

(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2011-14886

(P2011-14886A)

(43) 公開日 平成23年1月20日 (2011.1.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 A	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14 B	4C055
C07D 213/16 (2006.01)	C09K 11/06 690	
C07D 213/06 (2006.01)	C09K 11/06 660	
C07D 237/08 (2006.01)	C07D 213/16	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 31 頁) 最終頁に続く		

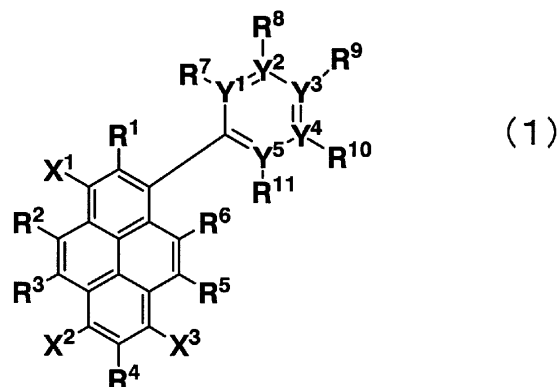
(21) 出願番号	特願2010-123815 (P2010-123815)	(71) 出願人	000003159
(22) 出願日	平成22年5月31日 (2010.5.31)		東レ株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2009-133759 (P2009-133759)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(32) 優先日	平成21年6月3日 (2009.6.3)	(72) 発明者	市橋 泰宜
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	長尾 和真
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	杉本 和則
			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	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
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 発光素子および発光素子材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高発光効率と低駆動電圧を両立した有機薄膜発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極の間に少なくとも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発光素子であって、前記電子輸送層に下記一般式(1)で表されるピレン化合物を含むことを特徴とする発光素子。



Y¹ ~ Y⁵ は、少なくとも一つは窒素原子であり、残りはそれぞれ独立に、窒素原子または炭素原子である。

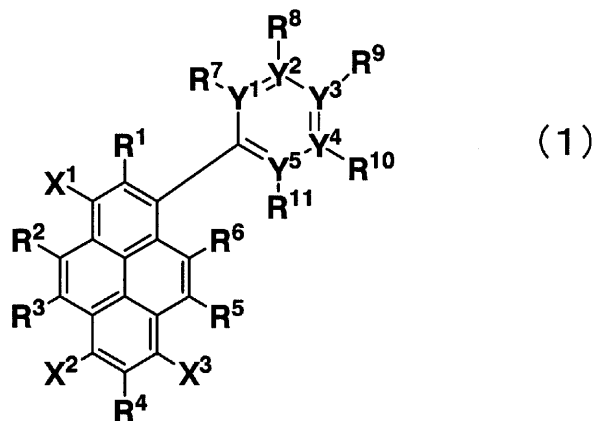
【選択図】 なし

【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発光素子であって、前記電子輸送層に下記一般式(1)で表されるピレン化合物を含むことを特徴とする発光素子。

【化 1】



10

($R^1 \sim R^6$ 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、シリル基および $-P(=O)R^{12}R^{13}$ からなる群より選ばれる。 R^1 および R^3 はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 $R^7 \sim R^{11}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、アリール基、ハロゲンおよびアミノ基からなる群より選ばれる。 $X^1 \sim X^3$ は、以下の(A)または(B)を満たす。

20

(A) X^1 および X^3 が水素であり、 X^2 が炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基である。

30

(B) X^1 および X^2 が水素であり、 X^3 が炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基である。

ただし、 $X^1 \sim X^3$ にはアントラセン骨格およびピレン骨格は含まれない。 $Y^1 \sim Y^5$ は、少なくとも一つは窒素原子であり、残りはそれぞれ独立に、窒素原子または炭素原子である。窒素原子の場合には窒素原子上の置換基である $R^7 \sim R^{11}$ は存在しない。)

【請求項 2】

$Y^1 \sim Y^5$ のいずれか一つが窒素原子であるか、 Y^1 および Y^5 が窒素原子であるか、 Y^2 および Y^4 が窒素原子であるか、もしくは Y^1 、 Y^3 および Y^5 が窒素原子である請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 3】

電子輸送層にさらにドナー性化合物を含む請求項 1 記載の発光素子。

40

【請求項 4】

ドナー性化合物がアルカリ金属、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である請求項 3 記載の発光素子。

【請求項 5】

ドナー性化合物がアルカリ金属と有機物との錯体またはアルカリ土類金属と有機物との錯体である請求項 3 記載の発光素子。

【請求項 6】

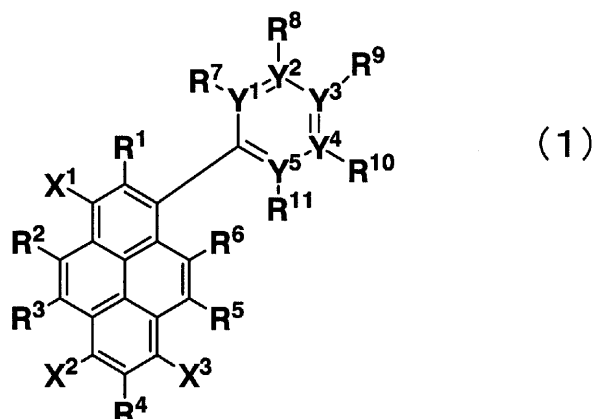
発光層がりん光発光材料を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の発光素子。

50

【請求項 7】

一般式 (1) で表されるピレン化合物を含むことを特徴とする電子輸送材料。

【化 2】



10

($R^1 \sim R^6$ 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、シリル基および $-P(=O)R^{12}R^{13}$ からなる群より選ばれる。 R^1 および R^{13} はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 $R^7 \sim R^{11}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、アリール基、ハロゲンおよびアミノ基からなる群より選ばれる。 $X^1 \sim X^3$ は、以下の (A) または (B) を満たす。

20

(A) X^1 および X^3 が水素であり、 X^2 が炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基である。

(B) X^1 および X^2 が水素であり、 X^3 が炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基である。

ただし、 $X^1 \sim X^3$ にはアントラセン骨格および / またはピレン骨格は含まれない。 $Y^1 \sim Y^5$ は、少なくとも一つは窒素原子であり、残りはそれぞれ独立に、窒素原子または炭素原子である。窒素原子の場合には窒素原子上の置換基である $R^7 \sim R^{11}$ は存在しない。

30

【請求項 8】

$Y^1 \sim Y^5$ のいずれか一つが窒素原子であるか、 Y^1 および Y^5 が窒素原子であるか、 Y^2 および Y^4 が窒素原子であるか、もしくは Y^1 、 Y^3 および Y^5 が窒素原子である請求項 7 記載の電子輸送材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気エネルギーを光に変換できる発光素子であって、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に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

この研究は、コダック社の C. W. Tang らによって有機薄膜素子が高輝度に発光す

50

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ン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1,000cd/m²の緑色発光が可能であった(非特許文献1参照)。

【0004】

また、有機薄膜発光素子は、発光層に種々の蛍光材料を用いることにより、多様な発光色を得ることが可能であることから、ディスプレイなどへの実用化研究が盛んである。三原色の発光材料の中では緑色発光材料の研究が最も進んでおり、現在は赤色発光材料と青色発光材料において、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。

10

【0005】

有機薄膜発光素子には、発光効率の向上、駆動電圧の低下、耐久性の向上を満たす必要がある。中でも、発光効率が低いと高輝度を要する画像の出力ができなくなり、所望の輝度を出力するための消費電力量が多くなる。発光効率を向上させるために、様々な発光材料が開発されている(例えば、特許文献1~6参照)。また、電子輸送層として用いられる材料にアルカリ金属をドーピングする技術が開示されている(特許文献7~11参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開WO2005/113531号パンフレット

20

【特許文献2】国際公開WO2007/29798号パンフレット

【特許文献3】国際公開WO2008/108256号パンフレット

【特許文献4】特開2007-131723(請求項1)

【特許文献5】特開2007-15961(請求項1)

【特許文献6】特開2009-96771(請求項2)

【特許文献7】特開2000-348864(請求項6)

【特許文献8】特開2004-277377(請求項7)

【特許文献9】特開2003-347060(請求項1)

【特許文献10】特開2002-352961(請求項1)

【特許文献11】特開2004-2297(請求項1, 15, 16)

30

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】“Applied Physics Letters”, (米国), 1987年, 51巻, 12号, p. 913-915

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1~6のような方法では、RGBすべての発光について発光効率を改良するためには、各発光材料ごとに改良が必要になる。より簡便に発光効率を向上させるための方法の一つとして、発光層からの発光と陰極からの反射光との干渉効果を利用する方法があるが、その最適条件では薄膜層が厚膜化するため駆動電圧が上昇してしまう。

40

【0009】

また、特許文献7~11のような従来公知の組み合わせでは、低電圧駆動と高発光効率との両立には不十分であった。

【0010】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、高発光効率と低駆動電圧を両立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】

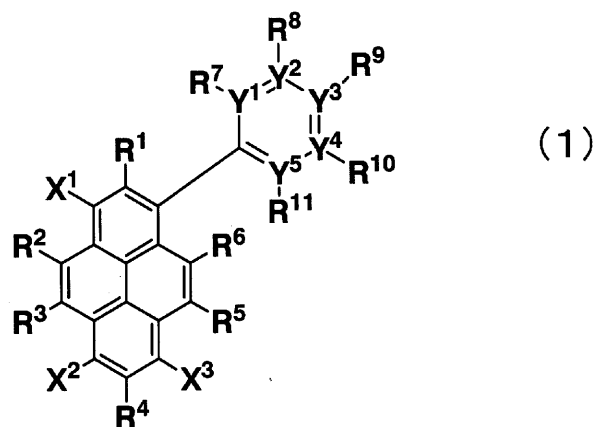
【0011】

50

本発明は、陽極と陰極の間に少なくとも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発光素子であって、前記電子輸送層に下記一般式(1)で表されるピレン化合物を含むことを特徴とする発光素子である。

【0012】

【化1】



10

【0013】

R¹ ~ R⁶ 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、シリル基および -P(=O)R¹²R¹³ からなる群より選ばれる。R¹² および R¹³ はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。R⁷ ~ R¹¹ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、アリール基、ハロゲンおよびアミノ基からなる群より選ばれる。X¹ ~ X³ は、以下の(A)または(B)を満たす。

20

(A) X¹ および X³ が水素であり、X² が炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6 ~ 30の芳香族炭化水素基である。

30

(B) X¹ および X² が水素であり、X³ が炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6 ~ 30の芳香族炭化水素基である。

ただし、X¹ ~ X³ にはアントラセン骨格およびピレン骨格は含まれない。Y¹ ~ Y⁵ は、少なくとも一つは窒素原子であり、残りはそれぞれ独立に、窒素原子または炭素原子である。窒素原子の場合には窒素原子上の置換基である R⁷ ~ R¹¹ は存在しない。

【発明の効果】

【0014】

本発明により、高発光効率と低駆動電圧を両立した有機電界発光素子を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

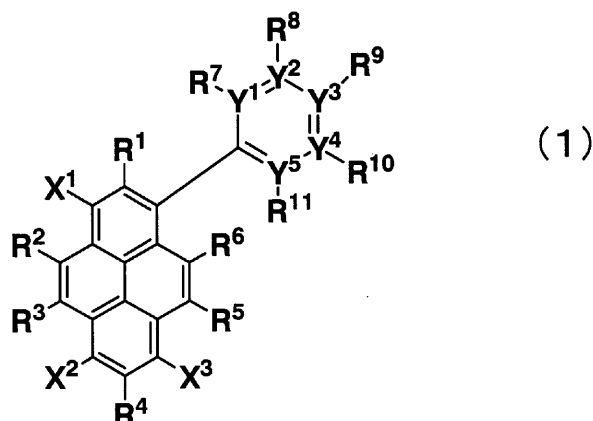
【0015】

40

本発明における一般式(1)で表されるピレン化合物について詳細に説明する。

【0016】

【化 2】



10

【0017】

$R^1 \sim R^6$ 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、シリル基および $-P(=O)R^{12}R^{13}$ からなる群より選ばれる。 R^{12} および R^{13} はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 $R^7 \sim R^{11}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、アリール基、ハロゲンおよびアミノ基からなる群より選ばれる。 $X^1 \sim X^3$ は、以下の (A) または (B) を満たす。

20

(A) X^1 および X^3 が水素であり、 X^2 が炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基である。

(B) X^1 および X^2 が水素であり、 X^3 が炭化水素基で置換されていてもよい炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基である。

ただし、 $X^1 \sim X^3$ にはアントラセン骨格およびピレン骨格は含まれない。 $Y^1 \sim Y^5$ は、少なくとも一つは窒素原子であり、残りはそれぞれ独立に、窒素原子または炭素原子である。窒素原子の場合には窒素原子上の置換基である $R^7 \sim R^{11}$ は存在しない。

30

【0018】

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。

【0019】

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

40

【0020】

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。

【0021】

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。

50

アルケニル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2～20の範囲である。

【0022】

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。

【0023】

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、2～20の範囲である。

【0024】

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。

10

【0025】

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。

【0026】

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。

20

【0027】

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。

【0028】

アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、ターフェ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、6～40の範囲である。

30

【0029】

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

40

【0030】

ハロゲン原子とは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。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、アミノ基、ホスフィンオキサイド基は、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。

【0031】

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、3～20の範囲である。また、ケイ素数は、通常、1～6である。

【0032】

50

炭化水素基とは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基などの炭素と水素のみで構成される基である。

【0033】

芳香族炭化水素基とは、芳香族性を示す単環あるいは複数の環（縮合環）から構成される炭化水素基である。

【0034】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、 $Y^1 \sim Y^5$ の少なくとも一つは窒素原子であり、残りはそれぞれ独立に、窒素原子または炭素原子である。窒素原子の場合には窒素原子上の置換基である $R^7 \sim R^{11}$ は存在しない。炭素と $Y^1 \sim Y^5$ から形成される六員環は、電子受容性窒素を含む芳香族複素環となる

10

本発明における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し、電子輸送能に優れ、電子輸送層に用いることで発光素子の駆動電圧を低減できる。電子受容性窒素を含む芳香族複素環は、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環などが挙げられる。

【0035】

一般式(1)で表されるピレン化合物としては、例えば、 $Y^1 \sim Y^5$ のいずれか一つが窒素原子であると、置換もしくは無置換のピリジル基を有するピレン化合物となる。また、 $Y^1 \sim Y^5$ のいずれか二つが窒素原子であると、置換もしくは無置換のピリミジル基、ピラジル基またはピリダジル基を有するピレン化合物となる。また、 $Y^1 \sim Y^5$ のいずれか三つが窒素原子であると、置換もしくは無置換のトリアジル基を有するピレン化合物となる。

20

【0036】

中でも、ピリジン環、ピリミジン環もしくはトリアジン環を有する化合物、すなわち、 $Y^1 \sim Y^5$ のいずれか一つが窒素原子であるか（ピリジン環）、 Y^1 および Y^5 が窒素原子であるか（ピリミジン環）、 Y^2 および Y^4 が窒素原子であるか（ピリミジン環）、もしくは Y^1 、 Y^3 および Y^5 が窒素原子である化合物（トリアジン環）が、最も電子注入または電子輸送能が高くなるため好ましい。中でもピリジン環を有する化合物がより好ましく、ピリジン環の中でも、3-ピリジル基がピレンと結合すると特に好ましい。

30

【0037】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、分子中にピレン骨格と電子受容性窒素を含む芳香族複素環を有している。これにより、ピレン骨格の高い電子輸送性、電気化学的安定性と電子受容性窒素を含む芳香族複素環の高い電子受容性を両立することが可能となり、高い電子注入輸送能を発現する。さらに、(A) X^1 および X^3 が水素であり、 X^2 が炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～30の芳香族炭化水素基であるか、もしくは(B) X^1 および X^2 が水素であり、 X^3 が炭化水素基で置換されていてもよい炭素数6～30の芳香族炭化水素であることにより、固体または薄膜状態で強い蛍光強度を維持し、高効率発光が可能となる。すなわち、 $X^1 \sim X^3$ のうち2つが水素であることが重要であり、これにより高効率発光が可能となる。

40

【0038】

炭化水素基で置換されていてもよい芳香族炭化水素基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、9,9-ジメチルフルオレニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0039】

一般式(1)で表されるピレン化合物の合成には、公知の方法を使用することができる。ピレン骨格にアリール基もしくはヘテロアリール基を導入する方法は、例えば、ハロゲン化ピレン誘導体とアリールもしくはヘテロアリール金属試薬によるパラジウムやニッケル触媒下でのカップリング反応を用いる方法やハロゲン化アリールやハロゲン化ヘテロアリールとピレン誘導体ボロン酸とのパラジウムやニッケル触媒下でのカップリング反応を

50

用いる方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

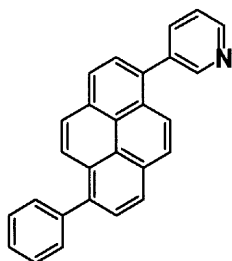
【 0 0 4 0 】

上記一般式(1)に表されるピレン化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

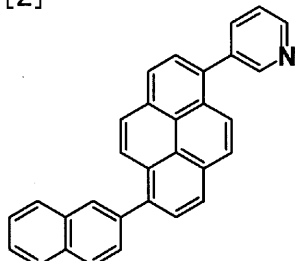
【 0 0 4 1 】

【 化 3 】

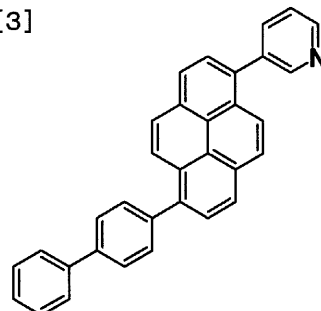
[1]



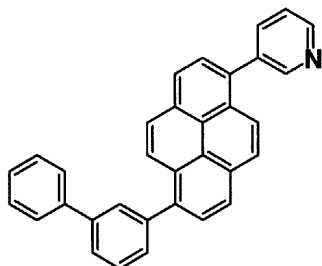
[2]



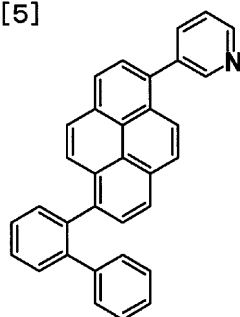
[3]



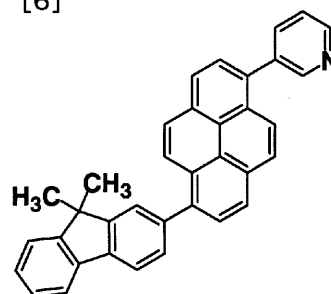
[4]



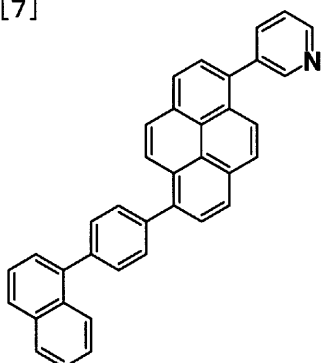
[5]



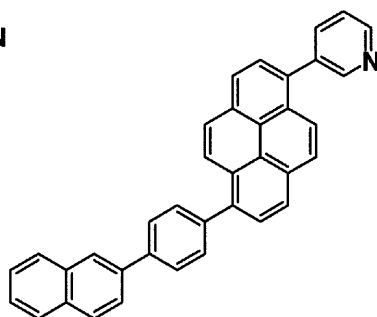
[6]



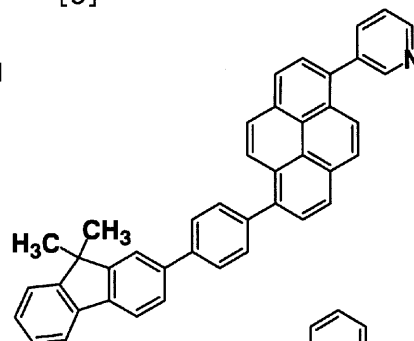
[7]



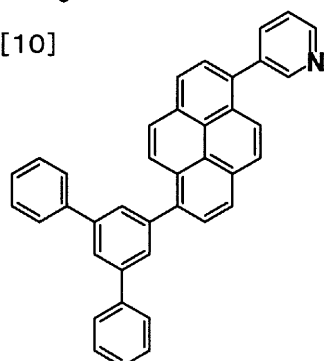
[8]



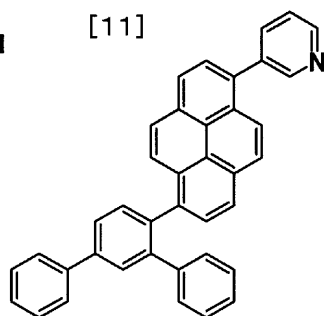
[9]



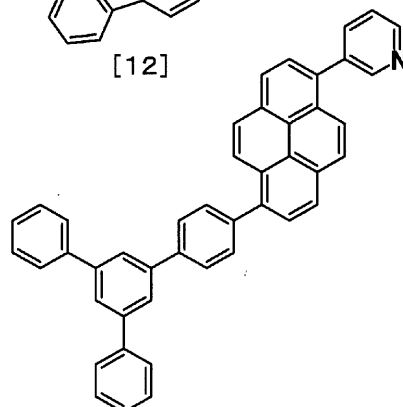
[10]



[11]



[12]



10

20

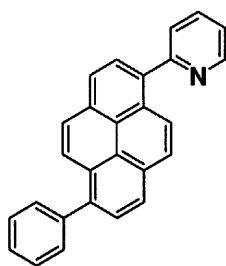
30

40

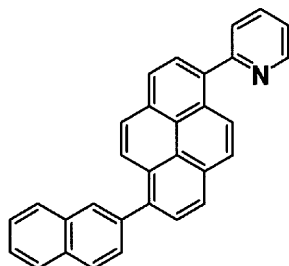
【 0 0 4 2 】

【化 4】

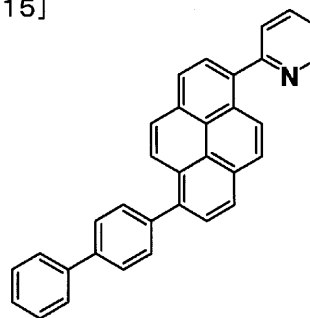
[13]



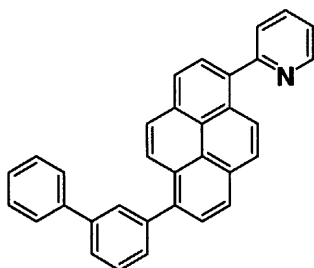
[14]



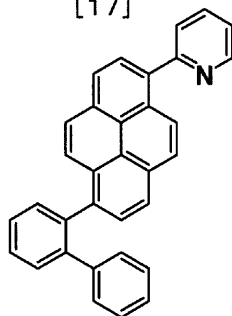
[15]



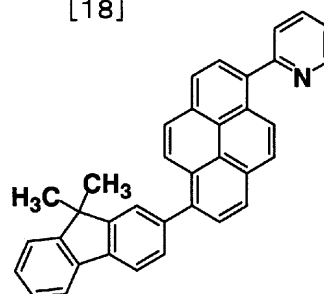
[16]



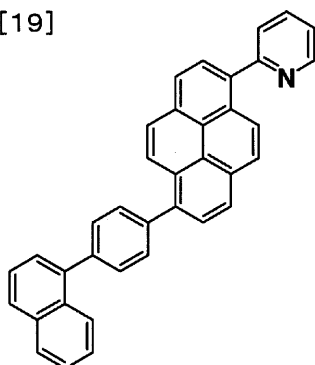
[17]



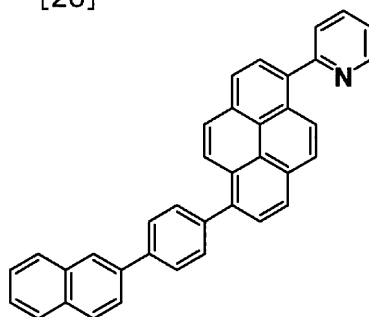
[18]



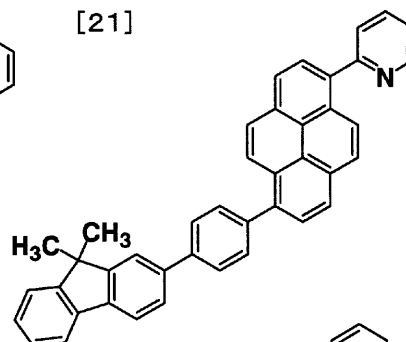
[19]



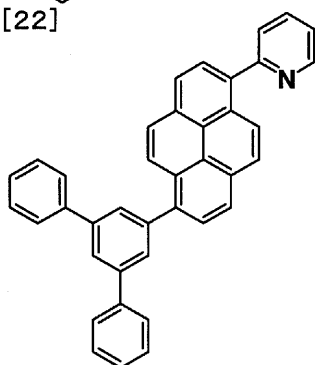
[20]



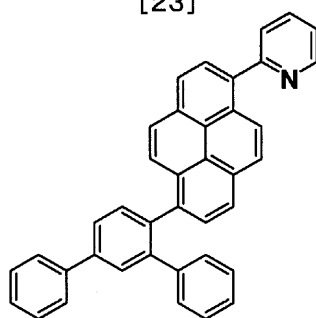
[21]



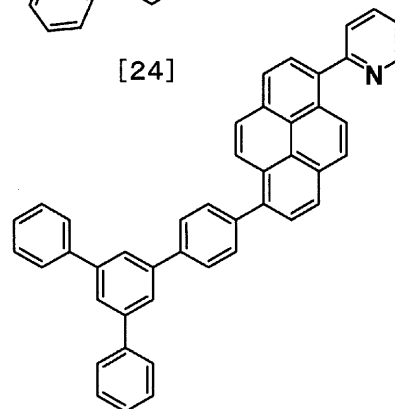
[22]



[23]



[24]



【 0 0 4 3 】

10

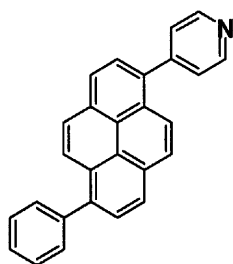
20

30

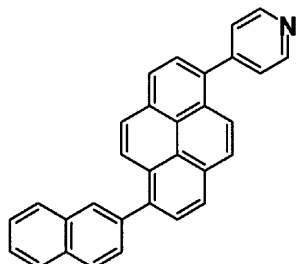
40

【化 5】

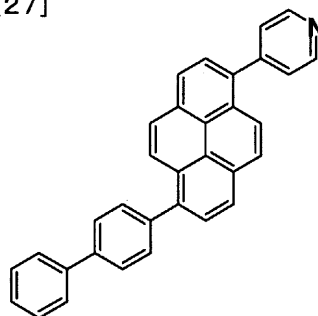
[25]



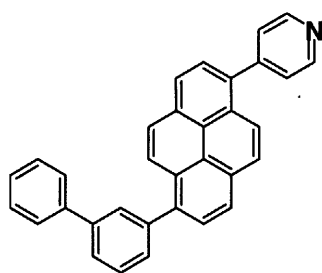
[26]



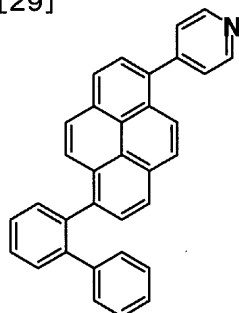
[27]



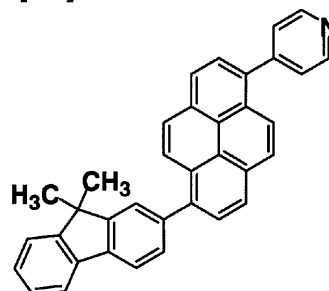
[28]



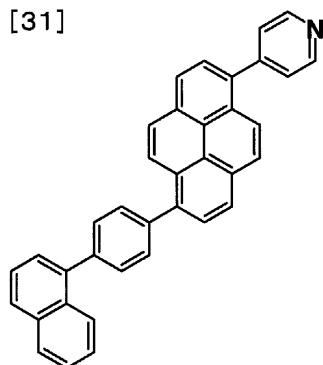
[29]



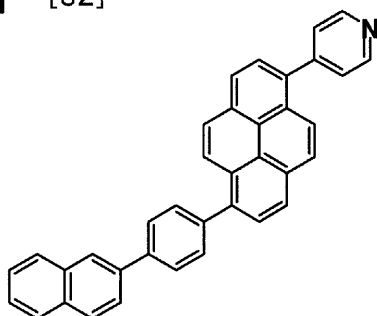
[30]



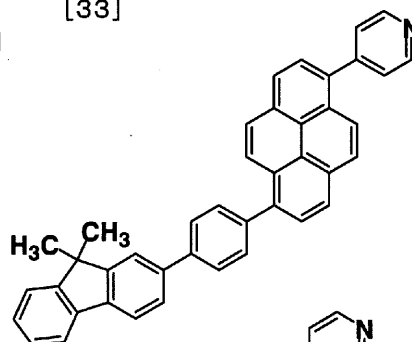
[31]



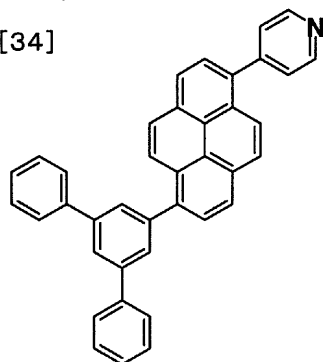
[32]



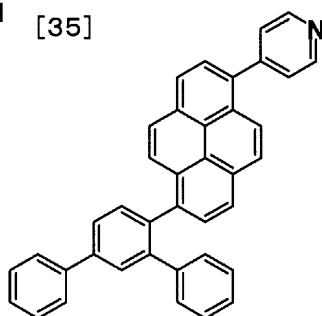
[33]



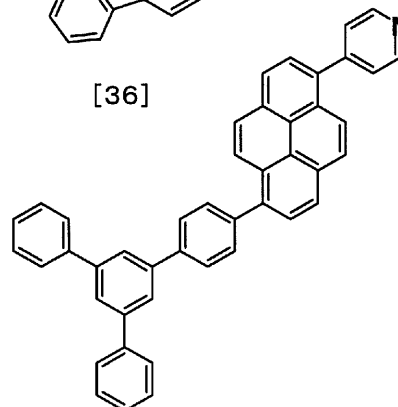
[34]



[35]



[36]



【 0 0 4 4 】

10

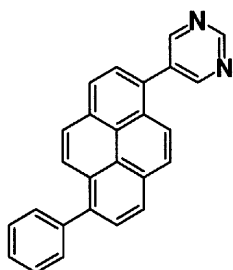
20

30

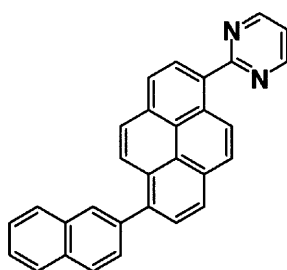
40

【化 6】

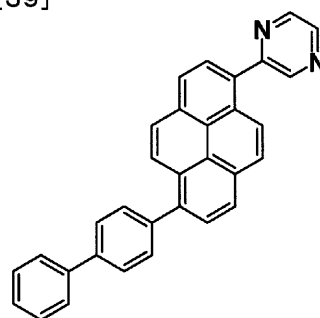
[37]



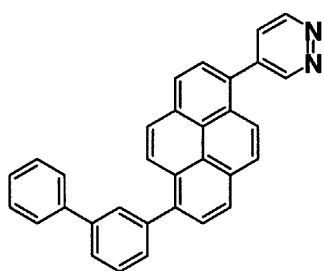
[38]



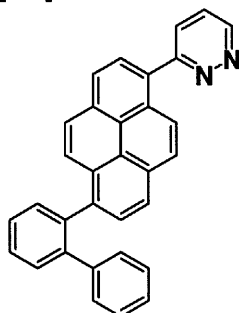
[39]



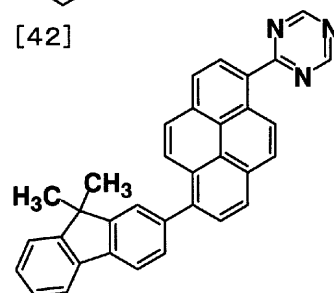
[40]



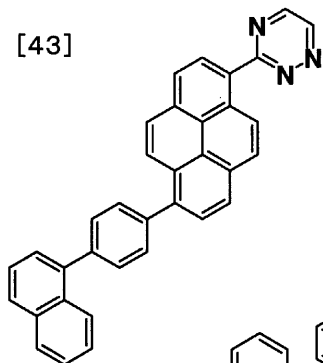
[41]



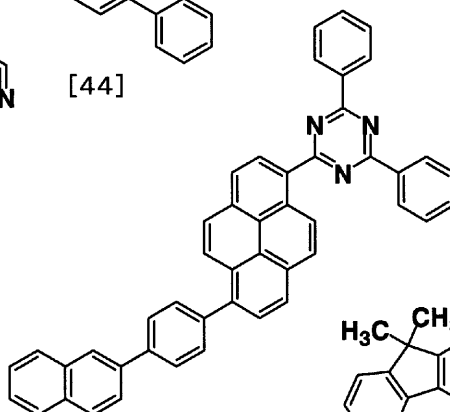
[42]



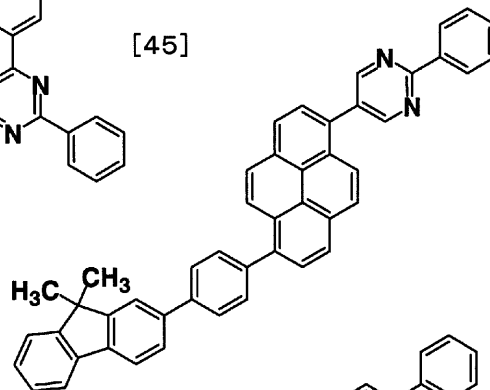
[43]



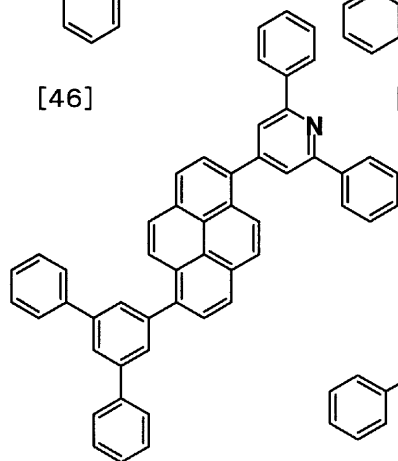
[44]



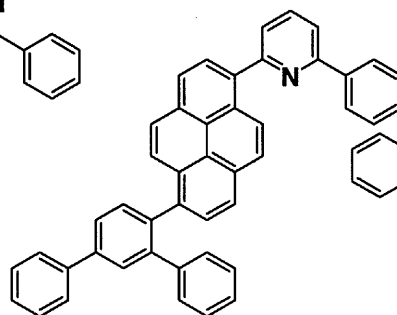
[45]



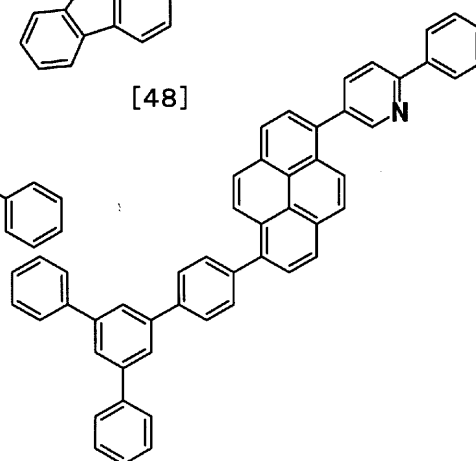
[46]



[47]



[48]



【 0 0 4 5 】

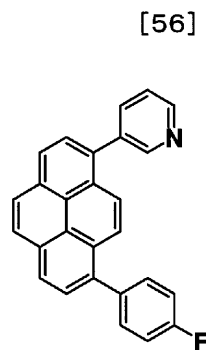
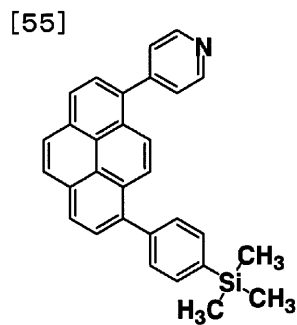
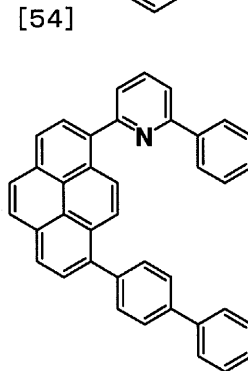
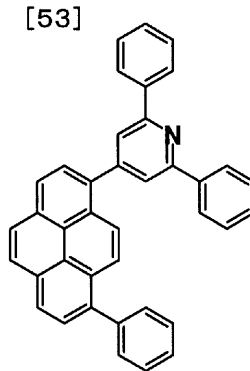
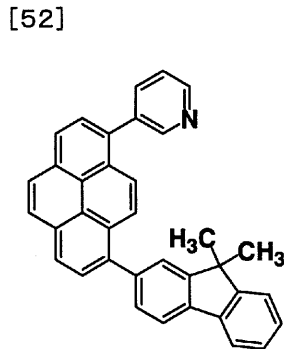
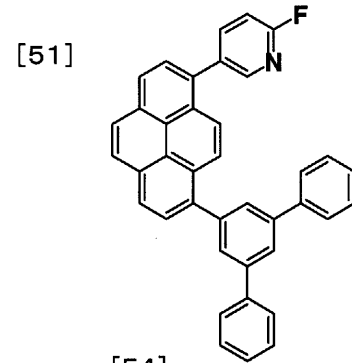
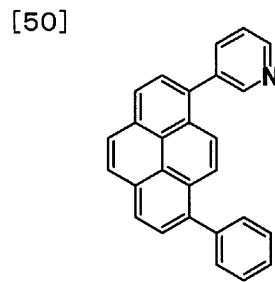
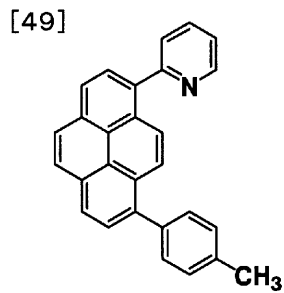
10

20

30

40

【化 7】



10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

本発明における一般式(1)で表されるピレン化合物を発光素子のいずれかの層に使用することにより、高い発光効率を得られ、かつ低駆動電圧の発光素子を得られる。

【 0 0 4 7 】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、高い電子注入輸送能、発光効率および薄膜安定性を有しているため、発光素子の発光層または電子輸送層に用いることが好ましい。特に、優れた電子注入輸送能を有していることから、電子輸送層に用いることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

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

【 0 0 4 9 】

有機層は、発光層のみからなる構成の他に、1)正孔輸送層/発光層/電子輸送層および、2)発光層/電子輸送層、3)正孔輸送層/発光層などの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。正孔輸送層および電子輸送層が複数層を有する場合、電極に接する側の層をそれぞれ正孔注入層および電子注入層と呼ぶことがあるが、以下の説明では特に言及しない限りでは正孔注入材料は正孔輸送材料に、電子注入材料は電子輸送材料にそれぞれ含まれる。

【 0 0 5 0 】

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。

【0051】

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、酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）酸化亜鉛インジウム（IZO）などの導電性金属酸化物、あるいは、金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特に望ましい。これらの電極材料は、単独で用いてもよいが、複数の材料を積層または混合して用いてもよい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば $300\Omega/\square$ 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では $10\Omega/\square$ 程度の基板の供給も可能になっていることから、 $20\Omega/\square$ 以下の低抵抗の基板を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常 $100\sim 300\text{nm}$ の間で用いられることが多い。

10

【0052】

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

20

【0053】

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。

30

【0054】

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。

40

【0055】

正孔輸送層は、正孔輸送材料の一種または二種以上を積層または混合する方法、もしくは、正孔輸送材料と高分子結着剤の混合物を用いる方法により形成される。また、正孔輸送材料に塩化鉄（III）のような無機塩を添加して正孔輸送層を形成してもよい。正孔輸送材料は、電界を与えられた電極間において正極からの正孔を効率良く輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送することが望ましい。そのためには適切なイオン化ポテンシャルを持ち、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求

50

される。このような条件を満たす物質として、特に限定されるものではないが、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、4, 4' - ビス (N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ) ビフェニル、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などのトリフェニルアミン誘導体、ビス (N - アリルカルバゾール) またはビス (N - アルキルカルバゾール) などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体やチオフエン誘導体、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、フラーレン誘導体、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、ポリチオフエン、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好ましい。

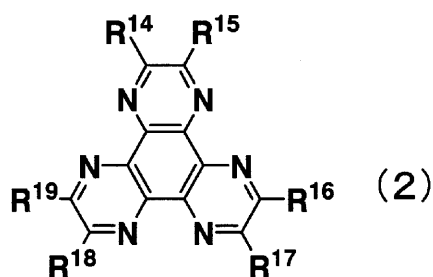
10

【0056】

さらに p 型 Si、p 型 SiC 等の無機化合物も使用できる。また、下記一般式 (2) で表される化合物、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン (4 F - TCNQ) または酸化モリブデンも用いることができる。

【0057】

【化 8】



20

【0058】

R¹⁴ ~ R¹⁹ はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、ハロゲン、スルホニル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基からなる群より選ばれる。

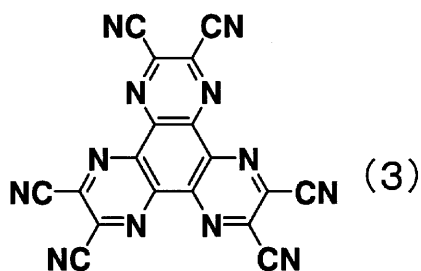
【0059】

中でも、化合物 (3) (1, 4, 5, 8, 9, 12 - ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル) が正孔輸送層または正孔注入層に含まれると、より低電圧駆動となるため好ましい。

30

【0060】

【化 9】



40

【0061】

本発明において、発光層は単一層、複数層のどちらでもよく、それぞれ発光材料 (ホスト材料、ドーパント材料) により形成され、これはホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。すなわち、本発明の発光素子では、各発光層において、ホスト材料もしくはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。電気エネルギーを効率よく利用し、高色純度の発光を得るという観点からは、発光層はホスト材料とドーパント材料の混合からなることが好ましい。また、ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の

50

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。

【0062】

発光材料は、具体的には、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。

10

【0063】

発光材料に含有されるホスト材料は、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、発光層がりん光発光を行う際に用いられるホストとしては、金属キレート化オキシノイド化合物、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体などが好適に用いられる。

20

30

【0064】

ドーパント材料は、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-g h]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(

40

50

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が挙げられる。また、発光層がりん光発光を行う際に用いられるドーパントとしては、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru)、パラジウム (Pd)、白金 (Pt)、オスミウム (Os)、及びレニウム (Re) からなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体化合物であることが好ましく、配位子は、フェニルピリジン骨格またはフェニルキノリン骨格などの含窒素芳香族複素環を有することが好ましい。しかしながら、これらに限定されるものではなく、要求される発光色、素子性能、ホスト化合物との関係から適切な錯体が選ばれる。

【 0 0 6 5 】

本発明のように一般式 (1) で表されるピレン化合物を電子輸送層に用いる場合には、上記の中でもりん光発光材料を発光層に有していることが、優れた電子注入特性と電子輸送特性により低駆動電圧が可能となるため好ましい。りん光発光材料の好ましい組み合わせとしては、例えば、上記金属キレート化オキシノイド化合物、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体などの組み合わせが挙げられる。このような化合物を発光層に用いた場合、りん光発光の量子収率が高く、発光素子の発光効率をより向上させることができる。金属キレート化オキシノイド化合物に含まれる金属はイリジウム、パラジウム、白金などが好ましいが、中でもイリジウムが特に好ましい。

10

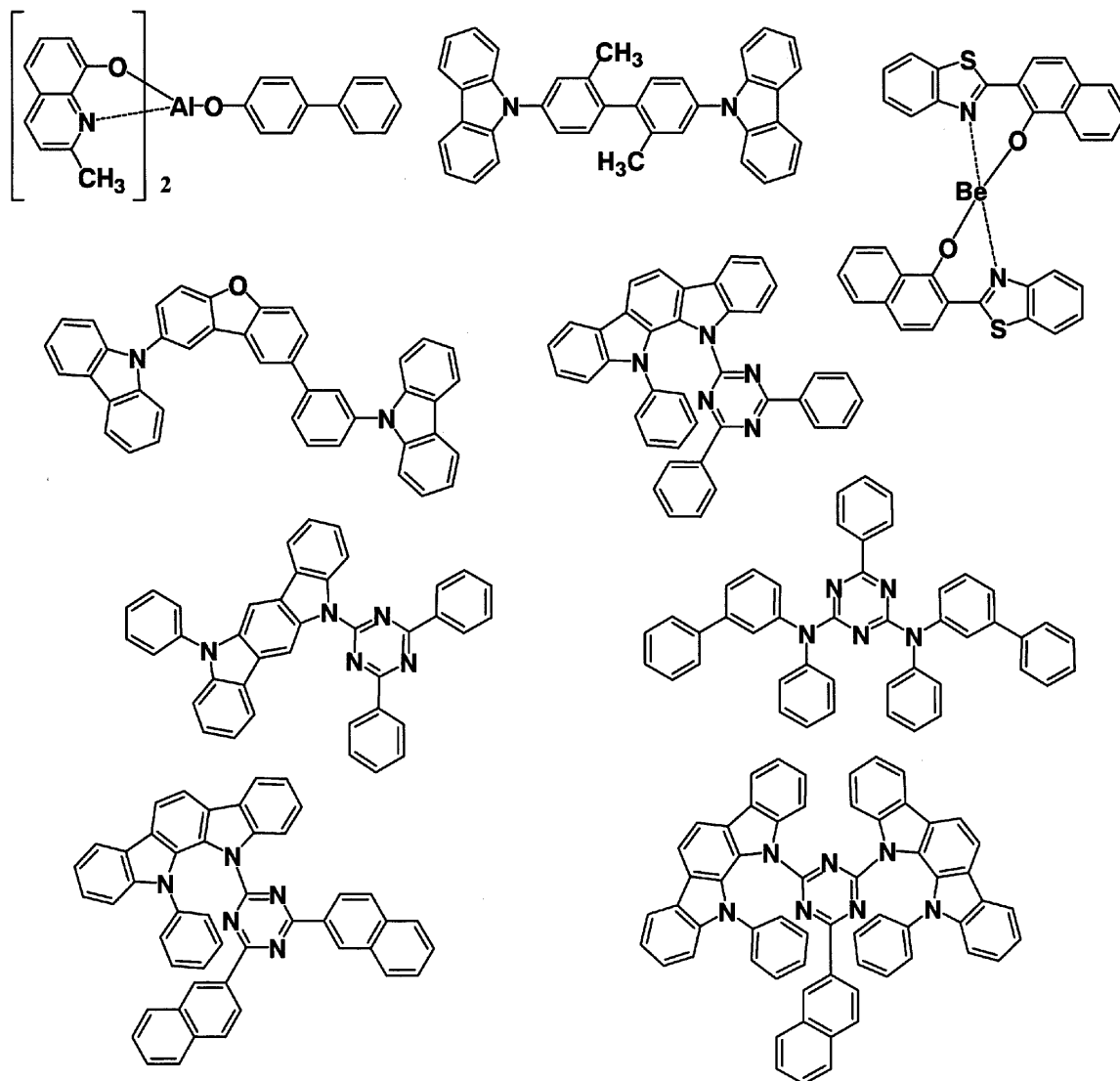
【 0 0 6 6 】

好ましいりん光発光性ホストまたはドーパントとしては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

20

【 0 0 6 7 】

【化 1 0】



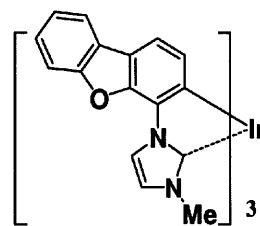
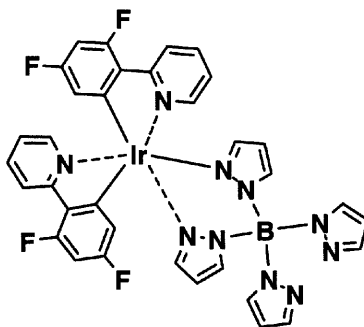
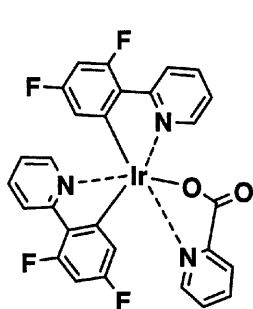
10

20

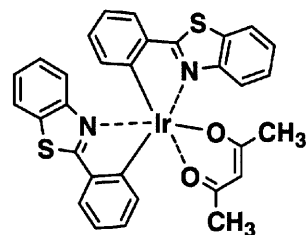
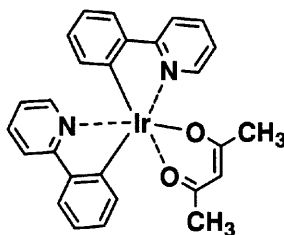
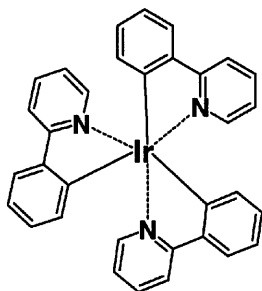
30

【 0 0 6 8 】

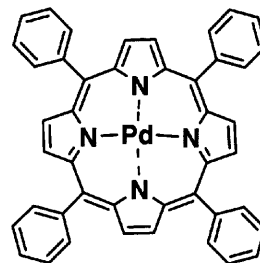
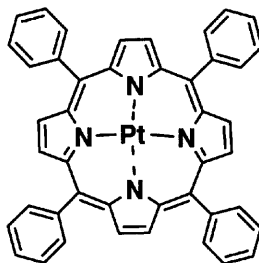
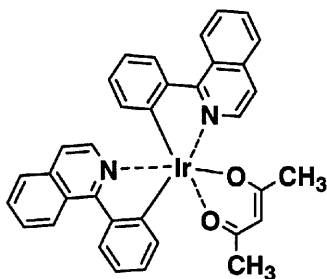
【化 1 1】



10



20



30

【0069】

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、電子注入効率が大きく、注入された電子を効率良く輸送することが望まれる。そのため電子輸送層は、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質で構成されることが望ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、電子輸送層が陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たすならば、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。

40

【0070】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、上記条件を満たす化合物であり、高い電子注入輸送能を有することから電子輸送材料として好適に用いられる。

【0071】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、ピレン骨格と含窒素複素環を含有するため電子注入輸送性、電気化学的安定性に優れる。また、上記置換基の導入により、後述のドナ

50

一性化合物との薄膜状態における相溶性が向上し、より高い電子注入輸送能を発現する。この混合物層の働きにより、陰極から発光層への電子の輸送が促進され、高発光効率と低駆動電圧を両立することができる。

【0072】

本発明で用いられる電子輸送材料は、本発明の一般式(1)で表されるピレン化合物各一種のみに限る必要はなく、本発明の複数のピレン化合物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本発明の効果を損なわない範囲で本発明のピレン化合物と混合して用いてもよい。混合しうる電子輸送材料としては、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、ピレンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、4,4'-ビス(ジフェニルエテニル)ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフタルイミド誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、カルバゾール誘導体およびインドール誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)などのキノリノール錯体やヒドロキシフェニルオキサゾール錯体などのヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体が挙げられる。

10

【0073】

次に、ドナー性化合物について説明する。本発明におけるドナー性化合物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。すなわち本発明の発光素子は、一般式(1)で表されるピレン化合物に加えて、電子輸送能力を向上させるために電子輸送層にドナー性化合物をドーピングしたものであることがより好ましい。

20

【0074】

本発明における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、セシウムといったアルカリ金属や、マグネシウム、カルシウムといったアルカリ土類金属が挙げられる。

【0075】

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、原料が安価で合成が容易な点から、リチウムが挙げられる。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、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、アルカリ金属と有機物との錯体が好ましく、リチウムと有機物との錯体がより好ましく、リチウムキノリノールが特に好ましい。

30

40

【0076】

また、電子輸送層中のドナー性化合物のドーピング割合が適切であると、陰極または電子注入層からの電子輸送層への電子の注入割合が増加し、陰極と電子注入層間または電子注入層と電子輸送層間でのエネルギー障壁が軽減され低駆動電圧化する。好適なドーピング濃度は材料やドーピング領域の膜厚によっても異なるが、有機化合物とドナー性化合物のモル比100:1~1:100の範囲が好ましく、10:1~1:10がより好ましい。

【0077】

電子輸送層にドナー性化合物をドーピングして電子輸送能を向上させる方法は、薄膜層の膜厚が厚い場合に特に効果を発揮するものである。電子輸送層および発光層の合計膜厚

50

が50nm以上の場合に特に好ましく用いられる。例えば、発光効率を向上させるために干渉効果を利用する方法があるが、これは発光層から直接放射される光と、陰極で反射された光の位相を整合させて光の取り出し効率を向上させるものである。この最適条件は光の発光波長に応じて変化するが、電子輸送層および発光層の合計膜厚が50nm以上となり、赤色などの長波長発光の場合には100nm近くの厚膜になる場合がある。

【0078】

ドーピングする電子輸送層の膜厚は、電子輸送層の一部分または全部のどちらでも構わないが、電子輸送層全体の膜厚が厚いほどドーピングする濃度も濃い方がよい。一部分にドーピングする場合、少なくとも電子輸送層/陰極界面にはドーピング領域を設けることが望ましく、陰極界面付近にドーピングするだけでも低電圧化の効果は得られる。一方、ドナー性化合物が発光層にドーピングされると発光効率を低下させる悪影響を及ぼす場合には、発光層/電子輸送層界面にノンドープ領域を設けることが望ましい。

10

【0079】

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。

【0080】

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、1~1000nm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1nm以上200nm以下であり、さらに好ましくは5nm以上100nm以下である。

20

【0081】

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。

【0082】

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。

【0083】

30

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300μm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。

40

【0084】

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。

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

50

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】

【0085】

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

【0086】

合成例

化合物[7]の合成

1 - ブロモピレン 59 g、p - クロロフェニルボロン酸 36.1 g、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 231 ml、酢酸パラジウム 236 mg、トリフェニルホスフィン 551 mg と 1, 2 - ジメトキシエタン 1050 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で 6 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 1000 ml を注入し、ろ過した。メタノール 200 ml で洗浄し、真空乾燥した後、1 - (4 - クロロフェニル) ピレン 58.2 g を得た。

10

【0087】

次に、1 - (4 - クロロフェニル) ピレン 58.2 g、N - ブロモスクシンイミド 36.4 g と 1, 2 - ジメトキシエタン 1200 ml の混合溶液を窒素気流下、50℃で 4 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 500 ml を注入し、ろ過した。メタノール 200 ml で洗浄し、真空乾燥した後、1 - ブロモ - 6 - (4 - クロロフェニル) ピレンと 1 - ブロモ - 8 - (4 - クロロフェニル) ピレンの混合物を得た。

20

【0088】

次に、1 - ブロモ - 6 - (4 - クロロフェニル) ピレンと 1 - ブロモ - 8 - (4 - クロロフェニル) ピレンの混合物とジクロロメタン 500 ml の混合溶液を窒素気流下、還流しながら 30 分加熱撹拌した。撹拌しながら室温に冷却した後、さらに 30 分撹拌し、沈殿物をろ過した。得られた沈殿物とジクロロメタン 300 ml の混合溶液を窒素気流下、還流しながら 1 時間加熱撹拌した。撹拌しながら室温に冷却した後、さらに 30 分撹拌し、沈殿物をろ過した。真空乾燥した後、1 - ブロモ - 6 - (4 - クロロフェニル) ピレン 15 g を得た。

【0089】

次に、1 - ブロモ - 6 - (4 - クロロフェニル) ピレン 6.3 g、3 - ピリジンボロン酸 2.37 g、1 M 炭酸ナトリウム水溶液 39 ml、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド 340 mg と 1, 2 - ジメトキシエタン 80 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で 6 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 100 ml を注入し、ろ過した。メタノール 100 ml で洗浄し、さらにトルエンで再結晶し、真空乾燥した後、3 - [6 - (4 - クロロフェニル) ピレン - 1 - イル]ピリジン 5.0 g を得た。

30

次に、3 - [6 - (4 - クロロフェニル) ピレン - 1 - イル]ピリジン 5.0 g、1 - ナフタレンボロン酸 2.9 g、炭酸セシウム 4.8 g、フェニルアリルクロロ - [1, 3 - ビス(ジイソプロピルフェニル)イミダゾール - 2 - イリデン]パラジウム(II) 85 mg、トルエン 85 ml とメタノール 85 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で 8 時間加熱撹拌した。室温まで冷却した後、得られた結晶をろ過した。水 30 ml、エタノール 30 ml で順次洗浄した後、トルエン 200 ml を加え、140℃で溶解させた。100℃まで冷却した後、セライトを用いてろ過した。ろ液をエバポレートし、メタノール 50 ml を加え、ろ過した。真空乾燥した後、白色結晶 3.5 g を得た。

40

【0090】

なお、この化合物[7]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 270℃で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC 純度(測定波長 254 nm における面積%)は昇華精製前が 99.5%、昇華精製後が 99.7%であった。

【0091】

実施例 1

ITO 透明導電膜を 165 nm 堆積させたガラス基板(ジオマテック(株)製、11Ω

50

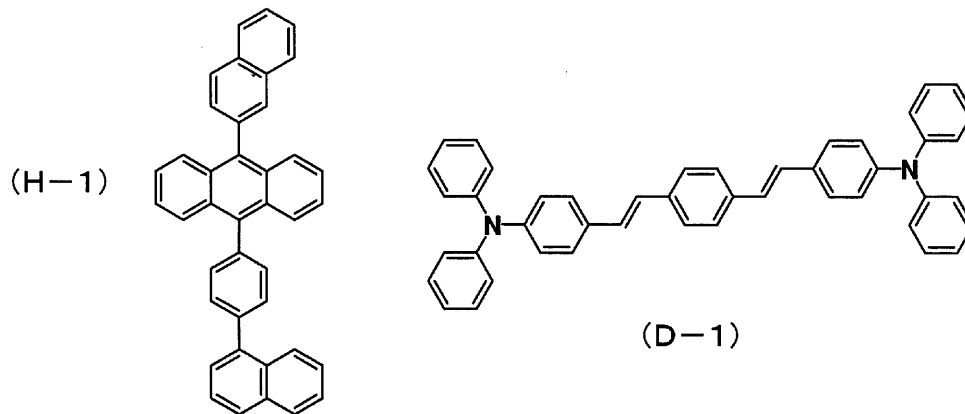
／□、スパッタ品)を 38×46 mmに切断し、エッチングを行った。得られた基板を“セミコクリーン56”(商品名、フルウチ化学(株)製)で15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、銅フタロシアニンを10 nm、正孔輸送材料として、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルを50 nm蒸着した。次に、発光材料に、ホスト材料として化合物(H-1)を、ドーパント材料として化合物(D-1)をドーパ濃度が5重量%になるようにして40 nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として、化合物[7]を20 nmの厚さに積層した。

【0092】

次に、フッ化リチウムを0.5 nm蒸着した後、アルミニウムを1000 nm蒸着して陰極とし、 5×5 mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を 10 mA/cm^2 で直流駆動したところ、駆動電圧4.6 V、外部量子効率5.2%の高効率青色発光が得られた。

【0093】

【化12】



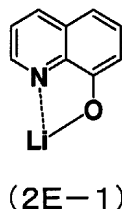
【0094】

実施例2～18

ホスト材料、ドーパント材料、電子輸送層として表1に記載した材料を用いた以外は、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、表1中、2E-1は下記に示す化合物である。

【0095】

【化13】



【0096】

【表 1】

【表1】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト 材料	ドーパント 材料	発光色	化合物	ドナー性化合物	金属		
実施例1	H-1	D-1	青色	化合物[7]	フッ化リチウム	Al	5.2	4.6
実施例2			青色	化合物[7]	なし	Al	4.8	5.0
実施例3			青色	化合物[14]	フッ化リチウム	Al	4.9	4.9
実施例4			青色	化合物[14]	なし	Al	4.6	5.2
実施例5			青色	化合物[34]	フッ化リチウム	Al	4.8	4.9
実施例6			青色	化合物[34]	なし	Al	4.6	5.2
実施例7			青色	化合物[38]	フッ化リチウム	Al	5.0	4.9
実施例8			青色	化合物[38]	なし	Al	4.7	5.3
実施例9			青色	化合物[44]	フッ化リチウム	Al	4.8	4.8
実施例10			青色	化合物[44]	なし	Al	4.5	5.3
実施例11			青色	化合物[52]	フッ化リチウム	Al	4.9	4.9
実施例12			青色	化合物[52]	なし	Al	4.5	5.2
実施例13			青色	化合物[7]	2E-1	Al	5.3	4.2
実施例14			青色	化合物[14]	2E-1	Al	5.2	4.3
実施例15			青色	化合物[34]	2E-1	Al	5.1	4.3
実施例16			青色	化合物[38]	2E-1	Al	5.2	4.3
実施例17			青色	化合物[44]	2E-1	Al	5.1	4.4
実施例18			青色	化合物[52]	2E-1	Al	5.2	4.3

10

20

30

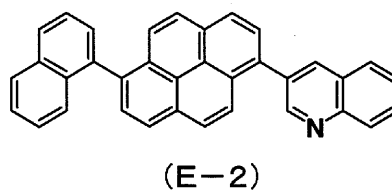
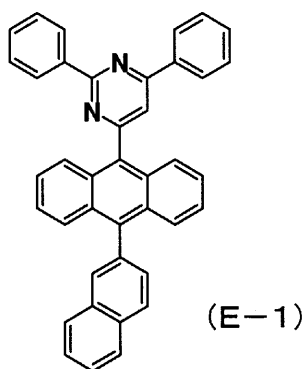
【0097】

比較例1～18

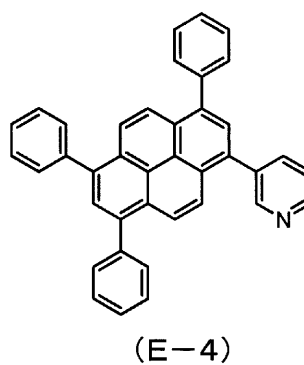
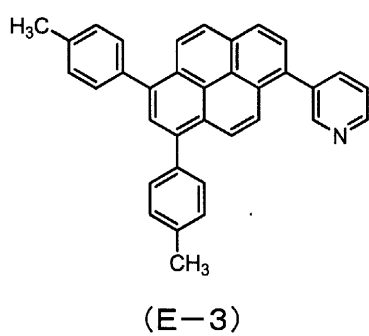
ホスト材料、ドーパント材料、電子輸送層として表2に記載した材料を用いた以外は、実施例1と同様にして発光素子を作製した。各比較例の結果は表2に示した。なお、表2中、E-1～E-6は下記に示す化合物である。

【0098】

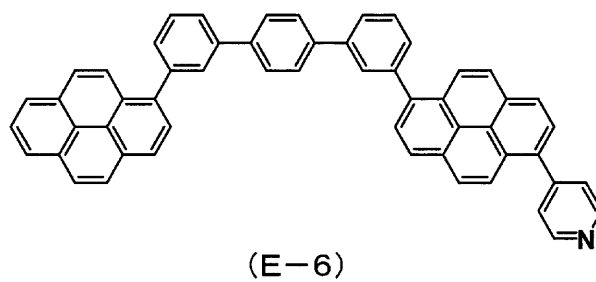
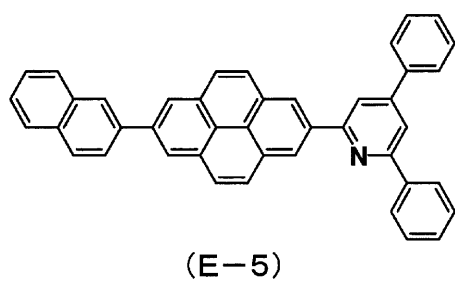
【化 1 4】



10



20



30

【 0 0 9 9 】

【表 2】

【表2】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト 材料	ドーパント 材料	発光色	化合物	ドナー性化合物	金属		
比較例1			青色	E-1	フッ化リチウム	Al	3.3	6.2
比較例2			青色	E-1	2E-1	Al	3.5	6.0
比較例3			青色	E-1	なし	Al	2.6	7.1
比較例4			青色	E-2	フッ化リチウム	Al	3.8	5.7
比較例5			青色	E-2	2E-1	Al	3.9	5.5
比較例6			青色	E-2	なし	Al	3.1	6.1
比較例7			青色	E-3	フッ化リチウム	Al	3.3	5.6
比較例8			青色	E-3	2E-1	Al	3.4	5.4
比較例9			青色	E-3	なし	Al	3.0	5.9
比較例10			青色	E-4	フッ化リチウム	Al	3.6	5.7
比較例11			青色	E-4	2E-1	Al	3.8	5.5
比較例12			青色	E-4	なし	Al	3.1	5.9
比較例13			青色	E-5	フッ化リチウム	Al	2.8	5.9
比較例14			青色	E-5	2E-1	Al	2.9	5.7
比較例15			青色	E-5	なし	Al	2.6	6.5
比較例16			青色	E-6	フッ化リチウム	Al	3.7	5.7
比較例17			青色	E-6	2E-1	Al	3.9	5.5
比較例18			青色	E-6	なし	Al	3.5	5.9

10

20

30

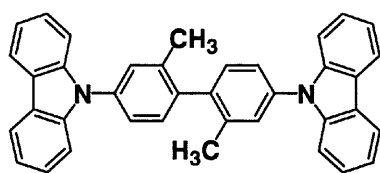
【0100】

実施例19～32、比較例19～21

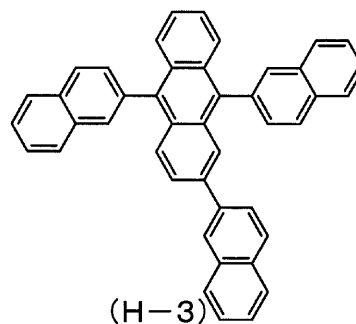
ホスト材料、ドーパント材料、電子輸送層として表3に記載した材料を用いた以外は、実施例1と同様にして発光素子を作製した。各実施例および比較例の結果は表3に示した。なお、表3中、H-2～H-8、D-2～D-10は下記に示す化合物である。

【0101】

【化 1 5】

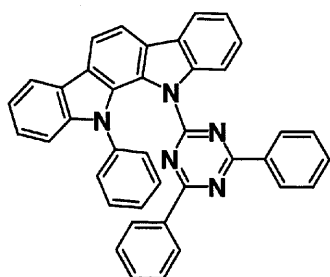


(H-2)

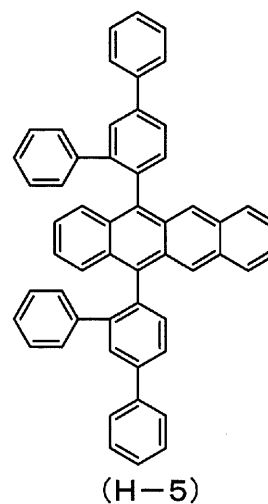


(H-3)

10

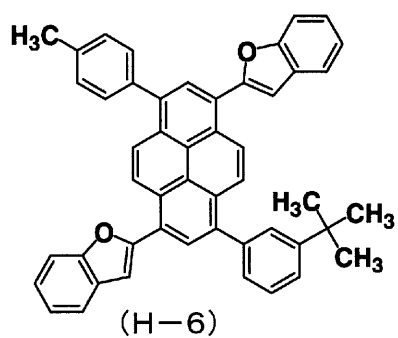


(H-4)

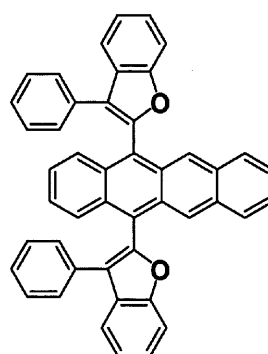


(H-5)

20

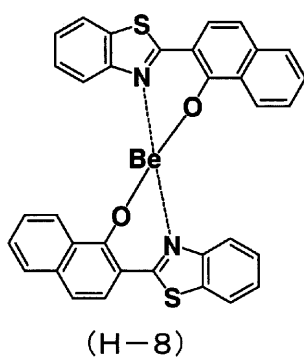


(H-6)



(H-7)

30

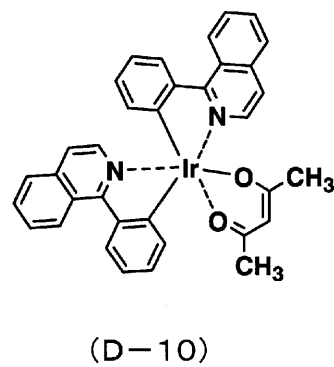
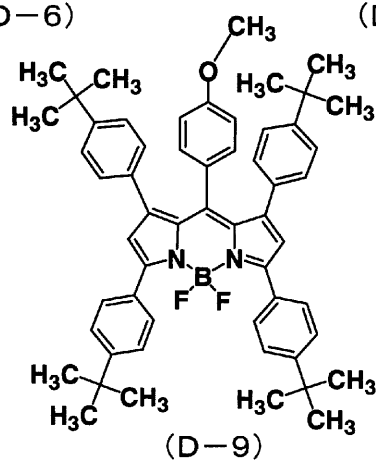
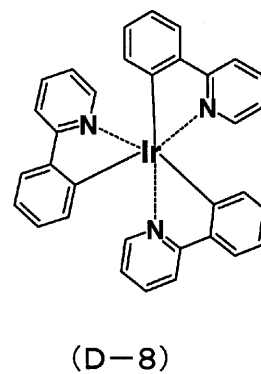
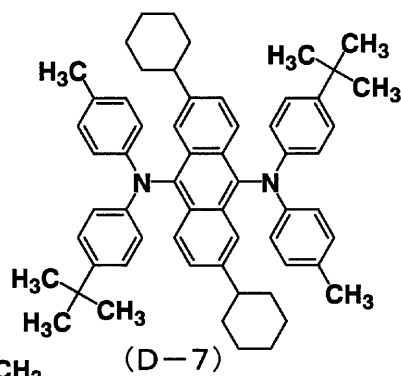
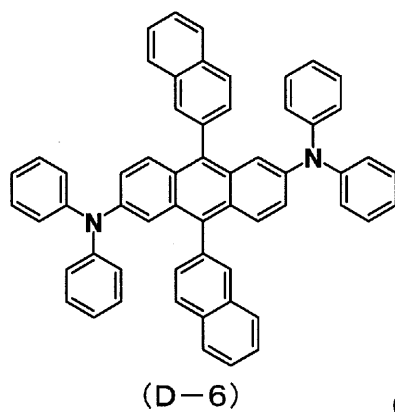
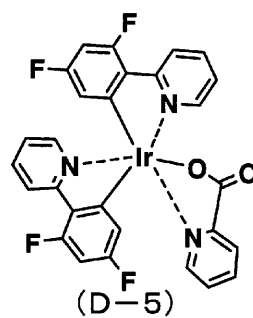
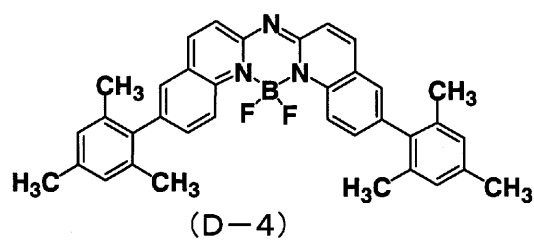
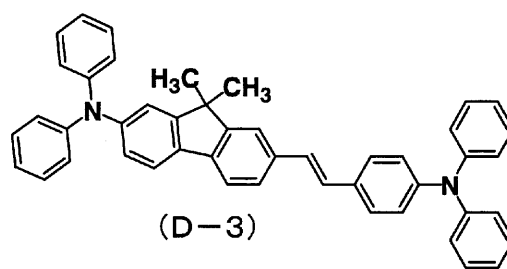
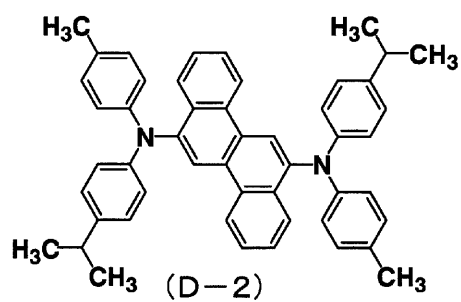


(H-8)

40

【 0 1 0 2 】

【化 1 6】



【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

【表 3】

【表3】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト材料	ドーパント材料	発光色	化合物	ドナー性化合物	金属		
実施例19	H-1	D-2	青色	化合物[7]	2E-1	Al	5.6	4.1
実施例20		D-3	青色			Al	5.5	4.0
実施例21		D-4	青色			Al	5.7	4.1
実施例22	H-2	D-5	青色			Al	7.3	4.8
実施例23			青色	E-1	なし	Al	6.6	5.1
比較例19			青色		2E-1	Al	4.8	5.3
実施例24	H-3	D-6	緑色	化合物[7]	2E-1	Al	7.4	4.3
実施例25		D-7	緑色			Al	7.5	4.3
実施例26	H-4	D-8	緑色			Al	11.9	4.9
実施例27			緑色	E-5	なし	Al	10.1	5.2
比較例20			緑色		2E-1	Al	6.8	5.4
実施例28	H-5	D-9	赤色	化合物[7]	2E-1	Al	6.2	4.5
実施例29	H-6		赤色			Al	6.0	4.4
実施例30	H-7		赤色			Al	5.9	4.4
実施例31	H-8	D-10	赤色			Al	10.6	4.8
実施例32			赤色	E-6	なし	Al	9.6	5.1
比較例21			赤色		2E-1	Al	7.1	5.3

【0104】

実施例33

ITO透明導電膜を165nm堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、11Ω/□、スパッタ品）を38×46mm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 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサザトリフェニレンヘキサカルボニトリルを10nm、正孔輸送材料として、4, 4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ビフェニルを50nm蒸着した。次に、発光材料に、ホスト材料として化合物（H-1）を、ドーパント材料として化合物（D-2）をドーパ濃度が5%になるようにして40nmの厚さに蒸着した。次に、化合物[7]とドナー性化合物（2E-1：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、電子輸送層として10nmの厚さに積層した。

【0105】

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、5×5mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を10mA/cm²で直流駆動したところ、駆動電圧3.9V、外

部量子効率 5.5% の高效率青色発光が得られた。

【0106】

実施例 34 ~ 40

ホスト材料、ドーパント材料、電子輸送層として表 4 に記載した材料を用いた以外は、実施例 33 と同様にして発光素子を作製した。各実施例の結果は表 4 に示した。

【0107】

【表 4】

	発光材料			電子輸送層		陰極	外部量子 効率 (%)	駆動電圧 (V)
	ホスト 材料	ドーパント 材料	発光色	化合物	ドナー性化合物	金属		
実施例33	H-1	D-2	青色	化合物[7]	2E-1	Mg/Ag	5.5	3.9
実施例34			青色	化合物[14]	2E-1	Mg/Ag	5.4	3.8
実施例35			青色	化合物[34]	2E-1	Mg/Ag	5.3	4.0
実施例36			青色	化合物[38]	2E-1	Mg/Ag	5.2	3.9
実施例37			青色	化合物[44]	2E-1	Mg/Ag	5.4	4.0
実施例38			青色	化合物[52]	2E-1	Mg/Ag	5.3	3.9
実施例39	H-4	D-8	緑色	化合物[7]	2E-1	Mg/Ag	12.3	4.7
実施例40	H-8	D-10	赤色	化合物[7]	2E-1	Mg/Ag	11.2	4.6

10

20

 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 239/26	(2006.01)	C 0 7 D 213/06	
C 0 7 D 241/12	(2006.01)	C 0 7 D 237/08	
C 0 7 D 251/16	(2006.01)	C 0 7 D 239/26	
C 0 7 D 251/24	(2006.01)	C 0 7 D 241/12	
C 0 7 D 213/61	(2006.01)	C 0 7 D 251/16	Z
		C 0 7 D 251/24	
		C 0 7 D 213/61	

(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 BB04 BB06 CC04 CC12 CC14 DD67
 DD76 DD78 DD80 DD84 DD86
 4C055 AA01 BA01 BA02 BA08 BA39 BB04 CA01 CA02 CA08 CB04
 DA01 DA08 DB04 EA01

专利名称(译)	发光元件和发光元件材料		
公开(公告)号	JP2011014886A	公开(公告)日	2011-01-20
申请号	JP2010123815	申请日	2010-05-31
[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	市橋泰宜 長尾和真 杉本和則 上岡耕司 富永剛		
发明人	市橋 泰宜 長尾 和真 杉本 和則 上岡 耕司 富永 剛		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D213/16 C07D213/06 C07D237/08 C07D239/26 C07D241/12 C07D251/16 C07D251/24 C07D213/61		
CPC分类号	C09B57/001 C09B1/00 C09B57/00 C09B57/008		
FI分类号	H05B33/22.A H05B33/14.B C09K11/06.690 C09K11/06.660 C07D213/16 C07D213/06 C07D237/08 C07D239/26 C07D241/12 C07D251/16.Z C07D251/24 C07D213/61		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC14 3K107/DD67 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD84 3K107/DD86 4C055/AA01 4C055/BA01 4C055/BA02 4C055/BA08 4C055/BA39 4C055/BB04 4C055/CA01 4C055/CA02 4C055/CA08 4C055/CB04 4C055/DA01 4C055/DA08 4C055/DB04 4C055/EA01		
优先权	2009133759 2009-06-03 JP		
其他公开文献	JP5640460B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有高发光效率 and 低驱动电压的有机薄膜发光器件。一种发光器件，其在阳极和阴极之间至少具有发光层和电子传输层，并且通过电能发光，其中电子传输层包含由以下通式（1）表示的a化合物。一种发光元件，包括：Y1至Y5中的至少一个是氮原子，其余分别独立地是氮原子或碳原子。[选择图]无

