

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4930361号
(P4930361)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 L 51/50 (2006.01) H O 5 B 33/14 B
 C O 9 K 11/06 (2006.01) C O 9 K 11/06 6 9 0
 C O 9 K 11/06 6 6 0
 H O 5 B 33/22 B
 H O 5 B 33/22 D

請求項の数 8 (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2007-326878 (P2007-326878)
 (22) 出願日 平成19年12月19日(2007.12.19)
 (62) 分割の表示 特願2003-202925 (P2003-202925)
 の分割
 原出願日 平成15年7月29日(2003.7.29)
 (65) 公開番号 特開2008-160118 (P2008-160118A)
 (43) 公開日 平成20年7月10日(2008.7.10)
 審査請求日 平成19年12月20日(2007.12.20)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (72) 発明者 矢部 昌義
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社内
 (72) 発明者 塩谷 武
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社内
 (72) 発明者 佐藤 秀樹
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社内
 (72) 発明者 秋山 誠治
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

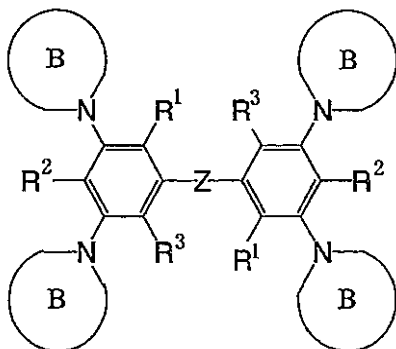
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子材料及びこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(I)で表される有機化合物を含有してなる有機電界発光素子材料。

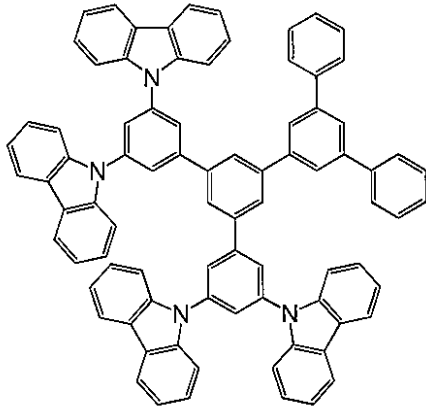
【化1】



(I)

(式中、Bは複素環基を示し、Zは直接結合あるいは任意の連結基を表し、R¹ ~ R³はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~8のアルキル基又は炭素数6~12の芳香族炭化水素基を表す。但し、以下に示す有機化合物X、有機化合物Y及び有機化合物XYは除く。)

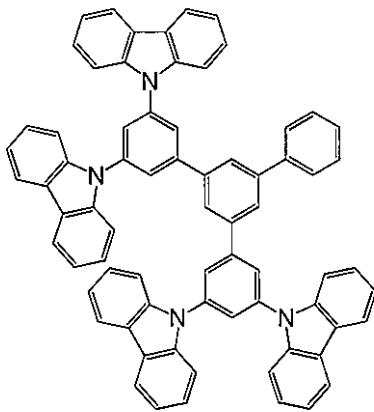
【化 2】



有機化合物X

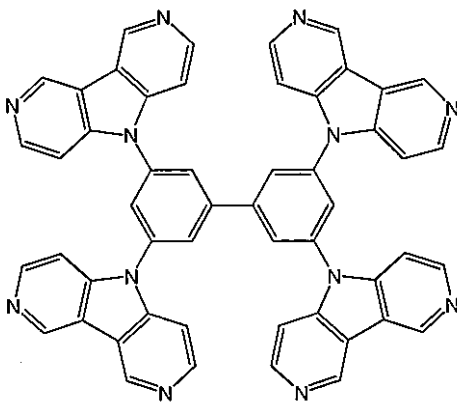
10

【化 3】



有機化合物Y

20



有機化合物XY

30

40

【請求項 2】

B がカルバゾリル基であることを特徴とする請求項 1 記載の有機電界発光素子材料。

【請求項 3】

$R^1 \sim R^3$ が水素原子であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子材料。

【請求項 4】

基板上に、陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた発光層を有する有機電界発光素子において、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子材料を含む層を有

50

することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子材料を含有する層が発光層であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子材料をホスト材料とし、該ホスト材料に対して有機金属錯体がドーブされている発光層を有することを特徴とする請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

発光層の陰極側界面に接する正孔阻止層を有することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の有機電界発光素子。

10

【請求項 8】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の有機化合物を含有することを特徴とする電荷輸送材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高耐熱性で、かつ電気的な酸化や還元を受けても安定な有機化合物を用いた有機電界発光素子材料及びこれを用いた有機電界発光素子に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

従来、薄膜型の電界発光 (EL) 素子としては、無機材料の II - VI 族化合物半導体である ZnS、CaS、SrS 等に、発光中心である Mn や希土類元素 (Eu、Ce、Tb、Sm 等) をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製した EL 素子は、

- 1) 交流駆動が必要 (50 ~ 1000 Hz)、
- 2) 駆動電圧が高い (~ 200 V)、
- 3) フルカラー化が困難 (特に青色)、
- 4) 周辺駆動回路のコストが高い、という問題点を有している。

【0003】

しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いた EL 素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と 8 - ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発 (Appl. Phys. Lett., 51 巻, 913 頁, 1987 年) により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた EL 素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。また、例えば、8 - ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーブすること (J. Appl. Phys., 65 巻, 3610 頁, 1989 年) で、発光効率の向上や発光波長の変換等も行われており、実用特性に近づいている。

30

【0004】

上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ (p - フェニレンビニレン)、ポリ [2 - メトキシ - 5 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 1,4 - フェニレンビニレン]、ポリ (3 - アルキルチオフェン) 等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

40

【0005】

素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。燐光を用いる、即ち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光 (一重項) を用いた素子と比べて、3 倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されたが (非特許文献 1 参照)、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロ

50

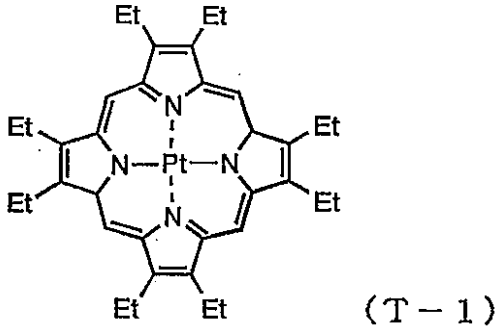
ピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。

【 0 0 0 6 】

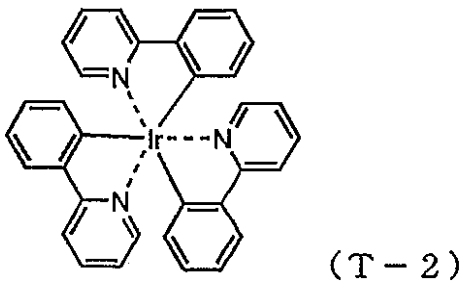
最近、以下に示す白金錯体 (T - 1) を用いることで、高効率の赤色発光が可能なことが報告された (非特許文献 2 参照)。その後、以下に示すイリジウム錯体 (T - 2) を発光層にドーブすることで、さらに緑色発光で効率が大きく改善されている (非特許文献 3 参照)。

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



10



20

【 0 0 0 8 】

有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。

30

しかしながら、前述の文献に記載の燐光分子 (T - 2) を用いた有機電界発光素子は、高効率発光ではあるが、駆動安定性が実用には不十分であり (非特許文献 4 参照)、高効率な表示素子の実現は困難な状況である。

【 0 0 0 9 】

上記の駆動劣化の主要原因は、発光層の劣化によると推定される。

電極から注入された電荷はある確率で電子 - 正孔対 (励起子) となる。また、一般に三重項励起子による発光 (燐光) は一重項励起子による発光 (蛍光) に比べその寿命が長く、逆に、熱的な安定性は一重項励起子の方が三重項励起子よりも高い。ここで素子に印加する電流が増えると発光層に注入される電荷は増え、それに伴い励起子とならない電荷の量も増加する。また励起子となったものの中でも発光層中で発光に寄与せず熱失活するものが増加する。そのため発光層の温度が上昇し、特に三重項励起子は一重項励起子と比較して熱的安定性に劣ることから、素子が劣化すると考えられる。このことは燐光分子 (T - 2) を用いた有機電界発光素子の発光効率が注入電流の上昇とともに大きく低下する事からも推定される (非特許文献 3 参照)。

40

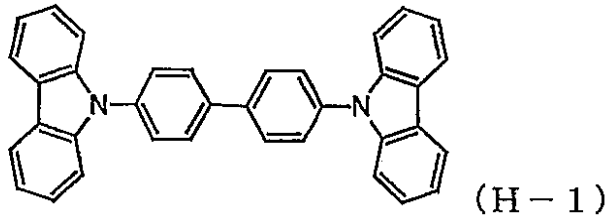
【 0 0 1 0 】

これまでに開発された燐光分子を用いた有機電界発光素子の多くは、発光層のホストとしてカルバゾリル基を含む材料を用いることを特徴としている。例えば、非特許文献 3 ではホスト材料として以下に示すピフェニル誘導体を用いている。

【 0 0 1 1 】

50

【化2】



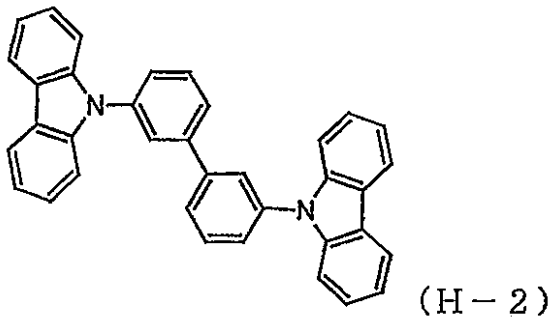
しかし、上記(H-1)は非常に結晶化しやすく、Tgも低いため、膜の安定性が悪いことが知られている。

10

また、特許文献1には、ホスト材料として以下に示す化合物が開示されている。

【0012】

【化3】



20

【0013】

しかし上記(H-2)は、製膜性は向上するもののTgがさらに低いため、耐熱性に重大な問題がある。

上述の理由から、燐光分子を用いた有機電界発光素子においては、実用化に向けて素子の駆動安定性に大きな問題を抱えているのが実状である。

【0014】

【特許文献1】特表2003-515897号公報

【非特許文献1】第51回応用物理学会連合講演会、28a-PB-7、1990年

30

【非特許文献2】Nature, 395巻, 151頁, 1998年

【非特許文献3】Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999

【非特許文献4】Jpn. J. Appl. Phys., 38巻, L1502頁, 1999年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明者は上記実状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有する有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、発光層に特定の化合物を用いることで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

40

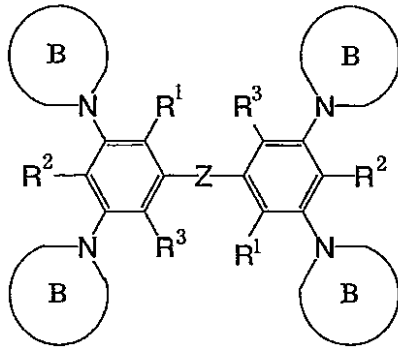
【0016】

本発明者らが鋭意検討した結果、ある骨格を有する化合物が上記諸課題を解決できることを見だし、本発明に至った。

即ち本発明は、下記一般式(I)で表わされる有機化合物を含有してなる電荷輸送材料、有機電界発光素子用材料、および該化合物を含む層を有する有機電界発光素子に存する。

【0017】

【化4】



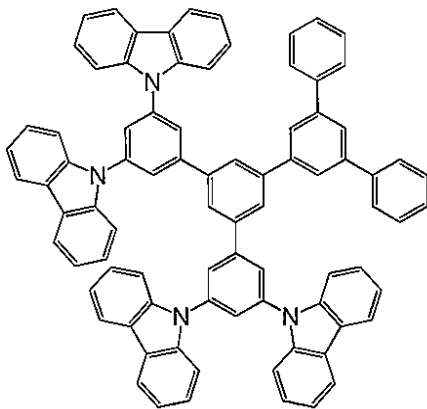
(I)

10

【0018】

(式中、Bは複素環基を示し、Zは直接結合あるいは任意の連結基を表し、R¹ ~ R³はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1 ~ 8のアルキル基又は炭素数6 ~ 12の芳香族炭化水素基を表す。但し、以下に示す有機化合物X、有機化合物Y及び有機化合物XYは除く。)

【化5】

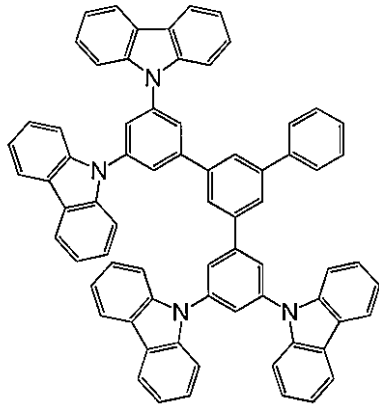


有機化合物X

20

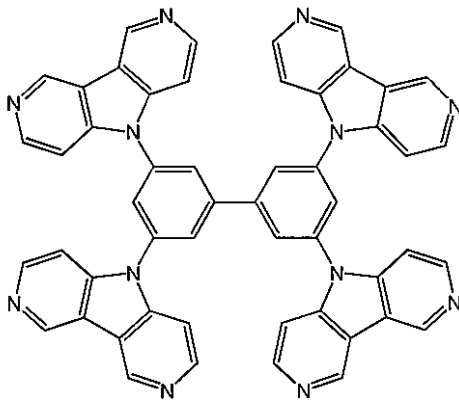
30

【化6】



有機化合物Y

10



有機化合物XY

20

【発明の効果】

【0019】

一般式(I)の有機化合物を用いた有機電界発光素子の発光層によれば、低電圧において高輝度・高効率で発光させることが可能となり、さらには素子の安定性が向上する。また、一般式(I)の有機化合物は、その優れた耐熱性、成膜性、電荷輸送性、発光特性から、素子の層構成に合わせて、発光材料、正孔注入材、正孔輸送材、電子注入材、電子輸送材、正孔阻止材、電子阻止材などとしても適用可能である。

30

【0020】

従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【0021】

また、一般式(I)の有機化合物は、本質的に優れた酸化還元安定性を有することから、電子写真感光体に利用することも有用である。

40

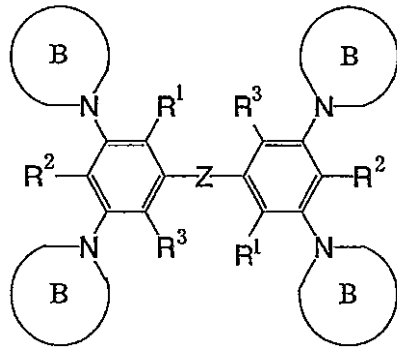
【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明で用いる有機化合物は、下記一般式(I)で表される。

【0023】

【化7】



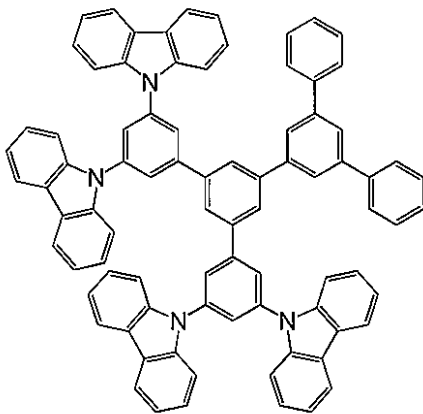
(I)

10

【0024】

(式中、Bは複素環基を示し、Zは直接結合あるいは任意の連結基を表し、R¹ ~ R³はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1 ~ 8のアルキル基又は炭素数6 ~ 12の芳香族炭化水素基を表す。但し、以下に示す有機化合物X、有機化合物Y及び有機化合物XYは除く。)

【化8】

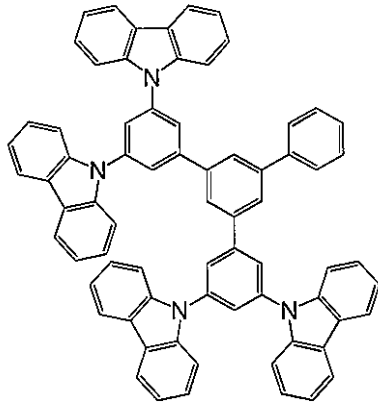


有機化合物X

20

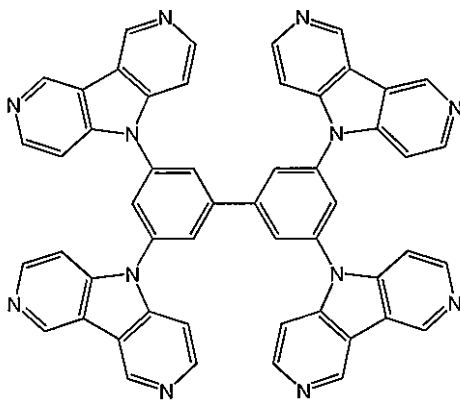
30

【化9】



有機化合物Y

10



有機化合物XY

20

【0025】

R¹~R³で表されるアルキル基は直鎖又は分岐のいずれでもよく、例えばメチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル基などが挙げられる。またR¹~R³で表される炭素数6~12の芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などの、5または6員環の単環または2~5縮合環由来の1価の基が挙げられる。

30

【0026】

化合物における分子振動を制限する観点からは、前記一般式(I)におけるR¹~R³として好ましくは、水素原子、メチル基、またはフェニル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【0027】

一般式(I)における環基Bは、自らに含まれるN原子上の非共有電子対と共役可能な電子を有している場合が好ましく、基全体として芳香族基(芳香族炭化水素基および芳香族複素環基)である場合が好ましい。

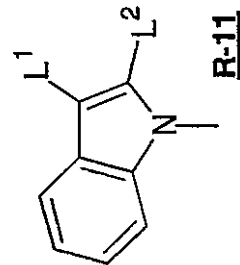
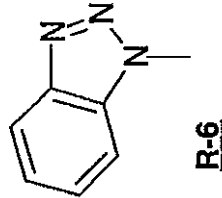
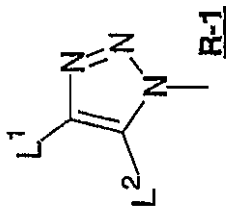
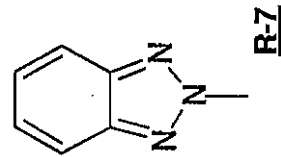
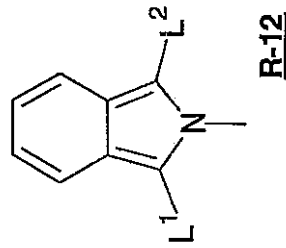
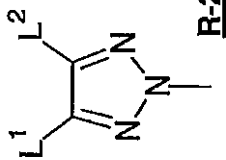
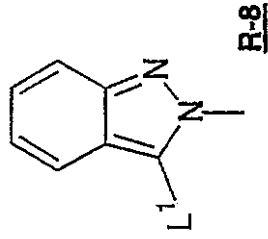
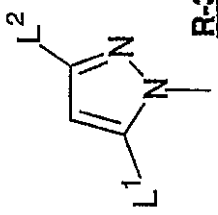
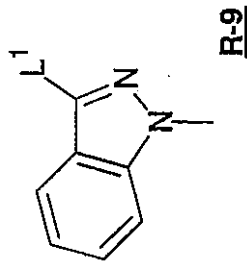
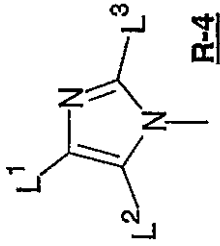
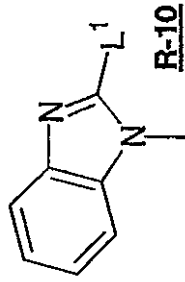
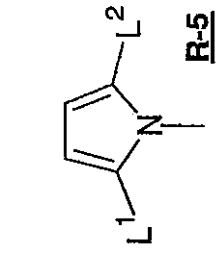
40

【0028】

環基Bとして、特に好ましい環基を以下により具体的に示すが、これらに限定されるものではない。

【0029】

【化10】



【0030】

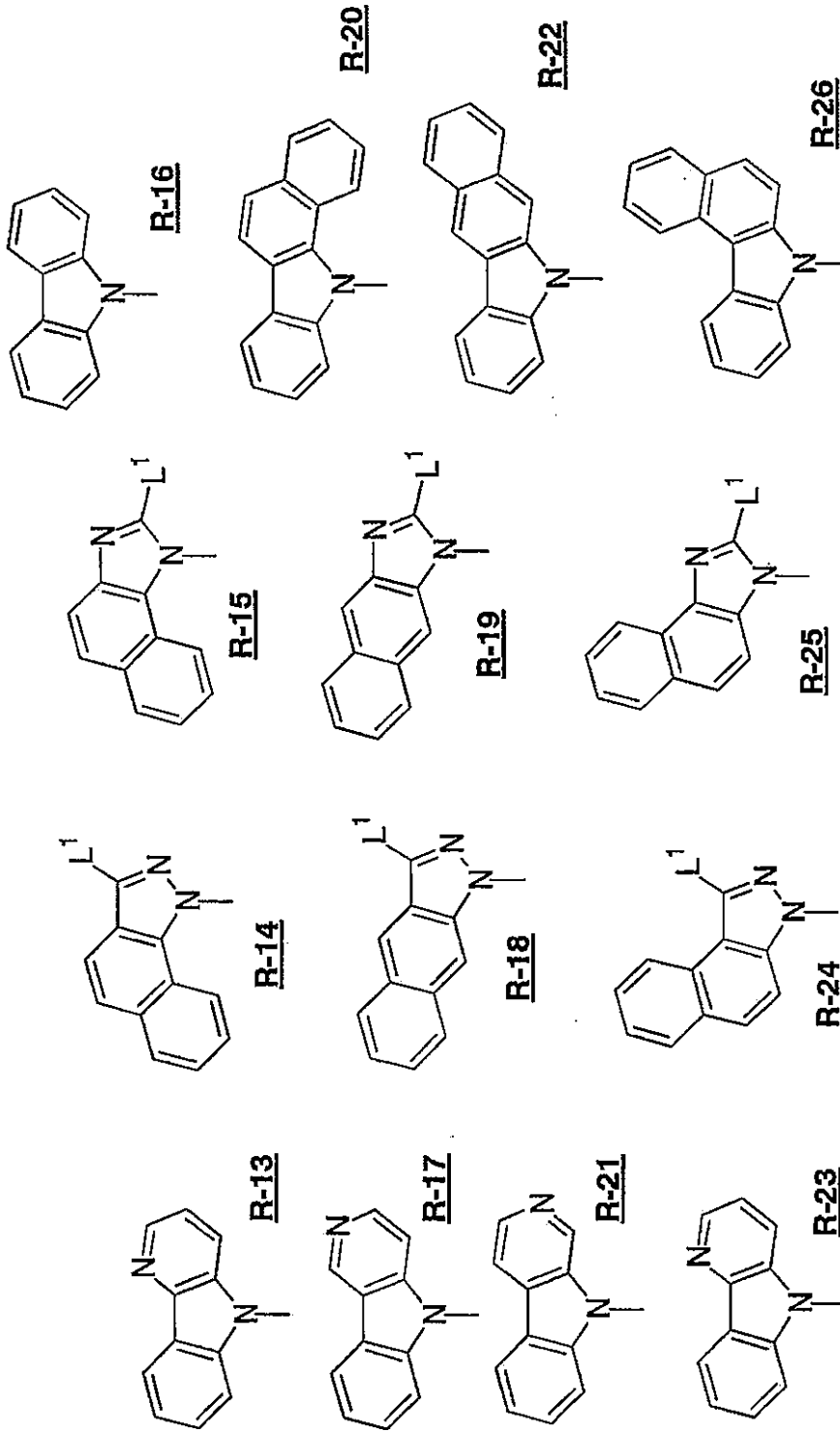
10

20

30

40

【化 1 1】



10

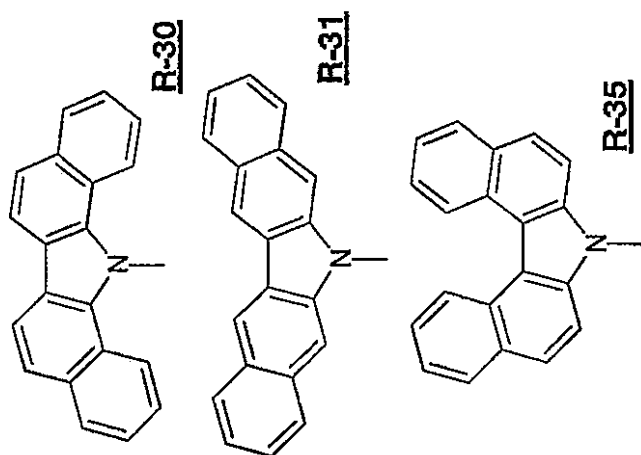
20

30

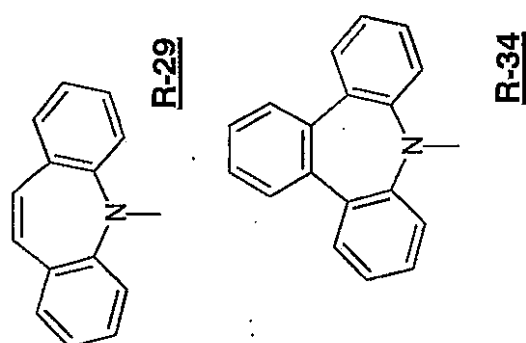
40

【 0 0 3 1 】

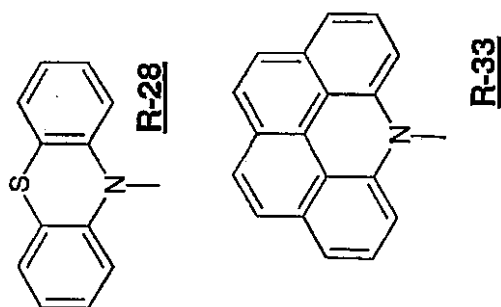
【化 1 2】



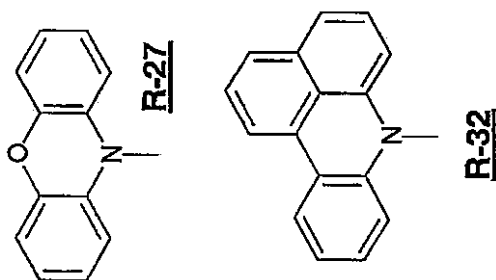
10



20



30



40

【0032】

(上記各構造中、 L^1 および L^2 は、水素原子あるいは、環Bが有しうる基として後述する基に代表される任意の置換基を表す。好ましくは、後述の基に代表される任意の置換基である。なお、環Bは、 L^1 および L^2 以外にも、後述する基に代表される任意の置換基を有していても良い。)

図2で示された構造に代表される、環基Bは、本発明の性能を損なわない限り任意の置換基を有していてもよい。

【0033】

50

該置換基としては、例えば、

置換基を有していてもよいアルキル基（好ましくは炭素数 1 から 8 の直鎖または分岐のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル基などが挙げられる。）、

置換基を有していてもよいアルケニル基（好ましくは、炭素数 2 から 9 のアルケニル基であり、例えばビニル、アリル、1-ブテニル基などが挙げられる。）、

置換基を有していてもよいアルキニル基（好ましくは、炭素数 2 から 9 のアルキニル基であり、例えばエチニル、プロパルギル基などが挙げられる。）、

置換基を有していてもよいアラルキル基（好ましくは、炭素数 7 から 15 のアラルキル基であり、例えばベンジル基などが挙げられる。）、

10

置換基を有していてもよいアミノ基

[好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 1 から 8 のアルキル基を 1 つ以上有するアルキルアミノ基（例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。）、

置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基を有するアリールアミノ基（例えばフェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ基などが挙げられる。）、

置換基を有していてもよい、5 または 6 員環の芳香族複素環を有するヘテロアリールアミノ基（例えばピリジルアミノ、チエニルアミノ、ジチエニルアミノ基などが含まれる。）、

20

置換基を有していてもよい、炭素数 2 ~ 10 のアシル基を有するアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基などが含まれる。）]

置換基を有していてもよいアルコキシ基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基であり、たとえばメトキシ、エトキシ、ブトキシ基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいアリールオキシ基（好ましくは炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基を有するものであり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ基などが含まれる。）、

置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基（好ましくは 5 または 6 員環の芳香族複素環基を有するものであり、例えばピリジルオキシ、チエニルオキシ基などが含まれる）、

30

置換基を有していてもよいアシル基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 のアシル基であり、例えばホルミル、アセチル、ベンゾイル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 13 のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェノキシカルボニル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいアルキルカルボニルオキシ基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 10 のアルキルカルボニルオキシ基であり、例えばアセトキシ基などが含まれる。）、

40

カルボキシル基、

シアノ基、

水酸基、

メルカプト基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ~ 8 までのアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが含まれる。）、置換基を有していてもよいアリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ~ 12 までのアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基などが含まれる。）、

50

置換基を有していてもよいスルホニル基（例えばメシル基、トシル基などが含まれる）

置換基を有していてもよいシリル基（例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいボリル基（例えばジメチルボリル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいホスフィノ基（例えばジフェニルホスフィノ基などが含まれる）、

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基（例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などの、5または6員環の単環または2～5縮合環由来の1価の基が含まれる）

または置換基を有していてもよい芳香族複素環基（例えばフラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環などの、5または6員環の単環または2～4縮合環由来の1価の基が含まれる）などが挙げられる。

【0034】

上述した各基が有しうる置換基としては、具体例中にも記載したが、例えば炭素数1～6程度のアルキル基、炭素数1～6程度のアルコキシ基、炭素数6～10程度の芳香族炭化水素基を少なくとも1つ有するアリーロキシ基、炭素数1～6程度のアルキル鎖を少なくとも1つ有するアルキルアミノ基、炭素数6～10程度の芳香族炭化水素基を少なくとも1つ有するアリーロアミノ基、炭素数6～20程度の芳香族炭化水素基、炭素数1～6程度のアルキルチオ基、炭素数6～10程度の芳香族炭化水素基を少なくとも1つ有するアリーロチオ基、炭素数2～20程度のアシル基、などが挙げられる。

【0035】

一般式(I)における環Bは、無置換であるか、置換基を有していてもよいアルキル基、または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基（中でも炭素数6～12程度の芳香族炭化水素基）を有する場合は好ましく、無置換であるか、メチル基またはフェニル基で置換されている場合が特に好ましい。

【0036】

前記一般式(I)における基Zは、直接結合または任意の連結基を表す。

好ましくは、

直接結合、

置換基を有していてもよいアルカン基（パーフルオロアルカン基を含む）、

置換基を有していてもよいアルケン基、

置換基を有していてもよいアルキン基、

-NR^a-（但し、R^aは任意の置換基）、-O-、-CO-、-COO-、-SO-、

-SO₂-

置換基を有していてもよいアミド基、

置換基を有していてもよいシリル基、

置換基を有していてもよいボリル基、

置換基を有していてもよいホスフィノ基、

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、

または置換基を有していてもよい芳香族複素環基などが挙げられる。

【0037】

各々の具体例としては、R¹～R⁶の例として前掲した1価の基に対応する2価の基が挙

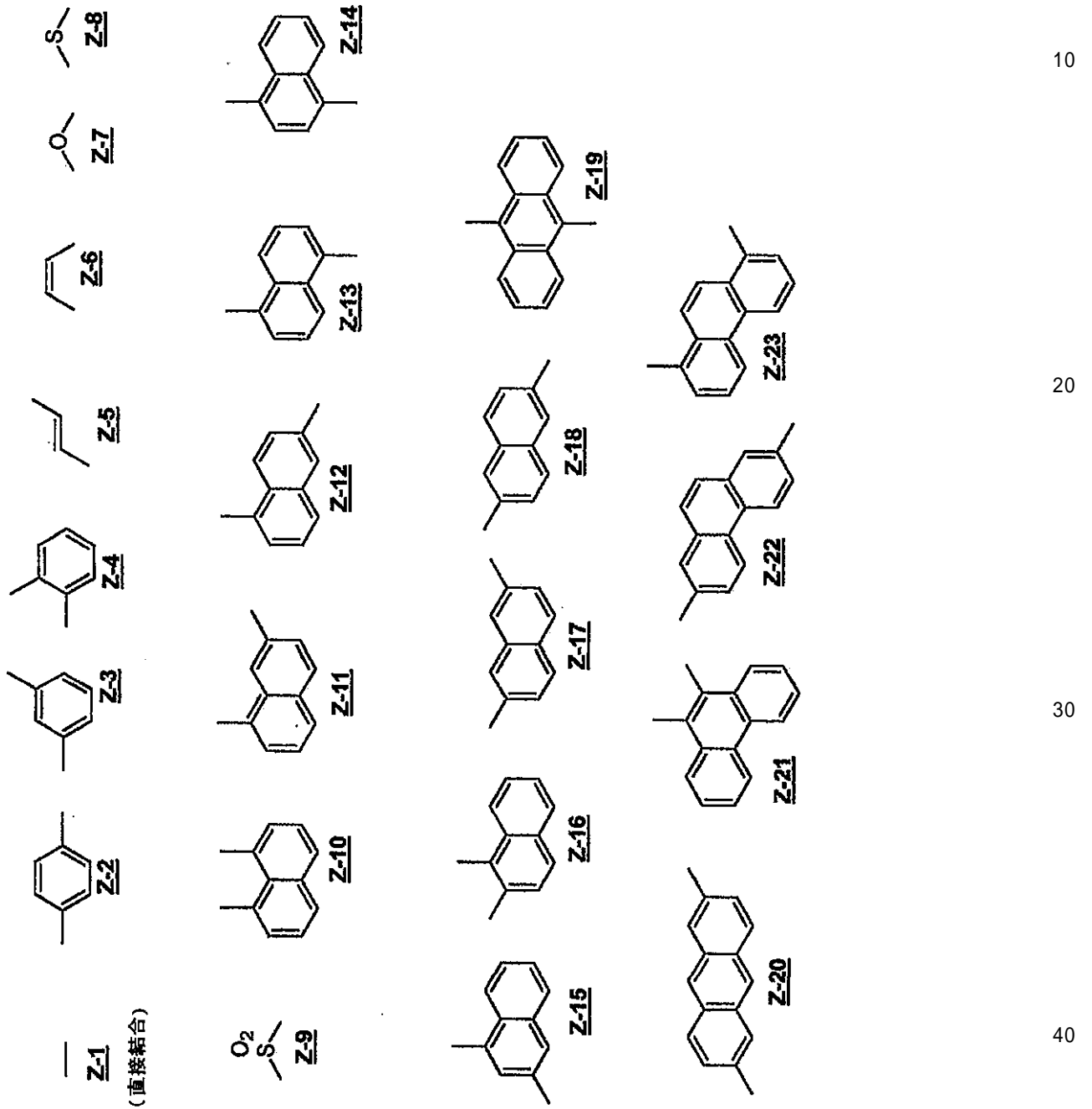
げられる。

また R⁹としては、連結基 Z が有しうる置換基として後述する基と同様の基が挙げられる。

連結基 Z として、とりわけ好ましい例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

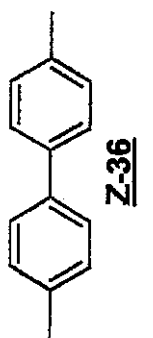
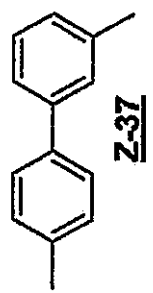
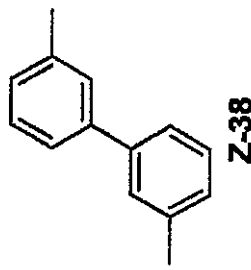
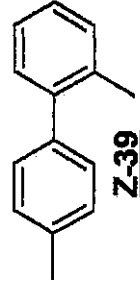
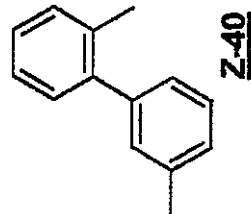
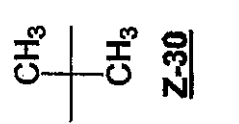
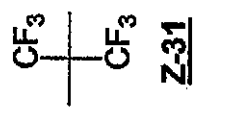
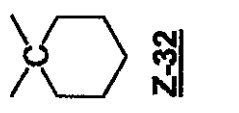
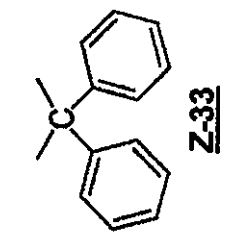
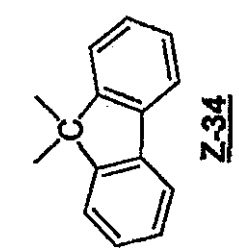
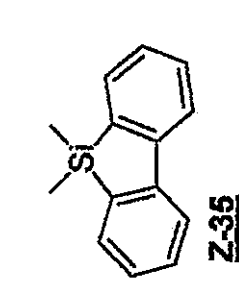
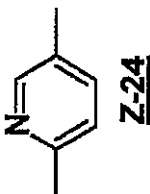
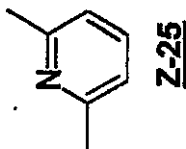
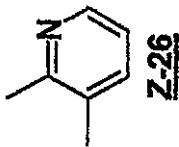
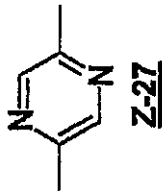
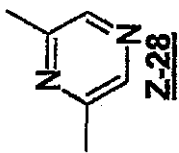
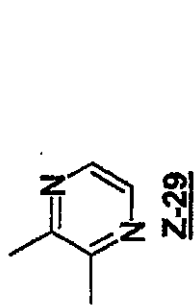
【 0 0 3 8 】

【 化 1 3 】



【 0 0 3 9 】

【化 1 4】



10

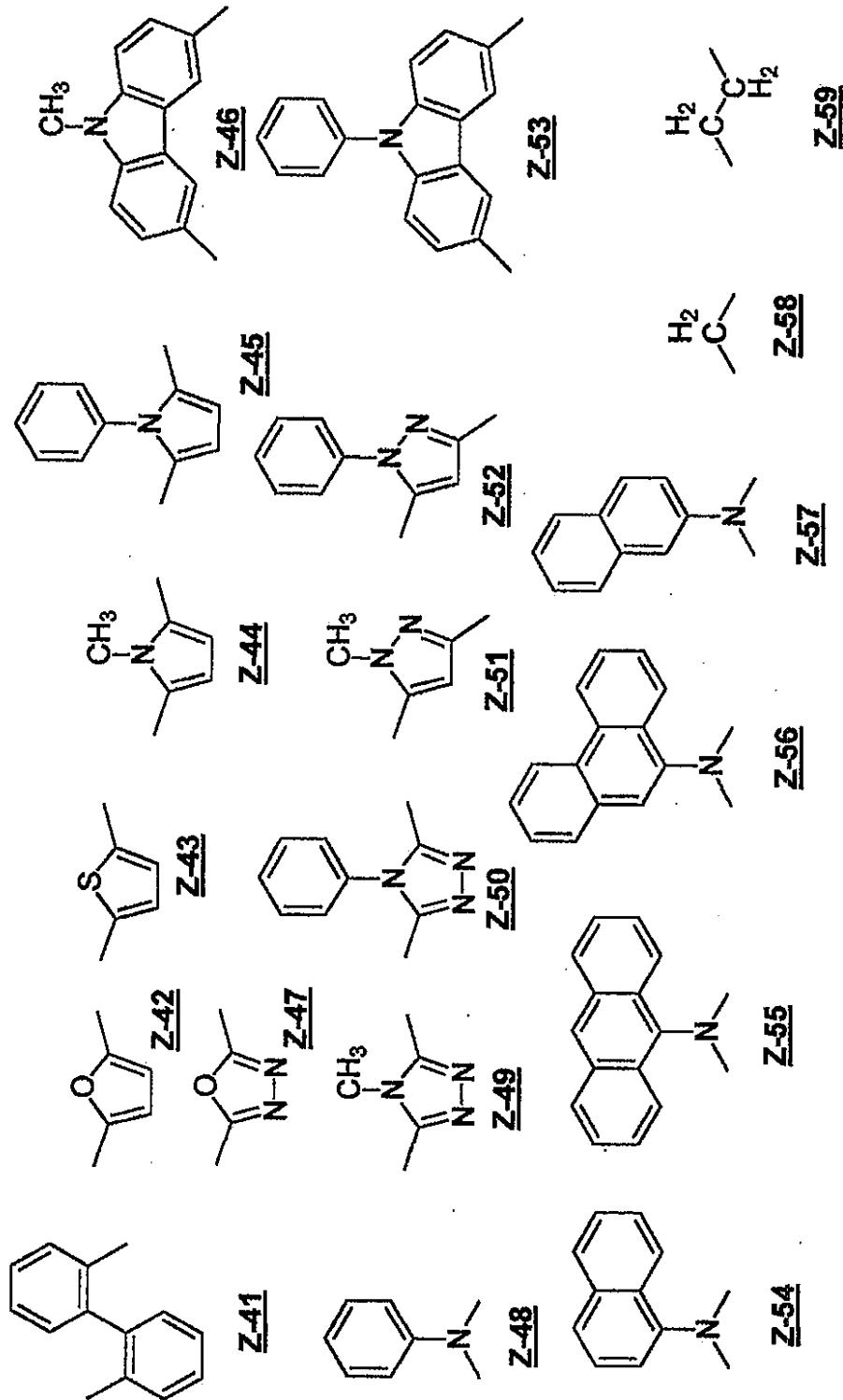
20

30

40

【 0 0 4 0 】

【化15】



10

20

30

40

【0041】

上記された構造に代表される連結基Zは、さらに置換基を有していてもよく、該置換基としては、

置換基を有していてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1から8の直鎖または分岐のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル基などが挙げられる。）、

置換基を有していてもよいアルケニル基（好ましくは、炭素数2から9のアルケニル基

50

であり、例えばビニル、アリル、1-ブテニル基などが挙げられる。)、

置換基を有していてもよいアルキニル基（好ましくは、炭素数2から9のアルキニル基であり、例えばエチニル、プロパルギル基などが挙げられる。）、

置換基を有していてもよいアラルキル基（好ましくは、炭素数7から15のアラルキル基であり、例えばベンジル基などが挙げられる。）、

置換基を有していてもよいアミノ基〔好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1から8のアルキル基を1つ以上有するアルキルアミノ基（例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。）、

置換基を有していてもよい炭素数6～12の芳香族炭化水素基を有するアリールアミノ基（例えばフェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ基などが挙げられる。）

10

置換基を有していてもよい、5または6員環の芳香族複素環を有するヘテロアリールアミノ基（例えばピリジルアミノ、チエニルアミノ、ジチエニルアミノ基などが含まれる。）、

置換基を有していてもよい、炭素数2～10のアシル基を有するアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ基などが含まれる。）〕、

置換基を有していてもよいアルコキシ基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルコキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、プトキシ基などが含まれる）

置換基を有していてもよいアリールオキシ基（好ましくは炭素数6～12の芳香族炭化水素基を有するものであり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ基などが含まれる。）、

20

置換基を有していてもよいヘテロアリールオキシ基（好ましくは5または6員環の芳香族複素環基を有するものであり、例えばピリジルオキシ、チエニルオキシ基などが含まれる。）、

置換基を有していてもよいアシル基（好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数2～10のアシル基であり、例えばホルミル、アセチル、ベンゾイル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数2～10のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などが含まれる）、

30

置換基を有していてもよいアリールオキシカルボニル基（好ましくは置換基を有していてもよい炭素数7～13のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェノキシカルボニル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいアルキルカルボニルオキシ基（好ましくは置換基を有していてもよいアルキルカルボニルオキシ基であり、例えばアセトキシ基などが含まれる。）、カルボキシル基、シアノ基、水酸基、メルカプト基、

置換基を有していてもよいアルキルチオ基（好ましくは炭素数1～8までのアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが含まれる。）、

置換基を有していてもよいアリールチオ基（好ましくは炭素数6～12までのアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基などが含まれる。）、

40

置換基を有していてもよいスルホニル基（例えばメシル基、トシル基などが含まれる）

置換基を有していてもよいシリル基（例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいボリル基（例えばジメチルボリル基などが含まれる）、

置換基を有していてもよいホスフィノ基（例えばジフェニルホスフィノ基などが含まれる）、

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基（例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環などの、5または6員環の単環また

50

は2～5縮合環由来の1価の基が含まれる)

または置換基を有していてもよい芳香族複素環基(例えばフラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環などの、5または6員環の単環または2～4縮合環由来の1価の基が含まれる)などが挙げられる。

10

【0042】

上述した各基が有しうる置換基としては、具体例中にも記載したが、例えば炭素数1～6程度のアルキル基、炭素数1～6程度のアルコキシ基、炭素数6～10程度の芳香族炭化水素基を少なくとも1つ有するアリーロキシ基、炭素数1～6程度のアルキル鎖を少なくとも1つ有するアルキルアミノ基、炭素数6～10程度の芳香族炭化水素基を少なくとも1つ有するアリーロアミノ基、炭素数6～20程度の芳香族炭化水素基、炭素数1～6程度のアルキルチオ基、炭素数6～10程度の芳香族炭化水素基を少なくとも1つ有するアリーロチオ基、炭素数2～20程度のアシル基、などが挙げられる。

【0043】

化合物における分子振動を制限する観点からは、前記一般式(I)における $R^1 \sim R^6$ として好ましくは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基(中でも炭素数6～12程度の炭化水素基)であり、特に好ましくは水素原子、メチル基、またはフェニル基である。

20

【0044】

尚、前記一般式(I)で表される本発明の化合物を、後述するように有機電界発光素子の発光層材料、特にホスト材料として用いる場合、発光材料(ドーパント)に効率よくホールおよび電子を移動せしめるために、十分に広いバンドギャップを有していることが好ましい。このような化合物とするには、連結基Zの両端に繋がっているフェニル基の電子同士が、共鳴安定化構造を取りにくいような連結基Zを選択することが好ましい。

【0045】

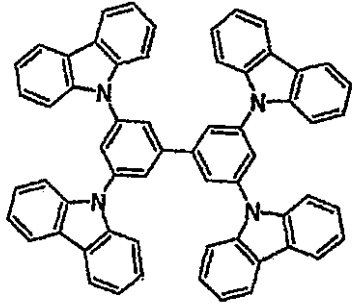
前記一般式(I)で表される化合物の、分子量は通常4000以下であり、好ましくは2500以下、より好ましくは1500以下である。また、通常200以上であり、好ましくは300以上、より好ましくは400以上である。分子量が2000を越えると、昇華性が著しく低下して電界発光素子を制作する際の蒸着操作において支障を来す可能性があり、分子量が300未満であると、ガラス転移温度が低すぎるため、耐熱性が不十分となるおそれがある。

30

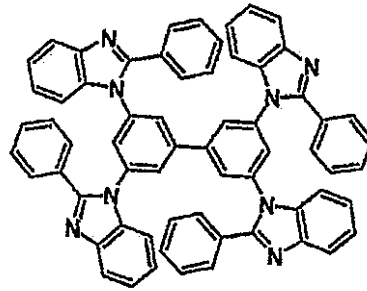
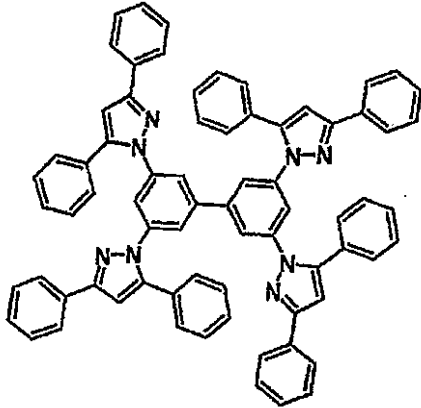
以下に、一般式(I)で表される化合物の好ましい具体的な例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】

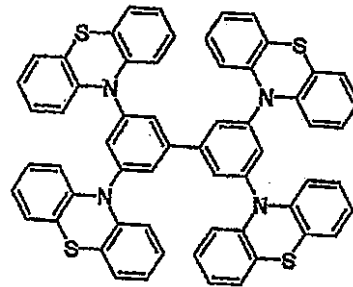
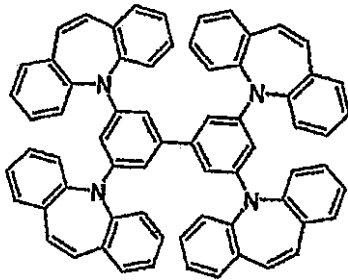
【化 1 6】



10



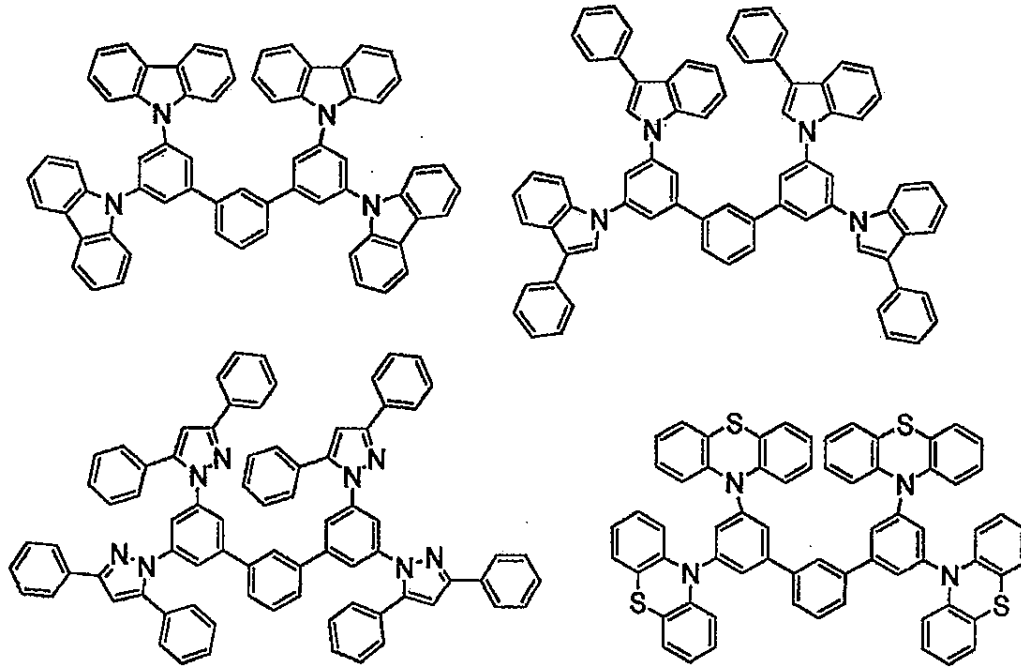
20



30

【 0 0 4 7 】

【化17】

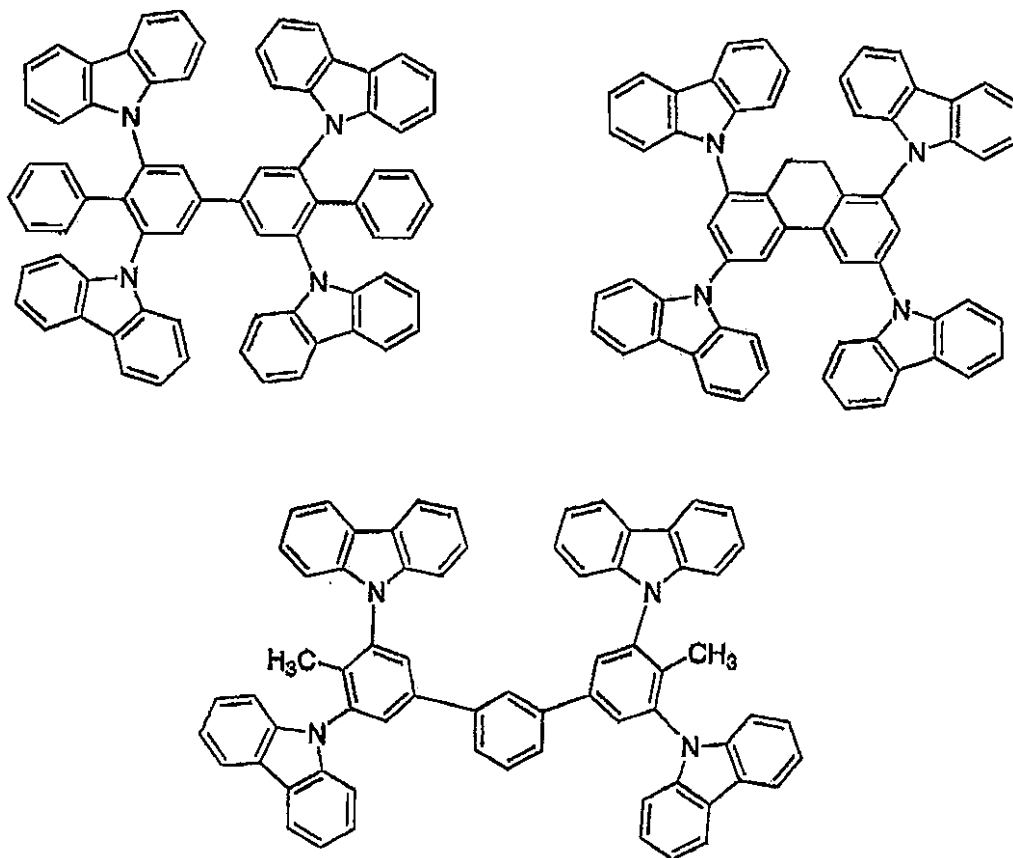


10

20

【0048】

【化18】

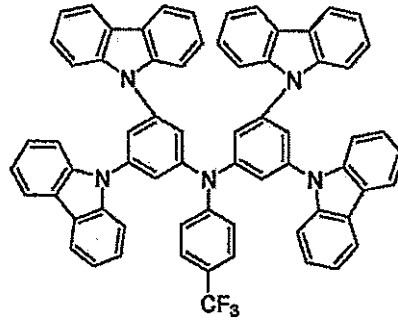
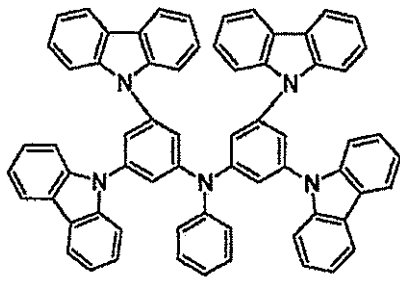


30

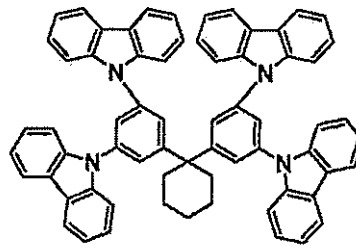
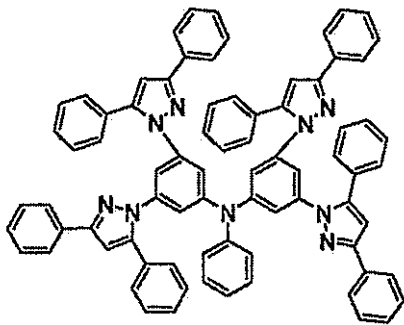
40

【0049】

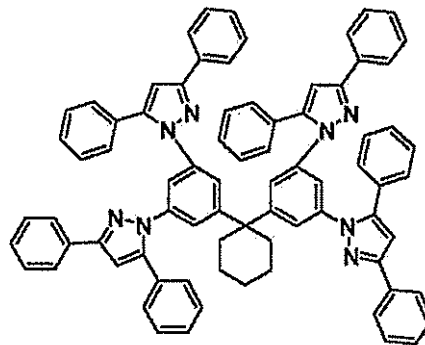
【化 19】



10



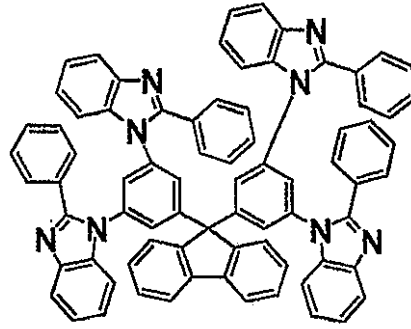
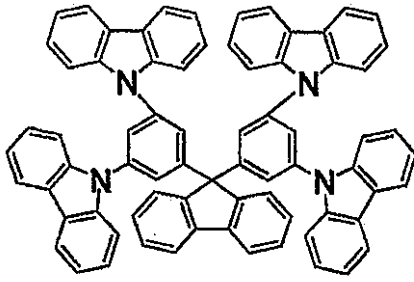
20



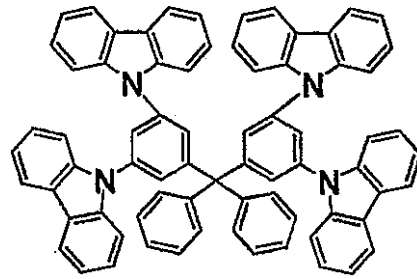
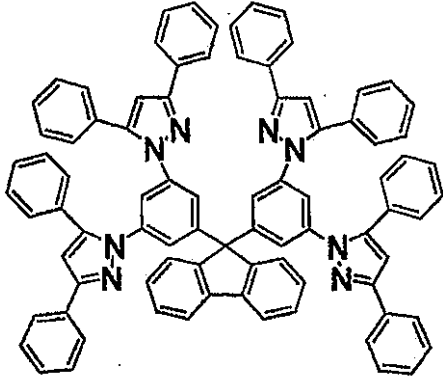
30

【 0 0 5 0 】

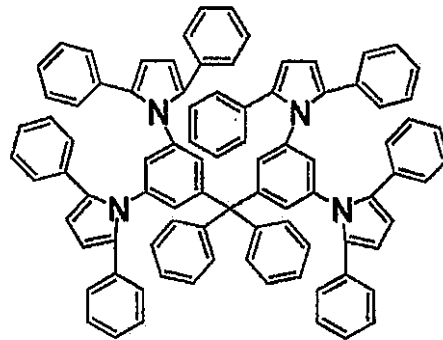
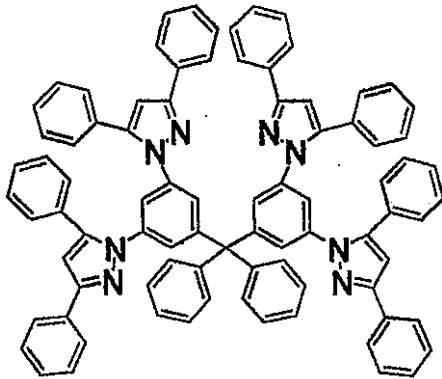
【化 2 0】



10



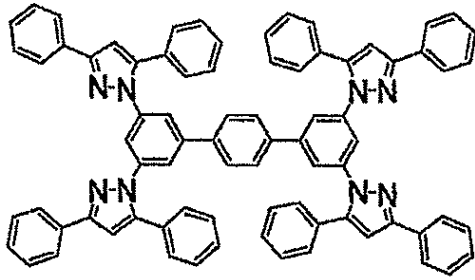
20



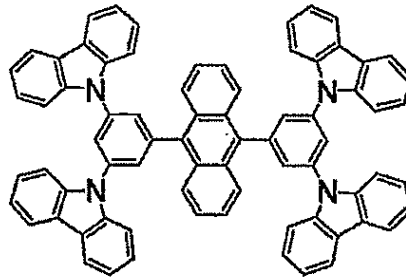
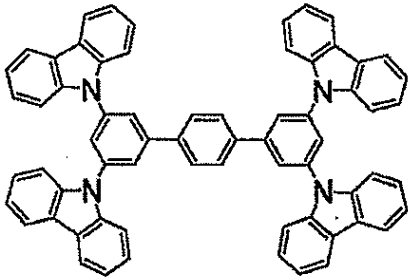
30

【 0 0 5 1】

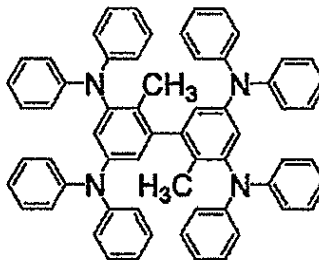
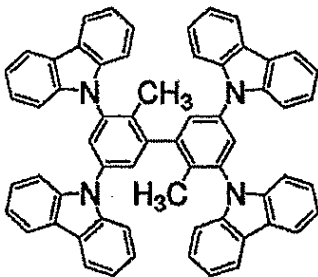
【化 2 1】



10



20



30

【 0 0 5 2】

本発明記載の有機化合物は、公知の手法を用いて合成することができる。

例えば、まず連結基 Z となるべき前駆体としては、・該連結基 Z が芳香環由来の基であれば、連結されるべき位置に水素原子、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、トリメチルシリル基などのシリル基、 $-B(OH)_2$ 基などのホウ素基、水酸基、ジアゾ基などがついたもの、・該連結基 Z がアルキレン基またはその誘導体であれば、連結されるべき位置に水素原子、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、トリメチルシリル基などのシリル基、 $=O$ 基、水酸基などがついたもの、・該連結基 Z がアミノ基またはその誘導体であれば、連結されるべき位置に水素原子、水酸基、ジアゾ基などがついたもの、などが例示できる。

40

【 0 0 5 3】

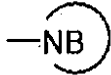
連結基 Z を介して連結される、3, 5 - 位にアミノ基を有するフェニル基の前駆体としては、該フェニル基における連結されるべき位置 (1 - 位)、または / およびアミノ基が置換されるべき位置 (3, 5 - 位) に水素原子、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、トリメチルシリル基などのシリル基、 $-B(OH)_2$ 基などのホウ素基、ジアゾ基、水酸基などがついたものなどが例示される。

【 0 0 5 4】

置換基

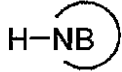
50

【化 2 2】



となるべき前駆体としては、

【化 2 3】



基あるいはその誘導体を必要に応じて使用可能である。但し、連結基 Z と、3, 5 - 位に

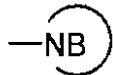
10

【化 2 4】



基が置換されるべきフェニル基のうち少なくとも 1 つが、元々連結されているものや、3, 5 - 位に

【化 2 5】



基が既に置換されているフェニル基などを前駆体を選定することも、もちろん可能である。

20

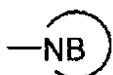
【0 0 5 5】

反応方法として例えば、

- ・ Cu、CuO、CuI などの 0 ~ 2 価の銅触媒、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの塩基を用いたウルマン法（溶媒としては、例えば無溶媒、グリセリンなど）、
- ・ 水素化ナトリウム、tert - ブトキシカリウム、トリエチルアミン、LDA（リチウムジイソプロピルアミン）、n - BuLi などを用いた強塩基法（溶媒としては、例えば THF、1, 4 - ジオキサン、ジエチルエーテル、DMF、DMA など）、
- ・ 前記一般式（I）で表される化合物において、

30

【化 2 6】



基が結合するフェニル基（以下、単に「一般式（I）におけるフェニル基」と称す）、に相当するベンゼン環上の、ハロゲン元素をホウ素で置換し、リン酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸セシウム、炭酸銀などの塩基存在下でテトラキス（トリフェニルフォスフィン）パラジウムなどのパラジウム触媒を用いて反応させるスズキカップリング法（溶媒としては、例えばトルエン、エタノール、水など）、

- ・ 酢酸パラジウムなどの 2 価のパラジウム錯体、必要に応じてトリ（tert - ブチル）フォスフィン、トリフェニルフォスフィン、dppf（1, 1' - ビス（ジフェニルフォスフィノ）フェロセン）などの交換配位子、tert - ブトキシナトリウム、炭酸銀などの強塩基を用いて反応させるパラジウム法（溶媒としては、例えば DMF、DMA など）

40

- ・ 酢酸銅などの 2 価の銅触媒、トリエチルアミンなどの塩基、必要に応じてモレキュラーシーブスなどの脱水剤存在下で反応させる 2 価銅触媒法（溶媒としては、例えばジクロロメタンなど）、
- ・ 水銀ランプなどを用いて光を照射して反応させる光反応法、

・ 超音波を照射して反応させる超音波法、

・ 電子レンジなどを用いて電子線を照射して反応させる電子線法、

・ 300 以上の高熱をかけて反応させる高熱法、

50

- ・塩化スズなどを用いたスズ触媒法、
 - ・塩化アルミニウム、四塩化チタン、トリフルオロボロンなどを用いたルイス酸法、
 - ・オキシ塩化リン、ポリリン酸、硫酸などを用いた強酸法、
 - ・酢酸鉛などを用いた鉛法などが挙げられ、より好ましくは、
 - ・前記一般式(I)におけるフェニル基、となるべき前駆体が、
- 【化27】

—NB

基あるいはその他の置換基で置換されるべき置換位置にフッ素原子を有している場合であり、水素化ナトリウム、tert-ブトキシカリウム、トリエチルアミン、LDA、n-BuLiなどを用いた強塩基法、である。

10

【0056】

その理由は、同一芳香環上に2つ以上のフッ素原子を有する化合物と、強塩基によって水素引き抜きを受けたアニオン性2級アミンとの反応は、ラジカル的に進行するため、反応が短時間で完結する点、置換反応が開始された分子(この場合、一般式(I)におけるフェニル基となるべき前駆体分子)が、未反応の分子(該フェニル基となるべき、未反応の前駆体分子)よりも優先的に置換反応されるため、多置換反応にも関わらず、副生成物の収率が非常に小さく、仮にF置換体が残存していても、Fを含まない目的物に比べて遙かに昇華性がよいので、昇華精製によって容易に除去可能である点、等が挙げられる。

20

【0057】

前記一般式(I)で表される化合物は、適度な電荷輸送性を有するため、電荷輸送材料として電子写真感光体、有機電界発光素子、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等に好適に使用できる。

また、結晶化し難く、ガラス転移温度が高いため薄膜形成性に優れるため、耐熱性に優れ、長期間安定に駆動(発光)する有機電界発光素子を提供することが可能であり、有機電界発光素子材料として好適である。

【0058】

本発明で用いる一般式(I)で表される化合物は概して高いガラス転移温度T_gを示すが、中でも100 程度以上のT_gを有する化合物が好ましい。なお、ガラス転移温度(T_g)は、通常、DSC(示差走査熱量測定)により測定される。

30

続いて、一般式(I)の化合物を用いた有機電界発光素子について説明する。

本発明の有機電界発光素子は、陽極、陰極、およびこれら両極間に設けられた発光層を有し、該発光層として、または該発光層と陽極又は陰極との間に有する層として、前記一般式(I)で表される化合物を含有する層を有することを特徴とする。

【0059】

一般式(I)の化合物が、発光層と陰極との間に設けられた電子輸送性の層に含有される場合には、m-位に結合している

【化28】

40

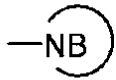
—NB

基は、適度に高い酸化電位と適度に低い還元電位を有していることが望ましい。特に繰返し電氣的還元にも安定している必要があるため、縮合環基を多く含んだ構造がより好ましい。

【0060】

さらに、発光層中に、特にホスト材料として含まれる場合には、

【化 2 9】



基は、適度に高い酸化電位と適度に高い還元電位を有していることが望ましい。特に、電氣的酸化還元を繰返しても変質しにくい安定性が望まれるため、縮合環基を適度に多く含んだ構造がより好ましい。

【0061】

本発明において、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物は、すぐれたアモルファス性、高耐熱性、広い酸化還元電位差、すぐれた繰返し酸化還元耐久性などの理由から、発光層材

10

料、中でもホスト材料として使用した場合に、その長所が最も生かされるため好ましい。本発明の有機電界発光素子において、同一の層内に2種以上の前記一般式(Ⅰ)で表される化合物が含有されていても良い。また、2以上の層に前記一般式(Ⅰ)で表される化合物が含有されている場合、これらの層に含有される該化合物は同一のものであっても異なるものであってもよい。

【0062】

なお、本発明の有機電界発光素子において、陰極-発光層間を「電子輸送層」と称し、2つ以上の場合は陰極に接している層を「電子注入層」、それ以外の層を総称して「電子輸送層」と称す。また、陰極-発光層間に設けられた層のうち、発光層に接している層を、特に「正孔阻止層」と称する場合がある。

20

以下に、添付図面を参照して、前記一般式(Ⅰ)で表される化合物を、発光層に含有する場合を例に、本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

【0063】

図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。

基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板またはフィルムが好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

30

【0064】

基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層4への正孔注入の役割を果たすものである。陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより形成されることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などで陽極2を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液中に分散させて、基板1上に塗布することにより形成することもできる。さらに、導電性高分子で陽極2を形成する場合には、電解重合により基板1上に直接重合薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。

40

【0065】

陽極2は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料からなる積層構造とすることも可能である。

50

陽極 2 の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常 60% 以上、好ましくは 80% 以上とすることが望ましい。この場合、陽極の厚みは通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下程度である。不透明でよい場合は陽極 2 の厚みは任意であり、所望により金属で形成して基板 1 を兼ねてもよい。

【0066】

図 1 に示す構成の素子において、陽極 2 の上には正孔輸送層 4 が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層 5 に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、Tg として 85 以上の値を有する材料が望ましい。

10

【0067】

このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平 5-234681 号公報)、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumin., 72-74 巻、985 頁、1997 年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chem. Commun., 2175 頁、1996 年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロピフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals, 91 巻、209 頁、1997 年)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、複数種混合して用いてもよい。

20

【0068】

上記の化合物以外に、正孔輸送層 4 の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平 7-53953 号公報)、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン(Polymer Adv. Tech., 7 巻、33 頁、1996 年)等の高分子材料が挙げられる。

30

【0069】

正孔輸送層 4 は、スプレー法、印刷法、スピコート法、ディップコート法、ダイコート法などの通常の塗布法や、インクジェット法、スクリーン印刷法など各種印刷法等の湿式成膜法や、真空蒸着法などの乾式成膜法で形成することができる。

塗布法の場合は、正孔輸送材料を 1 種または 2 種以上を、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、適当な溶剤に溶解して塗布溶液を調製し、スピコート法などの方法により陽極 2 上に塗布し、乾燥して正孔輸送層 4 を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50 重量% 以下が好ましい。

40

【0070】

真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa 程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向かい合って置かれた、陽極 2 が形成された基板 1 上に正孔輸送層 4 を形成させる。

正孔輸送層 4 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0071】

50

図 1 に示す素子において、正孔輸送層 4 の上には発光層 5 が設けられる。発光層 5 は、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて正孔阻止層 6 を移動する電子との再結合により励起されて強い発光を示す化合物より形成される。

発光層 5 に用いられる該化合物としては、安定な薄膜形状を有し、固体状態で高い発光（蛍光または燐光）量子収率を示し、正孔および/または電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。さらに電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0072】

前記一般式 (I) で表される化合物は、このような条件を満たすため、有機電界発光素子における発光層材料として用いることが好ましい。発光層 5 は、該化合物のみからなる層であってもよいが、以下に述べる様々な目的で、発光材料（ドーパント）をも含有する層であることが好ましい。

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8 - ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーピングすること (J. Appl. Phys., 65 巻, 3610 頁, 1989 年) 等が行われており、本発明の有機電界発光素子における発光層に対しても、蛍光色素をドーピングすることは好ましい。

【0073】

ドーピング材料としては、クマリン以外にも各種の蛍光色素が使用できる。青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光色素としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、DCM 系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

【0074】

上記のドーピング用蛍光色素以外にも、ホスト材料に応じて、レーザー研究, 8 巻, 694 頁, 803 頁, 958 頁 (1980 年); 同 9 巻, 85 頁 (1981 年)、に列挙されている蛍光色素などが発光層用のドーピング材料として使用することができる。

ホスト材料に対して上記蛍光色素がドーピングされる量は、 10^{-3} 重量% 以上が好ましく、0.1 重量% がより好ましい。また 10 重量% 以下が好ましく、3 重量% 以下がより好ましい。下限値を下回ると、素子の発光効率向上に寄与できない場合があり、上限値を越えると濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。

【0075】

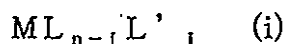
一方、燐光発光を示す発光層は、通常、燐光性ドーパントとホスト材料を含んで形成される。燐光性ドーパントとしては、例えば周期表 7 ないし 11 族から選ばれる金属を含む有機金属錯体が挙げられ、該金属錯体の T₁ (最低励起三重項準位) より高い T₁ を有する電荷輸送性有機化合物をホスト材料として使用することが好ましい。前記一般式 (I) で表される化合物は、この燐光発光を示す発光層におけるホスト材料としても、好適に使用できる。

【0076】

周期表 7 ないし 11 族から選ばれる金属を含む燐光性有機金属錯体における、該金属として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、および金が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記一般式 (i) または一般式 (ii) で表される化合物が挙げられる。

【0077】

【化 30】



10

20

30

40

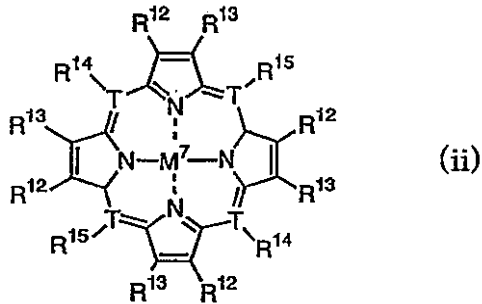
50

【 0 0 7 8 】

$M L_{n-j} L'_{j(i)}$ (式中、Mは金属、nは該金属の価数を表す。LおよびL'は二座配位子を表す。jは0または1または2を表す。)

【 0 0 7 9 】

【化31】



10

【 0 0 8 0 】

(式中、M⁷は金属、Tは炭素または窒素を表わす。Tが窒素の場合はR¹⁴、R¹⁵は無く、Tが炭素の場合はR¹⁴、R¹⁵は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わす。)

20

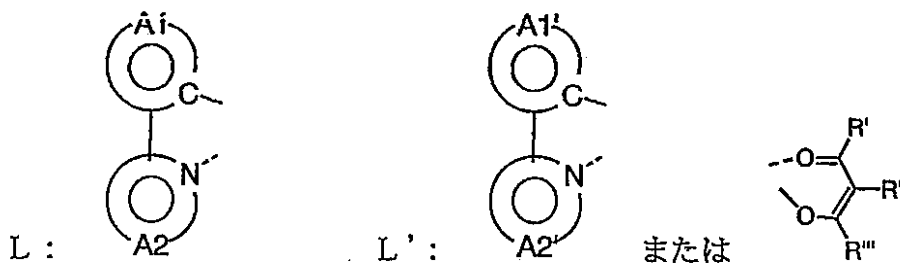
【 0 0 8 1 】

R¹²、R¹³は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わし、互いに連結して環を形成しても良い。)

一般式(i)中の二座配位子LおよびL'はそれぞれ以下の部分構造を有する配位子を示す。

【 0 0 8 2 】

【化32】



30

【 0 0 8 3 】

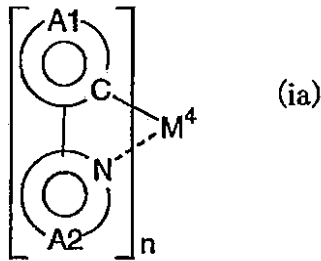
(環A1および環A1'は各々独立に、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わし、置換基を有していてもよい。環A2および環A2'は含窒素芳香族複素環基を表わし、置換基を有していてもよい。R'、R''およびR'''はそれぞれハロゲン原子；アルキル基；アルケニル基；アルコキシカルボニル基；メトキシ基；アルコキシ基；アリールオキシ基；ジアルキルアミノ基；ジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アシル基；ハロアルキル基またはシアノ基を表す。)

40

一般式(i)で表される化合物として、さらに好ましくは下記一般式(i a)、(i b)、(i c)で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

【化 3 3】



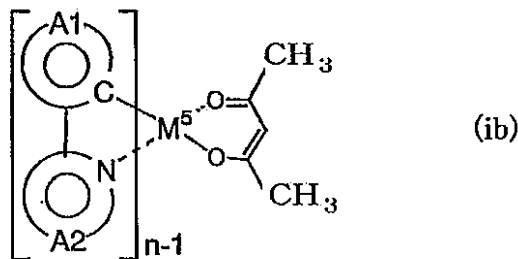
【 0 0 8 5】

(式中、 M^4 は金属、 n は該金属の価数を表す。環 A 1 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わし、環 A 2 は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わす。)

10

【 0 0 8 6】

【化 3 4】



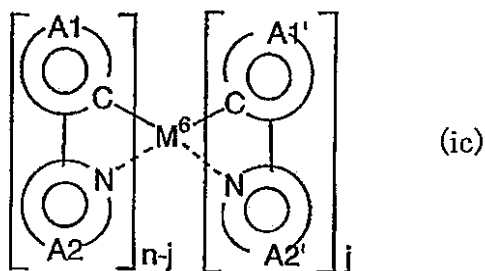
20

【 0 0 8 7】

(式中、 M^5 は金属、 n は該金属の価数を表す。環 A 1 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わし、環 A 2 は置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わす。)

【 0 0 8 8】

【化 3 5】



30

【 0 0 8 9】

(式中、 M^6 は金属、 n は該金属の価数を表し、 j は0または1または2を表す。環 A 1 および環 A 1 ' は各々独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表わし、環 A 2 および環 A 2 ' は各々独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わす。)

40

一般式 (i a)、(i b)、(i c) で表される化合物の環 A 1 および環 A 1 ' として、好ましくは、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、フリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、またはカルバゾリル基が挙げられる。

【 0 0 9 0】

環 A 2 および環 A 2 ' として、好ましくは、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、またはフェナントリジル基が挙げられる。

50

一般式 (i a)、(i b) および (i c) で表される化合物が有していてもよい置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；ビニル基等の炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 2 ~ 6 のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられ、これらは互いに連結して環を形成しても良い。

【 0 0 9 1 】

なお、環 A 1 が有する置換基と環 A 2 が有する置換基が結合、または環 A 1 ' が有する置換基と環 A 2 ' が有する置換基が結合して、一つの縮合環を形成してもよく、このような縮合環としては 7 , 8 - ベンゾキノリン基等が挙げられる。

環 A 1、環 A 1 '、環 A 2 および環 A 2 ' の置換基として、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ジアリールアミノ基、またはカルバゾリル基が挙げられる。

【 0 0 9 2 】

式 (i a)、(i b) における M^4 ないし M^5 として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられる。

式 (i i) における M^7 として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられ、特に好ましくは、白金、パラジウム等の 2 価の金属が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

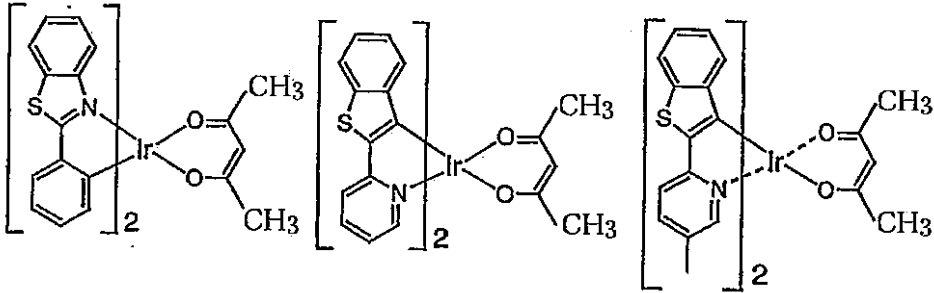
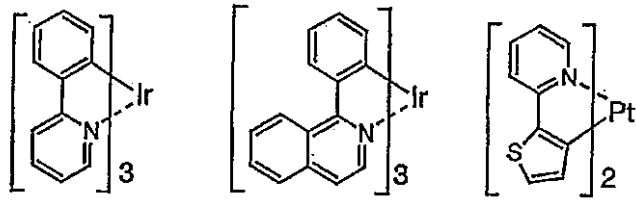
前記一般式 (i)、(i a)、(i b) および (i c) で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。

【 0 0 9 4 】

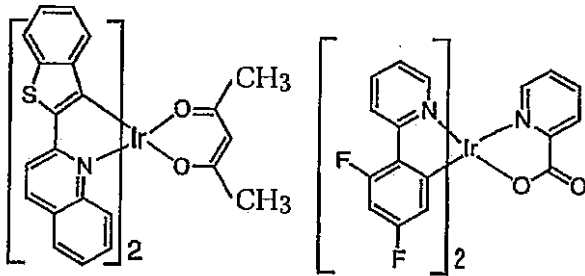
10

20

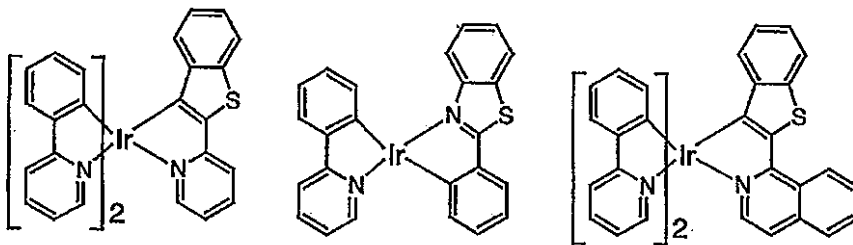
【化 3 6】



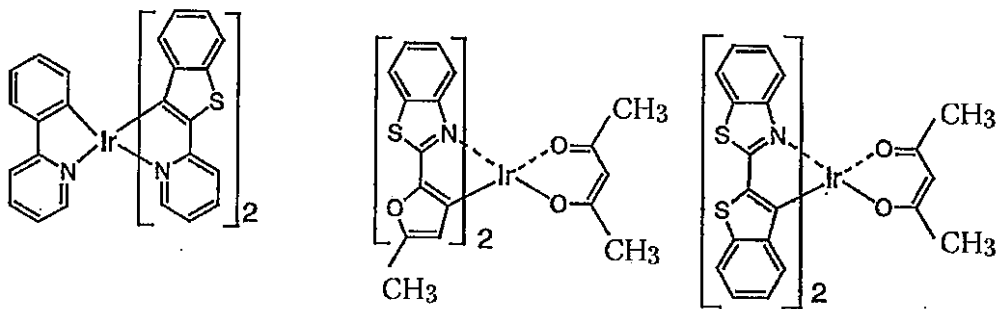
10



20



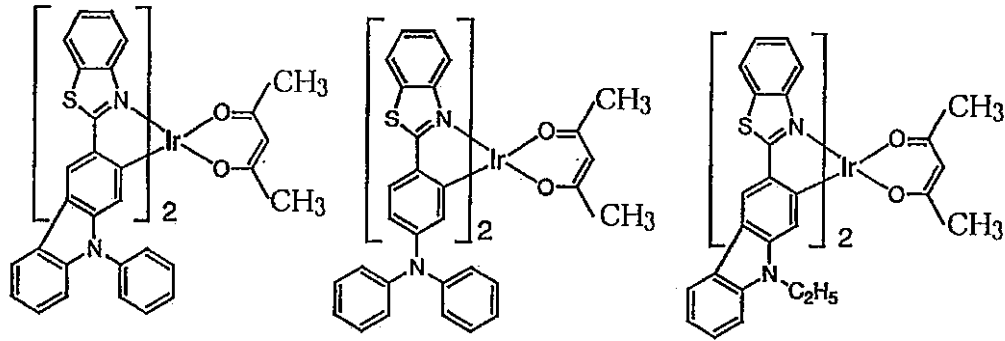
30



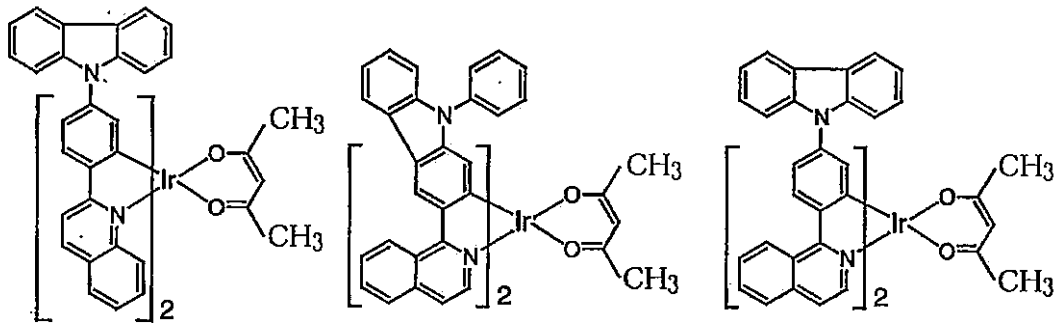
40

【 0 0 9 5 】

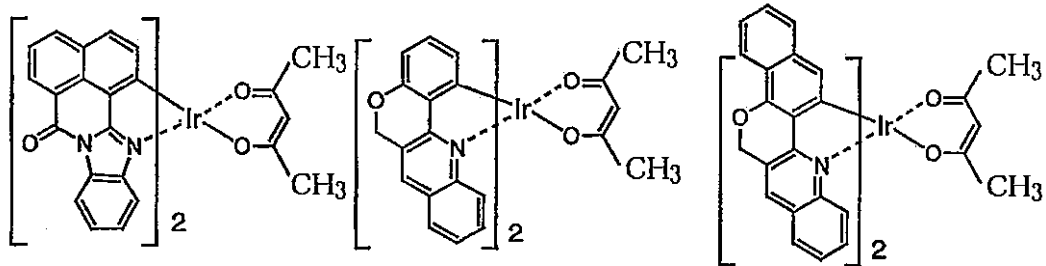
【化 3 7】



10



20



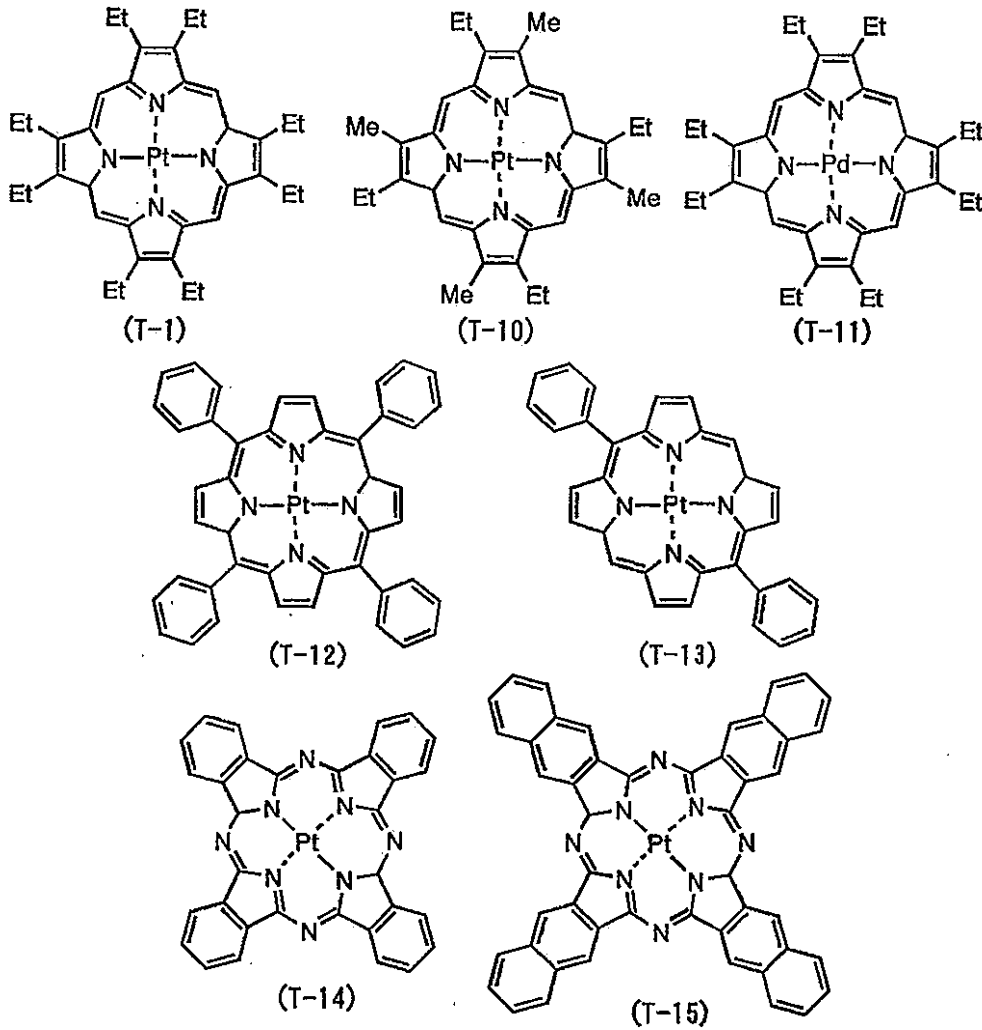
30

【0096】

前記一般式(ii)で表わされる有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。なお、式中のMeはメチル基、Etはエチル基を表す。

【0097】

【化38】



10

20

【0098】

さらに、前記一般式(I)で表される化合物を含む発光層は、燐光性ドーパントと共に、前述の蛍光色素をも含有していてもよい。

発光層中にドーパントとして含有される有機金属錯体の量は、0.1重量%以上が好ましく、また30重量%以下が好ましい。下限値を下回ると素子の発光効率向上に寄与できない場合があり、上限値を上回ると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の理由で濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。

【0099】

燐光発光を示す発光層における燐光性ドーパントの量は、従来の蛍光(1重項)を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素(ドーパント)の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。また燐光性ドーパントと共に蛍光色素が発光層中に含有される場合、該蛍光色素の量は、0.05重量%以上が好ましく、0.1重量%以上がより好ましい。また10重量%以下が好ましく、3重量%以下がより好ましい。

30

40

【0100】

発光層5の膜厚は、通常3nm以上、好ましくは5nm以上であり、また通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。

なお、発光層5は、本発明の性能を損なわない範囲で上記以外の成分を含んでもよい。

例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体(特開平6-322362号公報)、ビススチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、同

50

2 - 2 2 2 4 8 4 号公報)、ビススチリルアリーレン誘導体(特開平2 - 2 4 7 2 7 8 号公報)、(2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体(特開平8 - 3 1 5 9 8 3 号公報)、シロール誘導体、等の蛍光発光を生じる発光層材料、4, 4' - N, N' - ジカルバゾールピフェニルなどのカルバゾール誘導体(WO 0 0 / 7 0 6 5 5 号公報)、トリス(8 - ヒドロキシキノリン)アルミニウム(USP 6, 3 0 3, 2 3 8 号公報)、2, 2', 2'' - (1, 3, 5 - ベンゼントリル)トリス[1 - フェニル - 1 H - ベンズイミダゾール](Appl. Phys. Lett., 78巻, 1622項, 2001)、ポリビニルカルバゾール(特開2 0 0 1 - 2 5 7 0 7 6 号公報)等の燐光発光を生じる発光層材料などを含有していても良い。

【0101】

発光層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができる。上述の蛍光色素および/または燐光色素(燐光性ドーパント)を発光層のホスト材料にドーブする方法を以下に説明する。

塗布の場合は、前記発光層ホスト材料と、ドーブ用色素、さらに必要により、電子のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピコート法などの方法により正孔輸送層4上に塗布し、乾燥して発光層5を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔/電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

【0102】

真空蒸着法の場合には、前記ホスト材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、ドーブする色素を別のつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 1.0×10^{-4} Torr程度にまで排気した後、各々のつぼを同時に加熱して蒸発させ、つぼと向かい合って置かれた基板の上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のつぼを用いて蒸発させてもよい。

【0103】

上記各ドーパントが発光層中にドーブされる場合、発光層の膜厚方向において均一にドーブされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーブしたり、逆に、正孔阻止層界面近傍にドーブしてもよい。

発光層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0104】

図1に示す素子において、正孔阻止層6は発光層5の上に、発光層5の陰極側の界面に接するように積層される。

正孔阻止層は、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物より形成されることが好ましい。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いことが必要とされる。正孔阻止層6は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。

【0105】

本発明で用いられる正孔阻止層のイオン化ポテンシャルは発光層のイオン化ポテンシャル(発光層がホスト材料とドーパントを含んでいる場合にはホスト材料のイオン化ポテンシャル)より 0.1 eV 以上大きいことが好ましい。イオン化ポテンシャルは物質のHOMO(最高被占分子軌道)レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義される。イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接定義されるか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合、例えば飽和甘コウ電極(SCE)を基準電極として用いたとき、

イオン化ポテンシャル = 酸化電位(v s . SCE) + 4.3 eV で定義される。(“Molecular Semiconductors”, Springer-Verlag, 1985年、98頁)。

10

20

30

40

50

【0106】

さらに、本発明で用いられる正孔阻止層の電子親和力（EA）は、発光層の電子親和力（発光層がホスト材料とドーパントを含んでいる場合にはホスト材料の電子親和力）と比較して同等以上であることが好ましい。電子親和力もイオン化ポテンシャルと同様に真空準位を基準として、真空準位にある電子が物質のLUMO（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。電子親和力は、上述のイオン化ポテンシャルから光学的バンドギャップを差し引いて求められるか、電気化学的な還元電位から下記の式で同様に求められる。

【0107】

$$\text{電子親和力} = \text{還元電位 (vs. SCE)} + 4.3 \text{ eV}$$

10

従って、本発明で用いられる正孔阻止層は、酸化電位と還元電位をもちいて、（正孔阻止材料の酸化電位） - （発光材料の酸化電位） 0.1 V （正孔阻止材料の還元電位）（発光材料の還元電位）と表現することも出来る。

【0108】

さらに後述の電子輸送層を有する素子の場合には、正孔阻止層の電子親和力は電子輸送層の電子親和力と比較して同等以下であることが好ましい。

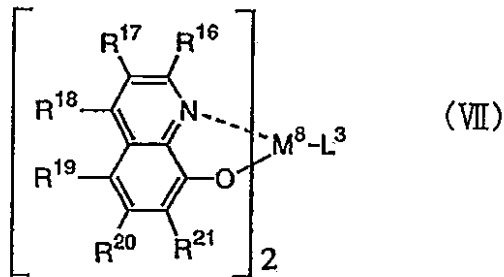
$$(\text{電子輸送材料の還元電位}) < (\text{正孔阻止材料の還元電位}) < (\text{発光材料の還元電位})$$

このような条件を満たす正孔阻止材料として、好ましくは、下記一般式（VII）で表わされる混合配位子錯体が挙げられる。

【0109】

20

【化39】



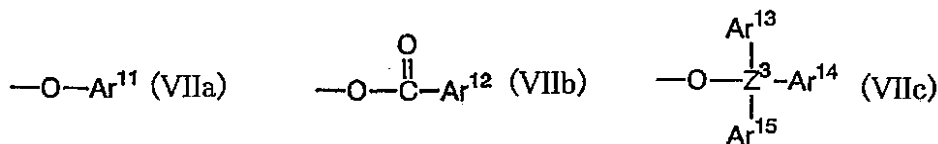
30

【0110】

（式中、 $R^{16} \sim R^{21}$ は、水素原子または任意の置換基を表す。 M^8 はアルミニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる金属原子を表す。 L^3 は以下に示す一般式（VIIa）、（VIIb）、（VIIc）のいずれかで表される。

【0111】

【化40】



40

【0112】

（式中、 $Ar^{11} \sim Ar^{15}$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、 Z^3 はシリコンまたはゲルマニウムを表す。）

前記一般式（VII）において、 $R^{16} \sim R^{21}$ は水素原子または任意の置換基を表すが、好ましくは水素原子；塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリアルオキシ基；

50

ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わす。

【0113】

前記芳香族炭化水素基および芳香族複素環基が有しうる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリーロキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。R¹⁶ないしR²¹としてより好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基が挙げられる。またR¹⁹としては、シアノ基が特に好ましい。

10

【0114】

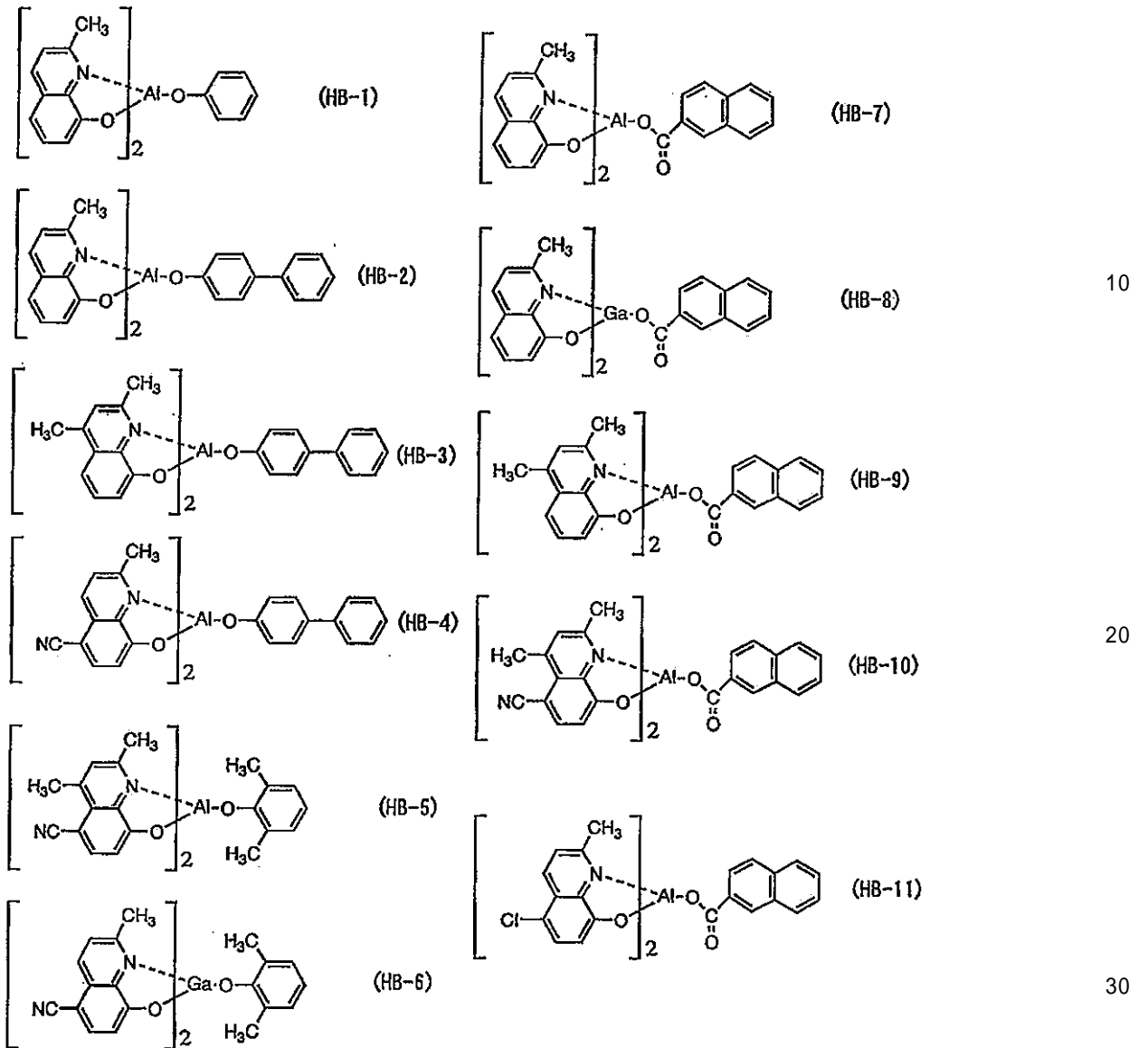
上記式(VII)中、Ar¹¹～Ar¹⁵として、具体的には、置換基を有していてもよいフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基またはチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わす。

前記一般式(VII)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

20

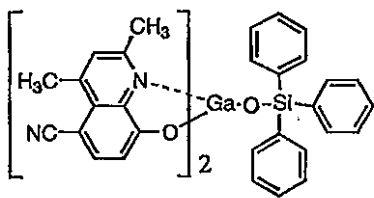
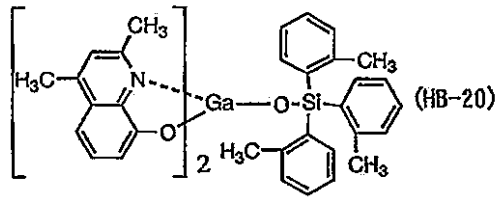
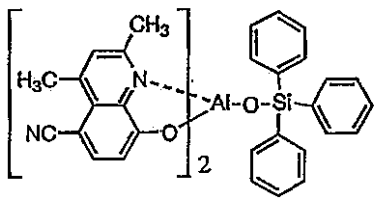
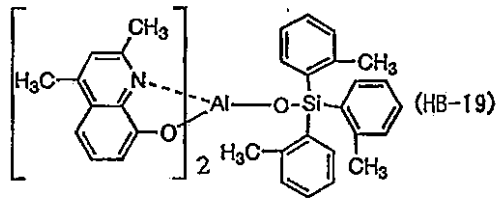
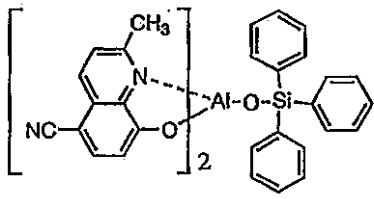
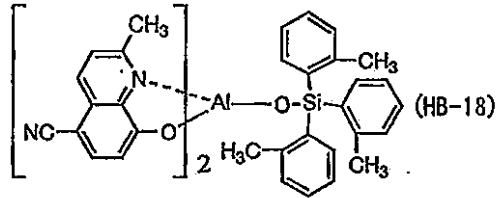
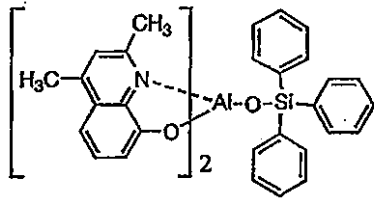
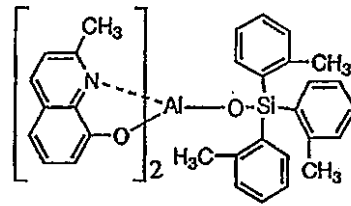
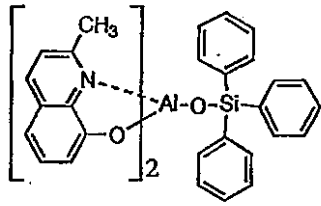
【0115】

【化 4 1】



【 0 1 1 6 】

【化 4 2】



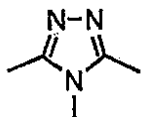
【 0 1 1 7 】

なお、これらの化合物は正孔阻止層中に、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々混合して用いてもよい。

正孔阻止材料としては、前記一般式(VII)の混合配位子錯体の他に、以下の構造式で示される1,2,4-トリアゾール環残基を少なくとも1個有する化合物を用いることができる。

【 0 1 1 8 】

【化 4 3】



【 0 1 1 9 】

前記構造式で表わされる1,2,4-トリアゾール環残基を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示す。

【 0 1 2 0 】

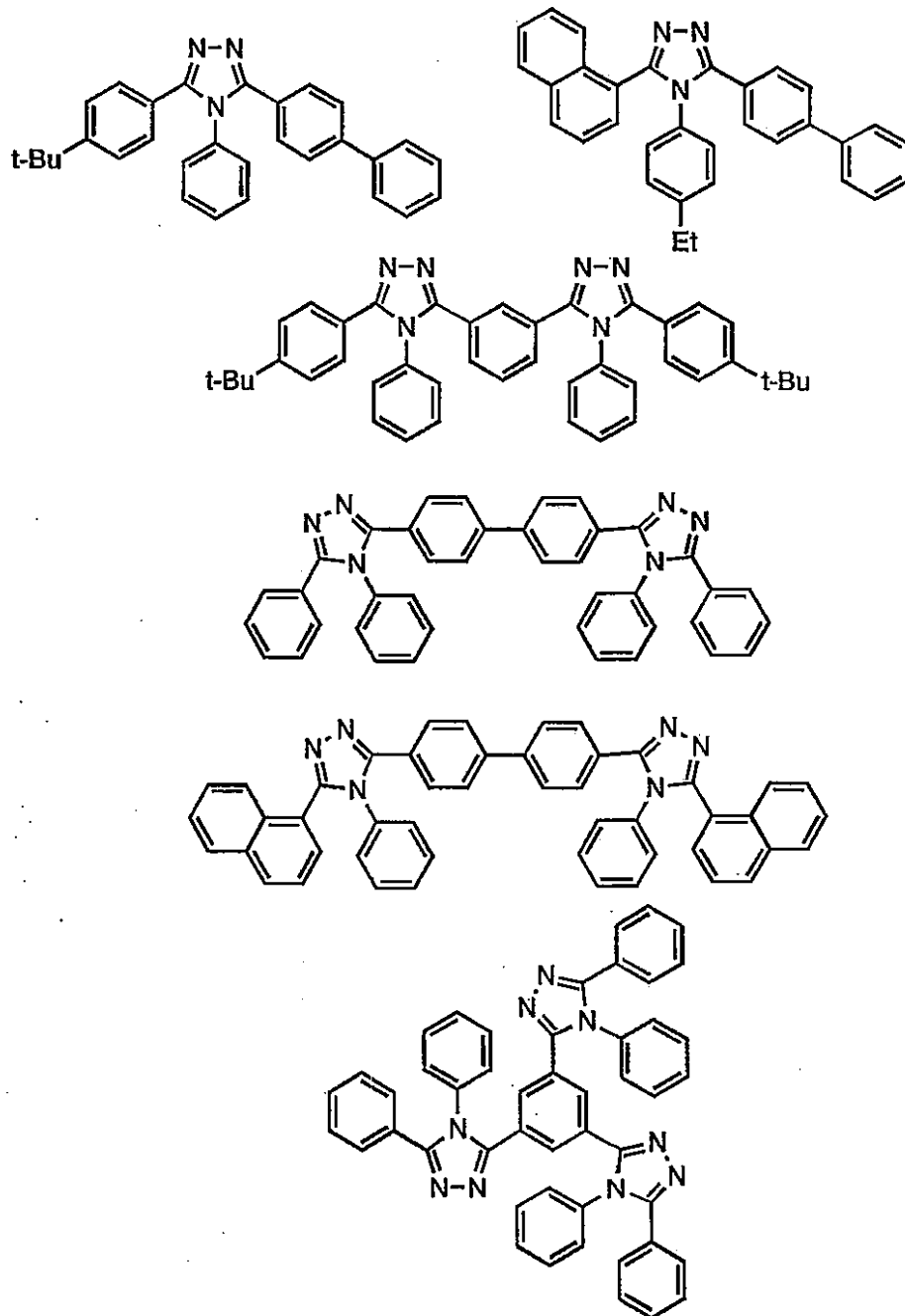
10

20

30

40

【化44】



10

20

30

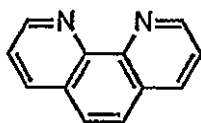
【0121】

正孔阻止材料として、さらに、以下の構造式で示されるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

40

【0122】

【化45】



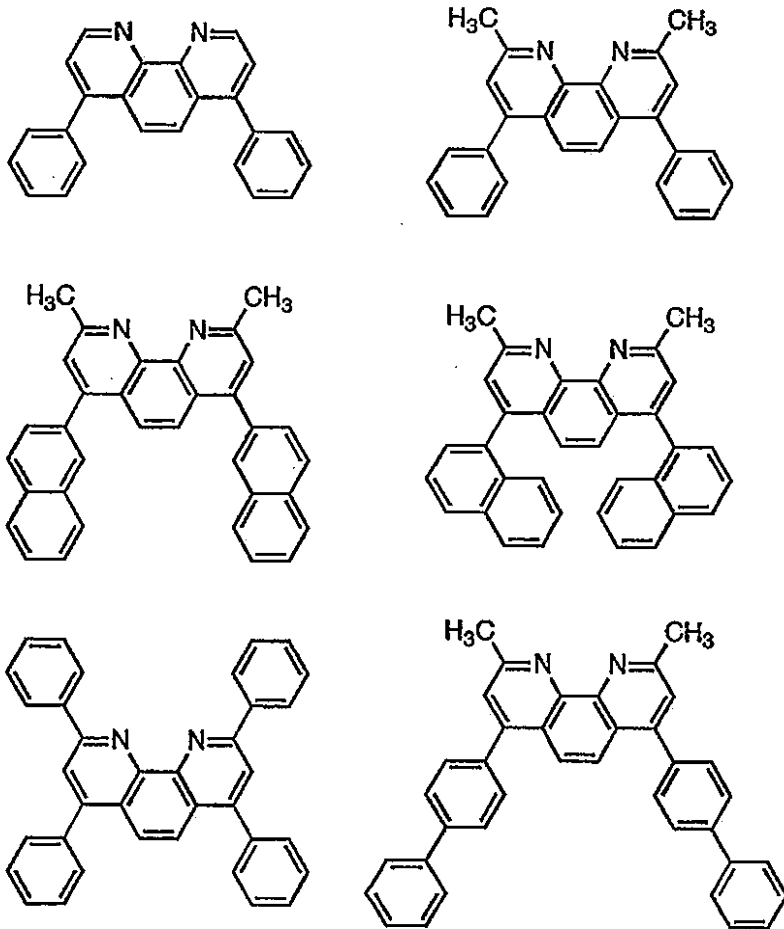
【0123】

前記構造式で表わされるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0124】

50

【化46】



10

20

【0125】

正孔阻止層6の膜厚は、通常0.3nm以上、好ましくは0.5nm以上であり、また通常100nm以下、好ましくは50nm以下である。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

30

陰極8は、正孔阻止層6を介して発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。さらに、陰極と発光層または電子輸送層の界面にLiF、MgF₂、Li₂O等の極薄絶縁膜(0.1~5nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である(Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年)。

40

【0126】

素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、図2および図3に示すように、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7が設けられていてもよい。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物より形成される。

このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体な

50

どの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルピフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5,645,948号）、キノキサリン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-t-ブチル-9,10-N,N-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。

【0127】

電子輸送層6の膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。

電子輸送層7は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔阻止層6上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

【0128】

正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に陽極バッファ層3を挿入することも行われている（図3参照）。陽極バッファ層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300

以上、ガラス転移温度としては100以上であることが好ましい。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0129】

この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64巻、1245頁、1994年）、ポリチオフエン（Optical Materials, 9巻、125頁、1998年）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（Synth. Met., 91巻、73頁、1997年）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（J. Phys. D, 29巻、2750頁、1996年）が報告されている。

【0130】

また、正孔注入・輸送性の低分子有機化合物と電子受容性化合物を含有する層（特開平11-251067号公報、特開2000-159221号公報等に記載）や、芳香族アミノ基等を含有する非共役系高分子化合物に、必要に応じて電子受容性化合物をドーピングした層（特開平11-135262号公報、特開平11-283750号公報、特開2000-36390号公報、特開2000-150168号公報、特開平2001-223084号公報、およびWO97/33193号公報など）、またはポリチオフエン等の導電性ポリマーを含む層（特開平10-92584号公報）なども挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0131】

上記陽極バッファ層材料としては、低分子・高分子いずれの化合物を用いることも可能である。

陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。

【0132】

以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、低分子化合物を用いて形成される場合、下限は通常3nm、好ましくは10nm程度であり、上限は通常100nm、好ましくは50nm程度である。また高分子化合物を用いて形成される陽極バッファ層3の、膜厚の下限は通常5nm、好ましくは10nm程度であり、上限は通常1000nm、

10

20

30

40

50

好ましくは500nm程度である。

【0133】

本発明の有機電界発光素子は、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極8、正孔阻止層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2または図3に示した前記各層構成とは逆の順に積層することも可能である。また、図1～3のいずれの層構成においても、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、上述以外の任意の層を有していてもよく、また上記複数の層の機能を併有する層を設けることにより、層構成を簡略化する等、適宜変形を加えることが可能である。

【0134】

以上、前記一般式(I)で表される化合物を、発光層に含有する層構成を例に、本発明の有機電界発光素子について説明したが、前述したように、一般式(I)で表される化合物は、発光層と陰極または陽極との間に設けられた任意の層に含有されていても良く、その場合の発光層は、一般式(I)で表される化合物から選択されたものであっても、それ以外の材料からなるものであっても良い。

【0135】

本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

本発明によれば、一般式(I)で表される化合物を用いることにより、駆動安定性に優れ、駆動寿命が長く、さらに高発光効率および低駆動電圧である有機電界発光素子を得ることができる。

【実施例】

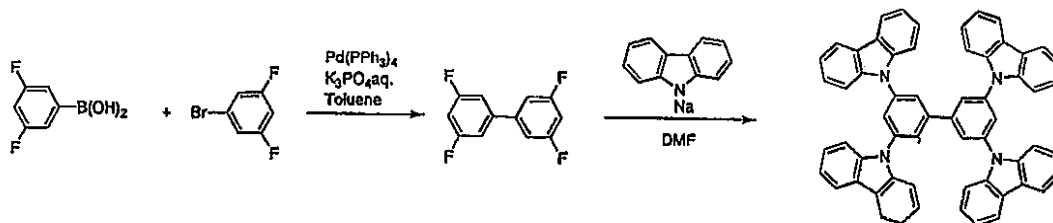
【0136】

次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

(化合物合成例1)

【0137】

【化47】



目的物1

【0138】

窒素雰囲気下、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸(2.5g)、1-ブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン(2.3g)、テトラキス(トリフェニルフォスフィノ)パラジウム(0.9g)、2Mリン酸カリウム水溶液(16ml)、トルエン(100ml)を、加熱還流下、6.3時間攪拌した。トルエン(50ml)を加えた後、水(2×100ml)で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、濃縮した。これをカラムクロマトグラフィーにて精製し、3,3',5,5'-テトラフルオロビフェニル(1.6g)を得た。

【0139】

窒素雰囲気下、無水DMF中で水素化ナトリウム(55%, 1.0g)をカルバゾール(3.7g)に作用させた後、3,3',5,5'-テトラフルオロビフェニル(1.1g)のDMF(20ml)溶液を15分かけて滴下し、更に80℃で1.4時間、加熱還流下で3時間攪拌した。得られた溶液に水(150ml)、メタノール(50ml)を加

10

20

30

40

50

えて、濾過し、水(3×50ml)、メタノール(3×50ml)で洗浄した。得られた固体を塩化メチレン-トルエン-エタノールの混合溶媒から再結晶し、目的物1(3.9g)を得た。目的物1のガラス転移温度は167、融点は382、気化温度は545であった。

【0140】

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃), 8.15(d, 8H), 8.04(d, 4H), 7.89(d, 2H), 7.61(d, 8H), 7.44(td, 8H), 7.31(td, 8H)

DEI-MS m/z = 814(M⁺)

(試験例1)

化合物合成例1で得られた目的物1の薄膜を真空蒸着法によりガラス基板上に作成した。真空蒸着装置内に設置されたセラミック製のつぼに、該化合物(1)を入れて、つぼの周囲をタンタル線ヒーターで加熱して、蒸着を行った。この時、つぼの温度は309~311に制御し、蒸着時の真空度は1.1×10⁻⁴Pa、蒸着速度は0.2nm/秒であり、膜厚は106nmであった。

10

【0141】

得られた薄膜は透明なアモルファス膜であり、室温、窒素雰囲気下で2か月保存後も結晶化は見られなかった。このことから、一般式(1)の化合物は、安定性・耐熱性に優れた有機電界発光素子の層材料として好適に用いられる。

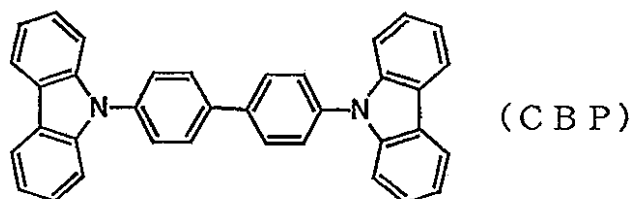
(比較試験例1)

試験例1と同様にしてCBP(本文中に(H-1)として記載した化合物)の薄膜を作成した。この薄膜は数日から数週間で結晶化・白濁が観測された。

20

【0142】

【化48】



30

【0143】

(実施例1)

図3に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を150nm堆積したものを(三容真空社製;スパッタ成膜品)を、通常のリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターンニングして陽極を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が2×10⁻⁴Pa以下になるまでクライオポンプを用いて排気した。

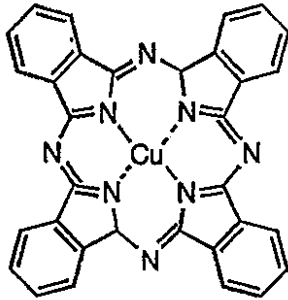
40

【0144】

次に、陽極バッファ層3の材料として、下記に示す構造式の銅フタロシアニン

【0145】

【化49】



(HI-1)

10

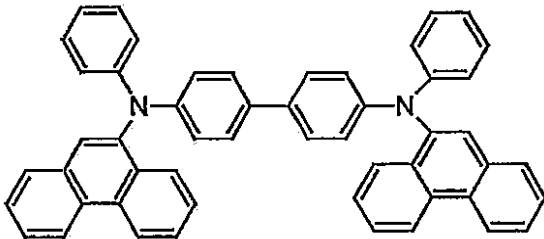
【0146】

をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.1nm/秒、真空度 1.7×10^{-4} Paで、25nmの膜厚で陽極2の上に成膜した。

続いて、以下に示す、4,4'-ビス[N-(1-フェナンチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル

【0147】

【化50】



20

【0148】

を、セラミックるつぼに入れて上記装置内に配置し、るつぼの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、310~325の範囲で制御した。蒸着時の真空度 1.3×10^{-4} Pa、蒸着速度は0.2nm/秒で膜厚60nmの正孔輸送層4を得た。

30

引続き、発光層5として、化合物合成例1で得られた目的物1、および本文中に(T-2)で示したイリジウム錯体を別々のセラミックるつぼに入れて設置し、2元同時蒸着法により成膜を行った。目的物1のるつぼ温度は325に、蒸着速度は0.13nm/秒に制御し、イリジウム錯体(T-2)は290~292の温度範囲に制御し、膜厚30nmでイリジウム錯体(T-2)が目的物1に対して5重量%含有された発光層5を、正孔輸送層4の上に積層した。蒸着時の真空度は 1.3×10^{-4} Paであった。

【0149】

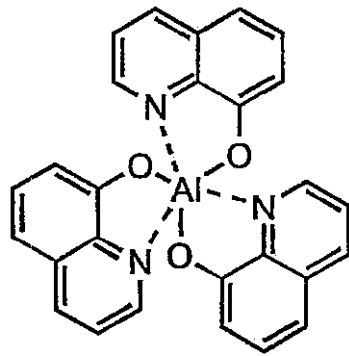
さらに、正孔阻止層6として、本文中に(HB-12)で示した化合物を用いて、るつぼ温度240、蒸着速度0.2nm/秒で10nmの膜厚で積層した。蒸着時の真空度は 0.7×10^{-4} Paであった。

40

正孔阻止層6の上に電子輸送層7として、以下の構造式(ET-1)に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $Al(C_9H_6NO)_3$

【0150】

【化51】



(ET-1)

10

【0151】

を同様にして蒸着した。この時のアルミニウム錯体(ET-1)の蒸着温度は245~248の範囲で制御し、蒸着時の真空度は 0.7×10^{-4} Pa、蒸着速度は0.2 nm/秒で膜厚は35 nmとした。

上記の正孔輸送層、発光層、正孔阻止層及び電子輸送層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0152】

ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出し、陰極蒸着用のマスクとして2 mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。

20

【0153】

陰極8として、まず、フッ化リチウム(LiF)をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.01 nm/秒、真空度 5×10^{-4} Paで、0.5 nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5 nm/秒、真空度 1×10^{-3} Paで膜厚80 nmのアルミニウム層を形成して陰極8を完成させた。以上の2層型陰極8の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0154】

このように、2 mm × 2 mmサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1に示す。

30

表-1において、発光効率は 100 cd/m^2 での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は 100 cd/m^2 での値を各々示す。素子の発光スペクトルの極大波長は514 nmであり、イリジウム錯体(T-2)からのものと同定された。

(比較例1)

発光層のホスト材料である目的物1を、CBPに代えた他は、実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-1に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は実施例3とほぼ同じ509 nmであり、イリジウム錯体(T-2)からのものと同定された。

【0155】

実施例1と比較して発光効率が低く、駆動電圧が高い。

40

【0156】

【表 1】

表-1

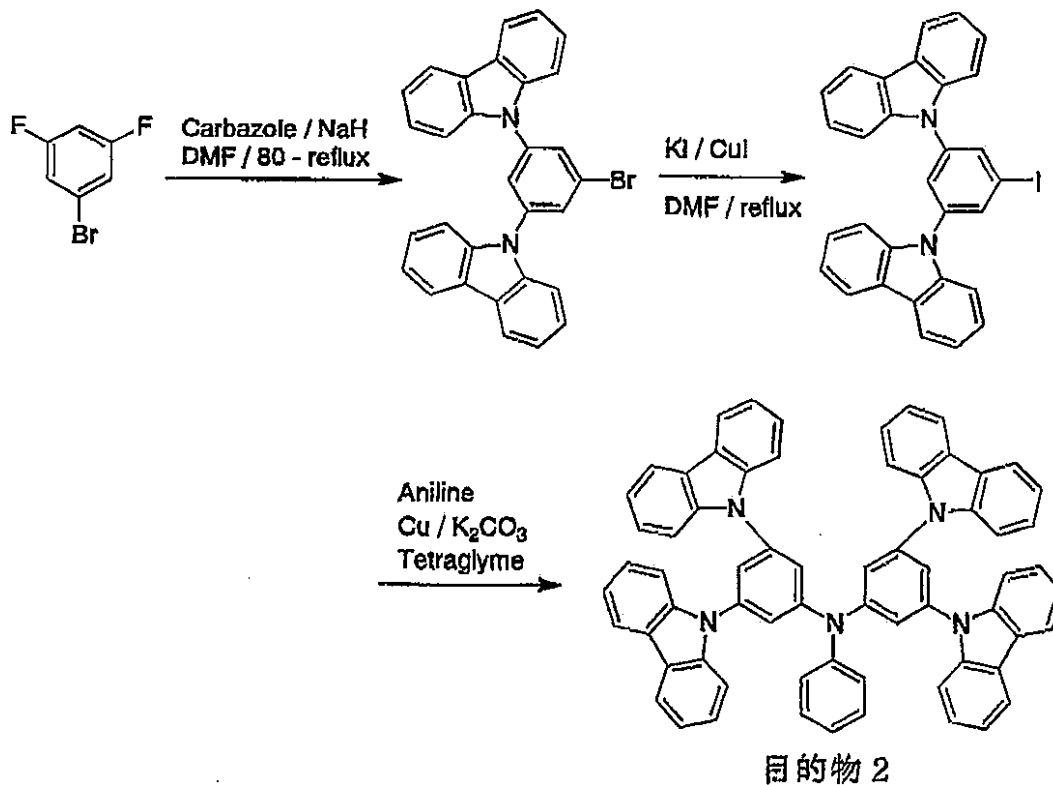
	最大発光輝度 [cd/m ²] @0.25A/cm ²	発光効率 [lm/W] @100cd/m ²	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100cd/m ²
実施例 1	28520	16.0	31.0	6.1
比較例 1	27180	9.2	20.8	7.1

10

【0157】

(実施例 2)

【化52】



20

30

【0158】

窒素雰囲気下、無水N,N-ジメチルホルムアミド中で水素化ナトリウム(55%, 1.7g)をカルバゾール(6.5g)に作用させた後、1-ブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン(2.5g)を添加し、80°Cで1時間、120°Cで0.5時間、140°Cで1時間撹拌した。得られた溶液に水(100ml)、メタノール(30ml)を加えて、

40

【0159】

1-ブロモ-3,5-ビス(N-カルバゾリル)ベンゼン(2.8g)、ヨウ化カリウム(9.5g)、ヨウ化銅(I)(5.5g)、N,N-ジメチルホルムアミド(9.5ml)を窒素気流中で加熱還流下、7時間撹拌した後、1N塩酸水溶液(6ml)、水(87ml)を加え、撹拌し、更に、メタノール(20ml)を加えて撹拌した。沈殿を濾過し、メタノールで洗浄して得られた固形物を塩化メチレン(150ml)で抽出し、抽出物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、1-ヨード-3,5-ビス(N-

50

カルバゾリル)ベンゼン(濃度87%)と1-プロモ-3,5-ビス(N-カルバゾリル)ベンゼン(濃度13%)の混合物(2.9g)を得た。

【0160】

窒素気流中、1-ヨード-3,5-ビス(N-カルバゾリル)ベンゼン(濃度87%)と1-プロモ-3,5-ビス(N-カルバゾリル)ベンゼン(濃度13%)の混合物(2.9g)、アニリン(0.16g)、銅粉(0.22g)、炭酸カリウム(0.71g)、テトラグライム(1.4ml)とを170で1時間、200で8時間攪拌した。反応混合物から塩化メチレン(3×30ml)で生成物を抽出、不要物を濾別して得た抽出物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびGPCにて精製し、目的物2(0.5g)を得た。

10

【0161】

DEI-MS $m/z = 905(M^+)$

【図面の簡単な説明】

【0162】

【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

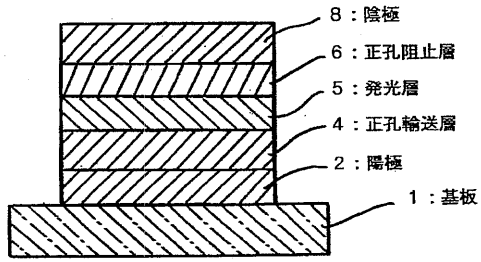
【符号の説明】

【0163】

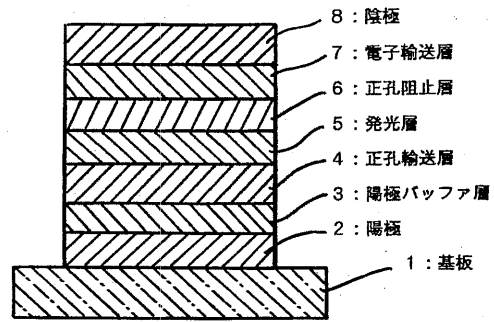
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

20

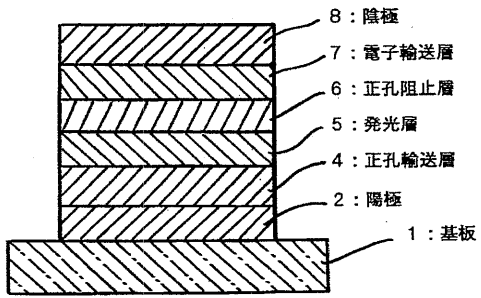
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

審査官 小西 隆

(56)参考文献 国際公開第2004/095889(WO, A1)
国際公開第2004/074399(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56

H01L 27/32

H05B 33/00 - 33/28

C A p l u s (S T N)

专利名称(译)	有机电致发光元件材料和使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP4930361B2	公开(公告)日	2012-05-16
申请号	JP2007326878	申请日	2007-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	矢部昌義 塩谷武 佐藤秀樹 秋山誠治		
发明人	矢部 昌義 塩谷 武 佐藤 秀樹 秋山 誠治		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B C09K11/06.690 C09K11/06.660 H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/BB08 3K107/CC04 3K107/CC22 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78		
审查员(译)	小西孝		
其他公开文献	JP2008160118A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供耐热性高的有机EL元件材料。Z SOLUTION：由通式(1)表示的有机EL元件材料：(1)其中，B表示杂环基，并且R¹至R³各自表示氢，烷基和芳烃基。Z

