

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4876311号
(P4876311)

(45) 発行日 平成24年2月15日 (2012. 2. 15)

(24) 登録日 平成23年12月9日 (2011. 12. 9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)
C O 9 K 11/06 (2006. 01)
G O 9 F 9/30 (2006. 01)
H O 1 L 27/32 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B
C O 9 K 11/06 6 5 O
G O 9 F 9/30 3 6 5 Z
H O 5 B 33/22 B

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2000-372543 (P2000-372543)
(22) 出願日 平成12年12月7日 (2000. 12. 7)
(65) 公開番号 特開2001-267080 (P2001-267080A)
(43) 公開日 平成13年9月28日 (2001. 9. 28)
審査請求日 平成19年10月11日 (2007. 10. 11)
(31) 優先権主張番号 特願2000-6933 (P2000-6933)
(32) 優先日 平成12年1月14日 (2000. 1. 14)
(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 横山 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 井上 恵理

最終頁に続く

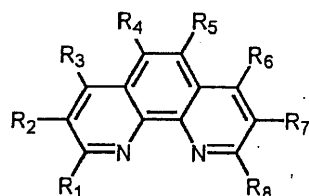
(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と負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であって、該素子が下記一般式 (1) で表されるフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体を含み、該有機蛍光体が発光材料であることを特徴とする発光素子。

【化 1】



(1)

10

(ここで R₁ ~ R₈ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、複素環基の中から選ばれる。但し、R₁、R₃、R₆、R₈ の内の少なくとも1つはアダマンチル基、ノルボルニル基、フェニルビニル基、-ナフチル基、フェナンスレン基、ピレニル基から選ばれる。)

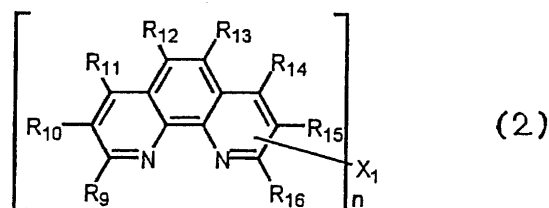
【請求項 2】

正極と負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であって、該素

20

子が下記一般式(2)で表されるフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体を含み、該有機蛍光体が発光材料または電子輸送材料であることを特徴とする発光素子。

【化2】



10

(ここで $R_9 \sim R_{16}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、複素環基、 X_1 の中から選ばれる。但し、 $R_9 \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つは X_1 として連結に用いられる。 n は2以上の自然数を表す。 X_1 は単結合、あるいはベンゼン、アントラセン、ピリジン、エチレン、チオフェン、フラン、メチレン、カルバゾール、シクロヘキサン、スピロビフルオレン、トリフェニルアミン、トリプチセンおよびこれらを組み合わせてなる構造のいずれかに由来する n 価の、複数のフェナントロリン骨格を連結する連結ユニットである。)

【請求項3】

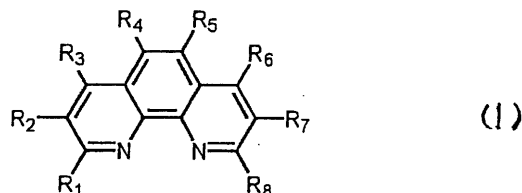
マトリクスおよび/またはセグメント方式によって表示するディスプレイであることを特徴とする請求項1または2記載の発光素子。

20

【請求項4】

下記一般式(1)で表されるフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体。

【化3】



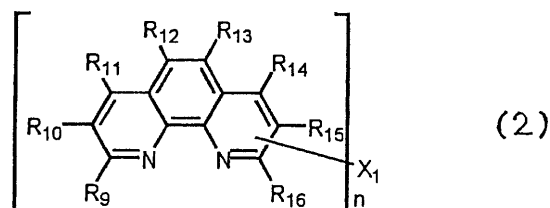
30

(ここで $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、複素環基の中から選ばれる。但し、 R_1 、 R_3 、 R_6 、 R_8 の内の少なくとも1つはアダマンチル基、ノルボルニル基、フェニルビニル基、 β -ナフチル基、フェナンスレン基、ピレニル基から選ばれる。)

【請求項5】

下記一般式(2)で表されるフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体。

【化4】



40

(ここで $R_9 \sim R_{16}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、複素環基、 X_1 の中から選ばれる。但し、 $R_9 \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つは X_1 として連結に用いられる。 n は2以上の自然数を表す。 X_1 は単結合、あるいはベンゼン、アントラセン、ピリジン

50

、エチレン、チオフェン、フラン、メチレン、カルバゾール、シクロヘキサン、スピロビフルオレン、トリフェニルアミン、トリプチセンおよびこれらを組み合わせてなる構造のいずれかに由来する n 価の、複数のフェナントロリン骨格を連結する連結ユニットである。

【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。

【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、10 V 程度の駆動電圧で 1000 cd/m^2 の緑色発光が可能であった。

【0004】

発光層はホスト材料のみで構成されたり、ホスト材料にゲスト材料をドーピングして構成される。発光材料は三原色揃うことが求められているが、これまでは緑色発光材料の研究が最も進んでいる。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。特に青色発光材料において高輝度で色純度の良い発光の得られるものが望まれている。

【0005】

ホスト材料としては、前述のトリス (8 - キノリノラト) アルミニウムを始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ベンズオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、ベンズチアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体金属錯体、ベンズアゾール誘導体金属錯体などがあげられる。

【0006】

青色発光ホスト材料においては、比較的良い性能が得られている例として、キノリノール誘導体と異なる配位子を組み合わせた金属錯体 (特開平 5 - 214332 号公報) や、ビススチリルベンゼン誘導体 (特開平 4 - 117485 号公報) などがあげられるが、特に色純度が充分ではない。また、フェナントロリン骨格を有する例として特開平 7 - 82551 公報があげられ、高融点化による耐久性の向上を謳っているが、融点に関する記載はない。さらにフェナントロリン骨格は平面構造であり結晶性が高く、アモルファス薄膜を維持するの困難であるが、これを回避する手段も講じていない。

【0007】

一方、ゲスト材料としてのドーパント材料には、レーザー色素として有用であることが知られている、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、ペリレン、ピレン、アントラセンなどの縮合芳香環誘導体、スチルベン誘導体、オリゴフェニレン誘導体、フラン誘導体、キノロン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体などが知られている。

【 0 0 0 8 】

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。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来技術に用いられる発光材料（ホスト材料、ドーパント材料）には、発光効率が低く消費電力が高いものや、耐久性が低く素子寿命の短いものが多かった。また、フルカラーディスプレイとして赤色、緑色、青色の三原色発光が求められているが、赤色、青色発光においては、発光波長を満足させるものは少なく、発光ピークの幅も広く色純度が良いものは少ない。中でも青色発光において、耐久性に優れ十分な輝度と色純度特性を示すものが必要とされている。

【 0 0 1 0 】

また従来、正孔輸送材料に比べて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、特開平5-331459号公報には特定のフェナントロリン誘導体を電子輸送材料に用いているが、高効率発光を示すものの、長時間の通電により結晶化し、耐久性が著しく短い問題がある。また、発光効率および耐久性に比較的良好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。

【 0 0 1 1 】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、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。

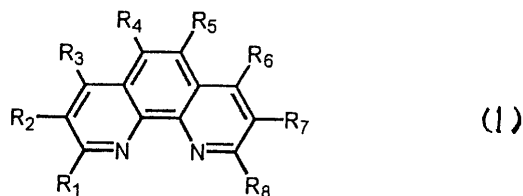
【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、正極と負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であって、該素子が下記一般式（1）で表されるフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体を含むことを特徴とする発光素子である。

【 0 0 1 3 】

【化5】



【 0 0 1 4 】

ここで $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、複素環基の中から選ばれる。但し、 R_1 、 R_3 、 R_6 、 R_8 の内の少なくとも1つはアダマンチル基、ノルボルニル基、フェニルビニル基、____-ナフチル基、フェナンスレン基、____ピレニル基から選ばれる。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

本発明において正極は、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。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

【0016】

本発明において陰極は、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、マグネシウムなどがあげられるが、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（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

30

【0017】

本発明において発光物質の構成は、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。

【0018】

本発明において正孔輸送層は正孔輸送性物質単独または二種類以上の物質を積層、混合するか正孔輸送性物質と高分子結着剤の混合物により形成される。正孔輸送性物質としては電界を与えられた電極間において正極からの正孔を効率良く輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送することが望ましい。そのためにはイオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、特に限定されるものではないが、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミン、N, N'-ジナフチル-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

40

50

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、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、ポリシランなどが好ましいが、素子作製に必要な薄膜を形成し、正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。

【0019】

本発明における発光材料はホスト材料のみでも、ホス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。ドーパント材料は積層されてい

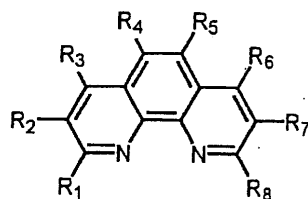
10

【0020】

本発明において発光材料は、下記一般式(1)あるいは、下記一般式(2)で表されるフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体を含む。

【0021】

【化6】



(1)

20

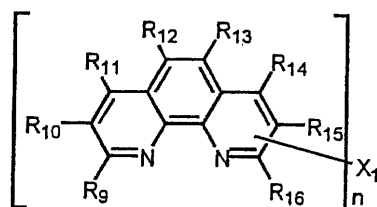
【0022】

ここで $R_1 \sim R_8$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、複素環基の中から選ばれる。但し、 R_1 、 R_3 、 R_6 、 R_8 の内の少なくとも1つはアダマンチル基、ノルボルニル基、フェニルビニル基、-ナフチル基、フェナンスレン基、ピレニル基から選ばれる。

°

【0023】

【化7】



(2)

30

【0024】

ここで $R_9 \sim R_{16}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、複素環基、 X_1 の中から選ばれる。但し、 $R_9 \sim R_{16}$ の内の少なくとも1つは X_1 として連結に用いられる。 n は2以上の自然数を表す。 X_1 は単結合、あるいはベンゼン、アントラセン、ピリジン、エチレン、チオフェン、フラン、メチレン、カルバゾール、シクロヘキサン、スピロビフルオレン、トリフェニルアミン、トリプチセンおよびこれらを組み合わせてなる構造のいずれかに由来する n 価の、複数のフェナントロリン骨格を連結する連結ユニットである。

40

°

【0025】

これらの置換基の内、アルキル基とは例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基

50

などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルキル基とは例えばシクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アラルキル基とは例えばベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素はいずれも無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルケニル基とは例えばビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルケニル基とは例えばシクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキニル基とは例えばアセチレニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルコキシ基とは例えばメトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキルチオ基とは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ものである。また、アリールエーテル基とは例えばフェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アリールチオエーテル基とは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ものである。また、アリール基とは例えばフェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、複素環基とは例えばフリル基、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炭素以外の原子を有する環状構造基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキンとは例えばトリフルオロメチル基などの、前述のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の一部あるいは全部が、前述のハロゲンで置換されたものを示し、残りの部分は無置換でも置換されていてもかまわない。アルデヒド基、カルボニル基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換されたものも含み、さらに脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていてもかまわない。シリル基とは例えばトリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。シロキサニル基とは例えばトリメチルシロキサニル基などのエーテル結合を介したケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、隣接置換基との間に環構造を形成しても構わない。形成される環構造は無置換でも置換されていてもかまわない。

【 0 0 2 6 】

置換基自身が三次元的立体構造を有するとは、例えば *t*-ブチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基などの、二次元的平面構造でない、かさだかい立体構造を示し、無置換でも置換されていても構わない。また、フェナントロリン骨格とのあるいは隣接置換基との立体反発により、三次元的立体構造をもたらす置換基とは、*1*-ナフチル基、フェナンスレン基、メシチル基などの、置換基自身は平面構造だとしても、その置換基とフェナントロリン骨格、あるいはその置換基と隣接置換基との立体反発により、置換基平面がフェナントロリン骨格平面と異なる平面にあることを示す。これらは分子模型や計算機化学などを用いて考察することが出来る。

【 0 0 2 7 】

置換基自身が三次元的立体構造を有するか、フェナントロリン骨格とのあるいは隣接置換基との立体反発により、三次元的立体構造をもたらすことによって、フェナントロリン骨格を含む有機蛍光体は平面性が低く結晶化が起こりにくくなり、良好なアモルファス薄膜状態を維持することが出来る。

【 0 0 2 8 】

また、複数のフェナントロリン骨格を連結することによって、フェナントロリン骨格を含

10

20

30

40

50

む有機蛍光体は高分子量化してガラス転移温度が上昇し、やはり結晶化が起こりにくくなり、良好なアモルファス薄膜状態を維持することが出来る。

【 0 0 2 9 】

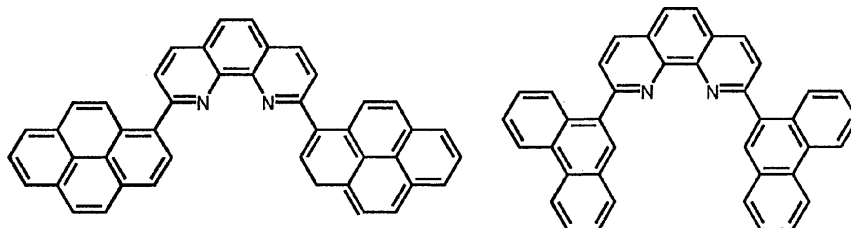
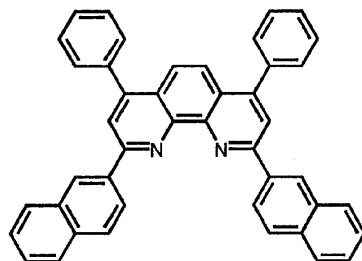
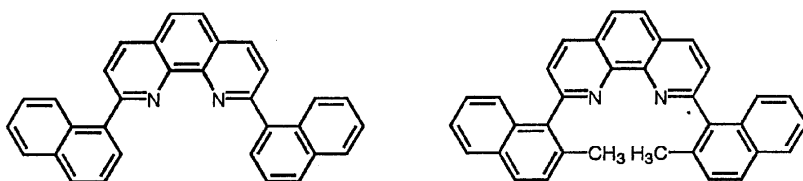
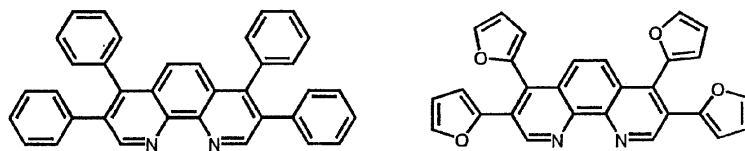
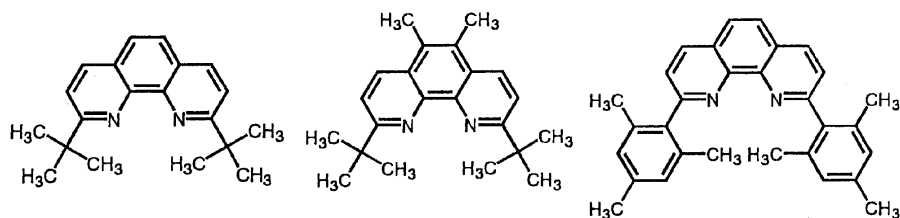
本発明における一般式 (1) のフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体の中では、フェナントロリン骨格の 2、4、7、9 位に置換基を導入することがさらに好適である。これらの置換基については、上述したものと同様である。

【 0 0 3 0 】

上記のフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体として、具体的には下記のような構造があげられる。

【 0 0 3 1 】

【 化 8 】



【 0 0 3 2 】

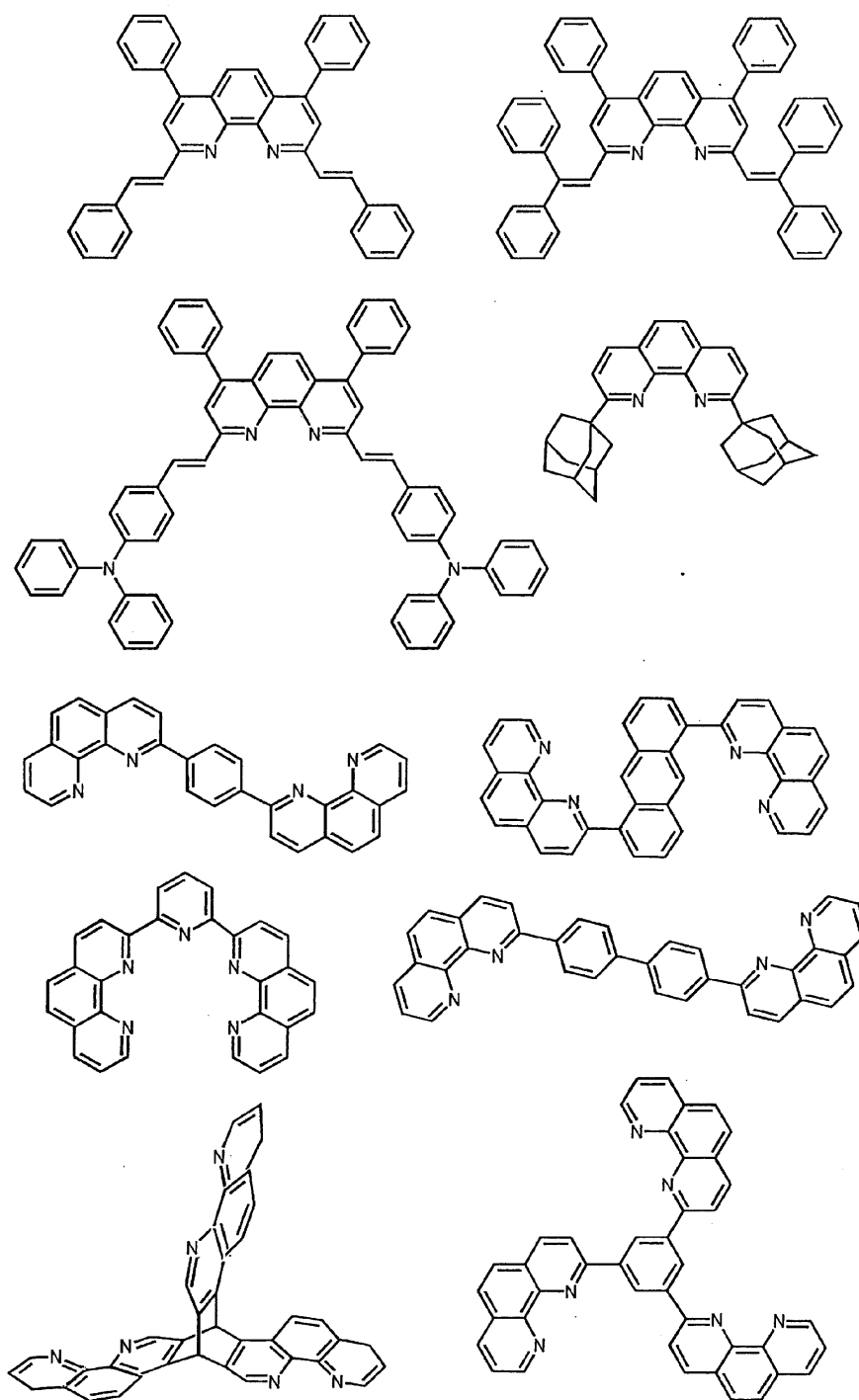
【 化 9 】

10

20

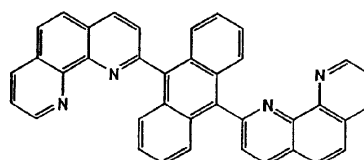
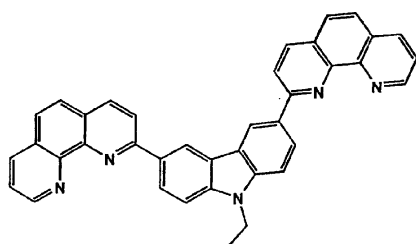
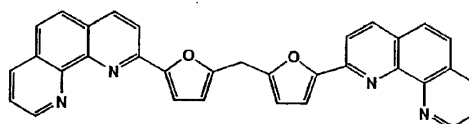
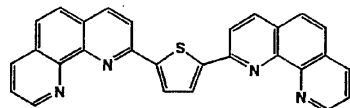
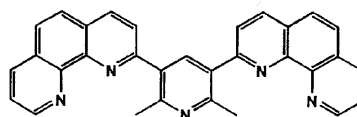
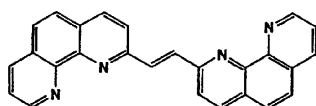
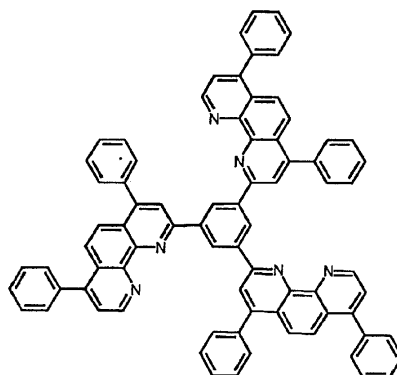
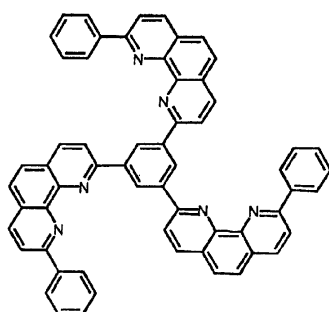
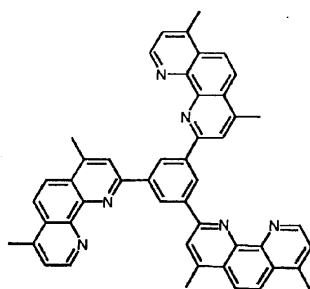
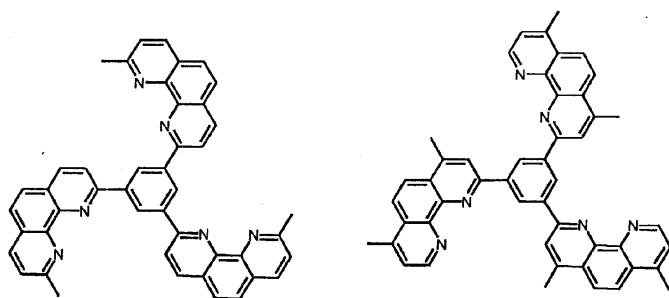
30

40



【 0 0 3 3 】

【 化 1 0 】



【 0 0 3 4 】

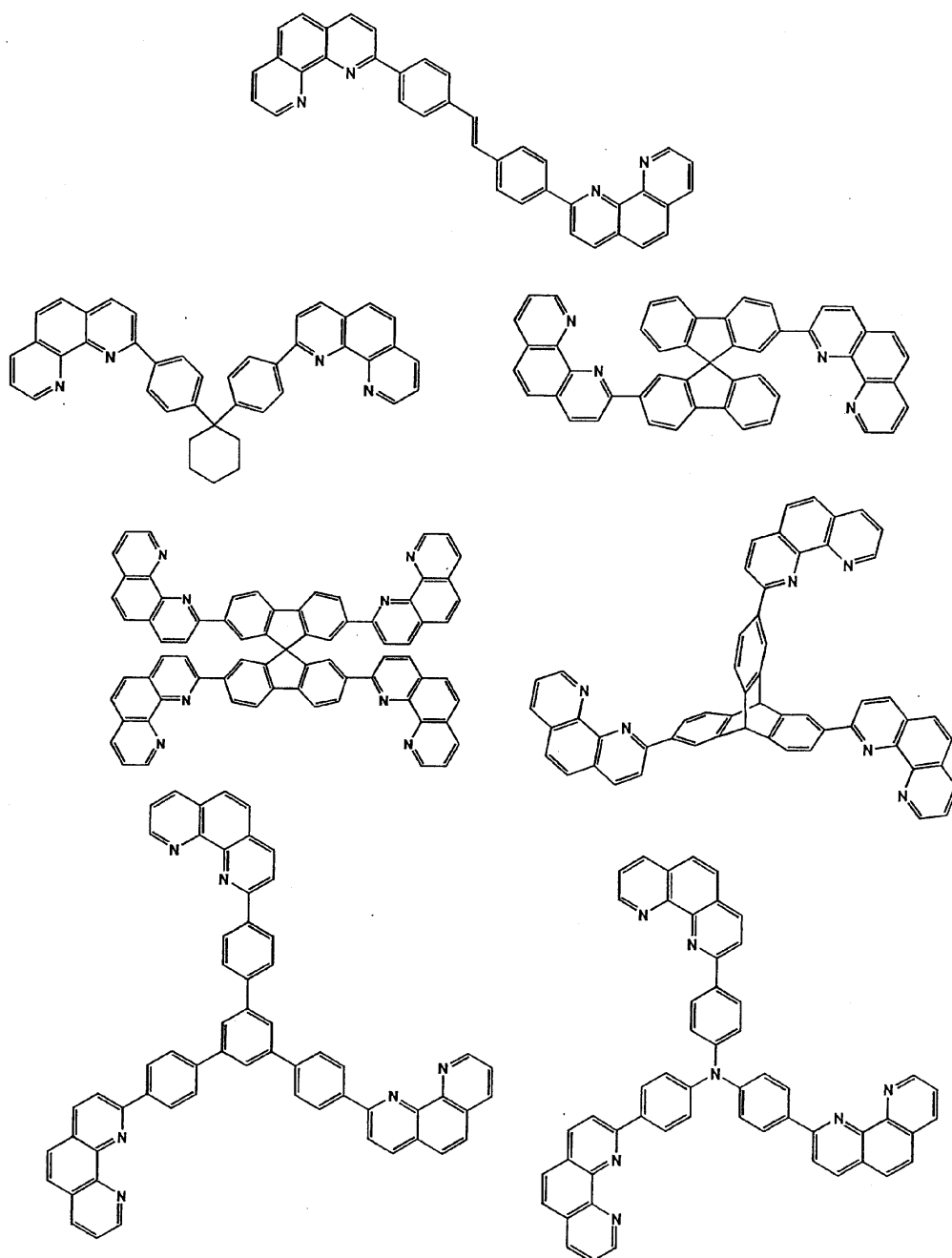
【 化 1 1 】

10

20

30

40



【 0 0 3 5 】

フェナントロリン骨格を有する有機蛍光体はドーパント材料として用いてもかまわないが、優れた電子輸送能を有することから、ホスト材料として好適に用いられる。

【 0 0 3 6 】

発光材料のホスト材料はフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体一種のみに限る必要はなく、複数のフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体を混合して用いたり、既知のホスト材料の一種以上をフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体と混合して用いてもよい。既知のホスト材料としては特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたアントラセン、フェナンスレン、ピレン、ペリレン、クリセンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ベンズオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、ベンズチアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、キノリノール誘導体と異なる配位子を組み合わせ

た金属錯体、オキサジアゾール誘導体金属錯体、ベンズアゾール誘導体金属錯体、クマリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、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。

【0037】

発光材料に添加するドーパント材料は、特に限定されるものではないが、具体的には従来から知られている、フェナンスレン、アントラセン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、ペリレン、ナフトピレン、ジベンゾピレン、ルブレンなどの縮合環誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、ジアザインダセン誘導体、フラン誘導体、ベンゾフラン誘導体、フェニルイソベンゾフラン、ジメシチルイソベンゾフラン、ジ(2-メチルフェニル)イソベンゾフラン、ジ(2-トリフルオロメチルフェニル)イソベンゾフラン、フェニルイソベンゾフランなどのイソベンゾフラン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、7-ジアルキルアミノクマリン誘導体、7-ピペリジノクマリン誘導体、7-ヒドロキシクマリン誘導体、7-メトキシクマリン誘導体、7-アセトキシクマリン誘導体、3-ベンズチアゾリルクマリン誘導体、3-ベンズイミダゾリルクマリン誘導体、3-ベンズオキサゾリルクマリン誘導体などのクマリン誘導体、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、ポリメチン誘導体、シアニン誘導体、オキソベンズアンスラセン誘導体、キサンテン誘導体、ローダミン誘導体、フルオレセイン誘導体、ピリリウム誘導体、カルボスチリル誘導体、アクリジン誘導体、ビス(スチリル)ベンゼン誘導体、オキサジン誘導体、フェニレンオキサイド誘導体、キナクリドン誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、フロピリジン誘導体、1,2,5-チアジアゾロピレン誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、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などがそのまま使用できるが、特にイソベンゾフラン誘導体が好適に用いられる。

【0038】

本発明において電子輸送性材料は、電界を与えられた電極間において負極からの電子を効率良く輸送することが必要で、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。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。

【0039】

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、正極からの正孔が再結合せずに負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くても、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。

【0040】

このような条件を満たす物質として、本発明におけるフェナントロリン骨格を有する有機蛍光体を挙げることができる。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、フェナントロリン骨格を有する有機蛍光体の中でも、置換基自身が三次元的立体構造を有するか、フェナントロリン骨格とのあるいは隣接置換基との立体反発により三次元的立体構造を有するもの、あるいは複数のフェナントロリン骨格を連結したものが好ましい。さらに、複数のフェナントロリン骨格を連結する場合、連結ユニット中に共役結合、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化合物がより好ましい。上記のフェナントロリン骨格を有する有

機蛍光体の具体例としては前記具体例（化番号 6 ~ 9）のような構造があげられるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 4 1 】

電子輸送材料はフェナントロリン骨格を有する有機蛍光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類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、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、オキサジアゾール誘導体、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、キノリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、トリアゾール誘導体、キノキサリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、などがあるが特に限定されるものではない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

10

【 0 0 4 2 】

以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、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。

20

【 0 0 4 3 】

本発明において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。

【 0 0 4 4 】

本発明において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が得られるようにするべきである。

30

【 0 0 4 5 】

本発明においてマトリクスとは、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。

40

【 0 0 4 6 】

本発明において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。

【 0 0 4 7 】

50

本発明においてバックライトとは、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、オーディオ機器、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バックライトは、薄型、軽量が特徴になる。

【0048】

【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。

【0049】

10

実施例 1

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"（フルウチ化学（株）製）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 5×10^{-5} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として4,4'-ビス（N-（m-トリル）-N-フェニルアミノ）ピフェニルを100nm蒸着した。次に発光材料として、2,9-ジ（フェニルビニル）-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを50nmの厚さに積層した。次に電子輸送材料として、2-（4-t-ブチルフェニル）-5-（4-ピフェニルイル）-1,3,4-オキサジアゾールを100nmの厚さに積層した。次にリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子からは、良好な発光が得られた。 実施例 2

発光材料として2,9-ジ（1-ナフチル）-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを用いた他は実施例1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良好な発光が得られた。

20

【0050】

実施例 3

30

発光材料として2,9-ジ（1-（2-メチルナフチル））-1,10-フェナントロリンを用いた他は実施例1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良好な発光が得られた。

【0051】

実施例 4

発光材料として2,9-ジ（2,4,6-トリメチルフェニル）-1,10-フェナントロリンを用いた他は実施例1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良好な発光が得られた。

【0052】

実施例 5

40

発光材料として2,9-ジ（4-t-ブチルフェニル）-1,10-フェナントロリンを用いた他は実施例1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良好な発光が得られた。

【0053】

実施例 6

各有機層を蒸着するまでの工程は実施例1と同様に行った。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として4,4'-ビス（N-（m-トリル）-N-フェニルアミノ）ピフェニルを150nm蒸着し、2,9-ジ（フェニルビニル）-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを50nmの厚さに蒸着した。

次に電子輸送材料として、2-（4-t-ブチルフェニル）-5-（4-ピフェニルイル

50

) - 1, 3, 4 - オキサジアゾールを 100 nm の厚さに積層した。次にリチウムを 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 5 × 5 mm 角の素子を作製した。ここでいう膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を真空セル内で 1 mA パルス駆動 (Duty 比 1/60、パルス時の電流値 60 mA) させたところ、発光が確認された。

【0054】

実施例 7

ITO 透明導電膜を 150 nm 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 × 40 mm に切断、フォトリソグラフィ法によって 300 μm ピッチ (残り幅 270 μm) × 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氣的接続を容易にするために 1.27 mm ピッチ (開口幅 800 μm) 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 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、まず正孔輸送材料として 4, 4' - ビス (N - (m - トリル) - N - フェニルアミノ) ビフェニルを 150 nm 蒸着し、2, 9 - ジ (フェニルビニル) - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリンを 50 nm の厚さに蒸着した。次に電子輸送材料として、2 - (4 - t - ブチルフェニル) - 5 - (4 - ビフェニルイル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾールを 100 nm の厚さに積層した。ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。次に厚さ 50 μm のコパール板にウエットエッチングによって 16 本の 250 μm の開口部 (残り幅 50 μm、300 μm 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 × 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。

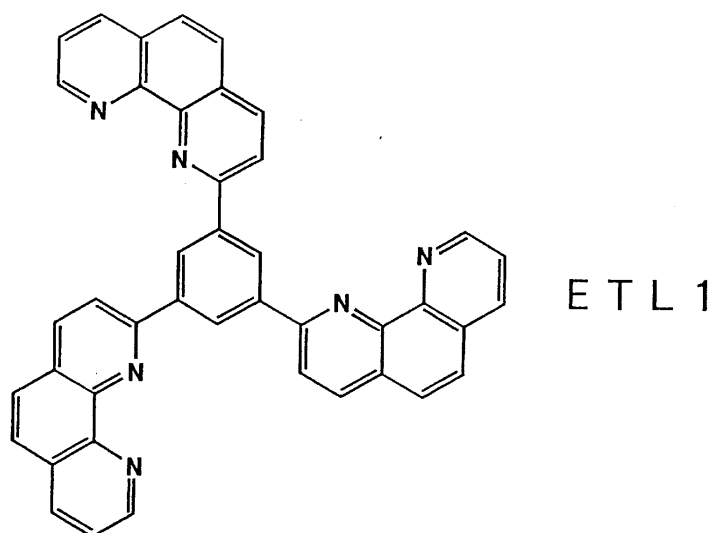
【0055】

実施例 8

各有機層を蒸着するまでの工程は実施例 1 と同様に行った。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 10 nm 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 50 nm 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 15 nm の厚さに、ついで電子輸送材料として下記に示す ETL1 を 35 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、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 4000 cd/m²、発光効率 は 2.0 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。

【0056】

【化 12】



10

【 0 0 5 7 】

比較例 1

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 8 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。

20

【 0 0 5 8 】

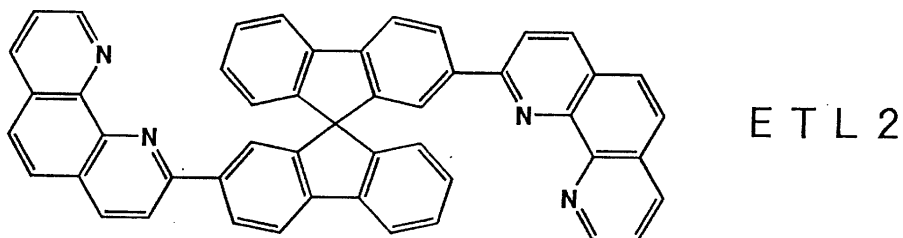
実施例 9

電子輸送材料として下記に示す ETL 2 を用いた以外は実施例 8 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。

30

【 0 0 5 9 】

【 化 1 3 】



40

【 0 0 6 0 】

実施例 10

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 - 3 a, 4 a - ジアザ - インダセンを用いて、ドーパントが 1.0 wt % になるように 15 nm の厚さに共蒸着した以外は実施例 8 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 615 nm のドーパント材料に基づく赤色発光が得られた。

【 0 0 6 1 】

50

比較例 2

電子輸送材料として A 1 q 3 を用いる以外は実施例 1 0 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、1 0 V の印加電圧で赤色発光は得られず、6 1 5 n m の発光ピーク波長と共に 5 3 5 n m の付近にショルダーピークを有する橙色発光となった。

【 0 0 6 2 】

【発明の効果】

本発明は、発光効率が高く、色純度に優れた、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 2 0 0 1 - 1 3 5 4 8 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 1 0 5 7 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 3 3 1 4 5 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 7 9 2 9 7 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 3 1 1 7 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 51/50
C09K 11/06
G09F 9/30
H01L 27/32
CA/REGISTRY(STN)