(19) **日本国特許庁(JP)**

(51) Int.Cl.

再 公 表 特 許(A1)

FI

(11) 国際公開番号

テーマコード (参考)

W02007/077766

発行日 平成21年6月11日 (2009.6.11)

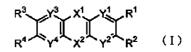
(43) 国際公開日 平成19年7月12日(2007.7.12)

\ /						
HO1L 51/50	(2006.01) H (O 5 B 3	3/22	D	3 K 1 O 7	
CO9K 11/06	(2006.01) H (O 5 B 3	3/14	Α	40050	
CO7D 487/04	(2006.01) C C	Э 9К 1	1/06 €	690		
CO7D 335/20	(2006.01) C C	O 7 D 48	7/04	147		
	CC	O 7 D 33	5/20			
			審査請求	未請求	予備審査請求 未請求	(全 39 頁)
出願番号	特願2007-552914 (P2007-552	914) (7	1) 出願人	000183	646	
(21) 国際出願番号	PCT/JP2006/325632			出光興	産株式会社	
(22) 国際出願日	平成18年12月22日 (2006.12.2	22)		東京都	千代田区丸の内3丁目1	1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2005-374629 (P2005-374	629) (7	4) 代理人	100086	759	
(32) 優先日	平成17年12月27日 (2005.12.2	27)		弁理士	渡辺 喜平	
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(7	2) 発明者	森下	浩延	
				千葉県	袖ヶ浦市上泉1280番	昏地
		(7	2) 発明者	細川:	地潮	
				千葉県	袖ヶ浦市上泉1280番	昏地
		(7	2) 発明者	川村	久幸	
				千葉県	袖ヶ浦市上泉1280番	昏地

(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

(57)【要約】

下記式(I)で表される有機エレクトロルミネッセン ス素子用材料。



Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB08

DD78

CC12 CC21 DD71 DD72 DD73

最終頁に続く

(式中、X¹及びX²は、それぞれ特定の二価の基のい ずれかであり、 $Y^1 \sim Y^4$ 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。また、R¹とR²、及びR ³とR⁴はそれぞれ結合して環を形成してもよい。)

【請求項1】

下記式(I)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化1】

(式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ下記に示す二価の基のいずれかであり、 $Y^1 \sim Y^4$ 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。また、 R^1 と R^2 、及び R^3 と R^4 は、それぞれ結合して環を形成してもよい。) 【化 2 】

(2)

【請求項2】

下記式(II)又は(III)で表される化合物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化3】

$$\begin{array}{c|c}
 & NC & CN \\
R^7 & N & R^5 \\
R^8 & NC & CN
\end{array}$$
(II)

(式中、 $R^5 \sim R^8$ 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。また、 R^5 と R^6 、及び R^7 と R^8 は、それぞれ結合して環を形成してもよい。)

【請求項3】

下記式(IV)で表される化合物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素 子用材料。

【化4】

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{NC} & \text{CN} \\
 & \text{R}^{11} & \text{R}^{9} \\
 & \text{R}^{12} & \text{R}^{10}
\end{array} (IV)$$

(式中、 $R^9 \sim R^{12}$ 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。)

【請求項4】

40

10

アセトニトリル溶液の還元電位が・0.5 V (v s S C E) 以上である請求項 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】

陽極と陰極と、

前記陽極と陰極の間に、発光層を含む一層又は複数層の有機薄膜層を有し、

前記有機薄膜層の少なくとも一層が請求項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】

前記有機薄膜層が、陽極側から正孔輸送層、発光層及び電子輸送層をこの順に含む積層体である請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】

前記正孔輸送層が前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する請求項 6 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】

前記有機薄膜層が、陽極側から正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層をこの順に含む積層体であり、

前記正孔注入層が前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する、正孔輸送層又は正孔注入層が、さらに、下記式(V)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7又は8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化5】

(式中、R¹³~R¹⁸は、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。)

【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

10

20

20

40

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。

[0004]

有機 E L 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。

[0006]

それらの問題の解決法として、有機 E L 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プ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 E L 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 E L 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、7~8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ジシアノキノジメタンは、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。

[0007]

【特許文献 1 】米国特許 4 , 7 2 0 , 4 3 2 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 2 0 0 1 - 2 9 7 8 8 3 号公報

【特許文献 5 】特開 2 0 0 0 - 1 9 6 1 4 0 号公報

【特許文献 6 】特開平 1 1 - 2 5 1 0 6 7 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

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

【発明の開示】

[0008]

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。

[0009]

本発明者らは鋭意研究した結果、チオキサンテン骨格や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、これらのアニオンラジカルは安定であることがESR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が、有機 EL素子に適した電子受容性材料となることを見出した。また、これら化合物を使用した有機 EL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。

10

20

30

40

20

40

50

本発明によれば、以下の有機EL素子用材料等が提供される。

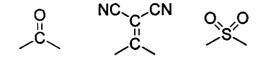
1.下記式(I)で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化1】

(式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ下記に示す二価の基のいずれかであり、 $Y^1 \sim Y^4$ 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。また、 R^1 と R^2 、及び R^3 と R^4 は、それぞれ結合して環を形成してもよい。)

(5)

【化2】



2. 下記式(Ⅱ)又は(Ⅲ)で表される化合物である1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化3】

$$\begin{array}{c|c}
 & NC & CN \\
R^7 & N & R^5 \\
R^8 & NC & CN
\end{array}$$
(II)

(式中、 $R^5 \sim R^8$ 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。また、 R^5 と R^6 、及び R^7 と R^8 は、それぞれ結合して環を形成してもよい。)

3 . 下記式(IV)で表される化合物である 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化4】

$$\begin{array}{c|c}
R^{11} & CN \\
R^{12} & S & R^{10}
\end{array} \qquad (IV)$$

(式中、 $R^9 \sim R^{12}$ 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。)

4.アセトニトリル溶液の還元電位が・0.5V(vsSCE)以上である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.陽極と陰極と、前記陽極と陰極の間に、発光層を含む一層又は複数層の有機薄膜層を

有し、前記有機薄膜層の少なくとも一層が上記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.前記有機薄膜層が、陽極側から正孔輸送層、発光層及び電子輸送層をこの順に含む積層体である5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(6)

7.前記正孔輸送層が上記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6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8.前記有機薄膜層が、陽極側から正孔注入層、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5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9.前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する、正孔輸送層又は正孔注入層が、さらに、下記式(V)で表されるフェニレンジアミン化合物を含有する7又は8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化5】

$$\begin{array}{c|c}
R^{16} & R^{13} \\
\hline
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\$$

(式中、R¹³~R¹⁸は、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。)

[0011]

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】

[0012]

【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。

【発明を実施するための最良の形態】

[0013]

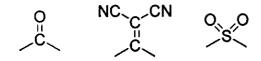
はじめに本発明の有機EL素子用材料について説明する。

本発明の有機EL素子用材料は、下記式(I)で表される化合物である。

【化6】

[0014]

式(I)において、 X^{1} 及び X^{2} は、それぞれ下記に示す 2 価の基のいずれかである。 【化7】



[0015]

また、Y¹~Y⁴は、それぞれ炭素原子もしくは窒素原子であり、R¹~R⁴は、それ

10

20

30

40

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。

[0016]

式(I)の化合物は電子受容性を有し、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。

また、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 E L 素子を汚染することもない。

[0017]

式(I)において、 $R^1 \sim R^4$ のアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等がある。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。

[0018]

また、 $R^1 \sim R^4$ のアリール基として、例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、 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、フルオレン基等がある。

この中でも、フェニル基、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。

[0019]

また、 $R^1 \sim R^4$ の複素環として、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、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。

[0020]

また、 R¹~ R⁴のハロゲン原子としては、フッ素、塩素が好ましい。

[0021]

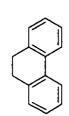
また、 $R^1 \sim R^4$ のフルオロアルキル基として、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロアダマンチル基等があり、トリフルオロメチル基が好ましい。

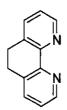
[0022]

また、 R^{-1} と R^{-2} 、及び R^{-3} と R^{-4} は、それぞれ結合して環を形成してもよい。例えば、以下に示される環を形成する。好ましくは、シクロヘキサン環である。

【化8】







[0023]

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

【化9】

$$\begin{array}{c|c}
 & NC & CN \\
R^7 & N & R^5 \\
R^8 & NC & CN
\end{array}$$
(II)

式(II)及び式(III)において、 $R^5 \sim R^8$ 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。また、 R^5 と R^5 と R^7 と R^8 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

R 5 ~ R 8 を示すアルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子及びフルオロアルキル基の具体例は、上述した式(I)の R 1 ~ R 4 と同じである。また、 R 5 と R 6 及び R 7 と R 8 とが結合して環を形成する場合は、 R 1 と R 2 及び R 3 と R 4 の例と同じである

[0024]

また、式(Ⅰ)で表される電子受容性化合物として、下記式(Ⅳ)で表される化合物も 好適に使用できる。

【化10】

$$\begin{array}{c|c}
 & \text{NC} & \text{CN} \\
 & \text{R}^{11} & \text{R}^{9} \\
 & \text{R}^{12} & \text{R}^{10}
\end{array} (IV)$$

(式中、 $R^9 \sim R^{12}$ 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。)

 $R^9 \sim R^{12}$ を示すアルキル基、アリール基、複素環、ハロゲン原子及びフルオロアルキル基の具体例は、上述した式(I)の $R^1 \sim R^4$ と同じである。

[0025]

本発明の有機 E L 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 - 0 . 5 V (v s S C E) 以上である。

還元電位が - 0 . 5 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

以下に本発明の有機 E L 素子用材料の好適例を示す。尚、有機 E L 素子用材料の合成方法の例については、後述する実施例にて詳細に説明する。

[0026]

20

30



$$(A-1)$$

(A-3)

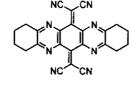
$$(A-4)$$

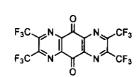
(A - 6)

$$(A - 7)$$

$$(A - 8)$$

$$(A-10)$$





(A-12)

$$(A-13)$$

$$F_3C$$
 N N CF_3

$$(A-14)$$

(A-15)

(A-16)

$$(A-17)$$

30

40

$$(A-18)$$
 $(A-19)$

$$(B-1)$$
 $(B-2)$ $(B-3)$ $(B-4)$

[0027]

続いて、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機 E L 素子は、陽極と陰極の間に、発光層を含む一層又は複数層の有機薄膜層を有する。そして、有機薄膜層を形成する少なくとも一層が、本発明の有機 E L 素子用材料を含有する。

[0028]

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 E L 素子 1 では、基板(図示せず)上に陽極 1 0、正孔注入層 2 0、正孔輸送層 3 0、発光層 4 0、電子輸送層 5 0、陰極 6 0 がこの順に積層されている。この素子において、有機薄膜層は正孔注入層 2 0、正孔輸送層 3 0、発光層 4 0 及び電子輸送層 5 0 からなる積層構造となっている。これら有機薄膜層を形成する層のうち、少なくとも 1 層が本発明の有機 E L 素子用材料を含有する。これにより、有機 E L 素子の駆動電圧を低くでき、また、長寿命化を達成できる。

尚、本発明の有機 EL素子用材料を含有する有機薄膜層を形成する層に対するこの材料の含有量は、好ましくは1~100モル%である。

[0029]

本発明の有機 E L 素子においては、陽極 1 0 と発光層 4 0 との間の領域(正孔輸送帯域)にある層、具体的には、正孔注入層 2 0 又は正孔輸送層 3 0 が、本発明の有機 E L 素子用材料を含有することが好ましい。尚、本実施形態のように、正孔注入層 2 0 及び正孔輸送層 3 0 の両者を有する素子においては、陽極側にある正孔注入層 2 0 が上記材料を含有することが好ましい。

[0030]

尚、本発明の有機 EL 素子用材料を正孔輸送帯域の層に用いる場合、本発明の化合物単独で正孔注入層又は正孔輸送層を形成してもよいし、他の材料と混合して用いてもよい。

例えば、本発明の有機 E L 素子用材料と芳香族アミン誘導体とを混合して、正孔注入層 又は正孔輸送層を形成する場合、式 (V)で表されるフェニレンジアミン化合物が好まし い。

【化12】

$$\begin{array}{c|c}
R^{16} & R^{13} \\
\hline
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\$$

(式中、R¹³~R¹⁸は、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、複素環であり、あるいは結合するフェニル基とナフタレン骨格、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。)

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。

[0031]

式(V)において、 $R^{13} \sim R^{18}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0032]

 $R^{13} \sim R^{18}$ 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。

[0033]

 $R^{13} \sim R^{18}$ 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。

[0034]

R¹³~R¹⁸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。

[0035]

また R¹³~ R¹⁸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。

[0036]

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

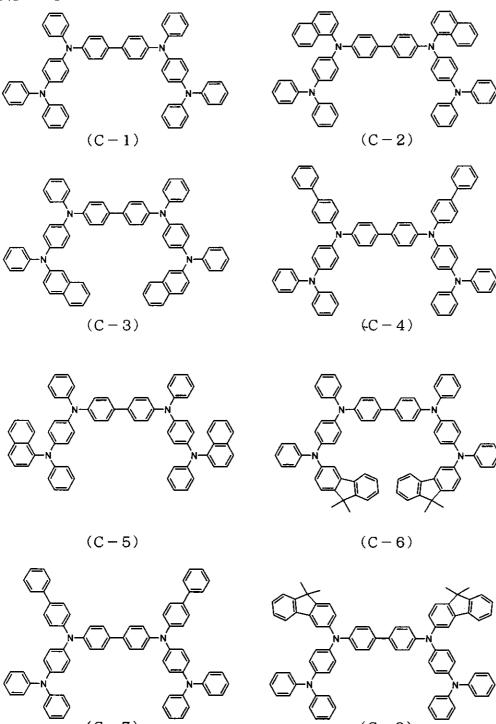
以下に式(V)の化合物の好適例を示す。

[0037]

10

20





[0038]

尚、本発明の有機 E L 素子の構成は、上記実施形態 1 に限定されるものではなく、例えば、以下に示す(1)~(15)の構成を有していてもよい。

- (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/絶緣層/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/絶緣層/陰極
- (11)陽極/無機半導体層/絶緣層/正孔輸送層/発光層/絶緣層/陰極
- (12)陽極/絶緣層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/絶緣層/陰極
- (13)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/絕緣層/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/絶緣層/陰極

[0039]

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。

30

[0040]

(透光性基板)

本発明の有機 E L 素子は透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機 E L 素子を支持する基板であり、400~700 n m 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。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。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、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、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。

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。

[0041]

(陽極)

有機薄膜 E L 素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、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(NESA)、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、ニッケルなどの金属や合金を使用することもできる。

これら材料は単独で用いることもできるが、これら材料同士の合金や、その他の元素を添加した材料も適宜選択して用いることができる。

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 / 以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常 $10nm \sim 1\mu m$ 、好ましくは $10 \sim 200nm$ の範囲で選択される。

[0042]

(発光層)

有機EL素子の発光層は以下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・輸送層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入・輸送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

[0043]

尚、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。

[0044]

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 5 7 - 5 1 7 8 1 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。

[0045]

発光層に用いられる材料は、長寿命な発光材料として公知のものを用いることが可能であるが、式(VI)で示される材料を発光材料として用いることが望ましい。

10

20

30

40

20

30

40

50

【化14】

$$\left(Ar \frac{}{m} X\right)_n$$

(式中、Arは核炭素数 6~50の芳香族環もしくは核原子数 5~50の複素芳香族環であり、Xは置換基であり、mは1~5の整数、nは0~6の整数である。)

[0046]

Arを示す芳香族環及び複素芳香族環として、具体的には、フェニル環、ナフチル環、アントラセン環、ビフェニレン環、アズレン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、アセフェナンスリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ベンズアントラセン環、ナフタセン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環、ピロール環、インドール環、カルバゾール環、イミダゾール環、ベンズイミダゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、キノキサリン環、キノリン環、ピリミジン環、トリアジン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、チアンスレン環、フラン環、ベンゾフラン環、ピラゾール環、ペンゾラロール環等が挙げられる。

[0047]

好ましくはフェニル環、ナフチル環、アントラセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、フルオランテン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ベンズアントラセン環、ペリレン環が挙げられる。

[0048]

×を示す置換基として、具体的には、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 5 0 の芳香族基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 5 0 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 0 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 0 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 0 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 5 0 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ~ 5 0 のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 0 のカルボキシル基、置換又は無置換のスチリル基、ハロゲン基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基等である。

[0049]

置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 5 0 の芳香族基の例としては、フェニル基、 1 - ナフチル基、 2 - ナフチル基、 1 - アントリル基、 2 - アントリル基、 9 - アントリル基、 1 - フェナントリル基、 2 - アントリル基、 4 - フェナントリル基、 9 - アントリル基、 9 - ナフタセニル基、 9 - ナフタセニル基、 9 - ナフタセニル基、 9 - ナフタセニル基、 1 - ピレニル基、 2 - ピフェニルイル基、 9 - ナフタセニル基、 2 - ビフェニルイル基、 9 - ターフェニル・ 4 - イル基、 1 - ピフェニルイル基、 1 - ピフェニルイル基、 2 - ピフェニルイル基、 1 - ピフェニルイル基、 1 - イル基、 2 - イル基、 2 - イル基、 5 - イル基、 6 - トリル基、 7 - イル基、 7 - イル基、 8 - トリル基、 9 - イル基、 9 - (2 - フェニルプロピル)フェニル基、 9 - トリル基、 9 - イル基、 4 - ナフチル基、 3 - フェニルイル基、 4 - ナフチルを、 5 - フルオレニル基、 9 - ジメチル・ 2 - フルオレニル基、 3 - フルオフェニル基等が挙げられる。

[0050]

好ましくはフェニル基、 1 - ナフチル基、 2 - ナフチル基、 9 - フェナントリル基、 1 - ナフタセニル基、 2 - ナフタセニル基、 1 - ピレニル基、 2 - ピレニル基、 2 - ピフェニルイル基、 3 - ピフェニルイル基、 4 - ピフェ

20

30

40

50

ニルイル基、 o - トリル基、 m - トリル基、 p - トリル基、 p - t - ブチルフェニル基、 2 - フルオレニル基、 9 , 9 - ジメチル - 2 - フルオレニル基、 3 - フルオランテニル基 等が挙げられる。

[0051]

置換もしくは無置換の核原子数5~50の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル 基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニ ル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4 - インドリル基、5 - インドリル基、6 - インドリル基、7 - インドリル基、1 - イソイ ンドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5 - イソインドリル基、6 - イソインドリル基、7 - イソインドリル基、2 - フリル基、3 - フリル基、 2 - ベンゾフラニル基、 3 - ベンゾフラニル基、 4 - ベンゾフラニル基、 5 - ベンゾフラニル基、 6 - ベンゾフラニル基、 7 - ベンゾフラニル基、 1 - イソベンゾフ ラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラ ニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノ リル基、4・キノリル基、5・キノリル基、6・キノリル基、7・キノリル基、8・キノ リル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノ リル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサ リニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カ ルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フ ェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェ ナンスリジニル基、6‐フェナンスリジニル基、7‐フェナンスリジニル基、8‐フェナ ンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリ ジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリ ジニル基、1,7-フェナンスロリン-2-イル基、1,7-フェナンスロリン-3-イ ル基、1,7-フェナンスロリン・4-イル基、1,7-フェナンスロリン・5-イル基 、 1 , 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 1 , 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、 1 , 7 - フェナンスロリン - 9 - イル基、1 , 7 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1 , 8 - フェナンスロリン - 2 - イル基、 1 , 8 - フェナンスロリン - 3 - イル基、 1 , 8 -フェナンスロリン・4・イル基、1,8・フェナンスロリン・5・イル基、1,8・フェ ナンスロリン - 6 - イル基、 1 , 8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、 1 , 8 - フェナン スロリン - 9 - イル基、1,8-フェナンスロリン - 10 - イル基、1,9-フェナンス ロリン・2・イル基、1,9・フェナンスロリン・3・イル基、1,9・フェナンスロリ ン - 4 - イル基、 1 , 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 1 , 9 - フェナンスロリン -6 - イル基、1,9-フェナンスロリン-7-イル基、1,9-フェナンスロリン-8-イル基、 1 , 9 - フェナンスロリン - 1 0 - イル基、 1 , 1 0 - フェナンスロリン - 2 -イル基、1,10-フェナンスロリン-3-イル基、1,10-フェナンスロリン-4-イル基、1,10-フェナンスロリン-5-イル基、2,9-フェナンスロリン-1-イ ル基、 2 , 9 - フェナンスロリン - 3 - イル基、 2 , 9 - フェナンスロリン - 4 - イル基 、 2 , 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 2 , 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 2 , 9 - フェナンスロリン - 7 - イル基、 2 , 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、 2 , 9 - フェナンスロリン - 1 0 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン - 1 - イル基、 2 , 8 -フェナンスロリン・3-イル基、2,8-フェナンスロリン・4-イル基、2,8-フェ ナンスロリン・5 - イル基、2,8-フェナンスロリン・6-イル基、2,8-フェナン スロリン・7・イル基、2,8・フェナンスロリン・9・イル基、2,8・フェナンスロ リン・10-イル基、2,7-フェナンスロリン・1-イル基、2,7-フェナンスロリ ン - 3 - イル基、 2 , 7 - フェナンスロリン - 4 - イル基、 2 , 7 - フェナンスロリン -5 - イル基、 2 , 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 2 , 7 - フェナンスロリン - 8 -イル基、2,7-フェナンスロリン-9-イル基、2,7-フェナンスロリン-10-イ ル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノ

チアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジ

20

30

40

50

ニル基、 1 - フェノキサジニル基、 2 - フェノキサジニル基、 4 - フェノキサジニル基、 1 0 - フェノキサジニル基、 2 - オキサゾリル基、 4 - オキサゾリル基、 5 - オキサゾリル基、 3 - チェニル基、 2 - オキサジアゾリル基、 3 - フラザニル基、 2 - チェニル基、 3 - チェニル基、 2 - メチルピロール - 1 - イル基、 2 - メチルピロール - 3 - イル基、 2 - メチルピロール - 4 - イル基、 2 - メチルピロール - 5 - イル基、 3 - メチルピロール - 1 - イル基、 3 - メチルピロール - 2 - イル基、 3 - メチルピロール - 5 - イル基、 2 - ナーブチルピロール - 4 - イル基、 3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、 2 - メチルピロール - 1 - インドリル基、 4 - メチル - 1 - インドリル基、 4 - メチル - 3 - インドリル基、 4 - ナーブチル - 1 - インドリル基、 2 - ナーブチル - 1 - インドリル基、 2 - ナーブチル - 3 - インドリル基、 4 - ナーブチル - 3 - インドリル基、 5 - オーブチル - 3 - インドリル基、 6 - オーブチル - 3 - インドリル基、 6 - オーブチル - 3 - インドリル基、 7 - ブチル - 3 - インドリル基、 9 - オーブチル - 3 - インドリル国・ 9 - オーブチル - 3 - インドリル - 3 - イン

[0052]

置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基 、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチ ル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシ メチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチ ル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,3-ジヒドロキシイソプロピル基、2,3-ジヒドロキシ・t・ブチル基、1,2,3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基 、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1,2-ジクロ ロエチル基、1,3-ジクロロイソプロピル基、2,3-ジクロロ・t-ブチル基、1, 2,3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチ ル基、 2 - ブロモイソブチル基、 1 , 2 - ジブロモエチル基、 1 , 3 - ジブロモイソプロ ピル基、2,3-ジブロモ・t-ブチル基、1,2,3-トリブロモプロピル基、ヨード メチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1,2 - ジョードエチル基、1,3‐ジョードイソプロピル基、2,3‐ジョード‐t‐ブチル 基、1,2,3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-ア ミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,3-ジアミノ イソプロピル基、2,3-ジアミノ-t-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基 、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソプチル基 、 1 , 2 - ジシアノエチル基、 1 , 3 - ジシアノイソプロピル基、 2 , 3 - ジシアノ - t - ブチル基、1,2,3 - トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1 - ニトロエチル基 、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1,2-ジニトロエチル基、1,3-ジニトロイソプロピル基、2,3-ジニトロ-t-ブチル基、1,2,3-トリニトロプ ロピル基、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、 4 - メチルシクロヘキシル基、1 - アダマンチル基、2 - アダマンチル基、1 - ノルボル ニル基、2・ノルボルニル基等が挙げられる。

[0053]

置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 5 0 のアルコキシ基は - 0 Y で表される基であり、 Y の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n - ブチル基、 s - ブチル基、イソブチル基、 t - ブチル基、 n - ペンチル基、 n - ヘキシル基、 n - ヘプチル基、 n - オクチル基、ヒドロキシメチル基、 1 - ヒドロキシエチル基、 2 - ヒドロキシエチル基、 1 , 3 - ジヒドロキシエチル基、 1 , 3 - ジヒドロキシプロピル基、 2 , 3 - ジヒドロキシ - t - ブチル基、 1 , 2 , 3 - トリヒドロキシプロピル基、 クロロメチル基、 1 - クロロエチル基、 2 - クロロエチル基、 2 - クロロエチル基、 2 - クロロイソブチル基、 1 , 2 - ジクロロー t - ブチル基、 1 , 2 , 3 - トリクロロプロピル基、 ブロモメチル基、 1 , 2 - ジブロモエチル基、 2 - ブロモエチル基、 2 - ブロモエチル基、 1 , 2 - ジブロモイソプロピル基、 1 , 2 , 3 - トリブロモプロピル基、 3 - ドリブロモプロピル基、 3 - ドリブロモプロピル基、 3 - ドリブロモプロピル基、 3 - ドリブロモプロピル基、 3 - ドメチル基、 1 - ヨードエチル基、 2 - ヨードエチル基

20

30

40

50

、 2-3-F1イソブチル基、 1 , 2-53-F1 ドエチル基、 1 , 3-53-F1 イソプロピル基、 2 , 3-53-F1 に 2 , 3-54-F1 に 2 , 3-55-F1 に 27 に

[0054]

置換もしくは無置換の炭素数1~50のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2.フェニルエチル基、1.フェニルイソプロピル基、2.フェニル イソプロピル基、フェニル・t・ブチル基、 ・ナフチルメチル基、 1・ ・ナフチルエ チル基、 2 - - ナフチルエチル基、 1 - - ナフチルイソプロピル基、 2 - - ナフチ ルイソプロピル基、 - ナフチルメチル基、1- - ナフチルエチル基、2- - ナフチ ルエチル基、1 - ・ナフチルイソプロピル基、2 - ・ナフチルイソプロピル基、1 -ピロリルメチル基、 2 - (1-ピロリル) エチル基、 p-メチルベンジル基、 m-メチル ベンジル基、 o - メチルベンジル基、 p - クロロベンジル基、 m - クロロベンジル基、 o - クロロベンジル基、 p - ブロモベンジル基、 m - ブロモベンジル基、 o - ブロモベンジ ル基、 p - ヨードベンジル基、 m - ヨードベンジル基、 o - ヨードベンジル基、 p - ヒド ロキシベンジル基、m - ヒドロキシベンジル基、 o - ヒドロキシベンジル基、 p - アミノ ベンジル基、m - アミノベンジル基、 o - アミノベンジル基、 p - ニトロベンジル基、 m - ニトロベンジル基、 o - ニトロベンジル基、 p - シアノベンジル基、 m - シアノベンジ ル基、 o - シアノベンジル基、 1 - ヒドロキシ - 2 - フェニルイソプロピル基、 1 - クロ ロ・2・フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

[0055]

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は-OY'と表され、Y' の例としてはフェニル基、1・ナフチル基、2・ナフチル基、1・アントリル基、2・ア ントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フ ェナントリル基、4‐フェナントリル基、9‐フェナントリル基、1‐ナフタセニル基、 2 - ナフタセニル基、9 - ナフタセニル基、1 - ピレニル基、2 - ピレニル基、4 - ピレ ニル基、2‐ビフェニルイル基、3‐ビフェニルイル基、4‐ビフェニルイル基、p‐タ - フェニル - 4 - イル基、p - ターフェニル - 3 - イル基、p - ターフェニル - 2 - イル 基、m-ターフェニル・4・イル基、m-ターフェニル・3・イル基、m-ターフェニル - 2 - イル基、 o - トリル基、 m - トリル基、 p - トリル基、 p - t - ブチルフェニル基 、 p - (2 - フェニルプロピル) フェニル基、 3 - メチル - 2 - ナフチル基、 4 - メチル - 1 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - アントリル基、4 ' - メチルビフェニルイル基、4 " - t - ブチル - p - ターフェニル - 4 - イル基、2 - ピロリル基、3 - ピロリル基、ピ ラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル 基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、 5 - イソインドリル基、6 - イソインドリル基、7 - イソインドリル基、2 - フリル基、 3 - フリル基、2 - ベンゾフラニル基、3 - ベンゾフラニル基、4 - ベンゾフラニル基、 5 - ベンゾフラニル基、6 - ベンゾフラニル基、7 - ベンゾフラニル基、1 - イソベンゾ フラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフ ラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、 1 - イソキノリル基、 3 - イソキノリル基、 4 - イソキノリル基、 5 - イ ソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キ

30

40

50

ノキサリニル基、5‐キノキサリニル基、6‐キノキサリニル基、1‐カルバゾリル基、 2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、4 - カルバゾリル基、1 - フェナンスリジニ ル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル 基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基 、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7 - フェナンスロリン - 2 - イル基、 1 , 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、 1 , 7 -フェナンスロリン・4・イル基、1,7・フェナンスロリン・5・イル基、1,7・フェ ナンスロリン - 6 - イル基、 1 , 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、 1 , 7 - フェナン スロリン・9 - イル基、1,7-フェナンスロリン・10-イル基、1,8-フェナンス ロリン・2 - イル基、1 , 8 - フェナンスロリン・3 - イル基、1 , 8 - フェナンスロリ ン - 4 - イル基、 1 , 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 1 , 8 - フェナンスロリン -6 - イル基、1,8-フェナンスロリン-7-イル基、1,8-フェナンスロリン-9-イル基、1,8-フェナンスロリン-10-イル基、1,9-フェナンスロリン-2-イ ル基、1,9-フェナンスロリン-3-イル基、1,9-フェナンスロリン-4-イル基 、 1 , 9 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 1 , 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 1 , 9 -フェナンスロリン- 7 -イル基、 1 , 9 -フェナンスロリン- 8 -イル基、 1 , 9 - フェナンスロリン - 10 - イル基、1,10 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1,1 0 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1,10-フェナンスロリン - 4 - イル基、1,1 0 - フェナンスロリン - 5 - イル基、2 , 9 - フェナンスロリン - 1 - イル基、2 , 9 -フェナンスロリン・3・イル基、2,9・フェナンスロリン・4・イル基、2,9・フェ ナンスロリン‐5‐イル基、2,9‐フェナンスロリン‐6‐イル基、2,9‐フェナン スロリン・7-イル基、2,9-フェナンスロリン・8-イル基、2,9-フェナンスロ リン・10-イル基、2,8-フェナンスロリン・1-イル基、2,8-フェナンスロリ ン - 3 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン -5 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン - 7 -イル基、2,8-フェナンスロリン-9-イル基、2,8-フェナンスロリン-10-イ ル基、2,7-フェナンスロリン-1-イル基、2,7-フェナンスロリン-3-イル基 、2,7-フェナンスロリン-4-イル基、2,7-フェナンスロリン-5-イル基、2 , 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 2 , 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、 2 , 7 - フェナンスロリン - 9 - イル基、 2 , 7 - フェナンスロリン - 1 0 - イル基、 1 - フェ ナジニル基、2.フェナジニル基、1.フェノチアジニル基、2.フェノチアジニル基、 3 - フェノチアジニル基、4 - フェノチアジニル基、1 - フェノキサジニル基、2 - フェ ノキサジニル基、3.フェノキサジニル基、4.フェノキサジニル基、2.オキサゾリル 基、4.オキサゾリル基、5.オキサゾリル基、2.オキサジアゾリル基、5.オキサジ アゾリル基、3.フラザニル基、2.チエニル基、3.チエニル基、2.メチルピロール - 1 - イル基、2 - メチルピロール - 3 - イル基、2 - メチルピロール - 4 - イル基、2 - メチルピロール - 5 - イル基、 3 - メチルピロール - 1 - イル基、 3 - メチルピロール - 2 - イル基、3 - メチルピロール - 4 - イル基、3 - メチルピロール - 5 - イル基、2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル 基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4 - t - ブチル - 1 - インドリル基、 2 - t - ブチル - 3 - インドリル基、 4 - t - ブチル - 3 - インドリル基等が挙げられる。

[0056]

置換もしくは無置換の核原子数5~50のアリールチオ基は-SY"と表され、Y"の例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニ

30

40

50

ル基、 2 - ビフェニルイル基、 3 - ビフェニルイル基、 4 - ビフェニルイル基、 p - ター フェニル - 4 - イル基、 p - ターフェニル - 3 - イル基、 p - ターフェニル - 2 - イル基 、m - ターフェニル - 4 - イル基、m - ターフェニル - 3 - イル基、m - ターフェニル -2 - イル基、 o - トリル基、 m - トリル基、 p - トリル基、 p - t - ブチルフェニル基、 p - (2 - フェニルプロピル) フェニル基、 3 - メチル - 2 - ナフチル基、 4 - メチル -1 - ナフチル基、4 - メチル - 1 - アントリル基、4 ' - メチルビフェニルイル基、4 " - t - ブチル - p - ターフェニル - 4 - イル基、2 - ピロリル基、3 - ピロリル基、ピラ ジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基 、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-イ ンドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5 - イソインドリル基、6 - イソインドリル基、7 - イソインドリル基、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - ベンゾフラニル基、3 - ベンゾフラニル基、4 - ベンゾフラニル基、5 - ベンゾフラニル基、 6 - ベンゾフラニル基、 7 - ベンゾフラニル基、 1 - イソベンゾフ ラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラ ニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソ キノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノ キサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、4 - カルバゾリル基、1 - フェナンスリジニル 基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基 、6.フェナンスリジニル基、7.フェナンスリジニル基、8.フェナンスリジニル基、 9 - フェナンスリジニル基、 1 0 - フェナンスリジニル基、 1 - アクリジニル基、 2 - ア クリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1,7 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1 , 7 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1 , 7 - フ ェナンスロリン-4-イル基、1,7-フェナンスロリン-5-イル基、1,7-フェナ ンスロリン・6 - イル基、1,7-フェナンスロリン・8-イル基、1,7-フェナンス ロリン・9・イル基、1,7・フェナンスロリン・10・イル基、1,8・フェナンスロ リン-2-イル基、1,8-フェナンスロリン-3-イル基、1,8-フェナンスロリン - 4 - イル基、1,8-フェナンスロリン-5-イル基、1,8-フェナンスロリン-6 - イル基、1,8 - フェナンスロリン - 7 - イル基、1,8 - フェナンスロリン - 9 - イ ル基、1,8-フェナンスロリン-10-イル基、1,9-フェナンスロリン-2-イル 基、1,9-フェナンスロリン-3-イル基、1,9-フェナンスロリン-4-イル基、 1,9-フェナンスロリン-5-イル基、1,9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9 - フェナンスロリン - 7 - イル基、 1 , 9 - フェナンスロリン - 8 - イル基、 1 , 9 -フェナンスロリン - 10 - イル基、1,10 - フェナンスロリン - 2 - イル基、1,10 - フェナンスロリン - 3 - イル基、1 , 10 - フェナンスロリン - 4 - イル基、1 , 10 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 2 , 9 - フェナンスロリン - 1 - イル基、 2 , 9 - フ ェナンスロリン・3・イル基、2,9・フェナンスロリン・4・イル基、2,9・フェナ ンスロリン - 5 - イル基、 2 , 9 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 2 , 9 - フェナンス ロリン・7・イル基、2,9・フェナンスロリン・8・イル基、2,9・フェナンスロリ ン - 1 0 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン - 1 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン - 3 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン - 4 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン - 5 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン - 6 - イル基、 2 , 8 - フェナンスロリン - 7 - イ ル基、2,8-フェナンスロリン-9-イル基、2,8-フェナンスロリン-10-イル 基、2,7-フェナンスロリン-1-イル基、2,7-フェナンスロリン-3-イル基、 2,7-フェナンスロリン・4-イル基、2,7-フェナンスロリン・5-イル基、2, 7 - フェナンスロリン - 6 - イル基、2 , 7 - フェナンスロリン - 8 - イル基、2 , 7 -フェナンスロリン・9-イル基、2,7-フェナンスロリン・10-イル基、1-フェナ ジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3

20

30

40

50

- フェノチアジニル基、 4 - フェノチアジニル基、 1 - フェノキサジニル基、 2 - フェノキサジニル基、 3 - フェノキサジニル基、 4 - フェノキサジニル基、 2 - オキサゾリル基、 5 - オキサゾリル基、 5 - オキサジアゾリル基、 5 - オキサジアゾリル基、 3 - チエニル基、 2 - メチルピロール・ 1 - イル基、 2 - メチルピロール・ 3 - イル基、 2 - メチルピロール・ 4 - イル基、 2 - メチルピロール・ 5 - イル基、 2 - メチルピロール・ 5 - イル基、 2 - イル基、 3 - メチルピロール・ 5 - イル基、 2 - イル基、 3 - メチルピロール・ 6 - イル基、 2 - イル基、 7 - イル基、 9 - イル基、 9 - イル基、 9 - インドリル基、 1 - インドリル基、 4 - メチル・ 1 - インドリル基、 4 - メチル・ 3 - インドリル基、 4 - オンドリル基、 4 - オンドリル基、 4 - オンドリル基等が挙げられる。

[0057]

置換もしくは無置換の炭素数1~50のカルボキシル基は-COOZと表され、Zの例 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s - ブチル 基、イソブチル基、 t - ブチル基、 n - ペンチル基、 n - ヘキシル基、 n - ヘプチル基、 n - オクチル基、ヒドロキシメチル基、1 - ヒドロキシエチル基、2 - ヒドロキシエチル 基、2-ヒドロキシイソブチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,3-ジヒドロキ シイソプロピル基、 2 , 3 - ジヒドロキシ・t - ブチル基、 1 , 2 , 3 - トリヒドロキシ プロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイ ソブチル基、1,2‐ジクロロエチル基、1,3‐ジクロロイソプロピル基、2,3‐ジ クロロ・t - ブチル基、1,2,3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロ モエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1,2-ジブロモエチル基 、 1 , 3 - ジブロモイソプロピル基、 2 , 3 - ジブロモ - t - ブチル基、 1 , 2 , 3 - ト リプロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1,2‐ジヨードエチル基、1,3‐ジヨードイソプロピル基、2 , 3 - ジョード - t - ブチル基、1 , 2 , 3 - トリヨードプロピル基、アミノメチル基、 1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミノ エチル基、1,3‐ジアミノイソプロピル基、2,3‐ジアミノ‐t‐ブチル基、1,2 , 3 - トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1 - シアノエチル基、2 - シアノエチル 基、2-シアノイソブチル基、1,2-ジシアノエチル基、1,3-ジシアノイソプロピ ル基、2,3-ジシアノ・t-ブチル基、1,2,3-トリシアノプロピル基、ニトロメ チル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1,2-ジニトロエチル基、1,3‐ジニトロイソプロピル基、2,3‐ジニトロ・t‐ブチル基 、1,2,3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

[0058]

置換又は無置換のスチリル基の例としては、 2 - フェニル - 1 - ビニル基、 2 , 2 - ジフェニル - 1 - ビニル基、 1 , 2 , 2 - トリフェニル - 1 - ビニル基等が挙げられる。

[0059]

ハロゲン基の例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0060]

mは、好ましくは $1 \sim 2$ である。 n は、好ましくは $0 \sim 4$ である。 m 2 の時は、($\forall I$)内の A r はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。同様に、 n 2 の時は、($\forall I$) 内の X はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。

[0061]

発光層に用いられる材料として、さらに好ましくは下記式(VII)に示されるアントラセン誘導体が挙げられる。

 $A^1 - L - A^2$ (VII)

(式中、 A^{1} 及び A^{2} は、それぞれ置換若しくは無置換のモノフェニルアントリル基又は 置換若しくは無置換のジフェニルアルアントリル基を示し、それらは互いに同一でも異な っていてもよく、 L は単結合又は二価の連結基を示す。)

[0062]

他に式(VIII)に示されるアントラセン誘導体が挙げられる。

$$A^3 - A n - A^4$$
 (VIII)

(式中、Anは置換若しくは無置換の二価のアントラセン残基を示し、A³及びA⁴は、 それぞれ置換若しくは無置換の一価の縮合芳香族環基又は置換若しくは無置換の炭素数1 2以上の非縮合環系アリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。)

[0063]

式(VII)で表されるアントラセン誘導体としては、例えば式(VII-a)又は式(VII-b)で表されるアントラセン誘導体を好ましく挙げることができる。

【化15】

$$(R^{21})_a$$
 R^{25}
 R^{26}
 R^{29}
 R^{30}
 R^{25}

(VII-a)

(式中、 R^{21} ~ R^{30} 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,置換してもよいアリール基,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よ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^{21} 同士又は R^{22} 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なっていてもよい。また、 R^{21} 同士又は R^{22} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{27} と R^{28} 、 R^{29} と R^{30} は互いに結合して環を形成していてもよい。 L^{1} は単結合又は - O - 、 - S - 、 - N(R) - (Rはアルキル基又は置換してもよいアリール基である)又はアリーレン基を示す。)

[0 0 6 4]

【化16】

$$R^{33}$$
 R^{35}
 R^{35}
 R^{36}
 R^{36}
 R^{38}
 R^{39}
 R^{39}
 R^{39}

(VII - b)

10

30

20

30

40

50

(23)

士、R 3 ⁶同士又はR 3 7同士が結合して環を形成していてもよいし、R 3 ⁸とR 3 ⁹がたがいに結合して環を形成していてもよい。L 2 は単結合又は - O - 、 - S - 、 - N(R) - (Rはアルキル基又は置換してもよいアリール基である)又はアリーレン基を示す。)

尚、ここで置換してもよいとは、置換又は無置換を意味する。

[0065]

上記式(VII-a)及び(VII-b)において、 $R^{21} \sim R^{40}$ の内のアルキル基としては炭素数 $1 \sim 6$ のものが、シクロアルキル基としては炭素数 $1 \sim 6$ のものが、アリール基としては炭素数 $1 \sim 6$ のものが、アリール基としては炭素数 $1 \sim 6$ のものが、アリーロキシ基としては炭素数 $1 \sim 6$ のものが、アリールアミノ基としては炭素数 $1 \sim 6$ の 1 のアリール基で置換されたアミノ基が、複素環式基としてはトリアゾール基,オキサジアゾール基,キノキサリン基,フラニル基やチェニル基等が好ましく挙げられる。

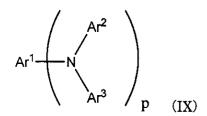
[0066]

また、 L^{1} 及び L^{2} の内の - N(R) - におけるRで示されるアルキル基としては炭素数 1 ~ 6 のものが、アリール基としては炭素数 5 ~ 1 8 のものが好ましい。

[0067]

発光層にはさらに蛍光性化合物をドーパントとして少量添加し、発光性能を向上させることが可能である。このようなドーパントは、それぞれ長寿命な発光材料として公知のものを用いることが可能であるが、式(IX)で示される材料を発光材料のドーパント材料として用いることが望ましい。

【化17】



(式中、Ar 1 ~Ar 3 は置換又は無置換の核炭素数 6~50の芳香族基、置換又は無置換のスチリル基である。)

[0068]

置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 5 0 の芳香族基の例としては、フェニル基、 1 - ナフチル基、 2 - ナフチル基、 1 - アントリル基、 2 - アントリル基、 9 - アントリル基、 1 - フェナントリル基、 3 - フェナントリル基、 9 - フェナントリル基、 1 - ナフタセニル基、 2 - ナフタセニル基、 9 - ナフタセニル基、 9 - ナフタセニル基、 1 - ピレニル基、 2 - ピフェニルイル基、 2 - ビフェニルイル基、 2 - ビフェニルイル基、 p - ターフェニル - 4 - イル基、 p - ターフェニル - 3 - イル基、 p - ターフェニル - 2 - イル基、 m - ターフェニル - 4 - イル基、 m - ターフェニル - 3 - イル基、 m - ターフェニル - 2 - イル基、 o - トリル基、 m - トリル基、 p - トリル基、 p - トリル基、 p - (2 - フェニルプロピル)フェニル基、 p - トリル基、 p - (2 - フェニルプロピル)フェニル基、 3 - メチル - 2 - ナフチル基、 4 - メチル - 1 - ナフチル基、 4 - メチル - 1 - ナフチル基、 4 - メチル - 1 - ナフチル基、 3 - フェニルル・ 4 - イル基、 2 - フルオレニル基、 9 , 9 - ジメチル - 2 - フルオレニル基、 3 - フルオランテニル基等が挙げられる。

[0069]

好ましくはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピフェニルイル基、3-ピフェニルイル基、4-ピフェニルイル基、0-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-t-ブチルフェニル基、

20

30

40

50

2 - フルオレニル基、9,9 - ジメチル - 2 - フルオレニル基、3 - フルオランテニル基 等が挙げられる。

置換又は無置換のスチリル基の例としては、2-フェニル-1-ビニル基、2,2-ジフェニル-1-ビニル基、1,2,2-トリフェニル-1-ビニル基等が挙げられる。

[0070]

pは1~4の整数である。尚、p 2の時、(IX)内のA r^2 、A r^3 はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。

[0071]

(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 e V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 1 0 4 c m 2 / V・秒であれば好ましい。

[0072]

上述したように、本発明の有機 E L 素子用材料を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明の化合物単独で正孔輸送層を形成してもよいし、他の材料と混合して用いてもよい。また、混合する場合は、上記式(V)で表されるフェニレンジアミン化合物が好ましい。

しかしながら、混合物としては式(V)の化合物に限定されるものではなく、その他、 正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔注入層に使用される公 知のものの中から任意のものを選択して用いてもよい。

尚、正孔輸送帯域以外の層が本発明の材料を含む場合は、下記の混合材料が単独で正孔輸送層を形成してもよい。

[0073]

混合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3,112,197 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 , 5 4 2 , 5 4 4 号明細書、特公昭 4 5 - 5 5 5 号公報、同 5 1 - 1 0 9 8 3 号公 報、 特開昭 5 1 - 9 3 2 2 4 号公報、 同 5 5 - 1 7 1 0 5 号公報、 同 5 6 - 4 1 4 8 号公 報、 同 5 5 - 1 0 8 6 6 7 号公報、 同 5 5 - 1 5 6 9 5 3 号公報、 同 5 6 - 3 6 6 5 6 号 公報等参照)、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(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55-8 8 0 6 5 号公報、同 4 9 - 1 0 5 5 3 7 号公報、同 5 5 - 5 1 0 8 6 号公報、同 5 6 -8 0 0 5 1 号公報、同 5 6 - 8 8 1 4 1 号公報、同 5 7 - 4 5 5 4 5 号公報、同 5 4 - 1 1 2 6 3 7 号公報、同 5 5 - 7 4 5 4 6 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46-371 2号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110 5 3 6 号公報、同 5 4 - 1 1 9 9 2 5 号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許 第 3 , 5 6 7 , 4 5 0 号明細書、同第 3 , 1 8 0 , 7 0 3 号明細書、同第 3 , 2 4 0 , 5 9 7 号明細書、同第 3 , 6 5 8 , 5 2 0 号明細書、同第 4 , 2 3 2 , 1 0 3 号明細書、同 第 4 , 1 7 5 , 9 6 1 号明細書、同第 4 , 0 1 2 , 3 7 6 号明細書、特公昭 4 9 - 3 5 7 0 2 号公報、同 3 9 - 2 7 5 7 7 号公報、特開昭 5 5 - 1 4 4 2 5 0 号公報、同 5 6 - 1 1 9 1 3 2 号公報、同 5 6 - 2 2 4 3 7 号公報、西独特許第 1 , 1 1 0 , 5 1 8 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 , 4 6 2 号明細書、特開昭 5 4 - 5 9 1 4 3 号公報、同 5 5 - 5 2 0 6 3 号公報、同 5 5 - 5 2 0 6 4 号公報、同 5 5 - 4 6 7 6 0 号公報、同 5 5 - 8 5 4 9 5 号公報、同 5 7 -

1 1 3 5 0 号公報、同5 7 - 1 4 8 7 4 9 号公報、特開平2 - 3 1 1 5 9 1 号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭6 1 - 2 1 0 3 6 3 号公報、同第6 1 - 2 2 8 4 5 1 号公報、同6 1 - 1 4 6 4 2 号公報、同6 1 - 7 2 2 5 5 号公報、同6 2 - 4 7 6 4 6 号公報、同6 2 - 3 6 6 7 4 号公報、同6 2 - 1 0 6 5 2 号公報、同6 2 - 3 0 2 5 5 号公報、同6 0 - 9 3 4 5 5 号公報、同6 0 - 9 4 4 6 2 号公報、同6 0 - 1 7 4 7 4 9 号公報、同6 0 - 1 7 5 0 5 2 号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4 , 9 5 0 , 9 5 0 号明細書)、ポリシラン系(特開平2 - 2 0 4 9 9 6 号公報)、アニリン系共重合体(特開平2 - 2 8 2 2 6 3 号公報)、特開平1 - 2 1 1 3 9 9 号公報に開示されている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。

[0074]

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ことが好ましい。正孔注入層の材料としては本発明の有機 E L 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を使用することができるが、上記式(V)で例示した化合物の他に、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965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54-5845号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-29558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0075]

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(以下NPDと略記する)、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(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。

[0076]

また、芳香族ジメチリディン系化合物の他、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。

[0077]

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。

[0078]

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^{-1°}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、含チオフェ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ールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリー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。

[0079]

(電子注入、輸送層)

電子注入層(電子輸送層と表記する場合もある)は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着がよい材料からなる層である。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が好適である。

[0800]

10

20

30

30

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が挙げられる。

例えば発光材料の項で記載したAlgを電子注入層として用いることができる。

[0081]

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れる。

【化18】

$$Ar^{8}$$
 Ar^{9}
 Ar^{10}
 Ar^{11}
 Ar^{12}
 Ar^{13}
 Ar^{14}
 Ar^{14}
 Ar^{15}
 Ar^{16}

(式中Ar 8 , Ar 9 , Ar 10 , Ar 12 , Ar 13 , Ar 16 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いてもよい。またAr 11 , Ar 14 , Ar 15 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いてもよい。)

[0082]

ここでアリール基としてはフェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、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、アントラニレン基、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。

[0083]

上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のものを挙げることができる。

【化19】

[0084]

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、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属の内口ゲン化物、アルカリ土類金属の有機の大口ゲン化物、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。

[0085]

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Na(仕事関数:2.36 e V)、K(仕事関数:2.28 e V)、Rb(仕事関数:2.16 e V)及びCs(仕事関数:1.95 e V)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 e V)、Sr(仕事関数:2.5 e V)、及びBa(仕事関数:2.52 e V)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 e V以下のものが特に好ましい。

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。

[0086]

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 E L 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 e V 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。

Csを組み合わせて含むことにより、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。

30

50

[0087]

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。

[0088]

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 $_2$ O、LiO、N $_2$ S、N $_3$ S e 及びN $_3$ O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、С $_3$ O、B $_4$ O、S $_5$ CO、B $_5$ O、B $_5$ O B $_5$ O B

[0089]

また、電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、A1、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。

[0090]

(陰極)

陰極としては仕事関数の小さい(4 e V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。

[0091]

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 / 以下が好ましく、膜厚は通常 1 0 n m ~ 1 μ m、好ましくは 5 0 ~ 2 0 0 n m である。

[0092]

(絶縁層)

有機 E L 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、

10

20

30

40

(29)

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。

[0093]

(有機 E L 素子の作製例)

以上例示した材料及び方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、及び必要に応じて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。

[0094]

以下、透光性基板上に陽極/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1µm以下、好ましくは10~200nm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、この陽極上に正孔輸送層を設ける。正孔輸送層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、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。

[0095]

真空蒸着法により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(正孔輸送層の材料)、目的とする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 5 0 ~ 4 5 0 、真空度 1 0 ⁻⁷ ~ 1 0 ⁻³ t o r r 、蒸着速度 0 . 0 1 ~ 5 0 n m / 秒、基板温度 - 5 0 ~ 3 0 0 、 膜厚 5 n m ~ 5 μ m の範囲で適宜選択することが好ましい。

[0096]

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、スピンコート法、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。

[0097]

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。

[0098]

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。

[0099]

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。従来公知の真空蒸着法、スピンコーティング法等による形成方法を用いることができる。本発明の有機EL素子用材料を含有する有機薄膜層は、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、スピンコーティング法、キャスティング法、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

[0100]

本発明の有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎる

10

20

30

40

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 n m から 1 μ m の範囲が好ましい。

[0101]

有機 E L 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 E L 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 ~ 4 0 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。

[実施例]

[0102]

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20】

$$(A-15)$$

$$(A-15)$$

$$(A-14)$$

$$(A-14)$$

$$(A-2)$$

$$(A-16)$$

$$(A-16)$$

$$(A-16)$$

$$(A-16)$$

$$(A-16)$$

$$(A-15)$$

$$(A-15)$$

$$(A-15)$$

$$(A-15)$$

$$(A-15)$$

$$(A-15)$$

$$(A-16)$$

$$(A-16)$$

$$(A-16)$$

$$(A-16)$$

(B-1)

[0103]

[有機 E L 素子用材料]

実施例1

式(A-15)で示される化合物の合成

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'-ジフルオロベンジル5.0gを酢酸50mlに投入し、80 で3時間加熱攪拌を行った。放冷後、反応液を濃縮し、析出した固体をろ過後、アセトニトリルから再結晶を行い、式(A-15)の赤橙色の固体2.7gを得た。

その化合物の I R を測定し、 1 7 0 5 c m $^{-1}$ 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 = 5 8 8 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 . 0 1 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)、参照電極に飽和カロメル (SCE)電極を用い、サイクリック・ボルタンメトリーにより還元電位を測定した。還元電位は、 - 0 . 4 Vであった。

[0104]

実施例2

式(A-5)で示される化合物の合成

実施例1で合成した式(A - 15)2.0g及びマロノニトリル0.6gを、塩化メチレン70m1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2.5gを20分かけて滴下した。その後、ピリジン20m1を20分かけて滴下した。室温で5時間攪拌後、10%塩酸水を50m1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、さらに昇華精製した。これにより式(A - 5)の化合物を1.2g得た。

その化合物の I R を測定し、 2 2 1 8 c m 1 にシアノ基の吸収が観測され、 1 7 0 5 c m 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 = 6 8 4 にピークが確認された。

実施例1と同様にサイクリック・ボルタンメトリーにより還元電位を測定した。還元電位は0.13Vであった。

[0105]

実施例3

式(A-13)及び式(A-14)の混合物の合成

実施例1の4,4'-ジフルオロベンジル5.0gの代わりに3,3,3-トリフルオロ-1-フェニル-1,2-プロパンジオン・1水和物5.0gを用いた以外は実施例1と同様の操作を行った。それにより式(A-13)と式(A-14)の混合物1.9gを得た。

この化合物のIRを測定し、1706cm 「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=500にピークが確認された。

この混合物を実施例1と同様にサイクリック・ボルタンメトリーにより還元電位を測定した。還元電位は-0.2Vであった。

[0106]

実施例4

式(A-2)及び式(A-3)の混合物の合成

実施例 2 の式(A - 1 5)を、実施例 3 で合成した式(A - 1 3)と式(A - 1 4)の 混合物 1 . 9 g に変更した以外は実施例 2 と同様に操作を行った。これにより式(A - 2)及び式(A - 3)の混合物 1 . 1 g を得た。

この化合物の I R を測定し、 2 2 2 0 c m 1 にシアノ基の吸収が観測され、 1 7 0 6 c m 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 = 5 9 6 にピークが確認された。

この混合物を実施例1と同様にサイクリック・ボルタンメトリーにより還元電位を測定

10

20

30

40

した。還元電位は0.41Vであった。

[0107]

実施例5

式(A-16)で示される化合物の合成

実施例 1 の 4 , 4 ' - ジフルオロベンジル 5 . 0 gの代わりに 4 , 4 ' - ビス(トリフルオロメチル)ベンジル 7 . 0 gを用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行った。それにより式(A - 1 6) 2 . 8 gを得た。

その化合物の IRを測定し、 1 7 0 5 c m $^{-1}$ 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 = 7 8 8 にピークが確認された。

その化合物を実施例 1 と同様にサイクリック・ボルタンメトリーにより還元電位を測定した。還元電位は - 0 . 2 4 V であった。

[0108]

実施例6

式(A-6)の合成

式(A - 15)の化合物を、実施例5で合成した式(A - 16)2.5gに変更した以外は実施例2と同様に操作を行った。それにより式(A - 6)の化合物1.9gを得た。この化合物のIRを測定し、2218cm 「にシアノ基の吸収が観測され、1705cm 「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=836にピークが確認された。

この化合物について実施例1と同様にサイクリック・ボルタンメトリーにより還元電位を測定した。還元電位は0.26Vであった。

[0109]

実施例7

式(B-1)で示される化合物の合成

9・オキソ・9 H・チオキサンテン・3・カルボニトリル2・7g及びマロノニトリル0・82gを塩化メチレン150mlに投入し、窒素雰囲気下、氷冷しながら、四塩化チタン2・8gを25分かけて滴下した。その後、ピリジン10mlを30分かけて滴下し、室温で約5時間攪拌を行った。その後、10%塩酸水50mlを投入し、塩化メチレンを減圧留去後、析出物をろ過し、水、次にメタノールで洗浄後、乾燥した。その固体をアセトニトリルで再結晶し、さらに昇華精製を行い、白色結晶2・5gを得た。

この化合物の I R を測定し、 2 2 4 0 c m $^{-1}$ 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 = 3 1 7 にピークが確認された。

この化合物について実施例1と同様にサイクリック・ボルタンメトリーにより還元電位を測定した。還元電位は-0.36Vであった。

[0110]

[有機 E L 素子]

実施例8

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック 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。

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60nmで、実施例2で合成した式(A-5)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。

続けて、この混合膜上に膜厚20nm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。

さらに膜厚40nm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。

20

10

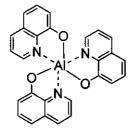
30

40

この膜上に膜厚10nm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Al q を二元蒸 着させ、電子注入層(陰極)としてAla:Li膜(膜厚10nm)を形成した。このA 1 q: Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成した。 [0111]

電流密度10mA/cm²における駆動電圧と、初期輝度1000nit、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。

【化21】



Alq

[0112]

比較例1

実施例8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。

[0113]

【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8	式(A-5) 式(C-1)	5.9	6,900
比較例1	式(C-1)	6.6	5,000

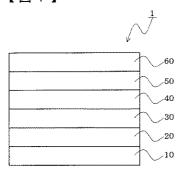
【産業上の利用可能性】

[0114]

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

【図1】



【国際調査報告】

	INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International ap	plication No.	
	2006/325632			
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i				
According to Int	ernational Patent Classification (IPC) or to both national	l classification and IPC		
B. FIELDS SE	ARCHED			
	nentation searched (classification system followed by cl , C07D487/04, C09K11/06, G03G5			
	searched other than minimum documentation to the extension			
		tsuyo Shinan Toroku Koho roku Jitsuyo Shinan Koho		
KOKAT U	icsuyo siinan kono 1971-2007 10	roku oresuyo siirian kono	1994-2007	
Electronic data b	pase consulted during the international search (name of (STN)	data base and, where practicable, sear	ch terms used)	
C. DOCUMEN	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
Х	US 5077142 B (Ricoh Co., Ltd		1-2,4-6	
A	31 December, 1991 (31.12.91)	•	7-9	
	compound 165 to 166 (Family: none)			
	(ramily: none)			
A	JP 02-97964 A (Fuji Xerox Co	o., Ltd.),	1-9	
	10 April, 1990 (10.04.90),			
	Claim 1, page 8 (Family: none)			
A	JP 07-56369 A (Konica Corp.)		3	
_	03 March, 1995 (03.03.95),	,]	
	Claim 6			
	(Family: none)			
	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.		
	gories of cited documents: stining the general state of the art which is not considered to	"T" later document published after the in date and not in conflict with the applic		
be of particu	be of particular relevance the principle or theory underlying the invention			
"E" earlier appli date	The second of th			
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be				
special reaso	cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is			
"P" 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		"&" document member of the same patent	family	
7				
	al completion of the international search	Date of mailing of the international s 03 April, 2007 (0		
	,,		•	
Name and mailin	ng address of the ISA/	Authorized officer		
	se Patent Office			

Telephone No.

Facsimile No.
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/325632

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2006/325632

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006,01)i, C07D487/04(2006,01)i, C09K11/06(2006,01)i

B. 調査を行った分野

|調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. H01L51/50, C07D487/04, C09K11/06, G03G5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 1996-2007年 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献					
引用文献の カテゴリー*					
,,,,,	ALIDAMA WO HANNING MAY A GOLOW CANATA SHINAMA	請求の範囲の番号			
X	US 5077142 B(リコー株式会社)	1-2, 4-6			
A	1991.12.31,化合物165乃至166	7-9			
	(ファミリなし)				
A	JP 02-97964 A (富士ゼロックス株式会社) 1990.04.10,請求の範囲第1項,公報第8頁 (ファミリなし)	1-9			

で欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって もの
- 「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願目 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 る文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えら 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献
- の日の後に公表された文献
- 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの

L	1 国外国際目的で、7・2度が配送しており出版。 で、1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1				
国際調査を完了した日 20.03.2007		国際調査報告の発送日 03.04.2007			
	国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	20	9314	
日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		里村 利光 電話番号 03-3581-1101 内線 3271			

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2005年4月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2006/325632

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー *	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 07-56369 A (コニカ株式会社) 1995.03.03,請求項6 (ファミリなし)	3
A	JP 02-97963 A (富士ゼロックス株式会社) 1990.04.10,特許請求の範囲第1項,公報第8頁 (ファミリなし)	1-9
A	JP 05-142813 A (日本チバカイギー株式会社) 1993.06.11,請求項13 (ファミリなし)	1-9

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2005年4月)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM), EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF, BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO, CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,L A,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE ,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4C050 AA01 AA08 BB08 CC08 EE04 FF05 GG01 GG03 HH01

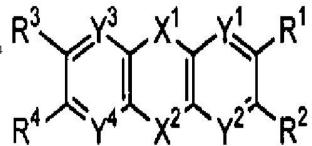
(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。



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	JPWO2007077766A1	公开(公告)日	2009-06-11
申请号	JP2007552914	申请日	2006-12-22
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	森下浩延 細川地潮 川村久幸		
发明人	森下 浩延 細川 地潮 川村 久幸		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D487/04 C07D335/20		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D335/12 C07D487/04 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1044 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0081 H01L51/5088 H05B33/14		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C09K11/06.690 C07D487/04.147 C07D335/20		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB08 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD72 3K107/DD73 3K107/DD78 4C050/AA01 4C050/AA08 4C050/BB08 4C050/CC08 4C050/EE04 4C050/FF05 4C050/GG01 4C050/GG03 4C050/HH01		
代理人(译)	渡边喜平		
优先权	2005374629 2005-12-27 JP		
其他公开文献	JP4929186B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

下式 (I) 表示的有机电致发光元件用材料。 (在公式中,X 1 和X 2 都是特定的二价基团,Y 1 至Y sup> 4 是碳原子或氮原子,并且R 1 至R 4 分别是氢,烷基,芳基或杂环。 ,卤素原子,氟代烷基或氰基,以及R 1 和R 2 ,以及R 3 和R 。 4 可以彼此结合形成一个环。)



式中、X¹及びX²は、それそ