

(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2007-123713

(P2007-123713A)

(43) 公開日 平成19年5月17日(2007.5.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/22 D	3 K 0 0 7
CO 9 K 11/06 (2006.01)	HO 5 B 33/22 B	4 H 0 0 6
CO 7 C 211/61 (2006.01)	HO 5 B 33/14 A	
	CO 9 K 11/06 6 9 0	
	CO 7 C 211/61	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 105 頁)		

(21) 出願番号	特願2005-316680 (P2005-316680)	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成17年10月31日 (2005.10.31)	(72) 発明者	鳥羽 泰正 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	田中 洋明 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	須田 康政 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	八木 弾生 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
		最終頁に続く	

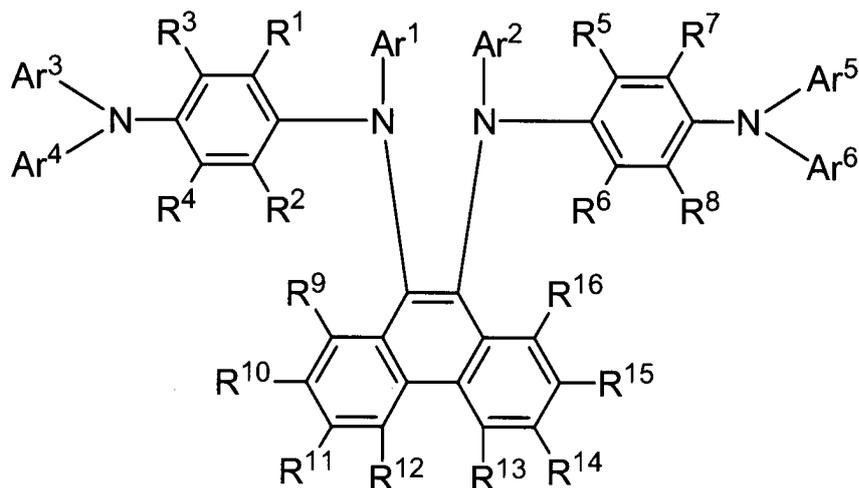
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高い耐熱性を有し、低電圧駆動が可能な長寿命の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 発光層、正孔輸送層、および正孔注入層を含む多層の有機層を有する有機EL素子において、正孔輸送層に、ガラス転移温度(Tg)が130以上の下記一般式[1]で表される化合物を含む。

一般式[1]



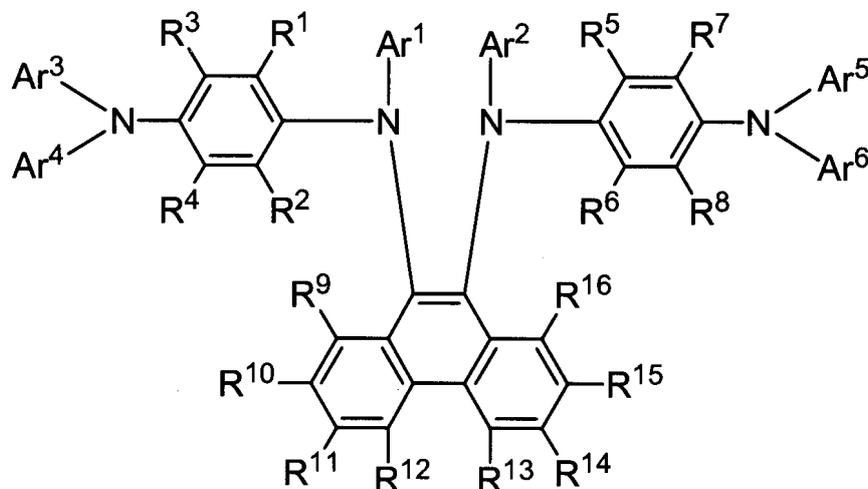
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極間に挟持された、少なくとも発光層、正孔輸送層、および正孔注入層を含む多層の有機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、前記正孔輸送層が、ガラス転移温度 (T_g) が 130 以上の下記一般式 [1] で表される化合物を含んでなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式 [1]

【化 1】



10

20

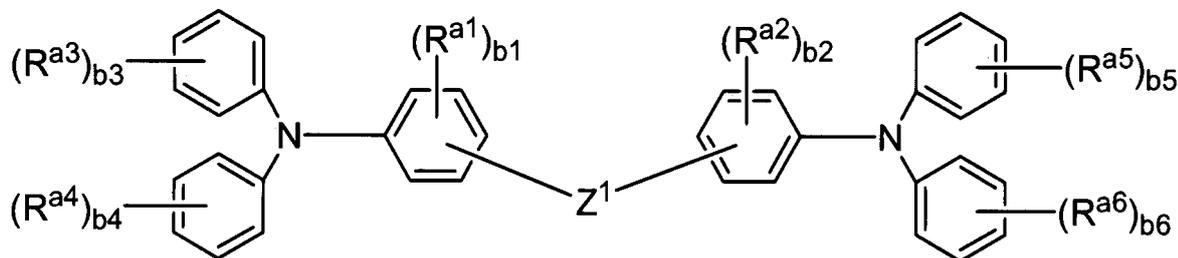
[式中、 $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、水素原子、1 価の脂肪族炭化水素基、もしくは 1 価の芳香族炭化水素基を表し、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は、それぞれ独立に、1 価の芳香族炭化水素基を表す。]

【請求項 2】

正孔注入層が、下記一般式 [2] または一般式 [3] で表される化合物を含んでなることを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式 [2]

【化 2】



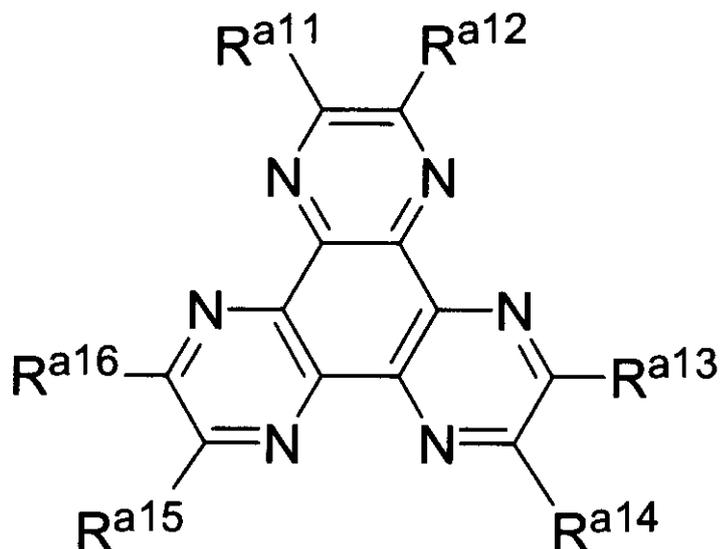
30

[式中、 Z^1 は連結基であり、単結合、2 価の脂肪族炭化水素基、2 価の芳香族炭化水素基、酸素原子、硫黄原子のいずれかを表す。 $R^{a1} \sim R^{a6}$ は、それぞれ独立に、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、もしくはジアルキルアミノ基を表すが、 $R^{a1} \sim R^{a6}$ のいずれか一つはジアルキルアミノ基である。 b_1 および b_2 は 0 ~ 4 の整数を、 $b_3 \sim b_6$ は 0 ~ 5 の整数を表し、 $b_1 + b_2 + b_3 + b_4 + b_5 + b_6 = 1$ である。]

40

一般式 [3]

【化 3】



10

[式中、 $R^{a11} \sim R^{a14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルコキシ基、もしくはシアノ基を表すが、全てが同時に水素原子となることはない。]

【請求項 3】

さらに、陰極と発光層との間に電子注入層を有し、前記電子注入層が、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、シロール誘導体、および、トリアリールホスフィンオキsid誘導体より選ばれる少なくとも一つを含んでなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項 4】

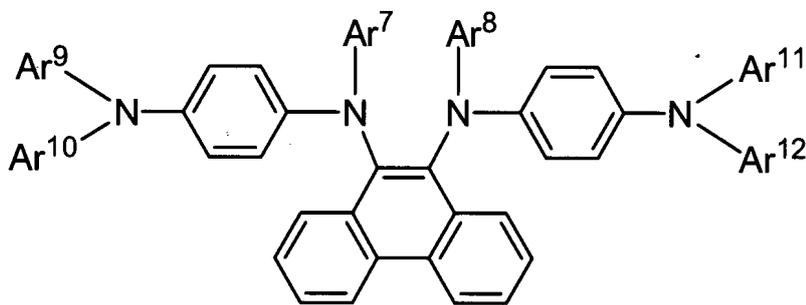
有機層を形成する全ての材料のガラス転移温度 (T_g) が、130 以上である請求項 1 ないし 3 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

下記一般式 [4] で表される有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層形成材料。

一般式 [4]

【化 4】



30

[式中、 $Ar^7 \sim Ar^{12}$ は、それぞれ独立に、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、o - ビフェニリル基、m - ビフェニリル基、および p - ビフェニリル基より選ばれる 1 価の芳香族炭化水素基を表す。]

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。さらに詳しくは、高い耐熱性を有し、低電圧駆動が可能な長寿命の有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

50

有機エレクトロルミネッセンス素子は、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、一層型有機エレクトロルミネッセンス素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を一層型有機エレクトロルミネッセンス素子と称する。他方、多層型（積層型ともいう）有機エレクトロルミネッセンス素子とは、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。多層型有機エレクトロルミネッセンス素子の代表的な素子構成としては、（１）陽極／正孔注入層／発光層／陰極、（２）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極、（３）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、（４）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極、（５）陽極／正孔注入層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（６）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（７）陽極／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（８）陽極／発光層／電子注入層／陰極等の多層構成で積層した素子構成が考えられる。ここで、陽極と発光層との間で正孔の注入と輸送を担う層が一層である場合、これを正孔注入輸送層あるいは単に正孔注入層と呼ぶことが多い（キャリア注入層と称することもある）。また、陽極と発光層との間で正孔の注入を担う層と輸送を担う層がそれぞれ一層づつからなる場合、陽極に接し、主に正孔の注入を促す層を正孔注入層、正孔注入層と発光層の間で、主に正孔の輸送を担う層を正孔輸送層と呼ぶ。このような有機エレクトロルミネッセンス素子の多層化（積層化）については、例えば、時任静士、安達千波矢、村田英幸共著、有機ＥＬディスプレイ、１０２頁、オーム社（平成１６年発行）等の成書およびその引用文献に記載されている。

10

20

【０００３】

一方で近年、有機エレクトロルミネッセンス素子の応用分野が拡大してきたことに伴い、素子性能として１００を越える耐熱性が求められるようになってきた（有機ＬＥＤ素子の残された重要課題と実用化技術、４頁、有機エレクトロニクス材料研究会、１９９９年発行）。素子の耐熱性に影響を及ぼす原因は様々な要因が考えられるが、その一つとして、素子を構成する材料のガラス転移温度（ T_g ）が素子の耐熱性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って、素子の温度が、構成する材料の T_g 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。また耐熱性の高い素子ほど、概して素子の寿命が長いことも経験的に明らかになっており、そのため、より高い T_g を示す材料の開発が求められている。

30

【０００４】

ところで、フェナントレン構造は一般に高い耐熱性を示すことが経験的に知られており、フェナントレン構造を持った芳香族テトラアミン化合物を正孔注入輸送層に用いた有機エレクトロルミネッセンス素子については特開平８-２０７７１号公報に開示されているが、本願一般式〔１〕で表される化合物の T_g について明らかにされていない。

【０００５】

また、有機エレクトロルミネッセンス素子の駆動電圧は、素子を構成する個々の材料や素子構成によって決まるが、近年、素子性能として低い電圧で駆動（低電圧駆動）できることが求められるようになってきたことから、前記したように素子の多層化の研究が盛んに行われている。例えば、正孔注入層もしくは正孔輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子として、 $W098/30071$ 号公報、特開２０００-３０９５６６号公報、特開２００４-１５５７０５号公報、特開２００５-２６８２２８号公報、特開２００５-２７６８３２号公報、特開２００５-２７６８３３号公報などが知られているが、正孔輸送層に本願一般式〔３〕で表される材料を使用した例は開示されていない。

40

【０００６】

【特許文献１】特開平８-２０７７１号公報

【特許文献２】 $W098/30071$ 号公報

【特許文献３】特開２０００-３０９５６６号公報

50

【特許文献4】特開2004-155705号公報

【特許文献5】特開2005-268228号公報

【特許文献6】特開2005-276832号公報

【特許文献7】特開2005-276833号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

100 を越える耐熱性を有する素子を開発するためには、より高いTg、具体的には130 程度以上のTgを有する材料を用いて素子を構築する必要がある。加えて素子の寿命に及ぼす要因は、単に使用する材料のTgのみで決まるものではなく、使用する材料の化学構造にも大きく依存する。背景技術であげた特開平8-20771号公報例示の材料を用いて作成した素子は、現在求められている素子の耐熱性および寿命を満足しておらず、したがって、より高い耐熱性と寿命を与える正孔輸送材料が求められていた。加えて、素子性能の一つである駆動電圧は、有機層を形成する個々の材料や素子構成によって大きく変化するため、正孔輸送材料の性質のみで決まるものではなく、したがって、低電圧駆動可能な素子を構築するためには、正孔輸送材料と併せて使用する正孔注入材料や電子注入材料に適切な材料を選択する必要がある。

10

【課題を解決するための手段】

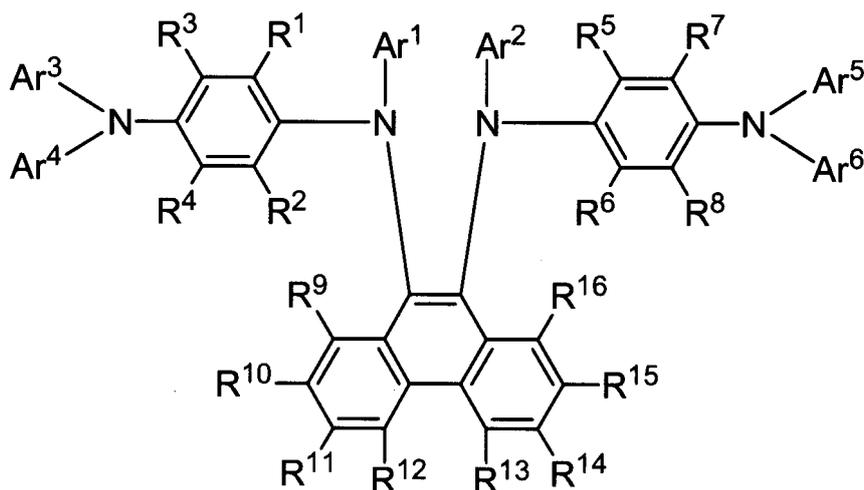
【0008】

本発明者らは、以上の諸問題を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、本発明は、一对の電極間に挟持された、少なくとも発光層、正孔輸送層、および正孔注入層を含む多層の有機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、前記正孔輸送層が、ガラス転移温度(Tg)が130 以上の下記一般式[1]で表される化合物を含んでなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

20

一般式[1]

【化1】



30

[式中、R¹~R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、1価の脂肪族炭化水素基、もしくは1価の芳香族炭化水素基を表し、Ar¹~Ar⁶は、それぞれ独立に、1価の芳香族炭化水素基を表す。]

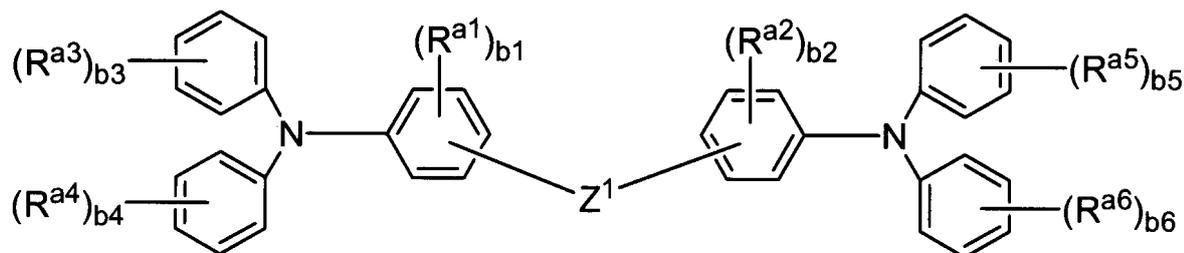
40

【0009】

また、本発明は、正孔注入層が、下記一般式[2]または一般式[3]で表される化合物を含んでなることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

一般式[2]

【化 2】

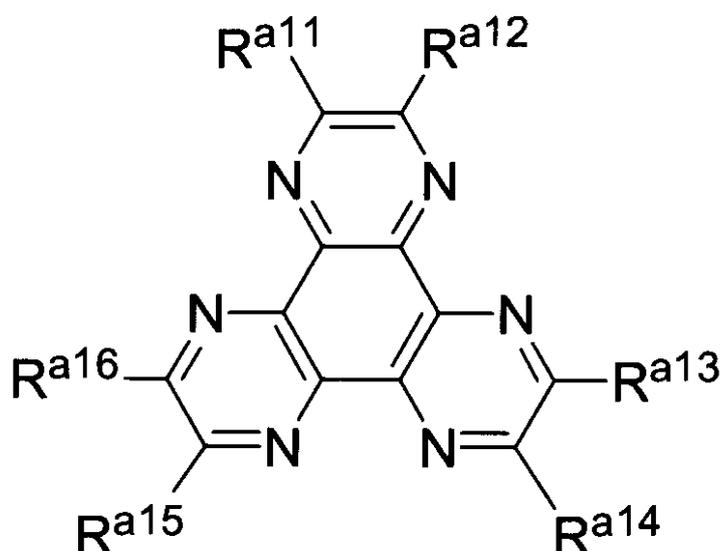


[式中、 Z^1 は連結基であり、単結合、2価の脂肪族炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基、酸素原子、硫黄原子のいずれかを表す。 $R^{a1} \sim R^{a6}$ は、それぞれ独立に、水素原子、1価の脂肪族炭化水素基、1価の芳香族炭化水素基、もしくはジアリールアミノ基を表すが、 $R^{a1} \sim R^{a6}$ のいずれか一つはジアリールアミノ基である。 $b1$ および $b2$ は0～4の整数を、 $b3 \sim b6$ は0～5の整数を表し、 $b1 + b2 + b3 + b4 + b5 + b6 = 1$ である。]

10

一般式 [3]

【化 3】



20

[式中、 $R^{a11} \sim R^{a14}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルコキシ基、もしくはシアノ基を表すが、全てが同時に水素原子となることはない。]

30

【0010】

また、本発明は、さらに、陰極と発光層との間に電子注入層を有し、前記電子注入層が、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、シロール誘導体、および、トリアリールホスフィンオキシド誘導体より選ばれる少なくとも一つを含んでなることを特徴とする上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0011】

また、本発明は、有機層を形成する全ての材料のガラス転移温度 (T_g) が、130 以上である上記有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

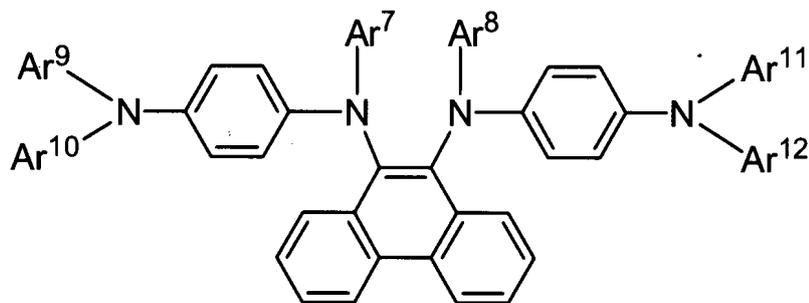
40

【0012】

また、本発明は、下記一般式 [4] で表される有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層形成材料に関する。

一般式 [4]

【化 4】



10

[式中、Ar⁷ ~ Ar¹²は、それぞれ独立に、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、o - ビフェニリル基、m - ビフェニリル基、および p - ビフェニリル基より選ばれる 1 価の芳香族炭化水素基を表す。]

【発明の効果】

【0013】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、高い耐熱性を有し、低電圧駆動が可能な長寿命であるため、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、また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、照明等への応用が可能である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、詳細にわたって本発明を説明する。まず、一般式 [1] で表される化合物について説明する。一般式 [1] 中の R¹ ~ R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子、1 価の脂肪族炭化水素基、もしくは 1 価の芳香族炭化水素基を表す。

【0015】

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

【0016】

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

30

【0017】

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

【0018】

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

40

【0019】

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

【0020】

さらに、1 価の芳香族炭化水素基としては、炭素数 6 ~ 30 の 1 価の単環、縮合環、環集合芳香族炭化水素基があげられる。ここで、1 価の単環芳香族炭化水素基としては、フ

50

エニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,4-キシリル基、*p*-クメニル基、メシチル基等の炭素数6~30の1価の単環芳香族炭化水素基があげられる。

【0021】

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

10

【0022】

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

【0023】

以上に述べた $R^1 \sim R^6$ における1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の芳香族炭化水素基の炭素数としては1~8が好ましく、1~4がさらに好ましい。この理由として、これら置換基の炭素数が多くなると、分子量が増大するため、蒸着によって素子を作成する際、蒸着性が悪くなるといった懸念があるためである。材料の蒸着性は、材料分子自身の構造や分子間の相互作用が影響するため、必ずしも比例関係にある訳ではないが、分子量が増大すると、蒸着し難くなる傾向は一般に認められることである。

20

【0024】

したがって、以上に述べた $R^1 \sim R^6$ として、好ましくは水素原子または1価の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは水素原子またはアルキル基であり、さらに好ましくは水素原子または炭素数1~4のアルキル基であり、最も好ましくは水素原子である。

【0025】

次いで、一般式[1]中の $Ar^1 \sim Ar^6$ について説明する。 $Ar^1 \sim Ar^6$ は、それぞれ独立に、1価の芳香族炭化水素基を表す。ここでいう1価の芳香族炭化水素基とは、前記した1価の芳香族炭化水素基と同義である。

【0026】

$Ar^1 \sim Ar^6$ の1価の芳香族炭化水素基として、好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、および*p*-ビフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基であり、より好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、*m*-ビフェニリル基、および*p*-ビフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基である。

30

【0027】

さらに、 Ar^1 および Ar^2 としては、フェニル基、2-ナフチル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、および*p*-ビフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基であることが好ましく、フェニル基、*m*-ビフェニリル基、および*p*-ビフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基であることがより好ましく、フェニル基であることがさらに好ましい。また、 $Ar^3 \sim Ar^6$ としては、好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、および*p*-ビフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基であり、より好ましくは、フェニル基、1-ナフチル基、*m*-ビフェニリル基、および*p*-ビフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基であり、さらに好ましくは、フェニル基または1-ナフチル基である。

40

【0028】

したがって、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層形成材料としては、一般式[4]で表される化合物が好適に使用される。一般式[4]中の $Ar^7 \sim Ar^{12}$ は、それぞれ独立に、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、および*p*-ビフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基

50

を表すが、 Ar^7 および Ar^8 としては、フェニル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、および*p*-ビフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。また、 $Ar^9 \sim Ar^{12}$ としては、フェニル基、1-ナフチル基、*m*-ビフェニリル基、および*p*-ビフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基であることがより好ましく、フェニル基または1-ナフチル基であることがさらに好ましい。さらに、 Ar^9 および Ar^{11} が、1-ナフチル基である場合、 Ar^{10} および Ar^{12} は、フェニル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、および*p*-ビフェニリル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0029】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層形成材料は、 T_g が130以上であるが、150以上であることがさらに好ましく、170以上であることが特に好ましい。その結果、蒸着時の高温に耐えるとともに、形成された膜は安定であり、素子に使用された場合は、高温環境下や発熱環境下において優れた安定性を発揮する。

10

【0030】

以上、本発明で正孔輸送層形成材料について説明したが、これら正孔輸送層形成材料の分子量としては、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い。

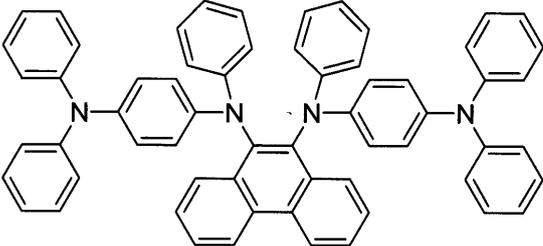
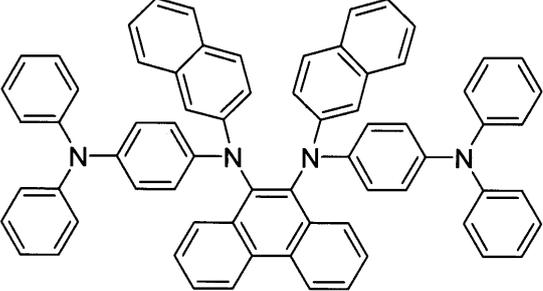
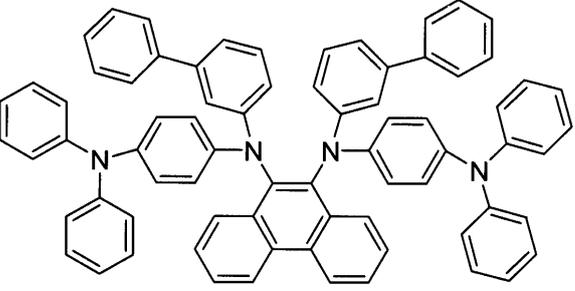
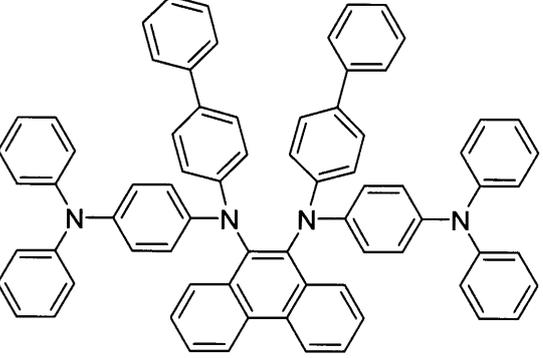
【0031】

以下、表1に本発明で使用できる正孔輸送層形成材料の代表例を示すが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない。

20

【0032】

【表 1】

化合物	化学構造
1	
2	
3	
4	

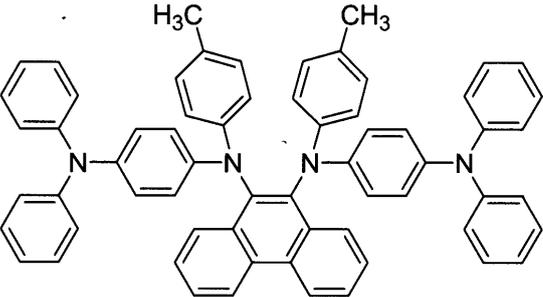
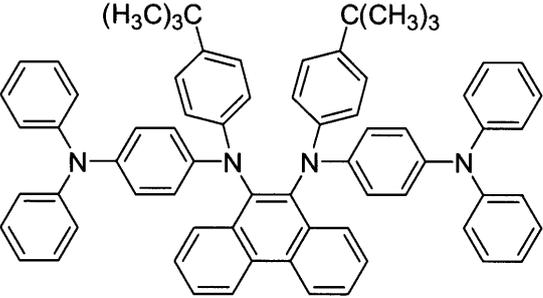
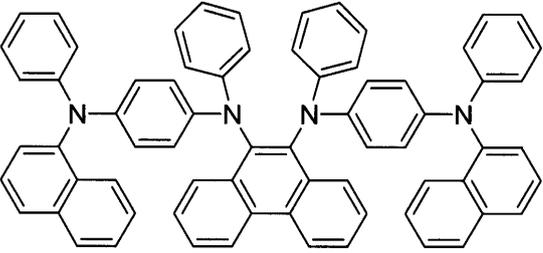
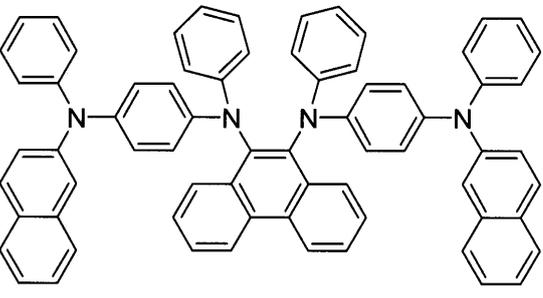
10

20

30

40

【 0 0 3 3 】

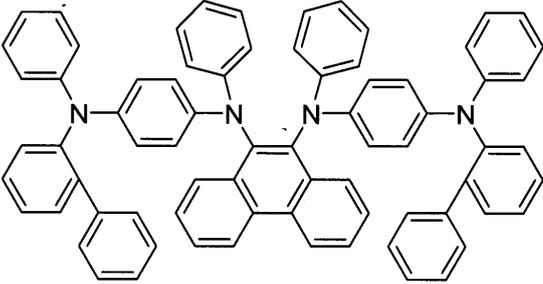
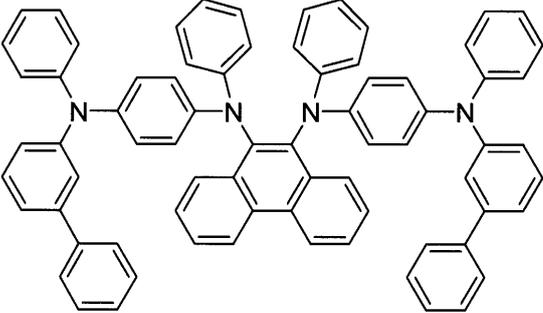
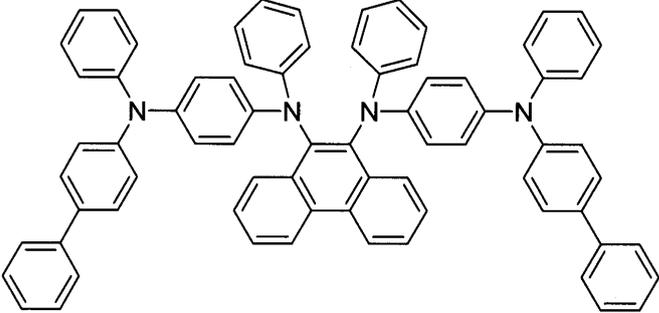
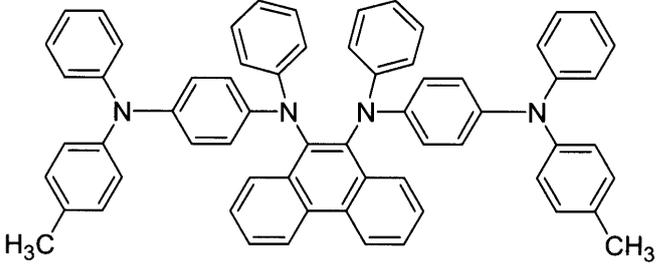
化合物	化学構造
5	
6	
7	
8	

10

20

30

40

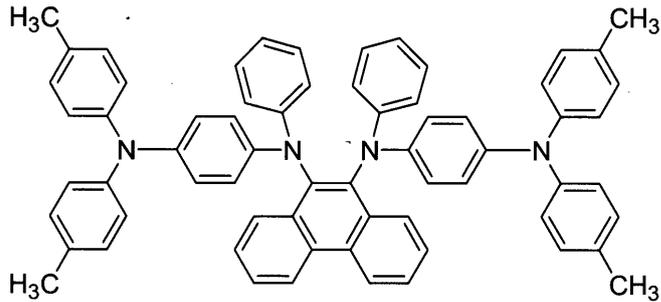
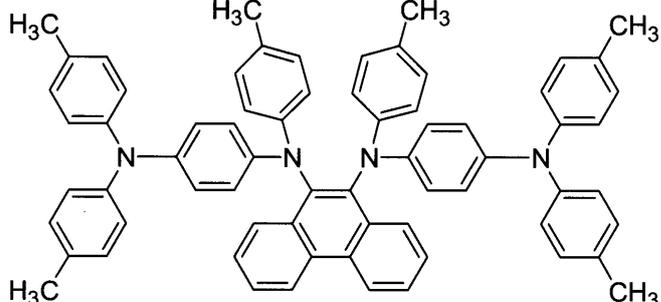
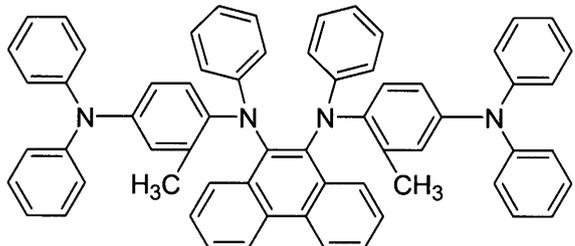
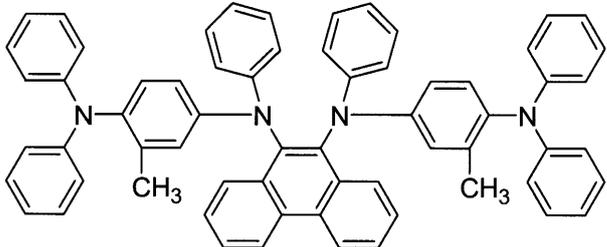
化合物	化学構造
9	
10	
11	
12	

10

20

30

40

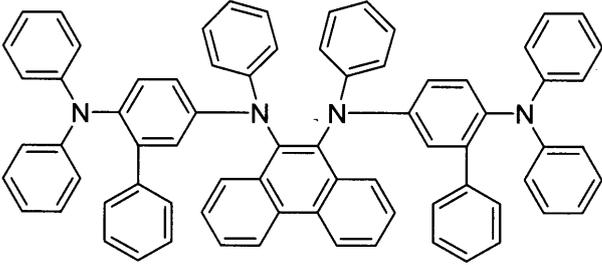
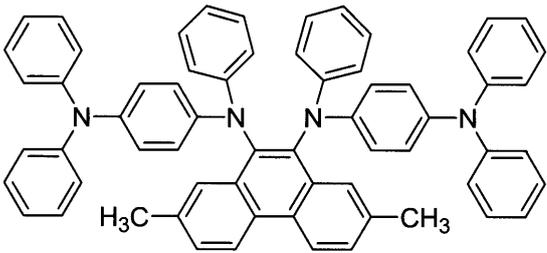
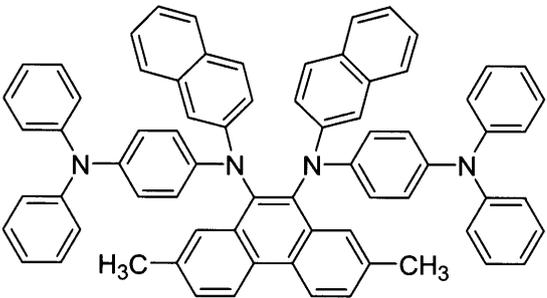
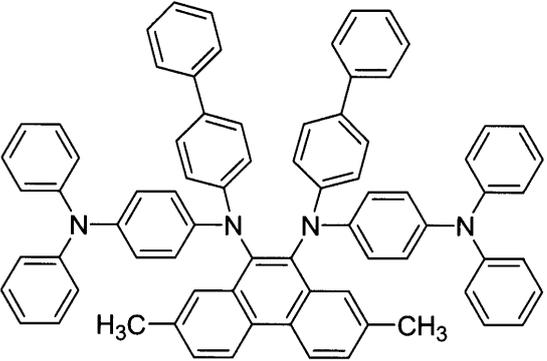
化合物	化学構造
13	
14	
15	
16	

10

20

30

40

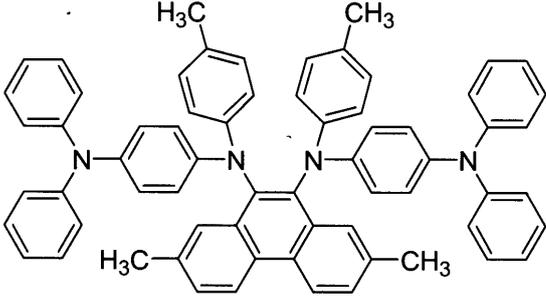
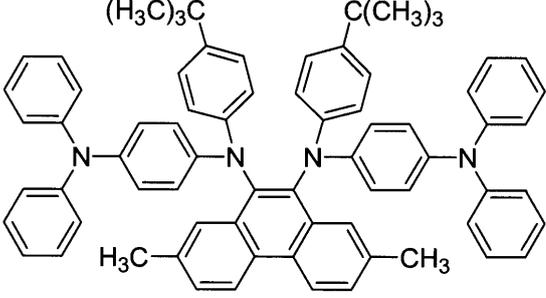
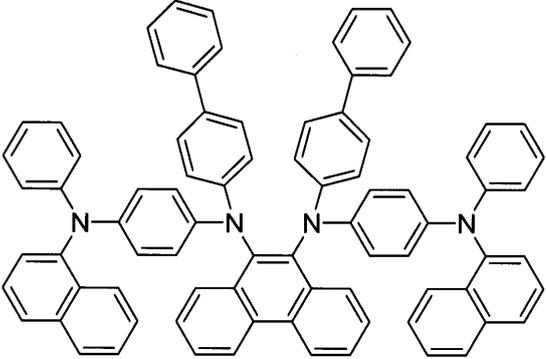
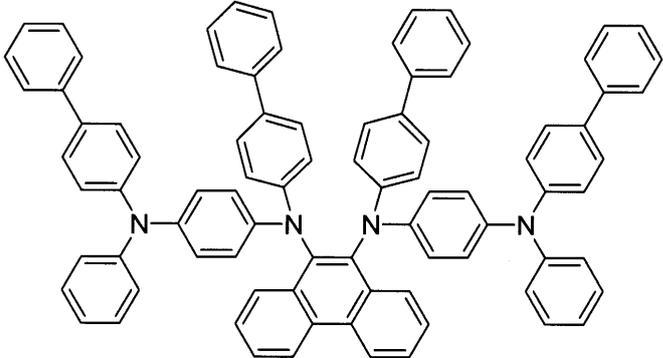
化合物	化学構造
17	
18	
19	
20	

10

20

30

40

化合物	化学構造
2 1	
2 2	
2 3	
2 4	

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

正孔輸送層には、正孔注入層から発光層へ速やかに正孔を輸送する能力を示し、かつ正孔注入層および発光層に対する密着性と薄膜形成性に優れた層を形成できる正孔輸送材料が用いられるが、本発明の一般式 [4] で表される正孔輸送層形成材料は、好適に使用することができる。一般に、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は通常 5 . 2 ~ 5 . 5 e V 程度であり、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、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。また、本発明の正孔輸送層形成材料は、そのような要件を満たしており、単一化合物での使用はもちろんのこと、2種類以上を組み合わせ、すなわち混合、共蒸着、積層するなどして使用することも可能である。正孔輸送層を形成するには、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化する。正孔輸送層の膜厚は、特に制限はないが、通常は5 nm ~ 5 μmである。

【0039】

本発明で使用される正孔輸送層形成材料の精製法としては、特に制約はなく、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が、再結晶法によるのが好ましい。また、昇華性を有する正孔輸送層形成材料においては、昇華精製法によるのが好ましい。昇華精製においては、正孔輸送層形成材料の昇華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。

10

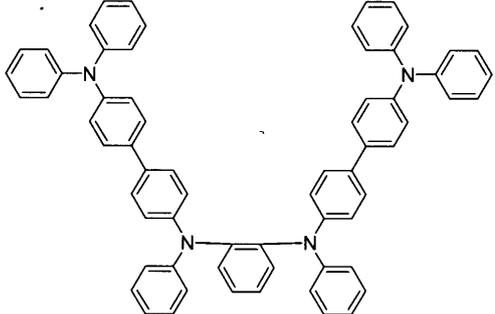
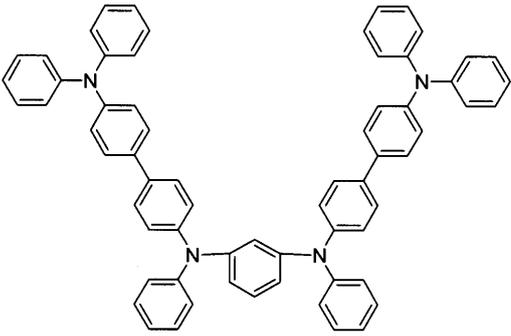
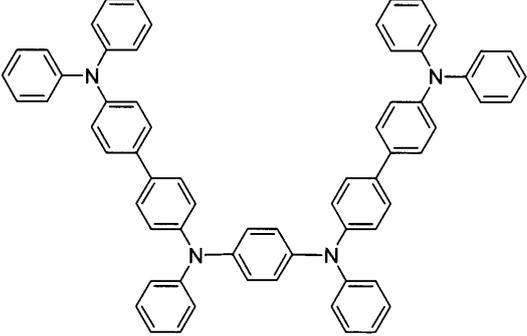
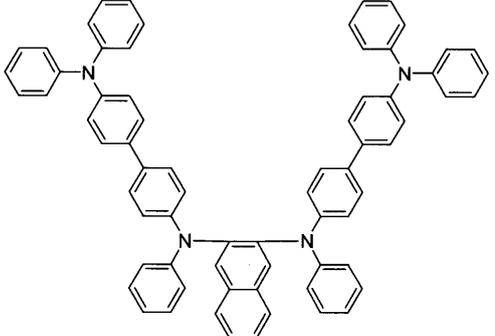
【0040】

さらに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子における正孔輸送層には、専ら前記した正孔輸送層形成材料が用いられるが、素子の耐熱性や寿命、駆動電圧を損なわない限り、有機エレクトロルミネッセンス素子の正孔輸送層に使用されている公知の正孔輸送材料と共に用いても構わない。例えば、下記表2に掲げる公知の正孔輸送材料は、本発明の正孔輸送層形成材料と共に用いることができる。

20

【0041】

【表 2】

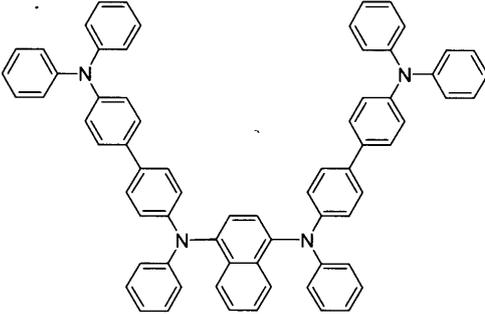
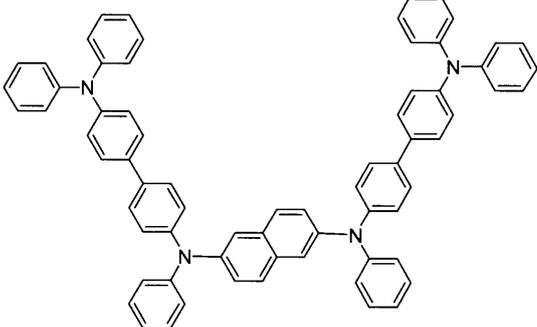
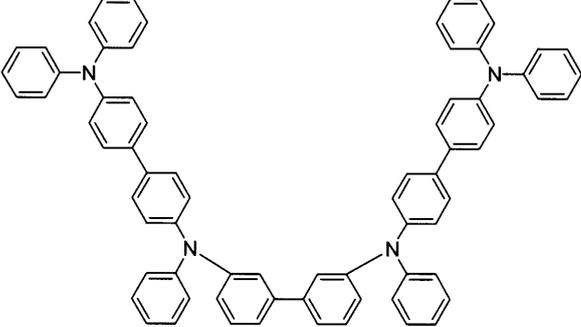
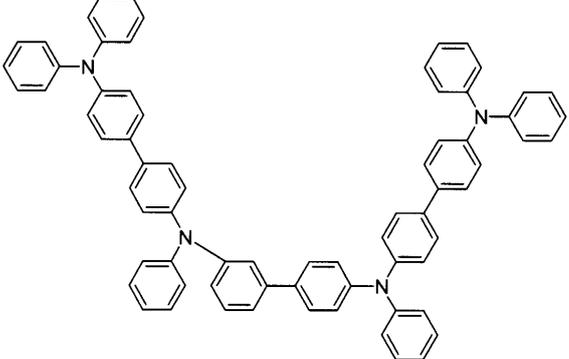
化合物	化学構造
HTM1	
HTM2	
HTM3	
HTM4	

10

20

30

40

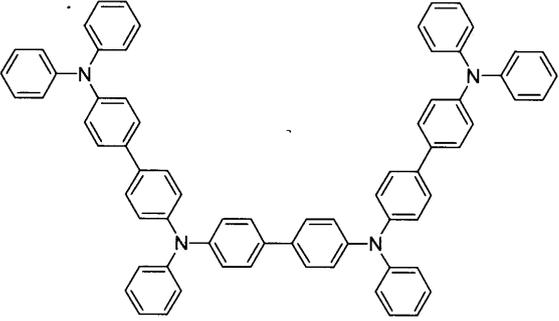
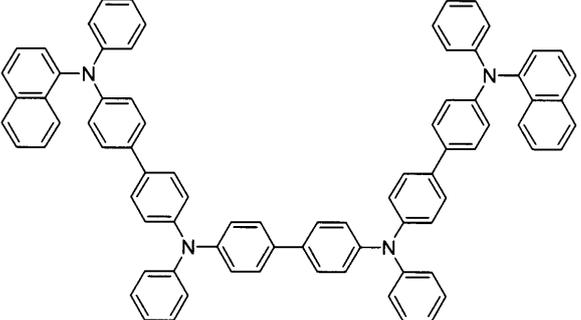
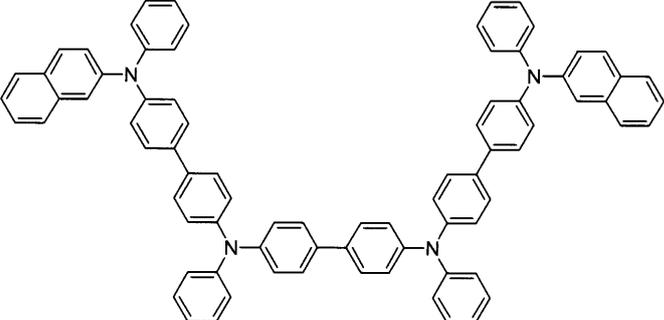
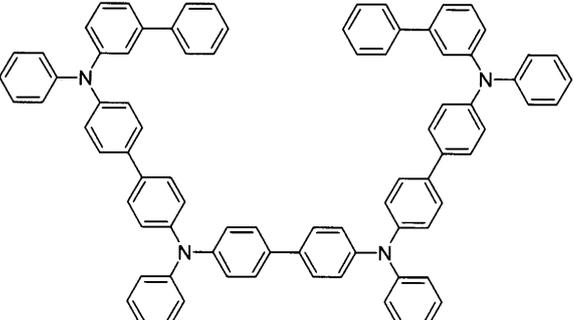
化合物	化学構造
HTM5	
HTM6	
HTM7	
HTM8	

10

20

30

40

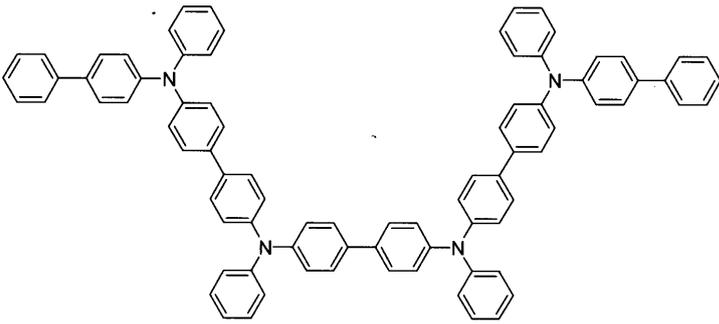
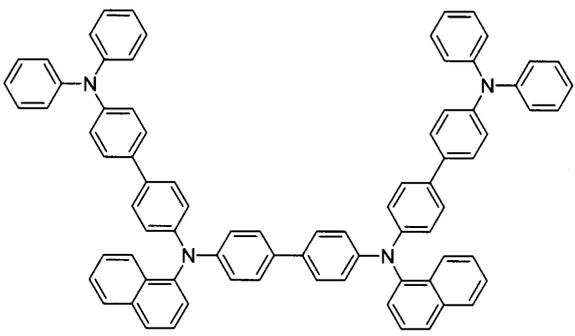
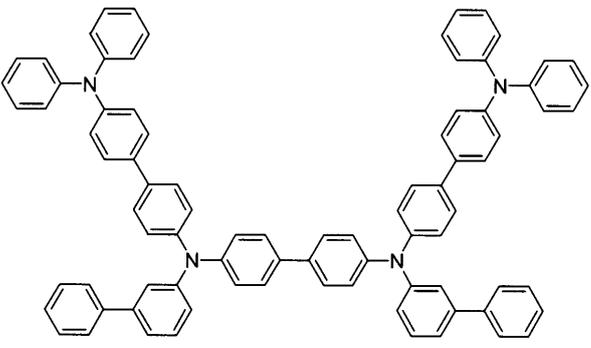
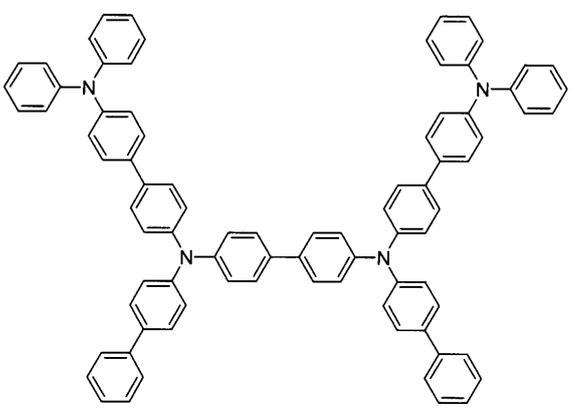
化合物	化学構造
HTM9	
HTM10	
HTM11	
HTM12	

10

20

30

40

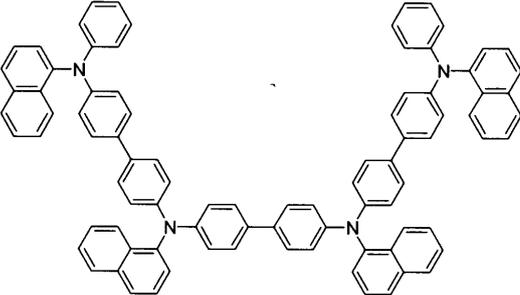
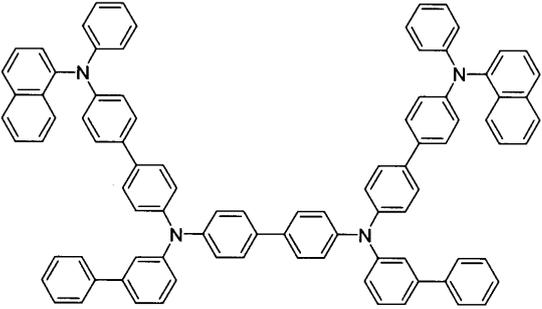
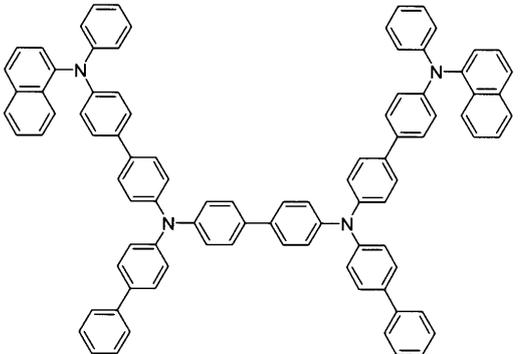
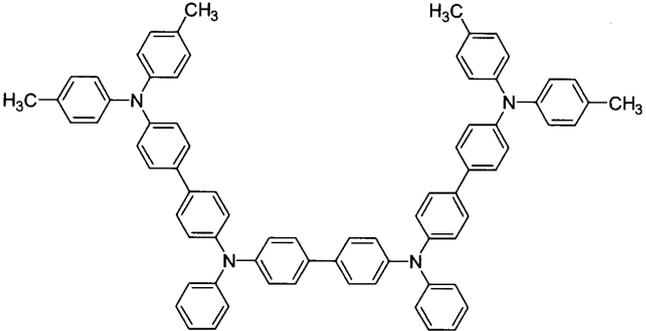
化合物	化学構造
HTM13	
HTM14	
HTM15	
HTM16	

10

20

30

40

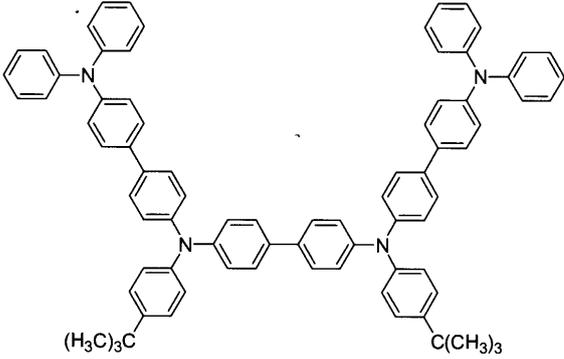
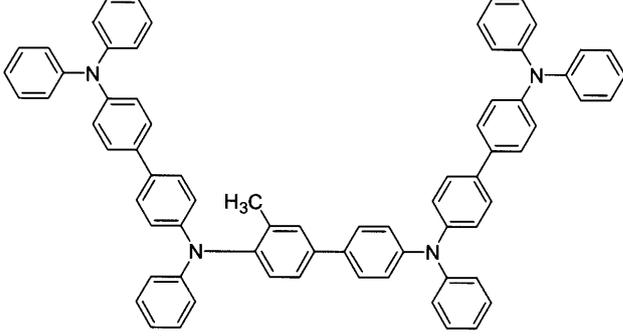
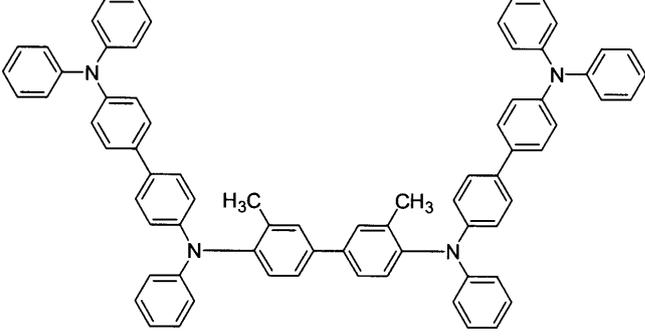
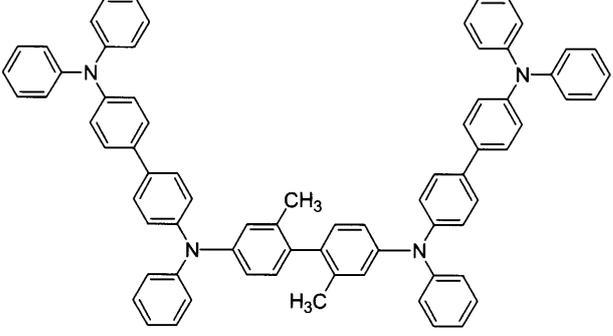
化合物	化学構造
HTM17	
HTM18	
HTM19	
HTM20	

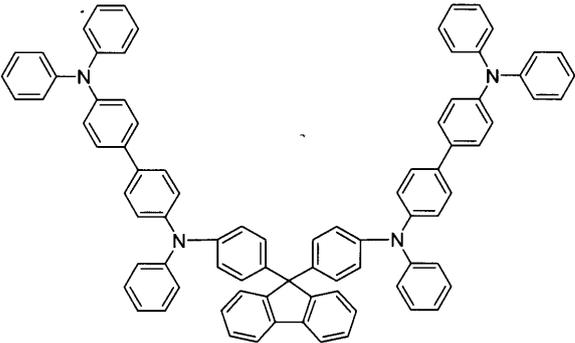
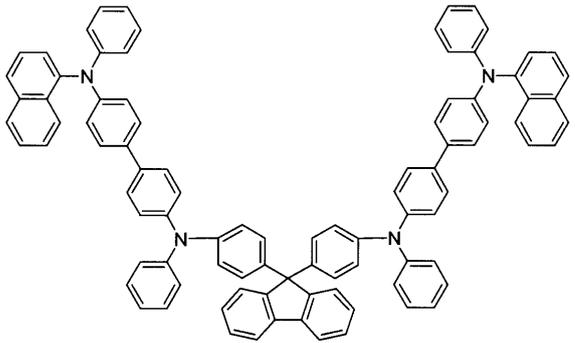
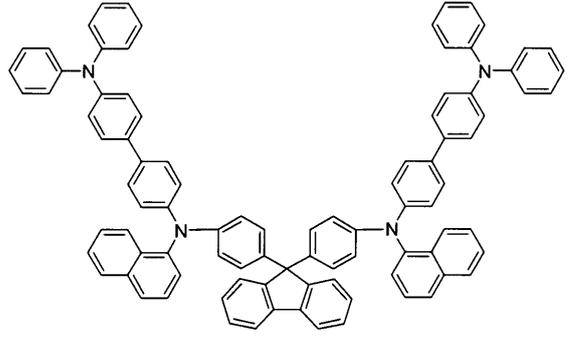
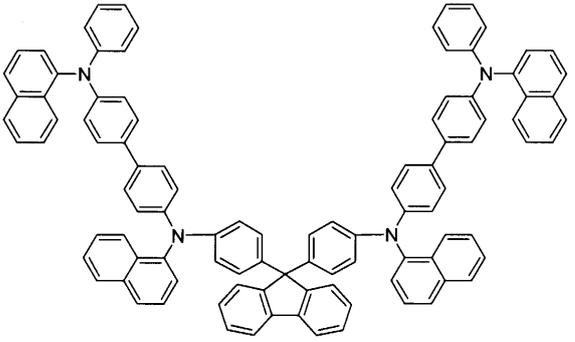
10

20

30

40

化合物	化学構造	
HTM21		10
HTM22		20
HTM23		30
HTM24		40

化合物	化学構造
HTM25	
HTM26	
HTM27	
HTM28	

10

20

30

40

【0048】

次に、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。正孔注入材料は、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

50

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。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に使用することができる正孔注入材料としては、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、有機エレクトロルミネッセンス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。この正孔注入層を形成するには、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。

【0049】

特に前記一般式 [2] で表される化合物は、本発明の正孔注入層として好適に用いることができる。一般式 [2] 中、2 価の脂肪族炭化水素基とは、例えば、エチリデン基、2, 2 - プロピリデン基、2, 2 - ジフェニルメチリデン基、ビニリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基等の炭素数 2 ~ 18 のアルキリデン基や、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、プロピレン基、1, 3 - シクロペンチレン基等の炭素数 1 ~ 18 のアルキリデン基等があげられる。また、2 価の芳香族炭化水素基とは、2 価の単環、縮合環、および環集合芳香族炭化水素基を意味し、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アンスリレン基、ピフェニレン基、p - テルフェニル - 4, 4' - ジイル基、m - テルフェニル - 3, 3' - ジイル基、m - テルフェニル - 4, 4' - ジイル基、[1, 2' - ビナフタレン] - 4, 5' - ジイル基等の炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基があげられる。また、R^{a1} ~ R^{a6} のジアリールアミノ基としては、N, N - ジフェニルアミノ基、N, N - ジトリルアミノ基、N, N - ビス(4 - tert - ブチルフェニル)アミノ基、N - フェニル - N - 1 - ナフチルアミノ基、N - フェニル - N - 2 - ナフチルアミノ基、N - フェニル - N - 9 - フェナントリルアミノ基等の炭素数 12 ~ 42 のジアリールアミノ基があげられる。

【0050】

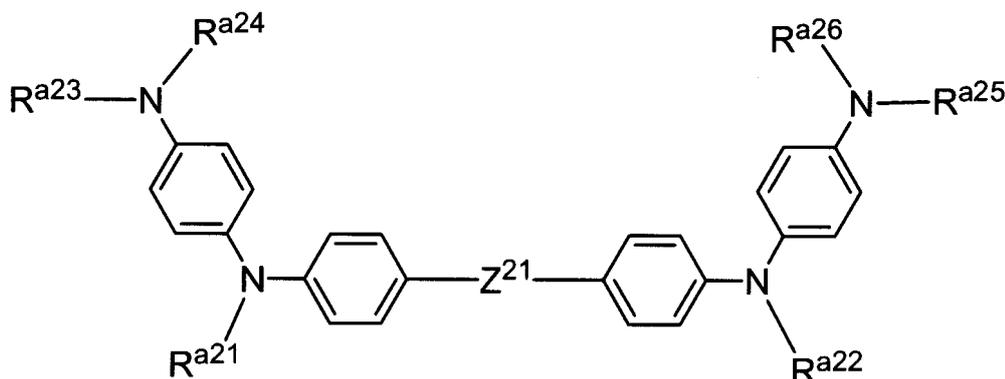
また、前記一般式 [3] で表される化合物も、本発明の正孔注入層として好適に用いることができる。一般式 [3] 中、R^{a11} ~ R^{a14} は、それぞれ独立に、水素原子、アルコキシ基、もしくはシアノ基を表すが、ここで、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert - ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert - オクチルオキシ基、2 - ポルニルオキシ基、2 - イソボルニルオキシ基、1 - アダマンチルオキシ基等の炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基があげられる。特に一般式 [3] の R^{a11} ~ R^{a14} の好ましい組み合わせとしては、R^{a11} ~ R^{a14} が全てメトキシ基、エトキシ基、もしくはシアノ基の場合であることが好ましい。

【0051】

前記一般式 [2] の中で特に好ましい構造として、下記一般式 [5 - 1] もしくは一般式 [5 - 2] で表される化合物をあげることができる。

一般式 [5 - 1]

【化 5】



[式中、 Z^{21} は連結基であり、単結合、2 価の脂肪族炭化水素基、2 価の芳香族炭化水素基、酸素原子、硫黄原子のいずれかを表す。 $R^{a21} \sim R^{a26}$ は、それぞれ独立に、1 価の芳香族炭化水素基を表す。]

【0052】

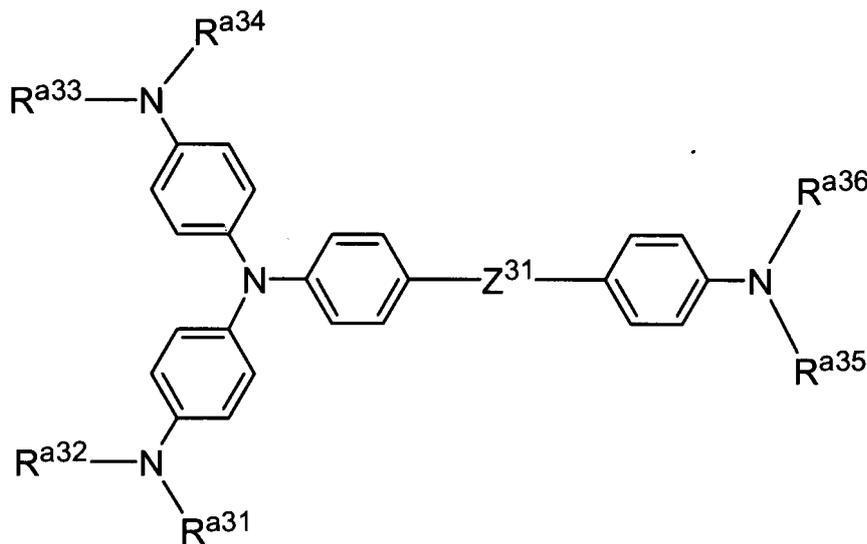
一般式 [5 - 1] 中、 Z^{21} の連結基としては、単結合、ビニレン基、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、9,10-フェナントリレン基、9,10-アンスリレン基が好ましく、単結合、ビニレン基、*p*-フェニレン基、1,4-ナフチレン基がさらに好ましい。また、 $R^{a21} \sim R^{a26}$ としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*o*-ピフェニリル基、*m*-ピフェニリル基、および *p*-ピフェニリル基より選ばれる 1 価の芳香族炭化水素基が好ましい

10

【0053】

一般式 [5 - 2]

【化6】



20

[式中、 Z^{31} は連結基であり、単結合、2 価の脂肪族炭化水素基、2 価の芳香族炭化水素基、酸素原子、硫黄原子のいずれかを表す。 $R^{a31} \sim R^{a36}$ は、それぞれ独立に、1 価の芳香族炭化水素基を表す。]

30

【0054】

一般式 [5 - 2] 中、 Z^{31} の連結基としては、単結合、ビニレン基、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、9,10-フェナントリレン基、9,10-アンスリレン基が好ましく、単結合、ビニレン基、*p*-フェニレン基、1,4-ナフチレン基がさらに好ましい。また、 $R^{a31} \sim R^{a36}$ としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*o*-ピフェニリル基、*m*-ピフェニリル基、および *p*-ピフェニリル基より選ばれる 1 価の芳香族炭化水素基が好ましい

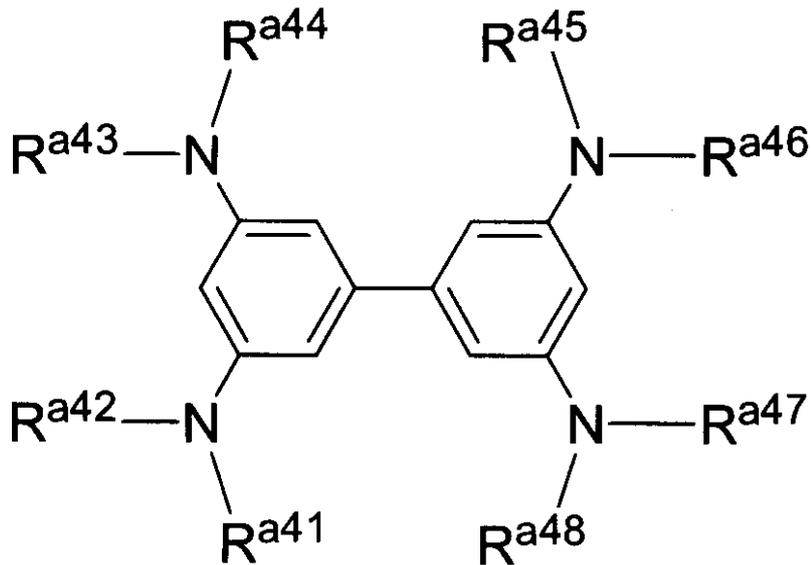
40

【0055】

また、前記一般式 [2] の中で、他の好ましい構造として、下記一般式 [5 - 3] もしくは一般式 [5 - 4] で表される化合物もあげることができる。

一般式 [5 - 3]

【化7】



10

[式中、 $R^{a41} \sim R^{a48}$ は、それぞれ独立に、1価の芳香族炭化水素基を表す。]

【0056】

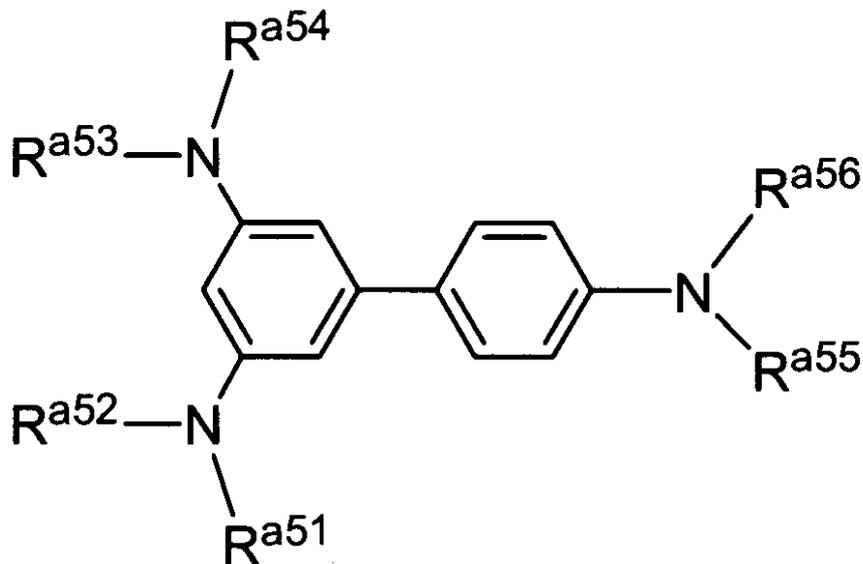
一般式 [5 - 3] 中、 $R^{a41} \sim R^{a48}$ としては、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、o - ビフェニル基、m - ビフェニル基、および p - ビフェニル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基が好ましい。

20

【0057】

一般式 [5 - 4]

【化8】



30

40

[式中、 $R^{a51} \sim R^{a56}$ は、それぞれ独立に、1価の芳香族炭化水素基を表す。]

【0058】

一般式 [5 - 4] 中、 $R^{a51} \sim R^{a56}$ としては、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、o - ビフェニル基、m - ビフェニル基、および p - ビフェニル基より選ばれる1価の芳香族炭化水素基が好ましい。

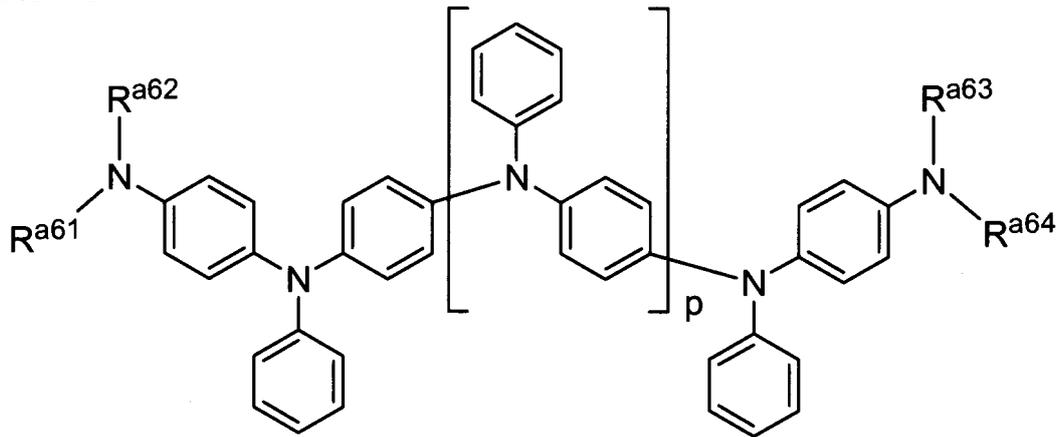
【0059】

また、その他の有用な例としては、下記一般式 [6] で表される化合物も本発明の正孔注入層として用いることができる。

一般式 [6]

50

【化 9】



10

[式中、 $R^{a61} \sim R^{a64}$ は、それぞれ独立に、1 価の芳香族炭化水素基を表し、 p は 1 ~ 4 の整数を表す。]

【0060】

一般式 [6] 中、 $R^{a61} \sim R^{a64}$ としては、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、*o* - ビフェニリル基、*m* - ビフェニリル基、および *p* - ビフェニリル基より選ばれる 1 価の芳香族炭化水素基が好ましい。

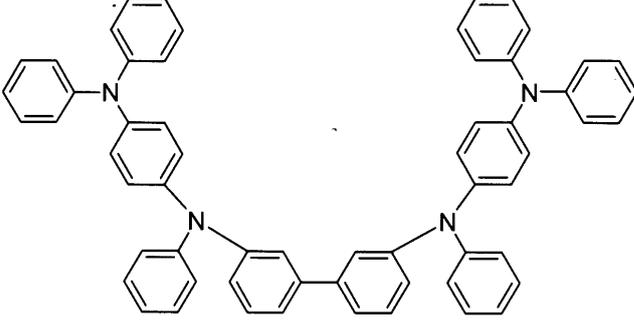
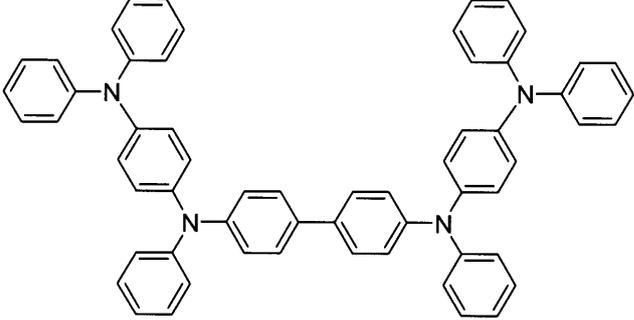
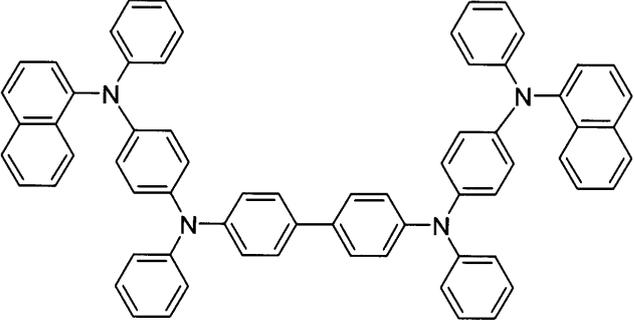
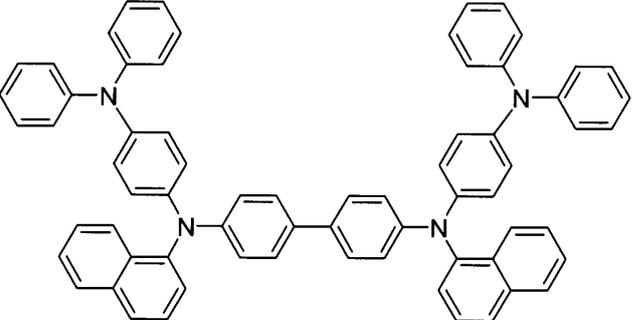
【0061】

20

以上述べた正孔注入材料の具体例として、以下の表 3 に掲げる正孔注入材料は、特に好適に用いることができる。

【0062】

【表 3】

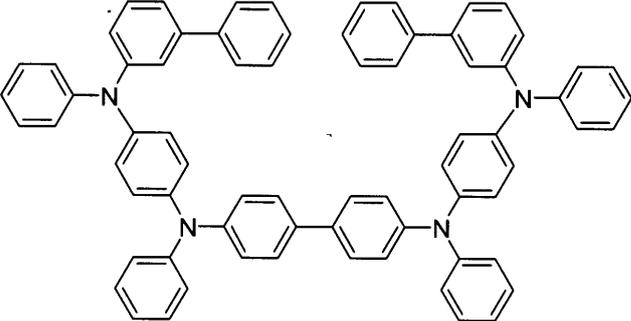
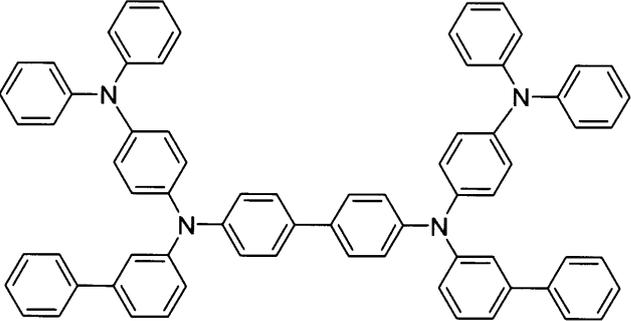
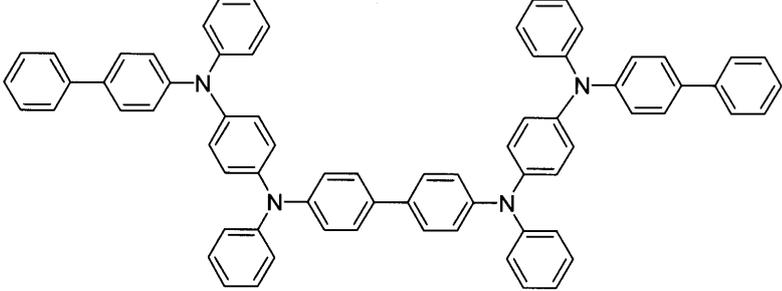
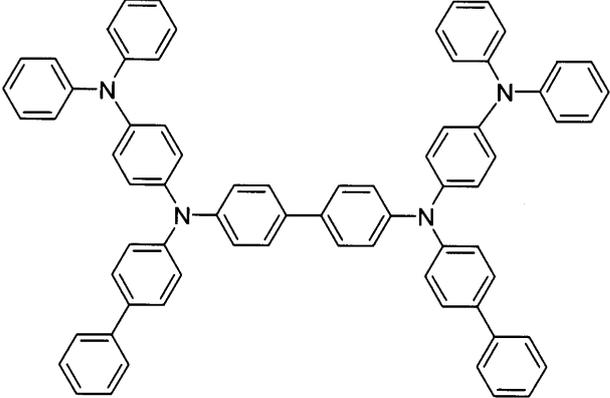
化合物	化学構造
HIM1	
HIM2	
HIM3	
HIM4	

10

20

30

40

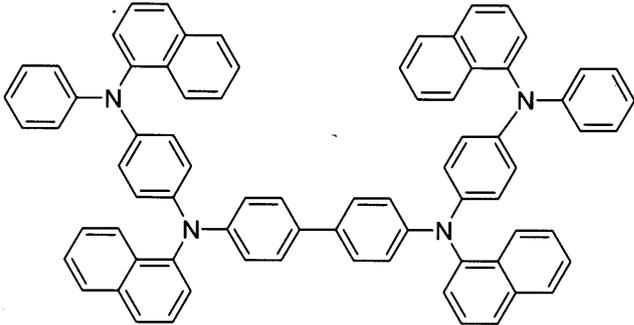
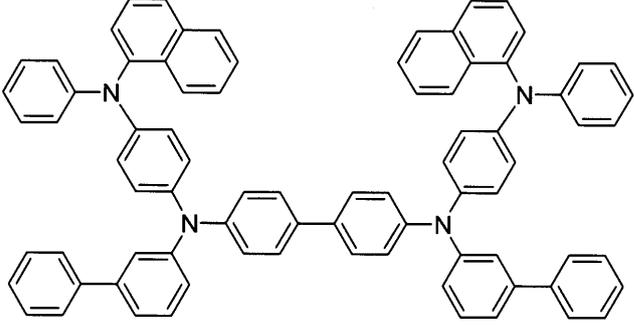
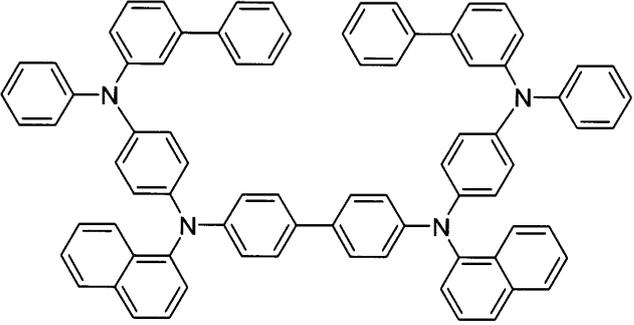
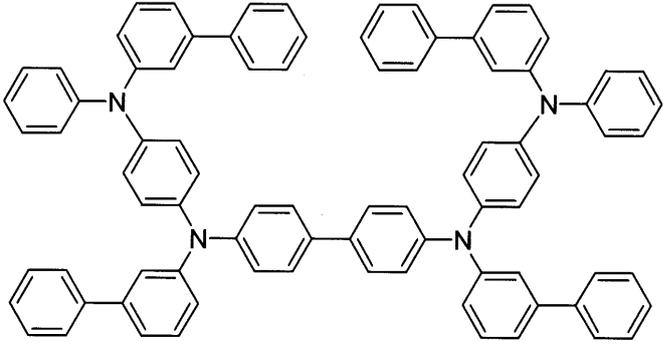
化合物	化学構造
HIM5	
HIM6	
HIM7	
HIM8	

10

20

30

40

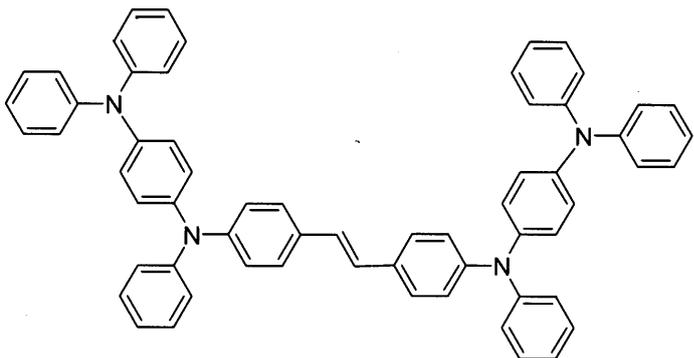
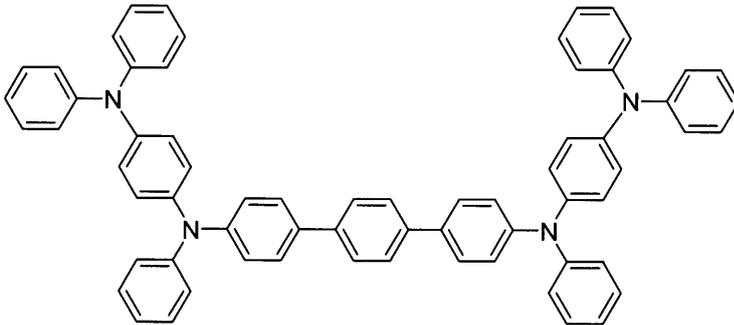
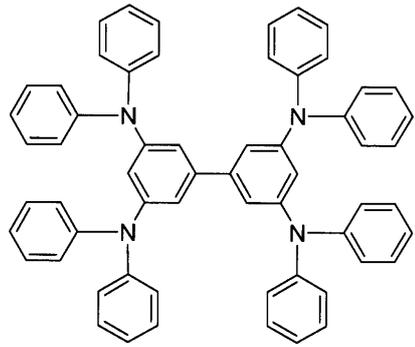
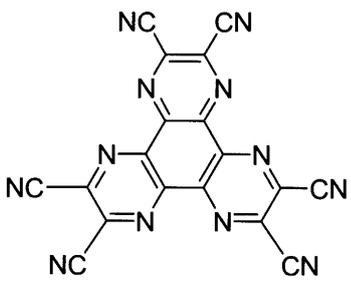
化合物	化学構造
HIM9	
HIM10	
HIM11	
HIM12	

10

20

30

40

化合物	化学構造
HIM13	
HIM14	
HIM15	
HIM16	

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

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、チオピランジオキソド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、フル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あげられる。また、セシウム等の金属をバソフェナントロリンにドーブした無機/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あげられるが、素子作成に必要な薄膜を形成し、陰極からの電子を注入できて、電子を輸送できる材料であれば、特にこれらに限定されるものではない。

【0067】

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あげられる。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あげられる。

【0068】

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 - プチルベンゼン]、2 - (4' - tert - プチルフェニル) - 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 - プチルフェニル) - 5 - (4'' - ビフェニル) - 1, 3, 4 - トリアゾール、2, 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - トリアゾール、1, 4 - ビス [2 - (5 - フェニルトリアゾリル)] ベンゼン等があげられる。

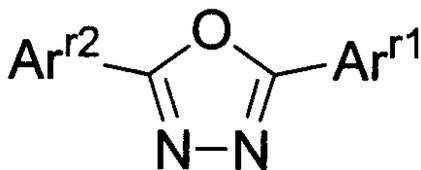
【0069】

10

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としては下記一般式 [7] で表されるオキサジアゾール誘導体を示すことができる。

一般式 [7]

【化10】



20

[式中、Ar^{r1}およびAr^{r2}は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い、1価の芳香族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基を表す。]

【0070】

1価の含窒素芳香族複素環基としては、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、3 - ピリダジル基、4 - ピリダジル基、2 - ピリミジル基、4 - ピリミジル基、5 - ピリミジル基、2 - ピラジル基、1 - イミダゾリル基等の1価の含窒素単環芳香族複素環基、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、2 - キナゾリル基、4 - キナゾリル基、5 - キナゾリル基、2 - キノキサリル基、5 - キノキサリル基、6 - キノキサリル基、1 - インドリル基、9 - カリバゾリル基等の1価の含窒素縮合環芳香族複素環基、2, 2' - ビピリジル - 3 - イル基、2, 2' - ビピリジル - 4 - イル基、3, 3' - ビピリジル - 2 - イル基、3, 3' - ビピリジル - 4 - イル基、4, 4' - ビピリジル - 2 - イル基、4, 4' - ビピリジル - 3 - イル基等の1価の含窒素環集合芳香族複素環基があげられ、さらに、これら1価の含窒素芳香族複素環基上の水素原子は、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い。

30

【0071】

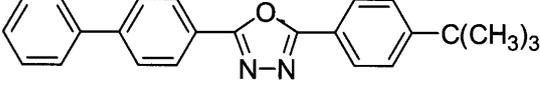
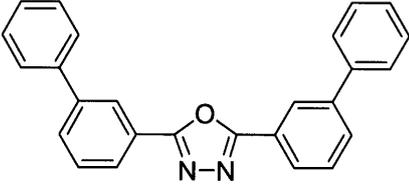
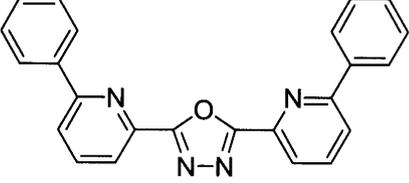
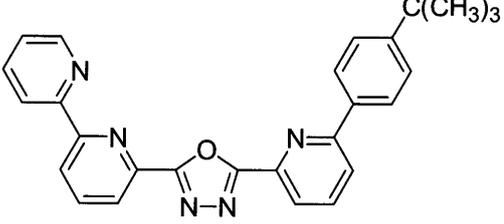
一般式 [7] 中、Ar^{r1}およびAr^{r2}として、好ましい1価の芳香族炭化水素基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、o - ビフェニリル基、m - ビフェニリル基、およびp - ビフェニリル基があげられ、また好ましい1価の含窒素芳香族複素環基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基、2, 2' - ビピリジル - 3 - イル基、および2, 2' - ビピリジル - 4 - イル基があげられる。

40

【0072】

以下、表4に本発明に使用可能なオキサジアゾール誘導体の具体例を示す。

【表 4】

化合物	化学構造
EX1	
EX2	
EX3	
EX4	

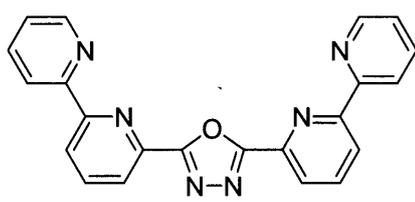
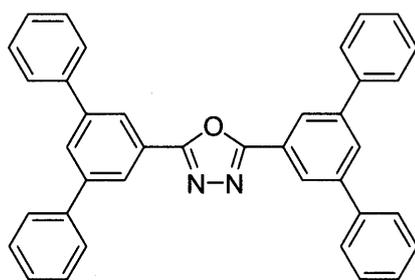
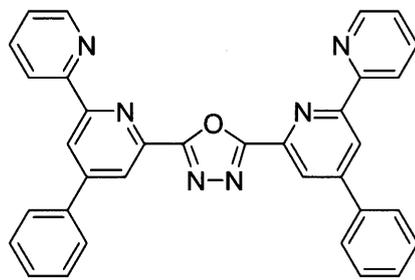
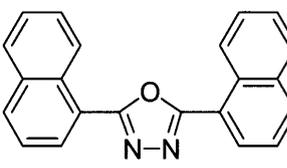
10

20

30

40

【 0 0 7 3 】

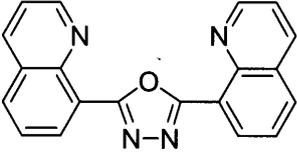
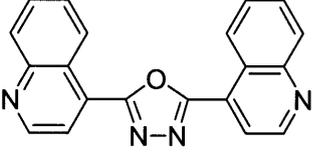
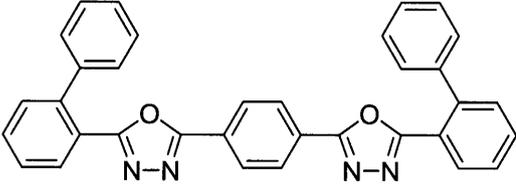
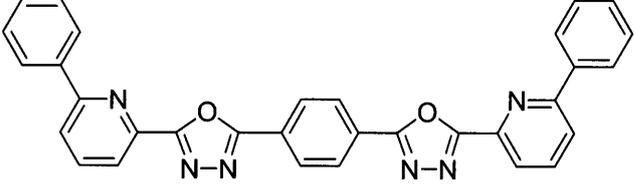
化合物	化学構造
EX5	
EX6	
EX7	
EX8	

10

20

30

40

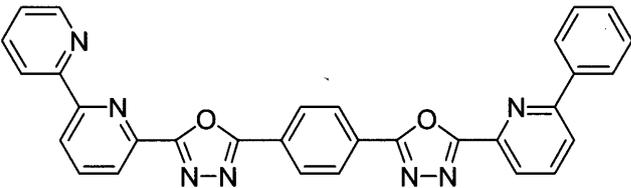
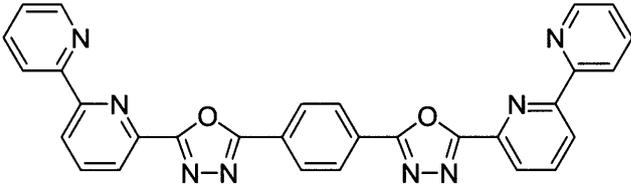
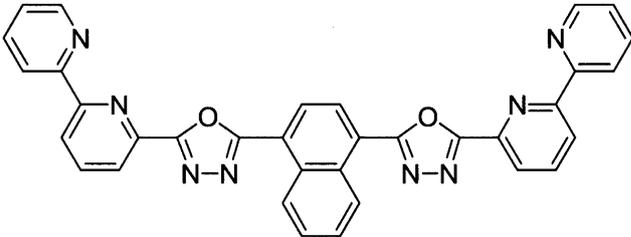
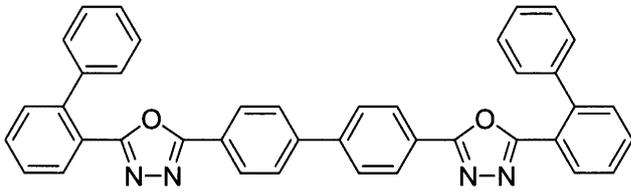
化合物	化学構造
EX9	
EX10	
EX11	
EX12	

10

20

30

40

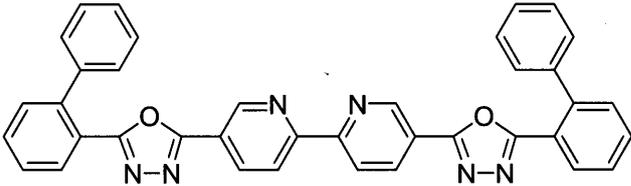
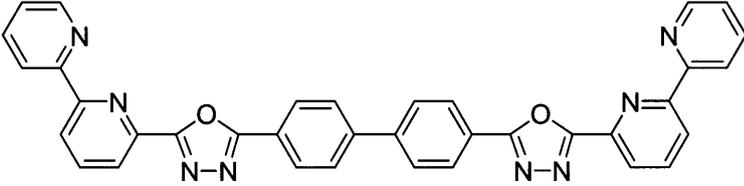
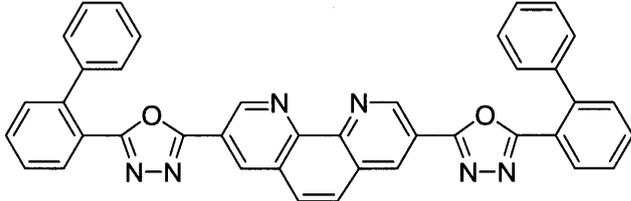
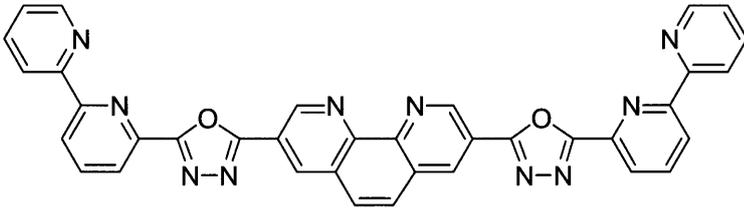
化合物	化学構造
EX13	
EX14	
EX15	
EX16	

10

20

30

40

化合物	化学構造
EX17	
EX18	
EX19	
EX20	

10

20

30

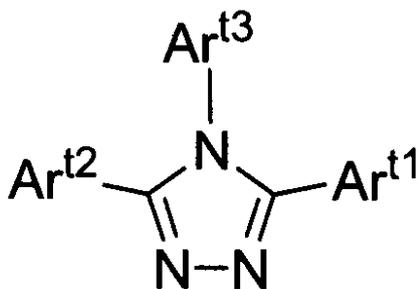
40

【 0 0 7 7 】

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としては、下記一般式 [8] で表されるトリアゾール誘導体があげられる。

一般式 [8]

【化 1 1】



[式中、Ar^{t1} ~ Ar^{t3}は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い、1価の芳香族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基を表す。] 10

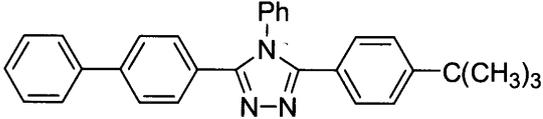
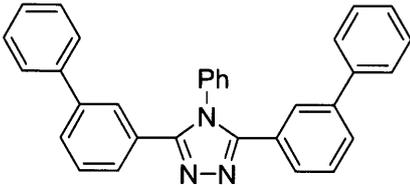
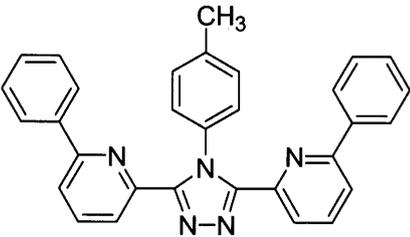
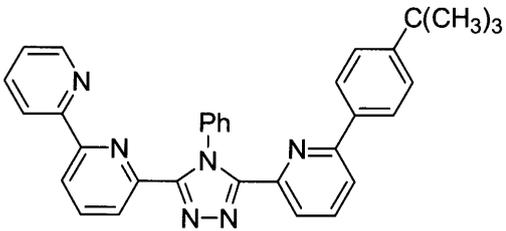
【0078】

ここで、Ar^{t1}およびAr^{t2}として、好ましい1価の芳香族炭化水素基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、およびp-ビフェニリル基があげられ、また好ましい1価の含窒素芳香族複素環基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2,2'-ビピリジル-3-イル基、および2,2'-ビピリジル-4-イル基があげられる。また、Ar^{t3}として、好ましい1価の芳香族炭化水素基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、およびp-ビフェニリル基があげられ、また好ましい1価の含窒素芳香族複素環基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い、2-ピリジル基、3-ピリジル基、および4-ピリジル基があげられる。 20

【0079】

以下、表5に本発明に使用可能なトリアゾール誘導体の具体例を示す。

【表 5】

化合物	化学構造
ET1	 <chem>CC(C)(C)c1ccc(cc1)c2ncn(c2)c3ccc(cc3)c4ccccc4</chem>
ET2	 <chem>c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)c3ncn(c3)c4ccccc4</chem>
ET3	 <chem>CC1=CN=C(C=C1)c2ncn(c2)c3ccc(C)cc3</chem>
ET4	 <chem>CC(C)(C)c1ccc(cc1)c2ncn(c2)c3ccc(cc3)c4ccccc4</chem>

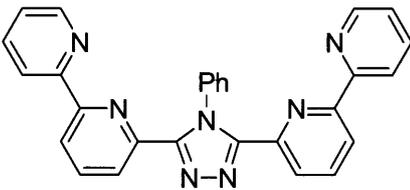
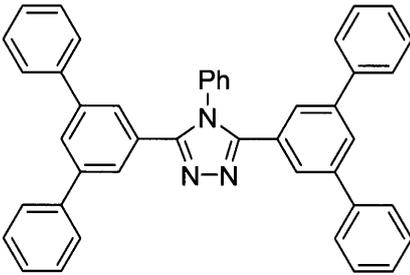
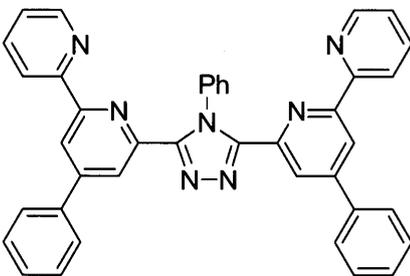
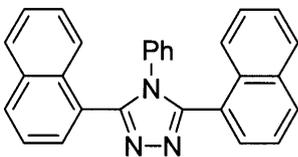
10

20

30

40

【 0 0 8 0 】

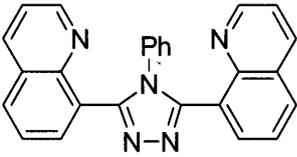
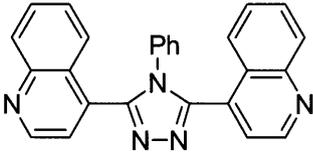
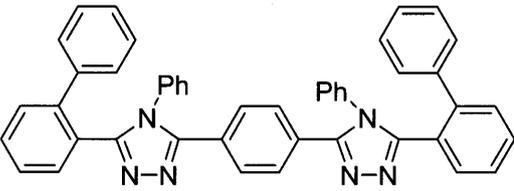
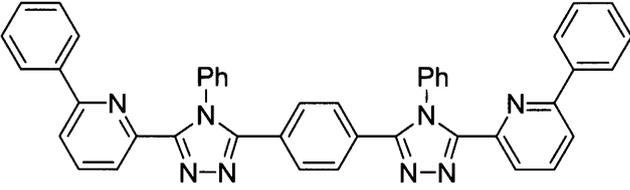
化合物	化学構造
ET5	
ET6	
ET7	
ET8	

10

20

30

40

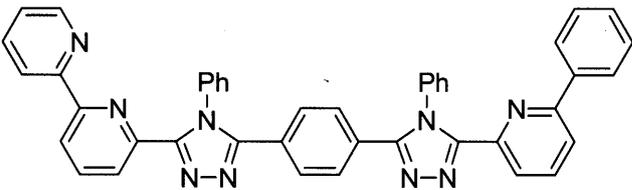
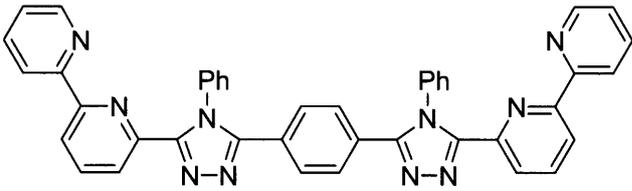
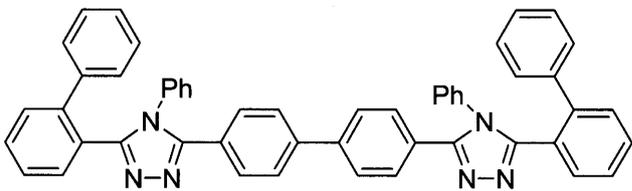
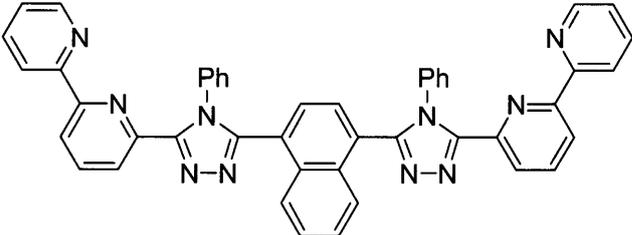
化合物	化学構造
ET9	
ET10	
ET11	
ET12	

10

20

30

40

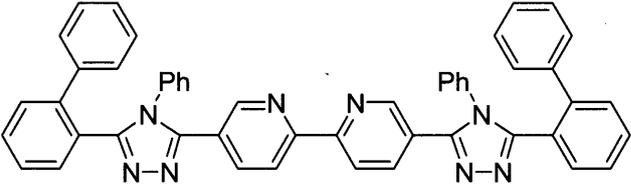
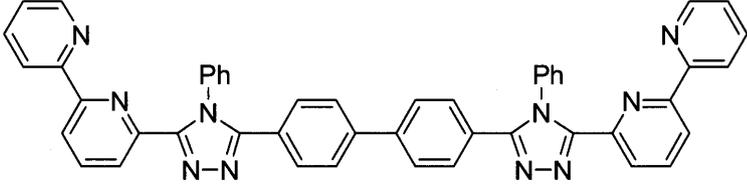
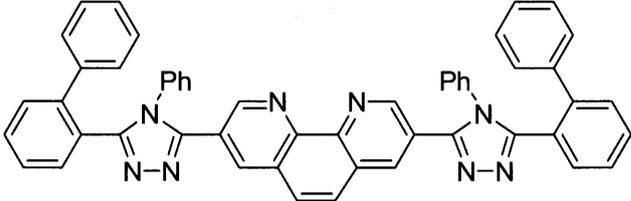
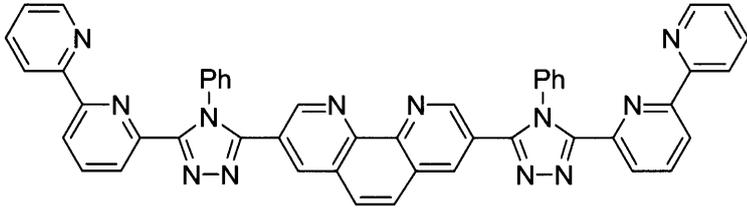
化合物	化学構造
ET13	
ET14	
ET15	
ET16	

10

20

30

40

化合物	化学構造
ET17	
ET18	
ET19	
ET20	

10

20

30

40

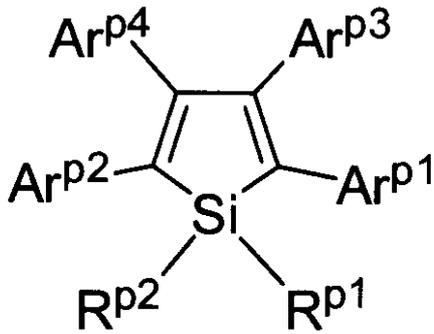
【0084】

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は、下記一般式〔6〕で表されるシロール誘導体があげられる。

【0085】

一般式〔9〕

【化 1 2】



10

[式中、 R^{p1} および R^{p2} は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い、1 価の脂肪族炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基もしくは 1 価の含窒素芳香族複素環基を表す。 $Ar^{p1} \sim Ar^{p4}$ は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い、1 価の芳香族炭化水素基もしくは 1 価の含窒素芳香族複素環基を表す。 R^{p1} 、 R^{p2} 、 $Ar^{p1} \sim Ar^{p4}$ の隣接した基同士は互いに連結して環を形成しても良い。]

【0086】

ここで、 R^{p1} および R^{p2} として、好ましい 1 価の脂肪族炭化水素基としては、1 価の芳香族炭化水素基もしくは 1 価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、メチル基、エチル基、プロピル基、およびブチル基があげられ、好ましい 1 価の芳香族炭化水素基としては、1 価の脂肪族炭化水素基もしくは 1 価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、フェニル基、*m*-ピフェニル基、および *p*-ピフェニル基があげられ、好ましい 1 価の含窒素芳香族複素環基としては、1 価の脂肪族炭化水素基もしくは 1 価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基があげられる。また、 $Ar^{p1} \sim Ar^{p4}$ として、好ましい 1 価の芳香族炭化水素基としては、1 価の脂肪族炭化水素基もしくは 1 価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、*o*-ピフェニル基、*m*-ピフェニル基、および *p*-ピフェニル基があげられ、また好ましい 1 価の含窒素芳香族複素環基としては、1 価の脂肪族炭化水素基もしくは 1 価の芳香族炭化水素基で置換されていても良い、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2, 2'-ビピリジル-3-イル基、および 2, 2'-ビピリジル-4-イル基があげられる。

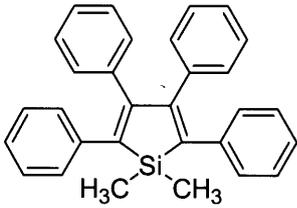
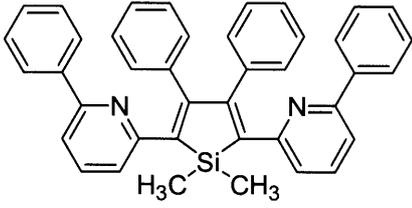
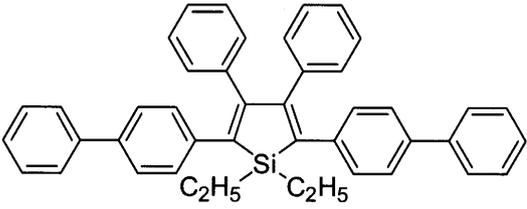
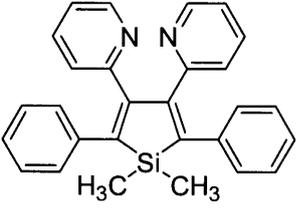
20

30

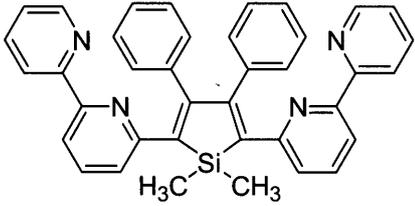
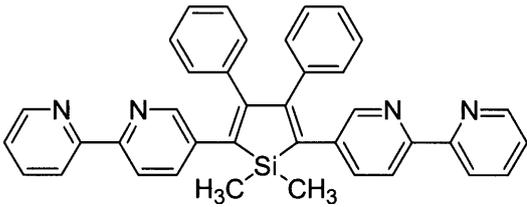
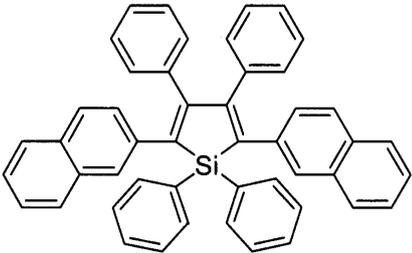
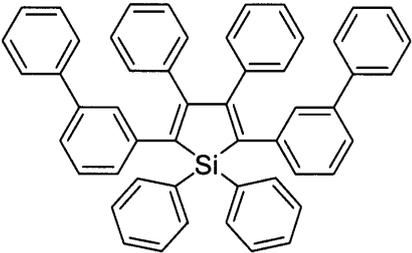
【0087】

以下、表 6 に本発明に使用可能なシロール誘導体の具体例を示す。

【表 6】

化合物	化学構造	
ES1		10
ES2		20
ES3		30
ES4		40

【 0 0 8 8 】

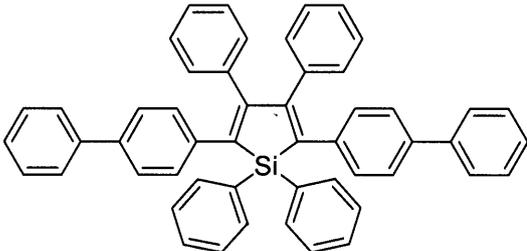
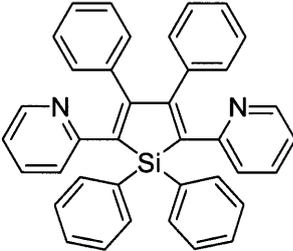
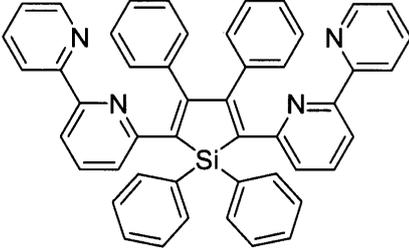
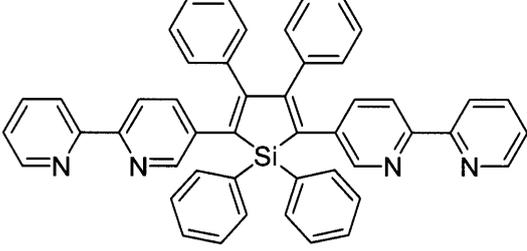
化合物	化学構造
ES5	
ES6	
ES7	
ES8	

10

20

30

40

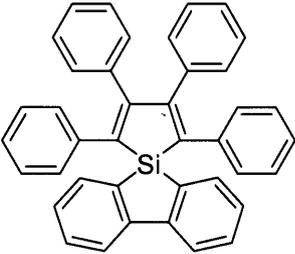
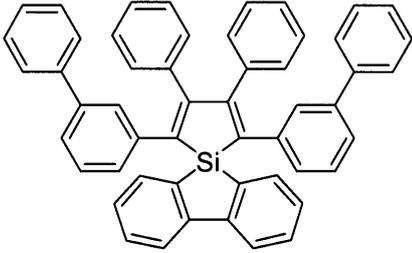
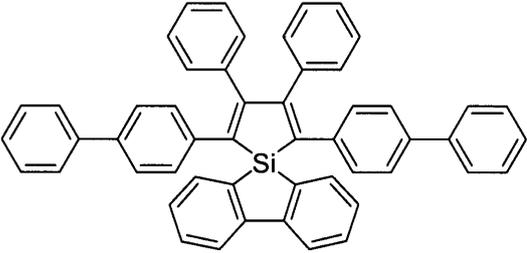
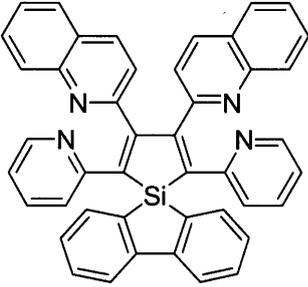
化合物	化学構造
ES9	
ES10	
ES11	
ES12	

10

20

30

40

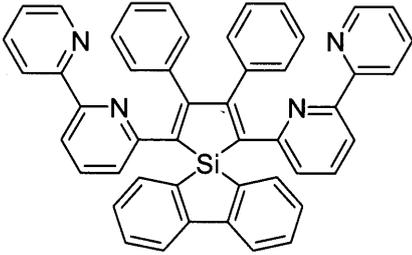
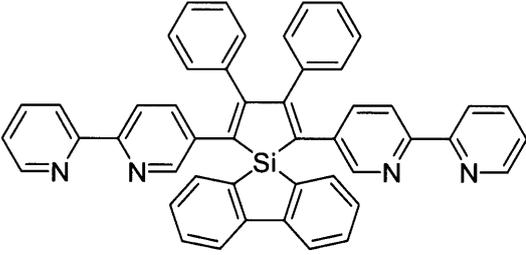
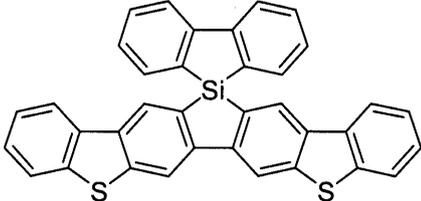
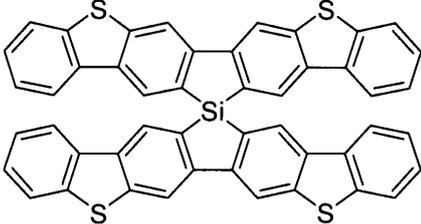
化合物	化学構造
ES13	
ES14	
ES15	
ES16	

10

20

30

40

化合物	化学構造
ES17	
ES18	
ES19	
ES20	

10

20

30

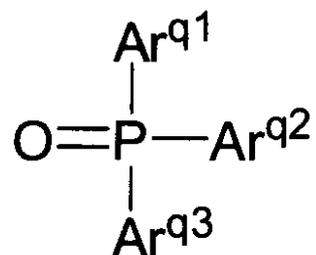
40

【 0 0 9 2 】

また、本発明に使用可能な電子注入材料の内、好ましいトリアリールホスフィンオキシド誘導体としては、特開2002-63989号公報、特開2004-95221号公報、特開2004-203828号公報、特開2004-204140号公報記載のトリアリールホスフィンオキシド誘導体や下記一般式[10]で表されるトリアリールホスフィンオキシド誘導体を示すことができる。

一般式[10]

【化 1 3】



[式中、 $\text{Ar}^{\text{q}1} \sim \text{Ar}^{\text{q}3}$ は、それぞれ独立に、置換基を有しても良い1価の芳香族炭化水素基を表す。]

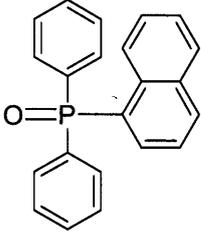
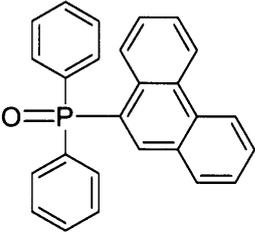
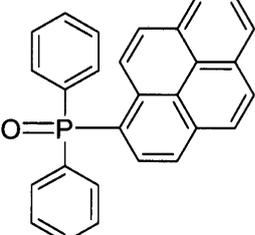
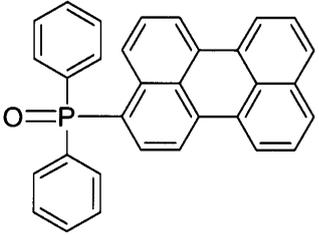
【0093】

ここで $\text{Ar}^{\text{q}1} \sim \text{Ar}^{\text{q}3}$ として、好ましい1価の芳香族炭化水素基としては、1価の脂肪族炭化水素基もしくは1価の含窒素芳香族複素環基で置換されていても良い、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、およびp-ビフェニリル基があげられる。

【0094】

以下、表7に本発明に使用可能なトリアリールホスフィンオキシド誘導体の具体例を示す。

【表 7】

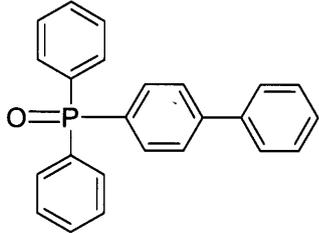
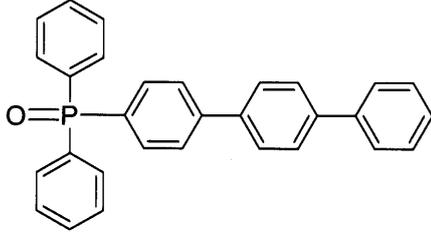
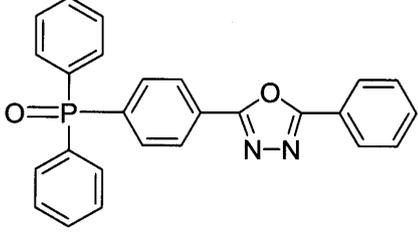
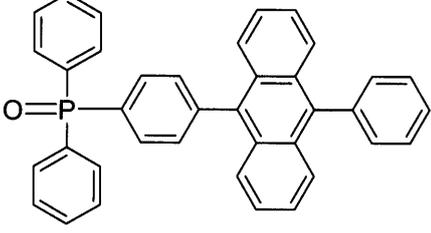
化合物	化学構造
EP1	
EP2	
EP3	
EP4	

10

20

30

40

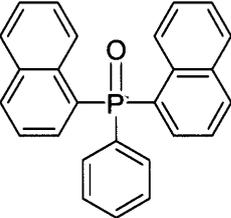
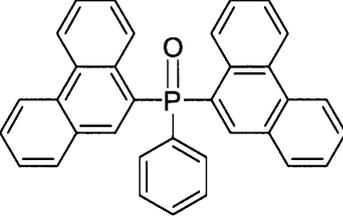
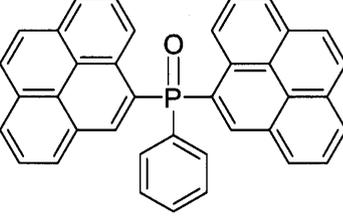
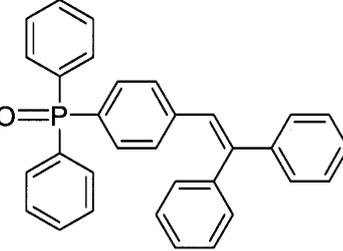
化合物	化学構造
EP5	 <chem>O=P(c1ccccc1)(c2ccccc2)c3ccc(cc3)-c4ccccc4</chem>
EP6	 <chem>O=P(c1ccccc1)(c2ccccc2)c3ccc(cc3)-c4ccc(cc4)-c5ccccc5</chem>
EP7	 <chem>O=P(c1ccccc1)(c2ccccc2)c3ccc(cc3)-c4oc5ccccc5n4</chem>
EP8	 <chem>O=P(c1ccccc1)(c2ccccc2)c3ccc(cc3)-c4c5ccccc5c6ccccc46</chem>

10

20

30

40

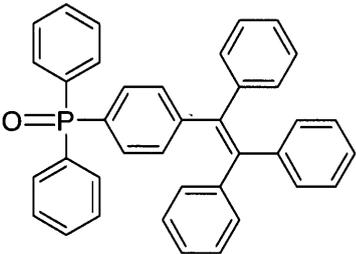
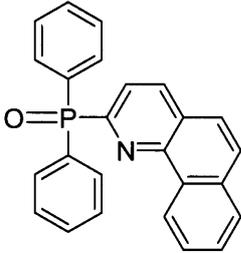
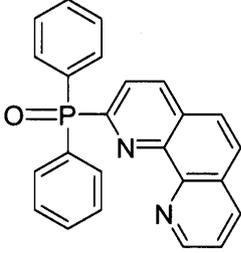
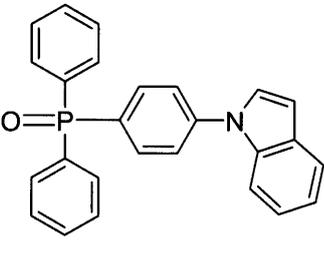
化合物	化学構造
EP9	
EP10	
EP11	
EP12	

10

20

30

40

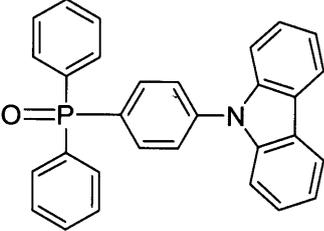
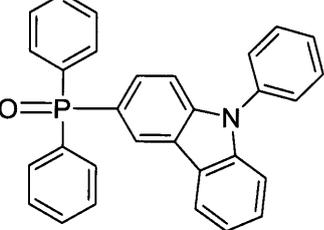
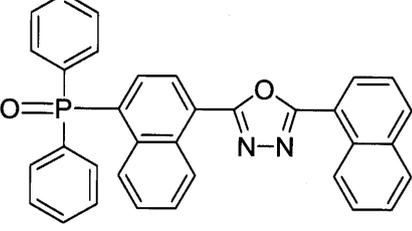
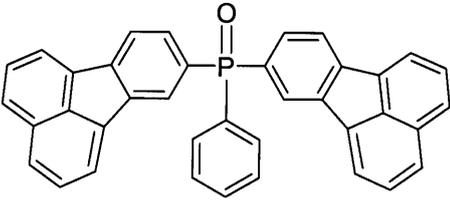
化合物	化学構造
EP13	
EP14	
EP15	
EP16	

10

20

30

40

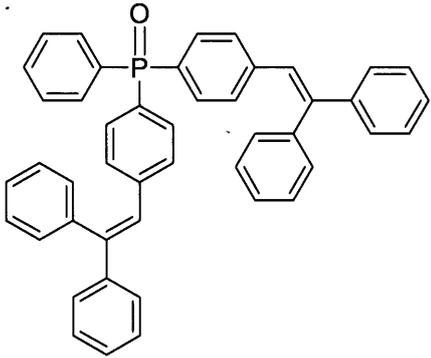
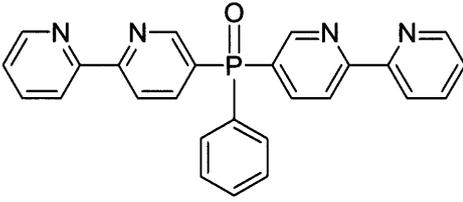
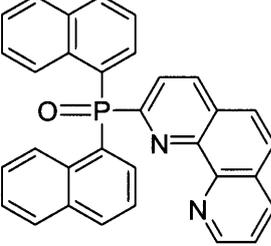
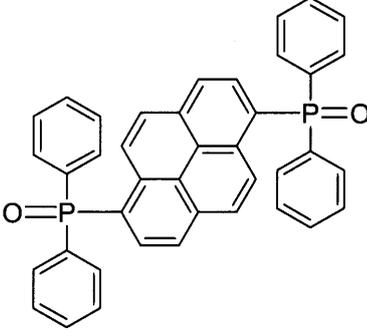
化合物	化学構造
EP17	
EP18	
EP19	
EP20	

10

20

30

40

化合物	化学構造
EP21	
EP22	
EP23	
EP24	

10

20

30

40

【0100】

次に、正孔阻止層には、発光層を經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

50

あげられる。

【0101】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス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が、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料は主に有機化合物であり、具体的には所望の色調により、次のような化合物が用いられる。

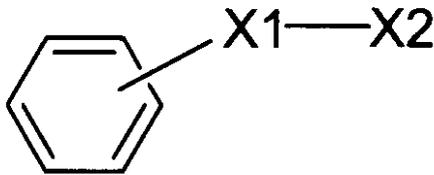
【0102】

たとえば、紫外域から紫色の発光を得る場合には、下記一般式〔11〕で表される化合物が好適に用いられる。

【0103】

一般式〔11〕

【化14】



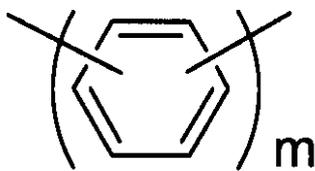
【0104】

〔式中、X1は下記一般式〔12〕で表される基を示し、X2は、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基のいずれかを示す。〕

【0105】

一般式〔12〕

【化15】



（式中、mは2～5の整数を示す）

【0106】

この一般式〔11〕のX1、X2で表されるフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、フェニレン基は、単数または複数の炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基、スルホニル基、カルボニル基、アミノ基、ジメチルアミノ基またはジフェニルアミノ基等の置換基で置換されていてもよい。また、これら置換基が複数ある場合には、それらが互いに結合し、環を形成していてもよい。さらに、X1で表されるフェニレン基は、パラ位で結合したものが、結合性が良く、かつ平滑な蒸着膜が形成し易いことから好ましい。上記一般式〔11〕で表される化合物の具体例を示せば、下記のとおりである（ただし、Phはフェニル基を表す）。

【0107】

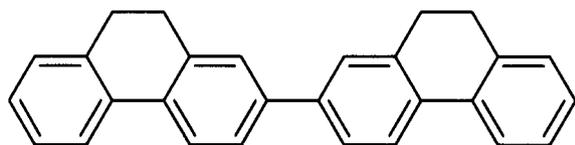
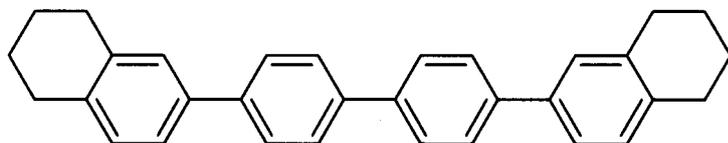
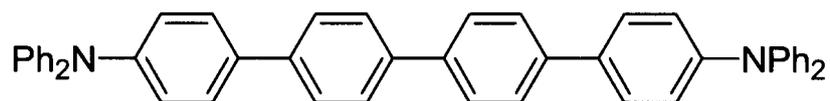
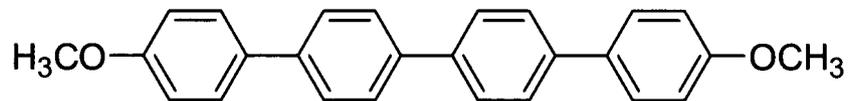
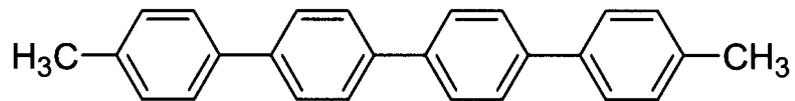
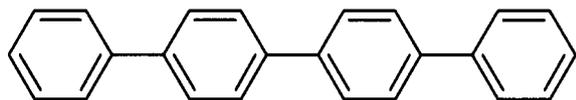
10

20

30

40

【化 1 6】



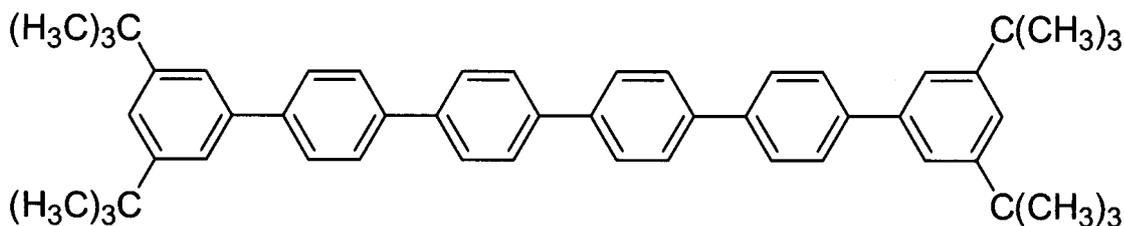
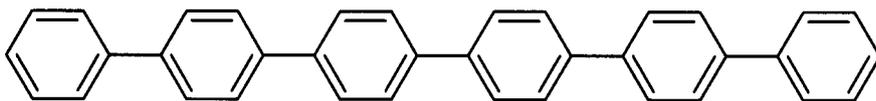
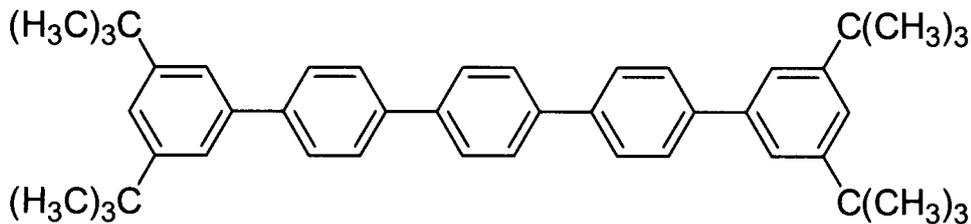
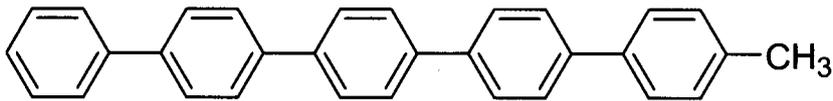
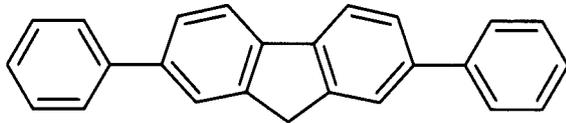
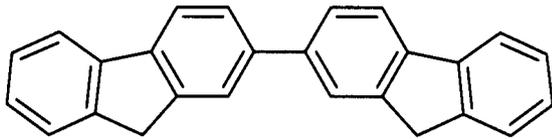
10

20

30

【 0 1 0 8 】

【化 17】



10

20

30

【0109】

これら化合物の中では、特に p - クォーターフェニル誘導体、p - クイックフェニル誘導体が好ましい。

40

また、可視域、特に青色から緑色の発光を得るためには、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物、スチリルベンゼン系化合物を用いることができる。これら化合物の具体例としては、例えば特開昭59-194393号公報に開示されている化合物を挙げることができる。さらに他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ(1971)628~637頁および640頁に列挙されている。

前記金属キレート化オキシノイド化合物としては、例えば、特開昭63-295695号公報に開示されている化合物を用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体や、ジリチウムエピトリジオン等が好適な化合物として挙げることができる。

50

また、前記スチリルベンゼン系化合物としては、例えば、欧州特許第0319881号明細書や欧州特許第0373582号明細書に開示されているものを用いることができる。そして、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も、発光層の材料として用いることができる。このほか、欧州特許第0387715号明細書に開示されているポリフェニル系化合物も発光層の材料として用いることができる。

【0110】

さらに、上述した蛍光増白剤、金属キレート化オキシノイド化合物およびスチリルベンゼン系化合物等以外に、例えば12-フタロペリノン(J. Appl. Phys., 第27巻, L713(1988年))、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(以上Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、ナフタルイミド誘導体(特開平2-305886号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報、または第38回応用物理学関係連合講演会で浜田らによって開示されたオキサジアゾール誘導体)、アルダジン誘導体(特開平2-220393号公報)、ピラジリン誘導体(特開平2-220394号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報)、ピロロピロール誘導体(特開平2-296891号公報)、スチリルアミン誘導体(Appl. Phys. Lett., 第56巻, L799(1990年))、クマリン系化合物(特開平2-191694号公報)、国際特許公報WO90/13148やAppl. Phys. Lett., vol58, 18, P1982(1991)に記載されているような高分子化合物、9,9',10,10'-テトラフェニル-2,2'-ピアントラセン、PPV(ポリパラフェニレンビニレン)誘導体、ポリフルオレン誘導体やそれら共重合体等、例えば、下記一般式[13]~一般式[15]の構造をもつものや、

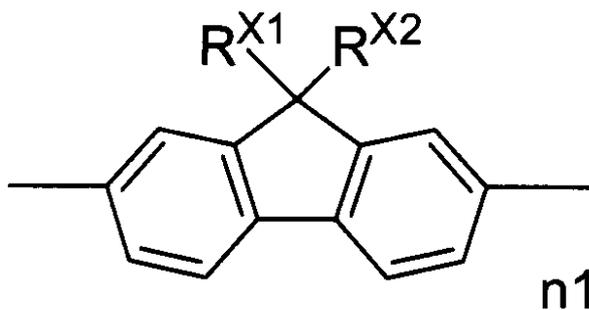
10

20

【0111】

一般式[13]

【化18】



30

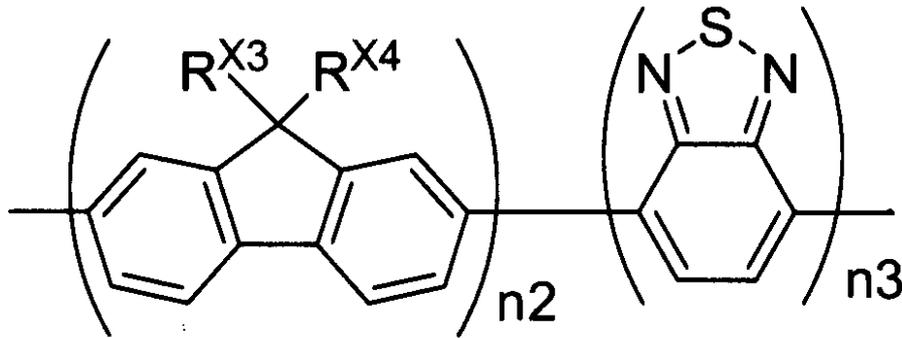
[式中、 R^{X1} および R^{X2} は、それぞれ独立に、1価の脂肪族炭化水素基を、 $n1$ は、3~100の整数を表す。]

【0112】

一般式[14]

40

【化 19】



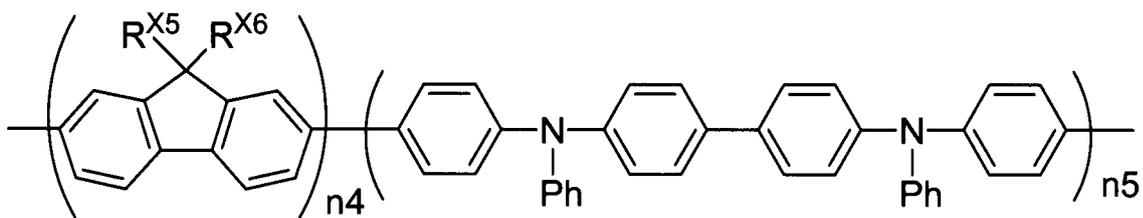
10

[式中、 R^{X3} および R^{X4} は、それぞれ独立に、1 価の脂肪族炭化水素基を、 $n2$ および $n3$ は、それぞれ独立に、3 ~ 100 の整数を表す。]

【0113】

一般式 [15]

【化 20】



20

[式中、 R^{X5} および R^{X6} は、それぞれ独立に、1 価の脂肪族炭化水素基を、 $n4$ および $n5$ は、それぞれ独立に、3 ~ 100 の整数を表す。Ph はフェニル基を表す。]

【0114】

9,10-ビス(N-(4-(2-フェニルビニル-1-イル)フェニル)-N-フェニルアミノ)アントラセン等も発光層の材料として用いることができる。さらには、特開平8-12600号公報に開示されているような下記一般式 [16] で示されるフェニルアントラセン誘導体も発光材料として用いることができる。

30

一般式 [16]

A1 - L - A2

[式中、A1 及び A2 は、それぞれ独立に、モノフェニルアントリル基またはジフェニルアントリル基を示し、これらは同一でも異なってもよい。L は、単結合または 2 価の連結基を表す。]

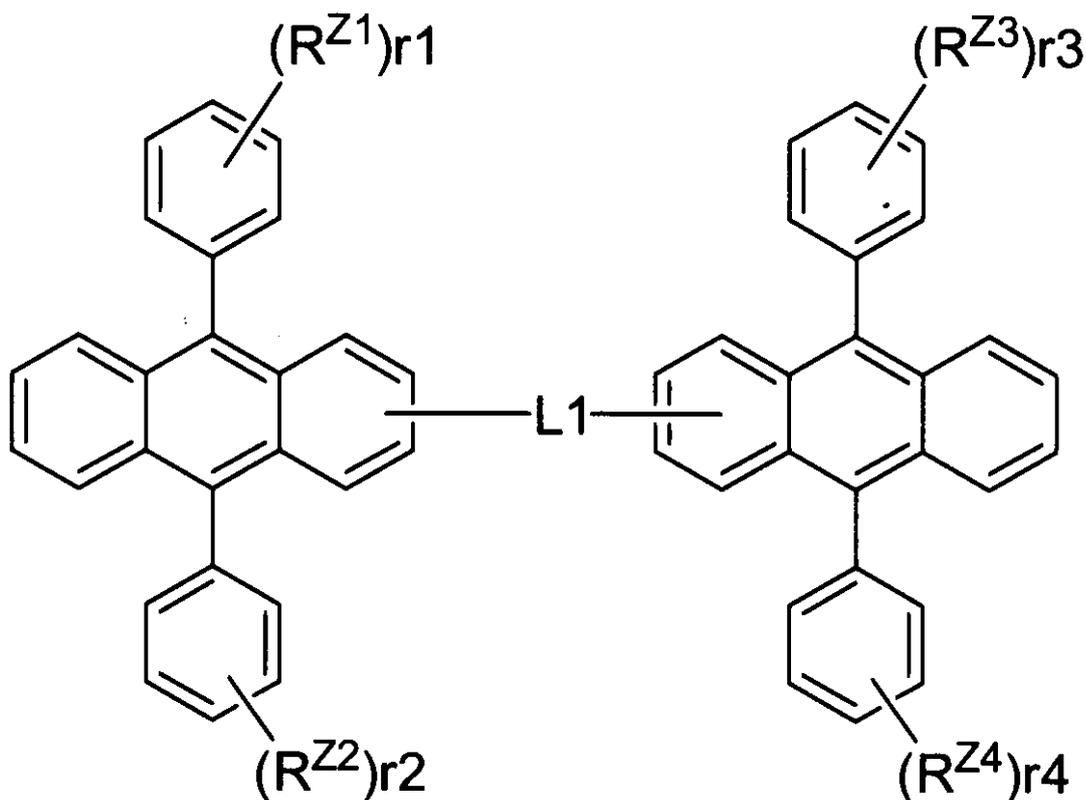
ここで、L で示される 2 価の連結基としては、置換基を有しても良い 2 価の単環もしくは縮合環芳香族炭化水素基が好ましい。特に、以下の一般式 [17] ないし一般式 [18] で表されるフェニルアントラセン誘導体は好適である。

【0115】

一般式 [17]

40

【化 2 1】



10

20

【0116】

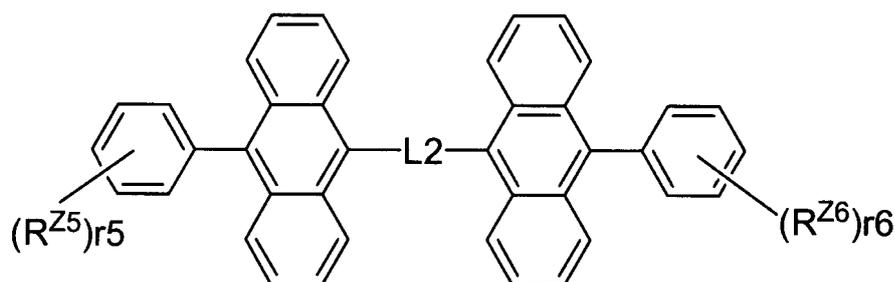
[式中、 $R^{Z1} \sim R^{Z4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアリールアミノ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $r1 \sim r4$ は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。 $r1 \sim r4$ が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、 R^{Z1} 同士、 R^{Z2} 同士、 R^{Z3} 同士、 R^{Z4} 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、 R^{Z1} 同士、 R^{Z2} 同士、 R^{Z3} 同士、 R^{Z4} 同士は結合して環を形成してもよい。L1は単結合又は置換基を有しても良い2価の単環もしくは縮合環芳香族炭化水素基を表し、置換基を有しても良い2価の単環もしくは縮合環芳香族炭化水素基は、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR-$ （ここでRはアルキル基又はアリール基を表す）が介在するものであってもよい。]

30

【0117】

一般式【18】

【化 2 2】



40

【0118】

[式中、 R^{Z5} 及び R^{Z6} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアリール

50

ルアミノ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅及びr₆は、それぞれ独立に、0又は1～5の整数を表す。r₅及びr₆が、それぞれ独立に、2以上の整数であるとき、R^{Z5}同士及びR^{Z6}同士は各々同一でも異なるものであってもよく、R^{Z5}同士及びR^{Z6}同士は結合して環を形成してもよい。L₂は単結合又は置換基を有しても良い2価の単環もしくは縮合環芳香族炭化水素基を表し、置換基を有しても良い2価の単環もしくは縮合環芳香族炭化水素基は、アルキレン基、-O-、-S-又は-NR-（ここでRはアルキル基又はアリール基を表す）が介在するものであってもよい。]

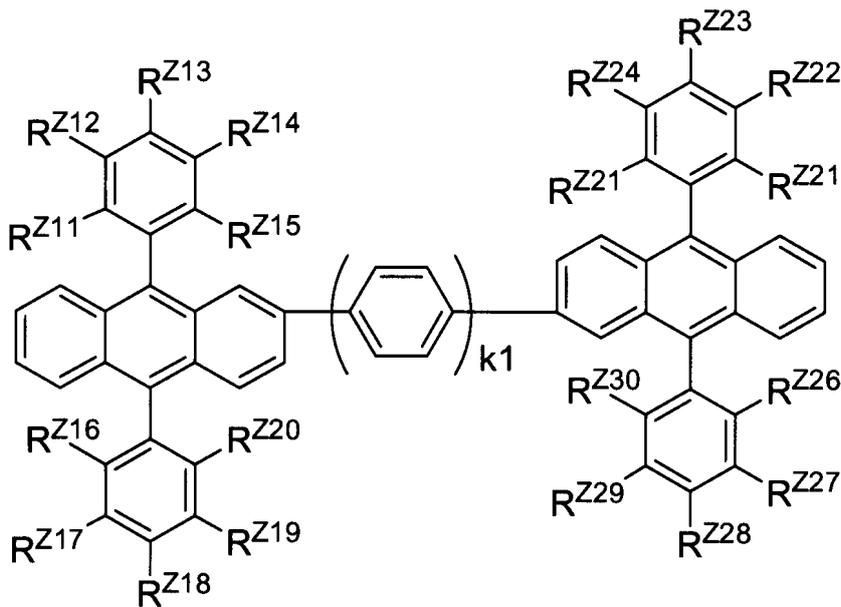
【0119】

前記一般式[17]の内、下記一般式[19]ないし一般式[20]で表されるフェニルアントラセン誘導体がさらに好適である。 10

【0120】

一般式[19]

【化23】



20

30

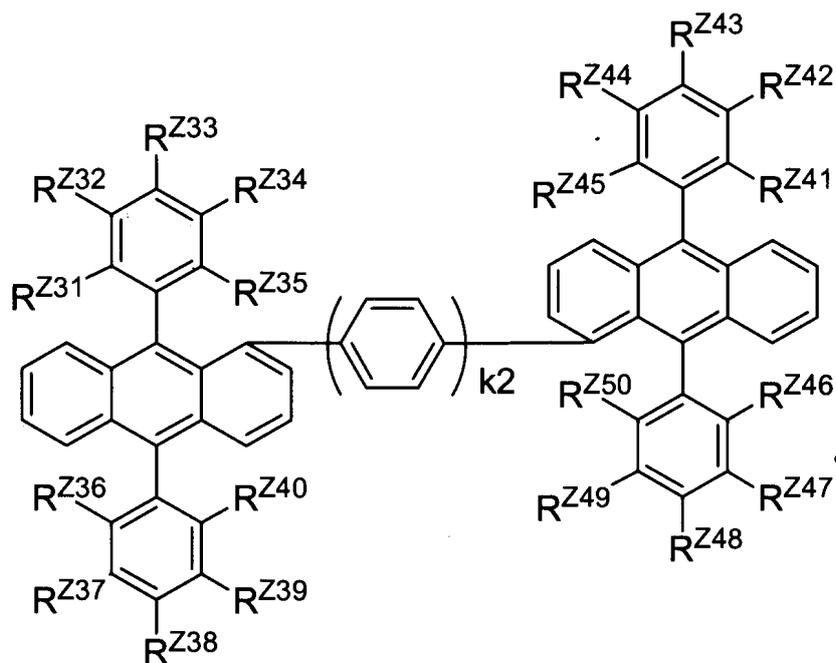
【0121】

[式中、R^{Z11}～R^{Z30}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアリールアミノ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。また、R^{Z11}～R^{Z30}は、隣り合う基同士が連結し、環を形成していてもよい。k₁は、0～3の整数を表す。]

【0122】

一般式[20]

【化 2 4】



10

20

【 0 1 2 3 】

[式中、 $R^{Z31} \sim R^{Z50}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアリールアミノ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。また、 $R^{Z31} \sim R^{Z50}$ は、隣り合う基同士が連結し、環を形成していてもよい。 k_2 は、0 ~ 3の整数を表す。]

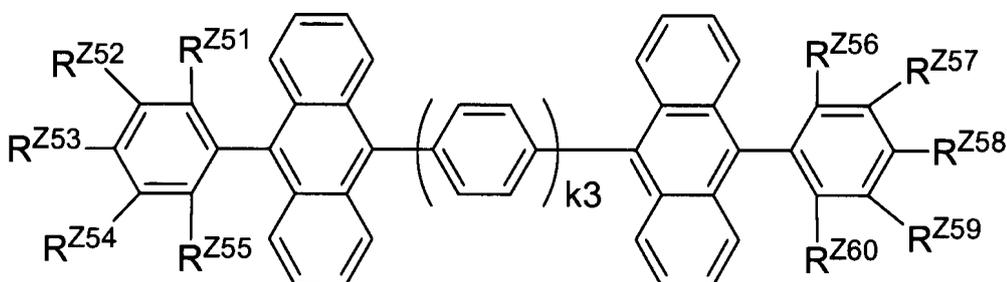
【 0 1 2 4 】

また、前記一般式 [1 8] の内、下記一般式 [2 1] で表されるフェニルアントラセン誘導体はさらに好適である。

【 0 1 2 5 】

一般式 [2 1]

【化 2 5】



40

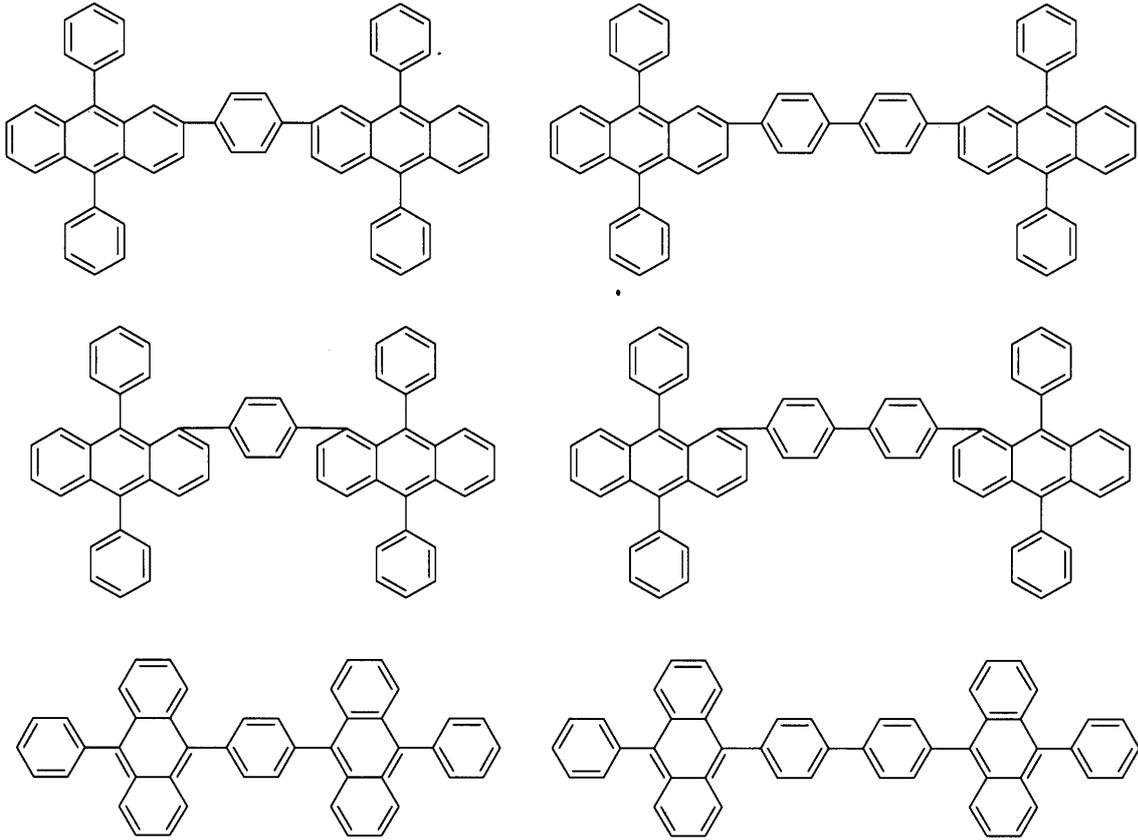
【 0 1 2 6 】

[式中、 $R^{Z51} \sim R^{Z60}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアリールアミノ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。また、 $R^{Z51} \sim R^{Z60}$ は、隣り合う基同士が連結し、環を形成していてもよい。 k_3 は、0 ~ 3の整数を表す。]

【 0 1 2 7 】

上記一般式 [1 9] ~ 一般式 [2 1] の具体例としては、下記化合物があげられる。

【化 2 6】



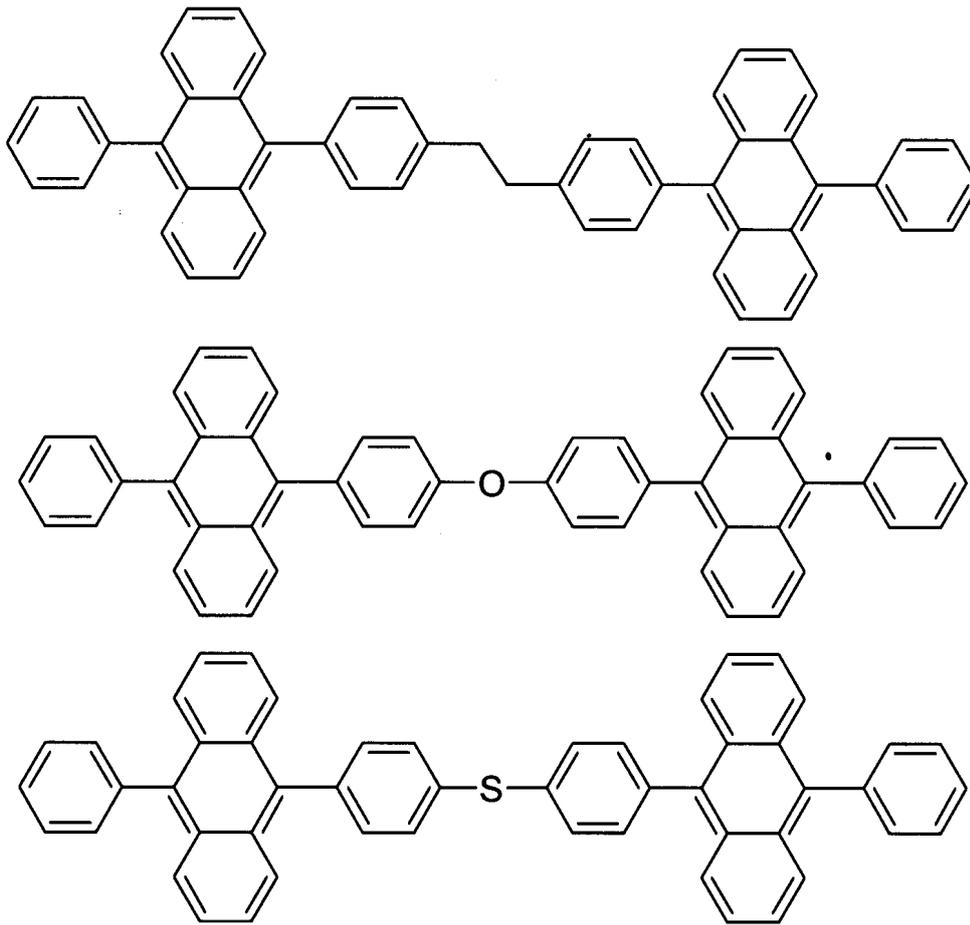
10

20

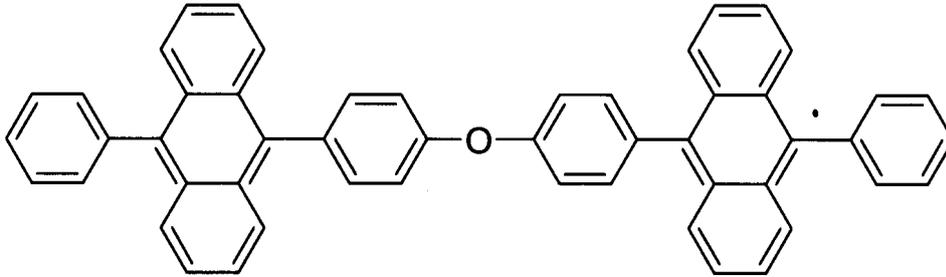
【0128】

さらには、以下の化合物も具体例として挙げられる。

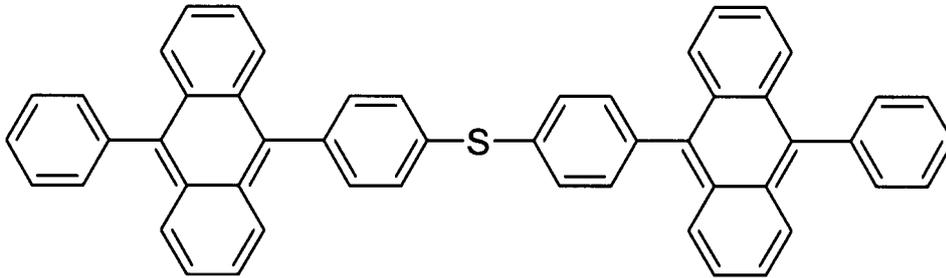
【化 2 7】



10



20



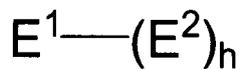
【0129】

また、下記一般式 [2 2] で示されるアミン化合物も発光材料として有用である。

一般式 [2 2]

30

【化 2 8】



【0130】

[式中、h は、価数であり 1 ~ 6 の整数を表す。E 1 は、n 価の芳香族炭化水素基、E 2 は、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。]

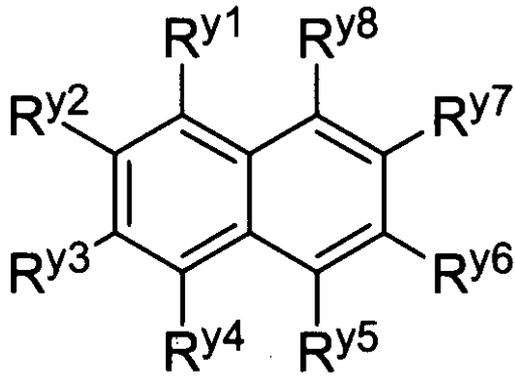
ここで、E 1 で示される n 価の芳香族炭化水素基の母体構造としては、ナフタレン、アントラセン、9 - フェニルアントラセン、9 , 10 - ジフェニルアントラセン、ナフタセン、ピレン、ペリレン、ピフェニル、ピナフチル、ピアンスリルが好ましく、E 1 で示されるアミノ基としては、ジアリールアミノ基が好ましい。また、n は、1 ~ 4 が好ましく、特に 2 であることが最も好ましい。一般式 [2 2] の内、特に以下の一般式 [2 3] ~ 一般式 [3 2] で表されるアミン化合物は好適である。

40

【0131】

一般式 [2 3]

【化29】



10

【0132】

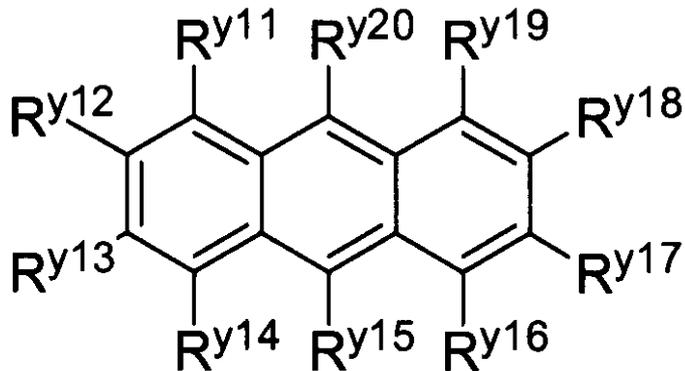
[式中、 $R^{y1} \sim R^{y8}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y1} \sim R^{y8}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y1} \sim R^{y8}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

20

【0133】

一般式[24]

【化30】



30

【0134】

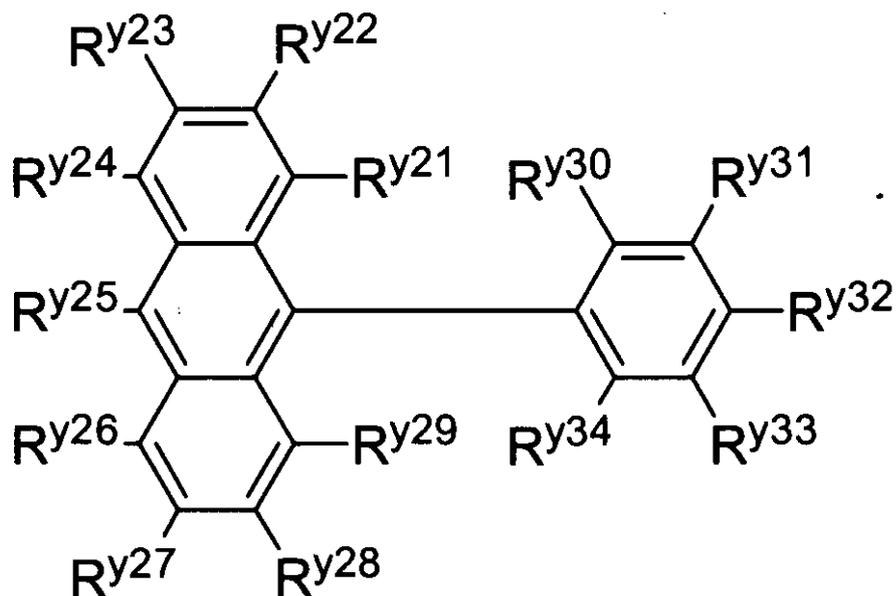
[式中、 $R^{y11} \sim R^{y20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y11} \sim R^{y20}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y11} \sim R^{y20}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

40

【0135】

一般式[25]

【化31】



10

【0136】

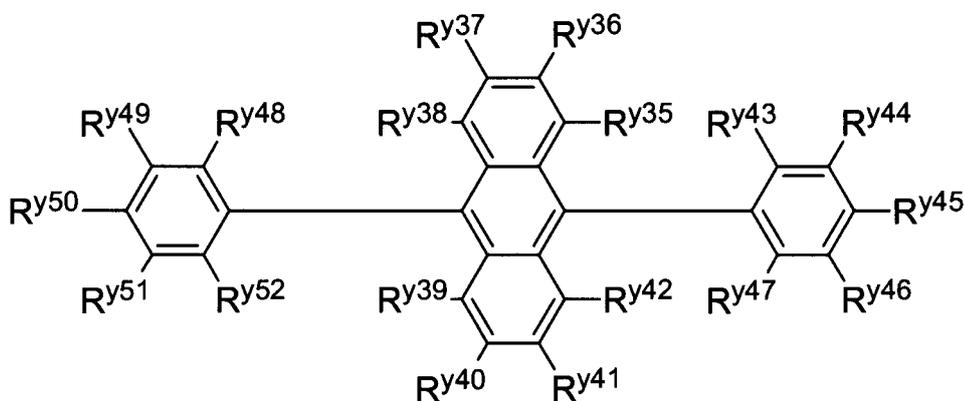
[式中、 $R^{y21} \sim R^{y34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y21} \sim R^{y34}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y21} \sim R^{y34}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

20

【0137】

一般式[26]

【化32】



30

40

【0138】

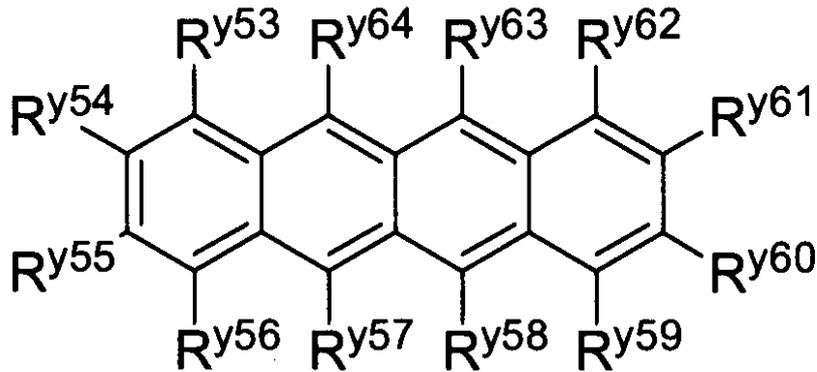
[式中、 $R^{y35} \sim R^{y52}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y35} \sim R^{y52}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y35} \sim R^{y52}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

50

【 0 1 3 9 】

一般式 [2 7]

【 化 3 3 】



10

【 0 1 4 0 】

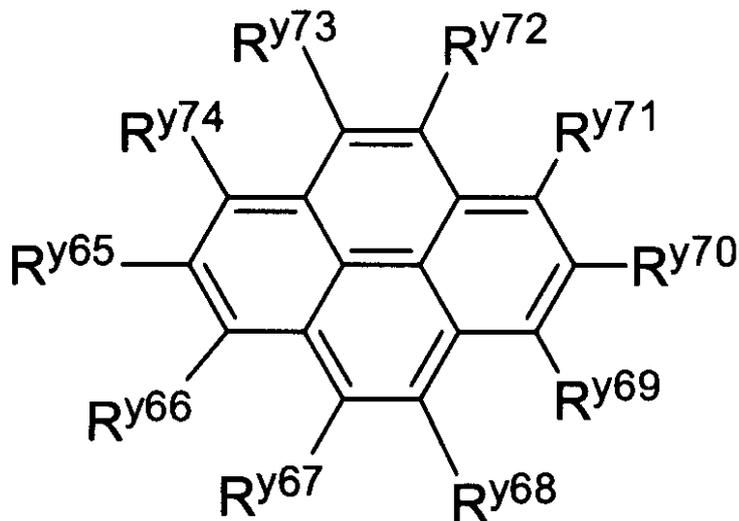
[式中、 $R^{y53} \sim R^{y64}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリーールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y53} \sim R^{y64}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリーールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y53} \sim R^{y64}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

20

【 0 1 4 1 】

一般式 [2 8]

【 化 3 4 】



30

【 0 1 4 2 】

[式中、 $R^{y65} \sim R^{y74}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリーールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y65} \sim R^{y74}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリーールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y65} \sim R^{y74}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

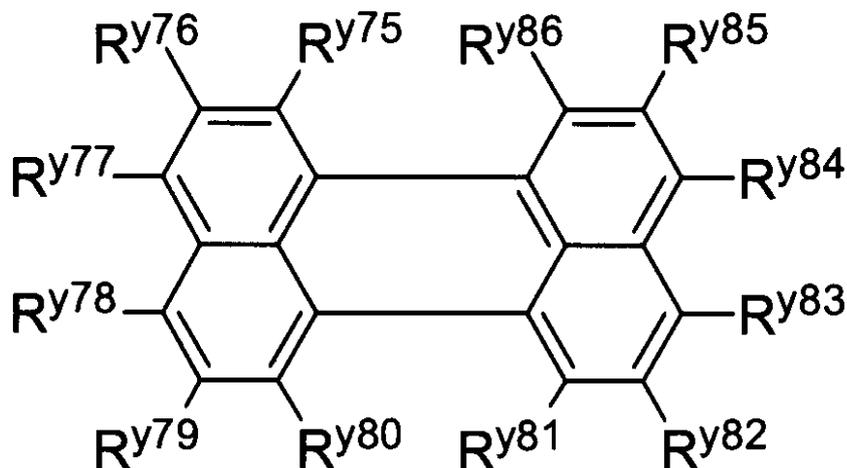
40

【 0 1 4 3 】

50

一般式 [2 9]

【化 3 5】



10

【 0 1 4 4 】

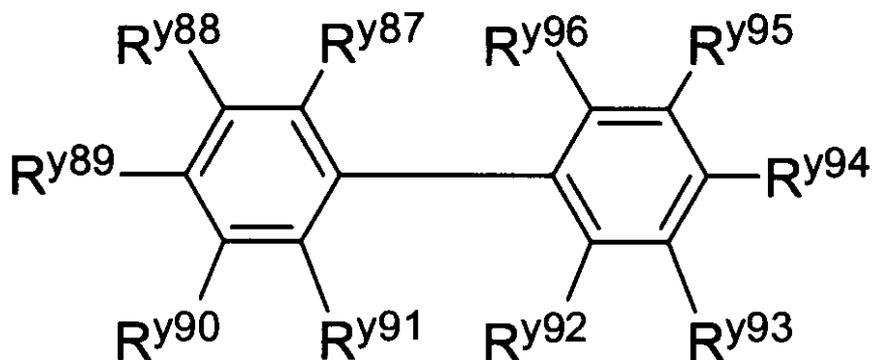
[式中、 $R^{y75} \sim R^{y86}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y75} \sim R^{y86}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y75} \sim R^{y86}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

20

【 0 1 4 5 】

一般式 [3 0]

【化 3 6】



30

【 0 1 4 6 】

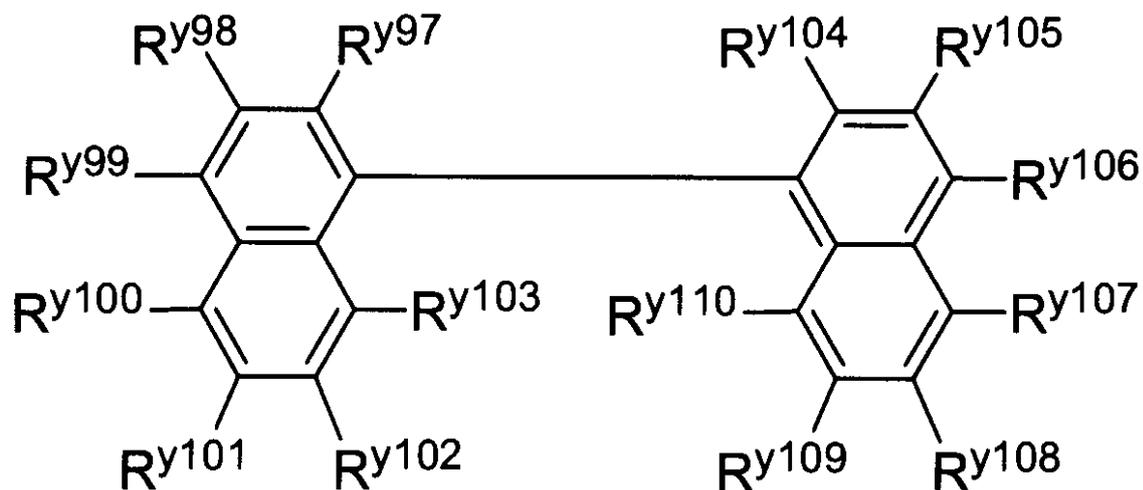
[式中、 $R^{y87} \sim R^{y96}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y87} \sim R^{y96}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y87} \sim R^{y96}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

40

【 0 1 4 7 】

一般式 [3 1]

【化37】



10

【0148】

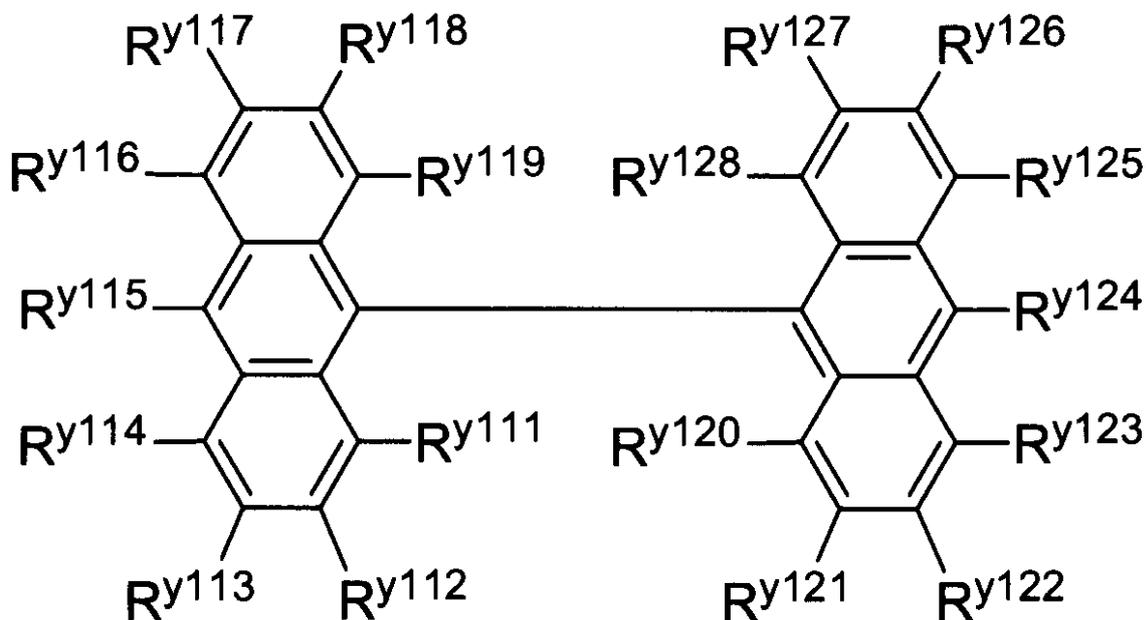
[式中、 $R^{y97} \sim R^{y110}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y97} \sim R^{y110}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。 $R^{y97} \sim R^{y110}$ は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

20

【0149】

一般式 [32]

【化38】



30

40

【0150】

[式中、 $R^{y111} \sim R^{y128}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、1価の脂肪族複素環基、1価の芳香族複素環基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y111} \sim R^{y128}$ の内、少なくとも一つは、ジア

50

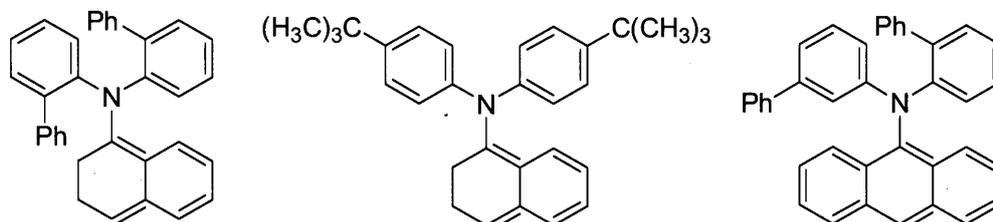
ルキルアミノ基、ジアリーールアミノ基、アルキルアリーールアミノ基から選ばれるアミノ基を表す。R^{y111} ~ R^{y128}は同一でも異なるもので良く、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

【0151】

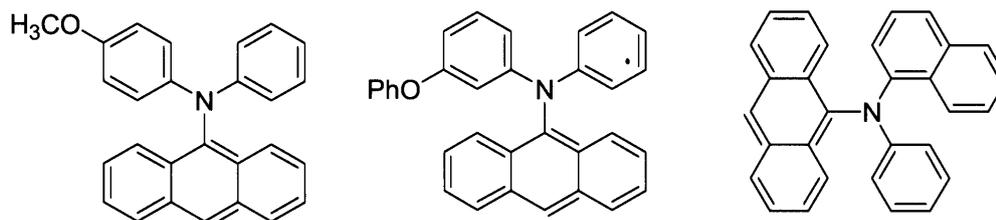
以上述べた一般式[23] ~ 一般式[32]で表されるアミン化合物の具体例として下記構造の化合物をあげることができる(ただし、Phはフェニル基を表す)。

【0152】

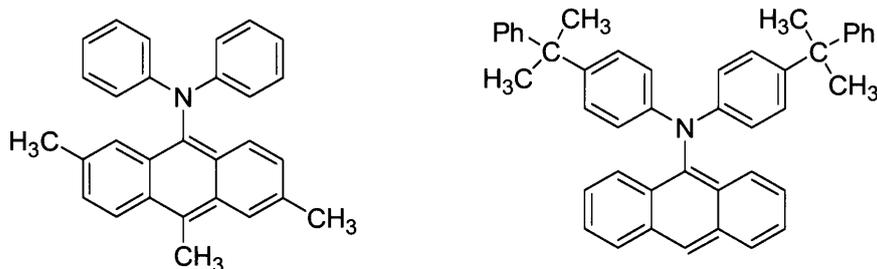
【化39】



10



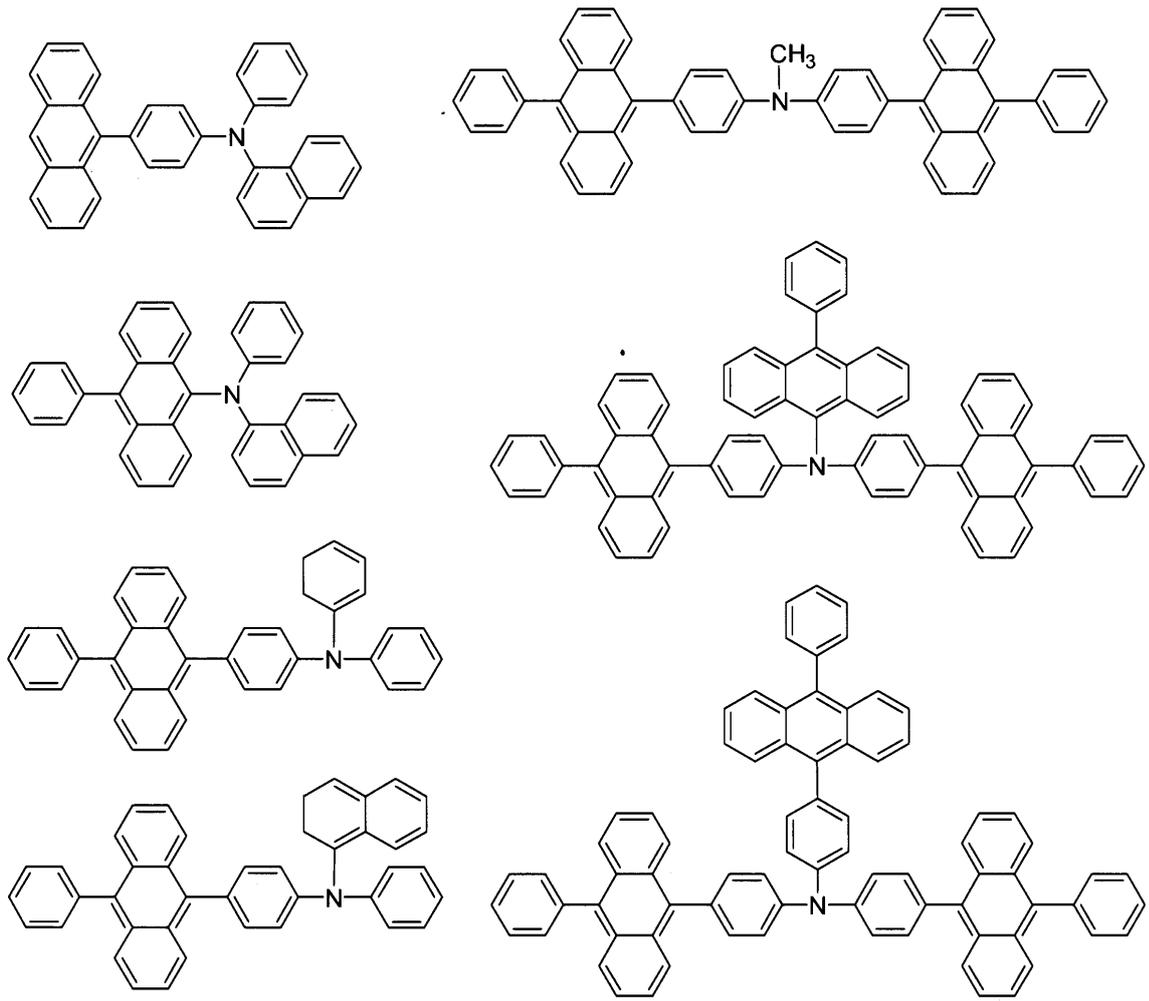
20



30

【0153】

【化 4 0】

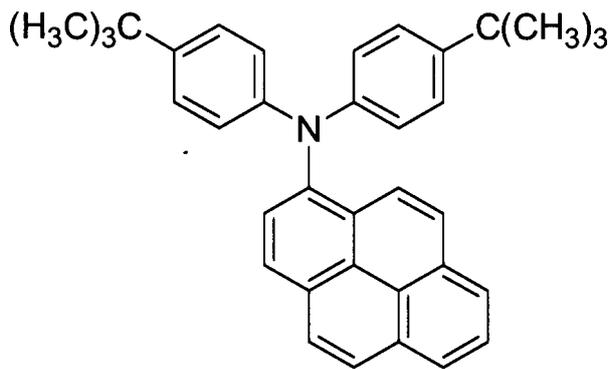
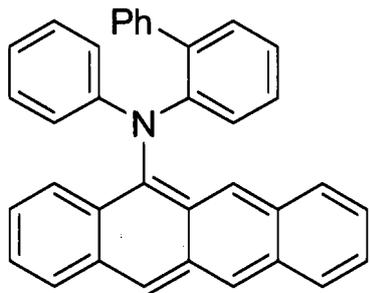


10

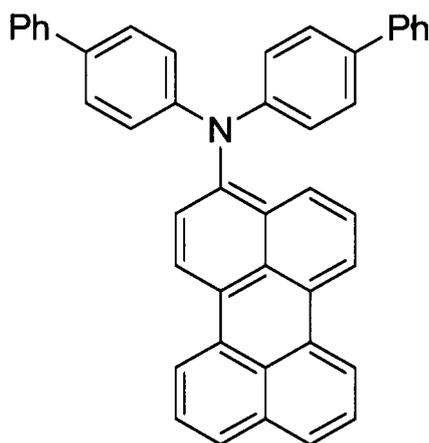
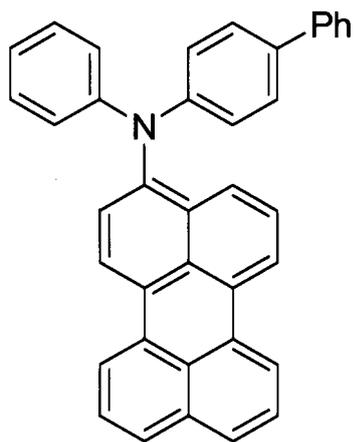
20

【 0 1 5 4】

【化 4 1】



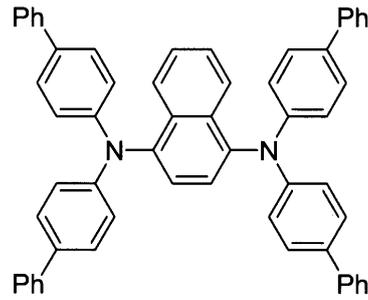
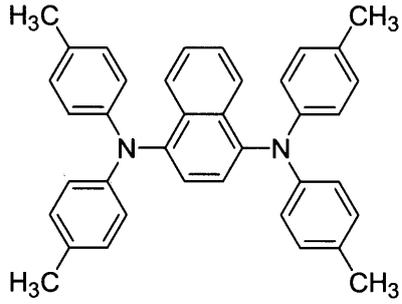
10



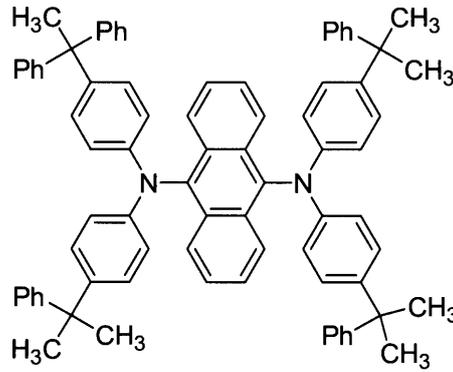
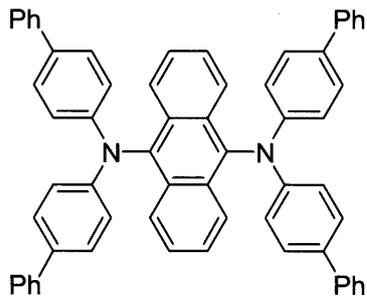
20

【 0 1 5 5 】

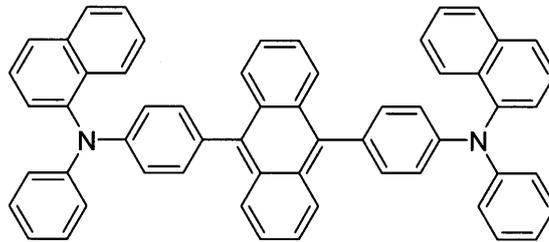
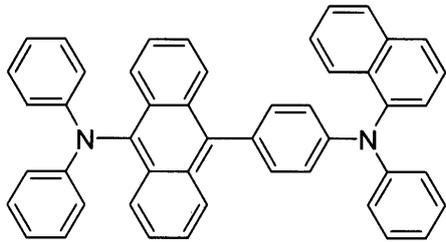
【化 4 2】



10



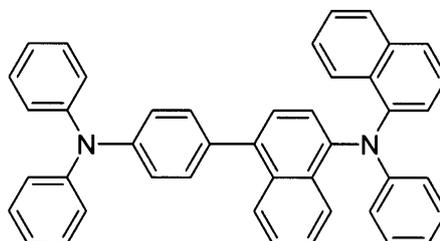
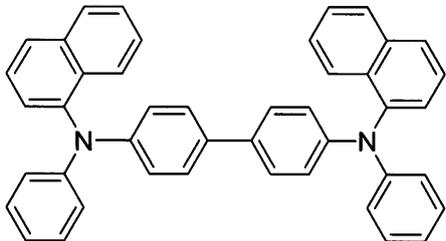
20



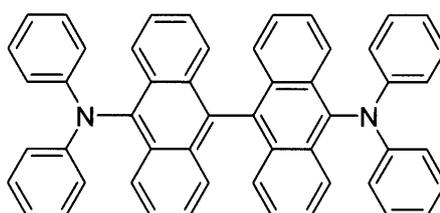
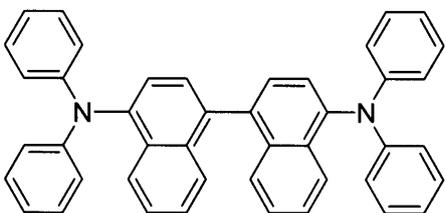
30

【 0 1 5 6 】

【化 4 3】



40



【 0 1 5 7 】

また、上記一般式 [2 2] ~ 一般式 [3 2] において、アミノ基の代わりに、下記一般

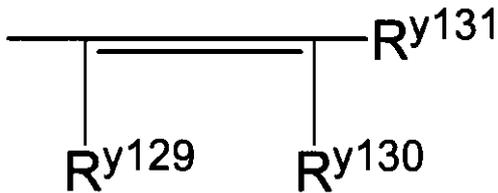
50

式 [3 3] ないし一般式 [3 4] で表されるスチリル基を少なくとも一つ含有する化合物（例えば、欧州特許第 0 3 8 8 7 6 8 号明細書、特開平 3 - 2 3 1 9 7 0 号公報などに開示のものを含む）も発光材料として好適に用いることができる。

【 0 1 5 8 】

一般式 [3 3]

【 化 4 4 】



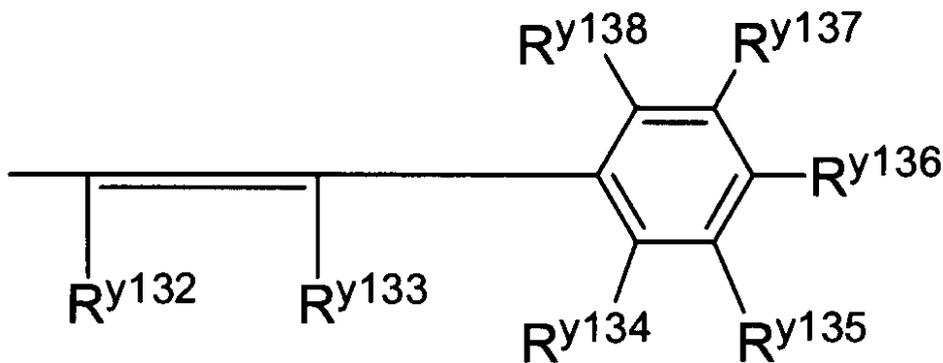
10

[式中、 $R^{y129} \sim R^{y131}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{y129} \sim R^{y131}$ は、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

【 0 1 5 9 】

一般式 [3 4]

【 化 4 5 】



20

【 0 1 6 0 】

[式中、 $R^{y132} \sim R^{y138}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基を表す。 $R^{y134} \sim R^{y138}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香族炭化水素基、もしくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基を表すが、 $R^{y134} \sim R^{y138}$ の内、少なくとも一つは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基から選ばれるアミノ基である。 $R^{y132} \sim R^{y138}$ は、隣り合う基同士が連結し、環を形成していても良い。]

30

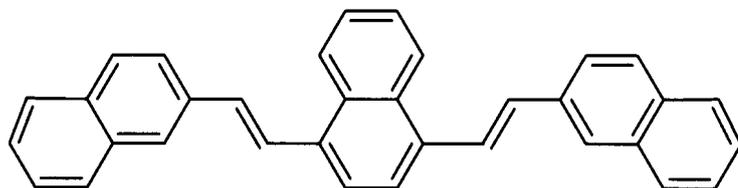
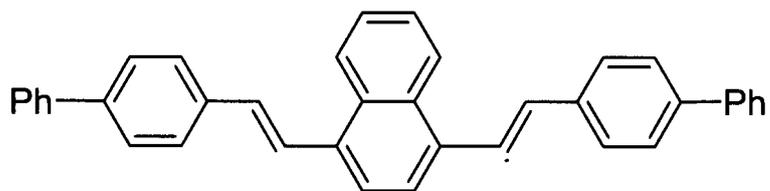
【 0 1 6 1 】

以上述べた一般式 [3 3] ないし一般式 [3 4] で表されるスチリル基を少なくとも一つ含有する化合物の具体例として下記構造の化合物をあげることができる（ただし、Phはフェニル基を表す）。

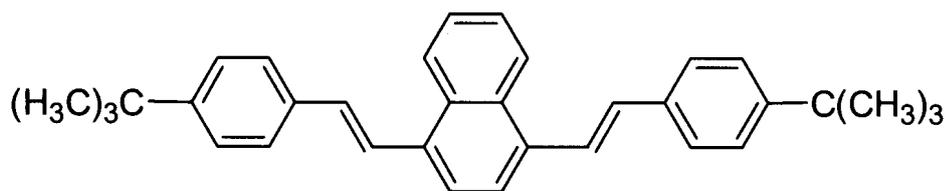
40

【 0 1 6 2 】

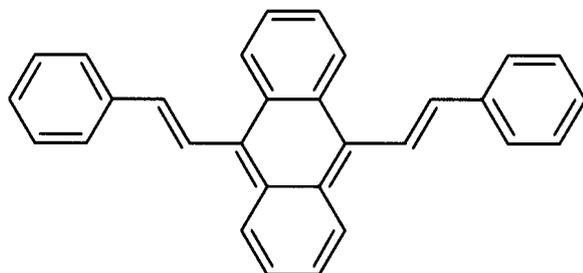
【化 4 6】



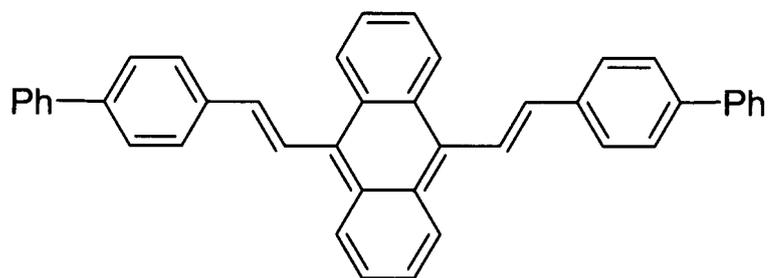
10



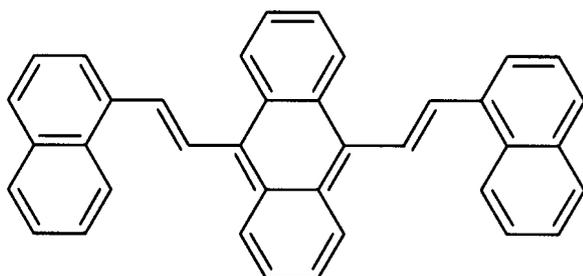
20



30

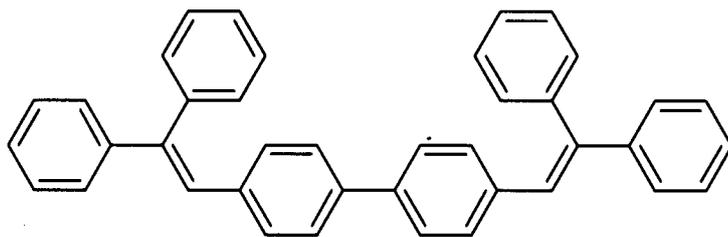


40

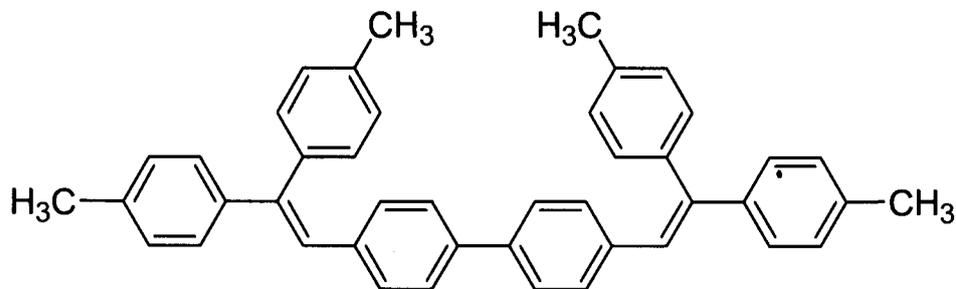


【 0 1 6 3 】

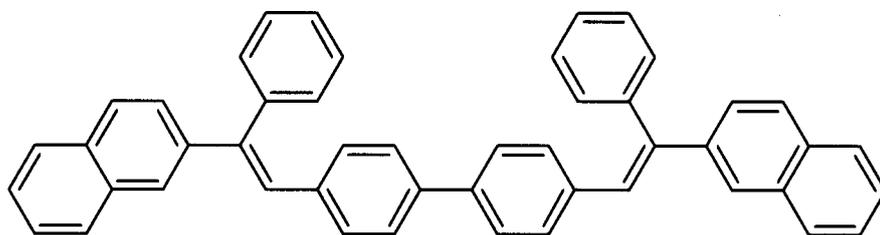
【化 4 7】



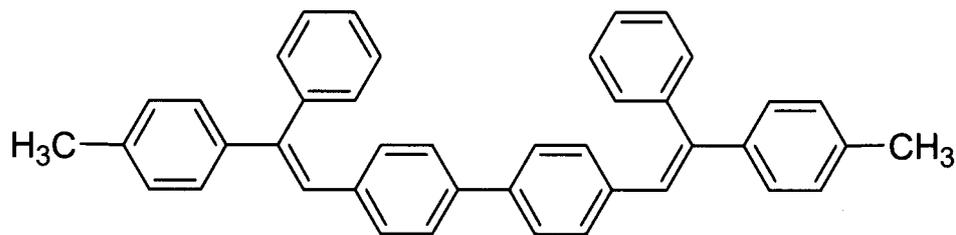
10



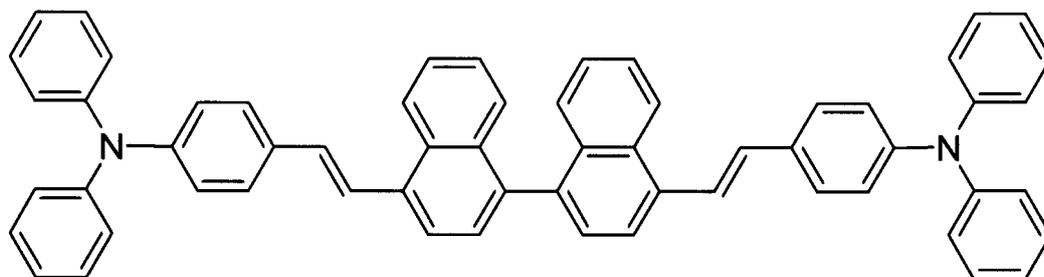
20



30

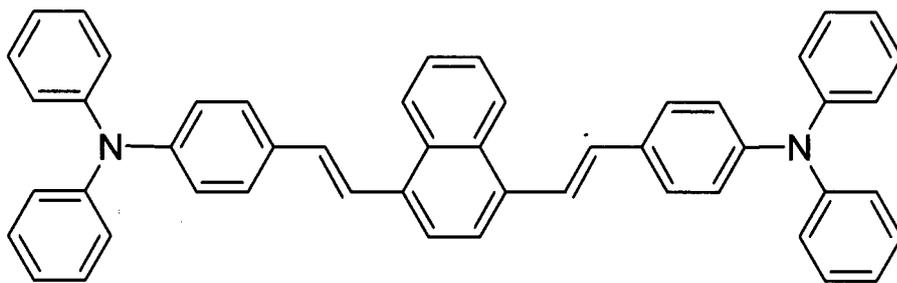


40

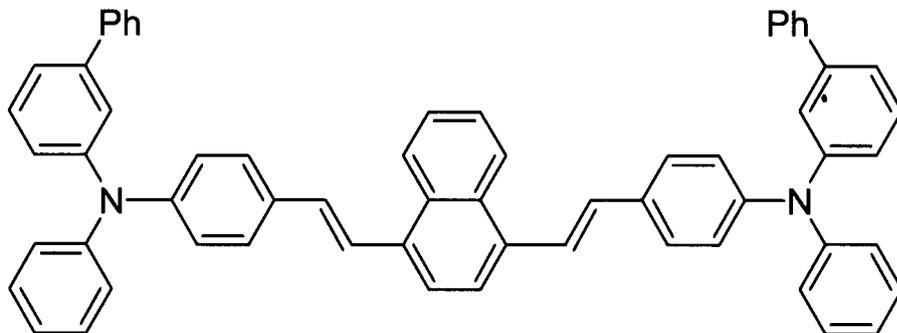


【 0 1 6 4 】

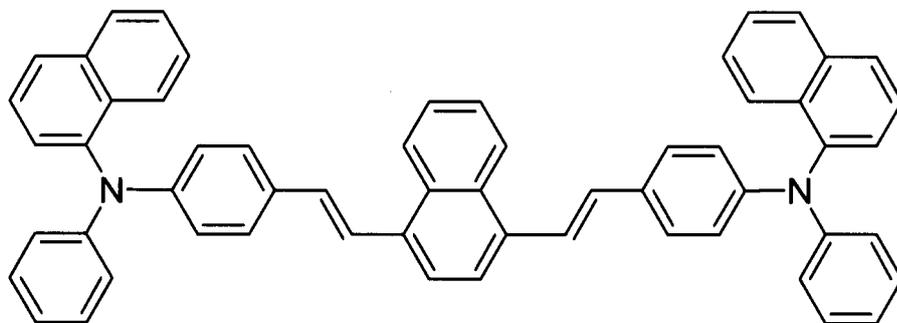
【化 4 8】



10



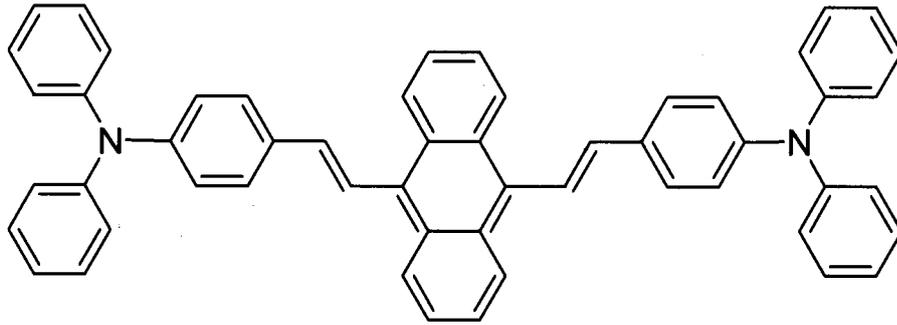
20



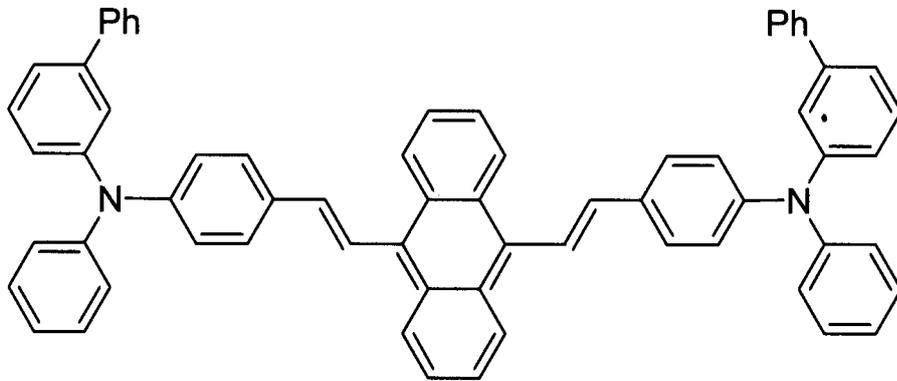
30

【 0 1 6 5 】

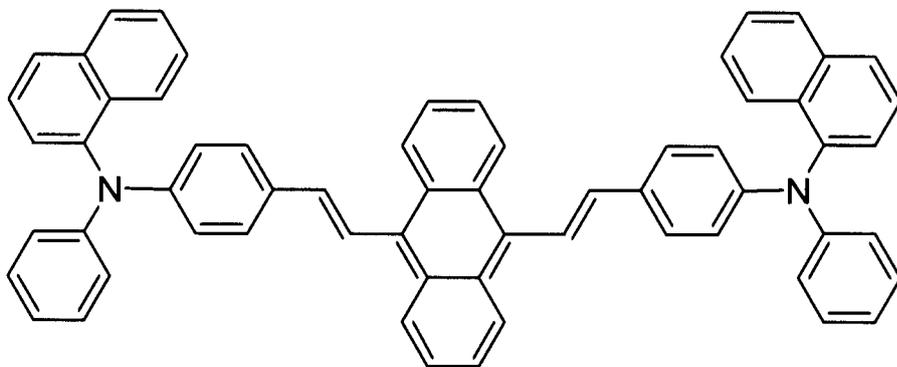
【化 4 9】



10



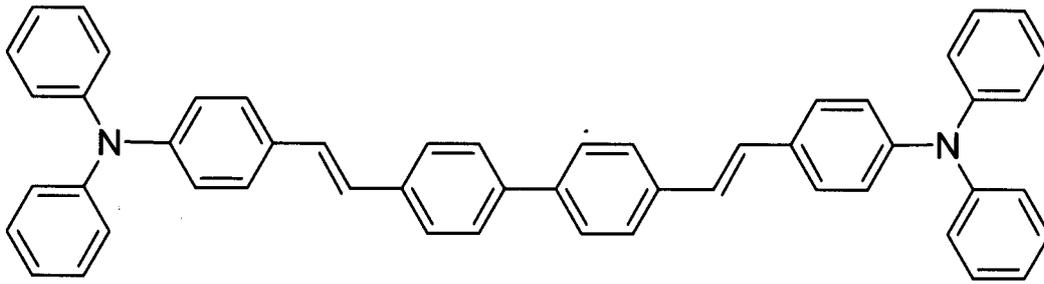
20



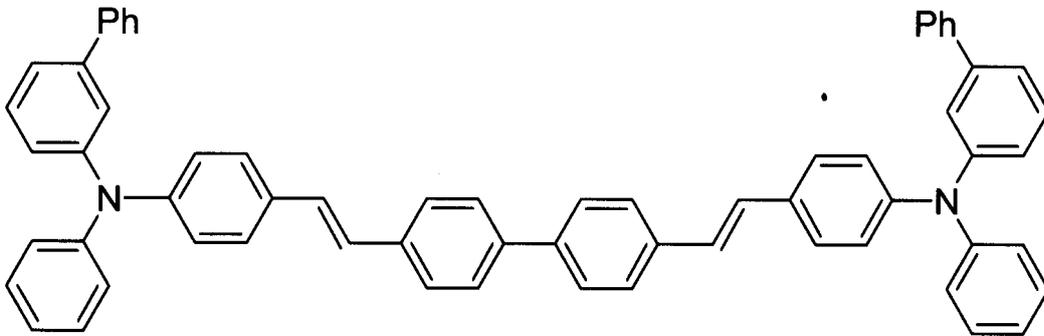
30

【 0 1 6 6 】

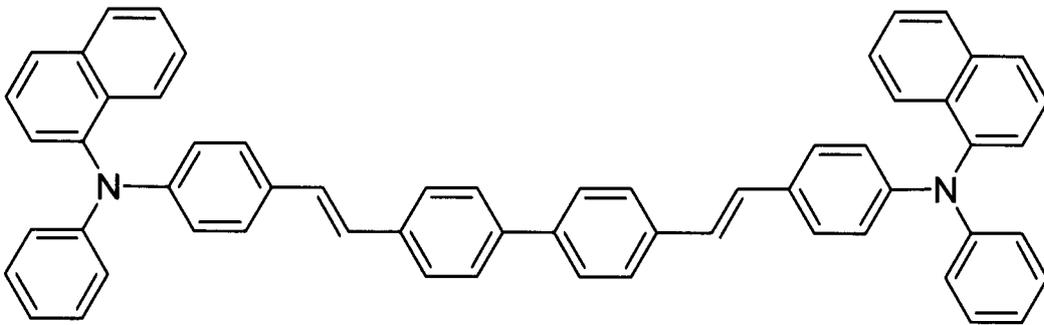
【化 5 0】



10



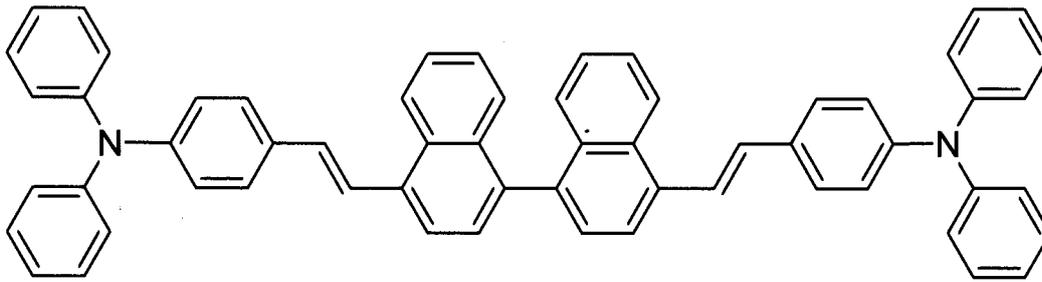
20



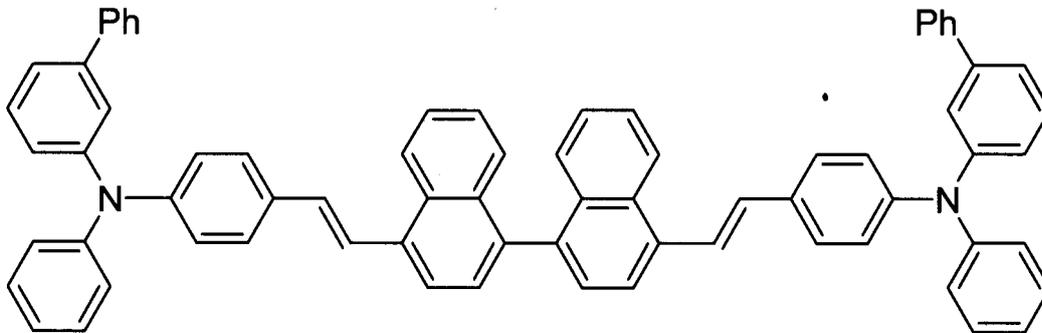
30

【 0 1 6 7】

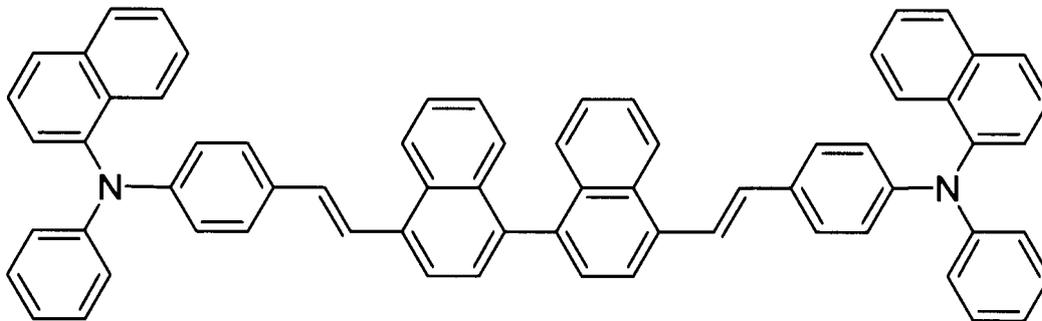
【化 5 1】



10



20



30

【0168】

また、特開平5-258862号公報等に記載されている一般式 $(R_s - Q)_2 - Al - O - L3$ 〔式中、L3はフェニル部分を含んでなる炭素原子6~24個の炭化水素であり、O-L3はフェノラート配位子であり、Qは置換8-キノリノラート配位子を示し、R_sはアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回り結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を示す〕で表される化合物も挙げられる。具体的には、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(パラ-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(1-ナフトラート)アルミニウム(III)等が挙げられる。

40

【0169】

この他、特開平6-9953号公報等によるドーピングを用いた高効率の青色と緑色の混合発光を得る方法が挙げられる。この場合、ホストとしては、上記の発光材料、ドーパントとしては青色から緑色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは上記のホストとして用いられているものと同様な蛍光色素を挙げることができる。具体的には、ホストとしてジスチリルアリーレン骨格の発光材料、特に好ましくは4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニル、ドーパントとしてはジフェニルアミノビニルアリーレン、特に好ましくは例えばN,N-ジフェニルアミノビニルベンゼンを挙げることができる。

50

【0170】

白色の発光を得る発光層としては特に制限はないが、下記のものを用いることができる。

有機エレクトロルミネッセンス積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの（欧州特許第0390551号公報）。

同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの（特開平3-230584号公報）。

二層構造の発光層が記載されているもの（特開平2-220390号公報および特開平2-216790号公報）。

発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの（特開平4-51491号公報）。

青色発光体（蛍光ピーク380～480nm）と緑色発光体（480～580nm）とを積層させ、さらに赤色蛍光体を含む構成のもの（特開平6-207170号公報）。

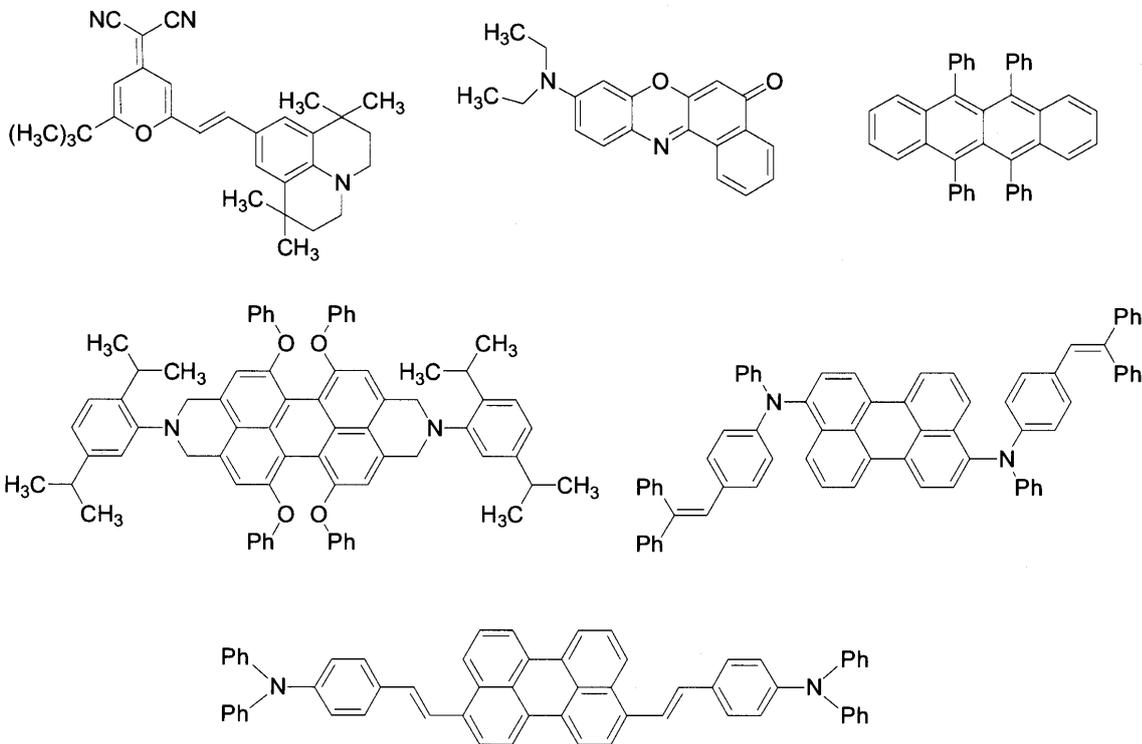
青色発光層が青色蛍光色素を含有し、緑色発光層が赤色蛍光色素を含有した領域を有し、さらに緑色蛍光体を含む構成のもの（特開平7-142169号公報）。

これらの中では、上記の構成のものが特に好ましい。

【0171】

さらに、発光材料として、例えば、下記に示す公知の化合物が好適に用いられる（ただし、Phはフェニル基を表す）。

【化52】



【0172】

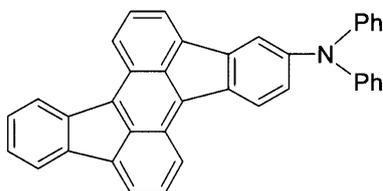
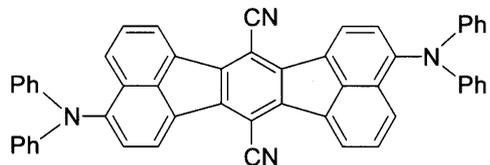
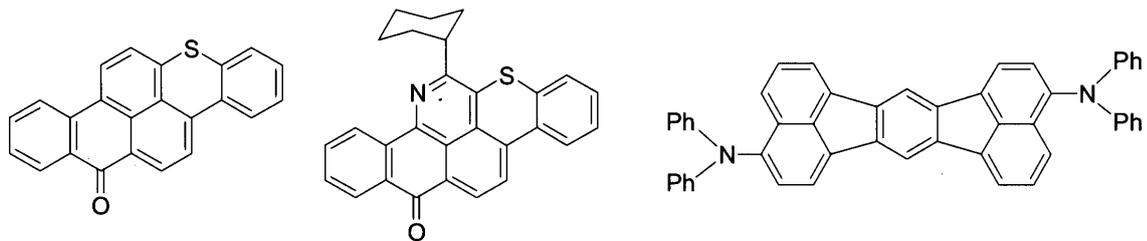
10

20

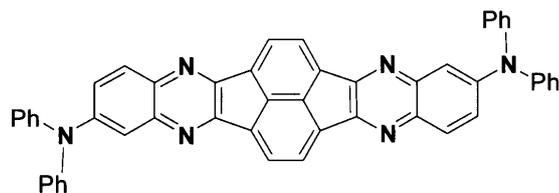
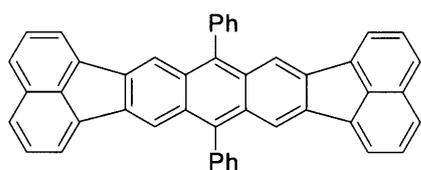
30

40

【化 5 3】



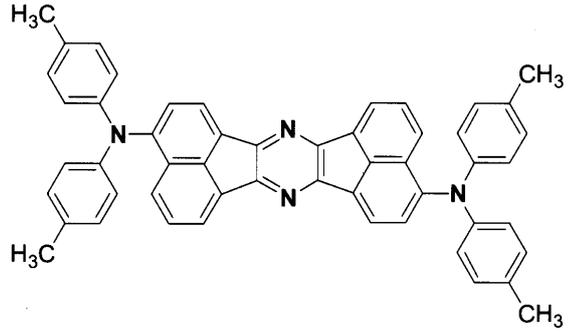
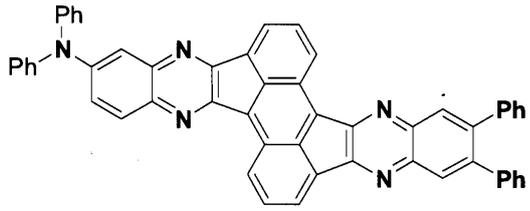
10



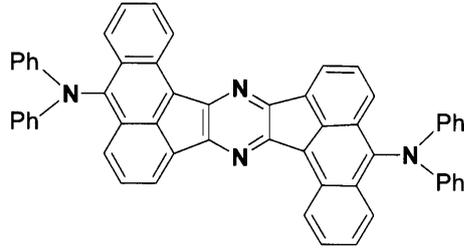
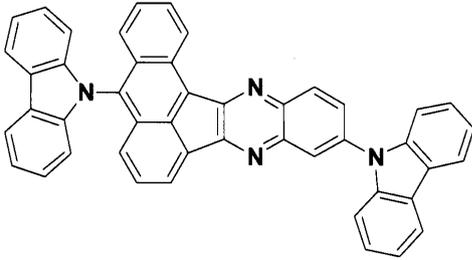
20

【 0 1 7 3 】

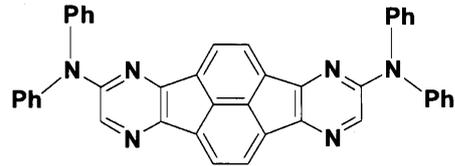
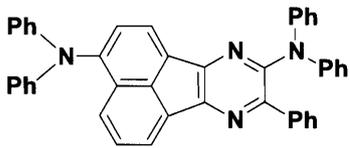
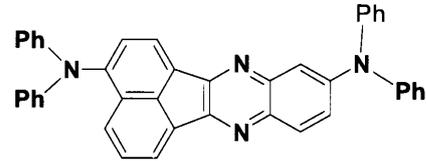
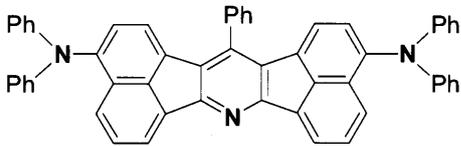
【化54】



10



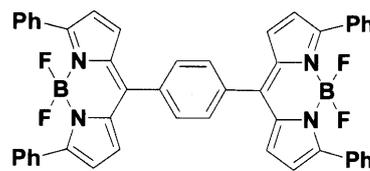
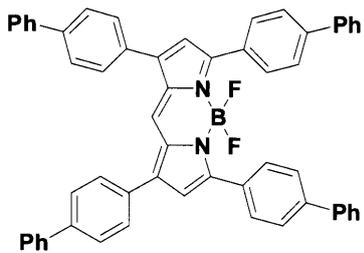
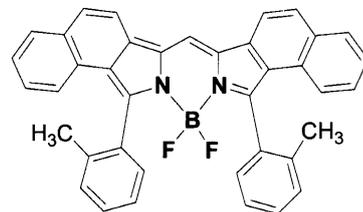
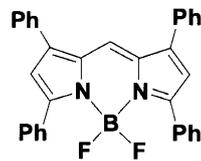
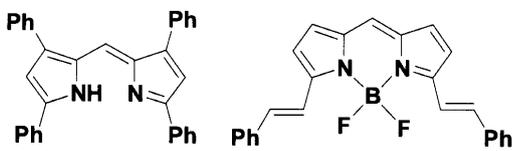
20



【0174】

30

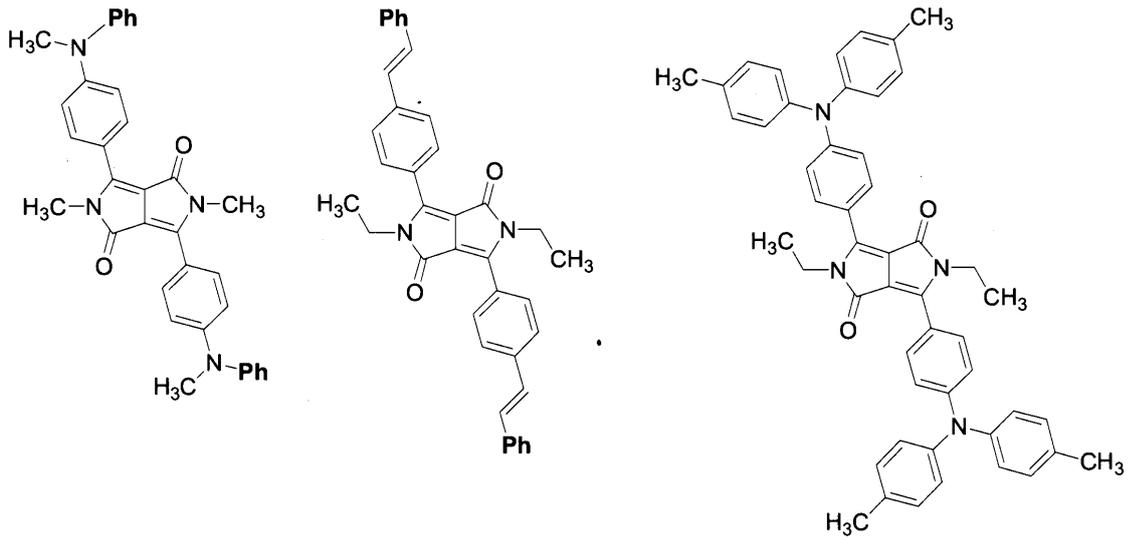
【化55】



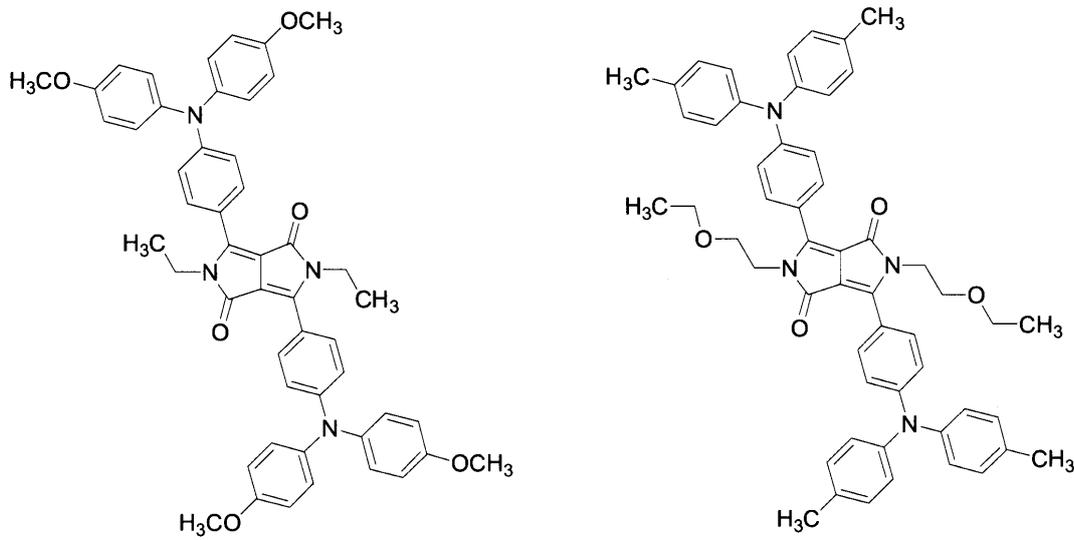
40

【0175】

【化56】



10

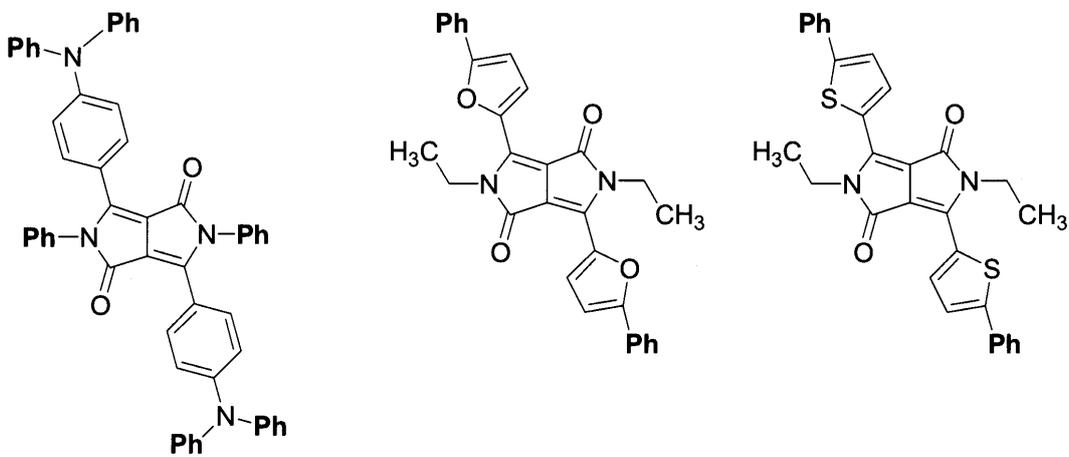


20

30

【0176】

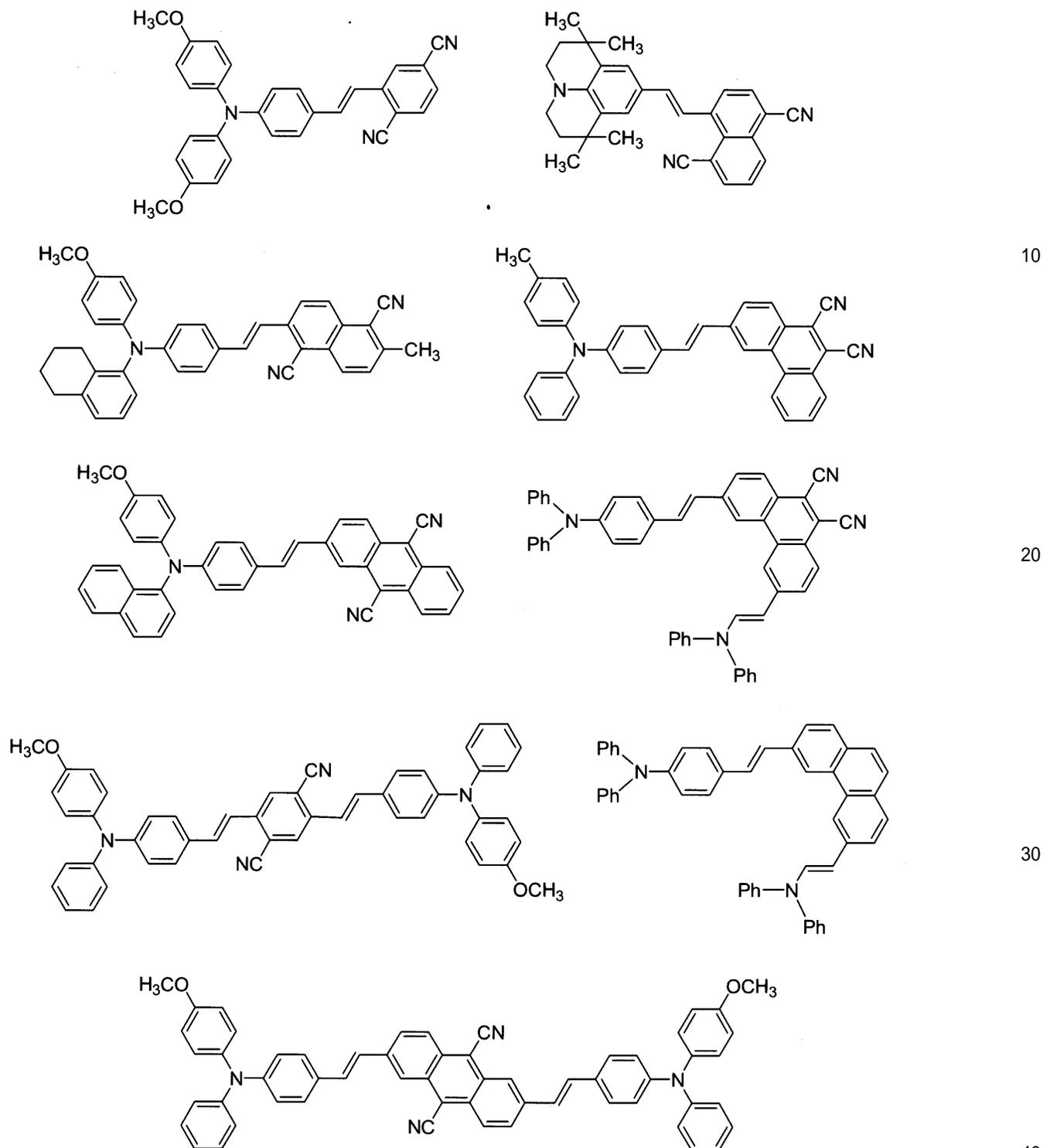
【化57】



40

【0177】

【化 5 8】



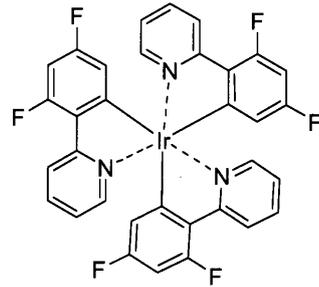
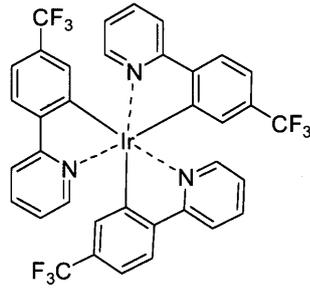
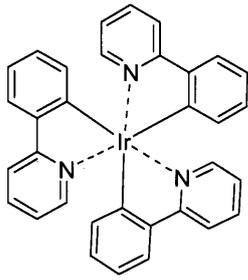
【0 1 7 8】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子では、リン光発光材料を用いることができる。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またはドーピング材料としては、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あげられる。例えば、下記に示す公知の化合物がリン光発光材料と

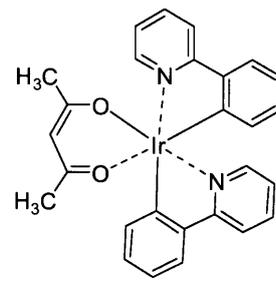
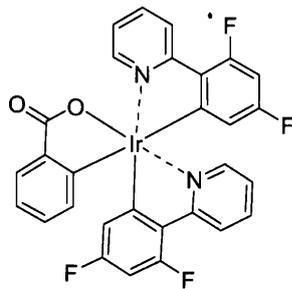
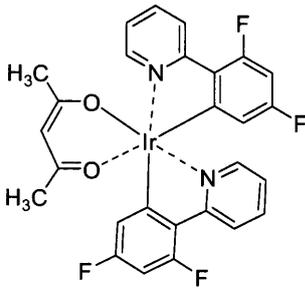
して好適に用いられる（ただし、Phはフェニル基を表す）。

【0179】

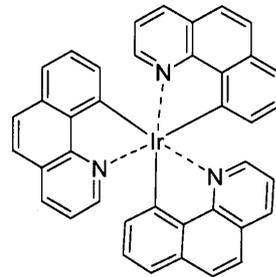
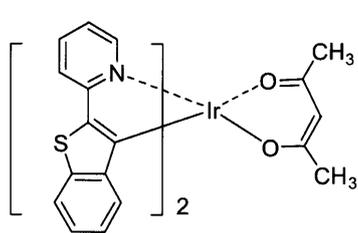
【化59】



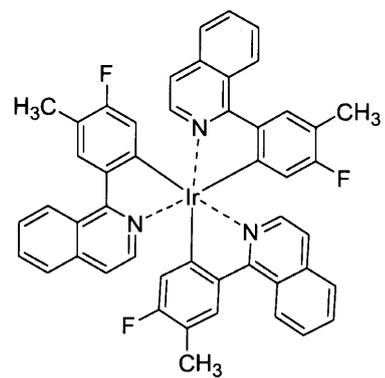
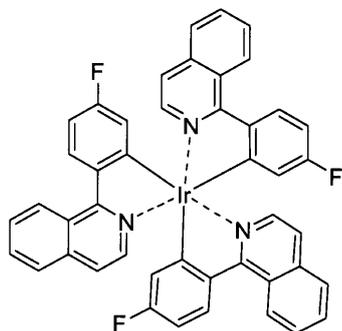
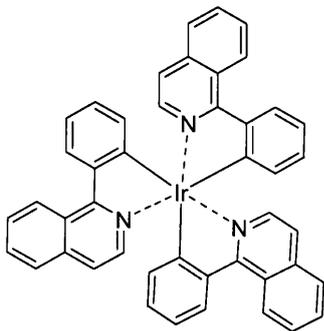
10



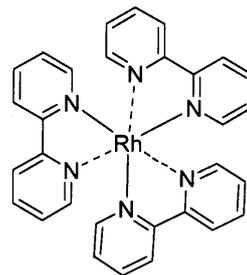
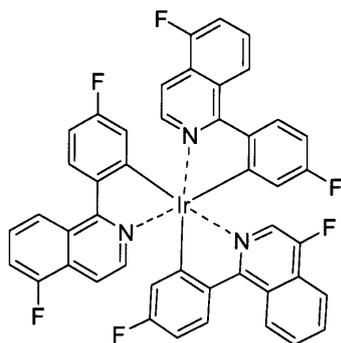
20



30



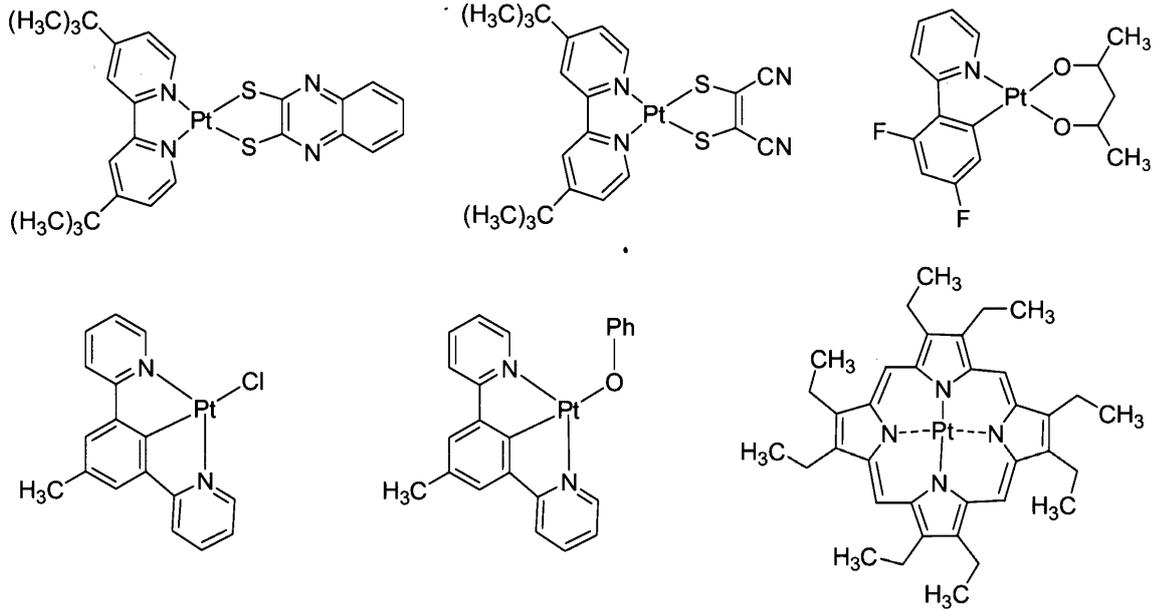
40



【0180】

50

【化60】



10

【0181】

つぎに、上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態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、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

20

【0182】

このようにして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm~5μmの範囲が好ましい。この発光層は、上述した材料の1種または2種以上からなる一層で構成されてもよいし、また、前記発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであってもよい。

30

【0183】

本有機エレクトロルミネッセンス素子における発光層には、発光材料の他、必要に応じて、ホスト材料、ドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、電子注入材料を二種類以上組み合わせ使用することができる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよい。

【0184】

さらに、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極に使用される材料は、仕事関数の大きい(4eV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、Ag、Al、Cr等の金属、CuI、ITO(Indium tin oxide)、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10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選択される。

40

【0185】

50

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の陰極に使用される材料は、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物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、形成することができる。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 / 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。

10

【0186】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス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、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、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エレクトロルミネッセンス素子を作製することもできる。

【0187】

この有機エレクトロルミネッセンス素子は、透光性の基板の上に作製する。この透光性基板は有機エレクトロルミネッセンス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での透過率が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。

20

【0188】

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。

【0189】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス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。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 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がより好ましい。

30

【0190】

また、有機エレクトロルミネッセンス素子の温度、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。

40

【0191】

本発明で用いられる正孔輸送層形成材料は、遮光下、外気から遮断された密封容器内で、50 以下(より好ましくは30 以下)、湿度80%以下(より好ましくは60%以下)の環境下で保存されるのが望ましい。

【0192】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス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

50

率良く発光させることが望ましい。

【0193】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、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、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、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。

【0194】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、マイクロキャビティ構造を採用しても構わない。これは、有機エレクトロルミネッセンス素子は、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。

【0195】

以上述べたように、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、高い耐熱性を示し長寿命である。したがって、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、照明等への応用が可能である。

【実施例】

【0196】

以下、実施例にて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。はじめに、実施例に先立って本発明で使用する正孔輸送層形成材料の合成例を述べる。

【0197】

合成例 1

化合物 1 の合成および精製方法

N, N' - ジフェニルフェナントレン - 9, 10 - ジアミン 3.6 g、4 - ブロモ - N, N - ジフェニルアニリン 9.7 g、酢酸パラジウム、0.074 g、トリ - t - ブチルホスフィン 0.22 g、キシレン 100 ml を混合し、窒素雰囲気下、2 時間加熱還流した。反応物を 80 にて濾過し、濾液にメタノール 800 ml を添加した。析出した固体をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、トルエン）によって精製し、淡黄色粉末 4.2 g を得た。次いで、この淡黄色粉末 1.0 g を、温度 330 ~ 350、圧力 2 ~ 4 × 10⁻³ Pa にて昇華して化合物 1 を 0.82 g 得た。化合物 1 のガラス転移温度は 153（DSC 測定による）、Ip 値は 5.4 eV（理研計器（株）社製 AC - 1 を用いた測定による）、極大吸収波長は 324 nm（トルエン中）、極大発光波長は 495 nm（トルエン中）であった。

【0198】

以下に本発明の実施例を示す。実施例および比較例では、前記した表 1 ~ 表 7 にあげた化合物に加えて、以下表 8 および表 9 に示す公知の化合物を用いた。特に断りのない限り、混合比は全て重量比を示す。有機エレクトロルミネッセンス素子の作成において、蒸着は 10⁻⁶ Torr の真空中で、基板温度は制御せずに行った。また、素子の特性評価は、電極面積 2 mm × 2 mm にて測定を行い、半減寿命は、全て酸素濃度および水分濃度 1 ppm 以下の窒素雰囲気下にて封止した素子を用い、25 にて 5000 時間を限度に測定を行った。

【0199】

10

20

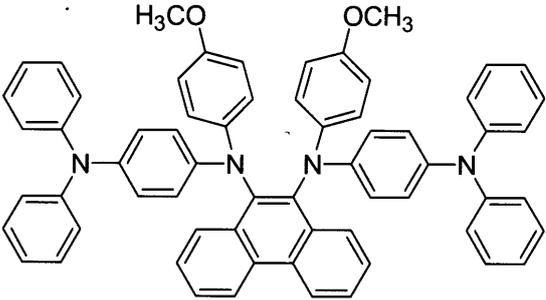
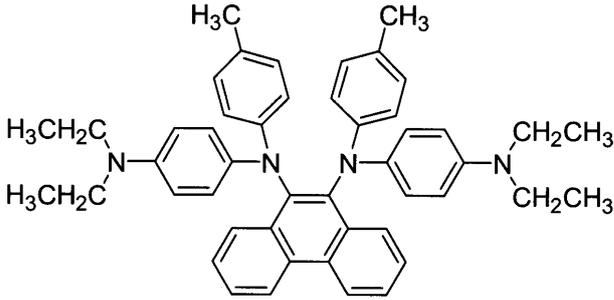
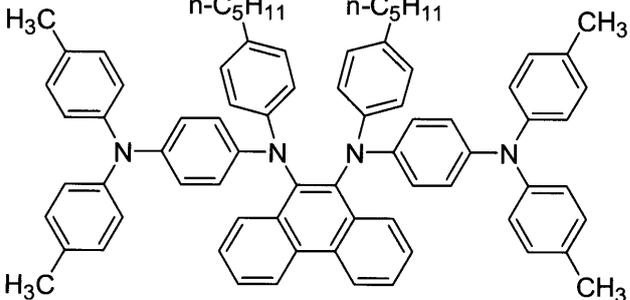
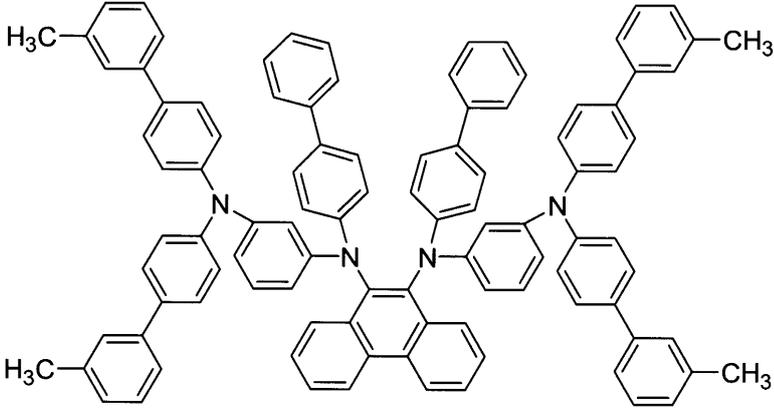
30

40

50

表 8

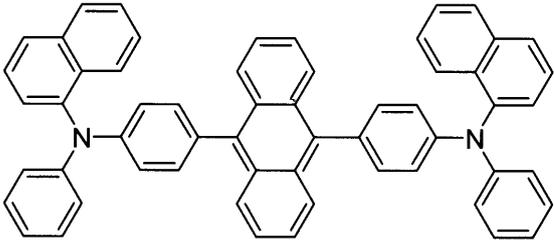
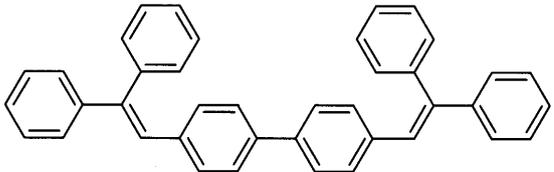
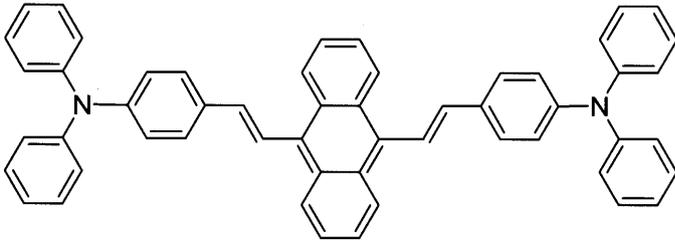
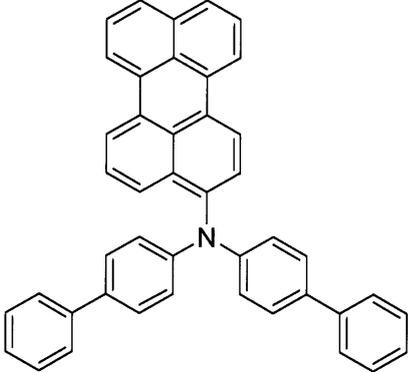
【表 8】

化合物	化学構造	
RH1		10
RH2		20
RH3		30
RH4		40

【0200】

表 9

【表 9】

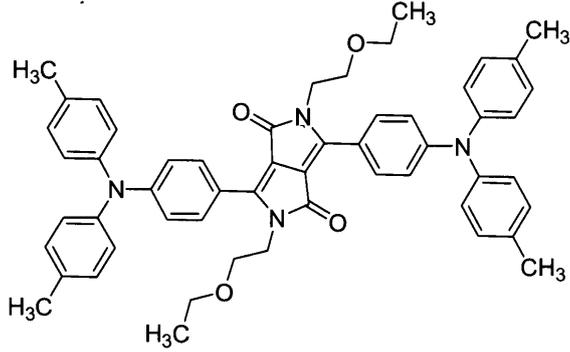
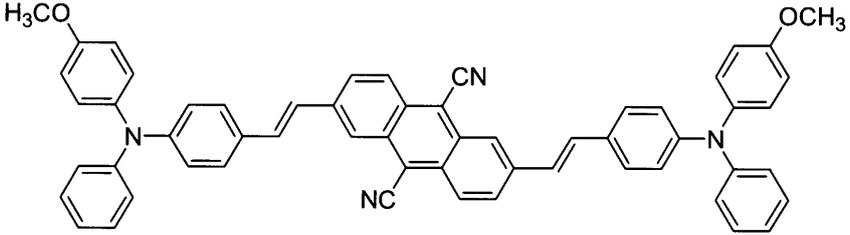
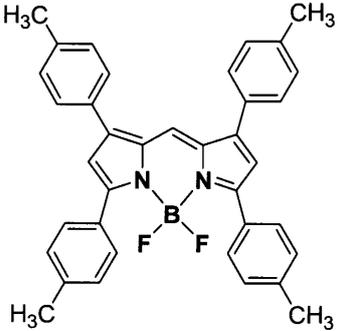
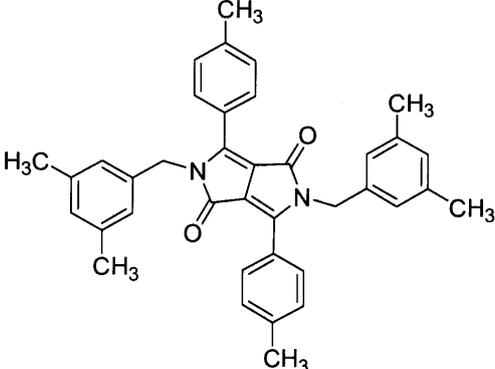
化合物	化学構造
B	
C	
D	
E	

10

20

30

40

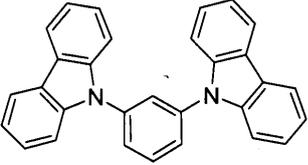
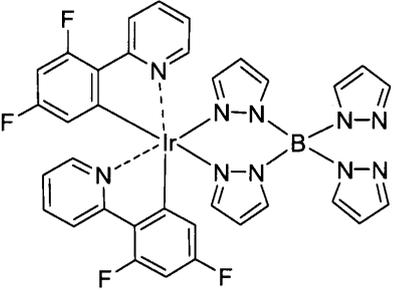
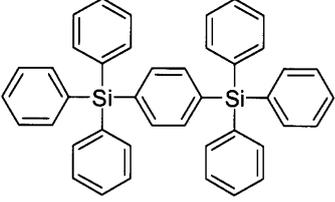
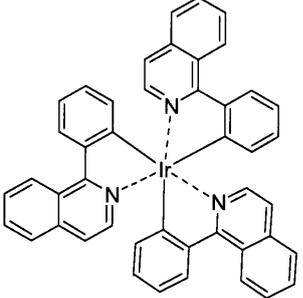
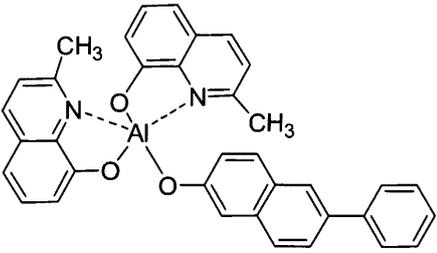
化合物	化学構造
F	
G	
H	
J	

10

20

30

40

化合物	化学構造
K	
L	
M	
N	
P	

10

20

30

40

【0203】

実施例 1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、ポリ(2,3-ジヒドロチエノ-1,4-ジオキシン)/ポリ(スチレンスルフォネート)水溶液(シグマアルドリッチジャパン(株)社、製品番号48,309-5、PEDOT/PSS1.3%水溶液)をスピコート法により50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥して正孔注入層を形成した。次に、形成した正孔注入層の上に、化合物6を1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液をスピ

50

ンコート法により膜厚80nmの正孔輸送層を形成した。次に、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を蒸着して膜厚30nmの電子注入性発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子の直流電圧10Vでの発光効率は2.2(lm/W)であった。また、発光輝度500(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

【0204】

実施例2

ITO電極付きガラス板上に、化合物HIM4を蒸着して膜厚60nmの正孔注入層を形成した後、化合物1を蒸着して膜厚20nmの正孔輸送層を形成した。次に、Alq3を蒸着して膜厚60nmの電子注入性発光層を形成し、その上に、フッ化リチウムを1nm、さらにアルミニウムを200nm真空蒸着によって電極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子を電流密度10(mA/cm²)で駆動した際の電圧は5.0(V)、輝度は300(cd/m²)、発光効率は2.0(lm/W)であった。また、この素子を発光輝度500(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。次いで、同一の素子を作成し、これを100のオーブ
ン中に1時間保存した後、同様に室温にて電流密度10(mA/cm²)で駆動した際の素子特性を測定したところ、電圧は5.0(V)、輝度は290(cd/m²)、発光効率は2.0(lm/W)であった。さらに、この素子を発光輝度500(cd/m²)で
室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

10

20

【0205】

比較例1～比較例4

実施例2で用いた化合物1の代わりに、正孔輸送層として化合物RH1～化合物RH4を用いて、実施例2と同様な実験を行った。結果を実施例2と併せて表10に示す。

【0206】

【表 10】

実施例	化合物	作成直後での素子の特性			100°C、1hr保存後の素子の特性		
		電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	半減寿命 (hr)	電圧 (V)	輝度 (cd/m ²)	半減寿命 (hr)
実施例2	1	5.0	300	>5000	5.0	290	>5000
比較例1	RH1	4.3	390	5	*	*	*
比較例2	RH2	6.9	24	1	*	*	*
比較例3	RH3	5.5	230	1900	*	*	*
比較例4	RH4	5.1	290	>5000	6.9	21	1400

*：素子が崩壊したため発光せず。

【0207】

表10の結果から、本発明の化合物1を使用して作成した素子は、化合物RH1～化合物RH4を用いて作成した素子と比較して、同じ電流密度で駆動させた電圧および輝度、半減寿命が優れていることは明白である。

10

20

30

40

50

【0208】

実施例3～実施例25

実施例2で用いた化合物1の代わりに、正孔輸送層として化合物2～化合物24を用いて、実施例2と同じ条件で実験を行った。素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、実施例2と同様に素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度10 (mA/cm^2)で駆動した際の素子特性は、電圧は5.0 (V)以下、輝度は290 (cd/m^2)以上であり、発光輝度500 (cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。また、実施例2と同様に、同一の素子を作成し、これを100のオープン中に1時間保存した後、発光輝度500 (cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も5000時間以上であった。

10

【0209】

実施例26～実施例40

実施例2で用いた化合物HIM4の代わりに、正孔注入層として化合物HIM1～化合物HIM3および化合物HIM5～化合物HIM16を用いて、実施例26と同じ条件で実験を行った。素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、実施例26と同様に素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度10 (mA/cm^2)で駆動した際の素子特性は、電圧は5.0 (V)以下、輝度は300 (cd/m^2)以上であり、発光輝度500 (cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

20

【0210】

実施例41

ITO電極付きガラス板上に、化合物HIM3を蒸着して膜厚50nmの正孔注入層を形成した後、化合物2と化合物3とを1:1の組成比で共蒸着して膜厚30nmの正孔輸送層を形成した。次に、化合物Bを蒸着して膜厚20nmの発光層を形成した。さらに、Alq3を蒸着して膜厚20nmの電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウムを1nm、さらにアルミニウムを150nm真空蒸着によって電極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子は、直流電圧5.2Vでの発光効率は2.4 (lm/W)を示した。素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、発光輝度500 (cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、

30

【0211】

実施例42

ITO電極付きガラス板上に、化合物HIM5を蒸着して膜厚60nmの正孔注入層を形成した後、化合物4と化合物HTM9とを1:1の組成比で共蒸着して膜厚20nmの正孔輸送層を形成した。次に、化合物Bを蒸着して膜厚20nmの発光層を形成した。さらに、Alq3を蒸着して膜厚20nmの電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウムを1nm、さらにアルミニウムを150nm真空蒸着によって電極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子は、直流電圧5.0Vでの発光効率は2.2 (lm/W)を示した。素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、発光輝度500 (cd/m^2)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、

40

【0212】

実施例43

ITO電極付きガラス板上に、化合物HIM6を蒸着して膜厚60nmの正孔注入層を形成した後、化合物4を蒸着して膜厚15nmの正孔輸送層を形成した。次に、化合物Cと化合物Dとを20:1の組成比で共蒸着して膜厚20nmの発光層を形成した。さらに、Alq3を蒸着して膜厚20nmの電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウムを1nm、さらにアルミニウムを200nm真空蒸着によって電極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子は、直流電圧6.2Vでの発光効率は5.7 (lm/W)を示した。

50

1 m / W) を示した。素子作成直後ならびに 100 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、発光輝度 500 (cd / m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も 5000 時間以上であった。

【0213】

実施例 44

I T O 電極付きガラス板上に、化合物 H I M 7 を蒸着して膜厚 55 nm の正孔注入層を形成した後、化合物 8 を蒸着して膜厚 35 nm の正孔輸送層を形成した。次に、化合物 E と化合物 F とを 20 : 1 の組成比で共蒸着して膜厚 30 nm の発光層を形成した。さらに、A l q 3 を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウムを 1 nm、さらにアルミニウムを 180 nm 真空蒸着によって電極を形成して有機エレクトロルミネセンス素子を得た。この素子は、直流電圧 4.2 V での発光効率は 4.2 (1 m / W) を示した。素子作成直後ならびに 100 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、発光輝度 500 (cd / m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も 5000 時間以上であった。

10

【0214】

実施例 45

I T O 電極付きガラス板上に、化合物 H I M 16 を蒸着して膜厚 65 nm の正孔注入層を形成した後、化合物 10 を蒸着して膜厚 15 nm の正孔輸送層を形成した。次に、化合物 G と A l q 3 とを 1 : 1 の組成比で共蒸着して膜厚 40 nm の電子輸送性発光層を形成した。さらに、その上に、マグネシウムと銀を 1 : 3 で混合した合金で膜厚 200 nm の電極を形成して有機エレクトロルミネセンス素子を得た。この素子の直流電圧 6.5 V での発光効率は 2.3 (1 m / W) であった。素子作成直後ならびに 100 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、発光輝度 450 (cd / m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も 5000 時間以上であった。

20

【0215】

実施例 46

I T O 電極付きガラス板上に、化合物 H I M 8 を蒸着して膜厚 60 nm の正孔注入層を形成した後、化合物 11 を蒸着して膜厚 20 nm の正孔輸送層を形成した。次に、化合物 H と化合物 J とを 150 : 1 の組成比で共蒸着して膜厚 25 nm の発光層を形成した。さらに、B C P を蒸着して膜厚 20 nm の電子注入層を形成した。その上に、リチウムを 0.5 nm、さらに銀を 150 nm 蒸着して有機エレクトロルミネセンス素子を得た。この素子は、直流電圧 8.5 V での発光効率は 1.1 (1 m / W) を示した。素子作成直後ならびに 100 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、発光輝度 500 (cd / m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も 5000 時間以上であった。

30

【0216】

実施例 47

I T O 電極付きガラス板上に、化合物 H I M 15 を蒸着して膜厚 60 nm の正孔注入層を形成した後、化合物 13 を蒸着して膜厚 20 nm の第 1 正孔輸送層を形成した。次に、化合物 K を 10 nm 蒸着して第 2 正孔輸送層を形成した。さらに化合物 L と化合物 M とを 1 : 10 の組成比で共蒸着して膜厚 25 nm の発光層を形成した。さらに B C P を蒸着して 15 nm の正孔阻止層を形成した。さらに A l q 3 を蒸着して膜厚 25 nm の電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウムを 1 nm、さらにアルミニウムを 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機エレクトロルミネセンス素子を得た。この素子は、直流電圧 9.5 V での外部量子効率は 8.2 % を示した。素子作成直後ならびに 100 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、発光輝度 500 (cd / m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も 5000 時間以上であった。

40

【0217】

実施例 48

I T O 電極付きガラス板上に、化合物 H I M 9 を蒸着して膜厚 50 nm の正孔注入層を

50

形成した後、化合物 1 を 20 nm 蒸着して正孔輸送層を形成した。さらに Alq3 を蒸着して膜厚 20 nm の発光層を形成した。さらに化合物 EX3 を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウムを 1 nm、さらにアルミニウムを 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子は、この素子は、直流電圧 5.2 V での発光輝度は 880 (cd/m²) を示した。また、素子作成直後ならびに 100 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、発光輝度 500 (cd/m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も 5000 時間以上であった。

【0218】

実施例 49 ~ 実施例 71

実施例 48 で用いた化合物 1 の代わりに、正孔輸送層として化合物 2 ~ 化合物 24 を用いて、実施例 48 と同じ条件で実験を行った。素子作成直後ならびに 100 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、実施例 48 と同様に素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度 10 (mA/cm²) で駆動した際の素子特性は、電圧は 4.0 (V) 以下、輝度は 400 (cd/m²) 以上であり、発光輝度 500 (cd/m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は 5000 時間以上であった。

【0219】

実施例 72 ~ 実施例 84

実施例 48 で用いた化合物 EX3 の代わりに、電子注入層として化合物 EX4、化合物 EX5、化合物 EX7、化合物 EX9、化合物 EX10、化合物 EX12 ~ 化合物 EX15、化合物 EX17 ~ 化合物 EX20 を用いて、実施例 48 と同じ条件で実験を行った。素子作成直後ならびに 100 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、実施例 48 と同様に素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度 10 (mA/cm²) で駆動した際の素子特性は、電圧は 4.0 (V) 以下、輝度は 400 (cd/m²) 以上であり、発光輝度 500 (cd/m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は 5000 時間以上であった。

【0220】

実施例 85

ITO 電極付きガラス板上に、化合物 HIM10 を蒸着して膜厚 55 nm の正孔注入層を形成した後、化合物 1 を 20 nm 蒸着して正孔輸送層を形成した。さらに Alq3 を蒸着して膜厚 20 nm の発光層を形成した。さらに化合物 ET3 を蒸着して膜厚 30 nm の電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウムを 1 nm、さらにアルミニウムを 100 nm 蒸着によって陰極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子は、この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度は 850 (cd/m²) を示した。また、素子作成直後ならびに 100 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、発光輝度 500 (cd/m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も 5000 時間以上であった。

【0221】

実施例 86 ~ 実施例 108

実施例 85 で用いた化合物 1 の代わりに、正孔輸送層として化合物 2 ~ 化合物 24 を用いて、実施例 85 と同じ条件で実験を行った。素子作成直後ならびに 100 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、実施例 85 と同様に素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度 10 (mA/cm²) で駆動した際の素子特性は、電圧は 4.0 (V) 以下、輝度は 400 (cd/m²) 以上であり、発光輝度 500 (cd/m²) で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は 5000 時間以上であった。

【0222】

実施例 109 ~ 実施例 121

実施例 85 で用いた化合物 ET3 の代わりに、電子注入層として化合物 ET4、化合物 ET5、化合物 ET7、化合物 ET9、化合物 ET10、化合物 ET12 ~ 化合物 ET14、化合物 ET16 ~ 化合物 ET20 を用いて、実施例 85 と同じ条件で実験を行った。素

10

20

30

40

50

子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、実施例85と同様に素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度10(mA/cm²)で駆動した際の素子特性は、電圧は4.0(V)以下、輝度は400(cd/m²)以上であり、発光輝度500(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

【0223】

実施例122

ITO電極付きガラス板上に、化合物HIM11を蒸着して膜厚60nmの正孔注入層を形成した後、化合物1を15nm蒸着して正孔輸送層を形成した。さらにAlq3を蒸着して膜厚20nmの発光層を形成した。さらに化合物ES5を蒸着して膜厚30nmの電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウムを1nm、さらにアルミニウムを100nm蒸着によって陰極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子は、この素子は、直流電圧5.0Vでの発光効率2.1(lm/W)を示した。また、素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、発光輝度500(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も5000時間以上であった。

10

【0224】

実施例123～実施例145

実施例122で用いた化合物1の代わりに、正孔輸送層として化合物2～化合物24を用いて、実施例122と同じ条件で実験を行った。素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、実施例122と同様に素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度10(mA/cm²)で駆動した際の素子特性は、電圧は4.0(V)以下、輝度は400(cd/m²)以上であり、発光輝度500(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

20

【0225】

実施例146～実施例154

実施例122で用いた化合物ES5の代わりに、電子注入層として化合物ES2、化合物ES6、化合物ES8、化合物ES10～化合物ES12、化合物ES14、化合物ES17、化合物ES19を用いて、実施例122と同じ条件で実験を行った。素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、実施例122と同様に素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度10(mA/cm²)で駆動した際の素子特性は、電圧は4.0(V)以下、輝度は400(cd/m²)以上であり、発光輝度500(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は5000時間以上であった。

30

【0226】

実施例155

ITO電極付きガラス板上に、化合物HIM12を蒸着して膜厚65nmの正孔注入層を形成した後、化合物1を蒸着して膜厚15nmの正孔輸送層を形成した。次に、化合物Nと化合物Pとを8:100の組成比で共蒸着して膜厚35nmの発光層を形成した。さらに化合物EP11を蒸着して膜厚20nmの電子注入層を形成した。その上に、酸化リチウムを1nm、さらにアルミニウムを100nm蒸着によって陰極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子は、直流電圧9Vでの外部量子効率7.6%を示した。また、素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、発光輝度500(cd/m²)で室温にて定電流駆動したときの半減寿命は、いずれの素子も5000時間以上であった。

40

【0227】

実施例156～実施例178

実施例155で用いた化合物1の代わりに、正孔輸送層として化合物2～化合物24を用いて、実施例155と同じ条件で実験を行った。素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、実施例155と同様に素子の特性を測定した。そ

50

の結果、いずれの素子も、電流密度 $10 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ で駆動した際の素子特性は、電圧は 4.0 (V) 以下、輝度は $400 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 以上であり、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半減寿命は 5000 時間以上であった。

【0228】

実施例179～実施例188

実施例155で用いた化合物EP11の代わりに、電子注入層として化合物EP3、化合物EP4、化合物EP8、化合物EP10、化合物EP12、化合物EP17、化合物EP18、化合物EP19、化合物EP21、化合物EP24を用いて、実施例155と同じ条件で実験を行った。素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、実施例155と同様に素子の特性を測定した。その結果、いずれの素子も、電流密度 $10 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$ で駆動した際の素子特性は、電圧は 4.0 (V) 以下、輝度は $400 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ 以上であり、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半減寿命は 5000 時間以上であった。

10

【0229】

実施例189

ITO電極付きガラス板上に、化合物HIM4を蒸着して膜厚60nmの正孔注入層を形成した後、化合物1を蒸着して膜厚20nmの正孔輸送層を形成した。次に、化合物Eと化合物Fとを30:1の組成比で共蒸着して膜厚20nmの発光層を形成した。さらに、Alq3を蒸着して膜厚35nmの電子注入層を形成した。その上に、フッ化リチウムを1nm、さらにアルミニウムを200nm真空蒸着によって電極を形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。この素子の特性を素規定したところ、発光輝度 $100 \text{ (cd/m}^2\text{)}$ を得るに必要な電圧は 4.5 (V) であった。さらに、素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子について、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半減寿命は、いずれの素子も 5000 時間以上であった。

20

【0230】

実施例190～実施例193

実施例189で用いたAlq3の代わりに、電子注入層として下記表11に掲げる化合物を用いた以外は、全て実施例189と同じ条件で素子を作成した。作成した素子について素子作成直後ならびに100のオープン中にて1時間保存後の素子特性を実施例189の結果と併せて表11に示す。

30

【0231】

【表 1 1】

実施例	電子注入層に用いた化合物	作成直後での素子の特性		100℃、1hr保存後の素子の特性	
		電圧(V)*	半減寿命(hr)**	電圧(V)*	半減寿命(hr)**
実施例189	A I q 3	4.5	>5000	4.5	>5000
実施例190	E X 1 5	3.3	>5000	3.3	>5000
実施例191	E T 4	3.2	>5000	3.2	>5000
実施例192	E S 5	3.2	>5000	3.2	>5000
実施例193	E P 1 1	3.3	>5000	3.3	>5000

* 100 (cd/m²) の輝度を得るに必要な電圧。

** 500 (cd/m²) で連続点灯させた際の半減寿命。

10

20

30

40

【0 2 3 2】

表 1 1 より、実施例 1 9 0 ~ 実施例 1 9 3 の素子は、いずれも実施例 1 8 9 の素子と比較して 1 . 2 (V) 以上低い電圧で同一の輝度を得られることがわかる。さらに、素子作成直後ならびに 1 0 0 のオープン中にて 1 時間保存後の素子について、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半減寿命は、いずれの素子も 5 0 0 0 時間以上であり、駆動電圧および半減寿命共に優れていることが明白となった。

フロントページの続き

(72)発明者 尾立 嘉岳

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) 3K007 AB14 DB03 EA02

4H006 AA03 AB91

【要約の続き】

【選択図】なし