

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6663751号
(P6663751)

(45) 発行日 令和2年3月13日(2020.3.13)

(24) 登録日 令和2年2月19日(2020.2.19)

| | | | | | |
|-------------------|------------------|------|-------|--|---|
| (51) Int.Cl. | | F I | | | |
| H01L 51/50 | (2006.01) | H05B | 33/22 | | B |
| H05B 33/26 | (2006.01) | H05B | 33/14 | | A |
| | | H05B | 33/26 | | Z |

請求項の数 4 (全 31 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2016-41310 (P2016-41310) | (73) 特許権者 | 000004352 日本放送協会 東京都渋谷区神南2丁目2番1号 |
| (22) 出願日 | 平成28年3月3日(2016.3.3) | (73) 特許権者 | 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 |
| (65) 公開番号 | 特開2017-157743 (P2017-157743A) | (74) 代理人 | 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所 |
| (43) 公開日 | 平成29年9月7日(2017.9.7) | (72) 発明者 | 深川 弘彦 東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放送協会放送技術研究所内 |
| 審査請求日 | 平成30年12月5日(2018.12.5) | (72) 発明者 | 清水 貴央 東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放送協会放送技術研究所内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子材料および有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)；



(式中、Xは、最低非占有軌道(LUMO)準位が2.0eV~4.0eVまでの複素環を有するn型有機半導体由来のn価の基であって、Lと結合する末端部分の構造がピリジン環である。Lは、XとNR¹R²で表されるアミノ基とを結合する、1価の置換基を有していてもよい炭素数1~18のアルキレン連結基、炭素数6~18のアリーレン連結基、炭素数2~18の複素環連結基、炭素数1~4のアルケニレン連結基、アルキニレン連結基、窒素原子、酸素原子又は直接結合を表す。R¹及びR²は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数1~6の炭化水素基を表す。nは、1~8の数を表す。)で表される構造を有することを特徴とする有機電界発光素子材料。

【請求項2】

請求項1に記載の有機電界発光素子材料を用いて構成された有機電界発光素子。

【請求項3】

前記有機電界発光素子は、請求項1に記載の有機電界発光素子材料を用いて形成された層に隣接する層の少なくとも一方が金属酸化物を含むことを特徴とする請求項2に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】

前記有機電界発光素子は、基板上に陰極を有することを特徴とする請求項2又は3に記載

の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子材料および有機電界発光素子に関する。より詳しくは、電子機器の表示部等の表示装置や照明装置等として利用可能な有機電界発光素子の電子注入層の材料として好適に用いることができる材料、その材料を用いて製造される有機電界発光素子並びにその製造方法、および、薄膜太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

薄く、柔軟でフレキシブルな表示用デバイスや照明に適用できる新しい発光素子として有機電界発光素子（有機EL素子）が期待されている。

有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に発光性有機化合物を含んで形成される発光層を含む1種または複数種の層を挟んだ構造を持ち、陽極から注入されたホールと陰極から注入された電子が再結合する時のエネルギーを利用して発光性有機化合物を励起させ、発光を得るものである。有機電界発光素子は電流駆動型の素子であり、流れる電流をより効率的に活用するため、素子構造や、素子を構成する層の材料について種々検討されている。

【0003】

陰極と陽極との間の層が全て有機化合物で形成された有機電界発光素子は、結果として酸素や水によって劣化しやすく、これらの侵入を防ぐために厳密な封止が不可欠である。このことは、有機電界発光素子の製造工程を煩雑なものとする原因となっている。

【0004】

さらに最近、有機EL素子の性能を確保しつつ、耐久性を向上させるために、アルカリ金属を含まない電子注入層として、例えば、非特許文献1には、ポリエチレンイミンからなる電子注入層を有する有機EL素子が記載されている。また、非特許文献2には、電解質膜が電子の注入速度改善に有効であることが記載され、非特許文献3には、それらのアミノ基が電極と有機層界面において電子注入に及ぼす効果について記載されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】ジャンシャン チェン (Jiangshan Chen) 外6名「ジャーナル オブ マテリアルズ ケミストリー (Journal Of Materials Chemistry)」、第22巻、2012年、p5164 - 5170

【非特許文献2】ヒョサン チョイ (Hyosung Choi) 外8名「アドバンスド マテリアルズ (Advanced Materials)」、第23巻、2011年、p2759

【非特許文献3】ウインファ チョウ (Yinhua Zho) 外21名「サイエンス (Science)」、第336巻、2012年、p327

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来の有機EL素子の電子注入層は、電子注入性が不十分であった。

例えば、有機EL素子の電子注入層の材料として、ポリエチレンイミンを用いることで、優れた電子注入性が得られる。しかし、ポリエチレンイミンに導電性がないことから極薄膜でしか使用できず、膜厚許容範囲が小さく、実用には適さないことがわかっている。加えてポリエチレンイミンの分子中には、電氣的刺激に対して不安定なNH結合が存在している。このため、ポリエチレンイミンからなる電子注入層を有する有機EL素子は、輝度の劣化が早く、耐久性が不十分であった。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、導電性を有する材料であって、電子注

10

20

30

40

50

入性に優れた有機EL素子を作りうる電子注入層材料を提供することを課題とする。

また、本発明は、電子注入性に優れた電子注入層を有する有機薄膜太陽電池、有機EL素子、および有機EL素子の製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、電子注入性に優れた電子注入層を有する有機EL素子を備えた表示装置、照明装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、電子注入層に用いる材料として、非特許文献3で示されたポリエチレンイミンの効果を参考に、但し、1級ではなく電気刺激に対する耐性のある3級アミンを末端基に持ち、中心骨格として電子輸送性能を有する有機材料に注目し検討したところ、導電性を有し、電子注入性および電子輸送性に優れ、更に耐久性にも優れた材料となることを見出し、上記課題を解決するに至り、本発明に到達した。

10

より詳細には、該有機材料中では、アミノ基と陰極材料とが配位結合して、双極子（界面双極子）が生じる。この方向は、陰極側から発光層側に向かう方向となる。よって、該有機材料を用いて電子注入層を形成することにより、陰極から発光層への電子注入が促進される。

さらに本発明者等は、アンモニアの水素原子を1価のアルキル基で置換したアミノ基を有機化合物に付与することで、該有機材料の溶媒への溶解性が向上することを見出した。したがって、このような該有機材料は、溶媒に溶解して溶液とし、これを塗布する方法により、該有機化合物を含む電子注入層を形成できる。

20

以上の知見によりなされた本発明の要旨は以下の通りである。

【0009】

すなわち、本発明は、以下の発明に関わるものである。

[1] 下記一般式(1)；



(式中、Xは、電子輸送性化合物由来のn価の基を表す。Lは、XとNR¹R²で表されるアミノ基とを結合する連結基又は直接結合を表す。R¹及びR²は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。nは、1～8の数を表す。)で表される構造を有することを特徴とする有機電界発光素子材料。

【0010】

[2] 前記一般式(1)において、Xで表される電子輸送性化合物由来のn価の基は、Lと結合する末端部分の構造がピリジン環であることを特徴とする有機電界発光素子材料。

30

【0011】

[3] 前記有機電界発光素子材料を用いて構成された有機電界発光素子。

【0012】

[4] 前記有機電界発光素子は、前記有機電界発光素子材料を用いて形成された層に隣接する層の少なくとも一方が金属酸化物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【0013】

[5] 前記有機電界発光素子は、基板上に陰極を有することを特徴とする有機電界発光素子。

40

【0014】

以下に、本発明について詳細に説明する。

1. 有機電界発光素子材料

本発明の有機電界発光素子材料は、下記一般式(1)；



(式中、Xは、電子輸送性化合物由来のn価の基を表す。Lは、XとNR¹R²で表されるアミノ基とを結合する連結基又は直接結合を表す。R¹及びR²は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。nは、1～8の数を表す。)で表される構造を有することを特徴とする。

【0015】

50

一般式(1)におけるXは、電子輸送性化合物由来のn価の基を表す。電子輸送性化合物とは、最低非占有軌道(LUMO)準位が2.0 eV~4.0 eVまでの複素環を有するn型有機半導体である。その中でも、LUMO準位が2.5 eV~3.5 eVの化合物、または、該複素環が含窒素複素環である化合物が好ましい。

【0016】

一般式(1)においてXで表される電子輸送性化合物由来のn価の基を形成する電子輸送性化合物としては、電子輸送層の材料として通常用いることができるいずれの化合物も用いることができる。

例としては、フェニル-ディピレニルホスフィンオキシド(POP_{y2})のようなホスフィンオキシド誘導体、トリス-1,3,5-(3'-(ピリジン-3''-イル)フェニル)ベンゼン(TmPhPyB)のようなピリジン誘導体、(2-(3-(9-カルバゾリル)フェニル)キノリン(mCQ))のようなキノリン誘導体、2-フェニル-4,6-ビス(3,5-ジピリジルフェニル)ピリミジン(BPyPPM)のようなピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、バソフェナントロリン(BPhen)のようなフェナントロリン誘導体、2,4-ビス(4-ビフェニル)-6-(4'-(2-ピリジニル)-4-ビフェニル)-[1,3,5]トリアジン(MPT)のようなトリアジン誘導体、3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール(TAZ)のようなトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)のようなオキサジアゾール誘導体、2,2',2''-(1,3,5-ペントリイル)-トリス(1-フェニル-1-H-ベンズイミダゾール)(TPBI)のようなイミダゾール誘導体、2,5-ビス(6'-(2',2''-ビピリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール(PyPySPyPy)等のシロール誘導体に代表される有機シラン誘導体、特願2012-228460号、特願2015-503053号、特願2015-053872号、特願2015-081108号および特願2015-081109号に記載のホウ素含有化合物等が挙げられる。

これらの中でも、TmPhPyBのような末端にピリジル基を有するピリジン誘導体が好ましい。つまり、Xが、末端にピリジル基を有するピリジン誘導体由来のn価の基であって、末端のピリジル基の部分で一般式(1)のLと結合することが好ましい。

すなわち、一般式(1)において、Xで表される電子輸送性化合物由来のn価の基が、Lと結合する末端部分の構造がピリジン環であることは本発明の好適な形態の1つである。

【0017】

一般式(1)において、LはXとアミノ基とを結合する連結基又は直接結合を表す。Lが連結基の場合、該連結基は、Xで表される電子輸送性化合物由来のn価の基を構成する任意の位置の原子とアミノ基とを結ぶ基である。Lが直接結合の場合、電子輸送性化合物由来のn価の基と、アミノ基との結合位置も任意である。

【0018】

一般式(1)においてLで表わされる連結基の例としては、炭素数1~18のアルキレン連結基(例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等)、炭素数6~18のアリーレン連結基(例えば、フェニレン基、ナフチレン基等)、炭素数2~18の複素環連結基(例えば、フリル基、チエニレン基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、モルホルル基等)、炭素数1~4のアルケニレン連結基(ビニレン基等)、アルキニレン連結基、窒素原子、酸素原子等が挙げられる。Lで表わされる連結基は、上記で挙げた連結基の中から2つ以上を組み合わせてもよい。Lで表わされる連結基としては、上記の連結基の中でも特に、炭素数1~6のアルキレン連結基が好ましい。Lで表わされる連結基がアルキレン連結基であると、有機材料の溶解性を向上させることができ、好ましい。また、上記の連結基L中に含まれる水素原子は、1価の置換基と置き換えてもよい。なお、上記連結基の炭素数は、置換基を有さない連結基のみの炭素数を意味し、連結基が1価の置換基を有する場合の置換基の炭素数は含まない。

10

20

30

40

50

【0019】

一般式(1)中、 R^1 、 R^2 は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。炭化水素基としては、炭素数1~6のものが好ましい。より好ましくは、炭素数1~2のものである。なお、ここでいう炭素数は、炭化水素基のみの炭素数を意味し、炭化水素基が置換基を有する場合の置換基の炭素数は含まない。

炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基のいずれであってもよい。

一般式(1)中、 n は、1~8の数を表すが、1~6であることが好ましく、より好ましくは、2又は3である。

【0020】

一般式(1)において、連結基 L は、それぞれ同一または異なる1価の置換基を有していてもよい。連結基 L において、1価の置換基が結合する位置や数は特に限定されない。連結基 L のいずれか1以上に結合してもよい1価の置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~12のハロゲン化炭化水素基、炭素数0~12の複素環基、シアノ基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~30の N -二置換アミノ基等が挙げられる。

一般式(1)の R^1 、 R^2 の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基もこれらと同様である。

【0021】

上記ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は、ヨウ素原子であることが好ましい。

【0022】

上記炭素数1~20の炭化水素基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等の炭素数1~12の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、スチリル基等の炭素数2~12のアルケニル基；エチニル基、1-プロピニル基、プロパルギル基等の炭素数2~12のアルキニル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5~12の環状アルキル基；アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等で置換されていてもよい炭素数6~20のアリール基が挙げられる。

上記炭素数1~20の炭化水素基は、上述したもののうち、その炭素数が1~8であることが好ましく、より好ましくは、炭素数1~6であり、更に好ましくは、炭素数1~4である。上記炭素数1~20の炭化水素基は、上述したもののうち、炭素数1であることが特に好ましい。

【0023】

上記炭素数1~12のハロゲン化炭化水素基は、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等の炭素数1~12のハロアルキル基；ハロゲン原子で置換された炭素数6~12のアリール基が挙げられる。

上記炭素数1~12のハロゲン化炭化水素基は、上述したもののうち、その炭素数が1~8であることが好ましく、より好ましくは、1~6である。

【0024】

上記炭素数0~12の複素環基は、ペンタゾール等の五員環窒素含有環基；トリアゾール、テトラゾール、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、ピラゾール、ピロール、ピロリジン、オキサゾリン、フラン、チオフエン等の五員環複素環基；ピリジン、ピラジン、ピペリジン、モルホリン、チアジン等の六員環複素環基が好適なものとして挙げられる。なお、これらの複素環基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基等で置換されていてもよい。

上記炭素数0~12の複素環基は、上述したもののうち、炭素数が1~8であることが好ましく、より好ましくは、1~6である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

上記炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、tert - ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基等の直鎖状又は分岐鎖状のものが好適なものとして挙げられる。

上記炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基は、上述したもののうち、炭素数が 1 ~ 8 であることが好ましく、より好ましくは、1 ~ 6 であり、更に好ましくは、1 ~ 3 である。

【 0 0 2 6 】

上記炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、tert - ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基等の直鎖状又は分岐鎖状のものが挙げられる。

上記炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基は、上述したもののうち、炭素数が 2 であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

上記炭素数 6 ~ 12 のアリーロキシ基としては、フェニロキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。上記炭素数 6 ~ 12 のアリーロキシ基は、例えば、アリーロキシ基のアリーロ基の部分が、ハロゲン原子、アルキル基、アリーロ基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基等で置換されていてもよい。

上記炭素数 6 ~ 12 のアリーロキシ基は、上述したもののうち、炭素数が 6 ~ 10 であることが好ましく、より好ましくは、6 ~ 8 であり、更に好ましくは、6 である。

【 0 0 2 8 】

上記炭素数 2 ~ 30 の N - 二置換アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ピロリジニル基、モルホリニル基等の炭素数 2 ~ 12 のジアルキルアミノ基；N - メチル - N - フェニルアミノ基、N - エチル - N - ナフチルアミノ基等の炭素数 6 ~ 20 の N - アルキル - N - アリーロアミノ基；ジフェニルアミノ基、カルバゾリル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基等の炭素数 11 ~ 30 の非環状ジアリーロアミノ基又は環状ジアリーロアミノ基等が好適なものとして挙げられる。

なお、非環状ジアリーロアミノ基とは、芳香環以外の環構造を有しないものをいう。環状ジアリーロアミノ基とは、芳香環以外の環構造を有するものをいう。上記炭素数 2 ~ 30 の N - 二置換アミノ基は、例えば、N - 二置換アミノ基のアルキル基またはアリーロ基の部分が、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基等で置換されていてもよい。

【 0 0 2 9 】

上記炭素数 2 ~ 12 のジアルキルアミノ基は、上述したもののうち、その炭素数が 2 ~ 8 であることが好ましい。より好ましくは、2 ~ 6 である。更に好ましくは、2 ~ 4 である。

上記炭素数 6 ~ 20 の N - アルキル - N - アリーロアミノ基は、上述したもののうち、その炭素数が 7 ~ 18 であることが好ましい。より好ましくは、7 ~ 15 である。更に好ましくは、7 ~ 11 である。

上記炭素数 11 ~ 30 の非環状ジアリーロアミノ基又は環状ジアリーロアミノ基は、上述したもののうち、その炭素数が 11 ~ 20 であることが好ましく、より好ましくは、12 ~ 18 であり、更に好ましくは、12 ~ 16 である。

【 0 0 3 0 】

その他、連結基 L のいずれか 1 以上に結合してもよい 1 価の置換基、および、R¹、R² の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基は、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等のアシル基；N，N - ジメチルカルバモイル基、N，N - ジエチルカルバモイル基等の N，N - ジアルキルカルバモイル基；チオアセチル基、チオベンゾイル基、メトキシチオカルボニル基等のチオカルボニル基；ジオキサボロラニル基、スタニル基、シリル基、エステル基、ホルミル基、チオエーテル基、エポキシ基、イソシアネート基、スルホ基

10

20

30

40

50

、スルホニル基、ホスホリル基等であってもよい。

【0031】

なお、上記1価の置換基（連結基Lの1以上に結合してもよい1価の置換基、および、 R^1 、 R^2 の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基）は、本発明の効果を発揮できる限り、ハロゲン原子、ヘテロ原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、芳香環等の1価の置換基で置換されていてもよい。上記1価の置換基（連結基Lの1以上に結合してもよい1価の置換基、および、 R^1 、 R^2 の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基）が、更に1価の置換基を有する場合、連結基Lのいずれか1以上に結合してもよい1価の置換基に結合する1価の置換基の位置および数は、特に限定されない。

【0032】

2. 有機電界発光素子（有機EL素子）

次に、本発明の有機電界発光素子材料を用いて構成された有機電界発光素子（本発明の有機EL素子）について、例を挙げて詳細に説明する。

図1は、本発明の有機EL素子の一例を説明するための概略断面図である。図1に示す本実施形態の有機EL素子1は、基板2上に、陰極3と、無機の酸化物層4と、電子注入層5と、発光層6と、正孔輸送層7と、正孔注入層8と、陽極9とがこの順に隣接して形成された積層構造を有する。図1に示す有機EL素子1における電子注入層5は、上記一般式(1)で示される有機電界発光素子材料を含むものである。

【0033】

図1に示す有機EL素子1は、基板2と発光層6との間に陰極3が配置された逆構造の有機EL素子（iOLED素子）である。また、図1に示す有機EL素子1は、有機EL素子を構成する層の一部（少なくとも無機の酸化物層4）を、無機化合物を用いて形成した有機無機ハイブリッド型の有機電界発光素子（HOILED素子）である。このような逆構造の有機EL素子では、電子注入層5をその機能から有機バッファ層と呼ぶこともある。

図1に示す有機EL素子1は、基板2側と反対側に光を取り出すトップエミッション型のものであってもよいし、基板2側に光を取り出すボトムエミッション型のものであってもよい。

本実施形態においては、逆構造の有機EL素子を例に挙げて説明するが、本発明の有機EL素子は、基板と発光層との間に陽極が配置された順構造のものであってもよい。順構造の有機EL素子としては、例えば、基板側から順に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層が隣接して積層されたものなどが挙げられ、これらの層のうち、いくつかの層はなくてもよいし、複数であってもよく、特に限定されない。本発明の有機EL素子が順構造である場合も、電子注入層は、上記一般式(1)で示される有機材料を含むものである。

【0034】

「基板」

基板2の材料としては、樹脂材料、ガラス材料等が挙げられる。

基板2に用いられる樹脂材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレート等が挙げられる。基板2の材料として、樹脂材料を用いた場合、柔軟性に優れた有機EL素子1が得られるため好ましい。

基板2に用いられるガラス材料としては、石英ガラス、ソーダガラス等が挙げられる。

【0035】

本実施形態の有機EL素子1では、電子注入層5の材料として、大気中で不安定な材料であるアルカリ金属等を用いない。このため、有機EL素子1の封止に用いる材料の水蒸気透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満であれば、有機EL素子1の劣化を十分に抑制できる。したがって、有機EL素子1を封止する部材である基板2の材料として、例えば、水蒸気透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 未満の樹脂材料などを用いることが

10

20

30

40

50

できる。また、本実施形態の有機EL素子1では、基板2の材料として樹脂材料を用いた場合であっても十分に耐久性が得られるので、例えば、樹脂材料からなる基板2の外側に、外部からの酸素や水の侵入を防止する特別なバリアコート層などを形成する必要はない。

【0036】

有機EL素子1がボトムエミッション型のものである場合には、基板2の材料として、透明のものを用いる。

有機EL素子1がトップエミッション型のものである場合には、基板2の材料として、透明のものだけでなく、不透明のものも用いることができる。不透明基板としては、例えば、アルミナのようなセラミックス材料からなる基板、ステンレス鋼のような金属板の表面に酸化膜（絶縁膜）を形成した基板、樹脂材料で構成された基板等が挙げられる。

10

【0037】

基板2の平均厚さは、基板2の材料等に応じて決定でき、0.1~30mmであることが好ましく、0.1~10mmであることがより好ましい。基板2の平均厚さは、デジタルマルチメーター、ノギスにより測定できる。

【0038】

「陰極」

陰極3は、基板2上に直接接触して形成されている。

陰極3の材料としては、ITO（インジウム酸化錫）、IZO（インジウム酸化亜鉛）、FTO（フッ素酸化錫）、 In_3O_3 、 SnO_2 、Sb含有 SnO_2 、Al含有 ZnO 等の酸化物等の導電材料が挙げられる。この中でも、陰極3の材料として、ITO、IZO、FTOを用いることが好ましい。

20

陰極3の平均厚さは、特に制限されないが、10~500nmであることが好ましく、100~200nmであることがより好ましい。

陰極3の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定できる。

【0039】

「酸化物層」

酸化物層4は、電子注入層としての機能および/または陰極としての機能を備えている。

酸化物層4は、半導体もしくは絶縁体積層薄膜の層であり、単体の金属酸化物からなる層、二種類以上の金属酸化物を混合した層と単体の金属酸化物からなる層のいずれか一方または両方を積層した層、二種類以上の金属酸化物を混合した層である。

30

酸化物層4を形成する金属酸化物を構成する金属元素としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、インジウム、ガリウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、ケイ素が挙げられる。

【0040】

酸化物層4が、二種類以上の金属酸化物を混合した層を含む場合、金属酸化物を構成する金属元素の少なくとも一つが、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、チタン、亜鉛からなる層であることが好ましい。

40

酸化物層4が、単体の金属酸化物からなる層である場合、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛からなる群から選ばれる金属酸化物からなる層であることが好ましい。

【0041】

酸化物層4が、二種類以上の金属酸化物を混合した層と単体の金属酸化物からなる層のいずれか一方または両方を積層した層、または二種類以上の金属酸化物を混合した層である場合、酸化チタン/酸化亜鉛、酸化チタン/酸化マグネシウム、酸化チタン/酸化ジルコニウム、酸化チタン/酸化アルミニウム、酸化チタン/酸化ハフニウム、酸化チタン/酸化ケイ素、酸化亜鉛/酸化マグネシウム、酸化亜鉛/酸化ジルコニウム、酸化亜鉛/酸

50

化ハフニウム、酸化亜鉛／酸化ケイ素、酸化カルシウム／酸化アルミニウム、から選ばれる二種の金属酸化物の組合せを積層及び／又は混合したもの、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化マグネシウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化ジルコニウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化アルミニウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化ハフニウム、酸化チタン／酸化亜鉛／酸化ケイ素、酸化インジウム／酸化ガリウム／酸化亜鉛、から選ばれる三種の金属酸化物の組合せを積層及び／又は混合したものなどが挙げられる。

【0042】

酸化物層4は、特殊な組成として良好な特性を示す酸化物半導体であるIGZOおよび／またはエレクトライドである $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ を含むものであってもよい。

酸化物層4の平均厚さは、特に限定されないが、1～1000nmであることが好ましく、2～100nmであることがより好ましい。

酸化物層4の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定できる。

【0043】

「電子注入層」

電子注入層5は、一般式(1)で表わされる有機材料を含むものである。電子注入層5に含まれる一般式(1)で表わされる有機材料は、一種のみであってよいし、二種以上であってよい。

【0044】

電子注入層5の平均厚さは、5～100nmであることが好ましく、10～50nmであることがより好ましい。電子注入層5の平均厚さが5nm以上である場合、該有機材料を含む溶液を塗布する方法を用いて電子注入層5を形成することにより、表面の平滑な電子注入層5が得られ、有機EL素子1の製造時におけるリークを十分に防止できる。また、電子注入層5の平均厚さが100nm以下である場合、電子注入層5を設けることによる有機EL素子1の駆動電圧の上昇を十分に抑制できる。

電子注入層5の平均厚さは、例えば、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定できる。

【0045】

「発光層」

発光層6を形成する材料としては、発光層6の材料として通常用いることのできるいずれの材料を用いてもよく、これらを混合して用いてもよい。具体的には、例えば、発光層6として、ビス[2-(2-ベンゾチアゾリル)フェノラト]亜鉛(II)($Zn(BTZ)_2$)と、トリス[1-フェニルイソキノリン]イリジウム(III)($Ir(piq)_3$)とを含むものとすることができる。

また、発光層6を形成する材料は、低分子化合物であってよいし、高分子化合物であってよい。なお、本発明において低分子材料とは、高分子材料(重合体)ではない材料を意味し、分子量が低い有機化合物を必ずしも意味するものではない。

【0046】

発光層6を形成する高分子材料としては、例えば、トランス型ポリアセチレン、シス型ポリアセチレン、ポリ(ジ-フェニルアセチレン)(PDPA)、ポリ(アルキルフェニルアセチレン)(PAPA)のようなポリアセチレン系化合物；ポリ(パラ-フェニレン) (PPV)、ポリ(2,5-ジアルコキシ-パラ-フェニレンビニレン)(RO-PPV)、シアノ-置換-ポリ(パラ-フェニレンビニレン)(CN-PPV)、ポリ(2-ジメチルオクチルシリル-パラ-フェニレンビニレン)(DMOS-PPV)、ポリ(2-メトキシ,5-(2'-エチルヘキソキシ)-パラ-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)のようなポリパラフェニレンビニレン系化合物；ポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)、ポリ(オキシプロピレン)トリオール(POPT)のようなポリチオフェン系化合物；ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(PDAF)、ポリ(ジオクチルフルオレン-アルト-ベンゾチアゾール)(F8BT)、ビス[N,N'-ジ(メチルフェニル)アミノフェニル]-ポリ[9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ジル](PF2/6am4)、ポリ(9,9-ジオクチル-2,7-ジ

10

20

30

40

50

ビニレンフルオレニル - オルト - コ (アントラセン - 9, 10 - ジイル) のようなポリフルオレン系化合物; ポリ (パラ - フェニレン) (PPP)、ポリ (1, 5 - ジアルコキシ - パラ - フェニレン) (RO - PPP) のようなポリパラフェニレン系化合物; ポリ (N - ビニルカルバゾール) (PVK) のようなポリカルバゾール系化合物; ポリ (メチルフェニルシラン) (PMPS)、ポリ (ナフチルフェニルシラン) (PNPS)、ポリ (ビフェニルフェニルシラン) (PBPS) のようなポリシラン系化合物; 更には特願 2010 - 230995 号、特願 2011 - 6457 号に記載のホウ素化合物系高分子材料等が挙げられる。

【0047】

発光層 6 を形成する低分子材料としては、例えば、配位子に 2, 2' - ビピリジン - 4, 4' - ジカルボン酸を持つ、3 配位のイリジウム錯体、ファクトリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)、8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム (Alq_3)、トリス (4 - メチル - 8 キノリノレート) アルミニウム (III) (Almq_3)、8 - ヒドロキシキノリン亜鉛 (Znq_2)、(1, 10 - フェナントロリン) - トリス - (4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - (2 - チエニル) - ブタン - 1, 3 - ジオネート) ユーロピウム (III) ($\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{phen})$)、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18 - オクタエチル - 21H, 23H - ポルフィンプラチナム (II) のような各種金属錯体; ジスチリルベンゼン (DSB)、ジアミノジスチリルベンゼン (DADSB) のようなベンゼン系化合物; ナフタレン、ナイルレッドのようなナフタレン系化合物; フェナントレンのようなフェナントレン系化合物; クリセン、6 - ニトロクリセンのようなクリセン系化合物; ペリレン、N, N' - ビス (2, 5 - ジ - t - ブチルフェニル) - 3, 4, 9, 10 - ペリレン - ジ - カルボキシイミド (BPPC) のようなペリレン系化合物; コロネンのようなコロネン系化合物; アントラセン、ビススチリルアントラセンのようなアントラセン系化合物; ピレンのようなピレン系化合物; 4 - (ジ - シアノメチレン) - 2 - メチル - 6 - (パラ - ジメチルアミノスチリル) - 4H - ピラン (DCM) のようなピラン系化合物; アクリジンのようなアクリジン系化合物; スチルベンのようなスチルベン系化合物; 2, 5 - ジベンゾオキサゾールチオフェンのようなチオフェン系化合物; ベンゾオキサゾールのようなベンゾオキサゾール系化合物; ベンゾイミダゾールのようなベンゾイミダゾール系化合物; 2, 2' - (パラ - フェニレンジピレン) - ビスベンゾチアゾールのようなベンゾチアゾール系化合物; ビスチリル (1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン)、テトラフェニルブタジエンのようなブタジエン系化合物; ナフタルイミドのようなナフタルイミド系化合物; クマリンのようなクマリン系化合物; ペリノンのようなペリノン系化合物; オキサジアゾールのようなオキサジアゾール系化合物; アルダジン系化合物; 1, 2, 3, 4, 5 - ペンタフェニル - 1, 3 - シクロペンタジエン (PPCP) のようなシクロペンタジエン系化合物; キナクリドン、キナクリドンレッドのようなキナクリドン系化合物; ピロロピリジン、チアジアゾロピリジンのようなピリジン系化合物; 2, 2', 7, 7' - テトラフェニル - 9, 9' - スピロビフルオレンのようなスピロ化合物; フタロシアニン (H_2Pc)、銅フタロシアニンのような金属または無金属のフタロシアニン系化合物; 更には特開 2009 - 155325 号公報、特開 2011 - 184430 号公報および特願 2011 - 6458 号に記載のホウ素化合物材料等が挙げられる。

【0048】

発光層 6 の平均厚さは、特に限定されないが、10 ~ 150 nm であることが好ましく、20 ~ 100 nm であることがより好ましい。

発光層 6 の平均厚さは、触針式段差計により測定してもよいし、水晶振動子膜厚計により発光層 6 の成膜時に測定してもよい。

【0049】

「正孔輸送層」

正孔輸送層 7 に用いる正孔輸送性有機材料としては、各種 p 型の高分子材料 (有機ポリマー)、各種 p 型の低分子材料を単独または組み合わせて用いることができる。

10

20

30

40

50

具体的には、正孔輸送層 7 の材料として、例えば、N, N' - ジ (1 - ナフチル) - N , N' - ジフェニル - 1 , 1' - ビフェニル - 4 , 4' - ジアミン (- NPD)、ポリアリールアミン、フルオレン - アリールアミン共重合体、フルオレン - ビチオフエン共重合体、ポリ (N - ビニルカルバゾール)、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリチオフエン、ポリアルキルチオフエン、ポリヘキシルチオフエン、ポリ (p - フェニレンビニレン)、ポリチニレンビニレン、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂またはその誘導体等が挙げられる。これらの正孔輸送層 7 の材料は、他の化合物との混合物として用いることもできる。一例として、正孔輸送層 7 の材料として用いられるポリチオフエンを含有する混合物として、ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフエン / スチレンスルホン酸) (PEDOT / PSS) 等が挙げられる。

10

【 0 0 5 0 】

正孔輸送層 7 の平均厚さは、特に限定されないが、10 ~ 150 nm であることが好ましく、20 ~ 100 nm であることがより好ましい。

正孔輸送層 7 の平均厚さは、例えば、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。

【 0 0 5 1 】

「正孔注入層」

正孔注入層 8 は、無機材料からなるものであってもよいし、有機材料からなるものであってもよい。無機材料は、有機材料と比較して安定であるため、有機材料を用いた場合と比較して、酸素や水に対する高い耐性が得られやすい。

20

無機材料としては、特に制限されないが、例えば、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化モリブデン (MoO_3)、酸化ルテニウム (RuO_2) 等の金属酸化物を 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

有機材料としては、ジピラジノ [2 , 3 - f : 2' , 3' - h] キノキサリン - 2 , 3 , 6 , 7 , 10 , 11 - ヘキサカルボニトリル (HAT - CN) や 2 , 3 , 5 , 6 - テトラフルオロ - 7 , 7 , 8 , 8 - テトラシアノ - キノジメタン (F4 - TCNQ) 等を用いることができる。

【 0 0 5 2 】

正孔注入層 8 の平均厚さは、特に限定されないが、1 ~ 1000 nm であることが好ましく、5 ~ 50 nm であることがより好ましい。

30

正孔注入層 8 の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

【 0 0 5 3 】

「陽極」

陽極 9 に用いられる材料としては、Au、Pt、Ag、Cu、Al またはこれらを含む合金等が挙げられる。この中でも、陽極 9 の材料として、Au、Ag、Al を用いることが好ましい。

陽極 9 の平均厚さは、特に限定されないが、10 ~ 1000 nm であることが好ましく、30 ~ 150 nm であることがより好ましい。また、陽極 9 の材料として不透過な材料を用いる場合でも、例えば、平均厚さを 10 ~ 30 nm 程度にすることで、トップエミッション型の有機 EL 素子における透明な陽極として使用できる。

40

陽極 9 の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により陽極 9 の成膜時に測定できる。

【 0 0 5 4 】

「封止」

図 1 に示す有機 EL 素子 1 は、必要に応じて、封止されていてもよい。

例えば、図 1 に示す有機 EL 素子 1 は、有機 EL 素子 1 を収容する凹状の空間を有する封止容器 (不図示) と、封止容器の縁部と基板 2 とを接着する接着剤とによって封止されていてもよい。また、例えば、図 1 に示す有機 EL 素子 1 は、陽極 9 上に配置された板部材 (不図示) と、板部材の陽極 9 と対向する側の縁部に沿って配置された枠部材 (不図示) とからなる封止部材と、板部材と枠部材との間および枠部材と基板 2 との間とを接着する接着剤とを用いて封止されていてもよい。

50

【 0 0 5 5 】

封止容器または封止部材を用いて有機 E L 素子 1 を封止する場合、封止容器内または封止部材の内側に、水分を吸収する乾燥材を配置してもよい。また、封止容器または封止部材として、水分を吸収する材料を用いてもよい。また、封止された封止容器内または封止部材の内側には、空間が形成されていてもよい。

【 0 0 5 6 】

図 1 に示す有機 E L 素子 1 を封止する場合に用いる封止容器または封止部材の材料としては、樹脂材料、ガラス材料等を用いることができる。封止容器または封止部材に用いられる樹脂材料およびガラス材料としては、基板 2 に用いる材料と同様のものが挙げられる。なお、封止部材の板部材と枠部材とは同じ材料であってもよいし、異なる材料であってもよい。

10

本実施形態の有機 E L 素子 1 では、電子注入層 5 の材料として、大気中で不安定な材料であるアルカリ金属等を用いない。このため、封止容器または封止部材の水蒸気透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ g / m}^2 / \text{day}$ 未満であれば、有機 E L 素子 1 の劣化を十分に抑制できる。したがって、封止容器または封止部材の材料として、水蒸気透過度が $1 \times 10^{-3} \text{ g / m}^2 / \text{day}$ 未満の樹脂材料を用いることが可能である。

【 0 0 5 7 】

3 . 有機電界発光素子の製造方法

次に、本発明の有機 E L 素子の製造方法の一例として、図 1 に示す有機 E L 素子 1 の製造方法を説明する。

20

図 1 に示す有機 E L 素子 1 を製造するには、まず、基板 2 上に陰極 3 を形成する。

陰極 3 は、スパッタ法、真空蒸着法、ゾルゲル法、スプレー熱分解 (S P D) 法、原子層堆積 (A L D) 法、気相成膜法、液相成膜法等により形成することができる。陰極 3 の形成には、金属箔を接合する方法を用いてもよい。

【 0 0 5 8 】

次に、陰極 3 上に無機の酸化物層 4 を形成する。

酸化物層 4 は、例えば、スプレー熱分解法、ゾルゲル法、スパッタ法、真空蒸着法等の方法を用いて形成する。このようにして形成された酸化物層 4 の表面は、平滑ではなく凹凸を有するものとなる場合がある。酸化物層 4 はなくてもよい。

【 0 0 5 9 】

次に、酸化物層 4 上に電子注入層 5 を形成する。

電子注入層 5 は、一般式 (1) で示される有機材料を含む溶液を塗布することにより形成することが好ましい。

30

一般式 (1) で示される有機材料を含む溶液は、一般式 (1) で示される有機材料を溶媒に溶解することにより得られる。

【 0 0 6 0 】

一般式 (1) で示される有機材料を溶解するために用いる溶媒としては、例えば、無機溶媒や有機溶媒、またはこれらを含む混合溶媒等を用いることができる。

無機溶媒としては、例えば、硝酸、硫酸、アンモニア、過酸化水素、水、二硫化炭素、四塩化炭素、エチレンカーボネイト等が挙げられる。

40

【 0 0 6 1 】

有機溶媒としては、メチルエチルケトン (M E K)、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン (M I B K)、メチルイソプロピルケトン (M I P K)、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール (D E G)、グリセリン等のアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタン (D M E)、1, 4 - ジオキサン、テトラヒドロフラン (T H F)、テトラヒドロピラン (T H P)、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム)、ジエチレングリコールエチルエーテル (カルピトール) 等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン

50

等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)等のアミド系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化合物系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン等の硫黄化合物系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等のニトリル系溶媒、ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸系溶媒のような各種有機溶媒等が挙げられる。

【0062】

一般式(1)で示される有機材料を含む溶液を塗布する方法としては、例えば、スピコート法、キャストリング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法等の各種塗布法を用いることができる。

【0063】

また、本実施形態の電子注入層5では、該有機材料の電子輸送性によって、例えば、ポリエチレンイミンからなる電子注入層と比較して、電子注入層5を設けることによる有機EL素子1の駆動電圧の上昇を抑制できる。このため、電子注入層5の被形成面(本実施形態においては酸化層4の上面)に形成されている凹凸を覆って平滑な表面を得るために、十分な厚みで電子注入層5を形成できる。

【0064】

次に、電子注入層5上に、発光層6と、正孔輸送層7とをこの順で形成する。

発光層6および正孔輸送層7の形成方法は、特に限定されず、発光層6または正孔輸送層7に用いられる材料の特性に合わせて、従来公知の種々の形成方法を適宜用いることができる。

【0065】

具体的には、発光層6および正孔輸送層7を形成する方法として、発光層6または正孔輸送層7となる有機化合物を含む有機化合物溶液を塗布する塗布法、真空蒸着法、ESDUS(Evaporative Spray Deposition from Ultra-dilute Solution)法などが挙げられる。これらの発光層6および正孔輸送層7の形成方法の中でも特に、塗布法を用いることが好ましい。なお、発光層6または正孔輸送層7となる有機化合物の溶媒溶解性が低い場合には、真空蒸着法、ESDUS法を用いることが好ましい。

【0066】

塗布法を用いて発光層6および正孔輸送層7を形成する場合には、発光層6または正孔輸送層7となる有機化合物を溶媒に溶解することにより、発光層6または正孔輸送層7となる有機化合物を含む有機化合物溶液を形成する。

発光層6または正孔輸送層7となる有機化合物を溶解するために用いる溶媒は、電子注入層5を形成する際に、一般式(1)で示される有機材料を溶解するために用いる溶媒と、同様のものを用いてもかまわない。

【0067】

発光層6または正孔輸送層7となる有機化合物を溶解するために用いる溶媒は、上記の溶媒の中でも、非極性溶媒が好適である。具体的には、例えば、キシレン、トルエン、シクロヘキシルベンゼン、ジヒドロベンゾフラン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒等が好ましく、これらを単独または混合して用いることができる。

【0068】

10

20

30

40

50

発光層 6 または正孔輸送層 7 となる有機化合物を含む有機化合物溶液を塗布する方法としては、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、パーコート法、ロールコート法、ワイヤーパーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法等の各種塗布法を用いることができる。これらの塗布法の中でも、膜厚をより制御しやすいという点で、スピコート法やスリットコート法を用いることが好ましい。

【0069】

次に、正孔輸送層 7 上に正孔注入層 8 と、陽極 9 とをこの順に形成する。

正孔注入層 8 が無機材料からなるものである場合、正孔注入層 8 は、例えば、酸化物層 4 と同様にして形成できる。

正孔注入層 8 が有機材料からなるものである場合、正孔注入層 8 は、例えば、発光層 6 および正孔輸送層 7 と同様にして形成できる。

陽極 9 は、例えば、陰極 3 と同様にして形成できる。

以上の工程により、図 1 に示す有機 EL 素子 1 が得られる。

【0070】

4. 封止方法

図 1 に示す有機 EL 素子 1 を封止する場合には、有機 EL 素子の封止に用いられる通常の方法を使用して封止できる。

例えば、不活性ガス中で、有機 EL 素子 1 を収容する凹状の空間を有する封止容器内に有機 EL 素子 1 を配置し、封止容器の縁部と基板 2 とを接着剤で接着する方法を用いることができる。また、例えば、有機 EL 素子 1 の陽極 9 上に、板部材と、板部材の陽極 9 と対向する側の縁部に沿って配置された枠部材とからなる封止部材を配置し、板部材と枠部材との間および枠部材と基板 2 との間を接着剤で接着する方法を用いてもよい。

【0071】

5. 有機電界発光素子の他の例

図 2 は、本発明の有機 EL 素子の他の例を説明するための概略断面図である。図 2 に示す有機 EL 素子 1 1 と、図 1 に示す有機 EL 素子 1 とが異なるところは、図 1 に示す有機 EL 素子 1 における電子注入層 5 と発光層 6 との間に、電子輸送層 10 を備える点のみである。このため、図 2 に示す有機 EL 素子 1 1 において、図 1 に示す有機 EL 素子 1 と同じ部材については同じ符号を付し、説明を省略する。

【0072】

電子輸送層 10 の材料としては、電子輸送層の材料として通常用いることができるいずれの材料を用いてもよい。

具体的には、電子輸送層 10 の材料として、フェニル - ディピレニルホスフィンオキサイド (POPy₂) のようなホスフィンオキサイド誘導体、トリス - 1, 3, 5 - (3' - (ピリジン - 3' - イル)フェニル)ベンゼン (TmPhPyB) のようなピリジン誘導体、(2 - (3 - (9 - カルバゾリル)フェニル)キノリン (mCQ)) のようなキノリン誘導体、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(3, 5 - ジピリジルフェニル)ピリミジン (BPYPpM) のようなピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、バソフェナントロリン (BPhen) のようなフェナントロリン誘導体、2, 4 - ビス(4 - ビフェニル) - 6 - (4' - (2 - ピリジニル) - 4 - ビフェニル) - [1, 3, 5] トリアジン (MPT) のようなトリアジン誘導体、3 - フェニル - 4 - (1' - ナフチル) - 5 - フェニル - 1, 2, 4 - トリアゾール (TAZ) のようなトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール) (PBD) のようなオキサジアゾール誘導体、2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - ベントリル) - トリス(1 - フェニル - 1 - H - ベンズイミダゾール) (TPBI) のようなイミダゾール誘導体、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、ビス[2 - (2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛 (Zn(BTZ)₂)、トリス(8 - ヒドロキシキノリナト)アルミニウム (Alq₃) などに代表される各種金属錯体、2, 5 - ビス(6' - (2', 2'' - ビピリジル)) - 1, 1 - ジメチ

10

20

30

40

50

ル - 3 , 4 - ジフェニルシロール (P y P y S P y P y) 等のシロール誘導体に代表される有機シラン誘導体等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの電子輸送層10の材料の中でも、特に、 $POPy_2$ のようなホスフィンオキサイド誘導体、 Alq_3 のような金属錯体、 $TmPhPyB$ のようなピリジン誘導体を用いることが好ましい。

【0073】

電子輸送層10の平均厚さは、特に限定されないが、10～150nmであることが好ましく、20～100nmであることが、より好ましい。

電子輸送層10の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定できる。

10

電子輸送層10の形成方法は、特に限定されず、電子輸送層10に用いられる材料の特性に合わせて、従来公知の種々の形成方法を適宜用いることができる。

【0074】

図2に示す有機EL素子11は、図1に示す有機EL素子1と同様に、上記一般式(1)で示される有機電界発光素子材料を含む電子注入層5を有している。したがって、図2に示す有機EL素子11においても、電子注入層5の優れた電子注入性によって、低い駆動電圧で、高い発光効率が得られる。しかも、電子注入層5の劣化に起因する劣化が生じにくく、連続駆動した際の耐久性に優れ、寿命の長いものとなる。

【0075】

本発明の有機EL素子は、図1または図2に示す有機EL素子に限定されるものではない。

20

具体的には、本発明の該有機材料を用いた有機EL素子においては、基板2上に、陰極3と、電子注入層5と、発光層6と、陽極9とが形成されていればよく、無機の酸化物層4、電子輸送層、正孔輸送層、正孔注入層は、必要に応じて形成すればよい。

また、本発明の有機EL素子は、図1または図2に示す各層の間に他の層を有していてもよい。また、図1または図2に示す、陰極3、酸化物層4、電子注入層5、電子輸送層、発光層6、正孔輸送層7、正孔注入層8、陽極9の各層は、1層からなるものであってもよく、2層以上からなるものであってもよい。

また上記では、図1または図2に示す有機EL素子1、11について、有機EL素子を構成する各層の材料や厚み、製造方法、および、素子の封止方法を説明したが、これらは有機EL素子1、11のみについて適用されるものではなく、本発明の有機EL素子全体に対して同様の材料や厚み、製造方法、および、素子の封止方法を適用できる。

30

【0076】

なお、上記構成の有機EL素子1、11が、正孔輸送層7、正孔注入層8のいずれか一方のみを有する場合には、当該一方の層が発光層6と陽極9とに隣接して積層されることになり、正孔輸送層7と正孔注入層8の両方が設けられていない場合には、発光層6と陽極9とが隣接して積層されることになる。

【0077】

本発明の有機EL素子においては、有機EL素子の特性をさらに向上させる等の理由から、必要に応じて例えば、正孔阻止層、電子阻止層などを有していてもよい。

40

これらの層を形成するための材料としては、これらの層を形成するために通常用いられる材料を用いることができる。また、これらの層を形成する方法としては、これらの層を形成するために通常用いられる方法を用いることができる。

【0078】

また、上述した実施形態では、基板2と発光層6との間に陰極3が配置された逆構造の有機EL素子(iOLED素子)を例に挙げて説明したが、基板と発光層との間に陽極が配置された順構造のものであってもよい。

【0079】

なお、順構造の有機EL素子では、通常、発光層の上に電子注入層を形成する。この場合であっても、電子注入層上に形成される酸化物層(または陰極)と電子注入層に含まれ

50

る該有機材料のアミノ基との配位結合によって界面双極子が生じる。

【0080】

本発明の有機EL素子は、発光層などの材料を適宜選択することによって発光色を変化させることができるし、カラーフィルタ等を併用して所望の発光色を得ることもできる。そのため、表示装置の発光部位や照明装置として好適に用いることができる。

【0081】

本発明の表示装置は、本発明の該有機材料を含む電子注入性および耐久性に優れた電子注入層を有する有機EL素子を備える。このため、表示装置として好ましいものである。

また、本発明の照明装置は、本発明の該有機材料を含む電子注入性および耐久性に優れた電子注入層を有する有機EL素子を備える。このため、照明装置として好ましいものである。

10

【0082】

本発明の該有機材料は、上述した実施形態に限定されるものではなく、例えば、非特許文献3においてポリエチレンイミンがその他のデバイス(太陽電池・照明・トランジスタ)に使われているのと同様に、有機薄膜太陽電池などのデバイスに用いることができる。

本発明の有機薄膜太陽電池は、本発明の該有機材料を含む電子注入性および耐久性に優れた電子注入層を備える。したがって、有機薄膜太陽電池として好ましいものである。

【発明の効果】

【0083】

本発明の有機電界発光素子材料は、上記一般式(1)で表される構造を有するため、電子注入層の材料として用いた場合に、優れた電子注入性、電子輸送性および耐久性を有する電子注入層が得られる。

20

上記のとおり、上記一般式(1)で表される本発明の有機電界発光素子材料は、陰極から発光層への電子注入が促進されるものであるため、有機電界発光素子材料を用いて構成された本発明の有機電界発光素子は、低い駆動電圧で高い発光効率を発揮することができる。また、本発明の有機電界発光素子材料は、末端部の構造が3級アミン構造であり、NH結合を含まないため、本発明の有機電界発光素子は、NH結合を含むアミノ基含有化合物を用いた電子注入層を有する場合と比較して、電気的に安定で耐久性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0084】

30

【図1】本説明の有機EL素子の一例を説明するための概略断面図である。

【図2】本説明の有機EL素子の他の例を説明するための概略断面図である。

【図3】合成例3で合成した有機化合物Cの¹H-NMR測定結果を示した図である。

【図4】合成例4で合成した有機化合物Dの¹H-NMR測定結果を示した図である。

【図5】実施例1で作製した、有機化合物Aを電子注入層(塗布により層形成)とするiOLED型有機電界発光素子の電圧-輝度特性の測定結果を示した図である。

【図6】実施例2で作製した、有機化合物Aを電子注入層(蒸着により層形成)とするiOLED型有機電界発光素子と、比較例1で作製した、有機化合物Eを電子注入層(蒸着により層形成)とするiOLED型有機電界発光素子の電圧-輝度特性の測定結果を示した図である。

40

【図7】実施例2で作製した、有機化合物Aを電子注入層(蒸着により層形成)とするiOLED型有機電界発光素子と、比較例1で作製した、有機化合物Eを電子注入層(蒸着により層形成)とするiOLED型有機電界発光素子の初期輝度1000cd/m²での定電流駆動による駆動寿命特性の測定結果を示した図である。

【図8】実施例3で作製した、有機化合物Bを電子注入層(塗布により層形成)とするiOLED型有機電界発光素子と、比較例2で作製した、有機化合物Fを電子注入層(塗布により層形成)とするiOLED型有機電界発光素子の電圧-輝度特性の測定結果を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0085】

50

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0086】

合成例において合成した化合物についての¹H-NMR測定は、以下のように行った。

(¹H-NMR測定)

試料をテトラメチルシランを含有する重クロロホルムに溶解し、核磁気共鳴装置(Variant 600 MHz)により測定した。

【0087】

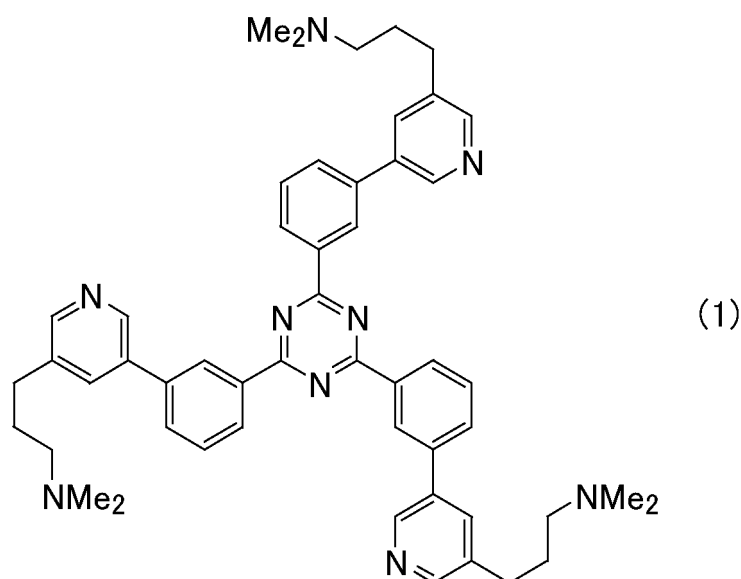
(合成例1)

有機化合物Aの合成

下記に示す反応1~5により、下記式(1)で表される有機化合物Aの合成を行った。

【0088】

【化1】

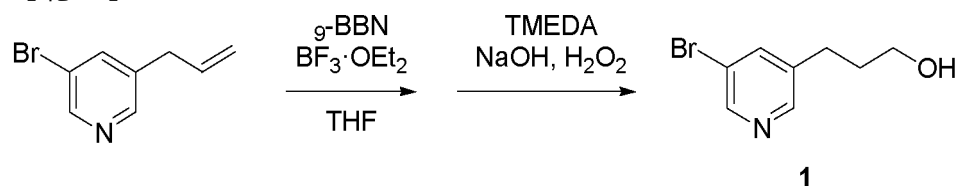


【0089】

(反応1)以下の反応により、下記化合物1の合成を行った。

【0090】

【化2】



【0091】

窒素雰囲気下にした500 mL三口ナスフラスコに、文献(Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43, p. 3333)に従い合成した3-アリル-5-ブロモピリジン(7.6 g, 38.4 mmol)とTHF(200 mL)を入れ、0 にて攪拌しながら三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(BF₃·OEt₂(4.8 mL, 38.2 mmol))をゆっくり加えた。9-ボラビシクロ[3,3,1]ノナン(9-BBN)(1.0 M THF溶液, 100 mL, 100 mmol)を滴下後、室温まで昇温し24時間、50 で20時間攪拌した。この反応溶液を0 に冷却し、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)(2.9 mL, 19.2 mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。再び0 に冷却し、水酸化ナトリウム水溶液(9.3 gを水93 mLに溶解させたもの)をゆっくり加え

10

20

30

40

50

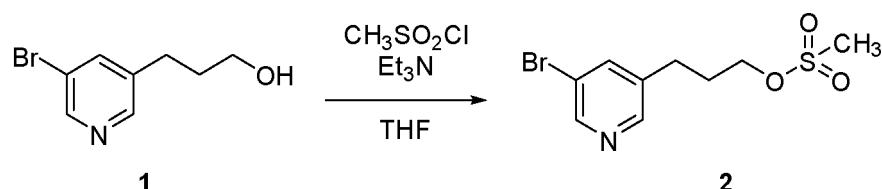
、35%過酸化水素水(93 mL)を加えた後、室温下3時間攪拌した。この反応溶液を分液漏斗に写し、酢酸エチルで抽出、有機層を飽和食塩水で洗浄、硫酸ナトリウムで乾燥、ろ過した。ろ液を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物1を7.9 g得た。(36.6 mmol, 95%)

【0092】

(反応2)以下の反応により、化合物1から化合物2の合成を行った。

【0093】

【化3】



10

【0094】

窒素雰囲気下にした300 mLナスフラスコに化合物1(13.0 g, 60.2 mmol)、THF(170 mL)、トリエチルアミン(12.5 mL, 90.2 mmol)を入れ、0°Cに冷却しながらメタンシルホニルクロリド(7.0 mL, 90.4 mmol)をゆっくり加えた。室温で終夜攪拌した後、水を加えて、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過した。ろ液を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物2を14.4 g得た。(48.9 mmol, 81%)

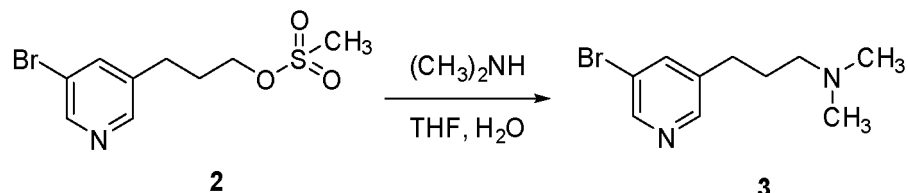
20

【0095】

(反応3)以下の反応により、化合物2から化合物3の合成を行った。

【0096】

【化4】



30

【0097】

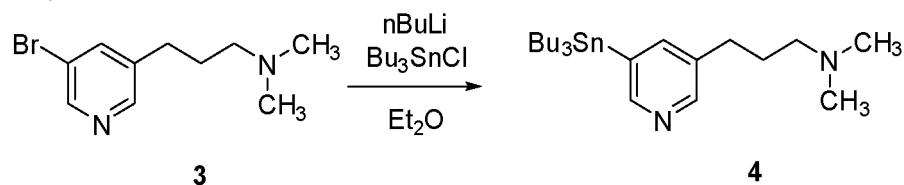
300 mLフラスコに化合物2(14.4 g, 48.9 mmol)、THF(100 mL)を入れ、室温で攪拌しながら50%ジメチルアミン水溶液を加えた。終夜攪拌後、濃縮し、残渣に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過してろ液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して化合物3を11.5 g得た。(47.3 mmol, 97%)

【0098】

(反応4)以下の反応により、化合物3から化合物4の合成を行った。

【0099】

【化5】



40

【0100】

500 mL三口フラスコに化合物3(11.5 g, 47.3 mmol)、ジエチルエー

50

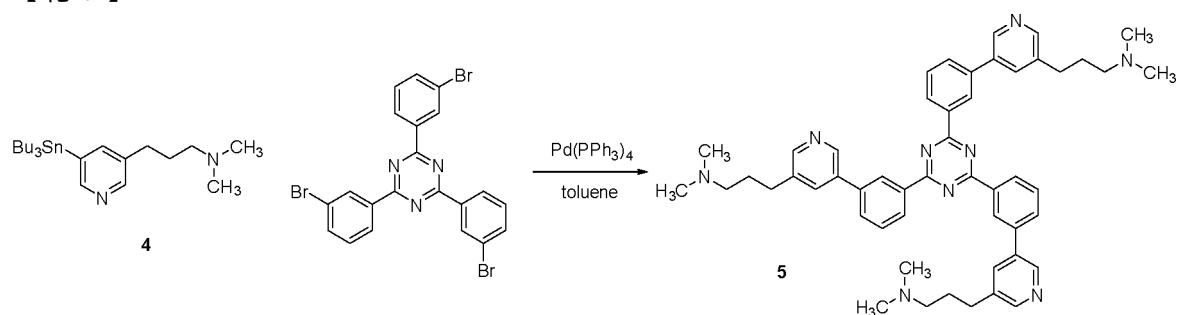
テル (3 0 0 m L) を入れ、 - 7 8 ° に冷却した。これに *n*-ブチルリチウム (1 . 6 3 M , 3 3 m L , 5 2 m m o l) をゆっくり滴下し、1 時間攪拌した後、塩化トリブチルすず (1 4 . 1 m L , 5 2 m m o l) をゆっくり加えた。室温で終夜攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過してろ液を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し化合物 4 を 1 8 . 4 g 得た。 (4 0 . 6 m m o l , 8 6 %)

【 0 1 0 1 】

(反応 5) 以下の反応により、化合物 4 から化合物 5 (有機化合物 A) の合成を行った。

【 0 1 0 2 】

【 化 6 】



10

【 0 1 0 3 】

窒素雰囲気下にした 2 0 0 m L ニ口フラスコに、化合物 4 (1 0 . 8 g , 2 4 m m o l) 、トリス (3 - ブロモフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン (3 . 0 g , 5 . 5 m m o l) 、トルエン (6 0 m L) を入れた。これにテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム ($Pd(PPh_3)_4$) (8 0 0 m g , 0 . 6 9 m m o l) を加え、1 1 0 ° で 2 4 時間攪拌した後、ジオキサン (6 0 m L) を加えさらに 1 7 時間攪拌した。室温まで放冷後水を加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させる過した。ろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、粗成生物を得た。これをアセトンに懸濁させ、不溶の化合物をろ取、酢酸エチルで洗い、得られた白色固体をトルエンから再結晶することにより、化合物 5 (有機化合物 A) を 1 . 1 3 g 得た。 (1 . 4 2 m m o l , 2 6 %)

20

得られた有機化合物 A の 1H -NMR 測定結果は以下のとおりである。

1H -NMR (6 0 0 M H z , $CDCl_3$) = 8 . 9 9 (s , 1 H) , 8 . 9 1 - 8 . 7 8 (m , 2 H) , 8 . 5 7 - 8 . 4 9 (m , 1 H) , 7 . 8 4 (s , 1 H) , 7 . 8 5 (d , $J = 7 . 7 H z$, 2 H) , 7 . 7 3 (t , $J = 7 . 8 H z$, 1 H) , 2 . 7 9 (t , $J = 7 . 8 H z$, 2 H) , 2 . 3 6 (t , $J = 7 . 2 H z$, 2 H) , 2 . 2 5 (s , 6 H) , 1 . 8 9 (q u i n , $J = 7 . 5 H z$, 2 H) .

30

【 0 1 0 4 】

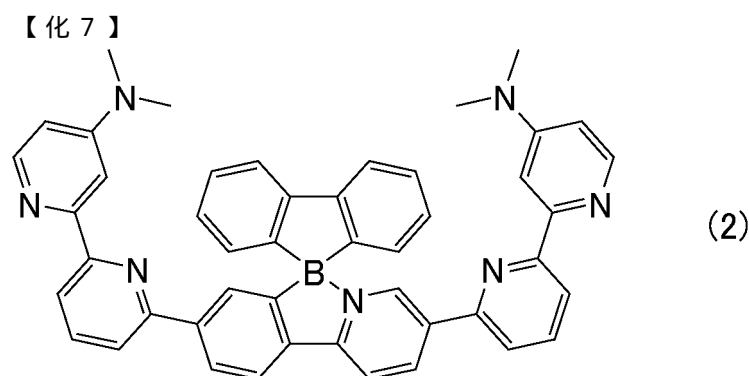
(合成例 2)

有機化合物 B の合成

下記に示す反応 6、7 により、下記式 (2) で表される有機化合物 B の合成を行った。

40

【 0 1 0 5 】



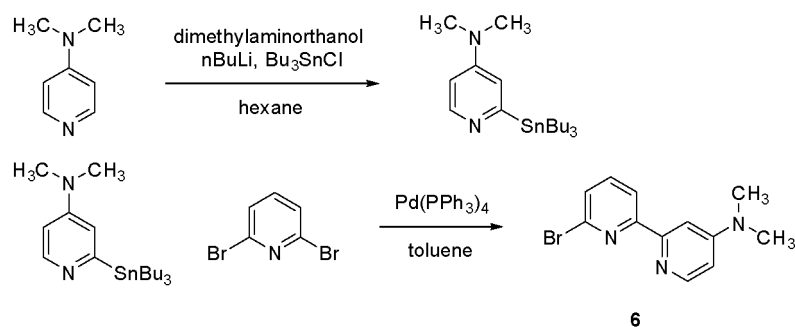
10

【0106】

(反応6)以下の2工程の反応により、化合物6の合成を行った。

【0107】

【化8】



20

【0108】

500 mL 3つ口フラスコ内を窒素雰囲気下にし、N,N-ジメチルアミノエタノール(8.0 mL, 79.9 mmol)とヘキサンを入れた。-78 に冷却し攪拌しながらn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(1.55 M, 103 mL, 159.8 mmol)をゆっくり滴下した。これを-5 まで昇温し、30分攪拌後、ジメチルアミノピリジン(4.88 g, 39.9 mmol)を一度に加えた。0 で1時間攪拌した後、この反応溶液を-78 に冷却し、塩化トリブチルスズ(23.8 mL, 87.9 mmol)のヘキサン溶液(100 mL)をゆっくり滴下した。0 で3時間攪拌後、水を加えて酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過してろ液を濃縮した。残渣をシリカゲルショートカラムに通し、粗2-トリブチルスタニル-4-ジメチルアミノピリジン27.2 gを得た。

30

これを1 L 3つ口フラスコに入れ、トルエン(500 mL)に溶解させた後、窒素を1時間バブリングした。これに2,6-ジブROMピリジン(35.0 g, 147.7 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(Pd(PPh₃)₄)(4.27 g, 3.69 mmol)を加え、還流させながら終夜加熱攪拌した。室温まで放冷後、減圧下溶媒を留去し、クロロホルムを加えた。6 N塩酸で抽出し、水層をクロロホルムで洗浄した。この水溶液をアンモニア水で中和し、クロロホルムで抽出した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過してろ液を濃縮し残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより化合物6を9.53 g得た。(34.3 mmol, 86%)

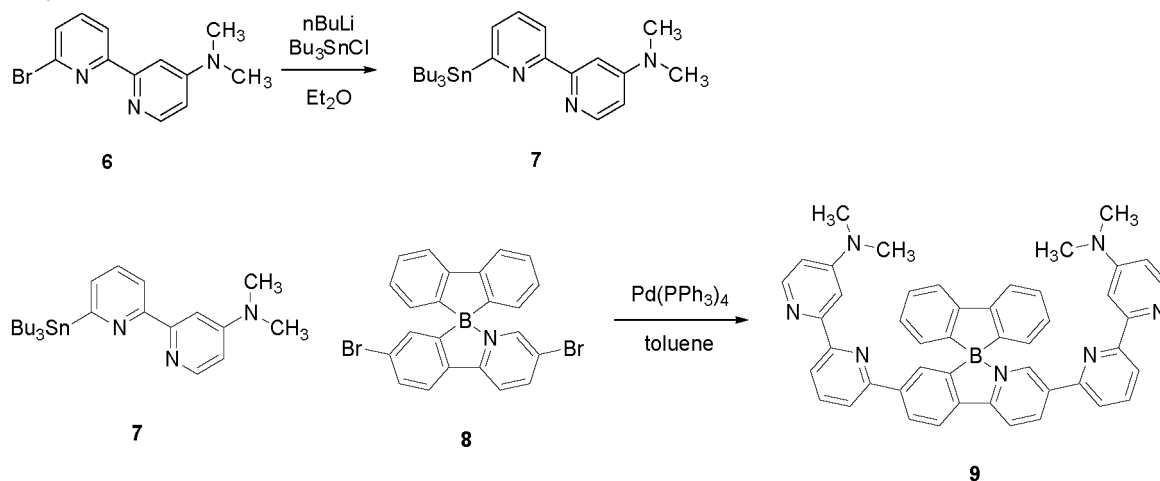
40

【0109】

(反応7)以下の2工程の反応により、化合物6から化合物9(有機化合物B)の合成を行った。

【0110】

【化9】



【0111】

100 mL三口フラスコに化合物6 (2.78 g, 10.0 mmol) とジエチルエーテル (50 mL) を入れ、 -78°C に冷却し、攪拌しながら *n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (1.55 M, 6.8 mL, 10.5 mmol) をゆっくり滴下した。この温度で1時間攪拌後、塩化トリブチルスズ (3.9 mL, 11.0 mmol) を加え、室温で終夜攪拌した。水を加えて酢酸エチルで抽出し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過してろ液を濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物7を4.5 g 得た。

内部を窒素雰囲気下にした100 mL三口フラスコに化合物7 (4.37 g, 8.95 mmol)、化合物8 (1.70 g, 3.58 mmol) を入れ、トルエン (18 mL) を加えて溶解させた。これにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (410 mg, 0.35 mmol) を加え、還流させながら終夜加熱攪拌した。室温まで放冷後、減圧下溶媒を留去し、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製した。得られた粗成生物をトルエンから再結晶し、化合物9 (有機化合物B) を950 mg 得た。(1.33 mmol, 37%)

得られた有機化合物Bの $^1\text{H-NMR}$ 測定結果は以下のとおりである。

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) = 8.76 (s, 1H), 8.68 (dd, $J = 1.5, 8.5$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.33 - 8.26 (m, 4H), 8.24 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.15 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.87 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.84 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.80 - 7.75 (m, 3H), 7.75 - 7.70 (m, 1H), 7.63 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.30 - 7.24 (m, 2H), 7.01 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 6.95 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 6.52 (ddd, $J = 2.6, 5.8, 8.0$ Hz, 2H), 3.05 (s, 6H), 2.98 (s, 6H)。

【0112】

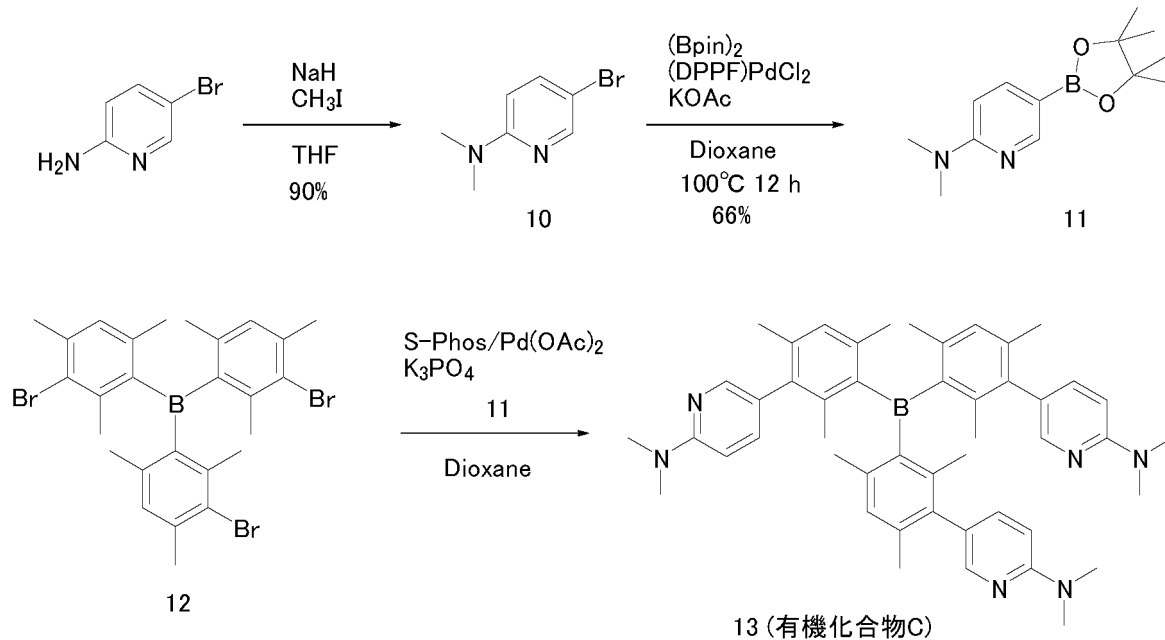
(合成例3)

有機化合物Cの合成

下記に示す複数の反応工程より、下記の有機化合物Cの合成を行った。

【0113】

【化10】



10

【0114】

1 L 反応器に 5 - Bromopyridine - 2 - amine (25 g, 0.144 mol, 1.0 eq.)、THF (600 mL) を加え、氷冷下 5 に冷却した。この溶液に NaH (60%) (17.3 g, 0.434 mol, 3.0 eq) を何回かに分けて加えた。この懸濁液を 10 分間攪拌後、ヨードメタン (22.4 mL, 0.361 mol, 2.5 eq.) を滴下し、同温で 30 分間攪拌後、氷浴を外してそのまま 2 時間攪拌した。この懸濁液を氷水 (1.5 L) に加え激しく攪拌し、これを酢酸エチル (1 L x 2) で抽出し、有機層を合わせて市水、飽和食塩水で順次洗浄をおこない、乾燥、濃縮し褐色の液体 (36.5 g) を得た。これをカラム精製 (SiO₂ = 600 g, ヘプタン / 酢酸エチル = 15 / 1 10 / 1) し薄黄色の固体である化合物 10 (26 g, 0.131 mol, 90%) を得た。

20

【0115】

アルゴン雰囲気下、1 L 反応器に化合物 10 (10 g, 49.7 mmol, 1.0 eq.)、ピナコールジボラン (18.9 g, 74.6 mmol, 1.5 eq.)、[1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロライド ((DPPF)PdCl₂) (2.03 g, 2.49 mmol, 0.05 eq.)、酢酸カリウム (KOAc) (14.6 g, 149 mmol, 3.0 eq.)、脱気ジオキサン (400 mL) を加えた。この懸濁液を約 15 分間アルゴンバブリングした後、バス温を 100 に昇温し、12 時間加熱還流した。放冷後、この褐色懸濁液を濾過し、濾液を濃縮して褐色固体 (20.1 g) を得た。これをカラム精製 (上層: SiO₂ = 300 g, 下層: NH-SiO₂, ヘプタン / 酢酸エチル = 10 / 1 5 / 1 3 / 1) し、無色の固体化合物 11 (8.2 g, 33.0 mmol, 66%) を得た。

30

40

【0116】

アルゴン雰囲気下、500 mL 反応器に 2,4-Dibromomesitylene (15 g, 54.0 mmol, 1.0 eq.)、無水ジエチルエーテル (200 mL) を加え -78 に冷却した。この溶液に n-BuLi (1.63 M in Hex.) (33.1 mL, 54.0 mmol, 1.0 eq.) を内温が -60 以下で 10 分間かけて滴下した。滴下後、冷却バスを付けたまま -70 から 5 までゆっくり 3 時間かけて昇温させた。この溶液を再度 -78 に冷却し、BF₃ · OEt₂ を滴下し、同温で 2 時間攪拌した後、冷却バスを外し、室温まで昇温させた。この薄黄色溶液を市水 (200 mL) に加えて 2 層に分けた。水層をジエチルエーテル (100 mL x 2) で抽出、有機層を合わせて市水、飽和食塩水で順次洗浄をおこない無水硫酸ナトリウムにて乾燥、濃縮し黄色

50

の液体 (9.37 g) を得た。これをカラム精製 ($\text{SiO}_2 = 350 \text{ g}$, ヘプタンのみ) し、化合物 12 (7.84 g, 12.9 mmol, 72%) を得た。

【0117】

アルゴン雰囲気下、100 mL 反応器に化合物 12 (0.91 g, 1.51 mmol, 1.0 eq.)、化合物 11 (1.5 g, 6.05 mmol, 4.0 eq.)、S-Phos (74 mg, 0.181 mmol, 0.12 eq.)、Pd(OAc)₂ (14 mg, 0.06 mmol, 0.04 eq.)、K₃PO₄ (1.92 g, 9.07 mmol, 6.0 eq.)、脱気ジオキサン (15 mL) を加えた。この懸濁液を約 15 分間アルゴンバブリングした後、バス温 90 に昇温し、24 時間加熱還流した。この茶褐色懸濁液をセライト濾過、濾液を濃縮し、有機化合物 C の褐色の粘帖な液体 (2.3 g) を得た。得られた有機化合物 C の ¹H-NMR 測定結果を図 3 に示す。

10

【0118】

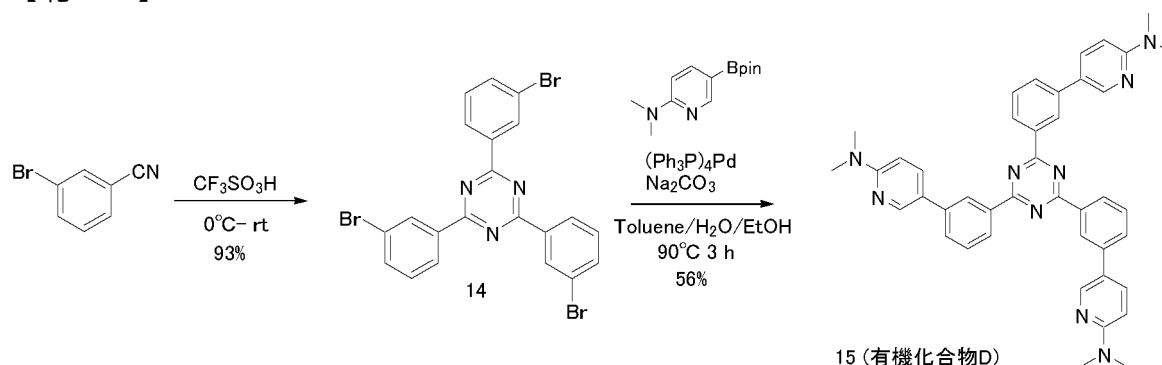
(合成例 4)

有機化合物 D の合成

下記に示す複数の反応工程より、下記の有機化合物 D の合成を行った。

【0119】

【化 11】



20

【0120】

アルゴン雰囲気下、200 mL 反応器にトリフルオロスルホン酸 (65.8 g, 0.438 mol, 3.2 eq.) を加え、氷浴下 0 に冷却した。ここに 3-ブロモベンズニトリル (25 g, 0.137 mol, 1.0 eq.) を加え、同温で 0.5 時間、室温で 12 時間攪拌した。この懸濁液を氷水 (300 mL) に加えて激しく攪拌し、析出した個体を濾過、蒸留水、メタノール、ジエチルエーテルにて順次洗浄、高真空下乾燥をおこない、無色の粉末である化合物 14 (20 g, 36.6 mmol) を得た。

30

【0121】

100 mL 反応器に、上記反応で得られた化合物 14 (1.89 g, 3.45 mmol, 1.0 eq.)、上述した化合物 11 (3.0 g, 12.1 mmol, 3.5 eq.)、脱気 Toluene (20 mL)、Na₂CO₃ (2.2 g, 20.7 mmol, 6.0 eq.)、(Ph₃P)₄Pd (0.2 g, 0.173 mmol, 0.05 eq.)、脱気蒸留水 (20 mL)、脱気エタノール (10 mL) を加え、バス温 90 で 3 時間加熱攪拌した。放冷後、この黄褐色懸濁液を濾過し、固体を市水、メタノール、ジエチルエーテルにて順次洗浄し、乾燥をおこなって無色の固体 (0.79 g) を得た。濾液に酢酸エチル (50 mL) を加えて 2 層に分け、有機層を市水、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した後、濃縮し、茶色固体 (2.3 g) を得た。得られた 2 つの固体を合わせてカラム精製 ($\text{SiO}_2 = 100 \text{ g}$, クロロホルム/メタノール = 50/130/1) し、薄黄色の固体 (1.99 g, 純度良くない) を得た。これをメタノール、酢酸エチルで分散洗浄したが純度が上がらなかった。そこで分取 GPC にて精製をおこない、無色の固体である有機化合物 D (1.31 g, 1.96 mmol, 56%) を得た。得られた有機化合物 D の ¹H-NMR 測定結果を図 4 に示す。

40

【0122】

50

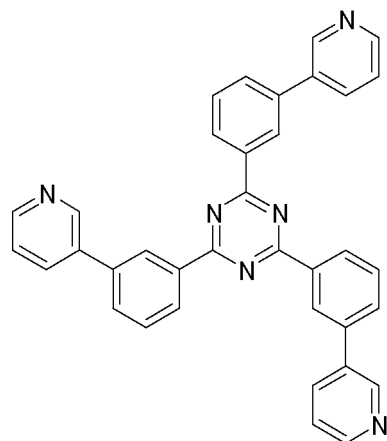
(比較合成例1)

有機化合物Eの合成

特許第4878819号の実施例と同様の方法により、下記式(3)で表される有機化合物Eの合成を行った。

【0123】

【化12】



10

【0124】

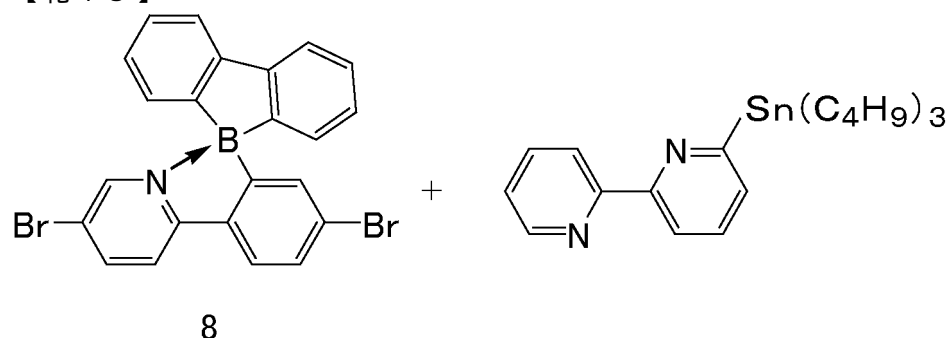
(比較合成例2)

有機化合物Fの合成

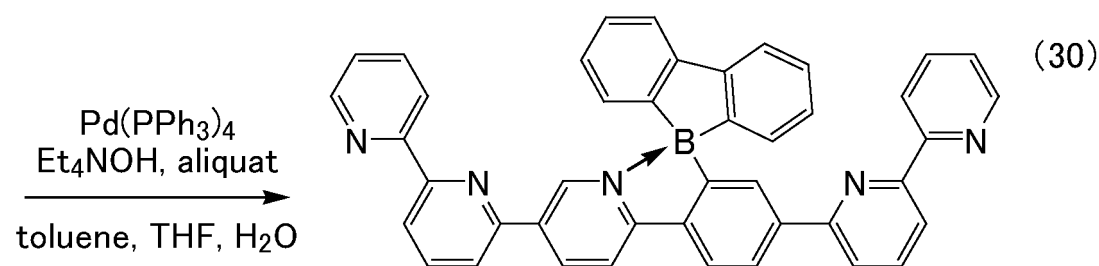
下記に示す反応により、下記の有機化合物Fの合成を行った。

【0125】

【化13】



30



40

16 (有機化合物F)

【0126】

50 mLニ口フラスコに化合物8 (2.50 g, 5.26 mmol)、6-トリ(n-ブチルスタニル)-2,2'-ピピリジン(5.62 g, 12.6 mmol)、Pd(PPh₃)₄(610 mg, 0.53 mmol)トルエン(26 mL)を入れ、窒素雰囲気下、120 で24時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し濃縮後、残渣をカラムクロマトグラフィーで精製することにより有機化合物Fを2.0 g (収率60%)得た。

得られた有機化合物Fの¹H-NMR測定結果は以下のとおりである。

50

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.696 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 2H), 7.04 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 2H), 7.29 - 7.35 (m, 4H), 7.49 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 1H), 7.73 - 7.85 (m, 7H), 8.01 (d, $J = 0.8\text{ Hz}$, 1H), 8.16 (d, $J = 8.4\text{ Hz}$, 1H), 8.23 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 1H), 8.30 - 8.42 (m, 5H), 8.60 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 8.66 - 8.67 (m, 2H), 8.89 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H).

【0127】

発光素子の製造

(実施例1)

以下に示す方法により、図1に示す有機EL素子1を製造し、評価した。

10

[工程1]

基板2として、ITOからなる厚み150nmのパターニングされた電極(陰極3)が形成されている平均厚さ0.7mmの市販されている透明ガラス基板を用意した。

そして、陰極3を有する基板2を、アセトン中、イソプロパノール中で超音波洗浄し、その後、UVオゾン洗浄を20分間行った。

【0128】

[工程2]

[工程1]このITO電極(陰極3)上に、亜鉛金属をターゲットとし、反応ガスとして酸素をキャリアガスとしてアルゴンを用いたスパッタ法により、平均厚さ10nmの酸化亜鉛(ZnO)層(酸化物層4)を形成した。その後、イソプロパノール、アセトンで

20

洗浄を行った。さらに、本基板を大気下でホットプレートにより400

1時間アニール

を行った。

【0129】

[工程3]

次に、以下に示す方法により、酸化物層4上に、上記有機化合物Aを含む電子注入層5を形成した。

まず、有機化合物Aをメタノールに溶解し、0.5重量%のメタノール溶液を作製した。次に、[工程2]で作製した陰極3および酸化物層4の形成されている基板2をスピコーターに設置した。そして、有機化合物Aの0.5重量%メタノール溶液を酸化物層4上に滴下しながら、基板2を毎分1000回転で30秒間回転させて電子注入層5を形成

30

した。得られた電子注入層5の平均厚さは5nm程度であった。

【0130】

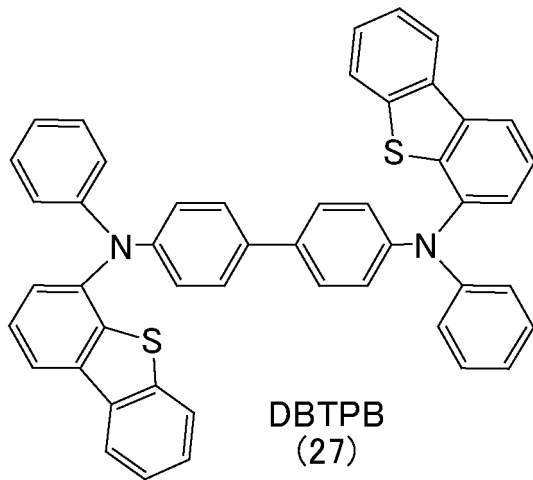
[工程4]

次に、電子注入層5までの各層が形成された基板2を、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。また、下記式(24)で示されるビス[2-(2-ベンゾチアゾリル)フェノラト]亜鉛(II)($\text{Zn}(\text{BTZ})_2$)と、下記式(25)で示されるトリス[1-フェニルイソキノリン]イリジウム(III)($\text{Ir}(\text{piq})_3$)と、下記式(26)で示されるN,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(NPD)と、下記式(27)で示されるN4,N4'-ビス(ジベンゾ[b,d]チオフェン-4-イル)-N4,N4'-ジフェニルビフェニル-4,4'-ジアミン(DBTPB)と、Alとを、それぞれアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。

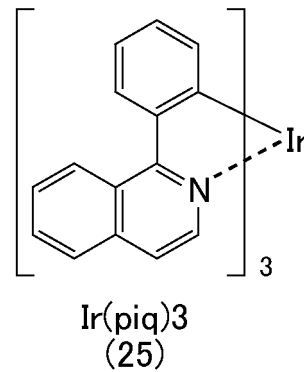
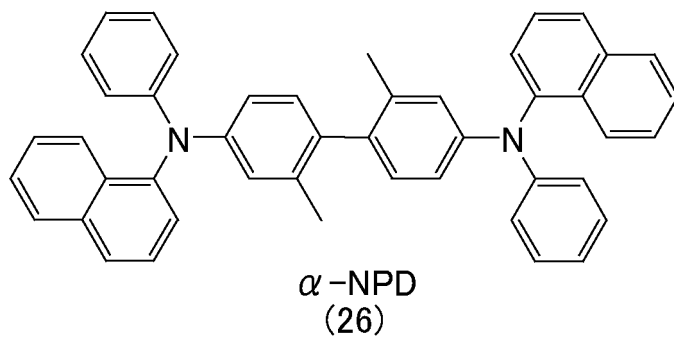
40

【0131】

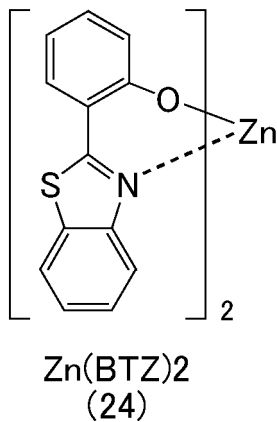
【化14】



10



20



30

【0132】

そして、真空蒸着装置内を約 1×10^{-5} Pa の圧力となるまで減圧して、 $\text{Zn}(\text{BTZ})_2$ をホスト、 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ をドーパントとして 20 nm 共蒸着し、発光層 6 を成膜した。この時、ドーパント濃度は、 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ が発光層 6 全体に対して 6 重量%となるようにした。

40

次に、発光層 6 まで形成した基板 2 上に、DBTPB と α -NPD をそれぞれ 10 nm と 30 nm をそれぞれ蒸着することにより、正孔輸送層 7 を成膜した。さらに、三酸化モリブデン MoO_3 を真空一貫で蒸着することにより成膜し、膜厚が 10 nm の正孔注入層 8 を形成した。

【0133】

[工程5]

次に、正孔注入層 8 まで形成した基板 2 上に、アルミニウム (陽極 9) を膜厚が 100 nm となるように蒸着して、本発明の実施例である「素子 1」を得た。

【0134】

50

(実施例2)

実施例1の[工程3]を以下の[工程3a]に置き換えた以外は実施例1と同様にして素子2を作製した。

[工程3a]

次に、以下に示す方法により、酸化物層4上に、有機化合物Aを含む電子注入層5を形成した。

上述した有機化合物Aを蒸着する。真空蒸着装置内を約 1×10^{-4} Paまで減圧し、有機化合物Aを10 nm蒸着した。これにより、[工程2]で作製した金属酸化物層上に有機化合物Aからなる電子注入層を形成した。

【0135】

(比較例1)

実施例2の[工程3a]を以下の[工程3b]に置き換えた以外は実施例2と同様にして素子3を作製した。

[工程3b]

次に、以下に示す方法により、酸化物層4上に、上記有機化合物Eを含む電子注入層5を形成した。

上述した有機化合物Eを蒸着する。真空蒸着装置内を約 1×10^{-4} Paまで減圧し、有機化合物Eを10 nm蒸着した。これにより、[工程2]で作製した金属酸化物層上に有機化合物Eからなる電子注入層を形成した。

【0136】

(実施例3)

実施例1の[工程3]を以下の[工程3c]に置き換えた以外は実施例1と同様にして素子4を作製した。

[工程3c]

次に、以下に示す方法により、酸化物層4上に、上記有機化合物Bを含む電子注入層5を形成した。

まず、上述した合成例2により合成した有機化合物Bをシクロペンタノンに溶解し、0.25重量%のシクロペンタノン溶液を作製した。次に、[工程2]で作製した陰極3および酸化物層4の形成されている基板2をスピコーターに設置した。そして、有機化合物Bの0.25重量%メタノール溶液を酸化物層4上に滴下しながら、基板2を毎分1000回転で90秒間回転させて電子注入層5を形成した。得られた電子注入層5の平均厚さは5 nm程度であった。

【0137】

(比較例2)

実施例3の[工程3c]を以下の[工程3d]に置き換えた以外は実施例3と同様にして素子5を作製した。

[工程3d]

次に、以下に示す方法により、酸化物層4上に、上記有機化合物Fを含む電子注入層5を形成した。

まず、上述した比較合成例2により合成した有機化合物Fをシクロペンタノンに溶解し、0.25重量%のシクロペンタノン溶液を作製した。次に、[工程2]で作製した陰極3および酸化物層4の形成されている基板2をスピコーターに設置した。そして、有機化合物Fの0.25重量%メタノール溶液を酸化物層4上に滴下しながら、基板2を毎分1000回転で90秒間回転させて電子注入層5を形成した。得られた電子注入層5の平均厚さは5 nm程度であった。

【0138】

有機電界発光素子の発光特性および寿命測定

ケースレー社製の「2400型ソースメーター」により、素子への電圧印加と、電流測定を行った。トプコン社製の「BM-7」により、発光輝度を測定した。また、目視により発光面の均一性を確認した。また、寿命はフォトダイオードを用い、初期輝度を1000

10

20

30

40

50

cd/m²とする定電流下での駆動による輝度変化、ここでは初期輝度の80%になるまでの輝度推移を測定した。

【0139】

図5および図6より有機化合物Aを用いた素子は低閾値電圧、高輝度を実現している事がわかる。アミノプロピル基を有さない有機化合物Eに比べて、明確な差が図6より見て取れる。図7からは、初期特性のみならず、寿命においても有機化合物Aは置換基を有さない有機化合物Eに比べて優位であることがわかる。さらに、図5と図6を比較することで、塗布膜を基本とするiOLED型有機EL構造が特に適していることがわかる。

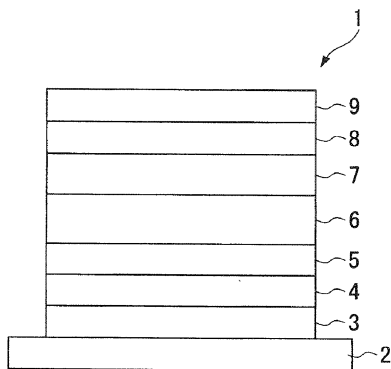
図8より、中心骨格の異なる、つまり異なる電子輸送性材料においても、本構造が効果があることが示された。

【符号の説明】

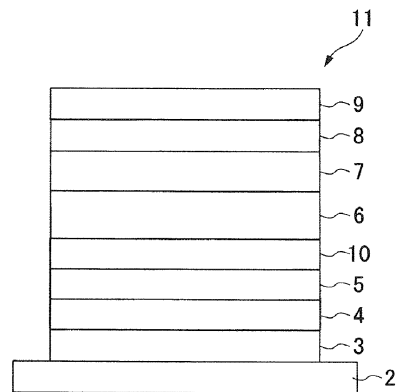
【0140】

1、11：有機EL素子、2：基板、3：陰極、4：酸化層、5：電子注入層、6：発光層、7：正孔輸送層、8：正孔注入層、9：陽極、10：電子輸送層。

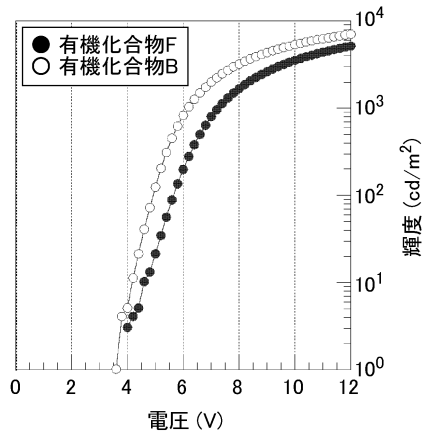
【図1】



【図2】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 森井 克行
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 長谷川 宗弘
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

審査官 大竹 秀紀

- (56)参考文献 特開2014-167981(JP,A)
国際公開第2014/057968(WO,A1)
特開2002-151266(JP,A)
特開平11-354284(JP,A)
国際公開第2012/157211(WO,A1)
特開昭62-280851(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50
Caplus/REGISTRY(STN)

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 有机电致发光器件材料和有机电致发光器件 | | |
| 公开(公告)号 | JP6663751B2 | 公开(公告)日 | 2020-03-13 |
| 申请号 | JP2016041310 | 申请日 | 2016-03-03 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 日本放送协会 日本触媒株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 日本广播公司 日本触媒株式会社 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 日本广播公司 日本触媒株式会社 | | |
| [标]发明人 | 深川弘彦 清水貴央 森井克行 長谷川宗弘 | | |
| 发明人 | 深川 弘彦 清水 貴央 森井 克行 長谷川 宗弘 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 H05B33/26 | | |
| FI分类号 | H05B33/22.B H05B33/14.A H05B33/26.Z | | |
| F-TERM分类号 | 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD26 3K107/DD74 3K107/DD75 3K107/DD78 3K107/DD84 | | |
| 其他公开文献 | JP2017157743A | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

解决的问题：提供一种电子注入层材料，该材料具有导电性并且能够生产电子注入性优异的有机EL元件。解决方案：有机电致发光元件材料具有由通式(1)表示的结构： $(X)-(L)-(NRR)$ （其中X代表衍生自电子传输化合物的n价基团；L代表连接X的连接基团和NRR代表的氨基或直接键；Rand Rare相同或不同，且各自表示可具有取代基的烃基；n表示1-8的数字。

| | | |
|---|--|--|
| (19) 日本国特許庁(JP) | (12) 特許公報(B2) | (11) 特許番号 特許第6663751号 (P6663751) |
| (45) 発行日 令和2年3月13日(2020.3.13) | (24) 登録日 令和2年2月19日(2020.2.19) | |
| (51) Int. Cl. H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/26 (2006.01) | F I H05B 33/22 B H05B 33/14 A H05B 33/26 Z | 請求項の数 4 (全 31 頁) |
| (21) 出願番号 特願2016-41310(P2016-41310) | (73) 特許権者 000004352 日本放送協会 | |
| (22) 出願日 平成28年3月3日(2016.3.3) | 東京都渋谷区神南2丁目2番1号 | |
| (65) 公開番号 特開2017-157743(P2017-157743A) | (73) 特許権者 000004628 株式会社日本触媒 | |
| (43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7) | 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 | |
| 審査請求日 平成30年12月5日(2018.12.5) | (74) 代理人 110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所 | |
| | (72) 発明者 深川 弘彦 東京都世田谷区站一丁目10番11号 日 本放送協会放送技術研究所内 | |
| | (72) 発明者 清水 貴央 東京都世田谷区站一丁目10番11号 日 本放送協会放送技術研究所内 | |
| | 最終頁に続く | |
| (54) 【発明の名称】 有機電界発光素子材料および有機電界発光素子 | | |