

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5261887号
(P5261887)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 L 51/50	(2006.01) HO 5 B 33/22 D
GO 3 G 5/06	(2006.01) HO 5 B 33/14 B
CO 9 K 11/06	(2006.01) GO 3 G 5/06 3 1 2
CO 7 C 211/54	(2006.01) CO 9 K 11/06 6 9 O
	CO 7 C 211/54 C S P

請求項の数 10 (全 61 頁)

(21) 出願番号	特願2006-124450 (P2006-124450)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成18年4月27日 (2006.4.27)	(72) 発明者	矢部 昌義 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(65) 公開番号	特開2006-352088 (P2006-352088A)	(72) 発明者	畚野 真代 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(43) 公開日	平成18年12月28日 (2006.12.28)	(72) 発明者	飯田 宏一朗 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
審査請求日	平成20年11月21日 (2008.11.21)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-143569 (P2005-143569)		
(32) 優先日	平成17年5月17日 (2005.5.17)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】モノアミン化合物、電荷輸送材料および有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

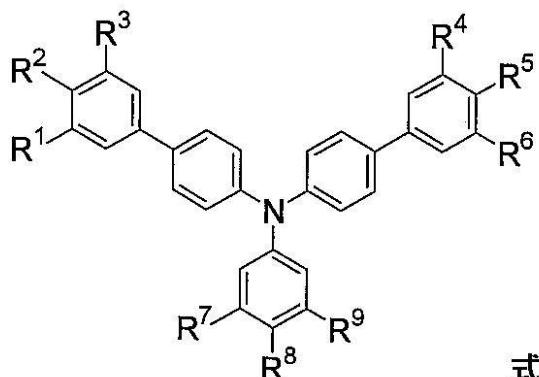
【請求項 1】

基板上に、陽極、正孔輸送層、有機発光層および陰極を有する有機電界発光素子であって、有機発光層には、部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物が含まれており、

前記ピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環は、置換基を有し、

前記置換基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アミノ基、アリールアミノ基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基を有するアリールアミノ基、5または6員環を有するヘテロアリールアミノ基、炭素数2～10のアシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、ハロゲン原子、カルボキシ基、シアノ基、水酸基、メルカブト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、シリル基、ボリル基、アリール基、芳香族複素環基から選択される少なくとも一つであり、かつ、正孔輸送層には下記式(I)で表されるモノアミン化合物が含まれていることを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】



10

(式中、R¹～R⁹は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。R¹～R⁹はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。R¹～R⁹がアリール基またはアルキル基の場合には、R¹～R⁹はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてよい。)

【請求項2】

式(I)で表されるモノアミン化合物のガラス転移温度が、90以上であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

20

【請求項3】

部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物が、さらに部分構造としてN-フェニルカルバゾール環を有することを特徴とする請求項1または2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】

有機発光層が、発光材料とホスト材料を含有し、該ホスト材料が、部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項5】

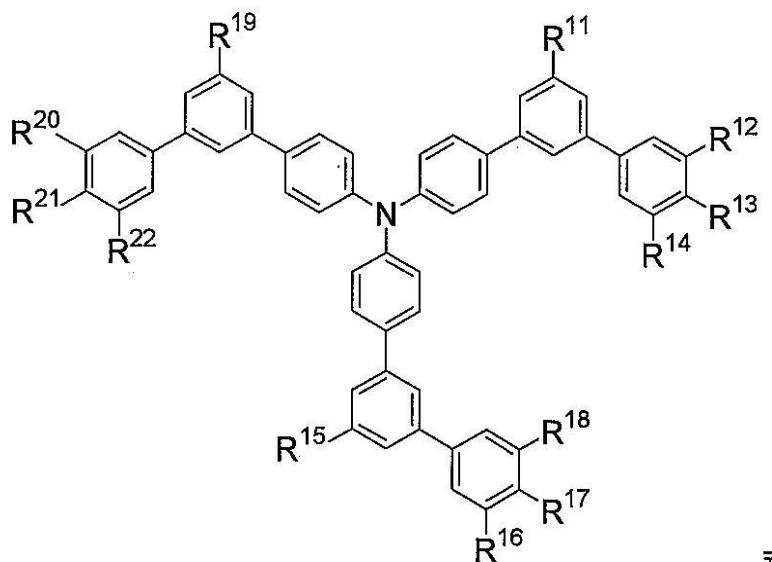
該発光材料が、有機金属錯体であることを特徴とする請求項4に記載の有機電界発光素子。

30

【請求項6】

下記式(II)で表されることを特徴とするモノアミン化合物。

【化2】



40

50

(式中、R^{1 1}～R^{2 2}は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。R^{1 1}～R^{2 2}はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

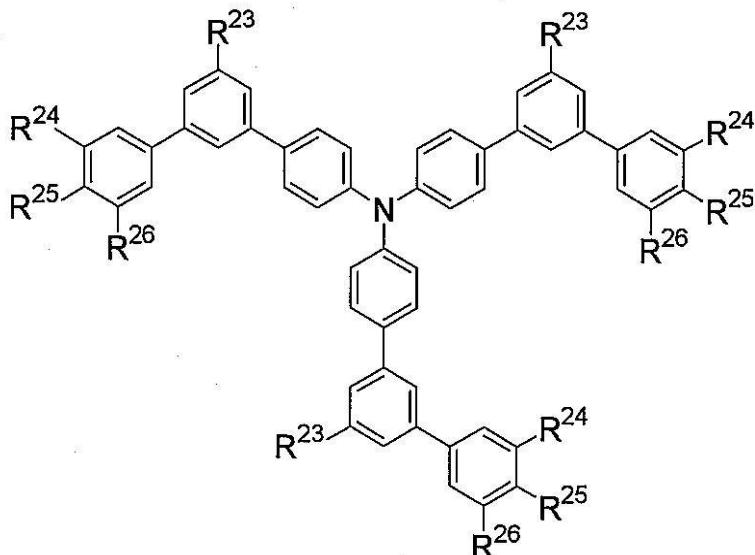
但し、R^{1 1}～R^{2 2}の何れか1つは、アリール基またはアルキル基である。R^{1 1}～R^{2 2}がアリール基またはアルキル基の場合には、R^{1 1}～R^{2 2}はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。また、R^{1 1}～R^{2 2}は、隣接する置換基と結合し、環を形成していてもよい。)

【請求項7】

上記式(II)が、下記式(II-1)で表されることを特徴とする、請求項6に記載のモノアミン化合物。

10

【化3】



式(II-1)

20

(式中、R^{2 3}～R^{2 6}は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。R^{2 3}～R^{2 6}はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

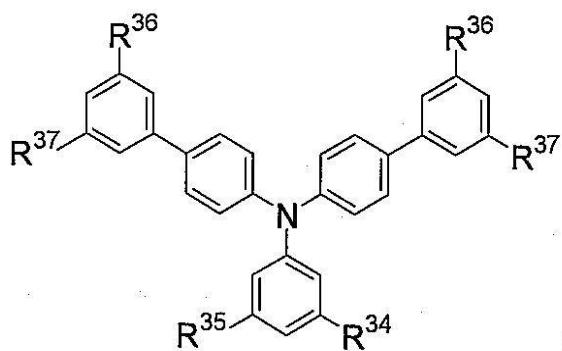
30

但し、R^{2 3}～R^{2 6}の何れか1つは、アリール基またはアルキル基である。R^{2 3}～R^{2 6}がアリール基またはアルキル基の場合には、R^{2 3}～R^{2 6}はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。また、R^{2 3}～R^{2 6}は、隣接する置換基と結合し、環を形成していてもよい。)

【請求項8】

下記式(III-1)で表されることを特徴とする、モノアミン化合物。

【化4】



式(III-1)

40

(式中、R^{3 4}～R^{3 7}は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。R^{3 4}～R^{3 7}はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

50

$R^{3,4}$ はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。

但し、 $R^{3,4} \sim R^{3,7}$ の何れか1つは、アリール基またはアルキル基である。 $R^{3,4} \sim R^{3,7}$ がアリール基またはアルキル基の場合には、 $R^{3,4} \sim R^{3,7}$ はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。)

【請求項9】

請求項6～8のいずれか一項に記載のモノアミン化合物からなることを特徴とする、電荷輸送材料。

【請求項10】

基板上に、陽極、有機発光層および陰極を有する有機電界発光素子であって、該陽極および該陰極の間に、請求項6～8のいずれか一項に記載のモノアミン化合物を含有する層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは長寿命の有機電界発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、薄膜型の電界発光素子としては、無機材料を使用したものに代わり、有機薄膜を用いた有機電界発光素子の開発が行われるようになっている。有機電界発光素子は、通常、陽極と陰極の間に、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層などを有し、この各層に適した材料が開発されている。

20

例えば、特許文献1では、正孔注入層および正孔輸送層にそれぞれ特定の構造を有するアミン化合物を含有させ、発光層にトリス(8-キノリノラト)アルミニウムを含有させて、発光輝度、発光効率および耐熱性に優れた有機電界発光素子を提案している。

【0003】

しかしながら、該素子は発光輝度、発光効率および耐熱性にはある程度優れるものの、素子の寿命に関しては更なる課題を有している。

また、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムは、発光効率、最大発光輝度および色純度の点において不十分であるため、フルカラーディスプレイ用途への適用は限定的であるという問題点があった。

30

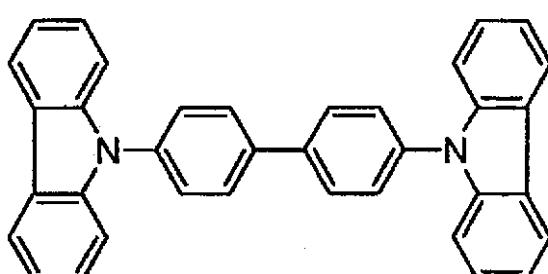
【0004】

また、従来、有機電界発光素子は、蛍光発光を利用してきたが、素子の発光効率を上げる試みで、蛍光ではなく燐光発光を用いることが検討されている。しかしながら、燐光発光を用いた場合でも、未だ十分な発光効率が得られていないのが現状である。

これまでに開発された燐光発光性分子を用いた有機電界発光素子の多くは、発光層の材料(ホスト材料)として、カルバゾリル基を含む材料を用いることを特徴としており、例えば、非特許文献1ではホスト材料として以下に示すビフェニル誘導体を用いている。

【0005】

【化1】



40

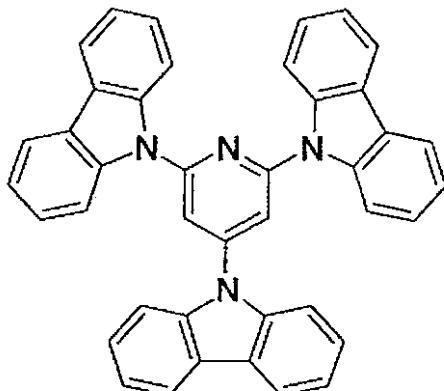
50

しかしながら、上記ビフェニル誘導体を用いた有機電界発光素子は、電子輸送性や電気的な還元耐久性に課題を有していた。

そこで、近年、再結合領域を発光層に集中させる目的で、正孔輸送性と電子輸送性を兼ね備えたホスト材料が提案され、特許文献2には、有機電界発光素子に、以下に示す化合物を用いることが記載されている。

【0006】

【化2】

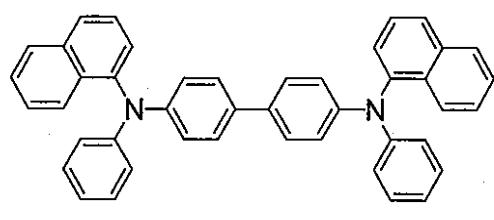


10

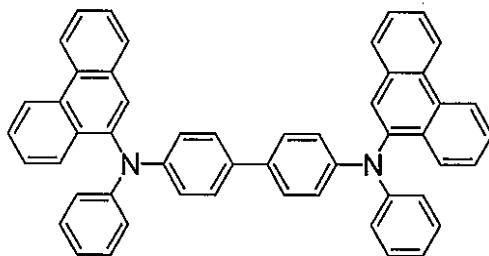
しかしながら、上記のような正孔輸送性と電子輸送性を兼ね備えたホスト材料を用いた有機電界発光素子は、電荷の再結合位置が陽極側に偏る傾向があり、正孔輸送材料にPPDやNPDを用いた素子では、高い発光効率、高い発光輝度あるいは長い駆動寿命が得られていなかった。

【0007】

【化3】



NPD



PPD

20

30

【特許文献1】特開2001-316338号公報

【特許文献2】特開平6-1972号公報

【非特許文献1】Appl.Phys.Lett.,75巻,4頁,1999年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、長寿命、高輝度かつ高効率な有機電界発光素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らが、銳意検討した結果、発光層と正孔輸送層に含有させる化合物を特定することにより、長寿命、高輝度かつ高効率な有機電界発光素子を提供できることがわかり本発明に到達した。

すなわち、本発明は、基板上に、陽極、正孔輸送層、有機発光層および陰極を有する有機電界発光素子であって、有機発光層には、部分構造としてピリジン環、ピラジン環ある

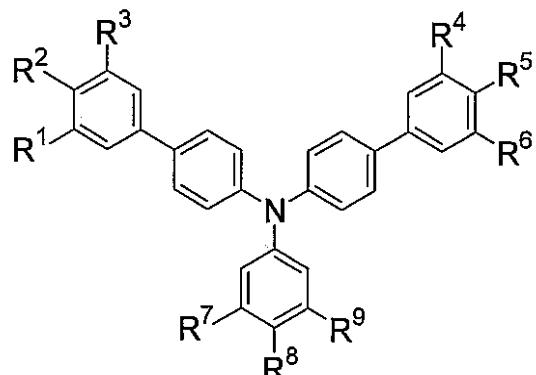
40

50

いはトリアジン環を有する有機化合物が含まれており、かつ、正孔輸送層には下記式(I)で表されるモノアミン化合物が含まれていることを特徴とする有機電界発光素子に存する。

[0 0 1 0]

【化 4】



式(I)

10

[0 0 1 1]

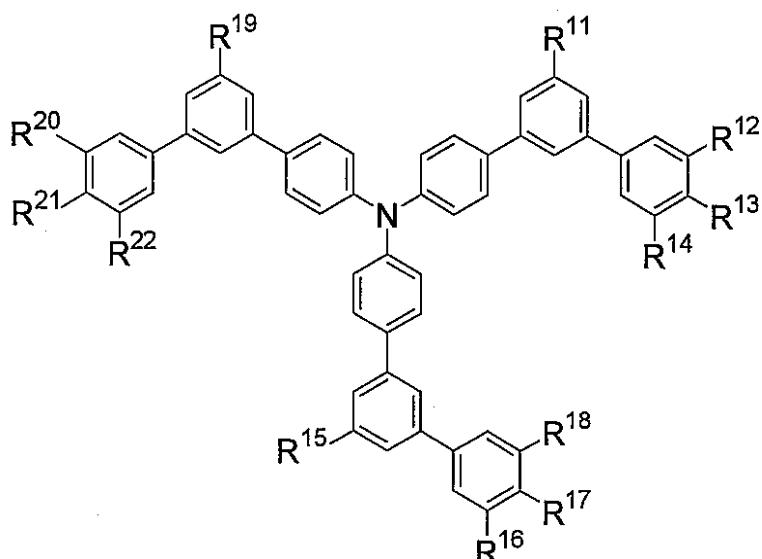
(式中、 $R^1 \sim R^9$ は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。 $R^1 \sim R^9$ はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。 $R^1 \sim R^9$ がアリール基またはアルキル基の場合には、 $R^1 \sim R^9$ はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。)

20

また、本発明は、下記式(II)および下記式(III)で表される、モノアミン化合物に存する。

【 0 0 1 2 】

【化 5 】



式 (I I)

30

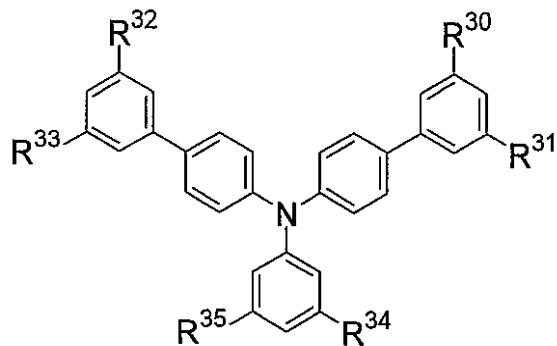
【 0 0 1 3 】

(式中、 $R^{1\ 1} \sim R^{2\ 2}$ は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。 $R^{1\ 1} \sim R^{2\ 2}$ はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

但し、 $R^{1\ 1} \sim R^{2\ 2}$ の何れか 1 つは、アリール基またはアルキル基である。 $R^{1\ 1} \sim R^{2\ 2}$ がアリール基またはアルキル基の場合には、 $R^{1\ 1} \sim R^{2\ 2}$ はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。また、 $R^{1\ 1} \sim R^{2\ 2}$ は、隣接する置換基と結合し、環を形成していてもよい。)

【0014】

【化6】



式(III)

10

【0015】

(式中、 $R^{30} \sim R^{35}$ は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。 $R^{30} \sim R^{35}$ はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

但し、 $R^{30} \sim R^{35}$ の何れか1つは、アリール基またはアルキル基である。 $R^{30} \sim R^{35}$ がアリール基またはアルキル基の場合には、 $R^{30} \sim R^{35}$ はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。また、 $R^{30} \sim R^{35}$ は、隣接する置換基と結合し、環を形成していてもよい。)

20

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、長寿命、高輝度かつ高効率な有機電界発光素子を提供することができる。また、本発明のモノアミン化合物は電気的耐久性に優れることからも、有機電界発光素子用として有用である。また、電子写真感光体にも使用できる。

また、本発明のモノアミン化合物は、電荷輸送材料用だけでなく、各種発光材料用、太陽電池用、バッテリー材料用、医療用、塗料用、有機半導体材料用、トイレタリー材料用、帯電防止材料用、熱電素子材料用などにおいても有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

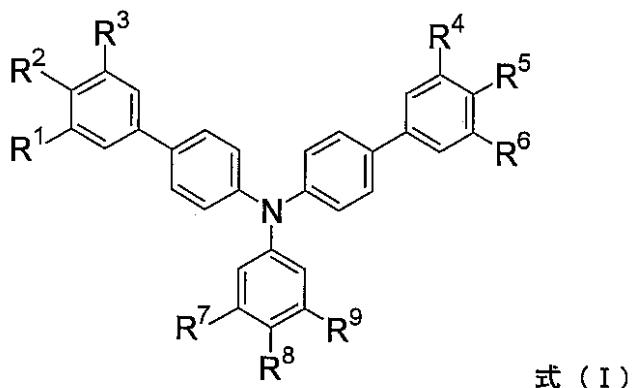
30

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、これらの内容に特定はされない。

本発明は、基板上に、陽極、正孔輸送層、有機発光層および陰極を有する有機電界発光素子であって、有機発光層には、部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物が含まれており、かつ、正孔輸送層には下記式(I)で表されるモノアミン化合物が含まれていることを特徴とする有機電界発光素子に関する。

【0018】

【化7】



式(I)

40

50

【0019】

(式中、R¹～R⁹は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。R¹～R⁹はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。R¹～R⁹がアリール基またはアルキル基の場合には、R¹～R⁹はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。)

1. 部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物

本発明においては、有機発光層に部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物を含有することを特徴とする。該ピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環は、置換基を有していてもよく、置換基として具体的には、例えば置換基を有していてもよいアルキル基(好ましくは炭素数1から8の直鎖または分岐のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル基などが挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアルケニル基(好ましくは、炭素数2から9のアルケニル基であり、例えばビニル、アリル、1-ブテニル基などが挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアルキニル基(好ましくは、炭素数2から9のアルキニル基であり、例えばエチニル、プロパルギル基などが挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアラルキル基(好ましくは、炭素数7から15のアラルキル基であり、例えばベンジル基などが挙げられる。)、

【0020】

置換基を有していてもよいアミノ基[好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1から8のアルキル基を1つ以上有するアルキルアミノ基(例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。)、置換基を有していてもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素基を有するアリールアミノ基(例えばフェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ基などが挙げられる。)、

置換基を有していてもよい、5または6員環の芳香族複素環を有するヘテロアリールアミノ基(例えばピリジルアミノ、チエニルアミノ、ジチエニルアミノ基などが含まれる。)、

置換基を有していてもよい、炭素数2～10のアシル基を有するアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基などが含まれる。)]、

置換基を有していてもよいアルコキシ基(好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルコキシ基であり、たとえばメトキシ、エトキシ、ブトキシ基などが含まれる)、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基(好ましくは炭素数6～12の芳香族炭化水素基を有するものであり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ基などが含まれる。)、

置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基(好ましくは5または6員環の芳香族複素環基を有するものであり、例えばピリジルオキシ、チエニルオキシ基などが含まれる)、

【0021】

置換基を有していてもよいアシル基(好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数2～10のアシル基であり、例えばホルミル、アセチル、ベンゾイル基などが含まれる)、

置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基(好ましくは置換基を有していてもよい炭素数2～10のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などが含まれる)、

置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基(好ましくは置換基を有していてもよい炭素数7～13のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェノキシカルボニル基などが含まれる)、

置換基を有していてもよいアルキルカルボニルオキシ基(好ましくは置換基を有していてもよい炭素数2～10のアルキルカルボニルオキシ基であり、例えばアセトキシ基などが含まれる。)、

10

20

30

40

50

ハロゲン原子（特に、フッ素原子または塩素原子）、
カルボキシ基、
シアノ基、
水酸基、
メルカブト基、

【0022】

置換基を有していてもよいアルキルチオ基（好ましくは炭素数1～8までのアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが含まれる。）、

置換基を有していてもよいアリールチオ基（好ましくは炭素数6～12までのアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ基、1ナフチルチオ基などが含まれる。）10

置換基を有していてもよいスルホニル基（例えばメシル基、トシリル基などが含まれる）

、置換基を有していてもよいシリル基（例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいボリル基（例えばジメチルボリル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいホスフィノ基（例えばジフェニルホスフィノ基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいアリール基（例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などの、5または6員環の単環または2～5縮合環由来の1価の基が含まれる）20

【0023】

または置換基を有していてもよい芳香族複素環基（例えばフラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環などの、5または6員環の単環または2～4縮合環由来の1価の基が含まれる）30

などが挙げられる。

【0024】

中でも、電気的酸化還元耐久性を向上させる観点および耐熱性を向上させるから、アリール基であるのがより好ましく、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などの、6員環の単環または2～5縮合環由来の1価の基、或いは、それらが複数個連結されて形成された1価の基（例えば、ビフェニル基、ターフェニル基など）が好ましく挙げられるが、より好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などのベンゼン環を1～8個連結してなる1価の基である。40

部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物のうち、高い三重項励起準位と電気的酸化還元耐久性の点から、部分構造としてピリジン環を有する有機化合物が好ましい。

また、部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物は、正孔注入輸送性向上の点から更に部分構造としてN-カルバゾール環を有する有機化合物であることが好ましく、特に、N-フェニルカルバゾール環を有する有機化合物であることが好ましい。

部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物の分子量は、通常5000以下、好ましくは2000以下である。50

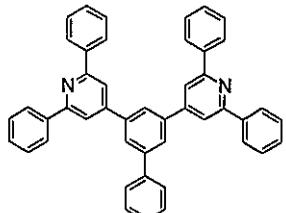
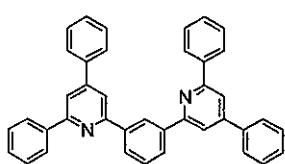
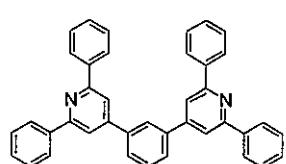
尚、本発明において置換基を有していてもよいとは、1以上の置換基を有していてもよいことを意味する。

【0025】

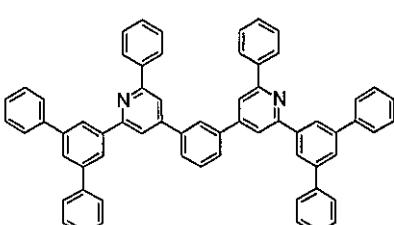
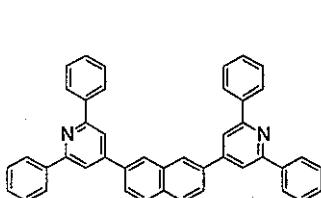
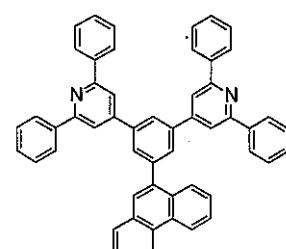
部分構造としてピリジン環を有する化合物としては、以下に例示されるものが挙げられる。尚、以下の化合物において、-N-CzはN-カルバゾリル基を表わす。また、Phはフェニル基を表す。

【0026】

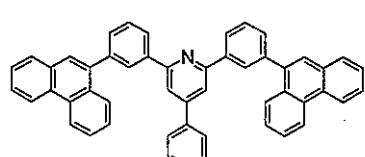
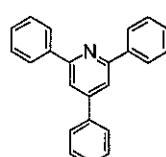
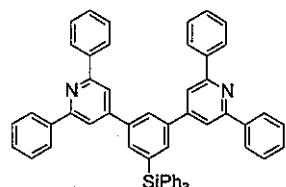
【化8】



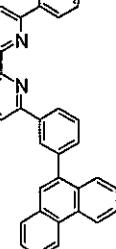
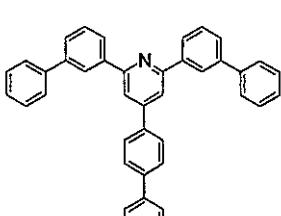
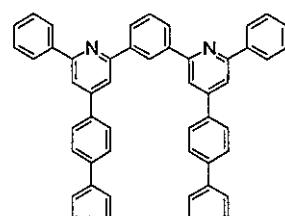
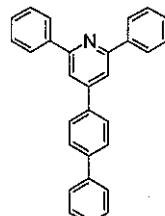
10



20

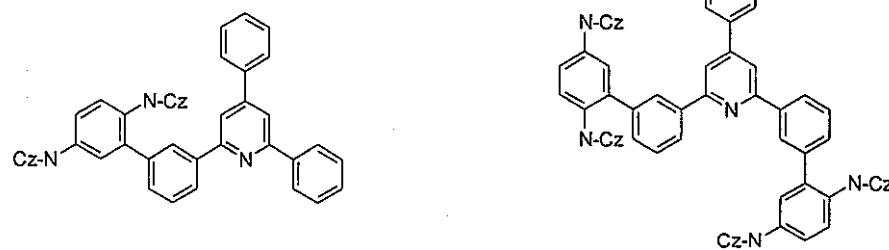
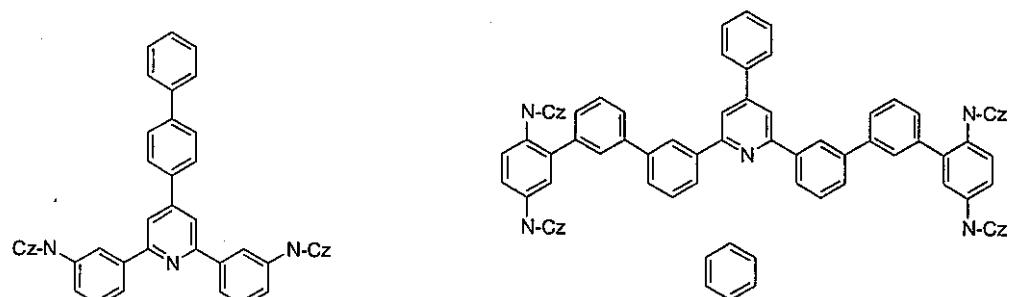
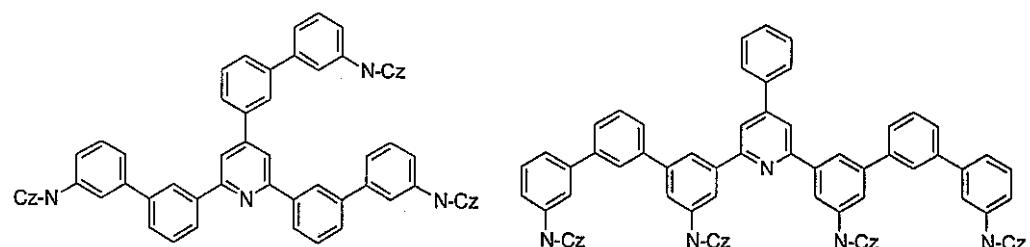
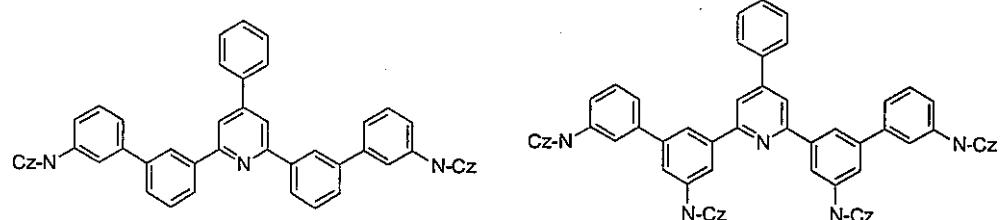
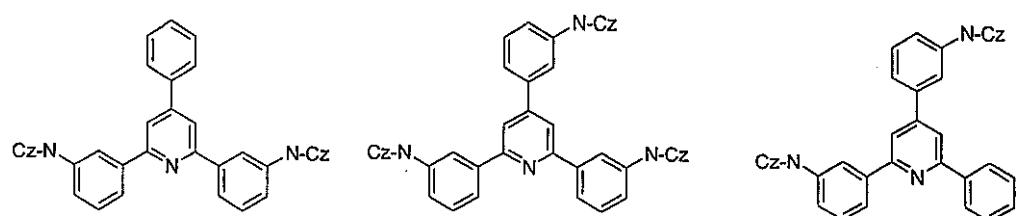


30



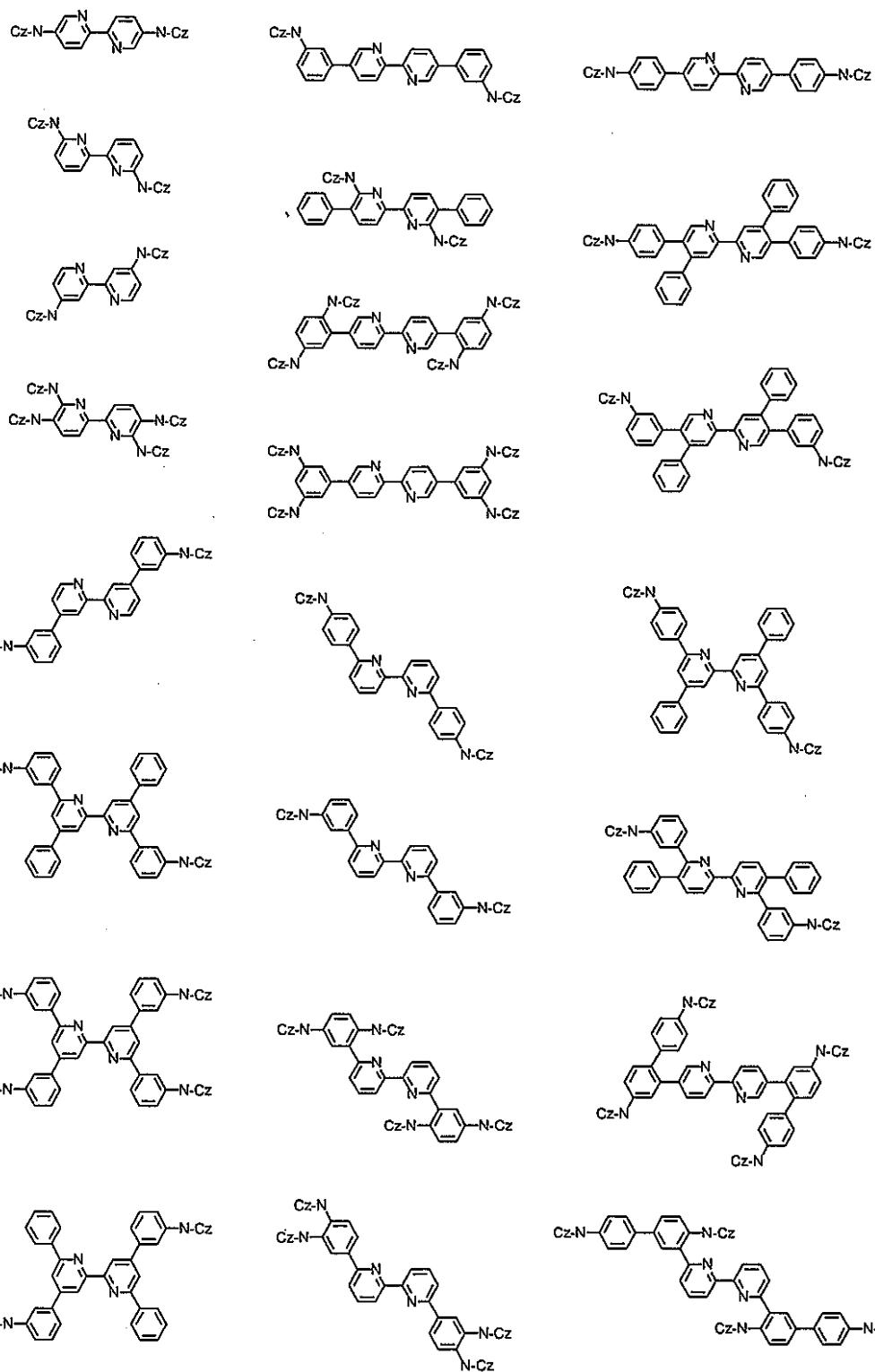
【0027】

【化9】



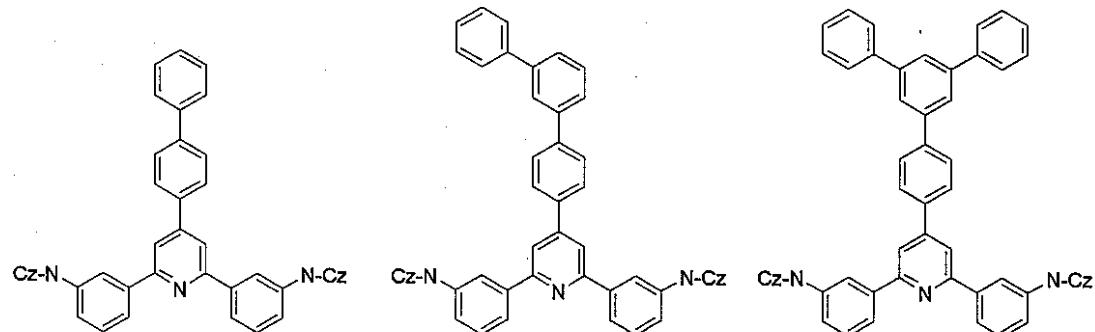
【0028】

【化 1 0】

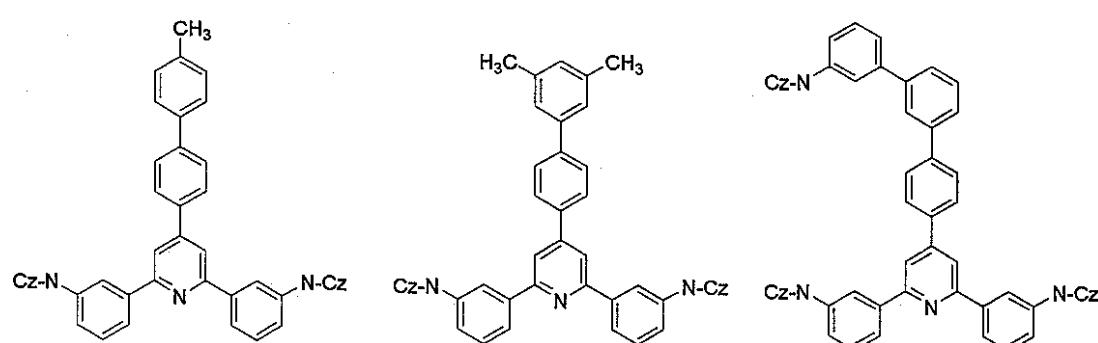


【 0 0 2 9 】

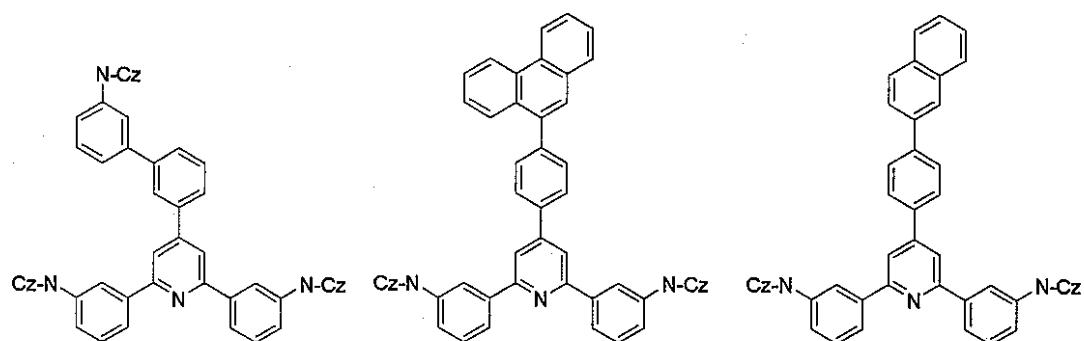
【化 11】



10



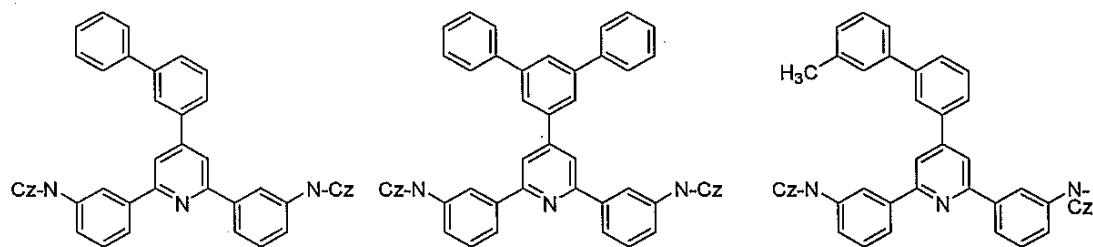
20



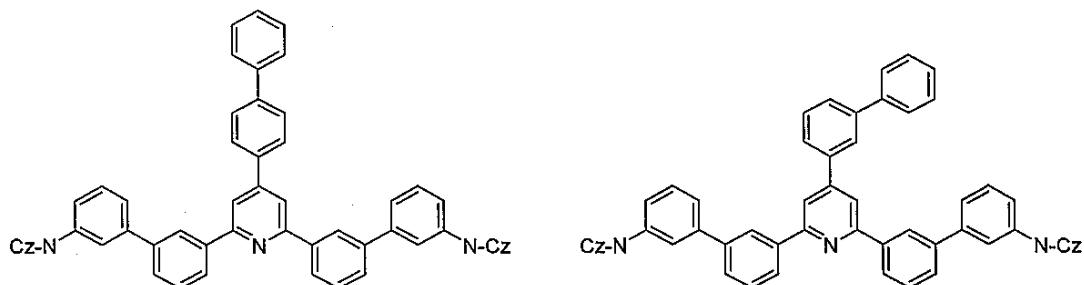
30

【0030】

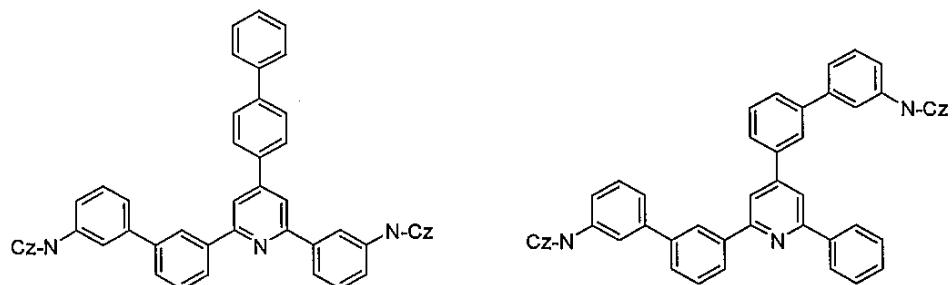
【化 1 2 】



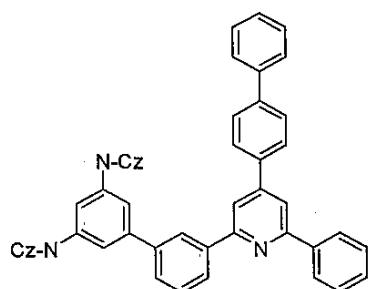
10



20



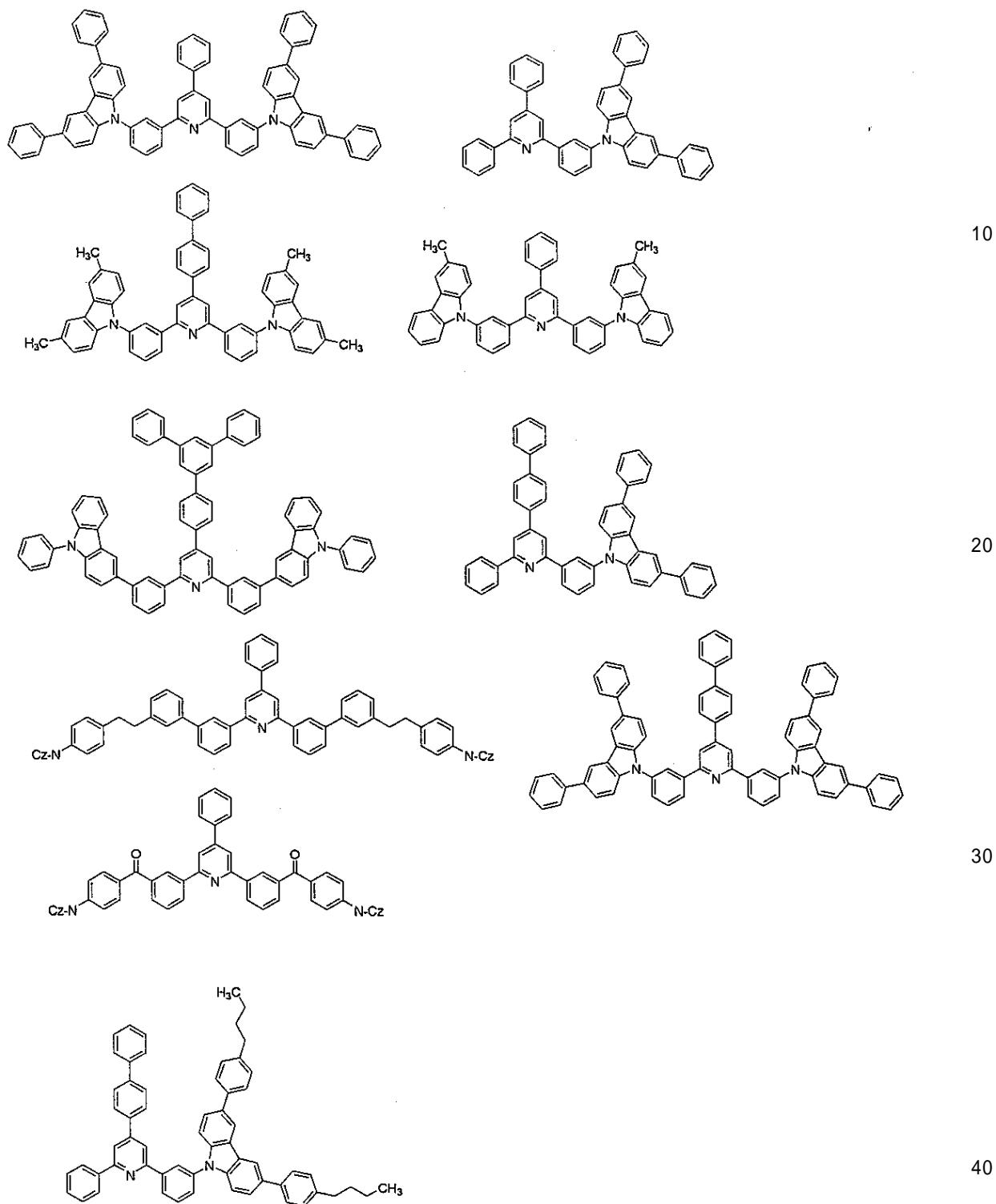
30



【 0 0 3 1 】

40

【化 1 3】

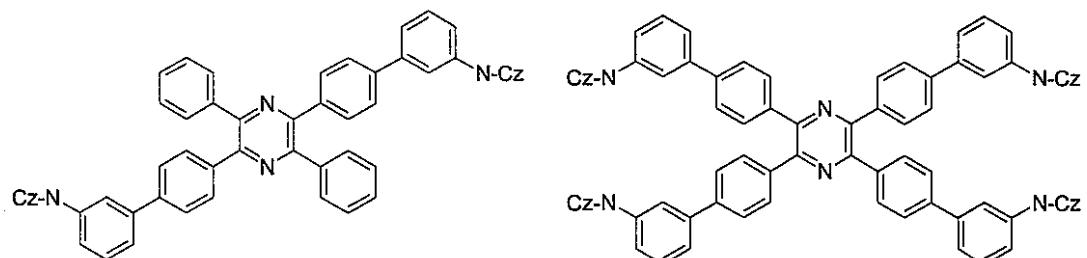
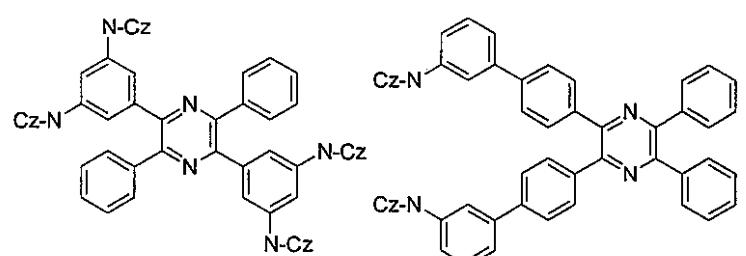
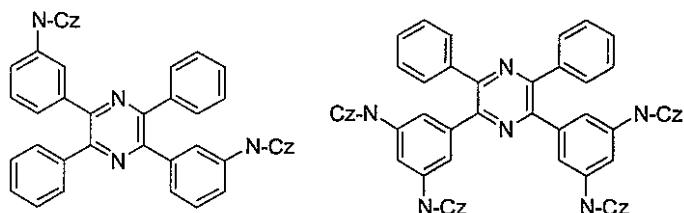
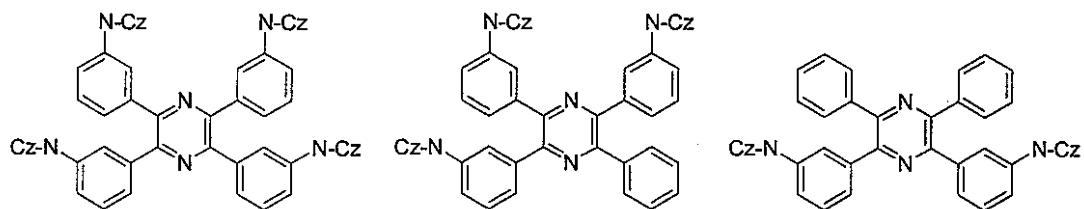


【0032】

部分構造としてピラジン環を有する化合物としては、以下に例示されるものが挙げられる。尚、下記構造式中、-N-Czは、N-カルバゾリル基を表わす。

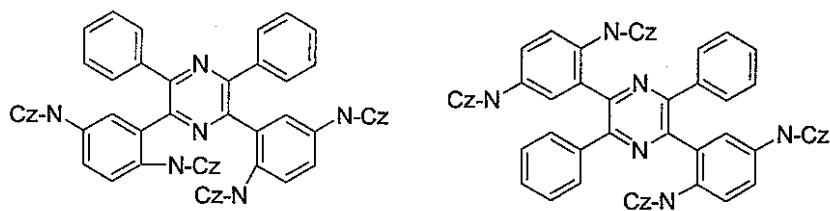
【0033】

【化14】

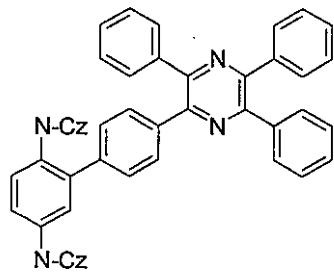
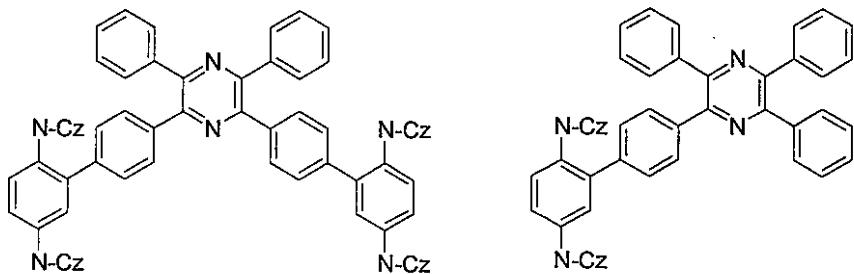


【0034】

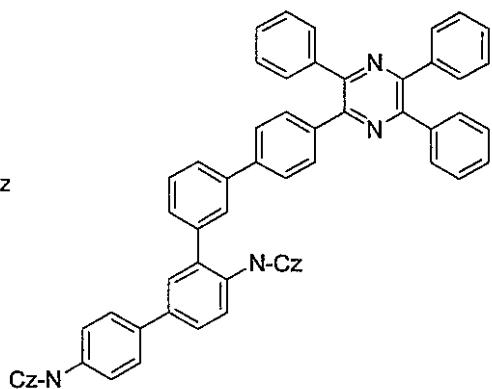
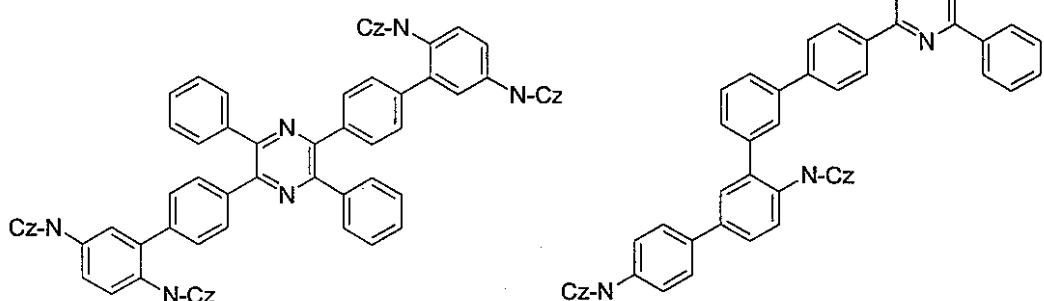
【化 1 5 】



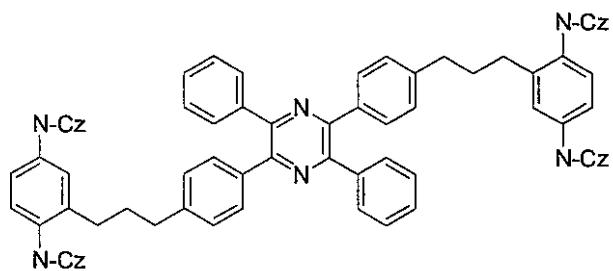
10



20



30



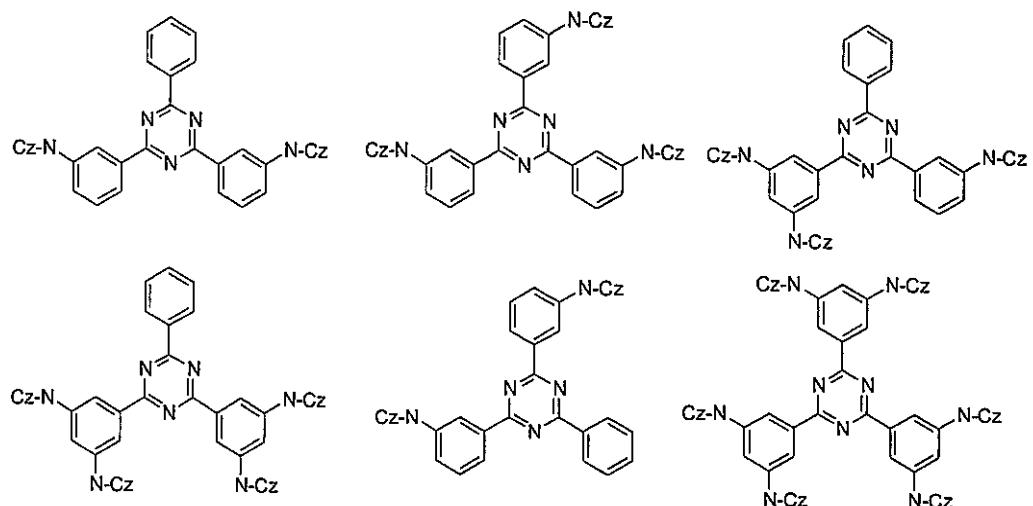
【 0 0 3 5 】

40

部分構造としてトリアジン環を有する化合物としては、以下に例示されるものが挙げられる。尚、下記構造式において、- N - C z は、N - カルバゾリル基を表わす。

【 0 0 3 6 】

【化 1 6】



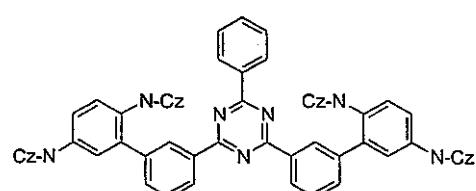
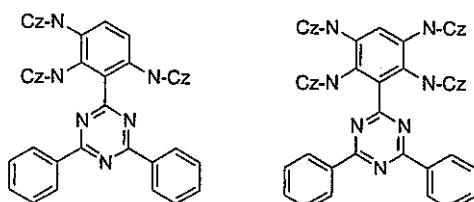
【 0 0 3 7 】

10

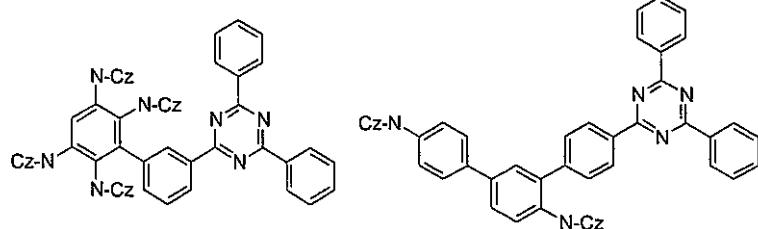
【化 1 7】



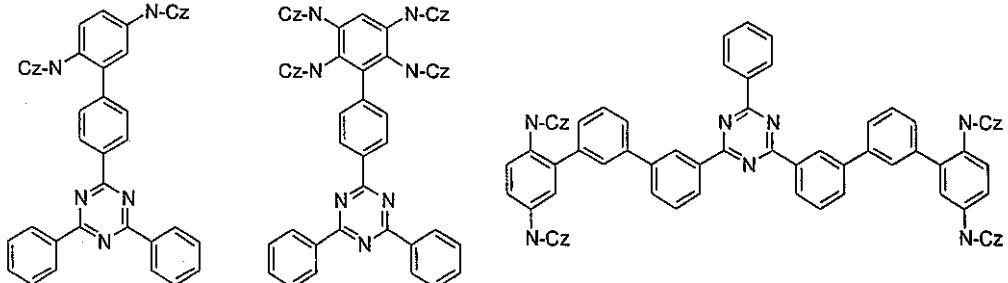
10



20



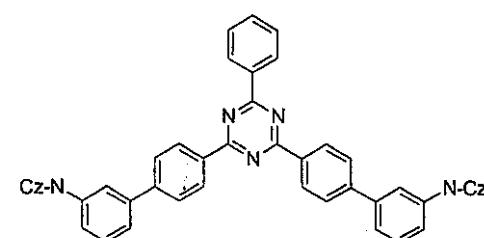
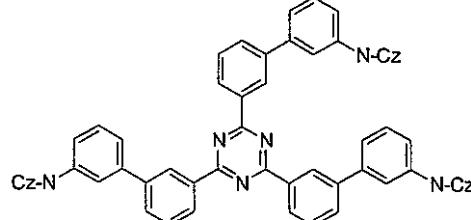
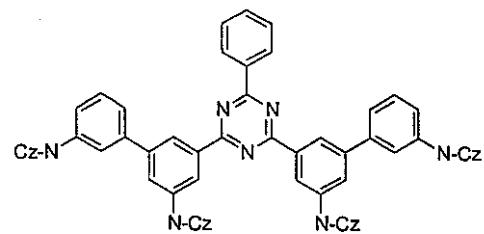
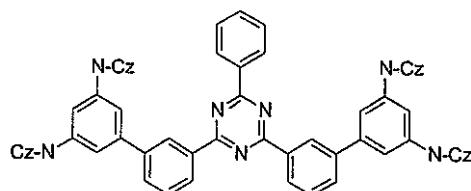
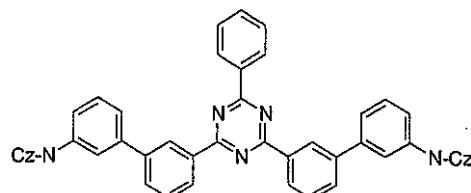
30



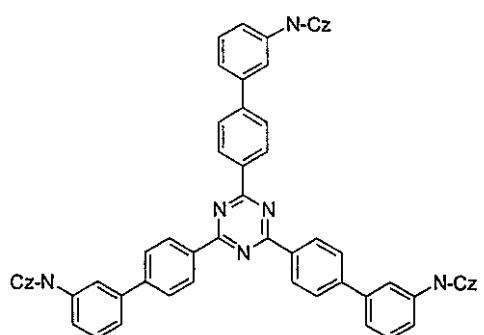
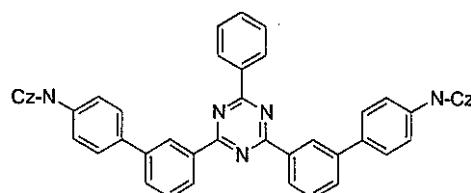
【 0 0 3 8 】

40

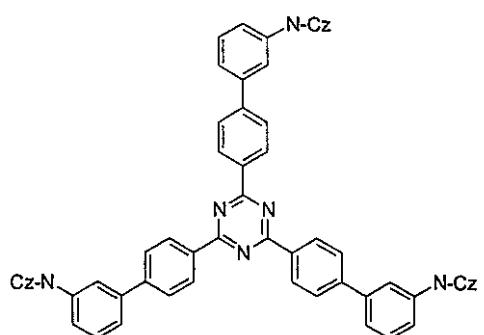
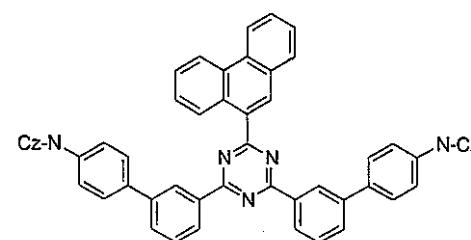
【化 1 8】



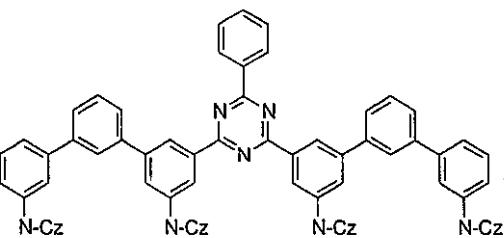
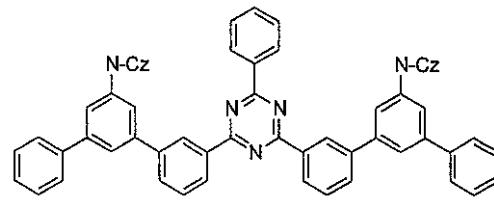
10



20



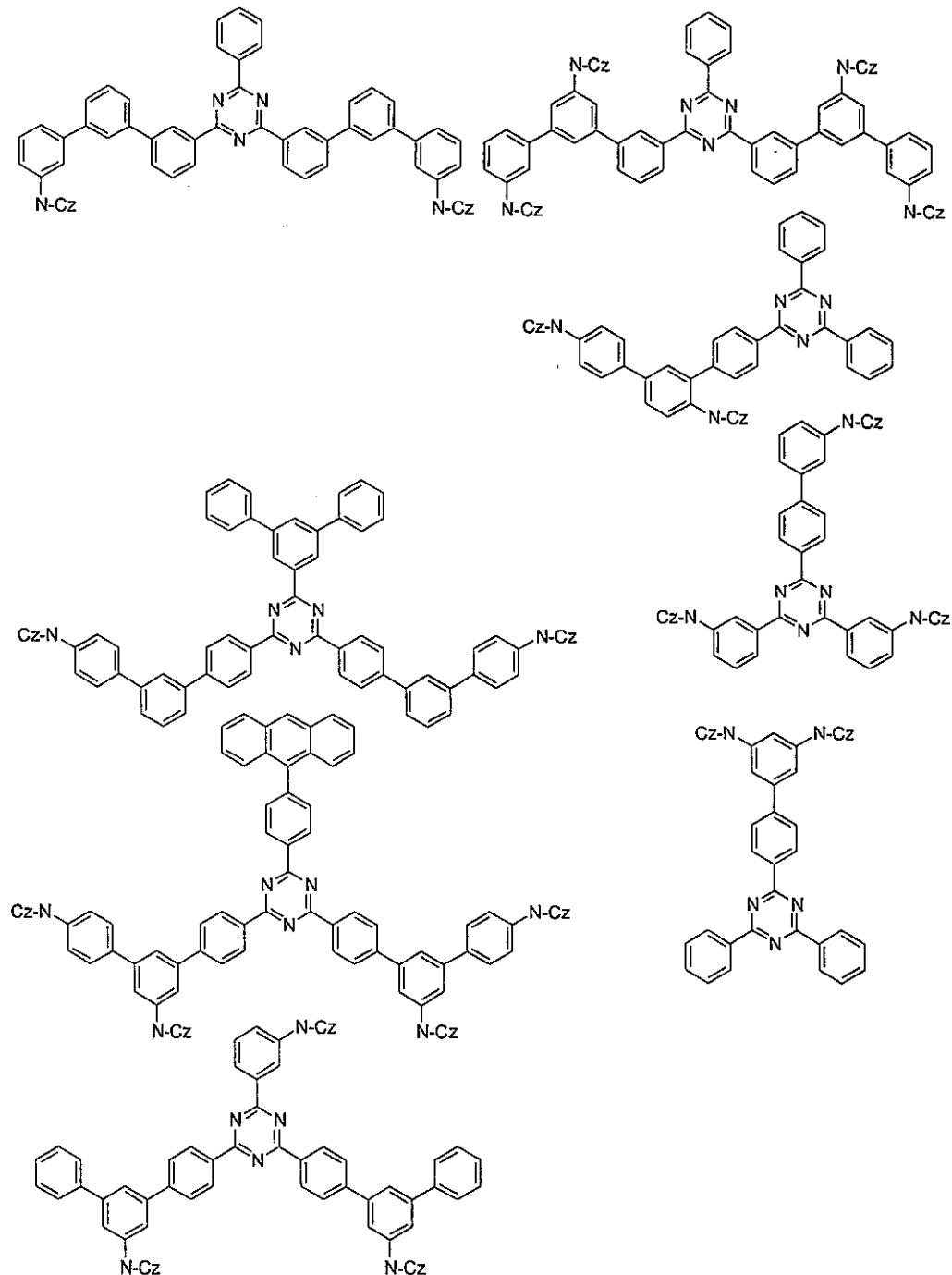
30



【 0 0 3 9 】

40

【化19】



【0040】

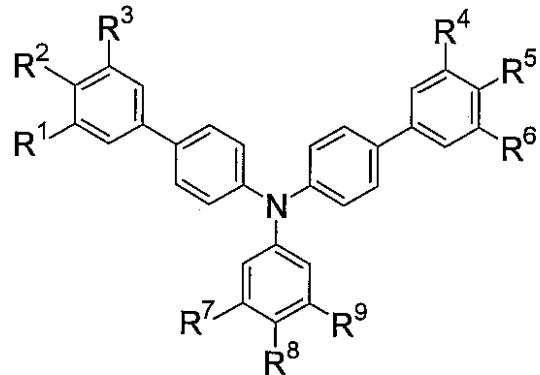
40

2. モノアミン化合物

本発明においては、正孔輸送層に下記式(I)で表されるモノアミン化合物が含まれている。

【0041】

【化20】



式(I)

10

【0042】

式中、R¹～R⁹は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。R¹～R⁹はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。

アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などの、6員環の単環または2～5縮合環由来の1価の基、或いは、それらが複数個連結されて形成された1価の基（例えば、ビフェニル基、ターフェニル基など）が好ましく挙げられるが、より好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などのベンゼン環を1～10個連結してなる1価の基である。

20

【0043】

アルキル基としては、好ましくは炭素数1以上、28以下、さらに好ましくは20以下、特に好ましくは4以下の直鎖または分岐のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル基などが挙げられる。

R¹～R⁹がアリール基またはアルキル基の場合には、さらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。

アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などの、6員環の単環または2～5縮合環由来の1価の基、或いは、それらが複数個連結されて形成された1価の基（例えば、ビフェニル基、ターフェニル基など）が好ましく挙げられるが、より好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などのベンゼン環を1～8個連結してなる1価の基である。

30

【0044】

アルキル基としては、好ましくは炭素数1以上、20以下の直鎖または分岐のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル基などが挙げられる。

式(I)で表される化合物は、特に、N原子とアリール基からなる化合物であることが、電気的耐久性向上と耐熱性向上の点から好ましく、N原子とフェニル基（ベンゼン環）からなる化合物であることがより好ましい。

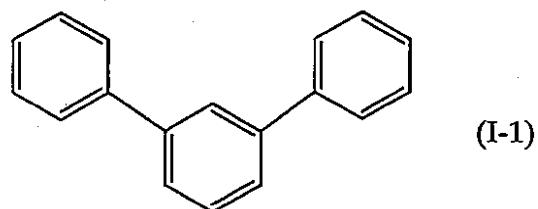
40

また、式(I)で表される化合物は、さらに、R⁸が置換基を有していてもよいフェニル基であることが、電気的耐久性向上の点から好ましい。

また、式(I)で表される化合物は、その分子内に、下記式(I-1)で表される部分構造を有していることが、非晶質性向上と電気的還元耐久性向上の点から好ましい。

【0045】

【化 2 1】



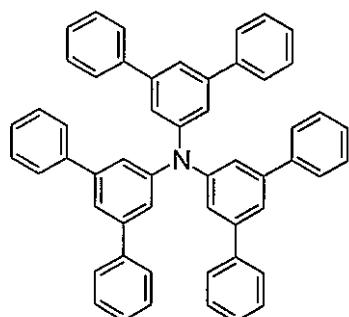
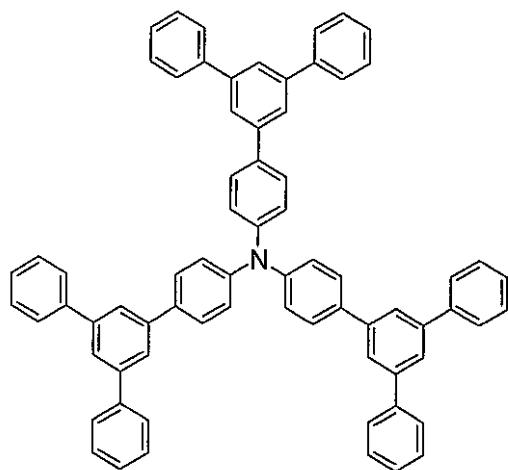
【0046】

また、式(I)で表される化合物は、N原子に結合する3つの基が、それぞれ、その置換基も含めて同一であることが好ましい。 10

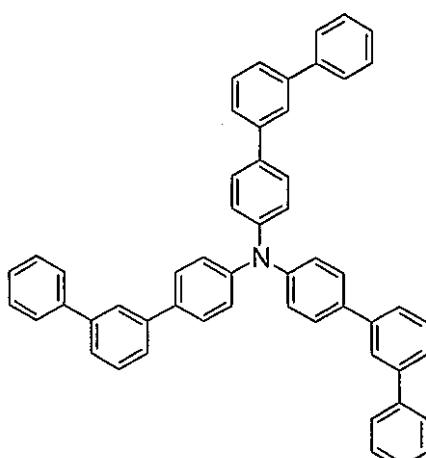
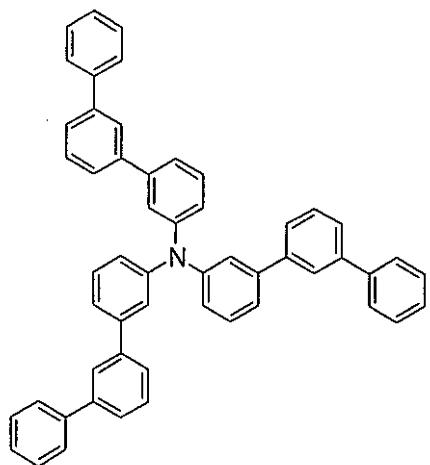
式(I)で表されるモノアミン化合物として具体的には、以下の化合物が挙げられる。

【0047】

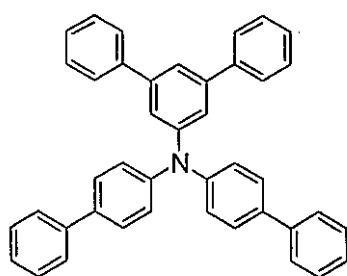
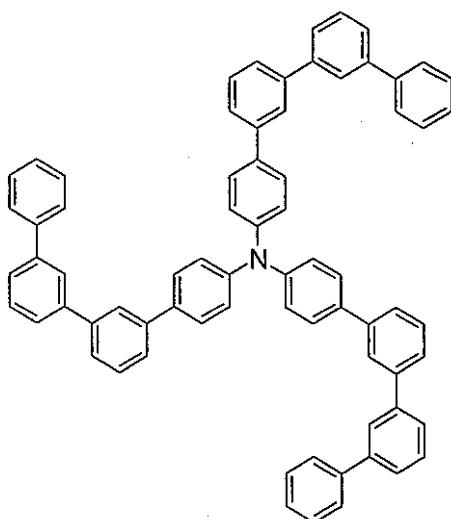
【化 2 2】



10



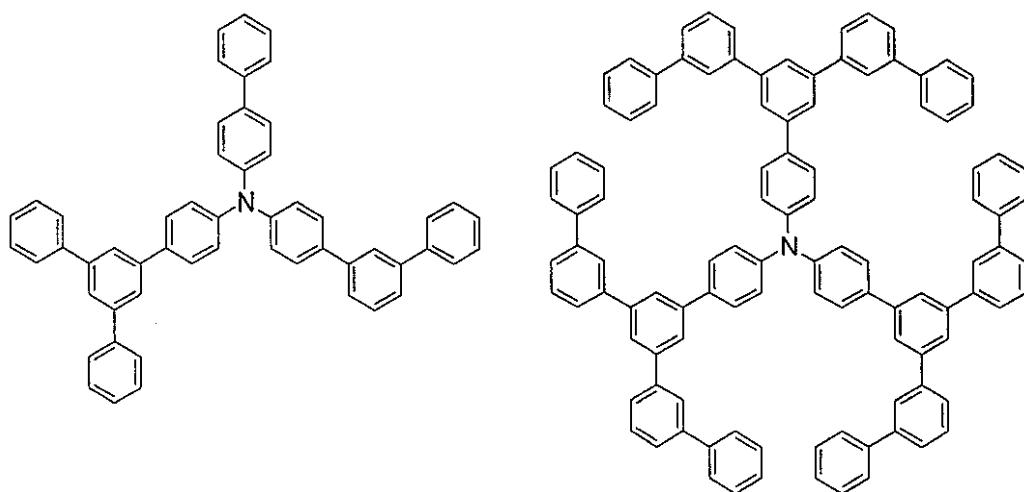
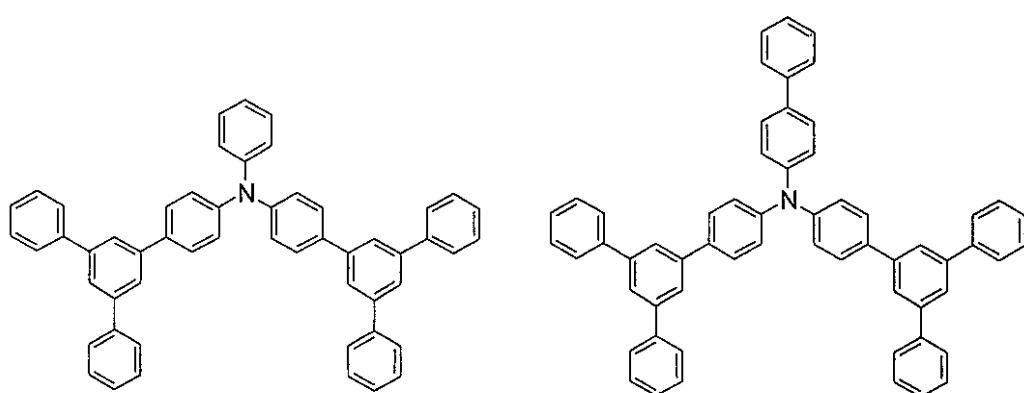
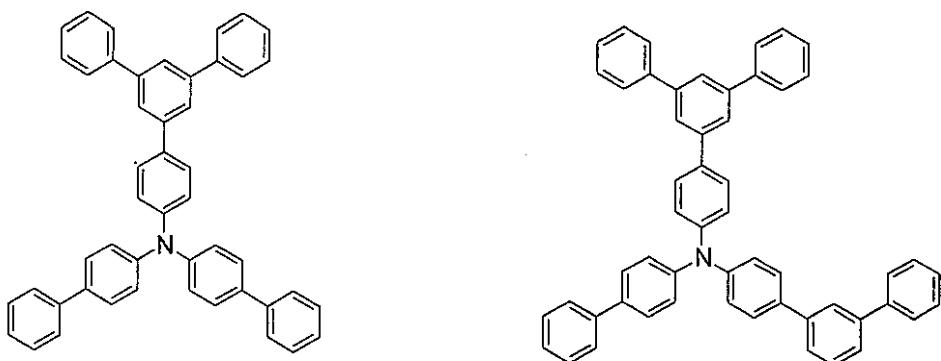
20



30

【 0 0 4 8 】

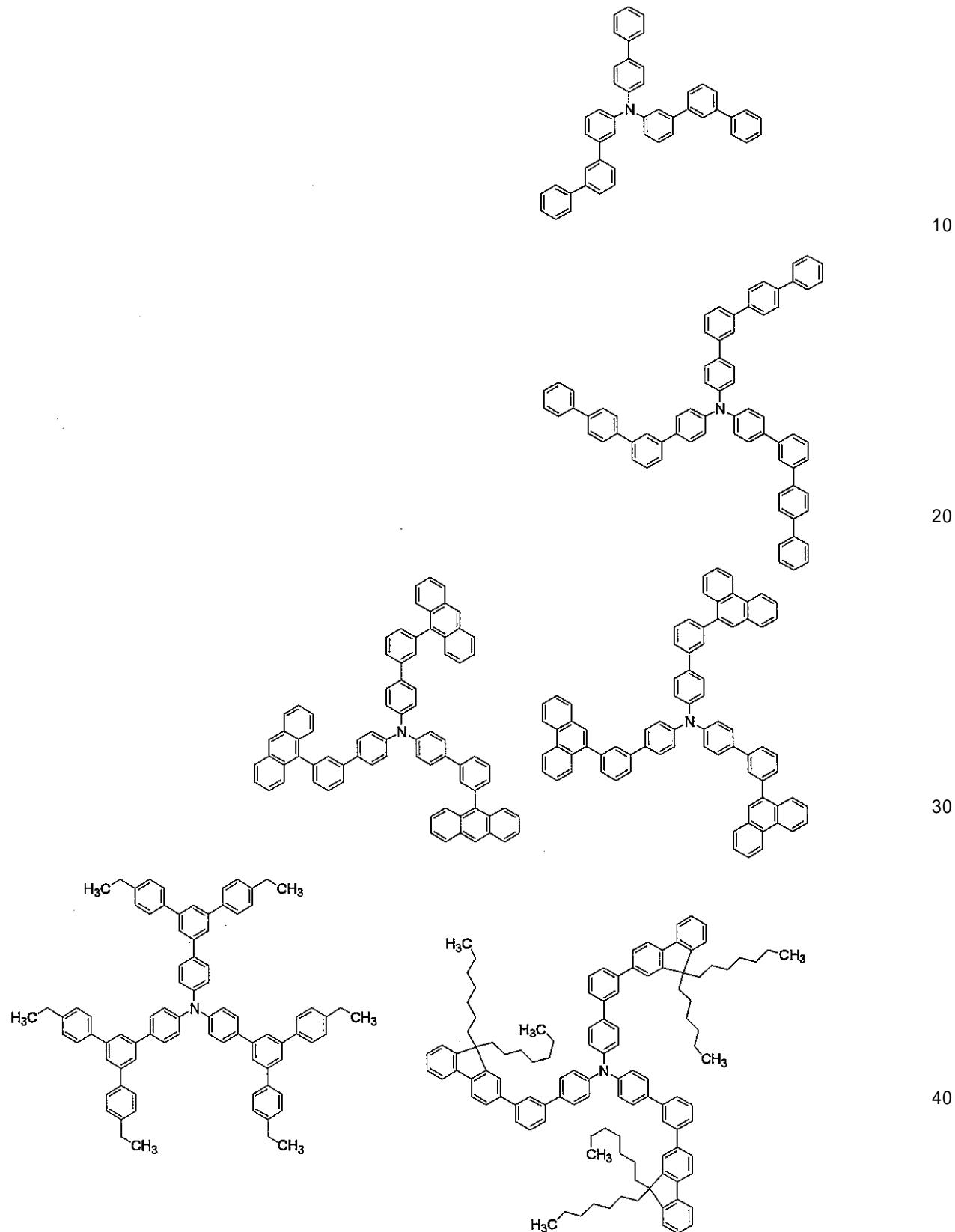
【化 2 3】



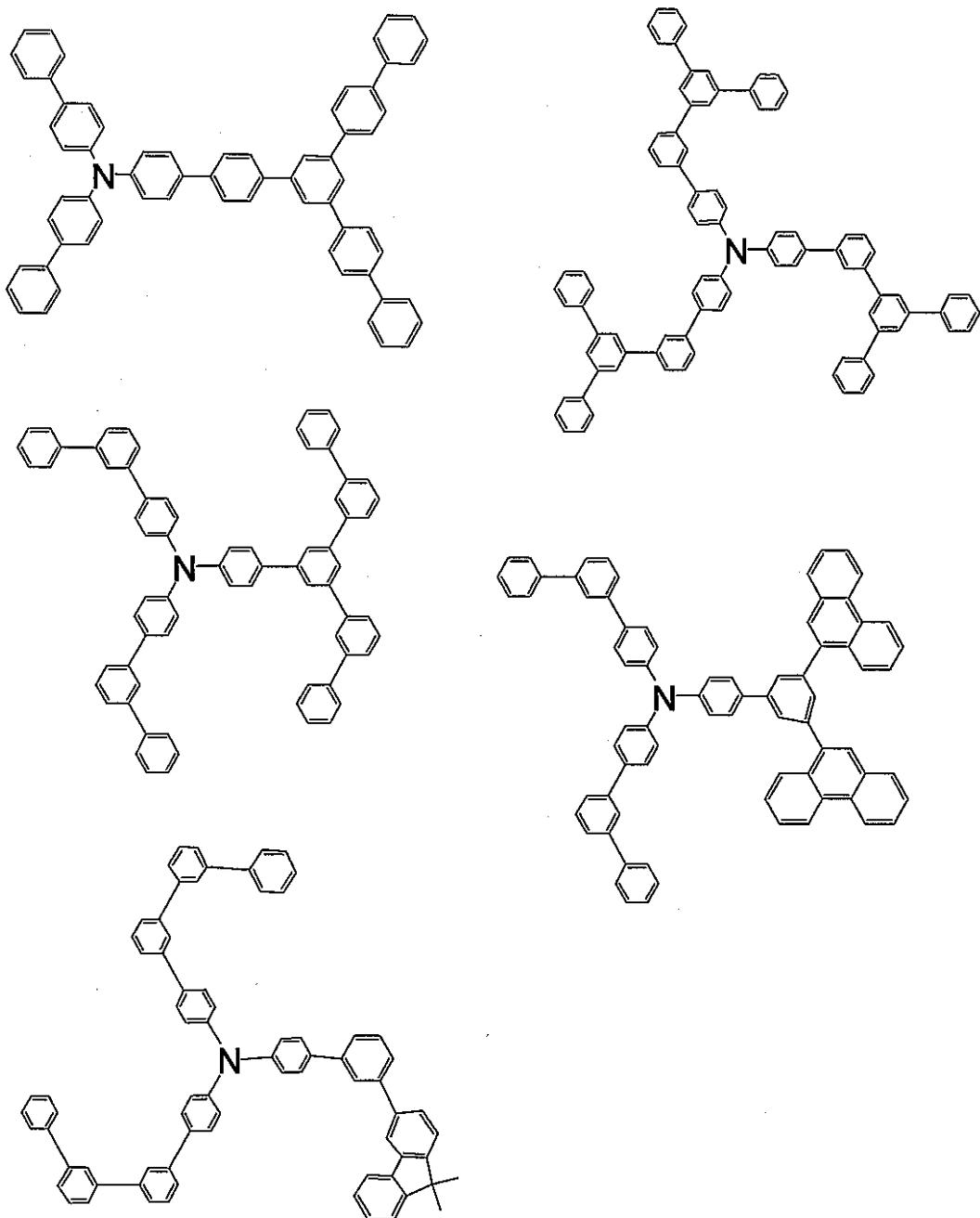
40

【0049】

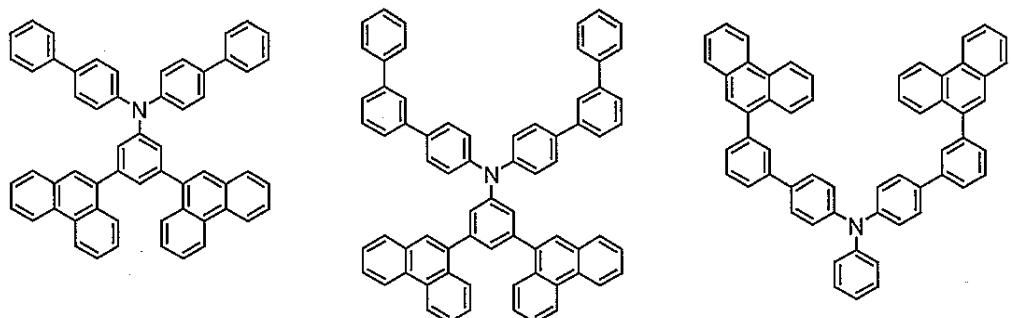
【化 24】



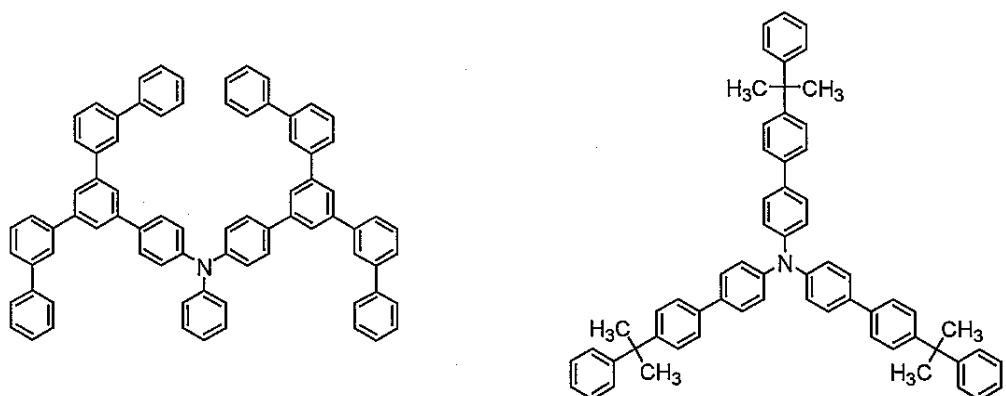
【化 25】



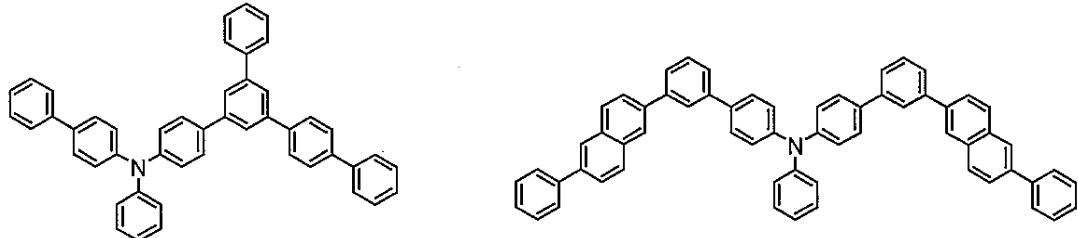
【化 2 6】



10



20



30

【0050】

式(I)で表されるモノアミン化合物の分子量は、通常400以上、好ましくは500以上、通常2500以下、好ましくは1500以下である。上限を超えると、正孔輸送性の低下の懼れがあり好ましくなく、下限を下回ると耐熱性の低下の懼れがあり好ましくない。

また、式(I)で表されるモノアミン化合物のガラス転移温度は60以上であり、90以上であることが好ましい。下限を下回ると耐熱性の低下の懼れがあり好ましくない。

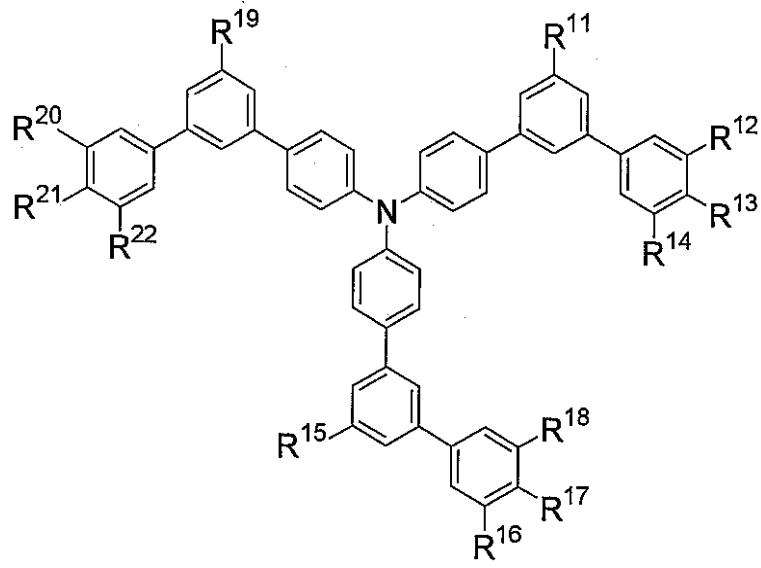
40

尚、式(I)で表される化合物の中でも、下記式(II)および下記式(III)で表される化合物は新規の化合物である。下記式(II)および下記式(III)で表される化合物は電気的耐久性に優れることから、電荷輸送材料として有用であり、特に有機電界発光素子に使用されることが好ましい。

<式II>

【0051】

【化27】



【0052】

(式中、R^{1 1}～R^{2 2}は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。R^{1 1}～R^{2 2}はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。) 20

但し、R^{1 1}～R^{2 2}の何れか1つは、アリール基またはアルキル基である。R^{1 1}～R^{2 2}がアリール基またはアルキル基の場合には、R^{1 1}～R^{2 2}はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。また、R^{1 1}～R^{2 2}は、隣接する置換基と結合し、環を形成していてもよい。)

R^{1 1}～R^{2 2}は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。該アリール基としては、前記R¹～R⁹として例示したアリール基が挙げられ、好ましいものも同じである。また、該アルキル基としては、前記R¹～R⁹として例示したアルキル基が挙げられ、好ましいものも同じである。

また、R^{1 1}～R^{2 2}が置換基としてアリール基またはアルキル基を有する場合の、アリール基およびアルキル基は、R¹～R⁹の置換基として例示したアリール基およびアルキル基と同じである。 30

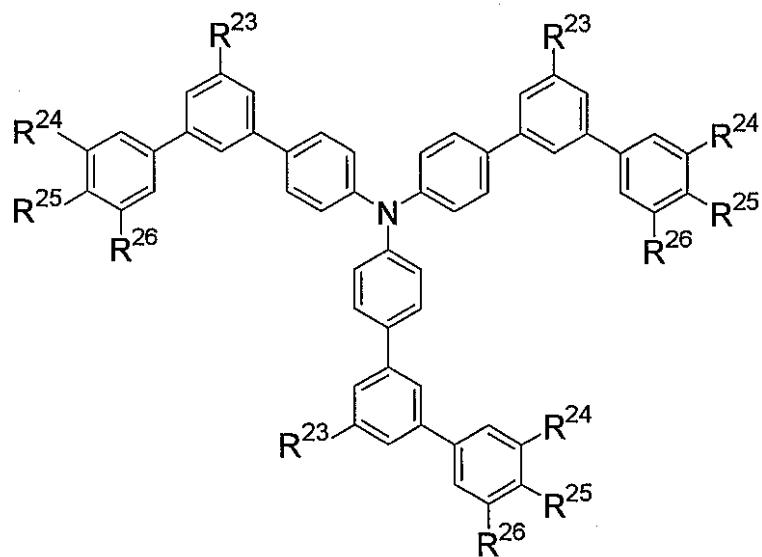
R^{1 1}～R^{2 2}は、隣接する置換基と結合して形成する環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、トリフェニレン環、フェナントレン環、ピレン環などが挙げられる。

式(II)で表される化合物の、好ましい分子量およびガラス転移温度は、式(I)で記載したものと同じである。

式(II)で表される化合物の中でも下記式(II-1)で表される化合物が好ましい。

【0053】

【化28】



【0054】

(式中、R²³～R²⁶は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。R²³～R²⁶はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。) 20

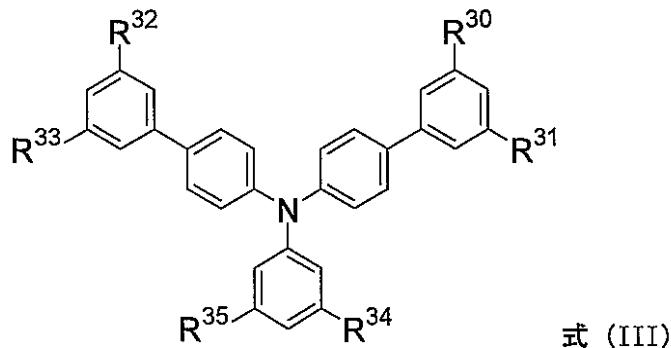
但し、R²³～R²⁶の何れか1つは、アリール基またはアルキル基である。R²³～R²⁶がアリール基またはアルキル基の場合には、R²³～R²⁶はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。また、R²³～R²⁶は、隣接する置換基と結合し、環を形成していてもよい。)

R²³～R²⁶は、前記R¹¹～R²²と同義である。R²³～R²⁶の置換基も、前記R¹¹～R²²の置換基と同義である。

<式II-1>

【0055】

【化29】



【0056】

(式中、R³⁰～R³⁵は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。R³⁰～R³⁵はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。)

但し、R³⁰～R³⁵の何れか1つは、アリール基またはアルキル基である。R³⁰～R³⁵がアリール基またはアルキル基の場合には、R³⁰～R³⁵はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。また、R³⁰～R³⁵は、隣接する置換基と結合し、環を形成していてもよい。)

R³⁰～R³⁵は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。該アリール基としては、前記R¹～R⁹として例示したアリール基が挙げられ、好みいものも同じである

40

50

。また、該アルキル基としては、前記 R¹ ~ R⁹ として例示したアルキル基が挙げられ、好ましいものも同じである。

また、R³⁰ ~ R³⁵ が置換基としてアリール基またはアルキル基を有する場合の、アリール基およびアルキル基は、R¹ ~ R⁹ の置換基として例示したアリール基およびアルキル基と同じである。

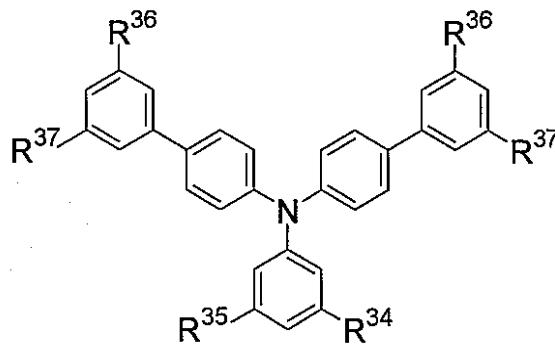
R³⁰ ~ R³⁵ は、隣接する置換基と結合して形成する環としては、上記式(II)で表される化合物の R¹¹ ~ R²² が隣接する置換基と結合して形成する環として例示したものと同じものが挙げられる。

式(III)で表される化合物の、好ましい分子量およびガラス転移温度は、式(I)で記載したものと同じである。

式(III)で表される化合物の中でも下記式(III-1)で表される化合物が好ましい。

【0057】

【化30】



式(III-1)

【0058】

(式中、R³⁴ ~ R³⁷ は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す。R³⁴ ~ R³⁷ はそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。

但し、R³⁴ ~ R³⁷ の何れか1つは、アリール基またはアルキル基である。R³⁴ ~ R³⁷ がアリール基またはアルキル基の場合には、R³⁴ ~ R³⁷ はさらに置換基としてアリール基またはアルキル基を有していてもよい。また、R³⁴ ~ R³⁷ は、隣接する置換基と結合し、環を形成していてもよい。)

R³⁴ ~ R³⁷ は、前記 R³⁰ ~ R³⁵ と同義である。R³⁴ ~ R³⁷ の置換基も、前記 R³⁰ ~ R³⁵ の置換基と同義である。

式(I) ~ (III)で表されるモノアミン化合物の合成法について以下に詳細を例示する。

図中、SM-1 ~ 3は、出発原料を表し、TM-1 ~ 11は、合成中間体または最終目的物を表す。

Ar^a ~ Arⁱ は、置換または無置換のフェニル基を表す。

R^a ~ R^c は、水素原子、アリール基またはアルキル基を表す(但し、R^a ~ R^c の何れか2つは、置換または無置換のフェニル基である)。

X¹ ~ X⁵ は、水素原子、アリール基またはアルキル基に置換または変換可能な基(水素原子；塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；-OSO₂CF₃基、-OSO₂C₆H₄CH₃基などの-OSO₂R基(Rは任意の置換基)；-B(OH)₂基、-B(OR)₂基などの置換ホウ素原子；-MgX基、-ZnX基、-SnX₂基などのハロゲン化金属元素；アセチル基、エチルカルボニル基などのアルキルカルボニル基；-CHO基など)を表す。

【0059】

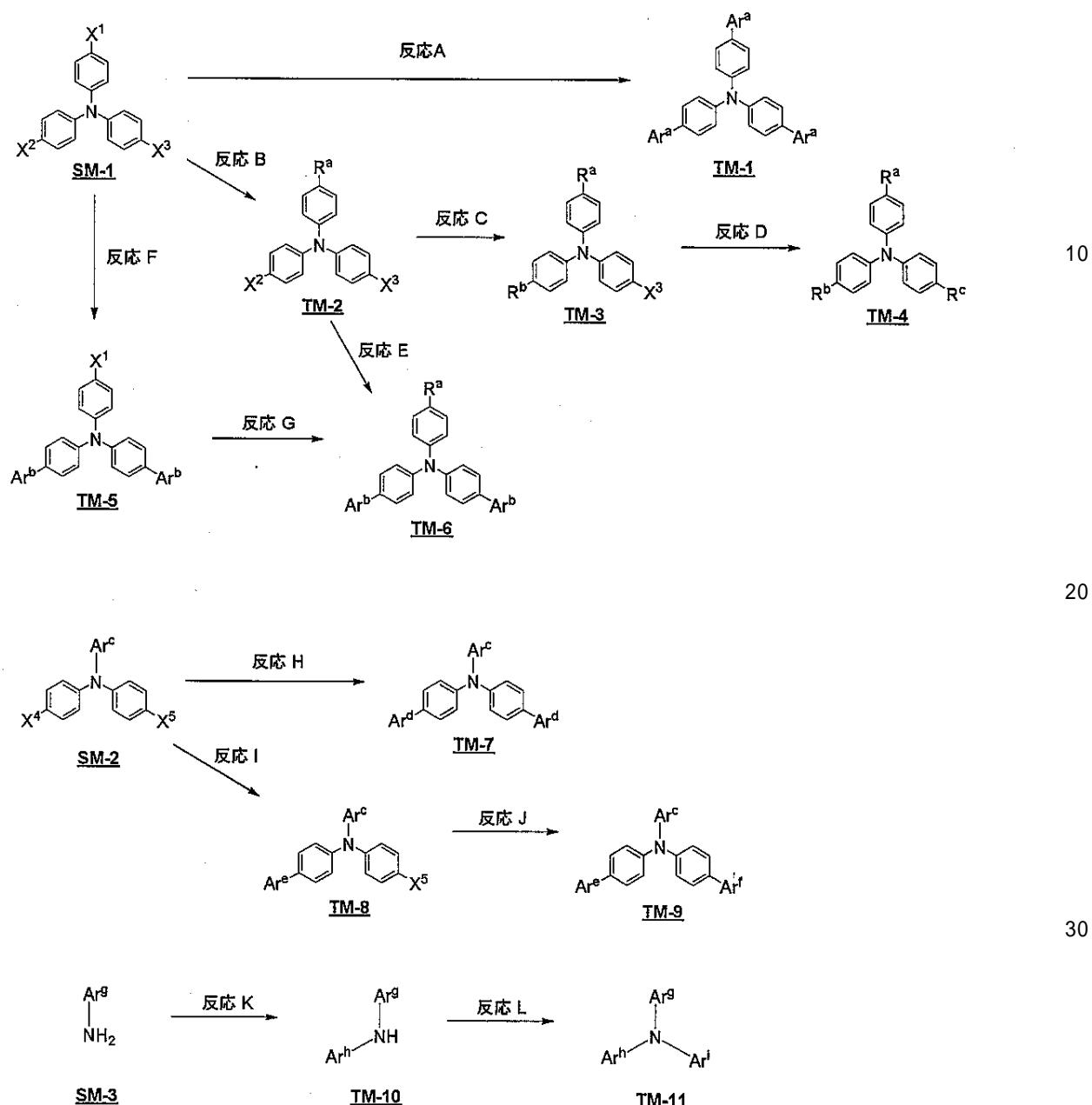
10

20

30

40

【化31】



【0060】

以下に、具体的な反応手法などについて説明するが、これらに限定されるものではない。

・芳香環同士を結合させる反応（反応A～J）

不活性ガス雰囲気下、アリールハライドを、アリールボロン酸、アリールボロン酸エステル、アリールチンクロライド、アリールジンククロライド、アリールマグネシウムプロマイド、アリールマグネシウムアイオダイドなど（Xに対して、1.0～3.0当量）と、テトラキス（トリフェニルfosfin）パラジウムなどの0価のパラジウム触媒（Xに対して、0.0001～0.2当量）、*tert*-ブトキシナトリウム、*tert*-ブトキシカリウム、炭酸セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸三カリウム、トリエチルアミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの塩基（Xに対して、2～10当量）、水、メタノール、エタノール、ノルマルヘキサン、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジ

クロロベンゼン、ジクロロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、シクロヘキサン、エチルベンゾエート、酢酸エチルなどの溶媒(Xに対して、0.01~100リットル/モル程度)などと共に、-40~150の温度条件下、1~60時間ほど搅拌することにより得る方法が挙げられる。

【0061】

他にも、公知のカップリング反応を用いて合成することが可能である。公知のカップリング手法としては、具体的には、「Palladium in Heterocyclic Chemistry : A guide for the Synthetic Chemist」(第二版、2002、Jie Jack Li and Gordon W. Gribble、Pergamon社)、「遷移金属が拓く有機合成 その多彩な反応形式と最新の成果」(1997年、辻二郎、化学同人社)、「ボルハルト・ショアー現代有機化学 下」(2004年、K.P.C.Vollhardt、化学同人社)などに記載または引用されている、ハロゲン化アリールとアリールボレートとのカップリング反応などの、環同士の結合(カップリング)反応)を用いることができる。

【0062】

- ・芳香環にアルキル基を導入する反応(反応B~D、G)

公知の反応が適用可能であるが、例えば、

不活性ガス雰囲気下、アリールハライドに対して、アルキルボロン酸あるいはアルキルマグネシウムハライドを作用させる方法など(Tetrahedron (1998), 54, 12707-14など参照)が挙げられる。

また、不活性ガス雰囲気下、アリーレンに対して、塩化アルミニウムなどのルイス酸触媒存在下、アルキル酸クロリドを作用させて、アルキルカルボニル基を導入後、ヒドライジン、パラジウム-炭素などを用いて還元することによって得る方法などが挙げられる。

その他には、ジアルキル硫酸などのアルキル化剤などを用いることもできる。

また、4級アルキル基の導入では、塩化アルミニウムなどのルイス酸存在下、アルキルハライドをアリーレンに作用させる方法などが挙げられる。

【0063】

- ・水素原子、アリール基またはアルキル基に置換可能な脱離基を導入する反応

公知のハロゲン化手法、置換スルホニル化手法、あるいは置換ホウ素化手法などを適宜適用可能である。ハロゲン化手法の例としては、不活性ガス雰囲気下、アニリンを、過剰量の塩素、臭素、ヨウ素、N-ブロモスクシンイミド、N-クロロスクシンイミドなどの存在下、ジクロロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、クロロベンゼン、トルエン、ジエチルエーテルなどの溶媒中、-20~+80程度の温度条件下、1~24時間程度混合することでハロゲン化する手法などが挙げられる。

【0064】

- ・芳香環に置換または無置換アミノ基を導入する反応(反応K、L)

一級アミンまたは二級アミンに対して、2~100当量のアリールハライド(Ar-X、好ましくはX=Br, I)と、一級アミンまたは二級アミンとを、銅粉末、銅線、ハロゲン化銅(CuX(X=Cl、Br、I))、酸化銅(CuO)などの銅触媒(Xに対して0.1~5当量程度)及び、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、リン酸カリウム、炭酸セシウム、tert-ブトキシナトリウムなど塩基性物質(ハロゲン原子に対して1~100当量程度)の存在下、不活性ガス気流下、無溶媒または、ニトロベンゼンなどの芳香族溶媒、テトラグライム、ポリエチレングリコールなどのアルコール系溶媒(通常、一級アミンまたは二級アミンの1モルに対して、0.1~100リットル)中、20~300の温度範囲で、1~60時間搅拌混合する方法、

あるいはPd₂(dba)₃(Pd=パラジウム、dba=ジベンジリデンアセトン)、Pd(dba)₂、酢酸パラジウムなどの2価のパラジウム触媒と、BINAP(=2,2'-ビス(ジフェニルfosフィノ-1,1'-ビナフチル)、トリ(tert-ブチル)fosフィン、トリフェニルfosフィン、1,2-ビス(ジフェニルfosフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルfosフィノ)プロパン、1,3-ビス(ジフェニルfos

10

20

30

40

50

スフィノ)ブタン、d p p f (=1,1'-ビス(ジフェニルfosフィノ)フェロセン)などのリガンド類の組合せなどの0価のパラジウム錯体、あるいはPdCl₂(d p p f)₂などのパラジウム塩化物錯体などの触媒(Xに対して0.001~1当量程度)と、tert-ブтокシカリウム、tert-ブトキシナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、トリエチルアミンなどの塩基性物質(通常、Xに対して、2~100当量)存在下、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、キシレン、トルエン、トリエチルアミン、ピリジンなどの溶媒(通常、一級アミンまたは二級アミンの1モルに対して、0.1~100リットル)中、0~200で1~60時間かけて攪拌する方法。

あるいは、一級アミンまたは二級アミンに対して2~100当量のアリールボロン酸やアリールボロン酸エステルと、一級アミンまたは二級アミンとを、CuCl、CuBr、CuIなどの一価の銅触媒(通常、目的物2に対して、0.001~5当量)、(必要に応じて、N,N'-ジメチルエチレン-1,2-ジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン、フェナントロリン、サリチルアルドキシムなどのリガンド類(ハロゲン原子に対して0.01~100当量程度)、あるいはトリエチルアミン、トリエタノールアミン、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、リン酸カリウム、炭酸セシウム、tert-ブトキシナトリウムなど塩基性物質(ハロゲン原子に対して1~100当量程度))と共に、酸素存在下、メタノール、エタノール、ノルマルブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテルなどの溶媒(通常、目的物2の1モルに対して、0.1~100リットル)中で、-10~200の温度範囲にて1~60時間攪拌する方法などにより、得ることが出来る。

【0065】

他にも、芳香環へのアミノ基の導入には、J. Am. Chem. Soc. (2001), 123, 7727-9、Angew. Chem. Int. Ed. (2003), 42, 5400-49、Coordination Chemistry Reviews (2004), 248, 2337-64、「第4版実験化学講座20」(日本化学会編、丸善)、第6章(アミン)の項に記載の方法などが適用可能である。

化合物の精製方法としては、「分離精製技術ハンドブック」(1993年、(財)日本化学会編)、「化学変換法による微量成分および難精製物質の高度分離」(1988年、(株)アイピーシー発行)、あるいは「実験化学講座(第4版)1」(1990年、(財)日本化学会編)の「分離と精製」の項に記載の方法をはじめとし、公知の技術を利用可能である。

【0066】

具体的には、抽出(懸濁洗浄、煮沸洗浄、超音波洗浄、酸塩基洗浄を含む)、吸着、吸蔵、融解、晶析(溶媒からの再結晶、再沈殿を含む)、蒸留(常圧蒸留、減圧蒸留)、蒸発、昇華(常圧昇華、減圧昇華)、イオン交換、透析、濾過、限外濾過、逆浸透、圧浸透、帯域溶解、電気泳動、遠心分離、浮上分離、沈降分離、磁気分離、各種クロマトグラフィー(形状分類:カラム、ペーパー、薄層、キャピラリー。移動相分類:ガス、液体、ミセル、超臨界流体。分離機構:吸着、分配、イオン交換、分子ふるい、キレート、ゲル濾過、排除、アフィニティー)などが挙げられる。

【0067】

生成物の確認や純度の分析方法としては、ガスクロマトグラフ(GC)、高速液体クロマトグラフ(HPLC)、高速アミノ酸分析計(AAA)、キャビリーレ電気泳動測定(CE)、サイズ排除クロマトグラフ(SEC)、ケル浸透クロマトグラフ(GPC)、交差分別クロマトグラフ(CFC)質量分析(MS、LC/MS,GC/MS,MS/MS)、核磁気共鳴装置(NMR(¹HNMR,¹³CNMR))、フーリエ変換赤外分光高度計(FT-IR)、紫外可視近赤外分光高度計(UV.VIS,NIR)、電子スピン共鳴装置(ESR)、透過型電子顕微鏡(TEM-EDX)電子線マイクロアナライザー(EPMA)、金属元素分析(イオンクロマトグラフ、誘導結合フーリエマ-発光分光(ICP-AES)原子吸光分析(AAS)蛍光X線分析装置(XRF))、非金属元素分析、微量成分分析(ICP-MS,GF-AAS,GD-MS)等を必要に応じ、適用可能である。

【0068】

10

20

30

40

50

3. 有機電界発光素子

本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた正孔輸送層及び有機発光層を有する有機電界発光素子に関する。

【0069】

以下に、本発明の有機電界発光素子の構造の一例について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機電界発光素子の構造は以下の図示のものに限定されるものではない。

図1～5は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層（陽極バッファ層）、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、7は電子輸送層、8は陰極を各々表す。尚、本発明において、有機発光層を、発光層とよぶことがある。

10

【0070】

(基板)

基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエスチル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板又はフィルムが好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化があるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0071】

20

(陽極)

基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は正孔輸送層4への正孔注入の役割を果たすものである。陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウムおよび/又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより形成されることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などで陽極2を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液中に分散させて、基板1上に塗布することにより形成することもできる。更に、導電性高分子で陽極2を形成する場合には、電解重合により基板1上に直接重合薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して形成することもできる(*App. Phys. Lett.*, 60巻, 2711頁, 1992年)。

30

【0072】

陽極2は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料からなる積層構造とすることも可能である。

陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましい。この場合、陽極の厚みは通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また通常1000nm以下、好ましくは500nm以下程度である。不透明でよい場合は陽極2の厚みは任意であり、所望により金属で形成して基板1を兼ねてもよい。

40

【0073】

(正孔輸送層)

通常、陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層に使用される材料は、上記式(I)で表されるモノアミン化合物である。該モノアミン化合物は、ガラス転移温度が90℃以上であることが耐熱性の点から好ましい。

正孔輸送層4は、スプレー法、印刷法、スピンドルコート法、ディップコート法、ダイコート法などの通常の塗布法や、インクジェット法、スクリーン印刷法など各種印刷法等の湿式成膜法や、真空蒸着法などの乾式成膜法で形成することができる。

塗布法の場合は、正孔輸送材料の1種又は2種以上のものを、あるいは必要により正孔の

50

トラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、適当な溶剤に溶解して塗布溶液を調製し、スピンドルコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエチル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、正孔輸送層中の含有量で50重量%以下が好ましい。

【0074】

真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向かい合って置かれた、陽極2が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成させる。

正孔輸送層4の膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また通常300nm以下、好ましくは100nm以下である。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0075】

(発光層)

通常、正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。本発明においては、有機発光層に上述の部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物が含まれる。

発光層5は、通常、電界を与えられた電極間において、陽極2から注入されて正孔輸送層4を移動する正孔と、陰極から注入されて移動する電子との再結合により励起されて強い発光を示す発光材料により形成される。通常、発光層5には、発光材料とホスト材料が含まれる。部分構造としてピリジン環、ピラジン環あるいはトリアジン環を有する有機化合物は、ホスト材料として使用されることが好ましい。

【0076】

本発明において、発光層に使用される発光材料として好ましくは有機金属錯体が挙げられ、特に周期表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体が挙げられる。

周期表7ないし11族から選ばれる金属を含む発光性有機金属錯体における、該金属として好ましくは、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、および金が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは以下に例示される化合物が挙げられる。

これらの有機金属錯体として、好ましくは下記式(9)または式(10)で表される化合物が挙げられる。

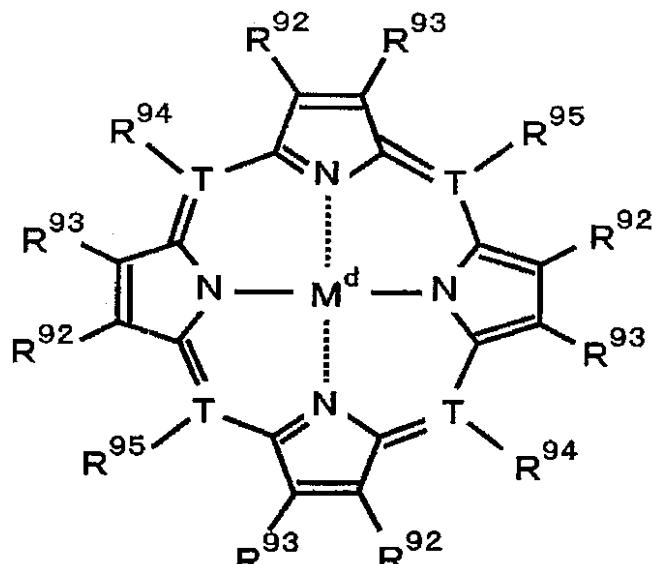
【0077】

$M L^{(q-j)} L^j \dots$ 式(9)

{式(9)中、Mは金属を表わし、qは上記金属の価数を表わす。また、L及びL'は二座配位子を表わす。さらに、jは0、1又は2を表わす。}

【0078】

【化32】



式(10)

【0079】

{式(10)中、 M^d は金属を表わし、Tは炭素又は窒素を表わす。 $R^{92} \sim R^{95}$ は、それ
ぞれ独立に置換基を表わす。ただし、Tが窒素の場合は、 R^{94} 及び R^{95} は無い。}

以下、まず、式(9)で表わされる化合物について説明する。

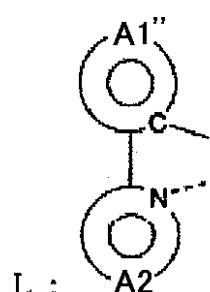
【0080】

式(9)中、Mは任意の金属を表わし、好ましいものの具体例としては、周期表7ない
し11族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。

また、式(9)中の二座配位子L及びL'は、それぞれ、以下の部分構造を有する配位
子を示す。

【0081】

【化33】



L' :

【0082】

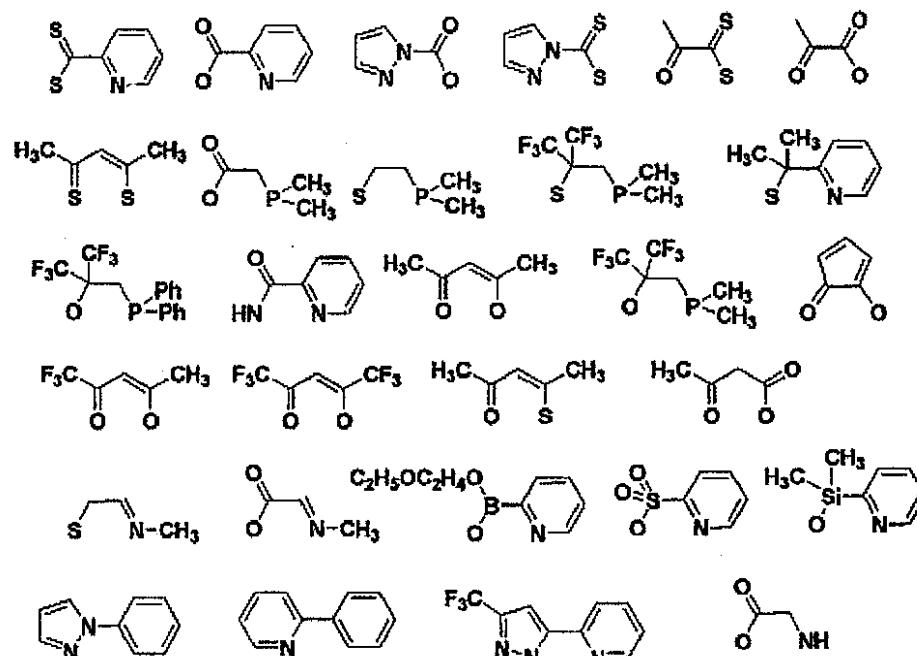
10

20

30

40

【化34】



10

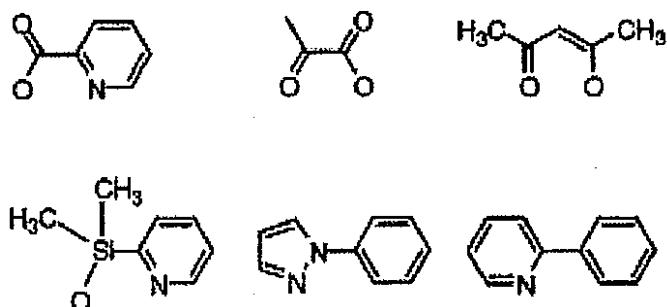
20

【0083】

L' として、錯体の安定性の観点から、特に好ましくは、

【0084】

【化35】



30

【0085】

である。

上記 L , L' の部分構造において、環 A 1 は、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、これらは置換基を有していてもよい。また、環 A 2 は、含窒素芳香族複素環基を表わし、これらは置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基；フェニル基、ナフチル基、フェナンチル基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

40

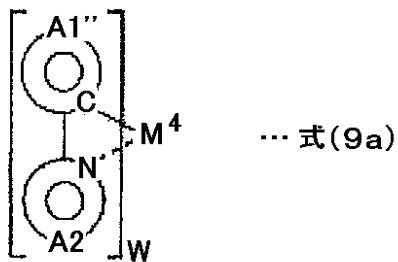
【0086】

式(9)で表される化合物として、さらに好ましくは、下記式(9a)、(9b)、(9c)で表される化合物が挙げられる。

【0087】

50

【化36】



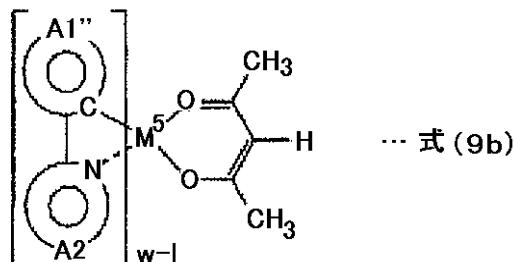
【0088】

10

{式(9a)中、M⁴はMと同様の金属を表わし、Wは上記金属の価数を表わす。また、環A1'は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わし、環A2は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わす。)

【0089】

【化37】



20

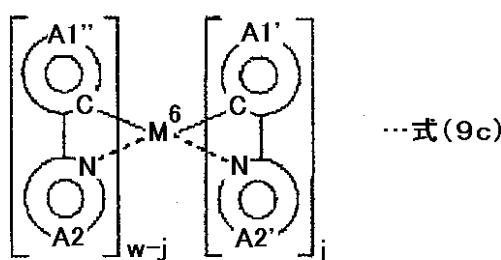
【0090】

{式(9b)中、M⁵はMと同様の金属を表わし、Wは上記金属の価数を表わす。また、環A1'は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わし、環A2は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わす。)

【0091】

【化38】

30



【0092】

40

ただし、式(9c)中、M⁶はMと同様の金属を表わし、Wは上記金属の価数を表わす。また、jは0、1又は2を表わす。さらに、環A1'及び環A1''は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす。また、環A2および環A2'は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わす。

【0093】

上記式(9a)、(9b)、(9c)において、環A1'および環A1''としては、好みしくは、例えばフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、フリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

50

また、環 A 2、環 A 2 としては、好ましくは、例えばピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フェナントリジル基等が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

更に、式 (9 a)、(9 b)、(9 c) で表される化合物が有していてもよい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

また、置換基がアルキル基である場合は、その炭素数は通常 1 以上 6 以下である。さらに、置換基がアルケニル基である場合は、その炭素数は通常 2 以上 6 以下である。また、置換基がアルコキシカルボニル基である場合は、その炭素数は通常 2 以上 6 以下である。さらに、置換基がアルコキシ基である場合は、その炭素数は通常 1 以上 6 以下である。また、置換基がアリールオキシ基である場合は、その炭素数は通常 6 以上 14 以下である。さらに、置換基がジアルキルアミノ基である場合は、その炭素数は通常 2 以上 24 以下である。また、置換基がジアリールアミノ基である場合は、その炭素数は通常 12 以上 28 以下である。さらに、置換基がアシル基である場合は、その炭素数は通常 1 以上 14 以下である。また、置換基がハロアルキル基である場合は、その炭素数は通常 1 以上 12 以下である。

【 0 0 9 6 】

なお、これら置換基は互いに連結して環を形成しても良い。具体例としては、環 A 1 が有する置換基と環 A 2 が有する置換基とが結合するか、または、環 A 1 が有する置換基と環 A 2 が有する置換基とが結合するかして、一つの縮合環を形成してもよい。このような縮合環としては、7, 8 - ベンゾキノリン基等が挙げられる。

中でも、環 A 1 、環 A 1 、環 A 2 及び環 A 2 の置換基として、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ジアリールアミノ基、カルバゾリル基が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

また、式 (9 a)、(9 b)、(9 c) における M^4 、 M^5 として好ましくは、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、白金または金が挙げられる。

上記式 (9)、(9 a)、(9 b) 又は (9 c) で示される有機金属錯体の具体例を以下に示す。ただし、下記の化合物に限定されるものではない。

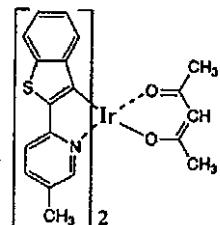
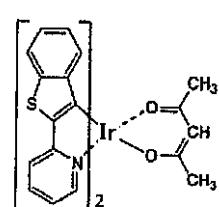
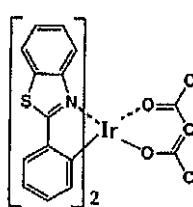
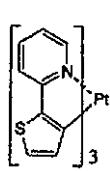
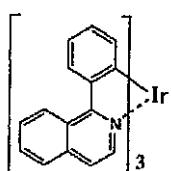
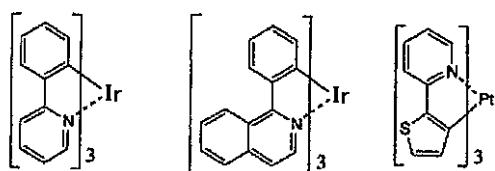
【 0 0 9 8 】

10

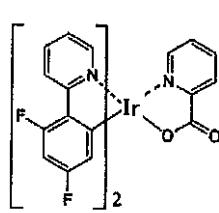
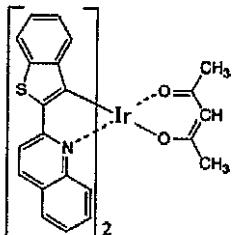
20

30

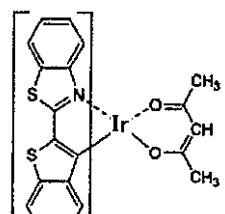
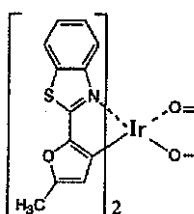
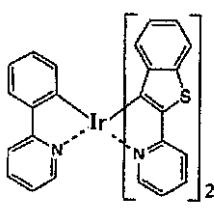
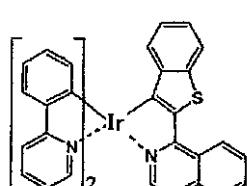
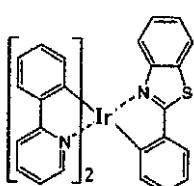
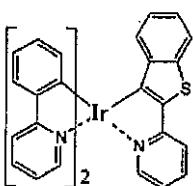
【化39】



10



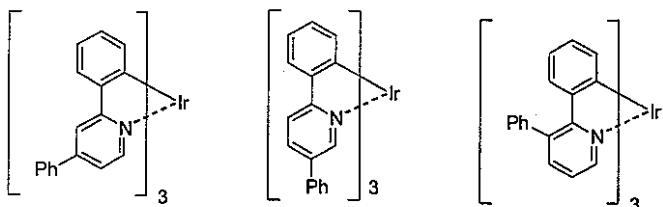
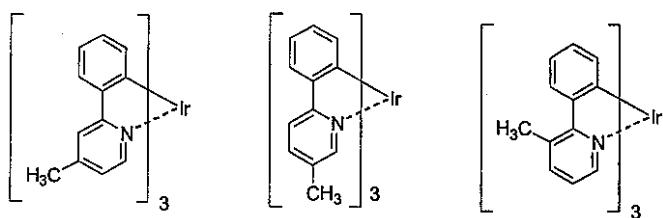
20



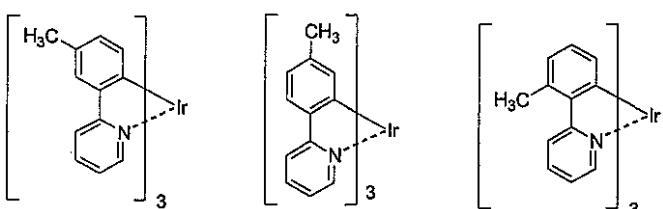
30

【0099】

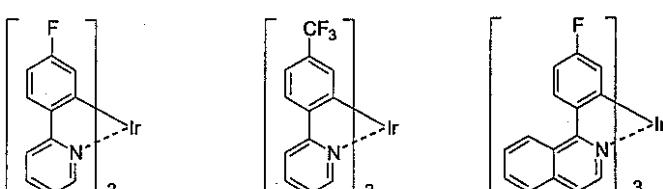
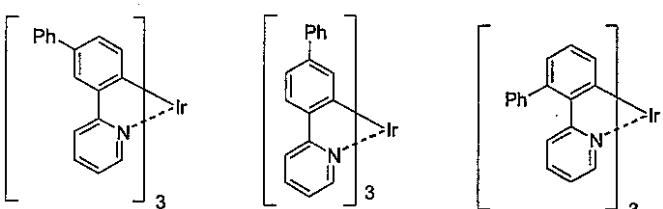
【化40】



10



20



30

【0100】

さらに、上記式(9)、(9a)、(9b)、(9c)で表される有機金属錯体の中でも、特に、配位子L及び/又はL'をして2-アリールピリジン系配位子、即ち、2-アリールピリジン、これに任意の置換基が結合したもの、及び、これに任意の基が縮合してなるものを有する化合物が好ましい。

40

【0101】

次に、式(10)で表わされる化合物について説明する。

式(10)中、M^dは金属を表わし、具体例としては、周期表7ないし11族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。中でも好ましくは、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、白金または金が挙げられ、特に好ましくは、白金、パラジウム等の2価の金属が挙げられる。

40

【0102】

また、式(10)において、R⁹²及びR⁹³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコ

50

キシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わす。

【0103】

さらに、Tが炭素の場合、R⁹⁴及びR⁹⁵は、それぞれ独立に、R⁹²及びR⁹³と同様の例示物で表わされる置換基を表わす。また、Tが窒素の場合はR⁹⁴及びR⁹⁵は無い。

また、R⁹²～R⁹⁵はさらに置換基を有していてもよい。さらに有していてもよい置換基に制限はなく、任意の基を置換基とすることができる。

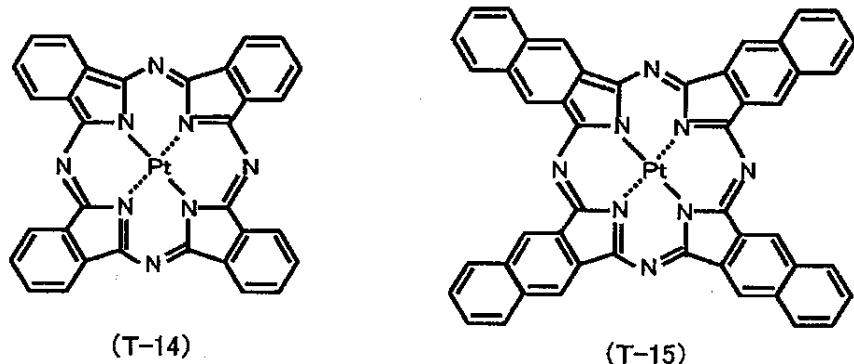
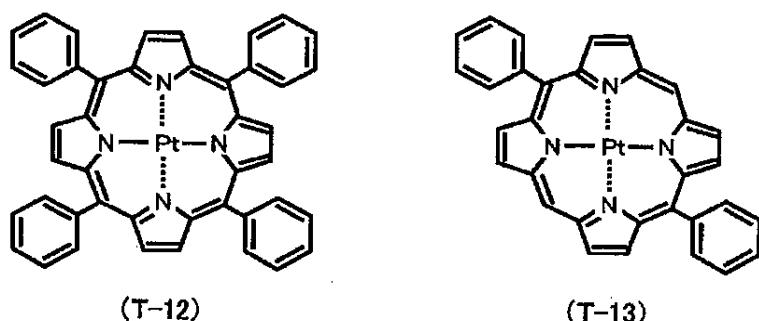
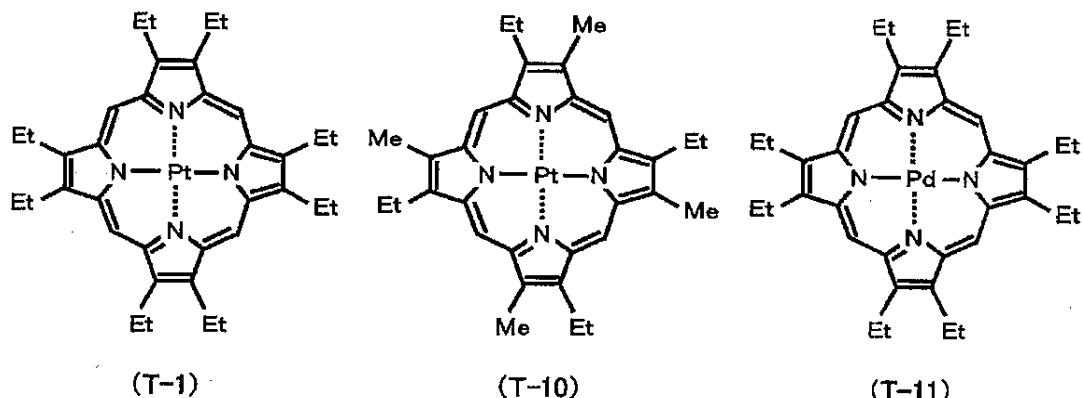
さらに、R⁹²～R⁹⁵は互いに連結して環を形成してもよい。

【0104】

式(10)で表わされる有機金属錯体の具体例(T-1, T-10～T-15)を以下に示す。ただし、ドーパントは、下記の例示物に限定されるものではない。また、Meはメチル基を表わし、Etはエチル基を表わす。

【0105】

【化41】



【0106】

10

20

30

40

50

発光層 5 の膜厚は、通常 3 nm 以上、好ましくは 5 nm 以上であり、また通常 200 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

発光層 5 も正孔輸送層 4 と同様の方法で形成することができる。

【0107】

(陰極)

陰極 8 は、発光層 5 に電子を注入する役割を果たす。陰極 8 として用いられる材料は、前記陽極 2 に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、セシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、アルミニウム - リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。10

【0108】

陰極 8 の膜厚は通常、陽極 2 と同様である。

低仕事関数金属から成る陰極 8 を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

更に、陰極 8 と発光層 5 又は後述の電子輸送層 7 との界面に LiF、MgF₂、Li₂O 等の極薄絶縁膜 (0.1 ~ 5 nm) を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である (App1. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。20

【0109】

(電子輸送層)

素子の発光効率を更に向上させることを目的として、図 2 に示すように、発光層 5 と陰極 8 の間に電子輸送層 7 が設けられることが好ましい。電子輸送層 7 は、電界を与えられた電極間において陰極 8 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送することができる化合物より形成される。

このような条件を満たす材料としては、8 - ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体 (特開昭59-194393号公報)、10 - ヒドロキシベンゾ [h] キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3 - 又は 5 - ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン (米国特許第5,645,948号)、キノキサリン化合物 (特開平6-207169号公報)、フェナントロリン誘導体 (特開平5-331459号公報)、2 - t - ブチル - 9,10 - N, N' - ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。30

【0110】

また、上述のような電子輸送材料に、アルカリ金属をドープする (特開平10-270171号公報、特開2002-100482号、特開2002-100478号などに記載) ことにより、電子輸送性が向上するため好ましい。40

電子輸送層 6 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 200 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

電子輸送層 7 は、正孔輸送層 4 と同様にして塗布法或いは真空蒸着法により発光層 5 上に積層することにより形成されるが、通常は、真空蒸着法が用いられる。

【0111】

(正孔阻止層)

図 3 に示す素子において、正孔阻止層 6 は発光層 5 の上に、発光層 5 と電子輸送層 7 の界面に接するように積層される。

正孔阻止層 6 は、正孔輸送層 4 から移動してくる正孔が発光層を通り過ぎるのを阻止することができ、かつ、陰極 8 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送するこ50

とができる化合物より形成されることが好ましい。従って、正孔阻止層6を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いことが必要とされる。正孔阻止層6は正孔と電子を発光層5内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

このような条件を満たす正孔阻止材料としては、公知の材料が使用できる。

【0112】

(正孔注入層)

正孔注入の効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極2への付着力を改善させる目的で、図4に示すように、正孔輸送層4と陽極2との間に正孔注入層3を挿入することも行われている。正孔注入層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。

10

【0113】

正孔注入層3に用いられる材料に要求される条件としては、陽極2とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定であることが挙げられ、融点およびガラス転移温度が高く、融点としては300以上、ガラス転移温度としては100以上であることが好ましい。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極2からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0114】

この目的のために、正孔注入層3の材料として、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、ヒドラゾン化合物、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体、p-(9-アントリル)-N,N'-ジ-p-トリルアニリン、ポリチエニレンビニレンやポリ-p-フェニレンビニレン、ポリアニリン（Appl.Phys.Lett.,64巻、1245頁、1994年）、ポリチオフェン（OpticalMaterials,9巻、125頁、1998年）、スターバスト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（Synth.Met.,91巻、73頁、1997年）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（J.Phys.D,29巻、2750頁、1996年）が報告されている。

20

【0115】

上記正孔注入層3の材料としては、低分子・高分子いずれの化合物を用いることも可能である。

正孔注入層3も、正孔輸送層4と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。

30

以上の様にして形成される正孔注入層3の膜厚は、低分子化合物を用いて形成される場合、下限は通常3nm、好ましくは10nm程度であり、上限は通常100nm、好ましくは50nm程度である。

【0116】

正孔注入層3の材料として、高分子化合物を用いる場合は、例えば、前記高分子化合物や電子受容性化合物、更に必要により正孔のトラップとならない、バインダー樹脂やレベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調製し、スプレー法、印刷法、スピンドル法、ディップコート法、ダイコート法などの通常のコーティング法や、インクジェット法等により陽極2上に塗布し、乾燥することにより正孔注入層3を薄膜形成することができる。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は該層中の含有量が多いと正孔移動度を低下させる虞があるので、少ない方が望ましく、正孔注入層3中の含有量で50重量%以下が好ましい。

40

【0117】

また、フィルム、支持基板、ロール等の媒体に、前述の薄膜形成方法によって予め薄膜を形成しておき、媒体上の薄膜を、陽極2上に熱転写又は圧力転写することにより、薄膜形成することもできる。

以上のようにして、高分子化合物を用いて形成される正孔注入層3の膜厚の下限は通常5nm、好ましくは10nm程度であり、上限は通常1000nm、好ましくは500n

50

m程度である。

【0118】

(層構成)

本発明の有機電界発光素子は、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極8、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2～4の何れかに示した前記各層構成と逆の順に積層することも可能である。また、図1～4のいずれの層構成においても、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上述以外の任意の層を有していてもよく、また上記複数の層の機能を併有する層を設けることにより、層構成を簡略化する等、適宜変形を加えることが可能である。

10

【0119】

或いはまた、トップエミッション構造や陰極・陽極共に透明電極を用いて透過型とすること、更には、図1に示す層構成を複数段重ねた構造(発光ユニットを複数積層させた構造)とすることも可能である。その際には段間(発光ユニット間)の界面層(陽極がITO、陰極がAlの場合はその2層)の代わりに、例えばV₂O₅等を電荷発生層(CGL)として用いると段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。

【0120】

本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

20

【実施例】

【0121】

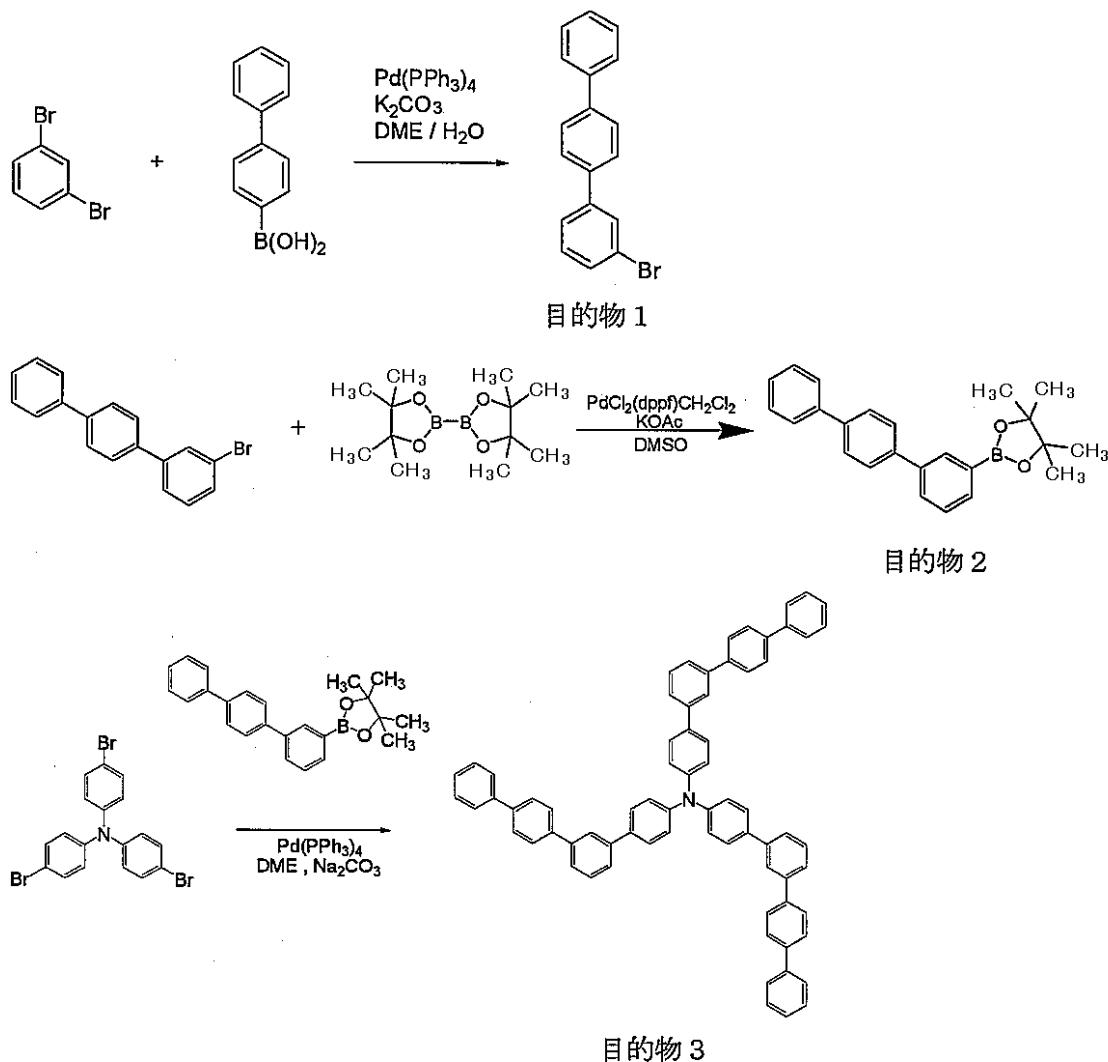
本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

0072

(合成例1)目的物1～3の合成

【0122】

【化42】



【0123】

窒素雰囲気下、1,3-ジブロモベンゼン(23g)、4-ビフェニルボロン酸(21g)、炭酸カリウム(40.6g)、テトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム(2.0g)、ジメトキシエタン(294ml)、水(147ml)の混合物を、加熱還流下、6時間攪拌した。得られた反応混合物をろ過、エタノールおよび水による振りかけ洗浄して、目的物1を含む粗精製物37gを得た。この粗精製物からクロロホルムによる抽出および再結晶により、目的物1を精製した。

窒素気流中、目的物1(7g)、ビス(ピナコラートジボロン)(6.90g)、酢酸カリウム(7.55g)、DMSO(200ml)を、60℃に加熱下、15分間攪拌し、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタン錯体(0.555g)を加え、80℃に加熱下、8時間攪拌した。室温まで放冷した後、反応液に水(250ml)、トルエン(500ml)を加え、攪拌した。水層をトルエンで再抽出した後、有機層を合わせ、飽和食塩水で5回洗浄した後、硫酸マグネシウム及び活性白土を加えた。硫酸マグネシウム及び活性白土を濾別し、トルエンを減圧留去した。析出した固形分を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、目的物2(6.6g)を得た。

窒素気流中、目的物2(7.32g)、トリス(4-ブロモフェニル)アミン(3g)、ジメトキシエタン(120ml)の混合物に、テトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム(0.718g)、2M炭酸ナトリウム水溶液(60ml)を順次投入し、加熱還流下、4時間攪拌した。室温まで放冷した後、析出した沈殿を濾別し、炭酸水素ナ

トリウム水溶液で2回、メタノールで1回振りかけ洗浄した。残渣をN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中で1回、メタノール溶媒中で1回ずつ加熱還流下で懸濁洗浄後、乾燥し、目的物3の粗精製物3.43gを得た。窒素気流中、目的物3の粗精製物(3.43g)、目的物2(2.08g)、ジメトキシエタン(120ml)の混合物に、テトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム(0.337g)、2M炭酸ナトリウム水溶液(60ml)を順次投入し、加熱還流下、9.5時間攪拌した。室温まで放冷した後、析出した沈殿を濾別し、水で振りかけ洗浄した。得られた残渣に活性白土を加えた後、加熱環流条件で、アニソール(600ml)を用いて抽出、ろ過し、濾液をメタノールに投入することで結晶を析出させ、得られた結晶を、アニソールからの再結晶および減圧下での昇華精製で精製し、目的物3(0.614g)を得た。

10

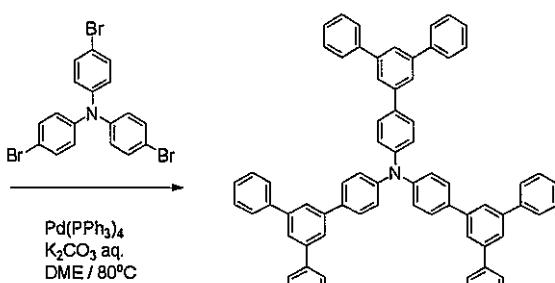
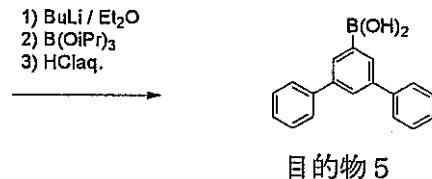
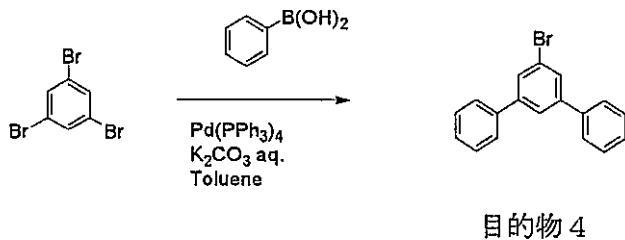
DEI-MS($m/z=929(M^+)$)により、目的物3であることを確認した。

このものの気化温度は567、融点は290、ガラス転移温度は127であった。

(合成例2) 目的物4~6の合成

【0124】

【化43】



【0125】

窒素気流中、1,3,5-トリプロモベンゼン(25.18g)、フェニルボロン酸(21.46g)、トルエン(310ml)の混合物に、テトラキス(トリフェニルfosfin)パラジウム(2.773g)、炭酸カリウム(33.17g)を水(100g)に溶解させた水溶液を順次投入し、加熱還流下、9.5時間攪拌した。得られた溶液から有機層を分取し、有機層を食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウム、活性白土を加えて、攪拌後、濾過、濃縮して得られた残留物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物4(14.28g)を得た。

窒素気流中、目的物4(9.28g)、無水ジエチルエーテル(75ml)、無水トルエン(50ml)の混合溶液に、-40~-20条件下で、1.6Mノルマルブチルリ

20

30

40

50

チウム - ノルマルヘキサン溶液を 10 分間かけて滴下した。そのまま 1 時間攪拌後、-70まで冷却してから、ホウ酸トリイソプロピル (20.8 ml) を 30 分間かけて滴下し、そのまま 40 分間攪拌した。これを 2 時間かけて室温に戻してから、1 N 塩酸水溶液 (65 ml) を加え、1 時間攪拌した。得られた溶液にトルエンと飽和食塩水を加えて、分液し、有機層を食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮後、ヘキサン - トルエンからの再結晶で精製し、目的物 5 (6.14 g) を得た。

【0126】

窒素気流中、トリス (4-ブロモフェニル) アミン (2.41 g)、目的物 5 (4.94 g)、ジメトキシエタン (150 ml) の混合物に、テトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (0.52 g)、2 M 炭酸カリウム水溶液 (30 g) を順次投入し、加熱還流下、6.2 時間攪拌した。得られた溶液にエタノールおよび水を加えて、析出した沈殿をろ過、エタノールで洗浄し、得られた固体分をクロロホルム (250 ml × 2 回) で抽出処理し、抽出液を濃縮して得られた固体分を、トルエン中、加熱還流下で懸濁洗浄した。

さらに N, N-ジメチルホルムアミド (200 ml) 中で、加熱還流下で懸濁洗浄後、減圧下で昇華精製することにより、目的物 6 (0.83 g) を得た。

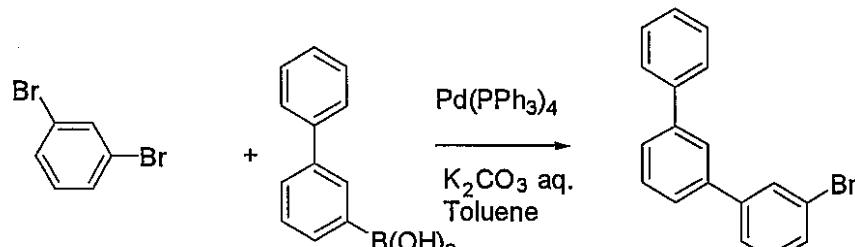
DEI-MS $m/z = 929(M^+)$

このもののガラス転移温度は検出されず、融点は 346、気化温度は 557 であった。

(合成例 3) 目的物 7 ~ 9

【0127】

【化44】



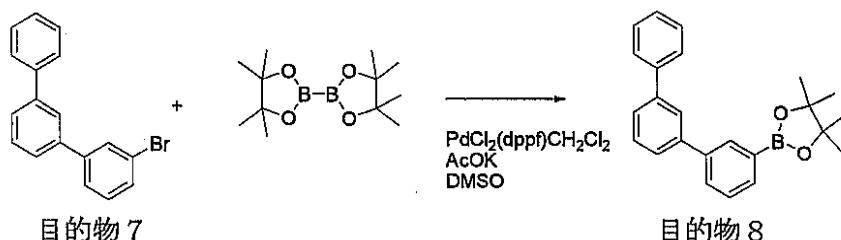
目的物 7

【0128】

窒素雰囲気下、1,3-ジブロモベンゼン (14.45g)、3-ヒドロキシエニルホーロン酸 (10g)、炭酸カリウム (19.0g) テトラキス (トリフェニルフォスフィン) パラジウム (0.9g)、トルエン (120ml)、水 (60ml) の混合物を、加熱還流下、6 時間攪拌した。得られた反応混合物の有機層と水層を分離し、有機層を洗浄、濃縮後、カラムクロマトグラフィーにて精製し、透明無色な液体として目的物 7 (8.73g) を得た。

【0129】

【化45】



目的物 7

目的物 8

【0130】

10

20

30

40

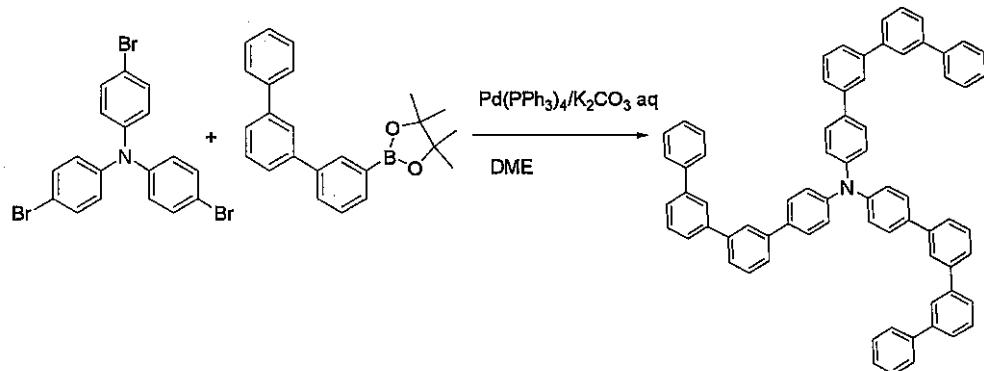
50

窒素気流中、目的物7(6.24g)、ヒス(ヒナコラートシホロン)(5.65g)、酢酸カリウム(6.75g)、DMSO(140mL)を、60に加熱下、[1,1-ヒス(シフェニルホスフィノ)フェロセン]シクロロハラシウム(II)シクロロメタン錯体(0.49g)を加え、80に加熱下、8時間攪拌した。室温まで冷却した後、反応液に水(100mL)、トルエン(200mL)を加え、攪拌した。水層をトルエンで再抽出した後、有機層をあわせ飽和食塩水で2回洗浄した後、硫酸マグネシウム及び活性白土を加えた。それらを濾別し、トルエンを濃縮した。濃縮したoil状態の残留物に塩化メチレン5mL、メタノール20mLを加え、結晶化させ、白色結晶として析出した。メタノール(100mL)で加熱洗浄をし、目的物8

(4.3g)を得た。

【0131】

【化46】



目的物8

目的物9

【0132】

窒素気流中、上記より得られた目的物8(4g)、トリス(4-フロモフェニル)アミン(1.35g)をエチレンケリコールシメチルエーテル(84mL)に溶解し、テトラキス(トリフェニルfosfin)ハラシウム(0)(0.3g)、炭酸カリウム3.48gを水13mLに溶解した水溶液を系内に順次添加、加熱攪拌する。加熱還流下4時間反応し、室温に放冷した後有機層を濃縮した。水、クロロホルムを加え有機層を抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、さらにカラムクロマトグラフィーで精製、メタノールを添加し懸洗洗浄した。得られた結晶を乾燥後、減圧下での昇華精製で精製し、目的物9(1g)を得た。

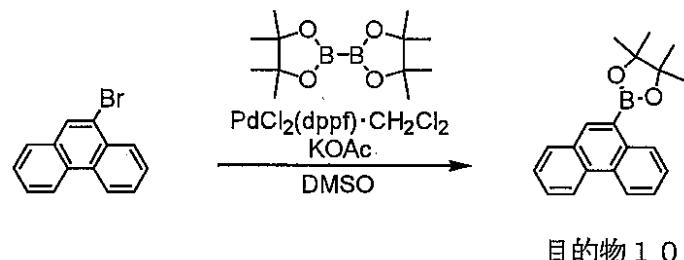
DEI-MS (m/z=929 (M+))により目的物9であることを確認した。

このものの気化温度は562、融点は225、ガラス転移温度は95であった。

(合成例4) 目的物10~12

【0133】

【化47】



目的物10

【0134】

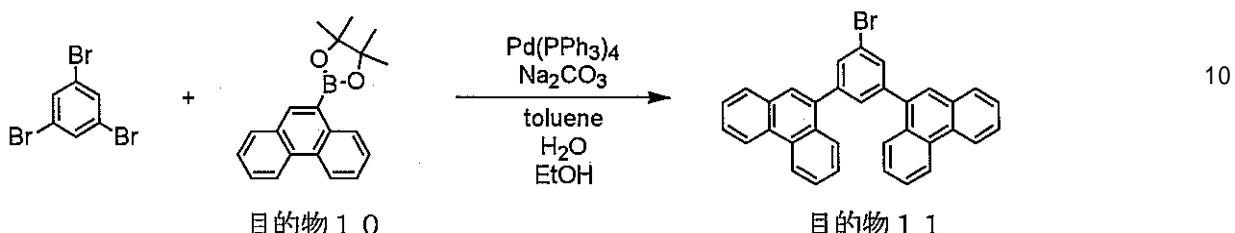
窒素気流中、9-ブロモフェナントレン(11.7g)、ヒス(ヒナコラートシホロン)(15.0g)、酢酸カリウム(17.9g)、DMSO(200mL)を、60に加熱下、[1,1-ヒス(シフェニルホスフィノ)フェロセン]シクロロハラシウム(II)シクロロメタン錯体

50

メタン錯体 (1.32g) を加え、80℃に加熱下、5.5時間攪拌した。室温まで冷却した後、反応液に水 (300ml)、トルエン (200ml) を加え、攪拌した。水層をトルエン (200ml×2) で再抽出し、有機層をあわせ飽和食塩水で2回洗浄した後、硫酸マグネシウム及び活性白土を加えた。それらを濾別し、トルエンを減圧留去した後、塩化メチレン5ml、メタノール20mlを加え、析出した白色結晶を濾取し、目的物 1.0 (11.9g) を得た。

〔 0 1 3 5 〕

【化 4 8】

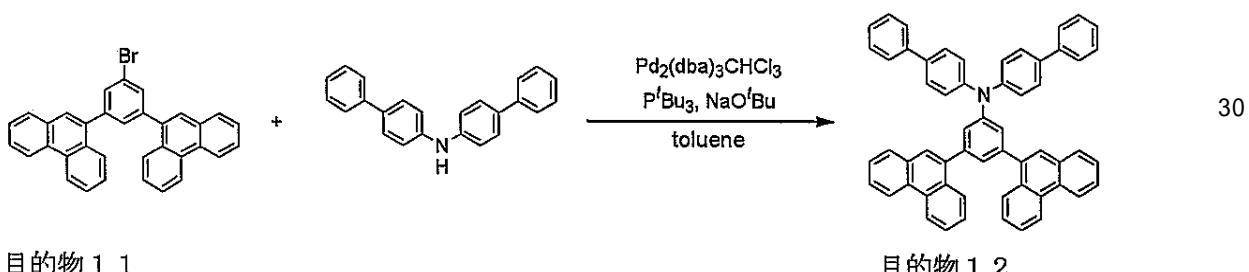


〔 0 1 3 6 〕

窒素気流中、上記より得られた目的物10(6.00g)、1,3,5-トリブロモベンゼン(2.86g)をトルエン(120ml)に溶解し、炭酸ナトリウム(4.81g)を水50mlに溶解した水溶液、エタノール(10ml)、テトラキス(トリフェニルfosfin)パラシウム(0)(0.210g)を系内に順次添加し、加熱還流下、8.5時間攪拌した。室温に放冷した後、水層をトルエン(100ml×2)で抽出し、有機層をあわせ、硫酸マグネシウム及び活性白土を加えた。それらを濾別し、トルエンを減圧留去した後、クロロホルム/エタノールで再沈殿することにより、結晶を得た。さらに、カラムクロマトグラフィーで精製後、エタノールで懸濁洗浄することにより、白色結晶として、目的物11(1.56g)を得た。

【 0 1 3 7 】

【化 4 9】



〔 0 1 3 8 〕

窒素気流中、目的物 1-1 (1.50g)、ビス(4-ビフェニル)アミン (0.945g)、tert-ブトキシナトリウム (0.678g)、およびトルエン (30mL) の溶液に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (0.030g)、トリ-tert-ブチルホスフィン (0.048g)、およびトルエン (3mL) を窒素雰囲気下、60 °C で 15 分間攪拌して調製した溶液を加えて、加熱還流下、8 時間攪拌した。放冷後、クロロホルム (100mL) 活性白土およびクロロホルム (100mL) を加え、15 分間攪拌した。不溶物を濾別、濾液を濃縮し、塩化メチレン / メタノールで再沈殿することにより、結晶を得た。さらに、カラムクロマトク[®] ラフィーで精製後、塩化メチレン / メタノールで再沈殿し、減圧下で昇華精製することにより、目的物 1-2 (1.50g) を得た。

DEI-MS ($m/z=749$ (M^+)) により目的物 12 であることを確認した。このものの気化温度は523 $^{\circ}\text{C}$ 、融点は検出されず、ガラス転移温度は138 $^{\circ}\text{C}$ であった。

[0 1 3 9]

(実施例 1)

図 5 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

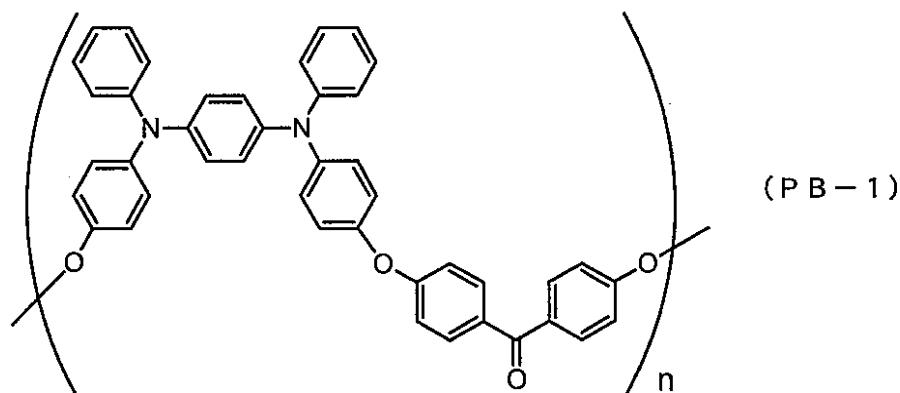
ガラス基板1の上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜2を150nm堆積したもの(スパッター成膜品;シート抵抗15Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素プローブで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0140】

正孔注入層3の材料として、下記に示す構造式の芳香族アミノ基を有する非共役系高分子化合物(PB-1)

【0141】

【化50】



10

20

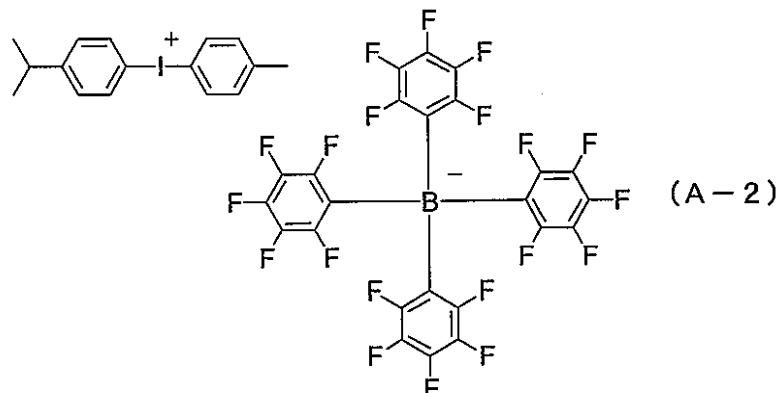
重量平均分子量 : 29400

数平均分子量 : 12600

を電子受容性化合物(A-2)

【0142】

【化51】



30

【0143】

と共に以下の条件でスピンコートした。

スピンコート条件

溶媒 安息香酸エチル

塗布液濃度 2[wt%]

PB-1 : A-2 10 : 2

スピナ回転数 1500[rpm]

スピナ回転時間 30[秒]

乾燥条件 230[℃] 15[分]

上記のスピンコートにより膜厚30nmの均一な薄膜が形成された。

【0144】

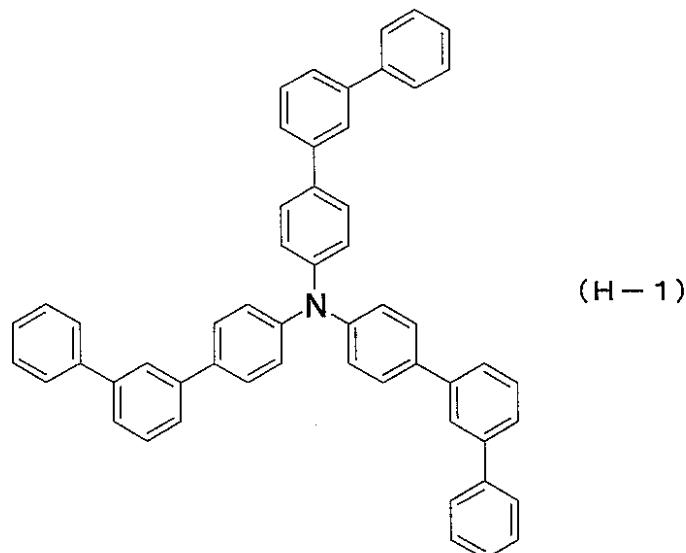
40

50

次に正孔注入層を成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が約 2.0×10^{-5} Pa以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックるつぼに入れた、下記に示すモノアミン化合物（アリールアミン化合物）（H-1）

【0145】

【化52】



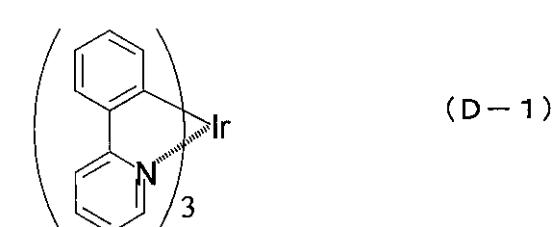
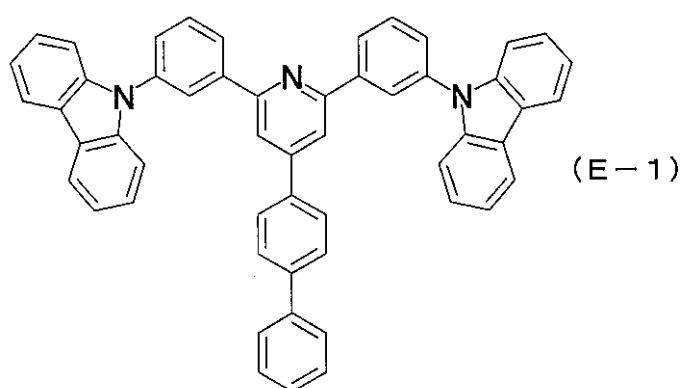
【0146】

をるつぼの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度 2.0×10^{-5} Pa、蒸着速度は0.12nm/秒で膜厚40nmの正孔輸送層4を得た。

引続き、発光層5の主成分（ホスト材料）として下記に示す（E-1）を、副成分（ドーパント）として有機イリジウム錯体（D-1）を、別々のセラミックるつぼに設置し、2元同時蒸着法により成膜を行った。

【0147】

【化53】



【0148】

（E-1）のるつぼ温度は327~328、蒸着速度は0.09nm/秒に、化合物（D-1）のるつぼ温度は250~250にそれぞれ制御し、膜厚30nmで化合物（D-1）が6重量%

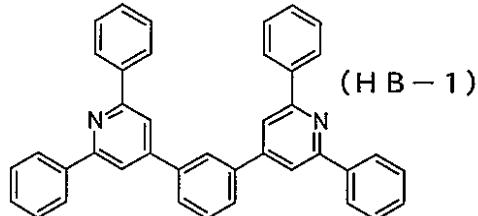
含有された発光層5を正孔輸送層4の上に積層した。蒸着時の真空度は 2.7×10^{-5} Paであった。

【0149】

さらに、正孔阻止層6として下記に示す化合物(HB-1)

【0150】

【化54】



10

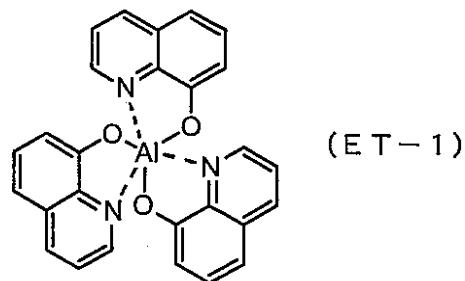
【0151】

をるつぼ温度を239~243として、蒸着速度0.1nm/秒で5nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は 2.6×10^{-5} Paであった。

正孔阻止層6の上に、電子輸送層7として下記に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(ET-1)

【0152】

【化55】



20

【0153】

を同様にして蒸着した。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は307~309の範囲で制御し、蒸着時の真空度は 2.7×10^{-5} Pa、蒸着速度は0.1nm/秒で膜厚は30nmとした。

30

【0154】

上記の正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が 2.0×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。陰極8として、先ず、フッ化リチウム(LiF)をモリブデンポートを用いて、蒸着速度0.01nm/秒、真空度 2.2×10^{-4} Paで、0.5nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンポートにより加熱して、蒸着速度0.4nm/秒、真空度 7.4×10^{-6} Paで膜厚80nmのアルミニウム層を形成して陰極8を完成させた。以上の2層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

40

【0155】

以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。素子の発光スペクトルの極大波長は514nmであり、有機イリジウム錯体(D-1)からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31, 0.62)であった。また、駆動時間は室温で、通電開始時の発光

50

輝度が5000cd/m²となる一定電流値で直流定電流を連続通電し、発光輝度が2500cd/m²となつたときの通電時間である。結果を表-1に示す。

尚、表中、L/L₀は、駆動初期における輝度(L₀)に対する相対輝度を表す。

【0156】

(実施例2)

図4に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。正孔阻止層6を積層しなかつた以外は実施例1と同様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は514nmであり、有機イリジウム錯体(D-1)からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31,0.62)であった。また、駆動時間は室温で、通電開始時の発光輝度が5000cd/m²となる一定電流値で直流定電流を連続通電し、発光輝度が4000cd/m²となつたときの通電時間である。結果を表-1に示す。

10

【0157】

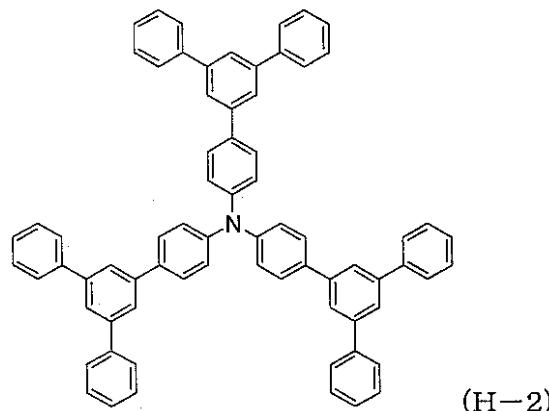
(実施例3)

図5に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。(H-1)の代わりに下記に示す(H-2)を用いた他は、実施例1と同様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は514nmであり、有機イリジウム錯体(D-1)からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31,0.62)であった。

20

【0158】

【化56】



【0159】

(実施例4)

図4に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。正孔阻止層6を積層しなかつた以外は実施例3と同様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は515nmであり、有機イリジウム錯体(D-1)からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31,0.62)であった。

40

【0160】

(実施例5)

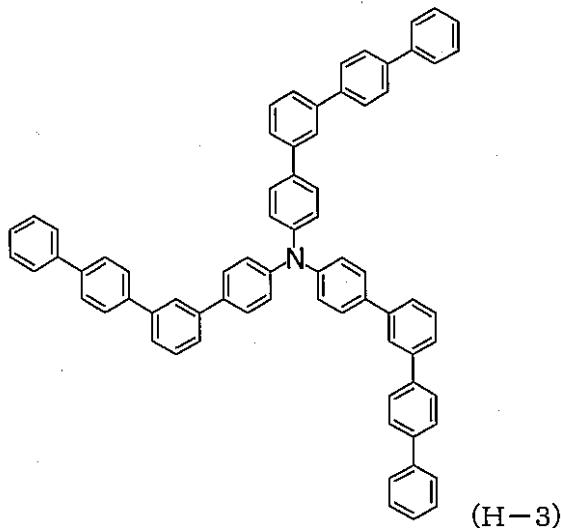
図5に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。(H-1)の代わりに下記に示す(H-3)を用いた他は、実施例1と同様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²で

50

の値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は513nmであり、有機イリジウム錯体（D-1）からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31,0.62)であった。

【0161】

【化57】



10

【0162】

20

（実施例6）

図4に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。正孔阻止層6を積層しなかった以外は実施例5と同様にして、2mm×2mmの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は515nmであり、有機イリジウム錯体（D-1）からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31,0.62)であった。

【0163】

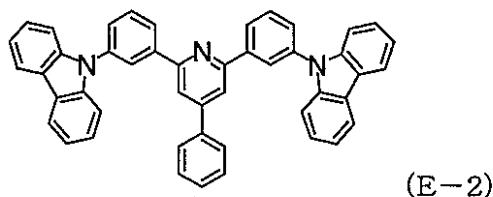
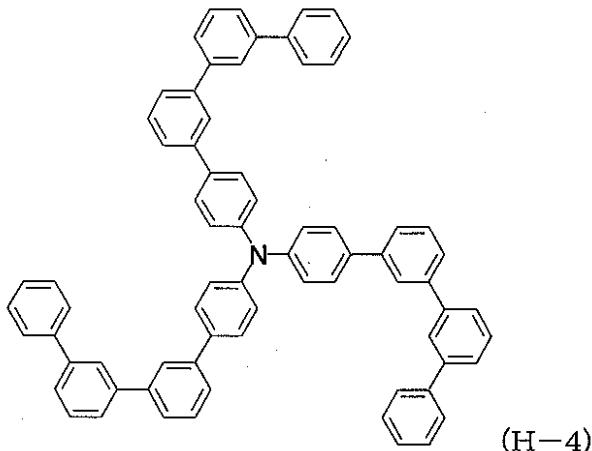
（実施例7）

図5に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。（H-1）の代わりに下記に示す（H-4）を用い、（E-1）の代わりに下記に示す（E-2）を用いた他は、実施例1と同様にして、2mm×2mmの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は513nmであり、有機イリジウム錯体（D-1）からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31,0.62)であった。

【0164】

30

【化 5 8】



【0165】

(実施例 8)

図4に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。正孔阻止層6を積層しなかった以外は実施例7と同様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は513nmであり、有機イリジウム錯体(D-1)からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31,0.62)であった。また、駆動時間は室温で、通電開始時の発光輝度が5000cd/m²となる一定電流値で直流定電流を連続通電し、発光輝度が2500cd/m²となつたときの通電時間である。

【0166】

(比較例 1)

図5に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。(H-1)の代わりに下記に示す(PPD)を用いた他は、実施例1と同様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は514nmであり、有機イリジウム錯体(D-1)からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31,0.62)であった。また、駆動時間は室温で、通電開始時の発光輝度が5000cd/m²となる一定電流値で直流定電流を連続通電し、発光輝度が2500cd/m²となつたときの通電時間である。

結果を表-1に示す。

【0167】

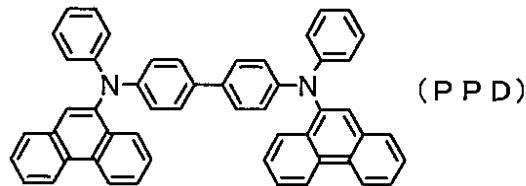
10

20

30

40

【化59】



【0168】

(比較例2)

図4に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。(H-1)の代わりに上記に示す(PPD)を用いた他は、実施例2と同様にして、2mm×2mmの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は514nmであり、有機イリジウム錯体(D-1)からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31,0.62)であった。また、駆動時間は室温で、通電開始時の発光輝度が5000cd/m²となる一定電流値で直流定電流を連続通電し、発光輝度が4000cd/m²となったときの通電時間である。結果を表-1に示す。

10

【0169】

(比較例3)

図5に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。(H-4)の代わりに上記のPPDを用いた他は、実施例7と同様にして、2mm×2mmの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は513nmであり、有機イリジウム錯体(D-1)からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.31,0.61)であった。

20

【0170】

(比較例4)

図4に示す構造を有する有機電界発光素子を作製した。(H-4)の代わりに上記の(PPD)を用いた他は、実施例8と同様にして、2mm×2mmの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。表-1において、最大発光輝度は電流密度0.25A/cm²での値、輝度/電流・電圧は輝度2500cd/m²での値を各々示す。発光スペクトルの極大波長は513nmであり、有機イリジウム錯体(D-1)からのものと同定された。色度はCIE(x,y)=(0.30,0.61)であった。また、駆動時間は室温で、通電開始時の発光輝度が5000cd/m²となる一定電流値で直流定電流を連続通電し、発光輝度が2500cd/m²となったときの通電時間である。

30

【0171】

以上、実施例1～8、比較例1～4の結果から、本発明の有機電界発光素子は長寿命、高輝度かつ高効率の有機電界発光素子であることがわかる。

【表1】

表-1

	発光開始電圧 [V]	最大発光輝度 [cd/m ²]	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V]	駆動時間[時間]	
					L/L ₀ =0.5	L/L ₀ =0.8
実施例1	3.1	81100	49.2	7.2	1764	—
実施例2	3.0	83700	51.5	6.3	—	225
実施例3	3.5	73932	51.4	8.3	—	—
実施例4	3.3	72322	51.2	7.3	—	—
実施例5	3.0	61104	42.8	7.2	—	—
実施例6	3.0	55284	33.1	6.6	—	—
実施例7	4.0	75634	50.0	8.4	—	—
実施例8	4.0	84290	53.6	7.6	994	—
比較例1	3.1	43580	28.9	7.0	423	—
比較例2	3.0	41120	26.3	6.1	—	118
比較例3	4.0	31440	21.7	8.2	—	—
比較例4	4.0	26760	16.9	7.3	528	—

【図面の簡単な説明】

【0172】

【図1】本発明の有機電界発光素子の実施形態の一例を示した模式的断面図。

【図2】本発明の有機電界発光素子の実施形態の一例を示した模式的断面図。

【図3】本発明の有機電界発光素子の実施形態の一例を示した模式的断面図。

【図4】本発明の有機電界発光素子の実施形態の一例を示した模式的断面図。

【図5】本発明の有機電界発光素子の実施形態の一例を示した模式的断面図。

【符号の説明】

【0173】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

10

20

30

40

【図1】

陰極 8
発光層 5
正孔輸送層 4
陽極 2
基板 1

【図2】

陰極 8
電子輸送層 7
発光層 5
正孔輸送層 4
陽極 2
基板 1

【図3】

陰極 8
電子輸送層 7
正孔阻止層 6
発光層 5
正孔輸送層 4
陽極 2
基板 1

【図4】

陰極 8
電子輸送層 7
発光層 5
正孔輸送層 4
正孔注入層 3
陽極 2
基板 1

【図5】

陰極 8
電子輸送層 7
正孔阻止層 6
発光層 5
正孔輸送層 4
正孔注入層 3
陽極 2
基板 1

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 昌子

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72)発明者 緒方 朋行

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 越河 勉

(56)参考文献 國際公開第2004/066685 (WO, A1)

特開2001-316338 (JP, A)

特開平03-249759 (JP, A)

特開平03-118548 (JP, A)

特開平03-101739 (JP, A)

特開平02-178667 (JP, A)

特許第4869988 (JP, B2)

米国特許第04869988 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

C07C 211/54

C09K 11/06

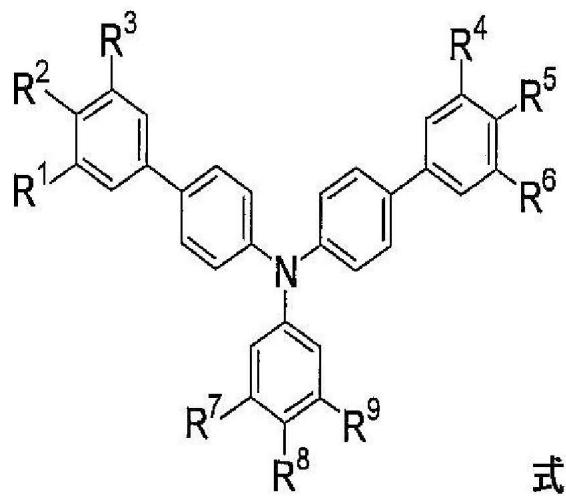
G03G 5/06

CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	单胺化合物，电荷传输材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP5261887B2	公开(公告)日	2013-08-14
申请号	JP2006124450	申请日	2006-04-27
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	矢部昌義 畠野真代 飯田宏一朗 竹内昌子 緒方朋行		
发明人	矢部 昌義 畠野 真代 飯田 宏一朗 竹内 昌子 緒方 朋行		
IPC分类号	H01L51/50 G03G5/06 C09K11/06 C07C211/54		
CPC分类号	H01L51/0059 C07C211/54 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1092 C09K2211/185 C09K2211/186 H01L51/0035 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/008 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/0095 H01L51/50 H01L51/5016 H01L51/5048 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B G03G5/06.312 C09K11/06.690 C07C211/54.CSP		
F-TERM分类号	2H068/AA20 2H068/BA12 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC22 3K107/CC24 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/FF05 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB91		
优先权	2005143569 2005-05-17 JP		
其他公开文献	JP2006352088A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(有纠正) 本发明的一个目的是提供一种具有长寿命，高亮度和高效率的有机电致发光器件。一种有机电致发光器件，包括在基板上的阳极，空穴传输层，有机发光层和阴极，其中有机发光层包含吡啶环，吡嗪环或三嗪环作为部分结构。1.一种有机电致发光元件，其特征在于，含有化合物，在空穴传输层中含有下述式(I)所示的单胺化合物。[所选图]无



式(I)