(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3606025号

(P3606025)

(45)発行日　平成17年1月5日(2005.1.5)　(24)登録日　平成16年10月15日(2004.10.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
H05B 33/22	H05B 33/22	
G03G 5/06	G03G 5/06	312
H05B 33/14	H05B 33/14	
// C09K 11/06	C09K 11/06	

請求項の数 7　(全 28 頁)

(21)出願番号　特願平9-301457
(22)出願日　平成9年11月4日(1997.11.4)
(65)公開番号　特開平10-233287
(43)公開日　平成10年9月2日(1998.9.2)
審査請求日　平成13年6月4日(2001.6.4)
(31)優先権主張番号　特願平8-335217
(32)優先日　平成8年12月16日(1996.12.16)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

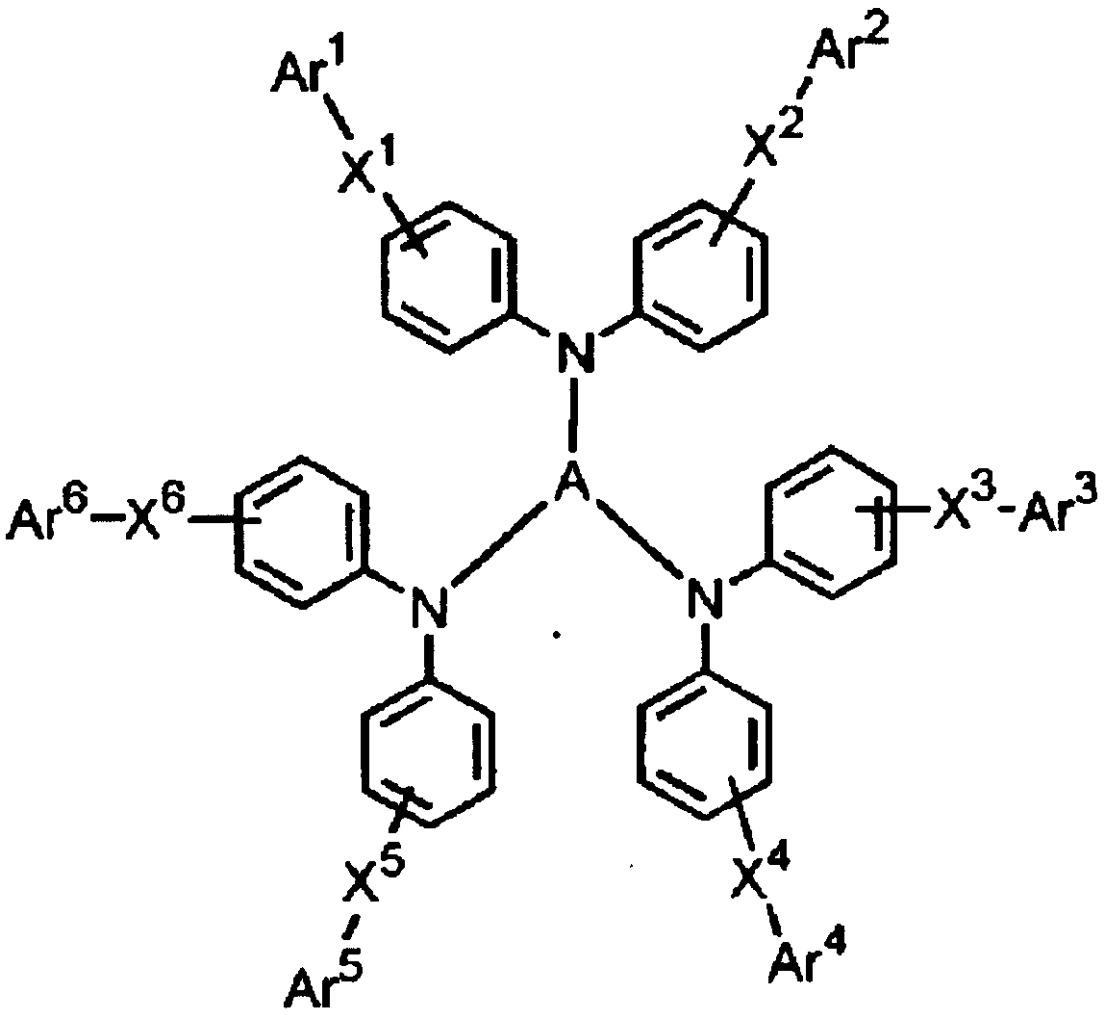
(73)特許権者　000222118
東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋２丁目３番１３号
(72)発明者　玉野　美智子
東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者　鬼久保　俊一
東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者　奥津　聡
東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者　榎田　年男
東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式［１］で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
一般式［１］

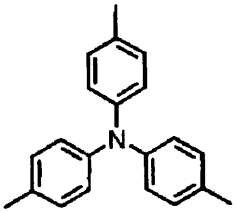
【化１】



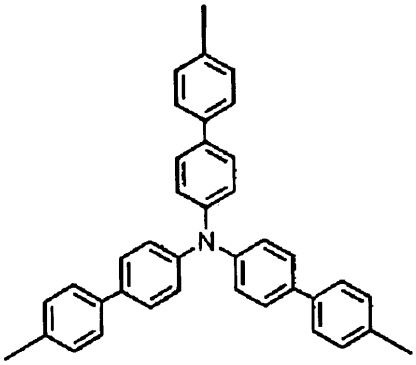
［式中、Ａｒ^{1}～Ａｒ^{6}は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリール基を表す。Ｘ^{1}～Ｘ^{6}は、それぞれ独立に、－Ｓ－、－Ｓｉ（Ｂ^{1}）Ｂ^{2}－、－Ｎ（Ｂ^{1}）－、－Ｐ（＝Ｏ）Ｂ^{1}－（ただし、Ｂ^{1}、Ｂ^{2}は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表す。）、－（ＣＨ$_{2}$）$_{X}$－Ｏ－（ＣＨ$_{2}$）$_{Y}$－（ただし、ｘ、ｙは、それぞれ０～２０の整数を表すが、ｘ＋ｙ＝０となることはない。）、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表し、Ａは、下記一般式［２］～［５］で示される基を示す。］

【化２】

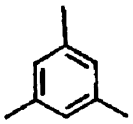
一般式〔２〕



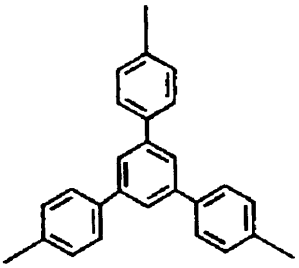
一般式〔３〕



一般式〔４〕

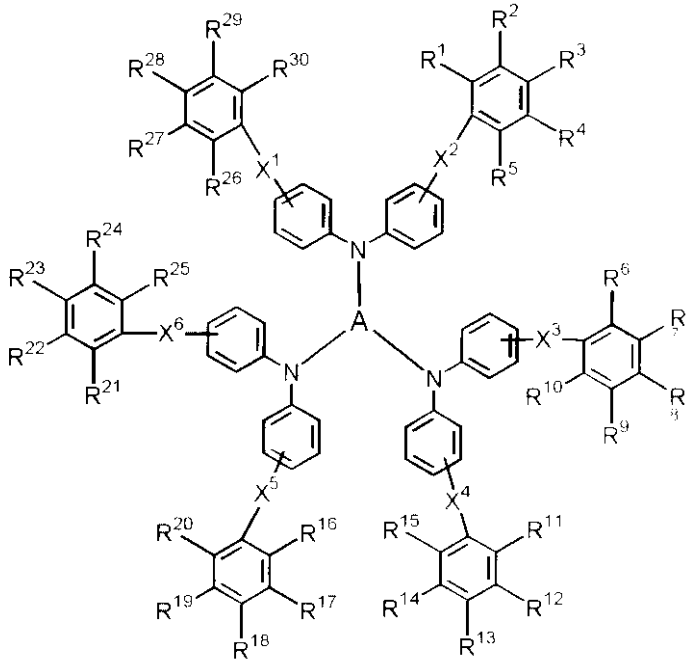


一般式〔５〕



【請求項２】
下記一般式［６］で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。
一般式［６］

【化３】



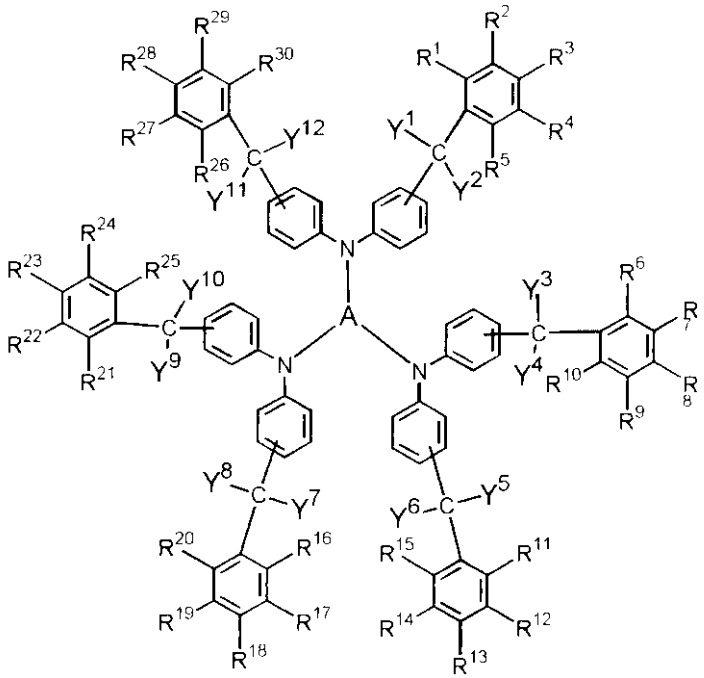
［式中、Ｒ^{1}　～Ｒ^{30}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。Ｘ^{1}　～Ｘ^{6}　、およびＡは、上記で定義したものと同じ意味を表す。］

【請求項３】

下記一般式［７］で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式［７］

【化４】



［式中、Ｒ^{1}　～Ｒ^{30}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール

基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。Y^{1} ～Y^{12}は、置換もしくは未置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表し、Ａは、上記で定義したものと同じ意味を表す。］

【請求項４】

一対の電極間に、発光層又は発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項１もしくは請求項３いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項５】

一対の電極間に、発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と発光層との間の少なくとも一層が、請求項１もしくは請求項３いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項６】

一対の電極間に、発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と発光層との間に少なくとも二層の正孔注入層を備え、陽極と接する正孔注入層が請求項１もしくは請求項３いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項７】

一対の電極間に、発光層を含む複数層の有機化合物を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層の少なくとも一層が請求項１もしくは請求項３いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明はトリフェニルアミン構造を有する有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子材料に関し、さらに具体的には、平面光源や表示に使用される有機ＥＬ素子の正孔注入材料として利用できる。

【０００２】

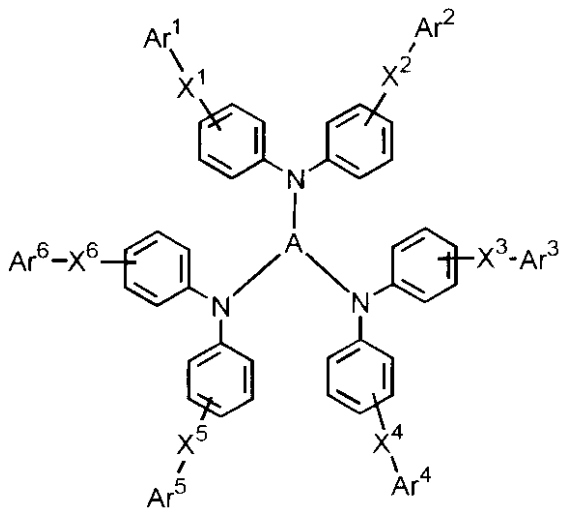
【従来の技術】

感光材料や正孔注入材料として開発されている有機光導電材料は、低コスト、加工性が多様であり、無公害性などの多くの利点があり、多くの化合物が提案されている。例えば、オキサジアゾール誘導体（米国特許第３，１８９，４４７号）、オキサゾール誘導体（米国特許第３，２５７，２０３号）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第３，７１７，４６２号、特開昭５４－５９，１４３号、米国特許第４，１５０，９７８号）、トリアリールピラゾリン誘導体（米国特許第３，８２０，９８９号、特開昭５１－９３，２２４号、特開昭５５－１０８，６６７号）、アリールアミン誘導体（米国特許第３，１８０，７３０号、米国特許第４，２３２，１０３号、特開昭５５－１４４，２５０号、特開昭５６－１１９，１３２号）、スチルベン誘導体（特開昭５８－１９０，９５３号、特開昭５９－１９５，６５８号）などの有機光導電性材料が開示されている。

【０００３】

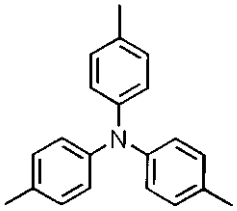
正孔注入材料を利用した技術の一つとしては、有機ＥＬ素子が挙げられる。有機物質を使用したＥＬ素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にＥＬは発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【０００４】
従来の有機ＥＬ素子は、無機ＥＬ素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。
近年、１０Ｖ以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機ＥＬ素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、５１巻、９１３ページ、１９８７年参照）。
この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、６～７Ｖの直流電圧で輝度は１００ｃｄ／ｍ２　、最大発光効率は１．５ｌｍ／Ｗを達成して、実用領域に近い性能を持っている。
【０００５】
有機ＥＬ素子は、陰極層と透明電極層との間に、有機蛍光化合物を含有する発光層を備えた素子である。また、低電圧で高輝度の発光を得る為に、電子注入層や正孔注入層を加えて素子かしている。これら有機ＥＬ素子は、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔との再結合により励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放出している。（特開昭５９－１９４３９３号広報、特開昭６３－２９５６９５号広報）。しかしながら、直流電圧を印加して長時間にわたり発光し続けると、有機化合物の結晶化などが促進され、素子にリーク電流が流れやすくなり素子が破壊される。その為、正孔注入層に使用する正孔注入材料として、４，４’，４”－トリス（Ｎ，Ｎ’－ジフェニルアミノ）トリフェニルアミン（ＴＤＡＴＡ）、４，４’，４”－トリス｛Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ｝トリフェニルアミン（ＭＴＤＡＴＡ）等の化合物を使用して改良している。（特開平４－３０８６８８号広報）。これらの化合物は、分子がねじれて立体形状をとるため結晶化しにくく、薄膜形成性も優れているという効果があった。しかしながら、これら化合物のガラス転移点は、約７０℃、融点は約２００℃、分解温度は約３４０℃であり、充分な耐熱性を有していない。その為に、素子を発光させた場合に、素子内で発生するジュール熱により、素子が容易に劣化するという問題があった。
【０００６】
このように、現在までの有機ＥＬ素子は、発光輝度や繰り返し使用時の発光安定性は未だ充分ではない。従って、より大きな発光輝度を持ち、発光効率が高く繰り返し使用時での安定性の優れた有機ＥＬ素子の開発のために、優れた正孔注入能力を有し、耐久性のある正孔注入材料の開発が望まれている。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、金属電極からの優れた正孔注入能力を有し、耐久性のある有機エレクトロルミネッセンス素子材料を提供することにあり、さらにこの有機エレクトロルミネッセンス素子材料を使用することにより、繰り返し使用時での安定性の優れた有機ＥＬ素子を提供することを目的とする。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは鋭意検討した結果、一般式［１］で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料は、正孔注入能力が大きく、これを用いて作製した有機ＥＬ素子は素子特性が優れていることを見いだし本発明に至った。　すなわち、本発明は、下記一般式［１］で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料に関する。
一般式［１］
【０００９】
【化５】

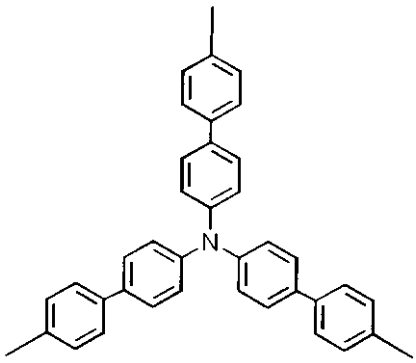


【００１０】
［式中、Ａｒ[1]～Ａｒ[6]は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリール基を表す。Ｘ[1]～Ｘ[6]は、それぞれ独立に、－Ｓ－、－Ｓｉ（Ｂ[1]）Ｂ[2]－、－Ｎ（Ｂ[1]）－、－Ｐ（＝Ｏ）Ｂ[1]－（ただし、Ｂ[1]、Ｂ[2]は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表す。）、－（ＣＨ$_2$）$_x$－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_y$－（ただし、ｘ、ｙは、それぞれ０～２０の整数を表すが、ｘ＋ｙ＝０となることはない。）、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表し、Ａは、下記一般式［２］～［５］で示される基を示す。］
【００１１】
【化６】

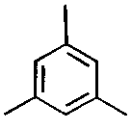
一般式［２］



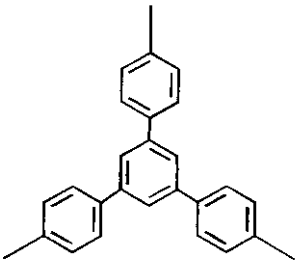
一般式［３］



一般式［４］



一般式［５］



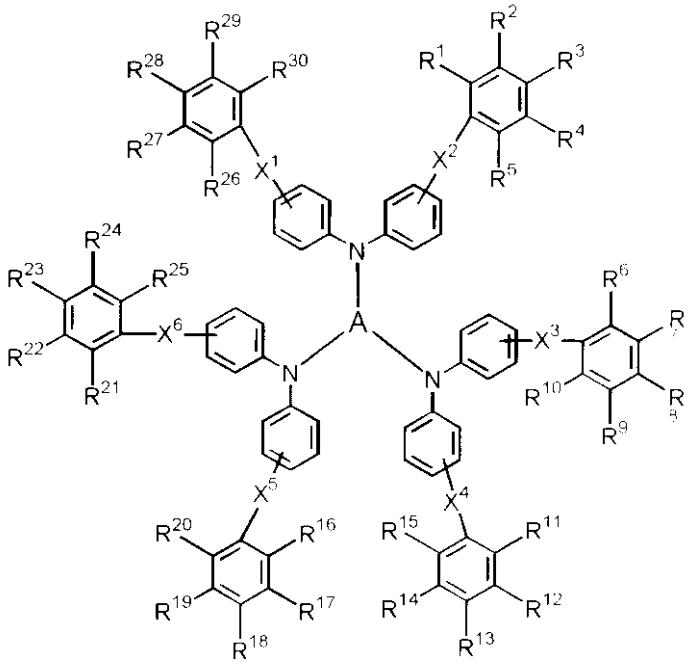
【００１２】

さらに本発明は、下記一般式［６］で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

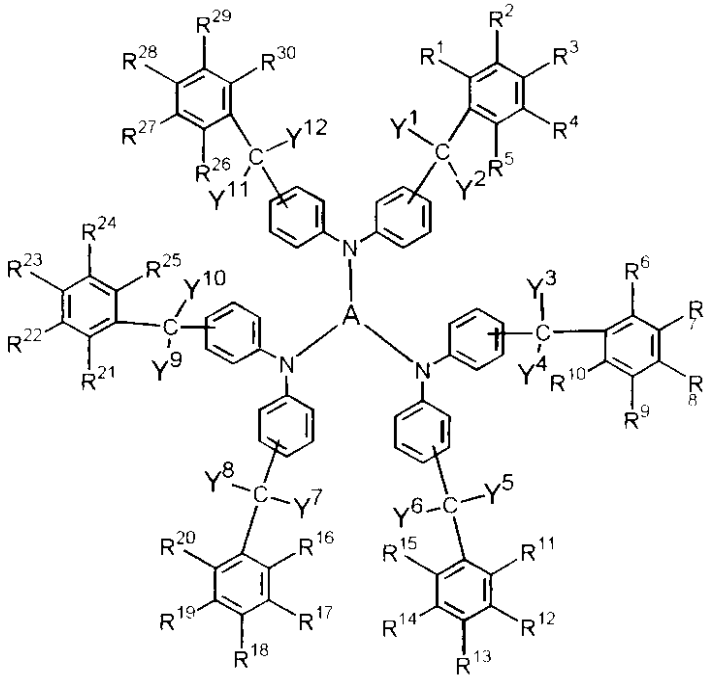
一般式［６］

【００１３】

【化７】



【００１４】
［式中、Ｒ^{1}　～Ｒ^{30}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。Ｘ^{1}　～Ｘ^{6}　、およびＡは、上記で定義したものと同じ意味を表す。］
【００１５】
さらに本発明は、下記一般式［７］で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。
一般式［７］
【００１６】
【化８】



【００１７】
［式中、R^{1}～R^{30}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。Y^{1}～Y^{12}は、置換もしくは未置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表し、Ａは、上記で定義したものと同じ意味を表す。］
【００１８】
さらに本発明は、一対の電極間に、発光層又は発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が一般式［１］ないし一般式［７］の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。
【００１９】
さらに本発明は、一対の電極間に、発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と発光層との間の少なくとも一層が一般式［１］ないし一般式［７］の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。
【００２０】
さらに本発明は、一対の電極間に、発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極と発光層との間に少なくとも二層の正孔注入層を備え、陽極と接する正孔注入層が一般式［１］ないし一般式［７］の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。
【００２１】
さらに本発明は、一対の電極間に、発光層を含む複数層の有機化合物を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層の少なくとも一層が一般式［１］ないし一般式［７］の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。
【００２２】
【発明の実施の形態】
本発明における一般式［１］で示される化合物の、Ar^{1}～Ar^{6}は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリール基を表す。
Ar^{1}～Ar^{6}の具体例は、置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、４－エチルフェニル基、ビフェニル基、４－メチルビフェニル基、４－エチルビフェニル基、４－シクロフェキシルビフェニル基、ターフェニル基、３，５－ジクロロフェニル基、ナフチル基、５－メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基、窒素原子、酸素原子および硫黄原子により、芳香族炭素原子が置換されていても良いアリール基としては、フラニル基、チオフェニル基、ピロール基、ピラニル基、チオピラニル基、ピリジニル基、チアゾリル基、イミダゾール基、ピリミジニル基、ピリジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリル基、プリニル基等がある。上記アリール基は、隣接する置換基同士でそれぞれお互いに結合して飽和もしくは不飽和環を形成しても良い。
【００２３】
本発明における一般式［６］もしくは［７］で示される化合物の、R^{1}～R^{30}は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアミノ基を表す。
【００２４】
R^{1}～R^{30}の具体例は、ハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、ヨウ素であり、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチ

ル基、ステアリル基等の炭素数１～２０の未置換直鎖状または分枝状アルキル基の他、２－フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、ベンジル基、α－フェノキシベンジル基、α，α－ジメチルベンジル基、α，α－メチルフェニルベンジル基、α，α－ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、α－ベンジルオキシベンジル基等の炭素数１～２０のアルキル基の置換体があり、置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基等の炭素数１～２０の未置換アルコキシ基の他、１，１，１－テトラフルオロエトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、オクチルフェノキシ基等の炭素数１～２０のアルコキシル基の置換体があり、置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、４－エチルフェニル基、ビフェニル基、４－メチルビフェニル基、４－エチルビフェニル基、４－シクロフェキシルビフェニル基、ターフェニル基、３，５－ジクロロフェニル基、ナフチル基、５－メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等の芳香族炭素数６～１８の置換もしくは未置換のアリール基があり、窒素原子、酸素原子および硫黄原子により、芳香族炭素原子が置換されていても良いアリール基としては、フラニル基、チオフェニル基、ピロール基、ピラニル基、チオピラニル基、ピリジニル基、チアゾリル基、イミダゾール基、ピリミジニル基、ピリジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリル基、プリニル基等があり、置換もしくは未置換のアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、ジアルキルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、、ジベンジルアミノ基等がある。また、隣接する置換基同士で、それぞれ互いに結合して、飽和もしくは不飽和環を形成しても良い。

【００２５】

本発明における一般式［１］で示される化合物の、X^1～X^6は、それぞれ独立に、－Ｓ－、－Ｓｉ（B^1）B^2－、－Ｎ（B^1）－、－Ｐ（＝Ｏ）B^1－（ただし、B^1、B^2は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基を表す。）、－（CH_2）$_x$－Ｏ－（CH_2）$_y$－（ただし、ｘ、ｙは、それぞれ０～２０の整数を表すが、ｘ＋ｙ＝０となることはない。）、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。

【００２６】

置換もしくは未置換のアルキレン基としては、炭素数１～２０のアルキレン基もしくはその置換体、置換もしくは未置換の脂肪族環残基としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、４－メチルシクロヘキシル環、シクロヘプチル環等の炭素数５～７の脂肪族環の二価の残基が上げられる。

X^1～X^6の置換アルキレン基または置換脂肪族環残基の置換基としては、R^1～R^{30}で示した置換基がある。X^1～X^6の置換アルキレン基として好ましいものは、２－フェニルイソプロピレン基、ジクロロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ベンジレン基、α－フェノキシベンジレン基、α，α－ジメチルベンジレン基、α，α－メチルフェニルベンジレン基、ジフェニルメチレン基、α－ベンジルオキシベンジレン基などが挙げられる。また、B^1，B^2で示される置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基の具体例は、前記のR^1～R^{30}で記述したアルキル基およびアリール基が挙げられる。

【００２７】

本発明における一般式［６］～［７］で示される化合物の、Y^1～Y^{12}は、置換もしくは未置換の炭素数１～２０のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数６～１６のアリール基を表す。アルキル基およびアリール基の具体例は、前記のR^1～R^{30}で記述したアルキル基およびアリール基が挙げられる。

【００２８】

本発明の一般式で示される化合物は、例えば以下の方法により合成することができる。ニトロベンゼン溶媒中、トリス（ｐ－ブロモフェニル）アミンと置換芳香族ジアミン化合物

を、炭酸カリウム、銅等の触媒と共に２００℃で５０時間反応させて、一般式［１］で示される芳香族アミン化合物を合成する。炭酸カリウムに代えて、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等を使用することが出来る。触媒としては、銅粉、塩化第一銅、錫、塩化第一錫等がある。溶媒は、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等がある。

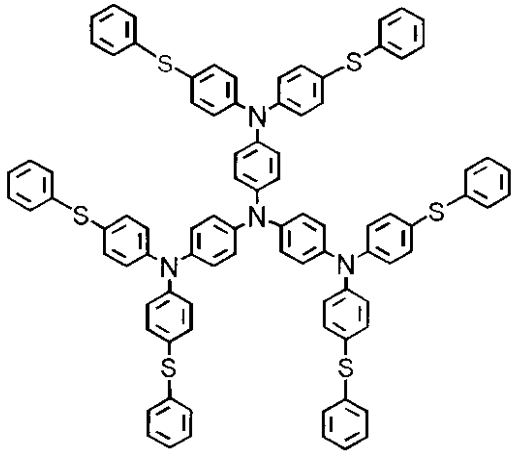
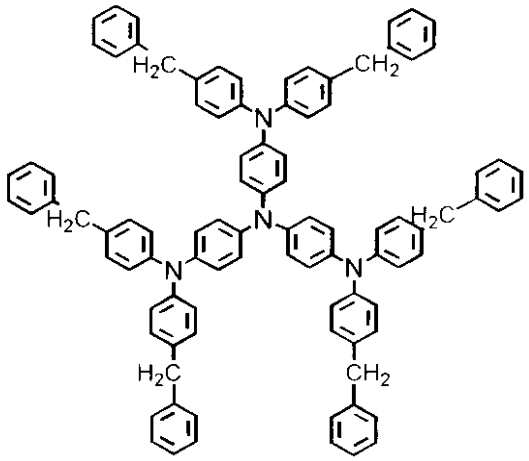
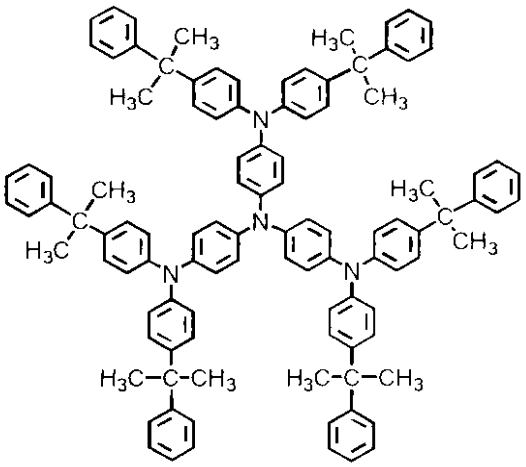
【００２９】

一般式［１］で示される化合物の代表例を具体的に表１に例示するが、これらに限定されるものではない。

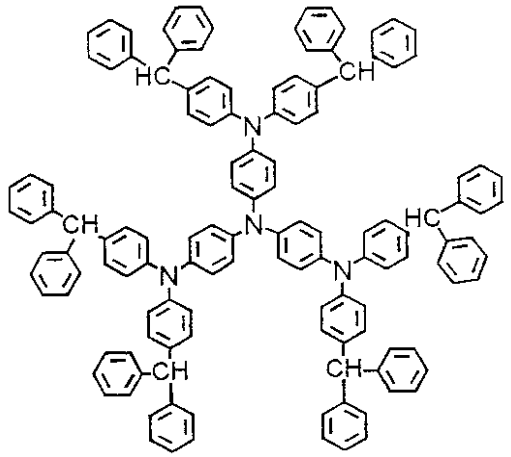
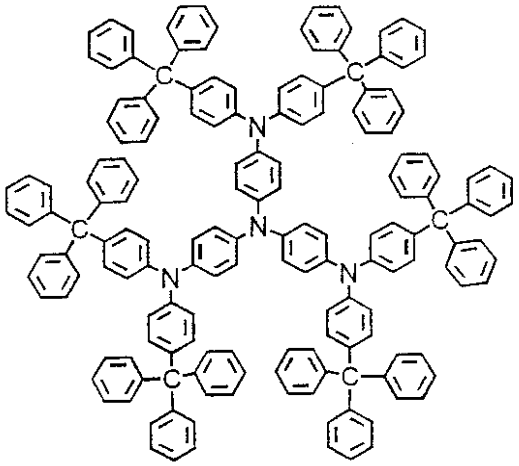
表１

【００３０】

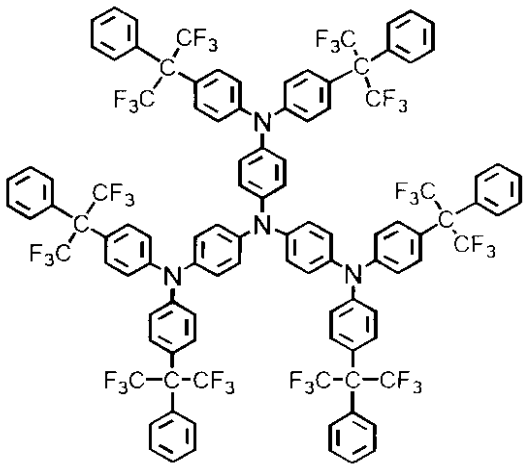
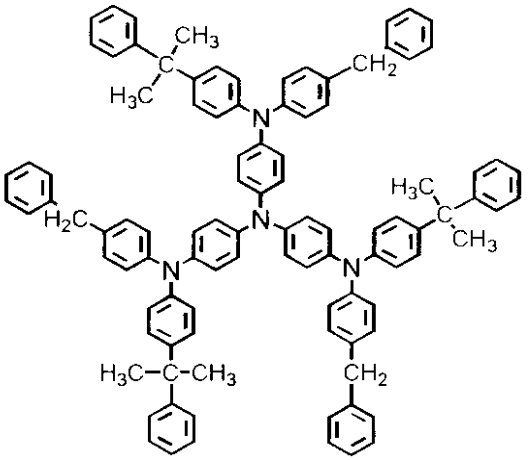
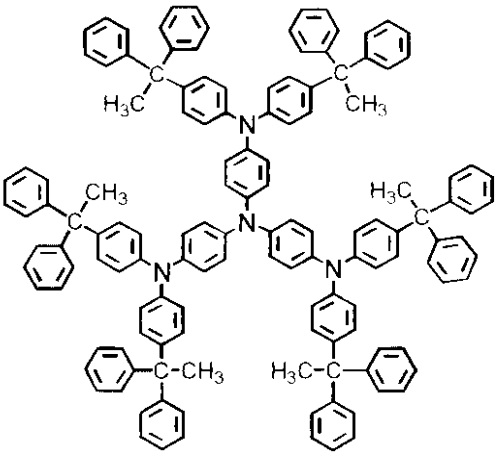
【表１】

	化学　構造
(1)	
(2)	
(3)	

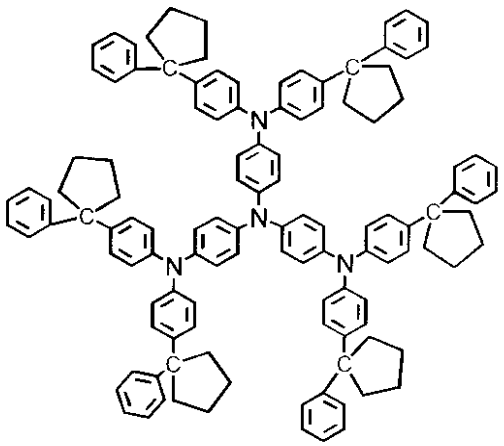
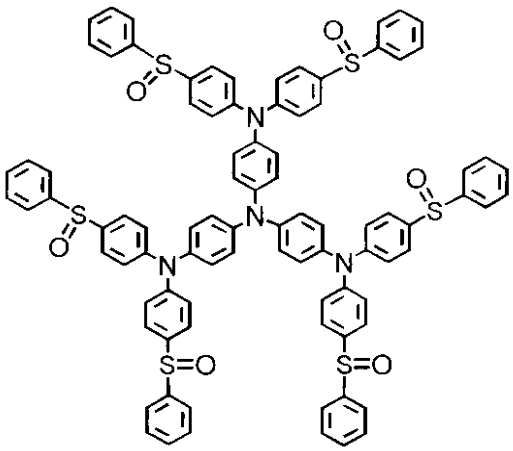
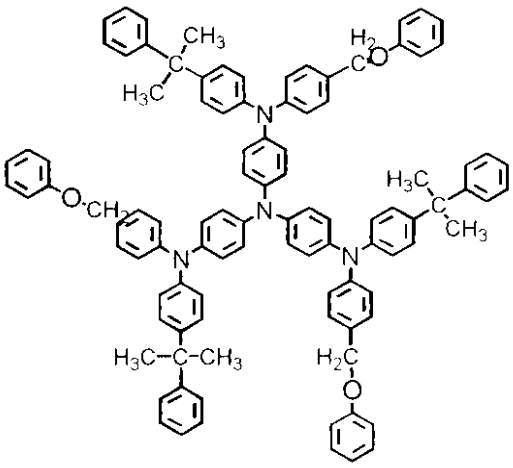
【００３１】
【表１】

	化学　構造
(4)	
(6)	

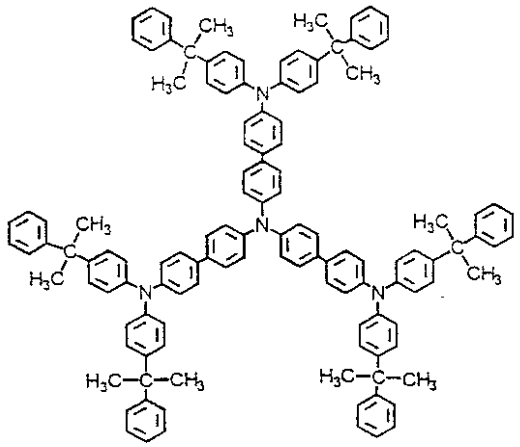
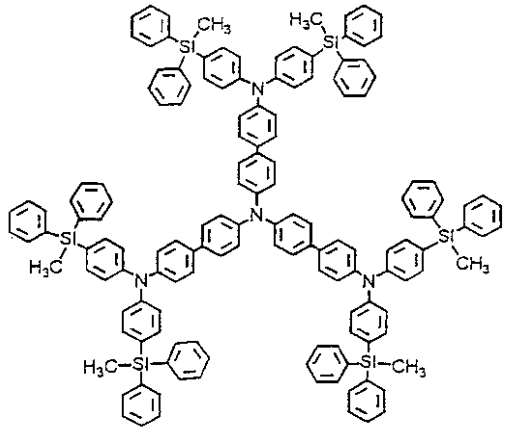
【００３２】

	化学　構造
(7)	
(8)	
(9)	

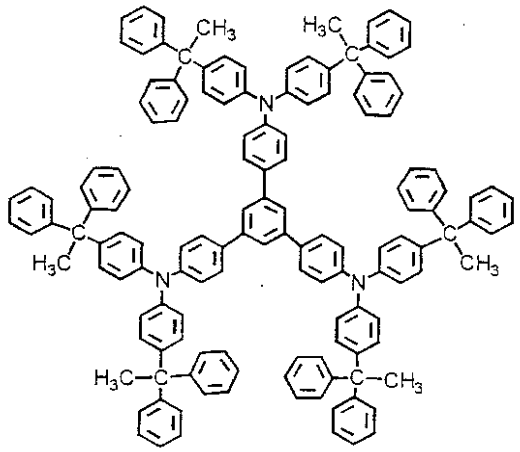
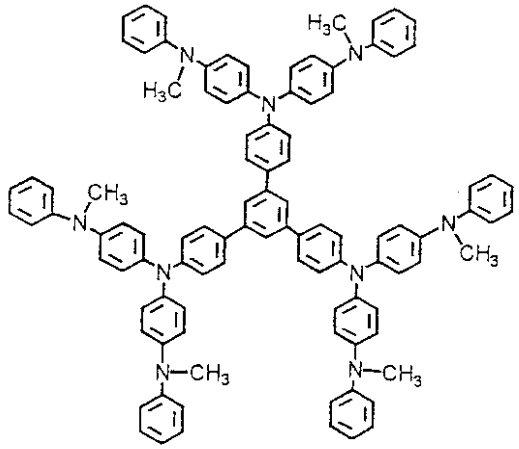
【００３３】

	化学　構造
(10)	
(11)	
(12)	

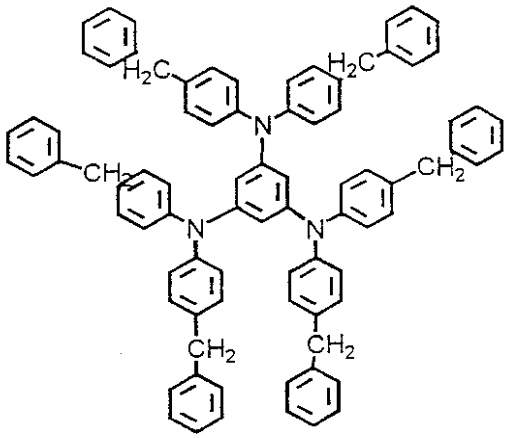
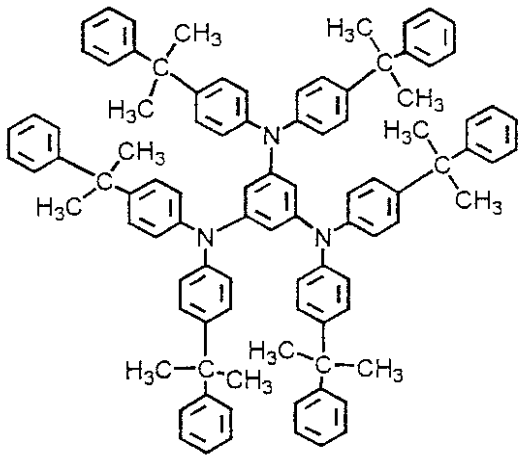
【００３４】
【表２】

	化学　構造
（１３）	
（１５）	

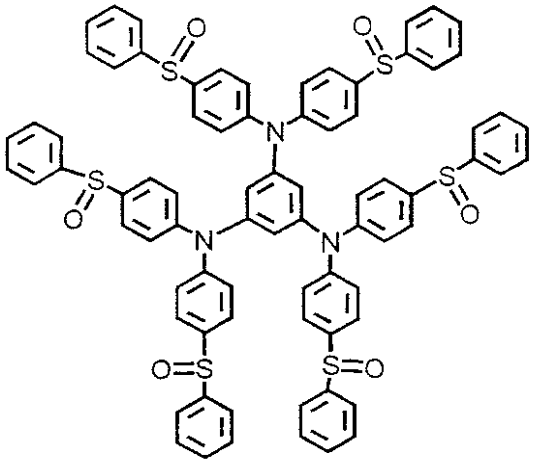
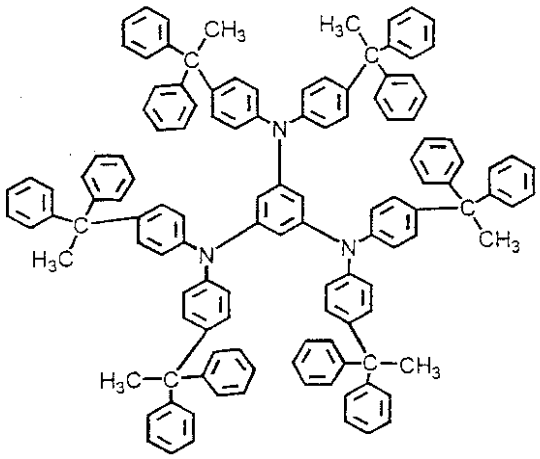
【００３５】
【表３】

	化学　構造
（１７）	
（１８）	

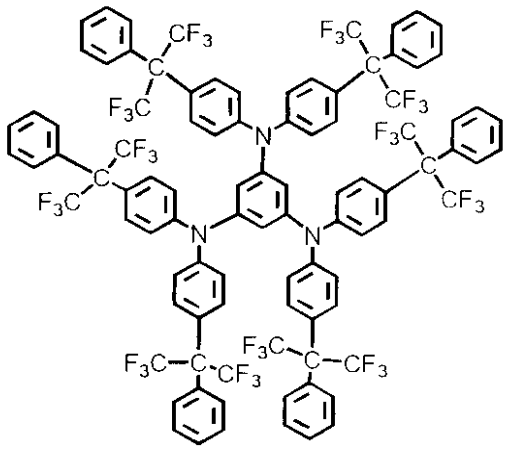
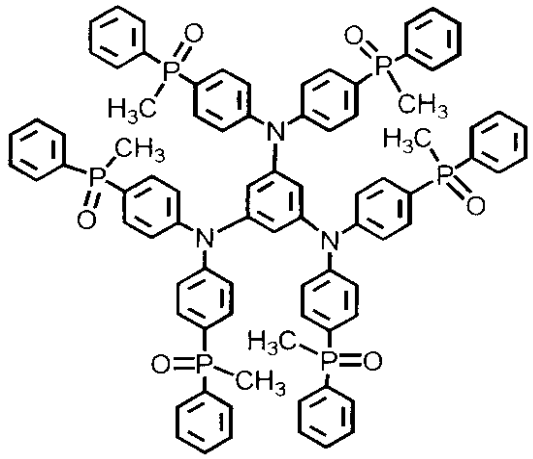
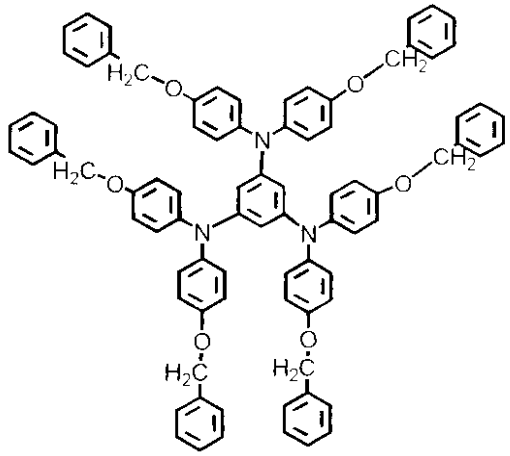
【００３６】
【表４】

	化学　構造
（２０）	
（２１）	

【００３７】
【表５】

	化学　構造
（２２）	
（２３）	

【００３８】

	化学　構造
（２５）	
（２６）	
（２７）	

【００３９】
本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子材料は、同一層中で他の正孔注入化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は正孔注入性に優れているので、正孔注入材料として極めて有効に使用することができる。
【００４０】
有機ＥＬ素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、そ

れに加えて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に正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。発光材料が、正孔注入性もしくは電子注入性を有している場合もある。多層型は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）の多層構成で積層した有機ＥＬ素子がある。一般式［１］の化合物は、どの素子構成においても好適に使用することが出来る。　一般式［１］の化合物は、大きな正孔注入能力をもっているので、正孔注入層もしくは発光層のいずれの層においても、正孔注入材料として使用できる。

【００４１】

発光層には、必要があれば、本発明の一般式［１］の化合物に加えて、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。二層構造の場合、発光層と正孔注入層を分離している。この構造により、正孔注入層から発光層への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光のためには、発光層に使用される発光材料自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子注入材料を添加することが望ましい。もう一つの層構成として、発光層と電子注入層による二層構造がある。この場合、発光材料自身が正孔注入性であること、または発光層中に正孔注入材料を添加することが望ましい。

【００４２】

また、三層構造の場合は、発光層、正孔注入層、電子注入層を有し、発光層での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機ＥＬ素子を多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。このような多層構造の素子においても、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア注入を行う正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することが出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上で形成されても良い。

【００４３】

有機ＥＬ素子の陽極に使用される導電性材料としては、４ｅＶより大きな仕事関数を持つものが好適であり、Ａｕ、Ｐｔ、Ａｇ、Ｃｕ、Ａｌ、等の金属、ＩＴＯ、ＮＥＳＡもしくはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

陰極に使用される導電性材料としては、４ｅＶより小さな仕事関数を持つ金属もしくは金属合金が適している。その材料としては、Ａｌ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｌｉ、Ｃａ等の金属、もしくは、Ｍｇ／Ａｇ、Ｌｉ／Ａｌ、Ｍｇ／Ａｌ等の合金が挙げられる。陽極および陰極は、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く、蒸着、スパッタリング、イオンプレーテング、プラズマガン等の公知の成膜法により作成される。

【００４４】

有機ＥＬ素子では、効率良く発光させるために、陽極、陰極のうち少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分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。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。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。

基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレンポリイミド等の板状もしくはフイルム状の透明性樹脂があげられる。

【００４５】

本発明に係わる有機ＥＬ素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法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、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は５ｎｍから１０μｍの範囲が適しているが、１０ｎｍから０．２μｍの範囲がさらに好ましい。

【００４６】
湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。
本発明において使用される樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、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を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【００４７】
本発明の有機ＥＬ素子に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、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、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、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、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、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

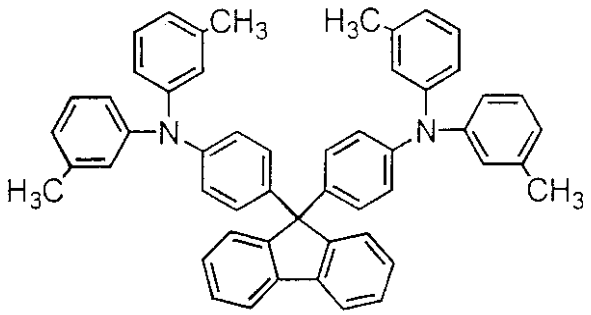
【００４８】
一般式［１］～［９］の正孔注入材料と併せて使用できる正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【００４９】
電子注入材料としては、電子を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加することにより増感させることもできる。

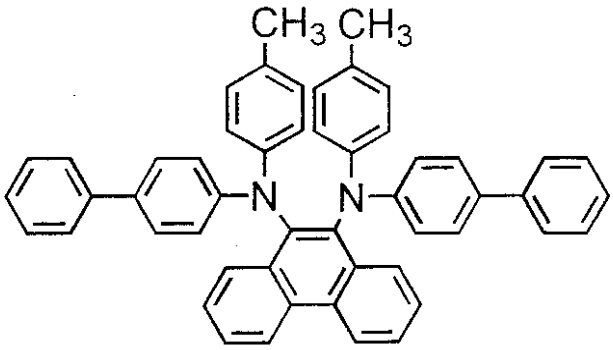
【００５０】
本発明の一般式［１］の化合物は、いずれの層に使用することができ、一般式［１］の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも１種が同一層に含有されてもよい。
また、本発明により得られた有機ＥＬ素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。
以上のように、本発明では有機ＥＬ素子に一般式［１］の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能の発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であ

った劣化も大幅に低下させることができた。
本発明の有機ＥＬ素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。
【００５１】
【実施例】
以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。
化合物（３）の合成方法
１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン５０部中に、トリス（ｐ－ブロモフェニル）アミン１０部、４，４－ジイソプロピル（２－フェニル）ジフェニルアミン３５部、および炭酸カリウム１２部、銅粉０．５部を入れ、２００℃にて５０時間加熱撹拌した。その後、５００部の水で希釈した。酢酸エチルで抽出を行い、濃縮して、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない白色の蛍光を有する粉末１５部を得た。ＦＤ－ＭＳよる分子量分析により、化合物（３）であることを確認した。
この化合物の赤外吸収スペクトル（ＫＢｒ錠剤法）を図１に示す。
【００５２】
ＤＳＣ分析によれば、この化合物（３）は、ガラス転移点温度１４０℃、融点３００℃以上、分解点４００℃以上であり、ＴＤＡＴＡやＭＴＤＡＴＡに比べて、ガラス転移点で５０～７０℃、融点で１００℃以上、分解点で５０℃以上高い。一般式［１］～［３］で示される全ての化合物は、化合物（３）のガラス転移点、融点、分解点と同様もしくは、それ以上の熱特性を示し、有機ＥＬ素子の正孔輸送材料として、耐熱性の高い化合物であることがわかる。
【００５５】
実施例１
洗浄したＩＴＯ電極付きガラス板上に、トリス（８－ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体、化合物（１）、ポリカーボネート樹脂（帝人化成：パンライトＬ－１２５０）を３：２：５の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により膜厚１００ｎｍの膜厚の発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を１０：１で混合した合金で、膜厚１５０ｎｍの電極を形成して有機ＥＬ素子を得た。この素子は、直流電圧５Ｖで発光輝度８０ｃｄ／ｍ^2　、発光効率０．６ｍ／Ｗが得られた。
【００５６】
実施例２
洗浄したＩＴＯ電極付きガラス板上に、化合物（１）を真空蒸着して、膜厚３０ｎｍの正孔注入層を得た。次いで、トリス（８－ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚５０ｎｍの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を１０：１で混合した合金で膜厚１５０ｎｍの電極を形成して、有機ＥＬ素子を得た。正孔注入層および発光層は10^{-6}Ｔｏｒｒの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧５Ｖで発光輝度約２１０ｃｄ／ｍ^2　、発光効率１．５ｌｍ／Ｗが得られた。
【００５７】
実施例３
洗浄したＩＴＯ電極付きガラス板上に、化合物（２）を真空蒸着して、膜厚３０ｎｍの正孔注入層を得た。次いで、４，４’－ビス［Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ］ビフェニル（α－ＮＰＤ）を真空蒸着して、膜厚１０ｎｍの第２正孔注入層を得た。さらに、下記構造で示される化合物（２８）を真空蒸着して膜厚５０ｎｍの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により［２－（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－（ビフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール］の膜厚２０ｎｍの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を１０：１で混合した合金で膜厚１５０ｎｍの電極を形成して有機ＥＬ素子を得た。この素子は、直流電圧５Ｖで発光輝度約２２０ｃｄ／ｍ^2　、発光効率２．０１ｍ／Ｗが得られた。
【００５９】

化合物（２８）
【化３】



実施例４
洗浄したＩＴＯ電極付きガラス板上に、化合物（３）を真空蒸着して、膜厚３０ｎｍの正孔注入層を得た。次いで、４，４’－ビス［Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ］ビフェニル（α－ＮＰＤ）を真空蒸着して、膜厚１０ｎｍの第２正孔注入層を得た。さらに、下記構造で示される化合物（２９）を真空蒸着して膜厚５０ｎｍの発光層を作成し、トリス（８－ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体の膜厚５０ｎｍの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を１０：１で混合した合金で膜厚１５０ｎｍの電極を形成して有機ＥＬ素子を得た。この素子は、直流電圧５Ｖで発光輝度約４３０ｃｄ／ｍ^2、発光効率２．６１ｍ／Ｗが得られた。
【００６０】
化合物（２９）
【化４】

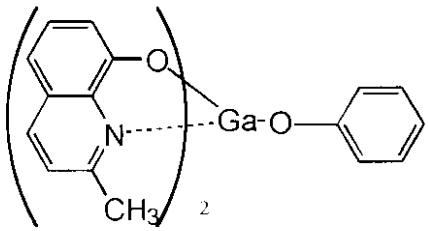


実施例５
洗浄したＩＴＯ電極付きガラス板上に、化合物（３）を真空蒸着して、膜厚３０ｎｍの正孔注入層を得た。次いで、４，４’－ビス［Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ］ビフェニル（α－ＮＰＤ）を真空蒸着して、膜厚１０ｎｍの第２正孔注入層を得た。さらに、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－［４－（α，α’－ジメチルベンジル）フェニル］－アントラニル－９，１０－ジアミンを真空蒸着して膜厚５０ｎｍの発光層を作成し、トリス（８－ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体の膜厚５０ｎｍの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を１０：１で混合した合金で膜厚１５０ｎｍの電極を形成して有機ＥＬ素子を得た。この素子は、直流電圧５Ｖで発光輝度約５１０ｃｄ／ｍ^2　、発光効率４．６１ｍ／Ｗが得られた。
【００６１】
実施例６～２６
洗浄したＩＴＯ電極付きガラス板上に、表２に示した化合物を真空蒸着して、膜厚３０ｎｍの正孔注入層を得た。次いで、４，４’－ビス［Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ］ビフェニル（α－ＮＰＤ）を真空蒸着して、膜厚１０ｎｍの第２正孔注入層を得た。さらに、化合物（２９）を真空蒸着して膜厚５０ｎｍの発光層を作成し、さらに、下

記構造で示される化合物（３０）を真空蒸着しての膜厚５０ｎｍの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を１０：１で混合した合金で膜厚１５０ｎｍの電極を形成して有機ＥＬ素子を得た。この素子は、直流電圧５Ｖで表２に示した発光輝度を得た。

【００６２】

化合物（３０）



【００６３】

表２

【表６】

実施例	化合物	発光輝度（ｃｄ／ｍ^2）	発光効率（ｌｍ／Ｗ）
６	（１）	４３０	３．２
７	（２）	４５０	３．７
８	（３）	５００	３．９
９	（４）	４８０	３．５
１０	（６）	３９０	３．３
１１	（７）	４５０	３．４
１２	（８）	４２０	３．３
１３	（９）	４６０	３．６
１４	（１０）	５００	３．９
１５	（１１）	５００	３．９
１６	（１２）	５００	４．０
１７	（１３）	４２０	３．６
１８	（１５）	４６０	３．８
１９	（１７）	４１０	３．９
２０	（１８）	５１０	４．５
２１	（２０）	４３０	３．３
２２	（２１）	４６０	４．１
２３	（２２）	４２０	３．６
２４	（２３）	４９０	３．９
２５	（２５）	３２０	３．６
２６	（２６）	３８０	３．０

【００６４】

比較例１

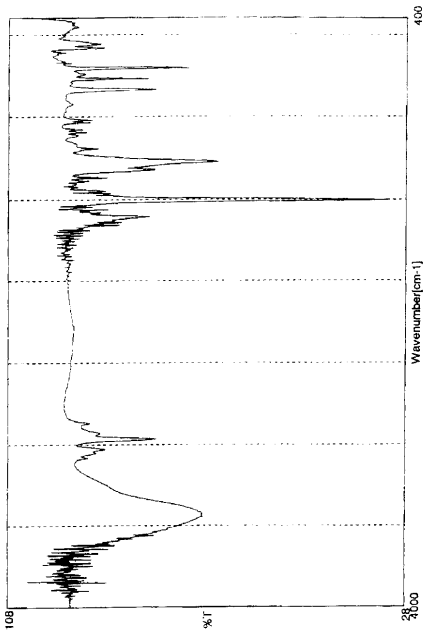
正孔注入層に、４，４’，４”トリス［Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ］トリフェニルアミンを使用する以外は、実施例４と同様の方法で有機ＥＬ素子を作成した。この素子は、直流電圧５Ｖで発光輝度約１９０ｃｄ／ｍ^2　、発光効率１．５８ｍ／Ｗが得られた。

【００６５】

本実施例で示された全ての有機ＥＬ素子について、３ｍＡ／ｃｍ^2　で連続発光させたところ、１０００時間以上初期輝度の５０％以上の輝度を観測出来たが、比較例１の素子を同様の条件で連続発光させたところ、１００時間で初期の５０％以下の輝度になり、ダー

クスポットの数も極めて多くなった。
本発明の有機ＥＬ素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。
【００６６】
【発明の効果】
本発明により、優れた正孔注入能力を有する化合物を得ることができた。本発明が提供した化合物により、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機ＥＬ素子を得ることができた。
【図面の簡単な説明】
【図１】化合物３の赤外線吸収スペクトル

【図１】



フロントページの続き

審査官　山村　浩

(56)参考文献　特開平１０－３０２９６０（ＪＰ，Ａ）
特開平７－９７３５５（ＪＰ，Ａ）
Shirota Yasuhiko, Organic Light-Emitting Diodes Using Novel Charge-Transport Materials, Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, ３１４８，１８６－１９３

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H05B33/00-33/28
C09K11/06
G03G5/06
CA(STN)