

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-140976

(P2010-140976A)

(43) 公開日 平成22年6月24日 (2010.6.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 690	
	H05B 33/22 B	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 51 頁)

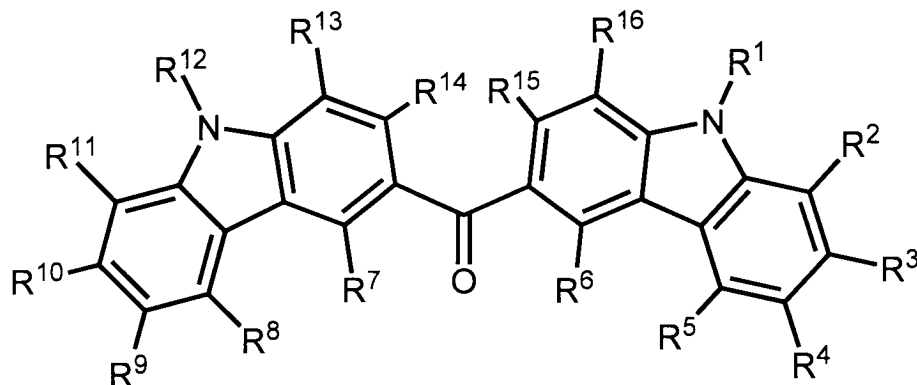
(21) 出願番号	特願2008-313814 (P2008-313814)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成20年12月10日 (2008.12.10)		東洋インキ製造株式会社
			東京都中央区京橋2丁目3番13号
		(72) 発明者	玉野 美智子
			東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
			インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	和田 宗大
			東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
			インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	高田 泰行
			東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
			インキ製造株式会社内
		Fターム (参考)	3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04
			BB06 CC02 CC04 CC12 CC21
			DD53 DD59 DD67 DD68 DD69
			DD74 DD78

(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それを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 有機 EL 素子の構成成分として有用な含窒素複素環誘導体を有機層の少なくとも 1 層に用いることにより、低駆動電圧化、高輝度化、高発光効率化、長寿命化が達成できる。

【解決手段】 下記一般式 [1] で表される有機 EL 素子用材料。一般式 [1]



【選択図】 なし

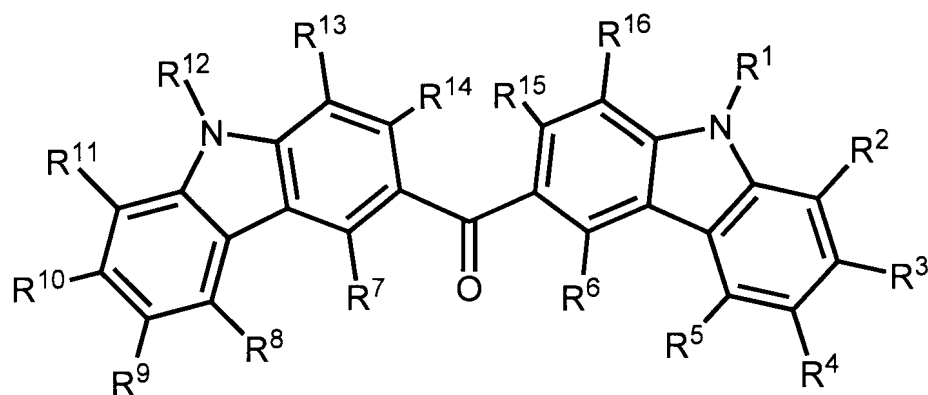
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式〔1〕で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔1〕

【化 1】



10

20

(式中、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換アミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールカルボニル基、置換もしくは未置換のアルキルスルホニル基、または、置換もしくは未置換のアリールスルホニル基を表す。)

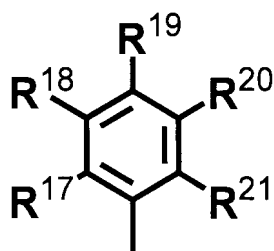
【請求項 2】

R^1 および R^{12} が、下記一般式〔2〕で表される置換もしくは未置換のフェニル基である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

30

一般式〔2〕

【化 2】



40

50

(式中、 $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換アミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールカルボニル基、置換もしくは未置換のアルキルスルホニル基、または、置換もしくは未置換のアリールスルホニル基を表し、 $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ隣り合う置換基同士で環を形成しても良い。)

【請求項3】

陽極と陰極からなる一对の電極間に、少なくとも、発光層を含む有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
発光層が、リン光発光材料と請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料とを含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

陽極と陰極からなる一对の電極間に、少なくとも、発光層と、電子注入層および／または電子輸送層とを含む有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
電子注入層および／または電子輸送層が、請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】

陽極と陰極からなる一对の電極間に、少なくとも、発光層と、正孔阻止層とを含む有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
正孔阻止層が、請求項1または2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。

【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に関し、さらに詳しくは、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下有機EL素子と略記）に用いた場合、蒸着もしくは塗布により製膜が可能であり、かつ優れた性能（高いガラス転移温度(Tg)、低電圧駆動、高色純度、長寿命）を発揮する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機EL素子においては、素子の長寿命化が求められている。素子の寿命に影響を及ぼす原因は様々な因子が考えられるが（非特許文献1参照）、その一つとして、素子を構成する材料のTgが素子の寿命に大きな影響を及ぼすものと考えられている。すなわち、素子の使用環境や駆動時の発熱により、素子の温度が、構成する材料のTgを上回ると、材料の結晶化が起こりダークスポットと呼ばれる非発光領域が発生するという現象が指摘されている。そのため、より高いTgを示す材料の開発が活発に検討されている。

【0003】

従来、有機EL素子に電子注入／輸送層を設けて発光効率を高めたり、駆動電圧を低くする試みがなされてきた。この場合、長時間の通電により金属電極と有機化合物層との剥離が発生したり、有機化合物層と電極が結晶化し、白濁化して発光輝度が低下するため、このような現象を防ぐ必要があった。含窒素複素環化合物を有機EL素子の構成成分として用いた例として、ピラジン化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物等を用いた記載がある（特許文献1参照）。しかしながら、これらの化合物は融点が低いために、有機EL素子のアモルファス薄膜層として使用しても、直ぐに結晶化が起こり、殆ど発光しなくなるなどという欠点があった。また、通電により前記した剥離が発生し、寿命が短くなるという欠点があった。

【0004】

ところで、含窒素複素環化合物は各種機能材料、電子材料への応用が検討されてきた。特に、カルバゾール骨格は、正孔輸送性を有すること、耐熱性の高い構造であることを利用して、例えば、電子写真感光体の電荷輸送材料や有機EL素子用材料等への応用が検討されている。代表的なものとしては、ポリビニルカルバゾール（PVK）や、N，N'-ジカルバゾイル-4，4'-ビフェニル（CBP）は有機EL素子用材料として広く検討されている（非特許文献2，3参照）。PVKやCBPのようなカルバゾール類はTgが比較的高く、耐熱性を有しているものの、いずれも薄膜を形成した際の、膜の安定性が低いことや、素子の寿命が極端に短いという問題点を有していた。

【0005】

また、低分子のカルバゾリル骨格を有する誘導体としては、2価の連結基で結ばれたチオフエン誘導体やナフタレン誘導体、スピロ誘導体が報告されている（特許文献2参照）。しかし、これら誘導体を用いて作成した有機EL素子は、発光寿命が短く、色純度が優れていないという問題点を有している。

【0006】

また、カルバゾール骨格を有する化合物と三重項発光化合物を含む発光素子、およびカルバゾール骨格を有する化合物と、スチリル誘導体、ペリレン誘導体、クマリン誘導体などの蛍光材料を含む発光素子が報告されている（特許文献3～4参照）。

【0007】

また、カルバゾリル骨格をカルボニル基で連結した誘導体については、有機EL素子の正孔輸送層もしくは発光層に使用した例が報告されている（特許文献5～6参照）。しかし、いずれもこれら化合物は、三重項発光化合物を発光材料にとして用いていない。

【0008】

【非特許文献1】時任静士、安達千波矢、村田英幸共著、有機ELディスプレイ、オーム社、2004年発行、139頁

【非特許文献2】Applied Physics Letters、2001年発行、78巻、278頁

【非特許文献3】Journal of the American Chemical Society 2001年、123巻、4304頁

【特許文献1】USP5,077,142号明細書

【特許文献2】特開2004-217557号公報

【特許文献3】特開2003-133075号公報

【特許文献4】特開2007-194241号公報

【特許文献5】特許第3050066号

【特許文献6】特許第3044142号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、有機EL素子の構成成分として有用な含窒素複素環誘導体を提供し、この含窒素複素環誘導体を有機化合物層の少なくとも1層に用いることにより、低駆動電圧化、高輝度化、高発光効率化、長寿命化が達成できる有機EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、前記諸問題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。

【0011】

すなわち本発明は、下記一般式〔1〕で表される有機EL素子用材料に関する。

【0012】

一般式〔1〕

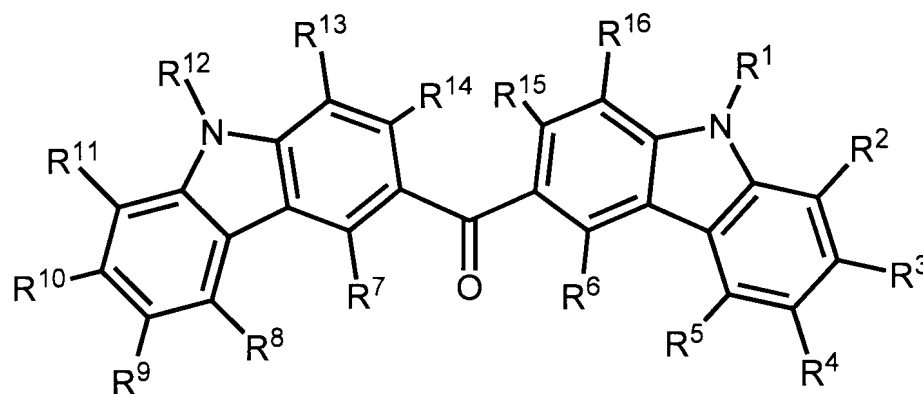
10

20

30

40

【化 1】



10

【0013】

(式中、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換アミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールカルボニル基、置換もしくは未置換のアルキルスルホニル基、または、置換もしくは未置換のアリールスルホニル基を表す。)

20

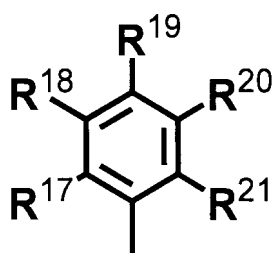
【0014】

また、本発明は、 R^1 および R^{12} が、下記一般式〔2〕で表される置換もしくは未置換のフェニル基である上記の有機EL素子用材料に関する。

【0015】

一般式〔2〕

【化 2】



30

【0016】

(式中、 $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアルキルチオ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換アミノ基、置換もしくは未置換のアシル基、置換もしくは未置換のアルキルカルボニル基、置換もしくは未置換のアリールカルボニル基、置換もしくは未置換のアルキルスルホニル基、または、置換もしくは未置換のアリールスルホニル基を表し、 $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ隣り合う置換基同士で環を形成しても良い。)

40

【0017】

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極間に、少なくとも、発光層を含む有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、発光層が、リン光発光材料

50

と上記の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料とを含んでなる有機EL素子に関する。

【0018】

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極間に、少なくとも、発光層と、電子注入層および／または電子輸送層とを含む有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、電子注入層および／または電子輸送層が、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含んでなる有機EL素子に関する。

【0019】

また、本発明は、陽極と陰極からなる一对の電極間に、少なくとも、発光層と、正孔阻止層とを含む有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、正孔阻止層が、上記の有機EL素子用材料を含む有機EL素子に関する。

10

【発明の効果】

【0020】

本発明の有機EL素子用材料を有機EL素子用材料として用いた有機EL素子は、低い電圧で駆動し、かつ、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】

【0021】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。

20

【0022】

一般式〔1〕における $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の1価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の1価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリールスルホニル基を表す。

【0023】

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

30

【0024】

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挙げられる。

【0025】

また、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のアルキル基が挙げられる。

【0026】

40

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のアルケニル基が挙げられる。

【0027】

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のアルキニル基が挙げられる。

【0028】

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

50

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といった炭素数 3～18 のシクロアルキル基が挙げられる。

【0029】

さらに、1 価の芳香族炭化水素基としては、1 価の単環、縮合環、環集合炭化水素基が挙げられる。ここで、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*-クロメニル基、メシチル基等の炭素数 6～18 の 1 価の単環芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0030】

また、1 価の縮合環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-トリフェニル基等の炭素数 10～18 の 1 価の縮合環炭化水素基が挙げられる。

10

【0031】

また、1 価の環集合炭化水素基としては、*o*-ビフェニル基、*m*-ビフェニル基、*p*-ビフェニル基等の炭素数 12～18 の 1 価の環集合炭化水素基が挙げられる。

【0032】

また、1 価の脂肪族複素環基としては、2-ピラゾリノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、2-モルホリニル基といった炭素数 3～18 の 1 価の脂肪族複素環基が挙げられる。

【0033】

また、1 価の芳香族複素環基としては、トリアゾリル基、3-オキサジアゾリル基、2-フラニル基、3-フラニル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、1-ピローリル基、2-ピローリル基、3-ピローリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピラジル基、2-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、2-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、2-イミダゾリル基、3-ピラゾリル基、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、2-キノキサリニル基、2-ベンゾフリル基、2-ベンゾチエニル基、*N*-インドリル基、*N*-カルバゾリル基、*N*-アクリジニル基、2-チオフエニル基、3-チオフエニル基、ビピリジル基、フェナントロリル基といった炭素数 2～18 の 1 価の芳香族複素環基が挙げられる。

20

【0034】

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*-オクチルオキシ基といった炭素数 1～8 のアルコキシ基が挙げられる。

30

【0035】

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 6～14 のアリールオキシ基が挙げられる。

【0036】

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 1～8 のアルキルチオ基が挙げられる。

40

【0037】

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 6～14 のアリールチオ基が挙げられる。

【0038】

また、置換アミノ基としては、*N*-メチルアミノ基、*N*-エチルアミノ基、*N*, *N*-ジエチルアミノ基、*N*, *N*-ジイソプロピルアミノ基、*N*, *N*-ジブチルアミノ基、*N*-ベンジルアミノ基、*N*, *N*-ジベンジルアミノ基、*N*-フェニルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-メチルアミノ基、*N*, *N*-ジフェニルアミノ基、*N*, *N*-ビス(*m*-トリル)アミノ基、*N*, *N*-ビス(*p*-トリル)アミノ基、*N*, *N*-ビス(*p*-ビフェニル)アミノ基

50

、ビス〔４－（４－メチル）ビフェニリル〕アミノ基、 $N-\alpha$ -ナフチル- N -フェニルアミノ基、 $N-\beta$ -ナフチル- N -フェニルアミノ基等の炭素数２～２６の置換アミノ基が挙げられる。

【００３９】

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２～１４のアシル基が挙げられる。

【００４０】

また、アルキルカルボニル基としては、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、ベンジルカルボニル基等の炭素数２～１４のアルキルカルボニル基が挙げられる。

10

【００４１】

また、アリールカルボニル基としては、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基等の炭素数２～１４のアリールカルボニル基が挙げられる。

【００４２】

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２～１４のアルキルスルホニル基が挙げられる。

【００４３】

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２～１４のアリールスルホニル基が挙げられる。

【００４４】

これら $R^1 \sim R^{16}$ における、１価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂肪族複素環基、芳香族複素環基は、さらに他の置換基によって置換されていても良い。そのような置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等が挙げられる。これらの置換基の例としては、前述のものが挙げられる。

20

【００４５】

一般式〔２〕における $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の１価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の１価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の１価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の１価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、または、アリールスルホニル基を表し、これらは、それぞれ、 $R^1 \sim R^9$ における置換基と同義である。

30

【００４６】

一般式〔２〕中の $R^{17} \sim R^{21}$ における、ハロゲン原子、置換もしくは未置換の１価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の１価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の１価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の１価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基は、それぞれ、 $R^1 \sim R^{16}$ におけるハロゲン原子、置換もしくは未置換の１価の脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換の１価の芳香族炭化水素基、置換もしくは未置換の１価の脂肪族複素環基、置換もしくは未置換の１価の芳香族複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基と同義である。

40

【００４７】

一般式〔２〕における $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、もしくは、１価の有機残基を表し、これらは、先に示した $R^1 \sim R^{16}$ と同義である。

【００４８】

50

また、 $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ隣り合う置換基同士で環を形成しても良く、その具体例としては、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-アセナフチル基が挙げられる。

【0049】

一般式[2]中の $R^{17} \sim R^{21}$ として、好ましいものとしては、水素原子、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基が挙げられ、さらに好ましいものは、水素原子、1価の芳香族炭化水素基が挙げられ、特に好ましいものは、水素原子が挙げられる。

【0050】

以上、本発明に用いる一般式[1]で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料について説明したが、これらの材料を有機EL素子用材料として用いる時、蒸着法により有機EL素子を作成する場合、化合物の分子量としては、1500以下が好ましく、1300以下がより好ましく、1200以下がさらに好ましく、1100以下が特に好ましい。この理由として、分子量が大きいと、蒸着法による素子の作製が困難になる懸念があるためである。

【0051】

しかし、塗布法により、有機EL素子を作成する場合は、この限りではない。この場合、分子量よりも、使用する溶媒に対する溶解性と塗布膜のアモルファス性が重要となるので、非対称構造がより好ましい。

【0052】

本発明の有機EL素子用材料である化合物の代表例を、以下の表1に示すが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

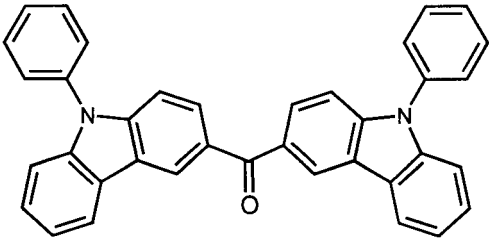
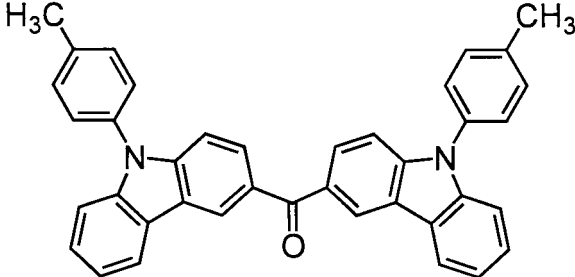
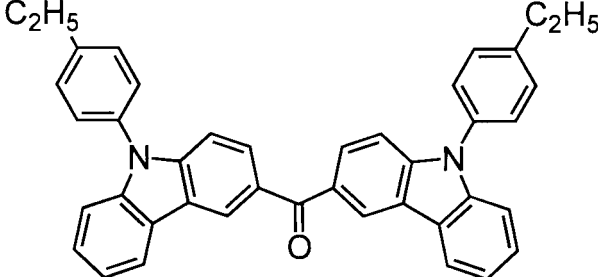
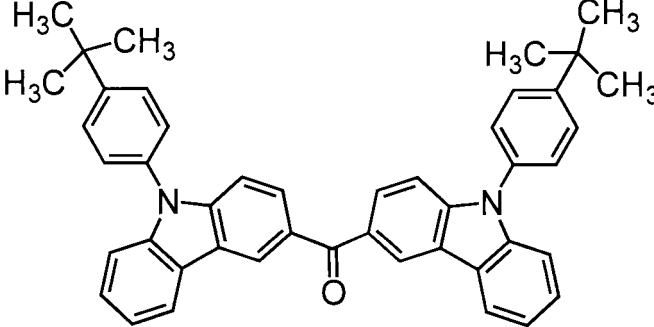
【0053】

表1

10

20

【表 1】

化合物	化 学 构 造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

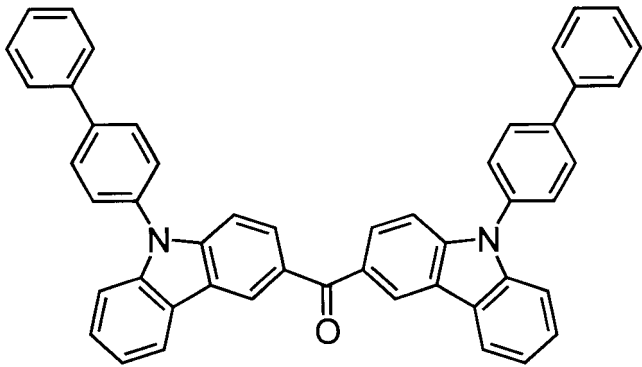
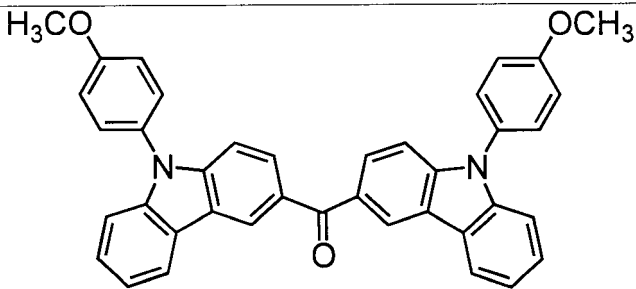
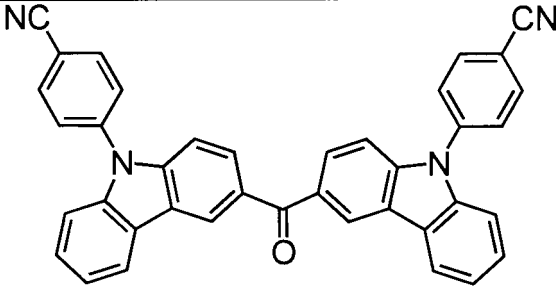
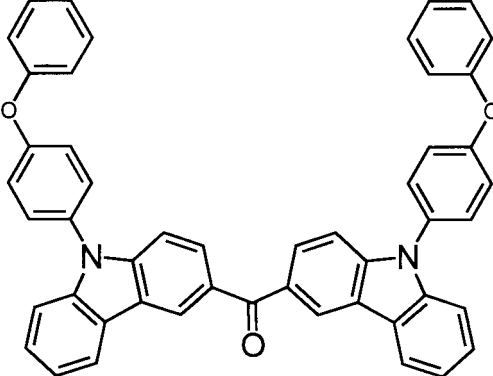
10

20

30

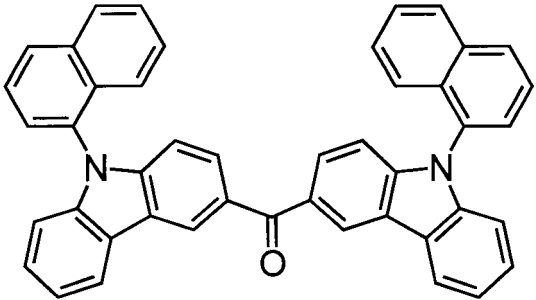
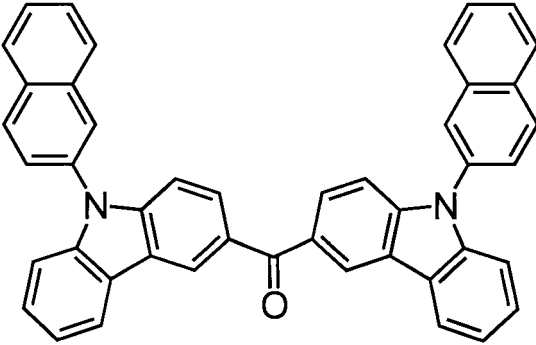
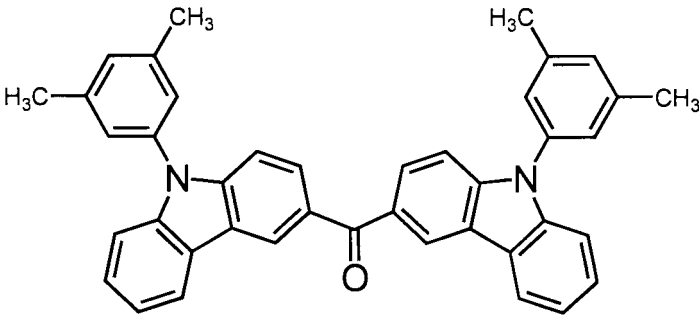
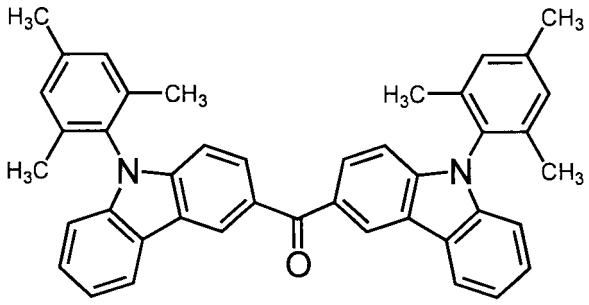
【 0 0 5 4 】

【表 1】

(5)		10
(6)		20
(7)		30
(8)		

【 0 0 5 5 】

【表 1】

(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

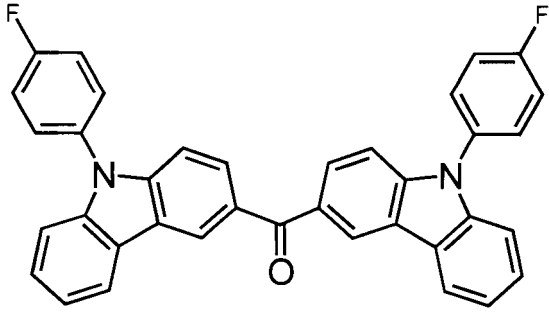
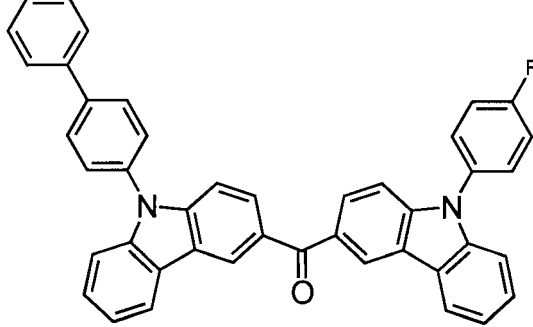
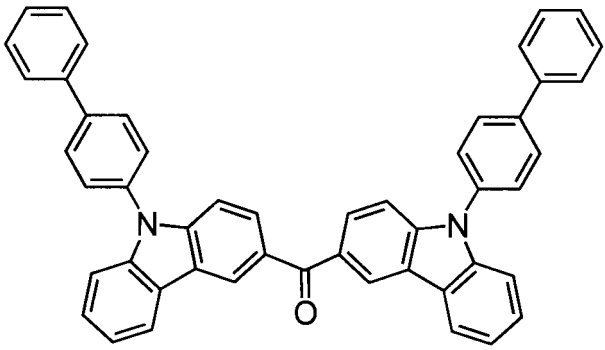
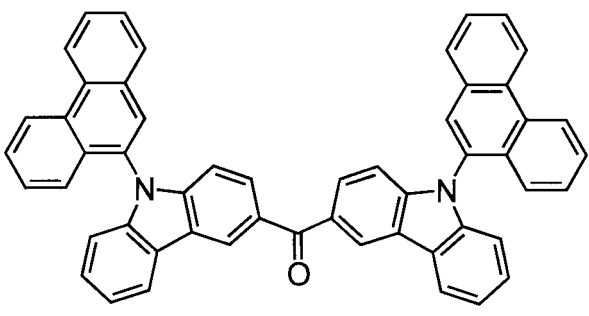
10

20

30

40

【表 1】

(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

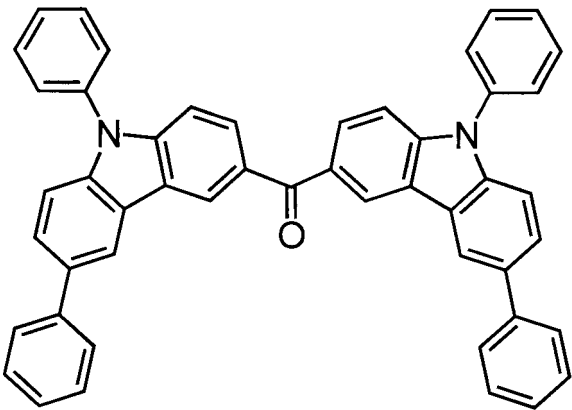
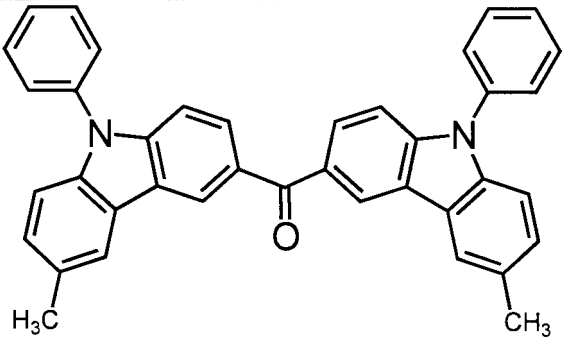
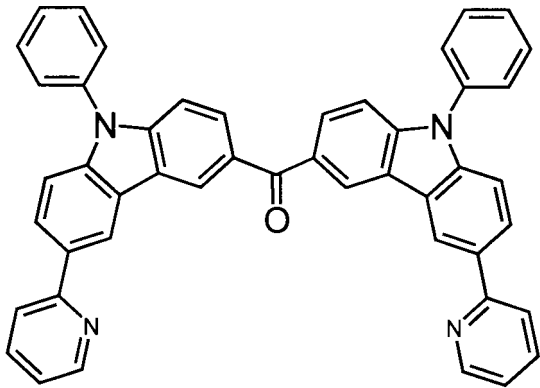
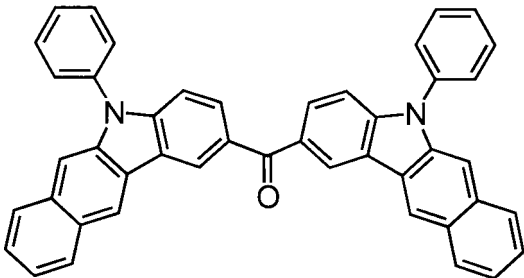
10

20

30

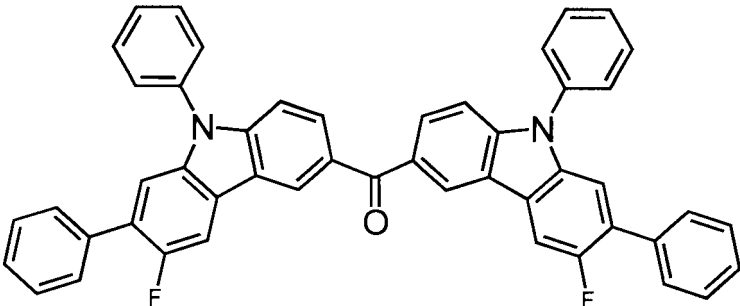
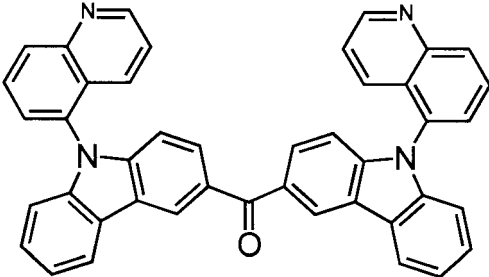
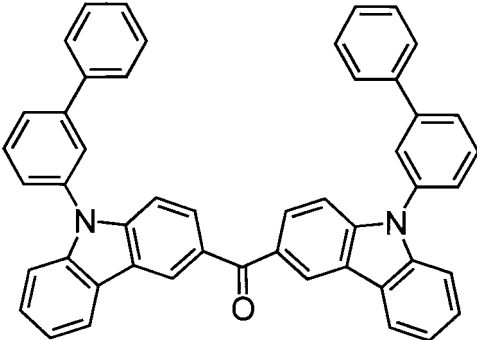
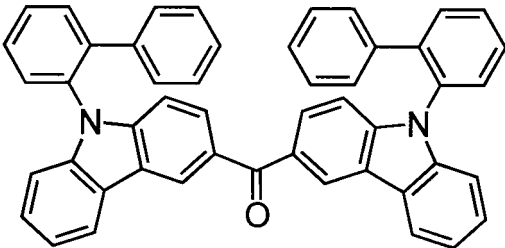
40

【表 1】

(17)		10
(18)		20
(19)		30
(20)		40

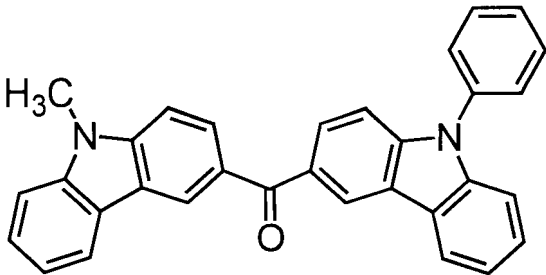
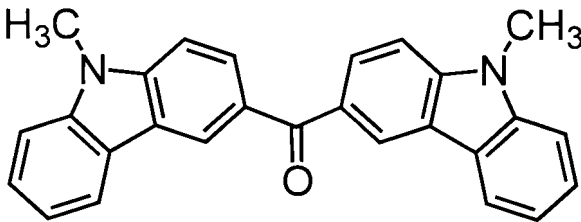
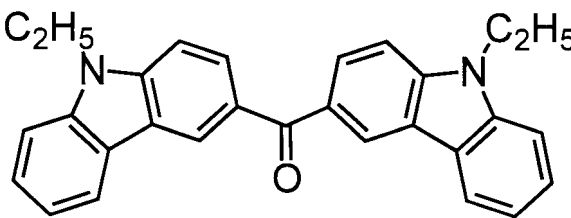
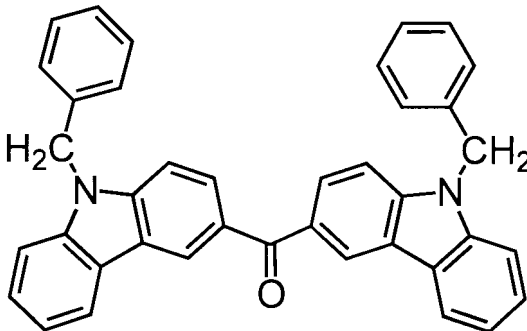
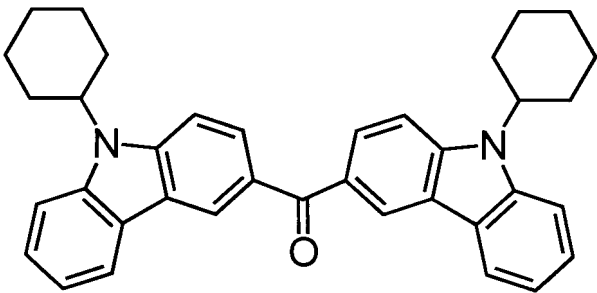
【0058】

【表 1】

(2 1)		10
(2 2)		
(2 3)		20
(2 4)		30

【0059】

【表 1】

(25)	
(26)	
(27)	
(28)	
(29)	

10

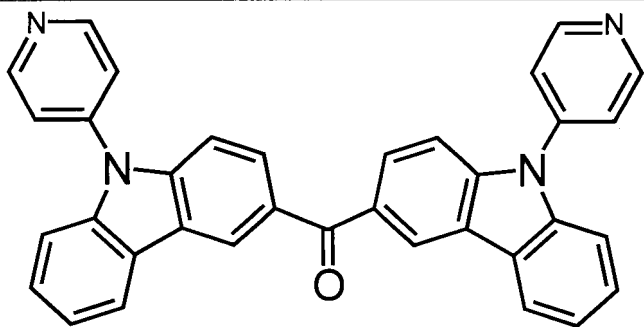
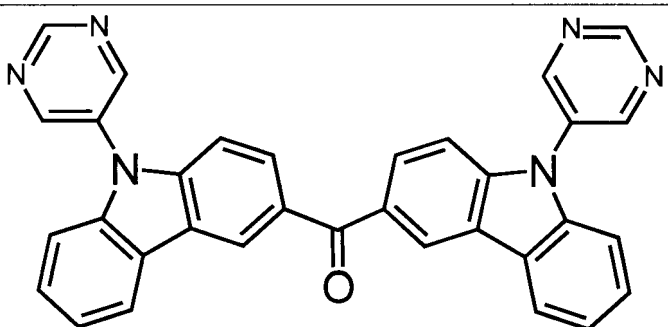
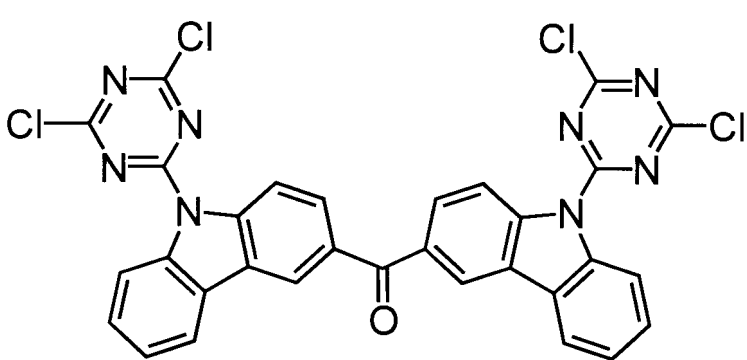
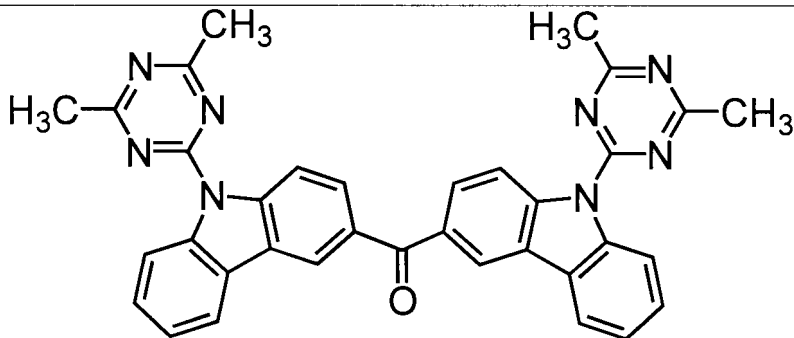
20

30

40

【0060】

【表 1】

(30)	
(31)	
(32)	
(33)	

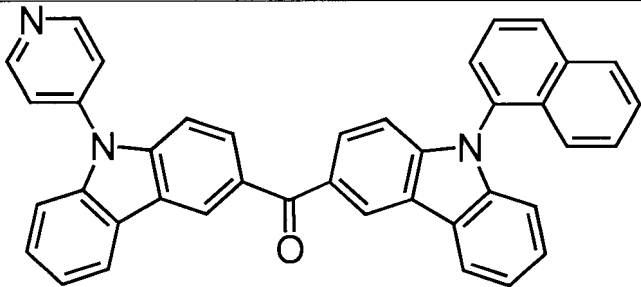
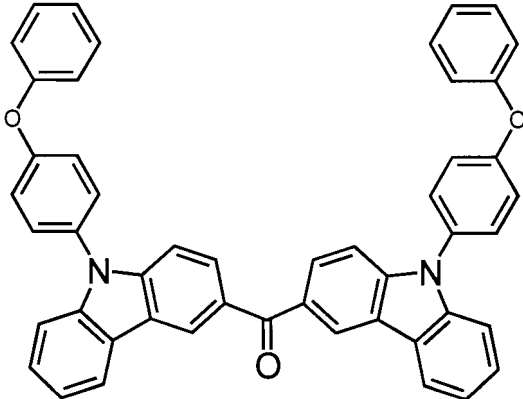
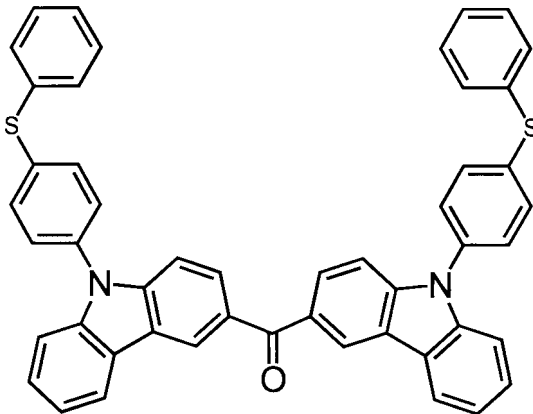
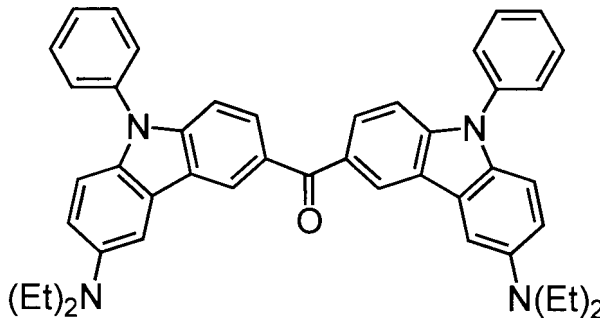
10

20

30

40

【表 1】

(34)	
(35)	
(36)	
(37)	

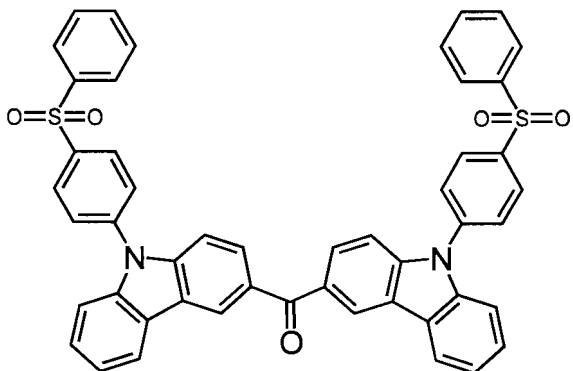
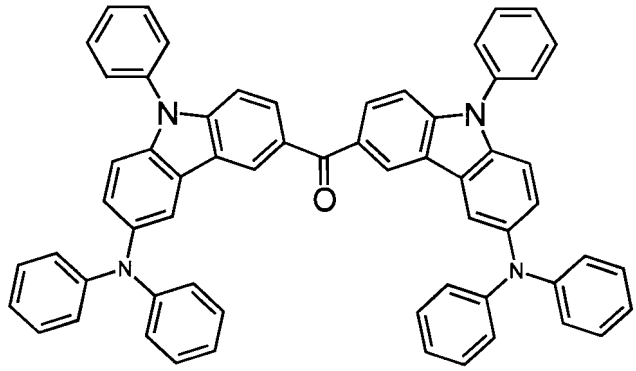
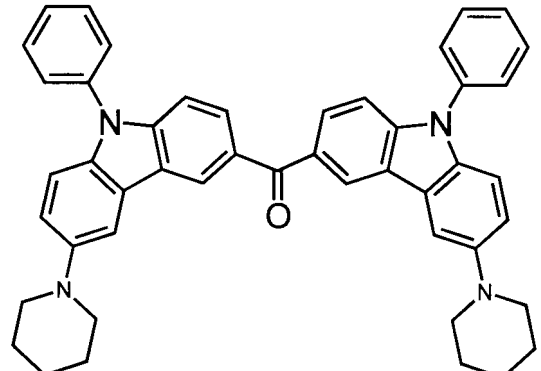
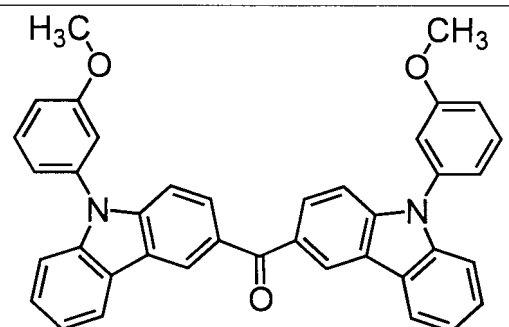
10

20

30

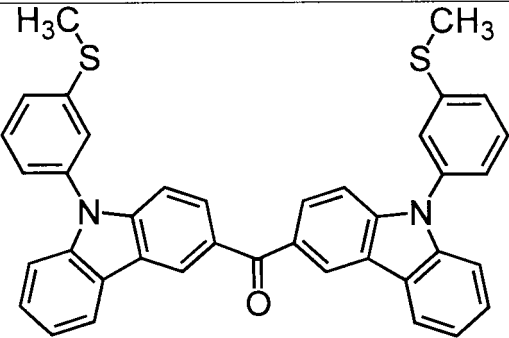
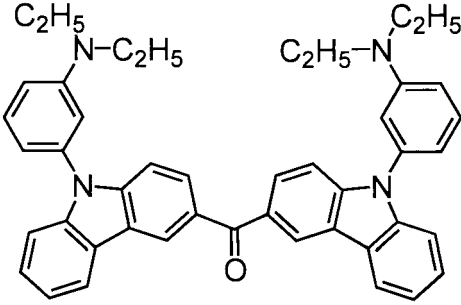
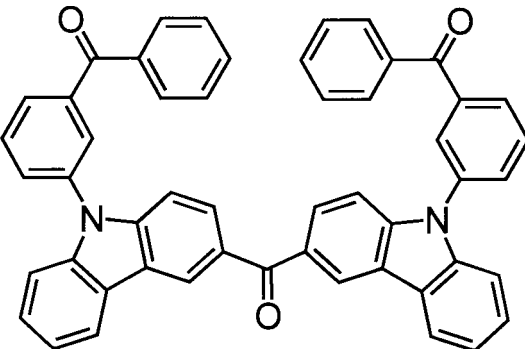
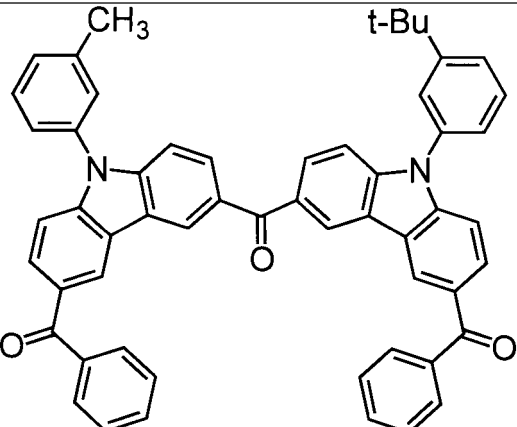
40

【表 1】

(38)		10
(39)		20
(40)		30
(41)		40

【0063】

【表 1】

(4 2)	
(4 3)	
(4 4)	
(4 5)	

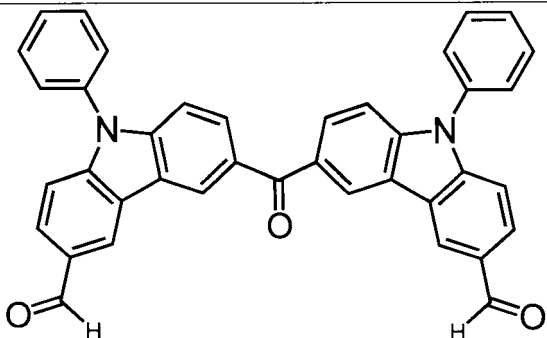
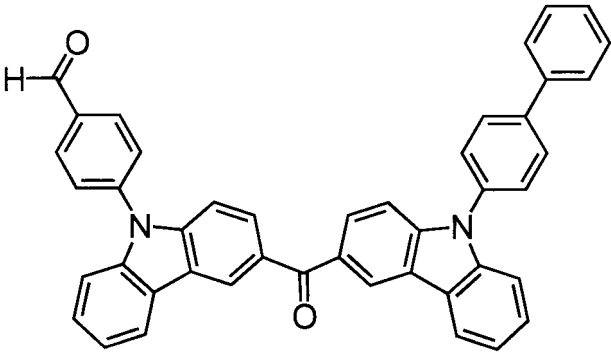
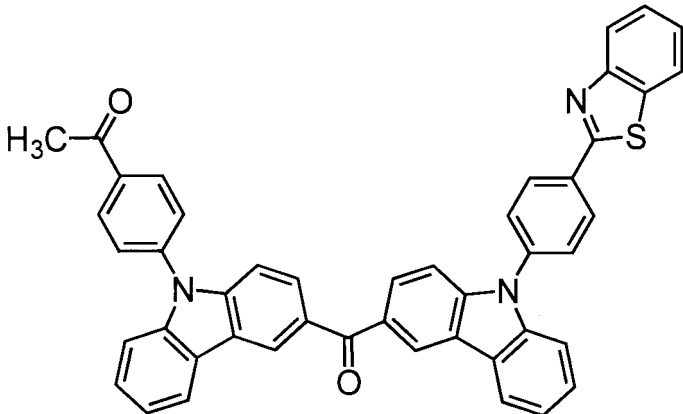
10

20

30

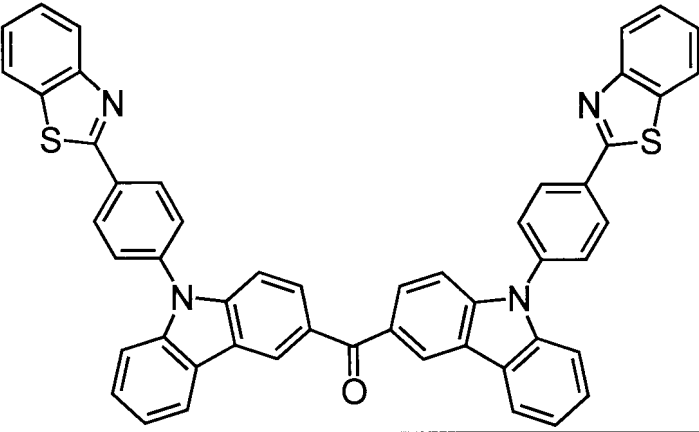
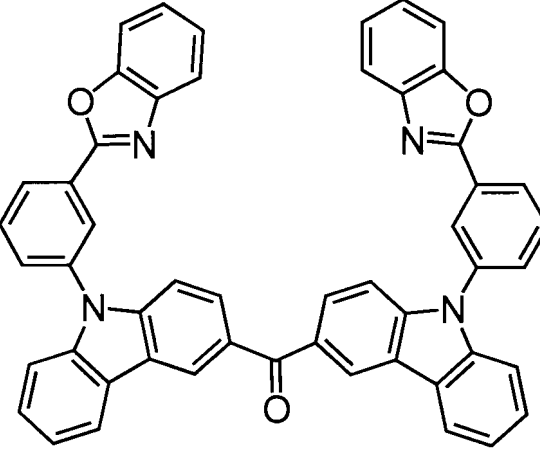
40

【表 1】

(46)		10
(47)		20
(48)		30

【0065】

【表 1】

(49)	
(50)	

10

20

【0066】

有機EL素子用材料は、特に、高純度の材料が要求されるが、このような場合に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、昇華精製法や再結晶法、再沈殿法、ゾーンメルティング法、カラム精製法、吸着法など、あるいはこれら方法を組み合わせて行うことができる。これら精製法の中でも再結晶法によるのが好ましい。昇華性を有する化合物においては、昇華精製法によるのが好ましい。昇華精製においては、目的化合物が昇華する温度より低温で昇華ポートを維持し、昇華する不純物を予め除去する方法を採用するのが好ましい。また昇華物を採集する部分に温度勾配を施し、昇華物が不純物と目的物に分散するようにするのが望ましい。以上のような昇華精製は不純物を分離するような精製であり、本発明に適用しうるものである。また、昇華精製を行うことにより、材料の蒸着性の難易度を予測するのに役立つ。

30

【0067】

ここで、本発明の有機EL素子用材料を用いて作成することができる有機EL素子について詳細に説明する。

40

【0068】

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

50

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。

【００６９】

また、上述した各有機層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、いくつかの層が繰り返し積層されていても良い。そのような例として、近年、光取り出し効率の向上を目的に、上述の多層型有機ＥＬ素子の一部の層を多層化する「マルチ・フォトン・エミッション」と呼ばれる素子構成が提案されている。これは例えば、ガラス基板／陽極／正孔輸送層／電子輸送性発光層／電子注入層／電荷発生層／発光ユニット／陰極から構成される有機ＥＬ素子に於いて、電荷発生層と発光ユニットの部分を複数層積層するといった方法が挙げられる。

10

【００７０】

本発明の有機ＥＬ素子用材料は、上述したいかなる層に用いても構わないが、特に発光層に好適に使用することができる。また、本発明の有機ＥＬ素子用材料は、単一の化合物での使用はもちろんのこと、２種類以上の化合物を組み合わせ、すなわち混合、共蒸着、積層するなどして使用することが可能である。さらに、上述した発光層において、他の材料と共に用いても構わない。

【００７１】

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。本発明の有機ＥＬ素子用材料は、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。これら正孔注入材料や正孔輸送材料は、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常 5.5 eV 以下と小さい必要がある。このような正孔注入層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cm の電界印加時に、少なくとも 10^{-6} cm² / V・秒であるものが好ましい。本発明の有機ＥＬ素子用材料と混合して使用することができる、他の正孔注入材料および正孔輸送材料としては、上記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機ＥＬ素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

20

30

【００７２】

このような正孔注入材料や正孔輸送材料としては、具体的には、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, 542, 544 号明細書、特公昭 45-555 号公報、同 51-10983 号公報、特開昭 51-93224 号公報、同 55-17105 号公報、同 56-4148 号公報、同 55-108667 号公報、同 55-156953 号公報、同 56-36656 号公報等参照）、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体（米国特許第 3, 180, 729 号明細書、同第 4, 278, 746 号明細書、特開昭 55-88064 号公報、同 55-88065 号公報、同 49-105537 号公報、同 55-51086 号公報、同 56-80051 号公報、同 56-88141 号公報、同 57-45545 号公報、同 54-112637 号公報、同 55-74546 号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第 3, 615, 404 号明細書、特公昭 51-10105 号公報、同 46-3712 号公報、同 47-25336 号公報、特開昭 54-53435 号公報、同 54-110536 号公報、同 54-119925 号公報等参照）

40

50

）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3，567，450号明細書、同第3，180，703号明細書、同第3，240，597号明細書、同第3，658，520号明細書、同第4，232，103号明細書、同第4，175，961号明細書、同第4，012，376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1，110，518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3，526，501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3，257，203号明細書等参照）、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3，717，462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4，950，950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282263号公報）、特開平1-211399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）等をあげることができる。

10

20

【0073】

正孔注入材料や正孔輸送材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物（特開昭63-2956965号公報）、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物（米国特許第4，127，412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同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61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照）を用いることもできる。例えば、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4，4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ビフェニル等や、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等をあげることができる。また、正孔注入材料として銅フタロシアニンや水素フタロシアニン等のフタロシアニン誘導体も挙げられる。さらに、その他、芳香族ジメチリデン系化合物、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入材料や正孔輸送材料として使用することができる。

30

【0074】

芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、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、N，N'-ビス（4'-ジフェニルアミノ-4-ビフェニル）-N，N'-ジフェニルベンジジン、N，N'-ビス（4'-ジフェニルアミノ-4-フェニル）-N，N'-ジフェニルベンジジン、N，N'-ビス（4'-ジフェニルアミノ-4-フェニル）-N，N'-ジ（1-ナフチル）ベンジジン、N，N'-ビス（4'-フェニル（1-ナフチル）アミノ-4-フェニル）-N，N'-ジフェニルベンジ

40

50

ジン、N，N'－ビス（4'－フェニル（1－ナフチル）アミノ－4－フェニル）－N，N'－ジ（1－ナフチル）ベンジジン等があげられ、これらは正孔注入材料、正孔輸送材料いずれにも使用することができる。

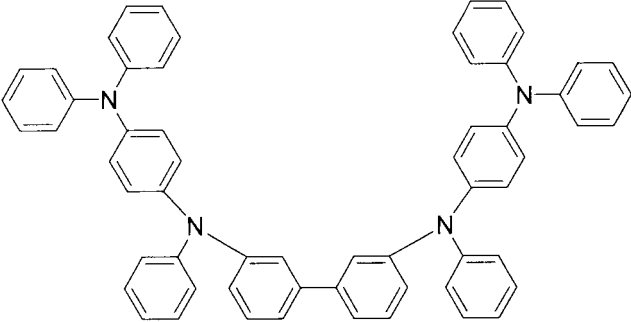
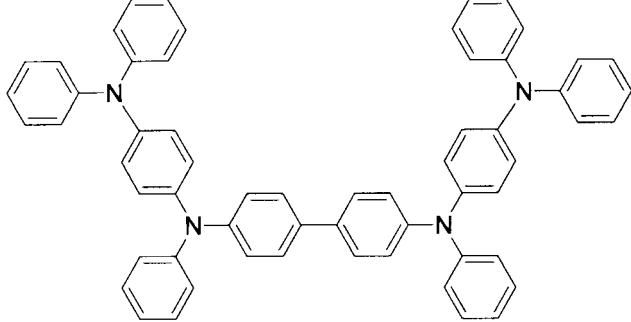
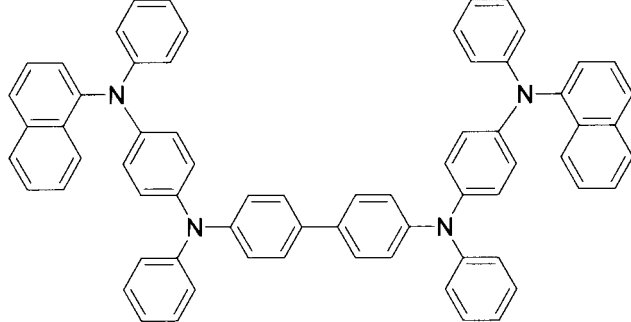
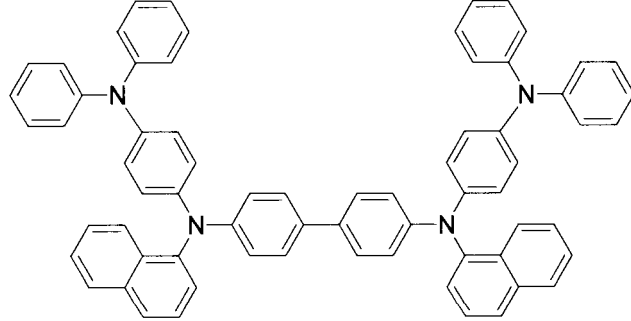
【0075】

正孔注入材料として、特に好ましい例を表2に示す。

【0076】

表2

【表 2】

化合物	化 学 構 造
HIM1	
HIM2	
HIM3	
HIM4	

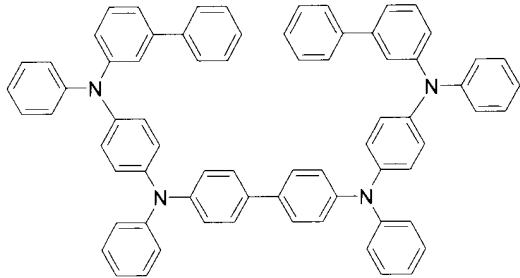
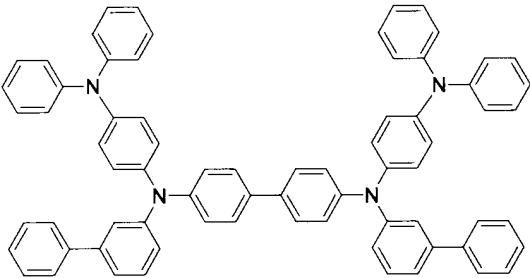
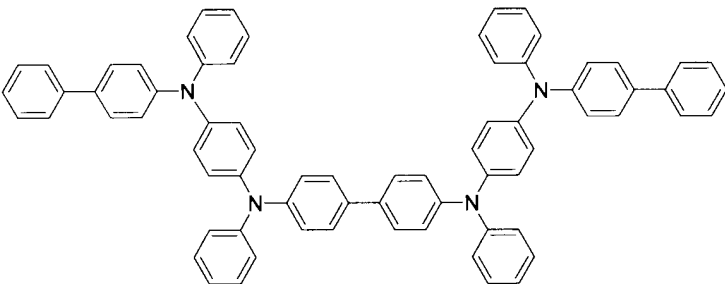
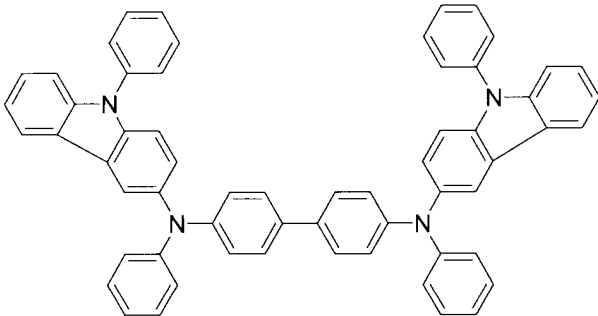
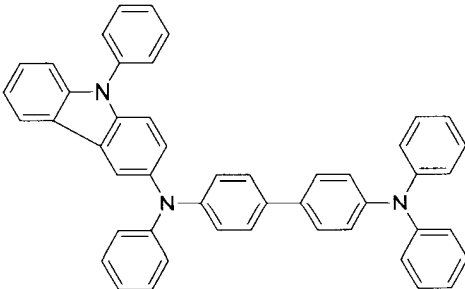
10

20

30

40

【表 2】

HIM5	
HIM6	
HIM7	
HIM8	
HIM9	

10

20

30

40

50

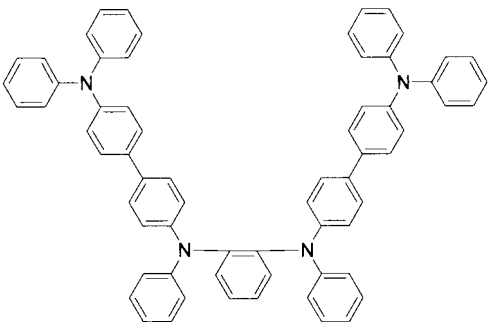
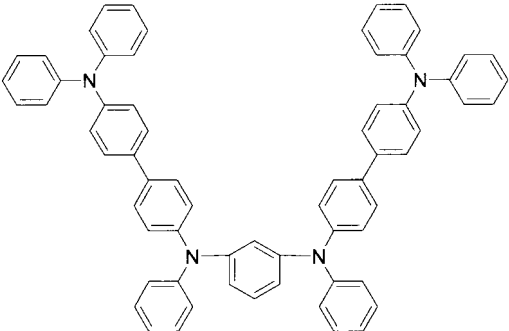
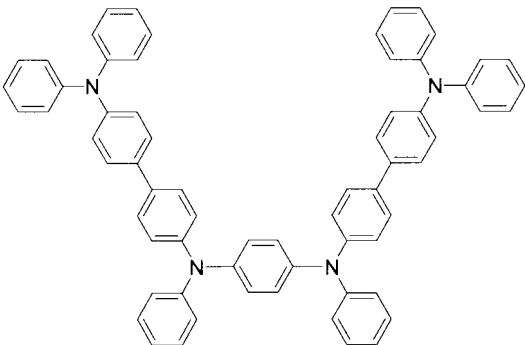
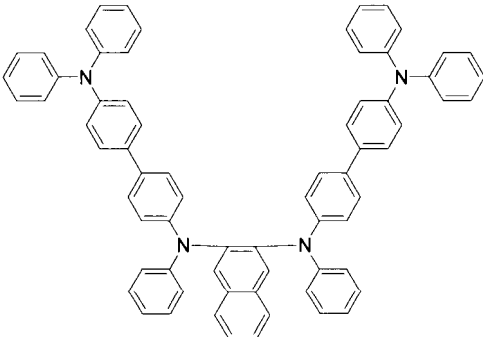
【 0 0 7 8 】

また、本発明の有機 E L 素子用材料と共に用いることが出来る正孔輸送材料としては、下記表 3 に示す化合物も挙げられる。

【 0 0 7 9 】

表 3

【表 3】

化合物	化 学 構 造
HTM1	
HTM2	
HTM3	
HTM4	

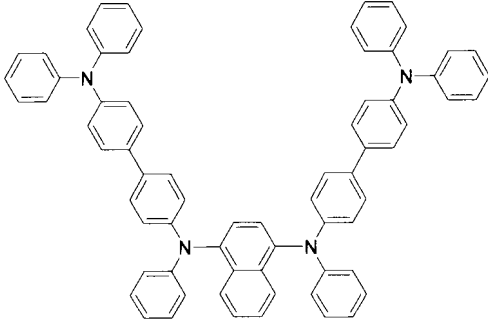
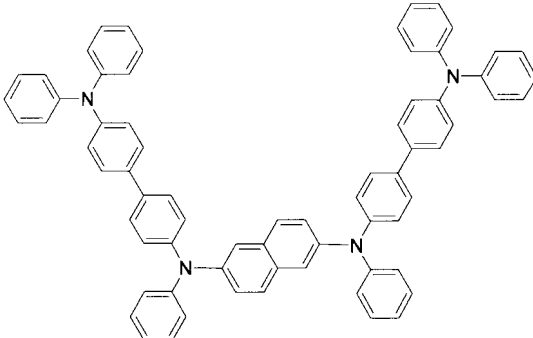
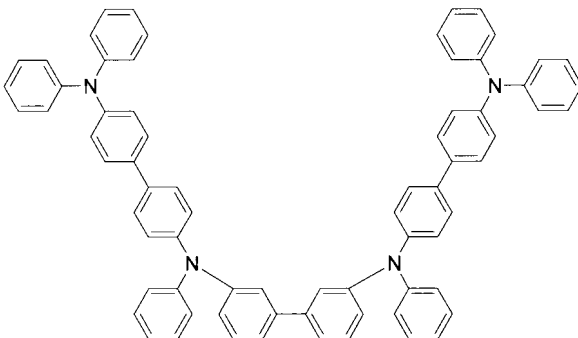
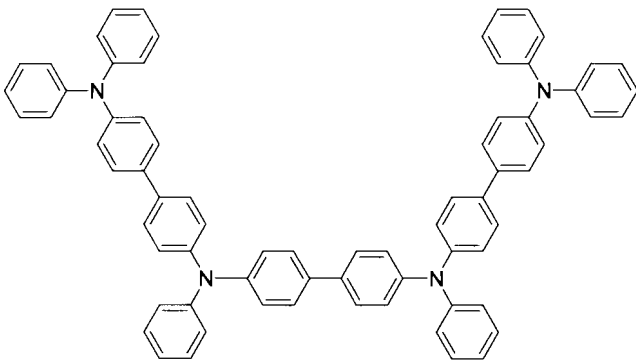
10

20

30

40

【表 3】

HTM5		10
HTM6		20
HTM7		30
HTM8		40

【0081】

上に説明した正孔注入層を形成するには、上述の化合物を、例えば真空蒸着法、スピ
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。正孔注入層の膜厚は、

特に制限はないが、通常は 5 nm～5 μm である。

【0082】

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、トリアリールホスフィンオキシド誘導体、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挙げられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドーブした無機／有機複合材料（高分子学会予稿集、第50巻、4号、660頁、2001年発行）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挙げられるが、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。

【0083】

上記電子注入材料の中で好ましいものとしては、金属錯体化合物、含窒素五員環誘導体、シロール誘導体、トリアリールホスフィンオキシド誘導体が挙げられる。本発明に使用可能な好ましい金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、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（4-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-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（4-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）ガリウム、トリス（5-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-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挙げられ

る。

【0084】

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)]ベンゼン等が挙げられる。

10

【0085】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいオキサジアゾール誘導体の具体例を表4に示す。

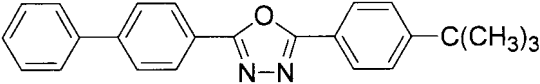
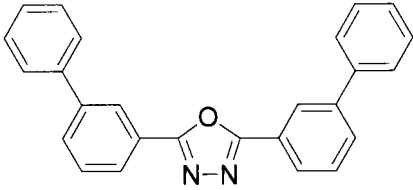
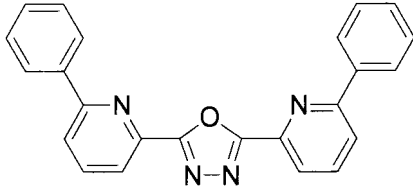
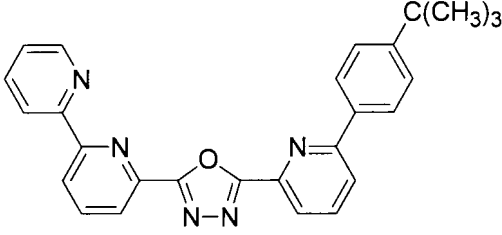
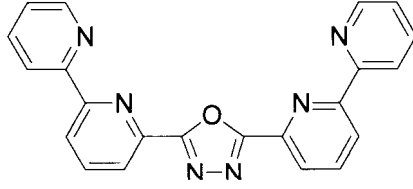
【0086】

表4

20

【0087】

【表 4】

化合物	化 学 構 造
EX1	
EX2	
EX3	
EX4	
EX5	

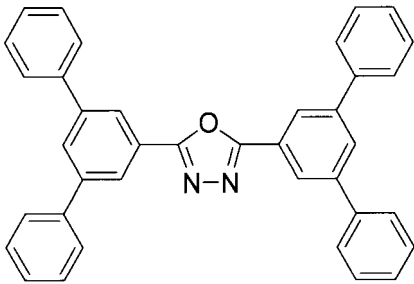
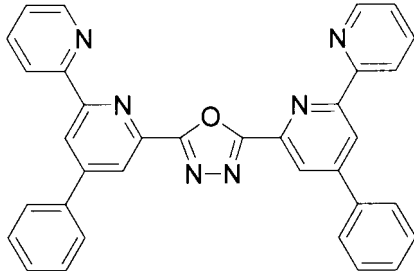
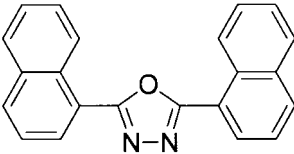
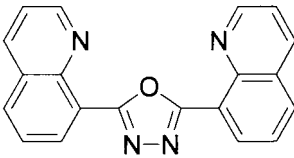
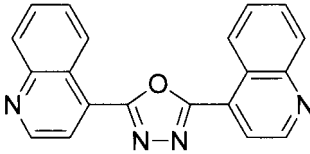
10

20

30

40

【表 4】

EX6	
EX7	
EX8	
EX9	
EX10	

10

20

30

40

【0089】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいトリアゾール誘導体の具体

50

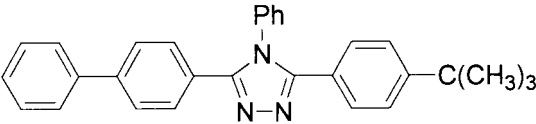
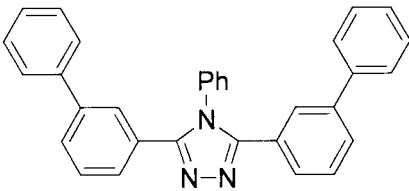
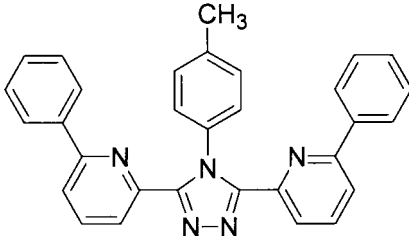
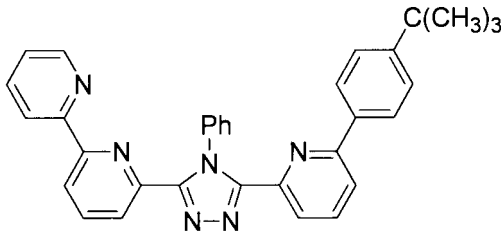
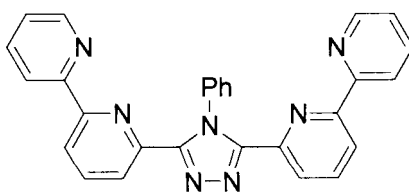
例を表 5 に示す。表 5 中、P h は、フェニル基を表わす。

【 0 0 9 0 】

表 5

【 0 0 9 1 】

【表 5】

化合物	化 学 構 造
ET1	
ET2	
ET3	
ET4	
ET5	

10

20

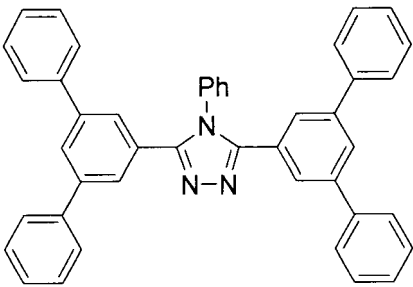
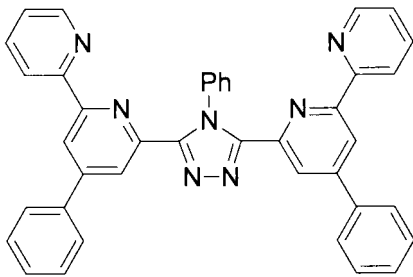
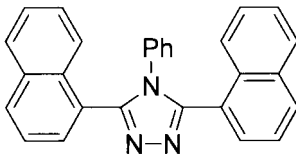
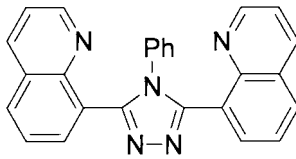
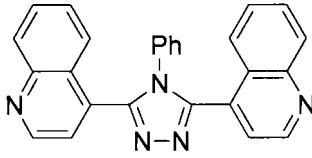
30

40

50

【 0 0 9 2 】

【表 5】

ET6		10
ET7		20
ET8		30
ET9		40
ET10		50

【 0 0 9 3 】

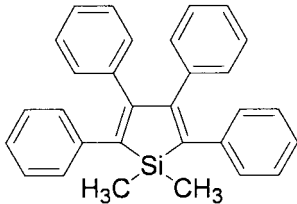
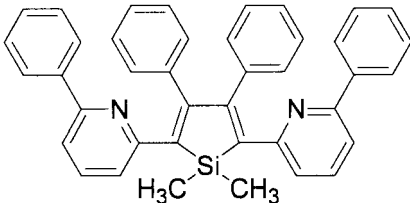
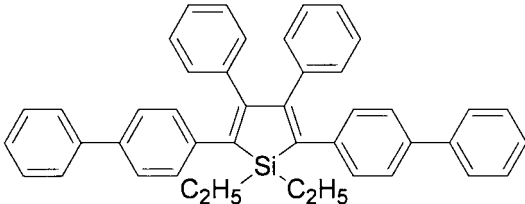
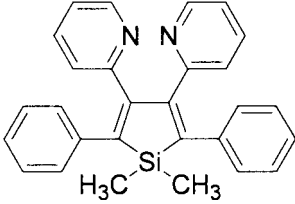
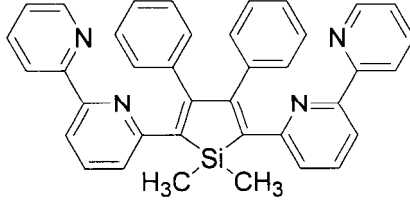
また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、特に好ましいシロール誘導体としての具体例を、表 6 に示す。

【 0 0 9 4 】

表 6

【 0 0 9 5 】

【表 6】

化合物	化 学 構 造
ES1	
ES2	
ES3	
ES4	
ES5	

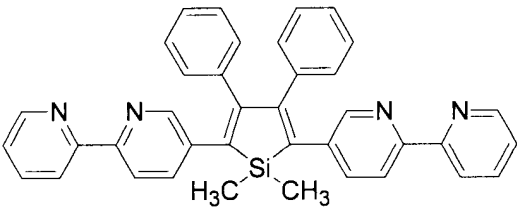
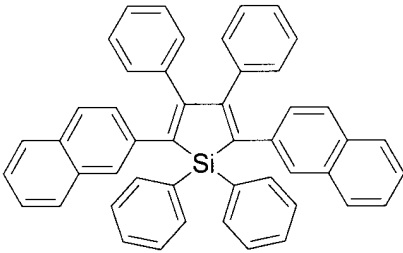
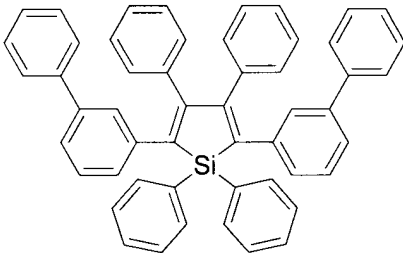
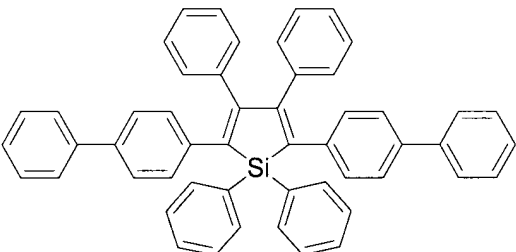
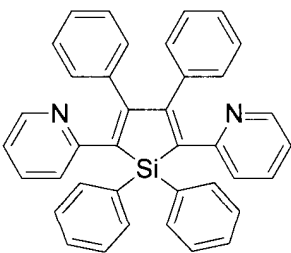
10

20

30

40

【表 6】

ES6		10
ES7		20
ES8		30
ES9		40
ES10		50

【0097】

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挙げられる。

【0098】

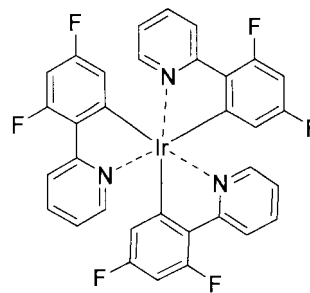
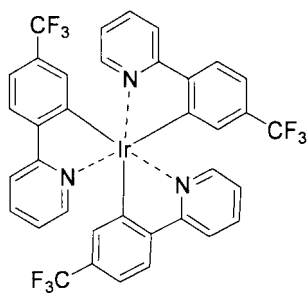
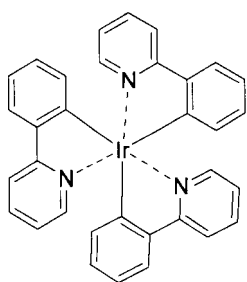
本発明の有機EL素子の発光層としては、以下の機能を併せ持つものが好適である。
注入機能；電界印加時に陽極または正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極または電子注入層より電子を注入することができる機能
輸送機能；注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能
発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能
ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさには、違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよい。

【0099】

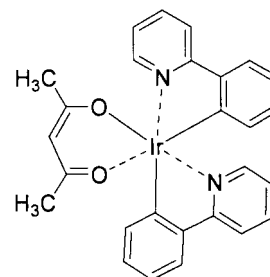
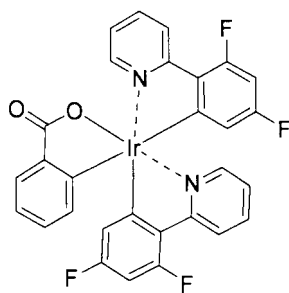
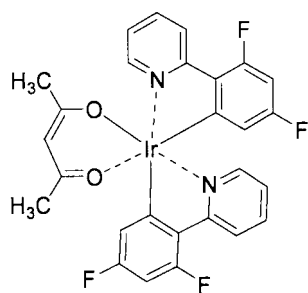
本発明の材料は、発光層中で燐光発光材料のホスト材料として好適に用いることが出来る。この場合、本発明の化合物は発光層中のホスト材料として好適に用いることができる。ここでいうリン光発光材料とは、励起三重項状態から基底状態へ遷移する際に発光する化合物を意味する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用できるリン光発光材料は、例えば有機金属錯体があげられ、ここで金属原子は通常、遷移金属であり、好ましくは周期では第5周期または第6周期、族では6族から11族、さらに好ましくは8族から10族の元素が対象となる。具体的にはイリジウムや白金などである。また、配位子としては2-フェニルピリジンや2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジンなどがあり、これらの配位子上の炭素原子が金属と直接結合しているのが特徴である。別の例としてはポルフィリンまたはテトラアザポルフィリン環錯体などがあり、中心金属としては白金などが挙げられる。例えば、下記に示す公知の化合物がリン光発光材料として好適に用いられる(ただし、Phはフェニル基を表す)。

【0100】

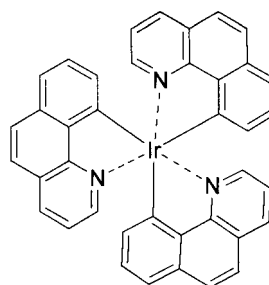
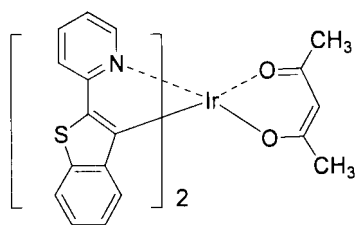
【化 3】



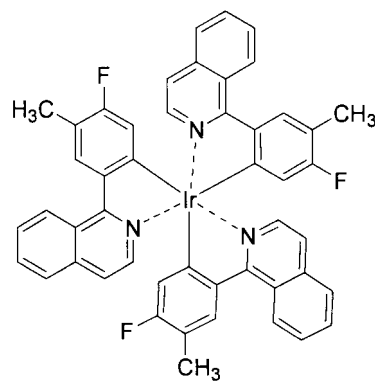
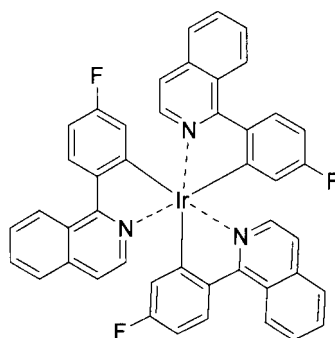
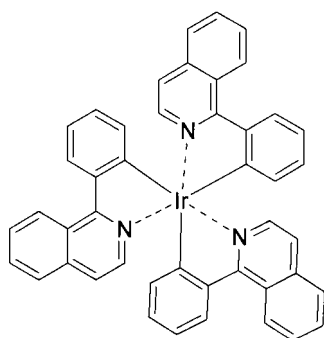
10



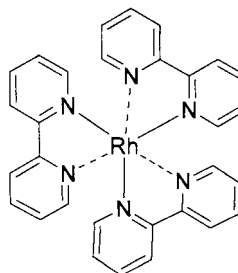
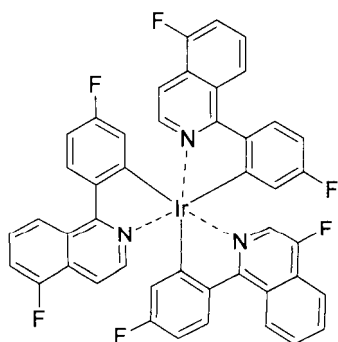
20



30

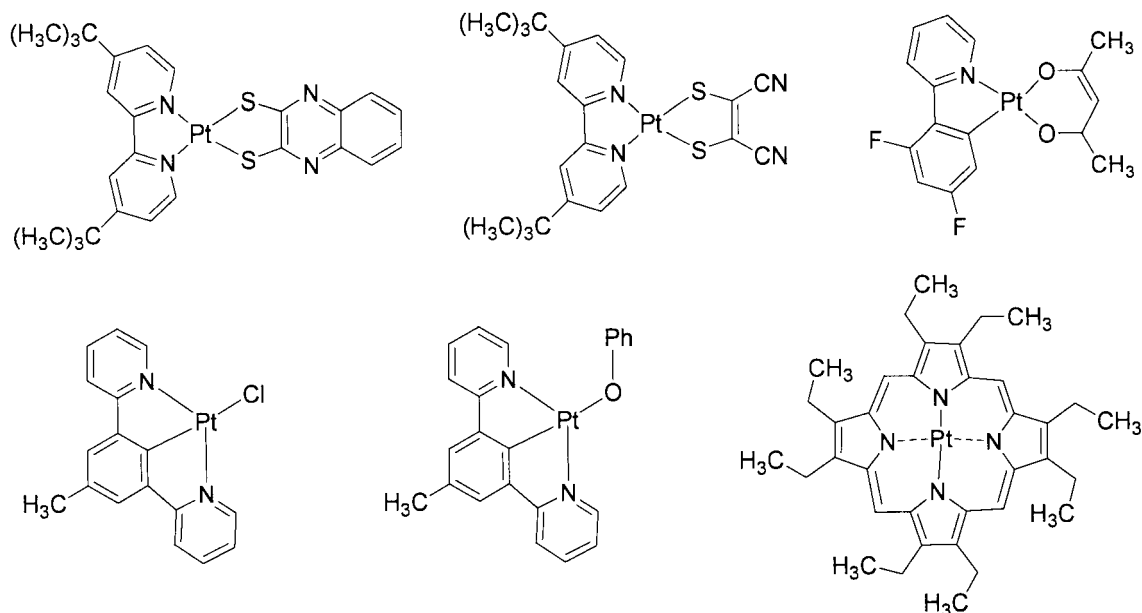


40



【 0 1 0 1 】

【化 4】



10

【0102】

20

さらに、本発明の有機EL素子の陽極に使用される材料は、仕事関数の大きい（4 e V以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnO等の導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、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ができる。この陽極は、上記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が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下としてあるものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

【0103】

30

また、本発明の有機EL素子の陰極に使用される材料は、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属、合金、電気伝導性化合物およ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、希土類金属などが挙げられる。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。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Ω/□以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm～1 μm、好ましくは50～200 nmである。

40

【0104】

本発明の有機EL素子を作製する方法については、上記の材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。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。

【0105】

この有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400～700 nmの可視領域の光の透過率が50%以上、好ましくは90%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

50

【0106】

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、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。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、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

【0107】

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、もしくはスピニング、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。また、特表2002-534782やS. T. Lee, et al., Proceedings of SID'02, p. 784 (2002)に記載されているLITI (Laser Induced Thermal Imaging、レーザー熱転写) 法や、印刷 (オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷)、インクジェット等の方法を適用することもできる。

【0108】

有機層は、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、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜 (分子累積膜) とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピニング法等により薄膜化することによっても、有機層を形成することができる。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、1 nmから1 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がより好ましい。

【0109】

本願で言う塗布による製膜とは、スピニング、ディッピング、フローコーティング、インクジェット法、スプレー法等の湿式成膜法のいずれかを示すものである。

【0110】

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。

【0111】

本発明の有機EL素子に印加する電流は通常、直流であるが、パルス電流や交流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率良く発光させることが望ましい。

【0112】

本発明の有機EL素子の駆動方法は、パッシブマトリクス法のみならず、アクティブマトリクス法での駆動も可能である。また、本発明の有機EL素子から光を取り出す方法としては、陽極側から光を取り出すボトム・エミッションという方法のみならず、陰極側から光を取り出すトップ・エミッションという方法にも適用可能である。これらの方法や技術は、城戸淳二著、「有機ELのすべて」、日本実業出版社 (2003年発行) に記載されている。

【0113】

本発明の有機EL素子のフルカラー化方式の主な方式としては、3色塗り分け方式、色

10

20

30

40

50

変換方式、カラーフィルター方式が挙げられる。3色塗り分け方式では、シャドウマスクを使った蒸着法や、インクジェット法や印刷法が挙げられる。また、特表2002-534782やS. T. Lee, et al., Proceedings of SID '02, p. 784 (2002)に記載されているレーザー熱転写法(Laser Induced Thermal Imaging、LITI法ともいわれる)も用いることができる。色変換方式では、青色発光の発光層を使って、蛍光色素を分散した色変換(CCM)層を通して、青色より長波長の緑色と赤色に変換する方法である。カラーフィルター方式では、白色発光の有機EL素子を使って、液晶用カラーフィルターを通して3原色の光を取り出す方法であるが、これら3原色に加えて、一部白色光をそのまま取り出して発光に利用することで、素子全体の発光効率をあげることもできる。

10

【0114】

さらに、本発明の有機EL素子は、マイクロキャビティ構造を採用しても構わない。これは、有機EL素子は、発光層が陽極と陰極との間に挟持された構造であり、発光した光は陽極と陰極との間で多重干渉を生じるが、陽極及び陰極の反射率、透過率などの光学的な特性と、これらに挟持された有機層の膜厚とを適当に選ぶことにより、多重干渉効果を積極的に利用し、素子より取り出される発光波長を制御するという技術である。これにより、発光色度を改善することも可能となる。この多重干渉効果のメカニズムについては、J. Yamada等によるAM-LCD Digest of Technical Papers, OD-2, p. 77~80 (2002)に記載されている。

【0115】

20

以上述べたように、本発明の有機EL素子用材料を用いた有機EL素子は、低い駆動電圧で長時間の青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各種の平面発光体として、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】

【0116】

以下、本発明の有機EL素子用材料を用いた有機EL素子の作成例を下記実施例により説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。実施例においては、特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。蒸着(真空蒸着)は 10^{-6} Torrの真空中で、基板加熱、冷却等の温度制御なしの条件下で行った。また、素子の発光特性評価においては、発光面積 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の有機EL素子の特性を測定した。

30

【0117】

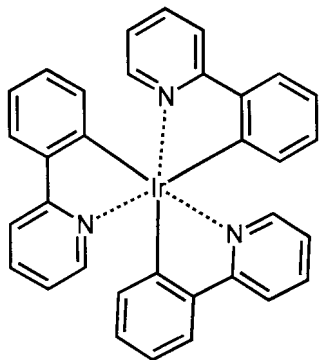
実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表3のHTM8を蒸着して膜厚 25 nm の正孔注入層を形成した。次に、表1の化合物(1)と下記化合物(A)とを $100:3$ の組成比で共蒸着して膜厚 45 nm の発光層を形成した。さらに、下記化合物(B)を蒸着して膜厚 20 nm の正孔ブロッキング層を形成した。その上に、さらに、トリス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム錯体(Alq3)を真空蒸着して膜厚 30 nm の電子注入型発光層を作成し、その上に、まずフッ化リチウム(LiF)を 1 nm 、次いでアルミニウム(Al)を 200 nm 蒸着して電極を形成して、有機EL素子を得た。この素子を発光輝度 $500\text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命は、 500 時間以上あった。また、電流密度 10 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および 80°C の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表7に示す。

40

【0118】

【化 3】

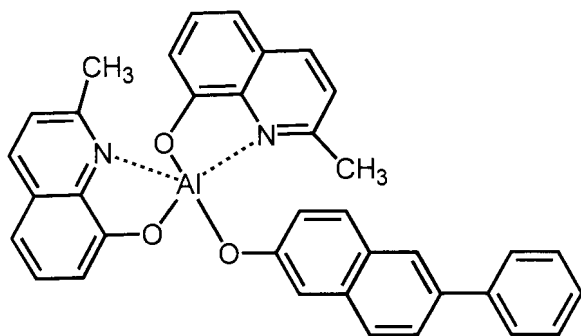


10

化合物 (A)

【 0 1 1 9 】

【化 4】



20

化合物 (B)

【 0 1 2 0 】

30

実施例 2 ～ 2 0

化合物 (1) のかわりに表 7 に示す化合物を用いて発光層を作成した以外は実施例 1 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 10 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および 80°C の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 7 に示す。

【 0 1 2 1 】

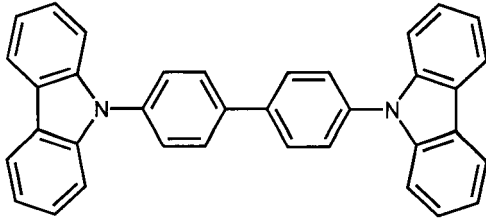
比較例 1

化合物 (1) のかわりに、下記化合物 (C) を用いて発光層を作成した以外は実施例 1 と同様に素子を作成した。この素子は、緑色発光を示した。この素子を発光輝度 $500 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 10 mA/cm^2 で駆動させた時の初期輝度、および 80°C の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 7 に示す。

40

【 0 1 2 2 】

【化 5】



化合物 (C)

10

【0123】

表 7

【表 7】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 10 mA/cm ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	80℃、100時間後の 輝度 (cd/m ²)
1	(1)	>1000	350	310
2	(2)	>1000	380	360
3	(3)	>1000	310	270
4	(4)	>1000	400	370
5	(5)	>1000	350	300
6	(9)	>1000	410	370
7	(10)	>1000	370	340
8	(11)	>1000	380	340
9	(12)	>1000	360	330
10	(15)	>1000	380	350
11	(16)	>1000	350	270
12	(17)	>1000	420	380
13	(20)	>1000	360	290
14	(23)	>1000	410	360
15	(24)	>1000	360	300
16	(26)	>1000	300	270
17	(28)	>1000	360	320
18	(29)	>1000	430	380
19	(44)	>1000	360	340
20	(45)	>1000	380	360
比較例 1	(C)	180	90	30

20

30

40

【0124】

表 7 から明らかなように、本発明の化合物はいずれも、比較例の化合物 (C) を用いて作成した素子よりも、長寿命で高い輝度が得られた。

【0125】

50

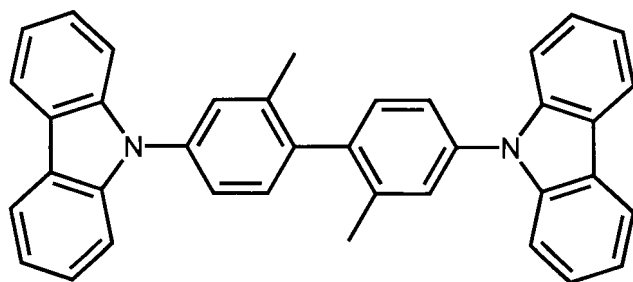
実施例 2 1

I T O 電極付きガラス板上に、表 2 の H I M 4 を真空蒸着して膜厚 4 0 n m の正孔注入層を得た。次に、表 1 の化合物 (1) を真空蒸着して膜厚 2 0 n m の正孔注入層を得た。ついで下記化合物 (D) と化合物 (A) とを 1 0 0 : 5 の組成比で共蒸着して膜厚 4 5 n m の発光層を形成した。さらに下記化合物 (E) を蒸着して膜厚 2 0 n m の電子注入層を形成した。その上に、Li F を 1 n m、さらに A l を 1 0 0 n m 蒸着によって陰極を形成して有機 E L 素子を得た。この素子は、直流電圧 1 0 V での外部量子効率が 3 . 4 % を示した。また、発光輝度 5 0 0 (c d / m ²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 1 0 m A / c m ² で駆動させた時の初期輝度、および 8 0 ° C の環境で 1 0 0 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 8 に示す。

10

【 0 1 2 6 】

【化 6 】

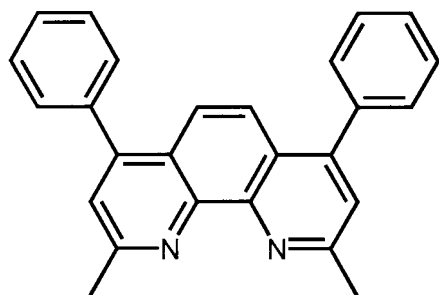


20

化合物 (D)

【 0 1 2 7 】

【化 7 】



30

化合物 (E)

【 0 1 2 8 】

実施例 2 2 ~ 3 0

化合物 (1) の代わりに表 8 中の化合物を用いた以外は、実施例 2 1 と同様に素子を作成した。これらの素子は、直流電圧 1 0 V での外部量子効率がいずれも 3 % 以上を示した。また、発光輝度 5 0 0 (c d / m ²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 1 0 m A / c m ² で駆動させた時の初期輝度、および 8 0 ° C の環境で 1 0 0 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 8 に示す。

40

【 0 1 2 9 】

比較例 2

化合物 (1) のかわりに、化合物 (C) を用いた以外は実施例 2 1 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 5 0 0 (c d / m ²) で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 1 0 m A / c m ² で駆動させた時の初期輝度、および 8 0 ° C の環境で 1 0 0 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 8 に示す。

【 0 1 3 0 】

50

表 8
【表 8】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 10 mA/cm ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	80℃、100時間後の 輝度 (cd/m ²)
21	(1)	>1000	370	340
22	(8)	>1000	390	360
23	(35)	>1000	370	330
24	(36)	>1000	380	340
25	(37)	>1000	390	350
26	(38)	>1000	310	280
27	(39)	>1000	400	360
28	(40)	>1000	360	330
29	(41)	>1000	370	330
30	(43)	>1000	380	350
比較例 2	(C)	300	220	150

10

20

【0131】

表 8 から明らかなように、本発明の有機 EL 素子用材料はいずれも、比較例の化合物 (C) を用いて作成した素子よりも、長寿命で高い輝度が得られた。

【0132】

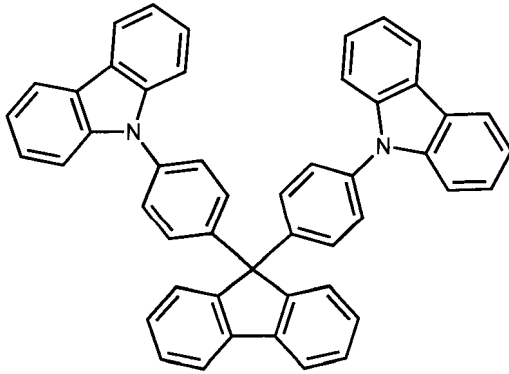
実施例 31

ITO 電極付きガラス板上に、表 2 の HIM6 を真空蒸着して膜厚 30 nm の正孔注入層を得た。次に、 α -NPD を真空蒸着して膜厚 30 nm の正孔注入層を得た。ついで、下記化合物 (F) と化合物 (A) とを 100 : 5 の組成比で共蒸着して膜厚 45 nm の発光層を形成した。さらに表 1 中の化合物 (7) を蒸着して膜厚 10 nm の正孔ブロッキング層を形成し、次に、下記化合物 (G) を真空蒸着して、膜厚 30 nm の電子注入層を形成した。その上に、Li₂O を 1 nm、さらに Al を 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子は、直流電圧 10 V での外部量子効率 は 3.4 % を示した。また、発光輝度 500 (cd/m²) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 10 mA/cm² で駆動させた時の初期輝度、および 80℃ の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 9 に示す。

30

【0133】

【化 8】

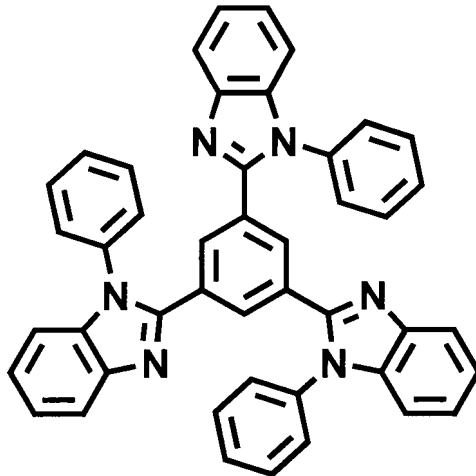


化合物 (F)

10

【0134】

【化 9】



化合物 (G)

20

30

【0135】

実施例 32～40

化合物 (1) の代わりに表 8 中の化合物を用いた以外は、実施例 31 と同様に素子を作成した。これらの素子は、直流電圧 10 V での外部量子効率がいずれも 3 % 以上を示した。また、発光輝度 500 (cd/m^2) で定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および 80 °C の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 9 に示す。

【0136】

比較例 3

40

化合物 (1) のかわりに、化合物 (C) を用いた以外は実施例 31 と同様に素子を作成した。この素子を発光輝度 500 (cd/m^2) で室温にて定電流駆動したときの輝度半減寿命を測定した。また、電流密度 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で駆動させた時の初期輝度、および 80 °C の環境で 100 時間連続駆動させた後の輝度を測定した。結果を表 9 に示す。

【0137】

表 9

【表 9】

実施例	化合物	輝度半減寿命 (h r)	電流密度 10 mA/cm ²	
			初期輝度 (cd/m ²)	80℃、100時間後の 輝度 (cd/m ²)
31	(7)	>1000	360	350
32	(13)	>1000	330	280
33	(19)	>1000	290	210
34	(21)	>1000	400	360
35	(22)	>1000	410	330
36	(30)	>1000	390	360
37	(31)	>1000	400	370
38	(32)	>1000	260	220
39	(33)	>1000	280	200
40	(34)	>1000	300	240
比較例 3	(C)	230	180	120

10

20

【0138】

表 9 から明らかなように、本発明の有機 EL 素子用材料はいずれも、比較例の化合物 (C) を用いて作成した素子よりも、長寿命で高い輝度が得られた。

【0139】

以上のように、本発明で示された有機 EL 素子用材料を用いることにより、高い性能の EL 素子が作成できる。比較化合物に対して格段に高い性能が発揮されることは明らかであり、有機 EL 素子の低駆動電圧化、長寿命化が達成できる。

30

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2010140976A	公开(公告)日	2010-06-24
申请号	JP2008313814	申请日	2008-12-10
[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		
[标]发明人	玉野美智子 和田宗大 高田泰行		
发明人	玉野 美智子 和田 宗大 高田 泰行		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.690 H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD74 3K107/DD78		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在至少一个有机层中使用可用作有机EL器件的组成成分的含氮杂环衍生物，以实现低驱动电压，高亮度，高发光效率和长寿命。由以下通式[1]表示的用于有机EL装置的材料。通用公式[1] [选择图]无

