

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4628435号
(P4628435)

(45) 発行日 平成23年2月9日 (2011.2.9)

(24) 登録日 平成22年11月19日 (2010.11.19)

| | |
|------------------------|--------------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| HO 1 L 51/50 (2006.01) | HO 5 B 33/14 B |
| CO 9 K 11/06 (2006.01) | HO 5 B 33/22 B |
| CO 7 C 15/14 (2006.01) | HO 5 B 33/22 D |
| | CO 9 K 11/06 6 9 0 |
| | CO 7 C 15/14 |

請求項の数 6 (全 25 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-33516 (P2008-33516) | (73) 特許権者 | 504265754 |
| (22) 出願日 | 平成20年2月14日 (2008.2.14) | | 財団法人山形県産業技術振興機構 |
| (65) 公開番号 | 特開2009-194166 (P2009-194166A) | | 山形県山形市松栄二丁目2番1号 |
| (43) 公開日 | 平成21年8月27日 (2009.8.27) | (74) 代理人 | 100101878 |
| 審査請求日 | 平成20年12月12日 (2008.12.12) | | 弁理士 木下 茂 |
| 前置審査 | | (74) 代理人 | 100113561 |
| | | | 弁理士 石村 理恵 |
| | | (72) 発明者 | 小田 敦 |
| | | | 山形県山形市松栄二丁目2番1号 財団法 |
| | | | 人山形県産業技術振興機構内 |
| | | (72) 発明者 | 木村 昌人 |
| | | | 山形県山形市松栄二丁目2番1号 財団法 |
| | | | 人山形県産業技術振興機構内 |

最終頁に続く

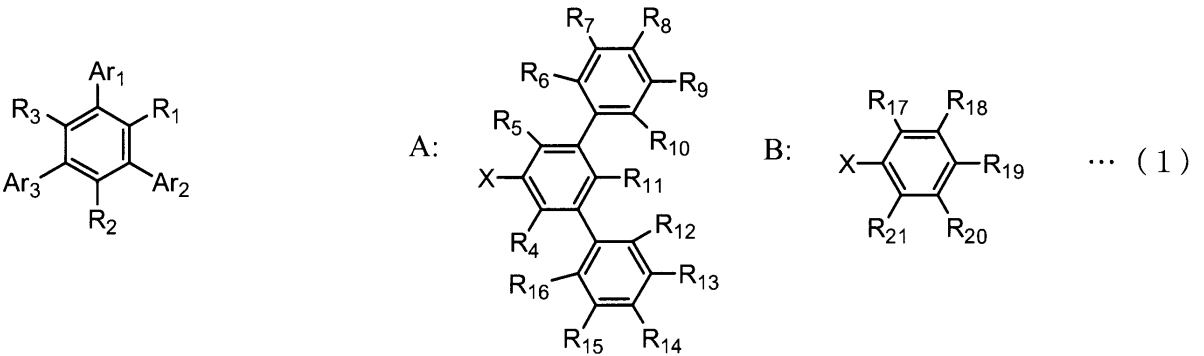
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極間に発光層を含む1層または複数層の有機層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機層の少なくとも1層が、下記一般式(1)で表される化合物を単独または混合物として含有してい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。

【化 1】



(ここで、 $R_1 \sim R_5$, R_{11} は、水素、 $R_6 \sim R_{10}$, $R_{12} \sim R_{16}$, $R_{17} \sim R_{21}$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基およびシクロアルキル基の中から選ばれた置換基である。Ar

$r_1 \sim Ar_3$ は、それぞれ独立に、AまたはBであり、少なくとも1つはAである。Xは、中心ベンゼン核に対する結合部を示し、中心ベンゼン核に対してメタ位に結合している。)

【請求項2】

前記有機層の少なくとも1層が、ホスト材料としての前記一般式(1)で表される化合物と、ゲスト材料としての蛍光または燐光性材料を含む発光層であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

第1の電極と発光層との間に、正孔注入輸送材料としての前記一般式(1)で表される化合物に酸化性ドーパントが混合された領域を有する正孔注入輸送層を備えていることを特徴とする請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項4】

第2の電極と発光層の間に、電子注入輸送材料としての前記一般式(1)で表される化合物に還元性ドーパントが混合された領域を有する電子注入輸送層を備えていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

前記酸化性ドーパントが、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化レニウム、酸化モリブデンまたは酸化ルテニウムであることを特徴とする請求項3または4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

前記電極が、透明基板上に透明導電性薄膜が形成されたものであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、青色発光材料を高い色純度で発光可能なm-フェニレン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子という)に関する。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は、有機化合物を発光材料とする自己発光型素子であり、高速度での発光が可能であるため、動画の表示に好適であり、また、素子構造が簡単で、ディスプレイパネルの薄型化が可能である等の特性を有している。このような優れた特性を有していることから、有機EL素子は、携帯電話や車載用ディスプレイとして、日常生活において普及しつつある。

30

また、LEDと異なり、面発光が可能であり、薄型で軽量であるという特性を活かして、照明パネル光源としての技術開発も進められている。

【0003】

前記有機EL素子において、ワイドギャップ材料は、青色から赤色にかけての蛍光または燐光発光を効率よく得る上で、重要な材料の一つである。中でも、演色性の高い高効率白色発光素子を得るためには、青色発光材料から高い色純度で青色発光を取り出すことができるワイドギャップ材料は、特に重要である。

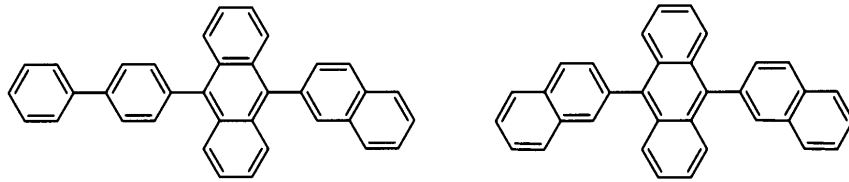
40

【0004】

青色発光用ワイドギャップ材料の候補としては、例えば、下記(化1)に示すようなアントラセン誘導体、下記(化2)に示すようなナフタレン誘導体、下記(化3)に示すようなジスチリルアリーレン誘導体等が挙げられる。また、下記(化4)に示すようなフェニレン系誘導体(特許文献1, 2参照)、下記(化5)に示すようなカルバゾール誘導体(特許文献3参照)等が挙げられる。

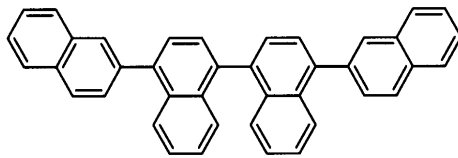
【0005】

【化 1】



【 0 0 0 6 】

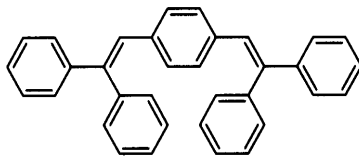
【化 2】



10

【 0 0 0 7 】

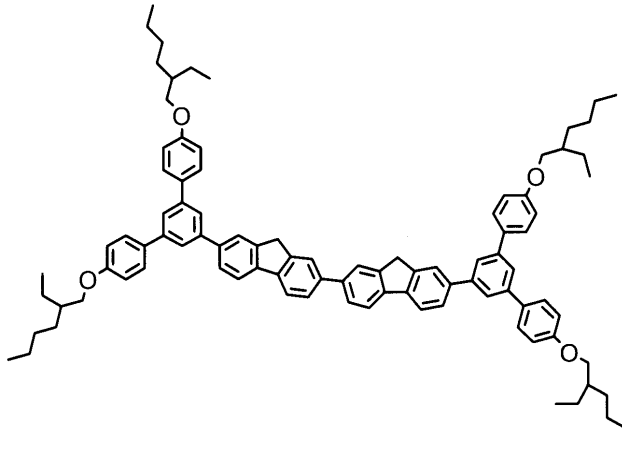
【化 3】



20

【 0 0 0 8 】

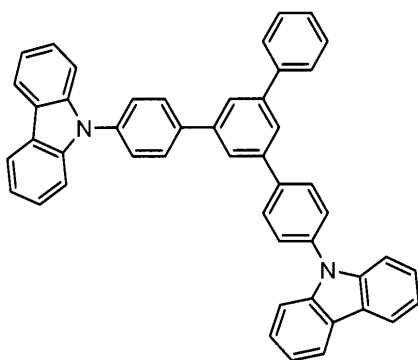
【化 4】



30

【 0 0 0 9 】

【化 5】



40

【 0 0 1 0 】

しかしながら、これらの材料は、色純度が高い青色発光素子に用いるために十分なエネ

50

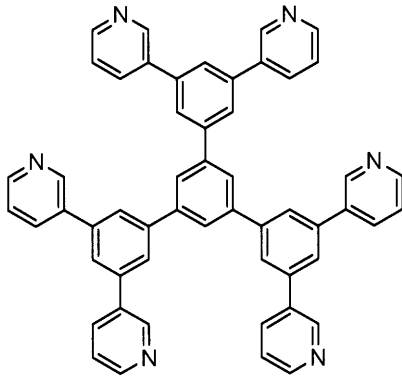
ルギーギャップを持ち合わせていない。

【 0 0 1 1 】

最近、ワイドギャップ材料として、下記（化 6）に示すようなトリフェニルベンゼン誘導体が開発された（特許文献 4 参照）。この材料を用いれば、高効率青色燐光発光が可能である。

【 0 0 1 2 】

【化 6】



10

【 0 0 1 3 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 5 3 4 8 6 5 号公報

20

【特許文献 2】国際公開第 2 0 0 5 / 0 3 2 2 1 6 号パンフレット

【特許文献 3】国際公開第 2 0 0 5 / 0 7 2 0 1 7 号パンフレット

【特許文献 4】特開 2 0 0 7 - 1 5 9 9 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

しかしながら、上記特許文献 4 記載のトリフェニルベンゼン誘導体は、電子不足のピリジン環を含むことから、I g（イオン化ポテンシャル）、E g（電子親和力）が深く、電子輸送の性質が強い。このため、発光層のワイドギャップホスト材料として用いた場合、正孔がブロックされて、電子に見合った正孔を注入し難く、また、青色発光材料の I g、E g との均衡を図ることが困難であることが予想される。

30

【 0 0 1 5 】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、色純度に優れた青色発光が得られるワイドギャップ材料に好適なトリフェニルベンゼン誘導体を見出し、これを用いた有機 E L 素子を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

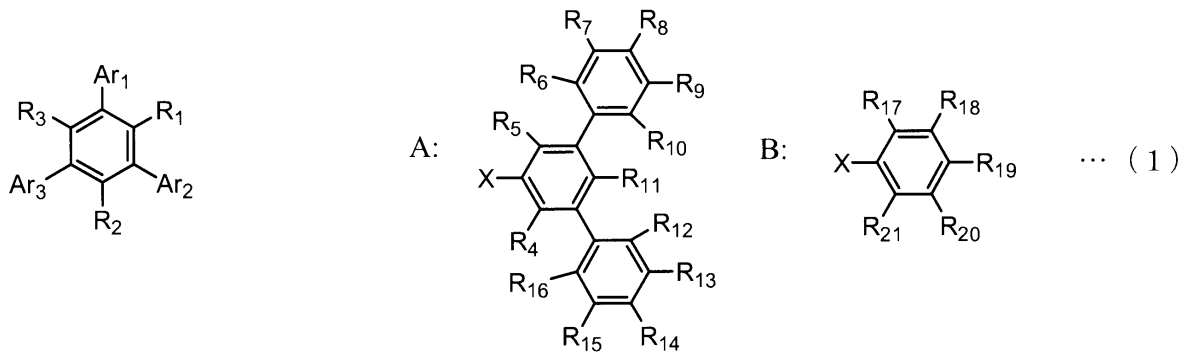
【 0 0 1 6 】

本発明に係る有機 E L 素子は、一対の電極間に発光層を含む 1 層または複数層の有機層を備えた有機 E L 素子において、前記有機層の少なくとも 1 層が、下記一般式（1）で表される化合物を単独または混合物として含有していることを特徴とする。

40

【 0 0 1 7 】

【化 7】



10

【0018】

前記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_5$, R_{11} は、水素、 $R_6 \sim R_{10}$, $R_{12} \sim R_{16}$, $R_{17} \sim R_{21}$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基およびシクロアルキル基の中から選ばれた置換基である。 $Ar_1 \sim Ar_3$ は、それぞれ独立に、AまたはBであり、少なくとも1つはAである。Xは、中心ベンゼン核に対する結合部を示し、中心ベンゼン核に対してメタ位に結合している。

このような化合物を有機EL材料として用いることにより、色純度に優れた青色発光を呈する素子を構成することができる。

【0019】

20

前記有機EL素子においては、前記有機層の少なくとも1層が、ホスト材料としての前記一般式(1)で表される化合物と、ゲスト材料としての蛍光または燐光性材料とを含む発光層であることが好ましい。

【0020】

また、第1の電極と発光層との間に、正孔注入輸送材料としての前記一般式(1)で表される化合物に酸化性ドーパントが混合された領域を有する正孔注入輸送層を備えていてもよい。

前記一般式(1)で表される化合物は、酸化性ドーパントを作用させることにより、正孔注入輸送層に用いることもできる。

【0021】

30

さらに、第2の電極と発光層の間に、電子注入輸送材料としての前記一般式(1)で表される化合物に還元性ドーパントが混合された領域を有する電子注入輸送層を備えていてもよい。

前記一般式(1)で表される化合物は、還元性ドーパントを作用させることにより、電子注入輸送層に用いることもできる。

【0022】

前記酸化性ドーパントは、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化タンゲステン、酸化バナジウム、酸化レニウム、酸化モリブデンまたは酸化ルテニウムであることが好ましい。

【0023】

また、前記電極は、透明基板上に透明導電性薄膜が形成されたものであることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0024】

上述したとおり、本発明に係る有機EL素子によれば、色純度に優れた青色発光が得られ、高演色性の白色発光素子を提供することが可能となる。

したがって、本発明に係る有機EL素子は、近年、より優れた色再現性が求められるOAコンピュータ用や壁掛けテレビ用のフラットパネル・ディスプレイ、さらに、照明機器、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源等の面発光体としての特徴を活かした光源、表示板、標識灯への応用が期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 2 5 】

以下、本発明について、より詳細に説明する。

本発明に係る有機EL素子において用いられるワイドギャップ材料は、前記一般式(1)で表される化合物である。

このようなm-フェニレン誘導体は、青色発光材料を高い色純度で発光させることができる化合物であり、これを用いれば、高演色性の白色発光素子を提供することができる。

【 0 0 2 6 】

前記一般式(1)において、 $R_1 \sim R_{21}$ は、それぞれ独立に、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基およびアルキルシリル基の中から選ばれた置換基である。 $Ar_1 \sim Ar_3$ は、それぞれ独立に、AまたはBであり、少なくとも1つはAである。Xは、中心ベンゼン核に対する結合部を示し、中心ベンゼン核に対してメタ位に結合している。

10

【 0 0 2 7 】

上記置換基のうち、アルキル基とは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の飽和脂肪族炭化水素基を示し、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

シクロアルキル基とは、例えば、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の飽和脂環式炭化水素基を示し、無置換であっても置換されていてもよい。

アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基等のエーテル結合を介した飽和脂肪族炭化水素基を示し、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

シクロアルコキシ基とは、例えば、シクロヘキシルオキシ基等のエーテル結合を介した環状飽和脂肪族炭化水素基を示し、無置換であっても置換されていてもよい。

20

アリールオキシ基とは、例えば、フェノキシ基等のエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、無置換であっても置換されていてもよい。

アルキルシリル基とは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等の飽和脂肪族炭化水素基を示し、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

置換のフェニル基は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基またはアリールオキシ基で置換されたフェニル基を示す。

置換または無置換のフェニル基は、中心のベンゼン核に対してメタ位で結合している。

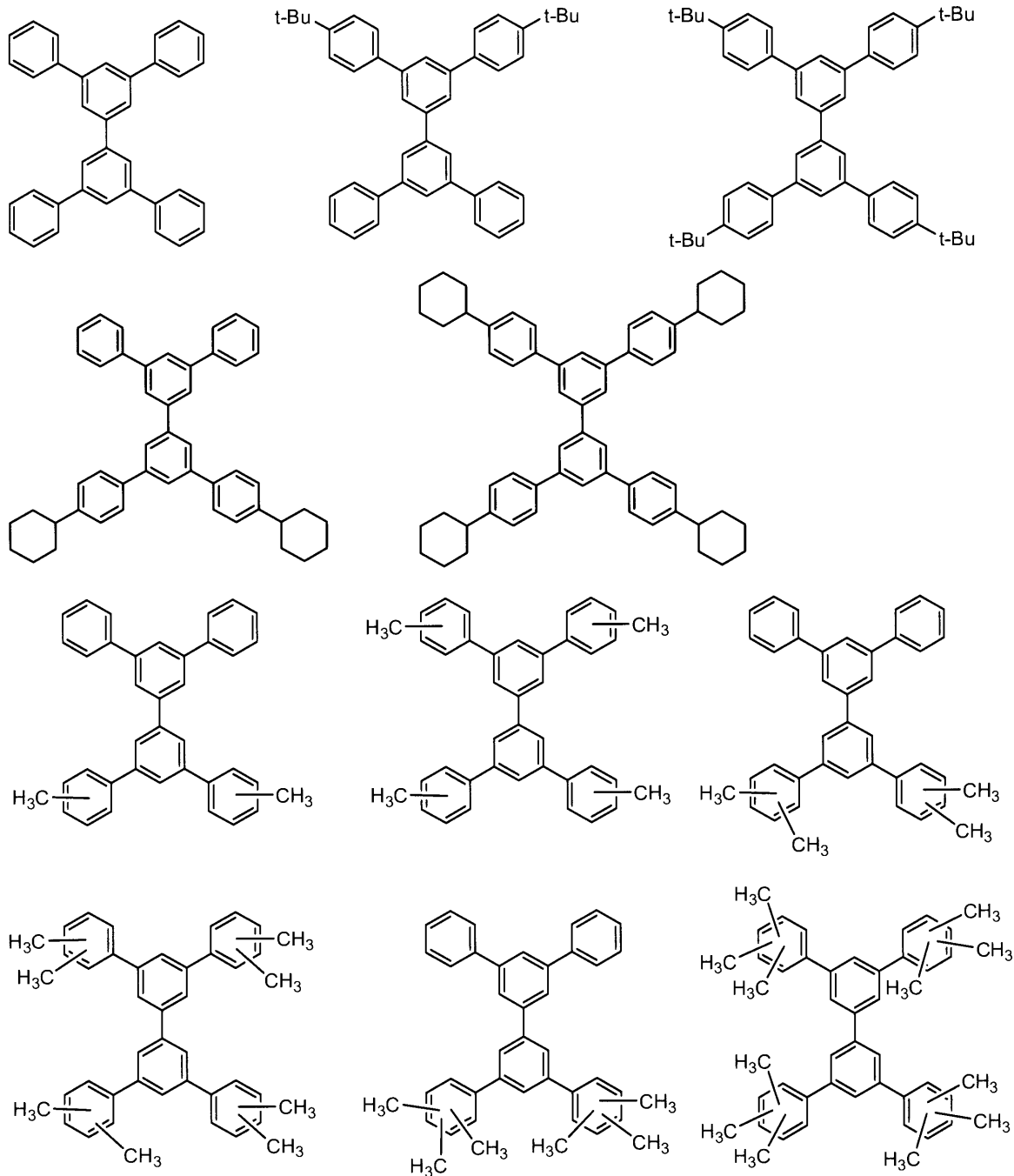
【 0 0 2 8 】

以下、前記一般式(1)で表される化合物のうち、 $Ar_1 = A$ 、 $Ar_2 = B$ 、 $Ar_3 = B$ の場合の具体的な化合物の構造を以下に例示する。

30

【 0 0 2 9 】

【化 8】



10

20

30

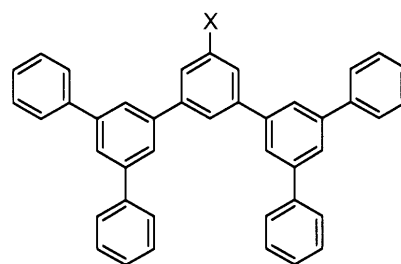
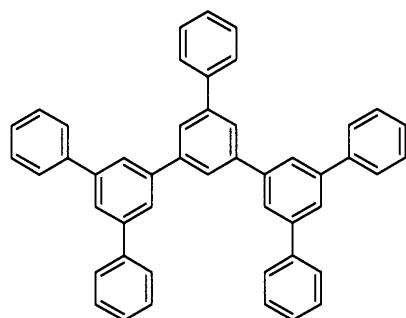
【0030】

また、 $Ar_1 = A$ 、 $Ar_2 = A$ 、 $Ar_3 = B$ の場合の具体的な化合物の構造を以下に例示する。なお、下記（化 9）に示す各化合物における X は、下記（化 10）に示す無置換または置換フェニル基のうちのいずれかの X に連結している。

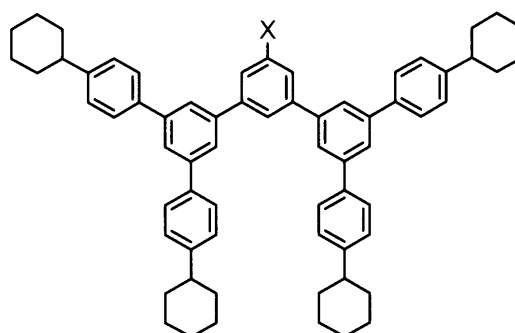
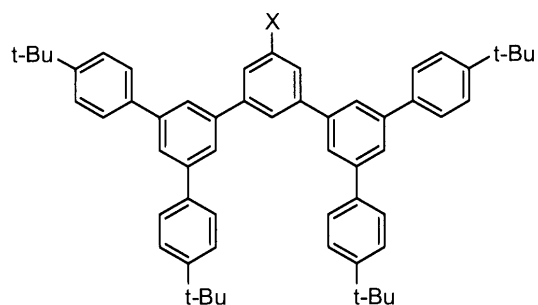
40

【0031】

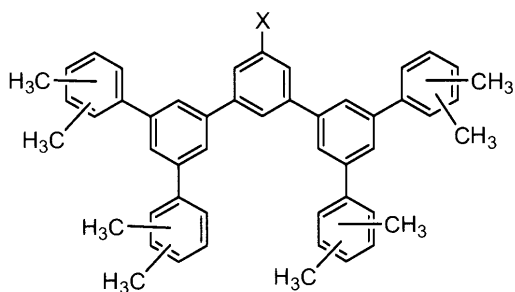
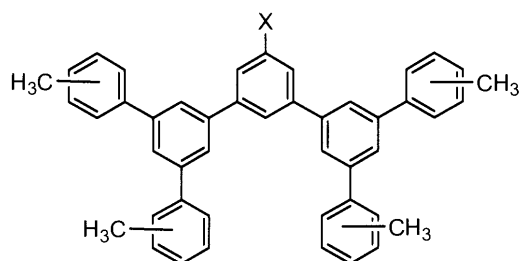
【化 9】



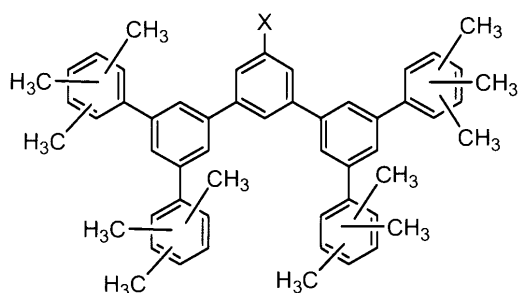
10



20

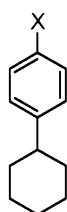
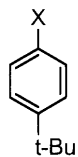
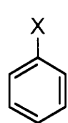


30

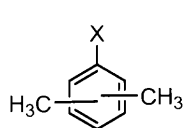
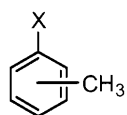
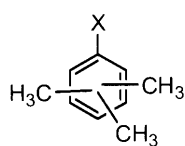


【 0 0 3 2 】

【化 1 0】



40



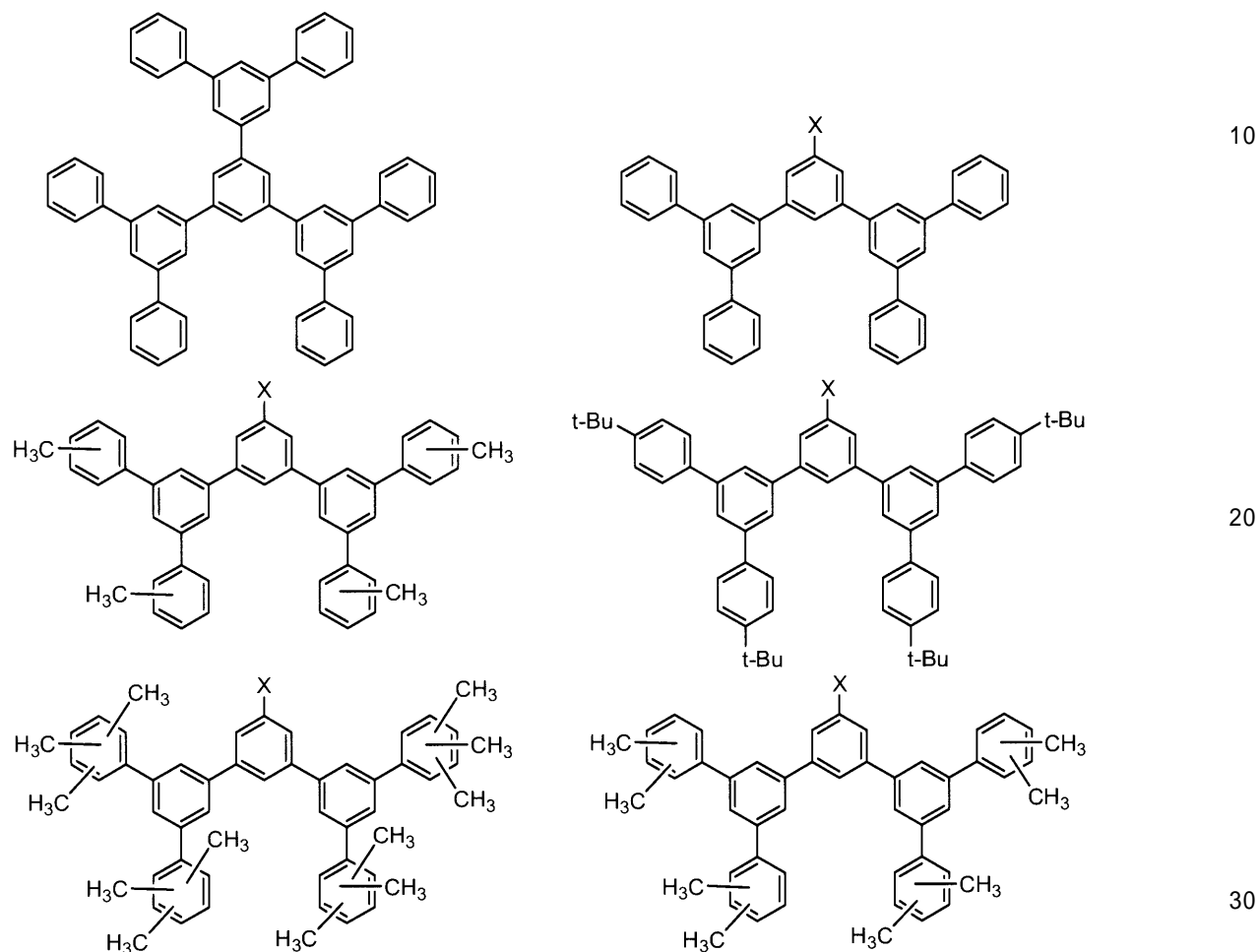
50

【 0 0 3 3 】

また、 $Ar_1 = A$, $Ar_2 = A$, $Ar_3 = A$ の場合の具体的な化合物の構造を以下に例示する。なお、下記（化 1 1）に示す各化合物における X は、下記（化 1 2）に示す無置換または置換フェニル基のうちのいずれかの X に連結している。

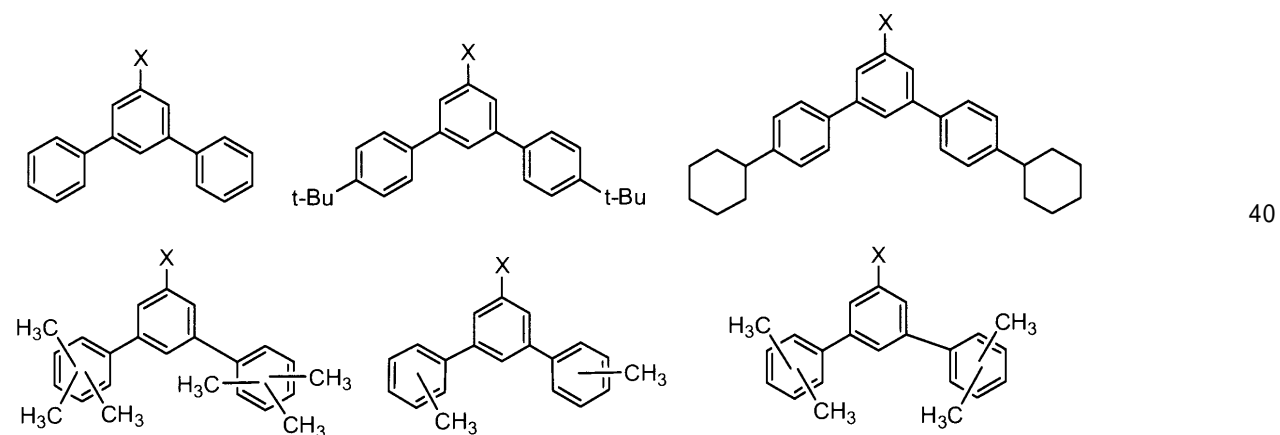
【 0 0 3 4 】

【 化 1 1 】



【 0 0 3 5 】

【 化 1 2 】



【 0 0 3 6 】

前記一般式（ 1 ）で表される化合物は、従来の既知の合成反応により合成することができる。

例えば、上記特許文献 1 を参考に合成した所望の m - フェニレン誘導体の前駆体を、対

応するフェニルホウ酸と、Ni、Pd等の遷移金属触媒を用いて反応させることにより、所望のm-フェニレン誘導体が得られる。

【0037】

上記のような色純度に優れた青色発光を得られる有機EL材料を含む層を備えた本発明に係る有機EL素子は、電極間に1層または複数層の有機層を積層した構造であり、具体的には、第1の電極/発光層/第2の電極、第1の電極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/第2の電極、第1の電極/正孔輸送層/発光層/第2の電極、第1の電極/発光層/電子輸送層/第2の電極等の構造が挙げられる。

さらに、正孔注入層、正孔輸送発光層、電子注入層、電子輸送発光層等をも含む公知の積層構造とすることもできる。

10

【0038】

本発明に係る有機EL材料である前記一般式(1)で表される化合物は、上記のいずれの有機層に用いられてもよく、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料とともに分散させて用いたり、さらに、この分散層中に発光色素をドーブしたりすることもできる。

また、前記一般式(1)で表される化合物は、酸化性ドーパントを作用させることにより、正孔注入輸送層に、また、還元性ドーパントを作用させることにより、電子注入輸送層に用いることもできる。

【0039】

本発明に係る有機EL素子の電極は、透明基板上に透明導電性薄膜が形成されたものであることが好ましい。

20

前記基板は、有機EL素子の支持体となるものであり、基板側が発光面となる場合、可視光において透光性を有する透明基板を用いることが好ましい。光透過率は80%以上であることが好ましく、85%以上であることが好ましい。より好ましくは、90%以上である。

前記透明基板としては、一般に、BK7、BaK1、F2等の光学ガラス、石英ガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス等のガラス基板、PMM A等のアクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホネート、ポリスチレン、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル等のポリマー基板が用いられる。

前記基板の厚さは、通常、0.1~10mm程度のものが用いられるが、機械的強度、重量等を考慮して、0.3~5mmであることが好ましく、0.5~2mmであることがより好ましい。

30

【0040】

また、本発明においては、前記基板上に、第1の電極が設けられることが好ましい。この第1の電極は、通常、陽極であり、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、導電性化合物等により構成されるが、前記透明基板上に透明電極として形成されることが好ましい。

この透明電極には、酸化インジウム錫(ITO)、酸化インジウム亜鉛、酸化亜鉛等の金属酸化物が一般的に用いられ、特に、透明性や導電性等の観点から、ITOが好適に用いられる。

40

この透明電極の膜厚は、透明性および導電性の確保のため、80~400nmであることが好ましく、100~200nmであることがより好ましい。

陽極の形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われ、透明導電性薄膜として形成されることが好ましい。

【0041】

一方、前記陽極が第1の電極である場合、これに対向する第2の電極の陰極は、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、導電性化合物により構成される。例えば、アルミニウム、アルミニウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金等が挙げられる。

前記陰極の膜厚は、10~500nmであることが好ましく、50~200nmであることがより好ましい。

50

【 0 0 4 2 】

前記陽極および陰極は、スパッタリング法やイオンプレーティング法、蒸着法等の通常用いられる方法で成膜することにより形成することができる。

【 0 0 4 3 】

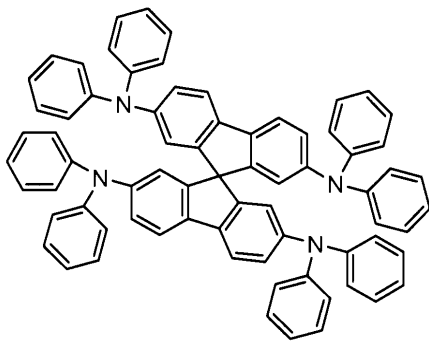
前記正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層に用いられる材料は、特に限定されるものではなく、公知のものから適宜選択して用いることができる。

具体的には、ビス(ジ(p-トリル)アミノフェニル)-1,1'-シクロヘキサン(通称: TAPc)、Spiro-TPD(化13)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(通称: TPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(通称: -NPD)、TPTE(化14)、スターバーストアミン類(化15)、スチリルアミン類(化16)等のアリールアミン誘導体が挙げられる。

10

【 0 0 4 4 】

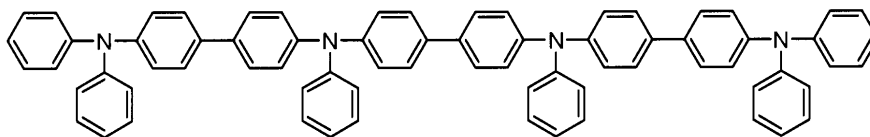
【 化 1 3 】



20

【 0 0 4 5 】

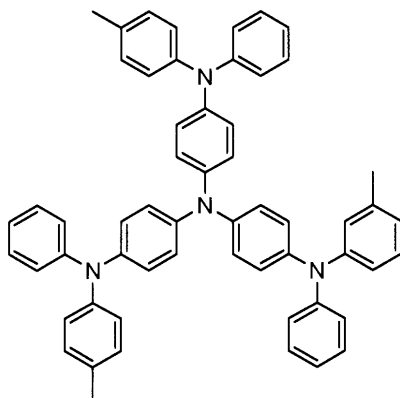
【 化 1 4 】



30

【 0 0 4 6 】

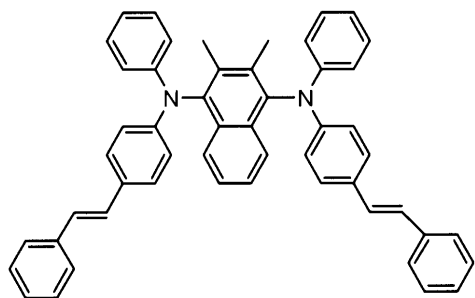
【 化 1 5 】



40

【 0 0 4 7 】

【化 16】



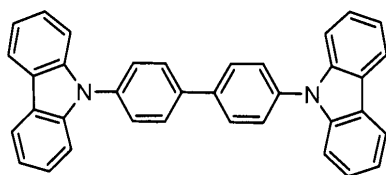
【0048】

10

また、ビス（N - アリールカルバゾール）（通称：CBP）（化 17）、ビス（N - アルケニルカルバゾール）、ビス（N - アルキルカルバゾール）等のカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、（化 18）、（化 19）等のスチリル化合物およびその誘導体も用いることができる。

【0049】

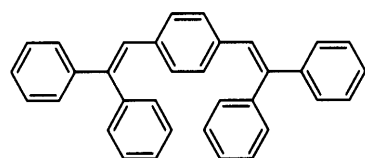
【化 17】



20

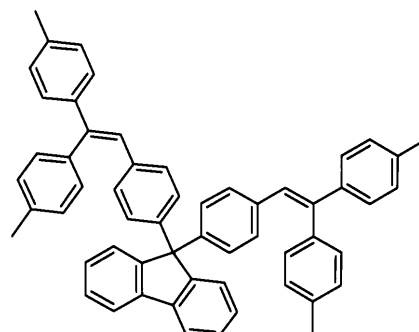
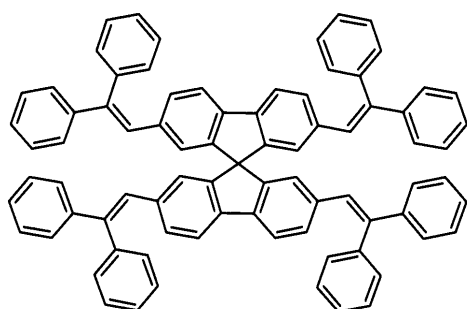
【0050】

【化 18】



【0051】

【化 19】



30

【0052】

40

あるいはまた、アントラセン、トリフェニレン、ペリレン、ナフタレン、ピレン、コロネン、クリセン、ナフタセン、テトラセン、フェナントレン等の縮合多環芳香族炭化水素化合物およびそれらの誘導体、パラテルフェニル、クアテルフェニル、m - フェニレン等の多環化合物およびそれらの誘導体を用いることもできる。

【0053】

さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として、上記有機化合物をポリマー、オリゴマーまたは dendrimer 中に分散したものや、ポリマー化、オリゴマー化または dendrimer 化したものを用いることもできる。

また、ポリパラフェニレンビニレン、ポリフルオレンやその誘導体等のいわゆる 共役ポリマー、ポリ（N - ビニルカルバゾール）に代表される正孔輸送性非共役ポリマー、ポ

50

リシラン類に代表される 共役ポリマー等も用いることができる。さらに、フルオレンオリゴマーやその誘導体等のいわゆる共役系オリゴマー等も用いることができる。

【 0 0 5 4 】

また、正孔注入層としては、上記材料の他、金属フタロシアニン類および無金属フタロシアニン類、カーボン膜、フロロカーボン膜、ポリスチレンスルホン酸 (P E D O T - P S S)、ポリアニリン等の導電性ポリマーも用いることができる。

【 0 0 5 5 】

さらに、上記有機化合物に、テトラシアノキノジメタン、トリニトロフルオレノン等の有機系酸化性ドーパント、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化アルミニウム等の無機系酸化性ドーパントを作用させ、ラジカルカチオンを形成させて、正孔注入輸送層として用いることもできる。正孔注入輸送層中の酸化性ドーパント濃度は、特に限定されないが、0 . 1 ~ 9 9 重量 % 程度であることが好ましい。

10

【 0 0 5 6 】

なお、上述したように、本発明に係る有機 E L 材料である前記一般式 (1) で表される m - フェニレン誘導体は、酸化性ドーパントを作用させて、正孔注入輸送層として用いることもできる。この場合の酸化性ドーパントは、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化レニウム、酸化モリブデンまたは酸化ルテニウムであることが好ましい。

【 0 0 5 7 】

また、電子注入層、電子輸送層、電子輸送性発光層に用いられる材料も、特に限定されるものではなく、公知のものから適宜選択して用いることができる。

20

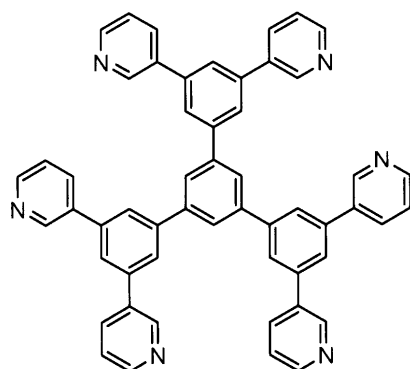
具体的には、パラテルフェニル、クアテルフェニル、m - フェニレン等の多環化合物およびそれらの誘導体、(化 1 8)、(化 1 9) 等の スチリル 化合物およびその誘導体が挙げられる。

また、アントラセン、トリフェニレン、ペリレン、ナフタレン、ピレン、コロネン、クリセン、ナフタセン、テトラセン、フェナントレン等の縮合多環芳香族炭化水素化合物およびそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、バソクプロイン、フェナントリジン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、ピリジン (化 2 0)、ピリミジン、ピロール、ピラゾール、ピリダジン、ピラジン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シンノリン、チアゾール、オキサジアゾール、オキサゾール、トリアジン、フェナジン、イミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、ポルフィリン等の 複素環化合物 およびそれらの誘導体を用いることもできる。

30

【 0 0 5 8 】

【 化 2 0 】



40

【 0 0 5 9 】

また、例えば、アルミキノリノール錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体、イリジウム錯体、プラチナ錯体等、中心金属に A l、Z n、B e、I r、P t、T b、E u 等を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、キノリン構造を有する金属キレート錯体材料も用いることができる。

50

シロール、シロキサン等の有機珪素化合物およびそれらの誘導体、トリアリールホウ素等の有機ホウ素化合物およびそれらの誘導体、トリアリールフォスフォキサイド等の5価のリン化合物およびその誘導体等も用いることができる。

【0060】

さらに、電子注入層、電子輸送層、電子輸送性発光層として、上記有機化合物をポリマー、オリゴマーまたはデンドリマー中に分散したものや、ポリマー化、オリゴマー化またはデンドリマー化したものも用いることができる。

また、ポリパラフェニレンビニレン、ポリフルオレンやその誘導体等のいわゆる共役ポリマー、ポリビニルオキサジアゾールに代表される電子輸送性非共役ポリマー等も用いることができる。さらに、フルオレンオリゴマーやその誘導体等のいわゆる共役系オリゴマー等も用いることができる。

10

【0061】

電子注入層の構成材料としては、上記有機化合物の他に、Ba、Ca、Li、Cs、Mg、Sr、W等の金属の単体、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム等の金属フッ化物、アルミニウム合金等の金属の合金、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化アルミニウム等の金属酸化物、ポリメチルメタクリレートポリスチレンスルホン酸ナトリウム等の金属の有機錯体も用いることができる。

【0062】

さらに、上記有機化合物に、8-ヒドロキシキノリン系Cs、Li有機金属錯体等の有機系還元性ドーパントを作用させ、ラジカルアニオンを形成させて、電子注入輸送層として用いることもできる。

20

また、Ba、Ca、Li、Cs、Mg、Sr、W等の金属の単体、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化アルミニウム等の金属酸化物、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム、塩化セシウム、塩化ストロンチウム等の金属塩、無機系還元性ドーパントを混合または分散し、ラジカルアニオンを形成させて、電子注入輸送層として用いることもできる。

上記のような電子注入輸送層中の還元性ドーパント濃度は、特に限定されないが、0.1～99重量%程度であることが好ましい。

【0063】

なお、上述したように、本発明に係る有機EL材料である前記一般式(1)で表されるm-フェニレン誘導体は、上記の還元性ドーパントを作用させて、電子注入輸送層として用いることもできる。

30

【0064】

また、本発明に係る有機EL素子の有機層は、バイポーラ材料を用いて構成してもよい。バイポーラ材料とは、正孔および電子のいずれをも輸送することができ、それ自体も発光し得る材料である。

バイポーラ輸送層、バイポーラ性発光層に用いられる材料は、特に限定されるものではない。

例えば、(化18)、(化19)等のスチリル化合物およびその誘導体、パラテルフェニル、クアテルフェニル、m-フェニレン等の多環状芳香族化合物およびその誘導体、アントラセン、トリフェニレン、ペリレン、ナフタレン、ピレン、コロネン、クリセン、ナフタセン、テトラセン、フェナントレン等の縮合多環芳香族炭化水素化合物およびそれらの誘導体、ビス(N-アリールカルバゾール)、ビス(N-アルケニルカルバゾール)、ビス(N-アルキルカルバゾール)等のカルバゾール誘導体(化17)、チオフェン等の複素環化合物が挙げられる。

40

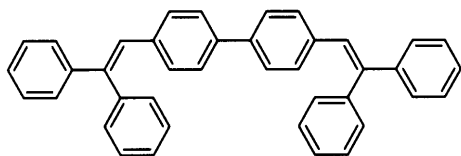
また、これらの誘導体等以外の具体例としては、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニル-エテン-1-イル)ジフェニル(通称:DPVBi)(化21)、spiro6(化22)、2,2',7,7'-テトラキス(カルバゾール-9-イル)-9,9'-スピロ-ビフルオレン(化23)、4,4'-ジ(N-カルバゾリル)-2',3',5',6'

50

- テトラフェニル - p - ターフェニル (化 2 4)、1, 3 - ビス (カルバゾール) - 9 - イル) - ベンゼン (化 2 5)、3 - tert - ブチル - 9, 10 - ジ (ナフタ - 2 - イル) アントラセン (通称: T B A D N) (化 2 6) が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

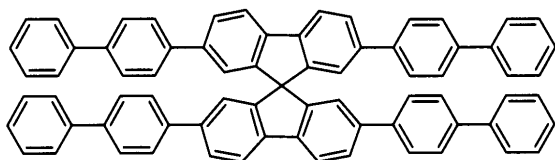
【 化 2 1 】



10

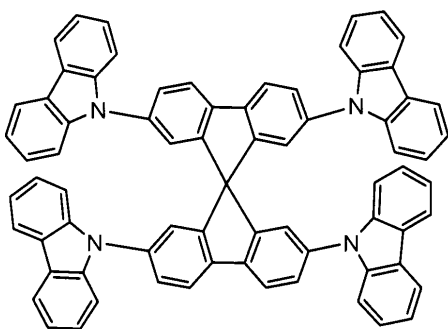
【 0 0 6 6 】

【 化 2 2 】



【 0 0 6 7 】

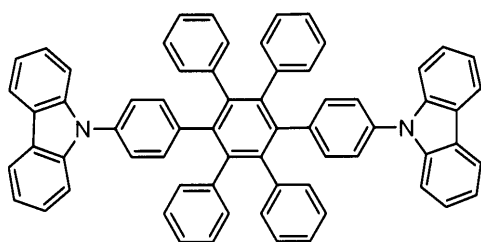
【 化 2 3 】



20

【 0 0 6 8 】

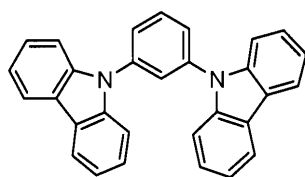
【 化 2 4 】



30

【 0 0 6 9 】

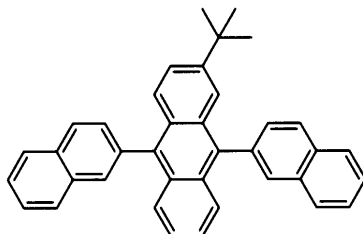
【 化 2 5 】



40

【 0 0 7 0 】

【化 2 6】



【 0 0 7 1】

バイポーラ材料として、上記有機化合物をポリマー、オリゴマーまたは dendrimer 中に分散したものや、ポリマー化、オリゴマー化または dendrimer 化したものも用いることができる。

10

また、ポリパラフェニレンビニレン、ポリフルオレンやその誘導体等のいわゆる 共役ポリマー、ポリビニルカルバゾールに代表される非共役ポリマー等も用いることができる。さらに、フルオレンオリゴマーやその誘導体等のいわゆる共役系オリゴマー等も用いることができる。

また、正孔輸送性機能、電子輸送性機能を持つモノマーの同一分子内に存在させたポリ(ビニルトリアリールアミンビニルオキサジアゾール)等の共重合体、dendrimer を用いることもできる。

さらに、上記のバイポーラ材料に、上述したような酸化性ドーパントまたは還元性ドーパントを作用させたものを用いて、正孔注入層または電子注入層を形成してもよい。酸化性ドーパントは、特に、酸化モリブデン、酸化バナジウムが好ましい。

20

【 0 0 7 2】

前記一般式(1)で表される有機 EL 材料は、発光層に単独で用いることができるが、それ以外の正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料等とともに分散したり、ドーブしたりして、上記のいずれかの有機層と組み合わせて用いることもできる。

本発明に係る有機 EL 素子においては、特に、青色発光材料をゲスト材料として用い、前記一般式(1)で表される有機 EL 材料をホスト材料として含む発光層を形成していることが好ましい。

【 0 0 7 3】

30

前記一般式(1)で表される有機 EL 材料を発光層のホスト材料として用いた場合、該発光層のゲスト材料は、蛍光または燐光性発光材料であってもよい。

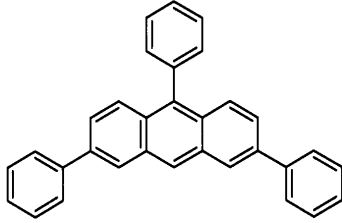
例えば、パラテルフェニル、クアテルフェニル等の多環化合物およびそれらの誘導体、(化 1 8)、(化 1 9)等のスチリル化合物およびその誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ピラゾリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、クマリン誘導体、スチリルアミン誘導体(化 1 6)、アントラセン(化 2 7)、トリフェニレン、ペリレン、ナフタレン(化 2 8)(通称:TPN1458)、ピレン、コロネン、クリセン、ナфтаセン、テトラセン、フェナントレン等の縮合多環芳香族炭化水素化合物およびそれらの誘導体が挙げられる。

また、例えば、アルミキノリノール錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体、テルビウム錯体、イリジウム錯体、プラチナ錯体等、中心金属に Al、Zn、Be、Ir、Pt、Tb、Eu等を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、キノリン構造を有する金属キレート錯体材料も用いることができる。具体的には、FIrpic(化 2 9)に代表される金属キレート錯体およびその誘導体が挙げられる。

40

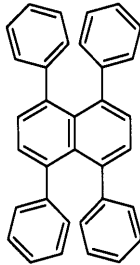
【 0 0 7 4】

【化 27】



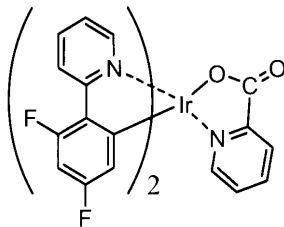
【0075】

【化 28】



【0076】

【化 29】



【0077】

なお、発光層は、上述したようなバイポーラ材料により構成されていてもよい。バイポーラ材料により形成した層内に、前記一般式(1)で表される有機EL材料を単独または混合物として含有させることにより、青色発光を取り出すこともできる。

この発光層に用いられるバイポーラ材料は、それ自体が蛍光または燐光発光する材料であってもよい。バイポーラ材料は、正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層のいずれにも含有されていてもよい。

【0078】

上記各有機層の形成は、真空蒸着法、スパッタリング法等などの乾式法、インクジェット法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等の湿式法により行うことができる。好ましくは、真空蒸着により膜形成を行う。

また、前記各層の膜厚は、各層同士の適応性や求められる全体の層厚さ等を考慮して、適宜状況に応じて定められるが、通常、5 nm ~ 5 μm の範囲内であることが好ましい。

【0079】

前記一般式(1)で表される有機EL材料を単独または混合物として含有する層を備えた有機EL素子においては、前記一般式(1)で表される有機EL材料により得られる高色純度の青色発光と、緑色および赤色発光とを組み合わせることにより、演色性の高い白色発光を得ることができる。

高演色性の白色発光を得る具体的な方法としては、前記一般式(1)で表される有機EL材料による青色発光に、緑色発光および黄色から橙色発光を補色として加える方法や、前記一般式(1)で表される材料を含む各青色、緑色、赤色発光材料を独立に発光させる方法等がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

前記緑色発光材料または赤色発光材料は、蛍光または燐光性発光材料であってもよい。

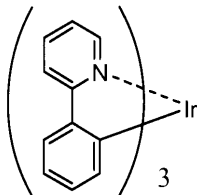
例えば、キナクリドン誘導体、スクアリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、クマリン誘導体、ジシアノピラン誘導体、アントラセンジアミン等のアリアルアミン化合物およびそれらの誘導体、ペリレン、ルブレン、テトラセン、デカシクレン等の縮合多環芳香族炭化水素化合物およびそれらの誘導体、フェノキサゾン、キノサリン誘導体、カルバゾール誘導体、フルオレン誘導体が挙げられる。

また、例えば、アルミキノリノール錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体、テルビウム錯体、イリジウム錯体、プラチナ錯体等、中心金属に Al、Zn、Be、Ir、Pt、Tb、Eu等を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、キノリン構造を有する金属キレート錯体材料を用いることもできる。具体的には、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (化30)、 Irpiq_3 (化31) に代表される金属キレート錯体およびその誘導体が挙げられる。

10

【 0 0 8 1 】

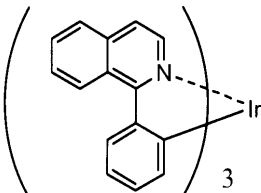
【 化 3 0 】



20

【 0 0 8 2 】

【 化 3 1 】



30

【 実施例 】

【 0 0 8 3 】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

【 実施例 1 】

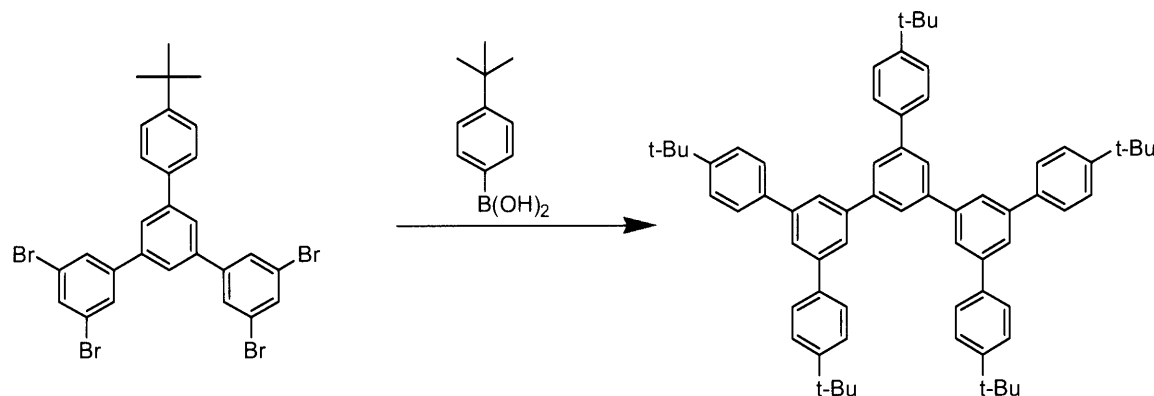
(1 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 3 , 5 - ジ (3 , 5 - ジ (4 - tert - ブチルフェニル) フェニル) ベンゼン (通称 : TPBP5) の合成)

下記に示すように、上記特許文献 1 を参考に合成した TPBP5 前駆体を、4 - tert - ブチルフェニルホウ酸と反応させて、TPBP5 を合成した。

【 0 0 8 4 】

40

【化 3 2】



10

【 0 0 8 5】

TPBP5 前駆体である 1 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 3 , 5 - ジ (3 , 5 - ジブromoフェニル) ベンゼン 1 . 7 g (2 . 7 3 m m o l)、4 - tert - ブチルフェニルホウ酸 2 . 4 3 g (1 3 . 7 m m o l)、トルエン、THF、2 m o l / l 炭酸ナトリウム水溶液 1 4 m l および Pd (P P h ₃)₄ 1 0 m o l % を反応容器に仕込み入れ、窒素雰囲気下、還流温度で 7 2 時間反応させた。

反応後、溶媒を除去し、水に分散させた。有機成分はクロロホルムにて抽出し、クロロホルム層を水にて 2 回洗浄した。洗浄後、クロロホルム層を回収し、粗製を得た。粗製をクロロホルム : n - ヘキサン混合溶媒を用いてシリカゲルカラム精製した。

20

精製物は、外観が白色粉末状であり、MS、¹H - NMRにて構造分析の結果、目的物であると同定された。収量 2 . 2 g (収率 8 3 . 7 %) であった。

さらに、これを、3 3 5 、2 . 5 × 1 0 ⁻⁴ Pa で昇華精製した。

【 0 0 8 6】

(TPBP5 蒸着膜の蛍光スペクトル測定)

上記において合成した TPBP5 の蒸着膜の蛍光極大波長は 3 6 0 n m であった。

蛍光用ホスト材料として知られている前記 (化 1 7) に示す化合物 (CBP) の蛍光極大波長 3 8 0 n m に比べて、短波長であることから、TPBP5 は、ワイドギャップ材料として期待される。

30

【 0 0 8 7】

[実施例 2]

TPBP5 を正孔注入輸送材料およびホスト材料として用い、短波長青色発光材料である前記 (化 2 8) に示す化合物 (TPN1458) をドーブした発光層を有する図 1 に示すような層構成からなる有機 EL 素子を、以下の方法により作製した。

【 0 0 8 8】

(第 1 の電極)

まず、パターニング済みの透明導電膜 (ITO) が厚さ 1 5 0 n m で成膜されたガラス基板を、純水と界面活性剤による超音波洗浄、純水による流水洗浄、純水とイソプロピルアルコールの 1 : 1 混合溶液による超音波洗浄、イソプロピルアルコールによる煮沸洗浄の順で洗浄処理した。この基板を沸騰中のイソプロピルアルコールからゆっくり引き上げ、イソプロピルアルコール蒸気中で乾燥させ、最後に、紫外線オゾン洗浄を行った。

40

この基板を陽極 1 とし、真空チャンバ内に配置し、1 × 1 0 ⁻⁶ Torr まで真空排気し、該真空チャンバ内には、蒸着材料をそれぞれ充填した各モリブデン製ポートと、所定のパターンで成膜するための蒸着用マスクを設置しておき、前記ポートの通電加熱し、蒸着材料を蒸発させることにより、順次、各有機層の成膜を行った。

【 0 0 8 9】

(正孔注入輸送層)

正孔輸送性材料として TPBP5 を用い、三酸化モリブデン (MoO₃) とともに、各ポートを同時に通電加熱して、共蒸着した。TPBP5 : MoO₃ = 8 6 : 1 4 の正孔注

50

入層 2 を膜厚 61 nm で形成した。

次に、TPBP5 のみからなる正孔輸送層 3 を膜厚 10 nm で形成した。

(発光層)

ホスト材料として TPBP5 を用い、TPBP5 : TPN1458 = 97 : 3 の発光層 4 を膜厚 20 nm で形成した。

(電子注入輸送層)

前記(化 21)に示す化合物(TPPB)を用いて、電子輸送層 5 を膜厚 10 nm で形成した。

その上に、TPPB : Cs = 85 : 15 の電子注入層 6 を膜厚 45 nm で形成した。

【0090】

10

(第 2 の電極)

真空チャンバを真空中に保ったまま、マスクを交換し、陰極蒸着用のマスクを設置し、アルミニウム(Al)層を膜厚 100 nm で形成し、陰極 7 とした。

【0091】

真空チャンバを大気圧に戻し、上記により各層を蒸着させた基板を取り出し、窒素置換されたグローブボックスに移し、UV 硬化樹脂を用いて、別のガラス板により封止し、有機 EL 素子を得た。

この素子の層構成を簡略化して示すと、ITO(150 nm) / TPBP5 : MoO₃(61 nm, 86 : 14) / TPBP5(10 nm) / TPBP5 : TPN1458(20 nm, 97 : 3) / TPPB(10 nm) / TPPB : Cs(45 nm, 85 : 15) / Al(100 nm) である。

20

【0092】

この有機 EL 素子に、10 V の直流電圧を印加したところ、TPN1458 からの純青色発光が得られた。この有機 EL 素子の発光スペクトルを図 2 に示す。

また、この発光色の色度は、CIE 座標(100 A / m²)において、(x, y) = (0.155, 0.048) であり、色純度の高い青色発光であることが認められた。

【0093】

[実施例 3]

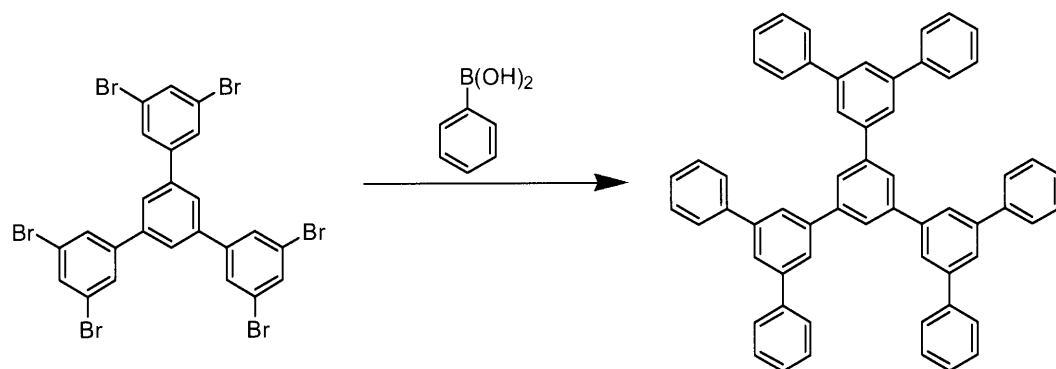
(1, 3, 5 - トリ(3, 5 - ジフェニル)フェニルベンゼン(通称: DPPB)の合成)

30

下記に示すように、上記特許文献 1 を参考に合成した DPPB 前駆体を、フェニルホウ酸と反応させて、DPPB を合成した。

【0094】

【化 33】



40

【0095】

DPPB 前駆体であるトリ(3, 5 - ジブロモフェニル)ベンゼン 2.0 g (2.56 mmol)、フェニルホウ酸 2.5 g (20.51 mmol)、トルエン、THF および炭酸ナトリウム水溶液を順にフラスコ内に仕込み入れた。フラスコ内を窒素置換した後、Pd(PPh₃)₄ を仕込み入れ、還流温度で 48 時間反応させた。

反応後、トルエンを加えて有機成分を抽出し、トルエン層を水にて 2 回洗浄した。洗浄

50

後トルエン層を回収し、粗製を得た。粗製をクロロホルム：n - ヘキサン混合溶媒を用いてシリカゲルカラム精製した。

精製物は、外観が白色粉末状であり、MS、 ^1H -NMRにて構造分析の結果、目的物であると同定された。収量1.63g(収率83.5%)であった。

さらに、これを、340、 5.0×10^{-4} Paで昇華精製した。

【0096】

(DPPB蒸着膜の蛍光スペクトル測定)

上記において合成したDPPBの蒸着膜の蛍光極大波長は360nmであった。

蛍光用ホスト材料として知られている前記(化17)に示す化合物(CBP)の蛍光極大波長380nmに比べて、短波長であることから、DPPBは、ワイドギャップ材料として期待される。

10

【0097】

[実施例4]

DPPBを正孔注入輸送材料およびホスト材料として用い、短波長青色発光材料であるTPN1458(化28)をドープした発光層を有する図1に示すような層構成からなる有機EL素子を、実施例1と同様にして作製した。

【0098】

この素子の層構成を簡略化して示すと、ITO(150nm)/DPPB:MoO₃(39nm, 84:16)/DPPB(10nm)/DPPB:TPN1458(20nm, 97:3)/TPPB(10nm)/TPPB:Cs(45nm, 85:15)/Al(100nm)である。

20

【0099】

この有機EL素子に、10Vの直流電圧を印加したところ、1100cd/m²のTPN1458由来の純青色発光が得られた。この有機EL素子の発光スペクトルを図3に示す。

また、この発光色の色度は、CIE座標(100A/m²)において、(x, y) = (0.157, 0.049)であり、色純度の高い青色発光であることが認められた。

【0100】

[比較例1]

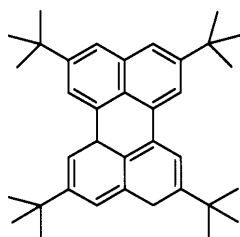
TBADN(化26)をホスト材料とし、下記(化34)に示す化合物(TBP)をドープした発光層を有する有機EL素子を作製した。

30

この素子の層構成を簡略化して示すと、ITO(150nm)/CuPc(20nm)/NPD(40nm)/TBADN:TBP(35nm, 99.15:0.85)/BA1q(12nm)/Alq(20nm)/LiF/Al(100nm)である。

【0101】

【化34】



40

【0102】

この有機EL素子に、10Vの直流電圧を印加したところ、2000cd/m²の淡青色の発光が得られた。また、この有機EL素子の発光スペクトルを図4に示す。

また、この発光色の色度は、CIE座標(100A/m²)において、(x, y) = (0.15, 0.19)であり、青色発光の色純度は低いものであった。

【0103】

以上から、本発明に係る一般式(1)で表される化合物を用いた有機EL素子によれば

50

、色純度が高い青色発光が得られることが認められた。

また、酸化性ドーパントをドーブした一般式(1)で表わされる化合物を含む層を設けることにより、正孔注入層として利用可能であることも認められた。

したがって、本発明に係る有機EL素子は、高い色純度が求められる表示素子や光源としての有効利用が期待される。

【0104】

[実施例5]

ホスト材料としてDPPB、ゲスト材料として青色燐光発光を示すFIrpic(化29)を用いて青色燐光素子を作製した。

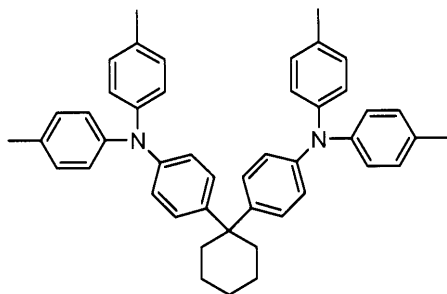
【0105】

この素子の層構成を簡略化して示すと、ITO(150nm)/ポリマー層(20nm)/TPAc(20nm)/DPPB:FIrpic(10nm, 55:45)/TPPB(65nm)/LiF(5nm)/Al(100nm)である。

なお、TPAcとは、下記(化35)に示す化合物であり、また、前記ポリマー層とは、下記(化36)の左に示す化合物(PTPDES)に対して右に示す化合物(TBPAH)が10重量%分散しているものである。

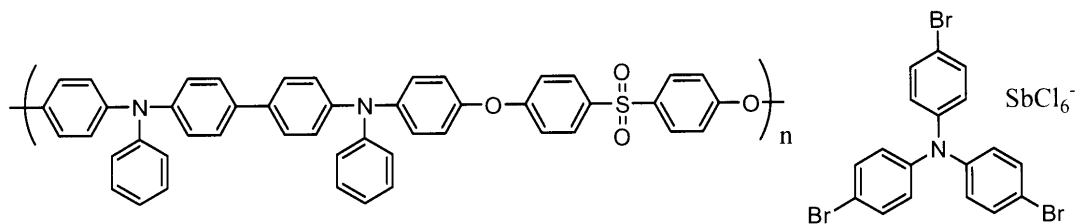
【0106】

【化35】



【0107】

【化36】



【0108】

この素子の発光スペクトルを図5に示す。

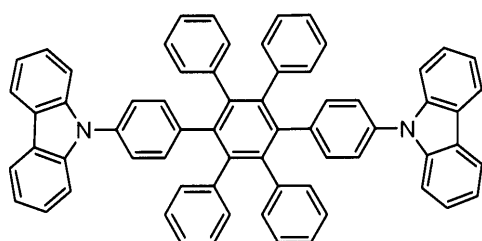
【0109】

[比較例2]

実施例5において、ホスト材料として、DPPBに代えて、下記(化37)に示す化合物(CzTT)を用い、それ以外は実施例5と同様にして、青色燐光素子を作製した。

【0110】

【化37】



10

20

30

40

50

【 0 1 1 1 】

この素子の層構成を簡略化して示すと、ITO (150 nm) / ポリマー層 (20 nm) / TPAC (20 nm) / CzTT:FIrpic (10 nm, 94:6) / TPPB (65 nm) / LiF (5 nm) / Al (100 nm) である。

【 0 1 1 2 】

上記実施例 5 および比較例 2 で作製した素子のデータを下記表 1 にまとめて示す。

【 0 1 1 3 】

【表 1】

| | 電圧 (V) | 正面輝度 (cd/m ²) | 外部量子効率 (%) | 視感効率 (lm/W) | 電流密度 (A/m ²) |
|------|-----------|------------------------------|---------------|----------------|-----------------------------|
| 実施例5 | 4.1 | 116 | 10.7 | 19.1 | 4.5 |
| 比較例2 | 4.2 | 148 | 6.6 | 10.9 | 10.0 |

10

【 0 1 1 4 】

表 1 の素子データに示したように、DPPB を青色燐光素子のホスト材料として用いれば、CzTT を用いた素子に比べて、発光効率が向上することが認められた。

20

したがって、本発明に係る一般式 (1) で表される化合物は、青色燐光素子のホスト材料として有用であり、これを用いた素子は、効率の高い青色燐光発光が得られることが認められた。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 5 】

【図 1】実施例 2 に係る有機 EL 素子の層構成を模式的に示した断面図である。

【図 2】実施例 2 に係る有機 EL 素子の発光スペクトルを示したグラフである。

【図 3】実施例 4 に係る有機 EL 素子の発光スペクトルを示したグラフである。

【図 4】比較例 1 に係る有機 EL 素子の発光スペクトルを示したグラフである。

【図 5】実施例 5 に係る有機 EL 素子の発光スペクトルを示したグラフである。

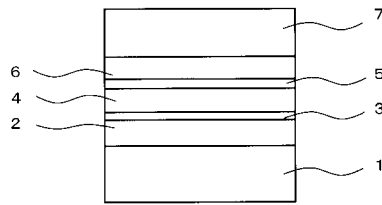
30

【符号の説明】

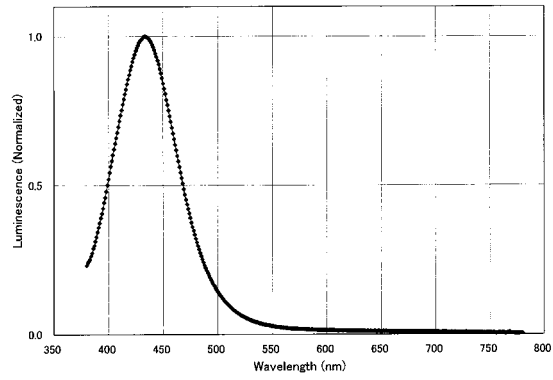
【 0 1 1 6 】

- 1 第 1 の電極 (陽極)
- 2 正孔注入層
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 電子注入層
- 7 第 2 の電極 (陰極)

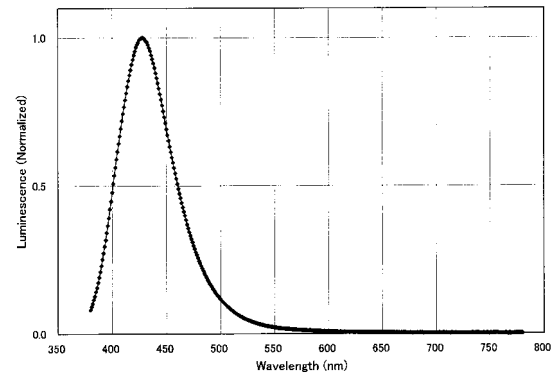
【図 1】



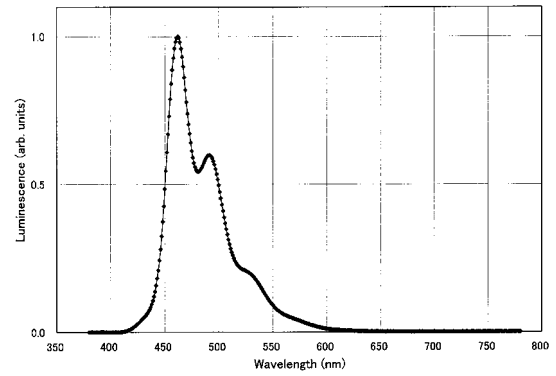
【図 2】



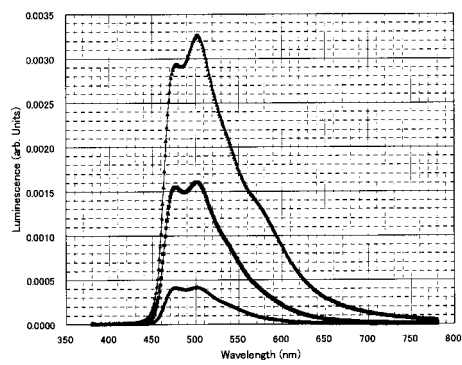
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 堀内 貴行

山形県山形市松栄二丁目2番1号 財団法人山形県産業技術振興機構内

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 特開2009-158582(JP,A)

特開2009-173873(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

C09K 11/06

C07C 15/14

CA/REGISTRY(STN)

CPlus(STN)