

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4822687号  
(P4822687)

(45) 発行日 平成23年11月24日(2011.11.24)

(24) 登録日 平成23年9月16日(2011.9.16)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>HO 1 L 51/50 (2006.01)</b>	HO 5 B 33/14	B
<b>CO 7 C 13/62 (2006.01)</b>	CO 7 C 13/62	
<b>CO 7 C 25/22 (2006.01)</b>	CO 7 C 25/22	
<b>CO 7 C 43/275 (2006.01)</b>	CO 7 C 43/275	
<b>CO 7 C 211/54 (2006.01)</b>	CO 7 C 211/54	

請求項の数 9 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-314729 (P2004-314729)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成16年10月28日(2004.10.28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2005-174915 (P2005-174915A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成17年6月30日(2005.6.30)	(74) 代理人	100076439
審査請求日	平成19年2月26日(2007.2.26)		弁理士 飯田 敏三
(31) 優先権主張番号	特願2003-393050 (P2003-393050)	(72) 発明者	小笠原 淳
(32) 優先日	平成15年11月21日(2003.11.21)		神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	五十嵐 達也
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	佐野 聡
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

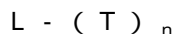
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、前記有機層に一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

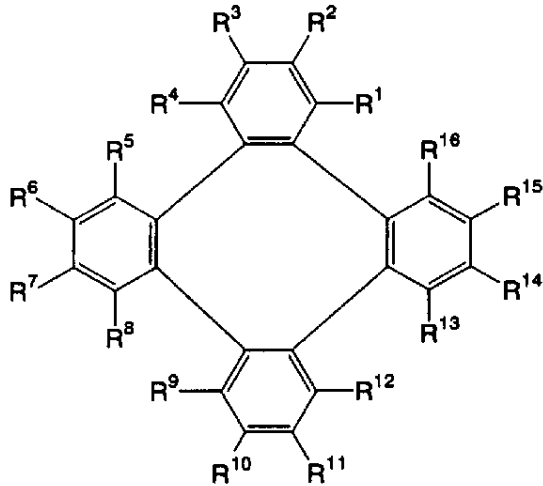
一般式(2)



(式中、Lは単結合、あるいは2価以上の連結基を表し、Tは一般式(1)で表される構造のR<sup>1</sup>~R<sup>16</sup>のいずれかから原子を脱離して得られる基、又はR<sup>1</sup>~R<sup>16</sup>のいずれか1つを除いて得られる基を表す。nは2以上の整数を表し、複数のTは互いに独立であり、互いに同じでも異なってもよい。)

一般式(1)

## 【化 1】



10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  は水素原子もしくは置換基を表す。)

## 【請求項 2】

前記 L が、単結合、又は C、N、O、S、Si 及び Ge からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの原子を含有して形成される連結基であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

20

## 【請求項 3】

前記 L が、単結合、2 価以上の芳香環、2 価以上の芳香族複素環、炭素原子、窒素原子、又はケイ素原子であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 4】

前記 L が、単結合、2 価以上のベンゼン、2 価以上のナフタレン、2 価以上のビフェニル、2 価以上のテルフェニル、2 価以上のトリフェニレン、2 価以上のフェナンスレン、2 価以上のトリアゾール、2 価以上のピリジン、2 価以上のピリミジン、炭素原子、窒素原子、又はケイ素原子であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

30

## 【請求項 5】

前記発光層に、三重項発光材料を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 6】

前記一般式 (2) で表される化合物の少なくとも 1 種が発光層に含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 7】

前記発光層中に、さらに電子注入輸送化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 8】

電子注入輸送性化合物が金属錯体であることを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

40

## 【請求項 9】

電子注入輸送性化合物が、窒素原子を少なくとも 2 つ含むヘテロ環化合物であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光できる有機電界発光素子に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光（EL）素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、有望な表示素子として注目されている。EL素子に用いられる従来の縮環芳香族化合物は化学的に安定であるが、 $T_1$ （最低三重項励起エネルギー準位）が低い。そのため三重項発光を利用する有機電界発光素子のさらなる改良が望まれている。

## 【0003】

このように縮環芳香族化合物は一般に $T_1$ のエネルギーレベルが低いため、ドープメントに対するエネルギー移動効率の点で不利である。発光効率向上のためには、より高い $T_1$ エネルギーレベルを有する芳香族炭化水素材料の開発が望まれていた。例えば特許文献1にはテトラフェニレンを用いる有機電界発光素子が開示されているが、まだ発光効率の点で満足できるものではない。

【特許文献1】特開2001-167884号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明の目的は、発光特性及び駆動耐久性（特に長時間駆動性）が優れる有機電界発光素子の提供にある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者らは上記の技術課題を解決すべく、鋭意検討を行ったところテトラフェニレン化合物を三重項発光材料と併用することにより、また、該テトラフェニレン化合物としてビス体などの多量体を用いることにより、有機発光層が高い $T_1$ エネルギーレベルを示すことを見出した。そしてこの有機発光層を発光素子中に用いると発光効率が高く、優れた駆動耐久性を示す素子が得られることを見出しこの知見に基づき本発明をなすに至った。

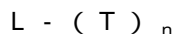
## 【0006】

本発明の課題は下記手段によって達成された。

## 【0008】

1) 一对の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、前記有機層に一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

一般式(2)



(式中、Lは単結合、あるいは2価以上の連結基を表し、Tは一般式(1)で表される構造の $R^1 \sim R^{16}$ のいずれかから水素原子などの原子を脱離して得られる基、又は $R^1 \sim R^{16}$ のいずれか1つを除いて得られる基を表す。nは2以上の整数を表し、複数のTは互いに独立であり、互いに同じでも異なってもよい。)

一般式(1)

## 【0009】

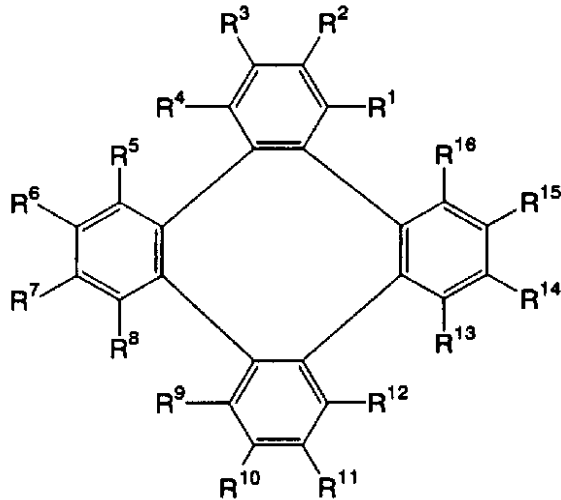
10

20

30

40

## 【化2】



10

## 【0010】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>は水素原子もしくは置換基を表す。)

## 【0016】

20

2) 前記Lが、単結合、又はC、N、O、S、Si及びGeからなる群より選ばれる少なくとも1つの原子を含有して形成される連結基であることを特徴とする1)に記載の有機電界発光素子。

3) 前記Lが、単結合、2価以上の芳香環、2価以上の芳香族複素環、炭素原子、窒素原子、又はケイ素原子であることを特徴とする1)又は2)に記載の有機電界発光素子。

4) 前記Lが、単結合、2価以上のベンゼン、2価以上のナフタレン、2価以上のピフェニル、2価以上のテルフェニル、2価以上のトリフェニレン、2価以上のフェナンスレン、2価以上のトリアゾール、2価以上のピリジン、2価以上のピリミジン、炭素原子、窒素原子、又はケイ素原子であることを特徴とする1)～3)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

30

5) 前記発光層に、三重項発光材料を含有することを特徴とする1)～4)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

6) 前記一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種が発光層に含まれることを特徴とする1)～5)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

7) 前記発光層中に、さらに電子注入輸送化合物を含有することを特徴とする1)～6)のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

8) 電子注入輸送性化合物が金属錯体であることを特徴とする7)に記載の有機電界発光素子。

9) 電子注入輸送性化合物が、窒素原子を少なくとも2つ含むヘテロ環化合物であることを特徴とする7)又は8)に記載の有機電界発光素子。

40

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明の発光素子は発光特性、耐久性(特に、長時間駆動耐久性等)が優れる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

一対の電極間に、発光層を含む少なくとも一層の有機層(有機化合物層)を有する有機電界発光素子であって、一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種と、発光材料の少なくとも1種とを有機層に含み、三重項発光材料とを含有することを特徴とする有機電界発光素子に関する。

50

## 【 0 0 2 1 】

三重項励起状態からの発光はりん光と同義であり、本明細書及び請求項において、りん光を発する材料のことをりん光材料と記述する。りん光材料としては特に限定しないが、遷移金属錯体が好ましい。遷移金属錯体の中心金属としては特に限定されないが、イリジウム、白金、レニウム、ルテニウムが好ましく、イリジウム、白金がより好ましく、イリジウムが更に好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

また、遷移金属錯体としては、オルトメタル化錯体が好ましい。オルトメタル化錯体 ( orthometalated Complexes ) とは、例えば「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」 p 1 5 0 , 2 3 2 裳華房社 山本明夫著 1 9 8 2 年発行、及び「配位化合物の光化学及び光物理学」 ( Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds ) 7 1 ~ 7 7 頁 , 1 3 5 ~ 1 4 6 頁 ( スプリンガー - フェルラグ社 ) H . イエルシン著 ( 1 9 8 7 年発行 ) 等に記載されている化合物群の総称である。

10

## 【 0 0 2 3 】

本発明に用いられるりん光材料は、20 でのりん光量子収率が 7 0 % 以上の材料が好ましく、20 でのりん光量子収率が 8 0 % 以上の材料がより好ましく、20 でのりん光量子収率が 8 5 % 以上の材料がさらに好ましい。りん光量子収率が低すぎると素子の発光効率が低下する。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の発光素子は陰極と発光層の間にイオン化ポテンシャル 5 . 9 e V 以上 ( より好ましくは 6 . 0 e V 以上 ) の化合物を含有する層を用いるのが好ましく、イオン化ポテンシャル 5 . 9 e V 以上の電子輸送層を用いるのがより好ましい。

20

## 【 0 0 2 5 】

本発明の発光素子は色純度の観点から、発光スペクトルの半値幅は 1 0 0 n m 以下が好ましく、9 0 n m 以下がより好ましく、8 0 n m 以下がさらに好ましく、7 0 n m 以下が特に好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

なお本発明の発光素子は、りん光発光材料の励起子エネルギーによって他の発光材料が励起され、実質的にこれが発光するものも含む。

30

## 【 0 0 2 7 】

一般式 ( 1 ) で表される化合物について説明する。一般式 ( 1 ) に含まれる  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  は水素原子もしくは置換基を表す。置換基としては、例えば、アルキル基 ( 好ましくは炭素数 1 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 1 ~ 1 0 であり、例えばメチル、エチル、iso - プロピル、tert - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。 )、アルケニル基 ( 好ましくは炭素数 2 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 2 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 2 ~ 1 0 であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。 )、アルキニル基 ( 好ましくは炭素数 2 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 2 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 2 ~ 1 0 であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。 )、アリール基 ( 好ましくは炭素数 6 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 6 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 6 ~ 1 2 であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。 )、

40

## 【 0 0 2 8 】

アミノ基 ( 好ましくは炭素数 0 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 0 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 0 ~ 1 0 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。 )、アルコキシ基 ( 好ましくは炭素数 1 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 1 ~ 1 0 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2 - エチルヘキシロキシ

50

などが挙げられる。)、アリアルオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、ヘテロアリアルオキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、

#### 【0029】

アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、

#### 【0030】

アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリアルチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、ヘテロアリアルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原

10

20

30

40

50

子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0031】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ に含まれる置換基の例として好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基であり、より好ましくはアリール基、ヘテロアリール基である。

10

#### 【0032】

一般式(1)で表される化合物は、その骨格上の $R^1 \sim R^{16}$ を介して、又は $R^1 \sim R^{16}$ のいずれかの水素原子などの原子が離脱して、2個以上が結合することにより形成した2量体以上の多量体を形成していてもよい。このように一般式(1)で表される化合物は低分子化合物であっても良く、また、オリゴマー化合物、ポリマー化合物(重量平均分子量(ポリスチレン換算)が好ましくは1000~5000000、より好ましくは2000~1000000、さらに好ましくは3000~100000である。)であっても良い。ポリマー化合物の場合、トリフェニレン構造がポリマー主鎖を構成するように含まれても良く、また、ポリマー側鎖に含まれていても良い。また、ポリマー化合物の場合、ホモポリマー化合物であっても良く、共重合体であっても良い。本発明の化合物は低分子化合物が好ましい。

20

#### 【0033】

一般式(1)で表される化合物の $T_1$ レベル(最低三重項励起状態のエネルギーレベル)は45 Kcal/mol以上(188.3 KJ/mol以上)、85 Kcal/mol以下(355.6 KJ/mol以下)が好ましく、55 Kcal/mol以上(251.0 KJ/mol以上)、85 Kcal/mol以下(355.6 KJ/mol以下)がより好ましく、60 Kcal/mol以上(272.0 KJ/mol以上)、85 Kcal/mol以下(355.6 KJ/mol以下)がさらに好ましい。

一般式(2)で表される化合物の $T_1$ レベルは55 Kcal/mol(251.0 KJ/mol)以上85 Kcal/mol(355.6 KJ/mol)以下が好ましく、60 Kcal/mol(272.0 KJ/mol)以上85 Kcal/mol(355.6 KJ/mol)以下がより好ましい。

30

#### 【0034】

次に一般式(2)で表される化合物について説明する。Lは単結合あるいは2価以上の連結基を表す。Lで表される連結基として好ましくは単結合、C、N、O、S、Si、Geなどで形成される連結基であり、さらに好ましくは単結合、2価以上の芳香環、2価以上の芳香族複素環、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子である。最も好ましくは単結合、2価以上のベンゼン、2価以上のナフタレン、2価以上のビフェニル、2価以上のテルフェニル、2価以上のトリフェニレン、2価以上のフェナンスレン、2価以上のトリアゾール、2価以上のピリジン、2価以上のピリミジン、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子である。一般式(2)で表される化合物は、前記の一般式(1)で表される化合物の $R^1 \sim R^{16}$ のいずれかから水素原子などの原子を離脱して得られる基で結合した、又は $R^1 \sim R^{16}$ のいずれか1つを除いて結合した2量体以上の多量体を形成したものに相当する。

40

#### 【0035】

Lで表される連結基は置換基を有しても良く、置換基は $R^1 \sim R^{16}$ について述べた前記置換基と同義である。置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基であり、より好ましくはアリール基、ヘテロアリール基である。

#### 【0036】

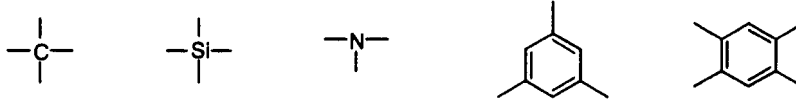
Lで表される連結基の具体例としては単結合の他、例えば以下のものが挙げられるが、

50

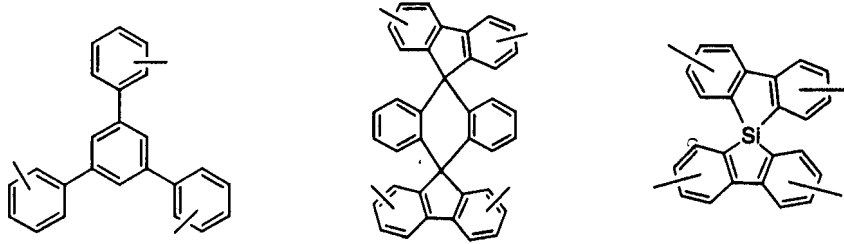
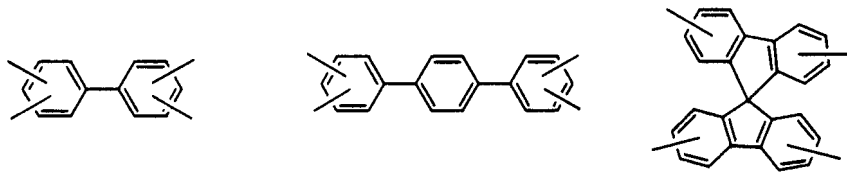
本発明のLはこれらに限定されない。下記の連結基中、フリーの結合手の全てに前記の一般式(1)から誘導されるテトラフェニレン基が結合していてもよいが、これに限定されるわけではなく、少なくとも2本の結合手に結合していればよい。この場合テトラフェニレン基の結合しない結合手には、水素原子や通常の置換基が結合していてもよい。

【0037】

【化7】



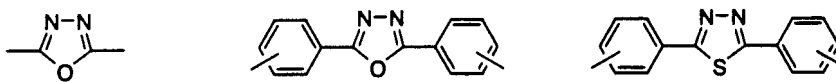
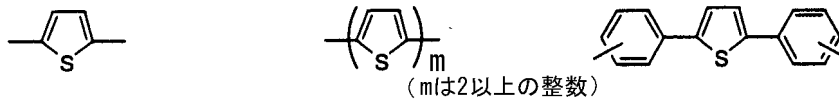
10



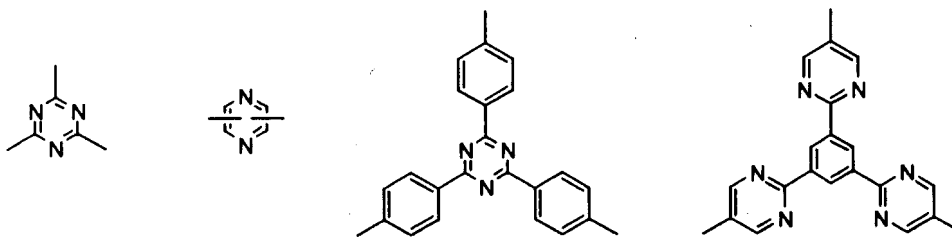
20



30



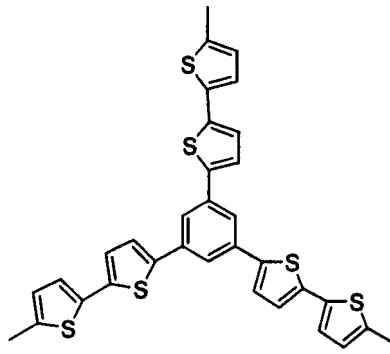
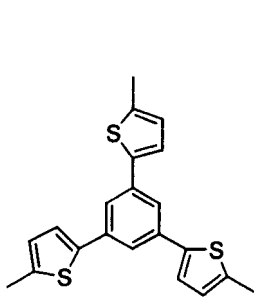
40



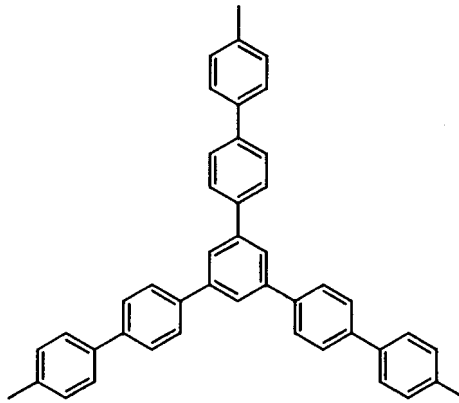
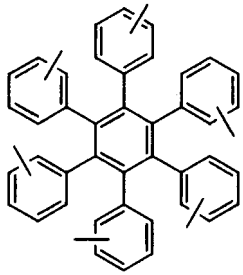
【0038】



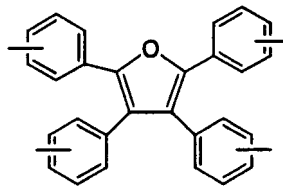
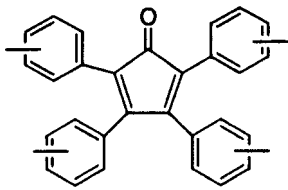
【化 8】



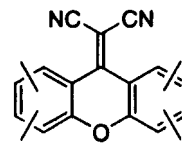
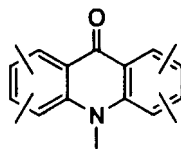
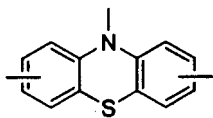
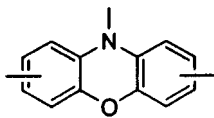
10



20



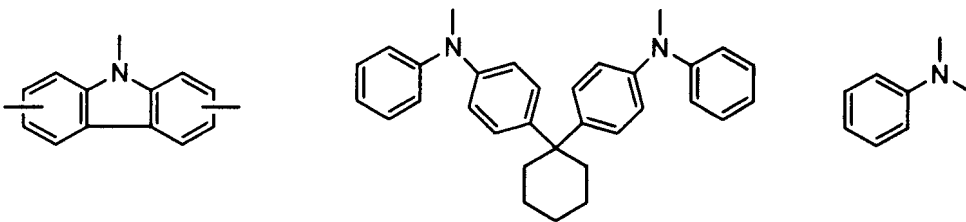
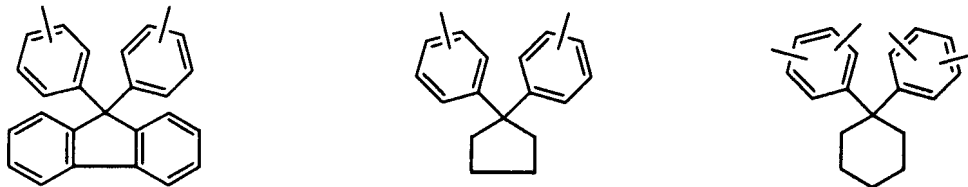
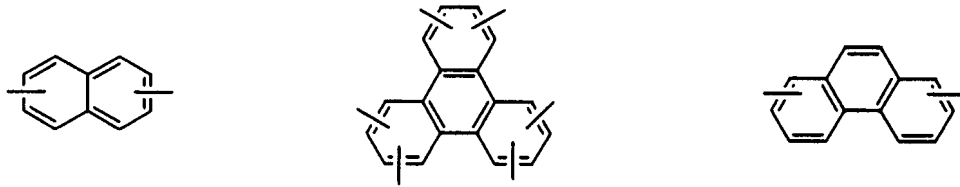
30



40

【 0 0 3 9 】

## 【化9】



## 【0040】

一般式(2)においてnは2以上の整数を表し、好ましくは2~8の整数であり、さらに好ましくは2~4の整数である。

一般式(1)又は(2)で表される化合物と三重項発光材料の比は、前者の構造、後者のT<sub>1</sub>レベルなどによって異なるが、質量比で好ましくは50:50~99.9:0.1、より好ましくは80:20~99:1である。

## 【0041】

また本発明の有機電界発光素子において、一般式(2)で表される化合物を有機層に含有することにより、耐久性が向上されるが、その理由はまだ定かではないが、

(1) 電荷輸送部位が多い分、キャリア輸送能が向上して、これにより効率が向上するために結果的に耐久性が向上する、

(2) 分子のアモルファス性が向上し、又はT<sub>g</sub>が向上して、素子中での結晶化、又は界面混合が抑制されるため耐久性が向上する、

等が推定される。

## 【0042】

本発明はさらに一对の電極間に、発光層を含む少なくとも1層の有機層を有する有機電界発光素子であって、下記一般式(1A)、一般式(1B)又は一般式(1C)のいずれかで表される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする有機電界発光素子に関する

10

20

30

40

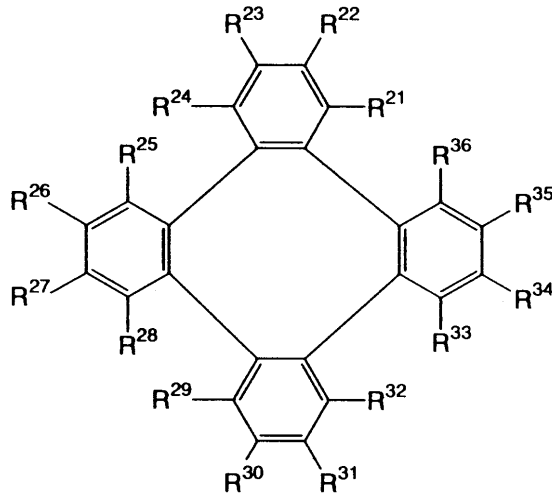
50

る。

【0043】

【化10】

一般式 (IA)



10

【0044】

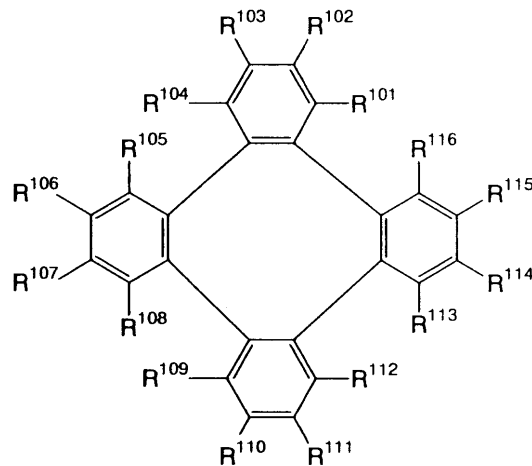
(式中、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>およびR<sup>36</sup>は水素原子もしくは置換基を表し、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup>、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup>およびR<sup>36</sup>のうち少なくとも一つはハメットのシグマパラ値が0.05以上の置換基である。)

20

【0045】

【化11】

一般式 (IB)



30

【0046】

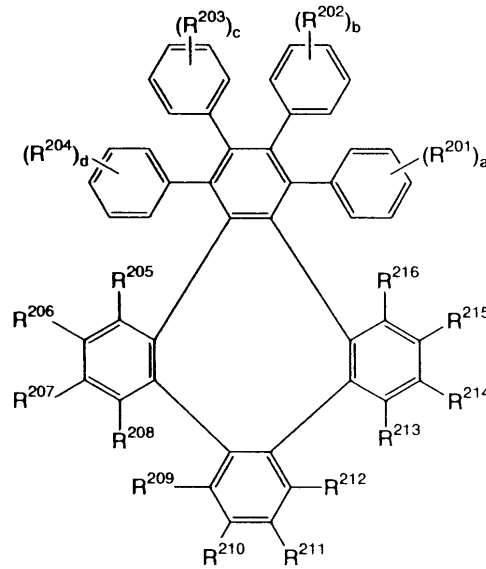
(式中、R<sup>101</sup>、R<sup>102</sup>、R<sup>103</sup>、R<sup>104</sup>、R<sup>105</sup>、R<sup>106</sup>、R<sup>107</sup>、R<sup>108</sup>、R<sup>109</sup>、R<sup>110</sup>、R<sup>111</sup>、R<sup>112</sup>、R<sup>113</sup>、R<sup>114</sup>、R<sup>115</sup>、R<sup>116</sup>は互いに同じでも異なってもよい置換基を表し、これらの置換基のうち少なくとも一つは置換もしくは無置換のアリール基を表す。)

40

【0047】

## 【化 1 2】

一般式 (1C)



10

## 【0048】

(式中、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$ 、 $R^{210}$ 、 $R^{211}$ 、 $R^{212}$ 、 $R^{213}$ 、 $R^{214}$ 、 $R^{215}$ 、 $R^{216}$ は互いに同じでも異なってもよい置換基を表す。a、b、c、dはそれぞれ独立に0～5の整数を表す。)

20

## 【0049】

この場合、一般式(1A)、一般式(1B)又は一般式(1C)のいずれかで表される化合物は発光層中ホスト材料として含まれることが好ましい。

## 【0050】

本発明の発光素子中に一般式(1A)、一般式(1B)又は一般式(1C)のいずれかで表される化合物が含まれる場合、発光材料は一重項励起子から発光する蛍光発光性化合物、または、三重項励起子から発光するりん光発光性化合物のいずれであっても良いが、りん光発光材料であることがより好ましい。

## 【0051】

発光材料としては例えばベンゾオキサゾールおよびそれらの誘導体、ベンゾイミダゾールおよびそれらの誘導体、ベンゾチアゾールおよびそれらの誘導体、スチリルベンゼンおよびそれらの誘導体、ポリフェニルおよびそれらの誘導体、ジフェニルブタジエンおよびそれらの誘導体、テトラフェニルブタジエンおよびそれらの誘導体、ナフタルイミドおよびそれらの誘導体、クマリンおよびそれらの誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノンおよびそれらの誘導体、オキサジアゾールおよびそれらの誘導体、オキサジンおよびそれらの誘導体、アルダジンおよびそれらの誘導体、ピラリジンおよびそれらの誘導体、シクロペンタジエンおよびそれらの誘導体、ビススチリルアントラセンおよびそれらの誘導体、キナクリドンおよびそれらの誘導体、ピロロピリジンおよびそれらの誘導体、チアジアゾロピリジンおよびそれらの誘導体、シクロペンタジエンおよびそれらの誘導体、スチリルアミンおよびそれらの誘導体、ジケトピロロピロールおよびそれらの誘導体、芳香族ジメチリ  
 ディンおよびそれらの化合物、8-キノリノールおよびそれらの誘導体の金属錯体やピロメテンおよびそれらの誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シランおよびそれらの誘導体等が挙げられる。発光材料は好ましくは縮合芳香族化合物、キナクリドンおよびそれらの誘導体、ジケトピロロピロールおよびそれらの誘導体、ピロメテンおよびそれらの誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体であり、さらに好ましくは縮合芳香族化合物、遷移金属錯体である。

30

40

## 【0052】

発光材料がりん光発光材料である場合、好ましいりん光材料の範囲は前記一般式(1)で表される化合物を含有する素子に含まれるりん光材料と同じである。

50

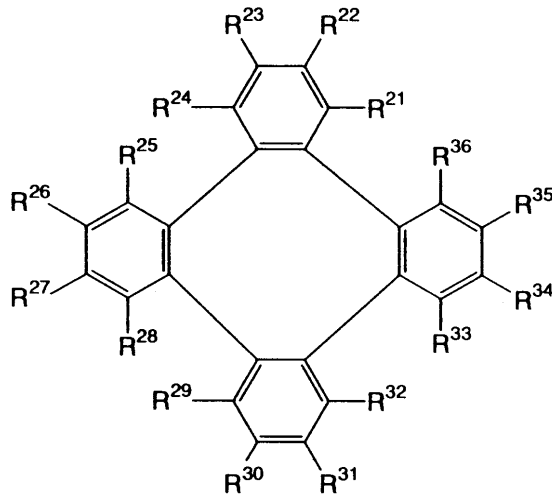
【 0 0 5 3 】

次に一般式 ( 1 A ) で表される化合物について詳しく説明する。

【 0 0 5 4 】

【 化 1 3 】

一般式 ( 1 A )



10

【 0 0 5 5 】

式中、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ および $R^{36}$ は水素原子もしくは置換基を表し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ 、 $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ および $R^{36}$ のうち少なくとも一つはハメットのシグマパラ値が0.05以上の置換基である。

20

【 0 0 5 6 】

置換基としては例えば前記 $R^1 \sim R^{16}$ について述べた置換基から選ばれるが、好ましくは窒素原子を2以上含むヘテロ環骨格を含有する基、あるいはハロゲン原子であり、より好ましくはピリジン環、ベンズイミダゾール環、イミダゾピリジン環骨格を含有する基、フッ素原子、塩素原子であり、さらに好ましくはピリジン環、イミダゾピリジン環骨格を含有する基、フッ素原子である。

【 0 0 5 7 】

一般式 ( 1 ) で表される化合物はテトラフェニレン構造を一つのみ有することが好ましい。

30

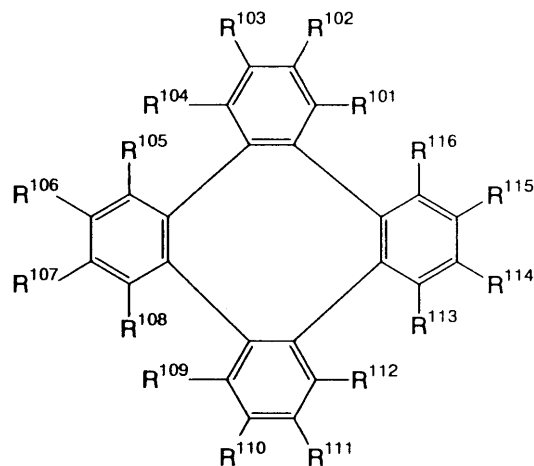
【 0 0 5 8 】

次に一般式 ( 1 B ) で表される化合物について説明する。

【 0 0 5 9 】

【 化 1 4 】

一般式 ( 1 B )



40

【 0 0 6 0 】

50

式中、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ 、 $R^{104}$ 、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ 、 $R^{107}$ 、 $R^{108}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{110}$ 、 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ 、 $R^{113}$ 、 $R^{114}$ 、 $R^{115}$ 、 $R^{116}$ は互いに同じでも異なってもよい置換基を表す。置換基としては前記 $R^1 \sim R^{16}$ について述べた置換基が挙げられるが、 $R^{101} \sim R^{116}$ のうち少なくとも1つは置換もしくは無置換のアリール基である。

【0061】

該アリール基としては単環のアリール基または2環以上の環が縮環した縮合環のアリール基であり、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントレニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオレニル基、ルブレニル基、クリセニル基、トリフェニレニル基、ベンゾアンスリル基、ベンゾフェナントレニル基、ジフェニルアンスリル基などが挙げられる。

10

【0062】

該アリール基として好ましくはフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アンスリル基であり、より好ましくはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基であり、最も好ましくはフェニル基である。

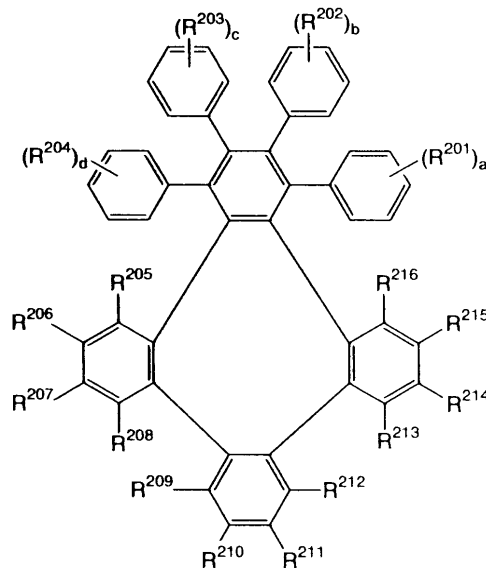
【0063】

次に一般式(1C)で表される化合物について説明する。

【0064】

【化15】

一般式(1C)



20

30

【0065】

上記一般式(1C)中、 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ 、 $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ 、 $R^{206}$ 、 $R^{207}$ 、 $R^{208}$ 、 $R^{209}$ 、 $R^{210}$ 、 $R^{211}$ 、 $R^{212}$ 、 $R^{213}$ 、 $R^{214}$ 、 $R^{215}$ 、 $R^{216}$ は互いに同じでも異なってもよい置換基を表す。置換基としては前記 $R^1 \sim R^{16}$ について述べた置換基が挙げられる。 $R^{201} \sim R^{216}$ として好ましくはアルキル基、アリール基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基、ビフェニル基であり、さらに好ましくはメチル基、フェニル基である。

40

【0066】

$a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ として好ましくは0～3であり、より好ましくは0もしくは1であり、さらに好ましくは0である。

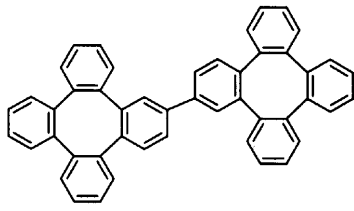
【0067】

次に本発明の一般式(1)、一般式(2)、一般式(1A)、一般式(1B)、および一般式(1C)の化合物例を示すが、本発明はこれに限定されない。

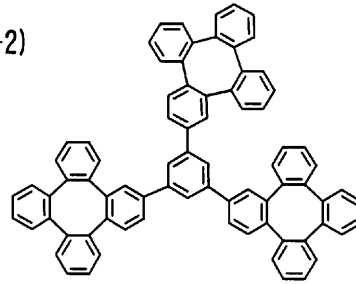
【0068】

【化 1 6】

(1-1)

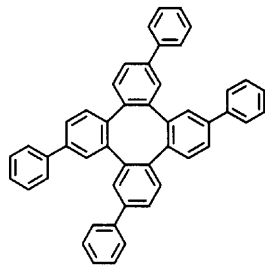


(1-2)

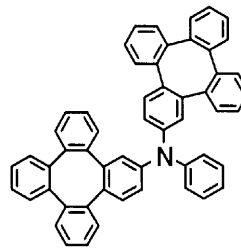


10

(1-3)

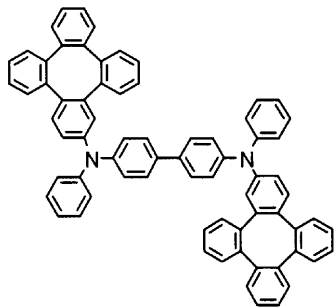


(1-4)

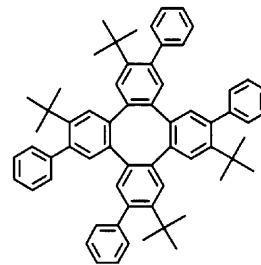


20

(1-5)

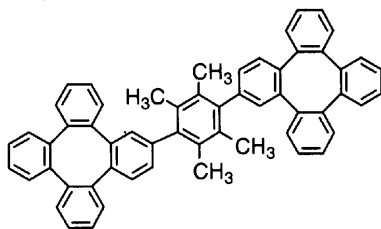


(1-6)

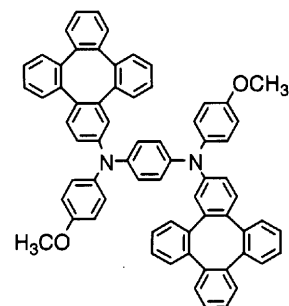


30

(1-7)



(1-8)

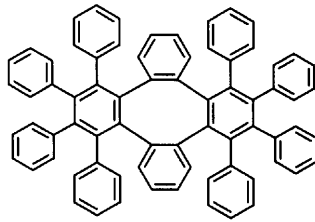


40

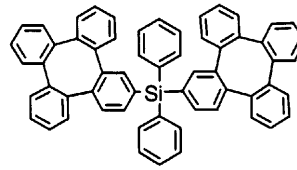
【 0 0 6 9 】

【化 1 7】

(1-9)

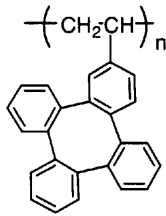


(1-10)

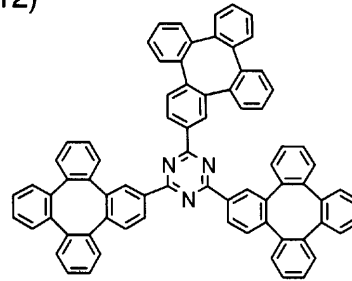


10

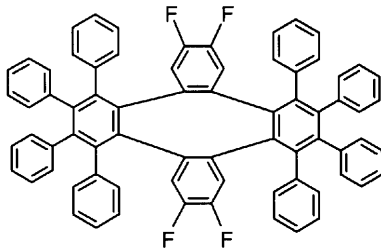
(1-11)



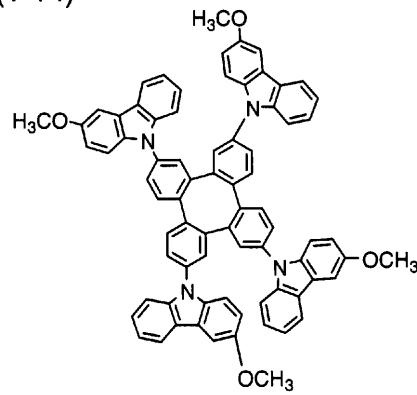
(1-12)



(1-13)

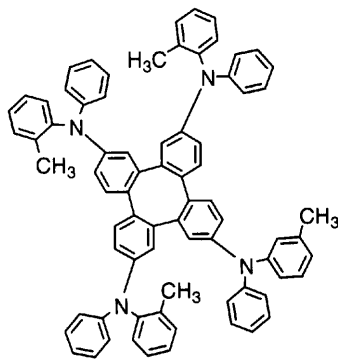


(1-14)

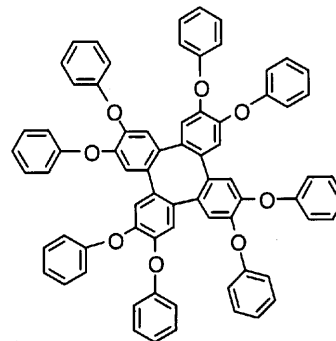


20

(1-15)



(1-16)



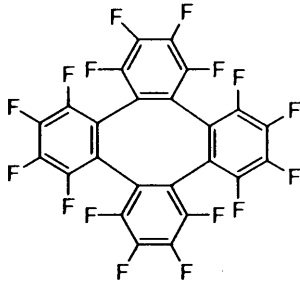
40

【 0 0 7 0 】

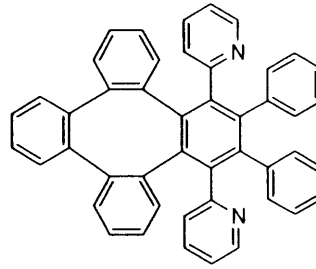


【化 1 8】

(2-1)

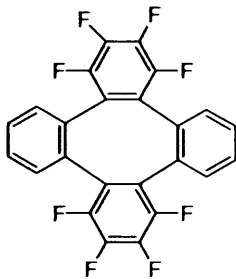


(2-2)

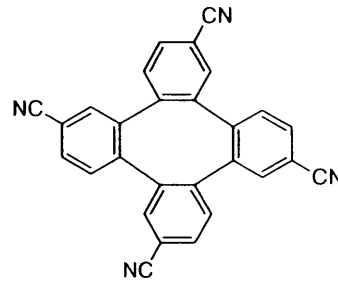


10

(2-3)

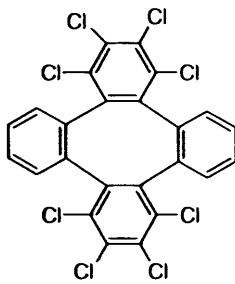


(2-4)

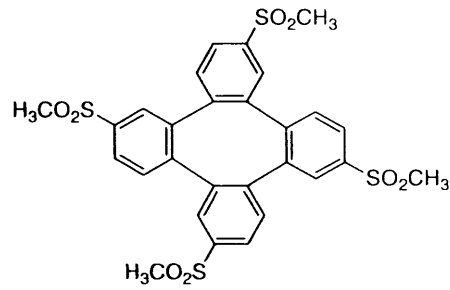


20

(2-5)

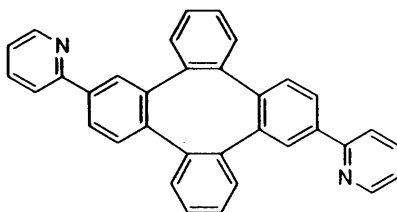


(2-6)

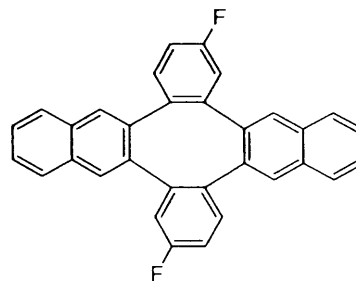


30

(2-7)



(2-8)

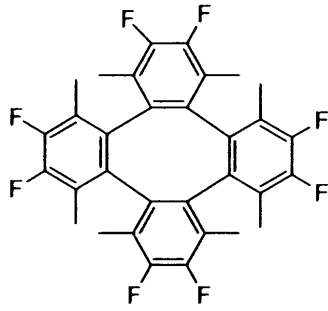


40

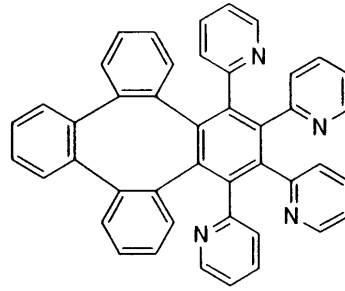
【 0 0 7 1 】

【化 1 9】

(2-9)

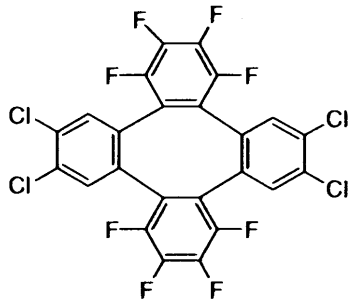


(2-10)

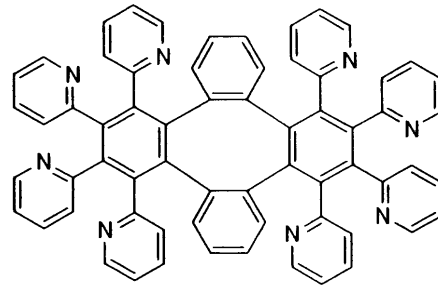


10

(2-11)

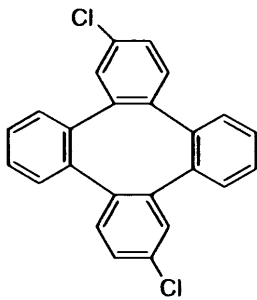


(2-12)

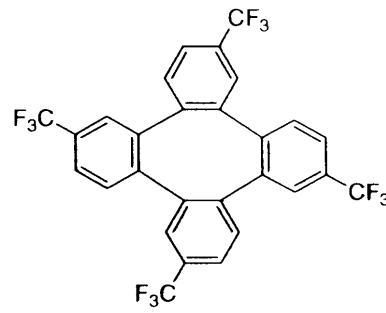


20

(2-13)

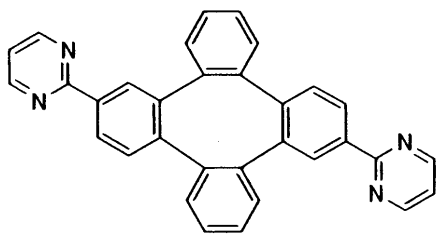


(2-14)

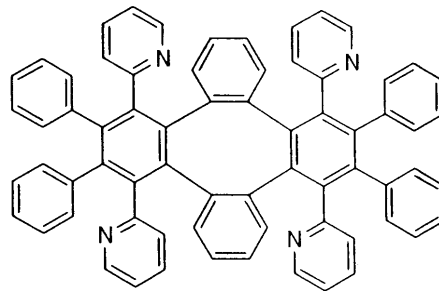


30

(2-15)



(2-16)

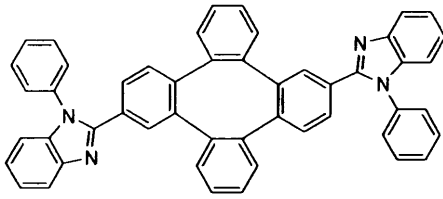


40

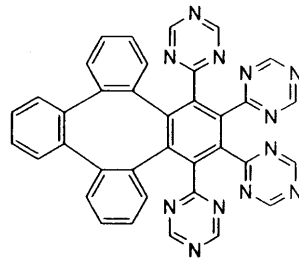
【 0 0 7 2 】

【化 2 0】

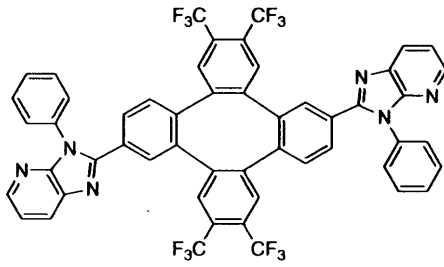
(2-17)



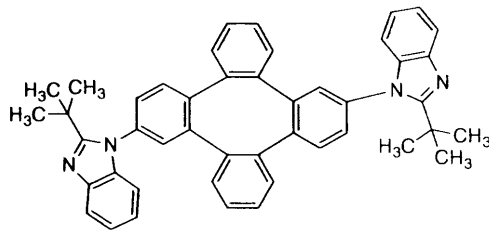
(2-18)



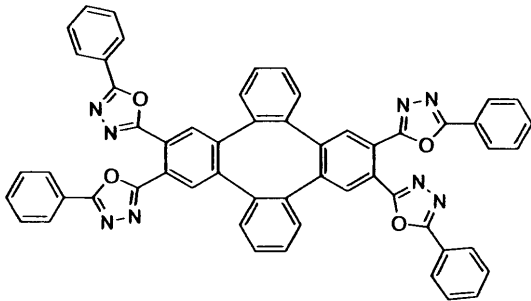
(2-19)



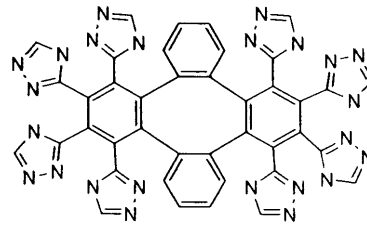
(2-20)



(2-21)



(2-22)



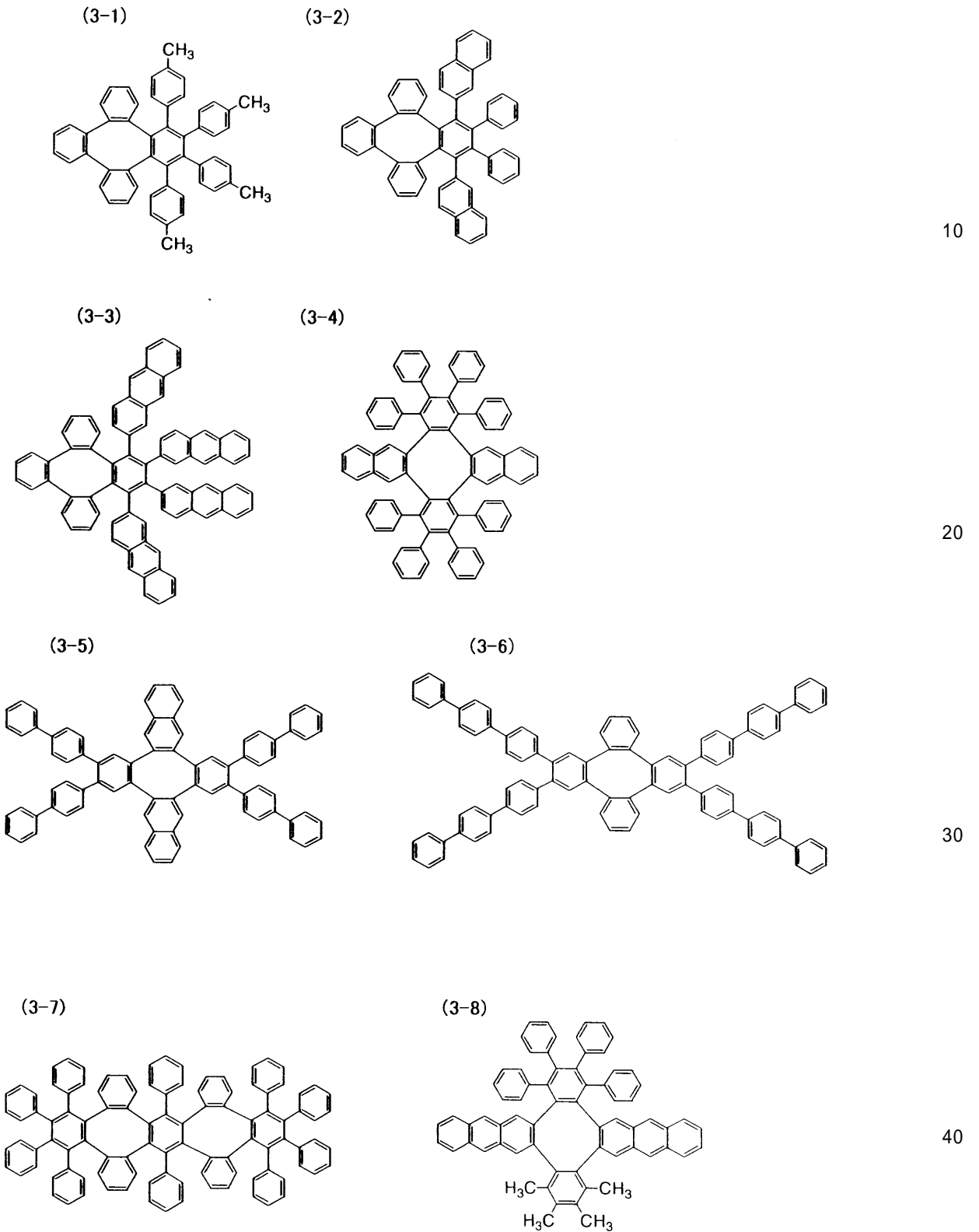
10

20

【 0 0 7 3 】

30

【化 2 1】



【0074】

次に、本発明の化合物の製造方法について述べる。本発明の化合物中に含まれるテトラフェニレン骨格は例えば下記の文献1～4に記載の方法に準じて合成することが出来る。

【0075】

文献

1. ユスツス・リービツヒス・アナーレン・デル・ヘミ (Justus Liebig 50

s *Annalen der Chemie*), 704, 91 (1967).

【0076】

2. *Tetrahedron Letters*, 39, 5393 (1998).

【0077】

3. *Journal of Chemical Society: Perkin Transactions* 1, 159 (2001).

【0078】

4. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 36, 1607 (1997).

【0079】

一般式(1)、一般式(2)、一般式(1A)、一般式(1B)、又は一般式(1C)で表される化合物は種々の公知の芳香族炭素炭素結合生成反応あるいは炭素窒素結合生成反応を利用して合成可能であり、例えば、テトラフェニレン骨格を有するハロゲン化合物とホウ酸誘導体、あるいはテトラフェニレン骨格を有するハロゲン化合物と芳香族アミン化合物とのパラジウム触媒存在下における反応により合成することが出来る。

【0080】

テトラフェニレン骨格を有するハロゲン化合物のハロゲン原子は、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

【0081】

パラジウム触媒としては、特に限定しないが、例えば、パラジウムテトラキストリフェニルホスフィン、パラジウムカーボン、酢酸パラジウム、パラジウムジクロライド(dppf)(dppf: 1, 1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン)などが挙げられる。トリフェニルホスフィン、P(t-Bu)<sub>3</sub>などの配位子を同時に添加しても良い。

【0082】

本反応は、塩基を用いたほうが好ましい。用いる塩基の種類は特に限定しないが、例えば、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミンなどが挙げられる。用いる塩基の量は特に限定しないが、反応部位に対して、好ましくは0.1~20当量、特に好ましくは1~10当量である。

【0083】

本反応は溶媒を用いた方が好ましい。用いる溶媒は特に限定しないが、例えば、エタノール、水、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、トルエン、テトラヒドロフラン及びそれらの混合溶媒を用いることができる。

【0084】

本発明の化合物を合成する際の反応温度は特に限定はないが、好ましくは20~220、好ましくは20~180、より好ましくは20~150である。

【0085】

一般式(1)、一般式(2)、一般式(1A)、一般式(1B)、又は一般式(1C)で表される化合物は本発明の発光素子中、いずれの層に含まれていても良いが、正孔輸送層あるいは発光層中に含まれることが好ましく、発光層中に含まれることがさらに好ましい。

本発明の発光素子の発光層中に前記一般式(1)、一般式(2)、一般式(1A)、一般式(1B)、又は一般式(1C)で表される化合物が含まれる場合には、これらとともに電子注入輸送を担う化合物(B)を含んでもよい。

【0086】

発光層中に含有される電子を注入輸送する化合物とは、発光層中において電子の注入及び/又は輸送の役割を担う化合物の意であり、その化合物を発光層に添加することにより

10

20

30

40

50

、電子の注入又は輸送が促進される化合物のことであり、もしくは、 $E_a$  値（電子親和力）が電子注入輸送に適した値（例えば下記値）にある化合物のことである。

【0087】

発光層中に電子注入輸送を担う化合物が含まれている場合、発光層中への電子の注入が容易になることで駆動電圧を下げる事が出来、これによって高い電界を印加することに由来する材料の分解を抑える事が出来る。また化合物（B）が電子輸送を担うため、一般式（1）、一般式（2）、一般式（1A）、一般式（1B）、又は一般式（1C）で表される化合物に電子が注入されることで起こる材料の分解を抑制することが出来る。

【0088】

電子を注入・輸送する化合物の  $E_a$  値（電子親和力）は、 $2.0\text{ eV}$  以上  $3.5\text{ eV}$  以下であることが好ましく、 $2.3\text{ eV}$  以上、 $3.4\text{ eV}$  以下がより好ましく、 $2.5\text{ eV}$  以上、 $3.3\text{ eV}$  以下であることがさらに好ましい。

10

【0089】

電子を注入・輸送する化合物の発光層中の濃度は、 $5\text{ 質量}\%$  以上  $90\text{ 質量}\%$  以下が好ましく、 $10\text{ 質量}\%$  以上  $85\text{ 質量}\%$  以下がより好ましく、 $10\text{ 質量}\%$  以上  $80\text{ 質量}\%$  以下がさらに好ましく、 $10\text{ 質量}\%$  以上  $75\text{ 質量}\%$  以下が特に好ましい。

【0090】

発光層中に前記一般式（1）、一般式（2）、一般式（1A）、一般式（1B）、又は一般式（1C）で表される化合物とともに電子注入・輸送を担う化合物（B）が含まれている場合、発光層中の濃度は一般式（1）、一般式（2）、一般式（1A）、一般式（1B）、又は一般式（1C）で表される化合物が  $95\text{ 質量}\%$  以下  $10\text{ 質量}\%$  以上、電子を注入・輸送する化合物（B）が  $5\text{ 質量}\%$  以上  $90\text{ 質量}\%$  以下であることが好ましく、一般式（1）、一般式（2）、一般式（1A）、一般式（1B）、又は一般式（1C）で表される化合物が  $90\text{ 質量}\%$  以下  $15\text{ 質量}\%$  以上、電子を注入・輸送する化合物（B）が  $10\text{ 質量}\%$  以上  $85\text{ 質量}\%$  以下であることがより好ましく、一般式（1）、一般式（2）、一般式（1A）、一般式（1B）、又は一般式（1C）で表される化合物が  $90\text{ 質量}\%$  以下  $20\text{ 質量}\%$  以上、電子を注入・輸送する化合物（B）が  $10\text{ 質量}\%$  以上  $80\text{ 質量}\%$  以下であることがさらに好ましい。

20

【0091】

電子を注入・輸送する化合物として好ましくは、金属錯体（例えばアルミニウム錯体、亜鉛錯体など、8-ヒドロキシキノリノール誘導体（例えば2-メチル-8-ヒドロキシキノリノールなど）を配位子にする錯体は好ましくない）、含窒素ヘテロ環化合物（例えばアゾール誘導体、ピリジン誘導体、トリアジン誘導体など）、有機ケイ素化合物（例えばシロール誘導体など）であり、より好ましくは窒素原子を少なくとも2つ含むヘテロ環化合物、金属錯体であり、さらに好ましくは窒素原子を少なくとも2つ含むヘテロ環化合物である。特に好ましくは下記の一般式（3）で表される化合物である。また、特開2002-100476に記載の一般式（A-III）、（A-IV）、（A-V）、（A）、（A-a）、（A-b）、（A-c）、（B-III）、（B-III）、（B-IV）、（B-V）、（B-VI）、（B-VII）、（B-VIII）、及び、（B-IX）で表される化合物、及び、特開2000-302754に記載の一般式（1）～（4）で表される化合物も好適に使用することができる（好ましい範囲は特開2002-100476及び特開2000-302754に記載の通りである）。

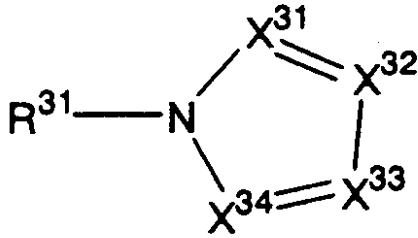
30

40

【0092】

【化22】

## 一般式(3)



10

【0093】

一般式(3)で表される化合物について説明する。R<sup>31</sup>は水素原子又は置換基を表す。置換基としては前記の置換基があげられる。R<sup>31</sup>はアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基が好ましく、アリール基、ヘテロアリール基がより好ましく、アリール基がさらに好ましい。

なお、本明細書及び請求の範囲においてヘテロアリール基とは、アリール基を構成する炭素原子の少なくとも1つがN, O, Sから選ばれる原子で置き換えられた基という意味である。

20

【0094】

X<sup>31</sup>、X<sup>32</sup>、X<sup>33</sup>、X<sup>34</sup>はそれぞれ窒素原子、置換又は無置換の炭素原子を表す。X<sup>31</sup>、X<sup>32</sup>、X<sup>33</sup>、X<sup>34</sup>の少なくとも一つは窒素原子である。炭素原子上の置換基としては、前記R<sup>31</sup>で説明した基が挙げられ、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基が好ましい。

【0095】

X<sup>31</sup>が置換又は無置換の炭素原子であり、X<sup>32</sup>が窒素原子であり、X<sup>33</sup>、X<sup>34</sup>がそれぞれ置換炭素原子であることが好ましい。また、X<sup>33</sup>、X<sup>34</sup>上の置換基が結合し、芳香環を形成することが好ましい。

【0096】

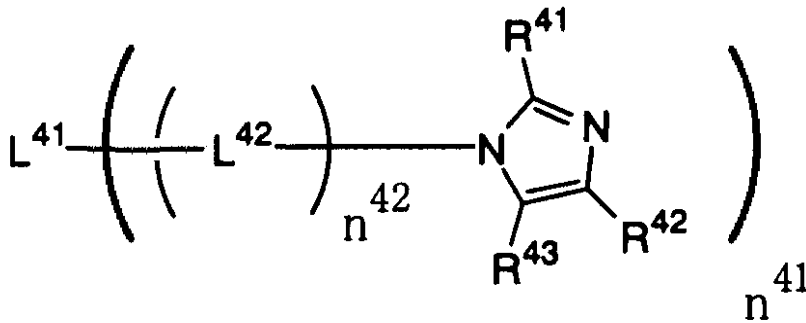
一般式(3)で表される化合物の好ましいものは一般式(4)又は一般式(5)で表される化合物であり、より好ましいものは、一般式(4)で表される化合物である。

30

【0097】

【化23】

## 一般式(4)

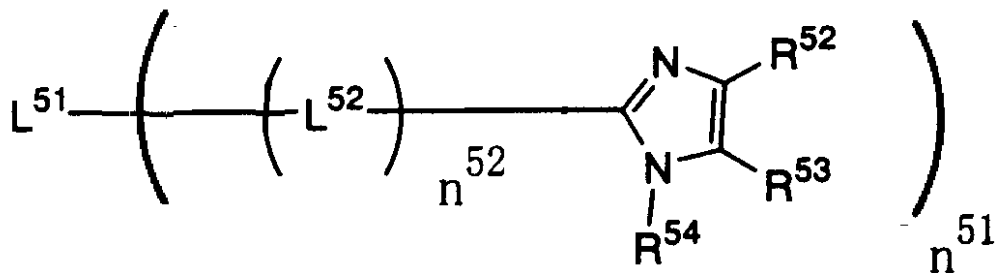


40

【0098】

【化24】

## 一般式(5)



10

【0099】

一般式(4)について説明する。R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば前記R<sup>31</sup>で説明した基が挙げられる。

【0100】

R<sup>41</sup>はアルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基が好ましく、アルキル基、アリアル基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましい。

20

【0101】

R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>はそれぞれアルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基、結合して芳香環を形成する基が好ましく、結合して芳香環を形成する基がより好ましい。

【0102】

L<sup>41</sup>は連結基を表す。連結基がポリアルキレン、ポリエステルなどのポリマー主鎖であっても良い(例えばポリビニルイミダゾール誘導体を形成しても良い)。L<sup>41</sup>は好ましくはアリアル連結基、ヘテロアリアル連結基、アルキル連結基、アルキレンポリマー主鎖であり、より好ましくはアリアル連結基、ヘテロアリアル連結基であり、さらに好ましくは、含窒素ヘテロアリアル連結基である。

【0103】

n<sup>41</sup>は2以上の整数を表す。L<sup>41</sup>に結合する複数の含窒素ヘテロ環基は同じであっても異なっても良い。L<sup>41</sup>がポリマー主鎖で無い場合、n<sup>41</sup>は2~6が好ましく、3, 4がより好ましい。L<sup>41</sup>がポリマー主鎖の場合、n<sup>41</sup>はポリマー主鎖の繰り返し単位に相当する値になる(例えばビニルカルバゾールの100量体の場合、n<sup>41</sup>は100となる)。

30

【0104】

L<sup>42</sup>は2価の連結基を表す。L<sup>42</sup>はアルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、酸素連結基、カルボニル連結基、アミノ連結基が好ましく、アルキレン基、アリーレン基がより好ましい。

【0105】

n<sup>42</sup>は0~6の整数を表し、0~3が好ましく、0, 1がより好ましい。n<sup>42</sup>が複数の場合、複数のL<sup>42</sup>は同じであっても異なっても良い。

40

【0106】

一般式(5)について説明する。R<sup>52</sup>、R<sup>53</sup>はそれぞれ水素原子又は置換基を表す。置換基としては例えば前記R<sup>31</sup>で説明した基が挙げられる。

【0107】

R<sup>52</sup>、R<sup>53</sup>はそれぞれアルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基、結合して芳香環を形成する基が好ましく、結合して芳香環を形成する基がより好ましく、結合して含窒素芳香環を形成する基がさらに好ましい。

【0108】

50



$R^{54}$  は水素原子又は置換基を表す。置換基としては、例えば、前記  $R^{11}$  で説明した基が挙げられる。 $R^{54}$  はアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基が好ましく、アリール基、ヘテロアリール基がより好ましく、アリール基がさらに好ましい。

【0109】

$L^{51}$ 、 $L^{52}$ 、 $n^{51}$ 、 $n^{52}$  はそれぞれ前記  $L^{41}$ 、 $L^{42}$ 、 $n^{41}$ 、 $n^{42}$  と同義であり、好ましい範囲も同じである。

【0110】

次に、本発明の発光素子に関して説明する。本発明の発光素子は、本発明の化合物を利用する素子であればシステム、駆動方法、利用形態など特に問わないが、本発明の化合物と三重項発光材料が同一層に有るものが好ましい。代表的な発光素子として有機 EL (エレクトロルミネッセンス) 素子を挙げることができる。

10

【0111】

本発明で有機層とは正孔輸送層、発光層などをいう。

本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法、転写法が好ましい。

【0112】

本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機化合物層(発光層単層も含む)を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

20

【0113】

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が  $4\text{ eV}$  以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ (ITO) 等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、及びこれらと ITO との積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点から ITO が好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常  $10\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  の範囲のものが好ましく、より好ましくは  $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$  であり、更に好ましくは  $100\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$  である。

30

【0114】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。

40

陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えば ITO の場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法(ゾルーゲル法など)、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。

陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えば ITO の場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0115】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層

50

、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、又はこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）及びそのフッ化物又は酸化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物又は酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム - カリウム合金又はそれらの混合金属、リチウム - アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム - 銀合金又はそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム - アルミニウム合金又はそれらの混合金属、マグネシウム - 銀合金又はそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることでもできる。例えば、アルミニウム/フッ化リチウム、アルミニウム/酸化リチウムの積層構造が好ましい。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは100 nm ~ 1 μmである。

10

陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。

陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百 / 以下が好ましい。

#### 【0116】

20

発光層の材料は、電界印加時に陽極又は正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極又は電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよく、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、8 - キノリノールの金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン、イリジウムトリスフェニルピリジン錯体、及び、白金ポルフィリン錯体に代表される遷移金属錯体、及び、それらの誘導体等が挙げられる。発光層の材料の少なくとも一つは、りん光材料である。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。

30

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法、LB法、転写法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

#### 【0117】

40

発光層は単一化合物で形成されても良いし、複数の化合物で形成されても良い。また、発光層は一つであっても複数であっても良く、それぞれの層が異なる発光色で発光して、例えば、白色を発光しても良い。単一の発光層から白色を発光しても良い。発光層が複数の場合は、それぞれの発光層は単一材料で形成されていても良いし、複数の化合物で形成されていても良い。

#### 【0118】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかが有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリ

50

ールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、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、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、カーボン膜、本発明の化合物、及び、それらの誘導体等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

10

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送材料を溶媒に溶解又は分散させてコーティングする方法(スピコート法、キャスト法、ディップコート法など)、インクジェット法、印刷法、転写法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解又は分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

20

#### 【0119】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8-キノリノール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、有機シラン、本発明の化合物、及び、それらの誘導体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μm範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

30

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送材料を溶媒に溶解又は分散させてコーティングする方法(スピコート法、キャスト法、ディップコート法など)、インクジェット法、印刷法、転写法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解又は分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

#### 【0120】

40

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、SiNx、SiOxNyなどの窒化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸

50

水率 1 % 以上の吸水性物質、吸水率 0 . 1 % 未満の防湿性物質等が挙げられる。

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、M B E (分子線エピタキシ) 法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法 (高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマ C V D 法、レーザー C V D 法、熱 C V D 法、ガスソース C V D 法、コーティング法、印刷法、転写法を適用できる。

【実施例】

【 0 1 2 1 】

以下に本発明を実施例に基づきさらに詳細に述べるが、本発明はこれらに限定されない。

10

【 0 1 2 2 】

実施例 1

洗浄した I T O 基板を蒸着装置に入れ、まず正孔輸送材料として - N P D ( N , N ' - ジフェニル - N , N ' - ジ ( - ナフチル ) - ベンジジン ) を 5 0 n m 蒸着した。この上に化合物 ( 1 - 4 ) と化合物 a を 1 7 対 1 の比率 (重量比) で 3 6 n m の厚さに共蒸着し、この上にアゾ - ル化合物 b を 3 6 n m 蒸着した。有機薄膜上にパターンニングしたマスク (発光面積が 4 m m × 5 m m となるマスク) を設置し、蒸着装置内でフッ化リチウムを約 1 n m 蒸着し、この上にアルミニウムを膜厚約 2 0 0 n m 蒸着して素子を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2 4 0 0 型を用いて、直流定電圧を E L 素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計 B M - 8、発光波長を浜松フォトニクス社製

20

スペクトルアナライザー P M A - 1 1 (それぞれ商品名) を用いて測定した。

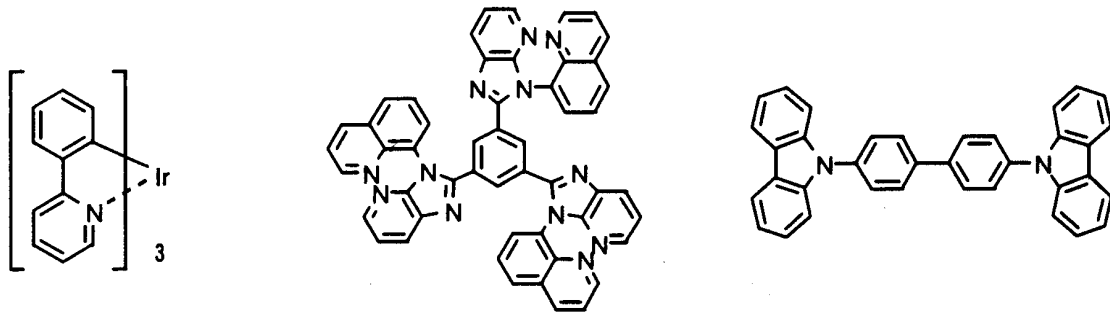
その結果、色度値 ( 0 . 2 7、0 . 6 2 ) の緑色発光が得られ、素子の外部量子効率は 7 . 1 % であった。

また本素子の素子耐久性評価を初期輝度 2 0 0 0 c d / m <sup>2</sup>、電流値一定にて行うと輝度半減時間約 5 2 0 時間である。

【 0 1 2 3 】

なお本実施例及び以下の実施例で用いた化合物の構造を次に示す。

## 【化25】

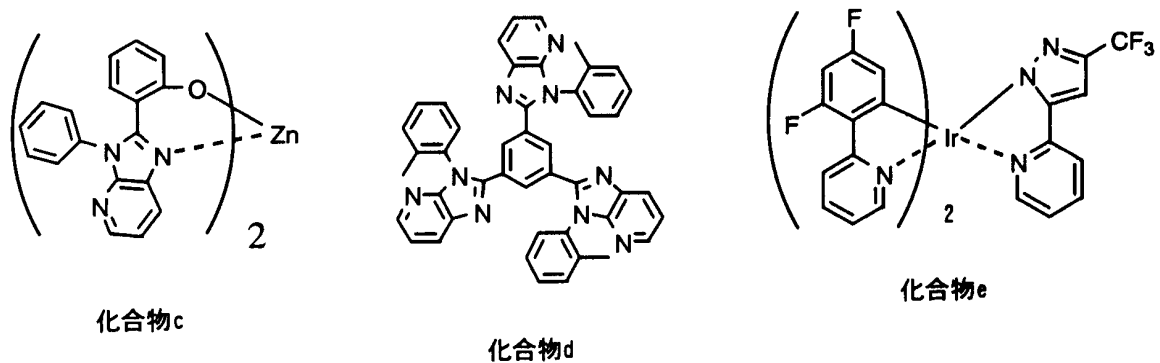


化合物a

アゾール化合物b

CBP

10



化合物c

化合物d

化合物e

20

## 【0124】

## 実施例2

化合物(1-4)の代わりに化合物(1-4)と化合物cを重量比1:1で混合したものをを用いた以外は、実施例1と同様にして素子作製評価した。その結果、色度値(0.28、0.62)の緑色発光が得られ、素子の外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は12.1%であった。

本素子の素子耐久性評価を初期輝度 $2000 \text{ cd/m}^2$ 、電流値一定にて行うと輝度半減時間は約620時間である。

## 実施例3

化合物(1-4)の代わりに化合物(1-4)と化合物dを重量比1:1で混合したものをを用いた以外は、実施例1と同様に素子作製評価した。その結果、色度値(0.28、0.62)の緑色発光が得られ、素子の外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は9.1%であった。

本素子の素子耐久性評価を初期輝度 $2000 \text{ cd/m}^2$ 、電流値一定にて行うと輝度半減時間約780時間である。

## 実施例4

化合物aの代わりに化合物eを用い、実施例1と同様に素子作製評価した。その結果、色度値(0.17、0.26)の青色発光が得られ、素子の外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は9.5%であった。

本素子の素子耐久性評価を初期輝度 $2000 \text{ cd/m}^2$ 、電流値一定にて行うと輝度半減時間約400時間である。

## 【0125】

## 実施例5

-NPDの代わりに化合物(1-5)を用い、化合物(1-4)の代わりにCBP(4,4'-ビス(N-カルバゾリル)ピフェニル)を用いた以外は実施例1と同様に素子作成評価した。その結果、色度値(0.27、0.61)の緑色発光が得られ、素子の外部量子効率 $\eta_{\text{ext}}$ は13.2%であった。

30

40

50

本素子の素子耐久性評価を初期輝度  $2000 \text{ cd/m}^2$ 、電流値一定にて行うと輝度半減時間約 280 時間であった。

#### 実施例 6

洗浄したITOガラス基板の上に、ホール輸送層の Baytron P (PEDOT-PSS 溶液 (ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸ドープ体) / バイエル社製、商品名) をスピコートした後、100 で1時間真空乾燥した (膜厚約 100 nm が形成)。ポリマー (1-11) 40 mg、化合物 a 1 mg、化合物 d 6 mg、をクロロフォルム 3.8 g に溶解し、上記の基板の上にスピコートし (膜厚約 50 ~ 70 nm)、100 で30分真空乾燥する。この基板の上に電子輸送材料 d を約 36 nm、さらに LiF を膜厚約 1 nm を順に  $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ Pa}$  の真空中で、基板温度室温の条件下蒸着する。この上にパターニングしたマスク (発光面積が  $5 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$  となるマスク) を設置し、アルミニウムを膜厚約 200 nm 蒸着して素子を作製する。

10

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流定電圧を作成した素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計 BM-8、発光波長を浜松フォトニクス社製スペクトルアナライザー PMA-11 (それぞれ商品名) を用いて測定した。

その結果、色度値 (0.26、0.60) の緑色発光が得られ、素子の外部量子効率は 7.1% であった。

また本素子の素子耐久性評価を初期輝度  $2000 \text{ cd/m}^2$ 、電流値一定にて行うと輝度半減時間約 120 時間である。

#### 【0126】

20

同様に、他の本発明の化合物を用いても、高効率発光素子を作製することができる。

## フロントページの続き

## (51) Int.Cl.

C 0 7 C 255/52 (2006.01)  
 C 0 7 C 317/14 (2006.01)  
 C 0 7 D 213/24 (2006.01)  
 C 0 7 D 235/14 (2006.01)  
 C 0 7 D 239/26 (2006.01)  
 C 0 7 D 249/08 (2006.01)  
 C 0 7 D 251/16 (2006.01)  
 C 0 7 D 271/10 (2006.01)  
 C 0 7 D 519/00 (2006.01)  
 C 0 9 K 11/06 (2006.01)

## F I

C 0 7 C 255/52  
 C 0 7 C 317/14  
 C 0 7 D 213/24  
 C 0 7 D 235/14  
 C 0 7 D 239/26  
 C 0 7 D 249/08 5 3 5  
 C 0 7 D 251/16 C  
 C 0 7 D 271/10  
 C 0 7 D 519/00 3 1 1  
 C 0 9 K 11/06 6 1 0  
 C 0 9 K 11/06 6 2 0  
 C 0 9 K 11/06 6 4 0  
 C 0 9 K 11/06 6 4 5  
 C 0 9 K 11/06 6 5 0  
 C 0 9 K 11/06 6 5 5  
 C 0 9 K 11/06 6 6 0  
 C 0 9 K 11/06 6 8 0

審査官 野田 洋平

## (56) 参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 6 7 8 8 4 ( J P , A )

国際公開第 0 0 / 0 2 7 9 4 6 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 0 - 0 7 7 1 8 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 2 - 1 1 7 9 7 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 2 5 2 8 8 8 ( J P , A )

Andrzej Rajca, et al., Double Helical Octaphenylene, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997年, Vol. 36, No. 5, pages 488-491

Dieter Hellwinkel, et al., Verbruckte Tetraphenylen-Systeme, *Liebigs Ann. Chem.*, 1977年, Vol. 6, pages 1013-1025

Andrzej Rajca, et al., Bipheylene Dimer. Molecular Fragment of a Two-Dimensional Carbon Net and Double-Stranded Polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996年, Vol. 118, No. 31, pages 7272-7279

## (58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8

H 0 1 L 5 1 / 5 0

C 0 7 C 1 3 / 6 2

C 0 7 C 2 5 / 2 2

C 0 7 C 4 3 / 2 7 5

C 0 7 C 2 1 1 / 5 4

C 0 7 C 2 5 5 / 5 2

C 0 7 C 3 1 7 / 1 4

C 0 7 D 2 1 3 / 2 4

C 0 7 D 2 3 5 / 1 4

C 0 7 D 2 3 9 / 2 6

C 0 7 D 2 4 9 / 0 8

C 0 7 D 2 5 1 / 1 6

C07D 271/10  
C07D 519/00  
C09K 11/06  
CAplus (STN)