

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-307380

(P2004-307380A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07D 221/12	C O 7 D 221/12	3 K O O 7
C09K 11/06	C O 9 K 11/06 6 4 5	4 C O 3 4
H05B 33/14	C O 9 K 11/06 6 5 0	
H05B 33/22	C O 9 K 11/06 6 5 5	
	C O 9 K 11/06 6 6 0	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 49 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-102100 (P2003-102100)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成15年4月4日 (2003.4.4)		三菱化学株式会社
			東京都港区芝五丁目3番8号
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100108800
			弁理士 星野 哲郎
		(72) 発明者	竹内 昌子
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 秀樹
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
			地 三菱化学株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】新規化合物、電荷輸送材料、有機電界発光素子材料および有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】本発明は、駆動安定性に優れた有機電界発光素子を提供することを主目的とする。

【解決手段】本発明は、一般式 (I)

【要化1】

(式中、Xはn価の連結基を表し、フェナントリジノン骨格におけるいずれかのベンゼン環を形成する炭素原子または窒素原子と結合している。また、nは2または3を表す。)で表されることを特徴とする化合物を提供することにより上記目的を達成するものである。

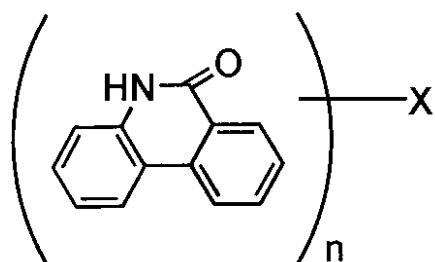
【選択図】 無し

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

【化 1】



(I)

10

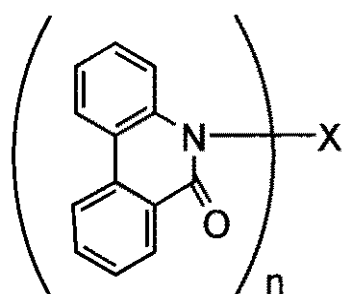
(式中、Xはn価の連結基を表し、フェナントリジノン骨格におけるいずれかのベンゼン環を形成する炭素原子または窒素原子と結合している。また、nは2または3を表す。

なお、フェナントリジノン骨格におけるXと結合していない炭素原子および窒素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1分子中に含まれるn個のフェナントリジノン骨格単位は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。)で表されることを特徴とする化合物。

【請求項 2】

一般式 (II)

【化 2】



(II)

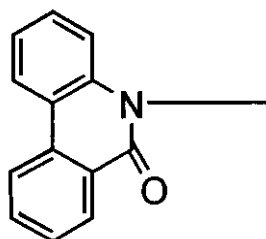
30

(式中、Xはn価の連結基を表し、nは2または3を表す。

なお、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

また、1分子中に含まれるn個の下記構造

【化 3】



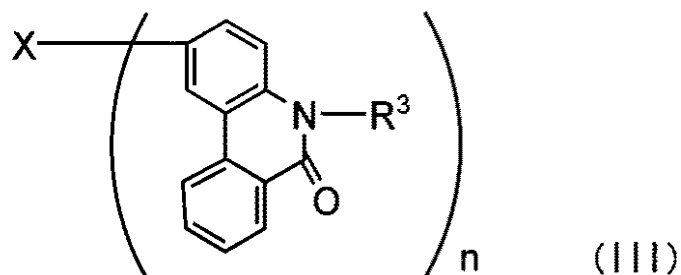
40

は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。)で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

一般式 (III)

【化 4】

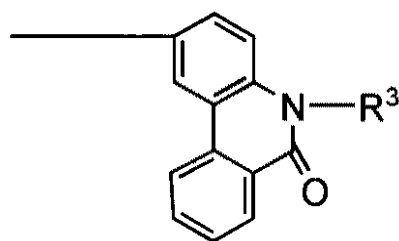


10

(式中、Xはn個の連結基を表し、nは2または3を表し、R³はアルキル基、アラルキル基、ハロアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

なお、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1分子中に含まれるn個の下記構造

【化 5】



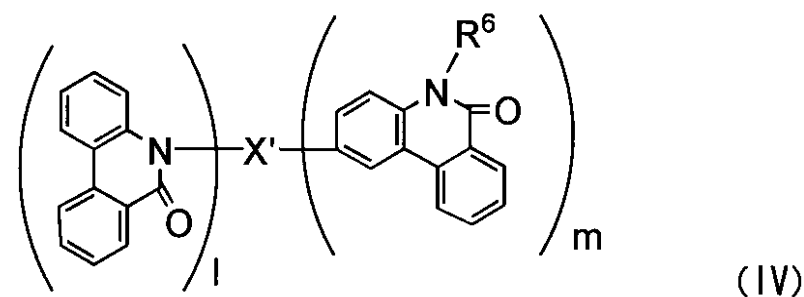
20

は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。)で表されることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項 4】

一般式 (I V)

【化 6】



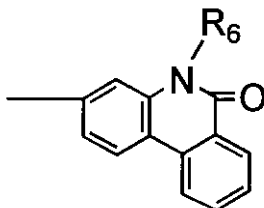
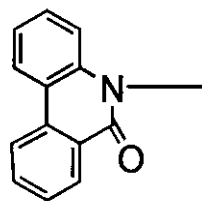
30

(式中、X'はn個の連結基を表し、フェナントリジノン骨格におけるいずれかのベンゼン環を形成する炭素原子または窒素原子と結合している。1およびmは各々1または2であり、1+m=n(但し、nは2または3である。)である。R⁶はアルキル基、アラルキル基、ハロアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

40

なお、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1分子中に複数個存在する下記構造

【化 7】



は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。)で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の化合物を含有することを特徴とする電荷輸送材料。

【請求項 6】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の化合物を含有することを特徴とする有機電界発光素子材料。

【請求項 7】

基板上に、陽極、発光層および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子において、請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の化合物を含有する層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

20

【請求項 8】

請求項 1 から 4 までのいずれかの請求項に記載の化合物を含有する層を、発光層として有することを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の化合物を含有する層を、発光層と陰極との間に有することを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の化合物を含有する層のイオン化ポテンシャルが、発光層のイオン化ポテンシャルより 0.1 eV 以上大きいことを特徴とする請求項 7 または請求項 9 に記載の有機電界発光素子。

30

【請求項 11】

前記発光層に、周期表 7 ないし 11 族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有すること特徴とする請求項 7 から請求項 10 までのいずれかの請求項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 12】

請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の化合物を含む層が正孔阻止層であり、該正孔阻止層と陰極との間に電子輸送層を有し、かつ正孔阻止層材料、電子輸送層材料および発光層材料の間に、以下の関係が成立することを特徴とする請求項 9 から請求項 11 までのいずれかの請求項に記載の有機電界発光素子。

(電子輸送層材料の還元電位) (正孔阻止層材料の還元電位) (発光層材料の還元電位)

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、薄膜型の電界発光 (EL) 素子としては、無機材料の III-V 族化合物半導体である ZnS、CaS、SrS 等に、発光中心である Mn や希土類元素 (Eu、Ce、Tb

50

、S m等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したE L素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50 ~ 1000 Hz)、
 - 2) 駆動電圧が高い(~ 200 V)、
 - 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
 - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】

近年、上記問題点を改良するため、有機薄膜を用いたE L素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入効率の向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体からなる発光層とを設けた有機電界発光素子の開発(非特許文献1)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたE L素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーブすること(非特許文献2)で、発光効率の向上や発光波長の変換等も行われており、実用特性に近づいている。

10

【0004】

上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料を用いた電

20

【0005】

素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。燐光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、最大で4倍の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されたが、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。

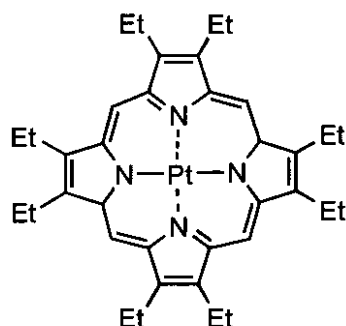
【0006】

最近、以下に示す白金錯体(T-1)を用いることで、高効率の赤色発光が可能なことが報告された(非特許文献3)。その後、以下に示すイリジウム錯体(T-2)を発光層にドーブすることで、さらに緑色発光で効率が大きく改善されている(非特許文献4)。

30

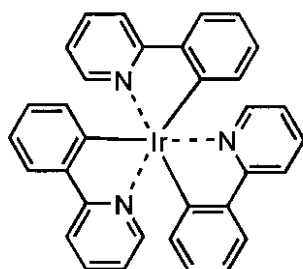
【0007】

【化8】



(T-1)

10



(T-2)

20

有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイの分野に応用する際の大きな課題の一つとして、駆動安定性の向上が挙げられる。特に低分子材料を積層させてなる有機電界発光素子において、燐光発光を利用した素子の寿命が蛍光発光を利用した素子と比較して短く問題となっている。燐光発光素子は高効率で発光するため、デバイスの低消費電力化が期待され、また照明用途としても有望であるが、その長寿命化は実用化において必須となっている。

【0008】

これまでに報告されている有機電界発光素子では、基本的には正孔輸送層と電子輸送層の組み合わせにより発光を得ている。陽極から注入された正孔は正孔輸送層を移動し、陰極から注入されて電子輸送層を移動してくる電子と、両層の界面近傍で再結合をし、正孔輸送層および/または電子輸送層を励起させて発光させるのが原理である。近年は正孔輸送層と電子輸送層の間に発光層を設けることにより、発光効率を向上させている素子が一般的である。

30

【0009】

さらに、発光層中での励起子生成を促進させ、発光の高効率化・発光色の高純度化を目的に、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を設けることが提案されている。特に、青色(蛍光)発光素子や燐光発光素子の場合には、発光層と陰極との間に用いる正孔阻止層の材料選択が非常に重要となる。

【0010】

正孔阻止層が無い場合、再結合領域が電子輸送層まで及び、発光効率が蛍光素子に比べて大幅に低下すること(特許文献1)や、電子輸送層に用いている材料の発光による、発光色の色純度が低下するといった問題が発生する。また、正孔阻止層を用いた場合でも、用いられる正孔阻止材料の種類によっては発光効率や駆動寿命に大きな影響を及ぼすことが知られている(非特許文献5)。このため、燐光発光素子においては、特に有効な正孔阻止層が必要とされている。

40

【0011】

正孔阻止層の材料としては、例えば、特許文献2には、トリス(5,7-ジクロル-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムの使用について記載されており、また特許文献3では、シラシクロペンタジエンの使用も提案されているが、いずれも駆動安定性は十分ではなかった。

50

【 0 0 1 2 】

この駆動劣化の要因としては、材料のガラス転移温度（ T_g ）が低いことに由来する熱劣化や、電子や正孔の注入により材料が還元・酸化されてしまう電気化学的要因などが考えられている。

【 0 0 1 3 】

さらに、有機電界発光素子の大きな課題の一つとして、駆動電圧の低下も挙げられる。駆動電圧が高いとそれを使用した機器の消費電力が高くなる。特に携帯電話やモバイルPCなどの携帯用途では、駆動電圧の高低は機器の使用可能時間の長短に直接影響する。また、駆動電圧の高い素子を駆動するためのドライバーICは一般に高価になる傾向があり、製品の低価格化を妨げる一因となっている。

10

【 0 0 1 4 】

【 特許文献 1 】

特開 2 0 0 2 - 8 8 6 0 号公報

【 特許文献 2 】

特開平 2 - 1 9 5 6 8 3 号公報

【 特許文献 3 】

特開平 9 - 8 7 6 1 6 号公報

【 非特許文献 1 】

Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年

【 非特許文献 2 】

J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年

20

【 非特許文献 3 】

Nature, 395巻, 151頁, 1998年

【 非特許文献 4 】

Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年

【 非特許文献 5 】

Appl. Phys. Lett., 81巻, 162頁, 2002年

【 0 0 1 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

上述の理由から、陰極から注入された電子を効率よく発光層に輸送すること、および発光層を通過する正孔を阻止することが必要であり、高発光効率かつ安定な素子を作製するための素子構造および材料に対して、更なる改良検討が望まれていた。

30

【 0 0 1 6 】

【 課題が解決するための手段 】

本発明者は上記実情に鑑み、駆動安定性に優れた有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、正孔阻止層に特定の化合物を用いることで、上記課題を解決することができるを見出し、本発明を完成するに至った。

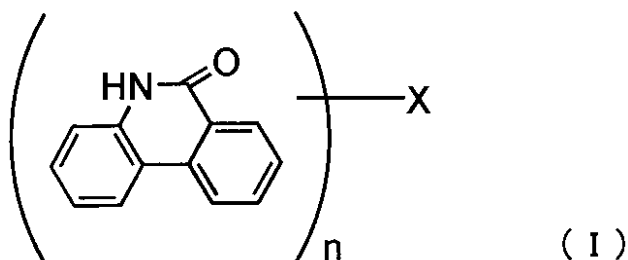
【 0 0 1 7 】

すなわち、本発明は、請求項 1 に記載するように、一般式 (I)

【 0 0 1 8 】

40

【 化 9 】



(式中、X は n 個の連結基を表し、フェナントリジノン骨格におけるいずれかのベンゼン

50

環を形成する炭素原子または窒素原子と結合している。また、 n は 2 または 3 を表す。

【0019】

なお、フェナントリジノン骨格における X と結合していない炭素原子および窒素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1 分子中に含まれる n 個のフェナントリジノン骨格単位は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。) で表されることを特徴とする化合物を提供するものである。

【0020】

正孔阻止層を構成する材料は、発光層中の発光に寄与する物質のイオン化ポテンシャル(後述するように、発光層がホスト材料とドーパントを含んでいる場合にはホスト材料のイオン化ポテンシャルをいう。)よりも 0.1 eV 以上大きなイオン化ポテンシャルを有することが好ましい。また、安定な薄膜形状を与え、高いガラス転移温度(T_g)を有し、電子を効率よく輸送できる化合物であることが必要である。さらに、電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

10

【0021】

上記一般式(I)で表されるフェナントリジノン骨格を有する化合物は、これらの要求特性をすべて満たすことができるため、目的とする発光色を高い純度で高効率に発光することが可能であり、更には駆動安定性にも優れた有機電界発光素子を実現することができる。

20

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、一般式(I)で表される化合物、電荷輸送材料、有機電界発光素子材料および有機電界発光素子について詳細に説明する。

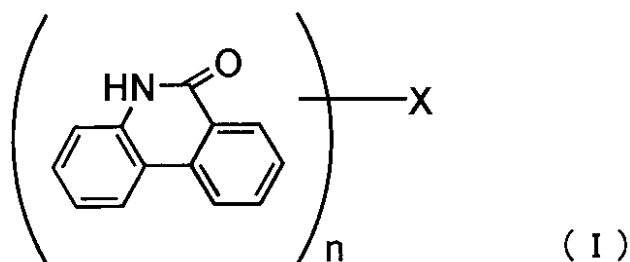
【0023】

[1] 一般式(I)で表される化合物

本発明の化合物は、一般式(I)

【0024】

【化10】



30

(式中、 X は n 価の連結基を表し、フェナントリジノン骨格におけるいずれかのベンゼン環を形成する炭素原子または窒素原子と結合している。また、 n は 2 または 3 を表す。

【0025】

なお、フェナントリジノン骨格における X と結合していない炭素原子および窒素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。また、1 分子中に含まれる n 個のフェナントリジノン骨格単位は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。) で表されることを特徴としている。

40

【0026】

このように、一般式(I)で表される化合物は、電子吸引性のフェナントリジノン骨格において、カルボニル基に隣接する窒素原子上の塩基性度を低くするように設計されているので、酸化電位が上昇し、化合物の耐酸化性を向上させることにより酸化電位を安定化することができる。また、1 分子中に 2 個または 3 個のフェナントリジノン骨格を含有するので、十分に高いガラス転移温度(T_g)を有することができる。さらに、通常 2000

50

以下程度の分子量をもつ化合物にフェナントリジノン骨格を複数個有することにより、広い光学的バンドギャップと、適度な電子輸送能を実現することができる

上記化合物において、2個または3個のフェナントリジノン骨格は連結基Xを介して結合しているが、連結基Xは、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子または窒素原子のうちいずれの原子と結合していてもよい。

【0027】

また、1分子中に含まれる複数個のフェナントリジノン骨格単位における連結基Xとの結合位置は、同一であっても異なってもよく、フェナントリジノン骨格の有する置換基もまた、同一であっても異なってもよい。

【0028】

一般式(I)において、1分子中に含まれるフェナントリジノン骨格単位の数nは2または3である。

【0029】

分子の平面性が高いため、高い電荷輸送能が得られると考えられる点、および原料の種類が豊富であるため合成上の自由度が高い点では、nは2であることが好ましい。

【0030】

一方、アモルファス性が高く、ガラス転移点(T_g)も高いため、後述するように有機電界発光素子に使用した場合に、駆動安定性の高い素子が得られる点では、nは3であることが好ましい。

【0031】

一般式(I)において、Xはn個の連結基を表す。連結基Xは、上記複数のフェナントリジノン骨格単位を結合するものであれば特に限定されるものではないが、芳香族炭化水素、芳香族複素環または脂肪族環式炭化水素由来のn個の基を含む構造を有していることが好ましい。

【0032】

これらの芳香族炭化水素、芳香族複素環および脂肪族環式炭化水素は、いずれも置換基を有していてもよい。このような置換基としては、一般式(I)において、フェナントリジノン骨格が有しうるものとして後述する基等が挙げられる。

【0033】

該芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の6員環の単環または2~4縮合環が挙げられる。

【0034】

該芳香族複素環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピリジン環、ピリミジン環、キノリン環、トリアジン環、オキサジアゾール環等の5~6員環の単環または2~4縮合環が挙げられる。

【0035】

また、該脂肪族環式炭化水素としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロヘキサン環、シクロペンタン環、シクロデカン環等の炭素数3~10の環が挙げられる。

【0036】

連結基Xは、上述した環由来のn個の基そのものであっても、これらを複数組み合わせる基であっても、あるいは上述のn個の基に上記以外の2個または3個の基を組み合わせる基であってもよい。

【0037】

このような連結基Xの具体例としては、下記の基を挙げることができる。なお、連結基Xはこれらの基に限定されるものではない。また、下記の基は、置換可能な部位に、R³、R⁶またはフェナントリジノン骨格が有しうる任意の置換基として後述する各基を置換基として有していてもよく、また、これらの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0038】

さらに、構造式中の芳香族炭化水素、芳香族複素環または脂肪族環式炭化水素由来の基の

10

20

30

40

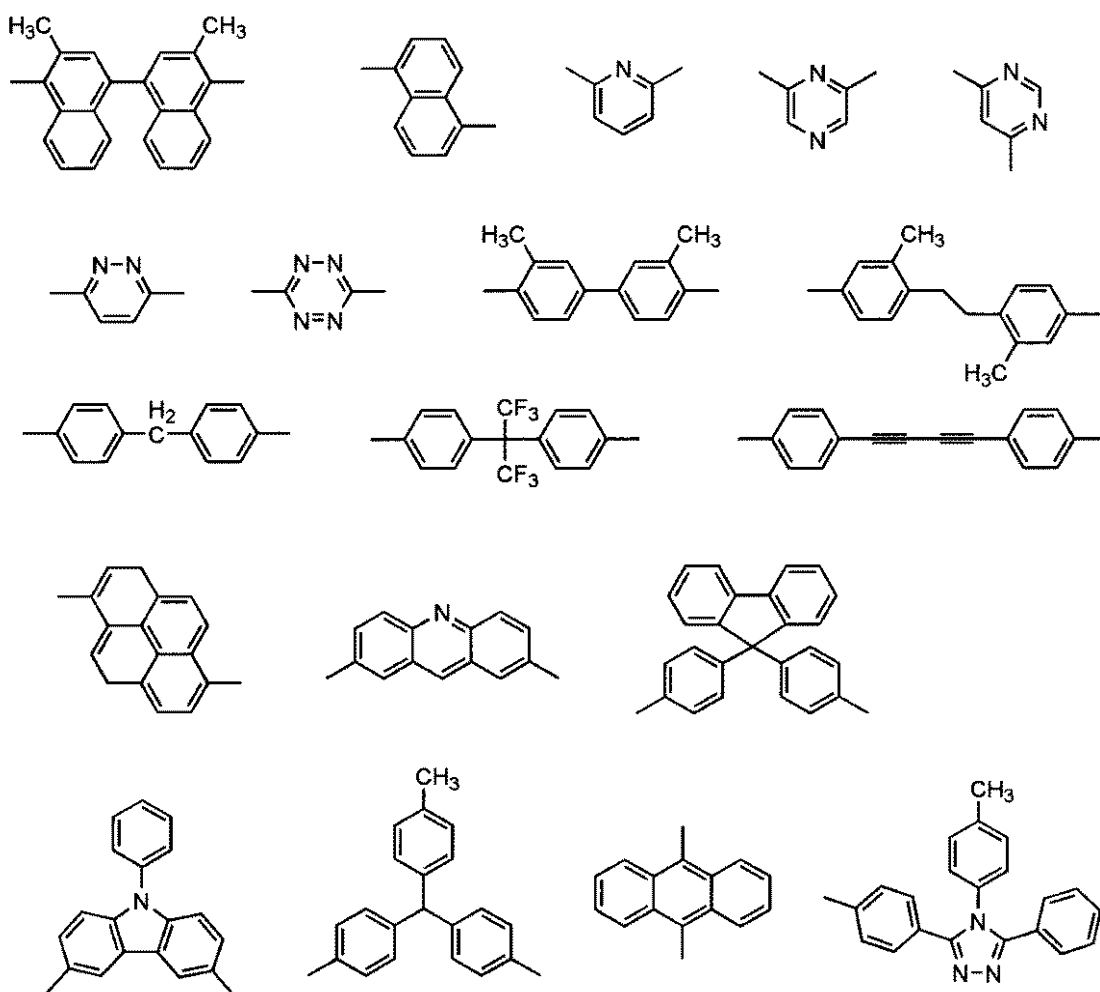
50

10

20

30

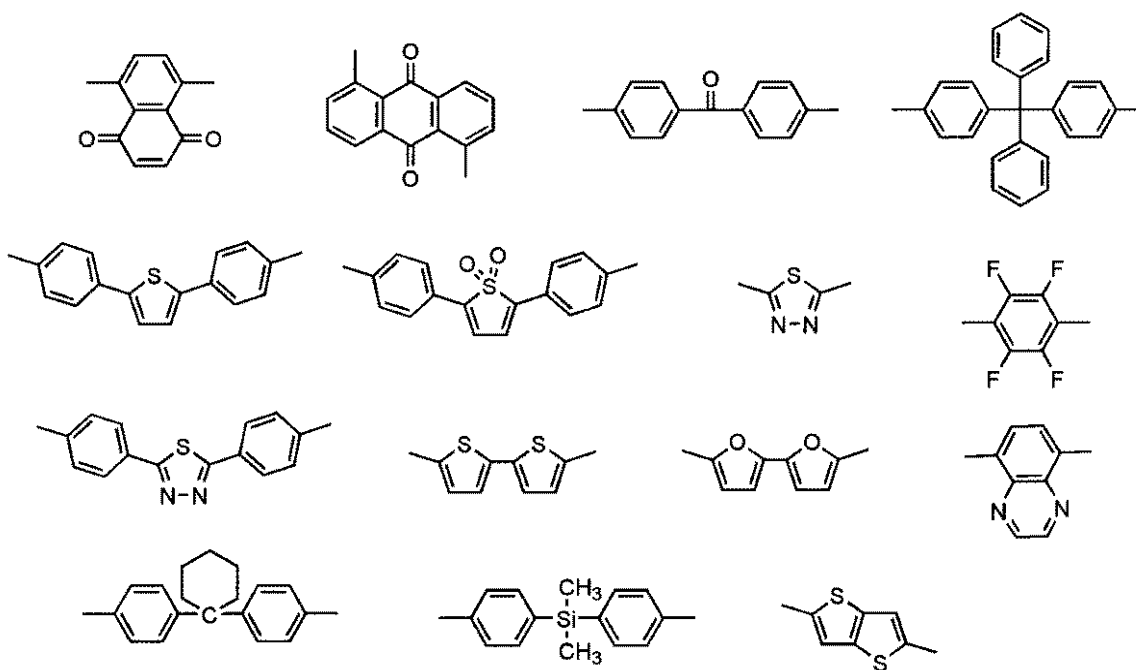
【化 1 2】



10

20

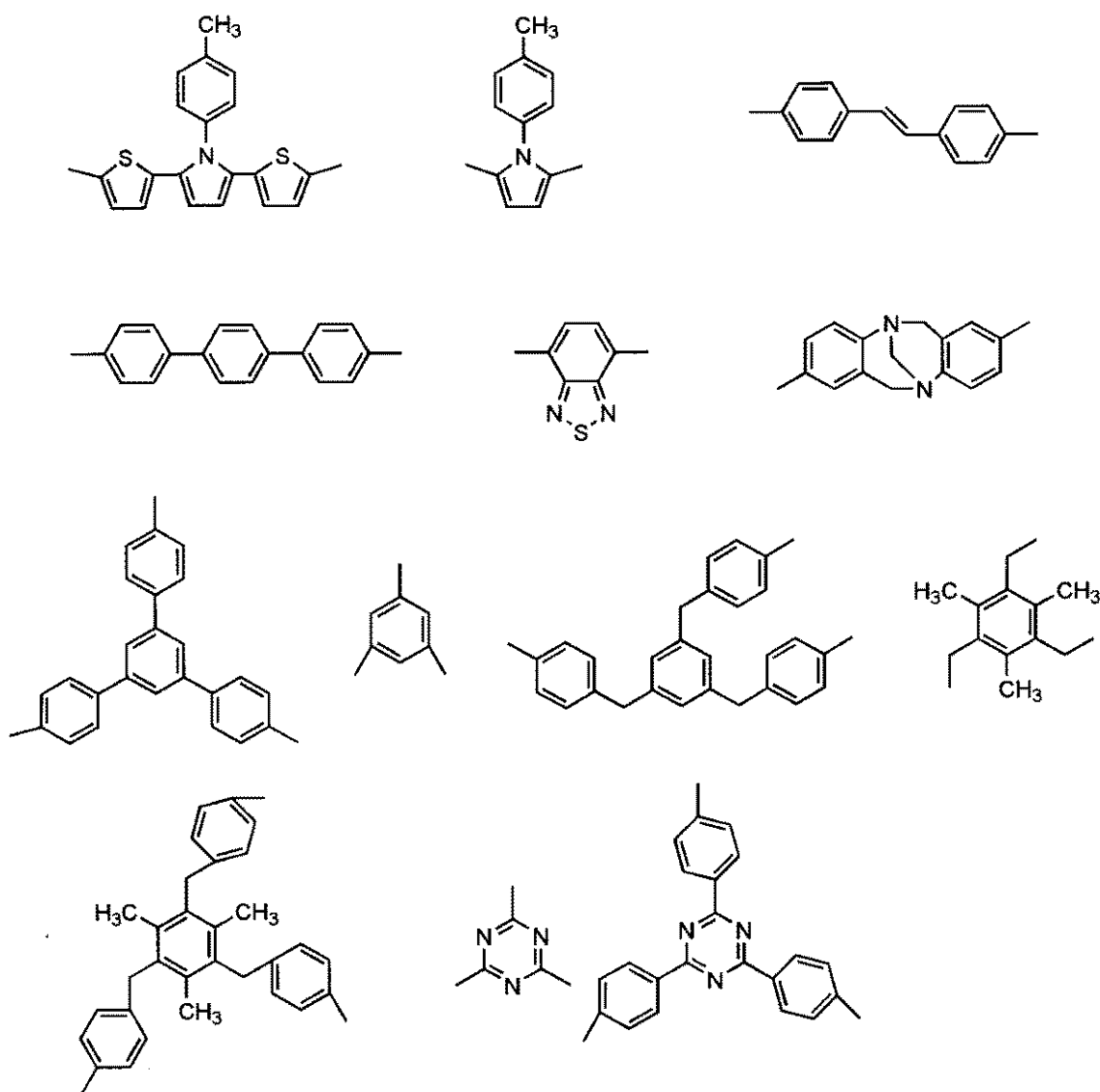
【化 1 3】



30

40

【化 1 4】



10

20

30

40

50

これらの連結基 X の中でも、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を含む基が好ましく、特にベンゼン環、ナフタレン環またはピナフチル環由来の基が好ましい。

【0040】

一般式 (I) において、フェナントリジノン骨格における X と結合していない炭素原子および窒素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよい。

【0041】

このような置換基としては、本発明の化合物の性能を損なわない限り特に限定されるものではないが、好ましくは、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基などの炭素数 1～6 のアルキル基；ベンジル基などのアラルキル基；ビニル基などの炭素数 2～6 のアルケニル基；シアノ基；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基などのハロアルキル基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基などの芳香族複素環基等が挙げられる。

【0042】

上記芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有する置換基としては、アルキル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、炭素数 1～6 程度のハロアルキル基、炭素数 7～30 程度のアラルキル基等が挙げられ、個々の基に関する具体例としては、一般式 (III) における R^3 、および式 (IV) における R^6 として後述するものと同様の基が挙げられる

。

【0043】

なお、一般式（Ⅰ）におけるこれらの任意の置換基は、各々隣接する置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。このように形成される環としては、例えば、ベンゼン環、シクロヘキサン環等の5～7員環を挙げることができる。

【0044】

一般式（Ⅰ）において、フェナントリジノン骨格におけるXと結合していない炭素原子が有する置換基として特に好ましいのは、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロアルキル基、ハロゲン原子である。

【0045】

また、一般式（Ⅰ）において、フェナントリジノン骨格におけるXと結合していない窒素原子が有する置換基として特に好ましいのは、無置換またはアルキル基もしくは芳香族炭化水素基で置換された芳香族炭化水素基、あるいはアルキル基であり、最も好ましいのは、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、メチル基またはエチル基等である。

10

【0046】

本発明においては、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物の中でも、一般式（Ⅱ）～（Ⅴ）で表される化合物であることが好ましい。以下、各化合物について説明する。

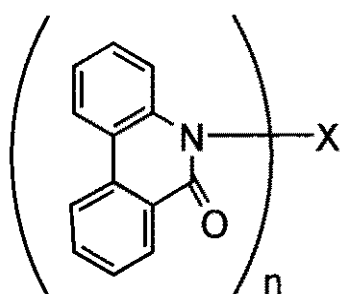
【0047】

（Ⅰ） 一般式（Ⅱ）

【0048】

20

【化15】



(II)

30

（式中、Xはn価の連結基を表し、nは2または3を表す。）

【0049】

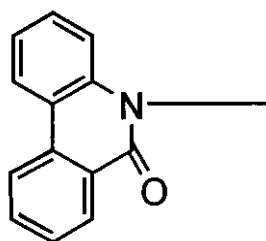
なお、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0050】

また、1分子中に含まれるn個の下記構造

【0051】

【化16】



40

は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。）で表される化合物。

【0052】

一般式（Ⅱ）で表される化合物は、連結基Xが、フェナントリジノン骨格における窒素原子と結合していることを特徴としている。このように複数のフェナントリジノン骨格単位が、フェナントリジノン骨格における窒素原子を介して結合していることにより、一般

50

式 (I I) で表される化合物は、対称性が高く、光学的光ギャップが広く、合成が比較的容易で化合物の設計上の自由度が高い。特に、一般式 (I) で表される化合物の中でも、一般式 (I I) で表される化合物は、平面性が比較的高く、電荷輸送能が高い分子構造が得られる点で好ましい。

【 0 0 5 3 】

一般式 (I I) における X 、 n は、一般式 (I) で述べたものと同じである。また、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子が任意に有する置換基も一般式 (I) で述べたものと同じである。これらの好ましい態様についても上述したとおりである。

【 0 0 5 4 】

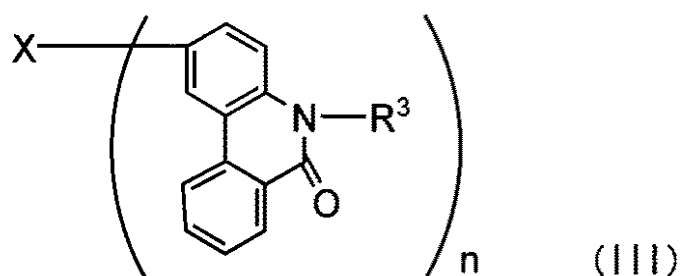
一般式 (I I) で表される化合物は、後述するように電荷輸送材料として使用する場合には、一般式 (I) で表される化合物の中でも、電荷輸送能が最も高いと考えられるため好ましい。特に、フェナントリジノン骨格が同一平面内に存在する、フェナントリジノン骨格と共役する、あるいはフェナントリジノン骨格が分子間で重なり合う (スタッキングする) ように、連結基 X としてベンゼン、ビフェニル、ピナフチル由来の n 価の基、あるいはアントラセン (好ましくはジフェニルアントラセン) 等の芳香族多環式炭化水素由来の n 価の基を有することが好ましい。なお、これらはいずれも置換されていてもよい。

【 0 0 5 5 】

(2) 一般式 (I I I)

【 0 0 5 6 】

【 化 1 7 】



10

20

30

(式中、 X は n 価の連結基を表し、 n は 2 または 3 を表し、 R^3 はアルキル基、アラルキル基、ハロアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

【 0 0 5 7 】

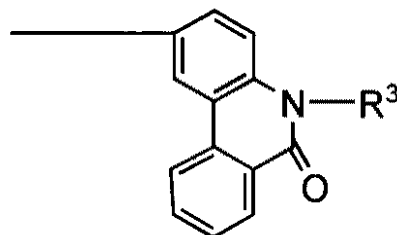
なお、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子は、いずれも任意の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 0 5 8 】

また、1 分子中に含まれる n 個の下記構造

【 0 0 5 9 】

【 化 1 8 】



40

は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。) で表される化合物。

【 0 0 6 0 】

一般式 (I I I) で表される化合物は、連結基 X が、フェナントリジノン骨格におけるベ

50

ンゼン環を形成する炭素原子の一つと結合しており、窒素原子上に置換基 R^3 を有することを特徴としている。このように複数のフェナントリジノン骨格単位が、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子を介して結合していることにより、上記一般式 (I I) と同様に、対称性が高く、光学的バンドギャップが広く、合成が比較的容易で化合物の設計上の自由度が高い。特に、一般式 (I) で表される化合物の中でも、一般式 (I I I) で表される化合物は、分子内に若干の非共役性を持たせて、分子の光学的バンドギャップの大きさを微調整することができる点で好ましい。

【0061】

一般式 (I I I) における X 、 n は、一般式 (I) で述べたものと同じである。また、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子が任意に有する置換基も一般式 (I) で述べたものと同じである。これらの好ましい態様についても上述したとおりである。

【0062】

一般式 (I I I) における R^3 としては、例えば、メチル基、エチル基などの炭素数 1 ~ 6 程度のアルキル基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基などの芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基などの芳香族複素環基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基などの炭素数 1 ~ 6 程度のハロアルキル基、ベンジル基などの炭素数 7 ~ 30 程度のアラルキル基等が挙げられる。

【0063】

上記芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有する置換基としては、フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基などの炭素数 1 ~ 6 程度のアルキル基；ビニル基などの炭素数 2 ~ 6 程度のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などの炭素数 2 ~ 6 程度のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基などの炭素数 1 ~ 6 程度のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；アセチル基などのアシル基；トリフルオロメチル基などのハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0064】

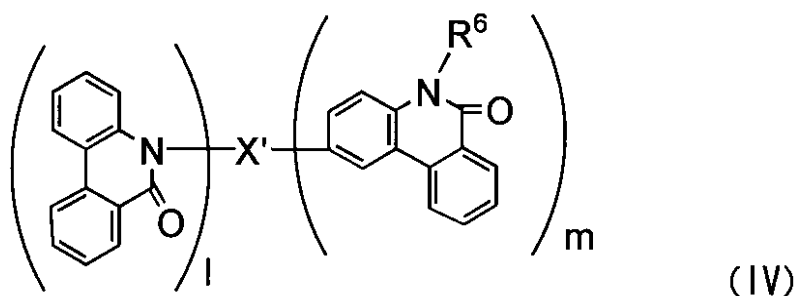
R^3 として特に好ましいのは、無置換またはアルキル基もしくは芳香族炭化水素基で置換された芳香族炭化水素基、あるいはアルキル基であり、最も好ましくはフェニル基、ピフェニル基、トリル基、メチル基またはエチル基等である。

【0065】

(3) 一般式 (I V)

【0066】

【化19】



(式中、 X' は n 価の連結基を表し、フェナントリジノン骨格におけるいずれかのベンゼン環を形成する炭素原子または窒素原子と結合している。1 および m は各々 1 または 2 であり、 $1 + m = n$ (但し、 n は 2 または 3 である) である。 R^6 はアルキル基、アラルキル基、ハロアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。

【0067】

なお、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子は、いずれも任意

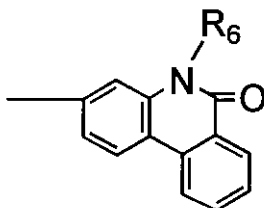
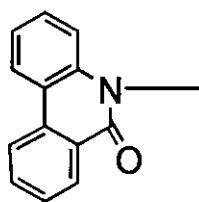
の基で置換されていてもよく、該置換基同士が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0068】

また、1分子中に複数個存在する下記構造

【0069】

【化20】



10

は、その置換基を含め、同一であっても異なってもよい。)で表される化合物。

【0070】

一般式(IV)で表される化合物は、連結基X'を介して、連結基X'との結合位置の異なる2種類のフェナントリジノン骨格単位が結合しており、そのうち一方のフェナントリジノン骨格における窒素原子が置換基R⁶を有していることを特徴としている。一般式(IV)で表される化合物は、このような構造を有することにより、一般式(I)で表される化合物の中で最もアモルファス性が高い点で好ましい。

【0071】

一般式(IV)におけるX'としては、一般式(I)における連結基Xと同じ基が例示できる。好ましい基についても、上記Xで述べたものと同じものを挙げることができる。

【0072】

また、フェナントリジノン骨格におけるベンゼン環を形成する炭素原子が任意に有する置換基も一般式(I)で述べたものと同じである。これらの好ましい態様についても上述したとおりである。

【0073】

一般式(IV)において、 $1 + m = n$ であり、 n は2または3であるから、 $1 + m = 2$ または3である。好ましくは $1 = 1$ であり、 $m = 1$ または2であり、より好ましくは $1 = m = 1$ である。合成プロセスの点から、上記の順に好ましい。

【0074】

一般式(IV)におけるR⁶としては、上記R³で例示した基と同様の基を挙げることができる。R⁶として特に好ましい基も上記R³と同様であり、R⁶として特に好ましいのは、無置換またはアルキル基もしくは芳香族炭化水素基で置換された芳香族炭化水素基、あるいはアルキル基であり、最も好ましくはフェニル基、ピフェニル基、トリル基、メチル基またはエチル基等である。

【0075】

以下に一般式(I)で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明の化合物はこれらに限定されるものではない。

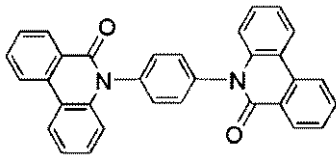
【0076】

【化21】

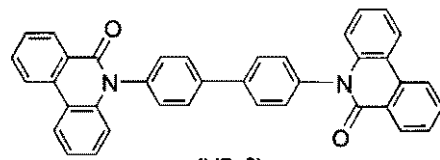
20

30

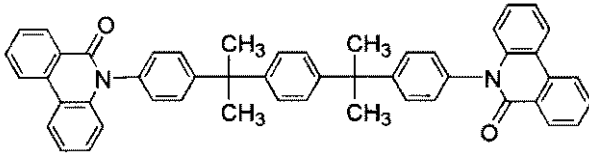
40



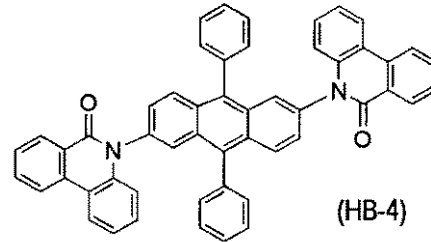
(HB-1)



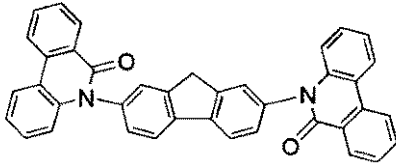
(HB-2)



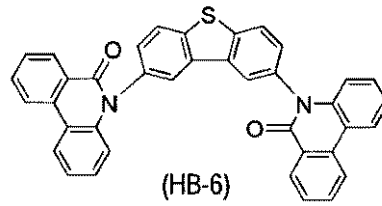
(HB-3)



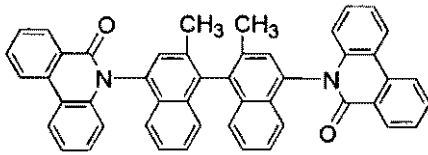
(HB-4)



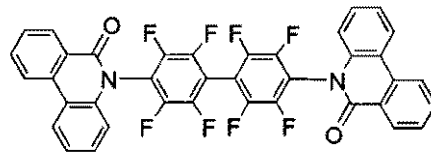
(HB-5)



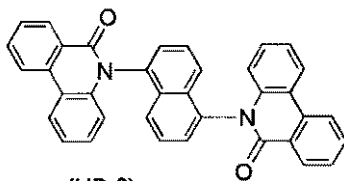
(HB-6)



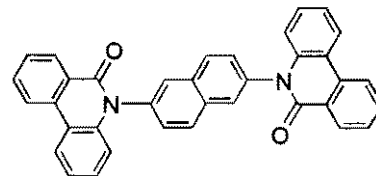
(HB-7)



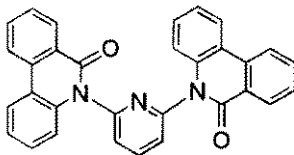
(HB-8)



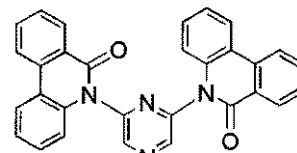
(HB-9)



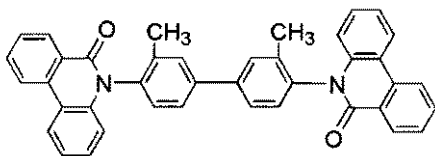
(HB-10)



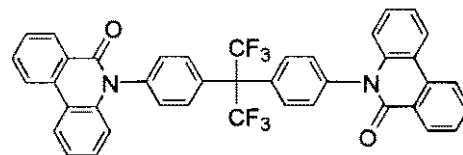
(HB-11)



(HB-12)



(HB-13)



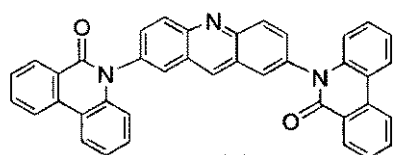
(HB-14)

10

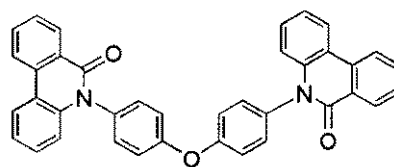
20

30

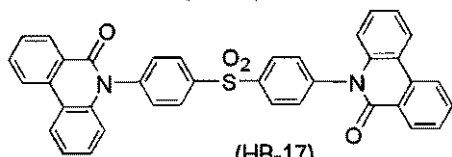
40



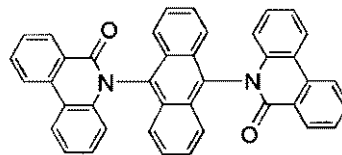
(HB-15)



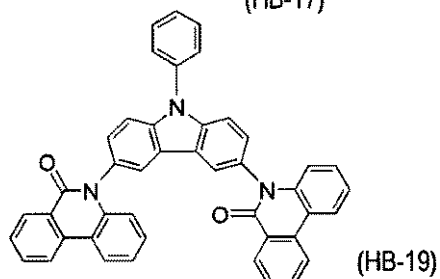
(HB-16)



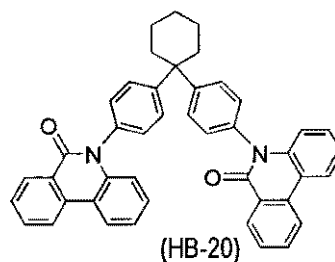
(HB-17)



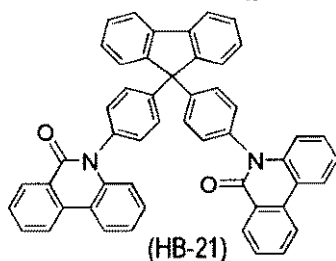
(HB-18)



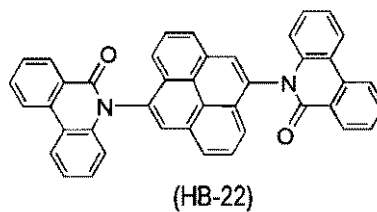
(HB-19)



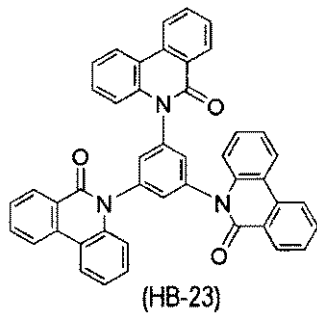
(HB-20)



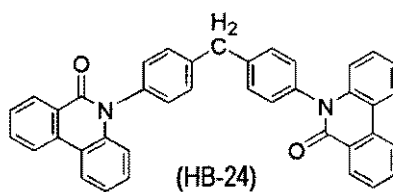
(HB-21)



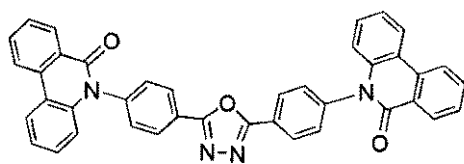
(HB-22)



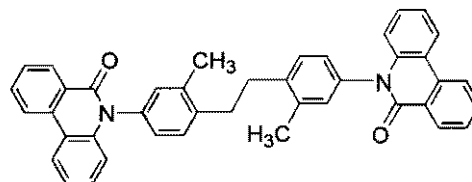
(HB-23)



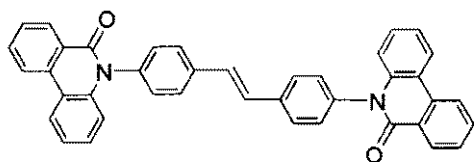
(HB-24)



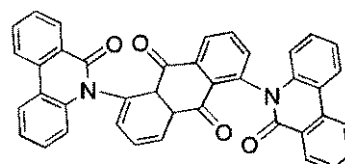
(HB-25)



(HB-26)



(HB-27)



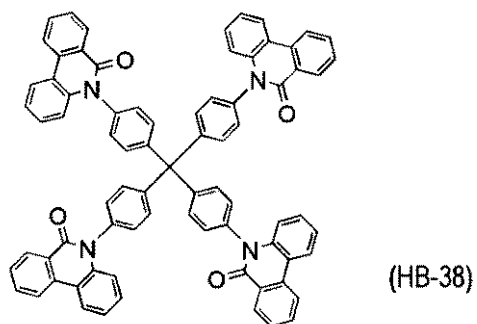
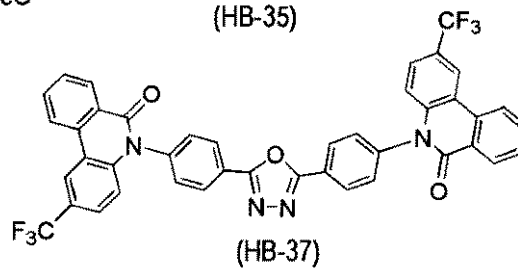
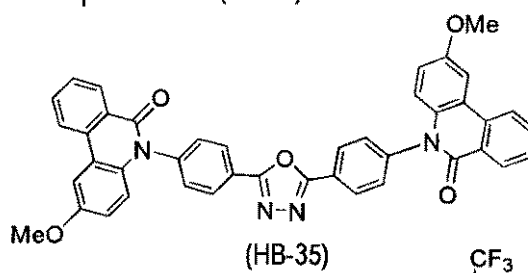
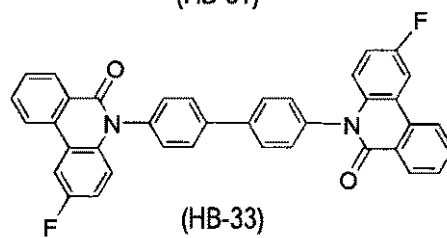
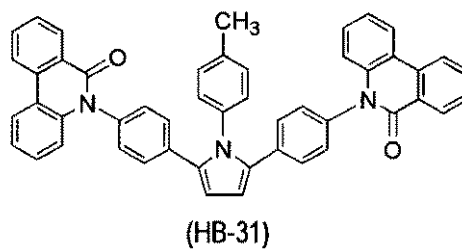
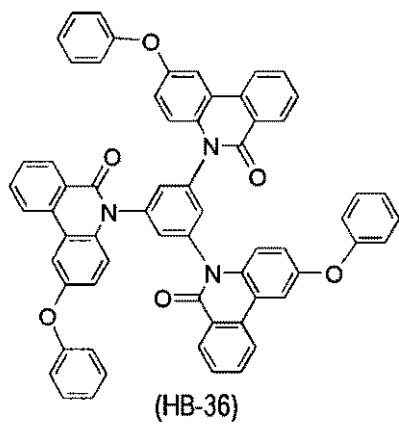
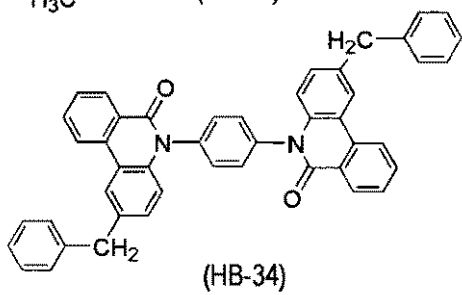
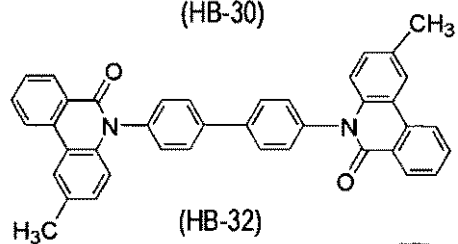
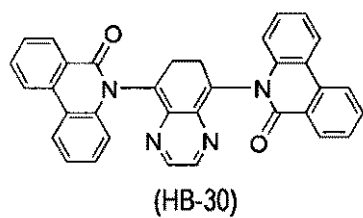
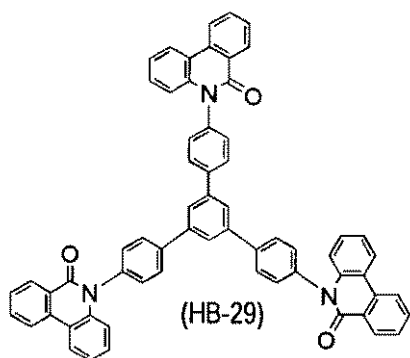
(HB-28)

10

20

30

40

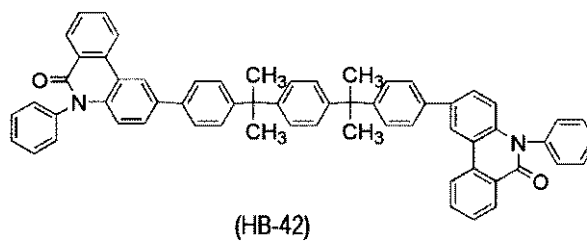
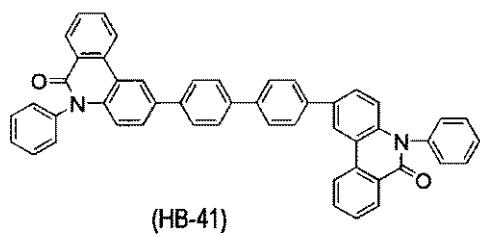
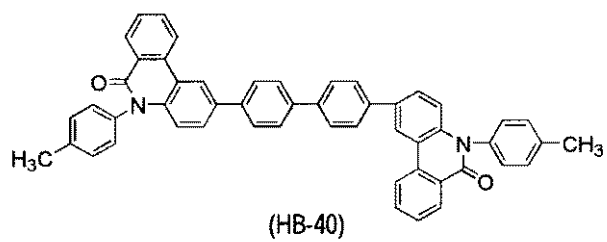
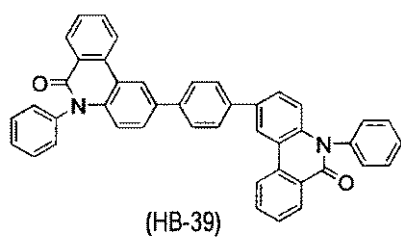


10

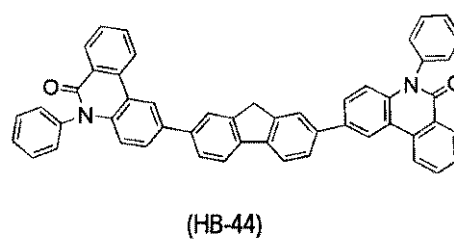
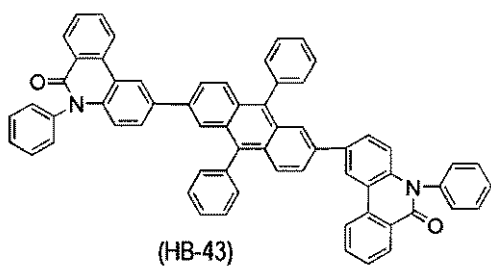
20

30

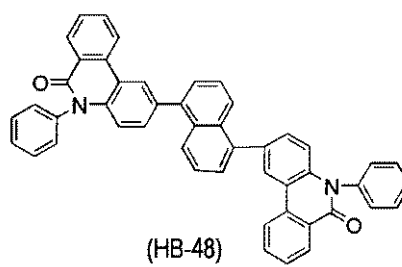
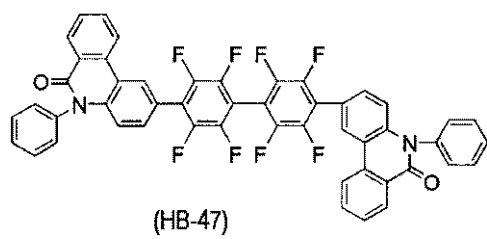
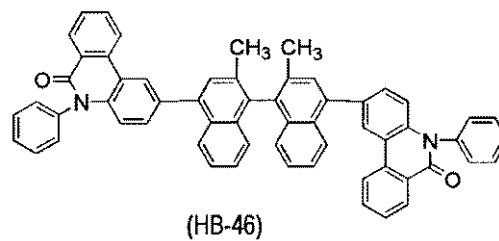
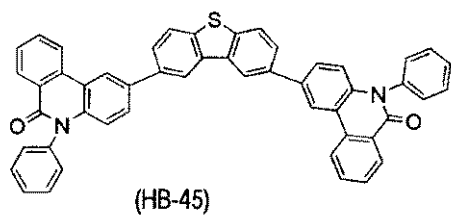
40



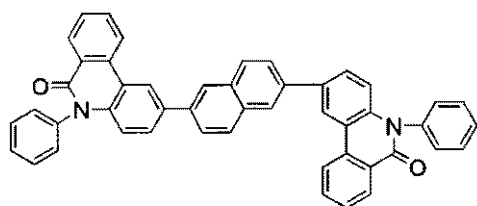
10



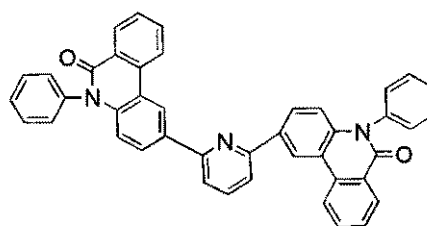
20



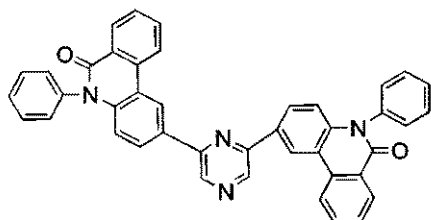
30



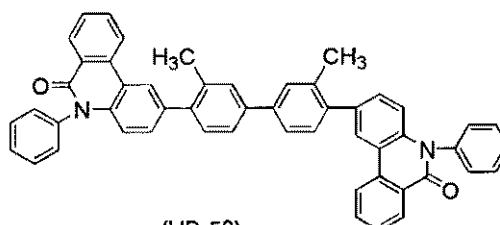
(HB-49)



(HB-50)

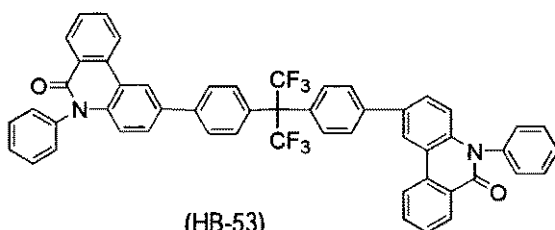


(HB-51)

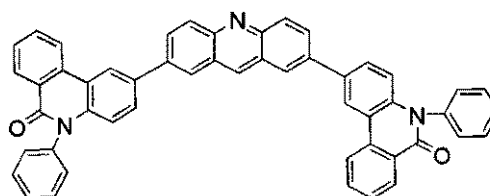


(HB-52)

10

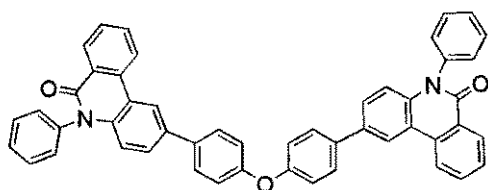


(HB-53)

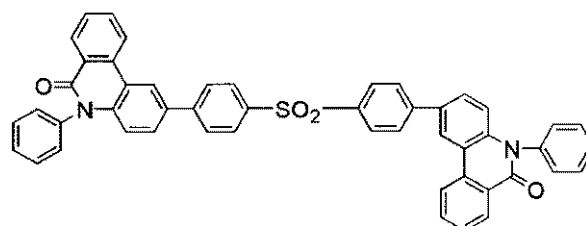


(HB-54)

20

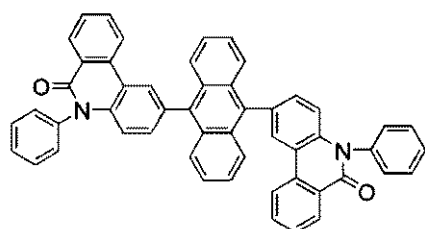


(HB-55)

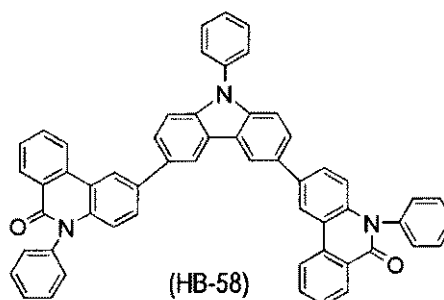


(HB-56)

30

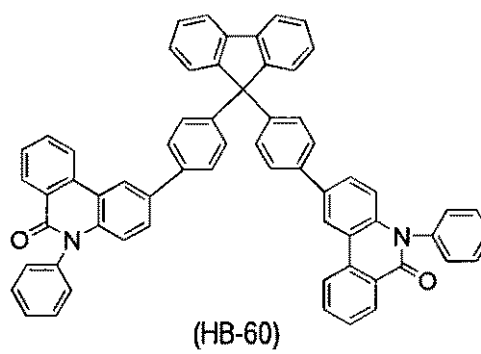
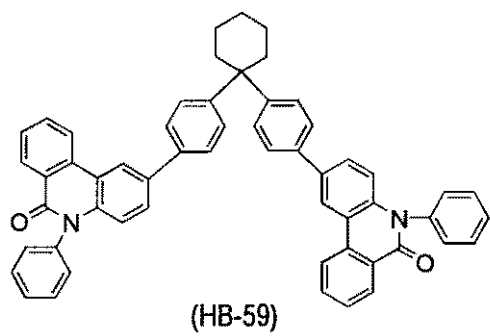


(HB-57)

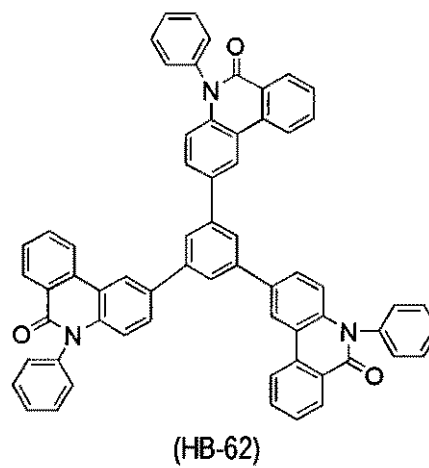
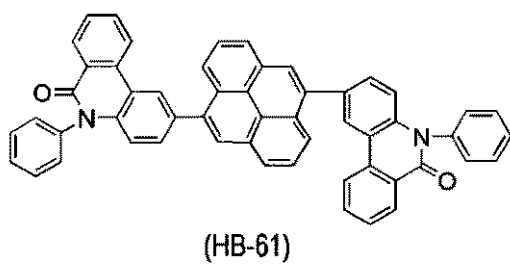


(HB-58)

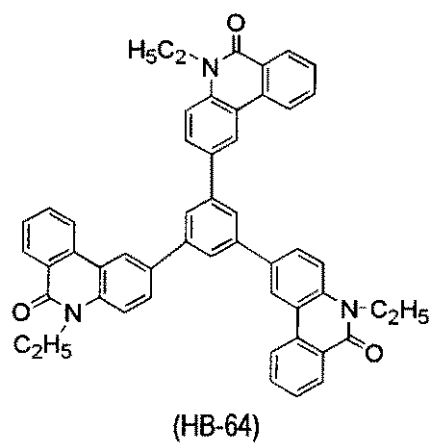
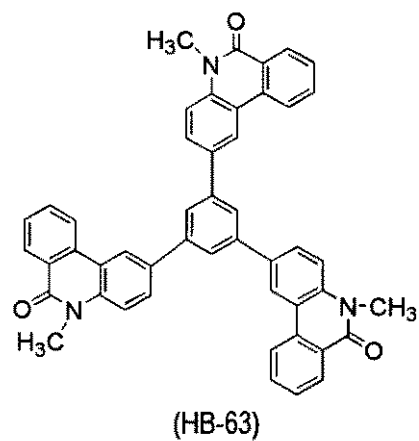
40



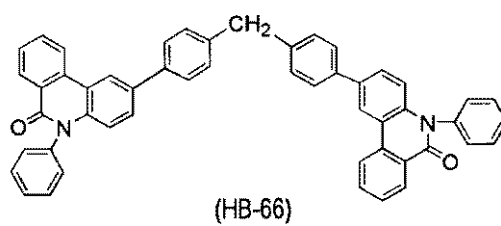
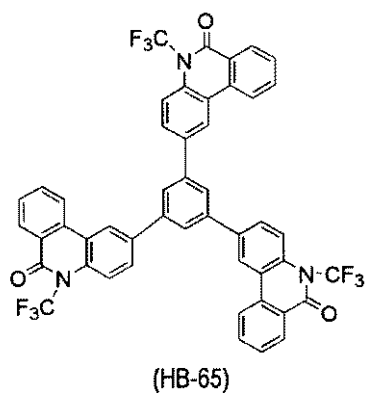
10



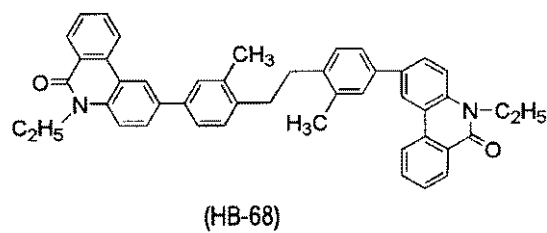
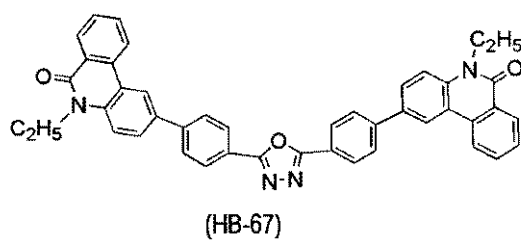
20



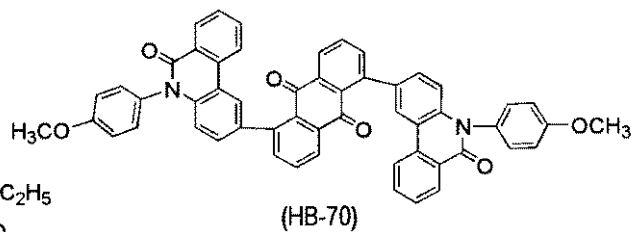
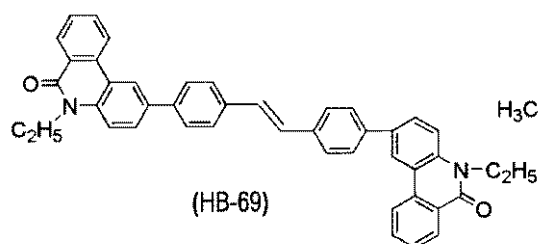
30



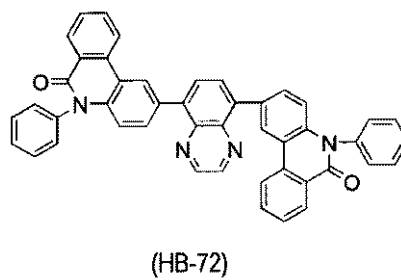
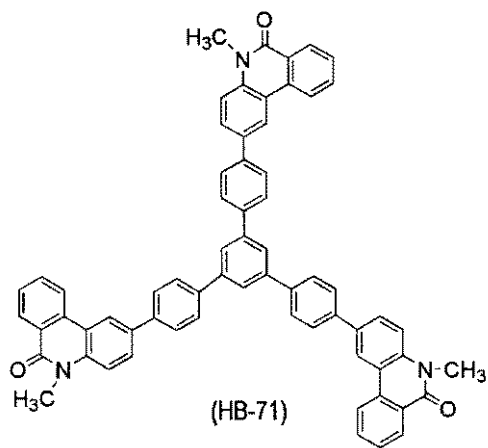
10



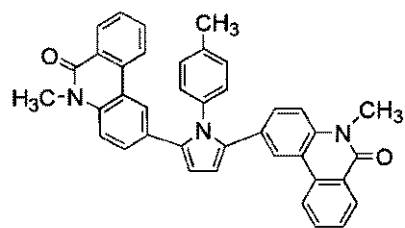
20



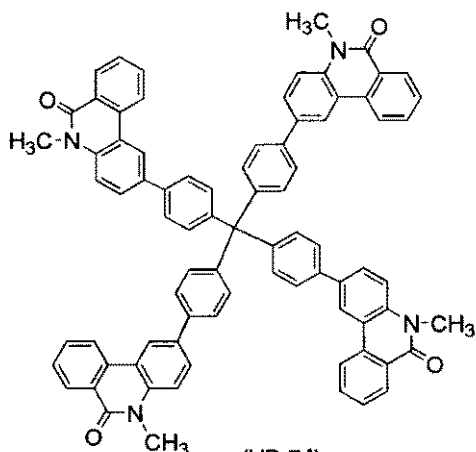
30



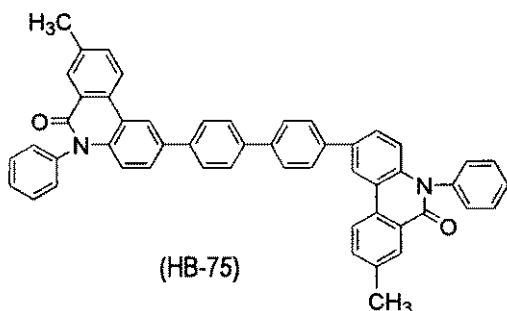
40



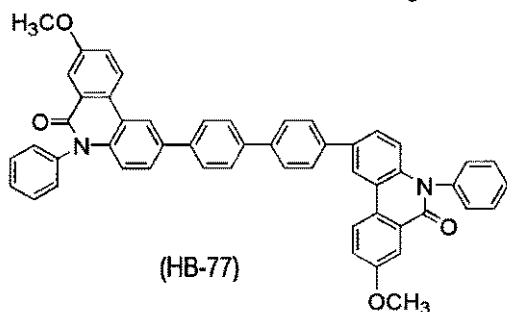
(HB-73)



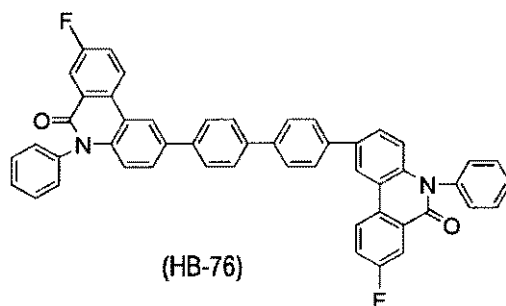
(HB-74)



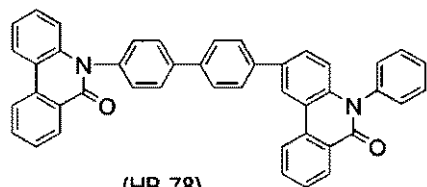
(HB-75)



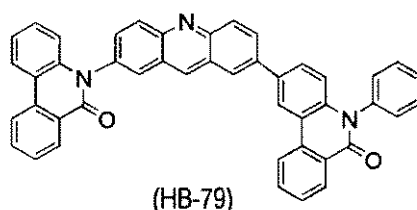
(HB-77)



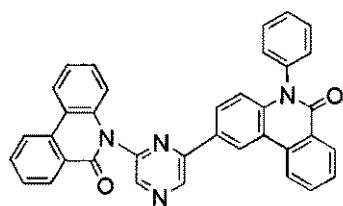
(HB-76)



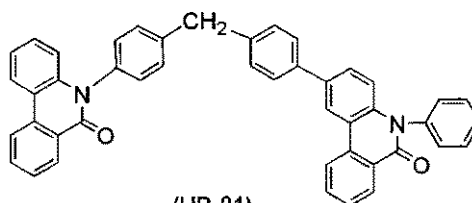
(HB-78)



(HB-79)



(HB-80)



(HB-81)

10

20

30

40

このような本発明の化合物は、公知の方法により製造することができる。例えば、ジヨード体とフェナントリジノンとをUllmann反応により合成する。次に、フェナントリジノン環の窒素のpara位にモノプロモ化を行った後、リチオ化、ホウ素化を行い、ホウ酸誘導体を合成する。こうして得られたジヨード体とホウ酸誘導体とをSuzuki-Miyaura反応によりカップリングを行う等、種々の方法により製造することができる。

【0077】

一般式(I)で表される化合物の分子量は、通常、下限が460程度、好ましくは550程度であり、上限は通常2000程度、好ましくは1100程度である。下限値を下回ると、Tgが低下するおそれがあり、上限を超えると蒸着による成膜が困難となる可能性がある。

50

【 0 0 7 8 】

本発明の一般式（Ⅰ）で表される化合物は、このように、通常 2 0 0 0 以下程度の分子量をもつ化合物の一分子中に、フェナントリジノン骨格を複数個含有させることにより、広い光学的バンドギャップと、適度な電子輸送能を実現するものである。

【 0 0 7 9 】

〔 2 〕電荷輸送材料

本発明の電荷輸送材料は、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物（一般式（ⅠⅠ）～（ⅠⅣ）で表される化合物を含む。以下、同様である。）を含有することを特徴としている。

【 0 0 8 0 】

一般式（Ⅰ）で表される化合物は、高い電荷輸送能を有することから、電荷輸送材料として電子写真感光体、有機電界発光素子、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等に好適に使用できる。特に電子輸送能に優れることから電子輸送材料として好適である。 10

【 0 0 8 1 】

〔 3 〕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、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物を含有することを特徴としている。

【 0 0 8 2 】

一般式（Ⅰ）で表される化合物を用いることにより、耐熱性に優れ、長期間安定に駆動（発光）する有機電界発光素子が得られることから、有機電界発光素子材料として好適である。 20

【 0 0 8 3 】

〔 4 〕有機電界発光素子

次に、本発明の有機電界発光素子について説明する。

【 0 0 8 4 】

本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極、発光層および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子において、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物を含有する層を有することを特徴としている。

【 0 0 8 5 】

該化合物は光学的バンドギャップが広く、また適度な電子輸送能を有するため、発光層と陰極との間に、該化合物を含有する層を有していることが好ましい。特に発光層の陰極側に接して設ける層（本明細書においては、これを「正孔阻止層」と称す。）に使用すると有効である。 30

【 0 0 8 6 】

なお、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物は、正孔阻止層以外の層に使用することもできる。例えば発光層と陰極との間に設けられる電子輸送性の層に使用することが好ましい。この場合、発光層には必ずしも接している必要はないが、前述した該化合物の特性を最も有効に活かすには、正孔阻止層の材料とすることが好ましい。また、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物は発光層に（特に後述するホスト材料として）使用することも可能である。

【 0 0 8 7 】

本発明の有機電界発光素子においては、同一の層内に 2 種以上の上記一般式（Ⅰ）で表される化合物が含有されていてもよい。また、2 以上の層に一般式（Ⅰ）で表される化合物が含有されている場合、これらの層に含有される該化合物は同一のものであっても異なるものであってもよい。 40

【 0 0 8 8 】

なお、本発明の有機電界発光素子において、陰極 - 発光層間に設けられた層のうち、正孔阻止層と陰極の間に設けられた層が 1 つの場合にはこれを「電子輸送層」と称し、2 つ以上の場合は陰極に接している層を「電子注入層」、それ以外の層を総称して「電子輸送層」と称す。以下に、添付図面を参照して、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物を正孔阻止層に含有する場合を例に、本発明の有機電界発光素子の実施形態を詳細に説明する。 50

【0089】

図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表す。

【0090】

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

10

【0091】

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

20

【0092】

陽極2は異なる材料からなる層を積層して形成された積層構造であってもよい。

【0093】

陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合厚みは、通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また通常1000nm以下、好ましくは500nm以下程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。

30

【0094】

図1に示す構成の素子において、陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、Tgとして85以上の値を有する材料が望ましい。

40

【0095】

このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumin., 72-74巻, 985頁, 1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chem. Commun., 2175頁, 1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェ

50

ニルアミノ) - 9, 9' - スピロピフルオレン等のスピロ化合物 (Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年) 等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、複数種混合して用いてもよい。

【0096】

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

【0097】

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

【0098】

塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上を、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、適当な溶剤に溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0099】

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

【0100】

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

【0101】

図1に示す素子において、正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて正孔阻止層6を移動する電子との再結合により励起されて強い発光を示す発光性化合物より形成される。

【0102】

発光層5に用いられる発光性化合物としては、安定な薄膜形状を有し、固体状態で高い発光 (蛍光または燐光) 量子収率を示し、正孔および/または電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。さらに電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0103】

このような条件を満たし、蛍光を発する発光層を形成する材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体 (特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体 (特開平6-322362号公報)、ビススチリルベンゼン誘導体 (特開平1-245087号公報、同2-222484号公報)、ビススチリルアリーレン誘導体 (特開平2-247278号公報)、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体 (特開平8-315983号公報)、シロール誘導体、等が挙げられる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔輸送層上に積層される。また、前述の正孔輸送層材料のうち、発光性を有する芳香族アミン系化合物も発光層材料として用いることができる。

【0104】

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリン

ノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）等が行われている。このドーピング手法は、発光層5にも適用でき、ドーピング材料としては、クマリン以外にも各種の蛍光色素が使用できる。青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光色素としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、DCM系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

【0105】

10

上記のドーピング蛍光色素以外にも、ホスト材料に応じて、レーザー研究, 8巻, 694頁, 803頁, 958頁(1980年); 同9巻, 85頁(1981年)、に列挙されている蛍光色素などが発光層用のドーピング材料として使用することができる。

【0106】

ホスト材料に対して上記蛍光色素がドーピングされる量は、 10^{-3} 重量%以上が好ましく、また10重量%以下が好ましい。0.1重量%以下では素子の発光効率向上に寄与できない場合があり、30重量%を越えると濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。

【0107】

一方、燐光発光を示す発光層は、通常、燐光性ドーパントとホスト材料を含んで形成される。燐光性ドーパントとしては、例えば周期表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体が挙げられ、該金属錯体のT1(最低励起三重項準位)より高いT1を有する電荷輸送性有機化合物をホスト材料として使用することが好ましい。

20

【0108】

周期表7ないし11族から選ばれる金属を含む燐光性有機金属錯体における、該金属として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、および金が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記一般式(V)または一般式(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0109】

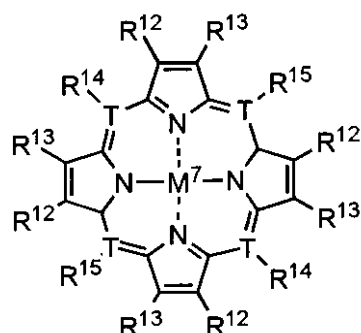
$M L_z - j L' - j$ (V)

30

(式中、Mは金属、zは該金属の価数を表す。LおよびL'は二座配位子を表す。jは0または1または2を表す。)

【0110】

【化29】



40

(式中、M⁷は金属、Tは炭素または窒素を表す。Tが窒素の場合はR¹⁴、R¹⁵は無く、Tが炭素の場合はR¹⁴、R¹⁵は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリーロキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

50

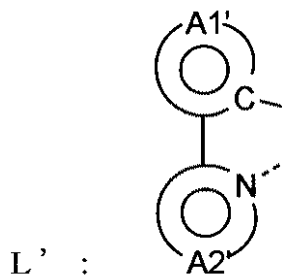
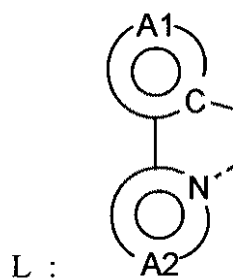
【 0 1 1 1 】

R^{12} 、 R^{13} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、互いに連結して環を形成してもよい。）

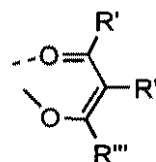
一般式 (V) 中の二座配位子 L および L' は各々以下の部分構造を有する配位子を示す。

【 0 1 1 2 】

【 化 3 0 】



または



10

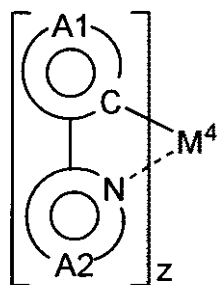
(環 A 1 および環 A 1' は各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、置換基を有していてもよい。環 A 2 および環 A 2' は含窒素芳香族複素環基を表し、置換基を有していてもよい。 R' 、 R'' および R''' は各々ハロゲン原子；アルキル基；アルケニル基；アルコキシカルボニル基；メトキシ基；アルコキシ基；アリールオキシ基；ジアルキルアミノ基；ジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アシル基；ハロアルキル基またはシアノ基を表す。)

20

一般式 (V) で表される化合物として、さらに好ましくは下記一般式 (Va)、(Vb)、(Vc) で表される化合物が挙げられる。

【 0 1 1 3 】

【 化 3 1 】



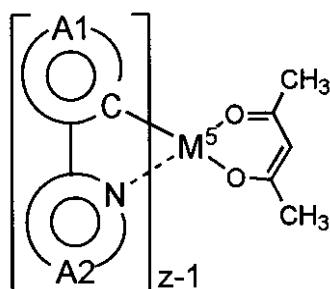
(Va)

30

(式中、 M^4 は金属、 z は該金属の価数を表す。環 A 1 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表し、環 A 2 は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

【 0 1 1 4 】

【 化 3 2 】



(Vb)

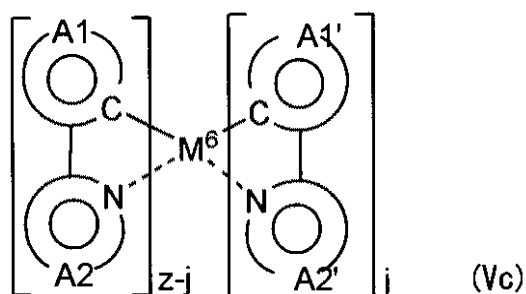
40

50

(式中、 M^5 は金属、 z は該金属の価数を表す。環 A 1 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、環 A 2 は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

【0115】

【化33】



10

(式中、 M^6 は金属、 z は該金属の価数を表し、 j は 0 または 1 または 2 を表す。環 A 1 および環 A 1' は各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、環 A 2 および環 A 2' は各々独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

一般式 (Va)、(Vb)、(Vc) で表される化合物の環 A 1 および環 A 1' として、好ましくは、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、フリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、またはカルバゾリル基が挙げられる。

20

【0116】

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

【0117】

一般式 (Va)、(Vb) および (Vc) で表される化合物が有していてもよい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；ビニル基等の炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 2 ~ 6 のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられ、これらは互いに連結して環を形成してもよい。

30

【0118】

なお、環 A 1 が有する置換基と環 A 2 が有する置換基が結合、または環 A 1' が有する置換基と環 A 2' が有する置換基が結合して、一つの縮合環を形成してもよく、このような縮合環としては 7, 8 - ベンゾキノリン基等が挙げられる。

【0119】

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

40

【0120】

式 (Va)、(Vb) における M^4 ないし M^5 として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられる。

【0121】

式 (VI) における M^7 として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられ、特に好ましくは、白金、パラジウム等の 2 価の金属が挙げられる。

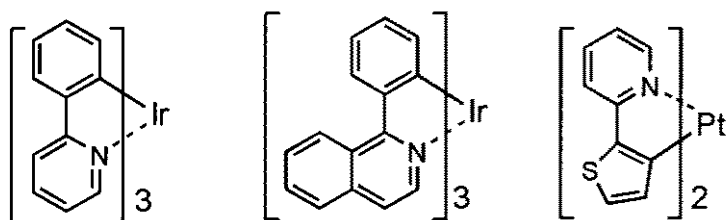
50

【 0 1 2 2 】

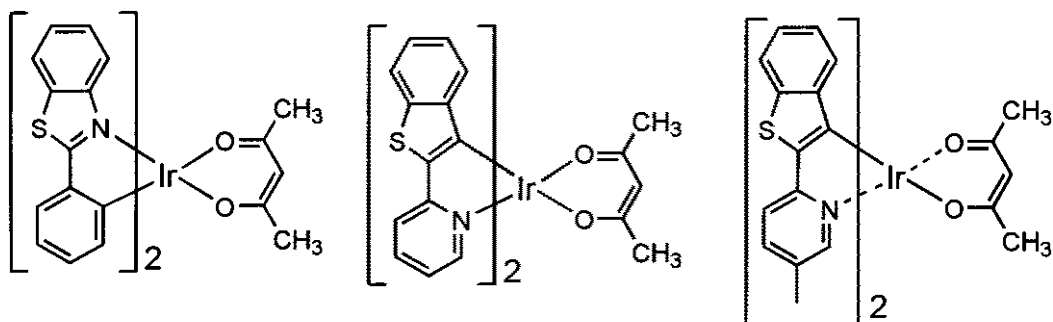
上記一般式 (V)、(V a)、(V b) および (V c) で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。

【 0 1 2 3 】

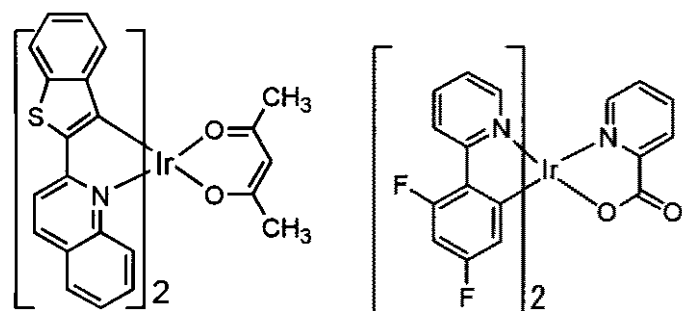
【 化 3 4 】



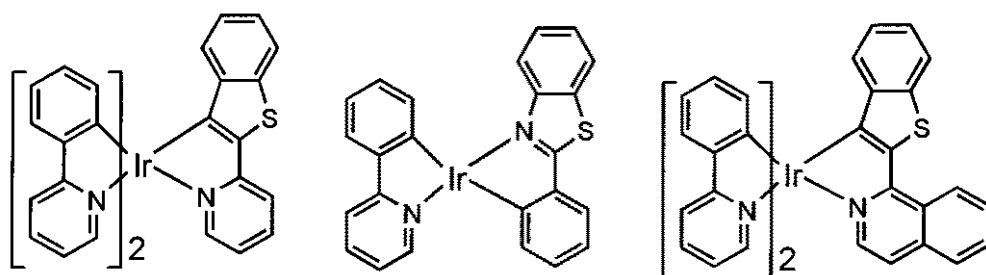
10



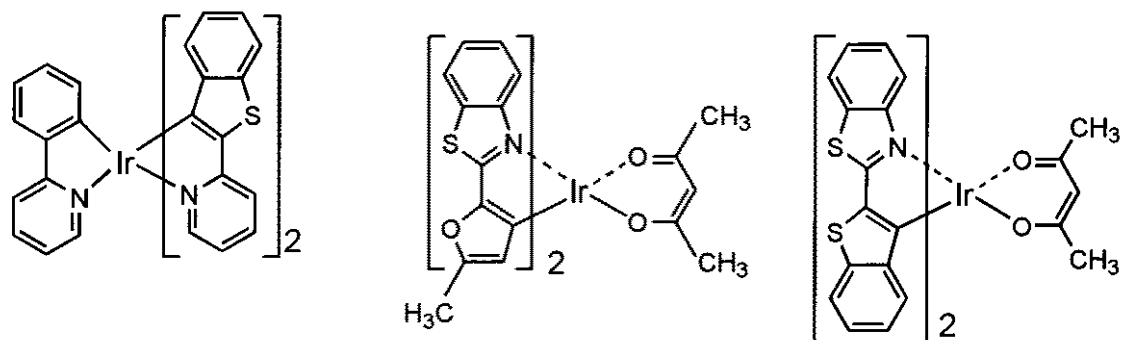
20



30

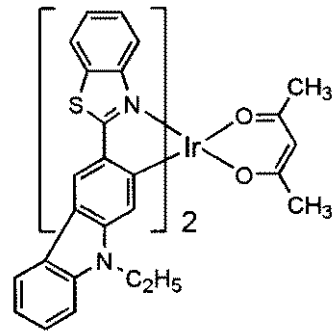
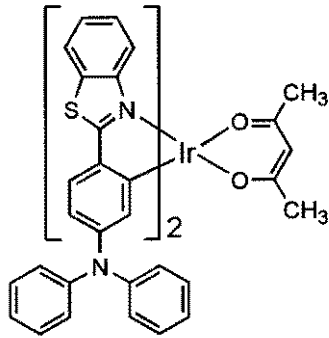
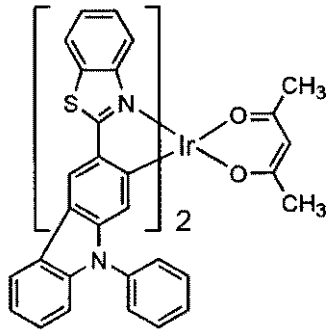


40

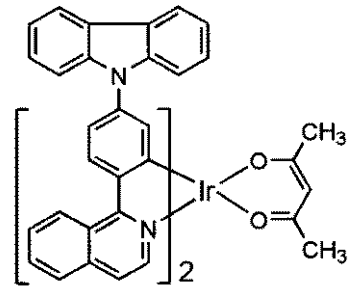
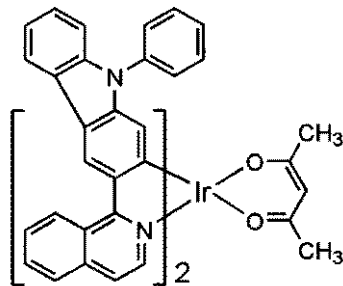
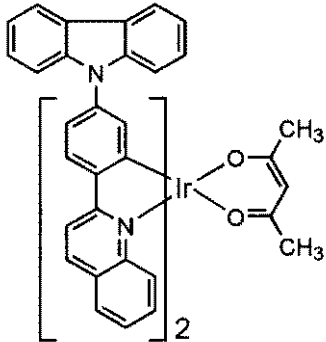


【 化 3 5 】

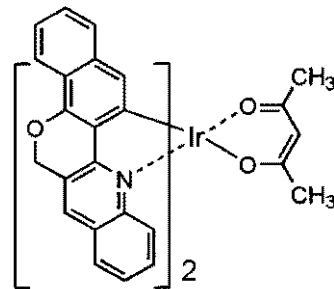
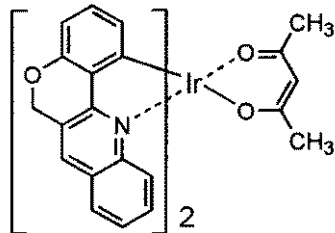
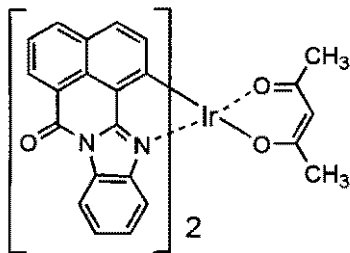
50



10



20

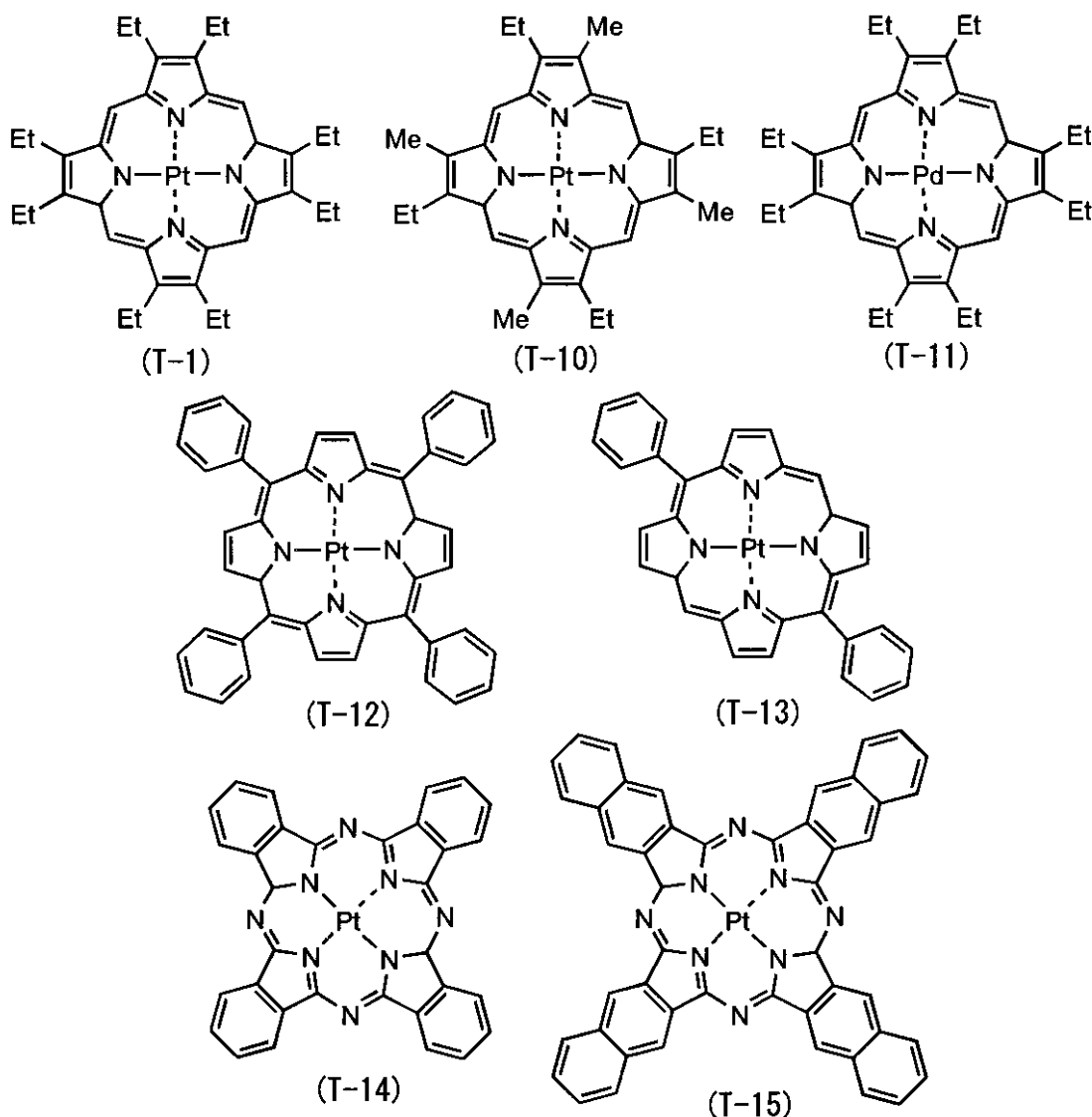


30

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

【 0 1 2 4 】

【 化 3 6 】



10

20

30

燐光発光を示す発光層に使用されるホスト材料としては、蛍光発光を示す発光層に使用されるホスト材料として前述した材料の他に、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールピフェニルなどのカルバゾール誘導体（WO 00/70655号公報）、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（USP 6,303,238号公報）、2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリル)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール]（Appl. Phys. Lett., 78巻, 1622頁, 2001年）、ポリビニルカルバゾール（特開2001-257076号公報）等が挙げられる。

【0125】

さらに本発明の有機電界発光素子における発光層は、ホスト材料および燐光性ドーパントと共に、前述の蛍光色素を含有していてもよい。

40

【0126】

発光層中にドーパントとして含有される有機金属錯体の量は、0.1重量%以上が好ましく、また30重量%以下が好ましい。0.1重量%以下では素子の発光効率向上に寄与できない場合があり、30重量%を越えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の理由で濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。

【0127】

燐光発光を示す発光層における燐光性ドーパントの量は、従来の蛍光（1重項）を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素（ドーパント）の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。また燐光性ドーパントと共に蛍光色素が発光層中に含有される場合、該蛍光色素の量は、0.05重量%以上が好ましく、0.05重量%以上がより好ましい

50

。また 10 重量 % 以下が好ましく、2 重量 % 以下がより好ましい。

【0128】

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

【0129】

発光層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができる。上述の蛍光色素および / または燐光色素 (燐光性ドーパント) を発光層のホスト材料にドーブする方法を以下に説明する。

【0130】

塗布の場合は、前記発光層ホスト材料と、ドーブ用色素、さらに必要により、電子のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピコート法などの方法により正孔輸送層 4 上に塗布し、乾燥して発光層 5 を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔 / 電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50 重量 % 以下が好ましい。

【0131】

真空蒸着法の場合には、前記ホスト材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、ドーブする色素を別のつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-6} Torr 程度にまで排気した後、各々のつぼを同時に加熱して蒸発させ、つぼと向かい合って置かれた基板上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のつぼを用いて蒸発させてもよい。

【0132】

上記各ドーパントが発光層中にドーブされる場合、発光層の膜厚方向において均一にドーブされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーブしたり、逆に、正孔阻止層界面近傍にドーブしてもよい。

【0133】

発光層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0134】

なお発光層 5 は、本発明の性能を損なわない範囲で上記以外の成分を含んでいてもよい。

【0135】

図 1 に示す素子において、正孔阻止層 6 は発光層 5 の上に、発光層 5 の陰極側の界面に接するように積層される。

【0136】

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

【0137】

本発明の素子において、この正孔阻止層は一般式 (I) で表される化合物を用いる。一般式 (I) で表される化合物は正孔阻止層中に、単独で用いてもよいし、複数種併用してもよい。さらに、本発明の化合物の性能を損なわない範囲で、公知の正孔阻止機能を有する化合物を併用してもよい。

【0138】

本発明において、一般式 (I) で表わされる化合物を含有する層のイオン化ポテンシャルは、発光層のイオン化ポテンシャルより 0.1 eV 以上大きいことが好ましいことから、本発明で用いられる正孔阻止層のイオン化ポテンシャルは発光層のイオン化ポテンシャル (発光層がホスト材料とドーパントを含んでいる場合にはホスト材料のイオン化ポテンシャル) より 0.1 eV 以上大きいことが好ましい。イオン化ポテンシャルは物質の H O M

10

20

30

40

50

O (最高被占分子軌道) レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義される。イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接定義されるか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合、例えば飽和甘コウ電極 (SCE) を基準電極として用いたとき、

$$\text{イオン化ポテンシャル} = \text{酸化電位 (vs. SCE)} + 4.3 \text{ eV}$$

で定義される。 ("Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, 1985年、98頁)。

【0139】

さらに、本発明で用いられる正孔阻止層の電子親和力 (EA) は、発光層の電子親和力 (発光層がホスト材料とドーパントを含んでいる場合にはホスト材料の電子親和力) と比較して同等以上であることが好ましい。電子親和力もイオン化ポテンシャルと同様に真空準位を基準として、真空準位にある電子が物質の LUMO (最低空分子軌道) レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。電子親和力は、上述のイオン化ポテンシャルから光学的バンドギャップを差し引いて求められるか、電気化学的な還元電位から下記の式で同様に求められる。

10

【0140】

$$\text{電子親和力} = \text{還元電位 (vs. SCE)} + 4.3 \text{ eV}$$

従って、本発明で用いられる正孔阻止層は、酸化電位と還元電位を用いて、

$$(\text{正孔阻止層材料の酸化電位}) - (\text{発光層材料の酸化電位}) \quad 0.1 \text{ V}$$

$$(\text{正孔阻止層材料の還元電位}) \quad (\text{発光層材料の還元電位})$$

20

と表現することもできる。

【0141】

さらに後述の電子輸送層を有する素子の場合には、正孔阻止層の電子親和力は電子輸送層の電子親和力と比較して同等以下であることが好ましい。

$$(\text{電子輸送層材料の還元電位}) \quad (\text{正孔阻止層材料の還元電位}) \quad (\text{発光層材料の還元電位})$$

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

【0142】

30

陰極 8 は、正孔阻止層 6 を介して発光層 5 に電子を注入する役割を果たす。陰極 8 として用いられる材料は、前記陽極 2 に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、アルミニウム - リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。さらに、陰極と発光層または電子輸送層の界面に LiF、MgF₂、Li₂O 等の極薄絶縁膜 (0.1 ~ 5 nm) を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である (Appl. Phys. Lett., 70 巻, 152 頁, 1997 年; 特開平 10 - 74586 号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44 巻, 1245 頁, 1997 年)。陰極 8 の

40

【0143】

素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、図 2 および図 3 に示すように、正孔阻止層 6 と陰極 8 の間に電子輸送層 7 が設けられていてもよい。電子輸送層 7 は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層 6 の方向に輸送することができる化合物より形成される。

【0144】

50

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

【0145】

10

また、上記一般式（I）で表される本発明の化合物を、この電子輸送層7に使用してもよい。その場合、本発明の化合物のみを使用して電子輸送層7を形成してもよいし、前述した各種公知の材料と併用してもよい。

【0146】

電子輸送層7に本発明の化合物を使用した場合、前述の正孔阻止層6にも本発明の化合物を使用してもよいし、また電子輸送層7のみに本発明の化合物を使用し、正孔阻止層6には、それ以外の、公知の正孔阻止材料を使用してもよい。

【0147】

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

20

【0148】

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

【0149】

正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に陽極バッファ層3を挿入することも行われている（図3参照）。陽極バッファ層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点およびガラス転移温度が高く、融点としては300

30

以上、ガラス転移温度としては100以上であることが好ましい。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0150】

この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物（特開昭63 - 295695号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年）、ポリチオフェン（Optical Materials, 9巻, 125頁, 1998年）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（Synth. Met., 91巻, 73頁, 1997年）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（J. Phys. D, 29巻, 2750頁, 1996年）が報告されている。

40

【0151】

また、正孔注入・輸送性の低分子有機化合物と電子受容性化合物を含有する層（特開平11 - 251067号公報、特開2000 - 159221号公報等に記載）や、芳香族アミノ基等を含有する非共役系高分子化合物に、必要に応じて電子受容性化合物をドーブしてなる層（特開平11 - 135262号公報、特開平11 - 283750号公報、特開2000 - 36390号公報、特開2000 - 150168号公報、特開平2001 - 223084号公報、およびWO97/33193号公報など）、またはポリチオフェン等の導電性ポリマーを含む層（特開平10 - 92584号公報）なども挙げられるが、これらに限定されるものではない。

50

【 0 1 5 2 】

上記陽極バッファ層材料としては、低分子・高分子いずれの化合物を用いることも可能である。

【 0 1 5 3 】

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

【 0 1 5 4 】

以上の様にして形成される陽極バッファ層 3 の膜厚は、低分子化合物を用いて形成される場合、下限は通常 3 nm、好ましくは 10 nm 程度であり、上限は通常 100 nm、好ましくは 50 nm 程度である。また高分子化合物を用いて形成される陽極バッファ層 3 の、膜厚の下限は通常 5 nm、好ましくは 10 nm 程度であり、上限は通常 1000 nm、好ましくは 500 nm 程度である。

10

【 0 1 5 5 】

本発明の有機電界発光素子は、図 1 とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極 8、正孔阻止層 6、発光層 5、正孔輸送層 4、陽極 2 の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い 2 枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図 2 または図 3 に示した前記各層構成とは逆の順に積層することも可能である。

【 0 1 5 6 】

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

20

【 0 1 5 7 】

本発明の有機電界発光素子によれば、正孔阻止層に特定の骨格を有する化合物を含有させることにより、色純度の良好で駆動安定性においても大きく改善された素子が得られる。特に、従来困難であった青色発光素子で安定性に優れた素子が得られることから、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

【 0 1 5 8 】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

30

【 0 1 5 9 】

【 実施例 】

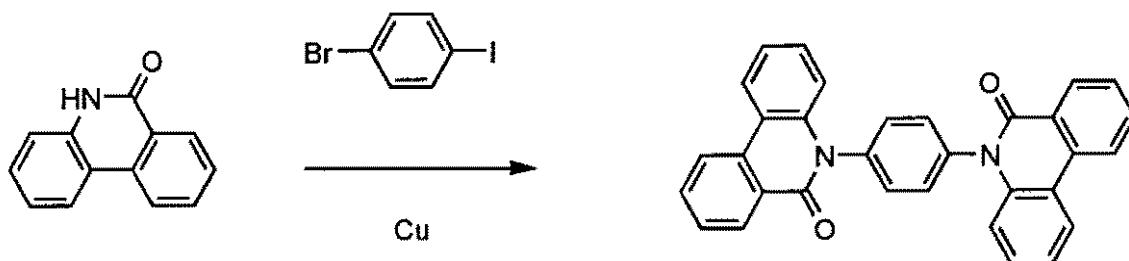
以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 1 6 0 】

(実施例 1)

【 0 1 6 1 】

【 化 3 7 】



40

フェナントリジノン 2.9 g、4 - ブロモヨードベンゼン 5.0 g、炭酸カリウム 3.7 g、銅 (ブロンズ) 1.1 g、テトラグライム 10 mL を、180 で 8 時間加熱、撈拌した。反応物にメタノールを入れ、撈拌後、ろ過し、得られた固体をクロロホルムに溶か

50

して、ろ過し、クロロホルム相を濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーで生成し、目的物を白色固体で 0.5 g 得た。さらに昇華精製を実施し、0.34 g を得た。

DEI - MS 464

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ($\delta = \text{ppm}$) 270 MHz)

8.62 (d, 2H)

8.39 (dd, 4H)

7.88 (dd, 2H)

7.71 - 7.63 (m, 6H)

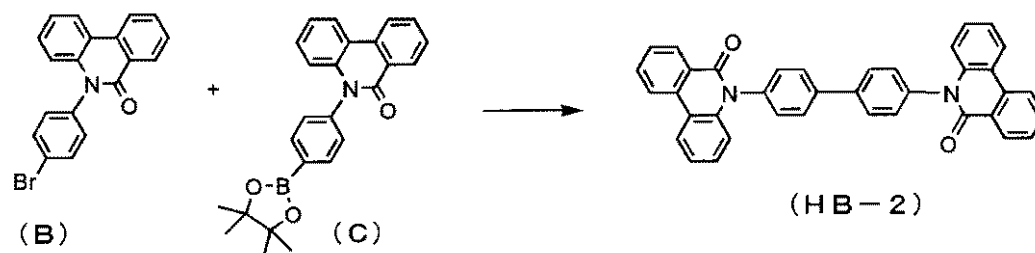
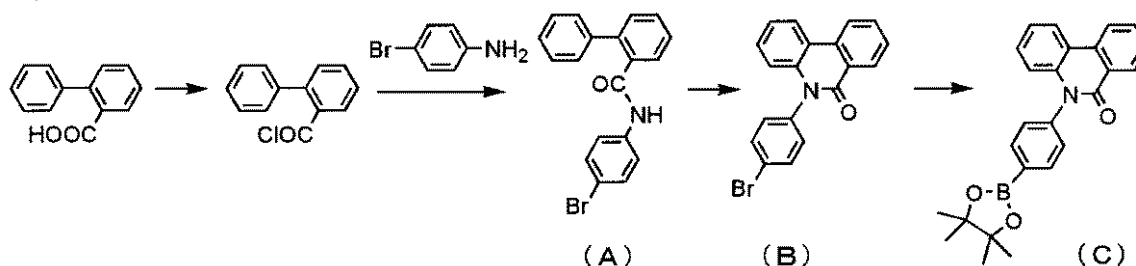
7.45 - 7.28 (m, 4H)

6.97 (d, 2H)

(実施例 2)

【0162】

【化38】



2-フェニルベンゾイックアシッド 8 g、1,2-ジクロロエタン 50 ml、ジメチルホルムアミド 0.4 ml を 70 °C まで昇温攪拌し、塩化チオニル 4.99 g を滴下、その後 70 °C で 3 時間攪拌後、放冷した。別の容器に 4-ブromoアニリン 6.6 g、炭酸ナトリウム 6.4 g、ジメチルアセトアミド 30 ml を入れ攪拌しているところに放冷した先のクロライド化合物を滴下し、室温で 5 ~ 6 時間攪拌した。反応物を水に注ぎ、白色結晶を得た。結晶を濾別した後、水、メタノール混合溶媒で懸洗し乾燥後、中間体 (A) を 12.8 g 得た。

【0163】

中間体 (A) 3.5 g を水 100 ml に懸濁攪拌し加熱還流した。その系の中にペルオキシ二硫化カリウム 2.7 g を水 100 ml に溶解した水溶液を滴下し、目的物を高速液体クロマトグラフィーで確認しながら、環化反応終了まで数回、同水溶液の滴下を繰り返した。得られた中間体 (B) は乾燥後 3.0 g であった。

【0164】

次に中間体 (B) 3 g、ピナコラートジボロン 2.4 g、酢酸カリウム 2.8 g、ジメチルスルホキシド 50 ml を窒素フロー下、80 °C まで昇温攪拌し、1,1-ビスジフェニルフォスフィノフェロセンジクロロパラジウム 0.21 g を添加した。反応 4 時間後、水 200 ml にあけ、結晶を得た。トルエンに溶解し、不溶物を除去し、濃縮後、メタノールにて懸洗し 1.3 g の中間体 (C) を得た。

【0165】

次に中間体 (B) 0.8 g、中間体 (C) 1.0 g、ジメチルホルムアミド 10 ml の系

10

20

30

40

50

内を十分に脱気し、80℃まで昇温攪拌した。ポリリン酸カリウム1.33gを添加、続いてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.1gを添加し、約90℃で3時間反応した。析出した固体を濾別し、水洗後、クロロホルムに溶解し、不溶物を除去した。その後メタノール等で精製し、目的物を0.7g得た。さらに昇華精製を実施し、0.35gを得た。

DEI-MS 540

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) ($\delta = \text{ppm}$) 270 MHz)

8.62 (d, 2H)

8.39 (dd, 4H)

7.94 (d, 4H)

7.85 (dd, 2H)

7.67 (dd, 2H)

7.49 (d, 4H)

7.33 - 7.43 (m, 4H)

6.87 (d, 2H)

(実施例3)

実施例1及び2で得られた化合物の酸化・還元電位を下記に示す条件で測定した。

参照電極：銀線(内部標準物質としてフェロセンを使用)

作用電極：グラッシーカーボン

対極：白金線

測定溶媒：0.1 mol/L 過塩素酸テトラ(ノルマルブチル)アンモニウム塩化メチレン溶液(アセトニトリル溶液)

掃引速度：100 mV/sec

試料濃度：1 mmol/L

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

【0166】

【表1】

(表-1)

	酸化電位 (V)	還元電位 (V)
発光材料(CBP)	1.27	-2.40
実施例1化合物	1.71	-2.16
実施例2化合物	1.65	-2.24

表-2に一般的に使用されている発光層のホスト材料について、その酸化・還元電位を示す。

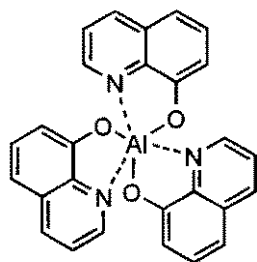
【0167】

【表2】

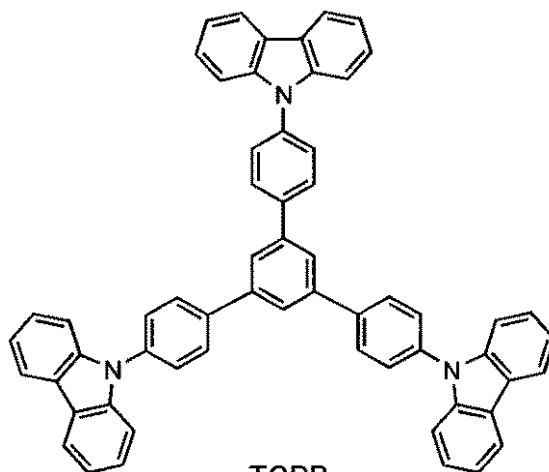
(表-2)

化合物名	酸化電位 (V)	還元電位 (V)	イオン化ポテンシャル (eV)
Alq3	1.14	-1.87	5.44
TCPB	1.03	<-2.9	5.33
PPD	0.73	<-2.1	5.03
NCB	0.96	-2.01	5.26

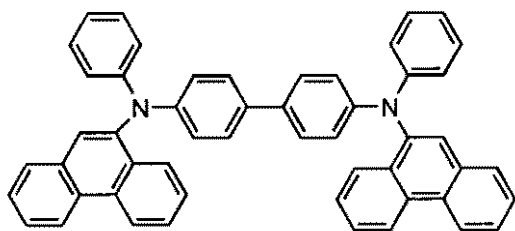
【化39】



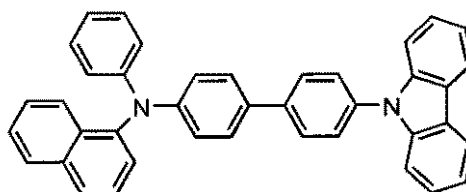
Alq3



TCPB



PPD



NCB

10

20

表 - 1 および表 - 2 記載の酸化・還元電位の値から、実施例 1 で得られた化合物に代表される本発明の化合物は、一般的な発光層ホスト材料より 0.1 V 以上高い酸化電位を有し (0.1 eV 以上高いイオン化ポテンシャルを有し)、かつ同等以上の還元電位を有するものが多いことがわかる。

【0168】

従って、この化合物を正孔阻止層の材料として用いることにより、陽極から注入され、発光層を通り抜けて移動してくる正孔が陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送する役割を十分に果たし、正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させることが可能であることがわかる。

30

【0169】

(実施例 4)

図 3 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0170】

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

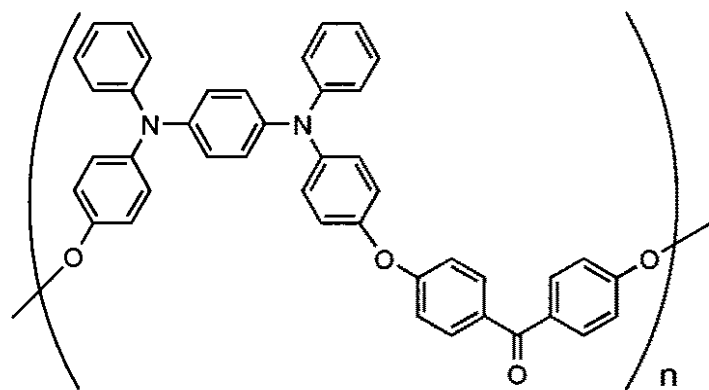
40

【0171】

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

【0172】

【化 40】



(PB-1)

10

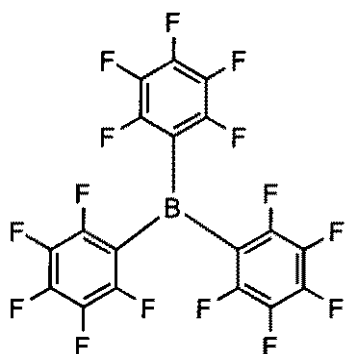
重量平均分子量 : 29400

数平均分子量 : 12600

を電子受容性化合物 (A-1)

【0173】

【化41】



(A-1)

20

と共に以下の条件でスピンコートした。

溶媒 安息香酸エチル

塗布液濃度 2 [wt %]

PB-1 : A-1 10 : 1 (体積比)

スピナ回転数 1500 [rpm]

スピナ回転時間 30 [秒]

乾燥条件 100 1時間

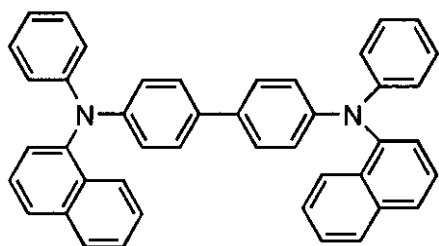
上記のスピンコートにより膜厚30nmの均一な薄膜が形成された。

【0174】

次に陽極バッファ層を成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 1.0×10^{-6} Torr (約 1.3×10^{-4} Pa) 以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックろつぼに入れた、下記に示すアリールアミン化合物 (H-1)

【0175】

【化42】



(H-1)

40

50

をるつぼの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、 $170 \sim 182$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度 1.0×10^{-6} Torr (約 1.3×10^{-4} Pa)、蒸着速度は 0.19 nm/秒で膜厚 60 nmの正孔輸送層4を得た。

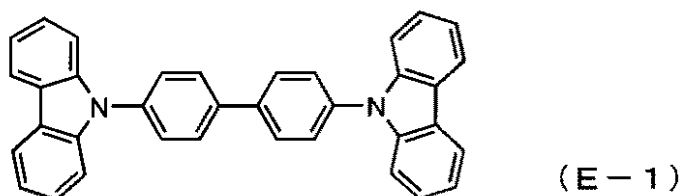
【0176】

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

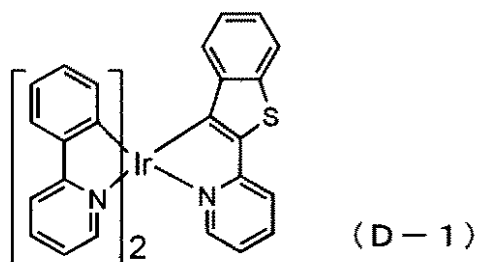
【0177】

【化43】

10



20



化合物(E-1)のるつぼ温度は $246 \sim 249$ 、蒸着速度は 0.12 nm/秒に、化合物(D-1)のるつぼ温度は $278 \sim 282$ にそれぞれ制御し、膜厚 30 nmで化合物(D-1)が5重量%含有された発光層5を正孔輸送層4の上に積層した。蒸着時の真空度は 1.1×10^{-6} Torr (約 1.5×10^{-4} Pa)であった。

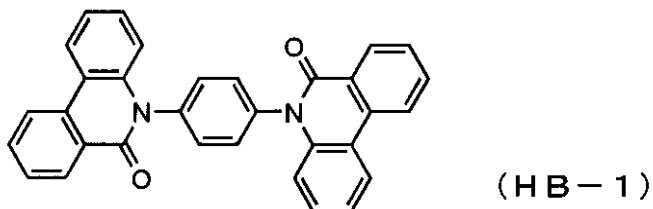
30

【0178】

さらに、正孔阻止層6として実施例1で合成された目的物(HB-1)

【0179】

【化44】



40

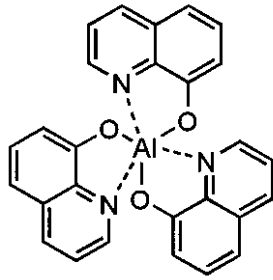
をるつぼ温度を $304 \sim 315$ として、蒸着速度 0.12 nm/秒で 10 nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は 0.8×10^{-6} Torr (約 1.1×10^{-4} Pa)であった。

【0180】

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

【0181】

【化45】



(ET-1)

を同様にして蒸着した。この時のアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は 270 ~ 276 の範囲で制御し、蒸着時の真空度は 0.8×10^{-6} Torr (約 1.1×10^{-4} Pa)、蒸着速度は 0.24 nm/秒で膜厚は 35 nm とした。

【0182】

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

【0183】

ここで、電子輸送層 6 までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が 3.3×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。陰極 8 として、先ず、フッ化リチウム (LiF) を、モリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.01 nm/秒、真空度 5.7×10^{-4} Pa で、0.5 nm の膜厚で電子輸送層 7 の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.47 nm/秒、真空度 1.2×10^{-3} Pa で膜厚 80 nm のアルミニウム層を形成して陰極 8 を完成させた。以上の 2 層型陰極 8 の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0184】

以上の様にして、2 mm × 2 mm のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表 - 3 に示す。表 - 3 において、最大発光輝度は電流密度 0.25 A/cm^2 での値、発光効率・輝度/電流・電圧は輝度 100 cd/m^2 での値を各々示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 600 nm であり、有機イリジウム錯体 (D-1) からのもと同定された。色度は CIE (x, y) = (0.63, 0.36) であった。

【0185】

【表 3】

(表-3)

	発光開始電圧 [V] @1 cd/m ²	最大発光輝度 [cd/m ²] @0.25 A/cm ²	発光効率 [lm/W] @100 cd/m ²	輝度/電流 [cd/A] @100 cd/m ²	電圧 [V] @100 cd/m ²
実施例 3	3.1	6100	4.2	6.9	5.2
比較例 1	4.0	5900	3.4	7.4	6.9
実施例 5	4.3	14910	3.5	8.5	7.7
比較例 2	4.9	13830	3.0	7.7	8.0

(比較例 1)

正孔阻止層の目的物 (HB-1) の代わりに下記に示す混合配位子錯体 (HBS) を用いた他は実施例 3 と同様に素子を作製した。この素子の発光特性を表 - 3 に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 600 nm であり、有機イリジウム錯体 (D-2) からのもと同定された。色度は CIE (x, y) = (0.62, 0.36) と色純度は実施例 3 と同等であるが、実施例 3 と比較して発光開始電圧、輝度 100 cd/m^2 時の電圧が高い。

10

20

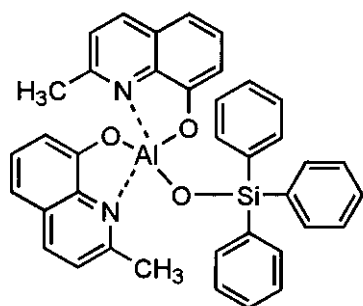
30

40

50

【 0 1 8 6 】

【 化 4 6 】



(HBS)

10

(実施例 5)

図 3 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【 0 1 8 7 】

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

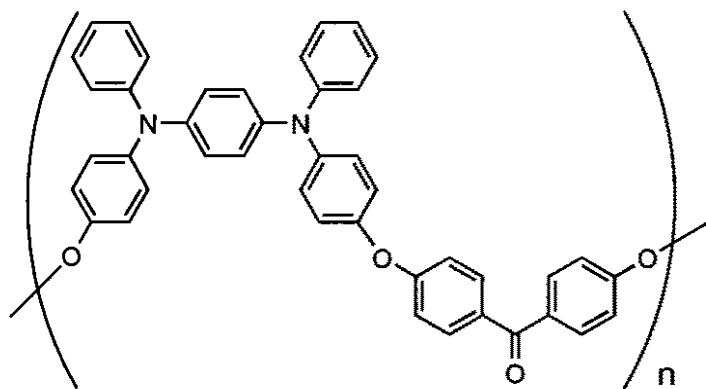
20

【 0 1 8 8 】

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

【 0 1 8 9 】

【 化 4 7 】



(PB-1)

30

重量平均分子量 : 29400

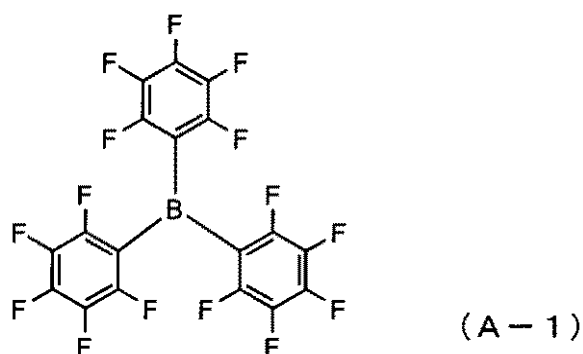
数平均分子量 : 12600

を電子受容性化合物 (A-1)

40

【 0 1 9 0 】

【 化 4 8 】



10

と共に以下の条件でスピンコートした。

溶媒	安息香酸エチル
塗布液濃度	2 [wt %]
PB-1 : A-1	10 : 1 (体積比)
スピナ回転数	1500 [rpm]
スピナ回転時間	30 [秒]
乾燥条件	100 1時間

上記のスピンコートにより膜厚30nmの均一な成膜が形成された。

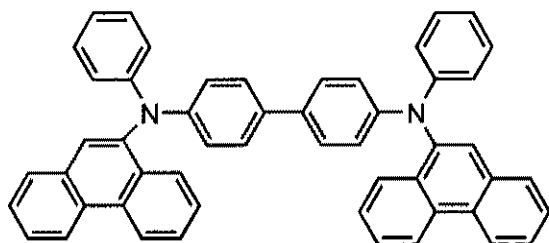
【0191】

次に陽極バッファ層を成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 1.0×10^{-6} Torr (約 1.3×10^{-4} Pa) 以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックるつぼに入れた、下記に示すアリールアミン化合物 (PPD)

20

【0192】

【化49】



PPD

30

をるつぼの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、316~321 の範囲で制御した。蒸着時の真空度 2.1×10^{-5} Pa、蒸着速度は0.15 nm/秒で膜厚60nmの正孔輸送層4を得た。

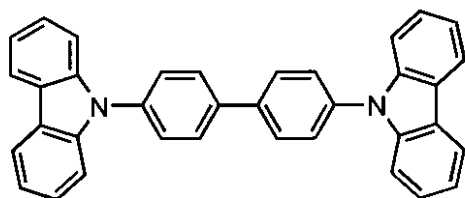
【0193】

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

40

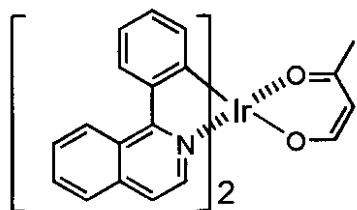
【0194】

【化50】



(E-1)

10



(D-2)

化合物 (E-1) のるつぼ温度は 211 ~ 212、蒸着速度は 0.1 nm / 秒に、化合物 (D-2) のるつぼ温度は 293 ~ 294 にそれぞれ制御し、膜厚 30 nm で化合物 (D-2) が 5 重量 % 含有された発光層 5 を正孔輸送層 4 の上に積層した。蒸着時の真空度は 3.0×10^{-5} Pa であった。

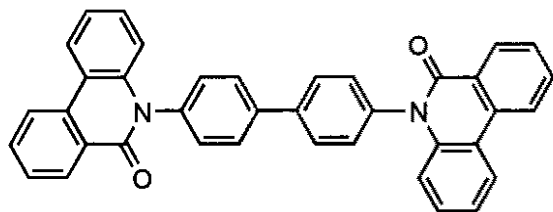
20

【0195】

さらに、正孔阻止層 6 として実施例 2 で合成された目的物 (HB-2)

【0196】

【化51】



(HB-2)

30

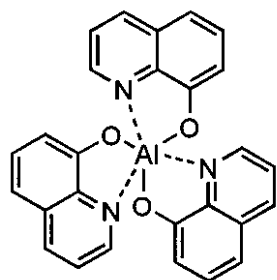
をるつぼ温度を 295 ~ 298 として、蒸着速度 0.11 nm / 秒で 10 nm の膜厚で積層した。蒸着時の真空度は 2.9×10^{-5} Pa であった。

【0197】

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

【0198】

【化52】



(ET-1)

40

を同様にして蒸着した。この時のアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は 242 ~ 245 の範囲で制御し、蒸着時の真空度は 2.5×10^{-5} Pa、蒸着速度は 0.13 nm / 秒で膜厚は 35 nm とした。

50

【 0 1 9 9 】

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

【 0 2 0 0 】

ここで、電子輸送層 6 までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が 3.3×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。陰極 8 として、先ず、フッ化リチウム (LiF) を、モリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.01 nm/秒 、真空度 5.7×10^{-4} Pa で、 0.5 nm の膜厚で電子輸送層 7 10
の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.47 nm/秒 、真空度 1.2×10^{-3} Pa で膜厚 80 nm のアルミニウム層を形成して陰極 8 を完成させた。以上の 2 層型陰極 8 の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【 0 2 0 1 】

以上の様にして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表 - 3 に示す。表 - 3 において、最大発光輝度は電流密度 0.25 A/cm^2 の値、発光効率・輝度/電流・電圧は輝度 100 cd/m^2 の値を各々示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 625 nm であり、有機イリジウム錯体 (D-2) からのものと同定された。色度は $\text{CIE}(x, y) = (0.67, 0.32)$ 20
であった。

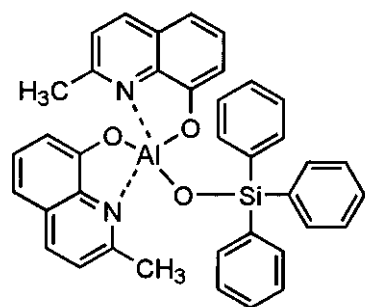
【 0 2 0 2 】

(比較例 2)

正孔阻止層の目的物 (HB-2) の代わりに下記に示す混合配位子錯体 (HBS) を用いた他は実施例 5 と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表 - 3 に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 626 nm であり、有機イリジウム錯体 (D-2) からのものと同定された。色度は $\text{CIE}(x, y) = (0.67, 0.32)$ と色純度は実施例 5 と同等であるが、実施例 5 と比較して発光開始電圧、輝度 100 cd/m^2 時の電圧が 30
高く、発行効率も低い。

【 0 2 0 3 】

【化 5 3】



(HBS)

【 0 2 0 4 】

【発明の効果】

本発明の有機電界発光素子によれば、任意に選定された発光材料からの発光のみを得ることが可能であり、さらには駆動安定性に優れた発光が得ることができる。特にこれまで困難であった青色発光素子や燐光発光素子の駆動安定性の改善、および駆動電圧の低下が顕著である。

【 0 2 0 5 】

従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ (例えば OA コンピュータ用や壁掛けテレビ)、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源 (例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【図 1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図 2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

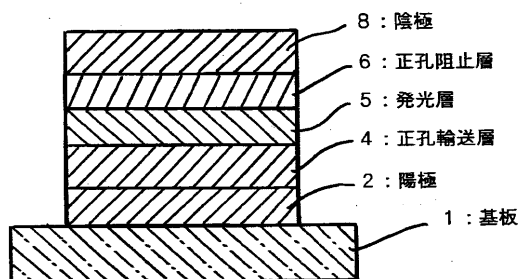
【図 3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【符号の説明】

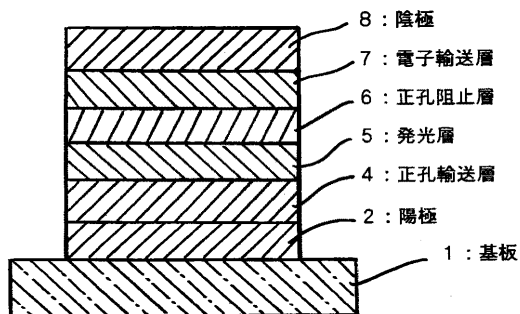
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

10

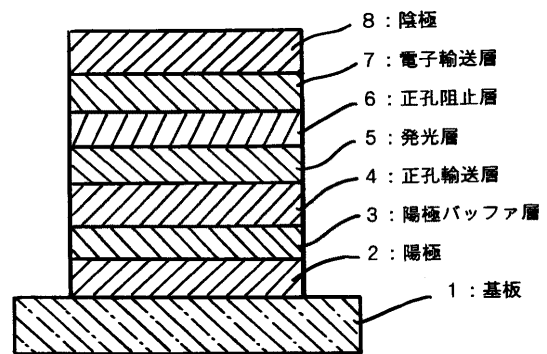
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
	C 0 9 K 11/06 6 9 0	
	H 0 5 B 33/14 B	
	H 0 5 B 33/22 B	

F ターム(参考) 3K007 AB03 AB11 DB03 FA01
4C034 CF06

专利名称(译)	新型化合物，电荷传输材料，有机电致发光元件材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2004307380A	公开(公告)日	2004-11-04
申请号	JP2003102100	申请日	2003-04-04
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	竹内昌子 佐藤秀樹		
发明人	竹内 昌子 佐藤 秀樹		
IPC分类号	H01L51/50 C07D221/12 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07D221/12 C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.655 C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4C034/CF06 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD74 3K107/DD75 3K107/DD78 3K107/FF19		
代理人(译)	山下明彦 星野哲郎		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供具有优异的驱动稳定性的有机电致发光器件。本发明提供了由通式 (I) 表示的化合物 [要求1] (式中，X表示n价的连接基团，并键合在菲啉酮骨架中的构成苯环的碳原子或氮原子上。n表示2或3。) 通过提供一种化合物，可以实现上述目的： [选择图]无

