

(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2005-203293

(P2005-203293A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl.⁷

H05B 33/14

C09K 11/06

F I

H05B 33/14

C09K 11/06

B

660

テーマコード (参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2004-10178 (P2004-10178)

(22) 出願日 平成16年1月19日 (2004.1.19)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝五丁目33番8号

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

(72) 発明者 塩谷 武

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

一内

(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

一内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料及び有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 電子吸引性基を有する燐光ドーパント材料を用いた発光材料を使用する有機電界発光素子において、長駆動寿命化を課題とする。

【解決手段】 ホスト材料および電子吸引性基を有する燐光ドーパント材料からなる発光材料であって、該ホスト材料の最低空軌道(LUMO)準位が該ドーパント材料のLUMO準位より低く、かつ該ホスト材料の最高占有軌道(HOMO)準位が該ドーパント材料のHOMO準位より低いことを特徴とする、発光材料、および該発光材料を使用した有機電界発光素子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホスト材料および電子吸引性基を有する燐光ドーパント材料からなる発光材料であって、該ホスト材料の最低空軌道（以下、LUMOと略す）準位が該ドーパント材料のLUMO準位より低く、かつ該ホスト材料の最高占有軌道（以下、HOMOと略す）準位が該ドーパント材料のHOMO準位より低いことを特徴とする、発光材料。

【請求項 2】

前記ドーパント材料の有する電子吸引性基が、ハロゲン原子である請求項 1 に記載の発光材料。

【請求項 3】

前記ハロゲン原子が、フッ素原子である請求項 2 に記載の発光材料。

10

【請求項 4】

前記ドーパント材料の発光極大波長が、500nm以下であることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の発光材料。

【請求項 5】

前記ホスト材料が、下記一般式（I）で表されることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の発光材料。

【化 1】



20

（式中、Arは、置換基を有していてもよい、任意の芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基を表す。nは1～10の整数を表す。Zは、直接結合またはn価の連結基を表す。但し、n=1の場合、ZはArに結合する任意の置換基或いは水素原子を表す。またn=2の場合、1分子中に含まれる複数のArは、各々同一であっても異なってもよい。）

【請求項 6】

上記一般式（I）で表されるホスト材料が、カルバゾール系化合物である請求項 5 に記載の発光材料。

【請求項 7】

上記一般式（I）で表されるホスト材料が、フェニルピリジン系化合物である請求項 5 に記載の発光材料。

30

【請求項 8】

基板上に、陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた発光層を有する有機電界発光素子であって、該発光層が請求項 1 から 7 のいずれかに記載の発光材料を含有する有機電界発光素子。

【請求項 9】

陰極と発光層の間に、正孔阻止層および/または電子輸送層を有することを特徴とする請求項 8 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】

陽極と発光層の間に、正孔輸送層を有することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の有機電界発光素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な発光材料およびそれを用いた有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは長駆動寿命を達成するための発光材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、薄膜型の電界発光（EL）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EL素子の開発が行われるようになってきている。また、有機EL素子の

50

発光効率を上げる試みとして、蛍光（一重項励起子による発光）ではなく燐光（三重項励起子による発光）を用いることが検討されている。燐光を用いると、蛍光を用いた素子と比べて、3倍程度の効率が向上すると考えられており、ユーロピウム錯体、白金錯体等を使用することが報告されている。

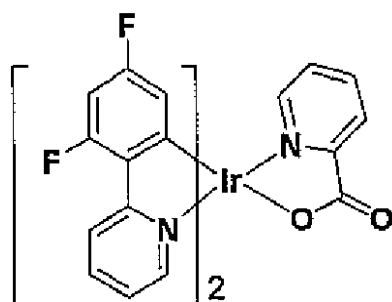
【0003】

非特許文献1では、以下に示す、電子吸引性基（フッ素原子）を有するイリジウム錯体（T-1）をドーパント材料として、カルバゾール化合物をホスト材料として使用することにより、青色発光を示す素子となることが報告されている。しかしながら、該ドーパント材料は、還元反応の際、フッ素原子が脱離することによる分解反応を伴う。従って、還元（すなわち電子）に対する耐久性に乏しいことから、通電駆動に対して不安定であるため、これを使用した発光層は、駆動寿命に関して極めて不利であるという問題点があった。

10

【0004】

【化1】



(T-1)

20

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 79巻, 2082頁, 2001年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、電子吸引性基を有する燐光ドーパント材料を用いた発光材料を使用する有機電界発光素子において、長駆動寿命化を課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、鋭意検討した結果、ホスト材料の最低空軌道（以下、LUMOと略す）準位が該ドーパント材料のLUMO準位より低く、かつ該ホスト材料の最高占有軌道（以下、HOMOと略す）準位が該ドーパント材料のHOMO準位より低い、発光材料を使用することにより、上記課題が解決できることがわかり本発明に到達した。

電子吸引性基を有するドーパント材料は、電子吸引性基の導入により、電子吸引性基を有しないドーパント材料と比較し、HOMO準位およびLUMO準位がともに低い方向へとシフトする。

40

【0007】

そのため、発光層として、従来のホスト材料 - 電子吸引性基を有するドーパント材料の組み合わせで素子を作成した場合、ホスト材料のHOMO準位はドーパント材料のHOMO準位より高く、またホスト材料のLUMO準位はドーパント材料のLUMO準位より高いという組み合わせとなる。

このような組み合わせで作成した素子を発光させる場合、発光層に注入された正孔はホスト材料によって輸送され、また発光層に注入された電子はドーパント材料によって輸送されることとなる。しかし、前述したとおり、電子吸引性基を有するドーパント材料は電子に対する耐久性に乏しいため、駆動寿命が短くなってしまうと考えられる。

50

【 0 0 0 8 】

従って、ホスト材料とドーパント材料のHOMO準位、LUMO準位をそれぞれ、最適化することにより、上記、ドーパント材料が電子を輸送しなければならないという問題を改善できると考えられた。通常、有機電界発光素子の場合、ホスト材料とドーパント材料のHOMO準位、LUMO準位の関係は、ホスト材料のLUMO準位がドーパント材料のLUMO準位より高く、かつホスト材料のHOMO準位がドーパント材料のHOMO準位より低いことが好ましいとされていた（特許第2814435号）。しかしながら、本発明者らは敢えて、ホスト材料とドーパント材料のHOMO準位、LUMO準位の関係を、上記の様に規定することにより、電子吸引性基を有するドーパント材料を使用した発光材料の長駆動寿命化を達成することができた。

10

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、ホスト材料および電子吸引性基を有する燐光ドーパント材料からなる発光材料であって、該ホスト材料のLUMO準位が該ドーパント材料のLUMO準位より低く、かつ該ホスト材料のHOMO準位が該ドーパント材料のHOMO準位より低いことを特徴とする、発光材料、及び該発光材料を用いた有機電界発光素子に存する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、電子吸引性基を有する燐光ドーパント材料を用いた発光材料を使用した有機電界発光素子において、長駆動寿命化を達成することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

20

【 0 0 1 1 】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本発明は、ホスト材料および電子吸引性基を有する燐光ドーパント材料からなる発光材料であって、該ホスト材料の最低空軌道（以下、LUMOと略す）準位が該ドーパント材料のLUMO準位より低く、かつ該ホスト材料の最高占有軌道（以下、HOMOと略す）準位が該ドーパント材料のHOMO準位より低いことを特徴とする、発光材料である。

【 0 0 1 2 】

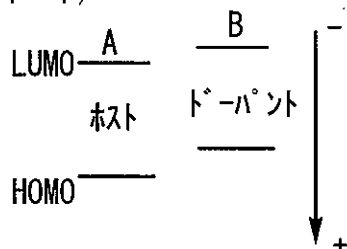
ホスト材料のLUMO準位が、ドーパント材料のLUMO準位より低く、かつホスト材料のHOMO準位がドーパント材料のHOMO準位より低いとは、表1-1に示す様な状態を意味する。すなわち、軌道準位Aが軌道準位Bより、正に大きい時、軌道準位Aは軌道準位Bより低いと定義する。

30

【 0 0 1 3 】

【 表 1 】

(表1-1)



40

【 0 0 1 4 】

駆動安定性に優れた有機電界発光素子を作成するには、ホスト材料のHOMO準位は、ドーパント材料のHOMO準位より0.05V以上低いことが好ましく、さらには0.1V以上低いことがより好ましい。また、ホスト材料のLUMO準位は、ドーパント材料のLUMO準位より0.05V以上低いことが好ましく、さらには0.1V以上低いことがより好ましい。

前記詳述のように、従来、有機電界発光素子の発光材料としては、表2-1のように、ホスト材料のLUMO準位がドーパント材料のLUMO準位より高く、かつホスト材料の

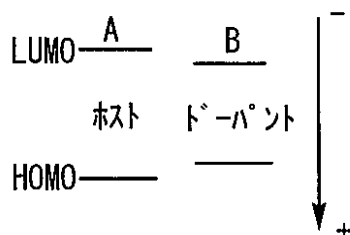
50

HOMO準位がドーパント材料のHOMO準位より低いことが好ましいとされていた。

【0015】

【表2】

(表2-1)



10

【0016】

しかしながら、本発明では、宿主材料のLUMO準位が、電子吸引性基を有するドーパント材料のLUMO準位より低く、かつ該宿主材料のHOMO準位が該ドーパント材料のHOMO準位より低い、発光材料を使用することにより、素子の長駆動寿命化を達成することができる。

すなわち、該発光材料を使用することにより、素子の発光層において、電子吸引性基を有する燐光ドーパント材料が正孔を輸送し、宿主材料が電子を運ぶという関係ができる。そのため、ホストの酸化による劣化或いはドーパントの還元による劣化を抑制することができ、素子を長駆動寿命化することができる。

20

【0017】

HOMO準位およびLUMO準位は、以下に述べるような電気化学測定によって測定することができる。なお、測定に用いられる支持電解質、溶媒および電極についてはこれらに限定されるわけではなく、同程度の測定が可能なものであればよい。

支持電解質として、過塩素酸テトラブチルアンモニウムやヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウム等を0.1mol/L程度含有させた有機溶媒に、測定対象材料を0.1~2mM程度溶解させ、作用電極としてグラッシーカーボン電極、対電極として白金電極、作用電極として電解酸化(還元)し、それらの電位をフェロセン等の基準物質の酸化還元電位と比較することにより、該材料の酸化(還元)電位が算出される。有機溶媒としてはアセトニトリル、塩化メチレン、およびテトラヒドロフランなど、材料を良く溶解させかつそれ自身が電解酸化(還元)されにくい、従って電位窓を広くとることができるものが用いられる。この手順により算出された酸化電位が該材料のHOMO準位、還元電位がLUMO準位にそれぞれ対応する。

30

【0018】

本発明の有機電界発光素子によれば、発光層を形成する宿主材料と燐光ドーパント材料を、それらのHOMO準位およびLUMO準位の関係が最適となるように選定することにより、駆動安定性に大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

本発明は、宿主材料のLUMO準位が、電子吸引性基を有する燐光ドーパント材料のLUMO準位より低く、かつ該宿主材料のHOMO準位が該ドーパント材料のHOMO準位より低いという関係を満たす、公知の宿主材料及びドーパント材料を使用すればよい。

40

【0019】

該宿主材料は、HOMO-LUMOバンドギャップが大きく、かつ該燐光ドーパント材料は、高い励起三重項エネルギー準位を有することが好ましい。とりわけ、本発明で使用される宿主材料は、組み合わせる用いられるドーパント材料に比べて、

HOMO-LUMOバンドギャップが同程度あるいはそれ以上大きく、

励起三重項エネルギー準位が同程度あるいはそれ以上高く、

還元電位が低く、かつ、還元可逆性が同程度あるいはそれ以上に優れた材料

50

であることが好ましい。

【0020】

ホスト材料として具体的には、上記観点から、下記一般式(I)で表される化合物が好ましい。

【0021】

【化2】



【0022】

式中、Arは、置換基を有していてもよい、任意の芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基を表す。nは1~10の整数を表す。Zは、直接結合またはn価の連結基を表す。但し、n=1の場合、ZはArに結合する任意の置換基或いは水素原子を表す。また、n=2の場合、1分子中に含まれる複数のArは、各々同一であっても異なってもよい。

上記、Zが、n価の連結基である場合、任意の連結基が適用可能であり、単独で、もしくは同一或いは異なる基同士を組み合わせ使用することができる。また、上記、Zが、置換基である場合も、任意の置換基が適用可能である。

【0023】

Zの具体例としては、以下のものが挙げられ、連結基の場合は、これらがn価の基となる。

ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、中でも好ましくはフッ素原子)、

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1~8、更に好ましくは炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基であり、たとえばメチル、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2~8、更に好ましくは炭素数2~4のアルケニル基であり、たとえばビニル、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2~8、更に好ましくは炭素数2~4のアルキニル基であり、たとえばエチニル、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7~15、更に好ましくは炭素数7~10のアラルキル基であり、たとえばベンジル基などが挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアミノ基(好ましくは、炭素数が0~36、より好ましくは0~20、特に好ましくは0~12のアミノ基であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ、チエニルアミノ、ジチエニルアミノ、ピリジルアミノ、ジピリジルアミノ等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12のアリーロキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェノキシカルボニル等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいヘテロ環オキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~21、より好ましくは炭素数2~15、特に好ましくは炭素数5~11のヘテロ環オキシカルボニルアミノ基であり、例えばチエニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。)

置換基を有していてもよいスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のスルホニルアミノ基であり、例

10

20

30

40

50

えはメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ、チオフェンスルホニルアミノ等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8のアルコキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシ等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアリーロキシ基(好ましくは炭素数6~10、より好ましくは6~8、特に好ましくは炭素数6のアリーロキシ基であり、例えばフェノキシ等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数2~8、特に好ましくは炭素数4~5のヘテロ環オキシ基であり、例えばチエニルオキシ、ピリジルオキシ等が挙げられる。)、

10

置換基を有していてもよいアシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のアシル基であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル、テノイル、ニコチノイル等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12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等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7のアリーロキシカルボニル基であり、例えばフェノキシカルボニルなどが挙げられる。)、

20

置換基を有していてもよいヘテロ環オキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数5~6のヘテロ環オキシカルボニル基であり、例えばチエニルオキシカルボニル、ピリジルオキシカルボニル等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12のアシルオキシ基であり、例えばアセトキシ、エチルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ、ピバロイルオキシ、テノイルオキシ、ニコチノイルオキシ等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいスルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12のスルファモイル基であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、チエニルスルファモイル等が挙げられる。)、

30

置換基を有していてもよいカルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のカルバモイル基であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。)、

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1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ブチルチオ等が挙げられる。)、

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6~26、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12のアリールチオ基であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。)、

40

置換基を有していてもよいヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1~25、より好ましくは炭素数2~19、特に好ましくは炭素数5~11のヘテロ環チオ基であり、チエニルチオ、ピリジルチオ等が挙げられる。)、

置換基を有していてもよいスルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のスルホニル基であり、例えばトシル、メシルなどが挙げられる。)、

置換基を有していてもよいスルフェニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のスルフェニル基であり、例えばメタ

50

ンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。)、

置換基を有していても良いウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のウレイド基であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。)、

置換基を有していても良いリン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12のリン酸アミド基であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。)、

ヒドロキシル基、

メルカプト基、

シアノ基、

スルホ基、

カルボキシル基、

ニトロ基、

ヒドロキサム酸基、

スルフィノ基、

ヒドラジノ基、

イミノ基、

【0024】

【化3】

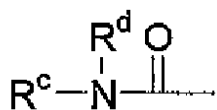


【0025】

(R^aは任意の置換基であり、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1~10、更に好ましくは炭素数1~6のアルキル基、アラルキル基、アリール基の何れかである。R^bは水素原子または任意の置換基であり、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1~10、更に好ましくは炭素数1~6のアルキル基、アラルキル基、アリール基の何れかである。)、

【0026】

【化4】



【0027】

(R^c、R^dは水素原子または任意の置換基であり、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6のアルキル基、アラルキル基、アリール基の何れかを表す)、

置換基を有していてもよいシリル基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6のトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)、

置換基を有していてもよいボリル基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6のジメチルボリル基などが挙げられる)、

置換基を有していてもよいホスフィノ基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6のジフェニルホスフィノ基などが挙げられる)、

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~14の芳香族炭化水素基、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、ペンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環など由来の6員環の単環或いは2~5縮合環由来

10

20

30

40

50

の基が挙げられる)、

【0028】

または置換基を有していてもよい、5または6員環の単環または2~3縮合環から成る芳香族複素環基(ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子などが挙げられ、好ましくは炭素数1~19、より好ましくは炭素数3~13の芳香族複素環基、フラン環、ベンゾフラン環、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、ピロール環、ピラゾール環、オキサゾール環、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、チエノチオフエン環、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、キナゾリノン環、アズレン環などの5または6員環の単環または2~4縮合環由来の基が挙げられる。)

10

などが挙げられる。

【0029】

中でも、Zは、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観点から、芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基であることが好ましい。

尚、上記各基は、上記のように置換基を有していても良く、他の基と縮合していてもよい。また、上記各基が有する置換基が2つ以上ある場合には、同一でも異なってもよく、また可能な場合には連結して環を形成してもよい。

20

【0030】

該置換基として好ましくは、アルキル基、芳香族炭化水素基、アシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ハロゲン原子、アリーロアミノ基、アルキルアミノ基、芳香族複素環基であり、より好ましくはアルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基であり、さらに好ましくはアルキル基、芳香族炭化水素基である。尚、これらの置換基の好ましい例示としては、上記、Zとして記載のものと同様である。

【0031】

上記、Zの分子量は、その置換基も含めて(Arは除いて)1000以下のものが好ましく、更に好ましくは500以下である。好ましい分子量の範囲とすることにより、蒸着法を用いた製膜の際、気化温度を上げすぎないためや、湿式法を用いた製膜の際、溶媒に対する溶解性を損なわないため、或いは、広いHOMO-LUMOのギャップを得ることができる。

30

【0032】

一般式(I)において、Arは、置換基を有していても良い、任意の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

該芳香族炭化水素基としては、好ましくは、炭素数6~30、更に好ましくは炭素数6~20の芳香族炭化水素基である。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員環の単環或いは2~5縮合環由来の基が挙げられる。

40

【0033】

該芳香族複素環基としては、好ましくは、炭素数1~29、更に好ましくは炭素数3~19の芳香族炭化水素基である。例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、ピロール環、ピラゾール環、オキサゾール環、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、チエノチオフエン環、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

50

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、キナゾリノン環、アズレン環、テトラゾール環、イミダゾピリジン環などの5または6員環の単環或いは2～4縮合環由来の基が挙げられる。

【0034】

A_rとしては、電氣的酸化還元耐久性及び広いHOMO-LUMOのバンドギャップの点から、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、インドール環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾピリジン環、カルバゾール環由来の基が好ましい。

10

【0035】

中でも、より好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、トリアジン環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾピリジン環、カルバゾール環由来の基である。

さらに好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾピリジン環、カルバゾール環由来の基である。

【0036】

最も好ましくは、ピリジン環（中でも、2, 4, 6-位が任意の置換基（好ましくは芳香族炭化水素基或いは芳香族複素環基）によって置換されているのが好ましい）、カルバゾール環（中でも、置換基として電子供与性基（アルキル基、アミノ基、アルコキシ基など）を持たないことが電氣的還元耐久性を低下させないため好ましい）である。

20

一般式(I)において、A_rで表される芳香族炭化水素基または芳香族複素環基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、上記Zが有し得る置換基として挙げたものを同様に適用できる。

【0037】

上記、A_rの分子量は、その置換基も含めて（Zは除いて）1000以下のものが好ましく、更に好ましくは500以下である。好ましい分子量の範囲とすることにより、蒸着法を用いた製膜の際、気化温度を上げすぎないためや、湿式法を用いた製膜の際、溶媒に対する溶解性を損なわないため、或いは、広いHOMO-LUMOのギャップを得ることができる。

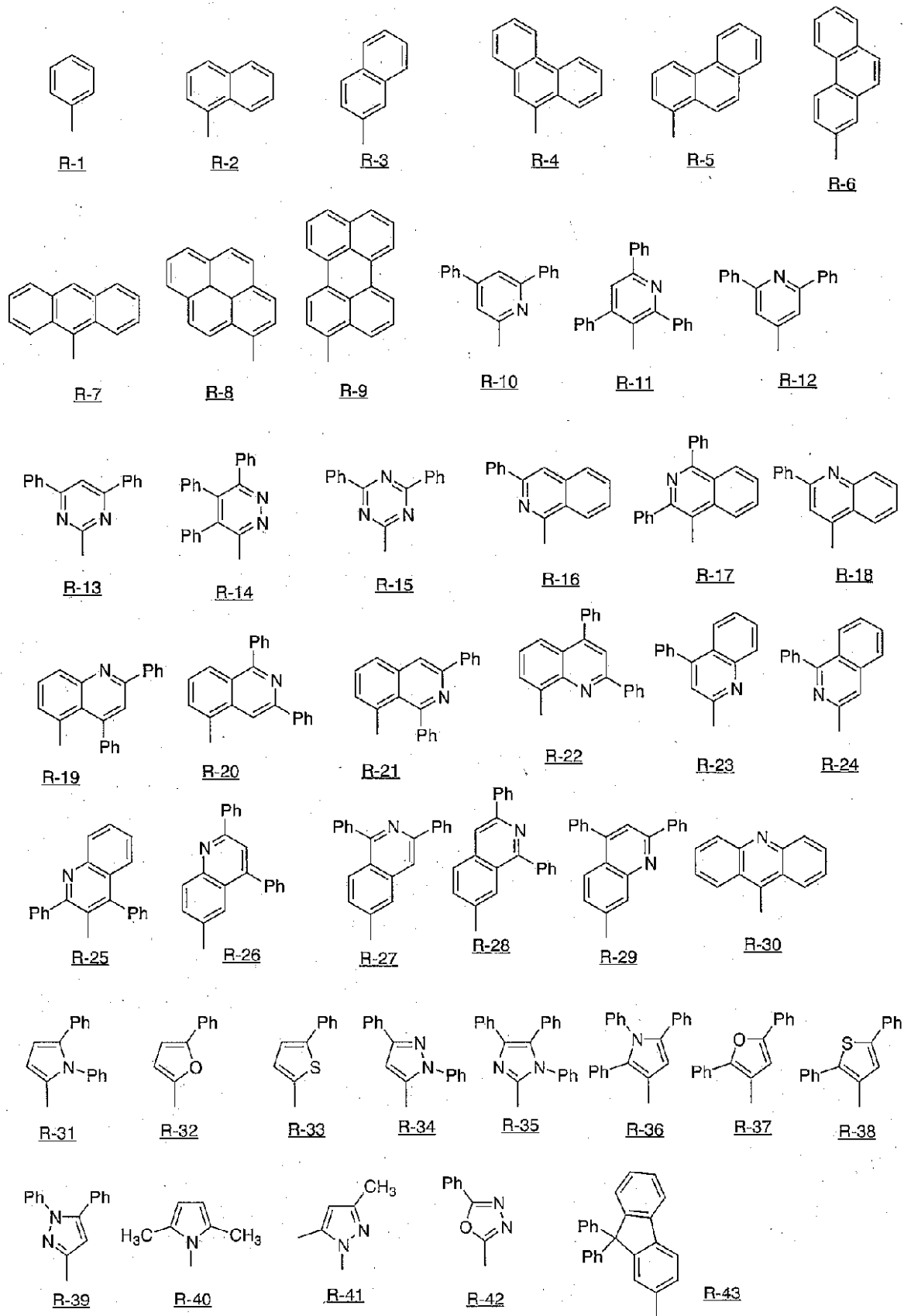
30

【0038】

n = 1の時の、A_rおよびZの、それぞれの好ましい具体例を以下（R-1～R-88）に示す。

【0039】

【表 3】



10

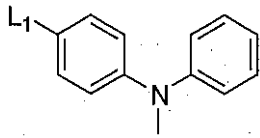
20

30

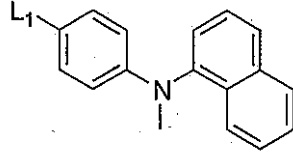
40

【 0 0 4 0 】

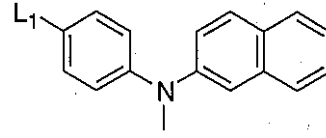
【表 4】



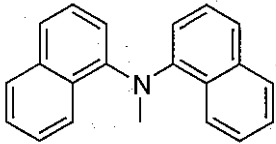
R-44



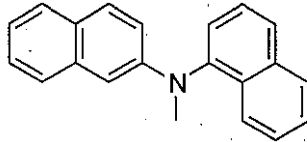
R-45



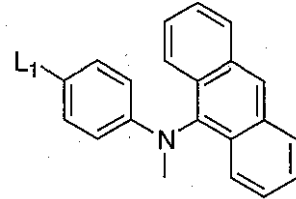
R-46



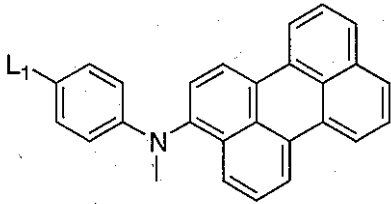
R-47



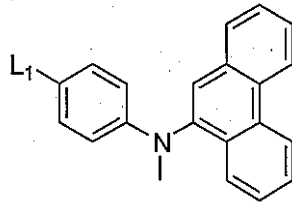
R-48



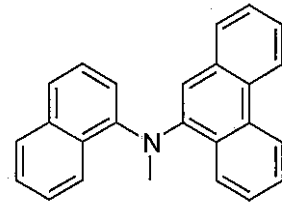
R-49



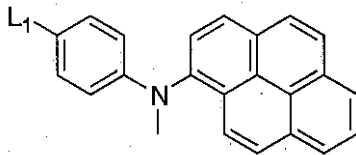
R-50



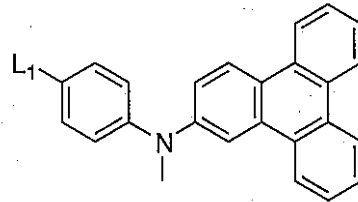
R-51



R-52



R-53



R-54

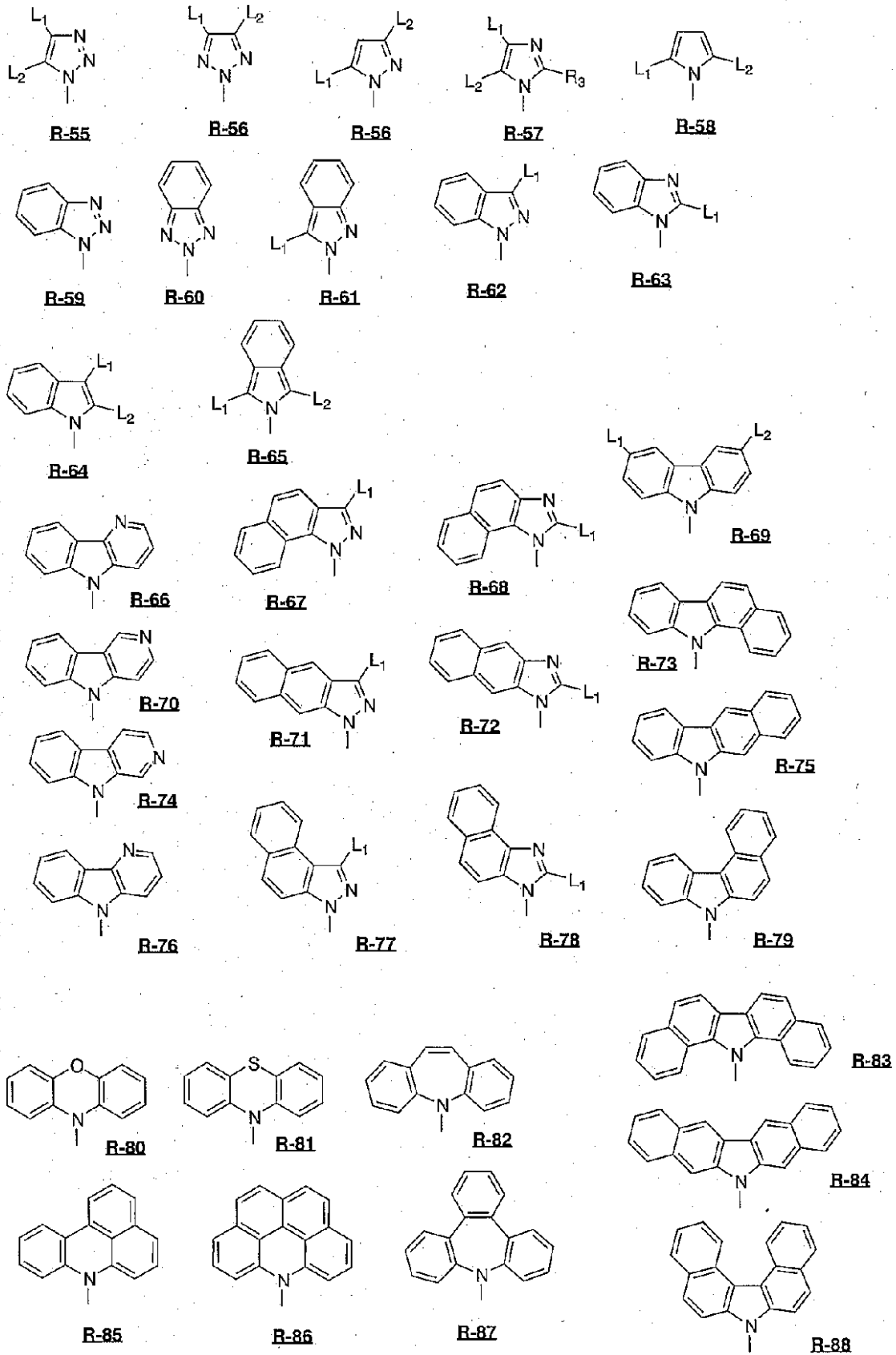
10

20

30

【 0 0 4 1 】

【表 5】



10

20

30

40

【0042】

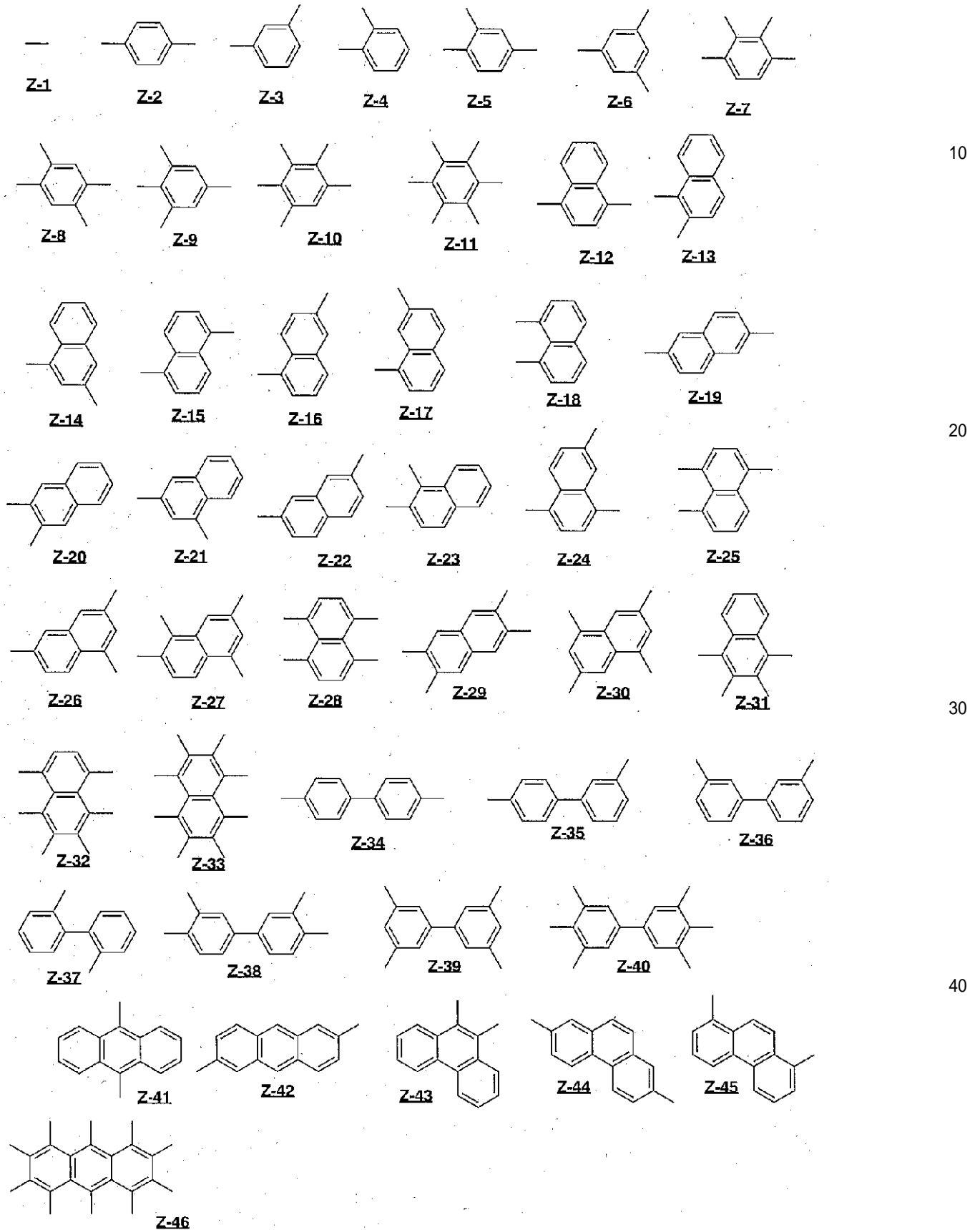
上記各構造中、 L_1 および L_2 は、水素原子あるいは、上記 Z が有しうる置換基として挙げた各基に代表される任意の置換基を表す。なお、上記表中、Z は、 L_1 および L_2 以外にも任意の置換基を有していても良い。

50

nが2以上の時の、ArおよびZの、それぞれの好ましい具体例を以下(Z-1~Z-184)に示す。

【0043】

【表6】



【0044】

10

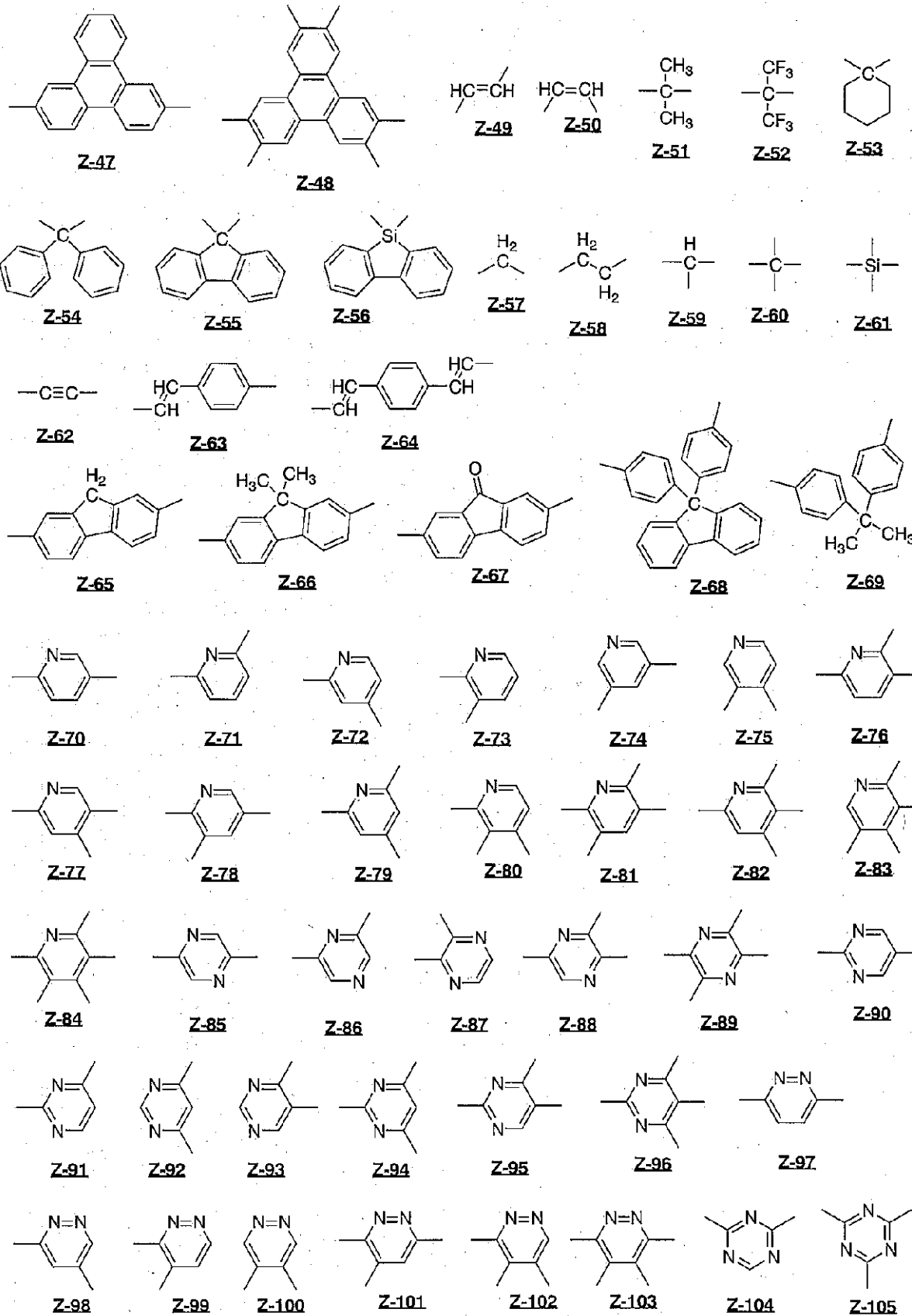
20

30

40

50

【表 7】



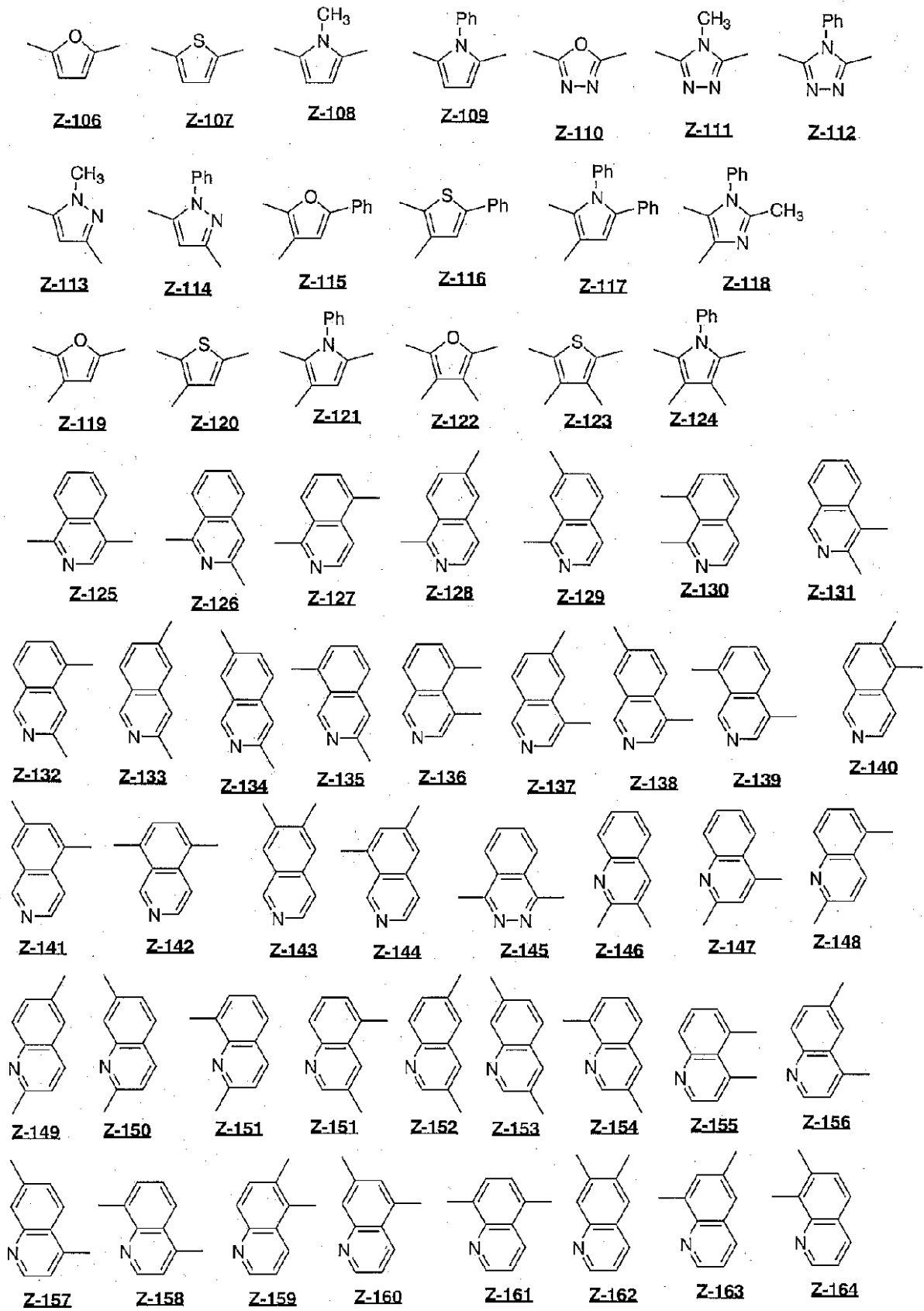
10

20

30

40

【表 8】



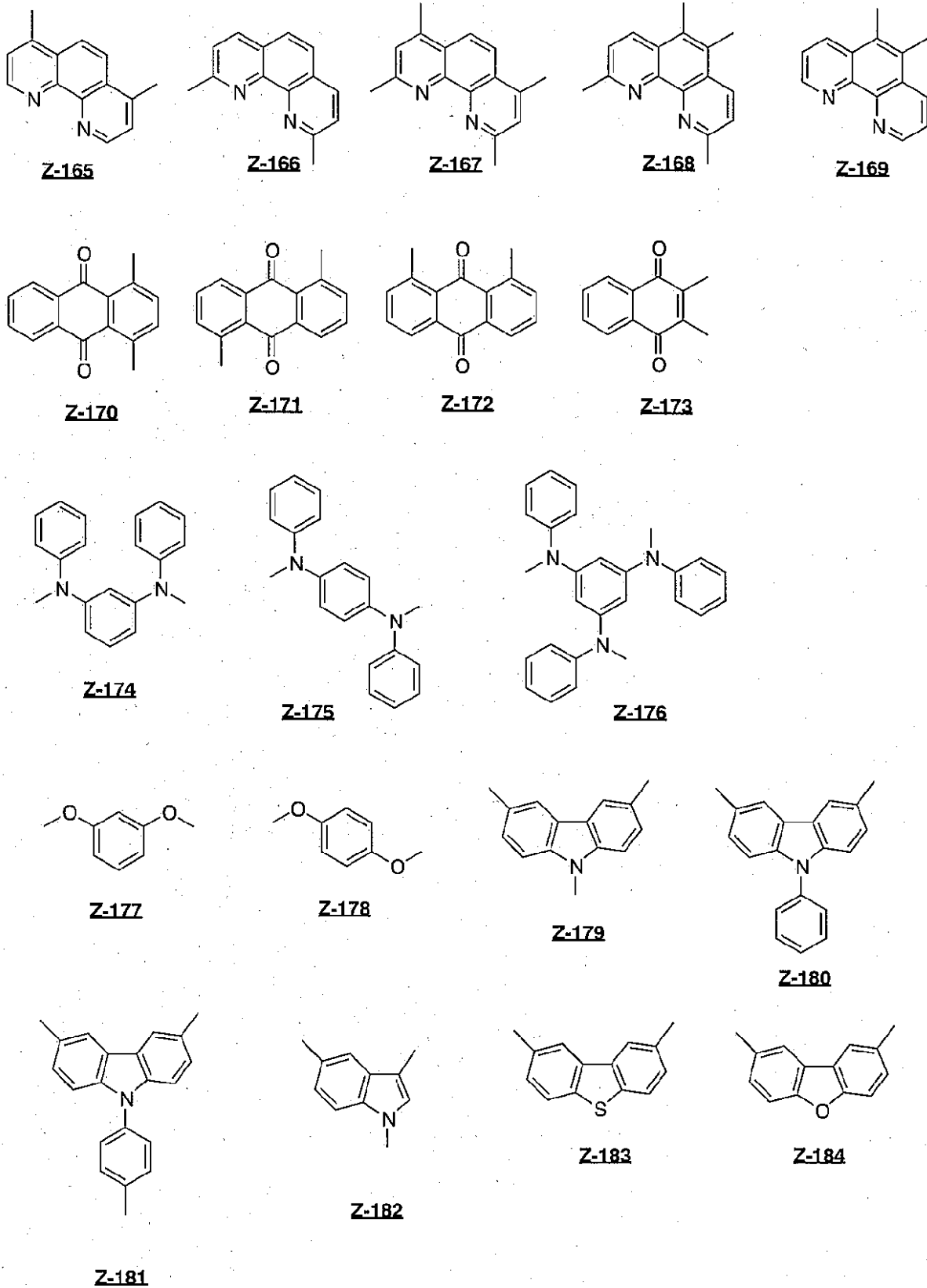
10

20

30

40

【表 9】



【0047】

一般式 (I) で表されるホスト材料として例示するならば、カルバゾール系化合物 (トリアリールアミン系化合物を含む) としては、特開昭63-235946号公報、特開平2-285357号公報、特開平2-261889号公報、特開平3-230584号公報、特開平3-232856号公報、特開平5-263073号公報、特開平6-312979号公報、特開平7-053950号公報、特開平8-003547号公報

、特開平9-157643号公報、特開平9-268283号公報、特開平9-165573号公報、特開平9-249876号公報、特開平9-310066号公報、特開平10-041069号公報、特開平10-168447号公報、EP特許第847228号公報、特開平10-208880号公報、特開平10-226785号公報、特開平10-312073号公報、特開平10-316658号公報、特開平10-330361号公報、特開平11-144866号公報、特開平11-144867号公報、特開平11-144873号公報、特開平11-149987号公報、特開平11-167990号公報、特開平11-233260号公報、特開平11-241062号公報、W0-00/70655号公報、米国特許第6562982号明細書、特開2003-040844号公報、特開2001-313179号公報、特開2001-257076号公報、特願2003-202925号、特願2003-204940号、特願2003-299512号などに記載のホスト材料、

【0048】

フェニルアントラセン誘導体としては、特開2000-344691号公報などに記載のホスト材料、

縮環アリーレンのスターバースト型化合物としては、特開2001-192651号公報、特開2002-324677号公報などに記載のホスト材料、

縮環型イミダゾール系化合物としては、Appl. Phys. Lett., 78巻, 1622項, 2001, 特開2001-335776号公報、特開2002-338579号公報、特開2002-319491号公報、特開2002-367785号公報、特開2002-367786号公報などに記載のホスト材料、

アゼピン系化合物としては、特開2002-235075号公報などに記載のホスト材料、

縮環型トリアゾール系化合物としては、特開2002-356489号公報などに記載のホスト材料、

プロペラ型アリーレン系化合物としては、特開2003-027048号公報などに記載のホスト材料、

【0049】

モノトリアリールアミン型化合物としては、特開2002-175883号公報、特開2002-249765号公報、特開2002-324676号公報などに記載のホスト材料、

アリールベンジジン系化合物としては、特開2002-329577号公報などに記載のホスト材料、

トリアリール硼素化合物としては、特開2003-031367号公報、特開2003-031368号公報などに記載のホスト材料、

インドール系化合物としては、特開2002-305084号公報、特開2003-008866号公報、特開2002-015871号公報などに記載のホスト材料、

インドリジン系化合物としては、特開2000-311787号公報などに記載のホスト材料、

ピレン系化合物としては、特開2001-118682号公報などに記載のホスト材料、

ジベンゾオキサゾール(またはジベンゾチアゾール)系化合物としては、特開2002-231453号公報などに記載のホスト材料、

ビピリジル系化合物としては、特開2003-123983号公報などに記載のホスト材料、

ピリジン系化合物としては、特願2003-347307号公報、特願2003-374430号公報などに記載のホスト材料などが挙げられる。

【0050】

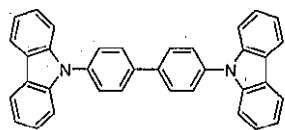
素子としての優れた発光特性の点から好ましくは、カルバゾール系化合物(トリアリールアミン系化合物を含む)、縮環アリーレンのスターバースト型化合物、縮環型イミダゾール系化合物、プロペラ型アリーレン系化合物、モノトリアリールアミン型化合物、インドール系化合物、インドリジン系化合物、ビピリジル系化合物、ピリジン系化合物である。

【0051】

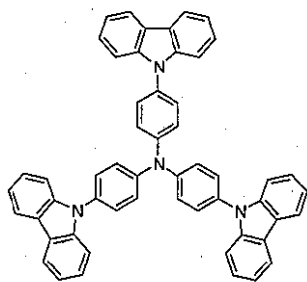
更に、素子としての駆動寿命の点から、カルバゾール系化合物或いはフェニルピリジン系化合物が好ましい。とりわけ好ましい化合物の具体例を以下に示す。

【0052】

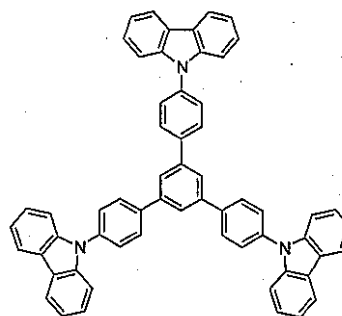
【化5】



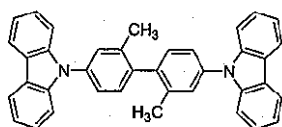
H-A1



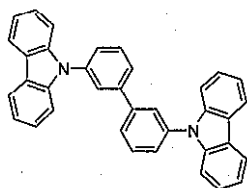
H-A2



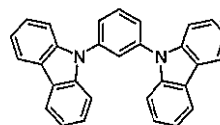
H-A3



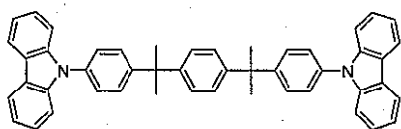
H-A4



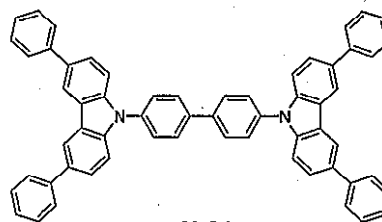
H-A5



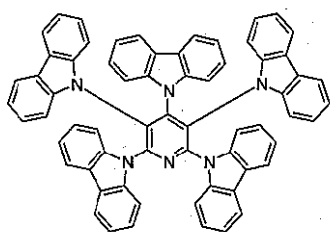
H-A6



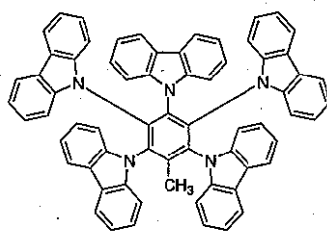
H-A7



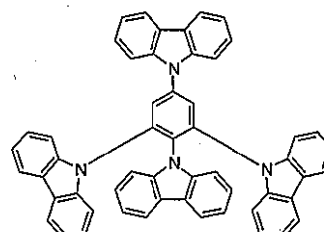
H-A8



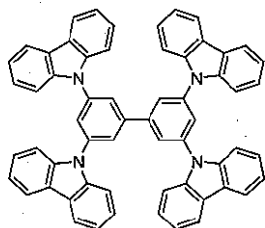
H-A9



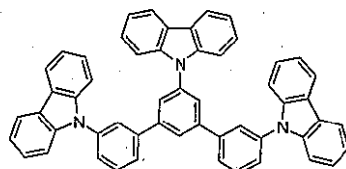
H-A10



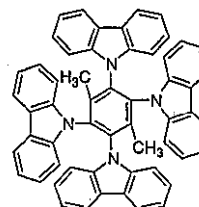
H-A11



H-A12



H-A13



H-A14

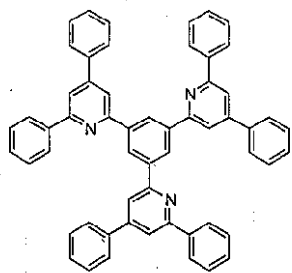
10

20

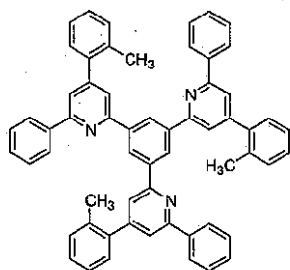
30

40

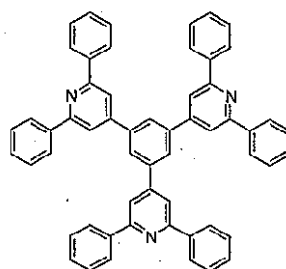
【化6】



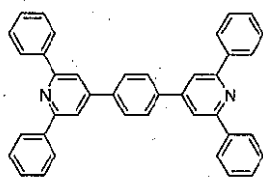
H-A15



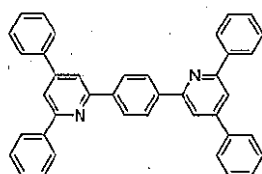
H-A16



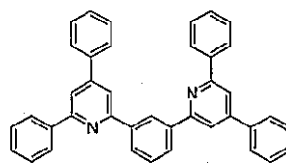
H-A17



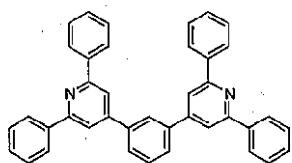
H-A17



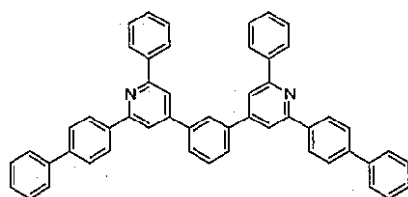
H-A18



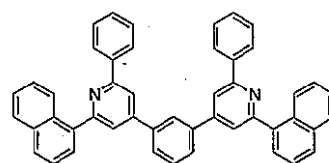
H-A19



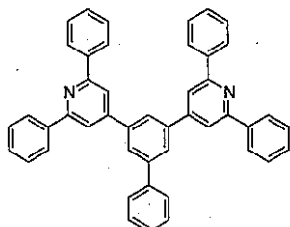
H-A20



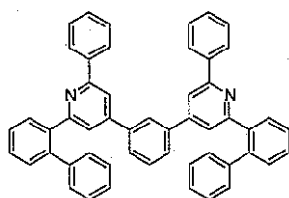
H-A21



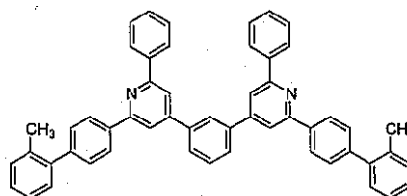
H-A22



H-A23



H-A24



H-A25

10

20

30

【0054】

中でも、H-A1～A6、A8～A11、A14～A18、A20～A25が好ましく、H-A1、A3、A4、A6、A8～A10、A15～A18、A20～A25が特に好ましい。

特に好ましいホスト材料の一部に関して、それぞれのHOMO準位、LUMO準位、バンドギャップ、融点、気化温度を表A-1にまとめた。

【0055】

40

【表 10】
(表A-1)

化合物	HOMO (V vs. SCE)	LUMO (V vs. SCE)	Band Gap (V)	ガラス転 移点(°C)	気化温度 (°C)
H-A1 (GBP)	1.27	-2.40	3.67	-	-
H-A2 (TCTA)	0.87	-2.69	3.56	-	-
H-A3 (TCPB)	1.03	<-2.9	>3.93	-	-
H-A6 (mCP)	1.27	-2.57	3.84	-	-
H-A9 (YB93)	1.33	-1.91	3.24	216	545
H-A10 (ELE11)	1.31	-2.26	3.57	-	512
H-A11 (ELE12)	1.38	-2.52	3.90	-	478
H-A15 (ELE2)	1.94	-2.06	4.00	225	523
H-A16 (ELE30)	1.90	-2.11	4.01	109	507
H-A17 (ELE1)	1.78	-1.86	3.64	100	450
H-A20 (ELE8)	1.76	-2.03	3.79	79	451
H-A22 (ELE22)	1.56	-2.03	3.59	109	486
H-A25 (ELE31)	1.76	2.09	3.85	109	495

10

【0056】

上記ホスト材料としては、バンドギャップが3.0V以上が好ましく、より好ましくは3.2V以上、最も好ましくは3.5V以上である。また、そのガラス転移点は、通常75以上、好ましくは100以上、より好ましくは130以上、最も好ましくは150以上である。また、その気化温度は、常圧条件下で、通常300以上、好ましくは350以上、最も好ましくは400以上、通常700以下、好ましくは600以下、最も好ましくは550以下である。

20

【0057】

前記一般式(I)で表されるホスト材料の分子量は、通常4000以下程度、好ましくは3000以下程度、更に好ましくは2000以下程度、通常300以上程度、好ましくは400以上程度、更に好ましくは500以上程度である。分子量が大きすぎると昇華性が低下し、例えば蒸着による薄膜形成が困難になる傾向があったり、あるいは合成の過程において、素子としての駆動寿命を損ない得る、除去が困難な不純物が生成しがちであるため、後述するように有機電界発光素子を構成する層に使用する場合に問題となるおそれがある。一方、分子量が小さすぎると、例えば昇華温度が低くなりすぎるため、やはり蒸着による薄膜形成が困難になったり、融点やガラス転移点が低下して、耐熱性が低下したり、あるいは容易に結晶化が起こって製膜性(アモルファス性)が低下するおそれがある。

30

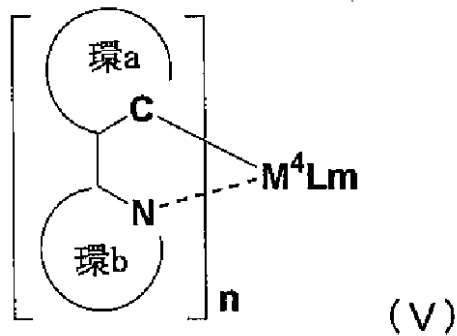
【0058】

電子吸引性基を有する燐光ドーパント材料としては、周期表第7から11族の金属を含む燐光性有機金属錯体が挙げられる。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、および金などが挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記一般式(V)、(VI)で表される化合物が挙げられる。

40

【0059】

【化7】



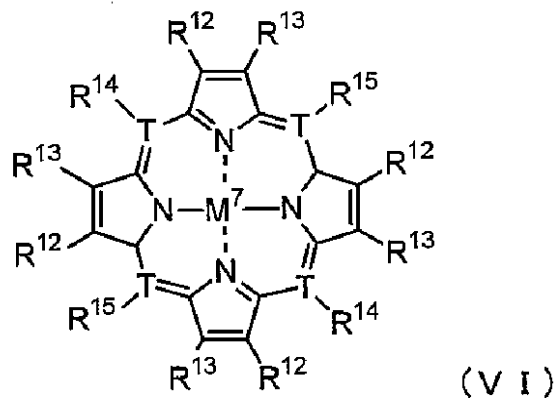
10

【0060】

式(V)中、 M^4 は金属、 $m+n$ は該金属の価数を表す。 n は1以上の整数、 m は0以上の整数である。 m が0の場合には、異なるCN二座配位子の組合せでもよい。 L は1価の2座配位子を表す。環a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す。環bは、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。環aまたは環bのいずれか一方は、少なくとも一つの電子吸引性基を有する。環aおよび環bの両方が電子吸引性基を有していてもよい。

【0061】

【化8】



20

30

【0062】

式(VI)中、 M^7 は金属、 T は炭素原子または窒素原子を表わす。 R^{12} から R^{15} のうち少なくとも一つは電子吸引性基である。 T が窒素原子の場合は R^{14} 及び R^{15} は無い。 T が炭素原子の場合は、 R^{14} 及び R^{15} は、各々独立に、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、アリーロキシ基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わす。前記各基は、置換基を有していてもよい。

40

【0063】

R^{12} 、 R^{13} は、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、アリーロキシ基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わし、互いに連結して環を形成してもよい。また、前記各基は、置換基を有していてもよい。

【0064】

一般式(V)で表される化合物の環aとして、好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、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、またはイソキノリル基が挙げられる。

50

環 b として、好ましくは、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、ピラゾイル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリン基、またはフェナントリジン基が挙げられる。

【0065】

環 a、環 b の好ましい組合せは、安定性の点から、環 a としてフェニル基、環 b としてピリジル基である。

一般式 (V) 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、塩素原子等のハロゲン原子、好ましくは、フッ素原子；

メチル基、エチル基等の炭素数 1 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基；

ビニル基等の炭素数 2 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルケニル基；

10

メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 2 ~ 6、好ましくは炭素数 2 ~ 4 のアルコキシカルボニル基；

メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基；

フェノキシ基、ベンジルオキシ基等の炭素数 6 ~ 24、好ましくは炭素数 6 ~ 12 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炭素数 2 ~ 12、好ましくは炭素数 2 ~ 6 のジアルキルアミノ基；

アセチル基等の炭素数 2 ~ 12、好ましくは炭素数 2 ~ 6 のアシル基；

トリフルオロメチル基等の炭素数 1 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のハロアルキル基；

フェニル基等の炭素数の炭素数 6 ~ 18、好ましくは炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基；

20

シアノ基等が挙げられ、これらは互いに連結して環を形成しても良い。

【0066】

なお、環 a が有する置換基と環 b が有する置換基が結合して、一つの縮合環を形成してもよく、例として 1 - フェナントリジン等が挙げられる。

環 a および環 b の置換基として、昇華性の点でより好ましくは、上記アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基（中でもフェニル基）、シアノ基、ハロゲン原子、またはハロアルキル基が挙げられる。

【0067】

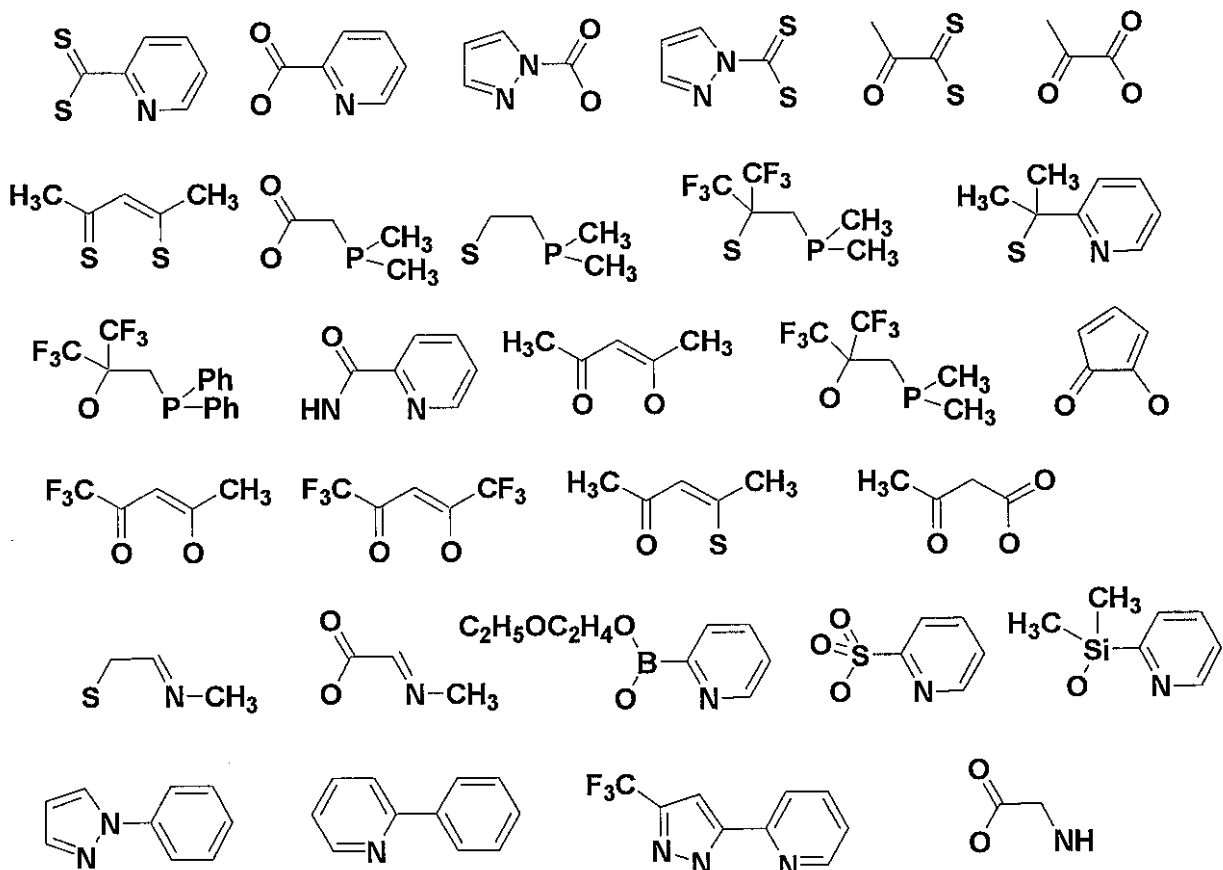
式 (V) における M^4 として、高輝度であるという点で好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられる。特に、イリジウム、白金、金が好ましい。

30

式 (V) における L は 1 価の 2 座配位子を表わし、具体的には以下の 2 座配位子などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】

【化9】



10

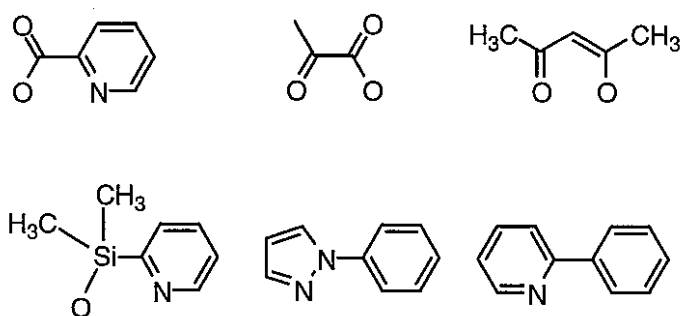
20

【0069】

上記の中でも安定性の点で、以下のものが好ましい。

【0070】

【化10】



30

40

【0071】

式(VI)における M^7 として安定性の点で好ましくは、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。

式(V)および式(VI)における電子吸引性基とは、下記[群]、[群]から選ばれた少なくとも1個の基で置換された[群]、および[群]から選ばれた少なくとも1個の基で置換されていてもよい[群]の中から選ばれるものである。

【0072】

[群] フッ素原子、塩素原子、カルボニル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基

50

[群]

炭素数 1 ~ 15、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、
 炭素数 1 ~ 15、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、
 炭素数 2 ~ 30、好ましくは炭素数 2 ~ 15 のアルコシアルキル基、
 炭素数 2 ~ 30、好ましくは炭素数 2 ~ 15 のアルコシアルコキシ基、
 炭素数 1 ~ 10、好ましくは炭素数 2 ~ 15 のアルキル基部分を、1 または 2 個有する
 アルキルアミノ基、
 炭素数 6 ~ 18、好ましくは炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基部分を、1 または 2 個
 有するアリールアミノ基、
 炭素数 2 ~ 30、好ましくは炭素数 2 ~ 15 のアシル基部分を、1 または 2 個有するア
 シルアミノ基、
 炭素数 1 ~ 15、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキルチオ基、
 炭素数 6 ~ 18、好ましくは炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基、
 $-R^{101}COR^{102}$ 、 $-OR^{103}COR^{104}$ 、 $-COR^{105}$ 、 $-OCOR^{106}$

10

(但し $R^{101} \sim R^{106}$ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基またはアルキレン基を表す。)

【 0073 】

[群]

炭素数 1 ~ 15、好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基部分を、1 または 2 個有するアルキルボリル基、
 炭素数 6 ~ 18、好ましくは炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基部分を、1 または 2 個有するアリールボリル基、
 炭素数 1 ~ 15、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基部分を、1 または 2 個有するアルキルスルホニル基、
 炭素数 6 ~ 18、好ましくは炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基部分を、1 または 2 個有するアリールスルホニル基

20

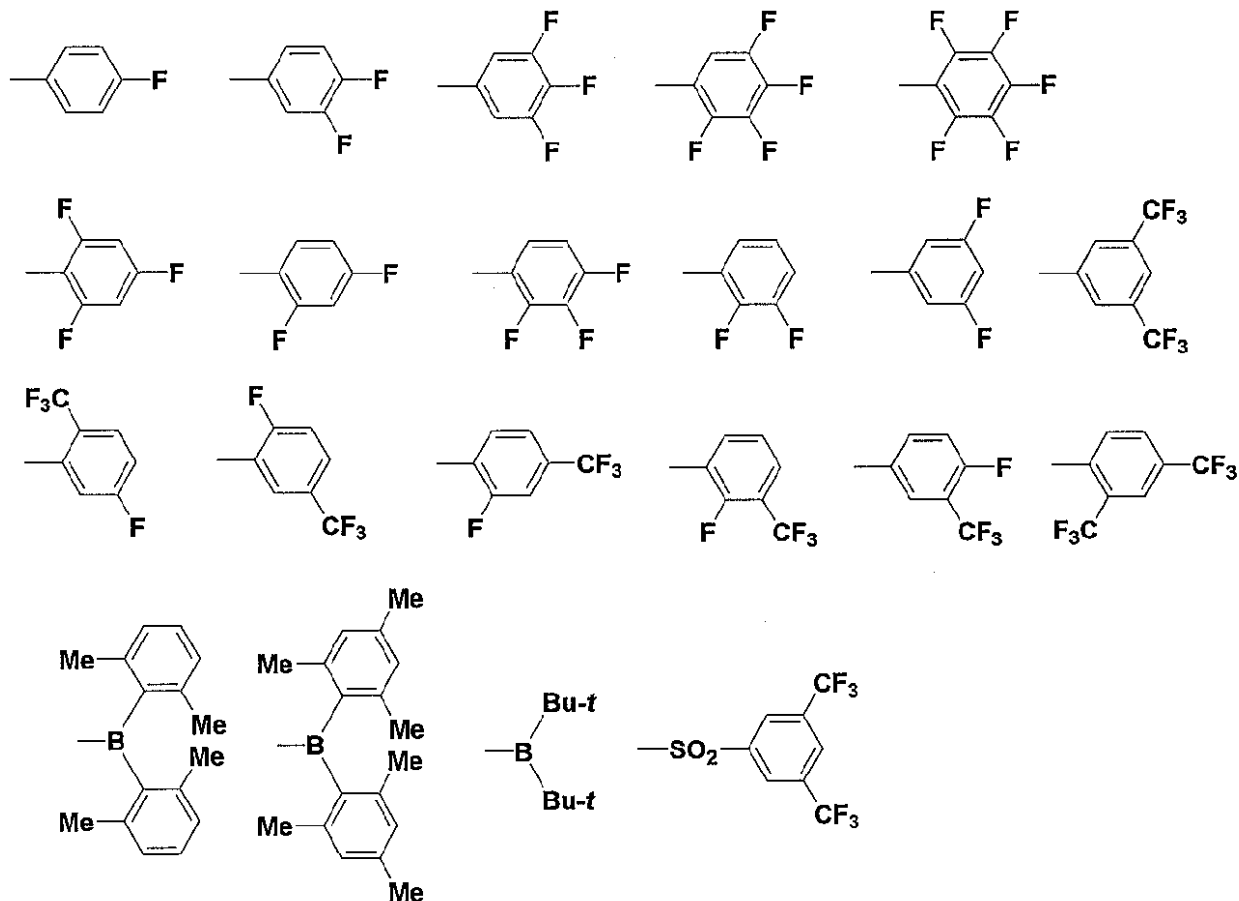
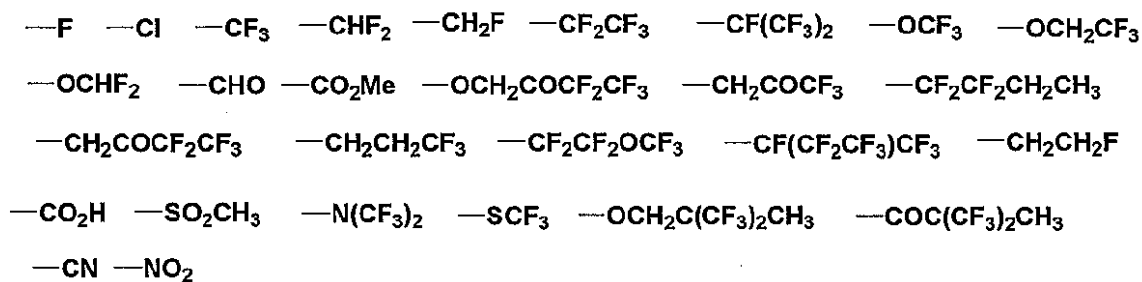
上記電子吸引性基の具体例としては、以下の基が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

30

(下記構造中、Me はメチル基、Bu はブチル基を表す。)

【 0074 】

【化 1 1】



10

20

30

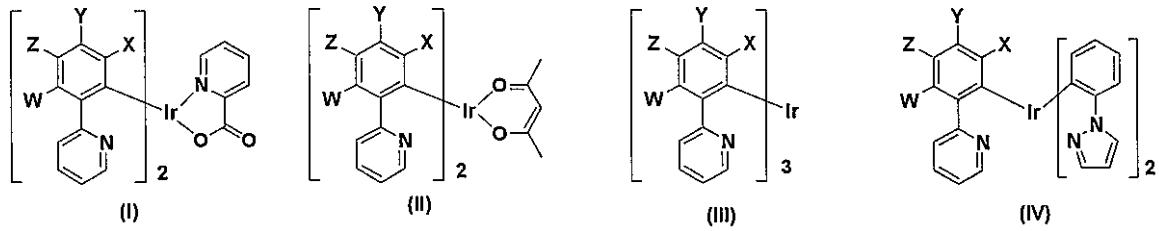
【0075】


上記電子吸引性基のうち、安定性の点で好ましくはハロゲン原子であり、更に好ましくはフッ素原子である。

前記一般式(V)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。

【0076】

【表 1 1】



	構造式	X	Y	Z	W
1	I	H	F	H	F
2	I	F	F	H	H
3	I	H	F	F	H
4	I	H	H	F	F
5	I	F	H	H	F
6	I	F	H	F	H
7	I	H	CF ₃	H	H
8	I	F	CF ₃	H	H
9	I	H	CF ₃	F	H
10	I	H	H	CF ₃	F
11	I	F	H	H	CF ₃
12	I	F	H	CF ₃	H
13	I	H	CF ₃	H	F
14	I	F	F	H	F
15	I	F	F	F	H
16	I	F	H	F	F
17	I	H	F	F	F
18	I	H	F	H	H
19	I	F	F	CF ₃	F
20	I	F	H	F	CF ₃
21	I	H	F	CF ₃	F
22	I	F	F	H	OH
23	I	F	F	H	OCH ₃
24	I	F	F	H	OCF ₃
25	I	F	F	H	CH ₃
26	I	F	F	H	CF ₃
27	I	F	F	H	Ph
28	I	F	F	H	
29	I	F	F	H	B(Mes) ₂
30	I	F	F	H	SiMe ₃

10


20

30

40

【 0 0 7 7 】

【表 1 2】

	構造式	X	Y	Z	W
3 1	II	H	H	F	H
3 2	II	F	H	H	H
3 3	II	H	F	F	H
3 4	II	H	H	F	F
35	II	F	H	H	F
36	II	F	H	F	H
37	II	H	CF ₃	H	H
38	II	F	CF ₃	H	H
39	II	H	CF ₃	F	H
40	II	H	H	CF ₃	F
41	II	F	H	H	CF ₃
42	II	F	H	CF ₃	H
43	II	H	CF ₃	H	F
44	II	F	F	H	F
45	II	F	F	F	H
46	II	F	H	F	F
47	II	H	F	F	F
48	II	H	F	H	H
49	II	F	F	CF ₃	F
50	II	F	H	F	CF ₃
51	II	H	F	CF ₃	F
52	II	F	F	H	OH
53	II	F	F	H	OCH ₃
54	II	F	F	H	OCF ₃
55	II	F	F	H	CH ₃
56	II	F	F	H	CF ₃
57	II	F	F	H	Ph
58	II	F	F	H	
59	II	F	F	H	B(Mes) ₂
60	II	F	F	H	SiMe ₃
61	II	H	F	H	F
62	II	F	F	H	H


10

20

30

【 0 0 7 8 】

【表 1 3】

	構造式	X	Y	Z	W
63	Ⅲ	H	F	H	H
64	Ⅲ	F	F	H	H
65	Ⅲ	H	F	F	H
66	Ⅲ	H	H	F	F
67	Ⅲ	F	H	H	F
68	Ⅲ	F	H	F	H
69	Ⅲ	H	CF ₃	H	H
70	Ⅲ	F	CF ₃	H	H
71	Ⅲ	H	CF ₃	F	H
72	Ⅲ	H	H	CF ₃	F
73	Ⅲ	F	H	H	CF ₃
74	Ⅲ	F	H	CF ₃	H
75	Ⅲ	H	CF ₃	H	F
76	Ⅲ	F	F	H	F
77	Ⅲ	F	F	F	H
78	Ⅲ	F	H	F	F
79	Ⅲ	H	F	F	F
80	Ⅲ	F	H	H	H
81	Ⅲ	F	F	CF ₃	F
82	Ⅲ	F	H	F	CF ₃
83	Ⅲ	H	F	CF ₃	F
84	Ⅲ	F	F	H	OH
85	Ⅲ	F	F	H	OCH ₃
86	Ⅲ	F	F	H	OCF ₃
87	Ⅲ	F	F	H	CH ₃
88	Ⅲ	F	F	H	CF ₃
89	Ⅲ	F	F	H	Ph
90	Ⅲ	F	F	H	
91	Ⅲ	F	F	H	B(Mes) ₂
92	Ⅲ	F	F	H	SiMe ₃
93	Ⅲ	H	F	H	F




10

20

30

【 0 0 7 9 】

【表 1 4】

	構造式	X	Y	Z	W
94	IV	H	F	H	F
95	IV	F	F	H	H
96	IV	H	F	F	H
97	IV	H	H	F	F
98	IV	F	H	H	F
99	IV	F	H	F	H
100	IV	H	CF ₃	H	H
101	IV	F	CF ₃	H	H
102	IV	H	CF ₃	F	H
103	IV	H	H	CF ₃	F
104	IV	F	H	H	CF ₃
105	IV	F	H	CF ₃	H
106	IV	H	CF ₃	H	F
107	IV	F	F	H	F
108	IV	F	F	F	H
109	IV	F	H	F	F
110	IV	H	F	F	F
111	IV	H	F	H	H
112	IV	F	F	CF ₃	F
113	IV	F	H	F	CF ₃
114	IV	H	F	CF ₃	F
115	IV	F	F	H	OH
116	IV	F	F	H	OCH ₃
117	IV	F	F	H	OCF ₃
118	IV	F	F	H	CH ₃
119	IV	F	F	H	CF ₃
120	IV	F	F	H	Ph
121	IV	F	F	H	
122	IV	F	F	H	B(Mes) ₂
123	IV	F	F	H	SiMe ₃
124	IV	F	F	H	
125	IV	F	F	H	

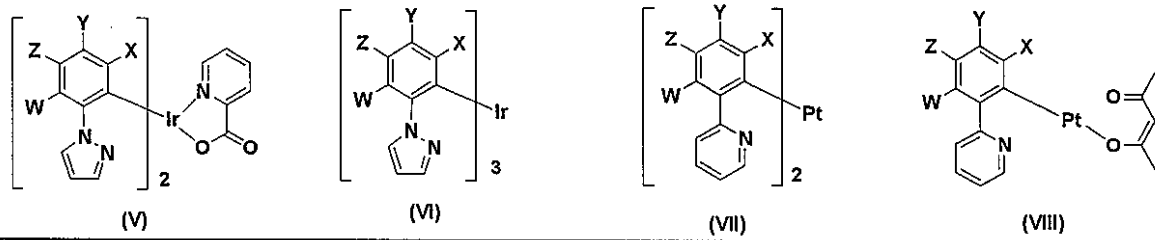
10


20

30

【 0 0 8 0 】

【表 15】



	構造式	X	Y	Z	W
126	V	H	F	H	F
127	V	F	F	H	H
128	V	H	F	F	H
129	V	H	H	F	F
130	V	F	H	H	F
131	V	F	H	F	H
132	V	H	CF ₃	H	H
133	V	F	CF ₃	H	H
134	V	H	CF ₃	F	H
135	V	H	H	CF ₃	F
136	V	F	H	H	CF ₃
137	V	F	H	CF ₃	H
138	V	H	CF ₃	H	F
139	V	F	F	H	F
140	V	F	F	F	H
141	V	F	H	F	F
142	V	H	F	F	F
143	V	H	F	H	H
144	V	F	F	CF ₃	F
145	V	F	H	F	CF ₃
146	V	H	F	CF ₃	F
147	V	F	F	H	OH
148	V	F	F	H	OCH ₃
149	V	F	F	H	OCF ₃
150	V	F	F	H	CH ₃
151	V	F	F	H	CF ₃
152	V	F	F	H	Ph
153	V	F	F	H	
154	V	F	F	H	B(Mes) ₂
155	V	F	F	H	SiMe ₃

10


20

30

40

【 0 0 8 1 】

【表 1 6】

	構造式	X	Y	Z	W
156	VI	H	F	H	H
157	VI	H	H	F	H
158	VI	H	F	F	H
159	VI	H	H	F	F
160	VI	F	H	H	F
161	VI	F	H	F	H
162	VI	H	CF ₃	H	H
163	VI	F	CF ₃	H	H
164	VI	H	CF ₃	F	H
165	VI	H	H	CF ₃	F
166	VI	F	H	H	CF ₃
167	VI	F	H	CF ₃	H
168	VI	H	CF ₃	H	F
169	VI	F	F	H	F
170	VI	F	F	F	H
171	VI	F	H	F	F
172	VI	H	F	F	F
173	VI	F	H	H	H
174	VI	F	F	CF ₃	F
175	VI	F	H	F	CF ₃
176	VI	H	F	CF ₃	F
177	VI	F	F	H	OH
178	VI	F	F	H	OCH ₃
179	VI	F	F	H	OCF ₃
180	VI	F	F	H	CH ₃
181	VI	F	F	H	CF ₃
182	VI	F	F	H	Ph
183	VI	F	F	H	
184	VI	F	F	H	B(Mes) ₂
185	VI	F	F	H	SiMe ₃
186	VI	H	F	H	F
187	VI	F	F	H	H


10

20

30

【 0 0 8 2 】

【表 17】

	構造式	X	Y	Z	W
188	VII	H	F	H	H
189	VII	F	F	H	H
190	VII	H	F	F	H
191	VII	H	H	F	F
192	VII	F	H	H	F
193	VII	F	H	F	H
194	VII	H	CF ₃	H	H
195	VII	F	CF ₃	H	H
196	VII	H	CF ₃	F	H
197	VII	H	H	CF ₃	F
198	VII	F	H	H	CF ₃
199	VII	F	H	CF ₃	H
200	VII	H	CF ₃	H	F
201	VII	F	F	H	F
202	VII	F	F	F	H
203	VII	F	H	F	F
204	VII	H	F	F	F
205	VII	F	H	H	H
206	VII	F	F	CF ₃	F
207	VII	F	H	F	CF ₃
208	VII	H	F	CF ₃	F
209	VII	F	F	H	OH
210	VII	F	F	H	OCH ₃
211	VII	F	F	H	OCF ₃
212	VII	F	F	H	CH ₃
213	VII	F	F	H	CF ₃
214	VII	F	F	H	Ph
215	VII	F	F	H	
216	VII	F	F	H	B(Mes) ₂
217	VII	F	F	H	SiMe ₃
218	VII	H	F	H	F


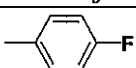
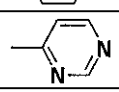
10

20

30

【0083】

【表 18】

	構造式	X	Y	Z	W
219	VIII	H	F	H	F
220	VIII	F	F	H	H
221	VIII	H	F	F	H
223	VIII	H	H	F	F
224	VIII	F	H	H	F
225	VIII	F	H	F	H
226	VIII	H	CF ₃	H	H
227	VIII	F	CF ₃	H	H
228	VIII	H	CF ₃	F	H
229	VIII	H	H	CF ₃	F
230	VIII	F	H	H	CF ₃
231	VIII	F	H	CF ₃	H
232	VIII	H	CF ₃	H	F
234	VIII	F	F	H	F
235	VIII	F	F	F	H
236	VIII	F	H	F	F
237	VIII	H	F	F	F
238	VIII	H	F	H	H
239	VIII	F	F	CF ₃	F
240	VIII	F	H	F	CF ₃
241	VIII	H	F	CF ₃	F
242	VIII	F	F	H	OH
243	VIII	F	F	H	OCH ₃
244	VIII	F	F	H	OCF ₃
245	VIII	F	F	H	CH ₃
246	VIII	F	F	H	CF ₃
247	VIII	F	F	H	Ph
248	VIII	F	F	H	
249	VIII	F	F	H	B(Mes) ₂
250	VIII	F	F	H	SiMe ₃
251	VIII	F	F	H	
252	VIII	F	F	H	

10

20

30

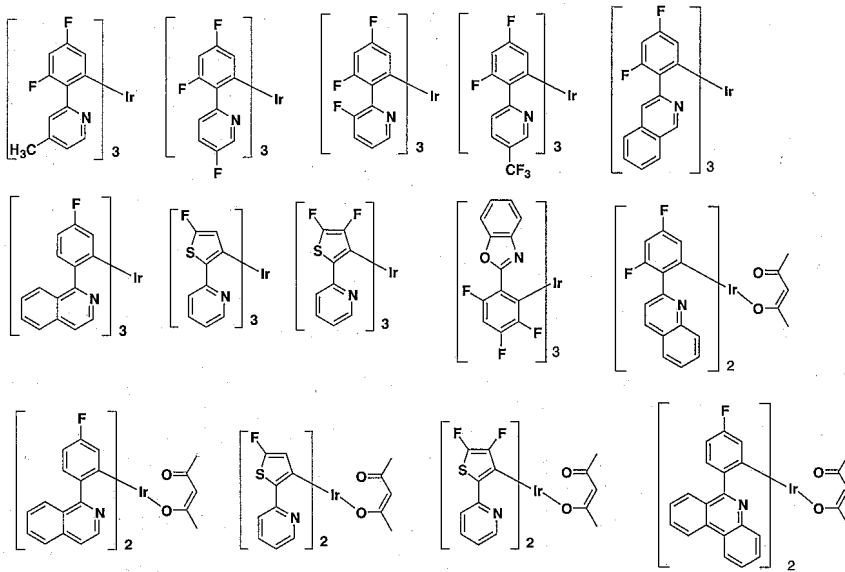
【0084】

(上記構造中、Meはメチル基、Buはブチル基、Mesはメシチル基を表す。)

40

【0085】

【化12】



10

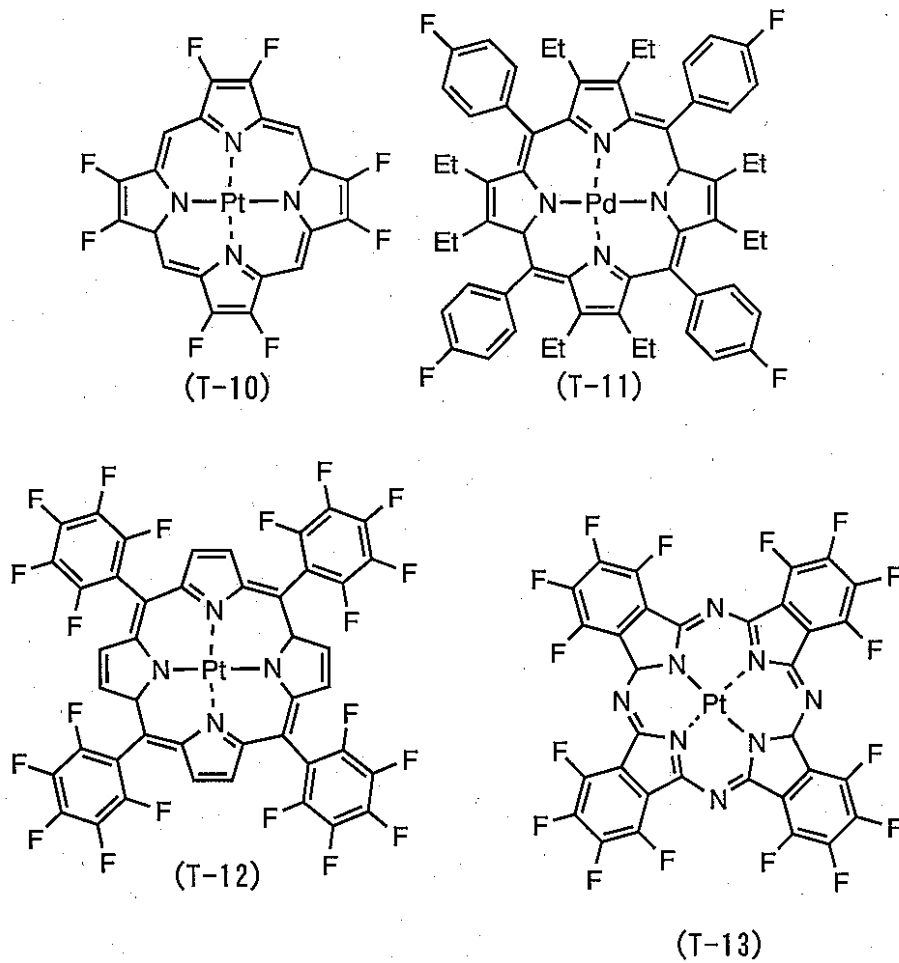
【0086】

前記一般式(VI)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。

20

【0087】

【化13】



30

40

【0088】

本発明で使用するドーパント材料の分子量としては、通常400以上、好ましくは60

50

0以上、通常1200以下、好ましくは1000以下である。

尚、ドーパント材料の発光極大波長は、通常400~1200nmであるが、本発明で使用するドーパント材料は、電子吸引性基を有することから、500nm以下のものが好適に使用される。

【0089】

本発明は、上記ホスト材料とドーパント材料を含む発光材料であるが、通常発光材料は有機電界発光素子中の発光層に使用される。

発光層中に、ドーパント材料として含有される有機金属錯体の量は、0.1重量%以上、30重量%以下であることが好ましい。0.1重量%未満では素子の発光効率向上に寄与できず、30重量%を越えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の理由で濃度消光が起き、発光効率の低下に至る。

10

【0090】

従来は蛍光（一重項）を用いた素子の、発光層に含有される蛍光性色素（ドーパント）の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。また、有機金属錯体の他に、蛍光色素が発光層中に含有される場合その量は、0.05重量%以上が好ましく、0.1重量%以上が更に好ましく、10重量%以下が好ましく、8重量%以下が更に好ましい。これら有機金属錯体は、発光層中に膜厚方向に対して部分的に含まれたり、不均一に分布してもよい。

【0091】

また、ドーパント材料を効率良く発光させるためには、ドーパント材料の励起三重項エネルギー準位がホストの励起三重項エネルギー準位より低い方が好ましい。前者が後者より高い場合、発光層中で形成されたドーパントの三重項準位からホストの三重項準位へのエネルギー移動が起こり、発光効率の低下に至る。

20

本発明の発光材料を使用した素子は、駆動寿命の長い素子であるが、条件等にもよるが具体的には150時間程度（室温、初期輝度500cd/m²）を達成することが出来るものである。

【0092】

以下、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明する。

図1は本発明に用いられる一般的な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、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。

30

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、ポリエステル、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すること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。

【0093】

基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、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、インジウム及び/また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、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。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の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる（Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年）。陽極2は異なる物質で積層して形成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

40

50

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く、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合、陽極2は基板1と同一でもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0094】

陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、T_gとして85以上の値を有する材料が望ましい。

【0095】

このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chem. Commun., 2175頁、1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0096】

上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン(Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年)等の高分子材料が挙げられる。

塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上と、必要により正孔の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とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピン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、ポリエステル等が挙げられる。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、50重量%以下が好ましい。

【0097】

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、ルツボと向き合って置かれた、陽極が形成された基板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、5~300nm、好ましくは10~100nm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。

【0098】

本発明は、正孔を効率よく発光層に注入することができるという点で、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を有することが好ましい。

正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、前述の発光材料を含有し、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて正孔阻止層6を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。なお発光層5は、本発明の性能を損なわない範囲で、本発明で規定される以外のホスト材料など、他成分を含んでいてもよい。

10

20

30

40

50

【0099】

発光層5の膜厚は、通常10nm以上、好ましくは20nm以上、通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。正孔輸送層4と同様の方法にて薄膜形成される

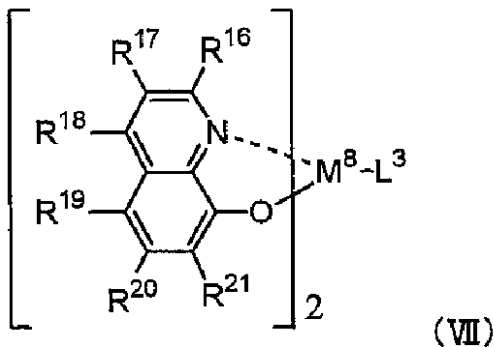
正孔阻止層6は発光層5の上に積層されるが、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物より形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いことが必要とされる。正孔阻止層6は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

【0100】

このような条件を満たす正孔阻止材料として、好ましくは、下記一般式(VII)で表わされる混合配位子錯体が挙げられる。 10

【0101】

【化14】



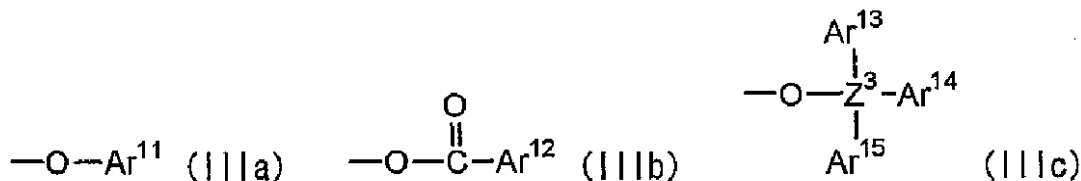
20

【0102】

(式中、 $R^{16} \sim R^{21}$ は、水素原子または任意の置換基を表す。 M^8 はアルミニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる金属原子を表す。 L^3 は以下に示す一般式(VIIa)、(VIIb)、(VIIc)のいずれかで表される。

【0103】

【化15】



30

【0104】

(式中、 $Ar^{11} \sim Ar^{15}$ は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基または置換基を有してもよい芳香族複素環基を表し、 Z^3 はシリコンまたはゲルマニウムを表す。) 40

前記一般式(VII)において、 $R^{16} \sim R^{21}$ は水素原子または任意の置換基を表すが、好ましくは水素原子；塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリーロキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；水酸基；置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基；置換基を有してもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表 50

わす。

【0105】

前記芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有しうる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6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炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6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ロキシ基；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；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。R16ないしR21としてより好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基が挙げられる。またR19としては、シアノ基が特に好ましい。

10

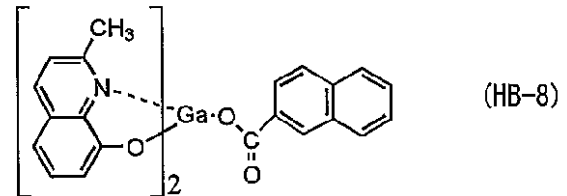
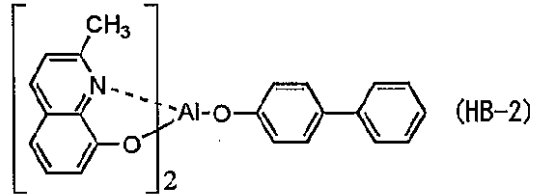
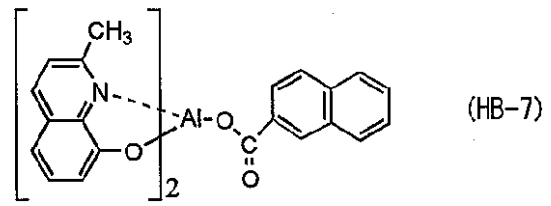
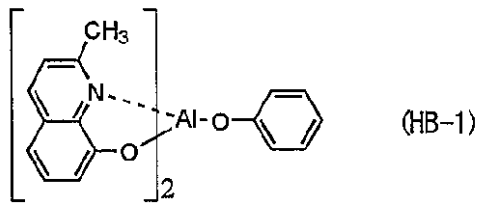
【0106】

上記式(VII)中、Ar11～Ar15として、具体的には、置換基を有していてもよいフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基またはチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わす。

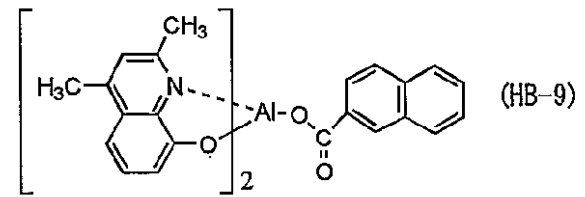
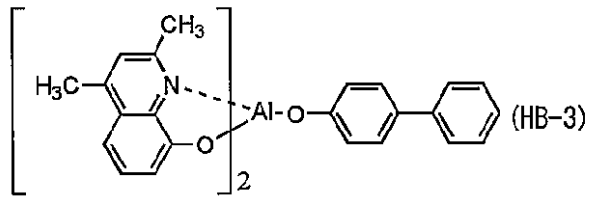
前記一般式(VII)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

【0107】

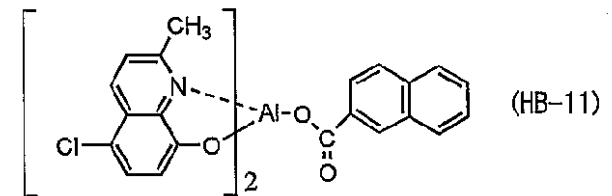
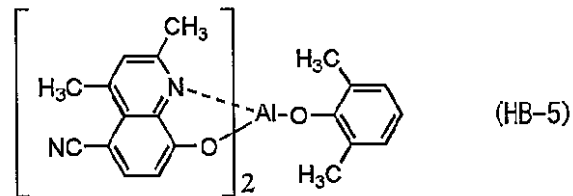
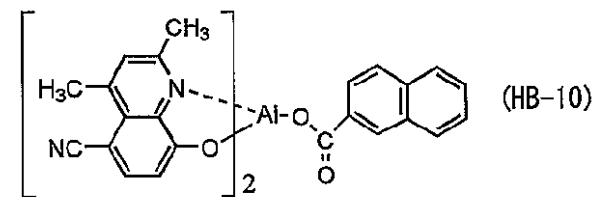
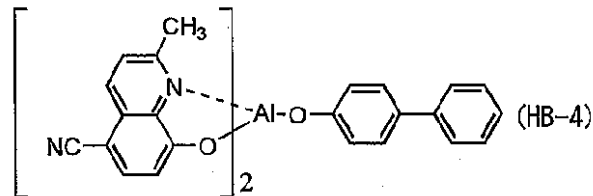
【化 1 6】



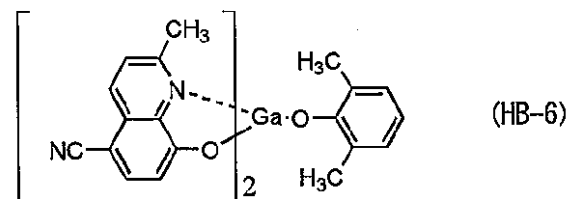
10



20

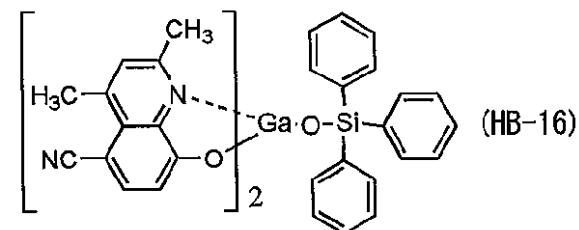
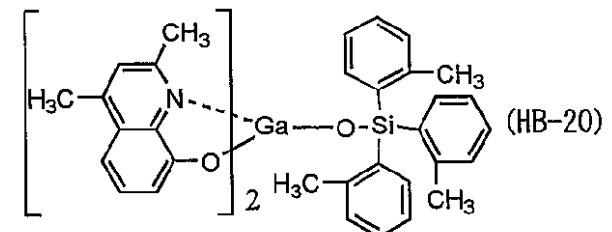
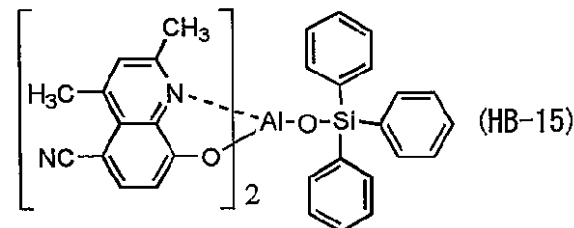
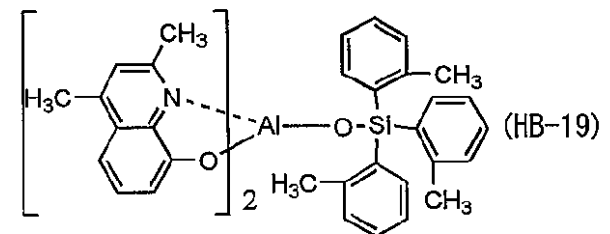
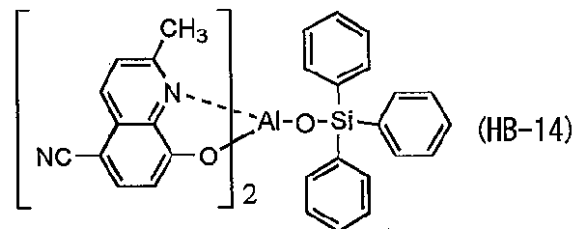
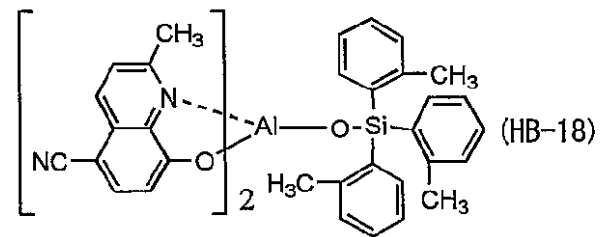
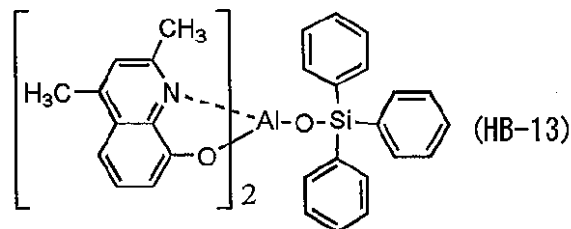
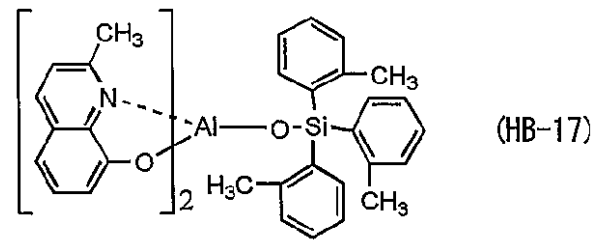
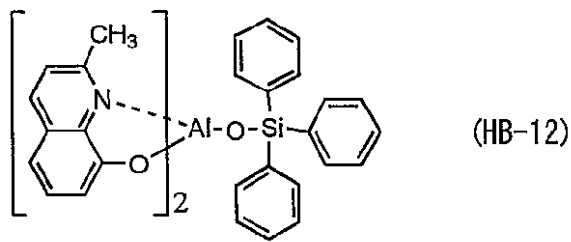


30



【 0 1 0 8 】

【化 17】



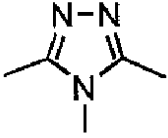
【0109】

なお、これらの化合物は正孔阻止層中に、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々 40
混合して用いてもよい。

正孔阻止材料としては、前記一般式(VII)の混合配位子錯体の他に、以下の構造式で
示される1, 2, 4-トリアゾール環残基を少なくとも1個有する化合物を用いることが
できる。

【0110】

【化 18】

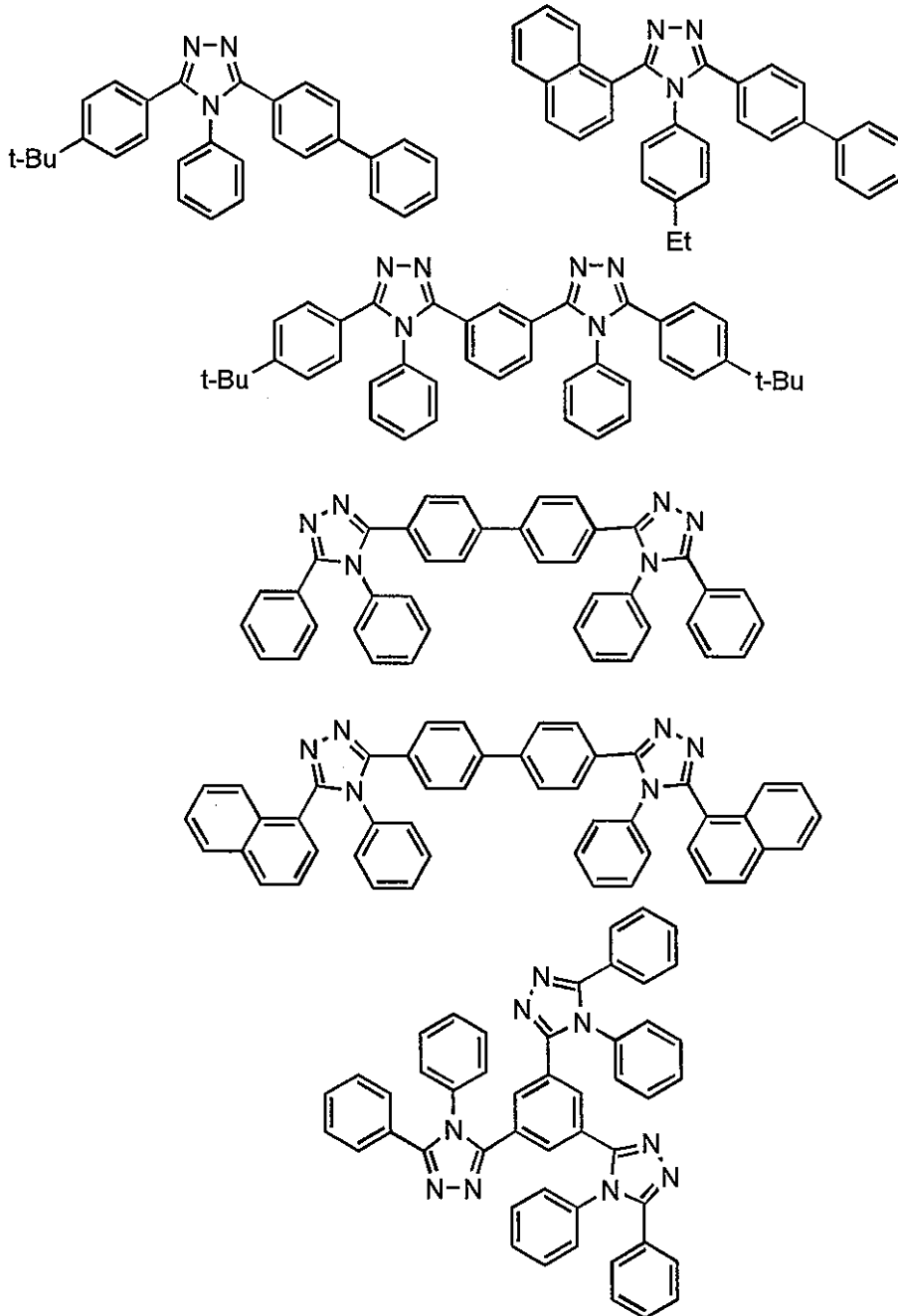


【0111】

前記構造式で表わされる 1, 2, 4 - トリアゾール環残基を少なくとも 1 個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0112】

【化 19】



10

20

30

40

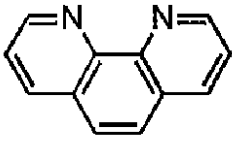
【0113】

正孔阻止材料として、さらに、以下の構造式で示されるフェナントロリン環を少なくとも 1 個有する化合物が挙げられる。

50

【0114】

【化20】



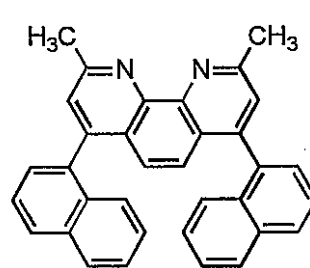
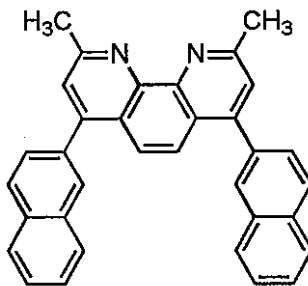
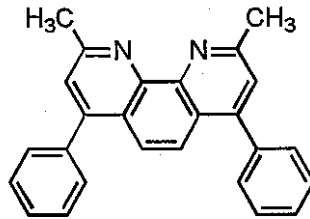
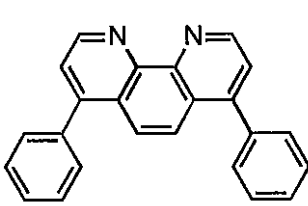
【0115】

前記構造式で表わされるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示す。

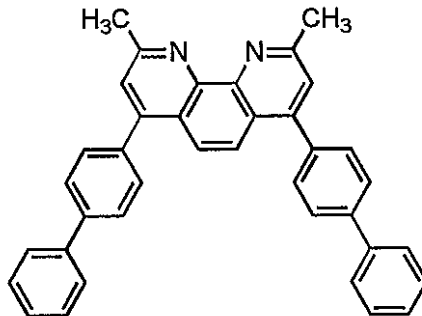
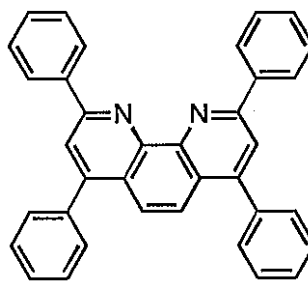
10

【0116】

【化21】



20



30

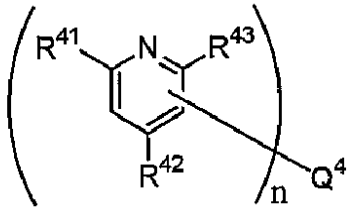
【0117】

さらに正孔阻止材料として、以下の構造式で示される2,4,6位が置換されたピリジン環を少なくとも1個有する化合物も用いることができる。

40

【0118】

【化 2 2】



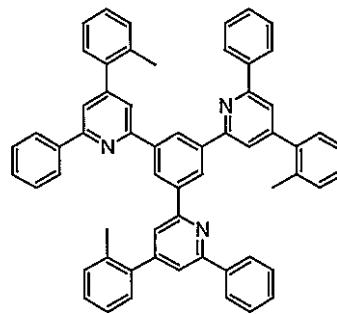
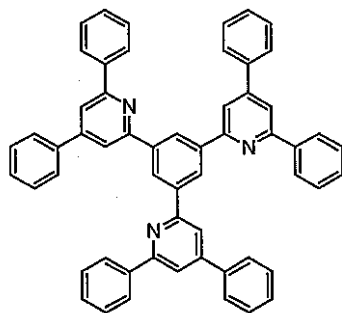
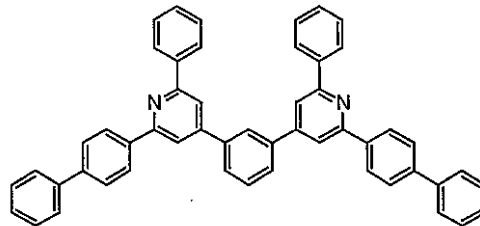
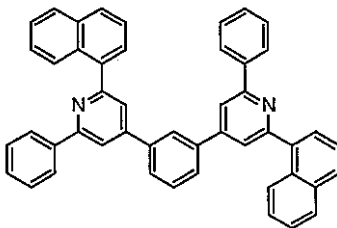
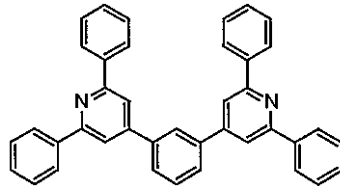
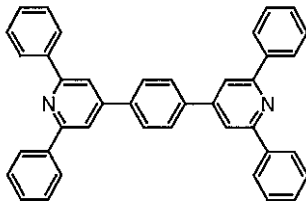
【0119】

(式中、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} は、各々独立に、水素原子または任意の置換基を表す。連結基 Q は n 個の連結基を表し、ピリジン環と連結基 Q はピリジン環の2～6位のいずれか1つと直接結合している。 n は1～8の整数である。)

上記構造式で表わされる2, 4, 6位が置換されたピリジン環を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0120】

【化 2 3】



【0121】

正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3～100nm、好ましくは0.5～50nmである。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

陰極8は、正孔阻止層6を介して発光層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、アルミニウム、銀等の適当な金属また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。さらに、陰極と発光層または電子輸

10

20

30

40

50

送層の界面にLiF、MgF₂、Li₂O等の極薄絶縁膜(0.1~5nm)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(Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEETrans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。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を保護する目的で、この上にさらに、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大させる。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。

【0122】

素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる(図2参照)。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物より形成される。

10

電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0123】

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、ジスチリルピフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または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。

20

【0124】

また、フェナントロリン誘導体や金属錯体にアルカリ金属をドーブしたり、オキサジアゾール誘導体、キノキサリン化合物、フェナントロリン誘導体等の電子輸送性が高く分子量の小さい有機物をドーブする等して電子輸送能を高めた電子輸送層を形成することもできる。

電子輸送層7の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100 nmである。

30

【0125】

電子輸送層7は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔阻止層6上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

本発明は、陰極から発光層に電子を効率よく注入し、また発光層内における正孔と電子の再結合を容易にするために、陰極と発光層との間に、正孔阻止層および/または電子輸送層を有することが好ましい。

【0126】

正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、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(図3参照)。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。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極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、すなわち、融点及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以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極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。

40

【0127】

この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、ポリアニリン(Appl. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年)、ポリチオフェン(Optical Materials, 9巻, 125頁, 1998年)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

50

、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。また、芳香族ジアミン含有ポリエーテルに D D Q 等の電子受容性基をドーピングする等して正孔注入を容易にすることもできる。

【 0 1 2 8 】

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

以上の様にして形成される正孔注入層 3 の膜厚は、通常、3 ~ 100nm、好ましくは 5 ~ 50 nm である。

尚、図 1 とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極 8、正孔阻止層 6、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 および図 3 に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

10

【 0 1 2 9 】

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。

【 実施例 】

【 0 1 3 0 】

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

20

(材料の H O M O 準位、L U M O 準位の測定)

以下に示すホスト材料 H - 1、H - 2、H - 3、H - 4、およびドーパント材料 D - 1、D - 2、D - 3 の酸化・還元電位を下記に示す条件で測定した。

参照電極：銀線 (内部標準物質としてフェロセンを使用、フェロセンの酸化電位 = 0 . 4 V vs. S C E)

作用電極：グラッシーカーボン

対極：白金線

測定溶媒：0.1mol/L 過塩素酸テトラ (ノルマルブチル) アンモニウム 塩化メチレン溶液 (もしくはアセトニトリル溶液、アセトニトリル - テトラヒドロフラン混合溶液)

掃引速度：100mV/sec

30

試料濃度：1mmol/L

得られた電位を飽和甘コウ電極 (S C E) を基準電極として換算した結果を表 1 に示す。

【 0 1 3 1 】

【表 1 9】

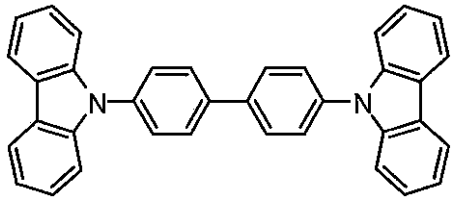
表 1 酸化・還元電位

		酸化電位 (V vs. SCE)	還元電位 (V vs. SCE)
ホスト材料	H-1	+ 1.27	- 2.40
	H-2	+ 1.27	- 2.57
	H-3	+ 1.33	- 1.93
	H-4	+ 1.76	- 2.03
ドーパント材料	D-1	+ 1.29	- 1.88
	D-2	+ 0.93	- 2.21
	D-3	+ 0.94	- 2.23

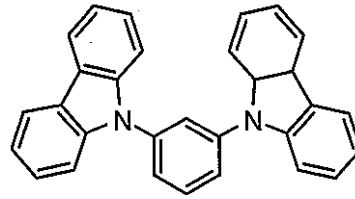
10

【 0 1 3 2 】

【化 2 4】

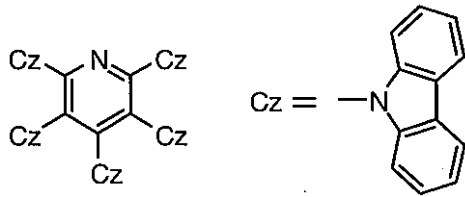


(H-1)

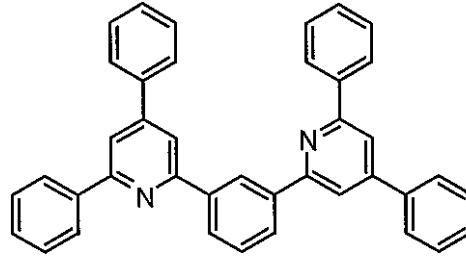


(H-2)

10

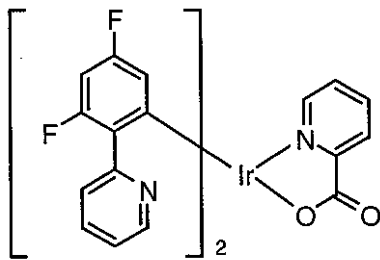


(H-3)

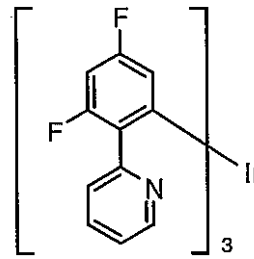


(H-4)

20

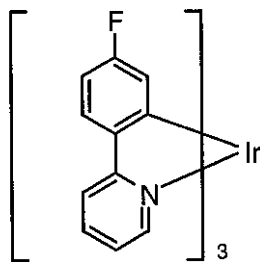


(D-1)



(D-2)

30



(D-3)

40

【 0 1 3 3 】

【表 2 0】

表 2 HOMO-LUMO 関係

		ドープアント材料		
		D-1	D-2	D-3
ホスト材料	H-1	×	×	×
	H-2	×	×	×
	H-3	×	○	○
	H-4	×	○	○

○ : HOMO (ホスト) > HOMO (ドープアント), かつ LUMO (ホスト) > LUMO (ドープアント)

× : 上記以外

【 0 1 3 4 】

< 実施例 1 >

図 3 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 15) を通常の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ン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、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行っ
た。

【 0 1 3 5 】

次に、正孔注入層 3 として下記構造の芳香族ジアミン含有ポリエーテル (P-1) (重
量平均分子量 25,300; ガラス転移温度 171) およびこの (P-1) に対し 10 重量% の下
記化合物 (P-2) を下記の条件で、上記ガラス基板上にスピンコートした。

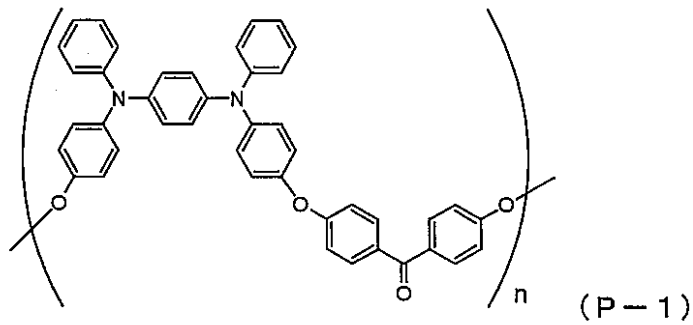
【 0 1 3 6 】

10

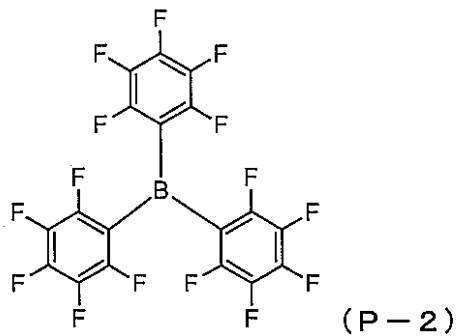
20

30

【化25】



10



20

【0137】

溶媒	安息香酸エチル
P - 1 濃度	20[mg/ml]
P - 2 濃度	2[mg/ml]
スピナ回転数	1500[rpm]
スピナ回転時間	30[秒]
乾燥条件	100 1時間

上記のスピコートにより膜厚30nmの均一な薄膜が形成された。

30

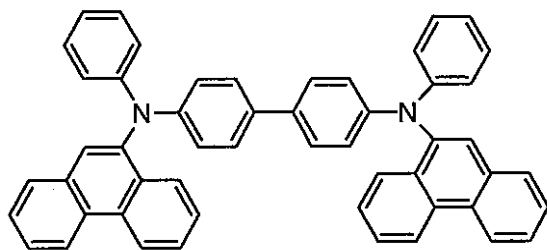
【0138】

次に、正孔注入層3を塗布成膜した基板1を真空蒸着装置内に設置した。この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 8×10^{-5} Pa以下になるまでクライオ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、以下の構造式(H T - 1)に示す4,4'-ビス[N-(1-フェナンチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル

【0139】

【化26】



(HT-1)

40

【0140】

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。この時のるつぼの温度は

50

、319～331 の範囲で制御した。蒸着時の真空度 8×10^{-5} Pa、蒸着速度は0.1nm/秒で膜厚60nmの正孔輸送層4を得た。

引続き、発光層5として、ホスト材料として上記H-3およびドーパント材料として上記D-2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。

【0141】

H-3のるつぼ温度は284に、蒸着速度は0.07nm/秒に制御した。D-2のるつぼ温度248、蒸着速度0.004nm/秒に制御した。膜厚30nmでドーパント材料D-2がホスト材料H-3に5重量%含有された発光材料からなる発光層5を積層した。蒸着時の真空度は 9×10^{-5} Paであった。

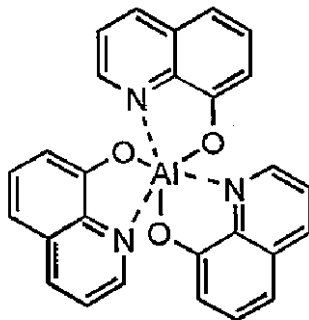
さらに、正孔阻止層6として本文中に(HB-12)で示した化合物をるつぼ温度を275として、蒸着速度0.1nm/秒で10nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は 7×10^{-5} Paであった。

【0142】

正孔阻止層6の上に、電子輸送層7として以下の構造式(ET-1)に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $Al(C_9H_6NO)_3$

【0143】

【化27】



(ET-1)

【0144】

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250、真空度は 7×10^{-5} Pa、蒸着速度は0.2nm/秒で制御し、膜厚は35nmとした。

上記の正孔輸送層、発光層、正孔阻止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 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。陰極8として、まず、フッ化リチウム(LiF)をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.01nm/秒、真空度 5×10^{-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ボートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 1×10^{-3} 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。

【0145】

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。

得られた素子を、室温下、初期輝度 500 cd/m^2 として一定電流で連続駆動させたところ、輝度半減時間は以下の表に示すようになった。

すなわち、本発明で規定するHOMO準位、LUMO準位の関係を有するホスト材料及びドーパント材料からなる発光材料を使用した素子は、駆動寿命が長くなることがわかっ

20

30

40

50

た。

【 0 1 4 6 】

< 実施例 2 >

発光層のホスト材料 H - 3 を H - 4、ドーパント材料 D - 2 を D - 3 に代えた他は実施例 1 と同様にして素子を作製し、得られた素子を実施例 1 と同様に評価した。結果は、以下の表に示す通りである。

すなわち、本発明で規定する H O M O 準位、L U M O 準位の関係を有するホスト材料及びドーパント材料からなる発光材料を使用した素子は、駆動寿命が長くなることがわかった。

【 0 1 4 7 】

< 比較例 1 >

発光層のホスト材料 H - 3 を、ホスト材料 H - 1 に代えた他は実施例 1 と同様にして素子を作製し、得られた素子を実施例 1 と同様に評価した。結果は、以下の表に示す通りである。輝度半減時間が短く、駆動寿命の長い素子とは言えなかった。

< 比較例 2 >

発光層のドーパント材料 D - 2 を、ドーパント材料 D - 1 に代えた他は実施例 1 と同様にして素子を作製し、得られた素子を実施例 1 と同様に評価した。結果は、以下の表に示す通りである。

輝度半減時間が、短く、駆動寿命の長い素子とは言えなかった。

【 0 1 4 8 】

< 比較例 3 >

発光層のドーパント材料 D - 2 を D - 1、ホスト材料 H - 3 を H - 1 に代えた他は実施例 1 と同様にして素子を作製し、得られた素子を実施例 1 と同様に評価した。結果は、以下の表に示す通りである。

輝度半減時間が、短く、駆動寿命の長い素子とは言えなかった。

【 0 1 4 9 】

< 比較例 4 >

発光層のホスト材料 H - 3 を H - 2 に代えた他は実施例 1 と同様にして素子を作製し、得られた素子を実施例 1 と同様に評価した。結果は、以下の表に示す通りである。

輝度半減時間が、短く、駆動寿命の長い素子とは言えなかった。

< 比較例 5 >

発光層のドーパント材料 D - 2 を D - 1、ホスト材料 H - 3 を H - 2 に代えた他は実施例 1 と同様にして素子を作製し、得られた素子を実施例 1 と同様に評価した。結果は、以下の表に示す通りである。

輝度半減時間が、短く、駆動寿命の長い素子とは言えなかった。

【 0 1 5 0 】

< 比較例 6 >

発光層のホスト材料である化合物 H - 4 を H - 2 に代えた他は実施例 2 と同様にして素子を作製し、得られた素子を実施例 2 と同様に評価した。結果は、以下の表に示す通りである。

輝度半減時間が、短く、駆動寿命の長い素子とは言えなかった。

【 0 1 5 1 】

10

20

30

40

【表 2 1】

表-3

	ホスト	ドーパント	HOMO-LUMO 関係	輝度半減時間 (時間)
実施例 1	H-3	D-2	○	108
実施例 2	H-4	D-3	○	105
比較例 1	H-1	D-2	×	39
比較例 2	H-3	D-1	×	4
比較例 3	H-1	D-1	×	75
比較例 4	H-2	D-2	×	20
比較例 5	H-2	D-1	×	8
比較例 6	H-2	D-3	×	38

○ : HOMO (ホスト) > HOMO (ドーパント), かつ LUMO (ホスト) > LUMO (ドーパント)

× : 上記以外

【図面の簡単な説明】

【0152】

【図 1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図 2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図 3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【符号の説明】

【0153】

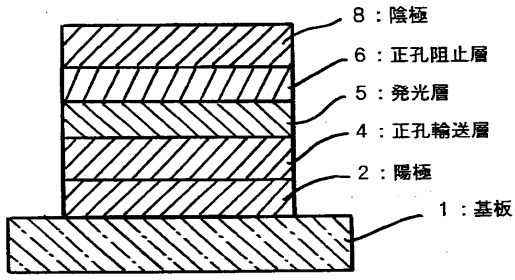
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

10

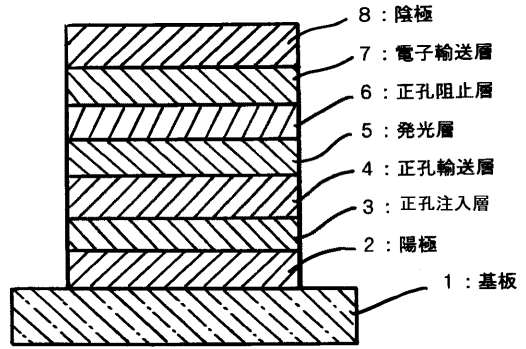
20

30

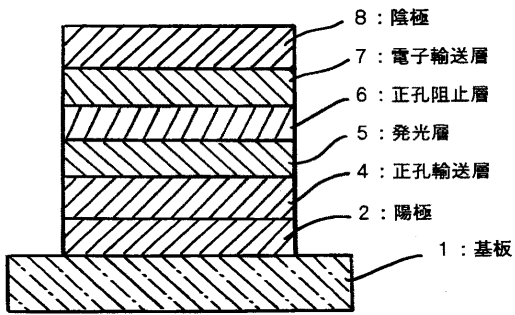
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 誠治

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

Fターム(参考) 3K007 AB11 DB03 FA01

专利名称(译)	发光材料和有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2005203293A	公开(公告)日	2005-07-28
申请号	JP2004010178	申请日	2004-01-19
[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		
[标]发明人	塩谷武 矢部昌義 秋山誠治		
发明人	塩谷 武 矢部 昌義 秋山 誠治		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/FF13 3K107/FF19		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为了在使用具有吸电子基团的磷光掺杂剂材料的发光材料的有机电致发光器件中实现长的工作寿命。一种主体材料和发光材料，包括具有吸电子基团的磷光掺杂剂材料，其中主体材料的最低未占分子轨道（LUMO）水平低于掺杂剂材料的LUMO能级，材料的最高占据分子轨道（HOMO）水平低于掺杂剂材料的HOMO能级，以及使用该发光材料的有机电致发光器件。【选择图】无

