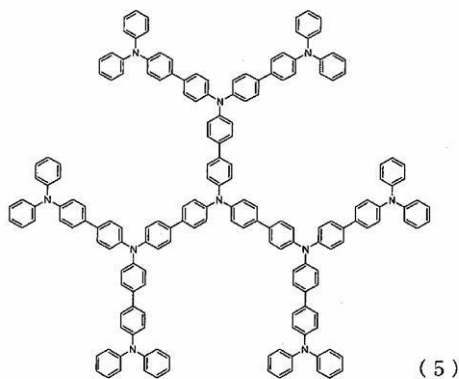
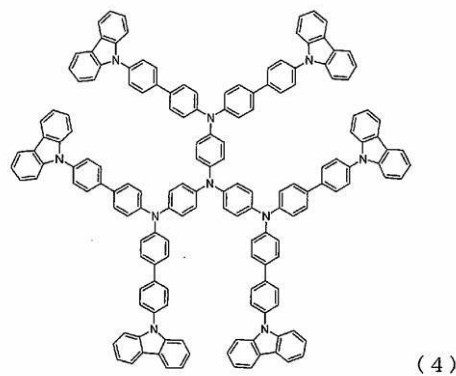
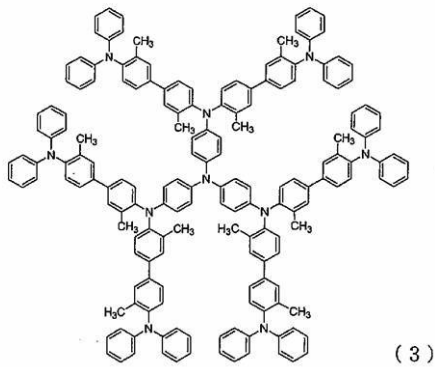
【請求項 4】

上記アリールアミン化合物が分子内にトリフェニルアミン様の部分構造を 7 ~ 9 個有する、請求項 1 ~ 請求項 3 いずれかの項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

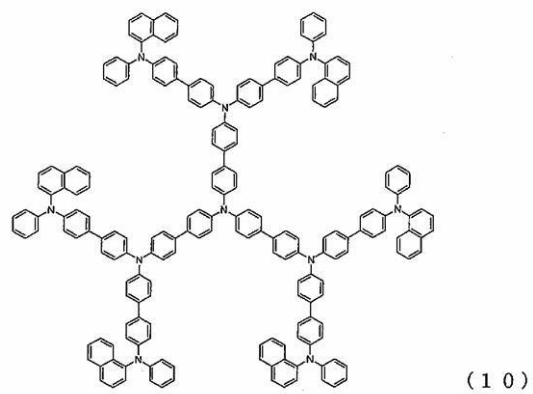
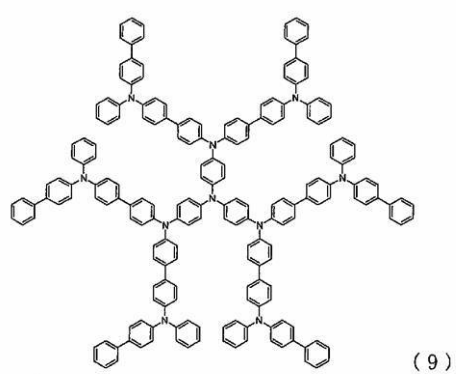
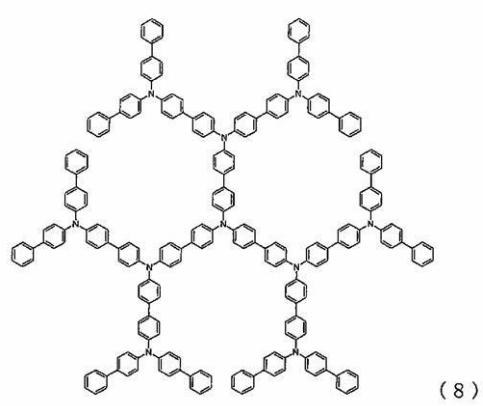
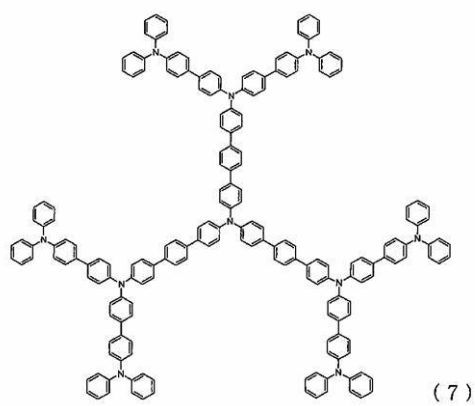
【請求項 5】

一対の電極とその間に挟まれた少なくとも一層の有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、下記化合物 (3) ~ (11) のいずれかから選ばれるアリールアミン化合物を、少なくとも 1 つの有機層の構成材料として含有する、有機エレクトロルミネッセンス素子。

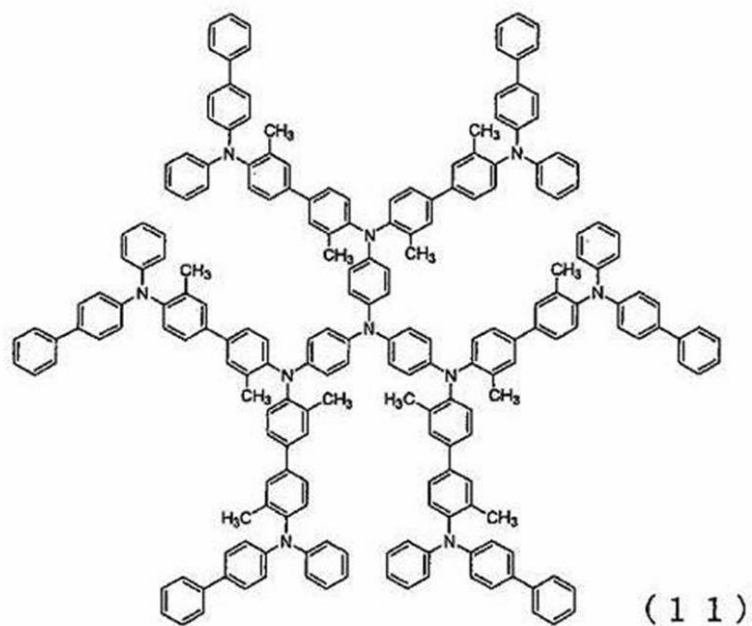
【化 2】



【化 3】



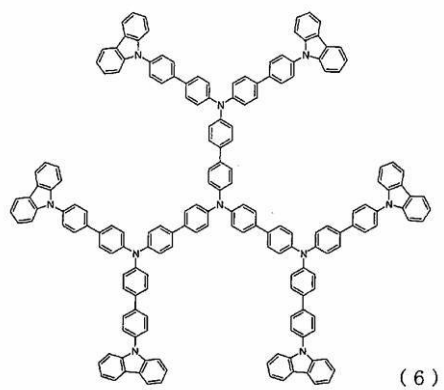
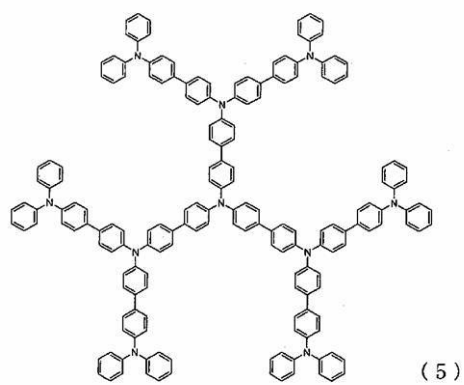
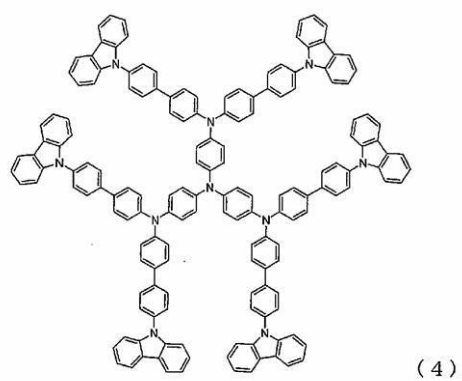
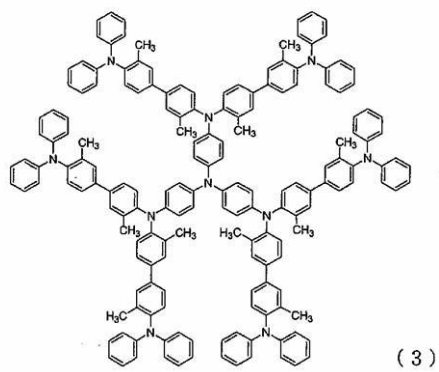
【化 4】



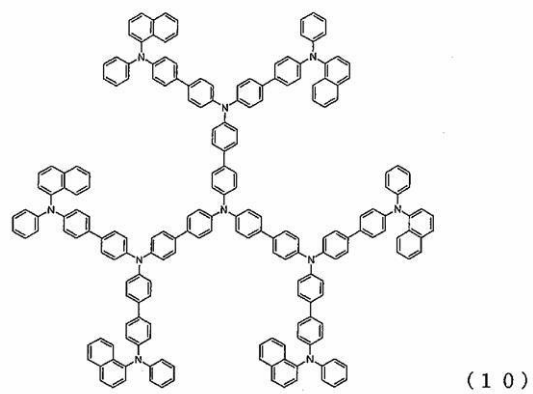
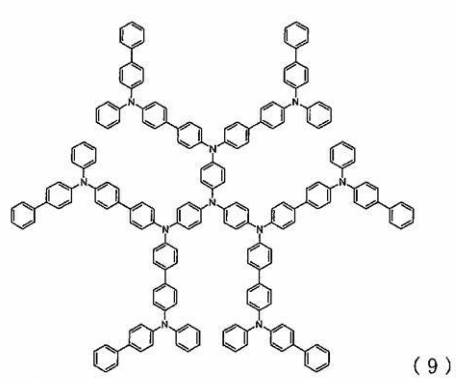
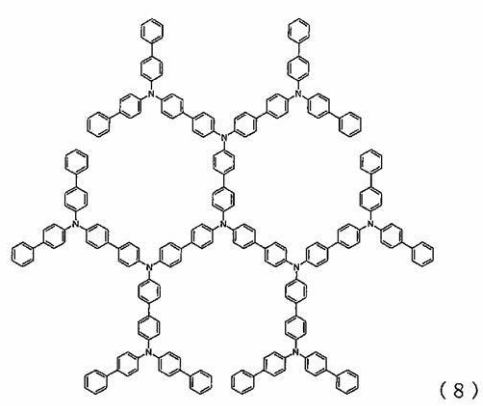
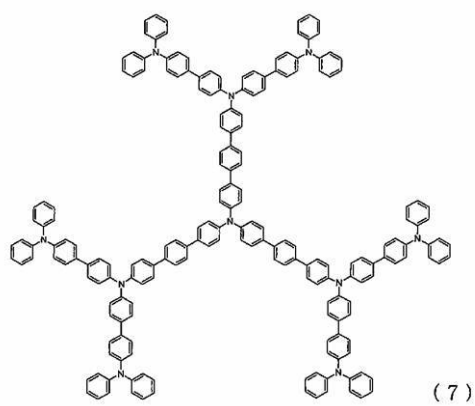
【請求項 6】

下記化合物（ 3 ）～（ 1 1 ）のいずれかから選ばれるアリールアミン化合物。

【化 5】



【化 6】



【化 7】

