

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5151422号
(P5151422)

(45) 発行日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)

(24) 登録日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 2 0

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

C O 7 C 211/61 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

C O 7 C 211/61

請求項の数 8 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2007-310907 (P2007-310907)
 (22) 出願日 平成19年11月30日 (2007. 11. 30)
 (65) 公開番号 特開2009-91536 (P2009-91536A)
 (43) 公開日 平成21年4月30日 (2009. 4. 30)
 審査請求日 平成22年8月31日 (2010. 8. 31)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-242578 (P2007-242578)
 (32) 優先日 平成19年9月19日 (2007. 9. 19)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (74) 代理人 100118201
 弁理士 千田 武
 (74) 代理人 100104880
 弁理士 古部 次郎
 (72) 発明者 浦野 年由
 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 水上 潤二
 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

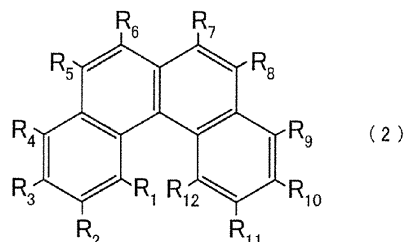
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料、有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子及び有機E Lディスプレイ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

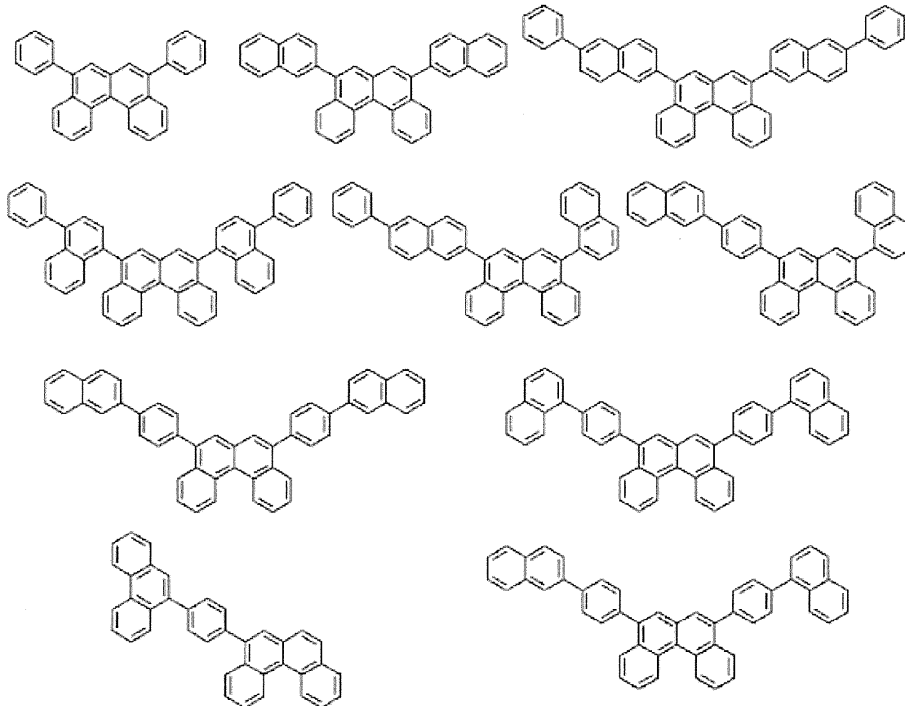
下記式(2)で表される、ベンゾフェナントレン誘導体からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料。

【化1】



(式(2)において、 R_5 、 R_8 は、それぞれ独立に、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基又はアリールアミノ基を表す。 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 R_7 及び $R_9 \sim R_{12}$ は、水素又は1価の置換基を表す。但し、該ベンゾフェナントレン誘導体は、以下の化合物を除く。)

【化 2】



10

20

【請求項 2】

前記ベンゾフェナントレン誘導体のトルエンに対する溶解度が1重量%以上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】

湿式成膜に用いられることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 4】

有機電界発光素子の形成に用いられる有機電界発光素子用組成物であって、

請求項1乃至3のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用材料と所定の溶剤とを含むことを特徴とする有機電界発光素子用組成物。

30

【請求項 5】

陽極と、陰極と、当該陽極と当該陰極の間に設けられた有機層と、を備える有機電界発光素子であって、

前記有機層は、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用材料を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 6】

前記有機層が発光層であることを特徴とする請求項5に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

前記有機層は、前記有機電界発光素子用材料と所定の溶剤とを含む組成物を用いる湿式成膜法により形成されることを特徴とする請求項5又は6に記載の有機電界発光素子。

40

【請求項 8】

透明支持基板と当該透明支持基板上に積層された有機電界発光素子とを有する有機ELディスプレイであって、

前記有機電界発光素子が、請求項5乃至7のいずれか1項に記載された当該有機電界発光素子であることを特徴とする有機ELディスプレイ。

【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等に関し、より詳しくは、成膜性等に優れた有機電

50

界発光素子用材料等に関する。

【背景技術】

【0002】

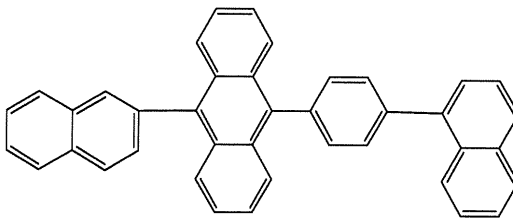
近年、薄膜型の電界発光素子として、無機材料に代わり、有機薄膜を用いる有機電界発光素子の開発が行われている。有機電界発光素子は、通常、陽極と陰極との間に、正孔注入層、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層等の各層を有し、この各層に適した赤、緑、青等の発光素子が開発されている。

有機電界発光素子の各層は、通常、蒸着成膜法または湿式成膜法により形成される。中でも有機薄膜を湿式成膜法により形成する場合は、テレビやモニタ用の中・大型フルカラーパネル等の大面積の用途において、蒸着成膜法と比べ、歩留まりの観点で有利である。

例えば、特許文献1には、湿式成膜法において使用され、下記式で示されるアントラセン誘導体を含む有機EL素子用発光性インク組成物が記載されている。

【0003】

【化1】



【0004】

【特許文献1】国際公開2006/070712号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、有機電界発光素子の中でも、青色の発光素子は、効率、寿命、耐熱性の観点で満足できるものではなく、フルカラーディスプレイ用途への適用は限定的である。

また、有機電界発光素子の各層を湿式成膜法によって形成するためには、各層を形成する材料を所定の溶剤に溶解した溶液を調製し、且つ、湿式成膜法によって成膜した有機薄膜が素子として高い性能を有することが必要である。

しかし、従来、蒸着成膜法による有機電界発光素子の形成に使用されている材料の中には、溶剤に対する溶解性が低く、また、耐熱性に劣る等の湿式成膜法におけるプロセス上の要求物性を満足しないものが存在する。また、ホストの正孔注入・輸送性が乏しいため、湿式成膜用途に実用的ではない場合もある。

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の目的は、有機電界発光素子の有機層に有用な材料であって、湿式成膜法によって有機層を形成する場合は、所定の溶剤に対する溶解性に優れ、高効率、長寿命な有機電界発光素子が得られる有機電界発光素子用材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

かくして本発明によれば、ベンゾフェナントレン誘導体からな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。

ここで、本発明が適用される有機電界発光素子用材料において、ベンゾフェナントレン誘導体は、下記式(1)で表されることが好ましい。

【0008】

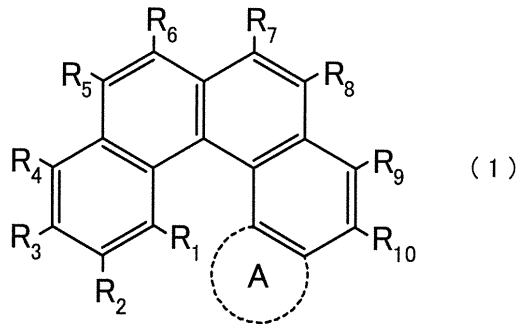
10

20

30

40

【化 2】



10

【0009】

(式(1)において、R₁～R₁₀は、水素又は1価の置換基を表す。環Aは、ベンゾフェナントレン環に結合していてもよい置換基を有することがある芳香族炭化水素環を表す。)

また、(1)式で表されるベンゾフェナントレン誘導体における環Aは、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環から選ばれるいずれか1種であることが好ましい。

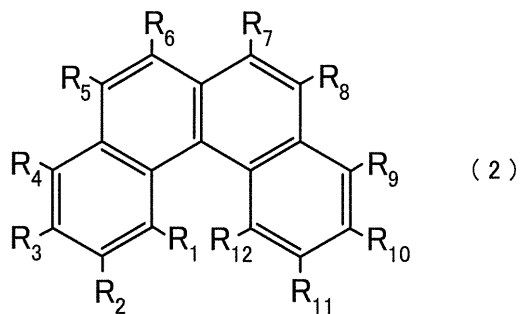
【0010】

さらに、本発明が適用される有機電界発光素子用材料において、ベンゾフェナントレン誘導体は、下記式(2)で表されることが好ましい。

【0011】

20

【化 3】



30

【0012】

(式(2)において、R₅、R₈は、それぞれ独立に、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基又はアリールアミノ基を表す。R₁～R₄、R₆、R₇及びR₉～R₁₂は、水素又は1価の置換基を表す。)

ここで、ベンゾフェナントレン誘導体のトルエンに対する溶解度が1重量%以上であることが好ましい。

また、ベンゾフェナントレン誘導体からなる有機電界発光素子用材料は、湿式成膜に用いられることが好ましい。

【0013】

次に、本発明によれば、有機電界発光素子の形成に用いられる有機電界発光素子用組成物であって、前述したベンゾフェナントレン誘導体からなる有機電界発光素子用材料と所定の溶剤とを含む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。

40

【0014】

また、本発明によれば、陽極と、陰極と、陽極と陰極の間に設けられた有機層と、を備える有機電界発光素子であって、有機層は、前述したベンゾフェナントレン誘導体からなる有機電界発光素子用材料を含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。

ここで、有機層が発光層であることが好ましい。

また、有機層は、有機電界発光素子用材料と所定の溶剤とを含む組成物を用いる湿式成膜法により形成されることが好ましい。

【0015】

50

さらに、本発明によれば、透明支持基板と透明支持基板上に積層された有機電界発光素子とを有する有機ELディスプレイであって、有機電界発光素子が、前述したベンゾフェナントレン誘導体からなる有機電界発光素子用材料を含有する有機電界発光素子であることを特徴とする有機ELディスプレイが提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明の有機電界発光素子用材料は、溶剤に対する溶解性が高く、湿式成膜法により形成される有機電界発光素子の有機層に好適であり、さらに、高効率、長寿命な有機電界発光素子が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

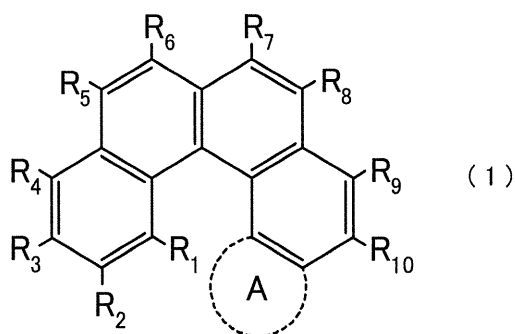
以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。尚、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本実施の形態が適用される有機電界発光素子用材料は、基本構造としてフェナントレン骨格を有し、これにベンゼン環が付加したベンゾフェナントレン誘導体からなるものである。

さらに、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用材料を構成するベンゾフェナントレン誘導体としては、下記式(1)で表される3,4-ベンゾフェナントレン誘導体化合物が挙げられる。

【0018】

【化4】



【0019】

ここで、式(1)中、環Aは芳香族炭化水素環を表す。式(1)中、環Aは、ベンゾフェナントレン環に結合していても、結合してなくてもよい。ベンゾフェナントレン環は、水素または置換基($R_1 \sim R_{10}$)を有していてもよい。さらに、環Aは置換基を有していてもよい。

【0020】

(置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10})

式(1)で表される3,4-ベンゾフェナントレン誘導体化合物が有する置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} の具体例を以下に示す。

例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1以上8以下の直鎖または分岐のアルキル基；ビニル基、アリル基、1-ブテニル基等の炭素数1以上8以下のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基等の炭素数1以上8以下のアルキニル基；ベンジル基等の炭素数1以上8以下のアラルキル基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基等の置換基に炭素数1以上8以下のアルキル基を1つ以上有するアミノ基；フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基等のアリールアミノ基；ピリジルアミノ基、チエニルアミノ基、ジチエニルアミノ基等のヘテロアリールアミノ基；アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等のアシルアミノ基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数1以上8以下のアルコキシ基；

【0021】

フェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ピリジルオキシ基、チエニルオキシ基等の芳香族炭化水素基や複素環基を有するアリールオキシ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等の炭素数1以上8以下のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2以上13以下のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基等の炭素数2以上13以下のアリールオキシカルボニル基；

【0022】

メチルチオ基、エチルチオ基等の炭素数1以上8以下のアルキルチオ基；フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基等の炭素数1以上8以下のアリールチオ基；メシル基、トシル基等のスルホニル基；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等のシリル基；ジメシチルボリル基等のボリル基；ジフェニルホスフィノ基等のホスフィノ基等が挙げられる。

10

これらの置換基 $R_1 \sim R_{10}$ は、さらに置換基を有してもよい。さらに有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ジアリールアミノ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基等が挙げられる。

【0023】

また、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、フルオランテン環等の芳香族炭化水素基；フラン環、ベンゾフラン環、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、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、チエノチオフエン環、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、アズレン環等が由来の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

20

これらの置換基 $R_1 \sim R_{10}$ は、さらに置換基を有してもよい。さらに有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ジアリールアミノ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基等が挙げられる。

【0024】

さらに、カルボキシ基、シアノ基、水酸基、チオール基等が挙げられる。

【0025】

30

(環A)

式(1)中、環Aは芳香族炭化水素環を表し、6員環の単環又は2～5縮合環が好ましい。中でも、式(1)で表される3,4-ベンゾフェナントレン誘導体化合物が螺旋状となる構造の芳香族炭化水素環が好ましい。

このような芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環等が好ましい。ナフタレン環の場合は、環Aが結合しているベンゾフェナントレン環の位置に、ナフタレン環の1位及び2位が結合することが好ましい。また、フェナントレン環の場合には、同様に、3位及び4位が結合することが好ましい。

尚、環Aは置換基を有していてもよく、具体的には、前述したベンゾフェナントレン環の置換基 $R_1 \sim R_{10}$ と同様のものが挙げられる。

40

【0026】

本実施の形態において、式(1)で表される3,4-ベンゾフェナントレン誘導体化合物の分子量は特に限定されないが、通常、300以上、好ましくは400以上、さらに好ましくは500以上である。但し、通常、100,000以下、好ましくは10,000以下、より好ましくは5,000以下、さらに好ましくは2,000以下である。

【0027】

また、式(1)で表される3,4-ベンゾフェナントレン誘導体化合物の合成方法としては、従来公知の方法を採用することができ特に限定されない。例えば、文献(Journal of Organic Chemistry, 第54巻, No. 13, 第3092頁, 1989年)に記載された方法により合成することができる。

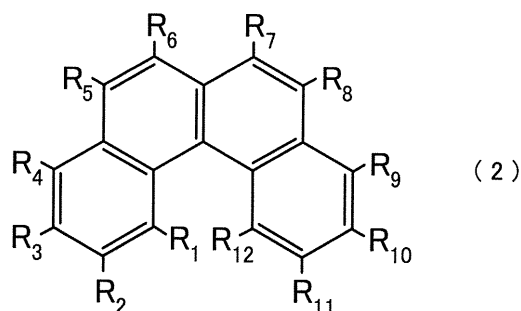
50

【0028】

本実施の形態において、式（1）で表される3，4-ベンゾフェナントレン誘導体化合物は、下記式（2）で表される化合物であることが好ましい。

【0029】

【化5】



10

【0030】

ここで、式（2）において、 R_5 、 R_8 は、それぞれ独立に、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基又はアリールアミノ基を表す。 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 R_7 及び $R_9 \sim R_{12}$ は、水素又は1価の置換基を表し、具体的には、式（1）において前述した置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} と同様なものが挙げられる。

【0031】

アリールアミノ基を構成するアリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基、クリセニル基、フルオレニル基等が挙げられる。また、アリールアミノ基の具体例としては、例えば、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基、ジナフチルアミノ基、フェニルフェナントリルアミノ基、ジフェナントリルアミノ基、ジ（9，9-ジヘキシルフルオレニル）アミノ基、フェニルアントリルアミノ基、フェニルクリセニルアミノ基、フェニルベンゾフェナントリルアミノ基、カルバゾリル基等が挙げられる。

20

【0032】

ナフチル基の具体例としては、例えば、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。フェナントリル基の具体例としては、例えば、9-フェナントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基等が挙げられる。

30

【0033】

尚、これらのフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基又はアリールアミノ基は、さらに置換基を有していてもよい。具体的には、前述したベンゾフェナントレン環の置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} と同様のものが挙げられる。

【0034】

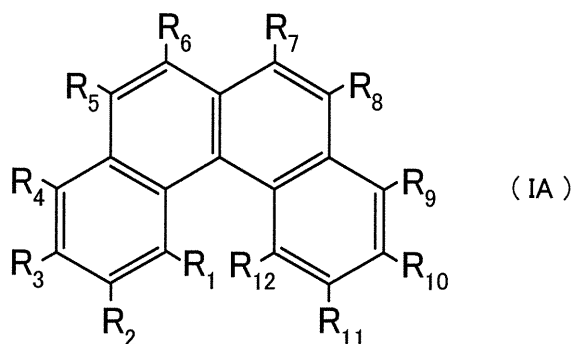
次に、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用材料の具体例を示す。

下記化学式（IA）で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{12} の中、置換基 R_5 及び置換基 R_8 がアリールアミノ基である場合の具体例として、化合物1～化合物12を表1に示す。

40

【0035】

【化 6】



10

【0036】

【表 1】

化合物例	(表1) 置 換 基 (R ₁ ~R ₁₂)											
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂
1	-H	-H	-H	-H	AM1	-H	-H	AM1	-H	-H	-H	-H
2	-H	-H	-H	-H	AM2	-H	-H	AM2	-H	-H	-H	-H
3	-H	-H	-H	-H	AM3	-H	-H	AM3	-H	-H	-H	-H
4	-H	-H	-H	-H	AM4	-H	-H	AM4	-H	-H	-H	-H
5	-H	ME	-H	-H	AM4	-H	-H	AM4	-H	-H	-H	-H
6	-H	-H	-H	-H	AM4	-H	-H	AM4	ET	-H	-H	-H
7	-H	-H	-H	-H	AM4	-H	-H	AM4	-H	-H	iPR	-H
8	-H	-H	-H	-H	AM5	-H	-H	AM5	-H	-H	-H	-H
9	-H	-H	-H	-H	AM6	-H	-H	AM6	-H	-H	-H	-H
10	-H	-H	-H	-H	AM1	-H	-H	AM2	-H	-H	-H	-H
11	-H	-H	-H	-H	AM2	-H	-H	AM3	-H	-H	-H	-H
12	-H	-H	-H	-H	AM2	-H	-H	AM7	-H	-H	-H	-H

20

30

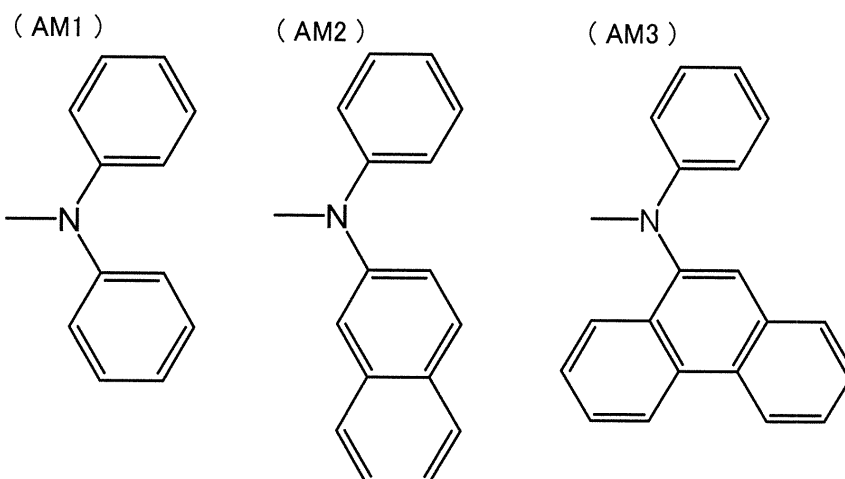
【0037】

ここで、表1中、-Hは水素原子であり、MEはメチル基であり、ETはエチル基であり、iPRはi s o -プロピル基を表す。

また、アリアルミノ基であるAM1~AM7は、以下の通りである。

【0038】

【化 7】

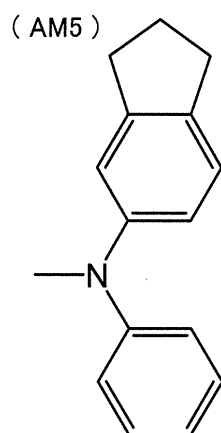
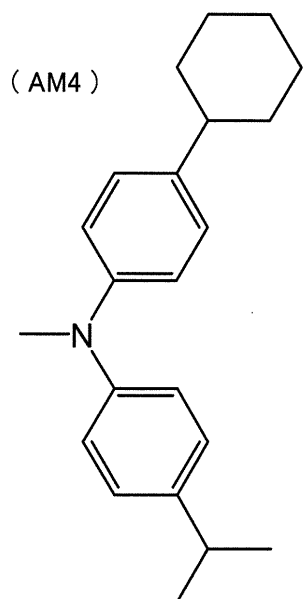


40

50

【 0 0 3 9 】

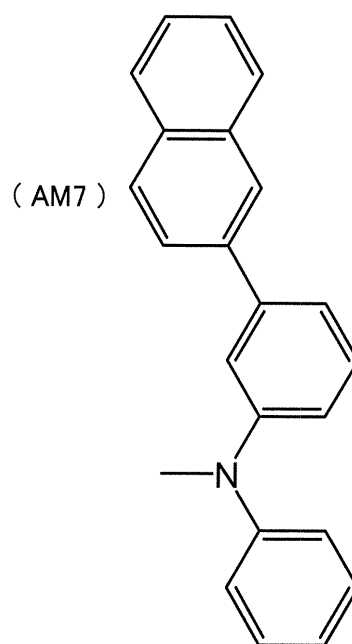
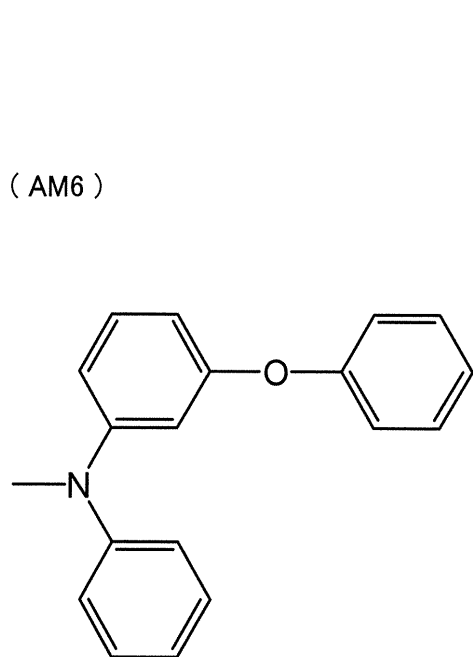
【化 8】



10

【 0 0 4 0 】

【化 9】



20

30

【 0 0 4 1 】

前述した化学式 (I A) で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 R_1 ~ 置換基 R_{10} の中、置換基 R_1 及び置換基 R_4 がアリールアミノ基である場合の具体例として、化合物 1 3 ~ 化合物 1 6 を表 2 に示す。

40

【 0 0 4 2 】

【表 2】

化合物例	(表2) 置 換 基 ($R_1 \sim R_{12}$)											
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}
13	AM4	-H	-H	AM4	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
14	AM5	-H	-H	AM5	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
15	AM2	-H	-H	AM2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
16	AM7	-H	-H	AM7	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

【0043】

10

次に、前述した化学式 (I A) で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} の中、置換基 R_5 及び置換基 R_8 がアリール基である場合の具体例として、化合物 17～化合物 25 を表 3 に示す。

【0044】

【表 3】

化合物例	(表3) 置 換 基 ($R_1 \sim R_{12}$)											
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}
17	-H	-H	-H	-H	AR1	-H	-H	AR1	-H	-H	-H	-H
18	-H	-H	-H	-H	AR2	-H	-H	AR2	-H	-H	-H	-H
19	-H	-H	-H	-H	AR3	-H	-H	AR3	-H	-H	-H	-H
20	-H	-H	-H	-H	AR4	-H	-H	AR4	-H	-H	-H	-H
21	-H	-H	-H	-H	AR5	-H	-H	AR5	-H	-H	-H	-H
22	-H	-H	-H	-H	AR6	-H	-H	AR6	-H	-H	-H	-H
23	-H	-H	-H	-H	AR7	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H
24	-H	-H	-H	-H	AR2	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H
25	-H	-H	-H	-H	AR2	-H	-H	AR3	-H	-H	-H	-H

20

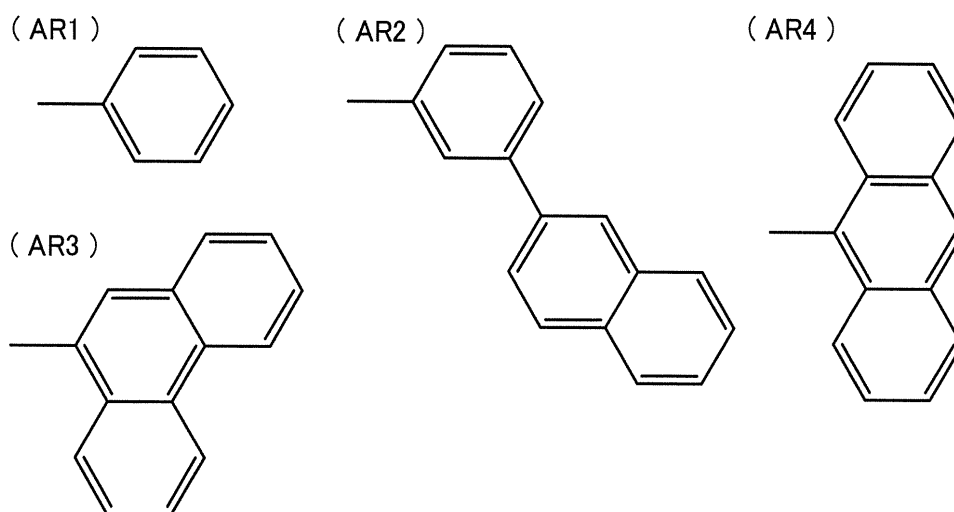
【0045】

30

ここで、表 3 中、-H は水素原子である。また、アリール基である AR1～AR7 は、以下の通りである。

【0046】

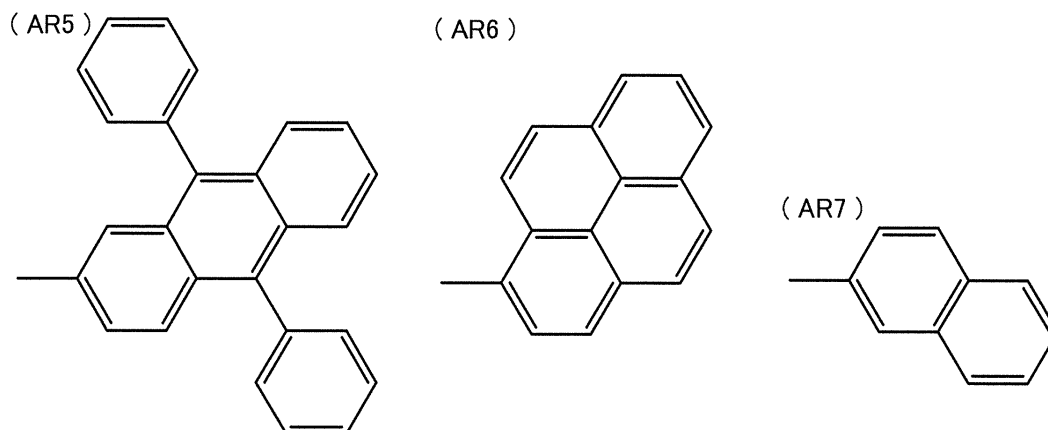
【化 10】



40

【0047】

【化 1 1】



10

【0048】

前述した化学式 (I A) で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 R_1 ~ 置換基 R_{10} の中、置換基 R_1 及び置換基 R_4 がアリール基である場合の具体例として、化合物 26 ~ 化合物 29 を表 4 に示す。

【0049】

【表 4】

化合物例	(表4) 置換基 ($R_1 \sim R_{12}$)											
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}
26	AR7	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
27	AR2	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
28	AR2	-H	-H	AR2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
29	AR3	-H	-H	AR3	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

20

【0050】

次に、前述した化学式 (I A) で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 R_1 ~ 置換基 R_{10} としてカルバゾール基を有する場合の具体例として、化合物 30 及び化合物 31 を表 5 に示す。

30

【0051】

【表 5】

化合物例	(表5) 置換基 ($R_1 \sim R_{12}$)											
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}
30	-H	-H	-H	-H	CZ1	-H	-H	CZ1	-H	-H	-H	-H
31	CZ1	-H	-H	CZ1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

【0052】

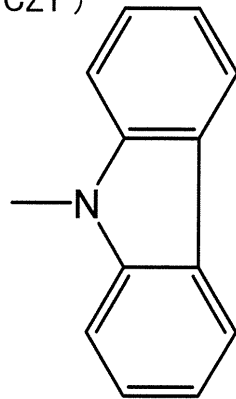
ここで、表 5 中、-H は水素原子である。また、カルバゾール基である CZ1 は、以下の通りである。

40

【0053】

【化 1 2】

(CZ1)



10

【0054】

次に、前述した化学式（I A）で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} として、アリールアミノ基、アリール基及びカルバゾール基を有する場合の具体例として、化合物 32～化合物 45 を表 6 に示す。

【0055】

【表 6】

化合物例	(表6) 置 換 基 ($R_1 \sim R_{12}$)											
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}
32	-H	-H	-H	-H	CZ1	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H
33	-H	-H	-H	-H	CZ1	-H	-H	AR2	-H	-H	-H	-H
34	-H	-H	-H	-H	CZ1	-H	-H	AM4	-H	-H	-H	-H
35	-H	-H	-H	-H	CZ1	-H	-H	AM2	-H	-H	-H	-H
36	-H	-H	-H	-H	CZ1	-H	-H	AM1	-H	-H	-H	-H
37	-H	-H	-H	-H	AM4	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H
38	-H	-H	-H	-H	AM4	-H	-H	AR2	-H	-H	-H	-H
39	CZ1	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
40	CZ1	-H	-H	AR2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
41	CZ1	-H	-H	AM4	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
42	CZ1	-H	-H	AM2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
43	CZ1	-H	-H	AM1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
44	AM4	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
45	AM4	-H	-H	AR2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

20

30

【0056】

尚、表 6 中、-H は水素原子であり、AM1、AM2、AM4 は前述したアリールアミノ基であり、AR2、AR7 は前述したアリール基であり、CZ1 はカルバゾール基である。

40

【0057】

次に、前述した化学式（I A）で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} の中、置換基 R_5 がアリールアミノ基である場合の具体例として、化合物 46～化合物 52 を表 7 に示す。

【0058】

【表 7】

化合物例	(表7) 置 換 基 ($R_1 \sim R_{12}$)											
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}
46	-H	-H	-H	-H	AM1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
47	-H	-H	-H	-H	AM2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
48	-H	-H	-H	-H	AM3	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
49	-H	-H	-H	-H	AM4	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
50	-H	-H	-H	-H	AM5	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
51	-H	-H	-H	-H	AM6	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
52	-H	-H	-H	-H	AM7	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

10

【0059】

次に、前述した化学式（I A）で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} の中、置換基 R_5 がアリール基である場合の具体例として、化合物 53～化合物 59 を表 8 に示す。

【0060】

【表 8】

化合物例	(表8) 置 換 基 ($R_1 \sim R_{12}$)											
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}
53	-H	-H	-H	-H	AR1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
54	-H	-H	-H	-H	AR2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
55	-H	-H	-H	-H	AR3	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
56	-H	-H	-H	-H	AR4	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
57	-H	-H	-H	-H	AR5	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
58	-H	-H	-H	-H	AR6	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
59	-H	-H	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

20

30

【0061】

次に、前述した化学式（I A）で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} の中、置換基 R_5 がカルバゾール基である場合の具体例として、化合物 60 を表 9 に示す。

【0062】

【表 9】

化合物例	(表9) 置 換 基 ($R_1 \sim R_{12}$)											
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}	R_{11}	R_{12}
60	-H	-H	-H	-H	CZ1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

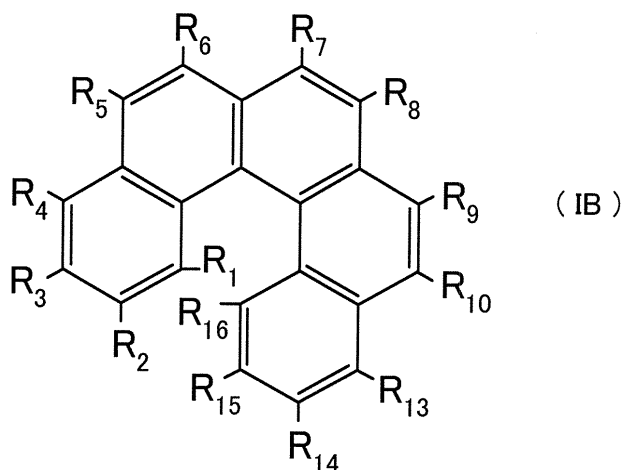
40

【0063】

続いて、下記化学式（I B）で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} 、置換基 $R_{13} \sim$ 置換基 R_{16} の中、置換基 R_5 及び置換基 R_{10} がアリールアミノ基である場合の具体例として、化合物 61 及び化合物 62 を表 10 に示す。尚、置換基 $R_{13} \sim$ 置換基 R_{16} は、ベンゾフェナントレン環に結合したベンゼン環の置換基である。

【0064】

【化 1 3】



10

【 0 0 6 5】

【表 1 0】

化合物例	(表10) 置 換 基 (R ₁ ~R ₁₀ , R ₁₃ ~R ₁₆)													
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆
61	-H	-H	-H	-H	AM4	-H	-H	-H	-H	AM4	-H	-H	-H	-H
62	-H	-H	-H	-H	AM2	-H	-H	-H	-H	AM2	-H	-H	-H	-H

20

【 0 0 6 6】

次に、化学式 (I B) で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 R₁ ~ 置換基 R₁₀、置換基 R₁₃ ~ 置換基 R₁₆ の中、置換基 R₅ 及び置換基 R₁₀ がアリール基である場合の具体例として、化合物 6 3 及び化合物 6 4 を表 1 1 に示す。

【 0 0 6 7】

【表 1 1】

化合物例	(表11) 置 換 基 (R ₁ ~R ₁₀ , R ₁₃ ~R ₁₆)													
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆
63	-H	-H	-H	-H	AR2	-H	-H	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H
64	-H	-H	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H

30

【 0 0 6 8】

次に、化学式 (I B) で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 R₁ ~ 置換基 R₁₀、置換基 R₁₃ ~ 置換基 R₁₆ の中、置換基 R₅ 及び置換基 R₁₀ がカルバゾール基である場合の具体例として、化合物 6 5 を表 1 2 に示す。

【 0 0 6 9】

【表 1 2】

化合物例	(表12) 置 換 基 (R ₁ ~R ₁₀ , R ₁₃ ~R ₁₆)													
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆
65	-H	-H	-H	-H	CZ1	-H	-H	-H	-H	CZ1	-H	-H	-H	-H

40

【 0 0 7 0】

続いて、化学式 (I B) で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 R₁ ~ 置換基 R₁₀、置換基 R₁₃ ~ 置換基 R₁₆ の中、置換基 R₅ がアリールアミノ基である場合の具体例として、化合物 6 6 ~ 化合物 7 2 を表 1 3 に示す。

【 0 0 7 1】

【表 1 3】

化合物例	(表13) 置 換 基 (R ₁ ~R ₁₀ ,R ₁₃ ~R ₁₆)														
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	
66	-H	-H	-H	-H	AM1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
67	-H	-H	-H	-H	AM2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
68	-H	-H	-H	-H	AM3	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
69	-H	-H	-H	-H	AM4	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
70	-H	-H	-H	-H	AM5	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
71	-H	-H	-H	-H	AM6	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
72	-H	-H	-H	-H	AM7	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	

10

【0072】

次に、化学式 (I B) で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} 、置換基 $R_{13} \sim$ 置換基 R_{16} の中、置換基 R_5 及び置換基 R_{10} がアール基である場合の具体例として、化合物 73～化合物 79 を表 1 4 に示す。

【0073】

【表 1 4】

化合物例	(表14)置換基 (R ₁ ~R ₁₀ ,R ₁₃ ~R ₁₆)														
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	
73	-H	-H	-H	-H	AR1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
74	-H	-H	-H	-H	AR2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
75	-H	-H	-H	-H	AR3	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
76	-H	-H	-H	-H	AR4	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
77	-H	-H	-H	-H	AR5	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
78	-H	-H	-H	-H	AR6	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	
79	-H	-H	-H	-H	AR7	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	

20

【0074】

続いて、化学式 (I B) で示されるベンゾフェナントレン誘導体において、置換基 $R_1 \sim$ 置換基 R_{10} 、置換基 $R_{13} \sim$ 置換基 R_{16} の中、置換基 R_5 がカルバゾール基である場合の具体例として、化合物 80 を表 1 5 に示す。

30

【0075】

【表 1 5】

化合物例	(表15) 置 換 基 (R ₁ ~R ₁₀ , R ₁₃ ~R ₁₆)													
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆
80	-H	-H	-H	-H	CZ1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

【0076】

(有機電界発光素子用組成物)

本実施の形態において、上述した有機電界発光素子用材料と所定の溶剤とを含有する有機電界発光素子用組成物を調製し、これを湿式成膜法により成膜して有機電界発光素子の有機層を形成することが好ましい。ここで溶剤としては、湿式成膜法により、本実施の形態が適用される有機電界発光素子用材料を含む層を形成するために用いられ、揮発性を有する液体成分である。

40

この場合、有機電界発光素子用組成物において、有機電界発光素子用材料のトルエンに対する溶解度は、好ましくは 1 重量%以上、より好ましくは 1.5 重量%以上、特に好ましくは 2 重量%以上である。溶解度が過度に小さいと、湿式成膜法により有機層を形成する際に、形成される薄膜の膜質が低下し、不均一になる傾向がある。また、各種溶剤の選定が制限される可能性がある。

【0077】

50

本実施の形態が適用される有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子の発光層に用いてもよいし、正孔輸送層あるいは電子輸送層に用いてもよい。また、例えば、発光層を形成する場合、有機電界発光素子用材料を単独で使用しても、他の電荷輸送材料とともに使用してもよい。さらに、本実施の形態の有機電界発光素子用材料は、ホスト材料として使用しても、ドーパント材料として使用してもよい。

いずれの場合も、有機電界発光素子の各層を湿式成膜法で形成する場合は、有機電界発光素子用組成物中に、本発明の有機電界発光素子用材料の他、各層に必要な材料をさらに含有していることが好ましい。

【0078】

(溶剤)

ここで溶剤としては、上述した有機電界発光素子用材料を良好に溶解するものであれば特に限定されない。具体的には、*n*-デカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、ピシクロヘキサン等のアルカン類；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類；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類；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、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル類；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類；シクロヘキサノン、シクロオクタノン、フェンコン等の脂環族ケトン類；シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環族アルコール類；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン類；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール類；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類等が挙げられる。これらの中でも、アルカン類、芳香族炭化水素類が好ましい。これらの溶剤は1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0079】

(溶剤の沸点)

本実施の形態において使用する溶剤の沸点は、通常、100℃以上、好ましくは150℃以上、より好ましくは200℃以上である。溶剤の沸点が過度に低いと、湿式成膜法により成膜する際に、有機電界発光素子用組成物から溶剤が蒸発し、成膜安定性が低下する可能性がある。

また、より均一な膜を得るためには、成膜直後の液膜から溶剤が適当な速度で蒸発することが好ましい。このため、溶剤の沸点は通常80℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは120℃以上、また、通常270℃以下、好ましくは250℃以下、より好ましくは沸点230℃以下である。

【0080】

(使用量)

溶剤の使用量は、有機電界発光素子用材料100重量部に対して、好ましくは10重量部以上、より好ましくは50重量部以上、特に好ましくは80重量部以上、また、好ましくは99.95重量部以下、より好ましくは99.9重量部以下、特に好ましくは99.8重量部以下である。溶剤の使用量が過度に少ないと、有機電界発光素子用組成物の粘性が高くなりすぎ、成膜作業性が低下する可能性がある。一方、溶剤の使用量が過度に多いと、成膜後の膜の厚みが減少し、成膜が困難となる傾向がある。

【0081】

(その他の成分)

本実施の形態の有機電界発光素子用組成物は、前述した有機電界発光素子用材料の他、各層に必要な材料をさらに含有していることが好ましい。このような他の成分として、例えば、電荷輸送材料が挙げられる。

このような電荷輸送材料としては、中心骨格に、好ましくは3以上、更に好ましくは4以上、また、好ましくは7以下、更に好ましくは6以下の芳香環が縮合した化合物が好ましい。その中心骨格としては、例えば、クリセン、ナфтаセン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、コロネン、フルオランテン、ベンゾフェナントレン等が挙げられる。

【0082】

さらに、他の電荷輸送材料としては、例えば、アリールアミノ基が置換された縮合芳香族環化合物及び／又はアリールアミノ基が置換されたスチリル誘導体、後述する式（ⅠⅠⅠ）で表わされる縮合芳香族環化合物等が挙げられる。

アリールアミノ基が置換された縮合芳香族環化合物としては、国際公開第2006/070712号パンフレットにおいて式（6）～式（11）で表わされる化合物が好ましい。尚、式（11）における核炭素数が5～40のアリール基として、国際公開第2006/070712号パンフレットに記載されている例示の他に、ベンゾフェナンスリルも好ましい。

10

【0083】

電荷輸送材料として、下記式（ⅠⅠⅠ）で表わされる縮合芳香族環化合物も好ましい。

$$\text{Ar}^{10} - \text{R} \quad (\text{ⅠⅠⅠ})$$

ここで、式（ⅠⅠⅠ）中、 Ar^{10} は、置換もしくは無置換の核炭素数5以上40以下のアリール基である。このアリール基は、好ましくは3以上、更に好ましくは4以上、また、好ましくは7以下、さらに好ましくは6以下の芳香環核が縮合した構造を有する。 Ar^{10} の具体例としては、例えば、クリセニル基、ナфтаセニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、コロニル基、フルオランテニル基、ベンゾフェナンスリル基、アセナフトフルオランテニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

20

式（ⅠⅠⅠ）中、Rは、水素原子、脂環炭化水素基又は国際公開第2006/070712号パンフレットにおける式（11）のアリール基の置換基として例示された基から選択される。脂環炭化水素基としては、例えば、炭素数5以上炭素数8以下の脂環炭化水素基が好ましく、具体例としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。また、国際公開第2006/070712号パンフレットにおける式（11）のアリール基の置換基として例示された基の中でも、アルキル基が好ましく、特に、3級炭素原子または4級炭素原子を基内に有するアルキル基が好ましく、中でも炭素数4以上炭素数15以下のアルキル基が好ましい。

30

【0084】

他の電荷輸送材料は、ホスト材料であっても、ドーパント材料であってもよい。他の電荷輸送材料の発光層中の含有量は、好ましくは、本実施の形態の有機電界発光素子用材料との合計量で、0.1重量%～98重量%、さらに0.3重量%～97重量%含まれていることが好ましい。

【0085】

本実施の形態の有機電界発光素子用組成物には、必要に応じて、上記の化合物等の他に、さらに他の化合物を含有してもよい。例えば、上記の溶剤とは異なる他の溶剤を含有してもよい。そのような溶剤としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。また、成膜性の向上を目的として、レベリング剤や消泡剤等の各種添加剤を含有してもよい。

40

【0086】

（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、陽極及び陰極を有し、さらに、陽極と陰極との間に設けられた有機層と、を備える有機電界発光素子であって、有機層は、前述した有機電界発光素子用材料を含有する。ここで、有機層としては、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、陰極バッファ層等が挙げられる。

50

図1は、本実施の形態が適用される有機電界発光素子10の好適な構造例を示す断面模式図である。図1に示すように、有機電界発光素子10は、基板1上に、陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、正孔阻止層6、電子輸送層7、陰極バッファ層8、陰極9が、この順に積層され形成されている。これらの各層のうち、発光層5を除いて、正孔注入層3、正孔輸送層4、正孔阻止層6、電子輸送層7及び陰極バッファ層8は、必要に応じて積層され、何れかの層が積層されていなくてもよい。

また、本実施の形態が適用される有機電界発光素子10は、本発明の効果を著しく損なわない限り、図1に示す構成に限定されず、任意の形状、配置等を採用することができる。例えば、基板1上に、上述した有機電界発光素子10とは逆の順に、即ち、陰極側から各層を積層してもよい。

10

尚、本実施の形態が適用される有機電界発光素子10において、上述した有機電界発光素子用材料または有機電界発光素子用組成物を含有する有機層が、発光層5であることが好ましい。以下、各層について詳説する。

【0087】

(基板1)

有機電界発光素子10の支持体となる基板1は、公知の材料を用いて形成することができ、材料の種類は特に限定されない。基板1の材料としては、例えば、石英、ガラスの板、金属板、金属箔等の向き材料；プラスチックフィルムやシート、板等の有機材料が挙げられる。特に、ガラス板、プラスチック板が好ましい。プラスチック板としては、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の合成樹脂の透明な板が好ましい。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

20

尚、基板1として、合成樹脂の板を使用する場合は、合成樹脂の板のガスバリア性に留意することが望ましい。基板1のガスバリア性が過度に低いと、基板1を透過した外気により、有機電界発光素子10が劣化する傾向がある。このため、基板1の少なくとも片面にシリコン酸化膜等を設けることが好ましい。

【0088】

基板1の厚みは特に限定されないが、通常、0.01mm以上、好ましくは0.1mm以上、さらに好ましくは0.2mm以上、また、通常5cm以下、好ましくは2cm以下、さらに好ましくは1cm以下である。

30

尚、基板1は単一の層からなる構成であってもよいし、複数の層が積層された構成を有していてもよい。後者の場合、複数の層は同一の材料からなる層であってもよいし、異なる材料からなる層であってもよい。

【0089】

(陽極2)

基板1の上に形成される陽極2は、基板1と反対方向の隣接する層への正孔注入の役割を果たすものである。

陽極2の材料は、導電性を有するものであれば特に限定されない。例えば、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属；インジウム及び／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；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が好ましい。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、比率で用いてもよい。

40

【0090】

陽極2を形成する手法は制限されないが、通常、スパッタリング法、真空蒸着法等が用いられる。また、陽極2を、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形成する場合は、これらを適当なバインダー樹脂溶液に分散させ、基板1上に塗布することにより、陽極2を形成することができる。

更に、導電性高分子を材料として用いる場合は、電解重合により基板1上に薄膜を直接形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成したりすることもできる（

50

例えば、Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。

【0091】

尚、図1に示すように、陽極2は単層構造であるが、所望により複数の層が積層された積層構造としてもよい。後者の場合、複数の層は同一の材料からなる層であってもよいし、異なる材料からなる層であってもよい。更に、陽極2を上述の基板1と一体に形成し、陽極2が基板1を兼ねる構成としてもよい。

【0092】

陽極2の厚みは、陽極2に求められる透明性により適宜選定される。陽極2に透明性が求められる場合には、可視光の透過率を通常60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましい。この場合、陽極2の厚みは、通常5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下である。陽極2の厚みが過度に薄いと、電気抵抗が大きくなる傾向がある。また、過度に厚いと透明性が低下する傾向がある。尚、陽極2が不透明でよい場合、陽極2の厚みは任意である。

また、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ために、陽極2の表面に、紫外線(UV)処理、オゾン処理、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ等のプラズマ処理を施すことが好ましい。

【0093】

(正孔注入層3)

陽極2の上に形成する正孔注入層3は、陽極2の陰極側に隣接する層へ正孔を輸送する役割を果たす。尚、本実施の形態において、有機電界発光素子10は、正孔注入層3を省略した構成であってもよい。

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より好ましい。さらに、正孔注入層3中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特に好ましい。また、正孔注入層3は、必要に応じて、バインダー樹脂や塗布性改良剤を含んでもよい。尚、バインダー樹脂は、電荷のトラップとして作用し難いものが好ましい。

正孔注入層3は、湿式成膜法によって、先ず陽極2上に電子受容性化合物のみを成膜し、その上に電荷輸送材料組成物を直接塗布して積層することにより形成されることも可能である。この場合、電荷輸送材料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。

【0094】

(正孔輸送性化合物)

正孔輸送性化合物としては、4.5eV~6.0eVのイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。但し、湿式成膜法を用いる場合には、使用する溶剤に対する溶解性が高い方が好ましい。

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、ポリフィリン誘導体、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。

【0095】

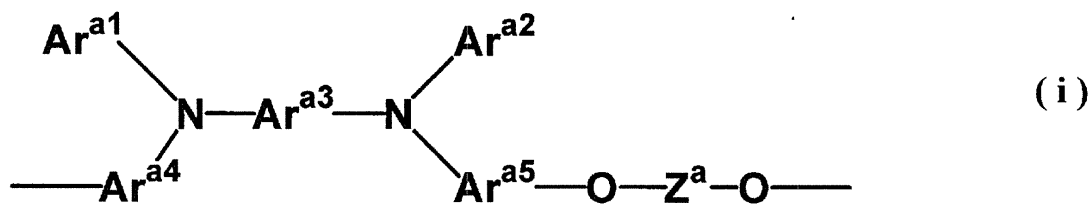
芳香族アミン化合物の種類は特に制限されず、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよいが、表面平滑化効果の点から、重量平均分子量が1,000以上、1,000,000以下の高分子化合物(繰り返し単位が連なる重合型炭化水素化合物)が好ましい。

また、芳香族アミン化合物の中でも、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。

芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例としては、下記式(i)で表わ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。

【0096】

【化14】

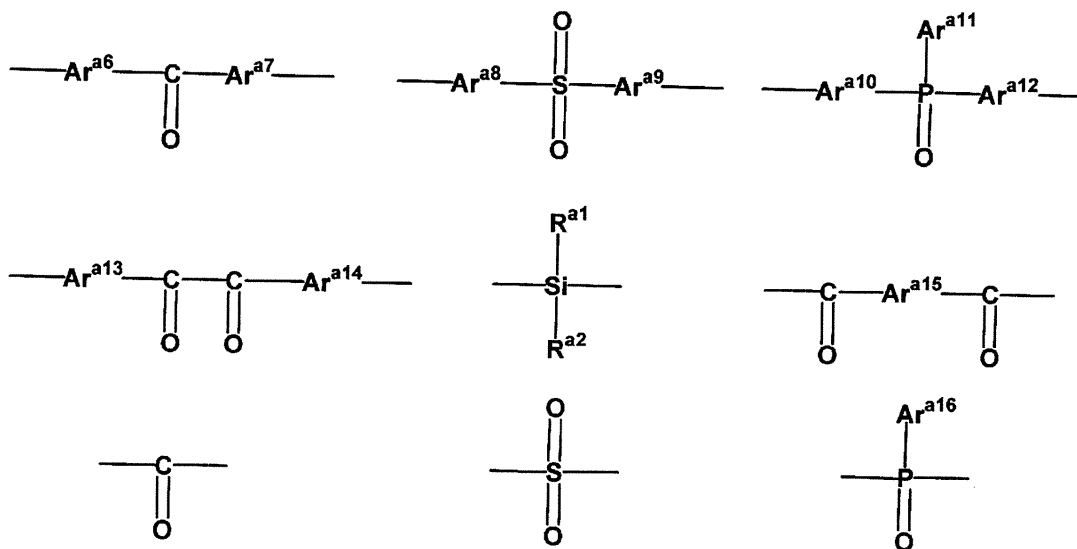


【0097】

(上記式(i)中、 $\text{Ar}^{\text{a}1}$ 、 $\text{Ar}^{\text{a}2}$ 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わす。 $\text{Ar}^{\text{a}3} \sim \text{Ar}^{\text{a}5}$ 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わす。 Z^{a} は、下記の連結基群の中から選ばれる連結基を表わす。また、 $\text{Ar}^{\text{a}1} \sim \text{Ar}^{\text{a}5}$ の中、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。)

【0098】

【化15】



【0099】

(上記各連結基中、 $\text{Ar}^{\text{a}6} \sim \text{Ar}^{\text{a}16}$ 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価の基を表わす。 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は、各々独立して、水素原子または任意の置換基を表わす。)

【0100】

$\text{Ar}^{\text{a}1} \sim \text{Ar}^{\text{a}16}$ 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。これらの基は各々同一であっても、互いに異なってもよい。また、これらの基は、更に任意の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。

$\text{Ar}^{\text{a}1}$ 、 $\text{Ar}^{\text{a}2}$ としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入・輸送性の観点から、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。

また、 $\text{Ar}^{\text{a}3} \sim \text{Ar}^{\text{a}5}$ としては、耐熱性、酸化還元電位を含めた正孔注入・輸送性の観点から、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。

【0101】

一般式(i)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、例えば、国際公開第2005/089024号パンフレットに記載された化合

10

20

30

40

50

物が挙げられる。

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。

【0102】

(電子受容性化合物)

電子受容性化合物としては、酸化力を有し、上述の正孔輸送性化合物から一電子を受容する能力を有する化合物が好ましい。具体的には、電子親和力が 4 eV 以上である化合物

10

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。
電子受容性化合物の例としては、例えば、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)、ペルオキソ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。

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等が好ましい。また、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等が好ましい。

20

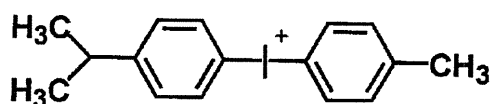
【0103】

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、例えば、国際公開第2005/089024号パンフレットに記載されたものが挙げられ、その好適例も同様である。例えば、下記構造式で表わされる化合物が挙げられる。尚、これらに限定されるものではない。

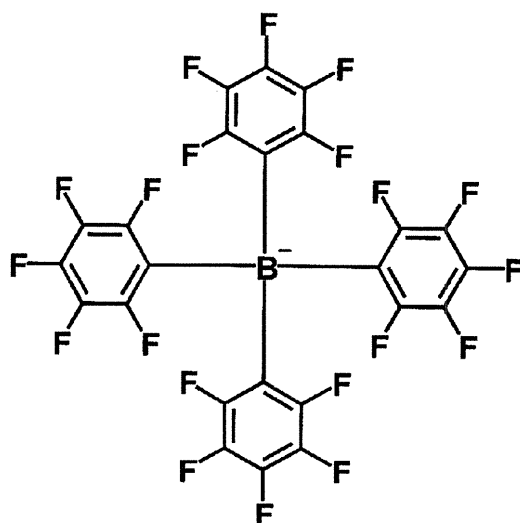
尚、電子受容性化合物は1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0104】

【化16】



30



40

【0105】

(カチオンラジカル化合物)

50

カチオンラジカル化合物としては、正孔輸送性化合物から一電子を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とからなるイオン化合物が好ましい。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。

カチオンラジカルとしては、正孔輸送性化合物として、前述した化合物から一電子を取り除いた化学種であることが好ましい。正孔輸送性化合物として好ましい化合物から一電子を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、溶解性等の点から好適である。

【0106】

ここで、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と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とからなるカチオンイオン化合物が生成する。

【0107】

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) することによって生成する。

ここでいう酸化重合は、モノマーを酸性溶液中で、ペルオキソ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ものである。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。

【0108】

(正孔注入層3の製造方法)

陽極2上に正孔注入層3を形成する方法としては、従来公知の方法を採用することができ特に限定されない。例えば、湿式成膜法または真空蒸着法が挙げられる。

湿式成膜法により正孔注入層3を形成する場合、先ず、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として作用し難いバインダー樹脂や塗布性改良剤と共に溶剤に溶解させ、塗布溶液を調製する。次いで、スピコート、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成膜法により塗布溶液を陽極2上に塗布し、乾燥することにより正孔注入層3を形成する。

【0109】

湿式成膜法により正孔注入層3を形成する際に用いる溶剤としては、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) を溶解可能な溶剤であれば、その種類は特に限定されない。尚、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) を失活させる可能性のある失活物質または失活物質を発生させる物質を含まないことが好ましい。このような溶剤の具体例としては、好ましくは、エーテル系溶剤またはエステル系溶剤が挙げられる。

上記塗布溶液中における溶剤の濃度は、通常、10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上、また、通常、99.999重量%以下、好ましくは99.99重量%以下、さらに好ましくは99.9重量%以下である。尚、2種以上の溶剤を混合して用いる場合には、これらの溶剤の合計がこの範囲を満たすようにすればよい。

【0110】

真空蒸着法により正孔注入層3を形成する場合は、先ず、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ぼに入れ (2種以上材料を用いる場合は各々のるつぼに入れ)、次い

で、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度まで排気する。その後、るつぼを加熱し（２種以上材料を用いる場合は各々のるつぼを加熱し）、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）、るつぼ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を形成することができる。尚、２種以上の材料を用いる場合は、それらの混合物をるつぼに入れ、加熱し蒸発させて正孔注入層３の形成に用いることもできる。

【０１１１】

上述のようにして形成される正孔注入層３の厚みは、通常、５ nm以上、好ましくは１０ nm以上、また、通常１，０００ nm以下、好ましくは５００ nm以下の範囲である。正孔注入層３の厚みが過度に薄いと、正孔注入性が不十分になる可能性がある。また、厚みが過度に厚いと、抵抗が高くなる場合がある。

10

尚、正孔注入層３は単一の層からなる構成としてもよいが、複数の層が積層された構成としてもよい。後者の場合、複数の層は同一の材料からなる層であってもよいし、異なる材料からなる層であってもよい。

【０１１２】

（正孔輸送層４）

正孔輸送層４は、正孔注入層３が設けられている場合には正孔注入層３の上に、また、正孔注入層３が設けられていない場合には陽極２の上に形成することができる。正孔輸送層４を設けることによって、発光層５へ正孔を輸送し効率良く注入することができる。

尚、本実施の形態における有機電界発光素子１０は、正孔輸送層４を省略した構成であってもよい。

20

【０１１３】

正孔輸送層４に利用できる材料（正孔輸送材料）としては、正孔輸送性が高く、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好ましい。そのために、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、正孔移動度が大きく、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好ましい。

また、多くの場合、正孔輸送層４が発光層５に接するため、発光層５からの発光を消光させないこと、さらに、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好ましい。

30

【０１１４】

このような正孔輸送材料としては、例えば、前述の正孔注入層３に使用される正孔輸送性化合物に加えて、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ように、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. Lum. In. , 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等のカルバゾール誘導体等が挙げられる。

40

【０１１５】

更に、後述する成膜法により薄膜を形成した後、加熱や光や磁気等の電磁波照射等によって重合する化合物や、任意の複数化合物が予め重合した高分子を利用することも可能である。

このような重合する化合物としては、例えば、架橋基を有するトリアリールアミン誘導体やフルオレン誘導体等が挙げられる。

また、このような高分子としては、例えば、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

50

ポリアリーレンエーテルサルホン (Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年) 等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0116】

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

塗布法の場合は、正孔輸送材料の1種又は2種以上に、必要により重合開始剤や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等の添加剤を混合し、適当な溶剤に溶解して塗布溶液を調製し、スピコート法等の方法により陽極2または正孔注入層3上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。

10

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。バインダー樹脂の添加量が過度に多いと、正孔移動度を低下させる傾向があるため、通常、正孔輸送層4中の含有量で50重量%以下が好ましい。

【0117】

また、真空蒸着法の場合には、例えば、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減圧した後、るつぼを加熱し、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または正孔注入層3上に正孔輸送層4を形成することができる。

正孔輸送層4の厚みは、通常、5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また、通常300nm以下、好ましくは100nm以下である。この様に厚みが薄い正孔輸送層4を一様に形成するためには、一般に、スピコート法や真空蒸着法が多く用いられる。

20

【0118】

(発光層5)

発光層5は、正孔輸送層4が設けられている場合は正孔輸送層4の上に、正孔輸送層4が設けられず正孔注入層3が設けられている場合は正孔注入層3の上に、正孔輸送層4及び正孔注入層3が設けられていない場合は、陽極2の上に形成される。

発光層5は、前述の正孔注入層3や正孔輸送層4、及び後述する正孔阻止層6や電子輸送層7等とは独立した層であってもよい。また、独立した発光層5を形成せず、正孔輸送層4や電子輸送層7等の他の有機層が発光層5の役割を担ってもよい。

30

【0119】

発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽極2から直接に又は正孔注入層3や正孔輸送層4等を通じて注入された正孔と、陰極9から直接に又は陰極バッファ層8や電子輸送層7や正孔阻止層6等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。

尚、本実施の形態において、発光層5は、本実施の形態で使用する有機電界発光素子用材料、又は有機電界発光素子用組成物を用いて形成されることが好ましい。

【0120】

発光層5を形成する方法としては、従来公知の方法が挙げられ特に限定されない。例えば、湿式成膜法または真空蒸着法により、陽極2上に発光層5が形成される。ただし、大面積の有機電界発光素子10を製造する場合には、湿式成膜法が好ましい。湿式成膜法及び真空蒸着法により発光層5を形成する場合、前述した正孔注入層3を形成する場合と同様の操作を行うことができる。

40

【0121】

発光層5以外に正孔注入層3や正孔輸送層4、さらに、後述する正孔阻止層6や電子輸送層7等の有機層を有する場合、発光層5と他の有機層とを合計した総膜厚としては、通常、30nm以上、好ましくは50nm以上であり、さらに好ましくは100nm以上、また、1,000nm以下、好ましくは500nm以下であり、さらに好ましくは300nm以下である。

一般に有機電界発光素子において、同じ材料で比較した場合、電極間の膜厚が薄い程、

50

実効電界が大きくなり、注入される電流が多くなるので、駆動電圧が低下する。そのため、電極間に設けた複数の有機層の総膜厚は薄い方がよいが、総膜厚が過度に薄いとITO等の電極に起因する突起により、短絡や隣接する層界面近傍への励起子拡散に起因する消光等が発生する。従って、有機層の総膜厚はある程度の膜厚が必要となる。

【0122】

また、発光層5以外に設けられる他の有機層の導電性が高いと、発光層5に注入される電荷量が増加する。例えば、正孔注入層3の膜厚を厚くして発光層5の膜厚を薄くする等により、複数の有機層の総膜厚としてある程度の膜厚を維持しながら駆動電圧を下げることも可能である。この場合、発光層5の膜厚としては、通常、10nm以上、好ましくは20nm以上で、通常300nm以下、好ましくは200nm以下である。

10

尚、本実施の形態の有機電界発光素子10が、陽極2及び陰極9の両極間に、発光層5のみを有する場合、発光層5の膜厚としては、通常、30nm以上、好ましくは50nm以上、また、通常500nm以下、好ましくは300nm以下である。

【0123】

(正孔阻止層6)

正孔阻止層6は、発光層5の上に形成することができる。正孔阻止層6を形成する材料としては、陽極2から注入され移動してくる正孔が陰極9に到達するのを阻止でき、且つ陰極9から注入された電子を効率よく発光層5に輸送し、注入できる化合物が望ましい。

尚、本実施の形態において、有機電界発光素子10は、正孔阻止層6を省略した構成であってもよい。

20

【0124】

正孔阻止層6に利用できる材料としては、電子移動度が高く、且つ、正孔移動度が低いことが好ましい。さらに、エネルギーギャップ(HOMO(最高被占軌道; Highest Occupied Molecular Orbital)とLUMO(最低空軌道; Lowest Unoccupied Molecular Orbital)との差)が大きいこと、発光層5中で生成した励起子のエネルギーが正孔阻止層6を形成する材料へ移動しないこと、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等が好ましい。

【0125】

このような条件を満たす正孔阻止層6を形成する材料としては、例えば、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);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(国際公開第2005/022962号パンフレット)等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

30

40

【0126】

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、また、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から発光層5までの各層と同様の方法で形成することができ、湿式成膜法、真空蒸着法等を用いることができる。

【0127】

(電子輸送層7)

電子輸送層7は、正孔阻止層6を設ける場合には正孔阻止層6の上に、正孔阻止層6を設けない場合は発光層5の上に形成される。

50

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 の方向に輸送できる化合物（電子輸送性化合物）によって形成されることが望ましい。尚、本実施の形態において有機電界発光素子 10 は、電子輸送層 7 を省略した構成であってもよい。

【0128】

電子輸送層 7 を形成する電子輸送性化合物としては、陰極 9 または陰極バッファ層 8 からの電子注入効率が高く、且つ、高い電子移動度を有し、注入された電子を効率よく輸送できる化合物であることが好ましい。

このような条件を満たす電子輸送性化合物としては、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、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第 5,645,948 号）、キノキサリン化合物（特開平 6-207169 号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平 5-331459 号公報）、2-*t*-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラセンジイミン、*n*型水素化非晶質炭化シリコン、*n*型硫化亜鉛、*n*型セレン化亜鉛等が挙げられる。これらは 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0129】

電子輸送層 7 の膜厚は、通常、1 nm 以上、好ましくは 5 nm 以上、また、通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。電子輸送層 7 は、正孔注入層 3 から正孔阻止層 6 までの各層と同様の方法で形成することができ、例えば、湿式成膜法又は真空蒸着法により形成することができる。中でも真空蒸着法が好ましい。

【0130】

（陰極バッファ層 8）

陰極バッファ層 8 は、電子輸送層 7 を設ける場合には電子輸送層 7 の上に、電子輸送層 7 を設けず正孔阻止層 6 を設ける場合には正孔阻止層 6 の上に、電子輸送層 7 及び正孔阻止層 6 を設けない場合は、発光層 5 の上に形成される。

陰極バッファ層 8 は、陰極 9 から注入された電子を効率よく隣接する有機層へ注入する役割を有する。尚、本実施の形態において、有機電界発光素子 10 は、陰極バッファ層 8 を省略した構成であってもよい。

【0131】

陰極バッファ層 8 に利用できる材料としては、仕事関数の低い金属を使用することが好ましい。有機層へ電子注入を効率よく行うためである。

具体的には、例えば、ナトリウム、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。また、LiF、MgF₂、Li₂O、Cs₂CO₃等の金属塩を利用することもできる（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）。これらは 1 種類を単独で用いてもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0132】

陰極バッファ層 8 の膜厚としては、通常、0.01 nm 以上、好ましくは 0.1 nm 以上で、通常は 10 nm 以下、より好ましくは 5 nm 以下である。

陰極バッファ層 8 は、前述の正孔注入層 3 から電子輸送層 7 までの各層と同様の方法で形成することができ、例えば、湿式成膜法又は真空蒸着法を採用することができる。真空蒸着法の場合は、例えば、真空容器内に設置されたるつぼ又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減圧する。その後、るつぼ又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 1 上に陰極バッファ層 8 を形成する。

10

20

30

40

50

【0133】

アルカリ金属を蒸着する場合は、例えば、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とができる。このアルカリ金属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する。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減圧する。その後、各々のるつぼ及びアルカリ金属ディスペンサーを同時に加熱して蒸発させ、るつぼ及びアルカリ金属ディスペンサーと向き合って置かれた基板1上に陰極バッファ層8を形成することができる。このとき、陰極バッファ層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よい。

10

【0134】

(陰極9)

陰極9は、陰極バッファ層8を設ける場合には陰極バッファ層8の上に、陰極バッファ層8を設けず電子輸送層7を設ける場合は電子輸送層7の上に、陰極バッファ層8及び電子輸送層7を設けず正孔阻止層6を設ける場合は正孔阻止層6の上に、陰極バッファ層8、電子輸送層7及び正孔阻止層6を設けない場合には発光層5の上に形成される。陰極9は、隣接する陽極2側の層（陰極バッファ層8、電子輸送層7等）に電子を注入する役割を果たす。

【0135】

陰極9の材料としては、陽極2に使用される材料を用いることが可能である。中でも、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属を用いることが好ましい。このような金属としては、例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の金属又はそれらの合金が用いられる。また、低仕事関数合金電極を形成する素材の具体例としては、アルミニウム、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－リチウム合金等が挙げられる。

20

陰極9の膜厚は、通常、陽極2と同様である。また、低仕事関数金属からなる陰極9を保護する目的で、陰極9の上に更に、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ができる。この目的に適した金属としては、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が挙げられる。

【0136】

(その他の構成層)

本実施の形態において、有機電界発光素子10は、陽極2と陰極9との間に、その性能を損なわない限り、上述した各層に加え、任意の他の層を有していてもよい。また、発光層5の役割を担う最低一層の有機層以外の任意の層を省略してもよい。

30

また、正孔阻止層6と同様の目的で、発光層5の陽極2側に隣接する電子阻止層（図示せず）を設けることも可能である。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又は正孔輸送層4に到達するのを阻止することにより、発光層5内で正孔と電子との再結合確率を増加し、生成した励起子を発光層5内に閉じこめる役割と、陽極2側の層から注入された正孔を効率よく発光層5に注入する役割を有する。

【0137】

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。この場合、段間（発光ユニット間）の界面層（陽極2がITO、陰極9がAlの場合はその2層）の代わりに、例えば、 V_2O_5 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。本実施の形態において、有機電界発光素子10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。

40

また、本実施の形態の有機電界発光素子10において、陰極9として透明陰極を用いることにより、上方より（基板1とは反対側の面より）発光を取り出す、トップエミッション型の素子として形成することも可能である。

50

【0138】

(有機ELディスプレイ)

次に、有機ELディスプレイについて説明する。

本実施の形態が適用される有機ELディスプレイは、少なくとも透明支持基板と透明支持基板上に積層された有機電界発光素子とを有し、有機電界発光素子として、上述した有機電界発光素子用材料又は有機電界発光素子用組成物を用いて形成された有機層を備える有機電界発光素子を使用することにより、例えば、「有機ELディスプレイ」(オーム社、平成16年8月20日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著)に記載されているような有機ELディスプレイを形成することができる。

【実施例】

10

【0139】

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、特に断りがない限り、以下の記載において部とは重量部のことを指す。

【0140】

(溶剤に対する溶解度の評価方法)

内容量2mL～10mLのガラス製サンプル瓶に、溶質Xg(通常、3mg～10mgの範囲)、溶剤(例えば、トルエン)Ygを投入し、ガラス製サンプル瓶の蓋を閉じ、攪拌、超音波照射または加熱処理し、溶質の溶解を極力促進させる。次に、ガラス製サンプル瓶を、室温(通常、10℃～30℃)下、10時間以上静置後、ガラス製サンプル瓶内

20

を目視または顕微鏡による観察を行い、以下の基準に従い溶解度を評価する。
溶解度は $(X / (X + Y) \times 100)$ %以上：ガラス製サンプル瓶内に、析出物、懸濁

または層分離が確認されない。
溶解度は $(X / (X + Y) \times 100)$ %未満：ガラス製サンプル瓶内に、析出物、懸濁

【0141】

(ベンゾフェナントレン誘導体の合成)

以下に示すように、ベンゾフェナントレン誘導体を合成した。

【0142】

[化合物D-1の合成]

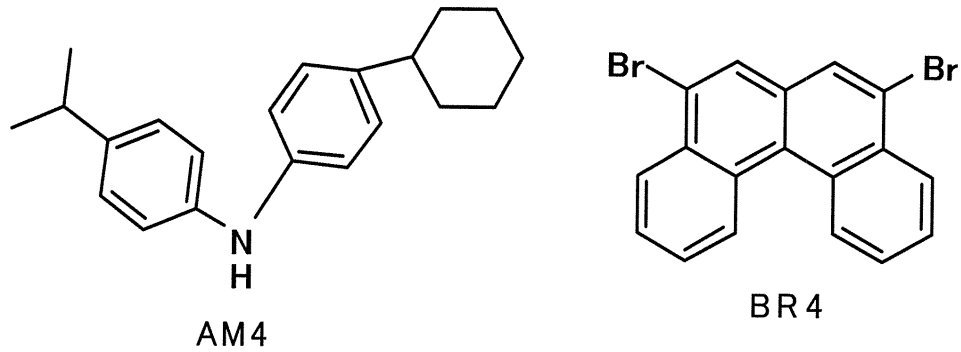
30

5, 8-ジブロモベンゾフェナントレン(化合物BR4：分子量386.08)(3.86g、10mmol)と、トルエン100mlと、化合物AM4(分子量293.45)(5.23g、18mmol)と、トリス-ターシャリーブチルフォスフィン(0.2g)及びターシャリーブチルナトリウム(2.1g)とを含有する溶液を、窒素バブリングしながら、30分間攪拌した後、窒素トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバジウム(0)0.18gを添加した。次いで、この反応溶液を80℃に昇温し、4時間保持した。続いて、反応溶液を室温に戻し、脱塩水100mlを入れ、分液し、有機層をエバポレートした後、展開溶液(ヘキサン/酢酸エチル=90/10)により、カラム(和光純薬株式会社製：シリカ ワコーゲルC-200)にて精製し、純度99%の黄色固体(化合物D-1：分子量698.94)を3.5g得た。尚、化合物BR4と化合物AM4の化学式を以下に示す。

40

【0143】

【化 1 7】



10

【0 1 4 4】

化合物 D-1 の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は以下の通りである。

(NMR の測定結果)

1. 07 (dd, 12H), 1. 10-1. 80 (m, 20H), 2. 25 (m, 2H), 2. 65 (m, 2H)

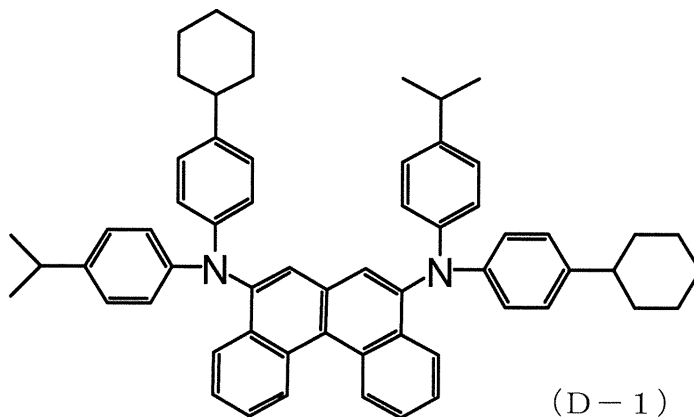
6. 95-7. 10 (m, 16H), 7. 392 (s, 2H), 7. 46 (t, 2H),

7. 62 (t, 2H), 8. 17 (d, 2H), 9. 04 (d, 2H)

【0 1 4 5】

【化 1 8】

20



30

【0 1 4 6】

(実施例 1)

前述したように、所定の容量のガラス製サンプル瓶に、下記式で示されるジアリールアミノ基を有するベンゾフェナントレン誘導体 (D-1) 及びトルエンを投入し、ベンゾフェナントレン誘導体 (D-1) の溶解度を測定した。測定の結果、溶解度は 6 % であった。

【0 1 4 7】

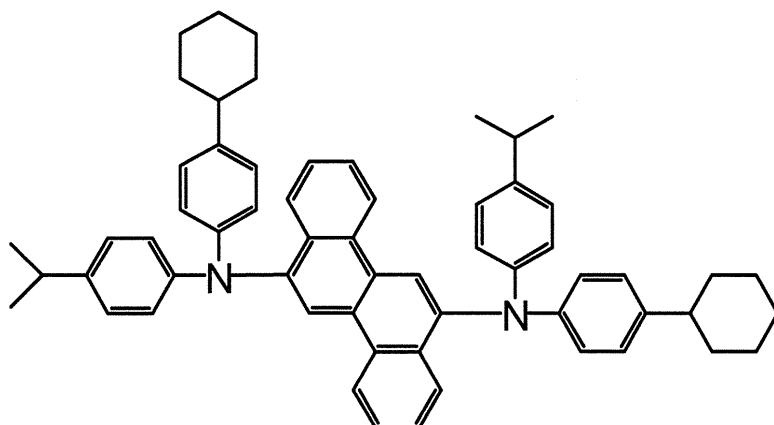
(参考例 1)

40

実施例と同様な操作により、下記に示すクリセン誘導体の溶解度を測定した。測定の結果、溶解度は 2 % であった。

【0 1 4 8】

【化 1 9】



10

【0 1 4 9】

(実施例 2)

以下の操作に従い、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の大きさの発光面積部分を有する有機電界発光素子を調製した。

(陽極の形成)

ガラス基板の上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 150 nm の厚みで成膜した (スパッタ成膜品、シート抵抗 $15\ \Omega$)。この透明導電膜に、通常

20

のフォトリソグラフィー技術により、 2 mm 幅のストライプにパターニングし、陽極を形成した。

パターニングした 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、紫外線オゾン洗浄を行った。

【0 1 5 0】

(正孔注入層の形成)

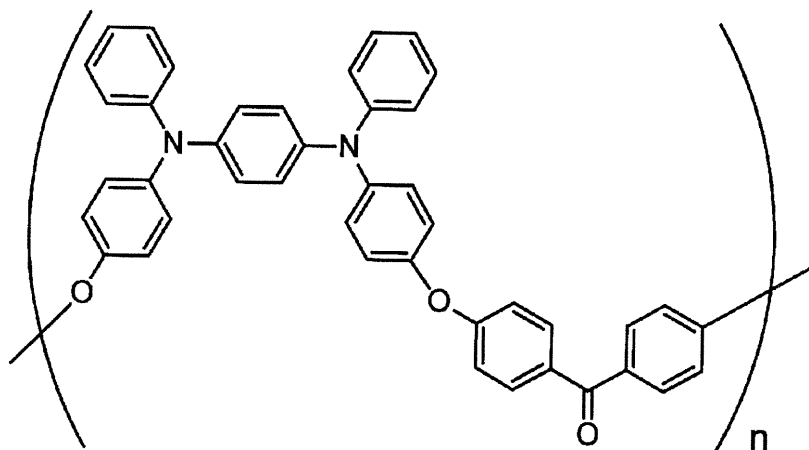
続いて、陽極の上に正孔注入層を形成した。正孔注入層の材料として、下記に示す構造式の芳香族アミノ基を有する非共役系高分子化合物 (PB-1：重量平均分子量 $29,400$ 、数平均分子量 $12,600$) を用い、光反応開始剤 (A-1) と共に陽極の上にスピンコートした。

30

スピンコートの条件を表 16 に示す。また、非共役系高分子化合物 (PB-1) と光反応開始剤 (A-1) の使用比率は、(PB-1) : (A-1) = $10 : 4$ (重量比) とした。スピンコートを行なった後、 260°C で 180 分の乾燥を行ない、膜厚 30 nm の均一な正孔注入層の薄膜を形成した。

【0 1 5 1】

【化 2 0】



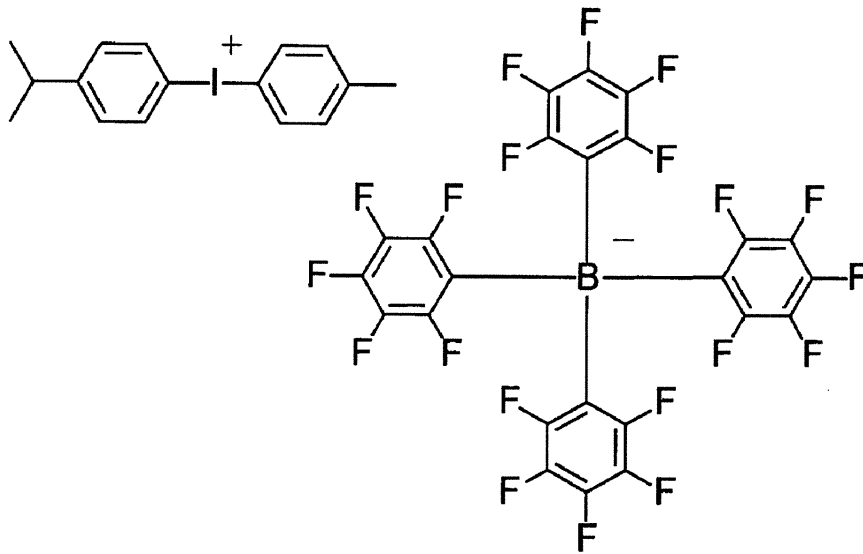
(PB-1)

40

【0 1 5 2】

50

【化 2 1】



(A-1)

【0153】

【表 1 6】

(表16) スピンコート条件	
溶媒	安息香酸エチル
塗布液濃度	2重量%
PB-1:A-1	10:4
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30 秒

【0154】

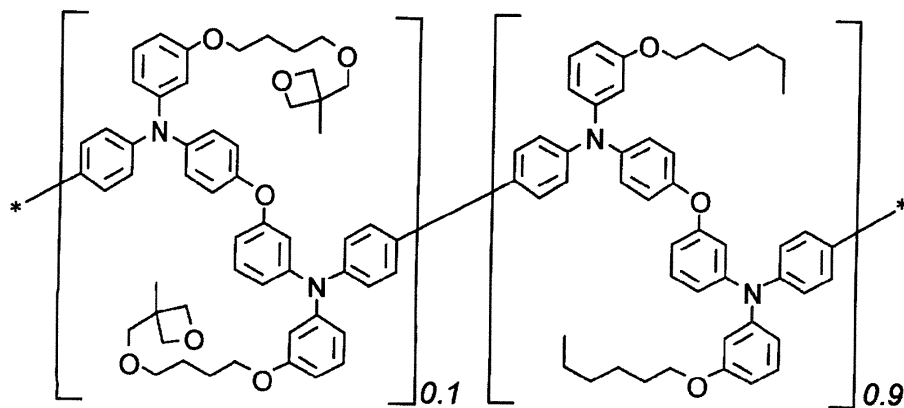
(正孔輸送層)

形成した正孔注入層の上に正孔輸送層を形成した。正孔輸送層の材料として、以下に示す化合物 (HT-1) を用いて、スピンコートにより、正孔輸送層を形成した。

スピンコートの条件を表 1 7 に示す。スピンコートを行なった後、230℃で60分の乾燥を行ない、膜厚20nmの均一な正孔輸送層の薄膜を形成した。

【0155】

【化 2 2】



(HT-1)

【0156】

10

20

30

40

50

【表 17】

(表17) スピンコート条件	
溶媒	トルエン
塗布液濃度	0.4重量%
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30 秒

10

【0157】

(発光層)

次に、形成した正孔輸送層の上に発光層を形成した。発光層の材料として、以下に示した化合物1及び蛍光発光性のドーパント(D-1)を下記条件でトルエンに溶解した組成物を用いて、スピンコートにより発光層を形成した。

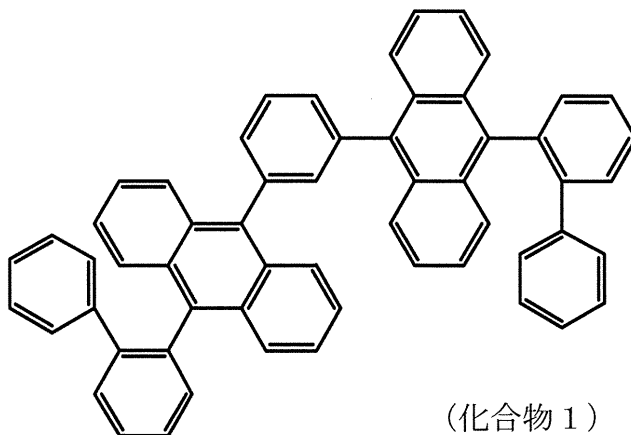
スピンコートの条件を表18に示す。また、化合物1とD-1との使用比率は、化合物1：D-1＝10：1（重量比）とした。

スピンコートを行なった後、100℃で60分の乾燥を行ない、膜厚50nmの均一な発光層の薄膜を形成した。尚、化合物1の溶解度は、8％であった。

【0158】

20

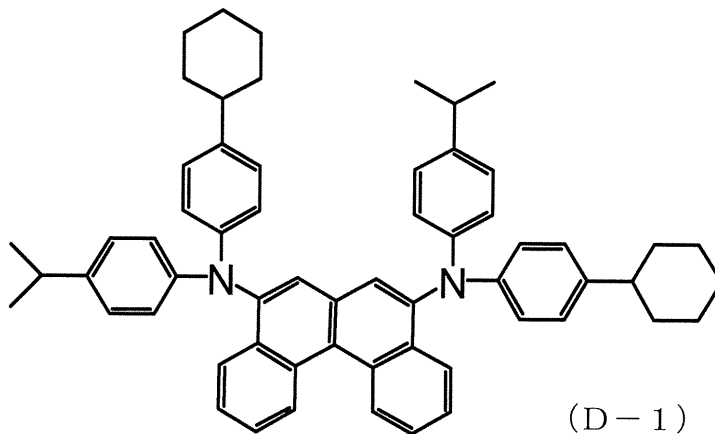
【化23】



30

【0159】

【化24】



40

【0160】

【表 18】

(表18) スピンコート条件	
溶媒	トルエン
塗布液濃度	0.75重量%
化合物1:D-1	10:1
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30 秒

10

【0161】

(正孔阻止層・電荷輸送層)

続いて、形成した発光層の上に正孔阻止層を形成し、さらに、正孔阻止層の上に電子輸送層を形成した。

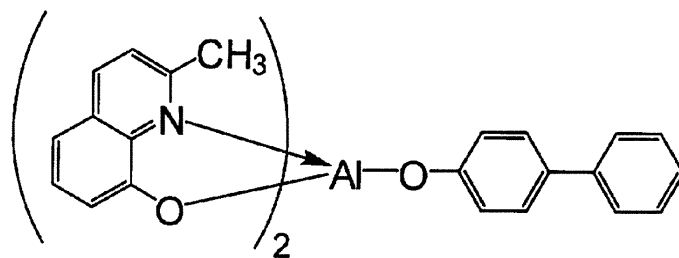
正孔阻止層の材料として、下記に示すHB-1を用いて、真空蒸着法により膜厚10nmの正孔阻止層を形成した。

次に、電子輸送層の材料として、下記に示すET-1を用いて、真空蒸着法により膜厚30nmの電子輸送層を形成した。

20

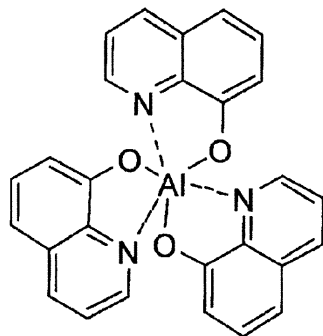
【0162】

【化25】



(HB-1)

30



(ET-1)

【0163】

(陰極バッファ層・陰極)

次に、電荷輸送層の上に陰極バッファ層を形成し、さらに、陰極バッファ層の上に陰極を形成した。

陰極バッファ層は、フッ化リチウム(LiF)を用い、有機層と同様に真空蒸着法によって膜厚0.5nmの陰極バッファ層を形成した。また、陰極の材料としてアルミニウムを用い、膜厚80nmの陰極を、それぞれ陽極であるITOストライプと直交する形状の2mm幅のストライプ状に積層した。

以上の様にして、2mm×2mm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。この有機電界発光素子から、青色発光が得られた。

【図面の簡単な説明】

40

50

【0164】

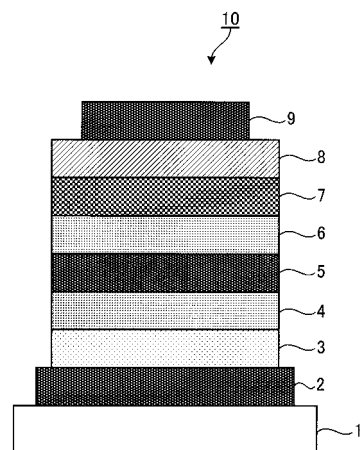
【図1】本実施の形態が適用される有機電界発光素子の好適な構造例を示す断面模式図である。

【符号の説明】

【0165】

1…基板、2…陽極、3…正孔注入層、4…正孔輸送層、5…発光層、6…正孔阻止層、7…電子輸送層、8…陰極バッファ層、9…陰極、10…有機電界発光素子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 清水 渡

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ー内

審査官 越河 勉

(56)参考文献 特開2006-151844 (JP, A)

特開2000-195673 (JP, A)

特表2005-513713 (JP, A)

国際公開第2009/008356 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/06

H01L 51/50

C07C 211/61

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，有机电致发光元件和有机EL显示器		
公开(公告)号	JP5151422B2	公开(公告)日	2013-02-27
申请号	JP2007310907	申请日	2007-11-30
[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		
当前申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	浦野年由 水上潤二 清水渡		
发明人	浦野 年由 水上 潤二 清水 渡		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C211/61		
FI分类号	C09K11/06.620 H05B33/14.B C09K11/06.645 C07C211/61		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD70 3K107/FF03 3K107/GG06 4H006/AA03 4H006/AB91		
代理人(译)	森达武		
优先权	2007242578 2007-09-19 JP		
其他公开文献	JP2009091536A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 要解决的问题：提供用于有机电致发光元件的材料，其可以获得在溶剂中具有优异溶解性，高效率 and 长寿命的有机电致发光元件。一种用于有机电致发光元件的材料，包括苯并菲衍生物，其中该衍生物是由下式 (1) 表示的有机电致发光元件的材料。(在式 (1) 中，R 1 至R 10 表示氢或一价取代基，环A与苯并菲环键合表示可具有有利取代基的芳烃环。【选择图】无

