

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5249781号
(P5249781)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50	(2006.01)	H O 5 B 33/22	D
C O 7 D 241/38	(2006.01)	H O 5 B 33/14	A
C O 7 D 487/04	(2006.01)	C O 7 D 241/38	C S P
C O 7 C 261/04	(2006.01)	C O 7 D 487/04	1 4 7
C O 7 C 255/35	(2006.01)	C O 7 C 261/04	

請求項の数 11 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-549292 (P2008-549292)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月10日(2007.12.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/073749
 (87) 国際公開番号 W02008/072586
 (87) 国際公開日 平成20年6月19日(2008.6.19)
 審査請求日 平成22年7月12日(2010.7.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-338200 (P2006-338200)
 (32) 優先日 平成18年12月15日(2006.12.15)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100086759
 弁理士 渡辺 喜平
 (72) 発明者 森下 浩延
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 審査官 池田 博一

最終頁に続く

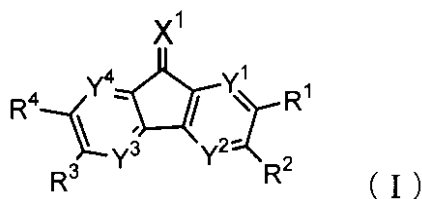
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

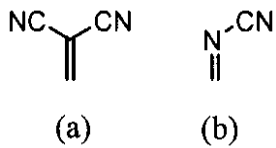
下記式(I)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化44】



(式中、 X^1 は下記 (a) 又は (b) に示す二価の基であり、 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ炭素原子又は窒素原子であり、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素、アルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基であり、または、 R^1 と R^2 、及び R^3 と R^4 は、それぞれ結合して置換又は無置換の芳香環、又は置換又は無置換の複素環を形成する。)

【化 4 5】

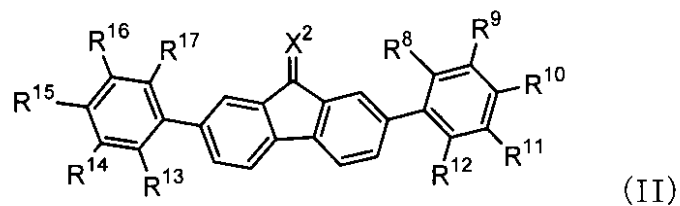


【請求項 2】

正孔注入材料である請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

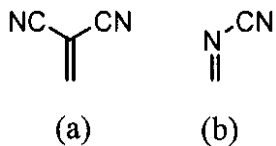
【請求項 3】

下記式 (II) で表される化合物である請求項 1 又は 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。



(式中、 X^2 は下記 (a) 又は (b) に示す二価の基であり、 $R^8 \sim R^{17}$ は、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基である。)

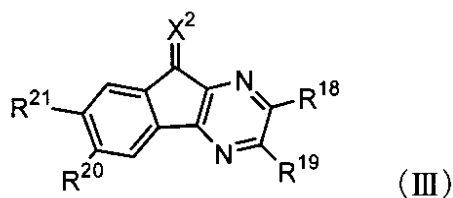
【化 4 7】



【請求項 4】

下記式 (III) で表される化合物である請求項 1 又は 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 4 8】



(式中、 X^2 は下記 (a) 又は (b) に示す二価の基であり、 $R^{18} \sim R^{21}$ は、それぞれ水素、アルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基であり、または、 R^{18} と R^{19} 、及び R^{20} と R^{21} は、それぞれ置換又は無置換の芳香環、又は置換又は無置換の複素環を形成する。)

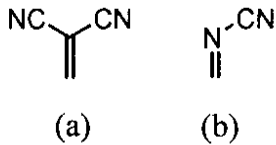
10

20

30

40

【化 4 9】



【請求項 5】

アセトニトリル溶液中での還元電位が -1.0 V ($\text{vs Fc}^+/\text{Fc}$; ここで Fc はフェロセンを示す) 以上である請求項 1 又は 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

10

【請求項 6】

陽極と陰極と、

前記陽極と陰極の間に、発光層を含む一層又は複数層の有機薄膜層を有し、

前記有機薄膜層の少なくとも一層が請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記有機薄膜層が、陽極側から正孔輸送層、発光層及び電子輸送層をこの順に含む積層体である請求項 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記正孔輸送層が前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する請求項 7 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項 9】

前記有機薄膜層が、陽極側から正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層をこの順に含む積層体であり、

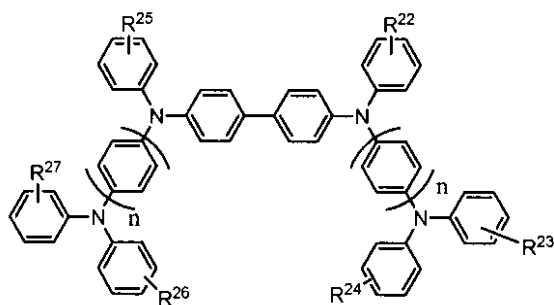
前記正孔注入層が前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する請求項 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

前記正孔輸送層が、さらに、下記式 (IV) で表されるフェニレンジアミン化合物を含有する請求項 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【化 5 0】



(IV)

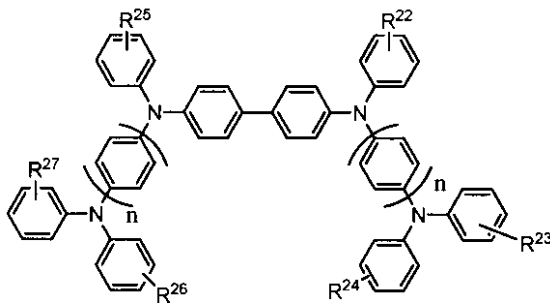
40

(式中、 $R^{22} \sim R^{27}$ は、水素、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アルキル基、アリール基又は複素環である。 $R^{22} \sim R^{27}$ は、結合するフェニル基とともに、ナフタレン骨格、カルバゾール骨格又はフルオレン骨格を形成してもよい。 n は 1 又は 2 である。)

【請求項 11】

前記正孔注入層が、さらに、下記式 (IV) で表されるフェニレンジアミン化合物を含有する請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 5 1】



(IV)

10

(式中、 $R^{22} \sim R^{27}$ は、水素、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アルキル基、アリール基又は複素環である。 $R^{22} \sim R^{27}$ は、結合するフェニル基とともに、ナフタレン骨格、カルバゾール骨格又はフルオレン骨格を形成してもよい。 n は1又は2である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

有機EL素子の積層構造としては、正孔輸送(注入)層、電子輸送性発光層の二層型、又は正孔輸送(注入)層、発光層、電子輸送(注入)層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では、注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

30

【0004】

従来、有機EL素子に用いられる正孔輸送材料として、特許文献1に記載の芳香族ジアミン誘導体や、特許文献2に記載の芳香族縮合環ジアミン誘導体が知られていた。

しかしながら、それらの芳香族ジアミン誘導体を正孔輸送材料に用いた有機EL素子で十分な発光輝度を得るには、印加電圧を高くする必要があるため、素子寿命の低下や消費電力が大きくなる等の問題を生じていた。

【0005】

40

それらの問題の解決法として、有機EL素子の正孔注入層にルイス酸等の電子受容性化合物をドーピングする方法が提案されている(特許文献3~9等)。ただし、特許文献3~6で用いられている電子受容性化合物は、有機EL素子の製造工程において取扱い上、不安定であったり、あるいは有機EL素子駆動時において、耐熱性等の安定性が不足し、寿命が低下する等の問題があった。

また、特許文献3、4等に例示されている電子受容性化合物であるテトラフルオロトロシアノキノジメタンは、分子量が小さく、また、フッ素で置換されていることにより、昇華性が高く、有機EL素子を真空蒸着で作製する際に装置内に拡散し、装置や素子を汚染する恐れがあった。

【0006】

50

本発明者らは電子受容性化合物について鋭意研究した結果、フルオレノン誘導体に着目した。フルオレノン誘導体は、電子写真感光体の電子輸送材料として知られている（特許文献10、11参照。）。

しかしながら、電子写真感光体としての課題である結着樹脂との相溶性や溶剤への溶解性を向上するために、チオエーテル基等を導入しているため、有機EL素子として必要とされる蒸着工程や素子駆動時のジュール熱等によってチオエーテル部の分解等が懸念されたり、電子写真感光体としては十分でも、有機EL素子に適用するには電子受容性の低下等が問題となる可能性がある。

【特許文献1】米国特許4,720,432号明細書

【特許文献2】米国特許5,061,569号明細書

【特許文献3】特開2003-031365号公報

【特許文献4】特開2001-297883号公報

【特許文献5】特開2000-196140号公報

【特許文献6】特開平11-251067号公報

【特許文献7】特開平4-297076号公報

【特許文献8】特表2004-514257号公報

【特許文献9】US2005/0255334A1

【特許文献10】特開2005-121887号公報

【特許文献11】特許第3670481号

【0007】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、有機EL素子の構成材料として特に正孔注入材料として好適な電子受容性材料を提供することを目的とする。

【発明の開示】

【0008】

本発明者らは、有機EL素子用材料、特に正孔注入層用材料としてのフルオレノン誘導体を研究した結果、フルオレノン誘導体のキノン部位をジシアノメチレン構造やシアノイミノ構造等の所定の構造とし、さらに電子受容性の向上により有機EL素子に適した電子受容性材料となることを見出した。

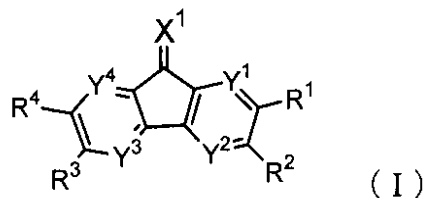
また、これら化合物を使用した有機EL素子では、駆動電圧の低電圧化や長寿命化を実現できることを見出した。

【0009】

本発明によれば、以下の有機EL素子用材料等が提供される。

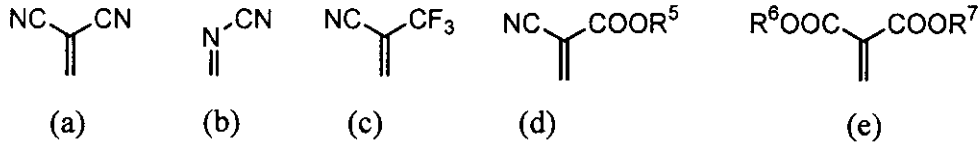
1. 下記式(I)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化1】



(式中、 X^1 は下記(a)~(e)に示す二価の基のいずれかであり、 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ炭素原子又は窒素原子であり、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素、アルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基であり、または、 R^1 と R^2 、及び R^3 と R^4 は、それぞれ結合して置換又は無置換の芳香環、又は置換又は無置換の複素環を形成する。)

【化 2】

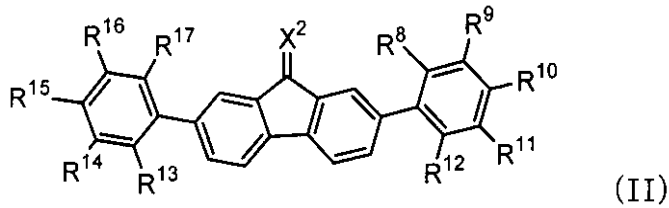


(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ水素、フルオロアルキル基、アルキル基、アリール基又は複素環基であり、 R^6 と R^7 が環を形成してもよい。)

2. 正孔注入材料である 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

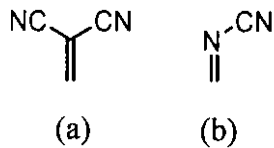
3. 下記式 (II) で表される化合物である 1 又は 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 3】



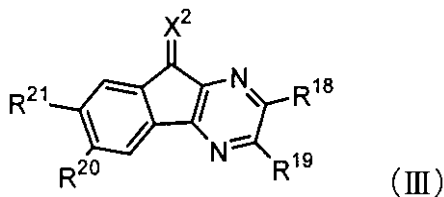
(式中、 X^2 は下記 (a) 又は (b) に示す二価の基であり、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{17}$ は、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基である。)

【化 4】



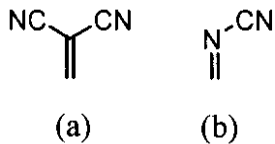
4. 下記式 (III) で表される化合物である 1 又は 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 5】



(式中、 X^2 は下記 (a) 又は (b) に示す二価の基であり、 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{21}$ は、それぞれ水素、アルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基であり、または、 R^{18} と R^{19} 、及び R^{20} と R^{21} は、それぞれ結合して置換又は無置換の芳香環、又は置換又は無置換の複素環を形成する。)

【化6】



5. アセトニトリル溶液中での還元電位が -1.0 V ($v s Fc^+ / Fc$; ここで Fc はフェロセンを示す) 以上である 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

10

6. 陽極と陰極と、前記陽極と陰極の間に、発光層を含む一層又は複数層の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも一層が 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 前記有機薄膜層が、陽極側から正孔輸送層、発光層及び電子輸送層をこの順に含む積層体である 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

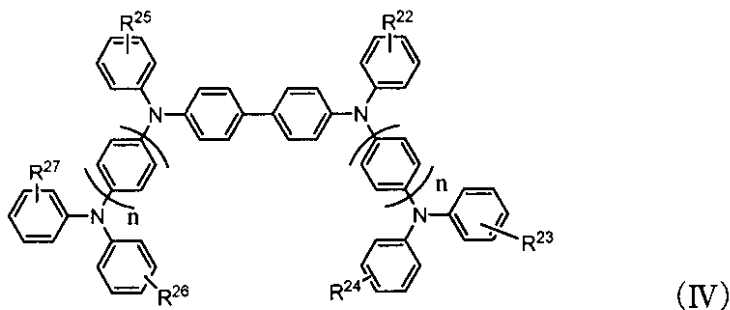
8. 前記正孔輸送層が 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する請求項 7 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 前記有機薄膜層が、陽極側から正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層をこの順に含む積層体であり、前記正孔注入層が 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

10. 前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する、正孔輸送層又は正孔注入層が、さらに、下記式 (IV) で表されるフェニレンジアミン化合物を含有する 8 又は 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化7】



30

(式中、 $R^{22} \sim R^{27}$ は、水素、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アルキル基、アリール基又は複素環である。 $R^{22} \sim R^{27}$ は、結合するフェニル基とともに、ナフタレン骨格、カルバゾール骨格又はフルオレン骨格を形成してもよい。 n は 1 又は 2 である。)

【0010】

40

本発明によれば、新規な有機 EL 素子用材料を提供できる。また、低電圧で駆動でき、長寿命な有機 EL 素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の有機 EL 素子の一実施形態を示す概略断面図である。

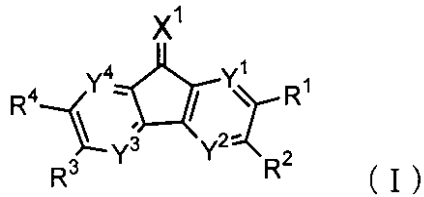
【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

はじめに本発明の有機 EL 素子用材料について説明する。

本発明の有機 EL 素子用材料は、下記式 (I) で表される化合物である。

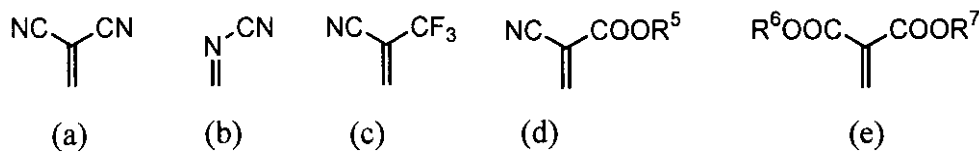
【化 8】



(式中、 X^1 は下記 (a) ~ (e) に示す二価の基のいずれかであり、 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ炭素原子又は窒素原子であり、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素、アルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換の複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基であり、または、 R^1 と R^2 、及び R^3 と R^4 は、それぞれ結合して置換又は無置換の芳香環、又は置換又は無置換の複素環を形成する。)

10

【化 9】



(式中、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ水素、フルオロアルキル基、アルキル基、アリール基又は複素環基であり、 R^6 と R^7 が環を形成してもよい。)

20

【0013】

式 (I) の化合物を有機 EL 素子に使用することで素子の駆動電圧を低下することができ、また、寿命を向上できる。

【0014】

式 (I) において、 $R^1 \sim R^4$ が示すアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*tert*-ブチル基等がある。

この中でも、メチル基、*tert*-ブチル基が好ましい。

【0015】

$R^1 \sim R^4$ が示すアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等がある。

置換基としては、フッ素原子等のハロゲン、トリフルオロメチル基、シアノ基等が挙げられる。アリール基には、複数の置換基が結合していてもよく、この場合、置換基はそれぞれ同一でも異なってもよい。

30

この中でも、4-トリフルオロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチル-3-フルオロフェニル基、3-トリフルオロメチル-4-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,3,4-トリフルオロフェニル基が好ましい。

【0016】

$R^1 \sim R^4$ が示す複素環としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、ベンズイミダゾール等がある。

40

この中でも、ピラジン環、フラン環、チオフェン環が好ましい。

置換基としては、フッ素原子等のハロゲン、トリフルオロメチル基、シアノ基、フェニル基等が挙げられる。複素環には、複数の置換基が結合していてもよく、この場合、置換基はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0017】

$R^1 \sim R^4$ が示すハロゲン原子としては、フッ素が好ましい。

【0018】

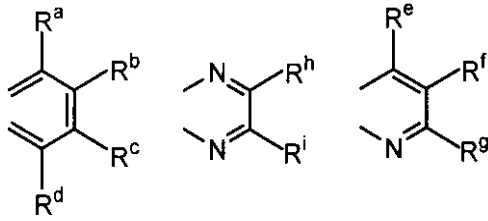
$R^1 \sim R^4$ が示すフルオロアルキル基として、例えば、トリフルオロメチル基が好ましい。

50

【0019】

また、 R^1 と R^2 、及び R^3 と R^4 は、それぞれ結合して芳香環又は複素環を形成してもよい。芳香環又は複素環は置換されていてもよい。例えば、下記(f)、(g)、(h)等のようなベンゼン環、ピラジン環、ピリジン環がある。

【化10】



(f) (g) (h)

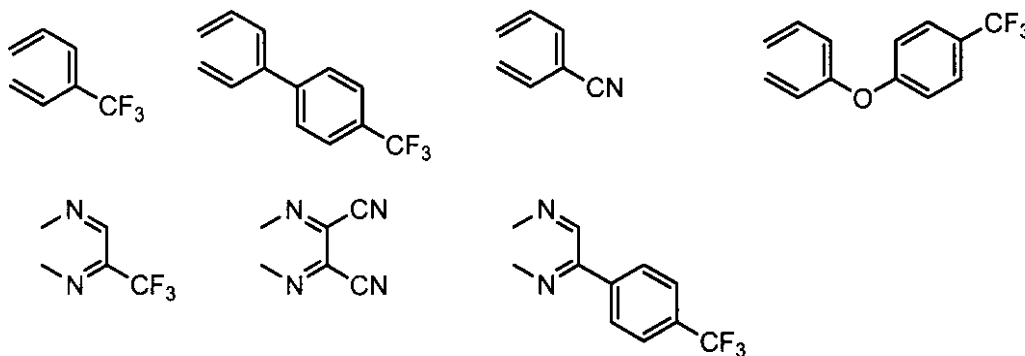
10

ここで、 $R^a \sim R^i$ は水素、ハロゲン、シアノ基、アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、複素環基、フルオロアルキル基、アルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基である。各置換基の具体例は式(I)の R^1 と同じである。置換もしくは無置換のアリールオキシ基のアリール及び置換基も、式(I)の置換もしくは無置換のアリール基と同じである。

この中でも、以下の構造のものが好ましい。

20

【化11】



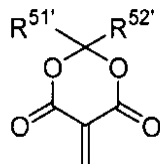
30

【0020】

上記2例の置換基(d)及び(e)において、 $R^5 \sim R^7$ が示す、フルオロアルキル基、アルキル基、アリール基又は複素環基の具体例は、上記 $R^1 \sim R^4$ と同様である。

R^6 と R^7 が環を形成する場合、 X^1 は、好ましくは、下記式に示す置換基である。

【化12】



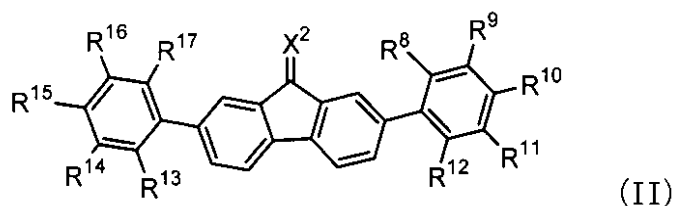
40

(式中、 $R^{51'}$ 、 $R^{52'}$ は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基である。)

【0021】

式(I)の化合物のうち、下記式(II)で表される化合物が好ましい。

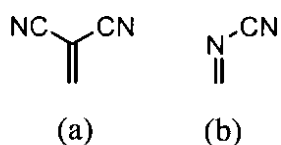
【化 1 3】



(式中、 X^2 は下記 (a) 又は (b) に示す二価の基であり、 $R^8 \sim R^{17}$ は、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基である。)

10

【化 1 4】



尚、 X^2 は、昇華温度の低減による化合物の純度向上、及び耐熱性に優れる (b) の方がより好ましい。

20

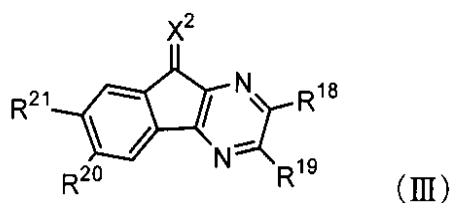
【0022】

式 (II) において、 $R^8 \sim R^{17}$ が示すアルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子及びフルオロアルキル基の具体例は、上記 $R^1 \sim R^4$ と同様である。

【0023】

また、式 (I) の化合物のうち、下記式 (III) で表される化合物も好ましい。

【化 1 5】



30

(式中、 X^2 は上記式 (II) と同様であり、 $R^{18} \sim R^{21}$ は、上記式 (I) の $R^1 \sim R^4$ と同様である。)

【0024】

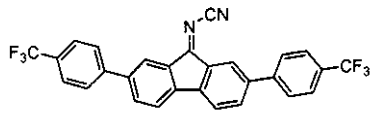
本発明の有機 EL 素子用材料は、好ましくはアセトニトリル溶液での還元電位が -1.0 V (vs Fc^+/Fc ; ここで Fc はフェロセンを示す) 以上 (より好ましくは -0.8 V 以上) である。還元電位が -1.0 V 以上の化合物を使用することにより、電子受容性がより強くなる。

40

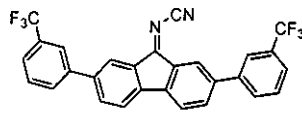
以下に本発明の有機 EL 素子用材料の好適例を示す。

【0025】

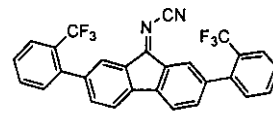
【化 1 6】



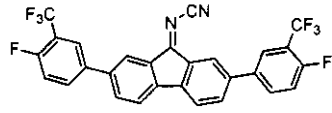
(A-1)



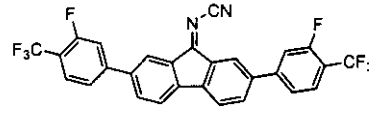
(A-2)



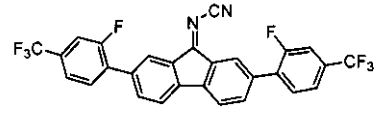
(A-3)



(A-4)

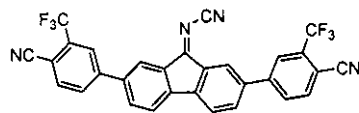


(A-5)

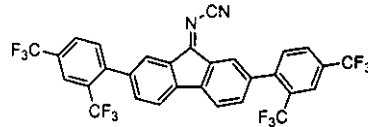


(A-6)

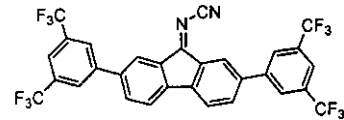
10



(A-7)

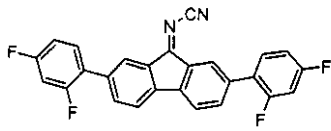


(A-8)

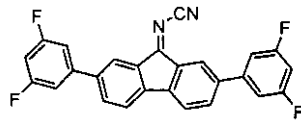


(A-9)

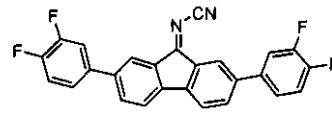
20



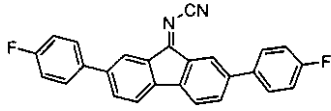
(A-10)



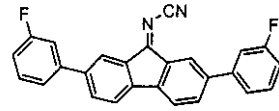
(A-11)



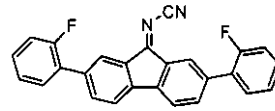
(A-12)



(A-13)

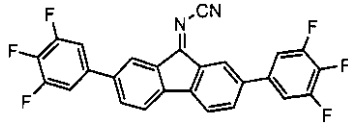


(A-14)

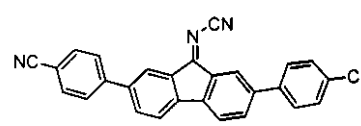


(A-15)

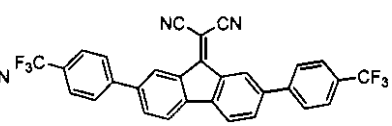
10



(A-16)

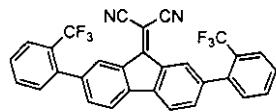


(A-17)

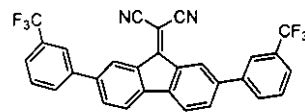


(A-18)

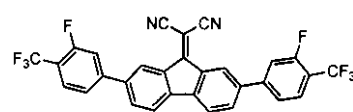
20



(A-19)

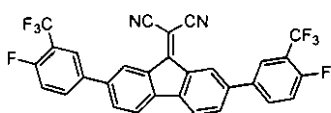


(A-20)

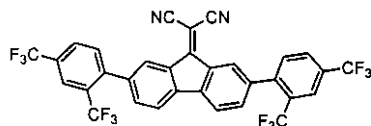


(A-21)

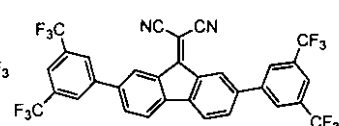
30



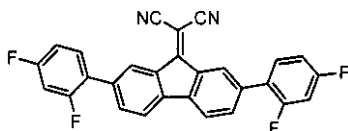
(A-22)



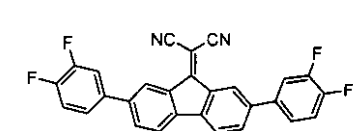
(A-23)



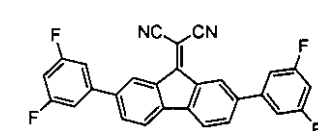
(A-24)



(A-25)

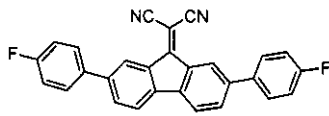


(A-26)

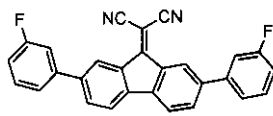


(A-27)

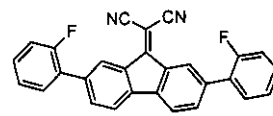
40



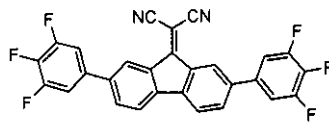
(A-28)



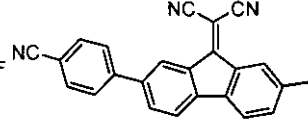
(A-29)



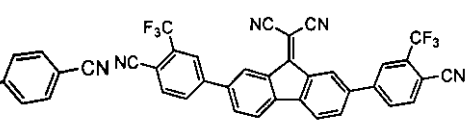
(A-30)



(A-31)

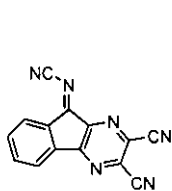


(A-32)

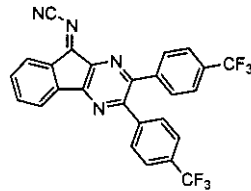


(A-33)

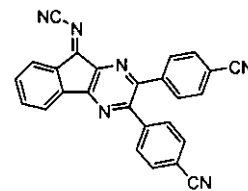
10



(A-34)

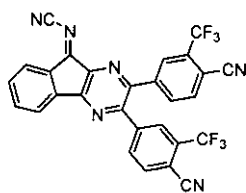


(A-35)

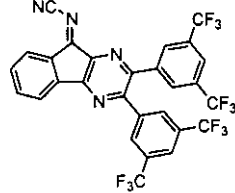


(A-36)

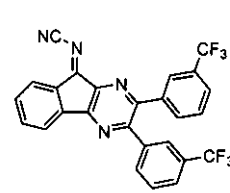
20



(A-37)

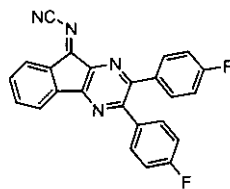


(A-38)

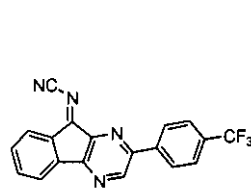


(A-39)

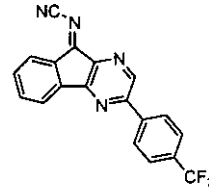
30



(A-40)

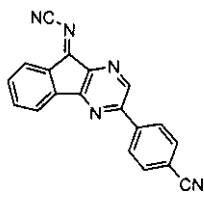


(A-41)

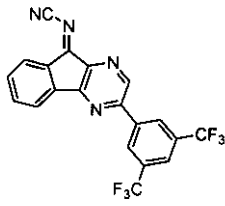


(A-42)

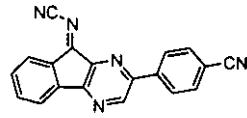
40



(A-43)

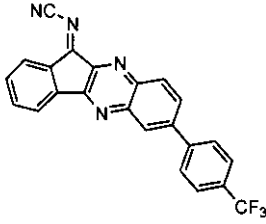


(A-44)

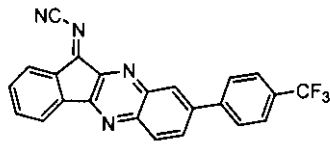


(A-45)

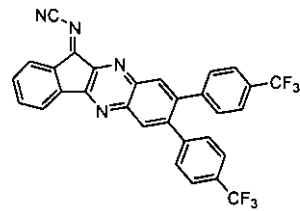
10



(A-46)

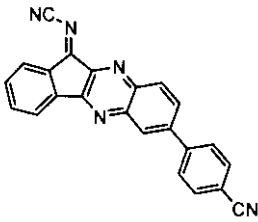


(A-47)

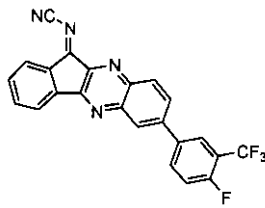


(A-48)

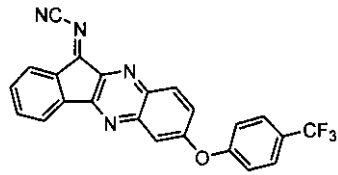
20



(A-49)

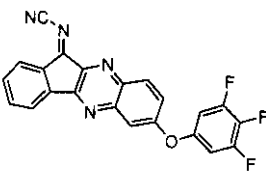


(A-50)

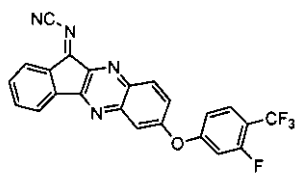


(A-51)

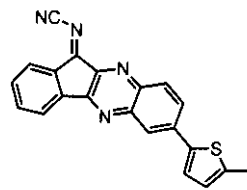
30



(A-52)

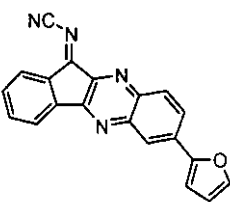


(A-53)

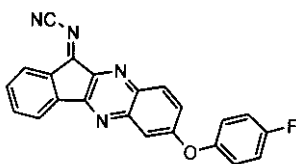


(A-54)

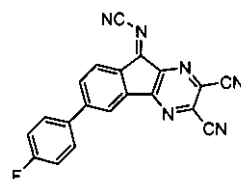
40



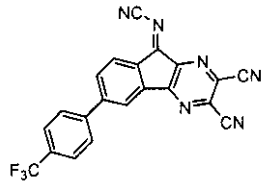
(A-55)



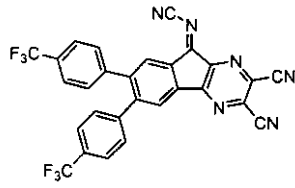
(A-56)



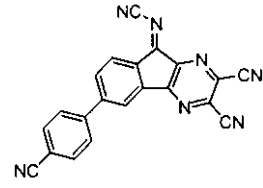
(A-57)



(A-58)

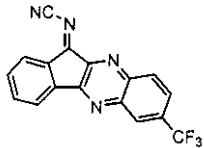


(A-59)

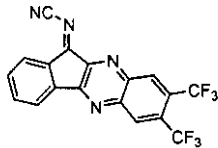


(A-60)

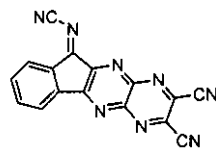
10



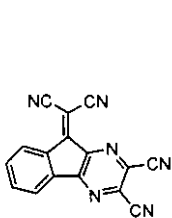
(A-61)



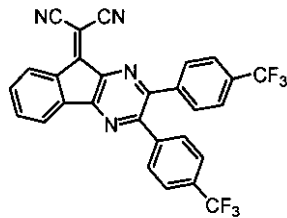
(A-62)



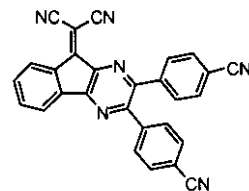
(A-63)



(A-64)

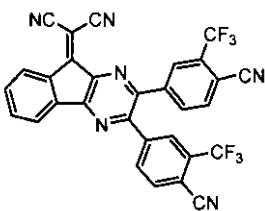


(A-65)

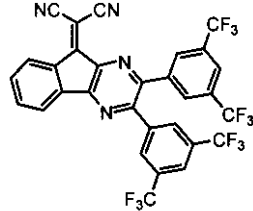


(A-66)

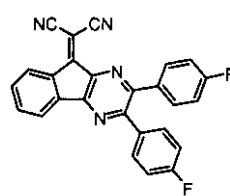
20



(A-67)

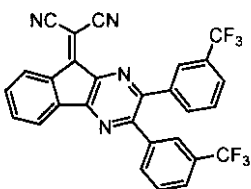


(A-68)

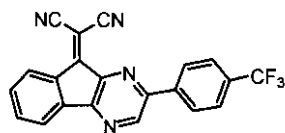


(A-69)

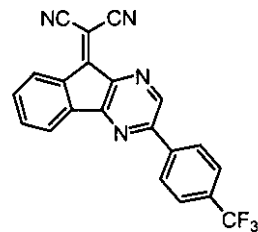
30



(A-70)

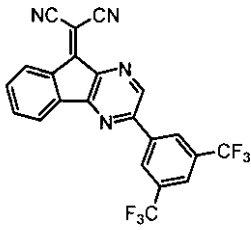


(A-71)

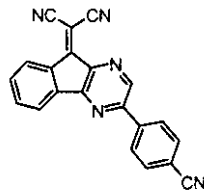


(A-72)

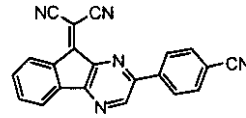
40



(A-73)

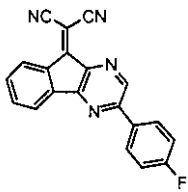


(A-74)

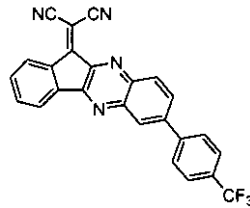


(A-75)

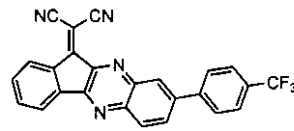
10



(A-76)

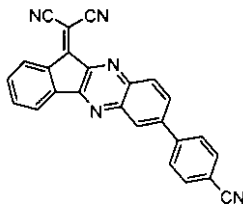


(A-77)

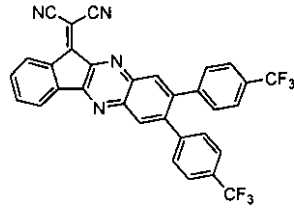


(A-78)

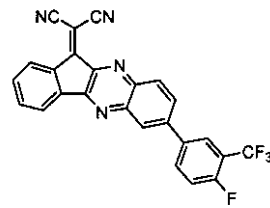
20



(A-79)

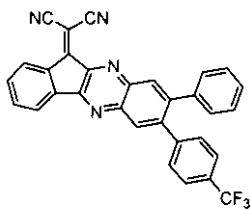


(A-80)

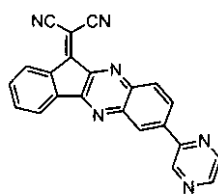


(A-81)

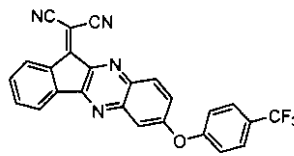
30



(A-82)

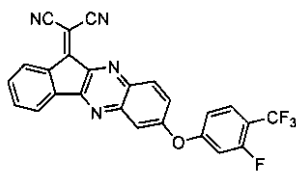


(A-83)

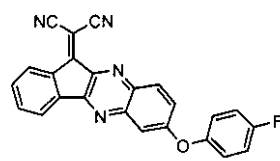


(A-84)

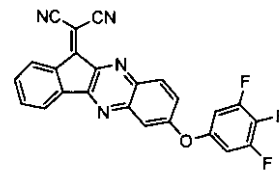
40



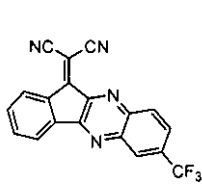
(A-85)



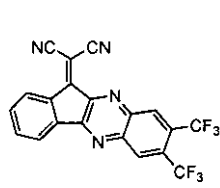
(A-86)



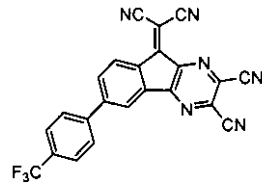
(A-87)



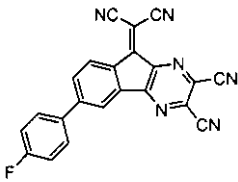
(A-88)



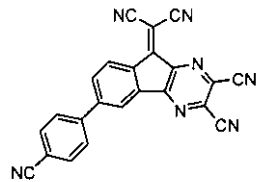
(A-89)



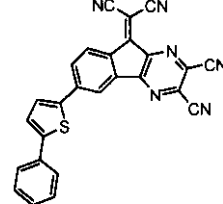
(A-90)



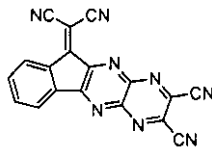
(A-91)



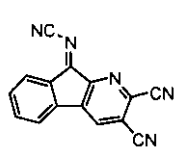
(A-92)



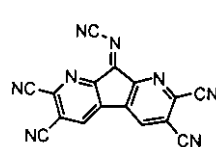
(A-93)



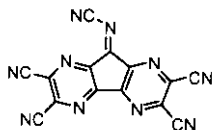
(A-94)



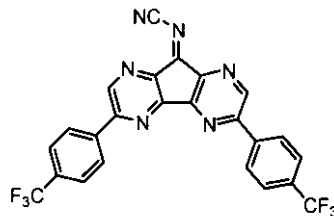
(A-95)



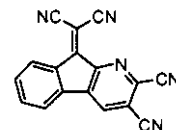
(A-96)



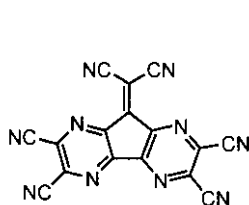
(A-97)



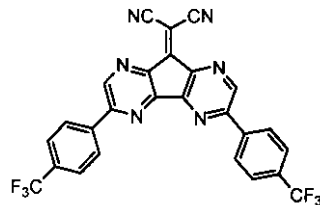
(A-98)



(A-99)



(A-100)



(A-101)

【 0 0 2 6 】

上記式 (I) で表される有機 EL 素子用材料は、例えば、下記のスキーム 1 又は 2 で合成できる。合成条件等、詳細は、Liebig's Ann. Chem. (1986) 142 頁等を参照できる。昇華精製して目的物を回収する。

10

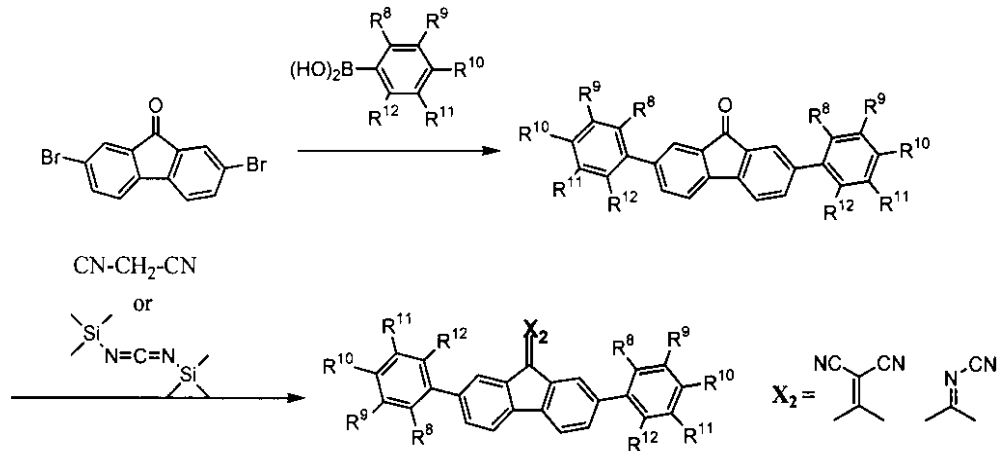
20

30

40

【化 17】

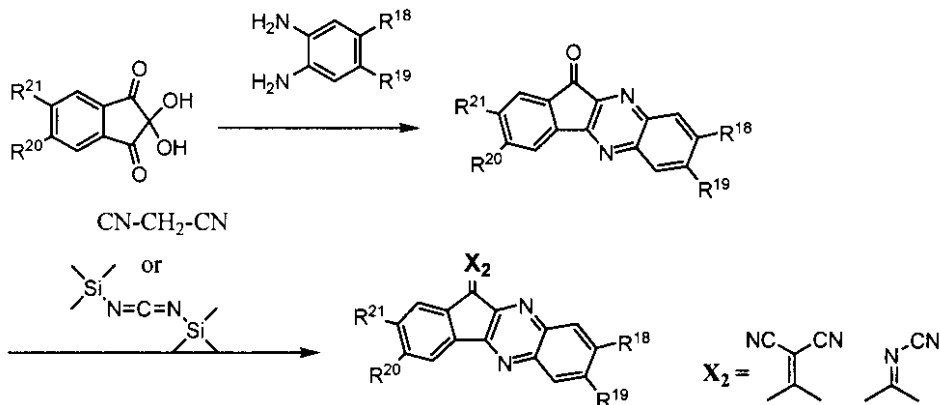
・スキーム 1



【 0 0 2 7 】

【化 18】

・スキーム 2



【 0 0 2 8 】

本発明の有機 EL 素子用材料は、有機 EL 素子の正孔注入材料として使用することが好ましい。具体的には、有機 EL 素子の正孔輸送領域（陽極 - 発光層間）にある層の材料として使用することが好ましい。これにより、駆動電圧の低下することができ、長寿命化が可能となる。

【 0 0 2 9 】

続いて、本発明の有機 EL 素子について説明する。

本発明の有機 EL 素子は、陽極と陰極の間に、発光層を含む一層又は複数層の有機薄膜層を有する。そして、有機薄膜層を形成する少なくとも一層が、本発明の有機 EL 素子用材料を含有する。

【 0 0 3 0 】

図 1 は本発明の有機 EL 素子の一実施形態を示す概略断面図である。

有機 EL 素子 1 では、基板（図示せず）上に陽極 10、正孔注入層 20、正孔輸送層 30、発光層 40、電子輸送層 50、陰極 60 がこの順に積層されている。この素子において、有機薄膜層は正孔注入層 20、正孔輸送層 30、発光層 40 及び電子輸送層 50 からなる積層構造となっている。これら有機薄膜層を形成する層のうち、少なくとも 1 層が本

発明の有機EL素子用材料を含有する。これにより、有機EL素子の駆動電圧を低くでき、また、長寿命化を達成できる。

尚、本発明の有機EL素子用材料を含有する有機薄膜層を形成する層に対するこの材料の含有量は、好ましくは1～100モル%である。

【0031】

本発明の有機EL素子においては、陽極10と発光層40との間の領域（正孔輸送帯域）にある層、具体的には、正孔注入層20又は正孔輸送層30が、本発明の有機EL素子用材料を含有することが好ましい。尚、本実施形態のように、正孔注入層20及び正孔輸送層30の両者を有する素子においては、陽極側にある正孔注入層20が上記材料を含有することが好ましい。

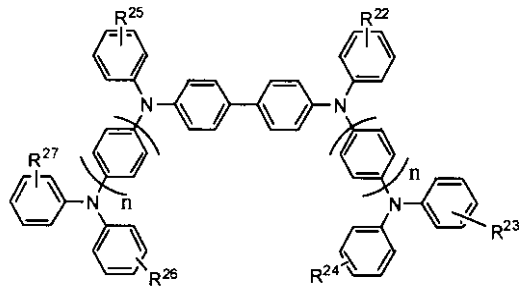
10

【0032】

尚、本発明の有機EL素子用材料を正孔輸送帯域の層に用いる場合、本発明の化合物単独で正孔注入層又は正孔輸送層を形成してもよいし、他の材料と混合して用いてもよい。

例えば、本発明の有機EL素子用材料と芳香族アミン誘導体とを混合して、正孔注入層又は正孔輸送層を形成する場合、式(IV)で表されるフェニレンジアミン化合物が好ましい。

【化19】



(IV)

20

(式中、 $R^{22} \sim R^{27}$ は、水素、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アルキル基、アリール基、複素環である。 $R^{22} \sim R^{27}$ は、結合するフェニル基とナフタレン骨格、カルバゾール骨格又はフルオレン骨格を形成してもよい。 n は1又は2である。)

30

このフェニレンジアミン化合物を含有させると、本発明の化合物を単独に使用した際の膜質の均質性や、耐熱性、あるいは電荷注入性を改良できる場合もある。

【0033】

式(IV)において、 $R^{22} \sim R^{27}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

【0034】

$R^{22} \sim R^{27}$ のアルキル基として、例えば、メチル基、イソプロピル基、tertブチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【0035】

$R^{22} \sim R^{27}$ のアリール基として、例えば、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基が好ましい。尚、これらはメチル基等で置換されていてもよい。

40

【0036】

$R^{22} \sim R^{27}$ の複素環として、例えば、ピリジン環、ピラジン環が好ましい。

【0037】

また $R^{22} \sim R^{27}$ は、結合するフェニル基を含んでナフタレン骨格、カルバゾール骨格又はフルオレン骨格を形成してもよい。尚、これらはメチル基等で置換されていてもよい。

【0038】

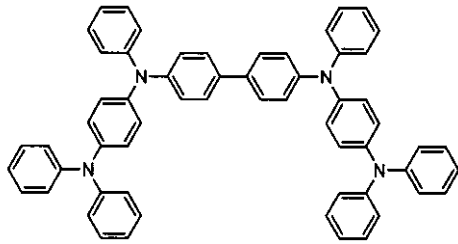
正孔輸送層又は正孔注入層に対する式(V)の化合物の含有量は、好ましくは0.1～98モル%である。

50

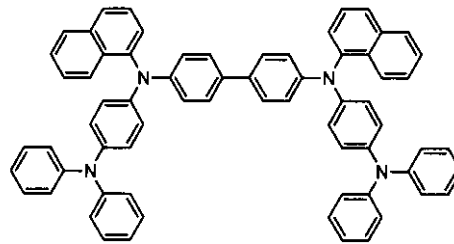
以下に式(IV)の化合物の好適例を示す。

【0039】

【化20】

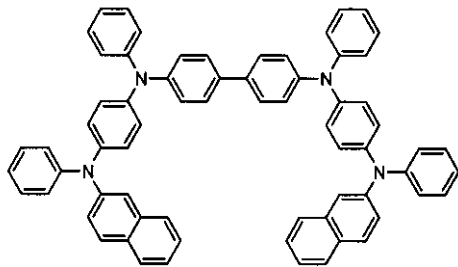


(C-1)

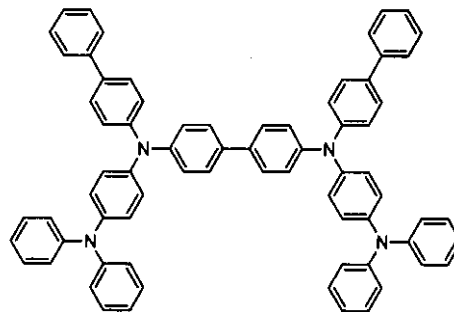


(C-2)

10

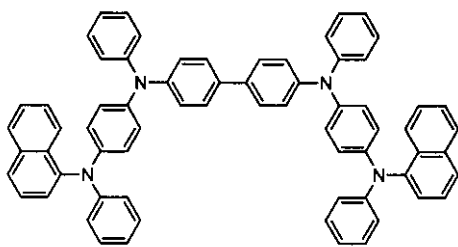


(C-3)

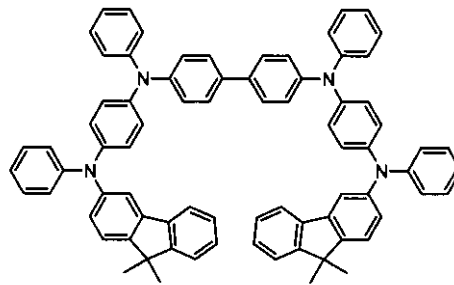


(C-4)

20

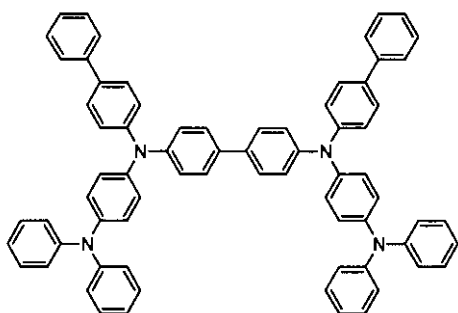


(C-5)

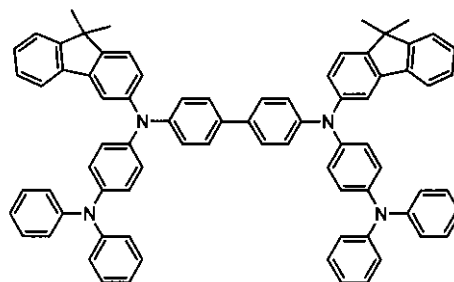


(C-6)

30

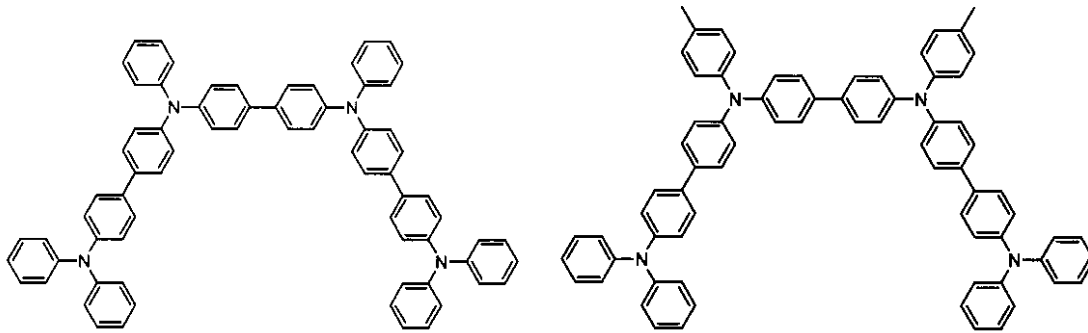


(C-7)



(C-8)

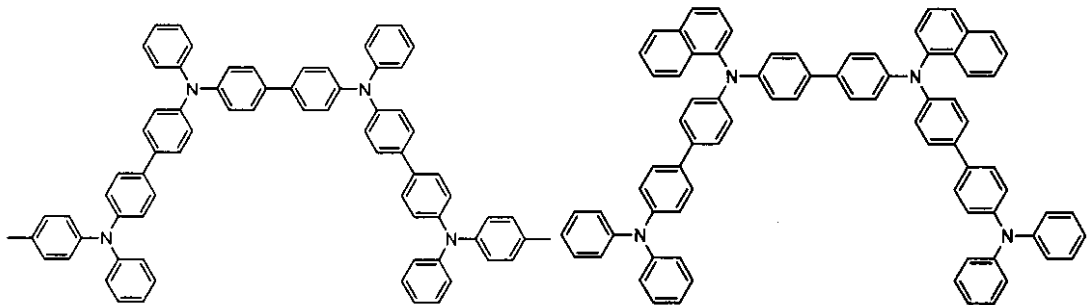
40



(C-9)

(C-10)

10



(C-11)

(C-12)

20

【0040】

尚、本発明の有機EL素子の構成は、上記実施形態に限定されるものではなく、例えば、以下に示す(1)~(15)の構成を有していてもよい。

- (1) 陽極 / 発光層 / 陰極
- (2) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- (3) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (4) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (5) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 付着改善層 / 陰極
- (6) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極 (図1)
- (7) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- (8) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- (9) 陽極 / 絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- (10) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 絶縁層 / 陰極
- (11) 陽極 / 無機半導体層 / 絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
- (12) 陽極 / 絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 絶縁層 / 陰極
- (13) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 絶縁層 / 陰極
- (14) 陽極 / 絶縁層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- (15) 陽極 / 絶縁層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 絶縁層 / 陰極

30

40

【0041】

これらの中で、通常(4)、(6)、(7)、(8)、(12)、(13)及び(15)の構成が好ましく用いられる。

以下、本発明の有機EL素子を構成する各部材について説明する。

【0042】

(透光性基板)

50

本発明の有機EL素子は透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

尚、光取り出し方向の反対側に支持基板が位置する場合には透光性は不要である。

【0043】

(陽極)

有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、陽極側に透明性を必要とする場合は、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、酸化インジウム亜鉛合金(IZO)、金、銀、白金、銅等が適用できる。また、透明性を必要としない、反射型電極とする場合には、それらの金属の他に、アルミ、モリブデン、クロム、ニッケル等の金属や合金を使用することもできる。

これら材料は単独で用いることもできるが、これら材料同士の合金や、その他の元素を添加した材料も適宜選択して用いることができる。

発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また陽極のシート抵抗は、数百 Ω 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1 μ m、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

【0044】

(発光層)

有機EL素子の発光層は以下(1)～(3)の機能を併せ持つものである。

- (1) 注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能
- (2) 輸送機能；注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能
- (3) 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

【0045】

発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

発光層に使用できるホスト材料としては、下記(i)～(ix)で表される化合物が好ましい。

下記式(i)で表される非対称アントラセン。

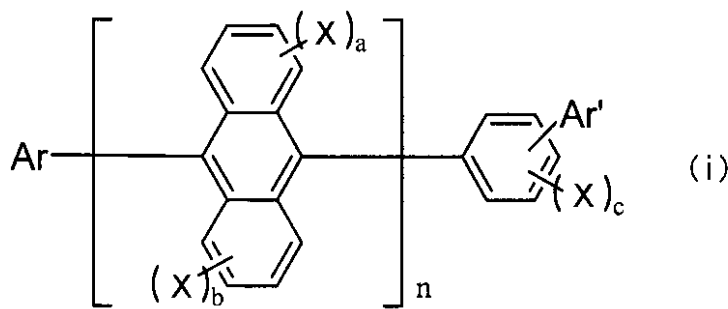
10

20

30

40

【化 2 1】



10

(式中、Arは置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合芳香族基である。

Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基である。

Xは、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

20

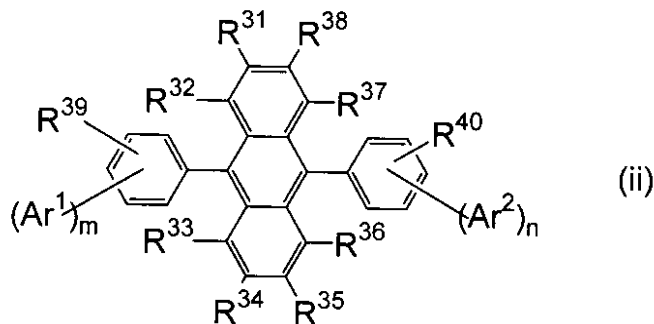
a、b及びcは、それぞれ0～4の整数である。

nは1～3の整数である。また、nが2以上の場合は、[]内は、同じでも異なってもよい。))

【0047】

下記式(ii)で表される非対称モノアントラセン誘導体。

【化 2 2】



30

(式中、Ar¹及びAr²は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基であり、m及びnは、それぞれ1～4の整数である。ただし、m=n=1でかつAr¹とAr²のベンゼン環への結合位置が左右対称型の場合には、Ar¹とAr²は同一ではなく、m又はnが2～4の整数の場合にはmとnは異なる整数である。

40

R³¹～R⁴⁰は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン

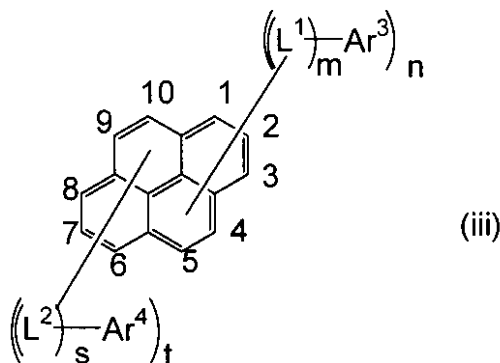
50

原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。)

【0048】

下記式 (iii) で表される非対称ピレン誘導体。

【化23】



(式中、 Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族基である。

L^1 及び L^2 は、それぞれ置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフタレニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基又は置換もしくは無置換のジベンゾシロリレン基である。

m は 0 ~ 2 の整数、 n は 1 ~ 4 の整数、 s は 0 ~ 2 の整数、 t は 0 ~ 4 の整数である。

また、 L^1 又は Ar^3 は、ピレンの 1 ~ 5 位のいずれかに結合し、 L^2 又は Ar^4 は、ピレンの 6 ~ 10 位のいずれかに結合する。

ただし、 $n + t$ が偶数の時、 Ar^3 、 Ar^4 、 L^1 、 L^2 は下記 (1) 又は (2) を満たす。

(1) $Ar^3 = Ar^4$ 及び / 又は $L^1 = L^2$ (ここで L^1 、 L^2 は、異なる構造の基であることを示す。)

(2) $Ar^3 = Ar^4$ かつ $L^1 = L^2$ の時

(2-1) $m = s$ 及び / 又は $n = t$ 、又は

(2-2) $m = s$ かつ $n = t$ の時、

(2-2-1) L^1 及び L^2 、又はピレンが、それぞれ Ar^3 及び Ar^4 上の異なる結合位置に結合しているか、(2-2-2) L^1 及び L^2 、又はピレンが、 Ar^3 及び Ar^4 上の同じ結合位置で結合している場合、 L^1 及び L^2 又は Ar^3 及び Ar^4 のピレンにおける置換位置が 1 位と 6 位、又は 2 位と 7 位である場合はない。)

【0049】

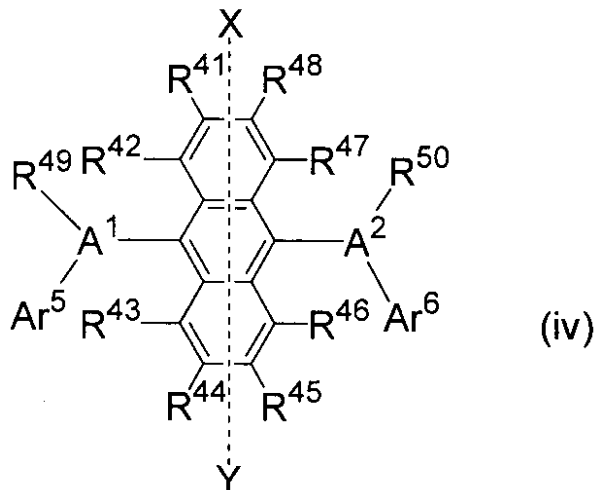
下記式 (iv) で表される非対称アントラセン誘導体。

10

20

30

【化24】



10

(式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ~ 20 の縮合芳香族環基である。

Ar^5 及び Ar^6 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族環基である。

$R^{41} \sim R^{50}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 50 の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシル基である。

20

Ar^5 、 Ar^6 、 R^{49} 及び R^{50} は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

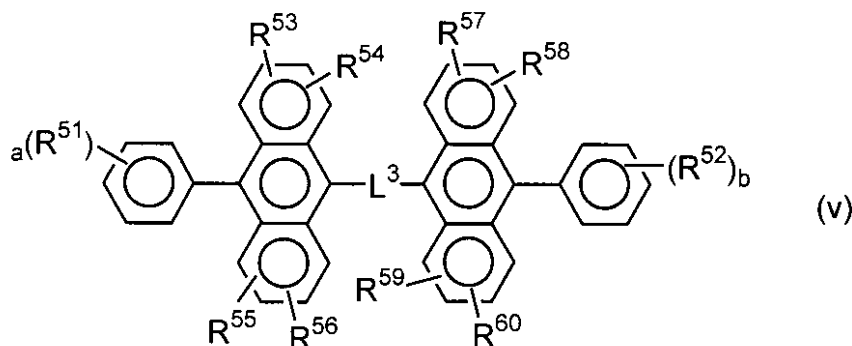
ただし、式 (iv) において、中心のアントラセンの 9 位及び 10 位に、該アントラセン上に示す X - Y 軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。

30

【0050】

下記式 (v) で表されるアントラセン誘導体。

【化25】



40

(式中、 $R^{51} \sim R^{60}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換してもよいアリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基、アリールアミノ基又は置換してもよい複素環式基を示し、 a 及び b は、それぞれ 1 ~ 5 の整数を示し、それらが 2 以上の場合、 R^{51} 同士又は R^{52} 同士は、それぞれ

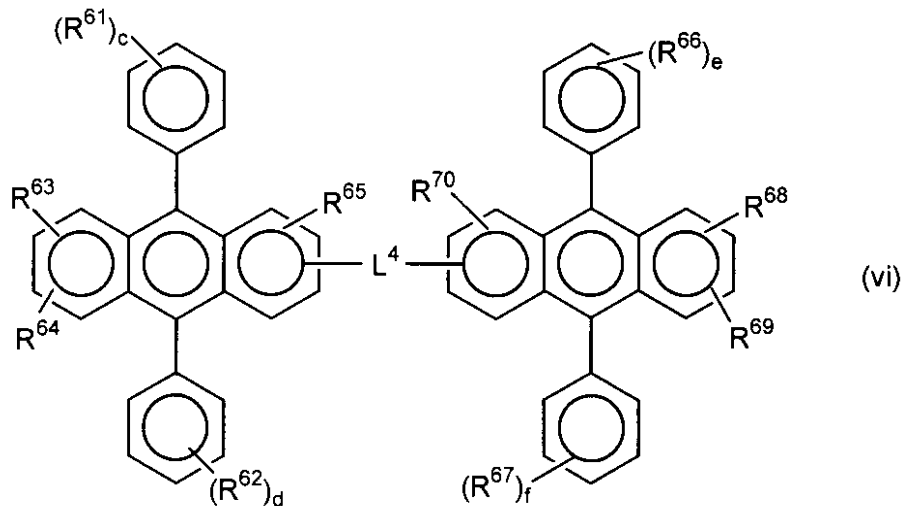
50

において、同一でも異なってもよく、また R^{51} 同士又は R^{52} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^{53} と R^{54} , R^{55} と R^{56} , R^{57} と R^{58} , R^{59} と R^{60} が互いに結合して環を形成していてもよい。 L^3 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)$ (R はアルキル基又は置換してもよいアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

【0051】

下記式 (vi) で表されるアントラセン誘導体。

【化26】



10

20

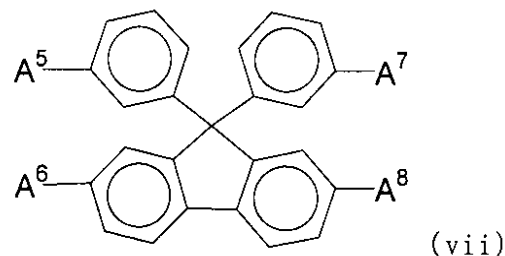
(式中、 $R^{61} \sim R^{70}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換してもよい複数環式基を示し、 c 、 d 、 e 及び f は、それぞれ 1 ~ 5 の整数を示し、それらが 2 以上の場合、 R^{61} 同士、 R^{62} 同士、 R^{66} 同士又は R^{67} 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^{61} 同士、 R^{62} 同士、 R^{66} 同士又は R^{67} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^{63} と R^{64} , R^{68} と R^{69} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^4 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)$ (R はアルキル基又は置換してもよいアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

30

【0052】

下記式 (vii) で表されるスピロフルオレン誘導体。

【化27】



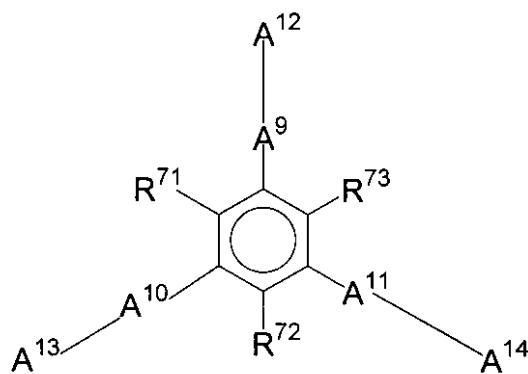
40

(式中、 $A^5 \sim A^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のピフェニル基又は置換もしくは無置換のナフチル基である。)

【0053】

下記式 (viii) で表される縮合環含有化合物。

【化28】



(viii)

10

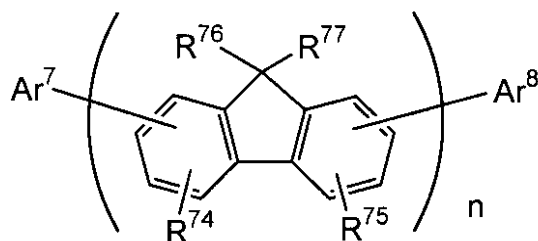
(式中、A⁹ ~ A¹⁴ は前記と同じ、R⁷¹ ~ R⁷³ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 5 ~ 18 のアリールオキシ基、炭素数 7 ~ 18 のアラルキルオキシ基、炭素数 5 ~ 16 のアリールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ~ 6 のエステル基又はハロゲン原子を示し、A⁹ ~ A¹⁴ のうち少なくとも 1 つは 3 環以上の縮合芳香族環を有する基である。)

【0054】

20

下記式 (ix) で表されるフルオレン化合物。

【化29】



(ix)

30

(式中、R⁷⁴ 及び R⁷⁵ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン基に結合する R⁷⁴ 同士、R⁷⁵ 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する R⁷⁴ 及び R⁷⁵ は、同じであっても異なってもよい。R⁷⁶ 及び R⁷⁷ は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合する R⁷⁶ 同士、R⁷⁷ 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する R⁷⁶ 及び R⁷⁷ は、同じであっても異なってもよい。Ar⁷ 及び Ar⁸ は、ベンゼン環の合計が 3 個以上の置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基又はベンゼン環と複素環の合計が 3 個以上の置換あるいは無置換の炭素でフルオレン基に結合する縮合多環複素環基を表わし、Ar⁷ 及び Ar⁸ は、同じであっても異なってもよい。n は、1 ~ 10 の整数を表す。)

40

【0055】

以上のホスト材料の中でも、好ましくはアントラセン誘導体、さらに好ましくはモノアントラセン誘導体、特に好ましくは非対称アントラセンである。

【0056】

また、発光材料としては、りん光発光性の化合物を用いることもできる。りん光発光性の化合物を使用する場合、ホスト材料はカルバゾール環を含む化合物が好ましい。ドーパ

50

ントとしては三重項励起子から発光することのできる化合物であり、三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、I r、R u、P d、P t、O s及びR eからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。

カルバゾール環を含む化合物からなるりん光発光に好適なホストは、その励起状態からりん光発光性化合物へエネルギー移動が起こる結果、りん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物である。ホスト化合物としては励起子エネルギーをりん光発光性化合物にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。カルバゾール環以外に任意の複素環等を有していてもよい。

【0057】

このようなホスト化合物の具体例としては、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、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、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に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。ホスト化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

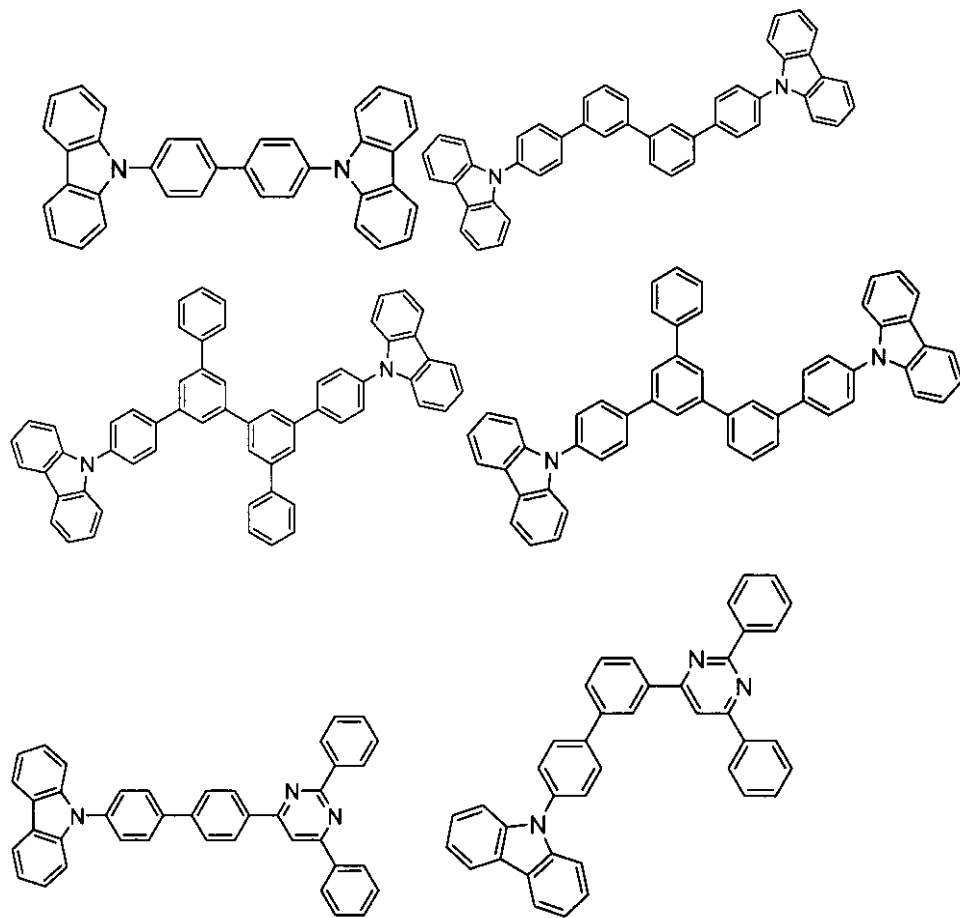
具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

【0058】

10

20

【化30】



10

20

【0059】

りん光発光性のドーパントは三重項励起子から発光することのできる化合物である。三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。ポルフィリン金属錯体としては、ポルフィリン白金錯体が好ましい。りん光発光性化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては種々のものがあるが、好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7、8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有してもよい。特に、フッ素化物、トリフルオロメチル基を導入したものが、青色系ドーパントとしては好ましい。さらに補助配位子としてアセチルアセトナート、ピクリン酸等の上記配位子以外の配位子を有していてもよい。

40

りん光発光性のドーパントの発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1~70質量%であり、1~30質量%が好ましい。りん光発光性化合物の含有量が0.1質量%未満では発光が微弱でありその含有効果が十分に発揮されず、70質量%を超える場合は、濃度消光と言われる現象が顕著になり素子性能が低下する。

【0060】

発光層は、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ポリマーバインダーを含有してもよい。

発光層の膜厚は、好ましくは5~50nm、より好ましくは7~50nm、最も好まし

50

くは10～50nmである。5nm未満では発光層形成が困難となり、色度の調整が困難となる恐れがあり、50nmを超えると駆動電圧が上昇する恐れがある。

【0061】

(正孔輸送層：正孔注入層)

正孔輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 秒であれば好ましい。

【0062】

上述したように、本発明の有機EL素子用材料を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明の化合物単独で正孔輸送層を形成してもよいし、他の材料と混合して用いてもよい。また、混合する場合は、上記式(IV)で表されるフェニレンジアミン化合物が好ましい。

しかしながら、混合物としては式(IV)の化合物に限定されるものではなく、その他、正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いてもよい。

尚、正孔輸送帯域以外の層が本発明の材料を含む場合は、下記の混合材料が単独で正孔輸送層を形成してもよい。

【0063】

混合材料の具体例として、例えば、トリアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書等)に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、

10

20

30

40

50

同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4,950,950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

【0064】

正孔輸送層の他、さらに正孔の注入を助けるために別途正孔注入層を設けることが好ましい。正孔注入層の材料としては本発明の有機EL用材料単独でもよいし、他の材料と混合して用いてもよい。他の材料としては正孔輸送層と同様の材料を使用することができるが、上記式(V)で例示した化合物の他に、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

10

【0065】

また米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン等を挙げることができる。

20

【0066】

また、芳香族ジメチリデン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

【0067】

正孔注入層、正孔輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。正孔注入、輸送層は正孔輸送帯域に本発明の化合物を含有していれば、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、異なる化合物からなる複数の正孔注入層及び正孔輸送層を積層したものであってもよい。

【0068】

尚、有機半導体層も正孔輸送層の一種であるが、これは発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 10^{-10} S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミン dendrimer 等の導電性 dendrimer 等を用いることができる。

30

【0069】

(電子注入層：電子輸送層)

電子注入層及び電子輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着がよい材料からなる層である。

40

電子注入層及び電子輸送層は数nm~数μmの膜厚で適宜選ばれるが、特に膜厚が厚いとき、電圧上昇を避けるために、 $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に電子移動度が少なくとも 10^{-5} cm²/Vs以上であることが好ましい。

電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体やオキサジアゾール誘導体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシ(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

【0070】

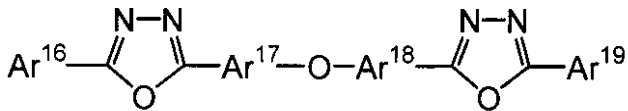
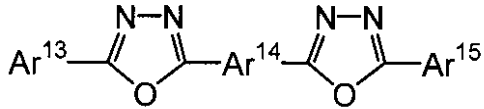
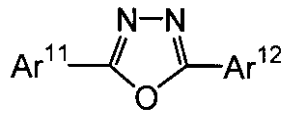
一方、オキサジアゾール誘導体としては、以下の一般式で表される電子伝達化合物が挙

50

げられる。

【 0 0 7 1 】

【 化 3 1 】



10

【 0 0 7 2 】

(式中、 Ar^{11} , Ar^{12} , Ar^{13} , Ar^{15} , Ar^{16} , Ar^{19} はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また Ar^{14} , Ar^{17} , Ar^{18} は置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

20

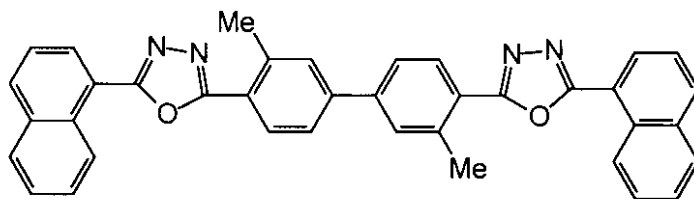
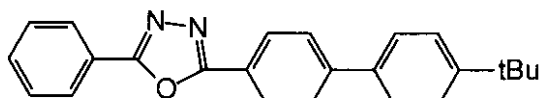
ここでアリール基としてはフェニル基、ピフェニル基、アントリル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。また、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントリレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。また、置換基としては炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

【 0 0 7 3 】

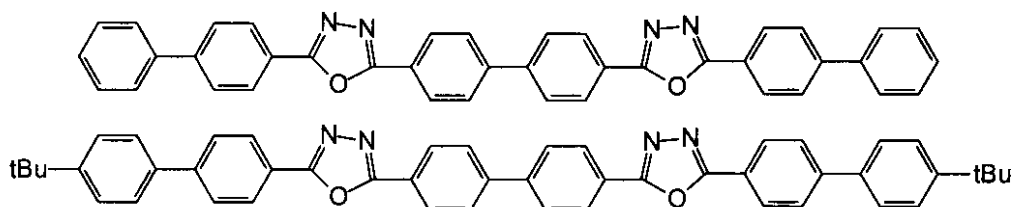
上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のもの挙げることができる。

【 0 0 7 4 】

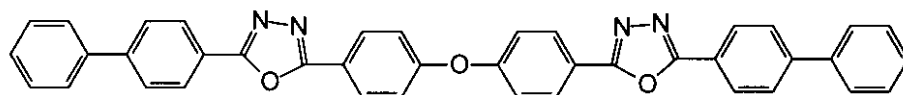
【 化 3 2 】



30



40



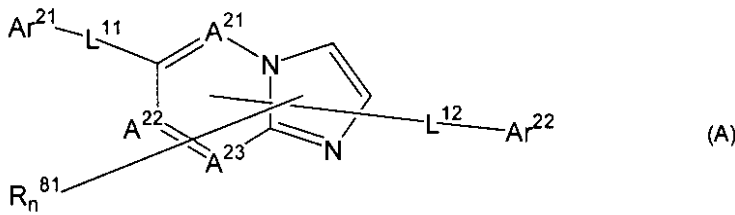
【 0 0 7 5 】

50

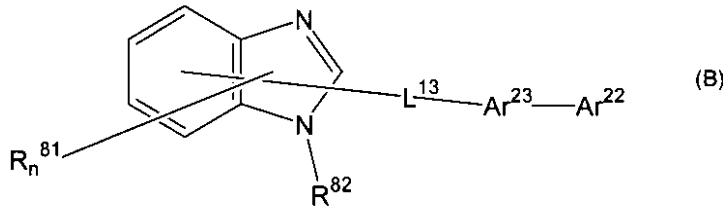
さらに、電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料として、下記式(A)～(F)で表されるものも用いることができる。

【0076】

【化33】



10



【0077】

(式(A)及び(B)中、 $A^{21} \sim A^{23}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

20

Ar^{21} は、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリール基であり、 Ar^{22} は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、あるいはこれらの2価の基である。ただし、 Ar^{21} 及び Ar^{22} のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数10～60の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数3～60のモノヘテロ縮合環基、あるいはこれらの2価の基である。

Ar^{23} は、置換もしくは無置換の炭素数6～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリーレン基である。

30

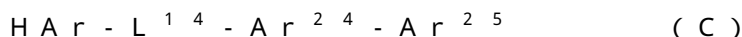
L^{11} 、 L^{12} 及び L^{13} は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R^{81} は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基であり、 n は0～5の整数であり、 n が2以上の場合、複数の R^{81} は同一でも異なっていてもよく、また、隣接する複数の R^{81} 基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

40

R^{82} は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～60のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、又は $-L^{11}-Ar^{21}-Ar^{22}$ である。)で表される含窒素複素環誘導体。

【0078】



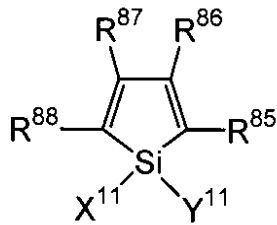
(式中、 HAr は、置換基を有していてもよい炭素数3～40の含窒素複素環であり、 L^{14} は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 Ar^{24} は、置換基を有していてもよい炭素数6～60の2価の芳

50

香族炭化水素基であり、 Ar^{25} は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である。)で表される含窒素複素環誘導体。

【0079】

【化34】



(D)

10

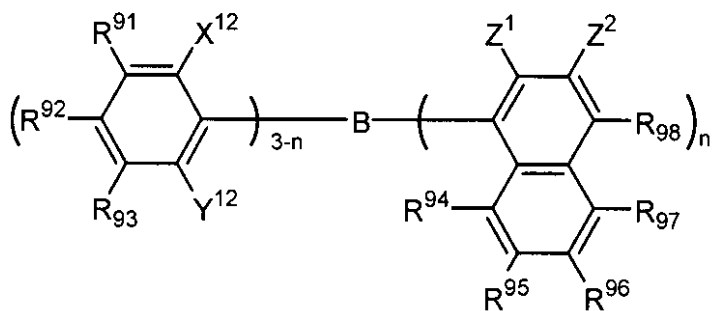
【0080】

(式中、 X^{11} 及び Y^{11} は、それぞれ独立に炭素数1～6の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又は X^{11} と Y^{11} が結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R^{85} \sim R^{88}$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

20

【0081】

【化35】



(E)

40

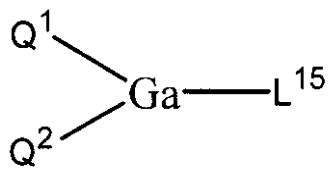
【0082】

(式中、 $R^{91} \sim R^{98}$ 及び Z^2 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 X^{12} 、 Y^{12} 及び Z^1 は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 Z^1 と Z^2 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 n は1～3の整数を示し、 n が2以上の場合、 Z^1 は異なってもよい。但し、 n が1、 X^{12} 、 Y^{12} 及び R^{92} がメチル基であって、 R^{98} が、水素原子又は置換ボリル基の場合、及び n が3で Z^1 がメチル基の場合を含まない。)で表されるボラン誘導体。

50

【 0 0 8 3 】

【 化 3 6 】



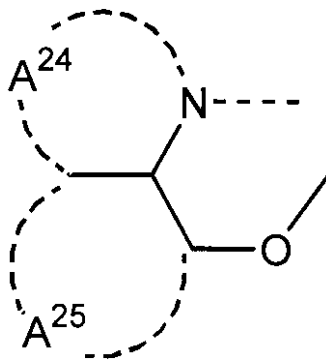
【 0 0 8 4 】

[式中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、下記式 (G) で示される配位子を表し、 L^{15} は、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、 $-OR'$ (R' は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基である。) 又は $-O-Ga-Q^3$ (Q^4) (Q^3 及び Q^4 は、 Q^1 及び Q^2 と同じ) で示される配位子を表す。]

10

【 0 0 8 5 】

【 化 3 7 】



20

【 0 0 8 6 】

[式中、環 A^{24} 及び A^{25} は、置換基を有してよい互いに縮合した 6 員アリール環構造である。]

30

【 0 0 8 7 】

この金属錯体は、*n* 型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

式 (G) の配位子を形成する環 A^{24} 及び A^{25} の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは無置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは無置換のアリール基、メトキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは無置換のアルコキシ基、フェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、*p*-*t*-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ

40

50

基、*t*-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、*p*-ニトロフェニルチオ基、*p*-*t*-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは無置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等の置換もしくは無置換のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成してもよい。

10

20

【0088】

本発明の好ましい形態に、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

30

【0089】

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Li(仕事関数: 2.9 eV)、Na(仕事関数: 2.36 eV)、K(仕事関数: 2.28 eV)、Rb(仕事関数: 2.16 eV)及びCs(仕事関数: 1.95 eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca(仕事関数: 2.9 eV)、Sr(仕事関数: 2.0~2.5 eV)、及びBa(仕事関数: 2.52 eV)からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。

これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましいのは、Csである。

40

【0090】

これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。

Csを組み合わせることで、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

【0091】

50

本発明においては陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。

このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

【0092】

具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び NaO が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0093】

また、電子注入層を構成する半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。

尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0094】

(陰極)

陰極としては仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属等が挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

【0095】

ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。

また陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm ~ 1 μm、好ましくは50 ~ 200 nmである。

【0096】

(絶縁層)

有機ELは超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一对の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては例えば酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、弗化セシウム、炭酸セシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

【0097】

(有機EL素子の作製例)

以上例示した材料により、陽極から、必要な層を順次形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0098】

以下、透光性基板上に陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。

まず適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を1 μm以下、好ましくは10~200 nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。

10

次に、この陽極上に正孔輸送層を設ける。正孔輸送層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。

【0099】

真空蒸着法により正孔輸送層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔輸送層の材料)、目的とする正孔輸送層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50~450、真空度 10^{-7} ~ 10^{-3} torr、蒸着速度0.01~50 nm/秒、基板温度-50~300、膜厚5 nm~5 μmの範囲で適宜選択することが好ましい。

20

【0100】

次に、正孔輸送層上に発光層を設ける。発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔輸送層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

【0101】

次にこの発光層上に電子輸送層を設ける。正孔輸送層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔輸送層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

30

【0102】

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

これまで記載してきた有機EL素子の作製は一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

【0103】

尚、本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。具体的には、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)、又は材料を溶媒に解かした溶液を使用したディッピング法、スピコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

40

【0104】

本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1 μmの範囲が好ましい。

【0105】

有機EL素子は電極間に電圧を印加することによって発光する。有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5~40 Vの電圧を印加すると発

50

光が観測できる。尚、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。また、交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

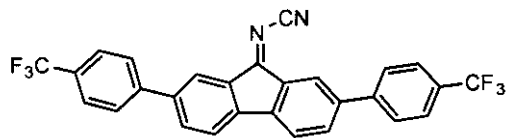
[実施例]

【0106】

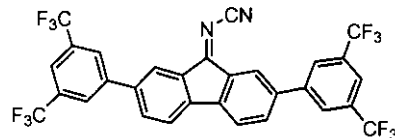
[有機EL素子用材料の合成]

実施例1-5において、下記に示す6種の有機EL素子用材料を合成した。

【化38】

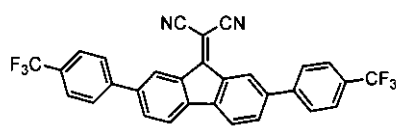


(A-1)

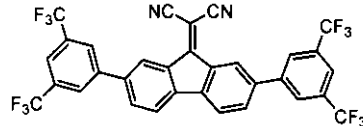


(A-9)

10

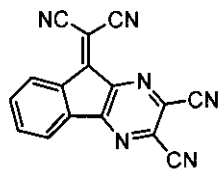


(A-18)

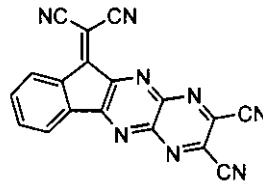


(A-24)

20



(A-64)



(A-94)

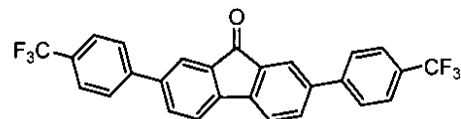
30

【0107】

実施例1(A-1の合成)

(1) 下記の間mediate (B-1) の合成

【化39】



(B-1)

40

【0108】

三口フラスコに2,7-ジブromo-9-フルオレノン5.0gと、4-(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸5.6g、フッ化カリウム5.1g、及びトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.37gを入れアルゴン置換した。その後、トリ-tert-ブチルホスフィン0.26g及びトルエン40mlを加え、110で6時間、加熱撹拌を行った。冷却後、結晶をろ過し、水、メタノールで洗浄後、シリカゲルにてカラム精製(クロロホルム溶媒)を行い、黄色固体1.5gを得た。

この化合物のマススペクトル測定によりM/Z = 468にピークが確認された。

50

【0109】

(2) (A-1)の合成

三口フラスコに先に合成した(B-1) 2.0 g及び塩化メチレン120 mlを加え、フラスコ内をアルゴン置換し、食塩-氷浴で5度以下に冷却した。その後、ピストリメチルシリルカルボジイミド10 gと塩化メチレン20 mlの混合液を滴下し、発熱が止まるまで冷却後、室温で4時間、さらに2時間還流撹拌した。冷却後、析出した橙色結晶をろ過し、メタノールで洗浄し、乾燥した。その後、220 で昇華精製し、赤橙色結晶1.5 gを得た。

この化合物のIRを測定した結果、 2186 cm^{-1} にシアノ基の吸収が観測された。マススペクトル測定によりM/Z = 492にピークが確認された。

10

この化合物をアセトニトリル中に0.01 mol/リットルの濃度で溶解させ、支持電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)、参照電極に銀-塩化銀電極を用い、サイクリック・ボルタンメトリーにより還元電位を測定した。標準物質としてフェロセン(以下Fcとする)の第一酸化電位を基準とした場合の(A-1)の還元電位を表1に示す。

【0110】

実施例2 (A-18)の合成)

三口フラスコに先に合成した中間体(B-1) 2.0 g、マロノニトリル0.28 g、エタノール30 ml及びピペリジン6滴を加え、80 で3時間、加熱撹拌を行った。反応液を冷却後、析出した結晶をろ過し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥した。その後、230 で昇華精製を行い、紫色結晶1.2 gを得た。

20

この化合物のIRを測定した結果、 2195 cm^{-1} にシアノ基の吸収が観測された。マススペクトル測定によりM/Z = 516にピークが確認された。

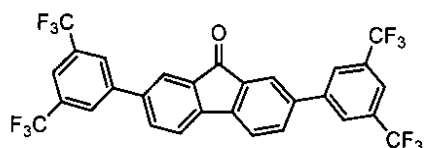
得られた化合物を実施例1と同様により第一還元電位を測定した。結果を表1に示す。

【0111】

実施例3

(1) 下記の間mediate (B-2)の合成

【化40】



30

(B-2)

【0112】

三口フラスコに2,7-ジブromo-9-フルオレノン5.0 gと、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸7.5 g、炭酸ナトリウム9.2 g、水35 g、及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.65 gを入れアルゴン置換した。その後、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 0.26 g及びトルエン40 mlを加え、110 で6時間、加熱撹拌を行った。冷却後、結晶をろ過し、水、メタノールで洗浄後、シリカゲルにてカラム精製(クロロホルム溶媒)を行い、黄色固体1.3 gを得た。この化合物のマススペクトル測定によりM/Z = 604にピークが確認された。

40

【0113】

(2) (A-9)の合成

実施例1(2)の(A-1)の合成において、中間体(B-1) 2.0 gを(B-2) 2.5 gに変更した以外は同様な操作を行い、桃色結晶1.5 gを得た。

この化合物のIRを測定した結果、 2192 cm^{-1} にシアノ基の吸収が観測された。マススペクトル測定によりM/Z = 628にピークが確認された。得られた化合物を実施

50

例 1 と同様により第一還元電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0114】

実施例 4 (A - 24 の合成)

実施例 2 の (A - 18) の合成において、中間体 (B - 1) 2.0 g を (B - 2) 2.5 g に変更した以外は同様な操作を行い、桃色結晶 1.6 g を得た。

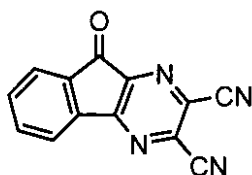
この化合物の IR を測定した結果、 2220 cm^{-1} にシアノ基の吸収が観測された。マススペクトル測定により $M/Z = 652$ にピークが確認された。得られた化合物を実施例 1 と同様により第一還元電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0115】

実施例 5 (A - 64 の合成)

(1) 下記の間mediate (B - 3) の合成

【化 4 1】



(B - 3)

【0116】

三ツ口フラスコにニンヒドリン 10 g、ジアミノマレオニトリル 6.3 g 及びエタノール 60 ml を加え、1 時間、還流撹拌を行った。室温まで冷却後、析出した黄色結晶をろ過した。その後、シリカゲルカラムにより精製 (展開溶媒: 塩化メチレン) し、黄色結晶 9.6 g を得た。この化合物のマススペクトル測定により $M/Z = 232$ にピークが確認された。

【0117】

(2) (A - 64) の合成

三ツ口フラスコに先に合成した中間体 (B - 3) 5.5 g、マロノニトリル 1.6 g、エタノール 160 ml 及びピペリジン 10 滴を加え、80 で 6 時間、加熱撹拌を行った。反応液を冷却後、析出した結晶をろ過し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥した。その後、230 で昇華精製を行い、橙色結晶 2.3 g を得た。

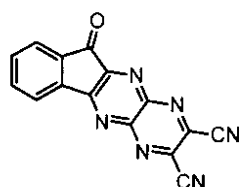
化合物の IR を測定した結果、 2282 、 2132 cm^{-1} にシアノ基の吸収が観測された。マススペクトル測定により $M/Z = 280$ にピークが確認された。得られた化合物を実施例 1 と同様により第一還元電位を測定した。結果を表 1 に示す。

【0118】

実施例 6 (A - 94 の合成)

(1) 下記の間mediate (B - 4) の合成

【化 4 2】



(B - 4)

三ツ口フラスコにニンヒドリン 3.6 g、5,6 - ジアミノ 2,3 - ジシアノピラジン 3.2 g 及び酢酸 100 ml を加え、8 時間、還流撹拌を行った。室温まで冷却後、析出した黄色結晶をろ過した。アセトニトリル、メタノールで洗浄後、乾燥し、黄色結晶 5.2 g を得た。この化合物のマススペクトル測定により $M/Z = 284$ にピークが確認され

10

20

30

40

50

た。

【0119】

(2) (A-94)の合成

三口フラスコに先に合成した中間体(B-4)4.0g、マロノニトリル1.5g、及びピリジン100mlを投入し、窒素ガス雰囲気下、室温で6時間、攪拌をおこなった。析出した固体をろ過し、希塩酸、イオン交換水、メタノールで洗浄し、乾燥した。その後、280で昇華精製を行い、暗赤色結晶3.2gを得た。

化合物のIRを測定した結果、2272、2135 cm^{-1} にシアノ基の吸収が観測された。マススペクトル測定によりM/Z = 332にピークが確認された。得られた化合物を実施例1と同様により第一還元電位を測定した。結果を表1に示す。

10

【0120】

【表1】

化合物	還元電位 (V vs Fc^+/Fc)
A-1	-0.95
A-18	-1.00
A-9	-0.95
A-24	-1.00
A-64	-0.46
A-94	-0.43

20

【0121】

[有機EL素子の作製]

実施例7

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmで、実施例1で合成した式(A-1)の化合物及び下記式(C-1)で表される化合物を、2:98(モル比)の比になるように成膜した。この混合膜は、正孔注入層として機能する。

続けて、この混合膜上に膜厚20nmで、下記式で示す化合物(HTM-1)の層を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

40

さらに膜厚40nmのEM1を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、下記のスチリル基を有するアミン化合物D1を、EM1とD1の重量比が40:2になるように蒸着した。この膜は、発光層として機能する。

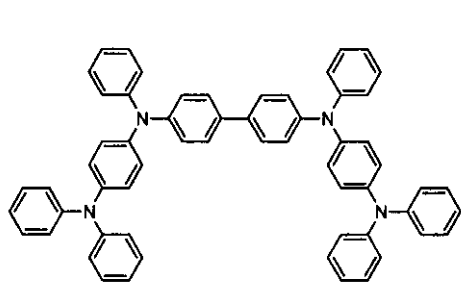
この膜上に膜厚10nmのAlq膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。この後、還元性ドープメントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(膜厚10nm)を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。

【0122】

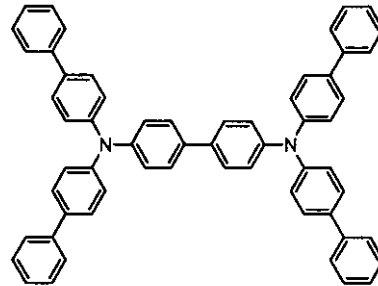
電流密度10mA/cm²における駆動電圧と、初期輝度1000nit、室温、DC定電流駆動での発光の半減寿命を測定した結果を表2に示す。

50

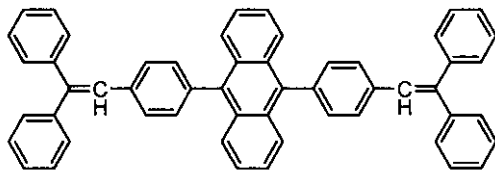
【化 4 3】



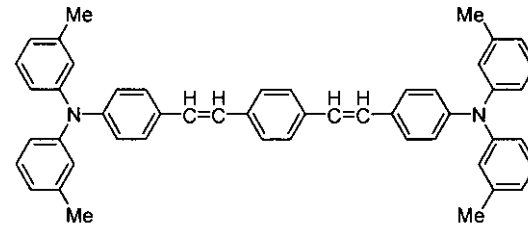
(C-1)



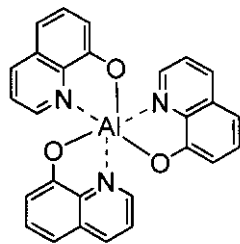
(HTM-1)



(EM1)



(D1)



Alq

【 0 1 2 3 】

実施例 8

実施例 7 において、正孔注入層を実施例 3 で合成した (A-9) のみを用いた以外は同様に有機 EL 発光素子を形成し、評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 4 】

実施例 9

実施例 7 において、正孔注入層を実施例 5 で合成した (A-64) のみを用いた以外は同様に有機 EL 発光素子を形成し、評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 5 】

実施例 10

実施例 7 において、正孔注入層に実施例 6 で合成した (A-94) のみを用い、その膜厚を 10 nm とし、正孔輸送層である (HTM-1) の膜厚を 70 nm とした以外は同様に有機 EL 素子を形成し、評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 2 6 】

比較例 1

実施例 7 において、正孔注入層を式 (C-1) で示される化合物単独で成膜した以外は、同様に有機 EL 発光素子を形成し、評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 2 7 】

10

20

30

40

【表 2】

	正孔注入層の 構成材料	駆動電圧 (V)	半減寿命 (h r)
実施例 7	式(A-1) 式(C-1)	6.4	6,300
実施例 8	式(A-9)	6.5	6,500
実施例 9	式(A-64)	6.2	6,700
実施例 10	式(A-94)	6.3	6,000
比較例 1	式(C-1)	6.6	5,000

10

【産業上の利用可能性】

【0128】

20

本発明の有機EL素子用材料は、有機EL素子の構成材料、特に、正孔輸送層、正孔注入層の材料として好適である。

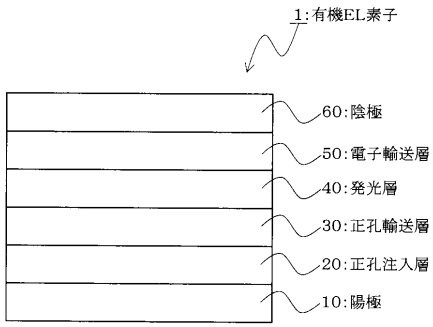
本発明の有機EL素子は、平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源、携帯電話、PDA、カーナビゲーション、車のインパネ等の表示部、照明等に好適に使用できる。

この明細書に記載の文献の内容をすべてここに取り込む。

上記に本発明の実施形態及び/又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び/又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

30

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 7 C 255/35

(56)参考文献 特開2005-121887(JP,A)
米国特許出願公開第2006/0210898(US,A1)
米国特許出願公開第2006/0024599(US,A1)
特開平11-54284(JP,A)
特開平8-148281(JP,A)
特開2001-102173(JP,A)
特開2007-52063(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6
H 0 1 L 2 7 / 3 2
H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8
C 0 7 D 2 4 1 / 3 8
C 0 7 D 4 8 7 / 0 4
C 0 7 C 2 5 5 / 3 5
C 0 7 C 2 6 1 / 0 4
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件和有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	JP5249781B2	公开(公告)日	2013-07-31
申请号	JP2008549292	申请日	2007-12-10
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	森下浩延		
发明人	森下 浩延		
IPC分类号	H01L51/50 C07D241/38 C07D487/04 C07C261/04 C07C255/35		
CPC分类号	H01L51/0053 C07D487/04 C09K11/06 C09K2211/1011 H01L51/0051 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0068 H01L51/0072 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C07D241/38.CSP C07D487/04.147 C07C261/04 C07C255/35		
代理人(译)	渡边喜平		
审查员(译)	池田弘		
优先权	2006338200 2006-12-15 JP		
其他公开文献	JPWO2008072586A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

由下式 (1) 表示的有机电致发光元件的材料。(式中, X¹是一个二价基团由 (A) ~ (E) 表示) 时, Y¹~Y⁴, 每个为碳原子或氮原子, R¹~R⁴ 各自是氢, 烷基, 取代或未取代的芳基, 取代或未取代的杂环, 卤原子, aR^uo烷基或氰基, 或R¹和R²以及R³和R⁴彼此键合形成取代或未取代的芳环或取代或未取代的杂环。

