

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4259264号
(P4259264)

(45) 発行日 平成21年4月30日 (2009. 4. 30)

(24) 登録日 平成21年2月20日 (2009. 2. 20)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 9 K 11/06 (2006.01)

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 2 0

C O 9 K 11/06 6 1 0

C O 9 K 11/06 6 3 5

C O 9 K 11/06 6 4 5

H O 5 B 33/14 B

請求項の数 3 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2003-351699 (P2003-351699)
 (22) 出願日 平成15年10月10日 (2003.10.10)
 (65) 公開番号 特開2005-113071 (P2005-113071A)
 (43) 公開日 平成17年4月28日 (2005. 4. 28)
 審査請求日 平成18年8月11日 (2006. 8. 11)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキ製造株式会社
 東京都中央区京橋2丁目3番13号
 (72) 発明者 天野 真臣
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 須田 康政
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 鳥羽 泰正
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 田中 洋明
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内

最終頁に続く

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

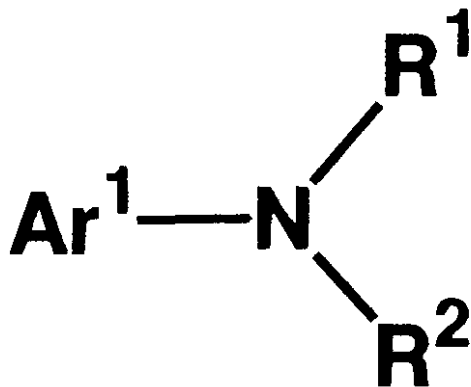
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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

一般式〔1〕

【化1】



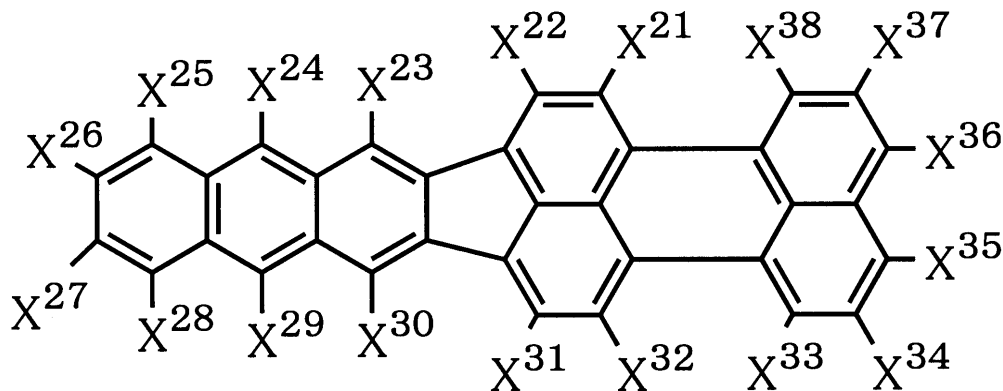
〔式中、Ar¹は、置換もしくは未置換のペリレニル基、
 R¹およびR²は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、また

は置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基である。

Ar^1 と R^1 、 Ar^1 と R^2 、 R^1 と R^2 は、互いに結合して環を形成していても良い。]

一般式 [2]

【化2】



10

[式中、 $X^{21} \sim X^{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基を表す。また、 $X^{33} \sim X^{38}$ のうちの隣り合った基が一体となって、単環又は多環芳香環を形成してもよい。]

20

【請求項2】

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

【請求項3】

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

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とがこれら両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、固体発光型の表示素子としての用途が有望視され、近年活発に研究開発が行われている。

40

【0003】

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

50

成を踏襲しているといえる。

【0004】

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

10

【0005】

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

【0006】

さらに、ナフトフルオランテン構造を有する化合物をドーパントに用いた有機EL素子として、例えば、特開2003-272866号公報が知られている。

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

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

20

【特許文献1】特開平10-251633号公報

【特許文献2】特開平11-144869号公報

【特許文献3】特開2001-11031号公報

【特許文献4】特開2001-176664号公報

【特許文献5】特開2002-129043号公報

【特許文献6】特開2003-201472号公報

【特許文献7】特開2003-272866号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

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

【課題を解決するための手段】

40

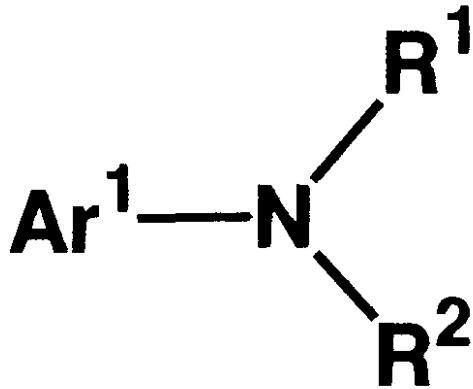
【0008】

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

【0009】

一般式〔1〕

【化 1】



10

【0010】

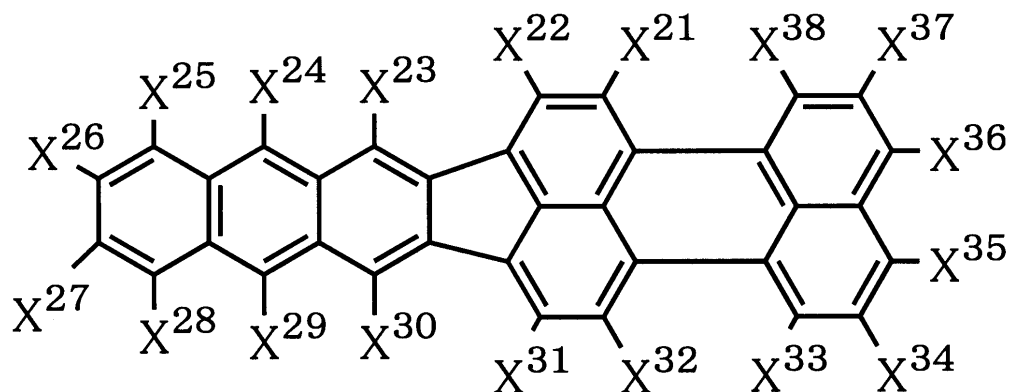
[式中、 Ar^1 は、置換もしくは未置換のペリレニル基、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基である。 Ar^1 と R^1 、 Ar^1 と R^2 、 R^1 と R^2 は、互いに結合して環を形成していても良い。]

【0011】

一般式〔2〕

20

【化 2】



30

【0012】

[式中、 $X^{21} \sim X^{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基を表す。また、 $X^{33} \sim X^{38}$ のうちの隣り合った基が一体となって、単環又は多環芳香環を形成してもよい。]

40

【0013】

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

【0014】

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

50

【発明の効果】

【0015】

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

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。本発明は、一般式〔1〕で表されるアミン化合物と、一般式〔2〕で表されるナフトフルオランテン構造を有する化合物とを含有する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料であるが、まず、一般式〔1〕で表されるアミン化合物について説明する。

10

【0017】

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

【0018】

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

20

【0019】

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

【0020】

したがって、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基といった炭素数1～18のアルキル基があげられる。

30

【0021】

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

【0022】

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

40

【0023】

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

【0024】

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

50

があげられる。

【0025】

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

【0026】

10

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

【0027】

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

【0028】

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

20

【0029】

また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子があげられる。

【0030】

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

【0031】

30

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

【0032】

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

【0033】

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

40

【0034】

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

【0035】

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

【0036】

また、アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキ

50

シカルボニル基等の炭素数 7 ～ 30 のアリールオキシカルボニル基があげられる。

【0037】

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

【0038】

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

【0039】

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

10

【0040】

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

【0041】

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

20

【0042】

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

【0043】

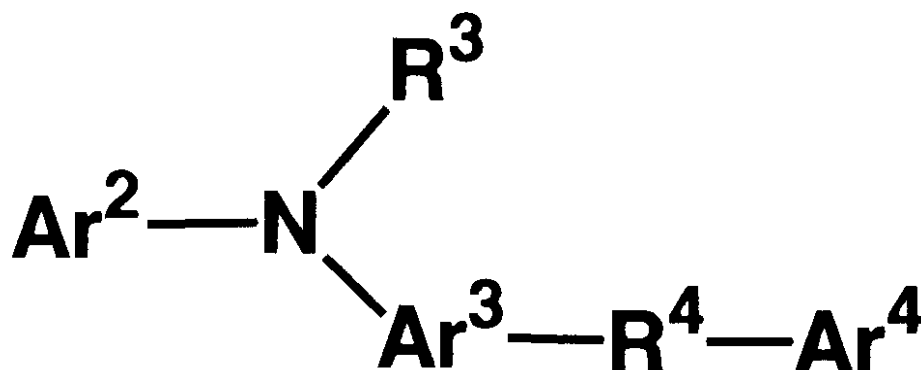
上記一般式 [1] で表されるアミン化合物の内、好ましいものとしては、下記一般式 [4] で表されるアミン化合物があげられる。

30

【0044】

一般式 [4]

【化 3】



40

【0045】

[式中、 Ar^2 は、置換もしくは未置換のペリレニル基、 R^3 および Ar^4 は、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環基、 Ar^3 は、置換もしくは未置換の 2 価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換

50

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

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

10

【0046】

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

20

【0047】

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

【0048】

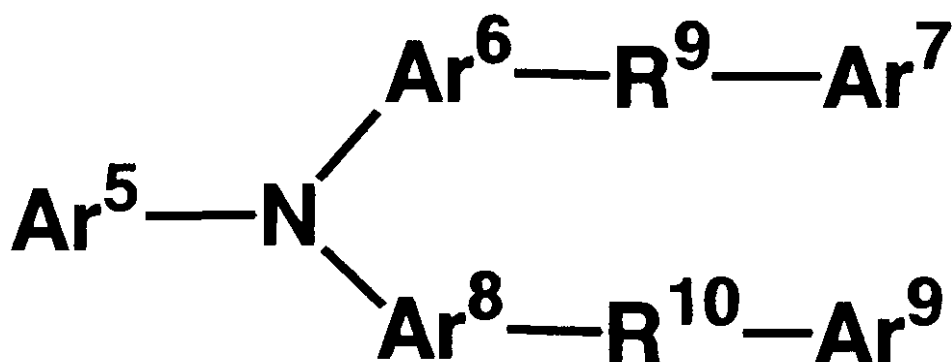
さらに、上記一般式[4]で表されるアミン化合物の内、さらに好ましいものとして、下記一般式[5]で表されるアミン化合物があげられる。

【0049】

一般式[5]

30

【化4】



40

【0050】

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

50

素基のいずれかである)。Ar⁵とAr⁶、Ar⁶とAr⁸、Ar⁸とAr⁵は、互いに結合して環を形成していても良い。]

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

10

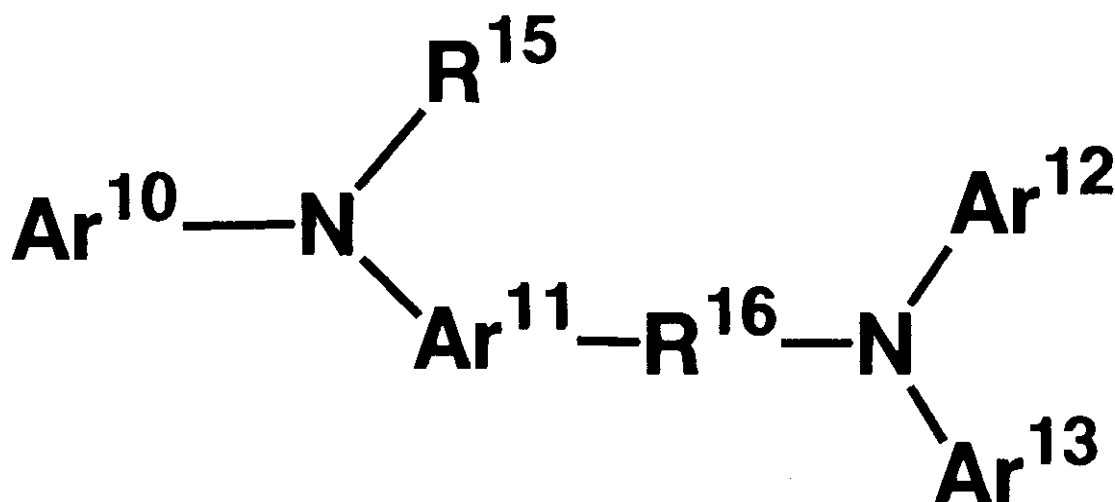
【0051】

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

【0052】

一般式〔6〕

【化5】



20

30

【0053】

[式中、Ar¹⁰は、置換もしくは未置換のペリレニル基、R¹⁵、Ar¹²およびAr¹³は、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、Ar¹¹は、置換もしくは未置換の2価の芳香族炭化水素基、または置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環基、R¹⁶は、直接結合、O、S、=C(R¹⁷)R¹⁸、=Si(R¹⁹)R²⁰のいずれかである(ここに、R¹⁷~R²⁰は、水素原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基のいずれかである)。Ar¹⁰とR¹⁵、R¹⁵とAr¹¹、Ar¹¹とAr¹⁰、Ar¹²とAr¹³、Ar¹³とR¹⁶、R¹⁶とAr¹²は、互いに結合して環を形成していても良い。]

40

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

【0054】

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

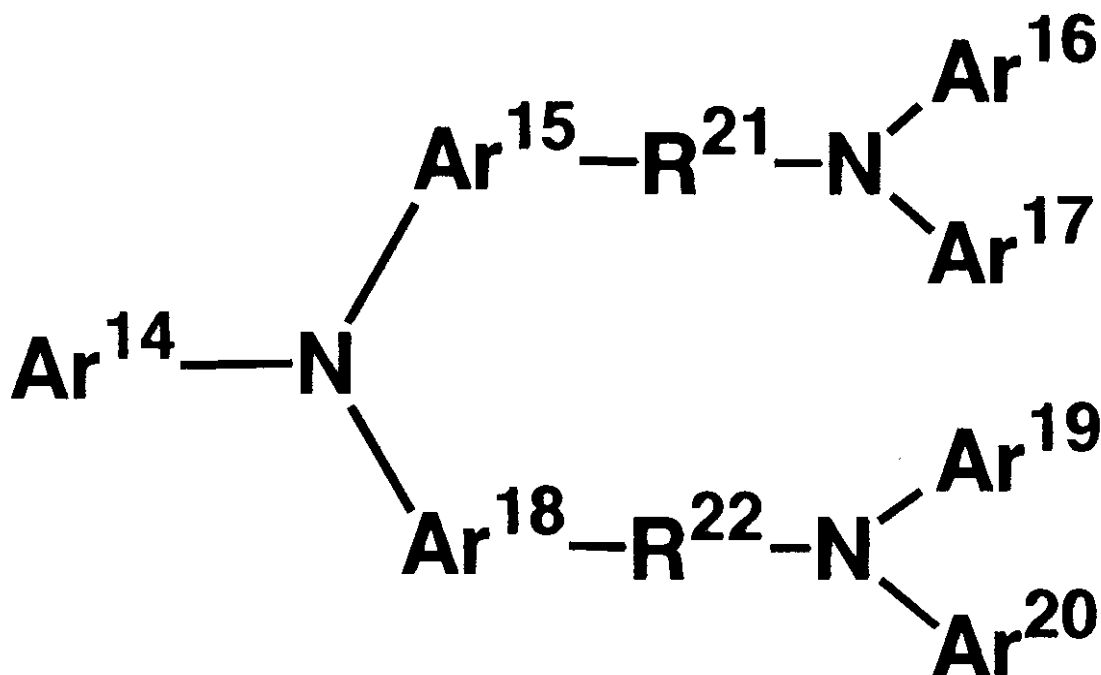
50

下記一般式〔7〕で表されるアミン化合物があげられる。

【0055】

一般式〔7〕

【化6】



【0056】

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

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

【0057】

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

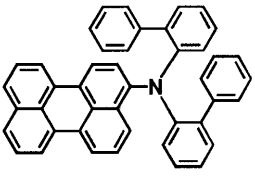
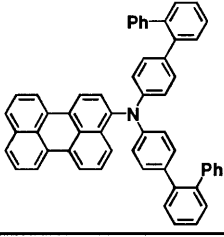
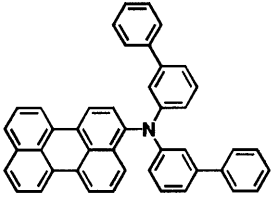
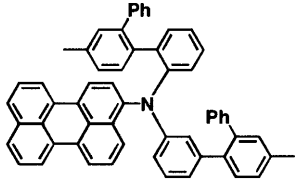
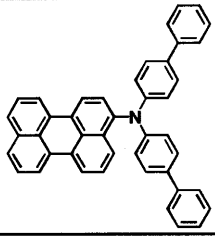
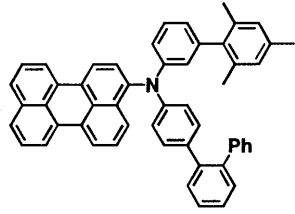
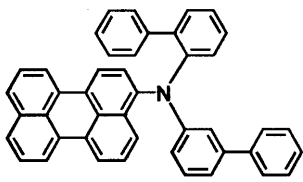
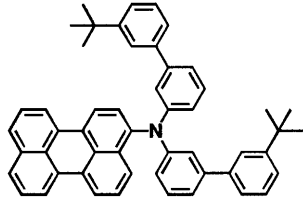
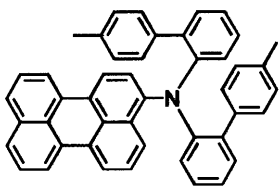
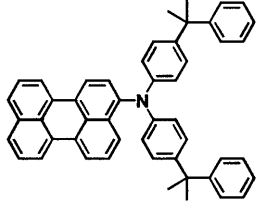
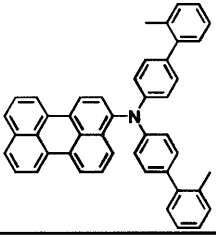
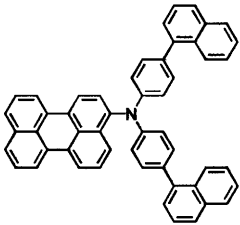
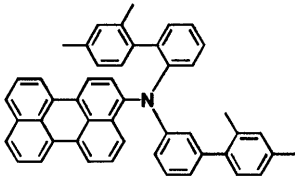
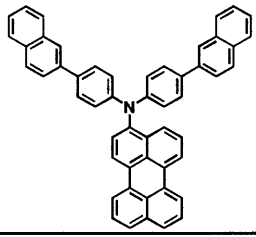
【0058】

以下、表1に本発明の有機EL素子用材料として用いることができる一般式〔1〕で表されるアミン化合物の代表例（例示化合物1～80）を示すが、本発明は、なんらこれら

に限定されるものではない（ただし、表 1 中、t-Bu は t e r t -ブチル基を、Ph はフェニル基、t o l は p -トリル基を表す）。

【0059】

【表 1】

化合物	化学構造	化合物	化学構造
1		8	
2		9	
3		10	
4		11	
5		12	
6		13	
7		14	

【0060】

10

20

30

40

50

【表 1】

化合物	化学構造
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	

化合物	化学構造
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	

【 0 0 6 1 】

【表 1】

化合物	化学構造
29	
30	
31	
32	
33	
34	
35	

化合物	化学構造
36	
37	
38	
39	
40	
41	
42	

【 0 0 6 2 】

【表 1】

化合物	化学構造
43	
44	
45	
46	
47	
48	
49	

化合物	化学構造
50	
51	
52	
53	
54	
55	
56	

【表 1】

化合物	化学構造
57	
58	
59	
60	
61	
62	
63	

化合物	化学構造
64	
65	
66	
67	
68	
69	
70	

【表 1】

化合物	化学構造
71	
72	
73	
74	
75	
76	
77	

化合物	化学構造
78	
79	
80	

10

20

30

40

【0065】

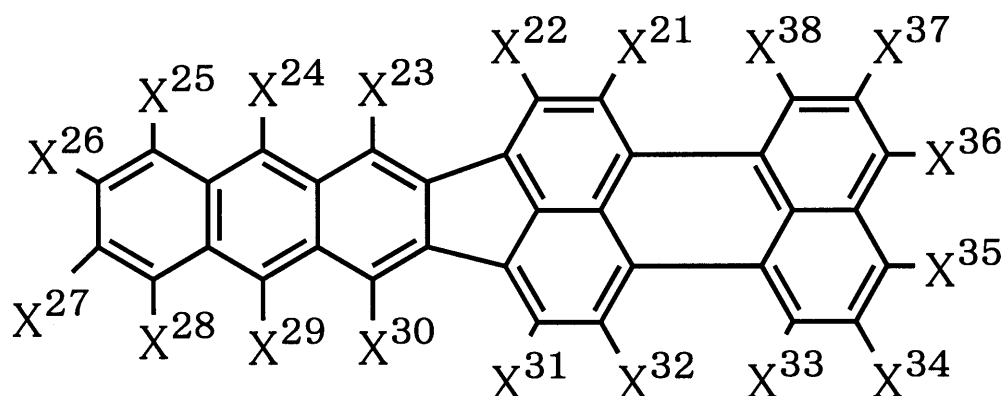
つぎに、本発明で用いる一般式〔2〕で表されるナフトフルオランテン構造を有する化合物について説明する。

【0066】

50

一般式 [2]

【化7】



10

【0067】

[式中、 $X^{21} \sim X^{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基を表す。また、 $X^{33} \sim X^{38}$ のうちの隣り合った基が、単環又は多環芳香環を形成してもよく、形成された芳香環は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基が結合していてもよい。]

20

【0068】

上記一般式[2]において、 $X^{21} \sim X^{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基を表す。

30

【0069】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、フッ素、塩素が好ましい。

置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 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、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、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romo- 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-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード- 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

40

50

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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、フェニルプロピル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、4-ビフェニルメチル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、*t*-ブチル基、イソプロピル基が好ましい。

10

【0070】

置換もしくは無置換の炭素数2~20のアルケニル基としては、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基、1-ブテニル基、2-メチルアリル基、スチリル基、2-フェニルスチリル基等が挙げられる。これらの中でも、スチリル基、2-フェニルスチリル基が好ましい。

【0071】

置換もしくは無置換の炭素数1~18のアルコキシ基としては、-OY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、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romoメチル基、1-ブromoエチル基、2-ブromoエチル基、2-ブromoイソブチル基、1, 2-ジブromoエチル基、1, 3-ジブromoイソプロピル基、2, 3-ジブromo-*t*-ブチル基、1, 2, 3-トリブromo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-ジヨード-*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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、フェニル基、ビフェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。これらの中でも、Yがメチル基、*t*-ブチル基、フェニル基であるものが好ましい。

20

30

40

【0072】

炭素数2~18のジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、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、メチルエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、等が挙げられる。これらの中でも、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基が好ましい。置換もしくは無置換の炭素数6~20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナフタセニル基、ピレニル基、フルオレニル基、フルオランテニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、スチルベン基等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、スチルベン基が好ましい。

50

【0073】

一般式〔2〕において、 $X^{33} \sim X^{38}$ のうちの隣り合った基は、単環又は多環芳香環を形成してもよく例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、アセナフチル環、フェナレン環、フェナンスレン環、フルオランテン環等が挙げられ、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が好ましい。また、形成された芳香環は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐又は環状の炭素数1～18のアルキル基、直鎖、分岐又は環状の炭素数2～20のアルケニル基、直鎖、分岐又は環状の炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基が結合していてもよい。これらの結合基の具体例としては、前述したものと同様のものが挙げられる。

10

【0074】

一般式〔2〕における、各置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは無置換アミノ基、ニトロ基、シアノ基、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アルケニル基、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ルコキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基等が挙げられる。

【0075】

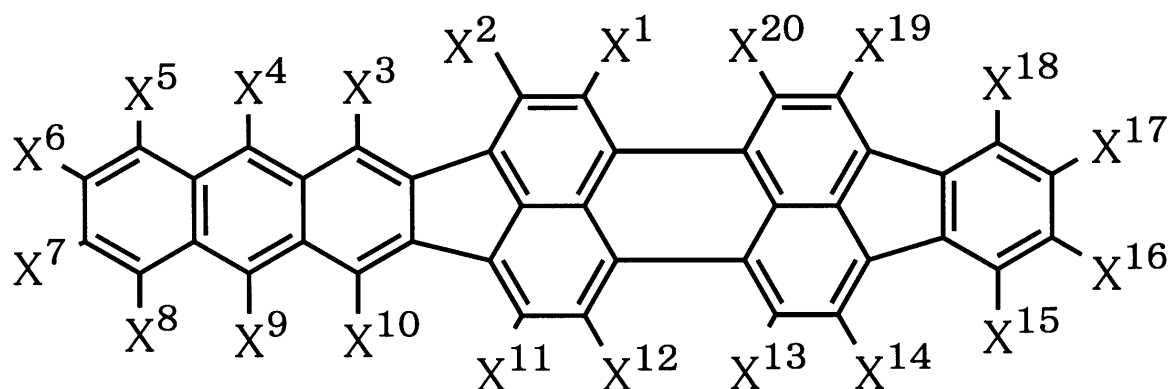
一般式〔2〕の一例として、下記一般式〔3〕で示される化合物が挙げられる。

【0076】

20

一般式〔3〕

【化8】



30

【0077】

[式中、 $X^1 \sim X^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基を表す。また、 $X^{15} \sim X^{18}$ のうちの隣り合った基が、それぞれ単環又は多環芳香環を形成してもよく、形成された芳香環は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数2～20のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基が結合していてもよい。]

40

【0078】

上記一般式〔3〕において、 $X^1 \sim X^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐又は環状の炭素数1～18のアルキル基、直鎖、分岐又は環状の炭素数2～20のアルケニル基、直鎖、分岐又は環状の炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又は置換もしくは

50

は無置換の炭素数6～20のアリール基を表す。一般式〔3〕において、 $X^{15} \sim X^{18}$ のうちの隣り合った基が、それぞれ単環又は多環芳香環を形成してもよく、具体例としては、上記一般式〔2〕と同様のものが挙げられる。また、形成された芳香環は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖、分岐又は環状の炭素数1～18のアルキル基、直鎖、分岐又は環状の炭素数2～20のアルケニル基、直鎖、分岐又は環状の炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数2～18のジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又は置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基が結合していてもよい。これらの具体例としては、上記一般式〔2〕と同様のものが挙げられる。

【0079】

前記一般式〔3〕における、各置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、置換もしくは無置換アミノ基、ニトロ基、シアノ基、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アルケニル基、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ルコキシ基、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の芳香族複素環基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基等が挙げられる。

10

【0080】

以上、本発明に用いることができる一般式〔2〕で表される化合物について説明したが、これらナフトフルオランテン構造を有する化合物の分子量は、2000以下が好ましく、1500以下がさらに好ましく、1000以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、蒸着によって素子を作成しようとした場合の蒸着性が悪くなるといった懸念が考えられるためである。

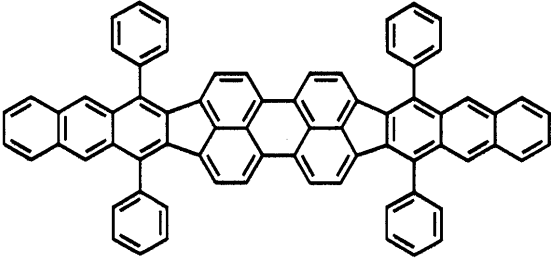
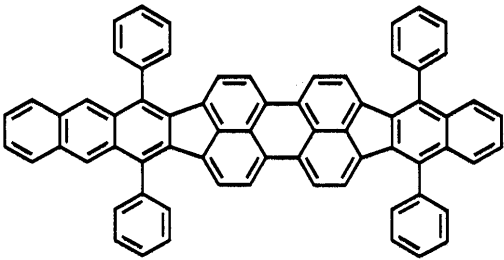
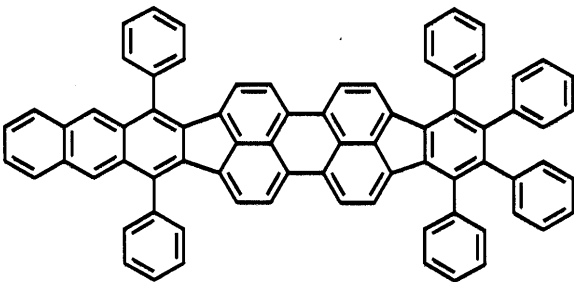
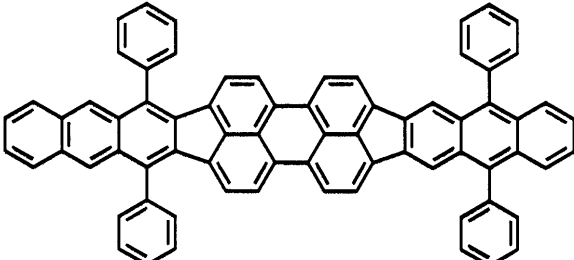
20

【0081】

以下、表2に本発明の有機EL素子に用いることができる一般式〔2〕で表されるナフトフルオランテン構造を有する化合物の代表例（例示化合物81～105）を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない。

【0082】

【表 2】

化合物	化 学 構 造
8 1	
8 2	
8 3	
8 4	

10

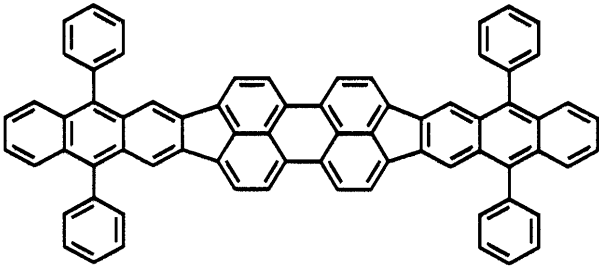
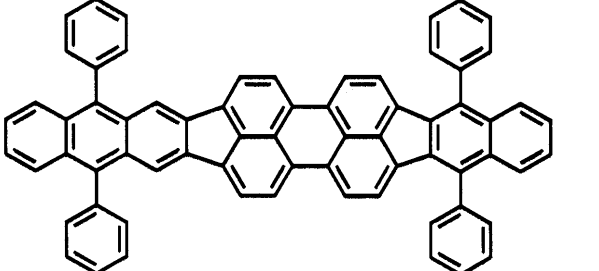
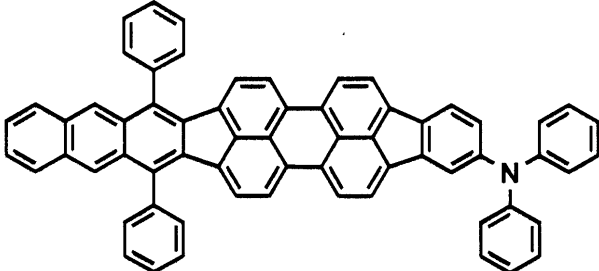
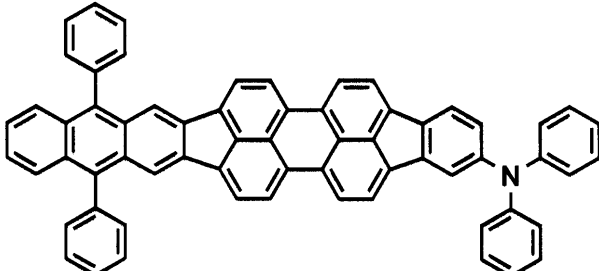
20

30

40

【 0 0 8 3 】

【表 2】

化合物	化 学 構 造
8 5	
8 6	
8 7	
8 8	

10

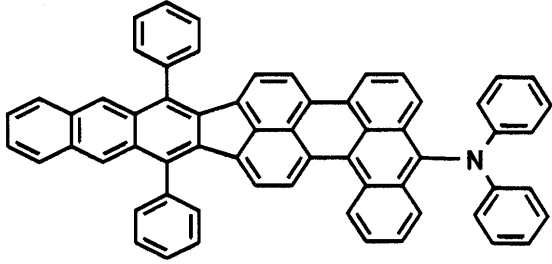
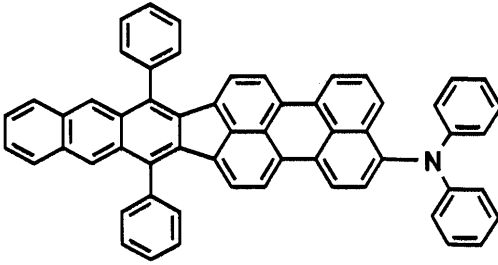
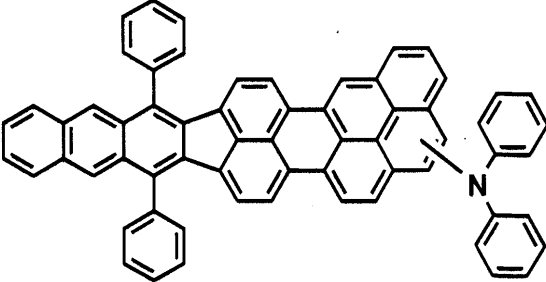
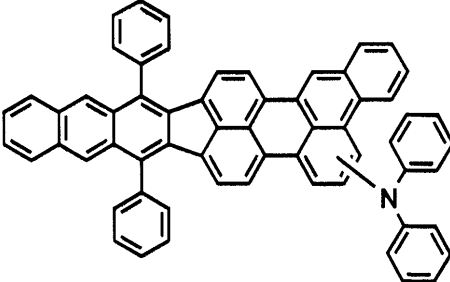
20

30

40

【 0 0 8 4 】

【表 2】

化合物	化 学 構 造
8 9	
9 0	
9 1	
9 2	

【0085】

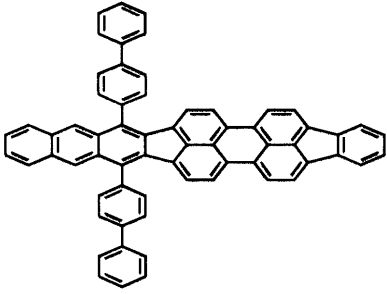
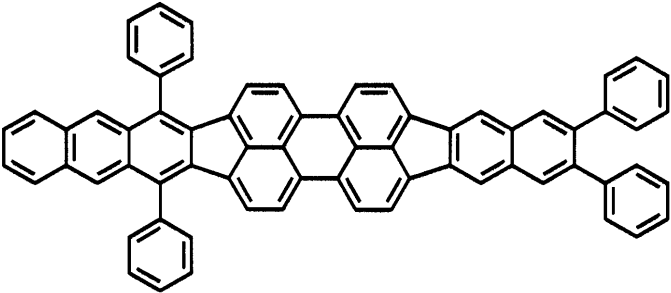
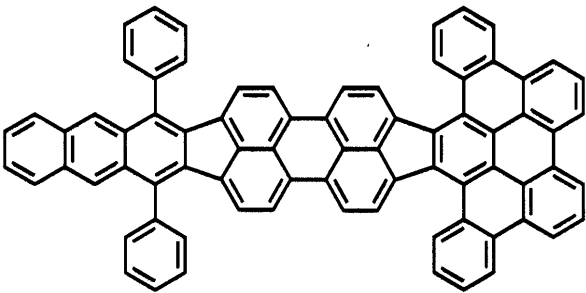
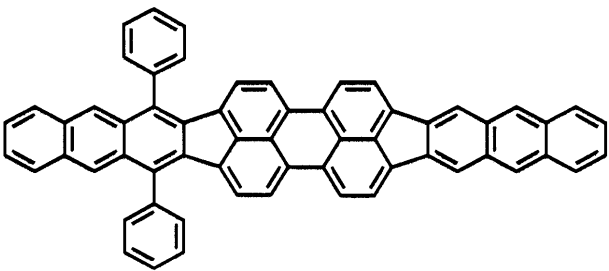
10

20

30

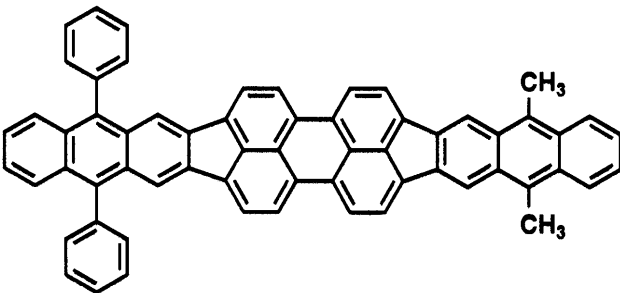
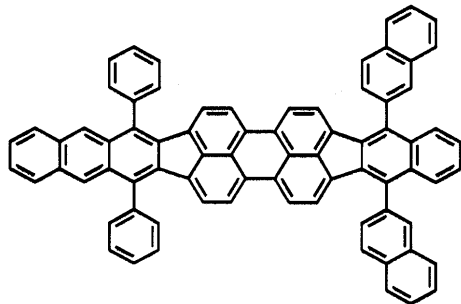
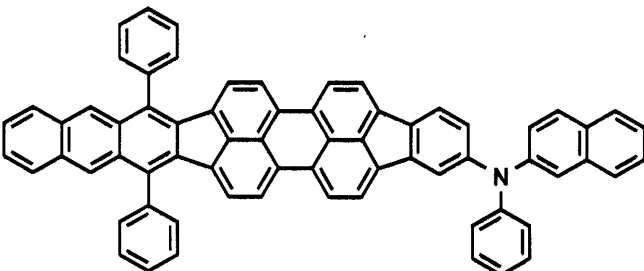
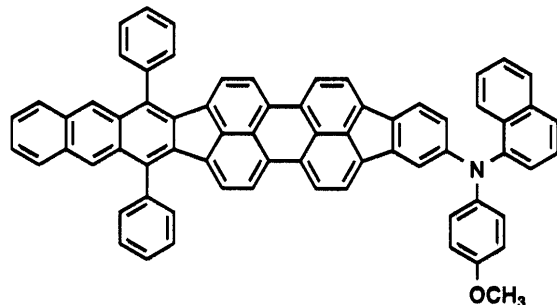
40

【表 2】

化合物	化 学 構 造
9 3	
9 4	
9 5	
9 6	

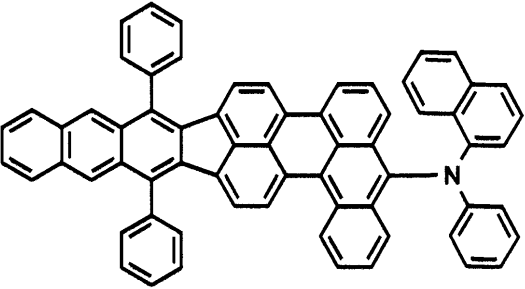
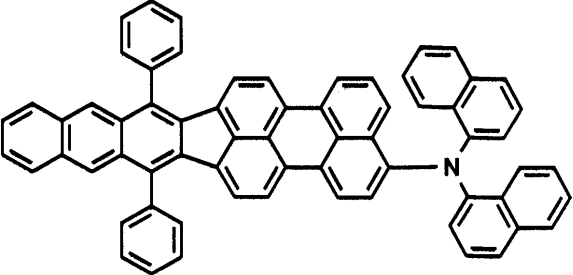
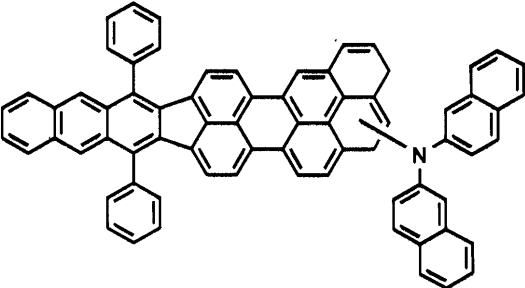
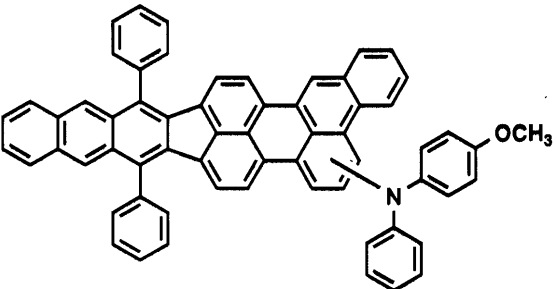
【0 0 8 6】

【表 2】

化合物	化 学 構 造
9 7	
9 8	
9 9	
1 0 0	

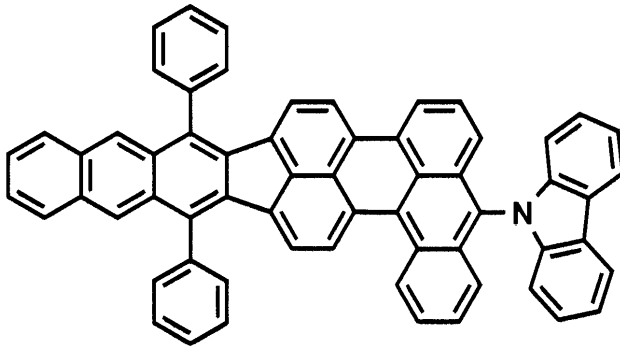
【 0 0 8 7 】

【表 2】

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

【0088】

【表 2】

化合物	化 学 構 造
105	

10

【0089】

ところで、有機EL素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成されるが、ここで、一層型有機EL素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指す。一方、多層型有機EL素子とは、発光層の他に、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすることを目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。したがって、多層型有機EL素子の代表的な素子構成としては、(1)陽極／正孔注入層／発光層／陰極、(2)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極、(3)陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、(4)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極、(5)陽極／正孔注入層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、(6)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、(7)陽極／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、(8)陽極／発光層／電子注入層／陰極等の多層構成で積層した素子構成が考えられる。

20

【0090】

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

30

40

【0091】

上記材料の中でも特に好適に使用することのできる正孔注入材料あるいは正孔輸送材料としては、芳香族三級アミン誘導体およびフタロシアニン誘導体があげられる。芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-(メ

50

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

【0092】

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

【0093】

上記電子注入材料の中でも特に効果的な電子注入材料としては、金属錯体化合物または含窒素五員環誘導体があげられる。本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましい金属錯体化合物としては、トリス (8 - ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、トリス (5 - フェニル - 8 - ヒドロキシキノリナート) アルミニウム、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) (1 - ナフトラート) アルミニウム、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) (2 - ナフトラート) アルミニウム、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) (フェノラート) アルミニウム、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) (4 - シアノ - 1 - ナフトラート) アルミニウム、ビス (4 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (1 - ナフトラート) アルミニウム、ビス (5 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (2 - ナフトラート) アルミニウム、ビス (5 - フェニル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (フェノラート) アルミニウム、ビス (5 - シアノ - 8 - ヒドロキシキノリナート) (4 - シアノ - 1 - ナフトラート) アルミニウム、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) クロロアルミニウム、ビス (8 - ヒドロキシキノリナート) (o - クレゾラート) アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物、トリス (8 - ヒドロキシキノリナート) ガリウム、トリス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) ガリウム、トリス (2 - メチル - 5 - フェニル - 8 - ヒドロキシキノリナート) ガリウム、ビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (1 - ナフトラート) ガリウム、ビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (2 - ナフトラート) ガリウム、ビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (フェノラート) ガリウム、ビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (4 - シアノ - 1 - ナフトラート) ガリウム、ビス (2、4 - ジメチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (1 - ナフトラート) ガリウム、ビス (2、5 - ジメチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (2 - ナフトラート) ガリウム、ビス (2 - メチル - 5 - フェニル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (フェノラート) ガリウム、ビス (2 - メチル - 5 - シアノ - 8 - ヒドロキシキノリナート) (4 - シアノ - 1 - ナフトラート) ガリウム、ビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) クロロガリウム、ビス (2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナート) (o - クレゾラート) ガリウム等のガリウム錯体化合物の他、8 - ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス (8

10

20

30

40

50

ーヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛等の金属錯体化合物があげられる。

【0094】

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

【0095】

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

【0096】

また、本発明の有機EL素子の発光層は、一般式[1]で表されるアミン化合物と、一般式[2]で表されるナフトフルオランテン構造を有する化合物を特徴としているが、他のホスト材料やドーパントを含有していても構わない。この場合、ドーパントの濃度はホスト材料に対して0.001~30重量%の範囲で含有されることが好ましく、0.01~10重量%の範囲で含有されることがより好ましく、0.1~5重量%の範囲で含有されることがさらに好ましい。

【0097】

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

【0098】

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

【0099】

また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される材料は、電子を効率よく有機EL素子に注入できる材料であれば特に限定されないが、一般に、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜

鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよびこれらの合金があげられる。ここで、合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例としてあげられるが、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属を含む合金が好ましい。また、フッ化リチウムのような無機塩を上記低仕事関数金属の代わりに使用することも可能である。また、これら陰極の作成方法としては、抵抗加熱、電子線ビーム照射、スパッタリング、イオンプレーティング、コーティングなどの業界公知の方法で作成することができる。以上述べた陽極および陰極は、必要に応じて二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0100】

10

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

【0101】

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

20

【0102】

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

【0103】

30

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

【実施例】

【0104】

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。本例では、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。

【0105】

実施例1

40

厚さ200nmのITO透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を窒素ガスを用いて乾燥し、さらにUV／オゾン洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、蒸着槽を3×10⁻⁶Torrに減圧した。まず、ITO透明電極上に、4,4'-ビス〔N-フェニル-N-(3-メチルフェニル)アミノ〕ビフェニルを、蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔輸送層とした。次いで、アミン化合物として表1の化合物3と、ナフトフルオランテン構造を有する化合物として表2の化合物87を、異なる蒸着源から、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに共蒸着（重量比100：0.5）し、発光層とした。次に、トリス（8-キノリノラート）アルミニウムを、蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着し、電子輸送層とした。さらにその上に、マグネシウムと

50

銀を、蒸着速度 0.2 nm/sec で 200 nm の厚さに共蒸着（重量比 $10:1$ ）して陰極とし、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。尚、蒸着は、蒸着槽の減圧状態を保ったまま実施した。作製した有機電界発光素子に、直流電圧を印下したところ、最高輝度 40000 cd/m^2 の赤色の発光が確認された。この素子は駆動電圧 5 V での輝度が 400 cd/m^2 であった。さらに発光輝度 500 cd/m^2 で定電流駆動したときの半減寿命は 5000 時間であった。

【0106】

実施例 2～実施例 18

化合物 3 の代わりに表 3 に示すアミン化合物を用いる以外は、全て実施例 1 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。それぞれの素子に、乾燥雰囲気下、直流電圧を印下したところ、橙赤色～赤の発光が確認された。これらの素子における、最高輝度および駆動電圧 5 V での輝度および発光輝度 500 cd/m^2 で定電流駆動したときの半減寿命を併せて表 3 に示す。これらの素子はいずれも、駆動電圧 5 V での輝度が 250 cd/m^2 以上であり、発光輝度 500 cd/m^2 で定電流駆動したときの半減寿命は 2500 時間以上であった。

【0107】

表 3

【表 3】

実施例	化合物	最高輝度 (cd/m^2)	輝度 (cd/m^2) (注1)	半減寿命 (時間) (注2)
2	5	23000	350	5000
3	12	30000	300	3500
4	24	18000	350	4900
5	26	19000	390	5800
6	28	29500	310	3500
7	29	20000	290	2800
8	32	19000	260	2800
9	45	12800	300	4000
10	49	19000	270	4000
11	50	25000	450	5000
12	53	16500	250	2900
13	59	20100	430	3500
14	66	31500	400	3000
15	68	24500	450	2800
16	69	33000	450	2500
17	70	29000	300	3900
18	80	40000	500	4000

注1) 5 V での輝度 (cd/m^2) を表す。

注2) 500 cd/m^2 での半減寿命を表す。

【0108】

比較例 1～比較例 3

化合物 3 の代わりに公知の化合物であるトリス (8-キノリノラート) アルミニウム (Alq3) (比較例 1)、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) (4-フェニルフェノラート) アルミニウム (BALq) (比較例 2)、4, 4'-ビス [N-フェニル-N-(1"-ナフチル) アミノ] ビフェニル (α -NPD) (比較例 3) を成膜して用いる以外は、実施例 1 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。それぞれの素子に、乾燥雰囲気下、直流電圧を印下したところ、橙赤色～赤の発光が確認された。これらの素子における、最高輝度および駆動電圧 5 V での輝度および発光輝度 500 cd/m^2 で定電流駆動したときの半減寿命を表 4 に示す。これらの素子はいずれも、駆動電圧 5 V での輝度が 100 cd/m^2 未満であり、発光輝度 500 cd/m^2 で定電流駆動したときの半減寿命は 600 時間未満であった。

【0109】

表 4

【表 4】

比較例	化合物	最高輝度 (cd/m ²)	輝度 (cd/m ²) (注1)	半減寿命 (時間) (注2)
1	Alq3	6000	15	590
2	BAIq	5550	20	550
3	α -NPD	3500	10	410

注1) 5Vでの輝度 (cd/m²) を表す。

注2) 500 cd/m²での半減寿命を表す。

【0110】

実施例19～実施例36

化合物87の代わりに表5に示すナフトフルオランテン構造を有する化合物を用いる以外は、全て実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。それぞれの素子に、直流電圧を印下したところ、橙赤色～赤の発光が確認された。これらの素子における、最高輝度および駆動電圧5Vでの輝度および発光輝度500 cd/m²で定電流駆動したときの半減寿命を併せて表5に示す。これらの素子はいずれも、駆動電圧5Vでの輝度が350 cd/m²以上であり、発光輝度500 cd/m²で定電流駆動したときの半減寿命は2500時間以上であった。

【0111】

【表 5】

実施例	化合物	最高輝度 (cd/m ²)	輝度 (cd/m ²) (注1)	半減寿命 (時間) (注2)
19	81	25000	400	3500
20	82	20000	480	5200
21	83	29800	500	3000
22	84	28000	720	2500
23	85	38000	900	3000
24	86	27000	700	4500
25	88	21500	750	5200
26	89	20000	510	2900
27	90	21000	600	3000
28	91	22000	500	3500
29	92	38000	750	2500
30	93	30000	400	4000
31	94	40000	770	4000
32	97	33000	500	5500
33	100	29000	400	3800
34	103	19000	350	5900
35	104	23000	600	3300
36	105	41000	900	4800

注1) 5Vでの輝度 (cd/m²) を表す。

注2) 500 cd/m²での半減寿命を表す。

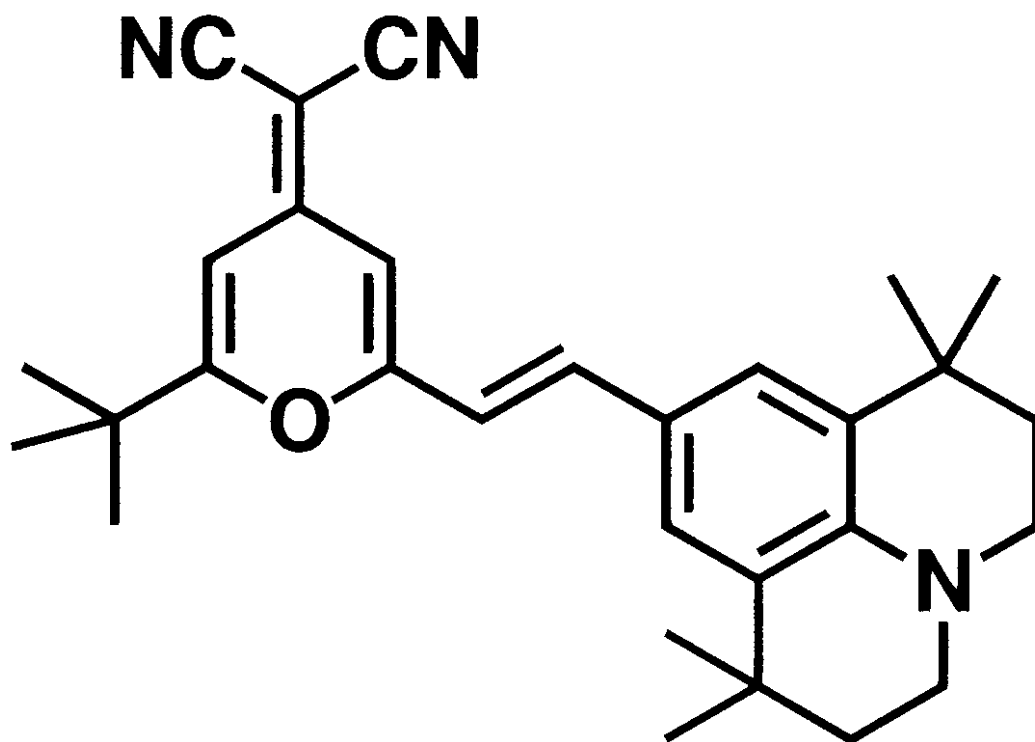
【0112】

比較例4

化合物87の代わりに下記に示すDCJTBを用いる以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子における駆動電圧5Vでの輝度は2.3 cd/m²であり、発光輝度500 cd/m²で定電流駆動したときの半減寿命は210時間であった。

【0113】

【化 9】

**DCJT-B**

【0114】

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

フロントページの続き

審査官 木村 伸也

- (56)参考文献 特開2003-201472 (JP, A)
特開2003-129043 (JP, A)
特開2003-272866 (JP, A)
特開2005-068366 (JP, A)
国際公開第03/048268 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 11/06 - 11/07
H01L 51/50 - 51/56

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	JP4259264B2	公开(公告)日	2009-04-30
申请号	JP2003351699	申请日	2003-10-10
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	天野真臣 須田康政 鳥羽泰正 田中洋明		
发明人	天野 真臣 須田 康政 鳥羽 泰正 田中 洋明		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.620 C09K11/06.610 C09K11/06.635 C09K11/06.645 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59		
审查员(译)	木村慎也		
其他公开文献	JP2005113071A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种长寿命的有机电致发光元件，其通过低驱动电压发出高色纯度和高发光强度的红色光。ΣSOLUTION：有机电致发光元件材料包含通式[1]代表的胺化合物，其中Ar 1 是取代或未取代的per基，R 1 且R 2 各自为取代或未取代的一价芳族烃基等，和具有由通式[2]表示的萘并荧蒹结构的化合物，其中X 1 -X 20 各自独立地为氢原子等

