

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3949214号

(P3949214)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

F I

H05B 33/14

B

請求項の数 5 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願平9-64262	(73) 特許権者	000183646
(22) 出願日	平成9年3月18日(1997.3.18)		出光興産株式会社
(65) 公開番号	特開平10-261488		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(43) 公開日	平成10年9月29日(1998.9.29)	(74) 代理人	100078732
審査請求日	平成16年3月15日(2004.3.15)		弁理士 大谷 保
前置審査		(72) 発明者	酒井 俊男
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	東 久洋
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	中村 浩昭
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	細川 地潮
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		審査官	本田 博幸
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を陽極と陰極からなる一对の電極で挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記有機発光層が2層以上の層からなるとともに、有機発光層を構成する物質として同一種及び/又は同一色の蛍光性物質を全ての有機発光層にドーピングしてなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

各有機発光層を構成する有機ホスト物質の電子親和力が全て2.6 eV以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】

各有機発光層を構成するホスト物質のイオン化ポテンシャルの関係が以下に示す式1の関係にある請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$I_p(1) < I_p(2) < \dots < I_p(n) \quad (\text{式1})$$

(上記において、 $I_p(1)$ は、陽極側から数えて1番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質のイオン化ポテンシャルであり、 $I_p(2)$ は、陽極側から数えて2番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質のイオン化ポテンシャルであり、 $I_p(n)$ は、陽極側から数えてn番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質のイオン化ポテンシャルである。)

【請求項3】

各有機発光層を構成するホスト物質の電子親和力の関係が以下に示す式2の関係にある請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

$$E a ( 1 ) < E a ( 2 ) < \cdots \cdots E a ( n ) \quad ( 式 2 )$$

( 上記において、 $E a ( 1 )$  は、陽極側から数えて 1 番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質の電子親和力であり、 $E a ( 2 )$  は、陽極側から数えて 2 番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質の電子親和力であり、 $E a ( n )$  は、陽極側から数えて  $n$  番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質の電子親和力である。 )

【請求項 4】

隣接する有機発光層において、各有機発光層を構成する有機ホスト物質間のイオン化ポテンシャルの差が  $0.2 \text{ eV}$  以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

隣接する有機発光層において、各有機発光層を構成する有機ホスト物質間の電子親和力の差が  $0.2 \text{ eV}$  以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか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】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、さらに詳しくは、長寿命で、かつ高い発光効率を有する有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する。）は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

【0003】

この EL 素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機 EL 素子と有機化合物を用いてなる有機 EL 素子とがあり、このうち、特に有機 EL 素子は、印加電圧を大幅に低くし得る上、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であることから、次世代の発光素子として研究開発がなされている。

この有機 EL 素子の構成については、陽極 / 有機発光層 / 陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極 / 正孔注入輸送層 / 有機発光層 / 陰極や、陽極 / 正孔注入輸送層 / 有機発光層 / 電子注入輸送層 / 陰極などの構成のものが知られている。

ここで、正孔注入輸送層は、陽極より正孔を注入し、有機発光層へこれを輸送する機能を有し、電子注入輸送層は、陰極より電子を注入し、有機発光層へこれを輸送する機能を有する。また、有機発光層は、正孔と電子の注入を受ける機能と正孔と電子の再結合により蛍光を発する機能を有する。

【0004】

これまで、発光効率の向上や長寿命化を図るため、種々の素子構成が検討されている。例えば、有機発光層を多層化することにより、発光効率の向上を図った例として、特開平 5 - 326146 号公報には、2 層の有機発光層を有する有機 EL 素子が開示されている。しかし、2 層から発光を取り出す場合の発光効率は、1 カンデラ / アンペア程度と低く、寿命も 1000 時間（初期輝度 100 カンデラ /  $\text{m}^2$ ）程度と短い。また、有機発光層に蛍光性物質を添加（ドーピング）する技術の開示もない。

【0005】

有機発光層に蛍光性物質をドーピングする技術も開示されている。例えば、特開平 7 - 65958 号公報には、有機ホール輸送層と有機発光層の両方に蛍光物質をドーピングすることにより、有機 EL 素子の長寿命化を図る技術が開示されている。しかし、連続駆動時の輝度半減時間が短いものであった。また、蛍光物質のドーピングによる発光効率の改良についての開示もない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 6 】

さらに、特開平 8 - 2 1 3 1 7 2 号公報には、2 層の有機発光層を有するとともに、その 1 層に蛍光性物質をドーピングした有機 E L 素子が開示されている。しかし、この構成においては、ドーピングしていない有機発光層の発光効率が低いため、有機 E L 素子全体の発光効率も低下するという欠点を有する。

## 【 0 0 0 7 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、このような状況下で、長寿命で、かつ高い発光効率を有する有機 E L 素子を提供することを目的とするものである。

## 【 0 0 0 8 】

## 【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機 E L 素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、複数の有機発光層の全ての層に同一種及び / 又は同一色の蛍光性物質をドーピングすることにより、この目的が達成されることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成させたものである。

## 【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

〔 1 〕、少なくとも有機発光層を有する有機化合物層を陽極と陰極からなる一対の電極で挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記有機発光層が 2 層以上の層からなるとともに、有機発光層を構成する物質として同一種及び / 又は同一色の蛍光性物質を全ての有機発光層にドーピングしてなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、各有機発光層を構成する有機ホスト物質の電子親和力が全て 2 . 6 e V 以上であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔 2 〕、各有機発光層を構成するホスト物質のイオン化ポテンシャルの関係が以下に示す式 1 の関係にある前記〔 1 〕に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 0 0 1 0 】

## 【 数 3 】

$$I_p(1) < I_p(2) < \cdots I_p(n) \quad (\text{式 1})$$

## 【 0 0 1 1 】

(上記において、 $I_p(1)$  は、陽極側から数えて 1 番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質のイオン化ポテンシャルであり、 $I_p(2)$  は、陽極側から数えて 2 番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質のイオン化ポテンシャルであり、 $I_p(n)$  は、陽極側から数えて n 番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質のイオン化ポテンシャルである。)

〔 3 〕、各有機発光層を構成するホスト物質の電子親和力の関係が以下に示す式 2 の関係にある前記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【 0 0 1 2 】

## 【 数 4 】

$$E_a(1) < E_a(2) < \cdots E_a(n) \quad (\text{式 2})$$

## 【 0 0 1 3 】

(上記において、 $E_a(1)$  は、陽極側から数えて 1 番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質の電子親和力であり、 $E_a(2)$  は、陽極側から数えて 2 番目の有機発光層を構成する有機ホスト物質の電子親和力であり、 $E_a(n)$  は、陽極側から数えて n 番目の有

10

20

30

40

50

機発光層を構成する有機ホスト物質の電子親和力である。)

〔4〕．隣接する有機発光層において、各有機発光層を構成する有機ホスト物質間のイオン化ポテンシャルの差が0.2 eV以上である前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔5〕．隣接する有機発光層において、各有機発光層を構成する有機ホスト物質間の電子親和力の差が0.2 eV以下である前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【0014】

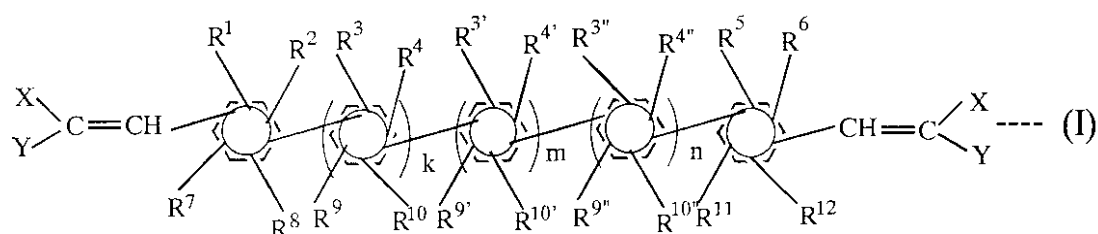
本発明の有機EL素子においては、有機ホスト物質と蛍光性物質とから構成される有機発光層を2層以上設ける。この有機発光層の構成成分の一つである有機ホスト物質としては、正孔と電子の注入が可能であって、正孔と電子が輸送され、再結合して蛍光を発する機能を有するものであれば特に制限されず、様々な化合物を用いることができるが、電子の注入性の点で、電子親和力が2.6 eV以上のものを用いる。そして、この電子親和力は、2.6 eV～3.2 eVの範囲にあることが特に好ましく、陰極に最も近い有機発光層のホスト物質の電子親和力は、2.8～3.1 eVの範囲にあることが長寿命化の点で好ましい。また、このホスト物質のイオン化ポテンシャルは、5.4～6.0 eVの範囲にあることが長寿命化の点で好ましい。なお、本発明において、電子親和力は、真空準位とホスト物質の伝導レベルのエネルギー差に相当するものであり、イオン化ポテンシャルは、真空準位とホスト物質の価電子レベルのエネルギー差に相当するものである。

#### 【0015】

このような有機ホスト物質としては、例えば一般式(I)で表されるジスチリルアリーレン誘導体の中から選ぶことができる。

#### 【0016】

##### 【化1】

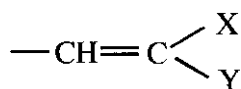


#### 【0017】

ここで、一般式(I)において、k, m及びnはそれぞれ0又は1であり、且つ、(k+m+n) = 1である。式中X及びYは、それぞれ独立に置換または無置換の炭素数6～20のアリール基を示す。また式中、R<sup>1</sup>～R<sup>12</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>9'</sup>, R<sup>10'</sup>, R<sup>3''</sup>, R<sup>4''</sup>, R<sup>9''</sup>, R<sup>10''</sup>はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～18のアリールオキシ基、炭素数6～20のアリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子又は

#### 【0018】

##### 【化2】



#### 【0019】

を示す。

ここで、X及びYが表す炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基

、ビフェニル基、ターフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基、ペリレニル基などが挙げられる。また、置換基としては例えばメチル基，エチル基，*n*-プロピル基，*i*-プロピル基，*n*-ブチル基，*i*-ブチル基，*sec*-ブチル基，*t*-ブチル基，*i*-ペンチル基，*t*-ペンチル基，ネオペンチル基，*n*-ヘキシル基，*i*-ヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基，エトキシ基，*n*-プロポキシ基，*i*-プロポキシ基，*n*-ブチルオキシ基，*i*-ブチルオキシ基，*sec*-ブチルオキシ基，*i*-ペンチルオキシ基，*t*-ペンチルオキシ基，*n*-ヘキシルオキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基，ナフチルオキシ基など炭素数6～18のアリールオキシ基、フェニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基、水酸基あるいはフッ素，塩素，臭素，ヨウ素原子などのハロゲン原子が挙げられる。これらの置換基は単一でも複数置換されていてもよい。

10

#### 【0020】

ここで、 $R^1 \sim R^{12}$ ， $R^{3'}$ ， $R^{4'}$ ， $R^{9'}$ ， $R^{10'}$ ， $R^{3''}$ ， $R^{4''}$ ， $R^{9''}$ ， $R^{10''}$  が表す炭素数1～6のアルキル基としてはメチル基，エチル基，*n*-プロピル基，*i*-プロピル基，*n*-ブチル基，*i*-ブチル基，*sec*-ブチル基，*t*-ブチル基，*i*-ペンチル基，*t*-ペンチル基，ネオペンチル基，*n*-ヘキシル基，*i*-ヘキシル基などが挙げられる。炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基，エトキシ基，*n*-プロポキシ基，*i*-プロポキシ基，*n*-ブチルオキシ基，*i*-ブチルオキシ基，*sec*-ブチルオキシ基，*i*-ペンチルオキシ基，*t*-ペンチルオキシ基，*n*-ヘキシルオキシ基などが挙げられる。炭素数6～18のアリールオキシ基としてはフェノキシ基，ナフチルオキシ基などが挙げられ、炭素数6～20のアリール基としてはフェニル基，ナフチル基等が挙げられる。また、アミノ基は、 $-NH_2$ を示し、アルキルアミノ基は、 $-NHR$ ， $-NR_2$  ( $R$ は炭素数1～6のアルキル基)を示し、アリールアミノ基は、 $-NHAr$ ， $-NAr_2$  ( $Ar$ は炭素数6～20のアリール基)を示す。

20

#### 【0021】

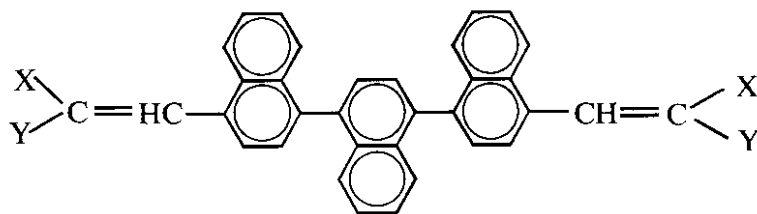
また、ハロゲン原子としてはフッ素，塩素，臭素，ヨウ素原子などが挙げられる。

さらに、一般式(I)において、 $k=1$ ， $m=n=0$ の場合には、 $R^1$ と $R^2$ ， $R^3$ と $R^4$ ， $R^5$ と $R^6$ ， $R^7$ と $R^8$ ， $R^9$ と $R^{10}$ ， $R^{11}$ と $R^{12}$ のうち、少なくとも一つは、互いに結合して、飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成してもよい。その場合ヘテロ原子(N，O，S)を介して環形成してもよい。これの具体的な例としては、 $R^1$ と $R^2$ ， $R^9$ と $R^{10}$ ， $R^5$ と $R^6$ がそれぞれ不飽和6員環を形成する場合は、

30

#### 【0022】

#### 【化3】



40

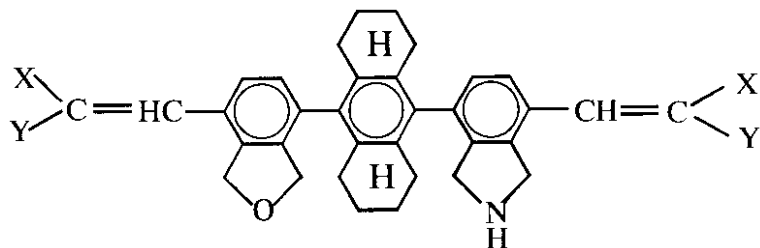
#### 【0023】

などが挙げられる。

$R^7$ と $R^8$ がヘテロ原子Oを介し、飽和5員環を形成し、 $R^{11}$ と $R^{12}$ がヘテロ原子Nを介し、飽和5員環を形成し、 $R^3$ と $R^4$ ， $R^9$ と $R^{10}$ が、飽和6員環を形成する場合は、

#### 【0024】

#### 【化4】



【 0 0 2 5 】

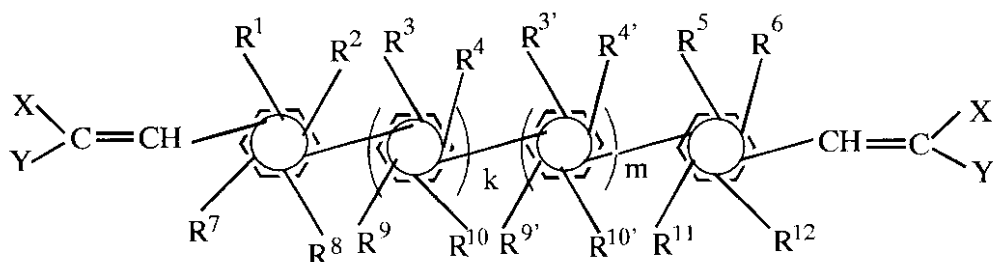
10

などが挙げられる。

さらに、一般式 ( I ) において、 $k = m = 1$  ,  $n = 0$  の場合には、下記のように一般式は表される。

【 0 0 2 6 】

【 化 5 】



20

【 0 0 2 7 】

(ここで、 $R^1 \sim R^{12}$  ,  $R^{3'}$  ,  $R^{4'}$  ,  $R^{9'}$  ,  $R^{10'}$  は前記と同じである。)

$R^1$  と  $R^2$  ,  $R^3$  と  $R^4$  ,  $R^{3'}$  と  $R^{4'}$  ,  $R^5$  と  $R^6$  ,  $R^7$  と  $R^8$  ,  $R^9$  と  $R^{10}$  ,  $R^{9'}$  と  $R^{10'}$  ,  $R^{11}$  と  $R^{12}$  は互いに結合して飽和あるいは不飽和の 5 員環または 6 員環を形成していても、あるいは、形成していなくてもよい。その場合、ヘテロ原子 ( N , O , S ) を介して環を形成してもよい。

30

【 0 0 2 8 】

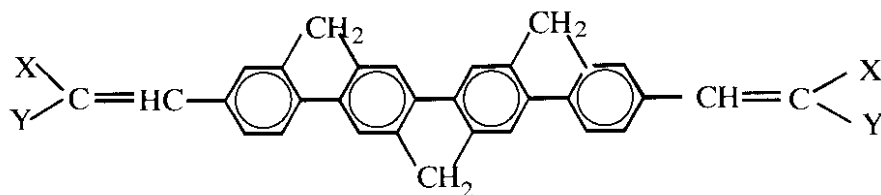
また、 $R^2$  と  $R^3$  ,  $R^4$  と  $R^{3'}$  ,  $R^{4'}$  と  $R^5$  ,  $R^8$  と  $R^9$  ,  $R^{10}$  と  $R^{9'}$  ,  $R^{10'}$  と  $R^{11}$  は互いに結合して飽和あるいは不飽和の 5 員環または 6 員環を形成していても、あるいは、形成していなくてもよい。その場合、ヘテロ原子 ( N , O , S ) を介して環を形成してもよい。

これらの具体的な例としては、

$R^2$  と  $R^3$  ,  $R^{10}$  と  $R^{9'}$  ,  $R^{4'}$  と  $R^5$  がそれぞれ飽和 5 員環を形成する場合は、

【 0 0 2 9 】

【 化 6 】



40

【 0 0 3 0 】

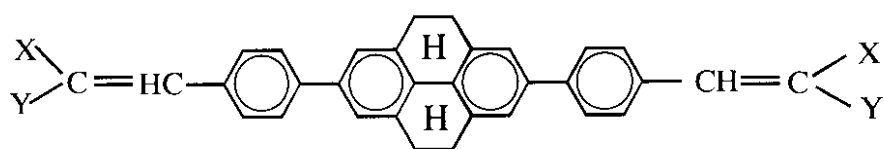
などが挙げられる。

$R^4$  と  $R^{3'}$  ,  $R^{10}$  と  $R^{9'}$  が飽和 6 員環を形成する場合は、

【 0 0 3 1 】

50

【化 7】



【 0 0 3 2 】

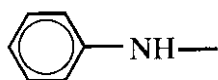
などが挙げられる。

 $R^{10}$  が

10

【 0 0 3 3 】

【化 8】



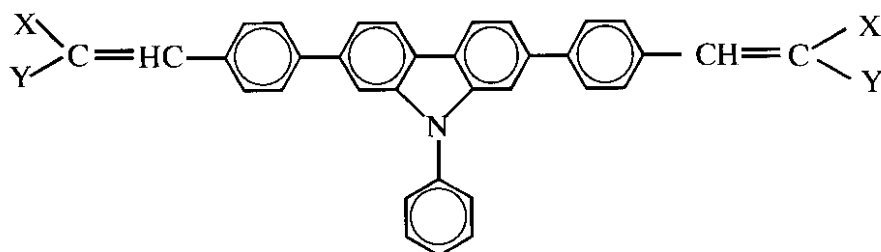
【 0 0 3 4 】

であり、 $R^{9'}$  が水素の場合で 5 員環を形成する場合は、

【 0 0 3 5 】

20

【化 9】



30

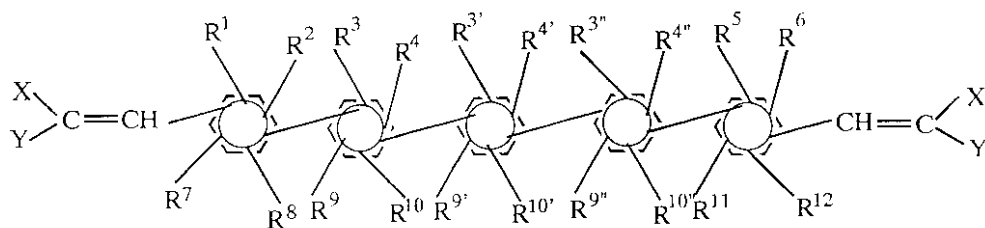
【 0 0 3 6 】

などが挙げられる。

さらに一般式 (I) において  $k = m = n = 1$  の場合には、下記のように一般式は表される。

【 0 0 3 7 】

【化 10】



40

【 0 0 3 8 】

(ここで、 $R^1 \sim R^{12}$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{9'}$ ,  $R^{10'}$ ,  $R^{3''}$ ,  $R^{4''}$ ,  $R^{9''}$ ,  $R^{10''}$  は前記と同じである。)

$R^1$  と  $R^2$ ,  $R^3$  と  $R^4$ ,  $R^{3'}$  と  $R^{4'}$ ,  $R^{3''}$  と  $R^{4''}$ ,  $R^5$  と  $R^6$ ,  $R^7$  と  $R^8$ ,  $R^9$  と  $R^{10}$ ,  $R^{9'}$  と  $R^{10'}$ ,  $R^{9''}$  と  $R^{10''}$ ,  $R^{11}$  と  $R^{12}$  は互いに結合して飽和あるいは不飽和の 5 員環または 6 員環を形成していても、あるいは、形成していなくてもよい。その場合、へ

50

テロ原子 (N, O, S) を介して環を形成してもよい。

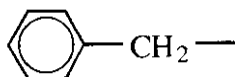
【0039】

また、 $R^2$  と  $R^3$  ,  $R^4$  と  $R^{3'}$  ,  $R^{4'}$  と  $R^{3''}$  ,  $R^{4''}$  と  $R^5$  ,  $R^8$  と  $R^9$  ,  $R^{10}$  と  $R^{9'}$  ,  $R^{10'}$  と  $R^{9''}$  ,  $R^{10''}$  と  $R^{11}$  は互いに結合して飽和あるいは不飽和の5員環または6員環を形成していても、あるいは、形成していなくてもよい。その場合、ヘテロ原子 (N, O, S) を介して環を形成してもよい。

これらの具体的な例としては、 $R^8$  ,  $R^9$  ,  $R^{10''}$  ,  $R^{11}$  が

【0040】

【化11】



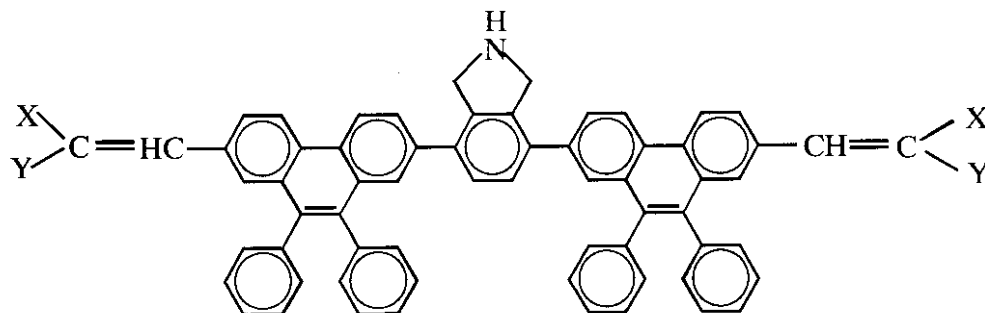
10

【0041】

であり、各々の不飽和の6員環を形成し、 $R^{3'}$  ,  $R^{4'}$  がヘテロ原子 N を介し、飽和5員環を形成する場合は、

【0042】

【化12】



20

【0043】

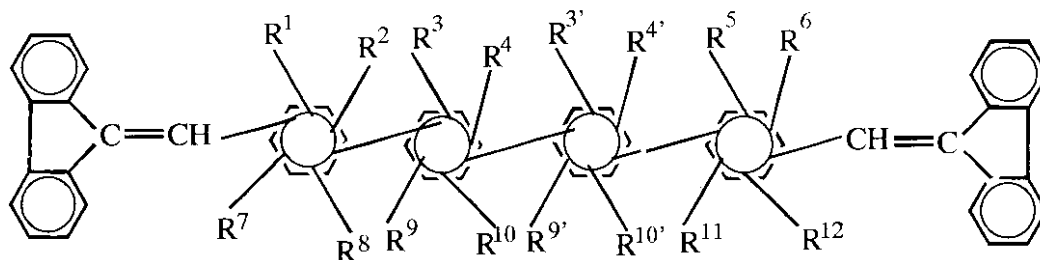
などが挙げられる。

また、XとYは置換基と結合して置換または無置換の飽和5員環または飽和6員環を形成してもよい。具体的な飽和5員環または6員環を有するスチリル化合物としては、XとYが飽和5員環を形成する場合は、 $k = m = 1$  ,  $n = 0$  の場合を例にして示すと、

30

【0044】

【化13】



40

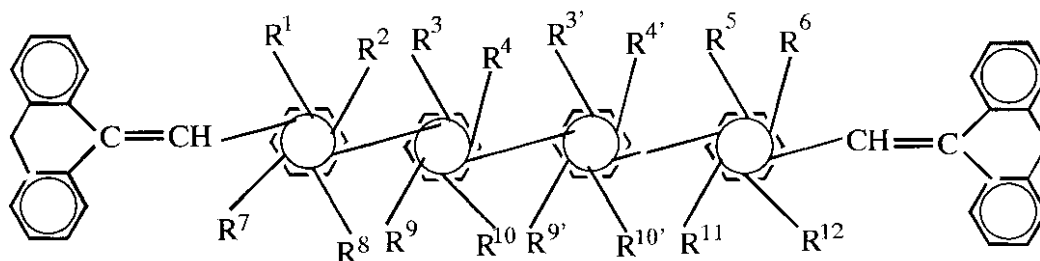
【0045】

などが挙げられ、XとYが飽和6員環を形成する場合は、

【0046】

【化14】





【 0 0 4 7 】

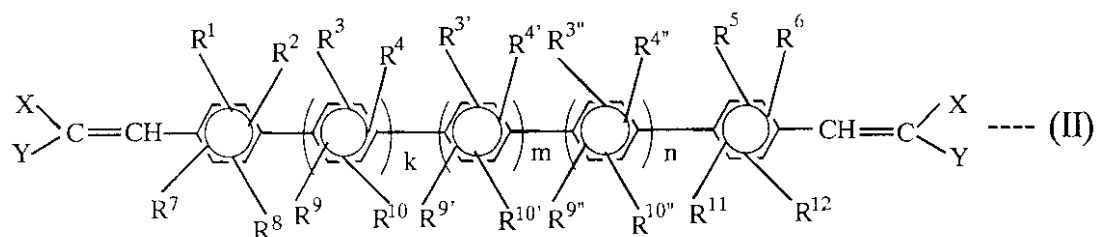
10

などが挙げられる。

本発明においては、有機発光層のガラス転移温度は75 以上であることが好ましい。このような、有機ホスト化合物としては、中央のポリフェニル骨格がすべてパラ位で結合した、一般式(11)

【 0 0 4 8 】

【 化 1 5 】



20

【 0 0 4 9 】

(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{9'}$ ,  $R^{10'}$ ,  $R^{3''}$ ,  $R^{4''}$ ,  $R^{9''}$ ,  $R^{10''}$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $k$ ,  $m$ 及び $n$ は前記と同じである。)

で表される化合物の中から選ぶのが望ましい。

上記一般式( I )で表されるスチリル化合物は、種々の公知の方法によって製造することができる。具体的には、次の3つの方法が挙げられる。

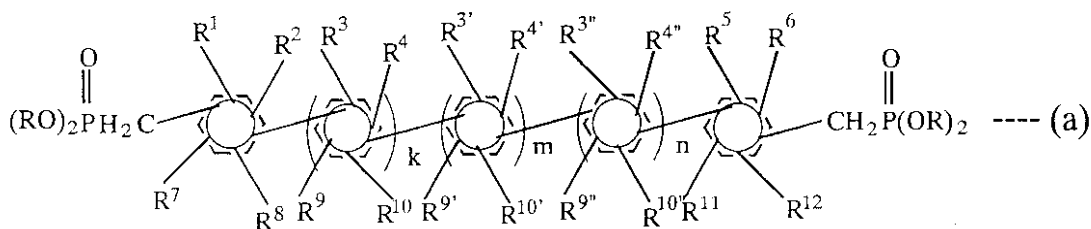
30

〔方法1〕

一般式( a )

【 0 0 5 0 】

【 化 1 6 】



40

【 0 0 5 1 】

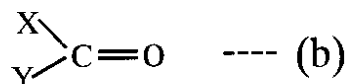
(式中、 $k$ ,  $m$ 及び $n$ はそれぞれ0又は1であり、且つ、 $(k + m + n) = 1$ である。また、 $R^1 \sim R^{12}$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{9'}$ ,  $R^{10'}$ ,  $R^{3''}$ ,  $R^{4''}$ ,  $R^{9''}$ および $R^{10''}$ は前記と同じであり、 $R$ は炭素数1~4のアルキル基またはフェニル基を示す。)

で表されるホスホン酸エステルと、

一般式( b )

【 0 0 5 2 】

【 化 1 7 】



## 【 0 0 5 3 】

(式中、X, Yは前記と同じである。)

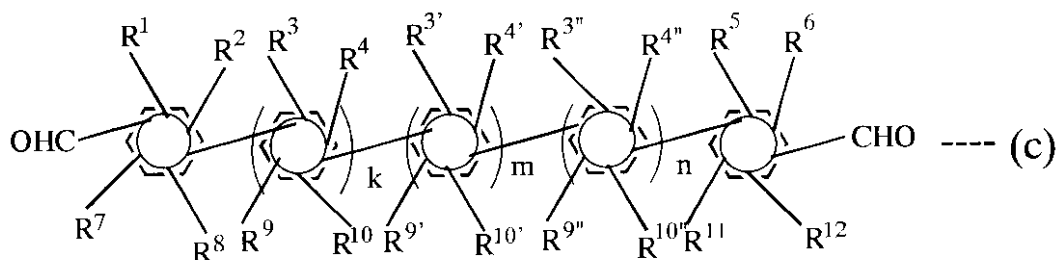
で表されるカルボニル化合物をを塩基存在下で縮合する方法 (Wittig 反応または Wittig-Horner 反応) により合成することができる。

〔方法 2〕

一般式 (c)

## 【 0 0 5 4 】

【化 1 8】



## 【 0 0 5 5 】

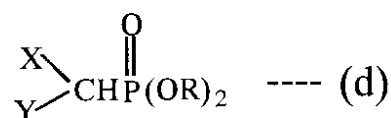
(式中、k, m及びnはそれぞれ0又は1であり、且つ、(k + m + n) = 1である。また、R<sup>1</sup> ~ R<sup>12</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>9'</sup>, R<sup>10'</sup>, R<sup>3''</sup>, R<sup>4''</sup>, R<sup>9''</sup>およびR<sup>10''</sup>は前記と同じである。)

で表されるジアルデヒド化合物と

一般式 (d)

## 【 0 0 5 6 】

【化 1 9】



## 【 0 0 5 7 】

(式中、X, Yは前記と同じであり、Rは一般式 (a) の場合と同じである。)

で表されるホスホン酸エステルを塩基存在下で縮合する方法 (Wittig 反応または Wittig-Horner 反応) により合成することができる。

この合成で用いる反応溶媒としては、炭化水素, アルコール類, エーテル類が好ましい。具体的には、メタノール; エタノール; イソプロパノール; ブタノール; 2-メトキシエタノール; 1, 2-ジメトキシエタン; ビス(2-メトキシエチル)エーテル; ジオキサン; テトラヒドロフラン; トルエン; キシレンなどが挙げられる。またジメチルスルホキシド; N, N-ジメチルホルムアミド; N-メチルピロリドン; 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなども好ましく用いられる。特に、テトラヒドロフラン, ジメチルスルホキシドが好適である。

## 【 0 0 5 8 】

また、縮合剤としては苛性ソーダ, 苛性カリ, ナトリウムアミド, 水素化ナトリウム, n-ブチルリチウム, さらにはナトリウムメチラート, カリウム-t-ブトキシドなどのア

10

20

30

40

50

ルコラートが好ましく、特に *n*-ブチルリチウム、カリウム-*t*-ブトキシドが好ましい。

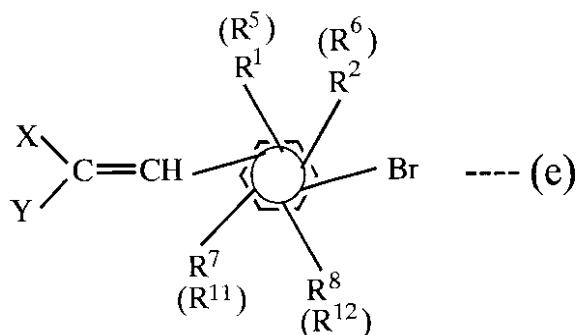
反応温度は、用いる反応原料の種類などにより異なり、一義的に定めることはできないが、通常は 0 ~ 約 100 までの広範囲を指定できる。特に好ましくは 0 ~ 室温の範囲である。

〔方法 3〕

一般式 (e)

【0059】

【化 20】



10

【0060】

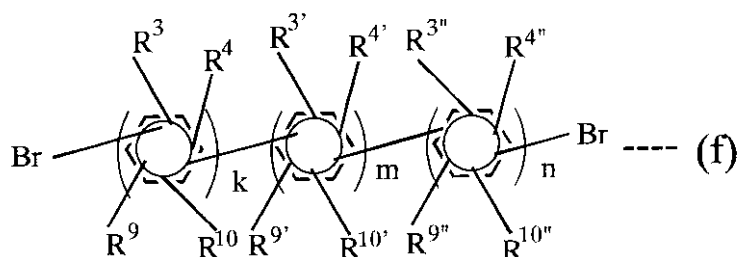
(式中 X, Y, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> または R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> は前記と同じである。)

で表されるブロモ体を Mg と反応させて調製したグリニヤール試薬と、

一般式 (f)

【0061】

【化 21】



30

【0062】

(式中、k, m 及び n はそれぞれ 0 又は 1 であり、且つ、(k + m + n) = 1 である。また、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>3'</sup>, R<sup>4'</sup>, R<sup>9'</sup>, R<sup>10'</sup>, R<sup>3''</sup>, R<sup>4''</sup>, R<sup>9''</sup> 及び R<sup>10''</sup> は前記と同じである。)

で表されるジプロモアリーレン体とを金属触媒下カップリングさせるグリニヤール反応により、合成することができる。

40

【0063】

カップリングに用いる遷移金属錯体触媒としては、ニッケル触媒、パラジウム触媒が好適であり、NiCl<sub>2</sub>(dppp)(東京化成), [NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] や、PdCl<sub>2</sub>(dppf), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> などが用いられる。

反応溶媒としては、脱水したジエチルエーテル, THF, ジ-n-プロピルエーテル, ジ-n-ブチルエーテル, ジ-i-プロピルエーテル, ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム), ジオキサン, ジメトキシエタン(DME)などを用いることができる。

【0064】

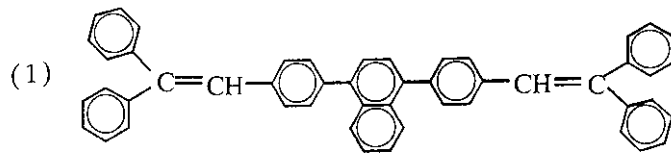
50

望ましくは、ジエチルエーテルあるいはTHFがよい。

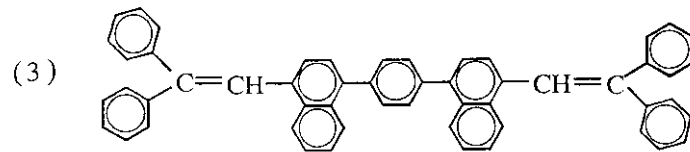
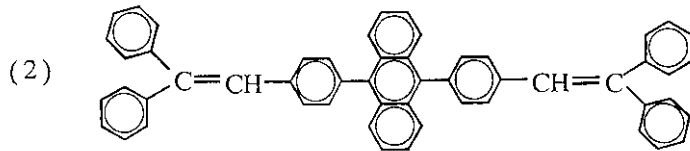
以下に、本発明で用いられる上記スチリル化合物の具体例(1)～(62)を挙げるが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0065】

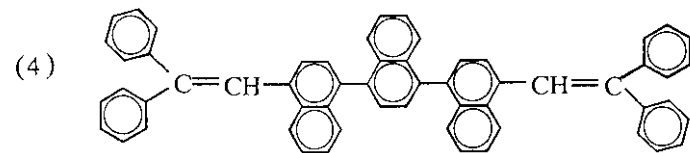
【化22】



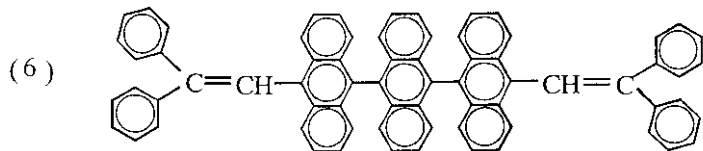
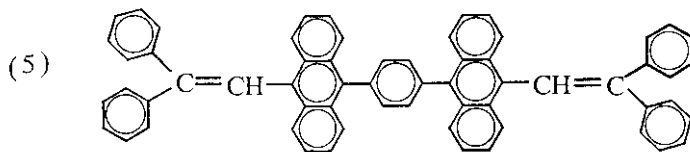
10



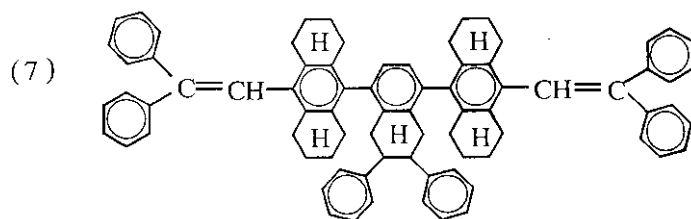
20



30



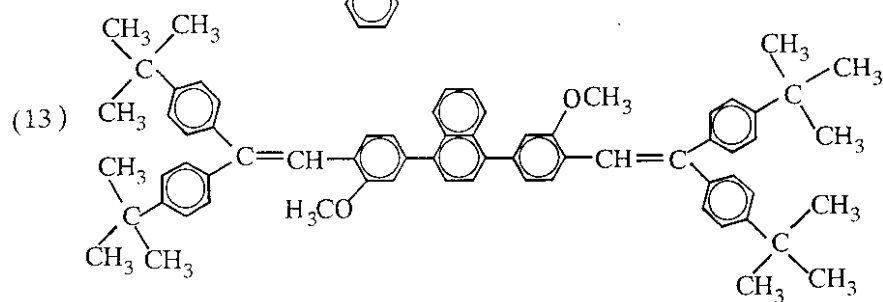
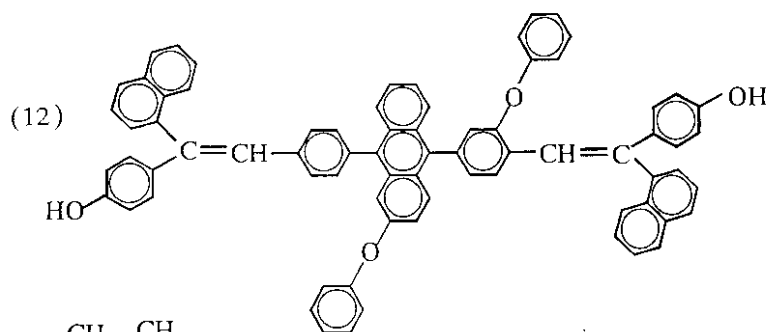
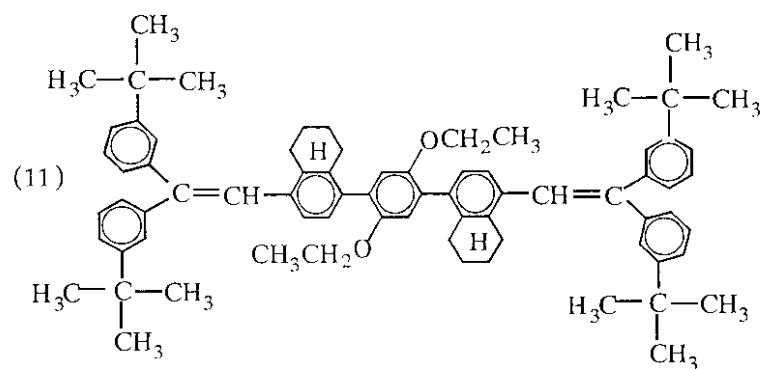
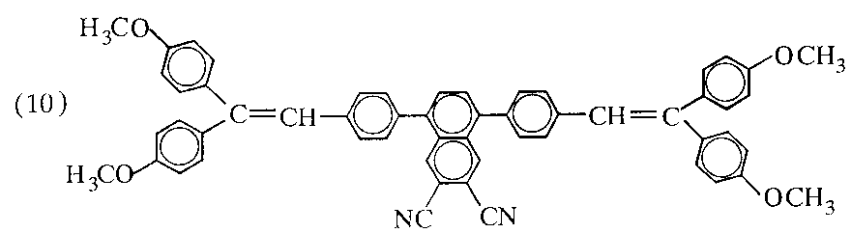
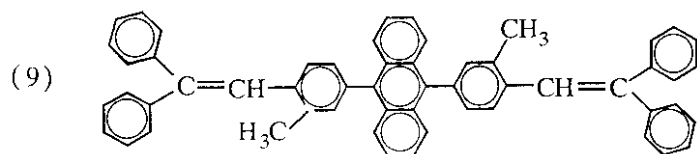
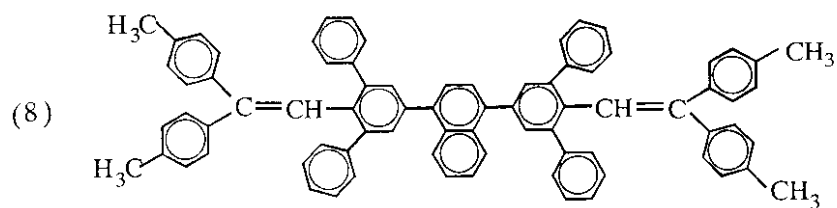
40

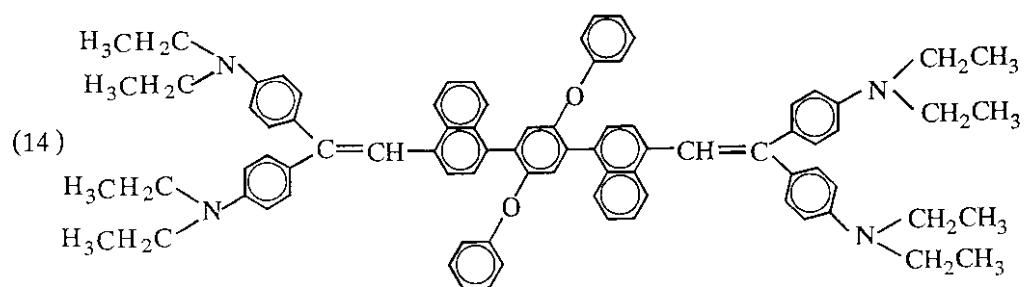


【0066】

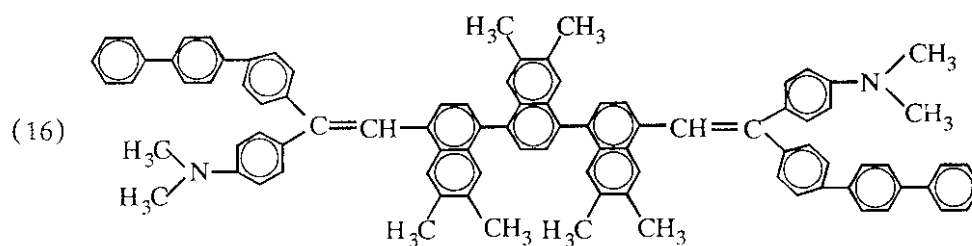
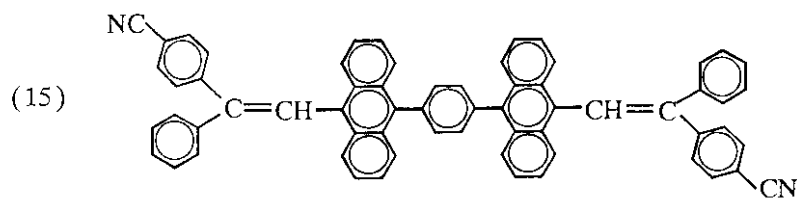
【化23】

50

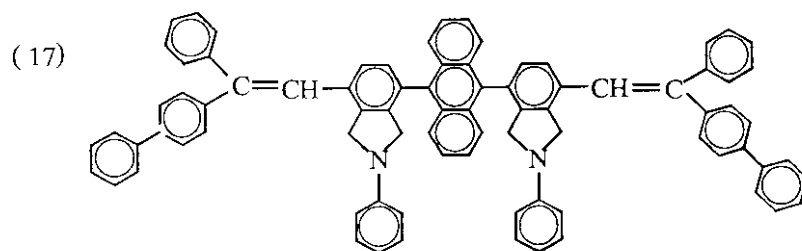




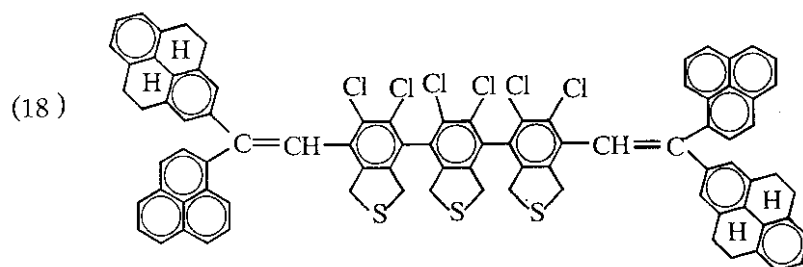
10



20



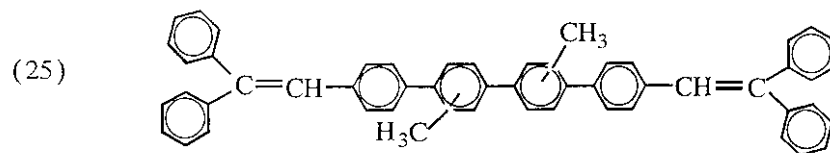
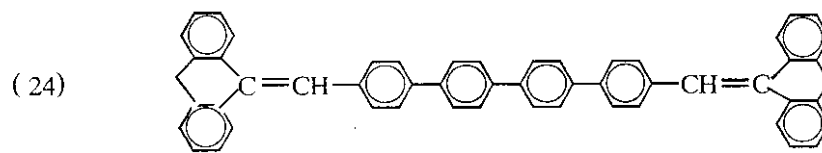
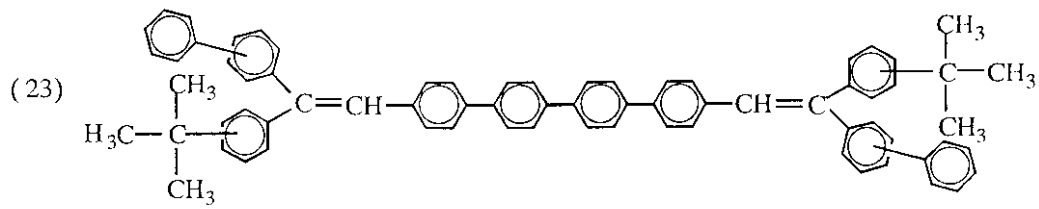
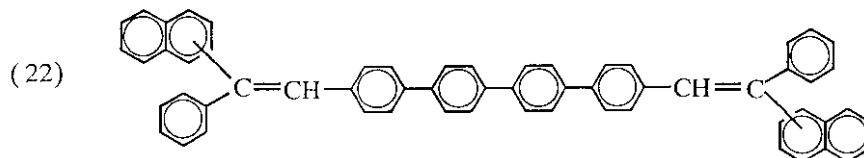
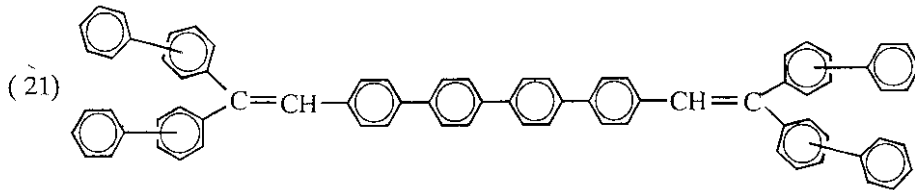
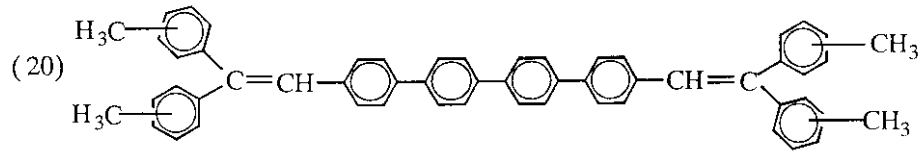
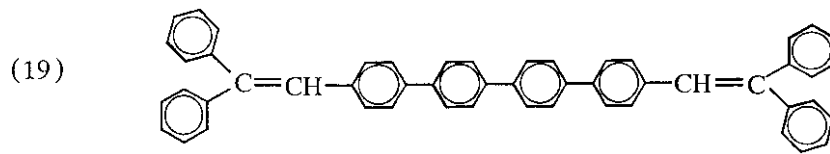
30



40

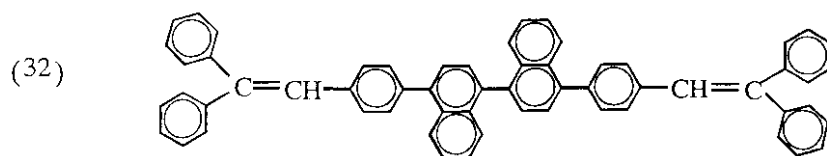
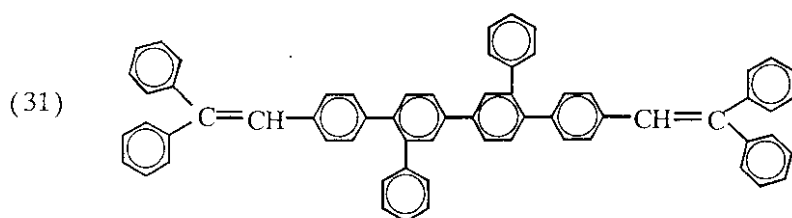
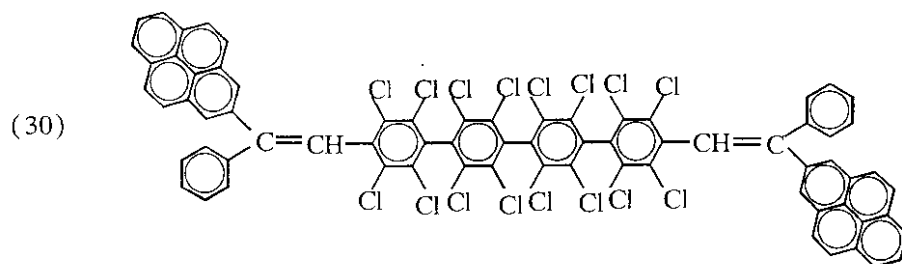
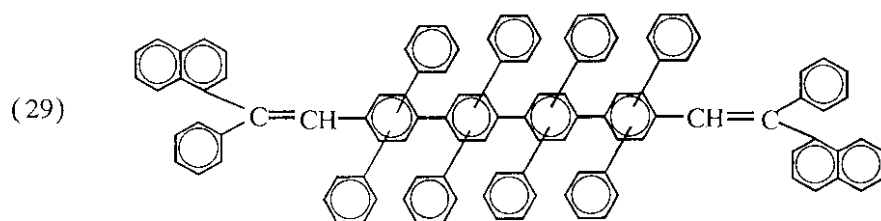
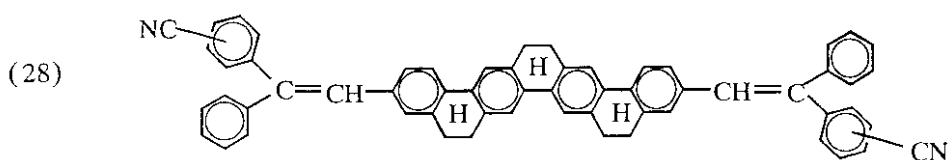
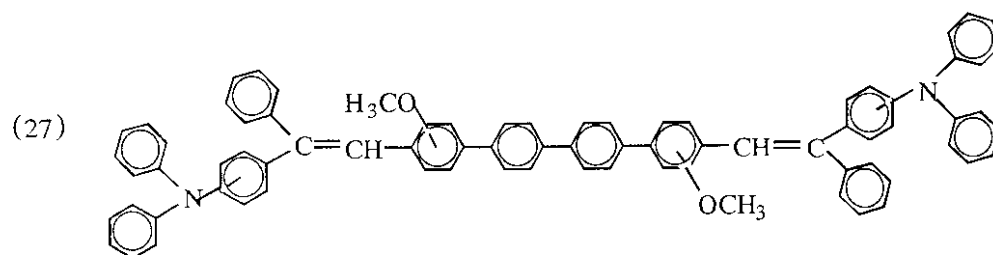
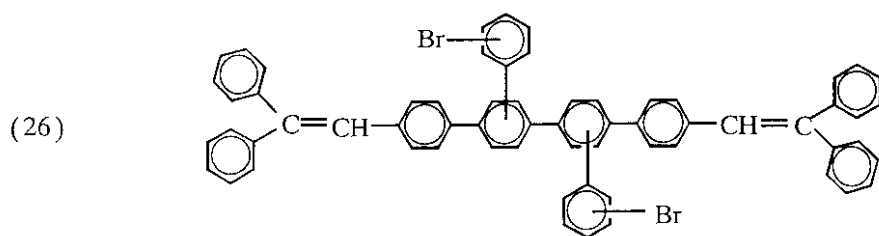
【 0 0 6 8 】

【 化 2 5 】



【 0 0 6 9 】

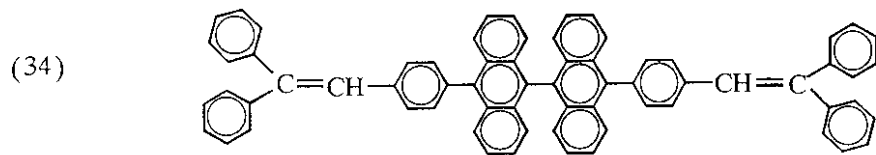
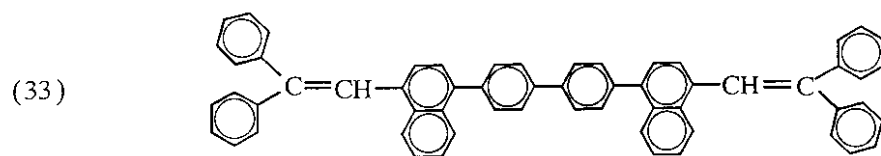
【 化 2 6 】



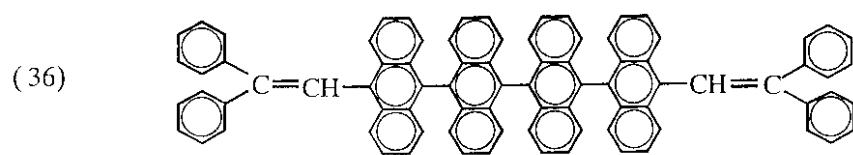
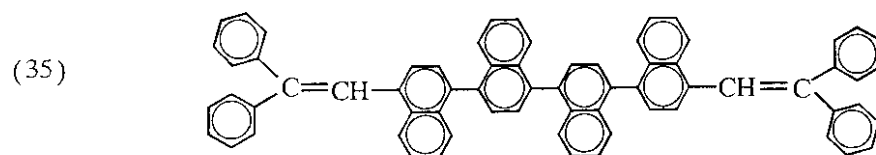
【 0 0 7 0 】

【 化 2 7 】

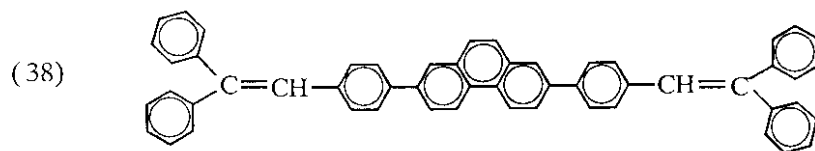
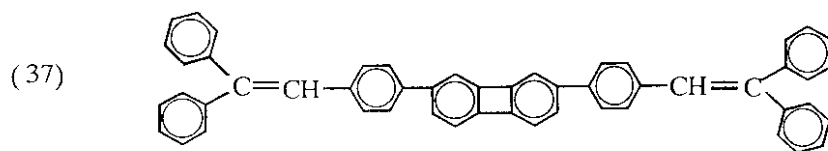




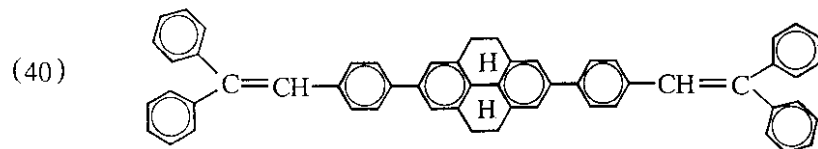
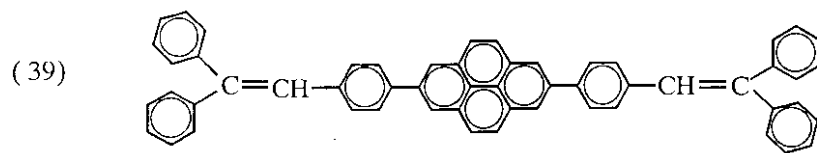
10



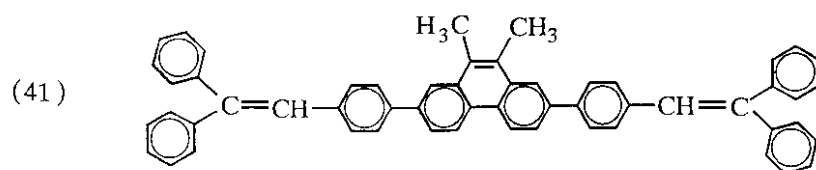
20

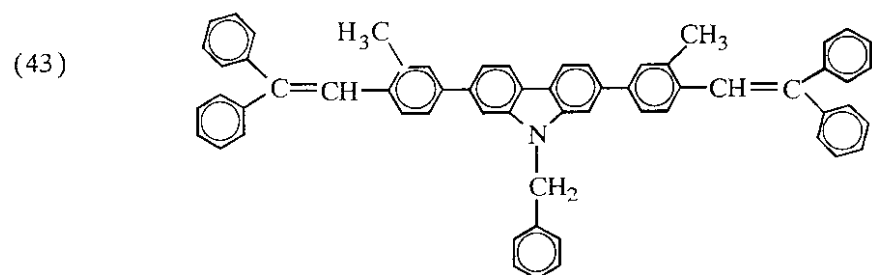
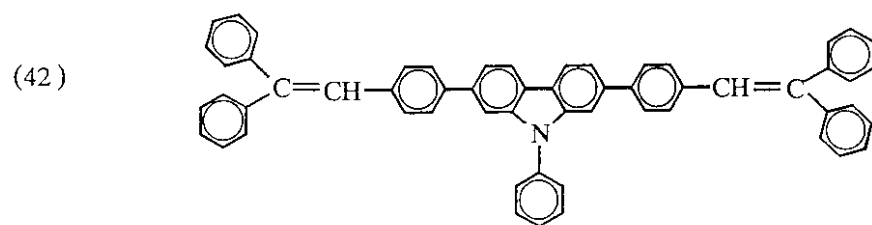


30

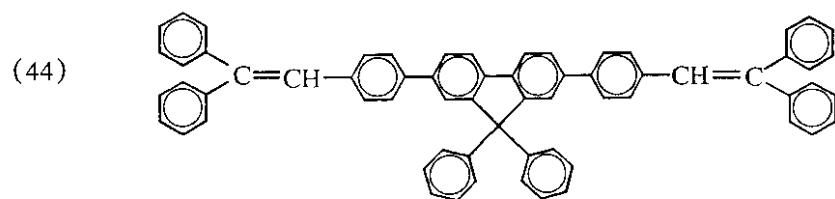


40

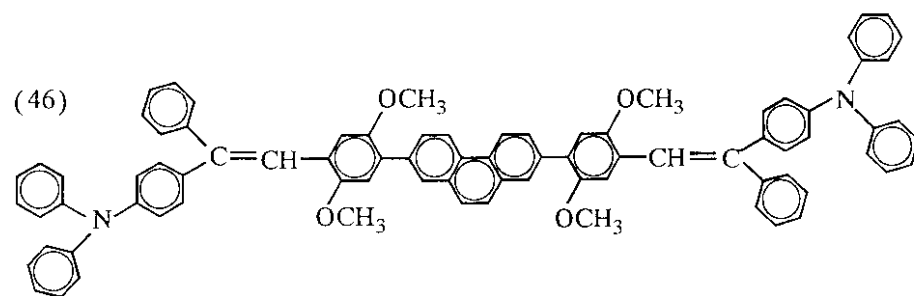
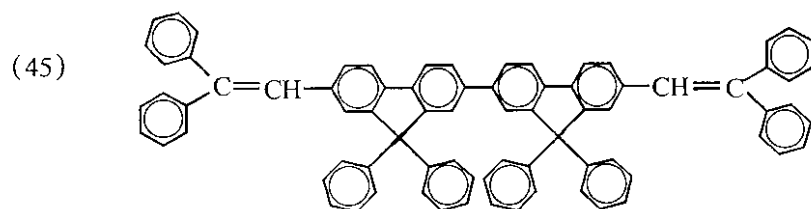




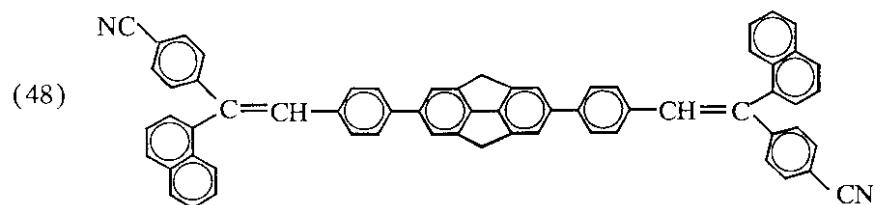
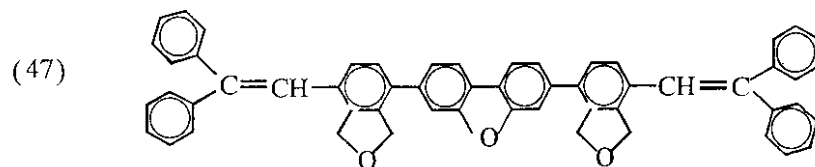
10



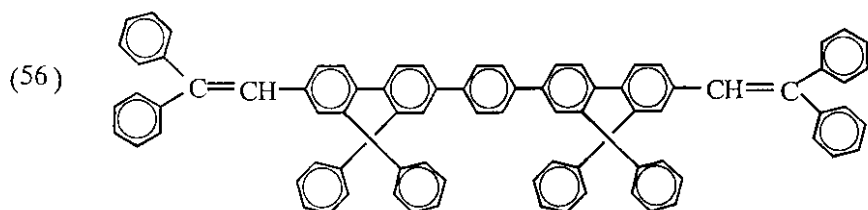
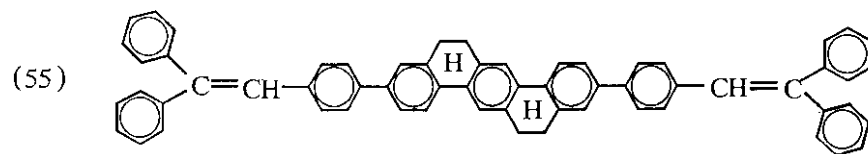
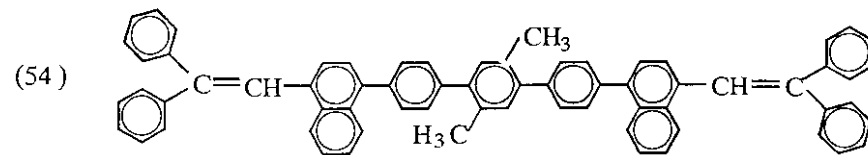
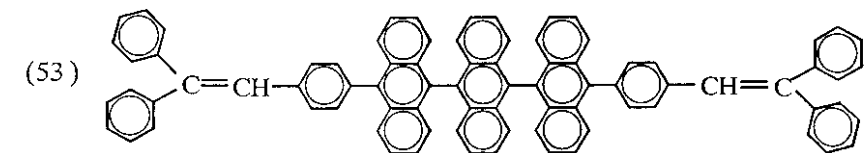
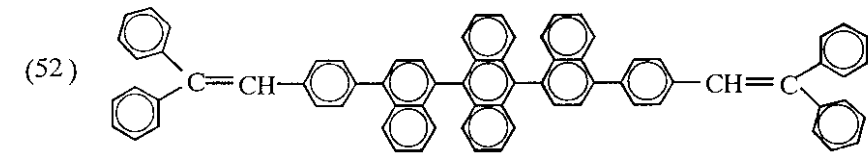
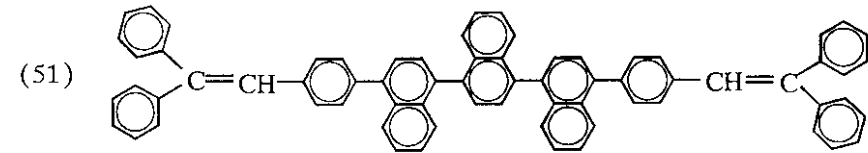
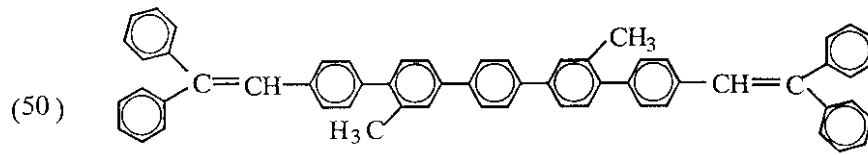
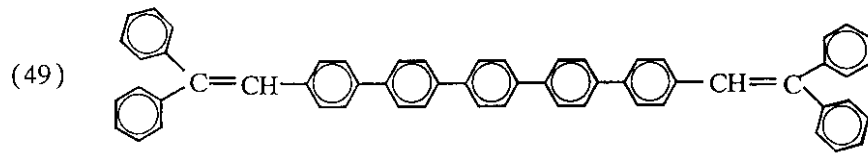
20



30

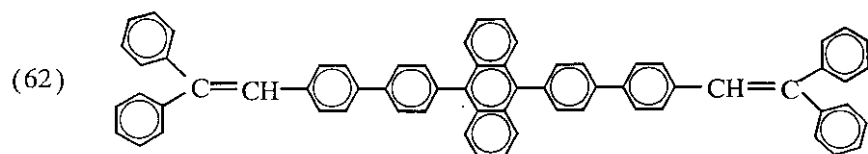
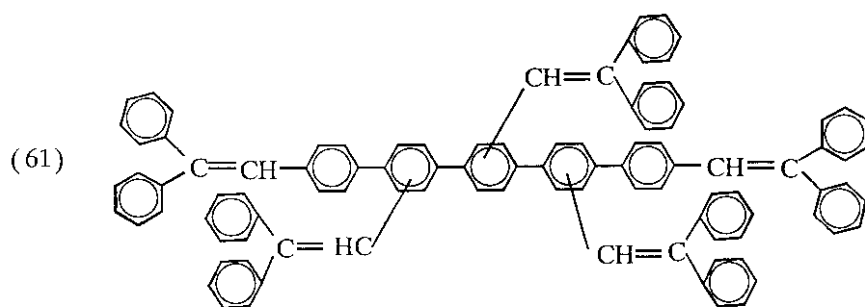
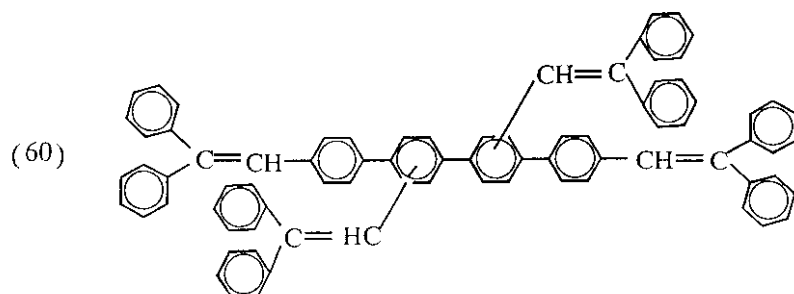
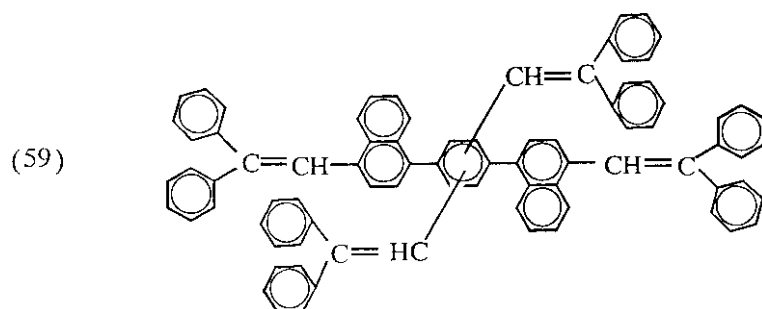
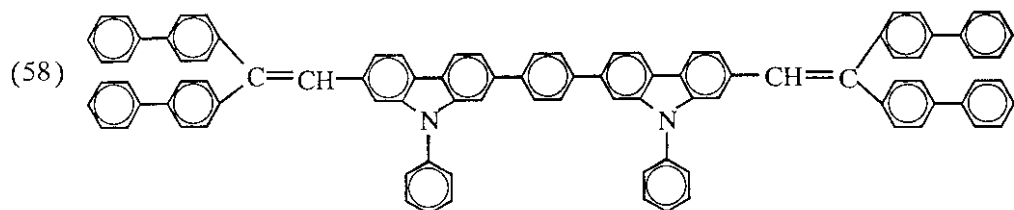
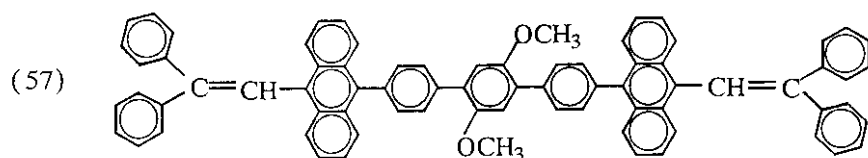


40



【 0 0 7 3 】

【 化 3 0 】



# 【 0 0 7 4 】

本発明においては、前記の機能を有するものであれば、前記したジスチルルアリーレン誘導体に限らず、他の有機ホスト物質であってもよい。しかし、発光効率の点で、ジスチルルアリーレン誘導体を用いるのが好ましい。

本発明においては、各有機発光層について有機ホスト物質を一種用いてもよく、二種以上

10

20

30

40

50

を組み合わせ用いてもよい。

【0075】

本発明においては、全ての有機発光層においてホスト物質の電子親和力を2.6 eV以上とすることが好適である。それは、有機EL素子の発光効率を高めるには、有機発光層への電子の注入を阻害する電子注入障壁（電子注入レベルと有機発光層の伝導レベルのエネルギーレベル差）をできるだけ小さくすることが効果的だからである。

【0076】

一般に、陰極を構成する金属の仕事関数は3.0 eV以上であり、また電子注入輸送層の伝導レベルも3.0 eV程度である場合が多い。このため、有機発光層中のホスト物質の電子親和力を2.6 eV以上とすることにより、前記の電子注入障壁を低くし、これにより有機発光層への電子の注入を容易にし、発光効率を高めることができる。このような理由より、電子親和力が、2.6 ~ 3.2 eVの範囲にあるホスト物質を使用することが特に好ましい。更に、陰極に最も近い有機発光層のホスト物質の電子親和力は2.8 ~ 3.1 eVの範囲にあることが長寿命化の点で好ましい。

10

【0077】

また、有機ホスト物質のイオン化ポテンシャルは、5.4 ~ 6.0 eVの範囲にあることが、有機発光層への正孔の注入を容易にし、無理な電圧がかからなくなるため長寿命化の点で好ましい。

本発明の有機EL素子においては、前記のように有機発光層中のホスト物質の電子親和力は2.6 eV以上であることが好ましいが、各有機発光層への電子の注入性をさらに改善して発光効率を上げるためには、ホスト物質の電子親和力が、陽極から陰極に向かって大きくなるように配置するのが好ましい（式2参照）。

20

【0078】

このような配置としては、具体的には、例えば、陽極に隣接する発光層（第1発光層）のホスト物質として、電子親和力が2.7 eVの9,10-ジ〔4-（2,2'-ジフェニルビニル-1-イル）フェニル〕アントラセン（以下、DPVDPANと略記する場合がある。構造式は前記（2））を用い、この発光層に隣接する発光層（第2発光層）のホスト物質として、電子親和力が2.82 eVの4,4'-ビス（2,2'-ジフェニルビニル）-2',7'-ジフェニル-4',5',9',10'-テトラヒドロピレン（以下、DPVDPTHpyと略記する場合がある。構造式は前記（40））や電子親和力が2.80 eVの4,4'-ビス（2,2'-ジフェニルビニル）-ターフェニレン（以下、DPVTPと略記する場合がある。）を用いる構成が挙げられる。

30

【0079】

有機発光層への電子の注入性をさらに改善し発光効率を上げるためには、このような配置において隣接するホスト物質の電子親和力の差を0.2 eV以下とするのが好ましい。このような配置としては、具体的には、例えば前記の例を挙げることができる。

【0080】

次に、本発明の有機発光層を構成するホスト物質間のイオン化ポテンシャルの関係について説明する。一般に、有機物では正孔の方が電子より移動度が高いため、有機発光層内で電子と再結合しなかった正孔は、そのまま陰極へ透過し、発光に寄与しない。このため、発光効率を上げるには、正孔をできるだけ有機発光層中にとどめ、電子と正孔の再結合確率を高める必要がある。このためには、正孔が陽極から陰極に移動する際のエネルギー障壁を作ることが効果的である。

40

【0081】

そこで、本発明の好ましい態様では、有機発光層中のホスト物質のイオン化ポテンシャルが陽極側に近い層から陰極側に向かって大きくなるように配置する（式1参照）。

このような配置とするには、イオン化ポテンシャルの異なるホスト物質を用いればよく、具体的には、例えば、陽極に隣接する発光層（第1発光層）のホスト物質として、イオン化ポテンシャルが5.60 eVのDPVDPANを用い、この発光層に隣接する発光層（第2発光層）のホスト物質として、イオン化ポテンシャルが5.86 eVのDPVDPT

50

H P y やイオン化ポテンシャルが  $5.96\text{ eV}$  の D P V T P を用いる構成が挙げられる。

【0082】

有機 E L 素子の発光効率を上げるには、ホスト物質のイオン化ポテンシャルを前記のように配置すればよいのだが、このような配置において隣接するホスト物質のイオン化ポテンシャルの差が  $0.2\text{ eV}$  以上であることがより好ましい。このように配置することで、正孔が有機発光層中にとどまる確率が更に高まり、発光効率が更に向上する。このような配置としては、例えば前記のようなホスト物質の配置を挙げることができる。

【0083】

次に、図面により、各有機発光層を構成する有機ホスト物質の好ましいエネルギーレベルの関係について説明する。

10

一般に、有機 E L 素子は、有機発光層へのキャリア（正孔と電子）の注入、輸送、再結合、蛍光の発生という一連の過程を経て発光にいたる。図 1 は、有機発光層が 1 層からなる従来の有機 E L 素子のエネルギーレベルの位置関係を示している。図 1 において（図 2，図 3 についても同様に）、電子注入レベル 1 は有機発光層に隣接する層が電子輸送層の場合は電子輸送層の伝導レベルを意味し、有機発光層に直接陰極が接する場合は陰極を構成する金属のフェルミレベルに対応する。一方、正孔注入レベル 2 は有機発光層に隣接する層が正孔輸送層の場合は正孔輸送層の価電子レベルを意味し、有機発光層に直接陽極が接する場合は陽極を構成する金属のフェルミレベルに対応する。

【0084】

図示していない陽極、陰極間に電圧を印加することにより、電子注入レベル 1 から有機発光層の伝導レベル 3 へ電子が注入され、一方正孔注入レベル 2 からは、有機発光層の価電子レベル 4 へ正孔が注入される。有機発光層に注入された電子と正孔は、有機発光層中で再結合し、生成された励起状態よりホスト物質が発光する。この場合において、有機発光層中に蛍光性物質がドーピングされているときには、電子と正孔の再結合により生成されたホスト物質の励起状態よりドーパントの励起状態にエネルギー移動が起こりドーパントが発光する。有機ホスト物質と蛍光性物質とから構成される有機発光層を 2 層以上含む素子構成の場合、有機発光層に注入される正孔と電子の均衡がより良くなり、結果として素子の発光効率や寿命が改善される。

20

【0085】

図 2 は、本発明の有機 E L 素子の有機発光層における好ましいエネルギーレベルの位置関係の一態様を示したものである。図 2 では、陽極や正孔輸送層等に隣接する有機発光層として第 1 発光層を、陰極や電子輸送層等に隣接する有機発光層として第 2 発光層を設けている。図 2 において（図 3 についても同様に）、真空準位と伝導レベル 3 1（第 1 発光層の伝導レベル）とのエネルギーレベルの差、あるいは真空準位と伝導レベル 3 2（第 2 発光層の伝導レベル）とのエネルギーレベルの差が電子親和力に相当する。図 2 に示すように、電子親和力が大きいホスト物質を使用することにより、有機発光層への電子注入障壁 5 2 が小さくなり、有機発光層への電子の注入が容易になって発光効率が向上する。また、第 2 発光層の電子親和力よりも第 1 発光層の電子親和力の方が小さくなる構成を採用することで、第 2 発光層への電子の注入がスムーズに行われることが図 2 から考えられる。更に、第 1 発光層と第 2 発光層の間の電子親和力の差を小さくすることで第 2 発光層から第 1 発光層への電子注入障壁 5 1 が小さくなり、第 1 発光層への電子の注入が容易になり、発光効率が向上する。このような理由から、本発明においては、全ての有機発光層を構成するホスト物質の電子親和力を  $2.6\text{ eV}$  以上とする態様、陽極側から陰極側に移るにつれて各ホスト物質の電子親和力が高まるように配置する態様、そして、各ホスト物質の電子親和力の差が  $0.2\text{ eV}$  以下である態様を好ましい態様とした。

30

40

【0086】

一方、本発明においては、各有機発光層を構成するホスト物質間のイオン化ポテンシャルについても、陽極側から陰極側に移るにつれて該ホスト物質のイオン化ポテンシャルが高まるように配置することを好ましい態様とした。それは、図 2 に示すように、正孔注入レベル 2、第 1 発光層の価電子レベル 4 1 及び第 2 発光層の価電子レベル 4 2 の順でエネルギー

50

ギーレベルを低下させる（すなわち、イオン化ポテンシャルを高める）ことにより各発光層に注入された正孔がそのまま陰極へ通過しないように、発光層に正孔をとどめ、発光層中で電子と再結合させることができるからである。特に、正孔注入障壁 62 に相当するイオン化ポテンシャルの差を 0.2 eV 以上とすることで、第一発光層中に効率よく正孔をとどめることができ、発光効率を向上させることができる。

#### 【0087】

図 3 も、本発明の有機 EL 素子の有機発光層における好ましいエネルギーレベルの位置関係の一態様を示したものである。図 2 と図 3 は、イオン化ポテンシャルに関しては、同様の関係にある。しかし、第 1 発光層と第 2 発光層との電子親和力の関係が異なる。図 3 の場合、第 2 発光層の電子親和力は第 1 発光層よりも低い。このため、第 2 発光層を構成する有機ホスト物質の電子親和力を 2.6 eV よりも格段に高めることが難しく、電子注入障壁 52 が図 2 の場合よりは大きくなる可能性が高い。この場合、図 2 の場合程には電子注入性が改善されない。従って、本発明においては、図 3 より図 2 の構成の方が好ましい。

10

#### 【0088】

一方、有機発光層を構成するもう一つの成分である蛍光性物質は、有機 EL 素子の効率及び寿命を向上させるために、有機発光層に添加（ドーピング）されるものである。

有機発光層において、電子と正孔の再結合により生成されたホスト物質の励起状態から蛍光性物質の励起状態へエネルギーが移動することにより、蛍光性物質が発光する。

#### 【0089】

この蛍光性物質は、正孔と電子の再結合に応答して発光できるものであれば特に制限されず、例えば公知の蛍光色素などを用いることができるが、そのエネルギーギャップ（価電子レベルと伝導レベルのエネルギー差）が、有機ホスト物質のエネルギーギャップより小さいものを選ぶことが肝要である。それは、有機ホスト物質の励起状態から、蛍光性物質（ドープアント）の励起状態へ効率よくエネルギー移動が生じるようにするためである。

20

#### 【0090】

このような蛍光性物質としては、例えばスチルベン誘導体、トリスチリルアアリーレン誘導体、ジスチリルアアリーレン誘導体などを挙げることができる。この中では、ジスチリルアアリーレン誘導体を好ましく用いることができ、このような誘導体の例として、ジフェニルアミノビニルアアリーレンを挙げることができる。本発明においては、この蛍光性物質は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、同一種及び／又は同一色のものを使用する必要がある。

30

#### 【0091】

各有機発光層における、有機ホスト物質と蛍光性物質との構成比率は、発光効率や素子の寿命を考慮して適宜選択すればよいが、好適には、有機ホスト物質と蛍光性物質が重量比として 100 : 1 ~ 10 : 1 となるように添加すればよい。

#### 【0092】

本発明においては、2 層以上の有機発光層を必要とし、全ての有機発光層に同一種及び／又は同一色の蛍光性物質をドーピングする必要がある。一般に、素子を駆動した場合の劣化の振る舞いは各有機発光層の性状に大きく依存する。したがって、発光色又は種類の異なる蛍光性物質をドーピングした場合には、素子の輝度の低下が発光層により異なるため、素子を駆動すると発光色が時間とともにずれるという問題点を生ずる。このため、発光色が同一色となる蛍光性物質あるいは同一種の蛍光性物質をドーピングする必要がある。ここで、同一種とは、例えば、ローダミン 6 G とローダミン 19 のように基本骨格が同じ化合物のようなものであり、同一色とは発光色が三原色で分類したときに同一色と分類されるような色である。

40

#### 【0093】

本発明においては、全ての有機発光層に蛍光性物質をドーピングする必要がある。それは、ドーピングしていない有機発光層が 1 層でもあると、その層の発光効率が下がり、素子全体の発光効率が低下するからである。さらに、ドーピングしていない有機発光層は駆動

50

劣化が速いため、この層の劣化を引き金として有機 E L 素子全体の劣化の進行が早る可能性がある。

【 0 0 9 4 】

本発明の有機 E L 素子の層構成については特に制限はなく、各種の態様があるが、基本的には、一つの電極（陽極と陰極）間に、2層以上の前記有機発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、有機化合物層として正孔注入輸送層や電子注入層を介在させればよい。透明基板上に形成される有機 E L 素子の層構成の例としては、以下のようなものがある。

- 1 陽極 / 有機発光層（2層以上） / 陰極
- 2 陽極 / 正孔注入層 / 有機発光層（2層以上） / 陰極
- 3 陽極 / 有機発光層（2層以上） / 電子注入層 / 陰極
- 4 陽極 / 正孔注入層 / 有機発光層（2層以上） / 電子注入層 / 陰極
- 5 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 有機発光層（2層以上） / 電子注入層 / 陰極

10

上記構成において、正孔注入層，正孔輸送層，電子注入層などの有機化合物層は、後記する機能を有するものであれば、特に制限はない。また、上記構成においては、透明基板上に陽極側から積層して素子を作製することも、陰極側から積層して作製することもできる。更に、陽極および／または陰極に透明性の材料を使用することにより、透明基板の反対側から光を取り出すこともできる。

【 0 0 9 5 】

本発明の有機 E L 素子において、必要に応じて設けられる正孔注入輸送層は、陽極より正孔を注入し、発光層へ伝達する機能を有するものである。このため、この層への電子の注入は考慮されておらず、その注入は難しい。従って、この層に蛍光性物質をドーピングしても、発光効率は極めて低く、素子の発光効率への寄与は極めて少ない。

20

【 0 0 9 6 】

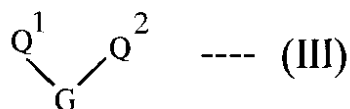
正孔を伝達する機能としては、 $10^4 \sim 10^6 \text{ V / cm}$ の電界印加時に、 $10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 以上の正孔移動度を有するものが好適である。また、必要に応じて、正孔注入層と正孔輸送層を重ねることも可能である。

このような正孔注入輸送層に用いられる材料としては、例えば一般式 (III)

【 0 0 9 7 】

【化 3 1】

30



【 0 0 9 8 】

で表される化合物を挙げることができる。上記一般式 (III) において、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ窒素原子及び少なくとも3個の炭素環（それらの少なくとも1個は、フェニル基などの芳香族環である。）を有する基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Gはシクロアルキレン基，アリーレン基又は炭素-炭素結合からなる連結基を示す。

40

【 0 0 9 9 】

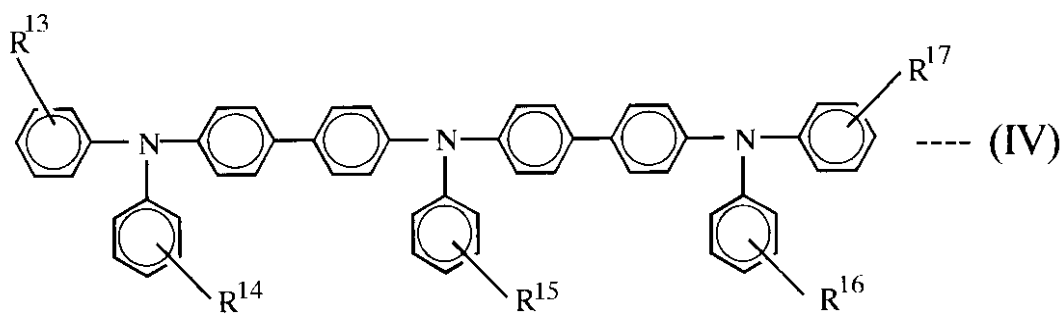
本発明においては、正孔注入輸送層の材料としては、上記一般式 (III) で表される化合物において、アリールアミンを3個以上直鎖状又は分岐状に連結したオリゴマーアミンの中から選ぶのが好ましい。

このような化合物としては、例えば一般式 (IV)

【 0 1 0 0 】

【化 3 2】





10

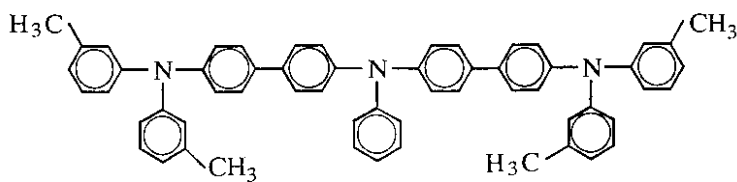
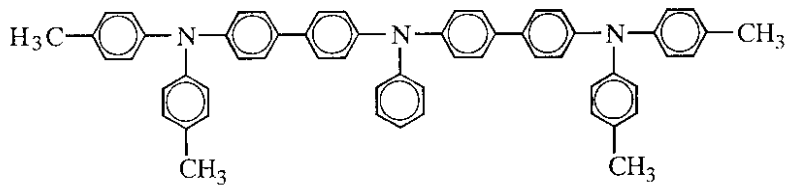
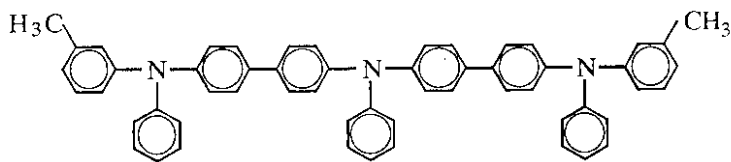
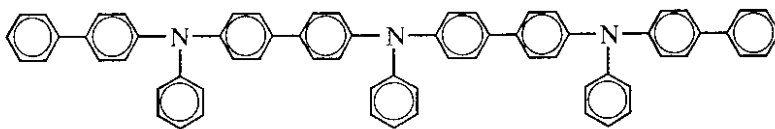
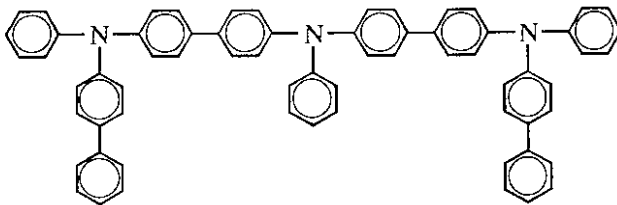
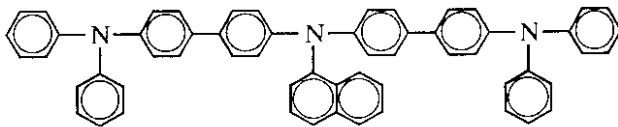
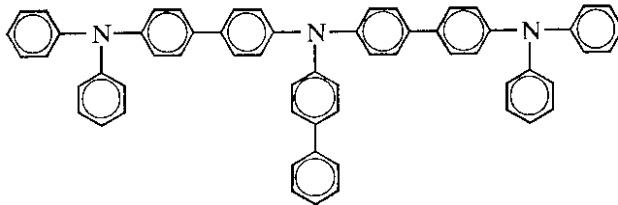
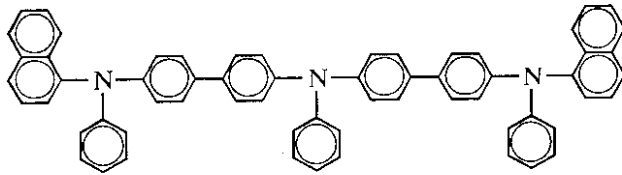
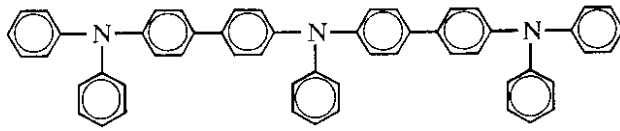
## 【 0 1 0 1 】

(式中、 $R^{13} \sim R^{17}$ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基を示し、それらはたがいに関しても異なっているてもよい。また、置換基がフェニル基の場合は、置換される基と縮合し、ナフチル基を形成してもよい。)

で表されるものが挙げられ、その具体例としては、以下のものなど挙げることができる。

## 【 0 1 0 2 】

## 【 化 3 3 】



これらは一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

【 0 1 0 3 】

また、本発明の有機 E L 素子において、必要に応じて設けられる電子注入層（電子注入輸

10

20

30

40

50

送層)は、陰極より注入された電子を有機発光層へ伝達する機能を有するものであって、その材料としては、従来公知の電子伝達化合物の中から任意に選ばれる。この電子注入層に用いられる材料としては、例えば8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、あるいはオキサジアゾール誘導体などが好ましく挙げられる。

上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の例としては、オキシニ(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキサノイド化合物などが挙げられる。

これらの化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

また、前記構成の素子においては、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板については特に制限はなく、従来有機EL素子に慣用されているもの、例えばガラスや透明プラスチックからなるものが用いられる。

10

#### 【0104】

この有機EL素子における陽極は、素子中に正孔を注入するための電極であり、この陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO(インジウムチンオキシド)、 $\text{SnO}_2$ 、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。この陽極は、例えばこれらの電極物質を真空蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、発光に対する透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百  $\Omega/\square$  以下が好ましい。

20

さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm ~ 1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50 ~ 200 nmの範囲で選ばれる。

一方、陰極は、素子中に電子を注入するための電極であり、この陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀合金、アルミニウム-リチウム合金、Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極は、例えばこれらの電極物質を真空蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、発光に対する透過率を10%より大きくすることが望ましく、また電極としてのシート抵抗は100  $\Omega/\square$  以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10 nm ~ 1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50 ~ 200 nmの範囲で選ばれる。

30

#### 【0105】

次に、本発明の有機EL素子を作製する好適な例を説明する。まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、10 nm ~ 1  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50 ~ 200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、2層以上の有機発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。

#### 【0106】

この薄膜の作製方法としては、スピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50 ~ 400  $^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-6}$  ~  $10^{-3}$  Pa、蒸着速度0.01 ~ 50 nm/秒、基板温度-50 ~ 300  $^{\circ}\text{C}$ 、膜厚5 nm ~ 5  $\mu\text{m}$ の範囲で適宜選ぶことが望ましい。

40

#### 【0107】

有機発光層に蛍光性物質をドーピングする方法としては、例えば、有機ホスト物質との共蒸着法を挙げることができる。具体的には、真空蒸着装置内に2つの抵抗加熱ボートを用意し、その一方に有機ホスト物質を入れ、他方にドーパントとなる蛍光性物質を入れ、2つのボートを同時に加熱してこれらの物質を同時に蒸着することにより、蛍光性物質をド

50

ーピングできる。

#### 【0108】

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 200\text{ nm}$ の範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の有機EL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、基板上に陰極を設けた後、前記の層を逆の順番で積層して作製することも可能である。

#### 【0109】

このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧 $3 \sim 40\text{ V}$ 程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

#### 【0110】

##### 【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

##### 実施例 1

##### (1) 有機EL素子の作製

$25\text{ mm} \times 75\text{ mm} \times 1.1\text{ mm}$ サイズのガラス基板上にITO電極を $120\text{ nm}$ の厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄したのち、純水で5分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。その後、乾燥窒素を吹き付けて基板表面からイソプロピルアルコールを除去したのち、紫外線/オゾン洗浄を行った。

#### 【0111】

この透明支持基板を市販の真空蒸着装置〔日本真空技術(株)製の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポート6つを用意してそれぞれに、4, 4'-ビス〔N, N-ジ-(m-トリル)アミノ〕-4"-フェニル-トリフェニルアミン(以下、TPD74と略記)  $500\text{ mg}$ 、4, 4'-ビス〔N-フェニル-N-(1-ナフチル)-4-アミノフェニル〕トリフェニルアミン(以下、TPD78と略記)  $500\text{ mg}$ 、9, 10-ジ〔4-(2, 2'-ジフェニルビニル-1-イル)フェニル〕アントラセン(DPVDPAN。構造式は前記(2))  $100\text{ mg}$ 、4, 4'-ビス〔2-(4-(N, N-ジフェニルアミノ)フェニル)ビニル〕ビフェニル(以下、DPAVB iと略記)  $100\text{ mg}$ 、4, 4', ' '-ビス(2, 2'-ジフェニルビニル)-(2', 2' '-ジフェニルクォーターフェニレン)(以下、DPVDPPQと略記、構造式は前記(31))を $100\text{ mg}$ 及びトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(以下、Alqと略記)  $100\text{ mg}$ を入れた。

#### 【0112】

真空チャンバー内を $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ まで減圧したのち、まずTPD74入りのポートを加熱してTPD74を前記透明支持基板上に堆積させ、膜厚 $60\text{ nm}$ の正孔注入層を成膜した。次いでTPD78入りのポートを加熱してTPD78を蒸発させ、膜厚 $20\text{ nm}$ の正孔輸送層を成膜した。続いて、DPVDPAN入りのポートとDPAVB i入りのポートを同時に加熱して、DPVDPAN及びDPAVB iを蒸発させ、正孔輸送層上に、第1発光層として $20\text{ nm}$ 積層蒸着した。なお、第1発光層におけるDPVDPANとDPAVB iとの重量比は40:1であった。続いて、DPVDPPQ入りのポートとDPAVB i入りのポートを同時に加熱して、DPVDPPQとDPAVB iを蒸発させ、正孔輸送層上に、第2発光層として $20\text{ nm}$ 積層蒸着した。なお、第2発光層におけるDPVDPPQとDPAVB iとの重量比は40:1であった。最後にAlq入りのポートを加熱して、Alqを第2発光層上に堆積させ、膜厚 $20\text{ nm}$ の電子注入層を成膜した。

#### 【0113】

次に、これを真空槽から取り出し、上記電子注入層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次いで、アルミニウムとリチウムからなるリチウム濃度 5 原子 % の合金母材を陰極形成用の蒸着材料として用い、蒸着時の真空度  $1 \times 10^{-4}$  Pa、蒸着速度 0.5 ~ 1.0 nm / 秒の条件で蒸着し、膜厚 150 nm の陰極を形成した。

#### 【0114】

この方法により、DPVDPAN 中に蛍光性物質として DPAVBi をドーピングした第 1 発光層と DPVDPQP 中に蛍光性物質として DPAVBi をドーピングした第 2 発光層が、正孔輸送層と電子注入層を介して陽極と陰極で挟持された有機 EL 素子を作製した。

10

#### 【0115】

##### (2) 有機 EL 素子の発光試験

得られた素子に、ITO 電極を正、Al-Li 合金電極を負にし、6 V の直流電圧を印加したところ、均一な青色発光が得られた。

初期性能は、印加電圧 6 V、電流密度  $1.9 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 、輝度 101 カンデラ ( $\text{cd} / \text{m}^2$ ) であり、発光効率は  $4.7 \text{ cd} / \text{A}$  と高効率であった。また、目視及び輝度計 (ミノルタ社製、CS-100) で観測するかぎりでは、発光面内に無発光点は認められず、発光の均一性に優れていた。

また、この素子を、初期輝度  $100 \text{ cd} / \text{m}^2$  で窒素気流下にて定電流駆動したところ、輝度が  $50 \text{ cd} / \text{m}^2$  になるまでの半減時間は 6700 時間であった。また、発光色の変化もないことが確認された。

20

#### 【0116】

##### 実施例 2

第 2 発光層のホスト物質として、DPVDPQP に代えて、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)-2',7'-ジフェニル-4',5',9',10'-テトラヒドロピレン (DPVDPTHPy。構造式は前記(40))を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により有機 EL 素子を作製した。そして、実施例 1 と同様の方法で発光試験をしたところ、均一な青色発光が得られた。また、発光面内に無発光点は見られず、寿命試験後も発光色の変化はなかった。発光効率および寿命についての結果を第 1 表に示す。

#### 【0117】

##### 実施例 3

第 2 発光層のホスト物質として、DPVDPQP に代えて、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)-ターフェニレン (DPVTP) を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法により有機 EL 素子を作製した。そして、実施例 1 と同様の方法で発光試験をしたところ、均一な青色発光が得られた。また、発光面内に無発光点は見られず、寿命試験後も発光色の変化はなかった。発光効率および寿命についての結果を第 1 表に示す。

#### 【0118】

##### 比較例 1

第 2 発光層の作製時、DPAVBi (蛍光性物質) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により有機 EL 素子を作製し、同様の方法で発光試験をした。結果を第 1 表に示す。

40

#### 【0119】

##### 比較例 2

実施例 1 において、DPVDPAN を用いて、膜厚 40 nm の 1 層の有機発光層を形成させた (第 2 発光層は形成せず) 以外は、実施例 1 と全く同様にして、有機 EL 素子を作製し、同様の方法で発光試験をした。なお、有機発光層における DPVDPAN と DPAVB i との重量比は、実施例 1 と同じく 40 : 1 であった。結果を第 1 表に示す。

#### 【0120】

##### 比較例 3

比較例 2 において、TPD78 を蒸着する際に、DPAVBi を入れたボートを同時に加

50

熱して、DPAVB<sub>i</sub>をドーピングした膜厚20nmの正孔輸送層を形成させた以外は、実施例2と全く同様にして、有機EL素子を作製し、同様の方法で発光試験をした。なお、正孔輸送層におけるTPD78とDPAVB<sub>i</sub>との重量比は40：1であった。結果を第1表に示す。

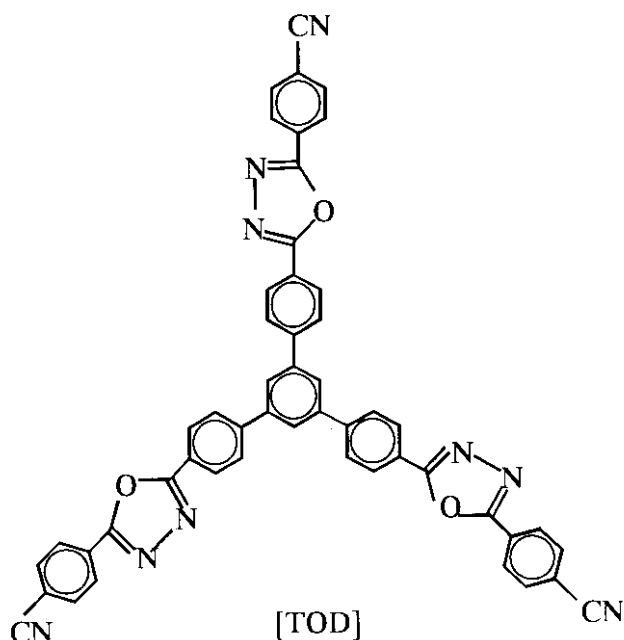
【0121】

比較例4

実施例1において、後記1, 3, 5-トリス〔4'-{5-(p-シアノフェニル)オキサゾリル}フェニル〕ベンゼン(TOD)を用いて、膜厚40nmの1層の有機発光層を形成させた(第2発光層は形成せず)以外は、実施例1と全く同様にして、有機EL素子を作製し、同様の方法で発光試験をした。なお、有機発光層におけるTODとDPAVB<sub>i</sub>との重量比は、実施例1と同じく40：1であった。結果を第1表に示す。

【0122】

【化34】



【0123】

【表1】

第 1 表

	第 1 発光層の ホスト物質	第 2 発光層の ホスト物質	発光効率 (cd/A)	寿 命 (時間)	電子親和力 の差 <sup>(1)</sup>	イオン化ポテンシャル の差 <sup>(2)</sup>
実施例 1	DPVDPAN	DPVDPQP	4. 7	6 7 0 0	-0. 1 0	0. 2 6
実施例 2	DPVDPAN	DPVDPHPy	6. 4	9 0 0 0	0. 1 2	0. 3 6
実施例 3	DPVDPAN	DPVTP	6. 7	1 4 0 0 0	0. 1 0	0. 2 0
比較例 1	DPVDPAN	DPVDPQP <sup>(3)</sup>	2. 5	3 5 0 0	-1. 0	0. 2 6
比較例 2	DPVDPAN	—	4. 6	5 5 0 0	—	—
比較例 3 <sup>(4)</sup>	DPVDPAN	—	4. 5	5 0 0 0	—	—
比較例 4	TOD	—	2. 0	1 0 0 0	—	—

- (1) 第 2 発光層のホスト物質の電子親和力 — 第 1 発光層のホスト物質の電子親和力  
 (2) 第 2 発光層のホスト物質のイオン化ポテンシャル — 第 1 発光層のホスト物質のイオン化ポテンシャル  
 (3) 蛍光物質のドーピングなし  
 (4) 正孔輸送層にも蛍光物質をドーピング

## 【 0 1 2 4 】

また、実施例、比較例において用いた、有機発光層を構成するホスト物質の電子親和力およびイオン化ポテンシャルを第 2 表に示す。

## 【 0 1 2 5 】

## 【 表 2 】

第 2 表

有機発光層のホスト物質	電子親和力 (eV)	イオン化ポテンシャル (eV)
DPVDPAN	2.70	5.60
DPVDPQP	2.60	5.86
DPVDPTHPy	2.82	5.96
DPVTP	2.80	5.80
TOD	3.10	6.10

10

20

## 【0126】

第1表及び第2表より、発光層が1層である比較例2～4と比較して、実施例1～3では、同等以上の発光効率が達成されるとともに、大幅な長寿命化が達成されることが確認された。その際、比較例3のように、正孔輸送層に蛍光性物質をドーピングしても、比較例2と同程度の性能しか得られず、正孔輸送層への蛍光性物質のドーピングのみでは高発光効率かつ長寿命の有機EL素子は作製できないことが確認された。

## 【0127】

また、第2発光層に蛍光性物質をドーピングしない比較例1と実施例1を比較すると、前者の方が発光効率が低く、寿命も短い。このことから、全発光層への同一色及び同一種の蛍光性物質のドーピングが、発光効率の向上と長寿命化の両方に寄与することが確認された。ところで、各実施例の性能は比較例より優れることは、前記のとおりであるが、実施例を比較したとき、実施例1よりも実施例2、3の方が更に優れていることが分かる。この理由として、実施例2、3では第2発光層を構成するホスト物質の方が電子親和力が大きいものに対して、実施例1では第1発光層を構成するホスト物質の方が電子親和力が大きいことが考えられる。このため、実施例2、3では有機発光層への電子の注入性がより改善され、発光効率が向上したものと考えられる。また、有機発光層への電子の注入性がより改善されたことで、有機発光層内の正孔と電子の存在量がより均衡し、より円滑なエネルギー移動が行われるため、更なる長寿命化が実現できたものと考えられる。

30

## 【0128】

## 【発明の効果】

本発明の有機EL素子は、長寿命で、かつ高い発光効率を有する有機EL素子であって、各種表示装置の発光素子として好適に用いられる。

40

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 有機EL素子の発光層近傍におけるエネルギーレベルの位置関係を示す概念図である。

【図2】 本発明の有機EL素子の発光層近傍におけるエネルギーレベルの位置関係の特に好ましい態様を示す概念図である。

【図3】 本発明の有機EL素子の発光層近傍におけるエネルギーレベルの位置関係の好ましい態様を示す概念図である。

## 【符号の説明】

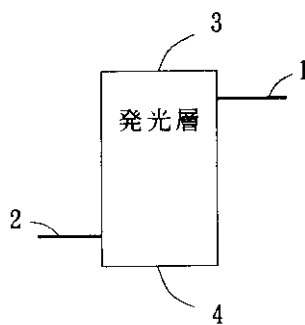
50



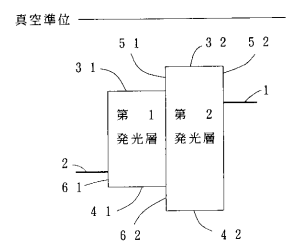
- 1 : 電子注入レベル
- 2 : 正孔注入レベル
- 3 : 伝導レベル
- 4 : 価電子レベル
- 3 1 : 第 1 発光層の伝導レベル
- 3 2 : 第 2 発光層の伝導レベル
- 4 1 : 第 1 発光層の価電子レベル
- 4 2 : 第 2 発光層の価電子レベル
- 5 1 : 第 1 発光層と第 2 発光層の電子親和力の差
- 5 2 : 第 2 発光層の電子親和力と電子注入レベルの差
- 6 1 : 第 1 発光層のイオン化ポテンシャルと正孔注入レベルの差
- 6 2 : 第 1 発光層と第 2 発光層のイオン化ポテンシャルの差

10

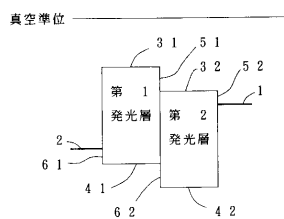
【図 1】



【図 3】



【図 2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-158038(JP,A)

特開平07-065958(JP,A)

特開平07-197021(JP,A)

特開平07-142169(JP,A)

C. Legnani, S.R. Louro, W.G. Quirino, M. Tabak, M. Cremona, Organic light emitting diodes based on dipyrdamole drug, Thin Solid Films, 2006年, 515, 902-906

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B33/00-33/28