

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02012/157537

発行日 平成26年7月31日(2014. 7. 31)

(43) 国際公開日 平成24年11月22日(2012. 11. 22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 A	4C063
C07D 401/10 (2006.01)	H05B 33/22 B	
	C09K 11/06 690	
	C09K 11/06 645	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 59 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2012-523538 (P2012-523538)	(71) 出願人	000003159
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/062084		東レ株式会社
(22) 国際出願日	平成24年5月11日 (2012. 5. 11)		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2011-110042 (P2011-110042)	(72) 発明者	市橋 泰宜
(32) 優先日	平成23年5月17日 (2011. 5. 17)		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
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	長尾 和真
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	富永 剛
			滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04
			BB06 CC04 CC12 DD59 DD68
			DD76 DD78 DD80 DD84 DD86
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子材料および発光素子

(57) 【要約】

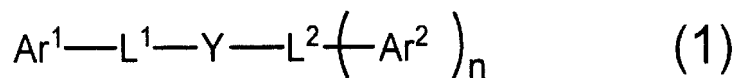
フルオレン骨格、カルバゾール基および電子受容性窒素を含む芳香族複素環基を有する特定の化合物を含有する発光素子材料により、高発光効率と低駆動電圧を両立した有機薄膜発光素子を可能にする発光素子材料およびこれを用いた発光素子を提供する。

【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発光素子材料：

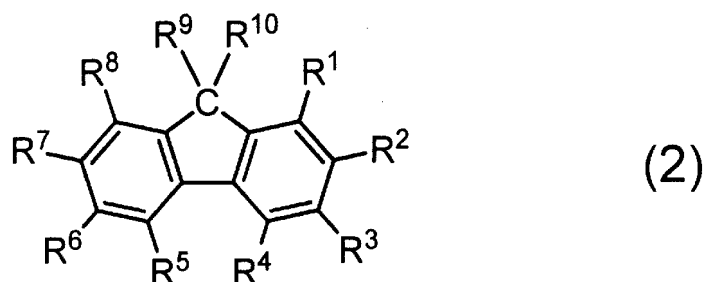
【化 1】



式中、Yは下記一般式(2)で表される基；Ar¹は下記一般式(3)で表される基；L¹は単結合、または核炭素数5～12の置換もしくは無置換のアリーレン基および置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基から選ばれる基；L²は核炭素数5～12の置換もしくは無置換のアリーレン基、および置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基から選ばれる基；Ar²は、無置換またはアルキル基もしくはシクロアルキル基で置換された電子受容性窒素を含む芳香族複素環基のみで構成される基；nは1～5の整数；n個のAr²は同じでも異なってもよい；

10

【化 2】

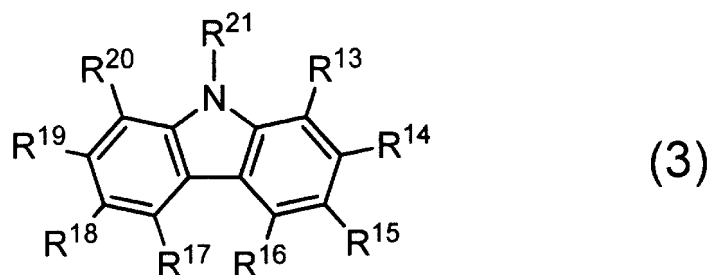


20

R¹～R¹⁰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、カルバモイル基および-P(=O)R¹¹R¹²からなる群より選ばれる基；R¹¹およびR¹²はアリール基およびヘテロアリール基から選ばれる基である；R¹～R¹²は隣接する置換基同士で環を形成していてもよい；ただし、R¹～R⁸のうちいずれか一つはL¹との連結に用いられ、さらに他のいずれか一つはL²との連結に用いられる；

30

【化 3】



40

R¹³～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、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる基；R¹³～R²¹は隣接する置換基同士で環を形成していてもよい；ただし、R¹³～R²¹のうちいずれか一つはL¹との連結に用いられる。

【請求項 2】

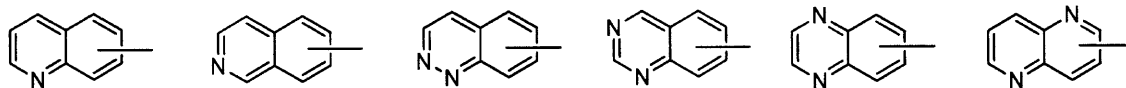
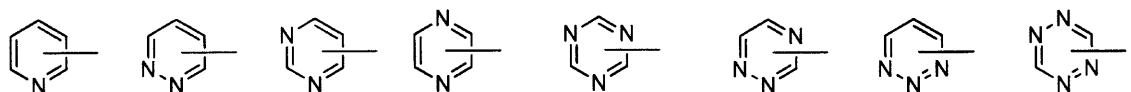
電子受容性窒素を含む芳香族複素環基がピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キノキサニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、フェナントロリニル基、イミダゾピリジル基、トリアジニル基、アクリジニル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ビピリジル基およびターピリジル基からなる群より選ばれる請求項1記載の発光素子材料。

50

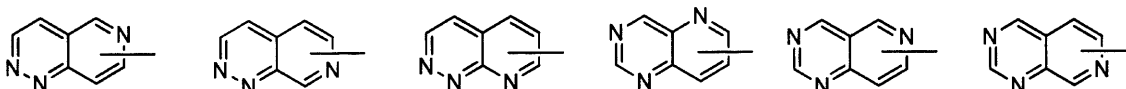
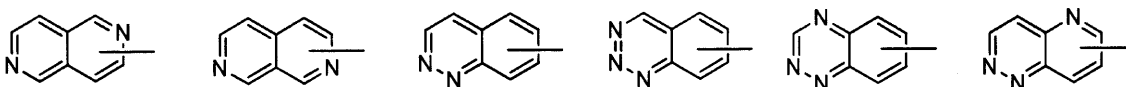
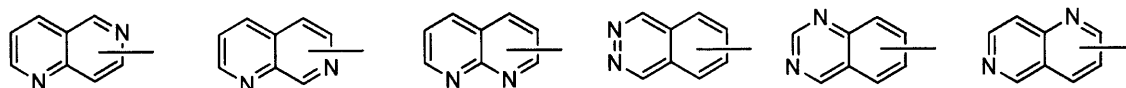
【請求項 3】

Ar^2 が、以下に示す基からなる群より選ばれる請求項 1 または 2 記載の発光素子材料；

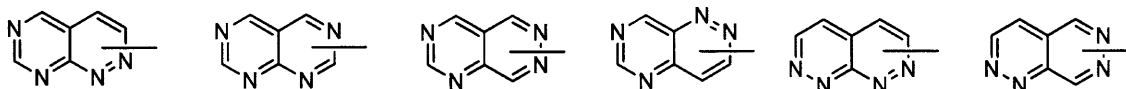
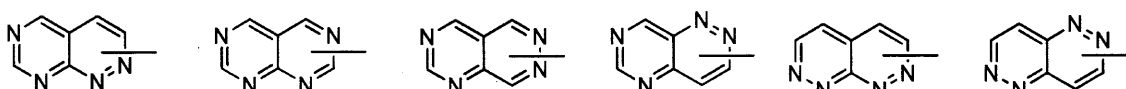
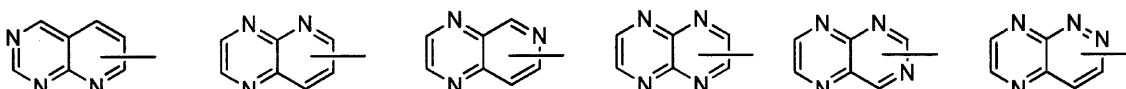
【化 4】



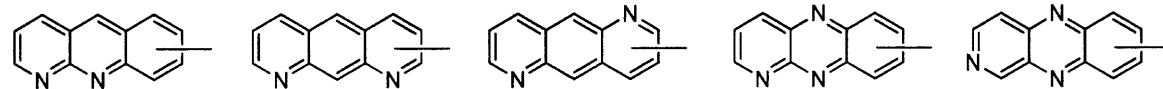
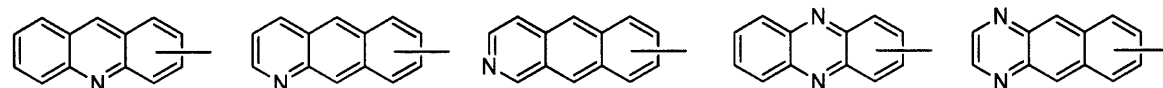
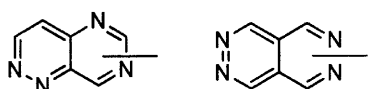
10



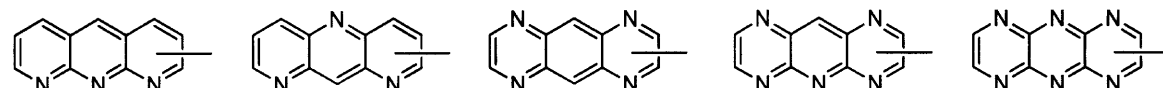
20



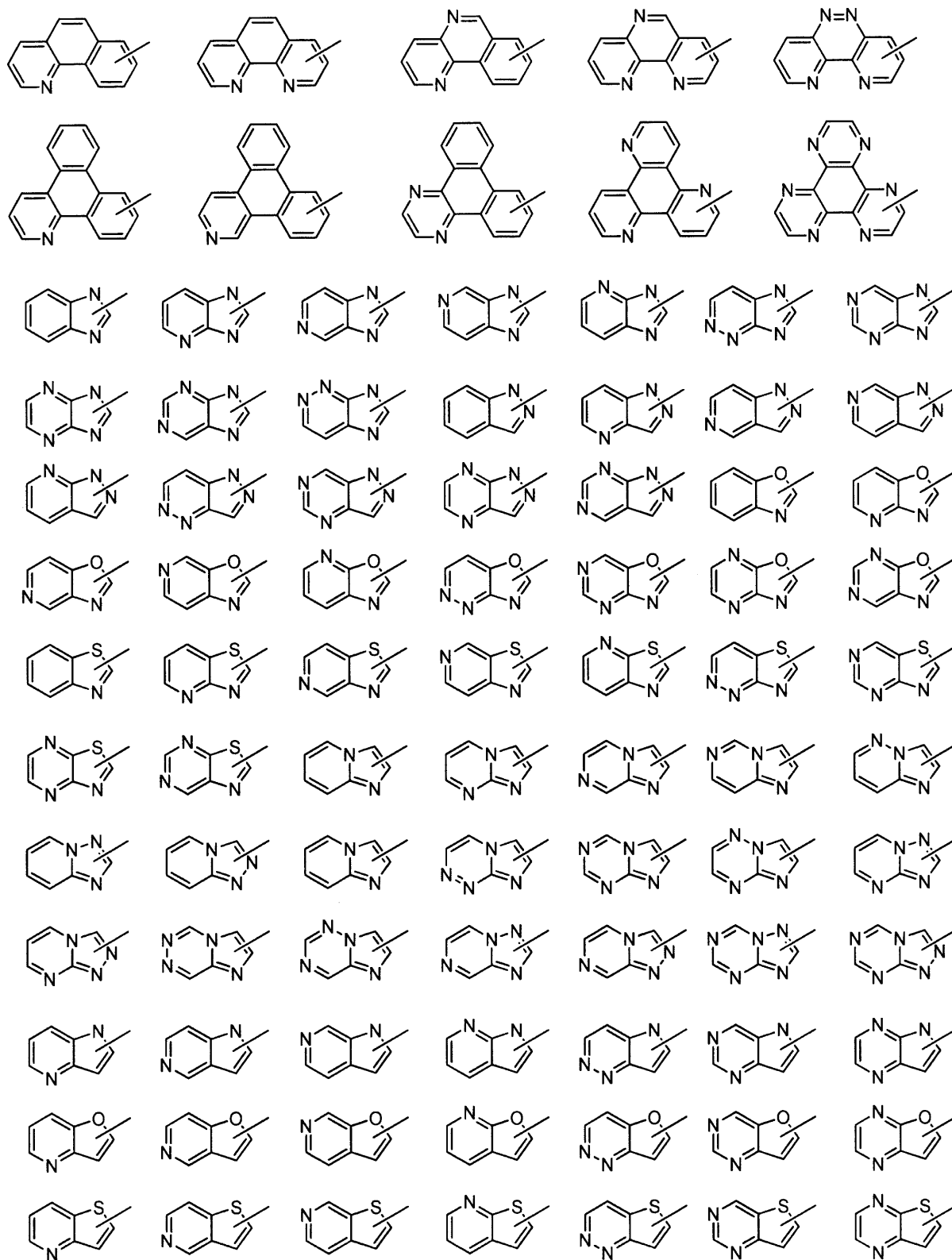
30



40



【化 5】



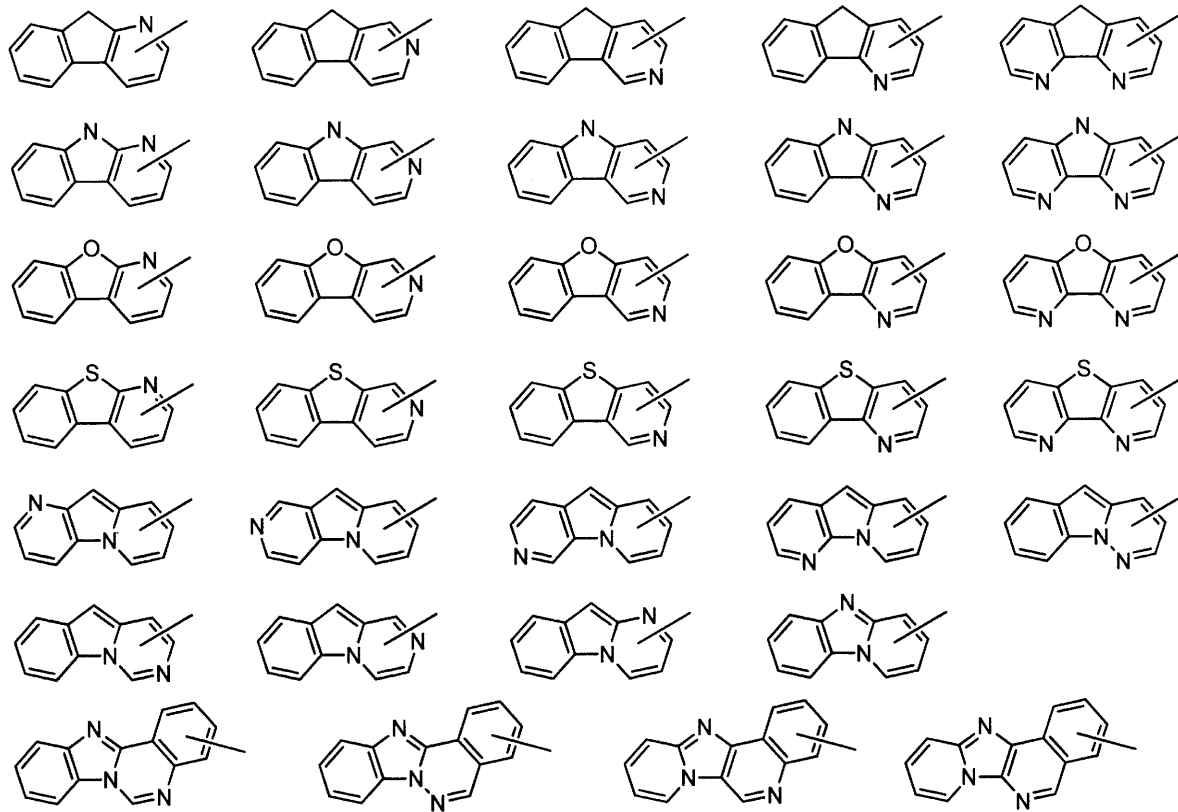
10

20

30

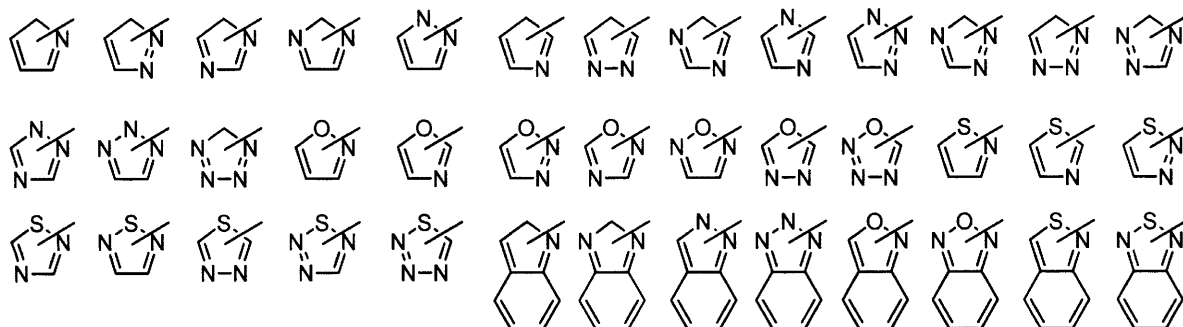
40

【化 6】



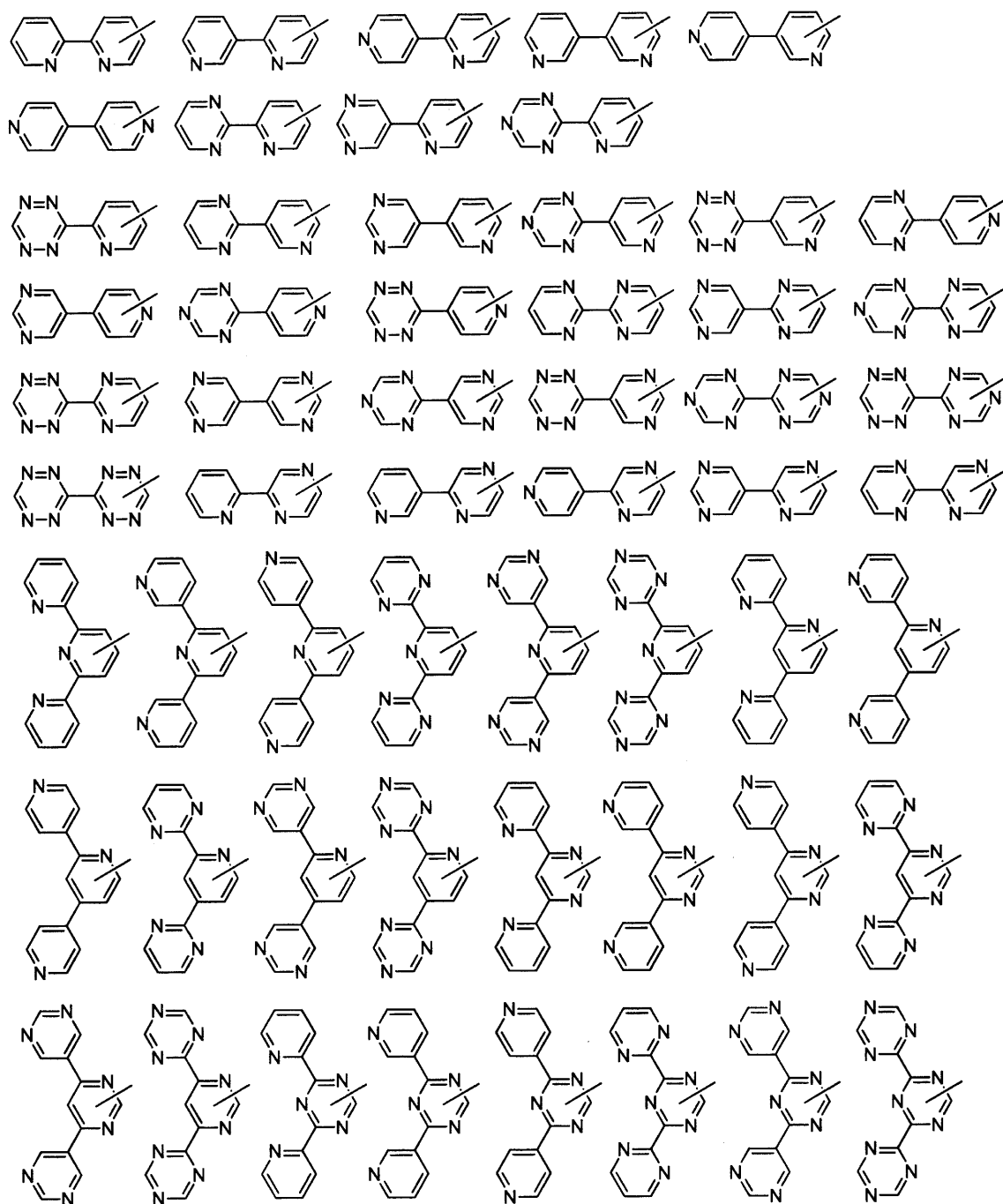
10

20



30

【化 7】



10

20

30

ただし、これらの基はアルキル基またはシクロアルキル基で置換されていてもよい。

【請求項 4】

一般式 (2) における R^7 が L^1 との連結に用いられる請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の発
光素子材料。

40

【請求項 5】

一般式 (2) における R^2 が L^2 との連結に用いられる請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の発
光素子材料。

【請求項 6】

一般式 (3) における R^{15} 、 R^{18} または R^{21} が L^1 との連結に用いられる請求項 1
~ 5 のいずれか記載の発光素子材料。

【請求項 7】

L^1 が核炭素数 5 ~ 12 の置換もしくは無置換のアリーレン基である請求項 1 ~ 6 のい
ずれか記載の発光素子材料。

50

【請求項 8】

L² が核炭素数 5 ~ 12 の置換もしくは無置換のアリーレン基である請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の発光素子材料。

【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、前記有機層に請求項 1 ~ 8 のいずれか記載の発光素子材料を含有する発光素子。

【請求項 10】

前記有機層が電子輸送層を含み、電子輸送層が請求項 1 ~ 8 のいずれか記載の発光素子材料を含む請求項 9 記載の発光素子。

【請求項 11】

前記電子輸送層がさらにドナー性化合物を含む請求項 10 記載の発光素子。

【請求項 12】

前記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 11 記載の発光素子。

【請求項 13】

前記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 12 記載の発光素子。

【請求項 14】

前記有機層が発光層を含み、発光層が請求項 1 ~ 8 のいずれか記載の発光素子材料を含む請求項 9 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材料に関する。本発明は、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り多色発光が可能であることが特徴であり、注目を集めている。コダック社の C・W・T a n g らが、有機薄膜発光素子が高輝度に発光することを示して以来、多くの研究機関が有機薄膜発光素子の検討を行っている。

【0003】

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。

【0004】

有機薄膜発光素子には、発光効率の向上、駆動電圧の低下および耐久性の向上が必要である。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。例えば、発光効率を向上させるために、フルオレンを基本骨格とした様々な発光材料や電子輸送材料が開発されている（特許文献 1 ~ 4 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2004 - 91350 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2010-215759号公報

【特許文献3】特開2004-277377号公報

【特許文献4】特開2008-208065号公報

【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、従来公知の材料では、低電圧駆動と高発光効率との両立は不十分であった。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可能にする発光素子材料およびこれを用いた発光素子を提供することを目的とするものである。

10

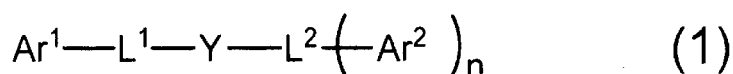
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記一般式(1)で表される化合物を含有する発光素子材料である。

【0008】

【化1】



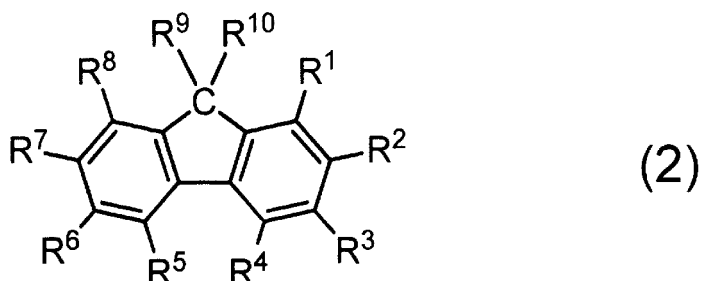
【0009】

式中、Yは下記一般式(2)で表される基；Ar¹は下記一般式(3)で表される基；L¹は単結合、または核炭素数5～12の置換もしくは無置換のアリーレン基および置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基から選ばれる基；L²は核炭素数5～12の置換もしくは無置換のアリーレン基、および置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基から選ばれる基；Ar²は、無置換またはアルキル基もしくはシクロアルキル基で置換された電子受容性窒素を含む芳香族複素環基のみで構成される基；nは1～5の整数；n個のAr²は同じでも異なってもよい。

20

【0010】

【化2】



30

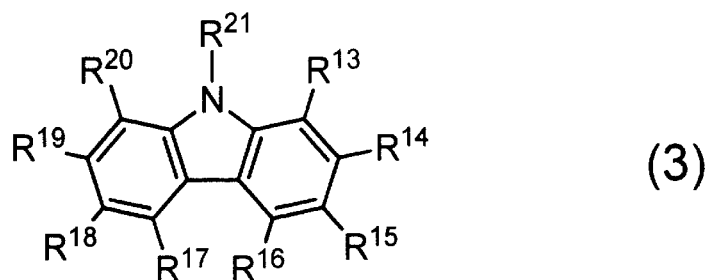
【0011】

R¹～R¹⁰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、カルバモイル基および-P(=O)R¹¹R¹²からなる群より選ばれる基；R¹¹およびR¹²はアリール基およびヘテロアリール基から選ばれる基である；R¹～R¹²は隣接する置換基同士で環を形成していてもよい；ただし、R¹～R⁸のうちいずれか一つはL¹との連結に用いられ、さらに他のいずれか一つはL²との連結に用いられる。

40

【0012】

【化 3】



【 0 0 1 3 】

10

R¹³ ~ 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、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる基。R¹³ ~ R²¹ は隣接する置換基同士で環を形成していても良い。ただし、R¹³ ~ R²¹ のうちいずれか一つは L¹ との連結に用いられる。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明により、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ができる。

【発明を実施するための形態】

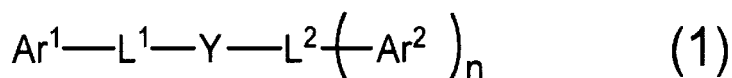
【 0 0 1 5 】

20

一般式 (1) で表される化合物について詳細に説明する。

【 0 0 1 6 】

【化 4】



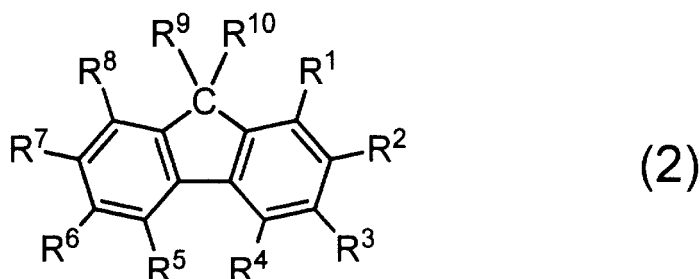
【 0 0 1 7 】

式中、Y は下記一般式 (2) で表される基、Ar¹ は下記一般式 (3) で表される基である。L¹ は単結合、または核炭素数 5 ~ 12 の置換もしくは無置換のアリーレン基および置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基から選ばれる基である。L² は核炭素数 5 ~ 12 の置換もしくは無置換のアリーレン基、および置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基から選ばれる基である。Ar² は、無置換またはアルキル基もしくはシクロアルキル基で置換された電子受容性窒素を含む芳香族複素環基のみで構成される基である。n は 1 ~ 5 の整数である。n 個の Ar² は同じでも異なってもよい。

30

【 0 0 1 8 】

【化 5】



40

【 0 0 1 9 】

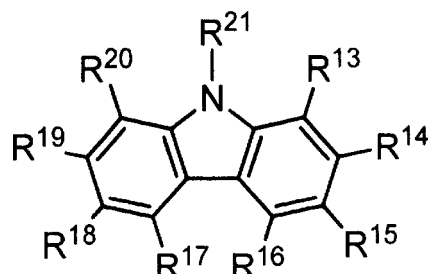
R¹ ~ R¹⁰ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基および -P(=O)R¹¹R¹² からなる群より選ばれる基である。R¹¹ および R

50

^{1 2} はアリール基およびヘテロアリール基から選ばれる基である。R¹ ~ R^{1 2} は隣接する置換基同士で環を形成していてもよい。ただし、R¹ ~ R⁸ のうちいずれか一つはL¹ との連結に用いられ、さらに他のいずれか一つはL² との連結に用いられる。ここで、R¹ ~ R⁸ のうちいずれか一つはL¹ との連結に用いられるとは、一般式(2)で表される基が、R¹ ~ R⁸ のうちいずれか一つの位置で、L¹ と直接結合しているという意味である。L² についても同様である。

【0020】

【化6】



(3)

10

【0021】

R^{1 3} ~ R^{2 1} 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、アリール基およびヘテロアリール基からなる群より選ばれる基である。R^{1 3} ~ R^{2 1} は隣接する置換基同士で環を形成していてもよい。ただし、R^{1 3} ~ R^{2 1} のうちいずれか一つはL¹ との連結に用いられる。ここで、R^{1 3} ~ R^{2 1} のうちいずれか一つはL¹ との連結に用いられるとは、一般式(3)で表される基が、R^{1 3} ~ R^{2 1} のうちいずれか一つの位置で、L¹ と直接結合しているという意味である。

20

【0022】

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

30

【0023】

シクロアルキル基とは、例えば、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基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、好ましくは、3以上20以下の範囲である。

【0024】

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、好ましくは、2以上20以下の範囲である。

40

【0025】

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、好ましくは、2以上20以下の範囲である。

【0026】

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。

50

【 0 0 2 7 】

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、好ましくは、2以上20以下の範囲である。

【 0 0 2 8 】

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、好ましくは、1以上20以下の範囲である。

【 0 0 2 9 】

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、好ましくは、1以上20以下の範囲である。

【 0 0 3 0 】

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、好ましくは、6以上40以下の範囲である。

【 0 0 3 1 】

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、好ましくは、6以上40以下の範囲である。

【 0 0 3 2 】

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

【 0 0 3 3 】

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

【 0 0 3 4 】

ハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選ばれる原子を示す。

【 0 0 3 5 】

カルボニル基、カルボキシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基および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い。ここで、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、ヘテロアリール基などが挙げられ、これら置換基はさらに置換されてもよい。

【 0 0 3 6 】

アリーレン基とは、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などの芳香族炭化水素基から導かれる2価の基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。一般式(1)の L^1 または L^2 がアリーレン基の場合、核炭素数は5以上12以下の範囲が好ましい。アリーレン基としては、具体的には、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、4,4'-ビフェニリレン基、4,3'-ビフェニリレン基、3,3'-ビフェニリレン基、1,4-ナフチレン基、1,5-ナフチレン基、2,5

10

20

30

40

50

- ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基、2, 7-ナフチレン基などが挙げられる。より好ましくは1, 4-フェニレン基である。

【0037】

隣接する置換基同士で環を形成する場合、任意の隣接2置換基（例えば一般式(2)の R^2 と R^3 ）が互いに結合して共役または非共役の縮合環を形成できる。縮合環の構成元素として、炭素以外にも窒素、酸素、硫黄、リンおよびケイ素から選ばれる原子を含んでいてもよいし、さらに別の環と縮合してもよい。

【0038】

ヘテロアリーレン基とは、ピリジル基、キノリニル基、ピラジニル基、ナフチリジル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を一個または複数個環内に有する芳香族基から導かれる2価の基を示し、これは置換基を有していても有していなくてもよい。ヘテロアリーレン基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2~30の範囲である。

【0039】

電子受容性窒素を含む芳香族複素環基とは、ヘテロアリール基のうち、炭素以外の原子として、電子受容性の窒素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す。電子受容性窒素を含む芳香族複素環基に含まれる電子受容性窒素の数は特に限定されないが、好ましくは、1以上6以下の範囲である。なお、これらはアルキル基またはシクロアルキル基で置換されていてもよい。

【0040】

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。

【0041】

電子受容性窒素を含む芳香族複素環基の例としては、ピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キノキサニル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、フェナントロリニル基、イミダゾピリジル基、トリアジル基、アクリジル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ビピリジル基、ターピリジル基などが挙げられる。電子受容性窒素を含む芳香族複素環基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは、2以上30以下の範囲である。電子受容性窒素を含む芳香族複素環基の連結位置はどの部分でもよく、例えばピリジル基の場合、2-ピリジル基、3-ピリジル基および4-ピリジル基のいずれでもよい。

【0042】

一般式(1)で表される化合物は、 Ar^2 が、無置換またはアルキル基もしくはシクロアルキル基で置換された電子受容性窒素を含む芳香族複素環基のみで構成される基であることから、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基が分子の外側（端部）に存在する。このことにより、一般式(1)で表される化合物を電子輸送層に用いた場合、陰極からの電子をより受け取りやすくなり、発光素子の駆動電圧を低くすることが可能となる。また、発光層への電子供与が多くなり、電子と正孔の再結合確率が高くなるので、発光素子の発光効率が向上する。

【0043】

なお、 Ar^2 が、無置換またはアルキル基もしくはシクロアルキル基で置換された電子受容性窒素を含む芳香族複素環基のみで構成される基であるとは、 Ar^2 が無置換の芳香族複素環基である場合はもちろんであるが、加えて、 Ar^2 が置換された芳香族複素環基であって、その置換基が、アルキル基、シクロアルキル基および電子受容性窒素を含む芳香族複素環基から選ばれる場合も含む。後者の例として、ビピリジル基やビス（ピリジル）ピリジル基（いずれも、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基であるピリジル基を置換基として有するピリジル基）等が挙げられる。なお、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基のみで構成される基は、アルキル基またはシクロアルキル基で置換されていてもよいが、電子受容性窒素を含まない芳香族基で置換されていてもよい。置換基が、アルキル

基またはシクロアルキル基である場合、これらの基には共役が広がらないため、電子受容性窒素を含む芳香族複素環の高い電子親和性に、大きな影響を及ぼさない。一方、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基が、アリール基などの電子受容性窒素を含まない芳香族基で置換されている場合、これらの置換基まで共役が広がることにより、電子受容性窒素を含む芳香族複素環の高い電子親和性が損なわれる。つまり、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基のみで構成される基がアルキル基またはシクロアルキル基で置換されていても、上記の効果が損なわれないが、電子受容性窒素を含まない芳香族基で置換されている場合、上記の効果が損なわれてしまう。

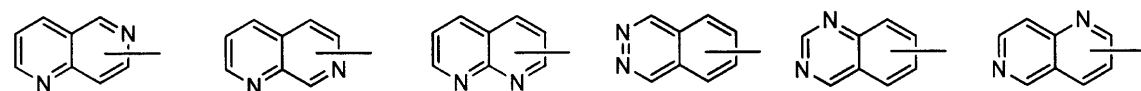
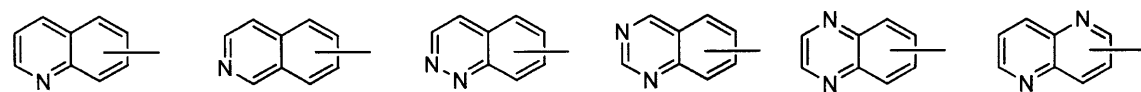
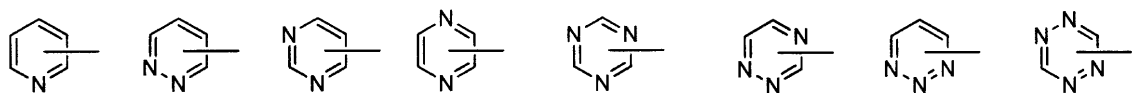
【 0 0 4 4 】

より具体的には、 Ar^2 は以下に示す基からなる群から選ばれることが好ましい。

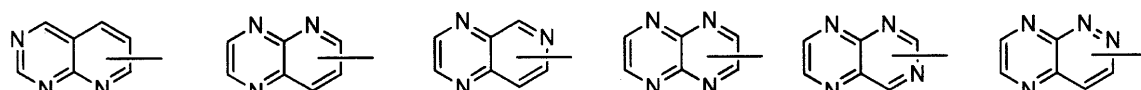
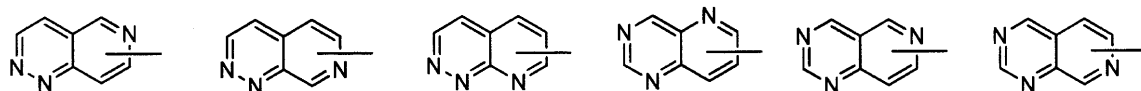
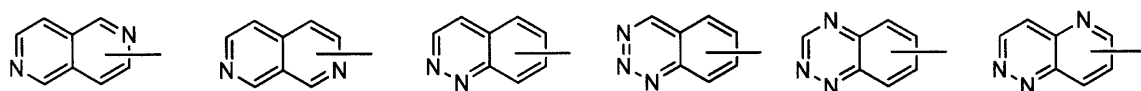
10

【 0 0 4 5 】

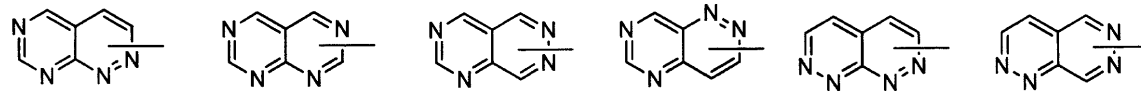
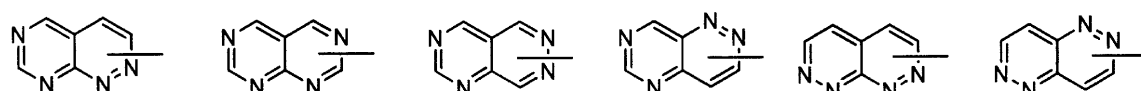
【化 7】



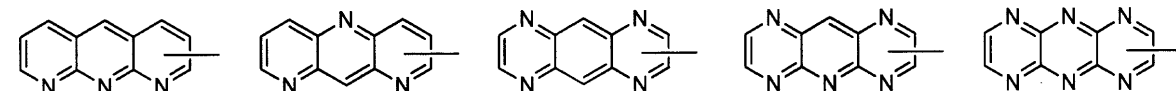
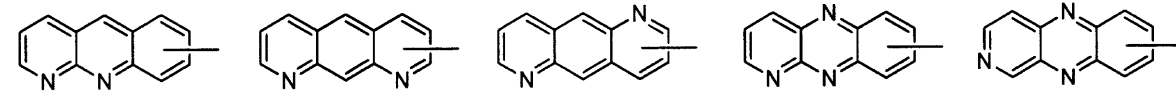
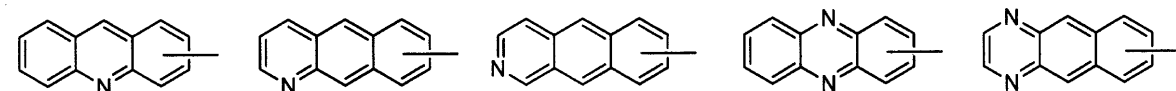
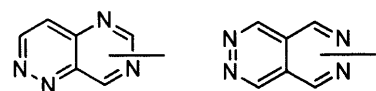
10



20



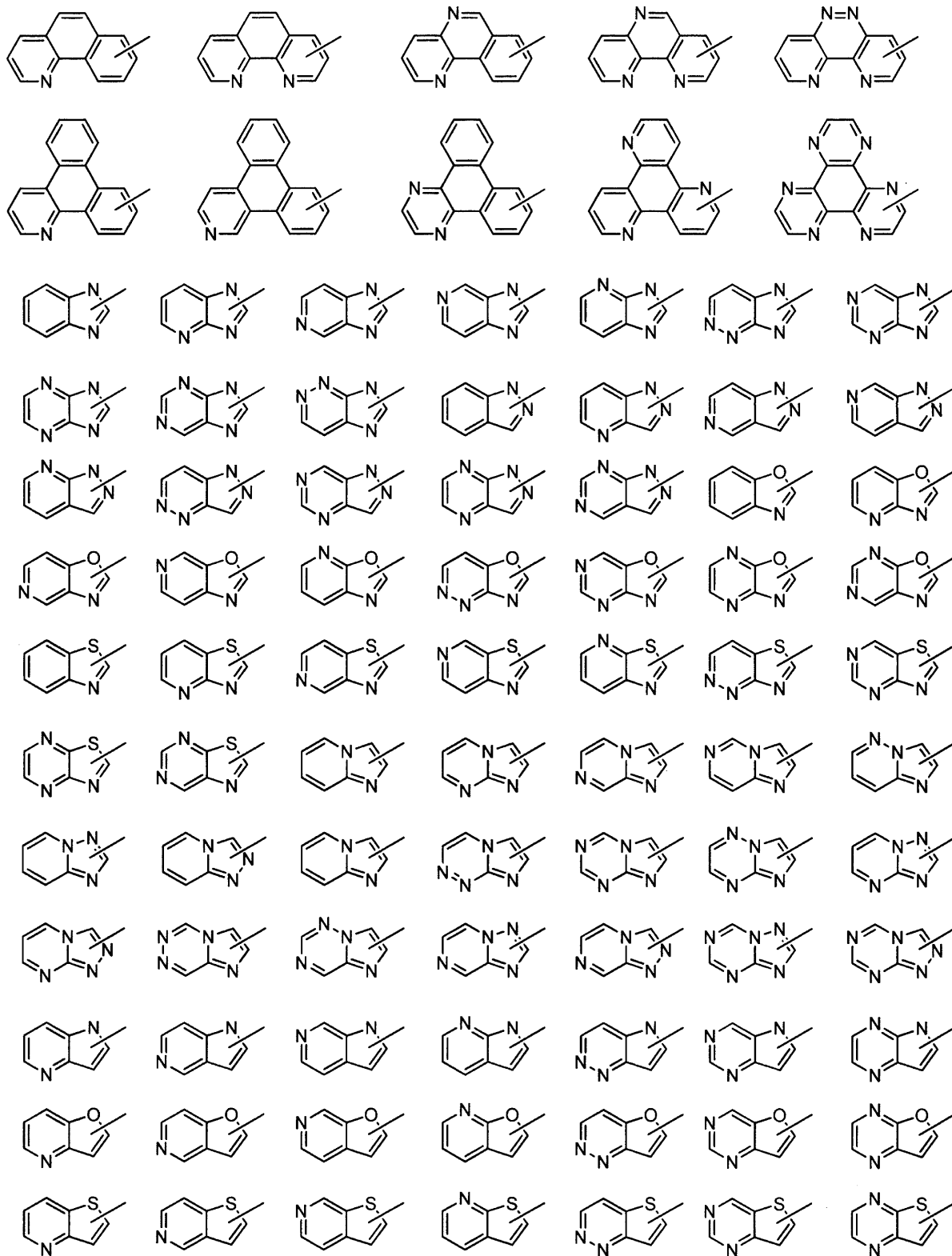
30



40

【 0 0 4 6 】

【化 8】



10

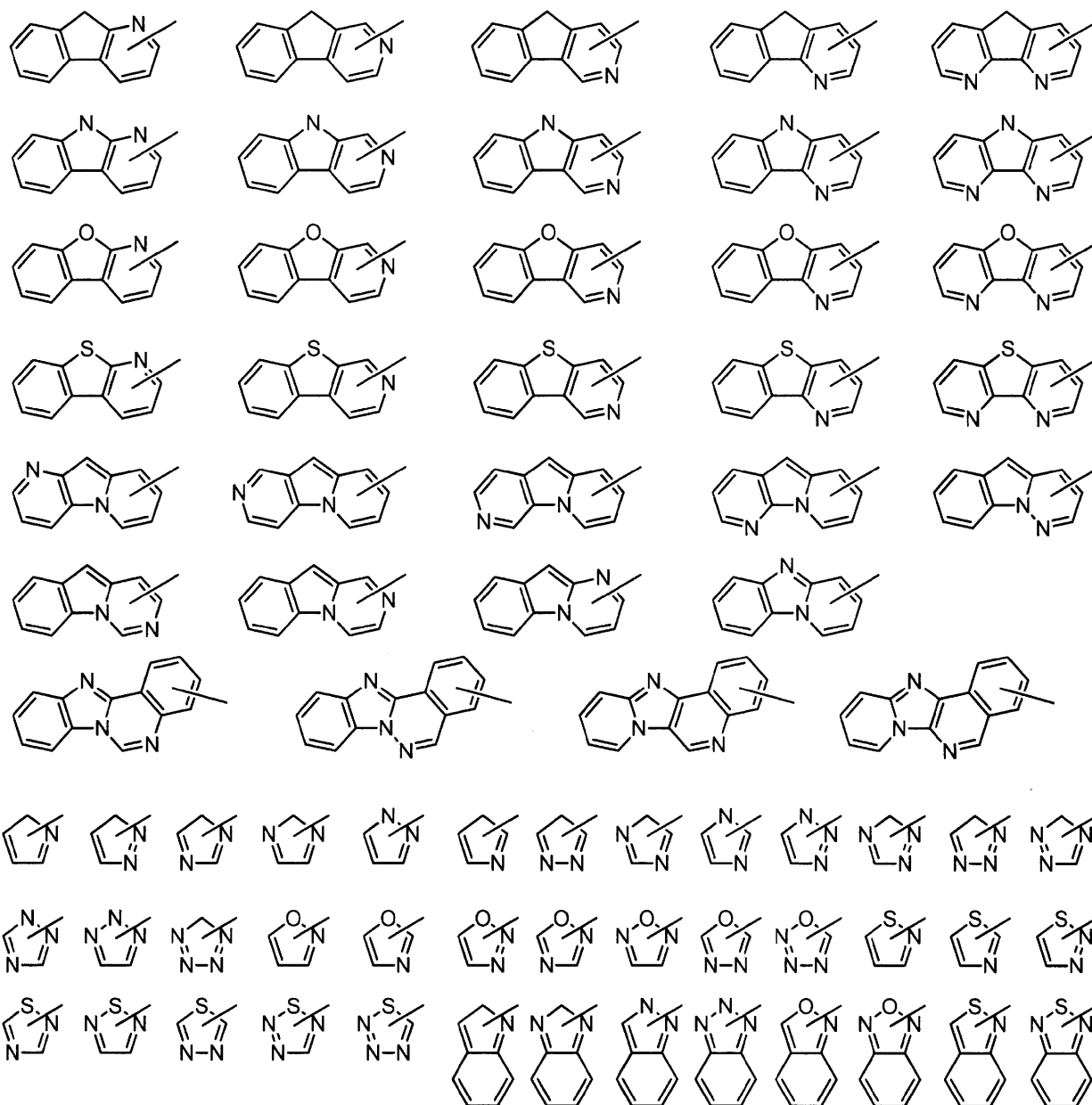
20

30

40

【 0 0 4 7 】

【化 9】



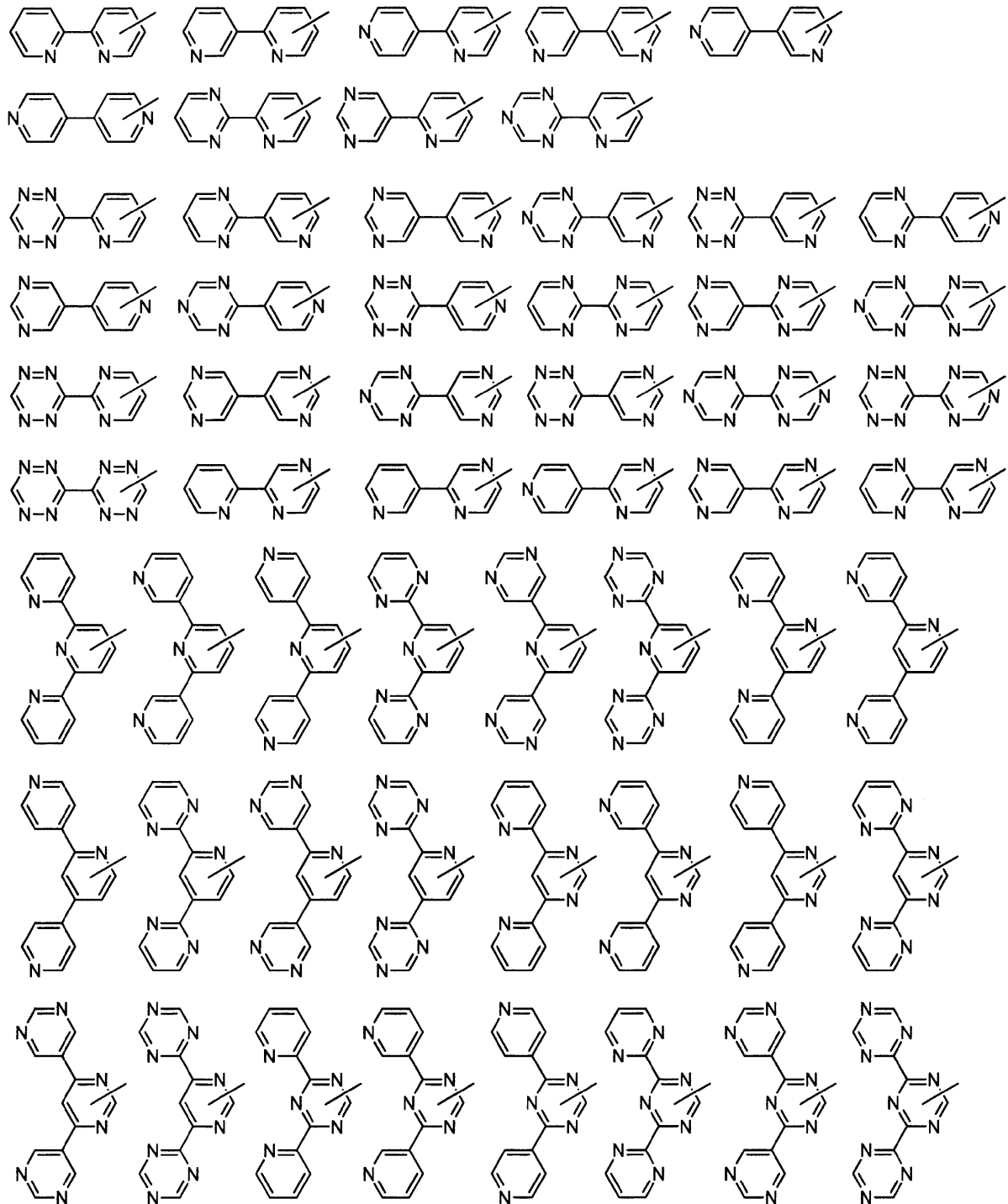
10

20

30

【 0 0 4 8 】

【化 1 0】



10

20

30

40

【0049】

上記において、 Ar^2 と L^2 との結合位置を示す実線が、それぞれの多員環を構成する環を貫いて描かれているが、これは、 Ar^2 と L^2 との結合位置が、 Ar^2 の多員環のいずれの位置であってもよいことを意味する。例えば、ピリジル基の場合、2 - ピリジル基、3 - ピリジル基、4 - ピリジル基のいずれであってもよいことを表し、キノリル基の場合は、2 - キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基のいずれであってもよいことを表す。また、ビピリジジル基等、複数の環が連結した基の場合は、一つの環から結合を描いているが、別の環で結合していてもよい。

【0050】

また、上に例示した基は、アルキル基またはシクロアルキル基、好ましくはメチル基、

50

エチル基、プロピル基、ブチル基またはシクロヘキシル基で置換されていてもよい。

【0051】

$A r^2$ は、好ましくはピリジル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キノキサニル基、ピリミジル基、フェナントロリニル基、ビピリジル基、ターピリジル基、アクリジル基、ベンゾ[d]イミダゾリル基、イミダゾ[1, 2-a]ピリジル基およびこれらがアルキル基またはシクロアルキル基、好ましくはメチル基またはシクロヘキシル基で置換された基などである。より具体的には2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-キノリニル基、3-キノリニル基、6-キノリニル基、1-イソキノリニル基、3-イソキノリニル基、2-キノキサニル基、5-ピリミジル基、2-フェナントロリニル基、1-ベンゾ[d]イミダゾリル基、2-ベンゾ[d]イミダゾリル基、2-イミダゾ[1, 2-a]ピリジル基、3-イミダゾ[1, 2-a]ピリジル基、3-メチル-2-ピリジル基、4-メチル-2-ピリジル基、5-メチル-2-ピリジル基、6-メチル-2-ピリジル基、2-メチル-3-ピリジル基、4-メチル-3-ピリジル基、5-メチル-3-ピリジル基、6-メチル-3-ピリジル基、2-メチル-4-ピリジル基、3-メチル-4-ピリジル基、4-メチル-2-キノリニル基などが挙げられ、より好ましくは2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基などが挙げられる。

10

【0052】

一般式(1)で表される化合物は、分子中にフルオレン骨格と電子受容性窒素を含む芳香族複素環とを有していることにより、フルオレン骨格の高い電子輸送性および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併せ持つ。これによ

20

【0053】

一般式(1)で表される化合物は、分子中に電子受容性窒素を含む芳香族複素環 $A r^2$ を1~5個有していることにより、高いキャリア移動度および良好なキャリアバランスを有する。これによって、一般式(1)で表される化合物は、発光素子の発光効率を向上させることができる。さらに一般式(1)で表される化合物は、高い耐熱性を有するため、発光素子の耐久性を向上させることができる。結晶性低減および置換基の効果が顕著に発現する観点から、 $A r^2$ の数は1個または2個の場合がより好ましく、1個の場合が特に好ましい。 $A r^2$ が2個以上の場合、 $A r^2$ は同じでも異なってもよい。

30

【0054】

さらに、一般式(1)で表される化合物は、分子中にフルオレン骨格とカルバゾール基を有していることにより、分子間のスタッキングが抑制され膜質が安定する。また正孔耐性のあるカルバゾール基を有することで、正孔に対する電気化学的安定性が向上する。これによって、一般式(1)で表される化合物は、より高い電子注入輸送能を発現する。

【0055】

また、一般式(2)における R^7 が L^1 との連結に用いられることが望ましい。フルオレンは R^2 および R^7 の位置で共役系が広がりやすく、 R^7 が L^1 との連結に用いられることで、効率的に共役系が広がる。これにより、一般式(1)で表される化合物は、電気化学的に安定になり、さらに電子輸送性が向上するため、より高い電子注入輸送能を発現する。

40

【0056】

また、一般式(2)における R^2 が L^2 との連結に用いられることが望ましい。フルオレンは R^2 および R^7 の位置で共役系が広がりやすく、 R^2 が L^2 との連結に用いられることで、効率的に共役系が広がる。これにより、一般式(1)で表される化合物は、電気化学的に安定になり、さらに電子輸送性が向上するため、より高い電子注入輸送能を発現する。

【0057】

また、一般式(3)における R^{15} 、 R^{18} または R^{21} が L^1 との連結に用いられることが望ましい。カルバゾールは R^{15} 、 R^{18} および R^{21} の位置が酸化に弱いため、この位置が連結基と結合することで、一般式(1)で表される化合物は電気化学的に安定

50

になり、より高い電子注入輸送能を発現する。

【0058】

なお、例えば、 R^7 が L^1 との連結に用いられるとは、一般式(2)で表される基のベンゼン環の R^7 の位置と連結基 L^1 で表される基とが直接結合することをいう。

【0059】

また、 L^1 が、核炭素数5～12の置換もしくは無置換のアリーレン基であることが好ましい。カルバゾール基は酸化に弱いため、フルオレン骨格に直接結合するよりもアリーレン基を介して結合する方が、電気化学的により安定となる。これにより、フルオレン骨格の高い電子輸送性と相乗効果を生み出し、より高い電子注入輸送能を発現する。

【0060】

また、 L^2 が核炭素数5～12の置換もしくは無置換のアリーレン基であることが好ましい。電子受容性窒素を含む芳香族複素環は酸化に弱いため、フルオレン骨格に直接結合するよりもアリーレン基を介して結合する方が、電気化学的により安定となる。これにより、フルオレン骨格の高い電子輸送性と相乗効果を生み出し、より高い電子注入輸送能を発現する。

10

【0061】

一般式(1)で表される化合物において、 $R^1 \sim R^{21}$ としては、上記の中でも水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびヘテロアリール基から選ばれる基が好ましい。さらに、 $R^9 \sim R^{10}$ としては、上記の中でもアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘテロアリール基が好ましい。 R^{21} としては、上記の中でもアリール基またはヘテロアリール基が好ましい。

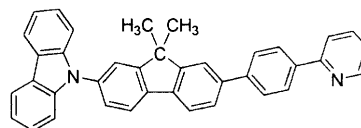
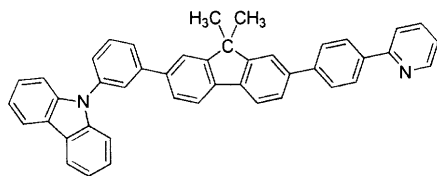
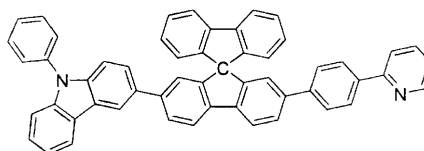
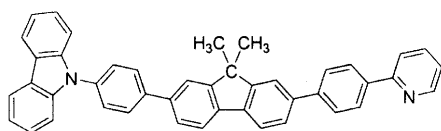
20

【0062】

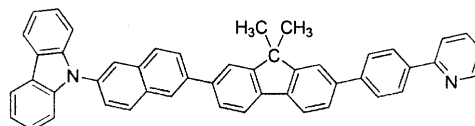
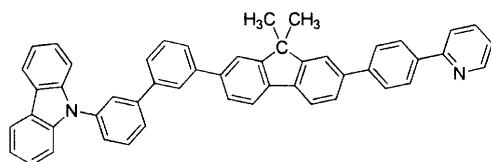
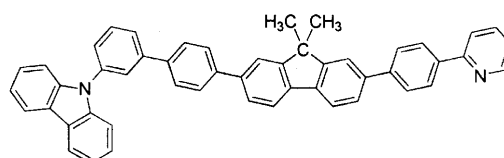
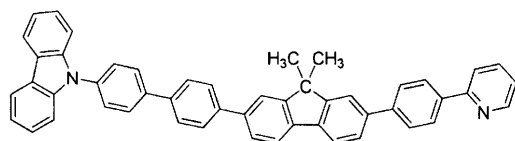
上記一般式(1)に表される化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。

【0063】

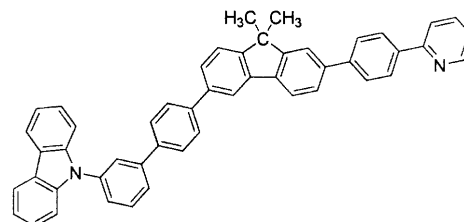
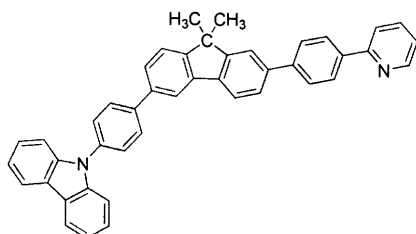
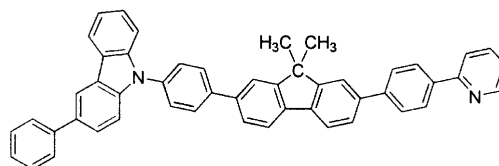
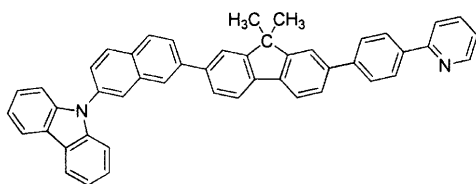
【化 1 1】



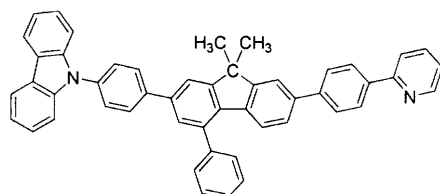
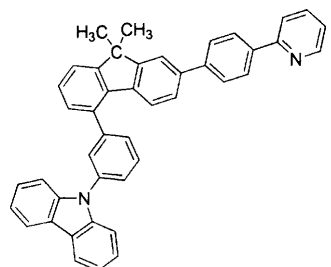
10



20



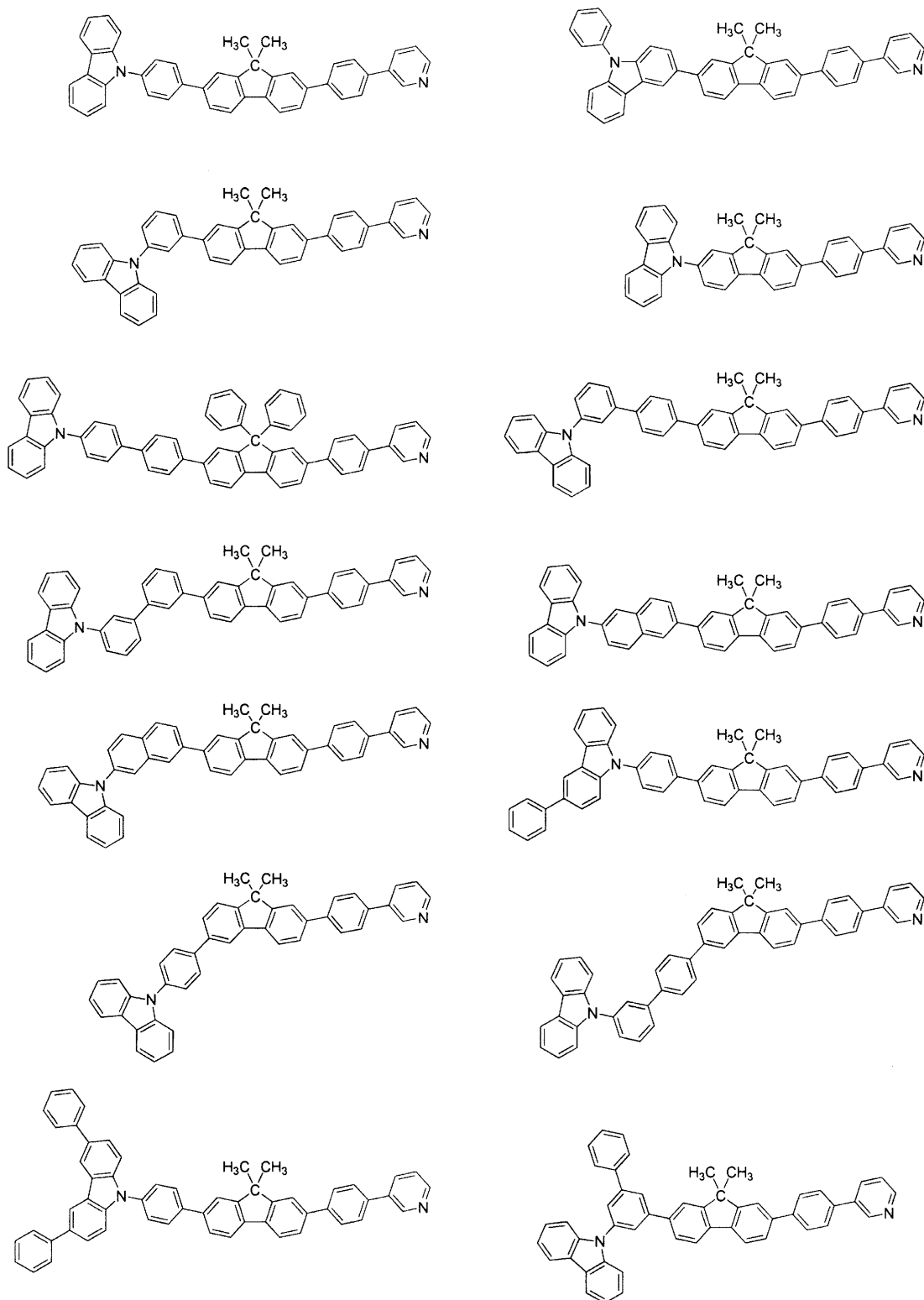
30



40

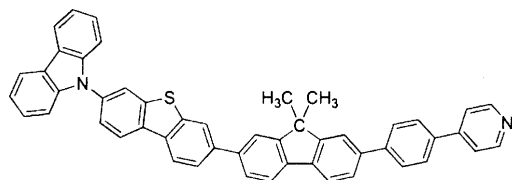
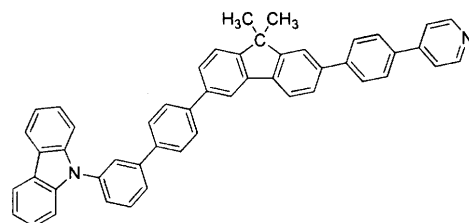
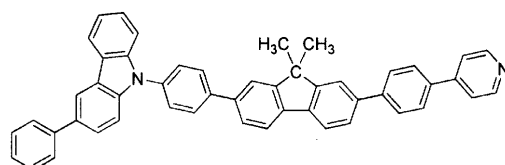
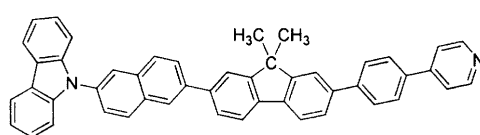
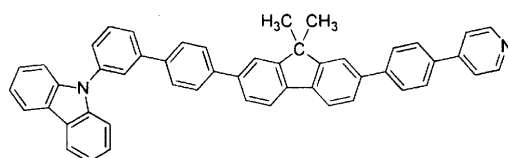
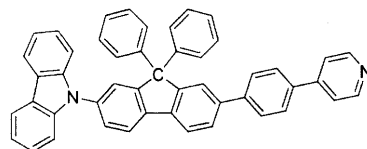
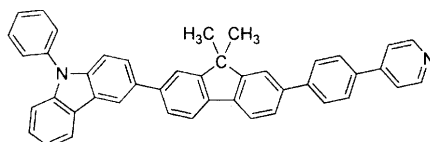
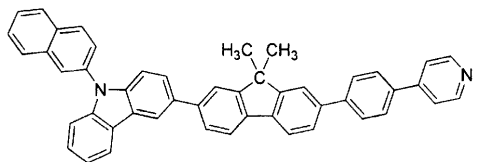
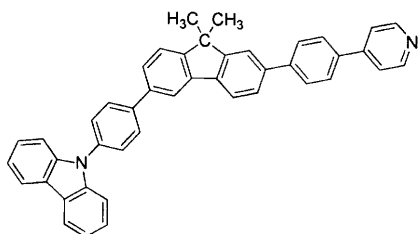
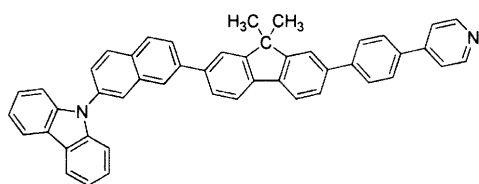
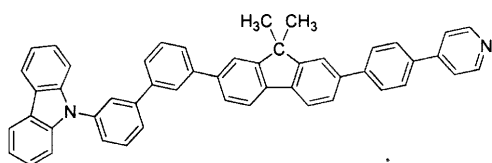
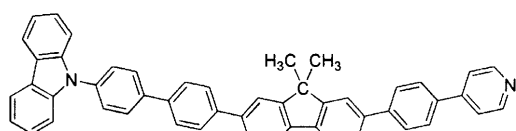
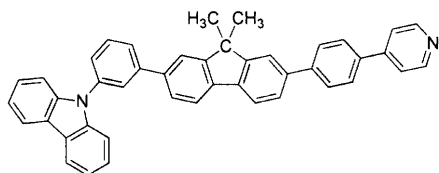
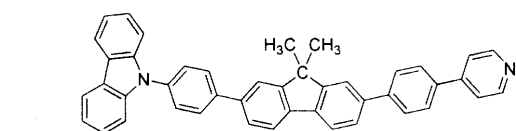
【 0 0 6 4 】

【化 1 2】



【 0 0 6 5 】

【化 1 3】



10

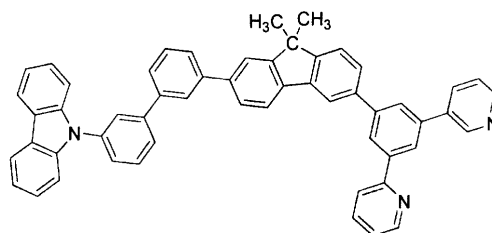
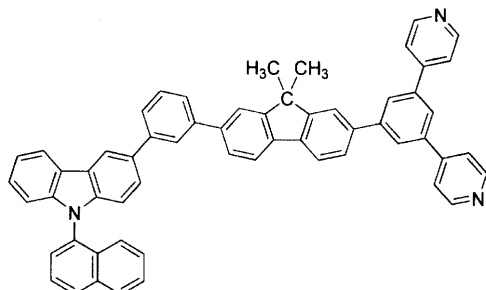
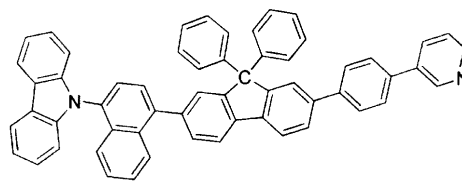
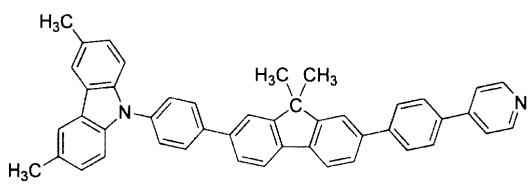
20

30

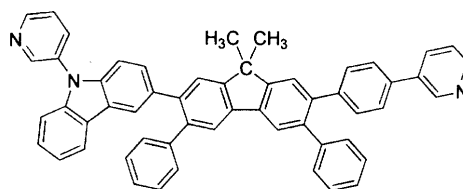
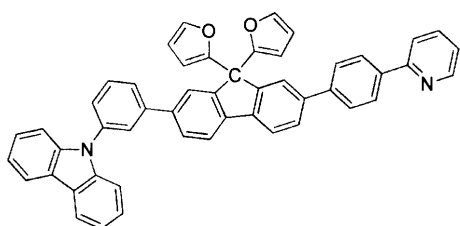
40

【 0 0 6 6 】

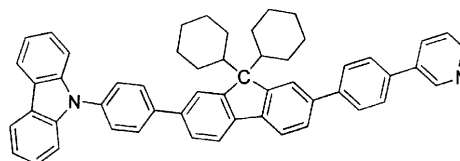
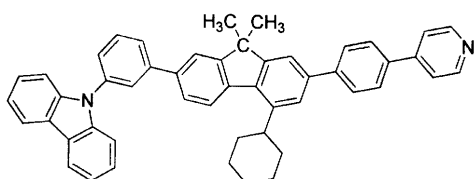
【化 1 4】



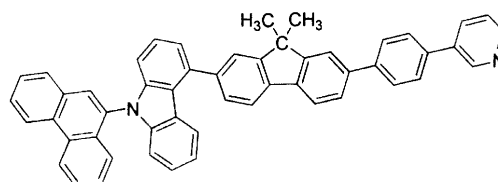
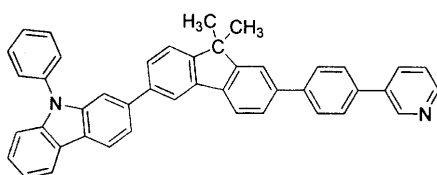
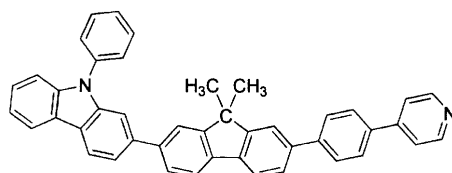
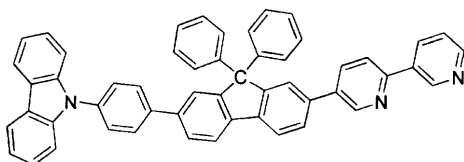
10



20



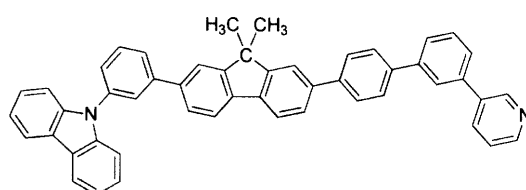
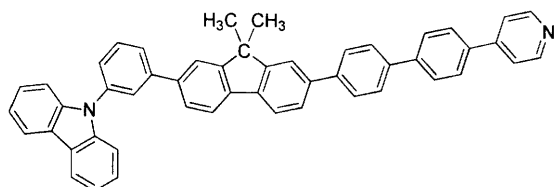
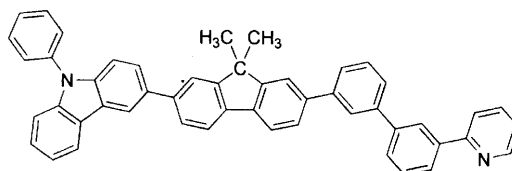
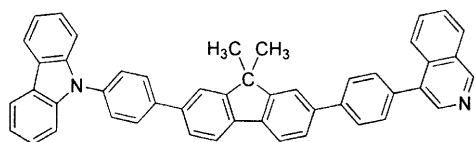
30



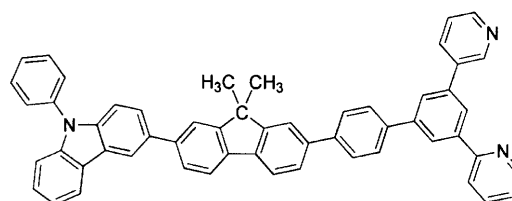
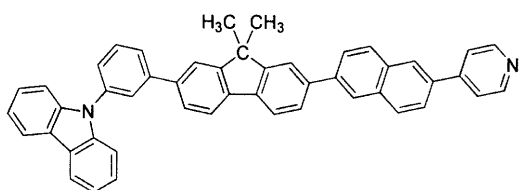
40

【 0 0 6 7 】

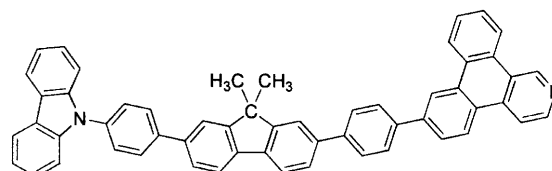
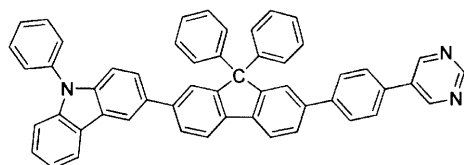
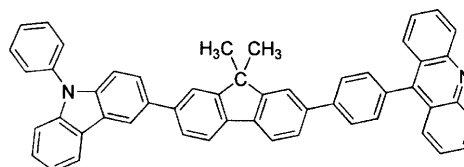
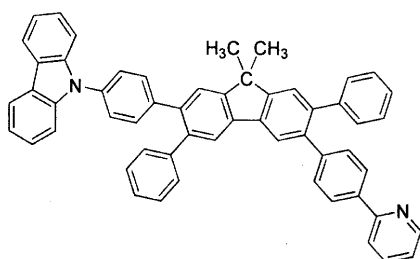
【化 1 5】



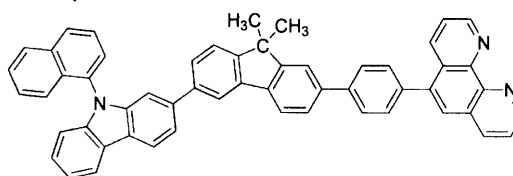
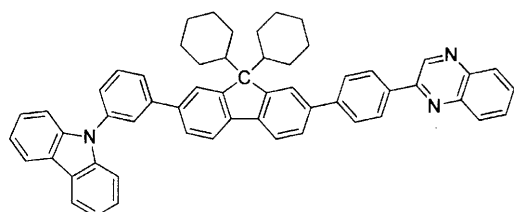
10



20



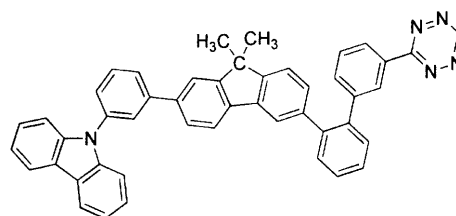
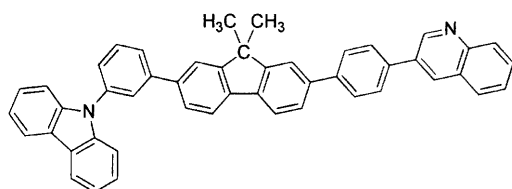
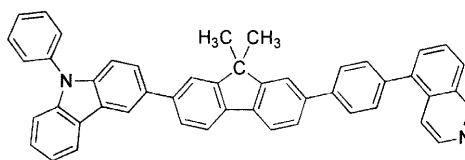
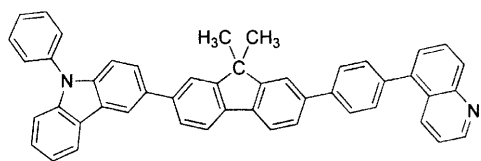
30



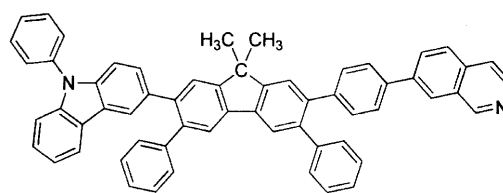
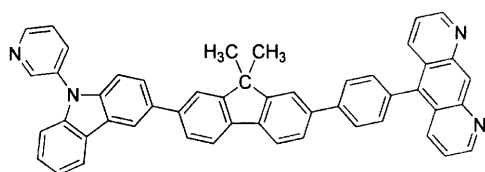
40

【 0 0 6 8 】

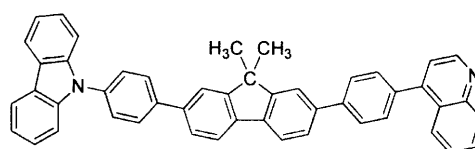
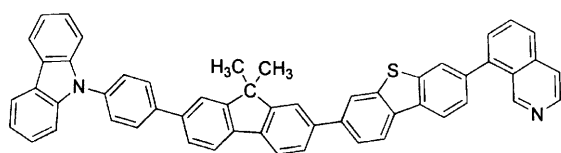
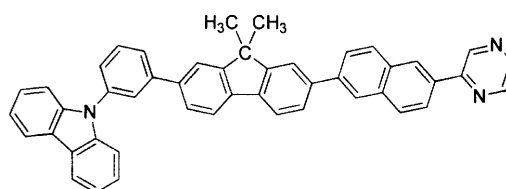
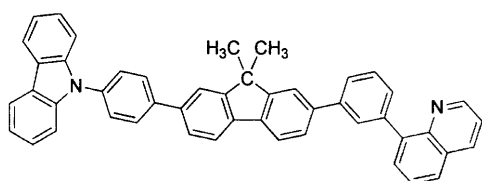
【化 1 6】



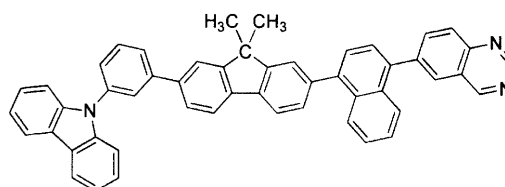
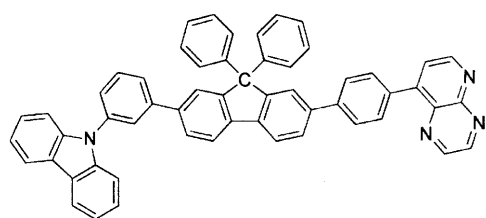
10



20



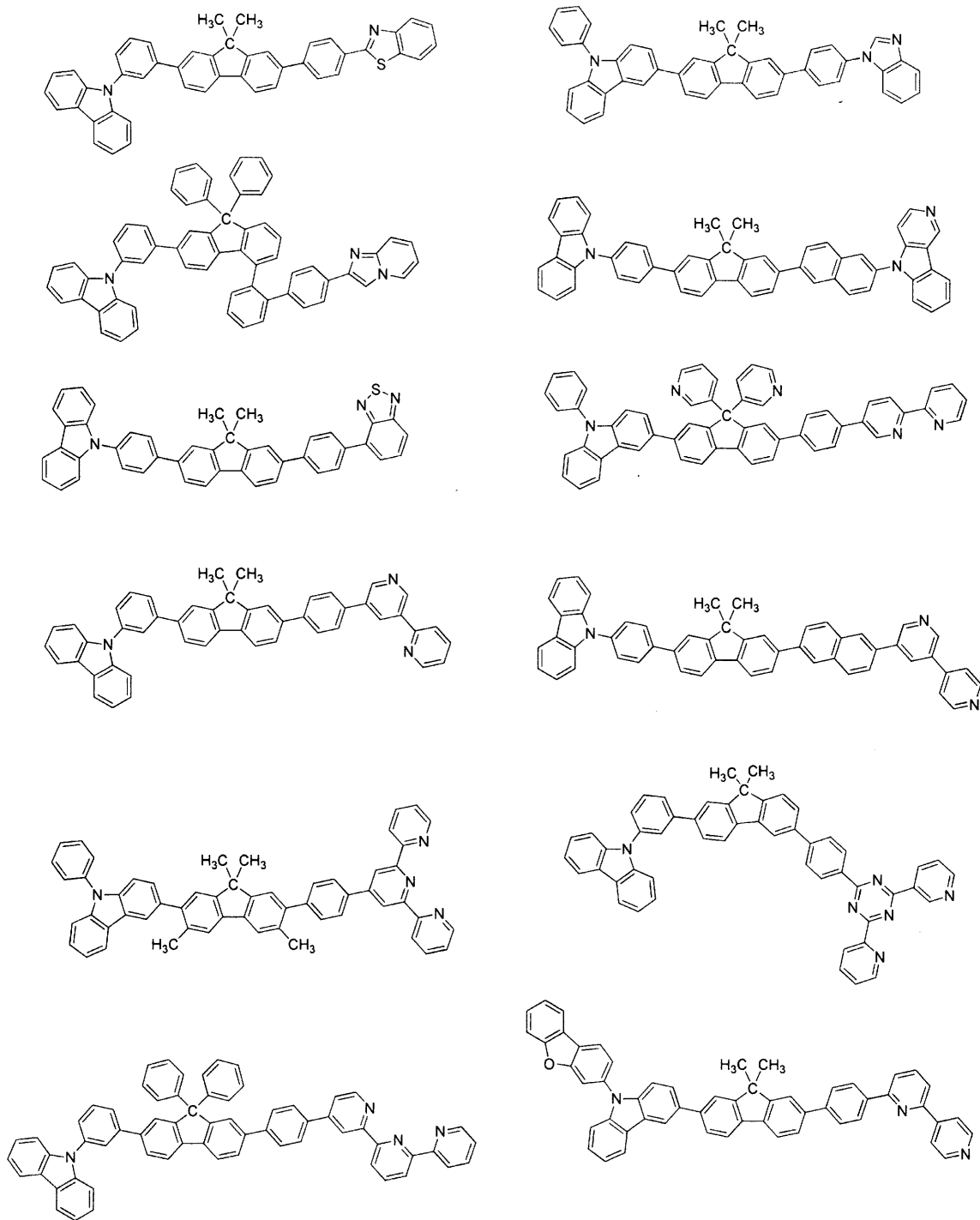
30



40

【 0 0 6 9 】

【化 17】



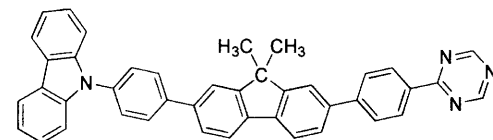
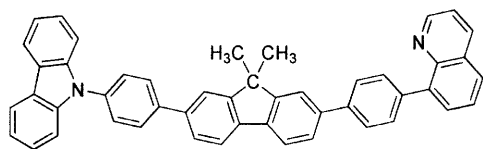
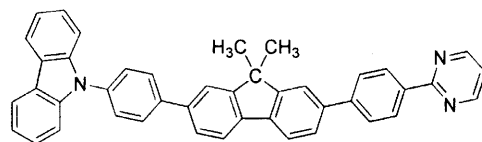
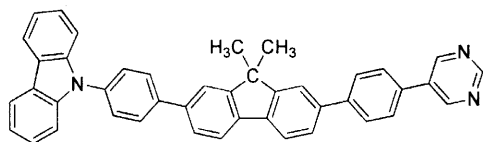
10

20

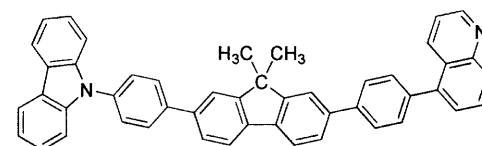
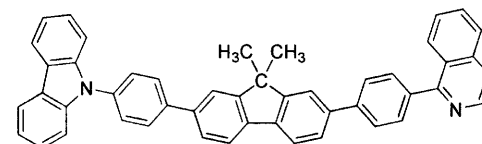
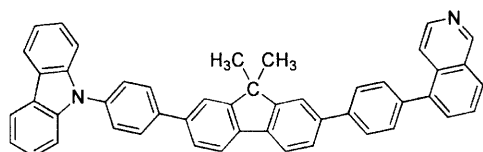
30

【0070】

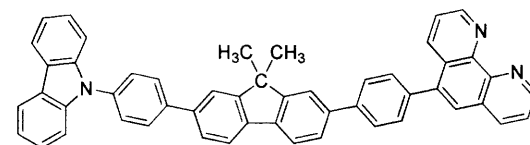
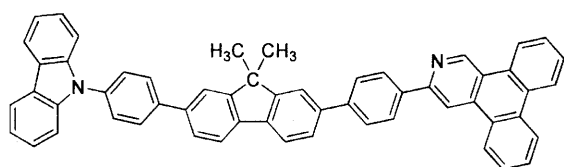
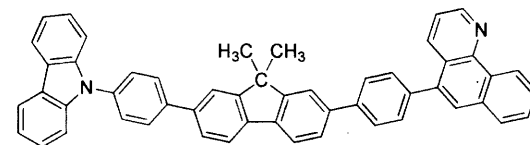
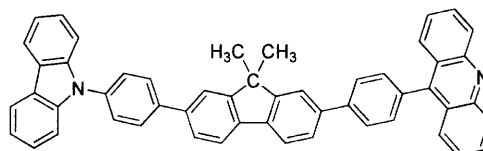
【化 1 8】



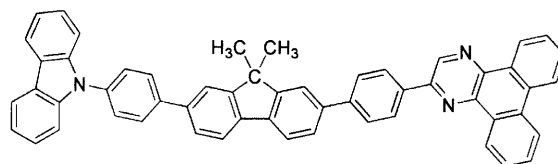
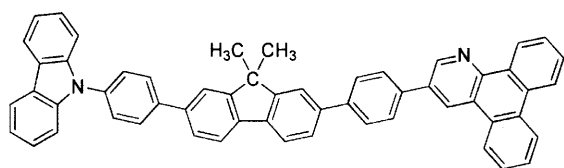
10



20



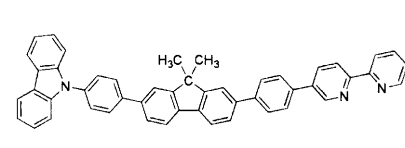
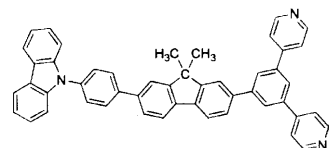
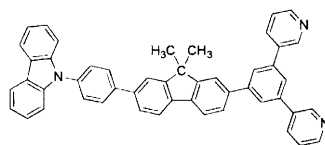
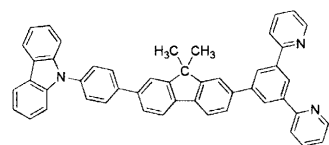
30



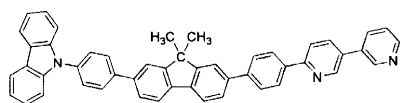
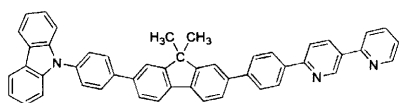
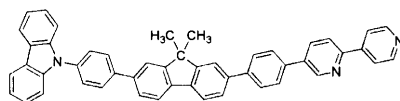
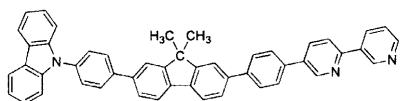
40

【 0 0 7 1】

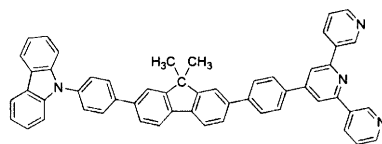
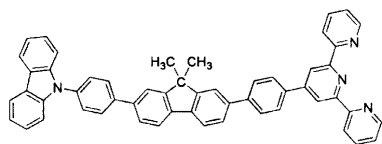
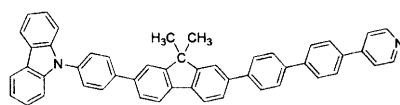
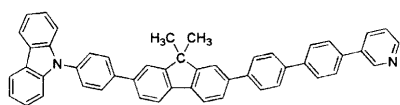
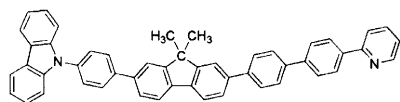
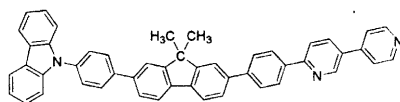
【化 19】



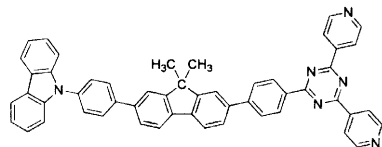
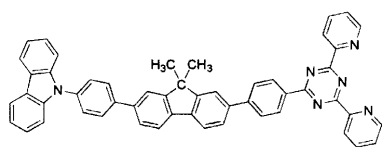
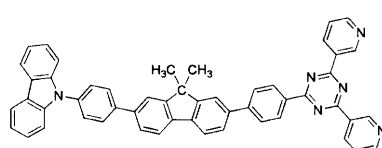
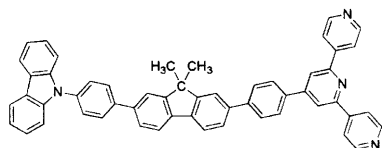
10



20



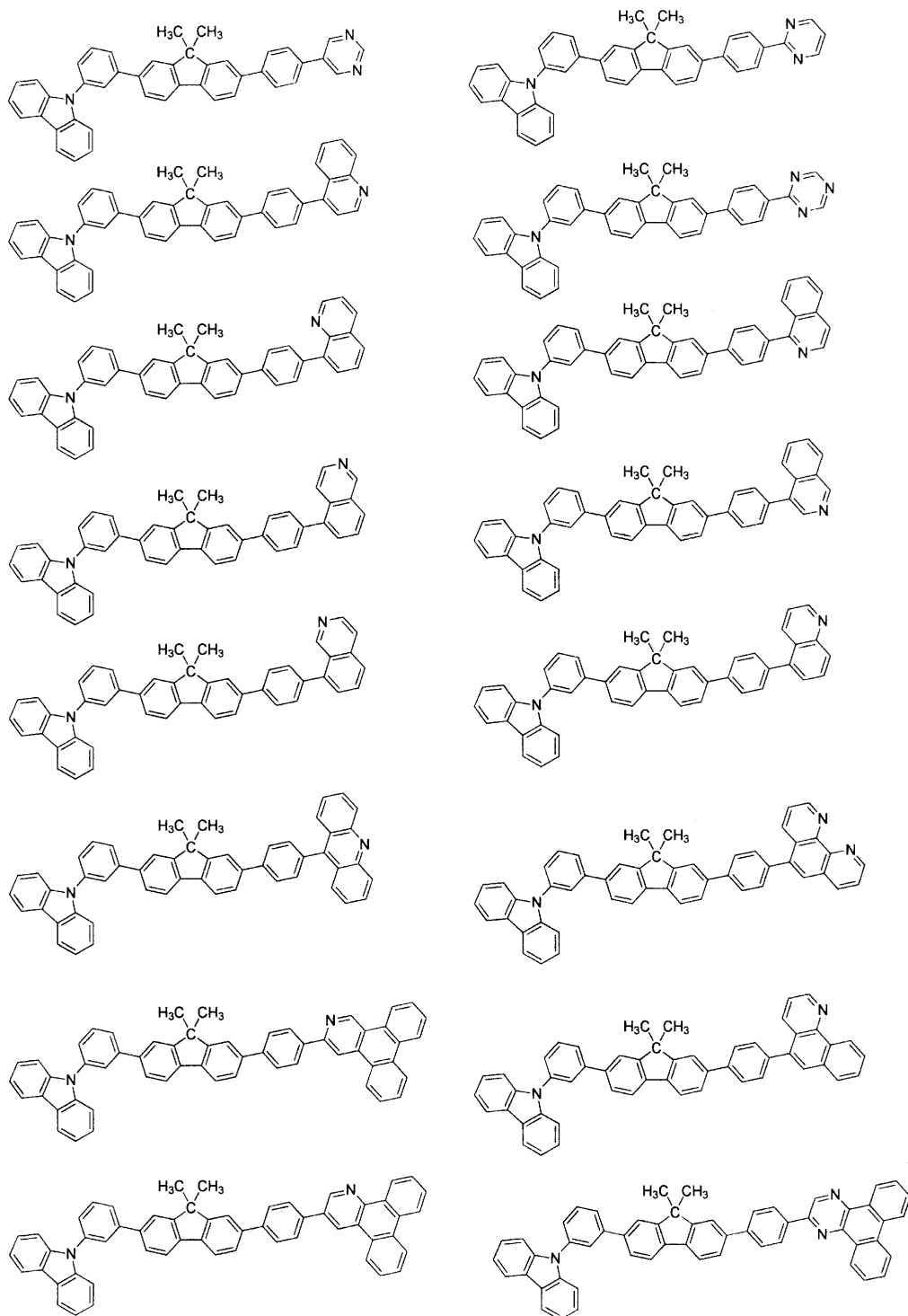
30



40

【0072】

【化 20】



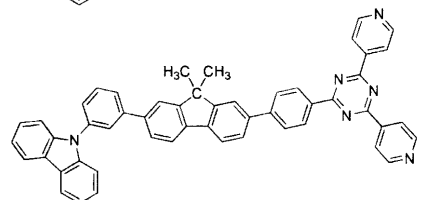
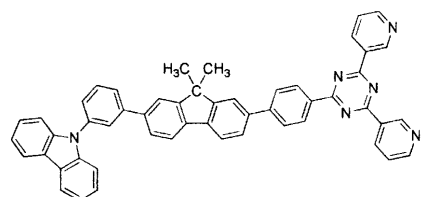
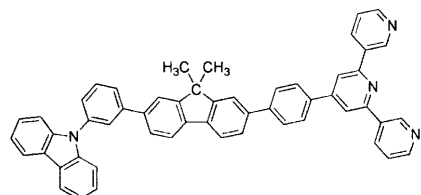
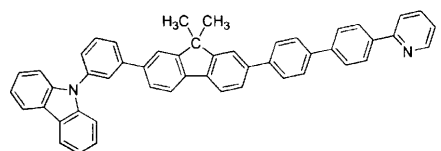
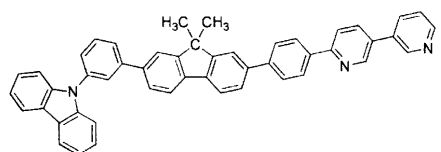
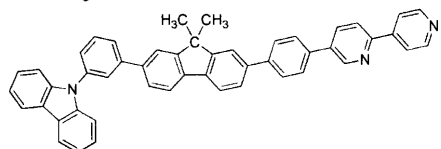
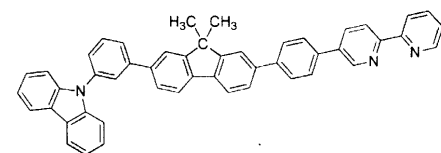
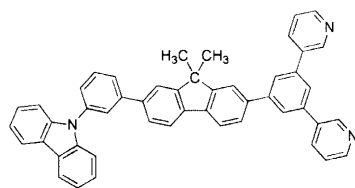
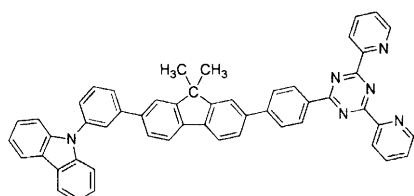
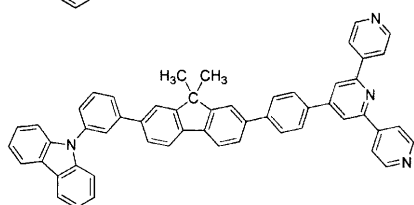
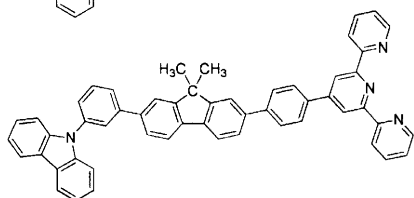
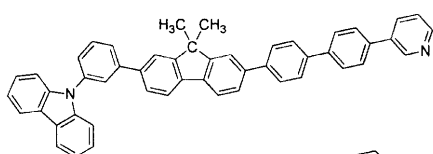
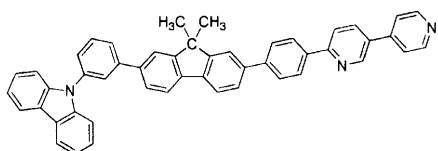
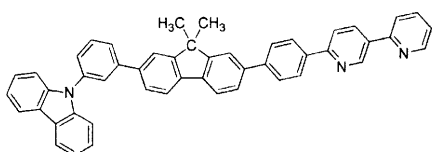
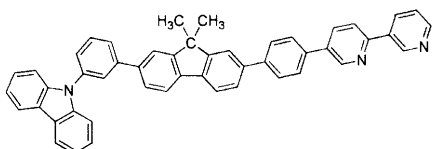
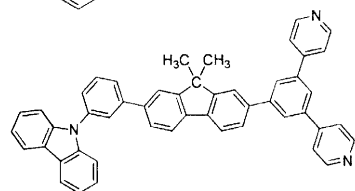
10

20

30

40

【0073】

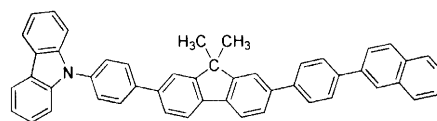
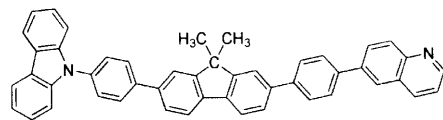
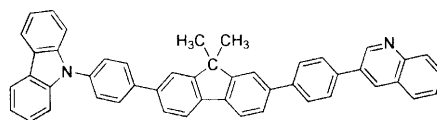
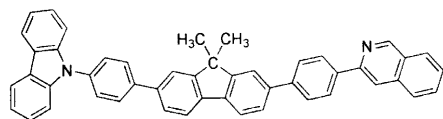


20

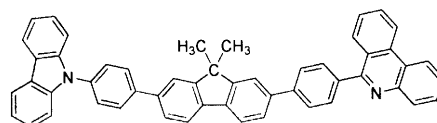
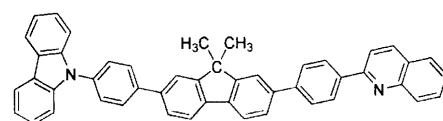
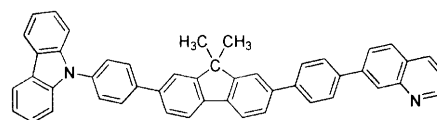
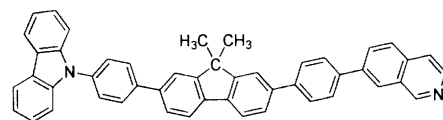
40

【 0 0 7 4 】

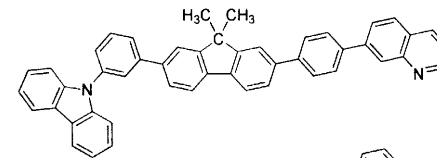
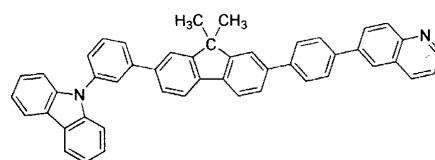
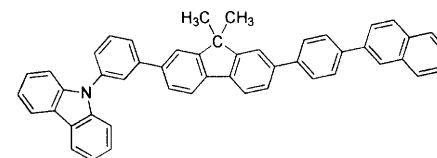
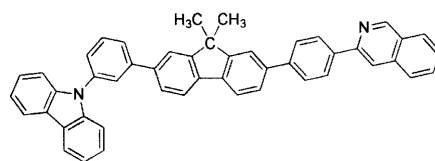
【化 2 2】



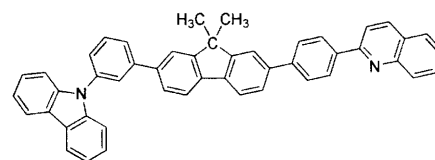
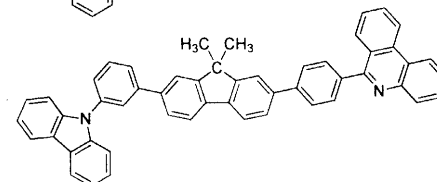
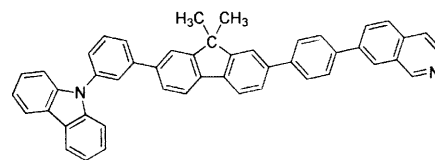
10



20



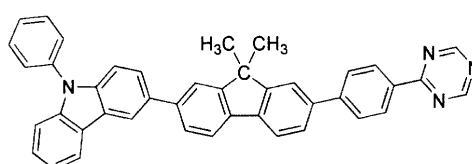
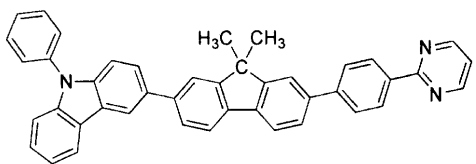
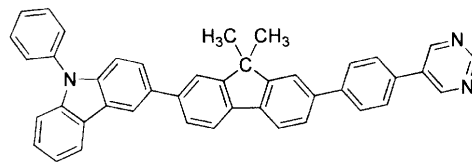
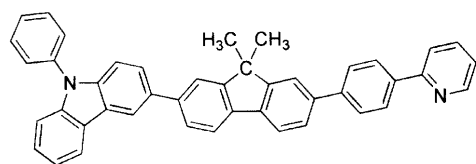
30



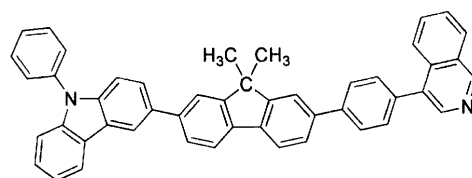
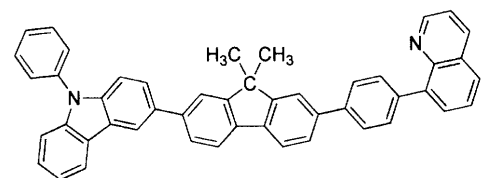
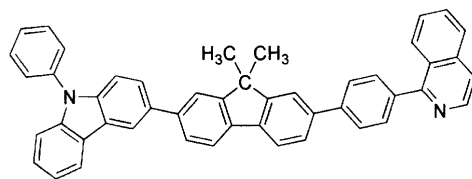
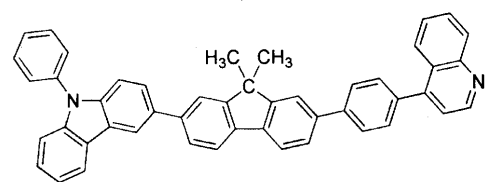
【 0 0 7 5】

40

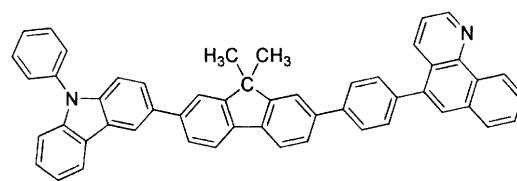
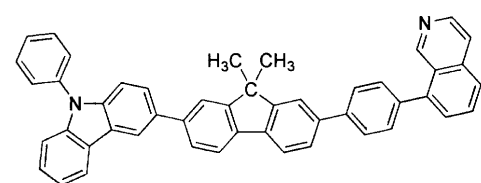
【化 2 3】



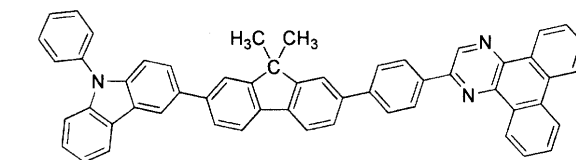
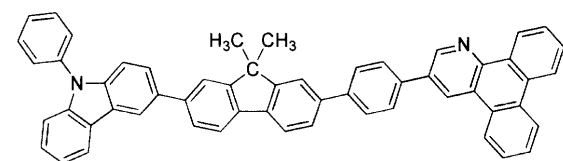
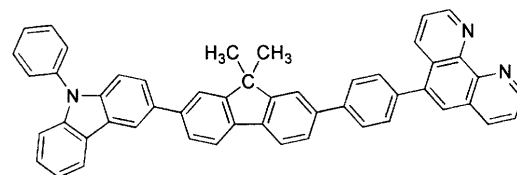
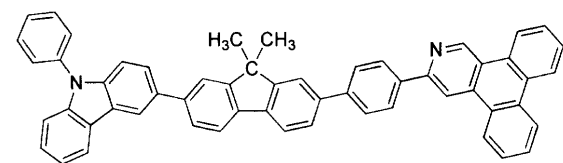
10



20



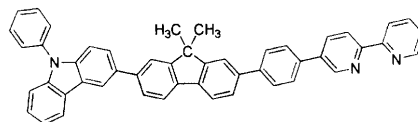
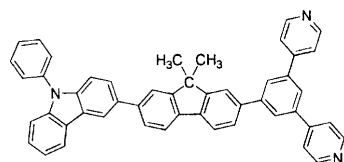
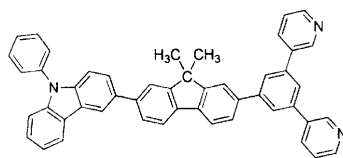
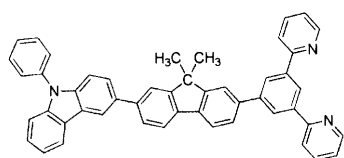
30



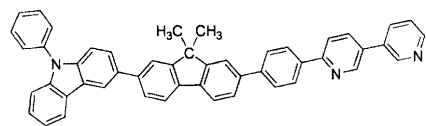
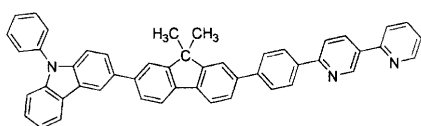
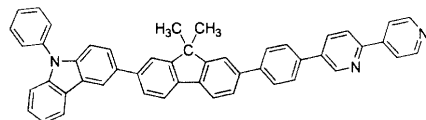
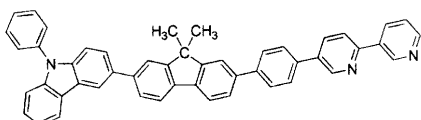
40

【 0 0 7 6 】

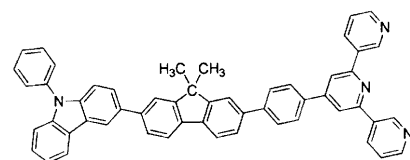
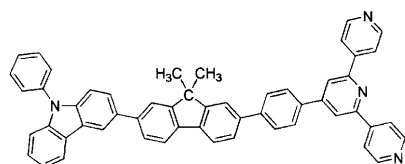
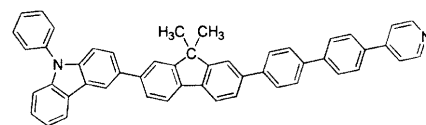
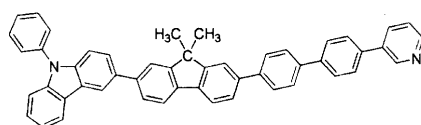
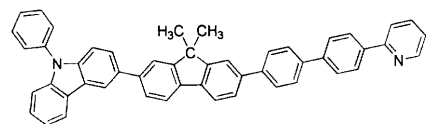
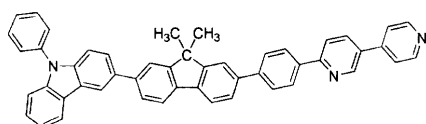
【化 2 4】



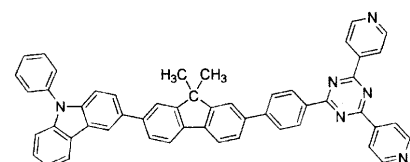
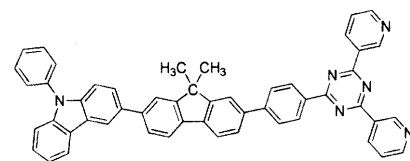
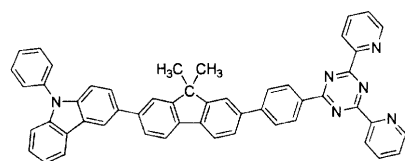
10



20



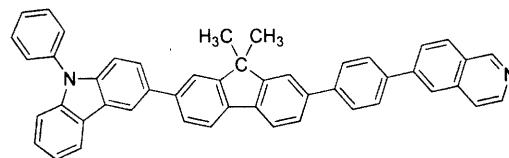
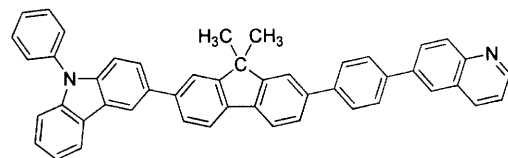
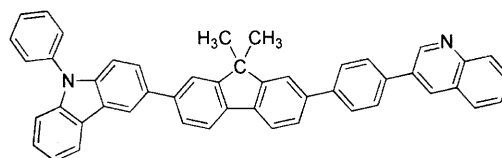
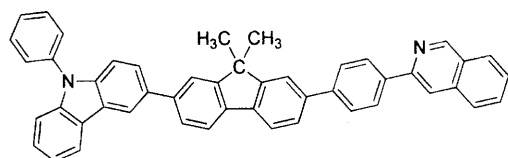
30



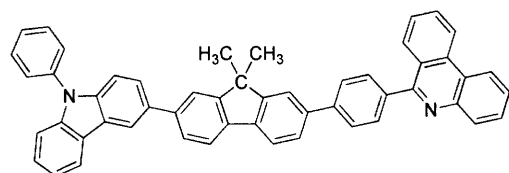
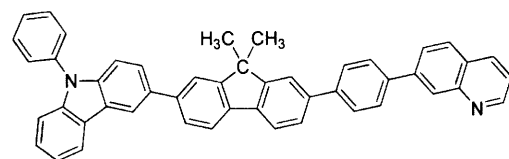
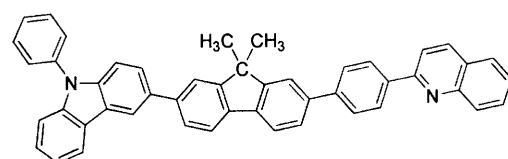
40

【0077】

【化 2 5】



10



20

【0078】

一般式(1)で表され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。フルオレン骨格へカルバゾール基を導入する方法としては、例えば、パラジウム触媒やニッケル触媒下でハロゲン化フルオレン誘導体と置換もしくは無置換のカルバゾールボロン酸のカップリング反応を用いる方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、フルオレン骨格へ電子受容性窒素を含む芳香族複素環を導入する方法としても、上記と同様に、例えば、パラジウム触媒やニッケル触媒下でハロゲン化フルオレン誘導体と電子受容性窒素を含む芳香族複素環のボロン酸のカップリング反応を用いる方法が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、カルバゾール基または電子受容性窒素を含む芳香族複素環を、アリーレン基を介してフルオレン骨格へ導入する場合は、カルバゾール基または電子受容性窒素を含む芳香族複素環が置換したアリールボロン酸を用いてもよい。また、上記の各種ボロン酸に代えて、ボロン酸エステルを用いてもよい。

30

【0079】

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、正孔輸送層、発光層および電子輸送層から選ばれた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。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、かつ低駆動電圧の発光素子が得られる。

40

【0080】

一般式(1)で表される化合物は、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。

【0081】

次に、発光素子について詳細に説明する。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する。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。

【0082】

有機層としては、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

50

層、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。

【００８３】

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、基板はガラスである必要はなく、例えば、プラスチック基板を用いても良い。

10

【００８４】

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る。光を取り出すために、陽極と陰極の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。

【００８５】

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であって、かつ、光を取り出すために透明または半透明であることが好ましい。陽極に用いる材料としては、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；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化合物；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が挙げられる。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。透明電極の電気抵抗は、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、表面電気抵抗が $300\Omega/\square$ 以下のITO基板であれば、素子電極として十分使用可能であるが、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。陽極の厚みは、抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、 $100\sim300\text{nm}$ の間で用いられることが多い。

20

30

【００８６】

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体などが好ましい。中でも、アルミニウム、銀およびマグネシウムから選ばれる金属が、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。特に陰極がマグネシウムと銀で構成されると、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。

【００８７】

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；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化合物；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などを、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。また、一般式（１）で表される化合物もこの保護膜層として利用できる。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。

40

【００８８】

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。

50

【 0 0 8 9 】

正孔輸送層は、電界を与えられた電極間において陽極から注入された正孔を効率良く輸送することが必要である。したがって、正孔輸送材料は、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、正孔輸送材料は、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；フラレーン誘導体；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；あるいは、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好ましい。

10

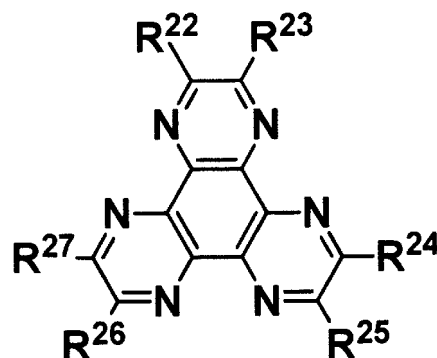
【 0 0 9 0 】

また、正孔輸送材料としては、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 (4) 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。

20

【 0 0 9 1 】

【 化 2 6 】



(4)

30

【 0 0 9 2 】

$R^{22} \sim R^{27}$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、ハロゲン、スルホニル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基およびトリフルオロメチル基からなる群より選ばれる基である。

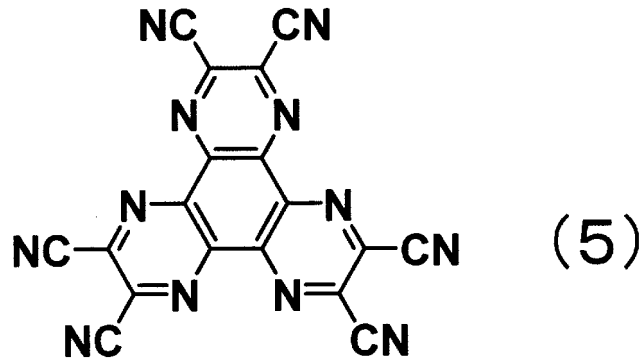
【 0 0 9 3 】

中でも、化合物 (5) (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。

40

【 0 0 9 4 】

【化 27】



10

【0095】

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。

【0096】

発光層は、単一層、複数層のどちらでもよい。発光材料は、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、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物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、ホスト材料からなる層と積層されていても、ホスト材料中に分散されていても、いずれでもよい。ホスト材料とドーパント材料を混合することにより、発光色の制御ができる。この場合、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。ホスト材料とドーパント材料を混合する方法としては、ホスト材料とドーパント材料を共蒸着法にしてもよいし、ホスト材料とドーパント材料を予め混合してから蒸着してもよい。

20

30

【0097】

発光材料としては、具体的には、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。

40

【0098】

一般式(1)で表される化合物も、高い発光性能を有することから、発光材料として好ましく用いられる。一般式(1)で表される化合物は、紫外～青色領域(300～450nm領域)に強い発光を示すことから、青色発光材料として好適に用いることができる。一般式(1)で表される化合物は、ドーパント材料として用いてもよいが、薄膜安定性に優れることから、ホスト材料として好適に用いられる。また、一般式(1)で表される化合物は、高い発光効率、高い三重項準位、パイポラー性(両電荷輸送性)および薄膜安定性を有しているため、特に、りん光性ドーパントと組み合わせるホスト材料として用いることが好ましい。

【0099】

50

ホスト材料は、化合物一種のみに限る必要はなく、複数の化合物を混合して用いてもよい。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材料としては、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。

10

【0100】

ドーパント材料としては、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体（例えば2-（ベンゾチアゾール-2-イル）-9，10-ジフェニルアントラセンや5，6，11，12-テトラフェニルナフタセンなど）；フラン、ピロール、チオフエン、シロール、9-シラフルオレン、9，9'-スピロビシラフルオレン、ベンゾチオフエン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフエン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピリジン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサント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（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。

20

30

【0101】

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

40

【0102】

電子輸送層とは、陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送する層である。電子輸送層には、電子注入効率がよく、注入された電子を効率良く輸送することが望まれる。そのため電子輸送材料は、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

50

が劣化しやすいため、安定な膜質を保つために分子量 400 以上の化合物が好ましい。一方、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れることを効率よく阻止できる役割を電子輸送層が果たすならば、電子輸送能力がそれほど高くない材料で電子輸送層が構成されていても、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。

【0103】

電子輸送材料は、一種のみに限る必要はなく、複数の化合物を混合して用いてもよい。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；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；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

【0104】

一般式(1)で表される化合物は、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、特に好適に用いられる。また、電子輸送層に、さらにドナー性化合物を含む場合に、ドナー性化合物との薄膜状態における相溶性が高く、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の効果がさらに向上する。

20

【0105】

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において、電子輸送層は、一般式(1)で表される化合物に加えて、電子輸送能力を向上させるためにドナー性化合物を含むことがより好ましい。

【0106】

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。アルカリ金属および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。

30

【0107】

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、ドナー性化合物は、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、大気中での取扱の容易性や、添加濃度の制御のし易さの点で、金属と有機物との錯体の状態で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、金属と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。

40

【0108】

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

50

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、電子輸送材料とドナー性化合物の蒸着速度比が100:1~1:100の範囲となるように蒸着して電子輸送層を形成することが好ましい。蒸着速度比は10:1~1:10がより好ましく、7:3~3:7が特に好ましい。

【0109】

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、有機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が50nm以上の場合に特に効果大きい。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方法である。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以上となる場合がある。また、発光が赤色などの長波長発光の場合には、電子輸送層および発光層の合計膜厚が100nm近くの厚膜になる場合がある。

10

【0110】

ドナー性化合物をドーピングする場合、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。ドーピングするのは、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、電子輸送層の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、低電圧化の効果は得られるので望ましい。また、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。

20

【0111】

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、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。

【0112】

有機層全体の厚みは、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、電子輸送層および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。

【0113】

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を得られるよう選ばれるべきである。

30

【0114】

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

【0115】

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方式である。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、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、緑および青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的な画素の配列にはデルタタイプとストライプタイプがある。また、マトリクスの駆動方法は、線順次駆動およびアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動は、ディスプレイの構造が簡単であるが、動作特性はアクティブマトリクスの方が優れるので、用途によって使い分けることが必要である。

40

【0116】

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

50

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。セグメント方式のディスプレイの例としては、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。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。

【 0 1 1 7 】

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

10

【 実施例 】

【 0 1 1 8 】

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。

【 0 1 1 9 】

合成例 1

化合物 [1] の合成

2 - ブロモフルオレン 25 . 0 g、ヨウ素 12 . 2 g および酢酸 680 m l からなる溶液に、窒素気流下で、硫酸 68 m l をゆっくり加えた。この混合溶液に亜硝酸ナトリウム 7 . 1 g をゆっくり加えた後、還流下で 2 時間撹拌した。反応混合物を室温に冷ました後、析出物をろ過した。得られた析出物を、酢酸エチル、水およびメタノールでそれぞれ洗浄し、真空乾燥することにより、2 - ブロモ - 7 - ヨードフルオレン 25 . 9 g (収率 68 %) を得た。

20

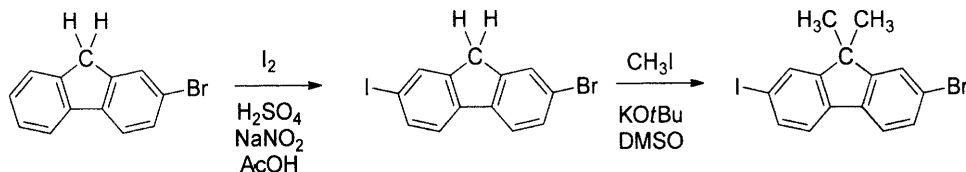
【 0 1 2 0 】

次に、カリウム - t - ブトキシド 19 . 6 g とジメチルスルホキシド 317 m l の溶液を窒素気流下、0 に冷やし、2 - ブロモ - 7 - ヨードフルオレン 25 . 9 g を加えた。さらに、ヨウ化メチル 29 . 7 g をゆっくり加えた後、室温下で 4 時間反応混合物を撹拌した。反応混合物に水 317 m l を加え、析出物をろ過した。析出物をトルエンに溶解し、硫酸マグネシウムで乾燥後、シリカパッドでろ過し、ろ液をエバポレートした。得られた固体にメタノール 50 m l を加え、ろ過した。さらに、固体をトルエンに再溶解し、シリカパッドでろ過し、ろ液をエバポレートした。析出物をろ過し、真空乾燥することにより、2 - ブロモ - 7 - ヨード - 9 , 9 - ジメチルフルオレン 21 . 5 g (収率 77 %) を得た。

30

【 0 1 2 1 】

【 化 2 8 】



40

【 0 1 2 2 】

次に、2 - ブロモ - 7 - ヨード - 9 , 9 - ジメチルフルオレン 10 . 0 g、3 - (9 - カルバゾリル) フェニルボロン酸 7 . 9 g、ジメトキシエタン 125 m l および 1 . 5 M 炭酸ナトリウム水溶液 37 m l の混合溶液を窒素置換した後、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウムジクロリド 176 m g を加え、60 で 6 時間加熱撹拌した。反応混合物を室温に冷却した後、トルエン 200 m l で抽出した。得られた有機層を水 100 m l で 3 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過した。ろ液をエバポレートし、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、溶出液をエバポレートした。得られた固体に、メタノール 50 m l を加え、ろ過した後、真空乾燥することにより、中間体 (A) 10 . 5 g (収率 81 %) を得た。

50

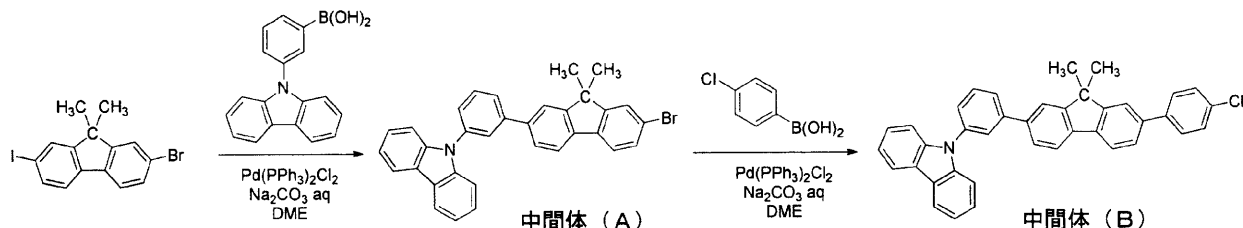
【 0 1 2 3 】

次に、中間体 (A) 6 . 0 g、4 - クロロフェニルボロン酸 2 . 0 g、ジメトキシエタン 5 8 m L および 1 . 5 M 炭酸ナトリウム水溶液 1 7 m L の混合溶液を窒素置換した後、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウムジクロリド 8 2 m g を加え、還流下で 6 時間半加熱撹拌した。反応混合物を室温に冷却した後、トルエン 7 5 0 m L で抽出した。得られた有機層を水 1 0 0 m L で 3 回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後、ろ過した。ろ液をエバポレートし、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、溶出液をエバポレートした。得られた固体に、メタノール 2 0 m L を加え、ろ過した後、真空乾燥することにより、中間体 (B) 5 . 7 g (収率 8 9 %) を得た。

【 0 1 2 4 】

10

【 化 2 9 】



【 0 1 2 5 】

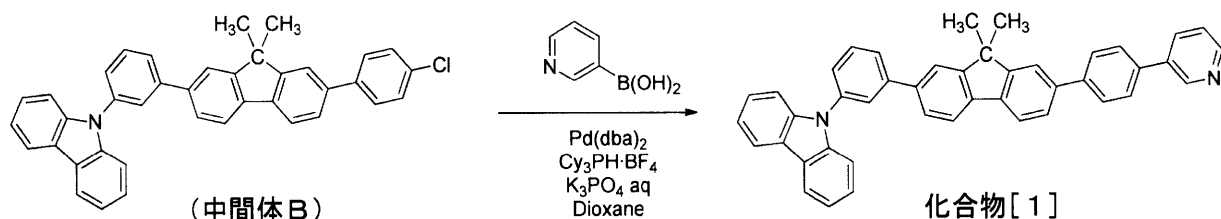
次に、中間体 (B) 3 . 0 g、3 - ピリジンボロン酸 0 . 7 4 g、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム 3 6 m g、トリシクロヘキシルホスフィン・テトラフルオロボレート 4 9 m g および 1 , 4 - ジオキサン 2 8 m L の混合溶液を窒素置換した後、1 . 2 7 M リン酸三カリウム水溶液 7 . 4 m L を加え、窒素気流下、還流下で 7 時間加熱撹拌した。反応混合物を室温に冷却した後、水 2 8 m L を加え、析出物をろ過し、真空乾燥機で乾燥した。析出物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、溶出液をエバポレートした。得られた固体に、メタノール 2 0 m L を加え、ろ過した。固体を真空乾燥した後、o - キシレン 6 5 m L を用いて再結晶にて精製し、白色結晶 2 . 2 g (収率 6 7 %) を得た。

20

【 0 1 2 6 】

【 化 3 0 】

30



【 0 1 2 7 】

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

化合物 [1] : ^1H - NMR (CDCl_3 (δ = p p m)) δ 1 . 6 0 (s , 6 H) , 7 . 2 9 (t d , 2 H) , 7 . 3 7 - 7 . 5 8 (m , 6 H) , 7 . 6 3 - 7 . 7 8 (m , 7 H) , 7 . 8 1 - 7 . 8 9 (m , 6 H) , 7 . 9 4 (d t , 1 H) , 8 . 1 8 (d , 2 H) , 8 . 6 2 (d d , 1 H) , 8 . 9 3 (d , 1 H) 。

40

【 0 1 2 8 】

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

【 0 1 2 9 】

合成例 2

化合物 [2] の合成

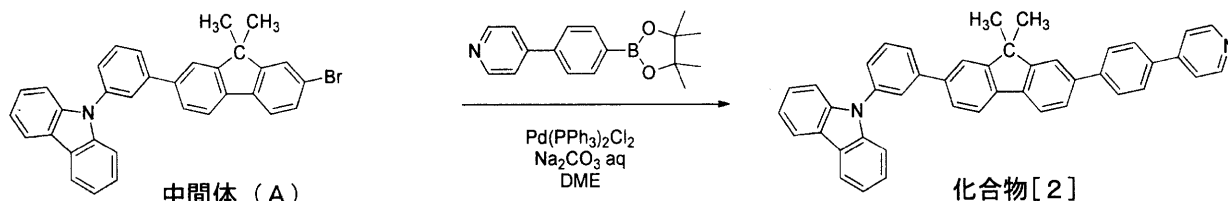
50

中間体 (A) 2.4 g、4 - (4 - ピリジル) フェニルボロン酸ピナコールエステル 2.1 g、ジメトキシエタン 24 mL および 1.5 M 炭酸ナトリウム水溶液 7 mL の混合溶液を窒素置換した後、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド 33 mg を加え、還流下で 12 時間半加熱撹拌した。反応混合物を室温に冷却した後、水 24 mL を加え、析出物をろ過し、真空乾燥した。析出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、溶出液に、スカベンジャーとして Quadrasil (登録商標) 0.5 g を加え、室温で 1 時間撹拌した後、シリカパッドでろ過し、溶媒を留去した。o - キシレン 73 mL を用いて得られた固体の再結晶をおこない、白色結晶 2.2 g (収率 73%) を得た。

【0130】

10

【化31】



【0131】

得られた白色結晶の ^1H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物 [2] であることが確認された。

20

化合物 [2] : ^1H - NMR (CDCl_3 (δ = ppm)) δ 1.60 (s, 6H), 7.31 (td, 2H), 7.41 - 7.52 (m, 4H), 7.55 - 7.59 (m, 3H), 7.64 - 7.89 (m, 13H), 8.18 (d, 2H), 8.69 (dd, 2H)。

【0132】

なお、化合物 [2] は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の圧力下、約 310 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 99.9%、昇華精製後が 99.9% であった。

【0133】

30

合成例 3

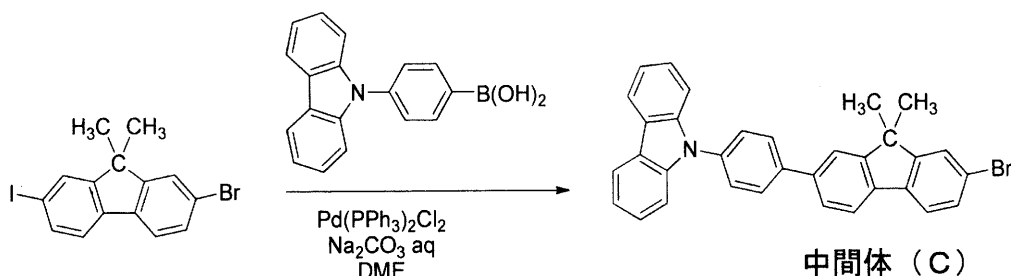
化合物 [3] の合成

2 - ブロモ - 7 - ヨード - 9,9 - ジメチルフルオレン 11.5 g、4 - (9 - カルバゾリル) フェニルボロン酸 9.1 g、ジメトキシエタン 144 mL および 1.5 M 炭酸ナトリウム水溶液 42 mL の混合溶液を窒素置換した後、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド 202 mg を加え、60 で 5.5 時間加熱撹拌した。反応混合物を約 40 に冷却した後、水 200 mL を加え、析出物をろ過した。析出物をメタノールで洗浄し、ろ過し、真空乾燥した。析出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、溶出液をエバポレートした。得られた固体に、メタノール 100 mL を加え、ろ過し、真空乾燥することにより、中間体 (C) 10.1 g (収率 68%) を得た。

【0134】

40

【化32】



【0135】

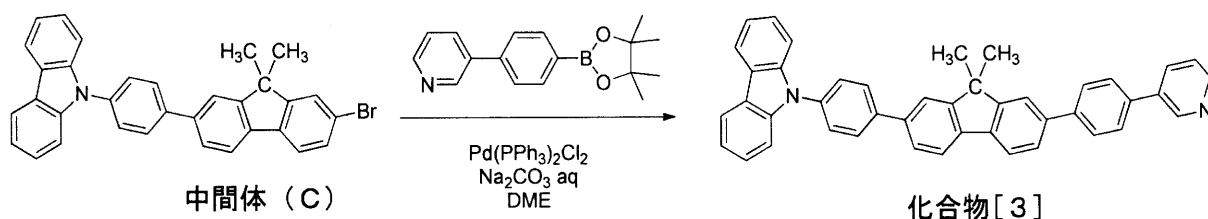
50

中間体 (C) 5.1 g、4-(3-ピリジル)フェニルボロン酸ピナコールエステル 3.5 g、ジメトキシエタン 49 mL、1.5 M 炭酸ナトリウム水溶液 14 mL の混合溶液を窒素置換した後、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド 138 mg を加え、還流下で 7 時間半加熱撹拌した。反応混合物を室温に冷却した後、析出物をろ過し、真空乾燥した。析出物を THF 500 mL に溶解し、活性炭 0.5 g および Quadrasil (登録商標) 0.8 g を加え、室温で 1 時間撹拌した後、シリカパッドでろ過した。溶出液をエバポレートした。得られた固体に、メタノール 20 mL を加え、ろ過した。固体を真空乾燥した後、N,N-ジメチルホルムアミド 120 mL を用いて再結晶をおこなった。さらに、N,N-ジメチルホルムアミド 105 mL を用いて再結晶をおこなうことで、淡黄色結晶 4.3 g (収率 75%) を得た。

10

【0136】

【化33】



【0137】

得られた淡黄色結晶の ^1H -NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄色結晶が化合物 [3] であることが確認された。

20

化合物 [3]: ^1H -NMR (CDCl_3 (δ ppm)) δ 1.65 (s, 6H), 7.30 (td, 2H), 7.38-7.52 (m, 5H), 7.64-7.98 (m, 15H), 8.18 (d, 2H), 8.63 (dd, 1H), 8.94 (d, 1H)。

【0138】

なお、化合物 [3] は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Pa の压力下、約 320 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 99.9%、昇華精製後が 99.9% であった。

30

【0139】

合成例 4

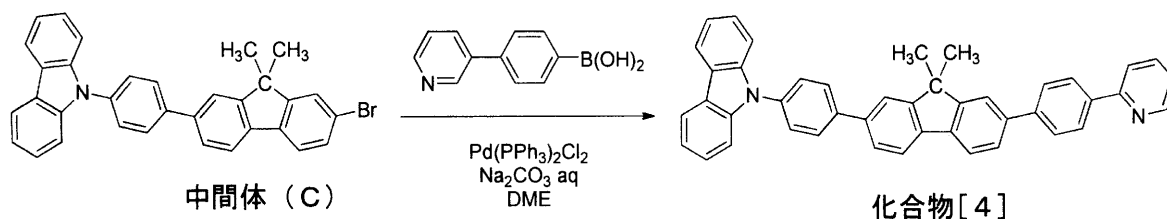
化合物 [4] の合成

中間体 (C) 5.1 g、4-(2-ピリジル)フェニルボロン酸 2.2 g、ジメトキシエタン 49 mL および 1.5 M 炭酸ナトリウム水溶液 14 mL の混合溶液を窒素置換した後、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド 69 mg を加え、還流下で 4 時間半加熱撹拌した。反応混合物を室温に冷却した後、水 49 mL を加え、析出物をろ過し、真空乾燥した。析出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、溶出液に Quadrasil (登録商標) 0.8 g を加え、室温で 1 時間撹拌した後、セライトでろ過した。ろ液をエバポレートした後、得られた固体にメタノール 20 mL を加え、ろ過した。ろ液を真空乾燥した後、N,N-ジメチルホルムアミド 54 mL を用いて再結晶をおこなった。さらに、N,N-ジメチルホルムアミド 46 mL を用いて再結晶をおこなうことで、白色結晶 3.5 g (収率 60%) を得た。

40

【0140】

【化34】



50

【0141】

得られた白色結晶の ^1H -NMR分析結果は次の通りであり、上記で得られた白色結晶が化合物[4]であることが確認された。

化合物[4]: ^1H -NMR (CDCl_3 (δ ppm)) δ 1.65 (s, 6H), 7.31 (td, 2H), 7.41 - 7.52 (m, 4H), 7.66 - 7.93 (m, 15H), 8.12 - 8.19 (m, 4H), 8.74 (dt, 1H)。

【0142】

なお、化合物[4]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約320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99.8%であった。

10

【0143】

実施例1

ITO透明導電膜を150 nm堆積させたガラス基板(ジオマテック(株)製、表面電気抵抗 $11 \Omega/\square$ 、スパッタ品)を 38×46 mmに切断した後、エッチングを行い、ITO透明導電膜を所定の電極形状に形成した。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。ITO透明導電膜上に、抵抗加熱法によって、まず正孔注入層として、銅フタロシアニン(10 nmの厚さ、正孔輸送層として、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の厚さ、それぞれ蒸着した。次に、発光層として、ホスト材料である化合物(H-1)およびドーパント材料である化合物(D-1)を混合した層を、ドーパント濃度が5重量%になるようにして40 nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送層として化合物[1]とドナー性化合物であるフッ化リチウムを混合した層を、蒸着速度比1:1(0.05 nm/s:0.05 nm/s)で20 nmの厚さに蒸着して積層した。

20

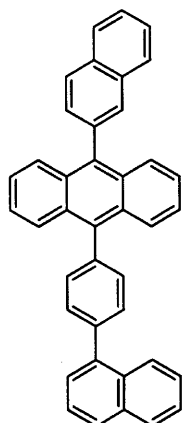
【0144】

次に、フッ化リチウムを0.5 nmの厚さに蒸着した後、アルミニウムを1000 nmの厚さに蒸着して陰極とし、発光面が 5×5 mm角の発光素子を作製した。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/cm²で直流駆動したところ、駆動電圧4.7 V、外部量子効率5.4%の高効率青色発光が得られた。

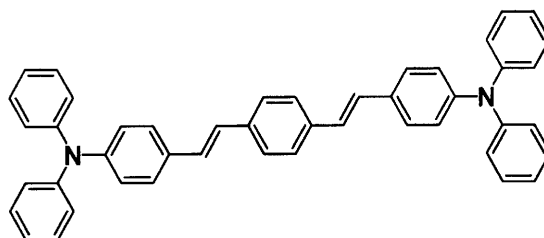
30

【0145】

【化35】



(H-1)



(D-1)

40

【0146】

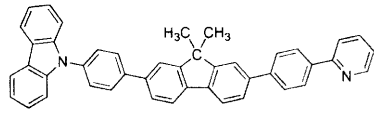
実施例2~27

50

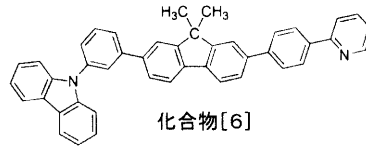
ホスト材料、ドーパント材料および電子輸送層として表 1 および表 2 に記載した材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 1 および表 2 に示した。なお、化合物 [5] ~ [1 9]、2 E - 1 は下記に示す化合物である。

【 0 1 4 7 】

【 化 3 6 】

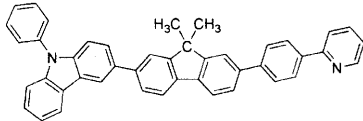


化合物[5]

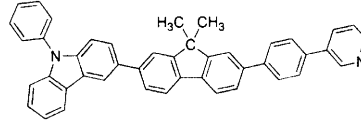


化合物[6]

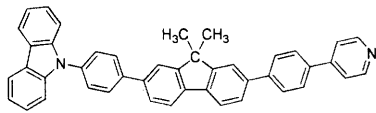
10



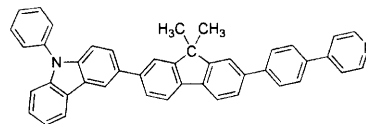
化合物[7]



化合物[8]

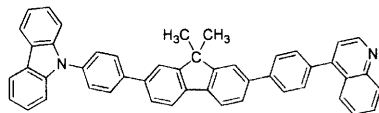


化合物[9]

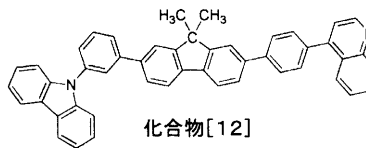


化合物[10]

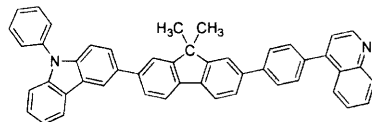
20



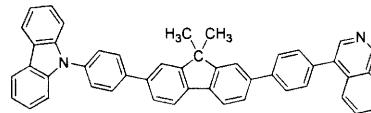
化合物[11]



化合物[12]

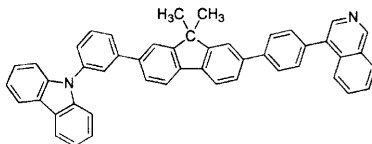


化合物[13]

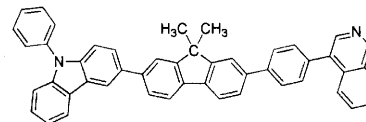


化合物[14]

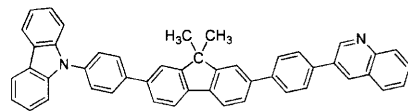
30



化合物[15]



化合物[16]

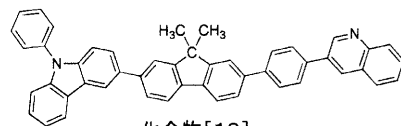


化合物[17]

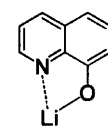


化合物[18]

40



化合物[19]



(2E-1)

【 0 1 4 8 】

比較例 1 ~ 1 2

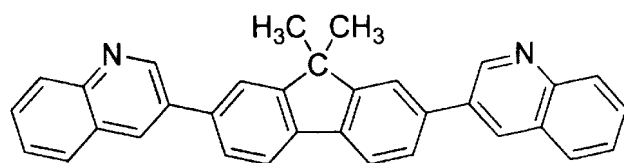
ホスト材料、ドーパント材料および電子輸送層として表 2 に記載した材料を用いた以外

50

は、実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。結果は表 2 に示した。なお、表 1 および表 2 中、化合物 E - 1、E - 2、E - 3、E - 4 は下記に示す化合物である。

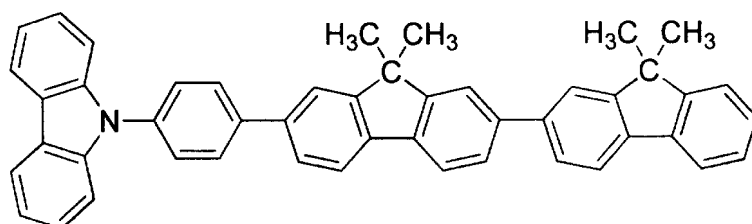
【 0 1 4 9 】

【化 3 7】



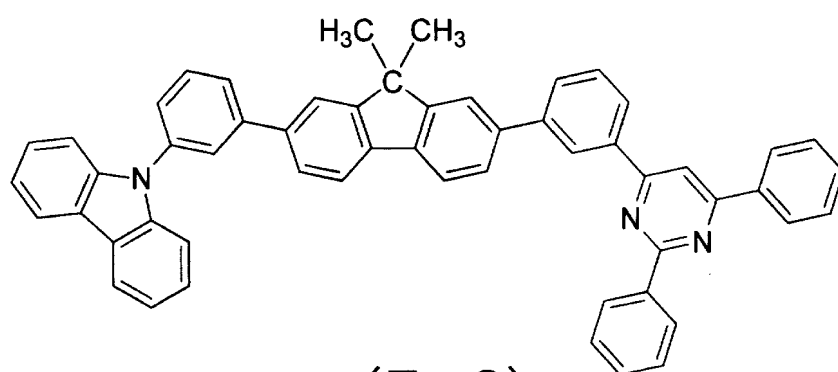
(E-1)

10



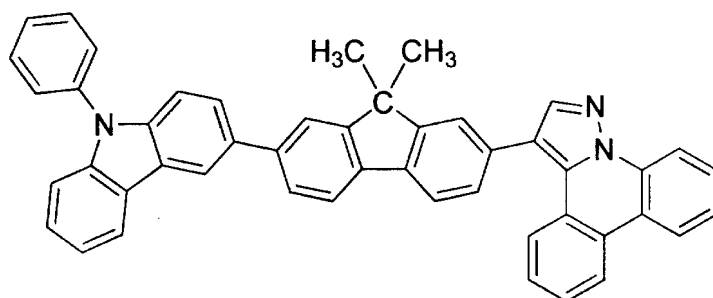
(E-2)

20



(E-3)

30



(E-4)

40

【 0 1 5 0 】

50

【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 [1]	フッ化リチウム	Al	5.4	4.7
実施例 2			青色	化合物 [1]	なし	Al	4.2	5.1
実施例 3			青色	化合物 [2]	フッ化リチウム	Al	5.1	4.9
実施例 4			青色	化合物 [2]	なし	Al	4.0	5.1
実施例 5			青色	化合物 [3]	フッ化リチウム	Al	5.1	4.5
実施例 6			青色	化合物 [3]	なし	Al	4.1	5.2
実施例 7			青色	化合物 [4]	フッ化リチウム	Al	5.2	4.6
実施例 8			青色	化合物 [4]	なし	Al	4.2	5.1
実施例 9			青色	化合物 [1]	2E-1	Al	5.9	4.1
実施例 10			青色	化合物 [2]	2E-1	Al	5.6	4.3
実施例 11			青色	化合物 [3]	2E-1	Al	5.7	4.0
実施例 12			青色	化合物 [4]	2E-1	Al	5.8	4.2
実施例 13			青色	化合物 [5]	2E-1	Al	5.9	3.9
実施例 14			青色	化合物 [6]	2E-1	Al	5.8	4.0
実施例 15			青色	化合物 [7]	2E-1	Al	5.8	4.1
実施例 16			青色	化合物 [8]	2E-1	Al	5.7	4.0
実施例 17			青色	化合物 [9]	2E-1	Al	5.8	4.0
実施例 18			青色	化合物 [10]	2E-1	Al	5.9	3.9
実施例 19			青色	化合物 [11]	2E-1	Al	5.7	4.1
実施例 20			青色	化合物 [12]	2E-1	Al	5.6	4.0

10

20

30

40

【 0 1 5 1 】

【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		
実施例 2 1	H-1	D-1	青色	化合物 [13]	2E-1	Al	5.9	3.9
実施例 2 2			青色	化合物 [14]	2E-1	Al	5.9	4.1
実施例 2 3			青色	化合物 [15]	2E-1	Al	5.8	4.2
実施例 2 4			青色	化合物 [16]	2E-1	Al	5.7	4.0
実施例 2 5			青色	化合物 [17]	2E-1	Al	5.7	3.9
実施例 2 6			青色	化合物 [18]	2E-1	Al	5.9	3.9
実施例 2 7			青色	化合物 [19]	2E-1	Al	5.9	4.0
比較例 1			青色	E-1	フッ化リチウム	Al	3.1	6.8
比較例 2			青色	E-1	2E-1	Al	4.2	6.2
比較例 3			青色	E-1	なし	Al	2.8	7.2
比較例 4			青色	E-2	フッ化リチウム	Al	3.2	7.0
比較例 5			青色	E-2	2E-1	Al	3.9	6.2
比較例 6			青色	E-2	なし	Al	2.9	7.8
比較例 7			青色	E-3	フッ化リチウム	Al	3.0	7.0
比較例 8			青色	E-3	2E-1	Al	4.0	6.3
比較例 9			青色	E-3	なし	Al	2.7	7.7
比較例 1 0			青色	E-4	フッ化リチウム	Al	3.1	6.9
比較例 1 1			青色	E-4	2E-1	Al	3.9	6.3
比較例 1 2			青色	E-4	なし	Al	2.7	7.7

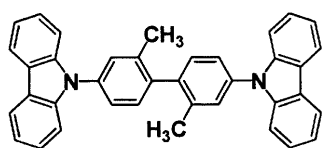
【 0 1 5 2 】

実施例 2 8 ~ 3 8

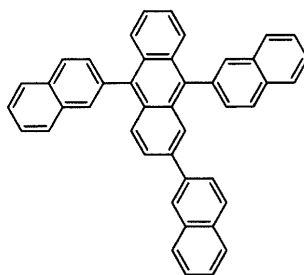
ホスト材料、ドーパント材料および電子輸送層として表 3 に記載した材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。評価結果は表 3 に示した。なお、表 3 中、化合物 H - 2 ~ H - 8、D - 2 ~ D - 1 0 は下記に示す化合物である。

【 0 1 5 3 】

【化 3 8】

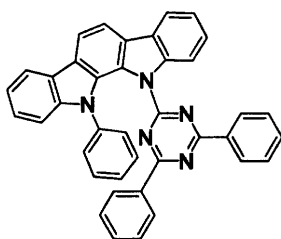


(H-2)

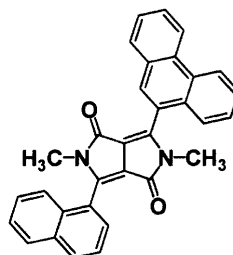


(H-3)

10

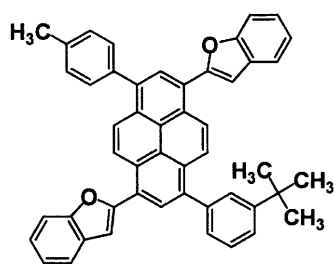


(H-4)

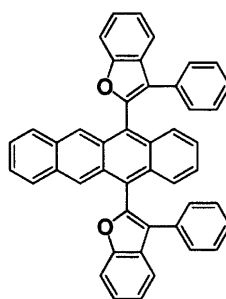


(H-5)

20

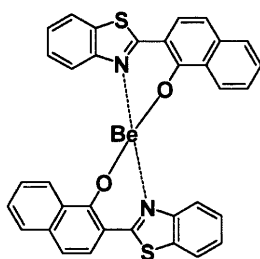


(H-6)



(H-7)

30

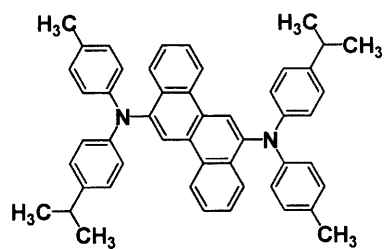


(H-8)

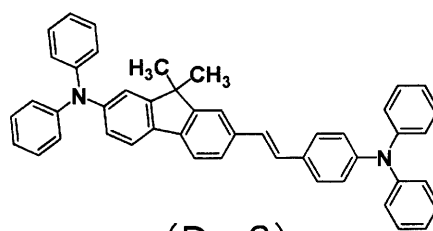
【 0 1 5 4】

40

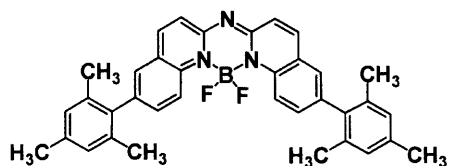
【化 3 9】



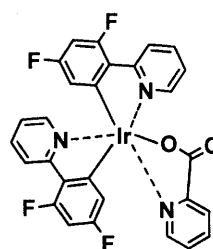
(D-2)



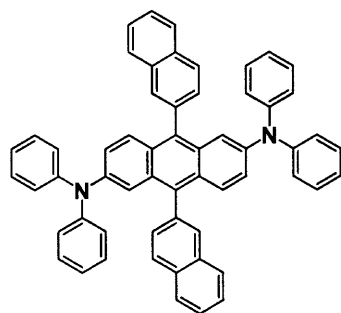
(D-3)



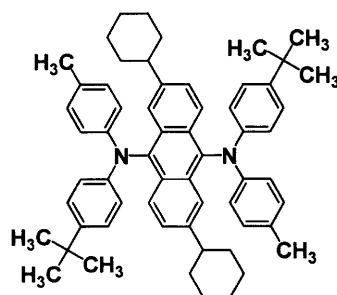
(D-4)



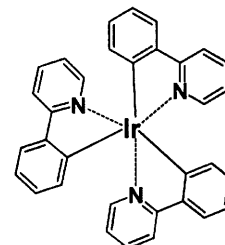
(D-5)



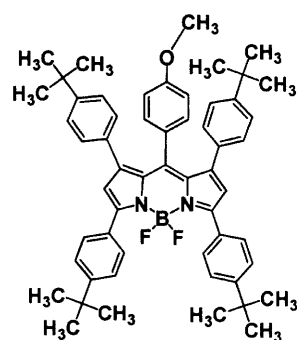
(D-6)



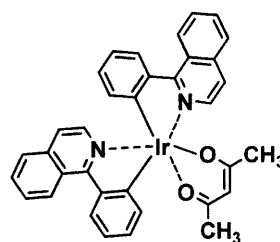
(D-7)



(D-8)



(D-9)



(D-10)

【 0 1 5 5 】

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 28	H-1	D-2	青色	化合物 [1]	2E-1	Al	5.7	4.3
実施例 29		D-3	青色			Al	5.9	4.2
実施例 30		D-4	青色			Al	5.6	4.1
実施例 31	H-2	D-5	青色			Al	7.4	4.8
実施例 32	H-3	D-6	緑色	化合物 [1]	2E-1	Al	7.5	4.3
実施例 33		D-7	緑色			Al	7.4	4.4
実施例 34	H-4	D-8	緑色			Al	12.0	5.2
実施例 35	H-5	D-9	赤色	化合物 [1]	2E-1	Al	5.1	4.5
実施例 36	H-6		赤色			Al	5.9	4.4
実施例 37	H-7		赤色			Al	6.1	4.5
実施例 38	H-8	D-10	赤色			Al	11.8	5.0

10

20

【0156】

実施例 39 ~ 46、比較例 13 ~ 20

ホスト材料およびドーパント材料として表 4 に記載した材料および電子輸送層としてトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(A1q)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。評価結果は表 4 に示した。

30

【0157】

【表 4】

【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	金属		
実施例 3 9	化合物 [1]	D-1	青	Alq	Al	5.0	4.8
実施例 4 0	化合物 [2]		青		Al	4.8	4.9
実施例 4 1	化合物 [3]		青		Al	4.9	5.0
実施例 4 2	化合物 [4]		青		Al	5.0	4.7
比較例 1 3	E-1		青		Al	3.2	6.5
比較例 1 4	E-2		青		Al	3.1	6.9
比較例 1 5	E-3		青		Al	2.9	7.0
比較例 1 6	E-4		青		Al	3.0	6.8
実施例 4 3	化合物 [1]	D-8	緑		Al	5.5	5.0
実施例 4 4	化合物 [2]		緑		Al	6.1	5.1
実施例 4 5	化合物 [3]		緑		Al	5.8	5.1
実施例 4 6	化合物 [4]		緑		Al	6.1	5.2
比較例 1 7	E-1		緑		Al	2.8	7.0
比較例 1 8	E-2		緑		Al	2.9	6.9
比較例 1 9	E-3		緑		Al	2.8	7.1
比較例 2 0	E-4		緑		Al	2.8	6.9

【産業上の利用可能性】

【0158】

本発明は、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可能にする発光素子材料およびこれを用いた発光素子を提供する。本発明の発光素子材料は、発光素子の電子輸送層または発光層に好ましく用いることができる。

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062084

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C07D401/10(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C07D401/10, C09K11/06

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-114180 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 20 May 2010 (20.05.2010), paragraph [0057] (Family: none)	1-3, 6, 9, 14 4, 5, 7, 8, 10-13
X A	JP 2009-073803 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraphs [0069], [0168], [0175] (Family: none)	1-6, 9, 14 7, 8, 10-13
X A	JP 2009-194042 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), paragraph [0076] (Family: none)	1-6, 9 7, 8, 10-14

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 July, 2012 (26.07.12)Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062084

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-123976 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), paragraphs [0084], [0215] (Family: none)	1-6, 9, 14 7, 8, 10-13
X A	WO 2005/033118 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 14 April 2005 (14.04.2005), description, pages 41 to 46 & US 2007/0009760 A1 & EP 1659129 A1 & KR 10-2006-0080922 A & CN 1852910 A	1-9, 14 10-13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 2 0 8 4	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50 (2006.01)i, C07D401/10 (2006.01)i, C09K11/06 (2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C07D401/10, C09K11/06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	JP 2010-114180 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.05.20, 【0057】 (ファミリーなし)	1-3, 6, 9, 14 4, 5, 7, 8, 10-13	
X A	JP 2009-073803 A (東洋インキ製造株式会社) 2009.04.09, 【0069】, 【0168】, 【0175】 (ファミリーなし)	1-6, 9, 14 7, 8, 10-13	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 26.07.2012		国際調査報告の発送日 07.08.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 西岡 貴央 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 2 0 8 4
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2009-194042 A (東洋インキ製造株式会社) 2009.08.27, 【0076】 (ファミリーなし)	1-6, 9 7, 8, 10-14
X A	JP 2009-123976 A (東洋インキ製造株式会社) 2009.06.04, 【0084】, 【0215】 (ファミリーなし)	1-6, 9, 14 7, 8, 10-13
X A	WO 2005/033118 A1 (出光興産株式会社) 2005.04.14, 明細書第 41-46 頁 & US 2007/0009760 A1 & EP 1659129 A1 & KR 10-2006-0080922 A & CN 1852910 A	1-9, 14 10-13

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 9 K 11/06	6 5 0
	C 0 9 K 11/06	6 4 0
	C 0 9 K 11/06	6 5 5
	C 0 7 D 401/10	

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

F ターム(参考) 4C063 AA01 BB06 CC12 CC14 CC15 DD08 EE10

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

专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	JPWO2012157537A5	公开(公告)日	2015-05-07
申请号	JP2012523538	申请日	2012-05-11
[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 富永剛		
发明人	市橋 泰宜 長尾 和真 富永 剛		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D401/10		
CPC分类号	C07D401/10 C07D401/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1074 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0072 H01L51/5072		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.A H05B33/22.B C09K11/06.690 C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.640 C09K11/06.655 C07D401/10		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD84 3K107/DD86 4C063/AA01 4C063/BB06 4C063/CC12 4C063/CC14 4C063/CC15 4C063/DD08 4C063/EE10		
优先权	2011110042 2011-05-17 JP		
其他公开文献	JP6024455B2 JPWO2012157537A1		

摘要(译)

含有具有苂骨架，唑基和含有电子接受性氮的芳香族杂环基的特定化合物的发光元件材料能够使发光元件能够兼具高发光效率和低驱动电压的有机薄膜发光元件。以及使用该发光装置的发光装置。