

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号
WO2008/146665

発行日 平成22年8月19日 (2010. 8. 19)

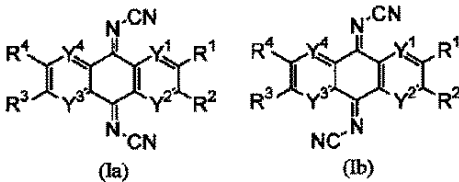
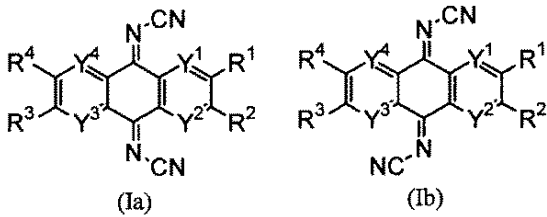
(43) 国際公開日 平成20年12月4日 (2008. 12. 4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
C 0 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	4 C O 5 O
C 0 7 D 487/04 (2006.01)	C O 9 K 11/06 6 9 O	
	C O 7 D 487/04 1 4 7	
	C O 7 D 487/04 C S P	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 53 頁)		

出願番号 特願2009-516259 (P2009-516259)	(71) 出願人 000183646
(21) 国際出願番号 PCT/JP2008/059303	出光興産株式会社
(22) 国際出願日 平成20年5月21日 (2008. 5. 21)	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(31) 優先権主張番号 特願2007-138870 (P2007-138870)	(71) 出願人 000002185
(32) 優先日 平成19年5月25日 (2007. 5. 25)	ソニー株式会社
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	東京都港区港南1丁目7番1号
	(74) 代理人 100086759
	弁理士 渡辺 喜平
	(72) 発明者 細川 地潮
	千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
	(72) 発明者 森下 浩延
	千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
	(72) 発明者 吉永 禎彦
	東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
	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及び有機エレクトロルミネッセンス素子並びに有機エレクトロルミネッセンス表示装置

(57) 【要約】
下記式 (I a) 又は (I b) で表されるイミン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。



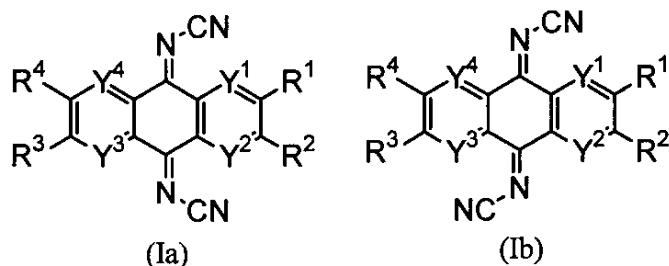
(式中、Y¹ ~ Y⁴ は、それぞれ炭素原子又は窒素原子であり、R¹ ~ R⁴ は、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基である。R¹ と R² 、又は R³ と R⁴ は、それぞれ結合して環を形成してもよい。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I a) 又は (I b) で表されるイミン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 3 4】



10

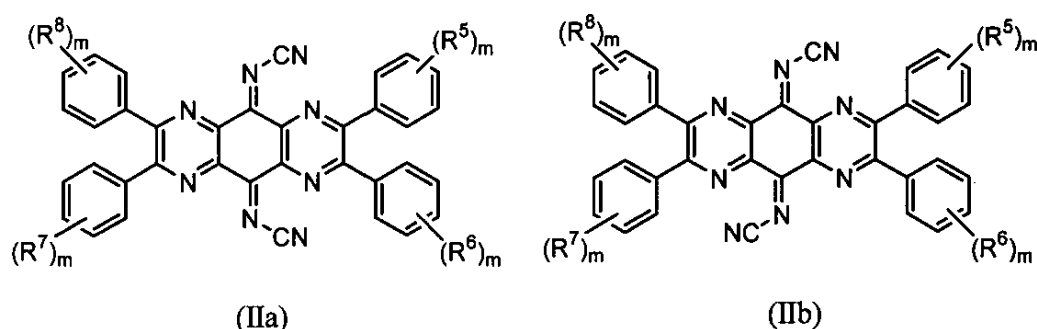
(式中、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$ は、それぞれ炭素原子又は窒素原子であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基である。 R^1 と R^2 、又は R^3 と R^4 は、それぞれ結合して環を形成してもよい。)

【請求項 2】

前記イミン誘導体が下記式 (II a) 又は (II b) で表される請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

20

【化 3 5】



30

(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ はそれぞれ水素、アルキル基、フッ素、フルオロアルキル基又はシアノ基である。但し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ の少なくとも一つはフッ素又はフルオロアルキル基である。 m はそれぞれ 1 ～ 5 の整数である。)

【請求項 3】

アセトニトリル溶液の還元電位が -1.0 V ($\text{vs Fc}^+ / \text{Fc}$; ここで Fc はフェロセンを示す) 以上である請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 4】

40

正孔注入材料である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 5】

陽極と陰極の間に有機層を有し、前記有機層が請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

陽極と陰極の間に有機層を有し、前記有機層が、陽極側から順に正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む薄膜積層体であり、

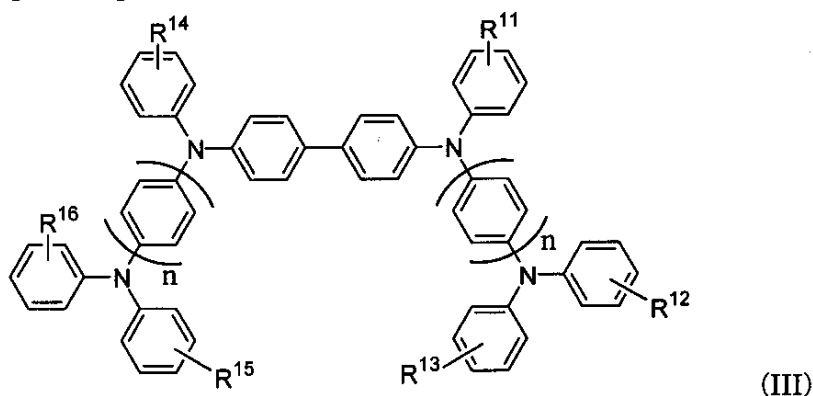
前記正孔注入層が請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子 50

用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記正孔注入層が、さらに、下記式 (III) で表されるフェニレンジアミン化合物を含有する請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 3 6】



(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、それぞれ水素、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アルキル基、アリール基又は複素環であり、あるいは結合するフェニル基とともに、ナフタレン骨格、カルバゾール骨格又はフルオレン骨格を形成してもよい。 n は 1 又は 2 である。)

【請求項 8】

前記陽極は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属を含む請求項 5 又は 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

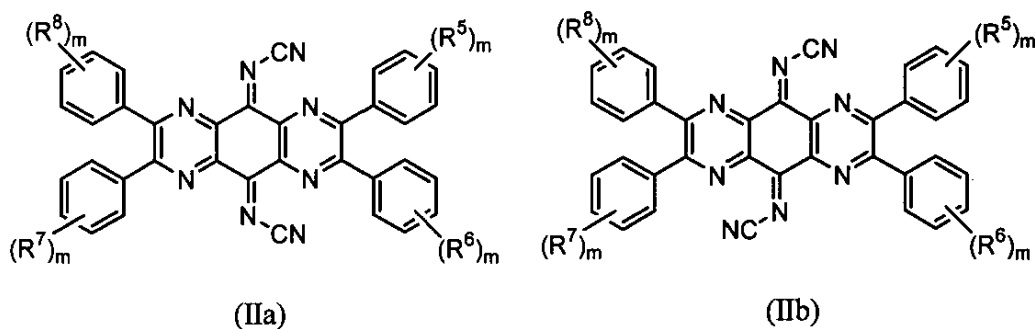
【請求項 9】

前記陽極は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属と、金属酸化物あるいは窒化物の積層構造を含む請求項 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

下記式 (IIa) 又は (IIb) で表されるイミン誘導体。

【化 3 7】



(式中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ水素、アルキル基、フッ素、フルオロアルキル基又はシアノ基である。但し、 $R^5 \sim R^8$ の少なくとも一つはフッ素又はフルオロアルキル基である。 m はそれぞれ 1 ～ 5 の整数である。)

【請求項 11】

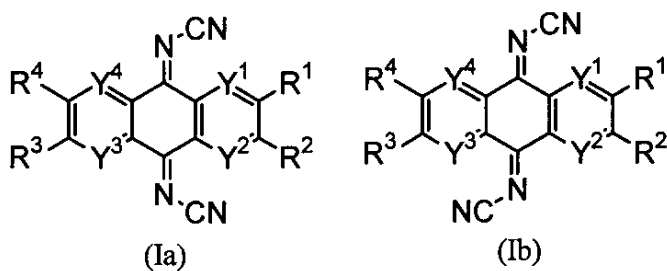
陽極と、発光層を含む有機層と、光透過性の陰極とがこの順に積層された有機エレクトロルミネッセンス素子を基板上に複数配列してなる有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、

前記有機層は、下記式 (Ia) 又は (Ib) で表されるイミン誘導体を含むことを特徴

50

とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【化 3 8】



10

(式中、 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ炭素原子又は窒素原子であり、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基である。 R^1 と R^2 、又は R^3 と R^4 は、それぞれ結合して環を形成してもよい。)

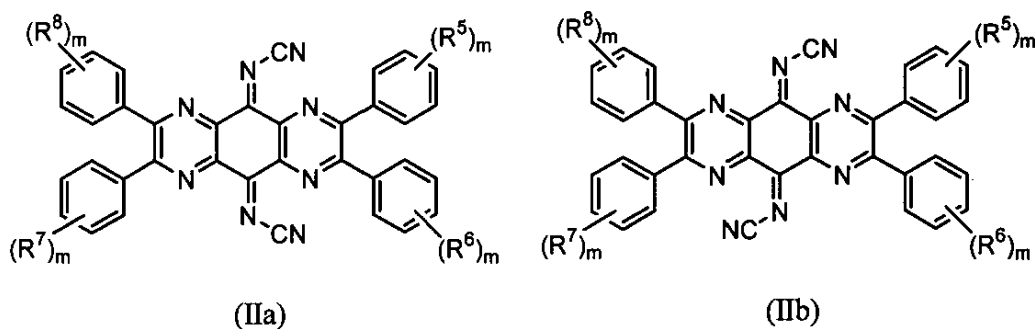
【請求項 1 2】

陽極と、発光層を含む有機層と、光透過性の陰極とがこの順に積層された有機エレクトロルミネッセンス素子を基板上に複数配列してなる有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、

前記有機層は、下記式 (IIa) 又は (IIb) イミン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

20

【化 3 9】



30

(式中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ水素、アルキル基、フッ素、フルオロアルキル基又はシアノ基である。但し、 $R^5 \sim R^8$ の少なくとも一つはフッ素又はフルオロアルキル基である。 m はそれぞれ 1 ~ 5 の整数である。)

【請求項 1 3】

前記陽極は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属によって構成される請求項 1 1 又は 1 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【請求項 1 4】

前記陽極は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属と、金属酸化物あるいは窒化物の積層を含む請求項 1 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子並びに有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「エレクトロルミネッセンス」を「EL」と略記することがある）は、電界を印可することにより、陽極より注入された正孔と陰極

50

より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。

【0003】

イーストマン・コダック社のC. W. Tang等による積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（非特許文献1等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。

Tang等が報告した有機EL素子は、トリス（8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム）を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層にする積層構造を有する。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、及び発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。 10

【0004】

有機EL素子の積層構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送性発光層の二層型、又は正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では、注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

【0005】

従来、有機EL素子に用いられる正孔輸送材料として、特許文献1に記載の芳香族ジアミン誘導体や、特許文献2に記載の芳香族縮合環ジアミン誘導体が知られていた。

しかしながら、それらの芳香族ジアミン誘導体を正孔輸送材料に用いた有機EL素子で十分な発光輝度を得るには、印加電圧を高くする必要があるため、素子寿命の低下や消費電力が大きくなる等の問題を生じていた。 20

【0006】

それらの問題の解決法として、有機EL素子の正孔注入層にルイス酸等の電子受容性化合物をドーピングする方法が提案されている（特許文献3～8等）。ただし、特許文献3～6で用いられている電子受容性化合物は、有機EL素子の製造工程において取扱い上、不安定であったり、あるいは有機EL素子駆動時において、耐熱性等の安定性が不足し、寿命が低下する等の問題があった。

また、特許文献5、7～9等に例示されている電子受容性化合物であるテトラフルオロテトラシアノキノジメタン（TCNQF₄）は、分子量が小さく、また、フッ素で置換されていることにより、昇華性が高く、有機EL素子を真空蒸着で作製する際に装置内に拡散し、装置や素子を汚染する恐れがあった。 30

【0007】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、有機EL素子の構成材料として好適な電子受容性材料を提供することを目的とする。

【特許文献1】 米国特許4, 720, 432号明細書

【特許文献2】 米国特許5, 061, 569号明細書

【特許文献3】 特開2003-031365号公報

【特許文献4】 特開2001-297883号公報

【特許文献5】 特開2000-196140号公報 40

【特許文献6】 特開平11-251067号公報

【特許文献7】 特開平4-297076号公報

【特許文献8】 特表2004-514257号公報

【特許文献9】 US 2005/0255334 A1

【非特許文献1】 Applied Physics Letters, 51, 913 (1987)

【発明の開示】

【0008】

本発明者らは鋭意研究した結果、ジピラジノ骨格を有する化合物に着目した。これら化合物はアントラキノロン類似の骨格を有し、共鳴系が環内に広がっている。そのため、これ 50

らのアニオンラジカルは安定であることがE S R測定や電気化学測定により知られている (Z. Naturforsch., 46b巻, 326~338頁、J. Am. Chem. Soc., 85巻, 1821頁等)。また、耐熱性にも優れており、素子作製時の蒸着安定性や、素子駆動時の熱劣化を抑制することが期待される。

そして、本発明者らがさらに研究を進めた結果、上記化合物の中の特定の化合物、本発明のイミン型構造を有することで、有機E L素子に適した電子受容性材料となること、及び耐熱性が向上することで、昇華精製や蒸着による素子作製が可能であることを見出した。それらの特性により、これら化合物を使用した有機E L素子では、駆動電圧の低電圧化や長寿命化を実現できることを見出した。

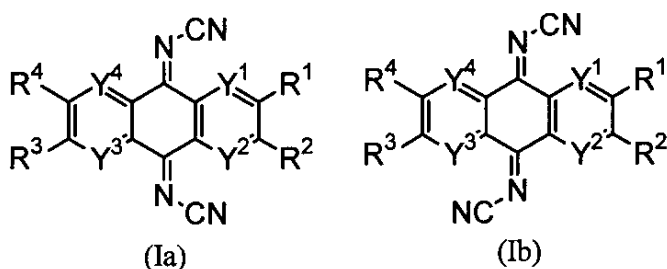
【0009】

10

本発明によれば、以下の有機E L素子用材料等が提供される。

1. 下記式 (I a) 又は (I b) で表されるイミン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化1】



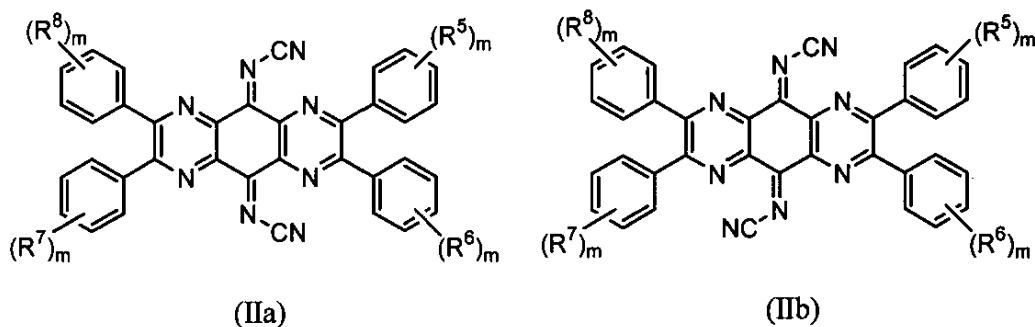
20

(式中、Y¹ ~ Y⁴ は、それぞれ炭素原子又は窒素原子であり、R¹ ~ R⁴ は、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基である。R¹ と R²、又は R³ と R⁴ は、それぞれ結合して環を形成してもよい。)

2. 前記イミン誘導体が下記式 (II a) 又は (II b) で表される 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化2】

30



40

(式中、R⁵ ~ R⁸ はそれぞれ水素、アルキル基、フッ素、フルオロアルキル基又はシアノ基である。但し、R⁵ ~ R⁸ の少なくとも一つはフッ素又はフルオロアルキル基である。mはそれぞれ1~5の整数である。)

3. アセトニトリル溶液の還元電位が-1.0 V (vs Fc⁺/Fc; ここでFcはフェロセンを示す) 以上である 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

4. 正孔注入材料である 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

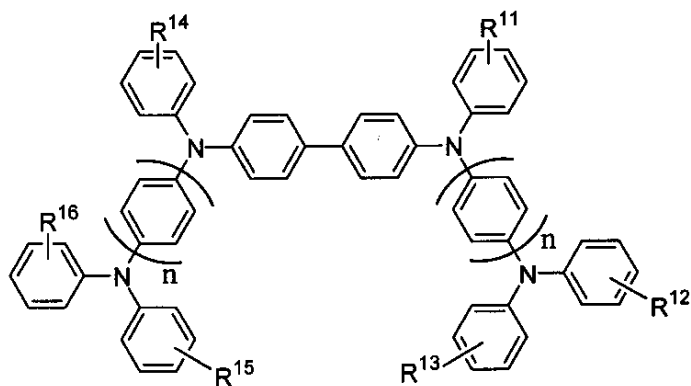
5. 陽極と陰極の間に有機層を有し、前記有機層が 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. 陽極と陰極の間に有機層を有し、前記有機層が、陽極側から順に正孔注入層、正孔輸 50

送層、発光層及び電子輸送層を含む薄膜積層体であり、前記正孔注入層が1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 前記正孔注入層が、さらに、下記式 (III) で表されるフェニレンジアミン化合物を含有する6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化3】



(III)

10

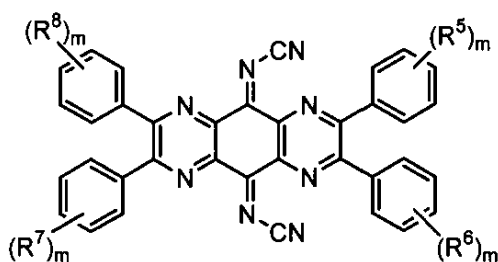
(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、それぞれ水素、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アルキル基、アリール基又は複素環であり、あるいは結合するフェニル基とともに、ナフタレン骨格、カルバゾール骨格又はフルオレン骨格を形成してもよい。 n は1又は2である。)

8. 前記陽極は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属を含む5又は6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

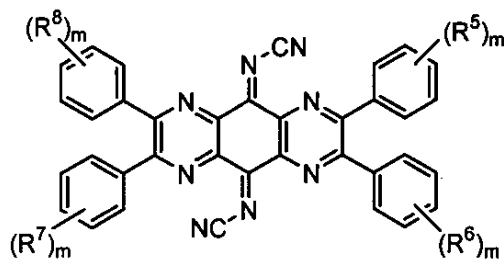
9. 前記陽極は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属と、金属酸化物あるいは窒化物の積層構造を含む8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 下記式 (IIa) 又は (IIb) で表されるイミン誘導体。

【化4】



(IIa)



(IIb)

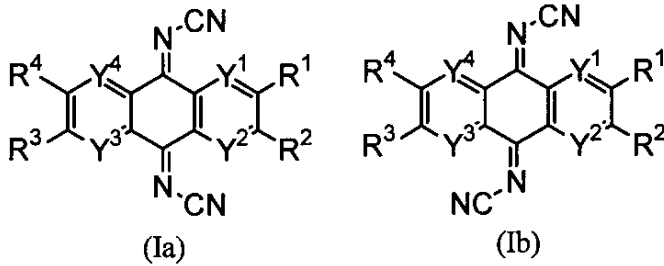
30

(式中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ水素、アルキル基、フッ素、フルオロアルキル基又はシアノ基である。但し、 $R^5 \sim R^8$ の少なくとも一つはフッ素又はフルオロアルキル基である。 m はそれぞれ1～5の整数である。)

11. 陽極と、発光層を含む有機層と、光透過性の陰極とがこの順に積層された有機エレクトロルミネッセンス素子を基板上に複数配列してなる有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、前記有機層は、下記式 (Ia) 又は (Ib) で表されるイミン誘導体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

40

【化 5】

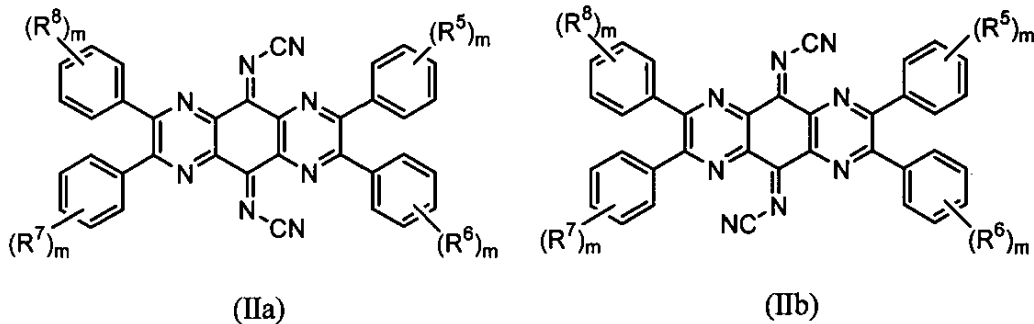


10

(式中、Y¹ ~ Y⁴ は、それぞれ炭素原子又は窒素原子であり、R¹ ~ R⁴ は、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基である。R¹ と R²、又は R³ と R⁴ は、それぞれ結合して環を形成してもよい。)

12. 陽極と、発光層を含む有機層と、光透過性の陰極とがこの順に積層された有機エレクトロルミネッセンス素子を基板上に複数配列してなる有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、前記有機層は、下記式 (IIa) 又は (IIb) イミン誘導体を含む有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【化 6】



20

(式中、R⁵ ~ R⁸ はそれぞれ水素、アルキル基、フッ素、フルオロアルキル基又はシアノ基である。但し、R⁵ ~ R⁸ の少なくとも一つはフッ素又はフルオロアルキル基である。m はそれぞれ 1 ~ 5 の整数である。)

13. 前記陽極は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属によって構成される 11 又は 12 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

14. 前記陽極は、アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属と、金属酸化物あるいは窒化物の積層を含む 13 に記載の有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

【0010】

本発明によれば、新規な有機 EL 素子用材料を提供できる。また、低電圧で駆動でき、長寿命な有機 EL 素子を提供できる。

【図面の簡単な説明】

40

【0011】

【図 1】 本発明の有機 EL 素子の一実施形態を示す概略断面図である。

【図 2】 本発明の有機 EL 表示装置の一実施形態を示す図であり、(A) は概略構成図、(B) は画素回路の構成図である。

【図 3】 有機 EL 表示装置 100 の主要部の概略断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

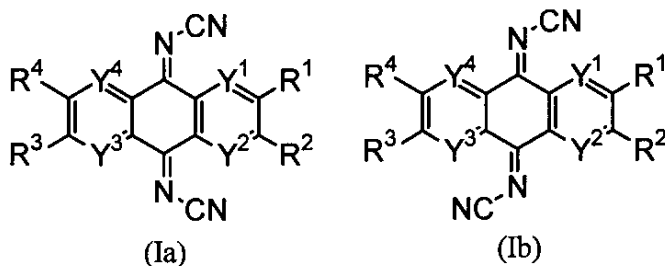
【0012】

はじめに本発明の有機 EL 素子用材料について説明する。

本発明の有機 EL 素子用材料は、下記式 (Ia) 又は (Ib) で表されるイミン誘導体を含む。

50

【化 7】



10

(式中、 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ炭素原子又は窒素原子であり、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ水素、アルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子、フルオロアルキル基又はシアノ基である。 R^1 と R^2 、又は R^3 と R^4 は、それぞれ結合して環を形成してもよい。)

【0013】

このような構造を有することで、化合物の耐熱性や昇華性等の安定性や電子受容性を高めることができる。この化合物は電子受容性を有し、また、耐熱性に優れ、昇華精製も可能であるため、高純度化が可能となる。有機EL素子に使用することで素子の駆動電圧を低下することができ、また、寿命を向上できる。さらに、素子の製造時において、成膜装置内部に飛散することがないため、成膜装置又は有機EL素子を汚染することもない。

従って、有機EL素子用材料、特に正孔注入材料として好適である。

20

尚、式 (I a) 及び (I b) は、それぞれシン型及びアンチ型を示す。即ち、2つのシアノイミン基のシアノ基の結合位置による異性体を示す。本発明の材料は特定の異性体に限定されるものではなく、シン型、アンチ型、又はこれらの混合物を含んでいてもよい。以下、式 (I a) 及び (I b) を纏めて式 (I) という場合がある。後述する式 (II) も同様である。

【0014】

式 (I) において、 $R^1 \sim R^4$ のアルキル基としては、炭素数1から20の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数3から20のシクロアルキル基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-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、アダマンチル基等がある。

30

この中でも、メチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【0015】

また、 $R^1 \sim R^4$ のアリール基として、炭素数6から30のアリール基が好ましい。アリール基は置換基を有してもよく、置換基としては炭素数1から10のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基)、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子)、炭素数1から20のフルオロアルキル基 (例えば、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロメチル基)、シクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基)、電子吸引基 (シアノ基、ニトロ基) 等がある。例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、フルオレン基等、又はこれらに、フッ素、フルオロアルキル基等の置換基が結合したもの、例えば、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-シアノフェニル基等がある。

40

この中でも、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基が好ましい。

【0016】

また、 $R^1 \sim R^4$ の複素環として、窒素原子、酸素原子、硫黄原子をヘテロ原子として含む複素環が好ましく (ヘテロ原子数は3以下が好ましく、好ましくは、1又は2)、5員環、6員環または5員環及び/又は6員環の組み合わせからなる縮合環が好ましい。炭素数3から20の複素環が好ましい。例えば、チオフェン環、フラン環、ピリジン環、ピ

50

リミジン環、イミダゾール環、キノリン環、イミダゾピリジン環等があり、ピリジン環が好ましい。尚、これらはメチル基、フェニル基等の置換基を有していてもよい。

【0017】

また、 $R^1 \sim R^4$ のハロゲン原子としては、フッ素、塩素が好ましい。

【0018】

また、 $R^1 \sim R^4$ のフルオロアルキル基として、炭素数1から20のフルオロアルキル基、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロアダマンチル基等があり、トリフルオロメチル基が好ましい。

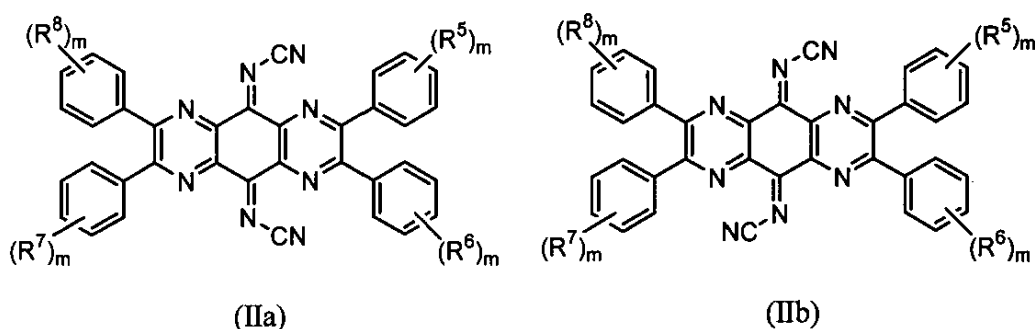
【0019】

尚、 R^1 と R^2 、及び R^3 と R^4 は、後述する具体例 (B-9) や (B-10) のよう 10
にそれぞれ結合して環を形成してもよい。

【0020】

式 (I) の化合物のうち、好ましくは、下記式 (IIa) 又は (IIb) で表される化合物である。

【化8】



20

(式中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ水素、アルキル基、フッ素、フルオロアルキル基、シアノ基である。但し、 $R^5 \sim R^8$ の少なくとも一つはフッ素又はフルオロアルキル基である。 m はそれぞれ1～5の整数である。)

【0021】

30

式 (II) の $R^5 \sim R^8$ が示すアルキル基及びフルオロアルキル基の例は、上記式 (I) の $R^1 \sim R^4$ の例と同様である。尚、 m が2以上の場合、複数ある各 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

式 (II) で表される化合物は新規な化合物であり、化合物の耐熱性や昇華性等の安定性、及び電子受容性が高い。

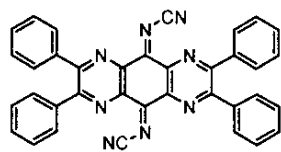
【0022】

本発明の有機EL素子用材料は、好ましくはアセトニトリル溶液での還元電位が-1.0 V (vs Fc^+ / Fc) 以上であり、特に好ましくは、-0.8 V以上 (vs Fc^+ / Fc) である。尚、 Fc はフェロセンである。還元電位が-1.0 V以上の化合物を使用することにより、電子受容性がより強くなる。 40

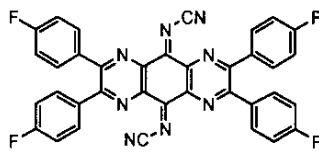
以下に本発明の有機EL素子用材料の具体例を示す。尚、以下の例では上記式 (Ib) 又は (IIb) の例を示しているが、これらの異性体 (式 (Ia) 又は (IIa)) でもよい。

【0023】

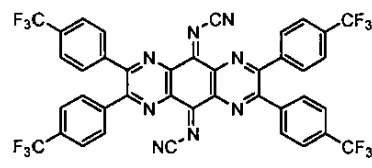
【化 9】



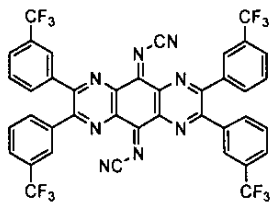
(A-1)



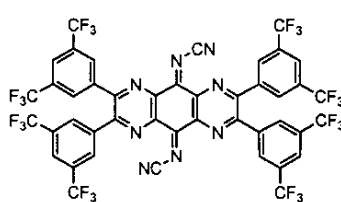
(A-2)



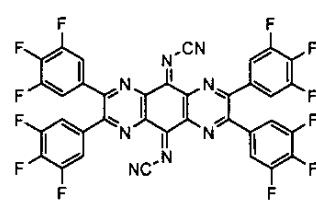
(A-3)



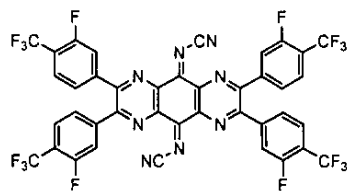
(A-4)



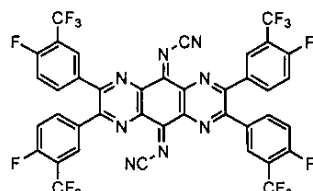
(A-5)



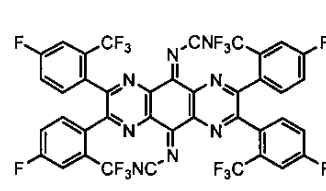
(A-6)



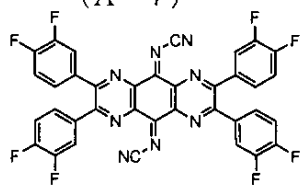
(A-7)



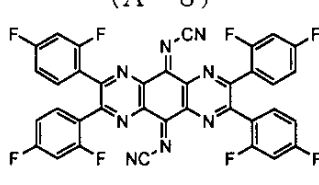
(A-8)



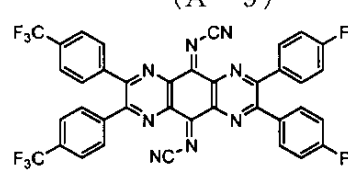
(A-9)



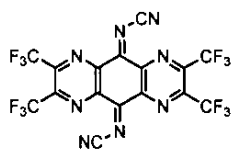
(A-10)



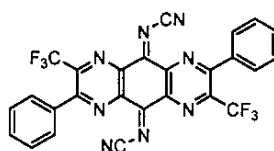
(A-11)



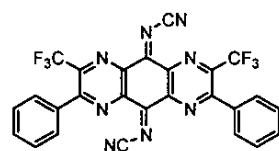
(A-12)



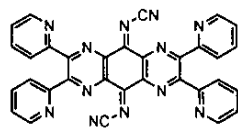
(A-13)



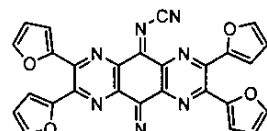
(A-14)



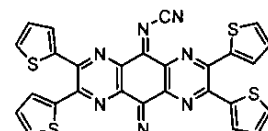
(A-15)



(A-16)



(A-17)



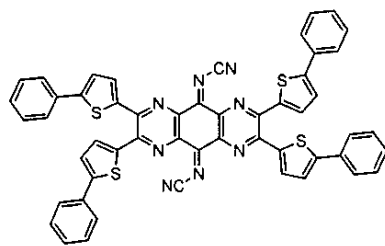
(A-18)

10

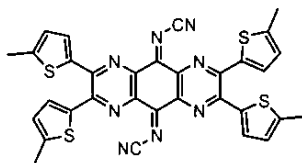
20

30

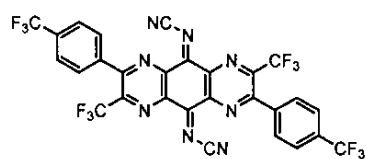
40



(A-19)

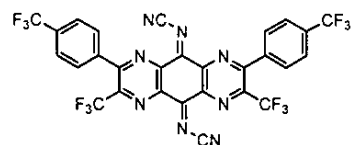


(A-20)

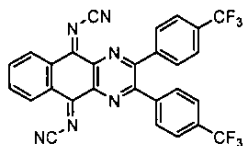


(A-21)

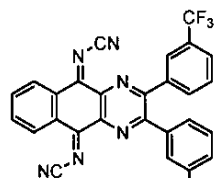
10



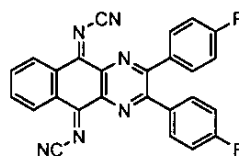
(A-22)



(B-1)

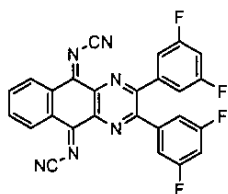


(B-2)

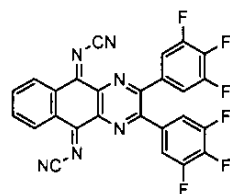


(B-3)

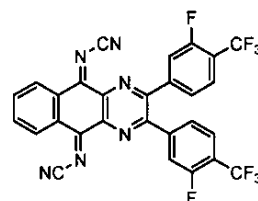
20



(B-4)

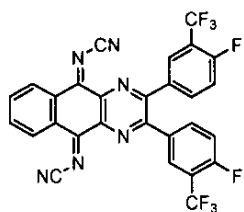


(B-5)

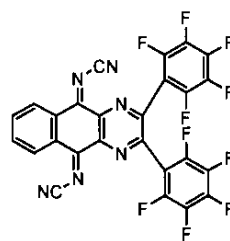


(B-6)

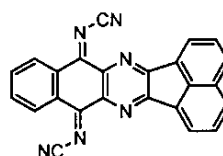
30



(B-7)

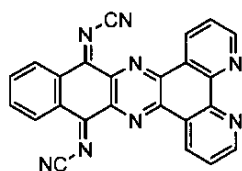


(B-8)

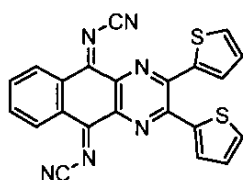


(B-9)

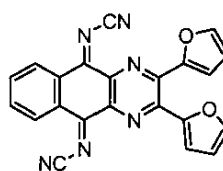
40



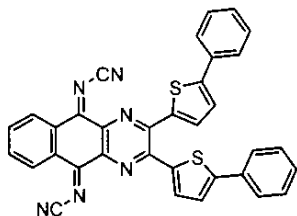
(B-10)



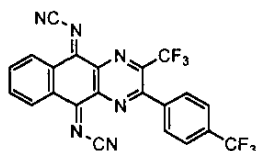
(B-11)



(B-12)



(B-13)



(B-14)

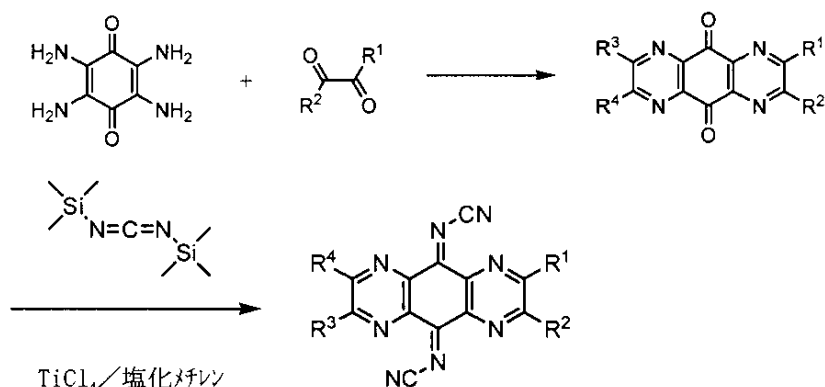
10

【0024】

20

本発明のイミン誘導体は、例えば、下記合成スキーム1で合成できる。

【化10】



30

(R¹ ~ R⁴ は上記式 (I) と同様である。)

【0025】

具体的には、Justus Liebigs Ann. Chem., 667, 55 ~ 71 (1963)に記載の方法に従い合成したテトラアミノジフェノキノンとベンジル誘導体を、原料の溶解性等に応じて、酢酸、DMF、DMSO、エタノール等のアルコール、あるいはピリジン溶媒中で、室温~110℃の範囲で加熱反応させて、ジピラジノベンゾキノン誘導体を合成する。

40

このベンゾキノン誘導体と、ビストリメチルシリルカルボジイミド等の電子吸引基を導入する化合物を反応させる。四塩化チタンを触媒に用いて、塩化メチレンや四塩化炭素等の溶剤中で反応させる方法や、エタノールやピリジン等の溶剤中で加熱し反応させる方法等が適用できる(参考文献;特許第1957478号)。

それらの反応により得られた結晶を、さらに昇華精製することで不純物を低減し、有機EL素子材料に用いた際に素子の寿命等で良好な性能を与えることができる。

【0026】

続いて、本発明の有機EL素子について説明する。

50

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極の間に有機層を有する。有機層は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層をこの順に含む薄膜積層体となっており、正孔注入層が、本発明の有機EL素子用材料を含有する。

【0027】

図1は本発明の有機EL素子の一実施形態を示す概略断面図である。

有機EL素子1では、基板（図示せず）上に陽極10、正孔注入層20、正孔輸送層30、発光層40、電子輸送層50、陰極60がこの順に積層されている。この素子において、有機層は正孔注入層20、正孔輸送層30、発光層40及び電子輸送層50からなる積層構造となっている。本発明では正孔注入層20が本発明の有機EL素子用材料を含有する。これにより、有機EL素子の駆動電圧を低くでき、また、長寿命化を達成できる。 10

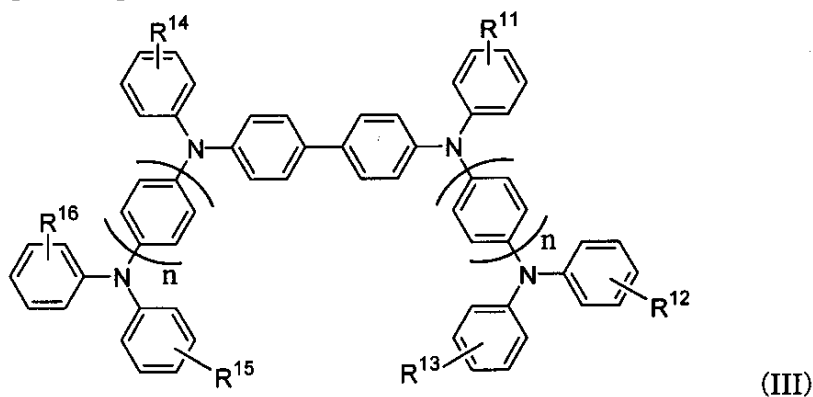
尚、正孔注入層以外の他の層が本発明の有機EL素子用材料を含有していてもよい。この場合、後述する各層を構成する材料と混合して使用してもよい。また、有機層はその一部に無機層を有していてもよい。

正孔注入層における本発明の有機EL素子用材料の含有量は、好ましくは1～100モル%である。

【0028】

本発明の有機EL素子では、正孔注入層が上記式（I）の化合物の他に下記式（III）で表されるフェニレンジアミン化合物を含有することが好ましい。

【化11】



（式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、それぞれ水素、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、アルキル基、アリール基又は複素環であり、あるいは結合するフェニル基とともに、ナフタレン骨格、カルバゾール骨格又はフルオレン骨格を形成してもよい。 n は1又は2である。）

【0029】

このフェニレンジアミン化合物を含有させると、本発明の化合物を単独に使用した際の膜質の均質性や、耐熱性、あるいは電荷注入性を改良できる場合もある。

【0030】

式（III）において、 $R^{11} \sim R^{16}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

【0031】

$R^{11} \sim R^{16}$ のアルキル基として、例えば、メチル基、イソプロピル基、tertブチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【0032】

$R^{11} \sim R^{16}$ のアリール基として、例えば、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基が好ましい。尚、これらはメチル基等で置換されていてもよい。

【0033】

$R^{11} \sim R^{16}$ の複素環として、例えば、ピリジン環、ピラジン環が好ましい。

【0034】

また $R^{11} \sim R^{16}$ は、結合するフェニル基を含んでナフタレン骨格、カルバゾール骨格又はフルオレン骨格を形成してもよい。尚、これらはメチル基等で置換されていてもよい。

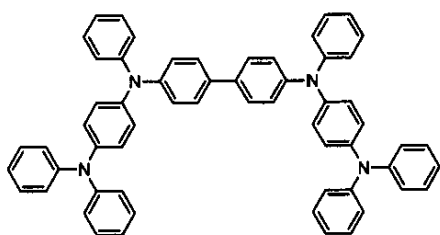
【0035】

正孔注入層に対する式(III)の化合物の含有量は、好ましくは0.1～98モル%である。

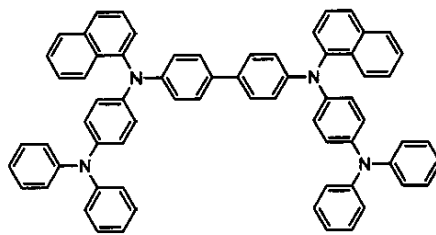
以下に式(III)の化合物の好適例を示す。

【化12】

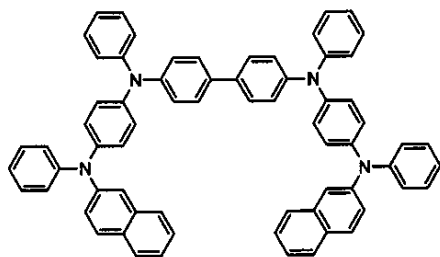
10



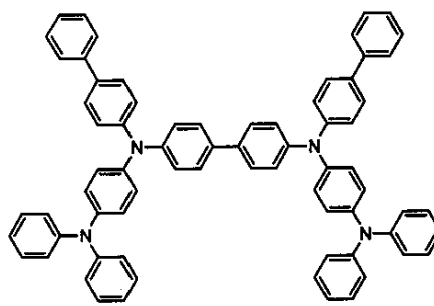
(C-1)



(C-2)

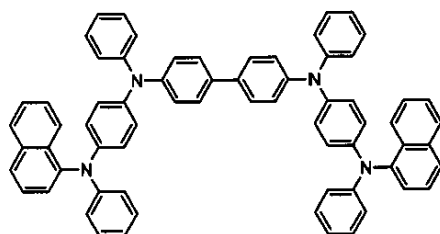


(C-3)

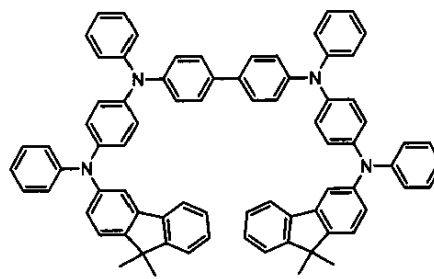


(C-4)

20

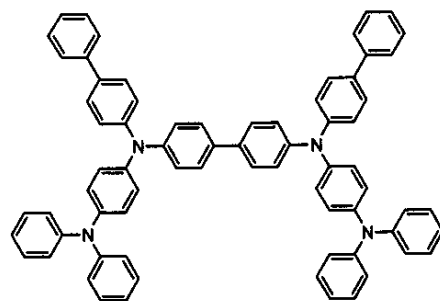


(C-5)

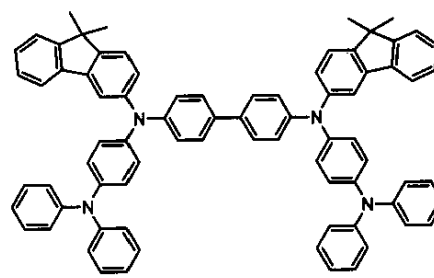


(C-6)

30

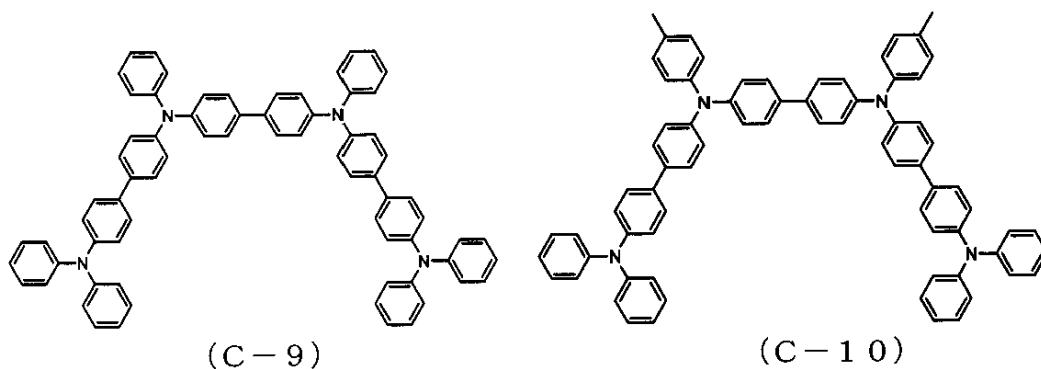


(C-7)

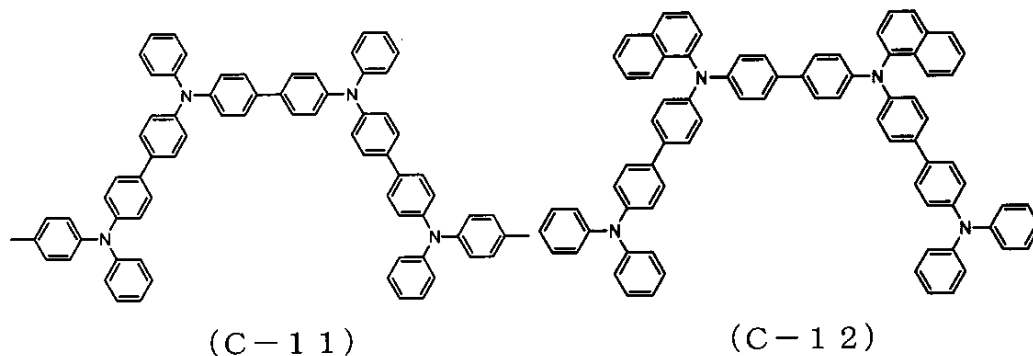


(C-8)

40



10



20

【0036】

尚、本発明の有機EL素子用材料は、上記実施形態の構成以外の素子にも使用できる。例えば、以下に示す(1)～(15)の構成を有する素子にて、素子を形成する発光層等の各層の材料として使用してもよい。

- (1) 陽極／発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- (3) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- (4) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (5) 陽極／正孔輸送層／発光層／付着改善層／陰極
- (6) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極 (図1)
- (7) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- (9) 陽極／絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- (10) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／絶縁層／陰極
- (11) 陽極／無機半導体層／絶縁層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
- (12) 陽極／絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／絶縁層／陰極
- (13) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／絶縁層／陰極
- (14) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- (15) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／絶縁層／陰極

30

40

【0037】

これらの中で、通常(4)、(6)、(7)、(8)、(12)、(13)及び(15)の構成が好ましく用いられる。

以下、本発明の有機EL素子を構成する各部材について説明する。

【0038】

(基板)

50

基板はその一主面側に有機EL素子が配列形成される支持体である。基板を通して光を取り出す場合は、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で、平滑な基板が好ましい。尚、光取り出し方向の反対側に支持基板が位置する場合には透光性は不要である。

基板は公知のものであって良く、例えば、石英、ガラス、金属箔、もしくは樹脂製のフィルムやシート等が用いられる。この中でも石英やガラスが好ましい。

具体的に、ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリメチルメタクリレート（PMM A）に代表されるメタクリル樹脂類、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）などのポリエステル類、ポリカーボネート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

基板は、透水性や透ガス性を抑える積層構造としたり、表面処理を行ってもよい。

【0039】

（陽極）

陽極には、効率良く正孔を注入するために電極材料の真空準位からの仕事関数が高いものが使用できる。例えばアルミニウム（Al）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au）の金属及びその合金さらにはこれらの金属や合金の酸化物等、または、酸化スズ（ SnO_2 ）とアンチモン（Sb）との合金、ITO（インジウムチンオキシド）、InZnO（インジウム亜鉛オキシド）、酸化亜鉛（ZnO）とアルミニウム（Al）との合金、さらにはこれらの金属や合金の酸化物等が、単独又は混在させた状態で用いられる。

尚、陽極側に透明性を必要とする場合は、酸化インジウム錫合金（ITO）、酸化錫（NE SA）、酸化インジウム亜鉛合金（IZO）、金、銀、白金、銅等が適用できる。また、透明性を必要としない、反射型電極とする場合には、それらの金属の他に、アルミ、モリブデン、クロム、ニッケル等の金属や合金を使用することもできる。

特に、仕事関数の低い（例えば、5.0eV以下）陽極と、本発明の有機EL素子用材料を用いた正孔注入層を組み合わせ用いても、電子授受が可能であり、良好な注入性を示す。

【0040】

陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm～1 μm 、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

【0041】

トップエミッション型の有機EL素子を作成する場合、陽極は光反射性に優れた第1層と、この上部に設けられた光透過性を有すると共に仕事関数の大きい第2層との積層構造であっても良い。

例えば、第1層は、アルミニウム、又はアルミニウムを主成分とする合金とする。合金の副成分は、主成分であるアルミニウムよりも相対的に仕事関数が小さい元素を少なくとも一つ含むものでも良い。このような副成分としては、ランタノイド系列元素が好ましい。ランタノイド系列元素の仕事関数は、大きくないが、これらの元素を含むことで陽極の安定性が向上し、かつ陽極のホール注入性も満足する。また副成分として、ランタノイド系列元素の他に、シリコン（Si）、銅（Cu）などの元素を含んでも良い。

【0042】

第1層を構成するアルミニウム合金層における副成分の含有量は、例えば、アルミニウムを安定化させるNdやNi、Ti等であれば、合計で約10wt%以下であることが好ましい。これにより、アルミニウム合金層においての反射率を維持しつつ、有機EL素子

の製造プロセスにおいてアルミニウム合金層を安定的に保ち、さらに加工精度および化学的安定性も得ることができる。また、陽極の導電性および基板との密着性も改善することができる。

【0043】

また第2層は、アルミニウム合金の酸化物、モリブデンの酸化物、ジルコニウムの酸化物、クロムの酸化物、及びタンタルの酸化物の少なくとも一つからなる層を例示できる。また、これらの金属の窒化物でもよい。ここで、例えば、第2層が副成分としてランタノイド系元素を含むアルミニウム合金の酸化物層（自然酸化膜を含む）である場合、ランタノイド系元素の酸化物の透過率が高いため、これを含む第2層の透過率が良好となる。このため、第1層の表面において、高反射率を維持することが可能である。さらに、第2層は、ITOやIZOなどの透明導電層であっても良い。これらの導電層は、陽極の電子注入特性を改善することができる。

10

【0044】

また、陽極は基板と接する側に、陽極と基板との間の密着性を向上させるための導電層を設けても良い。このような導電層としては、ITOやIZOなどの透明導電層が挙げられる。

【0045】

そして、この有機EL素子を用いて構成される表示装置の駆動方式がアクティブマトリックス方式である場合には、陽極は画素毎にパターンニングされ、基板に設けられた駆動用の薄膜トランジスタに接続された状態で設けられている。またこの場合、陽極の上には絶縁膜が設けられ、この絶縁膜の開口部から各画素の陽極の表面が露出されるように構成している。

20

【0046】

(発光層)

有機EL素子の発光層は以下(1)～(3)の機能を併せ持つものである。

(1) 注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

(2) 輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

(3) 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

30

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

40

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により発光層に本発明の新規化合物からなる発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明の新規化合物からなる発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

【0047】

発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾ

50

ール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0048】

これらの中でも、特にドーパント材料として、例えば、以下の(D-1)～(D-73)が好適である。

- ・N, N, N', N', 7, 14-ヘキサフェニルアセナフト[1, 2-k]フルオランテン-3, 10-ジアミン (D-1) 10
- ・N, N', 7, 14-テトラフェニル-N, N'-ジp-トリルアセナフト[1, 2-k]フルオランテン-3, 10-ジアミン (D-2)
- ・N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-N, N', 7, 14-テトラフェニルアセナフト[1, 2-k]フルオランテン-3, 11-ジアミン (D-4)
- ・N, N, N', N'-テトラキス(4-エチルフェニル)-7, 14-ジフェニルアセナフト[1, 2-k]フルオランテン-3, 11-ジアミン (D-5)
- ・N, N, N', N'-テトラキス(4-メトキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-7, 14-ジフェニルアセナフト[1, 2-k]フルオランテン-3, 10-ジアミン (D-6)
- ・(E)-N, N'-(4, 4'-(エテン-1, 2-ジイル)ビス(4, 1-フェニレン))ビス(N-(b iフェニル-4-イル)ビフェニル-4-アミン) (D-7) 20
- ・(E)-N, N'-(4, 4'-(エテン-1, 2-ジイル)ビス(4, 1-フェニレン))ビス(N-フェニルナフタレン-2-アミン) (D-8)
- ・(E)-N, N'-(4, 4'-(エテン-1, 2-ジイル)ビス(4, 1-フェニレン))ビス(N-フェニルフェナントレン-9-アミン) (D-9)
- ・(E)-N, N'-(4, 4'-(1, 2-ジフェニルエテン-1, 2-ジイル)ビス(4, 1-フェニレン))ビス(N-フェニルナフタレン-2-アミン) (D-10)
- ・N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビナフチル-4, 4'-ジアミン (D-11)
- ・N, N, N', N'-テトラp-トリルナフタレンe-1, 4-ジアミン (D-12) 30
- ・N, N'-ジ(ナフタレン-2-イル)-N, N'-ジフェニルナフタレンe-2, 6-ジアミン (D-13)
- ・N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビナフチル-4, 4'-ジアミン (D-14)
- ・4, 4'-(ナフタレンe-1, 4-ジイル)ビス(N, N-ジフェニルアニリン) (D-15)
- ・N, N'-(3, 3'-(アントラセン-9, 10-ジイル)ビス(3, 1-フェニレン))ビス(N-フェニルナフタレン-1-アミン) (D-16)
- ・N, N', 2, 6-テトラフェニル-N, N'-ジm-トリルアントラセン-9, 10-ジアミン (D-17) 40
- ・N, N, N', N'-テトラp-トリル-9, 9'-ビアントラセン-10, 10'-ジアミン (D-18)
- ・N, N-ジフェニルピレン-1-アミン (D-19)
- ・N, N-ジエチル-N'-フェニル-N'-(ピレン-1-イル)ベンゼン-1, 4-ジアミン (D-20)
- ・N-(ナフタレン-2-イル)-N-フェニルフルオランテン-3-アミン (D-21)
- ・N, N-ジp-トリルフェナントレン-9-アミン (D-22)
- ・N, N, 10-トリフェニルアントラセン-9-アミン (D-23)
- ・N, N, N', N'-テトラフェニルペリレン-3, 9-ジアミン (D-24) 50

- ・N, N' -ジ (ビフェニル-3-イル) -N, N' -ジフェニルペリレン-3, 9-ジアミン (D-25)
- ・N, N, N', N' -テトラフェニルクリセン-6, 12-ジアミン (D-26)
- ・N, N, N', N' -テトラpトリルクリセン-6, 12-ジアミン (D-27)
- ・N, N, N', N' -テトラmトリルクリセン-6, 12-ジアミン (D-28)
- ・N, N, N', N' -テトラキス (3, 4-ジメチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-29)
- ・N, N, N', N' -テトラキス (3, 5-ジメチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-30)
- ・N, N, N', N' -テトラキス (2, 4-ジメチルフェニル) クリセン-6, 12- 10
ジアミン (D-31)
- ・N, N, N', N' -テトラキス (2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-32)
- ・N, N' -ビス (3, 4-ジメチルフェニル) -N, N' -ジpトリルクリセン-6, 12-ジアミン (D-33)
- ・N, N' -ビス (4-エチルフェニル) -N, N' -ジフェニルクリセン-6, 12-ジアミン (D-34)
- ・N, N' -ビス (4-イソプロピルフェニル) -N, N' -ジフェニルクリセン-6, 12-ジアミン (D-35)
- ・N, N' -ビス (4-t-ブチルフェニル) -N, N' -ジフェニルクリセン-6, 1 20
2-ジアミン (D-36)
- ・N, N, N', N' -テトラ (ナフタレン-2-イル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-37)
- ・6, 12-ビス (3, 6-ジメチル-9H-カルバゾール-9-イル) クリセン (D-38)
- ・N, N, N', N' -テトラキス (3-t-ブチル-5-メチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-39)
- ・N, N, N', N' -テトラキス (3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-40)
- ・N, N' -ビス (3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) -N, N' -ビス (3, 4, 5- 30
トリメチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-41)
- ・N, N' -ビス (3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) -N, N' -ビス (3, 4-ジメチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-42)
- ・N, N' -ビス (3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) -N, N' -ビス (3, 5-ジメチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-43)
- ・N, N' -ビス (3-t-ブチル-5-メチルフェニル) -N, N' -ビス (3, 5-ジメチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-44)
- ・N, N' -ビス (3-t-ブチル-5-メチルフェニル) -N, N' -ビス (3-イソプロピル-5-メチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-45)
- ・N, N, N', N' -テトラキス (3-t-ブチル-5-イソプロピルフェニル) クリ 40
セン-6, 12-ジアミン (D-46)
- ・N, N' -ビス (3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) -N, N' -ビス (3, 5-ジエチル-4-メチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-47)
- ・N, N' -ビス (3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) -N, N' -ビス (4-エチル-3-メチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-48)
- ・N, N' -ビス (3, 5-ジ-t-ブチルフェニル) -N, N' -ビス (3-イソプロピル-5-メチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-49)
- ・N- (3-t-ブチル-5-メチルフェニル) -N, N' -ビス (3, 5-ジメチルフェニル) -N' - (3-イソプロピル-5-メチルフェニル) クリセン-6, 12-ジアミン (D-50)

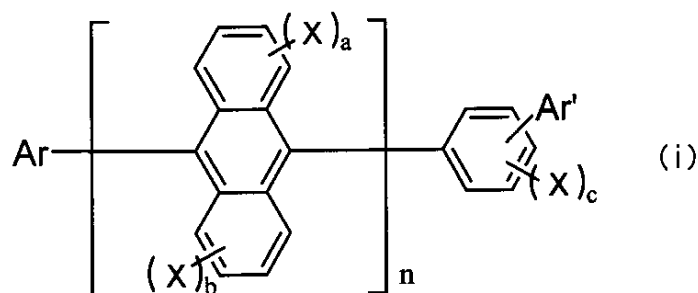
- ・ N, N' -ビス (3, 4 -ジメチルフェニル) - N, N' -ビス (4 -イソプロピル - 3, 5 -ジメチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 5 1)
- ・ N, N, N', N' -テトラキス (3, 5 -ジイソプロピルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 5 2)
- ・ N, N' -ビス (3, 5 -ジイソプロピルフェニル) - N, N' -ビス (3, 4 -ジメチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 5 3)
- ・ N, N' -ビス (3, 5 -ジメチルフェニル) - N, N' -ビス (3 -イソプロピル - 5 -メチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 5 4)
- ・ N, N' -ビス (3, 5 -ジイソプロピルフェニル) - N, N' -ビス (3, 5 -ジメチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 5 5) 10
- ・ N, N' -ビス (3, 4 -ジメチルフェニル) - N, N' -ビス (3, 4, 5 -トリメチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 5 6)
- ・ N, N' -ビス (3, 5 -ジメチルフェニル) - N, N' -ビス (3, 4, 5 -トリメチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 5 7)
- ・ N, N, N', N' -テトラキス (3, 4, 5 -トリメチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 5 8)
- ・ N, N, N', N' -テトラメシチルクリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 5 9)
- ・ N, N' -ジフェニル - N, N' -ジ p トリルクリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 6 0)
- ・ N, N' -ジ (ナフタレン - 2 -イル) - N, N' -ジフェニルクリセン - 6, 12 - 20
ジアミン (D - 6 1)
- ・ N, N' -ジ (b i フェニル - 3 -イル) - N, N' -ジフェニルクリセン - 6, 12 -
ジアミン (D - 6 2)
- ・ N, N' -ビス (9, 9 -ジメチル - 9 H -フルオレン - 3 -イル) - N, N' -ビス
(3, 4, 5 -トリメチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 6 3)
- ・ N, N' -ビス (9, 9 -ジメチル - 9 H -フルオレン - 3 -イル) - N, N' -ビス
(3, 4 -ジメチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 6 4)
- ・ N, N, N', N' -テトラキス (9, 9 -ジメチル - 9 H -フルオレン - 3 -イル)
クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 6 5)
- ・ N, N, N', N' -テトラキス (3, 5 -ジシクロヘキシルフェニル) クリセン - 6 30
, 12 -ジアミン (D - 6 6)
- ・ N, N' -ビス (3, 5 -ジメチルフェニル) - N, N' -ビス (3 - (1, 1 -ジフ
フェニルエチル) - 5 -メチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 6 7)
- ・ N, N' -ビス (3, 5 -ビス (2 -フェニルプロパン - 2 -イル) フェニル) - N,
N' -ビス (3, 5 -ジメチルフェニル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 6 8)
- ・ N, N, N', N' -テトラキス (5, 6, 7, 8 -テトラヒドロナフタレン - 2 -
イル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 6 9)
- ・ N, N, N', N' -テトラキス (5, 6, 7, 8 -テトラヒドロナフタレン - 1 -
イル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 7 0)
- ・ N, N' -ビス (2, 3 -ジメチルフェニル) - N, N' -ビス (3 -メチル - 5, 6 40
, 7, 8 -テトラヒドロナフタレン - 1 -イル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 7
1)
- ・ N, N' -ビス (3, 4 -ジメチルフェニル) - N, N' -ジ (ナフタレン - 2 -イル
) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 7 2)
- ・ N, N' -ビス (3, 5 -ジ - t - ブチルフェニル) - N, N' -ジ (ナフタレン - 2
-イル) クリセン - 6, 12 -ジアミン (D - 7 3)

【0049】

発光層に使用できるホスト材料としては、下記 (i) ~ (i x) で表される化合物が好ましい。

下記式 (i) で表される非対称アントラセン。

【化13】



10

(式中、Arは置換もしくは無置換の核炭素数10～50の縮合芳香族基である。

Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基である。

Xは、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。

a、b及びcは、それぞれ0～4の整数である。

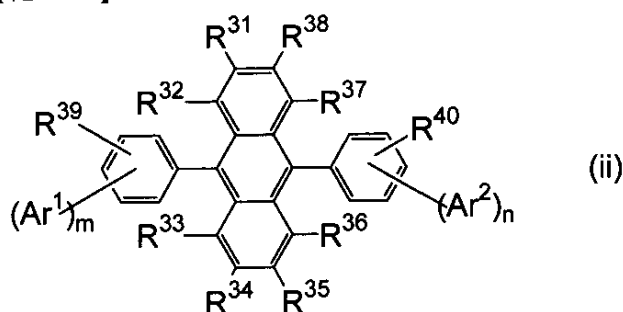
20

nは1～3の整数である。また、nが2以上の場合は、[]内は、同じでも異なってもよい。

【0050】

下記式(ii)で表される非対称モノアントラセン誘導体。

【化14】



30

(式中、Ar¹及びAr²は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基であり、m及びnは、それぞれ1～4の整数である。ただし、m=n=1でかつAr¹とAr²のベンゼン環への結合位置が左右対称型の場合には、Ar¹とAr²は同一ではなく、m又はnが2～4の整数の場合にはmとnは異なる整数である。

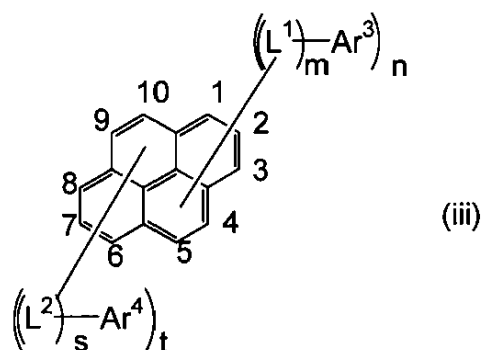
R³¹～R⁴⁰は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基である。)

40

【0051】

下記式(iii)で表される非対称ピレン誘導体。

【化 1 5】



10

(式中、 Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 の芳香族基である。

L^1 及び L^2 は、それぞれ置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のナフタレニレン基、置換もしくは無置換のフルオレニレン基又は置換もしくは無置換のジベンゾシロリレン基である。

m は 0 ～ 2 の整数、 n は 1 ～ 4 の整数、 s は 0 ～ 2 の整数、 t は 0 ～ 4 の整数である。

また、 L^1 又は Ar^3 は、ピレンの 1 ～ 5 位のいずれかに結合し、 L^2 又は Ar^4 は、ピレンの 6 ～ 10 位のいずれかに結合する。

20

ただし、 $n + t$ が偶数の時、 Ar^3 、 Ar^4 、 L^1 、 L^2 は下記 (1) 又は (2) を満たす。

(1) $Ar^3 \neq Ar^4$ 及び／又は $L^1 \neq L^2$ (ここで $\neq$ は、異なる構造の基であることを示す。)

(2) $Ar^3 = Ar^4$ かつ $L^1 = L^2$ の時

(2-1) $m \neq s$ 及び／又は $n \neq t$ 、又は

(2-2) $m = s$ かつ $n = t$ の時、

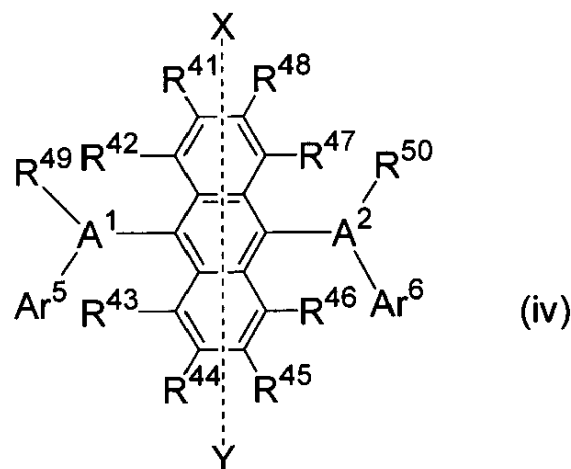
(2-2-1) L^1 及び L^2 、又はピレンが、それぞれ Ar^3 及び Ar^4 上の異なる結合位置に結合しているか、(2-2-2) L^1 及び L^2 、又はピレンが、 Ar^3 及び Ar^4 上の同じ結合位置で結合している場合、 L^1 及び L^2 又は Ar^3 及び Ar^4 のピレンにおける置換位置が 1 位と 6 位、又は 2 位と 7 位である場合はない。)

30

【0052】

下記式 (iv) で表される非対称アントラセン誘導体。

【化 1 6】



40

(式中、 A^1 及び A^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ～ 20 の縮合芳香族環基である。

50

Ar^5 及び Ar^6 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の核炭素数 6～50 の芳香族環基である。

$R^{4\ 1} \sim R^{5\ 0}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～50 の芳香族環基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6～50 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5～50 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～50 のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシ基である。

10

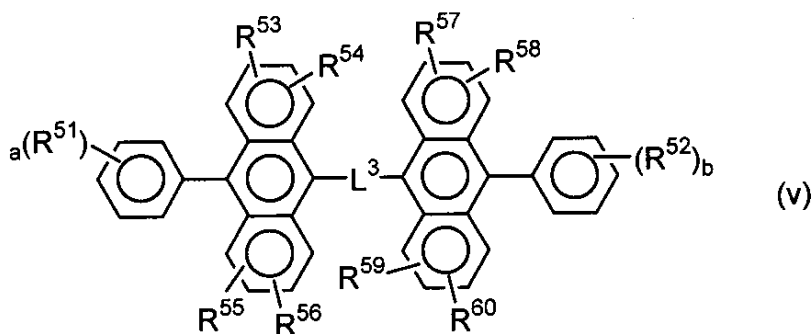
Ar^5 、 Ar^6 、 $R^{4\ 9}$ 及び $R^{5\ 0}$ は、それぞれ複数であってもよく、隣接するもの同士で飽和もしくは不飽和の環状構造を形成していてもよい。

ただし、式 (iv) において、中心のアントラセンの 9 位及び 10 位に、該アントラセン上に示す X-Y 軸に対して対称型となる基が結合する場合はない。))

【0053】

下記式 (v) で表されるアントラセン誘導体。

【化17】



20

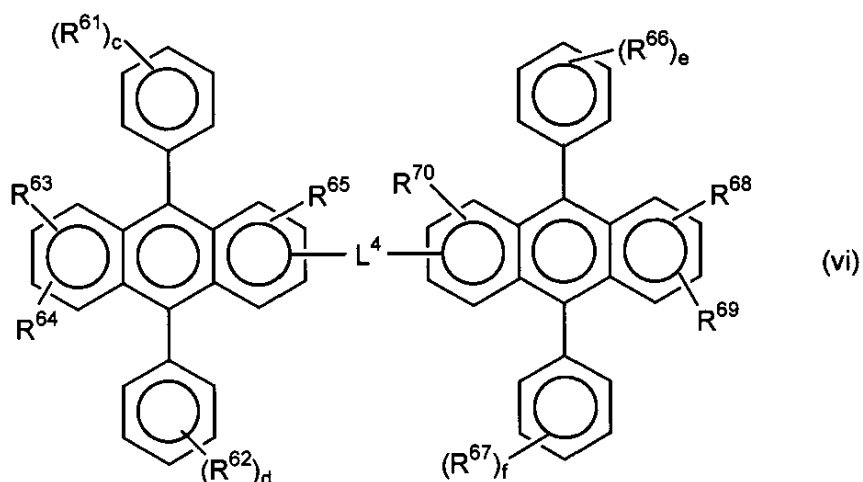
(式中、 $R^{5\ 1} \sim R^{6\ 0}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換しても良いアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基、アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、a 及び b は、それぞれ 1～5 の整数を示し、それらが 2 以上の場合、 $R^{5\ 1}$ 同士又は $R^{5\ 2}$ 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また $R^{5\ 1}$ 同士又は $R^{5\ 2}$ 同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{5\ 3}$ と $R^{5\ 4}$ 、 $R^{5\ 5}$ と $R^{5\ 6}$ 、 $R^{5\ 7}$ と $R^{5\ 8}$ 、 $R^{5\ 9}$ と $R^{6\ 0}$ が互いに結合して環を形成していてもよい。 L^3 は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリレン基を示す。)

30

【0054】

下記式 (vi) で表されるアントラセン誘導体。

【化 1 8】



10

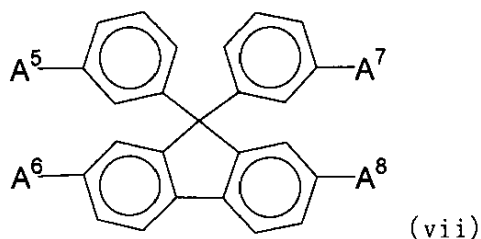
(式中、 $R^{61} \sim R^{70}$ は、それぞれ独立に水素原子，アルキル基，シクロアルキル基，アリール基，アルコキシル基，アリーロキシ基，アルキルアミノ基，アリールアミノ基又は置換しても良い複数環式基を示し、 c, d, e 及び f は、それぞれ 1～5 の整数を示し、それらが 2 以上の場合、 R^{61} 同士、 R^{62} 同士、 R^{66} 同士又は R^{67} 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また R^{61} 同士、 R^{62} 同士、 R^{66} 同士又は R^{67} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^{63} と R^{64} ， R^{68} と R^{69} がたがいに結合して環を形成していてもよい。 L^4 は単結合、 $-O-$ ， $-S-$ ， $-N(R)$ (R はアルキル基又は置換しても良いアリール基である)、アルキレン基又はアリーレン基を示す。)

20

【0055】

下記式 (vii) で表されるスピロフルオレン誘導体。

【化 1 9】



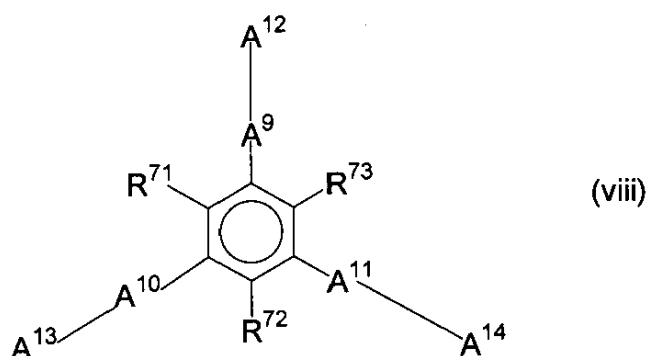
30

(式中、 $A^5 \sim A^8$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のビフェニル基又は置換もしくは無置換のナフチル基である。)

【0056】

下記式 (viii) で表される縮合環含有化合物。

【化 2 0】



10

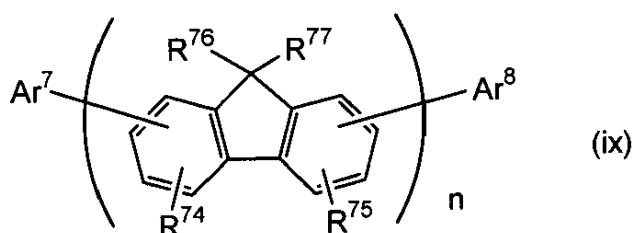
(式中、 $A^9 \sim A^{14}$ は前記と同じ、 $R^{71} \sim R^{73}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシル基、炭素数 5～18 のアリールオキシ基、炭素数 7～18 のアラルキルオキシ基、炭素数 5～16 のアリールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1～6 のエステル基又はハロゲン原子を示し、 $A^9 \sim A^{14}$ のうち少なくとも 1 つは 3 環以上の縮合芳香族環を有する基である。)

【0057】

下記式 (ix) で表されるフルオレン化合物。

20

【化 2 1】



(式中、 R^{74} 及び R^{75} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基又はハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン基に結合する R^{74} 同士、 R^{75} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する R^{74} 及び R^{75} は、同じであっても異なってもよい。 R^{76} 及び R^{77} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基又は置換あるいは無置換の複素環基を表わし、異なるフルオレン基に結合する R^{76} 同士、 R^{77} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する R^{76} 及び R^{77} は、同じであっても異なってもよい。 Ar^7 及び Ar^8 は、ベンゼン環の合計が 3 個以上の置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基又はベンゼン環と複素環の合計が 3 個以上の置換あるいは無置換の炭素でフルオレン基に結合する縮合多環複素環基を表わし、 Ar^7 及び Ar^8 は、同じであっても異なってもよい。 n は、1～10 の整数を表す。)

30

40

【0058】

以上のホスト材料の中でも、好ましくはアントラセン誘導体、さらに好ましくはモノアントラセン誘導体、特に好ましくは非対称アントラセンである。

【0059】

また、発光材料としては、りん光発光性の化合物を用いることもできる。りん光発光性の化合物を使用する場合、ホスト材料はカルバゾール環を含む化合物が好ましい。ドーパントとしては三重項励起子から発光することのできる化合物であり、三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os 及び Re からなる群から

50

選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。

カルバゾール環を含む化合物からなるりん光発光に好適なホストは、その励起状態からりん光発光性化合物へエネルギー移動が起こる結果、りん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物である。ホスト化合物としては励起子エネルギーをりん光発光性化合物にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。カルバゾール環以外に任意の複素環等を有していても良い。

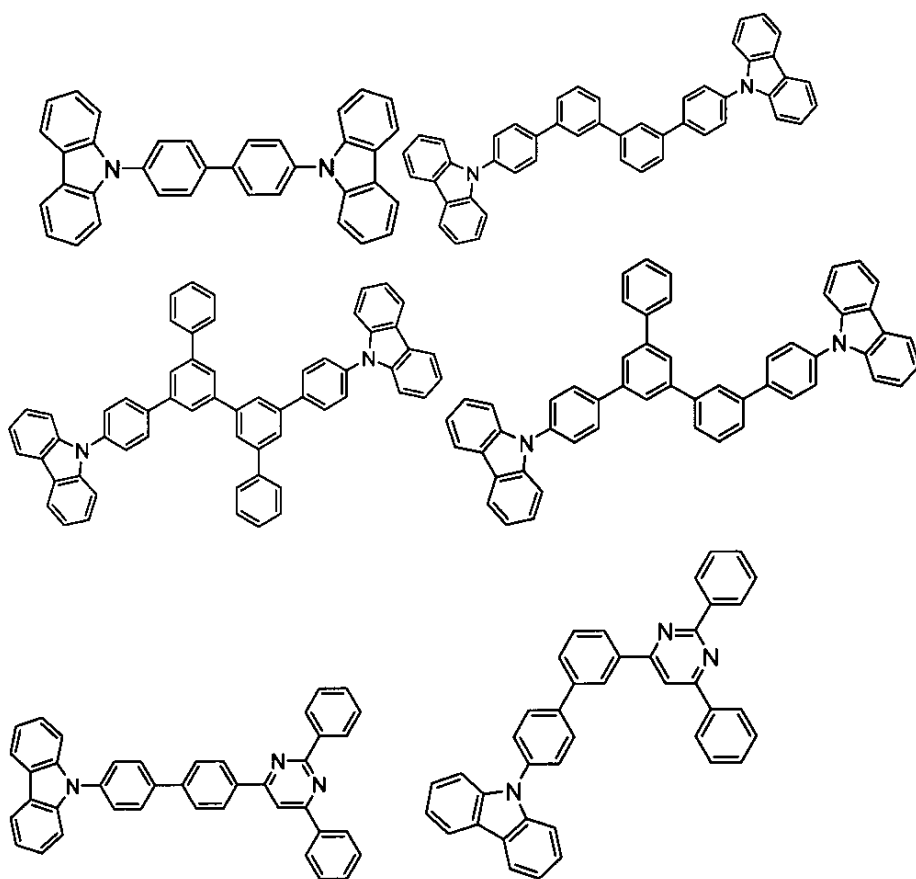
【0060】

このようなホスト化合物の具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラズリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。ホスト化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

【0061】

【化 2 2】



10

20

【0 0 6 2】

りん光発光性のドーパントは三重項励起子から発光することのできる化合物である。三重項励起子から発光する限り特に限定されないが、Ir、Ru、Pd、Pt、Os及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましく、ポルフィリン金属錯体又はオルトメタル化金属錯体が好ましい。ポルフィリン金属錯体としては、ポルフィリン白金錯体が好ましい。りん光発光性化合物は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

30

オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては種々のものがあるが、好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7、8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有しても良い。特に、フッ素化物、トリフルオロメチル基を導入したものが、青色系ドーパントとしては好ましい。さらに補助配位子としてアセチルアセトナート、ピクリン酸等の上記配位子以外の配位子を有していても良い。

40

りん光発光性のドーパントの発光層における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1~70質量%であり、1~30質量%が好ましい。りん光発光性化合物の含有量が0.1質量%未満では発光が微弱でありその含有効果が十分に発揮されず、70質量%を超える場合は、濃度消光と言われる現象が顕著になり素子性能が低下する。

【0 0 6 3】

発光層は、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ポリマーバインダーを含有しても良い。

発光層の膜厚は、好ましくは5~50nm、より好ましくは7~50nm、最も好ましくは10~50nmである。5nm未満では発光層形成が困難となり、色度の調整が困難

50

となる恐れがあり、50 nmを超えると駆動電圧が上昇する恐れがある。

【0064】

(正孔輸送層：正孔注入層)

正孔輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5 eV以下と小さい。このような正孔輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-4} cm²/V・秒であれば好ましい。

【0065】

正孔輸送層の材料の具体例として、例えば、トリアゾール誘導体 (米国特許3, 112 10, 197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体 (米国特許3, 189, 447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体 (特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体 (米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体 (米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同 20 54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体 (米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、同54-119925号公報等参照)、アリアルアミン誘導体 (米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体 (米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体 (米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの)、スチリ 30 ルアントラセン誘導体 (特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体 (特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体 (米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体 (特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体 (米国特許第4, 950, 950号明細書)、ポリシラン系 (特 40 開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体 (特開平2-282263号公報)、導電性高分子オリゴマー (特にチオフェンオリゴマー) 等を挙げることができる。

【0066】

正孔輸送層の他、さらに正孔の注入を助けるために別途正孔注入層を設ける。正孔注入層の材料としては本発明の有機EL用材料単独でもよいし、他の材料と混合して用いてもよい。他の材料としては正孔輸送層と同様の材料や、上記式 (III) で例示した化合物を使用することができる。他に、ポルフィリン化合物 (特開昭63-295695号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物 (米国特許第4, 127, 412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報 50

、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)を用いることもできる。

【0067】

また米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(NPD)、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)等を挙げることができる。

【0068】

また、芳香族ジメチリدين系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

10

【0069】

正孔注入層又は正孔輸送層は、例えば、上述した化合物を真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層、正孔輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。正孔注入、輸送層は正孔輸送帯域に本発明の化合物を含有していれば、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、又は前記正孔注入、輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入、輸送層を積層したものであってもよい。

【0070】

尚、有機半導体層も正孔輸送層の一部であるが、これは発光層への正孔注入又は電子注入を助ける層であって、 10^{-10} S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフエンオリゴマーや特開平8-193191号公報に開示してある含アリアルアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリアルアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。

20

【0071】

(電子注入層・輸送層)

電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きい。尚、付着改善層は電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。

30

電子輸送層は数nm~数μmの膜厚で適宜選ばれるが、特に膜厚が厚いとき、電圧上昇を避けるために、 $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に電子移動度が少なくとも 10^{-5} cm²/Vs以上であることが好ましい。

電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体やオキサジアゾール誘導体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

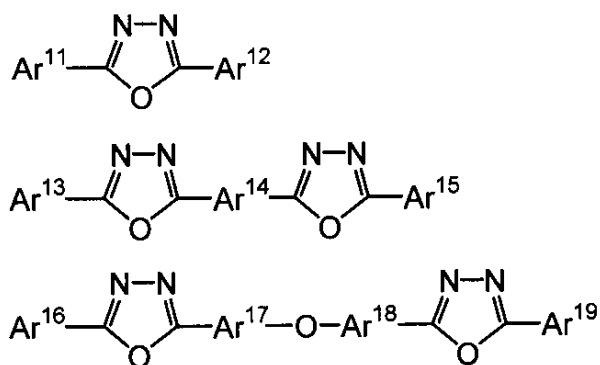
【0072】

一方、オキサジアゾール誘導体としては、以下の式で表される電子伝達化合物が挙げら

40

【0073】

【化 2 3】



10

【0 0 7 4】

(式中、 Ar^{11} , Ar^{12} , Ar^{13} , Ar^{14} , Ar^{15} , Ar^{16} , Ar^{17} , Ar^{18} , Ar^{19} はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また Ar^{14} , Ar^{17} , Ar^{18} は置換又は無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

ここでアリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントリル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。また、アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントリレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。また、置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

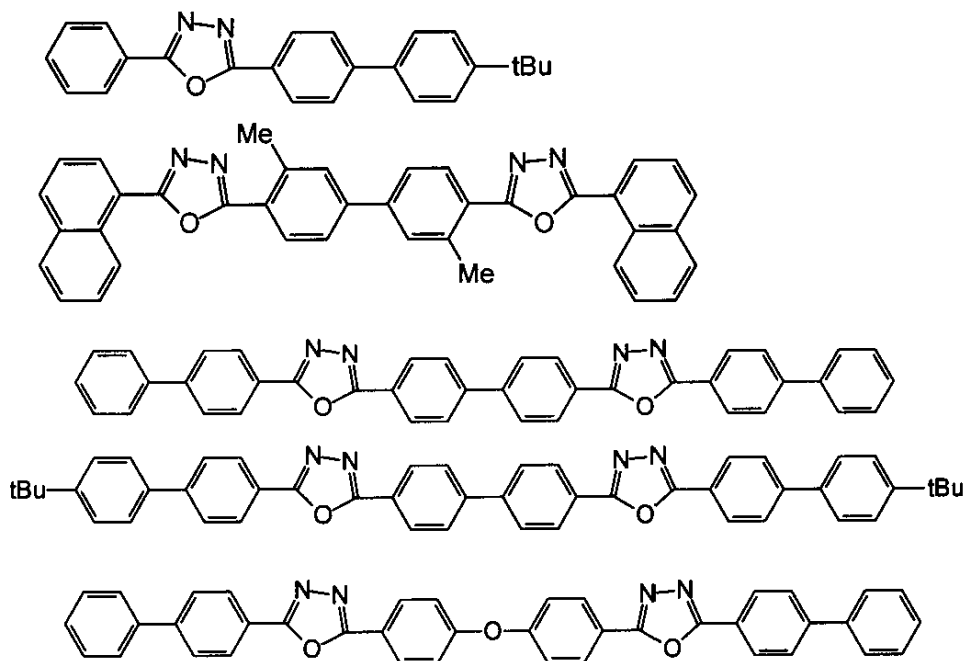
20

【0 0 7 5】

上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のものを用いることができる。

【0 0 7 6】

【化 2 4】



30

40

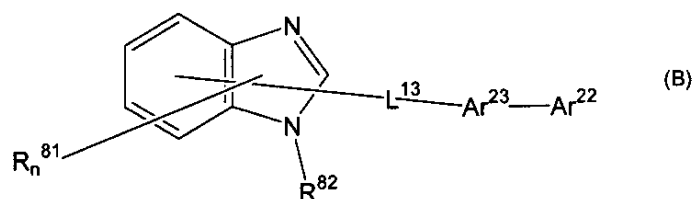
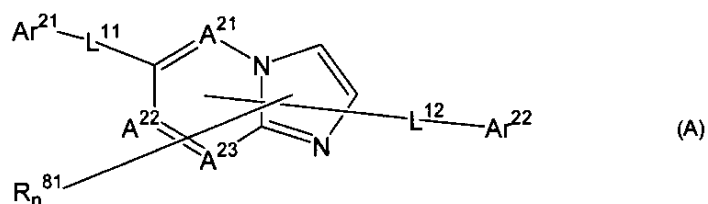
【0 0 7 7】

さらに、電子注入層及び電子輸送層に用いられる材料として、下記式 (A) ～ (F) で表されるものを用いることができる。

【0 0 7 8】

50

【化 2 5】



10

【0079】

(式 (A) 及び (B) 中、 $A^{21} \sim A^{23}$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

Ar^{21} は、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基であり、 Ar^{22} は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基、あるいはこれらの 2 価の基である。ただし、 Ar^{21} 及び Ar^{22} のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10～60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のモノヘテロ縮合環基、あるいはこれらの 2 価の基である。

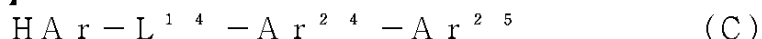
Ar^{23} は、置換もしくは無置換の炭素数 6～60 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数 3～60 のヘテロアリーレン基である。

L^{11} 、 L^{12} 及び L^{13} は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R^{81} は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基であり、 n は 0～5 の整数であり、 n が 2 以上の場合、複数の R^{81} は同一でも異なってもよく、また、隣接する複数の R^{81} 基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

R^{82} は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 6～60 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～60 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基、又は $-L^{11}-Ar^{21}-Ar^{22}$ である。) で表される含窒素複素環誘導体。

【0080】

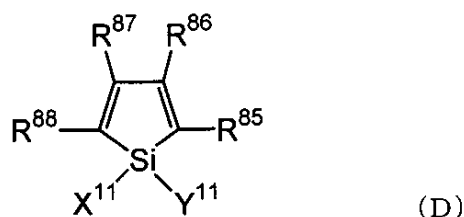


(式中、 HAr は、置換基を有していてもよい炭素数 3～40 の含窒素複素環であり、 L^{14} は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロアリーレン基又は置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 Ar^{24} は、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 の 2 価の芳香族炭化水素基であり、 Ar^{25} は、置換基を有していてもよい炭素数 6～60 のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数 3～60 のヘテロアリール基である。) で表される含窒素複素環誘導体。

【0081】

50

【化 2 6】



【0082】

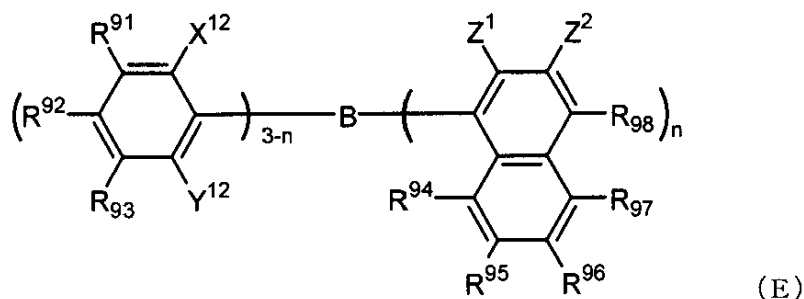
10

(式中、 X^{11} 及び Y^{11} は、それぞれ独立に炭素数 1～6 の飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又は X^{11} と Y^{11} が結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R^{85} \sim R^{88}$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 から 6 までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。) で表されるシラシクロペンタジエン誘導体。

20

【0083】

【化 2 7】



30

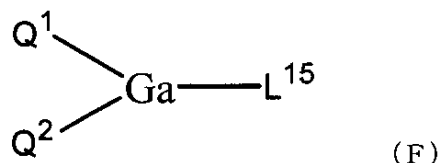
【0084】

(式中、 $R^{91} \sim R^{98}$ 及び Z^2 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 X^{12} 、 Y^{12} 及び Z^1 は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 Z^1 と Z^2 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 n は 1～3 の整数を示し、 n が 2 以上の場合、 Z^1 は異なってもよい。但し、 n が 1、 X^{12} 、 Y^{12} 及び R^{92} がメチル基であって、 R^{98} が、水素原子又は置換ボリル基の場合、及び n が 3 で Z^1 がメチル基の場合を含まない。) で表されるボラン誘導体。

40

【0085】

【化 2 8】

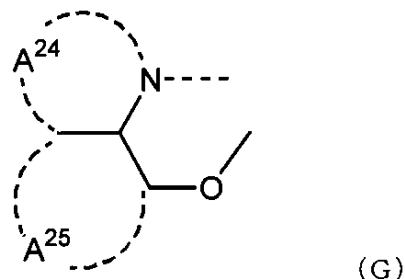


【0 0 8 6】

[式中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、下記式 (G) で示される配位子を表し、 L^{15} は、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基、 $-\text{OR}'$ (R' は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基である。) 又は $-\text{O}-\text{Ga}-\text{Q}^3$ (Q^4) (Q^3 及び Q^4 は、 Q^1 及び Q^2 と同じ) で示される配位子を表す。]

【0 0 8 7】

【化 2 9】



20

【0 0 8 8】

[式中、環 A^{24} 及び A^{25} は、置換基を有してよい互いに縮合した 6 員アリール環構造である。]

【0 0 8 9】

30

この金属錯体は、n 型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

式 (G) の配位子を形成する環 A^{24} 及び A^{25} の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは無置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは無置換のアリール基、メトキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは無置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-t-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、t-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-t-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは無置換のアリールチオ

50

基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノ又はジ置換アミノ基、ビス（アセトキシメチル）アミノ基、ビス（アセトキシエチル）アミノ基、ビスアセトキシプロピルアミノ基、ビス（アセトキシブチル）アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等の置換もしくは無置換のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

10

【0090】

本発明の好ましい形態に、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。従って、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物又は希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

20

【0091】

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Li（仕事関数：2.9 eV）、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）及びCs（仕事関数：1.95 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0～2.5 eV）、及びBa（仕事関数：2.52 eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。

30

これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましいのは、Csである。

【0092】

これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。

40

Csを組み合わせることで含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

【0093】

本発明においては陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けてもよい。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。

このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲ

50

ナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

【0094】

具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び NaO が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、及び CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0095】

また、電子輸送層を構成する半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び Zn の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。

尚、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0096】

(陰極)

陰極としては仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属等が挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

【0097】

ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。

また陰極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、膜厚は通常10 nm~1 μm 、好ましくは50~200 nmである。

【0098】

(絶縁層)

有機ELは超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては例えば酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、弗化セシウム、炭酸セシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

【0099】

(有機EL素子の作製例)

以上例示した材料により陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層等を形成

し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0100】

以下、透光性基板上に陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。

まず適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。

次に、この陽極上に正孔注入層及び正孔輸送層を設ける。これらの形成は、真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。

【0101】

真空蒸着法により正孔注入層及び正孔輸送層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物、目的とする正孔注入層及び正孔輸送層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

【0102】

次に、正孔輸送層上に発光層を設ける。発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法により有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔輸送層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

【0103】

次にこの発光層上に電子輸送層を設ける。正孔輸送層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔輸送層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

【0104】

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

これまで記載してきた有機EL素子の作製は一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

【0105】

尚、本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。具体的には、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)、又は材料を溶媒に解かした溶液を使用したディッピング法、スピコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

【0106】

本発明の有機EL素子の有機層を構成する各層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから $1\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0107】

有機EL素子は電極間に電圧を印加することによって発光する。有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、 $5\sim 40\text{V}$ の電圧を印加すると発光が観測できる。尚、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。また、交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

【0108】

上述した本発明の有機EL素子を基板上に複数配列することにより有機EL表示装置が製造できる。

図2は、本発明の有機EL表示装置の一実施形態を示す図であり、図2(A)は概略構成図、図2(B)は画素回路の構成図である。ここでは、発光素子として有機EL素子11を用いたアクティブマトリックス方式の表示装置100に本発明を適用した実施形態を説明する。

【0109】

図2(A)に示すように、この表示装置100の基板12上には、表示領域12aとその周辺領域12bとが設定されている。表示領域12aは、複数の走査線21と複数の信号線23とが縦横に配線されており、それぞれの交差部に対応して1つの画素aが設けられた画素アレイ部として構成されている。これらの各画素aに、有機EL素子11R、11G、11Bのうちの1つが設けられている。また周辺領域12bには、走査線21を走査駆動する走査線駆動回路bと、輝度情報に応じた映像信号（すなわち入力信号）を信号線23に供給する信号線駆動回路cとが配置されている。

【0110】

図2(B)に示すように、各画素aに設けられる画素回路は、例えば各有機EL素子11R、11G、11Bのうちの1つと、駆動トランジスタTr1、書き込みトランジスタ（サンプリングトランジスタ）Tr2、および保持容量Csで構成されている。そして、走査線駆動回路bによる駆動により、書き込みトランジスタTr2を介して信号線23から書き込まれた映像信号が保持容量Csに保持され、保持された信号量に応じた電流が各有機EL素子11R、11G、11Bに供給され、この電流値に応じた輝度で有機EL素子11R、11G、11Bが発光する。

【0111】

尚、以上のような画素回路の構成は、あくまでも一例であり、必要に応じて画素回路内に容量素子を設けたり、さらに複数のトランジスタを設けて画素回路を構成しても良い。また、周辺領域12bには、画素回路の変更に応じて必要な駆動回路が追加される。

【0112】

図3は、上記表示装置100の表示領域における主要部の断面構成の例を示す。

有機EL素子11R、11G、11Bが設けられる基板12の表示領域には、ここでの図示を省略したが、上述した画素回路を構成するように駆動トランジスタ、書き込みトランジスタ、走査線、および信号線が設けられ(図2参照)、これらを覆う状態で絶縁膜25が設けられている。

【0113】

この絶縁膜25で覆われた基板12上に、有機EL素子11R、11G、11Bが配列形成されている。各有機EL素子11R、11G、11Bは、基板12と反対側から光を取り出す上面発光型の素子として構成される。

【0114】

各有機EL素子11R、11G、11Bの陽極27は、素子毎にパターン形成されている。各陽極27は、基板12の表面を覆う絶縁膜25に形成された接続孔を介して画素回路の駆動トランジスタTr1に接続されている。

【0115】

各陽極27は、その周縁部絶縁膜33で覆われており、絶縁膜33に設けた開口部分に陽極27の中央部が露出された状態となっている。そして、陽極27の露出部分を覆う状態で、有機層29がパターン形成され、各有機層29を覆う共通層として陰極31が設けられた構成となっている。

尚、図3に示すように、陰極31に続けて必要により保護層35、接着層37、カラーフィルタ39及び封止用基板41を設けてもよい。

有機層29は、上述した有機EL素子と同様に発光層を少なくとも含む、1層又は複数層から構成される。

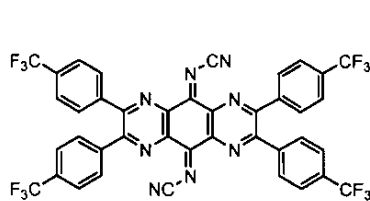
[実施例]

【0116】

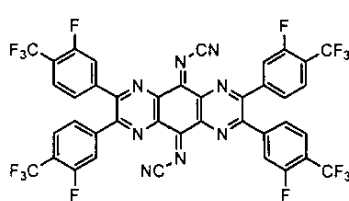
以下、本発明の有機EL素子用材料及び有機EL素子について、実施例をもとに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り実施例に限定されない。

尚、各実施例で合成又は使用した化合物の構造を以下に示す。

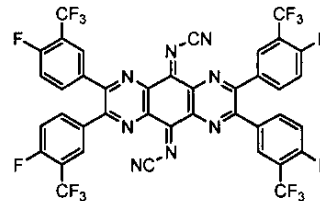
【化30】



(A-3)

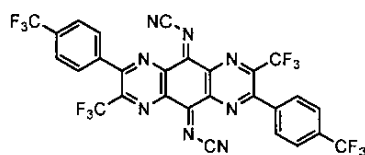


(A-7)

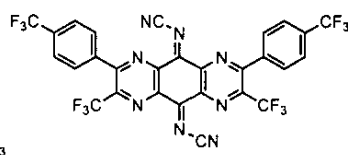


(A-8)

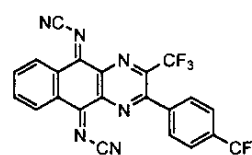
10



(A-21)

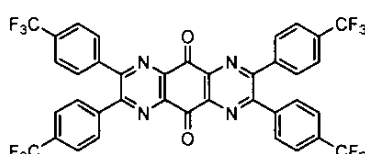


(A-22)

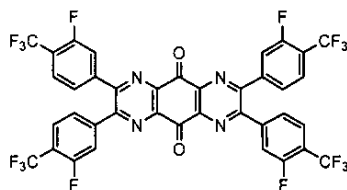


(B-14)

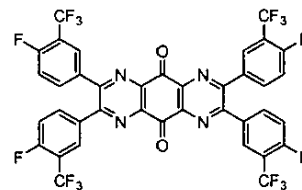
20



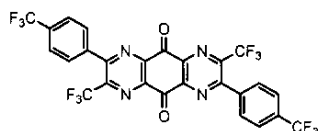
中間体A



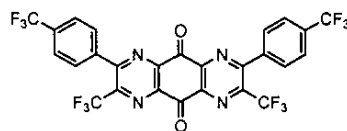
中間体B



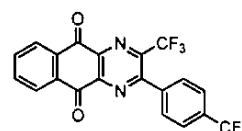
中間体C



中間体D



中間体E



中間体F

30

【0117】

実施例1 [式(A-3)で示される化合物の合成]

(1) 中間体Aの合成

Justus Liebigs Ann. Chem., 667, 55~71 (1963)に記載の方法に従い合成したテトラアミノジフェノキノン1.6g及び4,4'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジル7.0gを酢酸50mlに投入し、80℃で3時間加熱撹拌を行った。放冷後、反応液を濃縮し、析出した固体をろ過後、シリカゲルカラム精製を行い、中間体A(黄色固体)2.8gを得た。

この化合物のIRを測定し、 1705 cm^{-1} にカルボニル基の吸収が観測された。マスペクトル測定によりM/Z=788にピークが確認された。

【0118】

(2) 化合物(A-3)の合成

先に合成した中間体A 1.5gを塩化メチレン70mlに撹拌、溶解した。フラスコ内をアルゴン雰囲気にして、食塩-氷浴で溶液温度を-10℃以下に冷却した。その溶液

50

に四塩化チタン 1.4 g を加え、その後、ビストリメチルシリルカルボジイミド 4.7 g と塩化メチレン 20 ml の混合液を滴下した。滴下終了後、1 時間、冷却を継続した後、5 時間、室温で攪拌した。析出した橙色固体をろ過し、メタノールで洗浄した。

さらに本化合物を 300 °C で昇華精製を行い、化合物 (A-3) である橙色固体 0.7 g を得た (昇華収率 60 %)。

【0119】

この化合物の IR を測定し、カルボニル基の吸収が消失し、新たに 2166 cm^{-1} にシアノ基の吸収が観測された。マススペクトル測定により $M/Z = 836$ にピークが確認された。

この化合物をアセトニトリル中に 0.01 モル/リットルの濃度で溶解させ、支持電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム (TBAP)、参照電極に銀-塩化銀電極を用い、サイクリック・ボルタンメトリーにより、掃引速度 0.1 V/s で還元電位を測定した。標準物質としてフェロセン (以下 Fc とする) の第一酸化電位を基準とした場合、(A-3) の還元電位は $-0.25\text{ V (vs Fc}^+/\text{Fc)}$ であった。

また、昇華精製したものの熱分析 (示差熱・熱重量同時測定 (TG/DTA)) を行った結果、1 % 加熱重量減温度が $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。

【0120】

実施例 2 [式 (A-7) で示される化合物の合成]

(1) 中間体 B の合成

実施例 1 で合成した中間体 A の合成において、4, 4'-ビストリフルオロメチルベンジルの代わりに、4, 4'-ジフルオロ-3, 3'-ビストリフルオロメチルベンジル 7.5 g に変更した以外は同様に合成を行い、中間体 B を得た。

この化合物の IR を測定した結果、 1705 cm^{-1} にカルボニル基の吸収が観測された。マススペクトル測定により $M/Z = 860$ にピークが確認された。

【0121】

(2) 化合物 (A-7) の合成

実施例 1 の (A-3) の合成において、中間体 A を中間体 B 1.6 g に変更した以外は同様に操作を行い、化合物 (A-8) である橙色固体 1.0 g を得た (昇華収率 90 %)。

この化合物の IR を測定した結果、カルボニル基の吸収が消失し、新たに 2155 cm^{-1} にシアノ基の吸収が観測された。マススペクトル測定により $M/Z = 908$ にピークが確認された。

この化合物の還元電位を実施例 1 と同様に測定した結果、 $-0.20\text{ V (vs Fc}^+/\text{Fc)}$ であった。

【0122】

実施例 3 [式 (A-8) で示される化合物の合成]

(1) 中間体 C の合成

実施例 1 で合成した中間体 A の合成において、4, 4'-ビストリフルオロメチルベンジルの代わりに、4, 4'-ジフルオロ-3, 3'-ビストリフルオロメチルベンジル 7.5 g に変更した以外は同様に合成を行い、中間体 C を得た。

この化合物の IR を測定した結果、 1705 cm^{-1} にカルボニル基の吸収が観測された。マススペクトル測定により $M/Z = 860$ にピークが確認された。

【0123】

(2) 化合物 (A-8) の合成

実施例 1 の (A-3) の合成において、中間体 A を中間体 C 1.6 g に変更した以外は同様に操作を行い、化合物 (A-8) である橙色固体 0.6 g を得た (昇華収率 60 %)。

この化合物の IR を測定した結果、カルボニル基の吸収が消失し、新たに 2155 cm^{-1} にシアノ基の吸収が観測された。マススペクトル測定により $M/Z = 908$ にピークが確認された。

この化合物の還元電位を実施例1と同様にして測定した結果、 $-0.25\text{ V (vs Fc}^+/\text{Fc)}$ であった。

【0124】

実施例4 [式(A-21)及び式(A-22)で示される化合物の混合物の合成]

(1) 中間体Dと中間体Eの混合物の合成

Kamitoriらの文献(Journal of Organic Chemistry 1988年53巻129頁)を参考に合成した3, 3, 3-トリフルオロ-1-(4-(トリフルオロメチル)フェニル)プロパン-1, 2-ジオン・1水和物 3.6 gとテトラアミノベンゾキノン 1.1 gを酢酸 45 mlに投入し、80℃で3時間加熱撹拌を行った。放冷後、反応液を濃縮し、析出した固体をろ過後、シリカゲルカラム精製を行い、中間体Dと中間体Eの混合物(黄色固体) 3.1 gを得た。 10

この化合物のIRを測定し、 1717 cm^{-1} にカルボニル基の吸収が観測された。マッススペクトル測定により $M/Z = 636$ にピークが確認された。

【0125】

(2) 化合物(A-21) + (A-22)の混合物の合成

先に合成した中間体D及び中間体Eの混合物 3.1 gを塩化メチレン50 mlに撹拌、溶解した。フラスコ内をアルゴン雰囲気にして、食塩-氷浴で溶液温度を -10°C 以下に冷却した。その溶液に四塩化チタン 3.5 gを加え、その後、ビストリメチルシリルカルボジイミド 12 gと塩化メチレン20 mlの混合液を滴下した。滴下終了後、1時間、冷却を継続した後、5時間、室温で撹拌した。析出した橙色固体をろ過し、メタノールで 20 洗浄した。

さらに本化合物を 260°C で昇華精製を行い、化合物(A-21)と(A-22)の混合物である橙色固体 1.3 gを得た。

この化合物のIRスペクトルを測定し、 1791 cm^{-1} にシアノ基の吸収を確認した。マッススペクトル測定により $M/Z = 684$ にピークが確認された。

さらにこの化合物の還元電位を実施例1と同様にして測定した結果、 $0.3\text{ V (vs Fc}^+/\text{Fc)}$ であった。

【0126】

実施例5 [式(B-14)で示される化合物の合成]

(1) 中間体Fの合成

実施例4 (1)において、テトラアミノベンゾキノンの代わりに2, 3-ジアミノ-1, 4-ナフトキノ 30 ン 1.2を用い、3, 3-トリフルオロ-1-(4-(トリフルオロメチル)フェニル)プロパン-1, 2-ジオン・1水和物の量を1.6 gに、酢酸の量を40 mlに変更した以外は同様に行った。この化合物のIRを測定した結果、 1715 cm^{-1} にカルボニル基の吸収が観測された。マッススペクトル測定により $M/Z = 422$ にピークが確認された。

【0127】

(2) (B-14)の合成

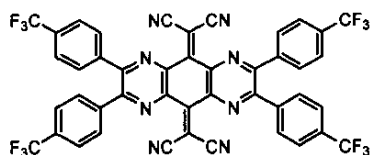
実施例4 (2)において、中間体Dと中間体Eの混合物の代わりに先に合成した中間体F 2.1 gを用いた以外は同様に行なった。昇華温度は 220°C であった。この化合物のIRスペクトルを測定し、 1790 cm^{-1} にシアノ基の吸収を確認した。マッス 40 スペクトル測定により $M/Z = 470$ にピークが確認された。

さらにこの化合物の還元電位を実施例1と同様にして測定した結果、 $0.1\text{ V (vs Fc}^+/\text{Fc)}$ であった。

【0128】

比較例1 [下記式(F-1)の合成]

【化 3 1】



(F-1)

【0 1 2 9】

10

実施例 1 で合成した式 (中間体 A) 2.5 g 及びマロノニトリル 0.6 g を、塩化メチレン 70 ml に混合し、窒素雰囲気下、氷浴で冷却しながら、四塩化チタン 2.5 g を 20 分かけて滴下した。その後、ピリジン 20 ml を 20 分かけて滴下した。室温で 5 時間攪拌後、10% 塩酸水を 50 ml 投入し、塩化メチレンを減圧留去後、析出物をろ過、乾燥した。その後、アセトニトリルで再結晶を行い、さらに 300℃ で昇華精製を行い、式 (F-1) の化合物 0.3 g を得た (昇華収率 20%)。

その化合物の IR を測定し、 2218 cm^{-1} にシアノ基の吸収が観測され、 1705 cm^{-1} のカルボニル基の吸収の消失が確認された。マススペクトル測定により $M/Z = 684$ にピークが確認された。

また、昇華精製したものの熱分析 (示差熱・熱重量同時測定 (TG/DTA)) を行った結果、1% 加熱重量減温度が 345℃ であった。

これらの結果から、実施例 1 で合成した (A-3) は、シアノイミン構造を有することで昇華性、耐熱性が向上することが示唆される。

【0 1 3 0】

[有機 EL 素子]

実施例 6

25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚の ITO 透明電極付きガラス基板 (ジオマテック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を 5 分間行なった後、UV オゾン洗浄を 30 分間行なった。

【0 1 3 1】

30

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚 60 nm で、実施例 1 で合成した式 (A-3) の化合物及び下記式 (C-1) で表される化合物を、2:98 (モル比) の比になるように成膜した。この混合膜は、正孔注入層として機能する。

【0 1 3 2】

続けて、この混合膜上に膜厚 20 nm で、下記式で示す化合物 (HTM-1) の層を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。

【0 1 3 3】

さらに膜厚 40 nm の EM1 を蒸着し成膜した。同時に発光分子として、下記のスチリル基を有するアミン化合物 D1 を、EM1 と D1 の重量比が 40:2 になるように蒸着した。この膜は、発光層として機能する。

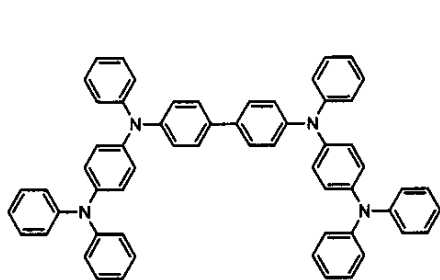
【0 1 3 4】

この膜上に膜厚 10 nm の Alq 膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントである Li (Li 源: サエスゲッター社製) と Alq を二元蒸着させ、電子注入層 (陰極) として Alq:Li 膜 (膜厚 10 nm) を形成した。この Alq:Li 膜上に金属 Al を蒸着させ金属陰極を形成し有機 EL 素子を形成した。

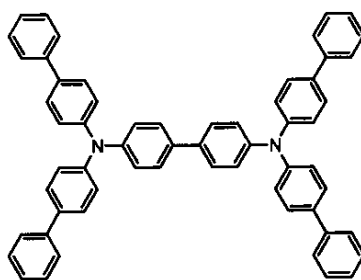
【0 1 3 5】

40

【化 3 2】

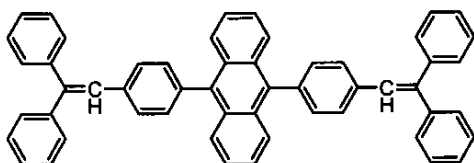


(C-1)

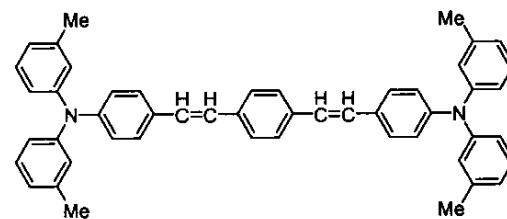


(HTM-1)

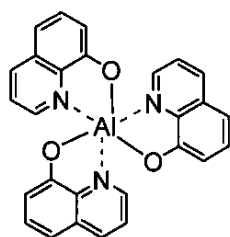
10



(EM1)



(D1)



Alq

20

【0136】

電流密度 10 mA/cm^2 における駆動電圧と、初期輝度 1000 nit 、室温、DC 定電流駆動での発光の半減寿命を測定した結果を表 1 に示す。

30

【0137】

実施例 7

実施例 6 において、正孔注入層に実施例 3 で合成した (A-8) のみを用いた以外は同様に有機 EL 素子を形成し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0138】

実施例 8

実施例 6 において、正孔注入層に (A-8) の代わりに、実施例 4 で合成した化合物 (A-21) 及び (A-22) のみ混合物を用い、その膜厚を 10 nm とし、正孔輸送層である (HTM-1) の膜厚を 70 nm とした以外は同様に有機 EL 素子を形成し、評価した。結果を表 1 に示す。

40

【0139】

実施例 9

実施例 1 において、正孔注入層に (A-3) の代わりに、実施例 5 で合成した (B-14) を用いた以外は同様に有機 EL 素子を形成し、評価した。結果を表 1 に示す。

【0140】

比較例 2

実施例 6 において、正孔注入層を式 (C-1) で示される化合物単独で成膜した以外は、同様に有機 EL 発光素子を形成し、評価した。

結果を表 1 に示す。

【0141】

50

【表 1】

	正孔注入層の 構成材料	駆動電圧 (V)	半減寿命 (h r)
実施例 6	式 (A-3) 式 (C-1)	6.1	7,800
実施例 7	式 (A-8)	6.4	8,700
実施例 8	式 (A-21) 式 (A-22)	5.8	7,000
実施例 9	式 (B-14)	5.9	6,500
比較例 2	式 (C-1)	6.6	5,000

10

【0142】

以下に示す実施例 10、11 及び比較例 3、4 では、陽極を反射電極としたトップエミ
ッション素子 1 (図 1) を作製した。

20

【0143】

実施例 10

30mm×30mm のガラス板からなる基板上に、陽極 10 としてアルミニウム合金 (膜厚約 100nm) を形成し、さらに SiO₂ 蒸着により 2mm×2mm の発光領域以外を絶縁膜 (図示省略) でマスクした有機 EL 素子用のセルを作製した。

【0144】

次に、正孔注入層 20 として、実施例 1 に示される化合物 (A-3) を真空蒸着法により、膜厚が 10nm になるように調整して成膜した。

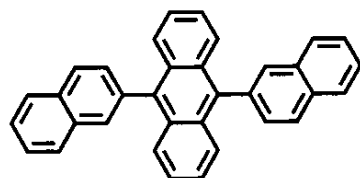
そして、その上部に、正孔輸送層 30 として、前述の HTM-1 を 10nm (蒸着速度 0.2~0.4nm/sec) の膜厚で形成した。尚、HTM-1 は、ホール輸送性の材料である。

30

【0145】

さらに、発光層 40 として、下記式 (EM2) をホストにし、ドーパントとして、化合物 (D-29) を用い、ドーパント濃度が膜厚比で 5% になるように、これらの材料を真空蒸着法により膜厚が 26nm になるよう、発光層を調整して成膜した。

【化 33】



(EM2)

40

【0146】

次いで、電子輸送層 50 として、前述の Alq を用い、真空蒸着法により 10nm (蒸着速度 0.1nm/sec) の膜厚で形成した。

【0147】

以上のようにして正孔注入層 20~電子輸送層 50 までの有機層を形成した後、陰極の第 1 層として、LiF を真空蒸着法により約 0.3nm (蒸着速度~0.01nm/sec) の膜厚で形成し、次いで、第 2 層として MgAg を真空蒸着法により 10nm の膜厚

50

で形成し、2層構造の陰極60を設けた。

【0148】

得られた素子について、 10 mA/cm^2 電流負荷時の駆動電圧及び発光効率について評価した。結果を表2に示す。

【0149】

【表2】

	正孔注入層の 構成材料	駆動電圧 (V)	発光効率 (Cd/A)
実施例10	式(A-3)	6.1	2.2
実施例11	式(A-8)	6.0	2.3
比較例3	式(C-1)	15.6	0.2
比較例4	中間体A	13.9	0.3

10

20

【0150】

実施例11

正孔注入層20として、化合物(A-3)に代えて実施例3で作製した化合物(A-8)を使用した他は、実施例6と同様にして有機EL素子を作製した。評価結果を表2に示す。

【0151】

比較例3

正孔注入層20として、化合物(A-3)に代えて化合物(C-1)を使用した他は、
実施例10と同様にして有機EL素子を作製した。評価結果を表2に示す。 30

【0152】

比較例4

正孔注入層20として、化合物(A-3)に代えて実施例1にて合成された中間体Aを使用した他は、実施例10と同様にして有機EL素子を作製した。評価結果を表2に示す。
。

【0153】

表2の結果から、本発明の構造をとらない比較例3、比較例4では本発明の構造をとる実施例10、実施例11と比べ、電圧は大幅に高電圧化し電流効率は10分の1以下まで低下しており、本発明の構造により発光素子の低消費電力化が図られることがわかる。 40

【産業上の利用可能性】

【0154】

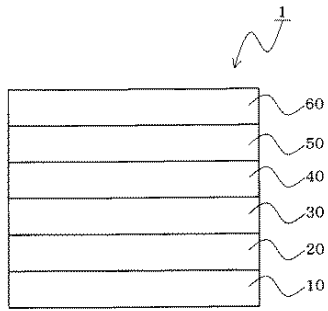
本発明のイミン誘導体は、有機太陽電池、有機TFT、有機ELなどの有機電子素子用の材料に使用することができる。

本発明の有機EL素子用材料は、有機EL素子の構成材料、特に、正孔輸送層、正孔注入層の材料として好適である。また、電子写真感光体の電荷輸送材料としても用いることができる。本発明の有機EL素子又は有機EL表示装置は、平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源、携帯電話、PDA、カーナビゲーション、車のインパネ等の表示部、照明等に好適に使用できる。

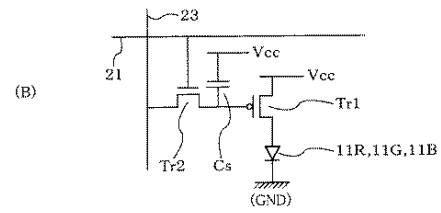
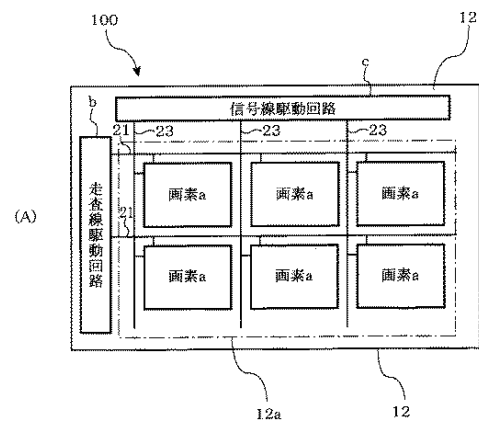
この明細書に記載の文献の内容を全てここに引用する。

50

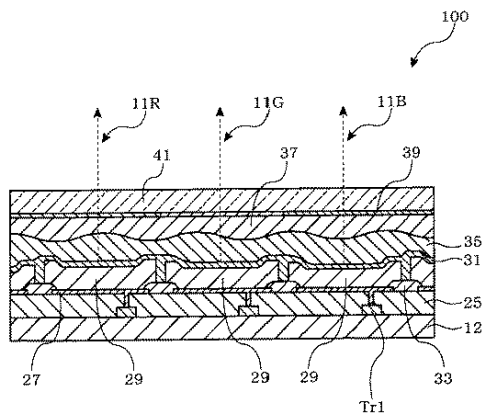
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2008/059303
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50, C07D487/04, C09K11/06, H05B33/26 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-167175 A (Novaled GmbH.), 23 June, 2005 (23.06.05), Claims 1, 17 to 20; Par. Nos. [0201] to [0209], [0211] to [0217], table 46; Par. No. [0220]; Figs. 1 to 4 & US 2005/0121667 A1 & US 2005/0139810 A1 & EP 1538684 A1 & EP 1596445 A1 & DE 10357044 A & CA 2462745 A & KR 10-2005-0054427 A & CN 1624948 A & CA 2462745 A1	1, 3-9, 11, 13, 14
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 August, 2008 (19.08.08)		Date of mailing of the international search report 16 September, 2008 (16.09.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/059303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007/0090756 A1 (FUJIFILM Corp.), 26 April, 2007 (26.04.07), Par. Nos. [0007] to [0023], [0043], [0046], [0050] to [0052], [0069] to [0082], [0142] to [0144], [0179], Example to Par. Nos. [0189], [0204], [0213], Table 2 & JP 2007-134677 A	1, 3-9, 11, 13, 14
Y	JP 2-214866 A (Eastman Kodak Co.), 27 August, 1990 (27.08.90), Claims; page 7, lower right column, preparation example A to page 8, upper right column, preparation example B; page 9, upper left column, preparation example E; page 12, upper left column, 'Effect of the Invention' & US 4913996 A & US 4913996 A & EP 374838 A2	1, 3-9, 11, 13, 14
Y	JP 2-42449 A (Minolta Camera Co., Ltd.), 13 February, 1990 (13.02.90), Claims; page 2, lower right column, 'Problems that the Invention is to solve'; exemplified compounds 26 to 29, 31, 33 to 35 described on page 4; page 8, lower left column, 'Effect of the Invention' & US 4916040 A	1, 3-9, 11, 13, 14
Y	US 2004/0113547 A1 (LG Chemical LTD.), 17 June, 2004 (17.06.04), Par. Nos. [0012], [0014] to [0015], [0052] to [0053], [0068] to [0070], [0074] to [0075] & JP 2006-503443 A & US 2004/0113547 A1 & EP 1570711 A & EP 1842890 A1 & EP 1842891 A1 & WO 2004/054326 A2 & TW 241864 B & KR 10-2004-0051507 A & CN 1989787 A	8, 9, 13, 14
A	JP 62-32465 A (Toshio MUKAI), 12 February, 1987 (12.02.87), Claims; refer to the exemplified compound described on the left upper corner part (Family: none)	1-14
A	JP 2000-109717 A (Reiko UDAGAWA), 18 April, 2000 (18.04.00), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	1-14
A	US 5077142 B (Ricoh Co., Ltd.), 31 December, 1991 (31.12.91), Compounds 165, 166 (Family: none)	1-14

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料，有机电致发光器件，		
公开(公告)号	JPWO2008146665A1	公开(公告)日	2010-08-19
申请号	JP2009516259	申请日	2008-05-21
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社 索尼公司		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社 索尼公司		
[标]发明人	細川地潮 森下浩延 吉永禎彦 鬼島靖典		
发明人	細川 地潮 森下 浩延 吉永 禎彦 鬼島 靖典		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D487/04		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D487/04 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1044 H01L51/0051 H01L51/0059 H01L51/0071 H01L51/0081 H01L51/5088 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C09K11/06.690 C07D487/04.147 C07D487/04.CSP		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB08 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD73 3K107/DD78 4C050/AA01 4C050/AA08 4C050/BB08 4C050/CC08 4C050/DD10 4C050/EE04 4C050/FF02 4C050/FF05 4C050/GG04 4C050/HH01		
代理人(译)	渡边喜平		
优先权	2007138870 2007-05-25 JP		
其他公开文献	JP5523096B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

用于有机电致发光器件的材料，包括由下式 (Ia) 或 (Ib) 表示的亚胺衍生物，其中Y 1至Y 4独立地为碳原子或氮原子； R1至R4独立地为氢，烷基，芳基，杂环，卤素原子，氟代烷基或氰基； R 1和R 2或R 3和R 4可以键合在一起形成环。

