

(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2005-60459

(P2005-60459A)

(43) 公開日 平成17年3月10日(2005.3.10)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06	C09K 11/06 620	3K007
H05B 33/14	C09K 11/06 625	
	C09K 11/06 635	
	C09K 11/06 645	
	C09K 11/06 655	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 61 頁) 最終頁に続く		

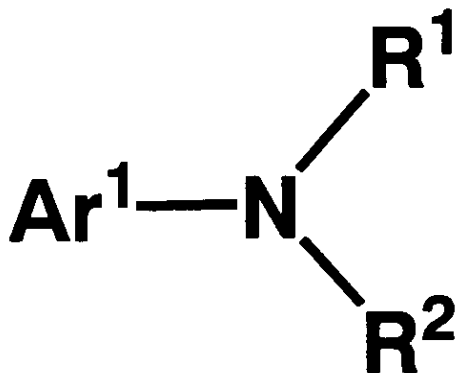
(21) 出願番号	特願2003-289700 (P2003-289700)	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成15年8月8日(2003.8.8)	(72) 発明者	鳥羽 泰正 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	須田 康政 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	天野 真臣 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	田中 洋明 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低い駆動電圧で高い色純度と輝度が得られる赤色発光を示す長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 表記の一般式で表されるアミン化合物と、特定の化学式で表されるピロメテン骨格を有する化合物、もしくは特定の化学式で表されるピロメテン骨格を有する金属錯体化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。



[式中、Ar¹ は、ペリレニル基、R¹ および R² は、1 価の有機残基である。]

【選択図】 なし

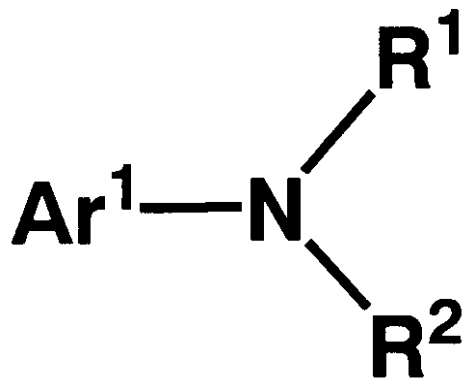
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式〔1〕で表される化合物と、下記一般式〔2〕もしくは一般式〔3〕で表される化合物とを含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔1〕

【化 1】



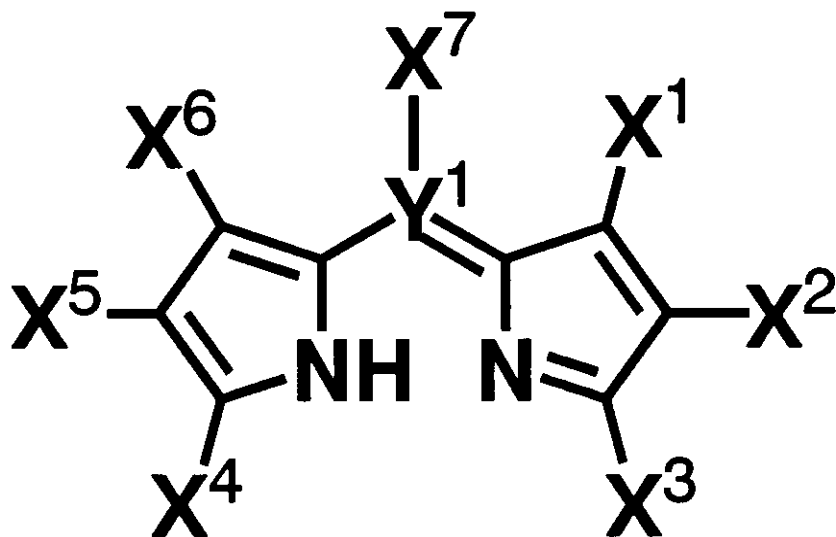
10

〔式中、 Ar^1 は、置換もしくは未置換のペリレニル基、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基である。 Ar^1 と R^1 、 Ar^1 と R^2 、 R^1 と R^2 は、互いに結合して環を形成していても良い。〕

20

一般式〔2〕

【化 2】



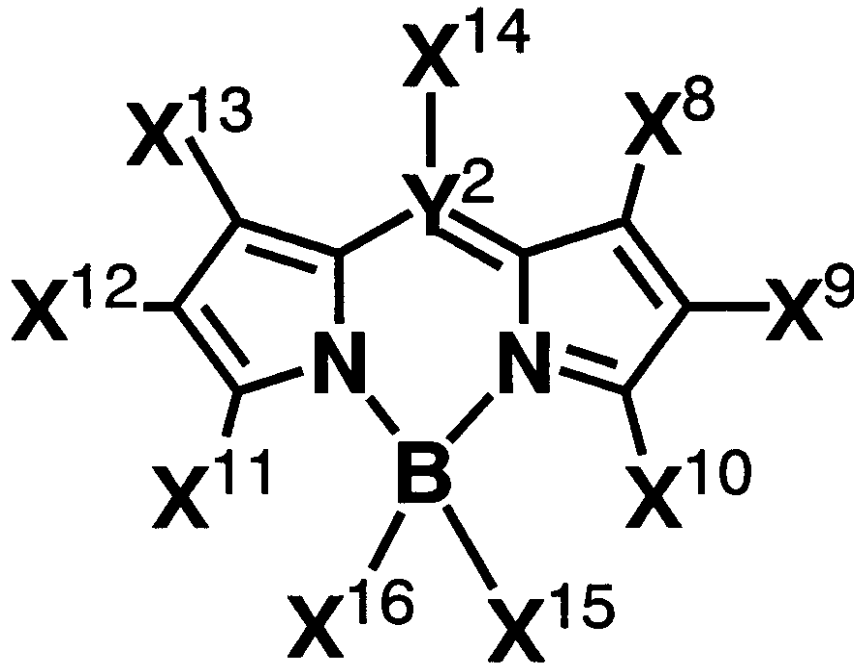
30

〔式中、 $X^1 \sim X^7$ は、水素原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基より選ばれる 1 価の有機残基である。 X^1 と X^2 、 X^2 と X^3 、 X^4 と X^5 、 X^5 と X^6 、 X^6 と X^7 、 X^7 と X^1 は、互いに結合して環を形成していても良い。 Y^1 は、炭素原子または窒素原子であるが、窒素原子の場合には上記 X^7 は存在しない。〕

40

一般式〔3〕

【化 3】



10

20

〔式中、 $X^8 \sim X^{14}$ は、水素原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基より選ばれる 1 価の有機残基である。 X^8 と X^9 、 X^9 と X^{10} 、 X^{11} と X^{12} 、 X^{12} と X^{13} 、 X^{13} と X^{14} 、 X^{14} と X^8 は、互いに結合して環を形成していても良い。 X^{15} および X^{16} は、ハロゲン原子、水素原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基より選ばれる 1 価の有機残基である。 X^{15} と X^{16} は、互いに結合して環を形成していても良い。 Y^2 は、炭素原子または窒素原子であるが、窒素原子の場合には上記 X^{14} は存在しない。〕

30

【請求項 2】

陽極と陰極とからなる一対の電極間に、発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が、請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

陽極と陰極とからなる一対の電極間に、発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が、請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。さらに詳しくは、低い駆動電圧で高い色純度と輝度を示す赤色発光を得るための長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とがこれら両極に挟まれた有機蛍光

50

体内で再結合する際に発光するという有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、固体発光型の表示素子としての用途が有望視され、近年活発に研究開発が行われている。

【0003】

この研究は、イーストマン・コダック社のC. W. Tang氏らによりAppl. Phys. Lett., 第51巻, 913頁, 1987年発行に報告された有機薄膜を積層したEL素子に端を発しており、この報告では、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用することで、6～10Vの直流電圧での輝度が数1000 (cd/m²)、最大発光効率が1.5 (lm/W)の緑色発光を得ている。現在、様々な研究機関で開発が進められている有機EL素子は、基本的にこのイーストマン・コダック社の構成を踏襲しているといえる。

10

【0004】

有機EL素子の中でも、特に赤色発光を示す有機EL素子は、その有用性から様々な材料を用いた素子の研究が進められてきたが、ホスト材料の中に微量のドーパントを共蒸着などの方法によって混入させて発光層を形成し、ドーパントからの発光を得るという方法が有効な方法として検討されている。そのような例として、C. H. Chenら著, Macromol. Symp., 第125号, 34～36頁および49～58頁, 1997年発行に記載されている方法では、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウムをホスト材料に、DCM、DCJ、DCJT、DCJTBといった4H-ピラン誘導体をドーパントに用いて橙色から赤色の発光が得られる有機EL素子を報告している。

【0005】

20

また、ペリレン構造を有する有機EL素子については、例えば、特開平10-251633号公報、特開平11-144869号公報、特開2001-11031号公報、特開2001-176664号公報、特開2002-129043号公報、特開2003-201472号公報が知られている。

【0006】

さらに、ピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体をドーパントに用いた有機EL素子として、例えば、特開2000-208265号公報、特開2000-208266号公報、特開2000-208267号公報、特開2000-208268号公報、特開2000-208269号公報、特開2000-208270号公報、特開2000-208271号公報、特開2000-208272号公報、特開2000-208273号公報、特許第3129200号公報、特開2001-223081号公報、特開2001-223082号公報、特開2001-257077号公報、特開2001-297881号公報、特開2001-307884号公報、特開2002-134274号公報、特開2002-134275号公報、特開2003-12676号公報が知られている。

30

【0007】

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 第51巻, 913頁, 1987年

【非特許文献2】Macromol. Symp., 第125号, 34～36頁および49～58頁, 1997年

【特許文献1】特開平10-251633号公報

40

【特許文献2】特開平11-144869号公報

【特許文献3】特開2001-11031号公報

【特許文献4】特開2001-176664号公報

【特許文献5】特開2002-129043号公報

【特許文献6】特開2003-201472号公報

【特許文献7】特開2000-208265号公報

【特許文献8】特開2000-208266号公報

【特許文献9】特開2000-208267号公報

【特許文献10】特開2000-208268号公報

【特許文献11】特開2000-208269号公報

50

【特許文献 12】特開 2000-208270 号公報
 【特許文献 13】特開 2000-208271 号公報
 【特許文献 14】特開 2000-208272 号公報
 【特許文献 15】特開 2000-208273 号公報
 【特許文献 16】特許第 3129200 号公報
 【特許文献 17】特開 2001-223081 号公報
 【特許文献 18】特開 2001-223082 号公報
 【特許文献 19】特開 2001-257077 号公報
 【特許文献 20】特開 2001-297881 号公報
 【特許文献 21】特開 2001-307884 号公報
 【特許文献 22】特開 2002-134274 号公報
 【特許文献 23】特開 2002-134275 号公報
 【特許文献 24】特開 2003-12676 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来の技術に述べた赤色の高輝度発光を得るための有機 EL 素子は、色純度が悪いことや寿命が短いという欠点があった。4H-ピラン誘導体をドーパントに用いた有機 EL 素子は、発光色が不十分であり、駆動電圧が高く発光輝度が低いという問題があった。また、ペリレン構造を有する有機 EL 素子の場合、発光ピーク幅が広いため色純度の点で不十分であった。さらに、ピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体を用いた有機 EL 素子は、色純度の高い素子を作成することができるものの、駆動電圧が高く寿命が短いという欠点があった。そのため、より一層低い駆動電圧で高い色純度と輝度が得られる赤色発光を得ることができる長寿命の有機 EL 素子が求められていた。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

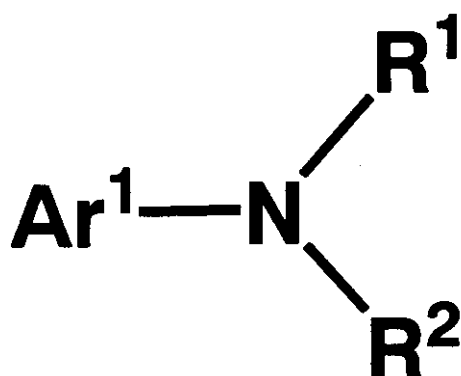
本発明者らは、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、下記一般式〔1〕で表される化合物と、下記一般式〔2〕もしくは一般式〔3〕で表される化合物とを含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

30

一般式〔1〕

【0010】

【化 1】



40

【0011】

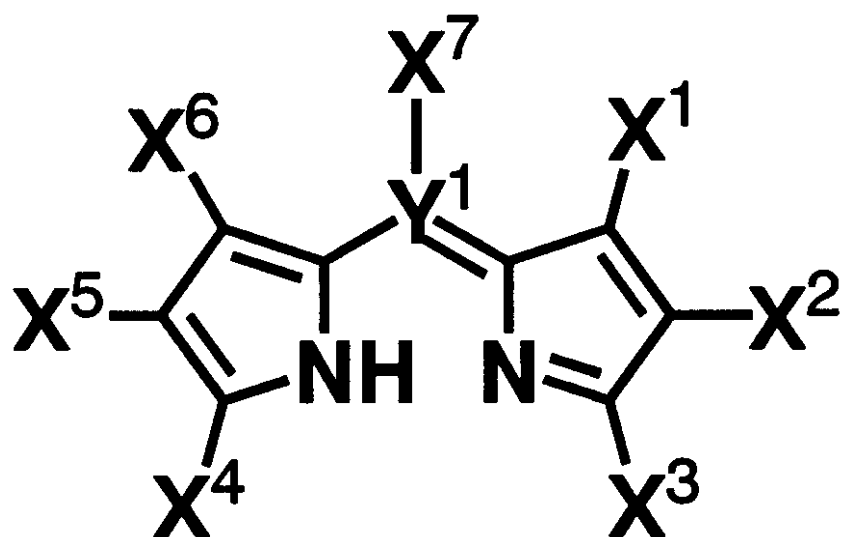
〔式中、Ar¹は、置換もしくは未置換のペリレニル基、R¹およびR²は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基である。Ar¹とR¹、Ar¹とR²、R¹とR²は、互いに結合して環を形成していても良い。〕

50

一般式 [2]

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



10

20

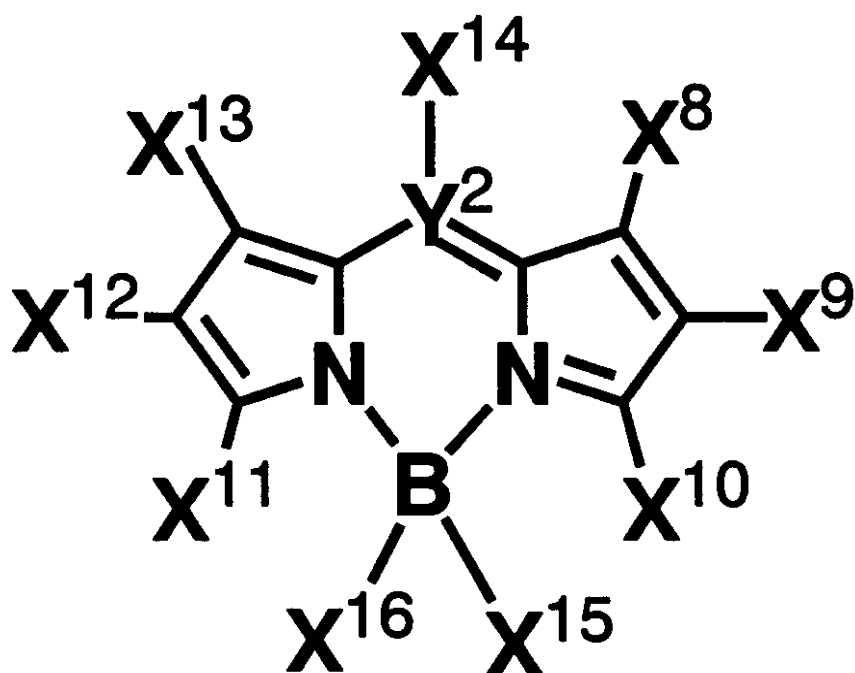
【 0 0 1 3 】

[式中、 $X^1 \sim X^7$ は、水素原子、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の 1 価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基より選ばれる 1 価の有機残基である。 X^1 と X^2 、 X^2 と X^3 、 X^4 と X^5 、 X^5 と X^6 、 X^6 と X^7 、 X^7 と X^1 は、互いに結合して環を形成していても良い。 Y^1 は、炭素原子または窒素原子であるが、窒素原子の場合には上記 X^7 は存在しない。]

一般式 [3]

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



40

50

【0015】

[式中、 $X^8 \sim X^{14}$ は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基である。 X^8 と X^9 、 X^9 と X^{10} 、 X^{11} と X^{12} 、 X^{12} と X^{13} 、 X^{13} と X^{14} 、 X^{14} と X^8 は、互いに結合して環を形成していても良い。 X^{15} および X^{16} は、ハロゲン原子、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基である。 X^{15} と X^{16} は、互いに結合して環を形成していても良い。 Y^2 は、炭素原子または窒素原子であるが、窒素原子の場合には上記 X^{14} は存在しない。]

10

【0016】

また、本発明は、陽極と陰極とからなる一对の電極間に、発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0017】

また、本発明は、陽極と陰極とからなる一对の電極間に、発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含む有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

20

【発明の効果】

【0018】

本発明の有機EL素子用材料に用いて作成した有機EL素子は、従来に比べて低い駆動電圧で発光し長寿命であるため、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として好適に使用することができ、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。本発明は、一般式〔1〕で表されるアミン化合物と、一般式〔2〕で表されるピロメテン骨格を有する化合物もしくは一般式〔2〕で表されるピロメテン骨格を有する金属錯体化合物とを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料であるが、まず、一般式〔1〕で表されるアミン化合物について説明する。

30

【0020】

まず、一般式〔1〕中の Ar^1 は、置換もしくは未置換のペリレニル基を表し、未置換のペリレニル基としては、1-ペリレニル基、2-ペリレニル基、3-ペリレニル基があげられる。これらペリレニル基は、さらに他の置換基によって置換されていても良い。

【0021】

本発明において、置換基としては、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等があげられる。

40

【0022】

ここで、1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～18の1価の脂肪族炭化水素基を指し、そのようなものとしては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基があげられる。

【0023】

したがって、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基

50

、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数1～18のアルキル基があげられる。

【0024】

また、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-オクテニル基、1-デセニル基、1-オクタデセニル基といった炭素数2～18のアルケニル基があげられる。

【0025】

また、アルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-オクチニル基、1-デシニル基、1-オクタデシニル基といった炭素数2～18のアルキニル基があげられる。

【0026】

また、シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基、2-ボルニル基、2-イソボルニル基、1-アダマンチル基といった炭素数3～18のシクロアルキル基があげられる。

【0027】

さらに、1価の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～30の1価の単環、縮合環、環集合芳香族炭化水素基があげられる。ここで、炭素数6～30の1価の単環芳香族炭化水素基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,4-キシリル基、p-クメニル基、メシチル基等の炭素数6～30の1価の単環芳香族炭化水素基があげられる。

【0028】

また、1価の縮合環芳香族炭化水素基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アンスリル基、2-アンスリル基、5-アンスリル基、1-フェナンスリル基、9-フェナンスリル基、1-アセナフチル基、2-アズレニル基、1-ピレニル基、2-トリフェニレニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、1-ペリレニル基、2-ペリレニル基、3-ペリレニル基、2-トリフェニレニル基、2-インデニル基、1-アセナフチレニル基、2-ナフタセニル基、2-ペンタセニル基等の炭素数10～30の1価の縮合環炭化水素基があげられる。

【0029】

また、1価の環集合芳香族炭化水素基としては、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、p-ビフェニリル基、テルフェニリル基、7-(2-ナフチル)-2-ナフチル基等の炭素数12～30の1価の環集合炭化水素基があげられる。

【0030】

また、1価の脂肪族複素環基としては、3-イソクロマニル基、7-クロマニル基、3-クマリニル基、ピペリジノ基、モルホリノ基、2-モルホリノ基等の炭素数3～18の1価の脂肪族複素環基があげられる。

【0031】

また、1価の芳香族複素環基としては、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリル、5-イソキノリル基等の炭素数3～30の1価の芳香族複素環基があげられる。

【0032】

また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0033】

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基、2-ボルニルオキシ基、2-イソボルニルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基等の炭素数1～18

10

20

30

40

50

のアルコキシル基があげられる。

【0034】

また、アリアルオキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基といった炭素数6～30のアリアルオキシ基があげられる。

【0035】

また、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基といった炭素数1～18のアルキルチオ基があげられる。

【0036】

また、アリアルチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基といった炭素数6～30のアリアルチオ基があげられる。

【0037】

また、アシル基としては、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、アニソイル基、シンナモイル基等の炭素数2～18のアシル基があげられる。

【0038】

また、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等の炭素数2～18のアルコキシカルボニル基があげられる。

【0039】

また、アリアルオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等の炭素数7～30のアリアルオキシカルボニル基があげられる。

【0040】

また、アルキルスルホニル基としては、メシル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等の炭素数1～18のアルキルスルホニル基があげられる。

【0041】

また、アリアルスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基等の炭素数6～30のアリアルスルホニル基があげられる。

【0042】

これら置換基は、さらに他の置換基によって置換されていても良く、また、これら置換基同士が結合し、環を形成していても良い。

【0043】

以上述べた一般式〔1〕中の Ar^1 としては、置換もしくは未置換の1-ペリレニル基、置換もしくは未置換の2-ペリレニル基、置換もしくは未置換の3-ペリレニル基があげられるが、このうち、置換もしくは未置換の3-ペリレニル基が好ましく、未置換の3-ペリレニル基が特に好ましい。また、置換3-ペリレニル基の中で好ましい置換基としては、前述のアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、1価の芳香族複素環基があげられ、特に好ましい置換基としては、1価の芳香族炭化水素基があげられる。

【0044】

また、上に述べた置換基における炭素数としては1～18が好ましく、1～12がさらに好ましい。この理由として、これら置換基の炭素数が多くなると、蒸着によって素子を作成しようとした場合の蒸着性が悪くなるといった懸念があるためである。

【0045】

次に、一般式〔1〕中の R^1 および R^2 について説明する。 R^1 および R^2 は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基である。ここでいう置換基とは、 Ar^1 の置換基で説明した置換基と同義である。また、未置換の1価の芳香族炭化水素基、未置換の1価の芳香族複素環基とは、それぞれ Ar^1 の置換基で説明した1価の芳香族炭化水素基、未置換の1価の芳香族複素環基と同義である。

10

20

30

40

50

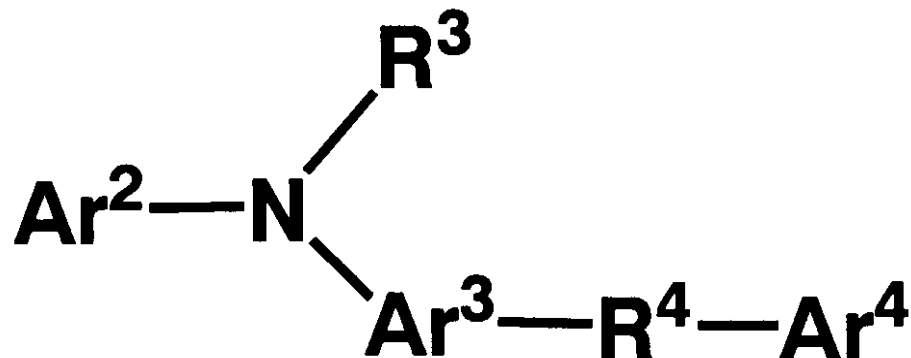
【0046】

上記一般式〔1〕で表されるアミン化合物の内、好ましいものとしては、下記一般式〔4〕で表されるアミン化合物があげられる。

一般式〔4〕

【0047】

【化4】



10

【0048】

〔式中、 Ar^2 は、置換もしくは未置換のペリレニル基、 R^3 および Ar^4 は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、 Ar^3 は、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基、 R^4 は、直接結合、O、S、 $=\text{C}(\text{R}^5)\text{R}^6$ 、 $=\text{Si}(\text{R}^7)\text{R}^8$ のいずれかである（ここに、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基のいずれかである）。 Ar^2 と R^3 、 R^3 と Ar^3 、 Ar^3 と Ar^2 は、互いに結合して環を形成していても良い。〕

20

【0049】

ここでいう置換基、置換もしくは未置換のペリレニル基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基とは、それぞれ、一般式〔1〕で説明した置換基、置換もしくは未置換のペリレニル基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基と同義である。

30

【0050】

上記一般式〔4〕における2価の芳香族炭化水素基とは、2価の単環もしくは縮合環、環集合芳香族炭化水素基を意味し、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、ビフェニレン基、p-テルフェニル-4,4'-ジイル基、m-テルフェニル-3,3'-ジイル基、m-テルフェニル-4,4'-ジイル基、〔1,2'-ビナフタレン〕-4,5'-ジイル等の炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基があげられる。また、一般式〔4〕における2価の芳香族複素環基とは、2価の単環もしくは縮合環、環集合芳香族複素環基を意味し、例えば、2,5-フリレン基、2,5-チエニレン基、2,5-ピリジレン基、2,5-ピラジレン基、2,6-キニリレン基、1,4-イソキノリレン基、2,3-キノキサリレン基等の炭素数4～30の2価の芳香族複素環基があげられる。

40

【0051】

以上述べた2価の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基の内、好ましいものとしては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等の炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基があげられる。

【0052】

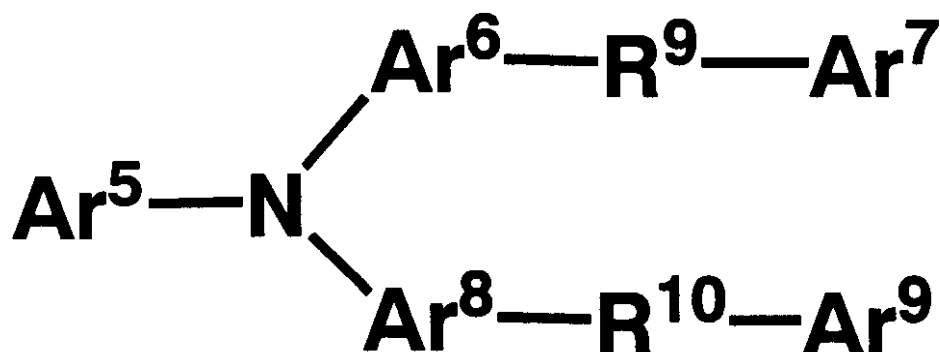
50

さらに、上記一般式〔4〕で表されるアミン化合物の内、さらに好ましいものとして、下記一般式〔5〕で表されるアミン化合物があげられる。

一般式〔5〕

【0053】

【化5】



10

【0054】

〔式中、 Ar^5 は、置換もしくは未置換のペリレニル基、 Ar^6 および Ar^8 は、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基、 Ar^7 および Ar^9 は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、 R^9 および R^{10} は、直接結合、O、S、 $=\text{C}(\text{R}^{11})\text{R}^{12}$ 、 $=\text{Si}(\text{R}^{13})\text{R}^{14}$ のいずれかである（ここに、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基のいずれかである）。〕

20

【0055】

ここでいう置換基、置換もしくは未置換のペリレニル基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基とは、それぞれ、一般式〔1〕および一般式〔4〕

30

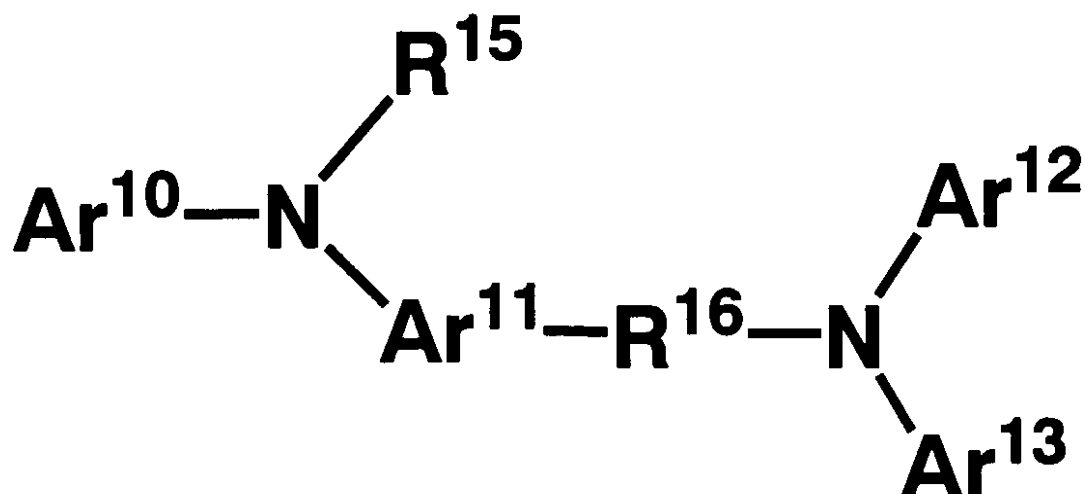
【0056】

また、一般式〔1〕で表されるアミン化合物の内、他の好ましいものとしては、下記一般式〔6〕で表されるアミン化合物があげられる。

一般式〔6〕

【0057】

【化 6】



10

【0058】

[式中、 Ar^{10} は、置換もしくは未置換のペリレニル基、 R^{15} 、 Ar^{12} および Ar^{13} は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、 Ar^{11} は、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基、 R^{16} は、直接結合、O、S、 $=\text{C}(\text{R}^{17})$ 、 R^{18} 、 $=\text{Si}(\text{R}^{19})\text{R}^{20}$ のいずれかである（ここに、 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{20}$ は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基のいずれかである）。 Ar^{10} と R^{15} 、 R^{15} と Ar^{11} 、 Ar^{11} と Ar^{10} は、互いに結合して環を形成していても良い。]

20

【0059】

ここでいう置換基、置換もしくは未置換のペリレニル基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基とは、それぞれ、一般式〔1〕および一般式〔4〕で説明した置換基、置換もしくは未置換のペリレニル基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基と同義である。

30

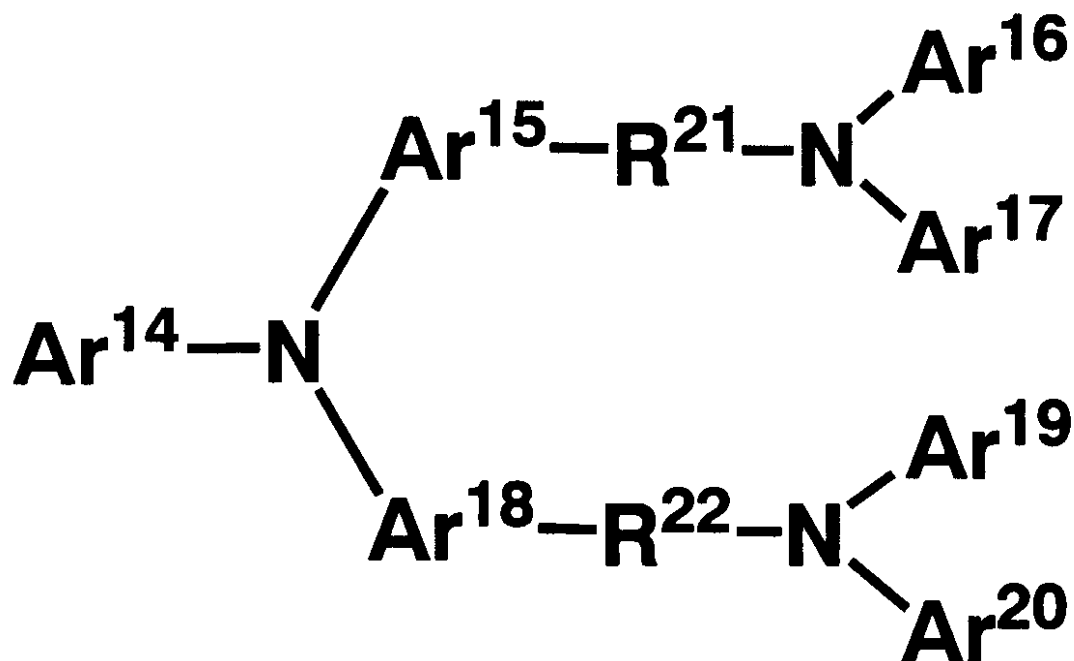
【0060】

さらに、上記一般式〔6〕で表されるアミン化合物の内、特に好ましいものとしては、下記一般式〔7〕で表されるアミン化合物があげられる。

一般式〔7〕

【0061】

【化 7】



10

20

【0062】

〔式中、 Ar^{14} は、置換もしくは未置換のペリレニル基、 Ar^{15} および Ar^{18} は、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基、 Ar^{16} 、 Ar^{17} 、 Ar^{18} および Ar^{19} は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、 R^{21} および R^{22} は、直接結合、O、S、 $=C(R^{23})R^{24}$ 、 $=Si(R^{25})R^{26}$ のいずれかである（ここに、 $R^{23} \sim R^{26}$ は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基のいずれかである）。 Ar^{16} と Ar^{17} 、 Ar^{19} と Ar^{20} は、互いに結合して環を形成していても良い。〕

30

【0063】

ここでいう置換基、置換もしくは未置換のペリレニル基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基とは、それぞれ、一般式〔1〕および一般式〔4〕で説明した置換基、置換もしくは未置換のペリレニル基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基と同義である。

【0064】

以上、本発明に用いる一般式〔1〕で表されるアミン化合物について説明したが、これらアミン化合物の分子量としては、2000以下が好ましく、1500以下がさらに好ましく、1000以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、蒸着によって素子を作成する場合の蒸着性が悪くなる懸念が考えられるためである。

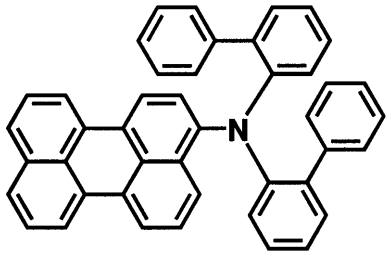
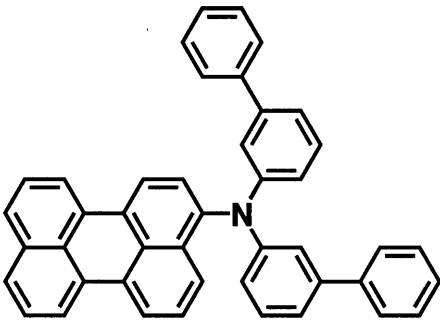
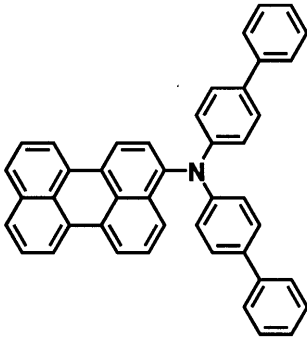
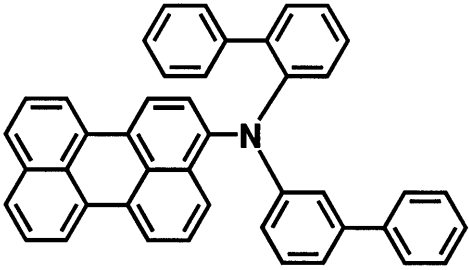
40

【0065】

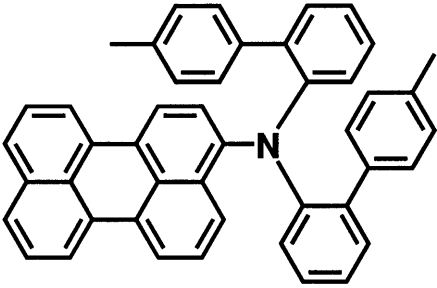
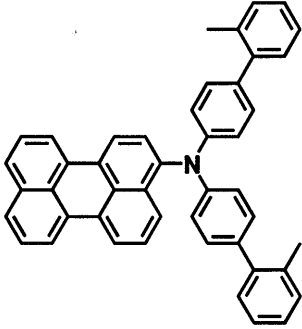
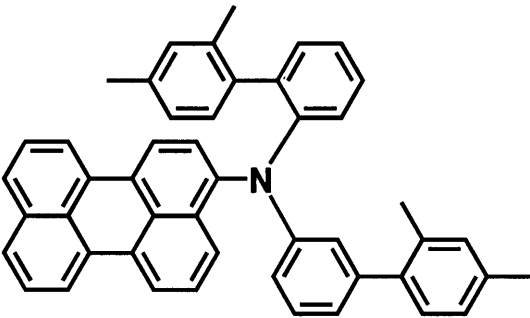
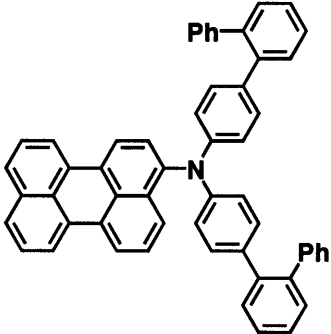
以下、表1に本発明の有機EL素子用材料として用いることができる一般式〔1〕で表されるアミン化合物の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない（ただし、表中、 $t-Bu$ は $tert$ -ブチル基を、 Ph はフェニル基を表す）。

【0066】

【表 1】

化合物	化 学 構 造
1	
2	
3	
4	

【 0 0 6 7 】

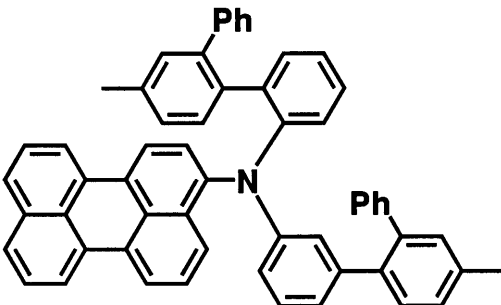
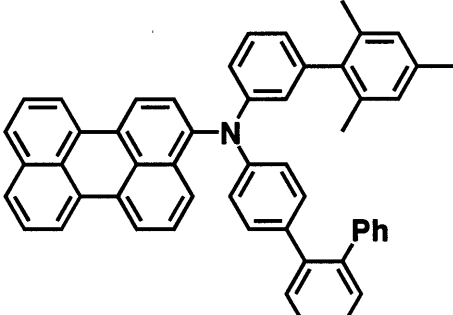
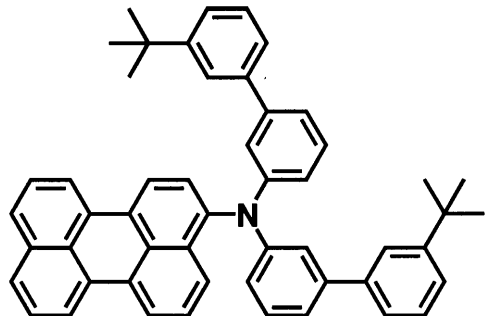
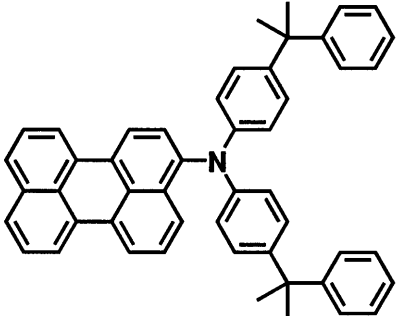
化合物	化 学 構 造
5	
6	
7	
8	

10

20

30

40

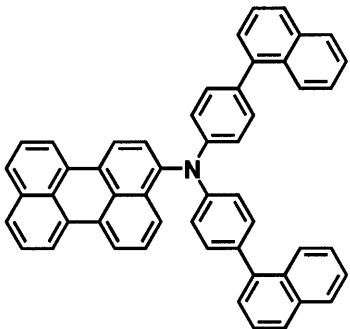
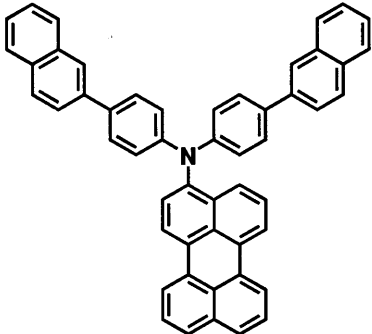
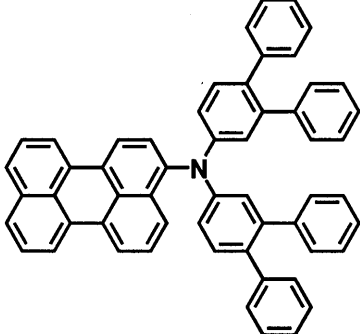
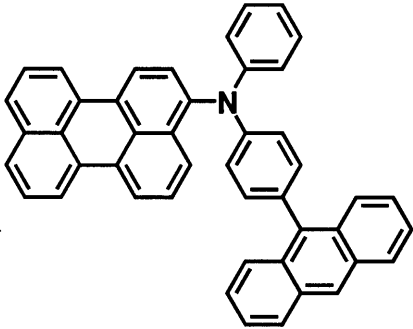
化合物	化 学 構 造
9	
10	
11	
12	

10

20

30

40

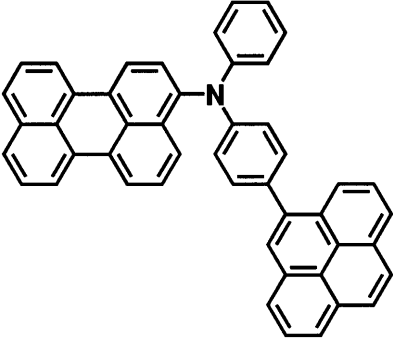
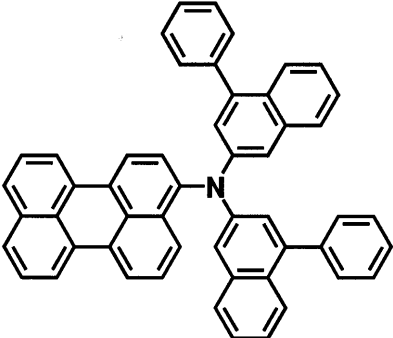
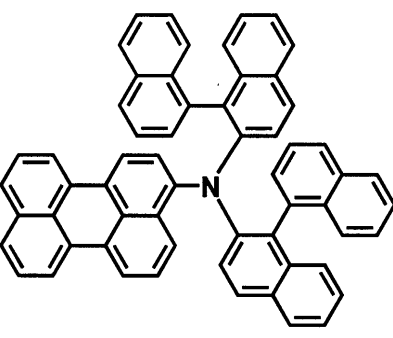
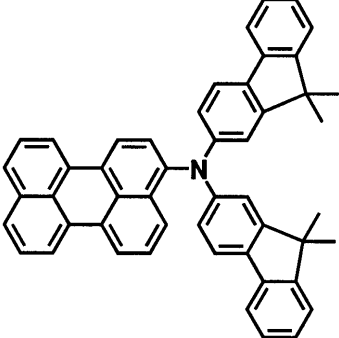
化合物	化 学 構 造
1 3	
1 4	
1 5	
1 6	

10

20

30

40

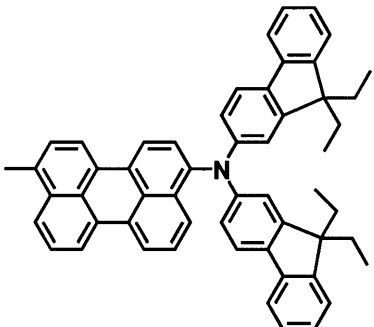
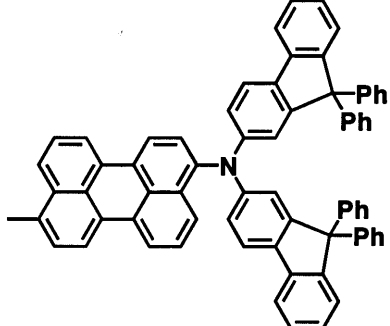
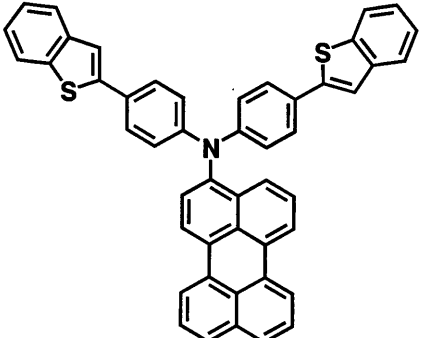
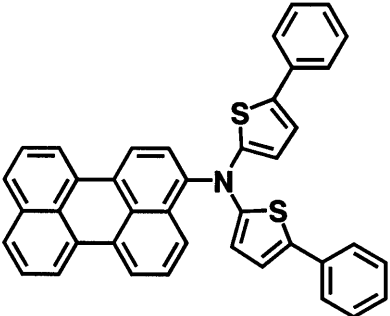
化合物	化 学 構 造
17	
18	
19	
20	

10

20

30

40

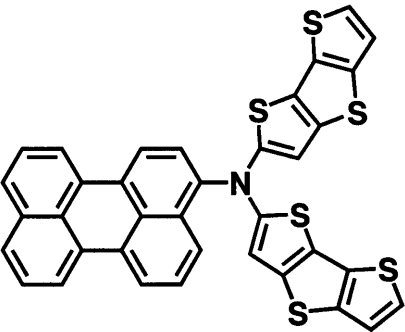
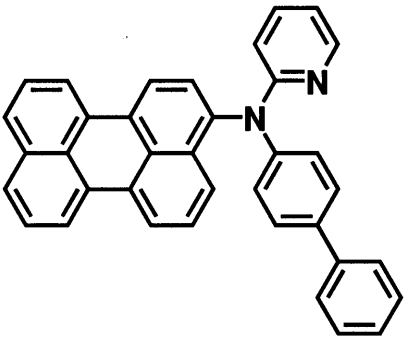
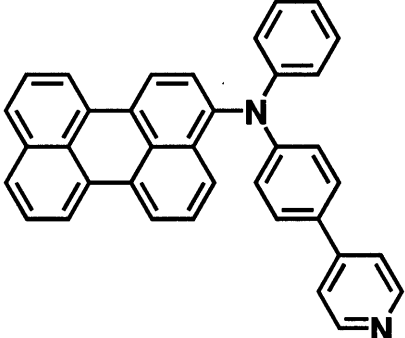
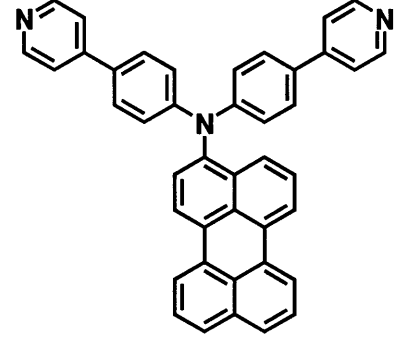
化合物	化 学 構 造
2 1	
2 2	
2 3	
2 4	

10

20

30

40

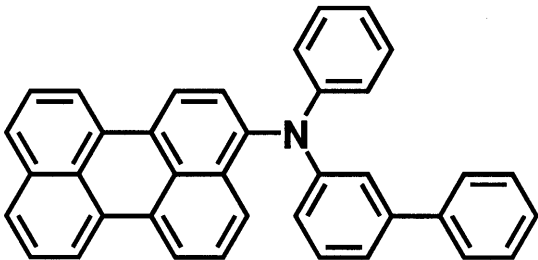
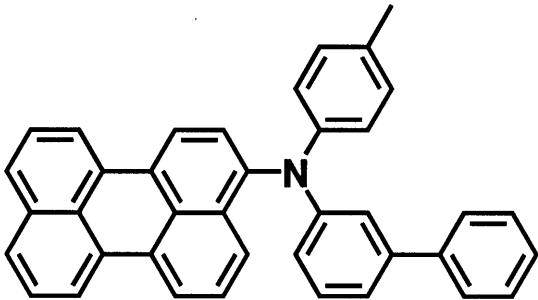
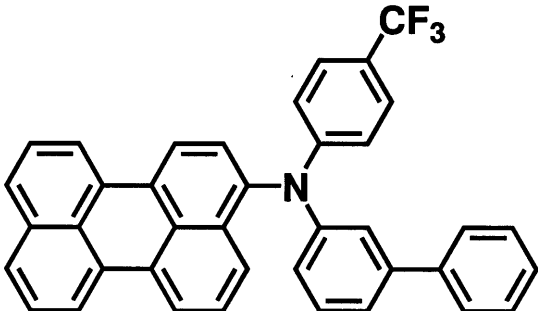
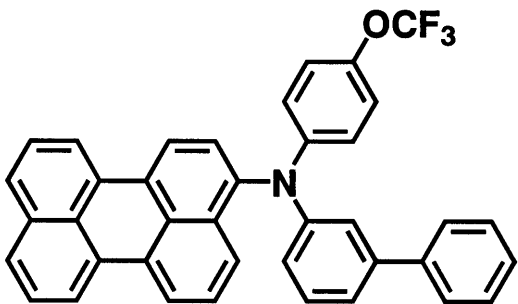
化合物	化 学 構 造
2 5	
2 6	
2 7	
2 8	

10

20

30

40

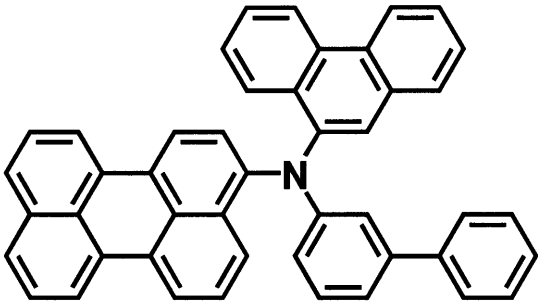
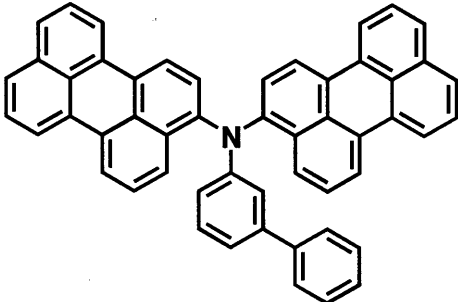
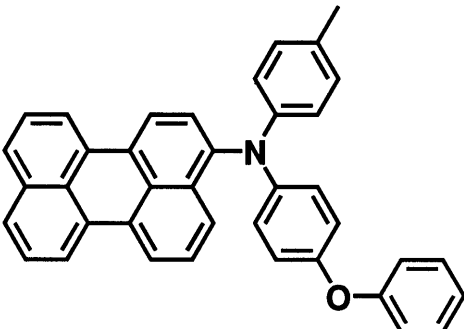
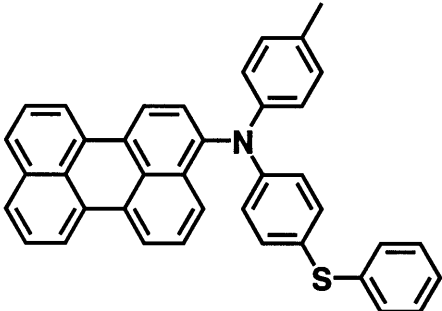
化合物	化 学 構 造
29	
30	
31	
32	

10

20

30

40

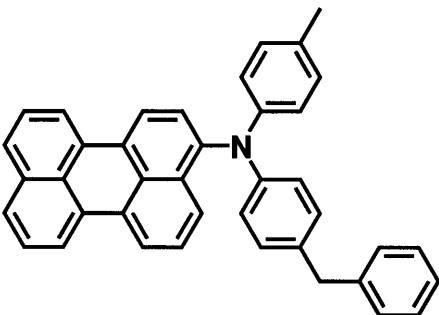
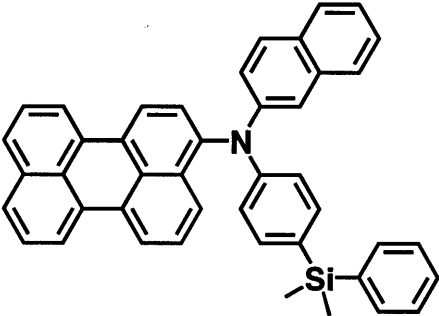
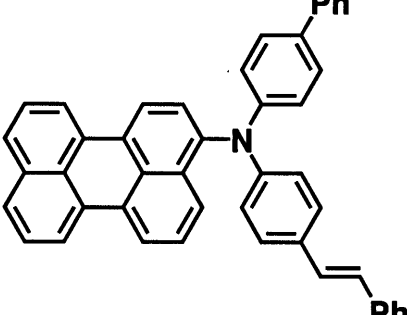
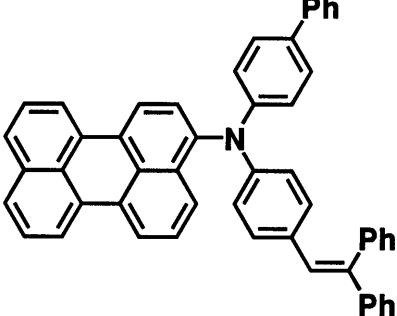
化合物	化 学 構 造
3 3	
3 4	
3 5	
3 6	

10

20

30

40

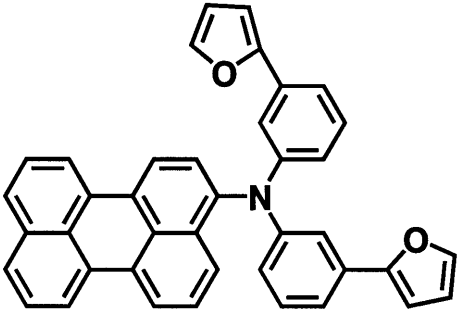
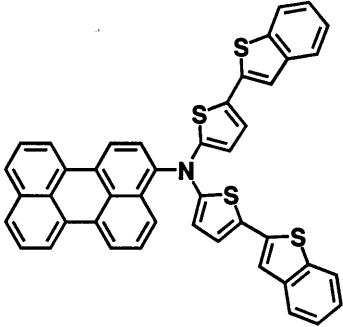
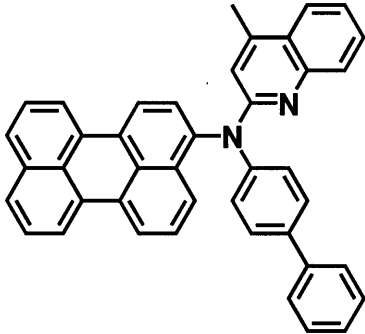
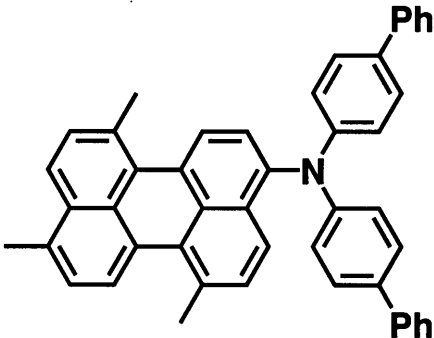
化合物	化 学 構 造
3 7	
3 8	
3 9	
4 0	

10

20

30

40

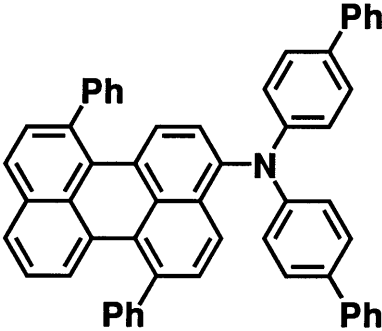
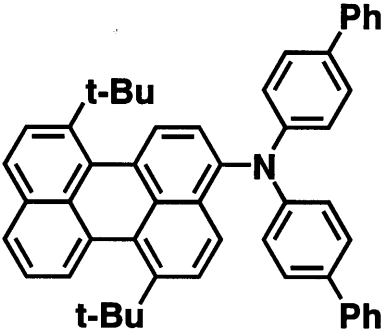
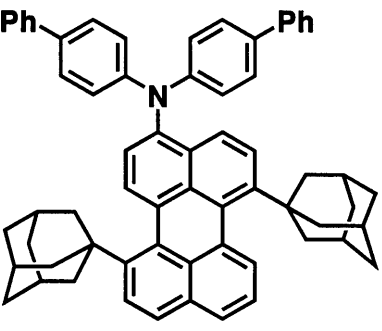
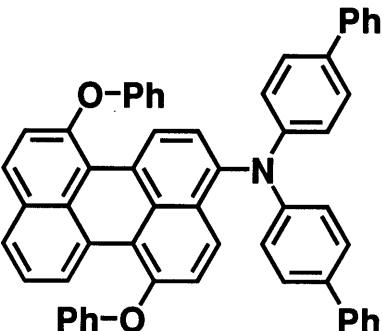
化合物	化 学 構 造
4 1	
4 2	
4 3	
4 4	

10

20

30

40

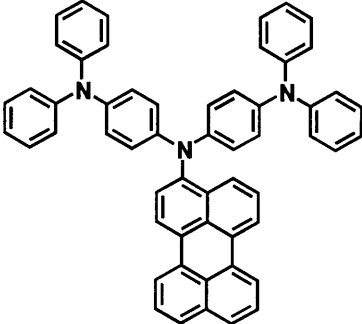
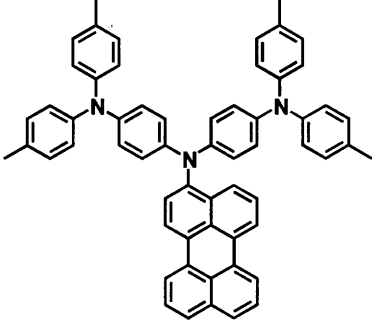
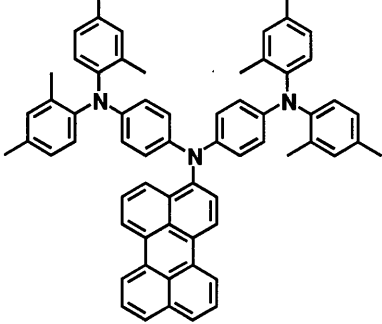
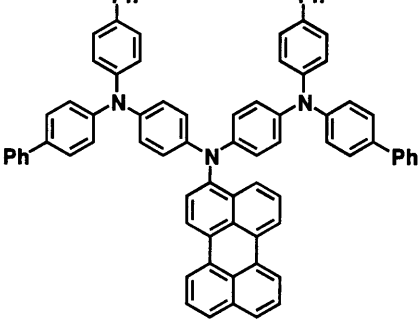
化合物	化 学 構 造
4 5	
4 6	
4 7	
4 8	

10

20

30

40

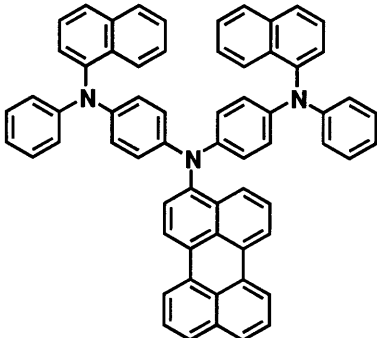
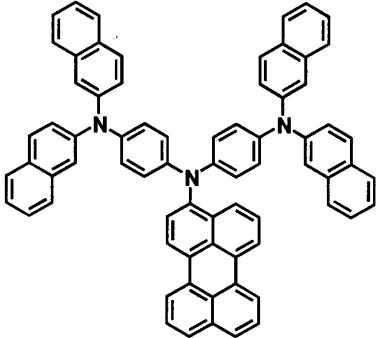
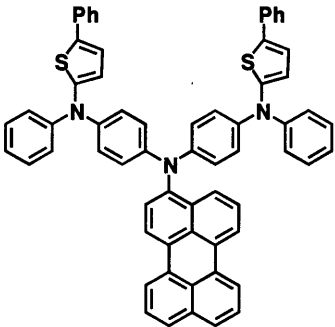
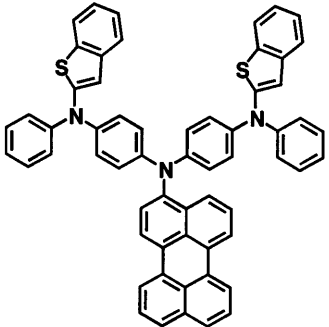
化合物	化 学 构 造
4 9	
5 0	
5 1	
5 2	

10

20

30

40

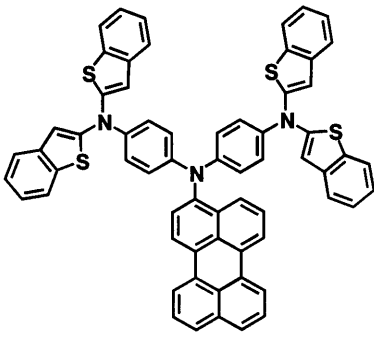
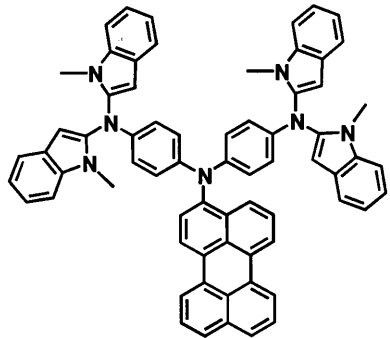
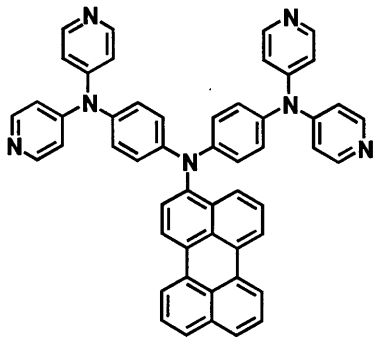
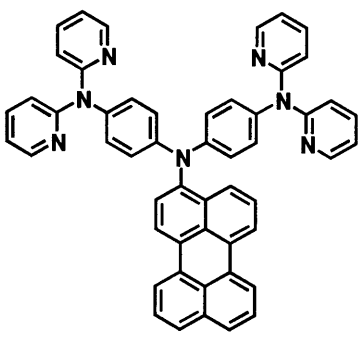
化合物	化 学 構 造
5 3	
5 4	
5 5	
5 6	

10

20

30

40

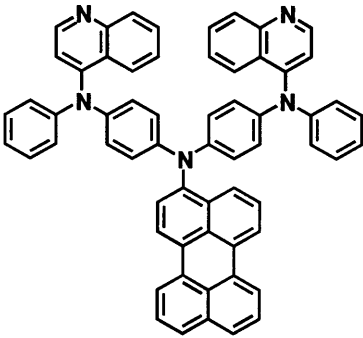
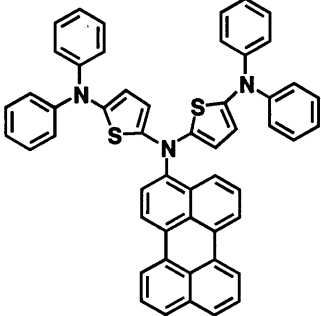
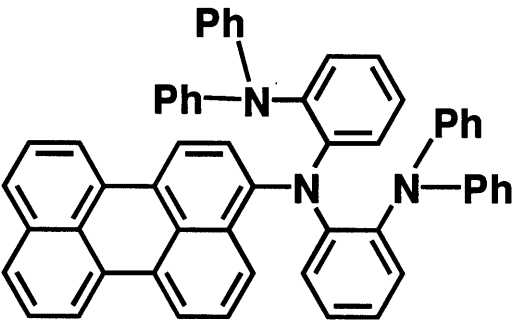
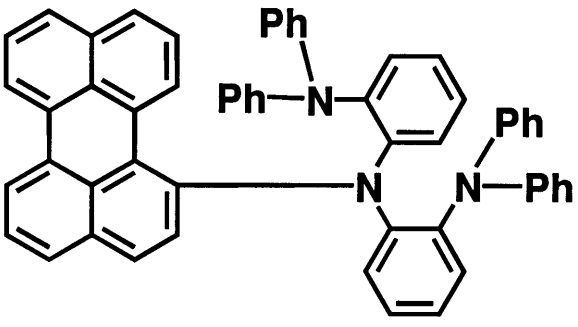
化合物	化 学 構 造
5 7	
5 8	
5 9	
6 0	

10

20

30

40

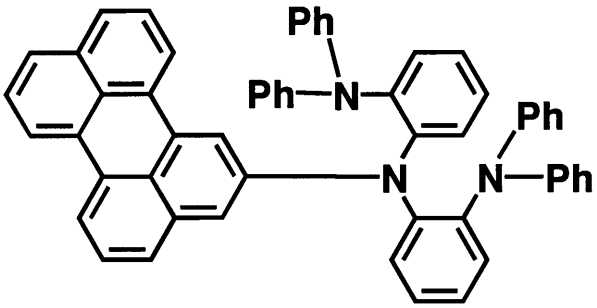
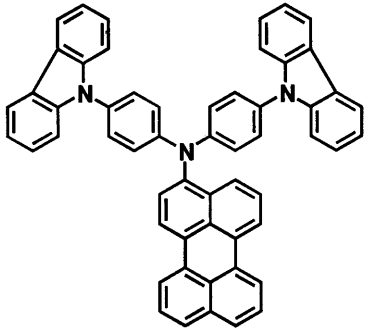
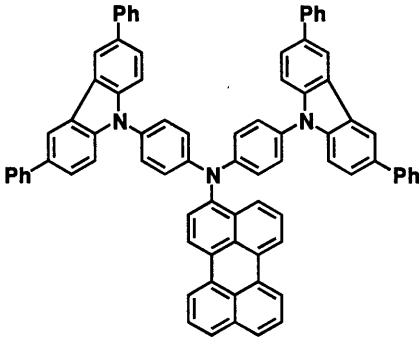
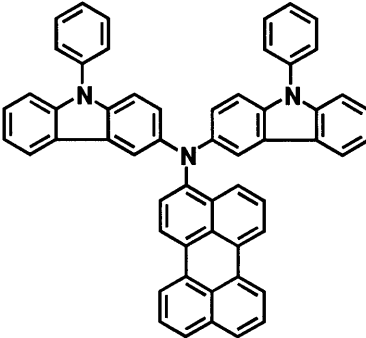
化合物	化 学 构 造
6 1	
6 2	
6 3	
6 4	

10

20

30

40

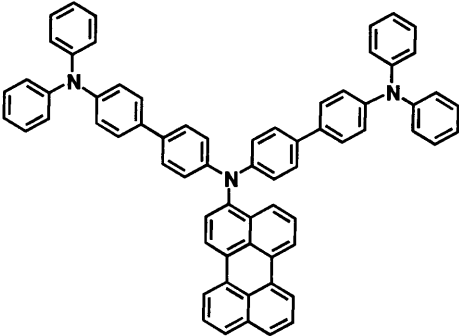
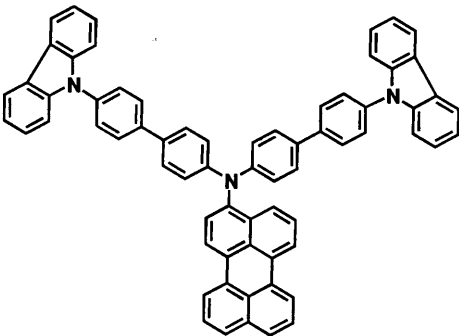
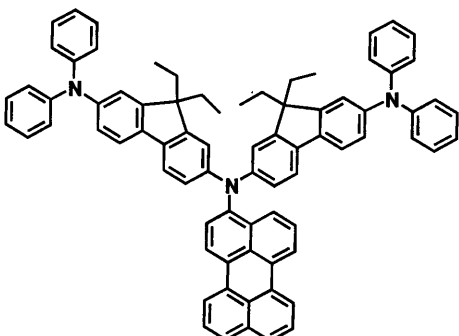
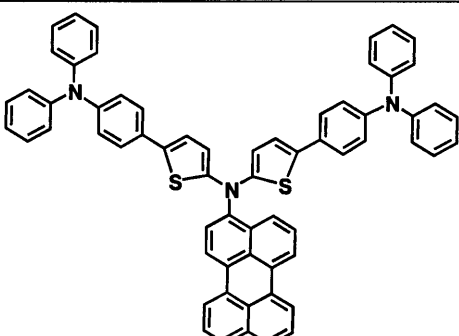
化合物	化 学 構 造
6 5	
6 6	
6 7	
6 8	

10

20

30

40

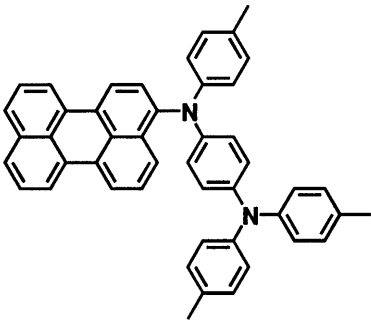
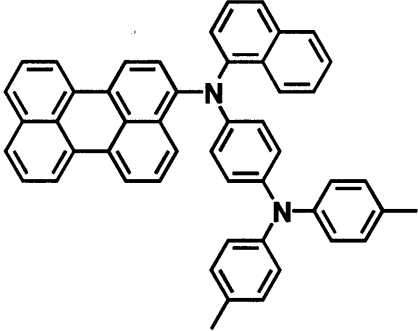
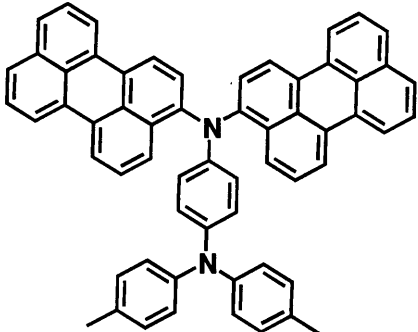
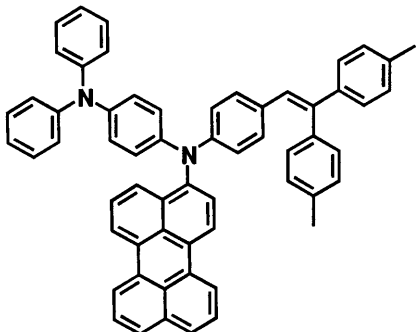
化合物	化 学 構 造
6 9	
7 0	
7 1	
7 2	

10

20

30

40

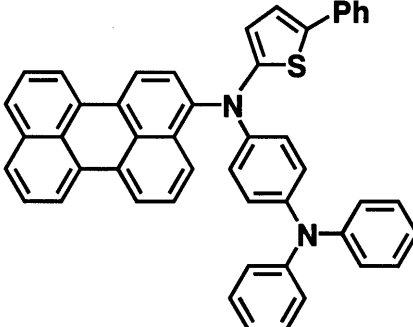
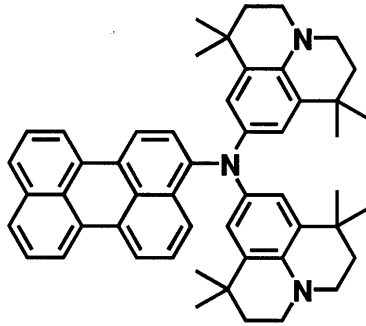
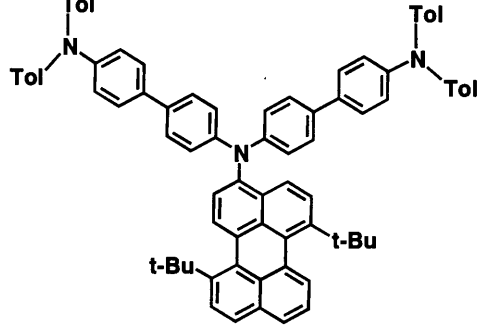
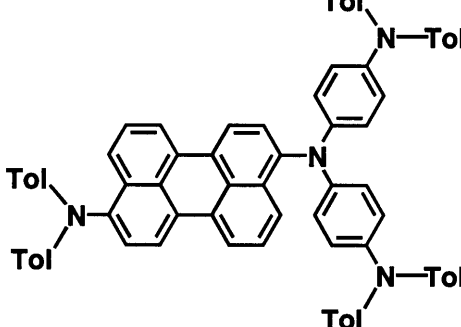
化合物	化 学 構 造
7 3	
7 4	
7 5	
7 6	

10

20

30

40

化合物	化 学 構 造
77	
78	
79	
80	

10

20

30

40

【0086】

つぎに、本発明で用いる一般式〔2〕で表されるピロメテン骨格を有する化合物もしくは一般式〔3〕で表される金属錯体化合物について説明する。一般式〔2〕中の $X^1 \sim X^7$ は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基である。ここでいう置換基とは、 Ar^1 の置換基で説明した置換基と同義である。また、未置換の1価の脂肪族炭化水素基、未置換の1価の芳香族炭化水素基、未置換の1価の脂肪族複素環基、および、未置換の1価の芳香族複素環基とは、それぞれ、 Ar^1 の置換基で説明した1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、および、1価の芳香族

50

複素環基と同義である。また一般式〔2〕において、 X^1 と X^2 、 X^2 と X^3 、 X^4 と X^5 、 X^5 と X^6 、 X^6 と X^7 、 X^7 は、互いに結合して環を形成していても構わない。

【0087】

一般式〔2〕中の $X^1 \sim X^7$ の中で好ましい有機残基としては、水素原子の他、有機残基の炭素数が1～18のものが好ましく、1～12がさらに好ましい。この理由として、これら置換基の炭素数が多くなると、蒸着によって素子を作成しようとした場合の蒸着性が悪くなるといった懸念が考えられるためである。

【0088】

さらに、ピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体の内、一般式〔3〕で表される金属錯体がより好ましい。一般式〔3〕中、 $X^8 \sim X^{14}$ は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基を表し、ここでいう置換基とは、 Ar^1 の置換基で説明した置換基と同義である。また、未置換の1価の脂肪族炭化水素基、未置換の1価の芳香族炭化水素基、未置換の1価の脂肪族複素環基、および、未置換の1価の芳香族複素環基とは、それぞれ、 Ar^1 の置換基で説明した1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、および、1価の芳香族複素環基と同義である。一般式〔3〕中、 X^8 と X^9 、 X^9 と X^{10} 、 X^{11} と X^{12} 、 X^{12} と X^{13} 、 X^{13} と X^{14} 、 X^{14} と X^8 は、互いに結合して環を形成していても構わない。

10

【0089】

さらに、一般式〔3〕中、 X^{15} および X^{16} は、ハロゲン原子、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、および、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基より選ばれる1価の有機残基であり、ここでいう置換基とは、 Ar^1 の置換基で説明した置換基と同義である。また、未置換の1価の脂肪族炭化水素基、未置換の1価の芳香族炭化水素基、未置換の1価の脂肪族複素環基、および、未置換の1価の芳香族複素環基とは、それぞれ、 Ar^1 の置換基で説明した1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、1価の脂肪族複素環基、および、1価の芳香族複素環基と同義である。これら、 X^{15} および X^{16} の中で、特に好ましいものとしてはフッ素原子があげられる。

20

【0090】

以上、本発明に用いることができる一般式〔2〕で表される化合物もしくは一般式〔3〕で表される金属錯体化合物について説明したが、これらピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体の分子量は、2000以下が好ましく、1500以下がさらに好ましく、1000以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、蒸着によって素子を作成しようとした場合の蒸着性が悪くなるといった懸念が考えられるためである。

30

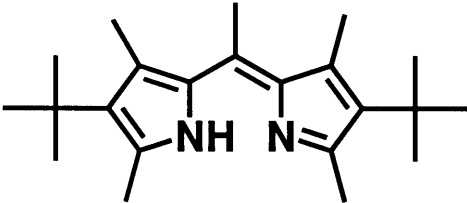
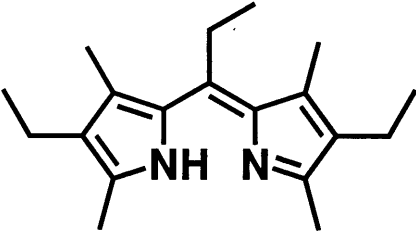
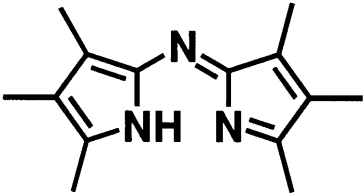
【0091】

以下、表2に本発明の有機EL素子に用いることができるピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない（ただし、表2中、Phはフェニル基を、Tolはp-トリル基を表す）。

【0092】

40

【表 2】

化合物	化 学 構 造
8 1	 <chem>c1ccc2[nH]c3ccccc3n2c1-c4c[nH]c5ccccc5n4</chem>
8 2	 <chem>CC(C)(C)C1=CC=C(C=C1C2=CC=CC=C2N2C3=CC=C(C=C3)C(C)=CC(C)=C2)C4=CC=CC=C4N4</chem>
8 3	 <chem>CC1=CC=C(C=C1C2=CC=CC=C2N2C3=CC=C(C=C3)C(C)=CC(C)=C2)CC4=CC=CC=C4N4</chem>
8 4	 <chem>CC1=CC=C(C=C1C2=CC=CC=C2N2C3=CC=C(C=C3)C(C)=CC(C)=C2)C4=CC=CC=C4N4</chem>

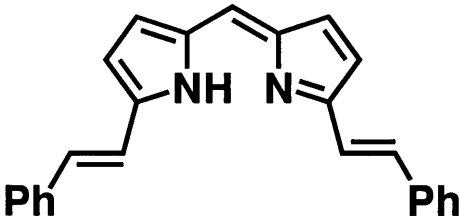
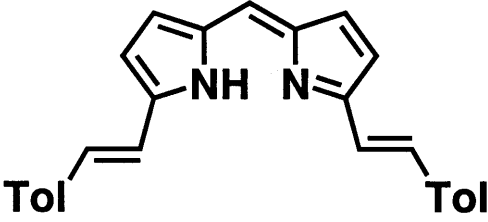
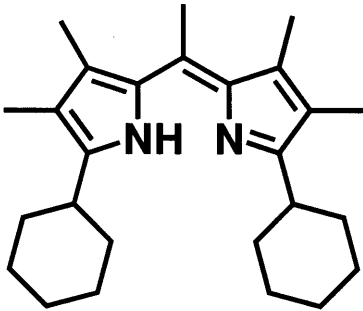
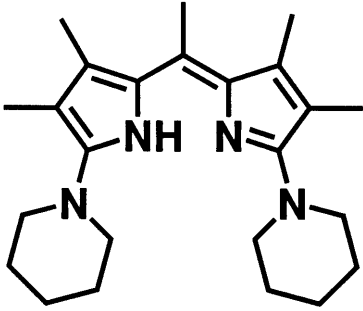
10

20

30

40

【 0 0 9 3 】

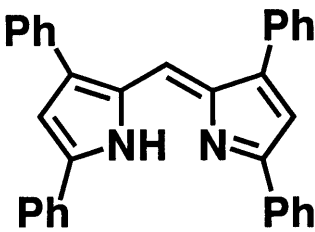
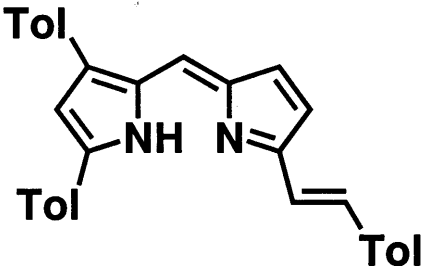
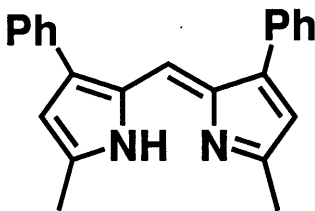
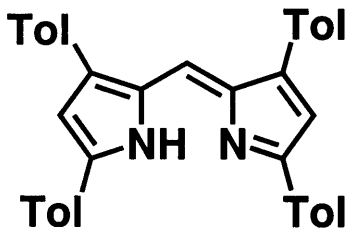
化合物	化 学 構 造
8 5	 <chem>C=C(c1ccc[nH]1)/C=C/c2ccc[n-]2/C=C/c3ccccc3</chem>
8 6	 <chem>C=C(c1ccc[nH]1)/C=C/c2ccc[n-]2/C=C/c3cc(C)cc3</chem>
8 7	 <chem>C=C(c1ccc[nH]1)/C=C/c2ccc[n-]2/C=C/c3CCCCC3</chem>
8 8	 <chem>C=C(c1ccc[nH]1)/C=C/c2ccc[n-]2/C=C/c3CCNCC3</chem>

10

20

30

40

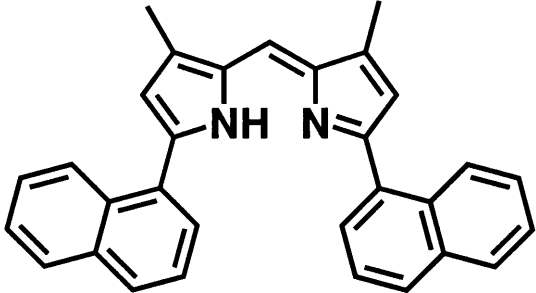
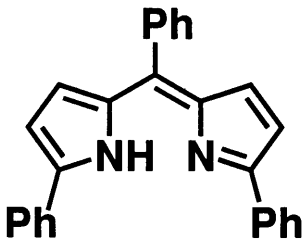
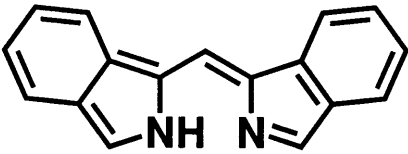
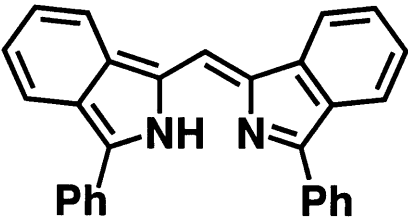
化合物	化 学 構 造
9 3	
9 4	
9 5	
9 6	

10

20

30

40

化合物	化 学 構 造
9 7	
9 8	
9 9	
1 0 0	

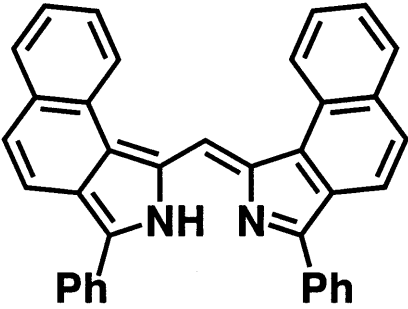
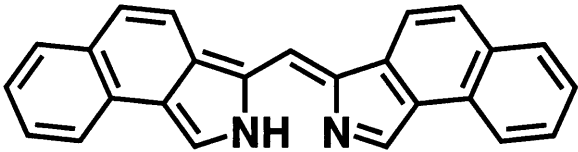
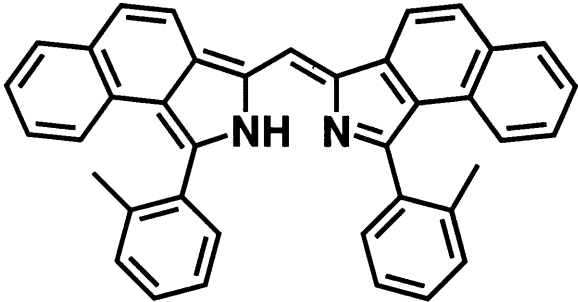
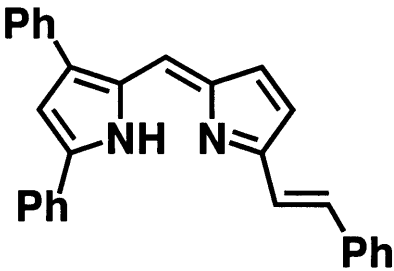
10

20

30

40

【 0 0 9 7 】

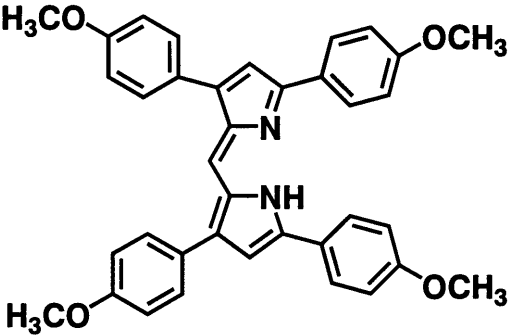
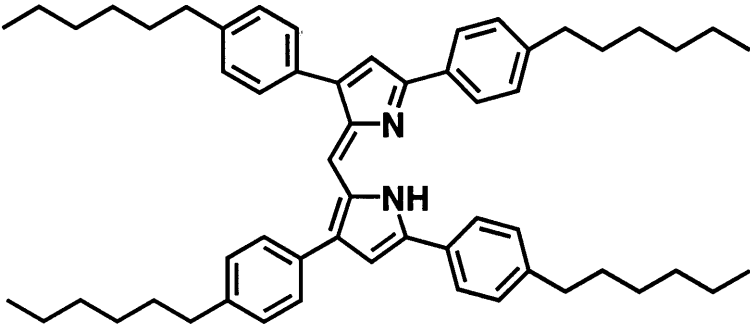
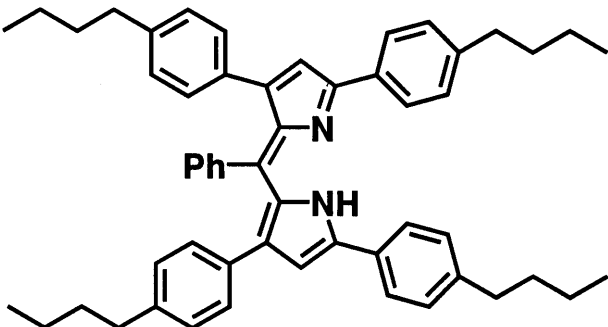
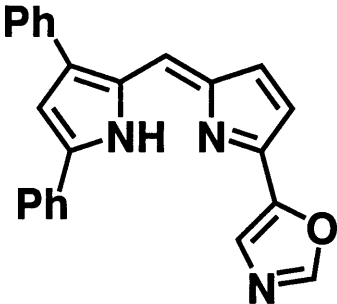
化合物	化 学 構 造
1 0 1	
1 0 2	
1 0 3	
1 0 4	

10

20

30

40

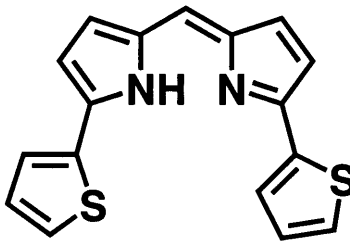
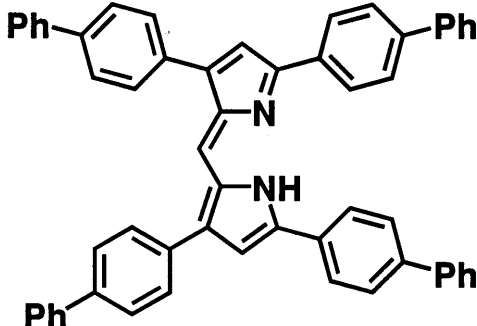
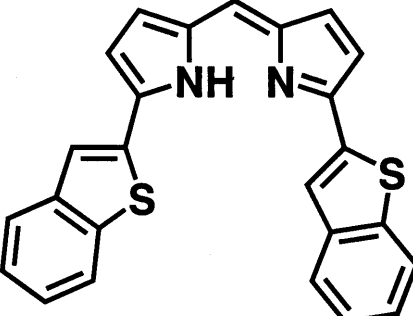
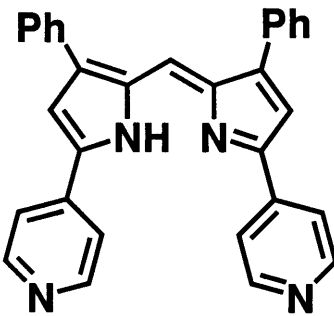
化合物	化 学 构 造
105	
106	
107	
108	

10

20

30

40

化合物	化 学 構 造
1 0 9	
1 1 0	
1 1 1	
1 1 2	

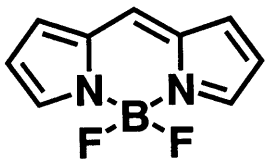
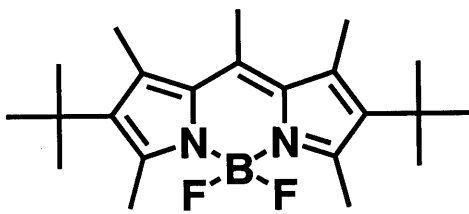
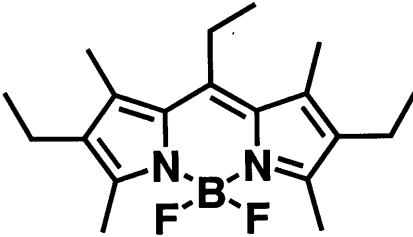
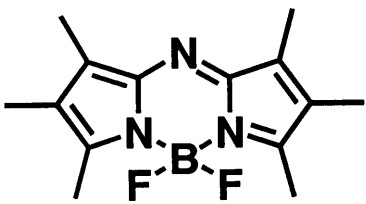
10

20

30

40

【 0 1 0 0 】

化合物	化 学 構 造
1 1 3	
1 1 4	
1 1 5	
1 1 6	

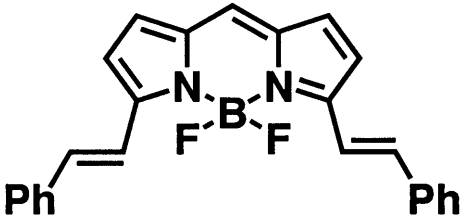
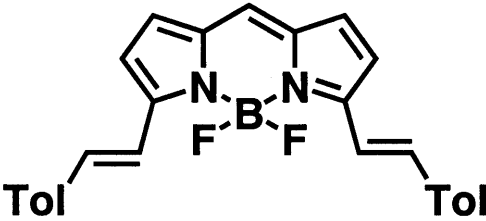
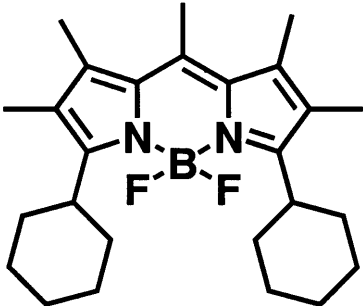
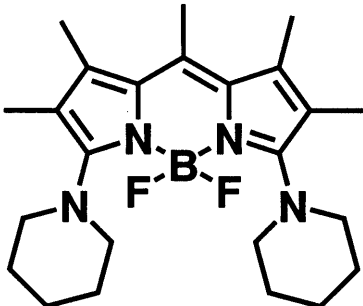
10

20

30

40

【 0 1 0 1 】

化合物	化 学 構 造
1 1 7	
1 1 8	
1 1 9	
1 2 0	

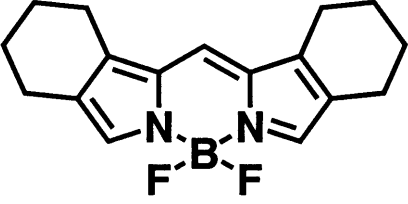
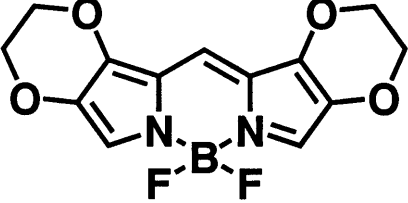
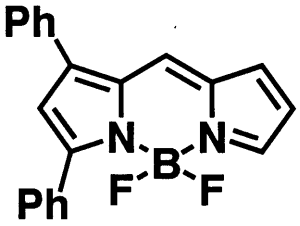
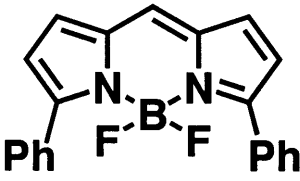
10

20

30

40

【 0 1 0 2 】

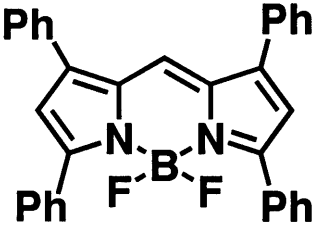
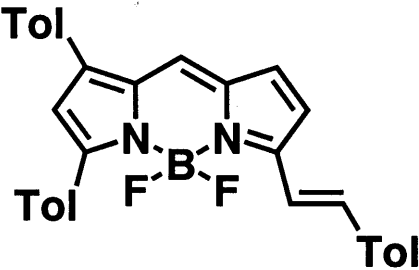
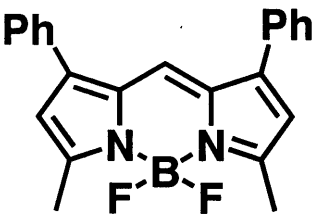
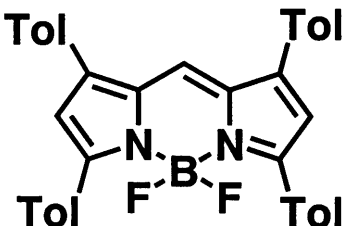
化合物	化 学 構 造
1 2 1	
1 2 2	
1 2 3	
1 2 4	

10

20

30

40

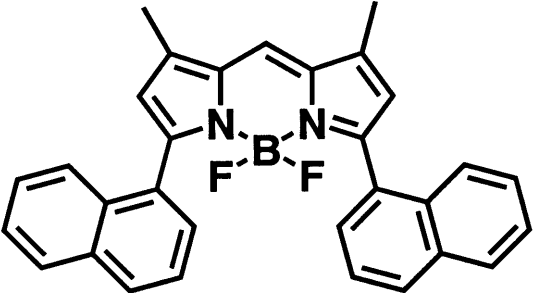
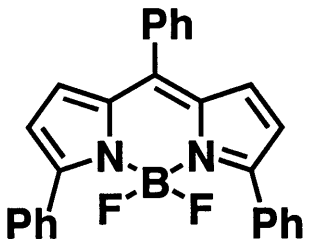
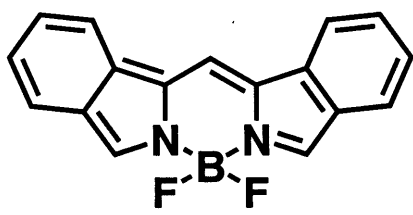
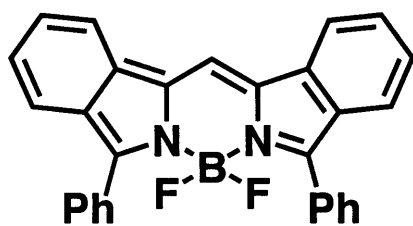
化合物	化 学 構 造
1 2 5	
1 2 6	
1 2 7	
1 2 8	

10

20

30

40

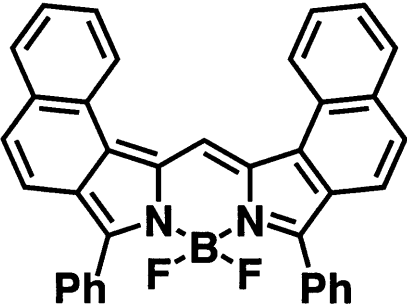
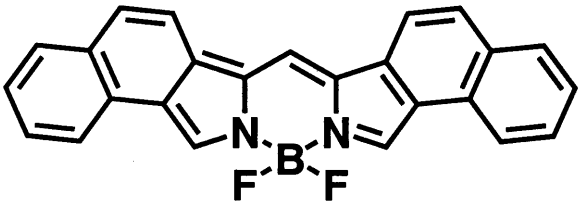
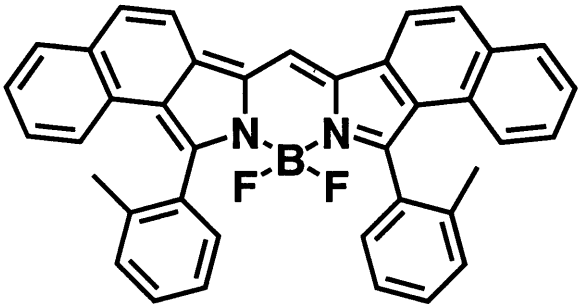
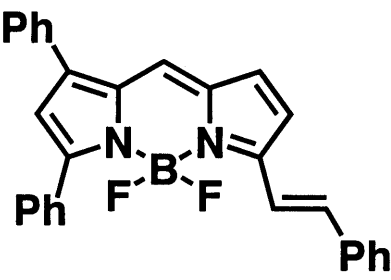
化合物	化 学 構 造
1 2 9	
1 3 0	
1 3 1	
1 3 2	

10

20

30

40

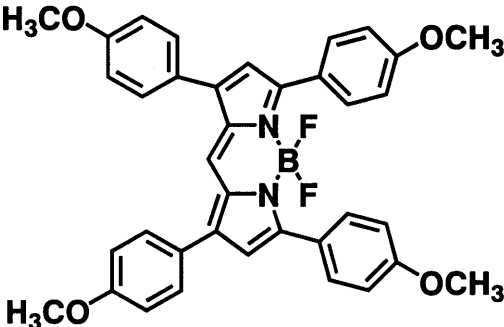
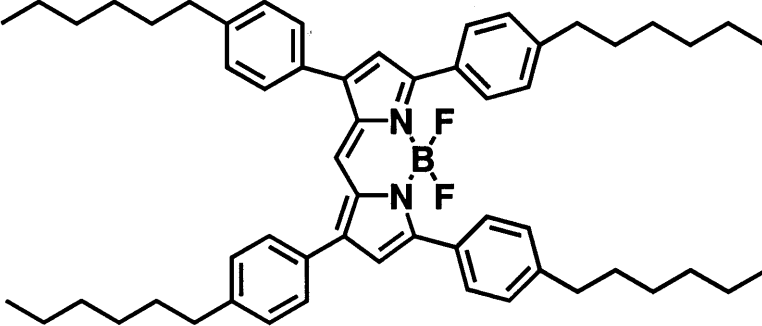
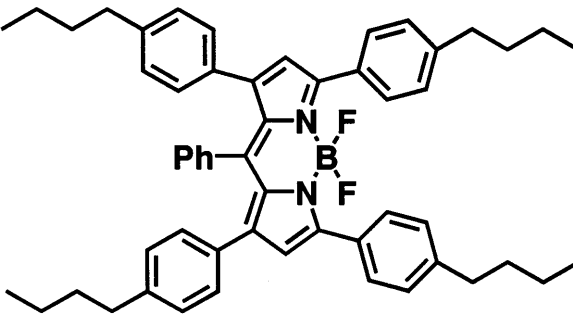
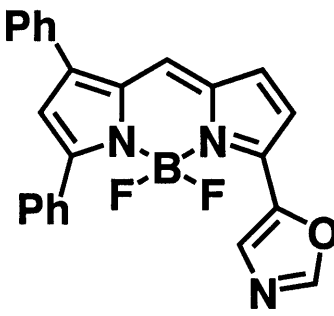
化合物	化 学 構 造
1 3 3	
1 3 4	
1 3 5	
1 3 6	

10

20

30

40

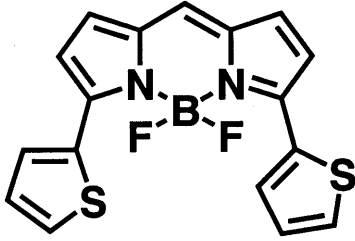
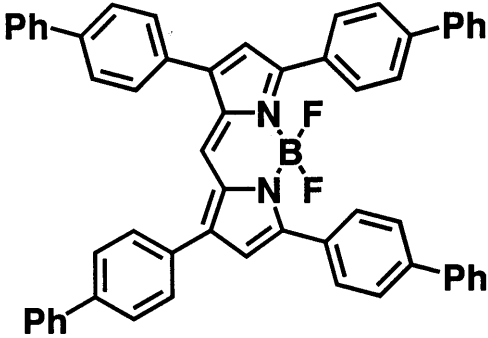
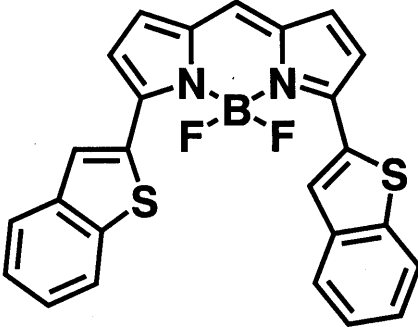
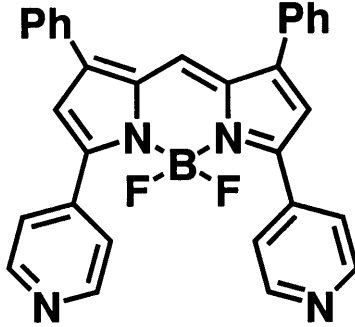
化合物	化 学 构 造
1 3 7	
1 3 8	
1 3 9	
1 4 0	

10

20

30

40

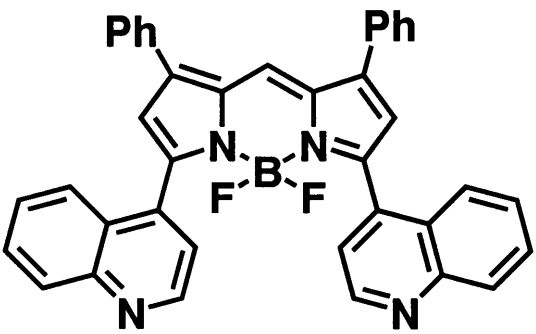
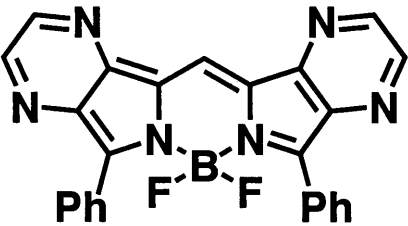
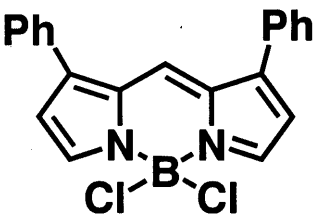
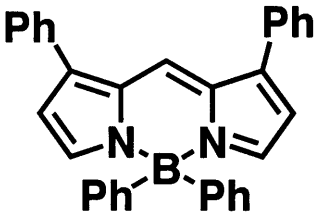
化合物	化 学 構 造
1 4 1	
1 4 2	
1 4 3	
1 4 4	

10

20

30

40

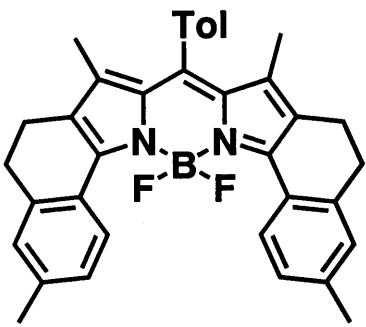
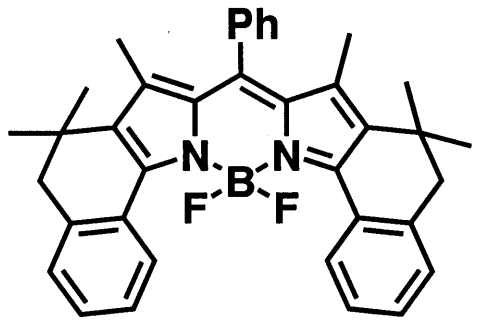
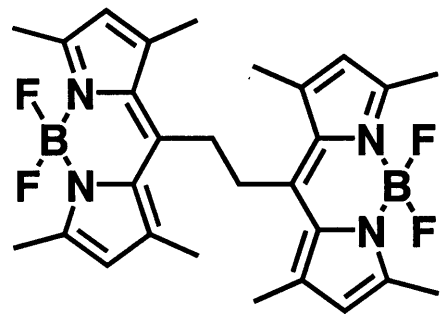
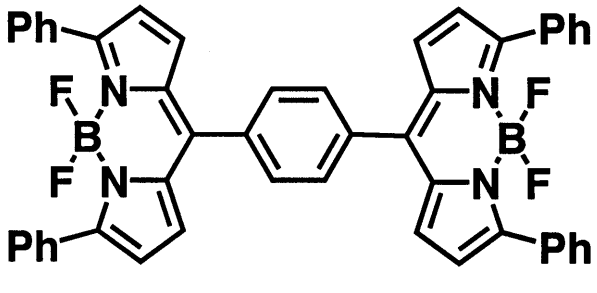
化合物	化 学 構 造
1 4 5	
1 4 6	
1 4 7	
1 4 8	

10

20

30

40

化合物	化 学 構 造
149	
150	
151	
152	

10

20

30

40

【0110】

ところで、有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成されるが、ここで、一層型有機EL素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指す。一方、多層型有機EL素子とは、発光層の他に、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすることを目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。したがって、多層型有機EL素子の代表的な素子構成としては、(1)陽極／正孔注入層／発光層／陰極、(2)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極、(3)陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、(4)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極、(5)陽極／正孔注入層／発光層／正孔阻止層／電子注入層

50

／陰極、(6)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、(7)陽極／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、(8)陽極／発光層／電子注入層／陰極等の多層構成で積層した素子構成が考えられる。

【0111】

ここで、正孔注入層には、発光層に対して優れた正孔注入効果を示し、かつ陽極界面との密着性と薄膜形成性に優れた正孔注入層を形成できる正孔注入材料が用いられる。また、このような材料を多層積層させ、正孔注入効果の高い材料と正孔輸送効果の高い材料とを多層積層させた場合、それぞれに用いる材料を正孔注入材料、正孔輸送材料と呼ぶことがある。そのような正孔注入材料あるいは正孔輸送材料の例としては、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾールチオン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、テトラヒドロイミダゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、アシルヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、芳香族三級アミン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリシラン誘導体等があげられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陽極からの正孔を注入ができて、正孔を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0112】

上記材料の中でも特に好適に使用することのできる正孔注入材料あるいは正孔輸送材料としては、芳香族三級アミン誘導体およびフタロシアニン誘導体があげられる。芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-(メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン、およびこれら芳香族三級アミン骨格を有するオリゴマーまたはポリマーがあげられ、これらは正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも好適に使用することができる。また、フタロシアニン(Pc)誘導体としては、例えば、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VO₂Pc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体があげられ、これらは特に正孔注入材料に好適に使用することができる。

【0113】

一方、電子注入層には、発光層に対して優れた電子注入効果を示し、かつ陰極界面との密着性と薄膜形成性に優れた電子注入層を形成できる電子注入材料が用いられる。そのような電子注入材料の例としては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、シロール誘導体、カルシウムアセチルアセトナート、酢酸ナトリウムなどがあげられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドーブした無機／有機複合材料(高分子学会予稿集、第50巻、4号、660頁、2001年発行に記載)や第50回応用物理学関連連合講演会講演予稿集、No. 3、1402頁、2003年発行記載のBCP、TPP、T5MPyTZ等も電子注入材料の例としてあげられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陰極からの電子を注入できて、電子を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0114】

上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物または含窒素五員環誘導体があげられる。本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい金属錯体化合物としては、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2

10

20

30

40

50

ーメチルー8ーヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス(5ーフェニルー8ーヒ
 ドロキシキノリナート) アルミニウム、ビス(8ーヒドロキシキノリナート)(1ーナフ
 トラート) アルミニウム、ビス(8ーヒドロキシキノリナート)(2ーナフトラート) ア
 ルミニウム、ビス(8ーヒドロキシキノリナート)(フェノラート) アルミニウム、ビス
 (8ーヒドロキシキノリナート)(4ーシアノー1ーナフトラート) アルミニウム、ビス
 (4ーメチルー8ーヒドロキシキノリナート)(1ーナフトラート) アルミニウム、ビス
 (5ーメチルー8ーヒドロキシキノリナート)(2ーナフトラート) アルミニウム、ビス
 (5ーフェニルー8ーヒドロキシキノリナート)(フェノラート) アルミニウム、ビス(5
 ーシアノー8ーヒドロキシキノリナート)(4ーシアノー1ーナフトラート) アルミニ
 ウム、ビス(8ーヒドロキシキノリナート) クロロアルミニウム、ビス(8ーヒドロキシ
 キノリナート)(oークレゾラート) アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物、トリス
 (8ーヒドロキシキノリナート) ガリウム、トリス(2ーメチルー8ーヒドロキシキノリ
 ナート) ガリウム、トリス(2ーメチルー5ーフェニルー8ーヒドロキシキノリナート)
 ガリウム、ビス(2ーメチルー8ーヒドロキシキノリナート)(1ーナフトラート) ガリ
 ウム、ビス(2ーメチルー8ーヒドロキシキノリナート)(2ーナフトラート) ガリウム
 、ビス(2ーメチルー8ーヒドロキシキノリナート)(フェノラート) ガリウム、ビス(2
 ーメチルー8ーヒドロキシキノリナート)(4ーシアノー1ーナフトラート) ガリウム
 、ビス(2、4ージメチルー8ーヒドロキシキノリナート)(1ーナフトラート) ガリウ
 ム、ビス(2、5ージメチルー8ーヒドロキシキノリナート)(2ーナフトラート) ガリ
 ウム、ビス(2ーメチルー5ーフェニルー8ーヒドロキシキノリナート)(フェノラート
) ガリウム、ビス(2ーメチルー5ーシアノー8ーヒドロキシキノリナート)(4ーシア
 ノー1ーナフトラート) ガリウム、ビス(2ーメチルー8ーヒドロキシキノリナート) ク
 ロロガリウム、ビス(2ーメチルー8ーヒドロキシキノリナート)(oークレゾラート)
 ガリウム等のガリウム錯体化合物の他、8ーヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8
 ーヒドロキシキノリナート) 銅、ビス(8ーヒドロキシキノリナート) マンガン、ビス(10
 ーヒドロキシベンゾ[h]キノリナート) ベリリウム、ビス(8ーヒドロキシキノリ
 ナート) 亜鉛、ビス(10ーヒドロキシベンゾ[h]キノリナート) 亜鉛等の金属錯体化
 合物があげられる。

【0115】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい含窒素五員環誘導体としては、
 オキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導
 体、トリアゾール誘導体(30)があげられ、具体的には、2, 5ービス(1ーフェニル)ー1,
 3, 4ーオキサゾール、2, 5ービス(1ーフェニル)ー1, 3, 4ーチアゾール、2,
 5ービス(1ーフェニル)ー1, 3, 4ーオキサジアゾール、2ー(4'ーtertーブ
 チルフェニル)ー5ー(4"ービフェニル)1, 3, 4ーオキサジアゾール、2, 5ービス
 (1ーナフチル)ー1, 3, 4ーオキサジアゾール、1, 4ービス[2ー(5ーフェニル
 オキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4ービス[2ー(5ーフェニルオキサジアゾリル)ー
 4ーtertーブチルベンゼン]、2ー(4'ーtertーブチルフェニル)ー5ー(4
 "ービフェニル)ー1, 3, 4ーチアジアゾール、2, 5ービス(1ーナフチル)ー1,
 3, 4ーチアジアゾール、1, 4ービス[2ー(5ーフェニルチアジアゾリル)]ベンゼン
 (40)、2ー(4'ーtertーブチルフェニル)ー5ー(4"ービフェニル)ー1, 3, 4ート
 リアゾール、2, 5ービス(1ーナフチル)ー1, 3, 4ートリアゾール、1, 4ービス
 [2ー(5ーフェニルトリアゾリル)]ベンゼン等があげられる。

【0116】

さらに、正孔阻止層には、発光層を経由した正孔が電子注入層に達するのを防ぎ、薄膜
 形成性に優れた層を形成できる正孔阻止材料が用いられる。そのような正孔阻止材料の例
 としては、ビス(8ーヒドロキシキノリナート)(4ーフェニルフェノラート) アルミニ
 ウム等のアルミニウム錯体化合物や、ビス(2ーメチルー8ーヒドロキシキノリナート)
 (4ーフェニルフェノラート) ガリウム等のガリウム錯体化合物、2, 9ージメチルー4
 , 7ージフェニルー1, 10ーフェナントロリン(BCP)等の含窒素縮合芳香族化合物
 (50)

があげられる。

【0117】

また、本発明の有機EL素子の発光層は、一般式〔1〕で表されるアミン化合物と、一般式〔2〕で表されるピロメテン骨格を有する化合物もしくは一般式〔3〕で表される金属錯体化合物を含有することを特徴としているが、他のホスト材料やドーパントを含有していても構わない。この場合、ドーパントの濃度はホスト材料に対して0.001～30重量%の範囲で含有されることが好ましく、0.01～10重量%の範囲で含有されることがより好ましく、0.1～5重量%の範囲で含有されることがさらに好ましい。

【0118】

本有機EL素子における発光層中には、本発明の有機EL素子用材料の他に、必要に応じて、他の発光材料やドーピング材料のみならず、先に述べた正孔注入材料や電子注入材料を二種類以上組み合わせて使用することもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0119】

さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される材料は、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等の金属およびそれらの合金、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）等の導電性金属酸化物、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性ポリマー等があげられる。特に本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、できるだけ抵抗値の低いものが好ましく、ITOガラス、NE SAガラスが好適に使用される。

【0120】

また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される材料は、電子を効率よく有機EL素子に注入できる材料であれば特に限定されないが、一般に、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよびこれらの合金があげられる。ここで、合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例としてあげられるが、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属を含む合金が好ましい。また、フッ化リチウムのような無機塩を上記低仕事関数金属の替わりに使用することも可能である。また、これら陰極の作成方法としては、抵抗加熱、電子線ビーム照射、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなどの業界公知の方法で作成することができる。以上述べた陽極および陰極は、必要に応じて二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0121】

本発明の有機EL素子からの発光を効率よく取り出すためには、発光を取り出す面の基板の材質が充分透明であることが望ましく、具体的には素子からの発光の発光波長領域における透過率が50%以上、好ましくは90%以上であることが望ましい。これら基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラスの他、ポリエチレン、ポリエーテルスルホン、ポリプロピレン等の透明性ポリマーが推奨される。

【0122】

また、本発明の有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、電子線ビーム照射、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法、もしくはスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれかの方法を適用することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚が厚すぎると一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなり、逆に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し、電界を印加しても十分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、1nmから1μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がより好ましい。

【0123】

10

20

30

40

50

また、有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、樹脂等により素子全体を被覆や封止を施したりしても良い。特に素子全体を被覆や封止する際には、光によって硬化する光硬化性樹脂が好適に使用される。

【0124】

以上述べたように、本有機EL素子は、低い駆動電圧で高い色純度と輝度を示す赤色発光を得ることが可能である。故に、本有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや平面発光体として、さらには、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用が考えられる。

【実施例1】

【0125】

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。本例では、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。また、電極面積 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の有機EL素子の特性を測定した。尚、実施にあたって下記に示す公知の材料を用いた。また、本実施例でいう発光ピーク波長とは、発光中心波長に値する主ピークの波長を意味し、発光ピーク幅とは、これらピーク全体において発光中心波長の半分の高さのところでの波長の幅を意味する。

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(3-メチルフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)とPVKを1:1の重量比で1, 2-ジクロロエタンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、アミン化合物として3-ジフェニルアミノペリレン、ピロメテン骨格を有する化合物として表2の化合物149を99:1(重量比)の組成比で共蒸着して膜厚15nmの発光層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(Alq3)を蒸着して膜厚40nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1(重量比)で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子からは、発光ピーク波長が645nm、ピーク幅が28nm、最高輝度が12000cd/m²の赤色発光が得られた。

【0126】

実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、TPDを真空蒸着して膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、アミン化合物として表1の化合物3と、ピロメテン骨格を有する化合物の金属錯体として表2の化合物128を995:5(重量比)の組成比で共蒸着して膜厚15nmの発光層を得た。次いでAlq3を蒸着して膜厚30nmの電子輸送層を得た。次いで2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンを蒸着して膜厚5nmの電子注入層を得た。さらにその上に、リチウムを0.2nm蒸着した後、銀を蒸着して膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子からは、発光ピーク波長が627nm、ピーク幅が46nm、最高輝度が8500cd/m²の赤色発光が得られた。また、この素子は駆動電圧5Vでの輝度が720cd/m²であった。さらに発光輝度500cd/m²で定電流駆動したときの半減寿命は1100時間であった。

【0127】

実施例3～実施例18

化合物3の代わりに表3に示すアミン化合物を用いる以外は、全て実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。これらの素子における、駆動電圧5Vでの輝度および発光輝度500cd/m²で定電流駆動したときの半減寿命を併せて表3に示す。これらの素子はいずれも、駆動電圧5Vでの輝度が500cd/m²以上であり、発光輝度500cd/m²で定電流駆動したときの半減寿命は1000時間以上であった。

【0128】

10

20

30

40

【表 3】

実施例	化合物	輝度 (cd/m ²) (注1)	半減寿命 (時間) (注2)
2	3	7 2 0	1 5 0 0
3	1 2	2 5 0	1 2 0 0
4	2 4	8 6 0	1 3 0 0
5	2 6	3 2 0	1 6 0 0
6	2 8	2 7 0	1 7 0 0
7	2 9	4 5 0	1 1 0 0
8	3 2	2 9 0	1 0 5 0
9	4 5	6 5 0	1 9 0 0
1 0	4 9	8 7 0	1 4 0 0
1 1	5 0	7 9 0	1 2 0 0
1 2	5 3	8 2 0	1 5 0 0
1 3	5 9	3 3 0	1 8 0 0
1 4	6 6	4 9 0	2 0 0 0
1 5	6 8	4 4 0	1 3 0 0
1 6	6 9	7 1 0	1 8 0 0
1 7	7 0	6 9 0	1 7 0 0
1 8	8 0	7 1 0	1 2 0 0

注1) 5 Vでの輝度 (cd/m²) を表す。

注2) 5 0 0 cd/m²での半減寿命を表す。

【0 1 2 9】

比較例 1～比較例 5

化合物 3 の代わりに A 1 q 3 もしくは下記表 4 に示す公知の化合物である化合物 A～化合物 D を成膜して用いる以外は、実施例 2 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。これらの素子における、駆動電圧 5 V での輝度および発光輝度 5 0 0 cd/m² で定電流駆動したときの半減寿命を表 5 に示す。これらの素子はいずれも、駆動電圧 5 V での輝度が 1 0 0 cd/m² 未満であり、発光輝度 5 0 0 cd/m² で定電流駆動したときの半減寿命は 5 0 0 時間未満であった。

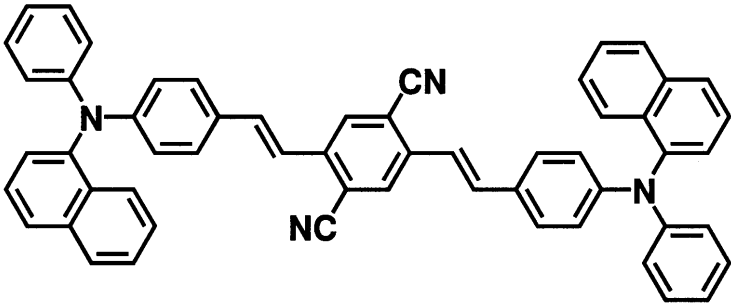
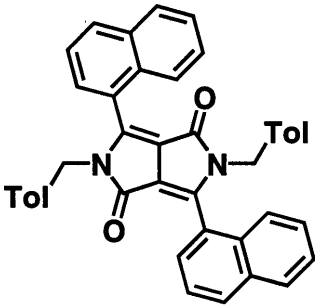
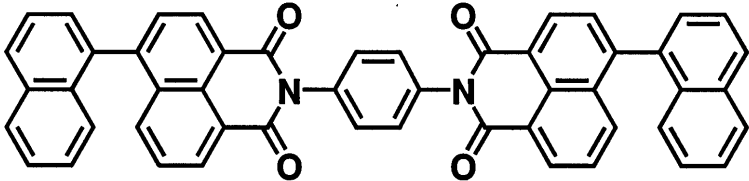
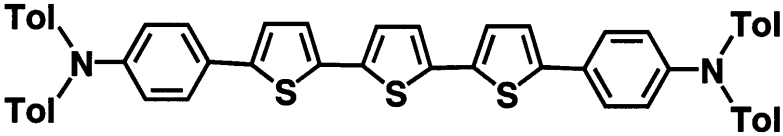
【0 1 3 0】

10

20

30

【表 4】

化合物	化 学 構 造
A	
B	
C	
D	

10

20

30

40

【 0 1 3 1 】

【表 5】

比較例	化合物	輝度 (cd/m ²) (注1)	半減寿命 (時間) (注2)
1	A1q3	2.5	490
2	A	12	420
3	B	20	470
4	C	4.5	120
5	D	25	360

注1) 5Vでの輝度 (cd/m²) を表す。

注2) 500cd/m²での半減寿命を表す。

【0132】

10

実施例19～実施例29

化合物128の代わりに表6に示すピロメテン骨格を有する化合物もしくはその金属錯体を用いる以外は、全て実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。これらの素子における、駆動電圧5Vでの輝度および発光輝度500cd/m²で定電流駆動したときの半減寿命を併せて表6に示す。これらの素子はいずれも、駆動電圧5Vでの輝度が500cd/m²以上であり、発光輝度500cd/m²で定電流駆動したときの半減寿命は1000時間以上であった。

【0133】

【表 6】

実施例	化合物	輝度 (cd/m ²) (注1)	半減寿命 (時間) (注2)
19	83	390	1100
20	84	350	1200
21	96	490	1300
22	132	820	1700
23	135	850	1600
24	136	910	1200
25	138	880	1900
26	140	810	1300
27	141	790	1300
28	149	950	1500
29	151	650	2200

注1) 5Vでの輝度 (cd/m²) を表す。

注2) 500cd/m²での半減寿命を表す。

20

30

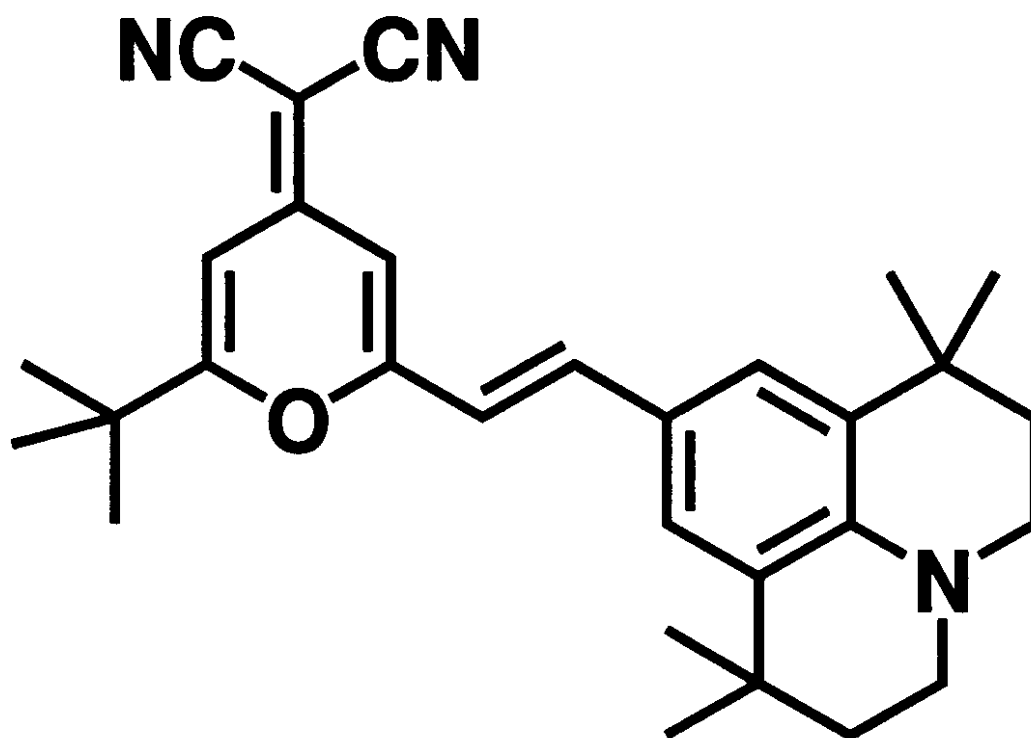
【0134】

比較例6

化合物128の代わりに下記に示すDCJTBを用いる以外は、実施例2と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子における駆動電圧5Vでの輝度は2.3cd/m²であり、発光輝度500cd/m²で定電流駆動したときの半減寿命は210時間であった。

【0135】

【化 8】



10

20

DCJTB

【0136】

以上述べた実施例から明らかなように、本発明の有機EL素子は低電圧駆動時での発光輝度の向上と長寿命化を達成することが可能である。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 9 K 11/06 6 6 0

H O 5 B 33/14 B

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB06 AB11 DB03 FA01

专利名称(译)	用于有机电致发光器件和有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	JP2005060459A	公开(公告)日	2005-03-10
申请号	JP2003289700	申请日	2003-08-08
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	鳥羽泰正 須田康政 天野真臣 田中洋明		
发明人	鳥羽 泰正 須田 康政 天野 真臣 田中 洋明		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.620 C09K11/06.625 C09K11/06.635 C09K11/06.645 C09K11/06.655 C09K11/06.660 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC02 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种长寿命的有机电致发光器件，该器件发出红光，并且在低驱动电压下可以获得高色纯度和亮度。 溶液：有机电致发光，其中包含上述通式表示的胺化合物，具有特定化学式表示的吡咯亚甲基骨架的化合物，或具有特定化学式表示的吡咯亚甲基骨架的金属配合物。 设备材料。 [式中，Ar¹为亚苺基，R¹和R²为一价有机残基。] [选择图]无

