

(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
2016年9月29日(29.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/152880 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059057
- (22) 国際出願日: 2016年3月22日(22.03.2016)
- (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 2015-061261 2015年3月24日(24.03.2015) JP
特願 2015-204901 2015年10月16日(16.10.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 太(TANAKA Futoshi); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 五郎丸 英貴(GOROHMARU Hideki); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 馬場 達志(BABA Tatsushi); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新

橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENTS, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, DISPLAY DEVICE AND LIGHTING DEVICE

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子、表示装置及び照明装置

(57) Abstract: The present invention provides: a composition for organic electroluminescent elements, which has high storage stability and high film formation process stability; an organic electroluminescent element which is produced using this composition and has high current efficiency; and a display device and a lighting device, each of which uses this organic electroluminescent element. The present invention relates to a composition for organic electroluminescent elements, which contains at least a phosphorescent material, a charge transport compound, and a phenolic compound having a phenolic hydroxyl group, wherein if the phenolic hydroxyl group is at the 1-position, substituents are only at two positions among the 2-position, the 4-position and the 6-position.

(57) 要約: 本発明は、保存安定性や成膜プロセス安定性が高い有機電界発光素子用組成物、該組成物を用いて作製した、電流効率の高い有機電界発光素子、並びに、該有機電界発光素子を用いた表示装置及び照明装置を提供する。本発明は少なくとも燐光発光材料、電荷輸送性化合物及び、フェノール性水酸基を有し且つ、該フェノール性水酸基を1位としたときに2, 4, 6位にはいずれか2つにのみ置換基を有するフェノール性化合物を含有する有機電界発光素子用組成物に関する。

WO 2016/152880 A1

明 細 書

発明の名称：

有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子、表示装置及び照明装置
技術分野

[0001] 本発明は有機電界発光素子用組成物に関し、効率の高い有機電界発光素子を提供するための有機電界発光素子用組成物、該組成物を用いて製造される有機電界発光素子、並びに該有機電界発光素子を含む表示装置及び照明装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機電界発光照明（有機EL照明）や有機電界発光ディスプレイ（有機ELディスプレイ）など、有機電界発光素子（以下、「有機EL素子」と称することもある。）を利用する各種電子デバイスが実用化されつつある。有機ELパネルは、印加電圧が低く消費電力が小さく、面発光であり、三原色発光も可能であることから、照明やディスプレイへの適用が盛んに検討されている。さらに、製造コストの低減や、大面積の有機ELパネルを用いた電子デバイスの実用化が求められている。

[0003] 一方で、その実用化に対しては、さらなる長寿命化、高効率化が求められている。有機電界発光素子は、陽極及び陰極から注入された電荷が発光層上で再結合をおこし、励起子が発生することで発光する。そのため、効率の向上の手段として、発光層内に注入された電荷の閉じ込めが有効である。代表的な手法としては、発生した励起子の拡散を防ぐ方法があり、発光層の陰極側隣接層に励起子拡散防止層をもうけること（特許文献1）が挙げられる。

[0004] 発光層内部で高効率化を実現するための電荷を発光層内に閉じ込める手法としては、電荷捕捉性のある材料を発光層に用いる手段が考えられる。これを実現する手段の1つとして、ヘテロ原子が有する孤立電子対により電荷を捕捉し、閉じ込める方法が考えられる。孤立電子対を有するヘテロ原子を有する化合物として、例えばフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられる。

。そのフェノール性水酸基を有する化合物は、従来、酸化防止剤として用いられてきた（特許文献2、特許文献3）。

[0005] また、特許文献4では、フェノール系酸化防止剤が残存すると外部量子効率等の有機EL素子性能が低下するため、残存しない酸化防止剤を用いることが記載されている。特許文献5では、フェノール性水酸基を有する化合物である安定化剤は素子性能を大幅に劣化させるため、除去することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2012/070226号

特許文献2：日本国特開平10-255981号公報

特許文献3：日本国特開2004-088094号公報

特許文献4：日本国特開2013-165089号公報

特許文献5：日本国特開2013-060396号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献2、3に記載の通りフェノール性水酸基を有する化合物を、燐光発光材料を含む発光層の材料と共存させた場合、特性の悪化を引き起こす可能性が考えられる。そのため、特許文献4、5にも記載があるように、フェノール性水酸基を有する化合物は燐光発光材料を含む発光材料への悪影響を避けるため、除去することが前提となっている。

[0008] つまり、当業者にとってはこのような悪影響を与える化合物は除去されて残存しないことが好ましいと考えられていた。このような技術背景により積極的にフェノール性水酸基を有する化合物を用いること、更には電荷を閉じ込めるといった手段は実施されてこなかったのである。

[0009] そこで、本発明において、効率の高い有機電界発光素子に用いる組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、驚くべきことに、特定のフェノール性化合物、すなわちフェノール性水酸基を有し且つ、フェノール性水酸基を1位としたときに2, 4, 6位にはいずれか2つのみ置換基を有するフェノール性化合物及び、燐光発光材料、電荷輸送性化合物を少なくとも含有する組成物を用いて作製された有機電界発光素子は、電流効率を損なわず、むしろ電流効率を向上させ、さらに長寿命化させる効果が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] なお、本発明の作用機構は、以下のように推定される。

発光層に注入された電荷は、発光層に含有される、電荷輸送性化合物上をホッピング伝導することにより輸送される。水酸基は、孤立電子対を有し、且つ電子密度が高いため、ホッピングする正孔の輸送の阻害を引き起こし、発光層内に、正孔を閉じ込める効果を高めていると推定される。

[0012] しかしながら、オルト位の両方共に置換基が存在しない場合は、水酸基が保護されていない状態となり、周辺の電荷輸送性化合物や発光材料に悪影響を及ぼすと考えられる。つまり、水酸基からみて、オルト位、パラ位は、フェノール性水酸基に対する影響が大きいため、フェノール性水酸基を1位としたときに2, 4, 6位にはいずれか2つのみ置換基を有することで、本発明の効果を奏すると考えられる。

[0013] すなわち、本発明の要旨は、以下の通りである。

1. 少なくとも燐光発光材料、電荷輸送性化合物及び、フェノール性水酸基を有し且つ、該フェノール性水酸基を1位としたときに2, 4, 6位にはいずれか2つのみ置換基を有するフェノール性化合物を含有する有機電界発光素子用組成物。

2. 前記フェノール性化合物中にフェノール構造が1つのみである前記1に記載の有機電界発光素子用組成物。

3. 前記フェノール性化合物が、フェノール性水酸基を1位としたときに2, 4, 6位のいずれか2つのみ置換基を有し、3位及び5位は無置換である

フェノール性化合物である、前記 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子用組成物。

4. 前記置換基が、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基を用いたアリールオキシ基、炭素数 1 ～ 24 のアラルキル基から選ばれる前記 1 ～ 3 のいずれか 1 に記載の有機電界発光素子用組成物。

5. 前記置換基が、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基または炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基から選ばれる前記 1 ～ 4 のいずれか 1 に記載の有機電界発光素子用組成物。

6. 前記フェノール性化合物が、前記組成物中の前記電荷輸送性化合物の総量に対して、0.01 質量%以上、10 質量%以下である前記 1 ～ 5 のいずれか 1 に記載の有機電界発光素子用組成物。

7. 前記フェノール性化合物が、前記組成物中に含まれる前記電荷輸送性化合物の総量に対して、0.1 質量%以上、1 質量%以下である前記 1 ～ 6 のいずれか 1 に記載の有機電界発光素子用組成物。

8. 陽極、陰極、及び前記陽極と前記陰極の間に少なくとも 1 層の発光層を有する有機電界発光素子であって、前記発光層の少なくとも 1 層が、前記 1 ～ 7 のいずれか 1 に記載の有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜することによって形成された有機電界発光素子。

9. 前記 8 に記載の有機電界発光素子を有する表示装置。

10. 前記 8 に記載の有機電界発光素子を有する照明装置。

発明の効果

[0014] 本発明の有機電界発光素子用組成物によれば、これを用いて得られた有機電界発光素子が高電流効率を示し、長寿命化する事が可能であり、フェノール性水酸基の特性上、有機電界発光素子用組成物の保存安定性や成膜プロセス安定性が期待され、その両立が可能な技術であり、有機電界発光素子用組成物として非常に有用なものである。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明の有機電界発光素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形して実施することができる。

[0017] <燐光発光材料>

本発明の燐光発光材料とは、励起三重項状態から発光を示す材料をいう。例えば、Ir、Pt、Euなどを有する金属錯体化合物がその代表例であり、材料の構造として、金属錯体を含むものが好ましい。

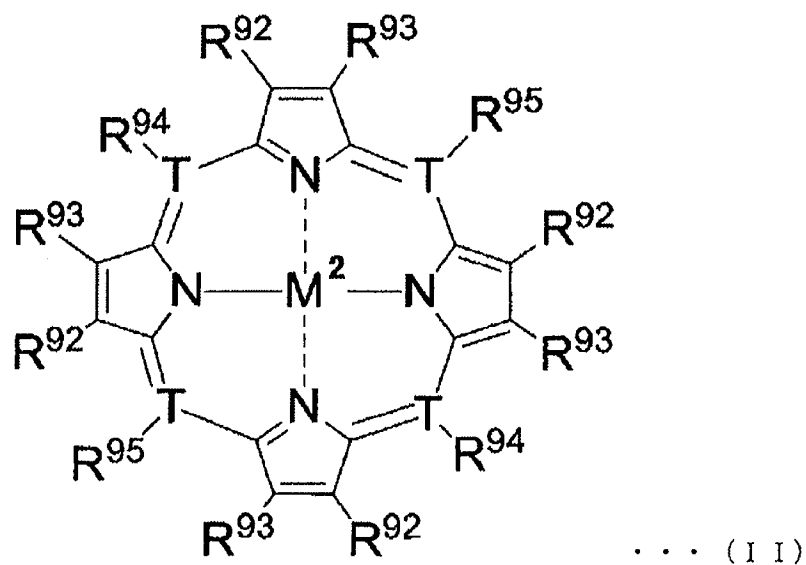
[0018] 金属錯体の中でも、三重項状態を経由して発光する燐光発光性有機金属錯体として、長周期型周期表（以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。）第7～11族から選ばれる金属を中心金属として含むウェルナー型錯体又は有機金属錯体化合物が挙げられる。好ましくは下記式（I）又は式（II）で表される化合物が挙げられる。

[0019]
$$ML_{(q-j)}L'_j \cdots (I)$$

（式（I）中、Mは金属を表し、qは上記金属の価数を表す。また、L及びL'は二座配位子を表す。jは0、1又は2の数を表す。LまたはL'が複数ある場合、複数のLまたは複数のL'はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）

[0020]

[化1]



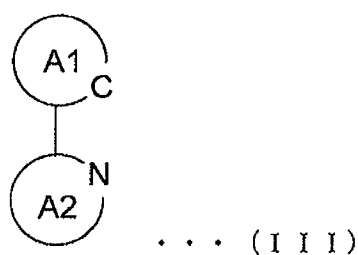
[0021] (式 (I I) 中、 M^2 は金属を表し、Tは炭素原子又は窒素原子を表す。 $R^{92} \sim R^{95}$ は、それぞれ独立に置換基を表す。但し、Tが窒素原子の場合は、 R^{94} 及び R^{95} は無い。)

[0022] 式 (I) で表される化合物について説明する。

式 (I) 中、Mは周期表第7～11族から選ばれる金属である。好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金等が挙げられる。中でもより好ましくはイリジウム又は白金である。安定性が高い点および発光効率が高い点から最も好ましくはイリジウムである。

また、式 (I) 中、二座配位子Lは、以下の式 (I I I) で表される部分構造を有する配位子を示す。

[0023] [化2]



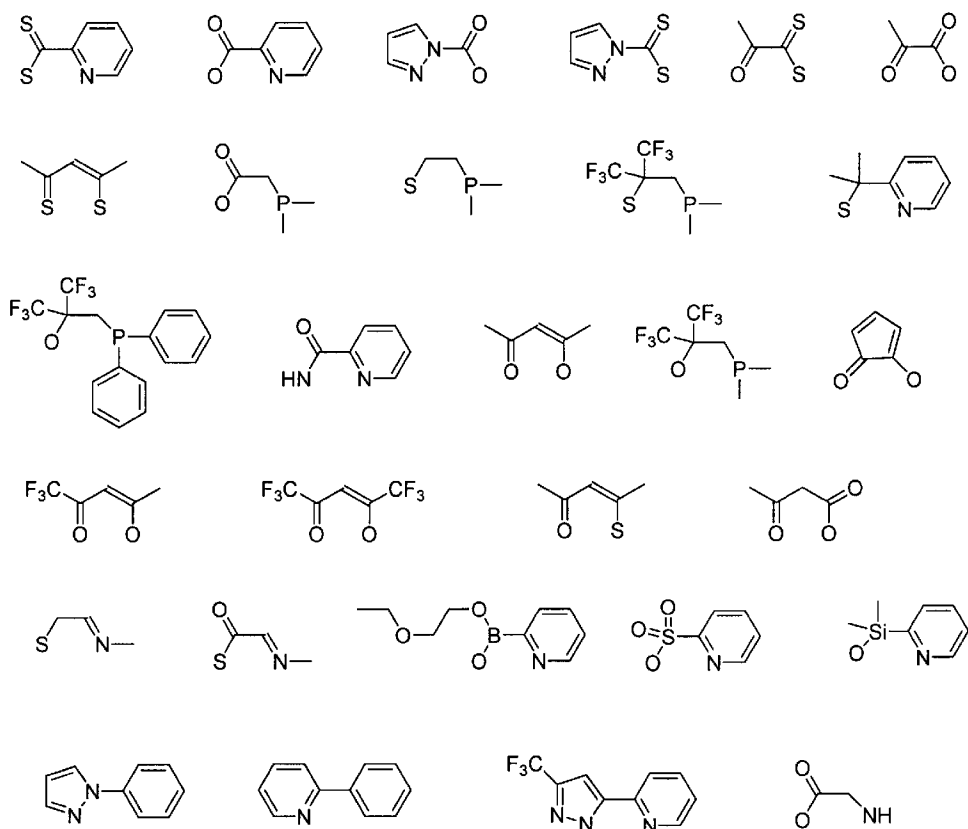
[0024] 上記式 (111) の部分構造において、環 A 1 は、置換基を有していてもよい、芳香環基を表す。本発明における芳香環基は、芳香族炭化水素環基でもよいし、芳香族複素環基でもよい。

また、上記式 (111) の部分構造において、環 A 2 は、置換基を有していてもよい、含窒素芳香族複素環基を表す。

また、式 (1) 中、二座配位子 L' は、以下の部分構造を有する配位子を示す。

[0025] [化3]

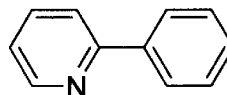
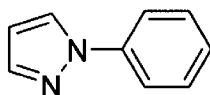
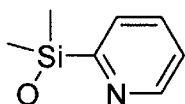
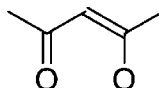
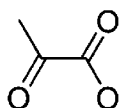
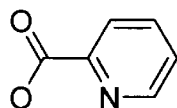
L':



[0026] これらの中でも、L' としては、錯体の安定性の観点から以下に挙げる配位子が好ましい。

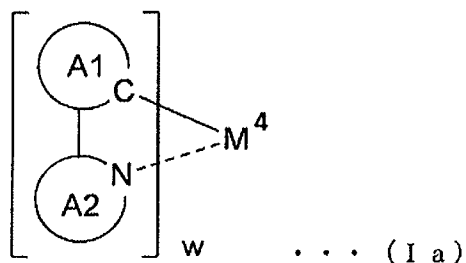
[0027]

[化4]



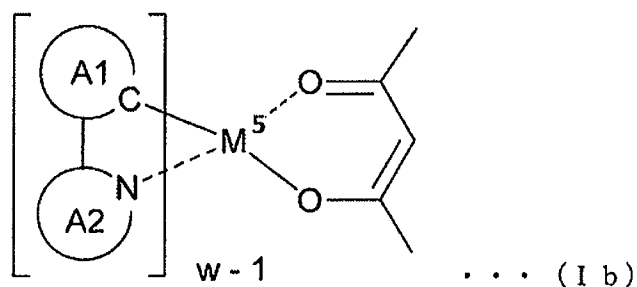
[0028] 式(1)で表される化合物として、更に好ましくは、下記式(1a)、(1b)、(1c)で表される化合物が挙げられる。

[0029] [化5]



[0030] (式(1a)中、 M^4 は、Mと同様の金属を表し、 w は、上記金属の価数を表し、環A1は、置換基を有していてもよい芳香環基を表し、環A2は、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。 w が2以上で環A1および環A2が複数ある場合、複数の環A1または環A2はそれぞれ同一であっても異なってもよい。)

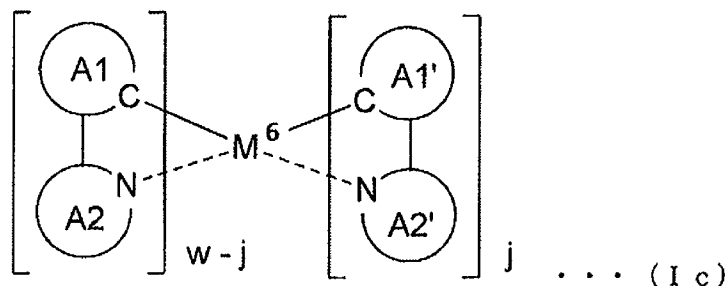
[0031] [化6]



[0032] (式(1b)中、 M^5 は、Mと同様の金属を表し、 $w-1$ は、上記金属の価数

を表し、環 A 1 は、置換基を有していてもよい芳香環基を表し、環 A 2 は、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。w が 3 以上で環 A 1 および環 A 2 が複数ある場合、複数の環 A 1 または環 A 2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）

[0033] [化7]



[0034] (式 (I c) 中、 M^6 は、M と同様の金属を表し、w は、上記金属の価数を表し、j は、0、1 又は 2 を表し、環 A 1 及び環 A 1' は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香環基を表し、環 A 2 及び環 A 2' は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。w - j が 2 以上または j が 2 以上で環 A 1、環 A 1'、環 A 2 または環 A 2' が複数ある場合、複数の環 A 1、環 A 1'、環 A 2 または環 A 2' はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）

[0035] 上記式 (I a) ~ (I c)、(I I I) において、環 A 1 及び環 A 1' の芳香環は、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基である。好ましくは、2 個の遊離原子価を有するベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリフェニリル環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環である。さらに好ましくはベンゼン環、ナフタレン環であり、最も好ましくはベンゼン環である。

[0036] ここで、本明細書において、遊離原子価とは、有機化学・生化学命名法（上）（改定第 2 版、南江堂、1992 年発行）に記載のとおり、他の遊離原子価と結合を形成できるものをいう。すなわち、例えば、「1 個の遊離原子価を有するベンゼン環」はフェニル基のことを言い、「2 個の遊離原子価を

有するベンゼン環」はフェニレン基のことを言う。

[0037] 上記式 (I a) ~ (I c)、(I I I) において、環 A 2 及び環 A 2' の含窒素芳香族複素環基として、好ましくはピリジル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、キナゾリル基、フェナントリジニル基、ベンゾチアゾール基である。

[0038] さらに好ましくはピリジル基、ピラジニル基、ピリミジル基、イミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、キナゾリル基であり、特に好ましくはピリジル基、イミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、キナゾリル基である。

[0039] 最も好ましくはピリジル基、イミダゾリル基、キノリル基、キノキサリル基、キナゾリル基である。

[0040] 上記式 (I a) ~ (I c)、(I I I) において、環 A 1 と環 A 2 の組合せ構造、あるいは環 A 1' と環 A 2' の組合せ構造として最も好ましくは、置換基を有していてもよいフェニルーピリジン構造、置換基を有していてもよいフェニルーキノリン構造、置換基を有していてもよいフェニルーキノキサリン構造、置換基を有していてもよいフェニルーイミダゾール構造、置換基を有していてもよいフェニルーキナゾリン構造である。

[0041] 上記式 (I a) ~ (I c)、(I I I) における環 A 1、環 A 1'、環 A 2 及び環 A 2' が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 24 のアラルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアリーールオキシ基、炭素数 1 ~ 24 のジアルキルアミノ基、炭素数 8 ~ 24 のジアリーールアミノ基、5 又は 6 員環の単環又は 2 ~ 4 縮合環である芳香族炭化水素環基、炭素数 6 ~ 24 の芳香族炭化水素基、カルバゾリル基、アシル基、ハロアルキル基、シアノ基等が挙げられる。

[0042] 好ましくは、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 24 のアラルキル基、炭素数 8 ～ 24 のジアリールアミノ基、5 又は 6 員環の単環又は 2 ～ 4 縮合環である芳香族炭化水素環基、炭素数 6 ～ 24 の芳香族炭化水素基、カルバゾリル基である。

[0043] 炭素数 8 ～ 24 のジアリールアミノ基、5 又は 6 員環の単環又は 2 ～ 4 縮合環である芳香族炭化水素環基、炭素数 6 ～ 24 の芳香族炭化水素基、カルバゾリル基は、その基を構成するアリール部位にさらに置換基を有していてもよい。その置換基としては、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 24 のアラルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基で置換されていてもよい炭素数 6 ～ 24 の 1 価の芳香族炭化水素基が挙げられる。炭素数 6 ～ 24 の 1 価の芳香族炭化水素基としては、好ましくはベンゼン環が 1 ないし 4 連結した 1 価の基である。

[0044] なお、これら置換基は互いに連結して環を形成してもよい。具体例としては、環 A 1 が有する置換基と環 A 2 が有する置換基とが結合するか、又は、環 A 1' が有する置換基と環 A 2' が有する置換基とが結合することにより、一つの縮合環を形成してもよい。

[0045] このような縮合環としては、7, 8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。これら置換基が互いに連結して形成した環は、さらに前記置換基を有していてもよい。また、前記置換基は 1 つ有してもよいし、同じかまたは異なる 2 以上の置換基を有してもよい。

[0046] また、式 (I a) ～ (I c) における M の好ましい例としては、式 (I) における M と同様である。

次に、式 (I I) で表される化合物について説明する。

式 (I I) 中、M² は金属を表す。具体例としては、周期表第 7 ～ 11 族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。中でも好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられ、特に好ましくは、白金、パラジウム等の 2 価の金属が挙げられる。

[0047] また、式（１１）において、 R^{92} および R^{93} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

[0048] 更に、 T が炭素原子の場合、 R^{94} および R^{95} は、それぞれ独立に、 R^{92} および R^{93} と同様の例示物で表される置換基を表す。また、 T が窒素原子の場合は該 T に直接結合する R^{94} または R^{95} は存在しない。

また、 $R^{92} \sim R^{95}$ は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、前記の置換基とすることができる。

更に、 $R^{92} \sim R^{95}$ のうち任意の２つ以上の基が互いに連結して環を形成してもよい。燐光発光性有機金属錯体として好ましくは式（１）で表される化合物である。

[0049] <フェノール性化合物>

本発明におけるフェノール性化合物は、フェノール性水酸基を有し、且つフェノール性水酸基を１位としたときに２，４，６位にはいずれか２つのみ置換基を有するフェノール性化合物であれば特に制限はなく、３位及び／又は５位は無置換でも、置換基を有していてもよい。

[0050] 好ましくは、この化合物は、孤立電子対を有し、電荷輸送性を有さない化合物である。より好ましくは、フェノール性水酸基を１位としたときに２，４，６位のいずれか２つのみ置換基を有し、３位及び５位は無置換のフェノール性化合物である。

[0051] 置換基は特に制限はなく、本化合物においてはフェノール構造が一つ以上存在すればよく、２つ以上のフェノール構造が存在する場合は、いずれかの構造中に本発明にて規定する構造が含まれていればよい。好ましくはフェノール性化合物中に１つのみフェノール構造が存在する。

[0052] この置換基の中でも、アルキル基、アルコキシ基、アリール基を用いたアリールオキシ基、アラルキル基が好ましい。具体的には、炭素数１～１２の

アルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基を用いたアリールオキシ基、炭素数 1 ～ 24 のアラルキル基から選ばれる基であることがより好ましい。

[0053] これらの中でも、アルキル基またはアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基または炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基がより好ましく、特に好ましくは炭素数 1 ～ 12 のアルキル基である。

[0054] フェノール性水酸基を 1 位としたときに 2, 4, 6 位にはいずれか 2 つにのみ擬 π 共役効果を有し、孤立電子対の効果、すなわち孤立電子対が安定化する効果を弱める力を持つと考えられる。孤立電子対が安定化するとフェノール性水酸基からのプロトンが脱離しやすくなり、脱離したプロトンによる悪影響が懸念されるが、孤立電子対の安定化効果を弱めることで、プロトンが脱離しにくくなり、好ましい。

[0055] これらの位置に置換基を有することでフェノール性化合物の安定性が向上する。さらに、置換基がアルキル基またはアルコキシ基の様な電子供与性基の場合は、酸素原子の孤立電子対の電子密度が増大し、正孔を閉じ込める効果が向上すると考えられる。

[0056] フェノール構造は共鳴効果により、負電荷が酸素原子上およびフェノール性水酸基を 1 位としたときの 2, 4, 6 位に非局在化する。負電荷が局在化した位置は反応性が高いため、通常よく用いられる酸化防止剤である BHT は、2, 4, 6 位に有するアルキル基によって、フェノール性化合物自体の安定性も向上している。

[0057] ところが驚くべきことに、燐光発光材料および電荷輸送性化合物を含む有機電界発光素子の発光層に用いるフェノール性化合物の場合は、フェノール性水酸基を 1 位としたときの 2, 4, 6 位にはいずれか 2 つにのみ置換基を有し、あえて負電荷密度が高く反応性に富むと考えられる位置の一つに置換基を有さない化合物を用いることにより、有機電界発光素子の効率が向上し、駆動安定性が向上することが見出された。

[0058] この理由は、酸素原子以外に、負電荷密度の高い位置が一つ存在すること

によって、正孔を閉じ込める効果が向上しているためと考えられる。そのため、フェノール性水酸基を1位としたときの2, 4, 6位の置換基の数は3つではなく、2つであることが必要である。

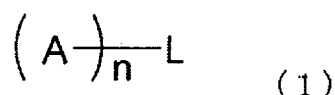
[0059] さらに好ましくは、フェノール性化合物は、フェノール性水酸基を1位としたときの2, 4, 6位のいずれか2つのみに置換基を有することである。この理由は、フェノール性水酸基を1位としたときの2, 4, 6位のいずれか2つにのみ置換基を有することで、電荷のホッピング輸送が阻害されにくいためであると考えられる。

[0060] さらに、フェノール性水酸基を1位としたときの2, 4, 6位のうち、2, 6位の2つにのみ置換基を有する場合、水酸基の酸素原子の孤立電子対が保護されてフェノール性化合物が最も安定となるため、有機電界発光素子の効率を向上させるとともに駆動安定性も向上すると考えられ、特に好ましい。

[0061] また、置換基がアルコキシ基である場合、フェノール性水酸基を1位としたときの2, 4, 6位のいずれか2つのみに置換基を有することで、フェノール性水酸基の酸素原子及びアルコキシ基の酸素原子の電子密度が適度に増大し、正孔を閉じ込める効果を向上させつつ安定性にも優れた状態が維持されることが考えられる。

[0062] また具体的な構造式として本発明におけるフェノール性化合物は下記式(1)にて表すこともできる。ただし、本化合物は下記構造式に限定されるものではない。

[0063] [化8]



[0064] ただし、Aは置換基を有するフェノール構造である。nは1～5の整数である。好ましくは、Lはn=1の場合は存在せず、n=2～5の場合は連結基である。nが2～5の場合、Aが有する置換基は同じであっても異なって

いてもよい。

[0065] Aは、 $n = 1$ の場合、フェノール構造の水酸基を1位とした場合、2、4、6位にはいずれか2ヶ所にのみ置換基を有し、また3位または5位に置換基を有していてもよい。

[0066] Aが有していてもよい置換基は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～18のアリール基を用いたアリールオキシ基、炭素数1～24のアラルキル基である。

[0067] 好ましくは、化合物の安定性の観点からフェノール構造の水酸基を1位とした場合の2位又は6位はアルキル基である。更に2位および6位に置換されるアルキル基は、発光層形成用組成物中の他の材料と干渉することを避けるため、立体障害を有する2級アルキル基（イソプロピル基など）または3級アルキル基（tert-ブチル基など）であるアルキル基が好ましく、立体障害性が最も高い3級アルキル基が最も好ましい。

[0068] $n = 2 \sim 5$ の場合、Aは連結基Lを有する。Lは、Aに対して、 sp^3 混成軌道を有する炭素または酸素で結合する。Lは、2～6位のいずれに置換してもよいが、2、4、6位に置換する場合には、化合物Aの置換基の規定である「2、4、6位にはいずれか2ヶ所にのみ置換基を有する」に該当する。

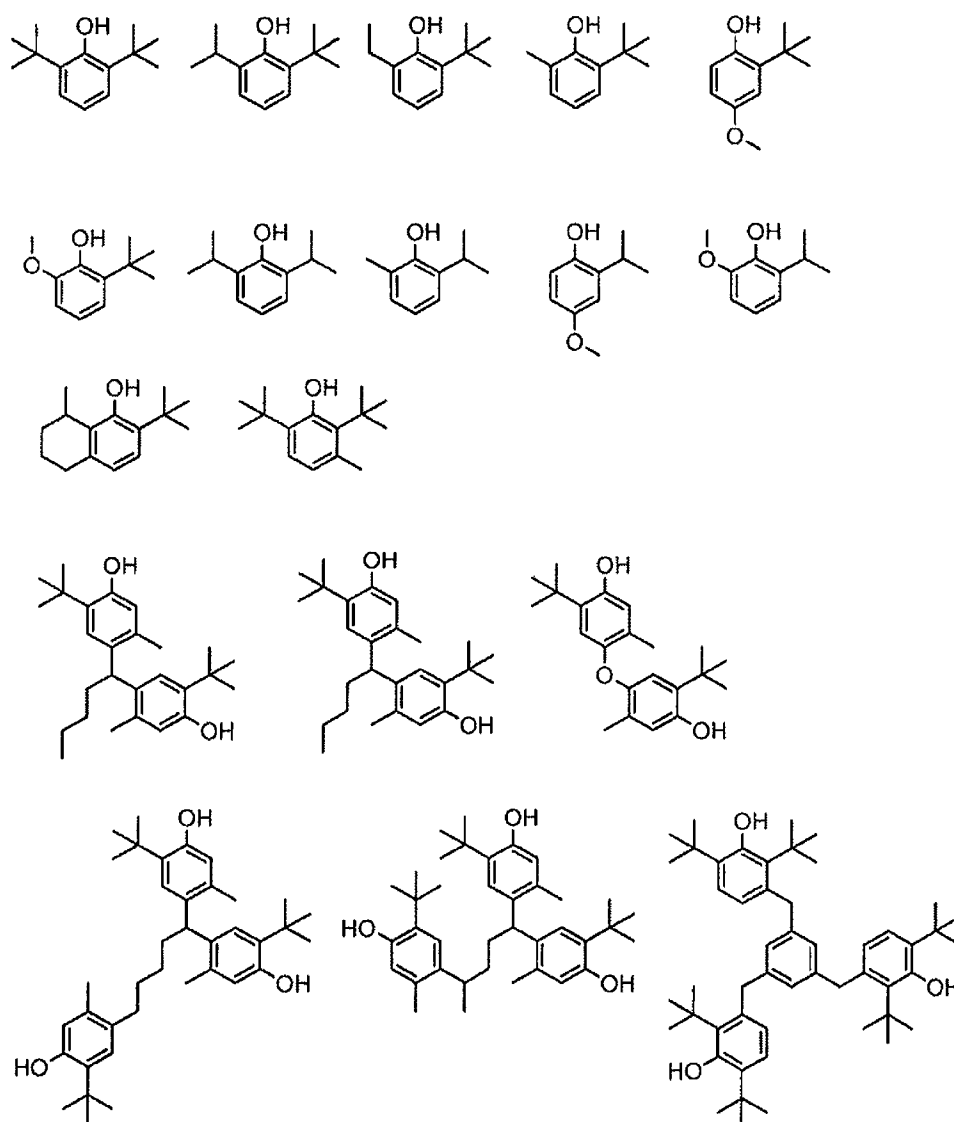
[0069] すなわち、骨格Aの2、4、6位にはいずれか2ヶ所にのみ、連結基とそれ以外の置換基1種が置換する。 n は特に限定されるものではないが、好ましくは、3以下、更に好ましくは2以下であり、最も好ましいのは1である。発光層形成後に均一に広がり、フェノール性水酸基濃度が均一に広がるため、電荷トラップが均一に発生し、電荷再結合が膜内に均一におこることで励起子の濃度消光を防止すると推定されるためである。

[0070] Lは、 sp^3 混成軌道を有する炭素または酸素で結合するのであれば、特に限定されるものではない。好ましくは、炭素1～12のアルキル基の置換基を有してもよいアルキレンである。共役鎖を有する場合、上記アルキル基の炭素数は2～6であることが好ましい。理由としては、発光材料と共存させ

る場合において、消光因子と成り得る要素の排除、すなわち共役鎖の拡大によるエネルギー移動型の消光を防止するためである。

[0071] 具体的な構造としては、2, 6-*tert*-ブチルフェノール、4-メトキシ-2-*tert*-ブチルフェノール、4, 4'-ブチリデンビス(6-*tert*-ブチル-3-メチルフェノール)など、下記に記載された化合物が挙げられる。

[0072] [化9]



[0073] <電荷輸送性化合物>

本発明の組成物が含有し得る電荷輸送性化合物としては、従来有機電界発

光素子用材料として用いられているものを使用することができる。例えば、ピリジン、カルバゾール、ナフタレン、ペリレン、ピレン、アントラセン、クリセン、ナフタセン、フェナントレン、コロネン、フルオランテン、ベンゾフェナントレン、フルオレン、アセトナフトフルオランテン、クマリン、p-ビス(2-フェニルエテニル)ベンゼンおよびそれらの誘導体、キナクリドン誘導体、DCM(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran)系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン、アリールアミノ基が置換された縮合芳香族環化合物、アリールアミノ基が置換されたスチリル誘導体等が挙げられる。

これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、および比率で用いてもよい。

[0074] 本発明の組成物における電荷輸送性化合物の含有量は、通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上である。また、本発明の組成物における電荷輸送性化合物の含有量は、通常50質量%以下、好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下である。

[0075] <発光層形成用組成物>

本発明の組成物は、少なくとも燐光発光材料、電荷輸送性化合物、前記フェノール性化合物を含有する。また、インク等の組成物には溶媒を含有してもよい。本発明の組成物は通常湿式成膜法で層や膜を形成するために用いられ、特に有機電界発光素子の発光層を形成するために用いられることが好ましい。

すなわち、本発明の組成物は、有機電界発光素子用組成物であることが好ましく、更に有機電界発光素子の発光層形成用組成物として用いられることが特に好ましい。

[0076] 本発明の組成物における燐光発光材料の含有量は、電荷輸送性化合物の総量に対して、通常1質量%以上、好ましくは5質量%以上、更に好ましくは

15質量%以上である。また、本発明の組成物における燐光発光材料の含有量は、電荷輸送性化合物の総量に対して、通常50質量%以下、好ましくは40質量%以下である。

[0077] 組成物中の燐光発光材料の含有量を上記範囲とすることにより、例えば、この組成物を用いて発光層を形成した場合、隣接する層（例えば、正孔輸送層や正孔阻止層）から発光層へ効率よく、正孔や電子の注入が行われ、駆動電圧を低減することができる。尚、燐光発光材料は組成物中に、1種のみ含まれていてもよく、2種以上が組み合わせられて含まれていてもよい。

[0078] また、発光材料の発光色は、特に限定されるものではないが、長波長であるほうが好ましい。具体的には、該組成物の塗布膜の発光の色（ピーク波長）が、緑色よりも長波（500nm以上）、更に好ましくは黄緑色よりも長波（550nm以上）であることが好ましい。

[0079] 燐光発光層の発光原理から、孤立電子対による3重項励起状態の消光がおこるが、長波長発光の励起状態の方が、短波長発光の励起状態に比べ、エネルギーが低く、3重項励起状態自身が安定であり、そのため孤立電子対による消光の影響を受けにくいと推測される。

[0080] 本発明の組成物における溶媒に対するフェノール性化合物の含有量は、組成物中の電荷輸送性化合物の総量に対して、通常0.01質量%以上であり、好ましくは0.1質量%以上である。また、組成物中の電荷輸送性化合物の総量に対して、通常10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは、1質量%以下である。

[0081] 下限以上であれば、電荷の捕捉による効率の向上がおこるためである。また、過剰に含有される場合は、組成物を用いて膜を形成した際に、2, 6位の立体障害を超えた孤立電子対の相互作用の発現による消光の可能性が予測されるためである。

[0082] <その他の成分>

本発明の組成物を例えば有機電界発光素子用に用いる場合、組成物には、上述の燐光発光材料、フェノール性水酸基を有する化合物および電荷輸送性

化合物の他、インクに用いる際には溶媒を含有することができる。

本発明の組成物に含有してもよい溶媒は、湿式成膜により金属錯体化合物を含む層を形成するために用いる、揮発性を有する液体成分である。

[0083] 該溶媒は、溶質である金属錯体化合物、後述の電荷輸送性化合物、および本発明のフェノール性化合物が良好に溶解する溶媒であれば特に限定されない。

[0084] 好ましい溶媒としては、例えば、*n*-デカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、ビスシクロヘキサン等のアルカン類；トルエン、キシレン、メシチレン、フェニルシクロヘキサン、テトラリン等の芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類；1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2, 3-ジメチルアニソール、2, 4-ジメチルアニソール、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル類；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸*n*-ブチル等の芳香族エステル類、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、フェンコン等の脂環族ケトン類；シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環族アルコール類；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン類；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル類；等が挙げられる。

[0085] 中でも好ましくは、アルカン類や芳香族炭化水素類であり、特に、フェニルシクロヘキサンは湿式成膜プロセスにおいて好ましい粘度と沸点を有している。

[0086] これらの溶媒は1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、および比率で用いてもよい。

[0087] 溶媒の沸点は、通常80℃以上、好ましくは90℃以上、より好ましくは

100℃以上、特に好ましくは110℃以上である。また、溶媒の沸点は、通常300℃以下、好ましくは280℃以下、より好ましくは250℃以下である。溶媒の沸点が上記下限を下回ると、湿式成膜時において、組成物からの溶媒蒸発により、成膜安定性が低下する可能性がある。

[0088] 本発明の組成物における溶媒の含有量は、通常10質量%以上、好ましくは20質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。また、本発明の組成物における溶媒の含有量は、通常99.99質量%以下、好ましくは99.95質量%以下、より好ましくは99.9質量%以下、さらに好ましくは99.8質量%以下である。

[0089] 例えば、発光層は通常3～200nm程度の厚みに形成されるが、本発明の組成物を用いてこのような厚みの発光層を形成する場合、溶媒の含有量が上記下限を下回ると、組成物の粘性が高くなりすぎ、成膜作業性が低下する可能性がある。一方、上記上限を上回ると、成膜後、溶媒を除去して得られる膜の厚みが稼げなくなるため、成膜が困難となる傾向がある。

[0090] 本発明の組成物には、必要に応じて、上記の化合物等の他に、更に他の化合物等を含有していてもよい。例えば、上記の溶媒の他に、別の溶媒を含有していてもよい。そのような溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、および比率で用いてもよい。

[0091] <湿式成膜法>

湿式成膜法とは、基板上に、溶媒を含む組成物を塗布し、溶媒を乾燥除去して膜を形成する方法をいう。塗布方法としては、特に限定はされないが、例えばスピンコート法、ディップコート法、ダイコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等が挙げられる。

[0092] 溶媒を乾燥除去する方法としては、通常、加熱乾燥を行う。加熱工程にお

いて使用する加熱手段の例としては、クリーンオーブン、ホットプレート、赤外線加熱が挙げられる。赤外線加熱としては、ハロゲンヒーターやセラミックコートしたハロゲンヒーター、セラミックヒーター等が使用できる。

[0093] 赤外線による加熱は基板あるいは膜に直接熱エネルギーを与えるため、オーブンやホットプレートを用いた加熱と比べて短時間での乾燥が可能となる。そのため加熱雰囲気中のガス（水分や酸素）の影響や、微小なごみの影響を最小限に抑えることができ、生産性が向上し、好ましい。

[0094] 加熱温度は、通常70℃以上、好ましくは75℃以上、より好ましくは80℃以上である。また、加熱温度は、通常150℃以下、好ましくは、140℃以下、より好ましくは、130℃以下である。

[0095] 加熱時間は、通常10秒以上、好ましくは60秒以上、より好ましくは90秒以上であり、通常120分以下、好ましくは60分以下、より好ましくは30分以下である。

[0096] また、加熱乾燥の前に真空乾燥を行うことも好ましい。

本発明の組成物を湿式成膜法にて成膜した有機層の膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上、さらに好ましくは20nm以上である。また、膜厚は、通常500nm以下、好ましくは300nm以下、さらに好ましくは200nm以下である。

[0097] [有機電界発光素子]

本発明に係る有機電界発光素子は、陽極、陰極、及びこれらの間に少なくとも1層の有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層のうち少なくとも1層が、本発明の組成物を用いて湿式製膜により形成された層であることを特徴とする。この層は発光層であることが好ましい。

[0098] 図1は本発明にかかる有機電界発光素子に好適な構造例を示す断面の模式図であり、図1において、符号1は基板、符号2は陽極、符号3は正孔注入層、符号4は正孔輸送層、符号5は発光層、符号6は正孔阻止層、符号7は電子輸送層、符号8は電子注入層、符号9は陰極を各々表す。

[0099] [1] 基板

基板 1 は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。

[0100] 合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

[0101] [2] 陽極

基板 1 上には陽極 2 が設けられる。陽極 2 は発光層側の層（正孔注入層 3、正孔輸送層 4 又は発光層 5 など）への正孔注入の役割を果たすものである。

[0102] この陽極 2 は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。

[0103] 陽極 2 の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行うことができる。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などを用いて陽極を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散させて、基板 1 上に塗布することにより陽極 2 を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板 1 上に薄膜を形成したり、基板 1 上に導電性高分子を塗布して陽極 2 を形成することもできる（Appl. Phys. Lett., 60 巻, 2711 頁, 1992 年）。

[0104] 陽極 2 は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料からなる積層構造とすることも可能である。

陽極 2 の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常 60%以上、好ましくは 80%以上とする。この場合、陽極の厚みは通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上である。また、この場合、陽極の厚みは通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下程度である。不透明でよい場合は陽極 2 の厚みは任意であり、陽極 2 は基板 1 と同一でもよい。また、さらには上記の陽極 2 の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

陽極に付着した不純物を除去し、イオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させることを目的に、陽極表面を紫外線（UV）／オゾン処理をしたり、酸素プラズマ処理や、アルゴンプラズマ処理をすることが好ましい。

[0105] [3] 正孔注入層

正孔注入層 3 は、陽極 2 から発光層 5 へ正孔を輸送する層であり、通常、陽極 2 上に形成することができる。

本発明に係る正孔注入層 3 の形成方法は真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよく、特に制限はないが、ダークスポット低減の観点から正孔注入層 3 を湿式成膜法により形成することが好ましい。

正孔注入層 3 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上である。また、正孔注入層 3 の膜厚は、通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下の範囲である。

[0106] <湿式成膜法による正孔注入層の形成>

湿式成膜により正孔注入層 3 を形成する場合、通常は、正孔注入層 3 を構成する材料を適切な溶媒（正孔注入層用溶媒）と混合して塗布用の組成物（正孔注入層形成用組成物）を調製し、この正孔注入層形成用組成物を適切な手法により、正孔注入層 3 の下層に該当する層（通常は、陽極）上に塗布し、乾燥することにより正孔注入層 3 を形成する。

[0107] （正孔輸送性化合物）

正孔注入層形成用組成物は通常、正孔注入層の構成材料として正孔輸送性

化合物及び溶媒を含有する。正孔輸送性化合物は、通常、有機電界発光素子の正孔注入層に使用される、正孔輸送性を有する化合物であれば、重合体などの高分子化合物であっても、単量体などの低分子化合物であってもよいが、高分子化合物であることが好ましい。

[0108] 正孔輸送性化合物としては、陽極 2 から正孔注入層 3 への電荷注入障壁の観点から 4.5 eV ~ 6.0 eV のイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。

[0109] 正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ベンジルフェニル誘導体、フルオレン基で 3 級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン誘導体、シラザン誘導体、シラナミン誘導体、ホスファミン誘導体、キナクリドン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリチエニレンビニレン誘導体、ポリキノリン誘導体、ポリキノキサリン誘導体、カーボン等が挙げられる。

[0110] 尚、本明細書において誘導体とは、例えば、芳香族アミン誘導体を例にするならば、芳香族アミンそのもの及び芳香族アミンを主骨格とする化合物を含むものであり、重合体であっても、単量体であってもよい。

[0111] 上記例示した中でも非晶質性、可視光の透過率の点から、芳香族アミン化合物が好ましく、特に芳香族三級アミン化合物が好ましい。ここで、芳香族三級アミン化合物とは、芳香族三級アミン構造を有する化合物であって、芳香族三級アミン由来の基を有する化合物も含む。

[0112] 芳香族三級アミン化合物の種類は特に制限されないが、表面平滑化効果による均一な発光の点から、重量平均分子量が 1000 以上、1000000 以下の高分子化合物（繰り返し単位が連なる重合型化合物）がさらに好ましい。

[0113] このような高分子化合物の材料としては、従来、正孔注入層用化合物として用いられている化合物を用いることができ、例えば、日本国特開 2009-212510 号公報、国際公開第 2012/096352 号、国際公開第

2013/191137号等に記載されている化合物を用いることができる。

[0114] また、正孔輸送性化合物としては、ポリチオフェンの誘導体である3,4-ethylenedioxythiophene (3,4-エチレンジオキシチオフェン) を高分子量ポリスチレンスルホン酸中で重合してなる導電性ポリマー (PEDOT/PSS) もまた好ましい。また、このポリマーの末端をメタクリレート等でキャップしたものであってもよい。

[0115] 正孔注入層形成用組成物中の正孔輸送性化合物の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜厚の均一性の点で通常0.01質量%以上、好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上である。また、正孔注入層形成用組成物中の正孔輸送性化合物の濃度は、通常70質量%以下、好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下である。この濃度が高すぎると膜厚にムラが生じる可能性があり、また、低すぎると成膜された正孔注入層に欠陥が生じる可能性がある。

[0116] (電子受容性化合物)

正孔注入層形成用組成物は正孔注入層の構成材料として、電子受容性化合物を含有していることが好ましい。

電子受容性化合物とは、酸化力を有し、上述の正孔輸送性化合物から一電子受容する能力を有する化合物が好ましく、具体的には、電子親和力が4 eV以上である化合物が好ましく、5 eV以上である化合物がさらに好ましい。

[0117] このような電子受容性化合物としては、例えば、トリアリールホウ素化合物、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、オニウム塩、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、アリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物等が挙げられる。

[0118] さらに具体的には、塩化鉄(III) (日本国特開平11-251067号公報)、ペルオキシ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物；テトラシアノエチレン等のシアノ化合物、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボ

ラン（日本国特開２００３－３１３６５号公報）等の芳香族ホウ素化合物；有機基の置換したオニウム塩（国際公開第２００５／０８９０２４号）；フラーレン誘導体；ヨウ素；ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、ショウノウスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン等が挙げられる。

[0119] これらの電子受容性化合物は、正孔輸送性化合物を酸化することにより正孔注入層の導電率を向上させることができる。

正孔注入層あるいは正孔注入層形成用組成物中の電子受容性化合物の正孔輸送性化合物に対する含有量は、通常０．１モル％以上、好ましくは１モル％以上である。但し、通常１００モル％以下、好ましくは４０モル％以下である。

[0120] （溶媒）

湿式成膜法に用いる正孔注入層形成用組成物の溶媒のうち少なくとも１種は、上述の正孔注入層の構成材料を溶解しうる化合物であることが好ましい。また、この溶媒の沸点は通常８０℃以上、好ましくは１００℃以上、さらに好ましくは１１０℃以上である。溶媒の沸点は通常３００℃以下、好ましくは２８０℃以下であることが好ましい。

[0121] 溶媒の沸点が低すぎると、乾燥速度が速すぎ、膜質が悪化する可能性がある。また、溶媒の沸点が高すぎると乾燥工程の温度を高くする必要があり、他の層や基板に悪影響を与える可能性がある。

[0122] 溶媒として例えば、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒などが挙げられる。

[0123] エーテル系溶媒としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル；１，２－ジメトキシベンゼン、１，３－ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、２－メトキシトルエン、３－メトキシトルエン、４－メトキシトルエン、２，３－ジメチルアニソール、２，４－ジメチルアニソール等の芳香族エ

ーテル、等が挙げられる。

[0124] エステル系溶媒としては、例えば、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル、等が挙げられる。

[0125] 芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、3-イソプロピルビフェニル、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、メチルナフタレン等が挙げられる。

[0126] アミド系溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、等が挙げられる。

その他、ジメチルスルホキシド等も用いることができる。

これらの溶媒は1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

[0127] (成膜方法)

正孔注入層形成用組成物を調製後、この組成物を湿式成膜により、正孔注入層3の下層に該当する層(通常は、陽極2)上に塗布し、乾燥することにより正孔注入層3を形成する。

塗布工程における温度は、組成物中に結晶が生じることによる膜の欠損を防ぐため、10℃以上が好ましく、50℃以下が好ましい。

[0128] 塗布工程における相対湿度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常0.01ppm以上、通常80%以下である。

塗布後、必要に応じて、真空乾燥などにより大雑把に溶媒を除去し、その後加熱により正孔注入層形成用組成物の膜を乾燥する。加熱工程において使用する加熱手段の例を挙げると、クリーンオーブン、ホットプレート、赤外線ヒーター(ハロゲンヒーター)などが挙げられる。

[0129] 加熱工程における加熱温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り、正孔注入層形成用組成物に用いた溶媒の沸点以上の温度で加熱することが好ましい。また、正孔注入層に用いた溶媒が2種類以上含まれている混合溶媒の

場合、少なくとも1種類がその溶媒の沸点以上の温度で加熱されるのが好ましい。溶媒の沸点上昇を考慮すると、加熱工程においては、120℃以上、300℃以下で加熱することが好ましい。

[0130] 加熱工程において、加熱温度が正孔注入層形成用組成物の溶媒の沸点以上であり、かつ膜の十分な不溶化が起こらなければ、加熱時間は限定されないが、好ましくは10秒以上で、通常180分以下である。加熱時間が長すぎると他の層の成分が拡散する傾向があり、短すぎると正孔注入層が不均質になる傾向がある。加熱は2回に分けて行ってもよい。

[0131] <真空蒸着法による正孔注入層の形成>

真空蒸着により正孔注入層3を形成する場合には、まず、正孔注入層3の構成材料（前述の正孔輸送性化合物、電子受容性化合物等）の1種又は2種以上を真空容器内に設置されたるつぼに入れる（2種以上の材料を用いる場合は各々のるつぼに入れる）。

[0132] つづいて、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度まで排気した後、るつぼを加熱して（2種以上の材料を用いる場合は各々のるつぼを加熱して）、蒸発量を制御して正孔注入層3の構成材料を蒸発させ（2種以上の材料を用いる場合は各々独立に蒸発量を制御して蒸発させ）、るつぼと向き合って置かれた基板の陽極2上に正孔注入層3を形成する。

[0133] なお、2種以上の材料を用いる場合は、それらの混合物をるつぼに入れ、加熱、蒸発させて正孔注入層3を形成することもできる。

[0134] 蒸着時の真空度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 0.1×10^{-7} Torr (1.3×10^{-6} Pa) 以上、通常 9.0×10^{-6} Torr (12.0×10^{-4} Pa) 以下である。

蒸着速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以上、通常 $5.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以下である。

[0135] [4] 正孔輸送層

正孔輸送層4は、正孔注入層3がある場合には正孔注入層3の上に、正孔注入層3が無い場合には陽極2の上に形成することができる。また、本発明

の有機電界発光素子は、正孔輸送層を省いた構成であってもよい。

[0136] 正孔輸送層 4 の形成方法は真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよく、特に制限はないが、ダークスポット低減の観点から正孔輸送層 4 を湿式成膜法により形成することが好ましい。

[0137] 正孔輸送層 4 を形成する材料としては、正孔輸送性が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが好ましい。そのために、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、正孔移動度が大きく、安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが好ましい。また、多くの場合、発光層 5 に接するため、発光層 5 からの発光を消光したり、発光層 5 との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させたりしないことが好ましい。

[0138] このような正孔輸送層 4 の材料としては、従来、正孔輸送層用材として用いられている材料を用いることができ、例えば、日本国特開 2009-212510 号公報、国際公開第 2012/096352 号、国際公開第 2013/191137 号等に記載されている化合物を用いることができる。

湿式成膜法で正孔輸送層 4 を形成する場合は、上記正孔注入層 3 の形成と同様にして、正孔輸送層形成用組成物を調製した後、塗布し、加熱乾燥する。

[0139] 正孔輸送層形成用組成物には、上述の正孔輸送性化合物の他、溶媒を含有する。用いる溶媒は上記正孔注入層形成用組成物に用いたものと同様である。また、塗布条件、加熱乾燥条件等も正孔注入層 3 の形成の場合と同様である。

真空蒸着法により正孔輸送層を形成する場合もまた、その成膜条件等は上記正孔注入層 3 の形成の場合と同様である。

このようにして形成される正孔輸送層 4 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下である。

[0140] [5] 発光層

正孔輸送層 4 の上には通常、発光層 5 が設けられる。発光層 5 は、電界を与えられた電極間において、陽極 2 から正孔注入層 3 を通じて注入された正孔と、陰極 9 から電子輸送層 7 を通じて注入された電子との再結合により励起された、主たる発光源となる層である。

[0141] 発光層 5 は発光材料（ドーパント）と 1 種又は 2 種以上のホスト材料を含むことが好ましい。発光材料は本発明に係る金属錯体化合物であることが好ましく、ホスト材料は本発明に係る電荷輸送性化合物であることが好ましい。発光層 5 は、本発明の組成物を湿式成膜して形成した層であることが好ましい。発光層 5 は、さらに真空蒸着法で形成した層を有していてもよい。

[0142] なお、発光層 5 は、本発明の性能を損なわない範囲で、発光材料（ドーパント）とホスト材料以外の他の材料、成分を含んでいてもよい。

[0143] 有機電界発光素子は、発光層が 2 層以上であってもよい。発光層を 2 層以上設ける場合は、いずれか一つの発光層が本発明の規定を満たせばよい。2 層以上の場合、各々の発光層が直接接していてもよいし、間に他の層を介していてもよい。間に介する他の層としては、電荷輸送層、ブロック層、電荷発生層等が挙げられる。

[0144] 発光層が 2 層以上の場合、好ましくは、本発明の組成物を湿式成膜して形成した層の上に、蒸着方法にて形成した発光層を有する構成である。さらに好ましくは、本発明の組成物を湿式成膜して形成した層の上に、蒸着方法にて形成した蛍光発光層を有する構成である。

[0145] 本発明の組成物を湿式成膜して形成した層の上に蒸着方法にて発光層を形成することにより、均一に発光層を積層することができ、好ましい。さらに、本発明の組成物を湿式成膜して形成した層の上に蒸着方法にて形成する発光層が蛍光発光層であれば、蛍光発光材料は通常重原子を含まず比較的低い温度で蒸着できるため、蛍光発光材料が下層である本発明の組成物を湿式成膜して形成した層へ付着した際のエネルギーが低く、下層へのダメージが無く好ましい。

[0146] [6] 正孔阻止層

正孔阻止層 6 は、発光層 5 の上に、発光層 5 の陰極側の界面に接するように積層形成することができる。特に、発光層 5 の発光材料として燐光発光材料を用いたり、青色発光材料を用いたりする場合、正孔阻止層 6 を設けることは効果的である。

[0147] 正孔阻止層 6 は正孔と電子を発光層 5 内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。即ち、正孔阻止層 6 は、発光層 5 から移動してくる正孔が電子輸送層 7 に到達するのを阻止することで、発光層 5 内で電子との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層 5 内に閉じこめる役割と、電子輸送層 7 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送する役割がある。

[0148] 正孔阻止層 6 を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、エネルギーギャップ（HOMO、LUMOの差）が大きいこと、励起三重項準位（T1）が高いことが挙げられる。

[0149] このような条件を満たす正孔阻止層材料としては、例えば、ビス（2-メチルー8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチルー8-キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス（2-メチルー8-キノラト）アルミニウム- μ -オキソビス-（2-メチルー8-キノリノラト）アルミニウム二核金属錯体等の金属錯体、ジスチリルビフェニル誘導体等のスチリル化合物（日本国特開平11-242996号公報）、3-（4-ビフェニルイル）-4-フェニルー5（4-tert-ブチルフェニル）-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体（日本国特開平7-41759号公報）、バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体（日本国特開平10-79297号公報）が挙げられる。さらに、国際公開第2005/022962号に記載の2,4,6位が置換されたピリジン環を少なくとも1個有する化合物も正孔阻止材料として好ましい。

[0150] なお、正孔阻止層 6 の材料は、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

正孔阻止層 6 の膜厚は、通常 0.3 nm 以上、好ましくは 0.5 nm 以上である。正孔阻止層 6 の膜厚は、通常 100 nm 以下、好ましくは 50 nm 以下である。

正孔阻止層 6 は、正孔注入層 3 と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

[0151] [7] 電子輸送層

電子輸送層 7 は素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、正孔阻止層 6 と後述の電子注入層 8 との間に設けることができる。電子輸送層 7 は、電界を与えられた電極間において陰極 9 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送することができる化合物により形成される。

[0152] 電子輸送層 7 に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極 9 又は電子注入層 8 からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

[0153] このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（日本国特開昭 59-194393 号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第 5,645,948 号明細書）、キノキサリン化合物（日本国特開平 6-207169 号公報）、フェナントロリン誘導体（日本国特開平 5-331459 号公報）、2-tert-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n 型水素化非晶質炭化シリコン、n 型硫化亜鉛、n 型セレン化亜鉛などが挙げられる。

[0154] 電子輸送層 7 の膜厚は、通常下限は 1 nm、好ましくは 5 nm 程度であり、上限は通常 300 nm、好ましくは 100 nm 程度である。

電子輸送層 7 は、正孔注入層 3 と同様にして湿式成膜法、あるいは真空蒸着法により形成されるが、通常は、真空蒸着法が用いられる。

[0155] [8] 電子注入層

電子注入層8は陰極9から注入された電子を効率よく発光層5へ注入する役割を果たす。電子注入を効率よく行うには、電子注入層8を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましく、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属が用いられる。

[0156] 電子注入層8の膜厚は0.1～5nmが好ましい。

また、陰極9と電子輸送層7との界面に電子注入層8として、LiF、MgF₂、Li₂O、Cs₂CO₃等の極薄絶縁膜（膜厚0.1～5nm程度）を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である（Appl. Phys. Lett., 70巻, 152頁, 1997年；日本国特開平10-74586号公報；IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻, 1245頁, 1997年；SID 04 Digest, 154頁）。

[0157] さらに、バソフェナントロリン等の含窒素複素環化合物や8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体に代表される有機電子輸送材料に、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属をドーピングする（日本国特開平10-270171号公報、日本国特開2002-100478号公報、日本国特開2002-100482号公報などに記載）ことにより、電子注入・輸送性が向上し優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。

[0158] この場合の電子注入層8の膜厚は通常5nm以上、好ましくは10nm以上である。電子注入層8の膜厚は通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。

[0159] 電子注入層8は、発光層5と同様にして湿式成膜法、あるいは真空蒸着法により形成される。真空蒸着法の場合には、真空容器内に設置されたるつぼ又は金属ボートに蒸着源を入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで10⁻⁴Pa程度にまで排気した後、るつぼ又は金属ボートを加熱して蒸発させ、るつぼ又は金属ボートと向き合って置かれた基板上に電子注入層8を形成する。

[0160] アルカリ金属の蒸着は、クロム酸アルカリ金属と還元剤をニクロムに充填したアルカリ金属ディスペンサーを用いて行う。このディスペンサーを真空容器内で加熱することにより、クロム酸アルカリ金属が還元されてアルカリ金属が蒸発される。

[0161] 有機電子輸送材料とアルカリ金属とを共蒸着する場合は、有機電子輸送材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa 程度にまで排気した後、各々のるつぼ及びディスペンサーを同時に加熱して蒸発させ、るつぼ及びディスペンサーと向き合って置かれた基板上に電子注入層 8 を形成する。

このとき、電子注入層 8 の膜厚方向において均一に共蒸着されるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。

[0162] [9] 陰極

陰極 9 は、発光層 5 側の層（電子注入層 8 又は発光層 5 など）に電子を注入する役割を果たす。

陰極 9 として用いられる材料は、前記陽極 2 に使用される材料を用いることも可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましい。例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、アルミニウム－リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

[0163] 陰極 9 の膜厚は通常、陽極 2 と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

[0164] [10] その他の構成層

以上、図 1 に示す層構成の素子を中心に説明してきたが、本発明の有機電界発光素子における陽極 2 及び陰極 9 と発光層 5 との間には、その性能を損なわない限り、上記説明にある層の他にも、任意の層を有していてもよく、

また発光層 5 以外の任意の層を省略してもよい。

[0165] 例えば、正孔阻止層 6 と同様の目的で、正孔輸送層 4 と発光層 5 の間に電子阻止層を設けることも効果的である。電子阻止層は、発光層 5 から移動してくる電子が正孔輸送層 4 に到達することを阻止することで、発光層 5 内で正孔との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層 5 内に閉じこめる役割と、正孔輸送層 4 から注入された正孔を効率よく発光層 5 の方向に輸送する役割がある。

[0166] 電子阻止層に求められる特性としては、正孔輸送性が高く、エネルギーギャップ（HOMO、LUMOの差）が大きいこと、励起三重項準位（T1）が高いことが挙げられる。また、発光層 5 を湿式成膜法で形成する場合、電子阻止層も湿式成膜法で形成することが、素子製造が容易となるため、好ましい。

[0167] このため、電子阻止層も湿式成膜適合性を有することが好ましく、このような電子阻止層に用いられる材料としては、F8-TFBに代表されるジオクチルフルオレンとトリフェニルアミンの共重合体（国際公開第2004/084260号）等が挙げられる。

[0168] なお、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極9、電子注入層8、電子輸送層7、正孔阻止層6、発光層5、正孔輸送層4、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。

[0169] さらに、図1に示す層構成を複数段重ねた構造（発光ユニットを複数積層させた構造）とすることも可能である。その際には段間（発光ユニット間）の界面層（陽極がITO、陰極がAlの場合はその2層）の代わりに、例えばV₂O₅等を電荷発生層として用いると段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。

[0170] 本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

[0171] 〔表示装および照明装置〕

本発明の表示装置及び照明装置は、上述のような本発明の有機電界発光素子を用いたものである。本発明の表示装置及び照明装置の形式や構造については特に制限はなく、本発明の有機電界発光素子を用いて常法に従って組み立てることができる。

[0172] 例えば、「有機ＥＬディスプレイ」（オーム社、平成１６年８月２０日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載されているような方法で、本発明の表示装置および照明装置を形成することができる。

実施例 １

[0173] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0174] 〔実施例 １〕

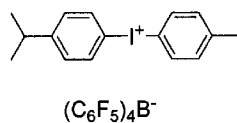
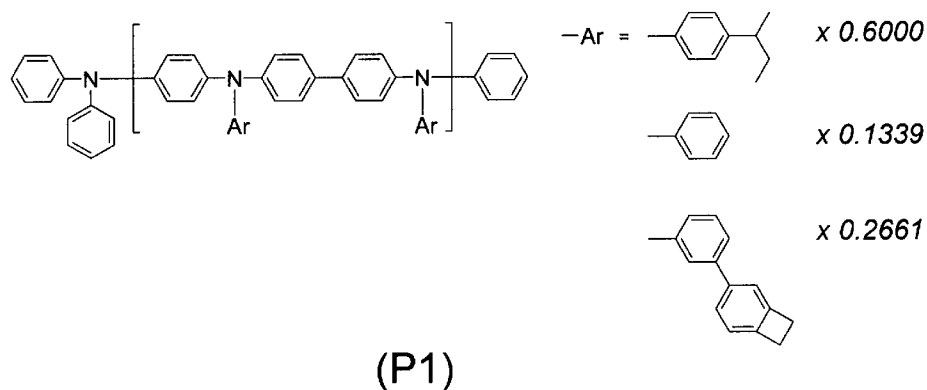
図 １ に示す有機電界発光素子を作製した。

まず、ガラス基板上 １ に、ITO 透明導電膜を 150 nm の厚さに堆積し、2 mm 幅のストライプにパターニングして、ITO の陽極 ２ を形成した基板（三容真空社製、スパッタ成膜品）について、界面活性剤水溶液による超音波洗浄、超純水による水洗、超純水による超音波洗浄、超純水による水洗の順で洗浄した後、圧縮空気で乾燥させ、紫外線オゾン洗浄を施した。

[0175] 次に、下記（P １）で表される繰り返し構造を有する正孔輸送性高分子化合物を 2.0 質量％と、下記（A １）で表される 4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートを 0.8 質量％含む安息香酸エチル溶液（正孔注入層形成用組成物）を調製した。

[0176]

[化10]



(A1)

[0177] この正孔注入層形成用組成物を、下記に示す条件でスピンコート法により上記ITO基板上に塗布し、さらに下記に示すバーク条件にてバークすることにより、膜厚40nmの正孔注入層3を得た。

[0178] <成膜条件>

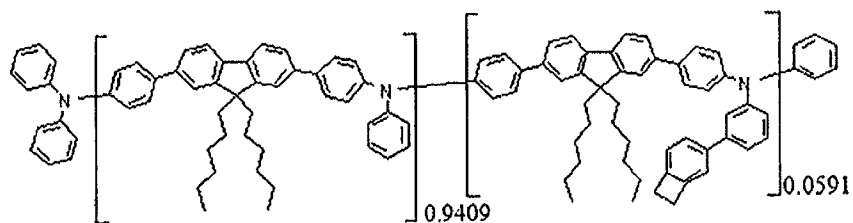
スピンコート雰囲気 大気雰囲気下

バーク条件 大気雰囲気下、230℃、1時間

その後、下記(H1)で表される正孔輸送性高分子化合物の1質量%シクロヘキシルベンゼン溶液(正孔輸送層形成用組成物)を調製し、これを下記に示す条件で正孔注入層3上にスピンコートにて塗布し、バークによる架橋処理を行うことで、膜厚10nmの正孔輸送層4を形成した。

[0179]

[化11]



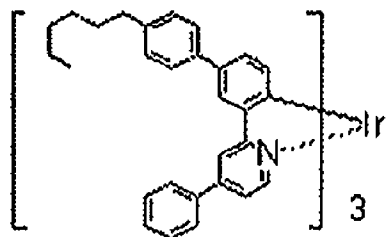
[0180] <成膜条件>

スピコート雰囲気 窒素雰囲気下

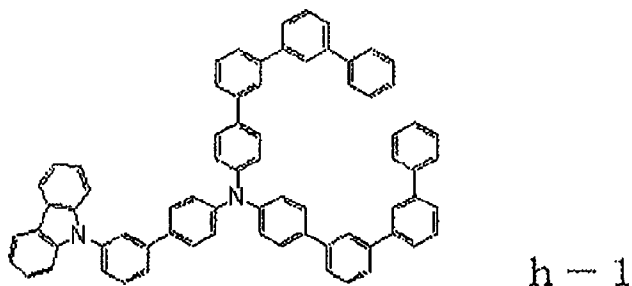
ベーク条件 窒素雰囲気下、230℃、1時間

次に、発光層5を形成するにあたり、以下に示す発光材料(D-1)と、電荷輸送性化合物(h-1~h-3)、及びフェノール性化合物としてブチルヒドロキシアニソール(3-BHA)を用いて、下記に示す組成の発光層形成用組成物を調製した。

[0181] [化12]



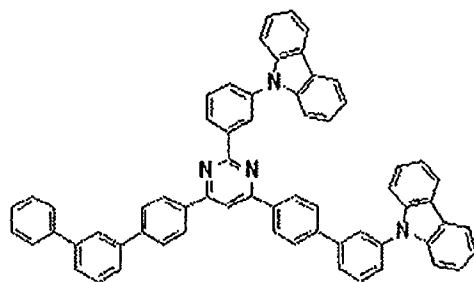
[0182] [化13]



h-1

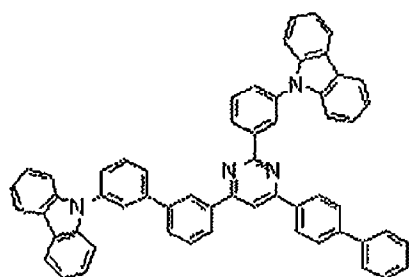
[0183]

[化14]



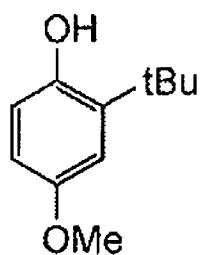
h-2

[0184] [化15]



h-3

[0185] [化16]



3-BHA

[0186] <発光層形成用組成物組成>

溶剤	シクロヘキシルベンゼン
成分濃度	(D-1) : 0.3質量%
	(h-1) : 2.25質量%
	(h-2) : 0.375質量%
	(h-3) : 0.375質量%
	3-BHA : 0.01質量%

この発光層形成用組成物を調製した当日に、この溶液を用いて、以下に示

す条件で正孔輸送層 4 上にスピンコート法にて塗布し、下記に示すベーク条件でベーク処理を行うことで、膜厚 50 nm の発光層 5 を形成した。

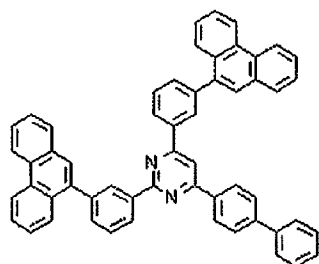
[0187] <成膜条件>

スピンコート雰囲気 窒素雰囲気下

ベーク条件 窒素雰囲気下、120℃、10分

次に、正孔注入層 3、正孔輸送層 4 及び発光層 5 を湿式成膜した基板を真空蒸着装置内に搬入し、粗排気を行った後、クライオポンプを用いて装置内の真空度が 3.0×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。発光層 5 の上に、真空度を 2.2×10^{-4} Pa 以下に保った状態で、正孔阻止材料として HB 1 を蒸着速度 0.6 ~ 1.2 Å/秒で膜厚 10 nm 積層することにより正孔阻止層 6 を形成した。

[0188] [化17]



(HB1)

[0189] 次いで、真空度を 2.2×10^{-4} Pa 以下に保った状態で、正孔阻止層 6 の上に、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム (Alq3) を加熱して、蒸着速度 0.7 ~ 1.3 Å/秒で膜厚 20 nm 積層することにより電子輸送層 7 を形成した。

ここで、電子輸送層 7 までの蒸着を行った素子を、有機層蒸着用チャンバーから金属蒸着用チャンバーへと搬送した。陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の ITO ストライプと直交するように素子に密着させて設置した。有機層蒸着時と同様にして装置内を真空度が 1.1×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。

[0190] その後、真空度を 1.0×10^{-4} Pa 以下に保った状態で、電子輸送層 7

の上に、フッ化リチウム (LiF) を、モリブデンボートを用いて加熱することにより蒸着速度 $0.07 \sim 0.15 \text{ \AA/秒}$ で膜厚 0.5 nm 積層することにより電子注入層 8 を形成した。次に、同様にして、真空度を $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ に保った状態で、アルミニウムを、モリブデンボートを用いて加熱することにより、蒸着速度 $0.6 \sim 10.0 \text{ \AA/秒}$ で膜厚 80 nm 蒸着することにより、陰極 9 を形成した。以上の電子注入層 8 及び陰極 9 の蒸着時の基板温度は、室温に保持した。

[0191] 引き続き、素子が保管中に大気中の水分等で劣化することを防ぐため、以下に記載の方法で封止処理を行った。

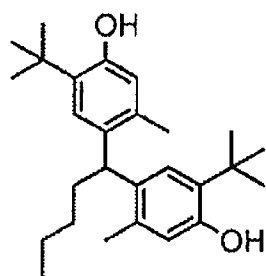
窒素グローブボックス中で、 $23 \text{ mm} \times 23 \text{ mm}$ サイズのガラス板の外周部に、 1 mm の幅で光硬化性樹脂 30Y-437 (スリーボンド社製) を塗布し、中央部に水分ゲッターシート (ダイニク社製) を設置した。この上に、陰極の形成を終了した基板を搬入し、蒸着された面が乾燥剤シートと対向するように貼り合わせた。その後、光硬化性樹脂が塗布された領域のみに紫外光を照射し、樹脂を硬化させた。

[0192] 以上の様にして、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のサイズの発光面積部分を有し、ピーク波長 560 nm で発光する有機電界発光素子が得られた。

[0193] [実施例 2]

フェノール性化合物として 3-BHA の代わりに、4,4'-ブチリデンビス (6-tert-ブチル-3-メチルフェノール) を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作することで、実施例 2 の有機電界発光素子を得た。

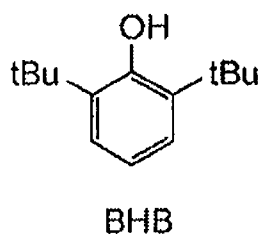
[0194] [化 18]



[0195] [実施例 3]

フェノール性化合物として3-BHAの代わりに、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(BHB)を用いた以外は、実施例1と同様に操作することで、実施例2の有機電界発光素子を得た。

[0196] [化19]



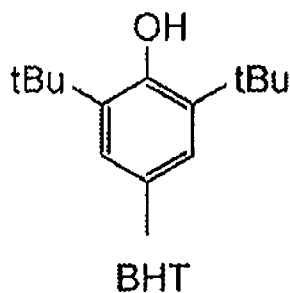
[0197] [比較例1]

フェノール性化合物を用いないこと以外は、実施例1と同様の操作をすることで、比較例1の有機電界発光素子を得た。

[0198] [比較例2]

フェノール性化合物として3-BHAの代わりに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)を用いた以外は、実施例1と同様に操作することで、実施例2の有機電界発光素子を得た。

[0199] [化20]

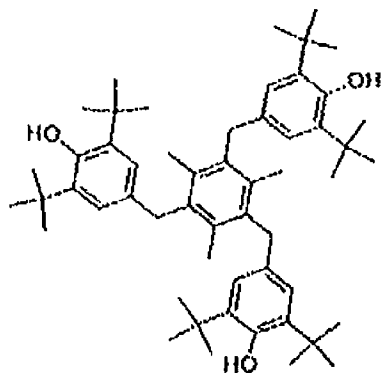


[0200] [比較例3]

フェノール性化合物として3-BHAの代わりに、Irganox 1330を用いた以外は、実施例1と同様に操作することで、比較例3の有機電界発光素子を得た。

[0201]

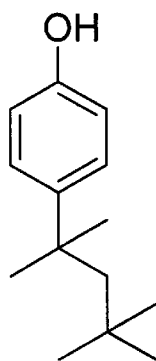
[化21]



[0202] [比較例 4]

フェノール性化合物として 3-BHA の代わりに、4-tert-オクチルフェノールを用いた以外は、実施例 1 と同様に操作することで、比較例 4 の有機電界発光素子を得た。

[0203] [化22]



[0204] 実施例 1～3、比較例 1～4 について、それぞれ、 10 mA/cm^2 の電流を流した時の輝度電流効率と初期輝度 5000 cd/m^2 の時の電流値を用いた直流電流駆動における 50 時間後の相対輝度を測定した。比較例 1 を基準とした時のそれぞれの変化率（相対値）及び 50 時間後の相対輝度率の差を表 1 にまとめた。実施例 1～3 では劇的に輝度電流効率が上昇しており、オルト及びパラ位全てにアルキル基の置換がされている比較例 2, 3 では若干効率が上昇しているにとどまっている。また、パラ位のみにアルキル置換したフェノール性を用いると、輝度電流効率の低下が起こっていることが確認できた。

輝度電流効率の変化率（相対値）：

対象とする実施例または比較例の電流効率を ηE (cd/A)、比較例 1 の電流効率を ηR (cd/A) とした場合、

輝度電流効率の変化率（相対値）＝ $(\eta E / \eta R - 1) \times 100$ (%)

50 時間後の相対輝度率の差：

50 時間後の輝度を $L 50$ (cd/m^2) とした場合、初期輝度は 5000 (cd/m^2) なので、

50 時間後の相対輝度率＝ $L 50 / 5000 \times 100$ (%)。

対象とする実施例または比較例の 50 時間後の相対輝度率を τE (%)、比較例 1 の 50 時間後の相対輝度率を τR (%) とした場合、

50 時間後の相対輝度率の差＝ $(\tau E - \tau R)$ (%)

[0205] [表1]

実施例／比較例	輝度電流効率の変化率	50 時間後の相対輝度率の差
実施例 1	16 %	4 %
実施例 2	12 %	1 %
実施例 3	13 %	6 %
比較例 1	0 %	0 %
比較例 2	2 %	0 %
比較例 3	0 %	1 %
比較例 4	−2 %	0 %

[0206] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2015 年 3 月 24 日付で出願された日本特許出願（特願 2015-061261）および 2015 年 10 月 16 日付で出願された日本特許出願（特願 2015-204901）に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0207] 1 基板
 2 陽極

- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極
- 10 有機電界発光素子

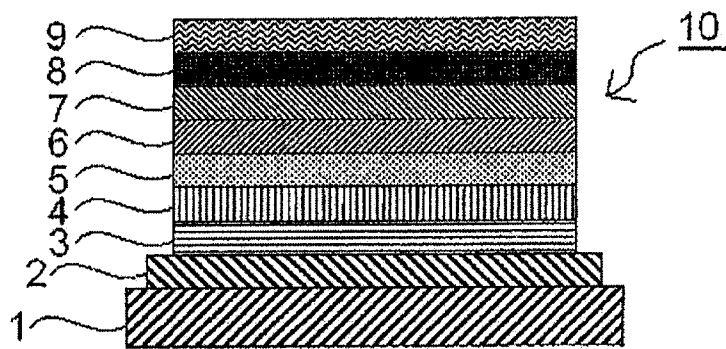
請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも燐光発光材料、電荷輸送性化合物、及びフェノール性水酸基を有し且つ、該フェノール性水酸基を1位としたときに2, 4, 6位にはいずれか2つのみ置換基を有するフェノール性化合物を含有する有機電界発光素子用組成物。
- [請求項2] 前記フェノール性化合物中にフェノール構造が1つのみである請求項1に記載の有機電界発光素子用組成物。
- [請求項3] 前記フェノール性化合物が、フェノール性水酸基を1位としたときに2, 4, 6位のいずれか2つのみ置換基を有し、3位及び5位は無置換であるフェノール性化合物である、請求項1又は2に記載の有機電界発光素子用組成物。
- [請求項4] 前記置換基が、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～18のアリール基を用いたアリールオキシ基、炭素数1～24のアラルキル基から選ばれる請求項1～3のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用組成物。
- [請求項5] 前記置換基が、炭素数1～12のアルキル基または炭素数1～12のアルコキシ基から選ばれる請求項1～4のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用組成物。
- [請求項6] 前記フェノール性化合物が、前記組成物中の前記電荷輸送性化合物の総量に対して、0.01質量%以上、10質量%以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用組成物。
- [請求項7] 前記フェノール性化合物が、前記組成物中に含まれる前記電荷輸送性化合物の総量に対して、0.1質量%以上、1質量%以下である請求項1～6のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用組成物。
- [請求項8] 陽極、陰極、及び前記陽極と前記陰極の間に少なくとも1層の発光層を有する有機電界発光素子であって、前記発光層の少なくとも1層が、請求項1～7のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜することによって形成された有機電界発光素子。

[請求項9] 請求項 8 に記載の有機電界発光素子を有する表示装置。

[請求項10] 請求項 8 に記載の有機電界発光素子を有する照明装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(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)

H05B33/14, H01L51/50

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-255981 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd., Stanley Electric Co., Ltd.), 25 September 1998 (25.09.1998), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 9-125054 A (Bayer AG.), 13 May 1997 (13.05.1997), entire text & EP 764712 A2 & DE 19535063 A & CN 1159131 A	1-10
A	JP 2001-351785 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 December 2001 (21.12.2001), entire text (Family: none)	1-10

☒ 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
10 June 2016 (10.06.16)

Date of mailing of the international search report
21 June 2016 (21.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/059057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-60396 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 04 April 2013 (04.04.2013), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2013-165089 A (Fujifilm Corp.), 22 August 2013 (22.08.2013), entire text & WO 2012/043774 A1	1-10
P, A	JP 2015-93938 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 May 2015 (18.05.2015), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(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. H05B33/14, H01L51/50

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-255981 A（住友化学工業株式会社、スタンレー電気株式会社） 1998.09.25, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 9-125054 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）1997.05.13, 全文 & EP 764712 A2 & DE 19535063 A & CN 1159131 A	1-10
A	JP 2001-351785 A（住友化学工業株式会社）2001.12.21, 全文 （ファミリーなし）	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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

10.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

20

3709

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-60396 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2013.04.04, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2013-165089 A (富士フイルム株式会社) 2013.08.22, 全文 & WO 2012/043774 A1	1-10
P, A	JP 2015-93938 A (三菱化学株式会社) 2015.05.18, 全文 (ファミリーなし)	1-10