

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 7 月 31 日 (31.07.2008)

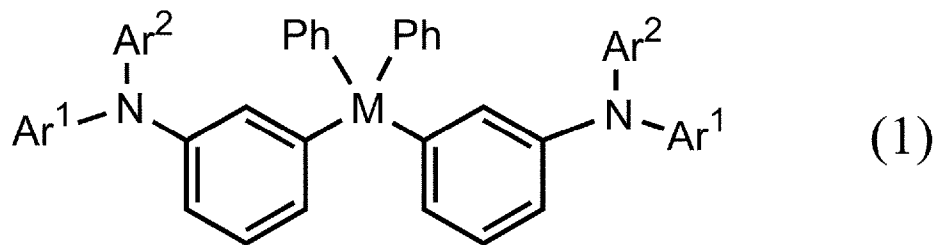
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/090907 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/10 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07F 7/30 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (74) 代理人: 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 1 2 号 S V A X T S ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/050856
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2008 年 1 月 23 日 (23.01.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-013200 2007 年 1 月 24 日 (24.01.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤村 整 (FUJIMURA, Osamu). 福永 謙二 (FUKUNAGA, Kenji). 本間 貴志 (HONMA, Takashi). 町田 利一 (MACHIDA, Toshikazu).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: BIS(3-ARYLAMINO)DIPHENYL METAL COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE CONTAINING THE METAL COMPOUND

(54) 発明の名称: ビス (3-アリールアミノ) ジフェニル金属化合物及び当該金属化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子



(57) Abstract: Disclosed is a blue phosphorescent light-emitting device improved in emission luminance and efficiency. Also disclosed is a material for such a blue phosphorescent light-emitting device. Specifically disclosed is a bis(3-arylamino)diphenyl metal compound represented by the following general formula (1). (In the formula, M represents a silicon atom or a germanium atom; and Ar¹ and Ar² may be the same or different and represent an aryl group or a heteroaryl group, wherein an arbitrary hydrogen atom may be substituted by a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkenyl group, an aryl group, an aralkyl group, an alkoxy group or an aryloxy group, or alternatively, adjacent Ar¹ and Ar² may be bonded together directly or through an ether bond, a thioether bond, an alkylene group, an oxaalkylene group or a thiaalkylene group.)

(57) 要約: 本発明の課題は、発光輝度及び効率の向上した青色リン光発光素子及びその材料を提供することにある。本発明の課題は、一般式 (1): (式中、Mはケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を表す。Ar¹、Ar²は同一もしくは異なっていても良く、アリール基又は複素アリール基を表し、その任意の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、またはアリーロキシ基で置換されていても良く、また隣接したAr¹、Ar²が直接、又はエーテル結合、チオエーテル結合、アルキレン基、オキサアルキレン基、もしくはチアアルキレン基を介して結合していても良い。) で示されるビス (3-アリールアミノ) ジフェニル金属化合物によって解決される。



WO 2008/090907 A1

明 細 書

ビス(3-アリアルアミノ)ジフェニル金属化合物及び当該金属化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は電界発光素子(エレクトロルミネッセンス素子)に関する。有機エレクトロルミネッセンス素子は、例えば、壁掛けテレビや携帯電話のフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト、又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

背景技術

[0002] 近年、低電圧で高輝度発光が可能である有機エレクトロルミネッセンス素子は、次世代の表示素子としてその開発が検討されている(例えば、非特許文献1及び2参照)。しかしながら、フルカラーディスプレイに必要な青色リン光発光素子に関しては、発光特性が十分ではなく、発光輝度及び効率の向上が求められている。

非特許文献1:「2006アドバンスドマテリアルR&D Report」、富士キメラ総研、2006年

非特許文献2:時任静士著、「有機ELディスプレイ」、オーム社、2004年

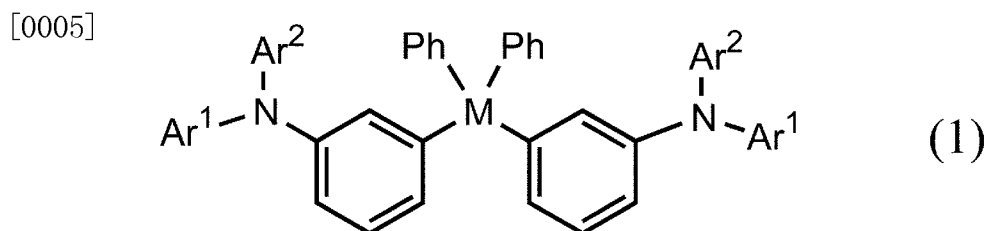
発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 本発明の課題は、即ち、上記問題点を解決し、発光輝度及び効率の向上した青色リン光発光素子及びその材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明の課題は、一般式(1):



[0006] (式中、MはSiもしくはGe原子を表す。Ar¹、Ar²は、同一もしくは異なっていても良く

、アリール基又は複素アリール基を表し、その任意の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基で置換されていても良く、また隣接した Ar^1 、 Ar^2 が、直接、又はエーテル結合、チオエーテル結合、アルキレン基、オキサアルキレン基、もしくはチアアルキレン基を介して結合していても良い。）

で示されるビス(3-アリールアミノ)ジフェニル金属化合物によって解決される。

[0007] 本発明の課題は、又、一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、少なくとも発光層に前記金属化合物を含有す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によっても解決される。

発明の効果

[0008] 本発明により、発光輝度及び効率の向上した青色リン光発光素子及びその材料を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例3、4、及び比較例1の青色リン光有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度-輝度曲線である。

[図2]実施例3、4、及び比較例1の青色リン光有機エレクトロルミネッセンス素子のピーク輝度におけるELスペクトルである。

[図3]実施例3、4、及び比較例1の青色リン光有機エレクトロルミネッセンス素子構造であり、1:ガラス基板、2:ITO透明電極、3:ホール輸送層、4:発光層、5:ホールブロック層、6:電子輸送層、7:アルミニウム電極を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明のビス(3-アリールアミノ)ジフェニル金属化合物は、前記の一般式(1)で示される。その一般式(1)において、 Ar^1 及び Ar^2 は、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基等の炭素数6~14のアリール基;フリル基、チオフェニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、ピリジル基、チアゾリル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリル基、及びキノキサリル基等の炭素数4~10の複素アリール基が挙げられる。又、Mは、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子

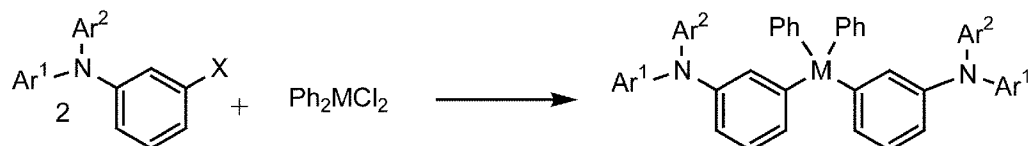
を示す。

- [0011] 上記のアリール基もしくは複素アリール基の任意の水素原子は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基で置換されていても良く、また隣接したAr同士(Ar¹及びAr²)が直接、又はエーテル結合、チオエーテル結合、アルキレン基、オキサアルキレン基、もしくはチアアルキレン基を介して結合していても良い。
- [0012] 前記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。
- [0013] 前記アルキル基としては、炭素数1～20、特に炭素数1～12のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、及びドデシル基等が挙げられる。なお、これら置換基は、その異性体も含む。
- [0014] 前記シクロアルキル基としては、炭素数5～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。
- [0015] 前記アルケニル基としては、炭素数2～20、特に炭素数2～12のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、及びドデセニル基等が挙げられる。なお、これら置換基は、その異性体も含む。
- [0016] 前記アリール基としては、炭素数6～12のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基(及びその異性体)、キシリル基(及びその異性体)、ナフチル基(及びその異性体)、及びジメチルナフチル基(及びその異性体)等が挙げられる。
- [0017] 前記アラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、及びビフェニルメチル基などが挙げられる。
- [0018] 前記アルコキシ基としては、炭素数1～10のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンタノキシ基、ヘキサノキシ基、ヘプタノキシ基、オクタノキシ基、ノナノキシ基、及びデカノキシ基等が挙げられる。なお、

これら置換基は、その異性体も含む。

- [0019] 前記アリールオキシ基としては、炭素数6～14のアリールオキシ基が好ましく、フェノキシ基、トリロキシ基、キシリロキシ基、ナフトキシ基、及びジメチルナフトキシ基等が挙げられる。なお、これら置換基は、その異性体も含む。
- [0020] 前記アルキレン基としては、炭素数1～6のアルキレン基が好ましく、メチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンタメチレン基、及びヘキサメチレン基があげられる。
- [0021] 前記オキサアルキレン基としては、炭素数1～5のオキサアルキレン基が好ましく、オキサメチレン基、オキサプロピレン基、オキサブチレン基、オキサペンタメチレン基、オキサヘキサメチレン基、ジオキサメチレン基、ジオキサプロピレン基、ジオキサブチレン基、ジオキサペンタメチレン基、及びジオキサヘキサメチレン基があげられる。なお、これら置換基は、その異性体も含む。
- [0022] 前記チアアルキレン基としては、炭素数1～5のチアアルキレン基が好ましく、チアメチレン基、チアプロピレン基、チアブチレン基、チアペンタメチレン基、チアヘキサメチレン基、ジチアメチレン基、ジチアプロピレン基、ジチアブチレン基、ジチアペンタメチレン基、及びジチアヘキサメチレン基があげられる。なお、これら置換基は、その異性体も含む。
- [0023] 上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、及びアリールオキシ基、並びに隣接した Ar^1 及び Ar^2 を連結するアルキレン基、オキサアルキレン基、及びチアアルキレン基は、更にその炭素原子に結合している水素原子が、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基又はジアルキルアミノ基等で置換されていても良い。これらの置換基は、前記の Ar^1 及び Ar^2 の置換基として定義されているものと同様のものが挙げられる。
- [0024] 本発明で使用される化合物は例えば、下記の反応工程式(1)に示すように、アニリン化合物とジクロロジフェニル金属化合物とを反応させることによって製造することができる。

[0025] [反応工程式(1)]



[0026] (式中、XはLiもしくはMgYを示す(Yは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を示す)。Ar¹、Ar²及びMは、前記と同義である。)

[0027] なお、ジクロロジフェニル金属化合物は、例えば、公知の方法により製造することができる(「実験科学講座第4版、25巻、有機合成VII」、丸善、1991年)。

[0028] 本発明で示されるビス(3-アリールアミノ)ジフェニル金属化合物の好ましい態様としては、ビス[3-(N-カルバゾリル)フェニル]ジフェニルシラン及びビス[3-(N-カルバゾリル)フェニル]ジフェニルゲルマンが挙げられる。

[0029] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、一対の電極間に単層もしくは多層の有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、少なくとも発光層が前記式(1)で表わされる化合物を含有することを特徴とする。また、ここで有機化合物層は、発光層、電子注入層、もしくは正孔輸送層であり、前記式(1)で表わされる化合物は発光層に加えて電子注入層、正孔輸送層に含有されても良い。

[0030] 単層型の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陽極と陰極との間に発光層を有する。発光層は、発光材料を含有し、更に、陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるための正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。

[0031] なお、前記式(1)で表わされる化合物の発光層への添加量は、濃度5～98重量%である。

[0032] この有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することもできる。更に、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電

子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機化合物層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

[0033] 前記式(1)で表わされる化合物と共に発光層に使用する材料としては、リン光発光を得るために、各種イリジウム、白金、金、オスミウム、ルテニウム等の中心金属を有するリン光性錯体色素の添加が不可欠である。

[0034] このほかに発光層に添加できる発光材料もしくはホスト材料としては、各種カルバゾール誘導体、縮合多環芳香族(アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、ペンタセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、ルブレン及びそれらの誘導体等)、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、キノリルアセチレン金属錯体、キノキサリルアセチレン金属錯体、キナゾリルアセチレン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられる。

[0035] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において使用できる公知の正孔注入材料の中で、更に効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体的な態様は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン(以下、TPDと記載)、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) -1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) -N, N' - (4-n-ブチルフェニル) -フェナントレン-9, 10-ジアミン、1, 1'-ビス[4-(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定され

るものではない。

[0036] フタロシアニン(Pc)誘導体の具体的な態様は、 H_2Pc 、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、 Cl_2SiPc 、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

[0037] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、更に効果的な公知の電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体的な態様は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(以下、Alq₃と記載。)、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0038] また、含窒素五員環誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP(ここでPOPOPは1, 4-ビス(5-フェニルオキサゾール-2-イル)ベンゼンを表す。)、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-t

ert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-ターシャリブチルフェニル-1,2,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0039] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、電荷注入性向上のために発光層と電極との間に無機化合物層を設けることもできる。

[0040] この無機化合物層としては、LiF、 Li_2O 、RaO、SrO、 BaF_2 、 SrF_2 等の、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のフッ化物、酸化物等が挙げられる。

[0041] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極に使用される導電性材料としては、仕事関数が4eV前後より大きいもの、例えば、炭素原子、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム及びそれらの合金、ITO(酸化インジウムに酸化スズを5~10%添加した物質)基板、NESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、更にポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂を用いることが出来る。ただし、陽極に使用される導電性材料の仕事関数が当該素子の陰極に使用される導電性材料の仕事関数より0.1eV以上大きなものを用いることが望ましい。

[0042] 陰極に使用される導電性物質としては、仕事関数が4eV前後より小さいもの例えば、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等又はそれらの合金が用いられる。ここで合金とは、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が挙げられる。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、特に限定されない。ただし、陰極に使用されるこれらの導電性材料の仕事関数は当該素子の陽極に使用される導電性材料の仕事関数より0.1eV以上小さいものを用いることが望ましい。

[0043] 陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

[0044] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも一方の面が素子の発光波長領域において透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。

[0045] 透明電極は、前記の導電性材料を使用して、蒸着あるいはスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定して得られる。

- [0046] 発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。
- [0047] 基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば特に限定されるものではないが、ガラス基板あるいは透明性樹脂フィルムが挙げられる。
- [0048] 透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。
- [0049] 本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けるか、或いは、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することもできる。
- [0050] また、有機エレクトロルミネッセンス素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、あるいはスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかを適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、通常膜厚は5nm～10 μ mの範囲であり、更には10nm～0.2 μ mの範囲が好ましい。
- [0051] 湿式成膜法の場合、各層上に前記式(1)で表わされる化合物を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒に溶解又は分散させて薄膜を調製することができる。
- [0052] 乾式成膜法としては、真空蒸着が好ましく、真空蒸着装置を用い、真空度 2×10^{-3} Pa以下、基板温度を室温にして、蒸着セルに入れた本発明の前記式(1)で表わされる芳香族置換基を有する有機ゲルマニウム化合物を加熱し、該材料を蒸発させることにより薄膜を調製することができる。このとき、蒸着源の温度をコントロールするために、蒸着セルに接触させた熱電対や非接触の赤外線温度計等が好適に用いられ

る。また蒸着量をコントロールするために蒸着膜厚計が好適に用いられる。

- [0053] 蒸着膜厚計としては、蒸着源に対向して設置された水晶振動子を用い、前記水晶振動子表面に付着した蒸着膜の重量を該振動子の発振周波数の変化から計測し、この計測重量から膜厚をリアルタイムに求める形式のものが好適に用いられる。

前記式(1)で表わされる化合物と発光材料もしくは他のホスト材料の共蒸着は、それぞれに蒸着源を用い、且つ温度をそれぞれ独立に制御することによって行うことができる。

- [0054] ここで、いずれの有機薄膜層も、成膜性向上、膜のピンホール防止等のためポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース及びそれらの共重合体等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂などの樹脂、あるいは酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等の添加剤を使用することができる。

実施例

- [0055] 以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

実施例1 (ビス[3-(N-カルバゾリル)フェニル]ジフェニルシラン)の合成

25mlのシュレンク管内をアルゴンガスにて置換し、N-(3-ブロモフェニル)カルバゾール0.68g(2.1mmol)とTHF(8ml)を加えてドライアイス-メタノールバスにて-78℃に冷却する。t-ブチルリチウム/n-ペンタン溶液 2.59ml(1.7M, 4.4mmol)を滴下し、同温度で30分攪拌した後、ジフェニルジクロロシラン 210 μ l(1.0mmol)を加える。同温度でさらに10分攪拌した後、0℃に昇温し、同温度で4時間攪拌した。反応混合物を水100mlに加え、塩化メチレン(30ml $\times$ 1、10ml $\times$ 2)で抽出し、エバポレーターで溶媒を減圧留去した。反応粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=100/0 $\sim$ 20/1)によって精製することで、目的物を白色固体として0.53g得た。(収率80%)

- [0056] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ : 8.12–8.08(m, 4H), 7.83–7.82(m, 2H), 7.71–7.62(m, 10H), 7.46–7.39(m, 6H), 7.34–7.20(m, 12H)

FAB-MS (M/e): 666 (M^+)

EA: 観測値 C: 86.34, H: 5.21, N: 4.18

理論値 C: 86.45, H: 5.14, N: 4.20

[0057] 実施例2(ビス[3-(N-カルバゾリル)フェニル]ジフェニルゲルマンの合成)

25mlのシュレンク管内をアルゴンガスにて置換し、N-(3-ブロモフェニル)カルバゾール0.68g(2.1mmol)とTHF(8ml)を加えてドライアイス-メタノールバスにて-78°Cに冷却する。t-ブチルリチウム/n-ペンタン溶液 2.59ml(1.7M, 4.4mmol)を滴下し、同温度で30分攪拌した後、ジフェニルジクロロゲルマン 222 μ l(1.0mmol)を加える。同温度でさらに10分攪拌した後、0°Cに昇温し、同温度で2時間攪拌した。反応混合物を水100mlに加え、塩化メチレン(30ml×1、10ml×2)で抽出し、エバポレーターで溶媒を減圧留去した。反応粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン/酢酸エチル=100/0~20/1)によって精製することで、目的物を白色固体として0.57g得た。(収率81%)

[0058] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ : 8.12-8.09(m, 4H), 7.80-7.79(m, 2H), 7.67-7.61(m, 10H), 7.44-7.40(m, 6H), 7.36-7.21(m, 12H)
FAB-MS (M/e): 712 (M^+)

EA: 観測値 C: 80.84, H: 4.87, N: 3.85

理論値 C: 81.04, H: 4.82, N: 3.94

[0059] 実施例3(ビス[3-(N-カルバゾリル)フェニル]ジフェニルシランを発光層に有する青色リン光有機エレクトロルミネッセンス素子の作製)

イーエッチシー製インジウム錫酸化物(以下ITOと略す)被膜付きガラスを透明電極基板として用い、アルバック機工製真空蒸着装置を使用して、同基板上に 2×10^{-3} Pa以下の真空度で、(1,1-ビス[4-(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(以下TAPCと略す)からなるホール輸送層3を膜厚40nm、ビス[3-(N-カルバゾリル)フェニル]ジフェニルシラン(2)中に既知の青色リン光発光材料であるビス[(4,6-ジフルオロフェニル)ピリジナト-N, C²](ピコリナト)イリジウム(以下FIrpicと略す)を5.3重量%含む発光層4を膜厚30nm、3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-tert-ブチルフェニル-1,2,4-トリアゾール(昇華精製品・以下TAZと略す

)からなるホールブロック層5を30nm、フッ化リチウム(以下LiFと略す)からなる電子輸送層6を0.5nm、電極7としてアルミニウム(Al)を100nm、順次真空蒸着させてエレクトロルミネッセンス素子を作製した。

なお、真空蒸着は、基板に対向して置かれた坩堝に原料を仕込み、坩堝ごと原料を加熱することによって行った。

前記素子のITO電極2を正極、Al電極7を負極として通電し、電極間電圧を上げていくと、+6V付近から素子は肉眼ではっきりと分かる程度の青色発光を開始し、+21Vにおいて $1880\text{cd}/\text{m}^2$ で発光した。この素子の発光に係る電流の効率を以下の式で求めた。

[0060] 電流効率=(単位面積当りの発光輝度)/(単位面積当り電流密度)

[0061] このようにして求めた電流効率は、+20Vで $3.91\text{cd}/\text{A}$ であった。

[0062] この素子の発光色を、プレサイズゲージ製有機EL評価装置を用いて評価した。電極間電圧+21Vにおいて得られたスペクトルより、JIS Z8701によって求めた色度座標の値は $x=0.16$, $y=0.33$ であった。

[0063] 実施例4(ビス[3-(N-カルバゾリル)フェニル]ジフェニルゲルマンを発光層に有する青色リン光有機エレクトロルミネッセンス素子の作製)

イーエッチシー製ITO被膜付きガラスを透明電極基板として用い、アルバック機工製真空蒸着装置を使用して、同基板上に $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以上の真空度で、TAPCからなるホール輸送層3を膜厚40nm、ビス[3-(N-カルバゾリル)フェニル]ジフェニルゲルマン(3)中にFIrpicを4.9重量%含む発光層4を膜厚30nm、TAZからなるホールブロック層5を30nm、LiFからなる電子輸送層6を0.5nm、電極7としてアルミニウム(Al)を100nm、順次真空蒸着させてエレクトロルミネッセンス素子を作製した。

[0064] なお、真空蒸着は、基板に対向して置かれた坩堝に原料を仕込み、坩堝ごと原料を加熱することによって行った。

[0065] 前記素子のITO電極2を正極、Al電極7を負極として通電し、電極間電圧を上げていくと、+4V付近から素子は肉眼ではっきりと分かる程度の青色発光を開始し、+22Vにおいて $3530\text{cd}/\text{m}^2$ で発光した。この素子の発光に係る電流の効率を実施例3記載の式1によって求めたところ、電流効率は+15Vで $7.65\text{cd}/\text{A}$ であった。

[0066] この素子の発光色を、プレサイズゲージ製有機EL評価装置を用いて評価した。電極間電圧+22Vにおいて得られたスペクトルより、JIS Z8701によって求めた色度座標の値は $x=0.16$, $y=0.34$ であった。

[0067] 比較例1(1, 3-ビス(N-カルバゾリル)ベンゼン(既存発光層用材料)を発光層に有する青色リン光有機エレクトロルミネッセンス素子の作製)

イーエッチシー製ITO被膜付きガラスを透明電極基板として用い、アルバック機工製真空蒸着装置を使用して、同基板上に 2×10^{-3} Pa以下の真空度で、TAPCからなるホール輸送層3を膜厚40nm、既存発光層材料である1, 3-ビス(N-カルバゾリル)ベンゼン(以下mCPと略す)中にFIrpicを5.4重量%含む発光層4を膜厚31nm、TAZからなるホールブロック層5を30nm、LiFからなる電子輸送層6を0.5nm、電極7としてアルミニウム(Al)を100nm、順次真空蒸着させてエレクトロルミネッセンス素子を作製した。

[0068] なお、真空蒸着は、基板に対向して置かれた坩堝に原料を仕込み、坩堝ごと原料を加熱することによって行った。

[0069] 前記素子のITO電極2を正極、Al電極7を負極として通電し電極間電圧を上げていくと、+5V付近から素子は肉眼ではっきりと分かる程度の青色発光を開始し、+21Vにおいて 1330 cd/m^2 で発光した。この素子の発光に係る電流の効率を実施例3の式1に従って求めたところ、電流効率は+19Vで 2.85 cd/A であった。

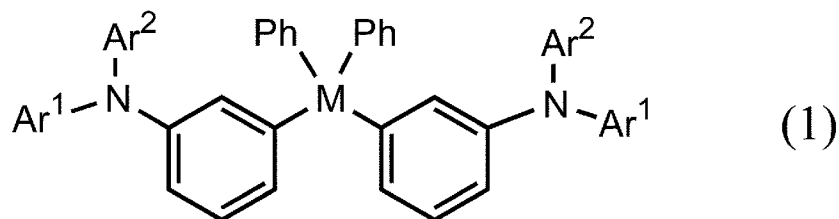
この素子の発光色を、プレサイズゲージ製有機EL評価装置を用いて評価した。電極間電圧+21Vにおいて得られたスペクトルより、JIS Z8701によって求めた色度座標の値は $x=0.17$, $y=0.34$ であった。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明は電界発光素子(エレクトロルミネッセンス素子)に関する。有機エレクトロルミネッセンス素子は、例えば、壁掛けテレビや携帯電話のフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト、又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

請求の範囲

[1] 一般式(1):

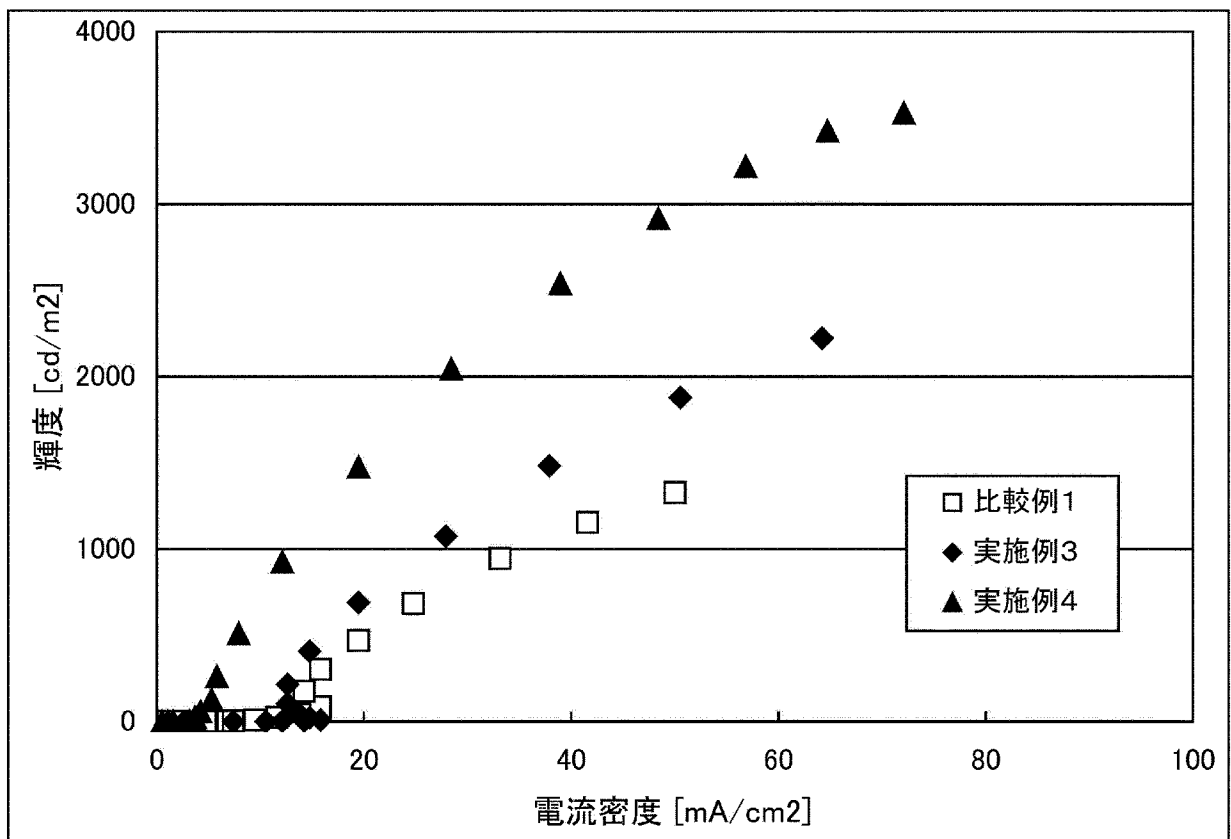


(式中、Mはケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を表す。Ar¹、Ar²は同一もしくは異なっても良く、アリール基又は複素アリール基を表し、その任意の水素原子がハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基で置換されていても良く、また隣接したAr¹、Ar²が直接、又はエーテル結合、チオエーテル結合、アルキレン基、オキサアルキレン基、もしくはチアアルキレン基を介して結合していても良い。)

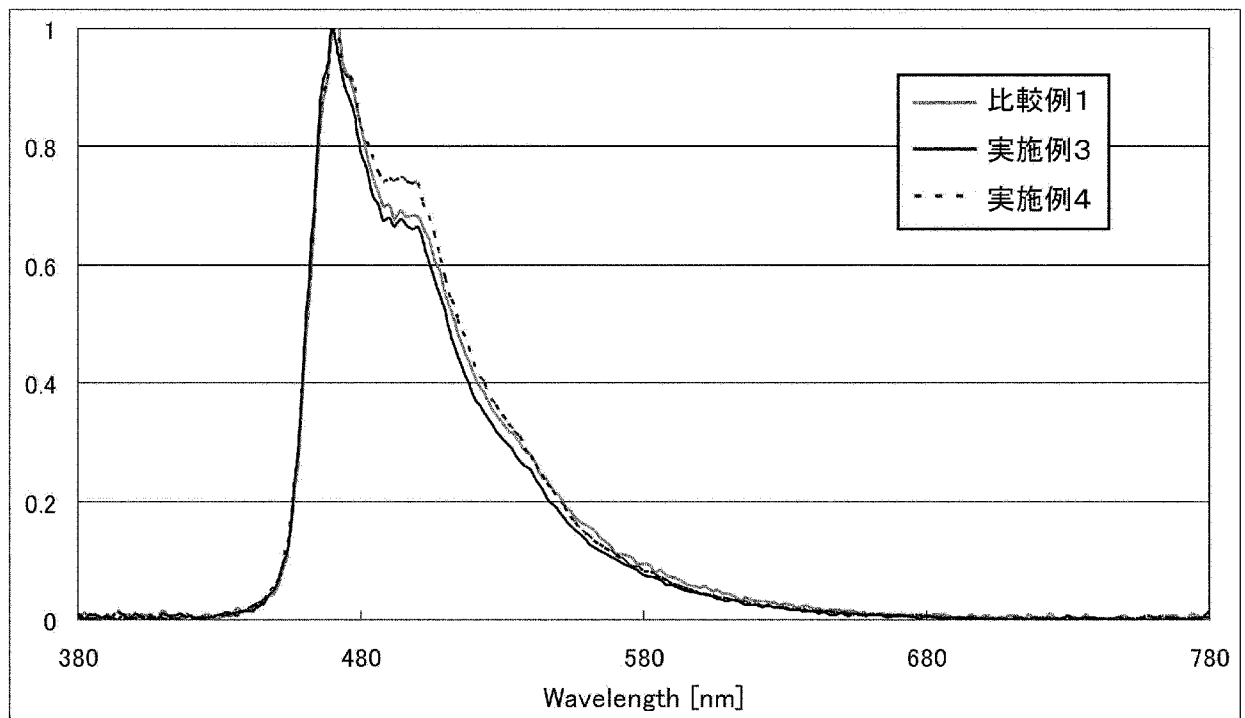
で示されるビス(3-アリールアミノ)ジフェニル金属化合物。

- [2] 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、少なくとも発光層に請求項1で表される金属化合物を含有す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。
- [3] ビス(3-アリールアミノ)ジフェニル金属化合物が、ビス[3-(N-カルバゾリル)フェニル]ジフェニルシラン及びビス[3-(N-カルバゾリル)フェニル]ジフェニルゲルマンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、請求項1記載のビス(3-アリールアミノ)ジフェニル金属化合物。
- [4] 一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄層を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子であって、少なくとも発光層に請求項3で表される金属化合物を含有す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。

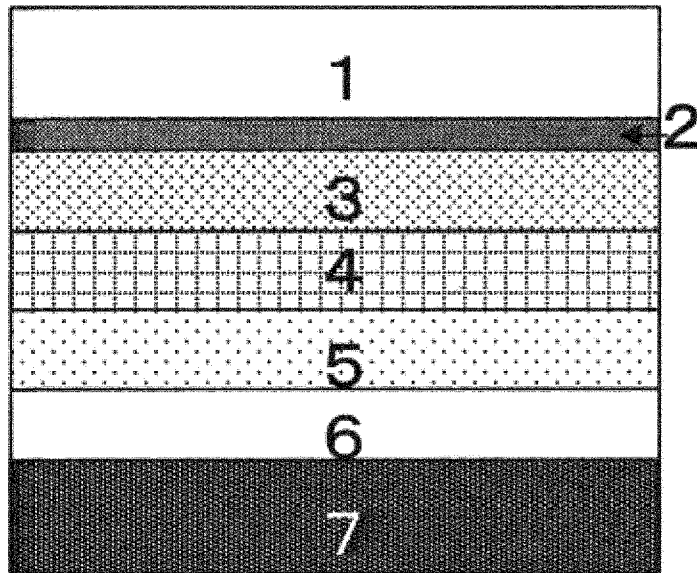
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/050856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/10(2006.01)i, C07F7/30(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07F7/10, C07F7/30, C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/0115674 A1 (Au Optonics Corp.), 01 June, 2006 (01.06.06), Claims; Par. Nos. [0020], [0027] & CN 1620210 A	1-4
A	JP 2005-306864 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 November, 2005 (04.11.05), & US 2005/214572 A1	1-4
A	JP 2005-220088 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 18 August, 2005 (18.08.05), (Family: none)	1-4
A	JP 2005-97301 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 14 April, 2005 (14.04.05), & US 2005/064238 A1 & CN 1600787 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 February, 2008 (18.02.08)

Date of mailing of the international search report
26 February, 2008 (26.02.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07F7/10(2006.01)i, C07F7/30(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07F7/10, C07F7/30, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 2006/0115674 A1 (Au Optronics Corp.) 2006.06.01, 特許請求の範囲、[0020]、[0027] & CN 1620210 A	1-4
A	JP 2005-306864 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.11.04, & US 2005/214572 A1	1-4
A	JP 2005-220088 A (ケミプロ化成株式会社) 2005.08.18, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2005-97301 A (三星エスディアイ株式会社) 2005.04.14, & US 2005/064238 A1 & CN 1600787 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 2 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 2 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

本堂 裕司

4 H

9 0 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3