

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-183113

(P2013-183113A)

(43) 公開日 平成25年9月12日(2013.9.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 B	4C050
C07D 487/04 (2006.01)	H05B 33/14 A	4C063
C07D 401/10 (2006.01)	C09K 11/06 660	4C072
C07D 209/82 (2006.01)	C07D 487/04 137	4C204
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 79 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-47590 (P2012-47590)
 (22) 出願日 平成24年3月5日(2012.3.5)

(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
 (72) 発明者 上岡 耕司
 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
 (72) 発明者 長尾 和真
 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
 (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
 Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB06
 CC04 CC12 CC21 DD71 DD74
 DD78 DD80
 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】

【課題】駆動電圧、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。

【解決手段】陽極と陰極の間に少なくとも正孔輸送層、発光層、および電子輸送層が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、正孔輸送層に特定構造の化合物を含み、かつ電子輸送層に、特定構造の電子受容性窒素を含んだ複素環誘導体を含むことを特徴とする発光素子。

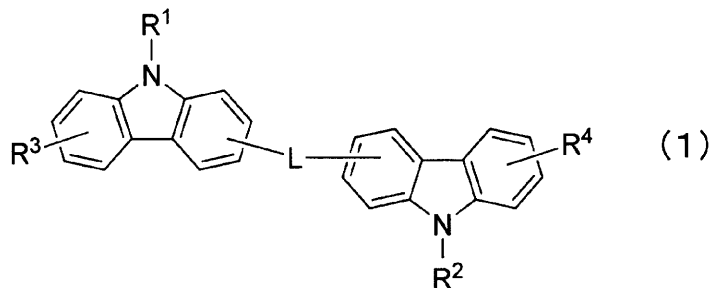
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極の間に少なくとも正孔輸送層、発光層、および電子輸送層が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、正孔輸送層に下記一般式(1)で表される化合物を含み、かつ電子輸送層に、下記一般式(2)～(4)および(7)～(11)で表される電子受容性窒素を含んだ複素環誘導体のいずれか1種以上を含むことを特徴とする発光素子。

【化 1】

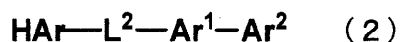


10

($R^1 \sim R^4$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、 $-P(=O)R^5R^6$ からなる群より選ばれる。 R^5 および R^6 はアリール基またはヘテロアリール基である。 L^1 は単結合または2価の連結基である。)

20

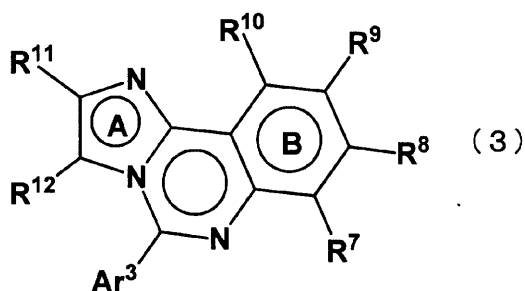
【化 2】



(HAr は電子受容性窒素を含むヘテロアリール基である。 L^2 は単結合、アリーレン基、ヘテロアリーレン基であり、 Ar^1 は2価の芳香族炭化水素基であり、 Ar^2 はアリール基またはヘテロアリール基である。)

30

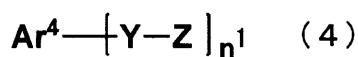
【化 3】



40

($R^7 \sim R^{12}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 $R^7 \sim R^{12}$ は隣接する置換基同士で脂肪族、芳香族、脂肪族ヘテロ、または芳香族ヘテロの縮合環を形成したりスピロ結合をなすことができる。 Ar^3 はアリール基またはヘテロアリール基であり、Aは、環を構成する1つ以上の炭素が窒素で置換されうるヘテロアリール基であり、Bはアリール基または環を構成する1つ以上の炭素が窒素に置換されたヘテロアリール基である。)

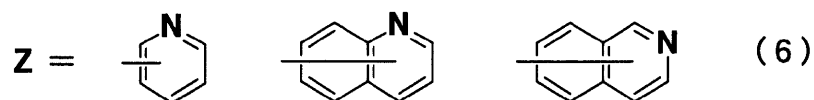
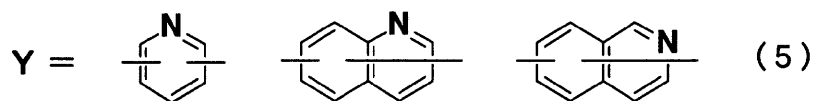
【化 4】



50

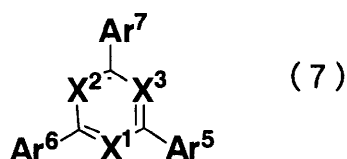
(Ar^4 はアリール基、またはヘテロアリール基であり、 n^1 は 2 ~ 4 の整数である。 Y は下記一般式 (5) で表される 2 価の連結基であり、 Z は下記一般式 (6) で表される基である。)

【化 5】



10

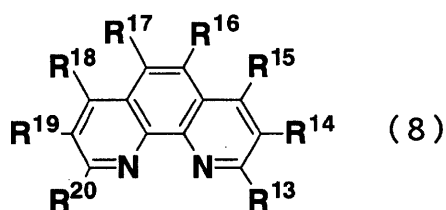
【化 6】



($Ar^5 \sim Ar^7$ は同じでも異なってもよく、アリール基もしくはヘテロアリール基である。 $X^1 \sim X^3$ は炭素原子もしくは窒素原子を表し、 $X^1 \sim X^3$ のうち少なくとも 2 つ以上は窒素原子である。)

20

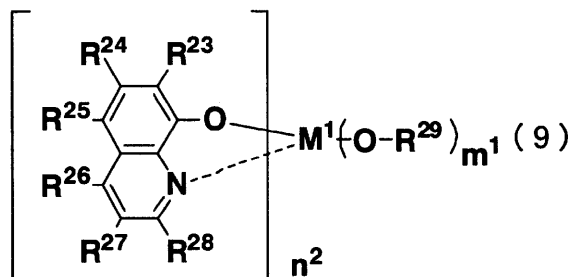
【化 7】



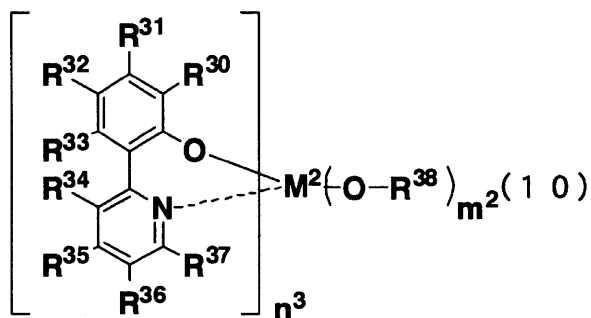
($R^{13} \sim R^{20}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、 $-P(=O)R^{21}R^{22}$ からなる群より選ばれる。 R^{21} および R^{22} はアリール基またはヘテロアリール基である。)

30

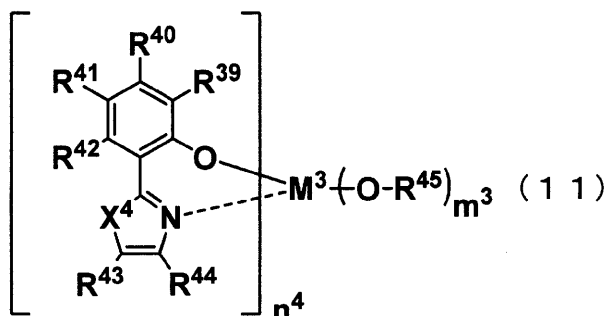
【化 8】



10



20



30

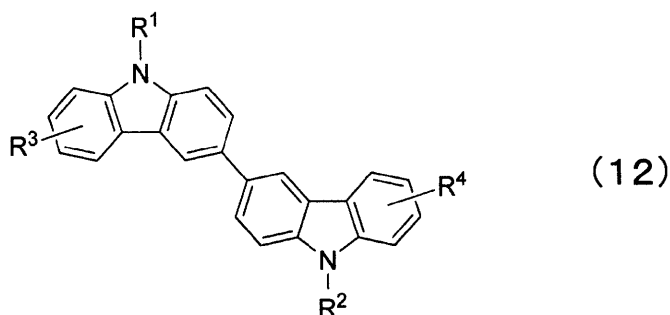
($\text{R}^{23} \sim \text{R}^{45}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、 $-\text{P}(=\text{O})\text{R}^{46}\text{R}^{47}$ からなる群より選ばれる。 R^{46} および R^{47} はアリール基またはヘテロアリール基である。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{45}$ は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 X^4 は窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子の中から選ばれる。 $n^2 \sim n^4$ は 1 ~ 4 の整数であり、 $m^1 \sim m^3$ は 0 もしくは 1 である。 $\text{M}^1 \sim \text{M}^3$ は 1 ~ 4 価の金属原子である。)

40

【請求項 2】

正孔輸送層が下記一般式 (12) で表される化合物を含む請求項 1 記載の発光素子。

【化 9】



10

($R^1 \sim R^4$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、 $-P(=O)R^5R^6$ からなる群より選ばれる。 R^5 および R^6 はアリール基またはヘテロアリール基である。 L^1 は単結合または 2 価の連結基である。)

【請求項 3】

前記一般式 (1) において、 R^1 と R^2 が異なる基であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の発光素子。

20

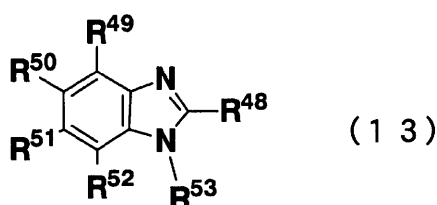
【請求項 4】

前記一般式 (1) において、 R^1 と R^2 が共に置換もしくは無置換のアリール基であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の発光素子。

【請求項 5】

一般式 (2) において、 HAr が下記一般式 (13) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載の発光素子。

【化 10】



30

($R^{48} \sim R^{53}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、 $-P(=O)R^{54}R^{55}$ からなる群より選ばれる。 R^{54} および R^{55} はアリール基またはヘテロアリール基である。 $R^{48} \sim R^{53}$ は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。ただし、 $R^{48} \sim R^{53}$ のうちいずれか一つは L^2 との連結に用いられる。)

40

【請求項 6】

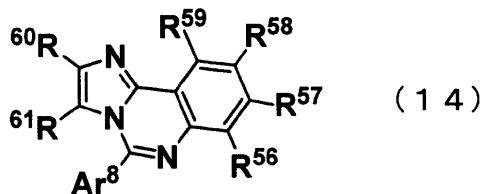
一般式 (2) において、 Ar^1 がフェニレン基、ナフタレニレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基の中から選ばれる基であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 いずれか記載の発光素子。

【請求項 7】

一般式 (3) が下記一般式 (14) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載の発光素子。

50

【化 1 1】



($R^{56} \sim R^{61}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 $R^{56} \sim R^{61}$ は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 Ar^8 はアリール基またはヘテロアリール基である。)

10

【請求項 8】

一般式 (4) において、 Ar^4 がフェニレン基、ナフタレニレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基の中から選ばれる基であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載の発光素子。

【請求項 9】

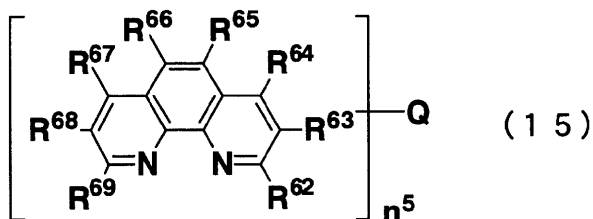
一般式 (7) において、 $Ar^5 \sim Ar^7$ のうち少なくとも一つが異なる基である請求項 1 ~ 4 いずれか記載の発光素子。

【請求項 10】

一般式 (8) が下記一般式 (15) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載の発光素子。

20

【化 1 2】



30

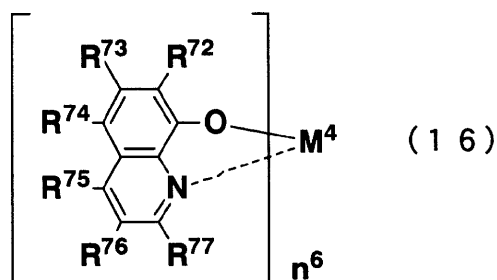
($R^{62} \sim R^{69}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、 $-P(=O)R^{70}R^{71}$ からなる群より選ばれる。 R^{70} および R^{71} はアリール基またはヘテロアリール基である。 n^5 は 2 以上の整数であり、 $R^{62} \sim R^{69}$ のうち少なくとも一つは Q との連結に用いられる。Q は単結合、アリール基またはヘテロアリール基からなる群より選ばれる 2 ~ 4 個の基である。)

【請求項 11】

一般式 (9) が下記一般式 (16) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載の発光素子。

40

【化 1 3】



50

($R^{72} \sim R^{77}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、 $-P(=O)R^{78}R^{79}$ からなる群より選ばれる。 R^{78} および R^{79} はアリール基またはヘテロアリール基である。 $R^{72} \sim R^{77}$ は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 n^6 は 1 ~ 3 の整数である。 M^4 はアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、アルミニウムから選ばれる 1 価 ~ 3 価の金属である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【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。

【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。

20

【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、10 V 程度の駆動電圧で $1,000 \text{ cd/m}^2$ の緑色発光が可能であった（例えば、非特許文献 1 参照）。

【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、中でも素子の低電圧化と長寿命化の両立は大きな課題のひとつである。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（特許文献 1 ~ 6）。また、電子を輸送する材料（電子輸送材料）として電子受容性窒素を含んだ複素環誘導体を用いる技術が開示されている（例えば、特許文献 7 ~ 8 参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献 1】特開平 8 - 3547 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 249876 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 144876 号公報

【特許文献 4】特開 2008 - 294161 号公報

【特許文献 5】特開 2003 - 133075 号公報

【特許文献 6】韓国特許公開 2009 - 28943 号公報

【特許文献 7】国際公開 WO 2003 / 060956 号パンフレット

【特許文献 8】国際公開 WO 2004 / 063159 号パンフレット

【非特許文献】

【0006】

50

【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】

【0007】

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が困難であり、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、素子の駆動電圧を下げつつ高い発光効率と耐久寿命も両立させる技術は未だ見出されていない。

【0008】

10

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、駆動電圧、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】

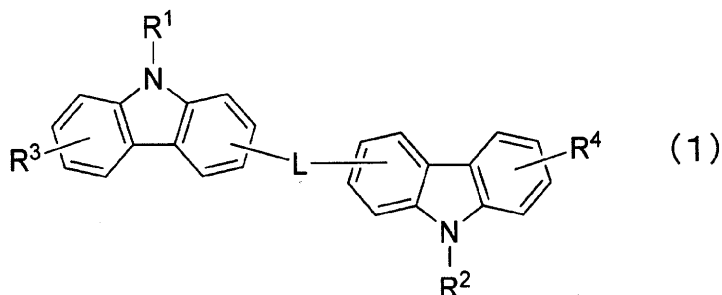
【0009】

本発明は、陽極と陰極の間に少なくとも正孔輸送層、発光層、および電子輸送層が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、正孔輸送層に下記一般式 (1) で表される化合物を含み、かつ電子輸送層に、下記一般式 (2) ~ (4) および (7) ~ (11) で表される電子受容性窒素を含んだ複素環誘導体のいずれか 1 種以上を含むことを特徴とする発光素子である。

【0010】

20

【化 1】



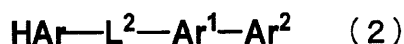
【0011】

30

($R^1 \sim R^4$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、 $-P(=O)R^5R^6$ からなる群より選ばれる。 R^5 および R^6 はアリール基またはヘテロアリール基である。 L^1 は単結合または 2 価の連結基である。)

【0012】

【化 2】



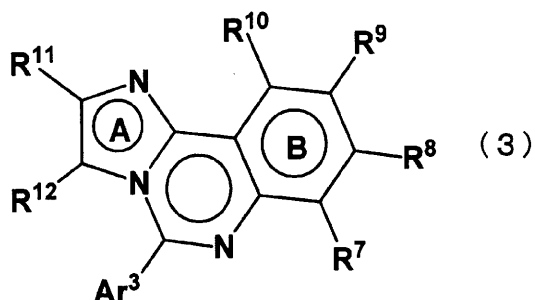
40

【0013】

(HAr は電子受容性窒素を含むヘテロアリール基である。 L^2 は単結合、アリーレン基、ヘテロアリーレン基であり、 Ar^1 は 2 価の芳香族炭化水素基であり、 Ar^2 はアリール基またはヘテロアリール基である。)

【0014】

【化3】



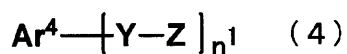
10

【0015】

($R^7 \sim R^{12}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 $R^7 \sim R^{12}$ は隣接する置換基同士で脂肪族、芳香族、脂肪族ヘテロ、または芳香族ヘテロの縮合環を形成したりスピロ結合をなすことができる。 Ar^3 はアリール基またはヘテロアリール基であり、Aは、環を構成する1つ以上の炭素が窒素で置換されうるヘテロアリール基であり、Bはアリール基または環を構成する1つ以上の炭素が窒素に置換されたヘテロアリール基である。)

【0016】

【化4】



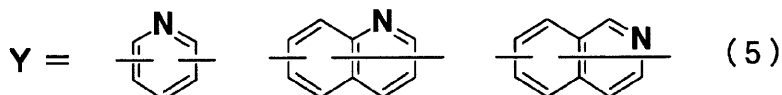
20

【0017】

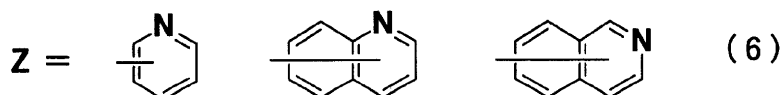
(Ar^4 はアリール基、またはヘテロアリール基であり、 n^1 は2~4の整数である。Yは下記一般式(5)で表される2価の連結基であり、Zは下記一般式(6)で表される基である。)

【0018】

【化5】

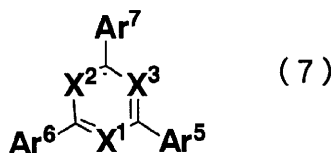


30



【0019】

【化6】



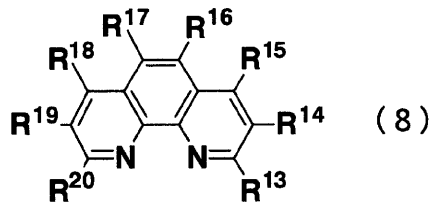
40

【0020】

($Ar^5 \sim Ar^7$ は同じでも異なってもよく、アリール基もしくはヘテロアリール基である。 $X^1 \sim X^3$ は炭素原子もしくは窒素原子を表し、 $X^1 \sim X^3$ のうち少なくとも2つ以上は窒素原子である。)

【0021】

【化 7】

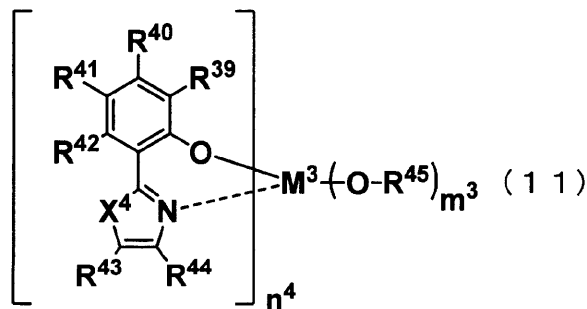
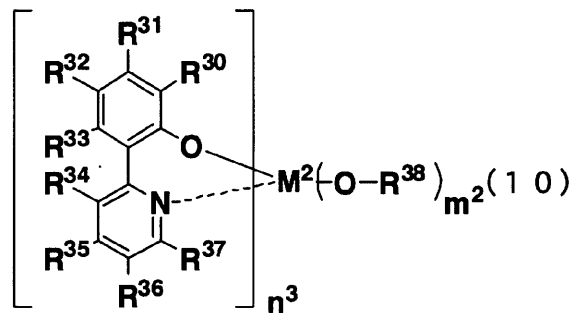
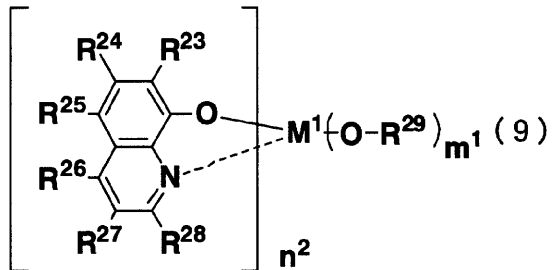


【 0 0 2 2 】

(R¹³ ~ R²⁰ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、- P (= O) R²¹ R²² からなる群より選ばれる。 R²¹ および R²² はアリール基またはヘテロアリール基である。)

【 0 0 2 3 】

【化 8】



【 0 0 2 4 】

(R²³ ~ R⁴⁵ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール

基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、 $-P(=O)R^{46}R^{47}$ からなる群より選ばれる。 R^{46} および R^{47} はアリール基またはヘテロアリール基である。 $R^{21} \sim R^{45}$ は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 X^4 は窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子の中から選ばれる。 $n^2 \sim n^4$ は 1 ~ 4 の整数であり、 $m^1 \sim m^3$ は 0 もしくは 1 である。 $M^1 \sim M^3$ は 1 ~ 4 価の金属原子である。)

【発明の効果】

【0025】

本発明により、低電圧駆動し、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

10

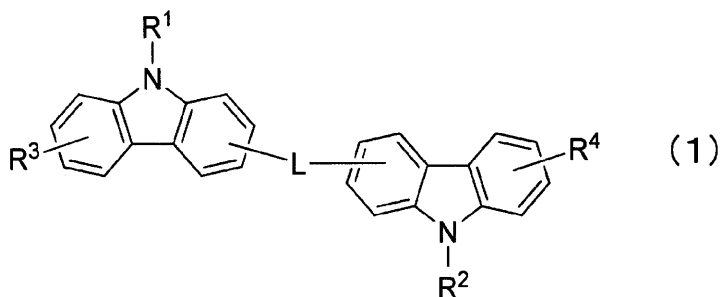
【発明を実施するための形態】

【0026】

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。

【0027】

【化9】



20

【0028】

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、 $-P(=O)R^5R^6$ からなる群より選ばれる。 R^5 および R^6 はアリール基またはヘテロアリール基である。Lは単結合または2価の連結基である。

30

【0029】

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。

40

【0030】

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。

【0031】

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。

【0032】

50

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。

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

アルコキシ基とは、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポ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。

【0036】

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。

【0037】

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。

【0038】

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。

【0039】

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。

【0040】

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。

【0041】

ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。

【0042】

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。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

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アル基、ヘテロアリア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 4 4 】

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。Lは単結合または二価の連結基であり、二価の連結基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、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、ピレニレン基などのアリーレン基、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のヘテロアリーレン基が例示される。これらは置換基を有していても有していなくてもよい。

10

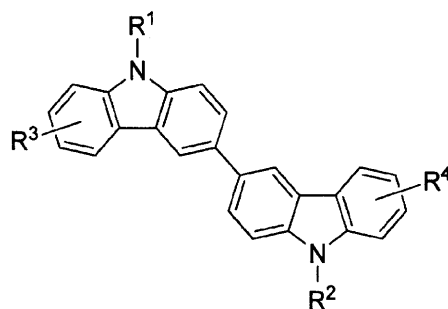
【 0 0 4 5 】

一般式(1)で表される化合物は、合成の容易さ、正孔輸送性の観点から下記一般式(12)で表されるようにカルバゾール同士が連結されることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

20

【 化 1 0 】



(12)

30

【 0 0 4 7 】

さらに、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。

【 0 0 4 8 】

また、耐熱性の観点から、一般式(1)におけるR¹、R²は置換もしくは無置換のアリアル基であることが、より好ましい。

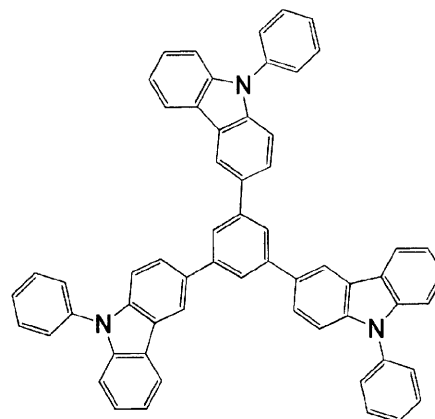
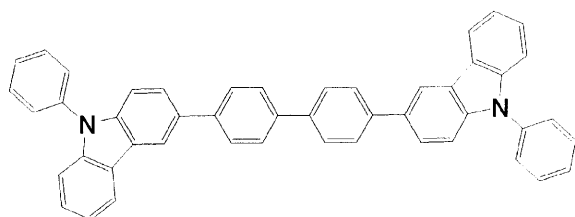
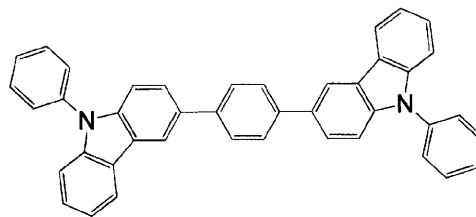
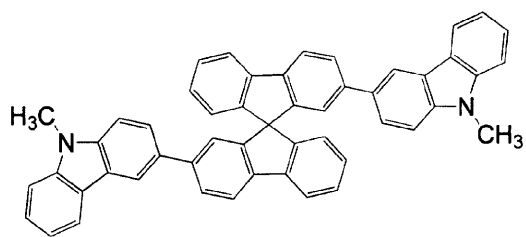
【 0 0 4 9 】

このような一般式(1)または(12)で表される化合物として、特許文献1～5記載のカルバゾール骨格を有する化合物、国際公開第2011/122132号パンフレット、国際公開第2011/125680号パンフレット、国際公開第2011/48821号パンフレット、国際公開第2011/48822号パンフレット、国際公開第2011/24451号パンフレット、国際公開第2012/1986号パンフレット、韓国特許公開2010-79458号公報に記載のカルバゾール骨格を有する化合物が挙げられるが、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

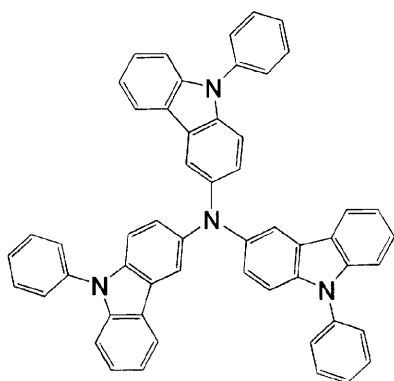
40

【 0 0 5 0 】

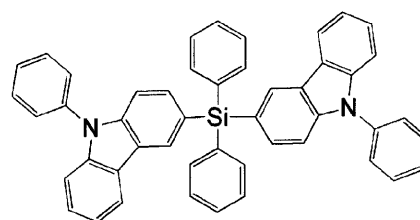
【化 1 1】



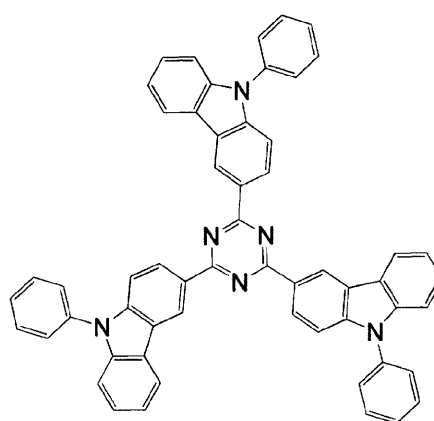
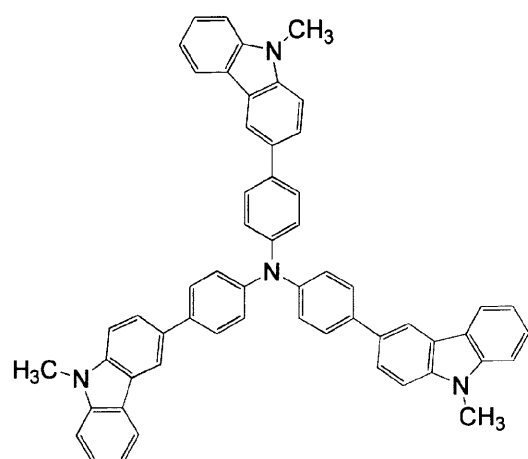
10



20



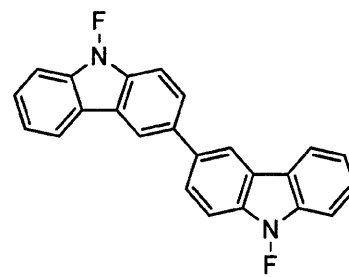
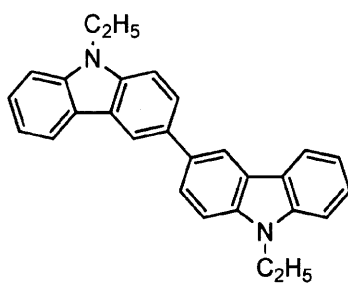
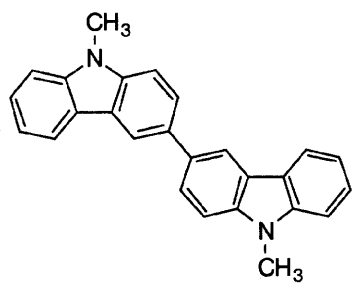
30



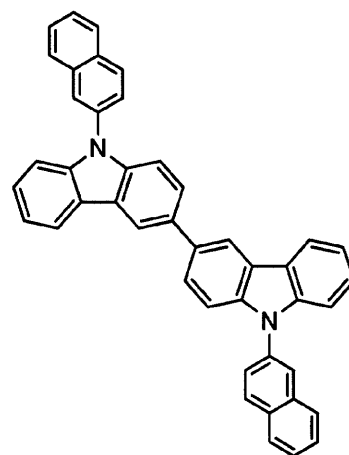
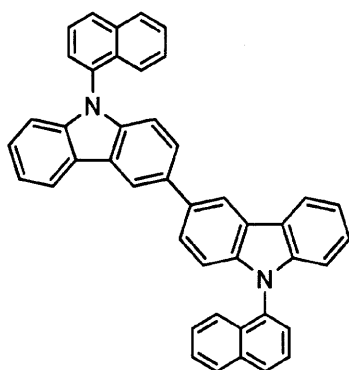
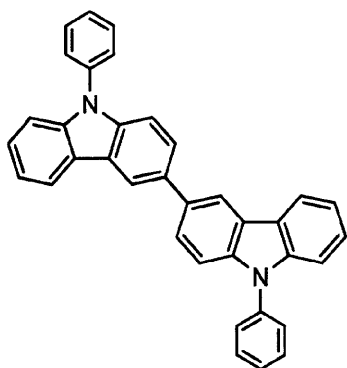
40

【 0 0 5 1】

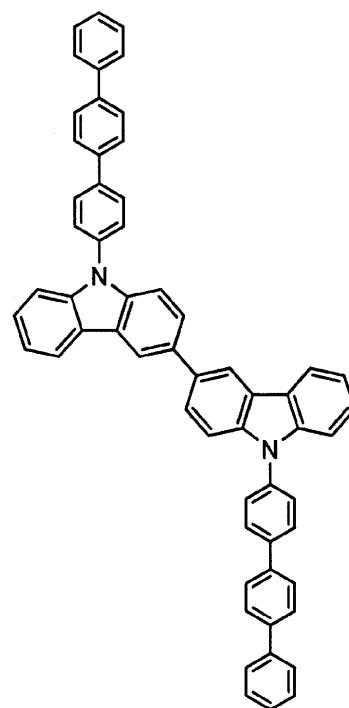
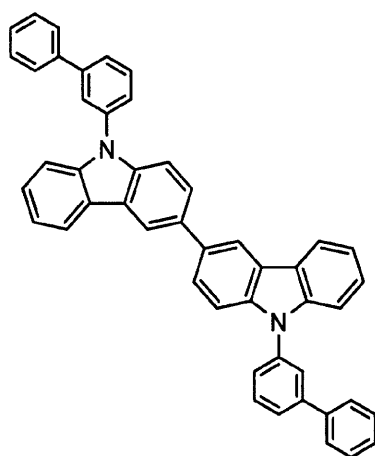
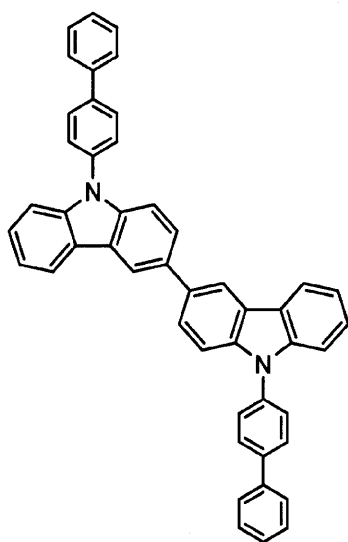
【化 1 2】



10



20

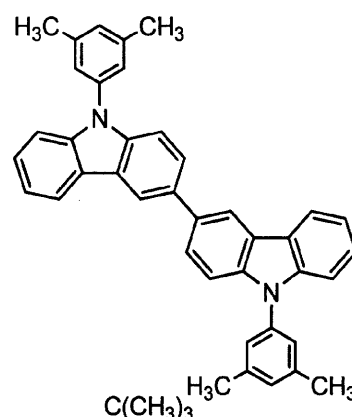
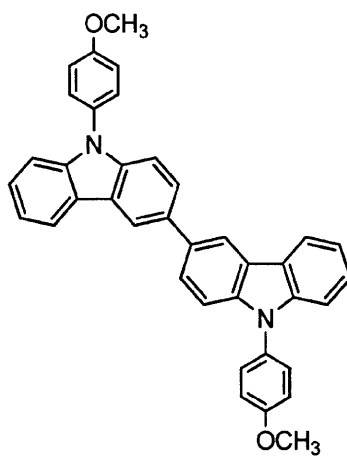
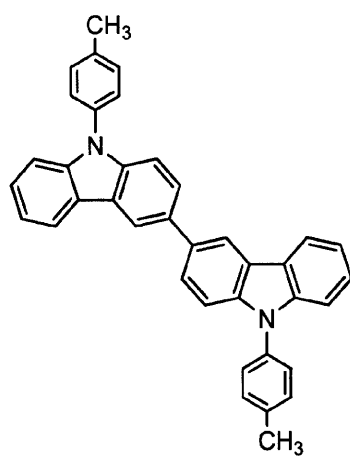


30

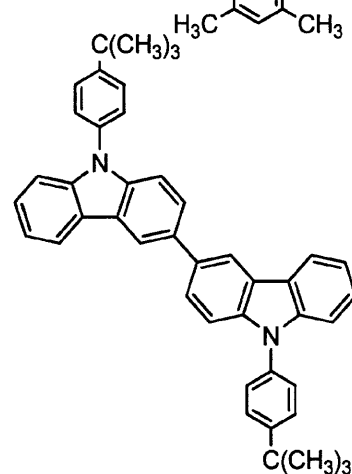
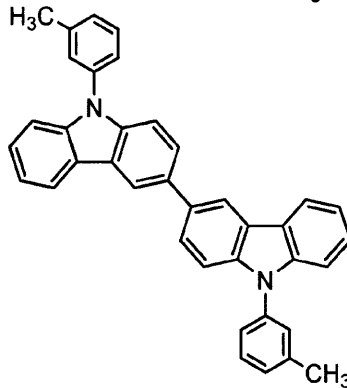
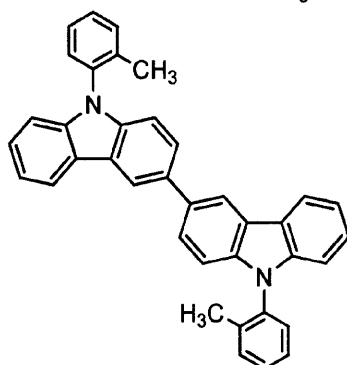
40

【 0 0 5 2 】

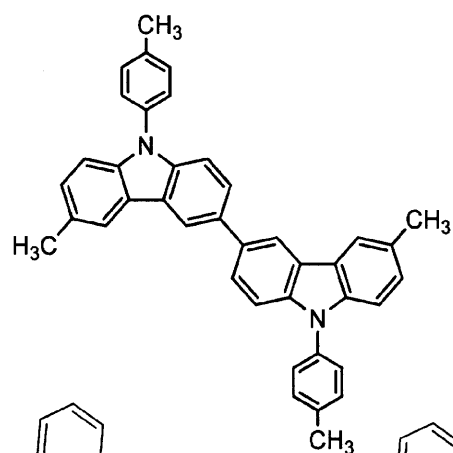
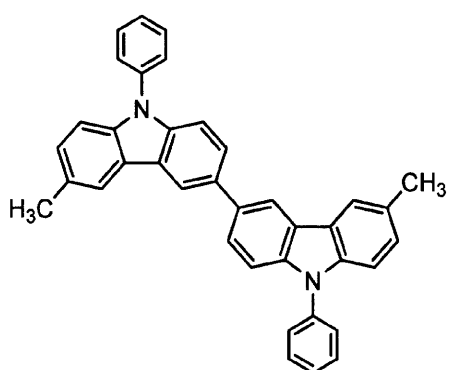
【化 1 3】



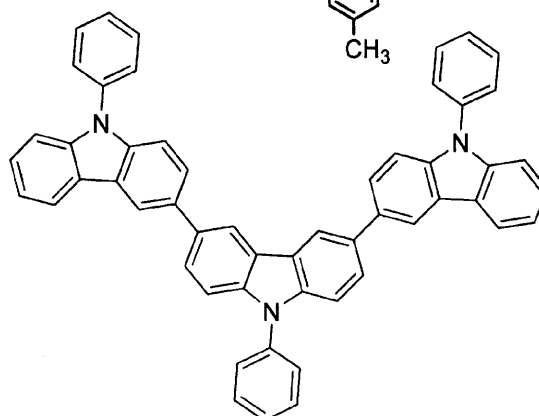
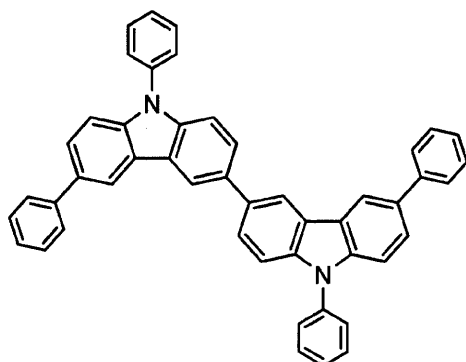
10



20



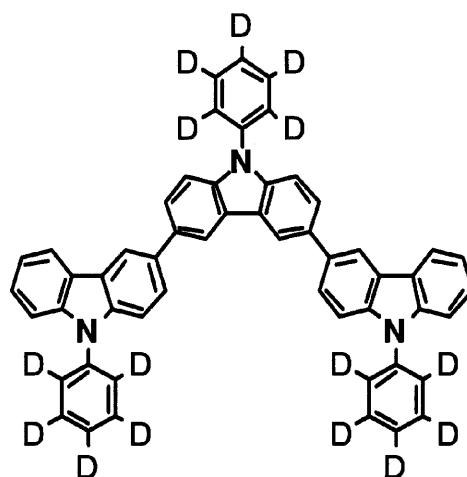
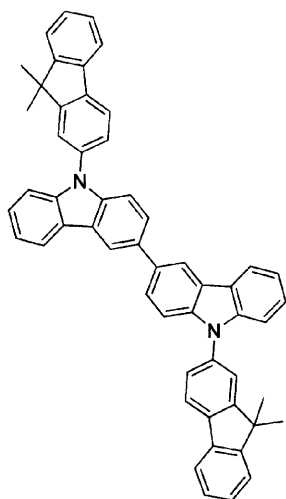
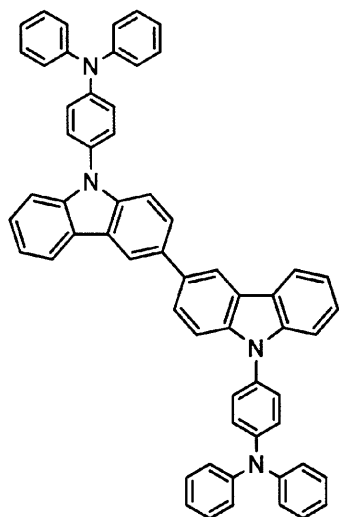
30



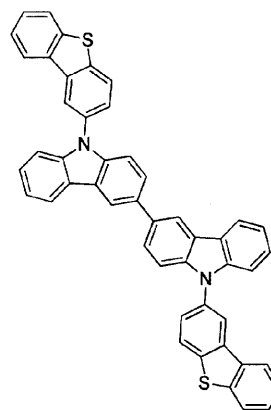
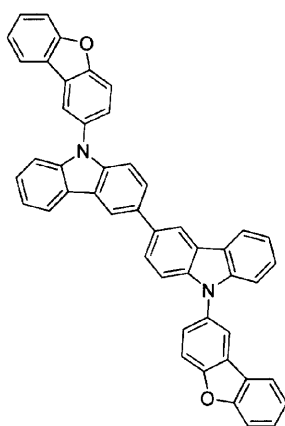
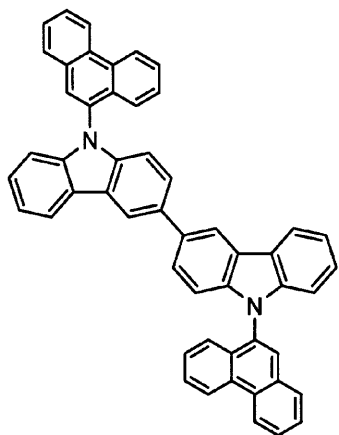
40

【 0 0 5 3】

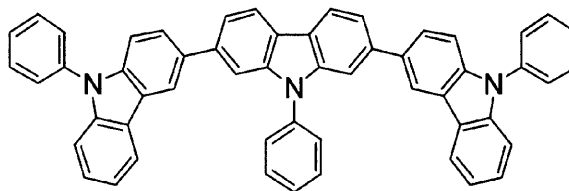
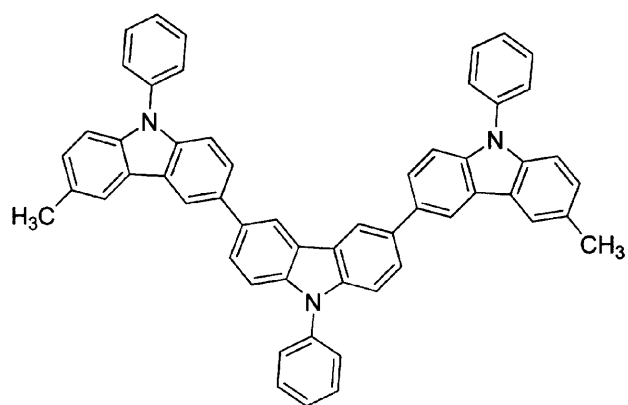
【化 1 4】



10



20

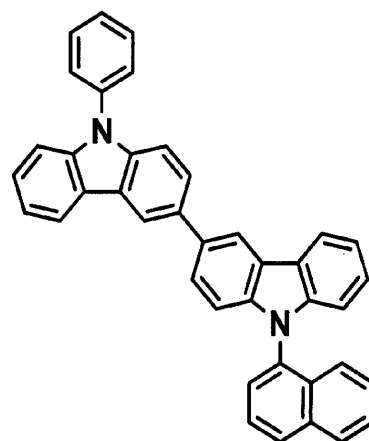
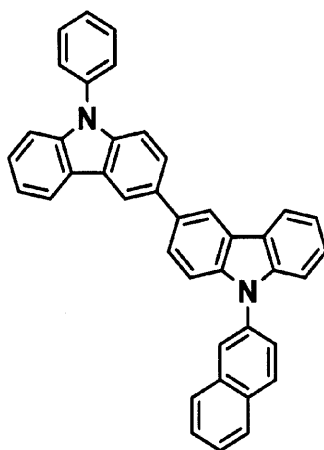
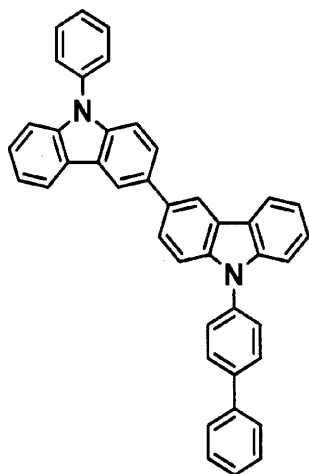


30

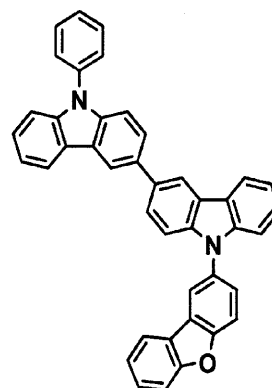
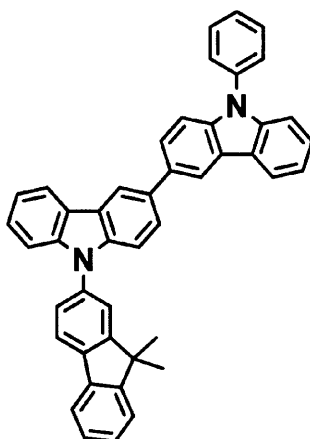
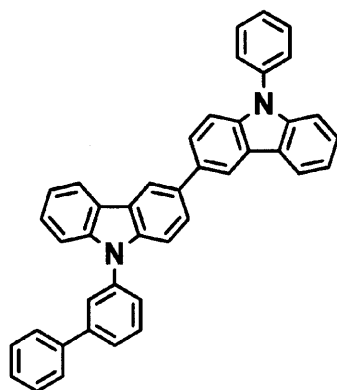
40

【 0 0 5 4 】

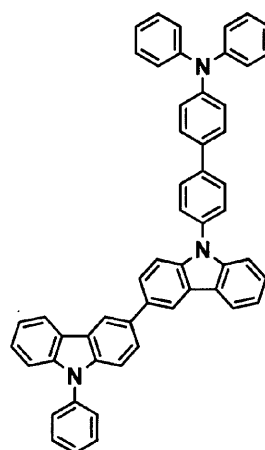
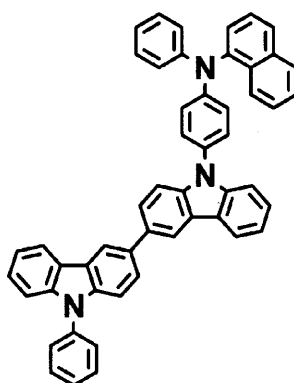
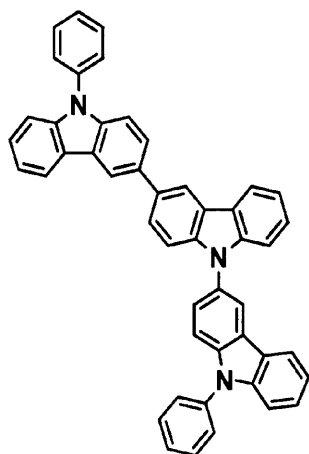
【化 1 5】



10



20

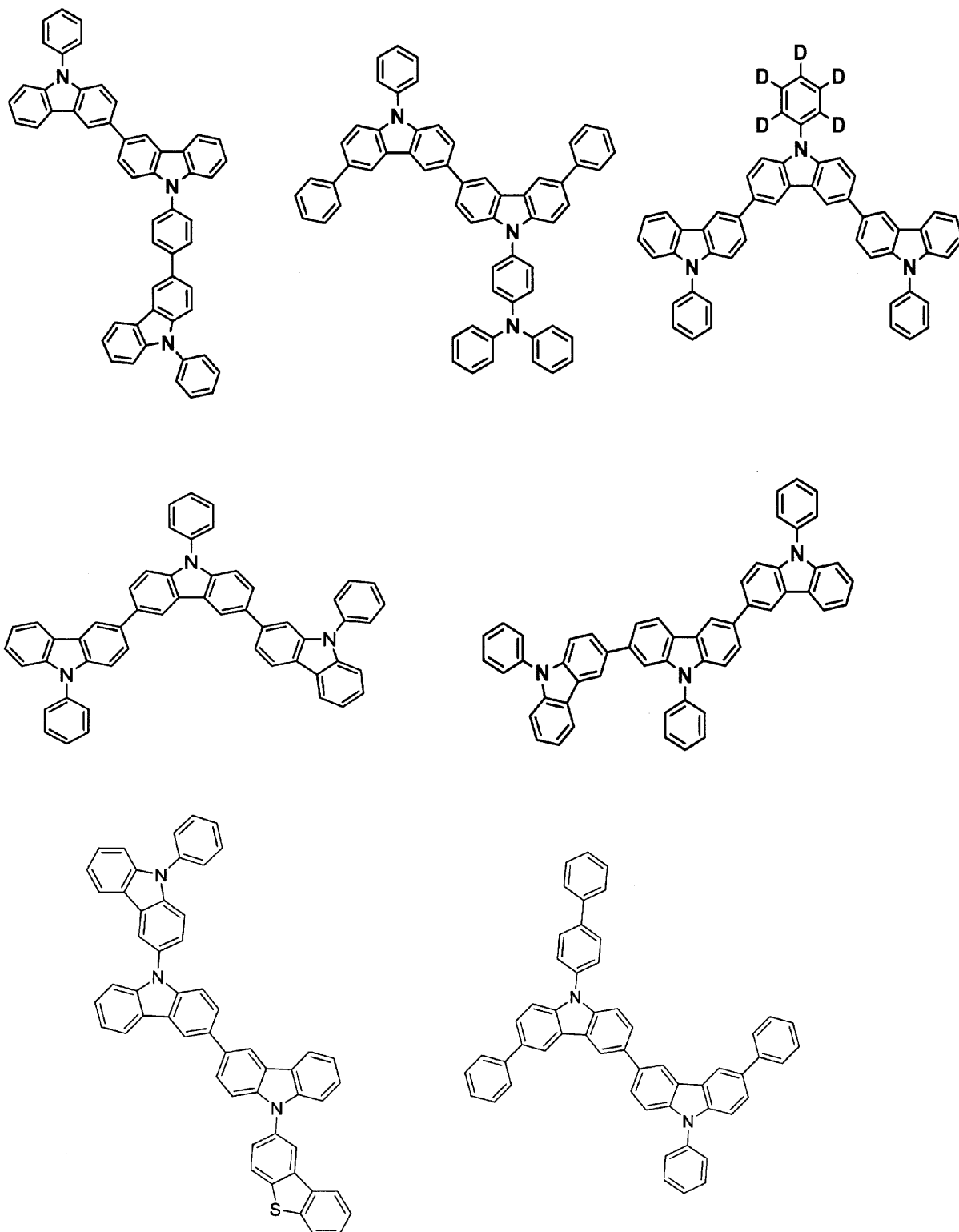


30

40

【 0 0 5 5】

【化 1 6】



10

20

30

40

【0056】

一般式(1)または(12)で表される化合物は公知の方法で製造できる。すなわち9位が置換されたカルバゾールのプロモ体と、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容易に合成できるが、製造方法はこれに限定されない。

【0057】

次に、本発明における下記一般式(2)～(4)および(7)～(11)で表される電子受容性窒素のいずれか1種以上を含んだ複素環誘導体について詳細に説明する。

【0058】

50

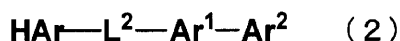
電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電気陰性度を有することから、該多重結合は電子受容的な性質を有する。それゆえ、電子受容性窒素を含む芳香族複素環は、高い電子親和性を有する。

【 0 0 5 9 】

一般式 (2) で表される複素環誘導体は以下に示すものである。

【 0 0 6 0 】

【 化 1 7 】



【 0 0 6 1 】

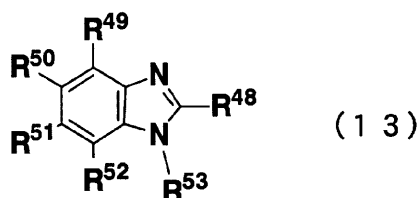
H A r は電子受容性窒素を含むヘテロアリール基である。L² は単結合、アリーレン基、ヘテロアリーレン基であり、A r¹ は 2 価の芳香族炭化水素基であり、A r² はアリール基またはヘテロアリール基である。

【 0 0 6 2 】

一般式 (2) において H A r が下記一般式 (1 3) で表される基であると化合物の熱的安定性が増すため好ましい。

【 0 0 6 3 】

【 化 1 8 】



【 0 0 6 4 】

R⁴⁸ ~ R⁵³ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、- P (= O) R⁵⁴ R⁵⁵ からなる群より選ばれる。R⁵⁴ および R⁵⁵ はアリール基またはヘテロアリール基である。R⁴⁸ ~ R⁵³ は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。ただし、R⁴⁸ ~ R⁵³ のうちいずれか一つは L² との連結に用いられる。

【 0 0 6 5 】

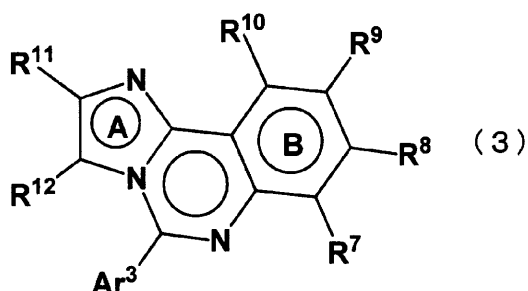
さらに、一般式 (2) において、A r¹ がフェニレン基、ナフタレニレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基の中から選ばれる基であると、電子移動度が向上し、駆動電圧の低下に寄与するため好ましい。

【 0 0 6 6 】

一般式 (3) で表される複素環誘導体は以下に示すものである。

【 0 0 6 7 】

【 化 1 9 】



10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

$R^7 \sim R^{12}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 $R^7 \sim R^{12}$ は隣接する置換基同士で脂肪族、芳香族、脂肪族ヘテロ、または芳香族ヘテロの縮合環を形成したりスピロ結合をなすことができる。 Ar^3 はアリール基またはヘテロアリール基であり、Aは、環を構成する1つ以上の炭素が窒素で置換されうるヘテロアリール基であり、Bはアリール基または環を構成する1つ以上の炭素が窒素に置換されたヘテロアリール基である。

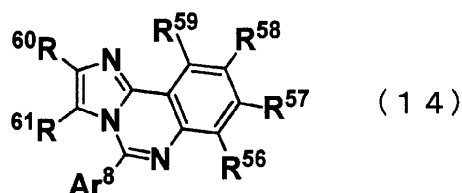
【 0 0 6 9 】

一般式(3)で表される複素環誘導体は原料入手および合成の容易さから、下記一般式(14)で表される化合物であると好ましい。

10

【 0 0 7 0 】

【化20】



【 0 0 7 1 】

$R^{56} \sim R^{61}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基からなる群より選ばれる。 $R^{56} \sim R^{61}$ は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 Ar^8 はアリール基またはヘテロアリール基である。

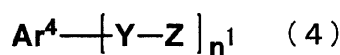
20

【 0 0 7 2 】

一般式(4)で表される複素環誘導体は以下に示すものである。

【 0 0 7 3 】

【化21】



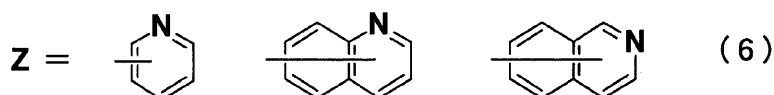
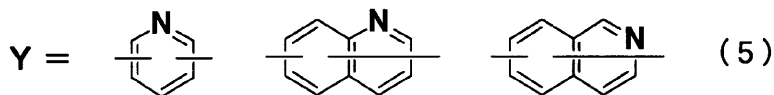
【 0 0 7 4 】

Ar^4 はアリール基、またはヘテロアリール基であり、 n^1 は2~4の整数である。Yは下記一般式(5)で表される2価の連結基であり、Zは下記一般式(6)で表される基である。

30

【 0 0 7 5 】

【化22】



40

【 0 0 7 6 】

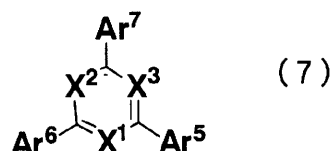
一般式(4)において、 Ar^4 がフェニレン基、ナフタレニレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基の中から選ばれる基であると、電子移動度が向上し、駆動電圧の低下に寄与するため好ましい。

【 0 0 7 7 】

一般式(7)で表される複素環誘導体は以下に示すものである。

【 0 0 7 8 】

【化 2 3】



【0079】

Ar⁵ ~ Ar⁷ は同じでも異なってもよく、アリール基もしくはヘテロアリール基である。X¹ ~ X³ は炭素原子もしくは窒素原子を表し、X¹ ~ X³ のうち少なくとも2つ以上は窒素原子である。

10

【0080】

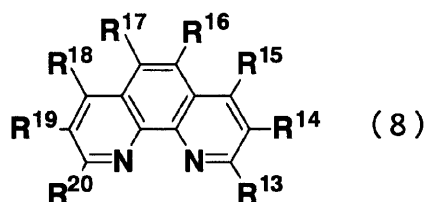
一般式(7)において、Ar⁵ ~ Ar⁷ のうち少なくとも一つが異なる基であると、分子の対称性の低下によってガラス転位温度が上昇し、薄膜安定性が増すため好ましい。

【0081】

一般式(8)で表される複素環誘導体は以下に示すものである。

【0082】

【化 2 4】



20

【0083】

R¹³ ~ R²⁰ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、-P(=O)R²¹R²² からなる群より選ばれる。R²¹ および R²² はアリール基またはヘテロアリール基である。

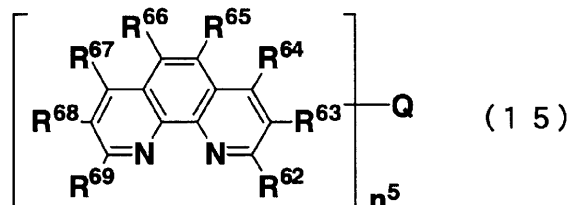
30

【0084】

一般式(8)は下記一般式(15)で表される化合物であると電子移動度が向上、駆動電圧の低下に寄与するため好ましい。

【0085】

【化 2 5】



40

【0086】

R⁶² ~ R⁶⁹ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、-P(=O)R⁷⁰R⁷¹ からなる群より選ばれる。R⁷⁰ および R⁷¹ はアリール基またはヘテロアリール基である。n⁵ は2以上の整数であり、R⁶² ~ R⁶⁹ のうち少なくとも一つはQとの連結に用いられる。Qは単結合、アリール基また

50

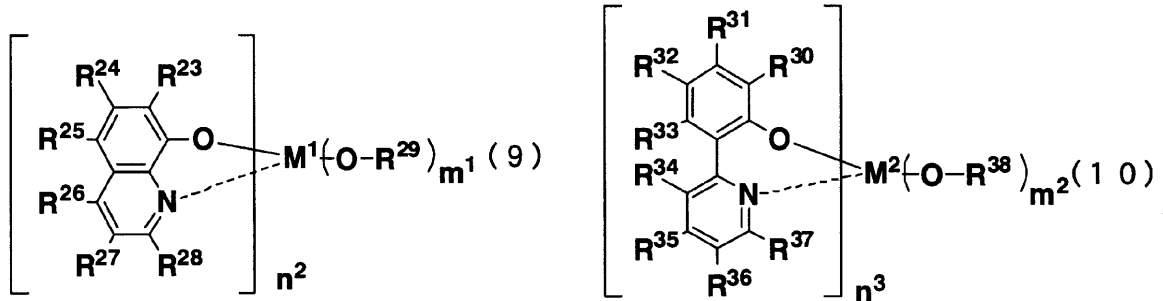
はヘテロアリール基からなる群より選ばれる 2 ~ 4 価の基である。

【 0 0 8 7 】

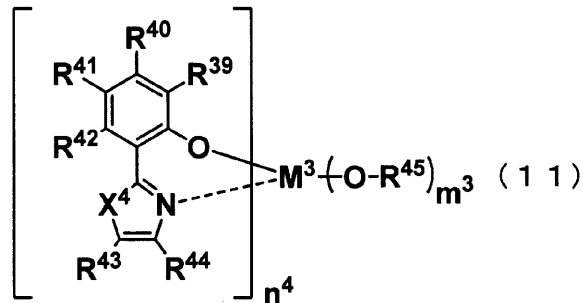
一般式 (9) ~ (1 1) で表される複素環誘導体は以下に示すものである。

【 0 0 8 8 】

【 化 2 6 】



10



20

【 0 0 8 9 】

R²³ ~ R⁴⁵ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、-P(=O)R⁴⁶R⁴⁷ からなる群より選ばれる。R⁴⁶ および R⁴⁷ はアリール基またはヘテロアリール基である。R²¹ ~ R⁴⁵ は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。X⁴ は窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子の中から選ばれる。n² ~ n⁴ は 1 ~ 4 の整数であり、m¹ ~ m³ は 0 もしくは 1 である。M¹ ~ M³ は 1 ~ 4 価の金属原子である。

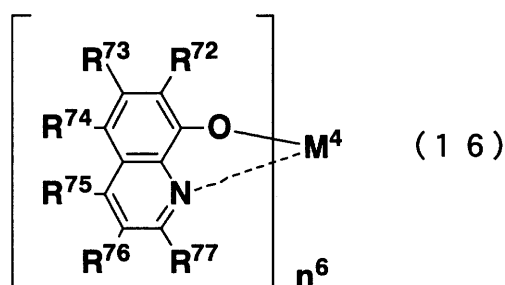
30

【 0 0 9 0 】

一般式 (9) で表される複素環誘導体は原料入手および合成の容易さから、下記一般式 (1 6) で表される金属錯体であると好ましい。

【 0 0 9 1 】

【 化 2 7 】



40

【 0 0 9 2 】

50

$R^{72} \sim R^{77}$ は同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、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、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、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、アミノ基、シリル基、 $-P(=O)R^{78}R^{79}$ からなる群より選ばれる。 R^{78} および R^{79} はアリール基またはヘテロアリール基である。 $R^{72} \sim R^{77}$ は隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 n^6 は 1 ~ 3 の整数である。 M^4 はアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、アルミニウムから選ばれる 1 価 ~ 3 価の金属である。

【0093】

以上の複素環誘導体の説明における置換基については、上述の一般式(1)で表される化合物における説明と同様である。

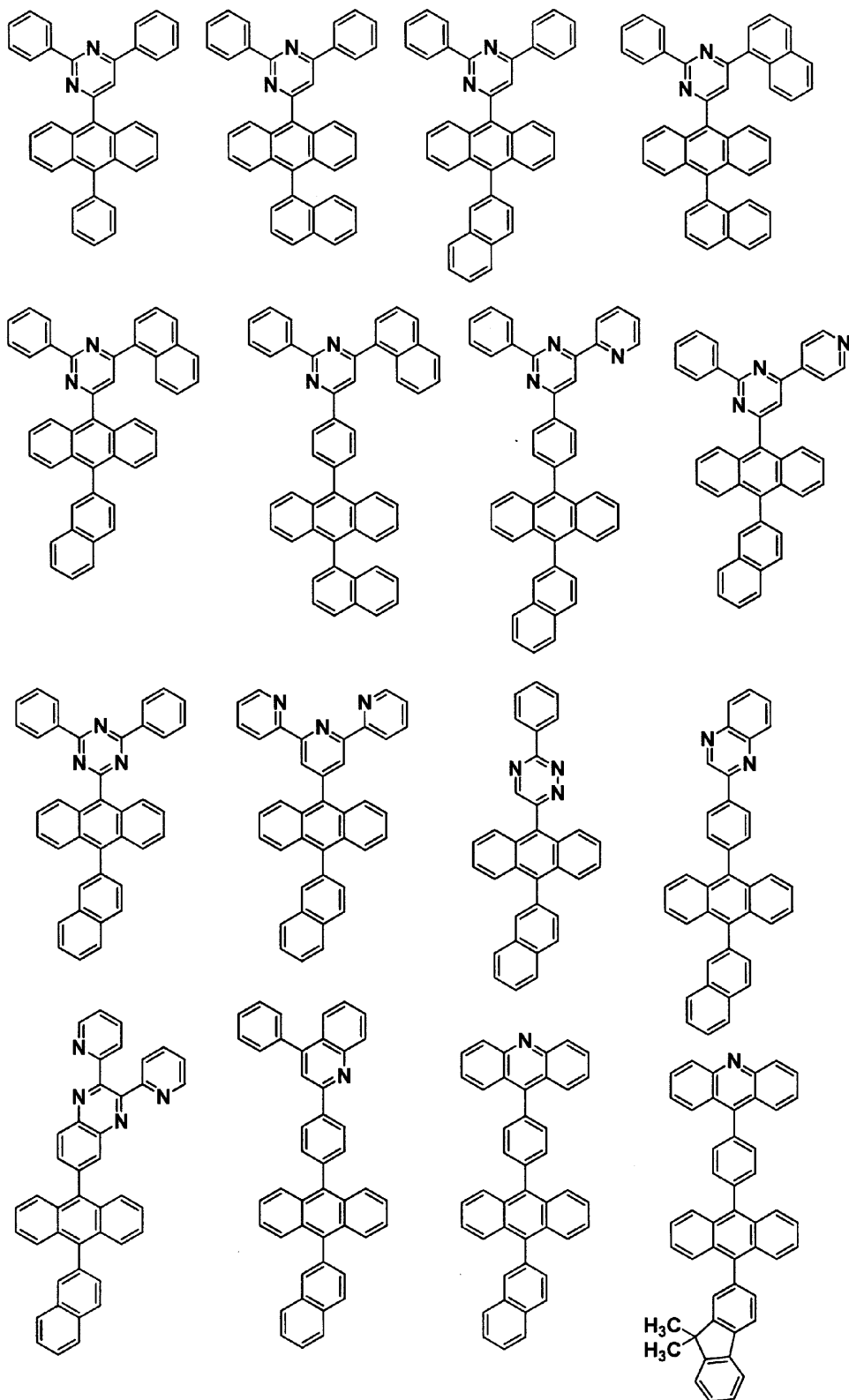
10

【0094】

上記の電子受容性窒素を含んだ複素環誘導体としては、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。

【0095】

【化 2 8】



10

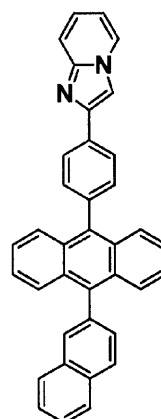
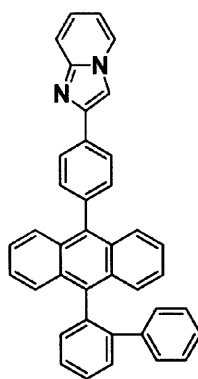
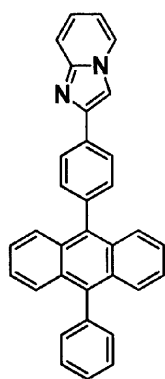
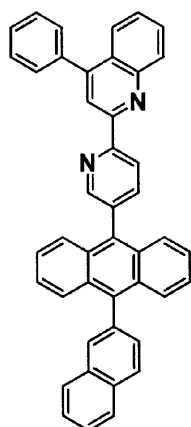
20

30

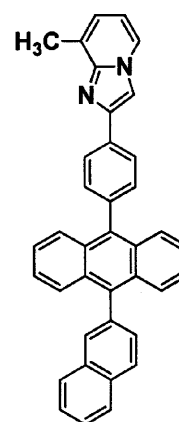
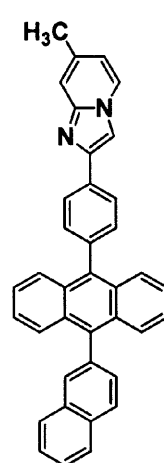
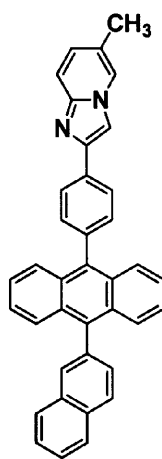
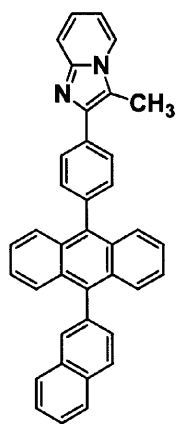
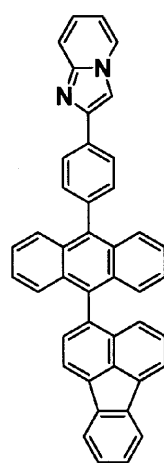
40

【 0 0 9 6 】

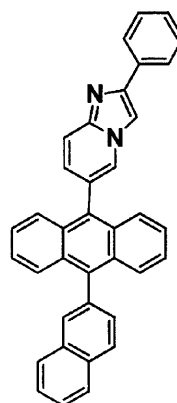
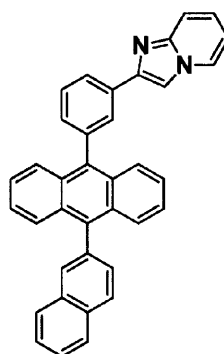
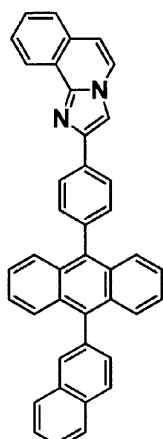
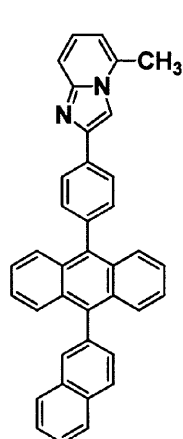
【化 2 9】



10



20

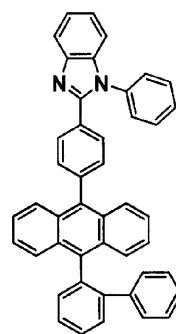
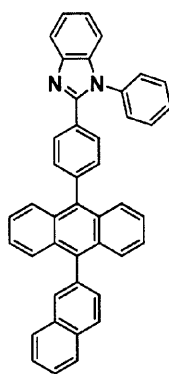
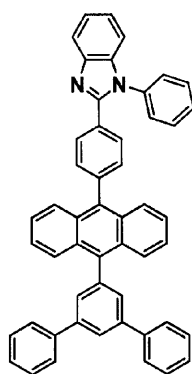
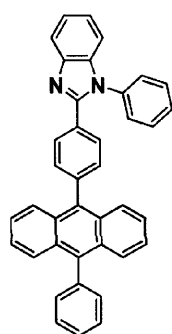


30

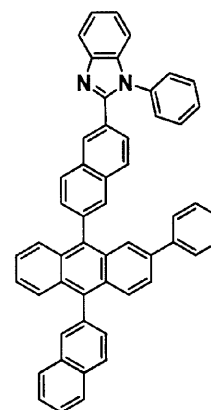
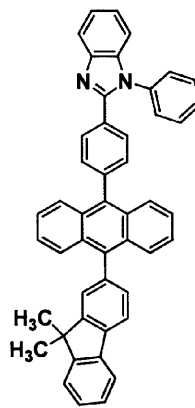
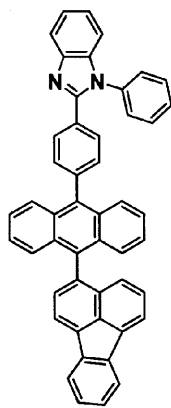
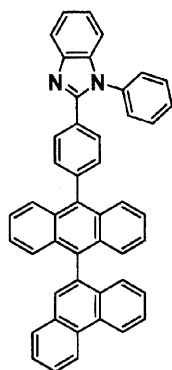
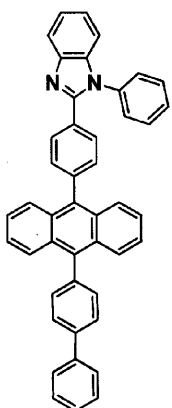
【 0 0 9 7】

40

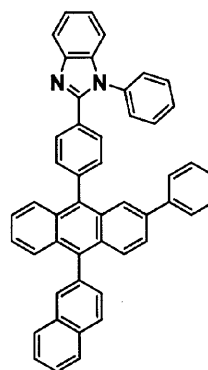
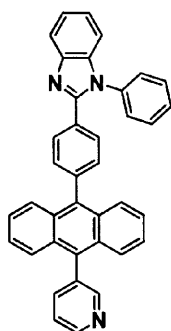
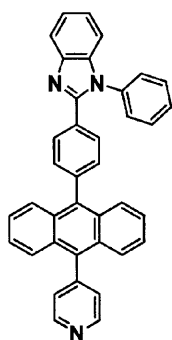
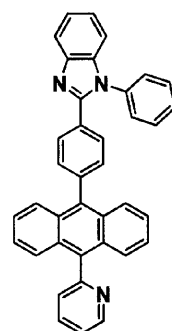
【化 3 0】



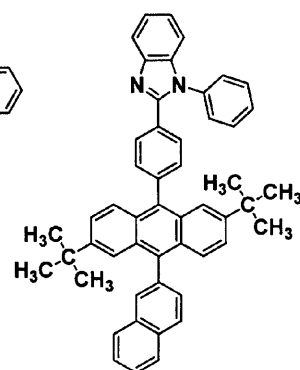
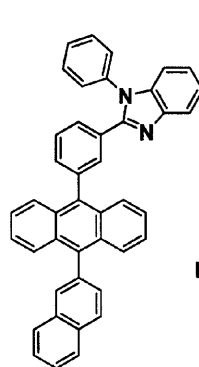
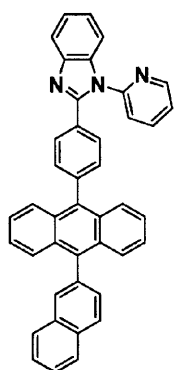
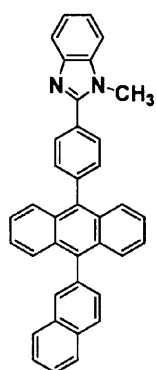
10



20



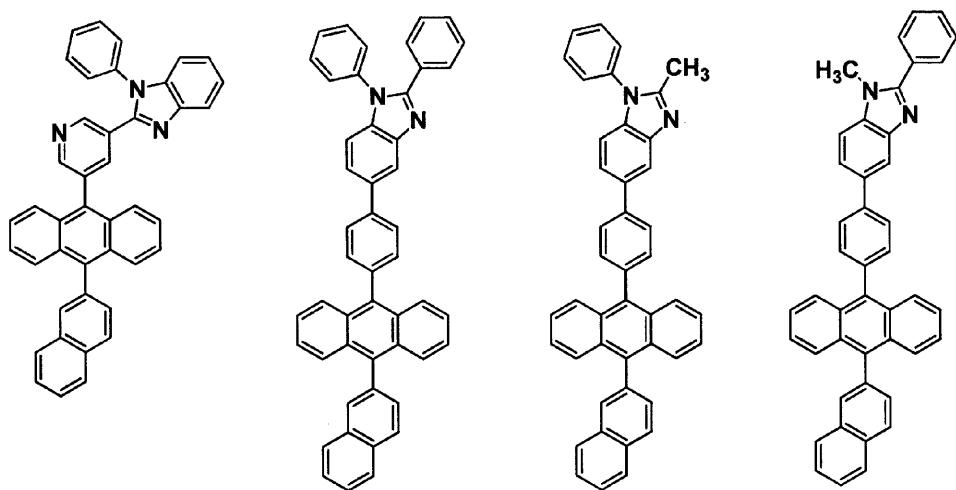
30



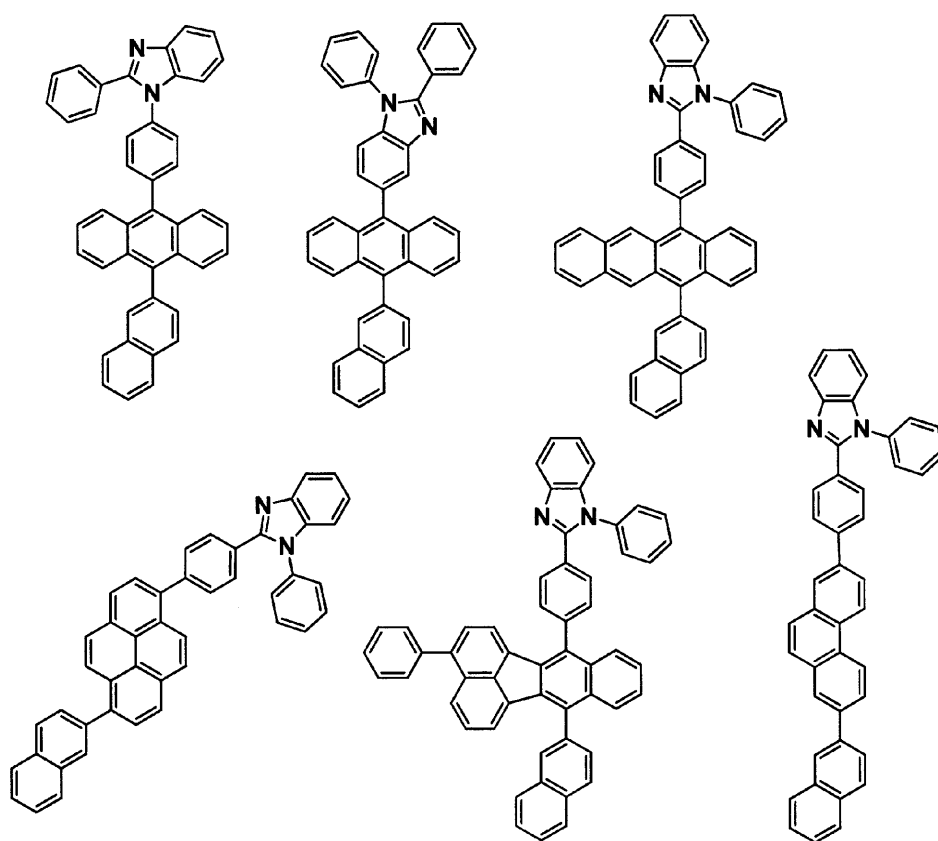
40

【 0 0 9 8】

【化 3 1】



10

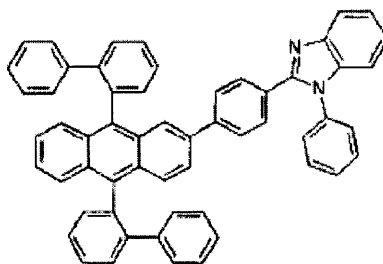
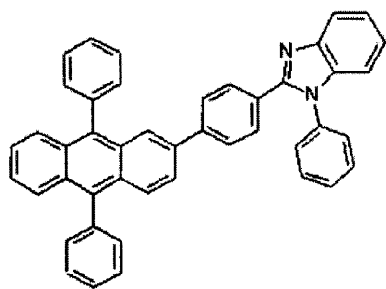


20

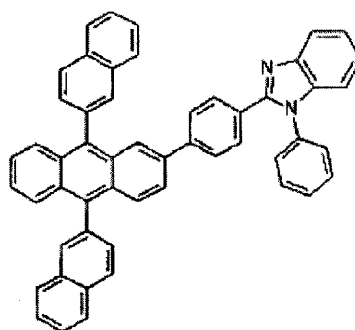
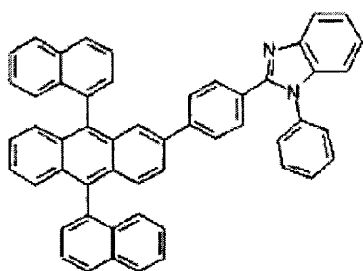
30

【 0 0 9 9 】

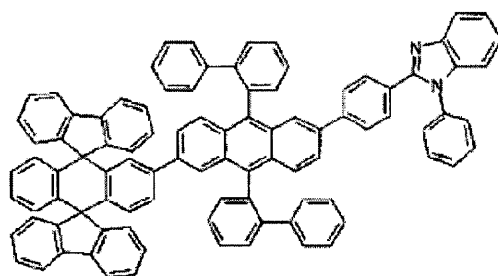
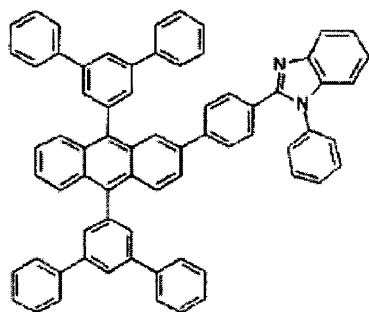
【化 3 2】



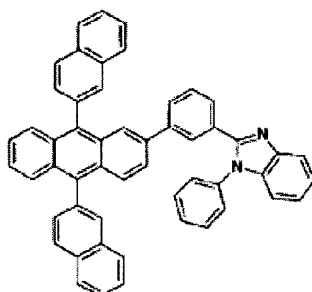
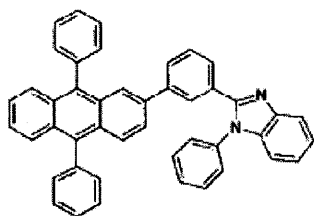
10



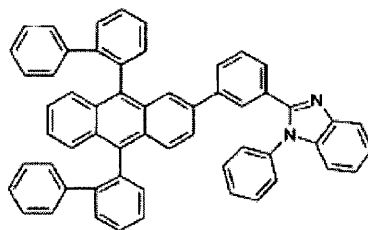
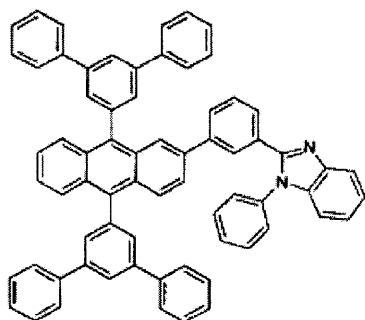
20



30

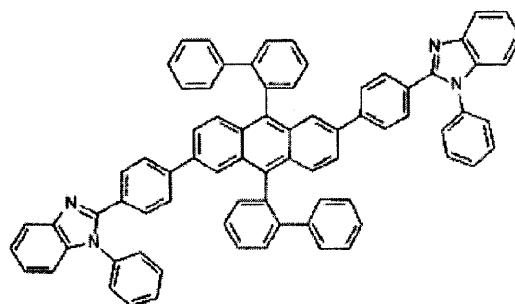
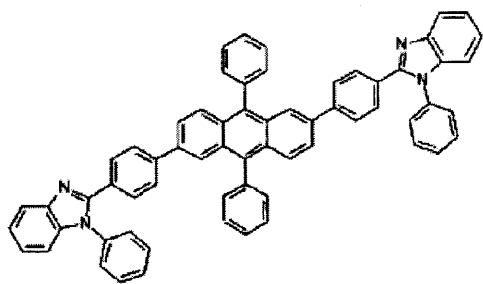


40

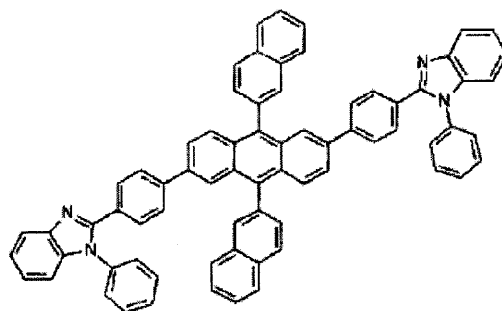
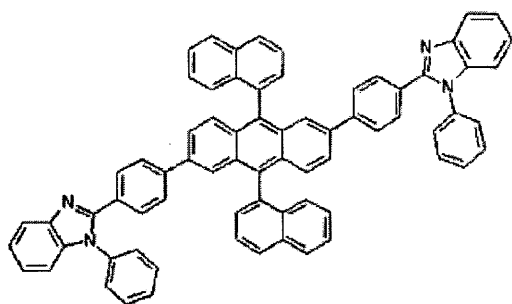


【 0 1 0 0 】

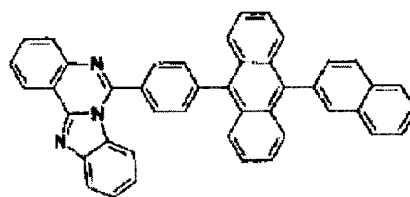
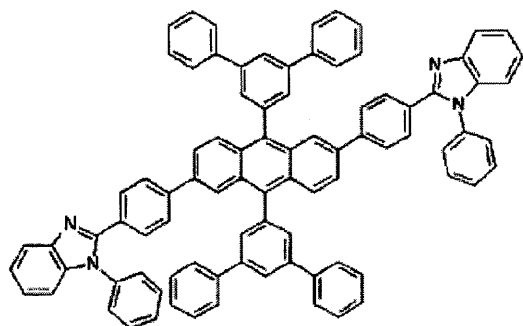
【化 3 3】



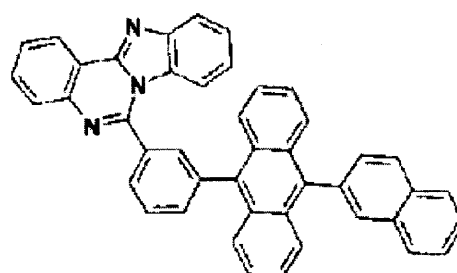
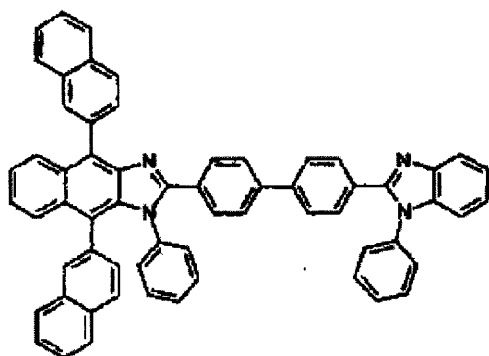
10



20

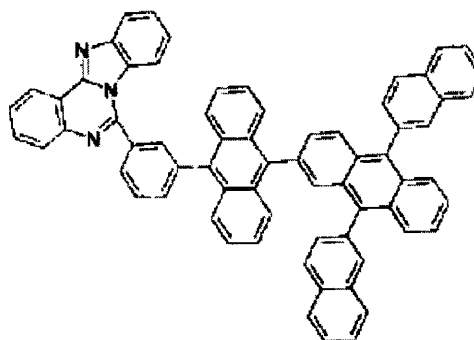
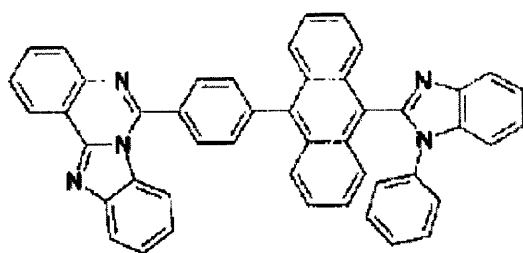


30

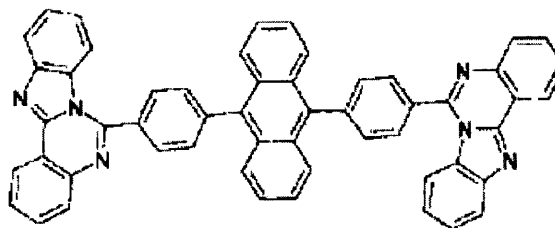
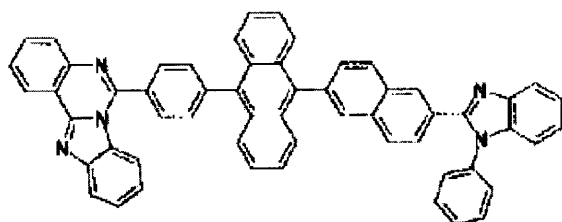


【 0 1 0 1】

【化 3 4】

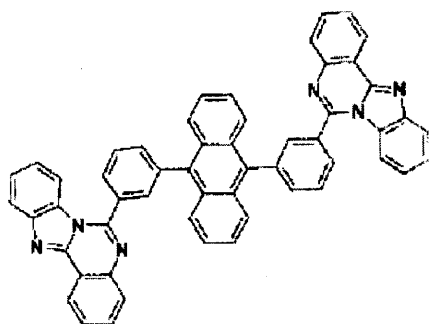


10

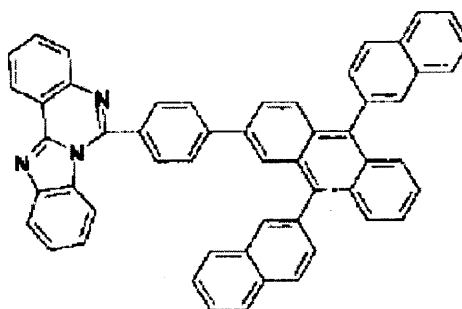
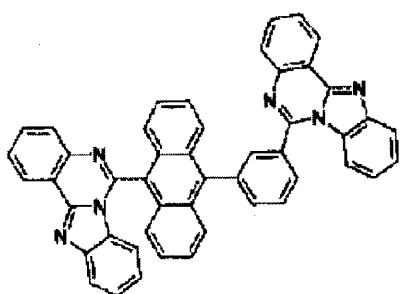
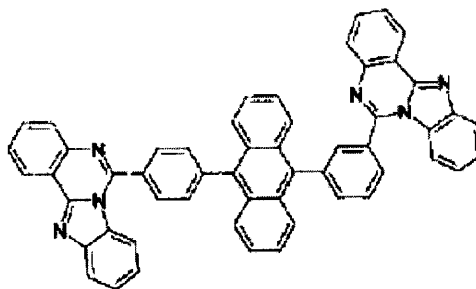


【 0 1 0 2 】

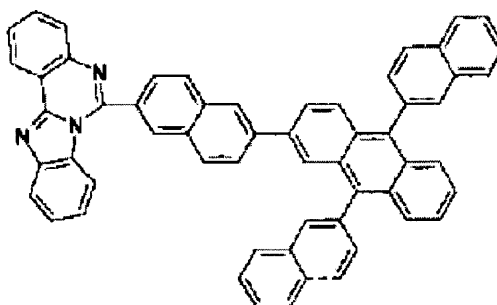
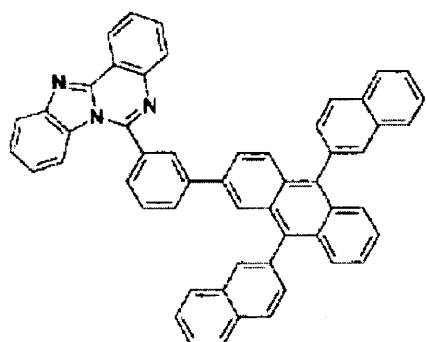
【化 3 5】



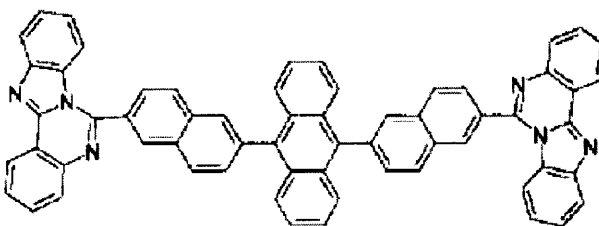
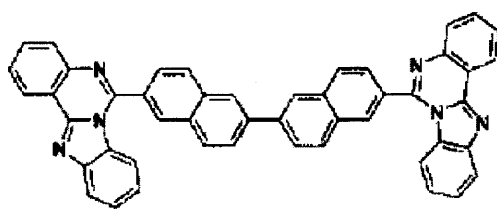
10



20



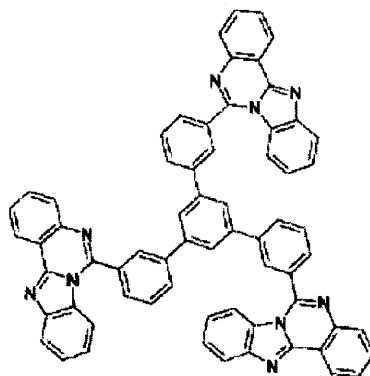
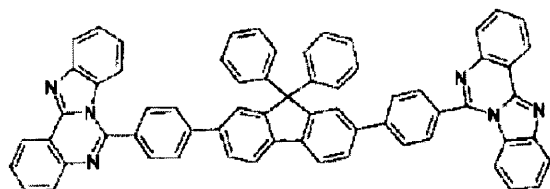
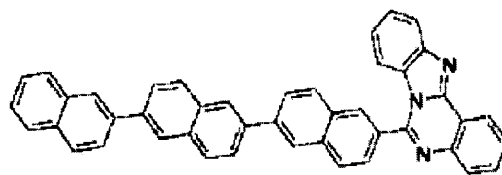
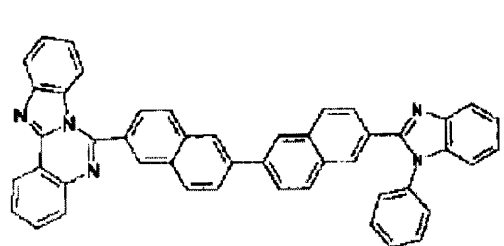
30



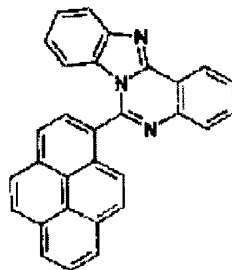
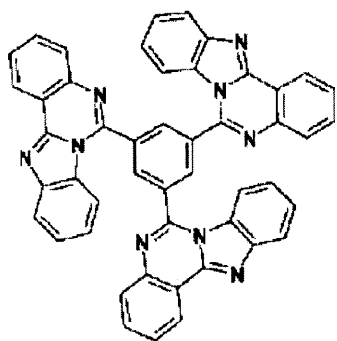
40

【 0 1 0 3 】

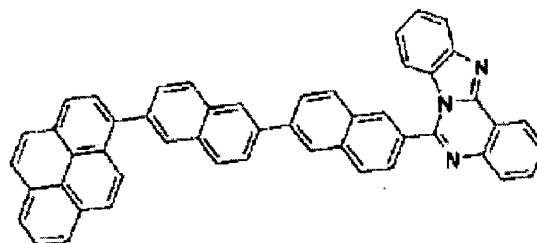
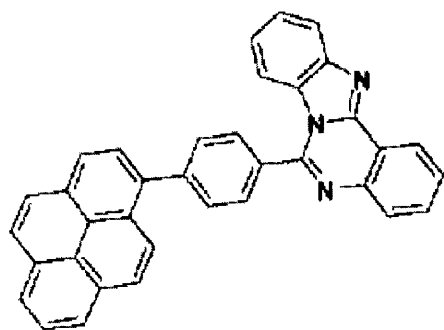
【化 3 6】



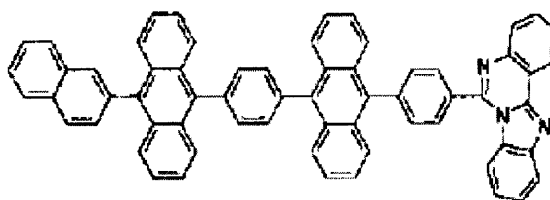
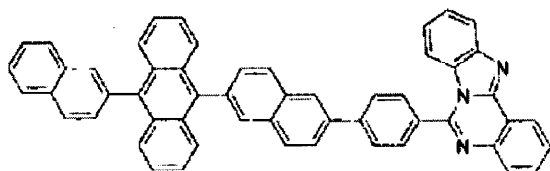
10



20



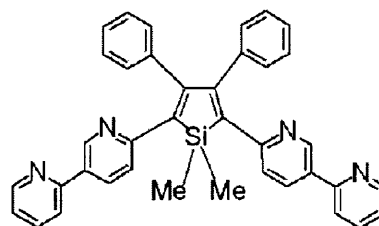
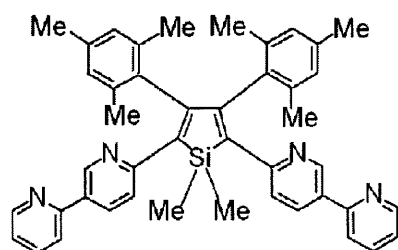
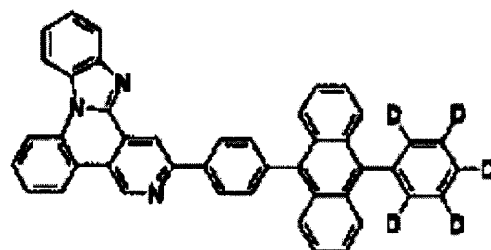
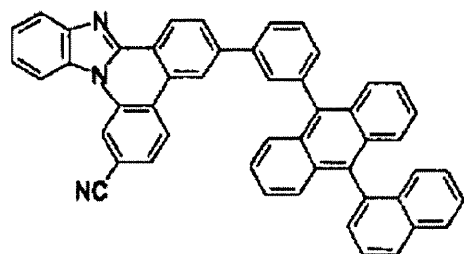
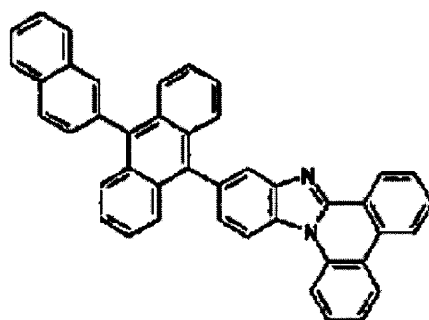
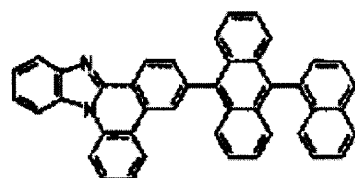
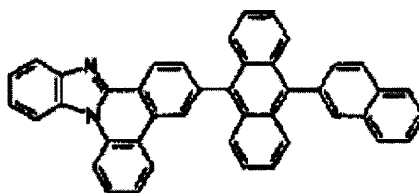
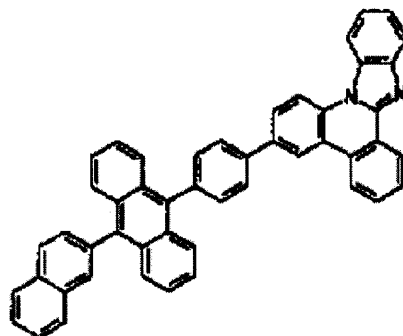
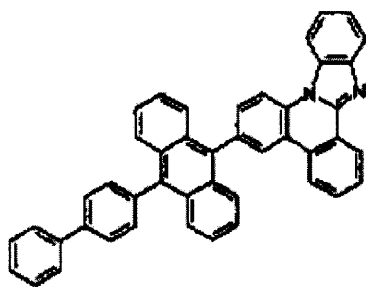
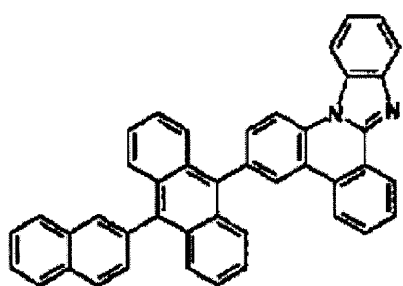
30



40

【 0 1 0 4】

【化 3 7】



【 0 1 0 5 】

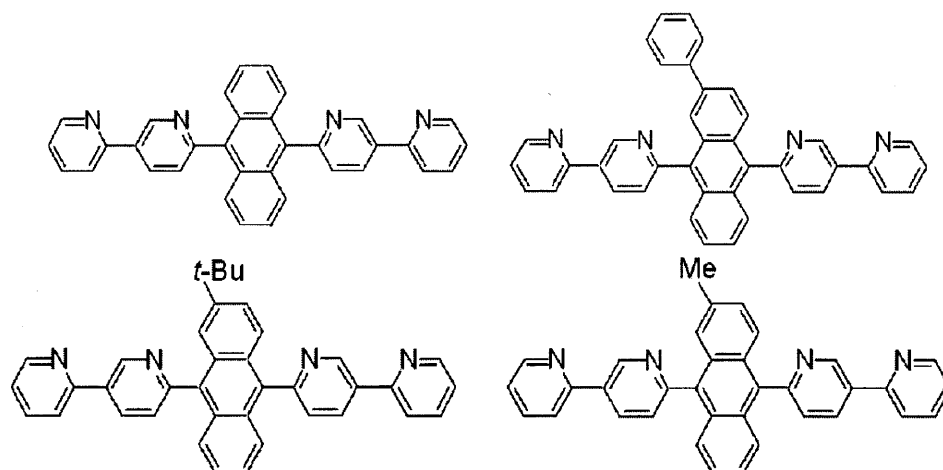
10

20

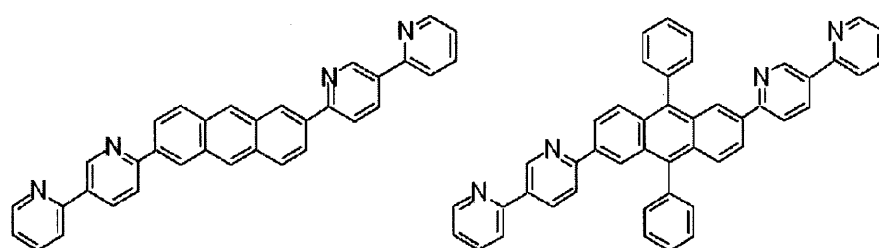
30

40

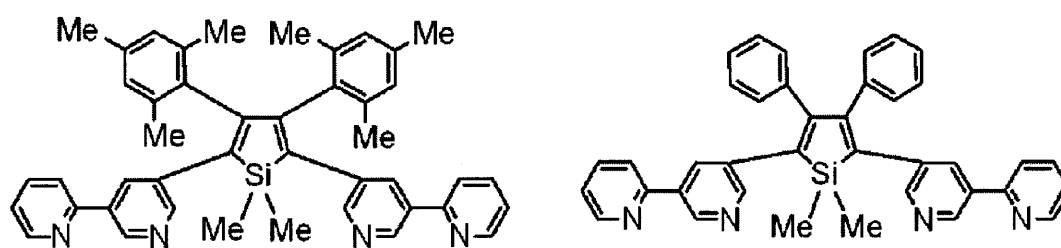
【化 3 8】



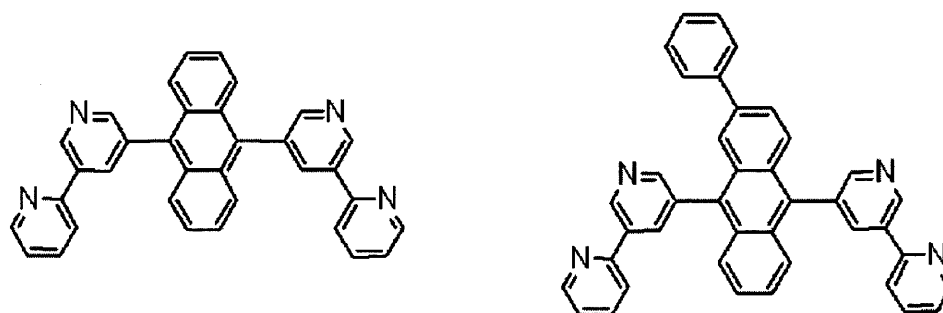
10



20



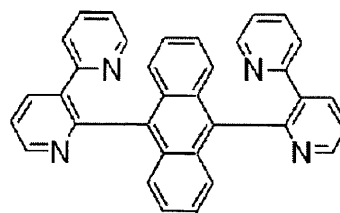
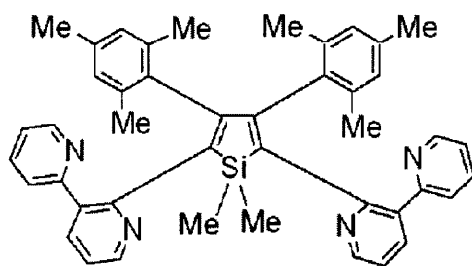
30



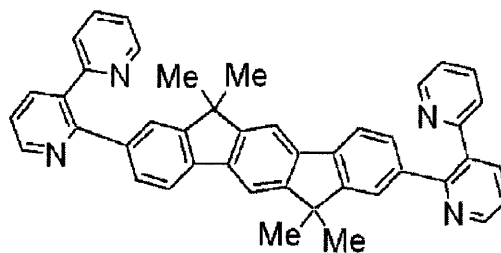
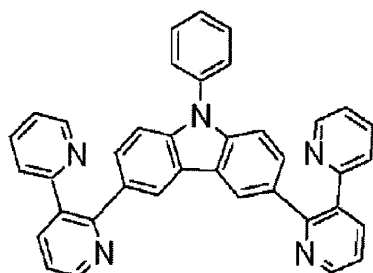
【 0 1 0 6 】

40

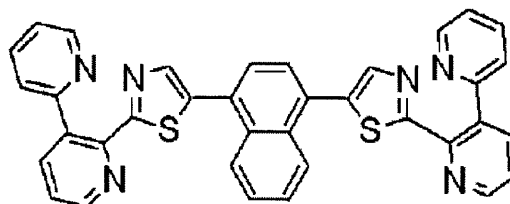
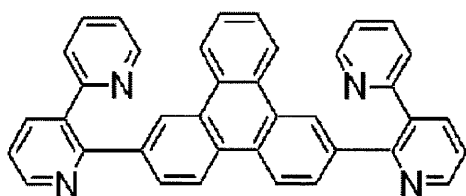
【化 3 9】



10

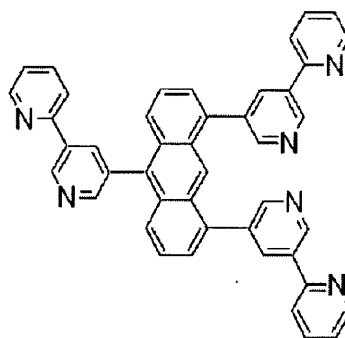
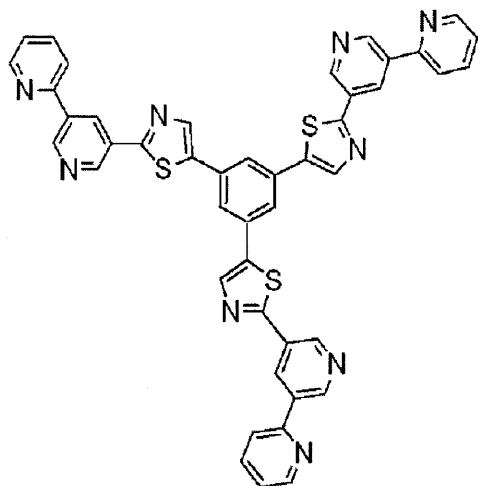


20

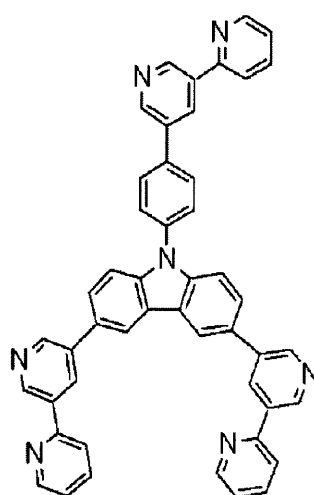
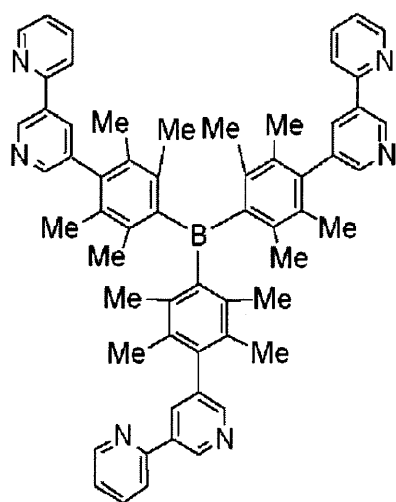


【 0 1 0 7 】

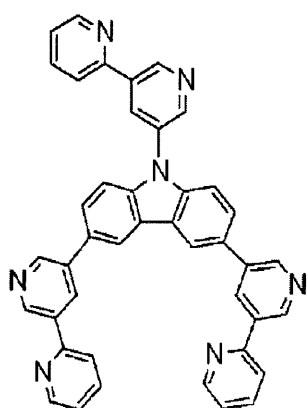
【化 4 0】



10



20

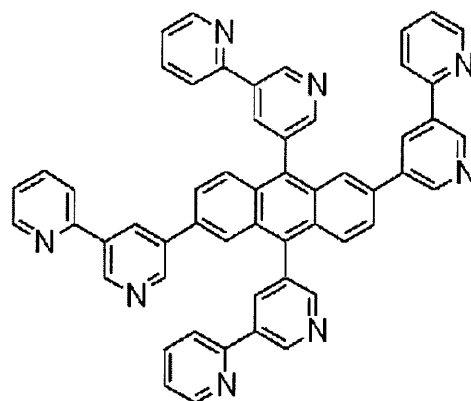
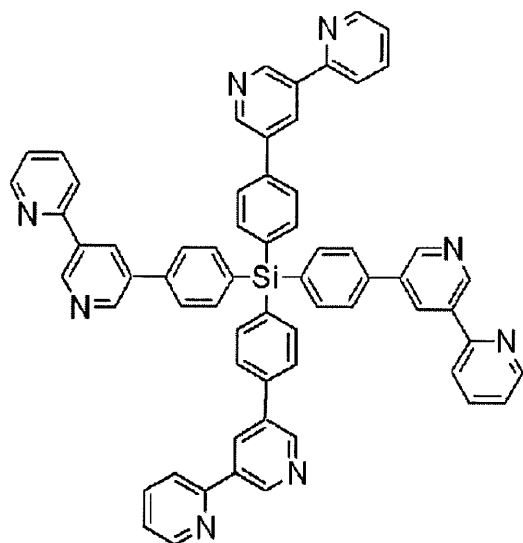


30

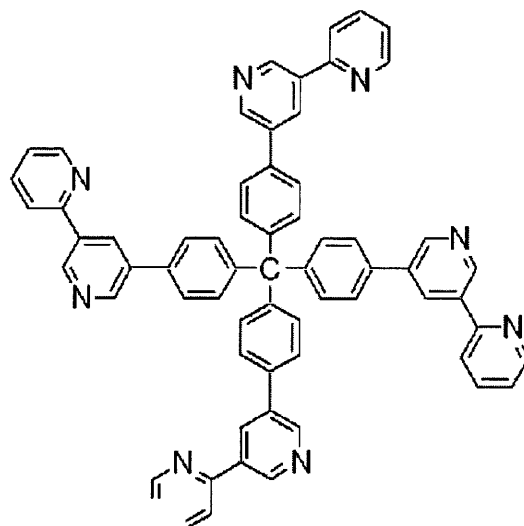
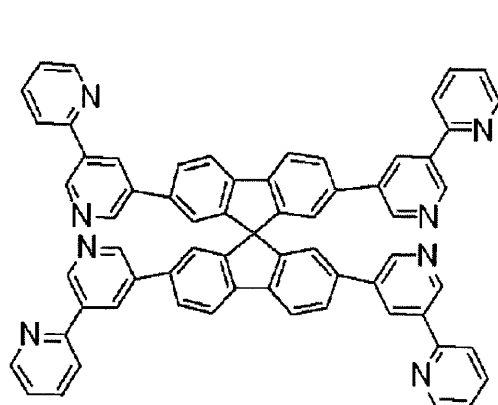
【 0 1 0 8】

40

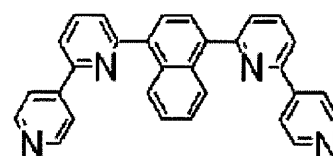
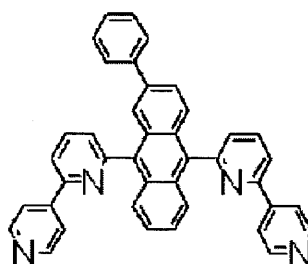
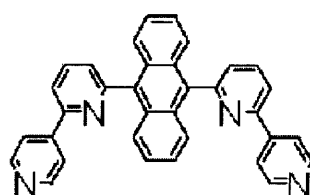
【化 4 1】



10



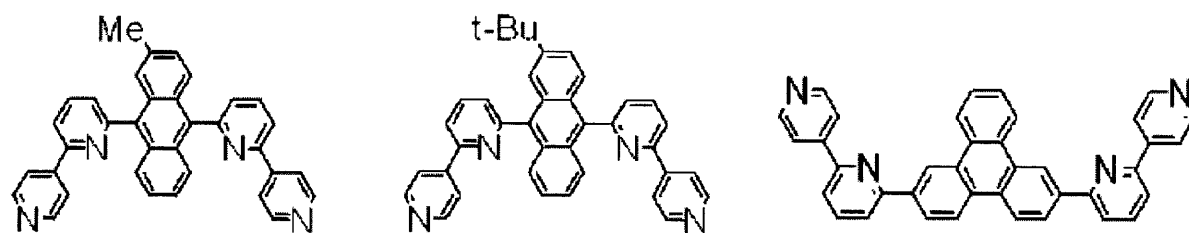
20



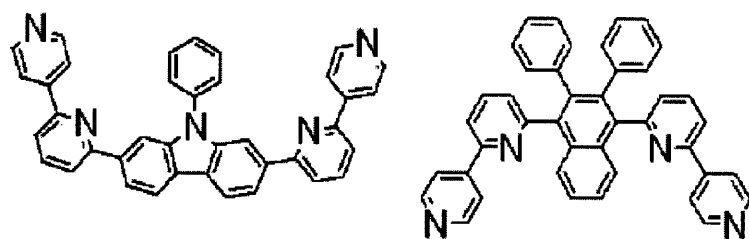
30

【 0 1 0 9 】

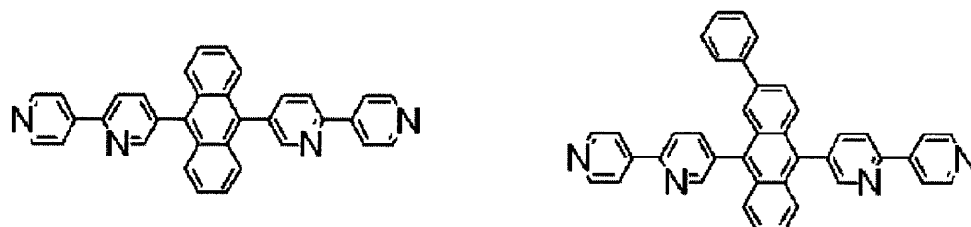
【化 4 2】



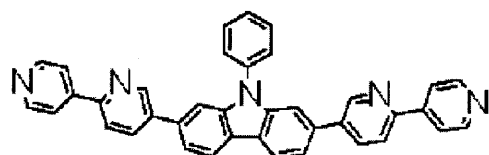
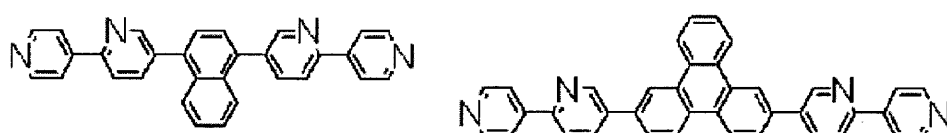
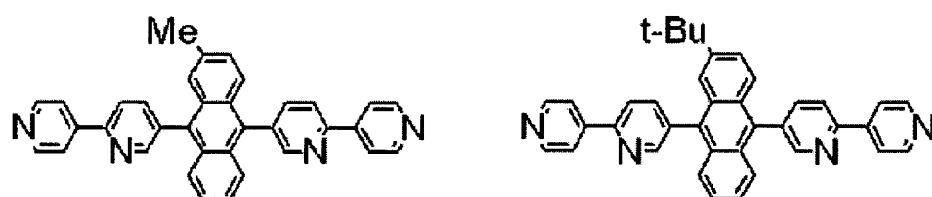
10



20



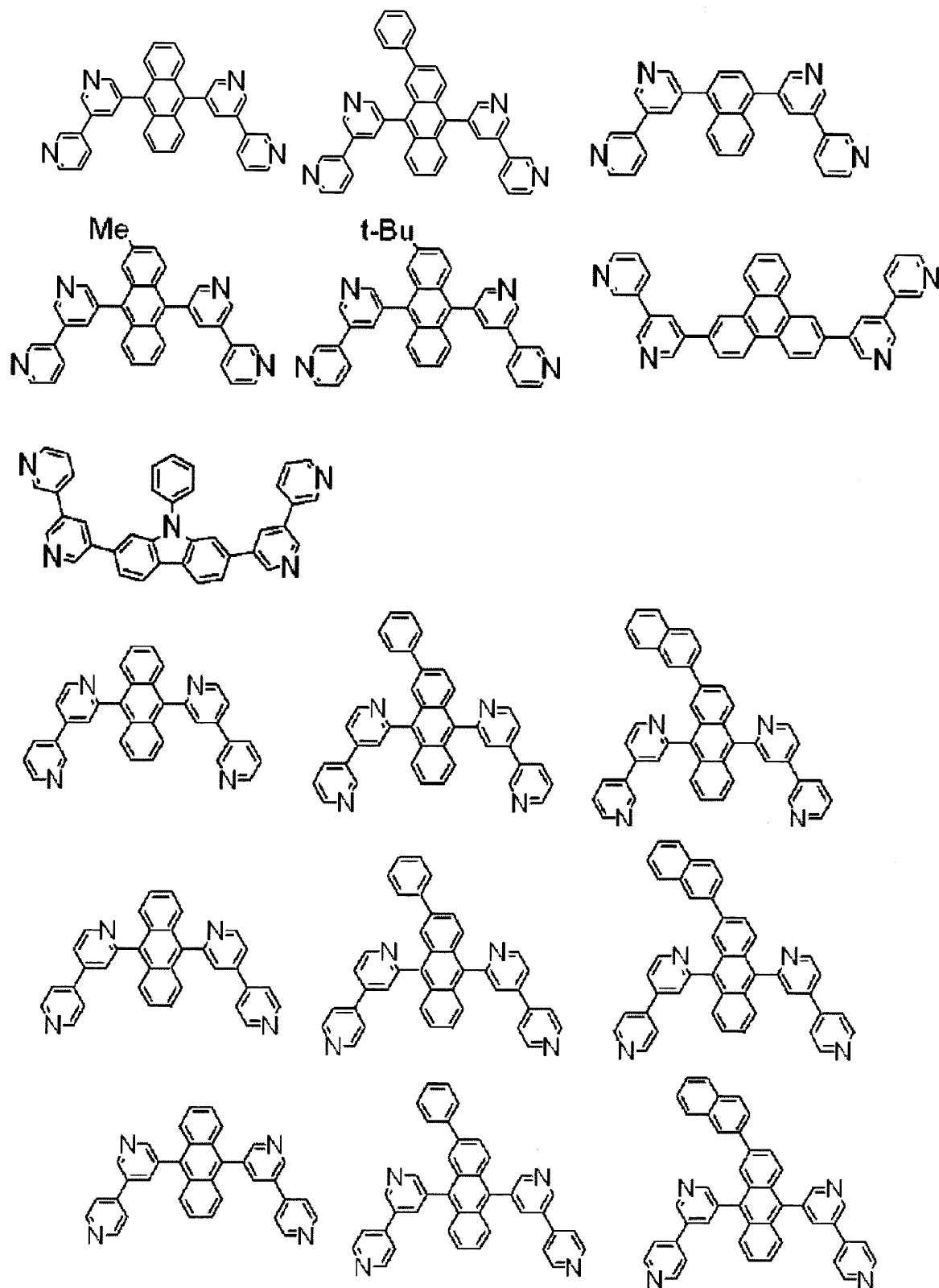
30



40

【 0 1 1 0 】

【化 4 3】



10

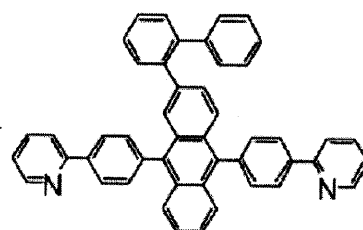
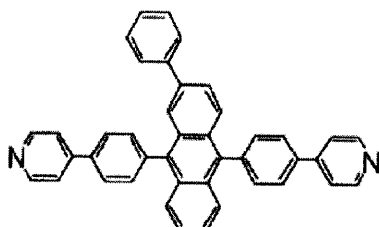
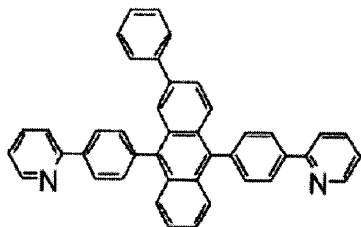
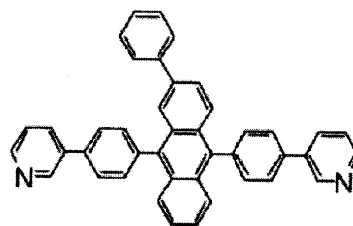
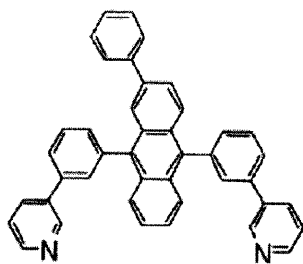
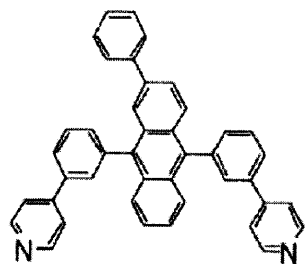
20

30

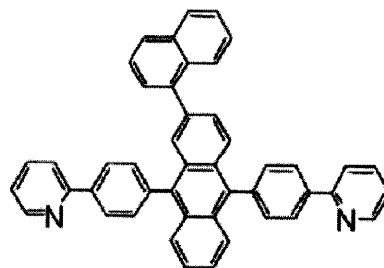
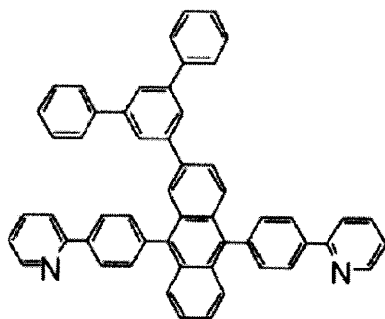
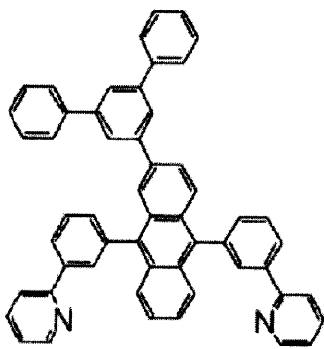
40

【 0 1 1 1 】

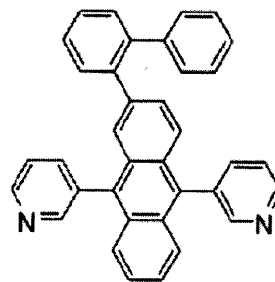
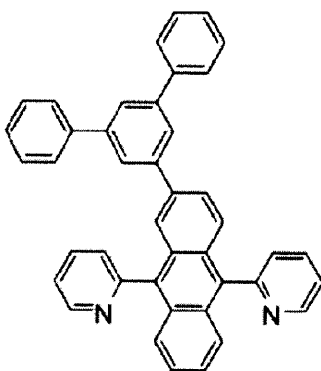
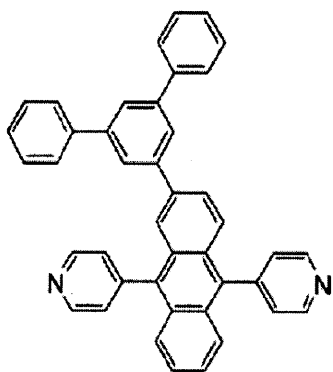
【化 4 4】



10



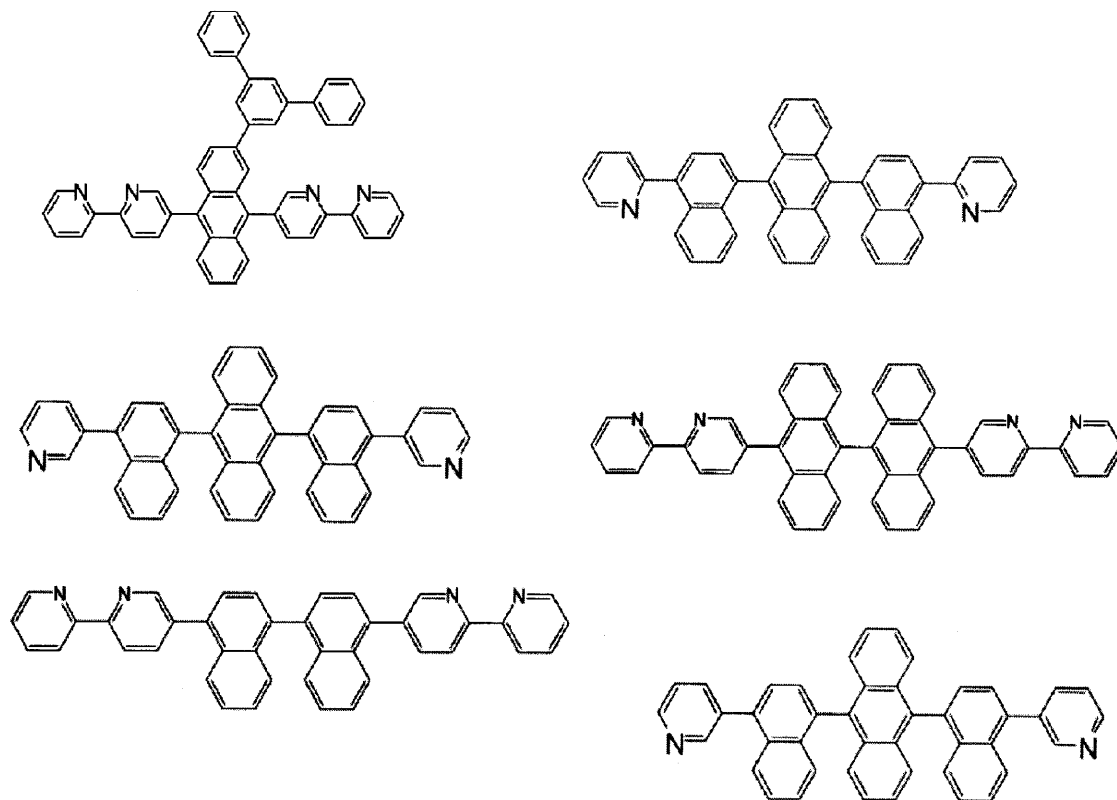
20



30

【 0 1 1 2 】

【化 4 5】

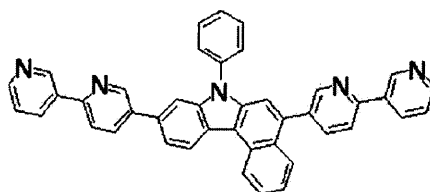
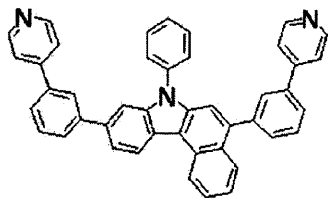
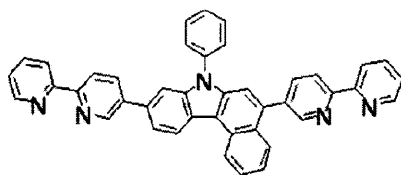
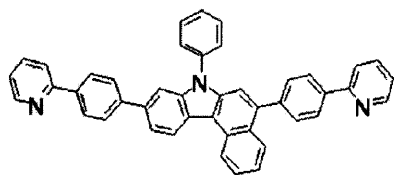


10

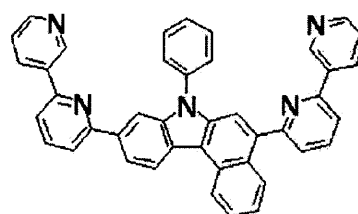
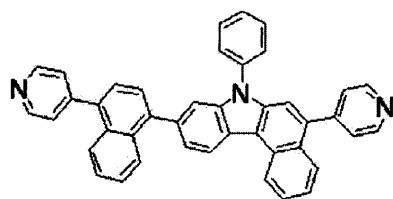
20

【 0 1 1 3】

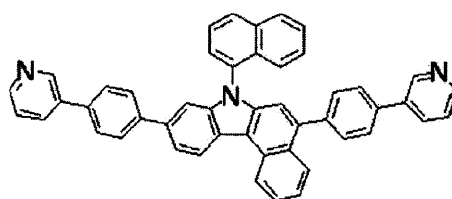
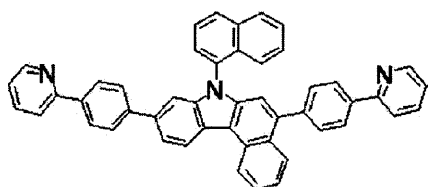
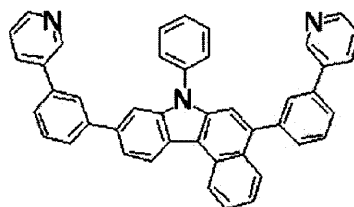
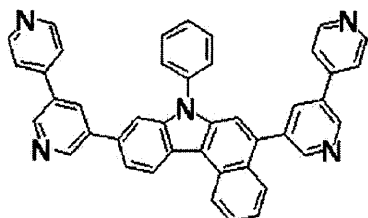
【化 4 6】



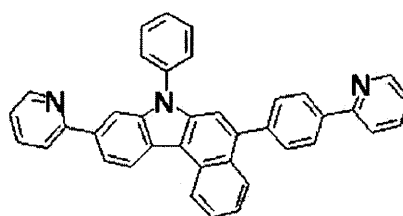
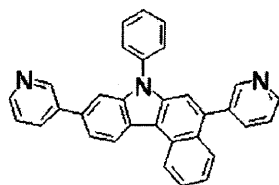
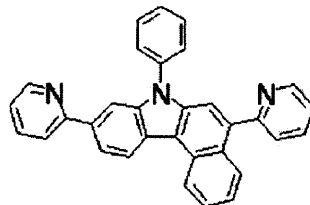
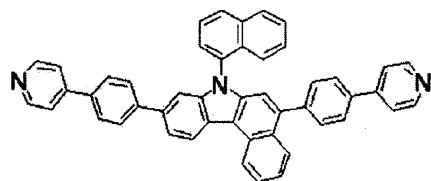
10



20



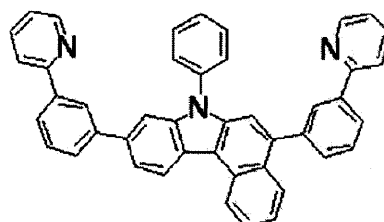
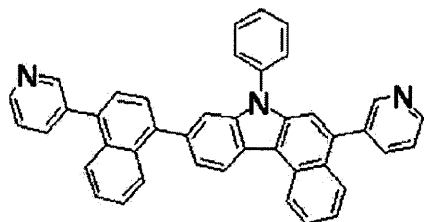
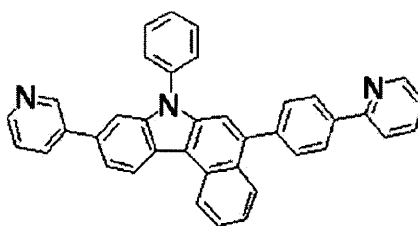
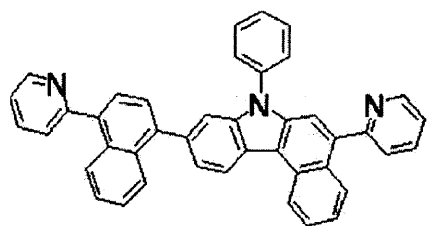
30



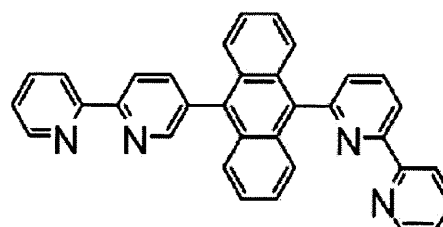
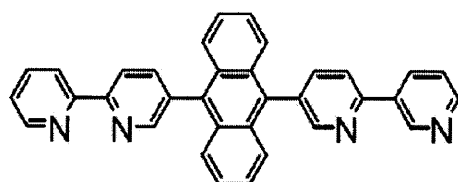
40

【 0 1 1 4 】

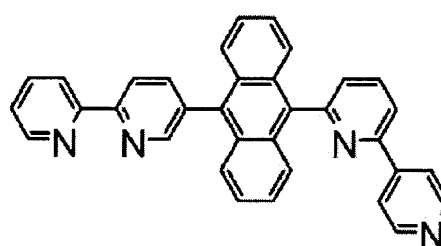
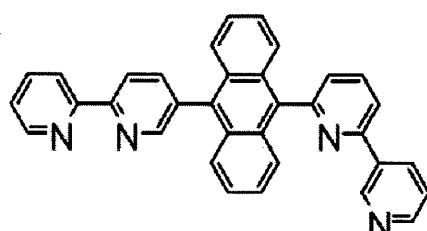
【化 4 7】



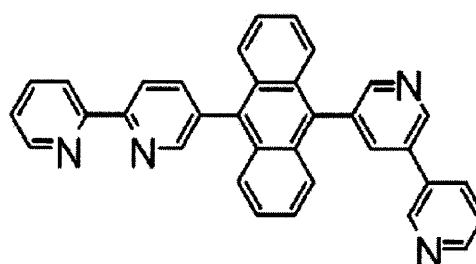
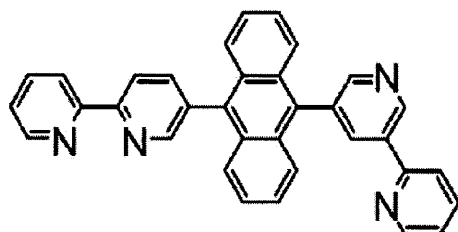
10



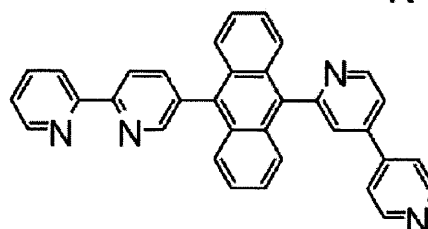
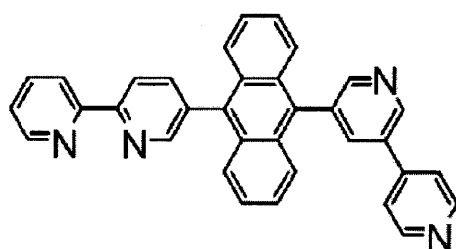
20



30

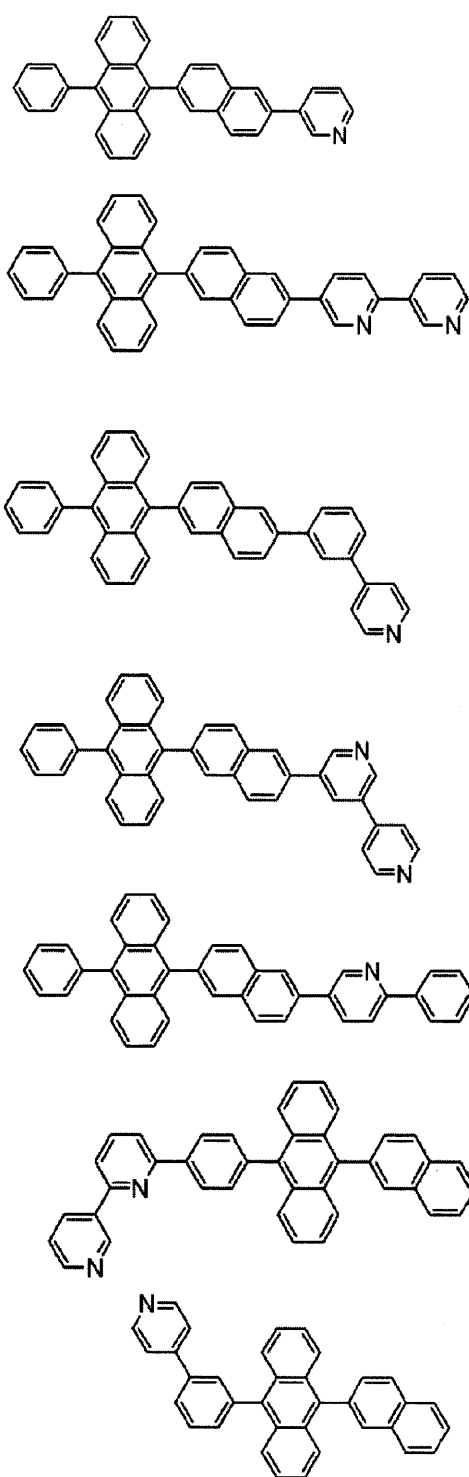
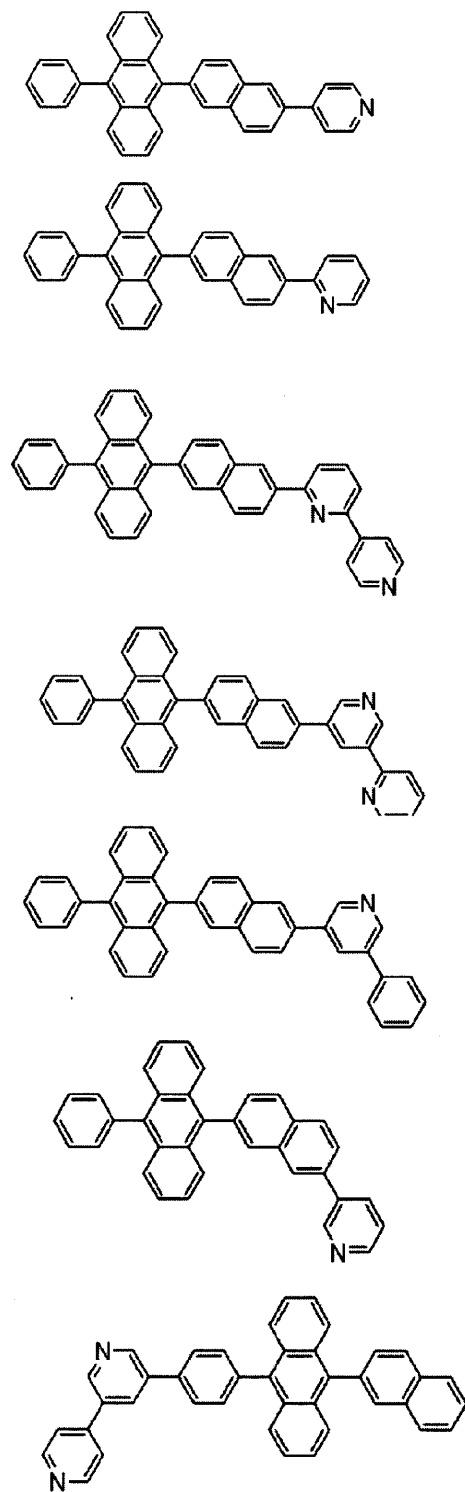


40



【 0 1 1 5 】

【化 4 8】



10

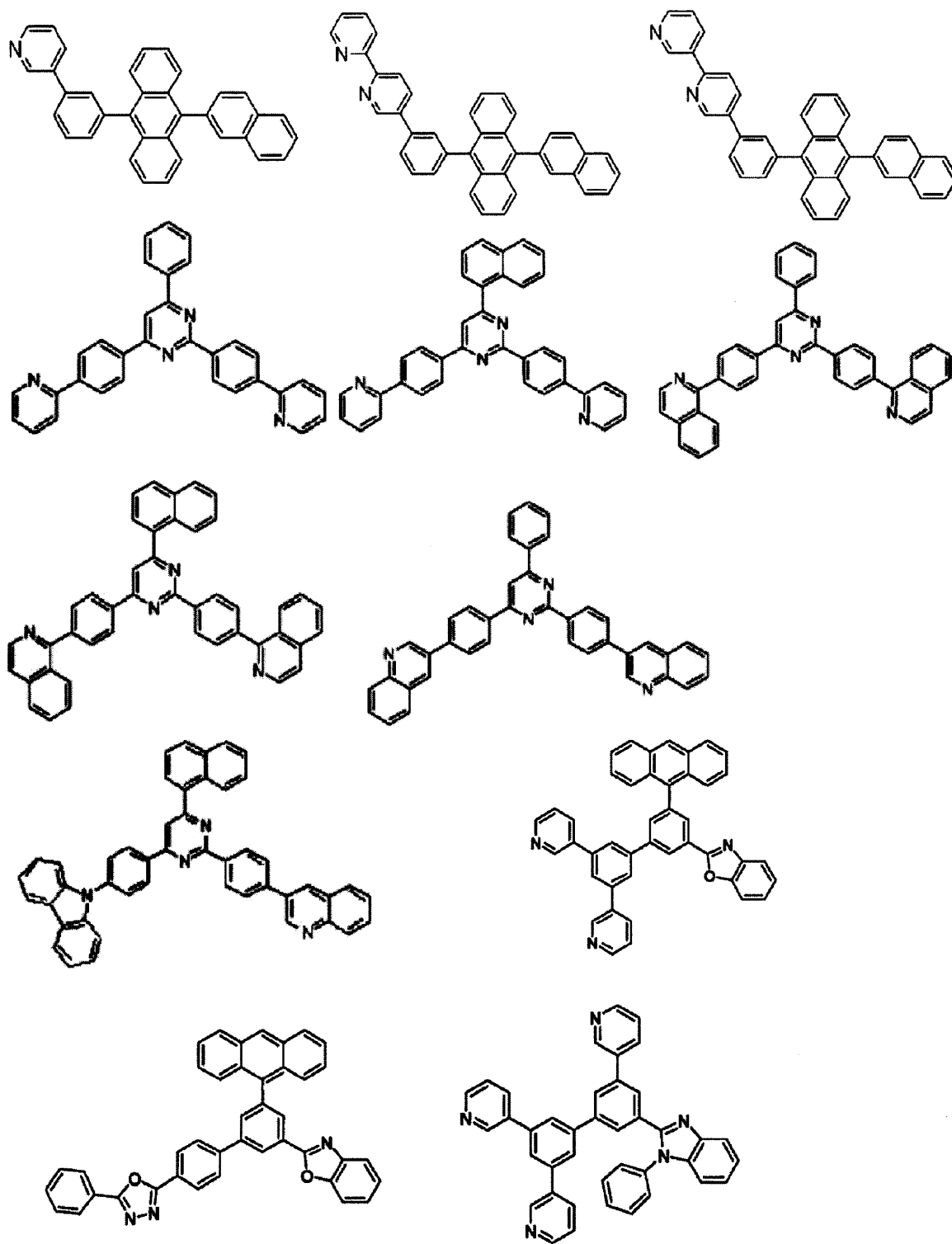
20

30

40

【 0 1 1 6 】

【化 4 9】



10

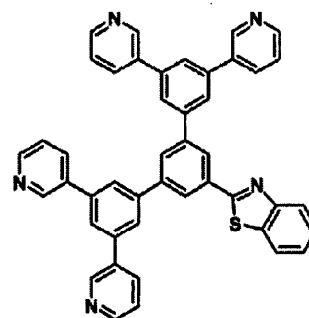
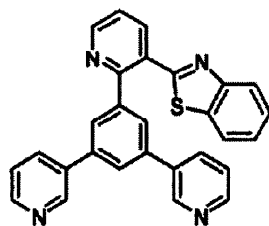
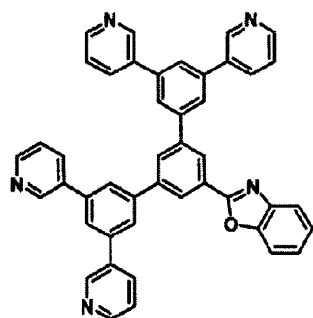
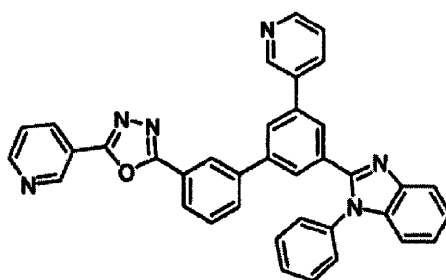
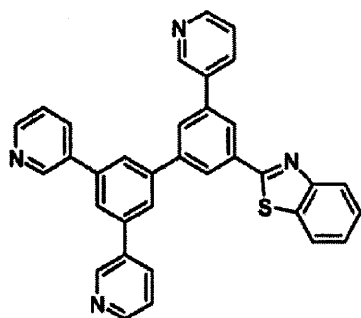
20

30

40

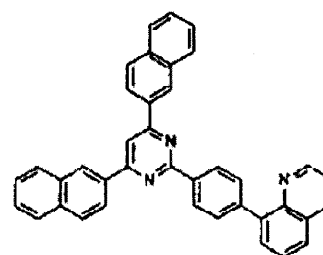
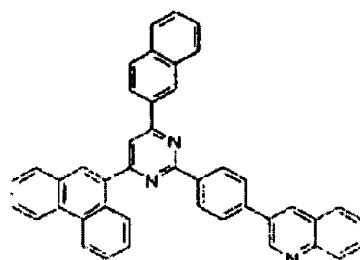
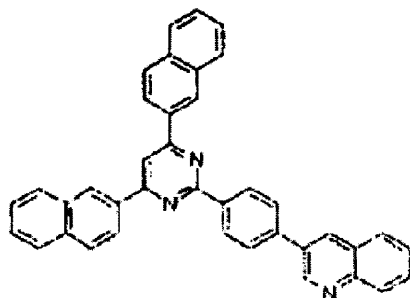
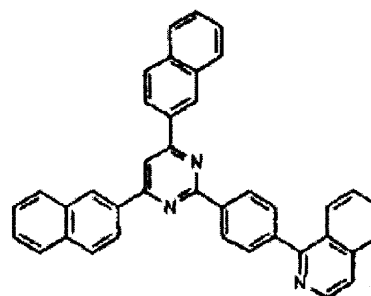
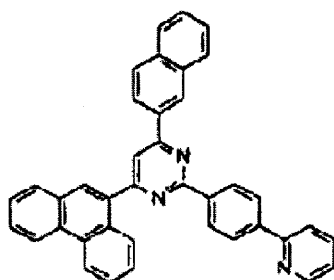
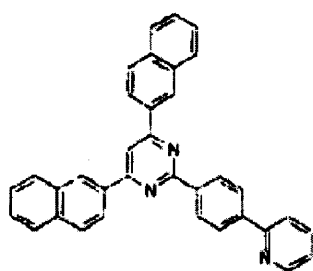
【 0 1 1 7 】

【化 5 0】



10

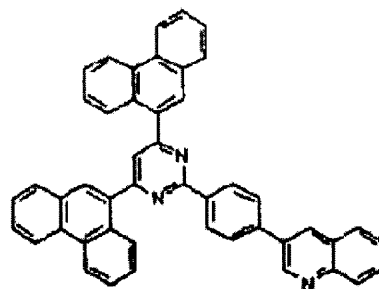
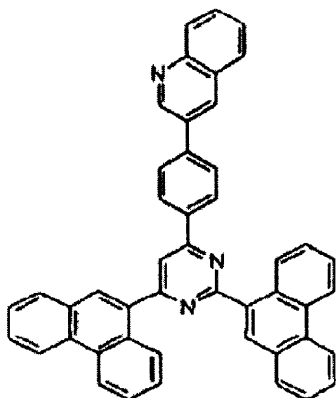
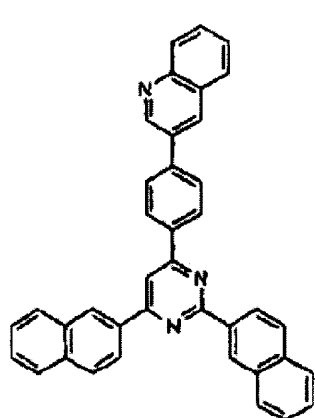
20



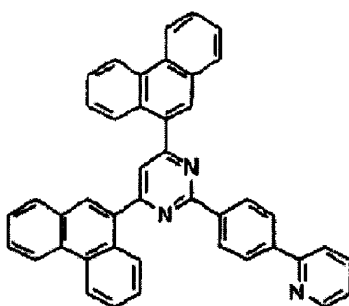
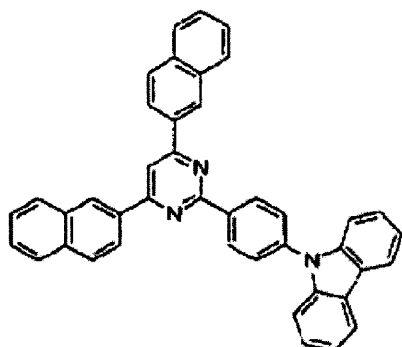
30

【 0 1 1 8 】

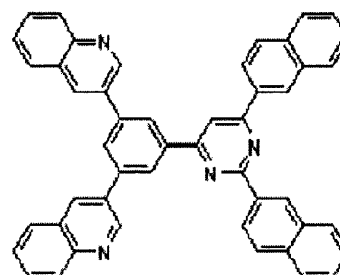
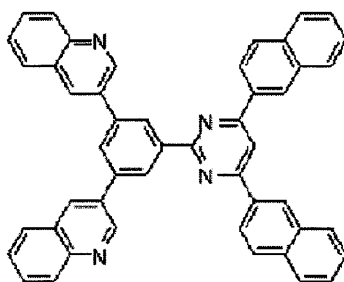
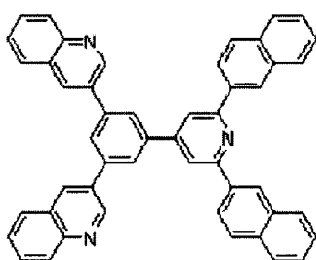
【化 5 1】



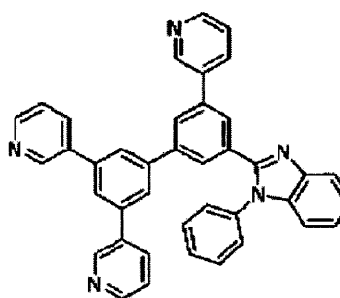
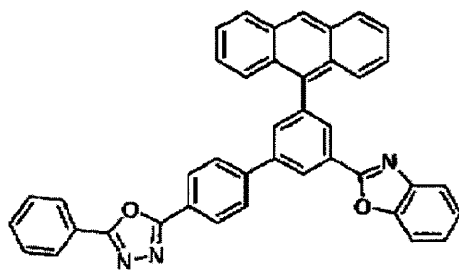
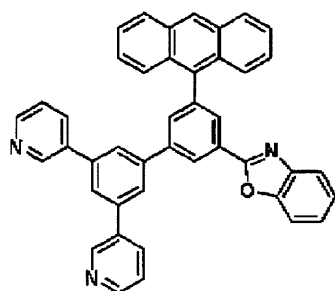
10



20



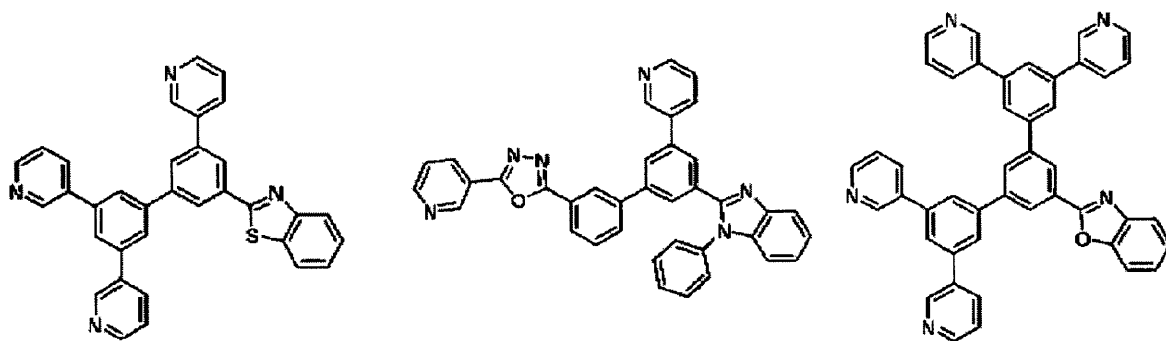
30



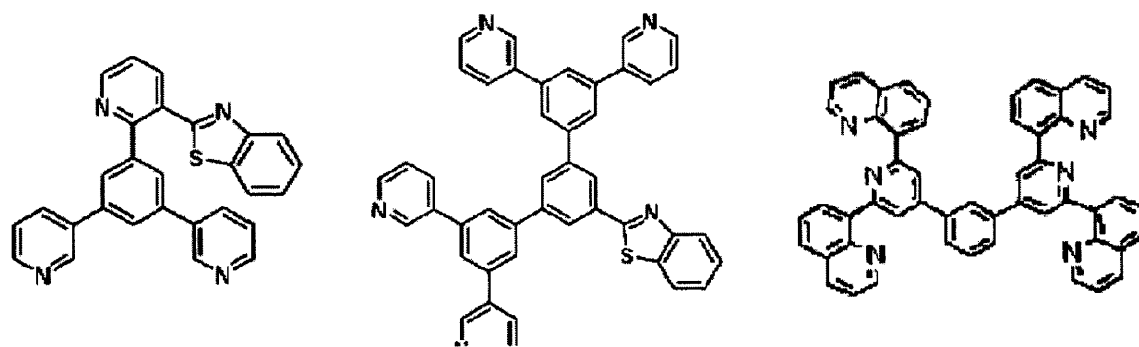
40

【 0 1 1 9 】

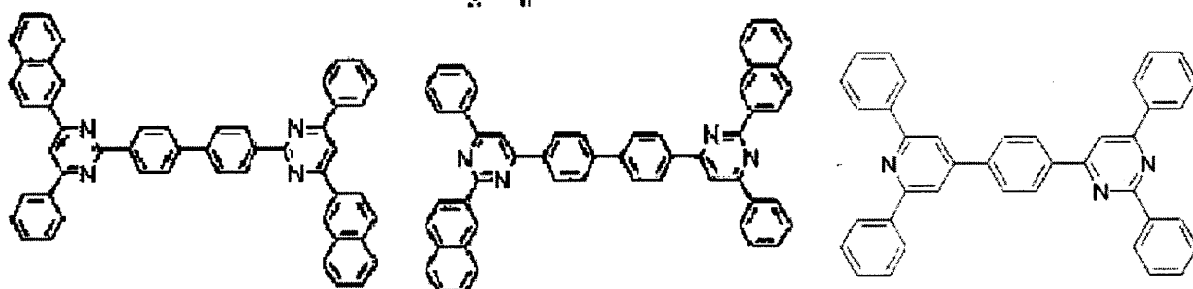
【化 5 2】



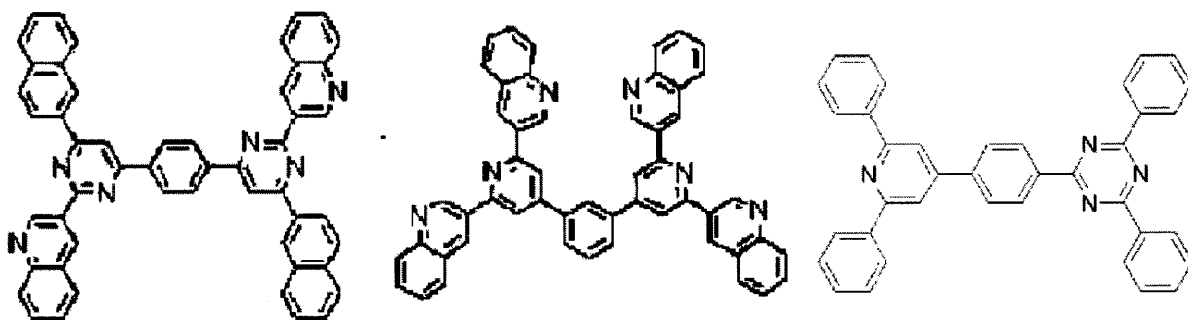
10



20

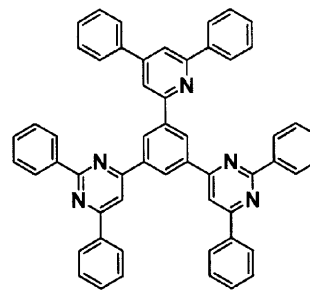
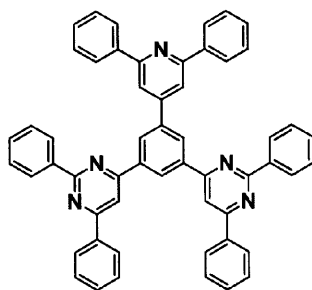
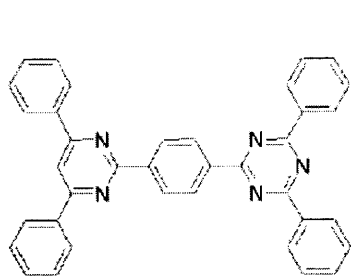


30

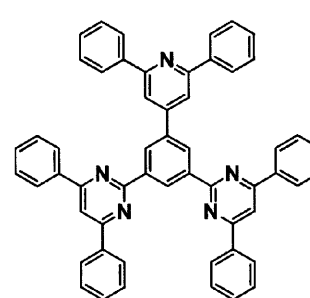
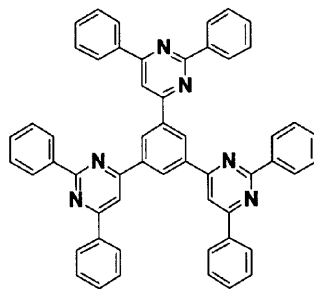
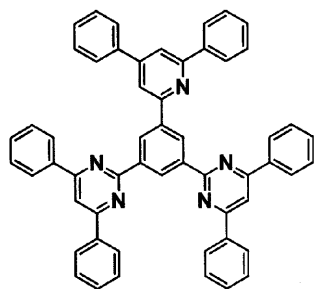


【 0 1 2 0 】

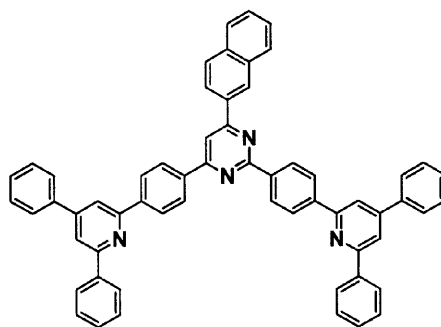
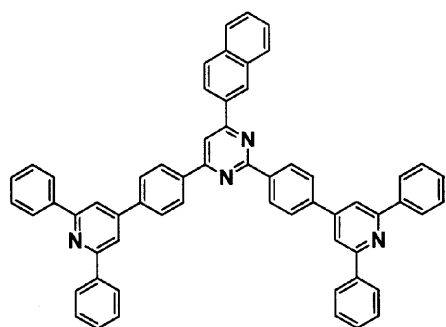
【化 5 3】



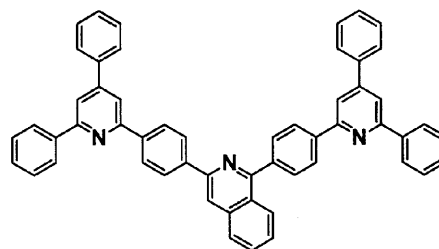
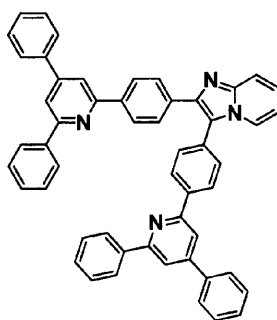
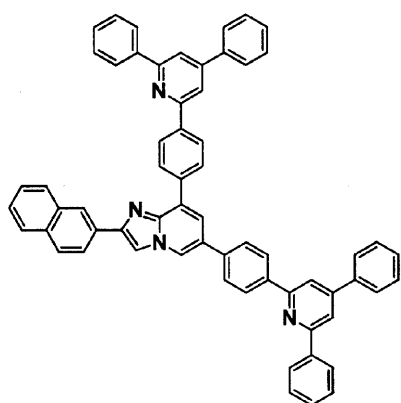
10



20



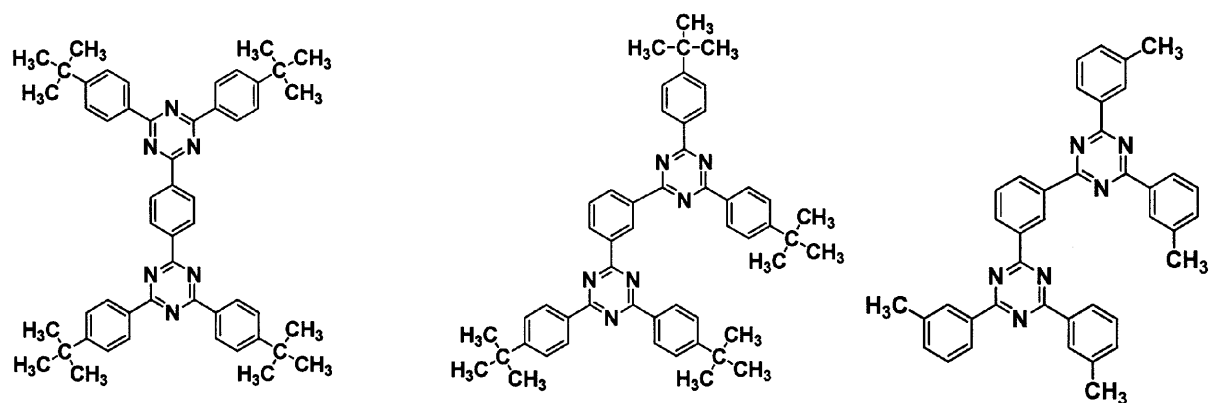
30



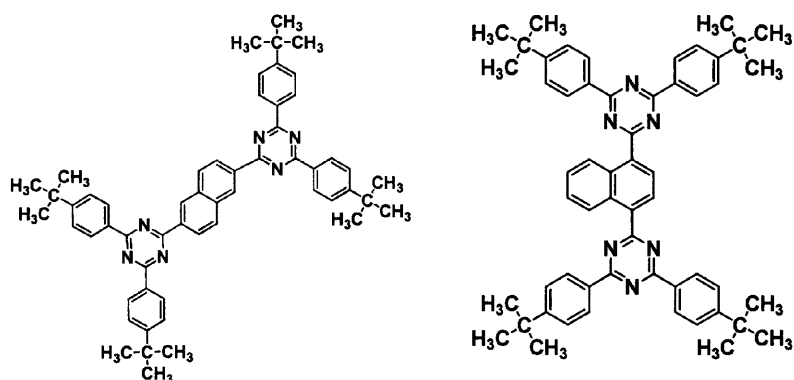
40

【 0 1 2 1】

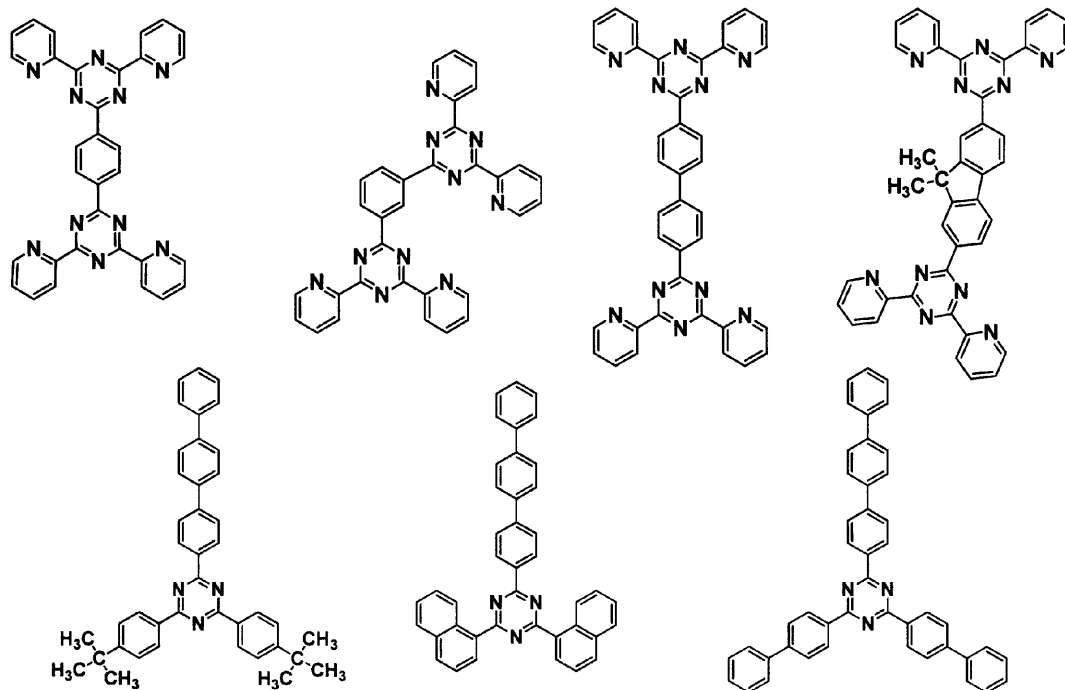
【化 5 4】



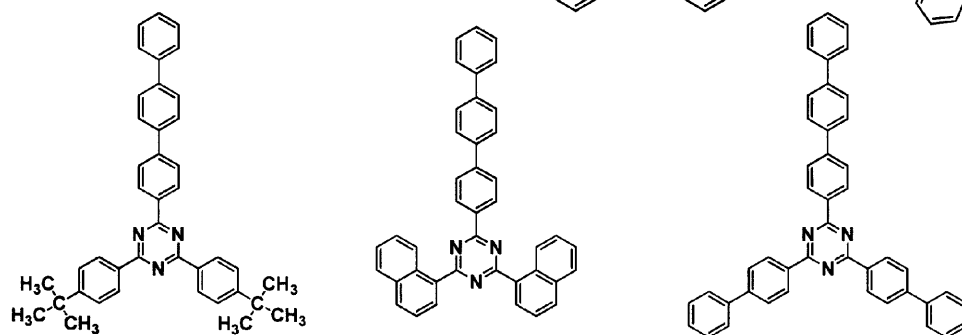
10



20



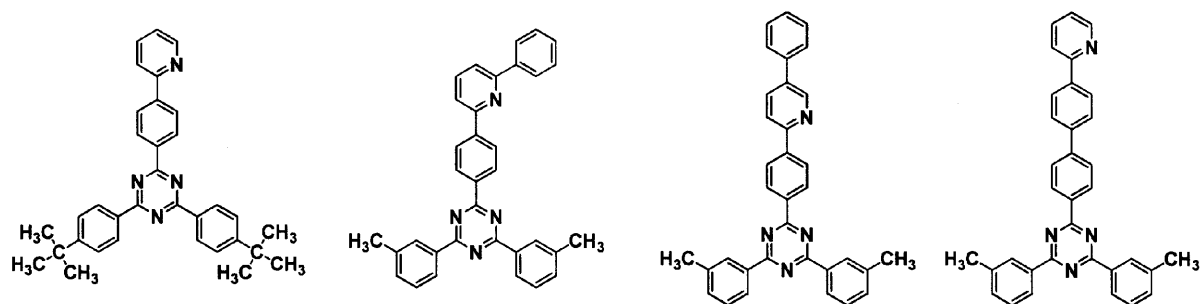
30



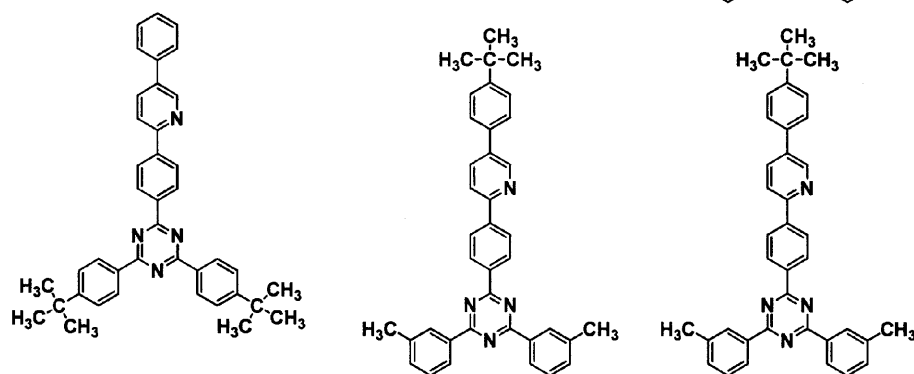
40

【 0 1 2 2】

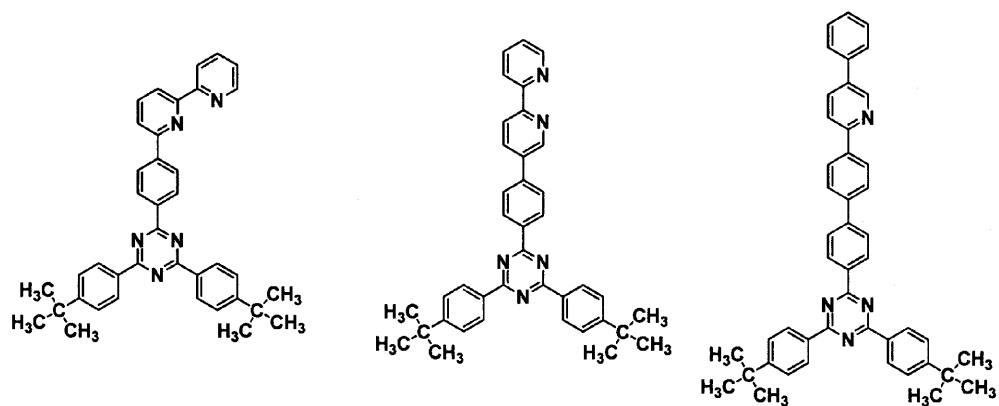
【化 5 5】



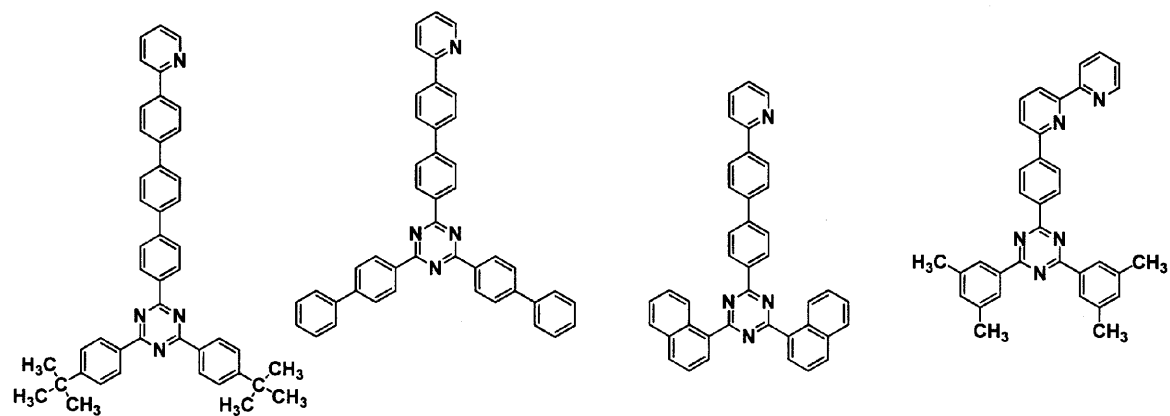
10



20



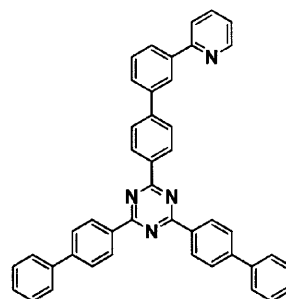
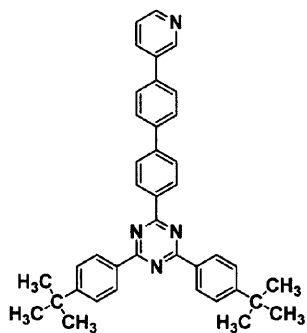
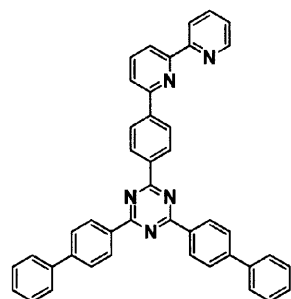
30



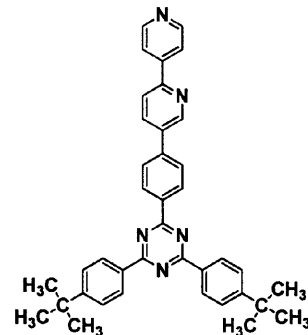
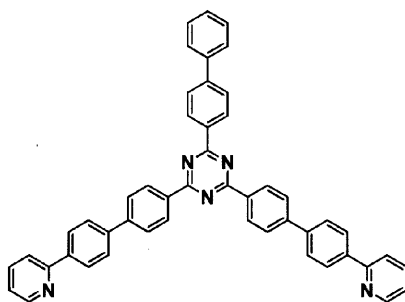
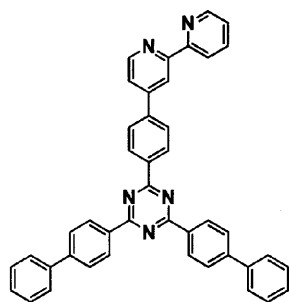
40

【 0 1 2 3 】

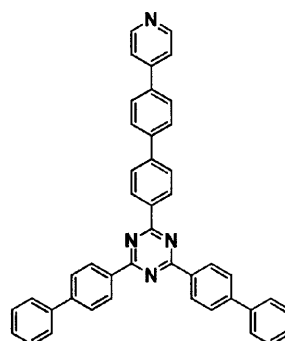
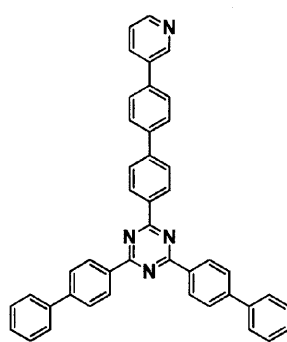
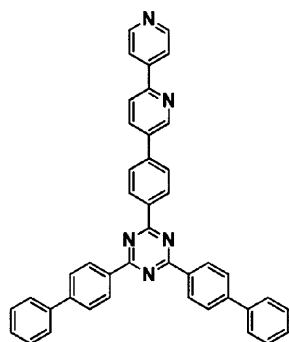
【化 5 6】



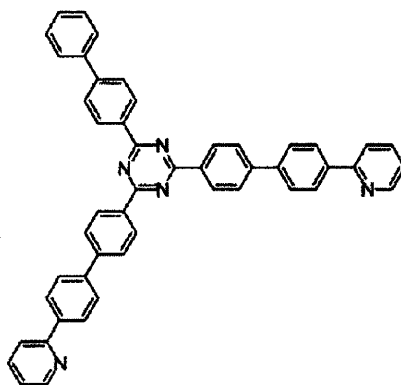
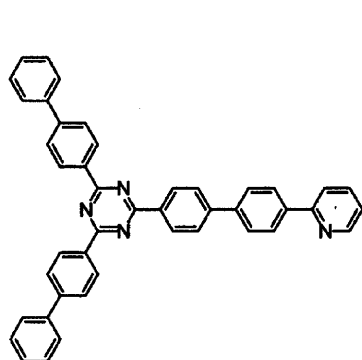
10



20



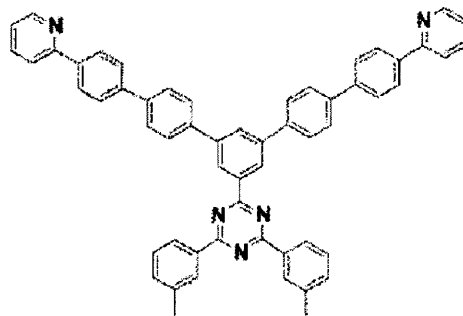
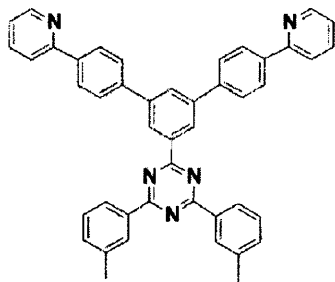
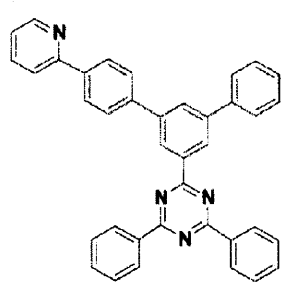
30



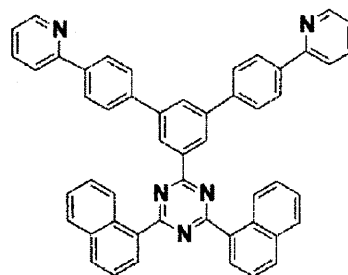
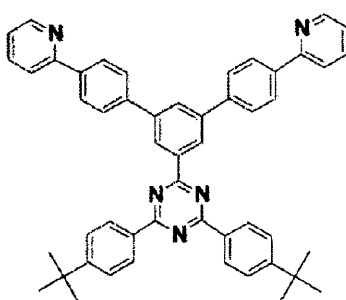
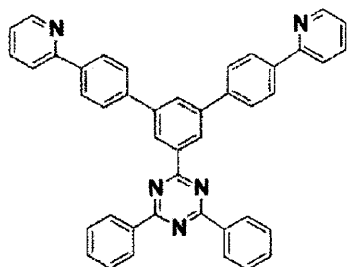
40

【 0 1 2 4】

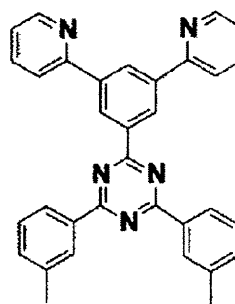
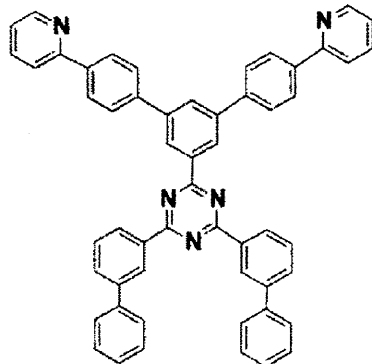
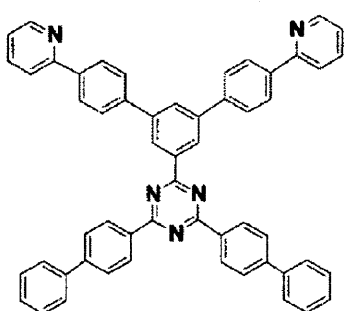
【化 5 7】



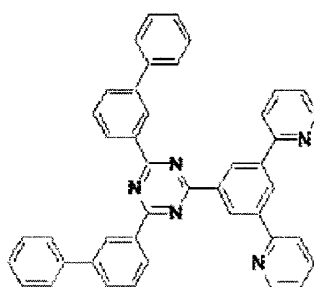
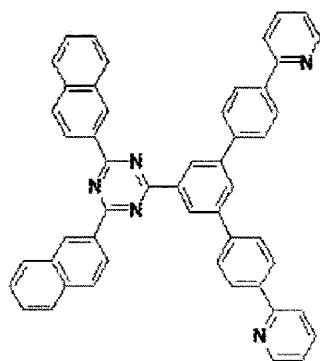
10



20



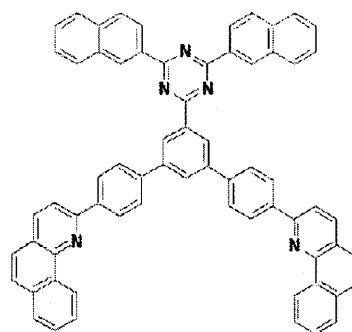
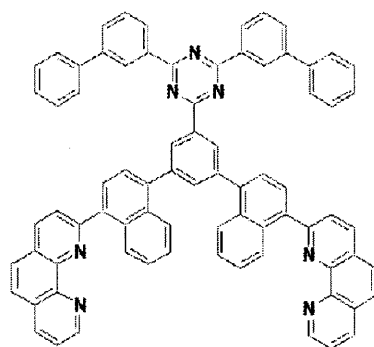
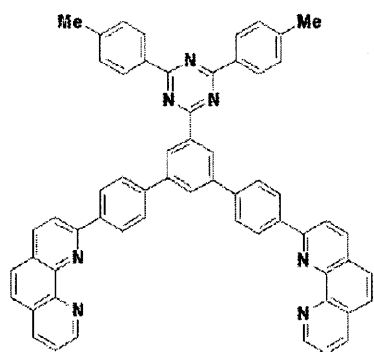
30



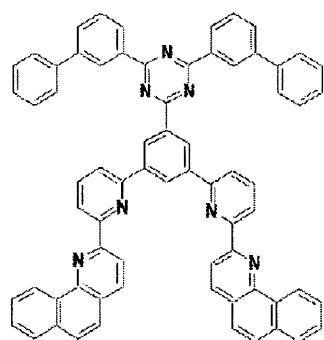
40

【 0 1 2 5 】

【化 5 8】



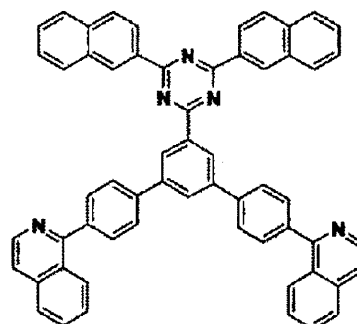
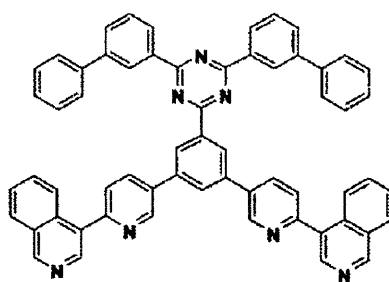
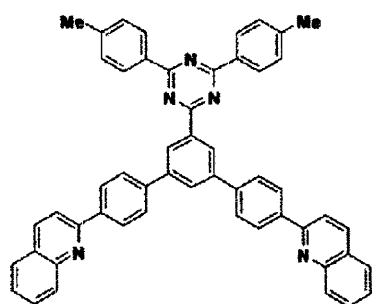
10



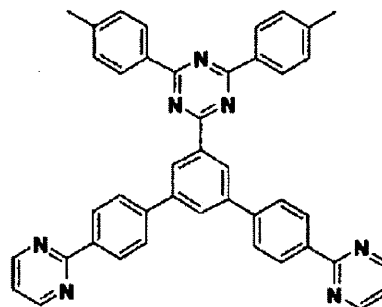
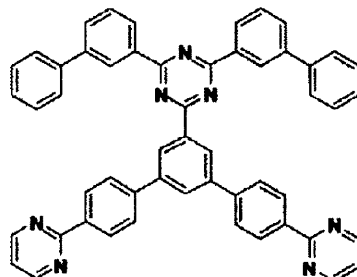
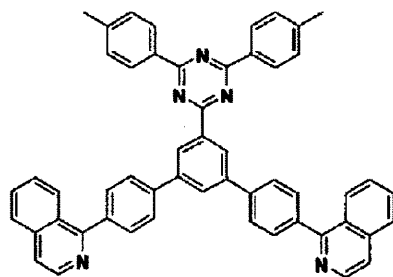
20

【 0 1 2 6 】

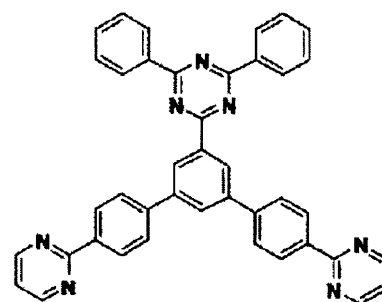
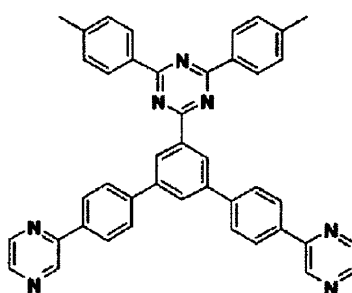
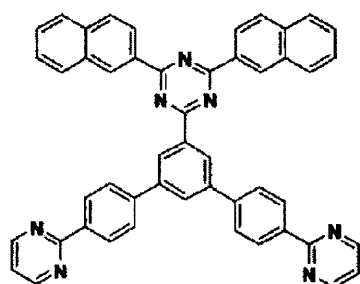
【化 5 9】



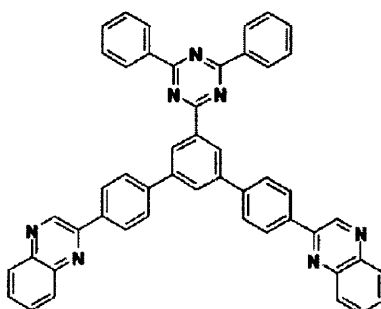
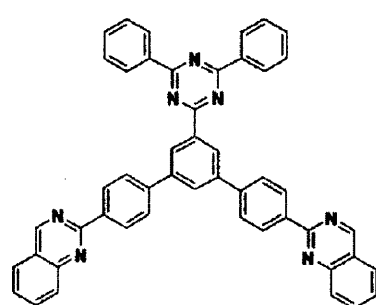
10



20

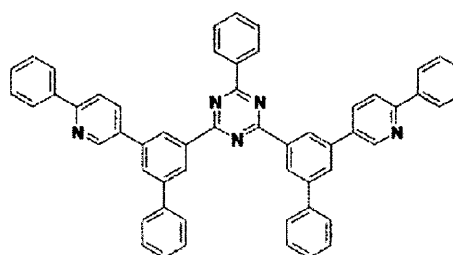
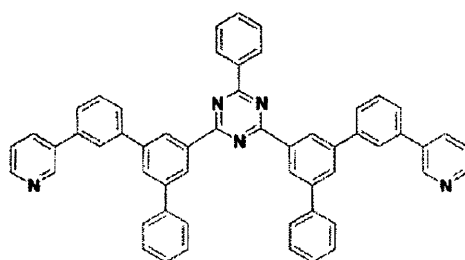
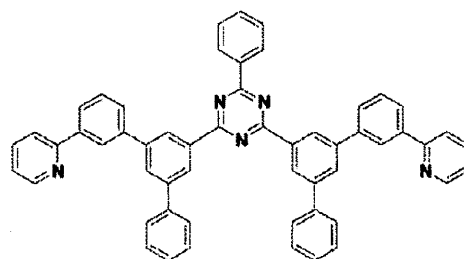
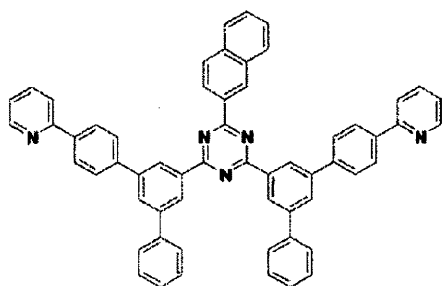
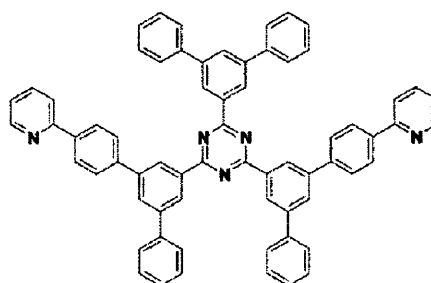
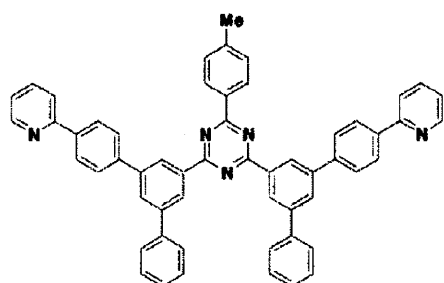
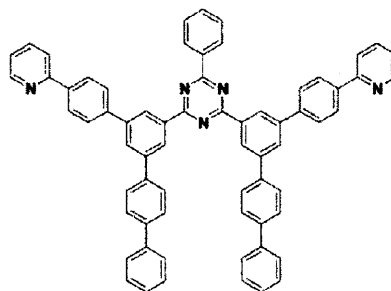
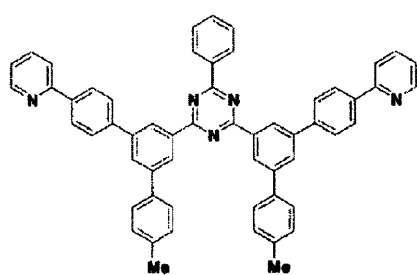
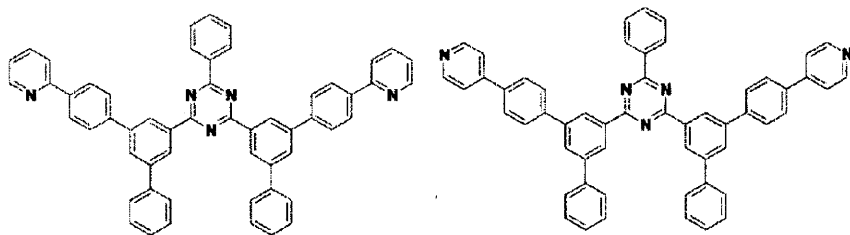


30



【 0 1 2 7 】

【化 6 0】



10

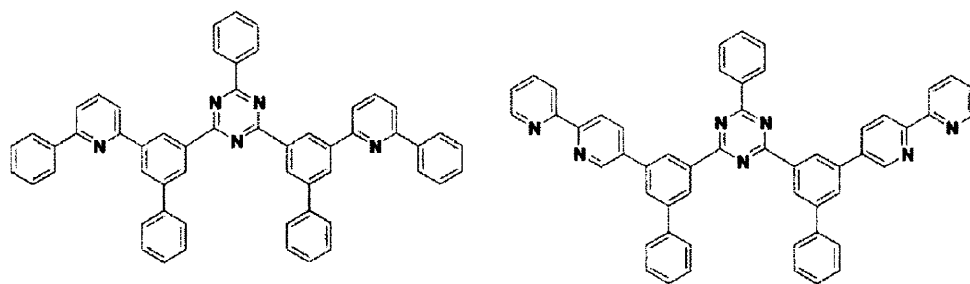
20

30

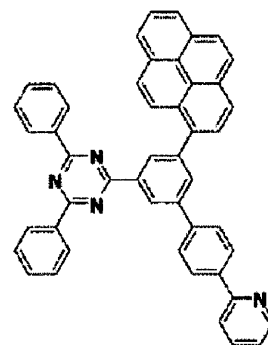
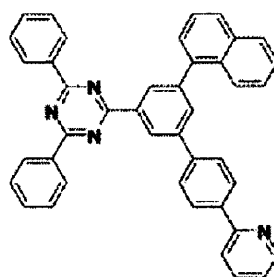
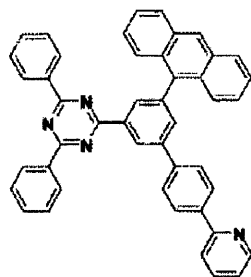
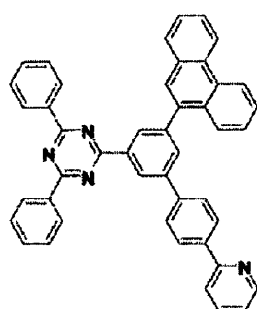
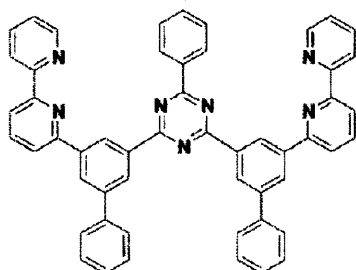
40

【 0 1 2 8】

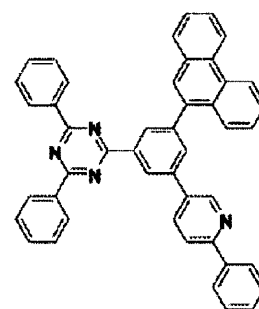
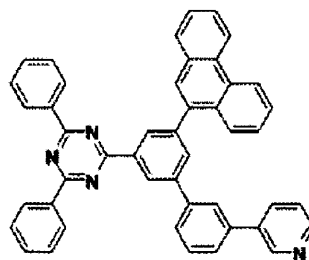
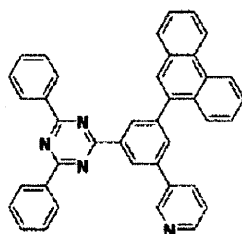
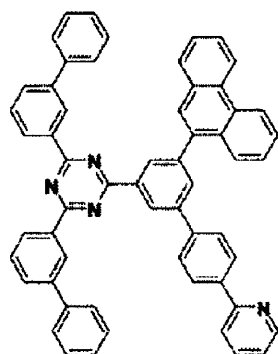
【化 6 1】



10



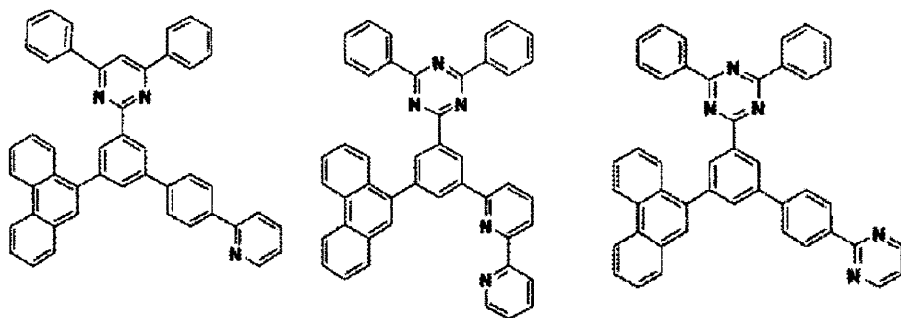
20



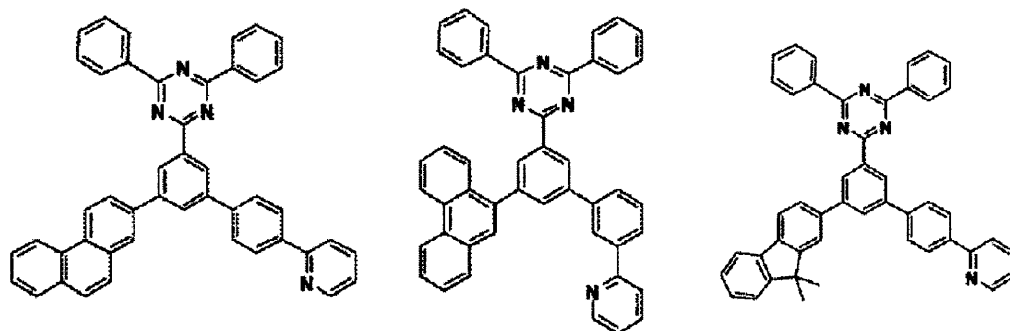
30

【 0 1 2 9】

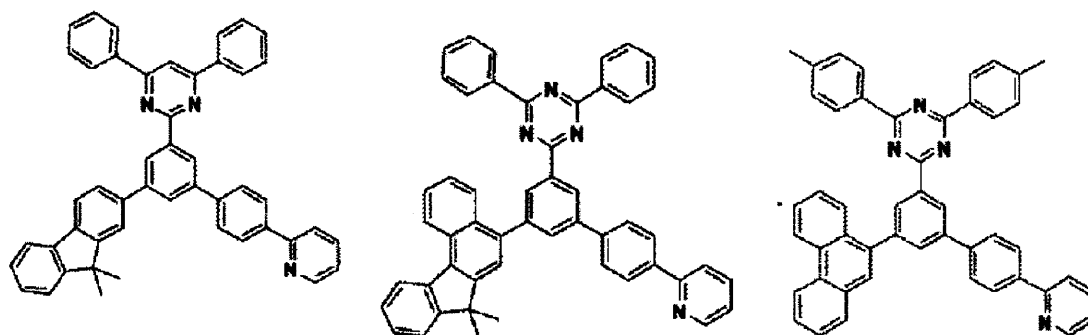
【化 6 2】



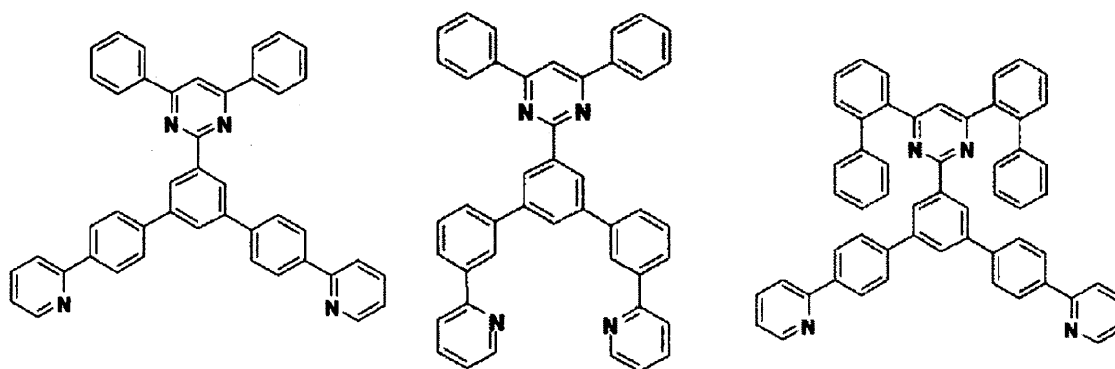
10



20



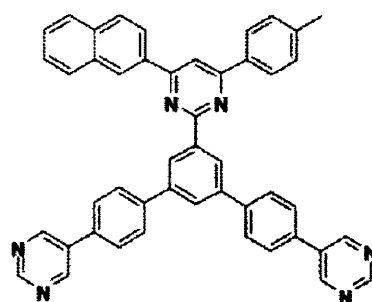
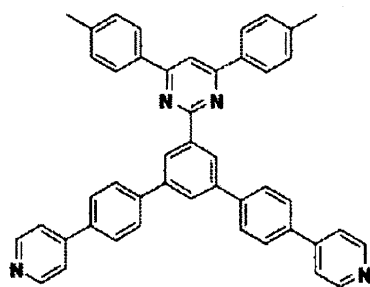
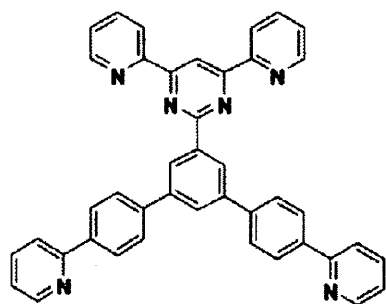
30



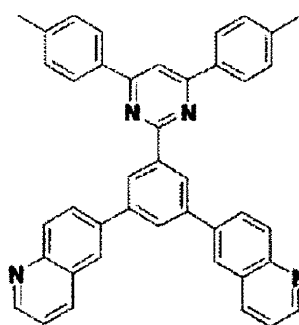
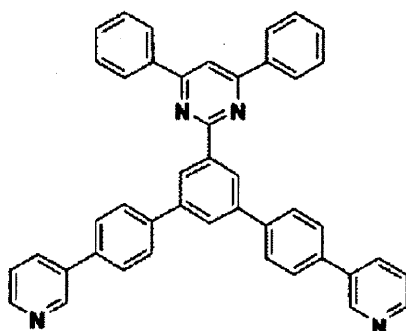
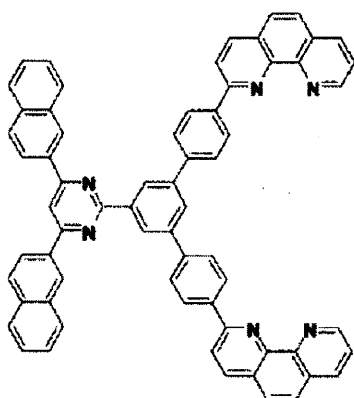
40

【 0 1 3 0 】

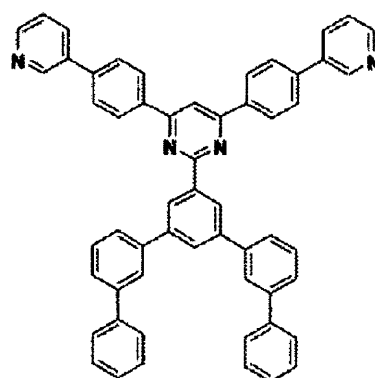
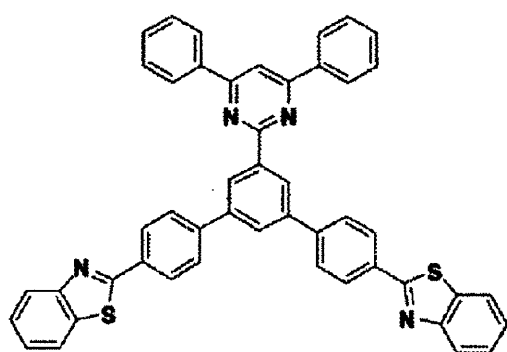
【化 6 3】



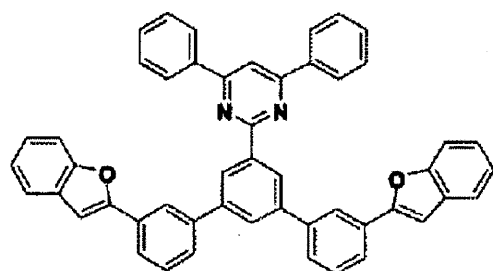
10



20



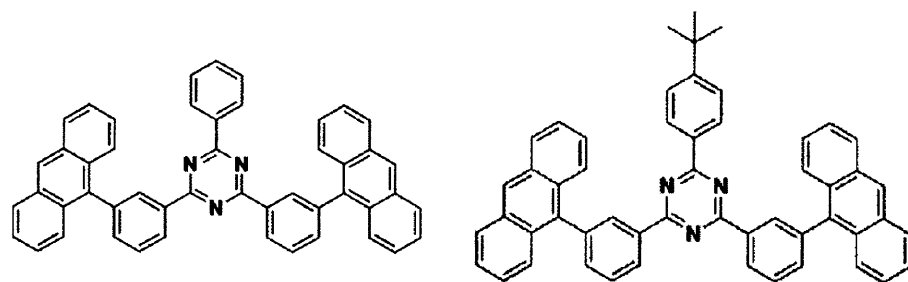
30



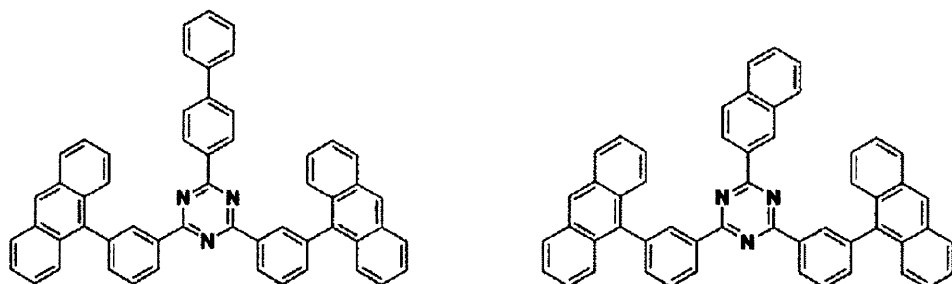
40

【 0 1 3 1 】

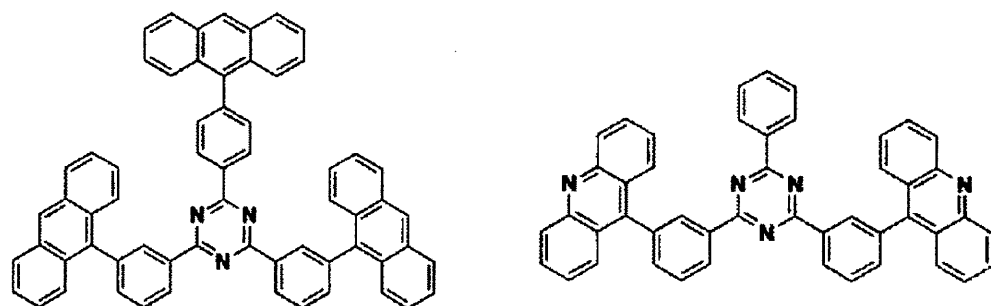
【化 6 4】



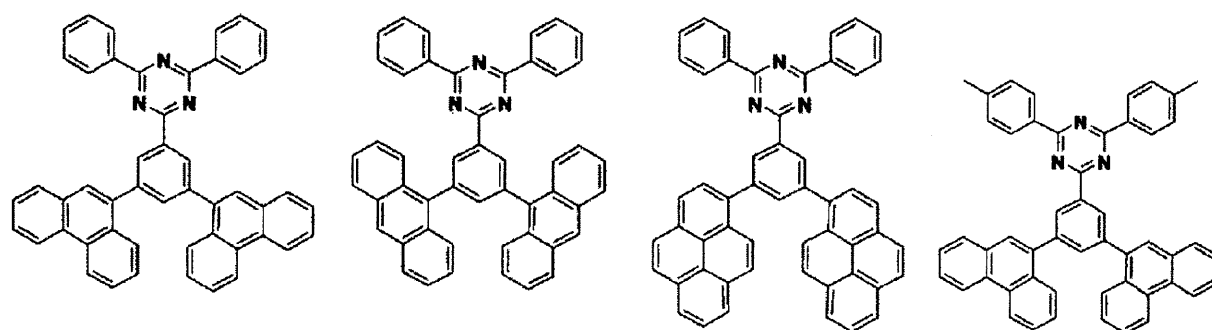
10



20



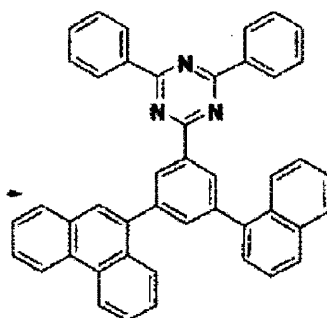
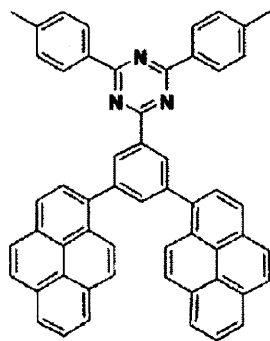
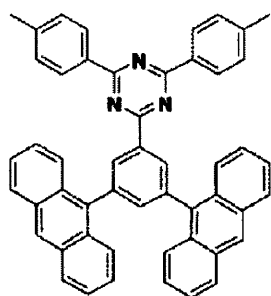
30



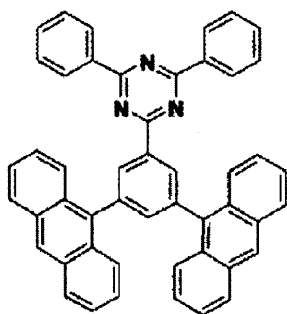
【 0 1 3 2 】

40

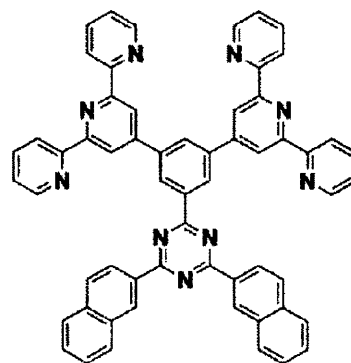
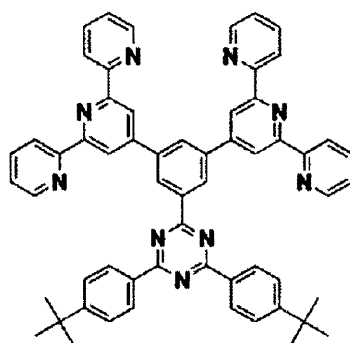
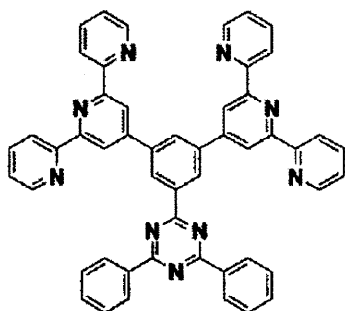
【化 6 5】



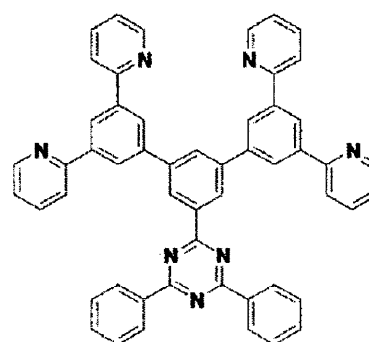
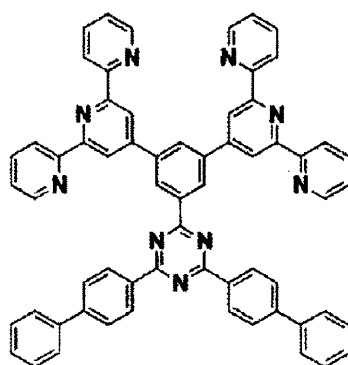
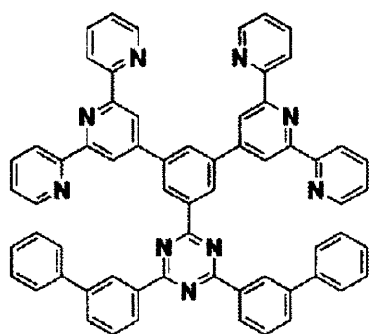
10



20



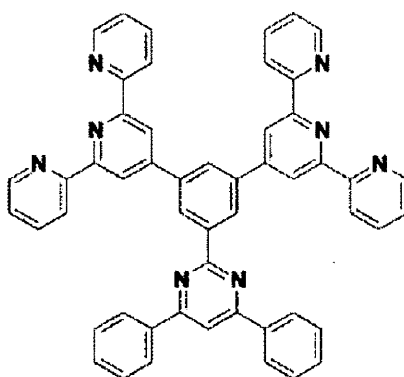
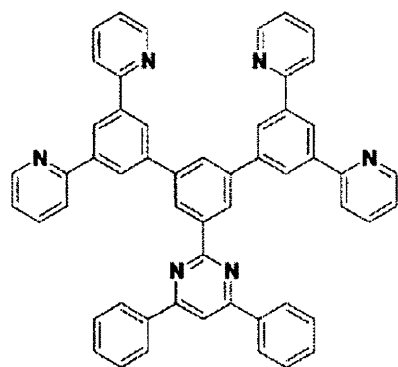
30



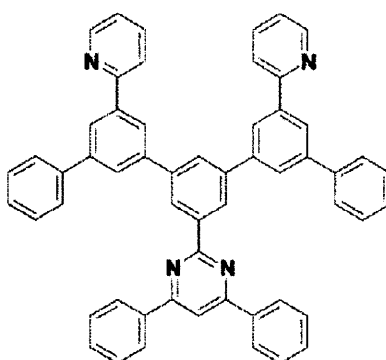
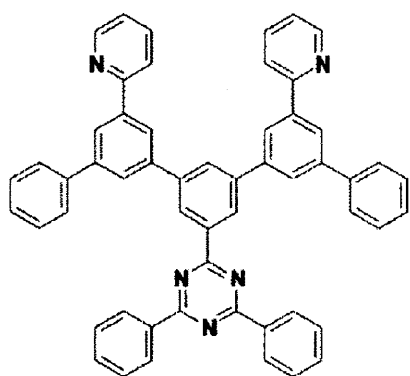
40

【 0 1 3 3 】

【化 6 6】



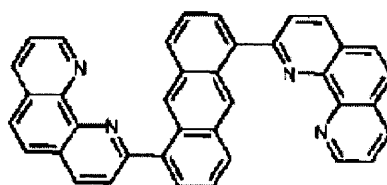
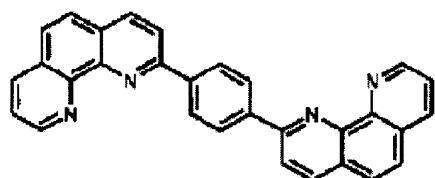
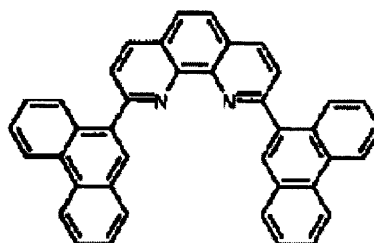
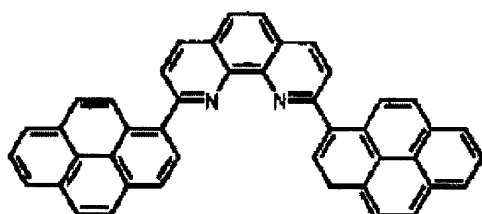
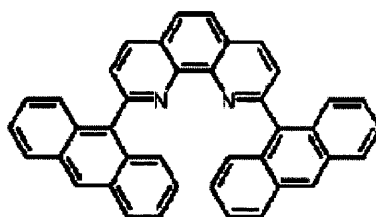
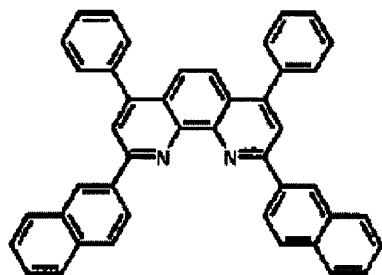
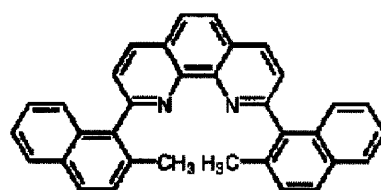
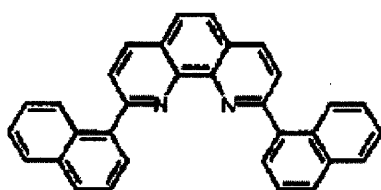
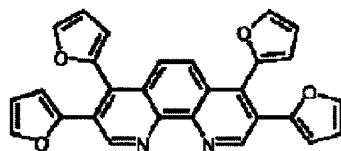
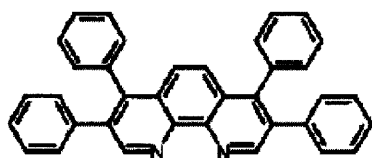
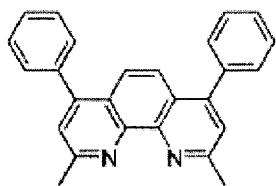
10



20

【 0 1 3 4 】

【化 6 7】



【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

10

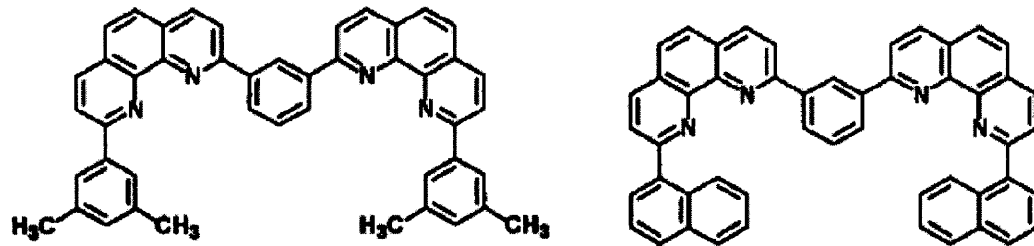


30

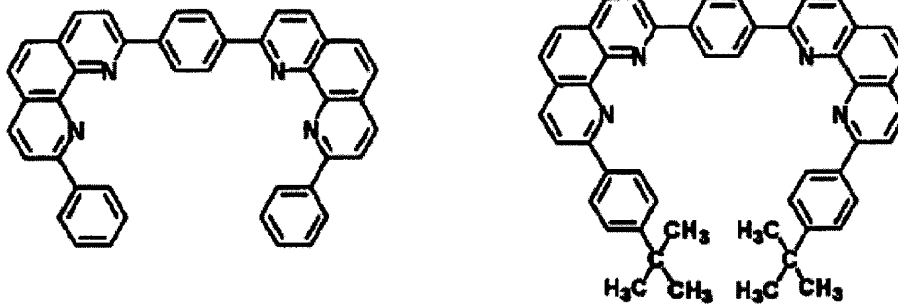
40

【 0 1 3 6 】

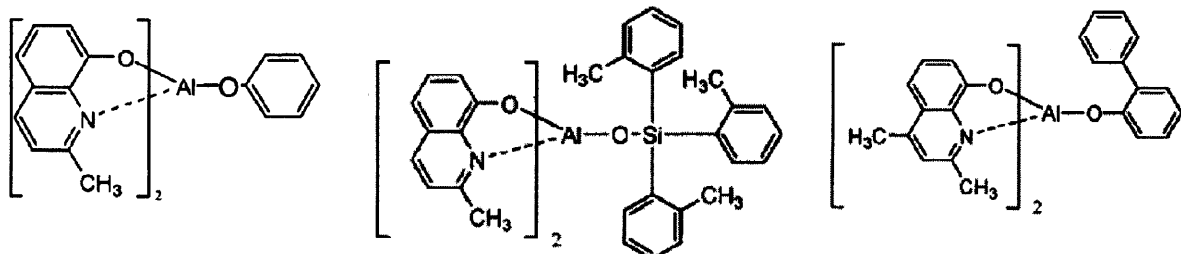
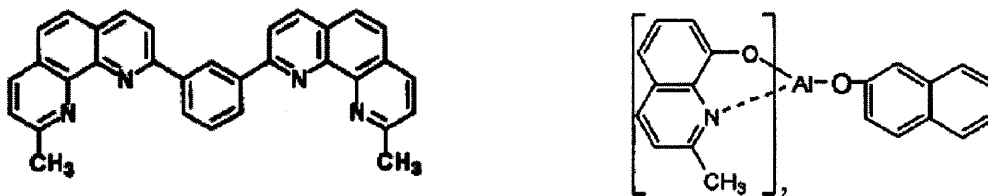
【化 6 9】



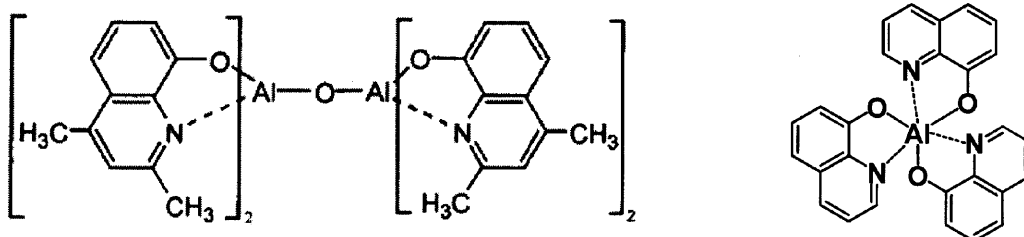
10



20



30



40

【0137】

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少なくとも正孔輸送層、発光層および電子輸送層が存在し、電気エネルギーにより発光する。

【0138】

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、正孔輸送層／発光層／電子輸送層の構成の他に、1) 正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層、2) 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。

50

【0139】

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。

【0140】

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300Ω/□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10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、20Ω/□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50～300nmの間で用いられることが多い。

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、SiO₂などのバリアコートを施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。

【0141】

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、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。

【0142】

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。

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。

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

10

20

30

40

50

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 (TPD 232)、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-MTDATA)、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) といったアリールアミン誘導体、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。一般式 (1) または (12) で表される化合物も、同様に正孔注入層に用いることができ、これらの中でも浅い HOMO 準位を有するものが、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より好ましく用いられる。

【0143】

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。

【0144】

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 (TBPAH) のような電荷移動錯体が挙げられる。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)、ラジアレーン誘導体、p - フルオラニル、p - クロラニル、p - プロマニル、p - ベンゾキノン、2, 6 - ジクロロベンゾキノン、2, 5 - ジクロロベンゾキノン、テトラメチルベンゾキノン、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ン、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 - ナフトキノン、2, 3 - ジクロロナフトキノン、1 - ニトロナフトレン、2 - ニトロナフトレン、1, 3 - ジニトロナフトレン、1, 5 - ジニトロナフトレン、9 - シアノアントラセン、9 - ニトロアントラセン、9, 10 - アントラキノン、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、C60、および C70 などが挙げられる。

【0145】

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。

アクセプター性化合物は、特に限定されるものではないが、正孔注入層に用いられる化合物に対して 0.1 ~ 50 重量部、さらに好ましくは 0.5 ~ 20 重量部の範囲で用いられ

10

20

30

40

50

るのが好ましい。

【0146】

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。一般式(1)または(12)で表される化合物は、高い三重項準位、高い正孔輸送特性および薄膜安定性を有しているため、発光素子の正孔輸送層に好適に用いられる。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。

【0147】

正孔輸送層が複数層からなる場合、一般式(1)または(12)で表される化合物は発光層に直接接していることが好ましい。一般式(1)または(12)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)または(12)で表される化合物は、高い三重項準位を有しているため、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)または(12)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。

【0148】

正孔輸送層は一般式(1)または(12)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、左記の正孔注入層に用いられる材料と同様の材料群が好ましい例として挙げられるが、正孔輸送層に用いる場合は、正孔注入層に用いる材料と同等もしくはそれより深いHOMO準位の材料を選択することがより好ましい。

【0149】

発光層は実際に発光を司る層であり、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。

【0150】

発光材料は、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。

【0151】

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、複数の材料を混合して用いてもよい。好ましい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、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、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、ドーパント材料が後述する三重項(りん光)発光材料の場合には、好適な例として、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ピリジン、ピリミジン、トリアジン骨格を有する含窒素芳香族化合物誘導体、ポリアリールベンゼン誘導体、スピロフルオレン誘導体、トルキセン誘導体といった芳香族炭化水素化合物誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフエン誘導体といったカルコゲン元素を含有する化合物、ベリリウムキノリノール錯体といった有機金属錯体などを挙げることができる。

10

【0152】

また、ドーパント材料としては、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、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、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(例えば2 - (ベンゾチアゾール - 2 - イル) - 9, 10 - ジフェニルアントラセンや5, 6, 11, 12 - テトラフェニルナフタセンなど)、フラン、ピロール、チオフエン、シロール、9 - シラフルオレン、9, 9' - スピロビシラフルオレン、ベンゾチオフエン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフエン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピリジン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサンテンなどのヘテロアリール環を有する化合物やその誘導体、ボラン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、4, 4' - ビス(2 - (4 - ジフェニルアミノフェニル)エテニル)ビフェニル、4, 4' - ビス(N - (スチルベン - 4 - イル) - N - フェニルアミノ)スチルベンなどのアミノスチリル誘導体、芳香族アセチレン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、ピロメテン誘導体、ジケトピロロ[3, 4 - c]ピロール誘導体、2, 3, 5, 6 - 1H, 4H - テトラヒドロ - 9 - (2' - ベンゾチアゾリル)キノリジノ[9, 9a, 1 - gh]クマリンなどのクマリン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体およびN, N' - ジフェニル - N, N' - ジ(3 - メチルフェニル) - 4, 4' - ジフェニル - 1, 1' - ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などを用いることができる。

20

30

【0153】

更に、ドーパント材料として、りん光発光材料も好ましい例として挙げることができる。りん光発光材料とは、室温でもりん光発光を示す材料である。ドーパントとしては基本的に室温でもりん光発光が得られる必要があるが、特に限定されるものではなく、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、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有機金属錯体化合物であることが好ましい。中でも室温でも高いりん光発光収率を有するという観点から、イリジウム、もしくは白金を有する有機金属錯体がより好ましい。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

40

50

ゾチオフェニル)ピリジル}(アセチルアセトナート)イリジウム錯体、ビス(2-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、トリシ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リン光ドーパントも好適に用いられる。

【0154】

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ることが要求され、本発明の電子受容性窒素を含んだ複素環誘導体が好適に用いられる。更に、十分な耐久性を得るためには安定な膜質を保つことが要求され、この観点から分子量400以上の複素環誘導体が好ましい。

【0155】

また、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、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。

【0156】

本発明における電子受容性窒素を含んだ複素環誘導体を用いることで低電圧駆動が可能となり、また、発光層への電子の供給が多くなることから、再結合確率を高め発光効率を向上させることが可能となる。しかしながら、組み合わせる正孔輸送層によっては、発光層へ供給される電子が過剰となり、正孔輸送層側に蓄積した電子および励起子が正孔輸送層内へ漏れ出し、かえって、素子の発光効率と耐久性の低下を招くことがある。そこで、本発明の一般式(1)で表される化合物を正孔輸送層として用いることで発光層からの電子および励起子の漏れを防ぐことができ、低電圧駆動し、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。

【0157】

電子輸送層に用いられる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。

【0158】

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。

【0159】

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。

10

【0160】

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。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。

【0161】

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、 $1\sim1000\text{ nm}$ 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。

20

【0162】

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。

【0163】

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。

【0164】

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 $300\text{ }\mu\text{m}$ 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

40

【0165】

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。

【0166】

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、

50

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、従来のものより薄型で軽量のバックライトを提供できる。

【実施例】

【0167】

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。

【0168】

実施例 1

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、 $11\Omega/\square$ 、スパッタ品）を $38\times 46\text{mm}$ 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 $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 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10nm蒸着した。次に、第一正孔輸送層として、HT-1を110nm蒸着した。次に、第二正孔輸送層として、化合物HT-2を10nm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35nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として、化合物ET-1を20nmの厚さに積層した。

10

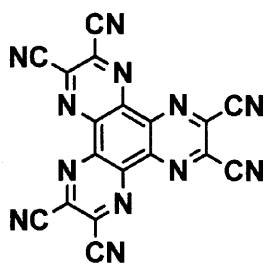
【0169】

次に、リチウムキノリノールを1nm蒸着した後、マグネシウムと銀の共蒸着膜を蒸着速度比がマグネシウム：銀 = 10：1 (=0.5nm/s：0.05nm/s)で100nm蒸着して陰極とし、 $5\times 5\text{mm}$ 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 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で直流駆動したところ、駆動電圧5.1V、外部量子効率15.1%の赤色発光が得られた。この発光素子を $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流で連続駆動したところ、1530時間で輝度半減した。なお化合物HI-1、HT-1、HT-2、H-1、D-1、ET-1は以下に示す化合物である。

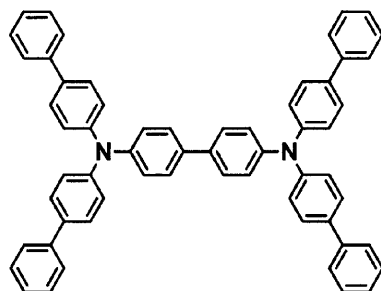
20

【0170】

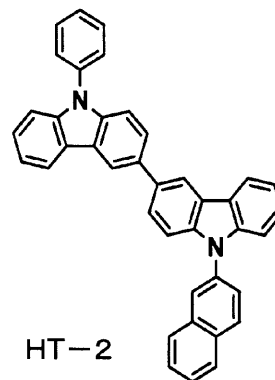
【化 7 0】



HI-1

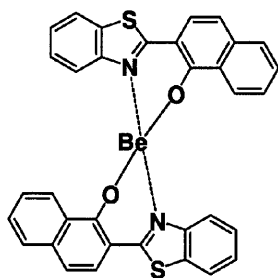


HT-1

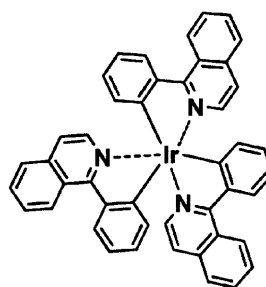


HT-2

10

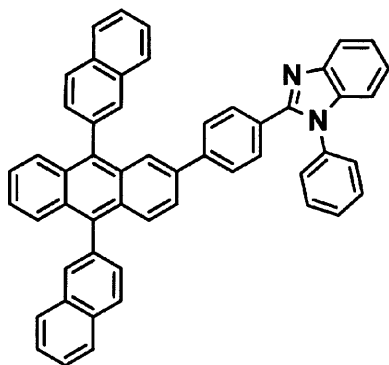


H-1



D-1

20



ET-1

30

【 0 1 7 1】

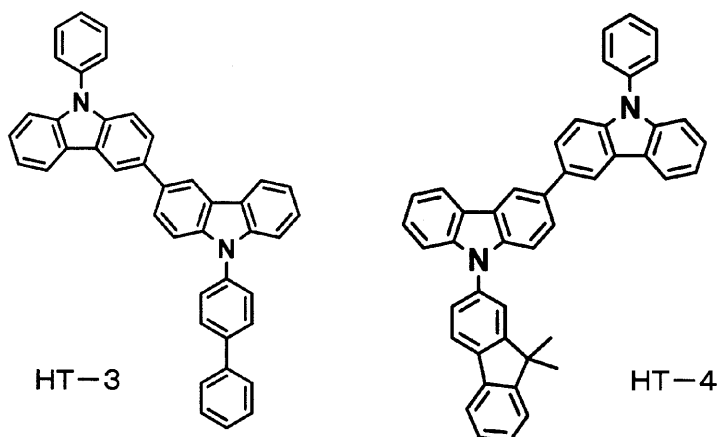
実施例 2 ~ 3

第二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た。各実施例の結果は表 1 に示した。なお、HT - 3 ~ HT - 4 は以下に示す化合物である。

40

【 0 1 7 2】

【化 7 1】



10

【 0 1 7 3 】

実施例 4

電子輸送層として、有機化合物 E T - 1 とドナー性化合物（リチウムキノリノール）を蒸着速度比 1 : 1 (=0.05nm/s : 0.05nm/s) で混合した層を、20 nm の厚さに積層したこと以外は実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 1 に示した。

20

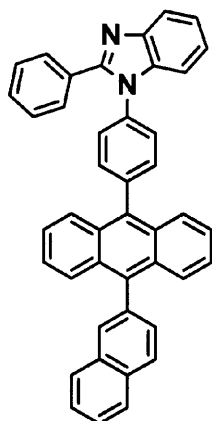
【 0 1 7 4 】

実施例 5 ~ 1 1

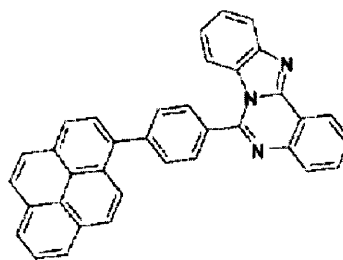
電子輸送層として表 1 に記載した材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。各実施例の結果は表 1 に示した。なお、E T - 2 ~ E T - 8 は以下に示す化合物である。

【 0 1 7 5 】

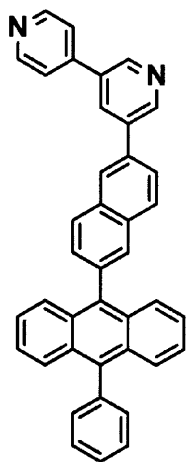
【化 7 2】



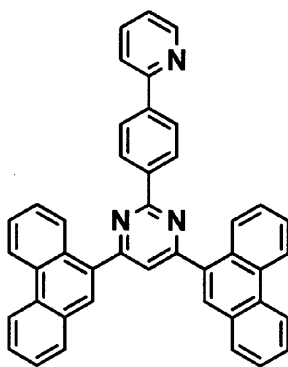
ET-2



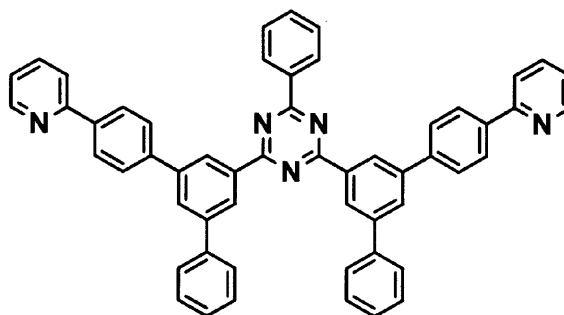
ET-3



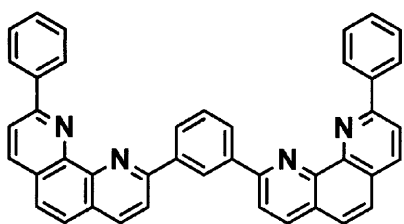
ET-4



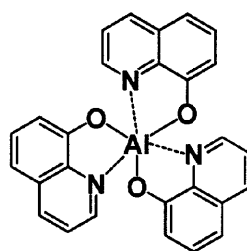
ET-5



ET-6



ET-7



ET-8

10

20

30

40

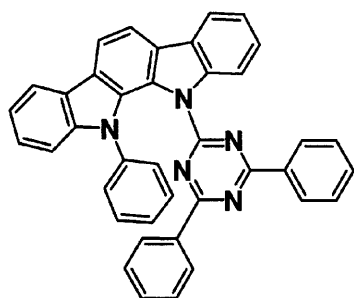
【 0 1 7 6 】

実施例 1 2 ~ 1 3

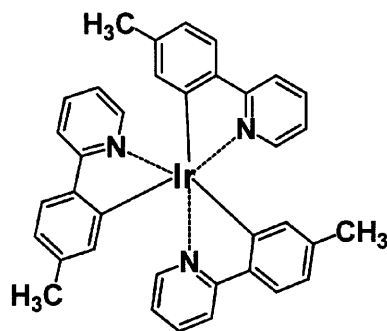
発光層ホスト材料、発光層ドーパント材料として表 1 に記載した化合物を用いて実施例 1 と同様に発光素子を作製し評価した。各実施例の結果は表 1 に示した。なお、H-2 ~ H-3、D-2 ~ D-3 は以下に示す化合物である。

【 0 1 7 7 】

【化 7 3】

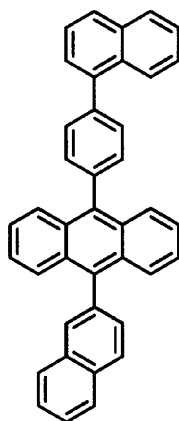


H-2

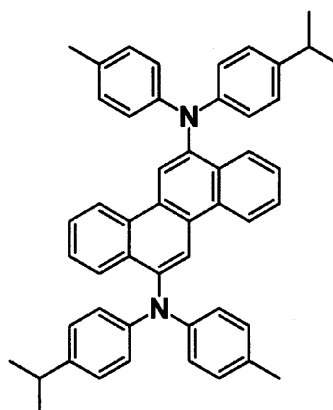


D-2

10



H-3



D-3

20

【 0 1 7 8 】

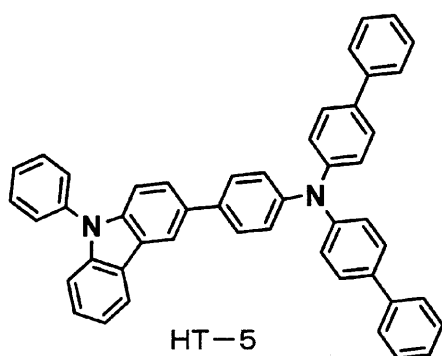
比較例 1

第二正孔輸送層としてHT-5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。結果は表1に示した。なお、HT-5は以下に示す化合物である。

30

【 0 1 7 9 】

【化 7 4】



HT-5

40

【 0 1 8 0 】

【表 1】

【表 1】

	第二正孔輸送層	発光層			電子輸送層		駆動電圧 (V)	外部量子効 率(%)	輝度半減 時間(h)
		ホスト材料	ドーパント材料	発光色	電子輸送材料	ドナー性化合物			
実施例 1	HT-2	H-1	D-1	赤	ET-1	なし	5.1	15.1	1530
実施例 2	HT-3	H-1	D-1	赤	ET-1	なし	5.0	15.4	1510
実施例 3	HT-4	H-1	D-1	赤	ET-1	なし	5.1	15.1	1540
実施例 4	HT-2	H-1	D-1	赤	ET-1	Liq	4.5	17.1	1700
実施例 5	HT-2	H-1	D-1	赤	ET-2	なし	5.0	15.1	1480
実施例 6	HT-2	H-1	D-1	赤	ET-3	なし	4.8	15.5	1500
実施例 7	HT-2	H-1	D-1	赤	ET-4	なし	5.0	15.1	1510
実施例 8	HT-2	H-1	D-1	赤	ET-5	なし	4.8	15.5	1490
実施例 9	HT-2	H-1	D-1	赤	ET-6	なし	4.8	15.3	1480
実施例 10	HT-2	H-1	D-1	赤	ET-7	なし	4.6	15.7	1460
実施例 11	HT-2	H-1	D-1	赤	ET-8	なし	6.5	13.7	1590
実施例 12	HT-2	H-2	D-2	緑	ET-1	なし	4.9	18.1	1550
実施例 13	HT-2	H-3	D-3	青	ET-1	なし	4.8	5.3	1410
比較例 1	HT-5	H-1	D-1	赤	ET-1	なし	5.8	7.3	915

10

20

30

40

 フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)

C 0 7 D 401/14	(2006.01)	C 0 7 D 401/10	C S P
C 0 7 D 487/14	(2006.01)	C 0 7 D 209/82	
C 0 7 D 519/00	(2006.01)	C 0 7 D 401/14	
		C 0 7 D 487/14	
		C 0 7 D 519/00	3 1 1

F ターム(参考) 4C050 AA01 AA07 AA08 BB04 BB05 BB08 CC04 CC08 DD02 EE02
 EE03 EE06 FF01 FF05 FF10 GG01 HH01 HH04
 4C063 AA01 AA03 BB06 CC29 CC43 DD12 EE10
 4C072 MM02 UU01
 4C204 BB05 CB25 DB07 DB13 EB02 EB03 FB07 GB01 GB13

专利名称(译)	发光元件材料和发光元件		
公开(公告)号	JP2013183113A	公开(公告)日	2013-09-12
申请号	JP2012047590	申请日	2012-03-05
[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	上岡耕司 長尾和真 富永剛		
发明人	上岡 耕司 長尾 和真 富永 剛		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D487/04 C07D401/10 C07D209/82 C07D401/14 C07D487/14 C07D519/00		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/22.B H05B33/14.A C09K11/06.660 C07D487/04.137 C07D401/10.CSP C07D209/82 C07D401/14 C07D487/14 C07D519/00.311		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/DD80 4C050/AA01 4C050/AA07 4C050/AA08 4C050/BB04 4C050/BB05 4C050/BB08 4C050/CC04 4C050/CC08 4C050/DD02 4C050/EE02 4C050/EE03 4C050/EE06 4C050/FF01 4C050/FF05 4C050/FF10 4C050/GG01 4C050/HH01 4C050/HH04 4C063/AA01 4C063/AA03 4C063/BB06 4C063/CC29 4C063/CC43 4C063/DD12 4C063/EE10 4C072/MM02 4C072/UU01 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/DB07 4C204/DB13 4C204/EB02 4C204/EB03 4C204/FB07 4C204/GB01 4C204/GB13		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有改善的驱动电压，发光效率和耐用寿命的有机薄膜发光器件。一种在阳极和阴极之间至少具有空穴传输层，发光层和电子传输层的元件，该元件通过电能发光，该空穴传输层包含具有特定结构的化合物，一种发光器件，其中电子传输层包含杂环衍生物，该杂环衍生物包含具有特定结构的电子接受氮。[选择图]无

