

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第5397568号
(P5397568)

(45) 発行日 平成26年1月22日 (2014. 1. 22)

(24) 登録日 平成25年11月1日 (2013. 11. 1)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)
C O 9 K 11/06 (2006. 01)
C O 7 D 209/86 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 D
H O 5 B 33/14 B
H O 5 B 33/22 B
C O 9 K 11/06 6 4 5
C O 9 K 11/06 6 6 0

請求項の数 16 (全 49 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-510422 (P2013-510422)
(86) (22) 出願日 平成25年2月13日 (2013. 2. 13)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2013/053347
審査請求日 平成25年8月9日 (2013. 8. 9)
(31) 優先権主張番号 特願2012-30176 (P2012-30176)
(32) 優先日 平成24年2月15日 (2012. 2. 15)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 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 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 松木 真一
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内
(72) 発明者 境野 裕健
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 新井 猛
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

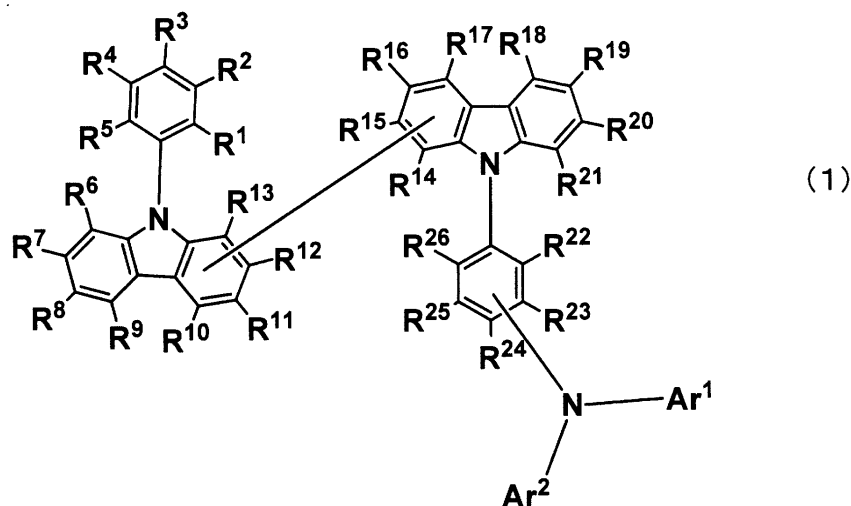
(54) 【発明の名称】 発光素子材料および発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

【化 1】



10

(R¹ ~ R²¹ はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアル

20

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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{27}R^{28}$ からなる群より選ばれる。 R^{27} および R^{28} はアリール基またはヘテロアリール基である。ただし $R^6 \sim R^{13}$ のうち 1 ヶ所および $R^{14} \sim R^{21}$ のうち 1 ヶ所において、2 つのカルバゾール骨格は連結する。 $R^{22} \sim R^{26}$ は、以下の (A)、(B) のいずれかを満たす。

(A) R^{23} または R^{25} の少なくとも 1 つが NAr^1Ar^2 であり、その他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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{27}R^{28}$ からなる群より選ばれ、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、置換もしくは無置換のフェニル基を表す。

10

(B) R^{24} が NAr^1Ar^2 であり、その他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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{27}R^{28}$ からなる群より選ばれ、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、無置換のフェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基、ハロゲンで置換されたフェニル基またはフェニル基で置換されたフェニル基を表し、 Ar^1 と Ar^2 が同時にフェニル基で置換されたフェニル基となることはない。)

20

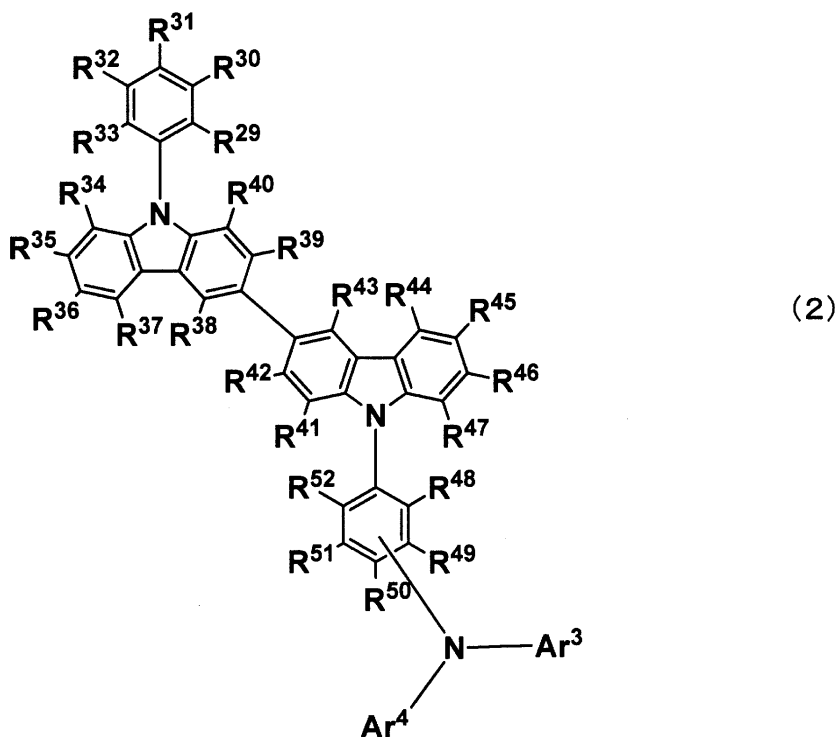
【請求項 2】

前記一般式 (1) で表される化合物の三重項エネルギーが 2.60 eV 以上である請求項 1 記載の発光素子材料。

【請求項 3】

前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (2) で表される化合物である請求項 1 または 2 記載の発光素子材料。

【化 2】



30

40

($R^{29} \sim R^{47}$ 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

50

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、ハロゲン、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、シリル基、および $-P(=O)R^{53}R^{54}$ からなる群より選ばれる。 R^{53} および R^{54} はアリール基またはヘテロアリール基である。 $R^{48} \sim R^{52}$ は、以下の (A')、(B') のいずれかを満たす。

(A') R^{49} または R^{51} の少なくとも 1 つが NAr^3Ar^4 であり、その他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、ハロゲン、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、シリル基、および $-P(=O)R^{53}R^{54}$ からなる群より選ばれ、 Ar^3 および Ar^4 はそれぞれ同じでも異なってもよく、置換もしくは無置換のフェニル基を表す。

10

(B') R^{50} が NAr^3Ar^4 であり、その他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、ハロゲン、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、シリル基、および $-P(=O)R^{53}R^{54}$ からなる群より選ばれ、 Ar^3 および Ar^4 はそれぞれ同じでも異なってもよく、無置換のフェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基、ハロゲンで置換されたフェニル基またはフェニル基で置換されたフェニル基を表し、 Ar^3 と Ar^4 が同時にフェニル基で置換されたフェニル基となることはない。)

【請求項 4】

20

前記一般式 (1) において、 $R^{22} \sim R^{26}$ が条件 (A) を満たし、 Ar^1 および Ar^2 が無置換のフェニル基、フェニル基で置換されたフェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基、またはハロゲンで置換されたフェニル基である請求項 1 または 2 記載の発光素子材料。

【請求項 5】

前記一般式 (1) において、 $R^{22} \sim R^{26}$ が条件 (A) を満たし、 $R^1 \sim R^{21}$ が全て水素であり、 $R^{22} \sim R^{26}$ は、 R^{23} または R^{25} のうち 1 つが NAr^1Ar^2 であり、その他は全て水素である請求項 1、2 または 4 のいずれか記載の発光素子材料。

【請求項 6】

前記一般式 (1) において、 $R^{22} \sim R^{26}$ が条件 (B) を満たし、 Ar^1 および Ar^2 のどちらか一方が無置換のフェニル基であり、もう一方がアルキル基で置換されたフェニル基、ハロゲンで置換されたフェニル基またはフェニル基で置換されたフェニル基である請求項 1 または 2 記載の発光素子材料。

30

【請求項 7】

前記一般式 (1) において、 $R^{22} \sim R^{26}$ が条件 (B) を満たし、 $R^1 \sim R^{21}$ が全て水素であり、 $R^{22} \sim R^{26}$ は、 R^{24} が NAr^1Ar^2 であり、その他は全て水素である請求項 1、2 または 6 のいずれか記載の発光素子材料。

【請求項 8】

Ar^1 および Ar^2 が異なることを特徴とする請求項 1、2、4 または 5 のいずれか記載の発光素子材料。

40

【請求項 9】

陽極と陰極の間に有機層が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、前記陽極と陰極の間のいずれかの層に請求項 1～8 のいずれか記載の発光素子材料を含有することを特徴とする発光素子。

【請求項 10】

前記有機層に少なくとも正孔輸送層が存在し、正孔輸送層に請求項 1～8 のいずれか記載の発光素子材料を含有する請求項 9 記載の発光素子。

【請求項 11】

前記有機層に少なくとも正孔注入層が存在し、正孔注入層に請求項 1～8 のいずれか記載の発光素子材料を含有する請求項 9 記載の発光素子。

50

【請求項 1 2】

前記正孔輸送層と前記陽極の間に正孔注入層が存在し、正孔注入層がアクセプター性材料を含有する請求項 1 1 記載の発光素子。

【請求項 1 3】

前記有機層に少なくとも発光層が存在し、発光層に三重項発光材料を含有する請求項 1 0 ～ 1 2 のいずれか記載の発光素子。

【請求項 1 4】

前記三重項発光材料がイリジウムまたは白金を含む金属錯体である請求項 1 3 記載の発光素子。

【請求項 1 5】

前記有機層に少なくとも電子輸送層が存在し、電子輸送層が、電子受容性窒素を含み、さらに炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、リンの中から選ばれる元素で構成されるヘテロアリール環構造を有する化合物を含有する請求項 9 ～ 1 4 のいずれか記載の発光素子。

【請求項 1 6】

前記電子輸送層がドナー性材料を含有することを特徴とする請求項 1 5 記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

この研究は、コダック社の C. W. Tang らによって有機薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来、多数の実用化検討がなされており、有機薄膜発光素子は、携帯電話のメインディスプレイなどに採用されるなど着実に実用化が進んでいる。しかし、まだ技術的な課題も多く、中でも素子の高効率化と長寿命化の両立は大きな課題のひとつである。

【0004】

素子の駆動電圧は、正孔や電子といったキャリアを発光層まで輸送するキャリア輸送材料に大きく左右される。このうち正孔を輸送する材料（正孔輸送材料）としてカルバゾール骨格を有する材料が知られている（例えば、特許文献 1 ～ 3 参照）。また、上記カルバゾール骨格を有する材料は高い三重項エネルギーを有することが知られており（例えば、特許文献 4 参照）、特にリン光発光層からの三重項励起子を閉じ込める材料として用いられることが提案されている（例えば、特許文献 5 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 特開平 8 - 3 5 4 7 号公報

【特許文献 2】 大韓民国特許出願公開第 2 0 1 0 - 0 0 7 9 4 5 8 号公報

【特許文献 3】 国際公開第 2 0 1 0 / 9 5 6 2 1 号

【特許文献 4】 国際公開第 2 0 0 6 / 6 1 7 5 9 号

【特許文献 5】 国際公開第 2 0 1 2 / 0 0 1 9 8 6 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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であったとしても、素子の発光効率、耐久寿命が不十分であった。このように、高い発光効率、さらに耐久寿命も両立させる技術は未だ見出されていない。

【0007】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、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。

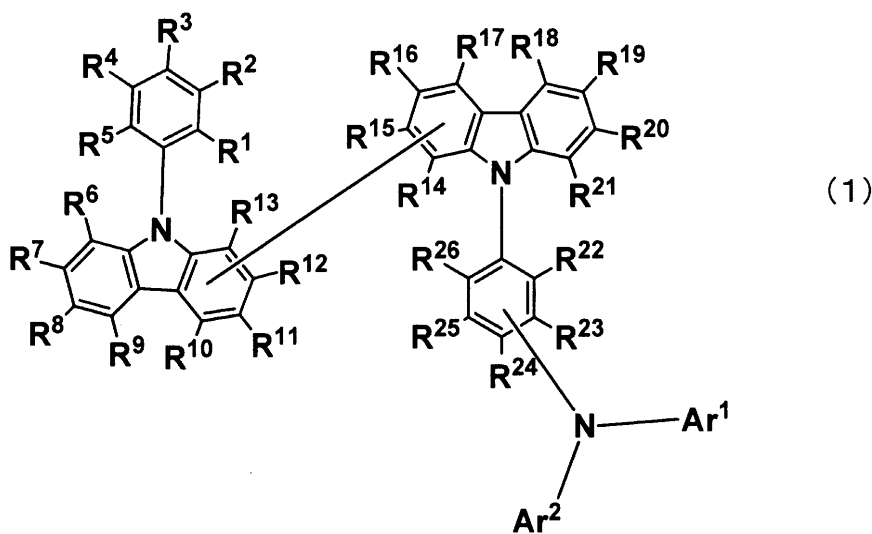
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、下記一般式（1）で表されるカルバゾール二量体骨格を有する化合物を含有することを特徴とする発光素子材料。

【0009】

【化1】



【0010】

($R^1 \sim R^{21}$ 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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{27}R^{28}$ からなる群より選ばれる。 R^{27} および R^{28} はアリール基またはヘテロアリール基である。ただし $R^6 \sim R^{13}$ のうち 1ヶ所および $R^{14} \sim R^{21}$ のうち 1ヶ所において、2つのカルバゾール骨格は連結する。 $R^{22} \sim R^{26}$ は、以下の (A)、(B) のいずれかを満たす。

(A) R^{23} または R^{25} の少なくとも 1つが NAr^1Ar^2 であり、その他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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{27}R^{28}$ からなる群より選ばれ、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、置換もしくは無置換のフェニル基を表す。

(B) R^{24} が NAr^1Ar^2 であり、その他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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{27}R^{28}$ からなる群より選ばれ、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、無置換のフェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基、ハロゲンで置換されたフェニル基またはフェニル基で置換されたフェニル基を表し、 Ar^1 と Ar^2 が同時にフェニル基で置換されたフェニル基となるこ

とはない。)

【発明の効果】

【0011】

本発明により、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。

【発明を実施するための形態】

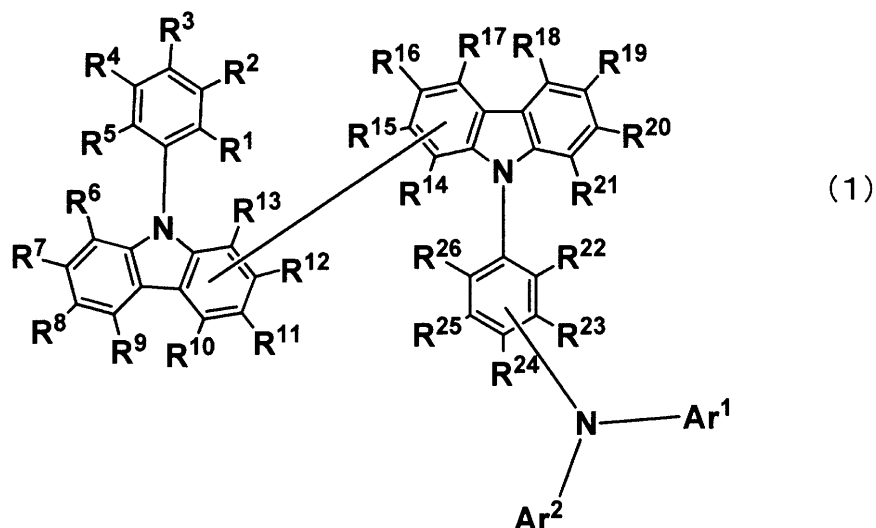
【0012】

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。

【0013】

【化2】

10



20

【0014】

R¹～R²¹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、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、シリル基、および—P(=O)R²⁷R²⁸からなる群より選ばれる。R²⁷およびR²⁸はアリール基またはヘテロアリール基である。ただしR⁶～R¹³のうち1ヶ所およびR¹⁴～R²¹のうち1ヶ所において、2つのカルバゾール骨格は連結する。R²²～R²⁶は、以下の(A)、(B)のいずれかを満たす。

30

(A) R²³またはR²⁵の少なくとも1つがNAr¹Ar²であり、その他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、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、シリル基、および—P(=O)R²⁷R²⁸からなる群より選ばれ、Ar¹およびAr²はそれぞれ同じでも異なってもよく、置換もしくは無置換のフェニル基を表す。

(B) R²⁴がNAr¹Ar²であり、その他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、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、シリル基、および—P(=O)R²⁷R²⁸からなる群より選ばれ、Ar¹およびAr²はそれぞれ同じでも異なってもよく、無置換のフェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基、ハロゲンで置換されたフェニル基またはフェニル基で置換されたフェニル基を表し、Ar¹とAr²が同時にフェニル基で置換されたフェニル基となることはない。

40

【0015】

これらの置換基のうち、水素は重水素であってもよい。また、「無置換のフェニル基」などの表現の場合、当該フェニル基に含まれる水素は重水素であってもよい。

50

【0016】

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。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。

【0017】

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。

10

【0018】

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。

【0019】

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。

【0020】

20

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。

【0021】

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。

【0022】

ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。

30

【0023】

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い。

【0024】

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。

【0025】

$-P(=O)R^{27}R^{28}$ は置換基を有していても有していなくてもよい。

40

【0026】

アリール基とは、例えば、フェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、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以上40以下の範囲である。

【0027】

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、ピラジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、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

50

、通常、2以上30以下の範囲である。

【0028】

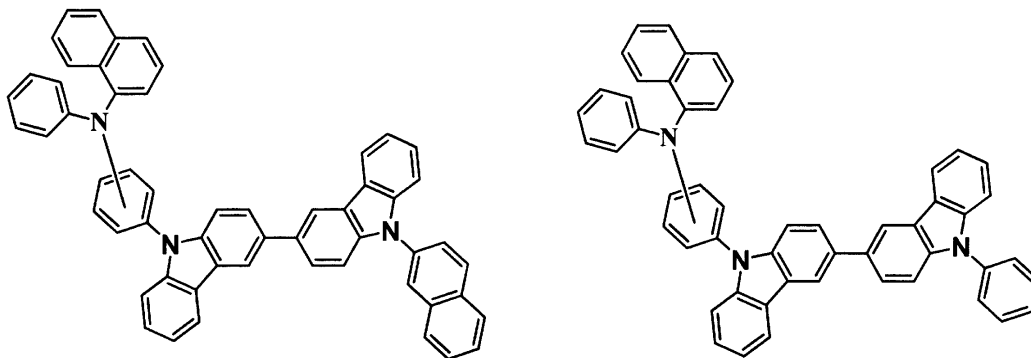
従来のカルバゾール骨格を有する化合物は、発光素子材料として必ずしも十分な性能を有するものではなかった。例えば、9,9'-diphenyl-9H,9'H-3,3'-bicarbazoleや1,3-di(9H-carbazol-9-yl)benzene（略名：mCP）は三重項エネルギーが高く、励起子ブロック材料として汎用の材料であるが、イオン化ポテンシャルが大きく、正孔注入・輸送性が良くないため、駆動電圧が高くなるという問題があった。

【0029】

本発明者らは、その改良の検討において、カルバゾール骨格を有する化合物の正孔輸送能の強さと三重項エネルギーの高さに着目した。一般に、カルバゾール骨格を有する化合物は、正孔と電子の両電荷を輸送する特性を有する。本発明者らは、従来のカルバゾール骨格を有する化合物はその正孔輸送能が小さいために、発光層に入る正孔の割合が電子輸送層から入る電子に比べて小さく、発光層中の電荷のバランスが崩れることが素子性能の低下につながるのではないかと考えた。そこで本発明の化合物のようにカルバゾールを二量化すると、共役が拡がり、正孔輸送性が向上する。しかし、窒素原子上の置換基によっては、正孔輸送能を阻害する懸念もあり、全てのカルバゾール二量体の正孔輸送性が高いとは限らない。ここで、カルバゾール二量体の窒素原子上の置換基として、従来から正孔輸送性置換基として優れた特性を示すトリアリールアミン骨格を有することにより、さらに高い正孔輸送性を有することが可能となる。しかしながら、該骨格中のアリール基についても、全てのアリール基について同じ効果が得られるわけではないことがわかってきた。例えば、大韓民国特許出願公開第2010-0079458号公報の化合物33または化合物36（以下に示す構造）が有するようなナフチル基はそれ自体の三重項エネルギーが低く、化合物の三重項エネルギーを下げてしまうことがわかった。三重項エネルギーが低い化合物を励起子ブロック材として用い、素子を作成すると、発光層から漏れてくる励起子によって発光効率は低下してしまので、より高い三重項エネルギーを有していることが好ましい。

【0030】

【化3】



【0031】

一方、国際公開第2006/61759号のTable 1に示された化合物のように、カルバゾール二量体のオルト位に置換基を有する化合物は、分子が捻れており、カルバゾールを二量化しても共役が拡がらないため、カルバゾール自体の三重項エネルギーが維持でき、化合物としての三重項エネルギーも高い値を示す。しかしながら、上述のように、共役が拡がっていないことから、正孔輸送性を高める効果が得られない。

【0032】

以上のように、高い三重項エネルギーを維持することと、高い正孔輸送性を発揮することはトレードオフの関係にあり、実用化段階で両立できる材料は見出されていなかった。本発明者らは、鋭意検討の結果、窒素原子上の置換基として、トリアリールアミン骨格の中でも特にトリフェニルアミン骨格を有する、一般式（1）で表される化合物が、高い三

重項エネルギーを維持しつつ、高い正孔輸送性を有することを見出し、本発明に至った。

【0033】

一般式(1)で表される化合物は、分子中にカルバゾール骨格が2個含まれることが好ましく、これにより、高い薄膜安定性と優れた耐熱性を有する。なお、カルバゾール骨格が3個以上含まれる場合は熱的分解が懸念されるため2個であることが好ましい。なお、2個のカルバゾール骨格は直接連結する。

【0034】

また、一般式(1)で表される化合物は、一つの窒素原子上の置換基がトリフェニルアミン骨格を有することにより、優れた正孔輸送能を示す。一方、二つの窒素原子上の置換基の両方ともトリフェニルアミン骨格を有するものであると、分子量が800以上となり、昇華温度および蒸着温度が高くなる。一般に、有機材料を蒸着する際に、長時間高温で蒸着を行うため、分解温度と昇華温度の差が大きい方が望ましい。一般式(1)で表される化合物の分子量が大きすぎて、高温で蒸着しなければならないとすると、化合物自体にかかる熱負荷が大きくなり、その一部が分解して蒸着される可能性がある。このような分解物の混入は、素子特性、特に寿命に大きく影響を与える懸念がある。その懸念を抑えるため、分子量は750以下が望ましく、さらに730以下であれば昇華温度のマージンが広がるのでより好ましい。またさらに好ましくは725以下、特に好ましくは700以下である。従って、一般式(1)で表される化合物は、一つの窒素原子上の置換基だけがトリフェニルアミン骨格を有することが好ましい。

【0035】

そのトリフェニルアミン骨格を有する置換基について、2通りの態様が挙げられる。一つの実施態様(A)では、 R^{23} または R^{25} の少なくとも1つが NAr^1Ar^2 であり、その他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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{27}R^{28}$ からなる群より選ばれ、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、置換もしくは無置換のフェニル基を表す。

【0036】

R^{23} または R^{25} の少なくとも一方が NAr^1Ar^2 であることにより分子の非対称性がさらに増すため、安定な薄膜が形成でき耐久性の向上につながる。特に R^{23} または R^{25} のいずれか一方が NAr^1Ar^2 であることが好ましい。

【0037】

実施態様(A)における Ar^1 および Ar^2 は置換もしくは無置換のフェニル基であるが、この場合の置換基としては、アリール基、アルキル基またはハロゲンが好ましい。アリール基は若干共役を伸ばすために、三重項準位を若干小さくする効果があるが、無置換のフェニル基に比べてカチオンを安定化する効果があるために化合物の安定性が増す。化合物の安定性が増すと、化合物自体の劣化を抑制することができ、耐久性が改善できる。アルキル基やハロゲンは共役にほとんど影響を与えず、高い三重項エネルギーを維持することができる。

【0038】

また、もう一つの実施態様(B)では、 R^{24} が NAr^1Ar^2 であり、その他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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{27}R^{28}$ からなる群より選ばれ、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ同じでも異なってもよく、無置換のフェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基、ハロゲンで置換されたフェニル基またはフェニル基で置換されたフェニル基を表し、 Ar^1 と Ar^2 が同時にフェニル基で置換されたフェニル基となることはない。

【0039】

R^{24} が NAr^1Ar^2 であって、 Ar^1 および Ar^2 が上記のように選ばれることに

より、イオン化ポテンシャルが小さくなり、正孔注入・輸送特性が向上し、駆動電圧を低くすることができる。さらに、正孔注入特性が向上するため、接する発光層に入る正孔の割合が大きくなるため、発光層内での電子との再結合確率が向上し、発光効率が向上する。また、 Ar^1 および Ar^2 のどちらか一方が無置換のフェニル基であり、もう一方がアルキル基で置換されたフェニル基、ハロゲンで置換されたフェニル基またはフェニル基で置換されたフェニル基であることにより分子の非対称性がさらに増すため、安定な薄膜が形成でき耐久性の向上につながる。さらに、カチオンを安定化する効果があるために化合物の安定性が増す。化合物の安定性が増すと、化合物自体の劣化を抑制することができ、耐久性が改善できる。アルキル基やハロゲンは共役にほとんど影響を与えず、高い三重項エネルギーを維持することができる。

10

【0040】

一般式(1)で表される化合物が正孔輸送層に用いられ、該正孔輸送層が、三重項発光性ドーパントを含有する発光層に直接接している場合、正孔輸送層の三重項エネルギーが低いと、三重項励起エネルギーの発光層からの漏れが発生し、発光効率が低下する。特に正孔輸送層が緑色の発光性ドーパントを含有する発光層に直接接する場合、該正孔輸送層の三重項エネルギーが前記発光性ドーパントの三重項エネルギーより高いと、三重項励起エネルギーの発光層からの漏れを抑制することが可能となり、発光素子の高発光効率化および長寿命化の効果を高めることが可能となる。このような観点から、一般式(1)で表される化合物の三重項エネルギーは2.60 eV以上であることが好ましく、さらに好ましくは2.65 eV以上、特に好ましくは2.70 eV以上である。上限としては特に制限はないが、3.10 eV以下であることが好ましい。

20

【0041】

なお、本発明における三重項エネルギーは、リン光スペクトルから求められる値である。具体的な測定方法の一例を以下に示す。有機材料を適当な溶媒に溶解(試料10 $\mu\text{mol/l}$)し、リン光測定用試料とする。石英セルへ入れた試料を77 Kに冷却、励起光を照射し、リン光を測定する。リン光スペクトルの立ち上がりに対して接線を引き、該波長値をエネルギー値に換算した値をT1とする。測定装置の一例として、HORIBA製蛍光リン光分光光度計Fluoromax-4Pと低温測定用オプション備品が挙げられる。なお、測定装置はこの限りではなく、冷却装置および低温用容器と励起光源、受光装置を組み合わせることにより、測定してもよい。

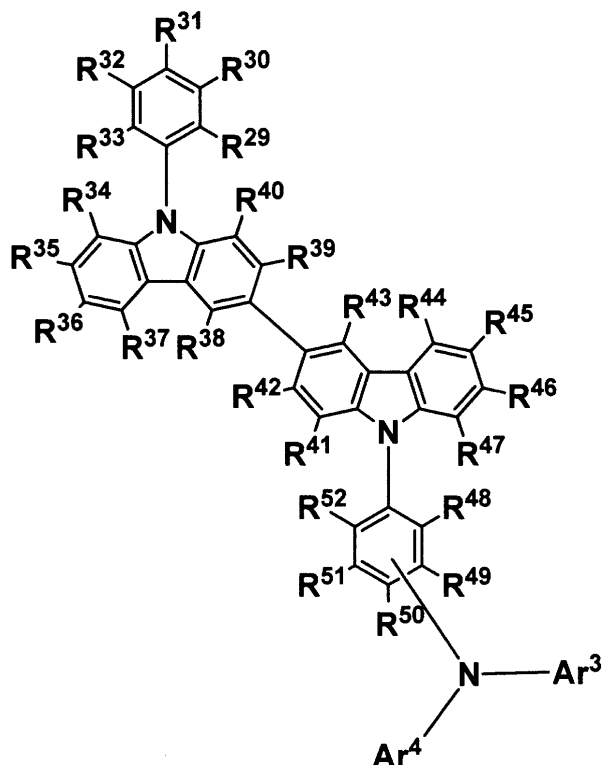
30

【0042】

一般式(1)で表される化合物は、一般式(2)で表される形態であると、ベンジジン骨格と同様の部位を有し、正孔輸送能がさらに向上するため好ましい。さらに、一般式(2)で表される化合物は、2つのカルバゾール骨格の窒素原子上の置換基が異なる基であり、分子が非対称構造となるため、カルバゾール骨格同士の相互作用抑制効果が高くなり、安定な薄膜が形成でき、耐久性の向上につながる。

【0043】

【化 4】



(2)

10

20

【0044】

$R^{29} \sim R^{47}$ 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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{53}R^{54}$ からなる群より選ばれる。 R^{53} および R^{54} はアリール基またはヘテロアリール基である。 $R^{48} \sim R^{52}$ は、以下の (A')、(B') のいずれかを満たす。

(A') R^{49} または R^{51} の少なくとも1つが NAr^3Ar^4 であり、その他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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{53}R^{54}$ からなる群より選ばれ、 Ar^3 および Ar^4 はそれぞれ同じでも異なってもよく、置換もしくは無置換のフェニル基を表す。

30

(B') R^{50} が NAr^3Ar^4 であり、その他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、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、シリル基、および $-P(=O)R^{53}R^{54}$ からなる群より選ばれ、 Ar^3 および Ar^4 はそれぞれ同じでも異なってもよく、無置換のフェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基、ハロゲンで置換されたフェニル基またはフェニル基で置換されたフェニル基を表し、 Ar^3 と Ar^4 が同時にフェニル基で置換されたフェニル基となることはない。

40

【0045】

これら置換基の説明は、上記一般式 (1) の説明と同様である。

【0046】

さらに、一般式 (1) で表される化合物が実施態様 (A) である場合であって、 Ar^1 および Ar^2 、ならびに一般式 (2) で表される化合物が実施態様 (A) である場合であって、 Ar^3 および Ar^4 が無置換のフェニル基、フェニル基で置換されたフェニル基、アルキル基で置換されたフェニル基、またはハロゲンで置換されたフェニル基であると、

50

高い三重項エネルギーを維持することが可能であり、容易な失活を抑制できるため、高い発光効率が達成される。フェニル基は若干共役を伸ばすために、三重項準位を若干小さくする効果があるが、無置換のフェニル基に比べてカチオンを安定化する効果があるために化合物の安定性が増す。化合物の安定性が増すと、化合物自体の劣化を抑制することができ、耐久性が改善できる。アルキル基やハロゲンは共役にほとんど影響を与えず、高い三重項エネルギーを維持することができる。

【0047】

さらに、一般式(1)で表される化合物が実施態様(A)である場合であって、 $R^1 \sim R^{2\ 1}$ が全て水素であり、 $R^{2\ 2} \sim R^{2\ 6}$ は、 $R^{2\ 3}$ または $R^{2\ 5}$ のうち1つが NAr^1 Ar^2 であり、その他は全て水素であると、化合物の安定性が増し、化合物自体の劣化を抑制することができ、耐久性が改善できる。また、合成プロセス上安価に大量合成が可能となる。

10

【0048】

また、一般式(1)で表される化合物が実施態様(B)である場合であって、 $R^1 \sim R^{2\ 1}$ が全て水素であり、 $R^{2\ 2} \sim R^{2\ 6}$ は、 $R^{2\ 4}$ が $NAr^1 Ar^2$ であり、その他は全て水素であると、化合物の安定性が増し、化合物自体の劣化を抑制することができ、耐久性が改善できる。また、合成プロセス上安価に大量合成が可能となる。

【0049】

さらに、 Ar^1 および Ar^2 が異なると、トリアリールアミンの非対称性により、分子自体の非対称性がさらに増し、安定な薄膜が形成でき、耐久性の向上につながるため好ましい。 Ar^1 および Ar^2 が異なるとは、置換基の有無、位置および種類も含めて Ar^1 で表される基と Ar^2 で表される基が全く一致しないことをいう。

20

【0050】

上記一般式(1)で表される化合物としては、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。なお、以下は例示であり、ここに明記された化合物以外であっても一般式(1)で表されるものであれば同様に好ましく用いられる。

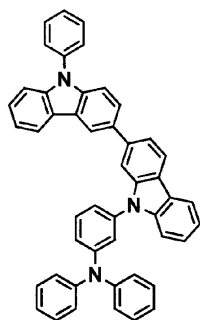
【0051】

実施態様(A)である場合の化合物の一例は以下の通りである。

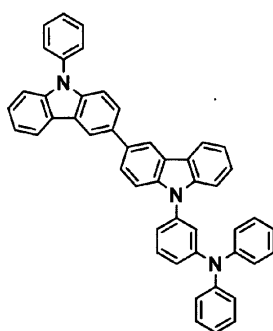
【0052】

【化 5】

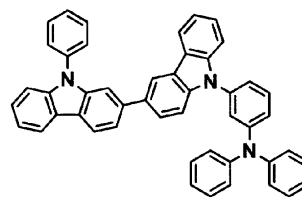
[1]



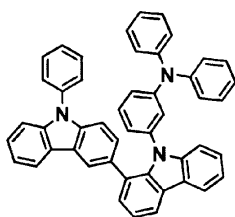
[2]



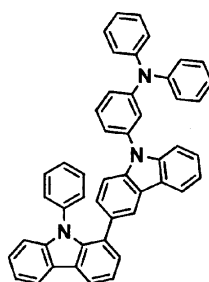
[3]



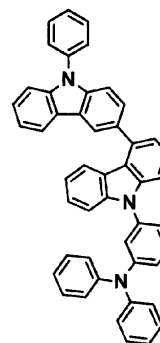
[4]



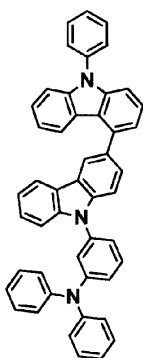
[5]



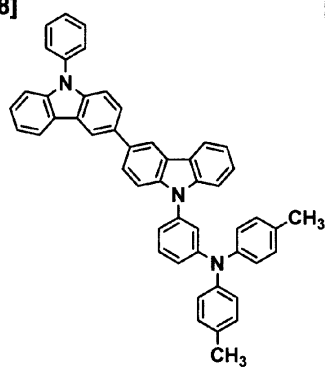
[6]



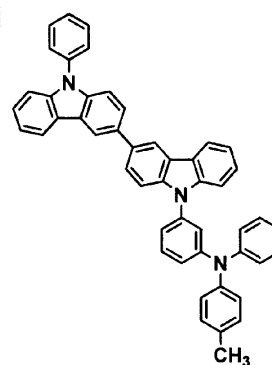
[7]



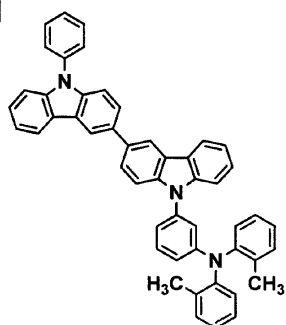
[8]



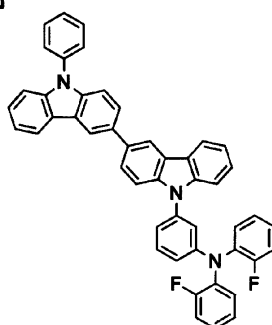
[9]



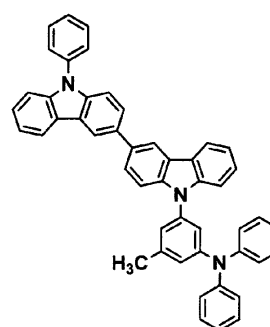
[10]



[11]



[12]



【 0 0 5 3 】

10

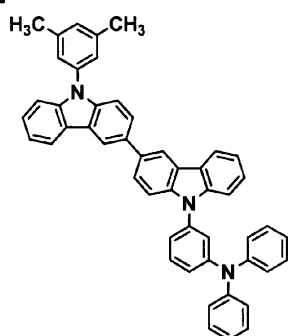
20

30

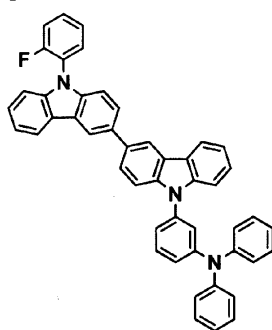
40

【化 6】

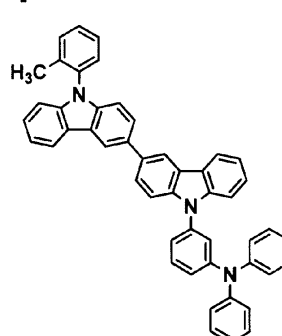
[25]



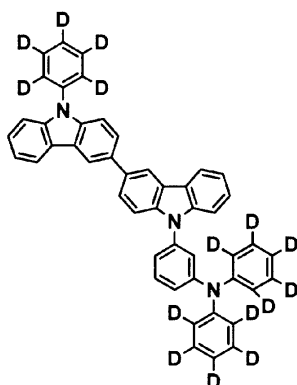
[26]



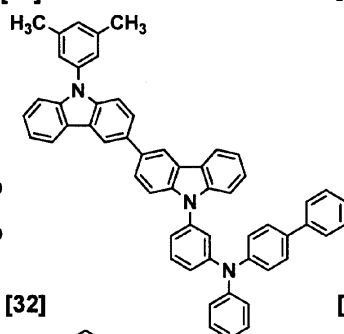
[27]



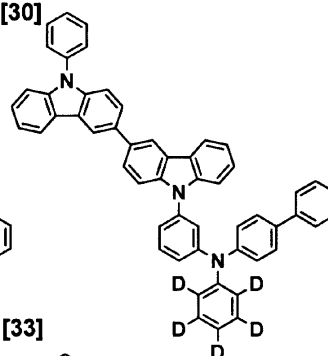
[28]



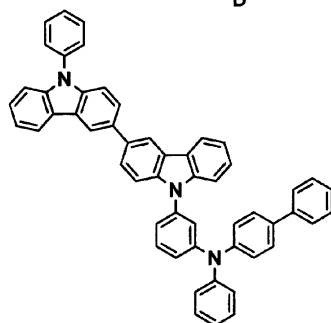
[29]



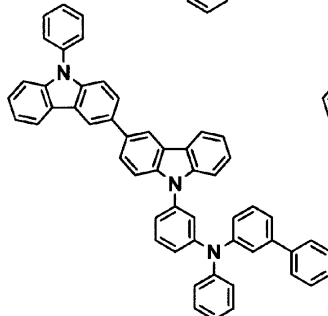
[30]



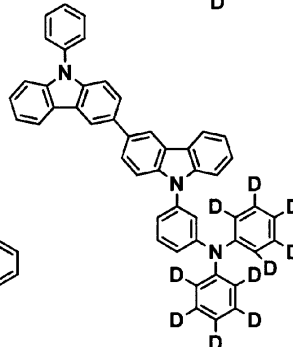
[31]



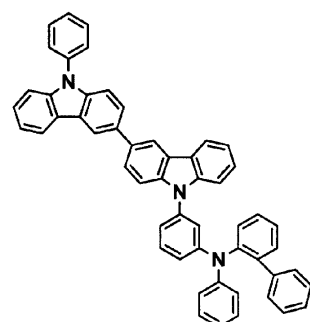
[32]



[33]



[34]



【 0 0 5 4 】

実施態様（B）である場合の化合物の一例は以下の通りである。

【 0 0 5 5 】

10

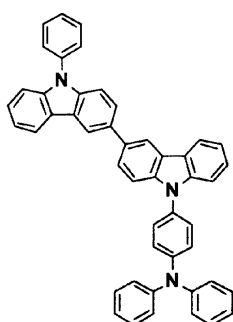
20

30

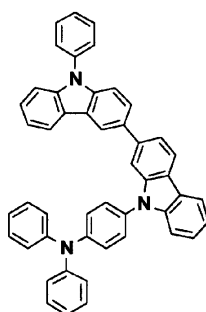
40

【化 7】

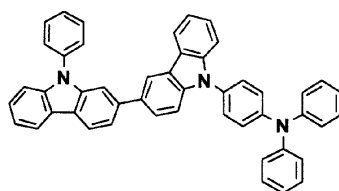
[35]



[36]

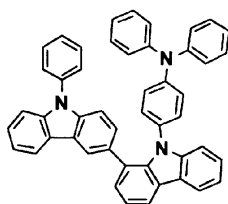


[37]

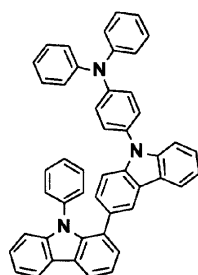


10

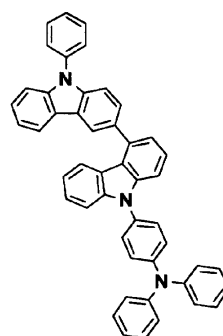
[38]



[39]

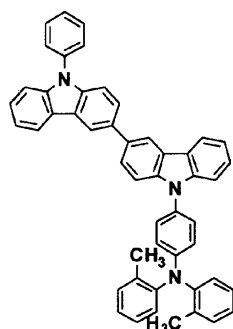


[40]

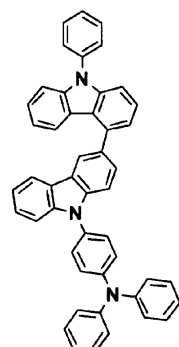


20

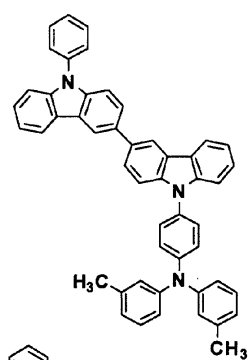
[41]



[42]

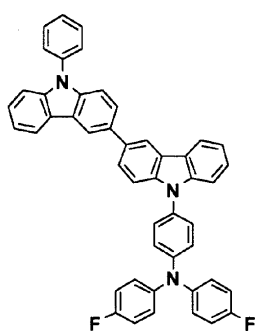


[43]

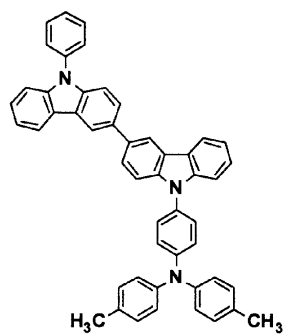


30

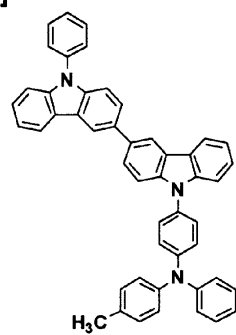
[44]



[45]



[46]

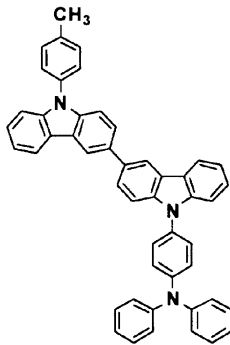


40

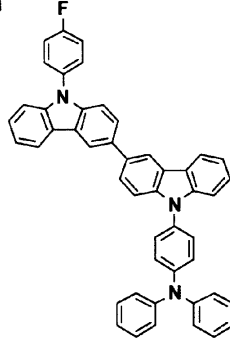
【 0 0 5 6 】

【化 8】

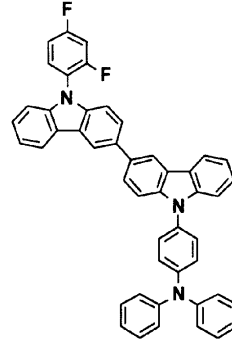
[47]



[48]

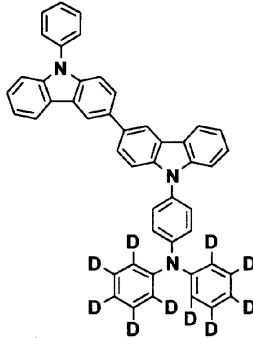


[49]

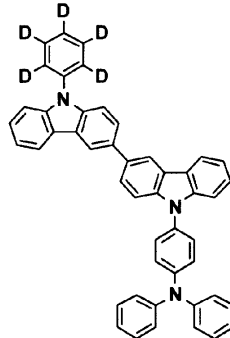


10

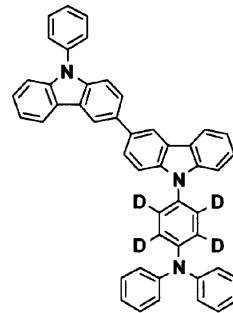
[50]



[51]

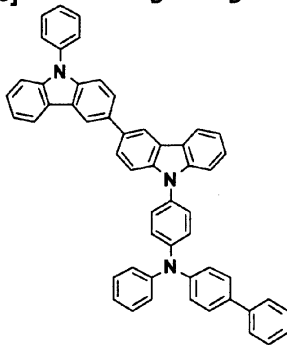


[52]

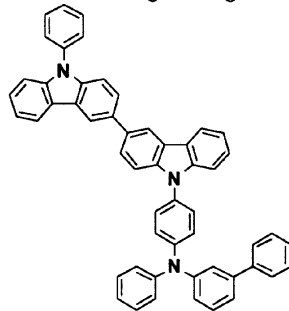


20

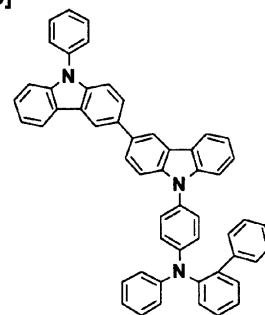
[53]



[54]

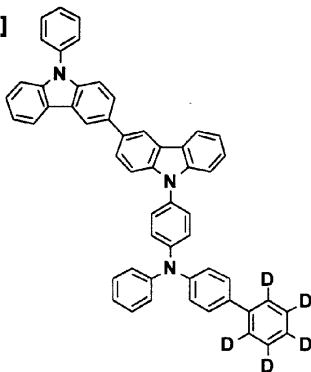


[55]

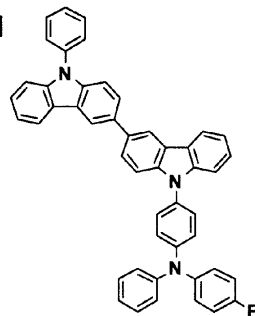


30

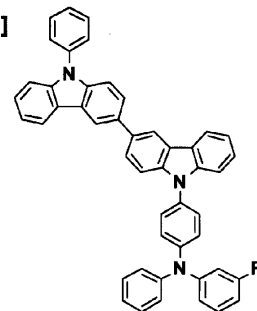
[56]



[57]



[58]



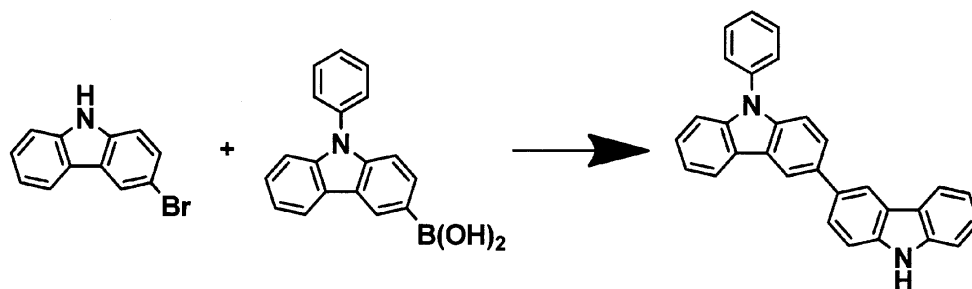
40

【0057】

上記のようなカルバゾール骨格を有する化合物の合成には、公知の方法を使用することができる。カルバゾール二量体を合成する方法としては、例えば、パラジウムや銅触媒を用いたカルバゾール誘導体とハロゲン化物またはトリフラート化体とのカップリング反応を用いる方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。一例として、9-フェニルカルバゾール-3-ボロン酸を用いた例を以下に示す。

【0058】

【化 9】



【0059】

10

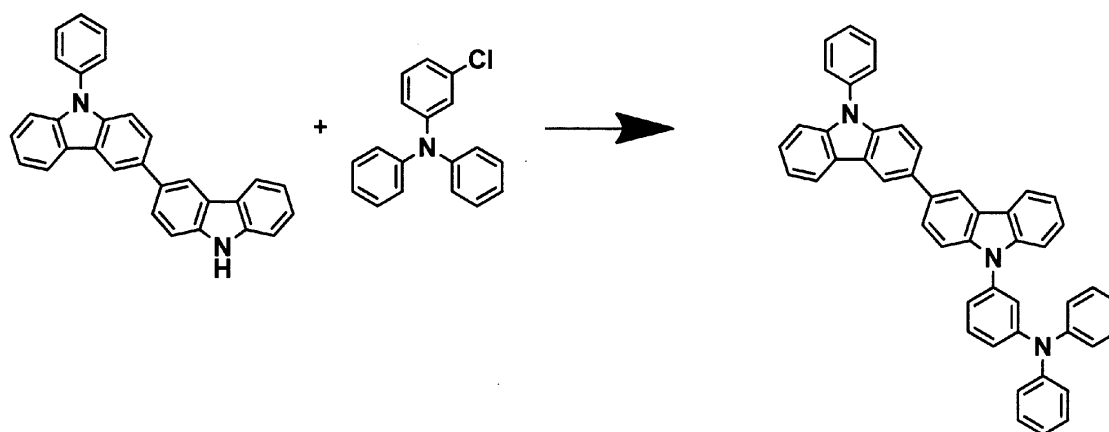
なお、上記の反応において、9-フェニルカルバゾール-3-ボロン酸の代わりに9-フェニルカルバゾール-2-ボロン酸エステルを用いても同様に反応は進行する。この場合は、カルバゾール二量体の位置異性体を合成することが出来る。

【0060】

また、カルバゾールのN上に置換基を導入する方法としては、例えば、パラジウムや銅触媒を用いたカルバゾール誘導体とハロゲン化物とのカップリング反応を用いる方法が挙げられるが、これ限定されるものではない。

【0061】

【化 10】



20

30

【0062】

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

【0063】

40

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

【0064】

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

【0065】

50

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

【0066】

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。

【0067】

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。

【0068】

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。

【0069】

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。

【0070】

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。

【0071】

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

ランスが向上して発光効率も向上するため好ましい。

【0072】

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

【0073】

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、アクセプター性材料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材料をドーピングして用いると、上述した効果がより顕著に得られるのでより好ましい。アクセプター性材料とは、単層膜として用いる場合は接している正孔輸送層と、ドーピング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。

【0074】

アクセプター性材料の例としては、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-ブロモフェニル)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、フラーレ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-ブロマニル、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-ニトロナフタレン、2-ニトロナフタレン、1, 3-ジニトロナフタレン、1, 5-ジニトロナフタレン、9-シアノアントラセン、9-ニトロアントラセン、9, 10-アントラキノン、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。

【0075】

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材料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材料がドーパ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。

【0076】

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

【0077】

一般式(1)で表される化合物は、5.1～6.0 eVのイオン化ポテンシャル(蒸着膜のAC-2(理研計器)測定値)、高い三重項エネルギー、高い正孔輸送性および薄膜安定性を有しているため、発光素子の正孔注入層および正孔輸送層に用いることが好ましい。また、一般式(1)で表される化合物は、従来のベンジジン骨格を有する正孔輸送材料に対してエネルギーギャップが大きいこと、LUMO準位が高く、電子ブロック性に優れる。さらに、一般式(1)で表される化合物は三重項発光材料を使用した素子の正孔輸送材料として用いることが好ましい。従来のベンジジン骨格を有する正孔輸送材料は三重項エネルギーが低く、三重項発光性ドーパントを含有する発光層に直接接していると三重項励起エネルギーの漏れが発生し、発光効率が低下するが、一般式(1)で表される化合物は高い三重項エネルギーを有しており、そのような問題が生じないからである。

【0078】

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

【0079】

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

【0080】

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、2種類のホスト材料と1種類のドーパント材料との混合物であっても、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

10

20

30

40

50

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30重量%以下で用いることが好ましく、さらに好ましくは20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。

10

【0081】

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

20

【0082】

発光材料に含有されるホスト材料は、化合物一種のみに限る必要はなく、本発明の複数の化合物を混合して用いたり、その他のホスト材料の一種以上を混合して用いてもよい。また、積層して用いてもよい。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-キノリノラート)アルミニウム(III)をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフエン誘導体などが使用できるが特に限定されるものではない。中でも、発光層が三重項発光(りん光発光)を行う際に用いられるホストとしては、金属キレート化オキシノイド化合物、ジベンゾフラン誘導体、ジベンゾチオフエン誘導体、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、トリフェニレン誘導体などが好適に用いられる。

30

40

【0083】

発光材料に含有されるドーパント材料は、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、トリフェニレン、ペリレン、フルオレン、インデンなどの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、ジスチリルベンゼン誘導体、4, 4'-ビス(2-(4-ジフェニルア

50

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(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。

【0084】

中でも、発光層が三重項発光 (りん光発光) を行う際に用いられる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い。配位子は、フェニルピリジン骨格またはフェニルキノリン骨格またはカルベン骨格などの含窒素芳香族複素環を有することが好ましい。しかしながら、これらに限定されるものではなく、要求される発光色、素子性能、ホスト化合物との関係から適切な錯体が選ばれる。具体的には、トリス (2-フェニルピリジル) イリジウム錯体、トリス {2-(2-チオフフェニル) ピリジル} イリジウム錯体、トリス {2-(2-ベンゾチオフフェニル) 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-チオフフェニル) ピリジル} イリジウム錯体、ビス {2-(2-ベンゾチオフフェニル) 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、テトラエチルポルフィリン白金錯体、{トリス (セノイルトリフルオロアセトン) モノ (1, 10-フェナントロリン)} ユーロピウム錯体、{トリス (セノイルトリフルオロアセトン) モノ (4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)} ユーロピウム錯体、{トリス (1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン) モノ (1, 10-フェナントロリン)} ユーロピウム錯体、トリスアセチルアセトンテルビウム錯体などが挙げられる。また、特開2009-130141号に記載されているりん光ドーパントも好適に用いられる。これらに限定されるものではないが、高効率発光が得られやすいことから、イリジウム錯体または白金錯体が好ましく用いられる。

【0085】

ドーパント材料として用いられる上記三重項発光材料は、発光層中に各々一種類のみが含まれていてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。三重項発光材料を二種以上用いる際には、ドーパント材料の総重量がホスト材料に対して30重量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは20重量%以下である。

【0086】

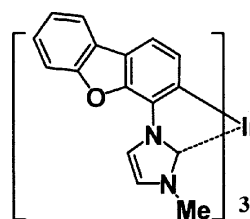
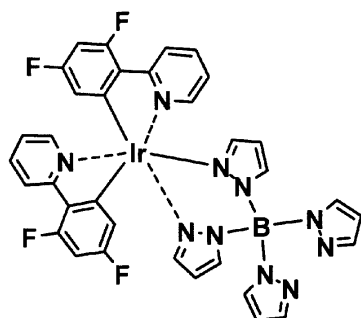
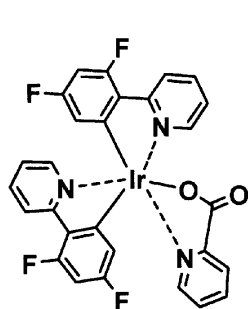
また、発光層には上記ホスト材料および三重項発光材料の他に、発光層内のキャリアバランスを調整するためや発光層の層構造を安定化させるための第3成分を更に含んでもよい。但し、第3成分としては、一般式(1)で表されるカルバゾール骨格を有する化合物からなるホスト材料および三重項発光材料からなるドーパント材料との間で相互作用を起こさないような材料を選択する。

【0087】

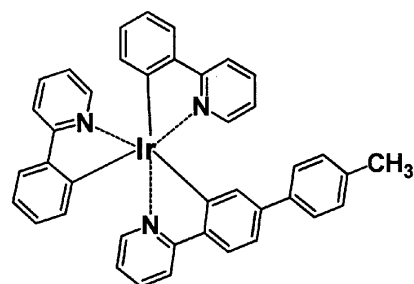
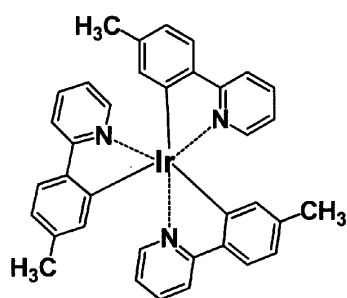
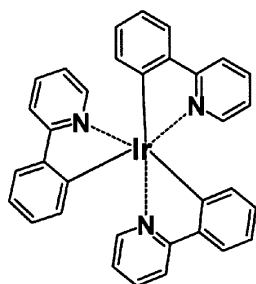
三重項発光系における好ましいホストおよびドーパントとしては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

【0088】

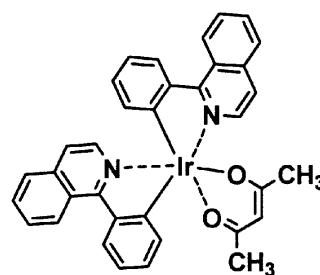
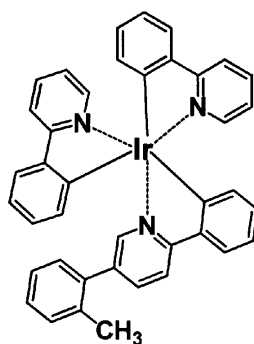
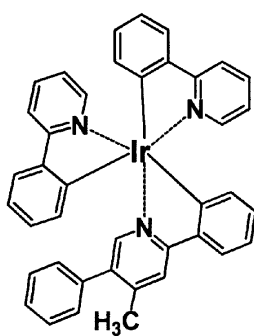
【化 1 1】



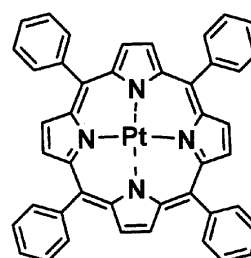
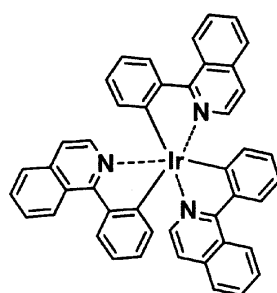
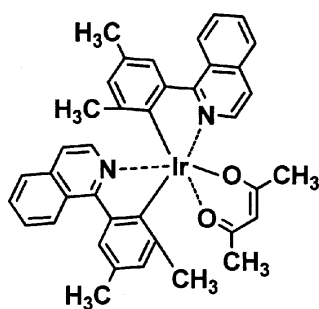
10



20

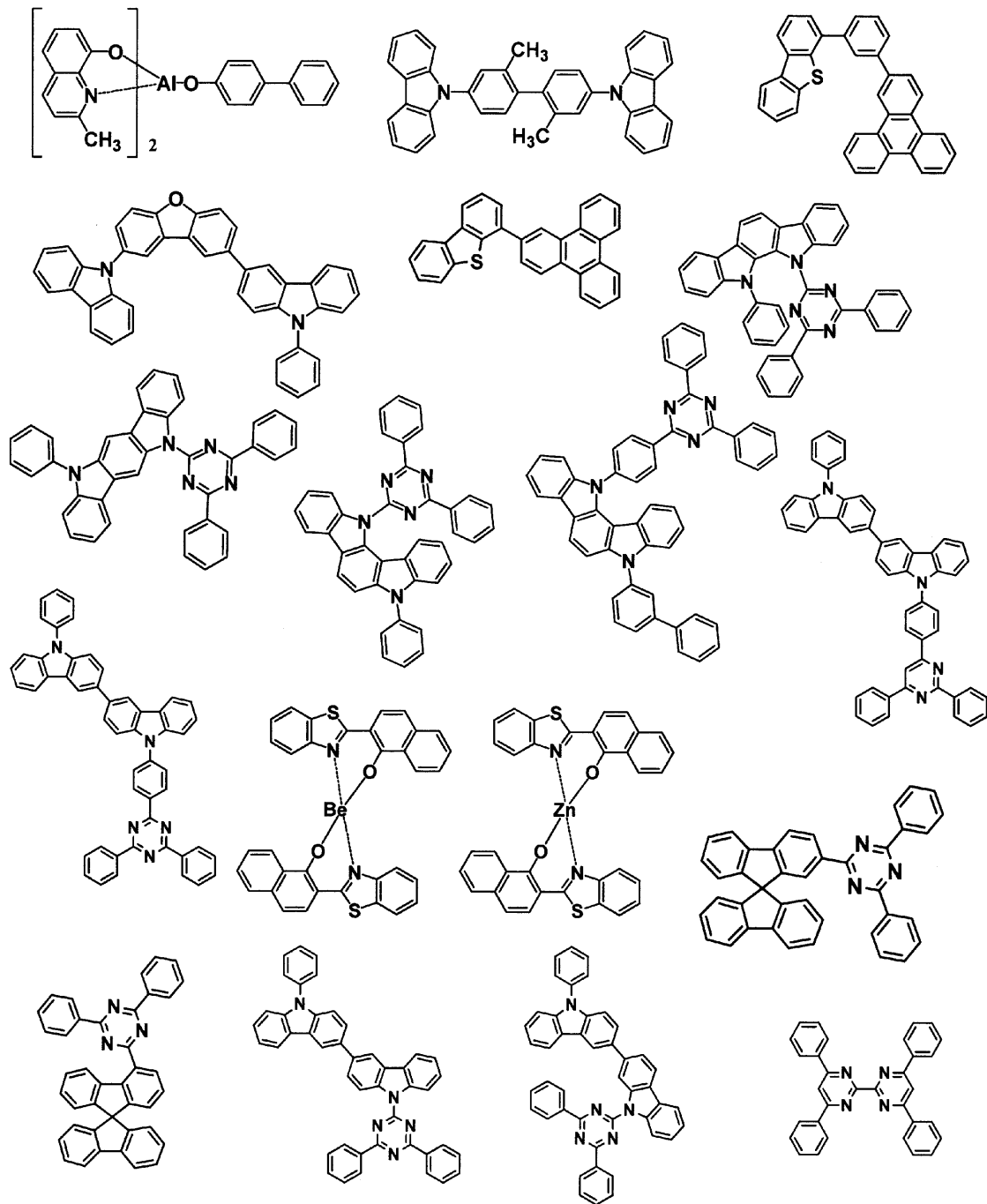


30



【0089】

【化 1 2】



【0090】

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、電子注入効率が高く、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あることが要求される。特に膜厚を厚く積層する場合には、低分子量の化合物は結晶化するなどして膜質が劣化しやすいため、安定な膜質を保つ分子量400以上の化合物が好ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、電子輸送層が陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たすならば、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

10

20

30

40

50

る。

【0091】

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

10

【0092】

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

【0093】

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

20

【0094】

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

30

40

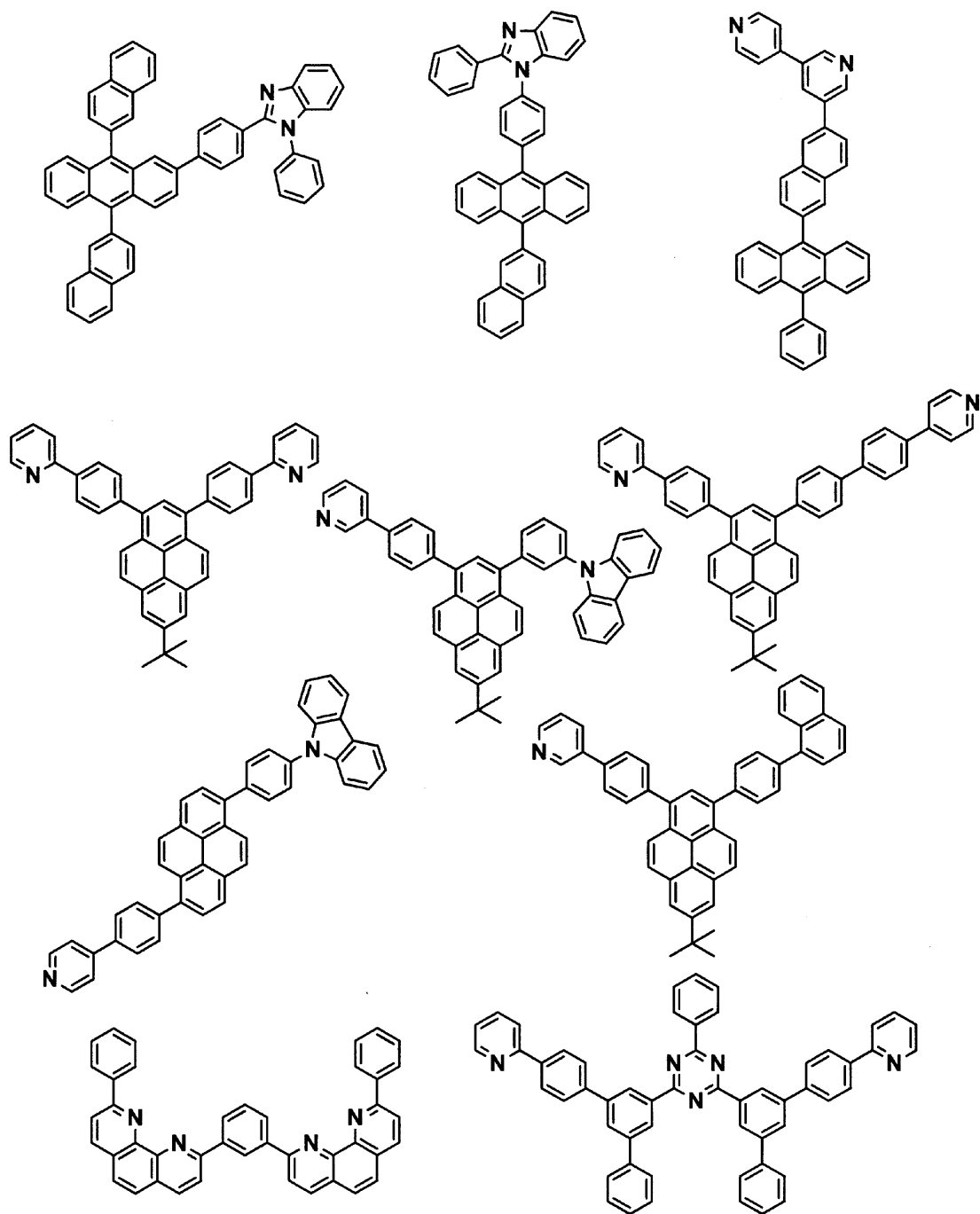
【0095】

50

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

【0096】

【化13】



【0097】

上記電子輸送材料は単独でも用いられるが、上記電子輸送材料の2種以上を混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を上記の電子輸送材料に混合して用いても構わない。また、ドナー性材料を含有してもよい。ここで、ドナー性材料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。

【0098】

ドナー性材料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

10

20

30

40

50

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。

【0099】

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

【0100】

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5.6 eV以上8.0 eV以下であり、より好ましくは5.6 eV以上7.0 eV以下である。

20

【0101】

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。

【0102】

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

30

【0103】

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。

【0104】

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。

【0105】

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

40

【0106】

50

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。

【0107】

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

10

【実施例】

【0108】

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。

【0109】

また、各化合物の最低励起三重項エネルギー T_1 は以下のようにして測定した。2-メチルテトラヒドロフランを溶媒として、各化合物の $10\text{ }\mu\text{mol/l}$ の溶液を調整した。リン光測定は 77 K にて石英セル中、蛍光リン光分光光度計Fluoromax-4P (HORIBA製)を用いて行い、得られたリン光スペクトルの短波長側の立ち上がりに対して接線を引き横軸との交点である波長(発光端)を求め、この波長をエネルギー値に換算した。

20

【0110】

合成例1

化合物[2]の合成

3-ブロモカルバゾール 20.9 g 、9-フェニルカルバゾール-3-ボロン酸 15.0 g 、酢酸パラジウム 366 mg 、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン 300 mg 、 2 M 炭酸カリウム水溶液 105 ml 、ジメトキシエタン 260 ml の混合溶液を窒素気流下、6時間還流した。室温に冷却した後、テトラヒドロフラン 500 ml で抽出した。有機層を飽和食塩水 100 ml で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた濃縮物を α -キシレン再結晶により精製し、真空乾燥した後、9-フェニル-9H, 9'-H-3, 3'-ビカルバゾール 13.5 g を得た。

30

【0111】

次に、9-フェニル-9H, 9'-H-3, 3'-ビカルバゾール 11.4 g 、3-ブロモトリフェニルアミン 10.0 g 、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 161 mg 、ジ-*t*-ブチル(2,2-ジフェニル-1-メチル-1-シクロプロピル)ホスフィン 198 mg 、ナトリウム*tert*-ブトキシド 3.8 g と α -キシレン 140 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で2時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、トルエン 100 ml で抽出した。有機層を水 80 ml で3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、エバポレートして得られた固体を真空乾燥した後、白色固体 17.0 g を得た。

40

【0112】

得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色固体が化合物[2]であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (δ =ppm)) : 7.06 (t, 2 H , $J=7.3\text{ Hz}$), $7.15-7.35$ (m, 13 H), $7.39-7.54$ (m, 8 H), $7.60-7.64$ (m, 4 H), 7.76 (d, 2 H , $J=8.4\text{ Hz}$), $8.18-8.26$ (m, 2 H), 8.43 (dd, 2 H , $J=1.6\text{ Hz}$, 8.1 Hz)。

【0113】

50

なお、この化合物〔２〕は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約 290°C 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 99.7% 、昇華精製後が 99.9% であった。また、化合物〔２〕の最低励起三重項エネルギー $T1$ は 2.76 eV であった。

【０１１４】

合成例２

化合物〔８〕の合成

３－クロロ－ N ， N －ジフェニルアニリンの代わりに３－クロロ－ N ， N －ジ－ p －トリルアニリンを用いた以外は合成例１と同様の方法で合成し、白色固体を得た。

【０１１５】

得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色固体が化合物〔８〕であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (d=ppm)) : 2.31 (s, 6H), $7.06-7.22$ (m, 10H), $7.28-7.67$ (m, 15H), $7.74-7.78$ (m, 2H), $8.18-8.26$ (m, 2H), $8.41-8.45$ (m, 2H)。

【０１１６】

なお、この化合物〔８〕は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約 320°C 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 99.6% 、昇華精製後が 99.9% であった。また、化合物〔８〕の最低励起三重項エネルギー $T1$ は 2.76 eV であった。

【０１１７】

合成例３

化合物〔３１〕の合成

３－ブロモトリフェニルアミンの代わりに N －（３－クロロフェニル）－ N －フェニル－〔１，１’－ビフェニル〕－４－アミンを用いた以外は合成例１と同様の方法で合成し、白色固体を得た。

【０１１８】

得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色固体が化合物〔３１〕であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (d=ppm)) : $7.06-7.79$ (m, 33 H), $8.19-8.25$ (m, 2 H), $8.41-8.44$ (m, 2 H)。

【０１１９】

なお、この化合物〔３１〕は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約 350°C 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 99.9% であった。また、化合物〔３１〕の最低励起三重項エネルギー $T1$ は 2.60 eV であった。

【０１２０】

合成例４

化合物〔３２〕の合成

３－ブロモトリフェニルアミンの代わりに N －（３－クロロフェニル）－ N －フェニル－〔１，１’－ビフェニル〕－３－アミンを用いた以外は合成例１と同様の方法で合成し、白色固体を得た。

【０１２１】

得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色固体が化合物〔３２〕であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (d=ppm)) : $7.06-7.76$ (m, 33 H), $8.17-8.26$ (m, 2 H), $8.39-8.42$ (m, 2 H)。

【０１２２】

なお、この化合物〔３２〕は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約 350°C で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度（測定波長 2

10

20

30

40

50

54 nmにおける面積%)は昇華精製前が99.7%、昇華精製後が99.9%であった。また、化合物[32]の最低励起三重項エネルギーT1は2.60 eVであった。

【0123】

合成例5

化合物[33]の合成

3-クロロアニリン3.2 g、ブロモベンゼン-d5 8.9 g、ナトリウムtert-ブトキシド5.3 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム431 mg、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート196 mgとトルエン50 mlの混合溶液を窒素気流下、50℃で2時間加熱攪拌した。トルエン50 mlで抽出し、有機層を水30 mlで3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、中間体4.5 gを得た。

10

【0124】

次に、9-フェニル-9H, 9'-H-3, 3'-ビカルバゾール2.3 g、上記中間体2.0 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム35 mg、ジ-tert-ブチル(2,2-ジフェニル-1-メチル-1-シクロプロピル)ホスフィン42 mg、ナトリウムtert-ブトキシド0.77 gとオキシレン29 mlの混合溶液を窒素気流下、還流下で1時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、トルエン100 mlで抽出した。有機層を水100 mlで3回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、エバポレートして得られた固体を真空乾燥した後、白色固体2.5 gを得た。

20

【0125】

得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色固体が化合物[33]であることが確認された。

¹H-NMR (CDCl₃ (d=ppm)) : 7.16-7.77 (m, 19 H), 8.18-8.26 (m, 2 H), 8.41-8.44 (d, 2 H, J=8.37)。

【0126】

なお、この化合物[33]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約330℃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99.7%、昇華精製後が99.9%であった。また、化合物[33]の最低励起三重項エネルギーT1は2.76 eVであった。

30

【0127】

合成例6

化合物[35]の合成

3-ブロモトリフェニルアミンの代わりに4-ブロモトリフェニルアミンを用いた以外は合成例1と同様の方法で合成し、白色固体を得た。

【0128】

得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色固体が化合物[35]であることが確認された。

¹H-NMR (CDCl₃ (d=ppm)) : 7.09 (t, 2 H, J=7.2 Hz), 7.21-7.27 (m, 5 H), 7.30-7.36 (m, 8 H), 7.62-7.64 (m, 4 H), 7.76-7.81 (dt, 2 H, J=7.8 Hz), 8.22-8.26 (m, 2 H), 8.45 (t, 2 H, J=1.6 Hz)。

40

【0129】

なお、この化合物[35]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約290℃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99.8%、昇華精製後が99.9%であった。また、化合物[35]の最低励起三重項エネルギーT1は2.76 eVであった。

【0130】

合成例7

50

化合物〔４０〕の合成

４－ヒドロキシカルバゾール４．５ｇ、ジクロロメタン３６０ｍｌとジイソプロピルアミン３．０ｇの混合溶液を窒素気流下、０℃に冷やし、無水トリフルオロメタンスルホン酸８．３ｇを滴下した。この混合溶液を室温で２時間攪拌した後、水５０ｍｌを注入し、ジクロロメタン５０ｍｌで抽出した。有機層を水５０ｍｌで２回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、９Ｈ－カルバゾール－４－イルトリフルオロメタンスルホナート７．０ｇを得た。

【０１３１】

次に、９Ｈ－カルバゾール－４－イルトリフルオロメタンスルホナート３．２ｇ、９－フェニルカルバゾール－３－ボロン酸３．３ｇ、１Ｍ炭酸ナトリウム水溶液２２．６ｍｌ、１，２－ジメトキシエタン５１ｍｌとビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ＩＩ）ジクロリド２２３ｍｇの混合溶液を窒素気流下、４時間還流した。室温に冷却した後、トルエンで抽出した。有機層を水で２回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、９－フェニル－９Ｈ，９’Ｈ－３，４’－ビカルバゾール３．４ｇを得た。

【０１３２】

次に、９－フェニル－９Ｈ，９’Ｈ－３，４’－ビカルバゾール３．０ｇ、４－ブromoトリフェニルアミン２．８６ｇ、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム４２ｍｇ、ジ－ｔ－ブチル（２，２－ジフェニル－１－メチル－１－シクロプロピル）ホスフィン５２ｍｇ、ナトリウムｔｅｒｔ－ブトキシド９８８ｍｇとｏ－キシレン３７ｍｌの混合溶液を窒素気流下、還流下で２時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、トルエン１００ｍｌで抽出した。有機層を水８０ｍｌで３回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、エバポレートして得られた固体を真空乾燥した後、白色固体４．１ｇを得た。

【０１３３】

得られた粉末の¹H-NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色固体が化合物〔４０〕であることが確認された。

¹H-NMR (CDCl₃ (d=ppm)) : 6.92-6.97 (m, 2H), 7.07-7.74 (m, 27H), 8.13-8.16 (d, 2H, J=7.83), 8.43-8.44 (d, 2H, J=13.5)。

【０１３４】

なお、この化合物〔４０〕は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約３００℃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２５４nmにおける面積％）は昇華精製前が９９．８％、昇華精製後が９９．９％であった。また、化合物〔４０〕の最低励起三重項エネルギーT₁は２．６９eVであった。

【０１３５】

合成例８

化合物〔５０〕の合成

４－クロロアニリン３．２ｇ、ブromobenzen-d₅ ８．９ｇ、ナトリウムｔｅｒｔ－ブトキシド５．３ｇ、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム４３１ｍｇ、トリ－ｔ－ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート１９６ｍｇとトルエン５０ｍｌの混合溶液を窒素気流下、５０℃で２時間加熱攪拌した。トルエン５０ｍｌで抽出し、有機層を水３０ｍｌで３回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、真空乾燥した後、中間体４．５ｇを得た。

【０１３６】

次に、９－フェニル－９Ｈ，９’Ｈ－３，３’－ビカルバゾール２．３ｇ、上記中間体２．０ｇ、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム３５ｍｇ、ジ－ｔ－ブチル（２，２－ジフェニル－１－メチル－１－シクロプロピル）ホスフィン４２ｍｇ、ナトリウムｔｅｒ

t-ブトキシド 0.77 g と o-キシレン 29 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で 1 時間加熱攪拌した。室温に冷却した後、トルエン 100 ml で抽出した。有機層を水 100 ml で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、エバポレートした。得られた濃縮物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、エバポレートして得られた固体を真空乾燥した後、白色固体 2.5 g を得た。

【0137】

得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色固体が化合物 [50] であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (d=ppm)) : 7.29–7.79 (m, 19 H), 8.23–8.26 (m, 2 H), 8.45 (s, 2 H)。

10

【0138】

なお、この化合物 [50] は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 330 °C 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 99.7%、昇華精製後が 99.9% であった。また、化合物 [50] の最低励起三重項エネルギー T_1 は 2.76 eV であった。

【0139】

合成例 9

化合物 [53] の合成

3-ブロモトリフェニルアミンの代わりに N-(4-クロロフェニル)-N-フェニル-[1,1'-ビフェニル]-4-アミンを用いた以外は合成例 1 と同様の方法で合成し、白色固体を得た。

20

【0140】

得られた粉末の $^1\text{H-NMR}$ 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色固体が化合物 [53] であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (d=ppm)) : 7.12–7.62 (m, 31 H), 7.77–7.78 (m, 2 H), 8.23–8.26 (d, 2 H, $J=7.29$), 8.46 (s, 2 H)。

【0141】

なお、この化合物 [53] は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 330 °C 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 99.9% であった。また、化合物 [53] の最低励起三重項エネルギー T_1 は 2.61 eV であった。

30

【0142】

実施例 1

ITO 透明導電膜を 50 nm 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 38×46 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、正孔注入層として化合物 HI-1 を 10 nm 蒸着した。次に、第一正孔輸送層として、化合物 HT-4 を 80 nm 蒸着した。次に、第二正孔輸送層として、化合物 [2] を 10 nm 蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料に化合物 H-1 を、ドーパント材料に化合物 D-1 を用い、ドーパント材料のドーパ濃度が 10 重量% になるようにして 30 nm の厚さに蒸着した。次に、化合物 E-1 とドナー性材料 (Li q : 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 35 nm の厚さに積層した。

40

【0143】

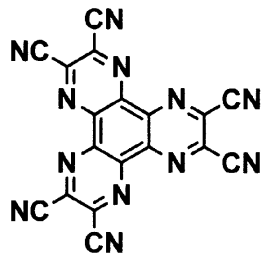
次に、リチウムキノリノールを 1 nm 蒸着した後、マグネシウムと銀の共蒸着膜を蒸着速度比がマグネシウム : 銀 = 10 : 1 (=0.5nm/s : 0.05nm/s) で 100 nm 蒸着して陰極とし、 5×5 mm 角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値

50

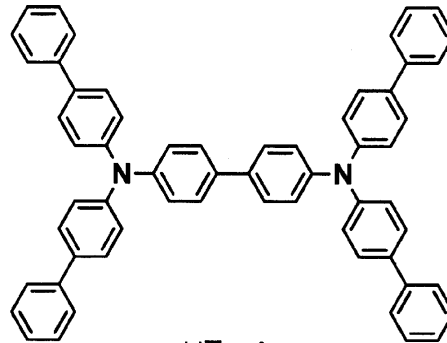
である。この発光素子を $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で直流駆動したところ、発光効率 $52.01 \text{ m} / \text{W}$ の高効率緑色発光が得られた。この発光素子を $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の直流で連続駆動したところ、 3600 時間で輝度半減した。なお化合物 $\text{HI}-1$ 、 $\text{HT}-4$ 、 $\text{H}-1$ 、 $\text{D}-1$ 、 $\text{E}-1$ は以下に示す化合物である。

【0144】

【化14】

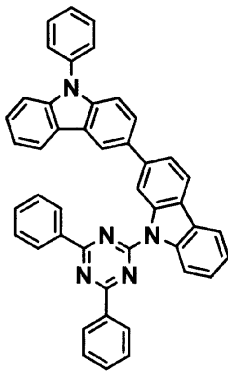


$\text{HI}-1$

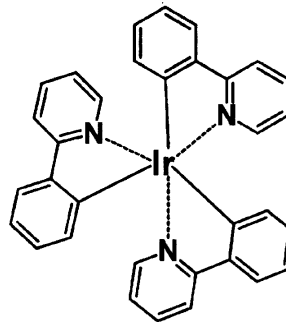


$\text{HT}-4$

10



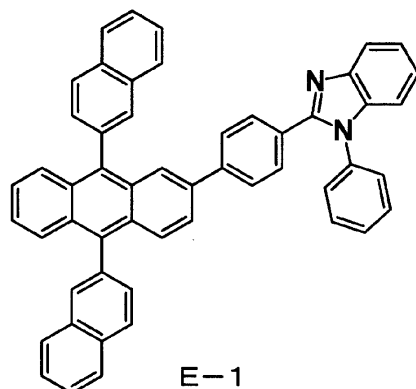
$\text{H}-1$



$\text{D}-1$

20

30



$\text{E}-1$

40

【0145】

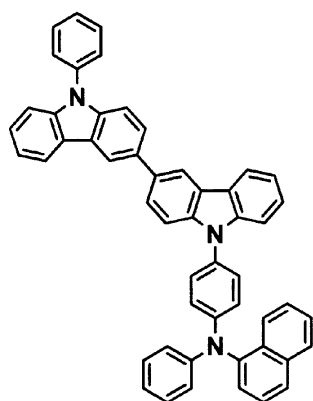
実施例 2～5、比較例 1～7

第二正孔輸送層として表 2 に記載した材料を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。結果を表 2 に示す。なお、 $\text{HT}-1 \sim \text{HT}-7$ は以下に示す化合物であり、それらの最低励起三重項エネルギー $T1$ は表 1 に示すとおりである。

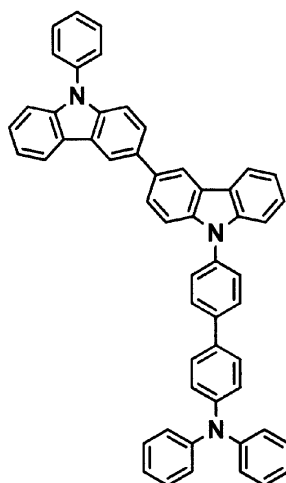
【0146】

50

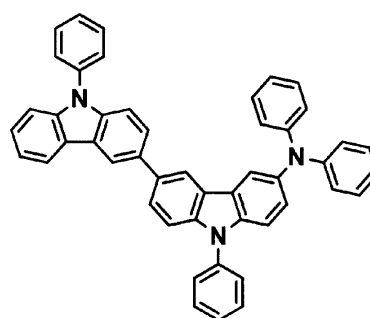
【化 1 5】



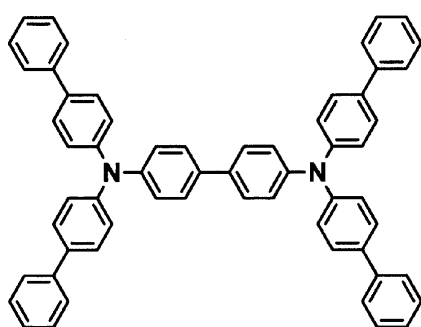
HT-1



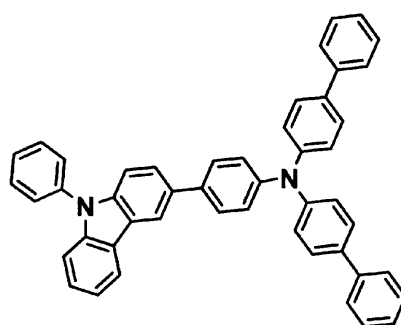
HT-2



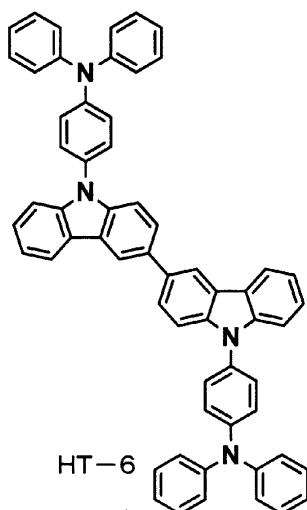
HT-3



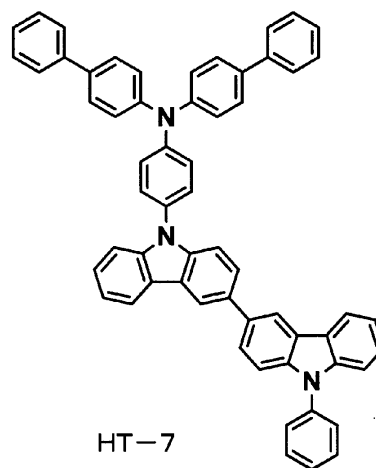
HT-4



HT-5



HT-6



HT-7

【 0 1 4 7 】

10

20

30

40

【表 1】

【表1】

化合物	三重項準位 (eV)
化合物[2]	2.76
化合物[8]	2.76
化合物[31]	2.6
化合物[32]	2.6
化合物[33]	2.76
化合物[35]	2.76
化合物[40]	2.69
化合物[50]	2.76
化合物[53]	2.61
HT-1	2.41
HT-2	2.54
HT-3	2.57
HT-4	2.43
HT-5	2.56
HT-6	2.76
HT-7	2.57

10

20

30

【 0 1 4 8 】

【表 2】

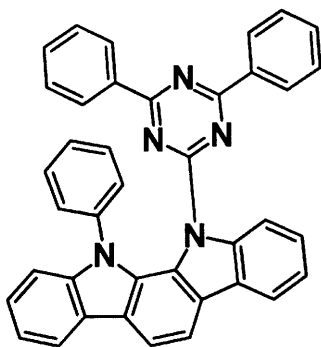
	正孔注入層	第一正孔輸送層	第二正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
実施例1	HI-1	HT-4	化合物[2]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	52.0	3600
実施例2	HI-1	HT-4	化合物[8]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	54.0	3700
実施例3	HI-1	HT-4	化合物[31]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	55.0	4000
実施例4	HI-1	HT-4	化合物[32]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	54.0	3900
実施例5	HI-1	HT-4	化合物[33]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	52.0	3600
比較例1	HI-1	HT-4	HT-1	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	29.0	1400
比較例2	HI-1	HT-4	HT-2	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	29.0	1750
比較例3	HI-1	HT-4	HT-3	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	26.0	1100
比較例4	HI-1	HT-4	HT-4	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	27.0	1600
比較例5	HI-1	HT-4	HT-5	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	28.0	1700
比較例6	HI-1	HT-4	HT-6	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	31.0	1200
比較例7	HI-1	HT-4	HT-7	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	31.0	1800

実施例 6～8

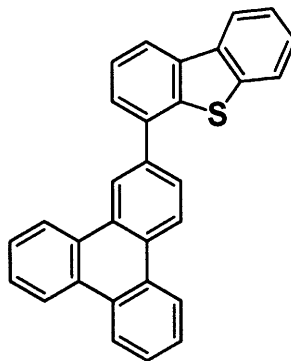
第二正孔輸送層として表 2 に記載した材料を用い、ホスト材料に化合物 H-1 の代わりに化合物 H-2 と化合物 H-3 の混合ホストを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。化合物 H-2 と化合物 H-3 の共蒸着膜を蒸着速度比が 1：1 で蒸着され、さらにドーパントがドーパ濃度が 10 重量%となるように蒸着されるようにした。結果を表 3 に示す。なお、H-2、H-3 は以下に示す化合物である。

【0150】

【化16】



H-2



H-3

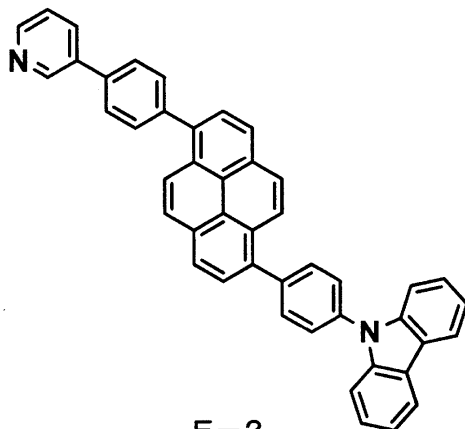
【0151】

実施例 9～11

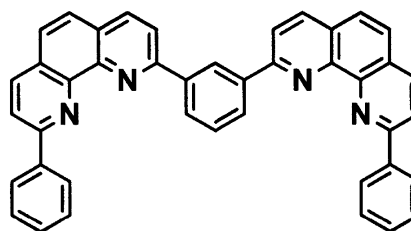
第二正孔輸送層として表 2 に記載した材料を用い、電子輸送層を二層積層構成とし、第一電子輸送層として化合物 E-2 を 10 nm の厚さに蒸着し、第二電子輸送層として化合物 E-3 とドナー性金属 (Li：リチウム) の共蒸着膜を蒸着速度比 100：1 (=0.2nm/s：0.002nm/s) で 25 nm の厚さに蒸着して積層した以外は実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。結果を表 3 に示す。なお、E-2、E-3 は以下に示す化合物である。

【0152】

【化17】



E-2



E-3

【0153】

実施例 12～14

第二正孔輸送層として表 2 に記載した材料を用い、正孔注入層として、化合物 HI-1 の代わりに化合物 [2] と化合物 HI-2 を用い、正孔注入層内の化合物 [2] に対して化合物 HI-2 のドーパ濃度が 5 重量%になるようにして 10 nm 蒸着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。結果を表 3 に示す。なお、HI-2 は以下に示

10

20

30

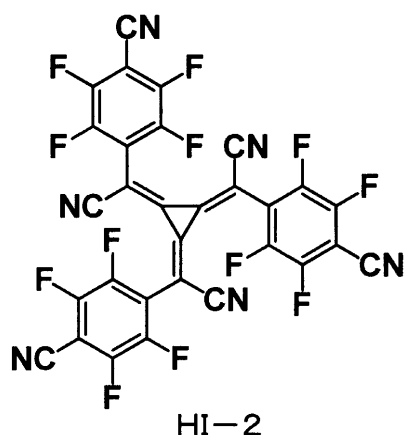
40

50

す化合物である。

【0154】

【化18】



10

【0155】

実施例15

I TO透明導電膜を50nm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、正孔注入層として化合物HI-1を10nm蒸着した。次に、第一正孔輸送層として、化合物HT-4を80nm蒸着した。次に、第二正孔輸送層として、化合物[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-2を、ドーパント材料に化合物D-2を用い、ドーパント材料のドーパ濃度が10重量%になるようにして30nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として、化合物E-3を35nmの厚さに積層した。

20

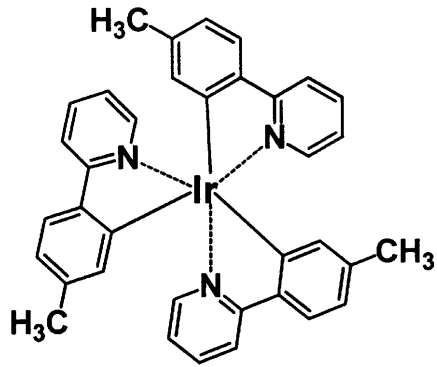
【0156】

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 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で直流駆動したところ、発光効率 $43.0\text{lm}/\text{W}$ の高効率緑色発光が得られた。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、3000時間で輝度半減した。なお、D-2は以下に示す化合物である。

30

【0157】

【化 1 9】



D-2

10

【0158】

実施例 16

ホスト材料に化合物 H-2 の代わりに化合物 H-2 と化合物 H-3 の混合ホストを用いたこと以外はそれぞれ実施例 15 と同様にして発光素子を作製した。化合物 H-2 と化合物 H-3 の共蒸着膜を蒸着速度比が 1 : 1 で蒸着され、さらにドーパントがドーパ濃度が 10 重量%となるように蒸着されるようにした。結果を表 3 に示す。

20

【0159】

実施例 17

電子輸送層として、化合物 E-3 の代わりに化合物 E-1 とドナー性材料 (Li q : リチウムキノリノール) を混合した層を、蒸着速度比 1 : 1 (=0.05nm/s : 0.05nm/s) で蒸着して積層した以外はそれぞれ実施例 15 と同様にして発光素子を作製した。結果を表 3 に示す。

【0160】

【表 3】

	正孔注入層	第一正孔輸送層	第二正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
実施例6	HI-1	HT-4	化合物[2]	H-2/H-3	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	53.0	4400
実施例7	HI-1	HT-4	化合物[8]	H-2/H-3	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	54.0	4500
実施例8	HI-1	HT-4	化合物[31]	H-2/H-3	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	58.0	5100
実施例9	HI-1	HT-4	化合物[2]	H-1	D-1	一層目 E-2 二層目 E-3/Li(ドーブ)	緑	54.0	4000
実施例10	HI-1	HT-4	化合物[31]	H-1	D-1	一層目 E-2 二層目 E-3/Li(ドーブ)	緑	59.0	5000
実施例11	HI-1	HT-4	化合物[32]	H-1	D-1	一層目 E-2 二層目 E-3/Li(ドーブ)	緑	58.0	4700
実施例12	化合物[2]/HI-2	HT-4	化合物[2]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	55.0	4200
実施例13	化合物[2]/HI-2	HT-4	化合物[31]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	59.0	5200
実施例14	化合物[2]/HI-2	HT-4	化合物[32]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	58.0	4800
実施例15	HI-1	HT-4	化合物[2]	H-2	D-2	E-3	緑	43.0	3000
実施例16	HI-1	HT-4	化合物[2]	H-2/H-3	D-2	E-3	緑	40.0	4200
実施例17	HI-1	HT-4	化合物[2]	H-2	D-2	E-1/Liq(ドーブ)	緑	44.0	5000

実施例 18

I T O 透明導電膜を 50 nm 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 U V - 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、正孔注入層として化合物 H I - 1 を 10 nm 蒸着した。次に、第一正孔輸送層として、化合物 H T - 4 を 50 nm 蒸着した。次に、第二正孔輸送層として、化合物 [2] を 40 nm 蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料に化合物 H - 4 を、ドーパント材料に化合物 D - 3 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 30 nm の厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として、化合物 E - 3 を 35 nm の厚さに積層した。

10

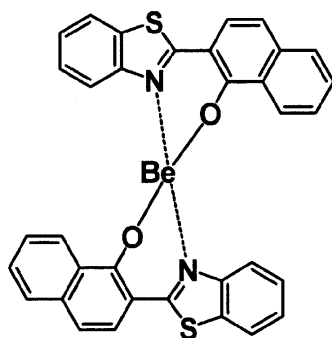
【0162】

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、 $5 \times 5 \text{ mm}$ 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 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ で直流駆動したところ、発光効率 $13.0 \text{ lm}/\text{W}$ の高効率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、3000 時間で輝度半減した。なお化合物 H - 4、D - 3 は以下に示す化合物である。

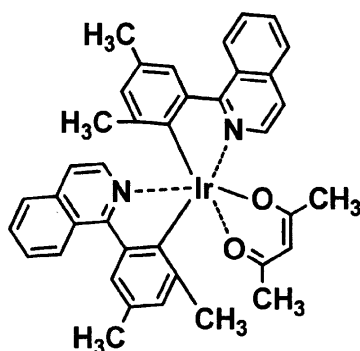
【0163】

20

【化 20】



H-4



D-3

30

【0164】

実施例 19 ~ 20

第二正孔輸送層として表 4 に記載した材料を用いたこと以外は実施例 18 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

【0165】

比較例 8 ~ 12

40

第二正孔輸送層として表 4 に記載した化合物を用いたこと以外は実施例 18 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

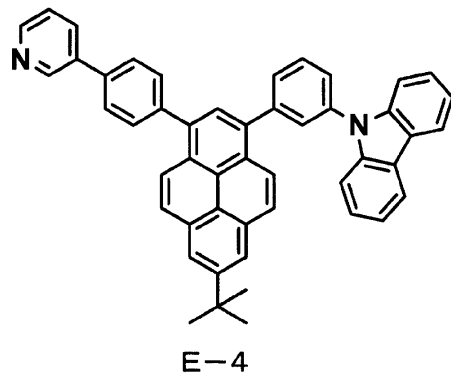
【0166】

実施例 21 ~ 22

第二正孔輸送層として表 4 に記載した材料を用い、電子輸送層を二層積層構成とし、第一電子輸送層として化合物 E - 4 を 25 nm の厚さに蒸着し、第二電子輸送層として化合物 E - 3 を 10 nm の厚さに蒸着して積層した以外は実施例 18 と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表 4 に示す。

【0167】

【化 2 1】



【 0 1 6 8】

【表 4】

【表4】	正孔注入層	第一正孔輸送層	第二正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
実施例18	HI-1	HT-4	化合物[2]	H-4	D-3	E-3	赤	13.0	3000
実施例19	HI-1	HT-4	化合物[8]	H-4	D-3	E-3	赤	15.0	3300
実施例20	HI-1	HT-4	化合物[31]	H-4	D-3	E-3	赤	19.0	3500
比較例8	HI-1	HT-4	HT-1	H-4	D-3	E-3	赤	7.3	1300
比較例9	HI-1	HT-4	HT-2	H-4	D-3	E-3	赤	8.8	1000
比較例10	HI-1	HT-4	HT-3	H-4	D-3	E-3	赤	6.6	900
比較例11	HI-1	HT-4	HT-4	H-4	D-3	E-3	赤	9.0	1300
比較例12	HI-1	HT-4	HT-6	H-4	D-3	E-3	赤	12.0	1000
実施例21	HI-1	HT-4	化合物[2]	H-4	D-3	一層目 E-4 二層目 E-3	赤	12.5	3600
実施例22	HI-1	HT-4	化合物[31]	H-4	D-3	一層目 E-4 二層目 E-3	赤	20.0	4000

【0169】

実施例 23

I TO透明導電膜を50nm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ーオゾン処理し、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

10

20

30

40

50

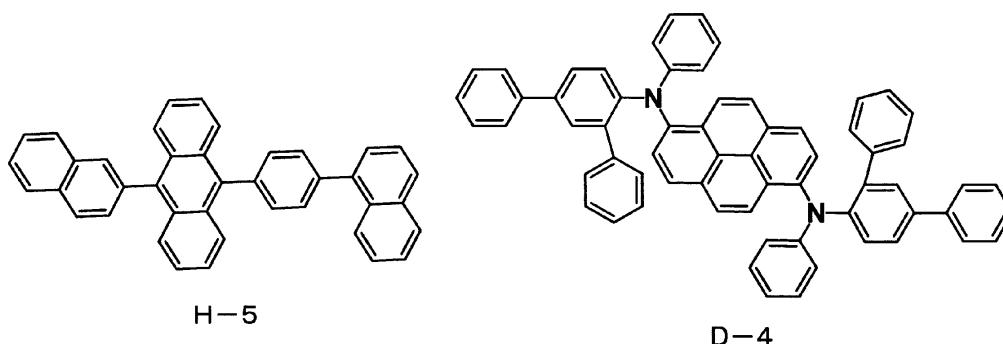
抗加熱法によって、正孔注入層としてH I-1を10 nm蒸着した。次に、第一正孔輸送層として、H T-4を110 nm蒸着した。次に、第二正孔輸送層として、化合物[2]を10 nm蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料に化合物H-5を、ドーパント材料に化合物D-4を用い、ドーパント材料のドーパ濃度が5重量%になるようにして40 nmの厚さに蒸着した。次に、化合物E-1とドナー性材料(Liq:リチウムキノリノール)を蒸着速度比1:1(=0.05nm/s:0.05nm/s)で混合した層を、電子輸送層として35 nmの厚さに積層した。

【0170】

次に、フッ化リチウムを0.5 nm、アルミニウムを60 nm蒸着して陰極とし、5×5 mm角の素子を作製した。ここでいう膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を10 mA/cm²で直流駆動したところ、発光効率4.8 lm/Wの青色発光が得られた。この発光素子を10 mA/cm²の直流で連続駆動したところ、1800時間で輝度半減した。なお化合物H-5、D-4は以下に示す化合物である。

【0171】

【化22】



【0172】

実施例24、比較例13～14

第二正孔輸送層として表5に記載した材料を用いたこと以外は実施例23と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表5に示す。

【0173】

実施例25～27

第二正孔輸送層として表5に記載した材料を用い、電子輸送層を二層積層構成とし、第一電子輸送層として、化合物E-4または化合物E-2を25 nmの厚さに蒸着し、第二電子輸送層としてE-3を10 nmの厚さに蒸着して積層した以外は実施例23と同様にして発光素子を作製し、評価した。結果を表5に示す。

【0174】

【表 5】

	正孔注入層	第一正孔輸送層	第二正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
実施例23	HI-1	HT-4	化合物[2]	H-5	D-4	E-1/Liq(ドーブ)	青	4.8	1800
実施例24	HI-1	HT-4	化合物[31]	H-5	D-4	E-1/Liq(ドーブ)	青	5.0	2500
比較例13	HI-1	HT-4	HT-5	H-5	D-4	E-1/Liq(ドーブ)	青	2.9	1300
比較例14	HI-1	HT-4	HT-6	H-5	D-4	E-1/Liq(ドーブ)	青	3.0	1200
実施例25	HI-1	HT-4	化合物[2]	H-5	D-4	一層目 E-4 二層目 E-3	青	5.0	1700
実施例26	HI-1	HT-4	化合物[31]	H-5	D-4	一層目 E-4 二層目 E-3	青	5.2	2600
実施例27	HI-1	HT-4	化合物[31]	H-5	D-4	一層目 E-2 二層目 E-3	青	5.1	2600

【表5】

【0175】

実施例28～35

第二正孔輸送層として表6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。結果を表6に示す。

【0176】

10

20

30

40

50

実施例 36～37

第二正孔輸送層として表 6 に記載した材料を用い、ホスト材料に化合物 H-1 の代わりに化合物 H-2 と化合物 H-3 の混合ホスト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。化合物 H-2 と化合物 H-3 の共蒸着膜を蒸着速度比が 1:1 で蒸着され、さらにドーパントがドーパ濃度が 10 重量%となるように蒸着されるようにした。結果を表 6 に示す。

【0177】

実施例 38～39

第二正孔輸送層として表 6 に記載した材料を用い、電子輸送層を二層積層構成とし、第一電子輸送層として化合物 E-2 を 10 nm の厚さに蒸着し、第二電子輸送層として化合物 E-3 とドナー性金属 (Li:リチウム) の共蒸着膜を蒸着速度比 100:1 (=0.2nm/s:0.002nm/s) で 25 nm の厚さに蒸着して積層した以外は実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。結果を表 6 に示す。

【0178】

実施例 40～41

第二正孔輸送層として表 6 に記載した材料を用い、正孔注入層として、化合物 HI-1 の代わりに化合物 [53] と化合物 HI-2 を用い、正孔注入層内の化合物 [53] に対して化合物 HI-2 のドーパ濃度が 2 重量%になるようにして 10 nm 蒸着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。結果を表 6 に示す。

【0179】

実施例 42

第二正孔輸送層として化合物 [2] の代わりに化合物 [35] を用いたこと以外は実施例 15 と同様にして発光素子を作製した。結果を表 6 に示す。

【0180】

実施例 43

第二正孔輸送層として化合物 [2] の代わりに化合物 [35] を用いたこと以外は実施例 16 と同様にして発光素子を作製した。結果を表 6 に示す。

【0181】

実施例 44

第二正孔輸送層として化合物 [2] の代わりに化合物 [35] を用いたこと以外は実施例 17 と同様にして発光素子を作製した。結果を表 6 に示す。

【0182】

10

20

30

【表6】

	正孔注入層	第一正孔輸送層	第二正孔輸送層	ホスト材料	ドーパント材料	電子輸送層	発光色	発光効率 (lm/W)	輝度半減時間 (h)
実施例28	HI-1	HT-4	化合物[35]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	44.0	3300
実施例29	HI-1	HT-4	化合物[40]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	40.0	2700
実施例30	HI-1	HT-4	化合物[44]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	44.0	3400
実施例31	HI-1	HT-4	化合物[46]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	50.0	4000
実施例32	HI-1	HT-4	化合物[48]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	43.0	3000
実施例33	HI-1	HT-4	化合物[50]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	44.0	3300
実施例34	HI-1	HT-4	化合物[53]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	51.0	4100
実施例35	HI-1	HT-4	化合物[57]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	51.0	4000
実施例36	HI-1	HT-4	化合物[53]	H-2/H-3	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	52.0	5000
実施例37	HI-1	HT-4	化合物[54]	H-2/H-3	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	50.0	4900
実施例38	HI-1	HT-4	化合物[53]	H-1	D-1	一層目 E-2 二層目 E-3/Li(ドーブ)	緑	52.0	4800
実施例39	HI-1	HT-4	化合物[57]	H-1	D-1	一層目 E-2 二層目 E-3/Li(ドーブ)	緑	51.0	4700
実施例40	化合物[53]/HI-2	HT-4	化合物[47]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	42.0	3100
実施例41	化合物[53]/HI-2	HT-4	化合物[53]	H-1	D-1	E-1/Liq(ドーブ)	緑	53.0	5100
実施例42	HI-1	HT-4	化合物[35]	H-2	D-2	E-3	緑	45.0	2800
実施例43	HI-1	HT-4	化合物[35]	H-2/H-3	D-2	E-3	緑	41.0	4000
実施例44	HI-1	HT-4	化合物[35]	H-2	D-2	E-1/Liq(ドーブ)	緑	45.0	5000

【要約】

10

20

30

40

50

特定のカルバゾール骨格を有する化合物を含有する発光素子材料を用いることにより、高発光効率と耐久性を両立した有機薄膜発光素子を提供する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 209/86

(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

審査官 越河 勉

(56)参考文献 特開2008-135498 (JP, A)
特開平9-249876 (JP, A)
韓国公開特許第10-2009-0112137 (KR, A)
国際公開第2011/139055 (WO, A2)
国際公開第2011/055934 (WO, A2)
国際公開第2011/162162 (WO, A1)
国際公開第2011/024451 (WO, A1)
国際公開第2010/095621 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 51/50
C 0 7 D 209/86
C 0 9 K 11/06
CAplus/REGISTRY (STN)

专利名称(译)	发光元件材料和发光元件		
公开(公告)号	JP5397568B1	公开(公告)日	2014-01-22
申请号	JP2013510422	申请日	2013-02-13
[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		
当前申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	長尾和真 松本真一 境野裕健 新井猛 富永剛		
发明人	長尾 和真 松本 真一 境野 裕健 新井 猛 富永 剛		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/86 C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0072 C09K11/06 H01L51/5016 C09K2211/1029 C09K2211/1007 H05B33/10 C07D209/86 H01L51/0061 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5088		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B C07D209/86 H05B33/22.B C09K11/06.645 H05B33/22.D		
优先权	2012030176 2012-02-15 JP		
其他公开文献	JPWO2013122082A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

通过使用包含具有特定唑啉骨架的化合物的发光器件材料，可以提供兼具高发光效率和耐久性的有机薄膜发光器件。

