

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18665

(P2004-18665A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl.⁷

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C09K 11/06 635

C09K 11/06 640

C09K 11/06 645

C09K 11/06 655

C09K 11/06 660

テーマコード(参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-175186 (P2002-175186)

(22) 出願日 平成14年6月17日(2002.6.17)

(71) 出願人 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 須田 康政

東京都中央区京橋2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2丁目3番13号 東洋

インキ製造株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 DB03

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料及びそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

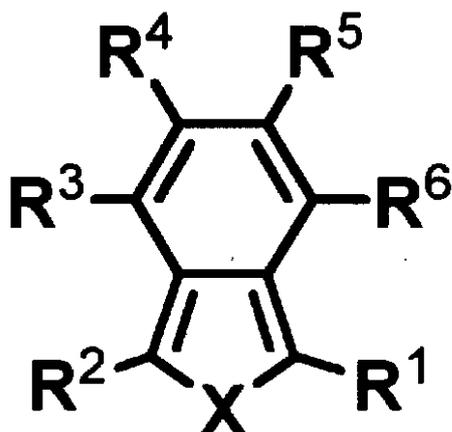
(57) 【要約】

【課題】 高い発光輝度と長寿命を示す有機EL素子と、それを満足しうる有機EL素子材料を提供すること。

【解決手段】 下記的一般式[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】



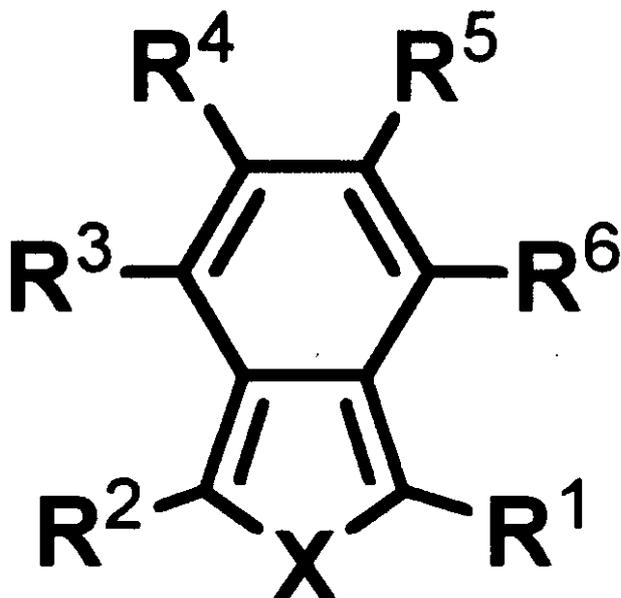
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の一般式 [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】



10

20

[但し、式中 X は S、SO、SO₂ のいずれかを表し、R¹ ~ R⁶ はそれぞれ独立に水素原子あるいは置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基あるいはアミノ基から選ばれる有機残基を表す。また、R¹ ~ R⁶ は、近接した置換基同志で結合して新たな環を形成してもよい。]

【請求項 2】

陽極と陰極とからなる一对の電極間に一層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した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 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 3】

発光層が請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である請求項 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

発光層と陽極の間に少なくとも一層の正孔注入層を形成してなる請求項 2 もしくは 3 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

正孔注入層の少なくとも一層が請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である請求項 4 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項 6】

発光層と陰極の間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる請求項 2 ないしは 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

電子注入層の少なくとも一層が請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である請求項 6 記載の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】

50

【発明の属する技術分野】

本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

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素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。

この素子における発光は次の様な機構に基づくものである。すなわち、両電極間に電界が印加されると陰極側から電子、陽極側から正孔が注入され、これらが発光層において再結合し、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。

10

【0003】

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）

この方法では、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いる。6～7Vの直流電圧で輝度は1000cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成し、実用領域に近い性能を示している。しかしながら、現在までの有機EL素子は構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るといふ大きな問題を持っている。

20

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、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素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]で示される化合物の有機EL素子材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子は、その発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見出し本発明に至った。

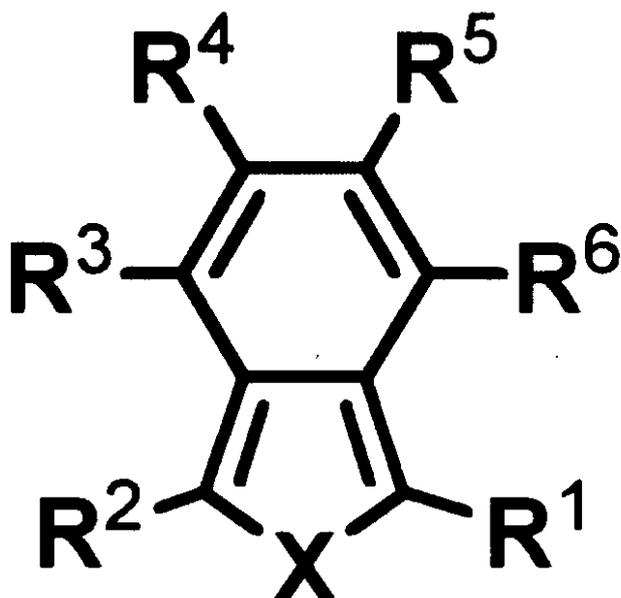
30

【課題を解決するための手段】

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]

【化2】



10

【0005】

[但し、式中XはS、SO、SO₂のいずれかを表し、R¹～R⁶はそれぞれ独立に水素原子あるいは置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基あるいはアミノ基から選ばれる有機残基を表す。また、R¹～R⁶は、近接した置換基同志で結合して新たな環を形成してもよい。]

20

【0006】

また、本発明は一对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た有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0007】

また、本発明は陽極と陰極とからなる一对の電極間に一層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

30

【0008】

また、本発明は発光層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0009】

また、本発明は発光層と陽極の間に少なくとも一層の正孔注入層を形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0010】

また、本発明は正孔注入層の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

40

【0011】

また、本発明は発光層と陰極の間に少なくとも一層の電子注入層を形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0012】

また、本発明は電子注入層の少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【発明の実施の形態】

【0013】

50

本発明の一般式 [1] で表される化合物中の X は S、SO、SO₂ のいずれかを表す。一般式 [1] で表される化合物の基本骨格部の名称は、X が S の場合はイソベンゾチオフェン、SO の場合はイソベンゾチオフェンオキシド、SO₂ の場合はイソベンゾチオフェンジオキシドまたはイソベンゾチオフェンスルホンである。

【 0 0 1 4 】

本発明の一般式 [1] で表される化合物中の R¹ ~ R⁶ は、それぞれ独立に水素原子あるいは置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基あるいはアミノ基から選ばれる有機残基を表す。

【 0 0 1 5 】

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、n - および i s o - プロピル基、n -、i s o -、s e c -、および t e r t - ブチル基、n -、i s o -、n e o -、および t e r t - ペンチル基、n -、i s o -、および n e o - ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数 1 ~ 18 のアルキル基があげられる。また、さらにフェニル基が置換したベンジル基等のアラルキル基も含まれる。

【 0 0 1 6 】

置換もしくは未置換のアリール基としては、単環、縮合環があげられる。具体的には、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、クオーターフェニル基、o -、m -、および p - トリル基、キシリル基、o -、m -、および p - クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、ピナフタレニル基、ターナフタレニル基、クオーターナフタレニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ピアントラセニル基、ターアントラセニル基、クオーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、プレイアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等がある。

【 0 0 1 7 】

また、置換もしくは未置換の複素環残基としては、チエニル基、ベンゾ [b] チエニル基、ナフト [2 , 3 - b] チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチイニル基、2 H - ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3 H - インドリル基、インドリル基、1 H - インダゾリル基、プリニル基、4 H - キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4 a H - カルバゾリル基、カルバゾリル基、- カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基等がある。

【 0 0 1 8 】

また、アルコキシル基、アルキルチオ基に置換しているアルキル基としては、前記のアルキル基がある。具体的には、アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、t e r t - ブトキシ基、オクチルオキシ基、t e r t - オクチルオキシ基、2 - ボルニルオキシ基、2 - イソボルニルオキシ基、1 - アダマンチルオキシ基等の炭素数 1 ~ 18 のアルコキシル基があげられる。アルキルチオ基としては、メチルチ

10

20

30

40

50

オ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基といった炭素数1~18のアルキルチオ基があげられる。

【0019】

また、アリーロキシ基、アリールチオ基に置換しているアリール基としては、前記のアリール基がある。具体的には、アリーロキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンズリルオキシ基といった炭素数6~30のアリーロキシ基があげられる。アリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基といった炭素数6~30のアリールチオ基があげられる。

【0020】

また、アミノ基への置換基としては、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基である。これらの具体的な基としてはそれぞれ置換基として前述した基が挙げられる。置換アミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジ(sec-ブチル)アミノ基、ジ(tert-ブチル)アミノ基、ジペンチルアミノ基、ジイソペンチルアミノ基、ジネオペンチルアミノ基、ジ(tert-ペンチル)アミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジイソヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジウンデシルアミノ基、ジドデシルアミノ基、ジトリデシル基、ジテトラデシルアミノ基、ジペンタデシルアミノ基、ジヘキサデシルアミノ基、ジヘプタデシルアミノ基、ジオクタデシルアミノ基、ジノナデシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、ビス(ターフェニル)アミノ基、ビス(クオーターフェニル)アミノ基、ジ(o-トリル)アミノ基、ジ(m-トリル)アミノ基、ジ(p-トリル)アミノ基、ジキシリルアミノ基、ジ(o-クメニル)アミノ基、ジ(m-トリル)アミノ基、ジ(p-クメニル)アミノ基、ジメシチルアミノ基、ジペンタレニルアミノ基、ジインデニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ビス(ピナフタレニル)アミノ基、ビス(ターナフタレニル)アミノ基、ビス(クオーターナフタレニル)アミノ基、ジアズレニルアミノ基、ジヘプタレニルアミノ基、ビス(ピフェニレニル)アミノ基、ジインダセニルアミノ基、ジフルオランテニルアミノ基、ジアセナフチレニルアミノ基、ビス(アセアントリレニル)アミノ基、ジフェナレニルアミノ基、ジフルオレニルアミノ基、ジアントリルアミノ基、ビス(ピアントラセニル)アミノ基、ビス(ターアントラセニル)アミノ基、ビス(クオーターアントラセニル)アミノ基、ビス(アントラキノリル)アミノ基、ジフェナントリルアミノ基、ジトリフェニレニルアミノ基、ジピレニルアミノ基、ジクリセニルアミノ基、ジナフタセニルアミノ基、ジブレイアデニルアミノ基、ジピセニルアミノ基、ジペリレニルアミノ基、ビス(ペンタフェニル)アミノ基、ジペンタセニルアミノ基、ビス(テトラフェニレニル)アミノ基、ビス(ヘキサフェニル)アミノ基、ジヘキサセニルアミノ基、ジルピセニルアミノ基、ジコロネニルアミノ基、ビス(トリナフチレニル)アミノ基、ビス(ヘプタフェニル)アミノ基、ジヘプタセニルアミノ基、ジピラントレニルアミノ基、ジオバレニルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、メチルブチル基、メチルペンチルアミノ基、メチルヘキシルアミノ基、エチルプロピルアミノ基、エチルブチルアミノ基、エチルペンチルアミノ基、エチルヘキシルアミノ基、プロピルブチルアミノ基、プロピルペンチルアミノ基、ブチルペンチルアミノ基、ブチルヘキシルアミノ基、ペンチルヘキシルアミノ基、フェニルビフェニルアミノ基、フェニルターフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、フェニルアントリルアミノ基、フェニルフェナントリルアミノ基、ビフェニルナフチルアミノ基、ビフェニルアントリルアミノ基、ビフェニルフェナントリルアミノ基、ビフェニルターフェニルアミノ基、ナフチルアントリルアミノ基、ナフチルフェナントリルアミノ基、ナフチルターフェニルアミノ基、アントリルフェナントリルアミノ基、アントリルターフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、メチルビフェニルアミノ基、メチルナフチルアミノ基、メチルアントリルアミ

10

20

30

40

50

ノ基、メチルフェナントリルアミノ基、メチルターフェニリルアミノ基、エチルフェニルアミノ基、エチルピフェニリルアミノ基、エチルナフチルアミノ基、エチルアントリルアミノ基、エチルフェナントリルアミノ基、エチルターフェニリルアミノ基、プロピルフェニルアミノ基、プロピルピフェニリルアミノ基、プロピルナフチルアミノ基、プロピルアントリルアミノ基、プロピルフェナントリルアミノ基、プロピルターフェニリルアミノ基、ブチルフェニルアミノ基、ブチルピフェニリルアミノ基、ブチルナフチルアミノ基、ブチルアントリルアミノ基、ブチルフェナントリルアミノ基、ブチルターフェニリルアミノ基、ペンチルフェニルアミノ基、ペンチルピフェニリルアミノ基、ペンチルナフチルアミノ基、ペンチルアントリルアミノ基、ペンチルフェナントリルアミノ基、ペンチルターフェニリルアミノ基、ヘキシルフェニルアミノ基、ヘキシルピフェニリルアミノ基、ヘキシルナフチルアミノ基、ヘキシルアントリルアミノ基、ヘキシルフェナントリルアミノ基、ヘキシルターフェニリルアミノ基、ヘプチルフェニルアミノ基、ヘプチルピフェニリルアミノ基、ヘプチルナフチルアミノ基、ヘプチルアントリルアミノ基、ヘプチルフェナントリルアミノ基、ヘプチルターフェニリルアミノ基、オクチルフェニルアミノ基、オクチルピフェニリルアミノ基、オクチルナフチルアミノ基、オクチルアントリルアミノ基、オクチルフェナントリルアミノ基、オクチルターフェニリルアミノ基等がある。

10

20

30

40

【0021】

一般式 [1] で表される化合物中の $R^1 \sim R^6$ は本発明の材料として必要な特性を著しく損なわない限り、さらに他の置換基によって置換されていても良く、また、これらの置換基同士が結合して環を形成していても良い。さらには上記以外の置換基で置換されていても構わない。この具体例としては、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、スルホニル基等がある。

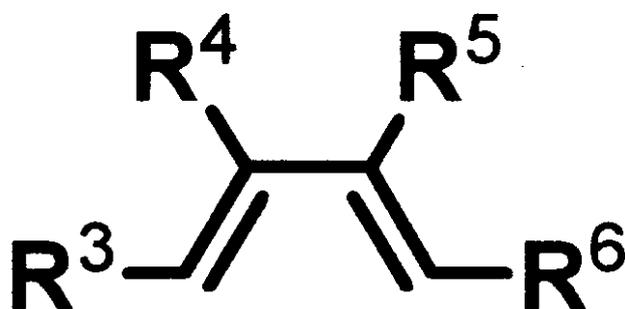
【0022】

本発明において、一般式 [1] で表される化合物は、例えば次のような方法で合成することができる。

まず、次の一般式 [2] で表される化合物と一般式 [3] で表される化合物とのディールス-アルダー型の付加反応により一般式 [4] で表される化合物を合成する。

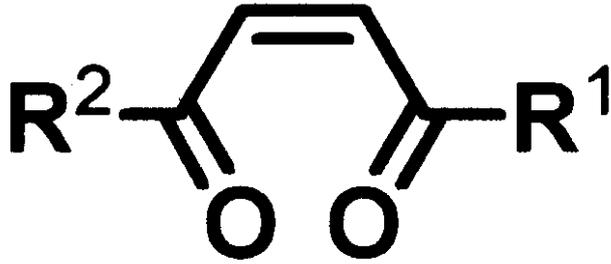
一般式 [2]

【化3】



一般式 [3]

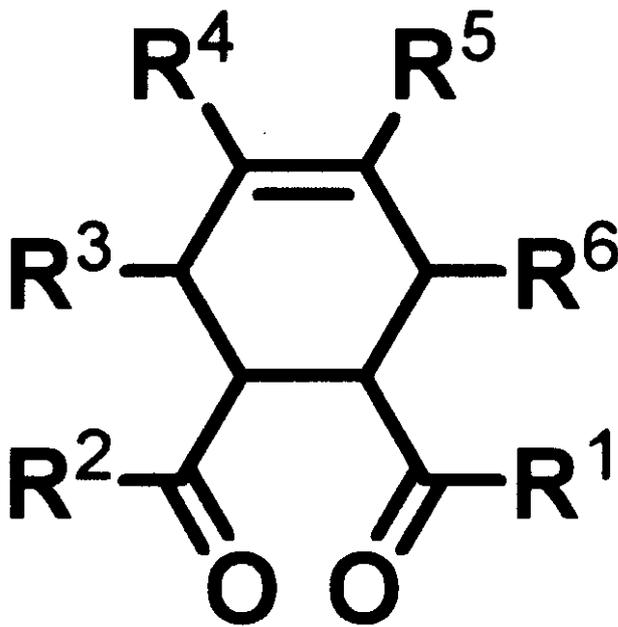
【化4】



10

一般式 [4]

【化 5】



20

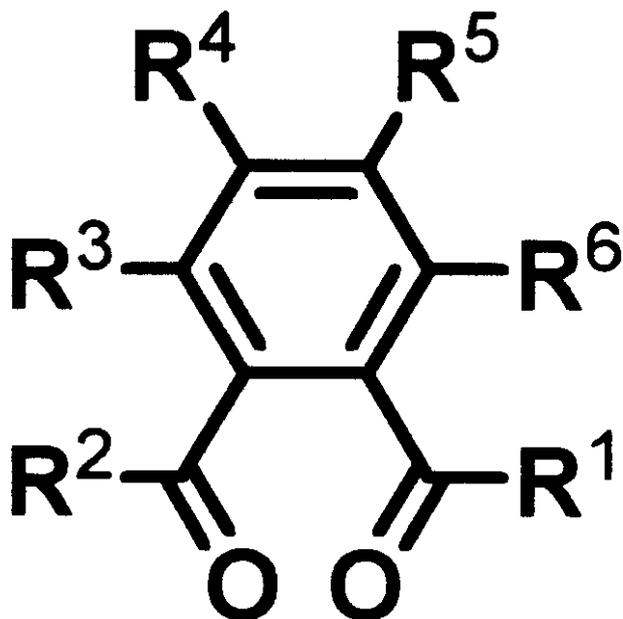
30

【 0 0 2 3 】

次に、一般式 [4] で表される化合物に対し脱水素反応を施すことにより、次の一般式 [5] で表される芳香族化合物を合成する。

一般式 [5]

【化 6】

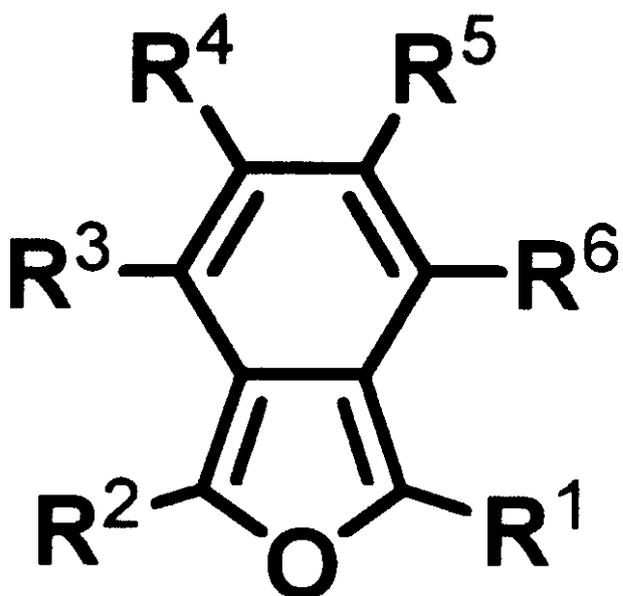


10

この一般式 [5] で表される化合物に対し酸触媒での脱水閉環を施すことにより、次の一般式 [6] で表されるイソベンゾフラン誘導体を合成する。

一般式 [6]

【化 7】



30

40

【 0 0 2 4 】

一般式 [6] で表されるイソベンゾフラン誘導体を硫黄化合物と反応させることにより一般式 [1] の X が S に対応する化合物であるイソベンゾチオフエン誘導体を合成することが出来る。また、置換基の種類によっては一般式 [5] の化合物と硫黄化合物とを直接反応させて一般式 [1] に相当するイソベンゾチオフエン誘導体を合成することも可能である。

また、X が SO、SO₂ の化合物は、上記のイソベンゾチオフエン誘導体を酸化して、酸素原子をそれぞれ 1 個または 2 個付加することで得られる。

50

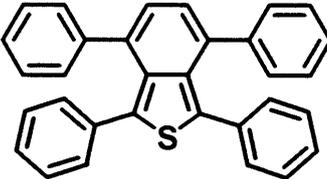
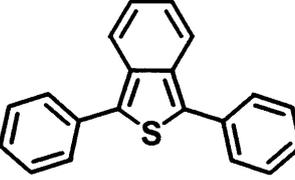
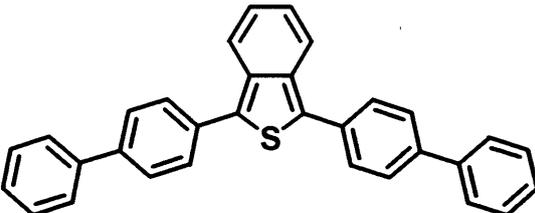
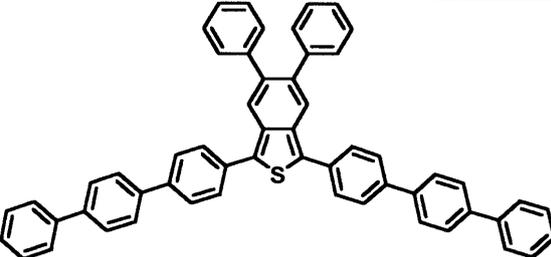
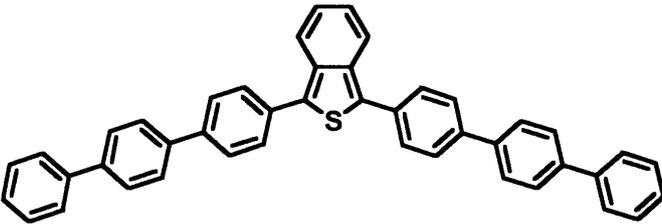
【 0 0 2 5 】

本発明の化合物の代表例を表 1 に具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

表 1

【 0 0 2 6 】

【 表 1 】

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

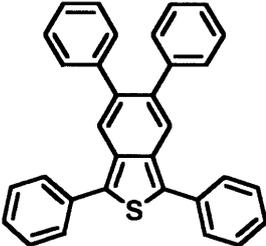
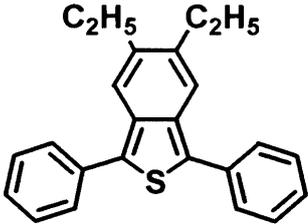
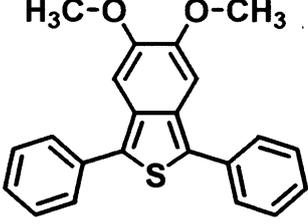
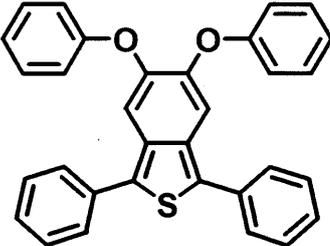
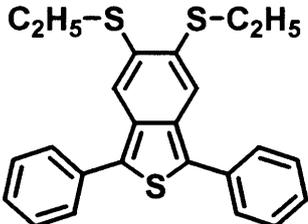
10

20

30

40

【 0 0 2 7 】

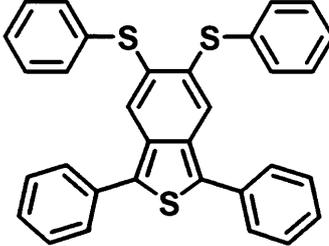
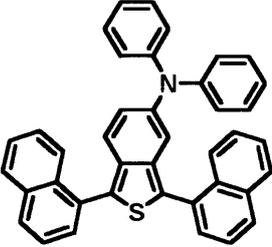
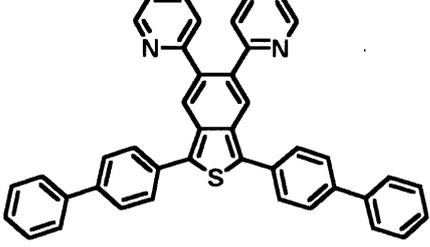
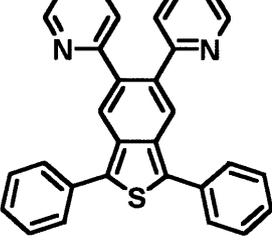
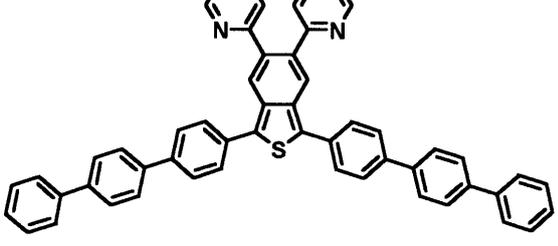
化合物	化学構造
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	

10

20

30

40

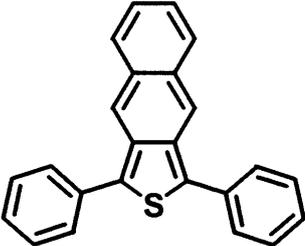
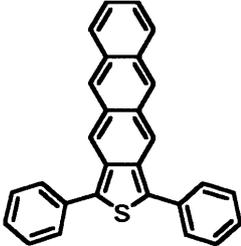
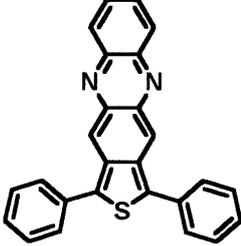
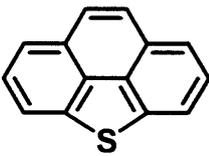
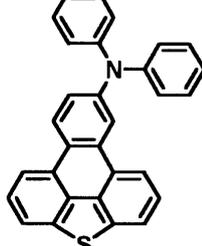
化合物	化学構造
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	

10

20

30

40

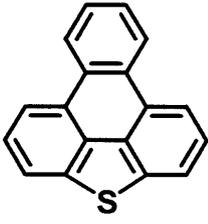
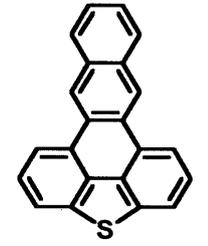
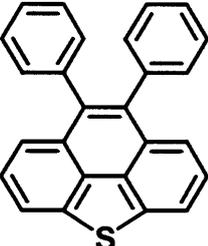
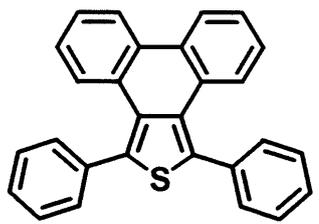
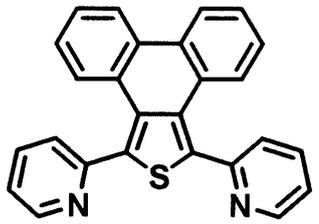
化合物	化学構造
(16)	 <p>Chemical structure of 2,5-diphenylthiophene, consisting of a thiophene ring substituted with two phenyl groups at the 2 and 5 positions.</p>
(17)	 <p>Chemical structure of 2,5-diphenylthiophene with a naphthalene group attached to the 3-position of the thiophene ring.</p>
(18)	 <p>Chemical structure of 2,5-diphenylthiophene with a benzimidazole group attached to the 3-position of the thiophene ring.</p>
(19)	 <p>Chemical structure of benzothienanthrene, a polycyclic aromatic hydrocarbon consisting of a thiophene ring fused to a naphthalene system.</p>
(20)	 <p>Chemical structure of 2,5-diphenylthiophene with a diphenylamino group attached to the 3-position of the thiophene ring.</p>

10

20

30

40

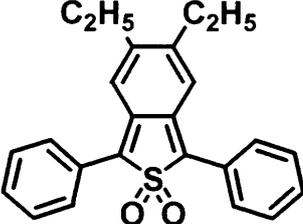
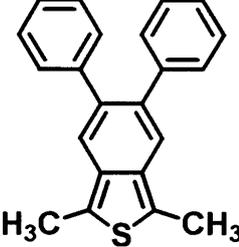
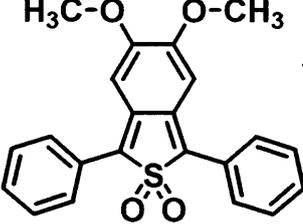
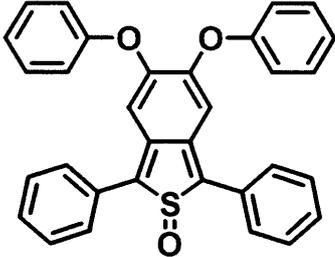
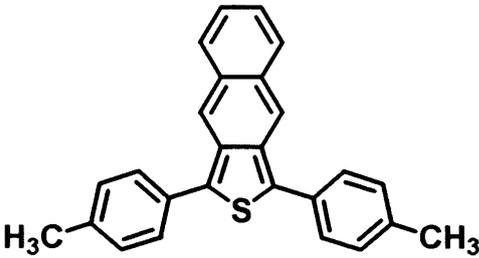
化合物	化学構造
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	

10

20

30

40

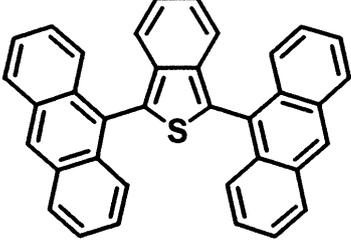
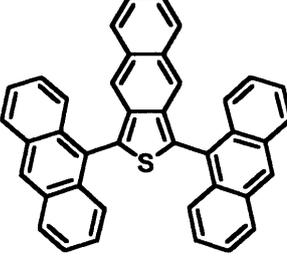
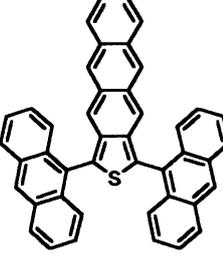
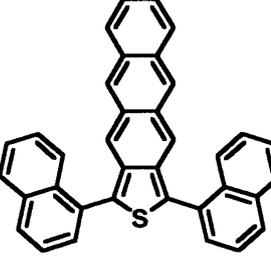
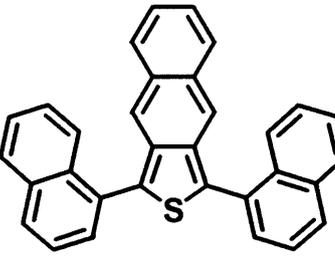
化合物	化学構造
(26)	
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	

10

20

30

40

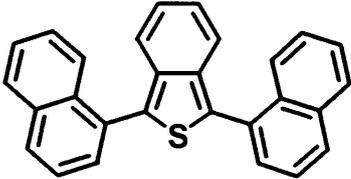
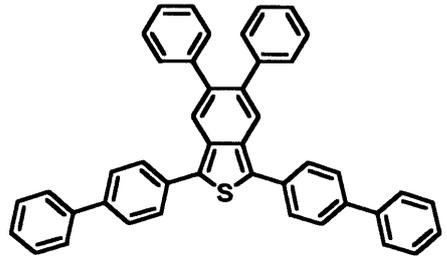
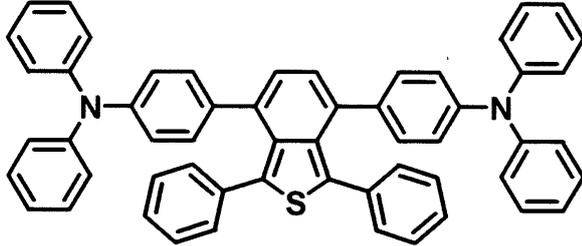
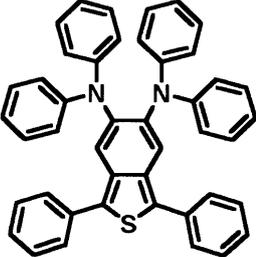
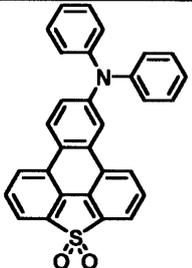
化合物	化学構造
(31)	
(32)	
(33)	
(34)	
(35)	

10

20

30

40

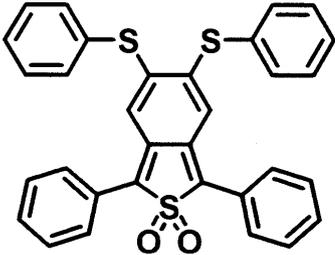
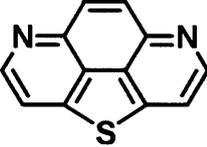
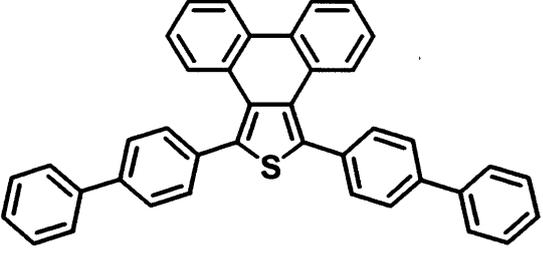
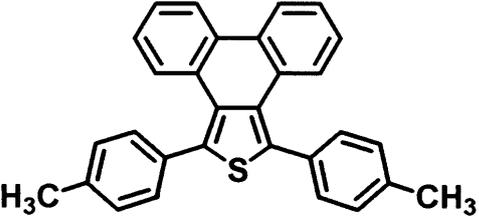
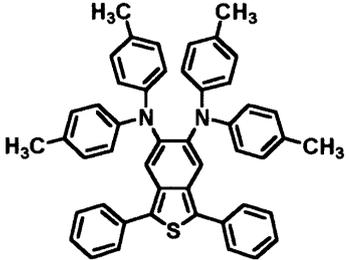
化合物	化学構造
(36)	
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

10

20

30

40

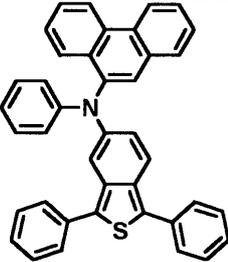
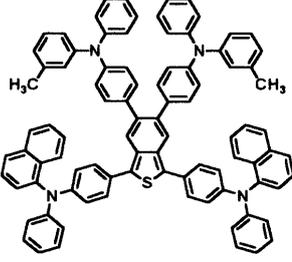
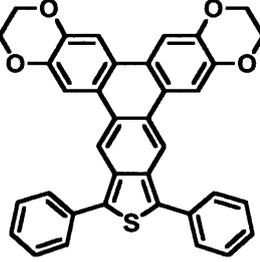
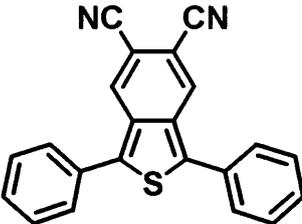
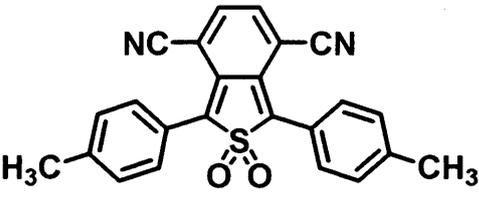
化合物	化学構造
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	
(45)	

10

20

30

40

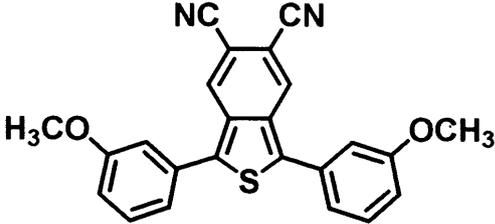
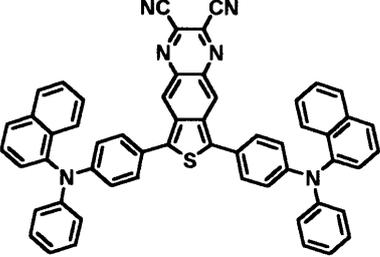
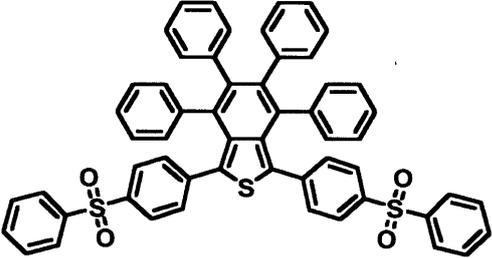
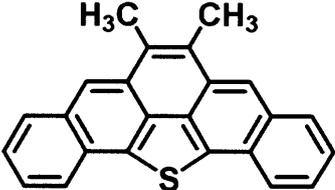
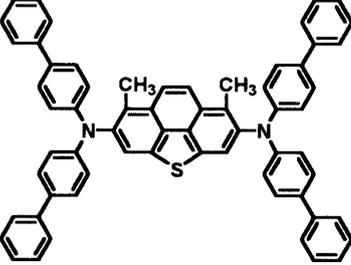
化合物	化学構造
(46)	
(47)	
(48)	
(49)	
(50)	

10

20

30

40

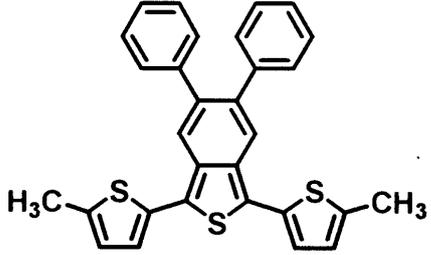
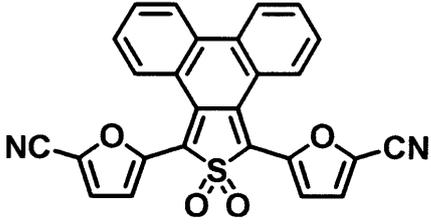
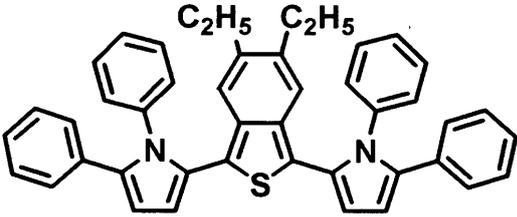
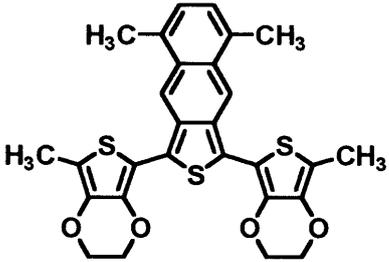
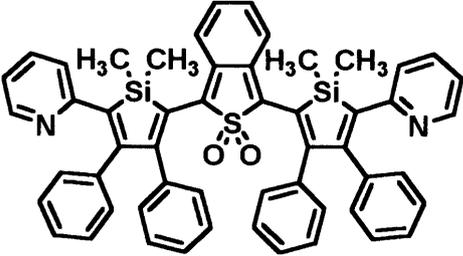
化合物	化学構造
(51)	
(52)	
(53)	
(54)	
(55)	

10

20

30

40

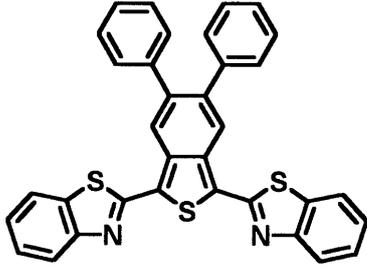
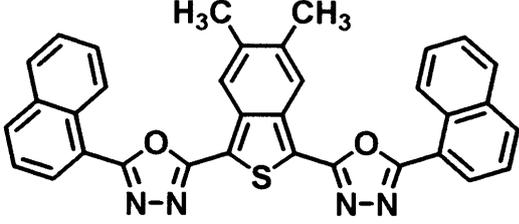
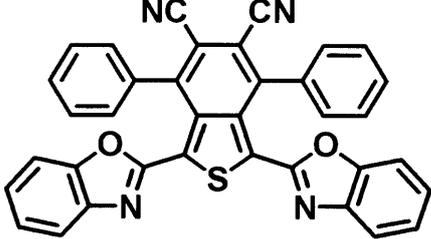
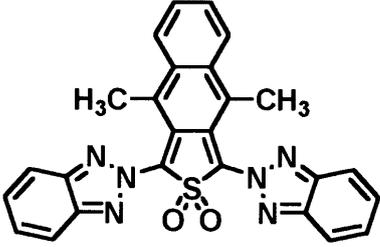
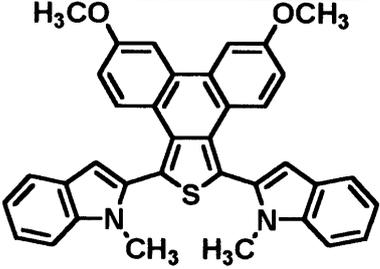
化合物	化学構造
(56)	
(57)	
(58)	
(59)	
(60)	

10

20

30

40

化合物	化学構造
(61)	
(62)	
(63)	
(64)	
(65)	

10

20

30

40

【0039】

なお、本発明の化合物は、化学構造によっては異性体が存在するが、これらのうちの何れであってもよい。また、合成法によっては数種の異性体が同時に生じる場合があるが、使用の際にはこれらの異性体の混合物であってもよい。

【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化合物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

50

送させるために正孔注入材料、正孔輸送材料もしくは電子注入材料、電子輸送材料を含有しても良い。電子注入材料とは陰極から電子を注入され得る能力を持つ材料であり、電子輸送材料とは注入された電子を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。正孔注入材料とは、陽極から正孔を注入され得る能力を持つ材料であり、正孔輸送材料とは、注入された正孔を発光層へ輸送する能力を持つ材料である。

多層型としては、陽極／正孔注入帯域／発光層／陰極、陽極／発光層／電子注入帯域／陰極、陽極／正孔注入帯域／発光層／電子注入帯域／陰極の多層構成で積層した有機EL素子がある。

【0041】

本発明の一般式[1]で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり、電界発光性に優れているので、発光材料として発光層内で使用することができる。また、一般式[1]の化合物は、発光層内においてドーピング材料として発光層中にて最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の選択が可能である。更に、一般式[1]の化合物は、正孔もしくは電子等のキャリアを輸送することが出来るが、正孔輸送性がより優れているので、正孔注入層として使用することが出来る。正孔注入帯域が二層以上で構成される場合、何れの正孔注入層にも使用することが出来る。

【0042】

発光層のホスト材料に、ドーピング材料(ゲスト材料)として一般式[1]の化合物を使用して、発光輝度が高い有機EL素子を得ることもできる。一般式[1]の化合物は、発光層内において、ホスト材料に対して0.001重量%~50重量%の範囲で含有されていることが望ましく、更には0.01重量%~10重量%の範囲がより効果的である。

【0043】

一般式[1]の化合物と併せて使用できるホスト材料としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、スチルベン、プタジエン、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フルオレノン、ジアミノアントラセン型トリフェニルアミン、ジアミノフェナントレン型トリフェニルアミン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チアジアゾール、テトラゾール、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、トリフェニレン、アントロン等とそれらの誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の導電性高分子の高分子材料等がある。

【0044】

更に、一般式[1]の化合物をホスト材料として、他のドーピング材料を使用して発光色を変化させることも可能である。一般式[1]と共に使用される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、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、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、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。

【0045】

発光層には、発光材料およびドーピング材料に加えて、必要があれば正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。

【0046】

有機EL素子は、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。また、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二種類以上組み合わせ使用することも出来る。更に、正孔注入層、発光層および電子注入層はそれぞれ二層以上の層構成により形成されていてもよ

10

20

30

40

50

く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、効率よく層中で輸送され得る素子構造が選択される。

【0047】

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 e Vより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンゲステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、更に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、4 e Vより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、加熱の温度、雰囲気、真空度により制御され適切な比率が選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

10

【0048】

有機EL素子では、効率良く発光させるために、用いられる陽極、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十分透明であることが望ましく、基板もまた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

20

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。例としては、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂が挙げられる。

【0049】

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何れの方法でも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。膜が厚すぎる場合には、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、その結果として効率が悪くなる。また、膜が薄すぎる場合には、ピンホール等が発生し、電圧を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常用いられる膜厚としては5 nmから10 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲が更に好ましい。

30

【0050】

湿式成膜法の場合には、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あるいは分散することにより有機化合物薄膜を形成する。乾式あるいは湿式成膜法から調製される何れの薄膜においても、成膜性の向上、ピンホール防止等の目的の為に適切な樹脂あるいは添加剤を使用してもよい。この様な樹脂としては、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、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、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。

40

【0051】

正孔注入材料としては、正孔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または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的な例としては、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、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリ

50

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挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0052】

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または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例としては、キノリン金属錯体、オキサジアゾール、ベンゾチアゾール金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾイミダゾール金属錯体、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラ

10

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等が挙げられるが、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物質、電子注入材料に電子供与性物質を添加することによる増感も可能である。

【0053】

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為に、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。

【0054】

【実施例】

20

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。はじめに、実施例に先立って本発明の有機EL素子材料の合成例を述べる。

化合物(1)の合成方法

「2,3,6,7-テトラフェニルイソベンゾチオフエンの合成法」

1,4-ジフェニルブタジエン20.6g(0.1mol)と1,2-ジベンゾイルエチレン23.6g(0.1mol)とを、イソプロピルアルコール350ml中で8時間加熱還流した。反応液を放冷した後析出した固体を濾取し、酢酸ブチルで再結晶することで1,2-ジベンゾイル-3,6-ジフェニルシクロヘキセン23gを得た(収率52%)。次に、1,2-ジベンゾイル-3,6-ジフェニルシクロヘキセン18.5g(42mmol)をクロロホルム130ml中で加熱還流しているところに臭素13.33g(84mmol)を含むクロロホルム溶液90mlを滴下し、30分加熱還流した。反応終了後、クロロホルムを蒸発乾固し、残留物にエタノールを加え結晶化させて濾取した。この固体をアセトニトリルで再結晶させて1,2-ジベンゾイル-3,6-ジフェニルベンゼン16gを得た(収率86%)。次に、1,2-ジベンゾイル-3,6-ジフェニルベンゼン6g(13.7mmol)と水酸化ナトリウム6gと亜鉛6gとを、エタノール150ml中で反応液の色が黄色になるまで加熱還流した。その後、亜鉛を濾別し濾液に酢酸150mlと水20mlとを加え、析出した黄色固体を濾取し、ベンゼンで再結晶することで2,3,6,7-テトラフェニルイソベンゾフラン4.2gを得た(収率72%)。次に、2,3,6,7-テトラフェニルイソベンゾフラン3.8g(9.0mmol)及び五硫化りん11.4gを二硫化炭素460ml中、室温下に22時間攪拌する。反応液中の不溶物を濾過により除き、濾液中の二硫化炭素を減圧溜去で除くことにより2,3,6,7-テトラフェニルイソベンゾチオフエン2.9gを得た。(収率74%)

30

40

【0055】

以下に本発明の化合物を用いた実施例を示す。本例では、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。また、電極面積2mm×2mmの有機EL素子の特性を測定した。

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(1)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成

50

：パンライトK - 1300)を1 : 2 : 10の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウム(Mg)と銀(Ag)を10 : 1(重量比)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。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度450(cd/m^2)、最大発光輝度780(cd/m^2)、発光効率0.69(lm/W)の発光が得られた。

【0056】

実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N,N'-(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(TPD)とポリビニルカルバゾール(PVK)を1 : 1の重量比で1,2-ジクロロエタンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(3)を蒸着し膜厚60nmの電子注入型発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10 : 1(重量比)で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度3300(cd/m^2)、最大発光輝度4800(cd/m^2)、発光効率0.65(lm/W)の発光が得られた。

10

【0057】

実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDとポリビニルカルバゾール(PVK)を1 : 1の重量比で1,2-ジクロロエタンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(5)とトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)との1 : 50の重量比からなる混合物を蒸着し、膜厚60nmの電子注入型発光層を作成し、その上にまず、リチウム(Li)とアルミニウム(Al)を1 : 99(重量比)で混合した合金で膜厚50nm、さらにアルミニウムのみを150nm真空蒸着して電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧10Vでの発光輝度4700(cd/m^2)、最大発光輝度9300(cd/m^2)、発光効率1.5(lm/W)の発光が得られた。

20

【0058】

実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(11)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、カルシウム(Ca)とインジウム(In)を10 : 1(重量比)で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は 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での発光輝度1100(cd/m^2)、最大発光輝度12300(cd/m^2)、発光効率2.2(lm/W)の発光が得られた。

30

【0059】

実施例5

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(20)を真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上にまず、フッ化マグネシウム(MgF_2)を0.8nm、さらにアルミニウムを150nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 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での発光輝度3200(cd/m^2)、最大発光輝度26400(cd/m^2)、発光効率3.5(lm/W)の発光が得られた。

40

【0060】

実施例6

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層

50

を得た。次いで、表 1 の化合物 (6) を蒸着し膜厚 4 0 n m の発光層を作成し、次いで A l q 3 を蒸着して膜厚 3 0 n m の電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 1 0 : 1 (重量比) で混合した合金で膜厚 2 0 0 n m の電極を形成して有機 E L 素子を得た。各層は $1 0^{-6}$ T o r r 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 5 V で発光輝度 4 4 0 0 (c d / m²) の発光が得られた。また、発光輝度 5 0 0 (c d / m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 4 0 0 0 時間であった。

【 0 0 6 1 】

比較例 1

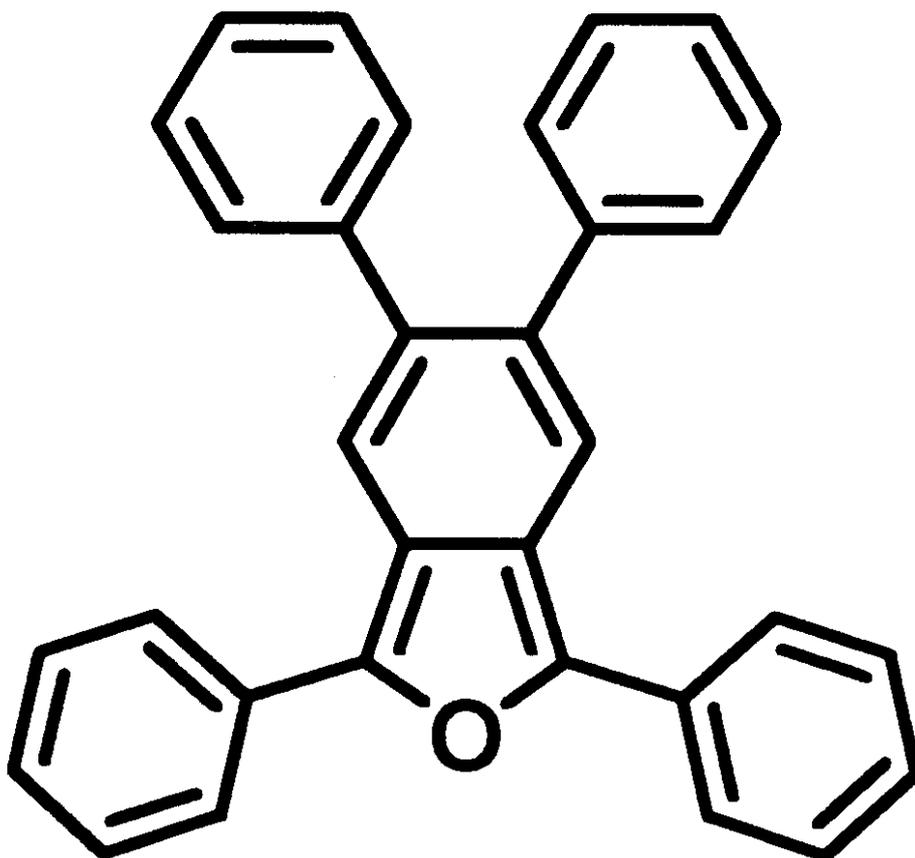
化合物 (6) の代わりに比較の化合物 (C 1) を成膜して用いる以外は、実施例 6 と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。この素子は直流電圧 5 V での発光輝度は 1 9 0 0 (c d / m²) であった。また、発光輝度 5 0 0 (c d / m²) で定電流駆動したときの半減寿命は 3 6 0 時間であった。

10

【 0 0 6 2 】

化合物 (C 1)

【 化 8 】



20

30

40

【 0 0 6 3 】

実施例 7

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、T P D を真空蒸着して膜厚 4 0 n m の正孔注入層を得た。次いで、表 1 の化合物 (2 5) と A l q 3 を 1 : 5 0 (重量比) の組成比で共蒸着して膜厚 3 0 n m の発光層を得た。さらに A l q 3 を蒸着して膜厚 3 0 n m の電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム (L i F) を 0 . 5 n m 、さらにアルミニウムを 2 0 0 n m 真空蒸着によって電極を形成して有機 E L 素子を得た。各層は $1 0^{-6}$ T o r r 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 5 V での発光輝度が 6 2 0 0 (c d / m²) 、最大発光輝度が 3 7 0 0 0 (c d / m²) の発光が得ら

50

れた。また、発光輝度 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で定電流駆動したときの半減寿命は 3200 時間であった。

【0064】

比較例 2

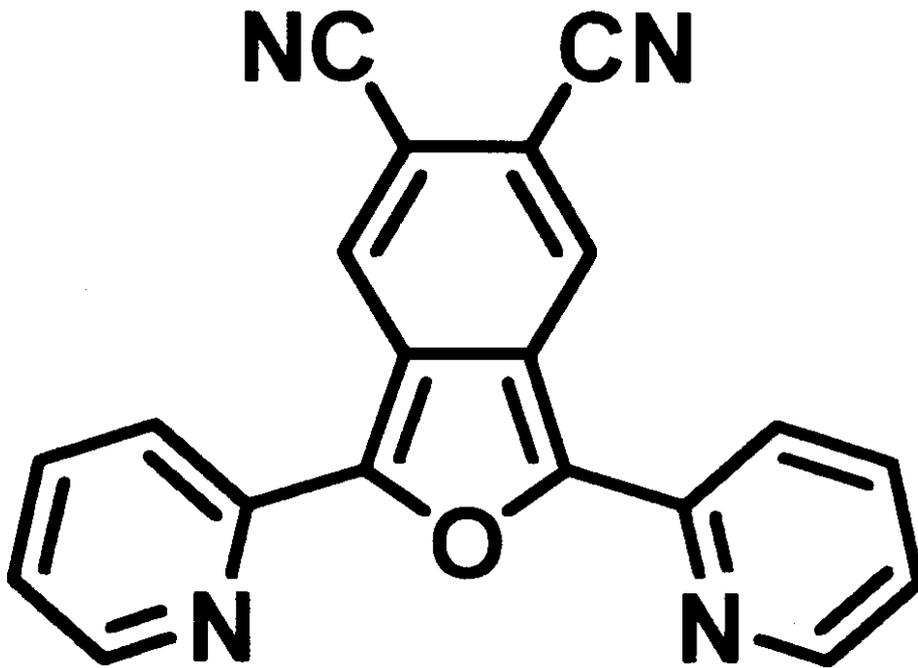
化合物 (25) の代わりに比較の化合物 (C2) を成膜して用いる以外は、実施例 7 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子は直流電圧駆動の際の最大発光輝度は $23000 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ であった。また、発光輝度 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で定電流駆動したときの半減寿命は 280 時間であった。

【0065】

化合物 (C2)

【化 9】

10



20

30

【0066】

実施例 8 ~ 35

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル (NPD) を真空蒸着して膜厚 30 nm の正孔注入層を形成した。次いで、表 1 の化合物を真空蒸着し、膜厚 30 nm の発光層を得た。さらに、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート) (フェノラート) ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を $10:1$ (重量比) で混合した合金で膜厚 250 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。各層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表 2 に示す。本実施例の有機 EL 素子は全て、最大発光輝度 $25000 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 以上の高い輝度特性を示した。

40

【0067】

【表 2】

実施例	化合物	5 Vでの発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	最大発光効率 (lm/W)	
8	(2)	3810	31400	3.2	
9	(7)	5820	42300	4.5	
10	(10)	2560	36000	4.0	
11	(13)	3130	42000	3.9	
12	(15)	2400	32400	3.0	10
13	(16)	1800	26300	2.8	
14	(17)	3250	49200	5.5	
15	(18)	3000	28500	2.6	
16	(21)	3630	42400	4.3	
17	(22)	4880	51900	6.1	
18	(23)	4090	45000	5.3	
19	(24)	5520	57100	5.1	
20	(27)	3210	53700	5.4	
21	(28)	3590	42700	4.4	
22	(29)	2100	26500	3.1	
23	(30)	4420	48400	3.9	20
24	(32)	1400	58700	4.4	
25	(35)	2800	32600	2.7	
26	(38)	5840	56200	6.0	
27	(39)	4920	49600	5.2	
28	(41)	4220	40500	4.3	
29	(42)	2280	32900	3.0	
30	(53)	2820	26700	2.7	
31	(54)	4610	43100	4.1	
32	(56)	6230	49900	5.2	
33	(57)	3670	43400	4.2	30
34	(63)	4110	45300	4.5	
35	(64)	2150	30700	2.8	

【0068】

比較例3

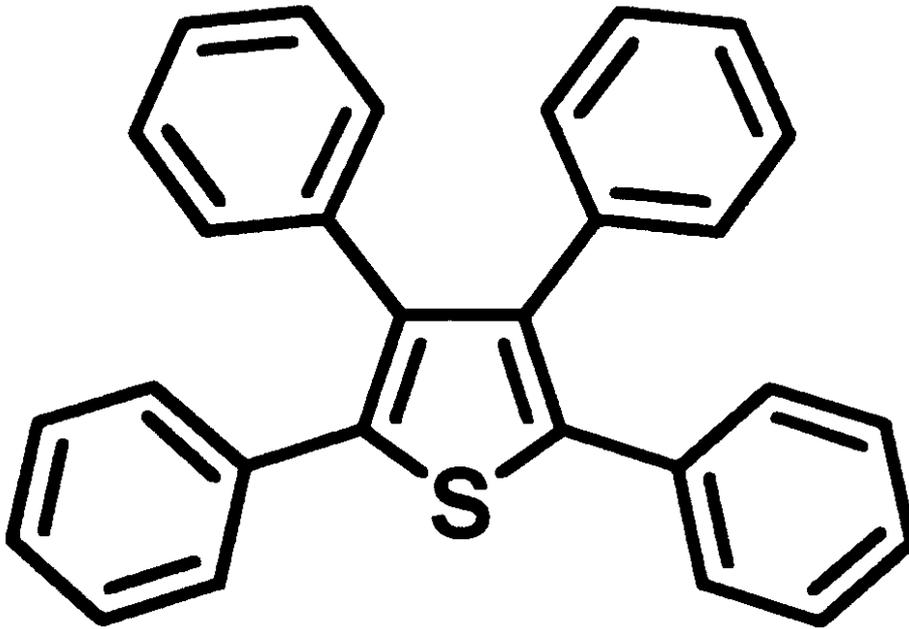
発光層として、表2の化合物の代わりに化合物(C3)を蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度1400(cd/m^2)、最大発光輝度19600(cd/m^2)、発光効率2.1(lm/W)の発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は600時間であった。

40

【0069】

化合物(C3)

【化10】



10

20

【0070】

実施例36

洗浄したITO電極付きガラス板上に、4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(9-PPD)を真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(61)とAlq3を1:50の重量比で共蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、次いでAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウム(Al)を200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 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での発光輝度4800(cd/m^2)、最大発光輝度48200(cd/m^2)、発光効率4.6(1m/W)の発光が得られた。

30

【0071】

実施例37

発光層として、表1の化合物(4)と化合物(9)を1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度5400(cd/m^2)、最大発光輝度39600(cd/m^2)、発光効率4.1(1m/W)の発光が得られた。

【0072】

実施例38

発光層として、表1の化合物(19)とビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を1:50の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度3500(cd/m^2)、最大発光輝度35800(cd/m^2)、発光効率3.8(1m/W)の発光が得られた。

40

【0073】

実施例39

発光層として、表1の化合物(51)と-NPDを1:10の重量比率で蒸着した膜厚30nmの薄膜を設ける以外は、実施例8と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度7700(cd/m^2)、最大発光輝度44300(cd/m^2)、発光効率4.6(1m/W)の発光が得られた。

50

【 0 0 7 4 】

実施例 4 0

発光層として、表 1 の化合物 (4 8) と 2 , 3 , 6 , 7 , 1 0 , 1 1 - ヘキサメトキシトリフェニレンを 1 : 1 0 の重量比率で蒸着した膜厚 3 0 n m の薄膜を設ける以外は、実施例 8 と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度 5 4 0 0 (c d / m ²)、最大発光輝度 3 3 1 0 0 (c d / m ²)、発光効率 5 . 3 (l m / W) の発光が得られた。

【 0 0 7 5 】

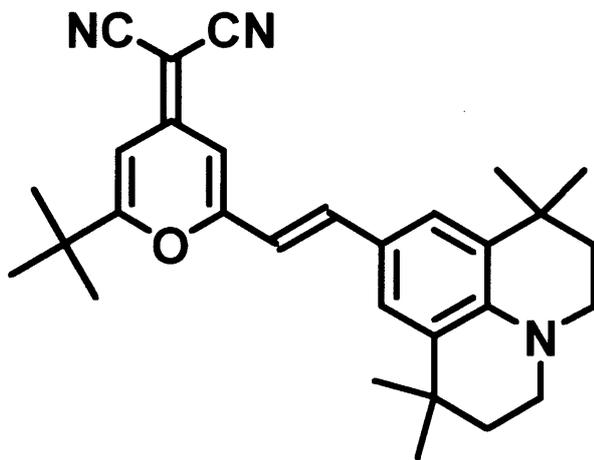
実施例 4 1

発光層として、表 1 の化合物 (5 0) と D C J T B (R 1) を 1 0 0 : 5 の重量比率で蒸着した膜厚 3 0 n m の薄膜を設ける以外は、実施例 8 と同様の方法で有機 E L 素子を作製した。この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度 3 2 0 0 (c d / m ²)、最大発光輝度 2 8 2 0 0 (c d / m ²)、発光効率 3 . 2 (l m / W) の発光が得られた。

【 0 0 7 6 】

D C J T B (R 1)

【 化 1 1 】



【 0 0 7 7 】

実施例 4 2

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、 - N P D を真空蒸着して、膜厚 4 0 n m の正孔注入層を得た。次いで、表 1 の化合物 (1 2) を真空蒸着して膜厚 1 0 n m の第一発光層を形成した後、表 1 の化合物 (4 9) を真空蒸着して膜厚 3 0 n m の第二発光層を作成し、さらにビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (フェノラート) ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚 3 0 n m の電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を 1 0 : 1 (重量比) で混合した合金で膜厚 1 0 0 n m の電極を形成して有機 E L 素子を得た。各層は 1 0 ⁻⁶ T o r r 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 5 V での発光輝度 6 8 0 0 (c d / m ²)、最大発光輝度 5 8 3 0 0 (c d / m ²)、発光効率 5 . 8 (l m / W) の発光が得られた。

【 0 0 7 8 】

実施例 4 3

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、 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真空蒸着して、膜厚 6 0 n m の第一正孔注入層を得た。次いで、 - N P D を真空蒸着して、膜厚 2 0 n m の第二正孔注入層を得た。さらに、表 1 の化合物 (4 4) を真空蒸着して、膜厚 1 0 n m の発光層を作成し、さらに A l q 3 を真空蒸着して膜厚 3 0 n m の電子注入層を作成した。その上に、 L i F を 0 . 2 n m、次いで A l を 1 5 0 n m 真空蒸着することで電極を形成して、有機 E L 素子を得た。各層は 1 0 ⁻⁶ T o r r 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 5 V での発光輝度 8 1 0 0 (c d / m ²)、最大発光輝度 4 9 6 0 0

(cd/m^2)、発光効率 5.4 (lm/W) の発光が得られた。

【0079】

実施例 44

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の代わりに銅フタロシアニンの膜厚 20 nm の正孔注入層を設ける以外は、実施例 43 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度 8900 (cd/m^2)、最大発光輝度 52600 (cd/m^2)、発光効率 6.3 (lm/W) の発光が得られた。

【0080】

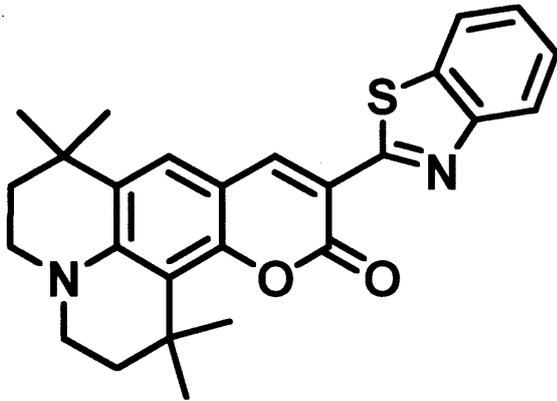
実施例 45

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、表 1 の化合物 (8) とポリビニルカルバゾール (PVK) を 1 : 1 の重量比で 1, 2 - ジクロロエタンに溶解させ、スピニング法により膜厚 50 nm の正孔注入層を得た。次いで、クマリン 545 T (R2) とトリス (8 - ヒドロキシキノリナート) アルミニウム錯体 (Alq3) との 1 : 50 の重量比からなる混合物を蒸着し、膜厚 60 nm の電子注入型発光層を作成し、その上にまず、リチウム (Li) とアルミニウム (Al) を 1 : 99 (重量比) で混合した合金で膜厚 50 nm、さらにアルミニウムのみを 150 nm 真空蒸着して電極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧 5 V での発光輝度 3700 (cd/m^2)、最大発光輝度 93000 (cd/m^2)、発光効率 10.5 (lm/W) の発光が得られた。

【0081】

クマリン 545 T (R2)

【化 12】



【0082】

実施例 46

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、表 1 の化合物 (45) を真空蒸着して膜厚 20 nm の正孔注入層を得た。次いで、N, N, N', N' - テトラキス [p - (, - ジメチルベンジル) フェニル] - 9, 10 - アントラセンジアミンを蒸着し膜厚 40 nm の発光層を作成し、次いで Alq3 を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 (重量比) で混合した合金で膜厚 200 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。各層は 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 5 V で発光輝度 6400 (cd/m^2)、最大発光輝度 106000 (cd/m^2)、発光効率 12.8 (lm/W) の発光が得られた。また、発光輝度 500 (cd/m^2) で定電流駆動したときの半減寿命は 6000 時間であった。

【0083】

実施例 47

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、表 1 の化合物 (47) を真空蒸着して膜厚 40 nm の正孔注入層を得た。次いで、2, 5 - ジベンジル - 3, 6 - ビス (ジ - p - トリルアミノ) フェニル - 1, 4 - ジケトピロロ (3, 4 - c) ピロールと 3 - ジ (p - ビフェニ

10

20

30

40

50

リル)アミノペリレンを1:50(重量比)の組成比で共蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらにAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウムを200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 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での発光輝度が3200(cd/m^2)、最大発光輝度が27000(cd/m^2)、発光効率5.8(lm/W)の発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は4000時間であった。

【0084】

実施例48

洗浄したITO電極付きガラス板上に、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真空蒸着して、膜厚60nmの第一正孔注入層を得た。次いで、表1の化合物(48)を真空蒸着して、膜厚20nmの第二正孔注入層を得た。さらに、Alq3を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入型発光層を作成した。その上に、LiFを0.2nm、次いでAlを150nm真空蒸着することで電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は 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での発光輝度7100(cd/m^2)、最大発光輝度29400(cd/m^2)、発光効率2.4(lm/W)の発光が得られた。

【0085】

実施例49

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(55)を真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、N,N,N',N'-テトラ-p-ピフェニル-1,4-ナフタレンジアミンを真空蒸着し、膜厚30nmの発光層を得た。さらに、ビス(2-メチル-5-フェニル-8-ヒドロキシキノリナート)(フェノラート)ガリウム錯体を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚250nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 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での発光輝度5100(cd/m^2)、最大発光輝度37600(cd/m^2)、発光効率4.4(lm/W)の発光が得られた。また、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は3000時間であった。

【0086】

比較例4

化合物(55)の代わりに比較の化合物(C4)を成膜して用いる以外は、実施例49と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧駆動の際の最大発光輝度は13000(cd/m^2)であった。また、発光輝度500(cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は160時間であった。

【0087】

化合物(C4)

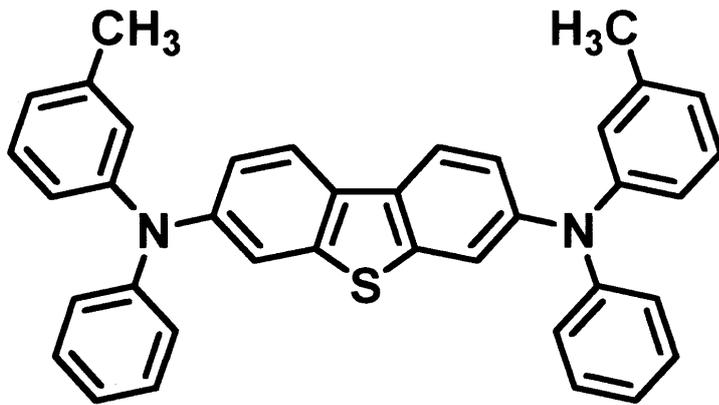
【化13】

10

20

30

40



10

【0088】

実施例50

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(59)を真空蒸着して、膜厚60nmの第一正孔注入層を得た。次いで、NPDを真空蒸着して、膜厚20nmの第二正孔注入層を得た。さらに、表1の化合物(44)を真空蒸着して、膜厚10nmの発光層を作成し、さらにAlq3を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成した。その上に、LiFを0.2nm、次いでAlを150nm真空蒸着することで電極を形成して、有機EL素子を得た。各層は 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での発光輝度8900(cd/m^2)、最大発光輝度58600(cd/m^2)、発光効率6.8(lm/W)の発光が得られた。

20

【0089】

実施例51

洗浄したITO電極付きガラス板上に、ポリ[2-(2'-エチルヘキシルオキシ)-5-メトキシ-1,4-フェニレンビニレン](MEH-PPV)を1,2-ジクロロエタンに0.5%(重量比)溶解させ、スピニング法により膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、表1の化合物(14)を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚200nmの電極を形成して有機EL素子を得た。電子注入層は 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での発光輝度1500(cd/m^2)、最大発光輝度16300(cd/m^2)、発光効率2.2(lm/W)の発光が得られた。

30

【0090】

実施例52

洗浄したITO電極付きガラス板上に、3,4,9,10-テトラキス(ジフェニルアミノ)ペリレンを真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入型発光層を得た。次いで、表1の化合物(26)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上にまず、LiFを0.5nm、さらにアルミニウムを150nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 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での発光輝度3600(cd/m^2)、最大発光輝度21400(cd/m^2)、発光効率3.4(lm/W)の発光が得られた。

40

【0091】

実施例53

洗浄したITO電極付きガラス板上に、NPDを真空蒸着して膜厚30nmの正孔注入層を形成した。次いで、N,N,N',N'-テトラ-p-ピフェニリル-1,4-ナフタレンジアミンを真空蒸着し、膜厚30nmの発光層を得た。さらに表1の化合物(49)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚250nmの電極を形成して有機EL素子を得

50

た。各層は 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での発光輝度6500 (cd/m^2)、最大発光輝度33300 (cd/m^2)、発光効率3.7 (lm/W)の発光が得られた。また、発光輝度500 (cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は4500時間であった。

【0092】

比較例5

化合物(49)の代わりに比較の化合物(C2)を成膜して用いる以外は、実施例53と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧駆動の際の最大発光輝度は14200 (cd/m^2)であった。また、発光輝度500 (cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は180時間であった。

10

【0093】

実施例54

洗浄したITO電極付きガラス板上に、9-PPDを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、4,4'-ビス(, -ジフェニルビニル)ビフェニルと4,4'-ビス[-{(N,N'-ジ-p-トリルアミノ)フェニル}ビニル]ビフェニルを100:3の重量比で共蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらに表1の化合物(50)を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を得た。その上にまず、フッ化リチウム(LiF)を0.5nm、さらにアルミニウムを200nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 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での発光輝度が2700 (cd/m^2)、最大発光輝度が37500 (cd/m^2)、発光効率4.7 (lm/W)の発光が得られた。また、発光輝度500 (cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は4800時間であった。

20

【0094】

実施例55

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 -NPDを真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、2,5-ジエチル-3,6-ビス[ジ-(p-メトキシフェニル)アミノ]フェニル-1,4-ジケトピロロ(3,4-c)ピロールと3-ジ(p-ビフェニル)アミノペリレンを1:50(重量比)の組成比で共蒸着し膜厚40nmの発光層を作成し、さらにビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)(p-シアノフェノラート)ガリウム錯体を蒸着して膜厚30nmの第一電子注入層を作成し、次に表1の化合物(60)を蒸着して膜厚10nmの第二電子注入層を得た。さらにその上に、LiFを0.5nm、さらにアルミニウムを150nm真空蒸着によって電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 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6200 (cd/m^2)、最大発光輝度32000 (cd/m^2)、発光効率7.6 (lm/W)の発光が得られた。また、発光輝度500 (cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は8000時間であった。

30

【0095】

実施例56

洗浄したITO電極付きガラス板上に、 -NPDを真空蒸着して膜厚20nmの正孔注入層を得た。次いで、N,N'-ジメチルフェニル-N,N'-ジ(4-n-ブチルフェニル)-9,10-フェナントレンジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、さらに表1の化合物(62)を蒸着して膜厚20nmの第一電子注入層を作成し、次にAlq3を蒸着して膜厚40nmの第二電子注入層を得た。さらにその上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚250nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 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5300 (cd/m^2)、最大発光輝度489000 (cd/m^2)、発光効率6.3 (lm/W)の発光が得られた。また、発光輝度500 (cd/m^2)で定電流駆動したときの半減寿命は6500時間であった。

40

【0096】

以上述べた実施例から明らかなように、本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向

50

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。

【 0 0 9 7 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の有機EL素子材料を用いて作成した有機EL素子は、従来に比べて高輝度かつ長寿命であるため、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好適に使用することができ、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、標識灯等への応用が可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

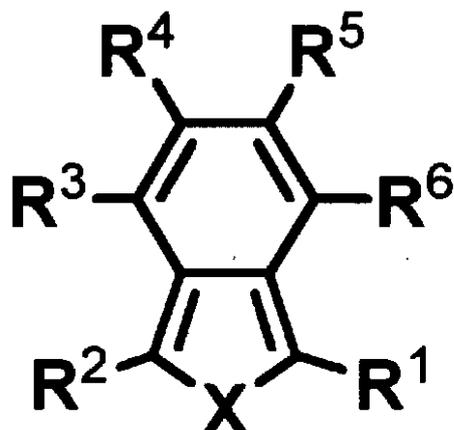
F I

テーマコード(参考)

C 0 9 K	11/06	6 9 0
H 0 5 B	33/14	B
H 0 5 B	33/22	B
H 0 5 B	33/22	D

【要約の続き】

【化1】



[但し、式中XはS、SO、SO₂のいずれかを表し、R¹～R⁶はそれぞれ独立に水素原子あるいは置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シアノ基あるいはアミノ基から選ばれる有機残基を表す。また、R¹～R⁶は、近接した置換基同志で結合して新たな環を形成してもよい。]

および、陽極と陰極とからなる一対の電極間に一層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【選択図】なし