

(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2008-147398

(P2008-147398A)

(43) 公開日 平成20年6月26日(2008.6.26)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/22	D	3K107
C09K 11/06	(2006.01)	H05B 33/14	B	
		C09K 11/06	640	
		C09K 11/06	650	
		C09K 11/06	645	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 22 頁)				

(21) 出願番号	特願2006-332514 (P2006-332514)	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成18年12月8日(2006.12.8)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
		(72) 発明者	岩隈 俊裕 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	渡邊 正美 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	奥田 文雄 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	西村 和樹 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		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) 【要約】

【課題】画素欠陥が無く、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、陰極と陽極間に、少なくとも発光層と、正孔注入層及び/又は正孔輸送層とを有する有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔注入層及び/又は正孔輸送層が、特定構造の金属錯体化合物を含有する。

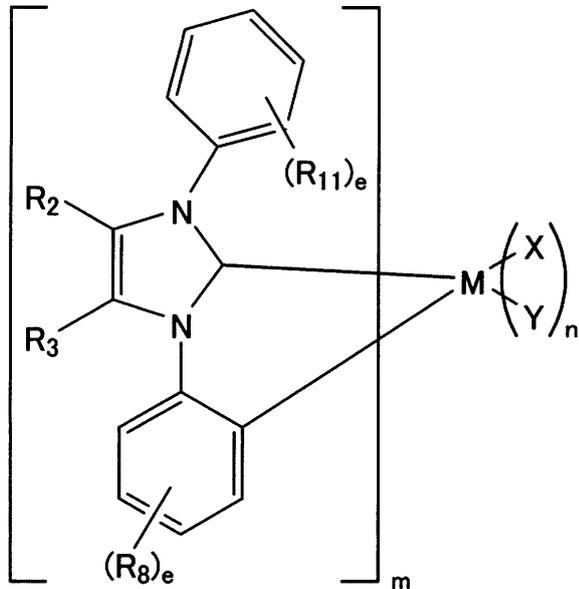
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

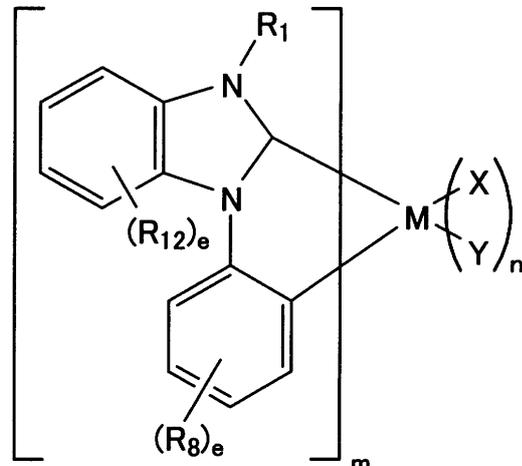
【請求項 1】

陰極と陽極間に、少なくとも発光層と、正孔注入層及び/又は正孔輸送層とを有する有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔注入層及び/又は正孔輸送層が、下記一般式(a)~(d)で表される金属錯体化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 1】



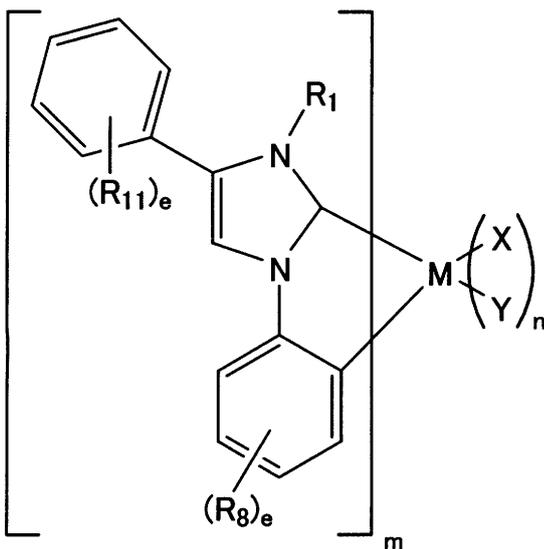
(a)



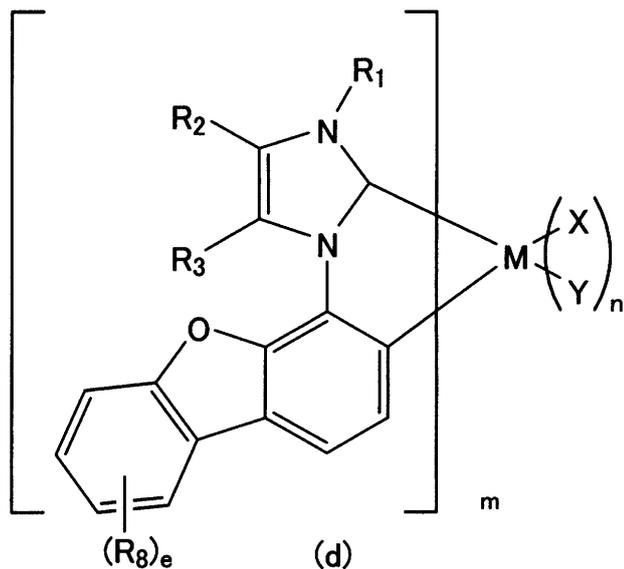
(b)

10

20



(c)



(d)

30

40

(式中、Mは金属である。)

R₁は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基又は置換もしくは無置換のシクロヘテロアルキル基であり、R₂、R₃、R₈、R₁₁及びR₁₂はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、CN、CF₃、CO₂R'、C(O)R'、C(O)NR'₂、NR'₂、NO₂、OR'、SR'、SO₂

50

、SOR'、SO₃R'、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基又は置換もしくは無置換のシクロヘテロアルキル基であり、同一環上のR₁とR₂、R₂とR₃、2つのR₈基及び2つのR₁₂基がそれぞれ独立に、シクロアルキル基、シクロヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基の5員環基又は6員環基を形成しても良く、置換基Jを有していても良い。

J置換基は、それぞれ独立に、R'、CN、CF₃、C(O)OR'、C(O)R'、C(O)NR'₂、NR'₂、NO₂、OR'、SR'、SO₂、SOR'又はSO₃R'であり、隣接する環の原子上の2つのJ基は縮合5又は6員芳香族基を形成していても良く、R'は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アラルキル基、アリール基又はヘテロアリール基である。

(X-Y)は光活性配位子又は補助配位子である。

eは0~4の整数である。

m及びnはそれぞれ1以上、金属Mに結合できる最大の配位子数以下の整数であり、m+nは、金属Mに結合できる最大の配位子数である。)

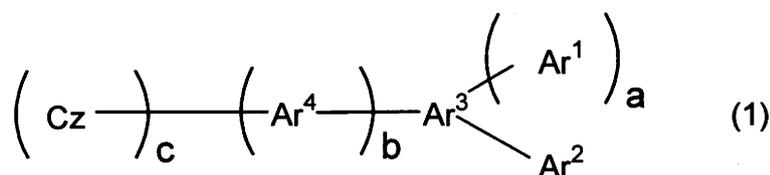
【請求項2】

一般式(a)~(d)において、Mがイリジウム(Ir)である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

前記発光層が下記一般式(1)で表される化合物を含有する請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化2】



(式中、Czは、カルバゾリル基、炭素数18~60アリールカルバゾリル基、アザカルバゾリル基、炭素数18~60のアリールアザカルバゾリル基、アクリジニル基、フェノキサジニル基又はジベンゾアゼピニル基であり置換されていてもよい。Ar¹及びAr²は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数6~60のアリール基又は置換もしくは無置換の炭素数3~60の複素環基である。Ar³は、炭素数6~60の芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3~60の複素環基である。Ar⁴は、置換もしくは無置換のベンゼン残基、置換もしくは無置換のチオフエン残基、置換もしくは無置換のトリアゾール残基、置換もしくは無置換のフルオレン残基又は置換もしくは無置換のスピロピフルオレン残基である。

aは0~1の整数、bは0~4の整数、cは1~3の整数であり、Cz及びAr⁴が複数の時は、それぞれ互いに同一でも異なっていてもよい。

ただし、a=0かつc=1のときは、Ar³及びAr⁴がベンゼン残基であり、かつAr²がフェニルカルバゾリル基又はカルバゾリル基である場合を除く。また、a=1、b=0かつc=1のときは、Ar³がベンゼン残基であり、かつAr¹及びAr²がフェニルカルバゾリル基である場合を除く。さらに、b=0かつc=1のときは、Ar³がベンゼン残基であり、かつAr¹、Ar²及びCzがカルバゾリル基又はフェニルカルバゾリル基である場合を除く。)

【請求項4】

前記発光層が下記一般式(2)及び/又は(3)で表される化合物を含有する請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



(式中、Czは、置換もしくは無置換のアリールカルバゾリル基又はカルバゾリルアルキ

10

20

30

40

50

レン基、又は置換もしくは無置換のアリールアザカルバゾリル基であり、Aは、下記一般式(A)で表される基である。n及びmは、それぞれ1～3の整数である。



(M及びM'は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環を形成する炭素数2～40の窒素含有ヘテロ芳香族環であり、同一でも異なってもよい。Lは、単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基もしくはアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数5～30のシクロアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数2～30のヘテロ芳香族環である。pは0～2、qは1～2、rは0～2の整数である。ただし、p+rは1以上である。)

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、画素欠陥が無く、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、電界を印加することにより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。

有機EL素子の発光材料としてはトリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている(例えば、特許文献1～3等参照)。

20

また、近年、有機EL素子の発光層に、発光材料の他に有機リン光材料を利用することも提案されている(例えば、非特許文献1～2参照)。

このように有機EL素子の発光層において、有機燐光材料の励起状態の1重項状態と3重項状態とを利用することにより、高い発光効率達成されている。有機EL素子内で電子と正孔が再結合する際にはスピン多重度の違いから1重項励起子と3重項励起子が1:3の割合で生成すると考えられているので、燐光性の発光材料を用いれば蛍光のみを使った素子の3～4倍の発光効率の達成が考えられる。

30

このような有機EL素子においては、3重項の励起状態又は3重項の励起子が消光しないように順次、陽極、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層(正孔阻止層)、電子注入層、陰極のように層を積層する構成が用いられ、有機発光層にホスト化合物と燐光発光性の化合物が用いられてきた(例えば、特許文献4～5参照)。これらの特許文献では、ホスト化合物として、4,4-N,Nジカルバゾールビフェニルが用いられてきたが、この化合物はガラス転移温度が110以下であり、さらに対称性がよすぎるため、結晶化しやすく、また、素子の耐熱試験を行った場合、短絡や画素欠陥が生じるという問題があった。また、燐光発光性の錯体として、特許文献6～16にカルベン錯体が開示されている。

また、その蒸着した際、異物や電極の突起が存在する箇所などで結晶成長が生じ、耐熱試験前の初期の状態より欠陥が生じることも見出された。また、3回対称性を保有するカルバゾール誘導体もホストとして用いられている。しかしながら、対称性がよいため、蒸着した際、異物や電極の突起が存在する箇所などで結晶成長が生じ、耐熱試験前の初期の状態より欠陥が生じることは免れていない。

40

【0003】

【特許文献1】特開平8-239655号公報

【特許文献2】特開平7-138561号公報

【特許文献3】特開平3-200889号公報

【特許文献4】米国特許第6,097,147号明細書

【特許文献5】国際公開WO01/41512号公報

50

- 【特許文献 6】米国公開公報 US 2005 / 258433
- 【特許文献 7】米国公開公報 US 2005 / 260441
- 【特許文献 8】米国公開公報 US 2005 / 260444
- 【特許文献 9】米国公開公報 US 2005 / 260445
- 【特許文献 10】米国公開公報 US 2005 / 260447
- 【特許文献 12】米国公開公報 US 2005 / 260448
- 【特許文献 13】米国公開公報 US 2005 / 260449
- 【特許文献 14】国際公開 WO 2006 / 056418
- 【特許文献 15】国際公開 WO 2005 / 019373
- 【特許文献 16】国際公開 WO 2006 / 106842

10

【非特許文献 1】D.F.O'Brien and M.A.Baldo et al "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices" Applied Physics Letters Vol. 74 No.3, pp442-444, January 18, 1999

【非特許文献 2】M.A.Baldo et al "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" Applied Physics Letters Vol.75 No.1, pp4-6, July 5, 1999

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、画素欠陥が無く、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い有機 EL 素子を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

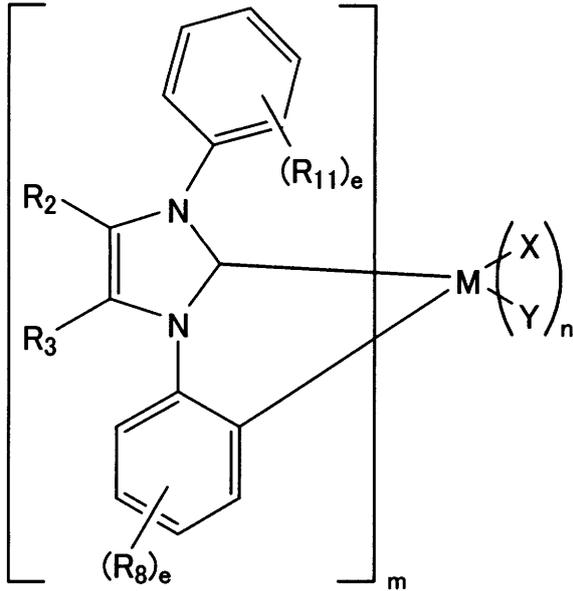
本発明者等は、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、有機 EL 素子の正孔注入層及び/又は正孔輸送層に、以下に示す特定の金属錯体化合物を用いることにより、前記の課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、陰極と陽極間に、少なくとも発光層と、正孔注入層及び/又は正孔輸送層とを有する有機薄膜層が挟持されている有機 EL 素子において、前記正孔注入層及び/又は正孔輸送層が、下記一般式 (a) ~ (d) で表される金属錯体化合物から選ばれる少なくとも一種を含有する有機 EL 素子を提供するものである。

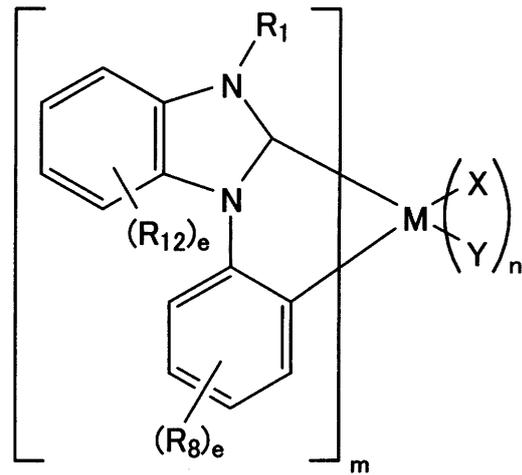
30

【0006】

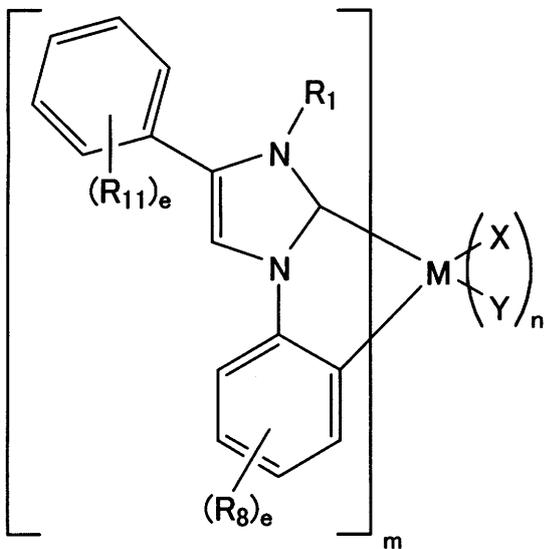
【化1】



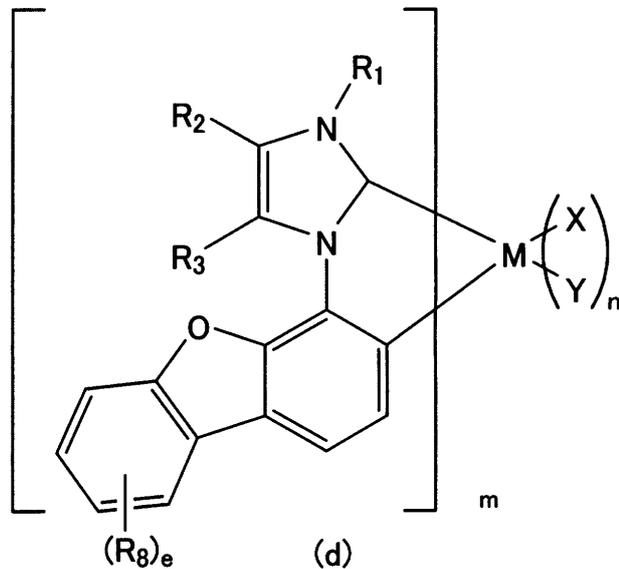
(a)



(b)



(c)



(d)

【0007】

(式中、Mは金属である。

R₁は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基又は置換もしくは無置換のシクロヘテロアルキル基であり、R₂、R₃、R₈、R₁₁及びR₁₂はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、CN、CF₃、CO₂R'、C(O)R'、C(O)NR'₂、NR'₂、NO₂、OR'、SR'、SO₂、SOR'、SO₃R'、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基又は置換もしくは無置換のシクロヘテロアルキル基であり、同一環上のR₁とR₂、R₂とR₃、2つのR₈基及び2つのR₁₂基がそれぞれ独立に、シクロアルキル基、シクロヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基の5員環基又は6員環基を形成しても良く、置換基Jを有していても良い。

10

20

30

40

50

J置換基は、それぞれ独立に、 R' 、 CN 、 CF_3 、 $C(O)OR'$ 、 $C(O)R'$ 、 $C(O)NR'_2$ 、 NR'_2 、 NO_2 、 OR' 、 SR' 、 SO_2 、 SOR' 又は SO_3R' であり、隣接する環の原子上の2つのJ基は縮合5又は6員芳香族基を形成していても良く、 R' は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アラルキル基、アリール基又はヘテロアリール基である。

($X - Y$)は光活性配位子又は補助配位子である。

e は0～4の整数である。

m 及び n はそれぞれ1以上、金属Mに結合できる最大の配位子数以下の整数であり、 $m + n$ は、金属Mに結合できる最大の配位子数である。)

【発明の効果】

10

【0008】

本発明の有機EL素子は、画素欠陥が無く、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い。

【発明を実施するための最良の形態】

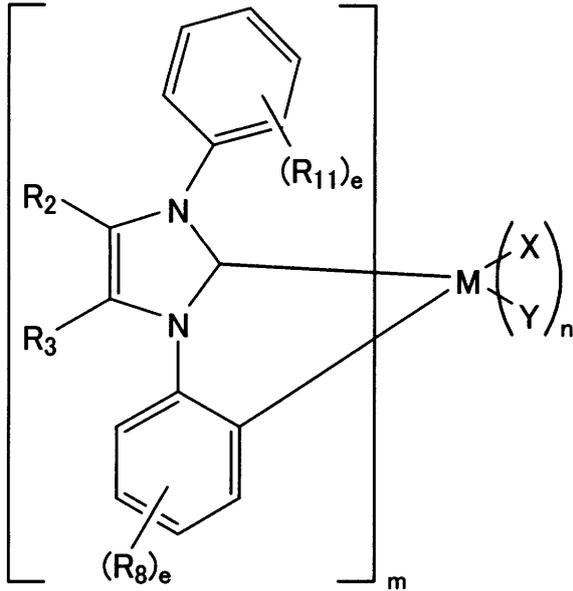
【0009】

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に、少なくとも発光層と、正孔注入層及び/又は正孔輸送層とを有する有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、前記正孔注入層及び/又は正孔輸送層が、下記一般式(a)～(d)で表される金属錯体化合物から選ばれる少なくとも一種を正孔注入材料(もしくは正孔輸送材料)として含有する。

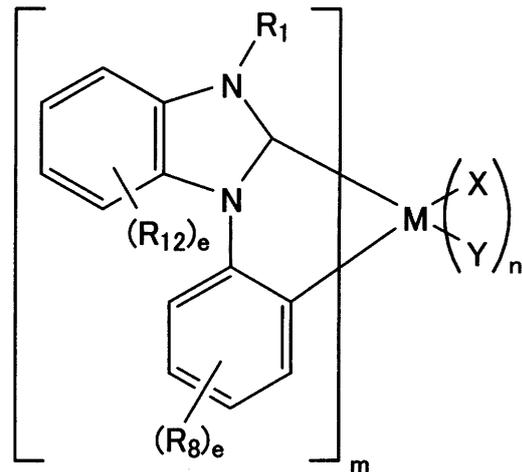
【0010】

20

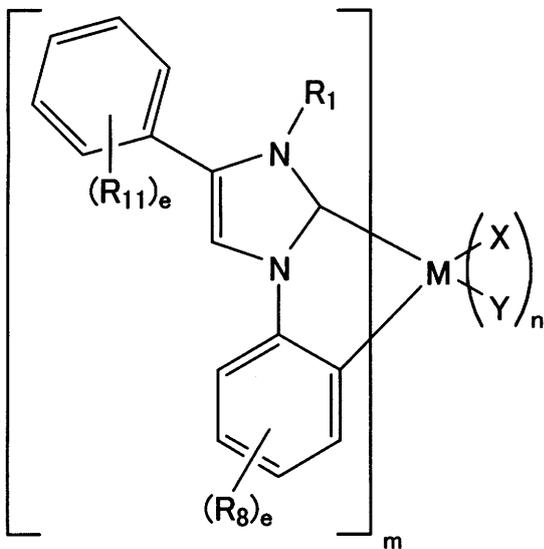
【化 2】



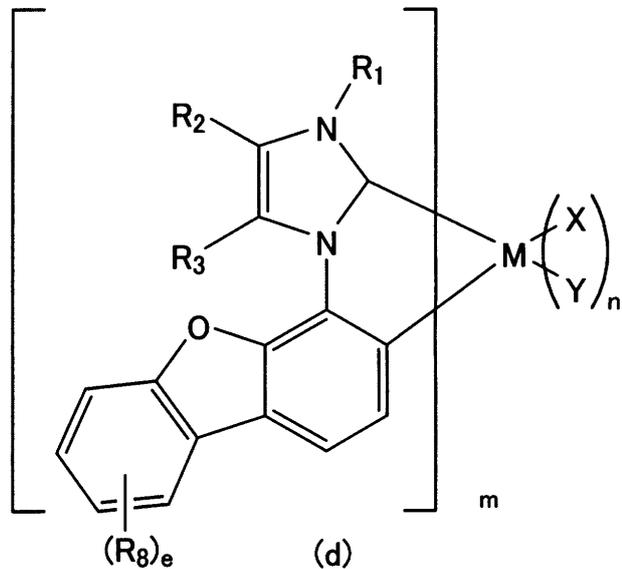
(a)



(b)



(c)



(d)

【 0 0 1 1 】

一般式 (a) ~ (d) において、M は金属であり、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Ru、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 及び Ag 等が挙げられ、Ir 及び Pt が好ましく、Ir がさらに好ましい。

一般式 (a) ~ (d) において、(X - Y) は光活性配位子又は補助配位子であり、公知のものであれば特に限定されない。

光活性配位子は金属との結合によって、光子が放射される際に、電子の移動元及び移動先のエネルギー準位を提供する。補助配位子は、例えば、光活性配位子のエネルギー準位を変化させることで、分子の光活性性能を変性させる。しかし、補助配位子は発光に関するエネルギー準位を直接的には提供しない。

【 0 0 1 2 】

一般式 (a) ~ (d) において、R₁ は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテ

ロアリアル基又は置換もしくは無置換のシクロヘテロアルキル基であり、 R_2 、 R_3 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、 CN 、 CF_3 、 CO_2R' 、 $C(O)R'$ 、 $C(O)NR'_2$ 、 NR'_2 、 NO_2 、 OR' 、 SR' 、 SO_2 、 SOR' 、 SO_3R' 、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアリアル基、置換もしくは無置換のヘテロアリアル基又は置換もしくは無置換のシクロヘテロアルキル基であり、同一環上の R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、2つの R_8 基及び2つの R_{12} 基がそれぞれ独立に、シクロアルキル基、シクロヘテロアルキル基、アリアル基又はヘテロアリアル基の5員環基又は6員環基を形成しても良く、置換基Jを有していても良い。

10

J置換基は、それぞれ独立に、 R' 、 CN 、 CF_3 、 $C(O)OR'$ 、 $C(O)R'$ 、 $C(O)NR'_2$ 、 NR'_2 、 NO_2 、 OR' 、 SR' 、 SO_2 、 SOR' 又は SO_3R' であり、隣接する環の原子上の2つのJ基は縮合5又は6員芳香族基を形成していても良く、 R' は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アラルキル基、アリアル基又はヘテロアリアル基である。

【0013】

前記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} 、J及び R' の示す各基の具体例は以下のようなものが挙げられる。また、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_8 、 R_{11} 及び R_{12} の置換基としては、置換基Jと同様の例が挙げられる。

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素を含む。

20

前記アルキル基は、直鎖状及び分岐状アルキル基を含む。好ましいアルキル基は1~15の炭素原子を含むものであり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基及びその他同様のものを含む。さらにアルキル基は、ハロゲン原子、 CN 、 CO_2R' 、 $C(O)R$ 、 NR'_2 、環式アミノ、 NO_2 及び OR' から選択される1以上の置換基で置換されていてもよい。

前記シクロアルキル基は、環式アルキル基を示す。好ましいシクロアルキル基は3~7の炭素原子を含むものであり、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル及びその他同様のものを含む。加えて、シクロアルキル基は、ハロゲン原子、 CN 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 NR_2 、環式アミノ、 NO_2 及び OR から選択される1以上の置換基で置換されていてもよい。

30

前記アルケニル基は、直鎖状及び分岐状アルケニル基の両者を含む。好ましいアルケニル基は2~15の炭素原子を含むものである。さらにアルケニル基は、ハロゲン原子、 CN 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 NR_2 、環式アミノ、 NO_2 及び OR から選択される1以上の置換基で置換されていてもよい。

前記アルキニル基は、直鎖状及び分岐状アルキニル基の両者を含む。好ましいアルキニル基は2~15の炭素原子を含むものである。さらにアルキニル基は、ハロゲン原子、 CN 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 NR_2 、環式アミノ、 NO_2 及び OR から選択される1以上の置換基で置換されていてもよい。

前記アラルキル基は、芳香族基を有するアルキル基を含む。加えて、アラルキル基は、ハロゲン原子、 CN 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 NR_2 、環式アミノ、 NO_2 及び OR から選択される1以上の置換基でアリアル基が置換されていてもよい。

40

前記シクロヘテロアルキル基は、非芳香族環式基を示す。好ましいシクロヘテロアルキル基は少なくとも1つのヘテロ原子を含む3~7の核原子を含むものであり、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基及びその他同様のものなどの環式アミン類、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン及びその他同様のものなどの環式エーテル類を含む。

前記アリアル基は、単環基及び多環式基を含む。多環式環は2つ以上の環から成り、2つの炭素が2つの隣接している環(これらの環は縮合している)によって共有されており、少なくとも1つの環が芳香族であって、他方の環は、例えば、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリアル基、シクロヘテロアルキル基又はヘテロアリアル基である。

前記ヘテロアリアル基は、1~4のヘテロ原子を含む単環ヘテロ芳香族基であり、例え

50

ば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン及びピリミジン等を含む。ヘテロアリアル基はまた、2つの隣接する環（これらの環は縮合している）に2つの原子が共有されている2以上の環を有する多環ヘテロ芳香族基を含み、ここで少なくとも1つの環はヘテロアリアルであって、他方の環は、例えば、シクロアルキル、シクロアルケニル、アリアル、シクロヘテロアルキル基、又はヘテロアリアル基であってもよい。

【0014】

一般式(a)~(d)において、eは0~4の整数である。

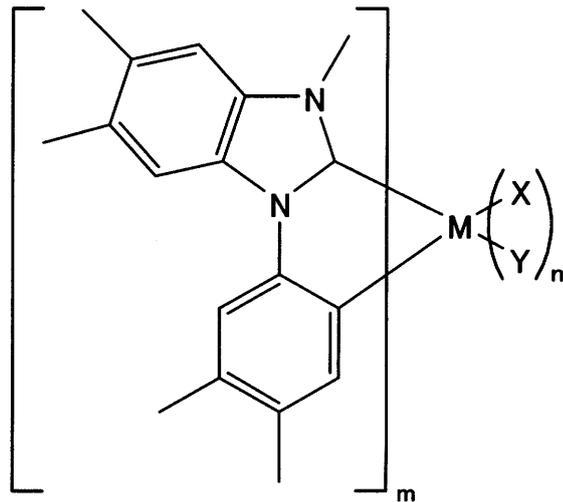
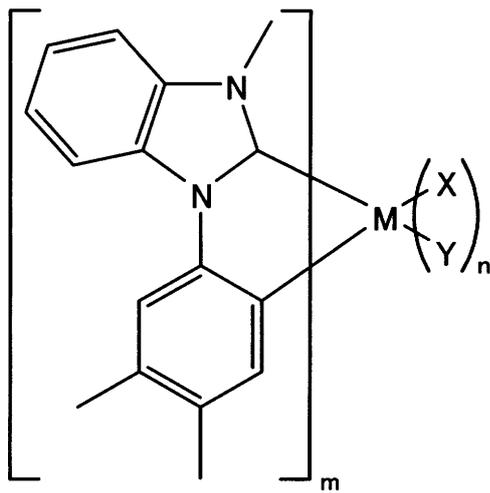
一般式(a)~(d)において、m及びnはそれぞれ1以上、金属Mに結合できる最大の配位子数以下の整数であり、m+nは、金属Mに結合できる最大の配位子数である。

一般式(a)~(d)の具体的構造としては、以下のような構造が挙げられる。

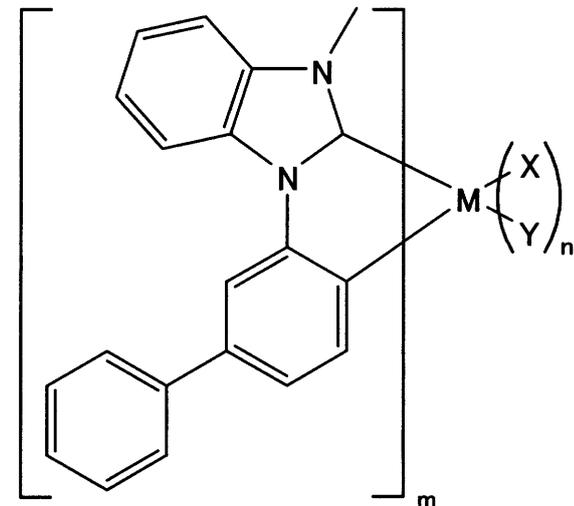
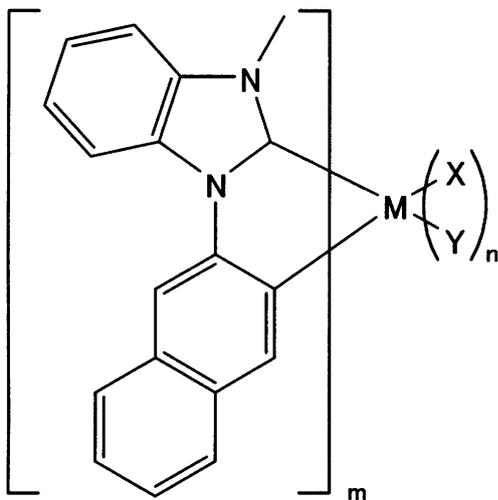
10

【0015】

【化3】



20

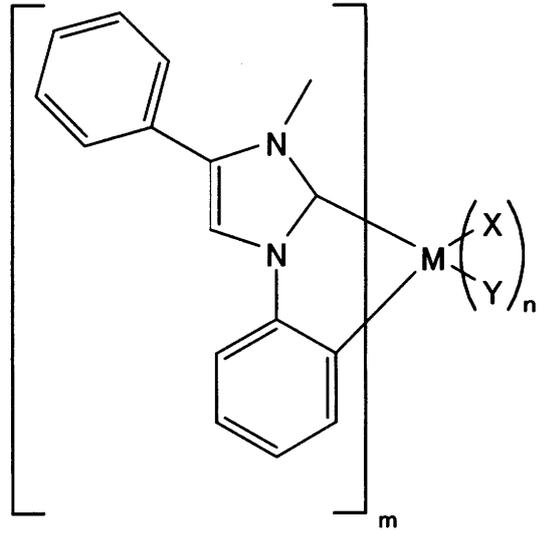
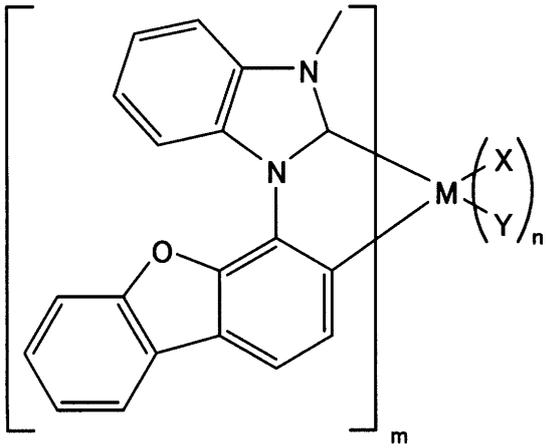


30

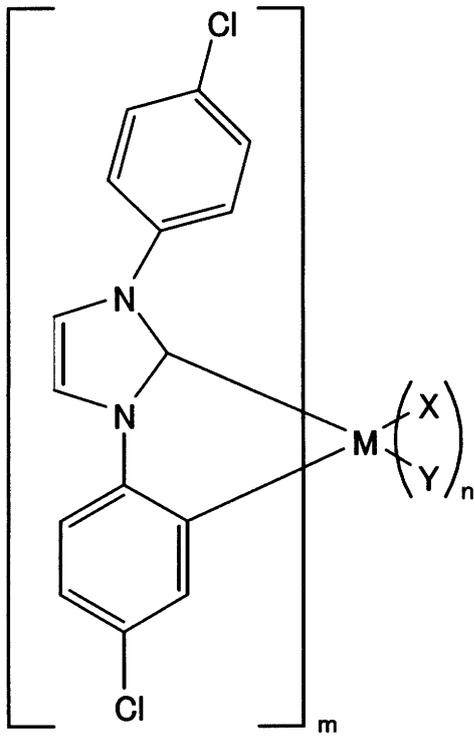
40

【0016】

【化4】



10



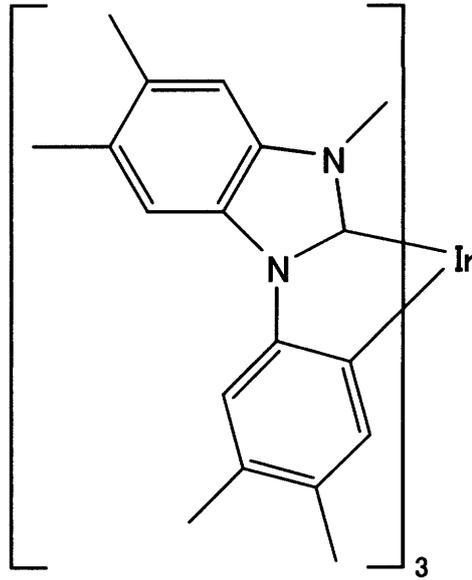
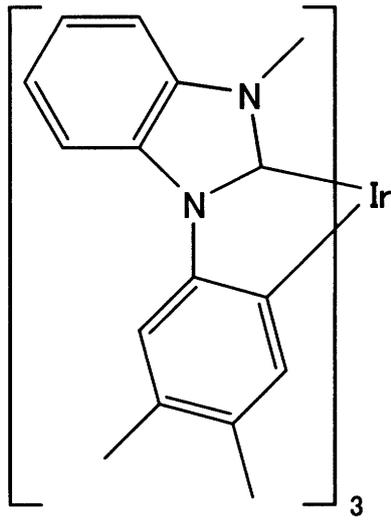
20

30

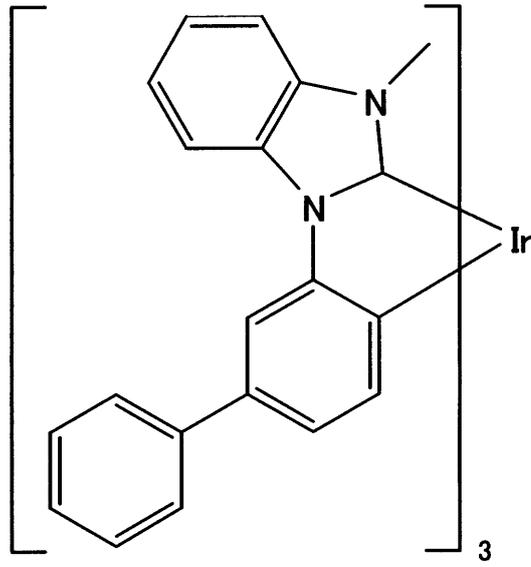
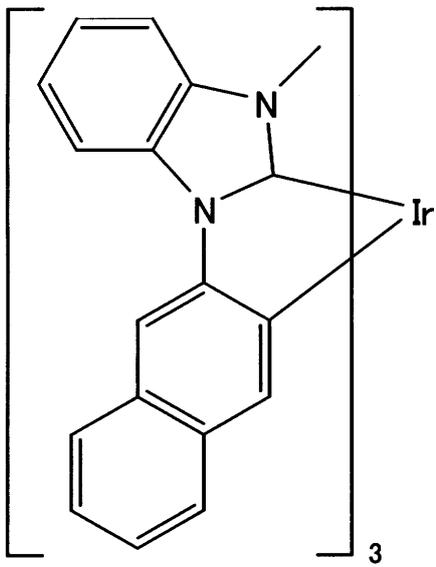
【0017】

一般式(a)~(d)の好ましい例としては、以下のような構造が挙げられる。

【化5】



10

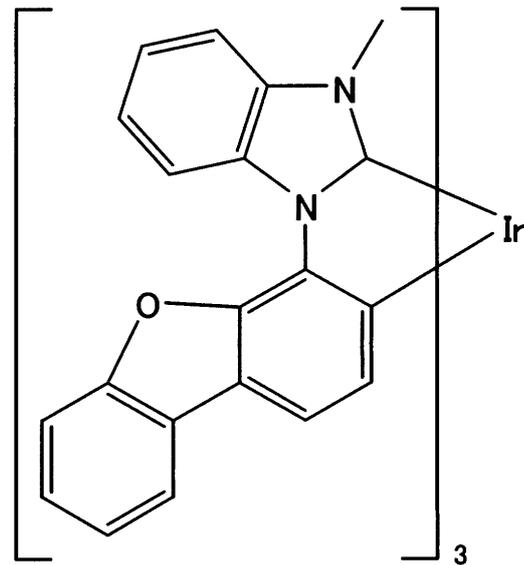
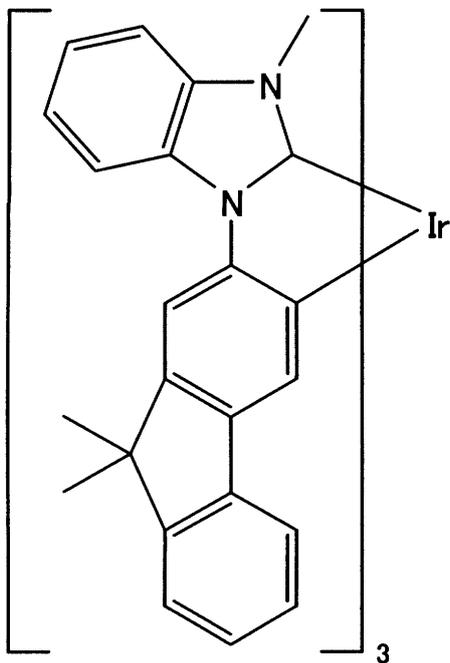
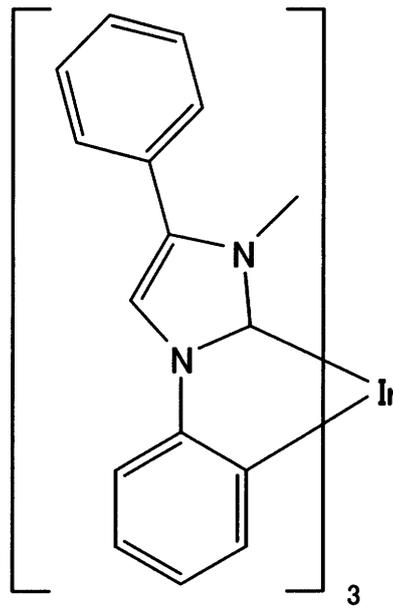
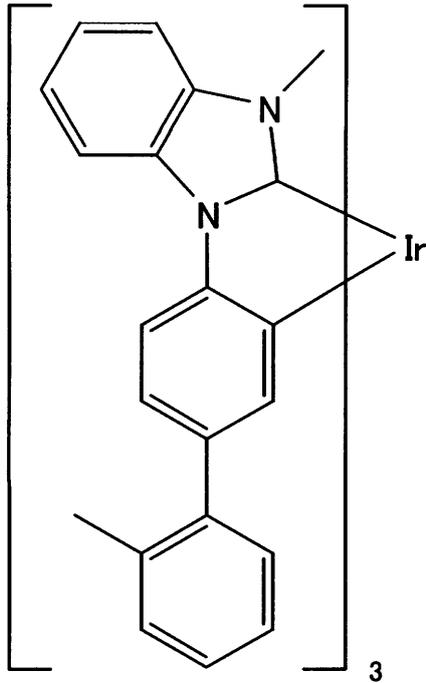


20

30

【0018】

【化6】



【0019】

以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。

本発明の有機EL素子は、前記したように陰極と陽極間に、少なくとも発光層と、正孔注入層及び/又は正孔輸送層とを有する多層型の有機薄膜層が挟持されている素子である。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有してもよい。また、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子としては、(陽極/正孔注入層(及び正孔輸送層)/発光層/陰極)、(陽極/正孔注入層(及び正孔輸送層)/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層したものがある。

【0020】

10

20

30

40

50

有機薄膜層には、公知のホスト材料、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用し、組み合わせて使用することもできる。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、発光輝度や発光効率を向上させたり、燐光発光に寄与する他のドーピング材料と組み合わせて用いることにより、従来の発光輝度や発光効率を向上させることができる。

また、本発明の有機EL素子における正孔注入層、発光層、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もよい。その際、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機薄膜層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

10

【0021】

前記発光層で使用できる発光材料又はホスト材料としては、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、メタフェニレン化合物、ベンゾフラン誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、アリールシラン化合物、ピリジン環含有化合物、ピリミジン環含有化合物、トリアジン環含有化合物、トリフェニレン化合物、キノキサリン化合物、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、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、発光材料としては、素子の外部量子効率をより向上させることができる点で燐光性の有機金属錯体が好ましく、有機金属錯体の金属原子として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金及び銅等を含むものが挙げられる。

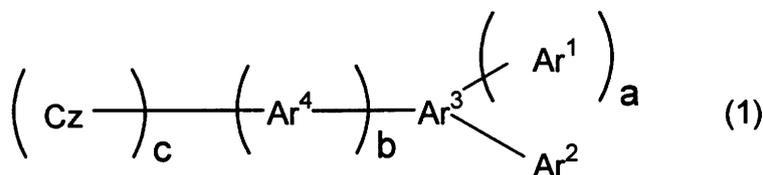
20

【0022】

発光材料又はホスト材料としては、国際公開W004/074399に記載の下記一般式(1)、及び国際公開W003/080760に記載の下記一般式(2)~(3)で表される化合物が好ましい。

30

【化7】



【0023】

(式中、Czは、カルバゾリル基、炭素数18~60アリールカルバゾリル基、アザカルバゾリル基、炭素数18~60のアリールアザカルバゾリル基、アクリジニル基、フェノキサジニル基又はジベンゾアゼピニル基であり置換されていてもよい。Ar¹及びAr²は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数6~60のアリール基又は置換もしくは無置換の炭素数3~60の複素環基である。Ar³は、炭素数6~60の芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3~60の複素環基である。Ar⁴は、置換もしくは無置換のベンゼン残基、置換もしくは無置換のチオフェン残基、置換もしくは無置換のトリアゾール残基、置換もしくは無置換のフルオレン残基又は置換もしくは無置換のスピロフルオレン残基である。

40

aは0~1の整数、bは0~4の整数、cは1~3の整数であり、Cz及びAr⁴が複

50

数の時は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。

ただし、 $a = 0$ かつ $c = 1$ のときは、 $A r^3$ 及び $A r^4$ がベンゼン残基であり、かつ $A r^2$ がフェニルカルバゾリル基又はカルバゾリル基である場合を除く。また、 $a = 1$ 、 $b = 0$ かつ $c = 1$ のときは、 $A r^3$ がベンゼン残基であり、かつ $A r^1$ 及び $A r^2$ がフェニルカルバゾリル基である場合を除く。さらに、 $b = 0$ かつ $c = 1$ のときは、 $A r^3$ がベンゼン残基であり、かつ $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び $C z$ がカルバゾリル基又はフェニルカルバゾリル基である場合を除く。)

【0024】



〔式中、 Cz は、置換もしくは無置換のアリールカルバゾリル基又はカルバゾリルアルキレン基、又は置換もしくは無置換のアリールアザカルバゾリル基であり、 A は、下記一般式(A)で表される基である。 n 及び m は、それぞれ1～3の整数である。〕



(M 及び M' は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環を形成する炭素数2～40の窒素含有ヘテロ芳香族環であり、同一でも異なってもよい。 L は、単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基もしくはアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数5～30のシクロアルキレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数2～30のヘテロ芳香族環である。 p は0～2、 q は1～2、 r は0～2の整数である。ただし、 $p + r$ は1以上である。)

なお、一般式(1)～(3)と(a)～(d)において、 Cz 、 n 、 m 及び M の符号が重複するが、式ごとにそれぞれ独立するものである。

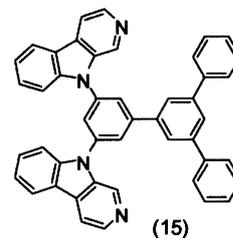
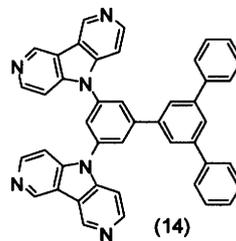
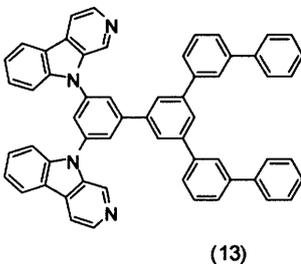
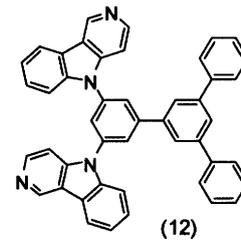
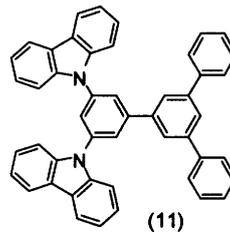
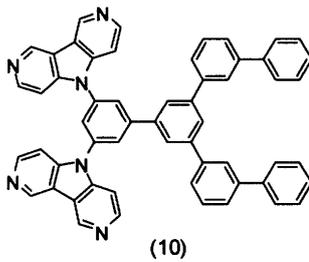
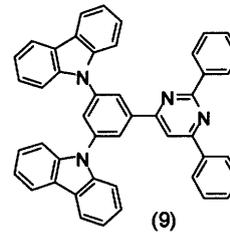
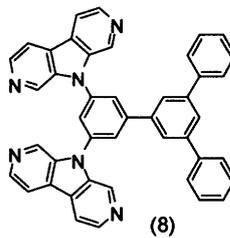
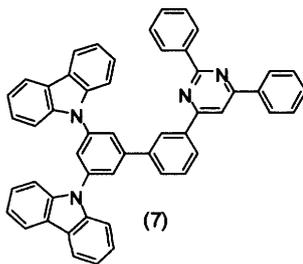
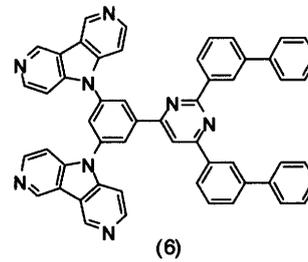
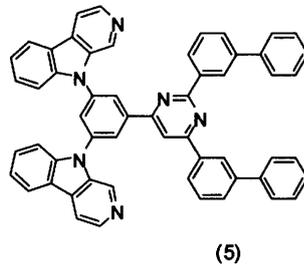
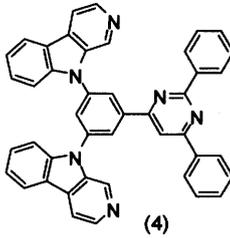
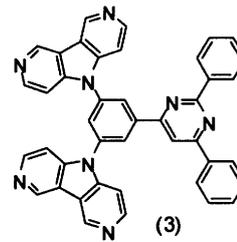
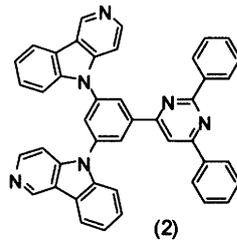
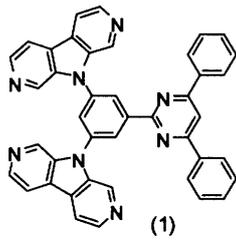
【0025】

本発明に用いられる発光材料又はホスト材料の好ましい具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

10

20

【化 8】



10

20

30

40

【 0 0 2 6 】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又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又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。

本発明においては、前記一般式(a)~(d)の金属錯体化合物に加え、さらに公知の正孔注入材料を用いても良く、具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、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

50

アリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチル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、スターバースト型アミン、トリアリールアミン、ヘキサアザトリフェニレン化合物等と、それらの誘導体、及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が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

これらの正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体又はフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - ブチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、4, 4', 4'' - トリ(N - カルバゾリル)トリフェニルアミン、N, N - ビス(4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc - O - GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

10

20

【0028】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、トリフェニレン、ポリフェニレン、ペリレンテトラカルボン酸、キノキサリン、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

これらの電子注入材料の中で、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物又は含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例は、8 - ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8 - ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8 - ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10 - ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)クロロガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(o - クレゾラート)ガリウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(1 - ナフトラート)アルミニウム、ビス(2 - メチル - 8 - キノリナート)(2 - ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0029】

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - チアゾール、2, 5 - ビス(1 - フェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4'' - ビフェニル)1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4 - ビス[2 - (5

50

- フェニルオキサジアゾリル) - 4 - tert - ブチルベンゼン]、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ビフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2 - (4' - tert - ブチルフェニル) - 5 - (4" - ビフェニル) - 1, 3, 4 - トリアゾール、2, 5 - ビス(1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - トリアゾール、1, 4 - ビス[2 - (5 - フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、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を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

【0030】

本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eV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、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さら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物質としては、4 eV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、アルミニウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。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、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。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よい。

【0031】

本発明の有機EL素子は、少なくとも一方の電極と前記有機薄膜層との間に無機化合物層を有していてもよい。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 $SiON$ 、 $AlON$ 、 GeO_x 、 LiO_x 、 $LiON$ 、 TiO_x 、 $TiON$ 、 TaO_x 、 $TaON$ 、 TaN_x 、Cなど各種酸化物、窒化物、酸化窒化物である。特に陽極に接する層の成分としては、 SiO_x 、 AlO_x 、 SiN_x 、 $SiON$ 、 $AlON$ 、 GeO_x 、Cが安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaF が好ましい。

【0032】

本発明の有機EL素子は、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。

透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムが挙げられる。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン - エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明の有機EL素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子

の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0033】

本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり発光効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5nm~10μmの範囲が適しているが、10nm~0.2μmの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、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又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。また、いずれの層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアステル、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及びそれらの共重合体、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、ポリチオフエン、ポリピロール等の導電性樹脂が挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が挙げられる。

【実施例】

【0034】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されない。

実施例1（有機EL素子の作製）

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚10nmのcomplex Aを成膜した。この膜は正孔注入層として機能する。さらに該正孔注入層の成膜に続けて、膜厚85nmの下記材料HTM（下記構造式参照）を成膜した。該HTM膜は正孔輸送層として機能する。さらに、該正孔輸送層の成膜に続けて、この膜上に膜厚30nmで、ホスト化合物として上記化合物(11)とドーパントとしてcomplex F（フェイシャル体）を抵抗加熱により共蒸着成膜した。complex Fの濃度は7.5wt%であった。このホスト化合物：(11)膜は、発光層として機能する。そして、該発光層成膜に続けて、下記材料ETM1を膜厚25nm、さらに該ETM1の上に下記材料ETM2を5nm積層成膜した。該ETM1層及びETM2層は電子輸送層、電子注入層として機能する。そして、この後LiFを電子注入性電極（陰極）として成膜速度1/minで膜厚0.1nm形成した。このLiF層上に金属Alを蒸着させ、金属陰極を膜厚150nm形成し有機EL素子を形成した。

（有機EL素子の発光性能評価）

以上のように作製した有機EL素子を直流電流駆動（電流密度 $J = 1 \text{ mA/cm}^2$ ）により発光させ、輝度（L）を測定し、発光効率（lm/W）を求め、その結果を下記表1に示す。

【0035】

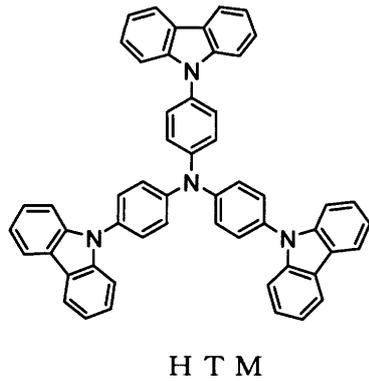
10

20

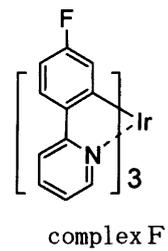
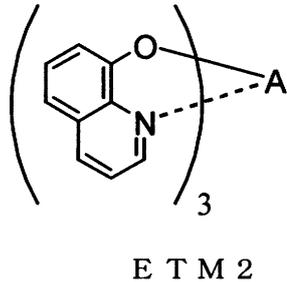
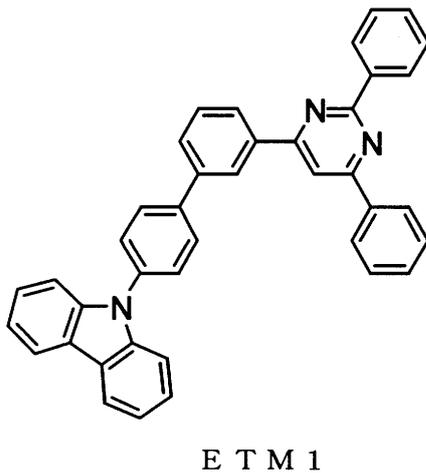
30

40

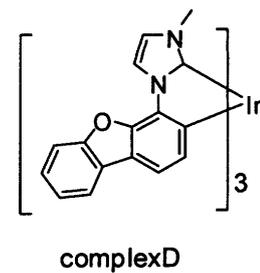
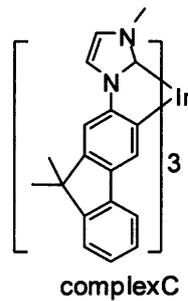
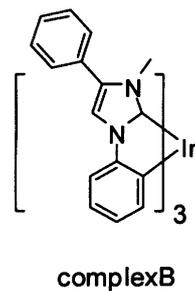
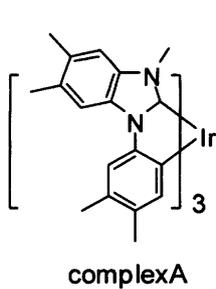
【化 9】



10



20



30

【 0 0 3 6 】

実施例 2 ~ 4

実施例 1 において、complex A の代わりに、上記 complex B , complex C , complex D を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。得られたそれぞれの有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして発光効率を測定し、結果を表 1 に示す。

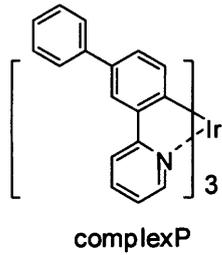
40

【 0 0 3 7 】

比較例 1

実施例 1 において、complex A の代わりに、下記 complex P を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。得られた有機 EL 素子について、実施例 1 と同様にして発光効率を測定し、結果を表 1 に示す。

【化 1 0】



【 0 0 3 8】

10

【表 1】

表 1

	正孔注入層	電圧 (V)	発光効率 (1 m/W)
実施例 1	complexA	4. 6	2 5
実施例 2	complexB	4. 7	2 0
実施例 3	complexC	4. 3	3 2
実施例 4	complexD	4. 5	2 8
比較例 1	complexP	6. 1	1 1

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 9】

以上詳細に説明したように、本発明の有機 EL 素子は、画素欠陥が無く、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い。この有機 EL 素子は、例えば電子写真感光体、壁掛けテレビ用フラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯、アクセサリ等に好適に用いられる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB03 BB04 BB06 CC02 CC04 CC21 CC26 DD59
DD71 DD80