

(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2012-43912

(P2012-43912A)

(43) 公開日 平成24年3月1日(2012.3.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	
	C O 9 K 11/06 6 9 0	
	C O 9 K 11/06 6 6 0	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2010-182647 (P2010-182647)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成22年8月17日 (2010.8.17)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(72) 発明者	高田 早
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	林 直之
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	高久 浩二
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

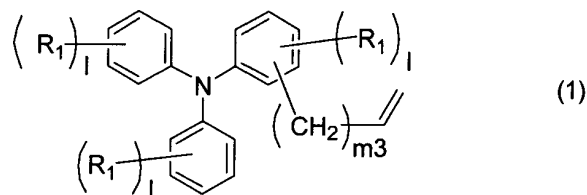
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料、該有機電界発光素子用材料を含む組成物、並びに、該組成物により形成された膜、及び有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】素子の高温駆動時の耐久性の向上、面内の輝度ムラの抑制、初期輝度低下の抑制を満足する有機電界発光素子を提供すること。

【解決手段】昇華精製された前駆体に、熱反応性基を導入することにより得られた有機電界発光素子用材料。前記前駆体が水素結合性部位を有する化合物であり、熱反応性基の導入が、該水素結合性部位を有する化合物の水素結合性部位への重合性基の導入である有機電界発光素子用材料。該前駆体の水素結合部位が、1級又は2級のアリールアミンにある有機電界発光素子用材料。

有機電界発光素子用材料が、下記一般式(1)で表される有機電界発光素子用材料である有機電界発光素子用材料。



(一般式(1)中、R₁はそれぞれ独立に置換基を表す。1はそれぞれ独立に0~5の整数を表す。m₃は0以上の整数を表す。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

昇華精製された前駆体に、熱反応性基が導入された有機電界発光素子用材料。

【請求項 2】

前記前駆体が水素結合性部位を有する化合物であり、熱反応性基の導入が、該水素結合性部位を有する化合物の水素結合性部位への重合性基の導入である請求項 1 に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 3】

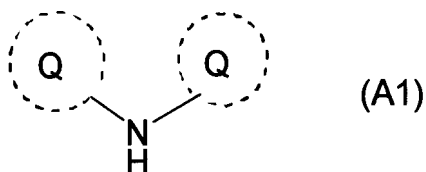
該前駆体の水素結合部位が、1 級又は 2 級のアリールアミンにある請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子用材料。

10

【請求項 4】

前記前駆体が下記一般式 (A 1) で表される化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料。

【化 1】



20

(一般式 (A 1) 中、Q はそれぞれ独立に縮環していてもよい 6 員の芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環を表す。)

【請求項 5】

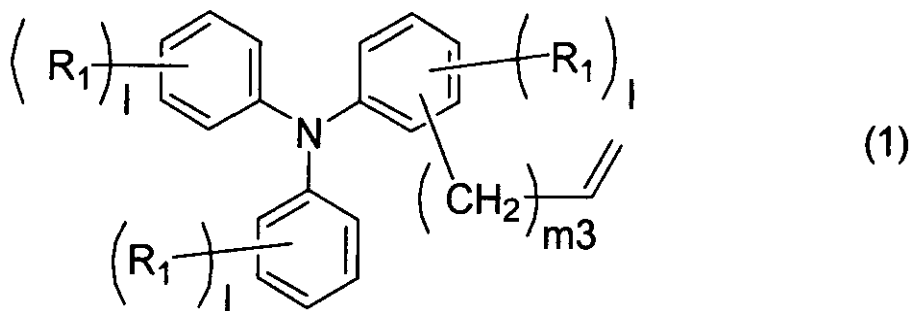
前記重合性基が、末端オレフィン基であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の材料。

【請求項 6】

前記有機電界発光素子用材料が、下記一般式 (1) で表される有機電界発光素子用材料である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料。

30

【化 2】



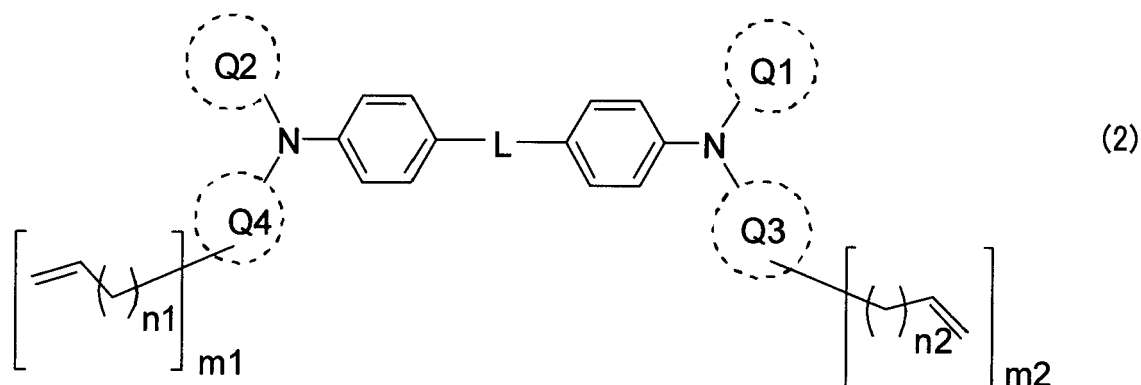
40

(一般式 (1) 中、R₁ はそれぞれ独立に置換基を表す。1 はそれぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表す。m₃ は 0 以上の正の整数を表す。)

【請求項 7】

前記有機電界発光素子用材料が、下記一般式 (2) で表される有機電界発光素子用材料である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料。

【化 3】



10

(一般式(2)中、 m_1 、及び m_2 はそれぞれ独立に0以上の整数を表す。 m_1 、及び m_2 が同時に0を表すことはない。 n_1 、及び n_2 はそれぞれ独立に0～10の整数を表す。 $Q_1 \sim Q_4$ はそれぞれ独立に縮環していてもよい6員の芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環を表す。 L は単結合又は二価の連結基を表す。)

【請求項 8】

請求項1～7のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料と、溶媒とを含む組成物。

20

【請求項 9】

請求項8に記載の組成物を塗布し、塗布された該組成物を加熱又は光照射することにより形成された膜。

【請求項 10】

基板上に、陽極及び陰極からなる一对の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機層とを有する有機電界発光素子であって、

前記有機層のいずれか少なくとも一層に請求項1～7のいずれかに記載の有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子。

30

【請求項 11】

前記有機層が正孔輸送層、正孔注入層、電子ブロック層を含み、該正孔輸送層、正孔注入層、電子ブロック層のいずれかに請求項1～7のいずれかに記載の有機電界発光素子用材料を含むことを特徴とする請求項10に記載の有機電界発光素子。

【請求項 12】

前記有機層が発光層を含み、該発光層がりん光性金属錯体を含むことを特徴とする請求項10又は11に記載の有機電界発光素子。

【請求項 13】

請求項9に記載の膜を含む請求項10～12のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

40

【請求項 14】

前記一对の電極間にある有機層の少なくとも一層が、塗布法により形成されることを特徴とする請求項10～13のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子用材料、該有機電界発光素子用材料を含む組成物、並びに、該組成物により形成された膜、及び有機電界発光素子に関する。本発明の組成物は、有機電界発光素子用組成物として有用である。

【背景技術】

【0002】

50

有機材料を利用したデバイスとして、有機電界発光素子（以下、OLED、有機EL素子ともいう）、有機半導体を利用したトランジスタなどの研究が活発に行われている。特に、有機電界発光素子は、固体発光型の大面積フルカラー表示素子や安価な大面積な面光源としての照明用途としての発展が期待されている。一般に有機電界発光素子は発光層を含む有機層及び該有機層を挟んだ一対の対向電極から構成される。このような有機電界発光素子に電圧を印加すると、有機層に陰極から電子が注入され陽極から正孔が注入される。この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出することにより発光が得られる。

【0003】

有機EL素子は、発光層及びその他の有機層を、例えば蒸着などの乾式法又は塗布などの湿式法により成膜することで作製することができるが、生産性などの観点から湿式法が注目されている。

塗布法にて有機層を有する有機EL素子を作製する場合の材料として、特許文献1には積層塗布時の溶解を防ぐ観点から、重合性基を有する材料を塗布した後に熱又は光により重合させる方法を用いた素子が開示されている。

一方、有機EL素子用材料は、微量の不純物の混入でその性能が大幅に低下することが知られており、製膜前に有機EL素子用材料を昇華精製することが検討されている。

特許文献2にはハロゲン含有不純物の濃度が1000ppm以下の材料で有機層を形成する素子が開示されており、材料を昇華精製することが記載されている。また、特許文献3は99.9%以上のHPLC純度を有するホスト材料を用い、不純物の吸光度が0.01以下であることを特徴とする活性層を含む素子が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2009-182298号公報

【特許文献2】特開2004-327454号公報

【特許文献3】特表2010-50977号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、重合性モノマーを有機EL素子用材料として用いる場合は、昇華精製ができないため不純物の除去が十分でなく、従来の技術における重合性モノマーを有機電界発光素子用材料として用いた有機電界発光素子は、効率及び耐久性が不十分であり、それらの更なる向上が求められていた。

【0006】

従来の素子が有するこれらの問題に対し、本発明者らは、昇華精製された前駆体に、熱反応性基を導入することにより得られた有機電界発光素子用材料を用いることにより、優れた効果を奏することを見出した。特許文献1及び2には有機電界発光素子用材料を精製することについて記載があるが、有機電界発光素子用材料の前駆体を昇華精製することについての開示はない。本発明者らは昇華精製された前駆体に、熱反応性基を導入することにより得られた有機電界発光素子用材料により、分子形状の近い反応副生成物を効果的に除去したことで、素子の高温駆動時の耐久性が向上し、面内の輝度ムラ及び初期輝度低下の抑制を満足する有機電界発光素子が提供されることを見出し発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の目的は、素子の高温駆動時の耐久性の向上、面内の輝度ムラの抑制、初期輝度低下の抑制を満足する有機電界発光素子を提供することである。

また、本発明の別の目的は、上述の有機電界発光素子に有用な有機電界発光素子用材料及び組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記状況を鑑み、本発明者らは、鋭意研究を行なったところ、昇華精製された前駆体に

10

20

30

40

50

、熱反応性基を導入することにより得られた有機電界発光素子用材料を用いることにより、優れた効果を奏することを見出した。

【 0 0 0 8 】

即ち、前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

〔 1 〕

昇華精製された前駆体に、熱反応性基が導入された有機電界発光素子用材料。

〔 2 〕

前記前駆体が水素結合性部位を有する化合物であり、熱反応性基の導入が、該水素結合性部位を有する化合物の水素結合性部位への重合性基の導入である〔 1 〕に記載の有機電界発光素子用材料。

10

〔 3 〕

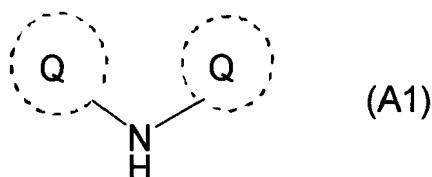
該前駆体の水素結合部位が、1級又は2級のアリールアミンにある〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の有機電界発光素子用材料。

〔 4 〕

前記前駆体が下記一般式（ A 1 ）で表される化合物である、〔 1 〕～〔 3 〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料。

【 0 0 0 9 】

【 化 1 】



20

【 0 0 1 0 】

（一般式（ A 1 ）中、Qはそれぞれ独立に縮環していてもよい6員の芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環を表す。）

〔 5 〕

前記重合性基が、末端オレフィン基であることを特徴とする〔 2 〕又は〔 3 〕に記載の材料。

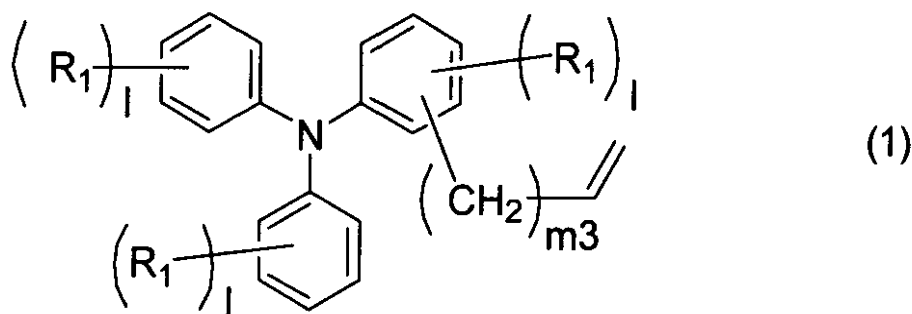
30

〔 6 〕

前記有機電界発光素子用材料が、下記一般式（ 1 ）で表される有機電界発光素子用材料である〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料。

【 0 0 1 1 】

【 化 2 】



40

【 0 0 1 2 】

（一般式（ 1 ）中、R₁はそれぞれ独立に置換基を表す。lはそれぞれ独立に0～5の整数を表す。m₃は0以上の整数を表す。）

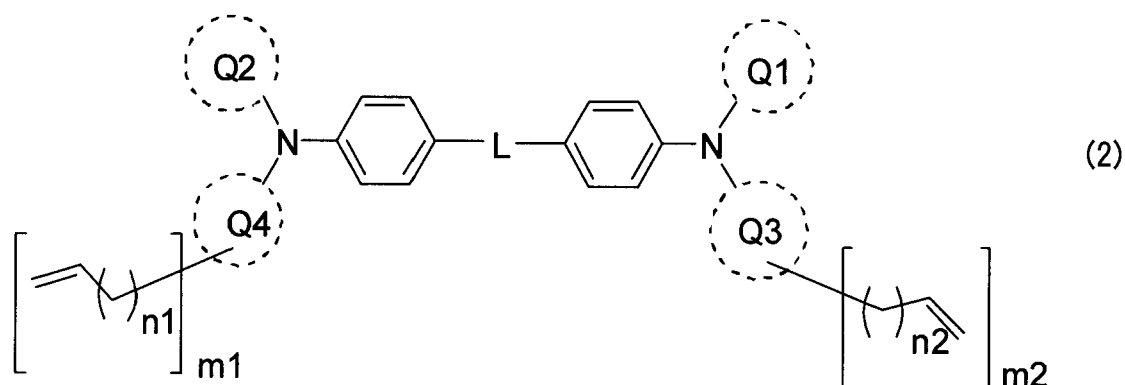
〔 7 〕

50

前記有機電界発光素子用材料が、下記一般式(2)で表される有機電界発光素子用材料である〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料。

【0013】

【化3】



10

【0014】

(一般式(2)中、m1、及びm2はそれぞれ独立に0以上の整数を表す。m1、及びm2が同時に0を表すことはない。n1、及びn2はそれぞれ独立に0～10の整数を表す。Q1～Q4はそれぞれ独立に縮環していてもよい6員の芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環を表す。Lは単結合又は二価の連結基を表す。)

20

〔8〕

〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子用材料と、溶媒とを含む組成物。

〔9〕

〔8〕に記載の組成物を塗布し、塗布された該組成物を加熱又は光照射することにより形成された膜。

〔10〕

基板上に、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機層とを有する有機電界発光素子であって、

30

前記有機層のいずれか少なくとも一層に〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子。

〔11〕

前記有機層が正孔輸送層、正孔注入層、電子ブロック層を含み、該正孔輸送層、正孔注入層、電子ブロック層のいずれかに〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の有機電界発光素子用材料を含むことを特徴とする〔10〕に記載の有機電界発光素子。

〔12〕

前記有機層が発光層を含み、該発光層がりん光性金属錯体を含むことを特徴とする〔10〕又は〔11〕に記載の有機電界発光素子。

40

〔13〕

〔9〕に記載の膜を含む〔10〕～〔12〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

〔14〕

前記一対の電極間にある有機層の少なくとも一層が、塗布法により形成されることを特徴とする〔10〕～〔13〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、素子の高温駆動時の耐久性が向上し、面内の輝度ムラ及び初期輝度低下の抑制を満足する有機電界発光素子を提供し得る有機電界発光素子用材料を提供するこ

50

とができる。

また、本発明によれば、上記有機電界発光素子用材料及び該有機電界発光素子用材料を含む組成物、膜、及び有機電界発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に係る有機電界発光素子の層構成の一例を示す概略図である。

【図2】本発明に係る発光装置の一例を示す概略図である。

【図3】本発明に係る照明装置の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

10

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

下記一般式(1)の説明における水素原子は同位体(重水素原子等)も含み、また更に置換基を構成する原子は、その同位体も含んでいることを表す。

本発明において、「置換基」というとき、その置換基は置換されていてもよい。例えば、本発明で「アルキル基」と言う時、フッ素原子で置換されたアルキル基(例えばトリフルオロメチル基)やアリール基で置換されたアルキル基(例えばトリフェニルメチル基)なども含むが、「炭素数1～6のアルキル基」と言うとき、置換されたものも含めた全ての基として炭素数が1～6であることを示す。

【0018】

20

本発明において、置換基Zを以下のように定義する。

【0019】

<置換基Z>

アルキル基(好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6、更に好ましくは炭素数1～4であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、tert-ブチル、イソブチル、n-ブチル、ネオペンチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～8、より好ましくは炭素数2～5であり、例えばビニル等が挙げられる)、アリール基(炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20であり、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、テトラセニル基、ピレニル基、ペリレニル基、トリフェニレニル基、クリセニル基が挙げられる)、ヘテロアリール基(好ましくは炭素数4～30、より好ましくは炭素数4～20であり、例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、チオフェン、フラン、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール等が挙げられる)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～5であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、iso-プロピルオキシ基等が挙げられる)、フェノキシ基、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)、シリル基(好ましくは炭素数4～30、より好ましくは炭素数4～20であり、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)、アミノ基(好ましくは炭素数2～60、より好ましくは炭素数2～40であり、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられる)、シアノ基又はこれらを組み合わせて成る基を表し、複数の置換基Zは互いに結合してアリール環を形成しても良い。複数の置換基Zが互いに結合して形成するアリール環としては、フェニル環、ピリジン環等が挙げられ、フェニル環が好ましい。

30

40

【0020】

〔有機電界発光素子用材料〕

本発明の有機電界発光素子用材料は、昇華精製された前駆体に、熱反応性基が導入された有機電界発光素子用材料である。

本発明に係る有機電界発光素子用材料は、電荷輸送性材料(正孔輸送材料、電子輸送材料、ホスト材料)、又は発光材料であり、好ましくは正孔輸送層の形成に用い得る正孔輸

50

送材料又は発光材料であり、更に好ましくは正孔輸送材料である。以下、この有機電界発光素子用材料について説明する。

本発明の有機電界発光素子用材料が、素子の高温駆動時の耐久性が向上し、面内の輝度ムラ及び初期輝度低下を抑制した有機電界発光素子の作製に有用である理由は定かではないが、以下のように推測される。

有機EL用材料の純度を向上させることで素子寿命の改善が可能であることは既に知られている。純度の向上には最終生成物を昇華精製して用いる事が一般に知られている。しかし、塗布型ELで特に積層膜を形成する際に有用な、熱又は光重合性基を有する材料は、昇華精製時の熱により容易に反応するため昇華精製を行う事ができないものが多い。また、最終生成物を昇華精製する従来の方法では、反応時に副生する不純物のうち、無機塩や低分子反応剤などは効率的に除去できる一方で、最終生成物と分子形状の近い不純物を分離することは難しい。これらの不純物は素子内でのエネルギー準位も生成物と近い事が多く、素子を駆動させた際に活性なラジカル電荷となって耐久性劣化の要因となる事が考えられる。

本願では前駆体に含有される特定の不純物を昇華によって除去することによって、素子駆動時の耐久性が向上し、高温で駆動した際にも膜内での不純物を基点とする望まない分解や副反応を抑制すると考えられる。また、これにより、特に通電直後の輝度維持率に優れることが明らかとなった。有機EL素子の素子寿命のなかでも初期劣化を抑制することは、特に素子間での輝度維持が必要とされるディスプレイにおいて有用な技術である。通電初期の駆動劣化は、膜内に少量含まれる化学的に活性な不純物が電荷によって分解若しくは反応して起こるものと考えられ、これらが抑えられるためであると推測している。

【0021】

〔前駆体〕

前駆体は、有機電界発光素子用材料として用いられる正孔輸送材料、電子輸送材料、ホスト材料、発光材料を合成する際に用いられる反応性有機化合物であり、特に限定されないが、水素結合性部位を有する化合物であることが好ましい。水素結合性部位を有する化合物は同じ分子量の水素結合性部位を有さない化合物に比較して高い融点、昇華点を有し、効率的に特定の不純物を除くことができるためである。また、前駆体が水素結合性部位を有する化合物であり、熱反応性基の導入が、該化合物の水素結合性部位への重合性基の導入であることが好ましい。水素結合性部位は上記の通り反応性を有し、素子内に含まれることは望ましくないためである。ここで、水素結合性部位とは、窒素・酸素・硫黄に水素が直接結合した部位を指す。広義の水素結合（炭素-水素結合部位と電気的陰性元素との相互作用など）は含まない。水素結合としては、例えば、O-H、S-H、N-Hが挙げられる。

【0022】

また、該前駆体は、水素結合性部位を有することにより高い沸点及び昇華点を有する事が好ましいが、その沸点及び昇華点が下記の式を満たす材料が特に好ましい。

$$T_s > M / 16.5 + 235 \quad ()$$

(T_s は0.1Paにおける昇華点又は沸点(10%重量減少点を用いた)を表し、 M は分子量を表す。)

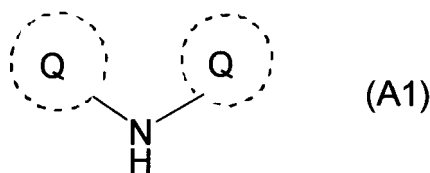
該前駆体の水素結合部位は、1級又は2級のアリアルアミンにあることが好ましい。1, 2級アミンなどの材料は高い融点、昇華点を有し、より効率的に特定の不純物を除くことができる。また、これらの前駆体から合成される3級アリアルアミン材料は正孔輸送材料として有用である事が既に知られている。

【0023】

前記前駆体が下記一般式(A1)で表される化合物であることが好ましい。

【0024】

【化 4】



【 0 0 2 5 】

(一般式 (A1) 中、Q はそれぞれ独立に縮環していてもよい 6 員の芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環を表す。)

10

【 0 0 2 6 】

Q が表す 6 員の芳香族炭化水素環としては、縮環していてもよく、置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の置換基としては、前述の置換基 Z が挙げられ、置換基 Z としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、シリル基、シアノ基が好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n - プロピル基、tert - ブチル基、イソブチル基、n - ブチル基、ネオペンチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、ペリレニル基、トリフェニレニル基、ピリジル基、チオフェニル基、フラニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、シアノ基がより好ましい。Q で表される 6 員の芳香族炭化水素環は、ベンゼン環、を挙げることができる。Q が表す 6 員の芳香族炭化水素環が縮環する場合に形成される環としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、アセナフテン環、カルバゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾピラゾール環等が挙げられ、ナフタレン環、カルバゾール環、ベンゾイミダゾール環が好ましい。

20

Q が表す芳香族ヘテロ環としては、縮環していてもよく、置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の置換基としては、前述の置換基 Z が挙げられ、好ましい範囲は Q が芳香族炭化水素環である場合の置換基と同様である。Q で表される 6 員の芳香族炭化水素環は、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環を挙げることができる。Q が表す芳香族ヘテロ環が縮環する場合、好ましいものとしては前述の芳香族炭化水素環が縮環する場合で挙げた構造において、任意の 6 員環上の炭素が窒素に 1 つ以上置き換えられえたものを挙げる事ができる。

30

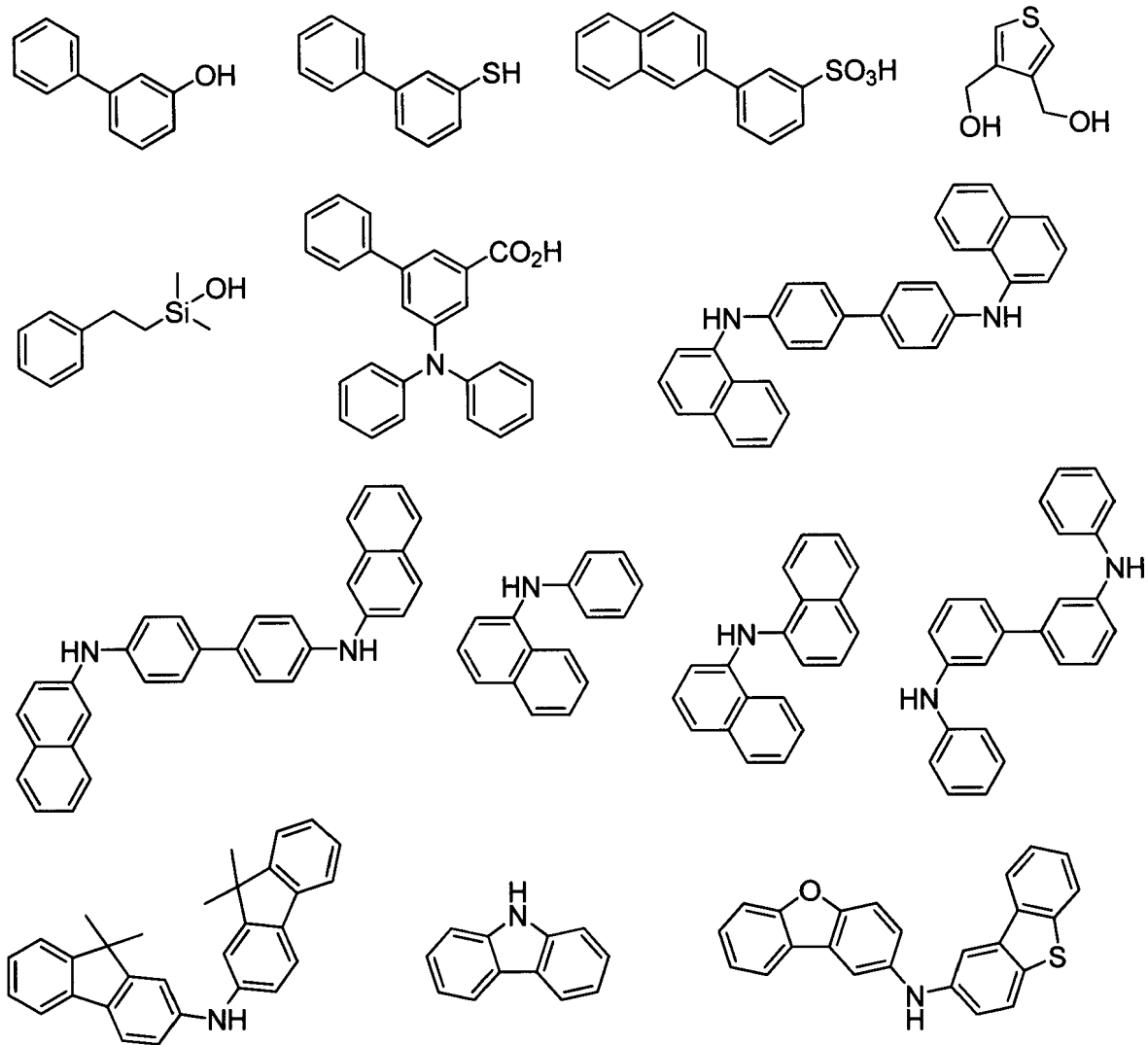
Q としては、好ましくは縮環していてもよい 6 員の芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環であり、更に好ましくは縮環していてもよい 6 員の芳香族炭化水素環である。

【 0 0 2 7 】

前駆体の具体例を以下に示すが、本発明においてはこれらに限定されない。

【 0 0 2 8 】

【化 5】



10

20

30

【 0 0 2 9 】

前駆体として例示した化合物は、例えば特開 2 0 0 9 - 1 8 2 2 9 8 号等に記載の方法により、合成できる。

【 0 0 3 0 】

〔前駆体の昇華精製〕

前駆体の昇華精製方法としては、従来公知の方法を用いることができるが、例えば、ボートに材料を入れて減圧条件下で加熱し、材料を昇華又は蒸発させて低音部に捕集する方法を挙げることができる。この時、材料を目的化合物が昇華する温度より低温で昇華ボートを維持し、昇華する不純物を予め除去する方法を採用するのが好ましい。また昇華物を採集する部分に温度勾配を施し、昇華物が不純物と目的物に分散するようにするのが好ましい。

40

【 0 0 3 1 】

〔熱反応性基〕

熱反応性基とは、加熱によって分解又は反応が起こる官能基を指す。ここでの加熱とは 1 0 0 ~ 4 0 0 に材料を熱することを意味する。下記に説明する重合性基の他に、シラノールなどの縮合性基、カルボキシル基、エステル基などが挙げられる。熱反応性基の導入は、該水素結合性部位を有する化合物の水素結合性部位への重合性基を有する化合物の付加であることが好ましい。

重合性基とは、熱や光のエネルギーを与えることによって相互に反応しポリマーを形成

50

することのできる官能基を指す。具体的には、ビニル基、アリル基、アクリル基、及びメタクリル基などの、置換基の末端にオレフィン基を有する末端オレフィン基、オキセタン基、及びオキソラン基などの含酸素環状基を有する基、シクロブテンなどの小員環基を有する基、ジアゾ基を有する基、並びにチオールを有する基などが挙げられる。中でも末端オレフィン基が好ましく、ビニル基であることがより好ましい。

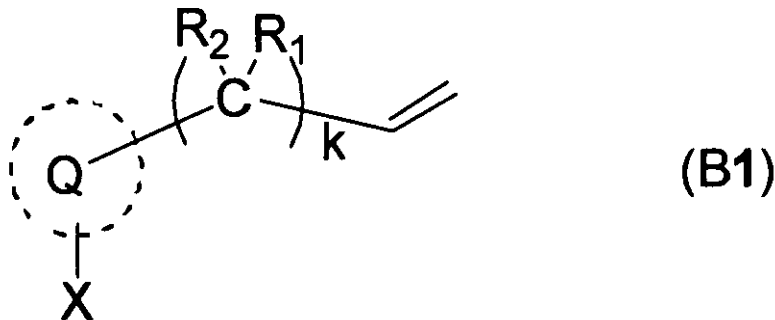
【 0 0 3 2 】

重合性基を有する化合物は下記一般式 (B 1) で表される化合物であることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

【 化 6 】

10



20

【 0 0 3 4 】

(一般式 (B 1) 中、Q は縮環していてもよい 6 員の芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環を表す。k は整数を表す。R₁ 及び R₂ はそれぞれ独立に置換基を表す。X は脱離能を有する置換基を表す。)

【 0 0 3 5 】

Q は縮環していてもよい 6 員の芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環を表し、置換基を有していてもよい。Q は一般式 (A 1) における Q と同義であり、好ましいものも同様である。

k は整数を表し、0 ~ 6 が好ましく、重合時の反応性向上の観点から 0 がより好ましい。

30

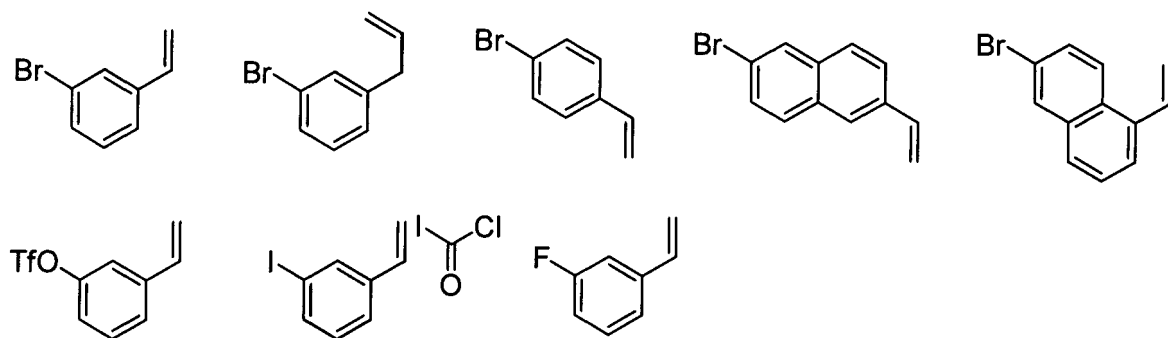
R₁ 及び R₂ はそれぞれ独立に置換基を表し、置換基としては前述の置換基 Z が挙げられ、置換基 Z としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、シリル基、シアノ基が好ましく、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、tert - ブチル、イソブチル、n - ブチル、ネオペンチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、ペリレニル基、トリフェニレニル基、ピリジン、チオフェン、フラン、イミダゾール、ピラゾール、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、シアノ基がより好ましい。また、C R₁ はカルボニル基を表していてもよく、その場合 R₂ は存在しない。X は脱離能を有する置換基を表し、具体的にはハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基であることが好ましい。

40

熱反応性基の具体例を以下に示すが、本発明においてはこれらに限定されない。

【 0 0 3 6 】

【化 7】



10

【0037】

〔反応性基の導入〕

熱反応性基の導入は大別して2つの方法により行うことができる。1つは前駆体が有する官能基の熱反応性基への官能基変換反応、もう1つは熱反応性基を有する化合物の付加及び置換反応である。

【0038】

前駆体が有する官能基の熱反応性基への官能基変換反応として、例えば米国公開2008-0220265号の175段落以降に記載のアルデヒドをビニル基に変換する反応が挙げられる。

20

【0039】

熱反応性基を有する化合物の付加及び置換反応として、金属触媒を用いたカップリング反応を挙げる事ができる。例えば前述の一般式(A1)及び一般式(B1)を金属触媒と塩基の存在下で反応させる。金属触媒としてはパラジウム、銅、ニッケル、白金を含む触媒試薬を挙げる事ができ、パラジウム触媒試薬が特に好ましい。パラジウム触媒として、酢酸パラジウム、ジクロロパラジウムなどの2価のパラジウム触媒と配位子としてトリフェニルホスフィン、トリ(t-ブチル)ホスフィン、ジフェニルホスフィノフェロセン、ジシクロヘキシル-ピフェニルホスフィン又はこれらの類縁体を用いる方法と、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどの0価のパラジウム触媒を単独で用いる方法、更に前述の0価のパラジウム触媒と配位子を組み合わせて用いる方法が挙げられ、いずれも好適に用いる事ができる。塩基としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、りん酸カリウムなどの無機塩基や、カリウムt-ブトキシド、トリエチルアミン、ピリジン、ナトリウムエトキシドなどの有機塩基のいずれも好適に用いる事ができる。該反応は溶媒の存在下で行うことができ、溶媒としてはテトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジオキサンなどのエーテル溶媒、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒が挙げられ。副反応抑制の観点からトルエン又はキシレンが好ましい。これらの溶媒を用いる場合、一般式(A1)の化合物は1mol/L~0.01mol/Lの濃度で反応させる事が好ましく、より好ましくは0.5~0.1mol/Lである。該反応における温度は室温~250℃が好ましく、60~150℃がより好ましい。

30

40

一般式(A1)で表される化合物に対し一般式(B1)で表される化合物の使用量は100mol%~500mol%であることが好ましく、一般式(B1)で表される化合物が過剰に反応することを抑制する観点から100mol%~120mol%であることがより好ましい。

【0040】

また、熱反応性基を有する化合物の付加及び置換反応として、塩基を用いる求核置換反応を挙げる事ができる。例えば、前述の一般式(A1)及び一般式(B1)を塩基の存在下で反応させる事ができる。塩基としては、アルキルマグネシウム、アルキルリチウムなどのアルキル金属試薬、ナトリウムヒドريدなどのヒドريد試薬、水酸化カリウムなどの無機強塩基が挙げられる。該反応は溶媒の存在下で行うことができ、溶媒としてN,

50

N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピペリジノンなどのアミド溶媒、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジオキサンなどのエーテル溶媒、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒が挙げられ、反応性向上の観点から好ましくはアミド溶媒である。これらの溶媒を用いる場合、一般式 (A 1) の化合物は $1 \text{ mol/L} \sim 0.01 \text{ mol/L}$ の濃度で反応させる事が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ である。該反応における温度は室温 ~ 250 が好ましく、 $100 \sim 180$ がより好ましい。

一般式 (A 1) で表される化合物に対し一般式 (B 1) で表される化合物の使用量は $100 \text{ mol}\% \sim 500 \text{ mol}\%$ であることが好ましく、一般式 (B 1) で表される化合物を十分に反応させる観点から $120 \text{ mol}\% \sim 250 \text{ mol}\%$ であることがより好ましい。

10

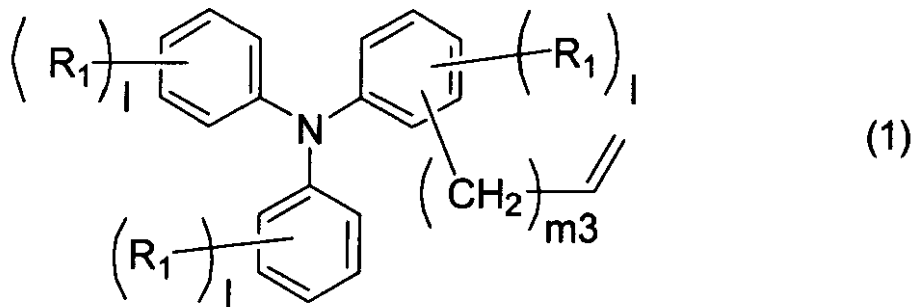
【0041】

本発明の一の態様において、有機電界発光素子用材料が、下記一般式 (1) で表される有機電界発光素子用材料であることが好ましい。

一般式 (1) で表される化合物は、トリアリールアミン部位を有し、高い正孔注入性及び輸送性を有する。

【0042】

【化8】



20

【0043】

(一般式 (1) 中、 R_1 はそれぞれ独立に置換基を表す。 l はそれぞれ独立に $0 \sim 5$ の整数を表す。 $m3$ は 0 以上の整数を表す。)

30

【0044】

R_1 が表す置換基としては、一般式 (A 1) の環 Q が有してもよい置換基と同様であり、好ましい範囲も同じである。

l はそれぞれ独立に $0 \sim 5$ の整数を表し、 0 又は 1 が好ましい。

【0045】

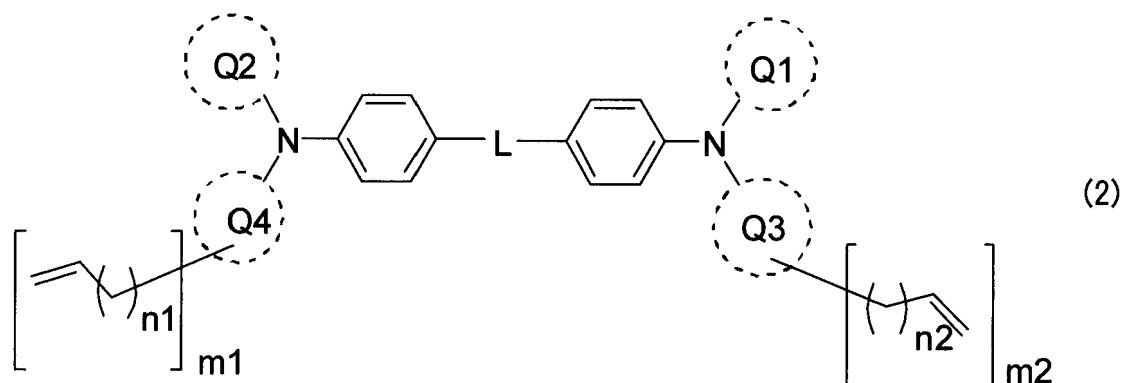
本発明の他の態様において、有機電界発光素子用材料が、下記一般式 (2) で表される有機電界発光素子用材料であることが好ましい。

一般式 (2) で表される化合物はアリールアミンユニットを複数有し、また重合性部位を複数有するため、均一な製膜性と正孔輸送性に特に優れる。

【0046】

40

【化 9】



10

【0047】

(一般式(2)中、 m_1 、及び m_2 はそれぞれ独立に0以上の整数を表す。 m_1 、及び m_2 が同時に0を表すことはない。 n_1 、及び n_2 はそれぞれ独立に0～10の整数を表す。 $Q_1 \sim Q_4$ はそれぞれ独立に縮環していてもよい6員の芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環を表す。 L は単結合又は二価の連結基を表す。)

【0048】

$Q_1 \sim Q_4$ はそれぞれ独立に縮環していてもよい6員の芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環を表し、置換基を有していてもよい。 $Q_1 \sim Q_4$ は一般式(A1)における Q と同義であり、好ましいものも同様である。

20

n_1 、及び n_2 はそれぞれ独立に0～10の整数を表し、一般式(A1)における m と同義であり、好ましい範囲も同様である。

m_1 、及び m_2 はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、1～4が好ましく、1がより好ましい。

【0049】

L は単結合又は二価の連結基を表す。 L が表す二価の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでもよい2価の炭化水素基であることが好ましく、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を含んでもよい、アルキレン基、シクロアルキレン基、シリレン基、アリーレン基、及びこれらを組み合わせて得られる2価の基であることがより好ましい。

30

アルキレン基としては、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ジメチルメチレン基、ジエチルメチレン基、ジフェニルメチレン基などが挙げられ、好ましくは、ジメチルメチレン基、ジエチルメチレン基、ジフェニルメチレン基である。

【0050】

シクロアルキレン基としては、炭素数1～10のシクロアルキレン基が好ましく、具体的には、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘブチレン基、などが挙げられ、好ましくは、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘブチレン基である。

40

【0051】

シリレン基としては、好ましくは炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基が置換したシリレン基であり、より好ましくはジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基であり、更に好ましくはジフェニルシリレン基である。

アリーレン基、としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、フェナントリレン基、ピレニレン基、トリフェニレン基、などが挙げられ、ペンダント基導入率、及び電荷輸送性の向上という理由から、好ましくは、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、フェナントリレン基、などが挙げられ、最も好ましくはフェニレン基、ナフチレン基である。

50

【 0 0 5 2 】

L は電荷輸送部位を含んでもよい。ここで電荷輸送部位とは、正孔の移動度が $10^{-6} \sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、若しくは、電子の移動度が $10^{-6} \sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の構造部位を意味する。電荷輸送部位としては、正孔輸送部位、電子輸送部位、バイポーラ性輸送性部位等が挙げられる。

正孔輸送部位としては、トリアリールアミン誘導体である NPD、TPD などの誘導体やカルバゾール誘導体、金属フタロシアニン誘導体、ピロール誘導体、チオフェン誘導体等の公知の化合物から誘導される 1 価の基又は 2 価の連結基が挙げられる。

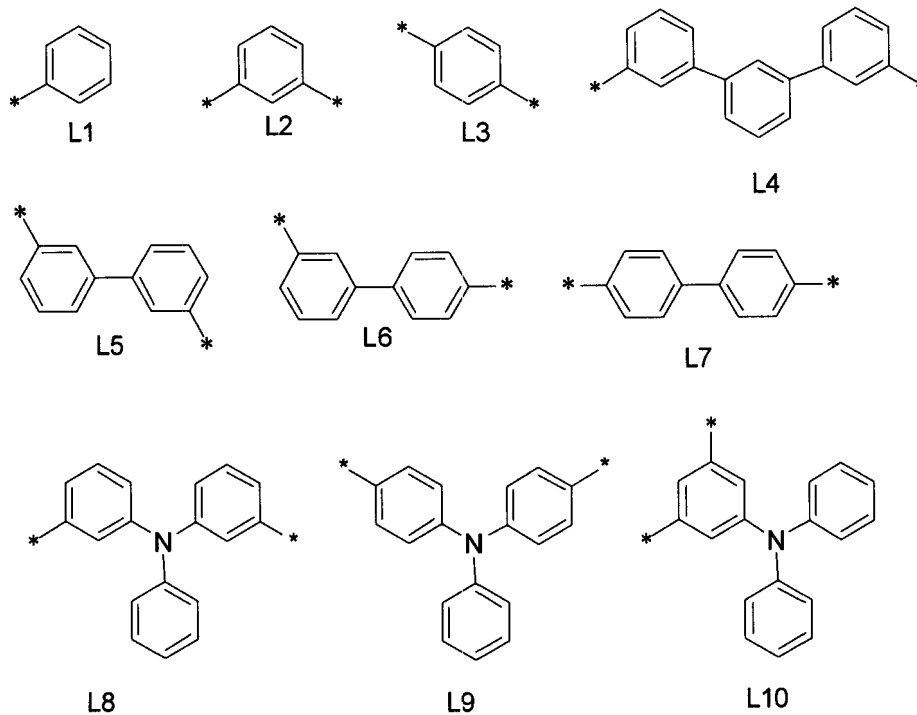
電子輸送部位としては、オキサジアゾール誘導体、トリアジン誘導体、フェナントレン誘導体、トリフェニレン誘導体、シロール誘導体、Al 錯体、Zn 錯体等の公知の化合物から誘導される 1 価の基又は 2 価の連結基が挙げられる。

バイポーラ性輸送性部位としては、ベンゾオキサゾール誘導体、アントラセン誘導体、ペリレン誘導体、テトラセン誘導体等の公知の化合物から誘導される 1 価の基又は 2 価の連結基が挙げられる。

L の具体例を以下に示すが、本発明においてはこれらに限定されない。

【 0 0 5 3 】

【 化 1 0 】



【 0 0 5 4 】

本発明の有機電界発光素子用材料は、反応性基を有しており、重合によりポリマー化して用いてもよく、モノマーのまま用いてもよい。また、モノマーの状態では製膜し重合させてポリマー膜としてもよい。この時の重合方法は従来公知の方法をいずれも好適に用いる事ができ、またいくつかの重合手段を併用してもよい。例えば、本発明の材料を熱により重合させた後、更に光照射によって重合を促進させてもよい。好ましくは生産工程の簡略化の観点から熱により重合させる事が好ましい。

重合によりポリマー化して用いる場合、単独で重合体とすることも、他のモノマーとの共重合体とすることもできる。

ポリマー中における本発明の有機電界発光素子用材料に対応する構造（繰り返し単位）の含有量は、共重合体中の全繰り返し単位に対し、5 ~ 99 mol % が好ましく、より好ましくは 50 ~ 95 mol %、更に好ましくは 75 ~ 90 mol % である。

【 0 0 5 5 】

本発明の有機電界発光素子用材料を含むポリマーの重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1000～10万の範囲であり、より好ましくは1200～50000、更により好ましくは2000～30000である。重量平均分子量を、1000～10万とすることにより、溶媒への溶解性と成膜性の向上が両立できる。

【0056】

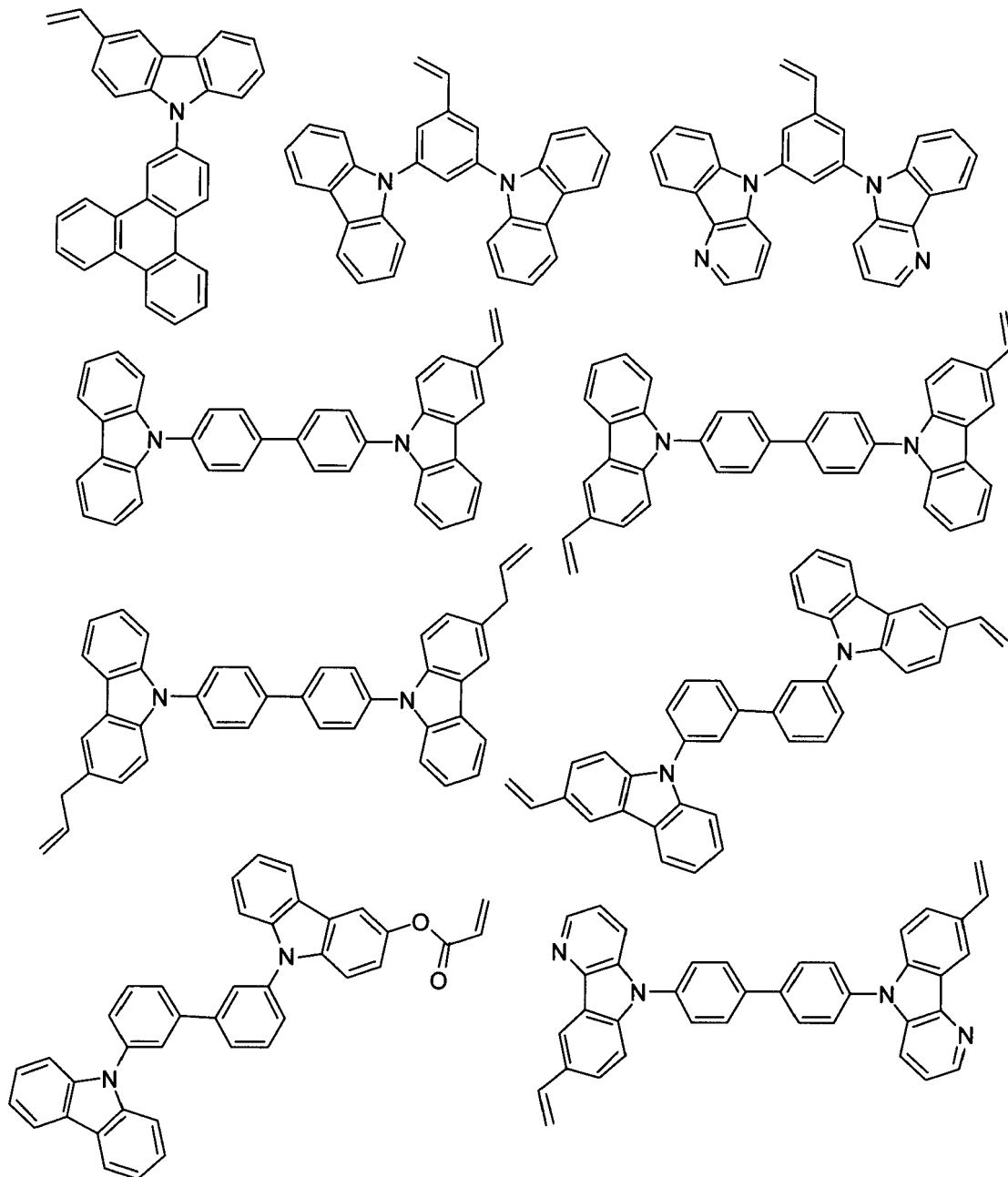
分散度（分子量分布）は、通常1.1～3.0であり、好ましくは1.2～2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、電荷（正孔／電子）輸送の移動度に優れる。

【0057】

本発明の有機電界発光素子用材料の具体例を以下に示すが、本発明においてはこれらに限定されない。

【0058】

【化11】



【0059】

10

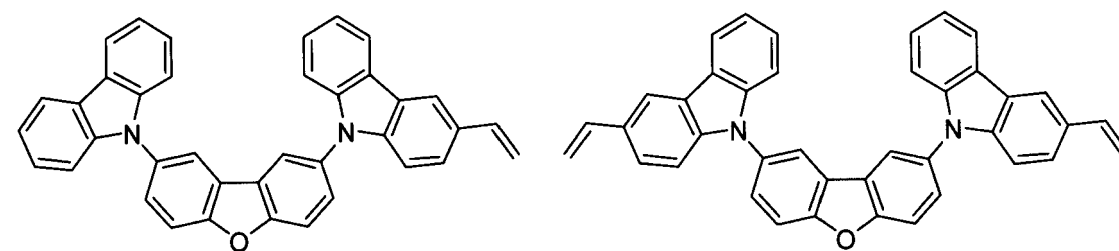
20

30

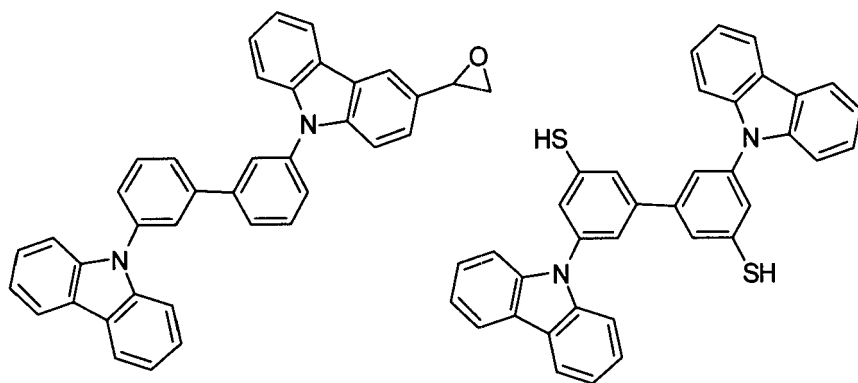
40

50

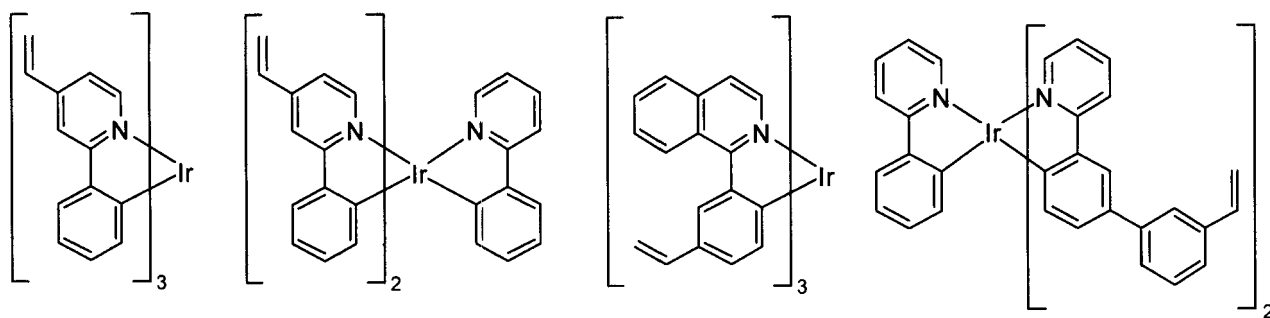
【化 1 2】



10



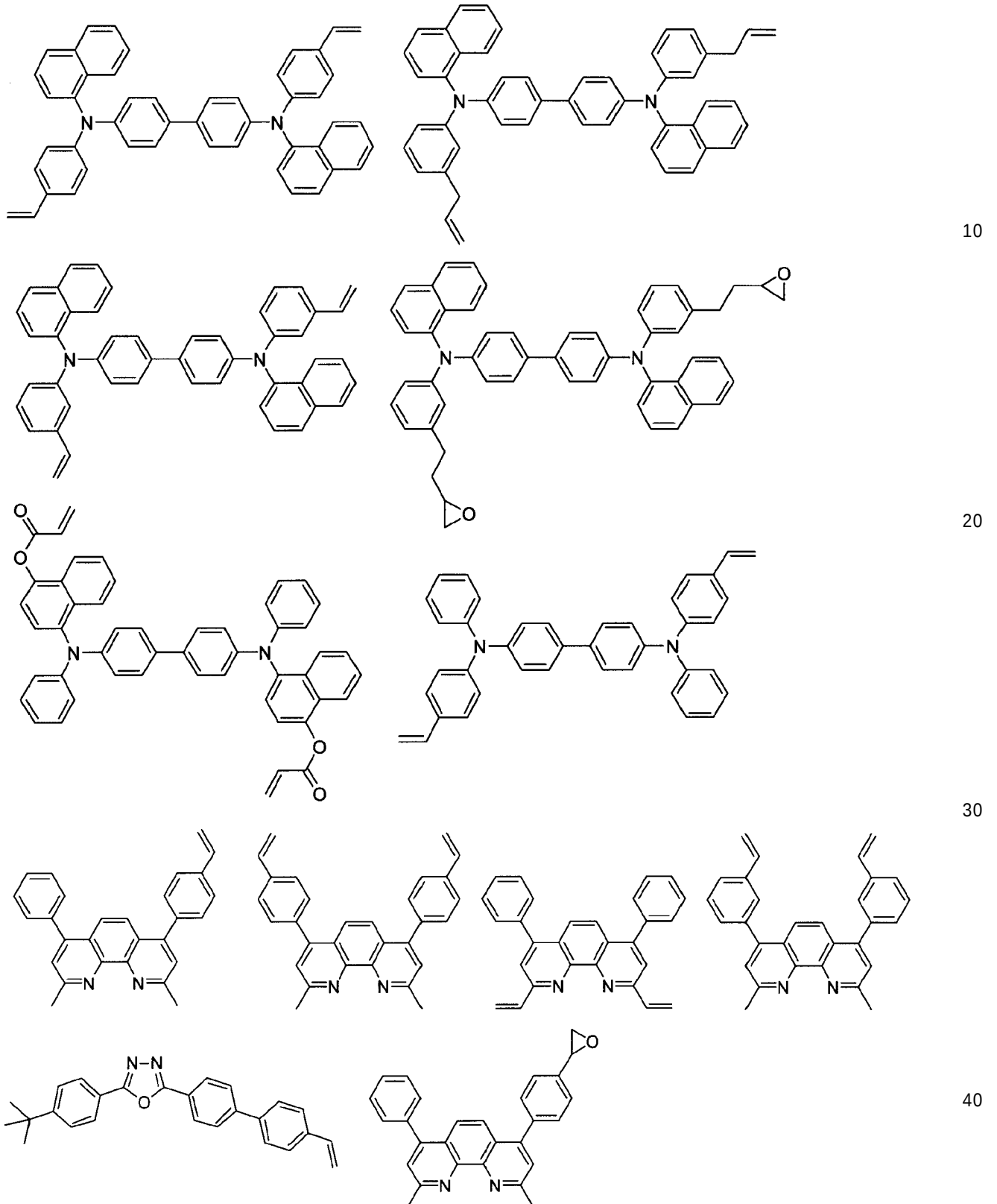
20



【 0 0 6 0 】

30

【化 1 3】



【 0 0 6 1】

〔有機電界発光素子用材料と、溶媒とを含む組成物〕

有機電界発光素子用材料の組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、5～50質量％が好ましく、より好ましくは10～40質量％、更に好ましくは10～30質量％である。

【 0 0 6 2】

〔溶媒〕

前記有機電界発光素子用材料を溶解させて組成物を調製する際に使用することができる溶媒としては、例えば、芳香族炭化水素系溶媒、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒等の公知の有機溶媒を挙げることができる。

【0063】

芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、クメンエチルベンゼン、メチルプロピルベンゼン、メチルイソプロピルベンゼン、等が挙げられ、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼンがより好ましい。芳香族炭化水素系溶媒の比誘電率は通常、3以下である。

【0064】

アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等が挙げられ、ブタノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノールがより好ましい。アルコール系溶媒の比誘電率は通常、10～40である。

ケトン系溶媒としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等が挙げられ、メチルイソブチルケトン、プロピレンカーボネートが好ましい。ケトン系溶媒の比誘電率は通常、10～90である。

脂肪族炭化水素系溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等が挙げられ、オクタン、デカンが好ましい。脂肪族炭化水素系溶媒の比誘電率は通常、1.5～2.0である。

アミド系溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられ、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。アミド系溶媒の比誘電率は通常、30～40である。

本発明に於いては、上記溶剤を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0065】

本発明においては、芳香族炭化水素系溶媒（以下、“第一の溶媒”ともいう）と、第一の溶媒より比誘電率の高い第二の溶媒とを混合して使用してもよい。このような混合溶媒を使用することで、アルコキシシランの加水分解が促進され、縮合の反応性が向上する。

第二の溶媒としては、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、ケトン系溶媒を使用することが好ましく、アルコール系溶媒を使用することがより好ましい。

第一の溶媒と第二の溶媒との混合比（質量）は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～70/30である。第一の溶媒を60質量%以上含有する混合溶媒がポリマーの析出防止の観点で特に好ましい。

【0066】

〔膜の形成〕

本発明は、本発明の組成物を塗布し、塗布された該組成物を加熱又は光照射することにより形成された膜にも関する。また本発明の組成物から形成される膜は、電荷輸送層として有用である。本発明の組成物を塗布し、塗布された該組成物を加熱することにより、電荷輸送層を形成することができる。

電荷輸送層としては、膜厚5～50nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚5～40nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、成膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

電荷輸送層としては、正孔輸送層、電子輸送層、励起子ブロック層、正孔ブロック層、電子フブロック層であることが好ましく、より好ましくは正孔輸送層、励起子ブロック層

10

20

30

40

50

であり、更に好ましくは正孔輸送層である。

本発明の組成物中の全固形分濃度は、一般的には0.05～30質量%、より好ましくは0.1～20質量%、更に好ましくは0.1～10質量%である。

本発明の組成物中の粘度は、一般的には1～30mPa・s、より好ましくは1.5～20mPa・s、更に好ましくは1.5～15mPa・sである。

【0067】

本発明の組成物は、上記の成分を所定の有機溶媒に溶解し、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体又は層上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは2.0μm以下、より好ましくは0.5μm以下、更に好ましくは0.3μm以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

10

【0068】

本発明の組成物の塗布方法は特に限定されず、従来公知のいかなる塗布方法によっても形成可能である。例えば、インクジェット法、スプレーコート法、スピンコート法、バーコート法、転写法、印刷法等が挙げられる。

【0069】

本発明の組成物の塗布後、加熱又は光照射することにより、重合反応が進行し、ポリマーを形成することができる。

塗布後の加熱温度及び時間は、重合反応が進行する限り特に限定されないが、加熱温度は一般的に100～200であり、好ましくは120～160がより好ましい。加熱時間は一般的に1分～120分であり、1分～60分が好ましく、より好ましくは1分～30分である。

20

【0070】

また、UV照射による重合反応、白金触媒による重合反応、塩化鉄などの鉄触媒による重合反応等が挙げられる。これら重合方法は、加熱による重合方法と併用してもよい。

【0071】

〔有機電界発光素子〕

本発明における有機電界発光素子について詳細に説明する。

本発明における有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極からなる一对の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機層とを有する有機電界発光素子であって、前記有機層のいずれか少なくとも一層に本発明の有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子である。有機層は正孔輸送層、正孔注入層、電子ブロック層を含み、該正孔輸送層、正孔注入層、電子ブロック層のいずれかに本発明の有機電界発光素子用材料を含むことが好ましい。

30

また、本発明の組成物から形成される膜を有する有機電界発光素子にも関する。

更に、一对の電極間にある有機層の少なくとも一層が、塗布法により形成されることが好ましい。

より具体的には、本発明における有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極を含む一对の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、該少なくとも一層の有機層として本発明の組成物から形成される電荷輸送層を有する。

40

【0072】

本発明の有機電界発光素子において、発光層は有機層であり、発光層と陽極の間に更に少なくとも一層の有機層を含むが、これら以外にも更に有機層を有していてもよい。

発光素子の性質上、陽極及び陰極のうち少なくとも一方の電極は、透明若しくは半透明であることが好ましい。

図1は、本発明に係る有機電界発光素子の構成の一例を示している。

図1に示される本発明に係る有機電界発光素子10は、支持基板2上において、陽極3と陰極9との間に発光層6が挟まれている。具体的には、陽極3と陰極9との間に正孔注入層4、正孔輸送層5、発光層6、正孔ブロック層7、及び電子輸送層8がこの順に積層されている。

50

【 0 0 7 3 】

< 有機層の構成 >

前記有機層の層構成としては、特に制限はなく、有機電界発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、前記透明電極上に又は前記背面電極上に形成されるのが好ましい。この場合、有機層は、前記透明電極又は前記背面電極上の前面又は一面に形成される。

有機層の形状、大きさ、及び厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 7 4 】

具体的な層構成として、下記が挙げられるが本発明はこれらの構成に限定されるものではない。

- ・陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極、
- ・陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 陰極、
- ・陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極、
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極。
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 陰極、
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極。

- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 励起子ブロック層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極。

有機電界発光素子の素子構成、基板、陰極及び陽極については、例えば、特開 2 0 0 8 - 2 7 0 7 3 6 号公報に詳述されており、該公報に記載の事項を本発明に適用することができる。

【 0 0 7 5 】

< 基板 >

本発明で使用する基板としては、有機層から発せられる光を散乱又は減衰させない基板であることが好ましい。有機材料の場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

【 0 0 7 6 】

< 陽極 >

陽極は、通常、有機層に正孔を供給する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。前述のごとく、陽極は、通常透明陽極として設けられる。

【 0 0 7 7 】

< 陰極 >

陰極は、通常、有機層に電子を注入する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

【 0 0 7 8 】

基板、陽極、陰極については、特開 2 0 0 8 - 2 7 0 7 3 6 号公報の段落番号〔 0 0 7 0 〕～〔 0 0 8 9 〕に記載の事項を本発明に適用することができる。

【 0 0 7 9 】

< 有機層 >

本発明における有機層について説明する。

【 0 0 8 0 】

〔 有機層の形成 〕

本発明の有機電界発光素子において、各有機層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式成膜法、転写法、印刷法、スピンコート法、バーコート法、インクジェット法、スプレー法等の溶液塗布プロセスのいずれによっても好適に形成することができる。

【 0 0 8 1 】

本発明の組成物から形成される電荷輸送層の他、有機層のいずれか一層は湿式法により成膜することが特に好ましい。また、他の層については乾式法又は湿式法を適宜選択して成膜することができる。湿式法を用いると有機層を容易に大面積化することができ、高輝度で発光効率に優れた発光素子が低コストで効率よく得られ、好ましい。乾式法としては蒸着法、スパッタ法等が使用でき、湿式法としてはディッピング法、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法、スプレーコート法、インクジェット法等が使用可能である。これらの成膜法は有機層の材料に応じて適宜選択できる。湿式法により製膜した場合は製膜した後に乾燥してよい。乾燥は塗布層が損傷しないように温度、圧力等の条件を選択して行う。

10

【 0 0 8 2 】

上記湿式製膜法（塗布プロセス）で用いる塗布液は通常、有機層の材料と、それを溶解又は分散するための溶剤からなる。溶剤は特に限定されず、有機層に用いる材料に応じて選択すればよい。溶剤の具体例としては、ハロゲン系溶剤（クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、クロロベンゼン等）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、n - プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等）、芳香族系溶剤（ベンゼン、トルエン、キシレン等）、エステル系溶剤（酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ - ブチロラクトン、炭酸ジエチル等）、エーテル系溶剤（テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、アミド系溶剤（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、ジメチルスルホキシド、アルコール系溶剤（メタノール、プロパノール、ブタノールなど）、水等が挙げられる。

20

なお、塗布液中の溶剤に対する固形分量は特に制限はなく、塗布液の粘度も製膜方法に応じて任意に選択することができる。

【 0 0 8 3 】

〔 発 光 層 〕

本発明の有機電界発光素子において、発光層は発光材料を含有するが、該発光材料としては、燐光発光性化合物を含有することが好ましい。燐光発光性化合物は、三重項励起子から発光することができる化合物であれば特に限定されることはない。燐光発光性化合物としては、オルトメタル化錯体又はポルフィリン錯体を用いるのが好ましく、オルトメタル化錯体を用いるのがより好ましい。ポルフィリン錯体の中ではポルフィリン白金錯体が好ましい。燐光発光性化合物は単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

30

【 0 0 8 4 】

本発明でいうオルトメタル化錯体とは、山本明夫著「有機金属化学 基礎と応用」, 150頁及び232頁, 裳華房社(1982年)、H. Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」, 71~77頁及び135~146頁, Springer-Verlag社(1987年)等に記載されている化合物群の総称である。オルトメタル化錯体を形成する配位子は特に限定されないが、2 - フェニルピリジン誘導体、7, 8 - ベンゾキノリン誘導体、2 - (2 - チエニル)ピリジン誘導体、2 - (1 - ナフチル)ピリジン誘導体又は2 - フェニルキノリン誘導体であるのが好ましい。これら誘導体は置換基を有してもよい。また、これらのオルトメタル化錯体形成に必須の配位子以外に他の配位子を有していてもよい。オルトメタル化錯体を形成する中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能であり、本発明ではロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。中でもイリジウムが特に好ましい。このようなオルトメタル化錯体を含む有機層は、発光輝度及び発光効率に優れている。オルトメタル化錯体については、特願2000 - 254171号の段落番号0152~0180にもその具体例が記載されている。

40

【 0 0 8 5 】

発光材料の少なくとも一種が白金錯体材料又はイリジウム錯体材料であることが好まし

50

い。

本発明においては、白金錯体材料又はイリジウム錯体材料を含むことが好ましく、4座配位子を有する白金錯体材料又はイリジウム錯体材料を含むことがより好ましく、イリジウム錯体材料を含むことが更に好ましい。

蛍光発光材料、燐光発光材料については、例えば、特開2008-270736の段落番号〔0100〕～〔0164〕、特開2007-266458の段落番号〔0088〕～〔0090〕に詳述されており、これらの公報に記載の事項を本発明に適用することができる。

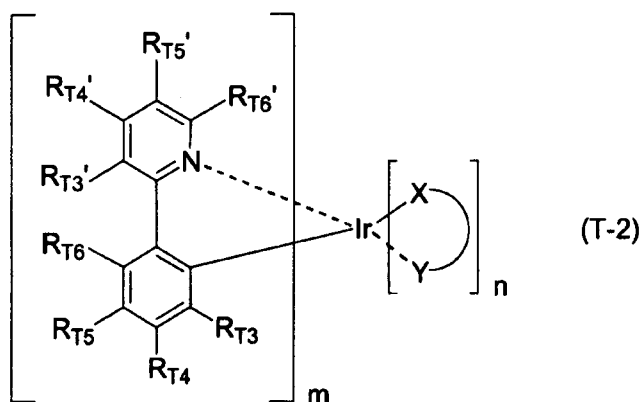
イリジウム錯体として好ましくは、下記一般式(T-2)で表されるイリジウム錯体である。

〔一般式(T-2)で表される化合物〕

一般式(T-2)で表される化合物について説明する。

【0086】

【化14】



【0087】

〔一般式(T-2)中、 $R_{T3'}$ ～ $R_{T6'}$ 及び R_{T3} ～ R_{T6} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ペルフルオロアルキル基、トリフルオロビニル基、 $-CO_2R_T$ 、 $-C(O)R_T$ 、 $-N(R_T)_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-OR_T$ 、ハロゲン原子、アリール基又はヘテロアリール基を表し、更に置換基Tを有していてもよい。

R_{T3} 、 R_{T4} 、 R_{T5} 及び R_{T6} は隣り合う任意の2つが互いに結合して縮合4～7員環を形成してもよく、該縮合4～7員環は、シクロアルキル、アリール又はヘテロアリールであり、該縮合4～7員環は更に置換基Tを有していてもよい。

$R_{T3'}$ と R_{T6} は、 $-C(R_T)_2-C(R_T)_2-$ 、 $-CR_T=CR_T-$ 、 $-C(R_T)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR_T-$ 、 $-O-C(R_T)_2-$ 、 $-NR_T-C(R_T)_2-$ 及び $-N=CR_T-$ から選択される連結基によって連結されて環を形成してもよい。

R_T はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、更に置換基Tを有していてもよい。

置換基Tはそれぞれ独立に、フッ素原子、 $-R'$ 、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-SR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2$ 、 $-SOR'$ 、 $-SO_2R'$ 、又は $-SO_3R'$ を表し、 R' はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

(X-Y)は、配位子を表す。mは1～3の整数、nは0～2の整数を表す。m+nは3である。)

【0088】

$R_{T3'}$ 、 R_{T3} 、 R_{T4} 、 R_{T5} 、 R_{T6} で表されるアルキル基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルキル基であり、

例えばメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、シクロヘキシル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

シクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基 T を挙げることができる。R_{T3}'、R_{T3}、R_{T4}、R_{T5}、R_{T6} で表されるシクロアルキル基として、好ましくは環員数 4 ~ 7 のシクロアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数 5 ~ 6 のシクロアルキル基であり、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R_{T3}'、R_{T3}、R_{T4}、R_{T5}、R_{T6} で表されるアルケニル基としては好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばビニル、アリル、1-プロペニル、1-イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。

R_{T3}'、R_{T3}、R_{T4}、R_{T5}、R_{T6} で表されるアルキニル基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばエチニル、プロパルギル、1-プロピニル、3-ペンチニルなどが挙げられる。

【0089】

R_{T3}'、R_{T3}、R_{T4}、R_{T5}、R_{T6} で表されるヘテロアルキル基は前記アルキル基の少なくとも 1 つの炭素が O、NR_T、又は S に置き換わった基を挙げることができる。

【0090】

R_{T3}'、R_{T3}、R_{T4}、R_{T5}、R_{T6} で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子であることが好ましい。

【0091】

R_{T3}'、R_{T3}、R_{T4}、R_{T5}、R_{T6} で表されるアリール基としては、好ましくは、炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアリール基であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。該アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基、ターフェニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ピレニル基、トリフェニレニル基、トリル基などが挙げられ、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、ピフェニル基、アントリル基、又はターフェニル基が好ましく、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基がより好ましい。

【0092】

R_{T3}'、R_{T3}、R_{T4}、R_{T5}、R_{T6} で表されるヘテロアリール基としては、好ましくは、炭素数 5 ~ 8 のヘテロアリール基であり、より好ましくは、5 又は 6 員の置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、例えば、ピリジル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、ピロリル基、インドリル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、ベンズオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソチアゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、チアジアゾリル基、イソオキサゾリル基、ベンズイソオキサゾリル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、イミダゾリジニル基、チアゾリニル基、スルホラニル基、カルバゾリル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、ピリドインドリル基などが挙げられる。好ましい例としては、ピリジル基、ピリミジニル基、イミダゾリル基、チエニル基であり、より好ましくは、ピリジル基、ピリミジニル基である。

【0093】

R_{T3}'、R_{T3}、R_{T4}、R_{T5} 及び R_{T6} として好ましくは、水素原子、アルキル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ペルフルオロアルキル基、ジアルキルアミノ基、フッ素原子、アリール基、ヘテロアリール基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、アリール基であり、更に好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基である。置換基 T としては、アルキル基、アルコキシ基、フッ素原子、シアノ基、ジアルキルアミノ基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0094】

10

20

30

40

50

R_{T3} 、 R_{T4} 、 R_{T5} 及び R_{T6} は隣り合う任意の 2 つが互いに結合して縮合 4 ~ 7 員環を形成してもよく、該縮合 4 ~ 7 員環は、シクロアルキル、アリール又はヘテロアリールであり、該縮合 4 ~ 7 員環は更に置換基 T を有していてもよい。また、該縮合 4 ~ 7 員環は更に 4 ~ 7 員環により縮合していてもよい。形成されるシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールの定義及び好ましい範囲は R_{T3}' 、 R_{T3} 、 R_{T4} 、 R_{T5} 、 R_{T6} で定義したシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基と同じである。

【0095】

R_{T4}' は水素原子、アルキル基、アリール基、フッ素原子が好ましく、水素原子がより好ましい。

R_{T5}' 及び R_{T6}' は水素原子を表すか、又は互いに結合して縮合 4 ~ 7 員環式基を形成することが好ましく、該縮合 4 ~ 7 員環式基は、シクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであることがより好ましく、アリールであることが更に好ましい。

$R_{T4}' \sim R_{T6}'$ における置換基 T としてはアルキル基、アルコキシ基、フッ素原子、シアノ基、アルキルアミノ基、ジアリールアミノ基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【0096】

前記一般式 (T - 2) で表される化合物の好ましい形態の一つは、一般式 (T - 2) において R_{T3}' 、 R_{T4}' 、 R_{T5}' 、 R_{T6}' 、 R_{T3} 、 R_{T4} 、 R_{T5} 及び R_{T6} のうち、隣り合う任意の 2 つが互いに結合して縮合環を形成しない場合である。

【0097】

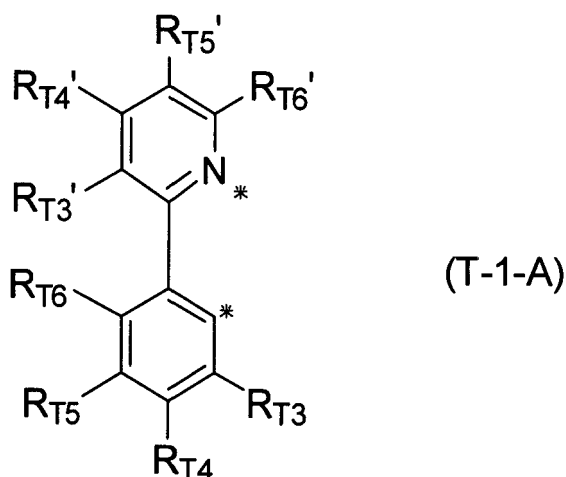
m は 1 ~ 3 であることが好ましく、2 又は 3 であることがより好ましい。すなわち、n は 0 又は 1 であることが好ましい。錯体中の配位子の種類は 1 又は 2 種類から構成されることが好ましく、更に好ましくは 1 種類である。錯体分子内に反応性基を導入する際には合成容易性という観点から配位子が 2 種類からなることも好ましい。

【0098】

一般式 (T - 2) で表される金属錯体は、一般式 (T - 2) における下記一般式 (T - 1 - A) で表される配位子若しくはその互変異性体と、(X - Y) で表される配位子若しくはその互変異性体との組み合わせを含んで構成されるか、該金属錯体の配位子の全てが下記一般式 (T - 1 - A) で表される配位子又はその互変異性体のみで構成されていてもよい。

【0099】

【化 15】



【0100】

(一般式 (T - 1 - A) 中、 $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ 及び $R_{T3} \sim R_{T6}$ は、一般式 (T - 2) における、 $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ 及び $R_{T3} \sim R_{T6}$ と同義である。* はイリジウムへの配位位置を表す

。)

【 0 1 0 1 】

更に従来公知の金属錯体形成に用いられる、所謂配位子として当該業者が周知の配位子（配位化合物ともいう）を必要に応じて（X - Y）で表される配位子として有していてもよい。

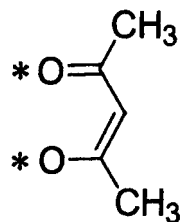
【 0 1 0 2 】

従来公知の金属錯体に用いられる配位子としては、種々の公知の配位子があるが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer - Verlag社 H. Yersin 著 1987年発行、「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」裳華房社 山本明夫 著 1982年発行等に記載の配位子（例えば、ハロゲン配位子（好ましくは塩素配位子）、含窒素ヘテロアリアル配位子（例えば、ピピリジル、フェナントロリンなど）、ジケトン配位子（例えば、アセチルアセトンなど）が挙げられる。（X - Y）で表される配位子として好ましくは、ジケトン類あるいはピコリン酸誘導体であり、錯体の安定性と高い発光効率が得られる観点から以下に示されるアセチルアセトネート（acac）であることが最も好ましい。

10

【 0 1 0 3 】

【 化 1 6 】



20

acac

【 0 1 0 4 】

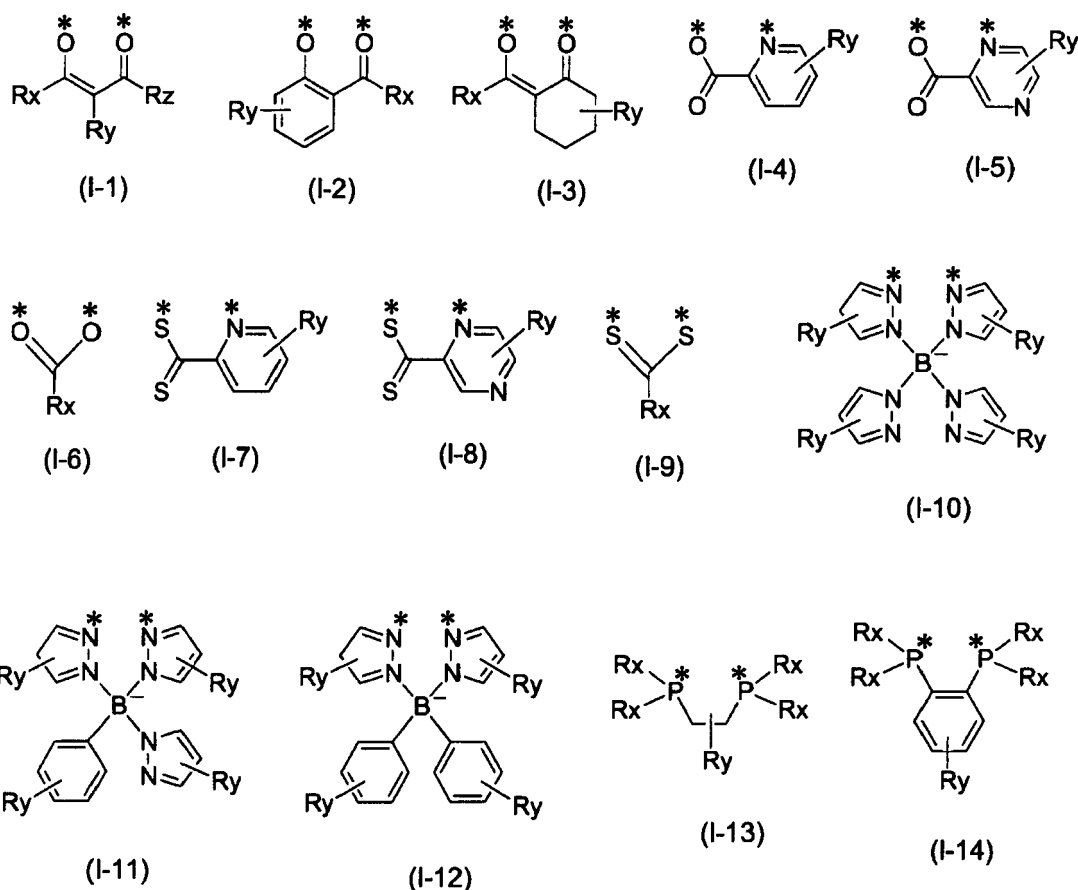
* はイリジウムへの配位位置を表す。

30

以下に、（X - Y）で表される配位子の例を具体的に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 1 0 5 】

【化 17】



10

20

【0106】

上記 (X - Y) で表される配位子の例において、* は一般式 (T - 2) におけるイリジウムへの配位位置を表す。Rx、Ry 及び Rz はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。該置換基としては前記置換基群 A から選ばれる置換基が挙げられる。好ましくは、Rx、Rz はそれぞれ独立にアルキル基、ペルフルオロアルキル基、フッ素原子、アリール基のいずれかであり、より好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のペルフルオロアルキル基、フッ素原子、置換されていても良いフェニル基であり、最も好ましくはメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、フェニル基である。Ry は好ましくは水素原子、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、フッ素原子、アリール基のいずれかであり、より好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、置換されていても良いフェニル基であり、最も好ましくは水素原子、メチル基のいずれかである。これら配位子は素子中で電荷を輸送したり励起によって電子が集中する部位ではないと考えられるため、Rx、Ry、Rz は化学的に安定な置換基であれば良く、本発明の効果にも影響を及ぼさない。

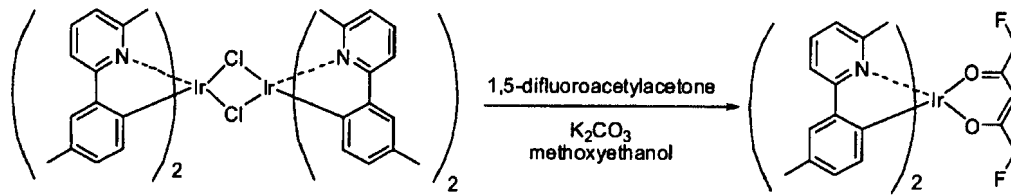
30

40

錯体合成が容易であるため好ましくは (I - 1)、(I - 4)、(I - 5) であり、最も好ましくは (I - 1) である。これらの配位子を有する錯体は、対応する配位子前駆体を用いることで公知の合成例と同様に合成できる。例えば国際公開 2009 - 073245 号 46 ページに記載の方法と同様に、市販のジフルオロアセチルアセトンを用いて以下に示す方法で合成する事ができる。

【0107】

【化 18】



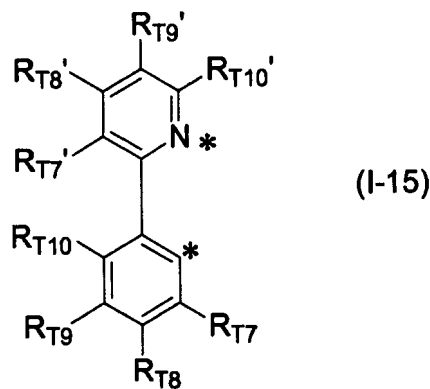
【0108】

また、配位子として一般式 (I - 15) に示すモノアニオン性配位子を用いる事もできる。

10

【0109】

【化 19】



20

【0110】

一般式 (I - 15) における $R_{T7} \sim R_{T10}$ は、一般式 (T - 2) における $R_{T3} \sim R_{T6}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $R_{T7}' \sim R_{T10}'$ は、 $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ と同義であり、好ましい範囲も $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ と同様である。 $*$ はイリジウムへの配位位置を表す。

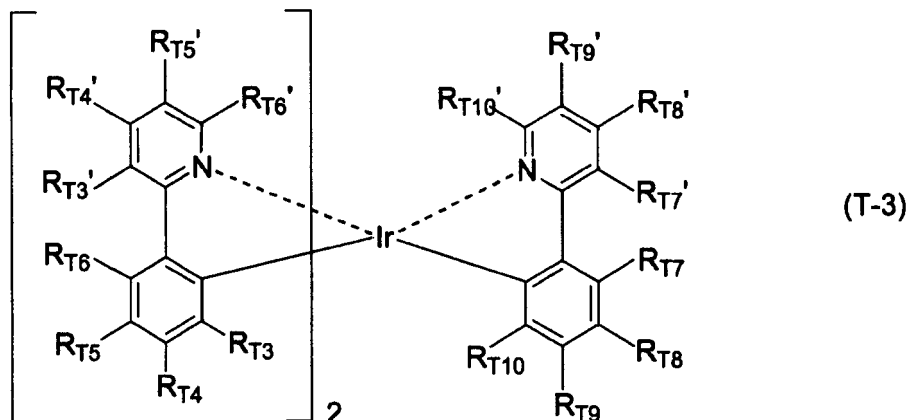
【0111】

30

前記一般式 (T - 2) で表される化合物の好ましい形態の一つは、下記一般式 (T - 3) で表される場合である。

【0112】

【化 20】



40

【0113】

一般式 (T - 3) における $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ 、 $R_{T3} \sim R_{T6}$ は、一般式 (T - 2) における $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ 、 $R_{T3} \sim R_{T6}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

50

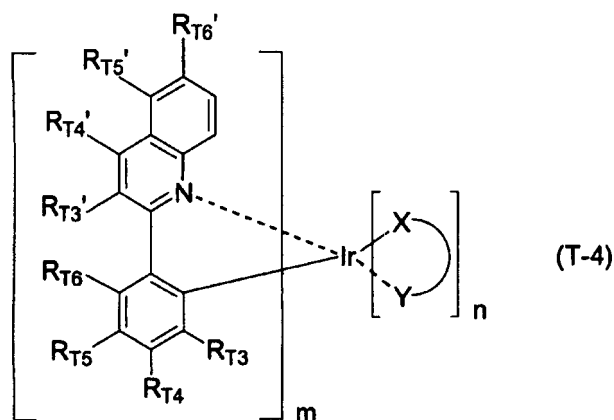
$R_{T7} \sim R_{T10}$ は、 $R_{T3} \sim R_{T6}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $R_{T7}' \sim R_{T10}'$ は、 $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0114】

前記一般式 (T-2) で表される化合物の好ましい別の形態は、下記一般式 (T-4) で表される化合物である。

【0115】

【化21】



10

【0116】

20

一般式 (T-4) における $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ 、 $R_{T3} \sim R_{T6}$ 、 $(X-Y)$ 、 m 及び n は、一般式 (T-2) における $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ 、 $R_{T3} \sim R_{T6}$ 、 $(X-Y)$ 、 m 及び n と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ 及び $R_{T3} \sim R_{T6}$ のうち、0~2つがアルキル基又はフェニル基で残りが全て水素原子である場合が特に好ましく、 $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ 及び $R_{T3} \sim R_{T6}$ のうち、1つ又は2つがアルキル基で残りが全て水素原子である場合が更に好ましい。

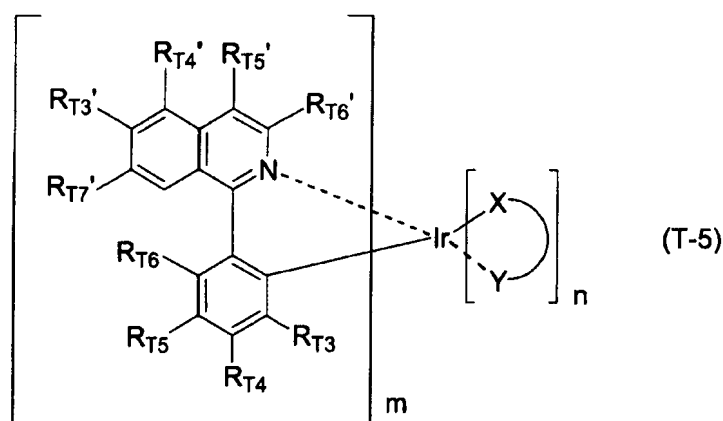
【0117】

前記一般式 (T-2) で表される化合物の好ましい別の形態は、下記一般式 (T-5) で表される化合物である。

【0118】

30

【化22】



40

【0119】

一般式 (T-5) における $R_{T3}' \sim R_{T7}'$ 、 $R_{T3} \sim R_{T6}$ 、 $(X-Y)$ 、 m 及び n は、一般式 (T-2) における $R_{T3}' \sim R_{T6}'$ 、 $R_{T3} \sim R_{T6}$ 、 $(X-Y)$ 、 m 及び n と同義であり、好ましいものも同様である。

【0120】

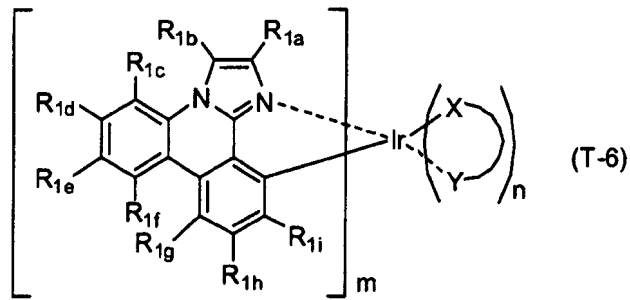
一般式 (T-2) で表される化合物の好ましい別の形態は、下記一般式 (T-6) で表

50

される場合である。

【 0 1 2 1 】

【 化 2 3 】



10

【 0 1 2 2 】

一般式 (T - 6) 中、 $R_{1a} \sim R_{1i}$ の定義や好ましい範囲は一般式 (T - 2) における $R_{T3} \sim R_{T6}$ におけるものと同様である。また $R_{1a} \sim R_{1i}$ のうち、0 ~ 2 つがアルキル基又はアリール基で残りが全て水素原子である場合が特に好ましい。(X - Y)、m、及び n の定義や好ましい範囲は一般式 (T - 2) における (X - Y)、m、及び n と同様である。

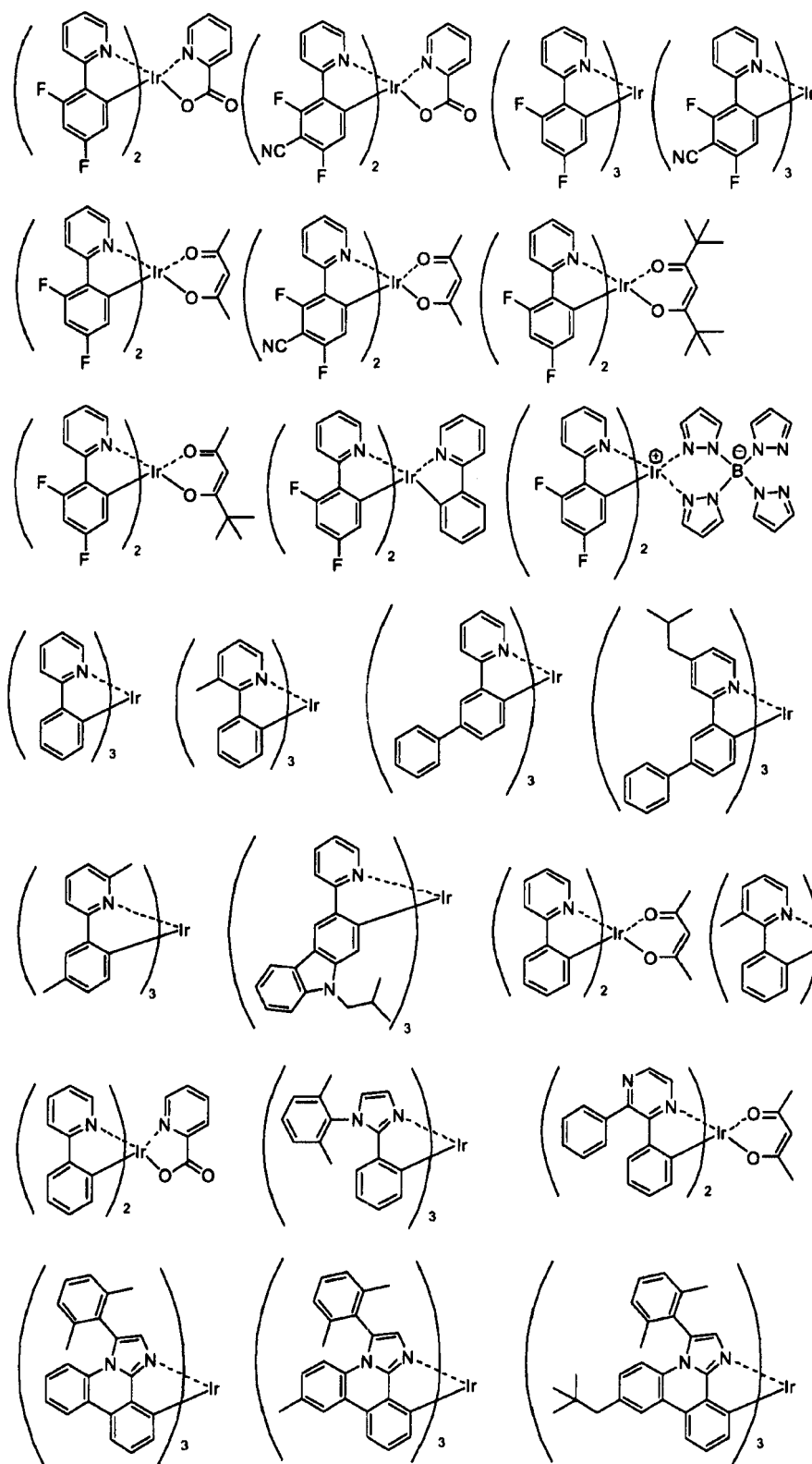
【 0 1 2 3 】

イリジウム錯体材料の好ましい具体例を以下に列挙するが、以下に限定されるものではない。

【 0 1 2 4 】

20

【化 2 4】



10

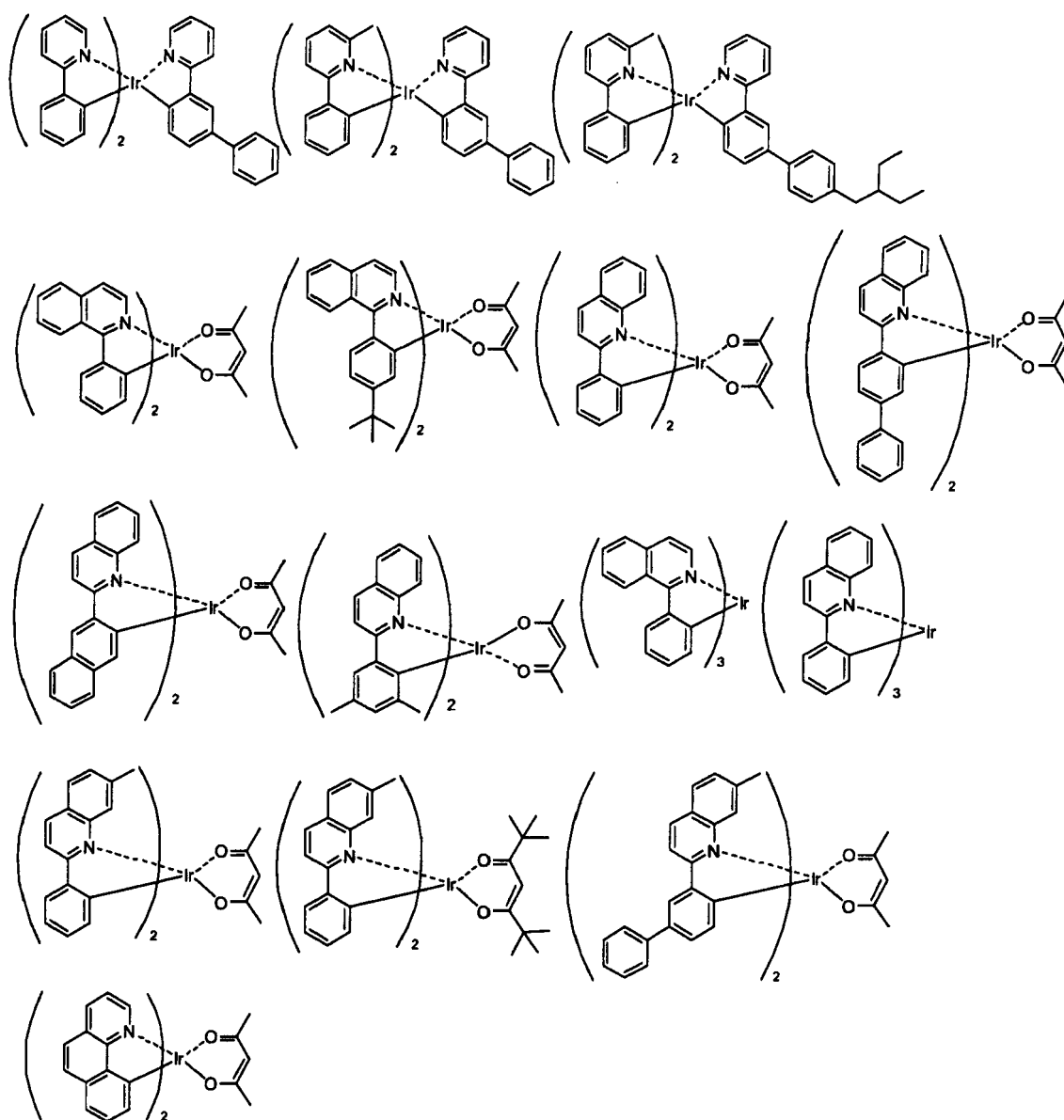
20

30

40

【 0 1 2 5】

【化 2 5】



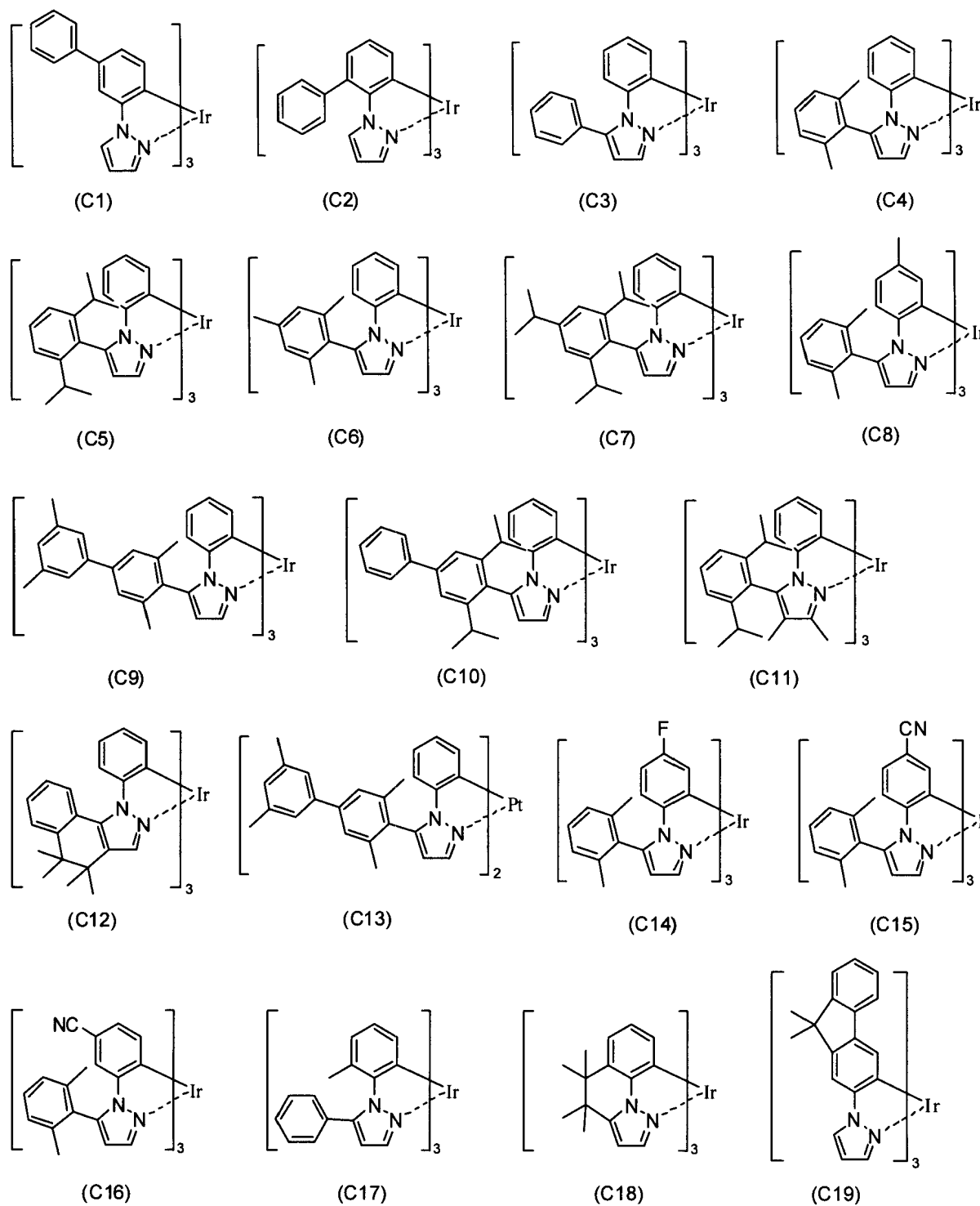
10

20

30

【 0 1 2 6 】

【化 2 6】



10

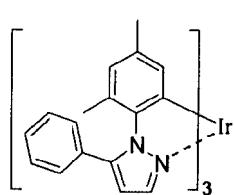
20

30

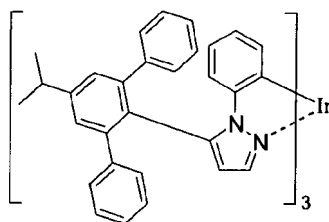
40

【 0 1 2 7】

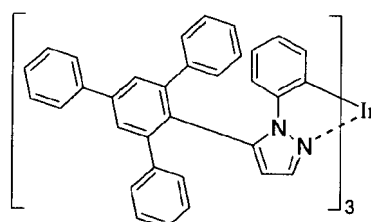
【化 2 7】



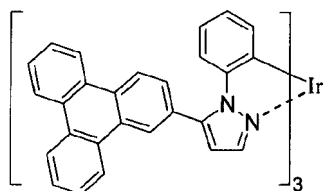
(C20)



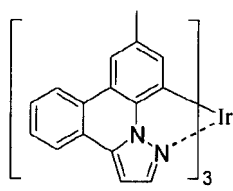
(C21)



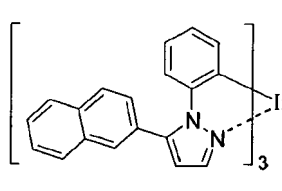
(C22)



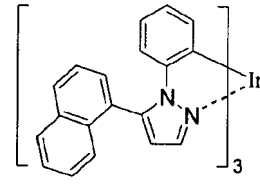
(C23)



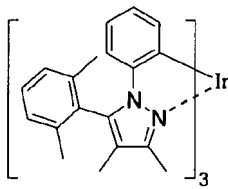
(C24)



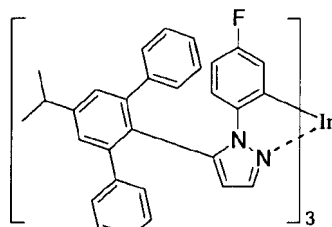
(C25)



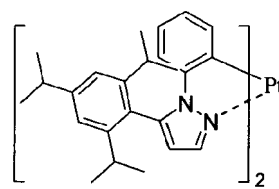
(C26)



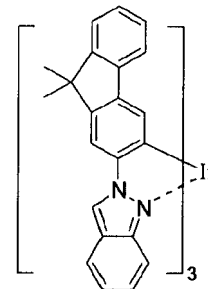
(C27)



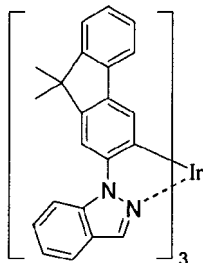
(C28)



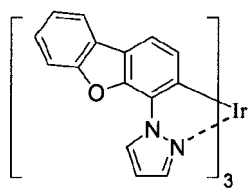
(C29)



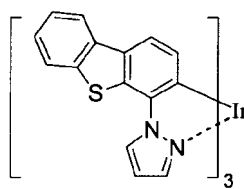
(C30)



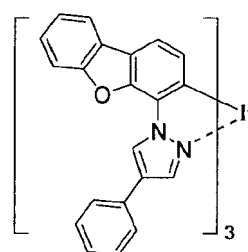
(C31)



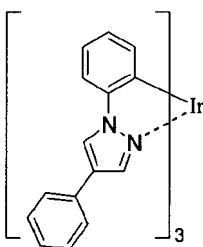
(C32)



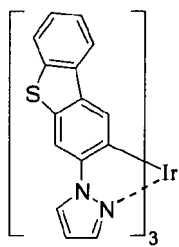
(C33)



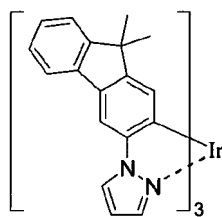
(C34)



(C35)



(C36)



(C37)

10

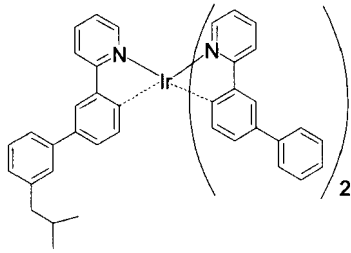
20

30

40

【 0 1 2 8 】

【化 2 8】



【 0 1 2 9】

10

上記一般式 (T - 2) で表される化合物として例示した化合物は、特開 2 0 0 9 - 9 9 7 8 3 号公報に記載の方法や、米国特許 7 2 7 9 2 3 2 号等に記載の種々の方法で合成できる。合成後、カラムクロマトグラフィー、再結晶等による精製を行った後、昇華精製により精製することが好ましい。昇華精製により、有機不純物を分離できるだけでなく、無機塩や残留溶媒等を効果的に取り除くことができる。

【 0 1 3 0】

一般式 (T - 2) で表される化合物は、発光層に含有されるが、その用途が限定されることはなく、更に有機層内のいずれの層に更に含有されてもよい。

【 0 1 3 1】

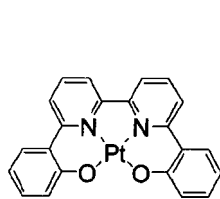
白金錯体としては具体的には、特開 2 0 0 5 - 3 1 0 7 3 3 号公報の〔 0 1 4 3 〕 ~〔 0 1 5 2 〕、〔 0 1 5 7 〕 ~〔 0 1 5 8 〕、〔 0 1 6 2 〕 ~〔 0 1 6 8 〕に記載の化合物、特開 2 0 0 6 - 2 5 6 9 9 9 号公報の〔 0 0 6 5 〕 ~〔 0 0 8 3 〕に記載の化合物、特開 2 0 0 6 - 9 3 5 4 2 号公報の〔 0 0 6 5 〕 ~〔 0 0 9 0 〕に記載の化合物、特開 2 0 0 7 - 7 3 8 9 1 号公報の〔 0 0 6 3 〕 ~〔 0 0 7 1 〕に記載の化合物、特開 2 0 0 7 - 3 2 4 3 0 9 号公報の〔 0 0 7 9 〕 ~〔 0 0 8 3 〕に記載の化合物、特開 2 0 0 6 - 9 3 5 4 2 号公報の〔 0 0 6 5 〕 ~〔 0 0 9 0 〕に記載の化合物、特開 2 0 0 7 - 9 6 2 5 5 号公報の〔 0 0 5 5 〕 ~〔 0 0 7 1 〕に記載の化合物、特開 2 0 0 6 - 3 1 3 7 9 6 号公報の〔 0 0 4 3 〕 ~〔 0 0 4 6 〕が挙げられ、その他以下に例示する白金錯体が挙げられる。

20

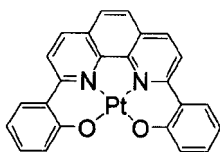
【 0 1 3 2】

30

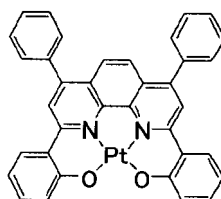
【化 2 9】



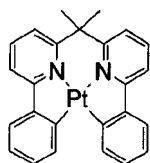
1-1



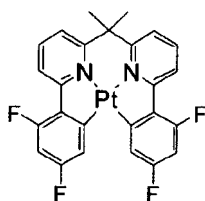
1-2



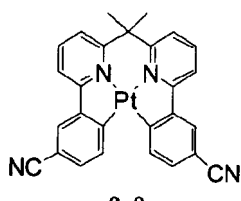
1-3



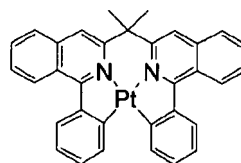
2-1



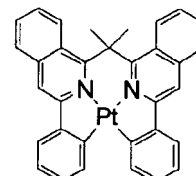
2-1



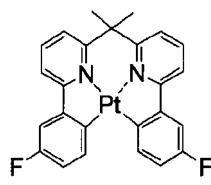
2-2



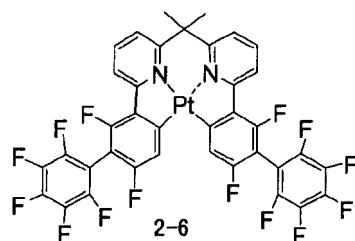
2-3



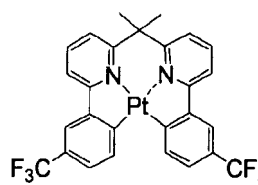
3-4



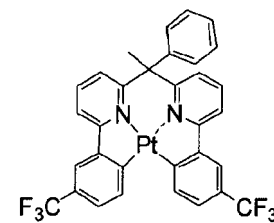
2-5



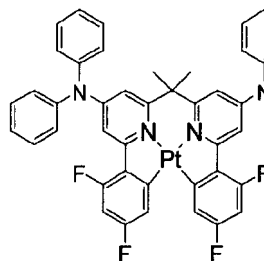
2-6



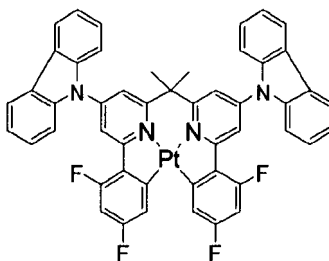
2-7



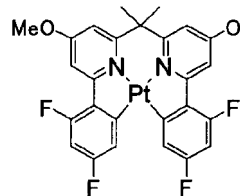
2-8



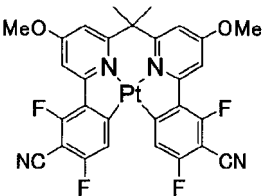
2-9



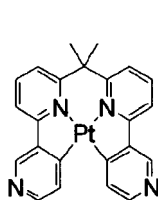
2-10



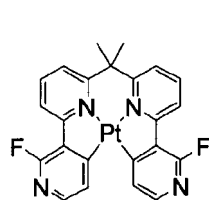
2-11



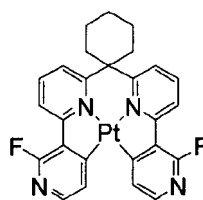
2-12



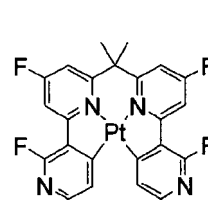
3-1



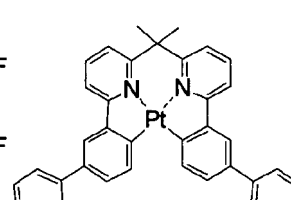
3-2



3-3



3-4



3-5

【 0 1 3 3 】

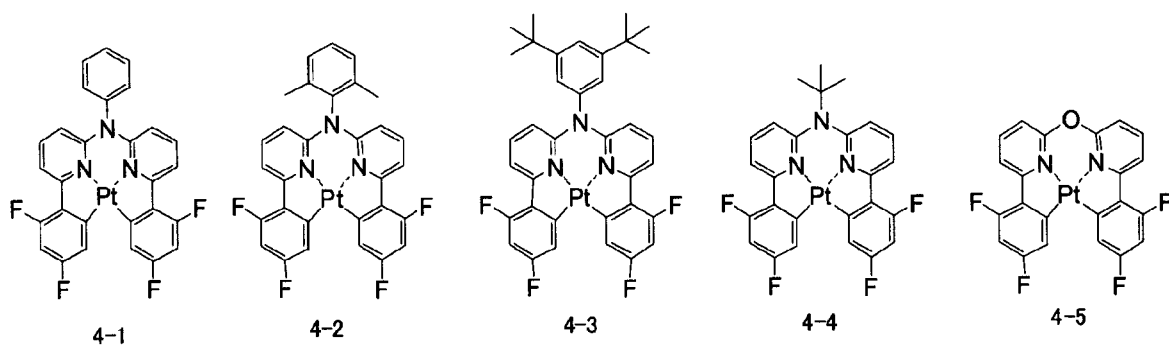
10

20

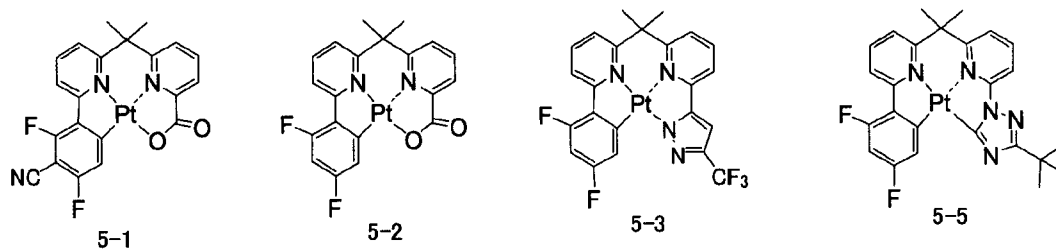
30

40

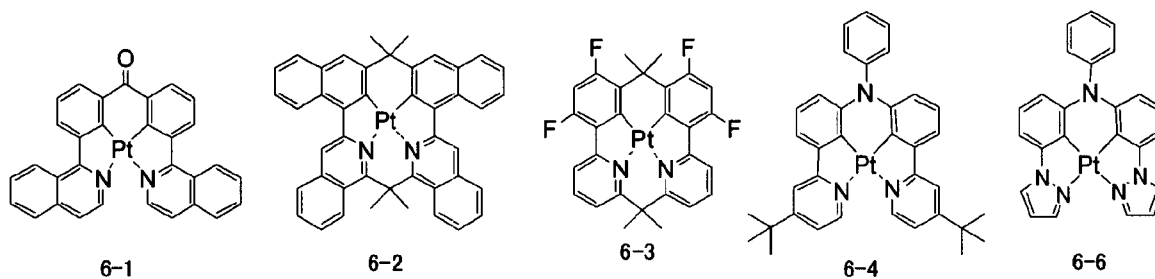
【化 3 0】



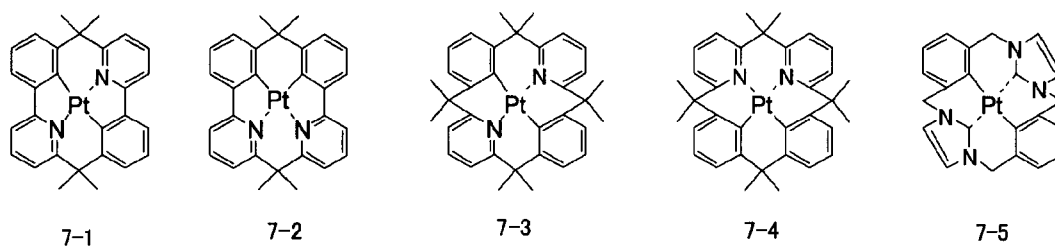
10



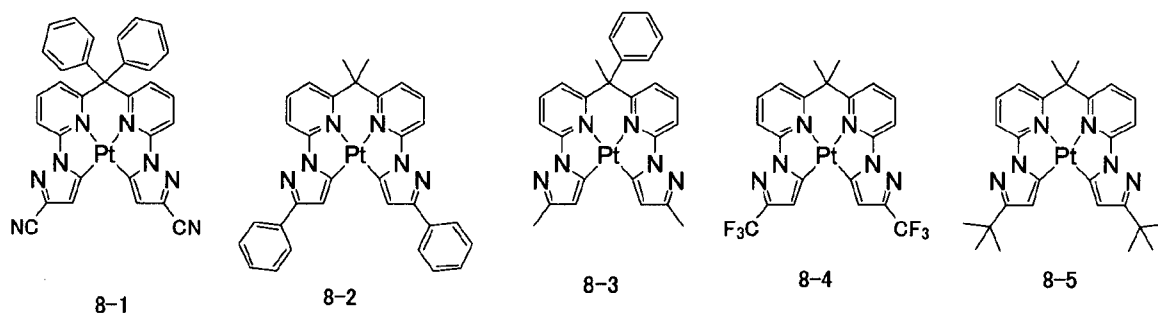
20



30

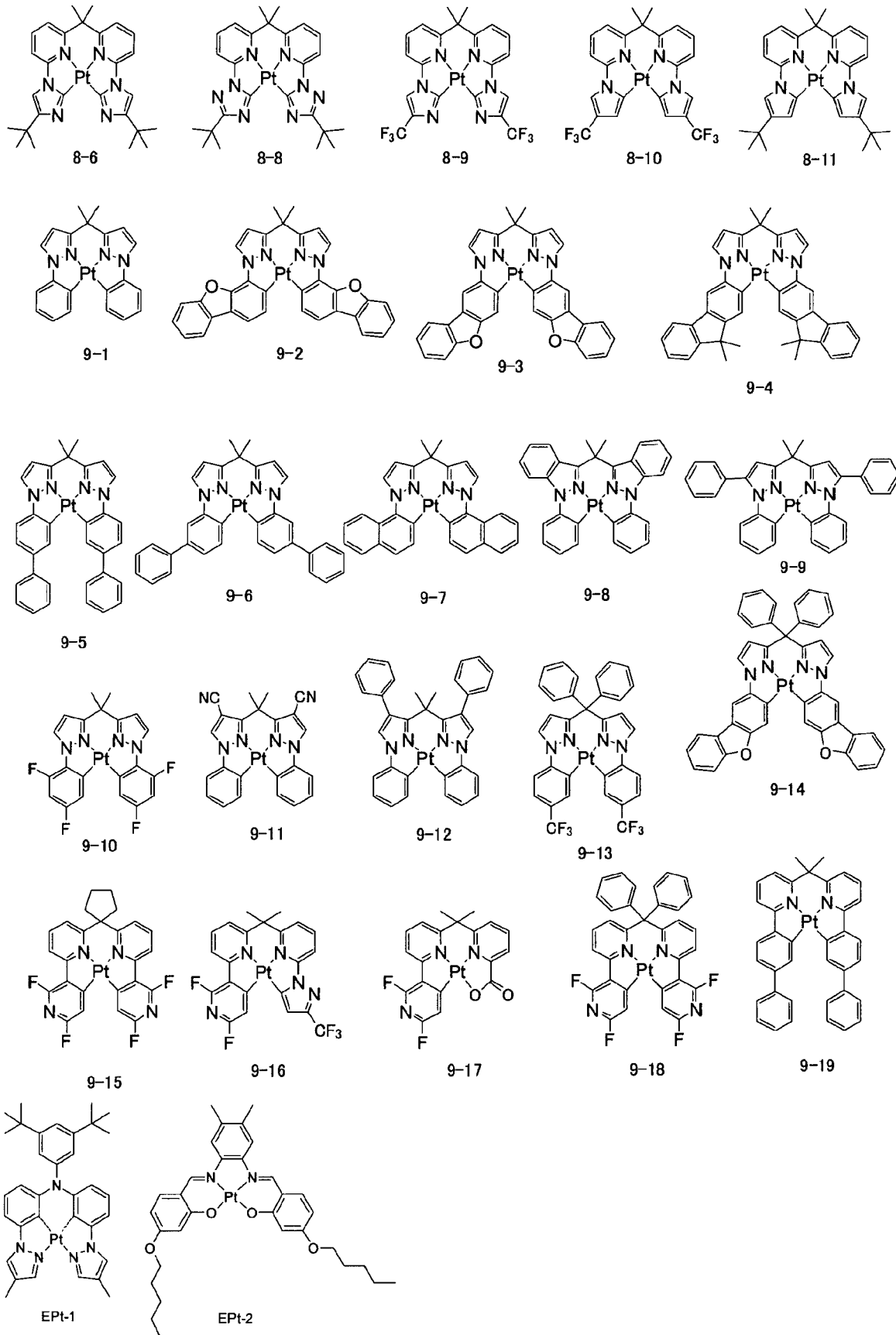


40



【 0 1 3 4 】

【化 3 1】



【 0 1 3 5 】

これらの白金錯体化合物は、例えば、Journal of Organic Chemistry 53, 786, (1988)、G.R.Newkome et al.)

の、789頁、左段53行～右段7行に記載の方法、790頁、左段18行～38行に記載の方法、790頁、右段19行～30行に記載の方法及びその組み合わせ、Chemische Berichte 113, 2749 (1980)、H. Lexy ほか)の、2752頁、26行～35行に記載の方法等、種々の手法で合成できる。

【0136】

発光層中の発光材料は、発光層中に一般的に発光層を形成する全化合物質量に対して、0.1質量%～50質量%含有されるが、耐久性、外部量子効率の観点から1質量%～50質量%含有されることが好ましく、2質量%～40質量%含有されることがより好ましい。

【0137】

本発明で用いるオルトメタル化錯体は、Inorg. Chem., 30, 1685, 1991、Inorg. Chem., 27, 3464, 1988、Inorg. Chem., 33, 545, 1994、Inorg. Chim. Acta, 181, 245, 1991、J. Organomet. Chem., 335, 293, 1987、J. Am. Chem. Soc., 107, 1431, 1985等に記載の公知の手法で合成することができる。

【0138】

発光層中の燐光発光性化合物の含有量は特に制限されないが、例えば0.1～70質量%であり、1～20質量%であるのが好ましい。燐光発光性化合物の含有量が0.1質量%未満であるか、又は70質量%を超えると、その効果が十分に発揮されない場合がある。

【0139】

本発明において、発光層は必要に応じてホスト化合物を含有してもよい。

【0140】

上記ホスト化合物とは、その励起状態から燐光発光性化合物へエネルギー移動が起こり、その結果、該燐光発光性化合物を発光させる化合物である。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン化合物、ポルフィリン化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール等を配位子とする金属錯体、ポリシラン化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフエン等の導電性高分子、ポリチオフエン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。ホスト化合物は1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0141】

発光層の厚みは10～200nmとするのが好ましく、20～80nmとするのがより好ましい。厚みが200nmを超えると駆動電圧が上昇する場合があり、10nm未満であると発光素子が短絡する場合がある。

【0142】

(電荷輸送層)

電荷輸送層とは、有機電界発光素子に電圧を印加した際に電荷移動が起こる層をいう。具体的には正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層又は電子注入層が挙げられる。好ましくは、正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層又は発光層である。塗布法により形成される電荷輸送層が正孔注入層、正孔輸送層、電

10

20

30

40

50

子ブロック層又は発光層であれば、低コストかつ高効率な有機電界発光素子の製造が可能となる。また、電荷輸送層として、より好ましくは、正孔注入層、正孔輸送層又は電子ブロック層である。

【0143】

(正孔注入層、正孔輸送層)

本発明の有機電界発光素子は、正孔注入層、及び正孔輸送層を有してもよい。正孔注入層、及び正孔輸送層は、陽極又は陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。

正孔注入層、正孔輸送層については、例えば、特開2008-270736、特開2007-266458に詳述されており、これらの公報に記載の事項を本発明に適用することができる。

10

【0144】

(電子注入層、電子輸送層)

本発明の有機電界発光素子は、電子注入層、及び電子輸送層を有してもよい。電子注入層、及び電子輸送層は、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。これらの層に用いる電子注入材料、電子輸送材料は低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

電子注入層、電子輸送層については、例えば、特開2008-270736、特開2007-266458に詳述されており、これらの公報に記載の事項を本発明に適用することができる。

20

【0145】

(正孔ブロック層)

正孔ブロック層は、陽極側から発光層に輸送された正孔が、陰極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。本発明において、発光層と陰極側で隣接する有機層として、正孔ブロック層を設けることができる。

正孔ブロック層を構成する有機化合物の例としては、アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナト)4-フェニルフェノレート(Aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato)4-phenylphenolate(BALqと略記する))等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCPと略記する))等のフェナントロリン誘導体、トリフェニレン誘導体、カルバゾール誘導体等が挙げられる。

30

正孔ブロック層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。

正孔ブロック層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0146】

(電子ブロック層)

電子ブロック層は、陰極側から発光層に輸送された電子が、陽極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。本発明において、発光層と陽極側で隣接する有機層として、電子ブロック層を設けることができる。

40

電子ブロック層を構成する有機化合物の例としては、例えば前述の正孔輸送材料として挙げたものが適用できる。

電子ブロック層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。

電子ブロック層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0147】

(励起子ブロック層の説明)

50

励起子ブロック層は、発光層と正孔輸送層の界面、若しくは発光層と電子輸送層の界面のいずれか一方、又は両方に形成する層であり、発光層中で生成した励起子が正孔輸送層や電子輸送層へ拡散し、発光することなく失活するのを防止する層のことである。励起子ブロック層としては、カルバゾール誘導体からなることが好ましい。

【0148】

〔その他の有機層〕

本発明の有機電界発光素子は、特開平7-85974号、同7-192866号、同8-22891号、同10-275682号、同10-106746号等に記載の保護層を有していてもよい。保護層は発光素子の最上面に形成する。ここで最上面とは、基材、透明電極、有機層及び背面電極をこの順に積層する場合には背面電極の外側表面を指し、基

10

【0149】

保護層の形成方法は特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子センエピタキシ法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法等が適用できる。

20

【0150】

〔封止〕

また、有機電界発光素子には水分や酸素の侵入を防止するための封止層を設けるのが好ましい。封止層を形成する材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとの共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン又はジクロロジフルオロエチレンと他のモノマーとの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、金属(In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Tl、Ni等)、金属酸化物(MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等)、金属フッ化物(MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等)、液状フッ素化炭素(パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、該液状フッ素化炭素に水分や酸素の吸着剤を分散させたもの等が使用可能である。

30

【0151】

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に直流(必要に応じて交流成分を含んでもよい)電圧(通常2ボルト~15ボルト)、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。

【0152】

本発明の有機電界発光素子の駆動方法については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号の各公報、特許第2784615号、米国特許5828429号、同6023308号の各明細書、等に記載の駆動方法を適用することができる。

40

【0153】

(本発明の素子の用途)

本発明の素子は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、又は光通信等に好適に利用できる。特に、照明装置、表示装置等の発光輝度が高い領域で駆動されるデバイスに好ましく用いられる。

【0154】

50

次に、図 2 を参照して本発明の発光装置について説明する。

図 2 は、本発明の発光装置の一例を概略的に示した断面図である。図 1 の発光装置 2 0 は、透明基板（基板）2、有機電界発光素子 1 0、封止容器 1 6 等により構成されている。

【 0 1 5 5 】

有機電界発光素子 1 0 は、基板 2 上に、陽極（第一電極）3、有機層 1 1、陰極（第二電極）9 が順次積層されて構成されている。また、陰極 9 上には、保護層 1 2 が積層されており、更に、保護層 1 2 上には接着層 1 4 を介して封止容器 1 6 が設けられている。なお、各電極 3、9 の一部、隔壁、絶縁層等は省略されている。

ここで、接着層 1 4 としては、エポキシ樹脂等の光硬化型接着剤や熱硬化型接着剤を用いることができ、例えば熱硬化性の接着シートを用いることもできる。

【 0 1 5 6 】

本発明の発光装置の用途は特に制限されるものではなく、例えば、照明装置のほか、テレビ、パーソナルコンピュータ、携帯電話、電子ペーパー等の表示装置とすることができる。

【 0 1 5 7 】

（照明装置）

次に、図 3 を参照して本発明の照明装置について説明する。

図 3 は、本発明の照明装置の一例を概略的に示した断面図である。本発明の照明装置 4 0 は、図 3 に示すように、前述した有機 E L 素子 1 0 と、光散乱部材 3 0 とを備えている。より具体的には、照明装置 4 0 は、有機 E L 素子 1 0 の基板 2 と光散乱部材 3 0 とが接触するように構成されている。

光散乱部材 3 0 は、光を散乱できるものであれば特に制限されないが、図 3 においては、透明基板 3 1 に微粒子 3 2 が分散した部材とされている。透明基板 3 1 としては、例えば、ガラス基板を好適に挙げることができる。微粒子 3 2 としては、透明樹脂微粒子を好適に挙げることができる。ガラス基板及び透明樹脂微粒子としては、いずれも、公知のものを使用できる。このような照明装置 4 0 は、有機電界発光素子 1 0 からの発光が散乱部材 3 0 の光入射面 3 0 A に入射されると、入射光を光散乱部材 3 0 により散乱させ、散乱光を光出射面 3 0 B から照明光として出射するものである。

【 実施例 】

【 0 1 5 8 】

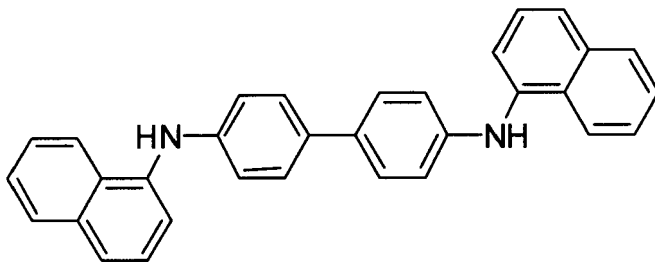
以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質とその割合、操作等は本発明の主旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

【 0 1 5 9 】

< 化合物 P - 1 の合成 >

【 0 1 6 0 】

【 化 3 2 】



【 0 1 6 1 】

α -ナフチルアミン 2 5 . 0 g、4,4'-ジブロモビフェニル 2 2 . 7 g、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム 0 . 2 1 g、ジフェニルホスフィノフェロセン 0 . 3 g、t-ブトキシナトリウム 2 1 . 0 g をトルエン（2 0 0 m L）中 8 . 5 時間加熱還流

させた。反応終了後、300 mLのエタノールを加えて室温で30分攪拌し、得られた沈殿物をろ別した。これを水洗した後、エタノール150 mLで洗い、次いで酢酸エチル150 mLで2回洗浄し、化合物P-1を得た。乾燥後の質量は48.8 g (収率64%)であった。

化合物P-1 (20 g)を0.07 Paで昇華精製を行った。10%質量減少点は295であり、昇華後、化合物P-1の質量は14.2 g (71%)であった。

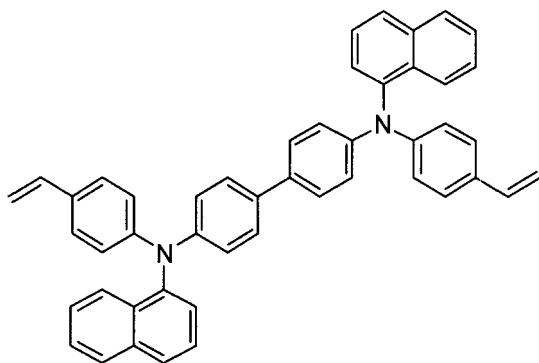
【0162】

<化合物1の合成>

【0163】

【化33】

10



20

【0164】

昇華精製した化合物P-1 10.0 g、p-ブロモスチレン10.1 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム0.53 g、2-ジメチルアミノ-2'-ジシクロヘキシルホスフィノビフェニル0.39 g、t-ブトキシナトリウム6.6 gをトルエン(115 mL)中80で1.5時間攪拌した。反応溶液を冷却後酢酸エチルで抽出した。得られた有機相を濃縮し、ヘキサン/酢酸エチルを展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製を行い化合物1を得た(以下、化合物1-1と称する)。乾燥後の質量は7.4 g (収率50.2%)であった。

また、同様に昇華精製前の化合物P-1 10.0 gを用いて同様に反応を行い化合物1を得た(以下、化合物1-2と称する)。乾燥後の質量は7.0 g (収率47.5%)であった。

30

【0165】

以下の実施例及び比較例で使用した化合物の構造を以下に記載する。

化合物1~4は全てP-1を前駆体として合成し、昇華精製したP-1を前駆体として合成したものをそれぞれ化合物1-1~4-1、昇華精製しないP-1を前駆体として合成したものをそれぞれ化合物1-2~4-2と称する。

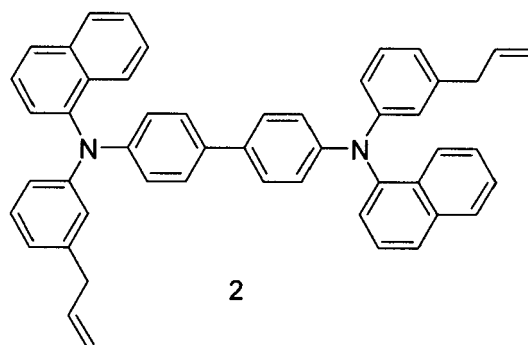
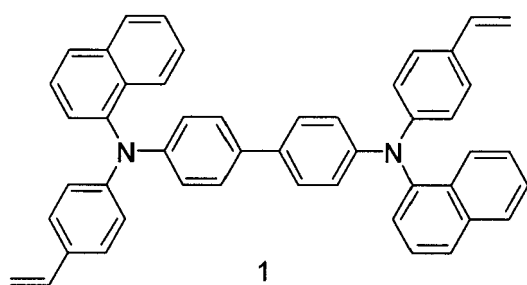
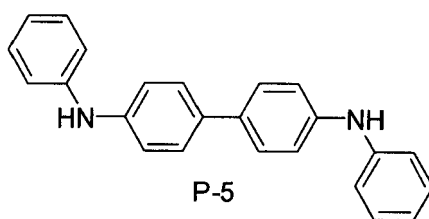
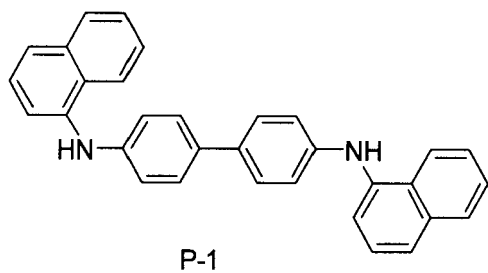
化合物5及び6はP-5を前駆体として合成し、昇華精製したP-5を前駆体として合成したものをそれぞれ化合物5-1及び6-1、昇華精製しないP-5を前駆体として合成したものをそれぞれ化合物5-2及び6-2と称する。

40

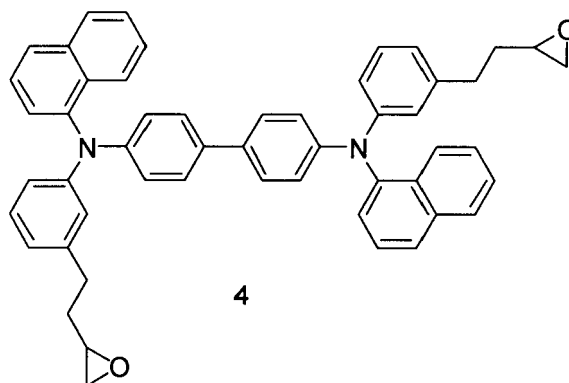
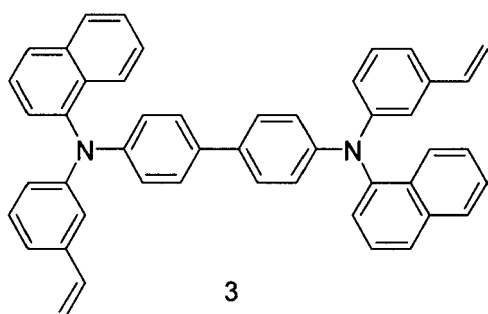
化合物HI-2はP-HI-1を前駆体として合成し、昇華精製したP-HI-1を前駆体として合成したものをHI-2-1、昇華精製しないP-HI-1を前駆体として合成したものをHI-2-2と称する。

【0166】

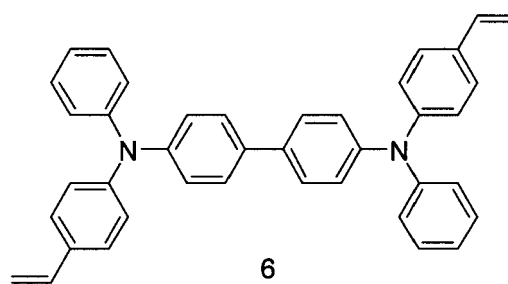
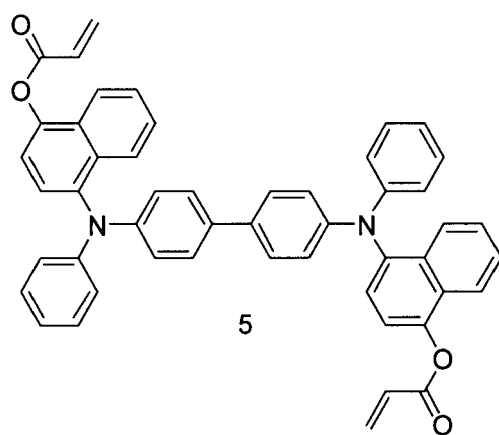
【化 3 4】



10



20

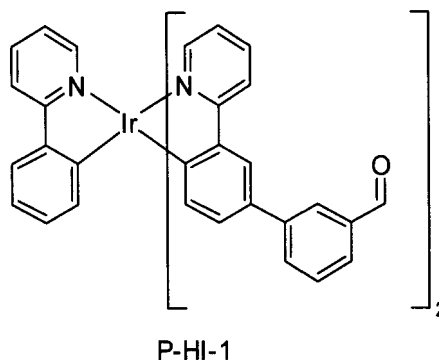
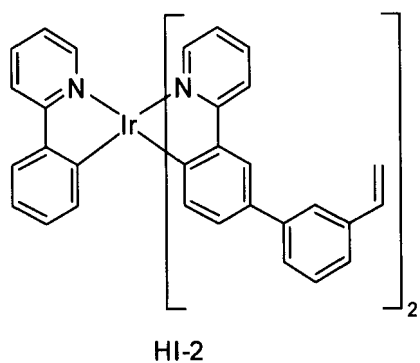


30

【 0 1 6 7 】

40

【化 3 5】



10

【 0 1 6 8 】

〔 A . 実施例 A - 1 ~ A - 5 及び比較例 A - 1 ~ A - 5 (緑発光素子の作製) 〕

(実施例 A - 1)

< 正孔輸送層形成用塗布液 A の調製 >

化合物 1 - 1 を電子工業用キシレンに溶解させ、全固形分濃度 0 . 4 質量%とし、これを 0 . 2 2 μ m のポアサイズを有する P T F E フィルターでろ過して、正孔輸送層形成用塗布液 A を調製した。

【 0 1 6 9 】

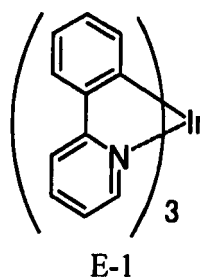
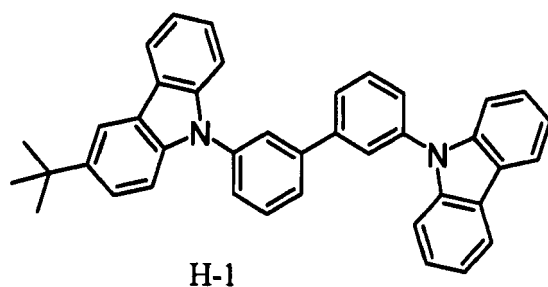
20

< 発光層形成用塗布液 A の調製 >

9 5 質量%のホスト化合物 H - 1 と、5 質量%の発光材料 E - 1 とを、メチルエチルケトン (M E K) に溶解させ、固形分濃度 1 . 0 質量%とし、これを 0 . 2 2 μ m のポアサイズを有する P T F E フィルターでろ過して、発光層形成用塗布液 A を調製した。

【 0 1 7 0 】

【化 3 6】



30

【 0 1 7 1 】

< 素子作製 >

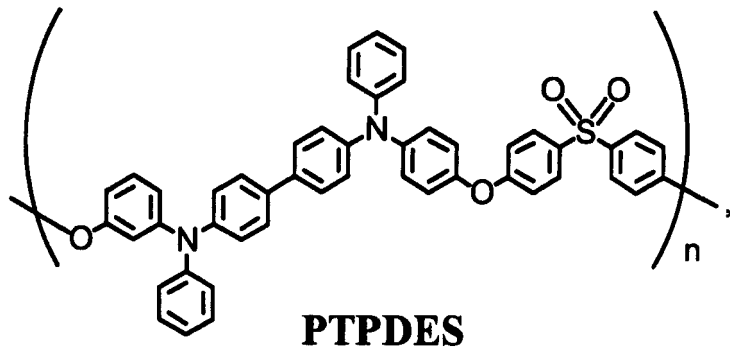
2 5 m m × 2 5 m m × 0 . 7 m m のガラス基板上に I T O を 1 5 0 n m の厚みで蒸着し成膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を洗浄容器に入れ、2 - プロパノール中で超音波洗浄した後、3 0 分間 U V - オゾン処理を行った。

40

この I T O 付ガラス基板上に、下記構造式で表される P T P D E S (重量平均分子量 M w = 1 3 , 1 0 0 、ケミプロ化成製。n は括弧内の構造の繰り返し数を意味し、整数である。) 2 質量部を電子工業用シクロヘキサノン (関東化学製) 9 8 質量部に溶解し、厚みが約 4 0 n m となるようにスピンコート (2 5 0 0 r p m 、 2 0 秒間) した後、1 2 0 で 1 0 分間乾燥と 1 6 0 で 6 0 分間アニール処理することで、正孔注入層を成膜した。

【 0 1 7 2 】

【化 3 7】



10

【0 1 7 3】

前記正孔注入層上に、上記のように調整した正孔輸送層形成用塗布液 A を、厚みが約 10 nm となるようにスピンコート (1500 rpm、20 秒間) した後、120℃ で 30 分間乾燥させることで、正孔輸送層を成膜した。

【0 1 7 4】

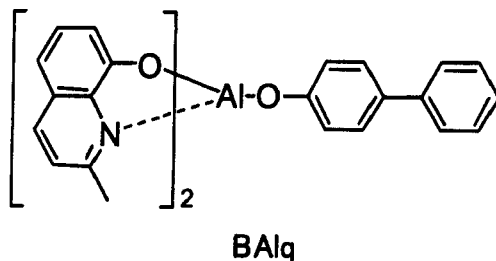
前記正孔輸送層上に上記のように調整した発光層形成用塗布液 A をグローブボックス (露点 -68 度、酸素濃度 10 ppm) 内で厚みが約 30 nm となるようにスピンコート (1500 rpm、20 秒間) し、発光層とした。

20

次いで、発光層上に、電子輸送層として、下記構造式で表される BAlq (ビス-(2-メチル-8-キノリノラト)-4-(フェニル-フェノラト)-アルミニウム (III)) を、厚みが 40 nm となるように真空蒸着法にて形成した。

【0 1 7 5】

【化 3 8】



30

【0 1 7 6】

前記電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム (LiF) を、厚みが 1 nm となるように真空蒸着法にて形成した。更に金属アルミニウムを 70 nm 蒸着し、陰極とした。

以上により作製した積層体を、アルゴンガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶及び紫外線硬化型の接着剤 (XNR5516HV、長瀬チバ(株)製) を用いて封止することで、実施例 A-1 の有機電界発光素子を作製した。

40

【0 1 7 7】

(実施例 A-2、実施例 A-3 及び比較例 A-1 ~ A-3)

実施例 A-1 における正孔輸送層形成用塗布液 A の調製において、以下の表 1 に記載の正孔輸送材料を使用した以外は、実施例 A-1 と同様にして実施例 A-2、実施例 A-3 及び比較例 A-1 ~ A-3 の有機電界発光素子を得た。

【0 1 7 8】

(実施例 A-4、比較例 A-4)

実施例 A-1 及び比較例 A-1 の素子の作製において、発光層形成用塗布液 A を使用し

50

て塗布により発光層を形成する代わりに、95質量%のホスト化合物H-1と、5質量%の発光材料E-1とを真空蒸着法にて蒸着すること、及び表1に記載の乾燥温度に変えたことにより、膜厚30nmの発光層を形成した以外は実施例A-1及び比較例A-1と同様にして、実施例A-4及び比較例A-4の素子を得た。

【0179】

(実施例A-5、比較例A-5)

実施例A-1及び比較例A-1における正孔輸送層の成膜において、乾燥温度を200に変更した以外は実施例A-1及び比較例A-1と同様にして実施例A-5、比較例A-5の有機電界発光素子を得た。

【0180】

<素子評価>

(a) 高温駆動耐久性

80で初期の輝度が1000cd/m²になるように直流電流を調整し、輝度が半減するまでに要した時間を耐久性の指標とした。

(b) 駆動初期における耐久性

室温で初期の輝度が1000cd/m²になるように直流電流を調整し、輝度が900cd/m²に達するまでに要した時間を駆動初期耐久性の指標とした。

(c) 面内輝度ムラの評価

作製した素子を電流密度2.5mA/cm²で発光させた際の面内輝度分布をミノルタ製CA-1500を用いて測定し、最も輝度の小さい測定点と最も輝度の高い測定点の輝度比Lmin/Lmaxを面内輝度ムラの指標とした。

【0181】

以上の結果を、表1に示す。なお表1において、高温駆動耐久性及び駆動初期における耐久性の結果は、比較例A-1の値を1とした場合の相対値でそれぞれ記載した。また、正孔輸送層を形成した際の乾燥時間及び乾燥温度について記載した。

【0182】

【表1】

表1

	正孔輸送材料	乾燥時間(分)	乾燥温度(°C)	高温耐久性 (相対値)	駆動初期耐久性 (相対値)	面内輝度ムラ比
実施例A-1	1-1	30	120	2.8	4.1	1.15
比較例A-1	1-2	30	120	1	1	1.49
実施例A-2	2-1	30	120	2.5	3.1	1.05
比較例A-2	2-2	30	120	0.9	0.95	1.55
実施例A-3	3-1	30	120	2.1	3.2	1.12
比較例A-3	3-2	30	120	0.7	0.9	1.52
実施例A-4	1-1	60	120	3.7	4.6	1.02
比較例A-4	1-2	60	120	1.3	1.14	1.41
実施例A-5	1-1	30	200	3.7	4.5	1.01
比較例A-5	1-2	30	200	1.22	1.19	1.38

【0183】

[B. 実施例B-1～B-3及び比較例B-1～B-3 (赤発光素子の作製)]

(実施例B-1)

<発光層形成用塗布液Bの調製>

95質量%のホスト化合物H-2と、5質量%の発光材料E-2とを、メチルエチルケトン(MEK)に溶解させ、固形分濃度1.0質量%とし、これを0.22μmのポアサイズを有するPTFEフィルターでろ過して、発光層形成用塗布液Bを調製した。

【0184】

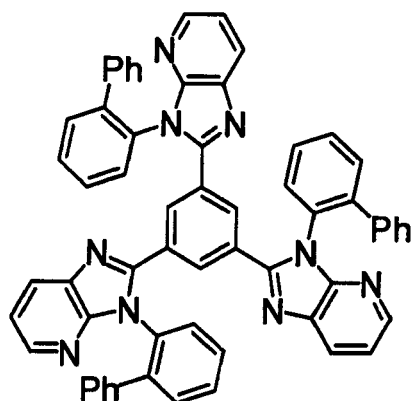
10

20

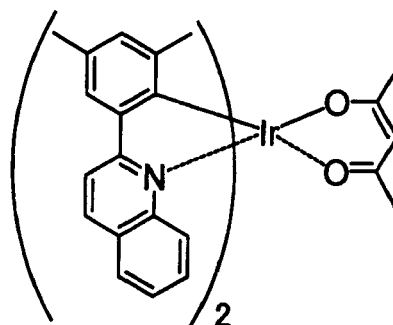
30

40

【化 3 9】



H-2



E-2

10

【 0 1 8 5】

< 素子作製 >

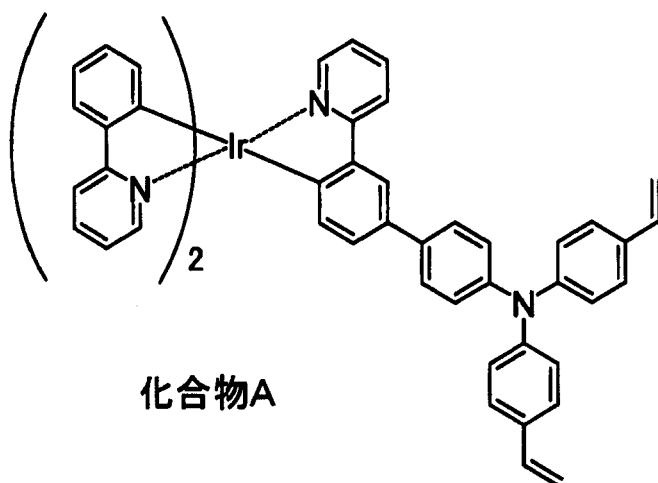
25 mm × 25 mm × 0.7 mm のガラス基板上にITOを150 nmの厚みで蒸着し成膜したものを透明支持基板とした。この透明支持基板を洗浄容器に入れ、2 - プロパノール中で超音波洗浄した後、30分間UV - オゾン処理を行った。

20

このITO付ガラス基板上に、下記構造式で表される化合物A (US 2008 / 0220265 記載) 0.5 質量部をシクロヘキサノン99.5 質量部に溶解し、厚みが約5 nmとなるようにスピンコート (4000 rpm、30 秒間) した後、200 °C で30分間乾燥することで、正孔注入層を成膜した。

【 0 1 8 6】

【化 4 0】



化合物A

30

40

【 0 1 8 7】

前記正孔注入層上に、実施例A - 1 で用いた正孔輸送層形成用塗布液Aを、厚みが約10 nmとなるようにスピンコート (1500 rpm、20 秒間) した後、150 °C で20分間乾燥することで、正孔輸送層を成膜した。

【 0 1 8 8】

前記正孔輸送層上に上記のように調整した発光層形成用塗布液Bをグローブボックス (露点 - 68 度、酸素濃度10 ppm) 内で厚みが約30 nmとなるようにスピンコート (1500 rpm、20 秒間) し、発光層とした。

次いで、発光層上に、実施例A - 1 と同様に、電子輸送層としてBA1q、電子注入層としてフッ化リチウム (LiF) を、陰極として金属アルミニウムを成膜した。

50

以上により作製した積層体を、アルゴンガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶及び紫外線硬化型の接着剤（XNR5516HV、長瀬チバ（株）製）を用いて封止することで、実施例B-1の有機電界発光素子を作製した。

【0189】

（実施例B-2、比較例B-1及び比較例B-2）

実施例B-1における正孔輸送層形成用塗布液Aの調製において、以下の表2に記載の正孔輸送材料を使用した以外は、実施例B-1と同様にして実施例B-2、比較例B-1及び比較例B-2の有機電界発光素子を得た。

【0190】

（実施例B-3、比較例B-3）

実施例B-1及び比較例B-1における正孔注入層の成膜において、乾燥温度を200に変更した以外は実施例B-1及び比較例B-1と同様にして実施例B-3、比較例B-3の有機電界発光素子を得た。

【0191】

以上のようにして得た各素子を、実施例A-1と同様に評価し、その結果を表2に示す。なお2において、高温駆動耐久性及び動初期における耐久性の結果は、比較例B-1の値を1とした場合の相対値でそれぞれ記載した。また、正孔輸送層を形成した際の乾燥時間及び乾燥温度について記載した。

【0192】

【表2】

表2

	正孔輸送材料	乾燥時間(分)	乾燥温度(°C)	高温耐久性 (相対値)	駆動初期耐久性 (相対値)	面内輝度ムラ比
実施例B-1	1-1	20	150	1.9	2.6	1.01
比較例B-1	1-2	20	150	1	1	1.55
実施例B-2	2-1	20	150	1.77	3	1.03
比較例B-2	2-2	20	150	1	0.99	1.65
実施例B-3	1-1	20	200	2.1	2.8	1.08
比較例B-3	1-2	20	200	1.2	1.12	1.67

【0193】

〔C、実施例C-1～C-3及び比較例C-1～C-3（緑発光素子の作製）〕

（実施例C-1）

<正孔輸送層形成用塗布液Cの調製>

正孔輸送材料4-1を電子工業用キシレン/ベンジルアルコール（＝質量比60/40）に溶解させ、全固形分濃度0.4質量%とし、これを0.22μmのポアサイズを有するPTFEフィルターでろ過して、正孔輸送層形成用塗布液Cを調製した。

【0194】

<発光層形成用塗布液Cの調製>

85質量%のホスト化合物H-3と、15質量%の発光材料E-3とを、メチルエチルケトン（MEK）に溶解させ、固形分濃度1.0質量%とし、これを0.22μmのポアサイズを有するPTFEフィルターでろ過して、発光層形成用塗布液Cを調製した。

【0195】

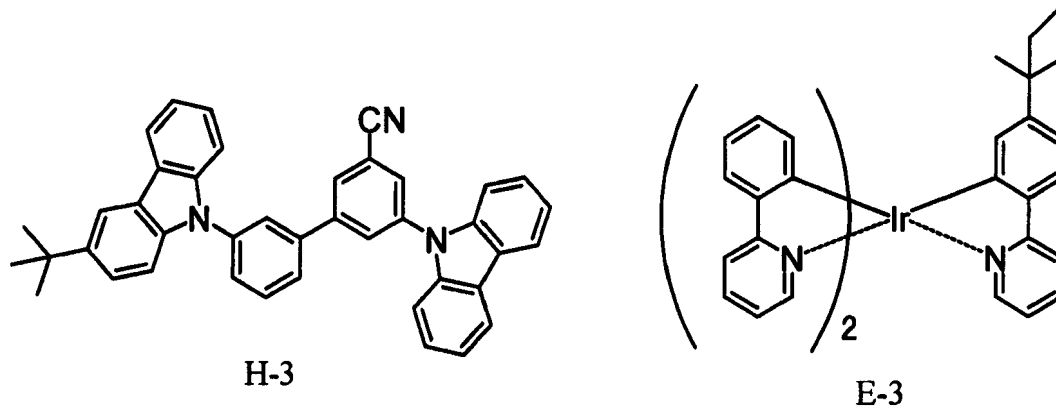
10

20

30

40

【化 4 1】



10

【0196】

< 素子作製 >

前記実施例 B - 1 と同様に、ITO 付ガラス基板上に、化合物 A を含む正孔注入層を成膜した。

【0197】

前記正孔注入層上に、上記のように調整した正孔輸送層形成用塗布液 C を、厚みが約 10 nm となるようにスピンコート (1500 rpm、20 秒間) した後、100 で 30 分間乾燥と 150 で 10 分間アニール処理することで、正孔輸送層を成膜した。

20

【0198】

前記正孔輸送層上に上記のように調整した発光層形成用塗布液 C をグローブボックス (露点 - 68 度、酸素濃度 10 ppm) 内で厚みが約 30 nm となるようにスピンコート (1500 rpm、20 秒間) し、発光層とした。

次いで、発光層上に、実施例 A - 1 と同様に、電子輸送層として BA1q、電子注入層としてフッ化リチウム (LiF) を、陰極として金属アルミニウムを成膜した。

以上により作製した積層体を、アルゴンガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶及び紫外線硬化型の接着剤 (XNR5516HV、長瀬チバ (株) 製) を用いて封止することで、実施例 C - 1 の有機電界発光素子を作製した。

30

【0199】

(実施例 C - 2、C - 3 比較例 C - 1 ~ C - 3)

実施例 C - 1 における正孔輸送層形成用塗布液 C の調整において、以下の表 3 に記載の正孔輸送材料を使用した以外は、実施例 C - 1 と同様にして実施例 C - 2、C - 3、比較例 C - 1 ~ C - 3 の有機電界発光素子を得た。

【0200】

以上のようにして得た各素子を、実施例 A - 1 と同様に評価し、その結果を表 3 に示す。なお表 3 において、高温駆動耐久性及び動初期における耐久性の結果は、比較例 C - 1 の値を 1 とした場合の相対値でそれぞれ記載した。

【0201】

40

【表 3】

表 3

	正孔輸送材料	乾燥時間(分)	乾燥温度(℃)	高温耐久性 (相対値)	駆動初期耐久性 (相対値)	面内輝度ムラ比
実施例 C-1	4-1	30	100	2.4	1.9	1.25
比較例 C-1	4-2	30	100	1	1	1.89
実施例 C-2	5-1	30	100	3.1	2.1	1.16
比較例 C-2	5-2	30	100	0.8	0.99	1.79
実施例 C-3	6-1	30	100	2.6	2.4	1.13
比較例 C-3	6-2	30	100	0.79	1.05	1.4

50

【 0 2 0 2 】

〔 D ～ F 、 実施例 D - 1 ～ D - 3 、 比較例 D - 1 ～ D - 3 、 実施例 E - 4 、 比較例 E - 4 、 実施例 F - 1 ～ F - 3 、 比較例 F - 1 ～ F - 3 〕

各層に用いる材料をそれぞれ表 4 ～ 6 に記載する材料に変更する以外は実施例 A - 1 と同様に、素子を作製した。なお、特に記載のない限り溶媒及び溶媒に対する固形分の濃度は一定として素子を作製している。

【 0 2 0 3 】

以上のようにして得た各素子の高温駆動時の耐久性を、実施例 A - 1 と同様に評価し、その結果を表 4 ～ 6 に示す。なお、高温駆動耐久性は、比較例 D - 1 、 E - 4 、 F - 1 の値を 1 とした場合の相対値でそれぞれ記載した。

【 0 2 0 4 】

【 表 4 】

表 4

	正孔注入材料	正孔輸送材料	発光層材料	高温耐久性 (相対値)
実施例D-1	PTPDES	1-1	Ept-1(10%)+H-3(90%)	1.6
比較例D-1	PTPDES	1-2	Ept-1(10%)+H-3(90%)	1
実施例D-2	PTPDES	1-1	Ept-2(10%)+H-3(90%)	2.5
比較例D-2	PTPDES	1-2	Ept-2(10%)+H-3(90%)	1.2
実施例D-3	PTPDES	1-1	E-4(10%)+H-1(90%)	4.1
比較例D-3	PTPDES	1-2	E-4(10%)+H-1(90%)	1.7

【 0 2 0 5 】

【 表 5 】

表 5

	正孔注入材料	正孔輸送材料	発光層材料	高温耐久性 (相対値)
実施例E-4	HI-2-1	HT-1	Ept-1(10%)+H-3(90%)	2.6
比較例E-4	HI-2-2	HT-1	Ept-1(10%)+H-3(90%)	1

【 0 2 0 6 】

【 表 6 】

表 6

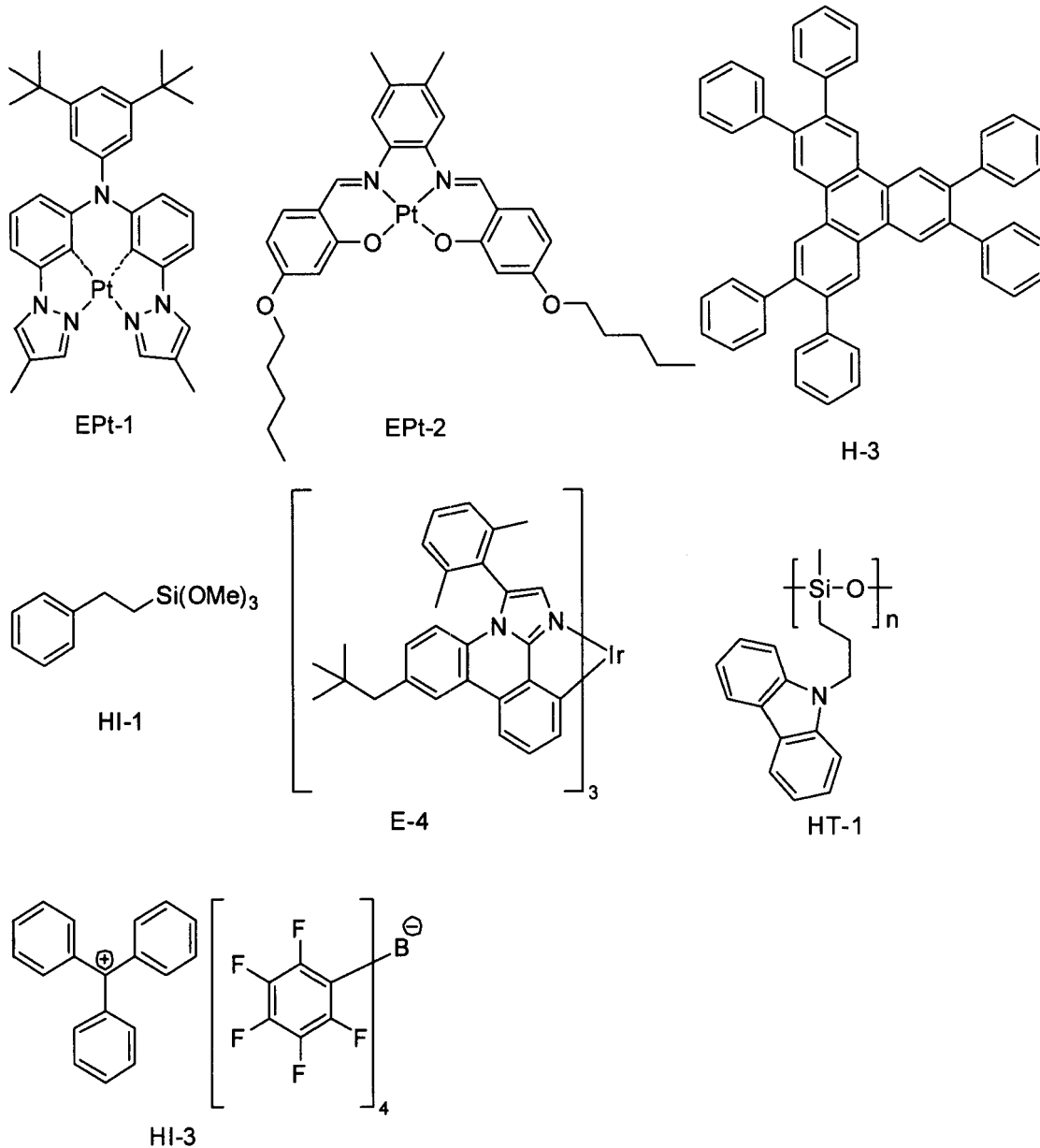
	正孔注入材料	正孔輸送材料	発光層材料	高温耐久性 (相対値)
実施例F-1	化合物A	1-1	E-4(10%)+H-1(90%)	3
比較例F-1	化合物A	1-2	E-4(10%)+H-1(90%)	1
実施例F-2	化合物A(97%)+HI-3(3%)	1-1	E-4(10%)+H-1(90%)	4.3
比較例F-2	化合物A(97%)+HI-3(3%)	1-2	E-4(10%)+H-1(90%)	1.6
実施例F-3	化合物A(80%)+HI-1(20%)	1-1	E-4(10%)+H-1(90%)	4.4
比較例F-3	化合物A(80%)+HI-1(20%)	1-2	E-4(10%)+H-1(90%)	1.5

【 0 2 0 7 】

実施例で使用した上記以外の化合物の構造を以下に記載する。

【 0 2 0 8 】

【化 4 2】



10

20

30

【 0 2 0 9 】

上記表 1 ~ 表 6 の結果から明らかなように、前駆体を昇華精製した後に合成した材料を素子内に含む場合、前駆体を昇華精製せずに合成した材料を用いた素子に比較して高温時の駆動耐久性に優れる事が分かる。また、駆動初期の耐久性に優れ、面内の輝度も均一になっている事がわかる。

【符号の説明】

40

【 0 2 1 0 】

- 2 . . . 基板
- 3 . . . 陽極
- 4 . . . 正孔注入層
- 5 . . . 正孔輸送層
- 6 . . . 発光層
- 7 . . . 正孔ブロック層
- 8 . . . 電子輸送層
- 9 . . . 陰極
- 1 0 . . . 有機電界発光素子 (有機 E L 素子)

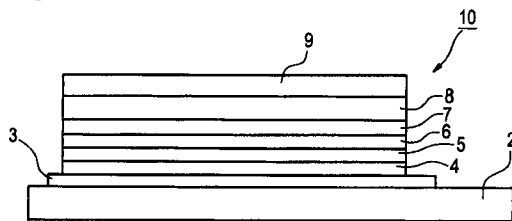
50

- 1 1 . . . 有機層
- 1 2 . . . 保護層
- 1 4 . . . 接着層
- 1 6 . . . 封止容器
- 2 0 . . . 発光装置
- 3 0 . . . 光散乱部材
- 3 0 A . . . 光入射面
- 3 0 B . . . 光出射面
- 3 1 . . . 透明基板
- 3 2 . . . 微粒子
- 4 0 . . . 照明装置

10

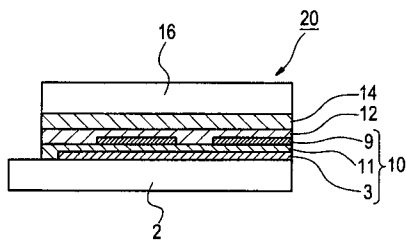
【 図 1 】

FIG.1



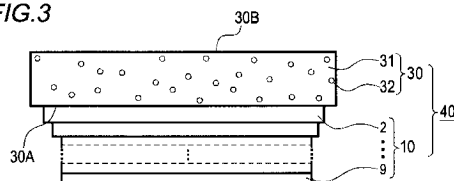
【 図 2 】

FIG.2



【 図 3 】

FIG.3



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC03 CC22 CC24 CC33 CC42 DD53 DD60
DD64 DD67 DD68 DD69 DD70 DD72 DD74 DD79 DD87 GG06
GG26 GG28

专利名称(译)	用于有机电致发光元件的材料，包含用于有机电致发光元件的材料的组合物，由该组合物形成的膜和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2012043912A	公开(公告)日	2012-03-01
申请号	JP2010182647	申请日	2010-08-17
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	高田早 林直之 高久浩二		
发明人	高田 早 林 直之 高久 浩二		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 H01L51/006 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/0087 H01L51/5012 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C09K11/06.690 C09K11/06.660		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC03 3K107/CC22 3K107/CC24 3K107/CC33 3K107/CC42 3K107/DD53 3K107/DD60 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD70 3K107/DD72 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/DD87 3K107/GG06 3K107/GG26 3K107/GG28		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种有机电致发光器件，其满足装置的高温驱动时的耐久性，面内亮度不均匀性的抑制和初始亮度降低的抑制。通过将热反应性基团引入升华纯化前体中而获得的用于有机电致发光器件的材料。用于有机电致发光器件的材料，其中前体是具有氢键位点的化合物，并且引入热反应性基团是将可聚合基团引入到具有氢键位点的化合物的氢键合位点。一种用于有机电致发光器件的材料，其中前体的氢键位点位于伯或仲芳基胺上。用于有机电致发光元件的材料的有机电致发光元件的材料是由以下通式(1)表示的有机电致发光元件的材料。(在通式(1)中，每个R₁独立地表示取代基，并且每个l独立地表示0至5的整数.m₃表示0或更大的整数。)【选择图表】无

用材料。該前驅体の水素結合部が、有機電致発光素子用材料。

有機電致発光素子用材料が、下記一般式(1)で表される有機電致発光素子用材料。

