

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/090806

発行日 平成26年6月5日(2014.6.5)

(43) 国際公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
C07D 209/86 (2006.01)	H05B 33/14 B	4C204
C09K 11/06 (2006.01)	C07D 209/86	
	C09K 11/06 690	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 56 頁)

出願番号	特願2012-501046 (P2012-501046)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2011/079594	(72) 発明者	松本 真一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(22) 国際出願日	平成23年12月21日(2011.12.21)	(72) 発明者	田中 大作 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願2010-290139 (P2010-290139)	(72) 発明者	富永 剛 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平成22年12月27日(2010.12.27)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

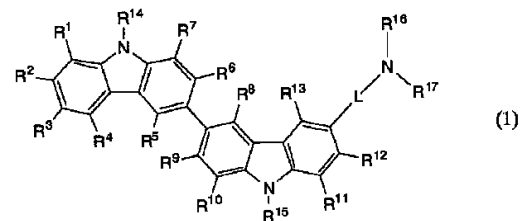
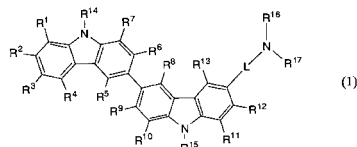
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子材料および発光素子

(57) 【要約】

本発明は、有機薄膜発光素子において低い駆動電圧、高い発光効率、さらに耐久寿命も両立させる技術が未だ見出されていないという問題を解決するものであり、一般式(1)で表される化合物を含有する発光素子材料により、駆動電圧を低く保ちつつ、発光効率および耐久寿命を改善した有機薄膜発光素子を提供することを目的とするものである。

【化1】

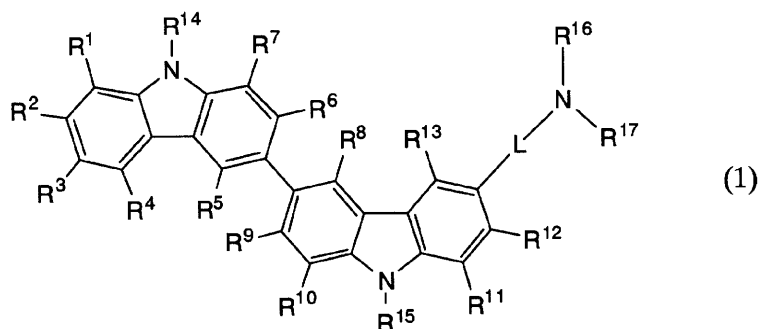


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1) で表される化合物を有する発光素子材料。

【化 1】



10

($R^1 \sim R^{13}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、重水素、アルキル基、シクロアルキル基、アミノ基、アリール基、複素環基、ヘテロアリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、ハロゲン、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、 $-P(=O)R^{18}R^{19}$ およびシリル基からなる群より選ばれる。 R^{18} および R^{19} はそれぞれアリール基またはヘテロアリール基である。これらの置換基はさらに置換されていてもよいし、隣り合う置換基同士でさらに環を形成していてもよい。 R^{14} および R^{15} はそれぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 L はアルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。 R^{16} および R^{17} はそれぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 $R^{14} \sim R^{17}$ はさらに置換されていてもよい。)

20

【請求項 2】

前記一般式 (1) で表される化合物が非対称カルバゾール 2 量体である請求項 1 記載の発光素子材料。

30

【請求項 3】

前記一般式 (1) において、 R^3 が水素、重水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、無置換のアリール基または無置換のヘテロアリール基である請求項 1 または 2 記載の発光素子材料。

【請求項 4】

前記一般式 (1) において、 L がフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、フラニレン基、チエニレン基、ジベンゾフラニレン基またはジベンゾチオフェニレン基である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の発光素子材料。

40

【請求項 5】

前記一般式 (1) において、 R^{16} および R^{17} がそれぞれフェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基、ジベンゾフラニル基およびジベンゾチオフェニル基からなる群より選ばれる請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の発光素子材料。

【請求項 6】

前記一般式 (1) において、 R^{14} および R^{15} がそれぞれアリール基またはヘテロアリール基から選ばれる請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の発光素子材料。

【請求項 7】

陽極と陰極の間に有機層が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の発光素子材料を前記有機層に含有する発光素子。

【請求項 8】

50

前記有機層として少なくとも正孔輸送層が存在し、一般式(1)で表される化合物を該正孔輸送層に含有する請求項7記載の発光素子。

【請求項9】

前記有機層として少なくとも三重項発光材料を含有する発光層が存在する請求項7または8記載の発光素子。

【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できる発光素子およびそれに用いられる発光素子材料に関する。より詳しくは、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機および光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子およびそれに用いられる発光素子材料に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機薄膜発光素子の研究が、近年活発に行われている。この発光素子は、薄型でかつ低駆動電圧下での高輝度発光と、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり、注目を集めている。

【0003】

この研究は、コダック社のC.W.Tangらによって有機薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1,000cd/m²の緑色発光が可能であった(例えば、非特許文献1参照)。

20

【0004】

その後、多数の実用化検討がなされた結果、有機薄膜発光素子は、携帯電話のメインディスプレイなどに採用されるなど着実に実用化が進んでいる。しかし、まだ技術的な課題も多く、中でも素子の高効率化と長寿命化の両立は大きな課題のひとつである。

【0005】

30

素子の駆動電圧は、正孔や電子といったキャリアを発光層まで輸送するキャリア輸送材料に大きく左右される。このうち正孔を輸送する材料(正孔輸送材料)としてカルバゾール骨格を有する材料が知られている(例えば、特許文献1~4参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開W02009/61145号

【特許文献2】国際公開W02010/41872号

【特許文献3】特開平8-3547号公報

【特許文献4】特開2008-294161号公報

40

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】アプライド フィジクス レターズ(Applied Physics Letters)(米国), 1987年, 51巻, 12号, 913頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、従来の技術では素子の駆動電圧を十分に下げることは困難であり、また駆動電圧を下げることもできたとしても、素子の発光効率、耐久寿命が不十分であった。このように、低い駆動電圧、高い発光効率、さらに耐久寿命も両立させる技術は未だ見出

50

されていない。

【 0 0 0 9 】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、駆動電圧を低く保ちつつ、発光効率および耐久寿命を改善した有機薄膜発光素子を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

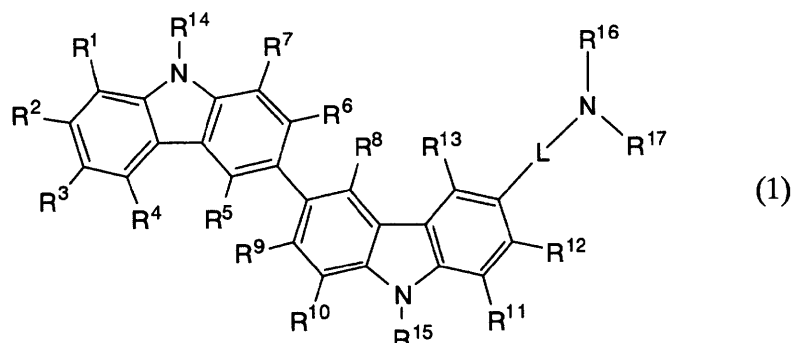
【 0 0 1 0 】

本発明は、下記一般式 (1) で表される化合物を含有することを特徴とする発光素子材料である。

【 0 0 1 1 】

【化 1 】

10



(1)

20

【 0 0 1 2 】

R¹ ~ R¹³ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、重水素、アルキル基、シクロアルキル基、アミノ基、アリール基、複素環基、ヘテロアリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、ハロゲン、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、-P(=O)R¹⁸R¹⁹ およびシリル基からなる群より選ばれる。R¹⁸ および R¹⁹ はそれぞれアリール基またはヘテロアリール基である。これらの置換基はさらに置換されていてもよいし、隣り合う置換基同士でさらに環を形成していてもよい。R¹⁴ および R¹⁵ はそれぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。L はアルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。R¹⁶ および R¹⁷ はそれぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。R¹⁴ ~ R¹⁷ はさらに置換されていてもよい。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明により、駆動電圧が低く、高い発光効率を有し、さらに十分な耐久寿命も兼ね備えた有機電界発光素子を提供することができる。

40

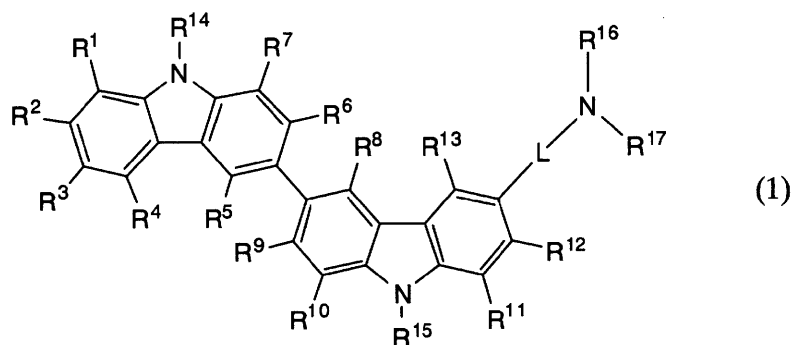
【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

本発明における一般式 (1) で表される化合物について詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

【化 2】



10

【 0 0 1 6 】

$R^1 \sim R^{13}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、重水素、アルキル基、シクロアルキル基、アミノ基、アリール基、複素環基、ヘテロアリール基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、ハロゲン、シアノ基、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、 $-P(=O)R^{18}R^{19}$ およびシリル基からなる群より選ばれる。 R^{18} および R^{19} はそれぞれアリール基またはヘテロアリール基である。これらの置換基はさらに置換されていてもよいし、隣り合う置換基同士でさらに環を形成していてもよい。 R^{14} および R^{15} はそれぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 L はアルキレン基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基である。 R^{16} および R^{17} はそれぞれ同じでも異なってもよく、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 $R^{14} \sim R^{17}$ はさらに置換されていてもよい。

20

【 0 0 1 7 】

これらの置換基のうち、アルキル基とは、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。置換されている場合の追加の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等を挙げることができ、この点は、以下の記載にも共通する。また、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、入手の容易性やコストの点から、通常 1 以上 20 以下、より好ましくは 1 以上 8 以下の範囲である。

30

【 0 0 1 8 】

シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキル基部分の炭素数は特に限定されないが、通常、3 以上 20 以下の範囲である。

40

【 0 0 1 9 】

アミノ基は置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアリール基、ヘテロアリール基などが挙げられ、これらの置換基はさらに置換されていてもよい。

【 0 0 2 0 】

アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、トリフェニレニル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示す。アリール基は、置換基を有していても有していなくてもよい。アリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、6 以上 40 以下の範囲である。

50

【 0 0 2 1 】

複素環基とは、例えば、ピラン環、ピペリジン環、環状アミドなどの炭素以外の原子を環内に有する脂肪族環を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。複素環基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上20以下の範囲である。

【 0 0 2 2 】

ヘテロアリール基とは、フラニル基、チオフェニル基、ピリジル基、キノリニル基、ピラジニル基、ナフチリジル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する環状芳香族基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ヘテロアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上30以下の範囲である。

10

【 0 0 2 3 】

アルケニル基とは、例えば、ビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上20以下の範囲である。

【 0 0 2 4 】

シクロアルケニル基とは、例えば、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。シクロアルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上20以下の範囲である。

20

【 0 0 2 5 】

アルキニル基とは、例えば、エチニル基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上20以下の範囲である。

【 0 0 2 6 】

アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基などのエーテル結合を介して脂肪族炭化水素基が結合した官能基を示し、この脂肪族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1以上20以下の範囲である。

【 0 0 2 7 】

アルキルチオ基とは、アルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アルキルチオ基の炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アルキルチオ基の炭素数は特に限定されないが、通常、1以上20以下の範囲である。

30

【 0 0 2 8 】

アリールエーテル基とは、例えば、フェノキシ基など、エーテル結合を介した芳香族炭化水素基が結合した官能基を示し、芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。

【 0 0 2 9 】

アリールチオエーテル基とは、アリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。アリールエーテル基における芳香族炭化水素基は置換基を有していても有していなくてもよい。アリールエーテル基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。

40

【 0 0 3 0 】

ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。

【 0 0 3 1 】

カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基は、置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などが挙げられ、これら置換基はさらに置換されてもよい。

【 0 0 3 2 】

50

シリル基とは、例えば、トリメチルシリル基などのケイ素原子への結合を有する官能基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。シリル基の炭素数は特に限定されないが、通常、3以上20以下の範囲である。また、ケイ素数は、通常、1以上6以下の範囲である。

【0033】

アルキレン基とはアルキル基から導かれる2価の基を示し、例えば、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基などが例示される。これらは置換基を有していても有していなくてもよい。アルキレン基の炭素数は特に限定されないが、通常、1以上20以下の範囲である。

10

【0034】

アリーレン基とはアリール基から導かれる2価の基を示し、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、フルオレニレン基、フェナントリレン基、ターフェニレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基などが例示される。これらは置換基を有していても有していなくてもよい。アリーレン基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。また、アリーレン基が置換基を有する場合は、置換基も含めて炭素数は6以上60以下の範囲であることが好ましい。

【0035】

ヘテロアリーレン基とは炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する環状芳香族基から導かれる2価の基を示し、例えば、フラニレン基、チオフェニレン基、ピリジレン基、キノリニレン基、イソキノリニレン基、ピラジニレン基、ピリミジレン基、ナフチリジレン基、ベンゾフラニレン基、ベンゾチオフェニレン基、インドリレン基、ジベンゾフラニレン基、ジベンゾチオフェニレン基、カルバゾリレン基などが例示される。これらは置換基を有していても有していなくてもよい。ヘテロアリーレン基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上30以下の範囲である。また、ヘテロアリーレン基が置換基を有する場合は、置換基も含めて炭素数は2以上50以下の範囲であることが好ましい。

20

【0036】

一般式(1)で表される化合物は、素子の耐久性向上の観点から、非対称のカルバゾール2量体であることが好ましい。特許文献4に記載されているような対称構造においては、結晶性が高く薄膜の安定性に欠け、素子の耐久性が低下するためである。本発明において非対称カルバゾール2量体とは、一般式(1)において R^3 が $LN R^{16} R^{17}$ で表される基以外のものであることをいう。このとき、 R^3 は水素、重水素、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、無置換のアリール基または無置換のヘテロアリール基であることが好ましい。

30

【0037】

$R^1 \sim R^{13}$ は原料入手の容易さや、合成コストを考慮すると、その全てが水素および重水素から選ばれる基であるか、 R^3 が水素および重水素以外の基であって残りが水素および重水素から選ばれる基であることが好ましい。 R^3 が水素および重水素以外の基である場合、 R^3 はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはヘテロアリール基であることが好ましい。これらの基はさらに置換されていてもよい。これらの基の中でもアルキル基、アルコキシ基またはアリール基であることがより好ましい。また、 R^3 がN-フェニルカルバゾリル基などのN-置換カルバゾリル基であることにより一般式(1)で表される化合物がカルバゾール3量体となっていることも好ましい。この場合、N-フェニルカルバゾリル基はさらにアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはヘテロアリール基で置換されていてもよい。

40

【0038】

また、 R^{14} および R^{15} は材料の熱安定性や電気化学的安定性を考慮すると置換もしくは無置換のアリール基もしくはヘテロアリール基であることが好ましい。これらの基が置換されている場合の好ましい置換基としては、重水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基などが挙げられる。さらに、 R^{14} および R^{15}

50

は核炭素数が 6 ~ 30 のアリール基または核炭素数が 2 ~ 30 のヘテロアリール基が好ましい。R¹⁴ および R¹⁵ の分子量が大きすぎると蒸着時の熱分解の懸念があるからである。これらの中でもフェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基、ジベンゾフラニル基またはジベンゾチオフェニル基がより好ましい。さらに、三重項準位を低下させないという観点から、無置換のフェニル基またはアルキル置換フェニル基がさらに好ましく、無置換のフェニル基が特に好ましい。

【0039】

L は原料入手の容易さや合成コストを考慮すると置換もしくは無置換のアリーレン基もしくはヘテロアリーレン基が好ましい。これらの基が置換されている場合の好ましい置換基としては、重水素、メチル基、メトキシ基などが挙げられる。さらに、L は核炭素数が 6 ~ 30 のアリーレン基または核炭素数が 2 ~ 30 のヘテロアリーレン基が好ましい。L の分子量が大きすぎると蒸着時の熱分解の懸念があるからである。これらの中でもフェニレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、フラニレン基、チエニレン基、ジベンゾフラニレン基またはジベンゾチオフェニレン基がより好ましい。中でも、大きく共役を伸ばさず三重項準位を低下させないという観点から、置換もしくは無置換のフェニレン基、ビフェニレン基またはフルオレニレン基が特に好ましい。

10

【0040】

R¹⁶ および R¹⁷ は材料の熱安定性や電気化学的安定性を考慮すると置換もしくは無置換のアリール基もしくはヘテロアリール基であることが好ましい。これらの基が置換されている場合の好ましい置換基としては、重水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基などが挙げられる。さらに、R¹⁶ および R¹⁷ は核炭素数 2 ~ 30 のアリール基または核炭素数が 2 ~ 30 のヘテロアリール基が好ましい。R¹⁶ および R¹⁷ の分子量が大きすぎると蒸着時の熱分解の懸念があるからである。これらの中でもフェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基、ジベンゾフラニル基またはジベンゾチオフェニル基がより好ましい。さらに、三重項準位を低下させないという観点から、無置換のフェニル基、アルキル置換フェニル基、ビフェニル基またはフルオレニル基が特に好ましい。

20

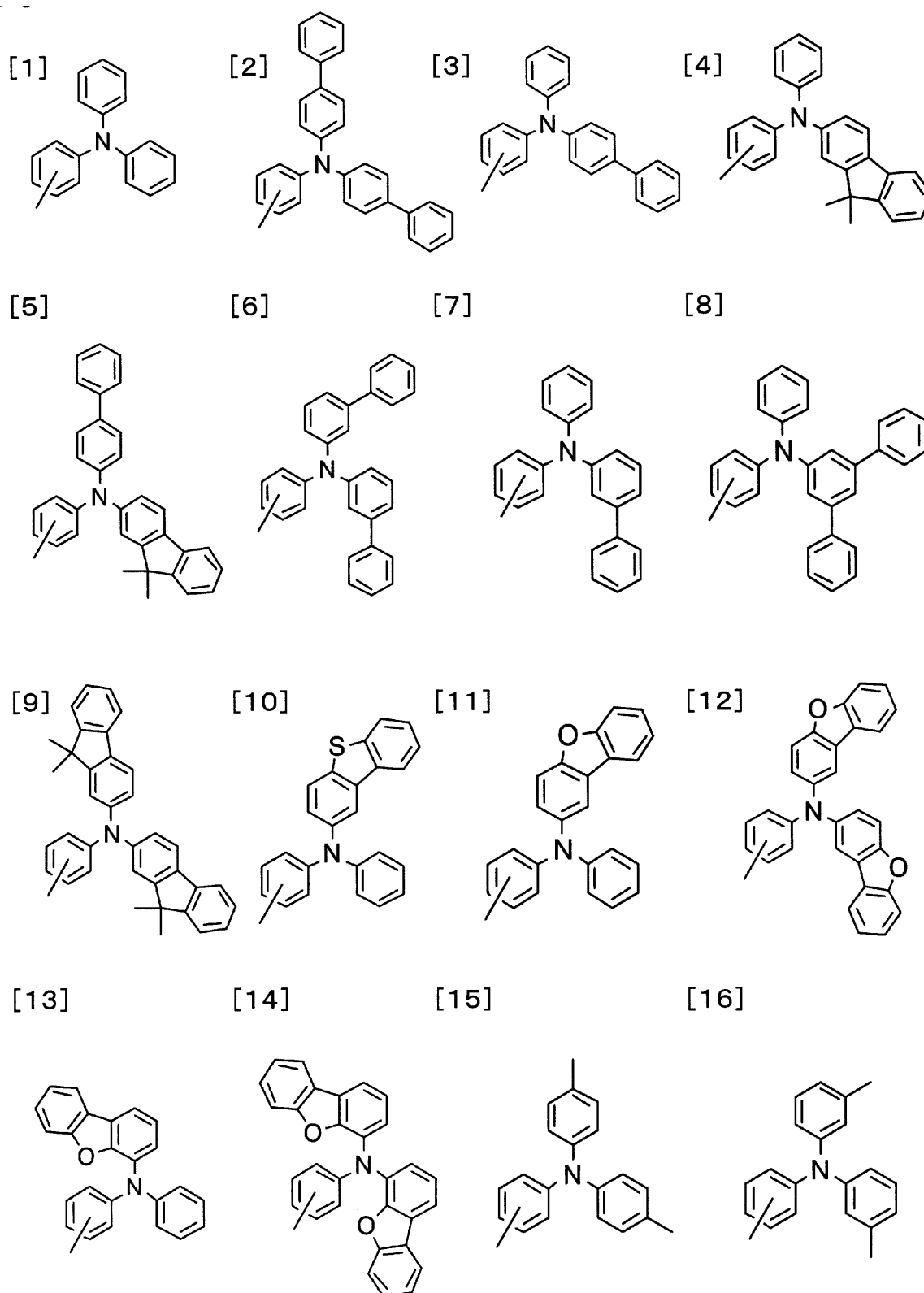
【0041】

L、R¹⁶、R¹⁷ の組み合わせとしては、特に限定されないが、具体的には以下のよう骨格が挙げられる。

30

【0042】

【化 3】



10

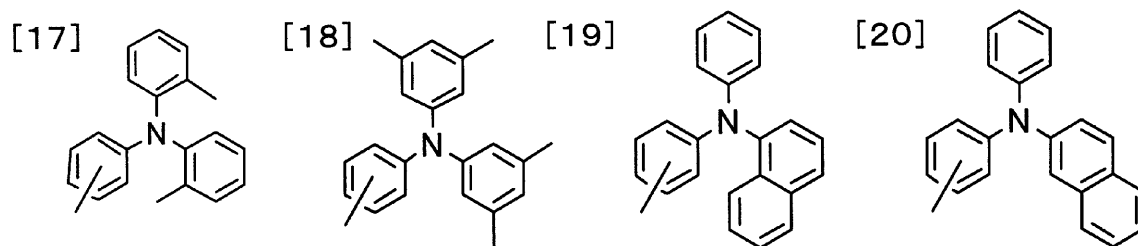
20

30

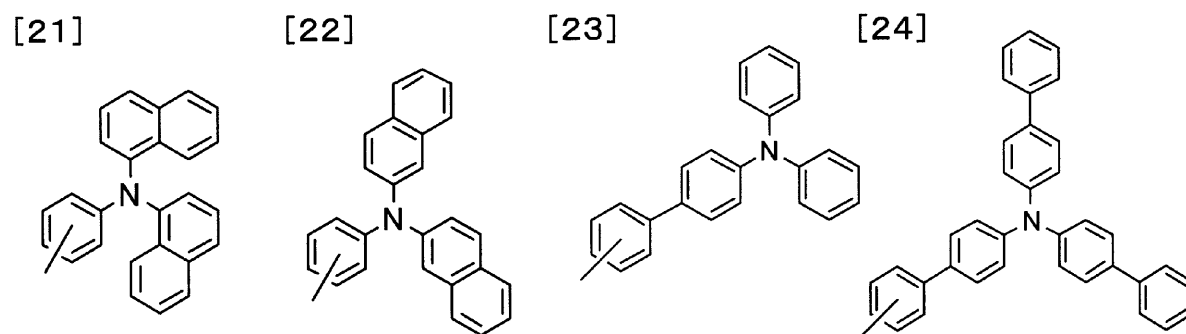
40

【 0 0 4 3 】

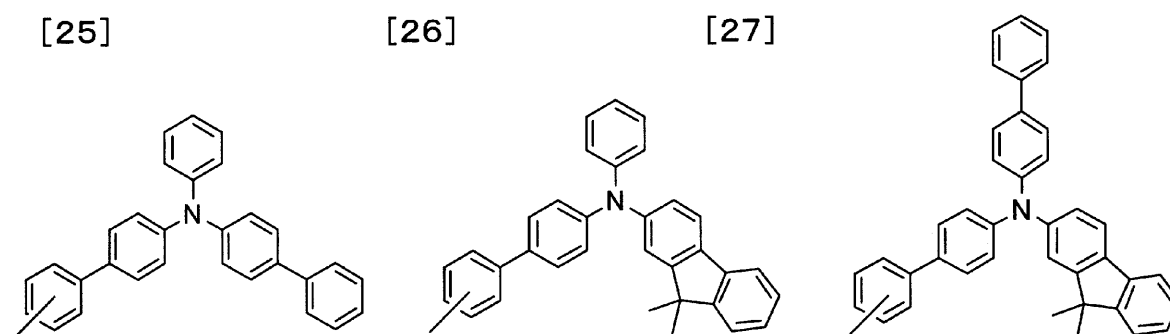
【化 4】



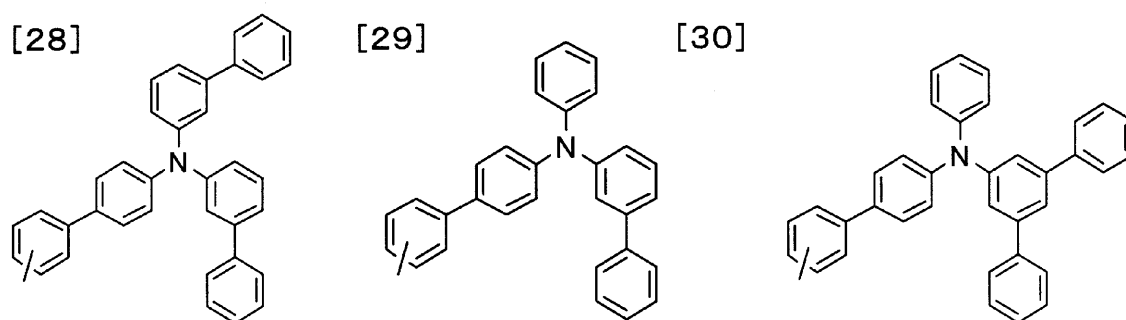
10



20



30

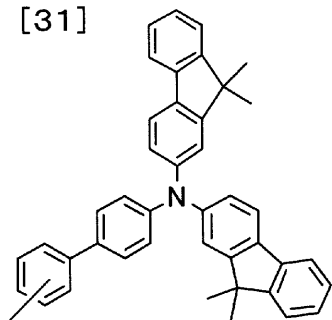


40

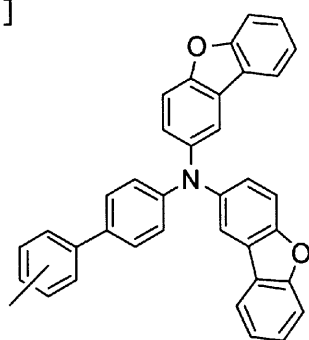
【 0 0 4 4 】

【化 5】

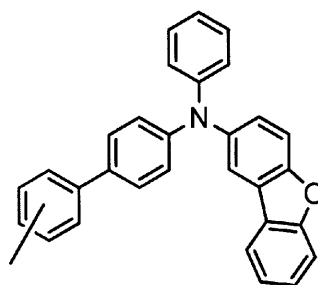
[31]



[32]

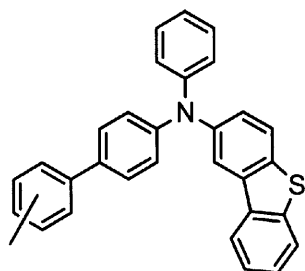


[33]

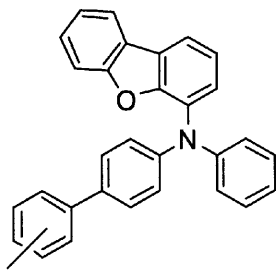


10

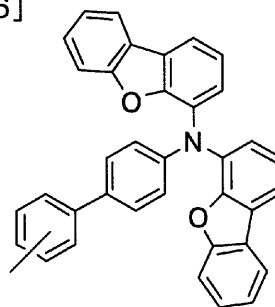
[34]



[35]

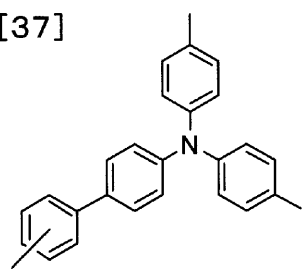


[36]

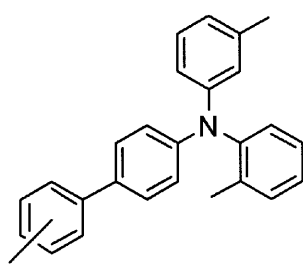


20

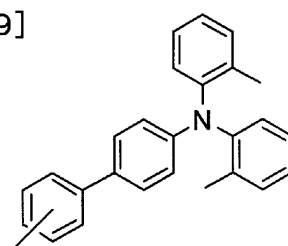
[37]



[38]

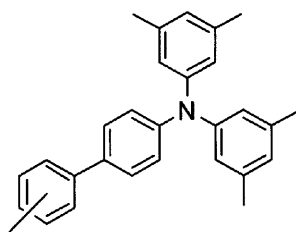


[39]

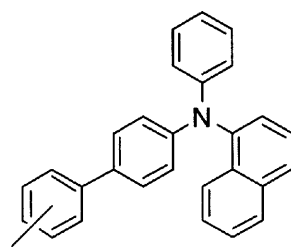


30

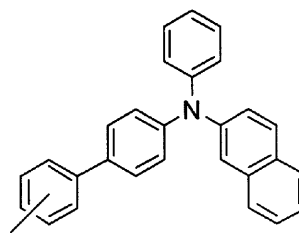
[40]



[41]



[42]

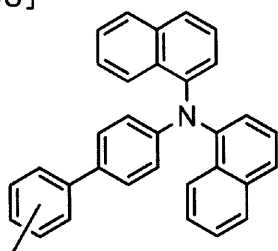


40

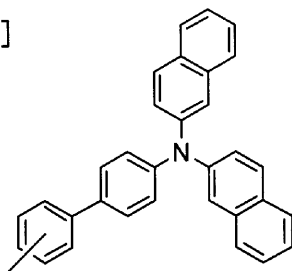
【 0 0 4 5 】

【化 6】

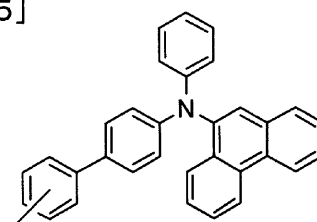
[43]



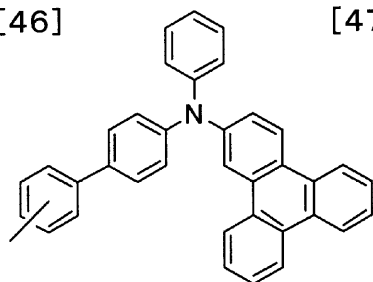
[44]



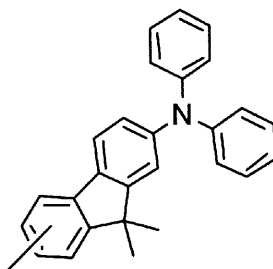
[45]



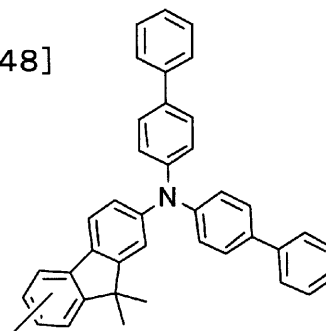
[46]



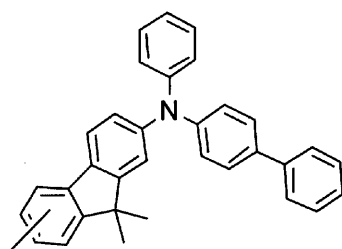
[47]



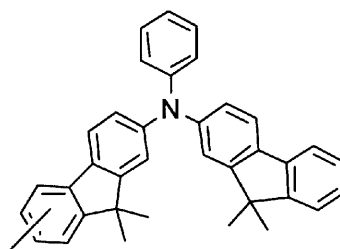
[48]



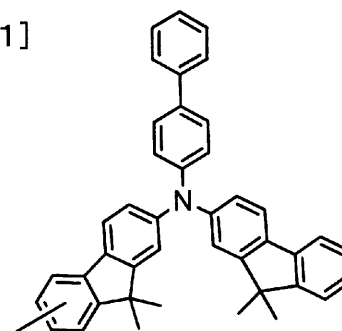
[49]



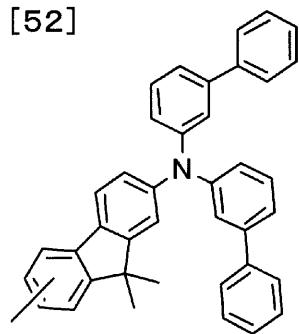
[50]



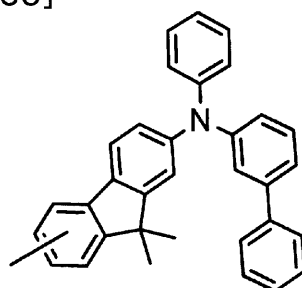
[51]



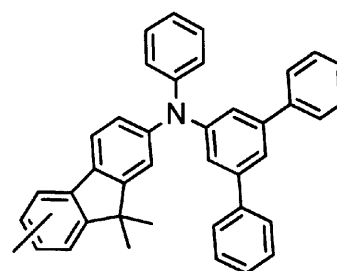
[52]



[53]



[54]



【 0 0 4 6 】

10

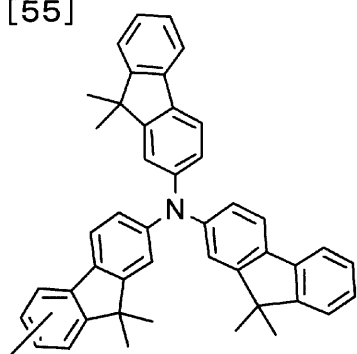
20

30

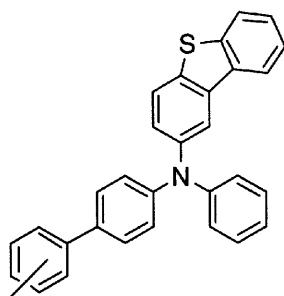
40

【化 7】

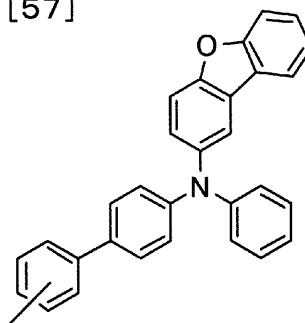
[55]



[56]

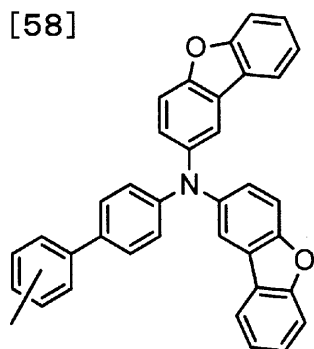


[57]

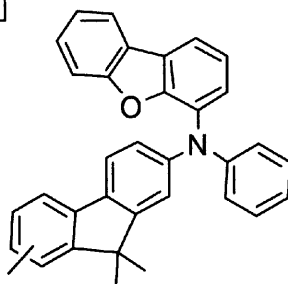


10

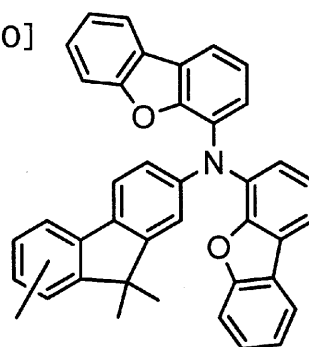
[58]



[59]

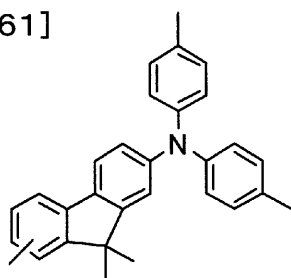


[60]

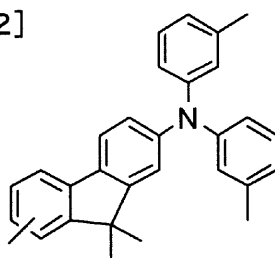


20

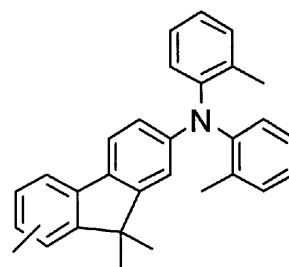
[61]



[62]

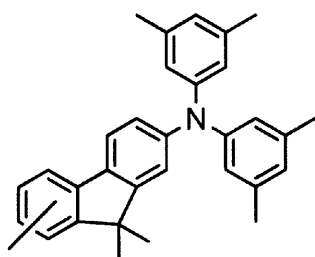


[63]

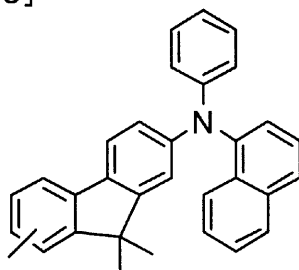


30

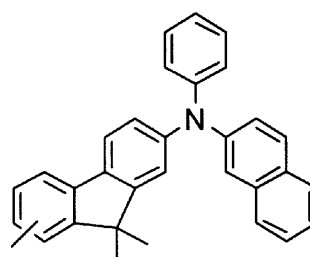
[64]



[65]



[66]

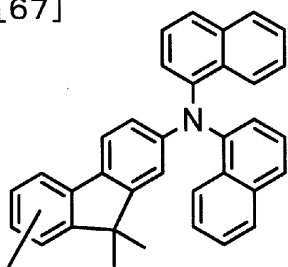


40

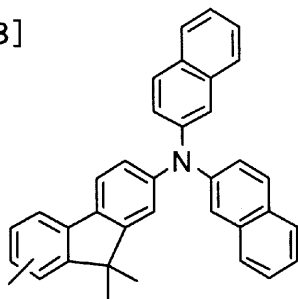
【 0 0 4 7 】

【化 8】

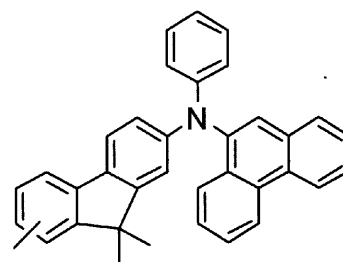
[67]



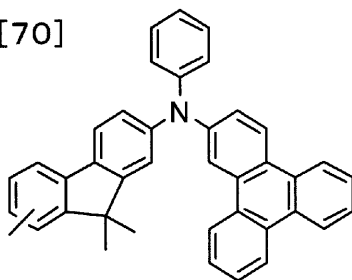
[68]



[69]



[70]



10

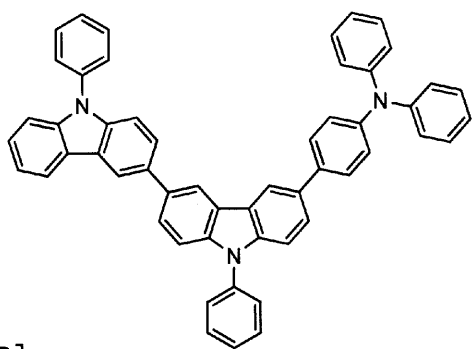
【 0 0 4 8 】

20

また、このような一般式（１）で表される化合物として、具体的には以下のような化合物が挙げられる。なお、一般式（１）で表される化合物の例はこれらに限られるものではなく、例えば以下の例示化合物中のカルバゾール 2 量体または 3 量体構造に、上に挙げたし、 R^{16} 、 R^{17} の組み合わせ構造を任意の組み合わせで結合させた化合物なども好ましく用いられる。

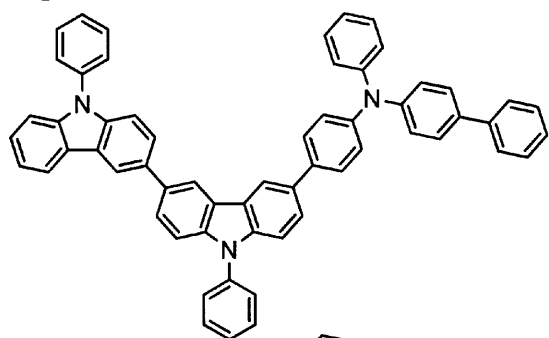
【 0 0 4 9 】

[71]

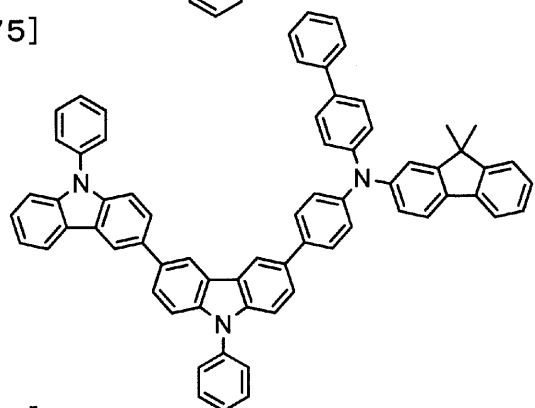


The chemical structure shows a central benzimidazole core. The nitrogen at the bottom is substituted with a phenyl ring. The two benzene rings of the benzimidazole are each substituted at the 2-position with a phenyl ring. The phenyl ring on the right is further substituted at the para position with a biphenyl group via a nitrogen atom.

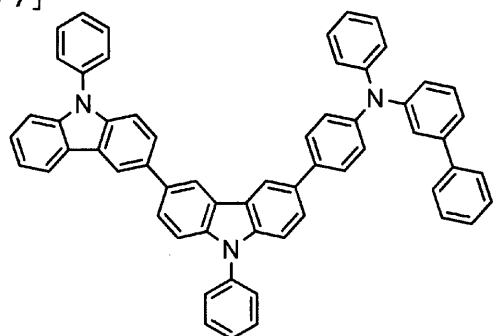
[73]

c1ccc(cc1)n2c(c3ccccc3cc2c4ccccc4)cc5cc(ccc5c6ccccc6)cc7cc(ccc7c8ccccc8)cc9c(c10ccccc10)cc11ccccc11n2

[75]

c1ccc(cc1)n2c(c3ccccc3c2n4ccccc44)c5ccccc5

[77]

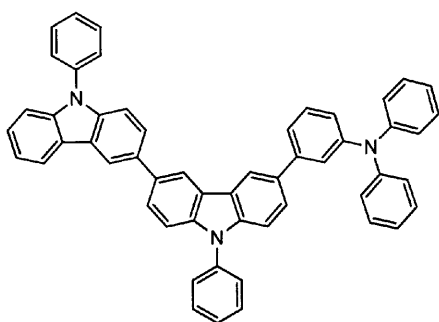
c1ccc(cc1)-c2cc(ccc2N(c3ccccc3)c4ccccc4)-c5cc6cc7cc8cc9ccccc9n(c8ccccc8)c6cc7-c10cc(ccc10N(c11ccccc11)c12ccccc12))-c13cc(ccc13)C1=CC=C(C=C1)

40

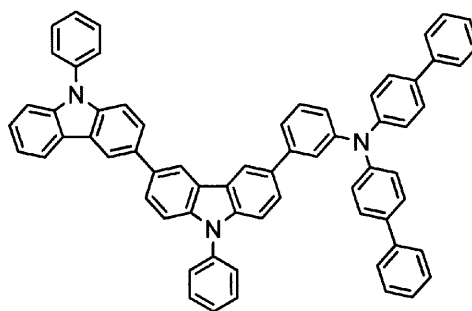
【 0 0 5 0 】

【化 1 0】

[79]

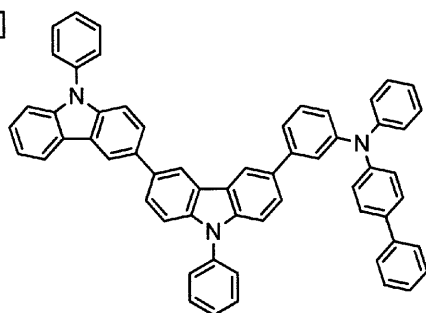


[80]

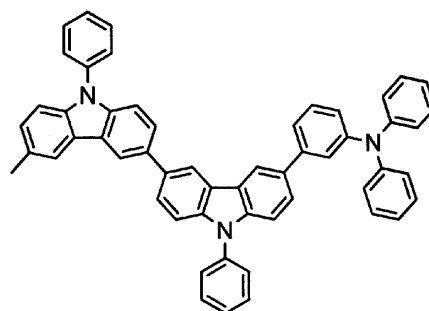


10

[81]

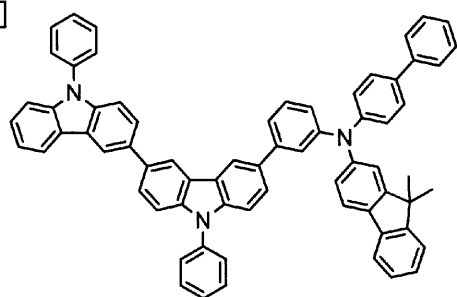


[82]

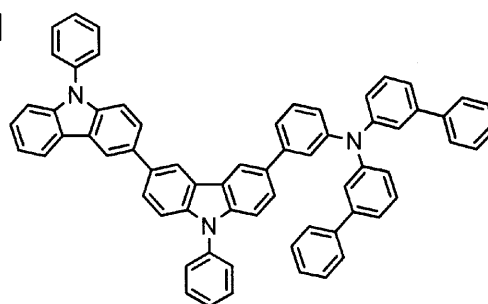


20

[83]

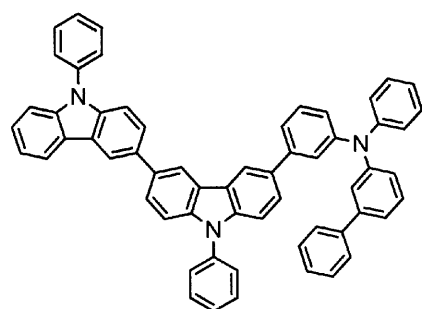


[84]

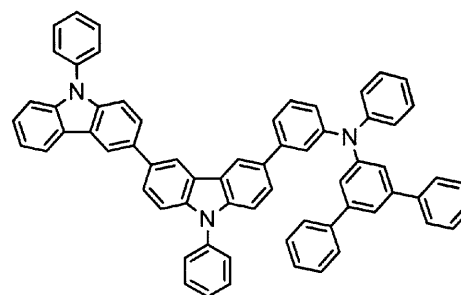


30

[85]



[86]

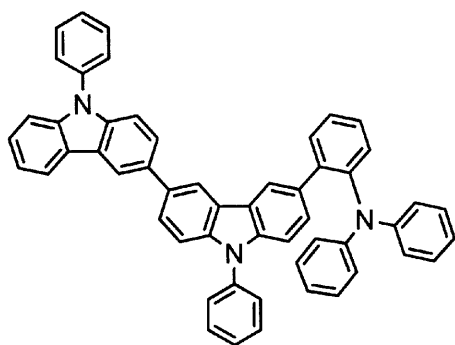


40

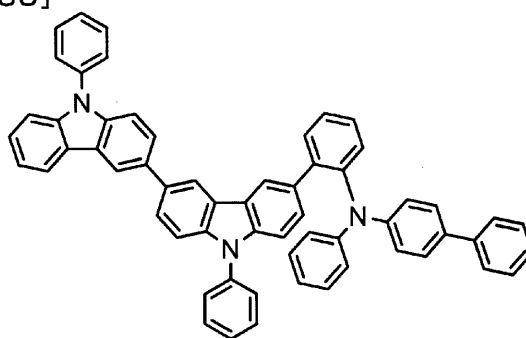
【 0 0 5 1】

【化 1 1】

[87]

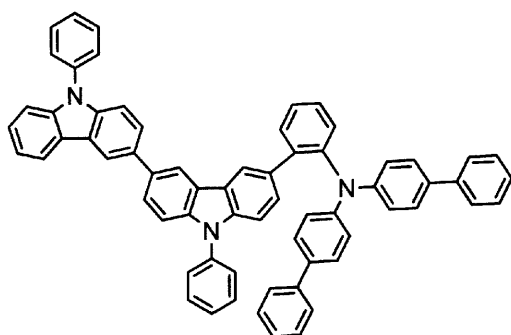


[88]

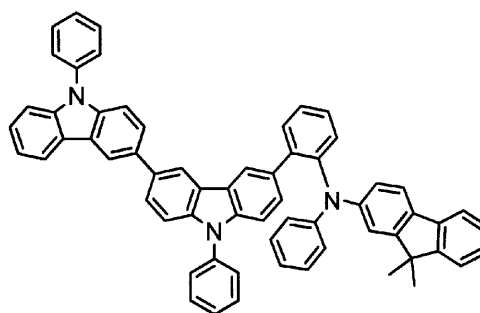


10

[89]

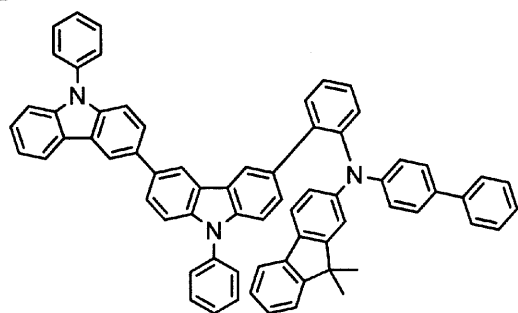


[90]

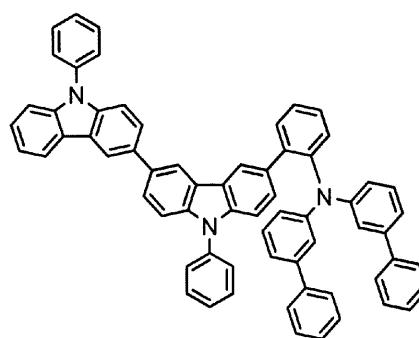


20

[91]

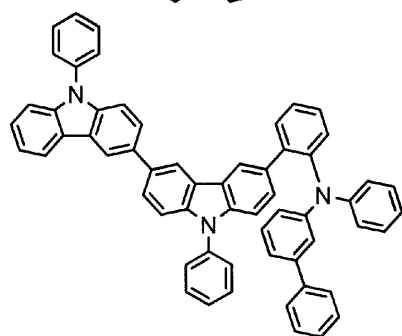


[92]

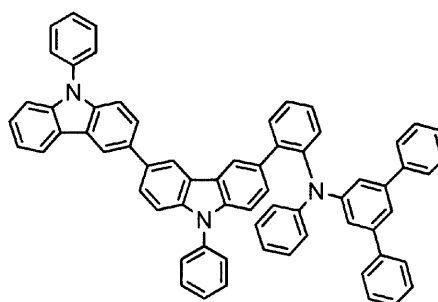


30

[93]



[94]

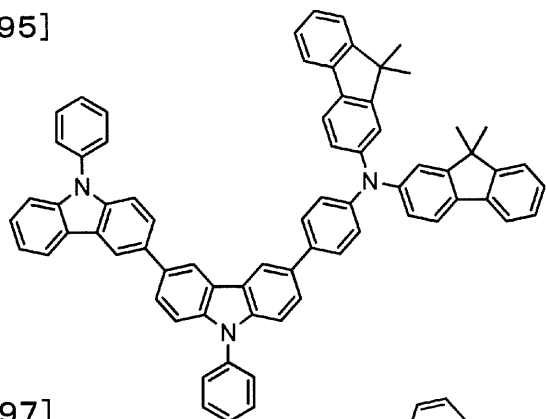


40

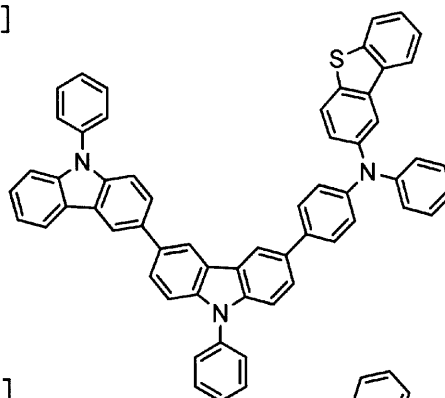
【 0 0 5 2 】

【化 1 2】

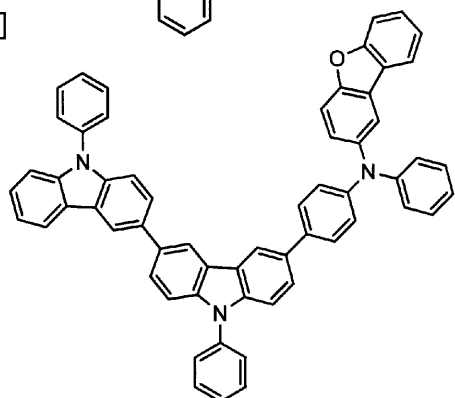
[95]



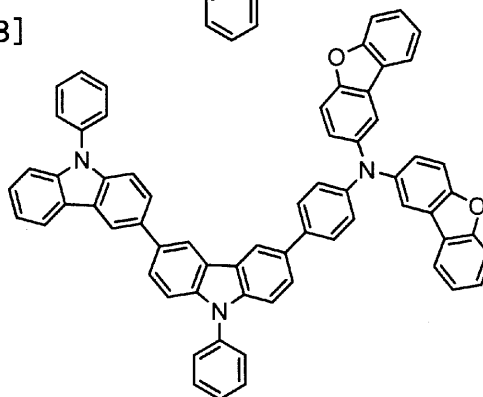
[96]



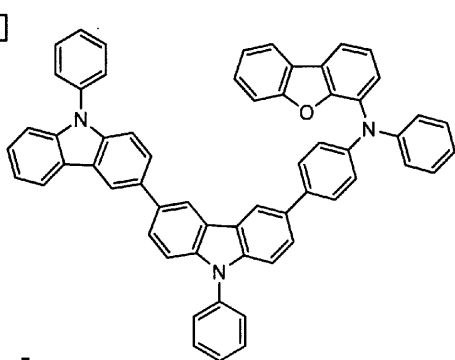
[97]



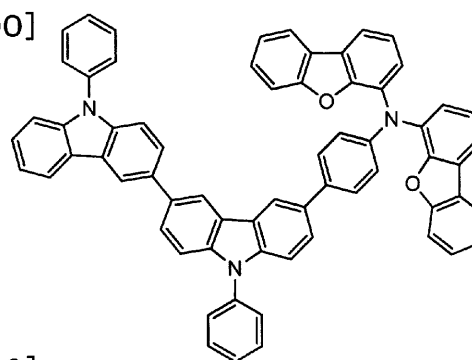
[98]



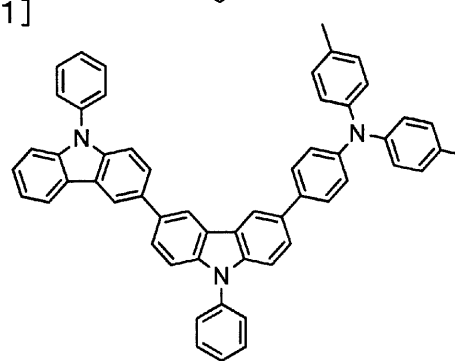
[99]



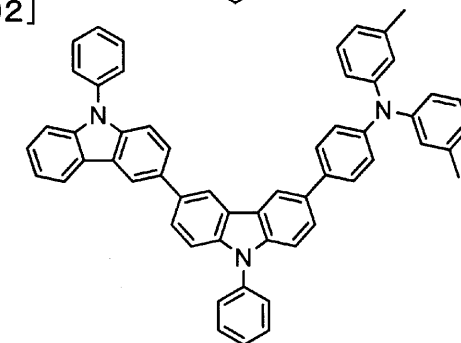
[100]



[101]



[102]



【 0 0 5 3 】

10

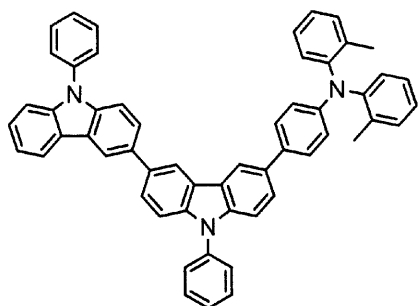
20

30

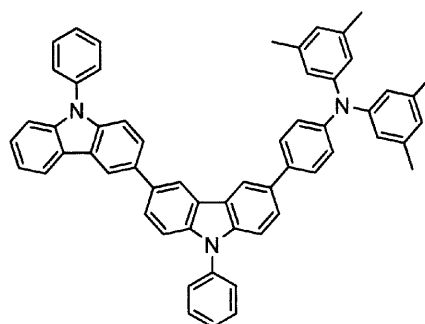
40

【化 1 3】

[103]

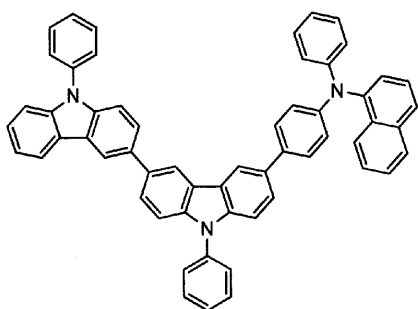


[104]

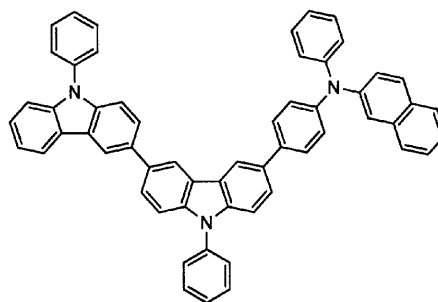


10

[105]

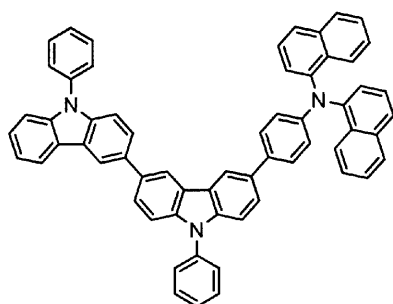


[106]

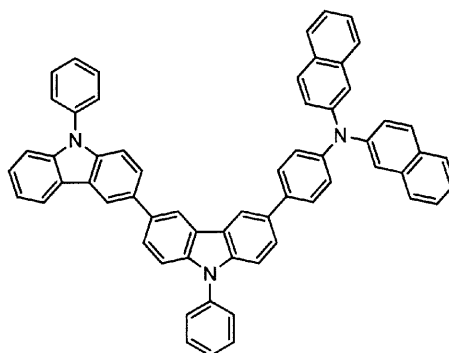


20

[107]

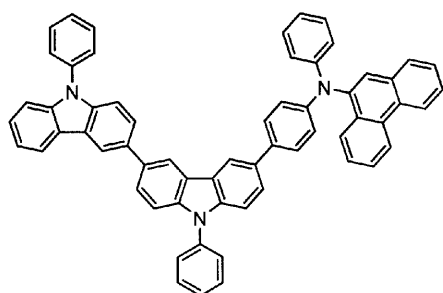


[108]

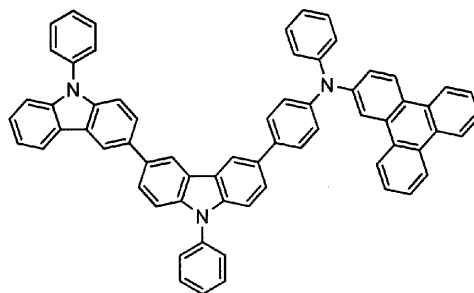


30

[109]



[110]

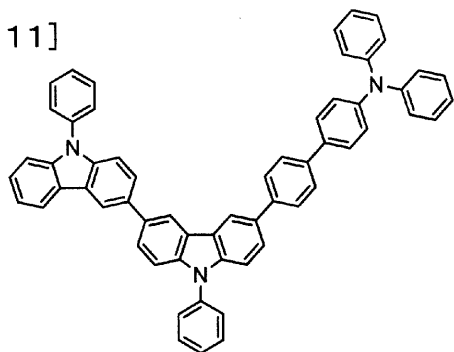


40

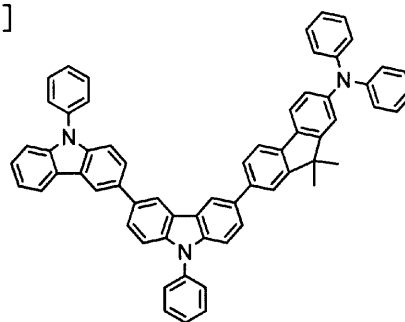
【 0 0 5 4 】

【化 1 4】

[111]

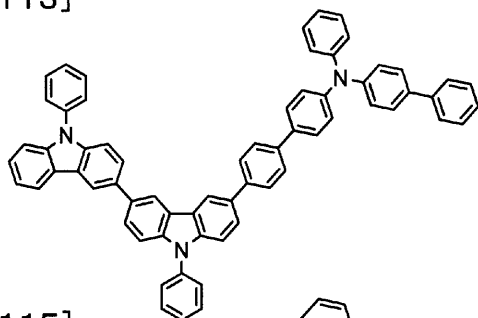


[112]

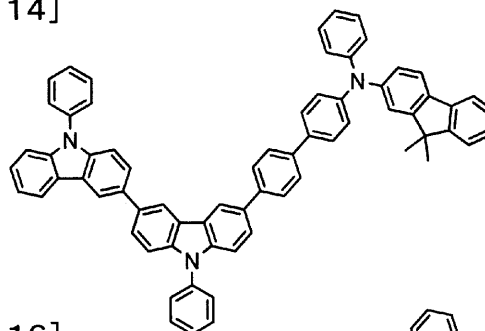


10

[113]

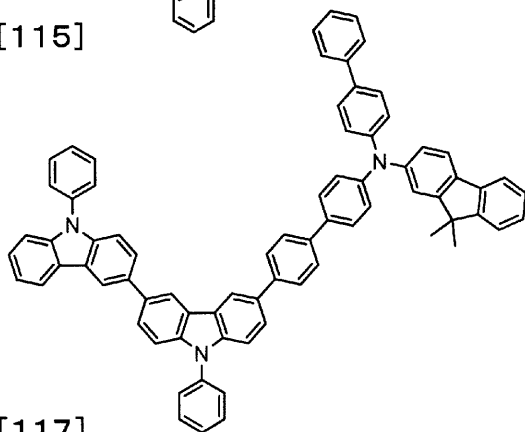


[114]

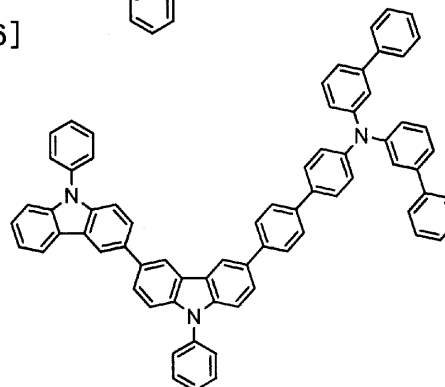


20

[115]

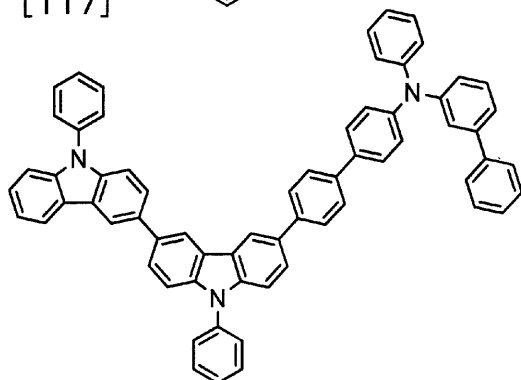


[116]

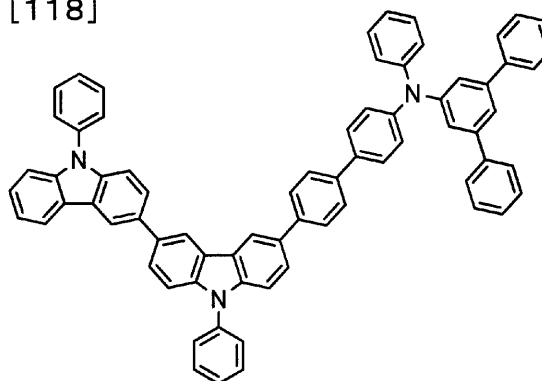


30

[117]



[118]

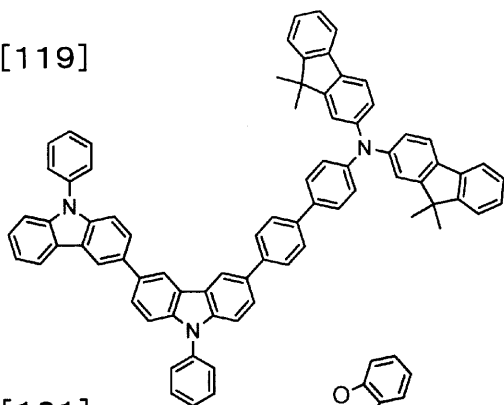


40

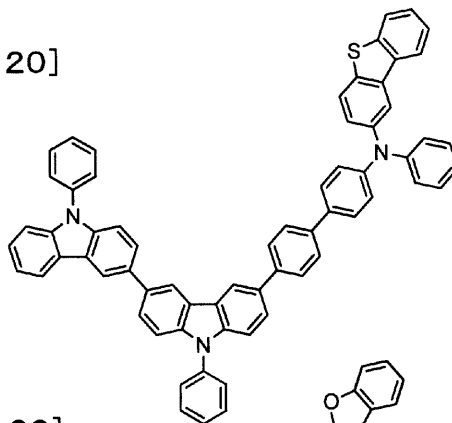
【 0 0 5 5 】

【化 1 5】

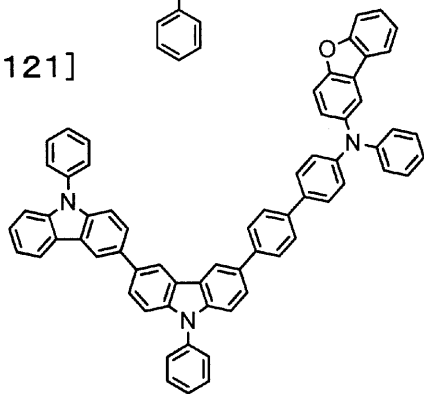
[119]



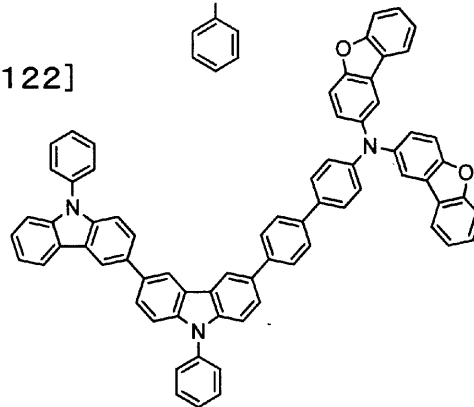
[120]



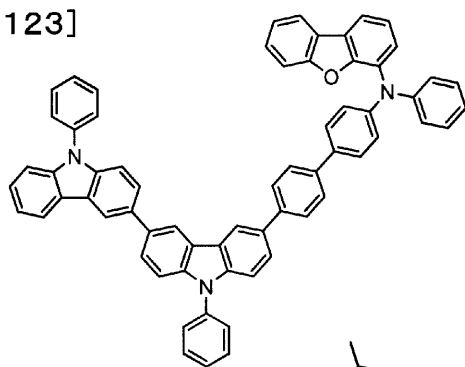
[121]



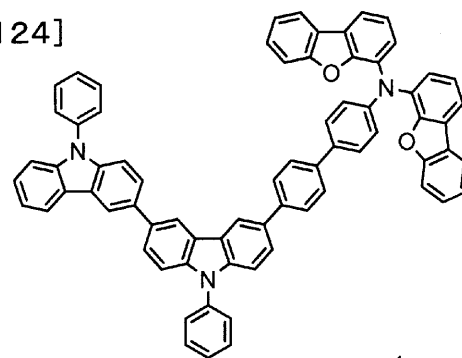
[122]



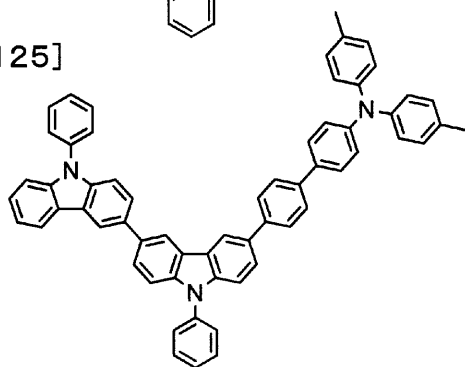
[123]



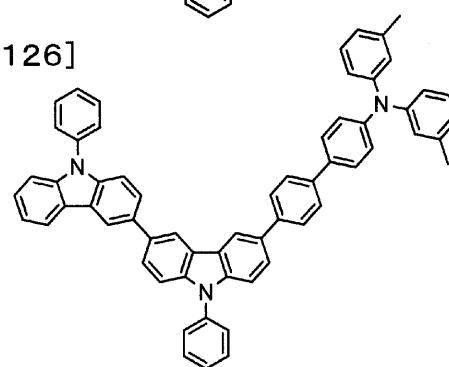
[124]



[125]



[126]



【 0 0 5 6 】

10

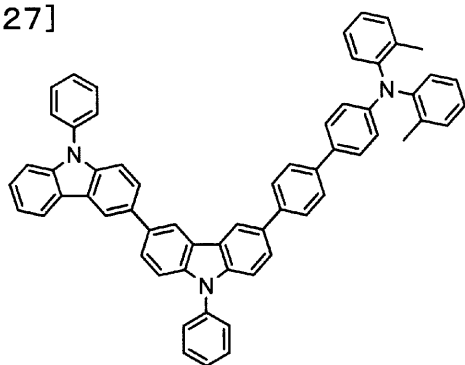
20

30

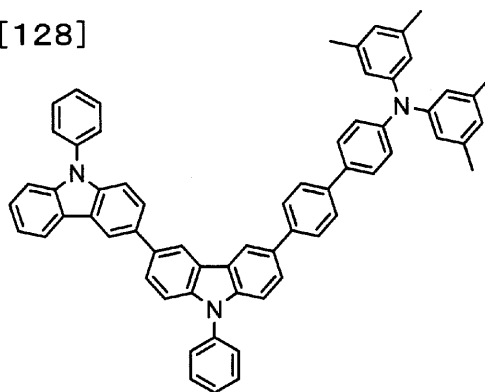
40

【化 1 6】

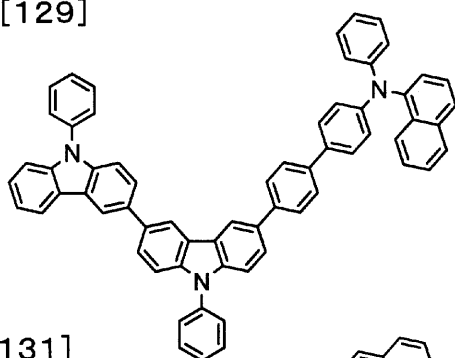
[127]



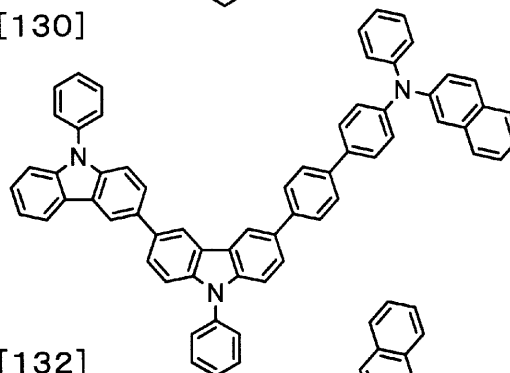
[128]



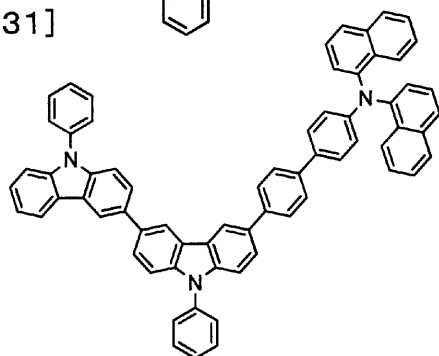
[129]



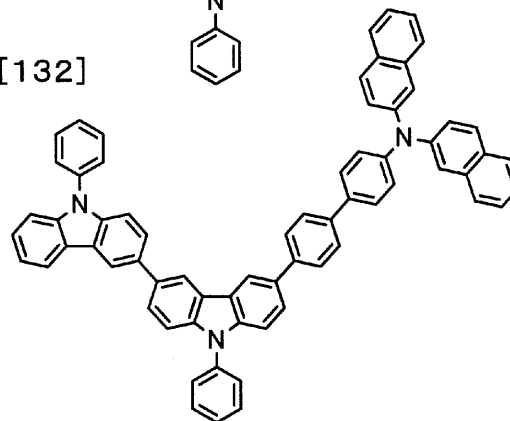
[130]



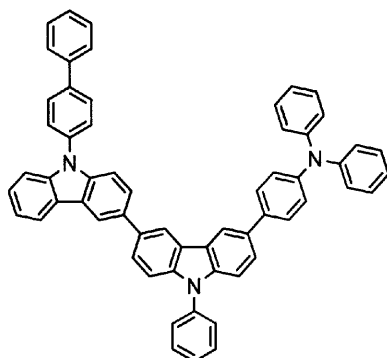
[131]



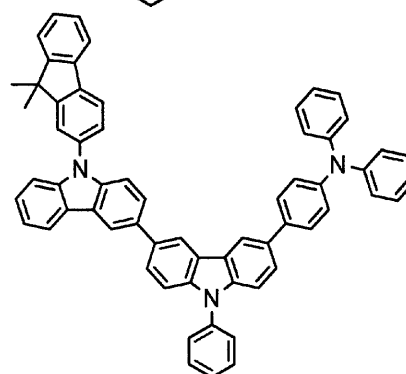
[132]



[133]



[134]



【 0 0 5 7 】

10

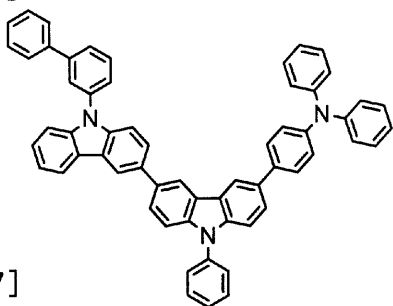
20

30

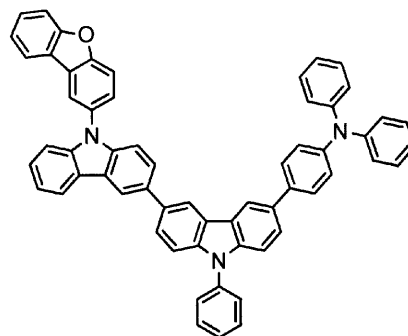
40

【化 1 7】

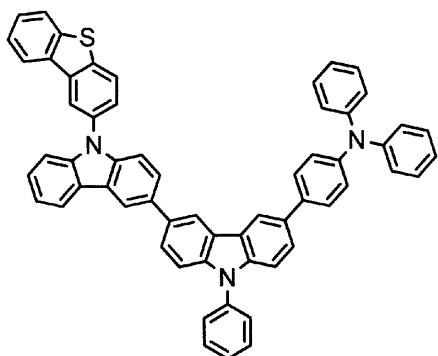
[135]



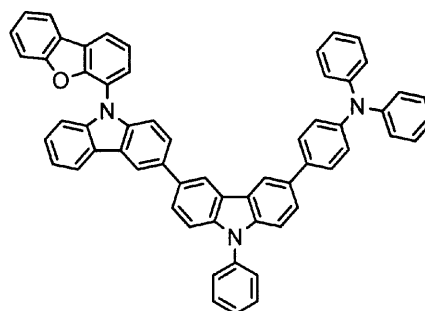
[136]



[137]

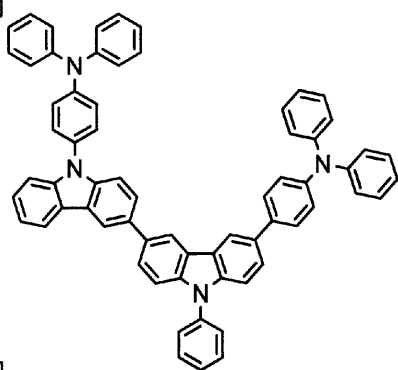


[138]

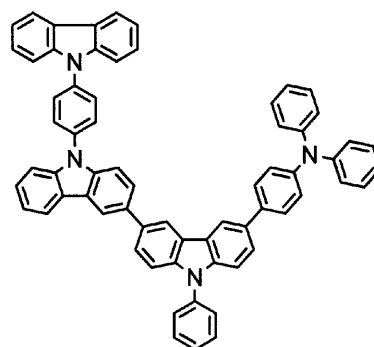


10

[139]

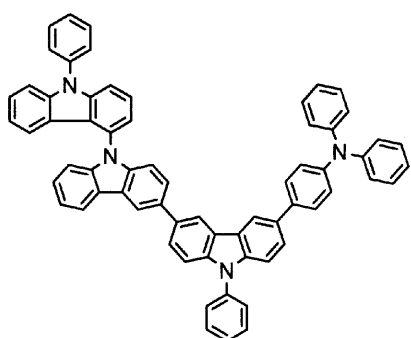


[140]

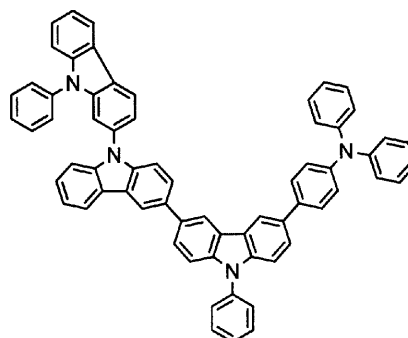


20

[141]



[142]



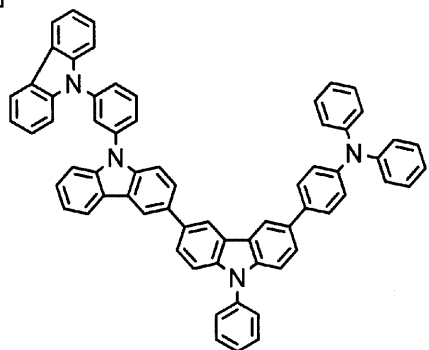
30

40

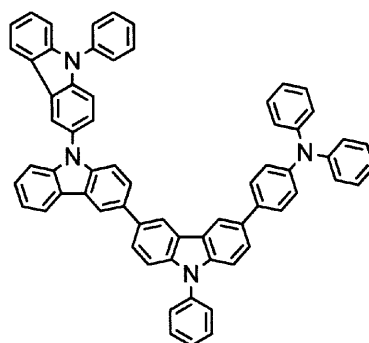
【 0 0 5 8 】

【化 1 8】

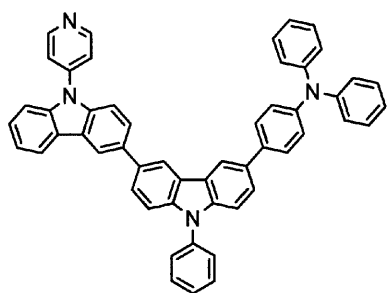
[143]



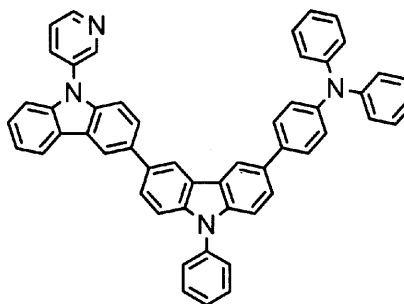
[144]



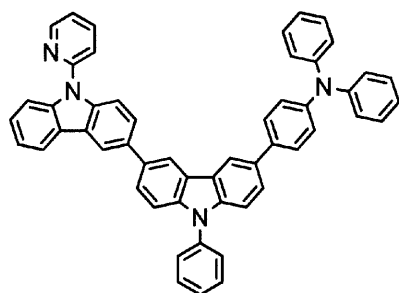
[145]



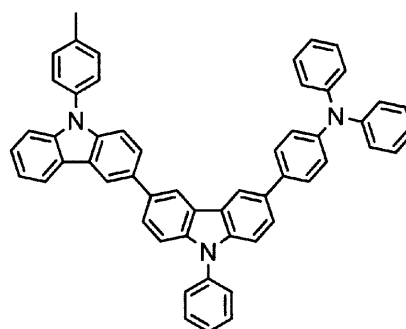
[146]



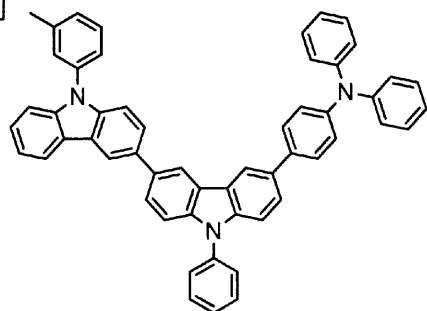
[147]



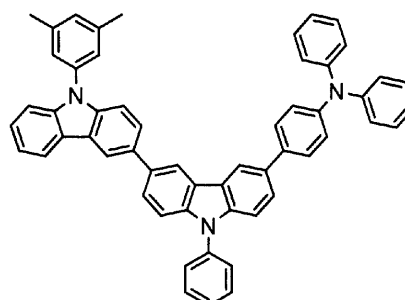
[148]



[149]



[150]



10

20

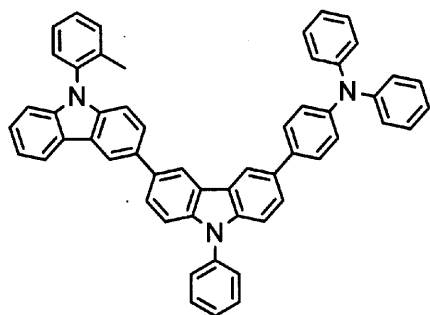
30

40

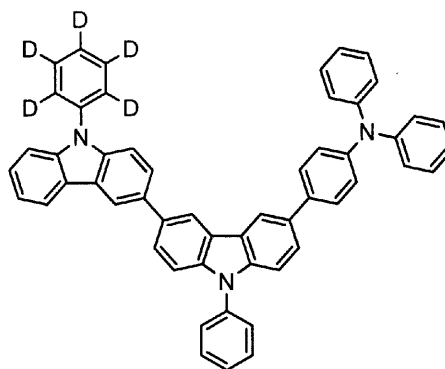
【 0 0 5 9 】

【化 19】

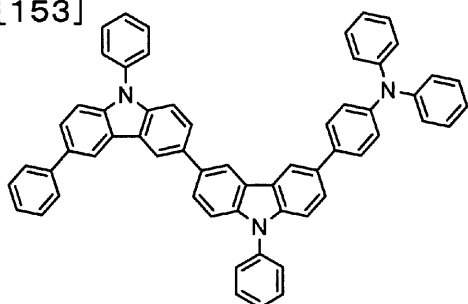
[151]



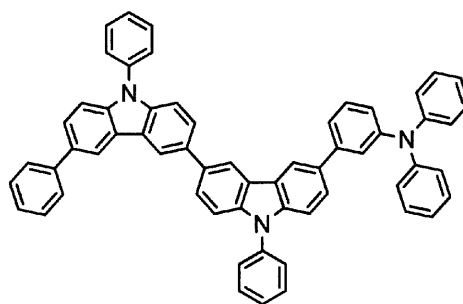
[152]



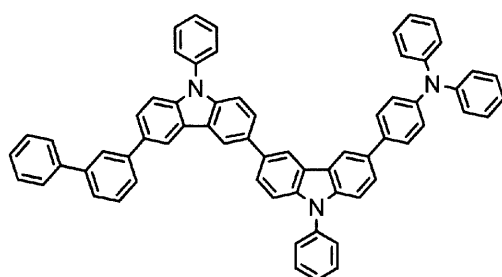
[153]



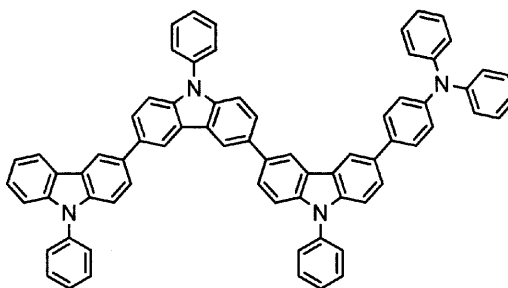
[154]



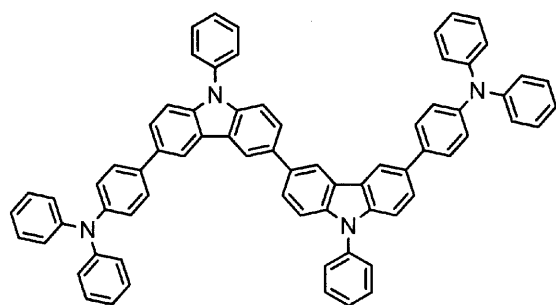
[155]



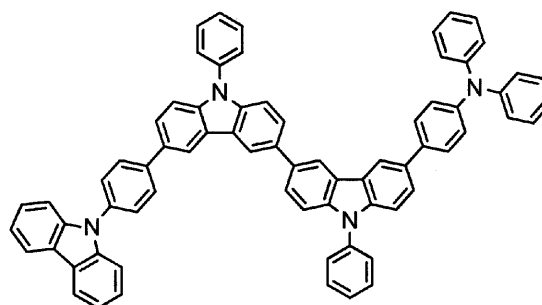
[156]



[157]



[158]



【 0 0 6 0 】

10

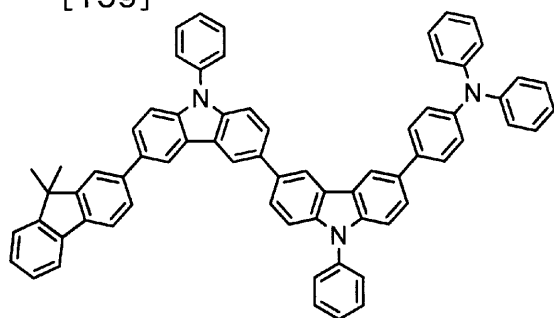
20

30

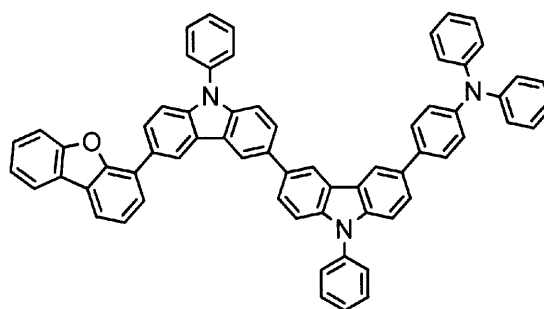
40

【化 2 0】

[159]

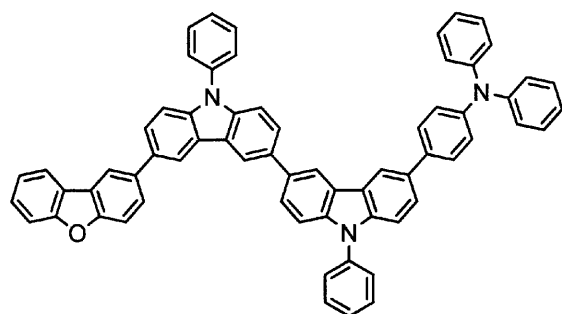


[160]

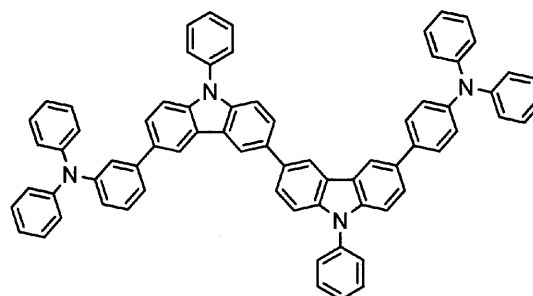


10

[161]

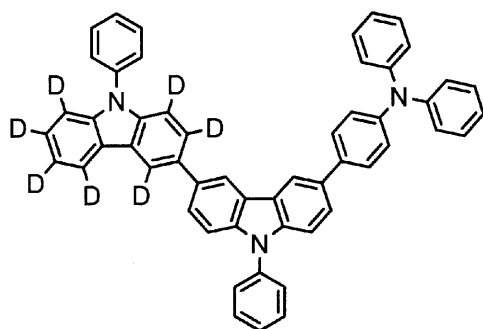


[162]

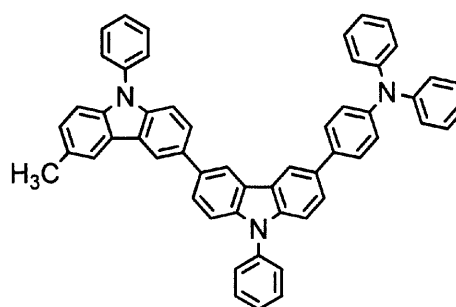


20

[163]

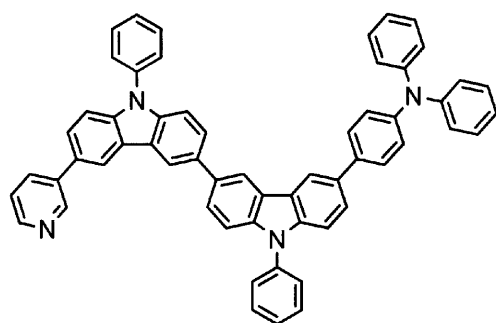


[164]

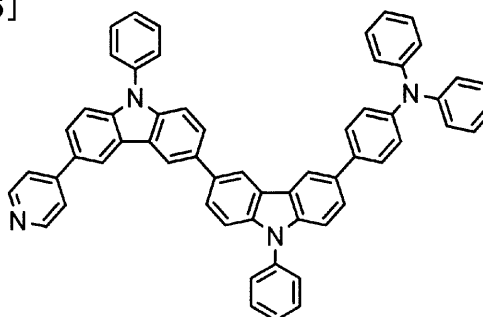


30

[165]



[166]

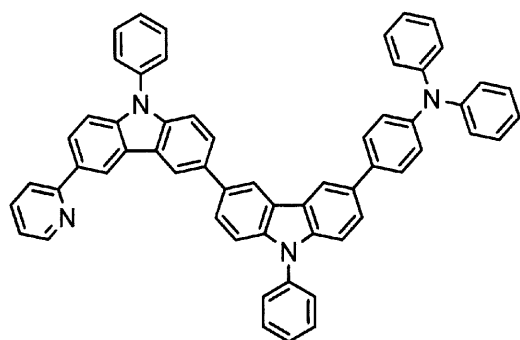


40

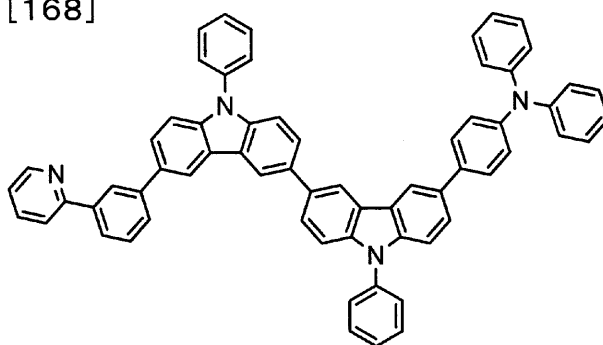
【 0 0 6 1】

【化 2 1】

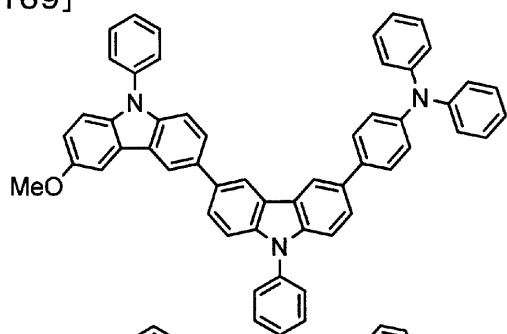
[167]



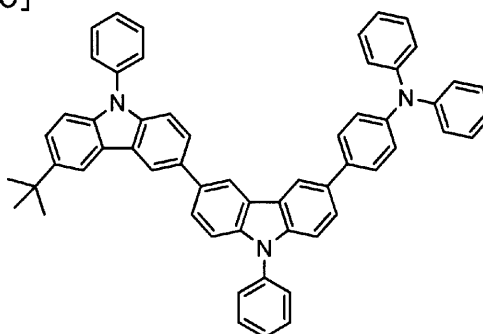
[168]



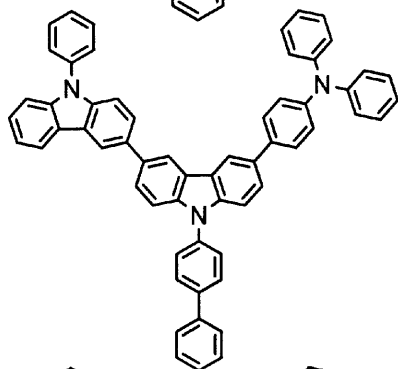
[169]



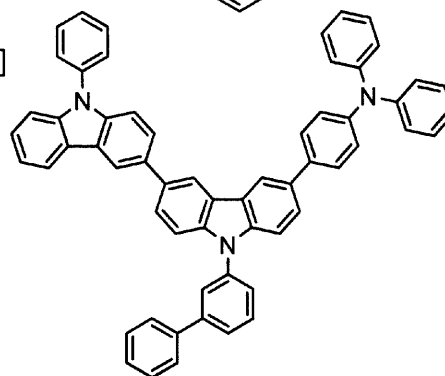
[170]



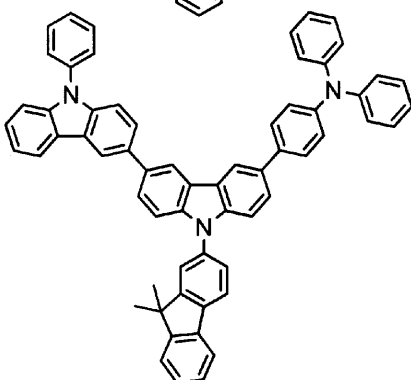
[171]



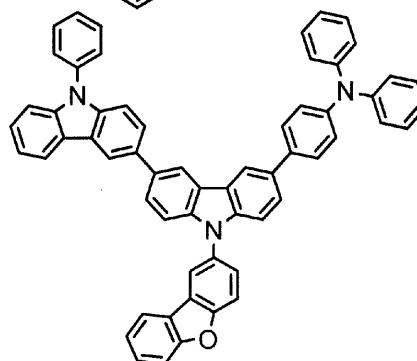
[172]



[174]



[175]



【 0 0 6 2 】

10

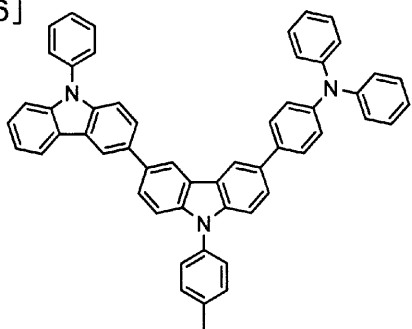
20

30

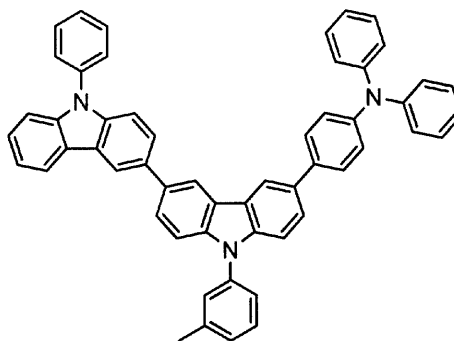
40

【化 2 2】

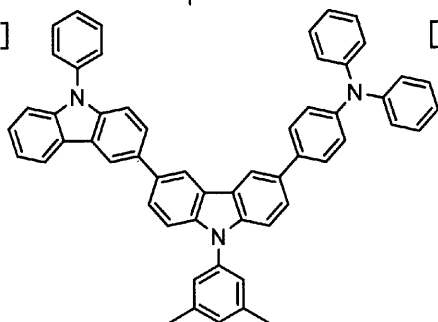
[176]



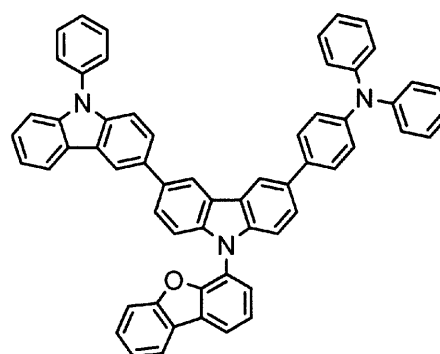
[177]



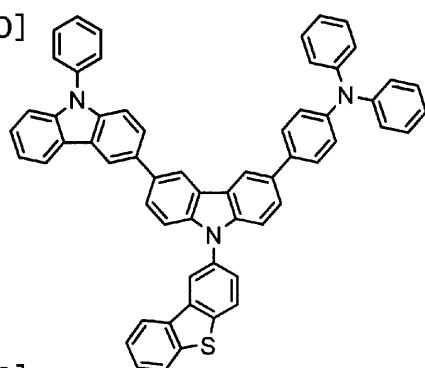
[178]



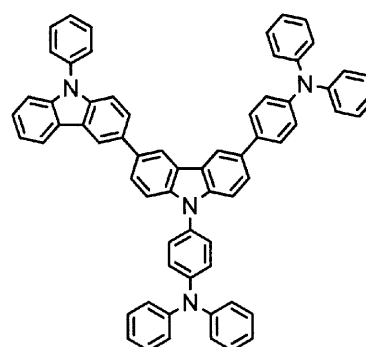
[179]



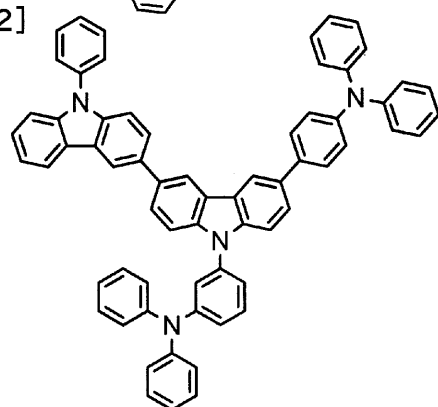
[180]



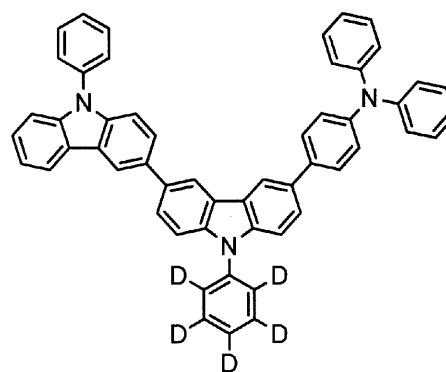
[181]



[182]



[183]



【 0 0 6 3】

10

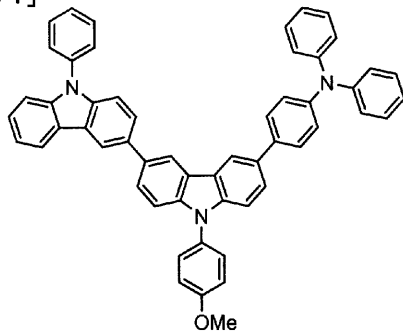
20

30

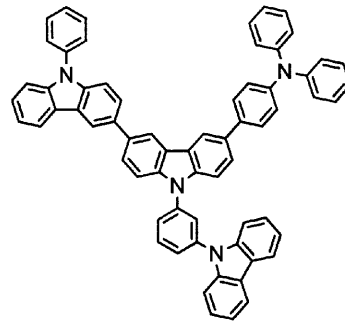
40

【化 2 3】

[184]

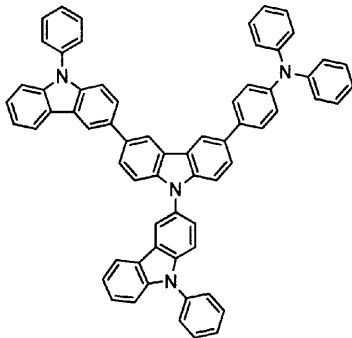


[185]

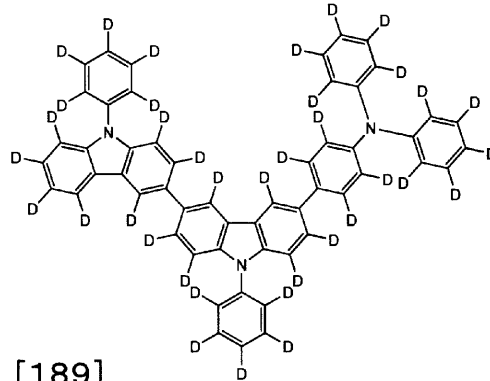


10

[186]

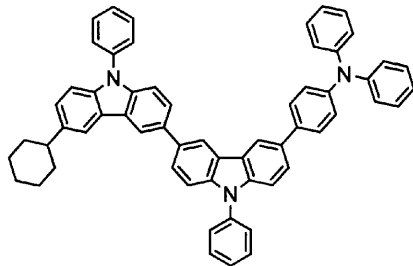


[187]

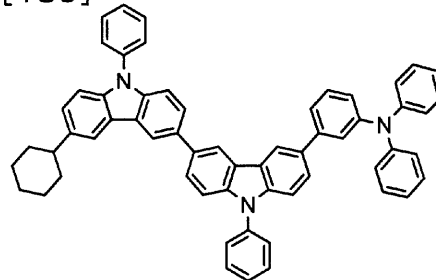


20

[188]

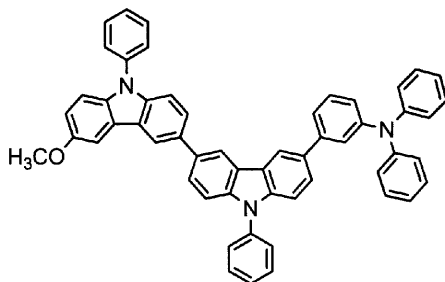


[189]

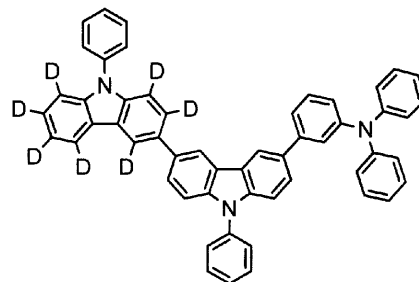


30

[190]



[191]



40

【0064】

一般式(1)で表される化合物は公知の方法で製造できる。例えば、まず、9位が置換されたカルバゾールのジプロモ体と、9位が置換されたカルバゾールのモノボロン酸との鈴木カップリング反応でカルバゾール二量体のモノプロモ体を合成する。一方、トリアリールアミンのモノプロモ体をモノボロン酸エステル体に変換し、前述したカルバゾール二量体のモノプロモ体との鈴木カップリング反応により、一般式(1)で表される化合物が容易に合成できるが、製造方法はこれに限定されない。

【0065】

本発明における一般式(1)で表される化合物は発光素子材料として用いられる。ここで本発明における発光素子材料とは、発光素子のいずれかの層に使用される材料を表し、

50

後述するように、正孔注入層、正孔輸送層、発光層および／または電子輸送層に使用される材料であるほか、陰極の保護膜に使用される材料も含む。本発明における一般式(1)で表される化合物を発光素子のいずれかの層に使用することにより、高い発光効率を得られ、かつ耐久性に優れた発光素子が得られる。

【0066】

次に、本発明の発光素子の実施の形態について詳細に説明する。本発明の発光素子は、陽極と陰極、およびそれら陽極と陰極との間に介在する有機層を有し、該有機層が電気エネルギーにより発光する。

【0067】

このような発光素子における陽極と陰極の間の層構成は、発光層のみからなる構成の他に、1)発光層／電子輸送層、2)正孔輸送層／発光層、3)正孔輸送層／発光層／電子輸送層、4)正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層、5)正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層、6)正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層といった積層構成が挙げられる。また、上記各層は、それぞれ単一層、複数層のいずれでもよい。

10

【0068】

一般式(1)で表される化合物は、発光素子において上記のいずれの層に用いられてもよいが、正孔輸送層に特に好適に用いられる。

【0069】

本発明の発光素子において、陽極と陰極は素子の発光のために十分な電流を供給するための役割を有するものであり、光を取り出すために少なくとも一方は透明または半透明であることが望ましい。通常、基板上に形成される陽極を透明電極とする。

20

【0070】

陽極に用いる材料は、正孔を有機層に効率よく注入できる材料、かつ光を取り出すために透明または半透明であれば、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)などの導電性金属酸化物、あるいは、金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。これらの電極材料は、単独で用いてもよいが、複数の材料を積層または混合して用いてもよい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば $300\Omega/\square$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では $10\Omega/\square$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、 $20\Omega/\square$ 以下の低抵抗の基板を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $50\sim 300\text{nm}$ の間で用いられることが多い。

30

【0071】

また、発光素子の機械的強度を保つために、発光素子を基板上に形成することが好ましい。基板は、ソーダガラスや無アルカリガラスなどのガラス基板が好適に用いられる。ガラス基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、 0.5mm 以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましい。または、 SiO_2 などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用することもできる。さらに、第一電極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えば、プラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法および化学反応法など特に制限を受けるものではない。

40

【0072】

陰極に用いる材料は、電子を効率よく発光層に注入できる物質であれば特に限定されない。一般的には白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれらの金属とリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属との合金や多層積層などが好ましい。中でも、主成分としてはアルミニウム

50

、銀、マグネシウムが電気抵抗値や製膜しやすさ、膜の安定性、発光効率などの面から好ましい。特にマグネシウムと銀で構成されると、本発明における電子輸送層および電子注入層への電子注入が容易になり、低電圧駆動が可能になるため好ましい。

【0073】

さらに、陰極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、シリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などの有機高分子化合物を、保護膜層として陰極上に積層することが好ましい例として挙げられる。ただし、陰極側から光を取り出す素子構造（トップエミッション構造）の場合は、保護膜層は可視光領域で光透過性のある材料から選択される。これらの電極の作製法は、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティングおよびコーティングなど特に制限されない。

10

【0074】

正孔注入層は陽極と正孔輸送層の間に挿入される層である。正孔注入層は1層であっても複数の層が積層されていてもどちらでもよい。正孔輸送層と陽極の間に正孔注入層が存在すると、より低電圧駆動し、耐久寿命も向上するだけでなく、さらに素子のキャリアバランスが向上して発光効率も向上するため好ましい。

【0075】

正孔注入層に用いられる材料は特に限定されないが、例えば、4,4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(TPD)、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(NPD)、4,4'-ビス(N,N'-ビス(4-ビフェニル)アミノ)ビフェニル(TBDB)、ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル(TPD232)といったベンジジン誘導体、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニル(フェニル)アミノ)トリフェニルアミン(m-MTDA TA)、4,4',4''-トリス(1-ナフチル(フェニル)アミノ)トリフェニルアミン(1-TNATA)などのスターバーストアリアルアミンと呼ばれる材料群、ビス(N-アリアルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体、チオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが用いられる。また、一般式(1)で表される化合物を用いることもできる。中でも一般式(1)で表される化合物より浅いHOMO準位を有し、陽極から正孔輸送層へ円滑に正孔を注入輸送するという観点からベンジジン誘導体、スターバーストアリアルアミン系材料群がより好ましく用いられる。

20

30

【0076】

これらの材料は単独で用いてもよいし、2種以上の材料を混合して用いてもよい。また、複数の材料を積層して正孔注入層としてもよい。さらにこの正孔注入層が、アクセプター性化合物単独で構成されているか、または上記のような正孔注入材料にアクセプター性化合物をドーブして用いると、上述した効果がより顕著に得られるのでより好ましい。アクセプター性化合物とは、単層膜として用いる場合は接している正孔輸送層と、ドーブして用いる場合は正孔注入層を構成する材料と電荷移動錯体を形成する材料である。このような材料を用いると正孔注入層の導電性が向上し、より素子の駆動電圧低下に寄与し、発光効率の向上、耐久寿命向上といった効果が得られる。

40

【0077】

アクセプター性化合物の例としては、塩化鉄(III)、塩化アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、塩化アンチモンのような金属塩化物、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化ルテニウムのような金属酸化物、トリス(4-プロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネート(TBP AH)のような電荷移動錯体が挙

50

げられる。また分子内にニトロ基、シアノ基、ハロゲンまたはトリフルオロメチル基を有する有機化合物や、キノン系化合物、酸無水物系化合物、フラレーンなども好適に用いられる。これらの化合物の具体的な例としては、ヘキサシアノブタジエン、ヘキサシアノベンゼン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン (TCNQ)、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F₄-TCNQ)、p-フルオラニル、p-クロラニル、p-ブロマニル、p-ベンゾキノ、2, 6-ジクロロベンゾキノ、2, 5-ジクロロベンゾキノ、テトラメチルベンゾキノ、1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン、o-ジシアノベンゼン、p-ジシアノベンゼン、1, 4-ジシアノテトラフルオロベンゼン、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノベンゾキノ、p-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、o-ジニトロベンゼン、p-シアノニトロベンゼン、m-シアノニトロベンゼン、o-シアノニトロベンゼン、1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジクロロナフトキノ、1-ニトロナフタレン、2-ニトロナフタレン、1, 3-ジニトロナフタレン、1, 5-ジニトロナフタレン、9-シアノアントラセン、9-ニトロアントラセン、9, 10-アントラキノ、1, 3, 6, 8-テトラニトロカルバゾール、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 3, 5, 6-テトラシアノピリジン、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、C₆O、およびC₇Oなどが挙げられる。

【0078】

これらの中でも、金属酸化物やシアノ基含有化合物が取り扱いやすく、蒸着もしやすいことから、容易に上述した効果が得られるので好ましい。正孔注入層がアクセプター性化合物単独で構成される場合、または正孔注入層にアクセプター性化合物がドーブされている場合のいずれの場合も、正孔注入層は1層であってもよいし、複数の層が積層されて構成されていてもよい。

【0079】

正孔輸送層は、陽極から注入された正孔を発光層まで輸送する層である。正孔輸送層は単層であっても複数の層が積層されて構成されていてもどちらでもよい。

【0080】

一般式(1)で表される化合物は、5.3~5.5 eVのイオン化ポテンシャル(蒸着膜のAC-2(理研計器)測定値)、高い三重項準位、高い正孔輸送性および薄膜安定性を有しているため、発光素子の正孔注入層および正孔輸送層に用いることが好ましい。また、一般式(1)で表される化合物は、従来材料であるベンジジン骨格を有する正孔輸送材料に対してエネルギーギャップが大きいこと、LUMO準位が高く電子ブロック性に優れる。さらに、一般式(1)で表される化合物は三重項発光材料を使用した素子の正孔輸送材料として用いることが好ましい。従来材料であるベンジジン骨格を有する正孔輸送材料は三重項準位が低く、三重項発光性ドーバントを含有する発光層に直接接していると三重項励起エネルギーの漏れが発生し、発光効率が低下するが、一般式(1)で表される化合物は高い三重項準位を有しており、そのような問題が生じないからである。

【0081】

また、一般式(1)で表される化合物は、従来材料である特許文献3記載の化合物群に比べて、連結基Lを介したアミン骨格がカルバゾール骨格の3位に結合していることにより、イオン化ポテンシャルが小さくなり、良好な正孔注入輸送性を示す。また電子ブロック性も向上するので、高効率、長寿命の発光素子が得られる。連結基Lがなくアミン骨格が直接カルバゾール骨格に結合している場合は、電子ブロック性が低下し、耐久寿命が悪化する。また、三重項準位も低下し、三重項発光性ドーバントを含有する発光層と組み合わせた場合に発光効率の低下を引き起こす。更に、非対称構造になることでアモルファス性が向上し、薄膜の安定性が向上する。

【0082】

複数層の正孔輸送層から構成される場合は、一般式(1)で表される化合物を含む正孔輸送層は発光層に直接接していることが好ましい。一般式(1)で表される化合物は高い電子ブロック性を有しており、発光層から流れ出る電子の侵入を防止することができるからである。さらに、一般式(1)で表される化合物は、高い三重項準位を有しているため

10

20

30

40

50

、三重項発光材料の励起エネルギーを閉じ込める効果も有している。そのため、発光層に三重項発光材料が含まれる場合も、一般式(1)で表される化合物を含む正孔輸送層は、発光層に直接接していることが好ましい。

【0083】

正孔輸送層は一般式(1)で表される化合物のみから構成されていてもよいし、本発明の効果を損なわない範囲で他の材料が混合されていてもよい。この場合、用いられる他の材料としては、例えば、4,4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル(TPD)、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル(NPD)、4,4'-ビス(N,N'-ビス(4-ピフェニル)アミノ)ピフェニル(TBDB)、ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ピフェニル(TPD232)といったベンジジン誘導体、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニル(フェニル)アミノ)トリフェニルアミン(m-MTDA TA)、4,4',4''-トリス(1-ナフチル(フェニル)アミノ)トリフェニルアミン(1-TNATA)などのスターバーストアリアルアミンと呼ばれる材料群、ビス(N-アリアルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体、チオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが挙げられる。

10

20

【0084】

発光層は単一層、複数層のどちらでもよく、それぞれ発光材料(ホスト材料、ドーパント材料)により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。すなわち、本発明の発光素子では、各発光層において、ホスト材料もしくはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。電気エネルギーを効率よく利用し、高色純度の発光を得るという観点からは、発光層はホスト材料とドーパント材料の混合からなることが好ましい。また、ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれでもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれでもよい。ドーパント材料は発光色の制御ができる。ドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト材料に対して20重量%以下で用いることが好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。ドーピング方法は、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着してもよい。

30

【0085】

発光材料は、一般式(1)で表される化合物の他に、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを始めとする金属キレート化オキシノイド化合物、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できるが特に限定されるものではない。

40

【0086】

発光材料に含有されるホスト材料は、化合物一種のみに限る必要はなく、本発明の複数の化合物を混合して用いたり、その他のホスト材料の一種類以上を混合して用いてもよい。混合しうるホスト材料としては、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナфтаセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオラン

50

テン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス(8-キノリナート)アルミニウム(III)をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフエン誘導体などが使用できるが特に限定されるものではない。中でも、発光層が三重項発光(りん光発光)を行う際に用いられるホストとしては、金属キレート化オキシノイド化合物、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体などが好適に用いられる。

【0087】

ドーパント材料として用いられる三重項発光材料としては、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、オスミウム(Os)、及びレニウム(Re)からなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体化合物であることが好ましい。配位子は、フェニルピリジン骨格またはフェニルキノリン骨格などの含窒素芳香族複素環を有することが好ましい。しかしながら、これらに限定されるものではなく、要求される発光色、素子性能、ホスト化合物との関係から適切な錯体が選ばれる。具体的には、トリス(2-フェニルピリジル)イリジウム錯体、トリス{2-(2-チオフエニル)ピリジル}イリジウム錯体、トリス{2-(2-ベンゾチオフエニル)ピリジル}イリジウム錯体、トリス(2-フェニルベンゾチアゾール)イリジウム錯体、トリス(2-フェニルベンゾオキサゾール)イリジウム錯体、トリスベンゾキノリンイリジウム錯体、ビス(2-フェニルピリジル)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス{2-(2-チオフエニル)ピリジル}イリジウム錯体、ビス{2-(2-ベンゾチオフエニル)ピリジル}(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-フェニルベンゾチアゾール)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-フェニルベンゾオキサゾール)(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビスベンゾキノリン(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス{2-(2, 4-ジフルオロフェニル)ピリジル}(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、テトラエチルボルフィリン白金錯体、{トリス(セノイルトリフルオロアセトン)モノ(1, 10-フェナントロリン)}ユーロピウム錯体、{トリス(セノイルトリフルオロアセトン)モノ(4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)}ユーロピウム錯体、{トリス(1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン)モノ(1, 10-フェナントロリン)}ユーロピウム錯体、トリスアセチルアセトンテルビウム錯体などが挙げられる。また、特開2009-130141号に記載されているりん光ドーパントも好適に用いられる。これらに限定されるものではないが、高効率発光が得られやすいことから、イリジウム錯体または白金錯体が好ましく用いられる。

【0088】

ドーパント材料として用いられる上記三重項発光材料は、発光層中に各々種類のみが含まれていてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。三重項発光材料を二種以上用いる際には、ドーパント材料の総重量がホスト材料に対して20重量%以下であることが好ましい。

【0089】

また、発光層には上記ホスト材料および三重項発光材料の他に、発光層内のキャリアバランスを調整するためや発光層の層構造を安定化させるための第3成分を更を含んでもよい。但し、第3成分としては、上記カルバゾール骨格を有する化合物からなるホスト材料および三重項発光材料からなるドーパント材料との間で相互作用を起こさないような材料を選択する。

【0090】

10

20

30

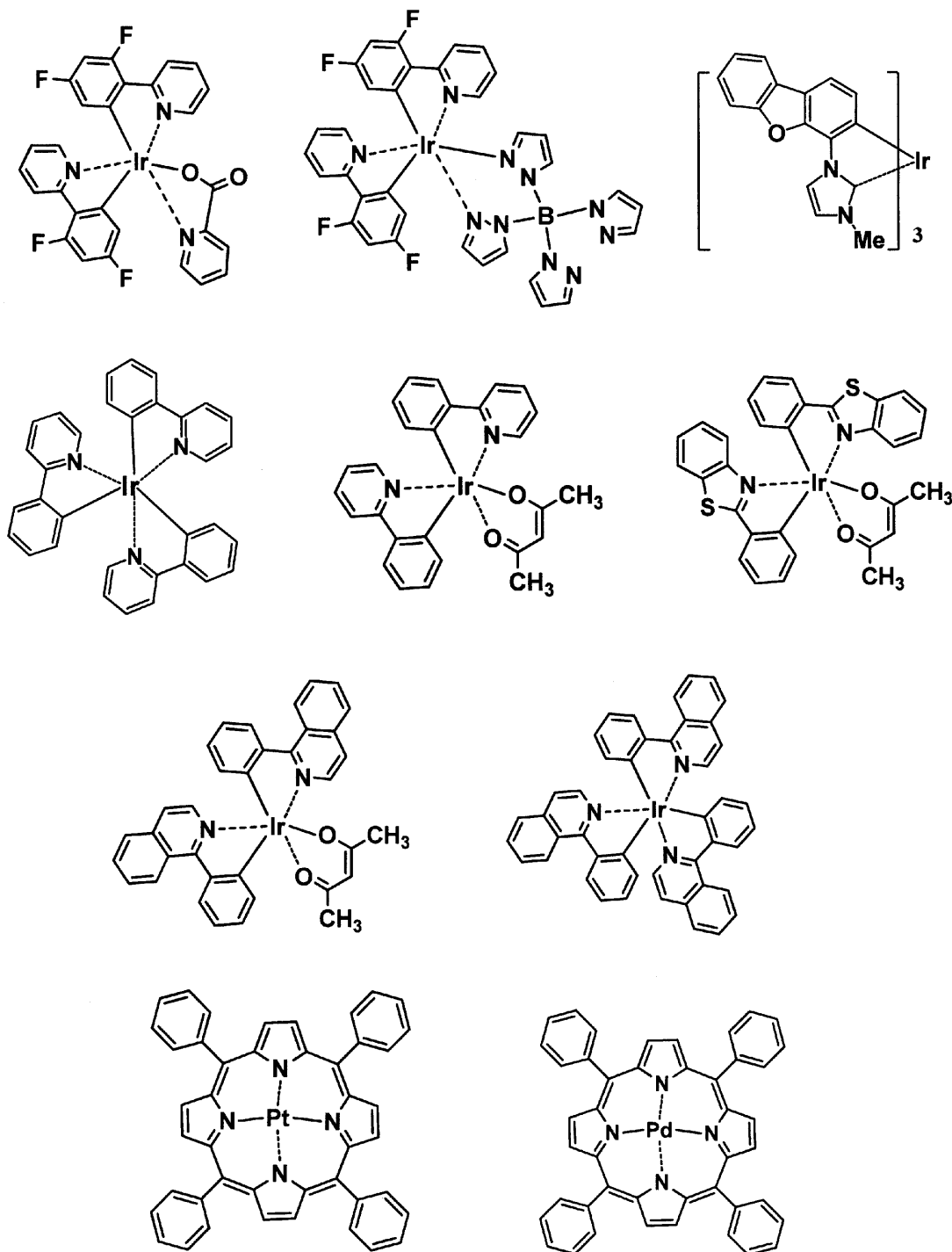
40

50

三重項発光系における好ましいホストおよびドーパントとしては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

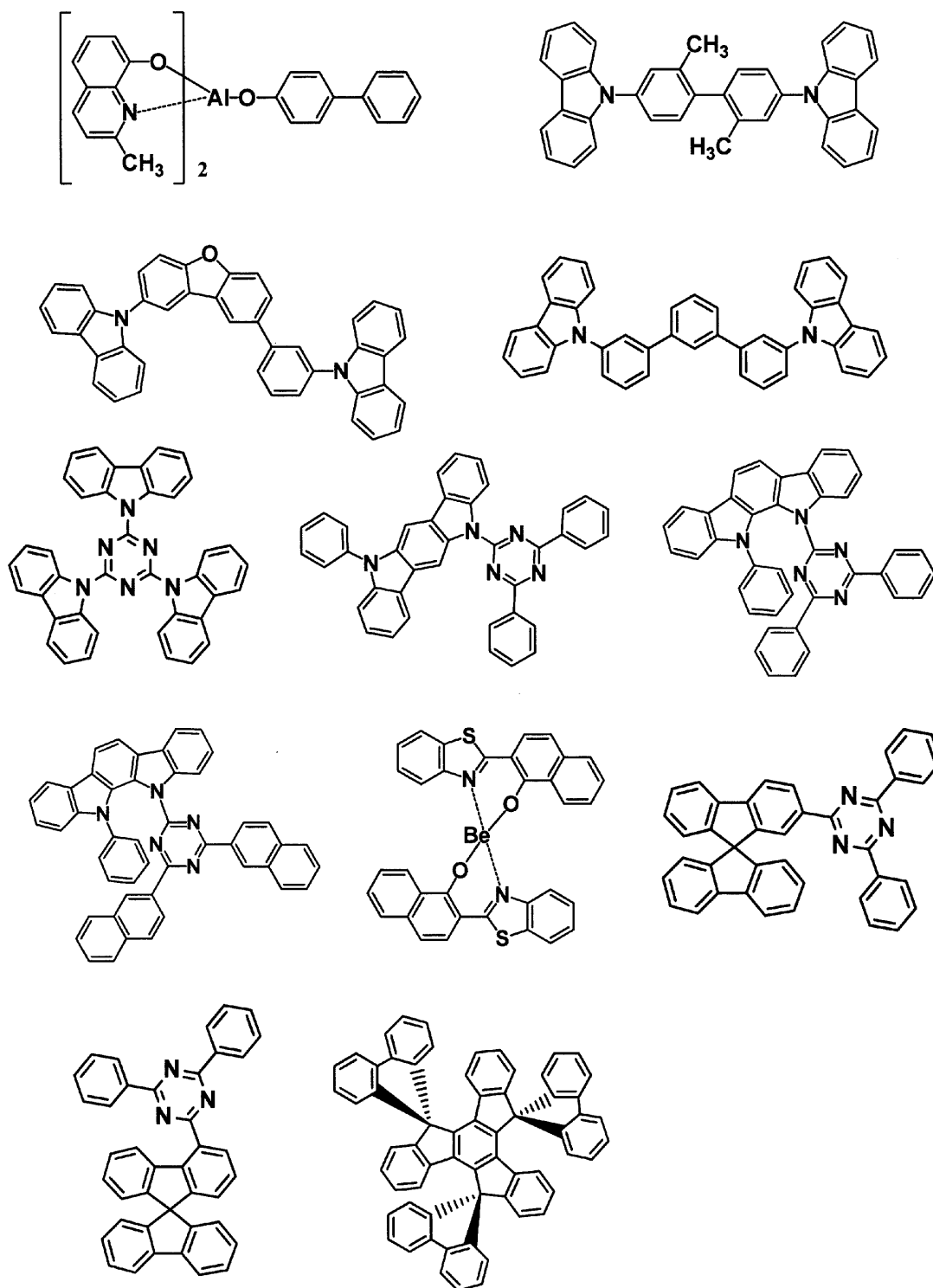
【 0 0 9 1 】

【 化 2 4 】



【 0 0 9 2 】

【化 2 5】



10

20

30

40

【 0 0 9 3 】

本発明において、電子輸送層とは、陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送する層である。電子輸送層には、電子注入効率がよく、注入された電子を効率よく輸送することが望まれる。そのため電子輸送層は、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。特に膜厚を厚く積層する場合には、低分子量の化合物は結晶化するなどして膜質が劣化しやすいため、安定な膜質を保つ分子量400以上の化合物が好ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、電子輸送層が陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たすならば、

50

電子輸送能力がそれ程高くない材料で構成されていても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料で構成されている場合と同等となる。したがって、本発明における電子輸送層には、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

【0094】

電子輸送層に用いられる電子輸送材料としては、ナフタレン、アントラセンなどの縮合多環芳香族誘導体、4,4'-ビス(ジフェニルエテニル)ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、アントラキノンやジフェキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)などのキノリノール錯体、ベンゾキノリノール錯体、ヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体などの各種金属錯体が挙げられるが、駆動電圧を低減し、高効率発光が得られることから、炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、リンの中から選ばれる元素で構成され、電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環構造を有する化合物を用いることが好ましい。

10

【0095】

ここで言う電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電子陰性度を有することから、該多重結合は電子受容的な性質を有する。それゆえ、電子受容性窒素を含む芳香族複素環は、高い電子親和性を有する。電子受容性窒素を有する電子輸送材料は、高い電子親和力を有する陰極からの電子を受け取りやすくし、より低電圧駆動が可能となる。また、発光層への電子の供給が多くなり、再結合確率が高くなるので発光効率が向上する。

20

【0096】

電子受容性窒素を含むヘテロアリアル環としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、ピリミドピリミジン環、ベンゾキノリン環、フェナントロリン環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンズイミダゾール環、フェナンスロイミダゾール環などが挙げられる。

【0097】

これらのヘテロアリアル環構造を有する化合物としては、例えば、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体、ベンゾキノリン誘導体、ビピリジンやターピリジンなどのオリゴピリジン誘導体、キノキサリン誘導体およびナフチリジン誘導体などが好ましい化合物として挙げられる。中でも、トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼンなどのイミダゾール誘導体、1,3-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)1,3,4-オキサジアゾリル]フェニレンなどのオキサジアゾール誘導体、N-ナフチル-2,5-ジフェニル-1,3,4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、バソクプロインや1,3-ビス(1,10-フェナントロリン-9-イル)ベンゼンなどのフェナントロリン誘導体、2,2'-ビス(ベンゾ[h]キノリン-2-イル)-9,9'-スピロピフルオレンなどのベンゾキノリン誘導体、2,5-ビス(6'-(2',2''-ビピリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロールなどのビピリジン誘導体、1,3-ビス(4'-(2,2':6'2''-ターピリジニル))ベンゼンなどのターピリジン誘導体、ビス(1-ナフチル)-4-(1,8-ナフチリジン-2-イル)フェニルホスフィンオキサライドなどのナフチリジン誘導体が、電子輸送能の観点から好ましく用いられる。また、これらの誘導体が、縮合多環芳香族骨格を有していると、ガラス転移温度が向上すると共に、電子移動度も大きくなり発光素子の低電圧化の効果が大きいのでより好ましい。さらに、素子耐久寿命が向上し、合成のし易さ、原料入手が容易であることを考慮すると、縮合多環芳香族骨格はアントラセン骨格、ピレン骨格またはフェナントロリン骨格であることが特に好ましい。上記電子輸送材料は単独でも用い

30

40

50

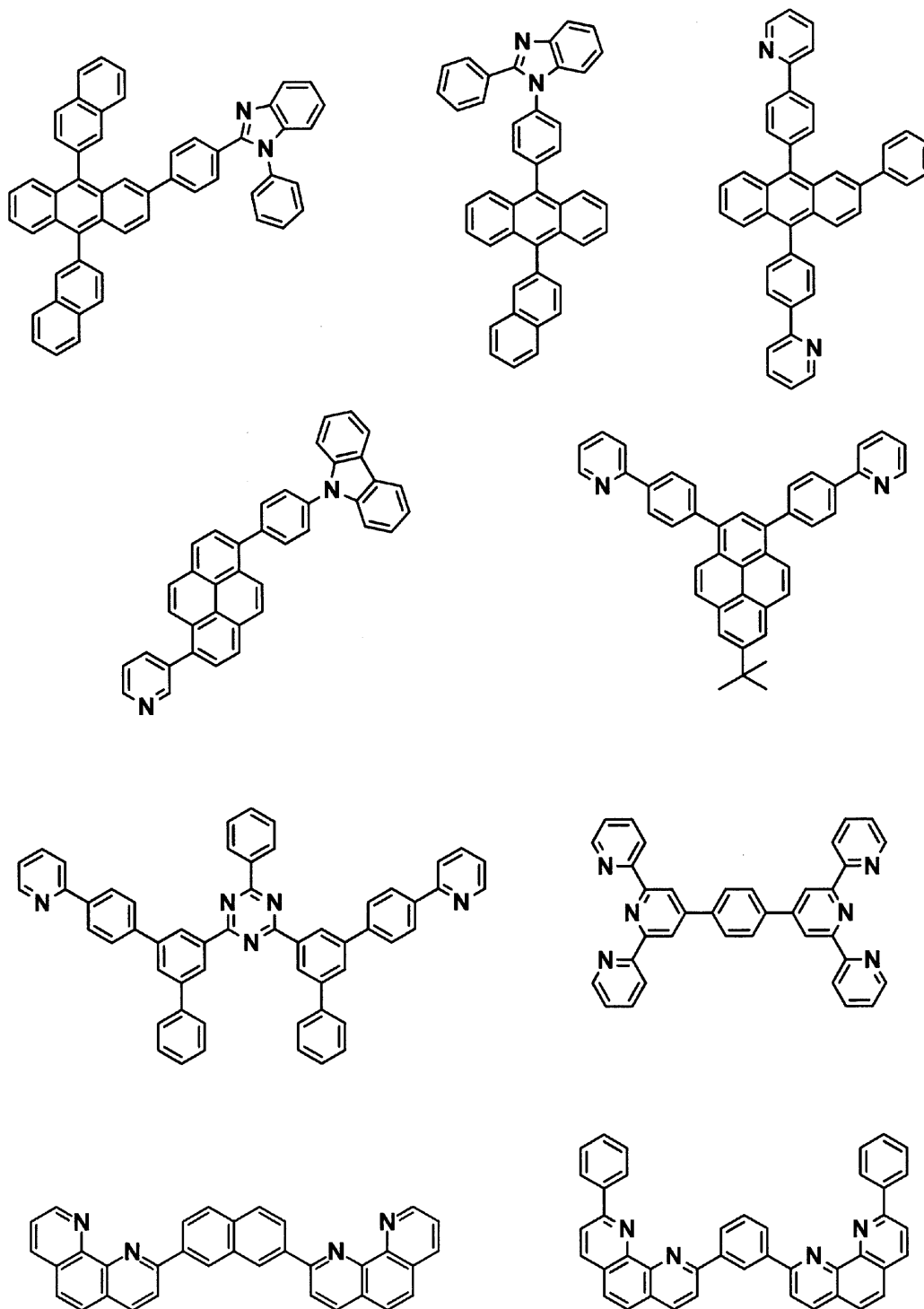
られるが、上記電子輸送材料の２種以上を混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を上記の電子輸送材料に混合して用いても構わない。

【 0 0 9 8 】

好ましい電子輸送材料としては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

【 化 2 6 】



10

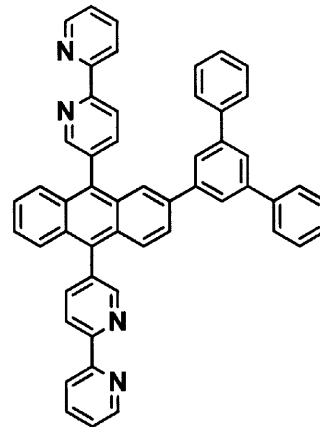
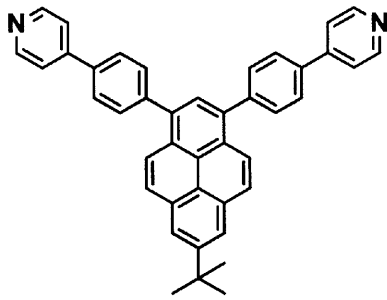
20

30

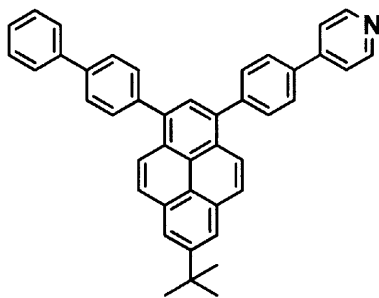
40

【 0 1 0 0 】

【化 2 7】



10



20

【0101】

上記電子輸送材料は単独でも用いられるが、上記電子輸送材料の2種以上を混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を上記の電子輸送材料に混合して用いても構わない。また、ドナー性化合物を含有してもよい。ここで、ドナー性化合物とは電子注入障壁の改善により、陰極または電子注入層からの電子輸送層への電子注入を容易にし、さらに電子輸送層の電気伝導性を向上させる化合物である。

【0102】

ドナー性化合物の好ましい例としては、アルカリ金属、アルカリ金属を含有する無機塩、アルカリ金属と有機物との錯体、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属を含有する無機塩またはアルカリ土類金属と有機物との錯体などが挙げられる。アルカリ金属、アルカリ土類金属の好ましい種類としては、低仕事関数で電子輸送能向上の効果が大きいリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムといったアルカリ金属や、マグネシウム、カルシウム、セリウム、バリウムといったアルカリ土類金属が挙げられる。

30

【0103】

また、真空中での蒸着が容易で取り扱いに優れることから、金属単体よりも無機塩、あるいは有機物との錯体の状態であることが好ましい。さらに、大気中での取扱を容易にし、添加濃度の制御のし易さの点で、有機物との錯体の状態にあることがより好ましい。無機塩の例としては、 LiO 、 Li_2O 等の酸化物、窒化物、 LiF 、 NaF 、 KF 等のフッ化物、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 Cs_2CO_3 等の炭酸塩などが挙げられる。また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の好ましい例としては、大きな低電圧駆動効果が得られるという観点ではリチウム、セシウムが挙げられる。また、有機物との錯体における有機物の好ましい例としては、キノリノール、ベンゾキノリノール、ピリジルフェノール、フラボノール、ヒドロキシイミダゾピリジン、ヒドロキシベンズアゾール、ヒドロキシトリアゾールなどが挙げられる。中でも、より発光素子の低電圧化の効果が大きいという観点ではアルカリ金属と有機物との錯体が好ましく、さらに合成のしやすさ、熱安定性という観点からリチウムと有機物との錯体がより好ましく、比較的安価で入手できるリチウムキノリノールが特に好ましい。

40

50

【0104】

電子輸送層のイオン化ポテンシャルは、特に限定されないが、好ましくは5.8 eV以上8.0 eV以下であり、より好ましくは6.0 eV以上7.5 eV以下である。

【0105】

発光素子を構成する上記各層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されないが、通常は、素子特性の点から抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好ましい。

【0106】

有機層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1~1000 nmであることが好ましい。発光層、電子輸送層、正孔輸送層の膜厚はそれぞれ、好ましくは1 nm以上200 nm以下であり、さらに好ましくは5 nm以上100 nm以下である。

10

【0107】

本発明の発光素子は、電気エネルギーを光に変換できる機能を有する。ここで電気エネルギーとしては主に直流電流が使用されるが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、できるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるよう選ばれるべきである。

【0108】

本発明の発光素子は、例えば、マトリクスおよび/またはセグメント方式で表示するディスプレイとして好適に用いられる。

20

【0109】

マトリクス方式とは、表示のための画素が格子状やモザイク状など二次元的に配置され、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状やサイズは用途によって決まる。例えば、パソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300 μm以下の四角形の画素が用いられ、また、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法は、線順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動はその構造が簡単であるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

30

【0110】

本発明におけるセグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、このパターンの配置によって決められた領域を発光させる方式である。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示および自動車のパネル表示などが挙げられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0111】

本発明の発光素子は、各種機器等のバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板および標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が検討されているパソコン用途のバックライトに本発明の発光素子は好ましく用いられ、従来のもより薄型で軽量のバックライトを提供できる。

40

【実施例】

【0112】

以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、下記の各実施例にある化合物の番号は上記に記載した化合物の番号を指すものである。

【0113】

合成例 1

50

化合物 [7 1] (H T - 1) の合成

3 , 6 - ジプロモフェニルカルバゾール 2 0 . 9 g 、フェニルカルバゾール - 3 - ボロン酸 1 5 . 0 g 、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) ジクロリド 3 6 6 m g 、1 M 炭酸ナトリウム水溶液 1 0 5 m l 、ジメトキシエタン 2 6 0 m l の混合溶液を窒素気流下、5 時間還流した。室温に冷却した後、トルエンで抽出した。有機層を水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、6 - プロモ - 9 , 9 ' H - 3 , 3 ' - ビカルバゾール 1 3 . 5 g を得た。

【 0 1 1 4 】

次に、6 - プロモ - 9 , 9 ' H - 3 , 3 ' - ビカルバゾール 5 . 3 g 、4 - (ジフェニルアミノ) フェニルボロン酸 3 . 0 g 、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) ジクロリド 6 6 m g 、1 M 炭酸ナトリウム水溶液 2 1 m l 、ジメトキシエタン 4 7 m l の混合溶液を窒素気流下、5 時間還流した。室温に冷却した後、水を注入し、ろ過を行い、ろ取した固体を真空乾燥した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、トルエンで抽出した。有機層を水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、トルエンとメタノールの混合溶媒で 2 回再結晶を行い、真空乾燥した後、白色粉末 1 . 3 g を得た。

【 0 1 1 5 】

得られた粉末の ^1H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物 [7 1] (H T - 1) であることが確認された。

^1H - NMR (CDCl_3 (δ = ppm)) : 7 . 0 4 - 7 . 1 4 (m , 8 H) , 7 . 3 0 - 7 . 6 1 (m , 1 2 H) 7 . 6 7 - 7 . 8 9 (m , 1 1 H) , 7 . 9 1 (d , 2 H , 9 . 9 9) , 8 . 3 9 (d , 1 H , $d = 7 . 8 3 \text{ Hz}$) , 8 . 7 2 (m , 2 H , $d = 1 . 6 2$) , 8 . 8 2 (d , 1 H , $d = 1 . 3 5$) 。

【 0 1 1 6 】

尚、この化合物 [7 1] は、油拡散ポンプを用いて $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の圧力下、約 3 5 0 で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度 (測定波長 2 5 4 nm における面積 %) は昇華精製前が 9 9 . 8 % 、昇華精製後が 9 9 . 9 % であった。

【 0 1 1 7 】

実施例 1

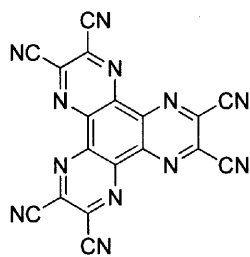
ITO 透明導電膜を 1 6 5 nm 堆積させたガラス基板 (ジオマテック (株) 製、1 1 Ω / $\square$ 、スパッタ品) を 3 8 $\times$ 4 6 mm に切断し、エッチングを行った。得られた基板を “セミコクリーン 5 6” (商品名、フルウチ化学 (株) 製) で 1 5 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 UV - オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、正孔注入層として HI - 1 を 1 0 nm 蒸着した。次に、正孔輸送層として、HT - 1 を 6 0 nm 蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料に化合物 H - 1 を、ドーパント材料に化合物 D - 1 を用い、ドーパント材料のドーパ濃度が 5 重量 % になるようにして 4 0 nm の厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として、化合物 E - 1 を 2 0 nm の厚さに積層した。

【 0 1 1 8 】

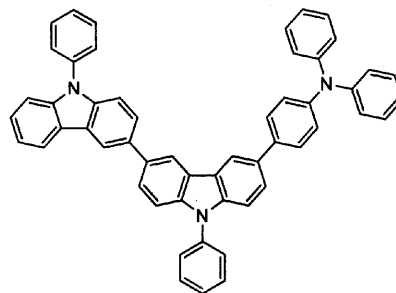
次に、フッ化リチウムを 0 . 5 nm 、アルミニウムを 6 0 nm 蒸着して陰極とし、5 $\times$ 5 mm 角の素子を作製した。ここでいう膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を 1 0 mA / cm^2 で直流駆動したところ、駆動電圧 4 . 8 V 、外部量子効率 4 . 8 % の青色発光が得られた。この素子を初期輝度 1 0 0 0 cd / m^2 に設定し、耐久寿命を測定したところ、初期輝度から 2 0 % 減の時間は 4 5 0 時間であった。なお化合物 HI - 1 、HT - 1 、H - 1 、D - 1 、E - 1 は以下に示す化合物である。

【 0 1 1 9 】

【化 2 8】

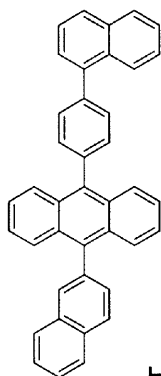


HI-1

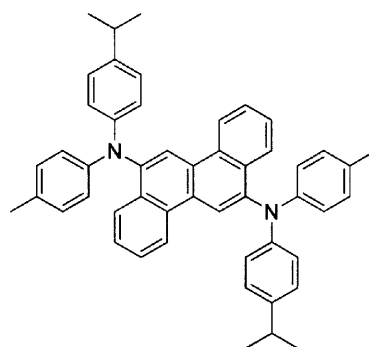


HT-1

10

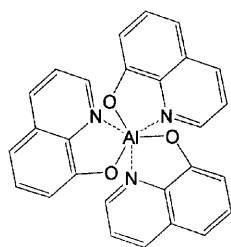


H-1



D-1

20



E-1

30

【 0 1 2 0 】

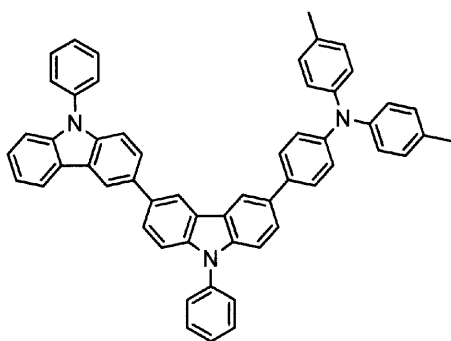
実施例 2 ~ 1 9

正孔輸送層として表 1 に記載した材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。なお、HT - 2 ~ HT - 1 9 は以下に示す化合物である。

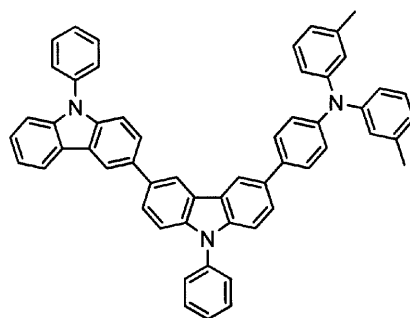
40

【 0 1 2 1 】

【化 2 9】

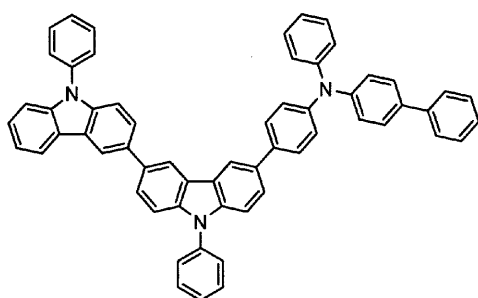


HT-2

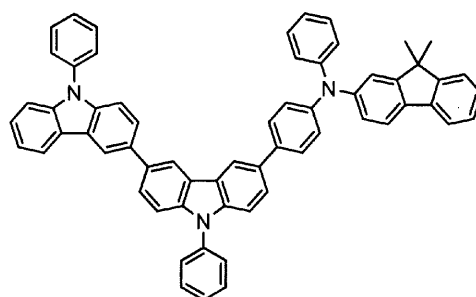


HT-3

10

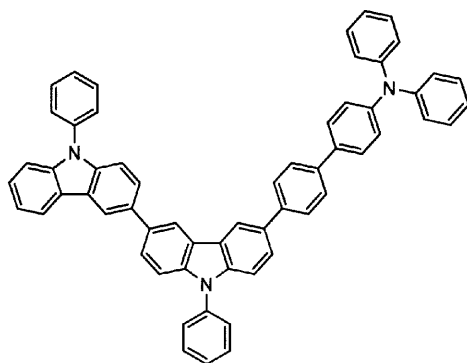


HT-4

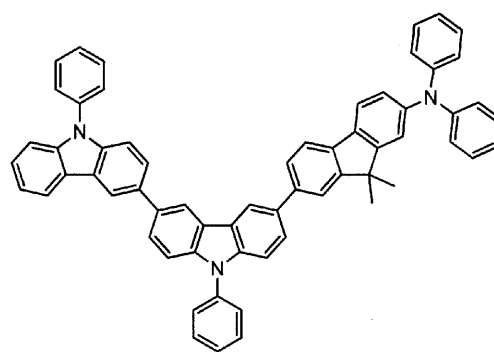


HT-5

20



HT-6

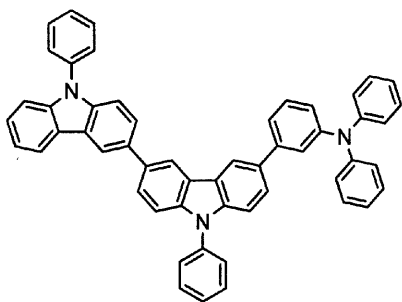


HT-7

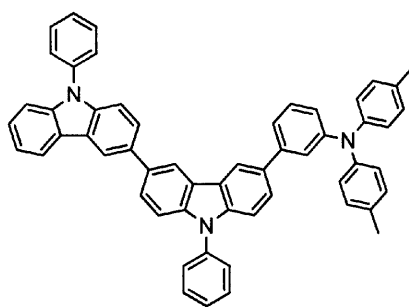
30

【 0 1 2 2】

【化 3 0】

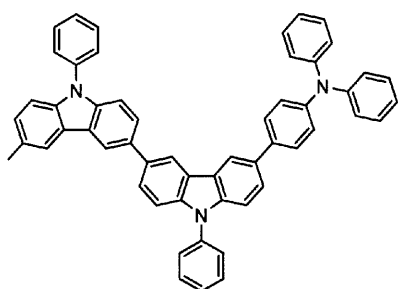


HT-8

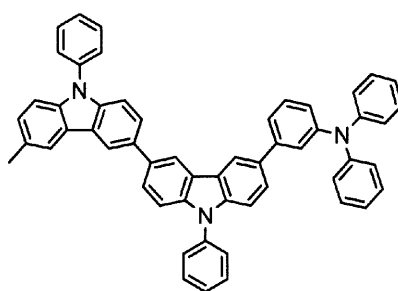


HT-9

10

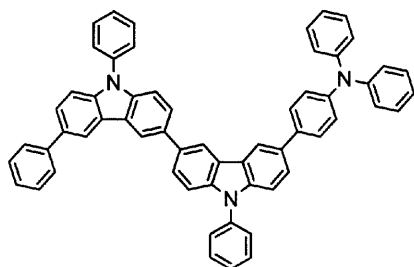


HT-10

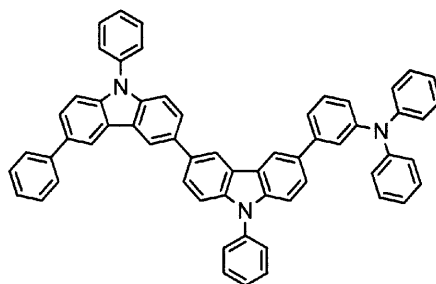


HT-11

20



HT-12

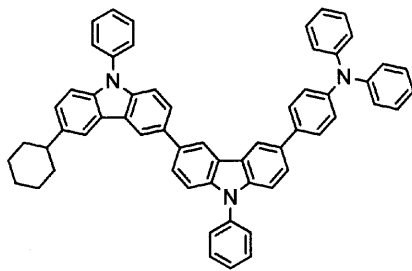


HT-13

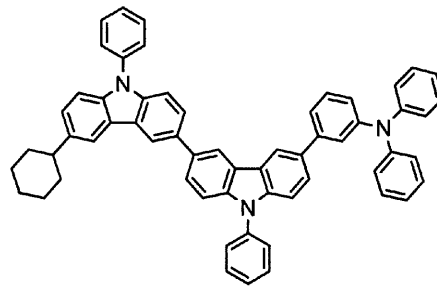
30

【 0 1 2 3】

【化 3 1】

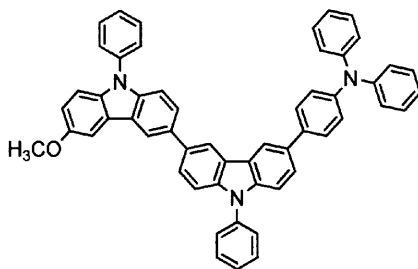


HT-14

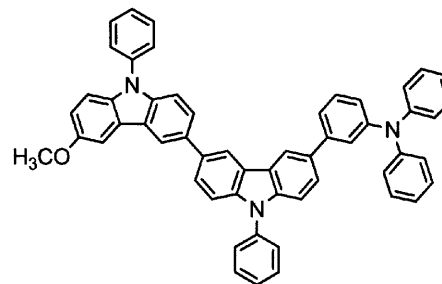


HT-15

10

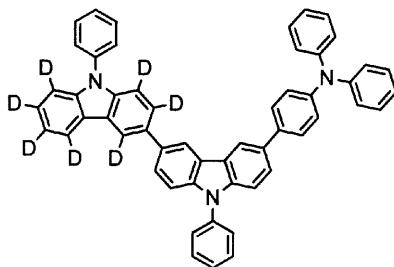


HT-16

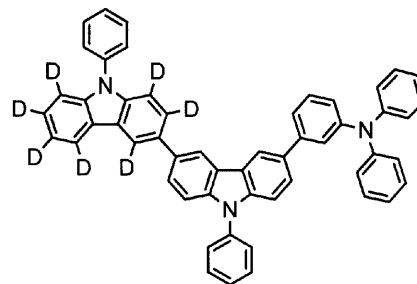


HT-17

20



HT-18



HT-19

30

【 0 1 2 4 】

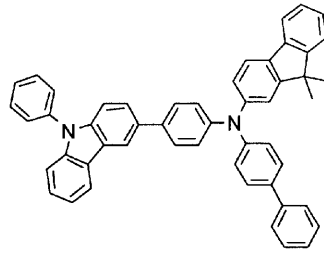
比較例 1 ~ 7

正孔輸送層として表 1 に記載した材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 1 に示す。なお、HT-20 ~ HT-26 は以下に示す化合物である。

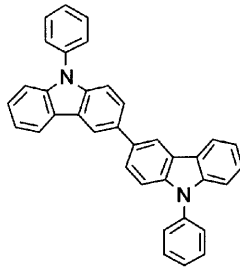
【 0 1 2 5 】

40

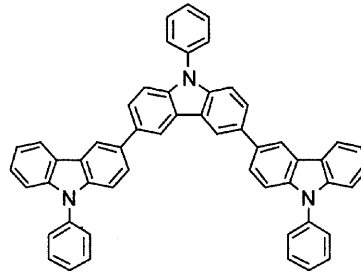
【化 3 2】



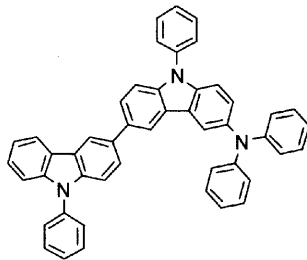
HT-20



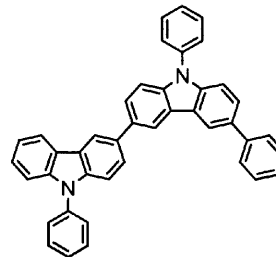
HT-21



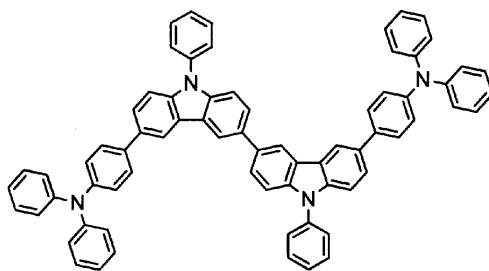
HT-22



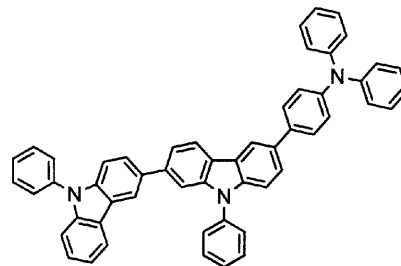
HT-23



HT-24



HT-25



HT-26

【 0 1 2 6 】

実施例 20

I T O 透明導電膜を 165 nm 堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、11Ω / □、スパッタ品）を 38 × 46 mm に切断し、エッチングを行った。得られた基板を “セミコリーン 56”（商品名、フルウチ化学（株）製）で 15 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に 1 時間 UV - オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa 以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、正孔注入層として H I - 1 を 10 nm 蒸着した。次に、正孔輸送層として、H T - 1 を 60 nm 蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料に化合物 H - 2 を、ドーパント材料に化合物 D - 2 を用い、ドーパント材料のドーパ濃度が 10 重量 % に

なるようにして 40 nm の厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として、化合物 E - 2 を 20 nm の厚さに積層した。

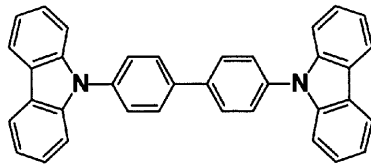
【 0 1 2 7 】

次に、フッ化リチウムを 0.5 nm、アルミニウムを 60 nm 蒸着して陰極とし、5 × 5 mm 角の素子を作製した。ここでいう膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を 10 mA / cm² で直流駆動したところ、駆動電圧 3.7 V、外部量子効率 13.5 % の緑色発光が得られた。この素子を初期輝度 1000 cd / m² に設定し、耐久寿命を測定したところ、初期輝度から 20 % 減の時間は 250 時間であった。なお化合物 H - 2、D - 2、E - 2 は以下に示す化合物である。

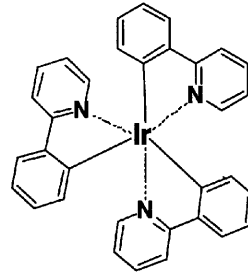
【 0 1 2 8 】

10

【 化 3 3 】

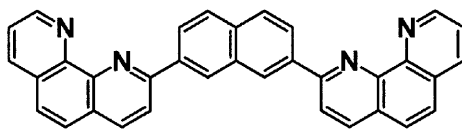


H-2



D-2

20



E-2

30

【 0 1 2 9 】

実施例 21 ~ 38

正孔輸送層として表 2 に記載した材料を用いたこと以外は実施例 20 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 0 】

比較例 8 ~ 14

正孔輸送層として表 2 に記載した化合物を用いたこと以外は実施例 20 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 1 】

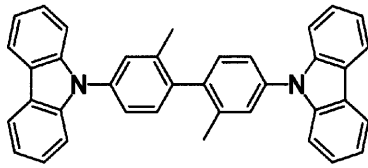
実施例 39 ~ 57

正孔輸送層、ホスト材料、ドーパント材料として表 3 に記載した材料を用いたこと以外は実施例 20 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。なお化合物 H - 3、D - 3 は以下に示す化合物である。

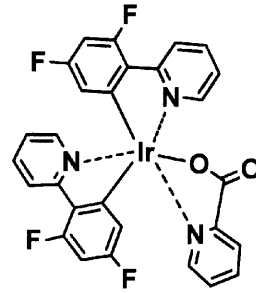
【 0 1 3 2 】

40

【化 3 4】



H-3



D-3

10

【0 1 3 3】

比較例 1 5 ~ 2 1

正孔輸送層、ホスト材料、ドーパント材料として表 3 に記載した化合物を用いたこと以外は実施例 2 0 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

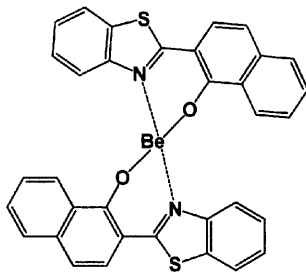
実施例 5 8 ~ 7 6

正孔輸送層、ホスト材料、ドーパント材料として表 4 に記載した材料を用いたこと以外は実施例 2 0 と同様に発光素子を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。なお化合物 H - 4 、 D - 4 は以下に示す化合物である。

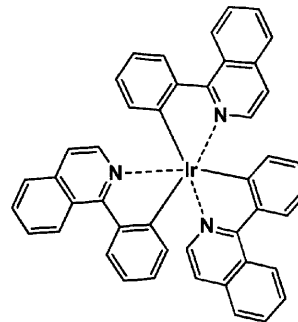
20

【0 1 3 4】

【化 3 5】



H-4



D-4

30

【0 1 3 5】

比較例 2 2 ~ 2 8

正孔輸送層、ホスト材料、ドーパント材料として表 4 に記載した化合物を用いたこと以外は実施例 2 0 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0 1 3 6】

40

【表 1】

【表1】

	正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	発光色	駆動電圧(V)	外部量子効率(%)	輝度20%減寿命(時間)
実施例1	HT-1	H-1	D-1	青	4.8	4.8	450
実施例2	HT-2	H-1	D-1	青	4.7	4.8	440
実施例3	HT-3	H-1	D-1	青	4.7	4.8	430
実施例4	HT-4	H-1	D-1	青	4.9	4.7	430
実施例5	HT-5	H-1	D-1	青	4.9	4.7	430
実施例6	HT-6	H-1	D-1	青	4.9	4.5	440
実施例7	HT-7	H-1	D-1	青	4.9	4.4	430
実施例8	HT-8	H-1	D-1	青	5.0	4.8	440
実施例9	HT-9	H-1	D-1	青	4.9	4.8	430
実施例10	HT-10	H-1	D-1	青	4.8	4.7	435
実施例11	HT-11	H-1	D-1	青	4.9	4.8	440
実施例12	HT-12	H-1	D-1	青	4.9	4.8	430
実施例13	HT-13	H-1	D-1	青	4.9	4.9	430
実施例14	HT-14	H-1	D-1	青	4.8	4.8	440
実施例15	HT-15	H-1	D-1	青	4.8	4.8	430
実施例16	HT-16	H-1	D-1	青	4.9	4.6	435
実施例17	HT-17	H-1	D-1	青	4.9	4.7	430
実施例18	HT-18	H-1	D-1	青	4.8	4.8	430
実施例19	HT-19	H-1	D-1	青	4.9	4.9	440
比較例1	HT-20	H-1	D-1	青	5.0	4.3	280
比較例2	HT-21	H-1	D-1	青	5.4	4.0	120
比較例3	HT-22	H-1	D-1	青	5.0	4.3	280
比較例4	HT-23	H-1	D-1	青	5.1	3.8	220
比較例5	HT-24	H-1	D-1	青	5.2	3.9	130
比較例6	HT-25	H-1	D-1	青	5.1	4.0	200
比較例7	HT-26	H-1	D-1	青	5.4	3.8	210

【 0 1 3 7 】

10

20

30

【表 2】

【表2】

	正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	発光色	駆動電圧(V)	外部量子効率(%)	輝度20%減寿命(時間)
実施例20	HT-1	H-2	D-2	緑	3.7	13.5	250
実施例21	HT-2	H-2	D-2	緑	3.8	13.4	245
実施例22	HT-3	H-2	D-2	緑	3.9	13.6	251
実施例23	HT-4	H-2	D-2	緑	3.8	13.5	190
実施例24	HT-5	H-2	D-2	緑	3.9	13.4	180
実施例25	HT-6	H-2	D-2	緑	3.9	13.4	180
実施例26	HT-7	H-2	D-2	緑	3.9	13.4	175
実施例27	HT-8	H-2	D-2	緑	3.8	13.5	250
実施例28	HT-9	H-2	D-2	緑	3.8	13.4	245
実施例29	HT-10	H-2	D-2	緑	3.9	13.6	220
実施例30	HT-11	H-2	D-2	緑	3.9	13.5	200
実施例31	HT-12	H-2	D-2	緑	3.9	13.5	250
実施例32	HT-13	H-2	D-2	緑	3.7	13.6	250
実施例33	HT-14	H-2	D-2	緑	3.8	13.1	190
実施例34	HT-15	H-2	D-2	緑	3.9	13.2	180
実施例35	HT-16	H-2	D-2	緑	3.8	13.2	190
実施例36	HT-17	H-2	D-2	緑	3.9	13.0	180
実施例37	HT-18	H-2	D-2	緑	3.8	13.5	250
実施例38	HT-19	H-2	D-2	緑	3.9	13.6	240
比較例8	HT-20	H-2	D-2	緑	4.0	8.0	180
比較例9	HT-21	H-2	D-2	緑	4.6	12.0	140
比較例10	HT-22	H-2	D-2	緑	4.1	12.2	180
比較例11	HT-23	H-2	D-2	緑	4.5	8.1	140
比較例12	HT-24	H-2	D-2	緑	4.5	12.1	110
比較例13	HT-25	H-2	D-2	緑	4.2	10.2	110
比較例14	HT-26	H-2	D-2	緑	4.6	11.1	100

【 0 1 3 8 】

10

20

30

【表 3】

【表3】

	正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	発光色	駆動電圧(V)	外部量子効率 (%)	輝度20%減寿命 (時間)
実施例39	HT-1	H-3	D-3	青	4.1	13.0	200
実施例40	HT-2	H-3	D-3	青	4.2	13.0	205
実施例41	HT-3	H-3	D-3	青	4.4	12.9	195
実施例42	HT-4	H-3	D-3	青	4.4	12.4	150
実施例43	HT-5	H-3	D-3	青	4.6	12.3	148
実施例44	HT-6	H-3	D-3	青	4.5	12.3	150
実施例45	HT-7	H-3	D-3	青	4.6	12.2	145
実施例46	HT-8	H-3	D-3	青	4.1	13.0	200
実施例47	HT-9	H-3	D-3	青	4.2	13.0	205
実施例48	HT-10	H-3	D-3	青	4.4	12.9	195
実施例49	HT-11	H-3	D-3	青	4.4	12.9	185
実施例50	HT-12	H-3	D-3	青	4.6	12.9	190
実施例51	HT-13	H-3	D-3	青	4.1	12.8	195
実施例52	HT-14	H-3	D-3	青	4.2	12.5	150
実施例53	HT-15	H-3	D-3	青	4.4	12.4	145
実施例54	HT-16	H-3	D-3	青	4.4	12.2	150
実施例55	HT-17	H-3	D-3	青	4.6	12.3	148
実施例56	HT-18	H-3	D-3	青	4.5	12.3	200
実施例57	HT-19	H-3	D-3	青	4.6	12.1	200
比較例15	HT-20	H-3	D-3	青	5.0	8.0	120
比較例16	HT-21	H-3	D-3	青	5.6	11.5	50
比較例17	HT-22	H-3	D-3	青	5.1	11.4	125
比較例18	HT-23	H-3	D-3	青	5.7	6.0	70
比較例19	HT-24	H-3	D-3	青	5.8	11.7	60
比較例20	HT-25	H-3	D-3	青	5.7	10.2	70
比較例21	HT-26	H-3	D-3	青	5.9	10.8	80

【 0 1 3 9 】

【表 4】

【表4】

	正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	発光色	駆動電圧(V)	外部量子効率(%)	輝度20%減寿命(時間)
実施例58	HT-1	H-4	D-4	赤	3.7	15.0	350
実施例59	HT-2	H-4	D-4	赤	3.8	15.1	340
実施例60	HT-3	H-4	D-4	赤	3.9	14.9	330
実施例61	HT-4	H-4	D-4	赤	3.8	14.8	300
実施例62	HT-5	H-4	D-4	赤	3.9	14.5	290
実施例63	HT-6	H-4	D-4	赤	3.9	14.9	280
実施例64	HT-7	H-4	D-4	赤	3.9	14.7	270
実施例65	HT-8	H-4	D-4	赤	3.8	14.4	280
実施例66	HT-9	H-4	D-4	赤	3.8	14.6	350
実施例67	HT-10	H-4	D-4	赤	3.9	14.2	290
実施例68	HT-11	H-4	D-4	赤	3.9	14.2	280
実施例69	HT-12	H-4	D-4	赤	3.9	14.3	280
実施例70	HT-13	H-4	D-4	赤	3.7	14.5	280
実施例71	HT-14	H-4	D-4	赤	3.8	14.3	250
実施例72	HT-15	H-4	D-4	赤	3.9	14.7	250
実施例73	HT-16	H-4	D-4	赤	3.8	14.5	280
実施例74	HT-17	H-4	D-4	赤	3.9	14.7	270
実施例75	HT-18	H-4	D-4	赤	3.8	14.6	350
実施例76	HT-19	H-4	D-4	赤	3.9	14.7	350
比較例22	HT-20	H-4	D-4	赤	4.3	11.7	240
比較例23	HT-21	H-4	D-4	赤	4.5	11.8	150
比較例24	HT-22	H-4	D-4	赤	4.2	11.9	250
比較例25	HT-23	H-4	D-4	赤	4.3	11.6	140
比較例26	HT-24	H-4	D-4	赤	4.4	11.4	120
比較例27	HT-25	H-4	D-4	赤	4.5	11.6	140
比較例28	HT-26	H-4	D-4	赤	4.5	11.5	160

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C07D209/86(2006.01)i, C07D209/88(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C07D209/86, C07D209/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-294161 A (Toray Industries, Inc.), 04 December 2008 (04.12.2008), claim 1; paragraphs [0034] to [0037] (Family: none)	1, 4-9
X	WO 2010/085676 A1 (UNIVERSITY OF ROCHESTER), 29 July 2010 (29.07.2010), paragraph [0045], TPA-3Cz(MP)2; paragraph [0113] & US 2010/0184942 A1	1, 3, 5, 7, 9
X	Serge Beaupre, Jean Dumas, and Mario Leclerc, Toward the Development of New Textile/Plastic Electrochromic Cells Using Triphenylamine-Based Copolymers, Chemistry of Materials, 2006, Vol.18/No.17, p.4011-p.4018	1-5, 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 February, 2012 (15.02.12)Date of mailing of the international search report
06 March, 2012 (06.03.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 7 9 5 9 4									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50 (2006.01)i, C07D209/86 (2006.01)i, C07D209/88 (2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C07D209/86, C07D209/88											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2012年										
日本国実用新案登録公報	1996-2012年										
日本国登録実用新案公報	1994-2012年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus (STN), REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X	JP 2008-294161 A (東レ株式会社) 2008.12.04, 請求項1, 段落【0034】 - 【0037】 (ファミリーなし)	1, 4-9									
X	WO 2010/085676 A1 (UNIVERSITY OF ROCHESTER) 2010.07.29, [0045] の TPA-3Cz (MP) 2, [0113] & US 2010/0184942 A1	1, 3, 5, 7, 9									
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。											
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td> の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 15.02.2012		国際調査報告の発送日 06.03.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 池田 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 3491								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 1 / 0 7 9 5 9 4
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	Serge Beaupre, Jean Dumas, and Mario Leclerc, Toward the Development of New Textile/Plastic Electrochromic Cells Using Triphenylamine-Based Copolymers, Chemistry of Materials, 2006, Vol. 18/No. 17, p. 4011-p. 4018	1 - 5, 7

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 BB06 CC04 CC12 CC21 DD53
DD59 DD67 DD68 DD69 DD71 DD78
4C204 BB05 BB09 CB25 DB40 EB10 FB08 GB13

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	发光元件材料和发光元件		
公开(公告)号	JPWO2012090806A1	公开(公告)日	2014-06-05
申请号	JP2012501046	申请日	2011-12-21
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	松木真一 田中大作 富永剛		
发明人	松木 真一 田中 大作 富永 剛		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/86 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0061 C07D209/86 C07D209/88 C09B57/00 C09B57/008 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 H01L51/0059 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5016 H05B33/10		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C07D209/86 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD78 4C204/BB05 4C204/BB09 4C204/CB25 4C204/DB40 4C204/EB10 4C204/FB08 4C204/GB13		
优先权	2010290139 2010-12-27 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明解决了尚未发现在有机薄膜发光器件中建立耐用寿命以及低驱动电压和高发光效率的技术的问题。本发明的目的是提供一种有机薄膜发光器件，其中通过包含含有通式表示的化合物的发光器件材料，在提高发光效率和耐久性的同时保持低驱动电压。（1）。

