

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年9月24日(24.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2009/116377 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) C07D 487/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/053713
- (22) 国際出願日: 2009年2月27日(27.02.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-067565 2008年3月17日(17.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福松 敬之(FUKUMATSU, Takayuki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 山本敏浩(YAMAMOTO, Toshihiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 野口 勝秀(NOBUCHI, Katsuhide) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).

ka (JP). 市橋 郁美(ICHIHASHI, Ikumi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外(NARUSE, Katsuo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 T K K西新橋ビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

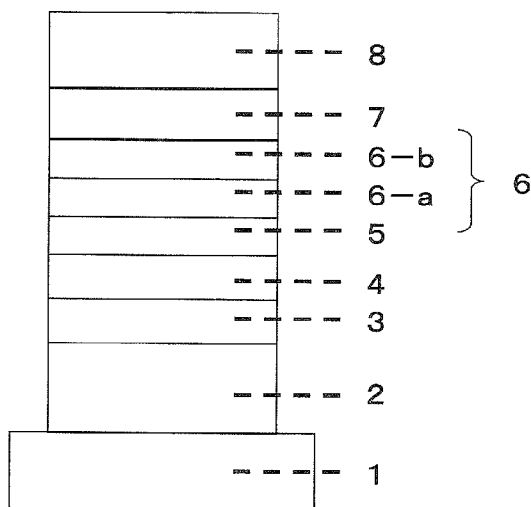
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is an organic electroluminescent device (organic EL device) which can achieve high efficiency and long life even though the device is operated at low voltages. The organic EL device comprises at least a light-emitting layer and an electron-transporting layer between an anode and a cathode facing each other. The electron-transporting layer is composed of two layers, namely a first electron-transporting layer and a second electron-transporting layer, and the first electron-transporting layer and the second electron-transporting layer are sequentially arranged in this order from the light-emitting layer side to the cathode side. The first electron-transporting layer contains an indole derivative having an aromatic group substituting a nitrogen atom in the indole ring and an aromatic ring fused to the indole ring.

(57) 要約: 低電圧でありながら高効率かつ長寿命を達成できる有機電界発光素子(有機EL素子)を開示する。この有機EL素子は、対向する陽極と陰極の間に、少なくとも発光層、電子輸送層を含み、電子輸送層が第一電子輸送層と第二電子輸送層の2層からなり、発光層から陰極側に向かって第一電子輸送層、第二電子輸送層の順に積層されてなり、第一電子輸送層に、インドール環の窒素

原子に置換する芳香族基とインドール環に縮合する芳香族環を有するインドール誘導体を含むことを特徴とする。

WO 2009/116377 A1

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, 添付公開書類:
TG).

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)に関するものであり、詳しく、特定の構造を有する化合物を電子輸送層として用いることにより、低電圧でありながら高効率かつ、長寿命を達成できる有機EL素子に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、有機EL素子は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。すなわち、有機EL素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーとして光を放出する現象を利用する。

[0003] 近年、有機薄膜を用いた有機EL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類最適化を行い、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体(以下、Alq3という)からなる発光層兼電子輸送層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用を目指して進められてきた。

[0004] 素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光発光材料ではなく燐光発光材料を用いることも検討されている。上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層とAlq3からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用することにより、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、3~4倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されてきたが、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発

光には至らなかった。この燐光発光を利用した研究は、燐光発光ドーパントとしては、特許文献1に挙げられるようなイリジウム錯体等の有機金属錯体を中心に研究が多数行われている。

[0005] 特許文献1:特表2003-515897号公報

特許文献2:特開平5-214333号公報

特許文献3:特開平11-162650号公報

特許文献4:特開平11-176578号公報

特許文献5:特開2005-093425号公報

[0006] また、素子の駆動電圧を下げることによる高効率化、長寿命化を検討することもなされている。例えば、特許文献2にはAlq₃等のキノリノール系金属錯体が開示されている。しかしながら、これらの化合物を用いた有機EL素子は駆動電圧が高く、短寿命であることから、更なる低電圧化、高効率化、長寿命化できる電子輸送材料が求められている。

[0007] また、特許文献3及び4でインドロカルバゾール化合物の開示がなされているが、これらの化合物は、インドロカルバゾール骨格に芳香族複素環基を連結しない化合物である。また、特許文献3及び4で開示されているインドロカルバゾール化合物は、正孔輸送材料としての使用が推奨されており、化合物の安定性も謳われているが、電子輸送材料としての使用を教えるものではない。

[0008] また、特許文献5には、電子輸送層を第一電子輸送層と第二電子輸送層に分けて、それぞれの層に特定の化合物を用いることで、素子特性の改善を図る旨の開示がなされている。そして、第一電子輸送層のイオン化ポテンシャル(IP_1)と第二電子輸送層のイオン化ポテンシャル(IP_2)が $IP_1 < IP_2$ の範囲内において発現することが開示されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

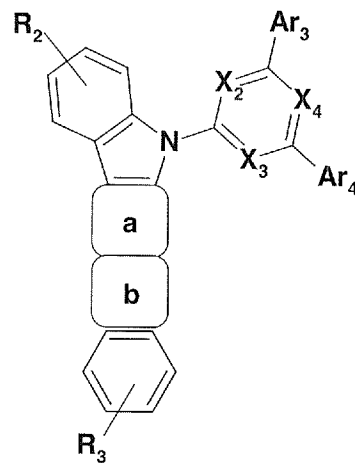
[0009] 有機EL素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、低電圧でありながら高効率かつ高い駆動安定性を有した

実用上有用な有機EL素子を提供することを目的とする。

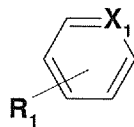
課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、対向する陽極と陰極の間に、少なくとも発光層、電子輸送層を含む有機電界発光素子において、電子輸送層が第一電子輸送層と第二電子輸送層の2層からなり、発光層から陰極側に向かって第一電子輸送層、第二電子輸送層の順に積層されており、第一電子輸送層が下記一般式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子に関する。

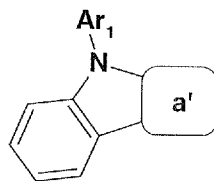
[0011]



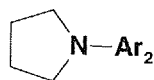
(1)



(a 1)



(a 2)

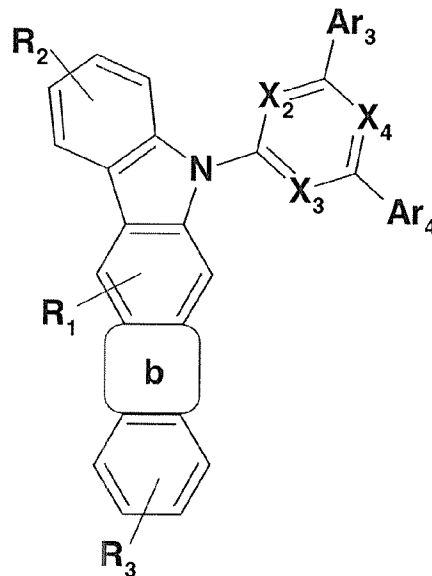


(b 1)

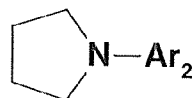
[0012] ここで、環aは、2つの隣接環と縮合する式(a1)又は(a2)で表される芳香環又は複素環を示し、環a'は、3つの隣接環と縮合する式(a1)で表される芳香環又は複素環

を示し、 X_1 は、CH又はNを示す。環bは、2つの隣接環と縮合する式(b1)で表される複素環を示す。 $Ar_1 \sim Ar_4$ は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を示す。 $R_1 \sim R_3$ は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を示す。 X_2 、 X_3 及び X_4 は独立にCH又はNを示し、少なくとも一つはNである。

[0013] 上記一般式(1)で表される化合物の中でも、下記一般式(2)で表される化合物が好ましく挙げられる。



(2)



(b1)

ここで、環b、 $Ar_2 \sim Ar_4$ 、 $R_1 \sim R_3$ 、 $X_2 \sim X_4$ は、一般式(1)の環b、 $Ar_2 \sim Ar_4$ 、 $R_1 \sim R_3$ 、 $X_2 \sim X_4$ と同じ意味を有する。

[0014] 上記一般式(1)又は(2)において、 $X_2 \sim X_4$ はCH又はNであるが、次のいずれかを

満足することが好ましい。

1) $X_2 \sim X_4$ のうちの 하나가窒素であること、2) X_4 が窒素であること、3) $X_2 \sim X_4$ のうちの二つが窒素であること、4) X_2 と X_3 が窒素であること、5) $X_2 \sim X_4$ の全てが窒素であること。

[0015] 上記一般式(1)又は(2)において、 $Ar_1 \sim Ar_4$ は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基であるが、置換若しくは未置換の炭素数5~10の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の炭素数2~5の芳香族複素環基であることが好ましい。

[0016] 一般式(1)又は(2)において、 $R_1 \sim R_3$ は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシシル基、アルコキシシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基であるが、好ましくは水素、置換若しくは未置換の炭素数5~18の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基である。

[0017] また、本発明は、第二電子輸送層がキノリノール系金属錯体を含む層である上記の有機電界発光素子に関する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]は本発明の有機EL素子の一例を示した模式断面図を示す。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明の有機電界発光素子は、対向する陽極と陰極の間に、少なくとも発光層、電子輸送層を含み、電子輸送層が第一電子輸送層と第二電子輸送層の2層からなり、発光層から陰極側に向かって第一電子輸送層、第二電子輸送層の順に積層されてなり、第一電子輸送層が上記一般式(1)で表される化合物を含む。以下、上記一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物を、それぞれ一般式(1)の化合物又は一般式(2)の化合物ともいう。

[0020] 上記一般式(1)は、一般式(2)を包含するより広い式と理解される。そして、一般式(1)と一般式(2)は、一般式(1)の環aが一般式(2)において、 X_1 がCHで、RがHであ

る式(a1)で表わされる芳香環となっている。すなわち、一般式(1)の環aがベンゼン環となっている点で相違する。また、一般式(1)と一般式(2)において、同じ記号は同じ意味を有する。そして、一般式(1)と一般式(2)で共通する部分は、一般式(1)で代表して説明することがある。化合物の説明についても同様である。

[0021] 上記一般式(1)において、環aは、2つの隣接環と縮合する式(a1)又は(a2)で表される芳香環又は複素環を示す。式(a2)において、環a'は3つの隣接環と縮合する式(a1)で表される芳香環又は複素環を示し、式(a2)中の環a'以外の他の環は一般式(1)中の他の環と縮合することはない。上記一般式(1)及び(2)において、環bは、2つの隣接環と縮合する式(b1)で表される複素環を示す。

[0022] 上記一般式(1)及び(2)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は独立に、CH又はNを示すが、 X_2 、 X_3 及び X_4 は少なくとも一つはNである。 X_2 、 X_3 及び X_4 は少なくとも一つはNであるが、一つ、二つ又は三つがNである場合が好ましい。そして、一つがNである場合は、 X_4 がNであることが好ましく、二つがNである場合は、 X_2 、 X_3 がNであることが好ましい。

[0023] $Ar_1 \sim Ar_4$ は芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。この芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、置換されていても、未置換であってもよい。

[0024] 未置換の芳香族炭化水素基の例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等が挙げられるが、好ましくは炭素数5~10の芳香族炭化水素基であり、より好ましくはベンゼンである。

[0025] 未置換の芳香族複素環基の例としては、チオフェン、フラン、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチザゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、フラザン、チアゾール、オキサゾール、トリアゾール、カルバゾール等が挙げられるが、好ましくは、炭素数2~5の芳香族複素環基であり、より好ましくは、ピリジン、ピリミジン及びトリアジンなどの含窒素六員環芳香族複素環基である。

[0026] これらの芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が置換基を有する場合、置換基としては、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニ

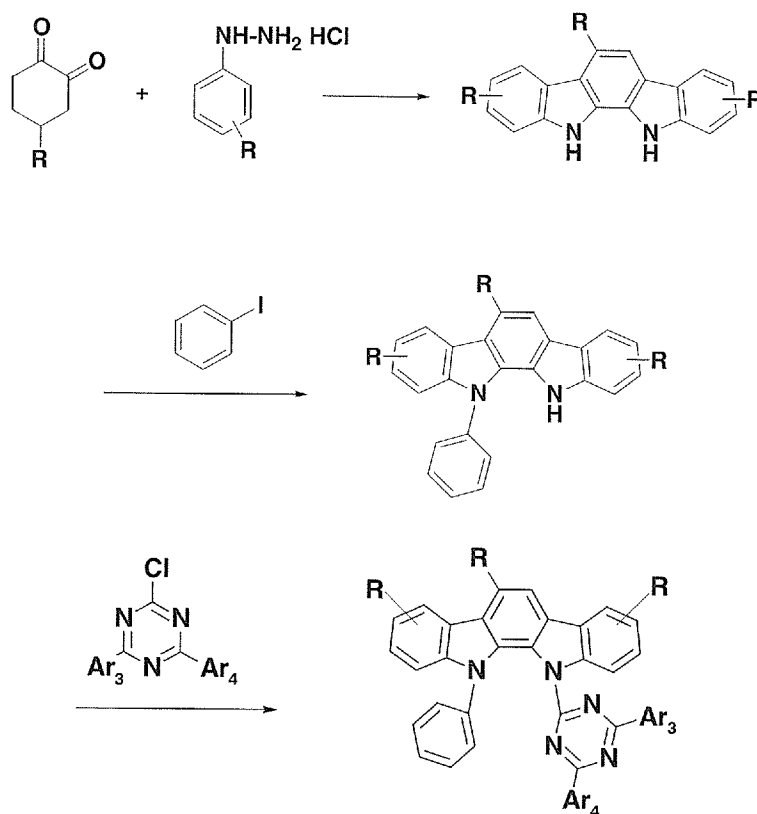
ル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基などが挙げられるが、好ましくは、炭素数1~10のアルキル基、炭素数4~15のアラルキル基、炭素数1~15のアルコキシル基、アミノ基、炭素数5~18の芳香族炭化水素基ならびに炭素数3~17の芳香族複素環基である。なお、本明細書でいうアラルキルは、ヘテロアラルキルを含む。また、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、更に上記のような置換基を有してもよく、この場合上記炭素数は置換基の炭素数を含めて計算する。なお、上記置換基がアルキル基、アリール基のように炭素数に上限のない炭素含有基である場合、炭素数は20以下であることが好ましい。

[0027] 一般式(1)及び(2)中において、 $R_1 \sim R_3$ は、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシル基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を示す。好ましくは、炭素数1~10のアルキル基、炭素数4~15のアラルキル基、炭素数1~15のアルコキシル基、アミノ基、炭素数5~18の芳香族炭化水素基又は炭素数4~17の芳香族複素環基であり、更に好ましくは、炭素数5~18の芳香族炭化水素基又は炭素数3~17の芳香族複素環基である。ここで、上記芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基は、置換基を有してもよく、この場合上記炭素数は置換基の炭素数を含めて計算する。なお、上記 $R_1 \sim R_3$ がアルキル基、アリール基のように炭素数に上限のない炭素含有基である場合、炭素数は20以下であることが好ましい。

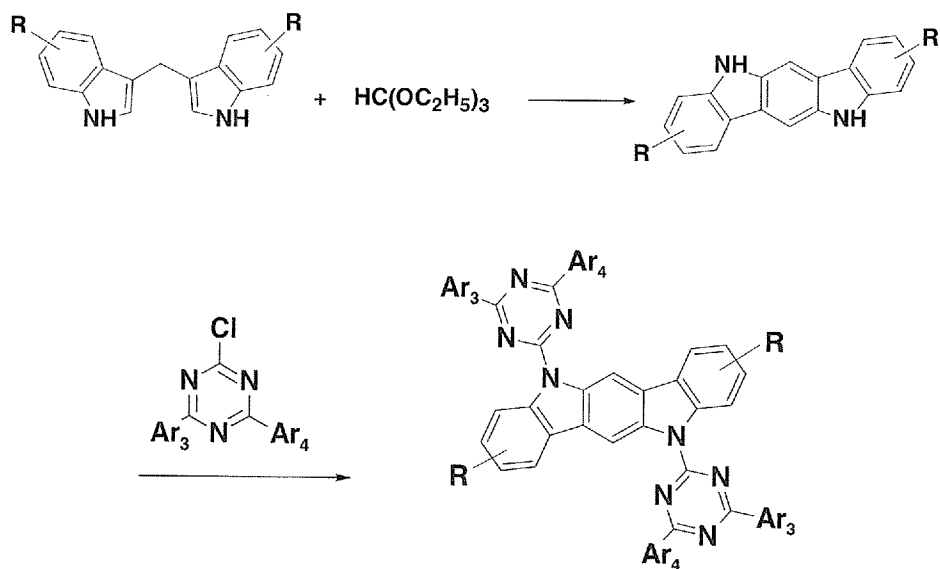
[0028] 第一電子輸送層は、一般式(1)の化合物、有利には一般式(2)の化合物から選ばれる1つの化合物から構成されても良いし、2つ以上の化合物の混合物から構成されても良い。

[0029] 一般式(1)及び(2)で表される化合物は公知の方法で容易に製造することができる。例えば、Tetrahedron, 1991, Vol.47, No.37, p7739-7750 や Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany), 1987, 320(3), p280-2 に示される合成例を参考にして以下の反応式により製造することができる。

[0030]

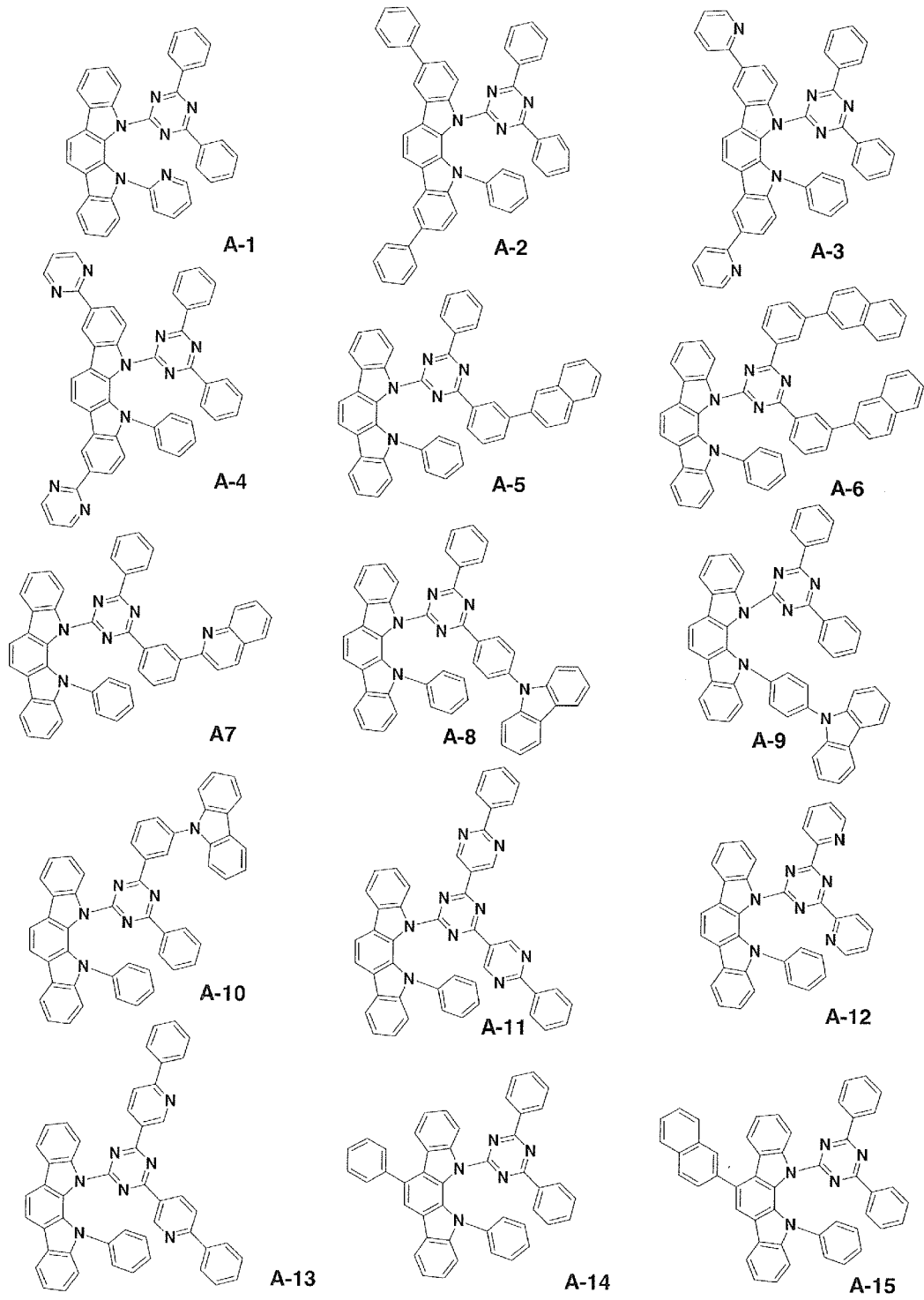


[0031]

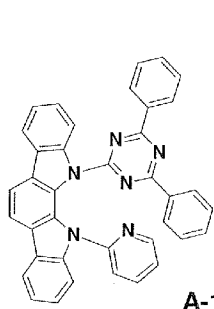


[0032] 前記一般式(1)及び(2)で表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

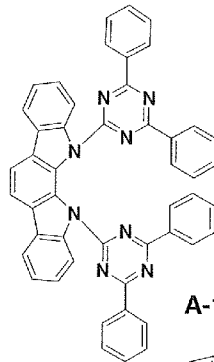
[0033]



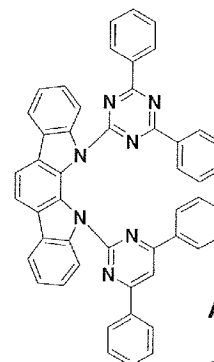
[0034]



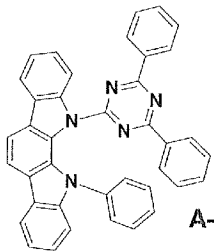
A-16



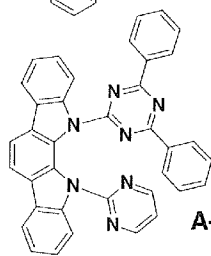
A-17



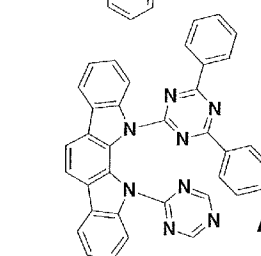
A-18



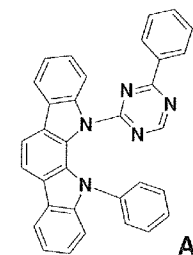
A-19



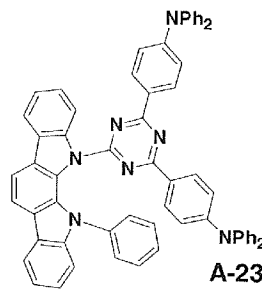
A-20



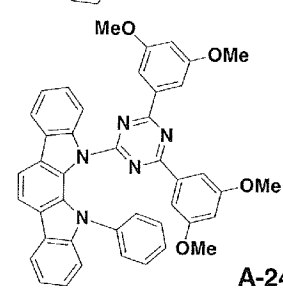
A-21



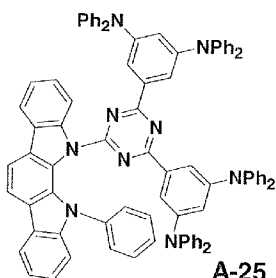
A-22



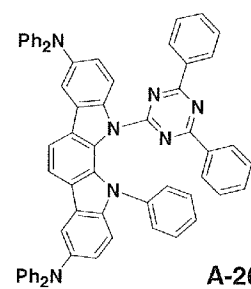
A-23



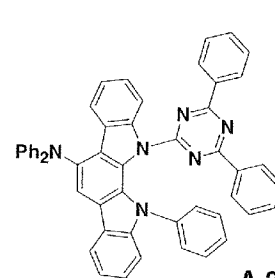
A-24



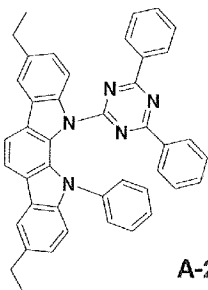
A-25



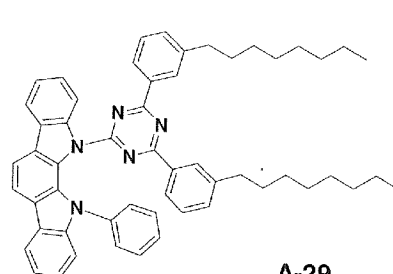
A-26



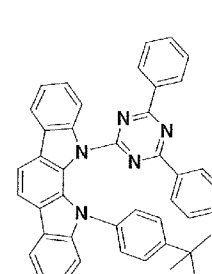
A-27



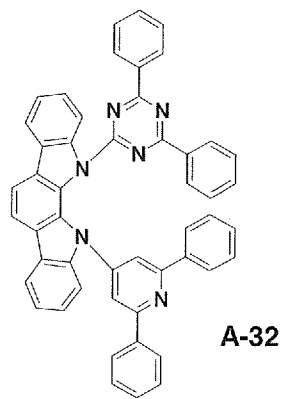
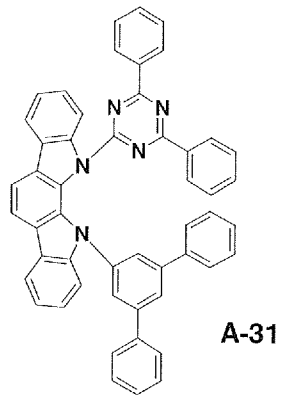
A-28



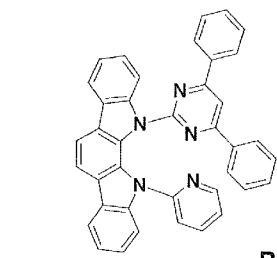
A-29



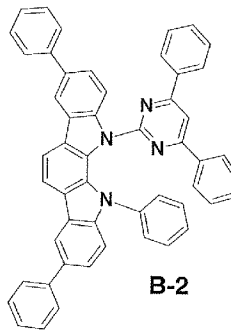
A-30



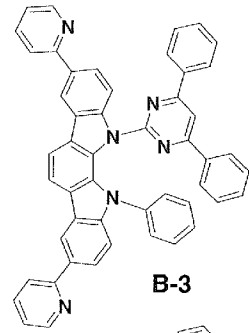
[0035]



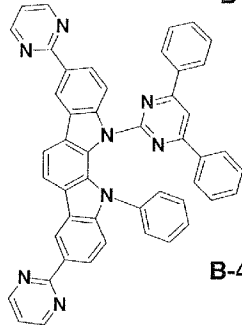
B-1



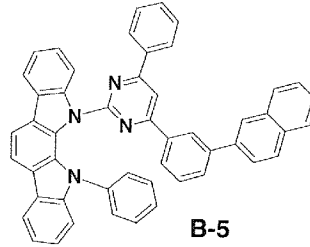
B-2



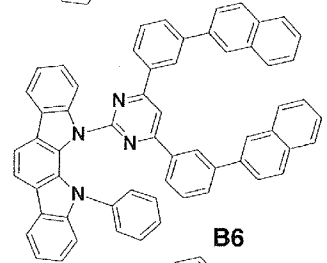
B-3



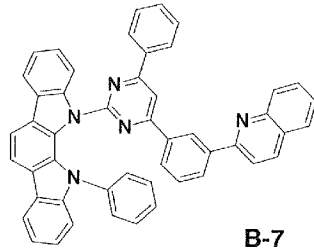
B-4



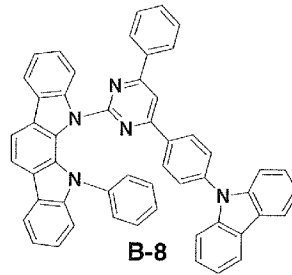
B-5



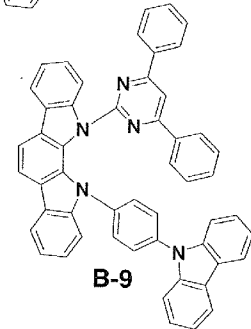
B-6



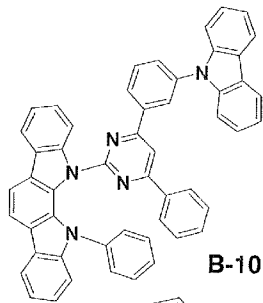
B-7



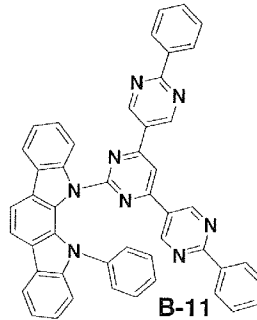
B-8



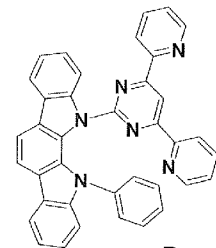
B-9



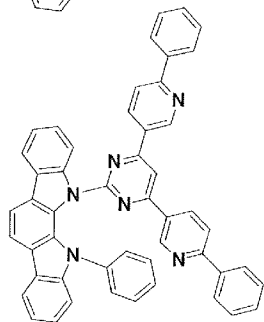
B-10



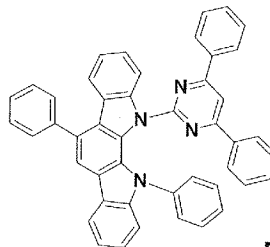
B-11



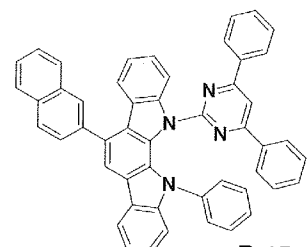
B-12



B-13

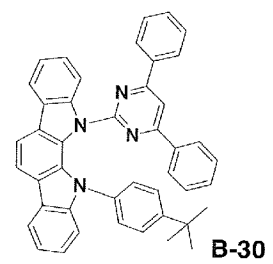
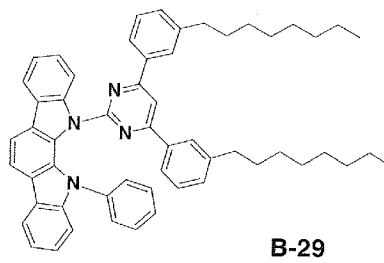
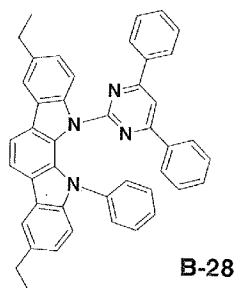
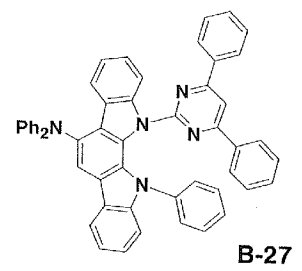
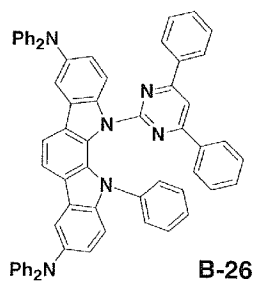
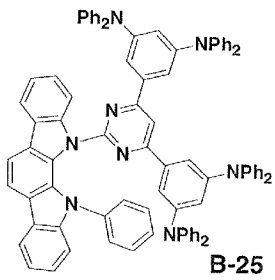
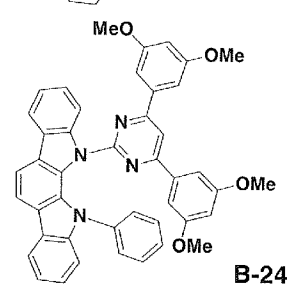
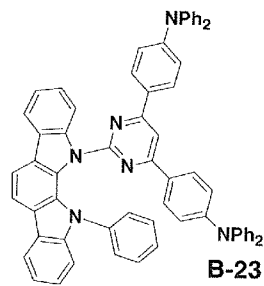
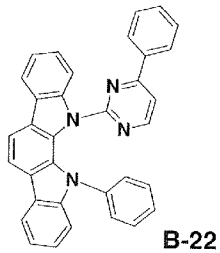
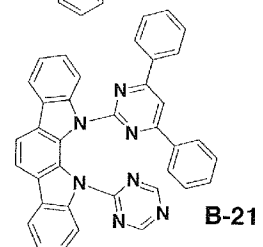
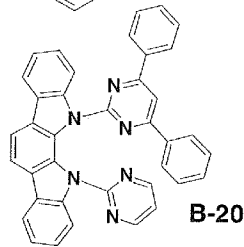
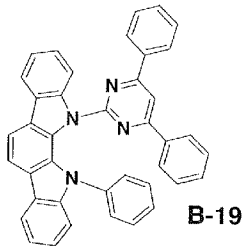
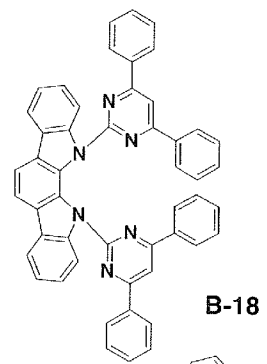
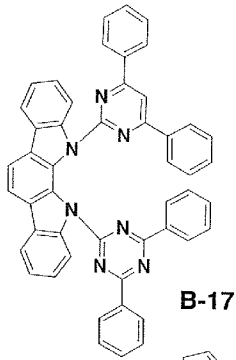
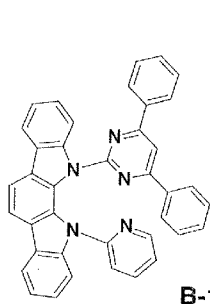


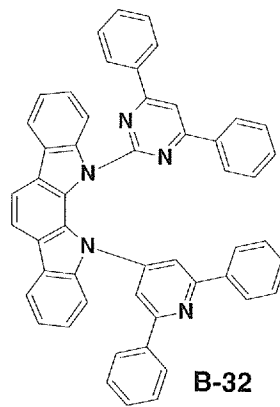
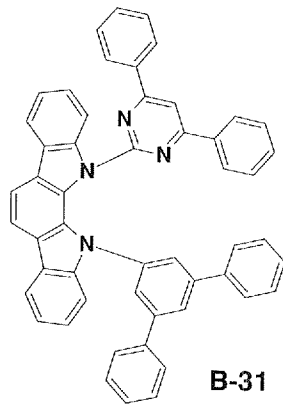
B-14



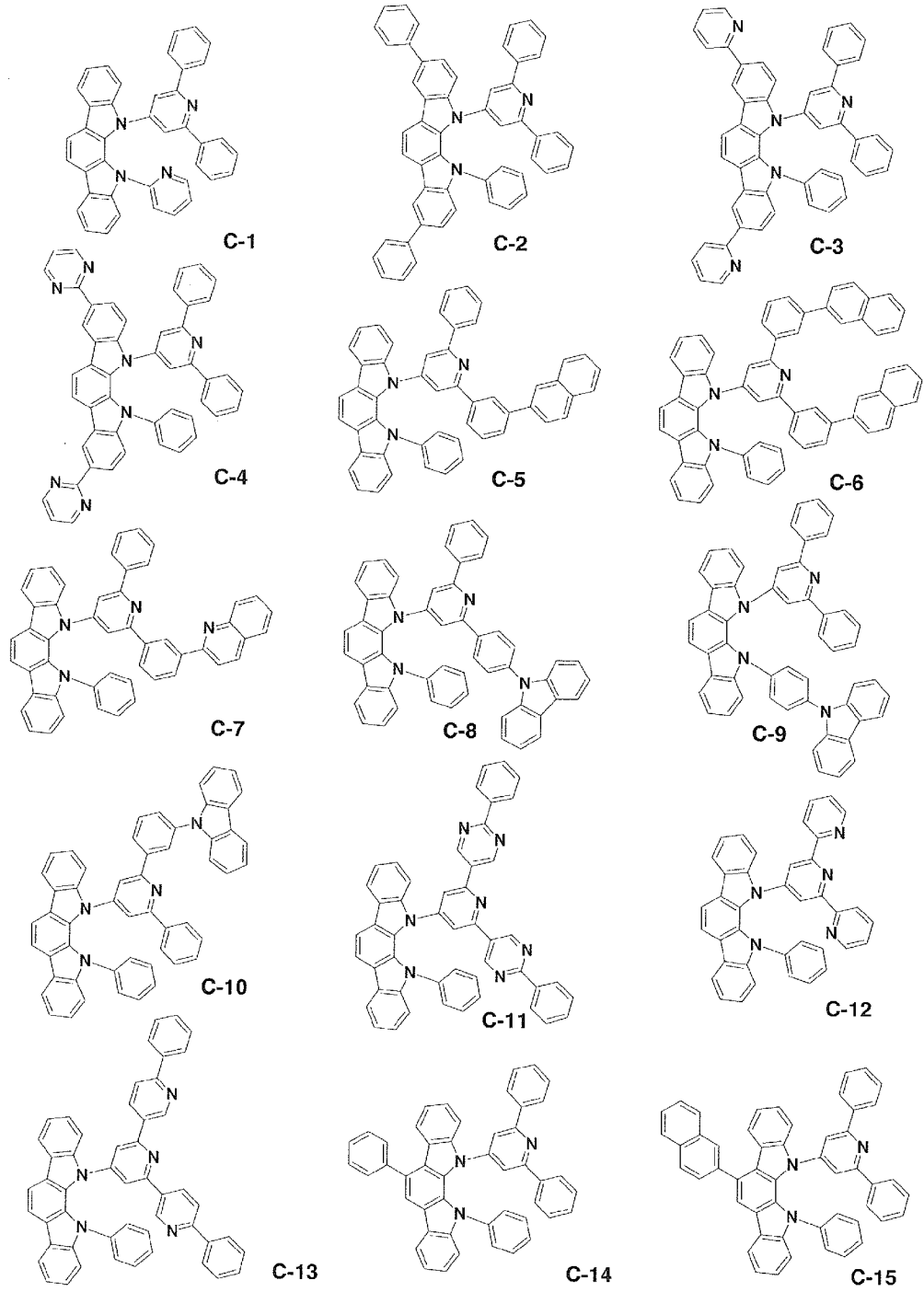
B-15

[0036]

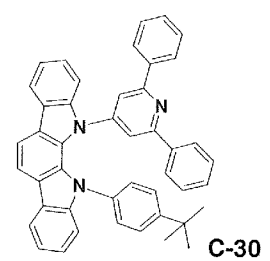
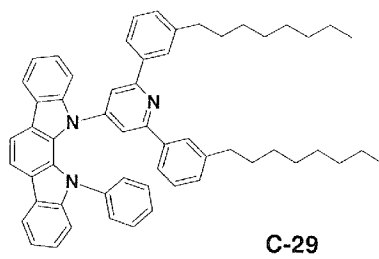
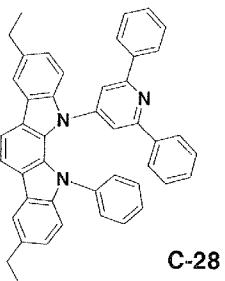
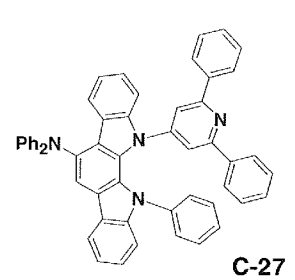
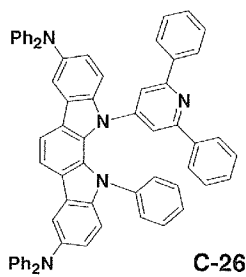
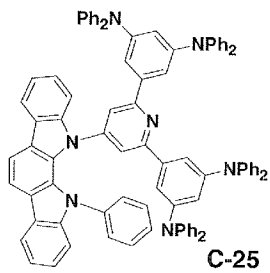
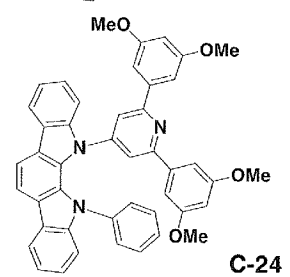
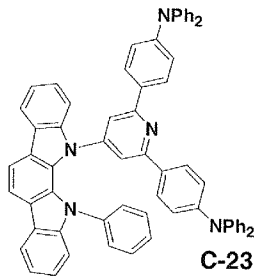
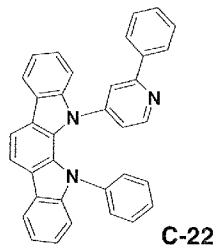
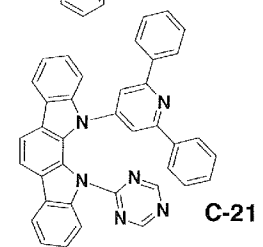
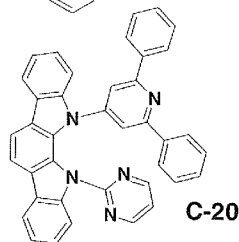
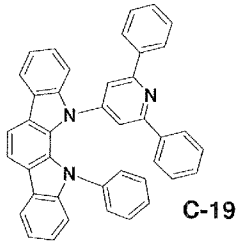
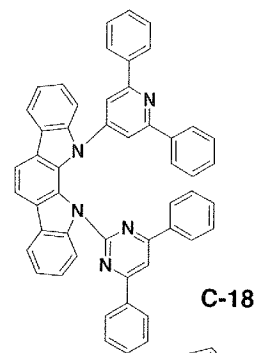
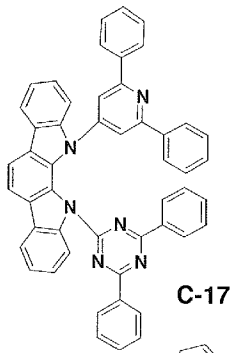
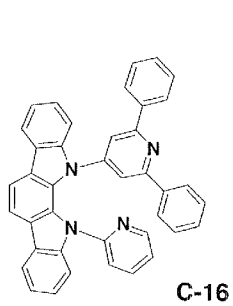


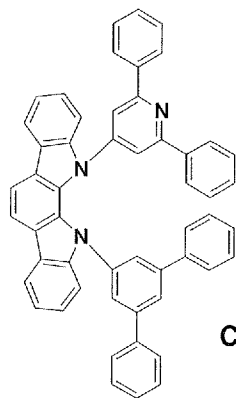


[0037]

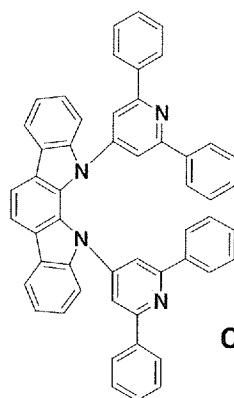


[0038]



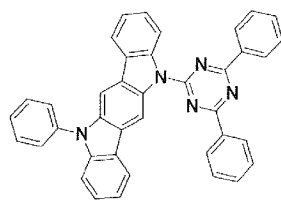


C-31

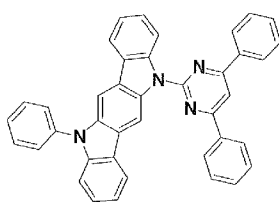


C-32

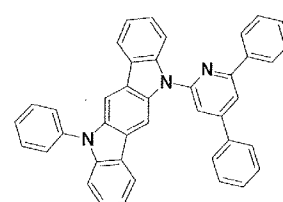
[0039]



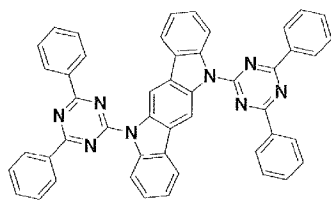
D-2



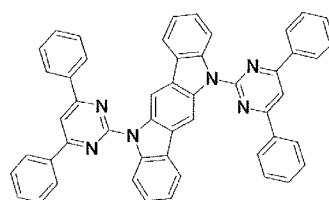
D-3



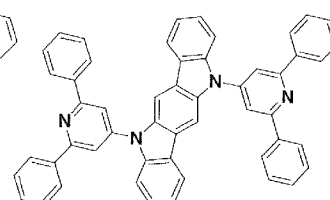
D-4



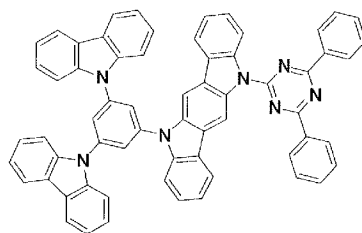
D-5



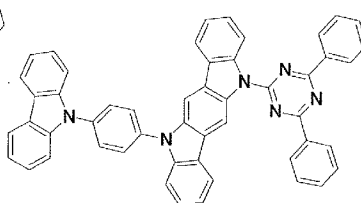
D-6



D-7

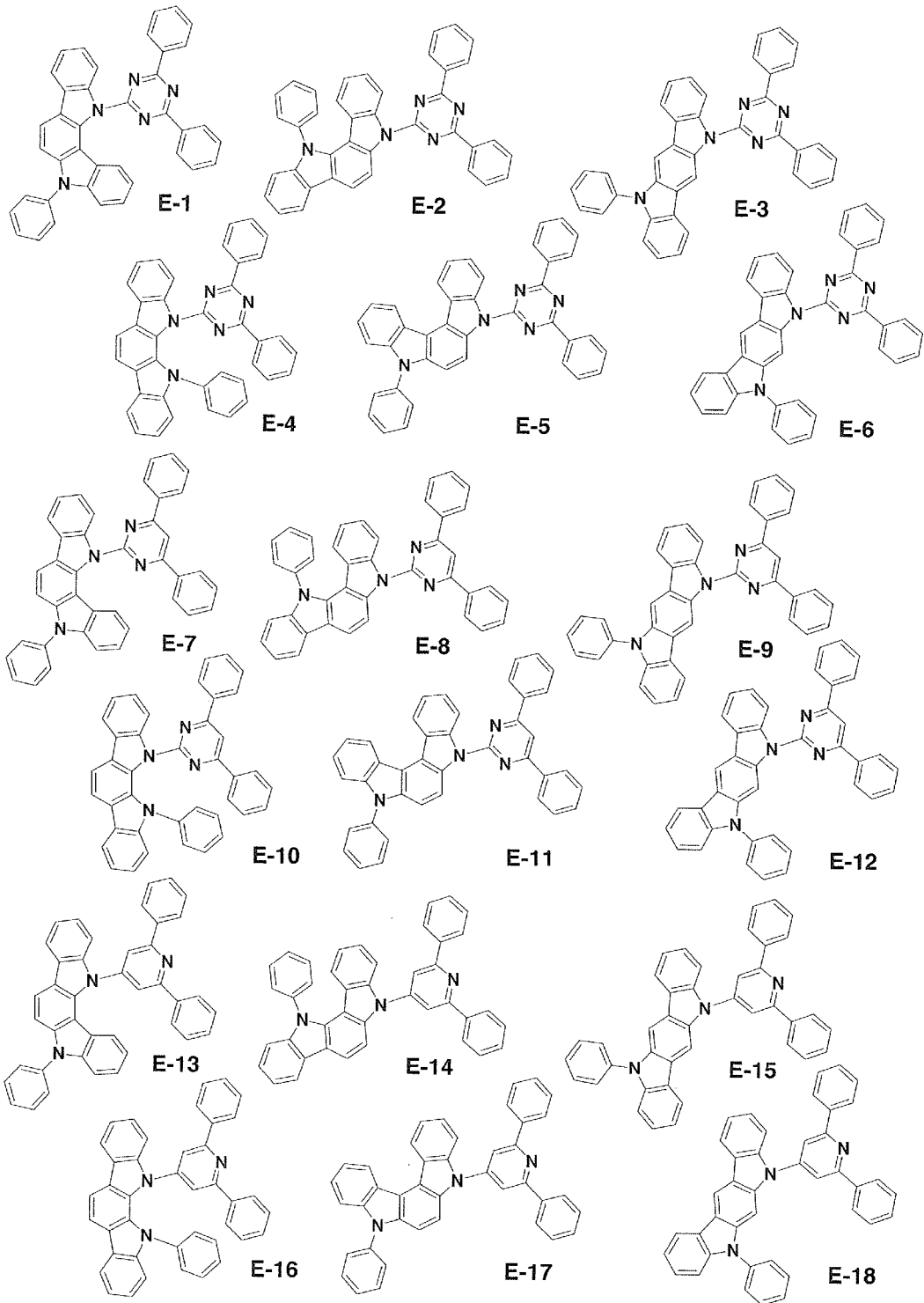


D-8

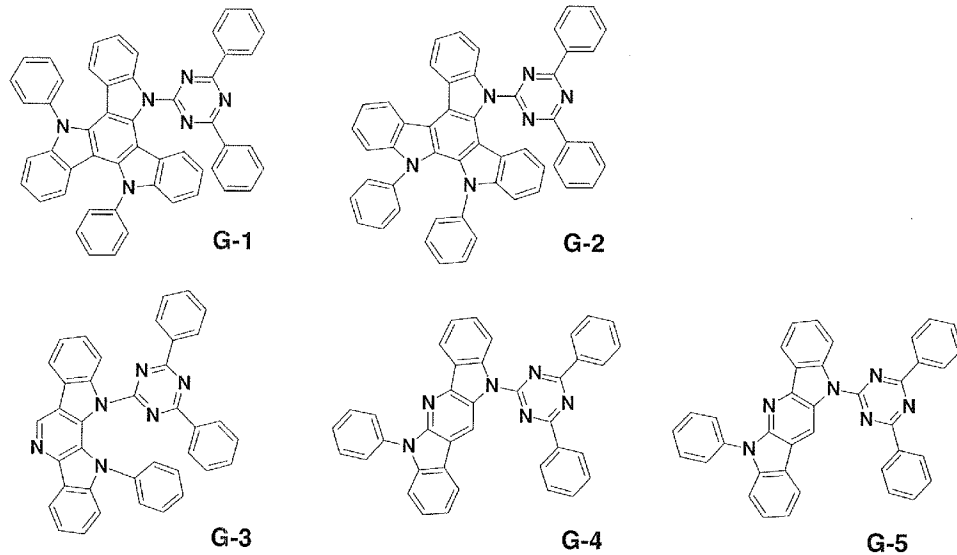


D-9

[0040]



[0041]



[0042] 本発明の有機EL素子において、第二電子輸送層としては、陰極からスムーズに電子を注入できる電子輸送性材料が好ましく、一般的に使用される任意の材料を用いることができる。好ましくは、Alq₃(アルミーキノロール錯体)やLiq(リチウムキノロール錯体)に代表される置換又は無置換のキノロール系金属錯体が良い。そして、第一電子輸送層のイオン化ポテンシャル(IP₁)と第二電子輸送層のイオン化ポテンシャル(IP₂)との関係は、IP₁ < IP₂を満たす必要はなく、むしろIP₂ < IP₁の関係を満たす場合に良好な結果が得られることがある。

[0043] 次に、本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

[0044] 符号の説明:1 基板、2 陽極、3 正孔注入層、4 正孔輸送層、5 発光層、6 電子輸送層、7 電子注入層、8 陰極

[0045] (1)有機EL素子の構成

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6-aは第一電子輸送層、6-bは第二電子輸送層、7は電子注入層、8は陰極を各々示す。本発明の有機EL素子では、陽極、発光層、電子輸送層及び陰極を必須の層として有するが、必要により他の層を設けてもよい。他の層とは、例えば正孔注入輸送層や電子阻止層及び正孔阻止層が挙げられるが、これらに限定されるものではない。な

お、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者を意味する。ここで、発光層、第一電子輸送層及び第二電子輸送層は上記の順に隣接して積層される。

[0046] (2) 基板

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

[0047] (3) 陽極

基板1上には陽極2が設けられるが、陽極は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物、インジウム及び／又は亜鉛の酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより陽極を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極を形成することもできる(Appl. Phys. Lett. , 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合には、陽極

は基板と同一でもよい。また、更には上記の陽極の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

[0048] (4) 正孔輸送層

陽極2の上に正孔輸送層4が設けられる。両者の間には、正孔注入層3を設けることもできる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、T_gとして85°C以上の値を有する材料が望ましい。

[0049] 本発明で使用できる正孔輸送材料としては、従来この層に用いられている公知の化合物を用いることができる。例えば、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年)、トリフェニルアミンの四量体からなる芳香族アミン化合物(Chem. Commun., 2175頁、1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

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

[0050] 正孔輸送層を塗布法で形成する場合は、正孔輸送材料を1種又は2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを

添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピコート法などの方法により陽極上に塗布し、乾燥して正孔輸送層を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

[0051] 真空蒸着法で形成する場合は、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合っている置かれた、陽極が形成された基板上に正孔輸送層を形成させる。正孔輸送層の膜厚は、通常、1~300nm、好ましくは5~100nmである。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

[0052] (5) 正孔注入層

正孔注入の効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に正孔注入層3を挿入することも行われている。正孔注入層を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300°C以上、ガラス転移温度としては100°C以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

[0053] この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のフタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、ポリアニリン(Appl. Phys. Lett., 64巻、1245頁、1994年)、ポリチオフェン(Optical Materials, 9巻、125頁、1998年)等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜(Synth. Met., 91巻、73頁、1997年)や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物(J.Phys. D, 29巻、2750頁、1996年)、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物(NTCDA)やヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレン(HAT)などのP型有機物(WO2005-109542号公報)が報告されている。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、混合して用いてもよい。正孔注入層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合

には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上のようにして形成される正孔注入層の膜厚は、通常、1~300nm、好ましくは5~100nmである。

[0054] (6) 発光層

正孔輸送層4の上に発光層5が設けられる。発光層は、単一の発光層から形成されていてもよいし、複数の発光層を直接接するように積層して構成されていてもよい。なお発光層は、発光材料、又はホスト材料と蛍光性発光材料又は燐光性発光材料から構成され、従来これらの層の形成に用いられた任意の材料を用いることができる。

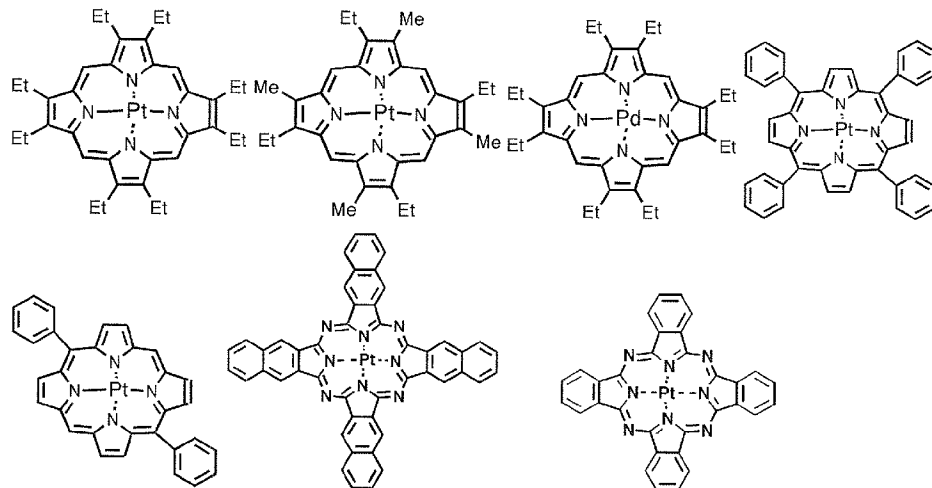
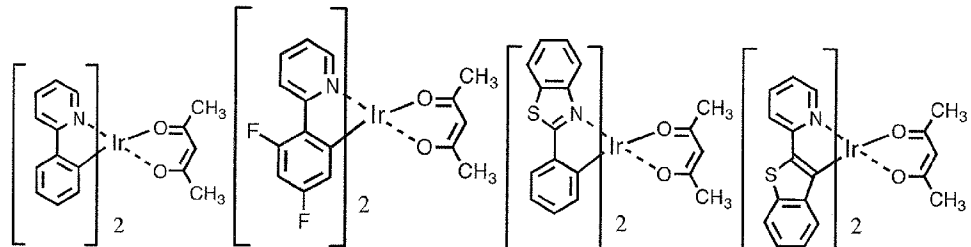
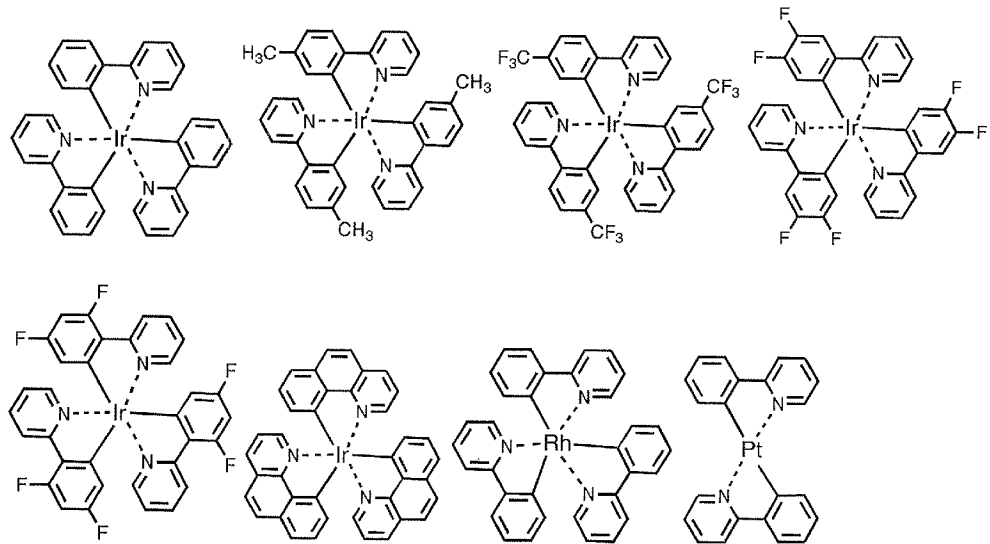
[0055] 発光材料又はホスト材料としては、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを始めとする金属キレート化オキシノイド化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できるが、これらに限らない。

[0056] ホスト材料に添加する蛍光性発光材料としては、ペリレン、ルブレンなどの縮合環誘導体、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、ペリノン、クマリン誘導体、ピロメテン(ジアザインダセン)誘導体、シアニン色素などが使用できる。

[0057] ホスト材料に添加する燐光性発光材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金などから選ばれる金属を含む有機金属錯体を含有するものがよいが、これらに限らない。かかる有機金属錯体は、前記特許文献等で公知であり、これらが選択されて使用できる。

[0058] 好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)₃等の錯体類、Ir(bt)₂·acac₃等の錯体類、PtOEt₃等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

[0059]



[0060] 発光層の膜厚については特に制限はないが、通常、1~300nm、好ましくは5~100nmであり、正孔輸送層と同様の方法にて薄膜形成される。

[0061] (7) 電子輸送層

素子の発光効率を更に向上させることを目的として、発光層5と陰極8の間に、電子

輸送層6が設けられる。本発明では、発光層に隣接する第一電子輸送層6-a及び第一電子輸送層に隣接する第二電子輸送層6-bに分けられる。

[0062] 第一電子輸送層6-aに用いられる化合物としては、一般式(1)の化合物、好ましくは一般式(2)の化合物の中から選ばれ、単独で用いてもよいし、必要に応じて、2種類以上を混合して用いてもよい。なお、第一電子輸送層には一般式(1)の化合物以外の化合物を含むことができるが、50wt%以下にとどめることがよい。

[0063] 第二電子輸送層としては、陰極からスムーズに電子を注入できる電子輸送性材料が好ましく、一般的に使用される任意の材料を用いることができる。このような条件を満たす電子輸送材料としては、Alq₃などの金属錯体(JP 59-194393A)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン(USP 5,645,948)、キノキサリン化合物(JP6-207169A)、フェナントロリン誘導体(JP5-331459A)、2-t-ブチル-9, 10-N, N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。

[0064] 第二電子輸送層としては、上記のものを使用することができるが、その中でも特にキノロール系金属錯体を用いることが好ましい。

[0065] キノロール系金属錯体の中心金属としては、例えばリチウム、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、ガリウム、亜鉛等が挙げられる。配位子のキノロールは無置換であっても、任意の置換基で修飾されていてもよい。第一及び第二電子輸送層の膜厚は、それぞれ通常、1~300nm、好ましくは5~100 nmである。第一電子輸送層は、正孔輸送層と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により発光層上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。第二電子輸送層は、同様にして第一電子輸送層上に積層することにより形成される。

[0066] (8)陰極

陰極8は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウ

ム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

陰極の膜厚は通常、陽極と同様である。低仕事関数金属からなる陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

更に、電子注入層7として、陰極8と電子輸送層6の間にLiF、 MgF_2 、 Li_2O 等の極薄絶縁膜(0.1~5nm)を挿入することも素子の効率を向上させる有効な方法である。

[0067] なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極8、電子注入層7、第二電子輸送層6-b、第一電子輸送層6-a、発光層5、正孔輸送層4、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機EL素子を設けることも可能である。この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

[0068] 本発明の有機EL素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれでもあることができる。本発明の有機EL素子によれば、第一電子輸送層に特定の骨格を有する化合物を用い、該化合物以外の既存の電子輸送層材料又はそれらと同等の材料を使用した第二電子輸送層と組み合わせることで、低い電圧であっても発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

実施例

[0069] 以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。

[0070] 合成例1(インドロ[2,3-a]カルバゾールの合成)

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに、1,2-シクロヘキサジオン33.3g(297.0 mmol)、フェニルヒドラジン塩酸塩86.0g(594.7 mmol)、エタノール1000mlを加え攪拌し

た。これに濃硫酸3.0g (30.6 mmol)を5分間かけて滴下し、滴下終了後、65°Cにて4時間攪拌した。室温まで冷却し、生じた紫茶色結晶を濾取した後、濾取した結晶をエタノール(500ml)にて二回リンス洗浄した。減圧乾燥にて溶媒を留去し、紫茶色粉末80.0gを得た。

[0071] 次に、得られた紫茶色粉末72.0g (261.5 mmol)を、1000ml三口フラスコに加え、更に、酢酸720g、トリフルオロ酢酸72.0g (631 mmol)を加え、100°Cにて15時間攪拌した。室温まで冷却した後、生じた結晶を濾取し、これを、酢酸200mlにてリンス洗浄、更にヘキサン200mlにてリンス洗浄した。減圧乾燥にて溶媒を留去し、白色粉末状のインドロ[2,3-a]カルバゾール 30.0g (117.1 mmol、収率39.4 %)を得た。

[0072] 合成例2(11-フェニルインドロ[2,3-a]カルバゾールの合成)

脱気窒素置換した1000ml三口フラスコに、インドロ[2,3-a]カルバゾール 26.0g (101.4 mmol)、ヨードベンゼン122.7g (601.4 mmol)、よう化銅54.7g (287.2 mmol)、炭酸カリウム66.7g (482.6 mmol)、及びキノリン800mlを加え、190°Cにて72時間攪拌した。室温まで冷却した後、水500ml、ジクロロメタン500mlを加え、生じた黄色結晶を濾別した。濾液を有機層と水層に分画後、有機層を水500mlで三回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにて脱水し、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製することにより、白色粉末状の11-フェニルインドロ[2,3-a]カルバゾール 13.7g (41.2 mmol、収率40.6%)を得た。

[0073] 合成例3(インドロ[3,2-b]カルバゾールの合成)

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに3,3'-メチレンジインドール50.69g(205.8 mmol)、オルトギ酸トリエチル30.55g (206.1 mmol)を加え、これにメタノール640gを加えて攪拌した。これに、濃硫酸5.0g (51.5 mmol)を3分間かけ滴下した後、1時間加熱還流した。室温まで冷却した後、生じた赤茶色結晶を濾取し、得られた結晶をメタノール500mlにて二回リンス洗浄した。溶媒を減圧留去し、赤茶色粉末状のインドロ[3,2-b]カルバゾール 36.8g (143.8 mmol、収率69.9%)を得た。

[0074] 合成例4(例示化合物A-19の合成)

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに、55%水素化ナトリウム2.18g (50.0 mmol)、脱水DMF70mlを加え、窒素気流下で攪拌した。これに、11-フェニルインドロ[2,3-a]

カルバゾール13.5g (40.6 mmol)の脱水DMF (150ml)溶液を10分間かけて滴下し、滴下終了後、1時間攪拌した。更に、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 10.4g (39.0 mmol)の脱水DMF (150ml)溶液を1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間攪拌を継続し、その後、水600gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300gで二回リンスラリー洗浄し、更にメタノール300gにてリンスラリー洗浄した。溶媒を減圧留去し、黄色結晶 21.0gを得た。これをTHF及びメタノールにて晶析精製した後、溶媒を減圧留去し、黄色固体(例示化合物A-19) 12.7g (22.5 mmol、収率55.4%)を得た。

APCI-MS, m/z 564 [M+1]⁺、m.p. 263°C、ガラス転移点(Tg) 131°C

[0075] 合成例5(例示化合物D-5の合成)

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに、55%水素化ナトリウム4.36g (100.0 mmol)、脱水DMF 70mlを加え、窒素気流下で攪拌した。これに、インドロ[3,2-b]カルバゾール 10.4g (40.6 mmol)の脱水DMF (150ml)溶液を10分間かけ滴下し、滴下終了後、1時間攪拌した。更に、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 20.9g (78.0 mmol)の脱水DMF (300ml)溶液を1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間攪拌を継続し、その後、水900gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水450gで二回リンスラリー洗浄し、更にメタノール450gにてリンスラリー洗浄した。溶媒を減圧留去し、褐色結晶 42.0gを得た。これをTHF及びメタノールにて晶析精製した後、溶媒を減圧留去し、淡褐色固体(例示化合物D-5) 13.4g (18.6 mmol、収率46%)を得た。

APCI-MS, m/z 719 [M+1]⁺、m.p. 498°C、Tg 観測されず

[0076] 合成例6(例示化合物D-7の合成)

脱気窒素置換した200ml三口フラスコに、インドロ[3,2-b]カルバゾール 1.3g (5.1 mmol)、ナトリウム-tert-ブトキシド1.4g (14.6 mmol)、酢酸パラジウム8.2mg (0.037 mmol)、2,6-ジフェニル-4-ヨードピリジン 6.4g (17.9 mmol)及びキシレン80mlを加え、室温で1時間攪拌した。これにトリ-tert-ブチルホスフィン64.0mg (0.32 mmol)を加え、120°Cで40時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、水70mlを加え、析出物を濾取した。得られた固体をメタノール、トルエン、クロロホルムにて順次、加熱リンスラリー精製することにより淡褐色固体(例示化合物D-7) 1.0g (1.4 mmol、収率27.5%)を得た。

APCI-MS, m/z 715 [M+1]⁺、m.p. 426°C、Tg 観測されず

[0077] 合成例7(例示化合物B-19の合成)

脱気窒素置換した1000ml三口フラスコに、55%水素化ナトリウム2.2g(56.0 mmol)、脱水DMF240mlを加え、窒素気流下で攪拌した。これに、11-フェニルインドロ[2,3-a]カルバゾール13.3g(40.0 mmol)の脱水DMF(25ml)溶液を10分間かけて滴下し、滴下終了後、1時間攪拌した。更に、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン 8.8g(48.0 mmol)の脱水DMF(150ml)溶液を1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間攪拌を継続し、その後、水500mlを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水300gで二回リンスラリー洗浄し、更にメタノール300gにてリンスラリー洗浄した。溶媒を減圧留去し、単黄色結晶 18.2gを得た。得られた結晶を精製せずに、次の反応に用いた。

次に2000ml三口フラスコに、上記で得た単黄色結晶18.2g(38.0 mmol)、フェニルボロン酸9.7g(80.0 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム1.8g(1.6 mmol)エタノール150ml、トルエン450mlを加えて攪拌した。その後、炭酸ナトリウム29.8g(280.0 mmol)の水(140ml)溶液を加え、85°Cで4時間攪拌した。室温まで冷却した後、水200ml、トルエン200mlを加え、有機層と水層に分画し、有機層を200mlの水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムにて脱水し、硫酸マグネシウムを濾別した後、溶媒を減圧留去した。これをジクロロメタン及びエタノールにて晶析精製した後、溶媒を減圧留去し、白色固体(例示化合物B-19) 5.2g(9.2 mmol、収率23%)を得た。

APCI-MS, m/z 563 [M+1]⁺、m.p. 252°C、Tg 127°C

[0078] 合成例8(例示化合物A-9の合成)

脱気窒素置換した100ml三口フラスコに、酢酸パラジウム(II)0.21g(0.94 mmol)のキシレン(20 ml)溶液中に、トリ tert-ブチルホスフィン 0.76g(3.8 mmol)を加え、60°Cで30分加熱攪拌した。この溶液を、窒素気流下60°Cに熱されたインドロ[2,3-a]カルバゾール 4.6g(18.0 mmol)、3-カルバズリルブロモベンゼン 5.8g(18.0 mmol)及び tert-ブトキシナトリウム7.7g(80.0 mmol)のキシレン(180 ml)溶液中に送液した。その後130°Cまで昇温し、同温度で5時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、水200mlを加えた。油水分離し、有機層を減圧濃縮し、粗生成物を得た。これをジクロロメタン及びエタノールにて晶析精製した後、溶媒を減圧留去し、11-(4-カルバズリル

ェニル) インドロ[2,3-a]カルバゾール4.2g(8.4 mmol、収率47%)を得た。

- [0079] 次に、脱気窒素置換した200ml三口フラスコに、55%水素化ナトリウム0.42g(9.6 mmol)、脱水DMF 10mlを加え、窒素気流下で攪拌した。上記11-(4-カルバゾリルフェニル)インドロ[2,3-a]カルバゾール4.0g(8.0 mmol)の脱水DMF(20ml)溶液を、10分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間程度攪拌した後、これに2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 2.1g(8.0 mmol)の脱水DMF(20ml)溶液を1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間攪拌した後、水100gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水100gで二回リンスラリー洗浄し、更にメタノール100gにてリンスラリー洗浄した。溶媒を減圧留去し、黄色結晶を得た。これをTHF/メタノールによる晶出精製することで、黄色固体(例示化合物A-9)3.0g(4.1 mmol、収率51%)を得た。

APCI-MS, m/z 729 [M+1]⁺、m.p. 319°C、Tg 168°C

- [0080] 合成例9(例示化合物A-17の合成)

脱気窒素置換した2000ml三口フラスコに55%水素化ナトリウム4.8g(110.0 mmol)、脱水DMF 70mlを加え、窒素気流下で攪拌した。これに、インドロ[2,3-a]カルバゾール13.5g(52.7 mmol)の脱水DMF(150ml)溶液を、10分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間程度攪拌した後、これに2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 29.4g(110.0 mmol)の脱水DMF(150ml)溶液を1時間かけ滴下した。滴下終了後、3時間攪拌した後、水900gを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を水450gで二回リンスラリー洗浄し、更にメタノール450gにてリンスラリー洗浄した。溶媒を減圧留去し、結晶 35.0gを得た。これをTHF/メタノールによる晶出精製することで、黄色固体(例示化合物A-17) 24.0g(33.4 mmol、収率63.4%)を得た。

APCI-MS, m/z 719 [M+1]⁺、m.p. 426°C、Tg 観測されず

- [0081] 合成例10(例示化合物C-19の合成)

脱気窒素置換した50ml三口フラスコに、酢酸パラジウム(II)0.071g(0.32 mmol)のキシレン(5 ml)溶液中に、トリ tert-ブチルホスフィン 0.32ml(1.3 mmol)を加え、60 °Cで30分加熱攪拌した。この溶液を、窒素気流下60 °Cに熱された11-フェニルインドロ[2,3-a]カルバゾール2.0g(6.0 mmol)、2,6-ジフェニル-4-ヨードピリジン 2.5g(6.9 mmol)及び tert-ブトキシナトリウム2.6g(26.7 mmol)、のキシレン(60 ml)溶液中に送液

した。その後130 °Cまで昇温し、同温度で5 時間加熱攪拌した。室温まで冷却した後、水 70 ml を加えた。油水分離し、有機層を減圧濃縮し、4.85gの粗生成物を得た。これをジクロロメタン及びエタノールにて晶析精製した後、溶媒を減圧留去し、白色固体(例示化合物C-19) 1.4g (2.5 mmol、収率36%)を得た。

APCI-MS, m/z 562 [M+1]⁺、m.p. 277°C, 287°C、T_g 130°C

[0082] 実施例1

図1において、膜厚110 nmのITOからなる陽極電極が形成されたガラス基板の上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 1.0×10^{-5} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層としてCuPc(銅フタロシアニン)を25 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてNPB(4, 4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル)を蒸着速度55 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層としてBAIq(p-フェニルフェノラートービス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム)とIr(piq)3(トリス(1-フェニルイソキノリン)イリジウム錯体)とを異なる蒸着源から、Ir(piq)3が4.0重量%になるよう共蒸着し、45 nmの厚さに形成した。次に、第一電子輸送層として化合物A-19を10 nmの厚さに形成した。次に、第二電子輸送層として、Alq3(トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体)を20 nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてLiF(フッ化リチウム)を0.5 nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に陰極電極としてAl(アルミニウム)を100 nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

[0083] 実施例2

第一電子輸送層及び第二電子輸送層の膜厚をそれぞれ20 nm、及び10 nmとした以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。

[0084] 比較例1

第一電子輸送層を省き、第二電子輸送層を30 nmとした以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。

[0085] 得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表1のような発光特性を有することが確認された。表1において、電圧及び電力効率は、200 A/m²、半減寿命は400 A/m²での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は620

nmであり、Ir(piq)₃からの発光が得られていることがわかった。

[0086] [表1]

	駆動電圧 (V)	電流効率 (cd/A)	半減寿命 (hr)
実施例 1	10.8	6.5	1200
実施例 2	10.3	6.6	1500
比較例 1	11.0	6.4	800

[0087] 表1に示すように、実施例1及び2の素子は、比較例1の素子と比べて、低電圧、高効率、長寿命を達成できている。

[0088] 実施例3

図1において、膜厚110 nmのITOからなる陽極電極が形成されたガラス基板の上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 1.0×10^{-5} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層としてCuPcを25 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層としてNPBを45 nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層としてAlq₃を20 nmの厚さに形成した。次に、第一電子輸送層として化合物A-19を10 nmの厚さに形成した。次に、第二電子輸送層として、Alq₃を30 nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてLiFを0.5 nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に陰極電極としてAlを100 nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

[0089] 実施例4

第一電子輸送層及び第二電子輸送層の膜厚をそれぞれ30 nm、10 nmとした以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

[0090] 比較例2

第一電子輸送層を省き、第二電子輸送層を40 nmとした以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

[0091] 得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表2のような発光特性を有することが確認された。表2において、電圧及び電力効率は、 200 A/m^2 、半減寿命は 400 A/m^2 での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は520

nmであり、Alq3からの発光が得られていることがわかった。

[0092] [表2]

	駆動電圧 (V)	電流効率 (cd/A)	半減寿命 (hr)
実施例 3	6.4	3.9	1300
実施例 4	5.6	3.8	2000
比較例 2	6.5	3.6	1000

[0093] 表2に示すように、実施例3及び4の素子は、比較例2の素子と比べて、低電圧、高効率、長寿命を達成できている。

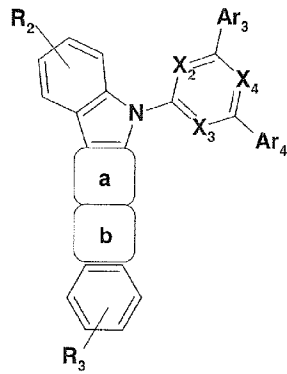
産業上の利用の可能性

[0094] 本発明の有機EL素子は、特定の化合物を電子輸送層の一部に用いることで、低電圧でありながら高効率かつ長寿命を達成できる。また、発光層に燐光ドーパントを用いる素子において、燐光発光分子の最低励起三重項エネルギーを閉じ込めるのに十分高い最低励起三重項エネルギーを有していることから、発光層内からのエネルギー流出がなく、高効率かつ長寿命を達成できる。

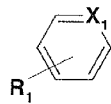
[0095] 本発明の有機EL素子は、発光特性、駆動寿命ならびに耐久性において、実用上満足できるレベルにあり、フラットパネルディスプレイ(携帯電話表示素子、車載表示素子、OAコンピュータ表示素子やテレビ等)、面発光体としての特徴を生かした光源(照明、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板や標識灯等への応用において、その技術的価値は大きい。

請求の範囲

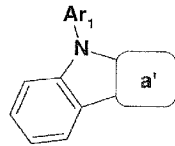
- [1] 対向する陽極と陰極の間に、少なくとも発光層、電子輸送層を含む有機電界発光素子において、電子輸送層が第一電子輸送層と第二電子輸送層の2層からなり、発光層から陰極側に向かって第一電子輸送層、第二電子輸送層の順に積層されてなり、第一電子輸送層が下記一般式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。



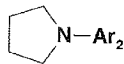
(1)



(a 1)



(a 2)

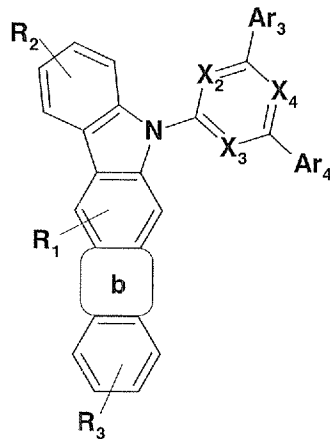


(b 1)

ここで、環aは、2つの隣接環と縮合する式(a1)又は(a2)で表される芳香環又は複素環を示し、環a'は、3つの隣接環と縮合する式(a1)で表される芳香環又は複素環を示し、X₁は、CH又はNを示す。環bは、2つの隣接環と縮合する式(b1)で表される複素環を示す。Ar₁~Ar₄は独立に、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を示す。R₁~R₃は独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シアノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ジアラルキルアミノ基、アミノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシ

カルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、ハロアルキル基、水酸基、アミド基、置換若しくは未置換の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の芳香族複素環基を示す。 X_2 、 X_3 及び X_4 は独立にCH又はNを示し、少なくとも一つはNである。)

- [2] 一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される化合物である請求項1に記載の有機電界発光素子。



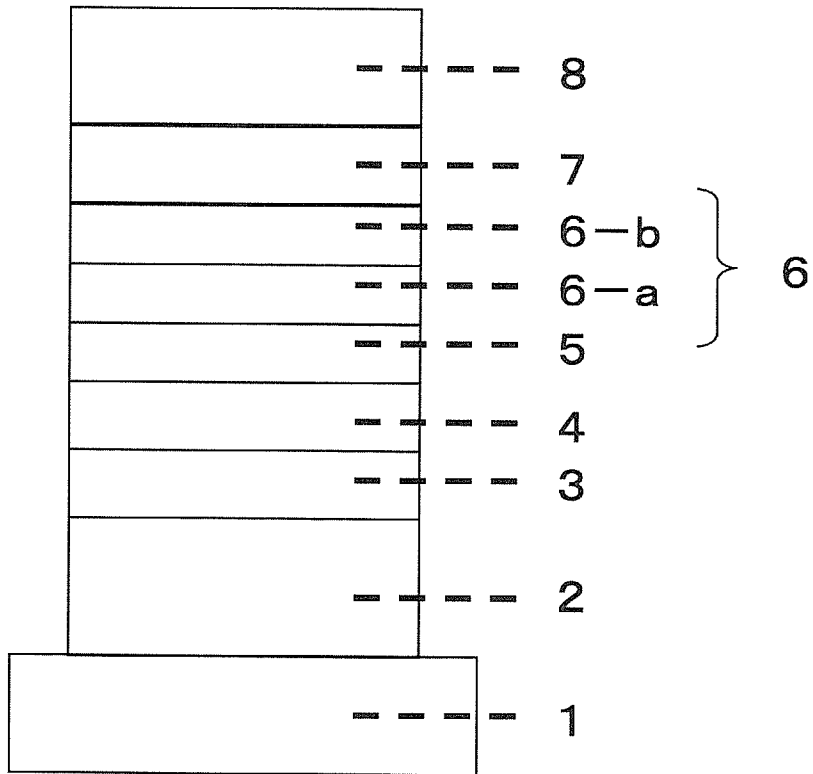
(2)

ここで、環b、 $Ar_2 \sim Ar_4$ 、 $R_1 \sim R_3$ 、 $X_2 \sim X_4$ は、一般式(1)の環b、 $Ar_2 \sim Ar_4$ 、 $R_1 \sim R_3$ 、 $X_2 \sim X_4$ と同じ意味を有する。

- [3] 一般式(1)又は(2)において、 $X_2 \sim X_4$ のうちの 하나가窒素である請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。
- [4] X_4 が窒素である請求項3に記載の有機電界発光素子。
- [5] 一般式(1)又は(2)において、 $X_2 \sim X_4$ のうちの二つが窒素である請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。
- [6] 一般式(1)又は(2)において、 X_2 と X_3 が窒素である請求項5に記載の有機電界発光素子。
- [7] 一般式(1)又は(2)において、 $X_2 \sim X_4$ の全てが窒素であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。
- [8] 一般式(1)又は(2)において、 $Ar_1 \sim Ar_4$ が独立して、置換若しくは未置換の炭素数5~10の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の炭素数2~5の芳香族複素環基である請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

- [9] 一般式(1)又は(2)において、 $R_1 \sim R_3$ が独立して、水素、置換若しくは未置換の炭素数5~18の芳香族炭化水素基、又は置換若しくは未置換の炭素数3~17の芳香族複素環基である請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。
- [10] 第二電子輸送層がキノリノール系金属錯体を含む層である請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/053713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/50(2006.01) i, C07D487/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L51/50-51/56, H01L27/32, C07D487/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-31371 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 January, 2003 (31.01.03), Par. Nos. [0011] to [0016], [0106] to [0121]; Fig. 3 (Family: none)	1-5, 7, 9, 10
Y	WO 2007/063754 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 07 June, 2007 (07.06.07), Par. Nos. [0052] to [0057], [0081] to [0102] & EP 1956022 A1 & KR 10-2008-0085001 A & CN 101321755 A	1-5, 7, 9, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 April, 2009 (08.04.09)	Date of mailing of the international search report 21 April, 2009 (21.04.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/053713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-79265 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 11 March, 2004 (11.03.04), Par. No. [0071] (Family: none)	1-5,7,9,10
Y	JP 2005-158691 A (Ricoh Co., Ltd.), 16 June, 2005 (16.06.05), Par. No. [0031] & US 2005/0084711 A1	1-5,7,9,10
P,Y	WO 2008/056746 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 15 May, 2008 (15.05.08), Par. Nos. [0031] to [0041], [0042] (hole blocking layer) (Family: none)	1-10
A	JP 2004-204234 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), Par. Nos. [0001], [0083], [0084] & US 2004/0137271 A1 & KR 10-2004-0056662 A & CN 1551694 A	1-10
A	JP 11-176578 A (Xerox Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99), Par. Nos. [0001], [0040] to [0047] & US 5942340 A & EP 906947 A1 & DE 69814781 D	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L51/50-51/56, H01L27/32, C07D487/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2 0 0 3 - 3 1 3 7 1 A (三菱化学株式会社) 2003.01.31、段落【0011】乃至【0016】、【0106】 乃至【0121】、図3 (ファミリーなし)	1-5、7、9、 10
Y	W O 2 0 0 7 / 0 6 3 7 5 4 A 1 (新日鐵化学株式会社) 2007.06.07、段落【0052】乃至【0057】、【0081】 乃至【0102】	1-5、7、9、 10

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 08.04.2009	国際調査報告の発送日 21.04.2009
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中山 佳美	20	3911
	電話番号 03-3581-1101 内線 3271		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& EP 1956022 A1 & KR 10-2008-0085001 A & CN 101321755 A	
Y	JP 2004-79265 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004.03.11、段落【0071】 (ファミリーなし)	1-5、7、9、 10
Y	JP 2005-158691 A (株式会社リコー) 2005.06.16、段落【0031】 & US 2005/0084711 A1	1-5、7、9、 10
P、Y	WO 2008/056746 A1 (新日鐵化学株式会社) 2008.05.15、段落【0031】乃至【0041】、 【0042】(正孔阻止層) (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-204234 A (三星エスディアイ株式会社) 2004.07.22、段落【0001】、【0083】、【0084】 & US 2004/0137271 A1 & KR 10-2004-0056662 A & CN 1551694 A	1-10
A	JP 11-176578 A (ゼロックス コーポレーション) 1999.07.02、段落【0001】、【0040】乃至【0047】 & US 5942340 A & EP 906947 A1 & DE 69814781 D	1-10