

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5157399号
(P5157399)

(45) 発行日 平成25年3月6日 (2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日 (2012.12.21)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 51/50 (2006.01)
 CO 9 K 11/06 (2006.01)
 GO 9 F 9/30 (2006.01)
 HO 1 L 27/32 (2006.01)

HO 5 B 33/14 B
 CO 9 K 11/06 6 2 O
 GO 9 F 9/30 3 6 5 Z

請求項の数 8 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2007-311255 (P2007-311255)
 (22) 出願日 平成19年11月30日 (2007.11.30)
 (65) 公開番号 特開2009-132831 (P2009-132831A)
 (43) 公開日 平成21年6月18日 (2009.6.18)
 審査請求日 平成22年8月31日 (2010.8.31)

(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
 ー内
 (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

最終頁に続く

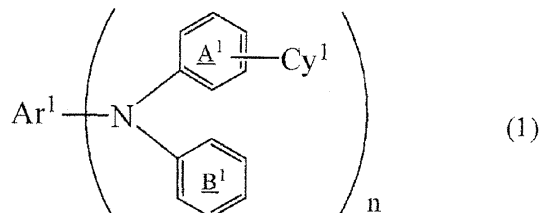
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料、有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子及び有機ELディスプレイ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素誘導体であって、下記式(1)で表される構造を有する化合物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(1)中、Ar¹は、クリセニル基、ベンゾフェナントレニル基からなる群より選ばれる芳香族縮合多環炭化水素基を表す。但し、Ar¹がクリセニル基である場合、環A¹及び環B¹が結合するジフェニルアミノ基は、当該クリセニル基の1位及び4位の位置に結合する。Cy¹は、シクロアルキル基を表す。環A¹は、Cy¹以外にも置換基を有していてもよいベンゼン環を表す。環B¹は置換基を有していてもよいベンゼン環を表す。nは1以上の整数を表す。)

【請求項2】

前記縮合多環炭化水素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。

【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。

【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 E L 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 項に記載された有機電界発光素子であることを特徴とする有機 E L 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する。

【背景技術】

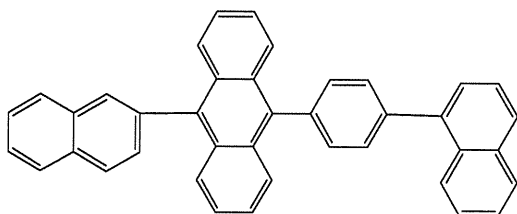
【0002】

近年、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発光層等の各層を有し、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。中でも湿式成膜法は、大型フルカラーパネル等の大面積の用途において好適である。

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 E L 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、耐熱性の観点で未だ満足できるものは得られていない。また、湿式成膜法の場合は、有機電界発光素子

10

20

30

40

50

の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することが必要である。

しかし、従来の材料の中には、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。さらに、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。

【 0 0 0 6 】

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】

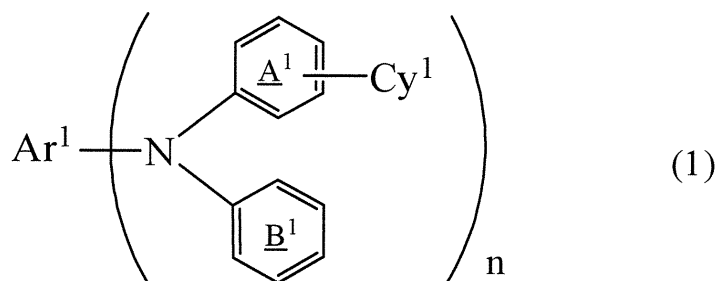
10

【 0 0 0 7 】

かくして本発明によれば、ジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素誘導体であって、下記式(1)で表される構造を有する化合物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。

【 0 0 0 8 】

【化 2】



20

【 0 0 0 9 】

ここで、式(1)中、 Ar^1 は、クリセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、ベンゾフェナントレニル基からなる群より選ばれる芳香族縮合多環炭化水素基を表す。

但し、 Ar^1 がクリセニル基である場合、環 A^1 及び環 B^1 が結合するジフェニルアミノ基は、当該クリセニル基の1位及び4位の位置に結合する。

Cy^1 は、シクロアルキル基を表す。環 A^1 は、 Cy^1 以外にも置換基を有していてもよいベンゼン環を表す。環 B^1 は置換基を有していてもよいベンゼン環を表す。 n は1以上の整数を表す。

30

【 0 0 1 0 】

また、縮合多環炭化水素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。

さらに、本発明が適用され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。

【 0 0 1 1 】

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、前述したジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素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

【 0 0 1 2 】

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、前述したジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素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、有機電界発光素子の有機層が発光層であることが好ましい。

また、有機電界発光素子の有機層は、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。

50

【 0 0 1 3 】

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、前述したジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素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】

【 0 0 1 4 】

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。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

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。

【 0 0 1 6 】

本実施の形態が適用される有機電界発光素子用材料は、基本構造として縮合多環炭化水素骨格を有し、これにジフェニルアミノ基が結合した縮合多環炭化水素誘導体からなるものである。

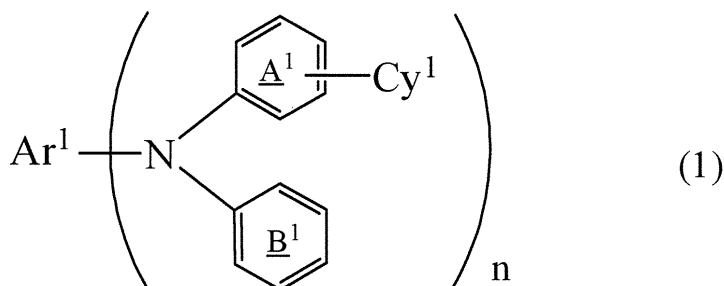
【 0 0 1 7 】

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ジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素誘導体としては、下記式(1)で表される構造を有する化合物が挙げられる。

20

【 0 0 1 8 】

【化3】



30

【 0 0 1 9 】

ここで、式(1)中、 Ar^1 は、クリセニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、ベンゾフェナントレニル基からなる群より選ばれる芳香族縮合多環炭化水素基を表す。 Cy^1 は、シクロアルキル基を表す。環 A^1 は、 Cy^1 以外にも置換基を有していてもよいベンゼン環を表す。環 B^1 は置換基を有していてもよいベンゼン環を表す。 n は1以上の整数を表す。

【 0 0 2 0 】

式(1)において、 Ar^1 で表される芳香族縮合多環炭化水素基は、 n 個のジフェニルアミノ基以外にも置換基を有していてもよい。このような置換基としては、具体的には、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、 t ert-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

40

50

等の炭素数 1 以上 8 以下のアルコキシ基；

【 0 0 2 1 】

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 1 3 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 1 3 以下のアリールオキシカルボニル基；

【 0 0 2 2 】

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；

【 0 0 2 3 】

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が由来の芳香族炭化水素基；フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、プリダジン環、プリミジン環、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、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複素環基等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

これらの置換基は、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、上記のようなアルキル基、ジアリールアミノ基の他、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基等が挙げられる。

芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、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が由来の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

また、芳香族複素環基としては、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、プリダジン環、プリミジン環、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、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複素環基等が挙げられる。

これらの置換基は、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、上述したアルキル基、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。

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。

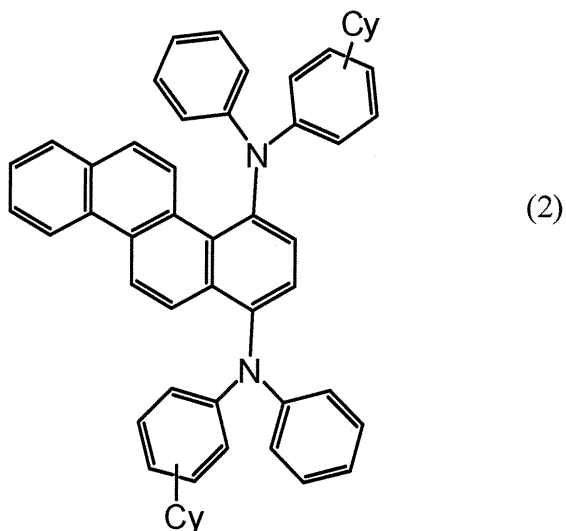
【 0 0 2 6 】

ここで、式 (1) において、 Ar^1 で表される芳香族縮合多環炭化水素基がクリセニル基である場合、環 A^1 及び環 B^1 が結合するジフェニルアミノ基は、クリセニル基の 1 位及び 4 位の位置に結合する。

式 (1) において、 Ar^1 で表される芳香族縮合多環炭化水素基がクリセニル基である化合物は、下記式 (2) で表される構造を有するものであることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

【化4】



(2)

10

【0028】

ここで、式(2)中、Cyは式(1)におけるCy¹と同義である。式(2)中の2個のCyは同一であっても異なってもよい。また、式(2)において、アミノ基に結合したベンゼン環と、アミノ基が結合したクリセニル基とは、さらに置換基を有していてもよい。

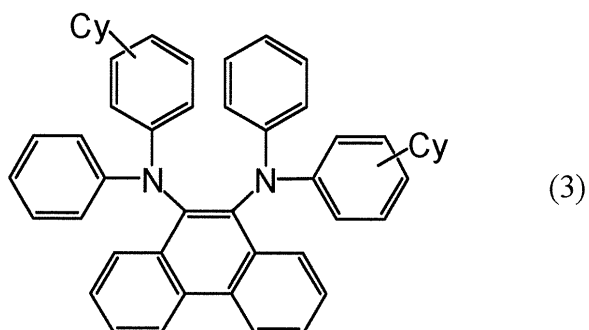
20

【0029】

また、Ar¹がフェナントレニル基、ピレニル基、ベンゾフェナントレニル基である場合には、それぞれ下記式(3)~(6)で表されることが好ましい。

【0030】

【化5】



(3)

30

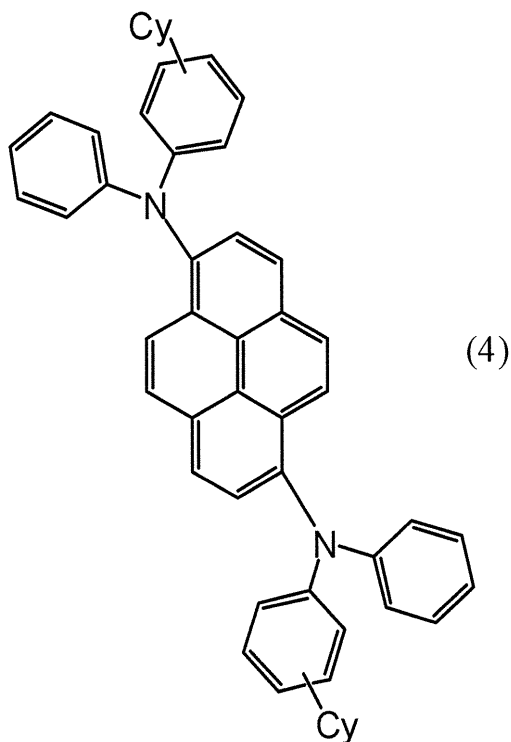
【0031】

式(3)中、Cyは式(1)におけるCy¹と同義であり、式(3)中の2つのCyは同一であっても異なってもよい。また、式(3)において、アミノ基に結合したベンゼン環と、アミノ基が結合したフェナントレニル基とは、さらに置換基を有していてもよい。

40

【0032】

【化 6】



10

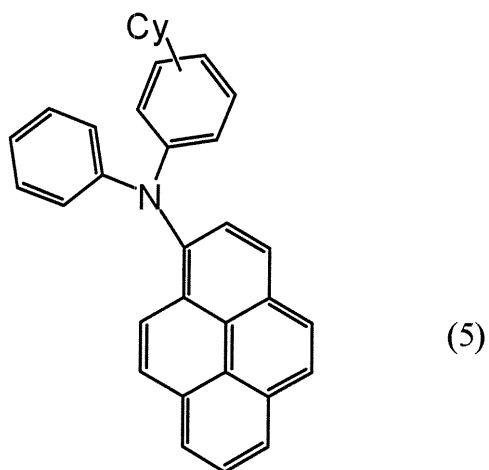
20

【 0 0 3 3 】

式(4)中、Cyは式(1)におけるCy¹と同義であり、式(4)中の2つのCyは同一であっても異なってもよい。また、式(4)において、アミノ基に結合したベンゼン環と、アミノ基が結合したピレニル基とは、さらに置換基を有していてもよい。

【 0 0 3 4 】

【化 7】



30

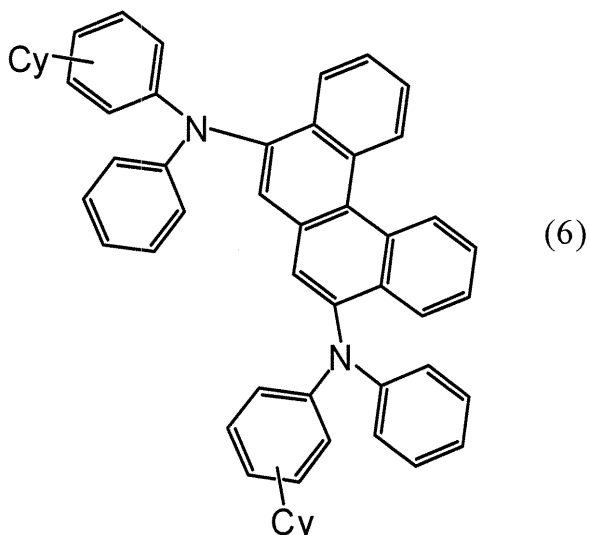
40

【 0 0 3 5 】

式(5)中、Cyは式(1)におけるCy¹と同義である。また、式(5)において、アミノ基に結合したベンゼン環と、アミノ基が結合したピレニル基とは、さらに置換基を有していてもよい。

【 0 0 3 6 】

【化 8】



10

【0037】

式(6)中、Cyは式(1)における Cy^1 と同義であり、式(6)中の2つのCyは同一であっても異なってもよい。また、式(6)において、アミノ基に結合したベンゼン環と、アミノ基が結合したベンゾフェナントレニル基とは、さらに置換基を有していてもよい。

20

【0038】

式(1)において、 Cy^1 はシクロアルキル基を表す。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、シクロヘキシル基である。

【0039】

式(1)において、環 A^1 は、 Cy^1 以外にも置換基を有していてもよいベンゼン環を表す。このような置換基としては、上述したように、 Ar^1 がn個のジフェニルアミノ基以外にも有していてもよい置換基として例示したものが挙げられる。

【0040】

式(1)において、環 B^1 は、置換基を有していてもよいベンゼン環を表す。このような置換基としては、上述したように、 Ar^1 がn個のジフェニルアミノ基以外にも有していてもよい置換基として例示したものが挙げられる。

30

【0041】

式(1)において、nは、1以上の整数を表す。但し、通常、4以下、好ましくは3以下であり、最も好ましくは2である。

【0042】

本実施の形態において、ジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素誘導体からなる有機電界発光素子用材料の分子量は、通常、400以上、好ましくは500以上である。但し、通常、2,000以下、好ましくは、1,000以下である。

40

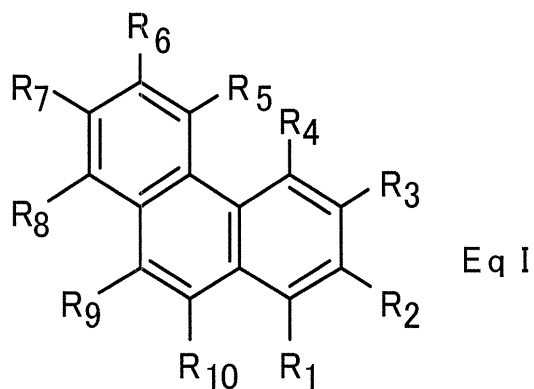
【0043】

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(Eq I)で示されるフェナントレニル基を母核とする縮合多環炭化水素誘導体において、置換基 $R_1 \sim R_{10}$ の中、置換基 R_9 及び置換基 R_{10} がジフェニルアミノ基である場合の具体例として、化合物1～化合物6を表1に示す。

【0044】

【化 9】



10

【 0 0 4 5】

【表 1】

No.	化合物	置換基 (R ₁ ~R ₁₀)									
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀
1	Eq I	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	BM1	BM1
2	Eq I	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	BM2	BM2
3	Eq I	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	BM3	BM3
4	Eq I	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	BM4	BM4
5	Eq I	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	BM5	BM5
6	Eq I	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	BM6	BM6

20

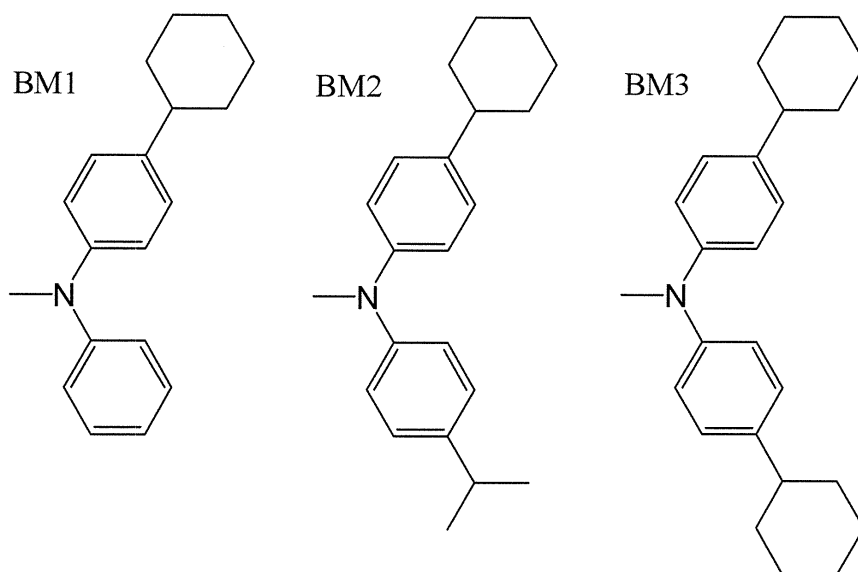
【 0 0 4 6】

ここで、表 1 中、-H は水素原子を表す。

また、ジフェニルアミノ基である BM1 ~ BM6 は、以下の通りである。

【 0 0 4 7】

【化 10】

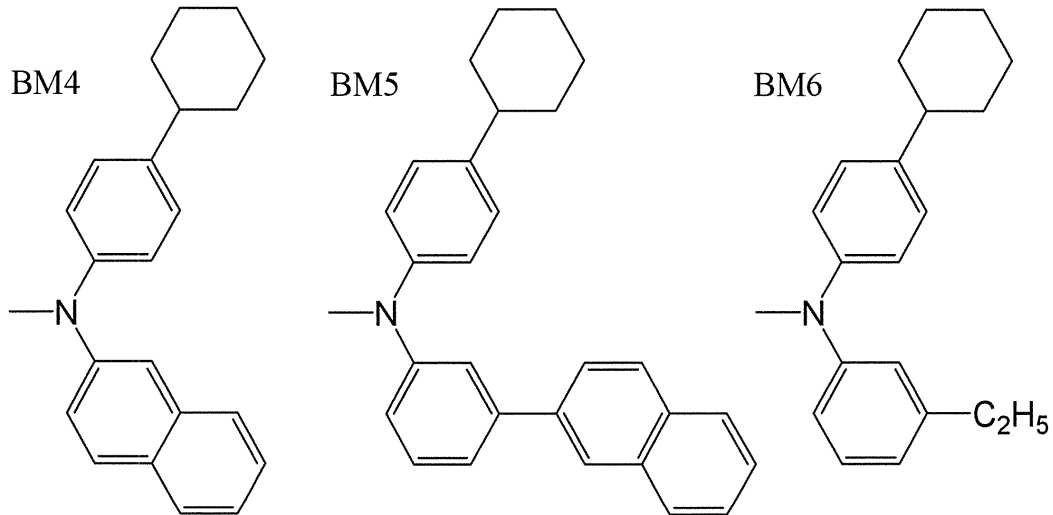


30

40

【 0 0 4 8】

【化 1 1】



10

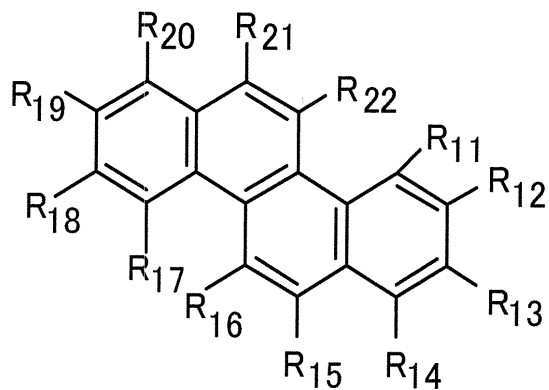
【 0 0 4 9】

下記化学式 (Eq II) で示されるクリセニル基を母核とする縮合多環炭化水素誘導体において、置換基 R₁₁ ~ 置換基 R₂₂ の中、置換基 R₁₁ 及び置換基 R₁₄ がジフェニルアミノ基である場合の具体例として、化合物 7 ~ 化合物 14 を表 2 に示す。尚、表 2 中、E T はエチル基を表す。

20

【 0 0 5 0】

【化 1 2】



Eq II

30

【 0 0 5 1】

【表 2】

No.	化合物	置換基 (R ₁₁ ~R ₂₂)											
		R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉	R ₂₀	R ₂₁	R ₂₂
7	Eq II	BM1	-H	-H	BM1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
8	Eq II	BM2	-H	-H	BM2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
9	Eq II	BM3	-H	-H	BM3	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
10	Eq II	BM4	-H	-H	BM4	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
11	Eq II	BM5	-H	-H	BM5	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
12	Eq II	BM6	-H	-H	BM6	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
13	Eq II	BM2	-H	-H	BM2	-H	-H	ET	-H	-H	-H	-H	-H
14	Eq II	BM2	-H	-H	BM2	-H	-H	-H	-H	-H	ET	-H	-H

40

【 0 0 5 2】

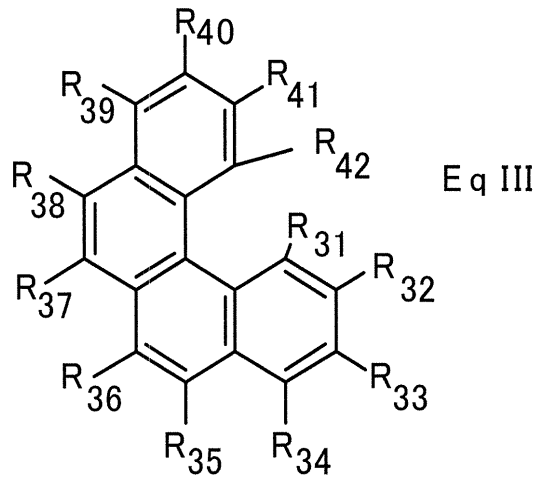
下記化学式 (Eq I I I) で示されるベンゾフェナントレニル基を母核とする縮合多環

50

炭化水素誘導体において、置換基 R_{31} ~ 置換基 R_{42} の中、置換基 R_{35} 及び置換基 R_{38} がジフェニルアミノ基である場合の具体例として、化合物 15 ~ 化合物 22 を表 3 に示す。

【 0 0 5 3 】

【 化 1 3 】



10

【 0 0 5 4 】

【 表 3 】

20

No.	化合物	置換基 ($R_{31} \sim R_{42}$)											
		R_{31}	R_{32}	R_{33}	R_{34}	R_{35}	R_{36}	R_{37}	R_{38}	R_{39}	R_{40}	R_{41}	R_{42}
15	Eq III	-H	-H	-H	-H	BM1	-H	-H	BM1	-H	-H	-H	-H
16	Eq III	-H	-H	-H	-H	BM2	-H	-H	BM2	-H	-H	-H	-H
17	Eq III	-H	-H	-H	-H	BM3	-H	-H	BM3	-H	-H	-H	-H
18	Eq III	-H	-H	-H	-H	BM4	-H	-H	BM4	-H	-H	-H	-H
19	Eq III	-H	-H	-H	-H	BM5	-H	-H	BM5	-H	-H	-H	-H
20	Eq III	-H	-H	-H	-H	BM6	-H	-H	BM6	-H	-H	-H	-H
21	Eq III	-H	-H	-H	-H	BM2	ET	-H	BM2	-H	-H	-H	-H
22	Eq III	-H	-H	-H	-H	BM2	-H	-H	BM2	-H	ET	-H	-H

30

【 0 0 5 5 】

上述した化学式 (Eq III) で示される縮合多環炭化水素誘導体において、置換基 R_{31} ~ 置換基 R_{42} の中、置換基 R_{31} 及び置換基 R_{34} がジフェニルアミノ基である場合の具体例として、化合物 23 ~ 化合物 30 を表 4 に示す。

【 0 0 5 6 】

【表 4】

No.	化合物	置換基 (R ₃₁ ~R ₄₂)											
		R ₃₁	R ₃₂	R ₃₃	R ₃₄	R ₃₅	R ₃₆	R ₃₇	R ₃₈	R ₃₉	R ₄₀	R ₄₁	R ₄₂
23	Eq III	BM1	-H	-H	BM1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
24	Eq III	BM2	-H	-H	BM2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
25	Eq III	BM3	-H	-H	BM3	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
26	Eq III	BM4	-H	-H	BM4	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
27	Eq III	BM5	-H	-H	BM5	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
28	Eq III	BM6	-H	-H	BM6	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
29	Eq III	BM2	-H	-H	BM2	-H	ET	-H	-H	-H	-H	-H	-H
30	Eq III	BM2	-H	-H	BM2	-H	-H	-H	-H	-H	ET	-H	-H

10

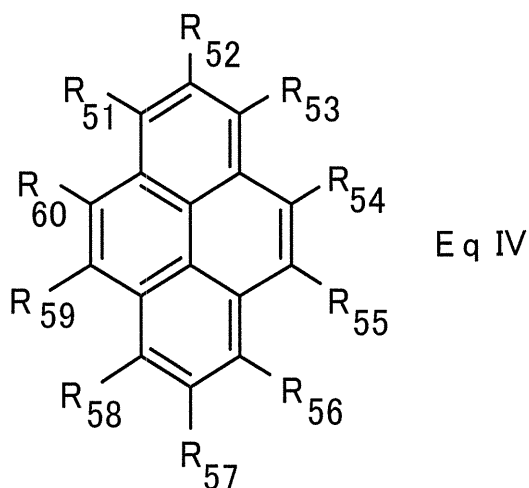
【 0 0 5 7 】

下記化学式 (Eq IV) で示されるピレニル基を母核とする縮合多環炭化水素誘導体において、置換基 R₅₁ ~ 置換基 R₆₀ の中、置換基 R₅₁ 及び置換基 R₅₆ がジフェニルアミノ基である場合の具体例として、化合物 31 ~ 化合物 36 を表 5 に示す。

【 0 0 5 8 】

【化 1 4】

20



30

【 0 0 5 9 】

【表 5】

No.	化合物	置換基 (R ₅₁ ~R ₆₀)									
		R ₅₁	R ₅₂	R ₅₃	R ₅₄	R ₅₅	R ₅₆	R ₅₇	R ₅₈	R ₅₉	R ₆₀
31	Eq IV	BM1	-H	-H	-H	-H	BM1	-H	-H	-H	-H
32	Eq IV	BM2	-H	-H	-H	-H	BM2	-H	-H	-H	-H
33	Eq IV	BM3	-H	-H	-H	-H	BM3	-H	-H	-H	-H
34	Eq IV	BM4	-H	-H	-H	-H	BM4	-H	-H	-H	-H
35	Eq IV	BM5	-H	-H	-H	-H	BM5	-H	-H	-H	-H
36	Eq IV	BM6	-H	-H	-H	-H	BM6	-H	-H	-H	-H

40

【 0 0 6 0 】

上述した化学式 (Eq IV) で示される縮合多環炭化水素誘導体において、置換基 R₅₁ ~ 置換基 R₆₀ の中、置換基 R₅₁ がジフェニルアミノ基である場合の具体例として、化合物 37 ~ 化合物 42 を表 6 に示す。

50

【 0 0 6 1 】

【表 6】

No.	化合物	置換基 (R ₅₁ ~R ₆₀)									
		R ₅₁	R ₅₂	R ₅₃	R ₅₄	R ₅₅	R ₅₆	R ₅₇	R ₅₈	R ₅₉	R ₆₀
37	Eq IV	BM1	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
38	Eq IV	BM2	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
39	Eq IV	BM3	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
40	Eq IV	BM4	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
41	Eq IV	BM5	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
42	Eq IV	BM6	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H

10

【 0 0 6 2 】

(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。

20

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。

【 0 0 6 3 】

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

30

使用しても、ドープ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。

【 0 0 6 4 】

(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、ビス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

40

50

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。

【００６５】

（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。

【００６６】

（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。

【００６７】

（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、ナフタセン、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。

【００６８】

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。

【００６９】

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。

$Ar^{10} - R$ （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、ナフタセニル基、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。

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

10

20

30

40

50

折される。脂環炭化水素基としては、例えば、炭素数 5 以上炭素数 8 以下の脂環式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 2 0 0 6 / 0 7 0 7 1 2 号パンフレットにおける式 (1 1) 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 1 5 以下のアルキル基が好ましい。

【 0 0 7 0 】

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 % ~ 9 8 重量 %、さらに 0 . 3 重量 % ~ 9 7 重量 % 含まれていることが好ましい。

10

【 0 0 7 1 】

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いてもよい。例えば、上記の溶剤とは異なる他の溶剤を含有していてもよい。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。

【 0 0 7 2 】

20

(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。

図 1 は、本実施の形態が適用される有機電界発光素子 1 0 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 1 0 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。

30

また、本実施の形態が適用される有機電界発光素子 1 0 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 1 0 とは逆の順に、即ち、陰極側から各層を積層してもよい。

尚、本実施の形態が適用される有機電界発光素子 1 0 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。

【 0 0 7 3 】

40

(基板 1)

有機電界発光素子 1 0 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。

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

50

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。

【0074】

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

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。

【0075】

10

(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。

【0076】

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。

20

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

【0077】

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。

30

【0078】

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 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上、また、通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下である。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。

40

【0079】

(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

50

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。

【 0 0 8 0 】

(正孔輸送性化合物)

正孔輸送性化合物としては、 $4.5 \text{ eV} \sim 6.0 \text{ eV}$ 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、ポルフィリン誘導体、オリゴチオフエン誘導体、ポリチオフエ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。

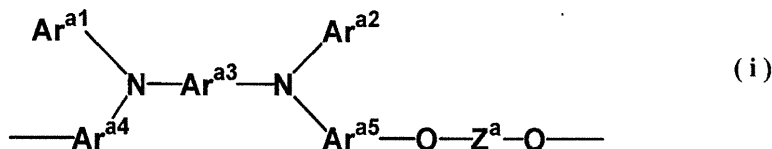
【 0 0 8 1 】

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。

【 0 0 8 2 】

【化 1 5】

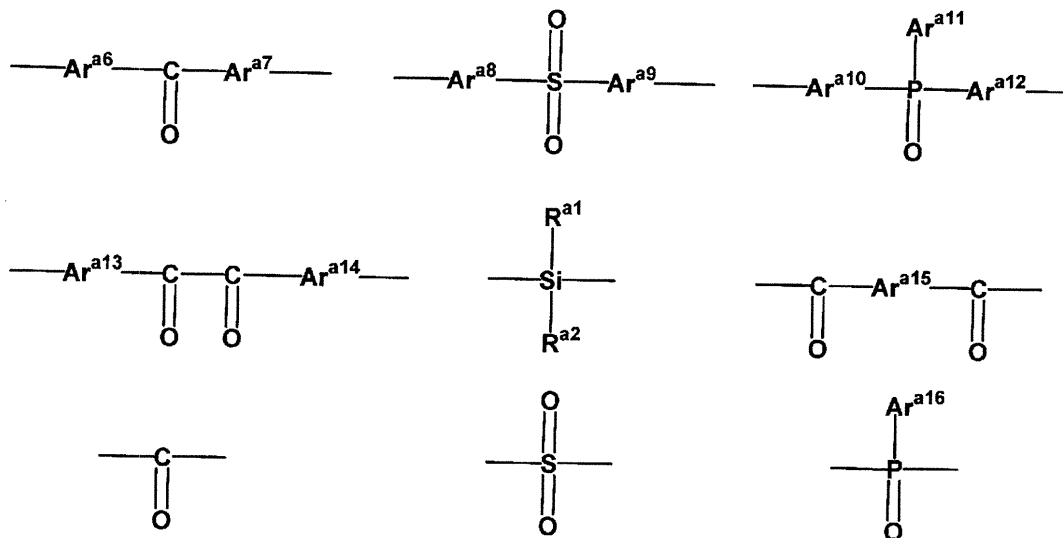


【 0 0 8 3 】

(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。)

【 0 0 8 4 】

【化 16】



10

【0085】

(上記各連結基中、 $Ar^{a6} \sim Ar^{a16}$ 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。 R^{a1} 及び R^{a2} は、各々独立して、水素原子または任意の置換基を表わす。)

20

【0086】

$Ar^{a1} \sim Ar^{a16}$ 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。

Ar^{a1} 、 Ar^{a2} 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、 $Ar^{a3} \sim Ar^{a5}$ としては、耐熱性、酸化還元電位を含めた正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環由来の2価の基が好ましく、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基がさらに好ましい。

30

【0087】

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物が挙げられる。

正孔注入層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。

40

【0088】

(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)、ペルオキシ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物；テトラシアノエチレン等のシアノ化合物；トリス(

50

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。

【0089】

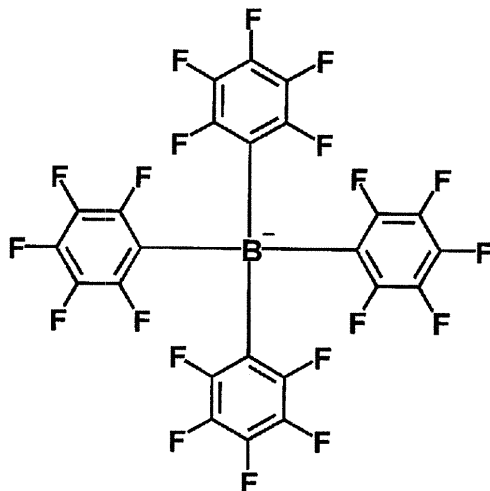
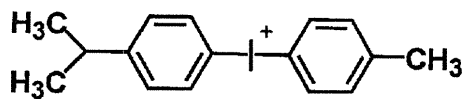
電子受容性化合物として好適な、有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物の具体例としては、例えば、国際公開第 2005/089024 号パンフレットに記載されたものが挙げられ、その好適例も同様である。例えば、下記構造式で表わされる化合物が挙げられる。尚、これらに限定されるものではない。

10

尚、電位受容性化合物は 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。

【0090】

【化 17】



20

【0091】

(カチオンラジカル化合物)

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。

40

【0092】

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。

【0093】

PEDOT/PSS (Adv. Mater., 2000 年, 12 巻, 481 頁) やエメ

50

ラルジン塩酸塩 (J . P h y s . C h e m . , 1 9 9 0 年 , 9 4 巻 , 7 7 1 6 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) することによっても生成する。

ここでの酸化重合は、モノマーを酸性溶液中で、ペルオキシ二硫酸塩等を用いて化学的に、または、電気化学的に酸化するものである。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。

【 0 0 9 4 】

(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、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、ダイコート、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット法等の湿式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。

【 0 0 9 5 】

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、 1 0 重量 % 以上、好ましくは 3 0 重量 % 以上、より好ましくは 5 0 % 重量以上、また、通常、 9 9 . 9 9 9 重量 % 以下、好ましくは 9 9 . 9 9 重量 % 以下、さらに好ましくは 9 9 . 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。

【 0 0 9 6 】

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 $1 0^{-4}$ P a 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。

【 0 0 9 7 】

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 n m 以上、好ましくは 1 0 n m 以上、また、通常 1 , 0 0 0 n m 以下、好ましくは 5 0 0 n m 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。

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。

【 0 0 9 8 】

(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。

【0099】

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。

10

また、多くの場合、正孔輸送層 4 に発光層 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。

【0100】

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. Lumin., 72 - 74 巻、985 頁、1997 年）；トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun., 2175 頁、1996 年）；2, 2' , 7, 7' - テトラキス - (ジフェニルアミノ) - 9, 9' - スピロピ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。

20

【0101】

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。

30

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、上記高分子としては、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。

【0102】

正孔輸送層 4 は、例えば、スプレー法、印刷法、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法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。

40

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、スピン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。

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。

【0103】

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ば

50

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、5 nm以上、好ましくは10 nm以上であり、また、通常300 nm以下、好ましくは100 nm以下である。この様に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、スピンコート法や真空蒸着法が多く用いられる。

【0104】

(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。

10

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。

【0105】

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。

20

【0106】

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。

【0107】

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、30 nm以上、好ましくは50 nm以上であり、さらに好ましくは100 nm以上、また、1,000 nm以下、好ましくは500 nm以下であり、さらに好ましくは300 nm以下である。

30

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、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。

【0108】

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4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、10 nm以上、好ましくは20 nm以上で、通常300 nm以下、好ましくは200 nm以下である。

40

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、30 nm以上、好ましくは50 nm以上、また、通常500 nm以下、好ましくは300 nm以下である。

【0109】

(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

50

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つてもよい。

【0110】

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。

10

【0111】

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); パ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。

20

【0112】

正孔阻止層 6 の膜厚は、通常、0.3 nm 以上、好ましくは 0.5 nm 以上、また、通常、100 nm 以下、好ましくは 50 nm 以下である。正孔阻止層 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。

30

【0113】

(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。

電子輸送層 7 は、電界を与えられた電極間において、陰極 6 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つてもよい。

【0114】

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。

40

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、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3 - または 5 - ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン (米国特許第 5, 645, 948 号)、キノキサリン化合物 (特開平 6 - 207169 号公報)、フェナントロリン誘導体 (特開平 5 - 331459 号公報)、2 - 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

50

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。

【0115】

電子輸送層7の膜厚は、通常、1nm以上、好ましくは5nm以上、また、通常300nm以下、好ましくは100nm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。

【0116】

(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。

【0117】

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。

【0118】

陰極バッファ層8の膜厚としては、通常、0.01nm以上、好ましくは0.1nm以上で、通常は10nm以下、より好ましくは5nm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上に陰極バッファ層8を形成する。

【0119】

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、各々のるつぼ及びディスペンサーを同時に加熱して蒸発させ、るつぼ及び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。

【0120】

(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

10

20

30

40

50

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。

【 0 1 2 1 】

陰極 9 の材料としては、前記陽極 2 に使用される材料を用いることが可能である。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。

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。

【 0 1 2 2 】

（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。

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。

【 0 1 2 3 】

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（CTL）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。

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。

【 0 1 2 4 】

（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】

【 0 1 2 5 】

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。

【 0 1 2 6 】

（縮合多環炭化水素誘導体のトルエンに対する溶解度の測定）

10

20

30

40

50

内容量 2 mL ~ 10 mL のガラス製サンプル瓶に、ジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素誘導体（通常、3 mg ~ 10 mg の範囲）とトルエンを投入し、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、25℃ 下、10 時間以上静置した後、溶解度を測定した。

【0127】

（縮合多環炭化水素誘導体のガラス転移温度（ T_g ）の測定）

ジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素誘導体のガラス転移温度（ T_g ）は、示差走査熱量計（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製：DSC6220）により測定した。

【0128】

（ジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素誘導体の合成）

以下に示すように、3 種類のジフェニルアミノ基を有する縮合多環炭化水素誘導体（DDD-3、DDD-4、DDD-5）を合成した。

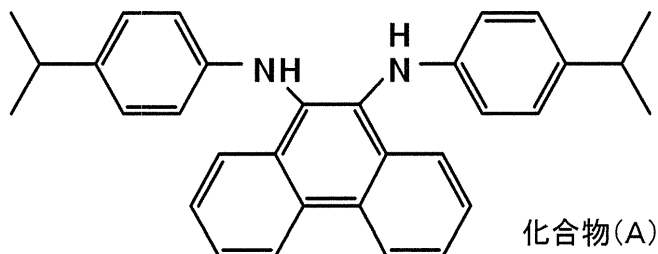
【0129】

〔化合物 DDD-3 の合成〕

9,10-フェナントレンキノン（5.20 g, 25 mmol）、イソプロピルフェニルアミン（10.99 g, 81.3 mmol）、ピリジン（1.25 g, 15.8 mmol）を 78 mL のトルエンに溶解し、5℃ で攪拌した。反応液に $TiCl_4$ （3.8 g）の 7.5 mL のトルエンに溶解した溶液を滴下し、滴下終了後、室温に徐々に昇温し、9 時間攪拌した。NaOH（6.4 g）を溶解した脱塩水 100 mL を入れ、分液し、有機層をエバポレートした後、得られた固体をメタノール 50 mL にて懸洗して、濾過することにより化合物（A）を得た。化合物（A）の化学式を以下に示す。化合物（A）はさらに精製をすることなく、次の反応に用いた。

【0130】

【化18】



化合物(A)

【0131】

次に、p-シクロヘキシルヨードベンゼン（5.30 g, 18.5 mmol）、前述した化合物（A）（1.87 g, 4.2 mmol）、Cu（0.80 g, 12.6 mmol）、炭酸カリウム（2.32 g, 16.8 mmol）を、テトラグライム 8 mL に懸濁させ、220℃ で 20 時間還流した。反応液をろ過し、無機物を除去後、脱塩水 20 mL を入れ、分液後、溶剤を留去した。続いて、ヘキサン/Acet = 20/1 でカラム精製し、ヘキサン/酢酸エチル = 50/1 で再結晶し、純度 99% の黄色固体（化合物 DDD-3）を 0.93 g 得た。化合物 DDD-3 の 1H -NMR の測定結果は以下の通りである。

（NMR の測定結果）

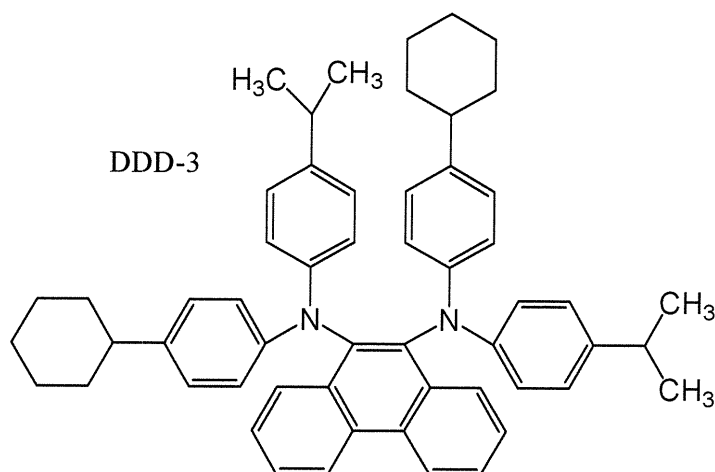
1.07 (dd, 12 H), 1.10 - 1.80 (m, 20 H), 2.25 (m, 2 H), 2.65 (m, 2 H), 6.6 - 6.8 (m, 16 H), 7.42 (t, 2 H), 7.61 (t, 2 H), 7.91 (d, 2 H), 8.74 (d, 2 H),

【0132】

化合物 DDD-3 のガラス転移温度 T_g は 103℃ であり、トルエンに対する溶解度は 3 重量% である。また、化合物 DDD-3 の化学式を以下に示す。

【 0 1 3 3 】

【 化 1 9 】



10

【 0 1 3 4 】

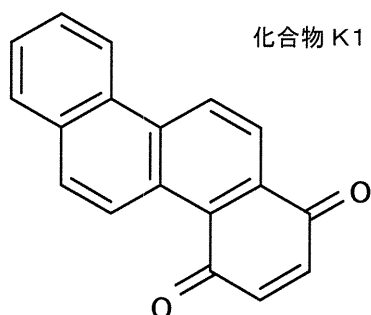
[化合物 D D D - 4 の合成]

前述した化合物 D D D - 3 の合成において、9 , 1 0 - フェナントレンキノン (5 . 2 0 g , 2 5 m m o l) の代わりに、以下に示す 1 , 4 - クリセンジケトン化合物 K 1 (6 . 4 5 g , 2 5 m m o l) を使用する外、その他の条件は同様にして合成操作を行い、純度 9 9 % の黄色固体 (化合物 D D D - 4) を 1 . 0 5 g 得た。

20

【 0 1 3 5 】

【 化 2 0 】



30

【 0 1 3 6 】

化合物 D D D - 4 の ^1H - N M R の測定結果は以下の通りである。

(N M R の測定結果)

1 . 0 7 (d d , 1 2 H) , 1 . 1 0 - 1 . 8 0 (m , 2 0 H) , 2 . 2 5 (m , 2 H) , 2 . 6 5 (m , 2 H)
 6 . 9 7 5 - 7 . 1 0 (m , 1 8 H) , 7 . 5 5 - 7 . 7 5 (m , 2 H) , 7 7 . 8 2 (d , 2 H) , 7 . 9 0 (d , 2 H) , 8 . 0 5 (d , 2 H) , 8 . 2 9 (d , 2 H) , 8 . 3 9 (d , 2 H) , 8 . 6 4 (d , 2 H)

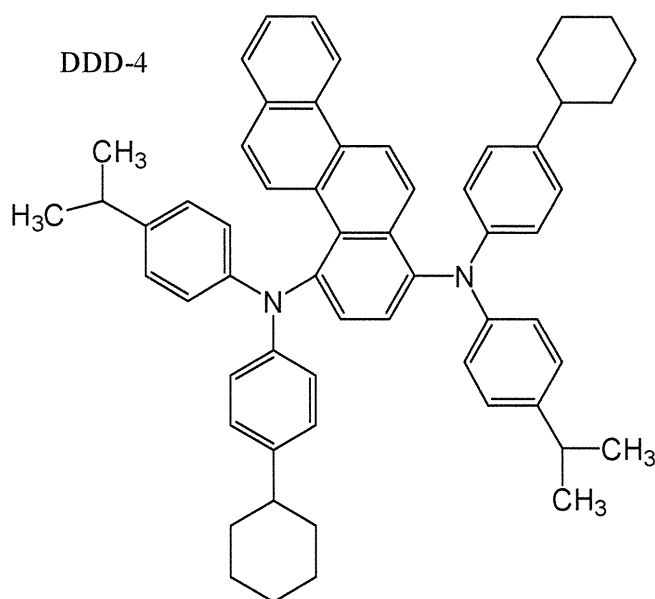
40

【 0 1 3 7 】

化合物 D D D - 4 のガラス転移温度 T_g は 9 4 であり、トルエンに対する溶解度は 5 重量 % である。また、化合物 D D D - 4 の化学式を以下に示す。

【 0 1 3 8 】

【化 2 1】



10

【 0 1 3 9 】

[化合物 DDD 5 の合成]

5, 8-ジブロモベンゾフェナントレン (化合物 BR 4) (3.86 g、10 mmol) と、トルエン 100 ml と、化合物 AM 4 (5.23 g、22 mmol) と、トリスターシャリーブチルフォスフィン (0.2 g) 及びターシャリーブチルナトリウム (2.1 g) とを含有する溶液を、窒素バブリングしながら、30 分間撹拌した後、窒素トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパジウム (0) (0.18 g) 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 100 ml 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 DDD-5) を 3.5 g 得た。

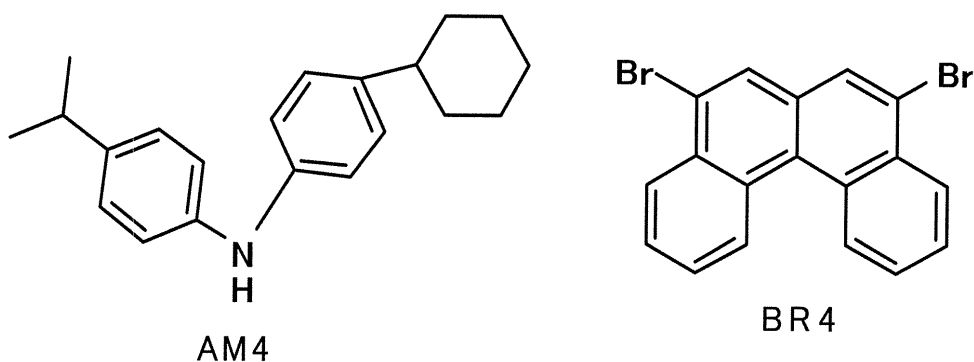
20

尚、化合物 BR 4 と化合物 AM 4 の化学式を以下に示す。

【 0 1 4 0 】

30

【化 2 2】



40

【 0 1 4 1 】

化合物 DDD-5 の ^1H -NMR の測定結果は以下の通りである。

(NMR の測定結果)

1.07 (dd, 12 H), 1.10 - 1.80 (m, 20 H), 2.25 (m, 2 H), 2.65 (m, 2 H), 6.95 - 7.10 (m, 16 H), 7.392 (s, 2 H), 7.46 (t, 2 H), 7.62 (t, 2 H), 8.17 (d, 2 H), 9.04 (d, 2 H)

【 0 1 4 2 】

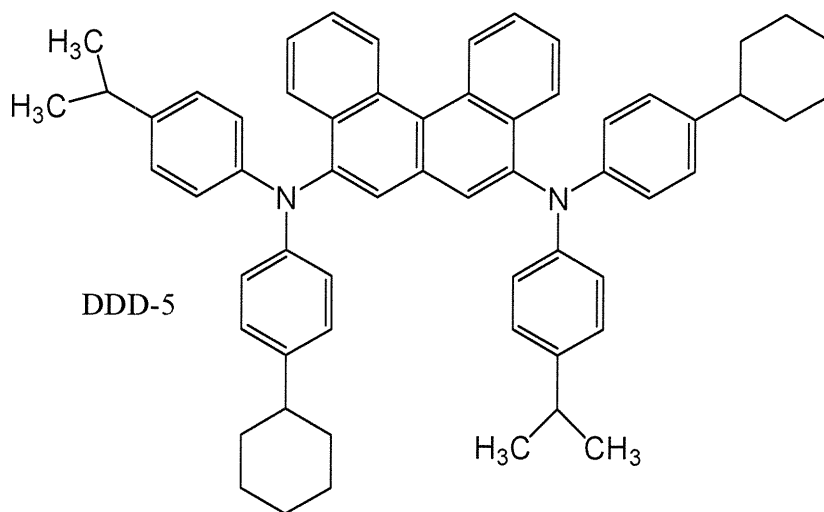
化合物 DDD-5 のガラス転移温度 T_g は 129 であり、トルエンに対する溶解度は

50

5 重量%である。また、化合物 D D D - 5 の化学式を以下に示す。

【 0 1 4 3 】

【 化 2 3 】



10

【 0 1 4 4 】

(化合物 C C C - 2 、 化合物 C C C - 3 、 化合物 C C C - 4)

また、比較実験を行うために、以下に示すように、クリセン環の 6 位及び 1 2 位の炭素原子に、置換基としてジフェニルアミノ基が結合した化合物 C C C - 2 、 化合物 C C C - 3 、 化合物 C C C - 4 を合成した。

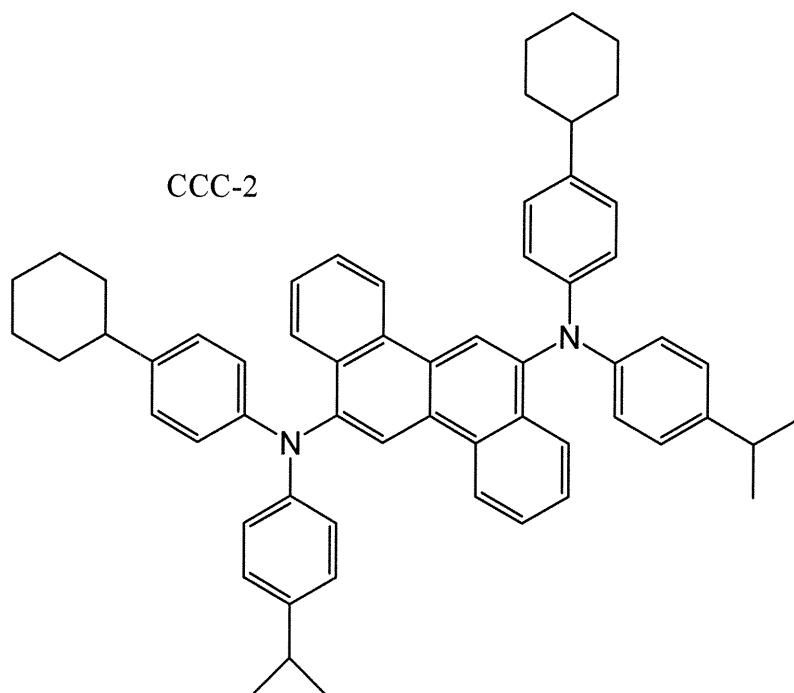
20

化合物 C C C - 2 、 化合物 C C C - 3 、 化合物 C C C - 4 の、トルエンに対する溶解度は、それぞれ、2 重量%、0 . 1 重量%未満、0 . 1 重量%未満である。

また、化合物 C C C - 4 のガラス転移温度 T_g は 1 0 1 であつた。化合物 C C C - 2 及び C C C - 3 は、明確なガラス転移温度 T_g が観測されなかった。

【 0 1 4 5 】

【 化 2 4 】

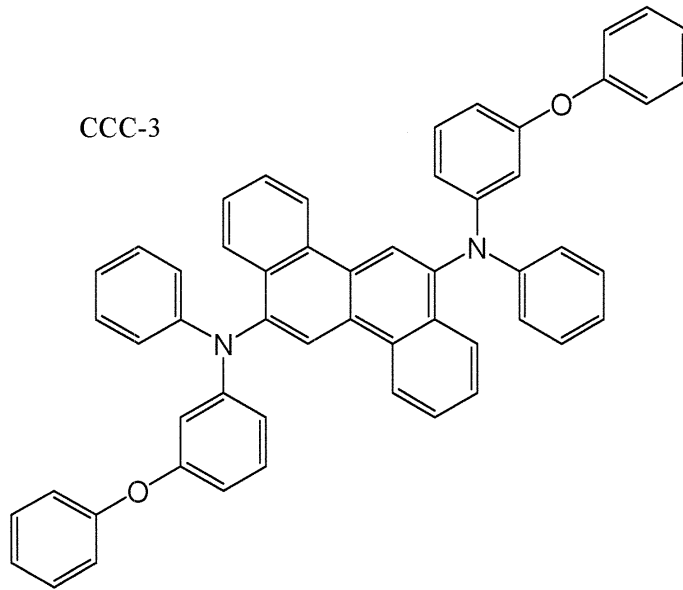


30

40

【 0 1 4 6 】

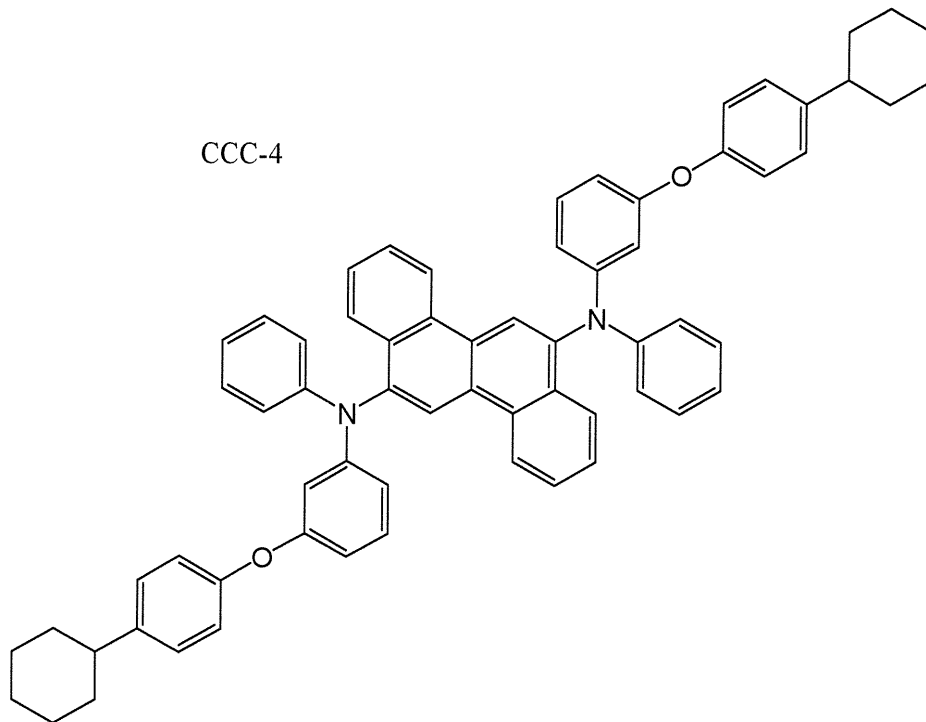
【化 2 5】



10

【 0 1 4 7】

【化 2 6】



20

30

【 0 1 4 8】

(参考例 1)

前述した化合物 D D D - 3 を用い、以下の操作に従い、大きさ 2 mm × 2 mm の発光面積部分を有する有機電界発光素子を調製した。

【 0 1 4 9】

(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 Ω)。この透明導電膜に、通常のリソグラフィ技術により、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。

40

50

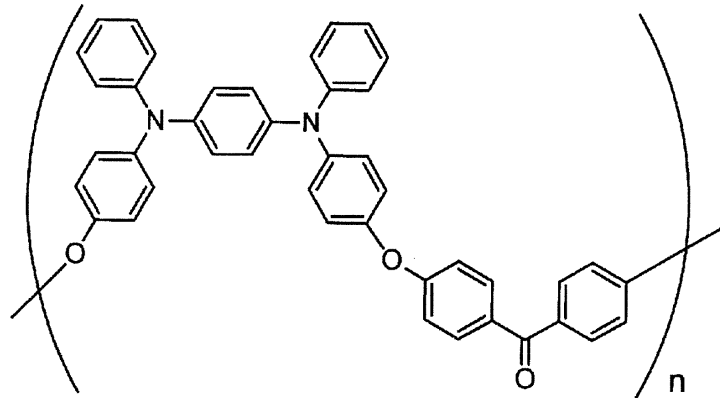
【 0 1 5 0 】

(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 (P B - 1 : 重量平均分子量 2 9 , 4 0 0 、 数平均分子量 1 2 , 6 0 0) を用い、光反応開始剤 (A - 1) と共に陽極の上にスピコートした。スピコートの条件を表 7 に示す。また、非共役系高分子化合物 (P B - 1) と光反応開始剤 (A - 1) の使用比率は、(P B - 1) : (A - 1) = 1 0 : 4 (重量比) とした。スピコートを行なった後、2 6 0 ° C で 1 8 0 分の乾燥を行ない、膜厚 3 0 n m の均一な正孔注入層の薄膜を形成した。

【 0 1 5 1 】

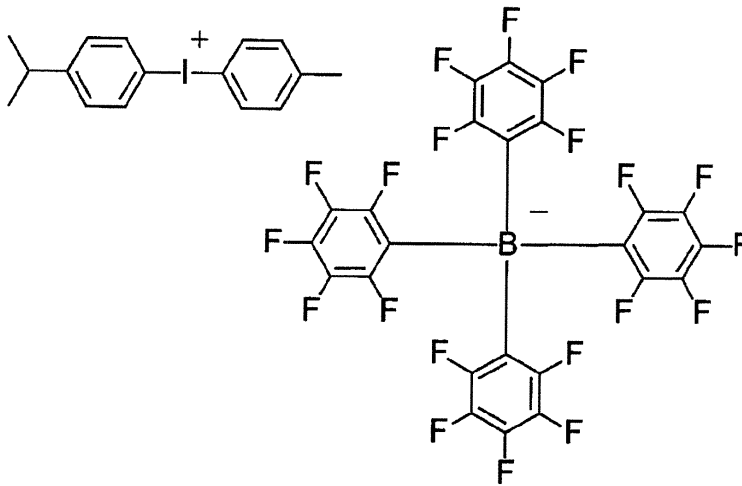
【 化 2 7 】



(P B - 1)

【 0 1 5 2 】

【 化 2 8 】



(A - 1)

【 0 1 5 3 】

10

20

30

40

【表 7】

スピコート条件	
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

10

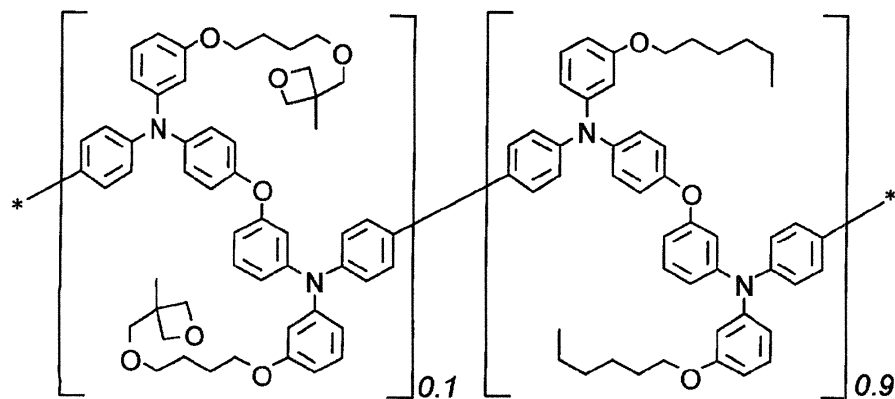
【0154】

(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(H T - 1)を用いて、スピコートにより、正孔輸送層を形成した。スピコートの条件を表8に示す。スピコートをを行った後、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29】



(H T - 1)

20

30

【0156】

【表 8】

スピコート条件	
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

40

【0157】

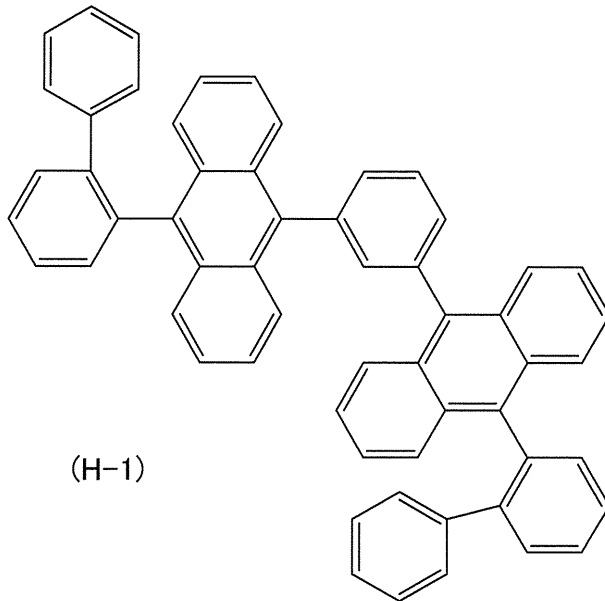
(発光層)

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、以下に示す化合物H - 1と、上記合成した化合物D D D - 3とを、下記条件でトルエンに溶解した組成物を用いて、スピコートにより発光層を形成した。スピコートの条件を表9に示す。また、化合物H - 1と化合物D D D - 3との使用比率は、(化合物H - 1):(D D D - 3) = 10:1(重量比)とした。スピコートをを行った後、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。

【0158】

50

【化 3 0】



10

【 0 1 5 9】

【表 9】

スピコート条件	
溶媒	トルエン
塗布液濃度	0.75重量%
H-1:DDD-3	10:1
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30 秒

20

【 0 1 6 0】

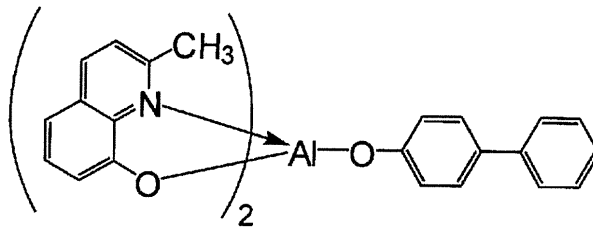
(正孔阻止層・電荷輸送層)

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の電子素子層を形成した。

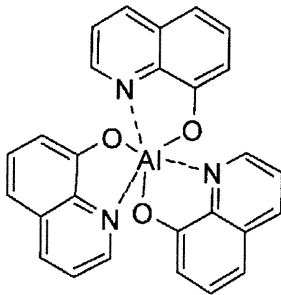
【 0 1 6 1】

30

【化 3 1】



(H B - 1)



(E T - 1)

10

【 0 1 6 2 】

(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 0.5 nm 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 80 nm 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 2 mm 幅のストライプ状に積層した。

20

【 0 1 6 3 】

以上の操作によって調製した大きさ 2 mm × 2 mm の発光面積部分を有する有機電界発光素子に、7 V の電圧を印加した際の、発光素子としての発光の有無と発光色を評価した。

その結果、青色発光が得られた。さらに、化合物 DDD-3 を含む塗布液 (化合物 DDD-3 濃度 0.5 % / 溶媒トルエン) を用い、ガラス基板上に形成した化合物 DDD-3 の 50 nm の分子膜に紫外光 (366 nm) を照射すると、青色発光が得られた。

30

【 0 1 6 4 】

(実施例 2)

DDD-3 に代えて、前述した化合物 DDD-5 を用い、実施例 1 と同様な操作を行い、大きさ 2 mm × 2 mm の発光面積部分を有する有機電界発光素子を調製した。次に、実施例 1 と同様に、このように調製した有機電界発光素子に、7 V の電圧を印加した際の、発光素子としての発光の有無と発光色を評価した。

その結果、化合物 DDD-5 を用いて調製した有機電界発光素子から、青色発光が得られた。さらに、化合物 DDD-5 を含む塗布液 (化合物 DDD-5 濃度 0.5 % / 溶媒トルエン) を用い、ガラス基板上に形成した化合物 DDD-5 の 50 nm の分子膜に紫外光 (366 nm) を照射すると、青色発光が得られた。

40

【 0 1 6 5 】

(実施例 3)

前述した化合物 DDD-4 を含む塗布液 (化合物 DDD-4 濃度 0.5 % / 溶媒トルエン) を用い、ガラス基板上に形成した化合物 DDD-4 の 50 nm の分子膜に紫外光 (366 nm) を照射すると、青色発光が得られた。

これにより、化合物 DDD-4 を用いることにより、前述した化合物 DDD-3 と同様に、有機電界発光素子が得られると考えられる。

【 0 1 6 6 】

(比較例 1)

実施例 1 と同様な操作により、前述した化合物 CCC-2 を用い、大きさ 2 mm × 2 mm

50

mの発光面積部分を有する有機電界発光素子を調製した。その結果、この有機電界発光素子からは、青色発光が得られたが、化合物D D D - 4に比べて化合物C C C - 2の溶解性が低く、有機電界発光素子の作製が困難であった。

【 0 1 6 7 】

(比較例 2)

前述した化合物C C C - 3は、トルエンに対する溶解度が小さい(0 . 1 重量%未満)ため、湿式成膜法により有機電界発光素子を形成できなかった。

【 0 1 6 8 】

(比較例 3)

前述した化合物C C C - 4は、トルエンに対する溶解度が小さい(0 . 1 重量%未満)ため、湿式成膜法により有機電界発光素子を形成できなかった。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 6 9 】

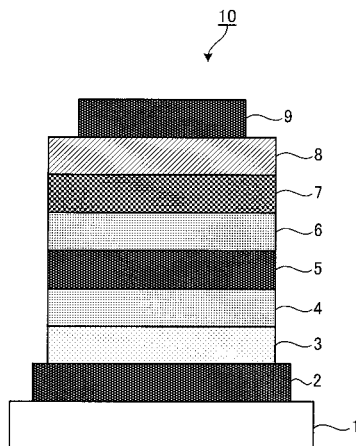
【図 1】本実施の形態が適用される有機電界発光素子の好適な構造例を示す断面模式図である。

【符号の説明】

【 0 1 7 0 】

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 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ー内

審査官 本田 博幸

(56)参考文献 特開平08-020770(JP,A)

特開2004-345960(JP,A)

国際公開第2004/018588(WO,A1)

国際公開第2004/083162(WO,A1)

特開2005-089382(JP,A)

特開2008-124156(JP,A)

特開2009-091536(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50

H01L 27/32

C09K 11/06

G09F 9/30

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)

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	JP5157399B2	公开(公告)日	2013-03-06
申请号	JP2007311255	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 清水渡 水上潤二		
发明人	浦野 年由 清水 渡 水上 潤二		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 G09F9/30 H01L27/32		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.620 G09F9/30.365.Z G09F9/30.365 H01L27/32		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC04 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD70 3K107/GG06 5C094/AA10 5C094/AA37 5C094/BA27 5C094/FB01 5C094/JA01		
代理人(译)	森达武		
审查员(译)	本田博之		
其他公开文献	JP2009132831A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为有机电致发光器件提供材料，能够获得对溶剂具有优异溶解性的高效，长寿命的有机电致发光器件。解决方案：用于有机电致发光器件的材料是具有二苯基氨基的芳族缩合多环烃衍生物（1）的化合物，所述二苯基氨基选自由chrysenyl，phenanthrenyl，pyrenyl和benzophenanthrenyl group组成的组，具有对甲苯的溶解度为1重量%或更高。Ž

