

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4432313号
(P4432313)

(45) 発行日 平成22年3月17日 (2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日 (2010.1.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 213/22 (2006.01)

C O 7 D 213/22

C O 7 D 471/04 (2006.01)

C O 7 D 471/04 1 1 1

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 7 D 471/04 1 1 4 A

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

C O 9 K 11/06 6 5 0

請求項の数 2 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-297030 (P2002-297030)
 (22) 出願日 平成14年10月10日 (2002.10.10)
 (65) 公開番号 特開2003-206278 (P2003-206278A)
 (43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)
 審査請求日 平成17年10月5日 (2005.10.5)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-312518 (P2001-312518)
 (32) 優先日 平成13年10月10日 (2001.10.10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(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 北澤 大輔
 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
 (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

審査官 齋藤 恵

最終頁に続く

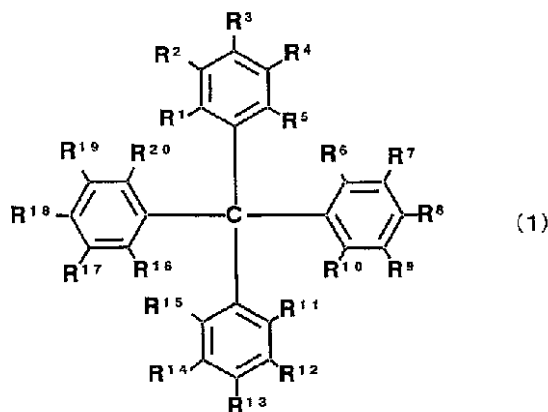
(54) 【発明の名称】 テトラフェニルメタン誘導体、及びこれを含む発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表されるテトラフェニルメタン誘導体を有する電子輸送材料。

【化1】



(ここで $R^1 \sim R^{20}$ は水素である。但し、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つ及び $R^6 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1つは ピリジル基、ビピリジル基、ターピリジル基、クウォーターピリジル基、キノリニル基、ベンゾキノリニル基、フェナントロリン基、アクリジニル基、ナフチリジニル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ベンゾキノキサリニル基または

フェナジニル基から選ばれる。))

【請求項 2】

陽極と陰極の間に少なくとも発光層と電子輸送層が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、電子輸送層が請求項 1 に記載の電子輸送材料を含むことを特徴とする発光素子。

【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および発光素子用材料に関する。

10

【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 . T a n g 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（非特許文献 1 参照。）、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 / m² の緑色発光が可能であった。現在の有機積層薄膜発光素子は、上記の素子構成要素の他に電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

20

【0004】

フルカラーディスプレイの実現を目指して、発光材料は三原色（RGB）揃うことが求められ、これまでは緑色発光材料の研究が最も進んでおり、次いで青色発光材料が、そして最近では赤色発光材料において最も特性向上が望まれ、鋭意研究がなされている。発光材料には蛍光材料だけでなく、燐光材料なども検討されている。また、電荷輸送材料として、これまでは正孔輸送材料の研究が盛んであったが、最近では電子輸送材料も熱心に検討されている（例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 参照。）。

30

【0005】

【非特許文献 1】

Appl . Phys . Lett . 51 (12) 21 , p . 913 , 1987 (914 頁)

【0006】

【特許文献 1】

特開 2000 - 119644 号公報 (17 頁)

【0007】

40

【特許文献 2】

国際公開第 00 / 03565 号パンフレット (特許請求の範囲)

【0008】

【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、正孔輸送材料、電子輸送材料は耐久性に劣るものが多かった。長時間の通電による素子からの発熱により結晶化し、素子寿命が短くなってしまふものである。また、上記結晶化を抑制するためにアモルファス性を付与した材料は、昇華性が低いため真空蒸着時に分解や重合などの変性が起こってしまうものが多かった。

【0009】

50

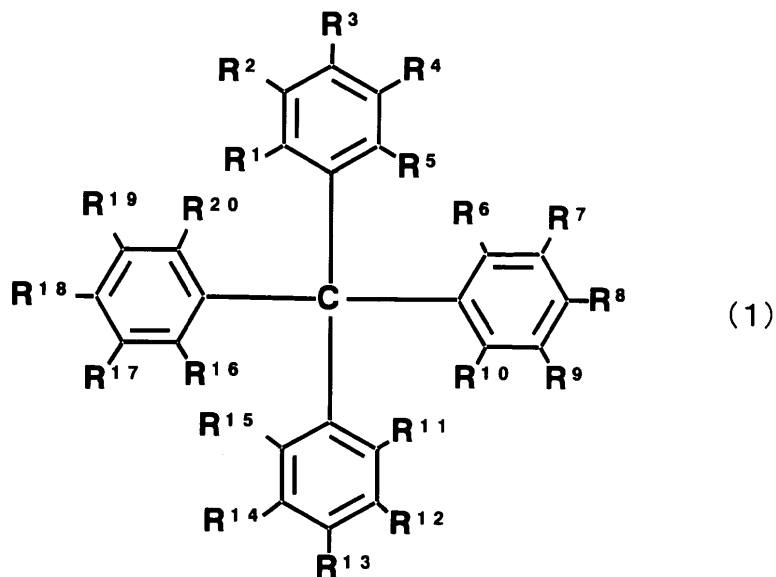
本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、発光効率が高く、高輝度で色純度が良く、しかも耐久性に優れた発光素子を提供することを目的とするものである。

【 0 0 1 0 】

すなわち本発明は、一般式（１）で表されるテトラフェニルメタン誘導体を有する電子輸送材料であり、該電子輸送材料を陽極と陰極の間に存在する電子輸送層として用いた発光素子である。

【 0 0 1 1 】

【 化 ２ 】



【 0 0 1 2 】

（ここで $R^1 \sim R^{20}$ は水素である。但し、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも1つ及び $R^6 \sim R^{10}$ のうち少なくとも1つは ピリジル基、ビピリジル基、ターピリジル基、クウォーターピリジル基、キノリニル基、ベンゾキノリニル基、フェナントロリン基、アクリジニル基、ナフチリジニル基、ピラジリル基、キノキサリニル基、ベンゾキノキサリニル基またはフェナジニル基から選ばれる。）

【 0 0 1 3 】

【 発明の実施の形態 】

本発明において新規な化合物は、下記一般式（１）で表されるテトラフェニルメタン誘導体である。

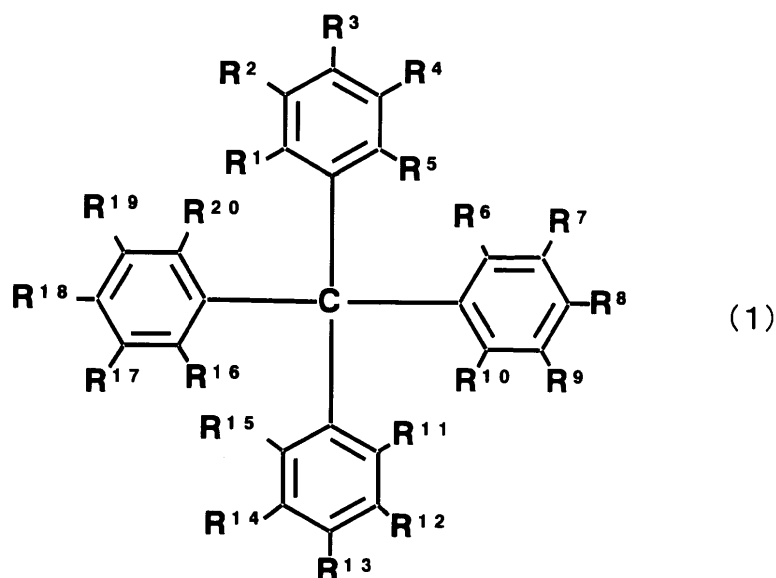
【 0 0 1 4 】

【 化 ３ 】

10

20

30



10

【 0 0 1 5 】

(ここで $R^1 \sim R^{20}$ は水素、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、アルキニル基、水酸基、メルカプト基、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、ハロアルカン、ハロアルケン、ハロアルキン、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、隣接置換基との間に形成される環構造の中から選ばれる。但し、 $R^1 \sim R^5$ のうち少なくとも 1 つ及び $R^6 \sim R^{10}$ のうち少なくとも 1 つはピリジン環骨格を有する置換基である)。

20

【 0 0 1 6 】

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

30

40

50

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。

10

【0017】

ピリジン環骨格を有する置換基とは、ピリジル基を1つ乃至複数含有する置換基や、ピリジン環を含む多環芳香族基を示し、例えば、ピリジル基、ビピリジル基、ターピリジル基、クウォーターピリジル基、キノリニル基、ベンゾキノリニル基、フェナントロリン基、アクリジニル基、ナフチリジニル基などが挙げられ、これらは水素以外の置換基を有していてもよい。

【0018】

また、ピリジン環骨格のかわりに、ピリジン環の4位の炭素原子が窒素原子に置き換わったピラジン環骨格を使用することもできる。このような置換基として、例えば、ピラジリル基、キノキサリニル基、ベンゾキノキサリニル基、フェナジニル基などが挙げられ、これらは水素以外の置換基を有していてもよい。

20

【0019】

上記ピリジン環骨格またはピラジン環骨格を有する置換基は耐熱性の点から、多環芳香族基であることが好ましい。

【0020】

電荷輸送性や薄膜形成性などの機能性を効果的に発現させるために、 $R^1 \sim R^{20}$ の少なくとも一つに、機能性置換基を導入することもできる。その例としては、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、カルバゾール、インドール、ジフェニルビニル、フルオレニル、フェナンスリル、アントラニル、ピレニル、ペリレニル、ビフェニル、ターフェニル、クォーターフェニルなどの電荷輸送性置換基や、アルキル基、アルコキシ基、アリールエーテル基などの薄膜形成性置換基が挙げられるが特に限定されるものではない。

30

【0021】

ピリジン環骨格を有する置換基の数は特に限定されるものではないが、2つ以上4つ以下が好ましく、2つがより好ましい。1つの場合は電荷輸送性が低く機能発現が不十分なことがあり、5つ以上の場合には合成や精製が困難であったり、昇華性が低いために真空蒸着時に分解や重合等の変性が起こってしまうことがある。

【0022】

ピリジン環骨格を有する置換基の位置は特に限定されるものではないが、合成の容易さの観点から R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} が好ましく、耐熱性の観点から R^3 、 R^8 、 R^{13} 、 R^{18} がより好ましい。

40

【0023】

ピリジン環骨格を有する置換基はテトラフェニルメタン骨格に直接結合していても、テトラフェニルメタン骨格との間に2価の連結基を介していてもよい。この場合の2価の連結基とは特に限定されるものではないが、アルキル基、エーテル基、チオエーテル基、ケトン基、置換あるいは無置換のアミノ基、アミド基、アリール基、複素環基などが挙げられる。合成の容易さや耐熱性の観点から、機能性置換基は直接、または2価の連結基としてアリール基、複素環基を介して結合していることが好ましい。

【0024】

50

一般式(1)で表される化合物は以下の方法で合成することができるが特に限定されるものではない。

【0025】

テトラフェニルメタン骨格の合成については、参考文献として *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* vol. 25 (1986) No. 12 の第1098頁や、*Tetrahedron Letters*, vol. 38 (1997) の第1487頁などがあげられる。具体的には、無溶媒または酢酸溶媒中、トリフェニルメタノールまたはトリフェニルメチルクロライドを、アニリンまたはアニリン塩酸塩と100乃至220で反応させ、得られた中間体を常法で処理して単離し、次いでエタノール/硫酸の混合溶媒中、-10でイソアミルナイトライトと反応させ、ホスフィン酸を加えて加熱還流し、常法で処理し得ることができる。

10

【0026】

テトラフェニルメタン骨格へのピリジン環骨格を有する置換基や前述の機能性置換基の導入については、直接でも良いが、まず反応性置換基を導入し、その後該置換基を導入する方法が好ましい。反応性置換基としては、アセチル基、ヨード基、プロモ基などがあげられるが特に限定されるものではない。

【0027】

アセチル基の導入法としては、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7-278537号公報の第27頁「実施例A. 出発化合物(f)2,2'-ジアセチル-9,9'-スピロビフルオレン」や *Helvetica Chimica Acta*, vol. 52 (1969) 第1210頁「*Experimenteller Tell* 2,2'-diacetyl-9,9'-spirobifluorene (IV)」などがあげられる。具体的には、テトラフェニルメタンを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、常法で処理し、アセチル基を導入することができる。塩化アセチルと塩化アルミニウムの当量を変えて、1~4置換体を得ることができる。

20

【0028】

ヨード基の導入については、参考文献として、前述の *Tetrahedron Letters*, vol. 38 (1997) の第1487頁などがあげられる。具体的には、テトラフェニルメタンを四塩化炭素中で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。

30

【0029】

プロモ基の導入については、参考文献として、前述の *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) No. 12 の第1098頁などがあげられる。具体的には、テトラフェニルメタンを室温で臭素と反応させ、常法で処理し、プロモ基を導入することができる。臭素の当量を変えて、1~4置換体を得ることができる。

【0030】

反応性置換基を導入した後のテトラフェニルメタン骨格へのピリジン環骨格を有する置換基や機能性置換基の導入については、アセチル基からフェナントロリン基、ベンゾキノリニル基、ナフチリジニル基、ターピリジル基、インドール基の導入、ヨード基、プロモ基からフェナントロリン基、ビピリジル基、ターピリジル基、ジフェニルアミノ基、カルバゾール基、ジフェニルエチレン基、ポリフェニレン基、n-ブチル基の導入などがあげられるが特に限定されるものではない。

40

【0031】

フェナントロリン基の導入については、参考文献として、*Tetrahedron Letters*, vol. 40 (1999) 第7312頁スキームや *J. Org. Chem.* 1996, 61 第3020頁「2-Phenyl-1,10-phenanntriline」、*Tetrahedron Letters*, vol. 23 (1982) 第5291頁~第5294頁などがあげられる。具体的には、テトラフェニルメタンのアセチル体をジオキサン中で60で8-アミノ-7-キノリンカルボアルデヒド、水酸化

50

カリウムと反応させ、常法で処理する方法や、テトラフェニルメタンのヨード体またはプロモ体を金属リチウムでリチオ化し、次いで無水フェナントロリンと反応させて、水、二酸化マンガンを処理する方法などで、フェナントロリン基を導入することができる。

【0032】

インドール基の導入については、参考文献として、Tetrahedron Letters, vol. 40 (1999) . 第7312頁スキームなどがあげられる。具体的には、テトラフェニルメタンのアセチル体と1-メチル-1-フェニルヒドラジンをエタノール中で加熱環流させ、酢酸を加えてさらに加熱環流させ、常法で処理し、ヒドラジン体を得て、これをポリリン酸中で160 で加熱し、常法で処理し、インドール基を導入することができる。

10

【0033】

ジフェニルエチレン基の導入については、参考文献として、SPIE, vol. 3797 . 第317頁「2.1 Synthesis EM1」などがあげられる。具体的には、テトラフェニルメタンのプロモ体にジフェニルビニルボロン酸、炭酸ナトリウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム触媒を加え、水-トルエン中で100 で反応させ、常法で処理し、ジフェニルビニル基を導入することができる。同様にポリフェニレンを導入することができる。

【0034】

ジフェニルアミノ基の導入については、参考文献として、SPIE, vol. 3797 . 第317頁「2.1 Synthesis HTM1」などがあげられる。具体的には、テトラフェニルメタンのプロモ体に、ジフェニルアミン、t-ブトキシナトリウム、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル、酢酸パラジウムを加え、トルエン中で加熱環流させ、常法で処理し、ジフェニルアミノ基を導入することができる。同様にカルバゾリル基を導入することができる。

20

【0035】

n-ブチル基の導入については、具体的には、テトラフェニルメタンのプロモ体にTHF中室温でn-ブチルリチウムと反応させ、常法で処理し、n-ブチル基を導入することができる。テトラフェニルメタンのプロモ体からの上述の機能性置換基導入の際に残留する未反応プロモ基を処理することができ、薄膜形成性にも有利である。

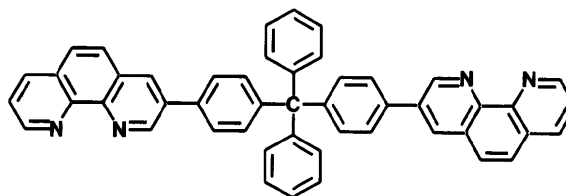
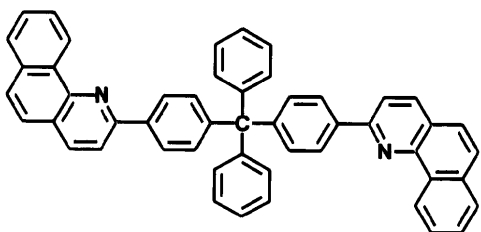
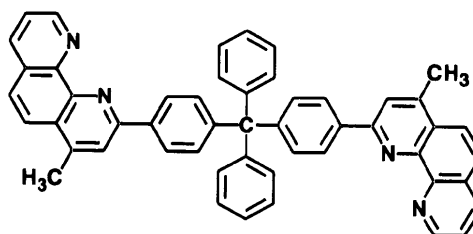
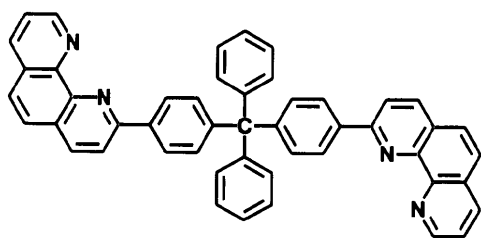
【0036】

上記のテトラフェニルメタン誘導体として、具体的には下記のような構造があげられるが特に限定されるものではない。

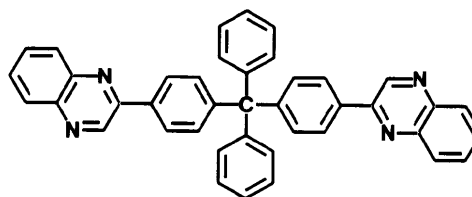
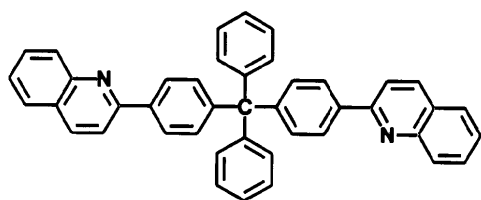
30

【0037】

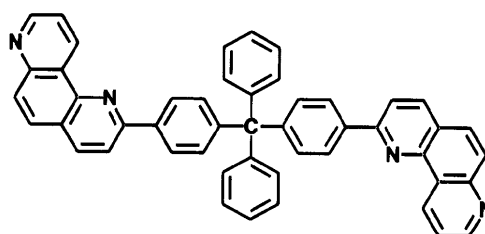
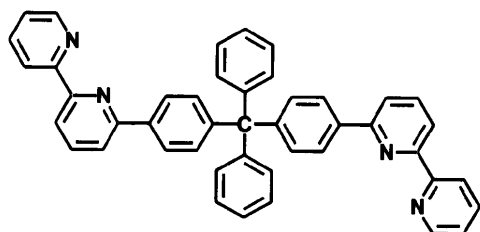
【化4】



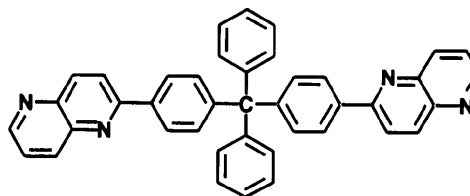
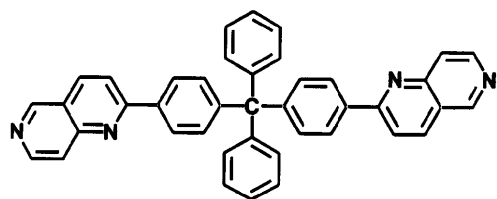
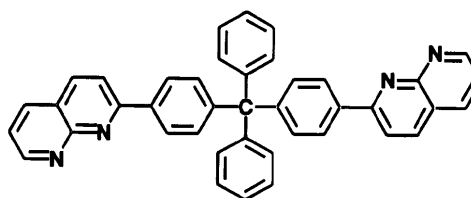
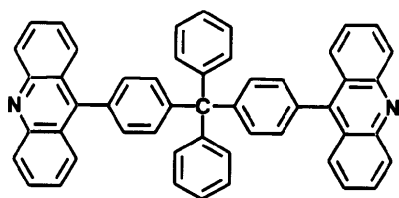
10



20



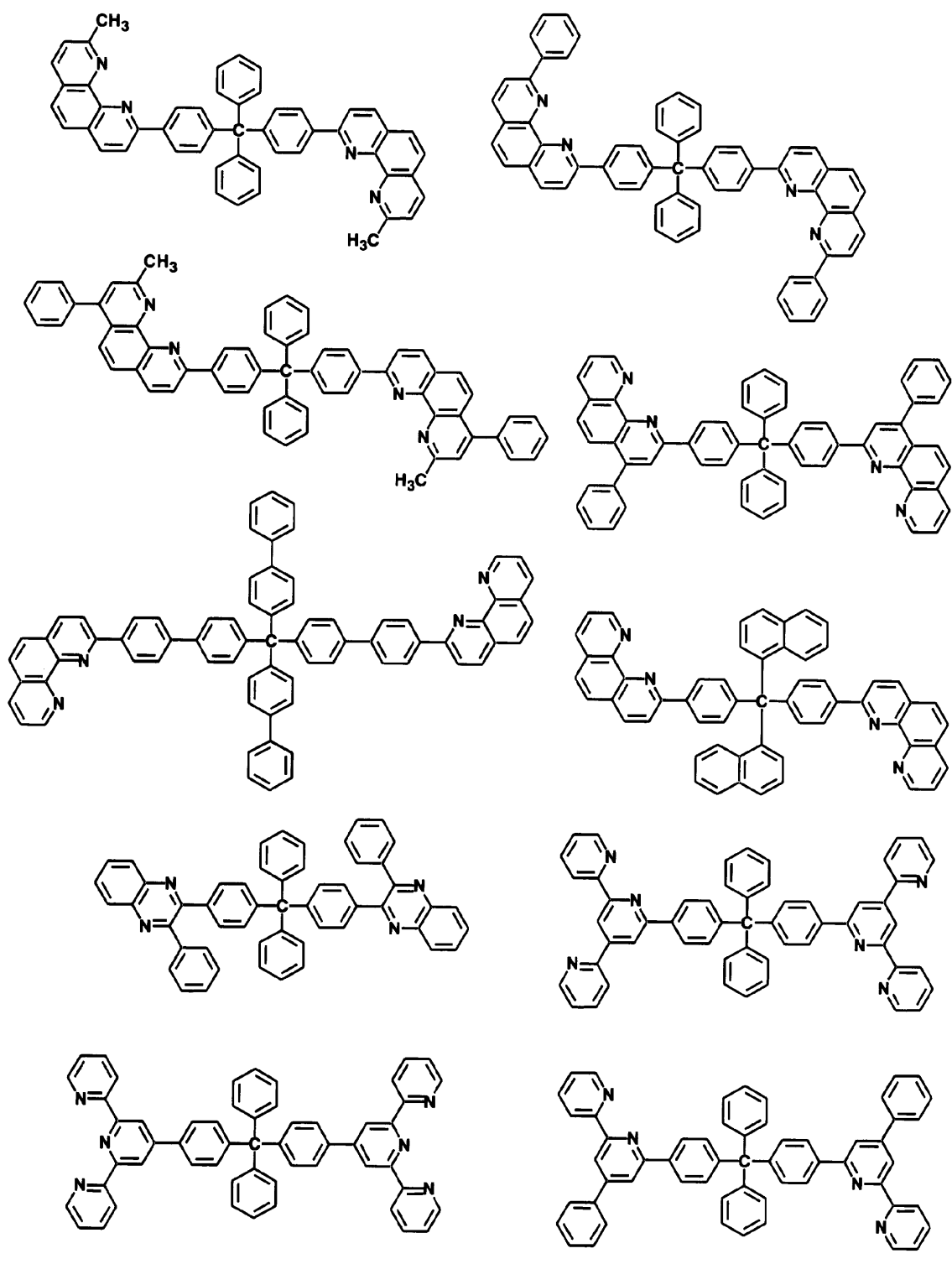
30



40

【 0 0 3 8 】

【 化 5 】



【 0 0 3 9 】

また、本発明は上記一般式（１）で表される電子輸送材料を、陽極と陰極の間に存在する電子輸送層として用いた発光素子である。

【 0 0 4 0 】

一般式（１）で表されるテトラフェニルメタン誘導体は立体的な骨格であるため、耐熱性が高く、結晶化を防ぎ、薄膜形成性に優れた化合物である。さらに化学的、電気化学的に安定であり、真空蒸着時に分解や重合などの変性が起こることがなく、極めて耐久性に優れるという特徴を有する。

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

50

本発明の発光素子において陽極は、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ー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。

【0042】

本発明の発光素子において陰極は、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セシウム、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。

【0043】

本発明の発光素子において発光物質とは、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、本発明の発光素子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。

【0044】

本発明の発光素子において正孔輸送性材料は、電界を与えられた電極間において陽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。

【0045】

このような条件を満たす物質として、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'-ジアミンや、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

10

20

30

40

50

ミン類、ビス（N - アリルカルバゾール）や、ビス（N - アルキルカルバゾール）類などのカルバゾール類、インドール誘導体、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、ボ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、ポリシランなどがあげられるが特に限定されるものではない。

【0046】

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ても、分散されていても、いずれであってもよい。

10

【0047】

本発明の発光素子において発光材料は、正孔輸送層あるいは直接陽極から受けとった正孔と、電子輸送層あるいは直接陰極から受け取った電子を効率よく再結合させることが必要で、ドーパント材料を含む場合は、再結合のエネルギーをドーパント材料に効率よく移動させることが必要である。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。

【0048】

このような条件を満たす物質として、本発明におけるテトラフェニルメタン誘導体や、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、チオフエン誘導体、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、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、ピロロピロール誘導体、シロール誘導体、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、ポリチオフエン誘導体などがあげられるが特に限定されるものではない。

20

30

【0049】

発光材料に添加するドーパント材料は、ホスト材料からの再結合エネルギーを効率よく受け取ることが必要で、量子収率が高く、しかも濃度消光を起こしにくいことが望ましい。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。

【0050】

このような条件を満たす物質として、本発明におけるテトラフェニルメタン誘導体や、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、チオフエン誘導体、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

40

50

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、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、ピロメテン誘導体、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あげられるが、特に限定されるものではない。

【0051】

また、ドーパント材料として上記蛍光性（一重項発光）材料だけでなく、燐光性（三重項発光）材料も好ましく用いられる。具体的には、ポルフィリン白金錯体やトリス（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）イリジウム錯体などがあげられるが特に限定されるものではない。

【0052】

本発明の発光素子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陰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。しかしながら、正孔と電子の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。

【0053】

このような条件を満たす物質として、本発明におけるテトラフェニルメタン誘導体や、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、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、ナフタレン誘導体、クマリン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、チオフェン誘導体、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、トリアゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ジフェニルリンオキサイド誘導体、シロール誘導体、トリフェニルシラン誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体などがあげられるが特に限定されるものではない。

【0054】

本発明におけるテトラフェニルメタン誘導体は発光材料と電子輸送性材料のいずれにも用いることができるが、電子輸送能と正孔阻止能が高いため、電子輸送性材料として用いることがより好ましい。

【0055】

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または二種類以上の物質を積層、混合して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

10

20

30

40

50

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。

【0056】

本発明の発光素子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、1～1000nmの間から選ばれる。

10

【0057】

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。

【0058】

本発明における発光素子はマトリクスタイプとして用いるのに適している。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300μm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、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。

20

【0059】

本発明における発光素子はセグメントタイプとして用いるのに適している。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。

30

【0060】

本発明における発光素子はバックライトとして用いるのに適している。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。

40

【0061】

【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。

【0062】

実施例1(ETM-1の合成)

テトラフェニルメタン2.5g、塩化アルミニウム2.08g、塩化アセチル1.22mlを1,2-ジクロロエタン100mlに加え、室温で1.5時間、次いで70℃で2時間反応させ、常法で処理しジアセチルテトラフェニルメタン1.03gを得た。¹H-N

50

MR (CDCl₃, ppm) : 7.86 (d, 4H)、7.35 (d, 4H)、7.24 (m, 10H)。

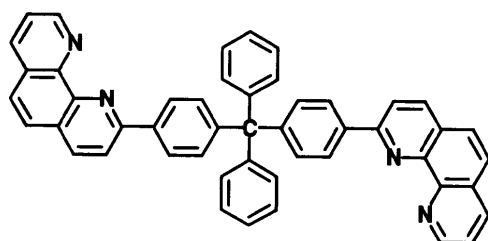
【0063】

上述のジアセチルテトラフェニルメタン 1.0 g をジオキサン中で 60 で 8 - アミノ - 7 - キノリンカルボアルデヒド 1.06 g、水酸化カリウム 1.0 g と反応させ、常法で処理し、下記式に示す ETM - 1 を 1.21 g 得た。¹H - NMR (CDCl₃, ppm) : 9.21 (d・d, 2H)、8.31 - 8.19 (m, 8H)、8.07 (d, 2H)、7.76 (q, 4H)、7.62 (d・d, 2H)、7.50 (d, 4H)、7.39 - 7.20 (m, 10H)。

【0064】

10

【化6】



ETM-1

20

【0065】

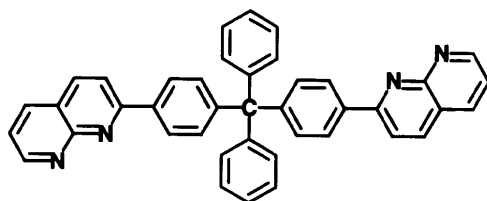
実施例 2 (ETM - 2 の合成)

実施例 1 の方法で合成したジアセチルテトラフェニルメタン 0.767 g をジオキサン中で 2 - アミノニコチンアルデヒド 0.51 g、水酸化カリウム 0.76 g と 4 時間加熱還流させ、常法で処理し、下記式に示す ETM - 2 を 0.817 g 得た。¹H - NMR (CDCl₃, ppm) : 9.12 (d・d, 2H)、8.22 (m, 8H)、8.00 (d, 2H)、7.46 (m, 6H)、7.28 (m, 10H)。

【0066】

【化7】

30



ETM-2

【0067】

実施例 3 (ETM - 3 の合成)

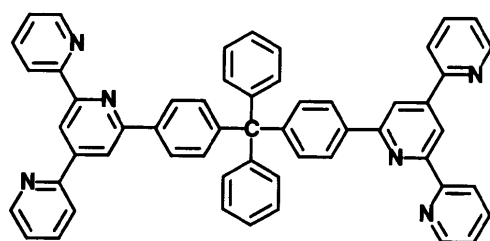
40

実施例 1 の方法で合成したジアセチルテトラフェニルメタン 1.0 g を 1.5 % 水酸化カリウムメタノール溶液中でピリジン - 2 - アルデヒド 1.87 ml と室温で反応させ、ろ過、メタノール洗浄し、褐色粉末を得た。この褐色粉末 1.0 g をエタノール中で 2 - ピリダジルピリジニウムヨード 1.12 g、アンモニウムアセテート 1.7 g と 4 時間加熱還流させ、常法で処理し、下記式に示す ETM - 3 を 0.43 g 得た。¹H - NMR (CDCl₃, ppm) : 8.92 (d, 2H)、8.75 (d・d, 4H)、8.67 (d, 2H)、8.52 (d, 2H)、8.18 (d, 4H)、8.04 (d, 2H)、7.85 (t, 4H)、7.47 (d, 4H)、7.31 (m, 14H)。

【0068】

【化8】

50



ETM-3

【0069】

10

実施例 4

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、まず正孔注入材料として、銅フタロシアニンを20nm、正孔輸送材料として、4,4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ビフェニルを100nm蒸着した。次に発光材料として、トリスキノリノールアルミニウム錯体（Alq3）を50nmの厚さに積層した。次に電子輸送材料として、前述のETM-1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、発光波長530nm、輝度20000カンデラ/平方メートルの高輝度緑色発光が得られた。この発光素子の耐久性は非常に優れたものであり、1000時間で80%以上の輝度を保持した。

20

【0070】

また、この発光素子を真空セル内で1mAパルス駆動（Duty比1/60、パルス時の電流値60mA）させたところ、良好な発光が確認された。

30

【0071】

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（BTCPN）を用いた他は実施例4と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子の耐久性は著しく短く、100時間で輝度が半減した。

【0072】

実施例 5

発光材料として、ホスト材料としてトリスキノリノールアルミニウム錯体（Alq3）を、ゲスト材料として4-（ジシアノメチレン）-2-*t*ブチル-6-（1,1,7,7-テトラメチルジュロリジル-9-エニル）-4H-ピラン（DCJTБ）をドーブ濃度が2%になるように用いた他は実施例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、発光波長630nm、輝度10000カンデラ/平方メートルの高輝度赤橙色発光が得られた。この発光素子の耐久性は非常に優れたものであり、1000時間で80%以上の輝度を保持した。

40

【0073】

実施例 6

ホスト材料として、4,4'-ビス（ジフェニルビニル）ビフェニル（DPVB_i）を用いた他は実施例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、発光波長460nm、輝度10000カンデラ/平方メートルの高輝度青色発光が得られた。

【0074】

50

比較例 2

電子輸送材料としてトリスキノリノールアルミニウム錯体 (A1q3) を用いた他は実施例 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発光材料からの発光に加えて電子輸送材料からの緑色発光が観察され、色純度が著しく悪かった。

【0075】

実施例 7

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] ピロールを、ゲスト材料として 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 - インダセンをドーピング濃度が 1 % になるように用いた他は実施例 5 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、発光波長 610 nm、輝度 10000 カンデラ / 平方メートルの高輝度赤色発光が得られた。この発光素子の耐久性は非常に優れたものであり、500 時間で 60 % 以上の輝度を保持した。

【0076】

実施例 8

電子輸送材料として前述の ETM - 2 を用いた他は実施例 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、発光波長 610 nm、輝度 9500 カンデラ / 平方メートルの高輝度赤色発光が得られた。この発光素子の耐久性は非常に優れたものであり、500 時間で 55 % 以上の輝度を保持した。

【0077】

実施例 9

電子輸送材料として前述の ETM - 3 を用いた他は実施例 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、発光波長 610 nm、輝度 8000 カンデラ / 平方メートルの高輝度赤色発光が得られた。この発光素子の耐久性は非常に優れたものであり、500 時間で 55 % 以上の輝度を保持した。

【0078】

比較例 3

電子輸送材料としてトリスキノリノールアルミニウム錯体 (A1q3) を用いた他は実施例 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発光材料からの赤色発光に加えて電子輸送材料からの緑色発光が観察され、色純度が著しく悪かった。

【0079】

実施例 10

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 (開口部幅 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、発光材料としてトリスキノリノールアルミニウム錯体を 50 nm の厚さに蒸着した。次に電子輸送材料として、前述の ETM - 1 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。

【 0 0 8 0 】

【発明の効果】

本発明は、発光効率が高く、高輝度で色純度が良く、しかも耐久性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

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 B 33/14 B

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 3 1 4 5 4 (J P , A)
特開平 0 4 - 3 1 6 5 4 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 0 / 0 0 3 5 6 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 2 / 0 4 3 4 4 9 (W O , A 1)
Cargill Thompson, Alexander M. W.; Hock, Joachim; McCleverty, Jon A.; Ward, Michael D., Molybdenum complexes of two new pyridyl-based tetranucleating bridging ligands with unusual geometries: one with a tetrahedral donor set, and one containing two orthogonal non-interacting components, *Inorganica Chimica Acta*, 1 9 9 7 年, 256(2), 331-334
Simard, Michel; Su, Dan; Wuest, James D., Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation. Self-assembly of three-dimensional networks with large chambers, *Journal of the American Chemical Society*, 1 9 9 1 年, 113(12), 4696-4698

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C07D 213/00-22
C07D 471/00-04
C09K 11/00-06
H01L 51/00-50
CA/REGISTRY(STN)