



## 明 細 書

### 有機エレクトロルミネッセンス素子

#### 技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子および有機化合物材料の選定方法に関するものである。さらに詳しくは、有機エレクトロルミネッセンス素子において、有機発光層を構成する有機化合物材料中の水酸基含有化合物からなる不純物の濃度を一定の数値以下に低減せしめた有機エレクトロルミネッセンス素子および前記有機化合物材料の選定方法に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子と記載することがある)は、イーストマン・コダック社のC.W.Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告[C.W.Tang, S.A.Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ (Applied Physics Letters), 51巻、913頁、1987年等]がなされて以来、有機材料を構成材料とする素子に関する研究が盛んに行われている。有機EL素子は少なくとも一対の電極の間に少なくとも有機発光層が挟持された発光素子であり、電界を印加すると、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子であり、高効率発光・低コスト・軽量・薄型等の様々な特性を有する。

有機EL素子の課題としては、駆動に伴なって経時的に発光輝度低下の現象が知られており、この発光輝度低下を抑制するために様々な改良が試みられている。

発光輝度低下を引き起こす原因の一つとして、有機EL素子の構成材料である有機発光層を含む有機化合物層中に混入する種々の不純物の存在が知られており、それら不純物を低減させることにより、有機EL素子の発光半減寿命を改善する試みが報告されている。

例えば、基板の洗浄時に混入した不純物(特許文献1参照)、吸着された水蒸気やガスのような不純物(特許文献2参照)、ハロゲン含有化合物(特許文献3～5参照)、アミノ基を有する置換カルバゾール化合物(特許文献6参照)、金属イオン等(特許文

献7参照)、および双極子モーメントの値が大きい溶剤(特許文献8参照)等である。

[0003] 上記各報告のいずれにも水酸基を有する化合物、中でも有機発光層を構成する有機化合物材料とほとんど同じ基本骨格を有し、有機EL素子用の有機化合物としての機能を有していることも予測される前駆体または副生物である水酸基含有化合物が不純物として微量でも混入していることにより素子の発光半減寿命が低下すること、およびそれらを低減せしめることにより改善されることは開示されていない。

特に、前駆体または副生物である水酸基含有化合物は構造が類似しているため、分離、精製が難しい場合が多く、悪影響を与える不純物として着目されることはなかった。

不純物の影響について、以下に具体的に述べる。有機EL素子用の有機化合物を合成するにあたり、化合物中に水酸基が残ることがあり、合成経路中において前駆体として水酸基を含有する化合物を生成する工程を含む場合、前駆体のままあるいは副生成物として水酸基含有化合物が最終反応化合物中に相当の量で含有されることは避けられない。前駆体あるいは副生成物としての水酸基含有化合物は、主生成物と骨格構造が同一または類似するため、一度含まれてしまうと意図的に除去しないと容易には取り除けないという問題が生じる。本発明者は、鋭意研究の結果、複数考えられる不純物のなかで水酸基含有不純物が発光寿命に非常に影響することを突き止めた。合成経路の都合から水酸基含有化合物が前駆体もしくは副生成物として生成される場合にはこの水酸基含有化合物の多量に含まれるため、問題が甚大になる。

ここで、有機EL分野の技術において、不純物の存在と素子性能とは複雑な関係を有する。例えば、ホスト材料に特定の不純物をドーピングすることで発光効率および寿命を飛躍的に向上させることにより有機EL技術は実用レベルに到達したという経緯は良く知られている。しかしながら、このようなドーピング技術においても、最適なドーピング濃度の範囲をはずれると、濃度消光や寿命劣化が生じる。その一方、ある種の不純物の存在は、色純度を劣化させたり、駆動電圧を上昇させたり、寿命を劣化させる悪影響があることが知られている。

このようにある種の不純物の添加または除去が有機EL分野においては肝要である

ことが知られているが、存在する可能性のある総ての不純物濃度を適切に管理することは非常に手間とコストがかかり、有機ELの本格的実用化にとって大きな障害となっていた。本発明においては、特定の不純物としてOH基含有化合物を不純物制御のターゲットに特定した。

[0004] 特許文献1:特開平10-255972号公報

特許文献2:特開平11-92915号公報

特許文献3:WO00/041443(特許第3290432号)号公報

特許文献4:特開2002-175885号公報

特許文献5:特開2004-327454号公報

特許文献6:特開2004-311415号公報

特許文献7:特開2005-150099号公報

特許文献8:特開2006-236629号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] このような状況下で、本発明の目的は有機EL素子を構成する有機化合物材料において、水酸基含有化合物の濃度を制御することにより有機EL素子を長寿命化することである。

課題を解決するための手段

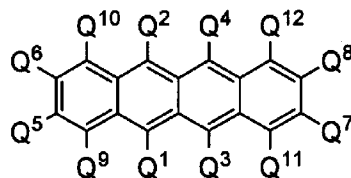
[0006] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、不純物である水酸基を有する化合物、特に有機発光層を構成する有機化合物材料中に混入する同材料の前駆体または副生物である水酸基含有化合物を低減せしめることにより、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0007] すなわち、本発明は下記(1)~(17)

(1)少なくとも一対の電極間に挟持された有機発光層を含む有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機発光層を、水酸基含有化合物が0.15質量%未満である有機化合物材料で形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子、

- (2)前記水酸基含有化合物が、前記有機化合物材料の前駆体または副生物である上記(1)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、
- (3)上記前記水酸基含有化合物が、ジオール体である上記(1)または(2)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、
- (4)前記有機化合物材料がフェナントロリン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、アントリルアアリーレン誘導体、ジスチルルアアリーレン誘導体、トリススチルルアアリーレン誘導体、オリゴアリーレン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、ビスアントラセン誘導体、p-ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、アミノジベンゾフルオレン誘導体、ベンゾチアジアゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ジアミノピレン誘導体、シランシクロペンタジエン誘導体、ビアントリル誘導体、ナフタセン系化合物、アントラセン系化合物、テトラセン系化合物、含窒素複素環化合物(ピラジン化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物)、含窒素ヘテロ環化合物、スピロ結合含有化合物、アリールアミン系化合物、フルオランテン骨格含有化合物、芳香族ジメチリدين系化合物、芳香族オリゴアミン誘導体、縮合芳香族炭化水素置換ビフェニル誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ジベンゾトリフェニレン誘導体、アミン含有モノまたはポリ(ジ、トリ、テトラ)スチルル誘導体から選ばれる少なくとも一つである上記(1)または(2)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、
- (5)前記有機化合物材料が、下記式(1)

[0008] [化1]



(1)

[0009] [式(1)中、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数6～30の

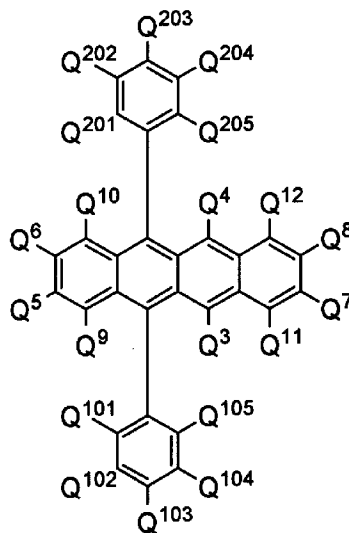
アリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルケニル基、置換もしくは無置換の核炭素数7～30のアラルキル基または置換もしくは無置換の複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい]

で表されるナフタセン誘導体である上記(1)または(2)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

(6)前記 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ および $Q^4$ の少なくとも1つ以上が置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基である上記(5)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

(7)前記式(1)で表されるナフタセン誘導体が下記式(2)

[0010] [化2]



(2)

[0011] [式(2)中、 $Q^3 \sim Q^{12}$ 、 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 、 $Q^{201} \sim Q^{205}$ は、それぞれ独立に、前記一般式(1)中 $Q^3 \sim Q^{12}$ と同様の基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよく、これら隣接する2個以上が互いに結合して環を形成してもよい]

で表される上記(6)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

(8)前記式(2)で表されるナフタセン誘導体における $Q^{101}$ 、 $Q^{105}$ 、 $Q^{201}$ および $Q^{205}$ の少なくとも1つ以上が置換もしくは無置換の炭素数6～30のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素

数6～30のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアラルキル基または置換もしくは無置換の炭素数6～30の複素環基であり、これらは同一でも異なるものであってもよい上記(7)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

(9)前記有機化合物層を、正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層で構成してなる上記(1)または(2)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

(10)前記有機発光層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つとして、昇華法により精製した有機化合物材料を用いた上記(1)または(2)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

(11)前記有機発光層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つとして、再結晶法、再沈精製法、再結晶法と再沈精製法の併用方法のうち、いずれか一つの方法により精製した有機化合物材料を用いた上記(1)または(2)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、

(12)有機発光層を形成する有機化合物材料中の少なくとも1つについて、該有機化合物材料中の水酸基含有化合物からなる不純物の含有量を定量し、その含有量が0.15質量%未満の有機化合物材料を選定して前記有機発光層の形成材料に使用する有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法、

(13)前記有機化合物材料中の水酸基含有化合物からなる不純物の含有量を、高速液体クロマトグラフィー法により定量する上記(12)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法、

(14)上記(1)～(8)のいずれかに記載された有機化合物材料と有機溶媒からなる有機エレクトロルミネッセンス用の塗布膜形成インク、

(15)上記(14)に記載された塗布膜形成インクを基板上に湿式法により塗布した後、加熱乾燥して薄膜化することを特徴とする薄膜形成方法、

(16)上記(15)に記載の薄膜形成方法により得られた基板を陽極および陰極に挟持させることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法および

(17) 上記(16)に記載の製造方法で作製された有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、不純物である特定化合物の含有量を低減せしめることにより、有機EL素子の発光輝度の低下が抑制され、寿命が大幅に改善される。

より具体的には、水酸基含有不純物の濃度を所定値、すなわち、0.15質量%未満に制御することにより、素子の寿命を長寿命化することができる。好ましくは、水酸基含有不純物の濃度を0.001~0.15質量%に制御することにより、長寿命化することができる。

本発明によれば、合成経路等の都合のため多く含まれる可能性がありかつ素子寿命に甚大な影響のある特定の不純物の濃度を管理して低減させ、少ない工程でかつ低コストに有機EL素子の素子寿命を画期的に長寿命化することができる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は実施例1~3および比較例1~5において得られた有機EL素子の初期輝度10000cd/m<sup>2</sup>における80%到達駆動時間(80%駆動時間)をプロットしたグラフである。

[図2]図2は実施例4~6および比較例6~10において得られた有機EL素子の初期輝度10000cd/m<sup>2</sup>における50%到達駆動時間(50%駆動時間)をプロットしたグラフである。

[図3]図3は実施例7~9および比較例11~15において得られた有機EL素子の初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>における50%到達駆動時間(50%駆動時間)をプロットしたグラフである。

### 発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明において、有機発光層を構成する有機化合物材料は特に制限はされない。

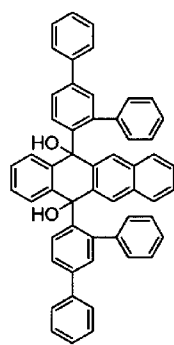
具体的には、フェナントロリン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、アントリルアアリーレン誘導体、ジスチルルアアリーレン誘導体、トリスチルルアアリーレン誘導体、オリゴアリーレン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、ビスアントラセン誘導体、p-ポリフェニレンビニレン

誘導体、ポリフルオレン誘導体、アミノジベンゾフルオレン誘導体、ベンゾチアジアゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ジアミノピレン誘導体、シランシクロペンタジエン誘導体、ビアントリル誘導体、ナフタセン系化合物、アントラセン系化合物、テトラセン系化合物、含窒素複素環化合物(ピラジン化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物)、含窒素ヘテロ環化合物、スピロ結合含有化合物、アリールアミン系化合物、フルオランテン骨格含有化合物、芳香族ジメチリدين系化合物、芳香族オリゴアミン誘導体、縮合芳香族炭化水素置換ビフェニル誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ジベンゾトリフェニレン誘導体、アミン含有モノまたはポリ(ジ、トリ、テトラ)スチリル誘導体等が挙げられる。

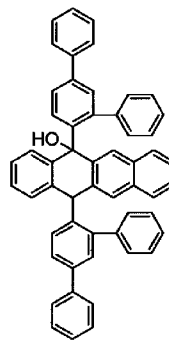
[0015] 本発明における不純物である水酸基含有化合物とは、前記列挙した有機化合物材料の前駆体または副生物中の水酸基を含有する化合物を意味する。

前記列挙した有機化合物材料として、例えば、前記式(1)で表わされるテトラセン化合物の場合は、その前駆体は下記式(B-1)で表わされる化合物である。副生物としては、前記式(1)の場合は下記式(B-2)、(B-3)に示した化合物等が挙げられる。

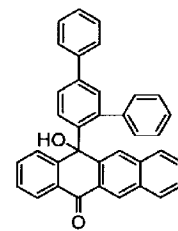
[0016] [化3]



(B-1)



(B-2)



(B-3)

[0017] 本発明においては、水酸基含有化合物の濃度は0.15質量%未満であることを要する。より好ましくは、水酸基含有化合物の濃度は0.001~0.15質量%である。水酸基含有化合物の濃度を0.15質量%未満とすることにより、有機EL素子の寿命が低下するのを防止することができる。

本発明における水酸基含有化合物の濃度は、赤外吸収法、ガスクロマトグラフィー—水素炎検出(FID)法、ガスクロマトグラフィー—質量分析法、高速液体クロマトグラフィー—示差屈折計法、高速液体クロマトグラフィー—紫外吸光光度計法、高速液体クロマトグラフィー—質量分析法等により分析することができる。

[0018] 前記列挙した有機化合物材料の精製法としては、昇華精製法、再結晶法または再沈精製法、あるいは再結晶法と再沈精製法の併用、ゾーンメルティング法、カラム精製法、吸着法などがある。中でも、基本的には溶剤を用いない昇華精製法を適用することが好ましい。

ただし、昇華精製法のように基本的には溶剤を用いない精製法でも、液体状態で操作を行う最終工程では溶剤を用いる場合が多く、特に水酸基を含有する溶剤を用いた場合、溶剤がppmオーダーで残留し、素子性能に大きな影響を及ぼすことがあるので注意を要する。

再結晶法または再沈精製法、あるいはそれらを併用する方法で用いられる溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ヘキサン、キシレン、シクロプロペン、シクロヘキセン、1,2-ブタジエン、1-ブテン、ベンゼン、トルエン等比較的沸点の低い溶剤が挙げられ、中でも、水酸基を含有しないアセトン、メチルエチルケトン、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエンのような溶剤を用いるのが好ましい。

有機化合物層は、上記構成における陽極と陰極の間に挟持される有機発光層をはじめとする各層を含み、有機EL素子の有機化合物層を構成するこれら各層の中のいずれか1つの有機化合物層中の水酸基含有化合物の濃度が0.15質量%未満の有機化合物材料で形成した有機EL素子である。

有機発光層は、ホスト材料のみでも、ホスト材料とドーパント材料の組み合わせでも、いずれであってもよい。また、ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。

ドーパント材料の使用量はホスト材料100質量部に対して、通常、0.1~50質量部、好ましくは、0.5~10質量部、である。ドーパント材料の使用量を上記範囲とするこ

とにより、高効率で長寿命、かつ色純度に優れた有機EL素子が提供できる。

[0019] 本発明はまた、有機発光層の形成材料として使用する有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法を提供する。

本発明の有機EL素子に用いる有機発光層形成材料においては、不純物濃度の定量は高速液体クロマトグラフィー法の採用が好ましく、この方法による場合、他の方法に比し、迅速かつ精度よく、有機発光層の形成に好適な材料の選定を行うことができる。

[0020] この高速液体クロマトグラフィー法においては、移動相を高圧ポンプ(圧力:35~50MPa程度)で送液するため、分離時間が短く、したがって、迅速な定量が可能である。また、ここで用いる充填剤は、全多孔性粒子の粒径が5~10 $\mu$ m程度と小さく、表面積が大きいことから、分離性能に優れている。そして、検出器は高感度検出器に接続できるため、精度の高い分析が可能である。さらに、定流量が得られるので再現性に優れている。この高速液体クロマトグラフィー法における充填剤と分離モードについて、代表的なものを表1に示す。

[0021] [表1]

表 1

分離モード	分離機能	主な充填剤
分配クロマトグラフ法	溶解度	化学結合型シリカゲル ポリマーゲル、カーボン 化学結合型多孔質ガラス
吸着クロマトグラフ法	吸着力	シリカゲル、アルミナ 多孔質ガラス、カーボン
イオン交換クロマトグラフ法	イオン交換性	イオン交換性ポリスチレンゲル イオン交換性化学結合型シリカゲル イオン交換性親水性ポリマーゲル
サイズ排除クロマトグラフ法	分子サイズ	ポリスチレンゲル 親水性ポリマーゲル 化学結合型シリカゲル
アフィニティークロマトグラフ法	生化学的親和性	リガンド結合型親水性ポリマー リガンド結合型シリカゲル

[0022] 高速液体クロマトグラフィー法では、固定相と移動相との組み合わせによって分離モードが異なるが、任意に選択することができる。

本発明の方法において前記発光層形成材料中の不純物の定量を行う際には、分配クロマトグラフ法の化学結合型シリカゲルに分類されるODS(オクタデシル基化学結合型シリカ)を用いた逆相クロマトを用いると、分離性能が良好である。このODS充填剤は、高速液体クロマトグラフィー法における充填剤のうちでも代表的なものであり、広範囲な化合物群に適している。そして、この逆相クロマトの場合の溶媒としては、メタノール、アセトニトリル、テトラヒドロフランなどの極性有機溶媒やその混合溶媒、さらにこれらの有機溶媒と水との混合溶媒を用いることができるが、特に好ましい溶媒はアセトニトリルまたはアセトニトリルとテトラヒドロフランの混合溶媒である。

[0023] また、この高速液体クロマトグラフィー法において用いる検出器としては、紫や示差屈折計(RI)や紫外吸光光度計(UV)、質量分析計(MS)など任意のものを用いることができる。示差屈折計よりも紫外吸光光度計を用いた方が、検出感度が高く、ベースラインの安定性が良く、温度の影響や流速の影響を受けることなく、高感度の検出が可能である。また、質量分析計は検出感度は前記2法に比べて高いものの、検出感度の安定性、再現性、定量性に乏しい。

したがって、この高速液体クロマトグラフィー法による場合の充填剤と、溶媒、検出器の組み合わせは、充填剤としてODSを用い、溶媒としてアセトニトリルもしくはアセトニトリルテトラヒドロフランとの混合溶媒を用いた逆相クロマトにより分析を行ない、検出器として紫外吸光光度計を用いるようにする組合せが最適である。

[0024] [有機EL素子の構成]

以下、本発明の有機EL素子の構成について説明する。

本発明の有機EL素子は、少なくとも一対の電極間に前記列挙した有機化合物材料で構成される有機発光層を含む有機化合物層を挟持させて構成され、その代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極／有機発光層／陰極
- (2) 陽極／正孔注入層／有機発光層／陰極
- (3) 陽極／有機発光層／電子注入層／陰極

- (4) 陽極／正孔注入層／有機発光層／電子注入層／陰極
  - (5) 陽極／有機半導体層／有機発光層／陰極
  - (6) 陽極／有機半導体層／電子障壁層／有機発光層／陰極
  - (7) 陽極／有機半導体層／有機発光層／付着改善層／陰極
  - (8) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極
  - (9) 陽極／絶縁層／有機発光層／絶縁層／陰極
  - (10)陽極／無機半導体層／絶縁層／有機発光層／絶縁層／陰極
  - (11)陽極／有機半導体層／絶縁層／有機発光層／絶縁層／陰極
  - (12)陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／絶縁層／陰極
  - (13)陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極
- などの形態を例示することができる。

これらの中で通常(2)、(3)、(4)、(5)、(8)、(9)および(11)のいずれかの構成が好ましく用いられる。

[0025] 以下、有機EL素子における各層の機能等について説明する。

[透光性基板]

発光が基板側から出射される下面発光型又はボトムエミッション型の有機EL素子とする場合、本発明の有機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、ポリサルフォン等を挙げることができる。また、駆動用のTFTが形成されているTFT基板であつてもよい。

[0026] また、発光が素子の上部から出射される上面発光型又はトップエミッション型の有機EL素子とする場合、上述の基板上にアルミニウム等の適当な金属の反射光を設ける必要がある。

## [0027] [陽極]

本発明の有機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。本発明に用いられ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合金(IZO)、金、銀、白金、銅等が適用できる。

これら材料は単独で用いることもできるが、これら材料同士の合金や、その他の元素を添加した材料も適宜選択して用いることができる。

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。

[0028] 下面発光型又はボトムエミッション型の有機EL素子の場合、陽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。また陽極のシート抵抗は、数百 $\Omega$ /□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm $\sim$ 1 $\mu$ m、好ましくは10 $\sim$ 200nmの範囲で選択される。

## [0029] [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。即ち、

(i)注入機能:電界印加時に陽極又は正孔注入・輸送層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入・輸送層より電子を注入することができる機能

(ii)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

(iii)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ってもよく、また正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方の電荷を輸送することが好ましい。

[0030] この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。

ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態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、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピ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。

- [0031] 本発明において、有機発光層を構成する有機化合物材料は特に制限はされない。具体的には、フェナントロリン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、アントリルアリーレン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、トリスチリルアリーレン誘導体、オリゴアリーレン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、ビスアントラセン誘導体、p-ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、アミノジベンゾフルオレン誘導体、ベンゾチアジアゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ジアミノピレン誘導体、シランシクロペンタジエン誘導体、ビアントリル誘導体、ナфтаセン系化合物、アントラセン系化合物、テトラセン系化合物、含窒素複素環化合物(ピラジン化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物)、含窒素ヘテロ環化合物、スピロ結合含有化合物、アリールアミン系化合物、フルオランテン骨格含有化合物、芳香族ジメチリدين系化合物、芳香族オリゴアミン誘導体、縮合芳香族炭化水素置換ビフェニル誘導体、ベンゾチオフェン誘導体、ジベンゾトリフェニレン誘導体、アミン含有モノまたはポリ(ジ、トリ、テトラ)スチリル誘導体等が挙げられる。

- [0032] 好ましくは、前記式(1)で表されるナфтаセン系化合物が挙げられる。

- [0033] 前記(1)中、 $Q^1 \sim Q^{12}$ は、それぞれ水素、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルケニル基、置換もしくは無置換の炭素数7~30のアラルキル基または置換もしくは無置換の複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

- [0034] 前記式(1)中、 $Q^1 \sim Q^4$ は、水素、または置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換の複素環基及び置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルケニル基のいずれかであることが好ましい。また、より好ましくはアリール基である。また、特に、 $Q^3$ 、 $Q^4$ が水素かつ $Q^1$ 、 $Q^2$ が上記置換基であるものも好ましい。
- [0035] また、 $Q^1 \sim Q^4$ はそれぞれ同じものであることが好ましいが、異なってもよい。
- [0036]  $Q^5 \sim Q^8$ は、水素、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルケニル基及び置換もしくは無置換の複素環基のいずれかが好ましく、特に好ましくは水素または置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリール基である。また、 $Q^5$ と $Q^6$ 、 $Q^7$ と $Q^8$ は、それぞれ同じものであることが好ましいが、異なってもよい。また、 $Q^9 \sim Q^{12}$ は水素が好ましい。
- [0037]  $Q^1 \sim Q^{12}$ で表されるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、直鎖状であっても分岐を有していてもよい。アルキル基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、(n, i)−プロピル基、(n, i, sec, tert)−ブチル基、(n, i, neo, tert)−ペンチル基等が挙げられる。
- [0038]  $Q^1 \sim Q^{12}$ で表されるアリール基は、単環もしくは多環のものであってよく、縮合環や環集合も含まれる。置換基を有していてもよい。 $Q^1 \sim Q^{12}$ で表されるアリール基としては、好ましくはフェニル基、(o-, m-, p-)トリル基、ピレニル基、ペリレニル基、コロネニル基、(1-, 及び2-)ナフチル基、アントリル基、(o-, m-, p-)ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基等である。
- [0039]  $Q^1 \sim Q^{12}$ で表されるアミノ基としては、無置換であつてもよいが、置換基を有するほうが好ましく、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基等いずれでもよい。これらは、総炭素数1~6の脂肪族、及び/または1~4環芳香族炭素環を有することが好ましい。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ビスジフェニルアミノ基、ビスナフチルアミノ基等が挙げられる。
- [0040]  $Q^1 \sim Q^{12}$ で表される複素環基としては、置換基を有していてもよく、ヘテロ原子とし

て、O, N, Sを含有する5員または6員環の好ましくは芳香族複素環基、及び炭素数2~20の縮合多環芳香族基等が挙げられる。芳香族複素環基及び縮合多環芳香族複素環基としては、例えばチエニル基、フリル基、ピロニル基、ピリジル基、キノリル基、キノキサリル基等が挙げられる。

[0041]  $Q^1 \sim Q^{12}$ で表される置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルケニル基としては、少なくとも置換基の1つにフェニル基を有する(1-, 及び2-)フェニルアルケニル基、(1, 2-, 及び2, 2-)ジフェニルアルケニル基、(1, 2, 2, -)トリフェニルアルケニル基等が好ましいが、無置換のものであってもよい。

[0042]  $Q^1 \sim Q^{12}$ で表されるアルコキシ基、アルキルチオ基としては、置換基を有していてもよく、前述のアルキル基を有するものが好ましい。

[0043]  $Q^1 \sim Q^{12}$ で表されるアリーロキシ基、アリールチオ基としては、置換基を有していてもよく、アリール基を有しているものが好ましく、具体的には、アリーロキシ基として(o-, m-, p-)フェノキシ基等であり、アリールチオ基としては、(o-, m-, p-)フェニルチオ基等である。

[0044]  $Q^1 \sim Q^{12}$ で表されるアラルキル基としては、置換基を有していてもよく、具体的にはベンジル基、フェネチル基等である。

[0045]  $Q^1 \sim Q^{12}$ が置換基を有する場合、特に $Q^1 \sim Q^4$ ではこれらの置換基のうち少なくとも2つがアリール基、アミノ基、複素環基、アルケニル基及びアリーロキシ基のいずれかであることが好ましく、特に好ましくはアリール基である。アリール基、アミノ基、複素環基及びアルケニル基については前述の $Q^1 \sim Q^4$ と同様である。

[0046] これら置換基の2種以上が縮合環を形成していてもよい。また、さらに置換されていてもよく、その場合の好ましい置換基としては前述と同様である。

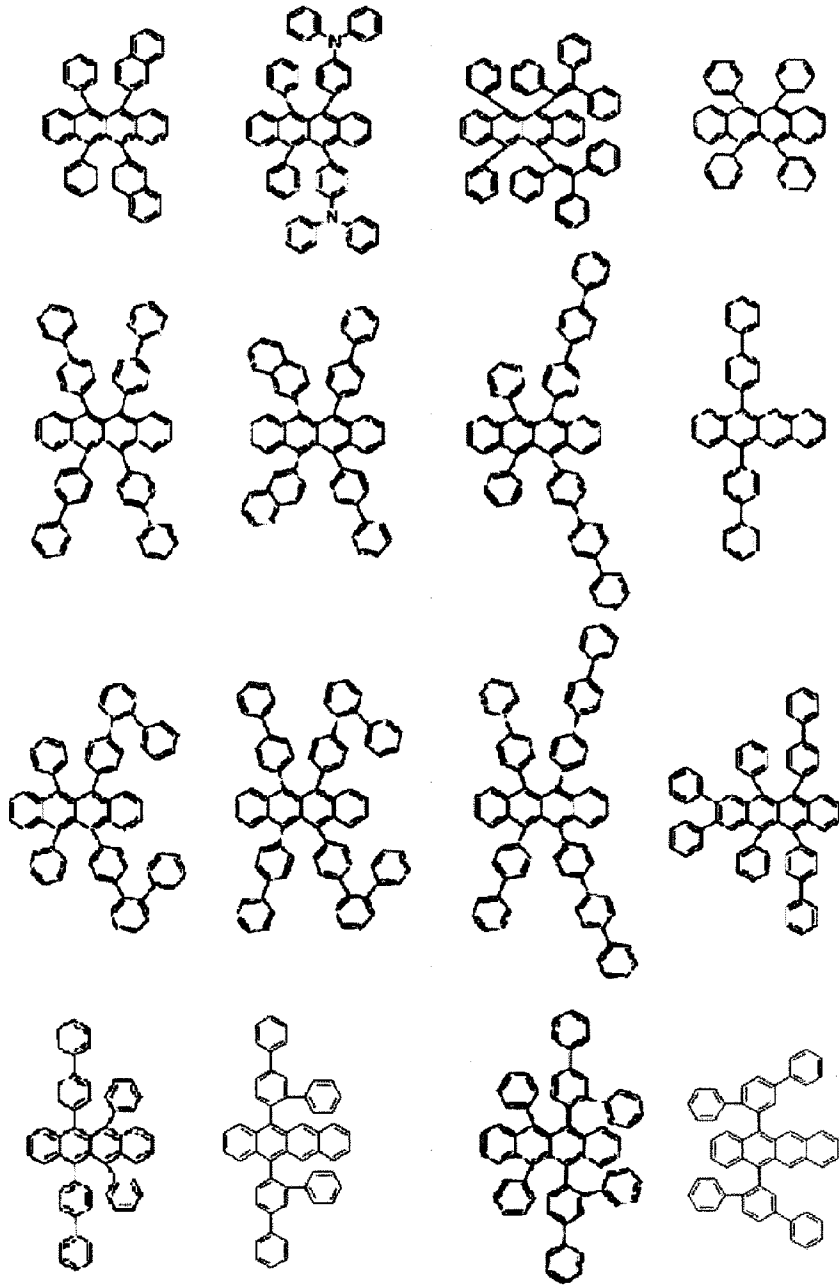
[0047]  $Q^1 \sim Q^{12}$ が置換基を有する場合、特に $Q^1 \sim Q^4$ のうち少なくともその2種以上が上記置換基を有することが好ましい。その置換位置としては特に限定されるものではなく、 $Q^1 \sim Q^4$ がフェニルを有するものであるとき、メタ、パラ、オルト位のいずれでもよい。

[0048] 前記式(1)においては、 $Q^1 \sim Q^8$ の少なくとも1つ以上、さらには $Q^1 \sim Q^4$ の少なくとも1つ以上が置換または無置換のアリール基であることが好ましい。

[0049] 特にナフタセン誘導体としては、前記式(2)で表されるものがより好ましい。

- [0050] 前記式(2)中、 $Q^3 \sim Q^{12}$ 、 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 、 $Q^{201} \sim Q^{205}$ は、それぞれ水素、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換のアリーロキシ基、置換もしくは無置換のアリールチオ基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基または置換もしくは無置換の複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 、 $Q^{201} \sim Q^{205}$ は、隣接する2個以上が互いに結合して環を形成してもよい。
- [0051] これらの基の具体例は前記式(1)中の $Q^1$ 等と同様である。
- [0052] 前記式(2)中、 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 及び $Q^{201} \sim Q^{205}$ は、水素、アリール基、アミノ基、複素環基、アリーロキシ基及びアルケニル基のいずれかが好ましく、特に好ましくはアリール基である、また、これらのうちの少なくとも1群中にはアリール基、アミノ基、複素環基及びアリーロキシ基のいずれか、特に好ましくはアリール基を置換基として有することが好ましい。これらの隣接する2個以上が縮合環を形成してもよい。アリール基、アミノ基、複素環基及びアリーロキシ基の好ましい態様としては、前述の $Q^1 \sim Q^{12}$ と同様である。
- [0053] また、 $Q^{101} \sim Q^{105}$ と $Q^{201} \sim Q^{205}$ は、それぞれ同じであることが好ましいが、異なってもよい。 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 及び $Q^{201} \sim Q^{205}$ の置換基となるアミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基等いずれでもよい。総炭素数1~6の脂肪族、及び/または1~4環芳香族炭素環を有することが好ましい。具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ビスジフェニルアミノ基、ビスナフチルアミノ基等が挙げられる。
- [0054] 形成される縮合環としては、例えばインデン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フェナジン、アクリジン、インドール、カルバゾール、フェノキサジン、フェノチアジン、ベンゾチアゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、アクリドン、ベンゾイミダゾール、クマリン、フラボン等をあげることができる。
- [0055]  $Q^3$ 、 $Q^4$ 、 $Q^9 \sim Q^{12}$ としては、特に水素が好ましい。
- [0056] 本発明の一般式(1)で表される芳香族化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれら例示化合物に限定されるものではない。

[0057] [化4]



[0058] [正孔輸送層および正孔注入層]

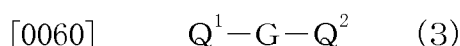
正孔輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ であれば好ましい。

正孔輸送層を形成する材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、EL素子の正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0059] 具体例として例えば、トリアゾール誘導体(米国特許3, 112, 197号明細書等参照)、オキサジアゾール誘導体(米国特許3, 189, 447号明細書等参照)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報等参照)、ポリアリールアルカン誘導体(米国特許3, 615, 402号明細書、同第3, 820, 989号明細書、同第3, 542, 544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照)、ピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体(米国特許第3, 180, 729号明細書、同第4, 278, 746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3, 615, 404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、同54-119925号公報等参照)、アリアルアミン誘導体(米国特許第3, 567, 450号明細書、同第3, 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)、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。

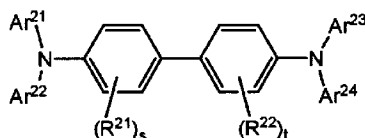
好ましくは下記式(3)で示す材料が用いられる。



式(3)中、 $Q^1$ および $Q^2$ は少なくとも1個の三級アミンを有する部位であり、Gは連結基である。

さらに好ましくは下記一般式で示すアミン誘導体である。

[0061] [化5]



[0062] 上記一般式において、 $Ar^{21} \sim Ar^{24}$ は置換もしくは無置換の核炭素数6~50の芳香族環、又は置換もしくは無置換の核原子数5~50の複素芳香族環である。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は置換基であり、s、tはそれぞれ0~4の整数である。 $Ar^{21}$ および $Ar^{22}$ 、 $Ar^{23}$ および $Ar^{24}$ はそれぞれ互いに連結して環状構造を形成してもよい。 $R^{21}$ および $R^{22}$ もそれぞれ互いに連結して環状構造を形成してもよい。

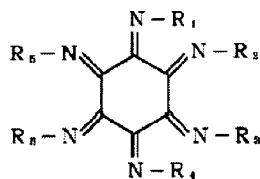
$Ar^{21} \sim Ar^{24}$ の置換基、および $R^{21}$ 、 $R^{22}$ は、置換もしくは無置換の核炭素数6~50の芳香族環、置換もしくは無置換の核原子数5~50の複素芳香族環、炭素数1~50のアルキル基、炭素数1~50のアルコキシ基、炭素数1~50のアルキルアール基、炭素数1~50のアラルキル基、スチリル基、核炭素数6~50の芳香族環もしくは核原子数5~50の複素芳香族環で置換されたアミノ基、核炭素数6~50の芳香族環もしくは核原子数5~50の複素芳香族環で置換されたアミノ基で置換された核炭素数6~50の芳香族環もしくは核原子数5~50の複素芳香族環である。

[0063] さらに正孔の注入を助けるために、正孔輸送層の他に別途、正孔注入層を設けることもできる。正孔注入層の材料としては正孔輸送層と同様の材料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)、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0064] 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(以下NPDと略記する)、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(以下MTDATAと略記する)等を挙げることもできる。

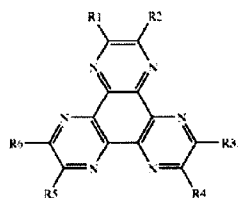
[0065] この他に特許第03571977号で開示されている下記一般式で表される含窒素複素環誘導体も用いることができる。

[0066] [化6]



[0067] 上記一般式中、 $R_1 \sim R_6$  は置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のアラルキル基、置換または無置換の複素環基のいずれかを示す。但し、 $R_1 \sim R_6$  は同じでも異なってもよい。また、 $R_1$  と  $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_4$ 、 $R_5$  と  $R_6$  または  $R_1$  と  $R_6$ 、 $R_2$  と  $R_3$ 、 $R_4$  と  $R_5$  が縮合環を形成していてもよい。さらに、US2004/113547 A1で開示されている下記一般式の化合物も用いることができる。

[0068] [化7]

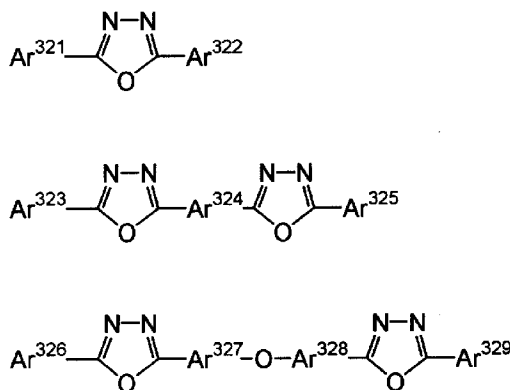


- [0069] 上記一般式中、R1～R6は置換基であり、好ましくはシアノ基、ニトロ基、スルホニル基、カルボニル基、トリフルオロメチル基、ハロゲンなどの電子吸引基である。
- [0070] また、芳香族ジメチリدين系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。
- [0071] 正孔注入層、正孔輸送層は上述した化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に制限はないが、通常は5nm～5 $\mu$ mである。この正孔注入層、正孔輸送層は正孔輸送帯域に上記化合物を含有していれば、上述した材料の一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、又は前記正孔注入層、正孔輸送層とは別種の化合物からなる正孔注入層、正孔輸送層を積層したものであってもよい。
- [0072] また、有機半導体層も正孔輸送層の一部であるが、これは発光層への正孔注入又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号公報に開示してある含アリアルアミンオリゴマー等の導電性オリゴマー、含アリアルアミン dendrimer 等の導電性 dendrimer 等を用いることができる。
- [0073] [電子注入・輸送層(電子輸送帯域)]
- 有機発光媒体層の陰極側には電子注入・輸送層をさらに積層していてもよい。電子注入・輸送層は発光媒体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。電子輸送層は数nm～数 $\mu$ mの膜厚で適宜選ばれるが、特に膜厚が厚いとき、電圧上昇を避けるために、 $10^4$ ～ $10^6$ V/cmの電界印加時に電子移動度が少なくとも $10^{-5}$ cm<sup>2</sup>/Vs以上であることが望ましい。
- 電子注入・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、及びその誘導体の金属錯体又は含窒素複素環を有する化合物が好適である。

[0074] 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、オキシシノイド(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シノイド化合物が挙げられる。例えば中心金属としてAlを有するAlqを電子注入・輸送層として用いることができる。

一方オキサジアゾール誘導体としては、以下の各一般式で表される電子伝達化合物が挙げられる。

[0075] [化8]

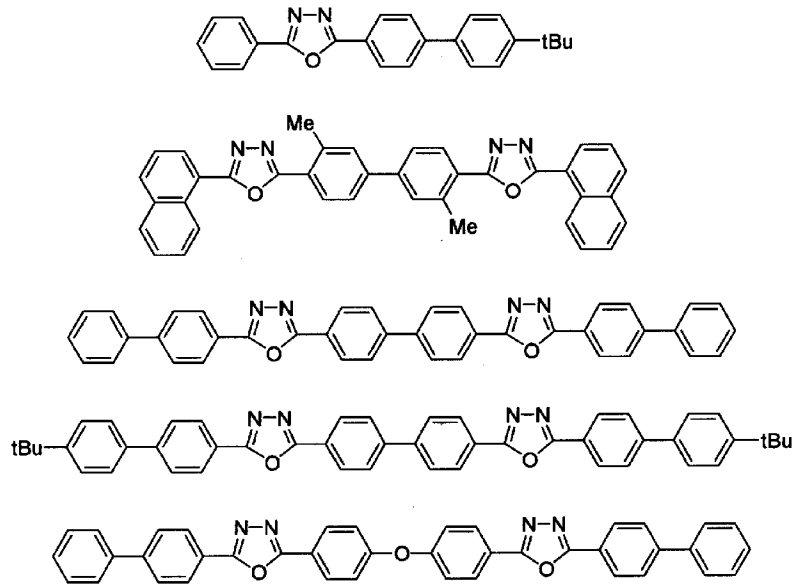


[0076] 上記各一般式中、Ar<sup>321</sup>、Ar<sup>322</sup>、Ar<sup>323</sup>、Ar<sup>325</sup>、Ar<sup>326</sup>、Ar<sup>329</sup>はそれぞれ置換もしくは無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。またAr<sup>324</sup>、Ar<sup>327</sup>、Ar<sup>328</sup>は置換もしくは無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい。

ここで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、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。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、ペリレニレン基、ピレニレン基等が挙げられる。また置換基としては炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基又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ものが好ましい。

上記電子伝達性化合物の具体例としては下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

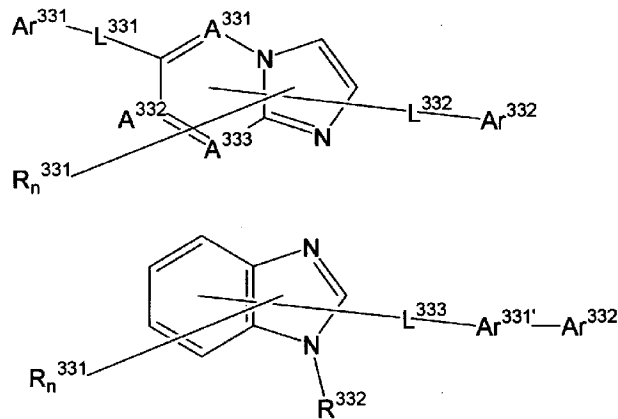
[0077] [化9]



[0078] Meはメチル基、Buはブチル基を表す。

下記各一般式で表される含窒素複素環誘導体

[0079] [化10]



[0080] 上記各一般式中、A<sup>331</sup>~A<sup>333</sup>は、窒素原子又は炭素原子である。

R<sup>331</sup>及びR<sup>332</sup>は、置換もしくは無置換の炭素数6~60のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数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のハロアルキル基又は炭素数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<sup>331</sup>は、互いに同一又は異なってもよい。

また、隣接する複数のR<sup>331</sup>基同士で互いに結合して、置換又は未置換の炭素環式脂肪族環、あるいは、置換又は未置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

Ar<sup>331</sup>は、置換もしくは無置換の炭素数6～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリール基である。

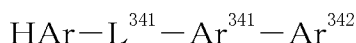
Ar<sup>331'</sup>は、置換もしくは無置換の炭素数6～60のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリーレン基である。

Ar<sup>332</sup>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、置換もしくは無置換の炭素数6～60のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリール基である。

ただし、Ar<sup>331</sup>、Ar<sup>332</sup>のいずれか一方は、置換もしくは無置換の炭素数10～60の縮合環基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロ縮合環基である。

L<sup>331</sup>、L<sup>332</sup>及びL<sup>333</sup>は、それぞれ単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～60の縮合環、置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロ縮合環又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

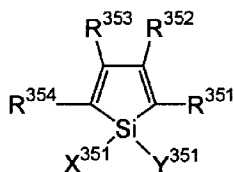
[0081] 特開2004-002297号公報に示されている下記式で示される含窒素複素環誘導体



上記式中、HArは、置換もしくは無置換の炭素数3～40の含窒素複素環であり、L<sup>341</sup>は、単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～60のアリーレン基、置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリーレン基又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基であり、Ar<sup>341</sup>は、置換もしくは無置換の炭素数6～60の2価の芳香族炭化水素基であり、Ar<sup>342</sup>は、置換もしくは無置換の炭素数6～60のアリール基又は置換もしくは無置換の炭素数3～60のヘテロアリール基である。

[0082] 特開平09-087616に示されている下記一般式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体

[0083] [化11]

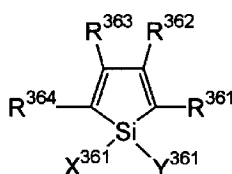


[0084] 上記一般式中、X<sup>351</sup>及びY<sup>351</sup>は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しく

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 $X^{351}$ と $Y^{351}$ が結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、 $R^{351} \sim R^{354}$ 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、アルコキシカルボニル基、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、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシ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又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。

[0085] 特開平09-194487に示されている下記式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体

[0086] [化12]

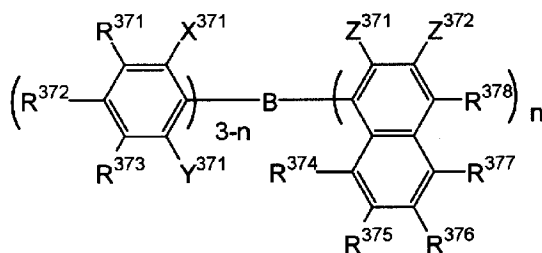


[0087] 上記式中、 $X^{361}$ 及び $Y^{361}$ は、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又は $X^{361}$ と $Y^{361}$ が結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、 $R^{361} \sim R^{364}$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、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、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフ

イニル基、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、もしくはシアノ基又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、 $R^{361}$ 及び $R^{364}$ がフェニル基の場合、 $X^{361}$ 及び $Y^{361}$ は、アルキル基及びフェニル基ではなく、 $R^{361}$ 及び $R^{364}$ がチエニル基の場合、 $X^{361}$ 及び $Y^{361}$ は、一価炭化水素基を、 $R^{362}$ 及び $R^{363}$ は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は $R^{362}$ と $R^{363}$ 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、 $R^{361}$ 及び $R^{364}$ がシリル基の場合、 $R^{362}$ 、 $R^{363}$ 、 $X^{361}$ 及び $Y^{361}$ は、それぞれ独立に、炭素数1から6の一価炭化水素基又は水素原子でなく、 $R^{361}$ 及び $R^{362}$ でベンゼン環が縮合した構造の場合、 $X^{361}$ 及び $Y^{361}$ は、アルキル基及びフェニル基ではない。

[0088] 特再第2000-040586号公報に示されているに示されている下記一般式で表されるボラン誘導体

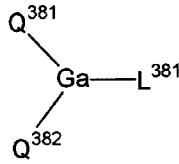
[0089] [化13]



[0090] 上記一般式中、 $R^{371}$ ～ $R^{378}$ 及び $Z^{372}$ 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、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $X^{371}$ 、 $Y^{371}$ 及び $Z^{371}$ 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、アルコキシ基又はアリールオキシ基を示し、 $Z^{371}$ と $Z^{372}$ 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、 $Z^{371}$ は異なってもよい。但し、 $n$ が1、 $X^{371}$ 、 $Y^{371}$ 及び $R^{372}$ がメチル基であって、 $R^{378}$ が水素原子又は置換ボリル基の場合、及び $n$ が3で $Z^{371}$ がメチル基の場合を含まない。

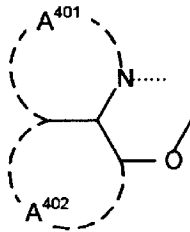
[0091] 特開平10-088121に示されている下記一般式で示される化合物

[0092] [化14]



[0093] 上記一般式中、 $Q^{381}$  及び  $Q^{382}$  は、それぞれ独立に、下記式で示される配位子を表し、 $L^{381}$  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、 $-OR^{391}$  ( $R^{391}$  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又は置換もしくは未置換の複素環基、又は  $-O-Ga-Q^{391}$  ( $Q^{392}$ ) ( $Q^{391}$  及び  $Q^{392}$  は、 $Q^{381}$  及び  $Q^{382}$  と同じ意味を表す) で示される配位子を表す。

[0094] [化15]



[0095] 上記式中、環  $A^{401}$  及び  $A^{402}$  は、互いに結合した置換もしくは未置換のアリール環又は複素環構造である。

上記式の配位子を形成する環  $A^{401}$  及び  $A^{402}$  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、ステアシル基、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、メトキシ基、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、ペンタ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-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)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、ペンタ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、ジエチルアミノ基、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又はジ置換アミノ基、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、プロイピルカルバモイル基、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、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、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、ピ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よい。

[0096] 本発明の好ましい形態に、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する物質と定義される。従って、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又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。

[0097] また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、仕事関数が2.9eV以下のものが好ましく、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一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)からなる群より選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる。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からなる群より選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又は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又はCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることで含むことにより、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。

[0098] 本発明においては、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よい。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ナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、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より選択される少なくとも一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ナイ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点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲナイドとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{LiO}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{Se}$ および $\text{NaO}$

が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲナイドとしては、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<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>およびBeF<sub>2</sub>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。

[0099] また、電子注入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の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入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。尚、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ナイド、アルカリ土類金属カルコゲナイド、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。

[0100] [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、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属等が挙げられる。

[0101] 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で薄膜形成することにより作製される。

ここで上面発光型又はトップエミッション型の有機EL素子の場合、陰極の光透過率は発光層からの発光に対して10%より大きいことが好ましい。

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。

## [0102] [絶縁層]

有機EL素子は超薄膜に電界を印可するために、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、一对の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

[0103] 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、弗化セシウム、炭酸セシウム、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。

[0104] 本発明は、前記有機化合物材料と有機溶媒からなる有機エレクトロルミネッセンス素子における各有機薄膜層、例えば発光層を形成させるための塗布膜形成インクおよび薄膜形成方法も提供する。

本発明の塗布膜形成インクは、前記有機化合物材料を含む有機溶剤溶液分散液からなるものである。

本発明の前記有機化合物材料の溶解に用いられる有機溶媒としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン系炭化水素系溶媒や、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、メタノールやエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、テトラリン、ブチルベンゼン、ドデシルベンゼン、アニソール、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのアルキル基、アルコキシ基、ハロゲンをも有しても良い芳香族系溶媒、ヘキサン、オクタン、デカンなどの炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒、メチルブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロヘプタン、シクロペンタン、シクロオクタン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、ジメチルスルフォキシド等が挙げられる。なかでも、ハロゲン系炭化水素系溶媒や炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、

アミド系溶媒が好ましい。また、これらの溶媒は単独で使用しても複数混合して用いてもよい。なお、使用可能な溶媒はこれらに限定されるものではない。

本発明の塗布膜形成インクを用いることにより、有機EL素子における各有機薄膜層、例えば発光層などを、各種湿式法、例えばスピニング、ディッピング、キャストリング、ロールコート、フローコーティング、インクジェットなどにより、簡易に形成させることができる。

本発明の塗布膜形成インクには、必要に応じ、製膜性向上、膜のピンホール防止等のために適切な結着性樹脂や各種添加剤を使用してもよい。

結着性樹脂としては、例えばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリメチル(メタ)アクリレート樹脂、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合して用いてもよい。

上記結着性樹脂とともに、熱処理あるいは光照射等の処理により硬化し、前記有機化合物材料を固定化する成分、即ち架橋可能なモノマー或いはポリマー等の成分を含有することが好ましい。特に、後工程における耐熱性を考慮した場合、硬化可能な樹脂組成物を用いることが好ましい。具体的には、例えば基材樹脂として、水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基、アミド基等の官能基を有するアクリル樹脂、シリコン樹脂等を挙げることができる。さらに、これらの架橋可能なポリマー成分を光照射或いは加熱処理により硬化させるための架橋剤、光開始剤を用いることが可能である。具体的には、架橋剤としては、メチロール化メラミン等のメラミン誘導体を、また光開始剤としては重クロム酸塩、ビスアジド化合物、ラジカル系開始剤、カチオン系開始剤、アニオン系開始剤等を使用することができる。また、これらの光開始剤を複数種混合して、或いは他の増感剤と組み合わせて使用することもできる。

また、各種添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

本発明の塗布膜形成インクの濃度としては、前記有機化合物材料の構造や分子量にもよるが、0.1～15質量%、より具体的には、0.3～10質量%程度の溶液とするのが好ましい。前記有機化合物材料は溶剤以外の成分中、50質量%以上用いられることが好ましい。

[0105] [有機EL素子の作製例]

以上例示した材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層および電子輸送層を形成し、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。

[0106] 以下、透光性基板上に陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／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。

まず、適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を1 $\mu$ m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輸送層を設ける。正孔輸送層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔輸送層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔輸送層の材料)、目的とする正孔輸送層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度50～450 $^{\circ}$ C、真空度 $10^{-7}$ ～ $10^{-3}$ torr、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300 $^{\circ}$ C、膜厚5nm～5 $\mu$ mの範囲で適宜選択することが好ましい。

[0107] 次に、正孔輸送層上に発光層を設ける。発光層の形成も、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピコート法、キャスト法等の方法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が、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔輸送層と同じような条件範囲の中から選択することができる。

[0108] 次に、この発光層上に電子輸送層を設ける。正孔輸送層、発光層と同様、均質な

膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔輸送層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

最後に陰極を積層する。

[0109] 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は真空蒸着法が好ましい。

これまで記載してきた有機EL素子の作製は一回の真空引きで一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

[0110] なお、本発明の有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されるものではない。従来公知の真空蒸着法、分子線蒸着法、スピコーティング法、ディッピング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等による形成方法を用いることができる。

[0111] 本発明の有機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1  $\mu$  mの範囲が好ましい。なお有機EL素子に電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、3~40Vの電圧を印可すると発光が観測される。また、逆の極性で電圧を印可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可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。

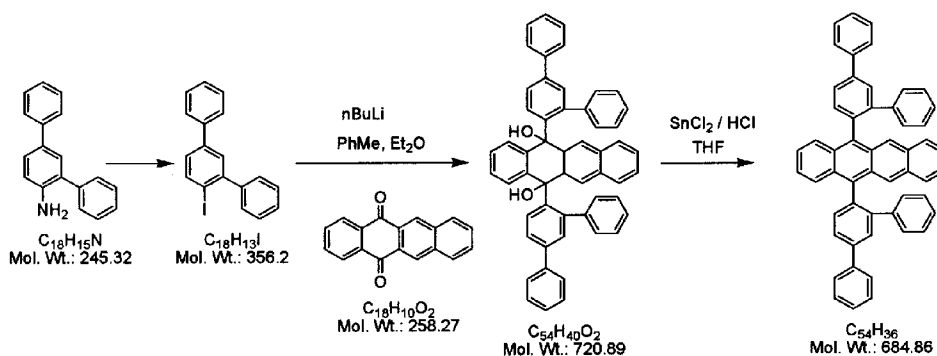
### 実施例

[0112] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0113] [合成例1]

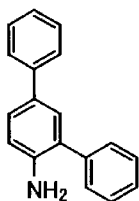
以下の経路でナフタセン誘導体を合成した。

[0114] [化16]



[0115] アルゴン雰囲気下、下記式(4)

[0116] [化17]



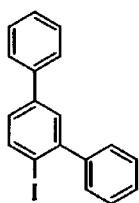
(4)

[0117] で表わされる2, 4-ジフェニルアニリン24. 5gに3モル/Lの塩酸水溶液300ミリリットルを加え、オイルバスにて60℃に加熱し、4時間攪拌して2, 4-ジフェニルアニリンの塩酸塩が白色懸濁液として得られた。この白色懸濁液を食塩-氷バスにて5℃以下まで冷却し、攪拌下、亜硝酸ナトリウム8. 27gを水60ミリリットルに溶解した溶液を30分かけて滴下した。この際、液温が10℃を超えないようにした。生成した赤褐色溶液を5℃でさらに1時間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を調製した。

[0118] ビーカー中で、沃化カリウム60gを水180ミリリットルに溶解した溶液を調製し、この中に、攪拌下、上記ジアゾニウム塩溶液を30分かけて少しずつ添加した。窒素ガスの発生がおさまるまでさらに30分攪拌した後、塩化メチレン200ミリリットルを加えて生成物を溶解した。

[0119] 少量の亜硫酸水素ナトリウムを添加して副生した沃素を分解したのち、有機層を分離し、炭酸ナトリウム水溶液、水で順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。塩化メチレン等を減圧留去し、カラムクロマトで精製し、下記式(5)

[0120] [化18]

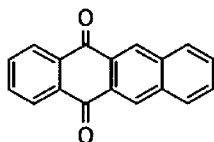


(5)

[0121] で表わされる2, 4-ジフェニル沃化ベンゼン29. 4g(収率82. 5モル%)を得た。次いで、アルゴン雰囲気下、2, 4-ジフェニル沃化ベンゼン27. 4gを脱水トルエン180ミリリットルと脱水エーテル60ミリリットルに溶解し、ドライアイス-アセトンバスで-45°Cに冷却した。そこに、2. 44モル/Lのn-ブチルリチウム-n-ヘキサン溶液31ミリリットルを15分かけて滴下し、温度をゆっくり-10°Cまで上げて、さらに1時間攪拌した。

そこに、下記式(6)

[0122] [化19]



(6)

[0123] で表わされる5, 12-ナフタセンキノン7. 75gを30分かけて少量ずつ添加し、その後、室温まで徐々に温度を上げ、さらに5時間攪拌した。

氷水で0°Cまで冷却し、メタノール60ミリリットルを滴下した。生成した粉末を濾取し、冷メタノールで数回洗浄し、真空乾燥して、白色粉末を得た。トルエン200ミリリットルを加えて1時間加熱・懸洗し、室温まで冷却した。濾過、冷トルエン洗浄し、真空乾燥し、ジオール体(水酸基含有化合物)の白色粉末15. 1g(収率69. 8モル%)を得た。得られたジオール体の白色粉末を0. 6g取り出し、これをB-3とする。

[0124] 以下の反応は、アルゴン吹き込み管を備えたフラスコをアルミホイルで遮光して実施した。前記ジオール体(水酸基含有化合物)14. 42gに脱気したテトラヒドロフラン(THF)450ミリリットルを加え、アルゴンを吹き込みながら室温で攪拌し、溶解した。その後、オイルバスで40°Cまで加温した。ここに二塩化スズ・2水和物45. 1gの濃塩酸水150ミリリットル溶液を90分かけて滴下した。その後オイルバス温度を70°Cまで上

げ、還流下さらに2時間攪拌し、室温まで冷却して反応液を得た。

[0125] 2Lビーカーをアルミホイルで遮光し、蒸留水1Lを入れ、アルゴン気流を流して脱気した。この中に前記反応液を添加し、30分攪拌した。析出した黄色粉末を濾別し再度蒸留水1L中に入れて攪拌・洗浄した。再び濾別し、メタノールで十分に洗浄した後真空乾燥した。これを、アルゴンを吹き込んで脱気したアセトン250ミリリットルにて70°Cに加熱還流しながら懸濁状態で洗浄、濾別し、濾別された固相を真空乾燥することにより、目的とするナフタセン誘導体のオレンジがかった黄色粉末12.70g(収率92.7モル%)を得た。

この化合物をA-1とする。

[0126] A-1を320~340°C、 $5 \times 10^{-4}$ Paで昇華精製して得られた化合物をA-2とする。次いで、A-2を320~340°C、 $5 \times 10^{-4}$ Paで再度昇華精製して得られた化合物をA-3とする。A-3のジオール体濃度は検出限界以下であった。分析はいずれも高速液体クロマトグラフ(HPLC)で行なった。

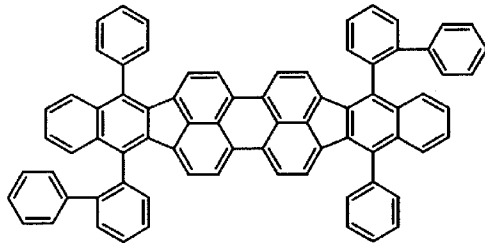
[0127] [実施例1/有機EL素子の寿命テスト]

25mm×75mm×0.7mmサイズのガラス基板上に、膜厚130nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板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分間行ない、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

[0128] その基板に、まず、正孔注入層として、N,N'-ビス[4-(N,N-ジフェニルアミノ)フェニル-1-イル]-N,N'-ジフェニル-4,4'-ベンジジン $60\text{nm}$ の厚さに蒸着した後、その上に正孔輸送層として、N,N'-ビス[4'-{N-(ナフチル-1-イル)-N-フェニル}アミノビフェニル-4-イル]-N-フェニルアミン $10\text{nm}$ の厚さに蒸着した。

次いで、有機発光層として、ホスト材料としてナフタセン誘導体である前記化合物(A-3)とドーパントとしてペリフランテン誘導体である下記式(7)

[0129] [化20]



(7)

[0130] で表わされる化合物(C-1)を(A-3):(C-1)の質量比40:0.4で40nmの厚さになるように同時に蒸着した。

[0131] 次に、電子輸送層として、1-[4-[10-(ナフタレン-2-イル)アントラセン-9-イル]-フェニル]-2-フェニル-1H-ベンズイミダゾールを30nmの厚さになるように蒸着した。

[0132] 次に弗化リチウムを1nmの厚さになるように蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さになるように蒸着した。このアルミニウム/弗化リチウムの層は陰極として働く。このようにして本発明の有機EL素子を作製した。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.4V、発光輝度 $1072\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られ、色度座標は(0.67, 0.33)、発光効率は $10.7\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の80%に達したときの駆動時間は2000時間であった。

[0133] [実施例2]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして本発明の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.04質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.4V、発光輝度 $1056\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られ、色度座標は(0.67, 0.33)、発光効率は $10.6\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の80%に達したときの駆動時間は800時間であった。

[0134] [実施例3]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして本発明の有機

有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.11質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.2V、発光輝度 $1087\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られ、色度座標は(0.67, 0.33)、発光効率は $10.9\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の80%に達したときの駆動時間は1000時間であった。

[0135] [比較例1]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして比較用の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.16質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.3V、発光輝度 $1059\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られ、色度座標は(0.67, 0.33)、発光効率は $10.6\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の80%に達したときの駆動時間は200時間であった。

[0136] [比較例2]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして比較用の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.30質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.4V、発光輝度 $1052\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られ、色度座標は(0.67, 0.33)、発光効率は $10.5\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の80%に達したときの駆動時間は110時間であった。

[0137] [比較例3]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして比較用の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.53質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.4V、発光輝度 $1042\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られ、色度座標は(0.67, 0.33)、発光効率は $10.4\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通

電試験を行なったところ、初期輝度の80%に達したときの駆動時間は63時間であった。

[0138] [比較例4]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして比較用の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.80質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.4V、発光輝度 $1048\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られ、色度座標は(0.67, 0.33)、発光効率は $10.5\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の80%に達したときの駆動時間は34時間であった。

[0139] [比較例5]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例1と同様にして比較用の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.97質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.3V、発光輝度 $1023\text{cd}/\text{m}^2$ の赤色発光が得られ、色度座標は(0.67, 0.33)、発光効率は $10.2\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の80%に達したときの駆動時間は30時間であった。

[0140] 実施例1~3、比較例1~5において、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ での駆動電圧、発光効率、色度座標、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ における80%到達駆動時間(80%駆動時間)を表2に、横軸にジオール体濃度(質量%)、縦軸に初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ における80%到達駆動時間(80%駆動時間)をプロットしたグラフを図1に示す。

表2および図1から、ジオール体濃度が0.15質量%未満である実施例1~3は、比較例1~5に比べ80%駆動時間が4倍以上であることがわかった。

[0141] [表2]

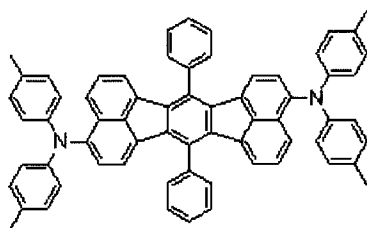
表 2

	有機化合物	水酸基含有化合物	B-3の含有率(質量%)	ドーパント	駆動電圧(V)	色度座標	発光効率(cd/A)	80%寿命(時間)
実施例1	A-3		0	C-1	4.4	(0.67、0.33)	10.7	2000
実施例2	A-3	B-3	0.04	C-1	4.4	(0.67、0.33)	10.6	800
実施例3	A-3	B-3	0.11	C-1	4.2	(0.67、0.33)	10.9	1000
比較例1	A-3	B-3	0.16	C-1	4.3	(0.67、0.33)	10.6	200
比較例2	A-3	B-3	0.30	C-1	4.4	(0.67、0.33)	10.5	110
比較例3	A-3	B-3	0.53	C-1	4.4	(0.67、0.33)	10.5	63
比較例4	A-3	B-3	0.80	C-1	4.4	(0.67、0.33)	10.4	34
比較例5	A-3	B-3	0.97	C-1	4.3	(0.67、0.33)	10.2	30

## [0142] [実施例4]

有機発光層中のホスト材料としてナフタセン誘導体である前記化合物(A-3)とドーパントとしてフルオランテン誘導体である下記式(8)

## [0143] [化21]



(8)

[0144] で表わされる化合物(C-2)を(A-3):(C-2)の質量比40:2で40nmの厚さになるように同時に蒸着したこと以外は実施例1と同様にして本発明の有機EL素子を作

製した。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧 $4.1\text{V}$ 、発光輝度 $1161\text{cd}/\text{m}^2$ の橙色発光が得られ、色度座標は $(0.58, 0.42)$ 、発光効率は $11.6\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の50%に達したときの駆動時間は666時間であった。

[0145] [実施例5]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例4と同様にして本発明の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.04質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧 $4.1\text{V}$ 、発光輝度 $1186\text{cd}/\text{m}^2$ の橙色発光が得られ、色度座標は $(0.58, 0.42)$ 、発光効率は $11.9\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の50%に達したときの駆動時間は511時間であった。

[0146] [実施例6]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例4と同様にして本発明の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.11質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧 $4.1\text{V}$ 、発光輝度 $1145\text{cd}/\text{m}^2$ の橙色発光が得られ、色度座標は $(0.58, 0.42)$ 、発光効率は $11.5\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の50%に達したときの駆動時間は377時間であった。

[0147] [比較例6]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例4と同様にして比較用の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.16質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧 $4.1\text{V}$ 、発光輝度 $1091\text{cd}/\text{m}^2$ の橙色発光が得られ、色度座標は $(0.58, 0.42)$ 、発光効率は $10.9\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通

電試験を行なったところ、初期輝度の50%に達したときの駆動時間は131時間であった。

[0148] [比較例7]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例4と同様にして比較用の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.30質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.1V、発光輝度 $1171\text{cd}/\text{m}^2$ の橙色発光が得られ、色度座標は(0.58、0.42)、発光効率は $11.7\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の50%に達したときの駆動時間は114時間であった。

[0149] [比較例8]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例4と同様にして比較用の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.53質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.1V、発光輝度 $1139\text{cd}/\text{m}^2$ の橙色発光が得られ、色度座標は(0.58、0.42)、発光効率は $11.4\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の50%に達したときの駆動時間は94時間であった。

[0150] [比較例9]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例4と同様にして比較用の有機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.80質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.1V、発光輝度 $1146\text{cd}/\text{m}^2$ の橙色発光が得られ、色度座標は(0.58、0.42)、発光効率は $11.5\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の50%に達したときの駆動時間は70時間であった。

[0151] [比較例10]

A-3にB-3を添加した材料を用いたこと以外は実施例4と同様にして比較用の有

機EL素子を作製した。このときのジオール体濃度は0.97質量%であった。

得られた素子に通電試験を行なったところ、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ にて、駆動電圧4.2V、発光輝度 $1194\text{cd}/\text{m}^2$ の橙色発光が得られ、色度座標は(0.58、0.42)、発光効率は $11.9\text{cd}/\text{A}$ であった。また、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ での直流の連続通電試験を行なったところ、初期輝度の50%に達したときの駆動時間は52時間であった。

[0152] 実施例4~6、比較例6~10において、電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ での駆動電圧、発光効率、色度座標、初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ における50%到達駆動時間(50%駆動時間)を表3に、横軸にジオール体濃度(質量%)、縦軸に初期輝度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ における50%到達駆動時間(50%駆動時間)をプロットしたグラフを図2に示す。

[0153] 表3および図2から、ジオール体濃度が0.15質量%未満である実施例4~6は、比較例6~10に比べ50%駆動時間が3倍以上であることがわかった。

[0154] [表3]

表 3

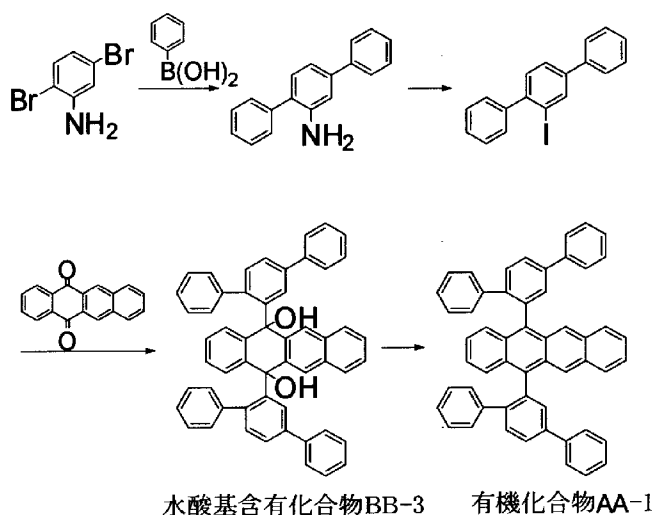
	有機化合物	水酸基含有化合物	B-3の含有率(質量%)	ドーパント	駆動電圧(V)	色度座標	発光効率(cd/A)	50%寿命(時間)
実施例 4	A-3		0	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.6	666
実施例 5	A-3	B-3	0.04	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.9	511
実施例 6	A-3	B-3	0.11	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.5	377
比較例 6	A-3	B-3	0.16	C-2	4.1	(0.58、0.42)	10.9	131
比較例 7	A-3	B-3	0.30	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.7	114
比較例 8	A-3	B-3	0.53	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.4	94
比較例 9	A-3	B-3	0.80	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.5	70
比較例 10	A-3	B-3	0.97	C-2	4.2	(0.58、0.42)	11.9	52

[0155] [実施例7]

[合成例2]

以下の経路でナフタセン誘導体(化合物AA-1)を合成した。

[0156] [化22]



[0157] [2,5-Diphenylanilineの合成]

2, 5-ジブロモアニリン (50g、199.27ミリモル、1.0当量)、フェニルボロン酸 (58.31g、478.25ミリモル、2.4当量)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (6.91g、5.98ミリモル、0.03当量)、炭酸ナトリウム (238.48g)、ジメチルエーテル (750ミリリットル) 及び水 (750ミリリットル) を仕込み、7時間還流した。その後、沈殿物を濾別して除去し、得られた反応溶液に酢酸エチルを加えて有機層を抽出した。抽出した有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた後、濃縮した。得られた残渣をショートカラム(塩化メチレン)及びシリカゲルクロマトグラフィー(塩化メチレン:ヘキサン=1:1→2:1)で精製し、精製した残渣にヘキサンを適量に加え、生じた沈殿物を濾別した。得られた沈殿物を乾燥させることにより、白色固体 (39.4g、収率: 81%) が得られた。

[0158] [2,5-Diphenyliodobenzeneの合成]

得られた2,5-Diphenylanilin (25g、101.91ミリモル、1.0当量) に、3N塩酸 (300ミリリットル) を加えて80°Cで2.5時間攪拌した後、室温まで冷却した。その後、5°Cまでさらに冷却し、10°C以下を保ったまま (5~8°C)、亜硝酸ナトリウム水溶液 (NaNO<sub>2</sub>: 8.43g、122.29ミリモル、1.2当量、H<sub>2</sub>O: 60ミリリットル) をゆっくり添加して0.5時間攪拌した。この反応液を、ヨウ化カリウム水溶液 (KI: 60.9g、366.87ミリモル、3.6当量、H<sub>2</sub>O: 180ミリリットル) の中に滴下し、反応が完結するよう塩化メチレンをさらに適量加え、0.75時間室温で攪拌した。この反応液に、亜ジチオン酸水素ナトリウムを反応液が黄色にな

るまで添加した後、0.5時間攪拌し、得られた反応液の有機層を抽出した。抽出した有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥させた後、濃縮した。得られた残渣をショートカラム(塩化メチレン)及びシリカゲルクロマトグラフィー(塩化メチレン:ヘキサン=1:1→2:1)で精製し、精製した残渣を乾燥させることにより、淡いピンク色の固体(24.35g、収率:67%)が得られた。

[0159] [水酸基含有化合物BB-3(5,12-bis-(2,5-diphenylbenzo)naphthacene-5,12-diol)の合成]

アルゴン雰囲気下、2,5-Diphenyliodobenzen(17.44g、48.96ミリモル、2.4当量)、乾燥トルエン(150ミリリットル)及び乾燥ジエチルエーテル(50ミリリットル)を仕込んで $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。この混合液にn-ブチルリチウムヘキサン溶液(1.6M、31ミリリットル、48.96ミリモル、2.4当量)を滴下し、 $-10^{\circ}\text{C}$ までゆっくり昇温しながら1時間攪拌した。攪拌後、反応溶液を再度 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、5,12-ナフタセンキノン(5.27g、20.4ミリモル、1.0当量)を固体のまま加え、ゆっくり室温まで昇温しながら2.5時間攪拌した。この反応液にメタノール(100ミリリットル)を加えてクエンチし、生じた沈殿物を濾別した。得られた沈殿物の青色がなくなるまで洗浄し、洗浄した沈殿物にトルエン(300ミリリットル)を加えて0.5時間還流した。還流した反応液を室温まで冷却した後、生じた沈殿物を濾別して、得られた沈殿物の青色がなくなるまで洗浄した。再度トルエン(300ミリリットル)加え、還流～濾別～洗浄の一連の操作を、さらに2回繰り返した。得られた沈殿物を乾燥させることにより、白色固体(11.03g、収率:75%)が得られた。

[0160] [化合物AA-1(5,12-bis-(2,5-diphenylbenzo)naphthacene)の合成]

得られた水酸基含有化合物BB-3(10g、13.9ミリモル、1.0当量)にテトラヒドロフラン(600ミリリットル)を加え、アルゴンガスでバブリングしながら0.25時間還流した。この混合液に、塩化スズ(II)2水和物(31.4g、139ミリモル、10当量)の濃塩酸(110ミリリットル、90当量)溶液を滴下してさらに2時間還流した。得られた反応液を水(1L)に滴下し、生じた沈殿物を濾別し、得られた沈殿物を3N塩酸、水、メタノール及びアセトンで順次洗浄し、乾燥させた。洗浄した沈殿物をショートカラム(トルエン)及びシリカゲルクロマトグラフィー(トルエン:ヘキサン=1:10→1:3)で精製し、アセトンを加えて沈殿物を濾別した。得られた沈殿物を乾燥させることにより、蛍光黄色固体である化

合物AA-1(7.82g、収率:82%)が得られた。

AA-1を320~340°C、 $5 \times 10^{-4}$ Paで昇華精製して得られた化合物をAA-2とする。

次いで、AA-2を320~340°C、 $5 \times 10^{-4}$ Paで再度昇華精製して得られた化合物をAA-3とする。AA-3のジオール体濃度は検出限界以下であった。

分析はいずれも高速液体クロマトグラフ(HPLC)で行なった。

[0161] [実施例7~9および比較例11~15]

本発明の薄膜形成方法で作製した有機EL素子の寿命テストを以下のように行なった。

実施例1~3、比較例1~5において有機化合物A-3の代わりにAA-3、水酸基含有化合物B-3の代わりにBB-3を用いた。AA-3、BB-3、C-1をトルエンに溶解させ、1%濃度のインクを調製した。

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマテック社製)を、イソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄した後、UV(紫外線)オゾン洗浄を30分間行なった。

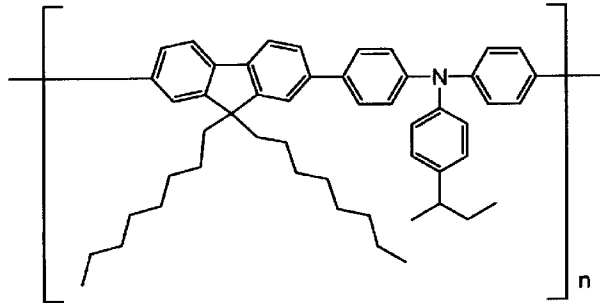
洗浄後のITO透明電極付きガラス基板に、スピコート法で正孔注入層として用いるポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホン酸(PEDOT・PSS)を50nmの膜厚で成膜し、ホットプレート上で200°C、15分間加熱乾燥させた。

その後、グローブボックスの中に、上記基板を搬入し、再度200°C15分間加熱乾燥させた。ついで、下記式で表わされる「ポリマー1」(Mw:145000)のトルエン溶液(固形分濃度0.6質量%)をスピコート法で20nmの膜厚で成膜し、ホットプレート上で170°Cで30分間加熱乾燥させた。ついでスピコート法により、調製した有機EL材料含有インクを膜厚40nmで成膜した。ホットプレート上で120°C、30分間加熱乾燥させた。

その後、グローブボックスと連結したチャンバーを経由し、上記基板を真空蒸着チャンバーに搬送した。電子注入層として、トリス(8-キノリノール)アルミニウムを膜厚20nmで蒸着し、その上に無機膜をLiFを膜厚0.2nm、陰極としてアルミニウムを膜厚100nm蒸着し、有機EL素子を作製した。各層の蒸着時の真空度は $10^{-5}$ Paであった。

。作製した赤色有機EL素子の発光面は均一であり、発光効率は5.1cd/Aであった。初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>における50%到達駆動時間(50%駆動時間)は3500時間であった。

[0162] [化23]



ポリマー1

[0163] 調製したインク及び作製した素子の評価結果を表3にまとめ、かつ、図3に変化を示すグラフを示す。

[0164] [表4]

表 4

	有機化合物	水酸基含有化合物	B-3の含有率(質量%)	ドーパント	発光効率(cd/A)	50%寿命(時間)
実施例7	AA-3		0	C-1	5.1	3500
実施例8	AA-3	BB-3	0.04	C-1	5.0	2500
実施例9	AA-3	BB-3	0.11	C-1	5.1	2100
比較例11	AA-3	BB-3	0.16	C-1	5.1	610
比較例12	AA-3	BB-3	0.30	C-1	4.9	350
比較例13	AA-3	BB-3	0.53	C-1	5.0	280
比較例14	AA-3	BB-3	0.80	C-1	5.0	150
比較例15	AA-3	BB-3	0.97	C-1	5.0	135

[0165] 表4および図3から、ジオール体濃度が0.15質量%未満である実施例7～9は、比較例11～15に比べて50%駆動時間が3倍以上であることがわかった。本発明の塗布法にて作製した有機EL素子においても、水酸基含有不純物量が素子寿命に大きく影響を与えることがわかった。

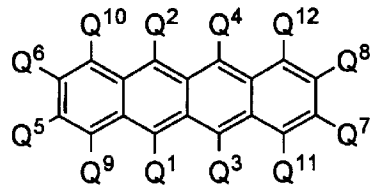
#### 産業上の利用可能性

[0166] 本発明におけるように、有機化合物中の特定不純物の濃度を低減せしめることにより、有機EL素子の寿命が大幅に改善され、ディスプレイ等に好適に用いることができる。本発明の有機EL素子は、低電圧であっても高輝度及び高発光効率が求められる製品に応用が可能である。応用例としては、表示装置、ディスプレイ、照明装置、プリンター光源、液晶表示装置のバックライトなどが挙げられ、標識、看板、インテリア

等の分野にも適用できる。表示装置としては、省エネルギーや高視認性のフラットパネルディスプレイが挙げられる。また、プリンター光源としては、レーザービームプリンタの光源として使用することができる。

## 請求の範囲

- [1] 少なくとも一対の電極間に挟持された有機発光層を含む有機化合物層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機発光層を、水酸基含有化合物が0.15質量%未満である有機化合物材料で形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [2] 前記水酸基含有化合物が、前記有機化合物材料の前駆体または副生物である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [3] 前記水酸基含有化合物が、ジオール体である請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [4] 前記有機化合物材料がフェナントロリン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、アントリルアアリーレン誘導体、ジスチルアアリーレン誘導体、トリススチルアアリーレン誘導体、オリゴアアリーレン誘導体、フェニルアントラセン誘導体、ビスアントラセン誘導体、p-ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、アミノジベンゾフルオレン誘導体、ベンゾチアジアゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ジアミノピレン誘導体、シランシクロペンタジエン誘導体、ビアントリル誘導体、ナфтаセン系化合物、アントラセン系化合物、テトラセン系化合物、含窒素複素環化合物(ピラジン化合物、キノリン化合物、キノキサリン化合物)、含窒素ヘテロ環化合物、スピロ結合含有化合物、アリーールアミン系化合物、フルオランテン骨格含有化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、芳香族オリゴアミン誘導体、縮合芳香族炭化水素置換ビフェニル誘導体、ベンゾチオフエン誘導体、ジベンゾトリフェニレン誘導体、アミン含有モノまたはポリ(ジ、トリ、テトラ)スチルル誘導体から選ばれる少なくとも一つである請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [5] 前記有機化合物材料が、下記式(1)
- [化1]



(1)

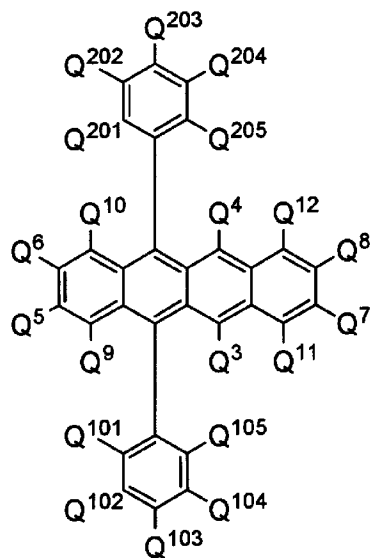
[式(1)中、Q<sup>1</sup>~Q<sup>12</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキルチオ基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルケニル基、置換もしくは無置換の核炭素数7~30のアラルキル基または置換もしくは無置換の複素環基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい]

で表されるナフタセン誘導体である請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[6] 前記Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup>およびQ<sup>4</sup>の少なくとも1つ以上が置換もしくは無置換の炭素数6~30のアリール基である請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[7] 前記式(1)で表されるナフタセン誘導体が下記式(2)

[化2]



(2)

[式(2)中、 $Q^3 \sim Q^{12}$ 、 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 、 $Q^{201} \sim Q^{205}$ は、それぞれ独立に、前記一般式(1)中 $Q^3 \sim Q^{12}$ と同様の基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよく、これら隣接する2個以上が互いに結合して環を形成してもよい]

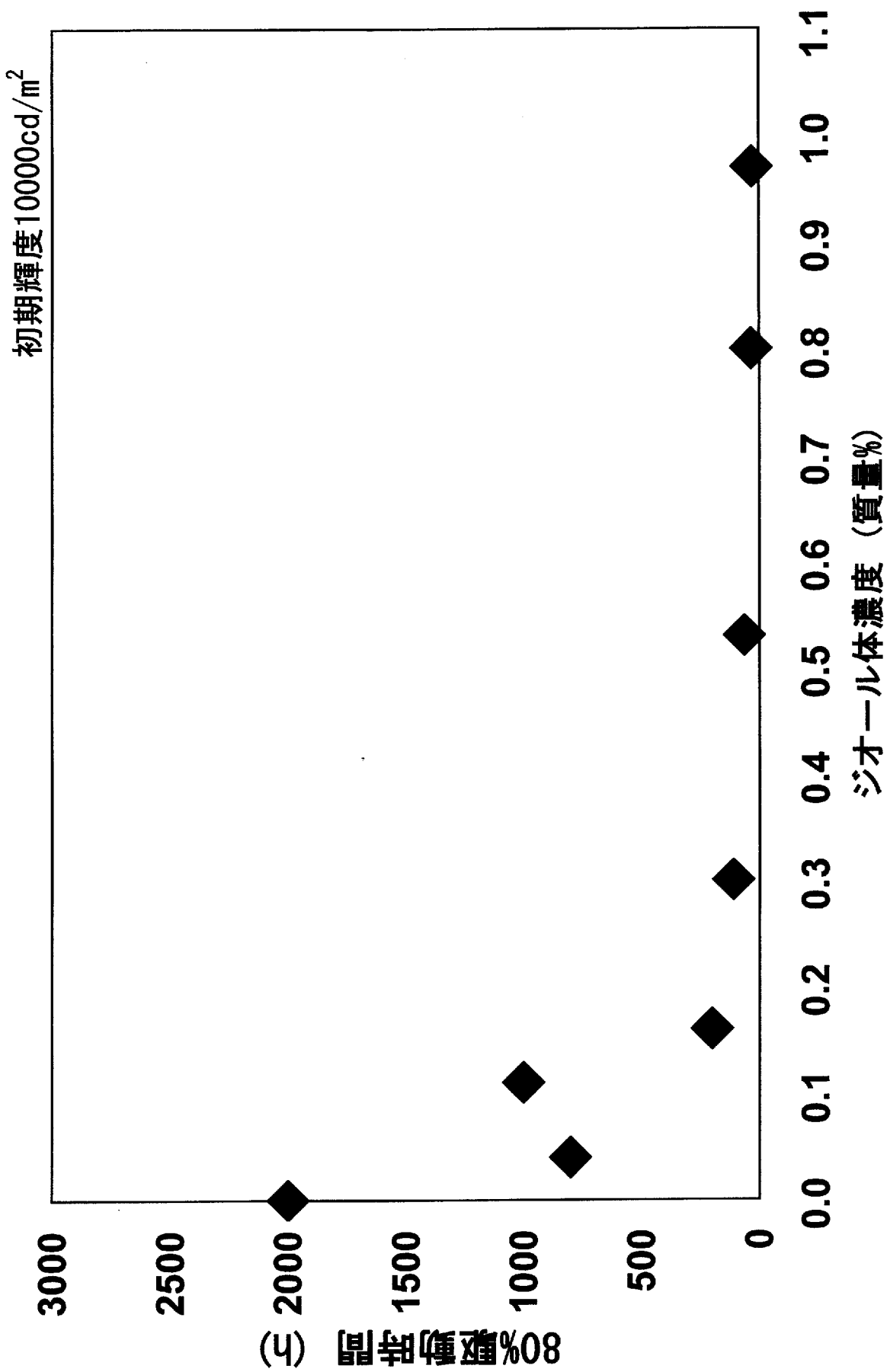
で表される請求項6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

- [8] 前記式(2)で表されるナフタセン誘導体における $Q^{101}$ 、 $Q^{105}$ 、 $Q^{201}$ および $Q^{205}$ のすくなくとも1つ以上が置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリーロキシ基、置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換のアリールチオ基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基または置換もしくは無置換の複素環基であり、これらは同一でも異なるものであってもよい請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [9] 前記有機化合物層を、正孔注入層／正孔輸送層／有機発光層／電子注入層で構成してなる請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [10] 前記有機発光層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つとして、昇華法により精製した有機化合物材料を用いた請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [11] 前記有機発光層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つとして、再結晶法、再沈精製法、再結晶法と再沈精製法の併用方法のうち、いずれか一つの方法により精製した有機化合物材料を用いた請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [12] 有機発光層を形成する有機化合物材料中の少なくとも一つについて、該有機化合物材料中の水酸基含有化合物からなる不純物の含有量を定量し、その含有量が0.15質量%未満の有機化合物材料を選定して前記有機発光層の形成材料に使用する有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法。
- [13] 前記有機化合物材料中の水酸基含有化合物からなる不純物の含有量を、高速液体クロマトグラフィー法により定量する請求項12に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用の有機化合物材料の選定方法。
- [14] 請求項1～8のいずれかに記載された有機化合物材料と有機溶媒からなる有機エ

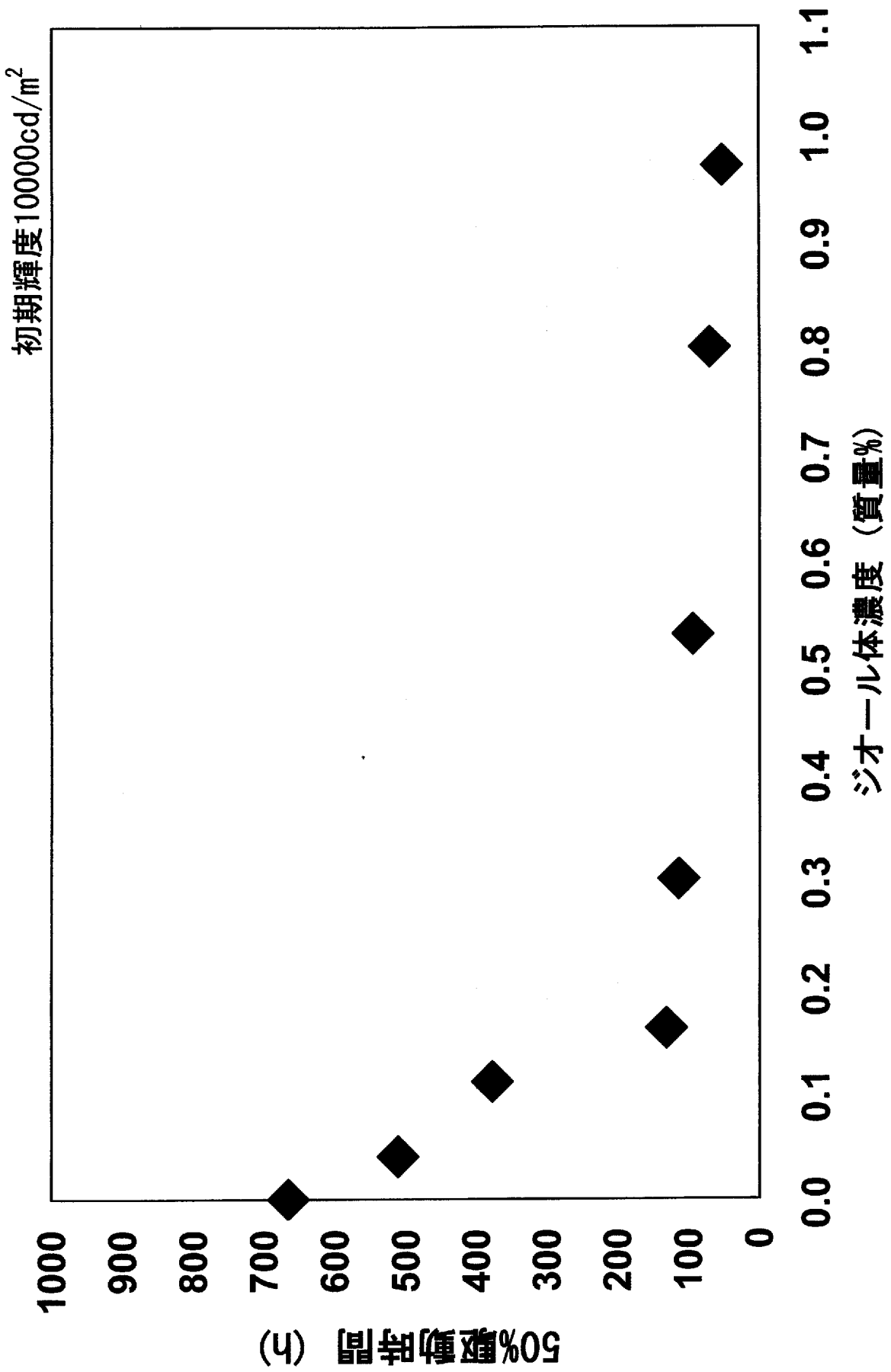
レクトロルミネッセンス用の塗布膜形成インク。

- [15] 前記請求項14に記載された塗布膜形成インクを基板上に湿式法により塗布した後、加熱乾燥して薄膜化することを特徴とする薄膜形成方法。
- [16] 請求項15に記載の薄膜形成方法により得られた基板を陽極および陰極に挟持させることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。
- [17] 請求項16に記載の製造方法で作製された有機エレクトロルミネッセンス素子。

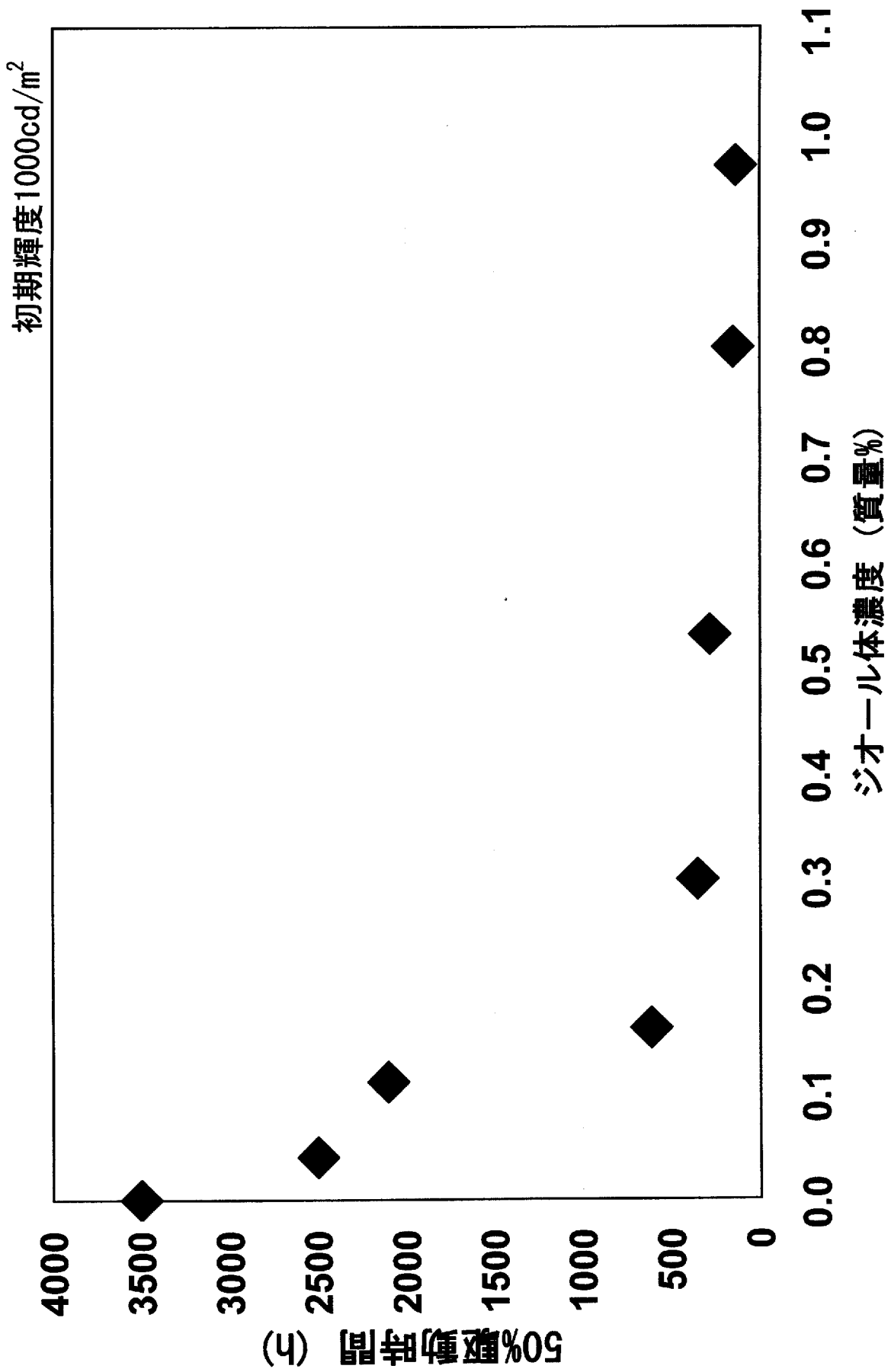
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/056805

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/014551 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 17 February, 2005 (17.02.05), Claims 4, 7; Par. Nos. [0010], [0019] to [0021], [0024]; Par. Nos. [0075] to [0077], synthesis examples 1, 2; Par. No. [0089], sample 1; Par. No. [0095], table 1, example 1 & US 2007/0054148 A1 & WO 2005/014551 A1 & KR 10-2006-0036114 A & CN 1832924 A	1-7, 9

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 01 July, 2008 (01.07.08)	Date of mailing of the international search report 15 July, 2008 (15.07.08)
---	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056805

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 00/41443 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 13 July, 2000 (13.07.00), Claims; page 5, layer structure(8); page 18, naphthacene derivative; page 40, line 3 to page 42, line 10; page 46, line 1 to page 48, line 2; page 45, preparation example 1 to page 59, table 2 & JP 2002-175885 A            & US 2004/0007971 A1 & EP 1063869 A1            & TW 245064 B & CN 1298623 A	1-4,9-17 5-8
X Y	JP 2005-174845 A (Canon Inc.), 30 June, 2005 (30.06.05), Claims 1, 2; Par. Nos. [0009] to [0010], [0014], [0019] to [0021], [0039] to [0052]; table 1 & US 2005/0127827 A1	1-4,9-17 5-8
X Y	JP 2005-11732 A (Toray Industries, Inc.), 13 January, 2005 (13.01.05), Claims; Par. Nos. [0010] to [0022], [0042]; Par. No. [0044], table 1; Par. No. [0046], table 2; Par. No. [0047] (Family: none)	1-4,9,11-17 5-8
X Y	JP 2002-373785 A (Canon Inc.), 26 December, 2002 (26.12.02), Claims; Par. Nos. [0018], [0030] to [0039], [0066] (Family: none)	1-4,9-17 5-8
Y	JP 2002-97465 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims (Family: none)	5-8
Y	JP 2003-338377 A (TDK Corp.), 28 November, 2003 (28.11.03), Claim 14 (Family: none)	5-8
A	JP 2000-100566 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 07 April, 2000 (07.04.00), Claims; Par. Nos. [0003], [0015], [0024]; chemical formula 4 & US 6531234 B1            & EP 1033904 A1 & WO 2000/005927 A1       & TW 432892 B & CA 2304585 A            & CN 1286890 A	1-17

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)

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	WO 2005/014551 A(新日鐵化学株式会社) 2005.02.17, 請求項4, 請求項7, [0010], [0019]~[0021], [0024], [0075]~[0077]合成例1・2, [0089]サンプル1, [0095]【表1】実施例1参照。 & US 2007/0054148 A1 & WO 2005/014551 A1 & KR 10-2006-0036114 A & CN 1832924 A	1-7・9

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 01.07.2008	国際調査報告の発送日 15.07.2008
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) 磯貝 香苗 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
X Y	WO 00/41443 A (出光興産株式会社) 2000.07.13, 特許請求の範囲, 第5頁素子構成(8), 第18頁ナフタセン誘導体, 第40頁第3行~第42頁10行、第46頁第1行~第48頁第2行, 第45頁製造例1~第59頁第2表参照。 & JP 2002-175885 A & US 2004/0007971 A1 & EP 1063869 A1 & TW 245064 B & CN 1298623 A	1-4・9-17 5-8
X Y	JP 2005-174845 A (キヤノン株式会社) 2005.06.30, 請求項1・2, [0009]~[0010], [0014], [0019]~[0021], [0039]~[0052]【表1】参照。 & US 2005/0127827 A1	1-4・9-17 5-8
X Y	JP 2005-11732 A (東レ株式会社) 2005.01.13 特許請求の範囲, [0010]~[0022], [0042], [0044]【表1】, [0046]【表2】、[0047]参照。 (ファミリー無し)	1-4・9・11-17 5-8
X Y	JP 2002-373785 A (キヤノン株式会社) 2002.12.26, 特許請求の範囲, [0018], [0030]~[0039], [0066]参照。 (ファミリー無し)	1-4・9-17 5-8
Y	JP 2002-97465 A (東洋インキ製造株式会社) 2002.04.02, 特許請求の範囲参照。 (ファミリー無し)	5-8
Y	JP 2003-338377 A (TDK株式会社) 2003.11.28, 請求項14参照。 (ファミリー無し)	5-8
A	JP 2000-100566 A (出光興産株式会社) 2000.04.07, 特許請求の範囲, [0003], [0015], [00 24]【化4】参照。 & US 6531234 B1 & EP 1033904 A1 & WO 2000/005927 A1 & TW 432892 B & CA 2304585 A & CN 1286890 A	1-17