

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5088097号
(P5088097)

(45) 発行日 平成24年12月5日 (2012. 12. 5)

(24) 登録日 平成24年9月21日 (2012. 9. 21)

(51) Int. Cl. F I
CO9K 11/06 (2006.01) CO9K 11/06 620
HO1L 51/50 (2006.01) HO5B 33/14 B
CO7C 211/60 (2006.01) CO9K 11/06 690
CO7C 211/60

請求項の数 12 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2007-286559 (P2007-286559)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成19年11月2日 (2007. 11. 2)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2008-239948 (P2008-239948A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年10月9日 (2008. 10. 9)	(74) 代理人	100118201
審査請求日	平成22年8月31日 (2010. 8. 31)		弁理士 千田 武
(31) 優先権主張番号	特願2006-299157 (P2006-299157)	(74) 代理人	100104880
(32) 優先日	平成18年11月2日 (2006. 11. 2)		弁理士 古部 次郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	浦野 年由
(31) 優先権主張番号	特願2007-51580 (P2007-51580)		神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
(32) 優先日	平成19年3月1日 (2007. 3. 1)		地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		一内
		(72) 発明者	水上 潤二
			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
			一内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界蛍光発光素子用材料、有機電界蛍光発光素子用組成物、有機電界蛍光発光素子、有機ELディスプレイ及びカラーディスプレイ表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

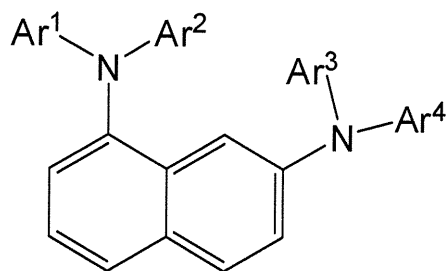
【請求項1】

1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体からなることを特徴とする有機電界蛍光発光素子用材料。

【請求項2】

前記1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体が、下記化学式(1)で表される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機電界蛍光発光素子用材料。

【化1】



(1)

(化学式(1)中、Ar¹~Ar⁴は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。)

【請求項3】

前記1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体のトルエンに対する溶解度が0.2重

量%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の有機電界蛍光発光素子用材料。

【請求項4】

湿式成膜に用いられることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の有機電界蛍光発光素子用材料。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか1項に記載の有機電界蛍光発光素子用材料及び溶剤を含有することを特徴とする有機電界蛍光発光素子用組成物。

【請求項6】

陽極及び陰極と、当該陽極及び当該陰極の間に設けられた有機層とを有する有機電界蛍光発光素子であって、

前記有機層は、請求項1乃至4のいずれか1項に記載の有機電界蛍光発光素子用材料を含む

ことを特徴とする有機電界蛍光発光素子。

【請求項7】

前記有機層が発光層であることを特徴とする請求項6に記載の有機電界蛍光発光素子。

【請求項8】

前記有機層は、前記有機電界蛍光発光素子用材料と所定の溶剤とを含む組成物を用いる湿式成膜法により形成されることを特徴とする請求項6又は7に記載の有機電界蛍光発光素子。

【請求項9】

透明支持基板と当該透明支持基板上に積層された有機電界蛍光発光素子とを有する有機ELディスプレイであって、

前記有機電界蛍光発光素子が、請求項6乃至8のいずれか1項に記載された有機電界蛍光発光素子であることを特徴とする有機ELディスプレイ。

【請求項10】

一対の電極間に発光性化合物を含む発光層を有する有機電界蛍光発光素子であって、

前記発光性化合物は、

ガラス転移温度(T_g)が80℃以上、且つ、トルエンに対する溶解度が0.2重量%以上である1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体から構成されることを特徴とする有機電界蛍光発光素子。

【請求項11】

前記発光層は、

前記1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体と所定の有機溶剤を含む塗布溶液を塗布して形成されることを特徴とする請求項10に記載の有機電界蛍光発光素子。

【請求項12】

請求項10又は11に記載の有機電界蛍光発光素子を備えることを特徴とするカラーディスプレイ表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界蛍光発光素子用材料等に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、薄膜型の電界発光素子として、無機材料に代わり、有機薄膜を用いた有機電界蛍光発光素子の開発が行われている。有機電界蛍光発光素子は、通常、陽極と陰極の間に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層等を有し、この各層に適した材料が開発されている。

各層の形成方法としては、真空蒸着法及び湿式製膜法が挙げられる。真空蒸着法によれば、良質な薄膜が均一に製膜され、積層化が容易、不純物の混入が少ない等の利点がある。

10

20

30

40

50

一方、湿式製膜法は、真空プロセスが要らず大面積化が容易であることから、例えば、ジスチリルアリーレン誘導体を含む有機薄膜層を湿式製膜法により製膜した有機エレクトロルミネッセンスが報告されている（特許文献１参照）。

【０００３】

【特許文献１】国際公開第０３／０３７８３６号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

ところで、有機電界蛍光発光素子には、赤、緑及び青の蛍光化合物が使用される。この中でも、青蛍光化合物は、赤又は緑の蛍光化合物に比べ、高エネルギーの光子を放出させるため印加が高くなり、発光状態の発光素子が高温にさらされやすいという特徴がある。

10

また、発光層を形成後に行われる封止材加熱硬化処理等の後工程処理により、発光層中の蛍光化合物が相変化を起こし易いという問題がある。このため、通常、ガラス転移温度（ T_g ）が高い蛍光化合物が用いられる。

しかし、ガラス転移温度（ T_g ）が高い蛍光化合物は、剛直な分子構造を有するため、加熱による相変化の影響を受けず、素子の長寿命化に優れているものの、反面、有機溶剤への可溶性が低いという問題がある。そのため、湿式製膜法で使用する発光層塗布溶液を得ることが困難である。

【０００５】

本発明は、上述した課題を解決するためになされたものである。即ち、本発明の目的は、湿式製膜法で製膜が可能な青蛍光化合物を含む発光層を有する有機電界蛍光発光素子用材料等を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【０００６】

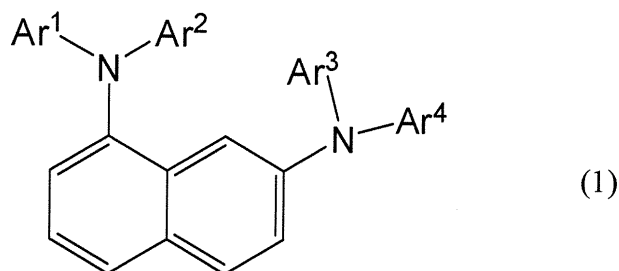
かくして本発明によれば、１，７－ジアリールアミノナフタレン誘導体からなることを特徴とする有機電界蛍光発光素子用材料が提供される。

ここで、１，７－ジアリールアミノナフタレン誘導体としては、下記化学式（１）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

【０００７】

【化１】

30



【０００８】

（化学式（１）中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。）

40

【０００９】

有機電界蛍光発光素子用材料としての１，７－ジアリールアミノナフタレン誘導体は、トルエンに対する溶解度が０．２重量％以上であることが好ましい。

また、１，７－ジアリールアミノナフタレン誘導体からなる有機電界蛍光発光素子用材料は、湿式成膜に用いられることが好ましい。

【００１０】

次に、本発明によれば、化学式（１）で表される１，７－ジアリールアミノナフタレン誘導体からなる有機電界蛍光発光素子用材料及び溶剤を含有することを特徴とする有機電界蛍光発光素子用組成物が提供される。

50

【0011】

さらに、本発明によれば、陽極及び陰極と、陽極及び陰極の間に設けられた有機層とを有する有機電界蛍光発光素子であって、有機層は、化学式(1)で表される1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体からなる有機電界蛍光発光素子用材料を含むことを特徴とする有機電界蛍光発光素子が提供される。

ここで、有機層としては発光層であることが好ましい。

また、有機層は、有機電界蛍光発光素子用材料と所定の溶剤とを含む組成物を用いる湿式成膜法により形成されることが好ましい。

【0012】

次に、本発明によれば、透明支持基板と透明支持基板上に積層された有機電界蛍光発光素子とを有する有機ELディスプレイであって、有機電界蛍光発光素子が、化学式(1)で表される1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体からなる有機電界蛍光発光素子用材料を含む有機層とを有する有機電界蛍光発光素子であることを特徴とする有機ELディスプレイが提供される。

10

【0013】

さらに、本発明によれば、一对の電極間に発光性化合物を含む発光層を有する有機電界蛍光発光素子であって、発光性化合物は、ガラス転移温度(T_g)が80℃以上、且つ、トルエンに対する溶解度が0.2重量%以上である1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体から構成されることを特徴とする有機電界蛍光発光素子が提供される。

ここで、有機電界蛍光発光素子における発光層は、1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体と所定の有機溶剤を含む塗布溶液を塗布して形成されることが好ましい。

20

【0014】

また、本発明によれば、ガラス転移温度(T_g)が80℃以上、且つ、トルエンに対する溶解度が0.2重量%以上である1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体から構成される発光性化合物を含む発光層を有する有機電界蛍光発光素子を備えることを特徴とするカラーディスプレイ表示装置が提供される。

【発明の効果】

【0015】

本発明の有機電界蛍光発光素子は、湿式製膜法により発光層が形成される。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0016】

以下、本発明を実施するための最良の形態(以下、発明の実施の形態)について詳細に説明する。尚、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変形して実施することができる。また、使用する図面は本実施の形態を説明するためのものであり、実際の大きさを表すものではない。

【0017】

(有機電界蛍光発光素子)

本実施の形態が適用される有機電界蛍光発光素子は、基板上に少なくとも一对の電極(陽極、陰極)及びこれらの両極間に設けられた発光層等の有機層を有するものであって、有機層に1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体を含むものである。

40

次に、有機電界蛍光発光素子の各層について説明する。

【0018】

図1は、本実施の形態が適用される有機電界蛍光発光素子の構造の一例を示す断面模式図である。図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層(有機発光層)、6は正孔阻止層、7は電子輸送層、8は電子注入層、9は陰極を各々表す。

【0019】

[1] 基板

基板1は有機電界蛍光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等が用いられる。特にガラス板や、ポリエス

50

ル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界蛍光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。

【0020】

[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又は発光層5等）への正孔注入の役割を果たすものである。

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／又はスズの酸化物等の金属酸化物、ヨウ化銅等のハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、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等により構成される。

10

【0021】

陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多い。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、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等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上に薄膜を形成する、又は、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）。

20

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。

【0022】

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%以上とすることが望ましい。この場合、陽極2の厚みは通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm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。

30

【0023】

陽極2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）／オゾン処理したり、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ処理したりすることは好ましい。

【0024】

[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るため、正孔注入層3には正孔輸送性化合物を含むことが好ましい。

正孔注入層3は、正孔輸送性化合物を含むことが好ましく、正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含むことがさらに好ましい。また、正孔注入層3にカチオンラジカル化合物を含むことが好ましく、カチオンラジカル化合物と正孔輸送性化合物とを含むことがさらに好ましい。

40

さらに、必要に応じて、正孔注入層3には電荷のトラップになりにくいバインダー樹脂や、塗布性改良剤を含んでいてもよい。

【0025】

（正孔輸送性化合物）

正孔輸送性化合物としては、4.5eV～6.0eVのイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。

正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン化合物、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等が挙げられる。中でも

50

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い。

【0026】

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。

【0027】

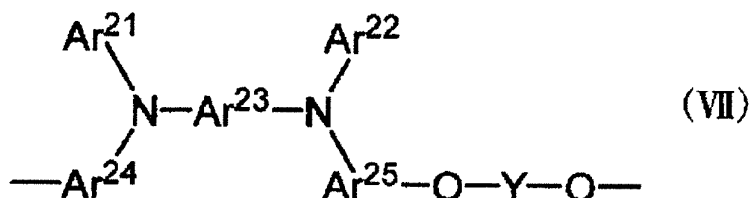
芳香族三級アミン化合物の種類は特に制限されないが、表面平滑化効果の点から、重量平均分子量が1000以上、1000000以下の高分子化合物（繰り返し単位が連なる重合型炭化水素化合物）がさらに好ましい。

芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例として、下記一般式（VII）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が挙げられる。

10

【0028】

【化2】



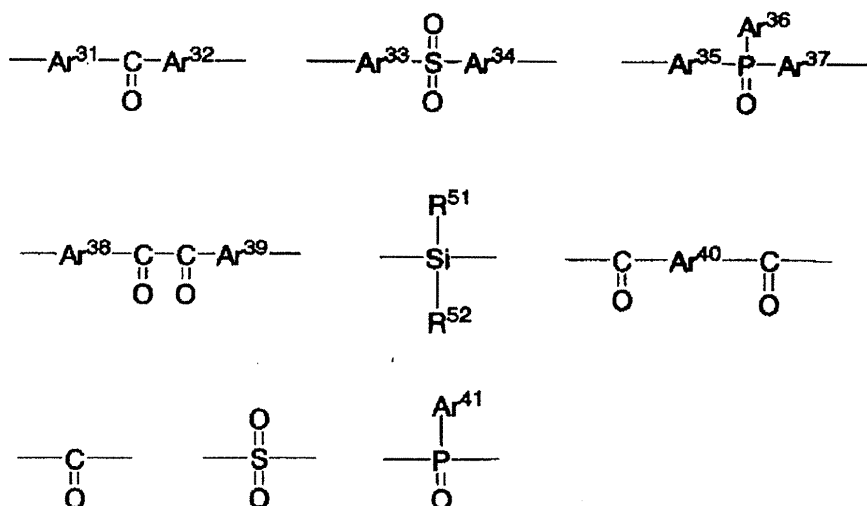
【0029】

20

（一般式（VII）中、 Ar^{21} 、 Ar^{22} は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。 $\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ は、各々独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環基を表す。Yは、下記の連結基群の中から選ばれる連結基を表す。また、 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{25}$ のうち、同一のN原子に結合する二つの基は互いに結合して環を形成してもよい。）

【0030】

【化3】



30

40

【0031】

（上記各式中、 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{41}$ は、各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環由来の1価又は2価の基を表す。 R^{51} 及び R^{52} は、各々独立して、水素原子又は任意の置換基を表す。）

【0032】

$\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{25}$ 及び $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{41}$ としては、任意の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環由来の、1価又は2価の基が適用可能である。これらは各々同一であっても、互いに異なってもよい。また、任意の置換基を有していてもよい。

50

【0033】

$Ar^{21} \sim Ar^{41}$ の芳香族炭化水素環及び／又は芳香族複素環由来の基は、さらに置換基を有していてもよい。置換基の分子量としては、通常400以下、中でも250以下程度が好ましい。

【0034】

Ar^{21} 、 Ar^{22} としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピリジン環由来の1価の基が好ましく、フェニル基、ナフチル基がさらに好ましい。

【0035】

また、 $Ar^{23} \sim Ar^{25}$ としては、耐熱性、酸化還元電位を含めた正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環由来の2価の基が好ましく、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基がさらに好ましい。

10

【0036】

一般式(VII)で表される繰り返し単位を有する芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、WO2005/089024号公報に記載のものが挙げられる。

【0037】

正孔注入層3の材料として用いられる正孔輸送性化合物は、このような化合物のうち何れか1種を単独で含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。2種以上の正孔輸送性化合物を含有する場合、その組み合わせは任意であるが、芳香族三級アミン高分子化合物1種又は2種以上と、その他の正孔輸送性化合物1種又は2種以上とを併用するのが好ましい。

20

尚、これらの正孔輸送性化合物を発光層5に適宜含有させてもよい。

【0038】

(電子受容性化合物)

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以上の化合物がさらに好ましい。

【0039】

例としては、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)ボラート等の有機基の置換したオニウム塩、塩化鉄(III)(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(特開2003-31365号公報)等の芳香族ホウ素化合物、フラーレン誘導体、ヨウ素等が挙げられる。

30

【0040】

上記の化合物のうち、強い酸化力を有する点で有機基の置換したオニウム塩、高原子価の無機化合物が好ましく、種々の溶剤に可溶で湿式塗布に適用可能である点で有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物が好ましい。

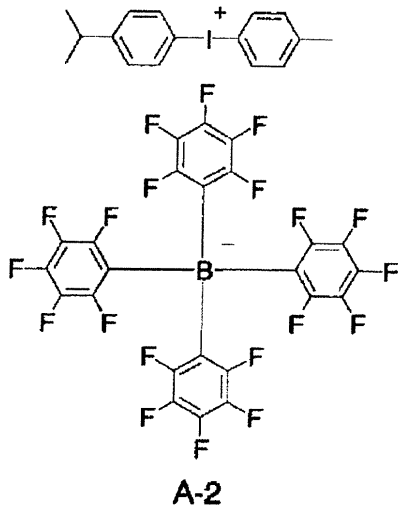
【0041】

電子受容性化合物として好適な有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物の具体例としては、WO2005/089024号公報に記載のものが挙げられ、その好適例も同様であり、例えば下記構造式で表される化合物(A-2)が挙げられるが、何らそれらに限定されるものではない。

40

【0042】

【化 4】



10

【0043】

(カチオンラジカル化合物)

カチオンラジカル化合物とは、正孔輸送性化合物から一電子取り除いた化学種であるカチオンラジカルと、対アニオンからなるイオン化合物である。但し、カチオンラジカルが正孔輸送性の高分子化合物由来である場合、カチオンラジカルは高分子化合物の繰り返し単位から一電子取り除いた構造となる。

20

【0044】

カチオンラジカルは、正孔輸送性化合物に前述した化合物から一電子取り除いた化学種であることが好ましく、正孔輸送性化合物としてさらに好ましい化合物から一電子取り除いた化学種であることが非晶質性、可視光の透過率、耐熱性、溶解性等の点からさらに好ましい。

【0045】

カチオンラジカル化合物は、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物を混合することにより生成させることができる。即ち、前述の正孔輸送性化合物と電子受容性化合物を混合することにより、正孔輸送性化合物から電子受容性化合物へと電子移動が起こり、正孔輸送性化合物のカチオンラジカルと対アニオンからなるカチオンイオン化合物が生成する。

30

【0046】

PEDOT/PSS (Adv. Mater., 2000年, 12巻, 481頁) やエメルジン塩酸塩 (J. Phys. Chem., 1990年, 94巻, 7716頁) 等の高分子化合物由来のカチオンラジカル化合物は、酸化重合 (脱水素重合)、即ち、モノマーを酸性溶液中で、ペルオキソ二硫酸塩等を用いて化学的に、又は、電気化学的に酸化することによっても生成する。この酸化重合 (脱水素重合) の場合、モノマーが酸化されることにより、高分子化されるとともに、酸性溶液由来のアニオンを対アニオンとする、高分子の繰り返し単位から一電子取り除かれたカチオンラジカルが生成する。

40

【0047】

正孔注入層 3 は、湿式製膜法又は真空蒸着法により陽極 2 上に形成される。

【0048】

湿式製膜法による層形成の場合は、前述した各材料 (正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物) の 1 種又は 2 種以上の所定量を、必要により電荷のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤を添加して、溶剤に溶解させて、塗布溶液を調製し、スピコート、スプレーコート、ディップコート、ダイコート、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット法等の湿式製膜法により陽極 2 上に塗布し、乾燥して、正孔注入層 3 を形成させる。

【0049】

50

ここで、乾燥は、200℃以上で行うことが好ましく、さらに好ましくは210℃以上、特に好ましくは230℃以上、通常350℃以下、好ましくは280℃以下である。乾燥温度が過度に低いと、溶媒に対する不溶化が不十分となる傾向がある。乾燥温度が過度に高いと、正孔注入層材料の一部が分解する傾向がある。乾燥時間は、通常30分以上、好ましくは1時間以上、好ましくは3時間以内、より好ましくは1時間以内である。乾燥時間が過度に短いと、溶媒に対する不溶化が不十分となる傾向がある。

【0050】

湿式製膜法による層形成のために用いられる溶剤としては、前述の各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）を溶解することが可能な溶剤であれば、その種類は特に限定されないが、正孔注入層3に用いられる各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）を失活させる恐れのある、失活物質又は失活物質を発生させるものを含まないものが好ましい。好ましくは、エーテル系溶剤又はエステル系溶剤である。

10

【0051】

真空蒸着法による層形成の場合には、前述した各材料（正孔輸送性化合物、電子受容性化合物、カチオンラジカル化合物）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（2種以上材料を用いる場合は各々のるつぼに入れ）、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度まで排気した後、るつぼを加熱して（2種以上材料を用いる場合は各々のるつぼを加熱して）、蒸発量を制御して蒸発させ（2種以上材料を用いる場合はそれぞれ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を形成させる。尚、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、加熱し蒸発させて正孔注入層3の形成に用いることもできる。

20

【0052】

このようにして形成される正孔注入層3の膜厚は、通常5 nm以上、好ましくは10 nm以上、また、通常1000 nm以下、好ましくは500 nm以下の範囲である。尚、正孔注入層3は省略してもよい。

【0053】

[4] 正孔輸送層

正孔注入層3上に正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層4の材料としては、陽極2からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するために発光層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ないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、ガラス転移温度（ T_g ）として85℃以上の値を有する材料が望ましい。

30

【0054】

このような正孔輸送材料としては、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（特開平5-234681号公報）、4, 4', 4''-トリリス（1-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun., 2175頁、1996年）、2, 2', 7, 7'-テトラキス（ジフェニルアミノ）-9, 9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年）、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニル等のカルバゾール誘導体等が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で用いてもよいし、必要に応じて複数種混合して用いてもよい。

40

【0055】

50

上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平7-53953号公報）、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン（Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年）等の高分子材料が挙げられる。

【0056】

また、正孔輸送層4は、重合性基を有する化合物を、熱及び／又は活性エネルギー線（紫外線、電子線、赤外線、マイクロ波等）の照射等により重合して得られる層であることが好ましい。

ここで「重合性基」とは、熱及び／又は活性エネルギー線の照射により、近傍に位置する他の分子の同一又は異なる基と反応して、新規な化学結合を生成する基をいう。重合性基としては、特に限定されるものではないが、例えば、不飽和二重結合、環状エーテル、ベンゾシクロブタン等を含む基が好ましい。

重合性化合物の例としては、前述した重合性基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーが挙げられるが、中でもモノマーが好ましい。

【0057】

重合性化合物の具体例としては、例えば、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、フルオレン誘導体、2,4,6-トリフェニルピリジン誘導体、C₆₀誘導体、オリゴチオフェン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、縮合多環芳香族誘導体、金属錯体誘導体等が挙げられる。中でも、電気化学的安定性及び電荷輸送性が高いという理由から、トリフェニルアミンの部分構造と重合性基とを有する化合物が特に好ましい。

【0058】

正孔輸送層4は、スプレー法、印刷法、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法等の通常の塗布法や、インクジェット法、スクリーン印刷法等各種印刷法等の湿式製膜法や、真空蒸着法等の乾式製膜法で形成することができる。

【0059】

塗布法の場合は、正孔輸送材料の1種又は2種以上に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤等の添加剤を添加し、適当な溶剤に溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法等の方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、正孔輸送層中の含有量で50重量%以下が好ましい。

【0060】

真空蒸着法の場合には、正孔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、るつぼを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、るつぼと向かい合って置かれた、陽極2又は正孔注入層3が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成させる。

【0061】

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300 nm以下、好ましくは100 nm以下である。この様に薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

尚、正孔輸送層4は必ずしも設ける必要はなく、正孔注入層3上に、後述する発光層5を直接形成してもよい。

【0062】

[5] 発光層（有機発光層）

正孔輸送層4の上には、発光層5（有機発光層）が設けられる。発光層5は、発光性化合物を含み、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から電子注入層8を通じて注入された電子との再結合により励起されて、主たる発光源となる。発光層5は発光性化合物（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。

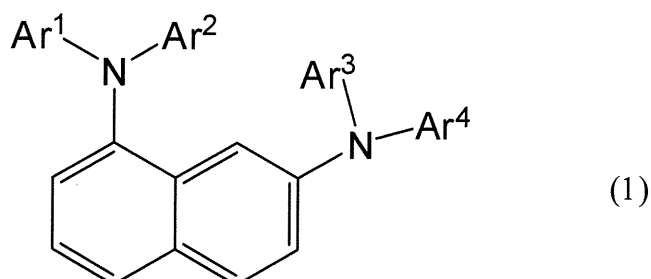
【0063】

本実施の形態では、発光層5に、発光性化合物として、1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体からなる有機電界蛍光発光素子用材料が含まれることが好ましい。

ここで、1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体として、下記化学式(1)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

【0064】

【化5】



10

【0065】

(化学式(1)中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表す。)

【0066】

化学式(1)において、 $Ar^1 \sim Ar^4$ で表される置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等に由来する芳香族炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環等が好ましい。

20

【0067】

芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1以上8以下の直鎖または分岐のアルキル基；ビニル基、アリル基、1-ブテニル基等の炭素数1以上8以下のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基等の炭素数1以上8以下のアルキニル基；ベンジル基等の炭素数1以上8以下のアラルキル基；

30

【0068】

メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基等の置換基に炭素数1以上8以下のアルキル基を1つ以上有するアミノ基；フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基等のアリールアミノ基；ピリジルアミノ基、チエニルアミノ基、ジチエニルアミノ基等のヘテロアリールアミノ基；アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等のアシルアミノ基；

【0069】

メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数1以上8以下のアルコキシ基；フェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ピリジルオキシ基、チエニルオキシ基等の芳香族炭化水素基や複素環基を有するアリールオキシ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等の炭素数1以上8以下のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2以上13以下のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基等の炭素数2以上13以下のアリールオキシカルボニル基；

40

【0070】

メチルチオ基、エチルチオ基等の炭素数1以上8以下のアルキルチオ基；フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基等の炭素数1以上8以下のアリールチオ基；メシル基、トシル基等のスルホニル基；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等のシリル基；ジメチルボリル基等のボリル基；ジフェニルホスフィノ基等のホスフィノ基等が挙げられる。

【0071】

これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。このような置換基としては、例えば

50

、上記のようなアルキル基、ジアリールアミノ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基等が挙げられる。

ここで、芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオランテン環等が由来の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0072】

また、芳香族複素環基としては、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、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環等が由来の芳香族複素環基等が挙げられる。

10

【0073】

これらの置換基は、さらに置換基を有してもよい。さらに有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ジアリールアミノ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基等が挙げられる。

【0074】

また、化学式(1)において、 $Ar^1 \sim Ar^4$ で表される置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基は、さらに、脂肪族環と結合することが好ましい。このような脂肪族環としては、例えば、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。これらの中でも、シクロペンタン環が好ましい。

20

【0075】

本実施の形態では、化学式(1)で表される構造を有する1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体において、ナフタレン環の1位(R_1)及び7位(R_7)の炭素原子に置換基として結合するアリールアミノ基としては、アリールアミノ基上のアルキル置換基が脂環構造を有するもの、又は、アリールアミノ基上のアルキル置換基がアリール基と環状構造を有するものが好ましい。1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体が、このような構造のアリールアミノ基を有することにより、トルエン等の有機溶媒への溶解性が向上する。また、有機電界蛍光発光素子用材料として使用すると、良好な青発光色調が得られる。

30

【0076】

ジアリールアミノナフタレン誘導体の中でも、1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体が、有機電界蛍光発光素子用材料として良好な特性を有する理由は明確ではないが、ナフタレン環の1位(R_1)及び7位(R_7)の炭素原子にそれぞれアリールアミノ基が結合した非対称構造によるものと考えられる。

【0077】

本実施の形態で使用する1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体のガラス転移温度(T_g)は、通常、80℃以上、好ましくは、100℃以上、より好ましくは、115℃以上、さらに好ましくは、130℃以上である。また、1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体のトルエンに対する溶解度は、好ましくは、0.2重量%以上、より好ましくは、0.6重量%以上、さらに好ましくは、1.5重量%以上である。

40

ここで、1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体は、発光層5において電場中で青色発光し、ドーパント又はホストとして、単独又は複数混合して用いられる。1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体のガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量計により測定される。また、トルエンに対する溶解度は、25℃におけるものである。

また、1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体の分子量は、好ましくは400~1,000、より好ましくは400~800の化合物が挙げられる。

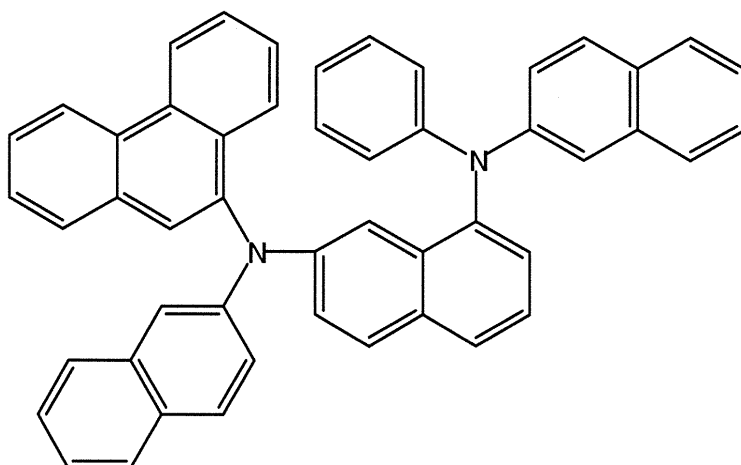
50

【0078】

化学式(1)で表される1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体の具体例としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

【0079】

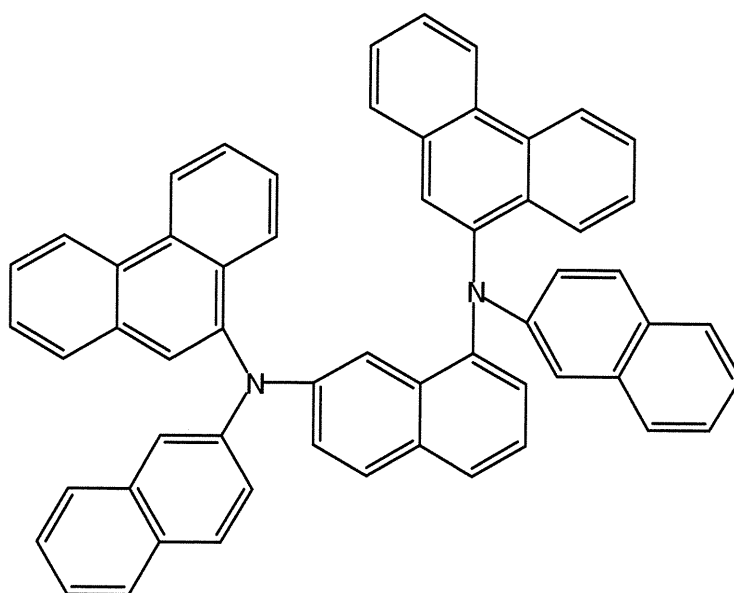
【化6】



10

【0080】

【化7】



20

30

【0081】

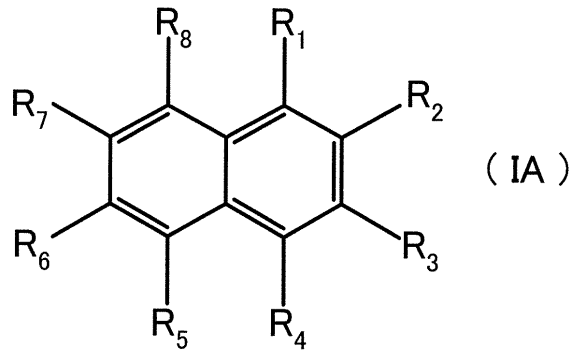
さらに、具体例を以下に例示する。

下記化学式(IA)で示される1,7-ジアリールアミノナフタレン誘導体において、置換基 R_1 ～置換基 R_8 として、ナフタレン環の1位(R_1)及び7位(R_7)の炭素原子に、置換基としてアリールアミノ基が結合し、その他の炭素原子に水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基を有する化合物1～化合物12を表1に示す。

40

【0082】

【化 8】



10

【 0 0 8 3】

【表 1】

化合物例	置 換 基 (R ₁ ~R ₈)							
	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
1	AM1	-H	-H	-H	-H	-H	AM1	-H
2	AM2	-H	-H	-H	-H	-H	AM2	-H
3	AM3	-H	-H	-H	-H	-H	AM3	-H
4	AM4	-H	-H	-H	-H	-H	AM4	-H
5	AM5	-H	-H	-H	-H	-H	AM5	-H
6	AM6	-H	-H	-H	-H	-H	AM6	-H
7	AM7	-H	-H	-H	-H	-H	AM7	-H
8	AM8	-H	-H	-H	-H	-H	AM8	-H
9	AM5	-H	-H	ET	-H	-H	AM5	-H
10	AM5	-H	-H	-Ph	-H	-H	AM5	-H
11	AM8	-H	-H	ME	-H	-H	AM8	-H
12	AM8	-H	-H	-Ph	-H	-H	AM8	-H

20

30

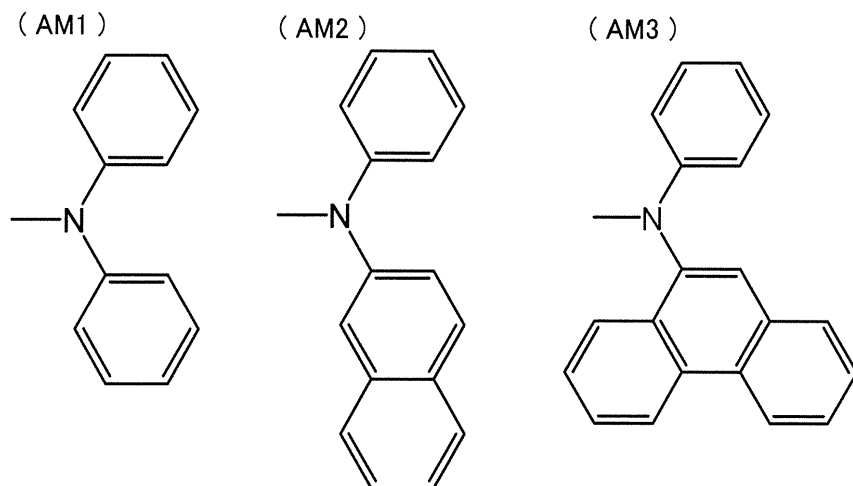
【 0 0 8 4】

ここで、表 1 中、-H は水素原子であり、ME はメチル基であり、ET はエチル基であり、Ph はフェニル基を表す。

また、アリールアミノ基である AM1 ~ AM8 の構造は、以下の通りである。

【 0 0 8 5】

【化 9】

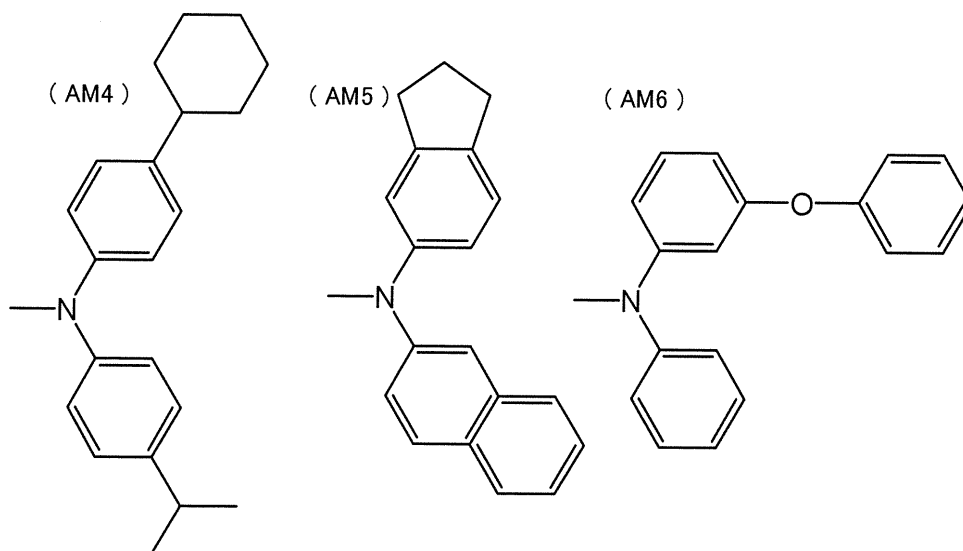


40

50

【0086】

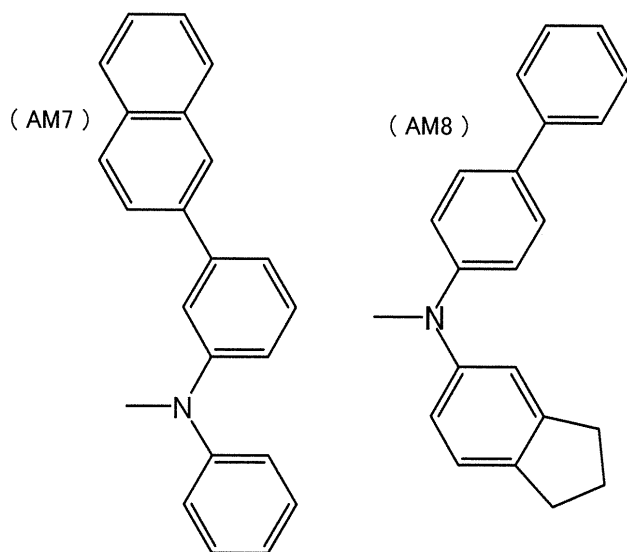
【化10】



10

【0087】

【化11】



20

30

【0088】

本実施の形態において、発光性化合物として挙げられた1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体は、さらに必要に応じて、適宜、置換基を導入してもよい。

本実施の形態において、上述した1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体は、それぞれ単独、又は2種以上の1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体を組み合わせて使用してもよい。

40

【0089】

本実施の形態において、有機電界蛍光発光素子の発光層5は、湿式製膜法により、上述した1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体と所定の有機溶剤を含む塗布溶液（有機電界蛍光発光素子用組成物、以下、「有機電界蛍光発光層塗布溶液」という。）を、陽極2上又は陽極2上に形成した正孔注入層3上又は正孔輸送層4上に塗布して形成される。尚、正孔輸送層4を設けない場合は、正孔注入層3上に塗布して形成される。

【0090】

発光層5を湿式製膜法により形成する場合は、1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体の1種または2種以上の所定量を、必要により電荷のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤等を溶剤に溶解させた有機電界蛍光発光層塗布溶液を調製し、これを

50

スピンコート、スプレーコート、ディップコート、ダイコート、フレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット法等の湿式製膜法により陽極2上に塗布し、乾燥して、発光層5を形成する。

【0091】

(その他の成分)

有機電界蛍光発光層塗布溶液は、前述した有機電界蛍光発光素子用材料の他、各層に必要な材料をさらに含有していることが好ましい。このような他の成分として、例えば、電荷輸送材料が挙げられる。

このような電荷輸送材料としては、中心骨格に、好ましくは3以上、更に好ましくは4以上、また、好ましくは7以下、更に好ましくは6以下の芳香環が縮合した化合物が好ましい。その中心骨格としては、例えば、クリセン、ナフタセン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、コロネン、フルオランテン、ベンゾフェナントレン等が挙げられる。

【0092】

さらに、他の電荷輸送材料としては、例えば、アリールアミノ基が置換された縮合芳香族環化合物及び／又はアリールアミノ基が置換されたスチリル誘導体、後述する式(I I I)で表わされる縮合芳香族環化合物等が挙げられる。

アリールアミノ基が置換された縮合芳香族環化合物としては、国際公開第2006/070712号パンフレットにおいて式(6)～式(11)で表わされる化合物が好ましい。尚、式(11)における核炭素数が5～40のアリール基として、国際公開第2006/070712号パンフレットに記載されている例示の他に、ベンゾフェナンスリルも好ましい。

【0093】

電荷輸送材料として、下記式(I I I)で表わされる縮合芳香族環化合物も好ましい。
$$\text{Ar}^{10}-\text{R} \quad (\text{I I I})$$

ここで、式(I I I)中、 Ar^{10} は、置換もしくは無置換の核炭素数5以上40以下のアリール基である。このアリール基は、好ましくは3以上、更に好ましくは4以上、また、好ましくは7以下、さらに好ましくは6以下の芳香環核が縮合した構造を有する。 Ar^{10} の具体例としては、例えば、クリセニル基、ナフタセニル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、コロニル基、フルオランテニル基、ベンゾフェナンスリル基、アセナフトフルオランテニル基、フルオレニル基等が挙げられる。

式(I I I)中、Rは、水素原子、脂環炭化水素基又は国際公開第2006/070712号パンフレットにおける式(11)のアリール基の置換基として例示された基から選択される。脂環炭化水素基としては、例えば、炭素数5以上炭素数8以下の脂環式炭化水素基が好ましく、具体例としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。また、国際公開第2006/070712号パンフレットにおける式(11)のアリール基の置換基として例示された基の中でも、アルキル基が好ましく、特に、3級炭素原子または4級炭素原子を基内に有するアルキル基が好ましく、中でも炭素数4以上炭素数15以下のアルキル基が好ましい。

【0094】

他の電荷輸送材料は、ホスト材料であっても、ドーパント材料であってもよい。他の電荷輸送材料の発光層中の含有量は、好ましくは、有機電界蛍光発光層塗布溶液との合計量で、0.1重量%～98重量%、さらに0.3重量%～97重量%含まれていることが好ましい。

【0095】

有機電界蛍光発光層塗布溶液には、必要に応じて、上記の化合物等の他に、さらに他の化合物を含有していてもよい。例えば、上記の溶剤とは異なる他の溶剤を含有していてもよい。そのような溶剤としては、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及び比率で用いてもよい。また、成膜性の向上を目的として、レベリング剤や消泡剤等の各種添加剤を含有してもよい

。

【0096】

発光層5を湿式成膜法により形成する場合、成膜は通常10℃以上、好ましくは13℃以上、さらに好ましくは16℃以上、通常50℃以下、好ましくは40℃以下、さらに好ましくは30℃以下で行われる。また、相対湿度は、通常、0.01%以上、好ましくは0.05%以上、好ましくは80%以下、より好ましくは60%以下で行われる。また、酸素濃度は、通常0.01ppm以上、より好ましくは0.05ppm以上、好ましくは50%以下、より好ましくは25%以下である。

【0097】

本実施の形態において、上述した有機電界蛍光発光層塗布溶液に含まれる溶剤としては種々の溶剤が適用可能であり、特に限定されない。

10

【0098】

例えば、トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；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；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；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；シクロヘキサノン、シクロオクタノン等の脂環を有するケトン；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン；メチルエチルケトン、シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環を有するアルコール；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール；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；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル等の脂肪族エステル等が挙げられる。

20

【0099】

これらの中でも、水の溶解度が低い点、容易には変質しない点で、トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素が好ましく、特に、インクジェット法による湿式製膜法において、欠陥がなく膜厚均一性の優れた有機電界蛍光発光素子の発光層を形成しやすいために好ましい。

30

【0100】

有機電界蛍光発光素子には、陰極等の水分により著しく劣化する材料が多く使用されているため、有機電界蛍光発光層塗布溶液中の水分の存在は、乾燥後の膜中に水分が残留し、素子の特性を低下させる可能性が考えられ好ましくない。

有機電界蛍光発光層塗布溶液中の水分量を低減する方法としては、例えば、窒素ガスシール、乾燥剤の使用、溶剤を予め脱水する、水の溶解度が低い溶剤を使用する等が挙げられる。なかでも、水の溶解度が低い溶剤を使用する場合は、湿式製膜工程中に、溶液膜が大気中の水分を吸収して白化する現象を防ぐことができるため好ましい。この様な観点からは、例えば、25℃における水の溶解度が1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下である溶剤を、組成物中10重量%以上含有することが好ましい。

40

【0101】

また、湿式製膜時に溶剤が蒸発することにより製膜安定性が低下することを防止するためには、沸点が100℃以上、好ましくは沸点が150℃以上、より好ましくは沸点が200℃以上の溶剤を用いることが効果的である。

また、より均一な膜を得るためには、製膜直後の液膜から溶剤が適当な速度で蒸発することが必要で、このためには通常沸点80℃以上、好ましくは沸点100℃以上、より好ましくは沸点120℃以上で、通常沸点270℃未満、好ましくは沸点250℃未満、より好ましくは沸点230℃未満の溶剤を用いることが効果的である。溶剤は、単独又は2種類以上の溶剤を混合して用いることもできる。

また、より均一な膜を得るためには、必要に応じて、真空乾燥、加熱乾燥、製膜から乾

50

乾燥処理までの時間の最適化等を施すこともできる。

【0102】

本実施の形態においては、発光層5以外に、正孔注入層3及び後述の電子注入層8等の有機層を有する場合、発光層5と正孔注入層3や電子注入層8の他の有機層とを合わせた総膜厚は通常30nm以上、好ましくは50nm以上であり、さらに好ましくは100nm以上で、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下であり、さらに好ましくは300nm以下である。また、発光層5以外の正孔注入層3や後述の電子注入層8の導電性が高い場合、発光層5に注入される電荷量が増加する為、例えば正孔注入層3の膜厚を厚くして発光層5の膜厚を薄くし、総膜厚をある程度の膜厚を維持したまま駆動電圧を下げることも可能である。

10

【0103】

よって、発光層5の膜厚は、通常10nm以上、好ましくは20nm以上で、通常300nm以下、好ましくは200nm以下である。尚、本発明の素子が、陽極2及び陰極9の両極間に、発光層5のみを有する場合の発光層5の膜厚は、通常30nm以上、好ましくは50nm以上、通常500nm以下、好ましくは300nm以下である。

【0104】

[6] 正孔阻止層

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。

20

【0105】

正孔阻止層6は、陽極2から移動してくる正孔を陰極9に到達するのを阻止する役割と、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、発光層5の上に、発光層5の陰極9側の界面に接するように積層形成される。

【0106】

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。

30

【0107】

このような条件を満たす正孔阻止層6の材料としては、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(特開平11-242996号公報)、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-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(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(特開平10-79297号公報)が挙げられる。

40

【0108】

さらに、国際公開05/022962号パンフレットに記載の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。

【0109】

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

【0110】

[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、発光層5と電子

50

注入層 8 との間に設けられる。

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より形成される。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。

【0111】

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等の金属錯体（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、ベンゾ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）、キノキサリン化合物（特開平 6-207169 号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平 5-331459 号公報）、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n 型水素化非晶質炭化シリコン、n 型硫化亜鉛、n 型セレン化亜鉛等が挙げられる。

10

【0112】

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 と同様にして湿式製膜法、或いは真空蒸着法により発光層 5 上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

20

【0113】

〔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等のアルカリ土類金属が用いられる。電子注入層 8 の膜厚は 0.1 nm~5 nm が好ましい。

【0114】

また、陰極 9 と発光層 5 又は後述の電子輸送層 7 との界面に LiF、MgF₂、Li₂O、Cs₂CO₃ 等の極薄絶縁膜（0.1~5 nm）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；特開平 10-74586 号公報；IEEE Trans. Electron. Devices, 44 巻, 1245 頁, 1997 年；SID 04 Digest, 154 頁）。

30

【0115】

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等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（特開平 10-270171 号公報、特開 2002-100478 号公報、特開 2002-100482 号公報等に記載）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。この場合の膜厚は通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上で、通常 200 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

40

【0116】

電子注入層 8 は、発光層 5 と同様にして湿式製膜法、或いは真空蒸着法により発光層 5 上に積層することにより形成される。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^{-4} Pa 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。

【0117】

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

50

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。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。尚、電子注入層8は、これを省略してもよい。

【0118】

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

【0119】

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。

【0120】

[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、本実施の形態においては、有機電界蛍光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。例えば、電子輸送層7及び正孔阻止層6は必要に応じて、適宜設ければよく、1) 電子輸送層7のみ、2) 正孔阻止層6のみ、3) 正孔阻止層6／電子輸送層7の積層、4) 用いない等の用法がある。

【0121】

正孔阻止層6と同様の目的で、正孔注入層3と発光層5の間に電子阻止層（図示せず。）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注入層3に到達するのを阻止することで、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、正孔注入層3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。

【0122】

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、本実施の形態では、発光層5が湿式製膜法で形成されることが好ましく、その場合、電子阻止層も湿式製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。

このため、電子阻止層も湿式製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、例えば、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（WO2004/084260号公報記載）等が挙げられる。

【0123】

尚、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極9、電子注入層8、発光層5、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に有機電界蛍光発光素子を設けることも可能である。

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、

10

20

30

40

50

陰極がA1の場合はその2層)の代わりに、例えば V_2O_5 等を電荷発生層(CGL)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もより好ましい。

【0124】

本実施の形態が適用される有機電界蛍光発光素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

本実施の形態が適用される有機電界蛍光発光素子は、カラーディスプレイモジュール基板、カラーディスプレイ表示装置、カラーディスプレイテレビ等の大面積を有するカラーディスプレイ用途に適用することができる。

さらに、本実施の形態が適用される有機電界蛍光発光素子は、有機ELディスプレイにおける有機電界蛍光発光素子として使用できる。この場合、有機ELディスプレイは、透明支持基板と当該透明支持基板上に積層された有機電界蛍光発光素子とから構成される。

【0125】

(有機ELディスプレイ)

次に、有機ELディスプレイについて説明する。

本実施の形態が適用される有機ELディスプレイは、少なくとも透明支持基板と透明支持基板上に積層された有機電界発光素子とを有し、有機電界発光素子として、上述した有機電界発光素子用材料又は有機電界発光素子用組成物を用いて形成された有機層を備える有機電界発光素子を使用することにより、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有機ELディスプレイを形成することができる。

【実施例】

【0126】

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明する。本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。尚、特に断りがない限り、以下の記載において部とは重量部のことを指す。

【0127】

(1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体のトルエンに対する溶解度の測定)

内容量2mL~10mLのガラス製サンプル瓶に、1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体(通常、3mg~10mgの範囲)とトルエンを投入し、ガラス製サンプル瓶の蓋を閉じ、攪拌、超音波照射または加熱処理し、溶質の溶解を極力促進させる。次に、ガラス製サンプル瓶を、25℃下、10時間以上静置した後、溶解度を測定した。

【0128】

(1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体のガラス転移温度(Tg)の測定)

1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体のガラス転移温度(Tg)は、示差走査熱量計(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社社製: DSC6220)により測定した。

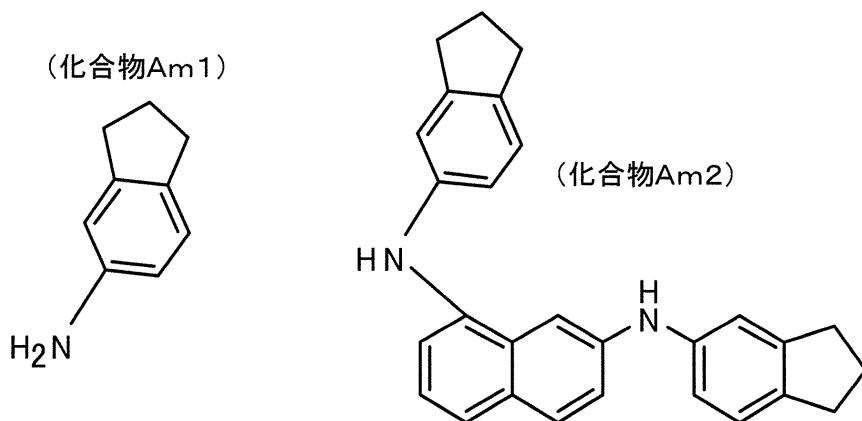
【0129】

(1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体の合成)

以下に示す化合物Am1、化合物Am2、化合物BR1、化合物BR2及び化合物BR3を用いて、2種類の1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体(DDD-1、DDD-2)を合成した。

【0130】

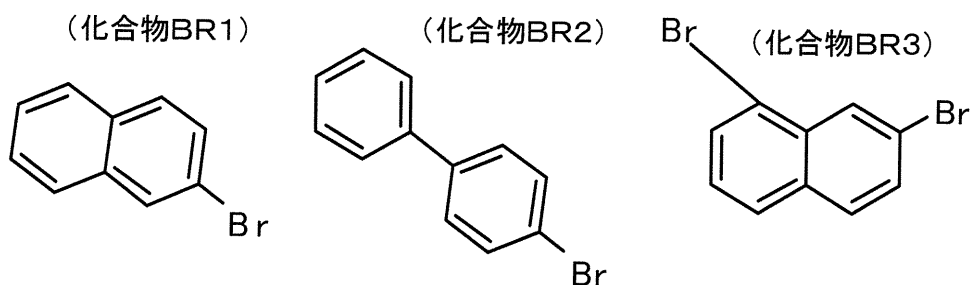
【化 1 2】



10

【0 1 3 1】

【化 1 3】



20

【0 1 3 2】

[化合物DDD-1の合成]

1, 7-ジブロモナフタレン化合物BR3 (2.85 g, 10 mmol、分子量285.96)と、トルエン100 mlと、化合物Am1 (2.62 g, 22 mmol、分子量133.19)と、トリス-ターシャリーブチルフォスフィン (0.2 g) 及びターシャリーブチルナトリウム (2.1 g) とを含有する溶液を、窒素バブリングしながら、30分間攪拌したのち、窒素トリス (ジベンジリデンアセトン) ジバジウム (0) (0.18 g) を添加した。次いで、この反応溶液を80℃に昇温し、3時間保持した。

30

続いて、反応溶液の温度を室温に戻し、脱塩水100 mlを入れ、分液し、有機層をエバポレートした後、展開溶液 (ヘキサン/酢酸エチル=90/10) を用い、カラム (和光純薬株式会社製シリカ; ワコーゲルC-200) にて精製し、純度99%の黄色固体化合物Am2を2.05 g得た。

【0 1 3 3】

次に、化合物Am2 (3.5 g, 10 mmol)、トルエン100 ml、化合物Am1 (2.62 g, 22 mmol)、トリス-ターシャリーブチルフォスフィン (0.2 g)、4-ブロモビフェニル (化合物BR2) (5.12 g, 22 mmol)、ターシャリーブチルナトリウム (2.1 g) を含有する溶液を、窒素バブリングしながら、30分間攪拌した後、これにトリス (ジベンジリデンアセトン) ジバジウム (0) (0.18 g) を添加した。次いで、この反応溶液を80℃に昇温し、3時間保持した。

40

【0 1 3 4】

続いて、反応溶液の温度を室温に戻し、脱塩水100 mlを入れ、分液し、有機層をエバポレートした後、展開溶液 (ヘキサン/酢酸エチル=90/10) を用い、カラム (和光純薬株式会社製シリカ; ワコーゲルC-200) にて精製し、純度99%である1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体の黄色固体 (化合物DDD-1) を1.9 g得た。尚、化合物DDD-1の¹H-NMR測定の結果は以下の通りである。また、化学式を以下に示す。

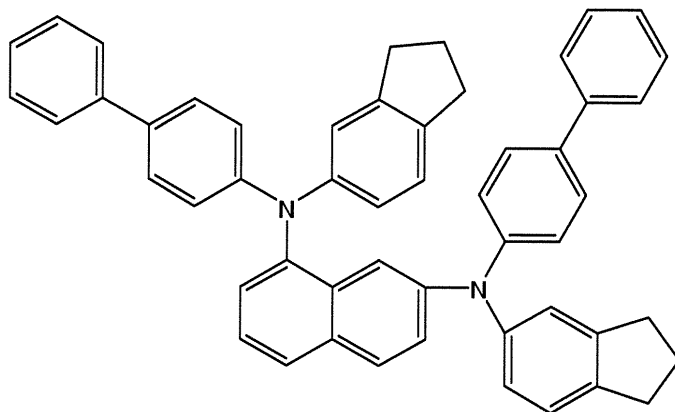
(NMR測定の結果)

50

2. 01 (m, 4H), 2. 76 (m, 8H), 6. 75 – 8 (m, 30H).

【0135】

【化14】



DDD-1

【0136】

[化合物DDD-2の合成]

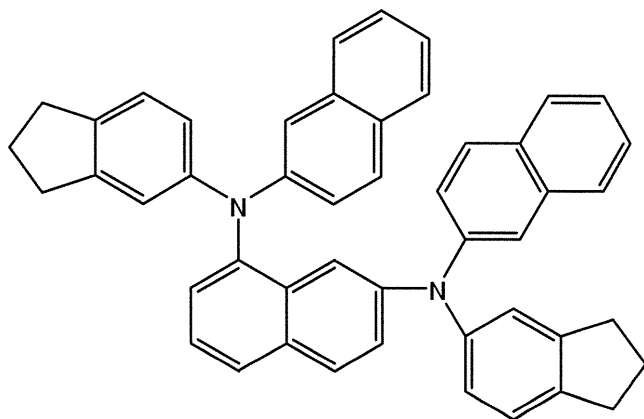
前述した化合物DDD-1の合成において、4-ブロモビフェニル（化合物BR2）を使用する代わりに2-ブロモナフタレン（BR1）（455. 1g、2. 2mmol）を使用し、その他の条件は化合物DDD-1の合成と同様の条件で合成操作を行い、純度99%の1, 7-ジアリールアミノナフタレン誘導体の黄色固体（化合物DDD-2）を2. 1g得た。尚、化合物DDD-1の¹H-NMR測定の結果は以下の通りである。また、化学式を以下に示す。

（NMR測定の結果）

2. 01 (m, 4H), 2. 76 (m, 8H), 6. 75 – 8 (m, 26H).

【0137】

【化15】



DDD-2

【0138】

（化合物CCC-1）

また、比較実験を行うために、以下に示すように、ナフタレン環の2位及び6位の炭素原子に、置換基としてアリールアミノ基が結合した化合物CCC-1を合成した。

【0139】

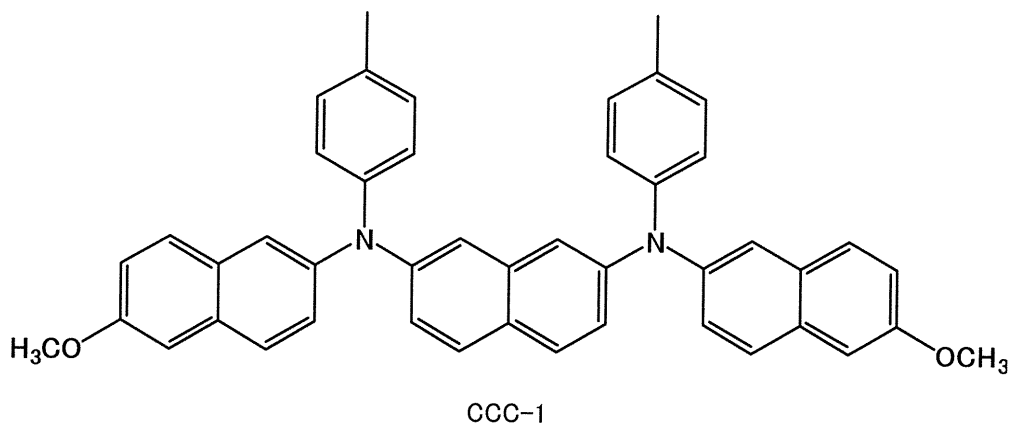
10

20

30

40

【化 1 6】



10

【0 1 4 0】

(実施例 1)

前述した化合物 DDD-1 を用い、以下の操作に従い、大きさ 2 mm × 2 mm の発光面積部分を有する有機電界蛍光発光素子を作製した。

尚、化合物 DDD-1 のトルエンに対する溶解度に対する溶解度は 5 重量%である。また、化合物 DDD-1 のガラス転移温度 (T_g) は、99 °C である。

【0 1 4 1】

(陽極の形成)

ガラス製の基板の上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 150 nm の厚みで成膜した (スパッタ成膜品、シート抵抗 15 Ω)。この透明導電膜に、通常のフォトリソグラフィ技術により、2 mm 幅のストライプにパターニングし、陽極を形成した。

パターニングした ITO 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、紫外線オゾン洗浄を行った。

20

【0 1 4 2】

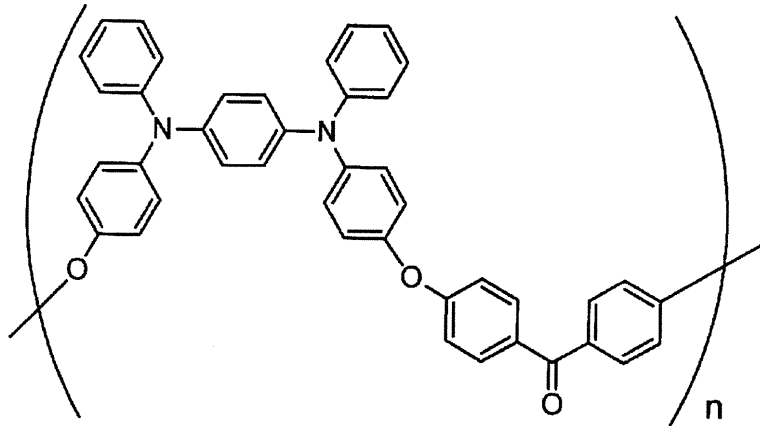
(正孔注入層の形成)

続いて、陽極の上に正孔注入層を形成した。正孔注入層の材料として、下記に示す構造式の芳香族アミノ基を有する非共役系高分子化合物 (PB-1: 重量平均分子量 29,400、数平均分子量 12,600) を用い、光反応開始剤 (A-1) と共に陽極の上にスピンコートした。スピンコートの条件を表 2 に示す。また、非共役系高分子化合物 (PB-1) と光反応開始剤 (A-1) の使用比率は、(PB-1) : (A-1) = 10 : 4 (重量比) とした。スピンコートを行なった後、260 °C で 180 分の乾燥を行ない、膜厚 30 nm の均一な正孔注入層の薄膜を形成した。

30

【0 1 4 3】

【化 1 7】

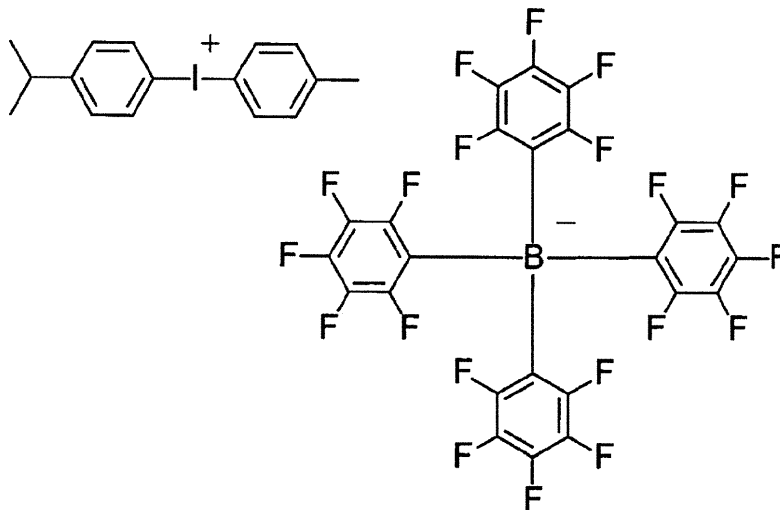


(P B - 1)

10

【 0 1 4 4】

【化 1 8】



(A - 1)

20

30

【 0 1 4 5】

【表 2】

スピコート条件	
溶媒	安息香酸エチル
塗布液濃度	2重量%
PB-1:A-1	10:4
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30 秒

40

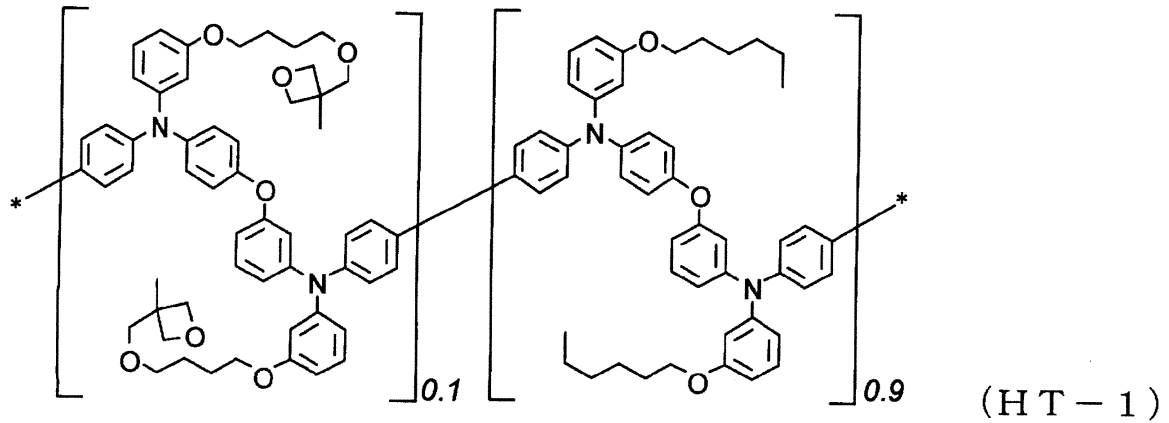
【 0 1 4 6】

(正孔輸送層)

形成した正孔注入層の上に正孔輸送層を形成した。正孔輸送層の材料として、以下に示す化合物 (H T - 1) を用いて、スピコートにより、正孔輸送層を形成した。スピコートの条件を表 3 に示す。スピコートを行なった後、230℃で60分の乾燥を行ない、膜厚20nmの均一な正孔輸送層の薄膜を形成した。

【 0 1 4 7】

【化 1 9】



10

【0 1 4 8】

【表 3】

スピコート条件	
溶媒	トルエン
塗布液濃度	0.4重量%
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30 秒

20

【0 1 4 9】

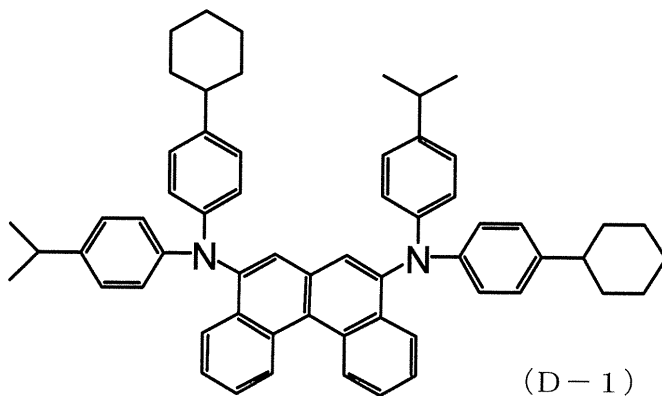
(発光層)

次に、形成した正孔輸送層の上に発光層を形成した。発光層の材料として、化合物 D D D-1 と、以下に示す蛍光発光性のドーパント (D-1) を下記条件でトルエンに溶解した組成物を用いて、スピコートにより発光層を形成した。スピコートの条件を表 4 に示す。また、化合物 D D D-1 とドーパント (D-1) との使用比率は、(化合物 D D D-1) : (D-1) = 10 : 1 (重量比) とした。スピコートを行なった後、100℃で60分の乾燥を行ない、膜厚 50 nm の均一な発光層の薄膜を形成した。

30

【0 1 5 0】

【化 2 0】



40

【0 1 5 1】

【表 4】

スピコート条件	
溶媒	トルエン
塗布液濃度	0.75重量%
DDD-1:D-1	10:1
スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30 秒

10

【0152】

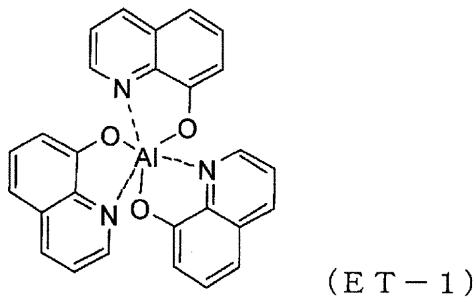
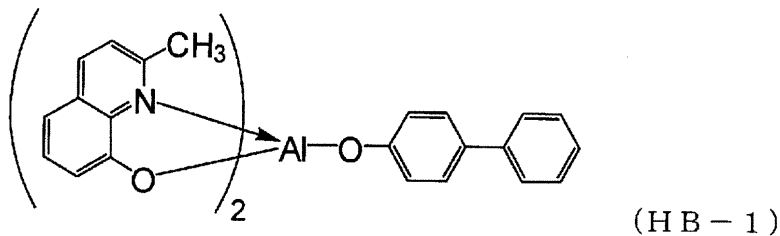
(正孔阻止層・電子輸送層)

続いて、形成した発光層の上に正孔阻止層を形成し、さらに、正孔阻止層の上に電子輸送層を形成した。正孔阻止層の材料として、下記に示すHB-1を用いて、真空蒸着法により膜厚10nmの正孔阻止層を形成した。次に、電子輸送層の材料として、下記に示すET-1を用いて、真空蒸着法により膜厚30nmの電子輸送層を形成した。

【0153】

【化21】

20



30

【0154】

(電子注入層・陰極)

次に、電荷輸送層の上に電子注入層を形成し、さらに、電子注入層の上に陰極を形成した。電子注入層は、フッ化リチウム(LiF)を用い、有機層と同様に真空蒸着法によって膜厚0.5nmの電子注入層を形成した。また、陰極の材料としてアルミニウムを用い、膜厚80nmの陰極を、それぞれ陽極であるITOストライプと直交する形状の2mm幅のストライプ状に積層した。

40

【0155】

化合物DDD-1を用い、以上の操作によって作製した大きさ2mm×2mmの発光面積部分を有する有機電界蛍光発光素子に、7Vの電圧を印加した際の、発光素子としての発光の有無と発光色を評価した。

その結果、化合物DDD-1を用いて作製した有機電界蛍光発光素子から、青色発光が得られた。さらに、化合物DDD-1を含む塗布液を用い、ガラス基板上に形成した化合物DDD-1の膜(膜厚50nm)からも青色発光が得られた。

【0156】

50

(実施例 2)

前述した化合物 D D D - 2 を含む塗布液を用い、ガラス基板上に化合物 D D D - 2 の膜（膜厚 5 0 n m）を形成した。次に、この化合物 D D D - 2 の膜に所定の電圧を印加することにより、青色発光が得られた。

これにより、化合物 D D D - 2 を用いることにより、前述した化合物 D D D - 1 と同様に、有機電界蛍光発光素子が得られると考えられる。

尚、化合物 D D D - 2 のトルエンに対する溶解度に対する溶解度は 5 重量 % である。また、化合物 D D D - 2 のガラス転移温度（T g）は、8 4 °C である。

【0 1 5 7】

(参考例 1)

実施例と同様な操作により、前述した化合物 C C C - 1 を用い、大きさ 2 m m × 2 m m の発光面積部分を有する有機電界蛍光発光素子を作製した。その結果、この有機電界蛍光発光素子からは、青緑色発光が得られたが、青色発光は得られなかった。

尚、化合物 C C C - 1 のトルエンに対する溶解度は 2 重量 % であった。また、化合物 C C C - 1 のガラス転移温度（T g）は、1 1 0 °C である。

【図面の簡単な説明】

【0 1 5 8】

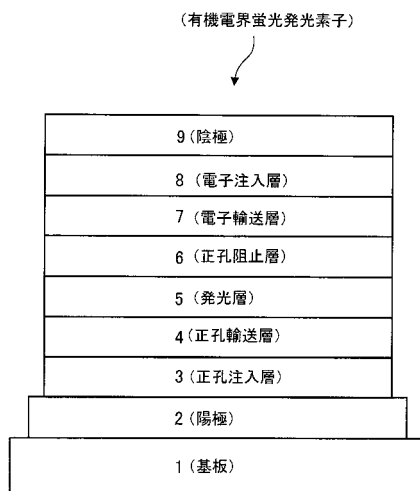
【図 1】有機電界蛍光発光素子に好適な構造例を示す断面模式図である。

【符号の説明】

【0 1 5 9】

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

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 清水 渡
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
- (72)発明者 長尾 茂樹
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
- (72)発明者 矢部 昌義
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
- (72)発明者 五郎丸 英貴
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

審査官 濱野 隆

- (56)参考文献 特開2008-244424 (JP, A)
特開2006-306745 (JP, A)
特開2003-133076 (JP, A)
特開2000-133454 (JP, A)
特開2000-133455 (JP, A)
特開平11-273860 (JP, A)
特開平8-231950 (JP, A)
特開平8-87122 (JP, A)
特開平5-234681 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 11/06
H01L 51/50
C07C 211/60
CA/REGISTRY (STN)
CAplus (STN)