

(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2008-21687

(P2008-21687A)

(43) 公開日 平成20年1月31日(2008.1.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 635	
	C09K 11/06 645	
	C09K 11/06 650	
	C09K 11/06 660	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 54 頁)		

(21) 出願番号 特願2006-189864 (P2006-189864)
 (22) 出願日 平成18年7月10日 (2006.7.10)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100104880
 弁理士 古部 次郎
 (74) 代理人 100118201
 弁理士 千田 武
 (72) 発明者 矢部 昌義
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 一内
 (72) 発明者 岡部 一毅
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 一内

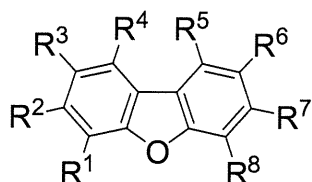
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料、有機電界発光素子用組成物及び有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】高発光効率、長寿命の有機電界発光素子を得るために有用な有機電界発光素子用材料を提供すること。

【解決手段】式(I)で表される三重項励起準位が高く、且つ耐熱性が良好である有機電界発光素子用材料(式中、 R^1 乃至 R^8 は、水素原子または任意の置換基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、 R^1 乃至 R^8 の内、少なくとも1つは、N-アゾリル基等の置換アミノ基である。))。



式(I)

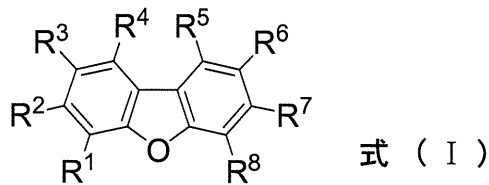
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（I）で表されることを特徴とする有機電界発光素子用材料。

【化 1】



10

（式（I）中、 R^1 乃至 R^8 は、水素原子または任意の置換基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、 R^1 乃至 R^8 の内、少なくとも 1 つは、下記式（I I）で表される置換アミノ基である。）

【化 2】



（式（I I）中、 Ar^1 および Ar^2 は、任意の置換基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。また、 Ar^1 と Ar^2 は、互いに結合して単環または縮合環を形成していてもよい。）

20

【請求項 2】

前記 Ar^1 および Ar^2 が、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 3】

前記置換アミノ基が、N-アゾリル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 4】

前記 R^3 が、前記置換アミノ基であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の有機電界発光素子用材料。

30

【請求項 5】

前記 R^6 が、前記置換アミノ基であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の有機電界発光素子用材料と溶剤とを含有することを特徴とする有機電界発光素子用組成物。

【請求項 7】

さらに燐光発光性色素を含有することを特徴とする請求項 6 に記載の有機電界発光素子用組成物。

40

【請求項 8】

基板上に、陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた有機発光層を有する有機電界発光素子であって、請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の有機電界発光素子用材料を含有してなる層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 9】

前記請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の有機電界発光素子用材料を含有する層が有機発光層である請求項 8 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】

前記有機発光層が、請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の有機電界発光素子用材料をホスト材料とし、当該ホスト材料に対して、燐光発光材料がドーブされてなる請求項 9 に記

50

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、有機電界発光素子等に関し、より詳しくは三重項励起準位が高く、且つ耐熱性が良好な有機電界発光素子用材料を用いた有機電界発光素子等に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、薄膜型の電界発光素子として、無機材料に代わり、有機薄膜を用いた有機電界発光素子の開発が行われている。有機電界発光素子は、通常、陽極と陰極の間に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層等を有し、この各層に適した材料が開発されている。

このような材料としては、例えば、トリス（８－キノリノラト）アルミニウムが挙げられる。特許文献１では、発光層にトリス（８－キノリノラト）アルミニウムを含有し、正孔注入層及び正孔輸送層にそれぞれ特定構造のアミン化合物を含有して、発光輝度、発光効率及び耐熱性に優れた有機電界発光素子が提案されている。

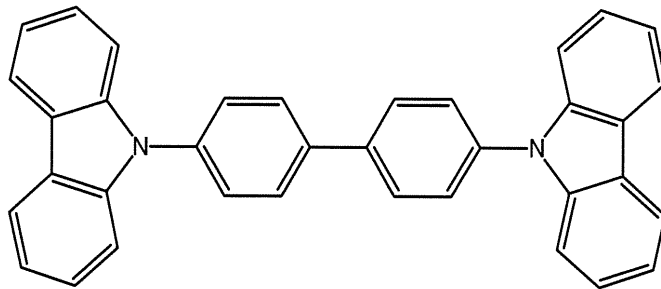
【0003】

また、従来、有機電界発光素子は蛍光発光を利用してきたが、素子の発光効率を上げるために、蛍光発光に代わり燐光発光を用いることが検討されている。

例えば、これまでに開発された燐光発光性分子を用いた有機電界発光素子の多くは、発光層の材料（ホスト材料）として、以下に示すようなカルバゾリル基を有するビフェニル誘導体が用いられている。

【0004】

【化１】



【0005】

【特許文献１】国際公開第０３／０８０７６０号パンフレット

【非特許文献１】アプライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）、１９９９年、７５巻、４頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、これまで開発されている有機電界発光素子は、発光輝度、発光効率及び耐熱性にはある程度優れるものの、素子の寿命に関しては、さらなる課題を有している。

例えば、発光層に用いられるトリス（８－キノリノラト）アルミニウムは、発光効率、最大発光輝度及び色純度の点において不十分であるため、フルカラーディスプレイ用途への適用は限定的であるという問題点がある。

また、燐光発光を用いる試みは、未だ十分な発光効率を得られていないのが現状である。さらに、燐光発光性物質として開発されているカルバゾリル基を有するビフェニル誘導体の場合は、非晶質性あるいは電気化学的な耐久性等が不十分であるため、それを用いた素子は、耐久性に課題を有している。

一方、車搭載等の用途を考えた場合、夏場の車内環境などを考慮すると耐熱性が良好で

10

20

30

40

50

ある必要があり、現状の材料ではこの点でも十分ではないという問題を有している。

【０００７】

本発明は、上述した課題を解決するためになされたものである。

即ち、本発明の目的は、三重項励起準位が高く、且つ耐熱性が良好な有機電界発光素子用材料を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、三重項励起準位が高く、且つ耐熱性が良好な有機電界発光素子用材料を使用した有機電界発光素子用組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、長寿命、且つ発光効率が高い有機電界発光素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

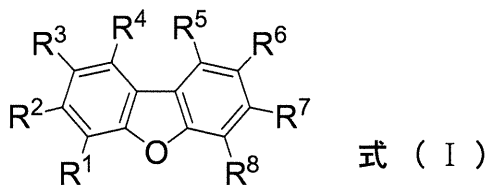
10

【０００８】

かくして本発明によれば、下記一般式（Ⅰ）で表されることを特徴とする有機電界発光素子用材料が提供される。

【０００９】

【化２】



20

【００１０】

（式（Ⅰ）中、 $R^1 \sim R^8$ は、水素原子または任意の置換基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、 $R^1 \sim R^8$ の内、少なくとも１つは、下記式（ⅠⅠ）で表される置換アミノ基である。）

【００１１】

【化３】



30

【００１２】

（式（ⅠⅠ）中、 Ar^1 および Ar^2 は、任意の置換基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。また、 Ar^1 と Ar^2 は、互いに結合して単環または縮合環を形成していてもよい。）

【００１３】

ここで、 Ar^1 および Ar^2 が、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基であることが好ましい。

また置換アミノ基が、 N -アゾリル基であるとさらに好ましく、置換部位が R^3 または R^6 であるとさらに好ましく、また R^3 および R^6 の双方が置換するとさらに好ましい。

40

【００１４】

次に、本発明によれば、上述した式（Ⅰ）で示される有機電界発光素子用材料と溶剤とを含有することを特徴とする有機電界発光素子用組成物が提供される。

ここで、さらに燐光発光性色素を含有することが好ましい。

【００１５】

また、本発明によれば、基板上に、陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた有機発光層を有する有機電界発光素子であって、上述した式（Ⅰ）で示される有機電界発光素子用材料を含有してなる層を有することを特徴とする、有機電界発光素子が提供される。

【００１６】

ここで、有機電界発光素子用材料を含有する層が有機発光層であることが好ましく、有

50

機発光層が、上述した式（I）で示される有機電界発光素子用材料をホスト材料とし、当該ホスト材料に対して、燐光発光材料がドーピングされていることが好ましい。

【0017】

また発光スペクトルが、波長425nm～500nmの範囲にピークを有することが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、三重項励起準位が高く、かつ、耐熱性が良好な有機電界発光素子用材料を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0019】

以下、本発明を実施するための最良の形態（実施の形態）について詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。また、使用する図面は、本実施の形態を説明するために使用するものであり、実際の大きさを表すものではない。

【0020】

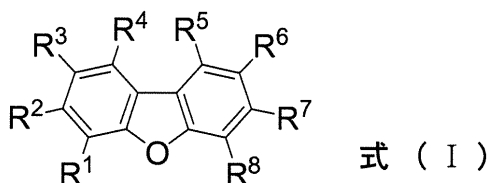
1. 有機電界発光素子用材料

本実施の形態が適用される有機電界発光素子用材料は、下記式（I）で表されることを特徴とする。

【0021】

20

【化4】



【0022】

（式（I）中、 R^1 乃至 R^8 は、水素原子または任意の置換基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、 R^1 乃至 R^8 の内、少なくとも1つは、下記式（I I）で表される置換アミノ基である。）

30

【0023】

【化5】



【0024】

（式（I I）中、 Ar^1 および Ar^2 は、任意の置換基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。また、 Ar^1 と Ar^2 は、互いに結合して単環または縮合環を形成してもよい。）

40

【0025】

上記の式（I）中、 R^1 ～ R^8 で表される任意の置換基は、例えば、置換基を有してもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基で、メチル、エチル、*n*-プロピル、2-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアルケニル基（例えば、炭素数1～8のアルケニル基であり、ビニル、アリル、1-ブテニル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアルキニル基（例えば、炭素数1～8のアルキニル基であり、エチニル、プロパルギル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアラルキル基（例えば、炭素数1～8のアラルキル基であり、ベンジル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアミ

50

ノ基（好ましくは、置換基に炭素数 1～8 のアルキル基を 1 つ以上有するものであり、例えば、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアリールアミノ基（例えば、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいヘテロアリールアミノ基（例えば、ピリジルアミノ、チエニルアミノ、ジチエニルアミノ基などが含まれる。）；置換基を有してもよいアシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基などが含まれる。）；置換基を有していてもよいアルコキシ基（好ましくは、置換基を有してもよい炭素数 1～8 のアルコキシ基であり、メトキシ、エトキシ、ブトキシ基などが含まれる）；置換基を有してもよいアリールオキシ基（好ましくは、芳香族炭化水素基や複素環基を有するものであり、例えば、フェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ、ピリジルオキシ、チエニルオキシ基などが含まれる。）；置換基を有していてもよいアシル基（好ましくは、置換基を有してもよい炭素数 1～8 のアシル基であり、ホルミル、アセチル、ベンゾイル基などが含まれる）；置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基（好ましくは、置換基を有してもよい炭素数 2～13 のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などが含まれる）；置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基（好ましくは、置換基を有してもよい炭素数 2～13 のアリールオキシカルボニル基であり、アセトキシ基などが含まれる）；カルボキシ基；シアノ基；水酸基；チオール基；置換基を有していてもよいアルキルチオ基（好ましくは、炭素数 1～8 までのアルキルチオ基であり、メチルチオ基、エチルチオ基などが含まれる。）；置換基を有していてもよいアリールチオ基（好ましくは、炭素数 1～8 までのアリールチオ基であり、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基などが含まれる。）；置換基を有していてもよいスルホニル基（例えば、メシル基、トシル基などが含まれる）；置換基を有してもよいシリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが含まれる）；置換基を有してもよいボリル基（例えば、ジメシチルボリル基などが含まれる）；置換基を有してもよいホスフィノ基（例えば、ジフェニルホスフィノ基などが含まれる）；置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などが含まれる。）；芳香族複素環基（例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジ

10

20

30

【0026】

また上記の式 (I I) 中、 Ar^1 および Ar^2 で表される任意の置換基は、例えば、置換基を有してもよいアルキル基（好ましくは炭素数 1～8 の直鎖または分岐のアルキル基で、メチル、エチル、 n -プロピル、2-プロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアルケニル基（例えば、炭素数 1～8 のアルケニル基であり、ビニル、アリル、1-ブテニル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアルキニル基（例えば、炭素数 1～8 のアルキニル基であり、エチニル、プロパルギル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアラルキル基（例えば、炭素数 1～8 のアラルキル基であり、ベンジル基などが挙げられる。）；置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などが含まれる。）；芳香族複素環基（例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラ

40

50

ゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などが含まれる）、などが挙げられる。

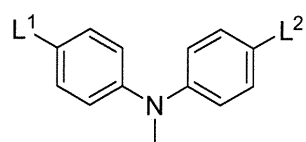
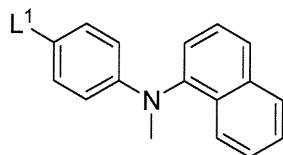
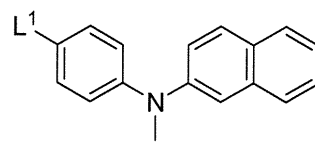
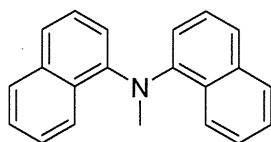
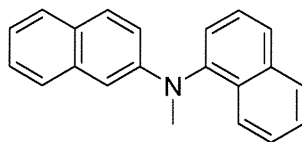
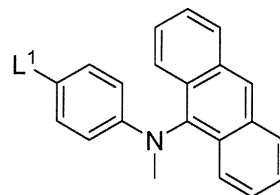
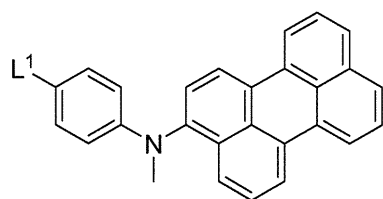
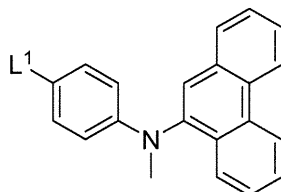
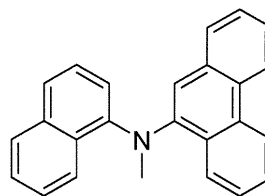
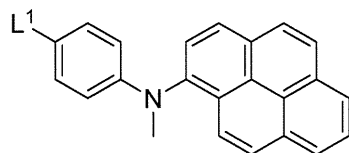
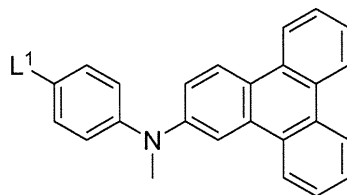
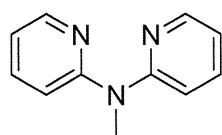
中でも、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、または、置換基を有していてもよい芳香族複素環基が好ましい。

【0027】

式 (I I) で表される置換アミノ基の具体例として、電荷輸送性と電氣的酸化還元耐久性の向上、あるいは適度に広い酸化還元電位差が得られるものとして、以下に示した、R-1 ~ R-10 および R-47 の各化合物が好ましく挙げられる。

【0028】

【化 6】

R-1R-2R-3R-4R-5R-6R-7R-8R-9R-10R-11R-47

10

20

30

40

【0029】

上記式中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に水素原子あるいは下記式 (I I) で表される置換アミノ基の有していてもよい置換基として例示する基を表す。

中でも、より好ましくは R-1 ~ R-3、R-8、R-11、R-47 であり、高い三重項励起準位の観点からは、R-1 が最も好ましい。

【0030】

一方、本実施の形態の有機電界発光素子用材料は、不必要な分子運動による励起子の無放射失活（熱失活）を抑制して発光量子効率を向上させるという観点及び耐熱性を向上させるという観点からは、式 (I I) で表される置換アミノ基中の Ar^1 基と Ar^2 基が直

50

接または連結基を介して連結されて環を形成しているのが好ましい。

【0031】

また有機電界発光素子用材料として、電荷輸送性と電氣的酸化還元耐久性の向上が得られるという観点では、式(I I)で表される置換アミノ基は、自らに含まれるN原子上の非共有電子対と共役可能な π 電子を有しているのがより好ましく、芳香族環基であるのが更に好ましく、N-アゾリル基やカルバゾール基であるのが最も好ましい。

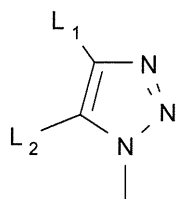
【0032】

式(I I)で表される置換アミノ基として、上述の観点から、より好ましい環基を下記に具体的に示す。

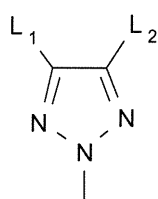
【0033】

10

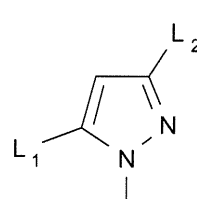
【化7】



R-12

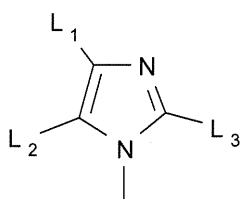


R-13

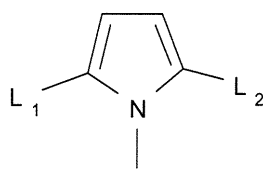


R-14

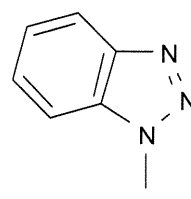
20



R-15

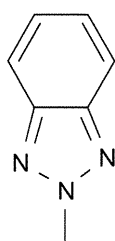


R-16

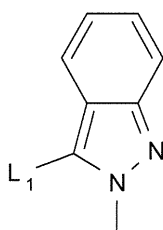


R-17

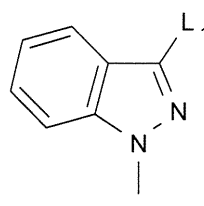
30



R-18

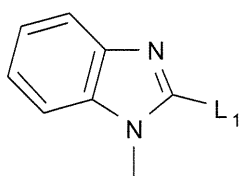


R-19

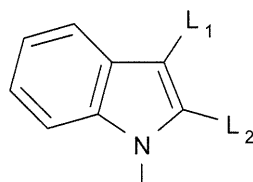


R-20

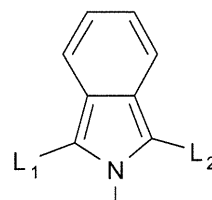
40



R-21



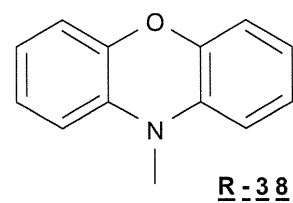
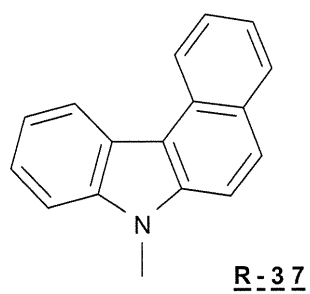
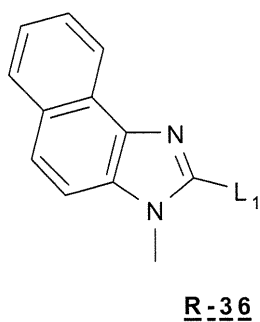
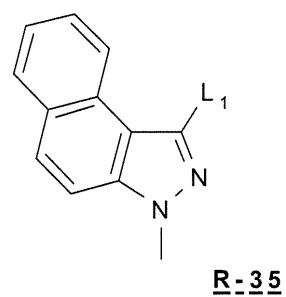
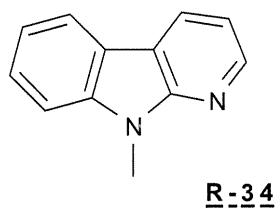
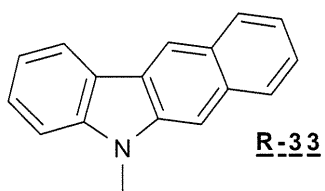
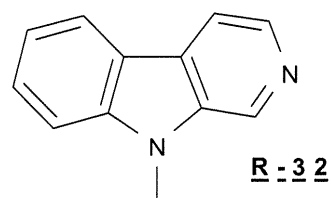
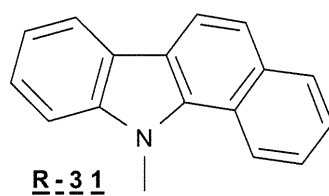
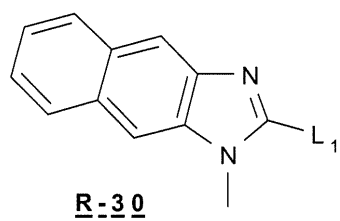
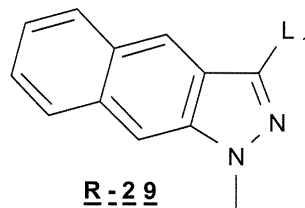
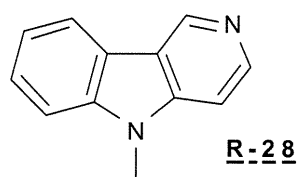
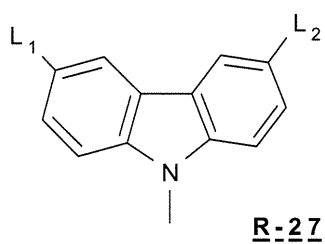
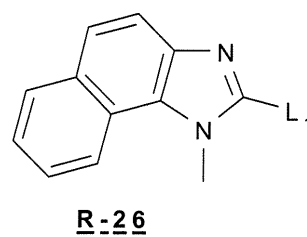
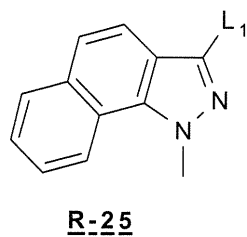
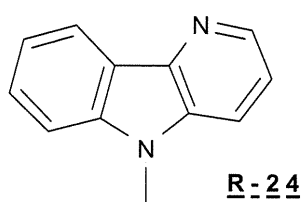
R-22



R-23

【0034】

【化 8】



【 0 0 3 5 】

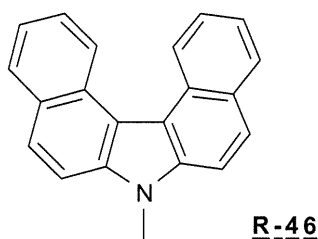
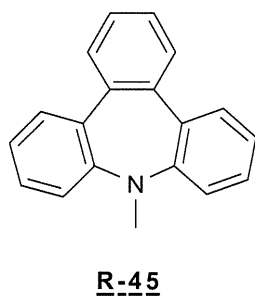
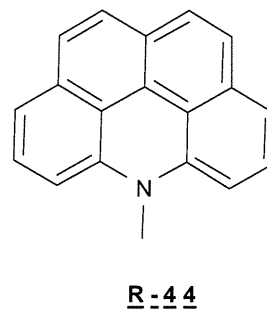
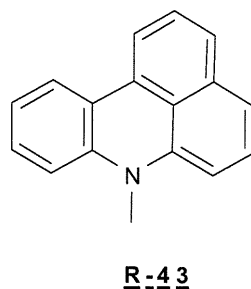
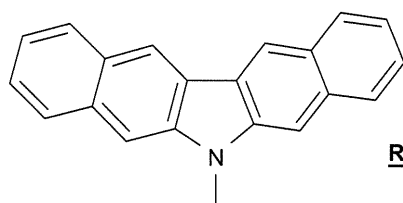
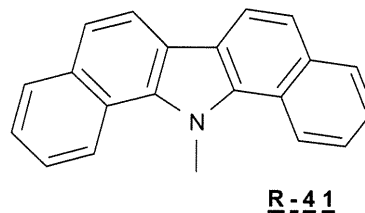
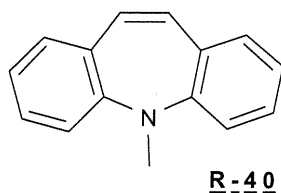
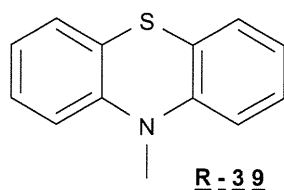
10

20

30

40

【化 9】



【0036】

中でも、R-14～R-16、R-20～R-22、R-24、R-27、R-32、R-39、R-40がより好ましく、R-14、R-15、R-21、R-22、R-27が更に好ましく、R-14、R-27が一層好ましく、R-27が最も好ましい。

【0037】

式(I I)で表される置換アミノ基は、更に任意の置換基を有してもよく、例えば、置換基を有してもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～8の直鎖または分岐のアルキル基で、メチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアルケニル基（例えば、炭素数1～8のアルケニル基であり、ビニル、アリル、1-ブテニル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアルキニル基（例えば、炭素数1～8のアルキニル基であり、エチニル、プロパルギル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアラルキル基（例えば、炭素数1～8のアラルキル基であり、ベンジル基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアミノ基（好ましくは、置換基に炭素数1～8のアルキル基を1つ以上有するものであり、例えば、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいアリールアミノ基（例えば、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ基などが挙げられる。）；置換基を有してもよいヘテロアリールアミノ基（例えば、ピリジルアミノ、チエニルアミノ、ジチエニルアミノ基などが含まれる。）；置換基を有してもよいアシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基などが含まれる。）；置換基を有していてもよいアルコキシ基（好ましくは、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルコキシ基であり、メトキシ、エ

トキシ、ブトキシ基などが含まれる) ; 置換基を有してもよいアリールオキシ基 (好ましくは、芳香族炭化水素基や複素環基を有するものであり、例えば、フェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ、ピリジルオキシ、チエニルオキシ基などが含まれる。) ; 置換基を有していてもよいアシル基 (好ましくは、置換基を有してもよい炭素数1~8のアシル基であり、ホルミル、アセチル、ベンゾイル基などが含まれる) ; 置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基 (好ましくは、置換基を有してもよい炭素数2~13のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などが含まれる) ; 置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基 (好ましくは、置換基を有してもよい炭素数2~13のアリールオキシカルボニル基であり、アセトキシ基などが含まれる) ; カルボキシル基 ; シアノ基 ; 水酸基 ; チオール基 ; 置換基を有していてもよいアルキルチオ基 (好ましくは、炭素数1~8までのアルキルチオ基であり、メチルチオ基、エチルチオ基などが含まれる。) ; 置換基を有していてもよいアリールチオ基 (好ましくは、炭素数1~8までのアリールチオ基であり、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基などが含まれる。) ; 置換基を有していてもよいスルホニル基 (例えば、メシル基、トシル基などが含まれる) ; 置換基を有してもよいシリル基 (例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが含まれる) ; 置換基を有してもよいボリル基 (例えば、ジメシチルボリル基などが含まれる) ; 置換基を有してもよいホスフィノ基 (例えば、ジフェニルホスフィノ基などが含まれる) ; 置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基 (例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などが含まれる。) ; 芳香族複素環基 (例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などが含まれる) 、

などが挙げられ、分子振動を制限する観点から、より好ましくは水素原子、メチル基、フェニル基である。

これら置換基が有していてもよい置換基としては、同様に前記置換アミノ基の置換基として例示したものが挙げられる。置換位置としては例えば、前記R-1~R-47中のL¹やL²として示した箇所が好ましい。

【0038】

尚、本実施の形態の有機電界発光素子用材料を、正孔輸送材料、正孔注入材料または電子阻止材料として用いるときは、式(I I)で表されるアミノ基は、適度に低い酸化電位と適度に高い還元電位を有していることが好ましい。特に繰返し電氣的酸化にも安定している必要があるため、Ar¹基とAr²基が直接または連結基を介して連結されて縮合環を形成していないもの(例えば、ジアリールアミノ基など)が好ましい。この観点からより好ましい例としては、R-1~R-3、R-8であり、R-1が最も好ましい。

本実施の形態の有機電界発光素子用材料を、正孔輸送材料、正孔注入材料または電子阻止材料として用いる場合は、他の正孔輸送材料、正孔注入材料または電子阻止材料と混合しても使用できるが、100%の割合で使用するのが好ましい。

【0039】

一方、電子輸送材料または正孔阻止材料として用いるときは、式(I I)で表されるアミノ基は、適度に高い酸化電位と適度に低い還元電位を有していることが好ましい。特に繰返し電氣的還元にも安定している必要があるため、Ar¹基とAr²基が直接または連結基を介して連結されて縮合環を形成しているのが好ましい。更に、N原子や縮合環基を多く含んだ構造であるのがより好ましい。より好ましい例としては、R-14、R-15

、R-20、R-21、R-24～R-37、R-40～R-46であり、R-14、R-15、R-20、R-21、R-24、R-27、R-28、R-32、R-34、R-40が更に好ましい。

本実施の形態の有機電界発光素子用材料を、電子輸送材料または正孔阻止材料として用いる場合は、他の電子輸送材料または正孔阻止材料と混合しても使用できるが、100%の割合で使用するのが好ましい。

【0040】

また、発光層中のホスト材料として用いるときは、式(I I)で表されるアミノ基は、適度に高い酸化電位と適度に高い還元電位を有していることが望ましく、特に電氣的酸化還元を繰返しても変質しにくい安定性が必要であるため、Ar¹基とAr²基が直接または連結基を介して連結されて縮合環を形成しているのが望ましく、更に、芳香族複素環を有し、縮合環基を適度に多く含んだ構造であるのがより好ましい。より好ましい例としては、R-14～R-16、R-21、R-22、R-24、R-27、R-32、R-39、R-40であり、R-14、R-15、R-21、R-22、R-27が更に好ましく、R-14、R-27が一層好ましく、R-27が最も好ましい。

本実施の形態の有機電界発光素子用材料を、発光層中のホスト材料として用いる場合は、発光材料(ドーパント)と合計した重量に対し、通常50重量%以上、好ましくは80重量%以上、更に好ましくは90重量%以上で、また通常99重量%以下、好ましくは98重量%以下、更に好ましくは95重量%以下の割合で用いるのが好ましい。

【0041】

尚、式(I)で表される有機電界発光素子用材料において、R³が式(I I)で表される置換アミノ基であることが好ましく、更に式(I)で表される有機電界発光素子用材料のR⁶が、式(I I)で表される置換アミノ基であることが好ましい。

その際、R³およびR⁶が同一であることが好ましい。

【0042】

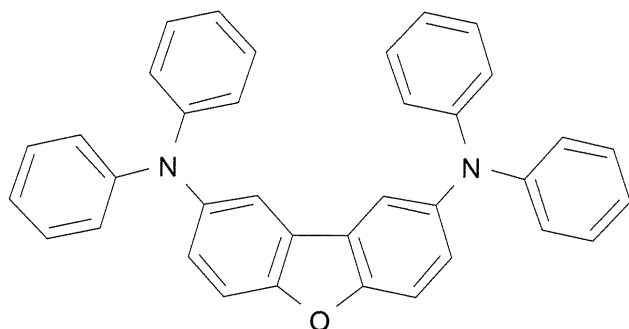
本実施の形態が適用される有機電界発光素子用材料の分子量は5000以下であることが好ましい。また3000以下であることが更に好ましい。また、400以上が好ましく、500以上が更に好ましい。

【0043】

以下に、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用材料の具体例を示す。

【0044】

【化10】



【0045】

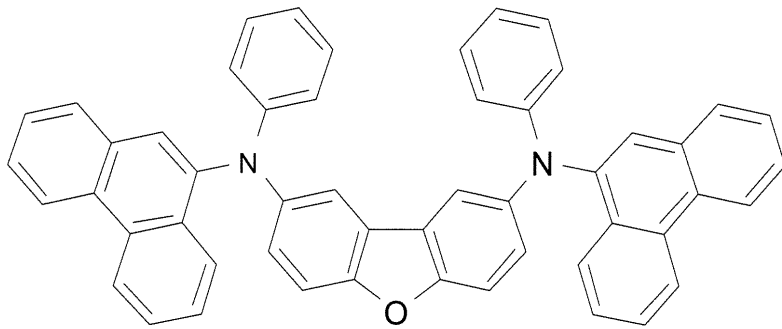
10

20

30

40

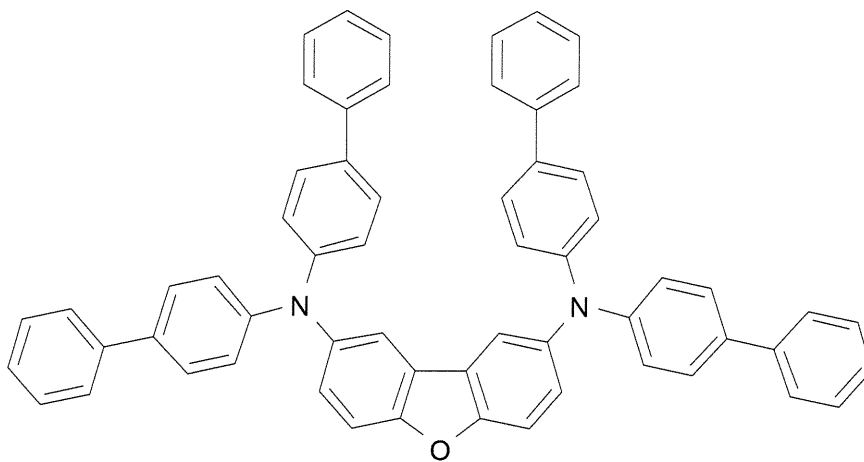
【化 1 1】



10

【 0 0 4 6】

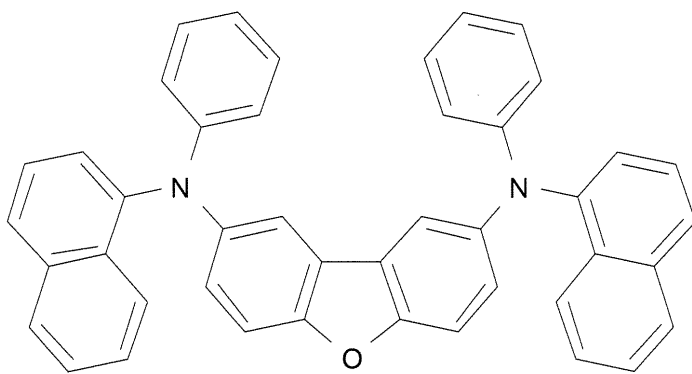
【化 1 2】



20

【 0 0 4 7】

【化 1 3】

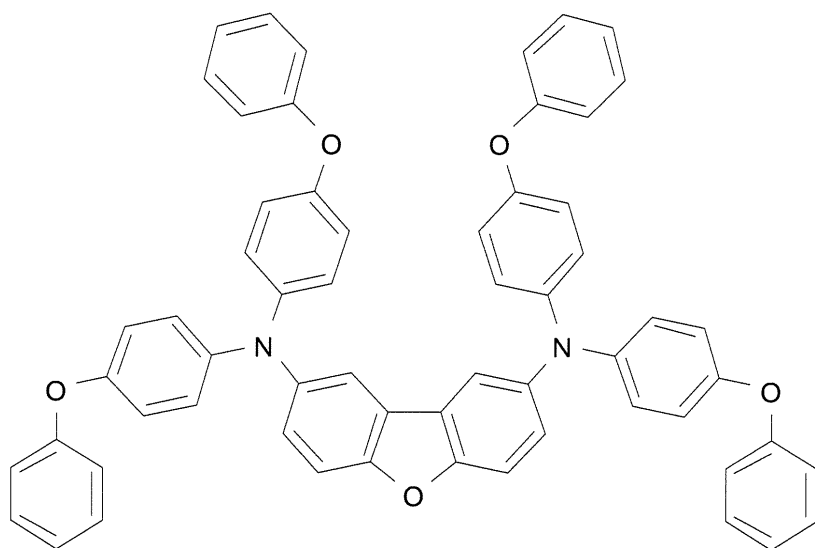


30

【 0 0 4 8】

40

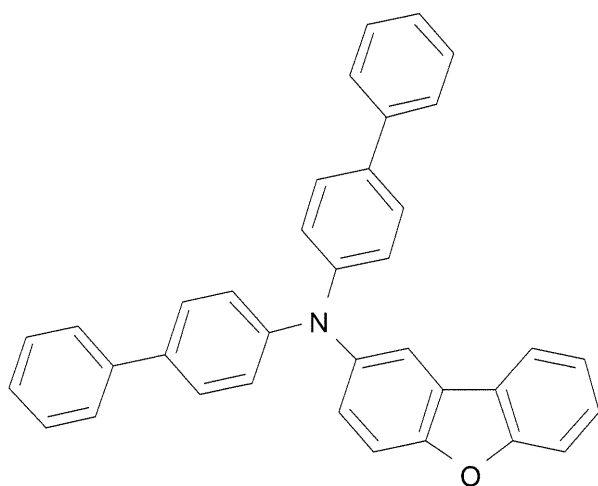
【化 1 4】



10

【 0 0 4 9】

【化 1 5】

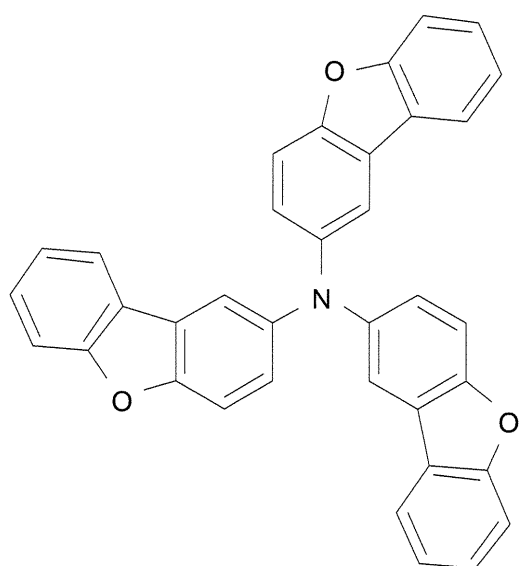


20

30

【 0 0 5 0】

【化 1 6】

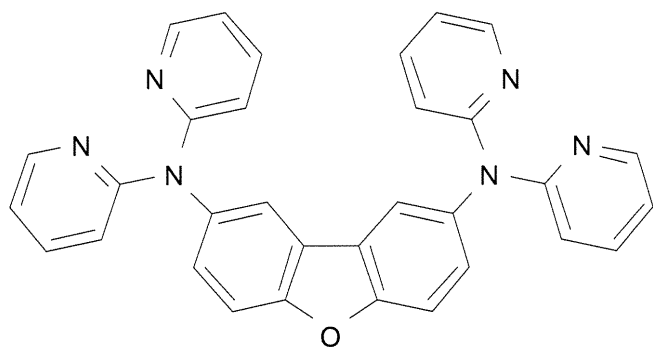


40

【 0 0 5 1】

50

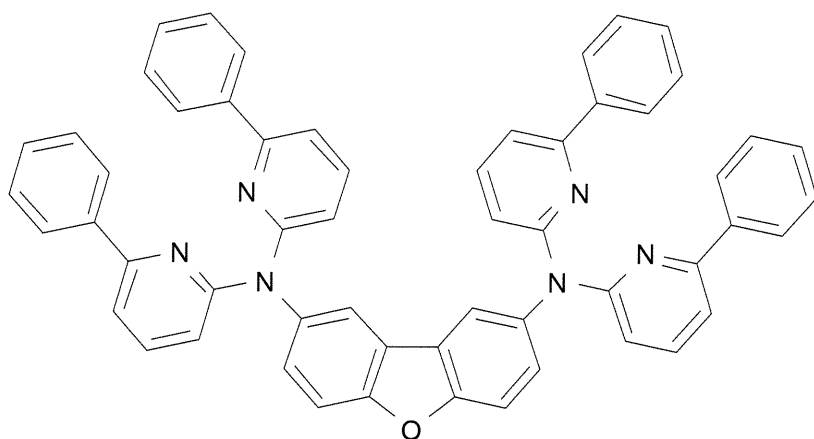
【化 1 7】



10

【 0 0 5 2】

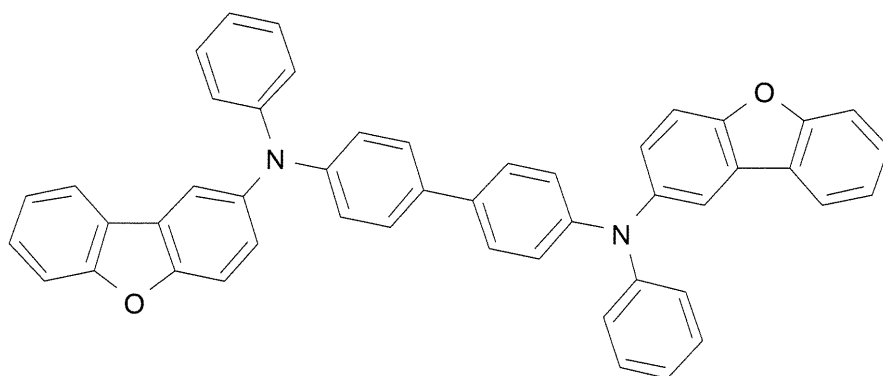
【化 1 8】



20

【 0 0 5 3】

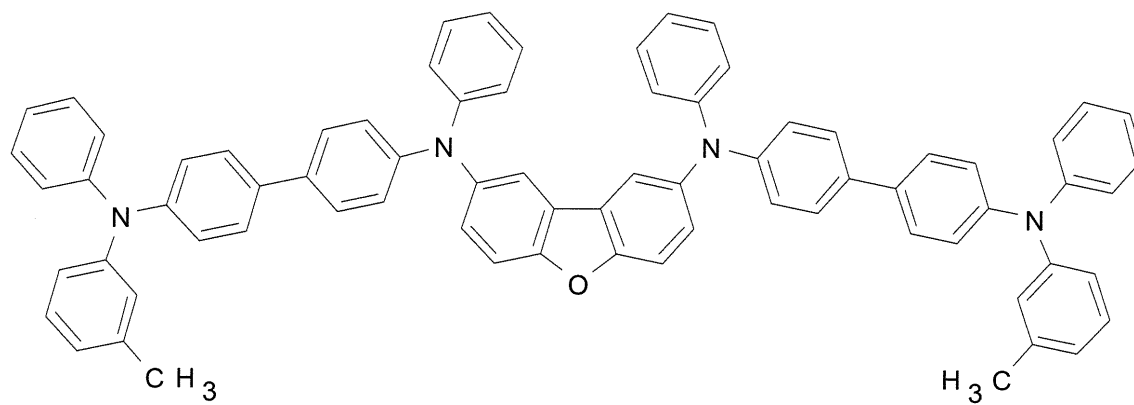
【化 1 9】



30

【 0 0 5 4】

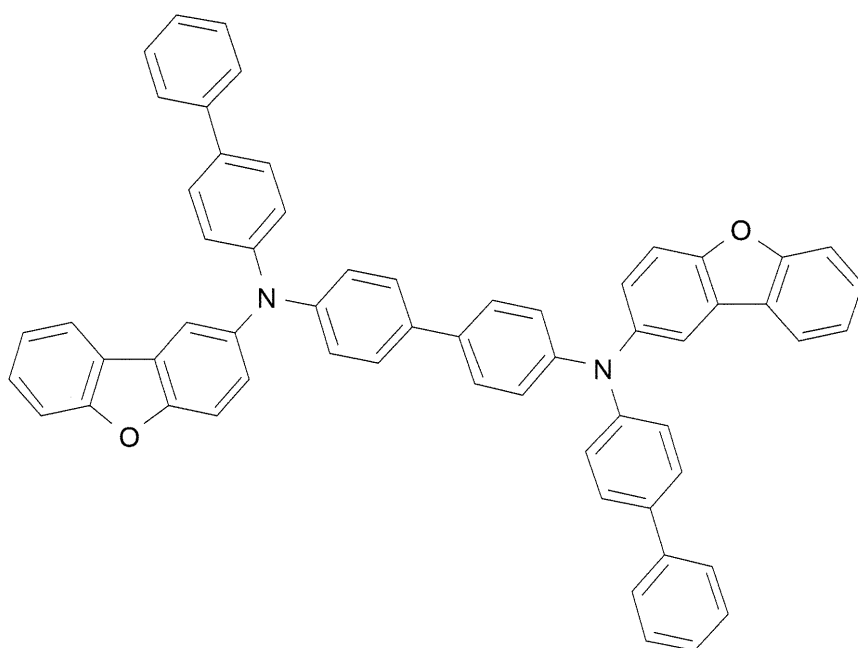
【化 2 0】



10

【 0 0 5 5】

【化 2 1】

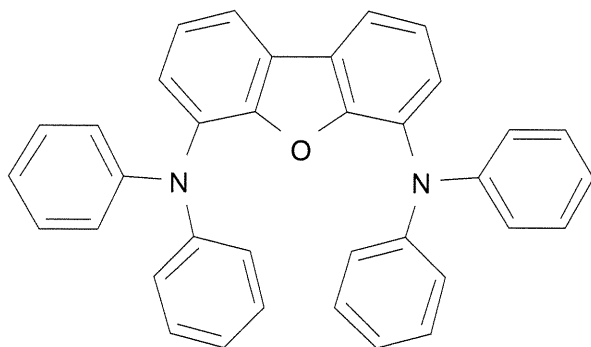


20

30

【 0 0 5 6】

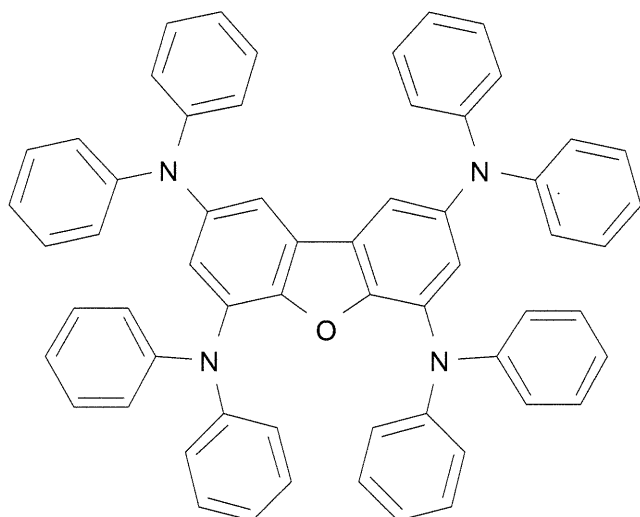
【化 2 2】



40

【 0 0 5 7】

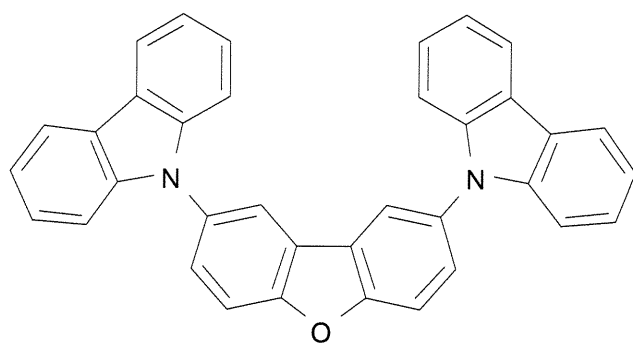
【化 2 3】



10

【0058】

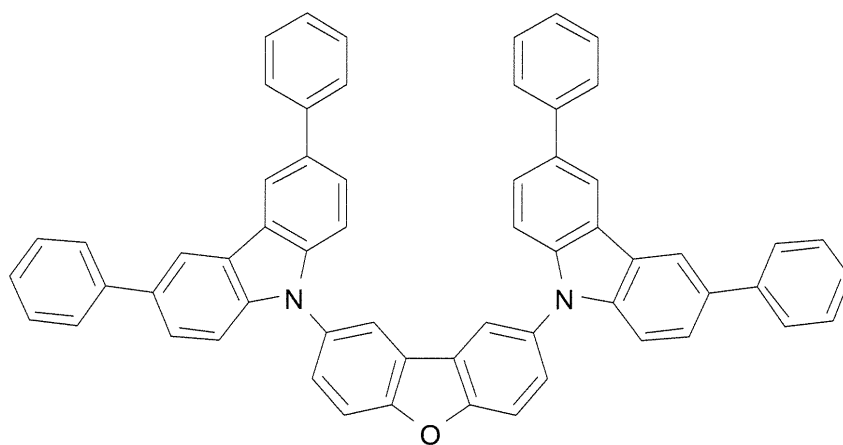
【化 2 4】



20

【0059】

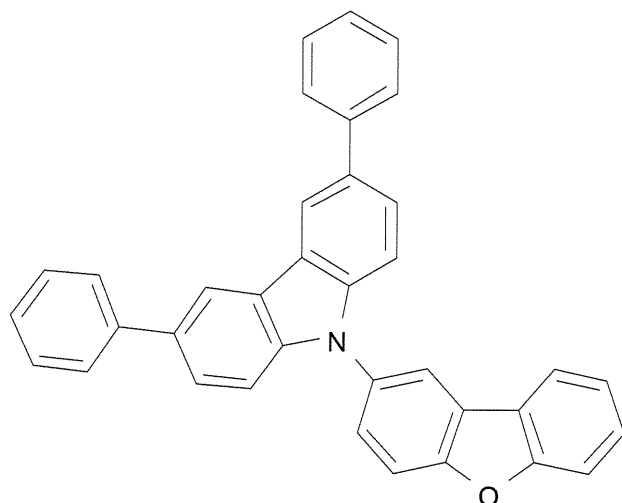
【化 2 5】



40

【0060】

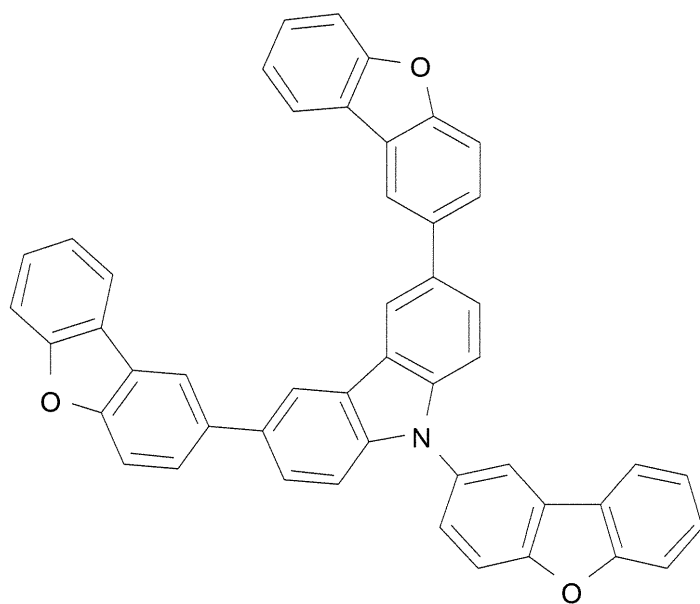
【化 2 6】



10

【 0 0 6 1】

【化 2 7】

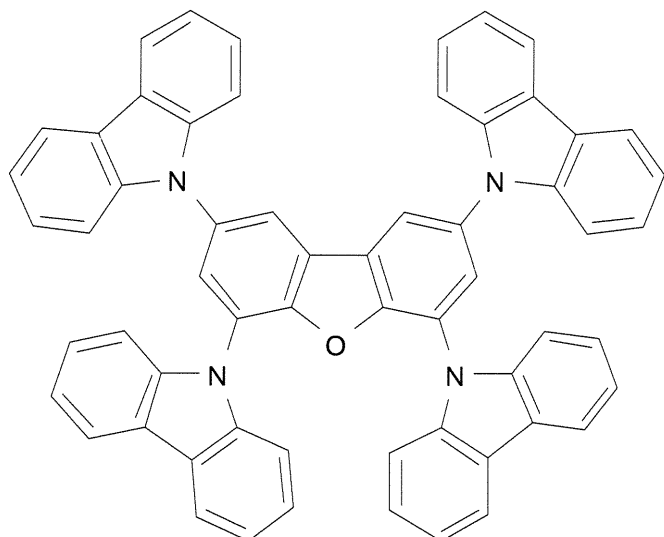


20

30

【 0 0 6 2】

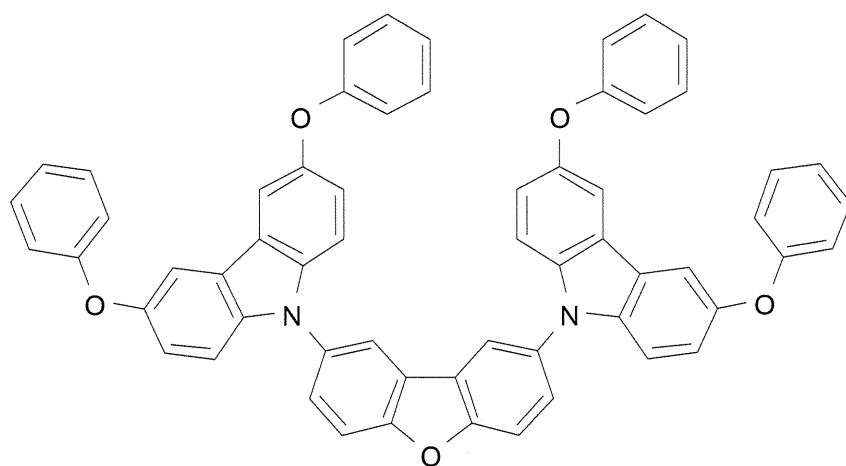
【化 2 8】



10

【 0 0 6 3】

【化 2 9】

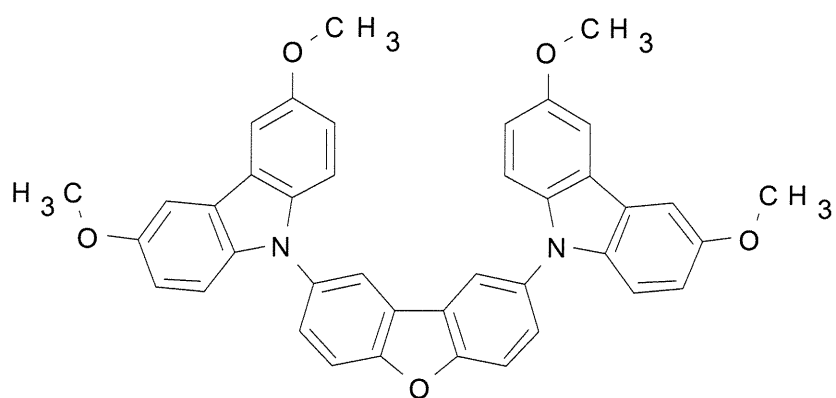


20

30

【 0 0 6 4】

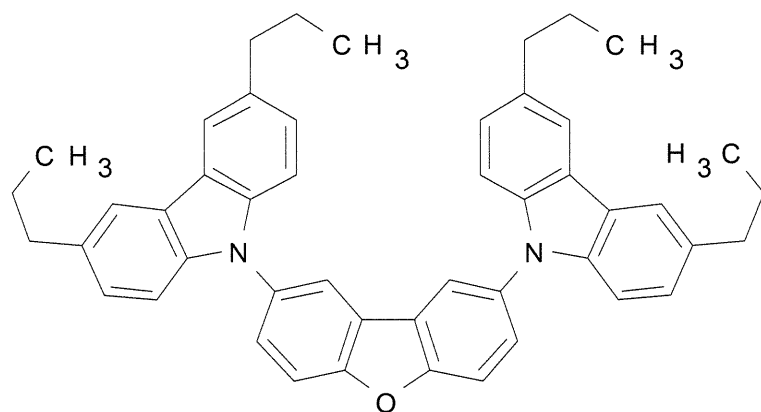
【化 3 0】



40

【 0 0 6 5】

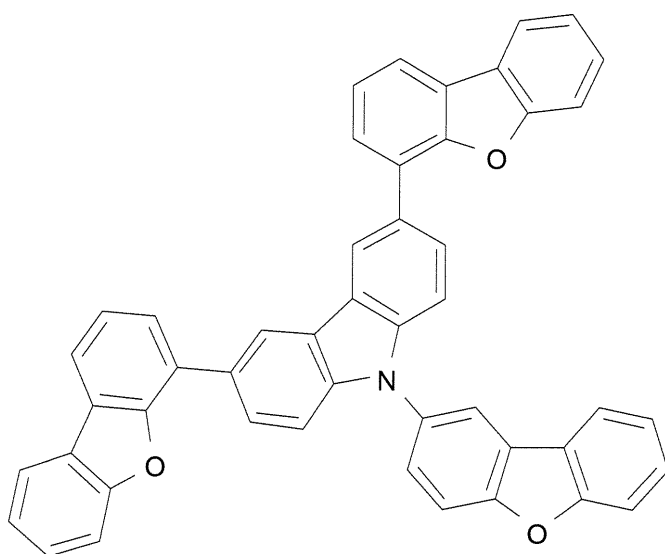
【化 3 1】



10

【0066】

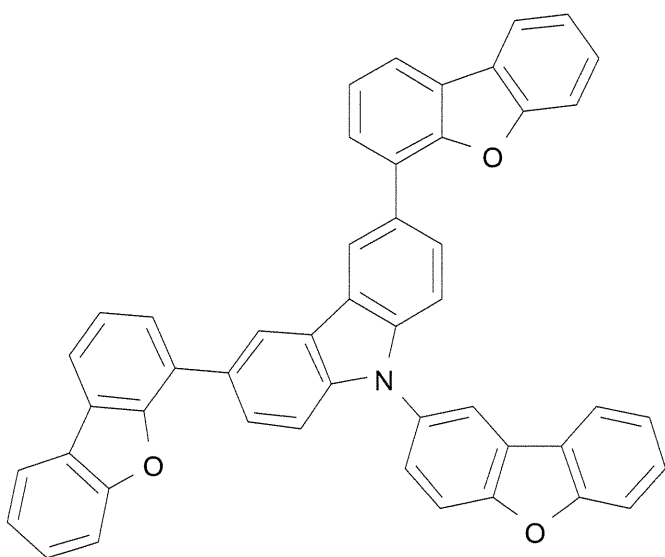
【化 3 2】



20

【0067】

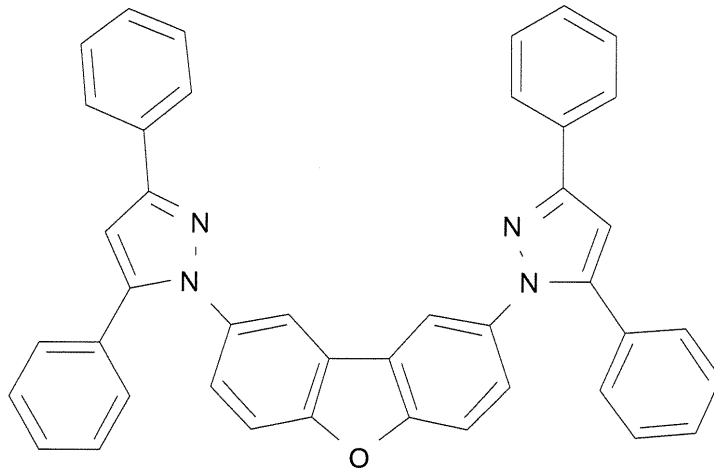
【化 3 3】



40

【0068】

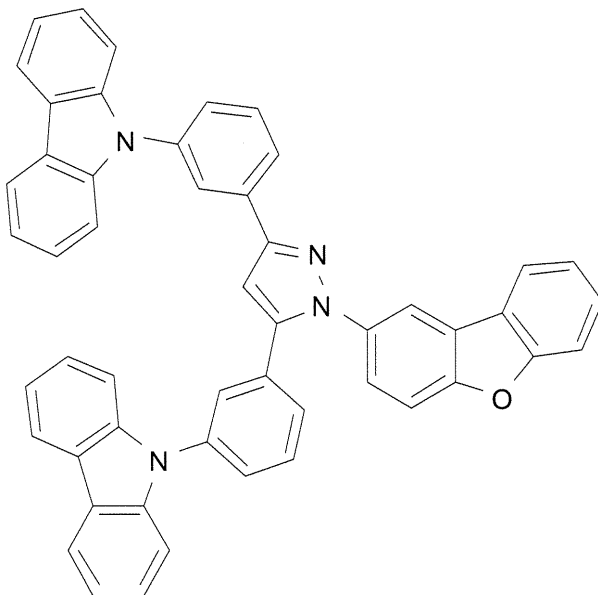
【化 3 4】



10

【0069】

【化 3 5】

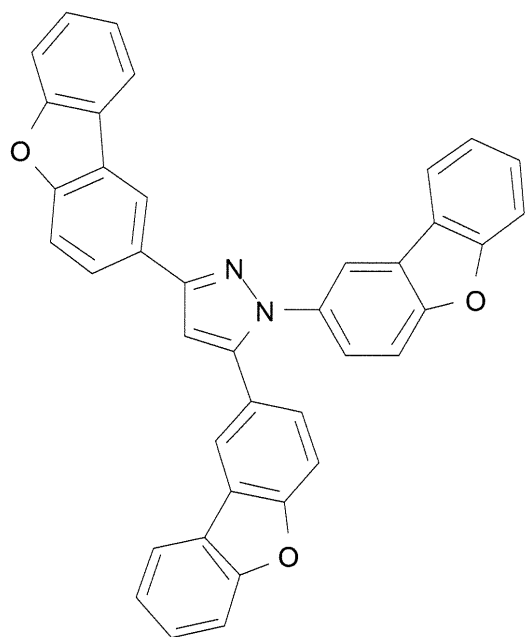


20

30

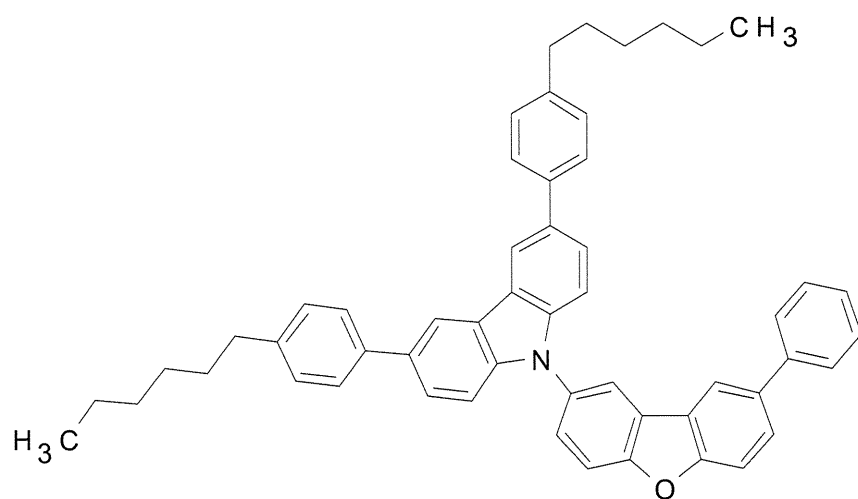
【0070】

10



20

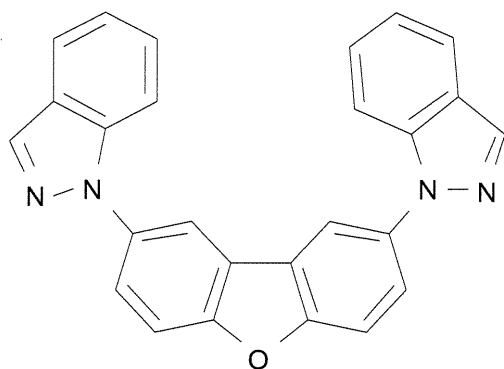
30



40

【 0 0 7 3 】

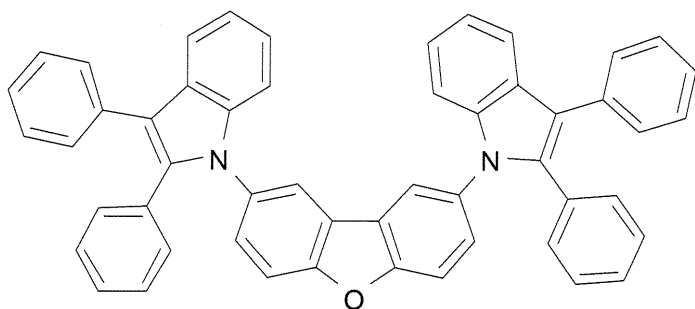
【化 3 9】



10

【 0 0 7 4】

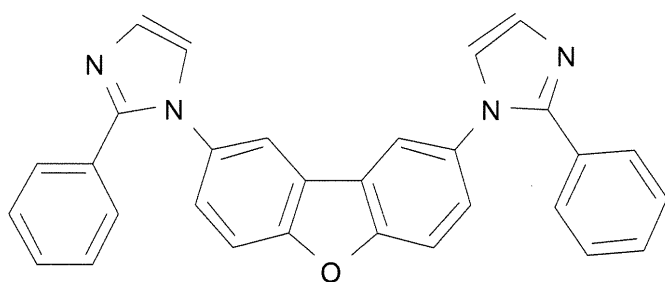
【化 4 0】



20

【 0 0 7 5】

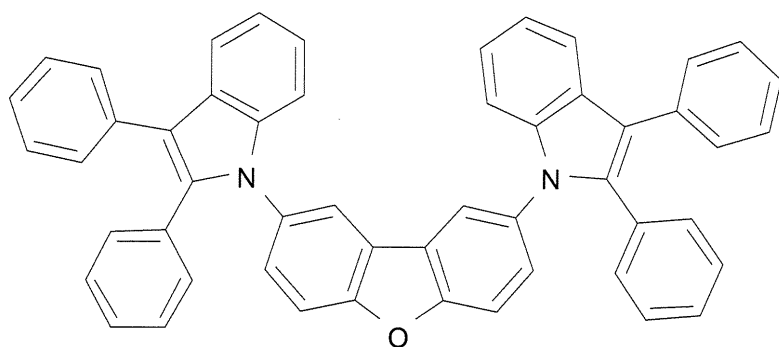
【化 4 1】



30

【 0 0 7 6】

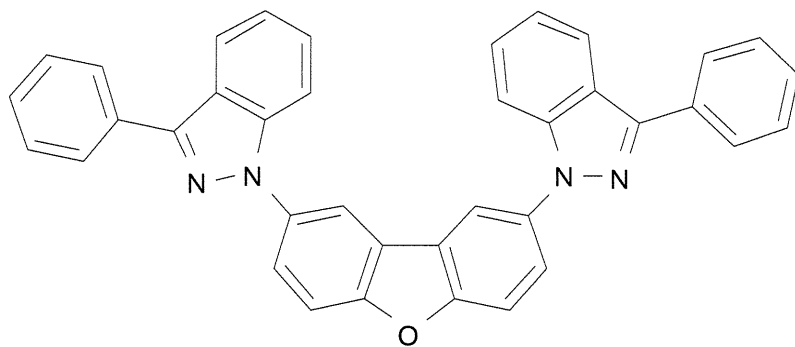
【化 4 2】



40

【 0 0 7 7】

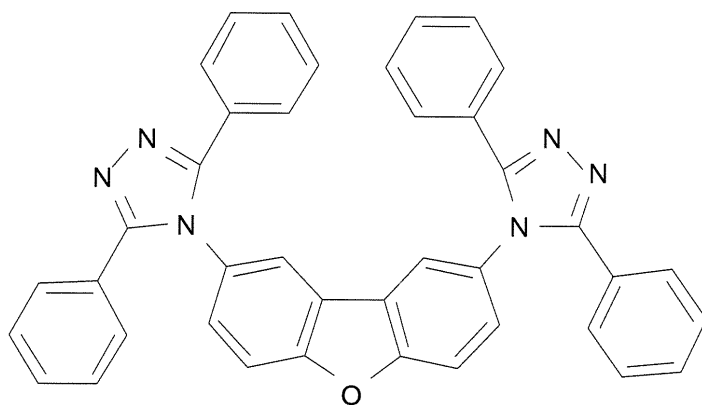
【化 4 3】



10

【 0 0 7 8】

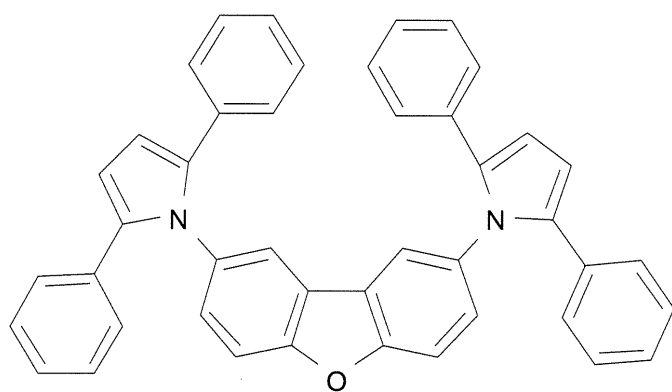
【化 4 4】



20

【 0 0 7 9】

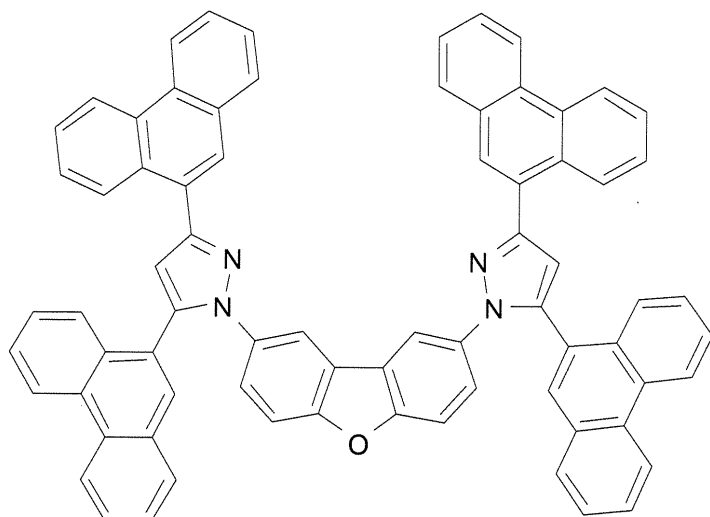
【化 4 5】



30

【 0 0 8 0】

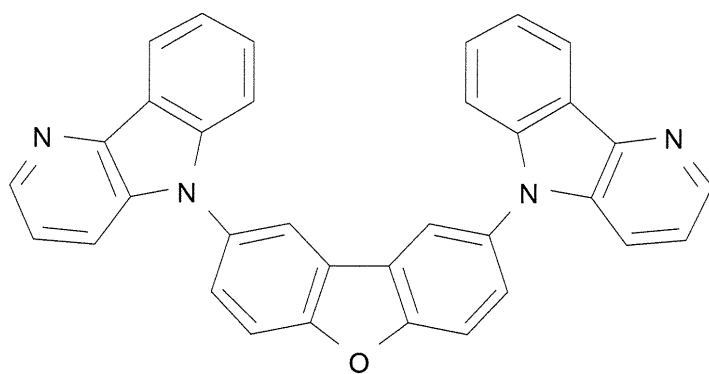
【化 4 6】



10

【0081】

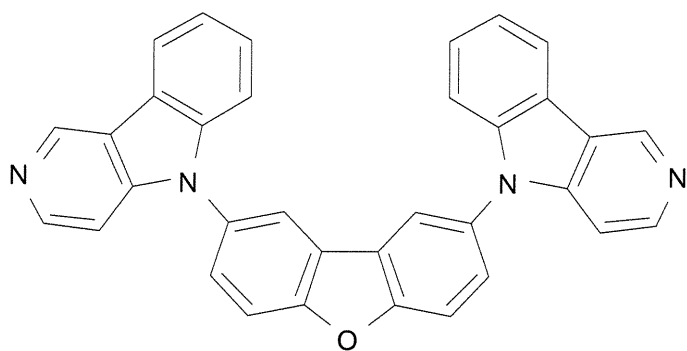
【化 4 7】



20

【0082】

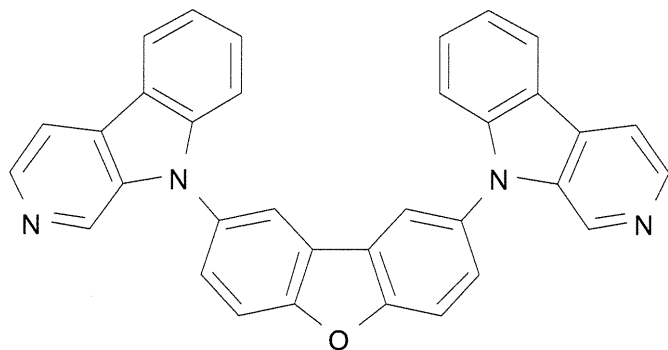
【化 4 8】



40

【0083】

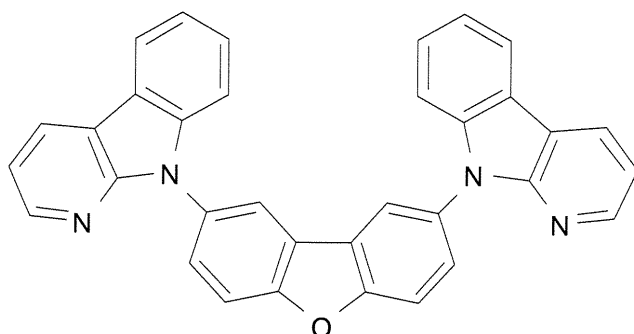
【化 4 9】



10

【0084】

【化 5 0】



20

【0085】

2. 有機電界発光素子用組成物

次に、有機電界発光素子用組成物について説明する。

本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物は、少なくとも上述した有機電界発光素子用材料を含有する。通常、溶剤を含有し、好ましくは発光材料を含有する。

【0086】

(1) 発光材料

30

発光材料とは、有機電界発光素子用組成物において、主として発光する成分を指し、有機ELデバイスにおけるドーパント成分に当たる。有機電界発光素子用組成物から発せられる光量（単位： cd/m^2 ）の内、通常10%～100%、好ましくは20%～100%、より好ましくは50%～100%、最も好ましくは80%～100%が、ある成分材料からの発光と同定される場合、それを発光材料と定義する。

【0087】

発光材料としては、任意の公知材料を適用可能であり、蛍光発光材料あるいは燐光発光材料を単独若しくは複数を混合して使用できるが、内部量子効率の観点から、好ましくは、燐光発光材料である。

【0088】

40

尚、溶剤への溶解性を向上させる目的で、発光材料分子の対称性や剛性を低下させたり、あるいはアルキル基等の親油性置換基を導入したりすることも、重要である。

【0089】

青色発光を与える蛍光発光材料としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン、p-ビス（2-フェニルエチニル）ベンゼンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。緑色発光を与える蛍光発光材料としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色発光を与える蛍光発光材料としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色発光を与える蛍光発光材料としては、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。

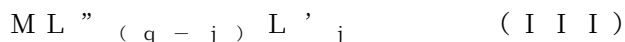
50

【0090】

燐光発光材料としては、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る。

【0091】

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、金等が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記一般式（I I I）または下記一般式（I V）で表される化合物が挙げられる。

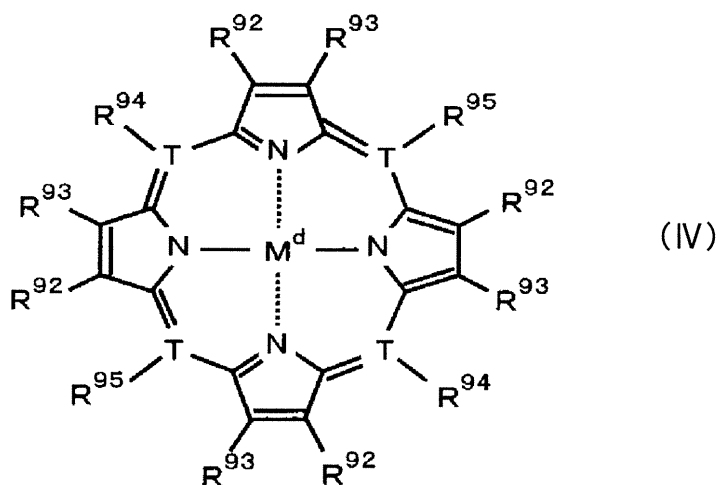


（一般式（I I I）中、Mは金属を表し、qは上記金属の価数を表す。また、L''およびL'は二座配位子を表す。jは0、1または2を表す。）

10

【0092】

【化51】



20

【0093】

（一般式（I V）中、M^dは金属を表し、Tは炭素または窒素を表す。R⁹²～R⁹⁵は、それぞれ独立に置換基を表す。ただし、Tが窒素の場合は、R⁹⁴およびR⁹⁵は無い。

30

【0094】

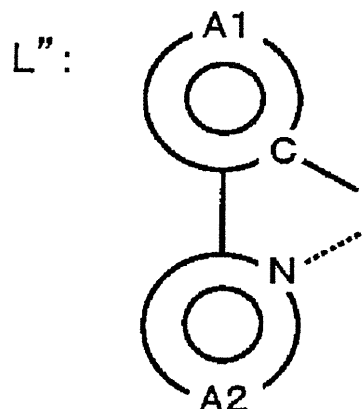
以下、一般式（I I I）で表される化合物について説明する。

一般式（I I I）中、Mは任意の金属を表し、好ましいものの具体例としては、周期表7ないし11族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。

また、一般式（I I I）中の二座配位子L''およびL'は、それぞれ、以下の部分構造を有する配位子を示す。

【0095】

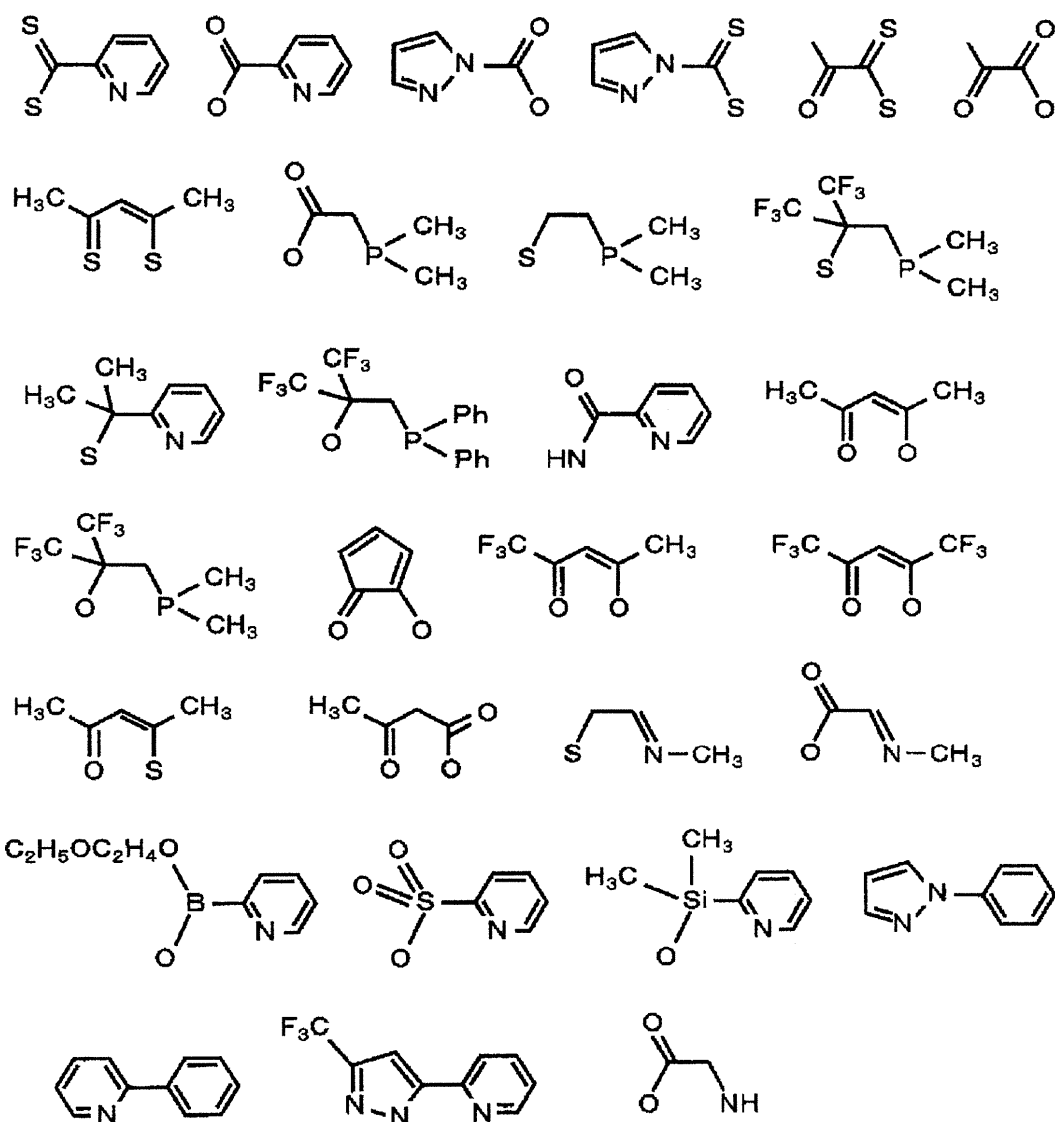
【化 5 2】



10

【0096】

【化 5 3】

 L' :

20

30

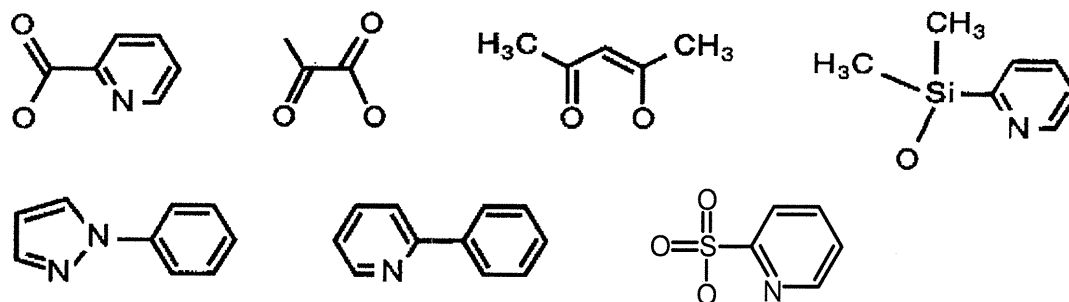
40

【0097】

L' として、錯体の安定性の観点から、特に好ましくは、下記のものが挙げられる。

【0098】

【化 5 4】



10

【0099】

上記 L', L'' の部分構造において、環 A1 は、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、これらは置換基を有していてもよい。また、環 A2 は、含窒素芳香族複素環基を表し、これらは置換基を有していてもよい。

【0100】

環 A1, A2 が置換基を有する場合、好ましい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等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；フェニル基、ナフチル基、フェナンチル基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

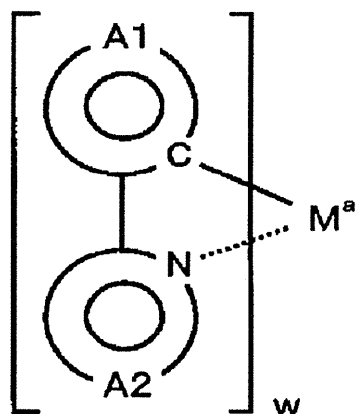
20

【0101】

一般式 (III) で表される化合物として、さらに好ましくは、下記一般式 (III a)、(III b)、(III c) で表される化合物が挙げられる。

【0102】

【化 5 5】



(III a)

30

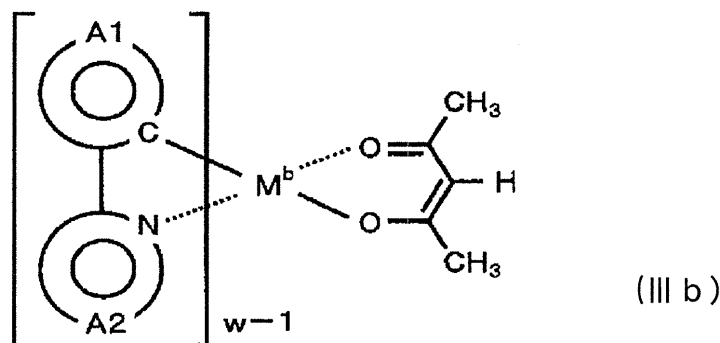
【0103】

(一般式 (III a) 中、 M^a は M と同様の金属を表し、 w は上記金属の価数を表す。また、環 A1 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 A2 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。)

【0104】

40

【化 5 6】



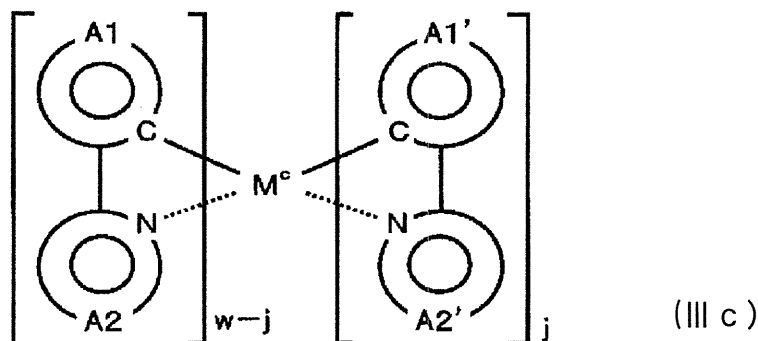
10

【0105】

(一般式 (I I I b) 中、 M^b は M と同様の金属を表し、 w は上記金属の価数を表す。また、環 $A1$ は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し、環 $A2$ 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。)

【0106】

【化 5 7】



20

【0107】

(一般式 (I I I c) 中、 M^c は M と同様の金属を表し、 w は上記金属の価数を表す。また、 j は 0、1 または 2 を表す。さらに、環 $A1$ および環 $A1'$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。また、環 $A2$ および環 $A2'$ は、それぞれ独立に、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。)

30

【0108】

上記一般式 (I I I a)、(I I I b)、(I I I c) において、環 $A1$ および環 $A1'$ の基としては、好ましくは、例えばフェニル基、ビフェニル基、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、カルバゾリル基等が挙げられる。

【0109】

また、環 $A2$ 、環 $A2'$ の基としては、好ましくは、例えばピリジル基、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、フェナントリジル基等が挙げられる。

40

【0110】

さらに、一般式 (I I I a)、(I I I b)、(I I I c) 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、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等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

50

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る。

【0111】

上記置換基がアルキル基である場合は、その炭素数は通常1以上6以下である。さらに、置換基がアルケニル基である場合は、その炭素数は通常2以上6以下である。また、置換基がアルコキシカルボニル基である場合は、その炭素数は通常2以上6以下である。さらに、置換基がアルコキシ基である場合は、その炭素数は通常1以上6以下である。また、置換基がアリールオキシ基である場合は、その炭素数は通常6以上14以下である。さらに、置換基がジアルキルアミノ基である場合は、その炭素数は通常2以上24以下である。また、置換基がジアリールアミノ基である場合は、その炭素数は通常12以上28以下である。さらに、置換基がアシル基である場合は、その炭素数は通常1以上14以下である。また、置換基がハロアルキル基である場合は、その炭素数は通常1以上12以下である。

10

【0112】

尚、これら置換基は互いに連結して環を形成してもよい。具体例としては、環A1が有する置換基と環A2が有する置換基とが結合するか、または、環A1'が有する置換基と環A2'が有する置換基とが結合するかして、一つの縮合環を形成してもよい。このような縮合環基としては、7, 8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。

【0113】

中でも、環A1、環A1'、環A2および環A2'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、カルバゾリル基が挙げられる。

20

【0114】

また、一般式(IIIa)、(IIIb)、(IIIc)におけるM^a, M^b, M^c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。

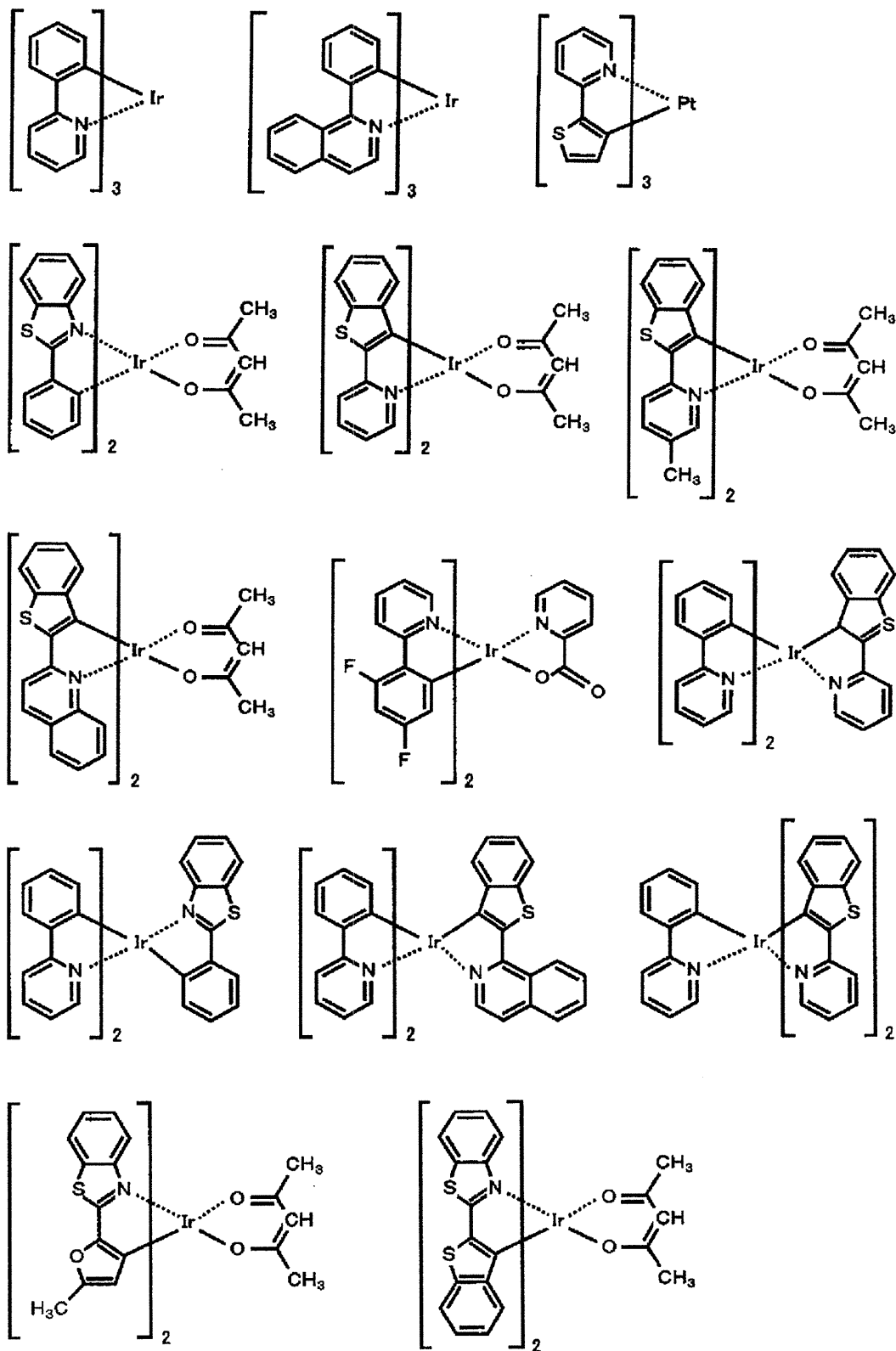
【0115】

上記一般式(III)、(IIIa)、(IIIb)または(IIIc)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ものではない(以下において、Phはフェニル基を表す。)

30

【0116】

【化 5 8】



10

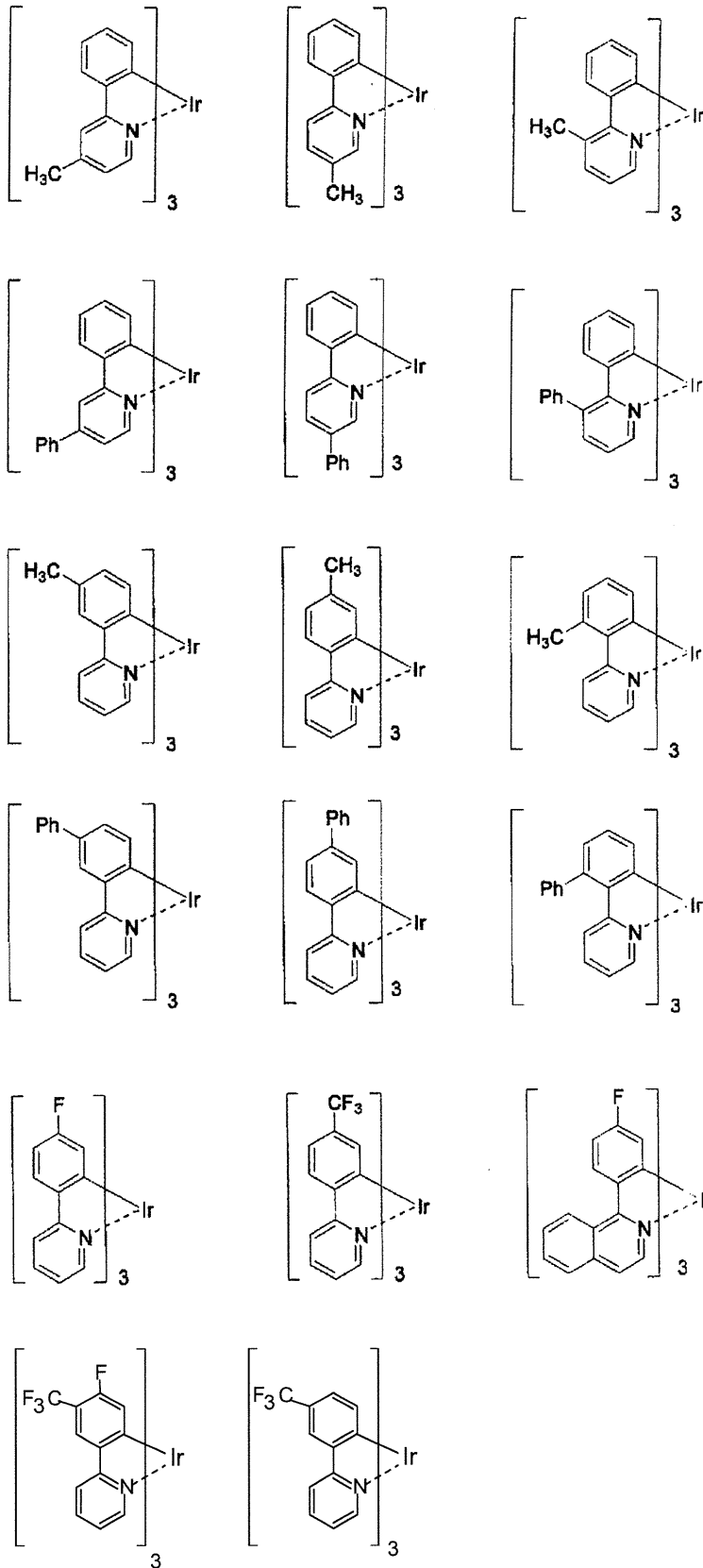
20

30

40

【 0 1 1 7 】

【化 5 9】



10

20

30

40

【0118】

上記一般式 (I I I)、(I I I a)、(I I I b)、(I I I c) で表される有機金属錯体の中でも、特に、配位子 L'' および／または L' として 2-アリールピリジン系配位子、即ち、2-アリールピリジン、これに任意の置換基が結合したもの、および、これに任意の基が縮合してなるものを有する化合物が好ましい。

50

【0119】

次に、前記一般式（I V）で表される化合物について説明する。

一般式（I V）中、 M^d は金属を表し、具体例としては、周期表 7 ないし 11 族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。中でも好ましくは、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。

【0120】

また、一般式（I V）において、 R^{92} および R^{93} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラ
10
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、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

【0121】

さらに、T が炭素の場合、 R^{94} および R^{95} は、それぞれ独立に、 R^{92} および R^{93} と同様の例示物で表される置換基を表す。また、前述の如く、T が窒素の場合は R^{94}
および R^{95} は無い。

【0122】

また、 $R^{92} \sim R^{95}$ はさらに置換基を有していてもよい。この場合のさらに有していてもよい置換基には特に制限はなく、任意の基を置換基とすることができる。

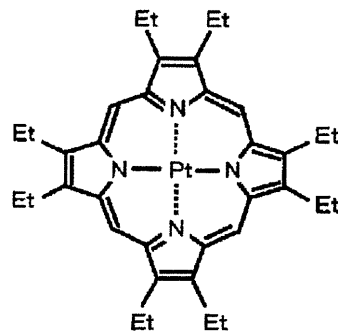
さらに、 $R^{92} \sim R^{95}$ は互いに連結して環を形成してもよく、この環がさらに任意の
20
置換基を有していてもよい。

【0123】

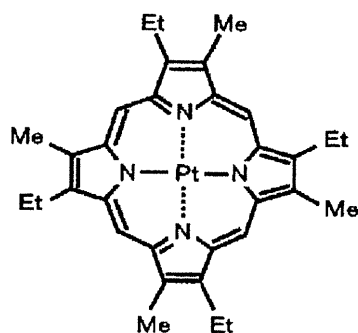
一般式（I V）で表される有機金属錯体の具体例（T-1, T-10～T-15）を以下に示すが、下記の例示化合物に限定されるものではない。尚、以下において、Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表す。

【0124】

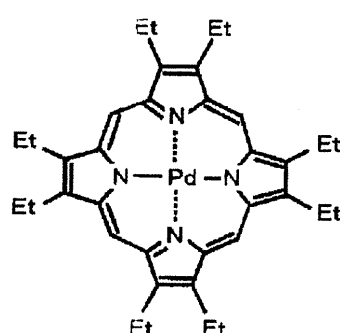
【化 60】



(T-1)

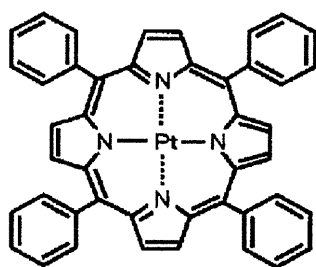


(T-10)

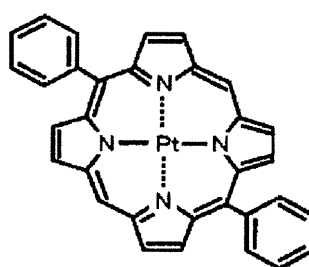


(T-11)

10

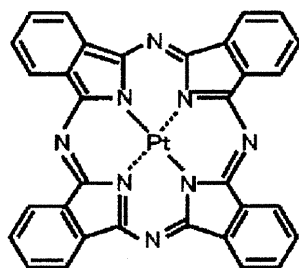


(T-12)

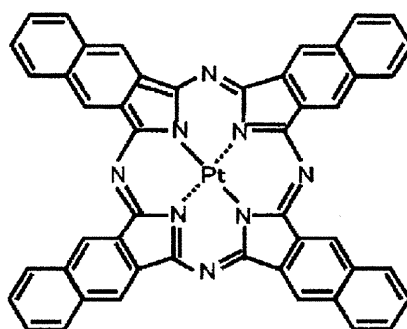


(T-13)

20



(T-14)



(T-15)

30

【0125】

また、有機金属錯体としては、WO 2005 / 019373号公報に記載の化合物も使用することができる。

【0126】

(2) 溶剤

本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物に含まれる溶剤としては種々の溶剤が適用化能であり、特に限定されない。例えば、トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素；1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2, 3-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル；シクロヘキサノン、シクロオクタノン等の脂環を有するケトン；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン；メチルエチルケトン、シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環を有するアルコール；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート (PGMEA) 等の脂肪族エーテル

40

50

；酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、乳酸エチル、乳酸 n-ブチル等の脂肪族エステル等が挙げられる。

これらのうち、水の溶解度が低い点、容易には変質しない点で、トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素が好ましい。

【0127】

有機電界発光素子には、陰極等の水分により著しく劣化する材料が多く使用されているため、組成物中の水分の存在は、乾燥後の膜中に水分が残留し、素子の特性を低下させる可能性が考えられ好ましくない。

【0128】

組成物中の水分量を低減する方法としては、例えば、窒素ガスシール、乾燥剤の使用、溶剤を予め脱水する、水の溶解度が低い溶剤を使用する等が挙げられる。なかでも、水の溶解度が低い溶剤を使用する場合は、湿式製膜工程中に、溶液膜が大気中の水分を吸収して白化する現象を防ぐことができるため好ましい。このような観点からは、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用組成物は、例えば、25℃における水の溶解度が1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下である溶剤を、組成物中10重量%以上含有することが好ましい。

【0129】

また、湿式製膜時における組成物からの溶剤蒸発による、製膜安定性の低下を低減するためには、有機電界発光素子用組成物の溶剤として、沸点が100℃以上、好ましくは沸点が150℃以上、より好ましくは沸点が200℃以上の溶剤を用いることが効果的である。また、より均一な膜を得るためには、製膜直後の液膜から溶剤が適当な速度で蒸発することが必要で、このためには通常沸点80℃以上、好ましくは沸点100℃以上、より好ましくは沸点120℃以上で、通常沸点270℃未満、好ましくは沸点250℃未満、より好ましくは沸点230℃未満の溶剤を用いることが効果的である。

【0130】

上述の条件、即ち溶質の溶解性、蒸発速度、水の溶解度の条件を満足する溶剤を単独で用いてもよいが、すべての条件を満たす溶剤が選定できない場合は、2種類以上の溶剤を混合して用いることもできる。

【0131】

3. 有機電界発光素子

次に、有機電界発光素子について説明する。

本実施の形態が適用される有機電界発光素子は、基板上に少なくとも陽極、陰極およびこれらの両極間に設けられた発光層を有するものであって、前述した一般式(I)で表される有機電界発光素子用材料を含有する層を有することを特徴とする。この層は、湿式製膜法により形成された層であることが好ましく、特にこの層は有機発光層であることが好ましい。

【0132】

図1は、本実施の形態が適用される有機電界発光素子に好適な構造例を示す断面模式図である。図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層（有機発光層）、6は正孔阻止層、7は電子輸送層、8は電子注入層、9は陰極を各々表す。

【0133】

[1] 基板

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等が用いられる。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、ポリスルホン等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

20

30

40

50

【0134】

〔2〕陽極

基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は発光層側の層（正孔注入層3または発光層5等）への正孔注入の役割を果たすものである。

この陽極2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等の金属酸化物、ヨウ化銅等のハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、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等により構成される。

【0135】

陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多い。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、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等を用いて陽極2を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散させて、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる（Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年）。

陽極2は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料からなる積層構造とすることも可能である。

【0136】

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%以上とすることが好ましい。この場合、陽極2の厚みは通常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の厚みは任意であり、陽極2は基板1と同一でもよい。また、さらには、上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0137】

陽極2に付着した不純物を除去し、イオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させることを目的に、陽極2表面を紫外線（UV）／オゾン処理したり、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ処理したりすることは好ましい。

【0138】

〔3〕正孔注入層

正孔注入層3は陽極2から発光層5へ正孔を輸送する層であるため、正孔注入層3には正孔輸送性化合物を含むことが好ましい。

【0139】

正孔注入層3は、正孔輸送性化合物を含むことが好ましく、正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含むことがさらに好ましい。また、正孔注入層3にカチオンラジカル化合物を含むことが好ましく、カチオンラジカル化合物と正孔輸送性化合物とを含むことがさらに好ましい。

さらに、必要に応じて、正孔注入層3には電荷のトラップになりにくいバインダー樹脂や、塗布性改良剤を含んでいてもよい。

【0140】

但し、正孔注入層3として、電子受容性化合物のみを湿式製膜法によって陽極2上に製膜し、その上から直接、本実施の形態の有機電界発光素子用組成物を塗布、積層することも可能である。この場合、本実施の形態の組成物の一部が電子受容性化合物と相互作用することによって、正孔注入性に優れた層が形成される。

【0141】

（正孔輸送性化合物）

正孔輸送性化合物としては、4.5 eV～6.0 eVのイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。

正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン化合物、フタロシアニン誘導体、ポルフ

10

20

30

40

50

ィリン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、ポリチオフェン誘導体等が挙げられる。中でも非晶質性、可視光の透過率の点から、芳香族アミン化合物が好ましい。

【0142】

特に芳香族三級アミン化合物が好ましい。ここで、芳香族三級アミン化合物とは、芳香族三級アミン構造を有する化合物であって、芳香族三級アミン由来の基を有する化合物も含む。

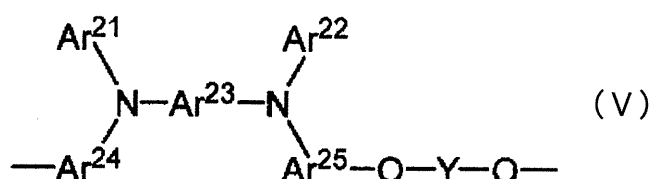
【0143】

芳香族三級アミン化合物の種類は特に制限されないが、表面平滑化効果の点から、重量平均分子量が1000以上、1000000以下の高分子化合物（繰り返し単位が連なる重合型炭化水素化合物）がさらに好ましい。

芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例として、下記一般式（V）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が挙げられる。

【0144】

【化61】

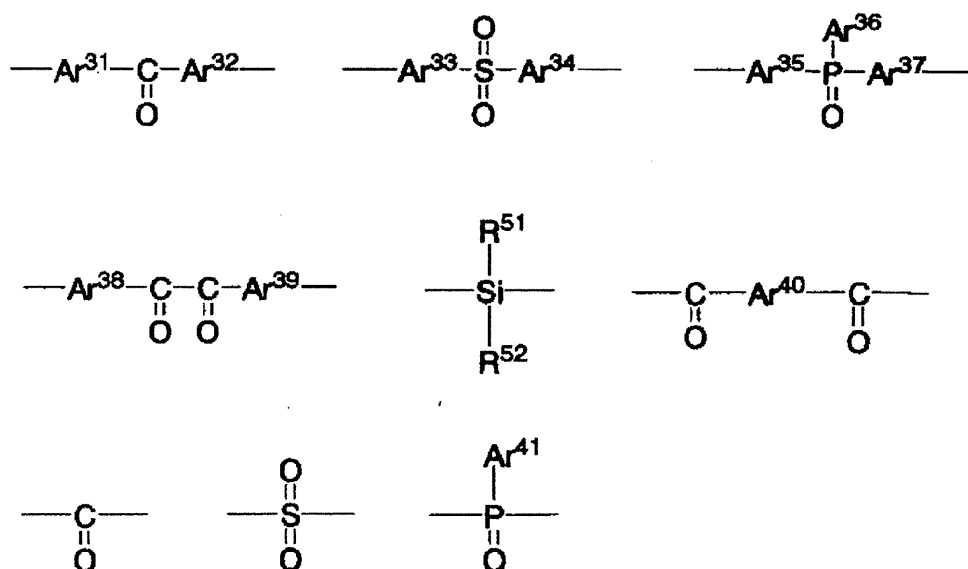


【0145】

（一般式（V）中、 Ar^{21} 、 Ar^{22} は各々独立して、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。 $\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ は、各々独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、または置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環基を表す。Yは、下記の連結基群の中から選ばれる連結基を表す。また、 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{25}$ のうち、同一のN原子に結合する二つの基は互いに結合して環を形成してもよい。）

【0146】

【化62】



【0147】

（上記各式中、 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{41}$ は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、または置換基を有していてもよい芳香族複素環由来の1価または2価の基を表す。 R^{51} および R^{52} は、各々独立して、水素原子または任意の置換基を表す。）

【0148】

$Ar^{21} \sim Ar^{25}$ および $Ar^{31} \sim Ar^{41}$ としては、任意の芳香族炭化水素環または芳香族複素環由来の、1価または2価の基が適用可能である。これらは各々同一であっても、互いに異なってもよい。また、任意の置換基を有していてもよい。

【0149】

$Ar^{21} \sim Ar^{25}$ および $Ar^{31} \sim Ar^{41}$ の芳香族炭化水素環および／または芳香族複素環由来の基は、さらに置換基を有していてもよい。置換基の分子量としては、通常400以下、中でも250以下程度が好ましい。

【0150】

Ar^{21} 、 Ar^{22} としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピリジン環由来の1価の基が好ましく、フェニル基、ナフチル基がさらに好ましい。

10

【0151】

また、 $Ar^{23} \sim Ar^{25}$ としては、耐熱性、酸化還元電位を含めた正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環由来の2価の基が好ましく、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基がさらに好ましい。

【0152】

一般式(V)で表される繰り返し単位を有する芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、WO2005/089024号公報に記載のものが挙げられる。

【0153】

正孔注入層3の材料として用いられる正孔輸送性化合物は、このような化合物のうち何れか1種を単独で含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。2種以上の正孔輸送性化合物を含有する場合、その組み合わせは任意であるが、芳香族三級アミン高分子化合物1種または2種以上と、その他の正孔輸送性化合物1種または2種以上とを併用するのが好ましい。

20

【0154】

(電子受容性化合物)

電子受容性化合物とは、酸化力を有し、上述の正孔輸送性化合物から一電子受容する能力を有する化合物が好ましく、具体的には、電子親和力が4 eV以上である化合物が好ましく、5 eV以上の化合物である化合物がさらに好ましい。

【0155】

例としては、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート等の有機基の置換したオニウム塩、塩化鉄(III)(特開平11-251067号公報)、ペルオキシ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物、テトラシアノエチレン等のシアノ化合物、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン(特開2003-31365号公報)等の芳香族ホウ素化合物、フラーレン誘導体、ヨウ素等が挙げられる。

30

【0156】

上記の化合物のうち、強い酸化力を有する点で有機基の置換したオニウム塩、高原子価の無機化合物が好ましく、種々の溶剤に可溶で湿式塗布に適用可能である点で有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物が好ましい。

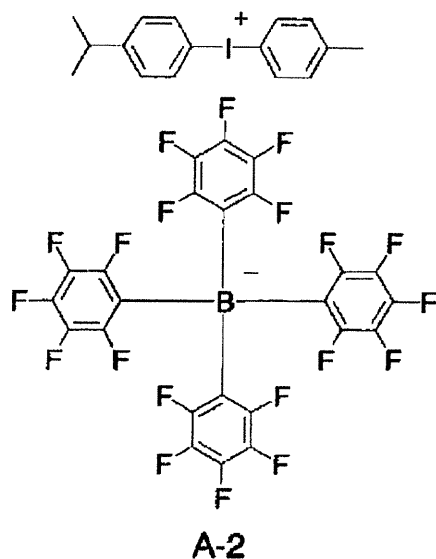
40

【0157】

電子受容性化合物として好適な有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物の具体例としては、WO2005/089024号公報に記載のものが挙げられ、その好適例も同様であり、例えば下記構造式で表される化合物(A-2)が挙げられるが、何らそれらに限定されるものではない。

【0158】

【化 6 3】



10

【0159】

(カチオンラジカル化合物)

カチオンラジカル化合物とは、正孔輸送性化合物から一電子取り除いた化学種であるカチオンラジカルと、対アニオンからなるイオン化合物である。但し、カチオンラジカルが正孔輸送性の高分子化合物由来である場合、カチオンラジカルは高分子化合物の繰り返し単位から一電子取り除いた構造となる。

20

【0160】

カチオンラジカルは、正孔輸送性化合物に前述した化合物から一電子取り除いた化学種であることが好ましく、正孔輸送性化合物としてさらに好ましい化合物から一電子取り除いた化学種であることが非晶質性、可視光の透過率、耐熱性、溶解性等の点からさらに好ましい。

【0161】

カチオンラジカル化合物は、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物を混合することにより生成させることができる。即ち、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物を混合することにより、正孔輸送性化合物から電子受容性化合物へと電子移動が起こり、正孔輸送性化合物のカチオンラジカルと対アニオンからなるカチオンイオン化合物が生成する。

30

【0162】

PEDOT/PSS (Adv. Mater., 2000年, 12巻, 481頁) やエマルジン塩酸塩 (J. Phys. Chem., 1990年, 94巻, 7716頁) 等の高分子化合物由来のカチオンラジカル化合物は、酸化重合 (脱水素重合)、即ち、モノマーを酸性溶液中で、ペルオキシ二硫酸塩等を用いて化学的に、または、電気化学的に酸化することによっても生成する。この酸化重合 (脱水素重合) の場合、モノマーが酸化されることにより、高分子化されるとともに、酸性溶液由来のアニオンを対アニオンとする、高分子の繰り返し単位から一電子取り除かれたカチオンラジカルが生成する。

40

【0163】

正孔注入層 3 は、湿式製膜法または真空蒸着法により陽極 2 上に形成される。

【0164】

湿式製膜法による層形成の場合は、前述した各材料 (正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物) の 1 種または 2 種以上の所定量を、必要により電荷のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤を添加して、溶剤に溶解させて、塗布溶液を調製し、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、ダイコート、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット法等の湿式製膜法により陽極 2 上に塗布し、乾燥して、正孔注入層 3 を形成させる。

50

【0165】

湿式製膜法による層形成のために用いられる溶剤としては、前述の各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）を溶解することが可能な溶剤であれば、その種類は特に限定されないが、正孔注入層3に用いられる各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）を失活させる恐れのある、失活物質または失活物質を発生させるものを含まないものが好ましい。好ましくは、エーテル系溶剤またはエステル系溶剤である。

【0166】

真空蒸着法による層形成の場合には、前述した各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）の1種または2種以上を真空容器内に設置されたるつばに入れ（2種以上材料を用いる場合は各々のつばに入れ）、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度まで排気した後、つばを加熱して（2種以上材料を用いる場合は各々のつばを加熱して）、蒸発量を制御して蒸発させ（2種以上材料を用いる場合はそれぞれ独立に蒸発量を制御して蒸発させ）、つばと向き合って置かれた基板1の陽極2上に正孔注入層3を形成させる。尚、2種以上の材料を用いる場合は、それらの混合物をつばに入れ、加熱し、蒸発させて正孔注入層3形成に用いることもできる。

【0167】

このようにして形成される正孔注入層3の膜厚は、通常5 nm以上、好ましくは10 nm以上、また、通常1000 nm以下、好ましくは500 nm以下の範囲である。尚、正孔注入層3は省略してもよい。

【0168】

〔4〕正孔輸送層

正孔注入層3上に正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層4の材料に要求される条件としては、陽極2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、更に安定性に優れ、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5からの発光を消光したり、発光層5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、素子には更に耐熱性が要求される。従って、ガラス転移温度として80℃以上、更に好ましくは85℃以上の値を有する材料が好ましい。

【0169】

このような正孔輸送材料としては、発光層5のホスト材料に用いられる正孔輸送性材料と同様に、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（特開平5-234681号公報）、4, 4', 4"-トリス（1-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun., 2175頁、1996年）、2, 2', 7, 7'-テトラキス（ジフェニルアミノ）-9, 9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年）、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体等が挙げられる。これらの化合物は、1種を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。

【0170】

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。

【0171】

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。

【0172】

塗布法の場合は、正孔輸送材料の 1 種又は 2 種以上に、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、正孔輸送層中の含有量で 50 重量%以下が好ましい。

10

【0173】

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。

【0174】

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。

【0175】

20

〔5〕発光層（有機発光層）

正孔輸送層 4 の上には、通常、発光層 5 が設けられる。発光層 5 は例えば前述の発光材料を含む層であり、電界を与えられた電極間において、陽極 2 から正孔注入層 3 を通じて注入された正孔と、陰極 9 から電子注入層 8 を通じて注入された電子との再結合により励起されて、主たる発光源となる層である。発光層 5 は発光材料（ドーパント）と 1 種または 2 種以上のホスト材料を含むことが好ましく、発光層 5 は本実施の形態の有機電界発光素子用材料をホスト材料として含むことがさらに好ましく、真空蒸着法で形成してもよいが、湿式製膜法によって作製された層であることが特に好ましい。

尚、発光層 5 は、本実施の形態の有機電界発光素子性能を損なわない範囲で、他の材料、成分を含んでいてもよい。

30

【0176】

一般に有機電界発光素子において、同じ材料を用いた場合、電極間の膜厚が薄い方が、実効電界が大きくなる為、注入される電流が多くなるので、駆動電圧は低下する。その為、電極間の総膜厚は薄い方が、有機電界発光素子の駆動電圧は低下するが、あまりに薄いと、ITO 等の電極に起因する突起により短絡が発生する為、ある程度の膜厚が必要となる。

【0177】

本実施の形態においては、発光層 5 以外に、正孔注入層 3 および後述の電子注入層 8 等の有機層を有する場合、発光層 5 と正孔注入層 3 や電子注入層 8 の他の有機層とを合わせた総膜厚は通常 30 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上であり、さらに好ましくは 100 nm 以上で、通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下であり、さらに好ましくは 300 nm 以下である。また、発光層 5 以外の正孔注入層 3 や後述の電子注入層 8 の導電性が高い場合、発光層 5 に注入される電荷量が増加する為、例えば正孔注入層 3 の膜厚を厚くして発光層 5 の膜厚を薄くし、総膜厚をある程度の膜厚を維持したまま駆動電圧を下げることも可能である。

40

【0178】

よって、発光層 5 の膜厚は、通常 10 nm 以上、好ましくは 20 nm 以上で、通常 300 nm 以下、好ましくは 200 nm 以下である。尚、本実施の形態の素子が、陽極 2 および陰極 9 の両極間に、発光層 5 のみを有する場合の発光層 5 の膜厚は、通常 30 nm 以上、好ましくは 50 nm 以上、通常 500 nm 以下、好ましくは 300 nm 以下である。

50

【0179】

〔6〕正孔阻止層

発光物質として燐光発光性色素を用いたり、青色発光を与える蛍光発光材料を用いたりする場合、正孔阻止層6を設けることが効果的である。正孔阻止層6は正孔と電子を発光層5内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。即ち、正孔阻止層6は、発光層5から移動してくる正孔が電子輸送層7に到達するのを阻止することで、発光層5内で電子との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層5内に閉じこめる役割と、電子輸送層7から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送する役割がある。

【0180】

正孔阻止層6は、陽極2から移動してくる正孔を陰極9に到達するのを阻止する役割と、陰極9から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物により、発光層5の上に、発光層5の陰極9側の界面に接するように積層形成される。

【0181】

正孔阻止層6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、エネルギーギャップ（HOMO、LUMOの差）が大きいこと、励起三重項準位（T1）が高いことが挙げられる。

【0182】

このような条件を満たす正孔阻止層6の材料としては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス（2-メチル-8-キノラト）アルミニウム-μ-オキソ-ビス-（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム二核金属錯体等の金属錯体、ジスチリルビフェニル誘導体等のスチリル化合物（特開平11-242996号公報）、3-（4-ビフェニルイル）-4-フェニル-5（4-tert-ブチルフェニル）-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体（特開平7-41759号公報）、バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体（特開平10-79297号公報）が挙げられる。

【0183】

さらに、WO2005/022962号公報に記載の2,4,6位が置換されたピリジン環を少なくとも1個有する化合物も正孔阻止材料として好ましい。

【0184】

正孔阻止層6の膜厚は、通常0.3nm以上、好ましくは0.5nm以上で、通常100nm以下、好ましくは50nm以下である。正孔阻止層6は正孔注入層3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。

【0185】

〔7〕電子輸送層

電子輸送層7は素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、発光層5と電子注入層8との間に設けられる。

電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極9から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極9または電子注入層8からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

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等の金属錯体（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、ジスチリルビフェニル誘導体、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、ベンゾ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-tert-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

10

20

30

40

50

鉛等が挙げられる。

【0186】

電子輸送層7の膜厚は、通常下限は1nm、好ましくは5nm程度であり、上限は通常300nm、好ましくは100nm程度である。電子輸送層7は、正孔注入層3と同様にして湿式製膜法、或いは真空蒸着法により発光層5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。

【0187】

[8] 電子注入層

電子注入層8は陰極9から注入された電子を効率よく発光層5へ注入する役割を果たす。電子注入を効率よく行うには、電子注入層8を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましく、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウム等のアルカリ土類金属が用いられる。電子注入層8の膜厚は0.1~5nmが好ましい。

【0188】

また、陰極9と発光層5または後述の電子輸送層7との界面にLiF、MgF₂、Li₂O、Cs₂CO₃等の極薄絶縁膜(0.1~5nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である(Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年; SID 04 Digest, 154頁)。

【0189】

さらに、後述するバソフェナントロリン等の含窒素複素環化合物や8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体に代表される有機電子輸送材料に、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属をドーピングする(特開平10-270171号公報、特開2002-100478号公報、特開2002-100482号公報等に記載)ことにより、電子注入・輸送性が向上し優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。この場合の膜厚は通常5nm以上、好ましくは10nm以上で、通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。

【0190】

電子注入層8は、発光層5と同様にして湿式製膜法、或いは真空蒸着法により発光層5上に積層することにより形成される。真空蒸着法の場合には、真空容器内に設置されたるつぼまたは金属ボートに蒸着源を入れ、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、るつぼまたは金属ボートを加熱して蒸発させ、るつぼまたは金属ボートと向き合って置かれた基板上に電子注入層8を形成する。

【0191】

アルカリ金属の蒸着は、クロム酸アルカリ金属と還元剤をニクロムに充填したアルカリ金属ディスペンサーを用いて行う。このディスペンサーを真空容器内で加熱することにより、クロム酸アルカリ金属が還元されてアルカリ金属が蒸発される。有機電子輸送材料とアルカリ金属とを共蒸着する場合は、有機電子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、各々のるつぼおよびディスペンサーを同時に加熱して蒸発させ、るつぼおよびディスペンサーと向き合って置かれた基板1上に電子注入層8を形成する。このとき、電子注入層8の膜厚方向において均一に共蒸着されるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。尚、電子注入層8は、これを省略してもよい。

【0192】

[9] 陰極

陰極9は、発光層5側の層(電子注入層8または発光層5等)に電子を注入する役割を果たす。陰極9として用いられる材料は、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。

【0193】

陰極9の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極9を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0194】

[10] その他の構成層

以上、図1に示す層構成の素子を中心に説明してきたが、本実施の形態においては、有機電界発光素子における陽極2および陰極9と発光層5との間には、その性能を損なわない限り任意の層を有していてもよく、また発光層5以外の任意の層を省略してもよい。例えば、電子輸送層7および正孔阻止層6は必要に応じて、適宜設ければよく、1) 電子輸送層のみ、2) 正孔阻止層のみ、3) 正孔阻止層／電子輸送層の積層、4) 用いない等の用法がある。

【0195】

正孔阻止層6と同様の目的で、正孔注入層3と発光層5の間に電子阻止層（図示せず。）を設けることも効果的である。電子阻止層は、発光層5から移動してくる電子が正孔注入層3に到達するのを阻止することで、発光層5内で正孔との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層5内に閉じこめる役割と、正孔注入層3から注入された正孔を効率よく発光層5の方向に輸送する役割がある。

【0196】

電子阻止層に求められる特性としては、正孔輸送性が高く、エネルギーギャップ（HOMO、LUMOの差）が大きいこと、励起三重項準位（T1）が高いことが挙げられる。また、発光層5を湿式製膜法で形成する場合、電子阻止層も湿式製膜法で形成することが、素子製造が容易となるため、好ましい。

このため、電子阻止層も湿式製膜適合性を有することが好ましく、このような電子阻止層に用いられる材料としては、上述した有機電界発光素子組成物の他、F8-TFBに代表されるジオクチルフルオレンとトリフェニルアミンの共重合体（WO2004/084260号公報記載）等が挙げられる。

【0197】

尚、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極9、電子注入層8、発光層5、正孔注入層3、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枚の基板の間に有機電界発光素子を設けることも可能である。

さらに、図1に示す層構成を複数段重ねた構造（発光ユニットを複数積層させた構造）とすることも可能である。その際には段間（発光ユニット間）の界面層（陽極がITO、陰極がAlの場合はその2層）の代わりに、例えばV₂O₅等を電荷発生層（CGL）として用いると段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。

【0198】

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

【実施例】

【0199】

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

【0200】

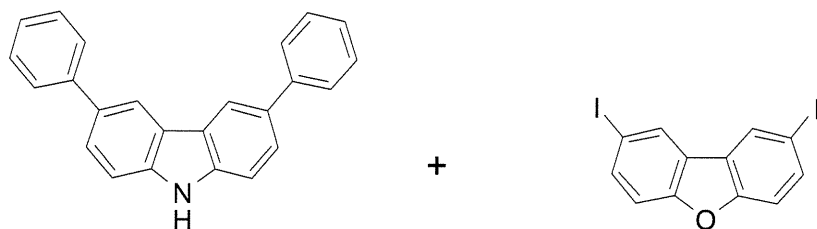
[有機電界発光素子用材料の合成例]

(実施例1)

式(I)で表される有機電界発光素子用材料（目的物E-1）の合成例を以下に示す。

【0201】

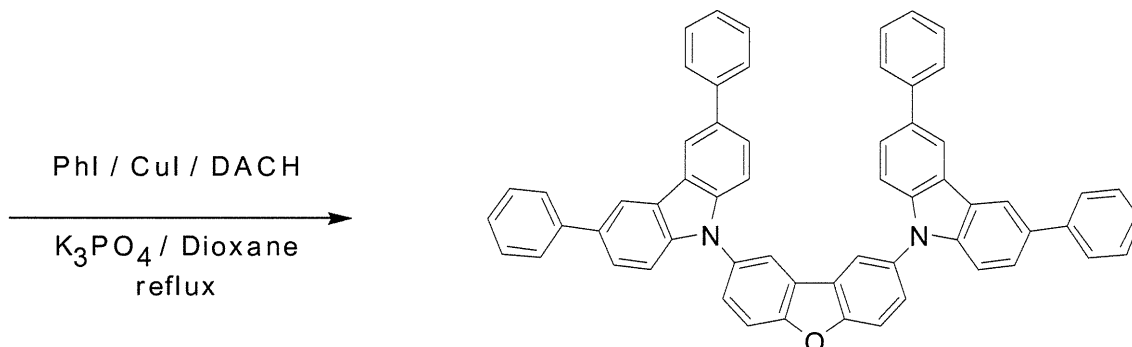
【化 6 4】



【 0 2 0 2】

【化 6 5】

10



20

【 0 2 0 3】

窒素気流中、3, 6-ジフェニルカルバゾール (3.99 g)、2, 8-ジヨードジベンゾ [b, d] フラン (2.10 g)、CuI (0.02 g)、リン酸三カリウム (4.25 g)、1, 4-ジオキサン (25 ml) の混合溶液に、1, 2-シクロヘキサジアミン (0.12 ml) を加え、加熱還流下、5.7 時間攪拌した。得られた混合物に、メタノール (40 ml)、水 (10 ml) を加え、析出した沈殿をろ過、メタノールで振りかけ洗浄して得られた残渣から、ジクロロメタン (250 ml) およびトルエン (250 ml) で抽出し、抽出液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、トルエン-エタノール混合溶媒からの再結晶により精製し、目的物 1 (2.82 g) を得た。これの一部を更に、高真空下、450℃で昇華精製し、目的物 E-1 の高純度品 (1.85 g) を得た。

30

質量分析計 (日本電子 JMS-700 / MStation 質量分析計、加速電圧 10 kV、イオン化電圧 70 eV) を用い、脱離電子イオン化質量分析 (Desorption electron Ionization-Mass Spectrum: 以下、DEI-MS と記す。) の結果、質量分析値 (M^+) は 802 であり、これにより目的物 E-1 であることを確認した。

【 0 2 0 4】

以上の手順により合成した有機電界発光素子用材料 (目的物 E-1) の物性は以下の通りである。耐熱性及び非晶質性に優れる材料であった。

ガラス転移温度: 171℃

融点: 302℃

気化温度: 560℃

40

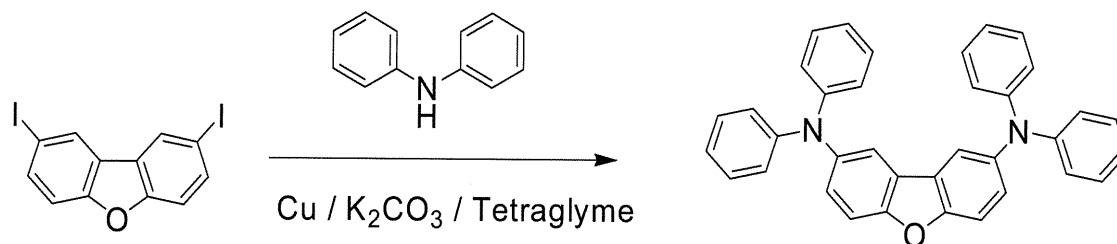
【 0 2 0 5】

(実施例 2)

式 (I) で表される有機電界発光素子用材料 (目的物 E-2) の合成例を以下に示す。

【 0 2 0 6】

【化 6 6】



【0207】

窒素気流中、2, 8-ジヨードジベンゾ [b, d] フラン (3. 36 g)、ジフェニルアミン (5. 42 g)、銅粉 (1. 02 g)、炭酸カリウム (5. 53 g)、テトラグライム (6. 4 ml) の混合物を、180℃で1. 3時間、200℃で6. 3時間攪拌した。得られた反応混合物にジクロロメタン (200 ml) を加えて、よく攪拌後、ろ過し、ろ液を食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムおよび活性白土を加えた後、ろ過し、ろ液を濃縮後、メタノールで懸濁洗浄し、更に酢酸エチル-トルエン混合溶媒からの再結晶で精製し、目的物 2 (2. 04 g) を得た。これを更に、高真空下、280℃で昇華精製し、目的物 E-2 の高純度品 (1. 81 g) を得た。

DEI-MS の結果、質量分析値 (M^+) は 502 であり、これにより目的物 E-2 であることを確認した。

【0208】

以上の手順により合成した有機電界発光素子用材料 (目的物 E-2) の物性は以下の通りである。耐熱性及び非晶質性に優れ、三重項励起準位の高い材料であった。

ガラス転移温度：82℃

融点：250℃

気化温度：393℃であった。

【0209】

(測定例 1)

窒素雰囲気下、77 K で、2-メチルテトラヒドロフラン溶媒に、目的物 E-1 または E-2 を溶解させ、337 nm 波長レーザーで励起したときの燐光発光スペクトルから算出した各材料の三重項励起準位は、以下の通りであった。

目的物 E-1： 450 nm (2. 76 eV)

目的物 E-2： 441 nm (2. 81 eV)

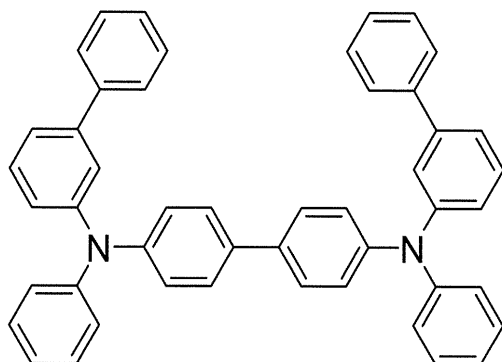
【0210】

(参考測定例 1)

測定例 1 と同様に、下記化合物を評価したところ、三重項励起準位は 511 nm であり、燐光発光型のデバイスには不適であることがわかった。また、このもののガラス転移温度は 74℃、融点は 179℃であり、耐熱性にも問題があることがわかった。

【0211】

【化 6 7】



【0212】

10

20

30

40

50

〔有機電界発光素子の製造・評価〕

(実施例 3)

電気化学測定（サイクリックボルタンメトリー）によって測定した。支持電解質として、過塩素酸テトラブチルアンモニウム 0.1 mol/L を、アセトニトリル：THF = 1：1 の溶剤に溶解させたものに、更に上記化合物のうち 1 種を 1 mmol/L 溶解した液について測定を行った。作用電極はグラッシーカーボン（ビー・エー・エス社製）、対電極として白金線、参照電極として銀線を用い、走引速度を 100 mV/秒 として測定した。酸化還元電位は、内部標準としてフェロセン／フェロセニウム (Fc/Fc^+) を用い、この電極が $+0.41 \text{ V vs. SCE}$ であるとして電位を対飽和甘コウ電極 (SCE) に換算した。

10

目的物 E-1 の酸化電位は、 1.14 V であり、同様に還元電位は -2.39 V であった。

【0213】

電気化学測定（サイクリックボルタンメトリー）では、支持電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウムを 0.1 mol/L 含有させた塩化メチレンに、目的物 E-1 を適量溶解させた溶液を、作用電極としてグラッシーカーボン電極、対電極として白金電極を用いて、掃引速度 100 mV/秒 で測定し、フェロセンの酸化電位と比較することで目的物 E-1 の酸化電位および還元電位を求めた。

【0214】

(実施例 4)

20

図 1 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。

【0215】

ガラス製の基板 1 の上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 150 nm 堆積したもの（スパッター成膜品；シート抵抗 15Ω ）を通常のフォト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ニングして陽極 2 を形成した。

【0216】

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。

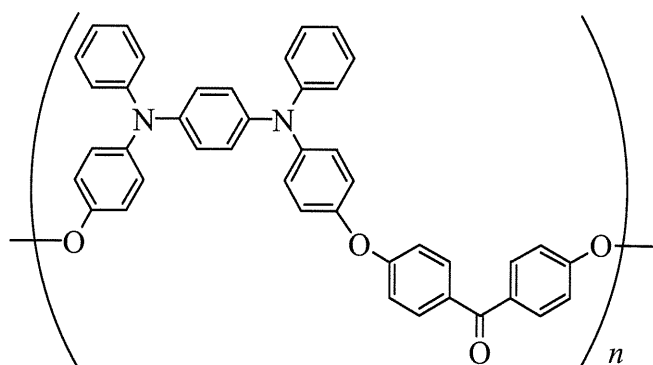
【0217】

30

正孔注入層 3 を以下のように湿式塗布法によって形成した。正孔注入層 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高分子化合物 (P-1 (重量平均分子量：29400、数平均分子量：12600)) と下記に示す構造式の電子受容性化合物 (A-1) とを用い、下記の条件でスピコートした。

【0218】

【化 68】

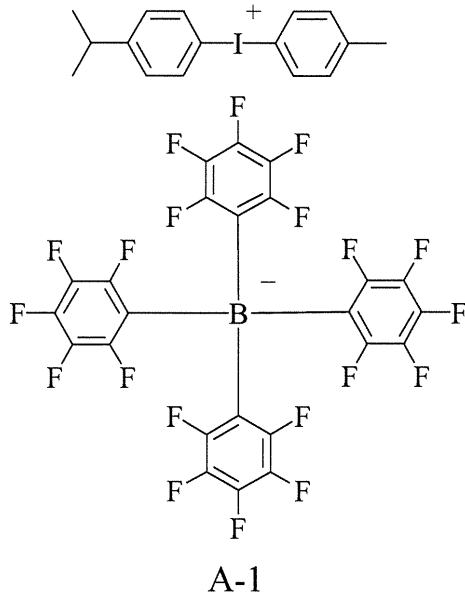


P-1

40

【0219】

【化 6 9】



10

【0 2 2 0】

スピコート条件

溶媒 安息香酸エチル

塗布液濃度 P-1 2.0 重量%

A-1 0.4 重量%

スピナ回転数 1500 rpm

スピナ回転時間 30 秒

乾燥条件 230℃×15分

上記のスピコートにより膜厚30nmの均一な薄膜が形成された。

20

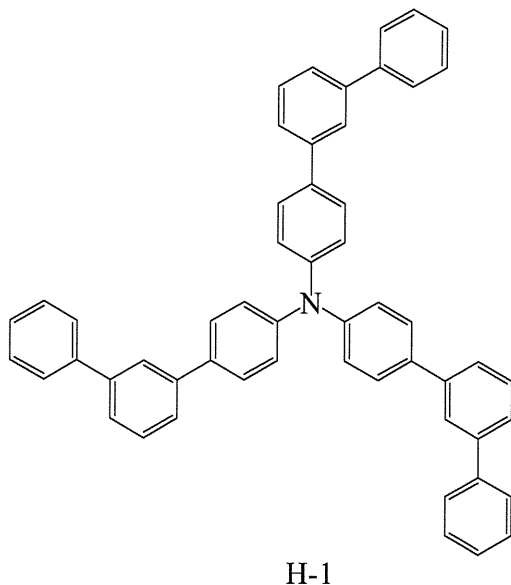
【0 2 2 1】

続いて、正孔輸送層4として下記に示すトリフェニルアミン誘導体を用いて真空蒸着法によって形成した。このとき、トリフェニルアミン誘導体のるつぼの温度は253℃～274℃として、蒸着速度0.08nm/秒～0.11nm/秒で40.1nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は 6.2×10^{-5} Pa～ 5.8×10^{-5} Paであった。

30

【0 2 2 2】

【化 7 0】



40

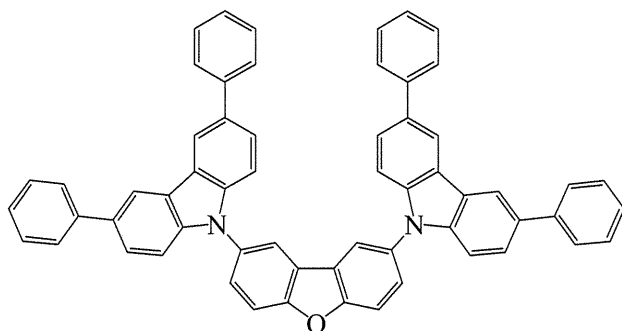
【0 2 2 3】

50

続いて、正孔輸送層 4 の上に発光層 5 を蒸着した。発光層 5 の材料として、目的物 E-1 を、下記に示す構造式のイリジウム錯体 (D-1) と共に用い、目的物 E-1 をるつぼの温度 $374^{\circ}\text{C} \sim 381^{\circ}\text{C}$ 、蒸着速度 $0.08 \text{ nm/秒} \sim 0.09 \text{ nm/秒}$ とし、イリジウム錯体 D-1 をるつぼの温度 $261^{\circ}\text{C} \sim 267^{\circ}\text{C}$ 、蒸着速度 0.005 nm/秒 として 31.9 nm 積層した。蒸着時の真空度は $6.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ であった。

【0224】

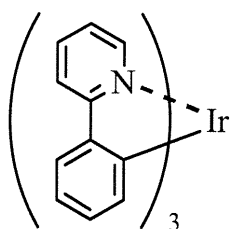
【化71】



E-1

【0225】

【化72】



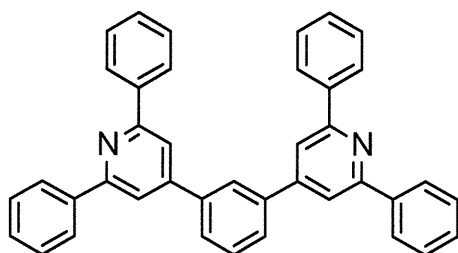
D-1

【0226】

次に、正孔阻止層 6 として下記に示すピリジン誘導体 (HB-1) をるつぼ温度 $228^{\circ}\text{C} \sim 233^{\circ}\text{C}$ として、蒸着速度 $0.08 \text{ nm/秒} \sim 0.11 \text{ nm/秒}$ で 5 nm の膜厚で積層した。蒸着時の真空度は $6.0 \times 10^{-5} \text{ Pa} \sim 6.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ であった。

【0227】

【化73】



HB-1

【0228】

次に、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) 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 $374^{\circ}\text{C} \sim 348^{\circ}\text{C}$ の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $6.8 \times 10^{-5} \text{ Pa} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、蒸着速度は $0.08 \text{ nm/秒} \sim 0.11 \text{ nm/秒}$ で膜厚は 30 nm とした。

【0229】

10

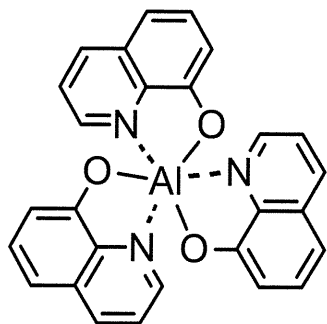
20

30

40

50

【化 7 4】



E T - 1

10

【0 2 3 0】

上記の正孔輸送層 4、発光層 5、正孔阻止層 6 および電子輸送層 7 を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0 2 3 1】

ここで、電子輸送層 7 までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の I T O 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 2.1×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。陰極 9 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 $0.01 \text{ nm/秒} \sim 0.06 \text{ nm/秒}$ 、真空度 2.4×10^{-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 $0.1 \text{ nm/秒} \sim 0.3 \text{ nm/秒}$ 、真空度 4.0×10^{-4} Pa $\sim 6.7 \times 10^{-4}$ Pa で膜厚 80 nm のアルミニウム層を形成して陰極 9 を完成させた。以上の 2 層型陰極 9 の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

20

【0 2 3 2】

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。この素子の最大発光輝度は、 55700 cd/m^2 であった。

素子の発光スペクトルの極大波長は 514 nm であり、イリジウム錯体 (D-1) からのもものと同定された。色度は C I E (x, y) = (0.302, 0.625) であった。

30

【0 2 3 3】

(実施例 5)

発光層 5 の材料として、E-1 の代わりに、E-1 と H B-1 の 1 : 1 共蒸着 (蒸着速度 $0.08 \text{ nm/秒} \sim 0.11 \text{ nm/秒}$) とした以外は、実施例 4 と同様にして、有機電界発光素子を得た。

この素子の最大発光輝度は、 71200 cd/m^2 であり、 2500 cd/m^2 点灯時の電流効率は、 40.7 cd/A であった。

素子の発光スペクトルの極大波長は、 512 nm であり、イリジウム錯体 (D-1) からのもものと同定された。色度は C I E (x, y) = (0.306, 0.619) であった。

40

【0 2 3 4】

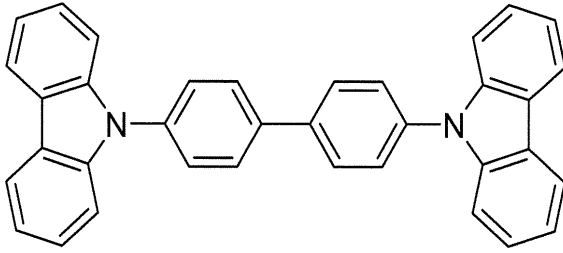
(比較例 1)

発光層 5 の材料として、目的物 E-1 の代わりに下記化合物を用いた以外は、実施例 4 と同様にして、有機電界発光素子が得られた。この素子の最大発光輝度は、 47680 cd/m^2 であった。

素子の発光スペクトルの極大波長は 513 nm であり、イリジウム錯体 (D-1) からのもものと同定された。色度は C I E (x, y) = (0.294, 0.627) であった。

【0 2 3 5】

【化 7 5】



【0 2 3 6】

10

以上、本実施の形態において詳述した有機電界発光素子用材料は、三重項励起準位が高く、且つ耐熱性が良好である。

このため、この有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子用組成物によれば、長寿命、且つ発光効率が高い有機電界発光素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0 2 3 7】

【図 1】本実施の形態が適用される有機電界発光素子に好適な構造例を示す断面の模式図である。

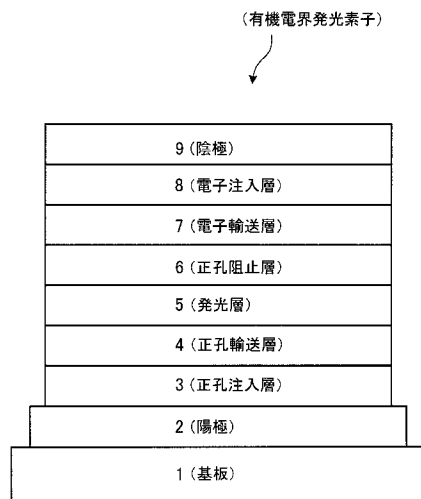
【符号の説明】

【0 2 3 8】

20

1 … 基板、2 … 陽極、3 … 正孔注入層、4 … 正孔輸送層、5 … 発光層（有機発光層）、6 … 正孔阻止層、7 … 電子輸送層、8 … 電子注入層、9 … 陰極

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB08 CC02 CC04 CC07 CC21 CC24 DD67 DD68
DD69 DD70 DD71 DD74 DD78

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料，用于有机电致发光元件的组合物和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2008021687A	公开(公告)日	2008-01-31
申请号	JP2006189864	申请日	2006-07-10
[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	矢部昌義 岡部一毅		
发明人	矢部 昌義 岡部 一毅		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.635 C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB08 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD70 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78		
代理人(译)	森达武		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供用于获得具有高发光效率和长寿命的有机电致发光元件的有机电致发光元件的材料。用于有机电致发光元件的材料，其具有由式(I)表示的高三重激发能级并且具有良好的耐热性(其中R₁至R₈表示氢原子或任意取代基，并且可以彼此相同或不同，条件是R₁至R₈>，它们中的至少一个是取代的氨基，例如N-唑基)。【选择图】无

