

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3604596号
(P3604596)**

(45) 発行日 平成16年12月22日(2004.12.22)

(24) 登録日 平成16年10月8日(2004.10.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

H 0 5 B 33/14**H 0 5 B 33/14****B****C 0 9 K 11/06****C 0 9 K 11/06****6 5 5**

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-247449
 (22) 出願日 平成11年9月1日(1999.9.1)
 (65) 公開番号 特開2001-76876(P2001-76876A)
 (43) 公開日 平成13年3月23日(2001.3.23)
 審査請求日 平成16年1月7日(2004.1.7)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000155908
 株式会社林原生物化学研究所
 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号
 (73) 特許権者 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1
 番地の1
 (74) 代理人 100108486
 弁理士 須磨 光夫
 (72) 発明者 早月 真
 岡山県都窪郡早島町996番地の28
 (72) 発明者 神宝 昭
 岡山県邑久郡牛窓町長浜2473番地の3
 (72) 発明者 菅 貞治
 岡山県玉野市宇野8丁目1番7号
 最終頁に続く

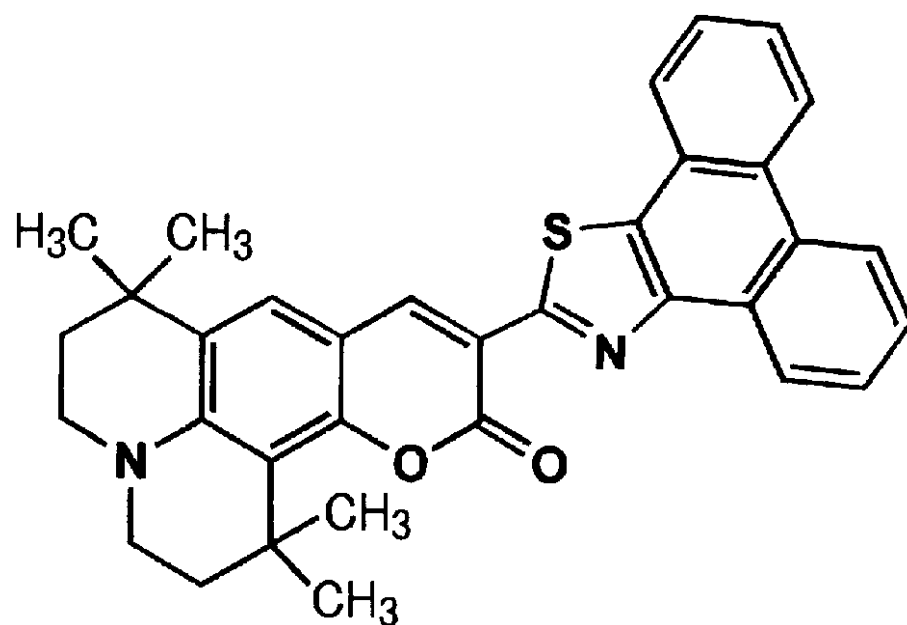
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

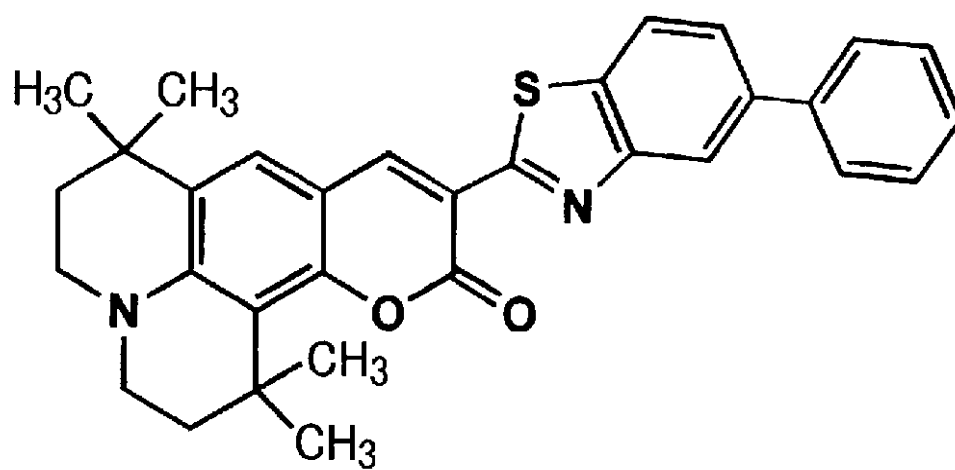
化4乃至化7のいずれかで表されるクマリン誘導体の1種または複数を含んでなる有機電界発光素子。

【化 4】



10

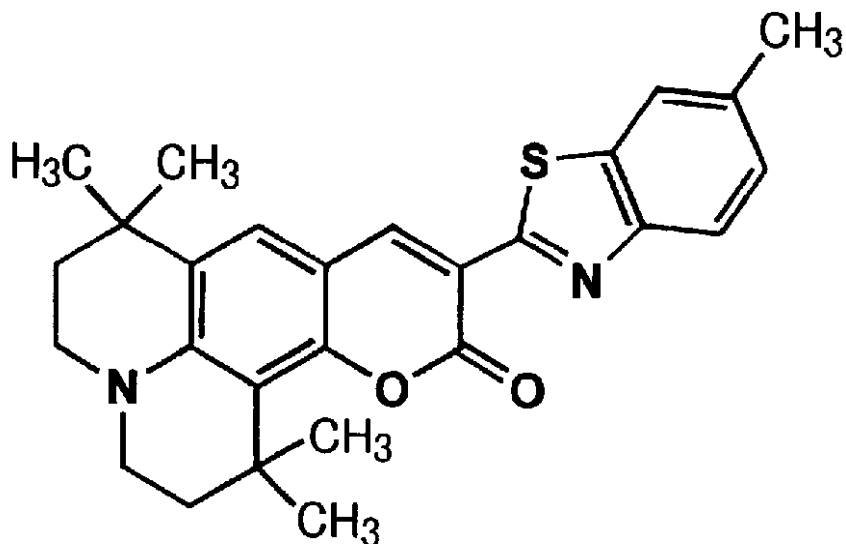
【化 5】



20

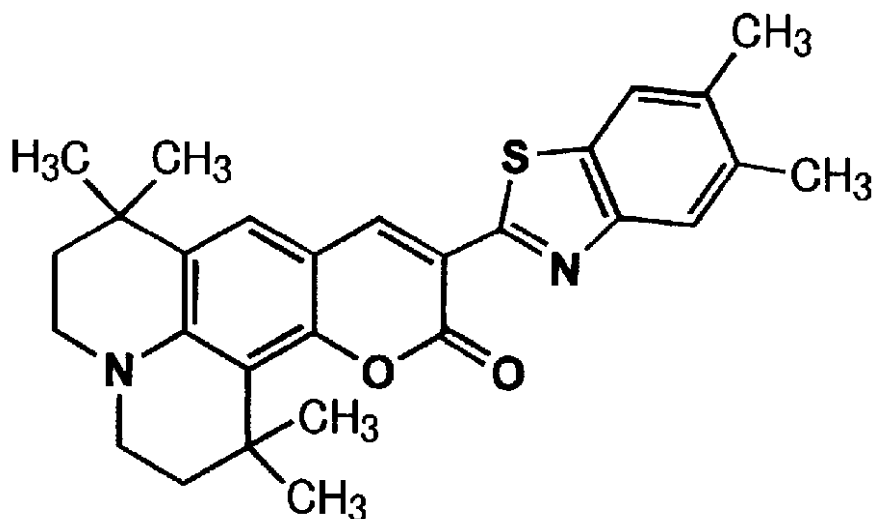
30

【化 6】



10

【化 7】



20

30

【請求項 2】

化 4 乃至化 7 のいずれかで表されるクマリン誘導体を発光剤として含んでなる請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】

単層型又は積層型である請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いる発光体。

40

【請求項 5】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子を用いる情報表示機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電界発光素子（以下、「有機 EL 素子」と略記する。）に関するものであり、詳細には、クマリン誘導体を含んでなる新規な有機 EL 素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

50

情報化時代と形容される昨今にあっては、できるだけ多くの情報を正確且つ快適に表示すべく、情報表示素子への革新的要求は止まるところを知らない。現在、コンピューター端末機やテレビジョン受像機などの比較的大型の情報表示機器においては、主として、ブラウン管が用いられているけれども、ブラウン管は体積、重量ともに大きく、動作電圧も高いので、民生用機器や携帯性を重視する小形の機器には適さない。小形機器には、もっと薄く、軽量の平板状であって、動作電圧が低く、消費電力の小さいものが必要とされる。現在では、液晶素子が、動作電圧が低く、消費電力が比較的小さい点を買われて、多方面で頻用されるようになった。しかしながら、液晶素子を用いる情報表示機器は、見る角度によってコントラストが変わるので、ある角度の範囲で読み取らないと明瞭な表示が得られないいうえに、通常、バックライトを必要とするので、消費電力がそれほど小さくならないという問題がある。これらの問題を解決する表示素子として登場したのが有機ＥＬ素子である。

10

【０００３】

有機ＥＬ素子は、通常、陽極と陰極との間に発光剤を含有する薄膜を介挿してなり、その陽極と陰極との間に直流電圧を印加して薄膜に正孔及び電子をそれぞれ注入し、それらを互いに再結合させることによって発光剤の励起状態を作出し、その励起状態が基底状態に戻るときに放出される蛍光や燐光などの発光を利用する発光素子である。有機ＥＬ素子は、適切なホスト発光剤を選択するとともに、そのホスト発光剤に組合せるゲスト発光剤（ドーパント）を変更することにより、発光の色調を適宜に変えることができる特徴がある。また、ホスト発光剤とゲスト発光剤の組合せによっては、発光の輝度と寿命を大幅に向

20

【０００４】

これまで、緑色域で発光する有機ＥＬ素子においては、ホスト発光剤とゲスト発光剤との配合による発光効率の改善が報告されている。例えば、トリス（８－ヒドロキシキノリン）アルミニウムをホスト発光剤として用い、これに、極微量のキナクリドンやクマリンなどの他の色素をゲスト発光剤としてドーピングすることにより、緑色の発光効率が改善できるとの報告がある。しかしながら、このような有機ＥＬ素子も、実用上、発光効率や素子の寿命の点でなお不充分であり、効率及び信頼度がさらに改善された有機ＥＬ素子の開発が

30

【０００５】

さらに、有機ＥＬ素子を廉価に供給するには、単に、素子全体の構造を簡素化したり、製造の際の蒸着操作を容易ならしめるというだけではなく、ゲスト発光剤によるドーピングを本質的に必要としない発光剤を見出すことが肝要である。有機ＥＬ素子に用いる発光剤については、従来より諸種の提案がなされているけれども、上述のごとき諸要件を充足する化合物は未だ見出されていない。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、可視領域、とりわけ、緑色域における発光の色純度がよく、発光効率と耐久性に優れた有機ＥＬ素子とその用途を提供することにある。

40

【０００７】

【課題を解決するための手段】

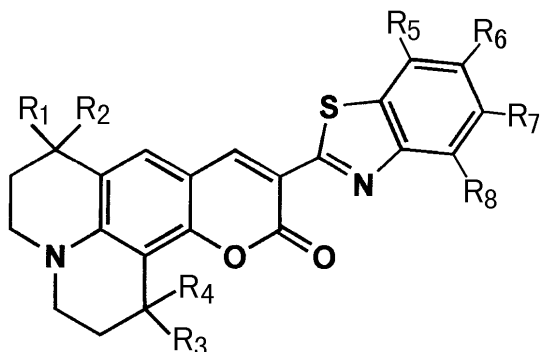
この課題を解決すべく、本発明者らが鋭意研究し、検索した結果、置換基を有することあるベンゾチアゾリルを３位に有し、かつ、６乃至８位の炭素を含んでユロリジン環を形成してなる一連のクマリン誘導体は、可視領域に顕著な発光能を有し、有機ＥＬ素子における発光剤として極めて有用であることを見出した。さらに、斯かるクマリン誘導体を含んでなる有機ＥＬ素子は、直流電圧を印加すると、色純度に優れた発光を効率良く、しかも、長期間に亘って持続することを確認した。この発明は、上記のクマリン誘導体の産業上有用な特性の新規な発見に基づくものである。

50

【発明の実施の形態】

【 0 0 0 9 】

【化 1】



10

化 1 において、 R_1 乃至 R_4 は、それぞれ独立に、アルキル基又はアルコキシ基を表す。 R_1 乃至 R_4 がアルキル基である場合の鎖長としては、炭素数 3 まで、通常、炭素数 1 又は 2 のメチル基及びエチル基から選択される。アルコキシ基としては、炭素数 3 まで、通常、炭素数 1 又は 2 のメトキシ基及びエトキシ基が選択される。

20

さらに、化 1 において、R₅ 乃至 R₈ は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、アリール基、アルキル基、アルコキシ基、複素環基あるいは多環式芳香族炭化水素基を表し、その複素環基は置換基を有していてもよく、また、R₅ 乃至 R₈ は縮合環を形成していてもよい。個々のアリール基としては、例えば、フェニル基、ジフェニル基及びターフェニル基などが挙げられ、また、アルキル基としては、炭素数 3 まで、通常、炭素数 1 又は 2 のメチル基及びエチル基から選択される。アルコキシ基としては、炭素数 3 まで、通常、炭素数 1 又は 2 のメトキシ基及びエトキシ基から選択される。複素環基としては、酸素原子、硫黄原子及びノ又は窒素原子を 1 個以上含むものが望ましく、個々の複素環基としては、例えば、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基及びナフトチアゾリル基などが挙げられる。また、多環式芳香族炭化水素基としては、例えば、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基などが挙げられる。なお、複素環基の置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基や、フェニル基、ジフェニル基、ターフェニル基などのアリール基が挙げられる。化 1 において、R₅ 乃至 R₈ の少なくともひとつに、アリール基や、複素環基、多環式芳香族炭化水素基などの芳香族基を有するクマリン誘導体は、比較的長波長に発光極大波長を示すことから、この発明で用いる発光剤として有用である。

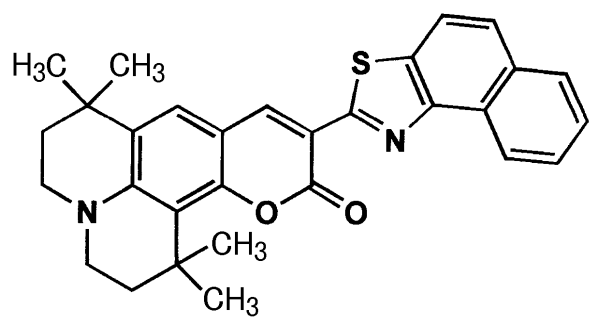
30

化 1 で表されるクマリン誘導体の具体例としては、例えば、化 2 乃至化 8 で表される化合物が挙げられる。これらのクマリン誘導体は、可視領域において顕著な発光能を有するので、有機 EL 素子におけるホスト発光剤や、他のホスト発光剤に微量ドープしてその発光効率や発光スペクトルを改善するためのゲスト発光剤として極めて有用である。

40

【 0 0 1 3 】

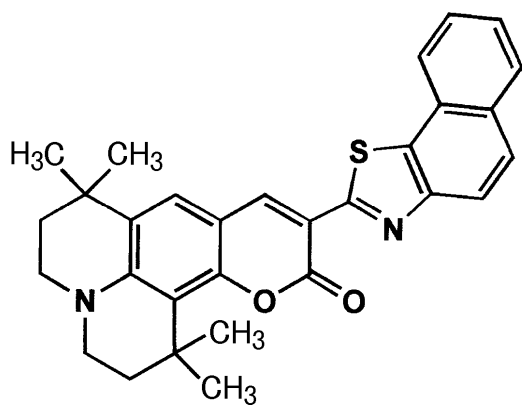
【化 2】



10

【 0 0 1 4 】

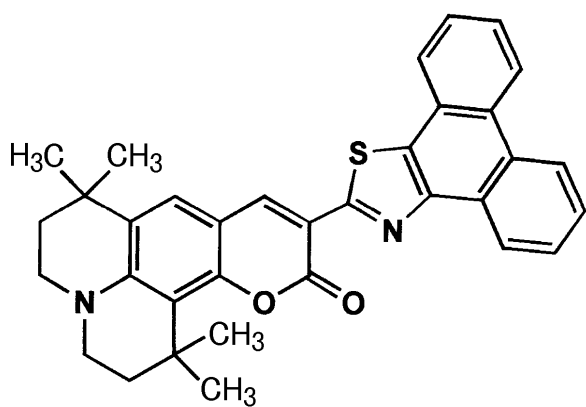
【 化 3 】



20

【 0 0 1 5 】

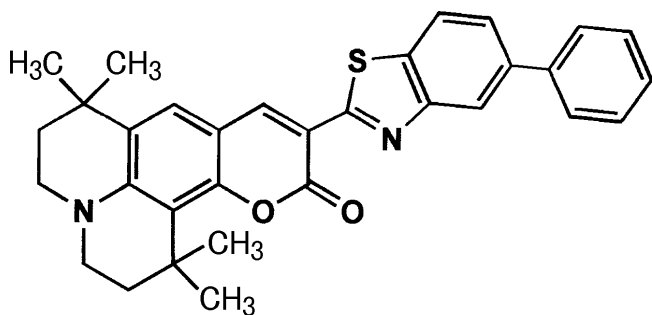
【 化 4 】



30

【 0 0 1 6 】

【 化 5 】

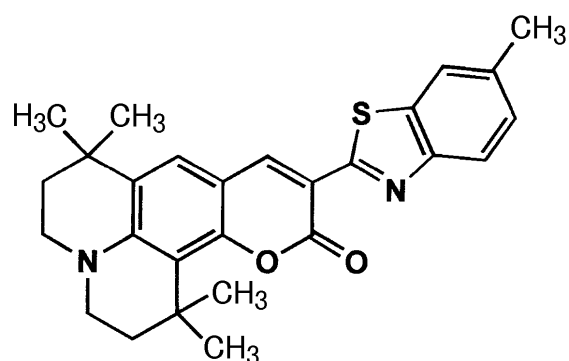


40

50

【 0 0 1 7 】

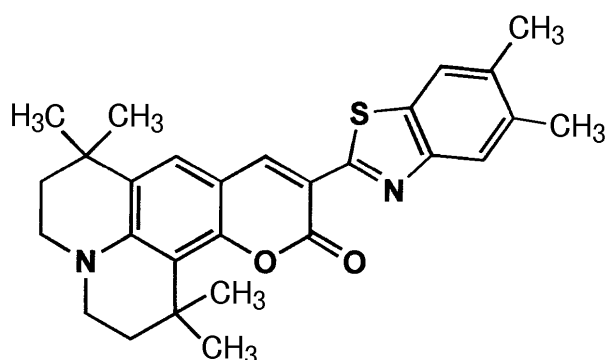
【 化 6 】



10

【 0 0 1 8 】

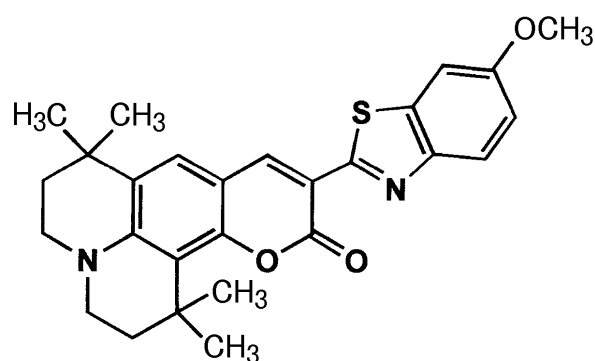
【 化 7 】



20

【 0 0 1 9 】

【 化 8 】



30

【 0 0 2 0 】

40

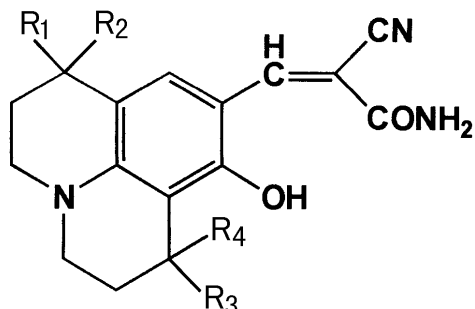
この発明で用いるクマリン誘導体は種々の方法で調製することができる。経済性を重視するのであれば、化1に対応する R_1 乃至 R_4 を有する化9で表される化合物に、化1に対応する R_5 乃至 R_8 を有する化10で表される化合物を、適宜溶剤中、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミドなどの親水性溶剤か、あるいは、これらの親水性溶剤と水との混液中で反応させる工程を経由する方法が好適である。化2乃至化8で表されるクマリン誘導体は、いずれも、この方法により容易に調製することができる。ちなみに、化9で表される化合物は、例えば、化1に対応する R_1 乃至 R_4 を有する化11で表される化合物とシアノアセトアミドとをメタノールなどの適宜の親水性溶剤中で反応させる方法により調製することができる。斯くして得られるクマリン誘導体は、通常、

50

使用に先立って、例えば、分液、傾斜、濾過、抽出、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、昇華、結晶化などの類縁化合物の精製に用いられる汎用的方法により精製され、必要に応じて、これらの方法は組合せて適用される。

【 0 0 2 1 】

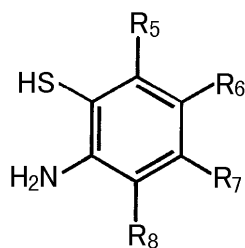
【 化 9 】



10

【 0 0 2 2 】

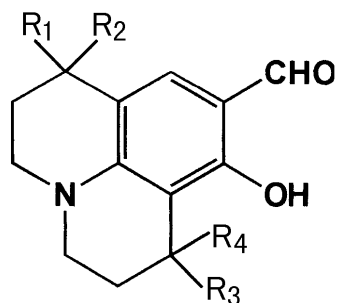
【 化 1 0 】



20

【 0 0 2 3 】

【 化 1 1 】



30

【 0 0 2 4 】

化 1 で表されるクマリン誘導体の多くは、波長 600 nm より短波長の可視領域、とりわけ、波長 530 nm 付近の緑色域に発光極大を有する上に、ガラス状態で安定な薄膜を形成するので、有機 EL 素子用発光剤として極めて有用である。斯かるクマリン誘導体を有利に適用し得る有機 EL 素子は、本質的に、発光能を有する有機化合物を含んでなる EL 素子であって、通常、正電圧を印加する陽極と、負電圧を印加する陰極と、正孔と電子を再結合させて発光を取り出す発光層と、必要に応じて、陽極から正孔を注入して輸送する正孔注入／輸送層と、陰極から電子を注入して輸送する電子注入／輸送層とを設けてなる単層型及び積層型の有機 EL 素子が重要な適用対象となる。さらに、化 1 で表されるクマリン誘導体は、正孔注入／輸送層用材、電子注入／輸送層用材、さらには、他のホスト発光剤に微量ドーピングしてその発光効率や発光スペクトルを改善するためのゲスト発光剤としても機能することから、斯かる材料の 1 又は複数が不可欠の要素となる有機 EL 素子において、単独又は他の発光剤、正孔注入／輸送層用材及び／又は電子注入／輸送層用材と組合せて極めて有利に用いることができる。なお、積層型有機 EL 素子において、発光剤が

40

50

正孔注入／輸送能又は電子注入／輸送能を兼備する場合には、それぞれ、正孔注入／輸送層又は電子注入／輸送層を省略することがあり、また、正孔注入／輸送層用材及び電子注入層用材の一方が他方の機能を兼備する場合には、それぞれ、電子注入／輸送層又は正孔注入／輸送層を省略することがある。

【0025】

この発明の有機EL素子は、既述のとおり、単層型にも積層型にも構成することができる。有機EL素子の動作は、本質的に、電子及び正孔を電極から注入する過程、電子及び正孔が固体中を移動する過程、電子及び正孔が再結合し、一重項又は三重項励起子を生成する過程、そして、その励起子が発光する過程からなり、これらの過程は単層型有機EL素子においても積層型有機EL素子においても本質的に異なるところがない。しかしながら、単層型有機EL素子においては、発光剤の分子構造を変えることによってのみ上記4過程の特性を改良し得るのに対して、積層型有機EL素子においては、各過程において要求される機能を複数の材料に分担させるとともに、それぞれの材料を独立して最適化することができることから、一般的には、単層型に構成するより積層型に構成する方が所期の性能を達成し易い。

10

【0026】

そこで、この発明の有機EL素子につき、積層型有機EL素子を例に挙げてさらに説明すると、図1はこの発明による積層型有機EL素子の概略図であって、図中、1は基板であり、通常、ソーダガラス、バリウムシリケートガラス、アルミノシリケートガラスなどのガラスか、あるいは、プラスチック、セラミックなどの汎用の基板材料が用いられる。望ましい基板材料は透明なガラス及びプラスチックであり、シリコンなどの不透明なセラミックは、透明な電極と組合せて用いられる。

20

【0027】

2は陽極であり、通常、真空蒸着、化学蒸着(CVD)、スパッタリングなどの方法により、基板1の一側に密着させて、電気的に低抵抗率であって、しかも、全可視領域に互って光透過率の大きい伝導材料を厚さ10乃至1,000nmに成膜することによって形成される。伝導材料としては、通常、金、白金、ニッケルなどの金属、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫と酸化インジウムの混合系(以下、「ITO」と略記する。)などの金属酸化物、あるいは、アニリン、チオフェン、ピロールなどを反復単位とする伝導性オリゴマー及びポリマーが用いられる。このうち、ITOは、低抵抗率のものが容易に得られるように、酸を用いてエッチングすることにより、微細パターンを容易に形成できる特徴がある。

30

【0028】

3は正孔注入／輸送層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、陽極2に密着させて、例えば、芳香族第三級アミン、ヒドラゾン、カルバゾール又はそれらの誘導体を厚さ1乃至1,000nmに成膜することによって形成される。芳香族第三級アミンは、例えば、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(以下、「NPB」と略記する。)などのトリフェニルアミンやその多量体であっても、分子内にスピロセンターを有するものや、トリアリールアミンなどの、いわゆる、「電子系スターバースト分子」であってもよい。

40

【0029】

4は発光層であり、通常、陽極2におけると同様の方法により、正孔注入／輸送層3に密着させて、発光剤を厚さ10乃至1,000nm、望ましくは、10乃至200nmに成膜することによって形成される。発光剤としては、薄膜状態において高い蛍光量子収率を与える、例えば、化1で表されるクマリン誘導体か、汎用のオキサチアゾール、フェナントレン、トリアゾール誘導体、キナクリドン、ルブレン若しくはそれらの誘導体、あるいは、8-ヒドロキシキノリンなどのキノリン誘導体とアルミニウム、亜鉛、ベリリウムなどとの金属錯体が単独又は組合せて用いられる。化1で表されるクマリン誘導体をゲスト

50

発光剤として用いる場合には、組合せて用いるホスト発光剤の種類にもよるけれども、通常、ホスト発光剤に対して 0.01 モル%以上、望ましくは、0.1 乃至 10 モル%の範囲で配合する。

【0030】

5 は電子注入/輸送層であり、通常、陽極 2 におけると同様の方法により、発光層 4 と密着させて、発光層 4 におけると同様の化合物か、あるいは、ベンゾキノン、アントラキノン、フルオレノンなどの環状ケトン又はその誘導体を厚さ 10 乃至 500 nm に薄膜にすることによって形成される。

【0031】

6 は陰極であり、通常、電子注入/輸送層 5 に密着させて、電子注入/輸送層 5 において用いられる化合物より仕事関数の低い（通常、6 eV 以下）、例えば、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、銀、アルミニウム、インジウムなどの金属を単独又は組合せて蒸着するか、あるいは、銅フタロシアニンなどによる緩衝層と ITO 電極を組合せて陰極とする。陰極 6 の厚みについては特に制限がなく、伝導性、製造コスト、素子全体の厚み、光透過性などを勘案しながら、通常、厚さ 100 nm 以上に設定される。なお、電子注入の効率を改善するために、例えば、電子注入/輸送層 5 と陰極 6 との間にアルカリ金属又はアルカリ土類金属による薄膜を設けてもよい。

【0032】

このように、この発明の有機 EL 素子は、基板 1 上に、陽極 2、陰極 6、発光層 4、さらに、必要に応じて、正孔注入/輸送層 3 及び電子注入/輸送層 5 を隣接する層と互いに密着させながら一体に形成することにより得ることができる。各層を形成するに当っては、有機化合物の酸化や分解、さらには、酸素や水分の吸着などを最少限に抑えるべく、高真空下、詳細には、 10^{-5} Torr 以下で一貫作業するのが望ましい。また、ホスト発光剤とゲスト発光剤を組合せて用いる発光層を形成するに当っては、あらかじめ、両発光剤を所定の割合で混合しておくか、あるいは、真空蒸着における両発光剤の加熱温度を互いに独立して制御することによって、発光層における両発光剤の割合を調節する。なお、斯くして構築した有機 EL 素子は、使用環境における劣化を最少限に抑えるべく、素子の一部又は全体を、例えば、不活性ガス雰囲気下で封止ガラスや金属キャップにより封止するか、あるいは、紫外線硬化樹脂などによる保護膜で覆うのが望ましい。

【0033】

図 1 に示す有機 EL 素子の場合、陽極 2 と陰極 6 との間に直流電圧を印加すると、陽極 2 から注入された正孔が正孔注入/輸送層 3 を経て発光層 4 に、また、陰極 6 から注入された電子が電子注入/輸送層 5 を経て発光層 4 にそれぞれ到達する。その結果、発光層 4 において、正孔と電子の再結合が生じ、それにより生じた励起状態の発光剤から所定の波長の光が陽極 2 及び基板 1 を透過して放出されることとなる。

【0034】

この発明による有機 EL 素子の用途について説明すると、この発明の有機 EL 素子は、用途に応じて、比較的高電圧のパルス性直流電圧を断続的に印加するか、あるいは、比較的低電圧の非パルス性直流電圧（通常、3 乃至 10 V）を連続的に印加して駆動する。この発明の有機 EL 素子は、可視領域、とりわけ、緑色域における発光の色純度が良いうえに、発光効率及び耐久性に優れているので、発光体や、情報を視覚的に表示する機器において多種多様の用途を有する。この発明の有機 EL 素子を光源とする発光体は、消費電力が小さいうえに、軽量な平板状に構成することができるので、一般照明の光源に加えて、例えば、液晶素子、複写装置、印字装置、電子写真装置、コンピューター及びその応用機器、工業制御機器、電子計測機器、計器一般、通信機器、医療用電子計測機器、自動車などの車載機器、船舶の搭載機器、航空機の管制機器、宇宙船の搭載機器、インテリア、看板、標識における省エネルギーにして省スペースな光源として有用である。コンピューター、テレビ、ビデオ、ゲーム、時計、カーナビゲーション、オシロスコープ、レーダー、ソナーにおける情報表示機器に用いる場合には、単独又は赤色域、緑色域若しくは青色域で発光する有機 EL 素子と組合せつつ、必要に応じて、例えば、表示パネルの形態に加

工した後、汎用の単純マトリックス方式及びアクティブマトリックス方式を適用して駆動する。

【 0 0 3 5 】

以下、この発明の実施の形態につき、先ず、参考例 1 乃至参考例 2 において、この発明で用いるクマリン誘導体の調製について説明し、次いで、実施例 1 乃至実施例 3 において、そのクマリン誘導体を用いる有機 E L 素子、斯かる有機 E L 素子を用いる表示パネル及び、斯かる表示パネルを用いる情報表示装置につき説明する。

【 0 0 3 6 】

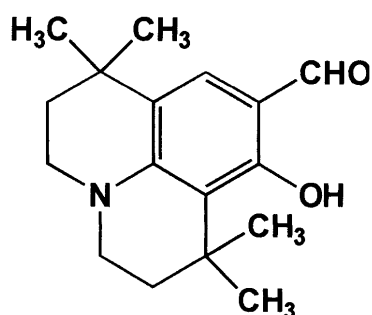
【参考例 1】

クマリン誘導体

化 1 2 で表される 9 - ホルミル - 8 - ヒドロキシ - 1 , 1 , 7 , 7 - テトラメチルユロリジン 2 5 g とシアノアセトアミド 8 . 5 g をメタノール中で加熱溶解し、ピペリジン 1 . 9 m l を加えて環流下で 3 時間反応させた。この反応物を冷却して析出した結晶を濾取し、化 1 3 で表される化合物（以下、「アミド中間体」という）を 2 0 . 5 g 得た。得られたアミド中間体の 1 9 g と 1 - アミノ - 2 - チオナフトールの 9 . 2 g に N , N - ジメチルホルムアミド 5 0 m l を加え、1 1 0 ° で 4 時間反応させた。この反応物を放冷して析出した結晶を濾取した。得られた結晶を、クロロホルム 6 0 m l に溶解し、濾過した後、メタノール 1 4 0 m l を加えて結晶化させた。この結晶を濾取し、化 2 で表されるクマリン誘導体の朱色結晶を 1 8 . 2 g 得た。

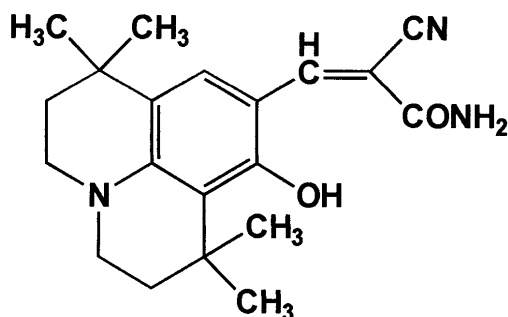
【 0 0 3 7 】

【化 1 2】



【 0 0 3 8 】

【化 1 3】



【 0 0 3 9 】

常法にしたがって測定したところ、本例のクマリン誘導体の融点は 2 7 7 乃至 2 8 1 ° であり、塩化メチレン中で測定すると、波長 4 8 9 n m 及び 5 1 6 n m にそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を示した。また、重クロロホルム中で ^1H - 核磁気共鳴スペクトル（以下、「 ^1H - NMR」と略記する。）を測定したところ、化学シフト（ppm、TMS）が 1 . 3 6（6 H、s）、1 . 6 0（6 H、s）、1 . 8 1（2 H、t）、1 . 8 5（2 H、t）、3 . 3 0（2 H、t）、3 . 3 9（2 H、t）、7 . 3 7（1 H、s）、7 . 5 5 乃至 7 . 6 0（1 H、m）、7 . 6 4 乃至 7 . 7 0（1 H、m）、7 . 7 6（1 H、d）、7 . 9 4 乃至 7 . 9 8（2 H、m）、8 . 9 3（1 H、d）、9 . 0 0（1 H、s）

の位置にそれぞれピークが観察された。

【 0 0 4 0 】

【 参考例 2 】

クマリン誘導体

参考例 1 の方法により得た、化 1 3 で表されるアミド中間体の 3 . 4 g と 2 - アミノ - 4 - フェニルチオフェノールの 3 . 0 g に N , N - ジメチルホルムアミド 3 0 m l を加え、1 4 0 で 4 時間反応させた。この反応物を放冷して析出した結晶を濾取した。得られた結晶を、クロロホルム 3 0 m l に溶解し、濾過した後、メタノール 7 0 m l を加えて結晶化させた。この結晶を濾取し、化 5 で表されるクマリン誘導体の朱色結晶を 2 . 5 g 得た。

【 0 0 4 1 】

常法にしたがって測定したところ、本例のクマリン誘導体の融点は 2 3 0 乃至 2 3 4 であり、塩化メチレン中で測定すると、波長 4 8 3 n m 及び 5 1 1 n m にそれぞれ吸収極大及び蛍光極大を示した。また、重クロロホルム中で ^1H - N M R を測定したところ、化学シフト (p p m , T M S) が 1 . 3 2 (6 H , s) 、 1 . 6 1 (6 H , s) 、 1 . 7 8 (2 H , t) 、 1 . 8 4 (2 H , t) 、 3 . 3 1 (2 H , t) 、 3 . 3 9 (2 H , t) 、 7 . 3 2 (1 H , s) 、 7 . 3 5 乃至 7 . 4 1 (1 H , m) 、 7 . 4 6 乃至 7 . 5 1 (2 H , m) 、 7 . 5 9 乃至 7 . 6 2 (1 H , d d) 、 7 . 7 0 乃至 7 . 7 2 (2 H , m) 、 8 . 0 5 (1 H , d) 、 8 . 2 2 (1 H , d) 、 8 . 8 6 (1 H , s) の位置にそれぞれピークが観察された。

【 0 0 4 2 】

参考例 1 及び参考例 2 の方法により得たクマリン誘導体につき、表 1 に諸物性を纏めた。表 1 において、吸収極大波長は、塩化メチレンに溶解して測定したものであり、また、蛍光極大波長は、塩化メチレン中、濃度 10^{-7} M で測定したものである。なお、この発明で用いるクマリン誘導体は、構造によって、原料、反応条件及び収量に若干の違いはあるものの、化 2 乃至化 8 で表されるものを含めて、参考例 1 及び参考例 2 に記載された方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて容易に調製することができる。

【 0 0 4 3 】

【 表 1 】

化合物	吸収極大波長(nm)	蛍光極大波長(nm)	融点(℃)
化学式 2	489	516	277~281
化学式 5	483	511	230~234

【 0 0 4 4 】

【 実施例 1 】

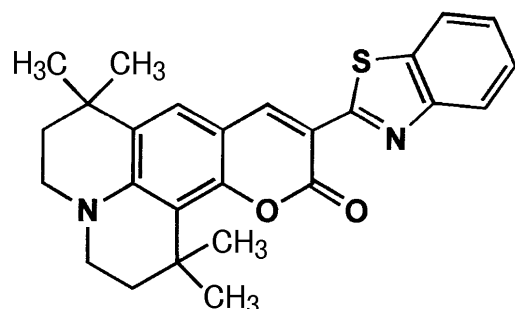
有機 E L 素子

王水蒸気によりパターン化した厚さ 1 0 0 n m の透明 I T O 電極を有するガラス基板を中性洗剤、純水及びイソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄し、煮沸したイソプロピルアルコールから引上げ、乾燥し、紫外線オゾンにより洗浄し、蒸着装置に固定した後、 10^{-7} T o r r まで減圧した。次いで、ガラス基板における陽極としての I T O 透明電極を有する面に対して N P B を厚さ 6 0 n m になるまで蒸着して正孔注入 / 輸送層を形成した。その後、膜厚センサーでモニターしながら、参考例 1 及び参考例 2 の方法により得た化 2 及び化 5 で表されるクマリン誘導体及び、別途常法により調製した化 1 4 で表されるクマリン誘導体のいずれかとトリス (8 - ヒドロキシキノリン) アルミニウム (以下、「 A 1 q 3 」と略記する。) とを重量比 0 . 8 : 1 0 0 になるように、厚さ 2 0 n m まで共蒸着して発光層を形成し、さらに、A 1 q 3 を厚さ 4 0 n m まで蒸着して電子注入 / 輸送層を形成した後、弗化リチウムとアルミニウムをこの順序でそれぞれ厚さ 0 . 5 n m 及び

150nmになるまで蒸着して陰極を形成した。その後、窒素雰囲気下で、素子全体をガラス板及び紫外線硬化樹脂を用いて封止して3種類の有機EL素子を得た。

【0045】

【化14】



10

【0046】

斯くして得た有機EL素子につき、常法にしたがって発光特性を試験した。結果を表2にまとめた。

【0047】

【表2】

化合物	発光極大波長(nm)	輝度(cd/m ²)* ¹	寿命(hr)* ²
化学式 2	533	1050	7600
化学式 5	529	671	2500
化学式14	525	400	1500

20

*1: 電流 11mA/cm² で駆動した場合の測定値

*2: 初期輝度 300cd/m² で定電流駆動した場合の半減期

【0048】

表2の結果に見られるとおり、本例の有機EL素子は、直流電圧を印加すると、波長530nm付近の可視領域に発光極大を有する緑色発光をもたらした。また、発光スペクトルを測定したところ、発光極大における半値幅はいずれも約60nmと狭く、良好な色純度であることが確認された。発光は3V前後から確認され、15V付近で最高輝度が40,000cd/m²に達する場合もあった。発光は安定して持続し、発光開始から100時間経過した時点においても部分的暗黒部(ダークスポット)は観察されなかった。初期輝度300cd/m²で定電流駆動したときの半減期はいずれも1,500時間以上であった。化2及び化5で表されるクマリン誘導体を用いたときの半減期はことに長く、いずれも2,500時間以上であった。また、化2及び化5で表されるクマリン誘導体を用いた場合、輝度の点においても化14で表されるクマリン誘導体を用いたものより優れていた。緑色の色純度の点からは、化5で表されるクマリン誘導体を用いた場合、より優れた

30

40

【0049】

これらの結果は、本例の有機EL素子が、色純度が良く、発光効率と素子寿命に優れた緑色発光素子であることを物語っている。

【0050】

【実施例2】

表示パネル

図2に示すのは、この発明の有機EL素子を主体とする単純マトリックス方式の表示パネル(水平方向に20電極列、垂直方向に30電極列)であり、斯かる表示パネルは次のようにして作製することができる。

50

【0051】

すなわち、先ず、実施例1の方法に準じてガラス基板10の一側にITO透明電極による陽極14を形成した後、湿式エッチング法により陽極14をストライプ状に加工する。次いで、実施例1の方法に準じて正孔注入/輸送層16、発光層18を順次形成し、メカニカルマスクを用いて陰極20をストライプ状に形成した後、ガラス板(図示しない)と紫外線硬化樹脂により有機EL素子を封止する。なお、本例の表示パネルにおいては、使用時の温度上昇を抑えるべく、必要に応じて、陰極20の背面側に放熱板や冷却ファンを取り付けてもよい。

【0052】

【実施例3】

情報表示機器

図3に示すのは、実施例2の方法により作製した表示パネルを用いる情報表示機器である。図3において、30は出力電圧4.5Vの直流電源であり、その出力端には二つの昇圧回路32、34が接続されている。昇圧回路32は5乃至12Vの範囲の直流電圧を供給することができ、その出力端はドライバ回路36に接続されている。もう一方の昇圧回路34は、5Vの定電圧をマイクロコンピュータ38に供給するためのものである。

【0053】

マイクロコンピュータ38は、外部と信号をやりとりするI/Oインターフェース38aと、プログラムなどを記憶するROM38bと、各種のデータを記憶するRAM38cと、各種の演算を実行するCPU38dを含んでなる。マイクロコンピュータ38には、マイクロコンピュータ38に8MHzのクロック信号を供給するクロック発生回路40と、二つの発振回路42、44がそれぞれ接続されており、その二つの発振回路42、44は、マイクロコンピュータ38に、それぞれ、表示速度を制御する5乃至50Hzの信号と、走査周波数を制御する0.2乃至2kHzの信号を供給するためのものである。

【0054】

48はこの発明の有機EL素子を主体とする表示パネルであり、ドライバ回路36、46を介してマイクロコンピュータ38に接続されている。ドライバ回路36は、昇圧回路32からの直流電圧が表示パネルに印加されるのを制御する回路であって、表示パネル48における垂直方向の電極列に個別に接続される複数のトランジスタを含んでなる。したがって、このドライバ回路36におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタに接続されている垂直方向の電極列に昇圧回路32からの電圧が印加されることとなる。一方、ドライバ回路46は、表示パネル48の水平方向の電極列に個別に接続される複数のトランジスタを含んでなり、ドライバ回路46におけるトランジスタのいずれかがオンすると、そのトランジスタに接続されている水平方向の電極列が接地されることとなる。

【0055】

本例の情報表示機器は斯く構成されているので、マイクロコンピュータ38の指示にしたがってドライバ回路36、46におけるトランジスタがオンすると、表示パネル48の垂直方向及び水平方向における対応する電極列間に所定の電圧が印加され、その交点に位置する有機EL素子が発光することとなる。したがって、例えば、ドライバ回路46を適宜制御することによって水平方向の電極列を1列選択し、その電極列を接地しつつ、ドライバ回路36を適宜制御することによって垂直方向の電極列に接続されたトランジスタを順次オンすれば、その選択された水平方向の電極列全体が水平方向に走査され、所与の画素が表示されることとなる。斯かる走査を垂直方向に順次繰返すことによって、1画面全体を表示できる。なお、本例におけるドライバ回路36は、電極1列分のデータレジスタを有しているので、この記憶されているデータに基づいてトランジスタを駆動するのが好適である。

【0056】

表示する情報は、表示の速度と周期に合わせて外部から供給するか、あるいは、例えば、

10

20

30

40

50

文字情報などのように、一定のパターンを有する情報については、ROM 38bにそのパターンをあらかじめ記憶させておき、これをデータとしてもよい。また、通常のNTSC方式によるテレビジョン放送を表示する場合には、まず、受信した信号を放送規格に基づく水平周波数、垂直周波数にしたがって水平同期信号と垂直同期信号とに分離するとともに、映像信号を表示パネル48の画素数に対応したデジタル信号に変換する。マイクロコンピュータ38にこれらの信号を適宜同期させて供給することにより、テレビジョン放送を表示パネル48に表示することができる。

【0057】

【発明の効果】

叙上のとおり、この発明は、クマリン誘導体の産業上有用な特性の新規な発見に基づくものである。斯かるクマリン誘導体を含んでなるこの発明の有機EL素子は、可視領域、とりわけ、緑色域における発光の色純度が良いうえに、発光効率と耐久性にも優れているので、照明一般における光源としての発光体や、情報を視覚的に表示する多種多様の情報表示機器において極めて有利に用いることができる。

10

【0058】

斯くも顕著な作用効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であると言える。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による有機EL素子の概略図である。

【図2】この発明による表示パネルの概略図である。

20

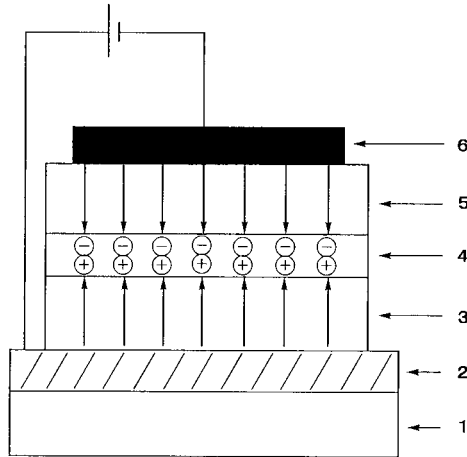
【図3】この発明による情報表示機器のブロックダイアグラムである。

【符号の説明】

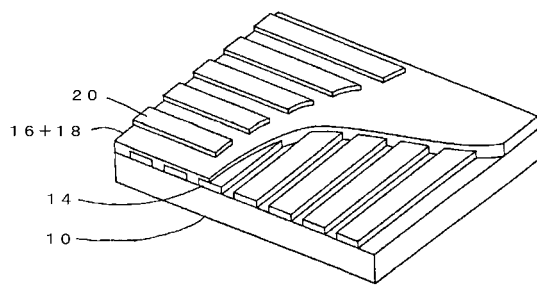
- | | |
|-------|------------|
| 1、10 | 基板 |
| 2、14 | 陽極 |
| 3、16 | 正孔注入／輸送層 |
| 4、18 | 発光層 |
| 5 | 電子注入／輸送層 |
| 6、20 | 陰極 |
| 30 | 直流電源 |
| 32、34 | 昇圧回路 |
| 36、46 | ドライバ回路 |
| 38 | マイクロコンピュータ |
| 40 | クロック発生回路 |
| 42、44 | 発振回路 |
| 48 | 表示パネル |

30

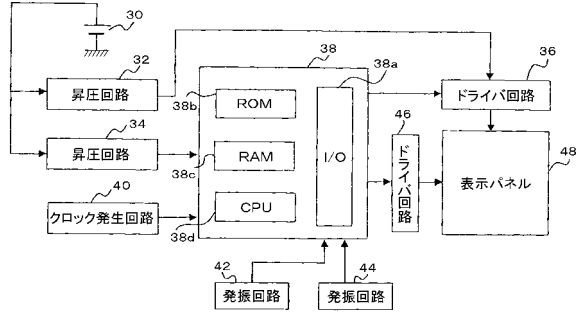
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 時任 静士
愛知県愛知郡長久手町長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 藤川 久喜
愛知県愛知郡長久手町長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 三浦 篤志
愛知県愛知郡長久手町長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 多賀 康訓
愛知県愛知郡長久手町長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開平06 - 009952 (JP, A)
特開平02 - 191694 (JP, A)
特開平06 - 009892 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C09K 11/06
H05B 33/14
CA(STN)
REGISTRY(STN)