

(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1月15日 (15.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/008351 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/062139
- (22) 国際出願日: 2008年7月4日 (04.07.2008)
- (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2007-179114 2007年7月7日 (07.07.2007) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目1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): 河村 昌宏 (KAWAMURA, Masahiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 西村 和樹 (NISHIMURA, Kazuki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 福岡 賢一 (FUKUOKA, Kenichi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人樹之下知的財産事務所 (KINOSHITA & ASSOCIATES); 〒1670051 東京都杉並区荻窓五丁目26番13号 荻窓TMビル3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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

WO 2009/008351 A1

(54) Title: ORGANIC EL DEVICE

(54) 発明の名称: 有機EL素子

(57) Abstract: A light-emitting layer of an organic EL device is composed of a host containing chrysene and a dopant containing benzidine. By having such a constitution, the energy gap of the dopant is increased and the affinity level of the dopant becomes lower than the affinity level of the host. Consequently, the organic EL device is able to have a shorter wavelength for blue light emission and a longer life.

(57) 要約: 有機EL素子の発光層を、クリセンを含むホストと、ベンジンを含むドーパントと、から構成した。これにより、ドーパントのエネルギーギャップが大きくなるとともに、ドーパントのアフィニティ準位がホストのアフィニティ準位よりも低くなる。よって、有機EL素子の青色発光波長の短波か及び長寿命化が図ることができる。

明細書

有機EL素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機EL素子に関する。

背景技術

[0002] 陽極と陰極との間に有機発光層を備え、有機発光層に注入された正孔と電子との再結合によって生じる励起子(エキシトン)エネルギーから発光を得る有機エレクトロルミネセンス素子(有機EL素子)が知られている。

このような有機EL素子は、自発光型素子としての利点を活かし、発光効率、画質、消費電力さらには薄型のデザイン性に優れた発光素子として期待されている。

[0003] 発光材料を有機EL素子のなかで利用するにあたっては、ホスト材料にドーパント材料をドーピングするドーピング法が知られている。

そして、注入されたエネルギーから効率よく励起子を生成するとともに励起子エネルギーを効率よく発光に繋げるため、ホストで生成された励起子エネルギーをドーパントに移動させ、ドーパントから発光が得られる構成が採用される。

このとき、ホストからドーパントに分子間エネルギー移動を行うためには、ホストのエネルギーギャップ Eg_H がドーパントのエネルギーギャップ Eg_D よりも大きいことが必要である。

[0004] しかしながら、近年、短波長化された深い青の発光色が求められる中、このような深い青色発光ドーパントと最適なホスト材料との組合せがない。

特許文献1には、広いエネルギーギャップを持ったホスト材料と、アリールアミン系ドーパントを用いた青色素子が開示されているが、素子の寿命が必ずしも十分でない場合があった。また、発光色を短波長化したドーパント材料が数種あるにしても、これらを通常用いられているアントラセン系ホスト材料にドープしてもホストからドーパントへのエネルギー移動が起こらず、ドーパントからの発光が得られないという問題が生じていた。

[0005] 特許文献1:特許公開2004-75567号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の主な目的は、かかる問題を解決するためになされたものであり、青色の発光波長の短波化及び長寿命化を図れる有機EL素子を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意研究したところ、青色の発光波長の短波長化を図れるエネルギーギャップが大きいドーパントとして、ベンジンまたはクリセンを含むものを適用できることを見出した。

そして、このようなドーパントを発光させるために、このドーパントよりもアフィニティ準位が高くかつエネルギーギャップが大きいホストとして、クリセンを含むものを用いると、長寿命化を図れることを見出した。

[0008] ここで、エネルギーギャップとは、伝導レベルと価電子レベルとの差をいい、例えば、ベンゼン中の吸収スペクトルの吸収端から測定した値により規定することができる。

具体的には、市販の可視紫外分光光度計を用いて吸収スペクトルを測定し、その吸収スペクトルが立ち上がり始める波長から算出する。

ただし、上記の規定によらず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲でエネルギーギャップとして定義できる値であればよい。

[0009] また、アフィニティ準位Af(電子親和力)とは、材料の分子に電子を一つ与えた時に放出または吸収されるエネルギーをいい、放出の場合は正、吸収の場合は負と定義する。

アフィニティ準位Afは、イオン化ポテンシャルIpと光学エネルギーギャップEgにより次のように規定する。

$$Af = Ip - Eg$$

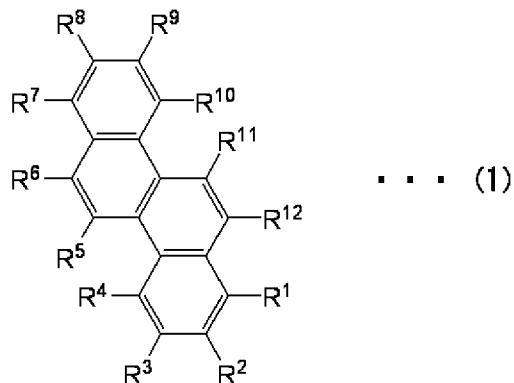
ここで、イオン化ポテンシャルIpは、各材料の化合物から電子を取り去ってイオン化するために要するエネルギーを意味し、例えば、本願では、紫外線光電子分光分析装置(AC-3、理研(株)計器)で測定した値を用いることができる。

ただし、上記の規定によらず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲でアフィニティ準位として定義できる値であればよい。

[0010] 本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

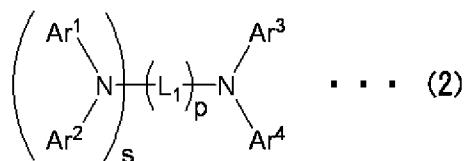
すなわち、本発明の有機EL素子は、陰極と陽極の間に少なくとも発光層を含む1層または複数層からなる有機薄膜層が狭持された有機EL素子であって、前記発光層は、以下の一般式(1)で表されるホストと、以下の一般式(2)で表されるドーパントと、からなることを特徴とする。

[0011] [化1]



[0012] 一般式(1)において、R¹～R¹²は、水素原子または置換基を表す。ただし、R¹～R¹²のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換もしくは無置換の核炭素数6～60のアリール基を表す。

[0013] [化2]

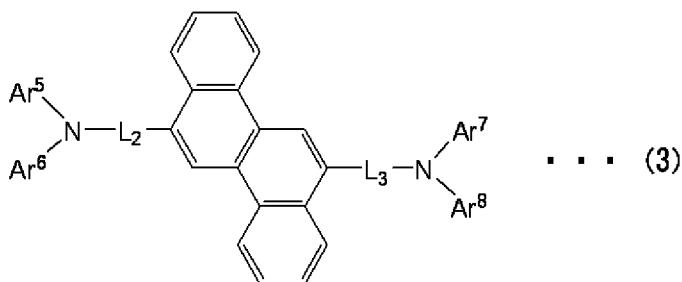


[0014] 一般式(2)において、Ar¹～Ar⁴は、それぞれ独立に置換もしくは無置換の核炭素数6～14のアリール基を表す。

L₁は、置換もしくは無置換のベンゼン骨格、ナフタレン骨格、フルオレン骨格、フェナントレン骨格を表す。pは、1～6の整数であり、pが2以上の場合、L₁同士は、同一でも異なっていてもよい。また、pが2以上の場合、L₁同士は、置換位置が同一でも異なっていてもよい。sは、0または1である。

[0015] また、本発明の有機EL素子では、前記ドーパントは、前記一般式(2)に代えて、以下の一般式(3)で表されるものであってもよい。

[0016] [化3]



[0017] 一般式(3)において、 $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^8$ は、それぞれ独立に置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基を表す。 L_2 , L_3 は、それぞれ独立に置換もしくは無置換のベンゼン骨格、ナフタレン骨格、フェナントレン骨格を表す。

[0018] さらに、本発明の有機EL素子では、前記ホストは、次の一般式(4)で表されるものが好ましい。

[0019] [化4]



[0020] 一般式(4)において、Chは置換または無置換のクリセン骨格を表し、 Ar^9 , Ar^{10} は、それぞれ独立に核炭素数6~14の置換もしくは無置換のアリール基が単独または複数の組合せで構成される置換基を表す。

[0021] これらの発明によれば、発光層を構成するドーパントとしてベンジジンまたはクリセンを含むものを適用するとともに、ホストとしてクリセンを含むのを適用しているので、青色発光波長の短波化を図るとともに長寿命化を図れる有機EL素子が得られる。

なお、前述した本発明のホスト材料とドーパント材料との組合せによって素子寿命が長くなる理由は必ずしも定かではないが、おおよそ次のような理由であると考えられる。

本発明におけるドーパント材料は短波長の青色発光材料とするため、アリールアミンを構造中に有する。

これによりイオン化ポテンシャルが大きくエネルギーアップが大きくなるのでより短波長化された深みのある青色発光が可能となっている。

しかし、ドーパント中に含まれるアミンは電子に対する耐性が高くないと考えられ、素子の駆動に際して電子注入を直接にうけると分子が劣化して寿命がでないものと

なる。

この点、本発明では、ホストのアフィニティ準位をドーパントのアフィニティ準位よりも小さいものとし、電子が直接にドーパントに注入されにくい構成とする。

これにより、ドーパントの劣化を防止して素子寿命を長くし、短波長の発光が可能でありながらも長寿命の素子を実現できる。

従来は、発光ドーパントのホスト材料としては、この発光ドーパントよりもエネルギーギャップが大きいホスト材料を選定すればよいと考えられていた。

すなわち、ドーパントに比べてアフィニティ準位は小さく、イオン化ポテンシャルは大きいホスト材料を選定すればよいと考えられていた。

単にこのような構成において、ドーパントがドープされたホストに電荷注入をした場合、注入した電荷のうちある割合はホストではなく、ドーパントにも直接に注入される。

例えば、電子を発光層に注入する場合を考えると、ホストに比べてアフィニティ準位が大きいドーパントの方にも電子注入がされる。

特に、短波長化のためにホストもドーパントもエネルギーギャップが広がっている場合には、電子輸送層からホストへのギャップが大きくなってしまい、ドーパントの方に電子注入がされやすい構成となっている。

そのため、短波長の青色発光のドーパントを単純にワイドギャップなホストにドープした場合には、素子寿命が極端に短くなってしまうという問題が生じる。

この点、本発明では、ドーパントのアフィニティ準位がホストのアフィニティ準位よりも小さいものとし、電子が直接にドーパントに注入されにくいホストとドーパントの組合せとする。

このような構成により、従来よりも短波長化された青色発光が可能でありながらも画期的に長寿命な素子を実現した。

[0022] なお、本発明では、発光層のホストのエネルギーギャップが大きくなり、イオン化ポテンシャルIpも大きくなっている。

すると、ホスト材料と正孔注入・輸送層との間のIpの差が大きくなり、発光層への正孔の注入が困難になる場合があり、十分な輝度を得るための駆動電圧が上昇するおそれがある。

このような場合、発光層に電荷注入補助剤を添加して正孔の注入障壁を緩和することが好ましい。

このような電荷注入補助剤としては正孔注入・輸送材料を利用することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0024] [有機EL素子の構成]

まず、有機EL素子の素子構成について説明する。

有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1)陽極／発光層／陰極
 - (2)陽極／正孔注入層／発光層／陰極
 - (3)陽極／発光層／電子注入層／陰極
 - (4)陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
 - (5)陽極／有機半導体層／発光層／陰極
 - (6)陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
 - (7)陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
 - (8)陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
 - (9)陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (10)陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (11)陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
 - (12)陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極
 - (13)陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- などの構造を挙げることができる。

本実施形態の有機EL素子は、少なくとも、陽極と、正孔注入層と、発光層と、電子輸送層と、陰極と、をこの順で備えることが好ましい。

これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

[0025] (透光性基板)

有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素

子を支持する基板であり、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。

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、石英等が挙げられる。

またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルファン等を挙げることができる。

[0026] (陽極)

有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有することが効果的である。陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、酸化インジウム亜鉛酸化物、金、銀、白金、銅等が適用できる。また、陽極としては、電子輸送層又は発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。

陽極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により作製することができる。

このように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%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω／□以下が好ましい。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。

[0027] (発光層)

有機EL素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。

すなわち、

- (1)注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能、
 - (2)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、
 - (3)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、
- がある。

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違いがあつてもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があつてもよい。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンドルコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。

発光層は、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、溶液状態又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、樹脂等の接着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンドル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。

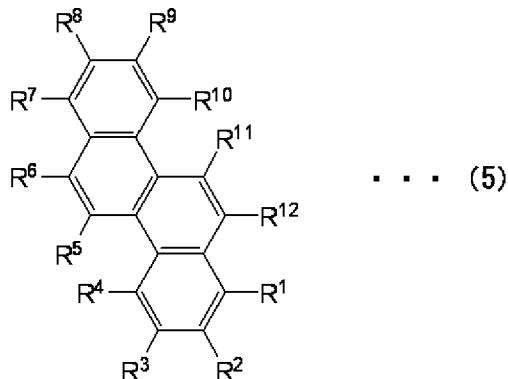
さらに、発光層の膜厚は、好ましくは5~50nm、より好ましくは7~50nm、最も好ましくは10~50nmである。5nm未満では発光層形成が困難となり、色度の調整が困難となる恐れがあり、50nmを超えると駆動電圧が上昇する恐れがある。

[0028] 本実施形態の有機EL素子において、発光層は、ホストと、ドーパントとを含んで構成されている。

そして、ホストの具体例としては、以下の一般式(5)で表される化合物が挙げられる。

。

[0029] [化5]



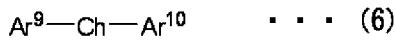
[0030] 一般式(5)において、R¹~R¹²は、水素原子または置換基を表す。ただし、R¹~R¹²のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換もしくは無置換の核炭素数6~60の

アリール基を表す。

核炭素数6～60のアリール基として、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クオーターフェニル基、フルオレニル基、ベンズフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、フルオランテニル基、ビナフチル基、フェニルナフチル基、クリセニル基、ベンズフェナントリル基、ベンズクリセニル基、トリフェニレニル基等が挙げられる。好ましくは、核炭素数6～14のアリール基で、中でもフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基が好ましい。

[0031] また、一般式(5)の具体的な化合物としては、以下の一般式(6)で表される化合物が挙げられる。

[0032] [化6]



[0033] 一般式(6)において、Chは置換または無置換のクリセン骨格を表し、 Ar^9 、 Ar^{10} は、それぞれ独立に核炭素数6～14の置換もしくは無置換のアリール基が単独または複数の組合せで構成される置換基を表す。

核炭素数6～14のアリール基として、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基が挙げられる。これらのアリール基が複数の組合せで構成される場合として、例えば、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチルフェニル基、フェニルナフチル基、ビナフチル基、フェナントリルフェニル基、フェナントリルナフチル基等が挙げられる。中でも、ビフェニル基、ナフチルフェニル基、フェナントリルフェニル基が好ましい。

[0034] さらに、ホストの具体例としては、以下の一般式(7)～(11)で表される化合物が挙げられる。

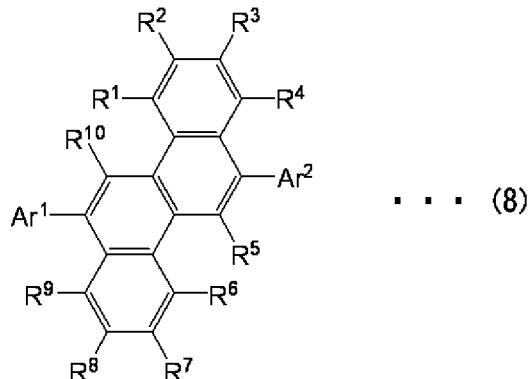
[0035] [化7]



[0036] 一般式(7)において、Chは置換もしくは無置換のクリセン骨格を示し、 Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれ独立に、核炭素数6～14の置換もしくは無置換のアリール基が単独または複数の組合せで構成される置換基を示す。ただし、 $\text{Ar}^1 \neq \text{Ar}^2$ であり、 Ar^1 、 Ar^2 は、アントラセンを含まない。アントラセンを含む場合は、結晶性が高くなり過ぎる場合があ

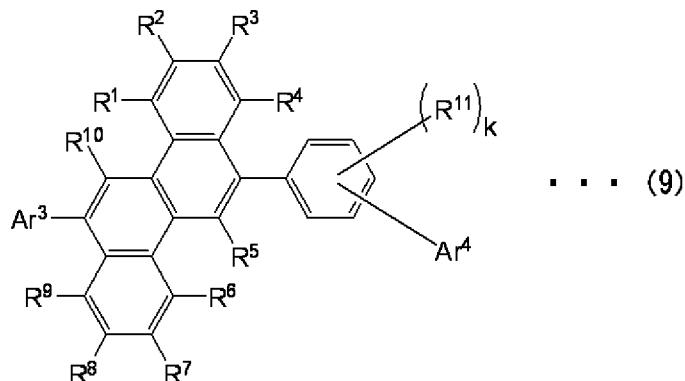
る。核炭素数6～14のアリール基及び組合せの具体例は上述した通りである。

[0037] [化8]



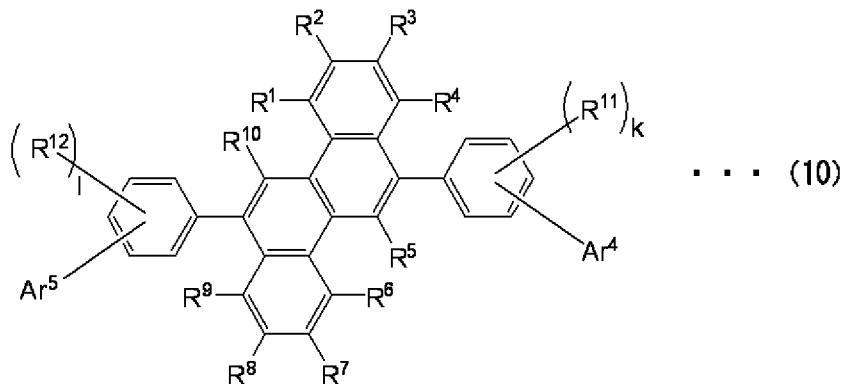
[0038] 一般式(8)において、 Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれ独立に、核炭素数6～14の置換もしくは無置換のアリール基が単独または複数の組合せで構成される置換基を示す。ただし、 $\text{Ar}^1 \neq \text{Ar}^2$ であり、 Ar^1 、 Ar^2 は、アントラセンを含まない。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ は、水素原子または置換基を表す。アントラセンを含む場合は、結晶性が高くなり過ぎる場合がある。核炭素数6～14のアリール基及び組合せの具体例は上述した通りである。

[0039] [化9]



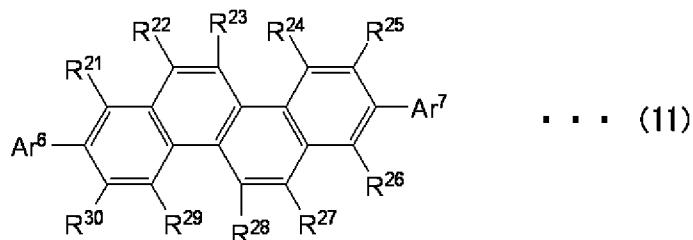
[0040] 一般式(9)において、 Ar^3 は置換もしくは無置換のナフタレン、置換もしくは無置換のフェナントレンであり、 Ar^4 は核炭素数6～14の置換もしくは無置換のアリール基が単独または複数の組合せで構成される置換基を示す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子または置換基を表す。kは1～4の整数である。なお、kが2以上のときは、 R^{11} 同士は同じであってもよいし、異なっていてもよい。核炭素数6～14のアリール基及び組合せの具体例は上述した通りである。

[0041] [化10]



[0042] 一般式(10)において、 Ar^4 、 Ar^5 はそれぞれ独立に、核炭素数6～14の置換もしくは無置換のアリール基が単独または複数の組合せで構成される置換基を示す。ただし、 $\text{Ar}^4 \neq \text{Ar}^5$ であり、 Ar^4 、 Ar^5 は、アントラセンを含まない。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ は、水素原子または置換基を表す。kは1～4の整数である。なお、kが2以上のときは、 R^{11} 同士は同じであってもよいし、異なっていてもよい。lは1～4の整数である。なお、lが2以上のときは、 R^{12} 同士は同じであってもよいし、異なっていてもよい。アントラセンを含む場合は、結晶性が高くなり過ぎる場合がある。核炭素数6～14のアリール基及び組合せの具体例は上述した通りである。

[0043] [化11]



[0044] 一般式(11)において、 Ar^6 、 Ar^7 はそれぞれ独立に、核炭素数6～14の置換もしくは無置換のアリール基が単独または複数の組合せで構成される置換基を示す。ただし、 $\text{Ar}^6 \neq \text{Ar}^7$ であり、 Ar^6 、 Ar^7 は、アントラセンを含まない。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{30}$ は、水素原子または置換基を表す。アントラセンを含む場合は、結晶性が高くなり過ぎる場合がある。核炭素数6～14のアリール基及び組合せの具体例は上述した通りである。

[0045] ここで、一般式(7)、(8)において、 Ar^1 が置換もしくは無置換のナフタレン、置換もしくは無置換のフェナントレンである構成が耐熱性の点で好ましい。

さらに、一般式(11)において、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{30}$ のうち少なくとも一つが核炭素数5～14の置換もしくは無置換のアリール基である場合、 R^{22} と R^{27} がそれぞれ独立に核炭素数6

～14の置換もしくは無置換のアリール基が単独または複数の組合せで構成される置換基である構成が好ましい。

- [0046] 上記一般式(5)～(11)における置換基としては、アルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8のアルケニル基であり、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8のアルキニル基であり、例えばプロパルニル基、3-ペンチニル基等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは6～14のアリール基で、例えばフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基が挙げられる。)や、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12のヘテロ環基であり、例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等)が挙げられる。)、置換または無置換のアミノ基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～12、特に好ましくは炭素数0～6のアミノ基であり、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12のアリールオキシ基であり、例えばフェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基等が挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のアシル基であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2～20、よ

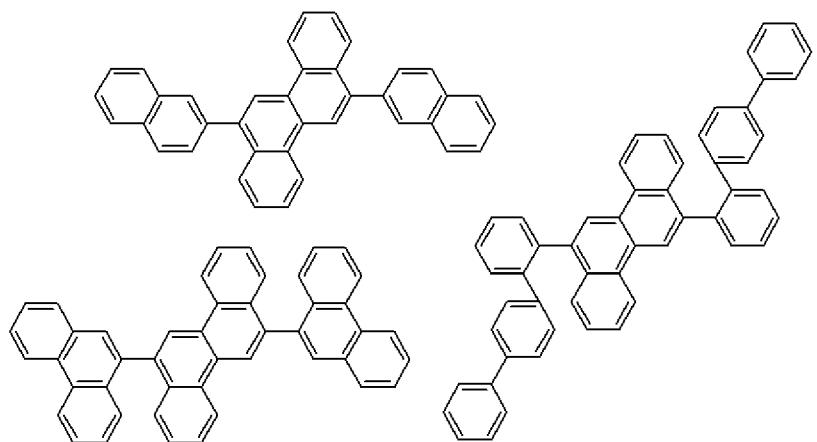
り好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェニルオキシカルボニル基等が挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10のアシルオキシ基であり、例えばアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。)、置換または無置換のスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のスルホニルアミノ基であり、例えばメタノスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等が挙げられる。)、置換または無置換のスルファモイル基(好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12のスルファモイル基であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等が挙げられる。)、置換または無置換のカルバモイル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のカルバモイル基であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12のアリールチオ基であり、例えばフェニルチオ基等が挙げられる。)、置換または無置換のスル

ホニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のスルホニル基であり、例えばメシル基、トシリ基等が挙げられる。)、置換または無置換のスルフィニル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のスルフィニル基であり、例えばメタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基等が挙げられる。)、置換または無置換のウレイド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のウレイド基であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基等が挙げられる。)、置換または無置換のリン酸アミド基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12のリン酸アミド基であり、例えばジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基等が挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカブト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12のヘテロ環基であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24のシリル基であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。)等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっていてもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していくてもよい。

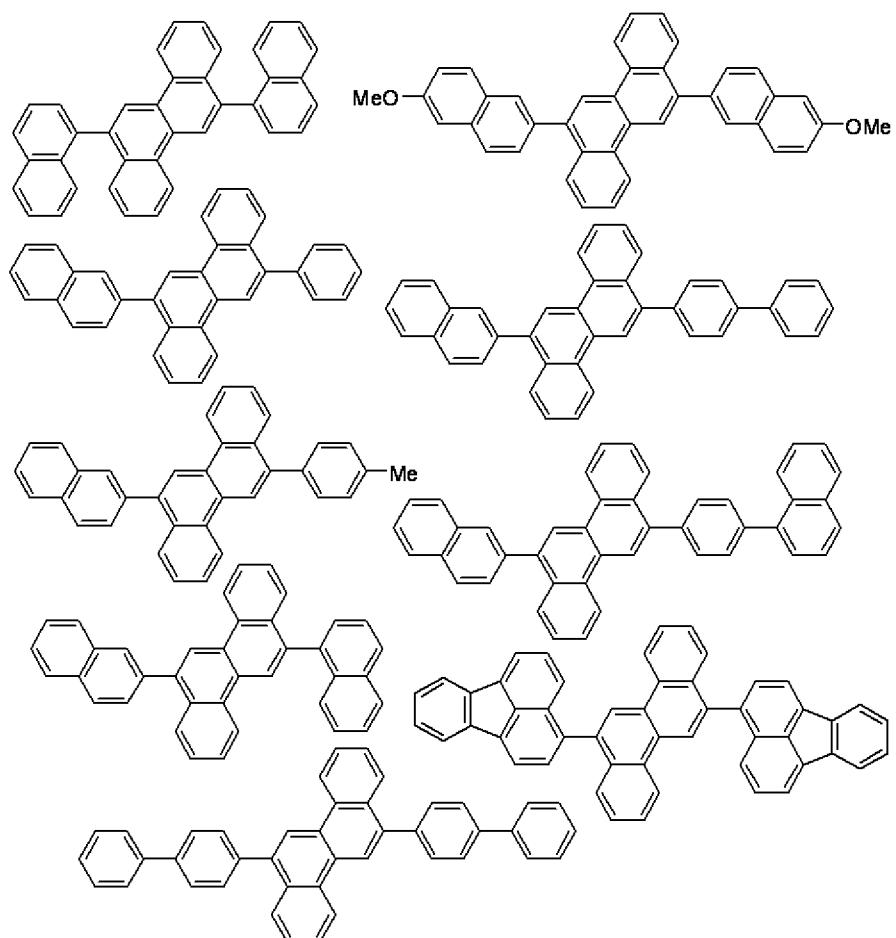
上記のなかで、アルキル基、アルケニル基、アリール基であることが好ましい。

[0047] また、一般式(5)～(11)で表される具体的な化合物を以下に例示する。

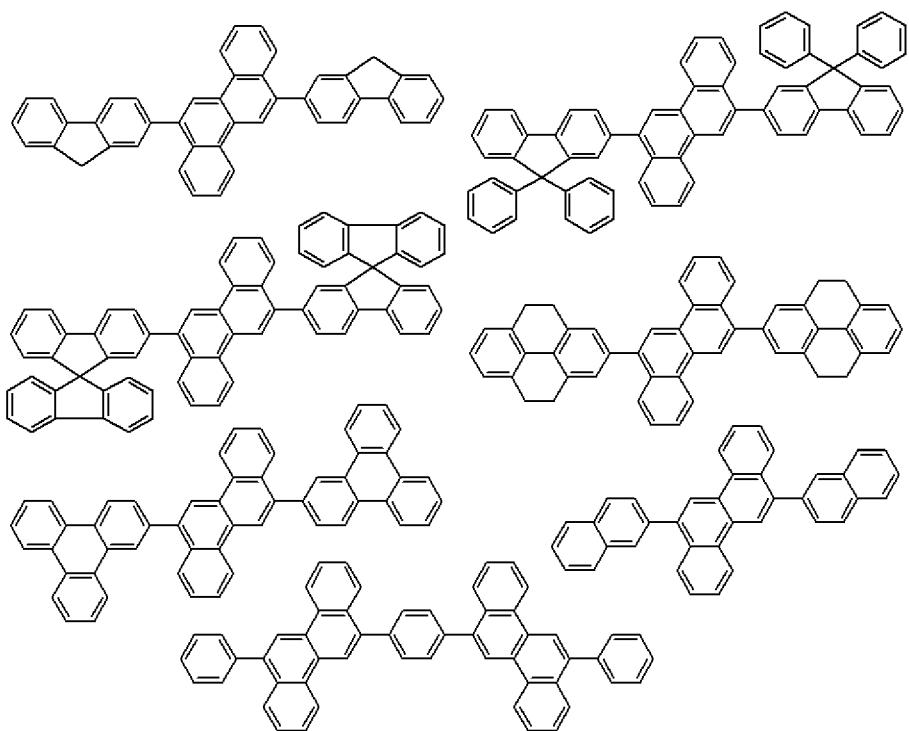
[0048] [化12]



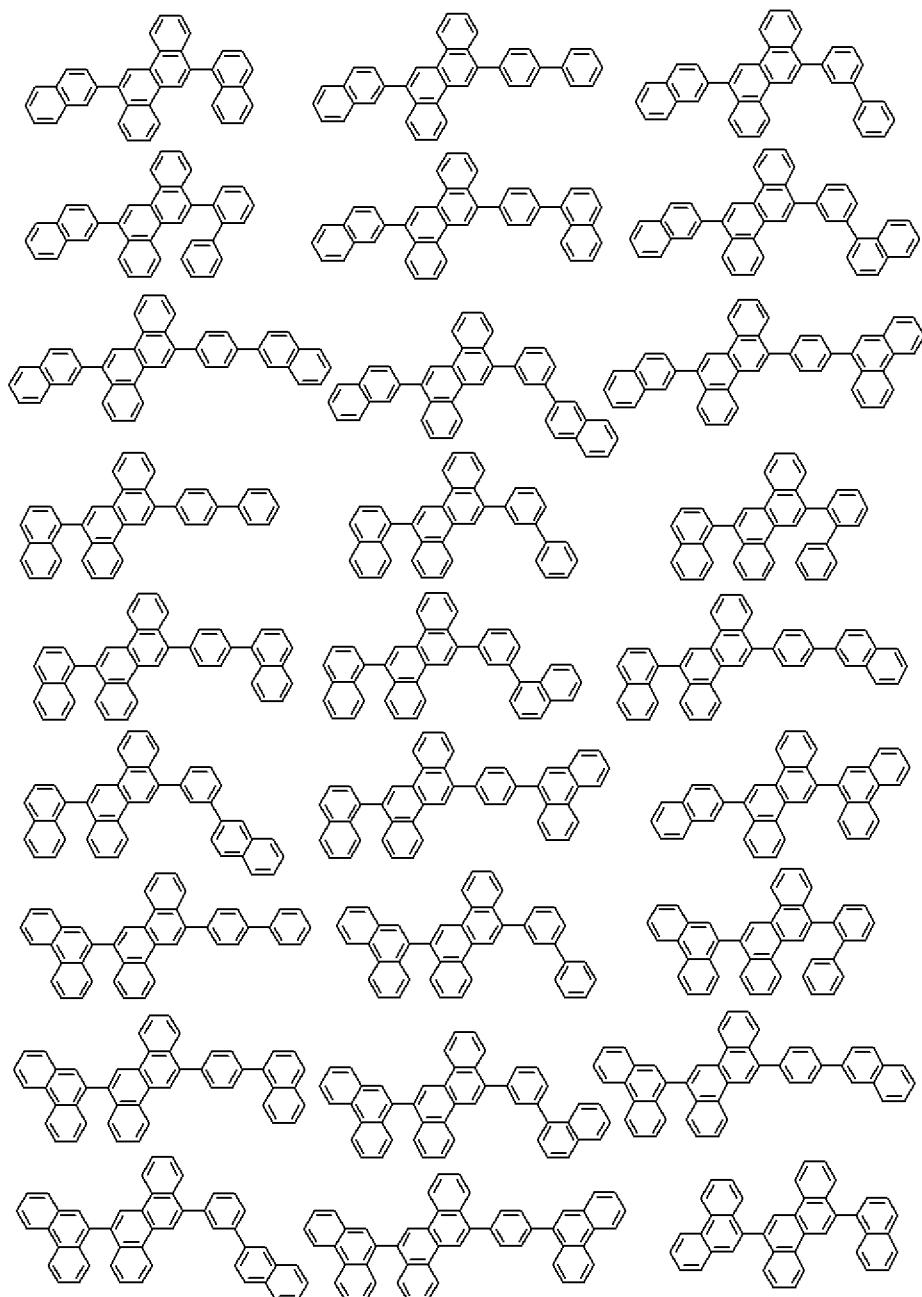
[0049] [化13]



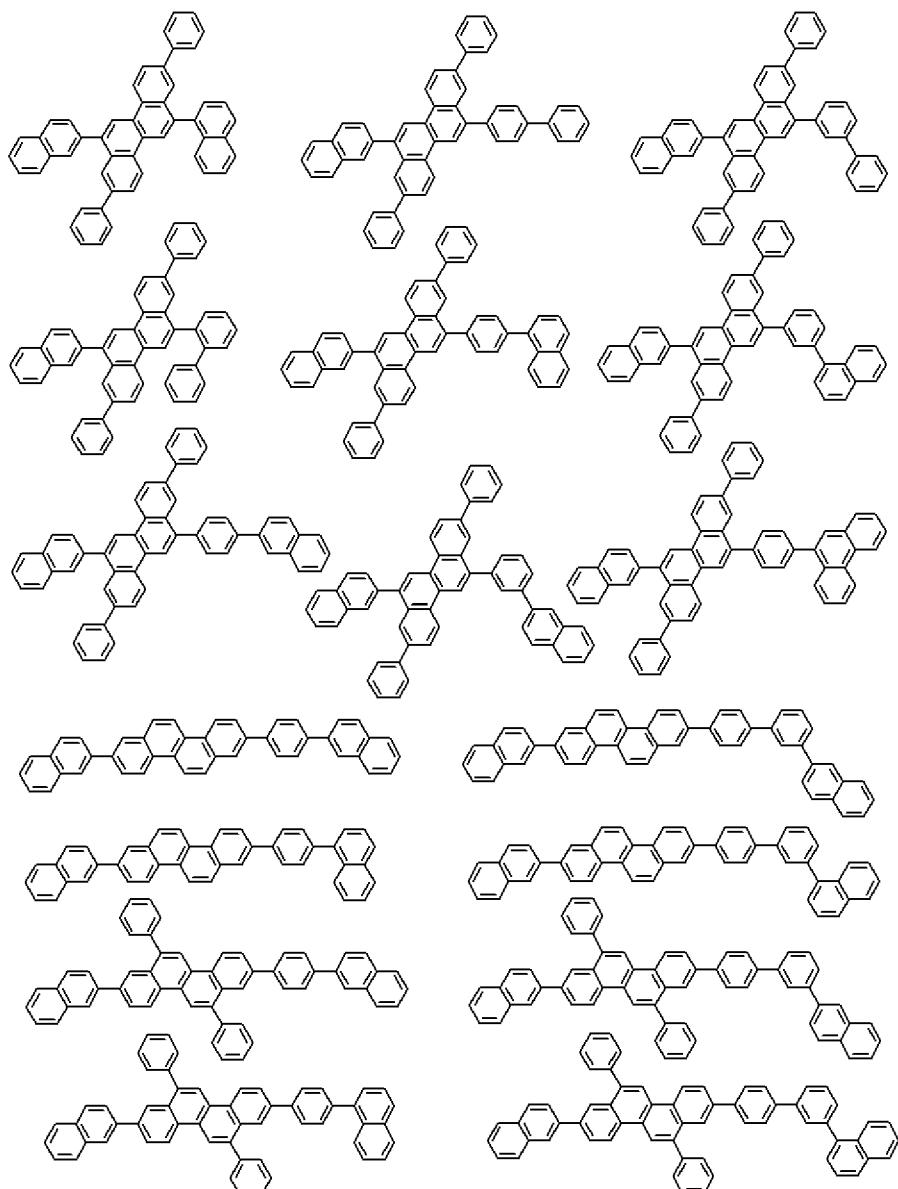
[0050] [化14]



[0051] [化15]

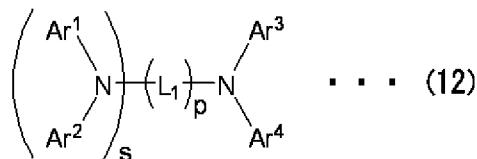


[0052] [化16]



[0053] また、ドーパントの具体例としては、以下の一般式(12)で表される化合物が挙げられる。

[0054] [化17]



[0055] 一般式(12)において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ は、それぞれ独立に置換もしくは無置換の核炭素数6～14のアリール基を表す。 L_1 は、置換もしくは無置換のベンゼン骨格、ナフタレン骨格、フルオレン骨格、フェナントレン骨格を表す。pは、1～6の整数であり、pが

2以上の場合、 L_1 同士は、同一でも異なっていてもよい。また、pが2以上の場合、 L_1 同士は、置換位置が同一でも異なっていてもよい。sは、0または1である。

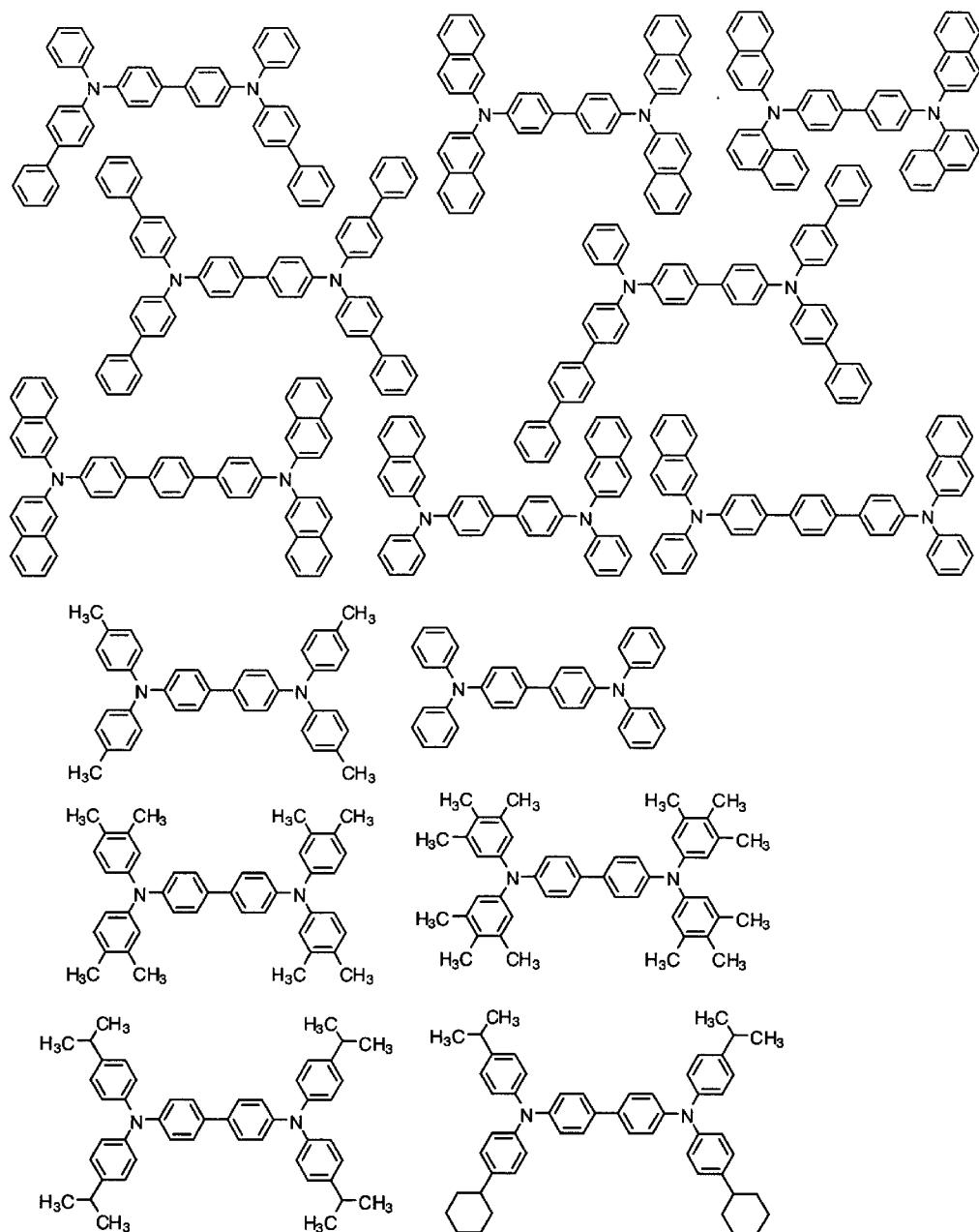
pは、好ましくは、1～4の整数である。また、 L_1 が置換もしくは無置換のベンゼン骨格、すなわち、置換もしくは無置換のフェニレン基である場合、pは好適には、2～4の整数である。

核炭素数6～14のアリール基として、フェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、フェナントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。好ましくはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基である。

アリール基は置換されていてもよく、置換基の具体例は上述した通りである。中でも、アルキル基、アリール基で置換されていることが好ましい。

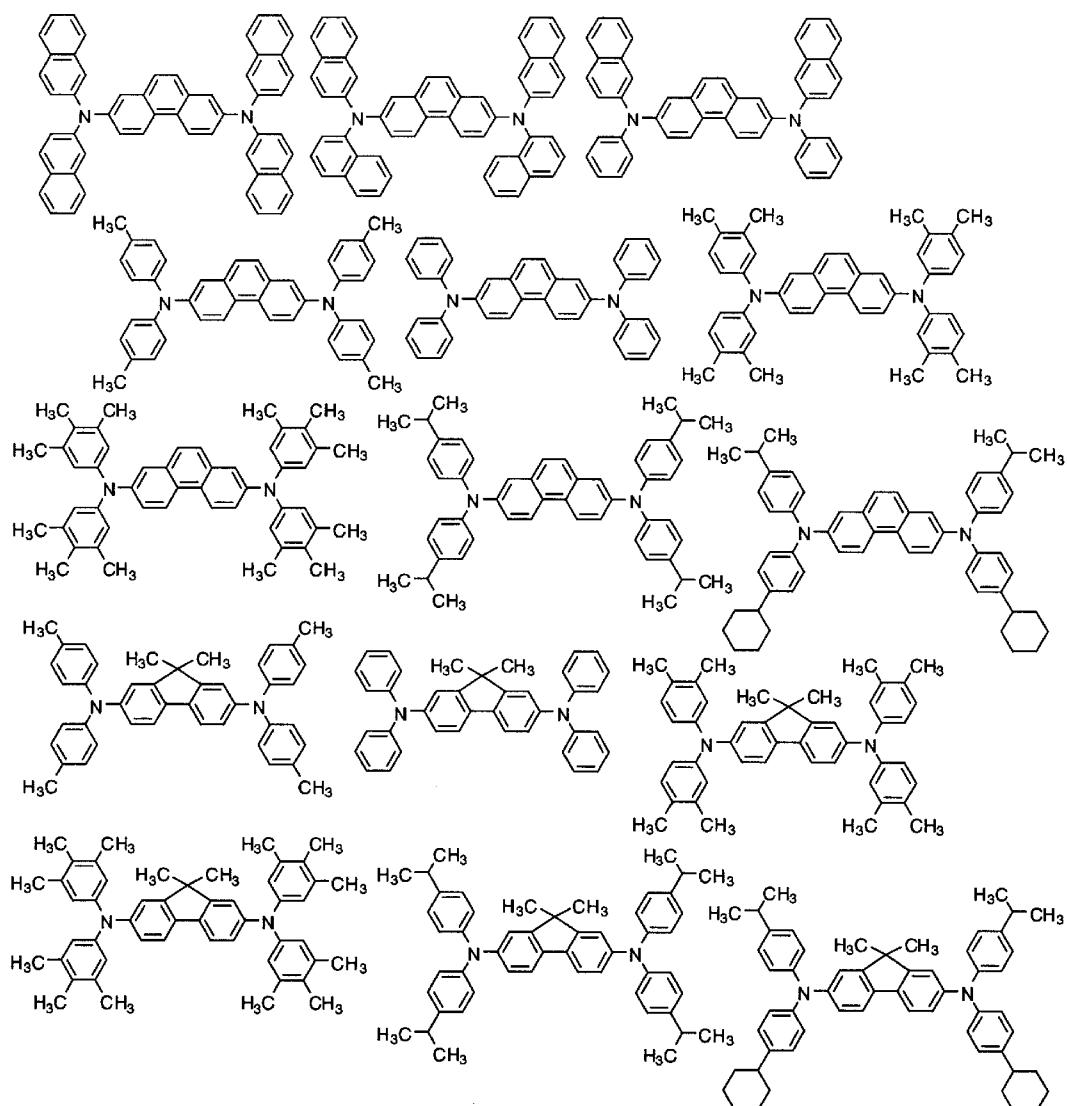
[0056] そして、一般式(12)で表される他の化合物のうち、アフィニティ準位が2.4eVのものを以下に示す。このような化合物をドーパントに用いると、電子が直接のドーパントに注入されにくくなり、ドーパントの劣化を防止して有機EL素子の寿命を長くする点で好都合である。

[0057] [化18]

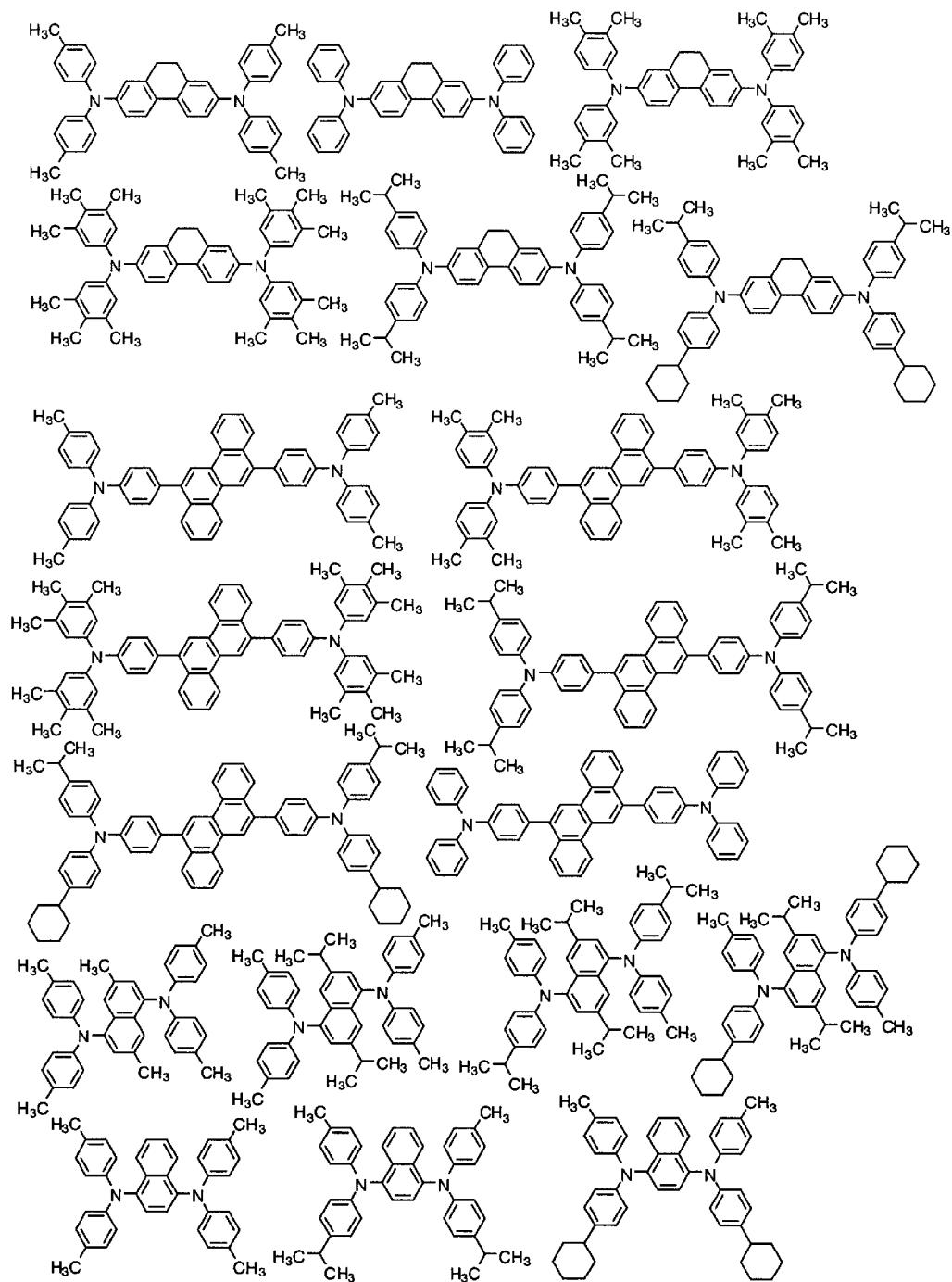


[0058] また、一般式(12)で表される他の化合物のうち、アフィニティ準位が2.5eVのものを以下に示す。このような化合物をドーパントに用いると、電子が直接のドーパントに注入されにくくなり、ドーパントの劣化を防止して有機EL素子の寿命を長くする点で好都合である。

[0059] [化19]

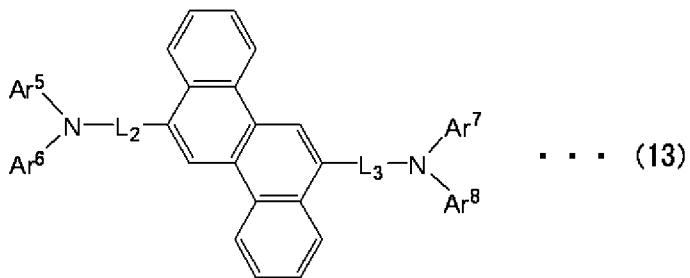


[0060] [化20]



[0061] なお、ドーパントとしては、上記一般式(12)で表される化合物の代わりに、以下の一般式(13)で表される化合物を用いてもよい。

[0062] [化21]



[0063] 一般式(13)において、 $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^8$ は、それぞれ独立に置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基、フェナントリレン基を表す。 L_2 , L_3 は、それぞれ独立に置換もしくは無置換のベンゼン骨格、ナフタレン骨格、フェナントレン骨格を表す。

$\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^8$ 、 L_2 、 L_3 は、置換されていてもよく、置換基の具体例は上述した通りである。中でも、アルキル基、アリール基で置換されていることが好ましい。

[0064] そして、上述したようなクリセンを含むホストと、ベンジジンまたはクリセンを含むドーパントとを含んで発光層を構成することにより、ドーパントのエネルギーギャップが大きくなるとともに、ドーパントのアフィニティ準位がホストのアフィニティ準位よりも低くなる。よって、青色発光波長の短波化と、長寿命化とを図れる。

[0065] (正孔注入・輸送層(正孔輸送帯域))

正孔注入・輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であつて、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であれば好ましい。

[0066] このような正孔注入層又は正孔輸送層の形成材料としては、具体的には、例えばトリアゾール誘導体(米国特許3,112,197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3,189,447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体(米国特許第3,18

0, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照)、アリールアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 180, 703号明細書、同第3, 240, 597号明細書、同第3, 658, 520号明細書、同第4, 232, 103号明細書、同第4, 175, 961号明細書、同第4, 012, 376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1, 110, 518号明細書等参照)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3, 526, 501号明細書等参照)、オキサゾール誘導体(米国特許第3, 257, 203号明細書等に開示のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報等参照)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報等参照)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3, 717, 462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照)、シラザン誘導体(米国特許第4, 950, 950号明細書)、ポリシラン系(特開平2-204996号公報)、アニリン系共重合体(特開平2-282263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

正孔注入層又は正孔輸送層の材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-295695号公報等に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物(米国特許第4, 127, 412号明細書、特開

昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、芳香族第三級アミン化合物を用いることもできる。また米国特許第5, 061, 569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば4, 4' -ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン等を挙げることができる。また、特許公報第3614405号、3571977号または米国特許4, 780, 536に記載されているヘキサアザトリフェニレン誘導体等も正孔注入性の材料として好適に用いることができる。さらに、発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリディン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層又は正孔輸送層の材料として使用することができる。

この正孔注入層又は正孔輸送層は、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、正孔注入層又は正孔輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入層又は正孔輸送層を積層したものであってもよい。正孔注入層又は正孔輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、20~200nmである。

[0067] (有機半導体層)

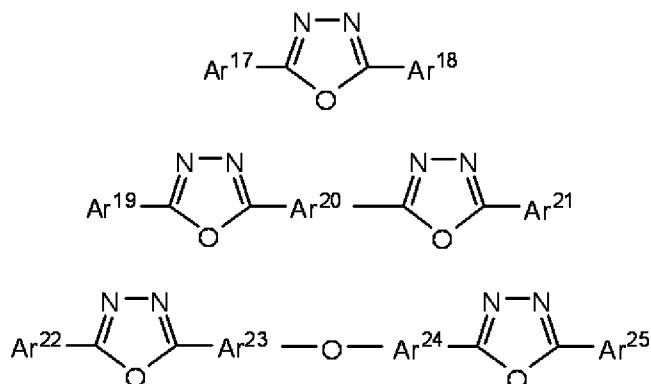
有機半導体層は、発光層への正孔注入または電子注入を助ける層であって、 10^{-10} S/cm以上の導電率を有するものが好適である。このような有機半導体層の材料としては、含チオフェンオリゴマーや特開平8-193191号公報に記載の含アリールアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリールアミンデンドリマー等の導電性デンドリマー等を用いることができる。有機半導体層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、10~1, 000nmである。

[0068] 電子注入・輸送層(電子輸送帯域)

陰極と発光層の間に、第二の有機層として、電子注入層又は電子輸送層等を設けることができる。電子注入層又は電子輸送層は、発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きい。電子注入層はエネルギーレベルの急な変化を緩和

する等、エネルギーレベルを調整するために設ける。電子注入層又は電子輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体、含窒素複素環誘導体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシン(一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウムを用いることができる。そして、オキサジアゾール誘導体としては、下記一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

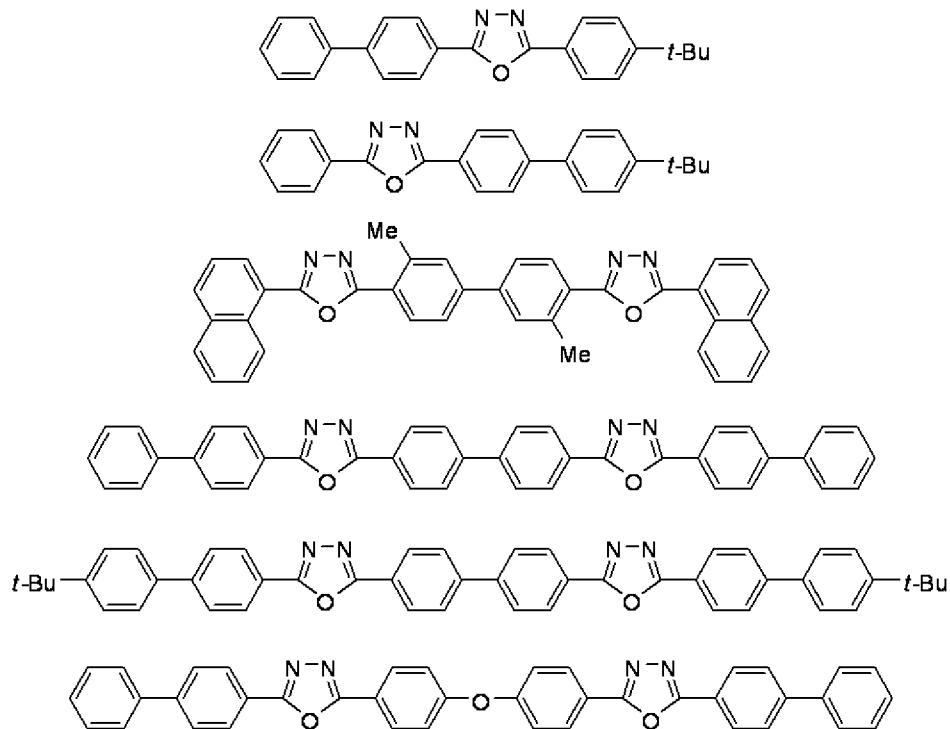
[0069] [化22]



[0070] 式中、 Ar^{17} 、 Ar^{18} 、 Ar^{19} 、 Ar^{21} 、 Ar^{22} 及び Ar^{25} は、それぞれ置換基を有する若しくは有しないアリール基を示し、 Ar^{17} と Ar^{18} 、 Ar^{19} と Ar^{21} 、 Ar^{22} と Ar^{25} は、たがいに同一でも異なっていてもよい。 Ar^{20} 、 Ar^{23} 及び Ar^{24} は、それぞれ置換基を有する若しくは有しないアリーレン基を示し、 Ar^{23} と Ar^{24} は、たがいに同一でも異なっていてもよい。

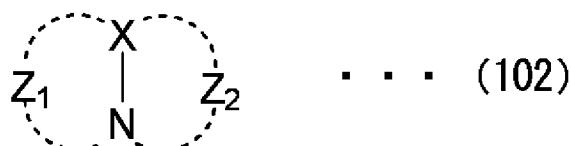
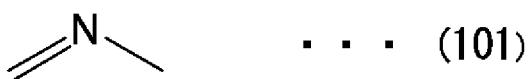
[0071] 上記式におけるアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレン基、ピレン基などが挙げられる。また、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレン基、ピレン基などが挙げられる。そして、これらへの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のものを挙げることができる。

[0072] [化23]



[0073] 含窒素複素環誘導体としては、以下の一般式を有する有機化合物から成る金属錯体でない含窒素化合物が挙げられる。

[0074] [化24]



[0075] すなわち、金属錯体でない含窒素化合物としては、式(101)の骨格を含有する5員環もしくは6員環、もしくは式(102)に示す骨格を有するものである。

この式(102)中、Xは炭素原子もしくは窒素原子を表す。 Z_1 ならびに Z_2 は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。

[0076] [化25]

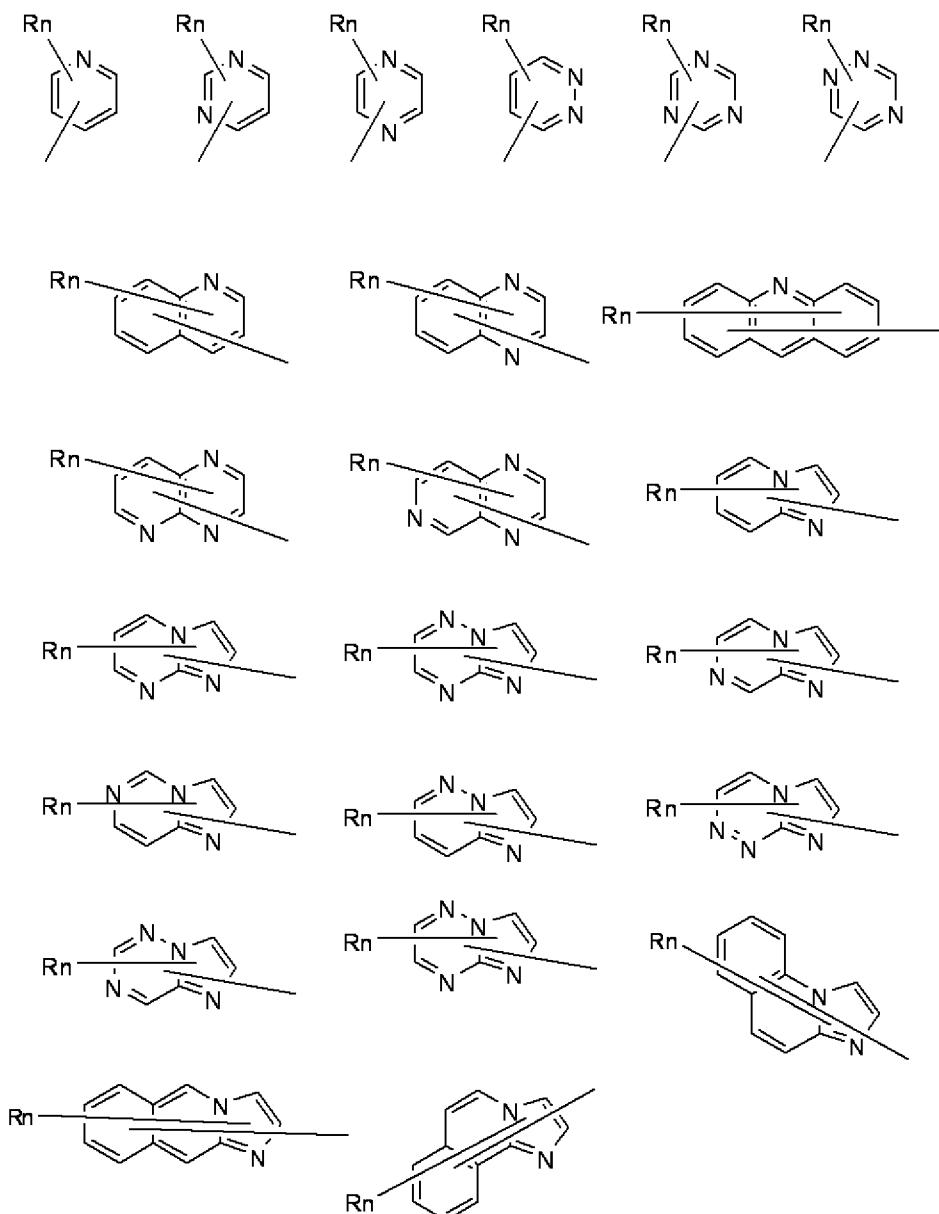


[0077] 好ましくは、5員環もしくは6員環からなる含窒素芳香多環族を有し、窒素原子複数

個の場合は隣接しない結合位に有する骨格を有する有機化合物。さらには、このような複数窒素原子を有する含窒素芳香多環族の場合は、上記(101)と(102)もしくは(101)と(103)を組み合わせた骨格を有する含窒素芳香多環有機化合物。

[0078] 含窒素有機化合物の含窒素基(HAr)が、以下の一般式で表される含窒素複素環基から選択される含窒素複素環誘導体。

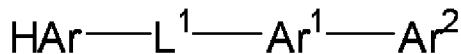
[0079] [化26]



[0080] 式中、Rは、炭素数6～40のアリール基、炭素数3～40のヘテロアリール基、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基であり、nは0～5の整数であり、nが2以上の整数であるとき、複数のRは互いに同一又は異なっていてもよい。

[0081] さらに、好ましい具体的な化合物として、下記一般式で表される含窒素複素環誘導体。

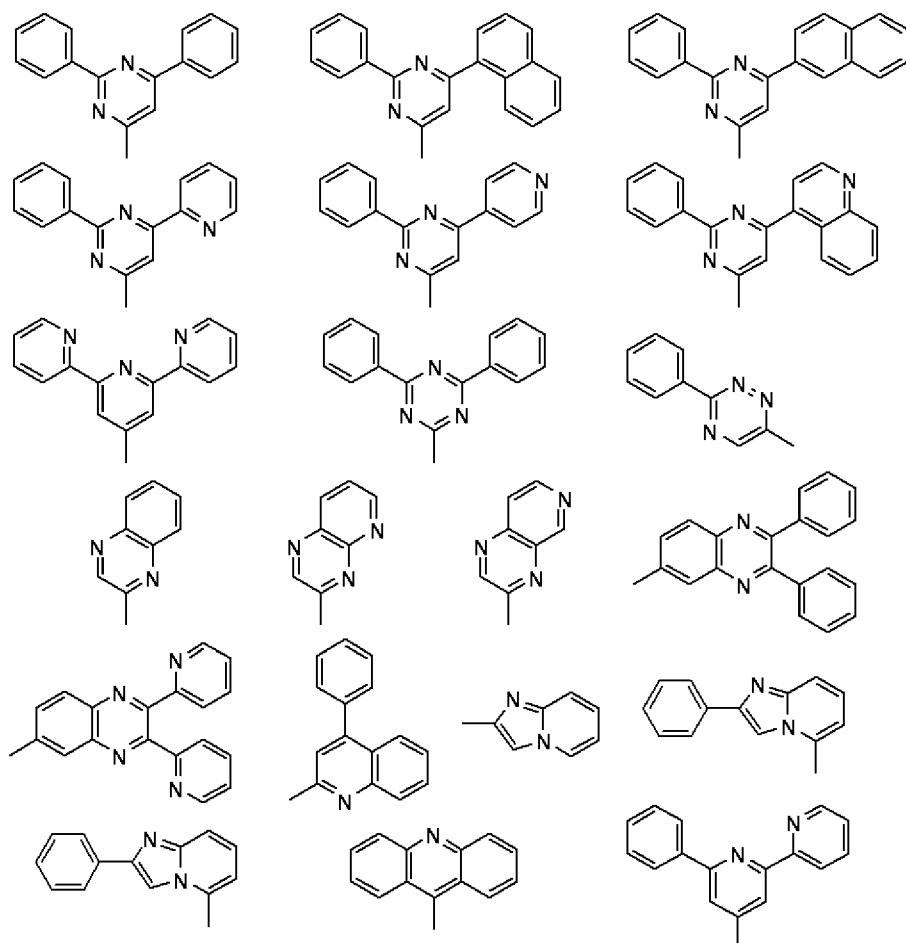
[0082] [化27]



[0083] 式中、HArは、置換基を有していても良い炭素数3～40の含窒素複素環であり、Lは単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリーレン基又は置換基を有していてもよい炭素数3～40のヘテロアリーレン基であり、Ar¹は置換基を有していても良い炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素基であり、Ar²は置換基を有していても良い炭素数6～40のアリール基又は置換基を有していてもよい炭素数3～40のヘテロアリール基である。

[0084] また、HArが、以下からなる群から選択される含窒素複素環誘導体。

[0085] [化28]



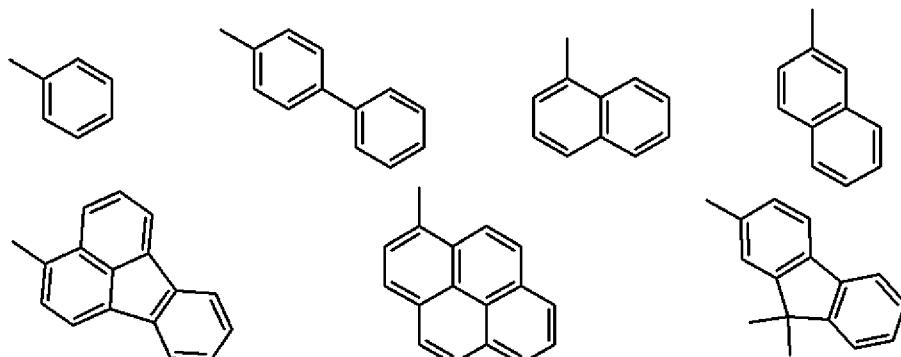
[0086] Lが、以下からなる群から選択される含窒素複素環誘導体。

[0087] [化29]



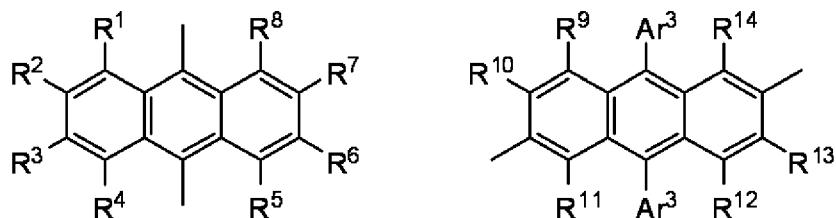
[0088] Ar²が、以下からなる群から選択される含窒素複素環誘導体。

[0089] [化30]



[0090] Ar¹が、以下で表されるアリールアントラニル基を有する含窒素複素環誘導体。

[0091] [化31]

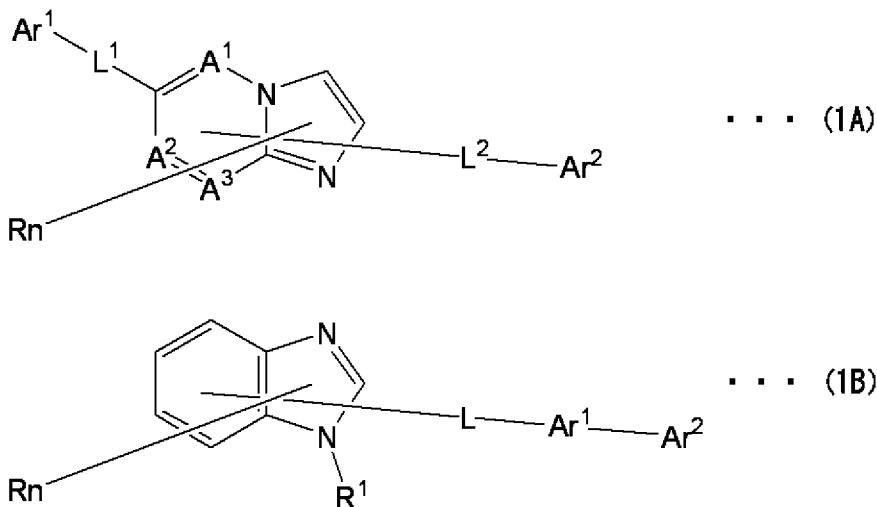


[0092] 式中、R¹～R¹⁴は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40のアリールオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基又は炭素数3～40のヘテロアリール基であり、Ar³は、置換基を有していてもよい炭素数6～40のアリール基又は炭素数3～40のヘテロアリール基である。

[0093] Ar¹において、R¹～R⁸が、いずれも水素原子である含窒素複素環誘導体。

[0094] 下記式で示される含窒素複素環誘導体も電子注入(輸送)材として好適である。

[0095] [化32]



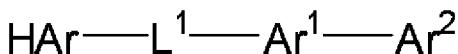
[0096] 式中、 $A^1 \sim A^3$ は、窒素原子または炭素原子であり、Rは、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基であり、nは0から5の整数であり、nが2以上の整数であるとき、複数のRは互いに同一または異なっていてもよい。

また、隣接する複数のR基同士で互いに結合して、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、あるいは、置換または未置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

Ar^1 は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基であり、 Ar^2 は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である。ただし、 Ar^1 、 Ar^2 のいずれか一方は置換基を有していてもよい炭素数10～60の縮合環基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロ縮合環基である。

L^1 、 L^2 は、それぞれ単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60の縮合環、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロ縮合環または置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。

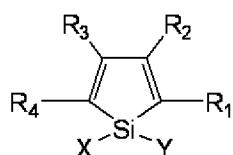
[0097] [化33]



[0098] 式中、 HAr は、置換基を有していてもよい炭素数3～40の含窒素複素環であり、 L^1 は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリーレン基または置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、 Ar^1 は、置換基を有していてもよい炭素数6～60の2価の芳香族炭化水素基であり、 Ar^2 は、置換基を有していてもよい炭素数6～60のアリール基または置換基を有していてもよい炭素数3～60のヘテロアリール基である。

[0099] また、次のシラシクロペントジエン誘導体も電子注入(輸送)材に好適である。

[0100] [化34]



[0101] 式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造である。

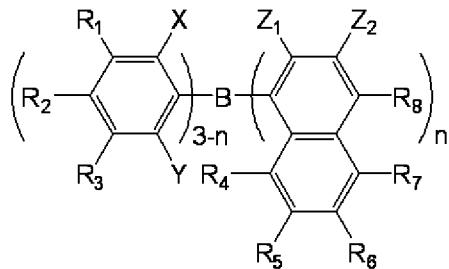
$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基または隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造である。

但し、 R_1 及び R_4 がフェニル基の場合、X及びYは、アルキル基及びフェニル基ではなく、 R_1 及び R_4 がチエニル基の場合、X及びYは、一価炭化水素基を、 R_2 及び R_3 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は R_2 と R_3 が結合して環を形成する脂肪

族基を同時に満たさない構造であり、 R_1 及び R_4 がシリル基の場合、 R_2 、 R_3 、X及びYは、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基または水素原子でなく、 R_1 及び R_2 でベンゼン環が縮合した構造の場合、X及びYは、アルキル基及びフェニル基ではない。

[0102] 次式で表されるボラン誘導体も電子注入(輸送)材として好適である。

[0103] [化35]

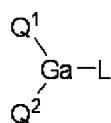


[0104] 式中、 $R_1 \sim R_8$ および Z_1, Z_2 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、X、Yおよび Z_1, Z_2 は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、 Z_1 と Z_2 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、nは1～3の整数を示し、nが2以上の場合、 Z_1 同士 Z_2 同士は異なっててもよい。

但し、nが1、X、Yおよび R_2 がメチル基であって、 R_8 が水素原子または置換ボリル基の場合、および、nが3で Z_1 がメチル基の場合を含まない。

[0105] また、次式で示されるガリウム錯体も電子注入(輸送)材に好適である。

[0106] [化36]

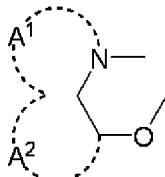


[0107] 式中、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立に、下記式で示される配位子を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基、 $-OR^1$ (R^1 は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。)

、または $-\text{O}-\text{Ga}-\text{Q}^3(\text{Q}^4)$ (Q^3 および Q^4 は、 Q^1 および Q^2 と同じ意味を表す。)で示される配位子を表す。

[0108] 式中、 $\text{Q}^1 \sim \text{Q}^4$ は次式で表される残基で、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン等のキノリン残基があるが、これらに限られるものではない。

[0109] [化37]



[0110] 環 A^1 および A^2 は、互いに結合した置換もしくは未置換のアリール環もしくは複素環構造である。

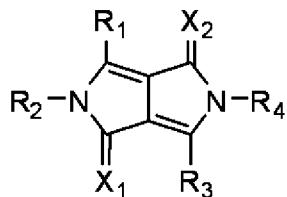
[0111] 上記金属錯体はn型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

[0112] ここで、上記式の配位子を形成する環 A^1 および A^2 の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペントフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ブロポキシ基、6-(パフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペントフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェ

ニルチオ基、*p*tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロイビルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルfonyl酸基、イミド基、シクロpentan基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ビレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサンニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

[0113] この他、特開平9-3448号公報記載の以下のもので、前記素子構成条件を満たす有機化合物が挙げられる。

[0114] [化38]

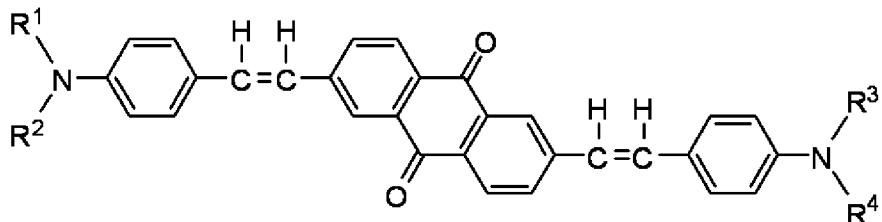


[0115] 式中、R₁～R₄は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の脂肪族式環基、置換もしくは未置換の炭素環式芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、X₁、X₂は、それぞれ独立に、酸素原子、硫

黄原子もしくはジシアノメチレン基を表す。

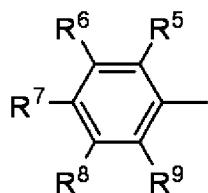
[0116] 特開2000-173774号公報記載の以下のもので、前記素子構成条件を満たす有機化合物が挙げられる。

[0117] [化39]



[0118] 但し、上記一般式において、R¹、R²、R³及びR⁴は互いに同一の又は異なる基であって、下記一般式で表わされるアリール基である。

[0119] [化40]



[0120] 但し、上記一般式において、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は互いに同一の又は異なる基であって、水素原子、或いはそれらの少なくとも1つが飽和または不飽和アルコキシル基、アルキル基、アミノ基又はアルキルアミノ基である。

[0121] さらに、該含窒素複素環基もしくは含窒素複素環誘導体を含む高分子化合物であってよい。

[0122] 電子注入層又は電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、1～100 nmである。

[0123] 陽極に最も近い有機層である第一発光層又は第一の有機層が、酸化剤を含有していることが好ましい。第一発光層又は第一の有機層に含有される好ましい酸化剤は、電子吸引性又は電子アクセプターである。好ましくはルイス酸、各種キノン誘導体、ジシアノキノジメタン誘導体、芳香族アミンとルイス酸で形成された塩類である。特に好ましいルイス酸は、塩化鉄、塩化アンチモン、塩化アルミニウム等である。

陰極に最も近い有機層である発光層又は第二の有機層が、還元剤を含有していることが好ましい。好ましい還元剤は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属

酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、アルカリ金属と芳香族化合物で形成される錯体である。特に好ましいアルカリ金属はCs、Li、Na、Kである。

- [0124] 有機EL素子の好ましい形態に、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。
- [0125] また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Li(仕事関数:2. 9eV)、Na(仕事関数:2. 36eV)、K(仕事関数:2. 28eV)、Rb(仕事関数:2. 16eV)およびCs(仕事関数:1. 95eV)からなる群から選択される少なくとも1つのアルカリ金属や、Ca(仕事関数:2. 9eV)、Sr(仕事関数:2. 0~2. 5eV)、およびBa(仕事関数:2. 52eV)からなる群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2. 9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、RbおよびCsからなる群から選択される少なくとも1つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、RbまたはCsであり、最も好ましいのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2. 9eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせて含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。
- [0126] 陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けても良

い。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができるので好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se および Na_2O が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、および CaSe が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl および NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 および BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、電子輸送層を構成する半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb および Zn の少なくとも1つの元素を含む酸化物、窒化物または酸化窒化物等の1種単独または2種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

[0127] (陰極)

陰極としては、電子注入・輸送層又は発光層に電子を注入するため、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム／酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成さ

せることにより、作製することができる。

ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。

また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましく、膜厚は通常10nm～1μm、好ましくは50～200nmである。

[0128] (絶縁層)

有機EL素子は超薄膜に電界を印加するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては例えば酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

[0129] [有機EL素子の製造方法]

次に、有機EL素子の製造方法について説明する。

[0130] 以上例示した材料及び形成方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

[0131] 以下、透光性基板上に陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。

[0132] まず適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を1μm以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。

次にこの陽極上に正孔注入層を設ける。

正孔注入層の形成は、真空蒸着法、スピノコート法、キャスト法、LB法等の方法に

より行うことができる。膜厚5nm～5μmの範囲で適宜選択することが好ましい。

[0133] 次に、正孔注入層上に設ける発光層の形成は、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法に代表されるドライプロセスや、スピンドルコート法、キャスト法等のウェットプロセスにより有機発光材料を薄膜化することにより形成できる。

[0134] 次に、この発光層上に電子注入層を設ける。

真空蒸着法により形成することが例として挙げられる。

[0135] 最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。

陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。

しかし下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためにには真空蒸着法が好ましい。

[0136] 有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。

従来公知の真空蒸着法、スピンドルコート法等による形成方法を用いることができ、すなわち、有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした溶液のディップティング法、スピンドルコート法、キャスティング法、バーコート法、ロールコート法、インクジェット法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。

有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常は数nmから1μmの範囲が好ましい。

なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5～40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

実施例

[0137] 次に、本発明の実施例について説明する。

[0138] [試料の構成]

まず、試料の構成について説明する。

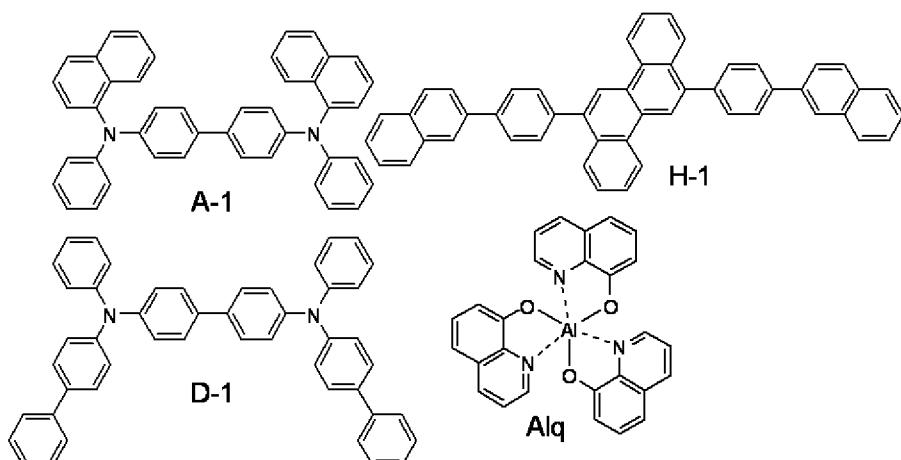
[0139] (実施例1)

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極(陽極)付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚75nmの下記化合物A-1を成膜した。

さらに、このA-1膜上に膜厚40nmで下記化合物H-1と下記化合物D-1を40:2の膜厚比で成膜し青色系発光層とした。化合物H-1はホスト、D-1はドーパントとして機能する。

この膜上に電子輸送層として膜厚20nmで下記構造のAlqを蒸着により成膜した。この後、LiFを膜厚1nmで成膜した。このLiF膜上に金属Alを150nm蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を形成した。

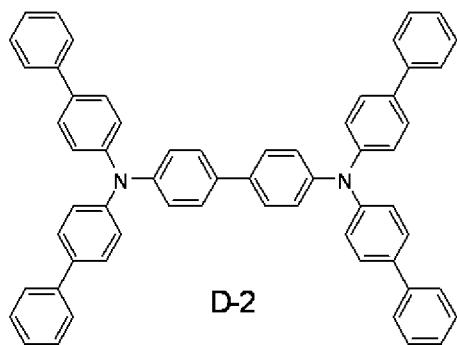
[0140] [化41]



[0141] (実施例2)

実施例1において、D-1の代わりに下記構造のD-2を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

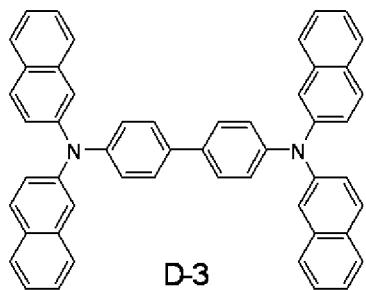
[0142] [化42]



[0143] (実施例3)

実施例1において、D-1の代わりに下記構造のD-3を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

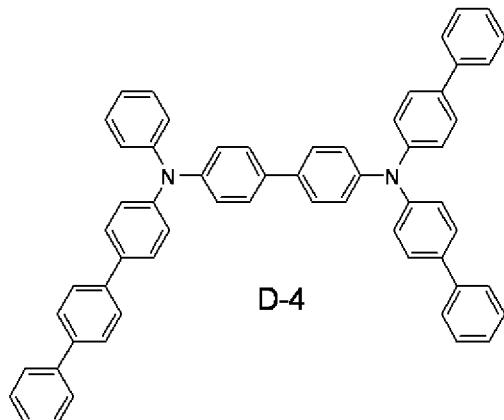
[0144] [化43]



[0145] (実施例4)

実施例1において、D-1の代わりに下記構造のD-4を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

[0146] [化44]

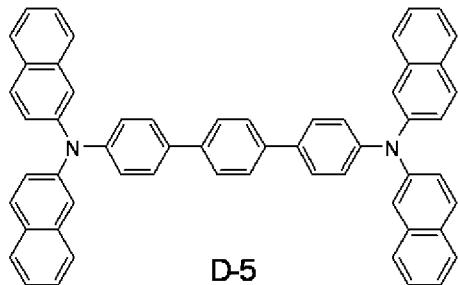


[0147] (実施例5)

実施例1において、D-1の代わりに下記構造のD-5を用いて同様の方法で有機

EL素子を作成した。

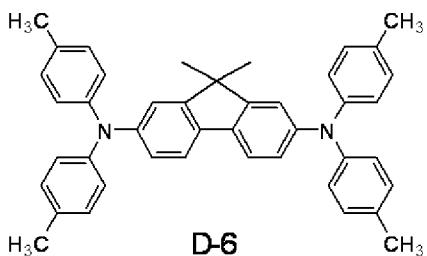
[0148] [化45]



[0149] (実施例6)

実施例1において、D-1の代わりに下記構造のD-6を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

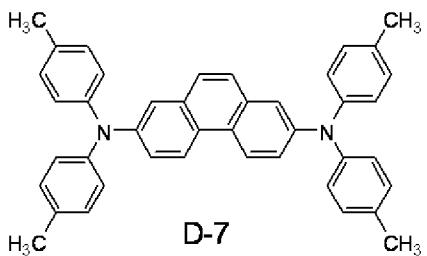
[0150] [化46]



[0151] (実施例7)

実施例1において、D-1の代わりに下記構造のD-7を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

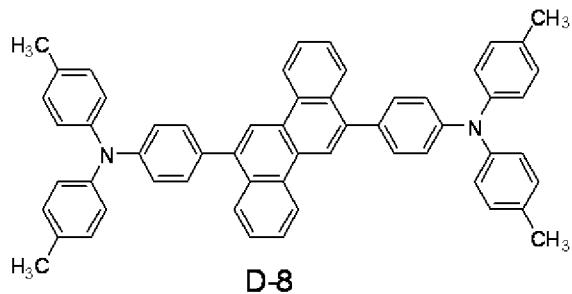
[0152] [化47]



[0153] (実施例8)

実施例1において、D-1の代わりに下記構造のD-8を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

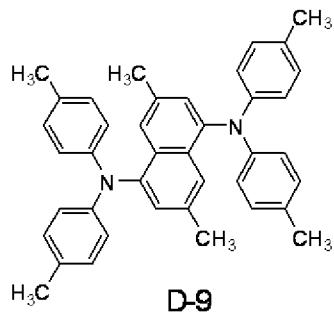
[0154] [化48]



[0155] (実施例9)

実施例1において、D-1の代わりに下記構造のD-9を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

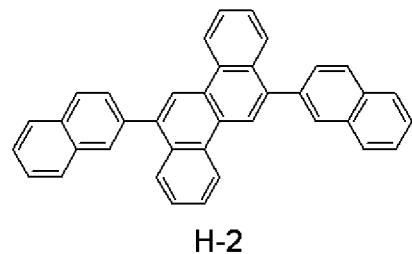
[0156] [化49]



[0157] (実施例10)

実施例1において、H-1の代わりに下記構造のH-2を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

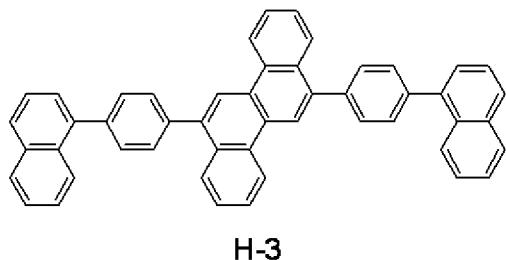
[0158] [化50]



[0159] (実施例11)

実施例1において、H-1の代わりに下記構造のH-3を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

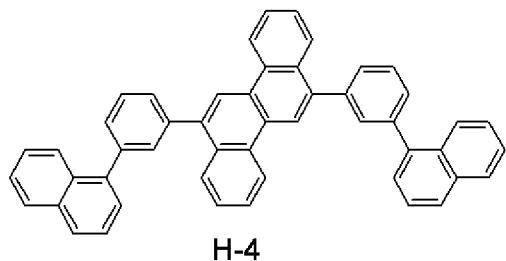
[0160] [化51]



[0161] (実施例12)

実施例1において、H-1の代わりに下記構造のH-4を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

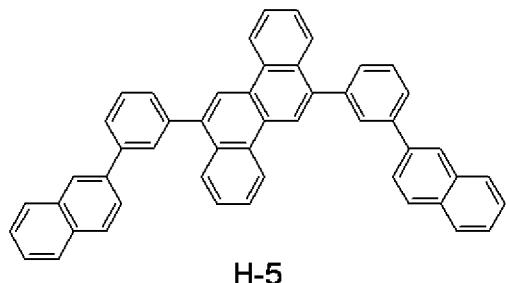
[0162] [化52]



[0163] (実施例13)

実施例1において、H-1の代わりに下記構造のH-5を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

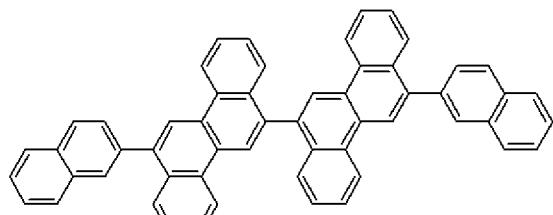
[0164] [化53]



[0165] (実施例14)

実施例1において、H-1の代わりに下記構造のH-6を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

[0166] [化54]

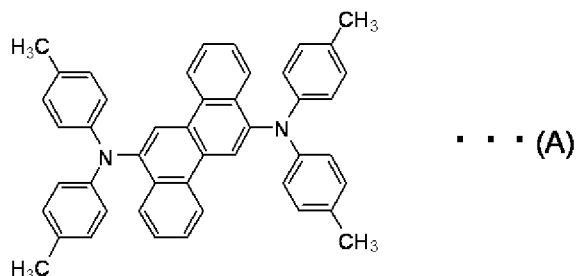


H-6

[0167] (比較例1)

実施例1において、D-1の代わりに下記構造の化合物(A)を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

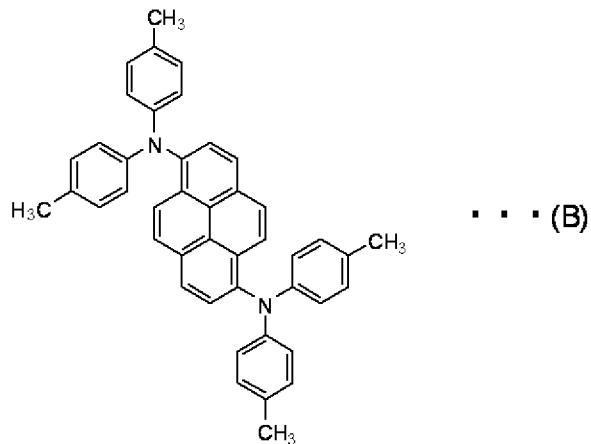
[0168] [化55]



[0169] (比較例2)

実施例1において、D-1の代わりに下記構造の化合物(B)を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

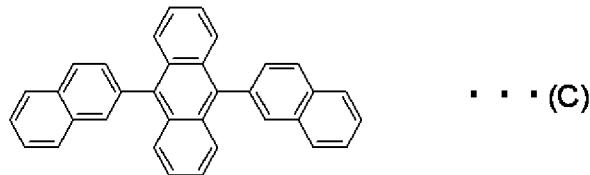
[0170] [化56]



[0171] (比較例3)

実施例1において、H-1の代わりに下記構造の化合物(C)を用いて同様の方法で有機EL素子を作成した。

[0172] [化57]



[0173] [評価方法]

次に、評価方法について説明する。

[0174] 上述した実施例1～14、比較例1～3の有機EL素子について、電流密度10mA/cm²駆動時の素子性能である外部量子収率、発光波長、及び、初期輝度300cd/m²における半減寿命を測定した。これらの結果を、表1に示す。また、実施例で用いたホスト材料およびドーパント材料の物性値を表2に示す。

[0175] [表1]

	ホスト材料	ドーパント材料	外部量子収率	発光波長(nm)	寿命(時間)
実施例1	H-1	D-1	3.9	437	7000
実施例2	H-1	D-2	3.9	437	7000
実施例3	H-1	D-3	3.9	440	7000
実施例4	H-1	D-4	3.9	438	7000
実施例5	H-1	D-5	4.2	442	8000
実施例6	H-1	D-6	4.2	445	8000
実施例7	H-1	D-7	4.2	445	8000
実施例8	H-1	D-8	4.2	450	8000
実施例9	H-1	D-9	4.2	442	8000
実施例10	H-2	D-1	3.9	438	7000
実施例11	H-3	D-1	3.9	438	7000
実施例12	H-4	D-1	3.9	438	7000
実施例13	H-5	D-1	3.9	438	7000
実施例14	H-6	D-1	3.9	438	7000
比較例1	H-1	(A)	4.1	467	3000
比較例2	H-1	(B)	4.3	470	3000
比較例3	(C)	D-1	*	*	*

*D1の発光が得られなかった。

[0176] [表2]

	ホスト材料	ホストのエネルギーギャップ	ホストのアフィニティ順位	ドーパント材料	ドーパントのエネルギーギャップ	ドーパントのアフィニティ順位
実施例1	H-1	3.2	2.6	D-1	3.1	2.4
実施例2	H-1	3.2	2.6	D-2	3.1	2.4
実施例3	H-1	3.2	2.6	D-3	3.0	2.4
実施例4	H-1	3.2	2.6	D-4	3.1	2.4
実施例5	H-1	3.2	2.6	D-5	3.1	2.4
実施例6	H-1	3.2	2.6	D-6	3.0	2.5
実施例7	H-1	3.2	2.6	D-7	3.0	2.5
実施例8	H-1	3.2	2.6	D-8	3.0	2.5
実施例9	H-1	3.2	2.6	D-9	3.0	2.5
実施例10	H-2	3.2	2.6	D-1	3.1	2.4
実施例11	H-3	3.2	2.6	D-1	3.1	2.4
実施例12	H-4	3.2	2.6	D-1	3.1	2.4
実施例13	H-5	3.2	2.6	D-1	3.1	2.4
実施例14	H-6	3.2	2.6	D-1	3.1	2.4
比較例1	H-1	3.2	2.6	(A)	2.8	2.7
比較例2	H-1	3.2	2.6	(B)	2.7	2.7
比較例3	(C)	3.0	3.0	D-1	3.1	2.4

[0177] [評価結果]

表1に示すように、外部量子収率について、実施例1～14及び比較例1～2で大きな差異がないことが確認できた。

また、発光波長について、実施例1～14は、比較例1～2よりも短い波長になることが確認できた。

さらに、寿命について、実施例1～14は、比較例1～2よりも2倍以上長くなることが確認できた。

なお、比較例3においては、ホストのエネルギーギャップがドーパントのエネルギーギャップよりも小さいため、ドーパントからの発光が得られなかった。

つまり、本発明の構成の発光層を用いることにより、青色の発光波長の短波化及び長寿命化を図れる有機EL素子を得ることができることが確認できた。

[0178] なお、特許文献1(特開2004-75567)では、オリゴアリーレン誘導体をホストと材料とし、アリールアミン化合物またはスチリルアミン化合物をドーパントとした発光層を備える有機EL素子が記載されている。

そして、オリゴアリーレン誘導体としてはクリセンを中心骨格にしたもののが開示されている。

しかし、この文献に示される実施例9、実施例11で使用されるドーパントD1(スチリルアミン化合物)は、本発明の有機EL素子を構成するドーパントとは異なり、ドーパントの発光波長が十分に短波長と言えず、また寿命も十分な向上は認められない。

また、この文献の実施例10、実施例12で使用されるドーパントD2(アリールアミン

化合物)では中心骨格がピレンとなっているため、本発明のごとく中心骨格を置換もしくは無置換のベンゼン、ナフタレン、フルオレン、フェナントレンから選択するものに比べて発光波長が長くなり、本発明の目的を奏さない。

したがって、本発明にかかるホストとドーパントの組合せのごとく短波長の発光でありながら長寿命という効果を奏し得ない。

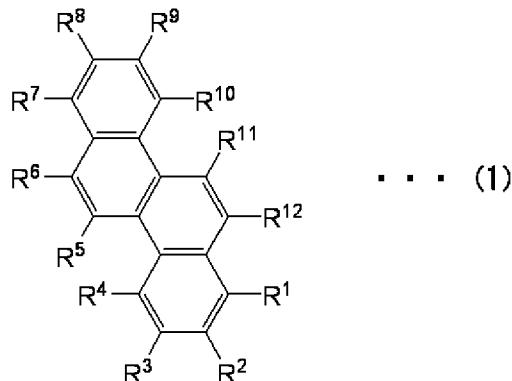
産業上の利用可能性

[0179] 本発明は、表示装置などに用いる有機EL素子に使用できる。

請求の範囲

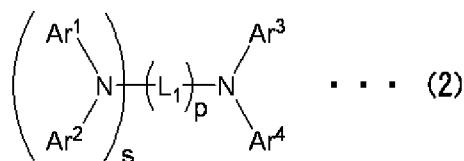
- [1] 陰極と陽極の間に少なくとも発光層を含む1層または複数層からなる有機薄膜層が
狭持された有機EL素子であつて、
前記発光層は、以下の一般式(1)で表されるホストと、以下の一般式(2)で表され
るドーパントと、からなる
ことを特徴とした有機EL素子。

[化1]



(一般式(1)において、R¹～R¹²は、水素原子または置換基を表す。
ただし、R¹～R¹²のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換もしくは無置換の核
炭素数6～60のアリール基を表す。)

[化2]



(一般式(2)において、Ar¹～Ar⁴は、それぞれ独立に置換もしくは無置換の核炭素
数6～14のアリール基を表す。)

L₁は、置換もしくは無置換のベンゼン骨格、ナフタレン骨格、フルオレン骨格、フェ
ナントレン骨格を表す。

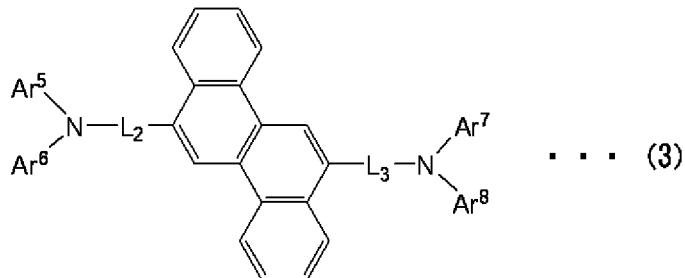
pは、1～6の整数であり、pが2以上の場合、L₁同士は、同一でも異なっていてもよ
い。

また、pが2以上の場合、L₁同士は、置換位置が同一でも異なっていてもよい。
sは、0または1である。)

[2] 請求項1に記載の有機EL素子であって、

前記ドーパントは、前記一般式(2)に代えて、以下の一般式(3)で表されることを特徴とした有機EL素子。

[化3]



(一般式(3)において、 $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^8$ は、それぞれ独立に置換もしくは無置換のフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基を表す。)

L_2, L_3 は、それぞれ独立に置換もしくは無置換のベンゼン骨格、ナフタレン骨格、フェナントレン骨格を表す。)

[3] 請求項1または請求項2に記載の有機EL素子であって、

前記ホストは、以下の一般式(4)で表されることを特徴とした有機EL素子。

[化4]



(一般式(4)において、Chは置換または無置換のクリセン骨格を表し、 $\text{Ar}^9, \text{Ar}^{10}$ は、それぞれ独立に核炭素数6～14の置換もしくは無置換のアリール基が単独または複数の組合せで構成される置換基を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(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, C09K11/06

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-75567 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims; Par. Nos. [0004], [0010], [0016], CH2 to CH4; Par. No. [0018], CH11 to CH19; Par. No. [0019], CH20 to CH24; Par. Nos. [0023] to [0026], [0048], example 5 to Par. No. [0050], example 6; Par. No. [0054], table 1; Par. Nos. [0055] to [0056] & US 2006/0134456 A1 & EP 1533290 A1 & WO 2004/016575 A1 & KR 10-2005-0038617 A & CN 1675149 A	1·3 2

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
 25 September, 2008 (25.09.08)

 Date of mailing of the international search report
 07 October, 2008 (07.10.08)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062139

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/044088 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Page 3, chemical structural formula (II); page 9, compound (16); page 10, compounds (17) to (19); page 22, synthesis example 11 & US 2006/0052641 A1 & US 2007/0155991 A1 & EP 1561794 A1 & KR 10-2005-0086518 A & CN 1711334 A & CN 1978586 A	2
P,A	JP 2007-308477 A (Canon Inc.), 29 November, 2007 (29.11.07), Claims; Par. Nos. [0019] to [0025]; Par. Nos. [0049], table 5, compound Nos. 128 to 132; Par. No. [0057], table 12, compound Nos. 170 to 174 & JP 2007-308476 A & JP 2007-311759 A & WO 2007/123256 A & WO 2007/123254 A & WO 2007/123259 A & WO 2007/123254 A1	1-3
A	JP 2003-347058 A (Eastman Kodak Co.), 05 December, 2003 (05.12.03), Claims; Par. Nos. [0020] to [0022] & US 2004/0076853 A1 & EP 1359790 A2 & CN 1453886 A	1-3

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, C09K11/06(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, C09K11/06

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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) REGISTRY(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 請求の範囲の番号
X	J P 2004-75567 A (出光興産株式会社)	1・3
Y	2004. 03. 11, 特許請求の範囲, [0004], [0010], [0016]CH2~CH4, [0018]CH11~CH19, [0019]C H20~CH24, [0023]~[0026], [0048]実施例5~[0050]実施例6, [0054]【表1】, [0055]~[0056] & US 2006/0134456 A1 & EP 1533290 A1 & WO 2004/016575 A1 & KR 10-2005-0038617 A & CN 1675149 A	2

 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。

* 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

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

国際調査を完了した日

25. 09. 2008

国際調査報告の発送日

07. 10. 2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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）

磯貝 香苗

20 9607

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 請求の範囲の番号
Y	WO 2004/044088 A1 (出光興産株式会社) 2004. 05. 27, 第3頁化学構造式(II), 第9頁化合物(16), 第10頁化合物(17)~(19), 第22頁合成例 1 1 & US 2006/0052641 A1 & US 2007/0155991 A1 & EP 1561794 A1 & KR 10-2005-0086518 A & CN 1711334 A & CN 1978586 A	2
P, A	J P 2007-308477 A (キヤノン株式会社) 2007. 11. 29, 特許請求の範囲, [0019]~[0025], [0049]【表5】化合物番号128~132, [0057]【表12】化合物番号170~174 & JP 2007-308476 A & JP 2007-311759 A & WO 2007/123256 A & WO 2007/123254 A & WO 2007/123259 A & WO 2007/123254 A1	1 - 3
A	J P 2003-347058 A (イーストマンコダックカンパニー) 2003. 12. 05, 特許請求の範囲, [0020]~[0022] & US 2004/0076853 A1 & EP 1359790 A2 & CN 1453886 A	1 - 3