

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-9196

(P2014-9196A)

(43) 公開日 平成26年1月20日(2014.1.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 D 307/91 (2006.01)	C O 7 D 307/91 C S P	3 K 1 0 7
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	4 C O 3 7
C O 7 D 405/14 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	4 C O 6 3
	C O 7 D 405/14	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 71 頁)

(21) 出願番号	特願2012-147167 (P2012-147167)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成24年6月29日 (2012. 6. 29)		出光興産株式会社
			東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(71) 出願人	000005887
			三井化学株式会社
			東京都港区東新橋一丁目5番2号
		(74) 代理人	100078732
			弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765
			弁理士 東平 正道
		(72) 発明者	加藤 朋希
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	佐土 貴康
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族アミン誘導体及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】寿命が長く、かつ、より発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する芳香族アミン誘導体を提供する。

【解決手段】パラフェニレンを介してジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基が結合しており、かつ、メタフェニレンを介してヘテロアリアル基が結合している特定の芳香族アミン誘導体、並びに陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、該芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

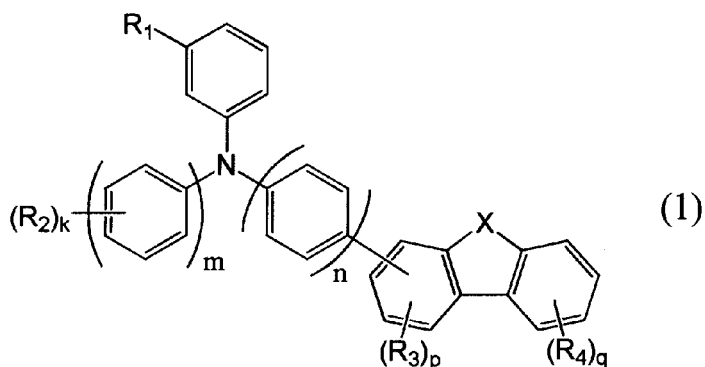
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（１）で表される芳香族アミン誘導体。

【化 1】



10

〔式中、 R_1 は、置換若しくは無置換の環形成原子数 5～30 のヘテロアリール基であり

R_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数 5～30 のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 3～30 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数 7～30 のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 k が 2 以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_2 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、

20

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数 5～30 のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 3～30 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数 7～30 のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 p が 2 以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_3 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、 q が 2 以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_4 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、

30

X は、酸素原子または硫黄原子である。

k は、0～5 の整数である。

m は、1～2 の整数である。

n は、1～2 の整数である。

p は、0～3 の整数である。

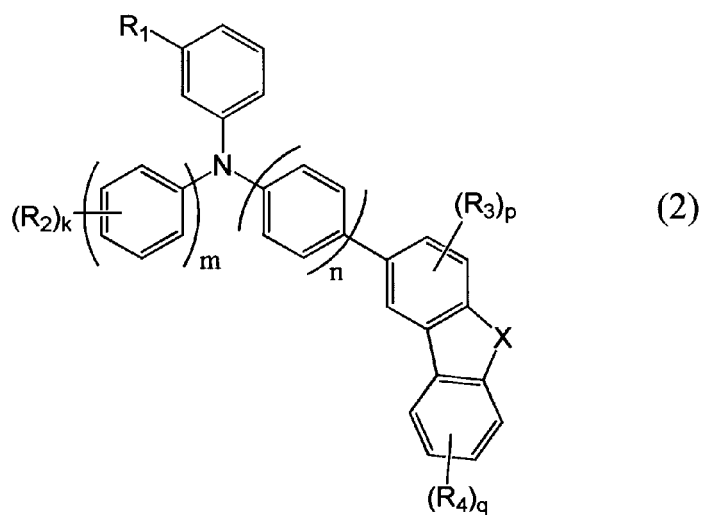
q は、0～4 の整数である。]

40

【請求項 2】

下記式（２）で表される請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。

【化 2】



10

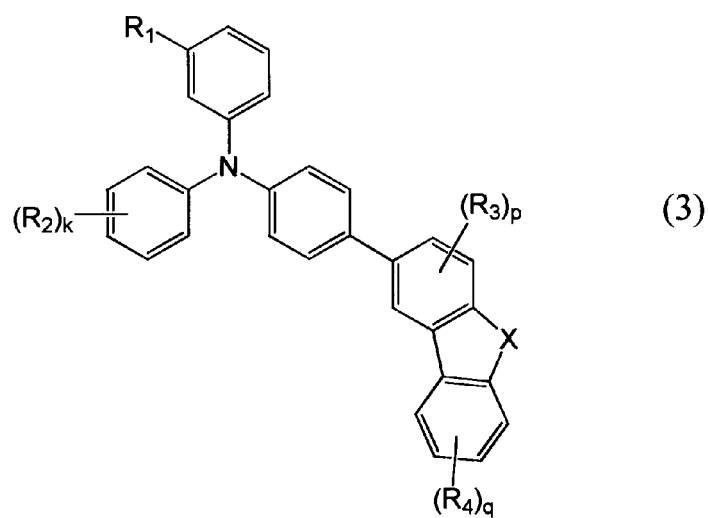
[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 m 、 n 、 p 及び q は、上記と同様である。]

【請求項 3】

下記式 (3) で表される請求項 2 に記載の芳香族アミン誘導体。

【化 3】

20



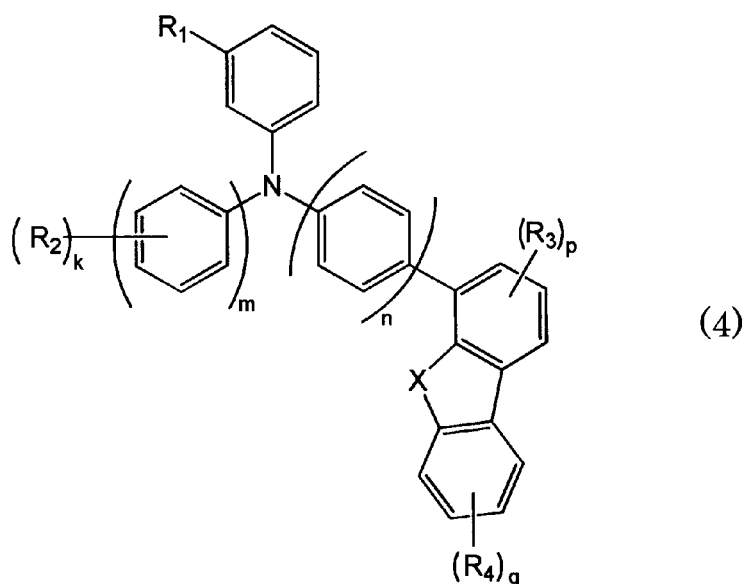
30

[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 p および q は、上記と同様である。]

【請求項 4】

下記式 (4) で表される請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。

【化 4】



10

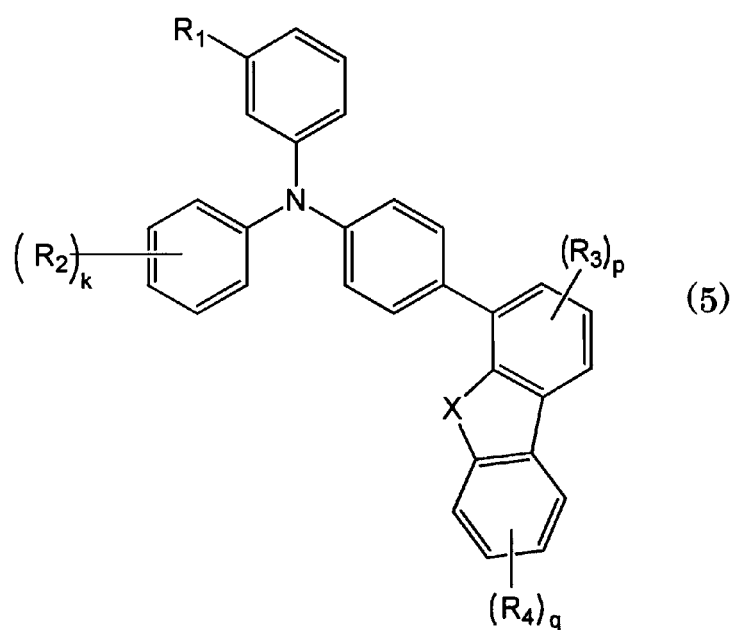
[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 m 、 n 、 p 及び q は、上記と同様である。]

【請求項 5】

下記式 (5) で表される請求項 4 に記載の芳香族アミン誘導体。

20

【化 5】



30

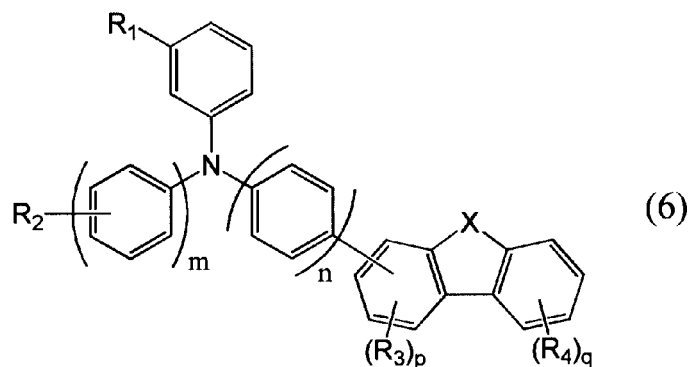
[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 p および q は、上記と同様である。]

【請求項 6】

下記式 (6) で表される請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。

40

【化 6】



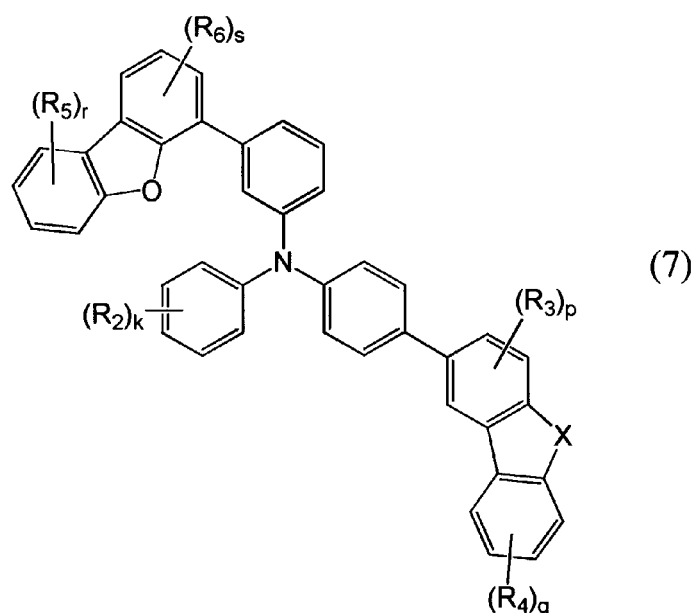
10

[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 m 、 n 、 p および q は、上記と同様である。]

【請求項 7】

下記式 (7) で表される請求項 3 に記載の芳香族アミン誘導体。

【化 7】



20

30

[式中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 p および q は、上記と同様であり、

R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数 5～30 のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 3～30 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数 7～30 のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 r が 2 以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_5 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、 s が 2 以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_6 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。

40

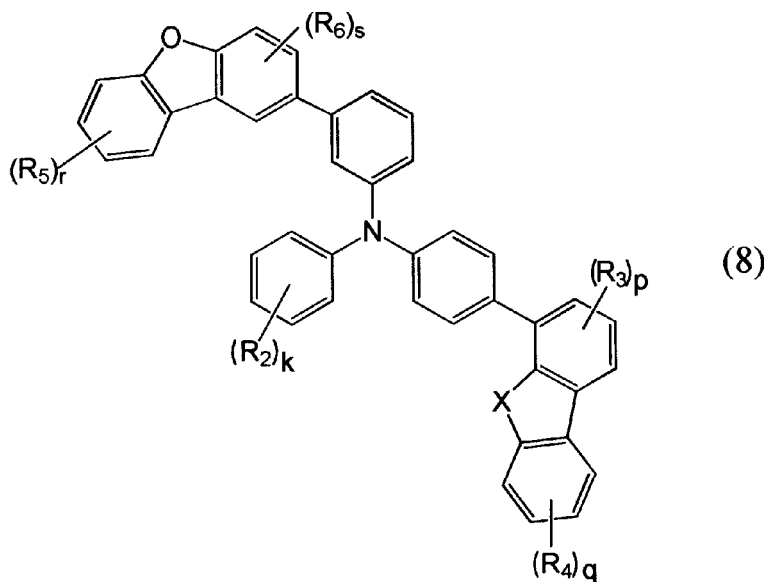
r は、0～4 の整数である。

s は、0～3 の整数である。]

【請求項 8】

下記式 (8) で表される請求項 5 に記載の芳香族アミン誘導体。

【化 8】



10

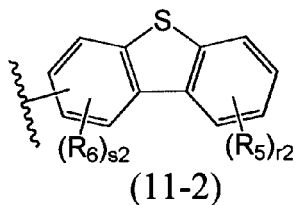
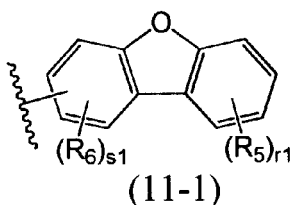
[式中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 X 、 k 、 p 、 q 、 r および s は、上記と同様である。]

【請求項 9】

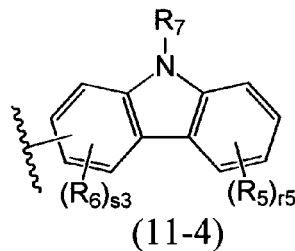
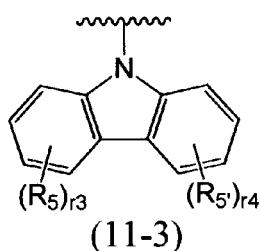
20

前記式(1)～式(6)において、 R_1 が下記式(11-1)～(11-4)のいずれか1つで表される請求項1～6のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体。

【化 9】



30



[式中、 R_5 、 R_5' 及び R_6 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3～30のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 $r_1 \sim r_5$ が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_5 又は R_5' は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、 $s_1 \sim s_3$ が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_6 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。

40

R_7 は、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1～30の

50

アルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 30 のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 3 ～ 30 のシクロアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 7 ～ 30 のアラルキル基である。

r 1 ～ r 5 は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数である。

s 1 ～ s 3 は、それぞれ独立に、0 ～ 3 の整数である。]

【請求項 10】

有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体。

【請求項 11】

有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料又は正孔輸送材料である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体。

【請求項 12】

陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 13】

前記有機薄膜層が正孔輸送層を有し、該正孔輸送層が前記芳香族アミン誘導体を含有する請求項 12 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族アミン誘導体及びそれらを用いた有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機 EL 素子は、電界を印加することより、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る。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有機 EL 素子に関する研究が盛んに行われている。Tang らは、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機 EL 素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の 2 層型、又は正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の 3 層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

【0003】

通常、高温環境下で有機 EL 素子を駆動させたり、保管すると、発光色の変化、発光効率の低下、駆動電圧の上昇、発光寿命の短時間化等の悪影響が生じる。これを防ぐためには正孔輸送材料のガラス転移温度（T_g）を高くする必要がある。そのために正孔輸送材料の分子内に多くの芳香族基を有する必要がある（例えば、特許文献 1 の芳香族ジアミン誘導体、特許文献 2 の芳香族縮合環ジアミン誘導体）、通常 8 ～ 12 個のベンゼン環を有する構造が好ましく用いられている。

しかしながら、分子内に多くの芳香族基を有する対称性の高い化合物や平面性の高い化合物においては、これらの正孔輸送材料を用いて薄膜を形成して有機 EL 素子を作製する際に結晶化が起こりやすく、蒸着に用いるるつぼの出口を塞いだり、結晶化に起因する薄

10

20

30

40

50

膜の欠陥が発生し、有機EL素子の歩留り低下を招くなどの問題が生じていた。また、分子内に多くの芳香族基を有する化合物は、一般的にガラス転移温度（ T_g ）は高いものの、昇華温度が高く、蒸着時の分解や蒸着が不均一に形成される等の現象が起こると考えられるために寿命が短いという問題があった。

一方、ジベンゾフランを有するアミン化合物の報告としては、特許文献3～5があるが、これらはジアミン化合物の中心骨格にジベンゾフランを有する構造である。モノアミンにアリール基を介してジベンゾフランを有する化合物の報告としては、特許文献6～10があるが、有機EL素子としての性能は十分ではない。

【0004】

以上のように、高効率、長寿命の有機EL素子の報告はあるものの、十分な性能ではなく、より優れた性能を有する有機EL素子の開発が強く望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第4,720,432号明細書

【特許文献2】米国特許第5,061,569号明細書

【特許文献3】特開2005-112765号公報

【特許文献4】特開平11-111460号公報

【特許文献5】WO2006/122630号公報

【特許文献6】WO2006/128800号公報

【特許文献7】特開2006-151844号公報

【特許文献8】特開2008-021687号公報

【特許文献9】WO2007/125714号公報

【特許文献10】WO2009/145016号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、寿命が長く、かつ、より発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する芳香族アミン誘導体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

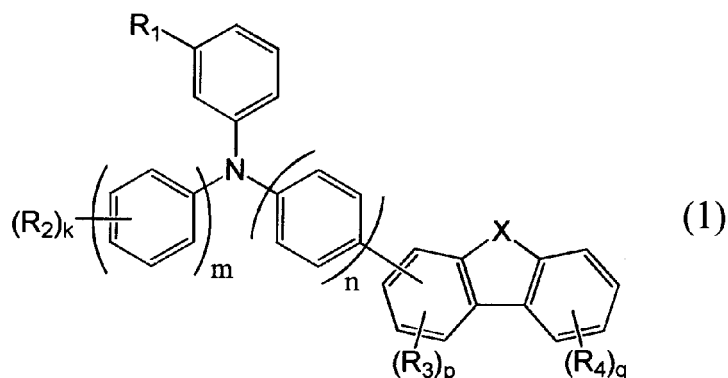
【0007】

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、パラフェニレンを介してジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基が結合しており、かつ、メタフェニレンを介してヘテロアリール基が結合している特定の芳香族アミン誘導体を用いることで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、

1. 下記式(1)で表される芳香族アミン誘導体、

【化1】



10

20

30

40

50

[式中、 R_1 は、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基であり

、 R_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3～30のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 k が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_2 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3～30のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 p が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_3 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、 q が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_4 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、

X は、酸素原子または硫黄原子である。

k は、0～5の整数である。

m は、1～2の整数である。

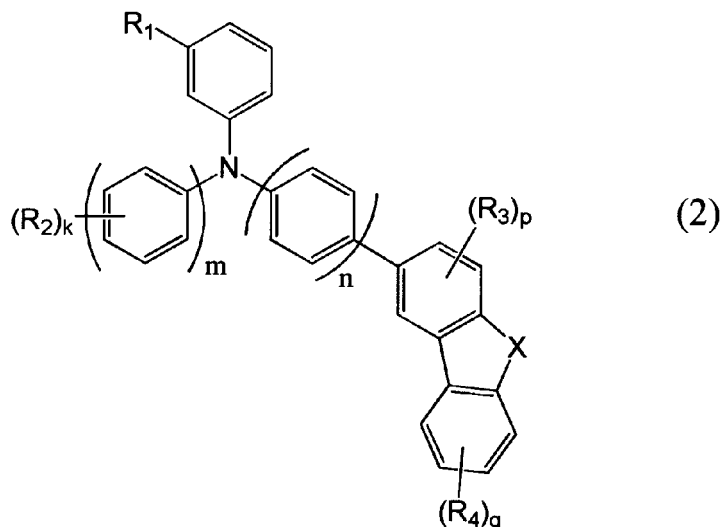
n は、1～2の整数である。

p は、0～3の整数である。

q は、0～4の整数である。]

2. 下記式(2)で表される上記1に記載の芳香族アミン誘導体、

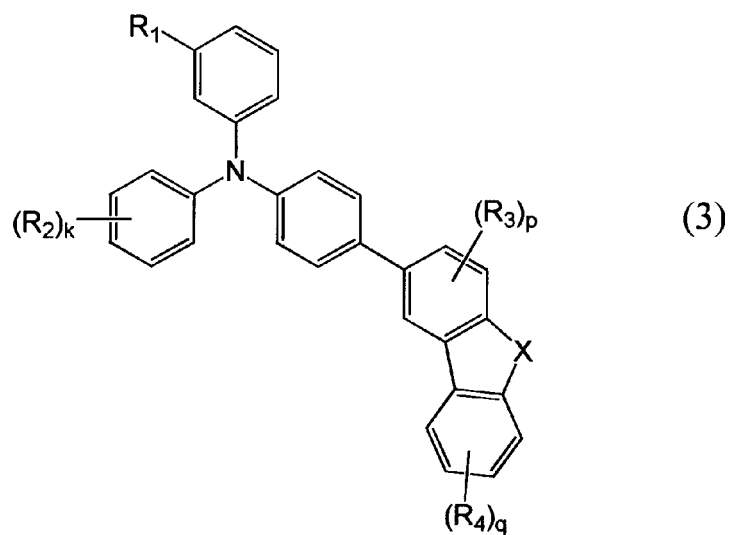
【化2】



[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 m 、 n 、 p 及び q は、上記と同様である。]

3. 下記式(3)で表される上記2に記載の芳香族アミン誘導体、

【化 3】

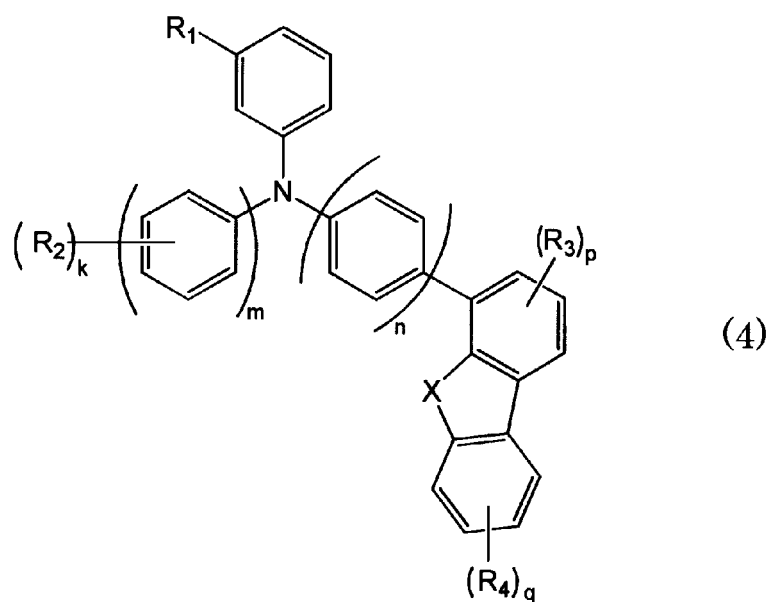


10

[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 p および q は、上記と同様である。]

4. 下記式(4)で表される上記1に記載の芳香族アミン誘導体、

【化 4】



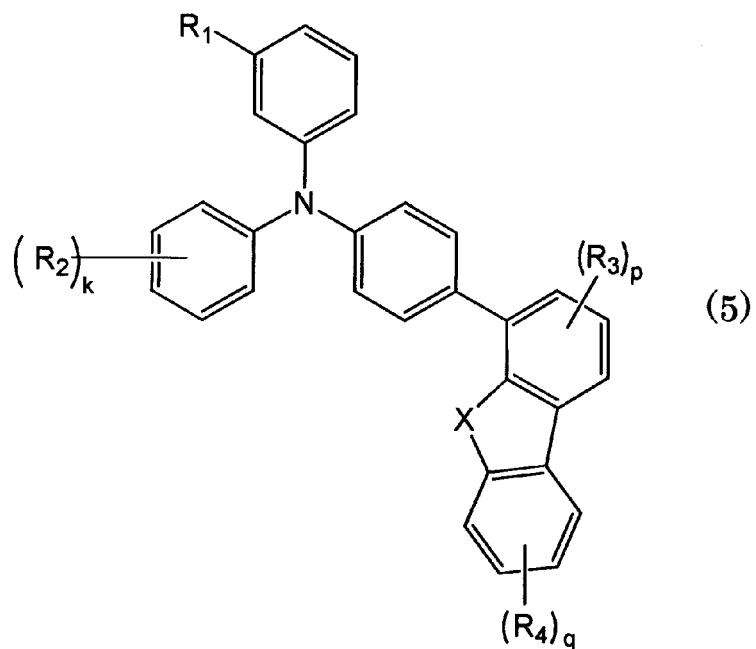
20

30

[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 m 、 n 、 p 及び q は、上記と同様である。]

5. 下記式(5)で表される上記4に記載の芳香族アミン誘導体、

【化 5】



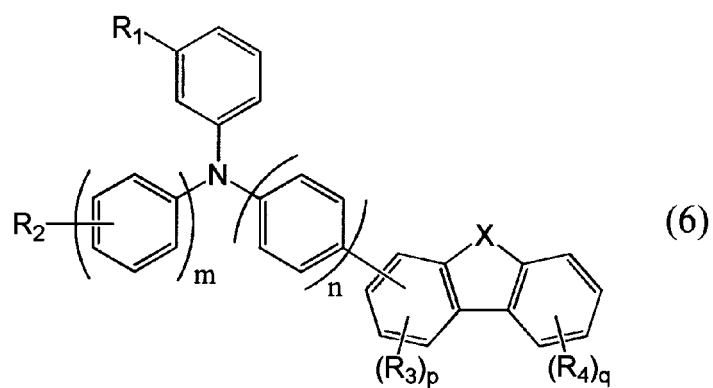
10

[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 p および q は、上記と同様である。]

20

6. 下記式(6)で表される上記1に記載の芳香族アミン誘導体、

【化 6】

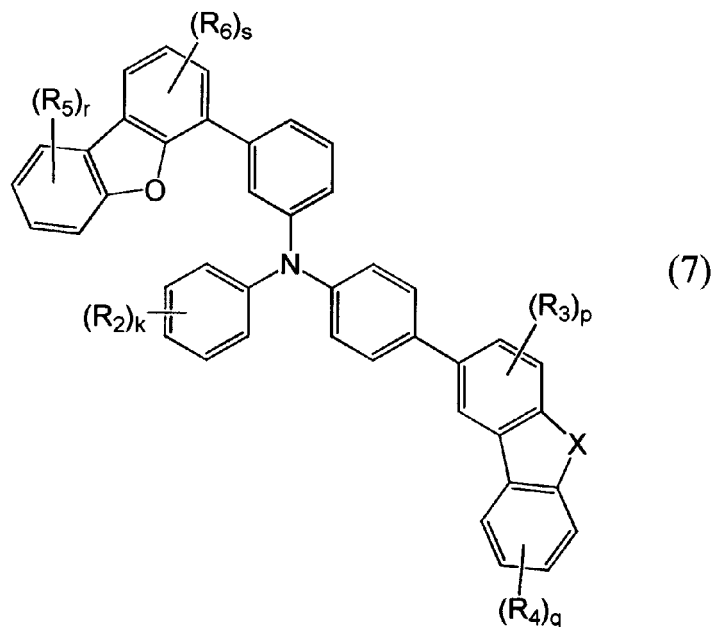


30

[式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 m 、 n 、 p および q は、上記と同様である。]

7. 下記式(7)で表される上記3に記載の芳香族アミン誘導体、

【化 7】



10

[式中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 p および q は、上記と同様であり、

20

R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3～30のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 r が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_5 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、 s が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_6 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。

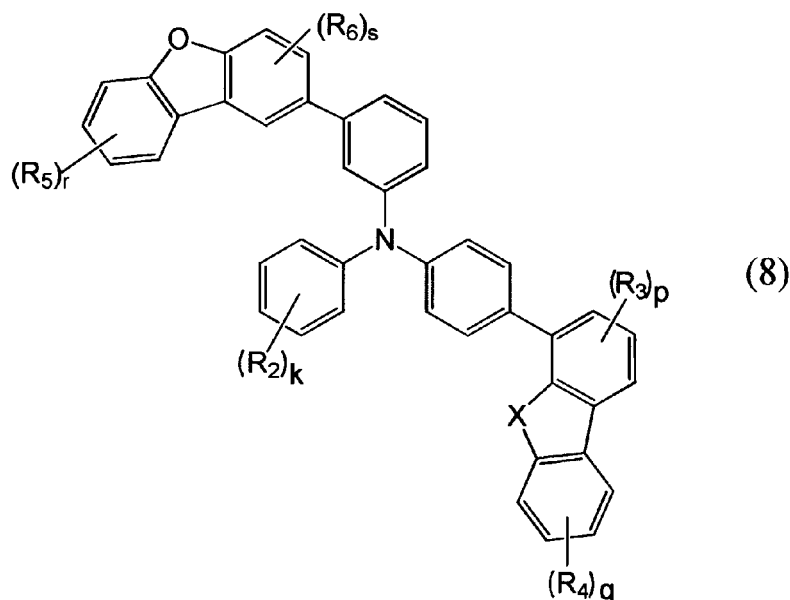
30

r は、0～4の整数である。

s は、0～3の整数である。]

8. 下記式(8)で表される上記5に記載の芳香族アミン誘導体、

【化 8】



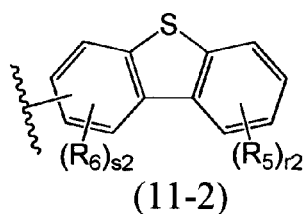
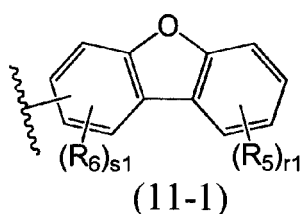
10

[式中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 X 、 k 、 p 、 q 、 r および s は、上記と同様である。]

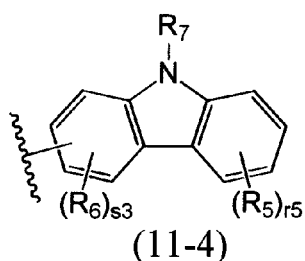
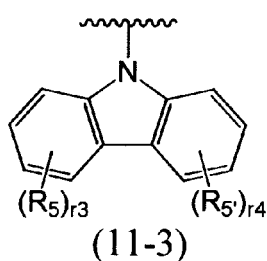
20

9. 前記式(1)～式(6)において、 R_1 が下記式(11-1)～(11-4)のいずれか1つで表される上記1～6のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体、

【化 9】



30



[式中、 R_5 、 R_5 、及び R_6 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3～30のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 $r_1 \sim r_5$ が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_5 又は R_5 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、 $s_1 \sim s_3$ が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_6 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。

40

R_7 は、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1～30の

50

アルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 1 ～ 30 のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 3 ～ 30 のシクロアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数 7 ～ 30 のアラルキル基である。

$r_1 \sim r_5$ は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数である。

$s_1 \sim s_3$ は、それぞれ独立に、0 ～ 3 の整数である。]

10. 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である上記 1 ～ 9 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体、

11. 有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔注入材料又は正孔輸送材料である上記 1 ～ 9 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体、

12. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、上記 1 ～ 9 のいずれかに記載の芳香族アミン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子、及び

13. 前記有機薄膜層が正孔輸送層を有し、該正孔輸送層が前記芳香族アミン誘導体を含有する上記 12 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子、を提供する。

10

20

【発明の効果】

【0008】

本発明の芳香族アミン誘導体を有機 EL 素子材料として用いると、寿命が長く、かつ、より発光効率が高い有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】本発明の有機 EL 素子の一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本明細書において、「置換もしくは無置換の炭素数 $a \sim b$ の X 基」という表現における「炭素数 $a \sim b$ 」は、X 基が無置換である場合の炭素数を表すものであり、X 基が置換されている場合の置換基の炭素数は含めない。

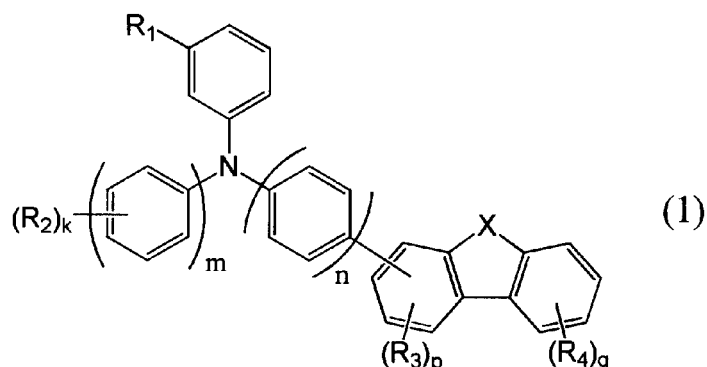
本明細書において、「水素原子」とは、中性子数が異なる同位体、すなわち、軽水素 (protium)、重水素 (deuterium) 及び三重水素 (tritium) を包含する。

30

【0011】

本発明に係る芳香族アミン誘導体は、下記一般式 (1) で表される。

【化 10】



40

【0012】

[式中、 R_1 は、置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 のヘテロアリール基であり、

R_2 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の

50

炭素数 1～30 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 3～30 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数 7～30 のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 k が 2 以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_2 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、

R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数 5～30 のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 3～30 のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数 1～30 のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数 6～30 のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数 7～30 のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 p が 2 以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_3 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、 q が 2 以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_4 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、

X は、酸素原子または硫黄原子である。

k は、0～5 の整数である。

m は、1～2 の整数である。

n は、1～2 の整数である。

p は、0～3 の整数である。

q は、0～4 の整数である。]

【0013】

本発明に係る芳香族アミン誘導体は、パラフェニレンを介してジベンゾフラニル基又はジベンゾチオフェニル基が結合している構造を有することで、これを用いて得られる有機 EL 素子は寿命が長くなる。上記構造を有しない場合、本発明の奏する長寿命化は実現されない。

本発明に係る芳香族アミン誘導体は、分子量が 300～2000 であるものが好ましく、当該分子量は 400～1500 であることがさらに好ましく、500～1200 であることが特に好ましい。分子量が 300～2000 であると、昇華による精製が可能であり、その結果、化合物の高純度化が可能となり、これを用いて得られる素子の性能が向上する。また、分子量が 300～2000 であると、蒸着法により素子の作成ができるため好ましい。

【0014】

前記式 (1) で表される本発明の芳香族アミン誘導体としては、下記式 (2)～(10) のいずれかで表されるものが好ましい。

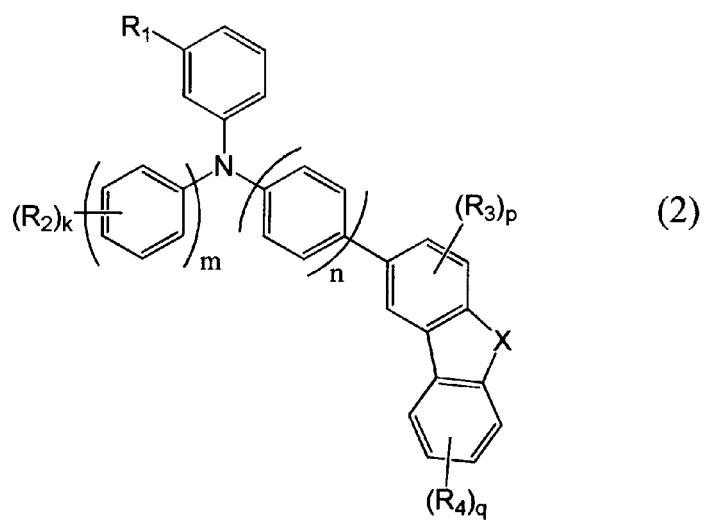
【0015】

10

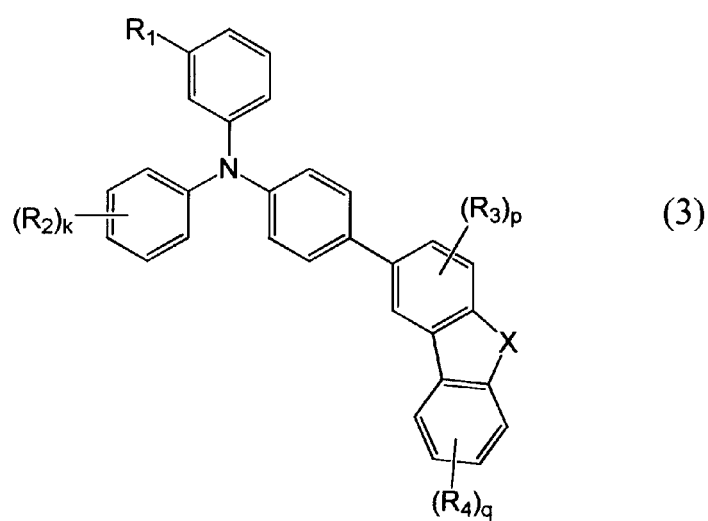
20

30

【化 1 1】



10

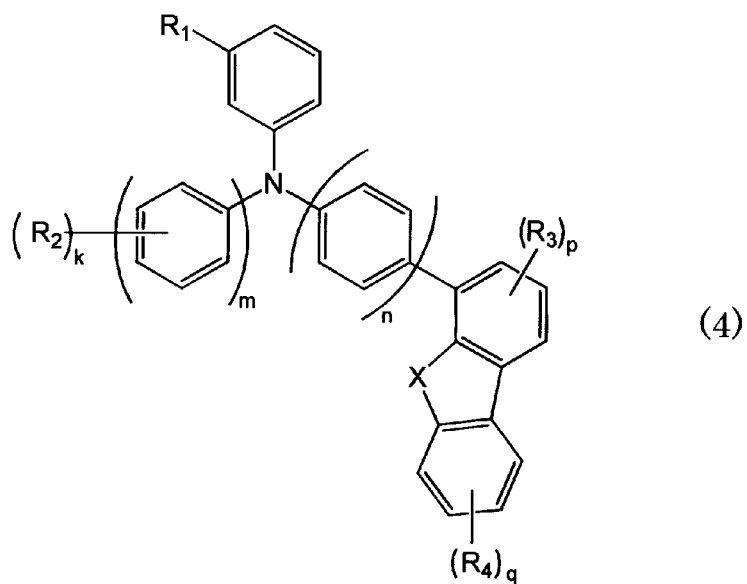


20

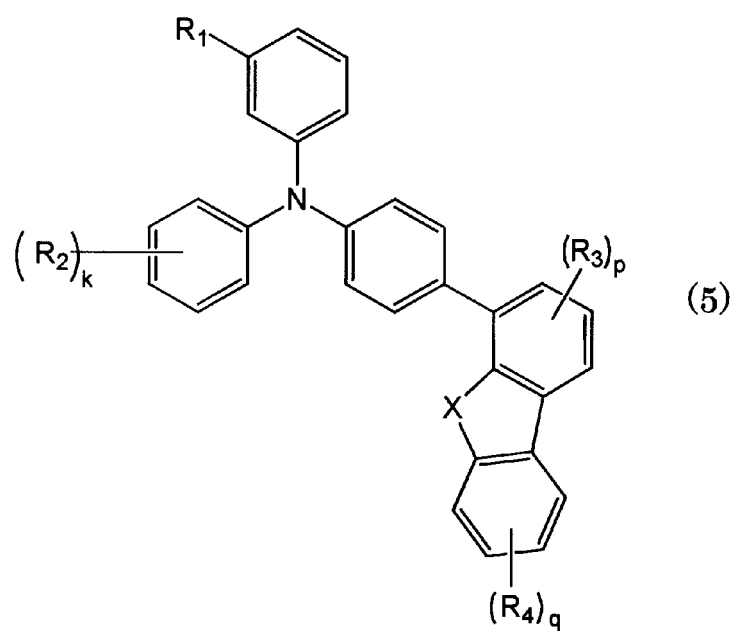
【 0 0 1 6】

30

【化 1 2】



10

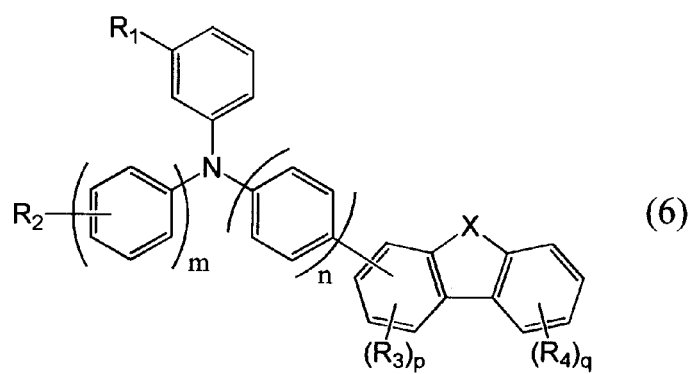


20

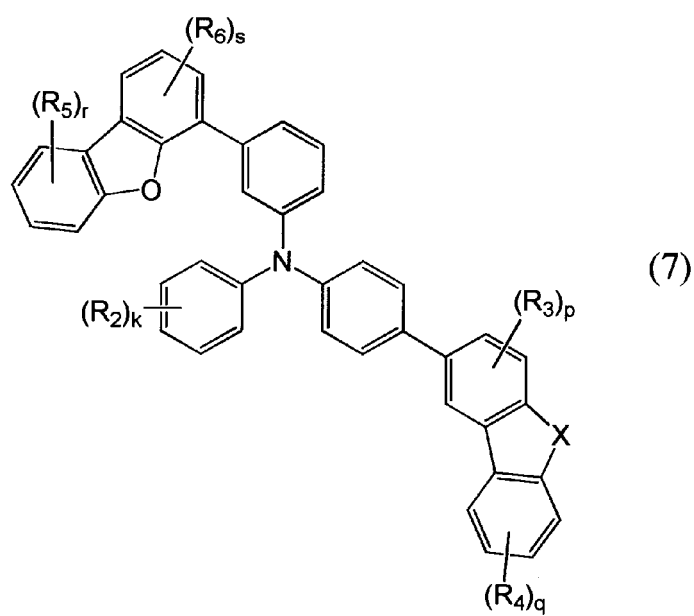
30

【 0 0 1 7】

【化 1 3】



10

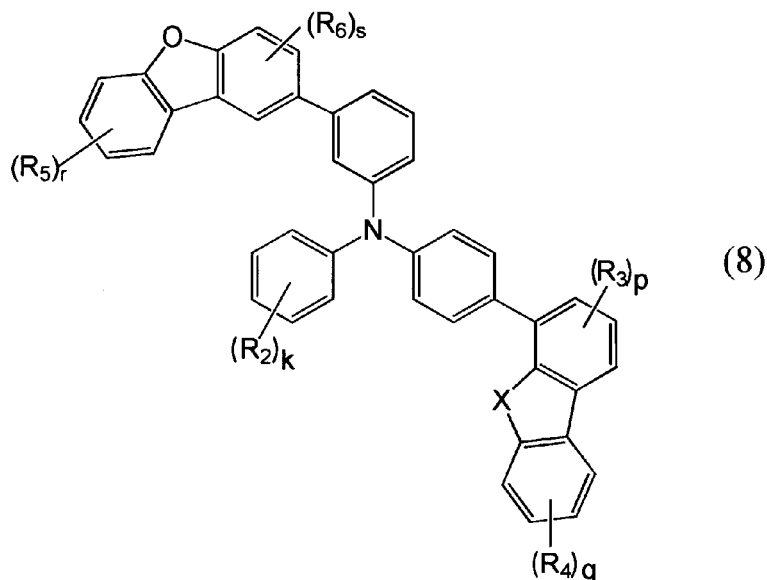


20

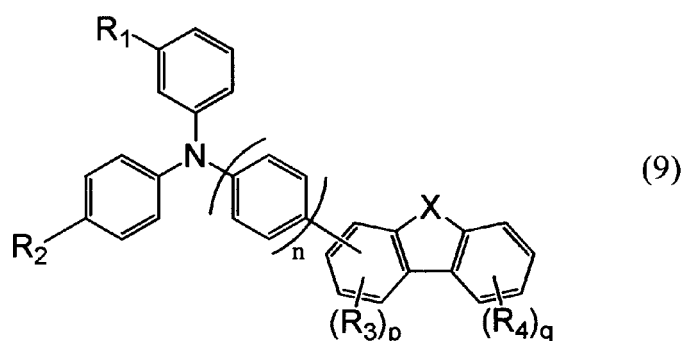
【 0 0 1 8】

30

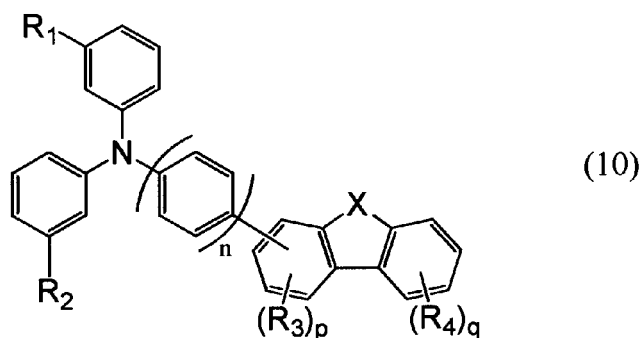
【化 1 4】



10



20



30

【0019】

〔式(2)～(10)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 k 、 m 、 n 、 p および q は、式(1)におけるものと同様である。

また、式(7)における R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3～30のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 r が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_5 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、 s が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_6 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。

40

r は、0～4の整数であり、

50

s は、0～3の整数である。]

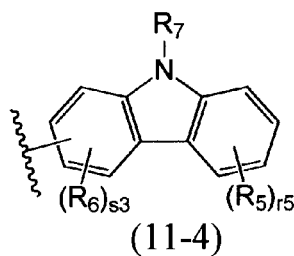
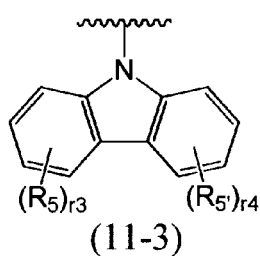
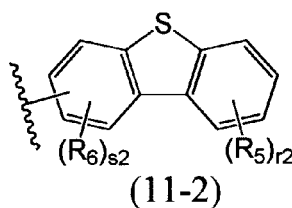
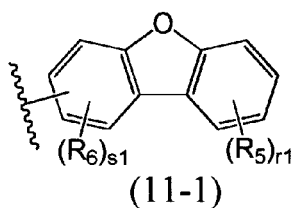
【0020】

本発明の芳香族アミン誘導体は、上記式(9)で表されるものであると、長寿命な有機EL素子が得られるため好ましく、一方上記式(10)で表されるものであると、発光効率の観点で好ましい。

【0021】

前記式(1)～(4)における R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、好ましくは下記式(11-1)～(11-4)のいずれかで表される。

【化15】



[式(11-1)～(11-4)中、 R_5 、 R_5' 及び R_6 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3～30のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のシリル基、シアノ基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルコキシ基、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、置換若しくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基、ハロゲン原子、又は置換カルボニル基であり、 $r_1 \sim r_5$ が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_5 又は R_5' は互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、 $s_1 \sim s_3$ が2以上の場合、隣接する環形成炭素上に結合する複数の R_6 は互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。

R_7 は、置換若しくは無置換の環形成炭素数6～30のアリール基、置換若しくは無置換の環形成原子数5～30のヘテロアリール基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1～30のハロアルキル基、置換若しくは無置換の環形成炭素数3～30のシクロアルキル基、又は置換若しくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基である。

$r_1 \sim r_5$ は、それぞれ独立に、0～4の整数である。

$s_1 \sim s_3$ は、それぞれ独立に、0～3の整数である。]

【0022】

本発明の芳香族アミン誘導体としては、前記式(9)又は(10)で表され、かつ、 R_2 が前記式(11-1)～(11-4)のいずれかで表されるものが好ましい。

【0023】

上記アリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニリル基、4-メチルビフェニリル基、4-エチルビフェニリル基、4-シクロヘキシルビフェニリル基、アントラセニル基、ナフタセニル基、ターフェニル基、トリフェニリル基、3,5-

ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、フェナントリル基、クリセニル基、ベンズフェナントリル基、ターフェニル基、ベンズアントラニル基、ベンゾクリセニル基、ペンタセニル基、ピセニル基、ペンタフェニル基、ピレニル基、クリセニル基、フルオレニル基、インデニル基、アセナフチレニル基、フルオランテニル基、ペリレニル基等が挙げられ、好ましくは、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基である。

上記ヘテロアリール基の具体例としては、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレノフェニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾーリル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キノキサリニル基、アクリジニル基、イミダゾ〔1, 2-a〕ピリジニル基、イミダゾ〔1, 2-a〕ピリミジニル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基などが挙げられる。

上記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基である。

上記シクロアルキル基の具体例としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、4-フルオロシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基等が挙げられ、好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基である。

上記ハロアルキル基としては、前記アルキル基の1又は2以上の水素原子をフッ素、塩素、ヨウ素および臭素から選ばれる少なくとも1のハロゲン原子で置換して得られる基が挙げられる。

上記アラルキル基としては、前記アルキル基をアルキル部位として、前記アリール基をアリール部位として有する基が挙げられる。

ハロゲン原子の具体例はフッ素、塩素、臭素である。

隣接する環形成炭素上に結合する複数の $R_1 \sim R_6$ 及び R_5 が互いに結合して形成される炭化水素環の具体例としては、前記アリール基やシクロアルキル基として記載された環が挙げられる。

【0024】

前記一般式(1)～(10)及び(11-1)～(11-4)における $R_3 \sim R_7$ 及び R_5 は、それぞれ独立に、環形成炭素数6～16(より好ましくは環形成炭素数6～10)のアリール基、環形成原子数5～16(より好ましくは環形成原子数5～10)のヘテロアリール基、炭素数1～10(より好ましくは炭素数1～6)の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10(より好ましくは炭素数1～6)の直鎖状もしくは分岐状のハロアルキル基、環形成炭素数3～10(より好ましくは環形成炭素数5～7)のシクロアルキル基、炭素数3～10(より好ましくは炭素数3～6)のトリアルキルシリル基、環形成炭素数18～30(より好ましくは環形成炭素数18～24)のトリアリールシリル基、炭素数8～15(より好ましくは炭素数8～12)のアルキルアリールシリル基(アリール部分の環形成炭素数は好ましくは6～14、より好ましくは6～10)、又はハロゲン原子(より好ましくはフッ素原子)であることが好ましい。隣接する環形成炭素上に結合する複数の $R_3 \sim R_6$ 及び R_5 は、それぞれ独立に、互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。

【0025】

上記トリアルキルシリル基の具体例としては、例えば、トリメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、プロピルジメチルシリル

10

20

30

40

50

基、トリブチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘプチルシリル基、トリヘキシルシリル基等が挙げられ、好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基である。シリル基に置換したアルキル基は同一でも異なっても良い。

上記トリアリールシリル基の具体例としては、例えば、トリフェニルシリル基、トリナフチルシリル基、トリアントリルシリル基等が挙げられ、好ましくは、トリフェニルシリル基である。シリル基に置換したアリール基は同一でも異なっても良い。

上記アルキルアリールシリル基の具体例としては、例えば、ジメチルフェニルシリル基、ジエチルフェニルシリル基、ジプロピルフェニルシリル基、ジブチルフェニルシリル基、ジペンチルフェニルシリル基、ジヘプチルフェニルシリル基、ジヘキシルフェニルシリル基、ジメチルナフチルシリル基、ジプロピルナフチルシリル基、ジブチルナフチルシリル基、ジペンチルナフチルシリル基、ジヘプチルナフチルシリル基、ジヘキシルナフチルシリル基、ジメチルアントリルシリル基、ジエチルアントリルシリル基、ジプロピルアントリルシリル基、ジブチルアントリルシリル基、ジペンチルアントリルシリル基、ジヘプチルアントリルシリル基、ジヘキシルアントリルシリル基、ジフェニルメチル基等が挙げられ、好ましくは、ジメチルフェニルシリル基、ジエチルフェニルシリル基、ジフェニルメチル基である。

10

【0026】

上記及び後述する「置換若しくは無置換」という場合の任意の置換基としてはハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のアルキル基、炭素数3～20（好ましくは5～12）のシクロアルキル基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のアルコキシ基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のハロアルキル基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のハロアルコキシ基、炭素数1～10（好ましくは1～5）のアルキルシリル基、環形成炭素数6～30（好ましくは6～18）のアリール基、環形成炭素数6～30（好ましくは6～18）のアリールオキシ基、炭素数6～30（好ましくは6～18）のアリールシリル基、炭素数7～30（好ましくは7～20）のアラルキル基、及び環形成原子数5～30の（好ましくは5～18）ヘテロアリール基が挙げられる。これらの具体例は上述したものと同様である。

20

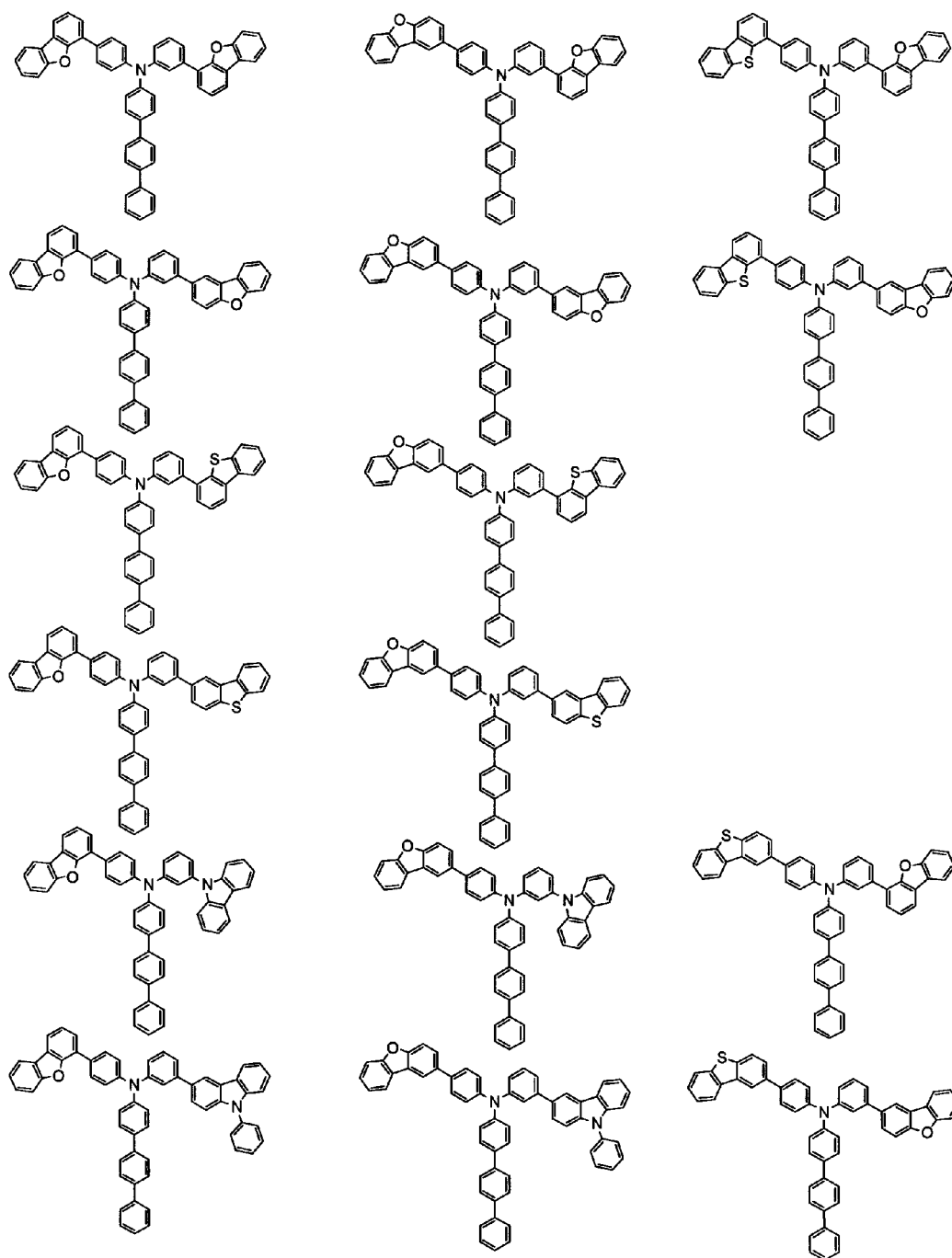
【0027】

前記式(1)～(10)のいずれかで表わされる芳香族アミン誘導体の具体例としては下記のもものが挙げられる。

30

【0028】

【化 1 6】



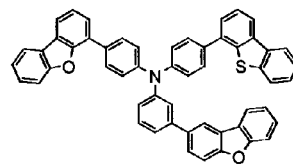
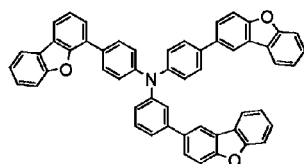
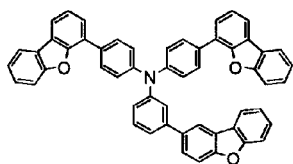
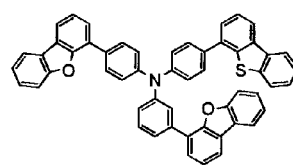
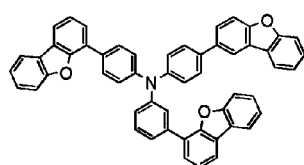
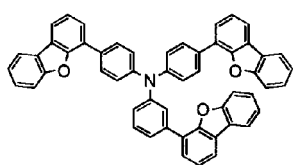
10

20

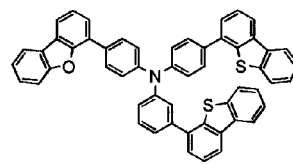
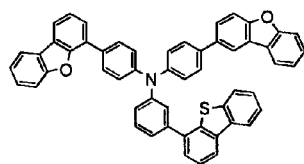
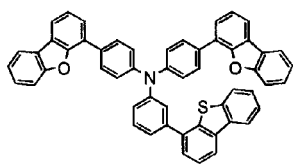
30

【 0 0 2 9】

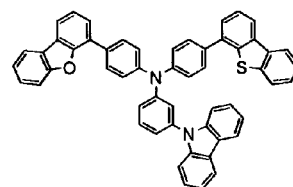
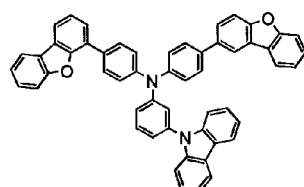
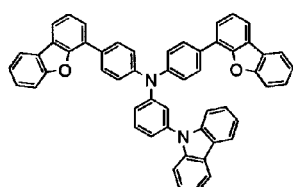
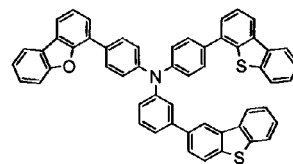
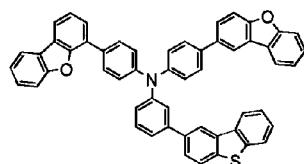
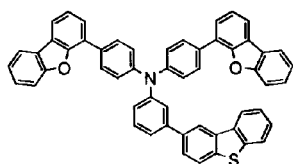
【化 1 7】



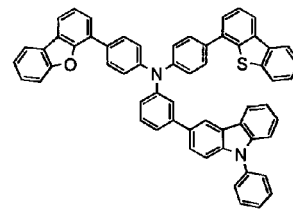
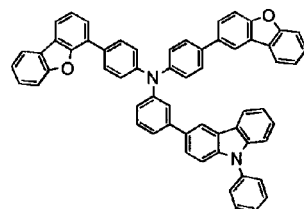
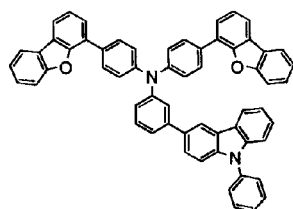
10



20



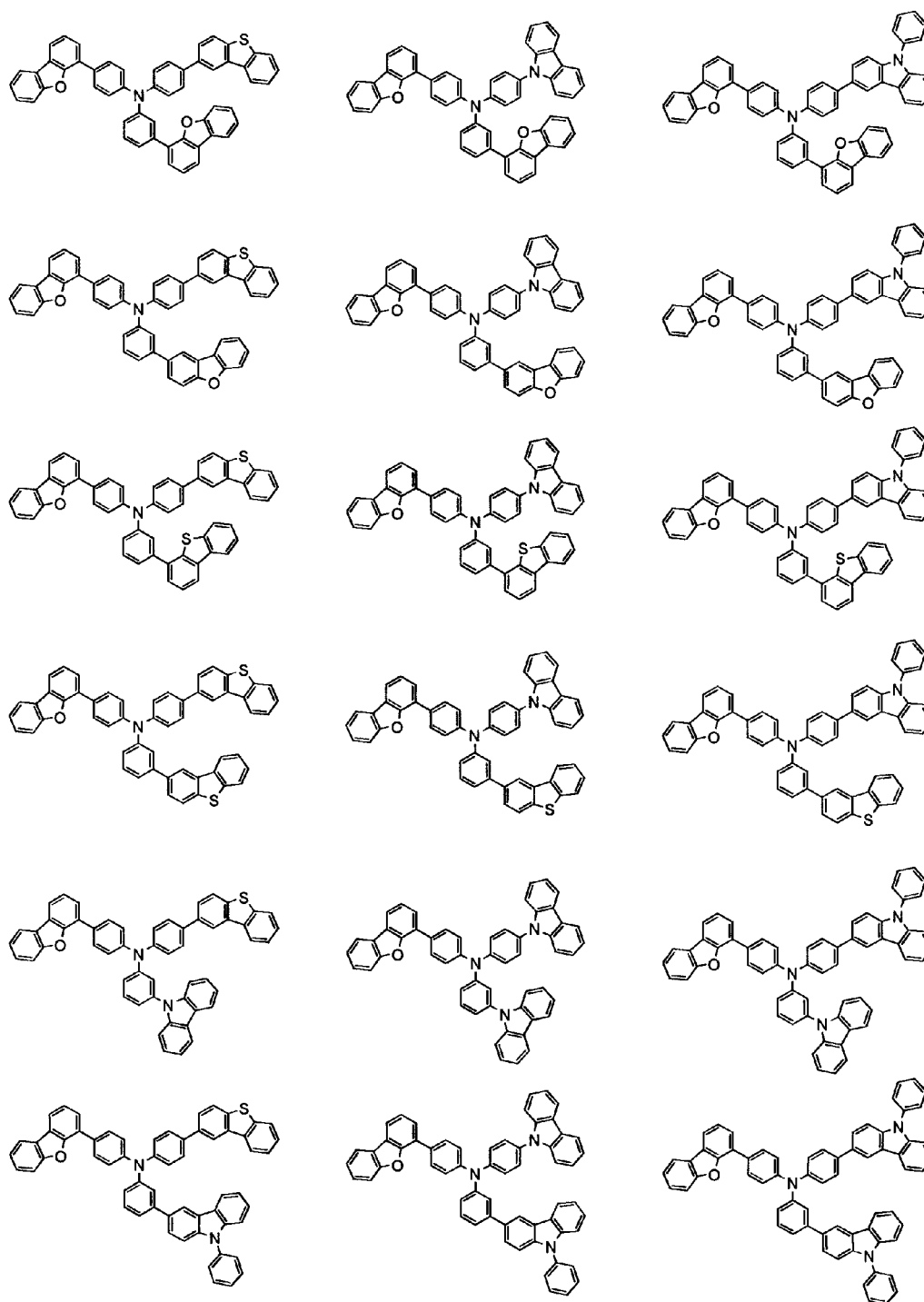
30



【 0 0 3 0 】

40

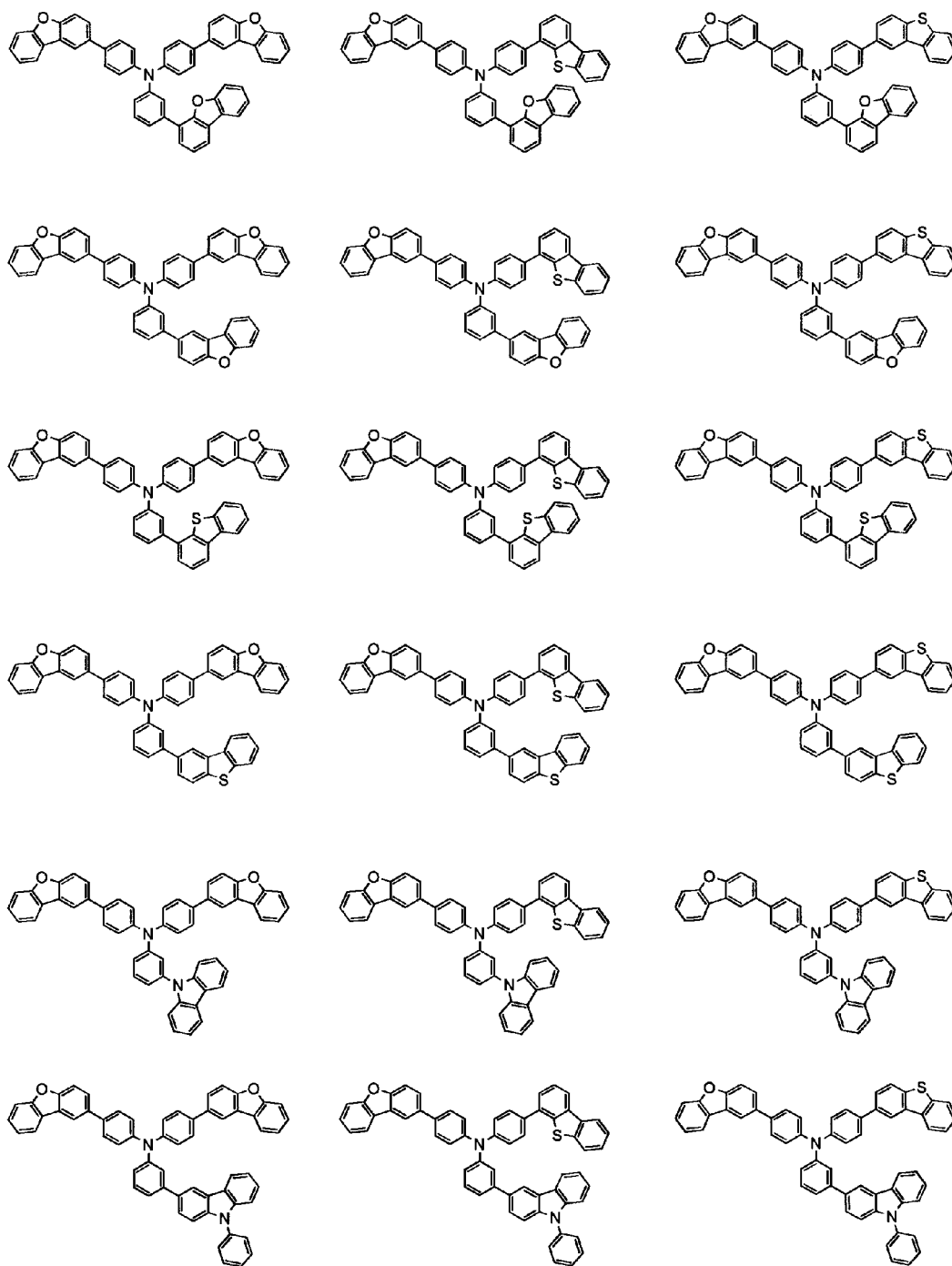
【化 1 8】



【0 0 3 1】

40

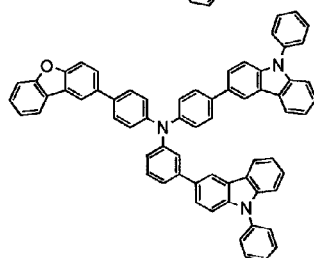
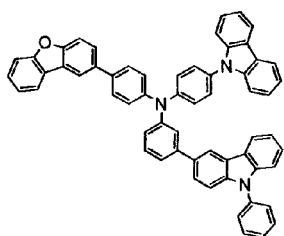
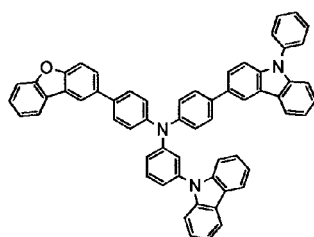
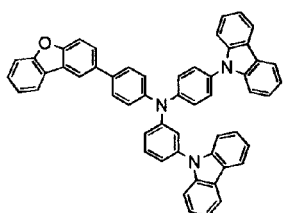
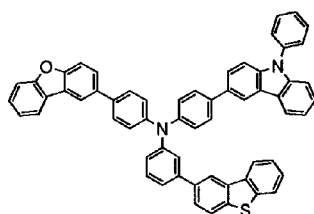
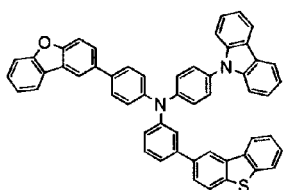
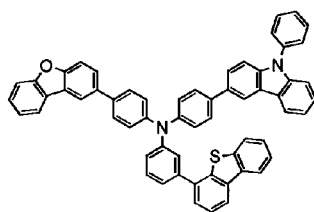
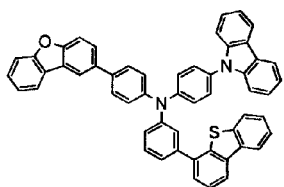
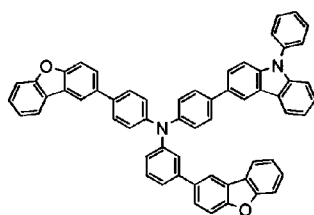
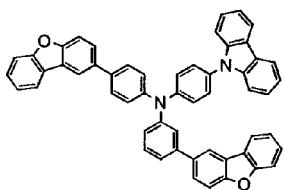
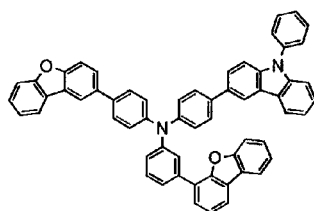
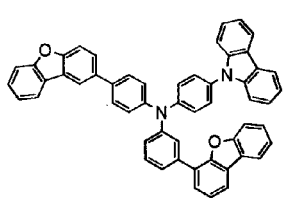
【化 1 9】



【 0 0 3 2 】

40

【化 2 0】



10

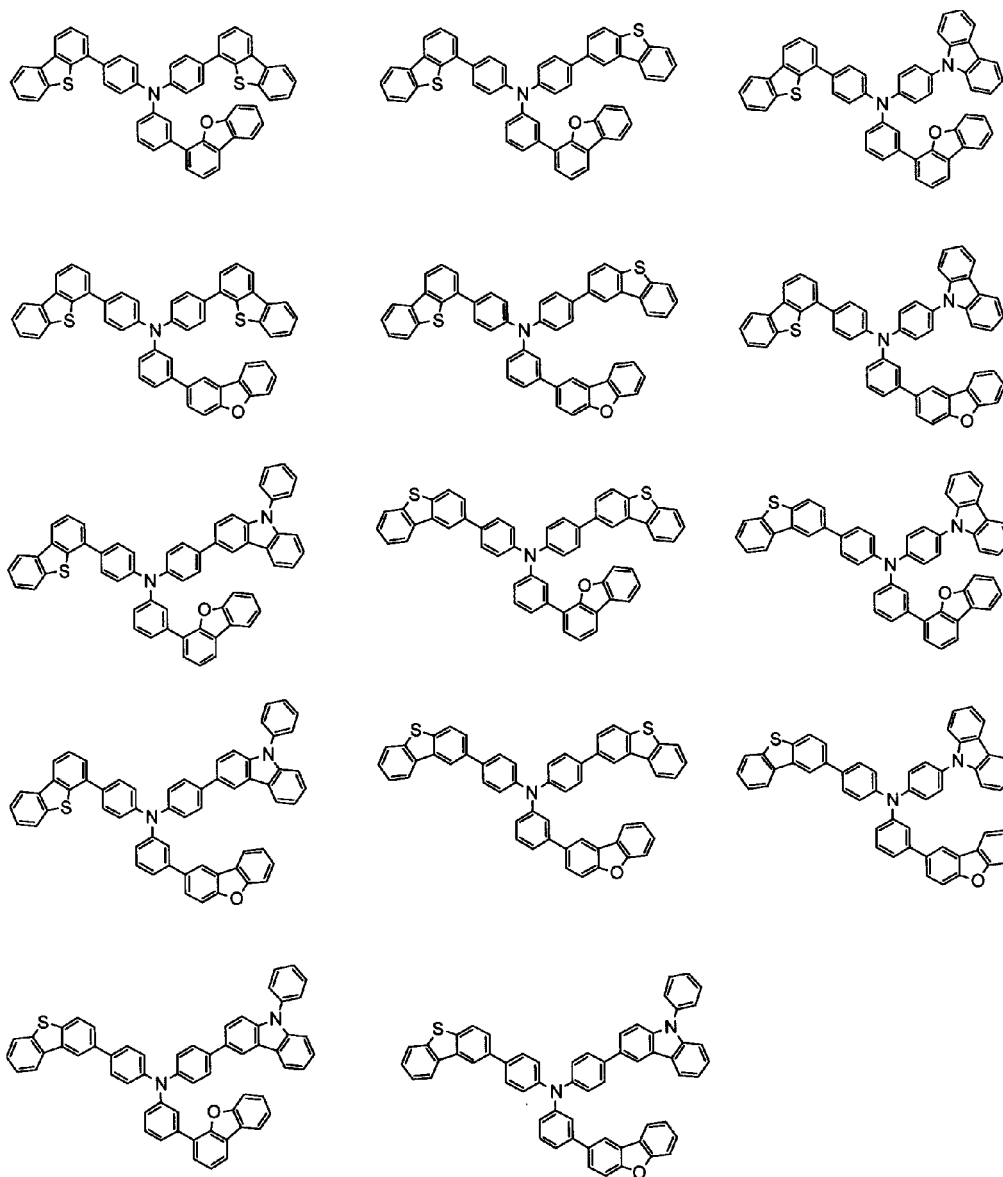
20

30

【 0 0 3 3】

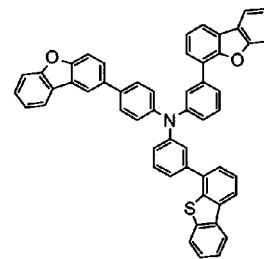
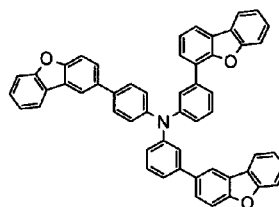
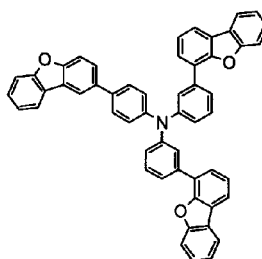
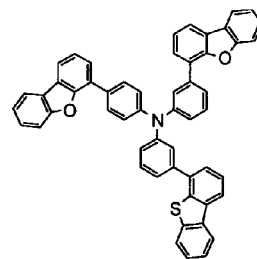
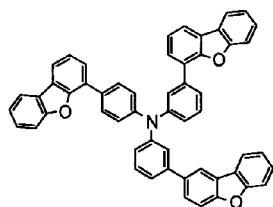
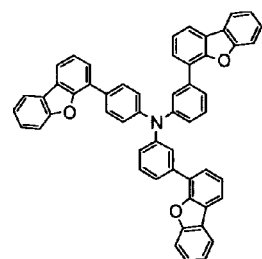
40

【化 2 1】

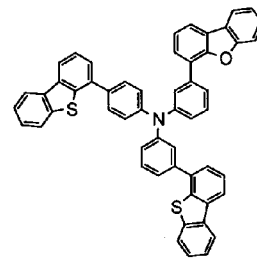
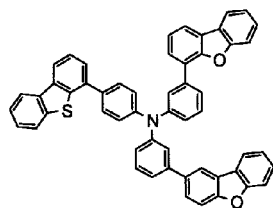
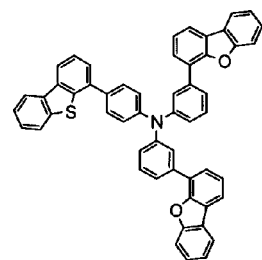


【 0 0 3 4】

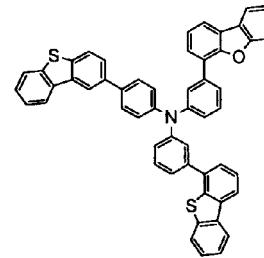
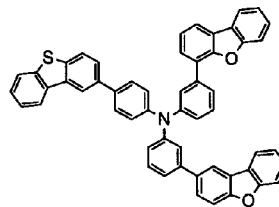
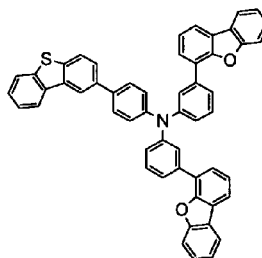
【化 2 2】



10



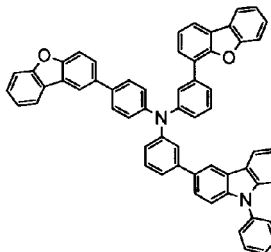
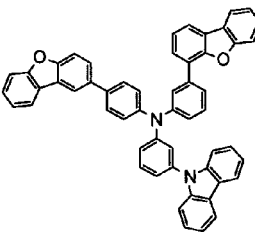
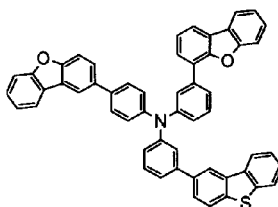
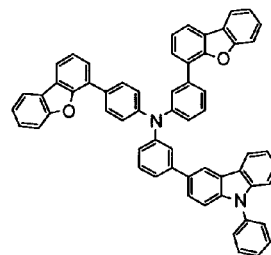
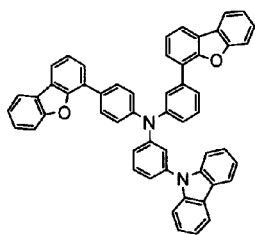
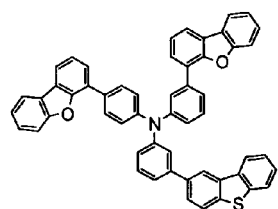
20



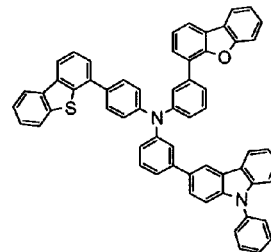
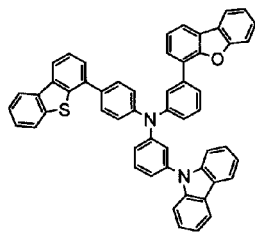
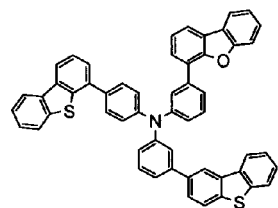
30

【 0 0 3 5】

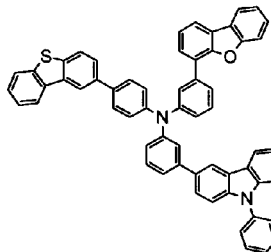
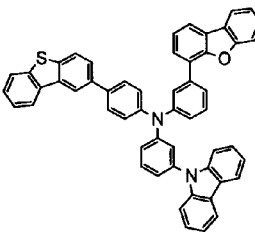
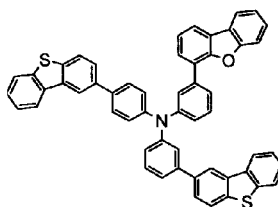
【化 2 3】



10



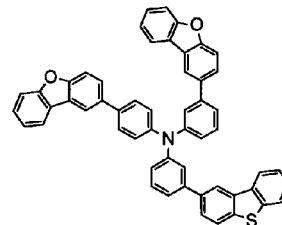
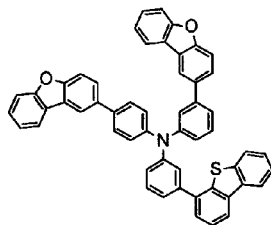
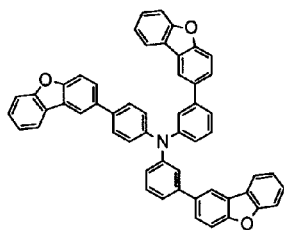
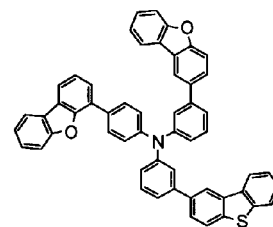
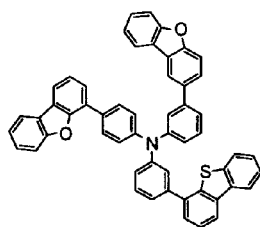
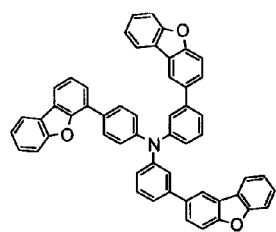
20



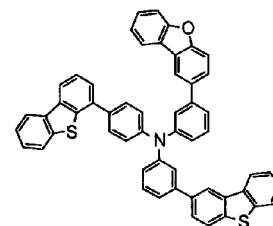
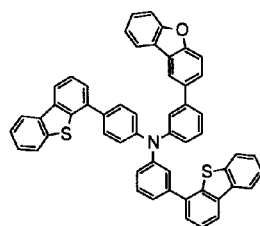
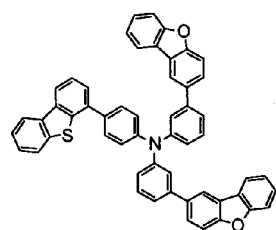
30

【 0 0 3 6】

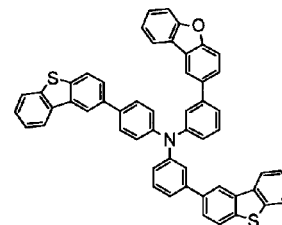
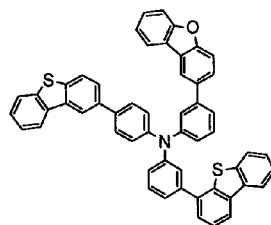
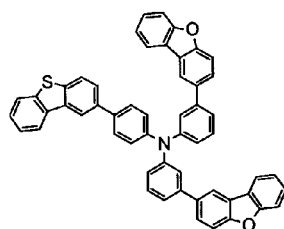
【化 2 4】



10



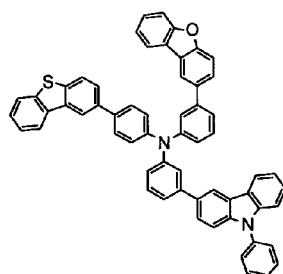
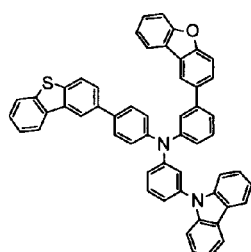
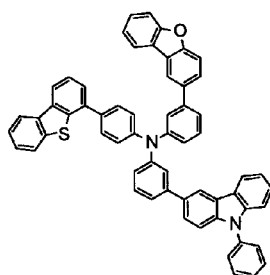
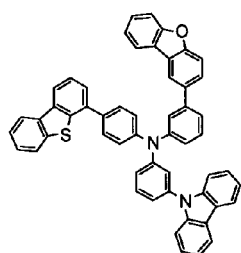
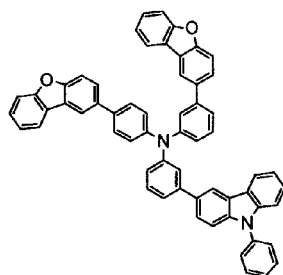
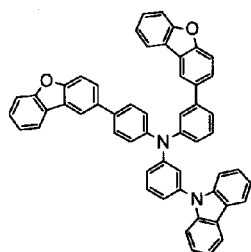
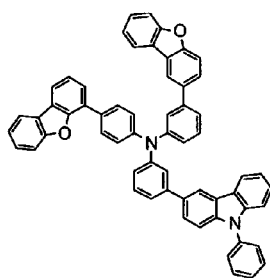
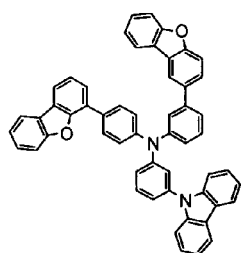
20



30

【 0 0 3 7】

【化 2 5】



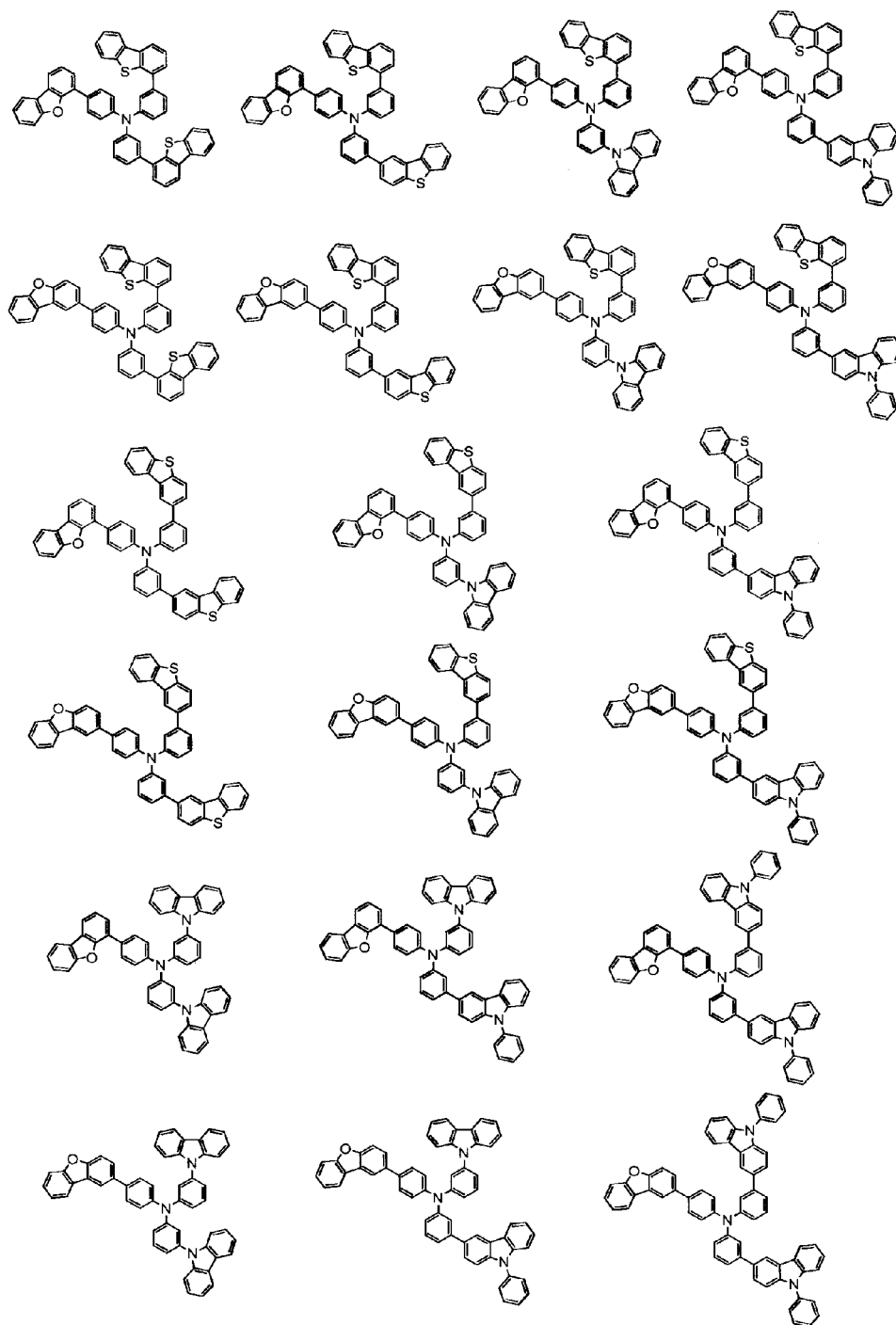
10

20

30

【 0 0 3 8】

【化 2 6】



10

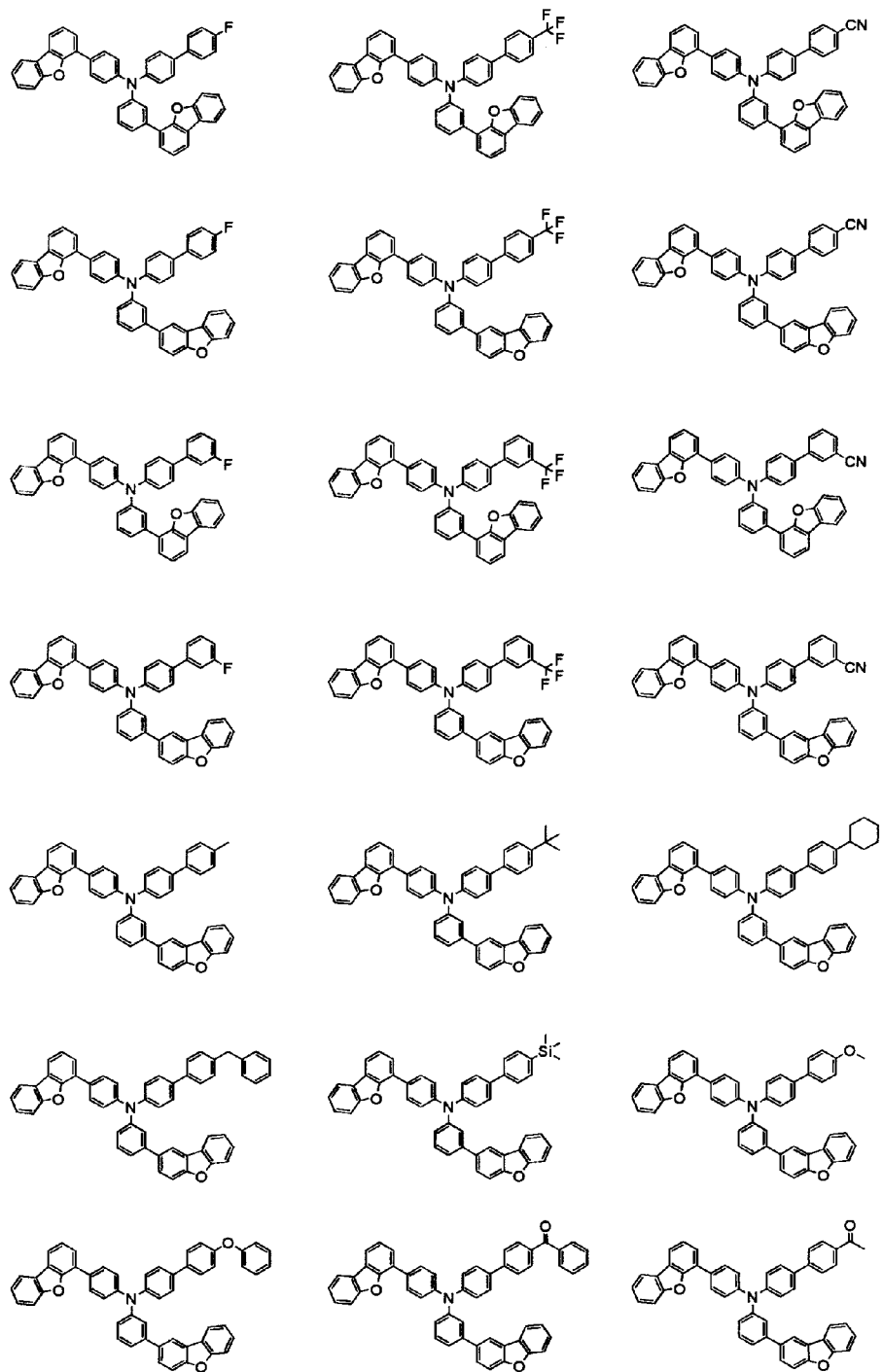
20

30

【0039】

40

【化 2 7】



10

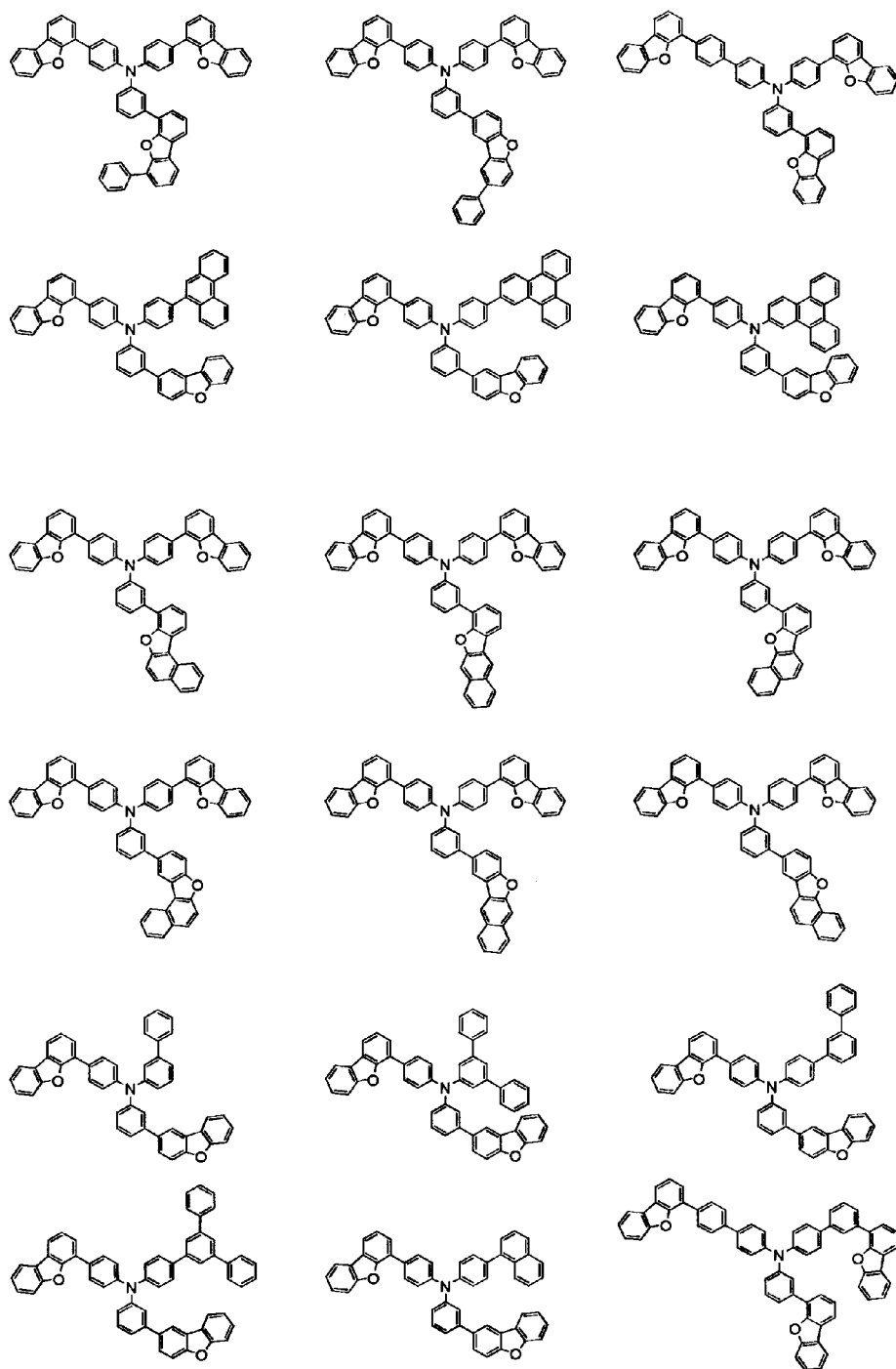
20

30

【 0 0 4 0 】

40

【化 28】



【0041】

(有機EL素子)

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極の間に発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層を有し、この有機薄膜層のうちの少なくとも1層が前述した本発明の芳香族アミン誘導体を含むことを特徴とする。本発明の芳香族アミン誘導体が、本発明の有機EL素子の有機薄膜層のうちの少なくとも一層に含有されることで、有機EL素子の高発光効率化、長寿命化が期待できる。

本発明の芳香族アミン誘導体が含まれる有機薄膜層の例としては、正孔輸送層、発光層、スペア層、及び障壁層等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明の芳香族アミン誘導体は、特に、正孔輸送層に含まれることが好ましい。また、発光層は蛍光発光材料や燐光発光材料を含有することが好ましい。

【0042】

本発明の有機EL素子は、蛍光又は燐光発光型の単色発光素子であっても、蛍光／燐光ハイブリッド型の白色発光素子であってもよいし、単独の発光ユニットを有するシンプル型であっても、複数の発光ユニットを有するタンデム型であってもよい。ここで、「発光ユニット」とは、一層以上の有機層を含み、そのうちの一層が発光層であり、注入された正孔と電子が再結合することにより発光することができる最小単位をいう。

【0043】

従って、シンプル型有機EL素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

(1) 陽極／発光ユニット／陰極

また、上記発光ユニットは、燐光発光層や蛍光発光層を複数有する積層型であってもよく、その場合、各発光層の間に、燐光発光層で生成された励起子が蛍光発光層に拡散することを防ぐ目的で、スペース層を有していてもよい。発光ユニットの代表的な層構成を以下に示す。

(a) 正孔輸送層／発光層（／電子輸送層）

(b) 正孔輸送層／第一燐光発光層／第二燐光発光層（／電子輸送層）

(c) 正孔輸送層／燐光発光層／スペース層／蛍光発光層（／電子輸送層）

(d) 正孔輸送層／第一燐光発光層／第二燐光発光層／スペース層／蛍光発光層（／電子輸送層）

(e) 正孔輸送層／第一燐光発光層／スペース層／第二燐光発光層／スペース層／蛍光発光層（／電子輸送層）

(f) 正孔輸送層／燐光発光層／スペース層／第一蛍光発光層／第二蛍光発光層（／電子輸送層）

【0044】

上記各燐光又は蛍光発光層は、それぞれ互いに異なる発光色を示すものとすることができる。具体的には、上記積層発光層（d）において、正孔輸送層／第一燐光発光層（赤色発光）／第二燐光発光層（緑色発光）／スペース層／蛍光発光層（青色発光）／電子輸送層といった層構成が挙げられる。

なお、各発光層と正孔輸送層あるいはスペース層との間には、適宜、電子障壁層を設けてもよい。また、各発光層と電子輸送層との間には、適宜、正孔障壁層を設けてもよい。電子障壁層や正孔障壁層を設けることで、電子又は正孔を発光層内に閉じ込めて、発光層における電荷の再結合確率を高め、発光効率を向上させることができる。

【0045】

タンデム型有機EL素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

(2) 陽極／第一発光ユニット／中間層／第二発光ユニット／陰極

ここで、上記第一発光ユニット及び第二発光ユニットとしては、例えば、それぞれ独立に上述の発光ユニットと同様のものを選択することができる。

上記中間層は、一般的に、中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、第一発光ユニットに電子を、第二発光ユニットに正孔を供給する、公知の材料構成を用いることができる。

【0046】

図1に、本発明の有機EL素子の一例の概略構成を示す。有機EL素子1は、基板2、陽極3、陰極4、及び該陽極3と陰極4との間に配置された発光ユニット10とを有する。発光ユニット10は、燐光ホスト材料と燐光ドーパントを含む少なくとも1つの燐光発光層を含む発光層5を有する。発光層5と陽極3との間に正孔輸送層6等、発光層5と陰極4との間に電子輸送層7等を形成してもよい。また、発光層5の陽極3側に電子障壁層を、発光層5の陰極4側に正孔障壁層を、それぞれ設けてもよい。これにより、電子や正孔を発光層5に閉じ込めて、発光層5における励起子の生成確率を高めることができる。

【0047】

10

20

30

40

50

なお、本明細書において、蛍光ドーパントと組み合わせられたホストを蛍光ホストと称し、燐光ドーパントと組み合わせられたホストを燐光ホストと称する。蛍光ホストと燐光ホストは分子構造のみにより区分されるものではない。すなわち、燐光ホストとは、燐光ドーパントを含有する燐光発光層を構成する材料を意味し、蛍光発光層を構成する材料として利用できないことを意味しているわけではない。蛍光ホストについても同様である。

【0048】

(基板)

本発明の有機EL素子は、透光性基板上に作製することが好ましい。透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400nm～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、石英等を原料として用いてなるものを挙げられる。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原料として用いてなるものを挙げることができる。

10

【0049】

(陽極)

有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有するものを用いることが効果的である。陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NE SA)、酸化インジウム亜鉛酸化物、金、銀、白金、銅等が挙げられる。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。発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の可視領域の光の透過率を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 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。陽極の膜厚は、材料にもよるが、通常10nm～1 μ m、好ましくは10nm～200nmの範囲で選択される。

20

【0050】

(陰極)

陰極は電子注入層、電子輸送層又は発光層に電子を注入する役割を担うものであり、仕事関数の小さい材料により形成するのが好ましい。陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカンジウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金等が使用できる。陰極も、陽極と同様に、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。また、必要に応じて、陰極側から発光を取り出してもよい。

30

【0051】

(発光層)

発光機能を有する有機層であって、ドーピングシステムを採用する場合、ホスト材料とドーパント材料を含んでいる。このとき、ホスト材料は、主に電子と正孔の再結合を促し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有し、ドーパント材料は、再結合で得られた励起子を効率的に発光させる機能を有する。

40

燐光素子の場合、ホスト材料は主にドーパントで生成された励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

【0052】

ここで、上記発光層は、例えば、電子輸送性のホストと正孔輸送性のホストを組み合わせるなどして、発光層内のキャリアバランスを調整するダブルホスト(ホスト・コホストともいう)を採用してもよい。

また、量子収率の高いドーパント材料を二種類以上入れることによって、それぞれのドーパントが発光するダブルドーパントを採用してもよい。具体的には、ホスト、赤色ドーパント及び緑色ドーパントを共蒸着することによって、発光層を共通化して黄色発光を実

50

現する態様が挙げられる。

【0053】

上記発光層は、複数の発光層を積層した積層体とすることで、発光層界面に電子と正孔を蓄積させて、再結合領域を発光層界面に集中させて、量子効率を向上させることができる。

【0054】

発光層への正孔の注入し易さと電子の注入し易さは異なってもよく、また、発光層中での正孔と電子の移動度で表される正孔輸送能と電子輸送能が異なってもよい。

【0055】

発光層は、例えば蒸着法、スピコート法、LB法等の公知の方法により形成することができる。また、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かした溶液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。

10

【0056】

発光層は、分子堆積膜であることが好ましい。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。

【0057】

（燐光発光層）

20

発光層を形成する燐光ドーパント（燐光発光材料）は三重項励状態から発光することのできる化合物であり、三重項励状態から発光する限り特に限定されないが、Ir, Pt, Os, Au, Cu, Re及びRuから選択される少なくとも一つの金属と配位子とを含む有機金属錯体であることが好ましい。前記配位子は、オルトメタル結合を有することが好ましい。燐光量子収率が高く、発光素子の外部量子効率をより向上させることができるという点で、Ir, Os及びPtから選ばれる金属原子を含有する金属錯体が好ましく、イリジウム錯体、オスミウム錯体、白金錯体等の金属錯体がより好ましく、イリジウム錯体及び白金錯体がさらに好ましく、オルトメタル化イリジウム錯体が特に好ましい。

【0058】

燐光ドーパントの発光層における含有量は特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1～70質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましい。燐光ドーパントの含有量が0.1質量%以上であると十分な発光が得られ、70質量%以下であると濃度消光を避けることができる。

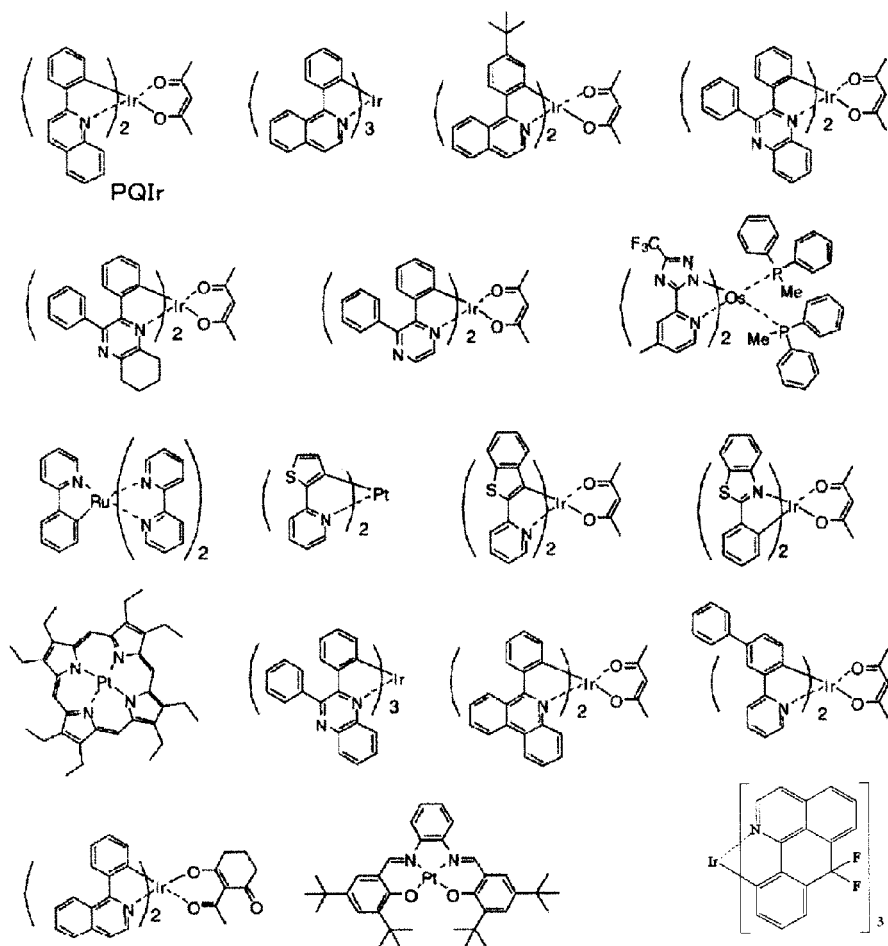
30

【0059】

好ましい有機金属錯体の具体例を、以下に示す。

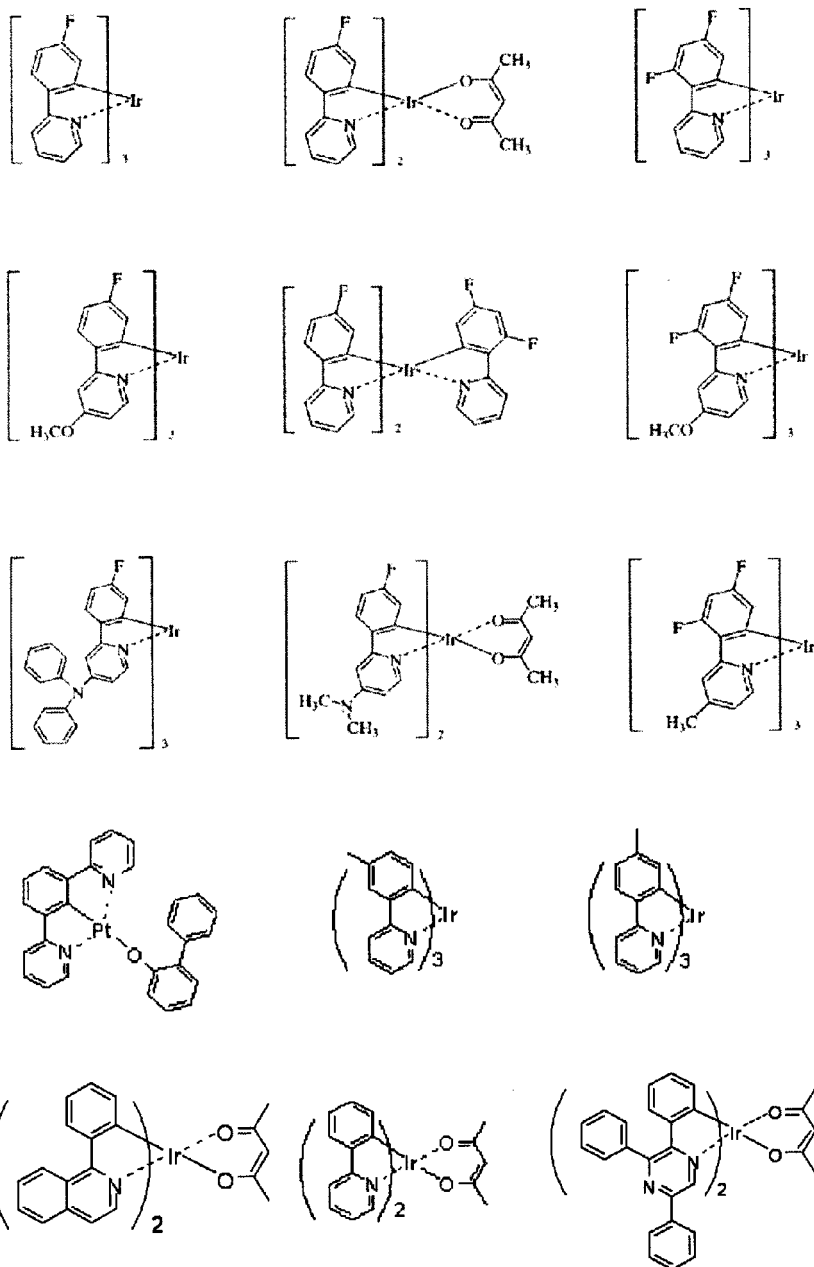
【0060】

【化 2 9】



【0061】

【化 3 0】



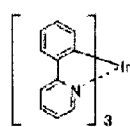
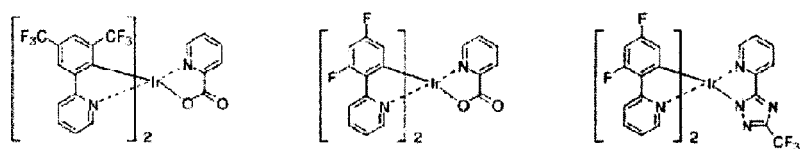
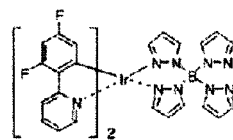
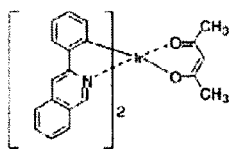
10

20

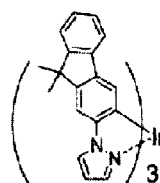
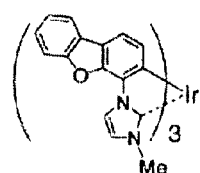
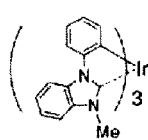
30

【 0 0 6 2】

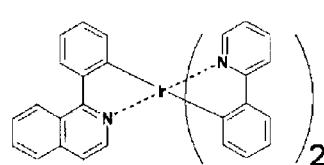
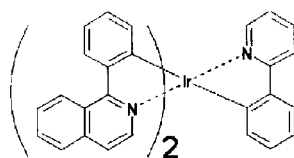
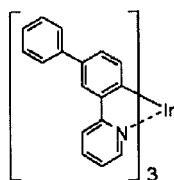
【化 3 1】

**Ir(ppy)₃**

10

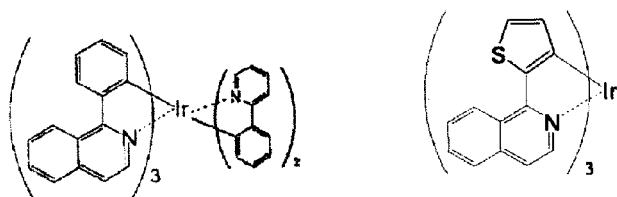
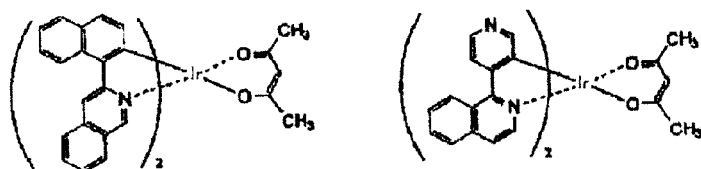
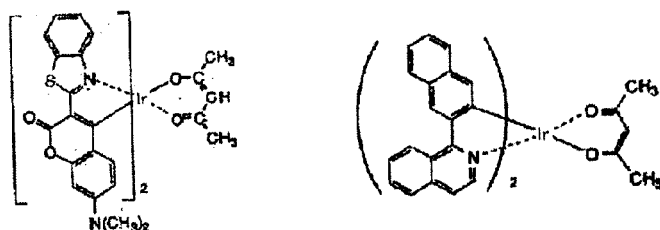
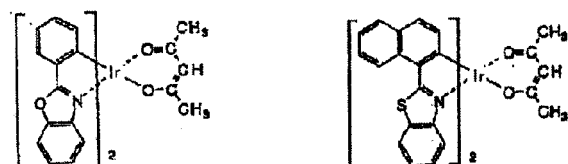
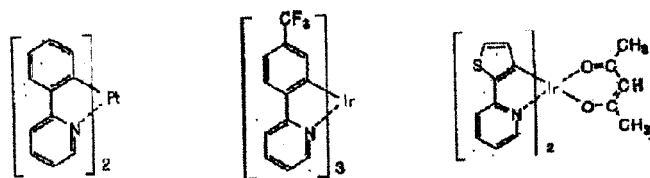


20



【 0 0 6 3 】

【化 3 2】



【 0 0 6 4 】

燐光ホストは、燐光ドーパントの三重項エネルギーを効率的に発光層内に閉じ込めることにより、燐光ドーパントを効率的に発光させる機能を有する化合物である。本発明の芳香族アミン誘導体は燐光ホストとして有用であるが、本発明の芳香族アミン誘導体以外の化合物も、燐光ホストとして、上記目的に応じて適宜選択することができる。

本発明の芳香族アミン誘導体とそれ以外の化合物を同一の発光層内の燐光ホスト材料として併用してもよいし、複数の発光層がある場合には、そのうちの一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の芳香族アミン誘導体を用い、別の一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の芳香族アミン誘導体以外の化合物を用いてもよい。また、本発明の芳香族アミン誘導体は発光層以外の有機層にも使用しうるものであり、その場合には発光層の燐光ホストとして、本発明の芳香族アミン誘導体以外の化合物を用いてもよい。

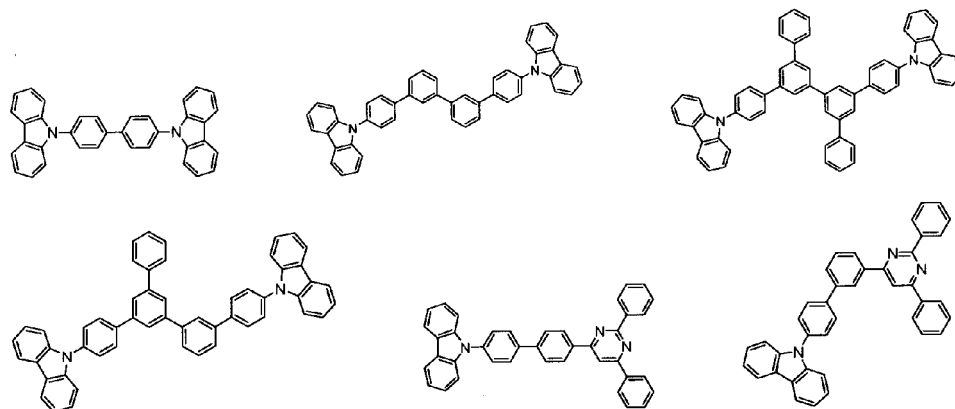
【 0 0 6 5 】

本発明の芳香族アミン誘導体以外の化合物で、燐光ホストとして好適な化合物の具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジア

ゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフエン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。燐光ホストは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

【0066】

【化33】



【0067】

発光層の膜厚は、好ましくは5～50nm、より好ましくは7～50nm、さらに好ましくは10～50nmである。5nm以上であると発光層の形成が容易であり、50nm以下であると駆動電圧の上昇が避けられる。

【0068】

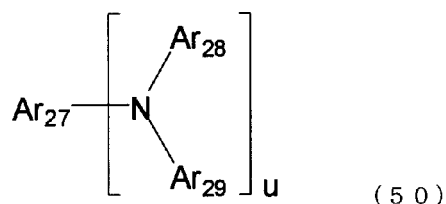
(蛍光発光層)

蛍光性ドーパントは、アミン系化合物、芳香族化合物、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等から、要求される発光色に合わせて選ばれる化合物であることが好ましい。特に、アリールアミン化合物、アリーレンジアミン化合物が好ましく、その中でもスチリルアミン化合物、スチリルジアミン化合物、芳香族アミン化合物、芳香族ジアミン化合物がより好ましく、縮合多環アミン誘導体がさらに好ましい。これらの蛍光性ドーパントは、単独でもまた複数の蛍光ドーパントが組み合わせて使用されてもよい。

【0069】

本発明の有機EL素子においては、蛍光性ドーパントとしてスチリルアミン及び／又はアリールアミンを含有することが好ましい。スチリルアミン化合物及びまたはアリールアミンは、下記一般式(50)で表されるものが好ましい。

【化 3 4】



【0070】

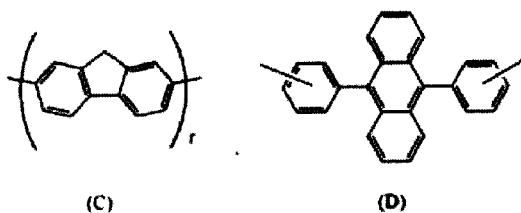
一般式(50)において、 $\text{Ar}_{27} \sim \text{Ar}_{29}$ は、置換もしくは無置換の、環形成炭素数が6～40である芳香族基である。 u は1～4の整数であり、その中でも、 u は1～2の整数であることが好ましい。 $\text{Ar}_{27} \sim \text{Ar}_{29}$ のいずれか一つは、スチリル基を含有する基であってもよい。 $\text{Ar}_{27} \sim \text{Ar}_{28}$ のいずれか一つがスチリル基を有する場合、 Ar_{28} または Ar_{29} の少なくとも一方は、スチリル基で置換されていることが好ましい。

【0071】

ここで、環形成炭素数が6～40である芳香族基の例には、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピローリル基、フラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、オキサジアゾリル基、ジフェニルアントラニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ベンゾキノリル基、フルオランテニル基、アセナフトフルオランテニル基、スチルベン基、ペリレニル基、クリセニル基、ピセニル基、トリフェニレニル基、ルビセニル基、ベンゾアントラセニル基、フェニルアントラセニル基、ビスアントラセニル基又は下記一般式(C)および(D)で示されるアリーレン基等が含まれる。中でも、ナフチル基、アントラニル基、クリセニル基、ピレニル基または一般式(D)で示されるアリーレン基が好ましい。

【0072】

【化 3 5】



【0073】

一般式(C)において、 r は1～3の整数である。

【0074】

なお、前記アリール基およびアリーレン基に置換する好ましい置換基の例には、炭素数1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-プロポキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、炭素数5～40のアリール基、炭素数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、炭素数5～40のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が含まれる。

【0075】

発光層に含まれる発光材料は、特に制限されず、ホスト材料としては、アントラセン化合物、フェナンスレン化合物、フルオランテン化合物、テトラセン化合物、トリフェニレン化合物、クリセン化合物、ピレン化合物、コロネン化合物、ペリレン化合物、フタロペ

リレン化合物、ナフタロペリレン化合物、ナフタセン化合物、ペンタセン化合物のような多環芳香族化合物、オキサジアゾール、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム錯体、トリス（４－メチル－８－キノリナート）アルミニウム錯体、トリス（５－フェニル－８－キノリナート）アルミニウム錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、トリ－（ｐ－ターフェニル－４－イル）アミン、１－アリール－２，５－ジ（２－チエニル）ピロール誘導体、ピラン、キナクリドン、ルブレン、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、ポルフィリン誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、クマリン系色素、ピラン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、又は希土類錯体系蛍光体、希土類系燐光発光性錯体（例えば、Ir錯体）及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリエチレンジオキサイドチオフェン（PEDOT）等の導電性高分子のような高分子材料等が挙げられ、これらは単独でも２種類以上の混合物として用いてもよい。

10

【００７６】

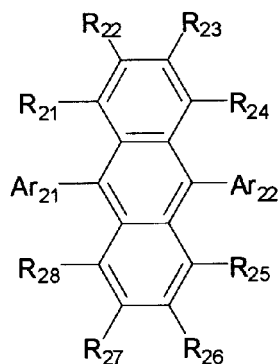
ホスト材料は、下記式（５１）～（５７）で表される化合物が好ましい。

【００７７】

下記一般式（５１）で表されるアントラセン誘導体。

【化３６】

20



(５１)

30

【００７８】

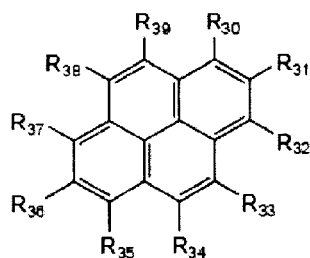
一般式（５１）において、 A_{21} および A_{22} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数６～６０の芳香族環基である。 $R_{21} \sim R_{28}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数６～５０の芳香族環基、置換もしくは無置換の原子数５～５０の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数６～５０のアラルキル基、置換もしくは無置換の原子数５～５０のアリーロキシ基、置換もしくは無置換の原子数５～５０のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基またはヒドロキシ基である。

40

【００７９】

下記一般式（５２）で表されるピレン誘導体である。

【化 3 7】



(52)

10

【0080】

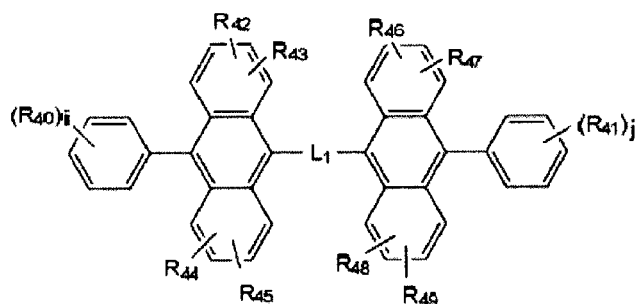
一般式(52)において、 $R_{30} \sim R_{39}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の原子数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の原子数5～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシ基である。

【0081】

20

下記一般式(53)で表されるアントラセン誘導体。

【化 3 8】



(53)

30

【0082】

一般式(53)において、 $R_{40} \sim R_{49}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、置換してもよいアリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アルケニル基、アリールアミノ基または置換してもよい複素環式基を示す。

i および j は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R_{40} 同士又は R_{41} 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよい。また、 R_{40} 同士または R_{41} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R_{42} と R_{43} 、 R_{44} と R_{45} 、 R_{46} と R_{47} 、 R_{48} と R_{49} が、互いに結合して環を形成していてもよい。

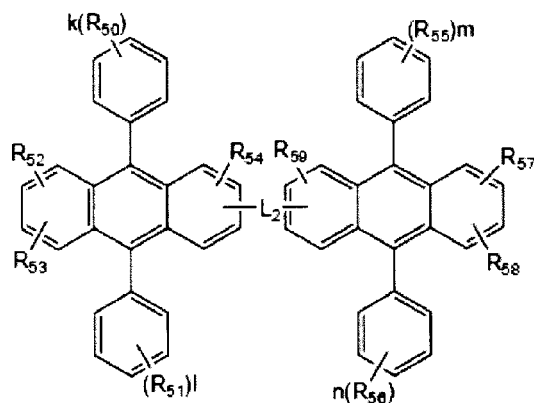
40

L_1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (Rはアルキル基または置換してもよいアリール基である)、アルキレン基またはアリーレン基を示す。

【0083】

下記一般式(54)で表されるアントラセン誘導体。

【化 3 9】



(54)

【0084】

一般式(54)において、 $R_{50} \sim R_{59}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基または置換してもよい複数環式基を示す。

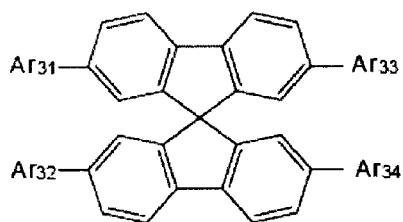
k , l , m および n は、それぞれ1～5の整数を示し、それらが2以上の場合、 R_{50} 同士、 R_{51} 同士、 R_{55} 同士または R_{56} 同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよい。また、 R_{52} 同士、 R_{53} 同士、 R_{54} 同士または R_{55} 同士が結合して環を形成していてもよいし、 R_{52} と R_{53} 、 R_{57} と R_{58} が、互いに結合して環を形成していてもよい。

L_2 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R はアルキル基又は置換してもよいアリール基である)、アルキレン基またはアリーレン基を示す。

【0085】

下記一般式(55)で表されるスピロフルオレン誘導体。

【化 4 0】



(55)

【0086】

一般式(55)において、 $A_{31} \sim A_{34}$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のビフェニル基または置換もしくは無置換のナフチル基である。

【0087】

下記一般式(56)で表される化合物。

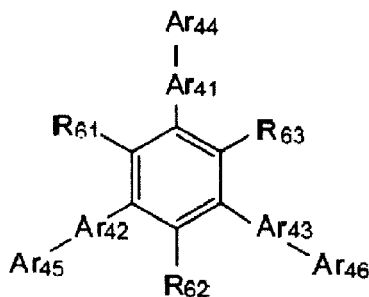
10

20

30

40

【化 4 1】



(56)

10

【0088】

一般式 (56) において、 $Ar_{41} \sim Ar_{43}$ はそれぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 60 のアリーレン基、 $Ar_{44} \sim Ar_{46}$ 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 6 ～ 60 のアリール基を示す。

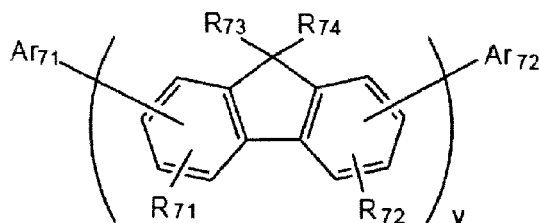
$R_{61} \sim R_{63}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、炭素数 5 ～ 18 のアリールオキシ基、炭素数 7 ～ 18 のアラルキルオキシ基、炭素数 5 ～ 16 のアリールアミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ～ 6 のエステル基またはハロゲン原子を示す。

【0089】

20

下記一般式 (57) で表されるフルオレン化合物。

【化 4 2】



(57)

30

【0090】

一般式 (57) において、 R_{73} および R_{74} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基、置換あるいは無置換の複素環基、置換アミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表わす。異なるフルオレン基に結合する R_{71} 同士、 R_{72} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する R_{71} および R_{72} は、同じであっても異なってもよい。

R_{93} および R_{94} は、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、置換あるいは無置換のアラルキル基、置換あるいは無置換のアリール基または置換あるいは無置換の複素環基を表わす。異なるフルオレン基に結合する R_{73} 同士、 R_{74} 同士は、同じであっても異なってもよく、同じフルオレン基に結合する R_{73} および R_{74} は、同じであっても異なってもよい。

40

Ar_{71} および Ar_{72} は、ベンゼン環の合計が 3 個以上の置換あるいは無置換の縮合多環芳香族基またはベンゼン環と複素環の合計が 3 個以上の置換あるいは無置換の炭素でフルオレン基に結合する縮合多環複素環基を表わす。 Ar_{71} および Ar_{72} は、同じであっても異なってもよい。 v は、1 乃至 10 の整数を表す。

【0091】

以上のホスト材料の中でも、好ましくはアントラセン誘導体、さらに好ましくはモノアントラセン誘導体、特に好ましくは非対称アントラセンである。

【0092】

50

(電子供与性ドーパント)

本発明の有機EL素子は、陰極と発光ユニットとの界面領域に電子供与性ドーパントを有することも好ましい。このような構成によれば、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。ここで、電子供与性ドーパントとは、仕事関数3.8 eV以下の金属を含有するものをいい、その具体例としては、アルカリ金属、アルカリ金属錯体、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、アルカリ土類金属化合物、希土類金属、希土類金属錯体、及び希土類金属化合物等から選ばれた少なくとも一種類が挙げられる。

【0093】

アルカリ金属としては、Na (仕事関数: 2.36 eV)、K (仕事関数: 2.28 eV)、Rb (仕事関数: 2.16 eV)、Cs (仕事関数: 1.95 eV) 等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち好ましくはK、Rb、Cs、さらに好ましくはRb又はCsであり、最も好ましくはCsである。アルカリ土類金属としては、Ca (仕事関数: 2.9 eV)、Sr (仕事関数: 2.0 eV~2.5 eV)、Ba (仕事関数: 2.52 eV) 等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。希土類金属としては、Sc、Y、Ce、Tb、Yb等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。

【0094】

アルカリ金属化合物としては、Li₂O、Cs₂O、K₂O等のアルカリ酸化物、LiF、NaF、CsF、KF等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、LiF、Li₂O、NaFが好ましい。アルカリ土類金属化合物としては、BaO、SrO、CaO及びこれらを混合したBa_xSr_{1-x}O (0<x<1)、Ba_xCa_{1-x}O (0<x<1) 等が挙げられ、BaO、SrO、CaOが好ましい。希土類金属化合物としては、YbF₃、ScF₃、ScO₃、Y₂O₃、Ce₂O₃、GdF₃、TbF₃等が挙げられ、YbF₃、ScF₃、TbF₃が好ましい。

【0095】

アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、β-ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体などが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0096】

電子供与性ドーパントの添加形態としては、界面領域に層状又は島状に形成すると好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により電子供与性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する有機化合物(発光材料や電子注入材料)を同時に蒸着させ、有機化合物に電子供与性ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度はモル比で有機化合物:電子供与性ドーパント=100:1~1:100、好ましくは5:1~1:5である。

【0097】

電子供与性ドーパントを層状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を層状に形成した後に、還元ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは層の厚み0.1 nm~15 nmで形成する。電子供与性ドーパントを島状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を島状に形成した後に、電子供与性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは島の厚み0.05 nm~1 nmで形成する。

本発明の有機EL素子における、主成分と電子供与性ドーパントの割合は、モル比で主

成分：電子供与性ドーパント＝５：１～１：５であると好ましく、２：１～１：２であるとさらに好ましい。

【００９８】

（電子輸送層）

発光層と陰極との間に形成される有機層であって、電子を陰極から発光層へ輸送する機能を有する。電子輸送層が複数層で構成される場合、陰極に近い有機層を電子注入層と定義することがある。電子注入層は、陰極から電子を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

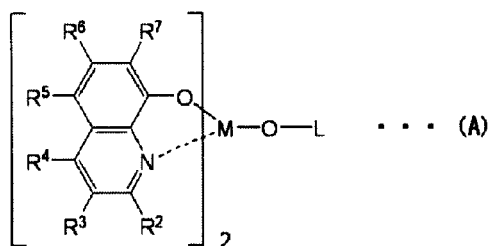
【００９９】

電子輸送層に用いる電子輸送性材料としては、分子内にヘテロ原子を１個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられ、特に含窒素環誘導体が好ましい。また、含窒素環誘導体としては、含窒素６員環もしくは５員環骨格を有する芳香族環、又は含窒素６員環もしくは５員環骨格を有する縮合芳香族環化合物が好ましい。

この含窒素環誘導体としては、例えば、下記式（Ａ）で表される含窒素環金属キレート錯体が好ましい。

【０１００】

【化４３】



【０１０１】

式（Ａ）における $R^2 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、炭素数１～４０の炭化水素基、炭素数１～４０のアルコキシ基、炭素数６～５０のアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、または、環形成炭素数５～５０の芳香族複素環基であり、これらは置換されていてもよい。

【０１０２】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【０１０３】

置換されていてもよいアミノ基の例としては、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が挙げられる。

アルキルアミノ基及びアラルキルアミノ基は $-N Q^1 Q^2$ と表される。 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数１～２０のアラルキル基を表す。 Q^1 及び Q^2 の一方は水素原子であってもよい。

アリールアミノ基は $-N A r^1 A r^2$ と表され、 $A r^1$ 及び $A r^2$ は、それぞれ独立に、炭素数６～５０の非縮合芳香族炭化水素基及び縮合芳香族炭化水素基を表す。 $A r^1$ 及び $A r^2$ の一方は水素原子であってもよい。

【０１０４】

炭素数１～４０の炭化水素基はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基を含む。

【０１０５】

アルコキシカルボニル基は $-C O O Y'$ と表され、 Y' は炭素数１～２０のアルキル基を表す。

【０１０６】

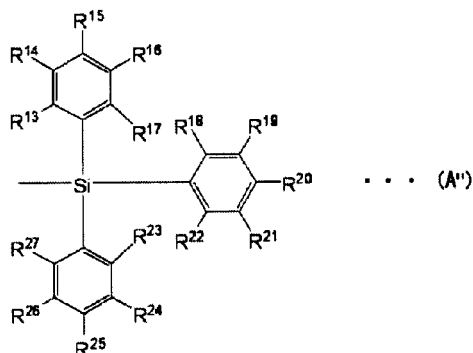
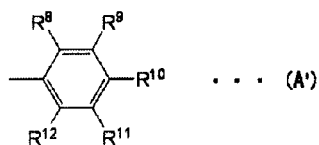
M は、アルミニウム（ Al ）、ガリウム（ Ga ）又はインジウム（ In ）であり、 In であると好ましい。

【0107】

Lは、下記式（A'）又は（A''）で表される基である。

【0108】

【化44】



10

【0109】

20

式（A'）中、R⁸～R¹²は、それぞれ独立に、水素原子または置換もしくは無置換の炭素数1～40の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。また、前記式（A''）中、R¹³～R²⁷は、それぞれ独立に、水素原子又は置換もしくは無置換の炭素数1～40の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。

【0110】

式（A'）及び式（A''）のR⁸～R¹²及びR¹³～R²⁷が示す炭素数1～40の炭化水素基は、前記式（A）中のR²～R⁷が示す炭化水素基と同様である。また、R⁸～R¹²及びR¹³～R²⁷の互いに隣接する基が環状構造を形成した場合の2価の基としては、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ジフェニルメタン-2, 2'-ジイル基、ジフェニルエタン-3, 3'-ジイル基、ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル基等が挙げられる。

30

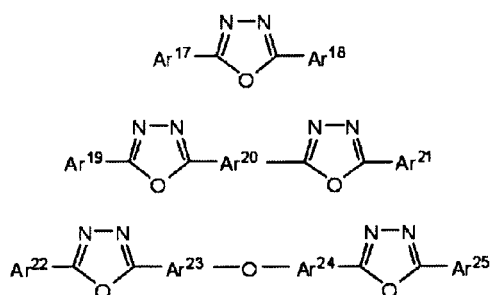
【0111】

電子輸送層に用いられる電子伝達性化合物としては、8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体、含窒素複素環誘導体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを用いることができる。そして、オキサジアゾール誘導体としては、下記のことを挙げるができる。

【0112】

40

【化45】



50

【0113】

前記式中、 $A r^{17}$ 、 $A r^{18}$ 、 $A r^{19}$ 、 $A r^{21}$ 、 $A r^{22}$ 及び $A r^{25}$ は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 $A r^{17}$ と $A r^{18}$ 、 $A r^{19}$ と $A r^{21}$ 、 $A r^{22}$ と $A r^{25}$ は、たがいに同一でも異なってもよい。芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基などが挙げられる。これらの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

【0114】

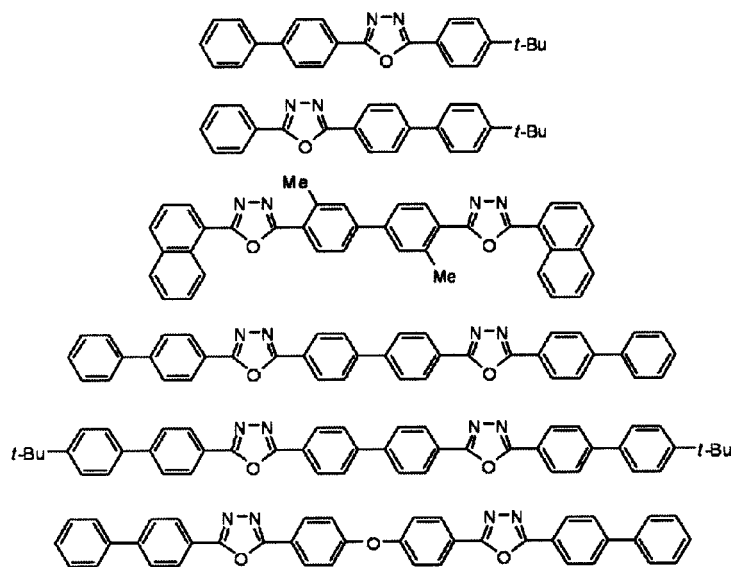
$A r^{20}$ 、 $A r^{23}$ 及び $A r^{24}$ は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数6～50の2価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 $A r^{23}$ と $A r^{24}$ は、たがいに同一でも異なってもよい。2価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。これらの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

【0115】

これらの電子伝達性化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のものを挙げることができる。

【0116】

【化46】

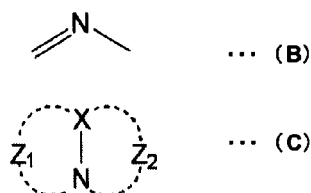


【0117】

電子伝達性化合物としての含窒素複素環誘導体は、以下の一般式を有する有機化合物からなる含窒素複素環誘導体であって、金属錯体でない含窒素化合物が挙げられる。例えば、下記式(B)に示す骨格を含有する5員環もしくは6員環や、下記式(C)に示す構造のものが挙げられる。

【0118】

【化47】



10

20

30

40

50

【0119】

前記式 (C) 中、X は炭素原子もしくは窒素原子を表す。Z₁ ならびに Z₂ は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。

【0120】

含窒素複素環誘導体は、さらに好ましくは、5員環もしくは6員環からなる含窒素芳香多環族を有する有機化合物である。さらには、このような複数窒素原子を有する含窒素芳香多環族の場合は、上記式 (B) と (C) もしくは上記式 (B) と下記式 (D) を組み合わせた骨格を有する含窒素芳香多環有機化合物が好ましい。

【0121】

【化48】

10



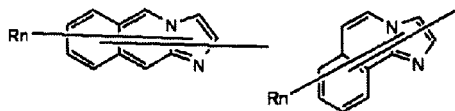
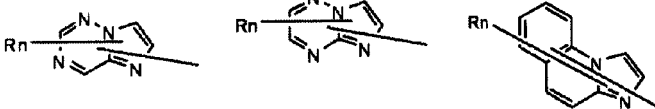
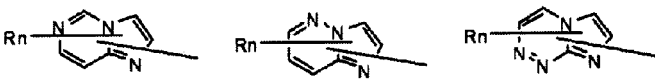
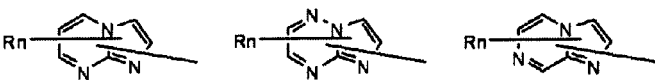
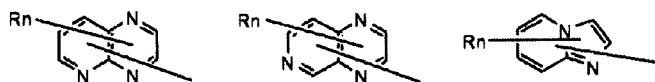
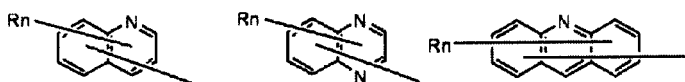
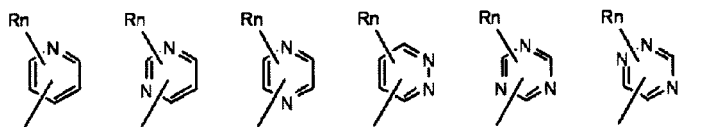
【0122】

前記の含窒素芳香多環有機化合物の含窒素基は、例えば、以下の一般式で表される含窒素複素環基から選択される。

【0123】

【化49】

20



30

40

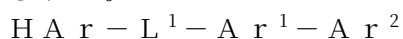
【0124】

前記各式中、R は、炭素数 6～40 の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、炭素数 3～40 の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、炭素数 1～20 のアルキル基、または炭素数 1～20 のアルコキシ基であり、n は 0～5 の整数であり、n が 2 以上の整数であるとき、複数の R は互いに同一又は異なってもよい。

50

【0125】

さらに、好ましい具体的な化合物として、下記式で表される含窒素複素環誘導体が挙げられる。



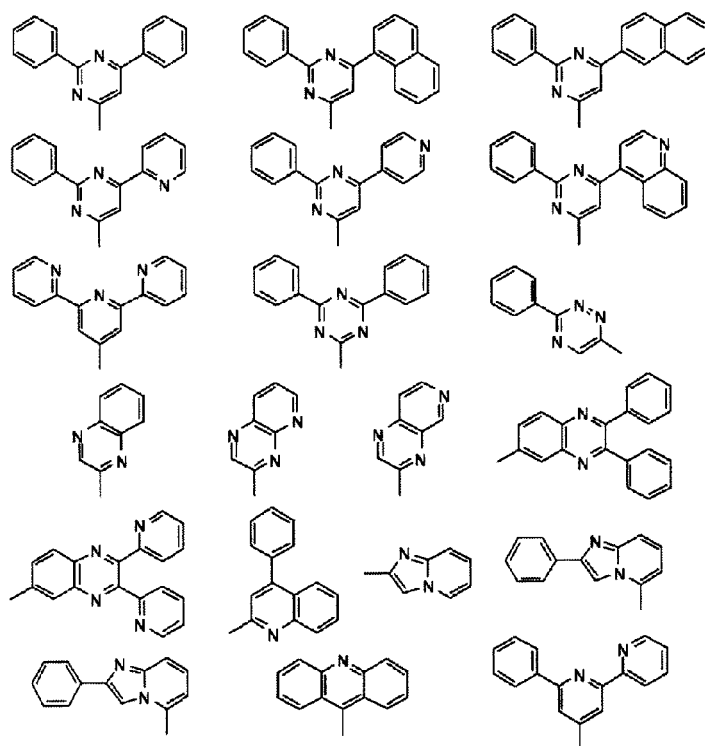
前記式中、HArは、置換もしくは無置換の炭素数3～40の含窒素複素環基であり、 L^1 は単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、 Ar^1 は置換もしくは無置換の炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素基であり、 Ar^2 は置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。

10

【0126】

HArは、例えば、下記の群から選択される。

【化50】



20

30

【0127】

L^1 は、例えば、下記の群から選択される。

【化51】

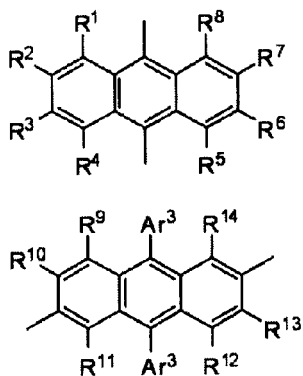


40

【0128】

Ar^1 は、例えば、下記のアリールアントラニル基から選択される。

【化 5 2】



10

【0 1 2 9】

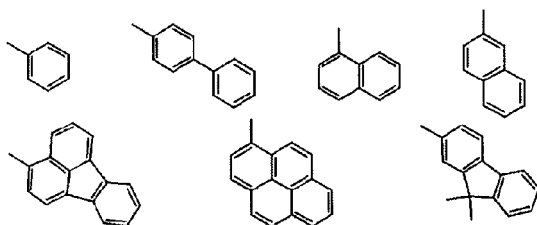
前記式中、R¹～R¹⁴は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、Ar³は、置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基または置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。また、R¹～R⁸は、いずれも水素原子である含窒素複素環誘導体であつてもよい。

20

【0 1 3 0】

Ar²は、例えば、下記の群から選択される。

【化 5 3】



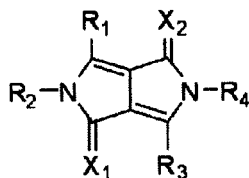
30

【0 1 3 1】

電子伝達性化合物としての含窒素芳香多環有機化合物には、この他、下記の化合物も好適に用いられる。

【0 1 3 2】

【化 5 4】



40

【0 1 3 3】

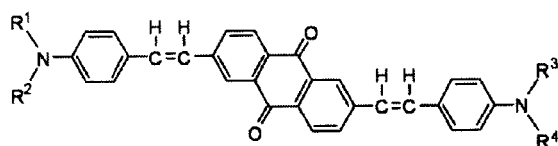
前記式中、R₁～R₄は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20の脂肪族基、置換もしくは無置換の炭素数3～20の脂肪族式環基、置換もしくは無置換の炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の炭素数3～50の複素環基を表し、X₁、X₂は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、またはジシアノメチレン基を表す。

【0 1 3 4】

50

また、電子伝達性化合物として、下記の化合物も好適に用いられる。

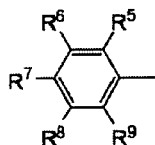
【化 5 5】



【 0 1 3 5 】

前記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は互いに同一のまたは異なる基であって、下記式で表される芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基である。

【化 5 6】



【 0 1 3 6 】

前記式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は互いに同一または異なる基であって、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭素数 1～20 のアルコキシル基、飽和もしくは不飽和の炭素数 1～20 のアルキル基、アミノ基、または炭素数 1～20 のアルキルアミノ基である。 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 の少なくとも 1 つは水素原子以外の基である。

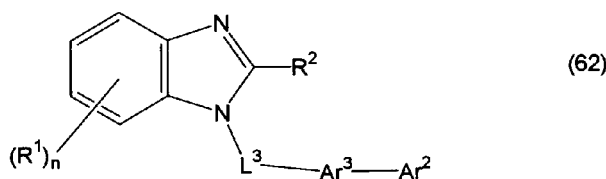
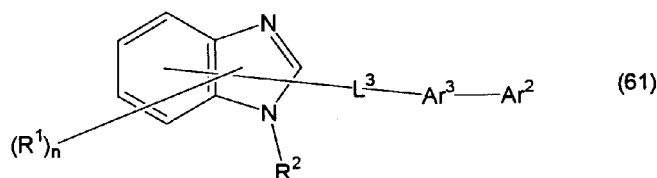
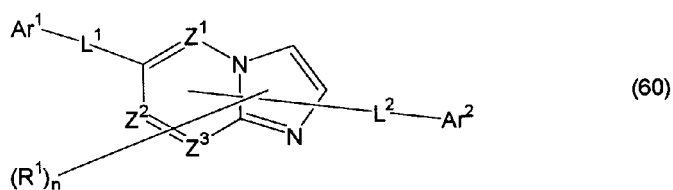
【 0 1 3 7 】

さらに、電子伝達性化合物は、該含窒素複素環基または含窒素複素環誘導体を含む高分子化合物であってもよい。

【 0 1 3 8 】

本発明の有機 EL 素子の電子輸送層は、下記式 (60)～(62) で表される含窒素複素環誘導体を少なくとも 1 種含むことが特に好ましい。

【化 5 7】



【 0 1 3 9 】

(式中、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のヘテロアリール基、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 1～20 のハロアルキ

ル基又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基である。

n は、0～5 の整数であり、n が 2 以上の整数であるとき、複数の R^1 は互いに同一でも異なってもよい。また、隣接する 2 つの R^1 同士が互いに結合して、置換もしくは無置換の炭化水素環を形成していてもよい。

Ar^1 は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のヘテロアリール基である。

Ar^2 は、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 1～20 のハロアルキル基、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環形成炭素数 6～50 のアリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のヘテロアリール基である。

但し、 Ar^1 、 Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 10～50 の縮合芳香族炭化水素環基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 9～50 の縮合芳香族複素環基である。

Ar^3 は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリーレン基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のヘテロアリーレン基である。

L^1 、 L^2 及び L^3 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 9～50 の 2 価の縮合芳香族複素環基である。)

【0140】

環形成炭素数 6～50 のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナфтаセニル基、クリセニル基、ビレニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリル基、フルオランテニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

環形成原子数 5～50 のヘテロアリール基としては、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレノフェニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾーリル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キノキサリニル基、アクリジニル基、イミダゾ [1, 2-a] ピリジニル基、イミダゾ [1, 2-a] ピリミジニル基などが挙げられる。

炭素数 1～20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

炭素数 1～20 のハロアルキル基としては、前記アルキル基の 1 又は 2 以上の水素原子をフッ素、塩素、ヨウ素および臭素から選ばれる少なくとも 1 のハロゲン原子で置換して得られる基が挙げられる。

炭素数 1～20 のアルコキシ基としては、前記アルキル基をアルキル部位としては有する基が挙げられる。

環形成炭素数 6～50 のアリーレン基としては、前記アリール基から水素原子 1 個を除去して得られる基が挙げられる。

環形成原子数 9～50 の 2 価の縮合芳香族複素環基としては、前記ヘテロアリール基として記載した縮合芳香族複素環基から水素原子 1 個を除去して得られる基が挙げられる。

【0141】

電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは 1 nm～100 nm である。

【0142】

また、電子輸送層に隣接して設けることができる電子注入層の構成成分として、含窒素環誘導体の他に無機化合物として、絶縁体又は半導体を使用することが好ましい。電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、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。

【0143】

このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも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

10

20

30

40

50

ルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 及び Na_2O が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及び 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 及び NaCl 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0144】

また、半導体としては、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 及び 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。なお、このような無機化合物としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0145】

このような絶縁体又は半導体を使用する場合、その層の好ましい厚みは、 $0.1\text{ nm} \sim 15\text{ nm}$ 程度である。また、本発明における電子注入層は、前述の電子供与性ドーパントを含有していても好ましい。

【0146】

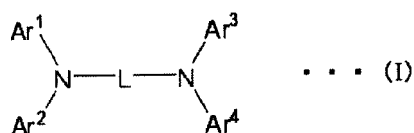
(正孔輸送層)

発光層と陽極との間に形成される有機層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有する。正孔輸送層が複数層で構成される場合、陽極に近い有機層を正孔注入層と定義することがある。正孔注入層は、陽極から正孔を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

【0147】

正孔輸送層を形成する他の材料としては、芳香族アミン化合物、例えば、下記一般式 (I) で表される芳香族アミン誘導体が好適に用いられる。

【化58】



【0148】

前記一般式 (I) において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ は置換もしくは無置換の環形成炭素数 $6 \sim 50$ の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 $5 \sim 50$ の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、または、それら芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基と芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基が結合した基を表す。

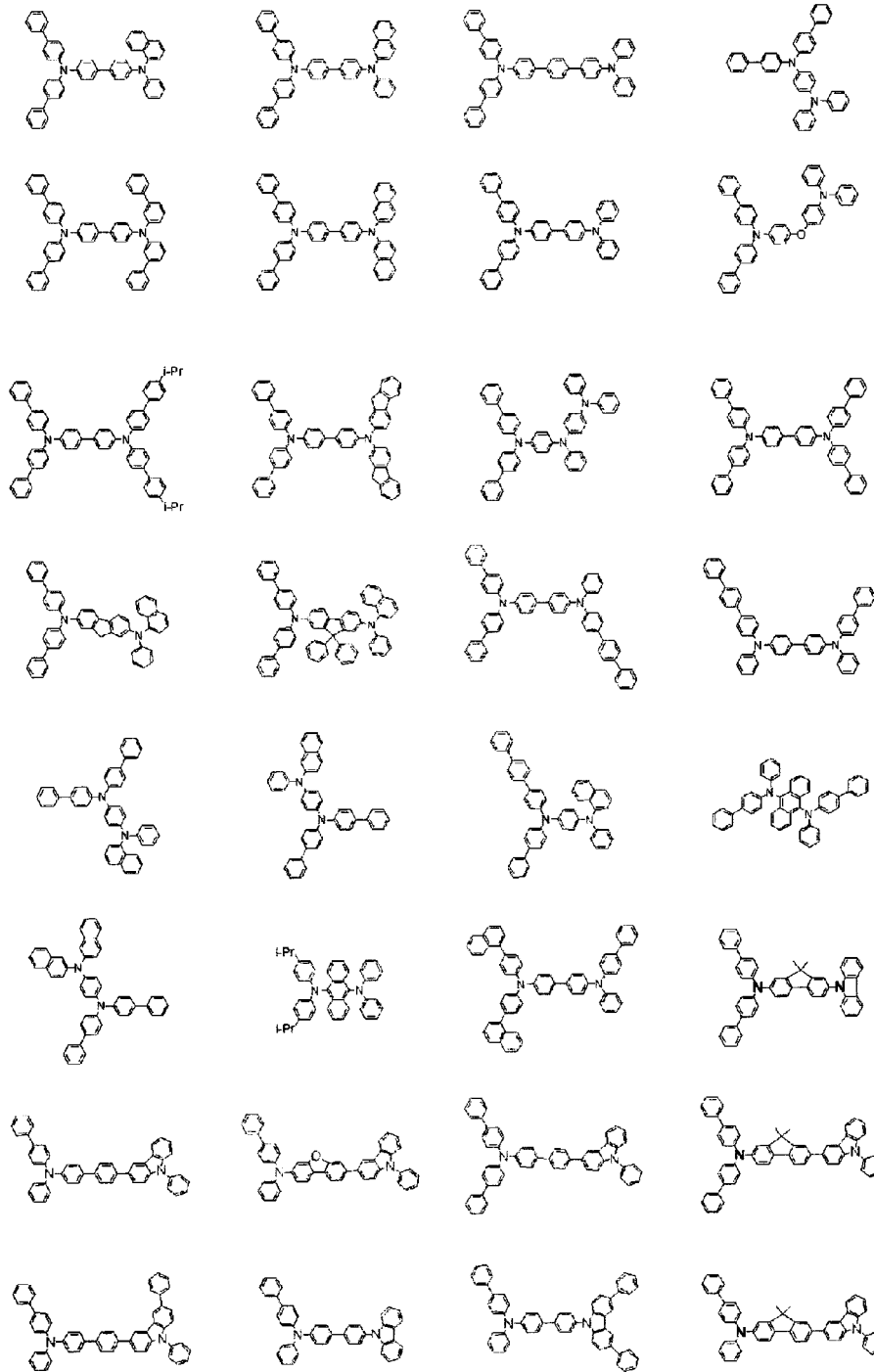
また、前記一般式 (I) において、 L は置換もしくは無置換の環形成炭素数 $6 \sim 50$ の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 $5 \sim 50$ の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基を表す。

【0149】

一般式 (I) の化合物の具体例を以下に記す。

【0150】

【化 5 9】



10

20

30

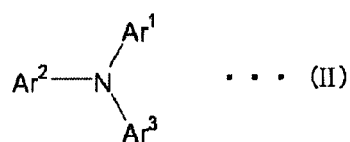
【 0 1 5 1】

40

また、下記式（ I I ）の芳香族アミンも正孔輸送層の形成に好適に用いられる。

【 0 1 5 2】

【化 6 0】



【 0 1 5 3】

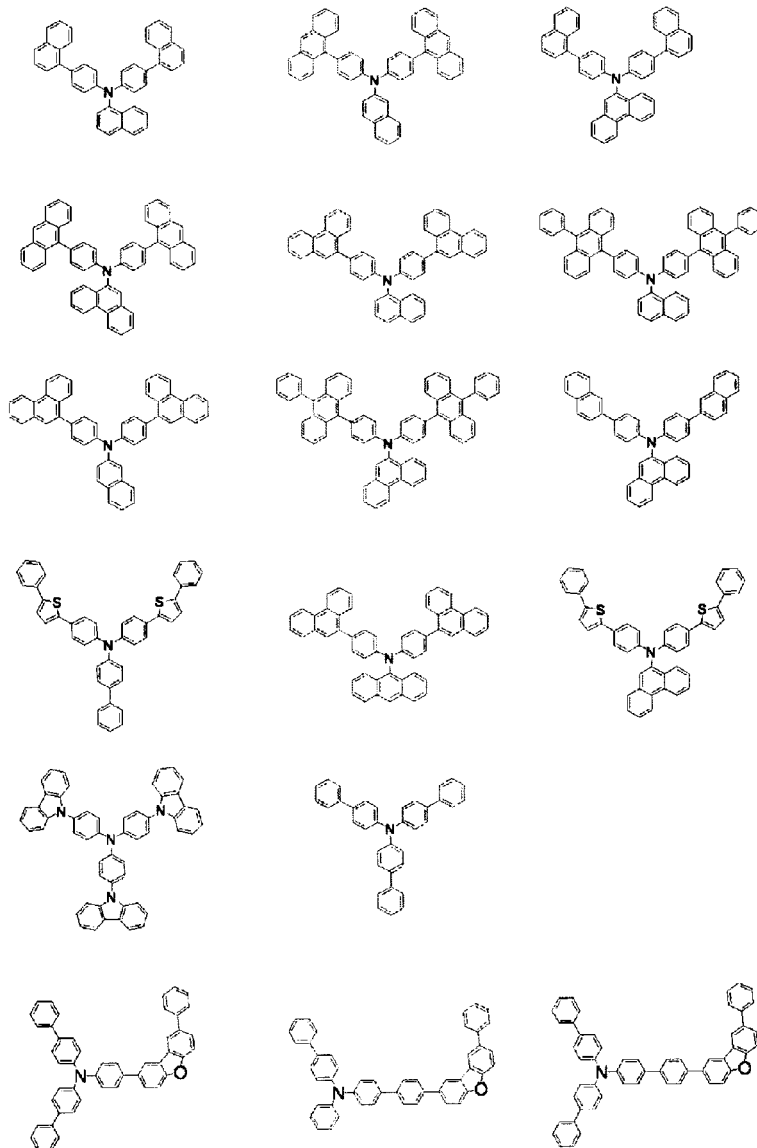
前記式（ I I ）において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ の定義は前記一般式（ I ）の $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ の定

50

義と同様である。以下に一般式（I I）の化合物の具体例を記すがこれらに限定されるものではない。

【0154】

【化61】



10

20

30

【0155】

本発明の有機EL素子の正孔輸送層は第1正孔輸送層（陽極側）と第2正孔輸送層（陰極側）の2層構造にしてもよい。

【0156】

正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、10～200nmであるのが好ましい。

40

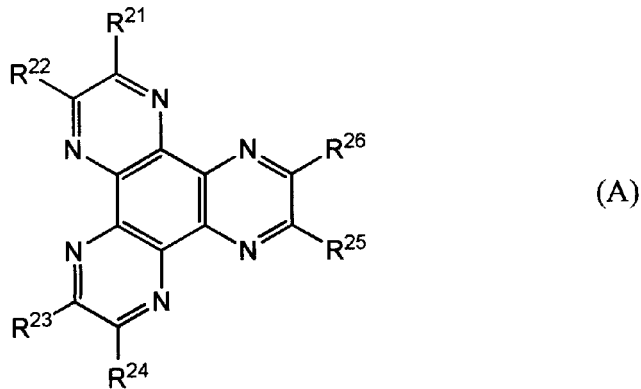
【0157】

本発明の有機EL素子では、正孔輸送層または第1正孔輸送層の陽極側に電子受容性化合物を含有する層を接合してもよい。これにより駆動電圧の低下及び製造コストの低減が期待される。

【0158】

前記電子受容性化合物としては下記式（A）で表される化合物が好ましい。

【化 6 2】



10

【0159】

(上記式 (A) 中、 $R^{21} \sim R^{26}$ は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立にシアノ基、 $-\text{CONH}_2$ 、カルボキシ基、又は $-\text{COOR}^{27}$ (R^{27} は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又は炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基) を表す。ただし、 R^{21} 及び R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} 、並びに R^{25} 及び R^{26} の 1 又は 2 以上の対が一緒になって $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ で示される基を表してもよい。)

【0160】

R^{27} としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

20

【0161】

電子受容性化合物を含有する層の膜厚は特に限定されないが、5 ~ 20 nm であるのが好ましい。

【0162】

(n/p ドーピング)

上述の正孔輸送層や電子輸送層においては、特許第 3695714 号明細書に記載されているように、ドナー性材料のドーピング (n) やアクセプター性材料のドーピング (p) により、キャリア注入能を調整することができる。

30

n ドーピングの代表例としては、電子輸送材料に Li や Cs 等の金属をドーピングする方法が挙げられ、p ドーピングの代表例としては、正孔輸送材料に F_4TCNQ 等のアクセプター材料をドーピングする方法が挙げられる。

【0163】

(スペース層)

上記スペース層とは、例えば、蛍光発光層と燐光発光層とを積層する場合に、燐光発光層で生成する励起子を蛍光発光層に拡散させない、あるいは、キャリアバランスを調整する目的で、蛍光発光層と燐光発光層との間に設けられる層である。また、スペース層は、複数の燐光発光層の間に設けることもできる。

スペース層は発光層間に設けられるため、電子輸送性と正孔輸送性を兼ね備える材料であることが好ましい。また、隣接する燐光発光層内の三重項エネルギーの拡散を防ぐため、三重項エネルギーが 2.6 eV 以上であることが好ましい。スペース層に用いられる材料としては、上述の正孔輸送層に用いられるものと同様のものが挙げられる。

40

【0164】

(障壁層)

本発明の有機 EL 素子は、発光層に隣接する部分に、電子障壁層、正孔障壁層、トリプレット障壁層といった障壁層を有することが好ましい。ここで、電子障壁層とは、発光層から正孔輸送層へ電子が漏れることを防ぐ層であり、正孔障壁層とは、発光層から電子輸送層へ正孔が漏れることを防ぐ層である。

トリプレット障壁層は、後述するように、発光層で生成する三重項励起子が、周辺の層

50

へ拡散することを防止し、三重項励起子を発光層内に閉じ込めることによって三重項励起子の発光ドーパント以外の電子輸送層の分子上でのエネルギー失活を抑制する機能を有する。

トリプレット障壁層を設ける場合、発光層中の燐光発光性ドーパントの三重項エネルギーを E_d^T 、トリプレット障壁層として用いる化合物の三重項エネルギーを E_{TB}^T とすると、 $E_d^T < E_{TB}^T$ のエネルギー大小関係であれば、エネルギー関係上、燐光発光性ドーパントの三重項励起子が閉じ込められ（他分子へ移動できなくなり）、該ドーパント上で発光する以外のエネルギー失活経路が断たれ、高効率に発光することができると推測される。ただし、 $E_d^T < E_{TB}^T$ の関係が成り立つ場合であってもこのエネルギー差 $\Delta E^T = E_{TB}^T - E_d^T$ が小さい場合には、実際の素子駆動環境である室温程度の環境下では、周辺の熱エネルギーにより吸熱的にこのエネルギー差 ΔE^T を乗り越えて三重項励起子が他分子へ移動することが可能であると考えられる。特に燐光発光の場合は蛍光発光に比べて励起子寿命が長いため、相対的に吸熱的励起子移動過程の影響が現れやすくなる。室温の熱エネルギーに対してこのエネルギー差 ΔE^T は大きい程好ましく、0.1 eV以上であるとさらに好ましく、0.2 eV以上であると特に好ましい。

【0165】

本発明における三重項エネルギーとは、以下のようにして測定する。

まず、試料をEPA溶媒（ジエチルエーテル：イソペンタン：エタノール＝5：5：2（容積比））に10 μmol/Lで溶解させ、燐光測定用試料とする。この燐光測定用試料を石英セルに入れ、温度77 Kで励起光を照射し、放射される燐光の燐光スペクトルを測定する。これを基に換算式 $E^T \text{ (eV)} = 1239.85 / \lambda_{\text{edge}}$ によって求めた値と定義する。「 λ_{edge} 」とは、縦軸に燐光強度、横軸に波長をとって、燐光スペクトルを表したときに、燐光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き、その接線と横軸の交点の波長値（単位：nm）を意味する。

発光層のホスト材料としては、 $A_b - A_h \leq 0.1 \text{ eV}$ となるものが好ましい。ここで、 A_b は障壁層材料のアフィニティを表し、 A_h は発光層ホスト材料のアフィニティを表す。

本発明におけるアフィニティ A_f （電子親和力）とは、材料の分子に電子を一つ与えた時に放出または吸収されるエネルギーをいい、放出の場合は正、吸収の場合は負と定義する。アフィニティ A_f は、イオン化ポテンシャル I_p と光学エネルギーギャップ E_g （S）とにより次のように規定する。

$$A_f = I_p - E_g \text{ (S)}$$

ここで、イオン化ポテンシャル I_p は、各材料の化合物から電子を取り去ってイオン化するために要するエネルギーを意味し、本発明では大気中光電子分光装置（AC-3、理研計器株式会社製）で測定した正の符号を持つ値である。光学エネルギーギャップ E_g （S）は、伝導レベルと価電子レベルとの差をいい、本発明では各材料のジクロロメタン希薄溶液の紫外・可視光吸収スペクトルの長波長側接線とベースライン（吸収ゼロ）との交点の波長値をエネルギーに換算して求めた正の符号を持つ値である。

また、トリプレット障壁層を構成する材料の電子移動度は、電界強度0.04～0.5 MV/cmの範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが望ましい。有機材料の電子移動度の測定方法としては、Time of Flight法等幾つかの方法が知られているが、ここではインピーダンス分光法で決定される電子移動度をいう。

電子注入層は、電界強度0.04～0.5 MV/cmの範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが望ましい。これにより陰極からの電子輸送層への電子注入が促進され、ひいては隣接する障壁層、発光層への電子注入も促進し、より低電圧での駆動を可能にするためである。

【0166】

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。また、本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても利用できる。

【実施例】

【0167】

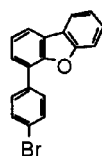
中間体合成例1（中間体1の合成）

アルゴン雰囲気下、4-ヨードブロモベンゼン28.3g（100.0mmol）、ジベンゾフラン-4-ボロン酸22.3g（105.0mmol）、 $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ 2.31g（2.00mmol）にトルエン150ml、ジメトキシエタン150ml、2M Na_2CO_3 水溶液150ml（300.0mmol）を加え、10時間加熱還流撹拌した。

反応終了後、試料を分液ロートに移しジクロロメタンにて抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥後、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、26.2gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体1と同定した。（収率81%）

10

【化63】



中間体1

20

【0168】

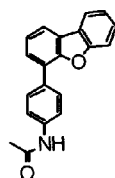
中間体合成例2（中間体2の合成）

アルゴン雰囲気下、1-アセトアミド18.5g（313.0mmol）、中間体1を32.3g（100.0mmol）、炭酸カリウム54.4g（394.0mmol）、銅粉1.25g（20.0mmol）に、デカリン200mlを加え、190℃にて4日間加熱還流撹拌した。

反応終了後冷却し、トルエン200mlを添加し、不溶分を濾取した。濾取物をクロロホルム500mlで希釈、不溶分を除去後、活性炭処理し濃縮した。濃縮残渣をアセトンにより再結晶し、18.1gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体2と同定した。（収率60%）

30

【化64】



中間体2

40

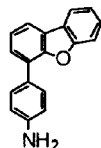
【0169】

中間体合成例3（中間体3の合成）

中間体2を18.0g（60.0mmol）に、水21.6ml（1.2mol）、エタノール60ml、キシレン120mlを加え撹拌した。さらに水酸化カリウム20.0g（360.0mmol）を加え、120℃にて8時間加熱還流撹拌した。

反応終了後、試料を分液ロートに移し、飽和食塩水100mlを加え、トルエンにて抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥後、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をキシレンにより再結晶し、14.1gの白色固体を得た。FD-MSの分析により、下記中間体3と同定した。（収率90%）

【化 6 5】



中間体 3

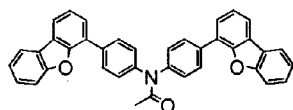
【0 1 7 0】

中間体合成例 4（中間体 4 の合成）

10

中間体合成例 2 において、中間体 1 を 67.8 g (209.8 mmol) 用いた以外は同様に反応を行ったところ、33.0 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 4 と同定した。（収率 61%）

【化 6 6】



中間体 4

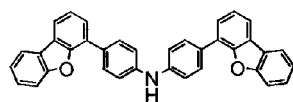
20

【0 1 7 1】

中間体合成例 5（中間体 5 の合成）

中間体合成例 3 において、中間体 2 の代わりに中間体 4 を 33.0 g (60.7 mmol) 用いた以外は同様に反応を行ったところ、19.8 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 5 と同定した。（収率 65%）

【化 6 7】



中間体 5

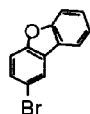
30

【0 1 7 2】

中間体合成例 6（中間体 6 の合成）

窒素雰囲気下、ジベンゾフラン 150 g (0.89 mol) に酢酸 1000 ml を加え加熱溶解させた。さらに、臭素 188 g (1.18 mol) を滴下して加えた後、室温で 20 時間攪拌した。析出した結晶を濾取し、酢酸、水で順次洗浄した。粗生成物をメタノールにより数回再結晶を繰り返し、66.8 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 6 と同定した。（収率 30%）

【化 6 8】



中間体 6

40

【0 1 7 3】

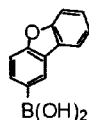
中間体合成例 7（中間体 7 の合成）

アルゴン雰囲気下、中間体 6 24.7 g (100.0 mmol) に脱水 THF 400 ml を加え、-40℃ に冷却した。さらに、1.6 M 濃度の n-ブチリチウム-ヘキサン溶液 63 ml (100.0 mmol) を徐々に加えた。反応溶液を 0℃ まで加温しながら

50

ら 1 時間攪拌した後、反応溶液を再び -78°C まで冷却し、ホウ酸トリメチル 26.0 g (250.0 mmol) の脱水 THF の 50 ml 溶液を滴下して加えた。滴下後、反応溶液を室温で 5 時間攪拌した。1 N 塩酸 200 ml を加え、1 時間攪拌後、水層を除去した。有機層を MgSO_4 で乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた固体をトルエンで洗浄し、 15.2 g の白色結晶を得た。(収率 72%)

【化 69】



中間体 7

10

【0174】

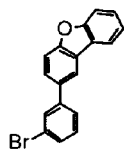
中間体合成例 8 (中間体 8 の合成)

アルゴン雰囲気下、3-ヨードブロモベンゼン 28.3 g (100.0 mmol)、中間体 7 を 22.3 g (105.0 mmol)、 $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ 2.31 g (2.00 mmol) にトルエン 150 ml 、ジメトキシエタン 150 ml 、2 M Na_2CO_3 水溶液 150 ml (300.0 mmol) を加え、10 時間加熱還流攪拌した。

反応終了後、試料を分液ロートに移しジクロロメタンにて抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥後、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、 24.2 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 8 と同定した。(収率 75%)

20

【化 70】



中間体 8

30

【0175】

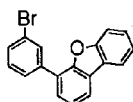
中間体合成例 9 (中間体 9 の合成)

アルゴン雰囲気下、3-ヨードブロモベンゼン 28.3 g (100.0 mmol)、ジベンゾフラン-4-ボロン酸 22.3 g (105.0 mmol)、 $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$ 2.31 g (2.00 mmol) にトルエン 150 ml 、ジメトキシエタン 150 ml 、2 M Na_2CO_3 水溶液 150 ml (300.0 mmol) を加え、10 時間加熱還流攪拌した。

反応終了後、試料を分液ロートに移しジクロロメタンにて抽出した。有機層を MgSO_4 で乾燥後、ろ過、濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、 22.0 g の白色固体を得た。FD-MS の分析により、下記中間体 9 と同定した。(収率 68%)

40

【化 71】



中間体 9

【0176】

合成実施例 1 (芳香族アミン誘導体 (H1) の製造)

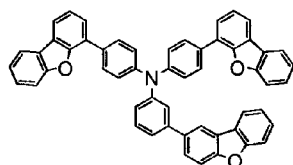
50

アルゴン雰囲気下、中間体 5 10.0 g (20.0 mmol)、中間体 8 6.5 g (20.0 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 3.8 g (40.0 mmol) に、無水トルエン 80 ml を加え攪拌した。さらに Pd(OAc)₂ 0.23 g (1.0 mmol)、P(tBu)₃ 0.40 g (2.0 mmol) を加え、80 °C にて 4 時間加熱還流した。

反応終了後、反応液を 50 °C に冷却し、セライト、及びシリカゲルを通して濾過を行い、濾液を濃縮した。得られた濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し白色固体を得た。粗生成物をトルエンにて再結晶し、9.9 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H1) と同定した。(収率 67%)

【化 7 2】

10



H 1

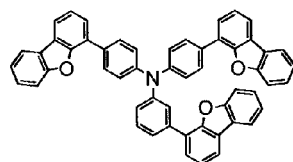
【0177】

合成実施例 2 (芳香族アミン誘導体 (H2) の製造)

20

合成実施例 1 において、中間体 8 の代わりに中間体 9 を 6.5 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、8.9 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H2) と同定した。(収率 60%)

【化 7 3】



H 2

30

H 2

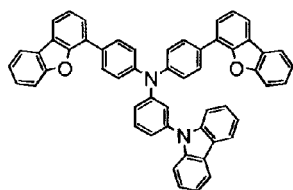
【0178】

合成実施例 3 (芳香族アミン誘導体 (H3) の製造)

合成実施例 1 において、中間体 8 の代わりに 9-(3-ブロモフェニル)-9H-カルバゾールを 6.4 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、9.5 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H3) と同定した。(収率 64%)

【化 7 4】

40



H 3

【0179】

合成実施例 4 (芳香族アミン誘導体 (H4) の製造)

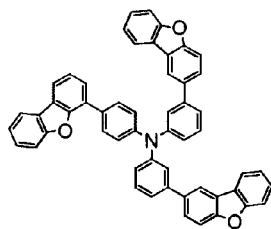
50

アルゴン雰囲気下、中間体 3 5.2 g (20.0 mmol)、中間体 8 12.9 g (40.0 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 3.8 g (40.0 mmol) に、無水トルエン 80 ml を加え攪拌した。さらに Pd(OAc)₂ 0.23 g (1.0 mmol)、P(tBu)₃ 0.40 g (2.0 mmol) を加え、80 °C にて 4 時間加熱還流した。

反応終了後、反応液を 50 °C に冷却し、セライト、及びシリカゲルを通して濾過を行い、濾液を濃縮した。得られた濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し白色固体を得た。粗生成物をトルエンにて再結晶し、7.9 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H4) と同定した。(収率 53%)

【化 75】

10



H4

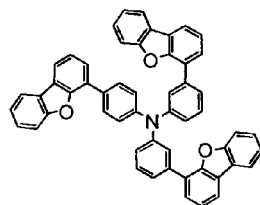
【0180】

20

合成実施例 5 (芳香族アミン誘導体 (H5) の製造)

合成実施例 4 において、中間体 8 の代わりに中間体 9 を 12.9 g 用いた以外は同様に反応を行ったところ、8.1 g の白色結晶を得た。FD-MS の分析により、下記芳香族アミン誘導体 (H5) と同定した。(収率 54%)

【化 76】



H5

30

【0181】

実施例 1 (有機 EL 素子の作製)

25 mm × 75 mm × 1.1 mm の ITO 透明電極ライン付きガラス基板 (ジオマティック社製) をイソプロピルアルコール中で 5 分間超音波洗浄し、さらに、30 分間 UV (Ultraviolet) オゾン洗浄した。ITO 透明電極の膜厚は、130 nm とした。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている面上に前記透明電極を覆うようにして下記電子受容性化合物 (A) を蒸着し、膜厚 5 nm の A 膜を成膜した。この A 膜上に、第 1 正孔輸送材料として下記芳香族アミン誘導体 (X1) を蒸着し、膜厚 80 nm の第 1 正孔輸送層を成膜した。

40

第 1 正孔輸送層の成膜に続けて、第 2 正孔輸送材料として前記合成実施例 1 で得た芳香族アミン誘導体 (H1) を蒸着し、膜厚 15 nm の第 2 正孔輸送層を成膜した。

次に、この第 2 正孔輸送層上に、ホスト材料として下記化合物 (BH) と、発光ドーパント材料として下記化合物 (BD) とを共蒸着し、膜厚 25 nm の発光層を成膜した。発光層内における化合物 (BD) の濃度は 5.0 質量%であった。この共蒸着膜は発光層として機能する。

続いて、この発光層成膜に続けて下記化合物 (ET1) を膜厚 20 nm で成膜した。さ

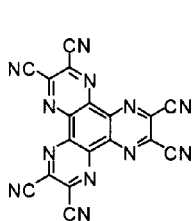
50

らに下記化合物 (E T 2) を膜厚 5 nm で成膜した。これらは電子輸送層として機能する。

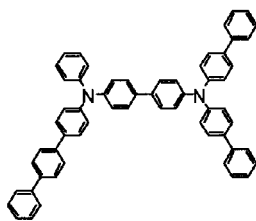
さらに、LiF を電子注入性電極 (陰極) として成膜速度 1 オングストローム / min で膜厚を 1 nm とした。この LiF 膜上に金属 Al を蒸着させ、金属陰極を膜厚 80 nm で形成した。

【0182】

【化77】

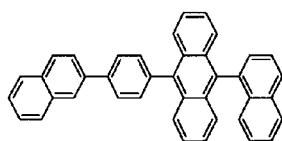


(A)

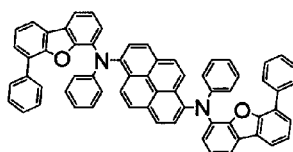


(X1)

10

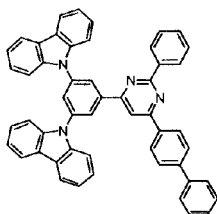


(BH)

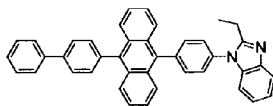


(BD)

20



(ET1)



(ET2)

30

【0183】

(有機EL素子の発光性能評価)

以上のように作製した有機EL素子を直流電流駆動により発光させ、輝度 (L)、電流密度を測定し、電流密度 10 mA / cm² における電流効率 (L / J)、駆動電圧 (V) を求めた。さらに電流密度 50 mA / cm² における素子寿命を求めた。結果を表 1 に示す。

【0184】

実施例 2 ~ 5

実施例 1 において、第 2 正孔輸送材料として芳香族アミン誘導体 (H1) の代わりに、表 1 に記載の芳香族アミン誘導体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を直流電流駆動により発光させ、輝度 (L)、電流密度を測定し、電流密度 10 mA / cm² における電流効率 (L / J)、駆動電圧 (V) を求めた。さらに電流密度 50 mA / cm² における素子寿命を求めた。結果を表 1 に示す。

【0185】

比較例 1 ~ 4

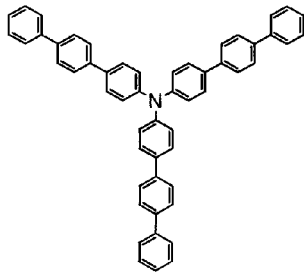
実施例 1 において、第 2 正孔輸送材料として芳香族アミン誘導体 (H1) の代わりに、下記比較化合物 1 ~ 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を直流電流駆動により発光させ、輝度 (L)、電流密度を測定し、

40

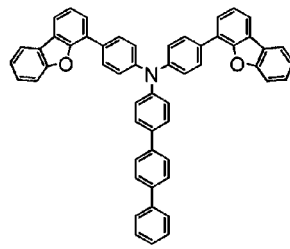
50

電流密度 10 mA/cm^2 における電流効率 (L/J)、駆動電圧 (V) を求めた。さらに電流密度 50 mA/cm^2 における素子寿命を求めた。結果を表 1 に示す。

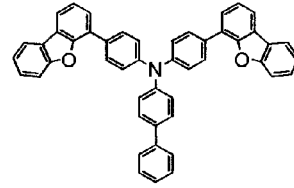
【化 78】



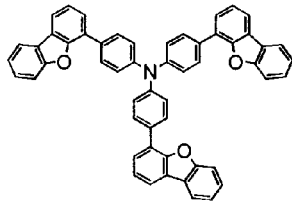
(比較化合物 1)



(比較化合物 2)



(比較化合物 3)



(比較化合物 4)

【0186】

【表 1】

表 1

		第 2 正孔輸送材料	測定結果		
			発光効率(cd/A) @ 10 mA/cm^2	駆動電圧(V) @ 10 mA/cm^2	80% 寿命 (時間)
実施例	1	H 1	9.2	4.1	600
	2	H 2	9.1	4.1	500
	3	H 3	9.2	4.2	550
	4	H 4	9.5	4.3	480
	5	H 5	9.4	4.3	450
比較例	1	比較化合物 1	7.4	4.2	320
	2	比較化合物 2	7.7	4.1	600
	3	比較化合物 3	7.6	4.2	500
	4	比較化合物 4	7.5	4.1	600

【0187】

実施例 1～5 と比較例 1 との比較により、ジベンゾフラニル基を有する本発明の芳香族アミン誘導体は素子寿命が長い。さらに、パラフェニレンのみを介して置換基が結合している比較化合物 1 を用いた比較例 1 に対し、メタフェニレンを介して置換基が結合している本発明の芳香族アミン誘導体は高効率である。

さらに、実施例 1～5 と比較例 2～4 との比較においても、メタフェニレンを介して結合する置換基を有する本発明の芳香族アミン誘導体は効率が上がることが判る。

以上より、(i) ジベンゾフラニル基、(ii) メタフェニレンを介して結合する置換基の両者が同一分子中に存在する分子構造を特徴とする本発明の芳香族アミン誘導体を用いることにより、有機 EL 素子が長寿命化、並びに高効率化することが確認できる。

尚、実施例 1～3 と実施例 4～5 との対比より、上記式 (9) で表される芳香族アミン誘導体を用いた場合、有機 EL 素子の寿命が長くなり、一方、上記式 (10) で表される

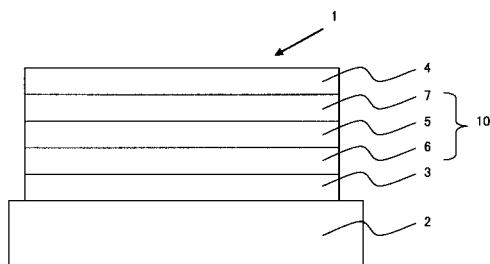
ものを用いた場合、発光効率が改善することが確認できる。

【産業上の利用可能性】

【0188】

以上詳細に説明したように、本発明の芳香族アミン誘導体を有機薄膜層に含有させることによって、効率が高く、寿命が長い有機EL素子を実現できる。このため、実用性の高い有機EL素子として極めて有用である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤山 高広

大阪府八尾市弓削町南一丁目4 3 番地

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 BB06 CC04 CC21 DD59 DD71

DD78

4C037 SA10

4C063 AA03 BB09 CC76 DD08 EE10