

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3899907号
(P3899907)

(45) 発行日 平成19年3月28日(2007.3.28)

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

G O 9 F 9/30 (2006.01)

G O 9 F 9/30 3 6 5 Z

H O 1 L 27/32 (2006.01)

H O 5 B 33/22 B

H O 5 B 33/22 D

請求項の数 4 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2001-357312 (P2001-357312)
 (22) 出願日 平成13年11月22日(2001.11.22)
 (65) 公開番号 特開2002-222697 (P2002-222697A)
 (43) 公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)
 審査請求日 平成15年11月19日(2003.11.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-357129 (P2000-357129)
 (32) 優先日 平成12年11月24日(2000.11.24)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 富永 剛
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 榎山 暁
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 小濱 亨
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

審査官 東松 修太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子において、素子がベンゾキノリン骨格を複数個有する化合物を含み、該複数のベンゾキノリン骨格が共役結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香複素環あるいはこれらを混合した基のいずれかにより連結されていることを特徴とする発光素子。

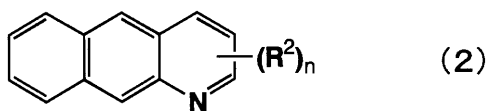
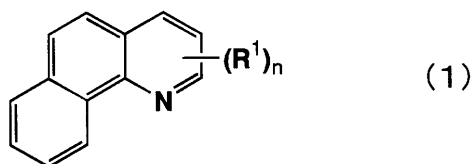
【請求項2】

前記ベンゾキノリン誘導体が電子輸送材料であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

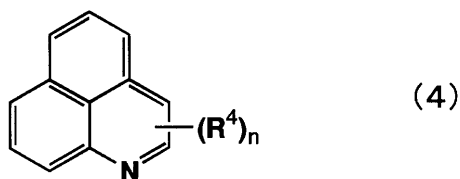
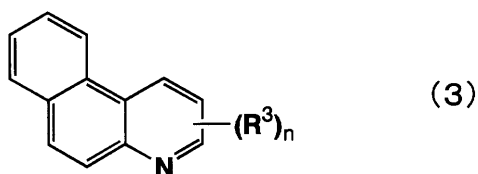
【請求項3】

母骨格が一般式(1)~(6)で表され、該母骨格が以下で表される連結基のいずれかで複数個連結されている電子輸送材料。

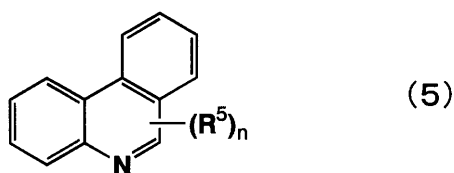
【化 1】



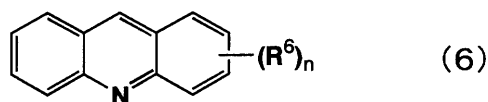
10



20



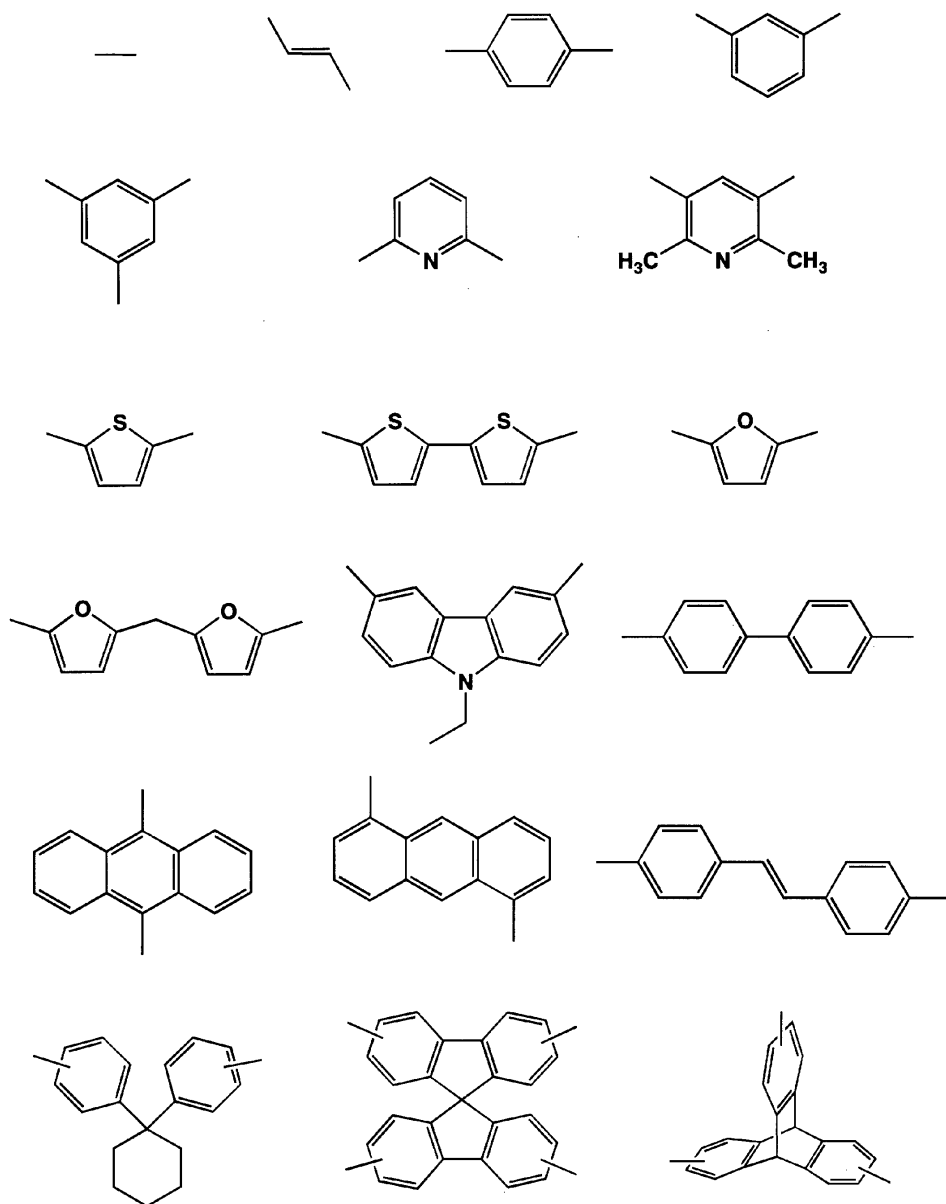
30



($R^1 \sim R^6$ はベンゾキノリン骨格の任意の位置に修飾される置換基を表し、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、ハロゲン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、シリル基、シロキサニル基、隣接置換基との間の環構造から選ばれ、これらはいずれも無置換でも置換されていても良い。 n は 1 ~ 8 の整数を示し、 R が複数有る場合には、各 R は同じでも異なっても良い。)

40

【化 2】

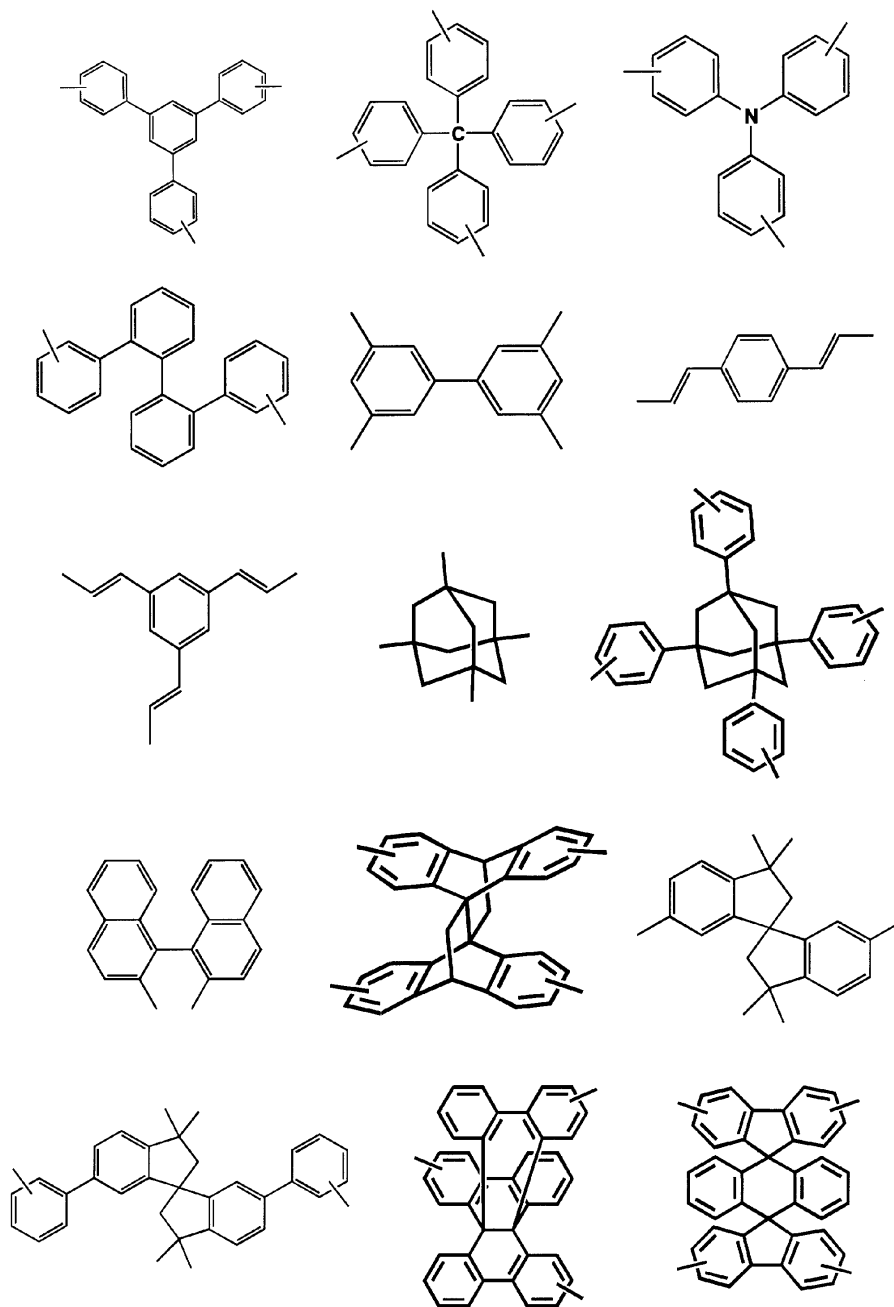


10

20

30

【化 3】

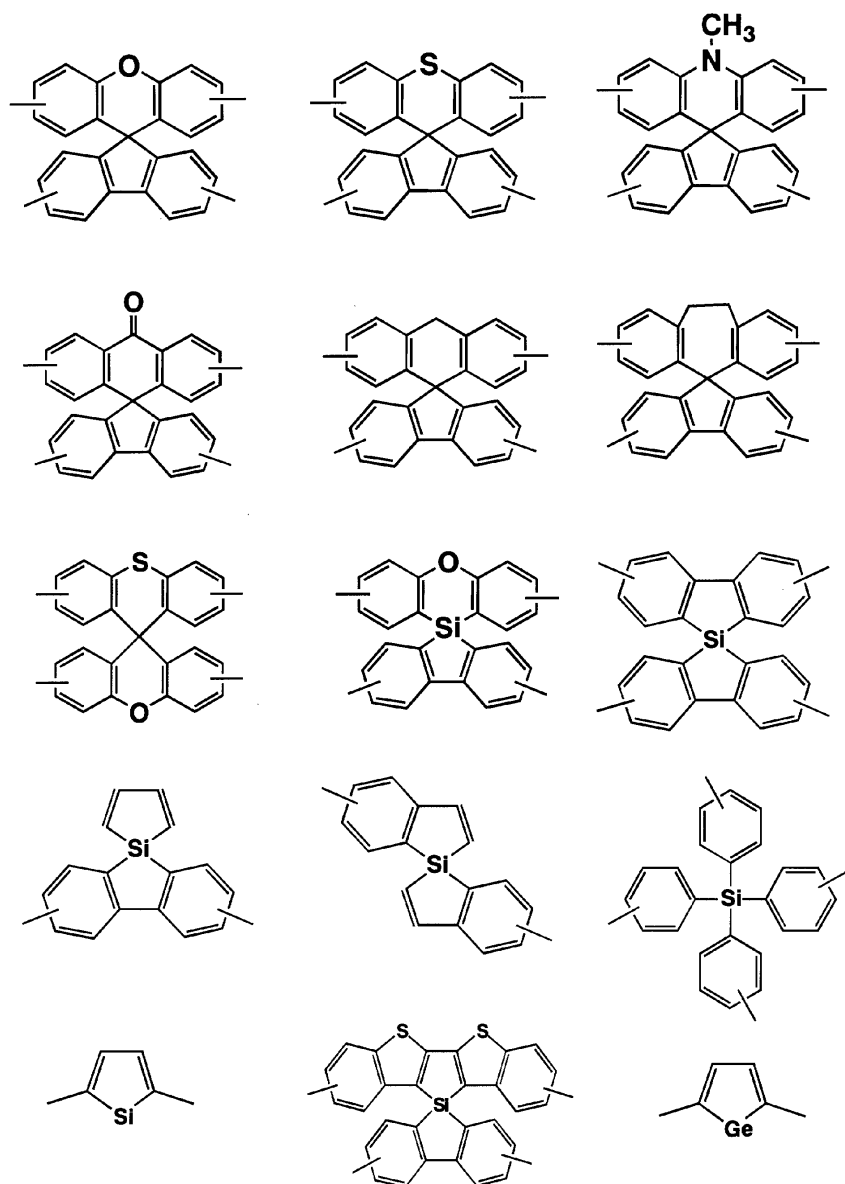


10

20

30

【化 4】



10

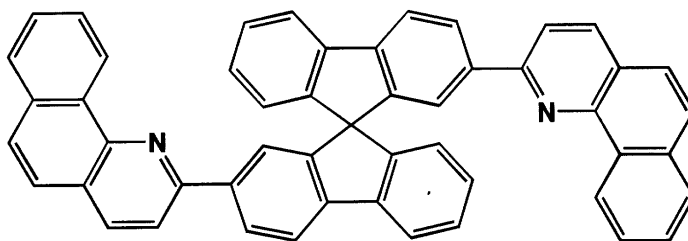
20

30

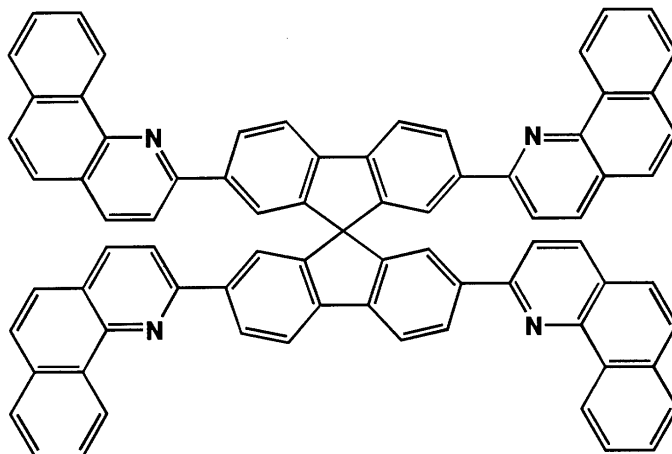
【請求項 4】

下記に示されるベンゾキノリン誘導体。

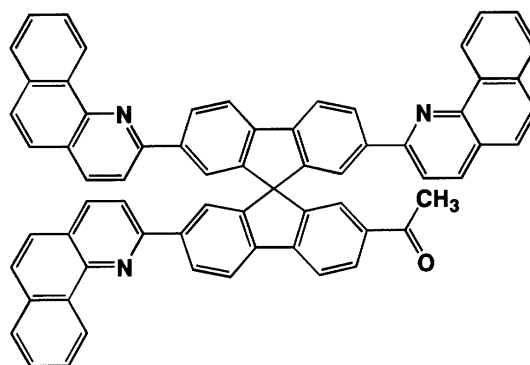
【化 5】



10



20



30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】

この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来(Appl. Phys. Lett. 51(12)21, p. 913, 1987)、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機

50

積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。

【0004】

また、発光層に種々の蛍光材料を用いることにより、多様な発光色を得ることが可能であることから、ディスプレイなどへの実用化研究が盛んである。三原色の発光材料の中では緑色発光材料の研究が最も進んでおり、現在は赤色発光材料と青色発光材料において、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。

【0005】

この有機積層薄膜発光素子の構成については、上記の陽極/正孔輸送層/発光層/陰極の他に、電子輸送層を適宜設けたものが知られている。正孔輸送層とは陽極より注入された正孔を発光層に輸送する機能を有し、一方の電子輸送層は陰極より注入された電子を発光層に輸送する。これらの層を発光層と両極の間に挿入することにより、発光効率、耐久性が向上することが知られている。これらを用いた素子構成の例として、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/発光層/電子輸送層/陰極などが挙げられ、各層に適した有機化合物の研究が正孔輸送材料を中心に行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし従来、電子輸送材料はあまり研究されておらず、数少ない既存材料を用いても、発光材料と相互作用を起こす、もしくは電子輸送材料自体の発光が混在する等の理由で所望の発光色が得られなかったり、高効率発光が得られるものの耐久性が短い等の問題があった。例えば、特定のフェナントロリン誘導体は高効率発光を示すものの、長時間の通電により結晶化し、薄膜が白濁化する問題がある。また、発光効率および耐久性に比較的良好な特性を示すものとして、キノリノール金属錯体やベンゾキノリノール金属錯体があるが、これらはこの材料自身に高い青緑～黄色での発光能力があるために、電子輸送材料として用いた際に、これらの材料自身の発光が混在して色純度が悪化する恐れがある。さらに、特開平7-150137号公報にジキノリン誘導体やトリキノリン誘導体を用いた例があるが、耐久性は比較的良好な特性を示すものの、発光効率の向上に関しては記載がなく、また黄～赤色発光のような長波長側の発光における電子輸送材料として機能するかは不明である。

【0007】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、熱的安定性に優れ、発光効率が高く、高輝度で色純度に優れた発光素子を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、陽極と陰極の間に発光物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子において、素子がベンゾキノリン骨格を複数個有する化合物を含み、複数のベンゾキノリン骨格が共役結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香複素環あるいはこれらを混合した基のいずれかにより連結されていることを特徴とする発光素子。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明において陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300 / 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10 / 程

10

20

30

40

50

度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100～300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。さらに、陽極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えばプラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

10

【0010】

陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウム、ストロンチウムなどがあげられる。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウム、ストロンチウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやマグネシウム、セシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

20

【0011】

発光物質とは、1)正孔輸送層/発光層、2)正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3)発光層/電子輸送層、そして、4)以上の組み合わせ物質を一層に混合した形態のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)～3)の多層積層構造の他に4)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。さらに、本発明における発光物質は自ら発光するもの、その発光を助けるもののいずれにも該当し、発光に関与している化合物、層などを指すものである。

30

【0012】

正孔輸送層とは陽極から正孔が注入され、さらに正孔を輸送することを司る層であり、正孔輸送性材料として具体的にはN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、N,N'-ビス(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ジスチリル誘導体、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが挙げられるが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。これらは単独で用いてもよいし、複数の誘導体を混合して用いても良い。さらに、正孔輸送層全体の輸送能や熱的安定性、電気化学的安定性の向上などの目的で、正孔輸送能のない有機化合物や無機化合物、金属錯体を正孔輸送材料に添加して正孔輸送層を形成しても良い。

40

【0013】

発光層とは実際に発光物質が形成される層であり、発光材料はホスト材料のみでも、ホス

50

ト材料とドーパント材料の組み合わせでも、いずれであってもよい。また、ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。さらに、ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。また、ドーピング量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト物質に対して10重量%以下で用いることが好ましく、更に好ましくは2重量%以下である。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。

【0014】

ホスト材料としては以前から発光体として知られていたアントラセンやピレン、ペリレンなどの縮合環誘導体、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、ピリミジン、チオフェン、チオキサンテンなどの複素環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、などのキノリノール金属錯体、ベンゾキノリノール金属錯体、ビピリジン金属錯体、ローダミン金属錯体、アゾメチン金属錯体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、クマリン誘導体、フタルイミド誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、イミダゾール誘導体やオキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などのアゾール誘導体およびその金属錯体、ベンズオキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾールなどのベンズアゾール誘導体およびその金属錯体、トリフェニルアミン誘導体やカルバゾール誘導体などのアミン誘導体、メロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体などのり光材料、ポリマー系では、メポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。これらは単独で用いてもよいし、複数の誘導体を混合して用いても良い。

【0015】

ドーパント材料としては、従来から知られている、アントラセン、ペリレンなどの縮合多環芳香族炭化水素、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリンを始めとするクマリン誘導体、ビス(ジイソプロピルフェニル)ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、ローダミン誘導体、デアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、チオキサンテン誘導体、シアニン色素誘導体、フルオレセイン誘導体、アクリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピロール誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、スクアリリウム誘導体、ピオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体、ジアザフラビン誘導体、ピロメテン誘導体およびその金属錯体、フェノキサジン誘導体、フェノキサゾン誘導体、チアジアゾロピレン誘導体、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体、トリス(2-フェニルピリジル)イリジウム錯体、トリス{2-(2-チオフェニル)ピリジル}イリジウム錯体、トリス{2-(2-ベンゾチオフェニル)ピリジル}イリジウム錯体、トリス(2-フェニルベンゾチアゾール)イリジウム錯体、トリス(2-フェニルベンゾオキサゾール)イリジウム錯体、トリスベンゾキノリンイリジウム錯体、ビス(2-フェニルピリジル)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス{2-(2-チオフェニル)ピリジル}イリジウム錯体、ビス{2-(2-ベンゾチオフェニル)ピリジル}(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-フェニルベンゾチアゾール)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-フェニルベンゾオキサゾール)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビスベンゾキノリン(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、白金ポルフィリン錯体などのり光材料などが知られているが、これらは単独で用いてもよいし、複数の誘導体を混合して用いてもよい。

【0016】

10

20

30

40

50

また、本発明のベンゾキノリン誘導体も蛍光を有することから同様に発光材料として用いることができる。

【 0 0 1 7 】

電子輸送層とは陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送することを司る層であり、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たす場合には、電子輸送能力がそれ程高くないでも、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料と同等に有する。したがって、本発明における電子輸送層は、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

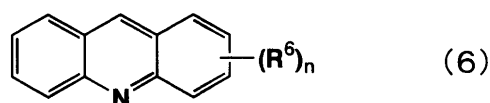
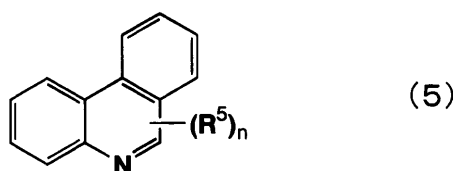
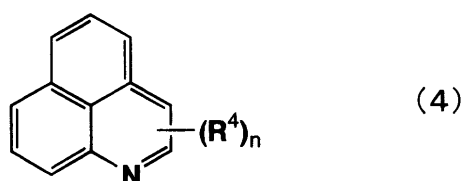
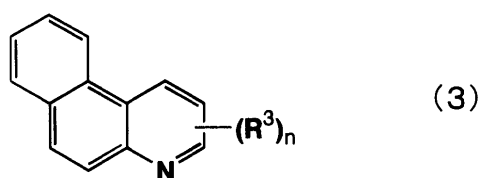
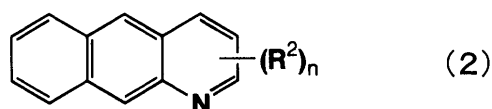
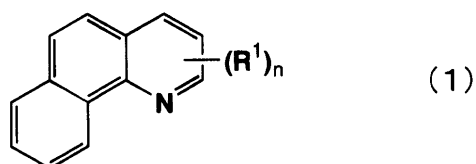
10

【 0 0 1 8 】

本発明における電子輸送材料はベンゾキノリン誘導体を含有する。本発明におけるベンゾキノリンとは、ベンゾキノリン骨格を複数個有する化合物であり、該複数のベンゾキノリン骨格が共役結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香複素環あるいはこれらを混合した基のいずれかにより連結されている化合物を意味し、具体的には下記一般式(1)～(6)が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

【 化 1 】



【 0 0 2 0 】

上記一般式において、 $R^1 \sim R^6$ はベンゾキノリン骨格の任意の位置に修飾される置換基を表し、具体的には水素、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル、ノルボルニルなどのシクロアルキル基、ベンジル基などのアラルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などのシクロアルケニル基、メトキシ基などのアルコキシ基、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたアルキルチオ基、フェノキシ基などのアリールエーテル基、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたアリールチオエーテル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などのアリール基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリル基、カルバゾリル基などの複素環基、ハロゲン、シアノ基、アルデヒド基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、ニトロ基、トリメチルシリル基などのシリル基、エーテル結合を介したケイ素化合物基であるシロキサニル基、隣接置換基との間の環構造から選ばれ、これらはいずれも無置換でも置換されていても良い。 n は1～8の整数を示し、 R が複数有る場合には、各 R は同じでも異なっても良い。

【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

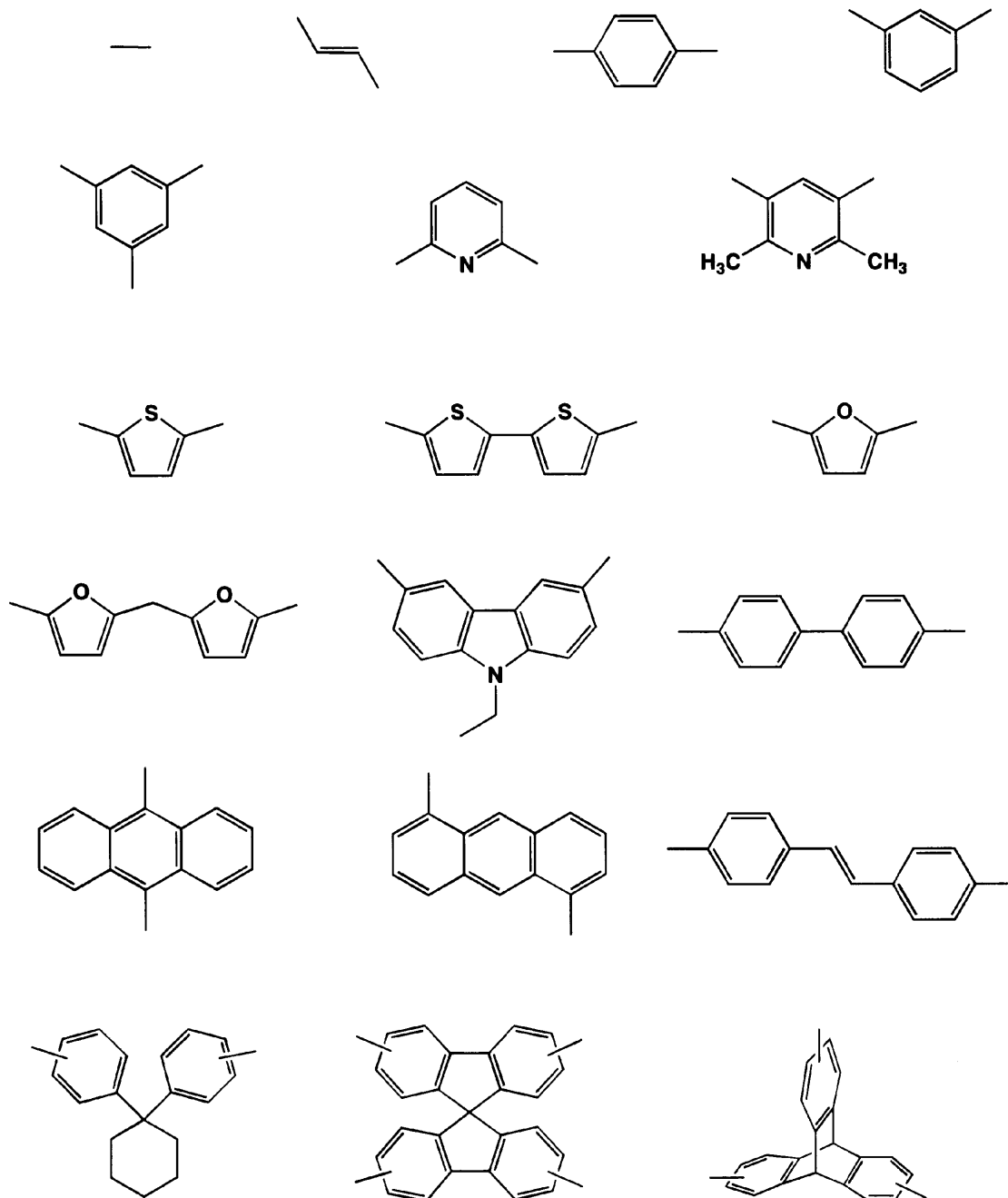
さらに、長時間にわたって安定な発光を得るには、熱的安定性や薄膜形成性に優れた材料が望まれ、ベンゾキノリン骨格を複数個有する化合物を挙げることができる。ベンゾキノリン骨格の説明については、上述したものと同様である。

【 0 0 2 2 】

また、本発明における化合物を用いて高輝度発光を得るには、電子輸送能が高い化合物を用いるのが好ましい。前記ベンゾキノリン骨格を複数個有する化合物は、ベンゾキノリン骨格を連結する連結基が共役結合、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素、置換もしくは無置換の芳香複素環を含んでいる。これらの置換基の説明は上述と同様である。連結基の具体例として下記のような構造が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

【 化 2 】



【 0 0 2 4 】

【 化 3 】

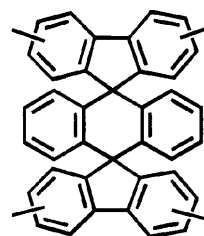
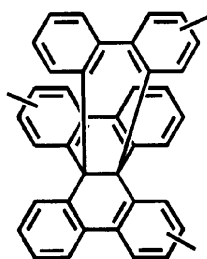
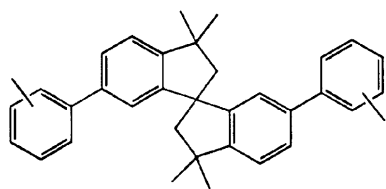
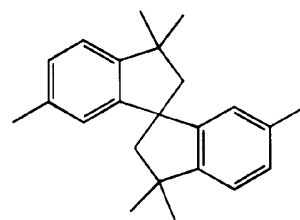
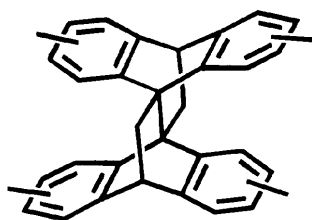
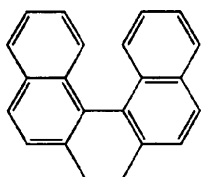
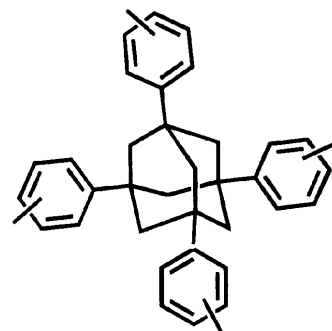
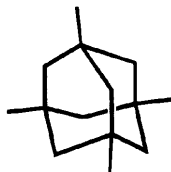
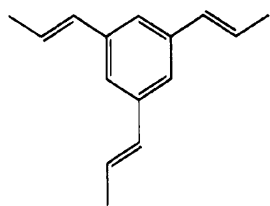
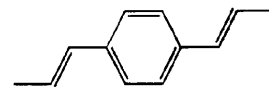
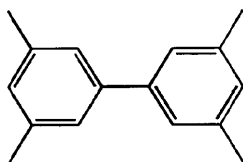
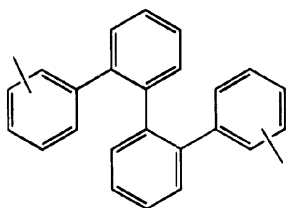
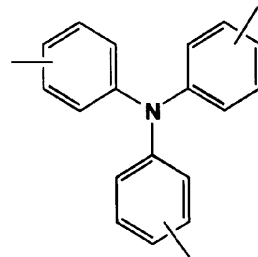
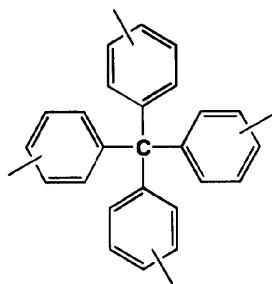
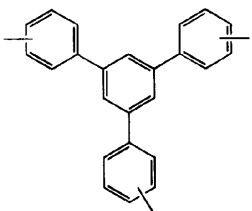
10

20

30

40

50



【 0 0 2 5 】

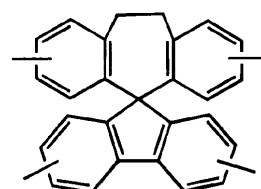
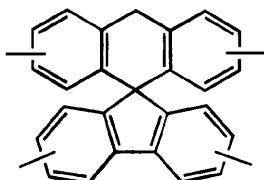
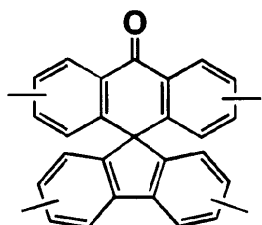
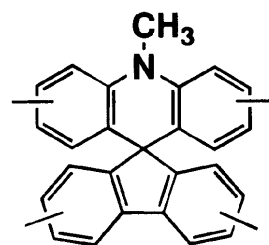
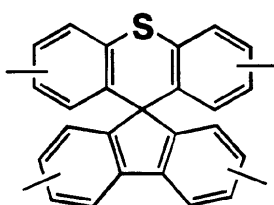
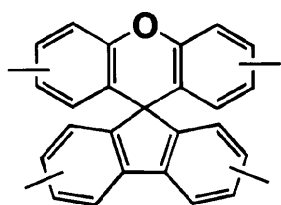
【 化 4 】

10

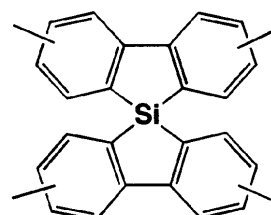
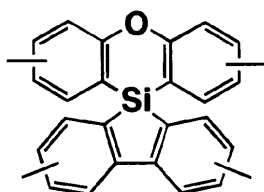
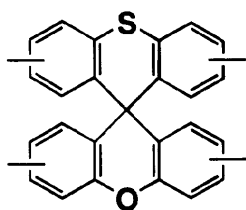
20

30

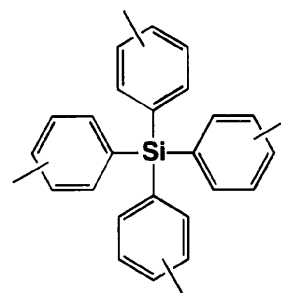
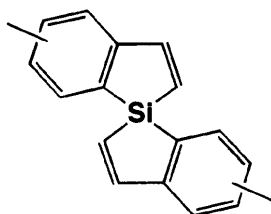
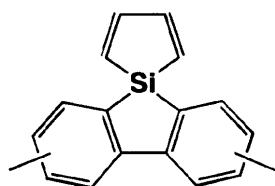
40



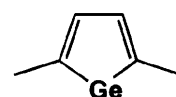
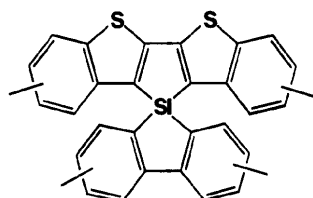
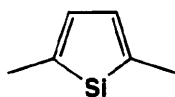
10



20



30



40

【 0 0 2 6 】

これらの連結基は、市販のものを入手したり、常法に従って合成することができるが、いくつかの骨格の具体例を以下に示す。

【 0 0 2 7 】

9, 9'-スピロピフルオレン骨格の合成は、J. Am. Chem. Soc., vol. 52(1930)の第 2881 頁、特開平 7 - 278537 号公報の実施例「A. 出発化合物(a) 9, 9'-スピロピフルオレンの合成」などが挙げられる。2-ブロモビフェニルを THF 中で金属マグネシウムを用いてグリニャール化し、次いで室温から 50 で、9-フルオレノンと反応させ、

50

常法で処理し、得られたヒドロキシ体を酢酸に少量の塩酸を加えた中で加熱脱水し、常法で処理する。

【 0 0 2 8 】

9, 9' - スピロ (9 H - 9 -) シラフルオレン骨格の合成は、参考文献として J. Am. Chem. Soc., vol. 80 (1958) の第 1 8 8 3 頁などが挙げられる。2, 2' - ジブロモビフェニルをエーテル中で金属リチウムと反応させ、次いで所定の温度で、テトラクロロシランと反応させ、常法で処理し得ることができる。

【 0 0 2 9 】

ヘキサベンゾプロペラン骨格の合成は、参考文献として Liebigs Ann. Chem., vol. 749 (1971) の第 3 8 頁などが挙げられる。9 - フルオレノンとトリエチル酸と反応させ、メタノールで処理してスピロケトン化合物を得る。次にエーテル中のスピロケトン化合物に 2 - ブロモビフェニルのリチオ体を所定の温度で反応させ、常法で処理し、得られたヒドロキシ体を酢酸およびメタンスルホン酸を加えた中で加熱脱水し、常法で処理し得ることができる。

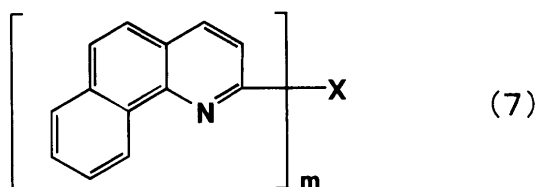
10

【 0 0 3 0 】

上記のベンゾキノリン誘導体の好ましい例として、一般式 (1) を基本骨格とした場合に、一般式 (7) のような構造があげられる。

【 0 0 3 1 】

【 化 5 】



20

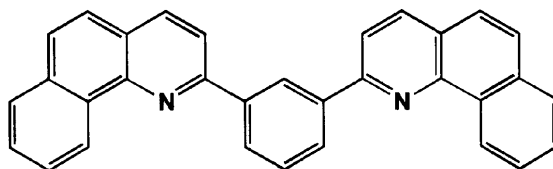
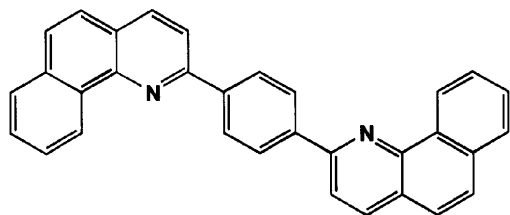
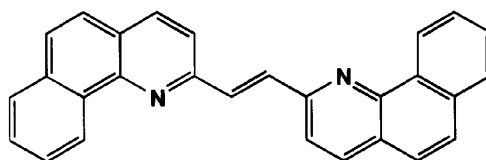
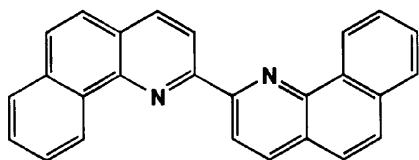
【 0 0 3 2 】

ここで、X は上記に示された連結基であり、m は 2 以上の自然数を表す。さらに、一般式 (7) の具体例として下記のような構造があげられる。

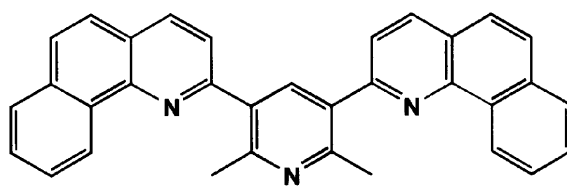
【 0 0 3 3 】

【 化 6 】

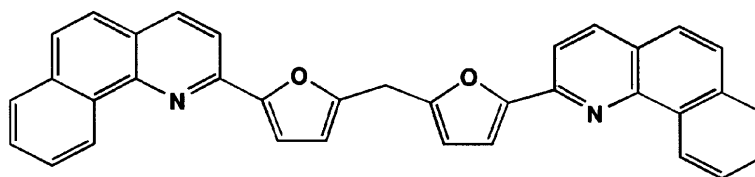
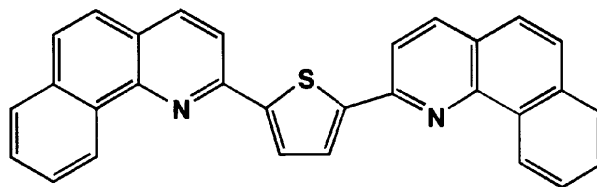
30



10



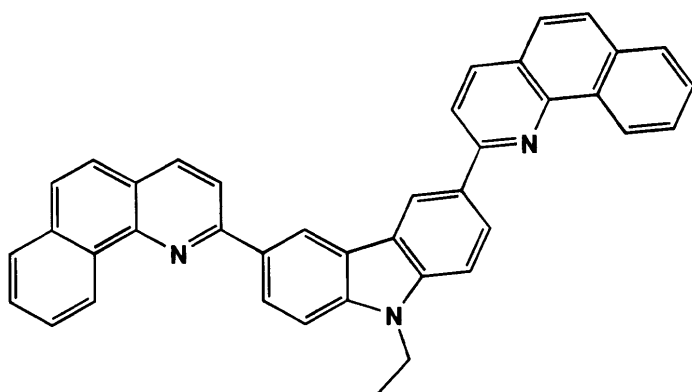
20



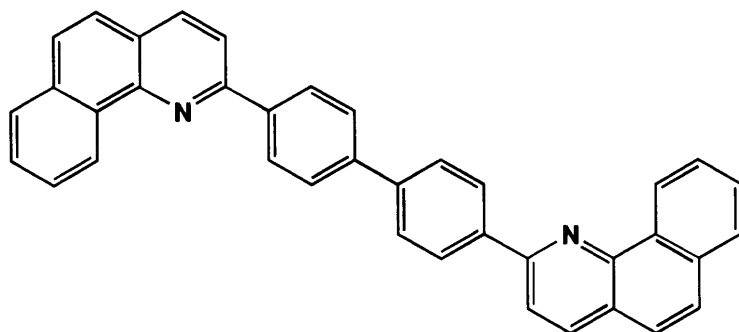
30

【 0 0 3 4 】

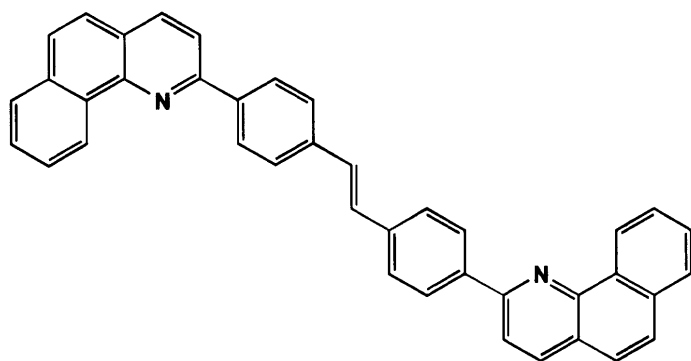
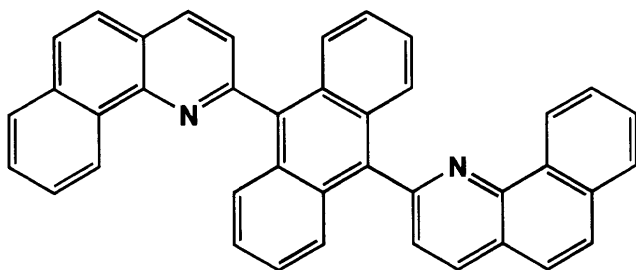
【 化 7 】



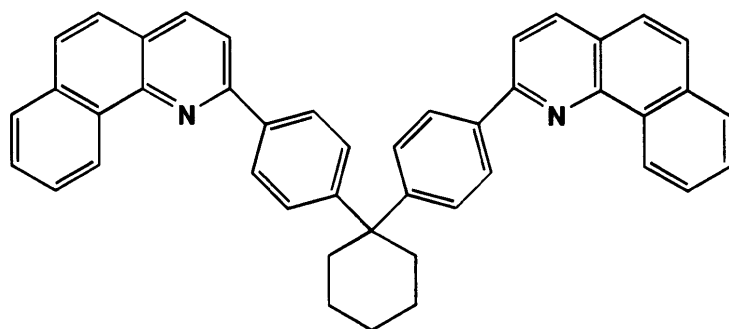
10



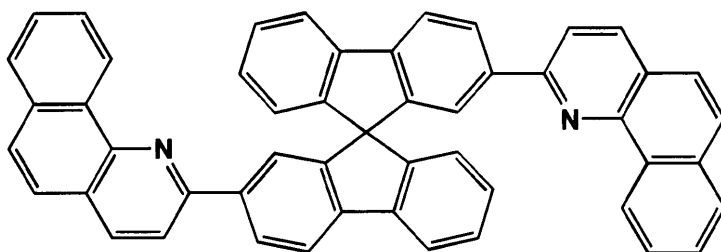
20



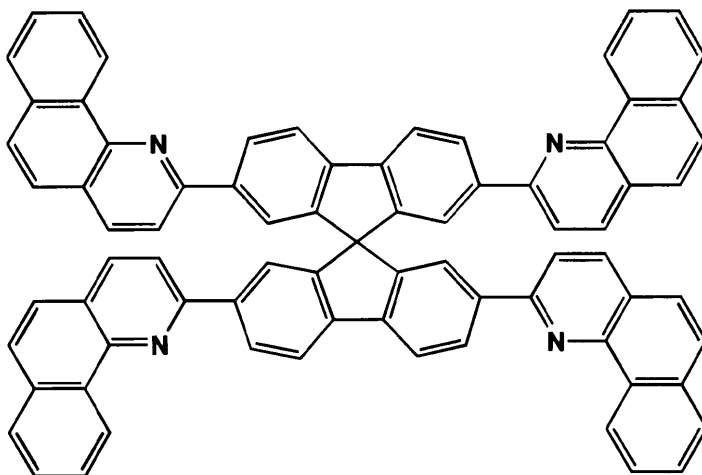
30



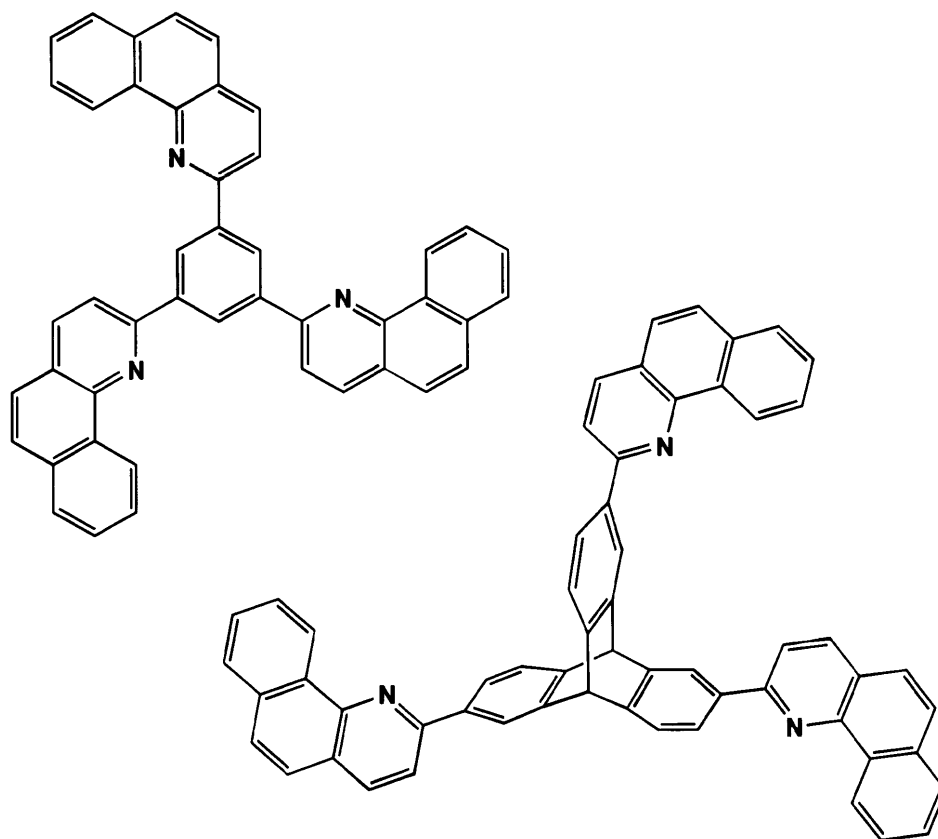
40



10

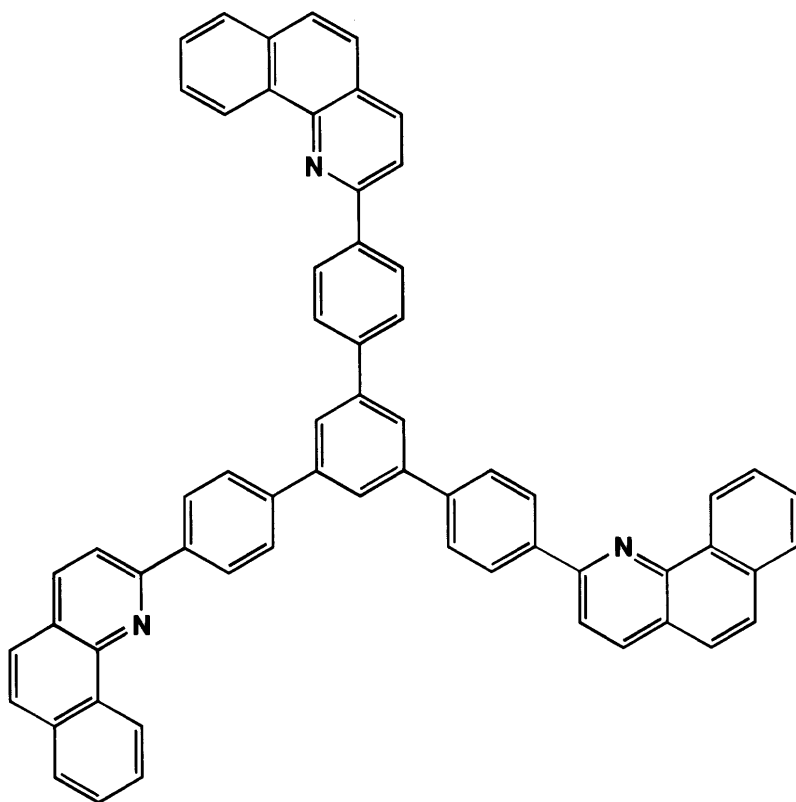


20



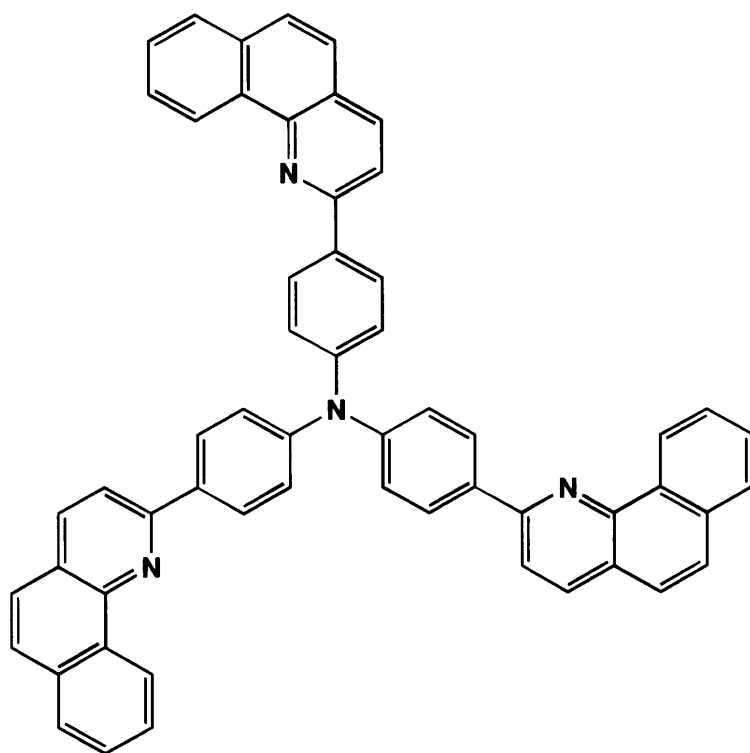
30

40



10

20



30

40

【 0 0 3 7 】

連結基へのベンゾキノリン母骨格の導入としては、アセチル基のような反応性置換基を導入した後、ベンゾキノリン環を形成する方法や、ヨード基やブロモ基などの反応性置換基を導入した後、ベンゾキノリン環を付与する方法があげられる。

【 0 0 3 8 】

アセチル基の導入法は、一般的かつ簡便なフリーデル・クラフツのアシル化があげられる。参考文献としては、特開平 7 - 2 7 8 5 3 7 号公報の実施例「A . 出発化合物 (f) 2

50

、2'-ジアセチル-9,9'-スピロビフルオレンを介しての9,9'-スピロビフルオレンからの9,9'-スピロビフルオレン-2,2'-ジカルボン酸」や*Helvetica Chimica Acta*, vol.52(1969)第1210頁「Experimenteller Teil 2,2'-diacetyl-9,9'-spirobifluorene(IV)」などがあげられる。連結基を1,2-ジクロロエタン中で50 で塩化アセチルと塩化アルミニウムと反応させ、定法で処理し、アセチル基を導入することができる。

【0039】

アセチル基からのベンゾキノリン骨格の導入法は、参考文献として*J.Org.Chem.*1996,61.第3021頁「1,3-Di(benzo)[h]quinolin-2-yl)benzene」*Tetrahedron Letters*, vol.40(1999).第7321頁スキームなどがあげられる。連結基のアセチル体をジオキサン中で60 で1-アミノ-2-ナフタレンカルボアルデヒドなどの対応するナフタレン誘導体、水酸化カリウムと反応させ、常法で処理する方法である。

【0040】

ヨード基の導入は、参考文献として、日本化学雑誌92巻11号(1971)第1023頁「1,1,1-メチルナフタレンのヨウ素化」や*Tetrahedron Letters*, vol.38(1997)の第1487頁などがあげられる。連結基を80%酢酸中で80 でヨウ素と過ヨウ素酸2水和物と反応させ、常法で処理するか、あるいは四塩化炭素中で50乃至60でヨウ素とビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼンと反応させ、常法で処理し、ヨード基を導入することができる。

【0041】

ブロモ基の導入は、参考文献として、特開平7-278537号公報の実施例「A.出発化合物(a)9,9'-スピロビフルオレンの合成」、*Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*25(1986)No.12の第1098頁などがあげられる。連結基を室温で臭素と反応させ、常法で処理し、ブロモ基を導入することができる。

【0042】

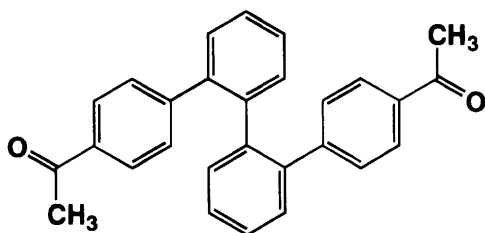
ヨード基、ブロモ基からのベンゾキノリン骨格の導入としては、連結基のヨード体またはブロモ体を金属リチウムでリチオ化し、次いで対応する無水ベンゾキノリンと反応させて、水、二酸化マンガで処理する方法がある。

【0043】

さらに、連結基へのベンゾキノリン骨格の導入は、上記のようにまず連結基を合成し、そこに反応性置換基を導入する方法だけでなく、連結基を合成する際に反応性置換基を含んだ原料を用いることにより、反応性置換基を導入させた連結基を直接得てもよい。例えば、下記に示すアセチル基を導入した連結基の合成については、2,2'-プロモビフェニルに4-アセチルボロン酸を鈴木カップリング(参考文献：*Chem.Rev.*, vol.95(1995)の第2457頁)の条件で反応させることにより得ることができる。

【0044】

【化10】



【0045】

電子輸送材料はベンゾキノリン誘導体一種のみに限る必要はなく、複数の前記化合物を混合して用いたり、既知の電子輸送材料の一種以上を前記化合物と混合して用いてもよい。既知の電子輸送材料としては特に限定されるものではないが、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送する、あるいは陽極からの正孔の移動を効率よく阻止できる

ことが望ましく、具体的には 8 - ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体などがあげられる。

【0046】

以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層は単独または二種類以上の材料を積層、混合するか、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N - ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

10

【0047】

発光物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1 ~ 1000 nmの間から選ばれる。

20

【0048】

電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度を得られるようにするべきである。

【0049】

本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300 μm以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリックスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリックスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

30

【0050】

本発明におけるセグメントタイプとは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

40

【0051】

本発明の発光素子はバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると、本発明における発光素子を用いたバックライトは薄型、軽量が特徴になる。

50

【 0 0 5 2 】

【 実施例 】

以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

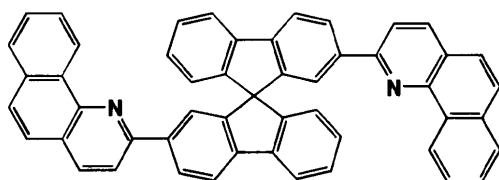
実施例 1 (ベンゾキノリン誘導体 (BQ - 1) の合成)

2 - ブロモピフェニル 23.8 g を T H F 中で金属マグネシウム 3.4 g を用いてグリニヤール化し、次いで室温から 50 で、9 - フルオレノン 18.0 g と反応させ、常法で処理し、9 - (2 - ピフェニル) - 9 - フルオレノールを得た。これを酢酸に少量の塩酸を加えた中で加熱脱水し、常法で処理し、連結基 - 1 (18.5 g) を得た。次に、連結基 - 1 (15.8 g) を、2 - ジクロロエタン中で 50 で塩化アセチル 8.6 g と塩化アルミニウム 14.7 g と反応させ、常法で処理し、2, 2' - ジアセチル - 9, 9' - スピロピフルオレン (11.2 g) を得た。このジアセチル体 (2.3 g) をジオキサン中で 60 で 1 - アミノ - 2 - ナフタレンカルボアルデヒド 2.0 g、水酸化カリウム 1.6 g と反応させ、常法で処理し、下記に示す化合物 BQ - 1 (1.5 g) を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 9.4(d, 2H)、8.6(d・d, 2H)、8.1(d, 2H)、8.0(t, 4H)、7.8(d, 2H)、7.8-7.6(m, 12H)、7.4(t, 2H)、7.2(t, 2H)、6.8(d, 2H)

【 0 0 5 4 】

【 化 1 1 】



BQ-1

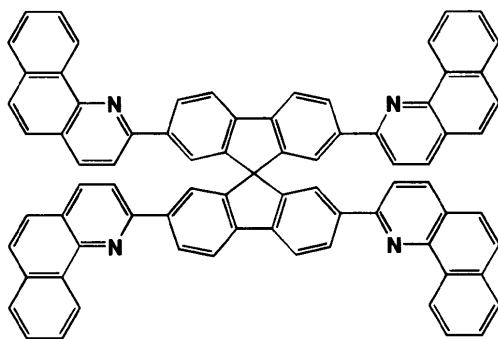
【 0 0 5 5 】

実施例 2 (ベンゾキノリン誘導体 (BQ - 2, 3) の合成)

テトラアセチル体を用いて実施例 2 と同様にして反応させ、常法で処理し下記に示す BQ - 2 および BQ - 3 を得た。

【 0 0 5 6 】

【 化 1 2 】



BQ-2

【 0 0 5 7 】

BQ - 2 : ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 9.39(d, 4H)、8.72(d, 4H)、8.27(d, 4H)、8.03(d, 4H)、7.84-7.55(m, 24H)、7.32(d・d・d, 4H)

【 0 0 5 8 】

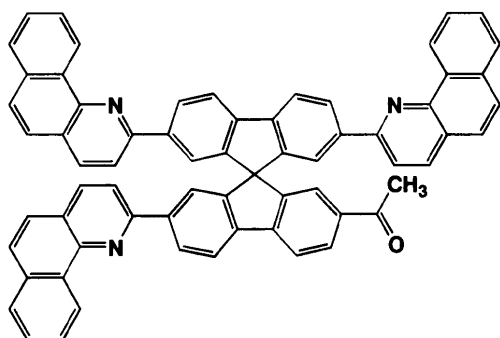
【 化 1 3 】

10

20

30

40



BQ-3

10

【0059】

BQ-3 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 9.36(d, 3H)、8.72(d·d, 1H)、8.66(d·d, 2H)、8.24(d, 1H)、8.23(d, 2H)、8.12-8.03(m, 6H)、7.87-7.49(m, 21H)、2.46(s, 3H)

実施例 3

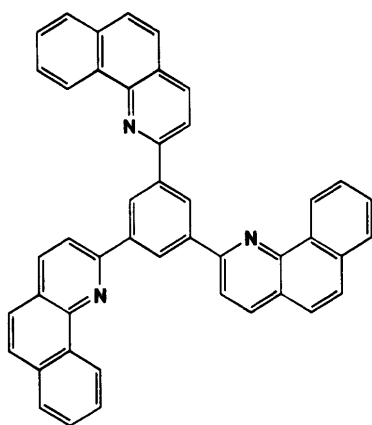
ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15 / 、電子ビーム蒸着品)を30×40mmに切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、"セミコクリン56"で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 1×10^{-5} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず第一の正孔注入輸送材料として銅フタロシアニン(CuPc)を10nm蒸着し、引き続いて第二の正孔輸送材料としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン(-NPD)を50nm積層した。さらに、引き続いて発光材料としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alq3)を15nmの厚さに、ついで電子輸送材料として下記に示すETL1を35nmの厚さに積層した。引き続いてリチウムを0.2nmドーピングし、最後にアルミニウムを150nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。この発光素子からは、10Vの印加電圧で、発光ピーク波長が536nmのAlq3に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は4000cd/m²、発光効率は2.0cd/Aであった。また、この発光素子の通電後500時間経過後の初期輝度保持率は80%であり、均質な発光面を維持していた。

20

30

【0060】

【化14】



ETL1

40

【0061】

実施例 4

正孔輸送材料の積層までは実施例3と同様に行った。次に発光層部分をホスト材料として実施例1のBQ-1を、ドーパント材料として4,4'-ジフルオロ-1,3,5,7,8-テトラメチル-4-ボラ-3a,4a-ジアザ-インダセンをドーパ濃度が0.5wt

50

%になるように用いて、25 nmの厚さに、ついで電子輸送材料として同じくBQ-1を25 nmの厚さに積層した。引き続いてリチウムを0.2 nmドーピングし、最後にアルミニウムを150 nm蒸着して陰極とし、5 × 5 mm角の素子を作製した。この発光素子からは、11 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が519 nmのドーパント材料に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は8000 cd/m²であった。

【0062】

比較例1

発光材料であるAlq3の厚さを50 nmにし、電子輸送材料を用いない以外は実施例3と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、10 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が536 nmのAlq3に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は3000 cd/m²、発光効率は1.4 cd/Aであった。

10

【0063】

比較例2

電子輸送材料として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを用いた以外は実施例3と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、10 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が536 nmのAlq3に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は3500 cd/m²、発光効率は1.8 cd/Aであった。しかしながら、この発光素子の通電後500時間経過後の初期輝度保持率は50%以下であり、発光面にはムラが見られた。

【0064】

20

実施例5

電子輸送材料として実施例1に示すBQ-1を用いた以外は実施例3と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、10 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が536 nmのAlq3に基づく緑色発光が得られ、発光輝度は3800 cd/m²、発光効率は1.9 cd/Aであった。また、この発光素子の通電後500時間経過後の初期輝度保持率は80%であり、均質な発光面を維持していた。

【0065】

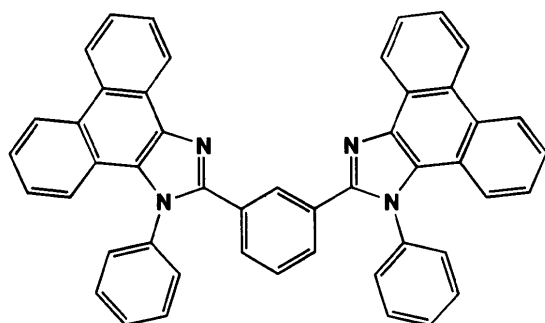
実施例6

発光材料として下記に示すEM1を用いた以外は実施例4と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、15 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が465 nmのEM1に基づく青色発光が得られ、発光輝度は1200 cd/m²、発光効率は1.0 cd/Aであった。

30

【0066】

【化15】



EM1

40

【0067】

比較例3

発光材料であるEM1の厚さを50 nmにし、電子輸送材料を用いない以外は実施例6と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、15 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が465 nmのEM1に基づく青色発光が得られたが、発光輝度は110 cd/m²

50

m^2 、発光効率は 0.1 cd/A であった。

【0068】

実施例 7

発光層部分をホスト材料としてトリス(5,7-ジフェニル-8-キノリノラト)アルミニウム(III)、ドーパント材料として4,4'-ジフルオロ-1,3,5,7-テトラフェニル-4'-ボラ-3a,4a-ジアザ-インダセンを用いて、ドーパントが1.0wt%になるように15nmの厚さに共蒸着した以外は実施例3と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、10Vの印加電圧で発光ピーク波長615nmのドーパント材料に基づく赤色発光が得られた。

【0069】

10

比較例 4

電子輸送材料としてAlq3を用いる以外は実施例7と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、10Vの印加電圧で赤色発光は得られず、615nmの発光ピーク波長と共に535nmの付近にショルダーピークを有する橙色発光となった。

【0070】

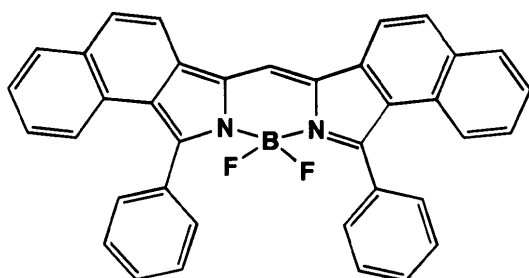
実施例 8

発光層部分をホスト材料として1,4-ジケト-2,5-ビス(3,5-ジメチルベンジル)-3,6-ビス(4-メチルフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロール、ドーパント材料として下記に示すEM2を用いて、ドーパントが0.5wt%になるように15nmの厚さに共蒸着した以外は実施例5と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光ピーク波長が635nmのドーパント材料に基づく赤色発光が得られ、発光輝度は 7500 cd/m^2 であった。

20

【0071】

【化16】



EM2

30

【0072】

実施例 9

電子輸送層として実施例2のBQ-2を用いた以外は実施例8と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光ピーク波長が635nmのドーパント材料に基づく赤色発光が得られ、発光輝度は 7000 cd/m^2 であった。

【0073】

実施例 10

電子輸送層として実施例3のBQ-3を用いた以外は実施例8と同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、発光ピーク波長が635nmのドーパント材料に基づく赤色発光が得られ、発光輝度は 6000 cd/m^2 であった。

40

【0074】

実施例 11

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15 / 、電子ビーム蒸着品)を $30 \times 40 \text{ mm}$ に切断、フォトリソグラフィ法によって $300 \mu\text{m}$ ピッチ(残り幅 $270 \mu\text{m}$) \times 32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電気的接続を容易にするために 1.27 mm ピッチ(開口部幅 $800 \mu\text{m}$)まで広げてある。得られた基板をアセトン、"セミコクリン56"で各々

50

15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV - オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まずCuPcを10 nm蒸着し、引き続いて - NPDを50 nm蒸着した。次に発光材料としてAlq3を25 nm積層し、引き続いて電子輸送材料としてETL1を25 nmの厚さに積層した。次に厚さ50 μ mのコパール板にウエットエッチングによって16本の250 μ mの開口部(残り幅50 μ m、300 μ mピッチに相当)を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを0.5 nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200 nm蒸着して32 \times 16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

【0075】

【発明の効果】

本発明は、熱的安定性に優れ、電気エネルギーの利用効率が高く、色純度に優れた赤色発光素子を提供できるものである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-085972(JP,A)
特開平11-273866(JP,A)
特開平09-059614(JP,A)
特開平08-213172(JP,A)
特開2000-243571(JP,A)
特開2000-302754(JP,A)
特開2000-243586(JP,A)
特開2000-012222(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50-51/56

H01L 27/32

G09F 9/30