

(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2006-156494

(P2006-156494A)

(43) 公開日 平成18年6月15日(2006.6.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K007
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 610	
	C09K 11/06 615	
	C09K 11/06 620	
	C09K 11/06 635	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 54 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-341047 (P2004-341047)	(71) 出願人	000005049
(22) 出願日	平成16年11月25日 (2004.11.25)		シャープ株式会社
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
		(74) 代理人	100080034
			弁理士 原 謙三
		(74) 代理人	100113701
			弁理士 木島 隆一
		(74) 代理人	100116241
			弁理士 金子 一郎
		(72) 発明者	中川 政俊
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内
		(72) 発明者	榎本 和弘
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内
		最終頁に続く	

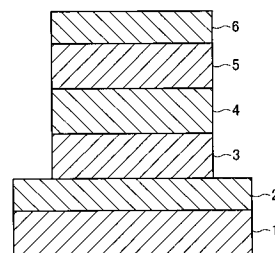
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及びそれを備えた表示装置

(57) 【要約】

【課題】 熱安定性に優れ、青色から緑色領域に発光域を有し、かつ、色純度が改善された有機電界発光素子及びそれを備えた表示装置を提供する。

【解決手段】 陽極2と陰極6との間に発光層4を備えた有機電界発光素子において、発光層6は、シクロペンタジエニリデン基を少なくとも1つ有するシクロペンタジエニリデン化合物を含んでいる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極とからなる一对の電極と、上記陽極と上記陰極との間に少なくとも発光層を含めた一層以上の有機物から構成される層を有する有機電界発光素子において、

上記発光層は、シクロペンタジエニリデン基を少なくとも 1 つ有するシクロペンタジエニリデン化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 2】

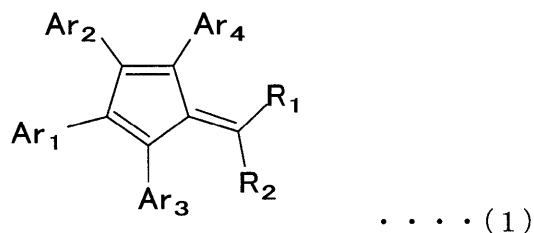
上記発光層には、さらに、上記シクロペンタジエニリデン化合物よりも電荷輸送性が強い強電荷輸送性材料が混合されていることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

10

【請求項 3】

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式 (1)

【化 1】



(ただし、式中 Ar_1 は、置換もしくは無置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または、複素環残基であり、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

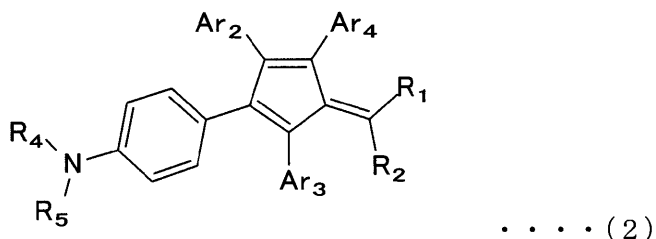
20

で表され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】

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式 (2)

【化 2】



30

(ただし、式中 R_4 及び R_5 は置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

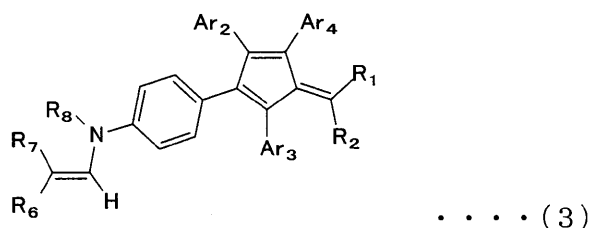
40

で表され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 5】

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式 (3)

【化 3】



(ただし、式中 R_6 、 R_7 、及び、 R_8 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

10

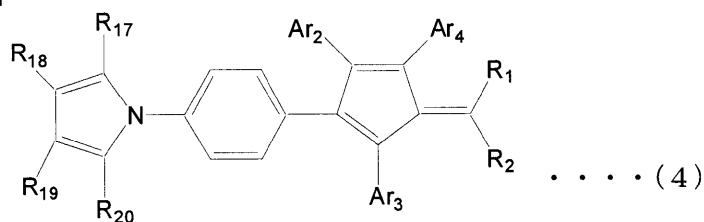
で表されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

上記一般式 (3) において、 R_7 と R_8 とが互いに結合し、5 員環構造を形成しており、

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式 (4)

【化 4】



20

(ただし、式中、 $R_{17} \sim R_{20}$ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

30

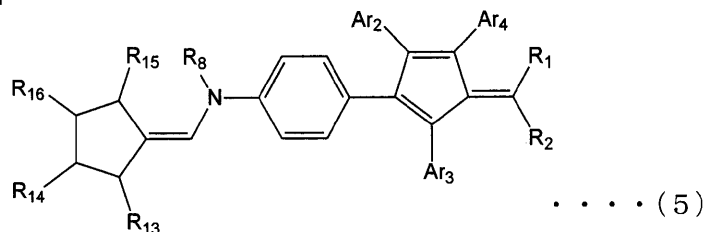
で表されることを特徴とする請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

上記一般式 (3) において、 R_6 と R_7 とが互いに結合し、5 員環構造を形成しており、

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式 (5)

【化 5】



40

(ただし、式中 $R_{13} \sim R_{16}$ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

50

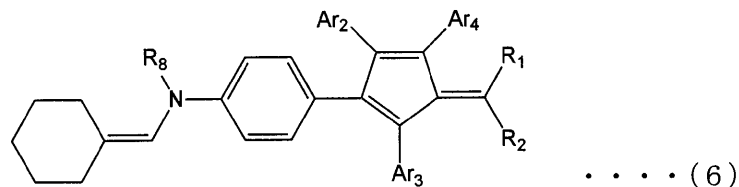
換のベンジル基を示す)である。 R_8 は、置換もしくは非置換の炭素数6から12のアリール基である。)

で表されることを特徴とする請求項5に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】

上記一般式(3)において、 R_6 と R_7 とが互いに結合し、6員環構造を形成しており、上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(6)

【化6】



10

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。 R_8 は、置換もしくは非置換の炭素数6から12のアリール基である。)

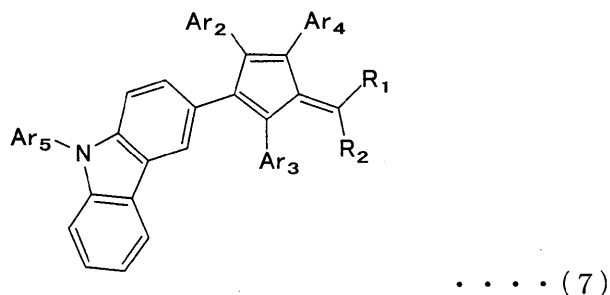
で表されることを特徴とする請求項5に記載の有機電界発光素子。

20

【請求項9】

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(7)

【化7】



30

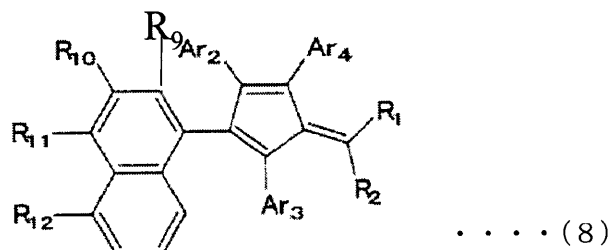
(ただし、式中 Ar_5 は低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。)

で表され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10】

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(8)

【化8】



40

(ただし、式 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} は水素、または、低級アルキル基である。A

50

r_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。)

で表され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。

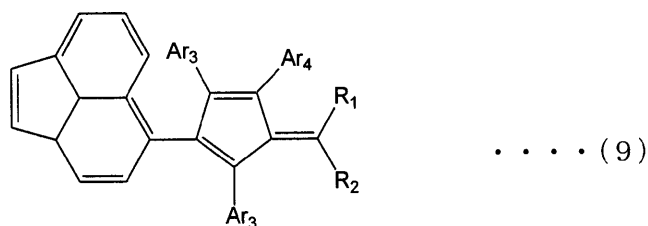
【請求項11】

さらに、上記一般式(8)において、 R_{11} と R_{12} との間が、互いに結合して5員環構造を形成しており、

10

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(9)

【化9】



(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。)

20

で表されることを特徴とする請求項10に記載の有機電界発光素子。

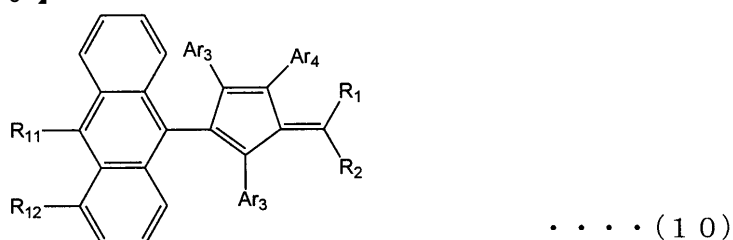
【請求項12】

さらに、上記一般式(8)において、 R_9 と R_{10} との間、 R_{10} と R_{11} との間、 R_{11} と R_{12} との間の少なくとも1つの間が、互いに結合して6員環構造を形成しており、

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(10)~(13)

30

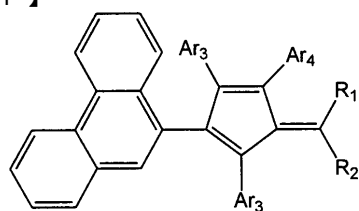
【化10】



(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。 R_{11} 及び R_{12} は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。)

40

【化 1 1】

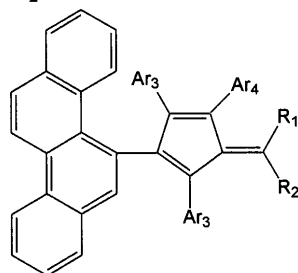


..... (11)

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

10

【化 1 2】

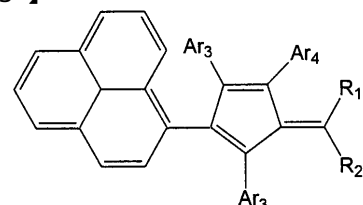


..... (12)

20

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

【化 1 3】



..... (13)

30

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

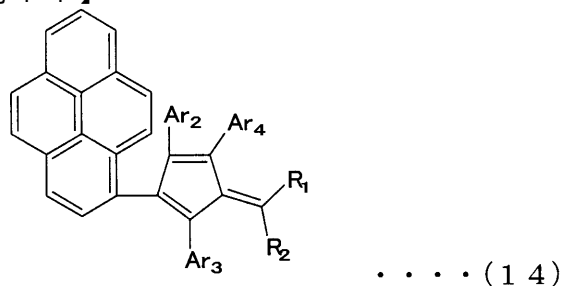
40

の何れかで表されることを特徴とする請求項 10 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 1 3】

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式 (14)

【化 1 4】



(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

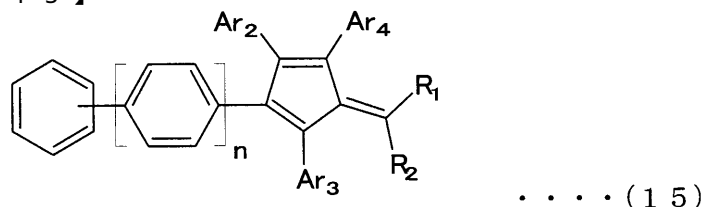
10

で表され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 1 4】

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式 (15)

【化 1 5】



20

(ただし、式中、 n は 1 または 2 である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

30

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物であ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 1 5】

上記 Ar_3 または Ar_4 が、置換もしくは非置換のフェニル基であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 4 の何れか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 1 6】

上記 R_1 または R_2 が、置換もしくは非置換のフェニル基であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 5 の何れか 1 項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 1 7】

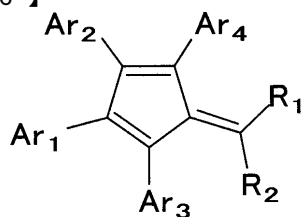
さらに、上記陽極から上記発光層へ正孔を輸送する正孔輸送材料を含む正孔輸送層、または上記陽極から上記発光層へ正孔を注入する正孔注入材料を含む正孔注入層を備え、

40

上記正孔輸送層または正孔注入層に、

一般式 (1)

【化 1 6】



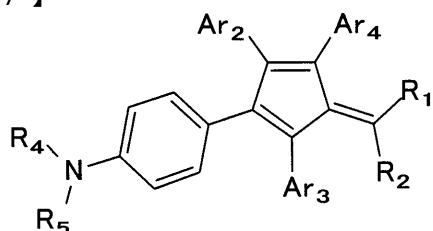
.....(1)

(ただし、式中 Ar_1 は、置換もしくは無置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または、複素環残基であり、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

10

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、
一般式 (2)

【化 1 7】



.....(2)

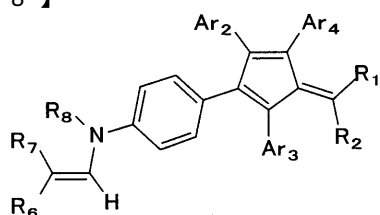
20

(ただし、式中 R_4 及び R_5 は置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

30

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、
一般式 (3)

【化 1 8】



.....(3)

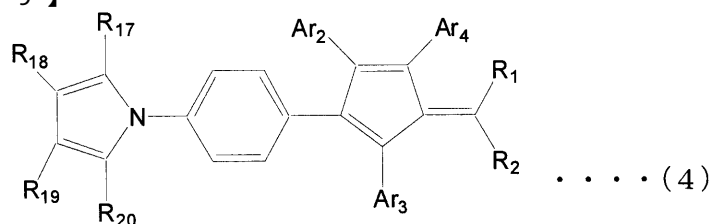
40

(ただし、式中 R_6 、 R_7 、及び、 R_8 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、
上記一般式 (3) において、 R_7 と R_8 とが互いに結合し、5 員環構造を形成しており、
一般式 (4)

50

【化 19】



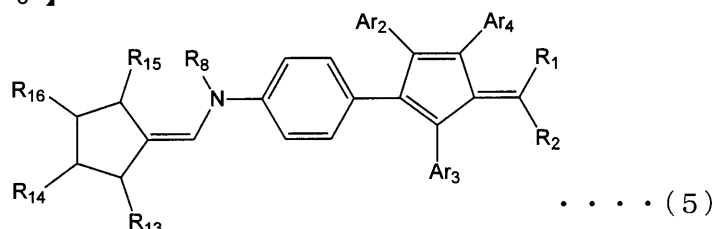
(ただし、式中、 $R_{17} \sim R_{20}$ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

10

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

上記一般式 (3) において、 R_6 と R_7 とが互いに結合し、5 員環構造を形成しており、一般式 (5)

【化 20】



20

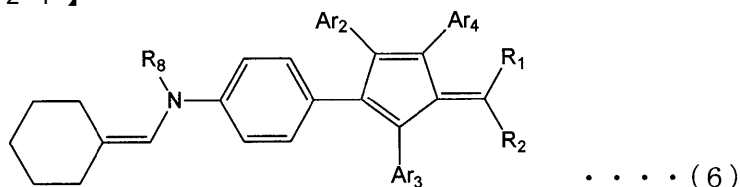
(ただし、式中 $R_{13} \sim R_{16}$ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。 R_8 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基である。)

30

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

上記一般式 (3) において、 R_7 と R_8 とが互いに結合し、6 員環構造を形成しており、一般式 (6)

【化 21】



40

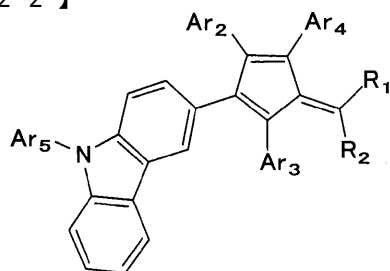
(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。 R_8 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基である。)

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

一般式 (7)

50

【化 2 2】

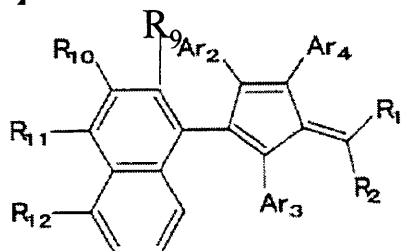


.....(7)

(ただし、式中 Ar_5 は低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。) で表されるシクロペンタジエニリデン化合物。

一般式 (8)

【化 2 3】



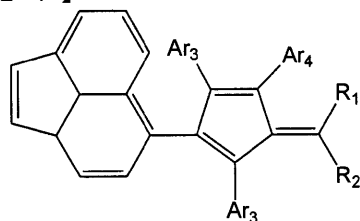
.....(8)

(ただし、式 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} は水素、または、低級アルキル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

上記一般式 (8) において、 R_{11} と R_{12} との間が、互いに結合して 5 員環構造を形成しており、一般式 (9)

【化 2 4】



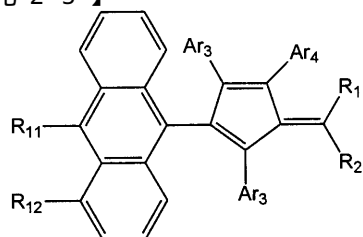
.....(9)

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

上記一般式 (8) において、 R_9 と R_{10} との間、 R_{10} と R_{11} との間、 R_{11} と R_{12} との間が、互いに結合して 5 員環構造を形成しており、一般式 (9)

2 との間の少なくとも 1 つの間が、互いに結合して 5 員環構造を形成しており、一般式 (10) ~ (13)

【化 2 5】

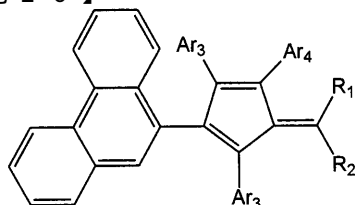


.....(10)

10

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。 R_{11} 及び R_{12} は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。)

【化 2 6】



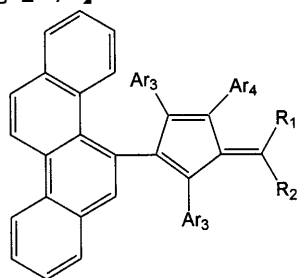
.....(11)

20

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

30

【化 2 7】

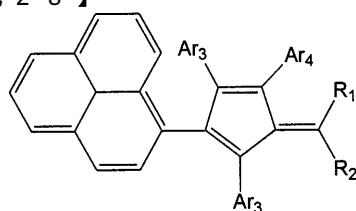


.....(12)

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

40

【化 2 8】



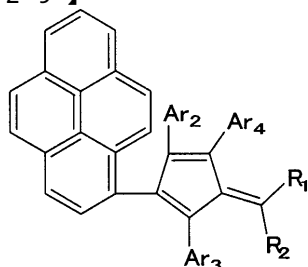
..... (13)

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

の何れかで表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

一般式 (14)

【化 2 9】



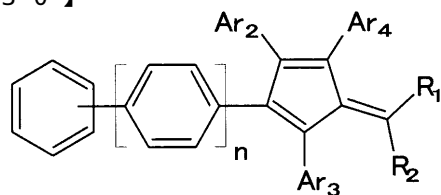
..... (14)

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

一般式 (15)

【化 3 0】



..... (15)

(ただし、式中、 n は 1 または 2 である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

上記 Ar_3 または Ar_4 が、置換もしくは非置換のフェニル基であるシクロペンタジエニリデン化合物、

または

上記 R_1 または R_2 が、置換もしくは非置換のフェニル基であるシクロペンタジエニリデ

10

20

30

40

50

ン化合物が、一種または複数含まれてい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。

【請求項 18】

上記正孔輸送材料または正孔注入材料は、エナミン基を少なくとも 1 つ有する化合物であることを特徴とする請求項 17 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 19】

さらに、上記陰極から上記発光層へ電子を輸送する電子輸送材料を含む電子輸送層または上記陰極から上記発光層へ電子を注入する電子注入材料を含む電子注入層を備え、を備え、

上記正孔輸送層または正孔注入層、上記発光層、上記電子輸送層または電子注入層の順に積層されており、

上記発光層における正孔輸送層または正孔注入層と接する領域に、上記正孔輸送材料が混合されているとともに、

上記発光層における電子輸送層と接する領域に、上記電子輸送材料が混合されていることを特徴とする請求項 17 または 18 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 19 の何れか 1 項に記載の有機電界発光素子を備えた表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子及びそれを備えた表示装置に関するものであり、より詳しくは、青色発光から赤色発光までの種々の色調を有する有機電界発光素子及びそれを備えた表示装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電界発光素子は、自己発光するため、液晶素子と比較して明るく、鮮明な表示が可能である。このため、電界発光素子は、古くから多くの研究者によって研究されてきた。現在、実用レベルに達した電界発光素子としては、無機材料の ZnS を用いた素子が挙げられる。しかし、このような無機材料を用いた電界発光素子は、発光のための駆動電圧として 50V 以上が必要であるため、広く使用されるには至っていない。

【0003】

これに対して、有機材料を用いた電界発光素子である有機電界発光素子は、従来では実用的なレベルから程遠いものであった。しかしながら、1987年にイーストマン・コダック社のシー・ダブリュ・タン(C. W. Tang)が開発した積層構造素子により、その特性が飛躍的に進歩した。彼らは、蒸着膜の構造が安定であり、かつ、電子を輸送することのできる蛍光体からなる層(電子輸送性発光層)と、正孔を輸送することのできる有機物からなる層(正孔輸送層)とを積層し、正孔と電子とを蛍光体に注入することで発光させることに成功した。これによって、有機電界発光素子の発光効率が向上し、10V以下の電圧で1000cd/m²以上の発光が得られるようになった。その後、電子輸送性発光層を発光層と電子輸送層に分けるなど、素子を構成する層の機能分離が進められた結果、現在では10000cd/m²以上の発光特性が得られている。

【0004】

このような有機電界発光素子は、発光層を構成する材料を変更することにより、その発光色を任意に変更することができる。

【0005】

さらに、青・緑・赤色の発光素子を組み合わせることにより、フルカラー表示が可能となり、薄型軽量のフルカラーディスプレイを実現することが可能となる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

しかしながら、上記の有機電界発光素子を備えたフルカラーディスプレイにおいて、より高品位の表示を実現するためには、青・緑・赤色各色の発光とそれらの色純度を高くすること、さらには、熱及び水分との安定性が必要不可欠である。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、熱安定性に優れ、青色から緑色領域に発光域を有し、かつ、色純度が改善された有機電界発光素子及びそれを備えた表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本願発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、有機電界発光素子を構成する材料としてシクロペンタジエニリデン化合物を用い、さらには層構成（特に発光層）を改良することによって、青色から緑色領域に発光域を有し、かつ、色純度が改善されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明の有機電界発光素子は、上記の課題を解決するために、陽極と陰極とからなる一对の電極と、上記陽極と上記陰極との間に発光層を備えた有機電界発光素子において、上記発光層は、シクロペンタジエニリデン基を少なくとも1つ有するシクロペンタジエニリデン化合物を含むことを特徴としている。

【 0 0 1 0 】

本発明の有機電界発光素子は、電界を印加することにより、発光層において陽極側から注入された正孔と、陰極側から注入された電子とが再結合し光を発するというものである。

【 0 0 1 1 】

上記の構成によれば、発光層が、シクロペンタジエニリデン基を少なくとも1つ有するシクロペンタジエニリデン化合物を含むことにより、青色から緑色領域に発光域を有し、かつ、色純度が改善された有機電界発光素子を実現できる。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の有機電界発光素子では、上記発光層は、さらに、上記シクロペンタジエニリデン化合物よりも電荷輸送性が強い強電荷輸送性材料が混合されていることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

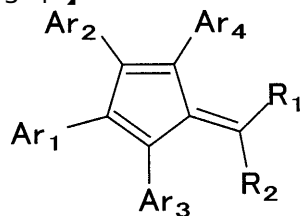
上記の構成によれば、発光層には、シクロペンタジエニリデン化合物に、さらに強電子輸送性材料が混合されているので、発光層の発光効率がより向上し、色純度に優れ、青色発色を高輝度で得られる有機電界発光素子を実現できる。

【 0 0 1 4 】

また、上記シクロペンタジエニリデン化合物は、一般式（1）

【 0 0 1 5 】

【化 3 1】



.....(1)

【 0 0 1 6 】

（ただし、式中 Ar₁ は、置換もしくは無置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または、複素環残基であり、Ar₂、Ar₃、及び Ar₄ は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。R₁ は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、R₂ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または -COOR₃（R₃ は水素、低

10

20

30

40

50

級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。))

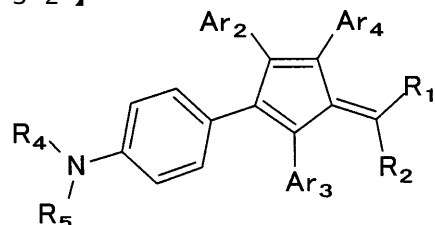
で表されていてもよい。

【0017】

また、上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(2)

【0018】

【化32】



.....(2)

10

【0019】

(ただし、式中 R₄ 及び R₅ は置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基である。Ar₂、Ar₃、及び Ar₄ は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。R₁ は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、R₂ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または -C 20

20

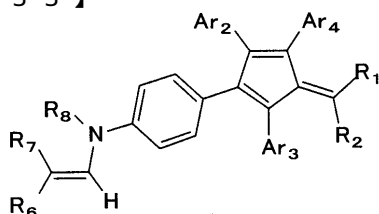
で表されていてもよい。

【0020】

また、上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(3)

【0021】

【化33】



.....(3)

30

【0022】

(ただし、式中 R₆、R₇、及び、R₈ は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基である。Ar₂、Ar₃、及び Ar₄ は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。R₁ は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、R₂ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または -C 40

40

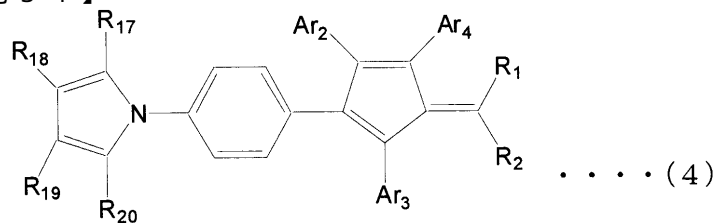
で表されていてもよい。

【0023】

さらに、上記一般式(3)において、R₇ と R₈ とが互いに結合し、5員環構造を形成しており、上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(4)

【0024】

【化 3 4】



【 0 0 2 5】

(ただし、式中、 $R_{17} \sim R_{20}$ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

10

で表されていてもよい。

【 0 0 2 6】

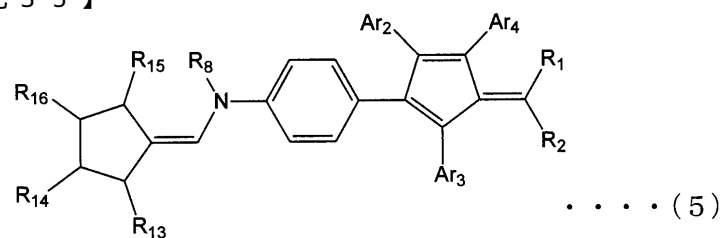
さらに、上記一般式 (3) において、 R_6 と R_7 とが互いに結合し、5 員環構造を形成しており、

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式 (5)

20

【 0 0 2 7】

【化 3 5】



【 0 0 2 8】

(ただし、式中 $R_{13} \sim R_{16}$ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。 R_8 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基である。)

30

で表されていてもよい。

【 0 0 2 9】

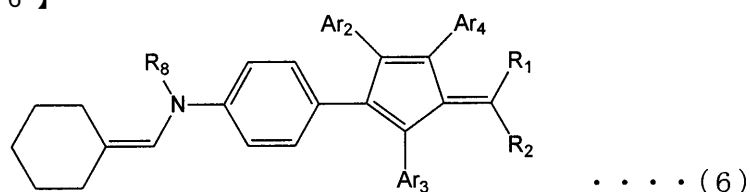
また、上記一般式 (3) において、 R_6 と R_7 とが互いに結合し、6 員環構造を形成しており、

40

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式 (6)

【 0 0 3 0】

【化 3 6】



【 0 0 3 1】

50

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。 R_8 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基である。)

で表されていてもよい。

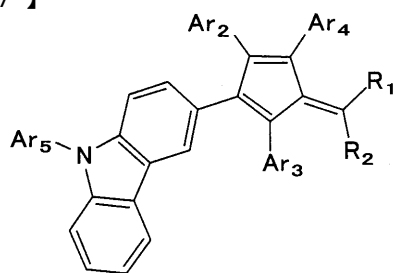
【0032】

また、上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(7)

10

【0033】

【化37】



.....(7)

20

【0034】

(ただし、式中 Ar_5 は低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

で表されていてもよい。

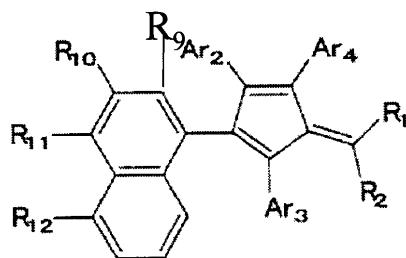
【0035】

また、上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(8)

30

【0036】

【化38】



.....(8)

40

【0037】

(ただし、式 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} は水素、または、低級アルキル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

で表されていてもよい。

【0038】

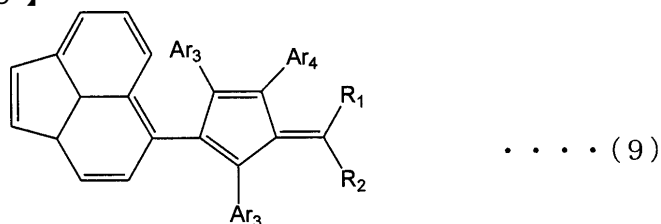
50

さらに、上記一般式(8)において、 R_{11} と R_{12} との間が、互いに結合して5員環構造を形成しており、

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(9)

【0039】

【化39】



10

【0040】

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。)

で表されていてもよい。

【0041】

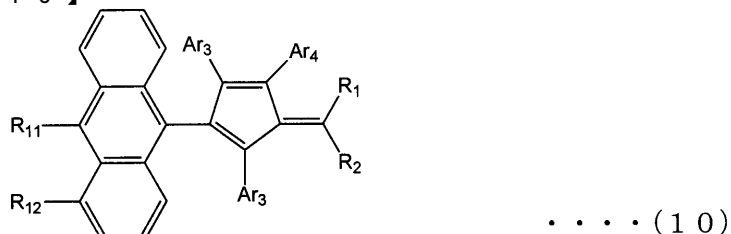
20

さらに、上記一般式(8)において、 R_9 と R_{10} との間、 R_{10} と R_{11} との間、 R_{11} と R_{12} との間の少なくとも1つの間が、互いに結合して5員環構造を形成しており、

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(10)~(13)

【0042】

【化40】



30

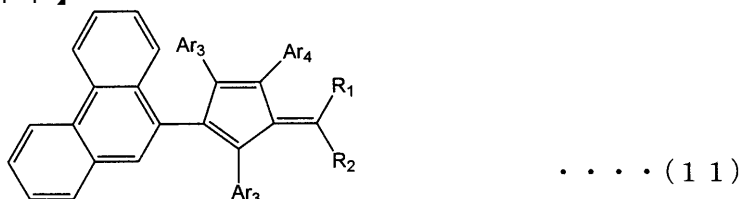
【0043】

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。 R_{11} 及び R_{12} は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。)

40

【0044】

【化41】



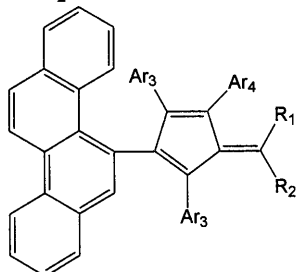
【0045】

50

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

【0046】

【化42】



.....(12)

10

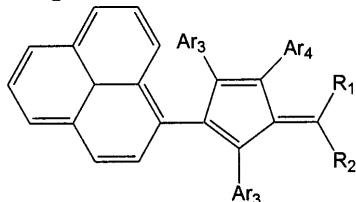
【0047】

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

20

【0048】

【化43】



.....(13)

30

【0049】

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

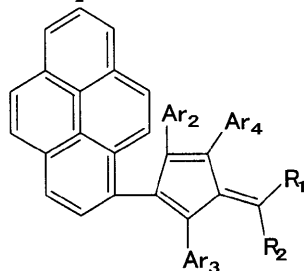
の何れかで表されていてもよい

また、上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式(14)

40

【0050】

【化44】



.....(14)

50

【 0 0 5 1 】

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

で表されていてもよい。

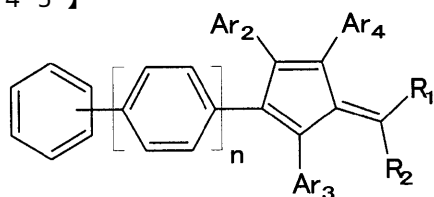
【 0 0 5 2 】

上記シクロペンタジエニリデン化合物が、一般式 (15)

10

【 0 0 5 3 】

【 化 4 5 】



.....(15)

【 0 0 5 4 】

(ただし、式中、 n は 1 または 2 である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

20

で表されていてもよい。

【 0 0 5 5 】

また、上記 Ar_3 または Ar_4 が、置換もしくは非置換のフェニル基であってもよい。

【 0 0 5 6 】

また、上記 R_1 または R_2 が、置換もしくは非置換のフェニル基であってもよい。

30

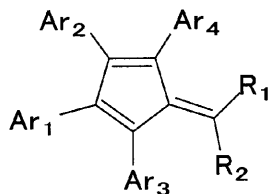
【 0 0 5 7 】

また、本発明の有機電界発光素子では、さらに、上記陽極から上記発光層へ正孔を輸送する正孔輸送材料を含む正孔輸送層、または上記陽極から上記発光層へ正孔を注入する正孔注入材料を含む正孔注入層を備え、上記正孔輸送層または正孔注入層に、

一般式 (1)

【 0 0 5 8 】

【 化 4 6 】



.....(1)

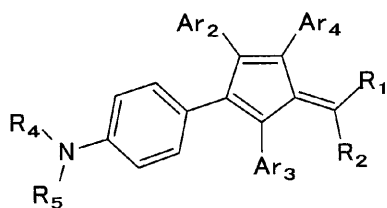
40

【 0 0 5 9 】

(ただし、式中 Ar_1 は、置換もしくは無置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または、複素環残基であり、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または、置換もし

50

くは非置換のベンジル基を示す)である。)。
 で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、
 一般式(2)
 【0060】
 【化47】



.....(2)

10

【0061】

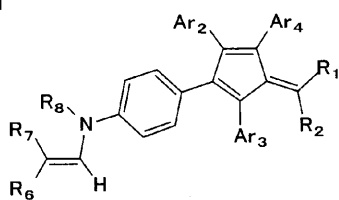
(ただし、式中 R_4 及び R_5 は置換もしくは非置換の炭素数6から12のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。)

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、
 一般式(3)

20

【0062】

【化48】



.....(3)

30

【0063】

(ただし、式中 R_6 、 R_7 、及び、 R_8 は、置換もしくは非置換の炭素数6から12のアリール基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。)

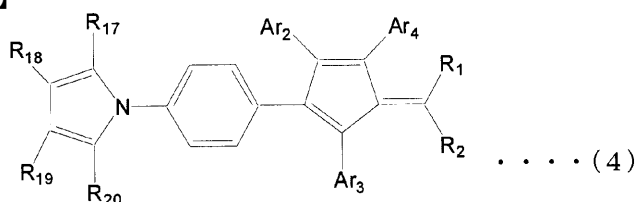
で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

上記一般式(3)において、 R_7 と R_8 とが互いに結合し、5員環構造を形成しており、
 一般式(4)

40

【0064】

【化49】



.....(4)

【0065】

(ただし、式中、 $R_{17} \sim R_{20}$ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェ

50

ニル基である。Ar₂、Ar₃、及びAr₄は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。R₁は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、R₂は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または-COOR₃(R₃は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。)

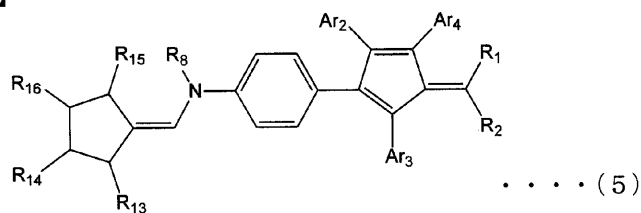
で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

上記一般式(3)において、R₆とR₇とが互いに結合し、5員環構造を形成しており、一般式(5)

【0066】

10

【化50】



【0067】

(ただし、式中R₁₃~R₁₆は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。Ar₂、Ar₃、及びAr₄は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。R₁は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、R₂は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または-COOR₃(R₃は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。R₈は、置換もしくは非置換の炭素数6から12のアリール基である。)

20

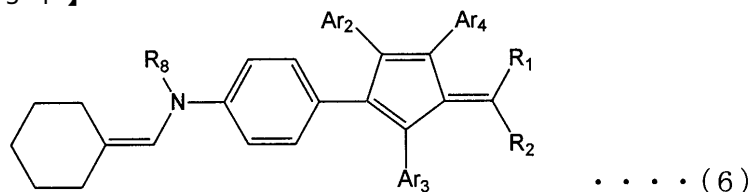
で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

上記一般式(3)において、R₇とR₈とが互いに結合し、6員環構造を形成しており、一般式(6)

【0068】

30

【化51】



【0069】

(ただし、式中Ar₂、Ar₃、及びAr₄は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。R₁は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、R₂は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または-COOR₃(R₃は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。R₈は、置換もしくは非置換の炭素数6から12のアリール基である。)

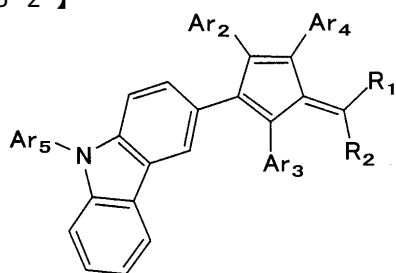
40

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

一般式(7)

【0070】

【化 5 2】



.....(7)

【0071】

10

(ただし、式中 Ar_5 は低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

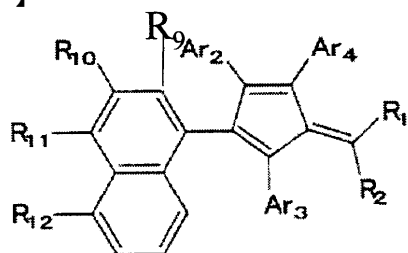
で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

一般式 (8)

【0072】

20

【化 5 3】



.....(8)

【0073】

30

(ただし、式 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} は水素、または、低級アルキル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

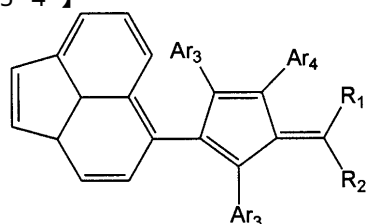
で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

上記一般式 (8) において、 R_{11} と R_{12} との間が、互いに結合して 5 員環構造を形成しており、一般式 (9)

【0074】

40

【化 5 4】



.....(9)

【0075】

50

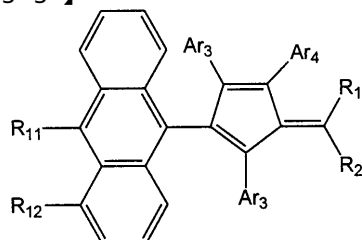
(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素

数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

上記一般式 (8) において、 R_9 と R_{10} との間、 R_{10} と R_{11} との間、 R_{11} と R_{12} との間の少なくとも 1 つの間が、互いに結合して 5 員環構造を形成しており、一般式 (10) ~ (13)

【0076】

【化55】



..... (10)

10

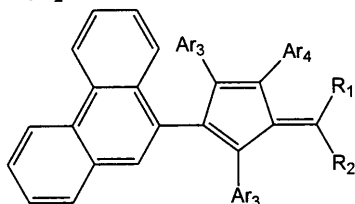
【0077】

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。 R_{11} 及び R_{12} は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。)

20

【0078】

【化56】



..... (11)

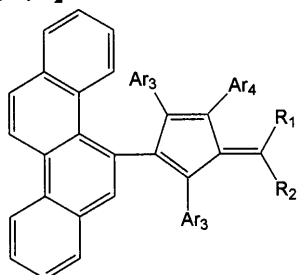
30

【0079】

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

【0080】

【化57】



..... (12)

40

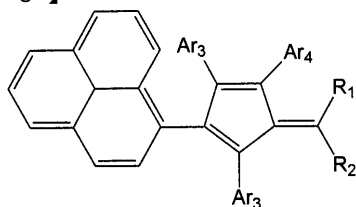
【0081】

50

(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

【0082】

【化58】



.....(13)

10

【0083】

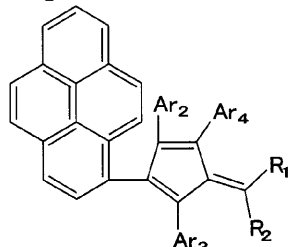
(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

20

の何れかで表されるシクロペンタジエニリデン化合物、
一般式(14)

【0084】

【化59】



.....(14)

30

【0085】

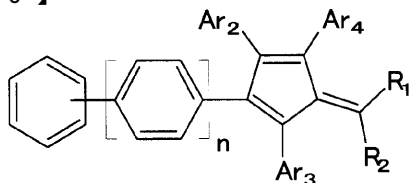
(ただし、式中 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 18 のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す) である。)

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、
一般式(15)

40

【0086】

【化60】



.....(15)

【0087】

50

(ただし、式中、 n は1または2である。 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。)

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物、

上記 Ar_3 または Ar_4 が、置換もしくは非置換のフェニル基であるシクロペンタジエニリデン化合物、

または

上記 R_1 または R_2 が、置換もしくは非置換のフェニル基であるシクロペンタジエニリデン化合物が、一種または複数含まれていることが好ましい。

10

【0088】

また、本発明の有機電界発光素子では、上記正孔輸送材料または正孔注入材料は、エナミン基を少なくとも1つ有する化合物であることが好ましい。

【0089】

また、本発明の有機電界発光素子では、さらに、上記陰極から上記発光層へ電子を輸送する電子輸送材料を含む電子輸送層、または上記陰極から上記発光層へ電子を注入する電子注入材料を含む電子注入層を備え、上記正孔輸送層または正孔注入層、上記発光層、上記電子輸送層または電子注入層の順に積層されており、上記発光層において正孔輸送層と接する領域に、上記正孔輸送材料が混合された層領域が設けられているとともに、上記発光層において電子輸送層と接する領域に、上記電子輸送材料が混合された層領域が設けられていることが好ましい。

20

【0090】

上記の構成によれば、一つの発光層内に、正孔輸送材料、電子輸送材料をそれぞれ混合した層領域を設けることで、発光層内にバランス良く正孔・電子を注入することができる。

【0091】

本発明の表示装置は、上記の課題を解決するために、上述の有機電界発光素子を備えていることを特徴とする。

30

【0092】

上記の構成によれば、色純度に優れた青色発光を高輝度で実現できる表示装置を実現できる。

【発明の効果】

【0093】

本発明の有機電界発光素子は、以上のように、発光層が、シクロペンタジエニリデン基を少なくとも1つ有するシクロペンタジエニリデン化合物を含むので、色純度に優れた高輝度で青色発光を中心とする有機電界発光素子が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0094】

本発明の実施の一形態についてより具体的に説明すれば、以下の通りである。なお、本発明はこの記載に限定されるものではないことはいうまでもない。

40

【0095】

本発明の有機電界発光素子は、電界を印加することにより、発光層にて陽極側から注入された正孔と陰極側から注入された電子とが再結合し、光を発するというものがある。

【0096】

本願発明者は、上記発光層を構成する主な化合物として、 T_1 レベル(最低三重項励起状態のエネルギーレベル)が、 $60 \sim 90 \text{ kcal/mol}$ ($251.4 \sim 377.1 \text{ kJ/mol}$)のものが好ましく、 $62 \sim 85 \text{ kcal/mol}$ ($259.78 \sim 356.15 \text{ kJ/mol}$)のものがより好ましく、 $65 \sim 80 \text{ kcal/mol}$ ($272.35 \sim 335.2 \text{ kJ/mol}$)のものが特に好ましいことを見出した。さらに、本発明の有機電界

50

発光素子は、発光層を構成するこれら主な化合物よりも強い電荷輸送性を示す強電荷輸送性材料が混合されていることを特徴とする。本発明は、発光層を構成する主な化合物として蛍光強度が強い材料を用い、かつ、発光層に電荷輸送性が強い材料が混合することにより、発光効率の優れた有機電界発光素子を得るというものである。以下に、(I)強電化誘電性材料、(II)発光層を構成する主な化合物について、詳細に説明する。

(I) 強電荷誘電性材料

本願発明者は、特に強電荷輸送性材料としてエナミン構造を有する化合物を用いた場合に、発光効率の向上の度合いが、他の電荷輸送性材料を用いた場合よりも大きくなることを見出した。これら強電荷輸送性材料であるエナミン構造の化合物としては、特開平 8 - 298183号公報、特開平 8 - 306490号公報、特開平 11 - 214159号公報、特開平 11 - 214160号公報、特開平 11 - 335326号公報、特開 2000 - 7625号公報等に記載のエナミン構造の化合物が挙げられる。

10

【0097】

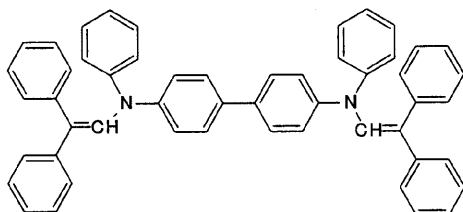
特に、これらエナミン構造を有する化合物のうち、ビス体、または、トリス体の構造を有するものは、電荷輸送効率が大体 10^{-4} (cm^2/Vs) のオーダーであり、上記 TP D (N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ - (m - トリル) - ベンジジン) 等の芳香族アミン系電荷輸送性材料の電荷輸送効率よりも一桁程度高いのが特徴である。また、ビス体、または、トリス体の構造を有するものは、熱的安定性の目安となるガラス転移点も 10 度以上高いものもある。このため、エナミン構造の化合物を少量加えることにより著しく輝度の向上、安定性に付与するので、電荷輸送材料としては、ビス体またはトリス体の構造を有し、かつ、エナミン構造を有する化合物が好ましい。具体的には、下記構造式のエナミン化合物が、代表的化合物 (A) (B) (C) (D) として挙げられる。

20

【0098】

【化 6 1】

化合物 A ($T_g = 87, 8^\circ\text{C}$)

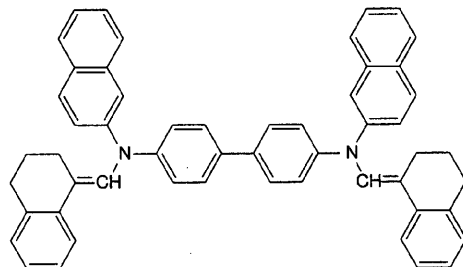


30

【0099】

【化 6 2】

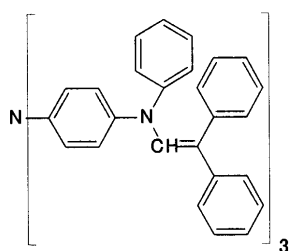
化合物 B ($T_g = 108, 6^\circ\text{C}$)



40

【0100】

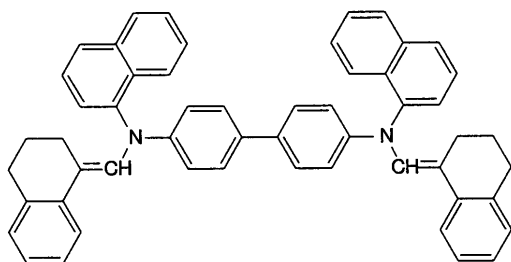
【化 6 3】

化合物 C ($T_g = 132, 3^\circ\text{C}$)

【0 1 0 1】

10

【化 6 4】

化合物 D ($T_g = 140, 5^\circ\text{C}$)

20

【0 1 0 2】

これらエナミン構造の化合物以外の電荷輸送材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)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アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4,923,774号明細書)、TPD等の芳香族ジアミン(米国特許第4,764,625号明細書)、
 , , ' , ' - テトラメチル -
 , ' - ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの(特開平4-304466号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N,N,N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平2-311591号公報)、シラザン化合物(米国特許第4,950,950号明細書)、シラナミン誘導体(特開平6-49079号公報)、ホスファミン誘導体(特開平6-25659号公報)、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて(特に膜特性の強化、密着性の向上のために)、それぞれを混合して用いてもよい。

30

40

(II) 発光層を構成する主な化合物

上記発光層を構成する主な化合物の一例として、シクロペンタジエニリデン(Cyclopentadienydene)基を少なくとも1つ有するシクロペンタジエニリデン化合物が挙げられる

50

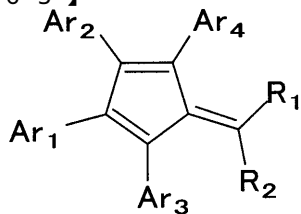
。このようなシクロペンタジエニリデン化合物を、発光層を構成する主な化合物として用いることにより、色純度に優れた高輝度で青色発光が得られる。

【0103】

このようなシクロペンタジエニリデン化合物としては、一般式(1)

【0104】

【化65】



.....(1)

10

【0105】

(ただし、式中 Ar_1 は、置換もしくは無置換の炭素数6から18のアリール基、または、複素環残基であり、 Ar_2 、 Ar_3 、及び、 Ar_4 は水素、低級アルキル基、または、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基である。 R_1 は、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基であり、 R_2 は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、シアノ基、または、 $-COOR_3$ (R_3 は水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基を示す)である。)

20

で表されるシクロペンタジエニリデン化合物が挙げられる。

【0106】

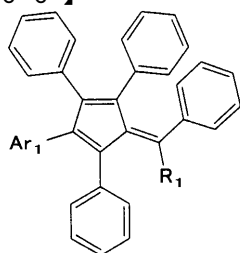
以下、一般式(1)で表されるシクロペンタジエニリデン(Cyclopentadienydene)化合物について、 Ar_1 、及び、 R_1 を中心として、具体的に述べる。

【0107】

また、一般式(1)で表されるシクロペンタジエニリデン化合物の一例として、下記一般式(16)で表されるシクロペンタジエニリデン化合物を挙げて説明するが、本発明におけるシクロペンタジエニリデン化合物は、これに限定されるものではない。

【0108】

【化66】



.....(16)

30

【0109】


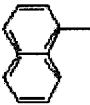
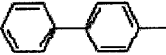
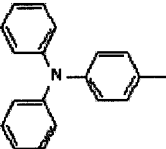
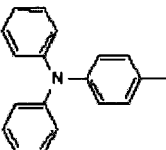
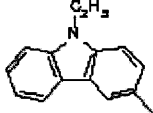
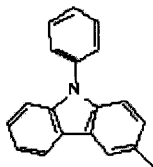
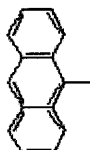
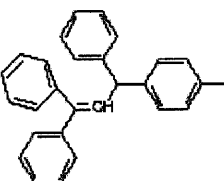






(上記一般式(1)において、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、及び、 R_2 がフェニル基である)

40

上記一般式(8)に基づくシクロペンタジエニリデン化合物における Ar_1 、及び、 R_1 を表1に記載する。

【0110】

【表 1】

	Ar 1	R 1
1-1		H
1-2		H
1-3		H
1-4		H
1-5		-CH ₃
1-6		-CH ₃
1-7		-CH ₃
1-8		-CN
1-9		-CN
1-10		
1-11		
1-12		

10

20

30

40

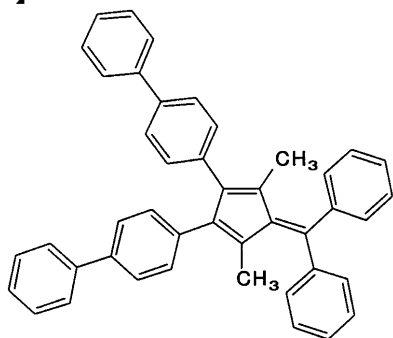
	Ar 1	R 1	
1-13			
1-14			10
1-15			
1-16			20
1-17			
1-18			30
1-19			
1-20			40

【0111】

表1に示すAr₁、及び、R₁を有するシクロペンタジエニリデン化合物以外にも、下記構造式(2-1)~(2-12)に示されるシクロペンタジエニリデン(Cyclopentadienydene)化合物が挙げられる。

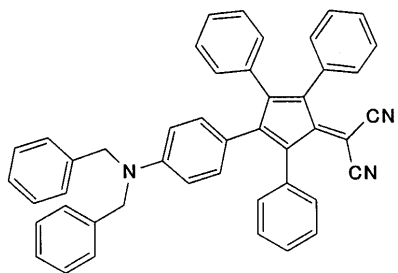
【0112】

【化 6 7】



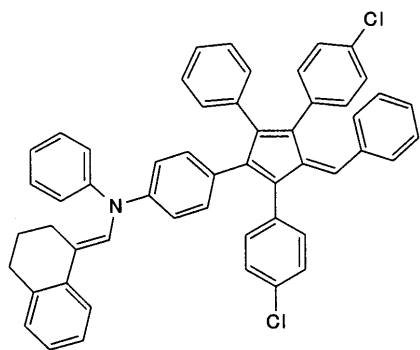
2-1

10



2-2

20

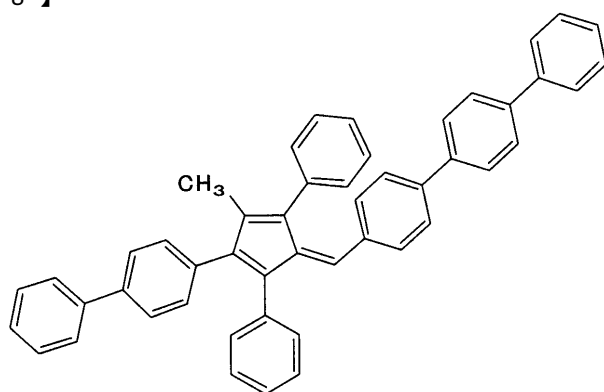


2-3

30

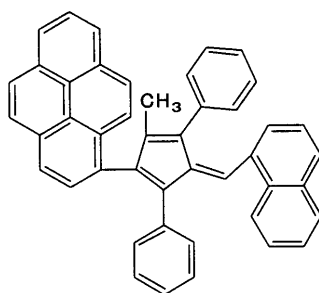
【 0 1 1 3 】

【化 6 8】



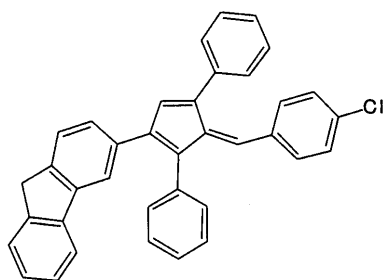
10

2-4



20

2-5

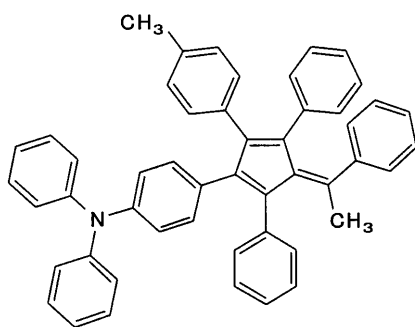


30

2-6

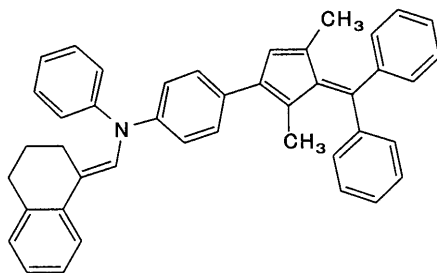
【 0 1 1 4 】

【化 6 9】



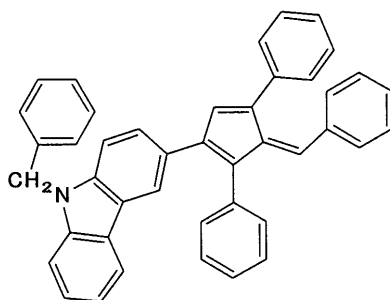
2-7

10



2-8

20

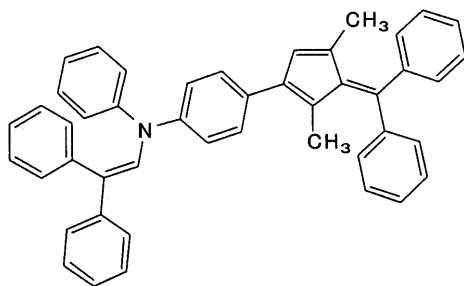


2-9

【 0 1 1 5 】

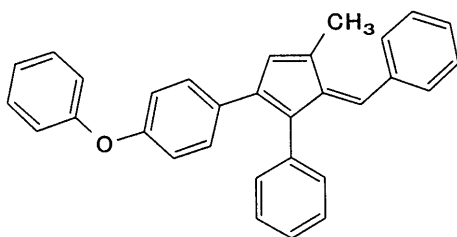
30

【化 7 0】

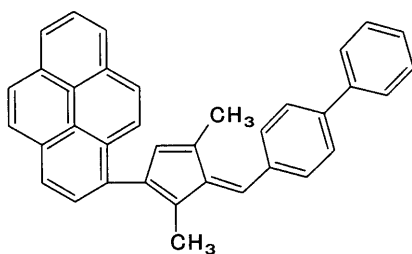


2-10

10



2-11



2-12

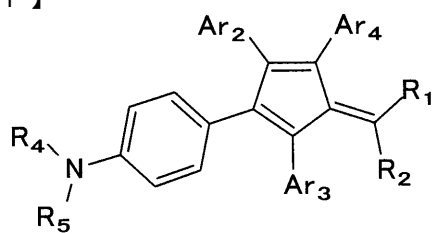
20

【0116】

すなわち、シクロペンタジエニリデン化合物としては、下記一般式に示される化合物が挙げられる。

【0117】

【化 7 1】



.....(2)

30

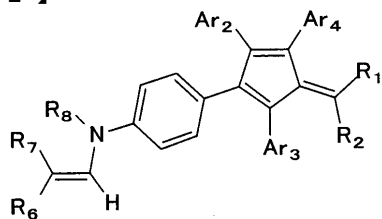
【0118】

(ただし、式中 R_4 及び R_5 は置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基である。 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 R_1 、及び、 R_2 は上記一般式 (1) と同義である。)

40

【0119】

【化 7 2】



.....(3)

【0120】

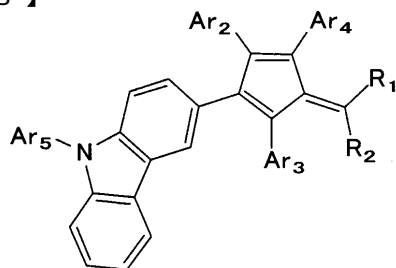
(ただし、式中 R_6 、 R_7 、及び、 R_8 は、置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のア

50

リール基である。Ar₂、Ar₃、Ar₄、R₁、及び、R₂は上記一般式(1)と同義である。)

【0121】

【化73】



.....(7)

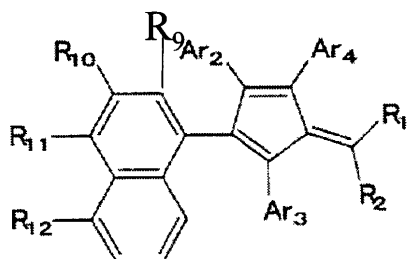
10

【0122】

(ただし、式中Ar₅は低級アルキル基、置換もしくは非置換の炭素数6から18のアリール基、または、置換もしくは非置換のベンジル基である。Ar₂、Ar₃、Ar₄、R₁、及び、R₂は上記一般式(1)と同義である。)

【0123】

【化74】



.....(8)

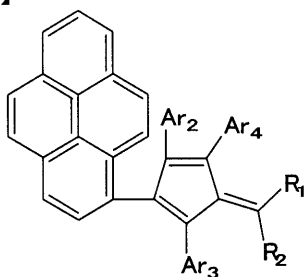
20

【0124】

(ただし、式R₉、R₁₀、R₁₁、R₁₂は水素、または、低級アルキル基である。Ar₂、Ar₃、Ar₄、R₁、R₂は上記一般式(1)と同義である。)

【0125】

【化75】



.....(14)

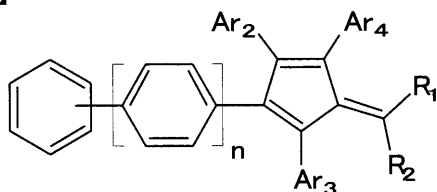
30

【0126】

(ただし、式中Ar₂、Ar₃、Ar₄、R₁、及び、R₂は上記一般式(1)と同義である。)

【0127】

【化76】



.....(15)

40

【0128】

50

(ただし、式中、 n は1または2である。 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 R_1 、及び、 R_2 は上記一般式(1)と同義である。)

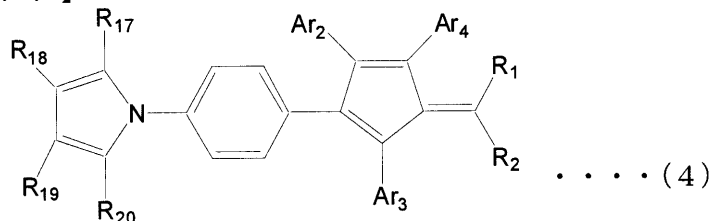
上記一般式(3)における、 R_7 と R_8 とが互いに結合し、5員環構造を形成していてもよい。

【0129】

このようなシクロペンタジエニリデン化合物としては、例えば、下記一般式(4)で示される化合物が挙げられる。

【0130】

【化77】



【0131】

(ただし、式中、 $R_{17} \sim R_{20}$ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。式中 R_1 、 R_2 、 R_8 、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は、上記一般式(3)と同義である。)

また、上記一般式(4)において、 R_{17} 、 R_{18} もしくは R_{19} 、 R_{20} は互いに結合して芳香族6員環構造を形成していてもよい。

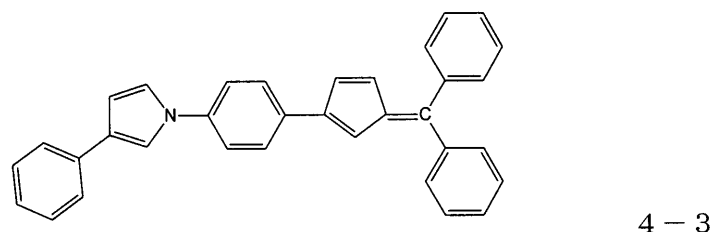
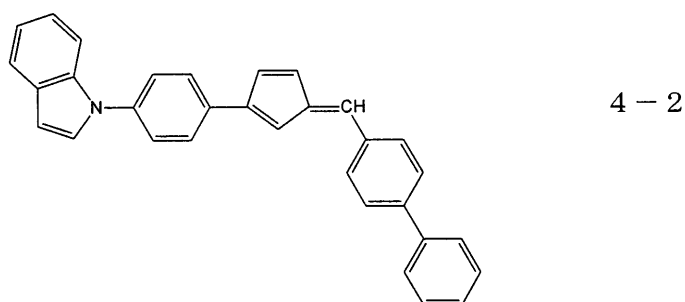
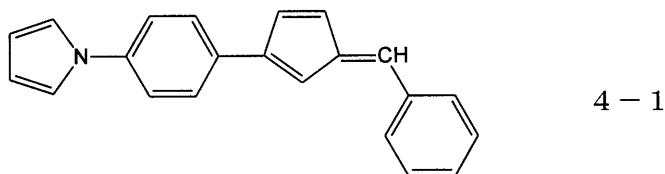
20

【0132】

より具体的には、下記構造式(4-1)～(4-3)に示されるシクロペンタジエニリデン化合物が挙げられる。

【0133】

【化78】



【0134】

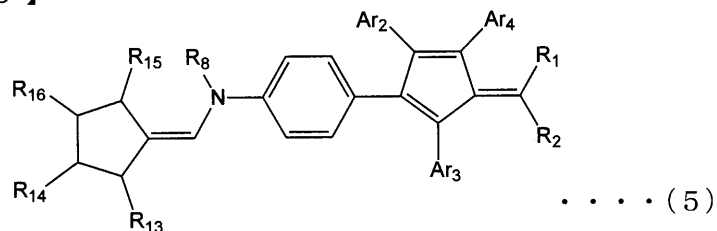
また、上記一般式(3)において、 R_6 と R_7 とが互いに結合し、5員環構造を形成して

50

いてもよい。このようなシクロペンタジエニリデン化合物としては、例えば、下記一般式(5)で示される化合物が挙げられる。

【0135】

【化79】



10

【0136】

(ただし、式中 $R_{13} \sim R_{16}$ は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。式中 $R_1, R_2, R_8, Ar_2, Ar_3$, 及び Ar_4 は、上記一般式(3)と同義である。)

また、上記一般式(5)において、 R_{13}, R_{14} もしくは R_{15}, R_{16} は互いに結合して芳香族6員環構造を形成していてもよい。

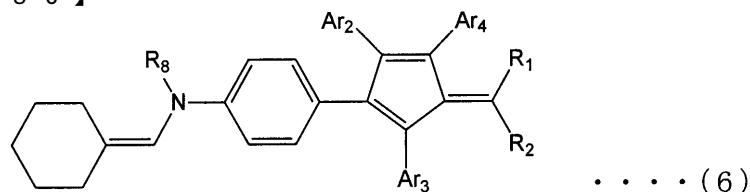
【0137】

また、上記一般式(3)において、 R_6 と R_7 とが互いに結合し、6員環構造を形成していてもよい。このようなシクロペンタジエニリデン化合物としては、例えば、下記一般式(6)で示される化合物が挙げられる。

20

【0138】

【化80】



【0139】

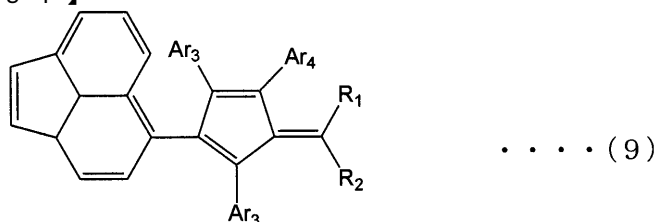
(ただし、式中 $R_1, R_2, R_8, Ar_2, Ar_3$, 及び Ar_4 は、上記一般式(3)と同義である。)

30

また、上記一般式(8)において、 R_{11} と R_{12} との間が、互いに結合して5員環を形成していてもよい。このようなシクロペンタジエニリデン化合物としては、例えば、下記一般式(9)で示される化合物が挙げられる。

【0140】

【化81】



40

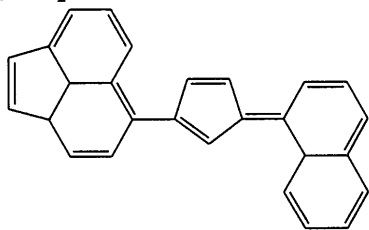
【0141】

(ただし、式中 R_1, R_2, Ar_2, Ar_3 , 及び Ar_4 は、上記一般式(8)と同義である。)

より具体的には、下記構造式(9-1)に示されるシクロペンタジエニリデン化合物が挙げられる。

【0142】

【化 8 2】



9-1

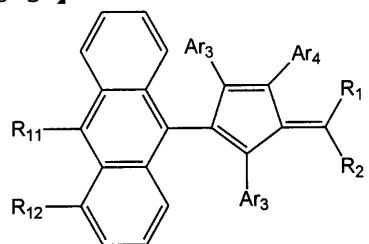
【 0 1 4 3 】

また、上記一般式(8)において、 R_9 と R_{10} との間、 R_{10} と R_{11} との間、 R_{11} と R_{12} との間の少なくとも1つの間が、互いに結合して6員環構造を形成していてもよい。このようなシクロペンタジエニリデン化合物としては、例えば、下記一般式(10)～(13)で示される化合物が挙げられる。

10

【 0 1 4 4 】

【化 8 3】



.....(10)

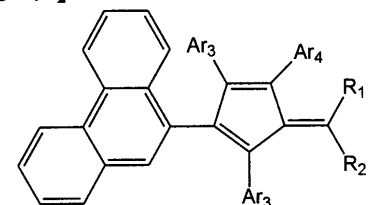
20

【 0 1 4 5 】

(ただし、式中 R_1 、 R_2 、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は、上記一般式(8)と同義である。 R_{11} 及び R_{12} は、水素、低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基である。)、

【 0 1 4 6 】

【化 8 4】



.....(11)

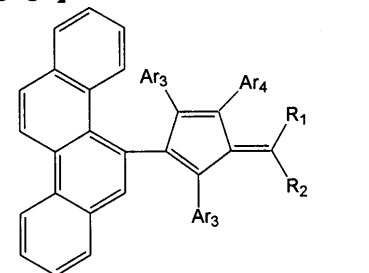
30

【 0 1 4 7 】

(ただし、式中 R_1 、 R_2 、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は、上記一般式(8)と同義である。)、

【 0 1 4 8 】

【化 8 5】



.....(12)

40

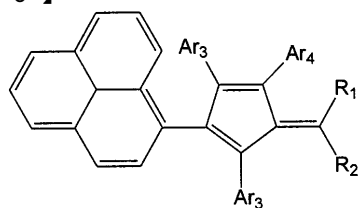
【 0 1 4 9 】

(ただし、式中 R_1 、 R_2 、 Ar_2 、 Ar_3 、及び Ar_4 は、上記一般式(8)と同義である。)、

【 0 1 5 0 】

50

【化 8 6】



..... (13)

【 0 1 5 1】

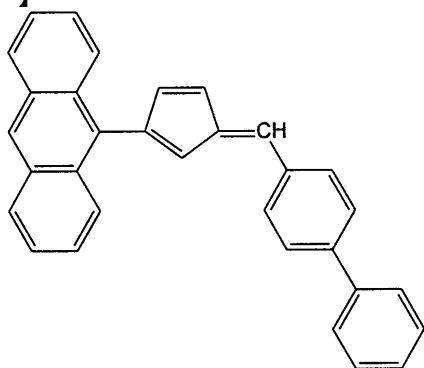
(ただし、式中 R_1 , R_2 , Ar_2 , Ar_3 , 及び Ar_4 は、上記一般式 (8) と同義である。)、

10

上記一般式 (10) で示されるシクロペンタジエニリデン化合物として、具体的には、下記構造式 (10 - 1) で示される化合物が挙げられる。

【 0 1 5 2】

【化 8 7】



10 - 1

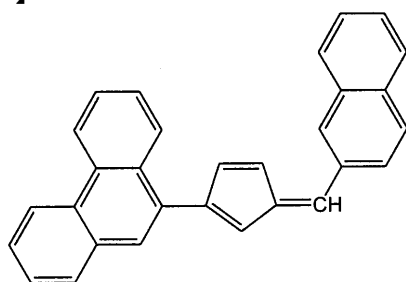
20

【 0 1 5 3】

また、上記一般式 (11) で示されるシクロペンタジエニリデン化合物として、具体的には、下記構造式 (11 - 1) で示される化合物が挙げられる。

【 0 1 5 4】

【化 8 8】



11 - 1

30

【 0 1 5 5】

一般式 (1) における Ar_1 、 R_2 及び R_3 、一般式 (5) における R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} が示す「低級アルキル基」としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基などが挙げられる。

40

【 0 1 5 6】

上記一般式 (1) における Ar_1 が示す「複素環残基」としては、チオフェン、フラン、ピリジン、ピロール、イミダゾール、オキサゾール等が挙げられる。

【 0 1 5 7】

上記一般式 (1) における $Ar_1 \sim Ar_4$ 及び $R_1 \sim R_3$ 、一般式 (2) における R_4 及び R_5 、一般式 (3) における $R_6 \sim R_8$ における「置換もしくは非置換の炭素数 6 から 12 のアリール基」としては、フェニル基、p - トリル基、p - クロロフェニル基、p - アニソール基、ベラトロール基、3 , 4 - メチレンジオキシフェニル基、 - ナフチル

50

基、 -ナフチル基 、 インデニル基 、 ターフェニル基 等が挙げられる。

【0158】

上述のシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物は、(II-1) 出発原料であるエタンジオン体 ($\text{Ar}_1\text{COCOAr}_2$) の合成、(II-2) シクロペンタジエノンの合成という過程により合成される。以下、シクロペンタジエニリデン化合物の合成について、説明する。

(II-1) 出発原料であるエタンジオン体 ($\text{Ar}_1\text{COCOAr}_2$) の合成

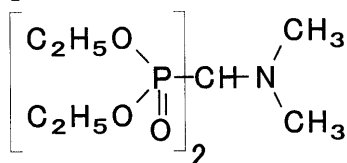
出発原料であるエタンジオン体 ($\text{Ar}_1\text{COCOAr}_2$) は、下記 (i) ~ (iii) の過程により合成される。

(i) $\text{Ar}_1\text{CH}_2\text{COOH}$ (Ar_1 置換酢酸) の合成

Ar_1CHO からなるアルデヒド体と下記構造式で示されるテトラエチルジメチルアミノメチレンジホスホナートとを、アルカリ (例えば NaH 、 tert-BuOK 等) 存在下室温で反応させ、次いで、酸 (例えば塩酸) で中和処理することにより Ar_1 置換酢酸を得る。なお、本合成については、Angew. Chem. 80 巻 364 (1968) に準じて行った。

【0159】

【化89】



10

20

【0160】

(iii) $\text{Ar}_1\text{CH}_2\text{COAr}_2$ の合成

まず、上記 (i) にて得られた Ar_1 置換酢酸をチオニルクロライドにより酢酸クロライドにする。なお、 Ar_1 置換酢酸の酸クロライド化は、溶剤の代わりにチオニルクロライドを Ar_1 置換酢酸の 5 ~ 10 倍モル用いることで、チオニルクロライドを溶剤兼用として用いてもよい。また、場合によっては、 Ar_1 置換酢酸の溶解性を上げるために、ジオキサン等を反応溶剤として用いてもよい。このようにして得られた酢酸クロライド (再精製せず) を Ar_2H と、 AlCl_3 (塩化アルミニウム) を触媒とした、いわゆる Friedl-Craft 反応させることにより、 methaoyl ($\text{Ar}_1\text{CH}_2\text{COAr}_2$) 体を得る。なお、上記 Friedl-Craft 反応において、初期の反応は氷冷下で行われ、その後 50 前後で加熱攪拌する。

30

(iii) $\text{Ar}_1\text{COCOAr}_2$ の合成

上記 (ii) で得られた methaoyl 体を高沸点の溶剤 (DMF 、 DMSO 、等) に溶解し、48% の HBr を加えて一昼夜加熱還流を行う。さらに、過剰の濃塩酸を加えて約一時間加熱する。濃塩酸を加えると徐々に泥状物が生成する。放冷後この泥状物を取り出し水洗を数回行った後、非水系溶剤 (例えばジクロロエタン、酢酸エチル等) で抽出することにより、エタンジオン体 ($\text{Ar}_1\text{COCOAr}_2$) が得られる。なお、本合成については、J. Am. Chem. Soc. 119 巻 7291 (1997) に準じて行った。

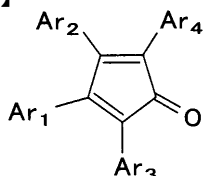
40

(4) シクロペンタジエノンの合成

上記 (II-1) にて得られたエタンジオン体 ($\text{Ar}_1\text{COCOAr}_2$) と $\text{Ar}_4\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{-Ar}_3$ で示されるアセトン誘導体とをアルカリ触媒 (NaOH 、 NaH 、 tert-BuOK 、 TritonB 等) 下で加熱攪拌することにより、下記構造式で示される 2,4-シクロペンタジエノン体を得ることができる。なお、本合成については、Organic Synthesis 3 巻 806 (1955) に準じて行った。

【0161】

【化 9 0】



【0 1 6 2】

次いで、2, 4 - シクロペンタジエノン体とホスホン酸エステル化合物とを必要に応じて、*tert* - BuOK 等のアルカリ触媒のもと、室温から 100 程度の穏やかな条件で反応させることにより、容易にシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物を得ることができる。なお、本反応は Wittig 反応であり、よく知られた合成法でもある。具体的には、特開平 3 - 7 5 6 6 0、特開平 4 - 1 7 7 3 5 8 等に記載されている方法に準じて行えばよい。なお、Wittig 反応が進行しにくい場合、反応溶剤を良溶剤である DMF、DMSO にして、さらには反応時間を長くすればよい。また、副生成体をおさえるために、シクロペンタジエノン体に対して、ホスホン酸エステル化合物を少し過剰に加えてもよい。

10

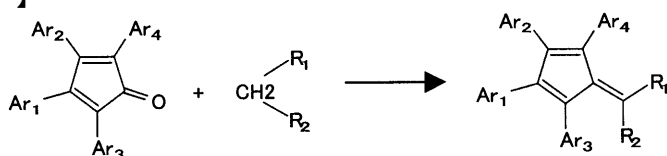
【0 1 6 3】

また、別の合成法として、 R_1 または R_2 のいずれか、または、双方が電子吸引性基 (例えばシアノ基、 $-COOR_3$) である場合には、シクロペンタジエニリデン化合物は、塩基性触媒 (例えばピペリジン、*tert* - BuOK、Triton B 等) の存在下で、シクロペンタジエノン体とホスホン酸エステル化合物とを加熱攪拌することにより得られる。これを反応式にすると次のようになる。

20

【0 1 6 4】

【化 9 1】



【0 1 6 5】

また、本発明の有機電界発光素子では、上記発光層に、上記強電荷輸送性材料が、発光層を構成する主な化合物に対して、20 mol % 以下で混合されていることが好ましい。このように混合する強電荷輸送材料の濃度を 20 mol % 以下に低く抑えることにより、強電荷輸送材料間の電荷のやり取りを抑制し、発光層に流れる無効電流を少なくすることができる。混合する強電荷輸送材料の濃度が 20 % よりも大きい場合、発光層中に注入された電子が発光層中にとどまらず、そのため発光効率が低下するため好ましくない。

30

【0 1 6 6】

また、本発明の有機電界発光素子は、さらに、発光層に加えて正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層等を含んでいてよく、これらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。上記一般式 (1) で表されるシクロペンタジエニリデン化合物は、これらの層のいずれに含まれていてもよい。特に、発光層以外に、その電子輸送能力から、電子輸送層の主要材料としても用いることがより好ましい。

40

【0 1 6 7】

また、本発明の有機電界発光素子の発光極大波長は、青色色純度の観点から、好ましくは 390 ~ 495 nm であり、より好ましくは 400 ~ 490 nm である。また、本発明の発光素子は、500 nm 以上の発光極大波長を有してよく、さらには、白色発光素子であってもよい。

【0 1 6 8】

また、青色色純度の観点から、発光の CIE 色度値の x 値は好ましくは 0.22 以下、より好ましくは 0.20 以下であり、発光の CIE 色度値の y 値は好ましくは 0.53 以下、より好ましくは 0.50 以下である。また、青色色純度の観点から発光スペクトルの

50

半値幅は好ましくは100nm以下、より好ましくは90nm以下、特に好ましくは70nm以下である。以下、本発明の有機電界発光素子を構成する層を、(A)陽極、(B)陰極、(C)正孔注入層及び正孔輸送層、(D)発光層、(E)電子注入層及び電子輸送層の順に詳述する。

(A) 陽極

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、及び、発光層等に正孔を供給するものである。陽極を形成する材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以上の材料が挙げられる。具体的には、金属(金、銀、クロム、ニッケル等)、導電性金属酸化物(酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)等)、これら金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、無機導電性物質(ヨウ化銅、硫化銅等)、有機導電性材料(ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等)及びこれらとITOとの積層物等が挙げられる。

10

【0169】

陽極は、導電性金属酸化物からなるのが好ましく、生産性、高導電性、透明性等の観点からITOが特に好ましい。

【0170】

また、陽極の形成法は、用いる材料に応じて適宜選択することができる。例えば、ITOからなる陽極を形成する場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾル-ゲル法等)、酸化インジウムスズ分散物の塗布等の方法を用いることができる。また、形成された陽極に洗浄等の処理を施すことにより、有機電界発光素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めたりすることも可能である。例えばITOからなる陽極の場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理等が効果的である。陽極のシート抵抗は数百Ω以下とするのが好ましい。陽極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるのが、通常10nm~5μmとするのが好ましく、100~500nmとするのが特に好ましい。

20

【0171】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂等からなる基板上に形成されている。陽極がガラス基板上に形成されている場合、ガラス基板からの溶出イオンを低減するために、ガラス基板として、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ガラス基板としてソーダライムガラス基板を用いる場合は、予めその表面にシリカ等のバリアコートを形成することが好ましい。

30

【0172】

また、基板の厚さは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラス基板の場合は通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上とすることが必要となる。

(B) 陰極

陰極は、電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給するものである。陰極を形成する材料としては、金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等が挙げられる。また、陰極は、発光層等の隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選択されうる。具体的には、陰極を形成する材料としては、アルカリ金属(Li、Na、K等)及びそのフッ化物や酸化物さらには、キノリン、フェノール等との配位化合物、アルカリ土類金属(Mg、Ca等)及びそのフッ化物や酸化物、さらには、キノリン、フェノール等との配位化合物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム及びカリウムからなる合金及び混合金属、リチウム及びアルミニウムからなる合金及び混合金属、マグネシウム及び銀からなる合金及び混合金属、希土類金属(インジウム、イッテリビウム等)、それらの混合物等が挙げられる。陰極は、仕事関数が4eV以下の材料からなるのが好ましく、アルミニウム、リチウムとアルミニウムからなる合金または混合金属、或いはマグネシウムと銀からなる合金または混合金属からなることがより好ましい。

40

【0173】

陰極は、上記のような材料からなる単層構造であってもよいし、上記材料からなる層を含む積層構造であってもよい。陰極が積層構造を有する場合、例えば、アルミニウム/フ

50

ッ化リチウム、アルミニウム / 酸化リチウム等の積層構造が好ましい。

【0174】

陰極は、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等により形成することができる。蒸着法で形成する場合、材料を単独で蒸着すること、二種以上の材料を同時に蒸着することもできる。また、陰極として合金電極を形成する場合には、複数の金属を同時蒸着して形成することが可能であり、また、予め調整した合金を蒸着してもよい。陰極のシート抵抗は数百 Ω/cm^2 以下とするのが好ましい。

【0175】

また、陰極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常 $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ とするのが好ましく、 $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ とするのがより好ましく、 $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ とするのが特に好ましい。

(C) 正孔注入層及び正孔輸送層

正孔注入層及び正孔輸送層に用いる材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、及び陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、ヒドラゾン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、トリアリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン、フルオレノン、スチルベン、シラザン、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマーやポリチオフェン等の導電性高分子、有機シラン化合物、上述のモノ及びジ体のエナミン化合物、カーボン等が挙げられる。この正孔注入層及び正孔輸送層に於いても、モノ及びジ体のエナミン化合物が特に好ましい傾向を有している。

【0176】

また、正孔注入層及び正孔輸送層は、上述のシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物を含んでいてもよい。特に、一般式 (3) で表されるエナミン基を有するシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物は、正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能にも優れており正孔注入層及び正孔輸送層の材料にも適用される。

【0177】

正孔注入層及び正孔輸送層は、1種または2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0178】

また、正孔注入層及び正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、上記材料を溶媒中に溶解または分散させてコーティングする方法 (スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等)、インクジェット法、印刷法、転写法等が用いられる。コーティング法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解または分散させて塗布液を調製してもよく、該樹脂成分としては、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリブタジエン-フッ化ビニリデン共重体、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン-スチレン共重体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が使用できる。

正孔注入層及び正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、通常 $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ とするのが好ましく、 $10 \sim 500\text{ nm}$ とするのが特に好ましい。

【0179】

なお、上記「正孔注入層」、及び「正孔輸送層」は、エネルギーダイアグラムにおけるエネルギー準位の相対的な大小により区別される。すなわち、エネルギーダイアグラムにおいて相対的にエネルギー準位が低い層を「正孔輸送層」、相対的にエネルギー準位が高い層を「正孔輸送層」として区別している。

10

20

30

40

50

【0180】

また、正孔注入層として好適な材料（正孔注入材料）としては、上述の、特開平8-298183号公報、特開平8-306490号公報、特開平11-214159号公報、特開平11-214160号公報、特開平11-335326号公報、特開2000-7625号公報等に記載のエナミン構造の化合物が挙げられる。特に、これらエナミン構造を有する化合物のうち、ビス体、または、トリス体の構造を有する化合物が好ましい。具体的には、上記構造式（A）～（D）に示した化合物が挙げられる。

【0181】

また、正孔輸送層として好適な材料（正孔輸送材料）としては、上記のエナミン構造を有する化合物、または、上述のシクロペンタジエニリデン（Cyclopentadienydene）化合物に上記のエナミン構造を有する化合物を加えたものが挙げられる。

10

【0182】

特に、有機電界発光素子が正孔注入層を備えていない場合、正孔輸送層として上記のエナミン構造を有する化合物が好適である。

（D）発光層

発光素子に電界を印加すると、発光層において陽極、正孔注入層または正孔輸送層から注入された正孔と、陰極、電子注入層または電子輸送層から注入された電子とが再結合し、光を発する。

【0183】

発光層をなす材料は、電界印加時に陽極等から正孔を受け取る機能、陰極等から電子を受け取る機能、電荷を移動させる機能、及び正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば特に限定されない。発光層は発光の色調等を左右する各層のかでも重要な層であり、特に、上述のシクロペンタジエニリデン（Cyclopentadienydene）化合物の発光層への主要材料として用いることは特に青色発光の発現の構築面より重要である。

20

【0184】

発光層に含まれる、上述のシクロペンタジエニリデン化合物以外の発光材料としては、ベンゾイミダゾール化合物ベンゾチアゾール化合物、スチリルベンゼン化合物、ポリフェレン化合物、ジフェニルブタジエン化合物、テトラフェニルブタジエン化合物、ナフタリイミド化合物、クマリン化合物、ペリレン化合物、ペリノン化合物、オキサジアゾール化合物、アルダジン化合物、ピラリジン化合物、シクロペンタジエン化合物、ビススチリルアントラセン化合物、キナクリドン化合物、ピロロピリジン化合物、チアジアゾロピリジン化合物、シクロペンタジエン化合物、スチリルアミン化合物、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体等）、高分子発光材料（ポリチオフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等）、有機シラン、遷移金属錯体（イリジウムトリスフェニルピリジン錯体、白金ポルフィリン錯体等）が挙げられ、これらの誘導体等がシクロペンタジエニリデン（Cyclopentadienydene）化合物と混合しても使用できる。特に、発光材料が遷移金属錯体等のりん光性発光材料である場合、りん光性に基づく発光も適用されるためより好ましい。これらの混合の割合は、0、1%～50%（モル比）が適切である。あまり混合の割合が大きくなると色純度が悪くなる傾向も生じやすくなる。

30

40

【0185】

発光層は、1つであっても複数であってもよい。発光層が複数の場合も、それぞれの発光層は、単一の材料で形成しても複数の材料で形成してもよい。また、複数の発光層がそれぞれ、異なる発光色で発光し白色等を発してもよく、単一の発光層が青色、白色等の発光してもよい。

【0186】

発光層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法、印刷法、LB法、転写法等が使用可能である。中でも抵抗加熱蒸着法及びコーティング法が好ましい。発光層の膜厚は特に限定されず、通常1nm～5μmと

50

するのが好ましく、10～500nmとするのが特に好ましい。

(E) 電子注入層及び電子輸送層

電子注入層及び電子輸送層をなす材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、並びに陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、上述のトリアゾール化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、イミダゾール化合物、フルオレノン化合物、さらにはアントラキノジメタン化合物、アントロン化合物、ジフェニルキノロン化合物、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、上述の金属錯体(8-キノリノール誘導体の金属錯体、さらには、非金属及び金属(チタン、銅等)のフタロシアニン化合物、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等)、有機シラン、これらの誘導体等が挙げられる。 10

【0187】

電子注入層及び電子輸送層は、1種または2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0188】

また、電子注入層及び電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、材料を溶媒中に溶解または分散させてコーティングする方法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等)、インクジェット法、スクリーン印刷法、熱転写法等が用いられる。コーティング法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解または分散させて塗布液を調製してもよい。該樹脂成分としては、上述した正孔注入層及び正孔輸送層の場合と同様の形成方法が適用できる。 20

【0189】

なお、上記「電子注入層」、及び「電子輸送層」は、エネルギーダイアグラムにおけるエネルギー準位の相対的な大小により区別される。すなわち、エネルギーダイアグラムにおいて相対的にエネルギー準位が低い層を「電子輸送層」、相対的にエネルギー準位が高い層を「電子輸送層」として区別している。

【0190】

また、電子注入層をなす材料(電子注入材料)としては、アントラキノジメタン化合物、アントロン化合物、ジフェニルキノロン化合物、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、上述の金属錯体(8-キノリノール誘導体の金属錯体、さらには、非金属及び金属(チタン、銅等)のフタロシアニン化合物)が好適である。 30

【0191】

また、電子輸送層をなす材料(電子輸送材料)としては、上述の金属錯体(8-キノリノール誘導体の金属錯体)が好適である。

【0192】

また、本発明の有機電界発光素子は、上述の各層以外に、陰極、陽極の外層に撥水層が設けられていてもよい。これにより、水分の浸入を防止することができ、有機電界発光素子の安定性が向上する。この撥水層の材料としては、撥水効果の良いフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂及びシリコン樹脂等が用いられる。具体的な樹脂としては、旭硝子から市販されている全フッ化樹脂(ルキナ)があげられる。 40

【0193】

また、本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極からなる一対の電極と、上記陽極と陰極の間に少なくとも発光層を含めた一層以上の有機物から構成される層を有する有機電界発光素子において、上記発光層を主に構成する材料が吸収しうる波長に蛍光波長を有する電荷輸送材料を上記発光層に混合したことを特徴とするものである。発光層を構成する材料へのエネルギー移動確率が高い材料を電荷輸送材料として用いることにより、より確実に発光層に注入された電荷を発光材料に移動させることができる。

【0194】

また、本発明の有機電界発光素子では、上記発光層と接して設けられた正孔輸送層を構成する材料のイオン化ポテンシャルよりも同等、もしくは、小さいイオン化ポテンシャルを有する電荷輸送材料が、発光層に混合されていることがこの好ましい。このような電荷輸送材料を用いることにより、確実に発光層内に正孔を注入することができる。

【0195】

特に、電荷輸送材料として高耐熱性の有機材料を用いることで、より耐久性の高い発光素子を実現することができる。この代表的電荷輸送材料として、イオン化ポテンシャルの面も含め上述のモノ及びジ体、トリス体のエナミン化合物があげられる。

【0196】

また、本発明の有機電界発光素子では、上記発光層の一部の層領域に電荷輸送材料が混合された混合層が設けられていることが好ましい。このように発光層の一部のみに混合層を設けることにより、漏れ電流を抑制し、電流効率の高い素子を実現することができる。

【0197】

また、本発明の有機電界発光素子では、さらに、上記正孔輸送層、上記発光層、上記電子輸送層の順に積層されており、上記発光層において正孔輸送層と接する領域に、上記正孔輸送材料が混合された層領域が設けられているとともに、上記発光層において電子輸送層と接する領域に、上記電子輸送材料が混合された層領域が設けられていることが好ましい。このように一つの発光層内に、正孔輸送材料、電子輸送材料をそれぞれ混合した層領域を設けることで、発光層内にバランス良く正孔・電子を注入することができる。

【0198】

以下、本発明の有機電界発光素子の具体的構成の一例について、図1に基づいて説明する。図1は、本発明の有機電界発光素子の概略構成を示す断面図である。

(III) 本発明の有機電界発光素子の具体的構成

図1に示すように、本実施形態の有機電界発光素子(以下、本有機電界発光素子と記す)は、基板1、陽極2、正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層5、及び、陰極6を備えている。本有機電界発光素子では、基板1上に陽極2が形成されており、その上に正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層5、陰極6がこの順で積層されている。

【0199】

基板1は、透明であり、かつ、表面が平滑なものであれば、特に限定されるものではない。一般的には、基板1としては、ガラス、プラスチックからなるものが用いられる。また、基板1は、本有機電界発光素子を作製する際に、正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層5、及び、陰極6を支持できれば、任意の厚さの基板を使用できる。

【0200】

陽極2は、透明電極として上述のインジウム錫酸化物(ITO)や半透明電極としての金薄膜を用いることができる。

【0201】

正孔輸送層3と電子輸送層5が、それぞれ電荷輸送層を構成する。それぞれの電荷輸送層は、電極からの電荷の注入を容易にし、注入された電荷を発光領域まで輸送するという働きをする。正孔輸送層3としては、上述の正孔輸送性の強い材料が用いることができる。

【0202】

電子輸送層5としては、上述の電子輸送性の強い材料が用いることができる。陰極6は、有機膜に電子が注入することが必要であり、上述のアルカリ金属またはアルカリ土類金属またはアルミニウムまたはその化合物を構成材料の一つとして用いることが多い。

【0203】

一般的には、リチウム、マグネシウムやカルシウム、銀、アルミニウムあるいはこれらの金属や化合物を他の金属と組み合わせて用いることが多い。

【0204】

発光層4としては、従来からも数多くの化合物群が検討されているが、基本的には電子

10

20

30

40

50

・正孔の注入が可能でかつ蛍光・りん光を有する物質であれば使用できる。また、成膜性に優れた材料の中に特開平 7 - 2 5 8 5 6 6 号等記載のクマリン色素、特開 2 0 0 1 - 2 2 0 5 7 7 号等記載のピラン - クマリン色素を少量分散させた膜を発光層として用いることにより、素子の高効率化、長寿命化および発光色の調整をすることも検討されている。この手法は、単独では結晶化しやすい、あるいは濃度消光を起こしやすい蛍光色素に対して非常に有効である。

【 0 2 0 5 】

上述のとおり、一般に有機電界発光素子は、発光層 4 に用いる材料の種類を変えることにより発光色を変化させることができる。発光層 4 の構成材料として、エネルギーギャップの大きい青色蛍光材料を用いることで、高色純度の青色発光素子の実現が期待されるが、実際には E g の大きい材料への電荷の注入は困難な場合が認められる。これは、電子と正孔が発光層以外の層、例えば電子輸送層や正孔輸送層で電荷の再結合が生じてしまう。そのために素子の発光スペクトルがブロードになり発光色が白っぽくなる現象がよく観測されることになる。

10

【 0 2 0 6 】

しかしながら、本実施の形態によれば、特定の電子輸送性の強いシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物を発光層 4 の全体、または発光層 4 の一部に電荷輸送性が強く非発光性の材料をある条件のもとで混合することにより、より効率よく発光層中に電荷を注入しエネルギーギャップ大きく、高色純度の青色発光が得られる。

20

【 0 2 0 7 】

また、電荷輸送材料を混合する時の濃度としては、電荷輸送材料間でホッピング伝導や電荷の再結合が起こらない濃度である必要がある。最適な濃度は用いる有機材料や素子構成によっても変化するが、少なくとも 2 0 m o l % 以下である必要がある。

【 0 2 0 8 】

発光層 4 に混合する電荷輸送材料に用いる材料としては、発光層 4 に接する正孔輸送層 3 または電子輸送層 5 からの電荷注入が容易である必要がある。また混合された電荷輸送材料での電荷再結合が起こりにくく、再結合が生じた場合にもエネルギーが確実に発光材料へ移動するような材料が望ましい。具体的には、特開平 8 - 2 9 8 1 8 3、特開平 8 - 3 0 6 4 9 0、特開平 1 1 - 2 1 4 1 5 9、特開平 1 1 - 2 1 4 1 6 0、特開平 1 1 - 3 3 5 3 2 6、特開 2 0 0 0 - 7 6 2 5 等で表される高電荷輸送性、高耐熱性のエナミン構造の有機材料を用いることで、より耐久性の高い発光素子を実現することができる。

30

【 0 2 0 9 】

このように、本実施の形態では、発光層 4 の構成材料として、エネルギーギャップの大きい蛍光材料であるシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物を使用し、さらにこの材料に電荷輸送性の強い材料を 2 0 m o l % 以下の濃度で混合することにより、より効率よく発光層中に電荷を注入し再結合させることが可能となり、発光効率の優れた素子を得ることができる。

【 0 2 1 0 】

また、本実施の形態では、有機層が正孔輸送層 3、発光層 4、電子輸送層 5 の 3 層から構成される場合について、主に説明するが、複数の層の有する機能を 1 つの層で兼ねる場合や、各層が複数の材料から構成される場合も同様に実施可能である。

40

【 0 2 1 1 】

また、新たな機能を有する層 (保護層、中間層等) を、さらに積層することも可能である。

【 0 2 1 2 】

以下、実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

50

【実施例】

【0213】

(実施例1)

基板1には、ガラス上に透明な陽極2としてインジウム錫酸化膜(ITO)を予め形成し、電極の形にパターニングしたものをを用いた。この基板1を十分にアルコール洗浄した後、蒸着する材料と一緒に真空装置内にセットし、10-4Paまで排気した。その後、正孔輸送層3として上記化合物(A)で示されるビスエナミン化合物を50nm製膜した。

【0214】

その後、発光層4として表1に示すシクロペンタジエニリデン(Cyclopentadienydene)化合物1-3の単独膜を25nmの膜厚で製膜した。次いで、電子輸送層5としてトリス(8-ヒドロキシキノリノール)アルミニウム(Alq3)を25nmの膜厚で製膜した後、陰極6としてAl/Li混合膜を150nmの膜厚で製膜することにより、有機電界発光素子を作成した。なお、これらの製膜は一度も真空を破ることなく、連続して行った。なお、膜厚は水晶振動子によってモニターした。素子作製後、直ちに乾燥窒素中で電極の取り出しを行い、引き続き特性測定を行った。

(実施例2)

発光層4として、表1に示すシクロペンタジエニリデン化合物1-4の単独膜を製膜した以外は、上記実施例1と同様の操作を行った。

(実施例3)

発光層4として、表1に示すシクロペンタジエニリデン化合物1-10の単独膜を製膜した以外は、上記実施例1と同様の操作を行った。

(実施例4)

発光層4として、表1に示すシクロペンタジエニリデン化合物1-16の単独膜を製膜した以外は、上記実施例1と同様の操作を行った。

(実施例5)

発光層4として、一般式(2-12)に示されるシクロペンタジエニリデン化合物の単独膜を製膜した以外は、上記実施例1と同様の操作を行った。

【0215】

上記実施例1~5にて作製された有機電界発光素子それぞれについて、特性測定を行った結果を表2に示す。

【0216】

【表2】

実施例	シクロペンタジエニリデン化合物	発光輝度(cd/m ²)	発光スペクトル(nm)
実施例1	1-3	350	465
実施例2	1-4	440	468
実施例3	1-10	420	469
実施例4	1-16	800	471
実施例5	2-12	630	463

【0217】

なお、発光輝度は、上記実施例1~5にて作製された有機電界発光素子に、東陽テクニカ製「ソースメジャーユニット2400型」を用いて直流定電圧を印加して発光させ、その発光輝度をトプコン社製「輝度計BM-8」を用いて測定した。また、発光スペクトルは、浜松フオトニクス社製「スペクトルアナライザーPMA-11」を用いて測定した。なお、印加電圧は10Vである。

(実施例6)

基板1には、ガラス上に透明な陽極2としてインジウム錫酸化膜(ITO)を予め形成

10

20

30

40

50

し、電極の形にパターンニングしたものをを用いた。この基板 1 を十分にアルコール洗浄した後、蒸着する材料と一緒に真空装置内にセットし、 10^{-4} Pa まで排気した。その後、正孔輸送層 3 として上記化合物 (B) で示されるビスエナミン化合物を 50 nm 製膜した。

【0218】

その後、発光層 4 として表 1 に示すシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物 1 - 7 と上記化合物 (B) で示されるビスエナミン化合物との混合膜を 25 nm の膜厚で製膜した。なお、シクロペンタジエニリデン化合物に対するビスエナミン化合物の割合は、5 mol % とした。

【0219】

次いで、電子輸送層 5 としてトリス (8 - ヒドロキシキノリノール) アルミニウム (Alq3) を 25 nm の膜厚で製膜した後、陰極 6 として Al / Li 混合膜を 150 nm の膜厚で製膜することにより、有機電界発光素子を作成した。なお、これらの製膜は一度も真空を破ることなく、連続して行った。なお、膜厚は水晶振動子によってモニターした。素子作製後、直ちに乾燥室素中で電極の取り出しを行い、引き続き特性測定を行った。

10

(実施例 7)

発光層 4 として、一般式 (2 - 1) に示されるシクロペンタジエニリデン化合物と上記化合物 (B) で示されるビスエナミン化合物との混合膜を製膜した以外は、上記実施例 6 と同様の操作を行った。

(実施例 8)

発光層 4 として、一般式 (2 - 3) に示されるシクロペンタジエニリデン化合物と上記化合物 (B) で示されるビスエナミン化合物との混合膜を製膜した以外は、上記実施例 6 と同様の操作を行った。

20

(実施例 9)

発光層 4 として、一般式 (2 - 6) に示されるシクロペンタジエニリデン化合物と上記化合物 (B) で示されるビスエナミン化合物との混合膜を製膜した以外は、上記実施例 6 と同様の操作を行った。

(実施例 10)

発光層 4 として、表 1 に示すシクロペンタジエニリデン化合物 1 - 3 と上記化合物 (B) で示されるビスエナミン化合物との混合膜を製膜した以外は、上記実施例 6 と同様の操作を行った。

30

(比較例 1)

上記化合物 (B) で示されるビスエナミン化合物の代わりに、代表的な正孔輸送材料である、N, N' - ビス [4' - (N, N - ジフェニルアミノ) - 4 - ビフェニル] - N, N' - ジフェニルベンジジン (TPP) を、シクロペンタジエニリデン化合物に対して 5 mol % 添加した以外は、上記実施例 10 と同様の操作を行った。

【0220】

上記実施例 6 ~ 10、及び、比較例 1 にて作製された有機電界発光素子それぞれについて、特性測定を行った結果を表 3 に示す。また、これら有機電界発光素子の発光がシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物に由来するものであることがわかった。

40

【0221】

【表 3】

実施例	シクロペンタジエニ リデン化合物	発光輝度 (cd/m^2)	発光スペクトル (nm)
実施例 6	例示化合物 1-7	470	482
実施例 7	例示化合物 2-1	540	471
実施例 8	例示化合物 2-3	610	480
実施例 9	例示化合物 2-6	550	465
実施例 10	例示化合物 1-3	680	465
比較例 1	TPT	310	530

10

【0222】

なお、発光輝度は、上記実施例 6～10、及び、比較例 1 にて作製された有機電界発光素子に、東陽テクニカ製「ソースメジャーユニット 2400 型」を用いて直流定電圧を印加して発光させ、その発光輝度をトプコン社製「輝度計 BM-8」を用いて測定した。また、発光スペクトルは、浜松フォトンクス社製「スペクトルアナライザー PMA-11」を用いて測定した。なお、印加電圧は 10 V である。

【0223】

表 3 に示すように、実施例 6～10 より得られた電界発光素子の発光輝度強度は、それぞれ、表 2 に示す実施例 1～5 より得られた、対応する電界発光素子それぞれと比較して、20～50% 向上していた。なお、発光スペクトルについては、変化が認められなかった。

20

【0224】

また、表 3 において、特に実施例 10 より得られた電界発光素子は、色度値 (0.18, 0.51) の青色発光が得られ、外部量子効率 は 7.2% であった。なお、外部量子効率は発光輝度、発光スペクトル、電流密度及び比視感度曲線より算出した。

【0225】

また、比較例 1 より得られた電界発光素子は、530 nm の発光が顕著にあらわれ、これは Alq3 の発光が現れたために色純度にみだれが生じたと考えられる。また、外部量子効率も 1.8% となり、実施例 10 より得られた電界発光素子よりも劣っていた。これは化合物 (B) と TPT との間で、電荷の輸送度が違うことによるものと考えられる。

30

(実施例 11)

実施例 10 より得られた電界発光素子において、上記化合物 (B) で示されるビスエナミン化合物の添加量を、発光材料である上記シクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物 1-3 に対して、0 mol%、5 mol%、15 mol%、及び、30 mol% とした 4 つの電界発光素子を作成した。

【0226】

これら 4 つの電界発光素子について、発光輝度をトプコン社製「輝度計 BM-8」を用いて測定した。なお、0 mol% は実施例 5 と、5 mol% は実施例 10 と同じである。この結果発光波長においては大きな相違は認められなかったが輝度は夫々 550 cd/m^2 、680 cd/m^2 、590 cd/m^2 、330 cd/m^2 であり、5 mol% から 15 mol% の範囲の割合でビスエナミン化合物を共蒸着することにより輝度のより高い向上が認められた。なおこれら各素子の発光層の膜厚は 20～30 nm の間であった。

40

(実施例 12)

電子輸送層 5 のトリス (8-ヒドロキシキノリノール) アルミニウム (Alq3) 化合物に対して、構造式 2-1 で示されるシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物 10 mol% を加え蒸着し膜厚 30 nm の混合電子輸送層を作成した以外は概略実施例 10 に準じて発光素子を作成した。この素子の特性を測定した結果、輝度、発光波長には大きな変化は認められなかったが、発光半減時間において、20% ほど長くなっており、安定性において改善が認められた。これは各層に同じ構造のシクロペンタジエニリ

50

デン (Cyclopentadienydene) 化合物が存在することにより各層間の密着性が向上し、スムーズな電荷の移動が促進されトラップの発生の防止にも繋がったものと考えられる。

(実施例 13)

実施例 12 において陰極 6 と電子輸送層 5 の間にトリス (8 - ヒドロキシキノリノール) アルミニウム (Alq3) 化合物単独からなる電子輸送層を作成しすることにより 2 つの層構成からなる電子輸送層を作成した。さらに陽極 2 と正孔輸送層 3 の間に化合物 (C) で示されるトリスエナミン化合物単独の正孔輸送層を作成しすることにより 2 つの層構成からなる正孔輸送層を作成した。この素子の特性を測定した結果、発光波長には大きな変化は認められなかったが、輝度強度が 950 cd/m^2 (印加電圧: 10 V) と実施例 5, 12 と比べて、1, 5 倍近い輝度の向上が認められた。さらに発光開始電圧は、5 V であり、実施例 10 の素子の開始電圧 8 V とくらべても約半分の電圧で発光が認められた。

10

これら特性の向上は

- 1) 本発明のシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物が優れた発光性と電子輸送性双方有する化合物であること。
- 2) さらに高い正孔輸送性を有する化合物と組み合わせられたことにより、電子の輸送性向上につながり、輝度の向上がもたらされたこと。
- 3) 陽極及び陰極間の間の高い正孔輸送層から電子輸送層にスムーズな流れを起こさせ、これが高い発光性を有するシクロペンタジエニリデン (Cyclopentadienydene) 化合物の低い電圧での発光を誘因したこと。

20

等が考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0227】

以上のように、本発明の有機電界発光素子は、色純度に優れた青色発光を高輝度で実現できる。それゆえ、本発明は、ディスプレイ産業に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0228】

【図 1】本発明の有機電界発光素子の概略構成を示す断面図である。

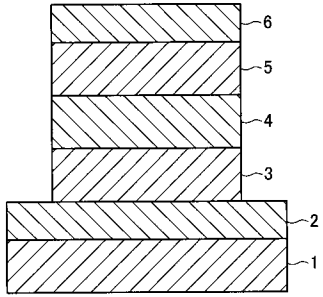
【符号の説明】

【0229】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 陽極 |
| 3 | 正孔輸送層 |
| 4 | 発光層 |
| 5 | 電子輸送層 |
| 6 | 陰極 |

30

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 0 9 K 11/06	6 4 5
	H 0 5 B 33/22	B
	H 0 5 B 33/22	D

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB13 AB14 DB03

专利名称(译)	有机电致发光器件和具有该器件的显示器件		
公开(公告)号	JP2006156494A	公开(公告)日	2006-06-15
申请号	JP2004341047	申请日	2004-11-25
[标]申请(专利权)人(译)	夏普株式会社		
申请(专利权)人(译)	夏普公司		
[标]发明人	中川政俊 榎本和弘		
发明人	中川 政俊 榎本 和弘		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.610 C09K11/06.615 C09K11/06.620 C09K11/06.635 C09K11/06.645 H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB13 3K007/AB14 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC07 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD71 3K107/DD78		
代理人(译)	木岛隆一 金子 一郎		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种有机电致发光器件和包括该有机电致发光器件的显示装置，该有机电致发光器件具有优异的热稳定性，在蓝至绿区域中具有发光区域并且具有改善的色纯度。在阳极（2）和阴极（6）之间具有发光层（4）的有机电致发光器件中，发光层（6）包含具有至少一个环戊二烯基的环戊二烯基化合物。有。[选型图]图1

