

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5594031号
(P5594031)

(45) 発行日 平成26年9月24日 (2014. 9. 24)

(24) 登録日 平成26年8月15日 (2014. 8. 15)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 B

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

C O 7 D 213/16 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 4 5

C O 7 D 215/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 5 0

C O 9 K 11/06 6 4 0

請求項の数 7 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-223528 (P2010-223528)
 (22) 出願日 平成22年10月1日 (2010. 10. 1)
 (65) 公開番号 特開2012-79915 (P2012-79915A)
 (43) 公開日 平成24年4月19日 (2012. 4. 19)
 審査請求日 平成25年9月5日 (2013. 9. 5)

(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 市橋 泰宜
 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

審査官 越河 勉

最終頁に続く

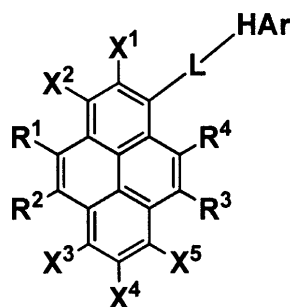
(54) 【発明の名称】 発光素子材料および発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1) で表されるピレン化合物を含むことを特徴とする発光素子材料。

【化 1】



(1)

(R ¹ ~ R ⁴ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基および - P (= O) R ⁵ R ⁶ からなる群より選ばれる。R ⁵ および R ⁶ はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。L はアリール基である。H A r は電子受容性窒素を含む芳香族複素環基である

。 $X^1 \sim X^5$ は、以下の (A) ~ (D) のいずれかを満たす。

(A) X^2 および X^3 および X^5 が水素であり、 X^1 および X^4 がアリール基である。

(B) X^1 および X^3 および X^4 が水素であり、 X^2 および X^5 がアリール基である。

(C) X^1 および X^4 および X^5 が水素であり、 X^2 および X^3 がアリール基である。

(D) X^1 および X^2 および X^4 が水素であり、 X^3 および X^5 がアリール基である。

ただし、 $X^1 \sim X^5$ にはアントラセン骨格およびピレン骨格は含まれない。))

【請求項 2】

陽極と陰極の間に少なくとも発光層および電子輸送層が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、電子輸送層が請求項 1 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。

10

【請求項 3】

電子輸送層にさらにドナー性化合物を含む請求項 2 記載の発光素子。

【請求項 4】

ドナー性化合物がアルカリ金属、アルカリ金属を含有する無機塩、アルカリ金属と有機物との錯体、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属を含有する無機塩またはアルカリ土類金属と有機物との錯体である請求項 3 記載の発光素子。

【請求項 5】

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

【請求項 6】

発光層がりん光発光材料を含有する請求項 2 ~ 5 のいずれか記載の発光素子。

20

【請求項 7】

陽極と陰極の間に少なくとも発光層が存在し、電気エネルギーにより発光する発光素子であって、発光層に請求項 1 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光色素や電荷輸送材として有用なピレン化合物およびこれを用いた発光素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機および光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

この研究は、コダック社の C. W. Tang らによって有機薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機薄膜発光素子の代表的な構成は、ITO ガラス基板上に正孔輸送性のジアニン化合物、発光層である 8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極として Mg : Ag を順次設けたものであり、10 V 程度の駆動電圧で $1,000 \text{ cd/m}^2$ の緑色発光が可能であった (非特許文献 1 参照)。

40

【0004】

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

【0005】

50

有機薄膜発光素子には、発光効率の向上、駆動電圧の低下、耐久性の向上を満たす必要がある。中でも、発光効率が低いと高輝度を要する画像の出力ができなくなり、所望の輝度を出力するための消費電力量が多くなる。発光効率を向上させるために、様々な発光材料が開発されている（例えば、特許文献１～３参照）。また、電子輸送層として用いられる材料にアルカリ金属をドーピングする技術が開示されている（例えば、特許文献４～６参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】国際公開ＷＯ２００７／２９７９８号パンフレット

10

【特許文献２】国際公開ＷＯ２００８／１０８２５６号パンフレット

【特許文献３】特開２００７－１３１７２３（請求項１）

【特許文献４】特開２００４－２７７３７７（請求項７）

【特許文献５】特開２００２－３５２９６１（請求項１）

【特許文献６】特開２００４－２２９７（請求項１，１５，１６）

【非特許文献】

【０００７】

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

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

しかしながら、特許文献１～３のような方法では、RGBすべての発光について発光効率を改良するためには、各発光材料ごとに改良が必要になる。より簡便に発光効率を向上させるための方法の一つとして、発光層からの発光と陰極からの反射光との干渉効果を利用する方法があるが、その最適条件では薄膜層が厚膜化するため駆動電圧が上昇してしまう。また、特許文献４～６のような従来公知の組み合わせでは、低電圧駆動と高発光効率との両立には不十分であった。

【０００９】

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。

30

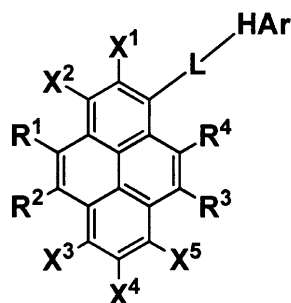
【課題を解決するための手段】

【００１０】

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

【００１１】

【化１】



(1)

40

【００１２】

R^１～R^４はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、ア

50

ルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基および $-P(=O)R^5R^6$ からなる群より選ばれる。 R^5 および R^6 はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 L はアリーレン基である。 HAr は電子受容性窒素を含む芳香族複素環基である。 $X^1 \sim X^5$ は、以下の (A) ~ (D) のいずれかを満たす。

(A) X^2 および X^3 および X^5 が水素であり、 X^1 および X^4 がアリール基である。

(B) X^1 および X^3 および X^4 が水素であり、 X^2 および X^5 がアリール基である。

(C) X^1 および X^4 および X^5 が水素であり、 X^2 および X^3 がアリール基である。

(D) X^1 および X^2 および X^4 が水素であり、 X^3 および X^5 がアリール基である。

ただし、 $X^1 \sim X^5$ にはアントラセン骨格およびピレン骨格は含まれない。

10

【発明の効果】

【0013】

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

【発明を実施するための形態】

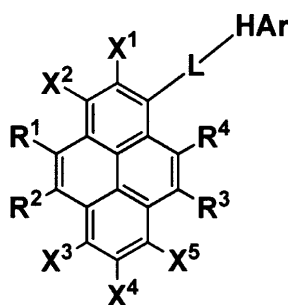
【0014】

本発明における一般式 (1) で表されるピレン化合物について詳細に説明する。

【0015】

【化2】

20



(1)

【0016】

30

$R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、複素環基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基および $-P(=O)R^5R^6$ からなる群より選ばれる。 R^5 および R^6 はアリール基またはヘテロアリール基であり、隣接する置換基同士で環を形成してもよい。 L はアリーレン基である。 HAr は電子受容性窒素を含む芳香族複素環基である。 $X^1 \sim X^5$ は、以下の (A) ~ (D) のいずれかを満たす。

(A) X^2 および X^3 および X^5 が水素であり、 X^1 および X^4 がアリール基である。

(B) X^1 および X^3 および X^4 が水素であり、 X^2 および X^5 がアリール基である。

(C) X^1 および X^4 および X^5 が水素であり、 X^2 および X^3 がアリール基である。

(D) X^1 および X^2 および X^4 が水素であり、 X^3 および X^5 がアリール基である。

ただし、 $X^1 \sim X^5$ にはアントラセン骨格およびピレン骨格は含まれない。

40

【0017】

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、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

50

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。

【0018】

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、通常、3 以上 20 以下の範囲である。

【0019】

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。

10

【0020】

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。

【0021】

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。

【0022】

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。

20

【0023】

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

【0024】

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

30

【0025】

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

【0026】

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

40

【0027】

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、通常、6 以上 40 以下の範囲である。

【0028】

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

50

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。ヘテロアリアル基の炭素数は特に限定されないが、通常、2以上30以下の範囲である。

【0029】

ハロゲン原子とは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。

【0030】

カルボニル基、カルボキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、ホスフィンオキサイド基は、置換基を有していても有していなくてもよく、置換基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基などが挙げられ、これら置換基はさらに置換されてもよい。

10

【0031】

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

【0032】

アリーレン基とは、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基などの芳香族炭化水素基から導かれる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。アリーレン基の炭素数は特に限定されないが、通常、6以上40以下の範囲である。

20

【0033】

電子受容性窒素を含む芳香族複素環基とは、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など、上記ヘテロアリアル基のうち、炭素以外の原子として、少なくとも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は無置換でも置換されていてもかまわない。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、通常、1以上3以下の範囲である。また、電子受容性窒素を含む芳香族複素環基が置換されている場合の置換基には特に制限は無く、例えば、アルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基等を挙げることができる。

30

【0034】

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本発明のピレン化合物は、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。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、通常、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 - ピリジル基または4 - ピリジル基のいずれでもよい。

40

【0035】

HAr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、ベンゾ[d]イミダゾリル基、イミダゾ[1,2-a]ピリジル基などである。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

50

る。

【0036】

また、Lは好ましくはフェニレン基、ナフチレン基またはビフェニレン基である。より具体的には1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、2,6-ナフチレン基、2,8-ナフチレン基、1,4-ビフェニレン基などが挙げられ、より好ましくは1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基などが挙げられる。

【0037】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、分子中にピレン骨格と電子受容性窒素を含む芳香族複素環を有している。これにより、ピレン骨格の高い電子輸送性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両立することが可能となり、高い電子注入輸送能を発現する。さらに、 $X^1 \sim X^5$ のうち2つがアリール基であることが好ましく、中でも(A) X^2 および X^3 および X^5 が水素であり、 X^1 および X^4 がアリール基であるか、(B) X^1 および X^3 および X^4 が水素であり、 X^2 および X^5 がアリール基であるか、(C) X^1 および X^4 および X^5 が水素であり、 X^2 および X^3 がアリール基であるか、もしくは(D) X^1 および X^2 および X^4 が水素であり、 X^3 および X^5 がアリール基であることにより、固体または薄膜状態で強い蛍光強度を維持し、高効率発光が可能となる。

10

【0038】

各Xがアリール基である場合の好ましい例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などが挙げられる。また、これらの基が炭化水素のみからなるアリール基および/またはアルキル基で置換されていてもよい。

20

【0039】

電子受容性窒素を含む芳香族複素環は酸化に弱いので、ピレン骨格に直接結合するよりもLを介して結合する方が、電気化学的に安定となる。このことがピ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。

【0040】

一般式(1)で表されるピレン化合物の合成には、公知の方法を使用することができる。ピレン骨格にアリール基もしくはヘテロアリール基を導入する方法は、例えば、ハロゲン化ピレン誘導体とアリールもしくはヘテロアリール金属試薬によるパラジウムやニッケル触媒下でのカップリング反応を用いる方法やハロゲン化アリールやハロゲン化ヘテロアリールとピレン誘導体ボロン酸とのパラジウムやニッケル触媒下でのカップリング反応を用いる方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、ピレン骨格の7位にアリール基、ヘテロアリール基を導入する方法としては、例えば、イリジウム触媒下でピレンの2位にボロン酸エステルを導入した後、パラジウムやニッケル触媒下でのピレンボロン酸エステルとハロゲン化アリールまたはハロゲン化ヘテロアリール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。

30

【0041】

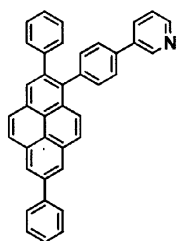
上記一般式(1)に表されるピレン化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には以下のような例が挙げられる。なお、各Xの組み合わせとしては例示したものに限られず、これらに示された構造を適宜組み合わせることで、同様の特性を示す化合物を得ることができる。

40

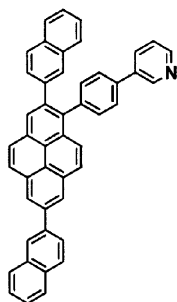
【0042】

【化 3】

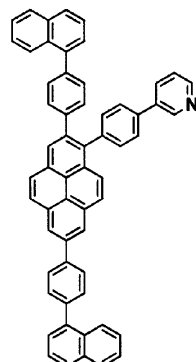
[1]



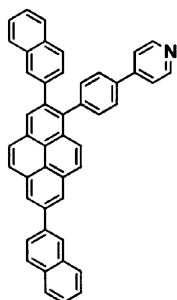
[2]



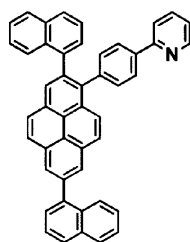
[3]



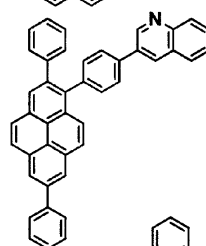
[4]



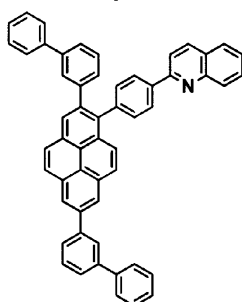
[5]



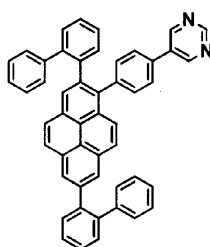
[6]



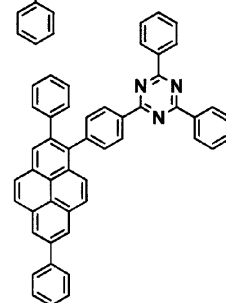
[7]



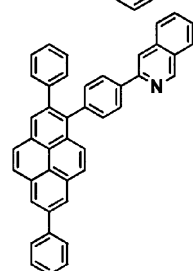
[8]



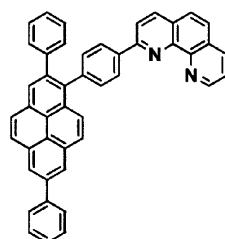
[9]



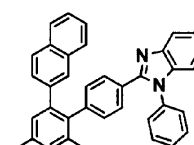
[10]



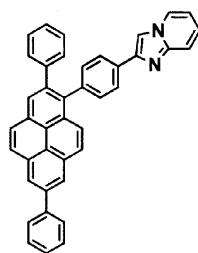
[11]



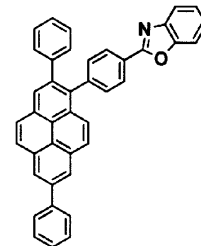
[12]



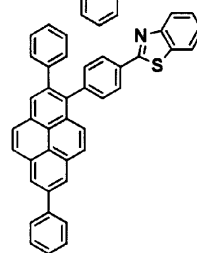
[13]



[14]



[15]



【 0 0 4 3 】

10

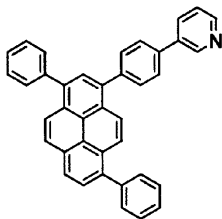
20

30

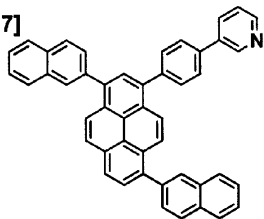
40

【化 4】

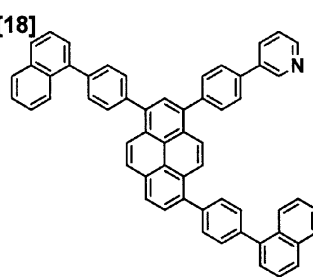
[16]



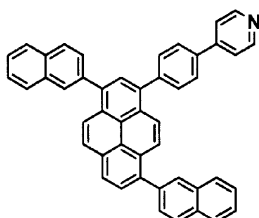
[17]



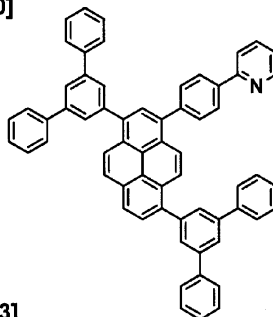
[18]



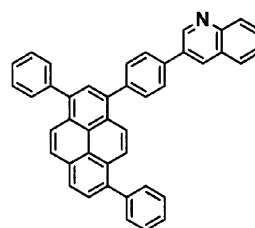
[19]



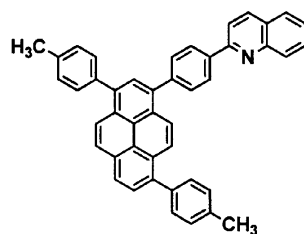
[20]



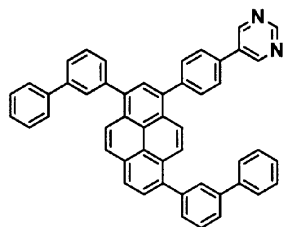
[21]



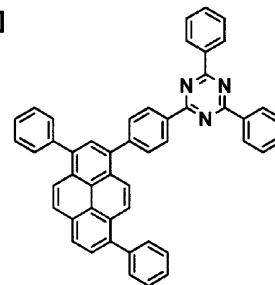
[22]



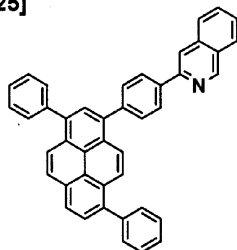
[23]



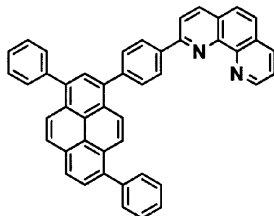
[24]



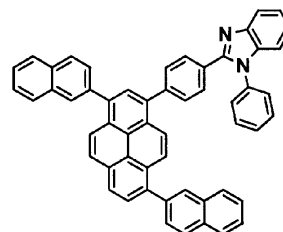
[25]



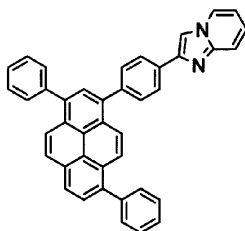
[26]



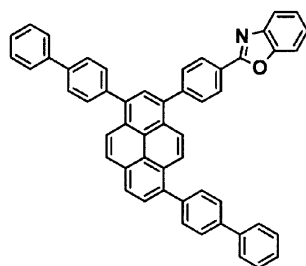
[27]



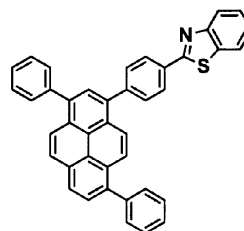
[28]



[29]



[30]



【 0 0 4 4 】

10

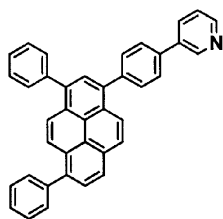
20

30

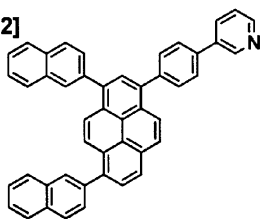
40

【化 5】

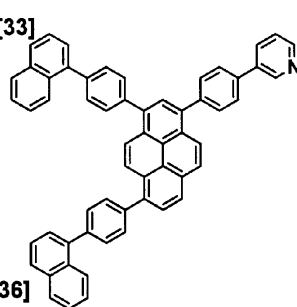
[31]



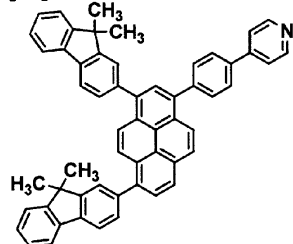
[32]



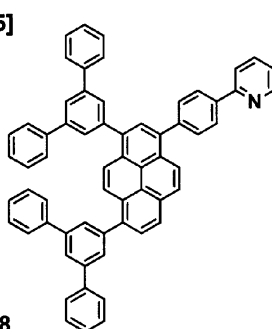
[33]



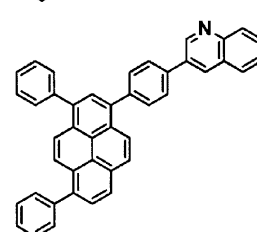
[34]



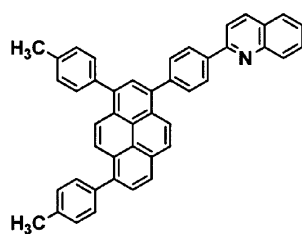
[35]



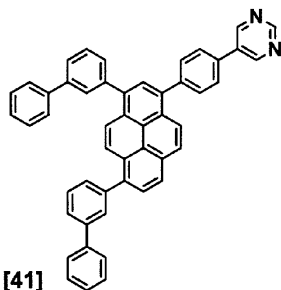
[36]



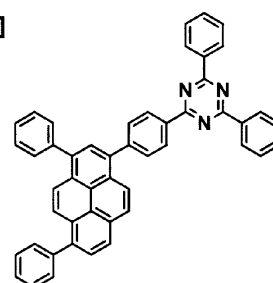
[37]



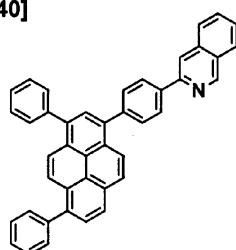
[38]



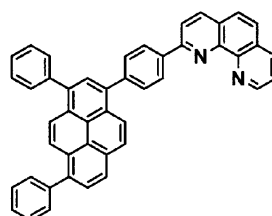
[39]



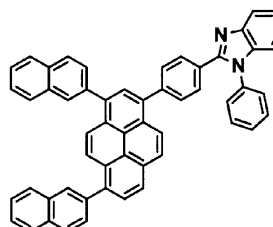
[40]



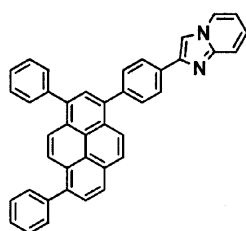
[41]



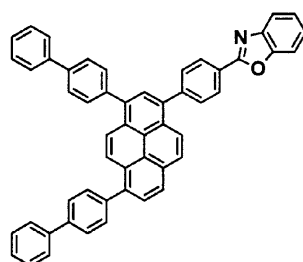
[42]



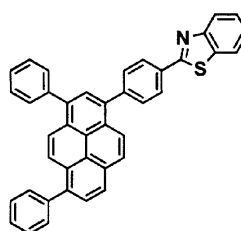
[43]



[44]



[45]



【 0 0 4 5 】

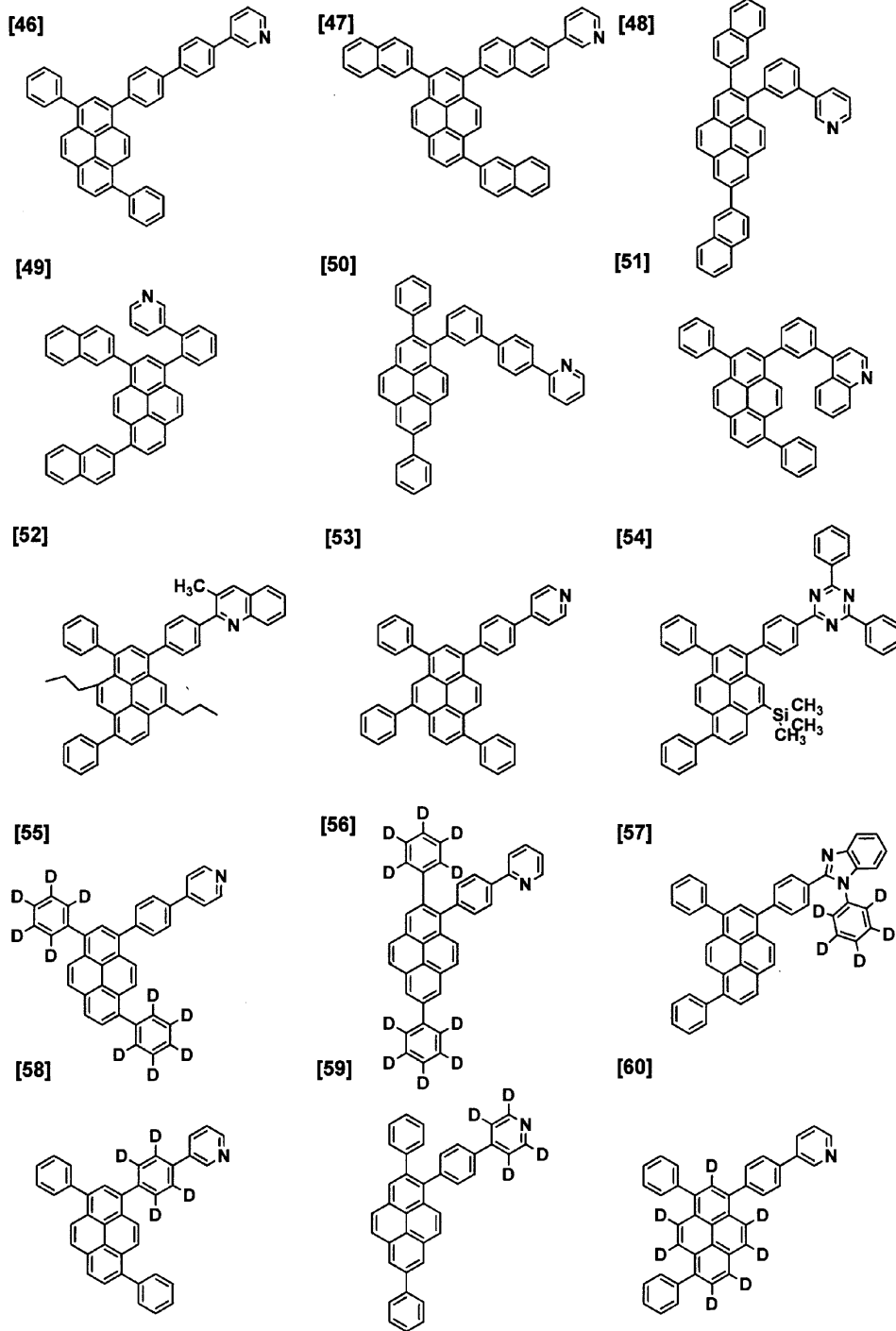
10

20

30

40

【化 6】



【 0 0 4 6 】

本発明における一般式(1)で表されるピレン化合物を発光素子のいずれかの層に使用することにより、高い発光効率を得られ、かつ低駆動電圧の発光素子を得られる。なお、本発明における一般式(1)で表されるピレン化合物は、発光素子から光を取り出す際の保護膜としても使用することができる。

【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】

次に、本発明の発光素子の実施の形態について詳細に説明する。本発明の発光素子は、陽極と陰極、およびそれら陽極と陰極との間に介在する有機層を有し、該有機層は少なく

10

20

30

40

50

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。

【0049】

有機層は、発光層のみからなる構成の他に、1)正孔輸送層/発光層/電子輸送層および、2)発光層/電子輸送層、3)正孔輸送層/発光層などの積層構成が挙げられる。また、上記各層は、それぞれ単一層、複数層のいずれでもよい。正孔輸送層および電子輸送層が複数層を有する場合、電極に接する側の層をそれぞれ正孔注入層および電子注入層と呼ぶことがあるが、以下の説明では特に言及しない限りでは正孔注入材料は正孔輸送材料に、電子注入材料は電子輸送材料にそれぞれ含まれる。

【0050】

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

【0051】

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

【0052】

また、発光素子の機械的強度を保つために、発光素子を基板上に形成することが好ましい。基板は、ソーダガラスや無アルカリガラスなどのガラス基板が好適に用いられる。ガラス基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、 0.5mm 以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましい。または、 SiO_2 などのバリアコートを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。

【0053】

陰極に用いる材料は、電子を効率よく発光層に注入できる物質であれば特に限定されない。一般的には白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれらの金属とリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの低仕事関数金属との合金や多層積層などが好ましい。中でも、主成分としてはアルミニウム、銀、マグネシウムが電気抵抗値や製膜しやすさ、膜の安定性、発光効率などの面から好ましい。特にマグネシウムと銀で構成されると、本発明における電子輸送層および電子注入層への電子注入が容易になり、低電圧駆動が可能になるため好ましい。

【0054】

さらに、陰極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、シリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などの有機高分子化合物を、保護膜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

10

20

30

40

50

、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。

【 0 0 5 5 】

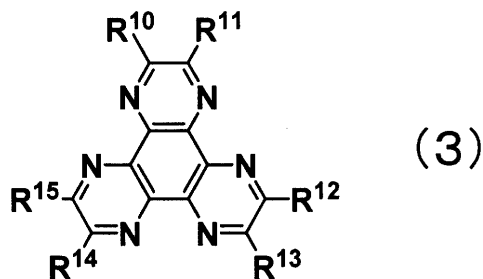
正孔輸送層は、正孔輸送材料の一種または二種以上を積層または混合する方法、もしくは、正孔輸送材料と高分子結着剤の混合物を用いる方法により形成される。また、正孔輸送材料に塩化鉄(III)のような無機塩を添加して正孔輸送層を形成してもよい。正孔輸送材料は、電界を与えられた電極間において正極からの正孔を効率良く輸送することが必要で、正孔注入効率が高く、注入された正孔を効率良く輸送することが望ましい。そのためには適切なイオン化ポテンシャルを持ち、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、特に限定されるものではないが、4,4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニル(フェニル)アミノ)トリフェニルアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)などのビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体やチオフエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、フラーレン誘導体、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフエン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが好ましい。

【 0 0 5 6 】

さらにp型Si、p型SiC等の無機化合物も使用できる。また、下記一般式(3)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(4F-TCNQ)または酸化モリブデンも用いることができる。

【 0 0 5 7 】

【化7】



【 0 0 5 8 】

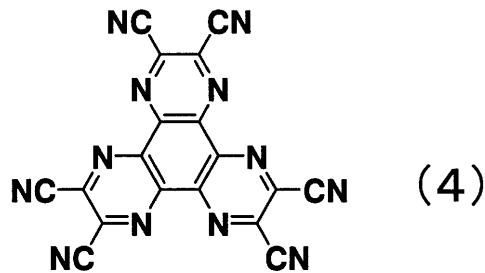
R⁷ ~ R¹² はそれぞれ同じでも異なってもよく、ハロゲン、スルホニル基、カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基からなる群より選ばれる。

【 0 0 5 9 】

中でも、化合物(4)(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。

【 0 0 6 0 】

【化 8】



【0061】

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

【0062】

一般式(1)で表されるピレン化合物は、高い発光性能を有することから発光材料として好適に用いられる。また、一般式(1)で表されるピレン化合物は、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。また、ホスト-ドーパント系の発光材料として用いる場合は、本発明のピレン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。

【0063】

発光材料は、一般式(1)で表されるピレン化合物の他に、具体的には、以前から発光体として知られていたアントラセンやピレンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラート)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、テトラフェニルプタジエン誘導体、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、ポリフェニレンピレン誘導体、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。

【0064】

発光材料に含有されるホスト材料は、一般式(1)で表されるピレン化合物一種のみに限る必要はなく、本発明の複数のピレン化合物を混合して用いたり、その他のホスト材料の一種以上を本発明のピレン化合物と混合して用いてもよい。混合しうる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、ナフトセン、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、ポリチオフェン誘導体などが使用できるが特に限定されるものではない。中でも、発光層がりん光発光を行う際に用いられるホストとしては、金属キレート化オキシノイド化合物、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体などが好適に用いられる。

10

【0065】

ドーパント材料は、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体(例えば2-(ベンゾチアゾール-2-イル)-9,10-ジフェニルアントラセンや5,6,11,12-テトラフェニルナフタセンなど)、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、9-シラフルオレン、9,9'-スピロピシラフルオレン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフェン、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-gh]クマリンなどのクマリン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体およびN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などが挙げられる。

20

30

【0066】

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

【0067】

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

40

50

る。

【0068】

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

【0069】

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

【0070】

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

【0071】

次に、ドナー性化合物について説明する。本発明におけるドナー性化合物は電子注入障壁の改善により、陰極または電子注入層からの電子輸送層への電子注入を容易にし、さらに電子輸送層の電気伝導性を向上させる化合物である。すなわち本発明の発光素子において、電子輸送層は、一般式(1)で表されるピレン化合物に加えて、電子輸送能力を向上させるためにドナー性化合物をドーピングしたものであることがより好ましい。

【0072】

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

【0073】

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、大気中での取扱の容易性や、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、Li₂O等の酸化物、窒化物、LiF、NaF、KF等のフッ化物、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Rb₂CO₃、Cs₂CO₃等の炭酸塩などが挙げられる。また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の好ましい例としては、原料が安価で合成が容易な点から、リチウムが挙げられる。また、有機物との錯体における有機物の好ましい例としては、キノリノール、ベンゾキノリノール、フラボノール、ヒドロキシイミダゾピリジン、ヒドロキシベンズアゾール、ヒドロキシトリアゾールなどが挙げられる。中でも、アルカリ金属と有機物との錯体が好ましく、リチウムと有機物との錯体がより好ましく、リチウムキノリノールが特に好ましい。

【0074】

また、電子輸送層中のドナー性化合物のドーピング割合が適切であると、陰極または電子注入層からの電子輸送層への電子の注入割合が増加し、陰極と電子注入層間または電子注入層と電子輸送層間でのエネルギー障壁が軽減され低駆動電圧化する。好適なドーピン

10

20

30

40

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、有機化合物とドナー性化合物のモル比100:1~1:100の範囲が好ましく、10:1~1:10がより好ましい。

【0075】

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

10

【0076】

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

【0077】

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。

20

【0078】

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

【0079】

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。

30

【0080】

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。

【0081】

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

40

【0082】

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

50

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。

【0083】

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。

【実施例】

【0084】

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。

【0085】

合成例 1

化合物[16]の合成

1, 6 - ジプロモピレン 3.6 g、フェニルボロン酸 2.9 g、リン酸三カリウム 10 g、酢酸パラジウム 54 mg、テトラブチルアンモニウムブロミド 777 mg とジメチルホルムアミド 100 ml の混合溶液を窒素気流下、130 で 2 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 100 ml を注入し、ろ過した。メタノール 50 ml で洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エバポレートして得られた固体をメタノール 50 ml で洗浄し、真空乾燥した後、1, 6 - ジフェニルピレン 3.0 g を得た。

【0086】

次に、1, 6 - ジフェニルピレン 3.0 g、N - ブロモスクシンイミド 1.5 g とジメチルホルムアミド 84 ml の混合溶液を窒素気流下、80 で 1 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 84 ml を注入し、ろ過した。メタノール 50 ml で洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エバポレートして得られた固体をメタノール 50 ml で洗浄し、真空乾燥した後、3 - ブロモ - 1, 6 - ジフェニルピレン 3.3 g を得た。

【0087】

次に、3 - ブロモ - 1, 6 - ジフェニルピレン 3.3 g、p - クロロフェニルボロン酸 1.45 g、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド 150 mg、1.0 M - 炭酸ナトリウム水溶液 19 ml と 1, 2 - ジメトキシエタン 39 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で 3 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 39 ml を注入し、ろ過した。メタノール 50 ml で洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エバポレートして得られた固体をメタノール 50 ml で洗浄し、真空乾燥した後、3 - (4 - クロロフェニル) - 1, 6 - ジフェニルピレン 3.5 g を得た。

【0088】

次に、3 - (4 - クロロフェニル) - 1, 6 - ジフェニルピレン 3.5 g、3 - ピリジンボロン酸 1.4 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 86 mg、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 66 mg、1.27 M - リン酸三カリウム水溶液 10 ml と 1, 4 - ジオキサン 27 ml の混合溶液を窒素気流下、還流下で 4 時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水 27 ml を注入し、トルエン 50 ml で抽出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液 30 ml で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。エバポレートして得られた固体を真空乾燥した後、淡黄白色固体 2.3 g を得た。

【0089】

得られた粉末の ^1H - NMR 分析結果は次の通りであり、上記で得られた淡黄白色固体が化合物[16]であることが確認された。

10

20

30

40

50

^1H -NMR (CDCl_3 (δ =ppm)) : 7.40-7.72 (11H, m), 7.74-7.81 (4H, m), 7.97-8.09 (4H, m), 8.15-8.25 (4H, m), 8.64 (1H, dd, $J = 5.0$ Hz, $J = 1.9$ Hz), 8.97 (1H, d, $J = 1.9$ Hz)。

【0090】

尚、この化合物[16]は、油拡散ポンプを用いて 1×10^{-3} Paの圧力下、約270で昇華精製を行ってから発光素子材料として使用した。HPLC純度(測定波長254 nmにおける面積%)は昇華精製前が99.9%、昇華精製後が99.9%であった。

【0091】

合成例2

化合物[1]の合成

ピレン9.8 g、ビス(ピナコラート)ジボロン27 g、 $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ 1.6 g、4,4'-ジ t -ブチル-2,2'-ビピリジル1.3 gと脱気したシクロヘキサン186 mlの混合溶液を窒素気流下、80で8時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、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た後、エバポレートして得られた固体をヘキサン100 mlで洗浄した。真空乾燥した後、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピレン16.8 gを得た。

【0092】

次に、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピレン16.8 g、ヨードベンゼン16.6 g、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド130 mg、1.5M-炭酸ナトリウム水溶液108 mlと1,2-ジメトキシエタン185 mlの混合溶液を窒素気流下、還流下で4時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水185 mlを注入し、ろ過した。メタノール100 mlで洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エバポレートして得られた固体をメタノール50 mlで洗浄し、真空乾燥した後、2,7-ジフェニルピレン10.5 gを得た。

【0093】

次に、2,7-ジフェニルピレン10.5 gと1-メチル-2-ピロリドン600 mlの混合溶液を窒素気流下、80で溶解させた。50に冷却した後、N-ブロモスクシンイミド6.3 gを加え、室温で12時間撹拌した。水1000 mlを注入し、ろ過し、メタノール100 mlで洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エバポレートして得られた固体をメタノール100 mlで洗浄し、真空乾燥した後、1-プロモ-2,7-ジフェニルピレン8.77 gを得た。

【0094】

次に、1-プロモ-2,7-ジフェニルピレン6.77 g、 p -クロロフェニルボロン酸3.66 g、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド109 mg、1.5M-炭酸ナトリウム水溶液31 mlと1,2-ジメトキシエタン78 mlの混合溶液を窒素気流下、還流下で7時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水78 mlを注入し、ろ過した。メタノール78 mlで洗浄した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、エバポレートして得られた固体をメタノール50 mlで洗浄した。酢酸エチル40 mlで加熱撹拌し、冷却後、ろ過し、メタノール50 mlで洗浄した。真空乾燥した後、1-(4-クロロフェニル)-2,7-ジフェニルピレン2.5 gを得た。

【0095】

次に、1-(4-クロロフェニル)-2,7-ジフェニルピレン2.5 g、3-ピリジンボロン酸1.0 g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム62 mg、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47 mg、1.27M-リン酸三カリウム水溶液7.2 mlと1,4-ジオキサン27 mlの混合溶液を窒素気流下、還流下で6時間加熱撹拌した。室温に冷却した後、水27 mlを注入し、トルエン150 mlで抽出した。有機層を塩化ナトリウム水溶液30 mlで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥、エバポレートした後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した。エバポレート

10

20

30

40

50

して得られた固体を真空乾燥した後、白色固体 2 . 3 g を得た。

【 0 0 9 6 】

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 [1] であることが確認された。

^1H - NMR (CDCl_3 (δ =ppm)) : 7.20-7.34 (4H, m), 7.37-7.47 (4H, m), 7.54-7.63 (4H, m), 7.90-8.10 (5H, m), 8.13-8.21 (2H, m), 8.28 (1H, s), 8.43 (2H, dd, $J = 10.3\text{ Hz}$, $J = 1.6\text{ Hz}$), 8.61 (2H, dd, $J = 4.6\text{ Hz}$, $J = 1.4\text{ Hz}$), 8.94 (1H, d, $J = 2.2\text{ Hz}$)。

【 0 0 9 7 】

尚、この化合物 [1] は、油拡散ポンプを用いて $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ の圧力下、約 255 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。

【 0 0 9 8 】

合成例 3

化合物 [4] の合成

ヨードベンゼンの代わりに 2 - プロモナフタレン、3 - ピリジンボロン酸の代わりに 4 - ピリジンボロン酸を用いた以外は合成例 2 と同様の方法で合成し、白色固体を得た。

【 0 0 9 9 】

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 [4] であることが確認された。

^1H - NMR (CDCl_3 (δ =ppm)) : 7.34 (1H, dd, $J = 8.1\text{ Hz}$, $J = 1.6\text{ Hz}$), 7.46-7.58 (8H, m), 7.63-7.68 (3H, m), 7.79-7.82 (2H, m), 7.91-7.93 (2H, m), 8.00-8.27 (7H, m), 8.37-8.39 (2H, m), 8.57 (2H, dd, $J = 10.5\text{ Hz}$, $J = 1.6\text{ Hz}$), 8.66 (2H, dd, $J = 4.3\text{ Hz}$, $J = 1.6\text{ Hz}$)。

【 0 1 0 0 】

尚、この化合物 [4] は、油拡散ポンプを用いて $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 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 . 8 %、昇華精製後が 99 . 9 % であった。

【 0 1 0 1 】

合成例 4

化合物 [6] の合成

3 - ピリジンボロン酸の代わりに 3 - キノリンボロン酸を用いた以外は合成例 2 と同様の方法で合成し、白色固体を得た。

【 0 1 0 2 】

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 [6] であることが確認された。

^1H - NMR (CDCl_3 (δ =ppm)) : 7.24-7.37 (6H, m), 7.42-7.50 (3H, m), 7.54-7.63 (3H, m), 7.72-7.77 (3H, m), 7.90-7.94 (3H, m), 8.01-8.22 (5H, m), 8.29 (1H, s), 8.39-8.45 (3H, m)。

【 0 1 0 3 】

尚、この化合物 [6] は、油拡散ポンプを用いて $1 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 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 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。

【 0 1 0 4 】

実施例 1

ITO 透明導電膜を 165 nm 堆積させたガラス基板 (ジオマテック (株) 製、11 Ω / $\square$ 、スパッタ品) を 38 $\times$ 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 $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 以下になるまで排気した。

10

20

30

40

50

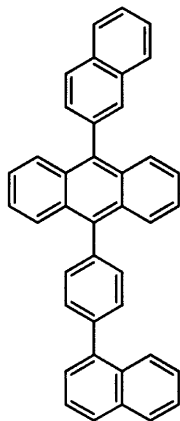
抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、銅フタロシアニンを 10 nm、正孔輸送材料として、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニルを 50 nm 蒸着した。次に、発光材料に、ホスト材料として化合物(H-1)を、ドーパント材料として化合物(D-1)をドーパ濃度が 5 重量%になるようにして 40 nm の厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として、化合物[16]を 20 nm の厚さに積層した。

【0105】

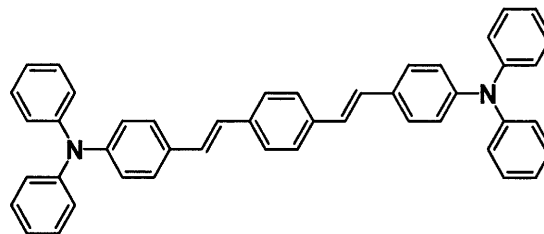
次に、フッ化リチウムを 0.5 nm 蒸着した後、アルミニウムを 1000 nm 蒸着して陰極とし、5 × 5 mm 角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を 10 mA / cm² で直流駆動したところ、駆動電圧 4.6 V、外部量子効率 4.9% の高効率青色発光が得られた。

【0106】

【化9】



(H-1)



(D-1)

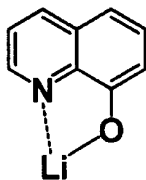
【0107】

実施例 2 ~ 9

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

【0108】

【化10】



(2E-1)

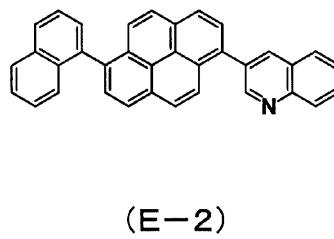
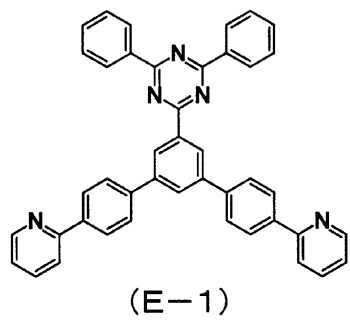
【0109】

比較例 1 ~ 12

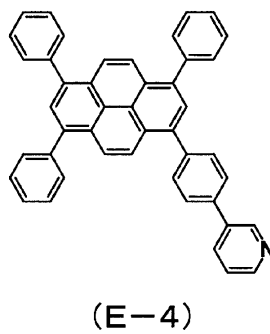
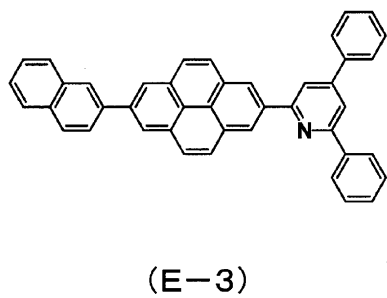
ホスト材料、ドーパント材料、電子輸送材料として表 1 に記載した材料を用いた以外は、実施例 1 と同様にして発光素子を作製した。各比較例の結果は表 1 に示した。なお、表 1 中、E-1 ~ E-4 は下記に示す化合物である。

【0110】

【化 1 1】



10



20

【 0 1 1 1】

【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[16]	なし	Al	4.9	4.6
実施例2			青色	化合物[16]	フッ化リチウム	Al	5.1	4.2
実施例3			青色	化合物[1]	なし	Al	4.9	4.7
実施例4			青色	化合物[1]	フッ化リチウム	Al	5.0	4.2
実施例5			青色	化合物[4]	なし	Al	4.9	4.8
実施例6			青色	化合物[4]	フッ化リチウム	Al	5.0	4.2
実施例7			青色	化合物[16]	2E-1	Al	5.3	4.0
実施例8			青色	化合物[4]	2E-1	Al	5.4	4.0
実施例9			青色	化合物[6]	2E-1	Al	5.2	4.0
比較例1			青色	E-1	なし	Al	3.6	6.1
比較例2			青色	E-1	フッ化リチウム	Al	3.7	6.0
比較例3			青色	E-1	2E-1	Al	2.9	5.5
比較例4			青色	E-2	なし	Al	3.7	5.7
比較例5			青色	E-2	フッ化リチウム	Al	3.6	5.5
比較例6			青色	E-2	2E-1	Al	3.5	5.5
比較例7			青色	E-3	なし	Al	2.9	5.7
比較例8			青色	E-3	フッ化リチウム	Al	2.9	5.7
比較例9			青色	E-3	2E-1	Al	2.7	5.5
比較例10			青色	E-4	なし	Al	4.0	5.7
比較例11			青色	E-4	フッ化リチウム	Al	4.1	5.5
比較例12			青色	E-4	2E-1	Al	4.2	5.9

【0112】

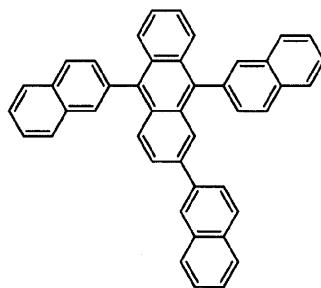
実施例10～23、比較例13～15

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

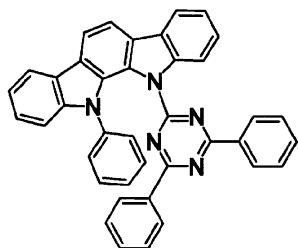
【0113】

The chemical structure of BPF consists of two 9-phenyl-9H-fluorene units connected at their 2-positions. Each fluorene unit is a tricyclic system with a central benzene ring fused to two five-membered rings, one of which contains a nitrogen atom. The nitrogen atom is substituted with a phenyl ring. The 2-position of the fluorene core is the point of attachment to the central binaphthalene moiety.

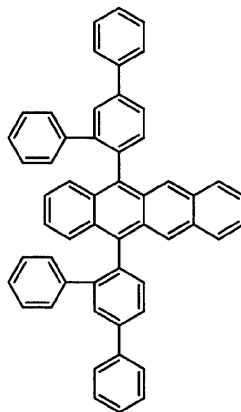
(H-2)



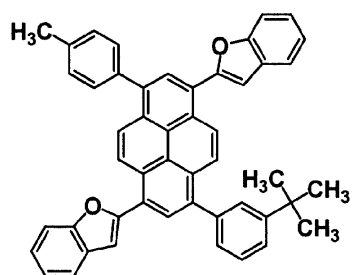
(H-3)



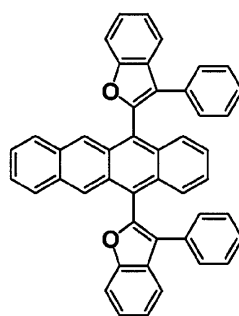
(H-4)



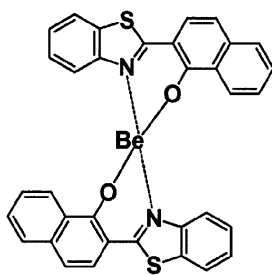
(H-5)



(H-6)



(H-7)



(H-8)

【 0 1 1 4 】

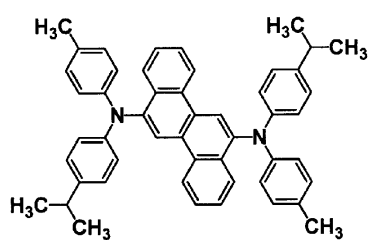
10

20

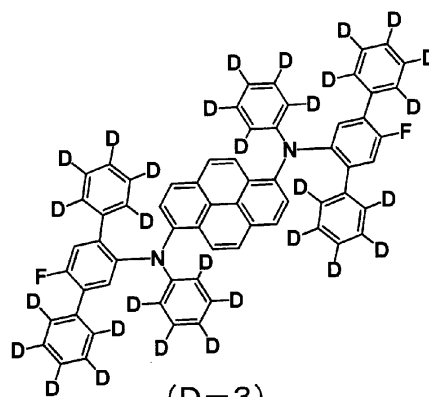
30

40

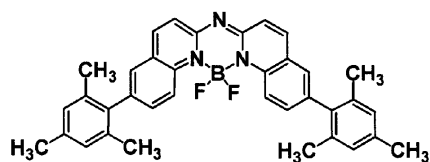
【化 1 3】



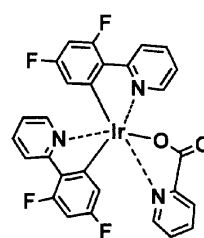
(D-2)



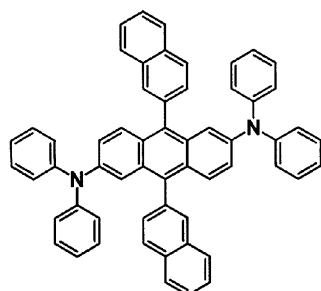
(D-3)



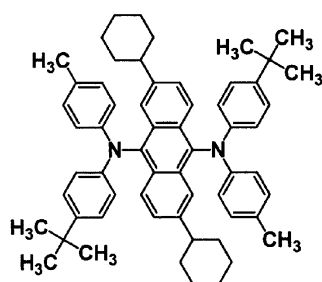
(D-4)



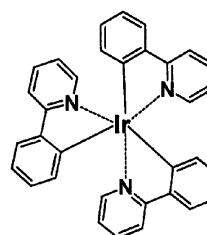
(D-5)



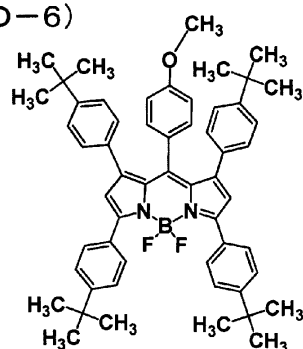
(D-6)



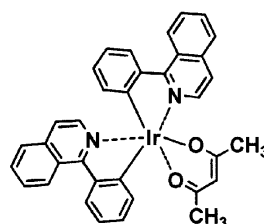
(D-7)



(D-8)



(D-9)



(D-10)

【 0 1 1 5】

10

20

30

【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10	H-1	D-2	青色	化合物[16]	2E-1	Al	5.7	4.0
実施例11		D-3	青色			Al	5.6	4.0
実施例12		D-4	青色			Al	5.7	4.1
実施例13	H-2	D-5	青色			Al	7.5	4.8
実施例14			青色	E-1	なし	Al	6.4	5.3
比較例13			青色		2E-1	Al	4.7	5.4
実施例15	H-3	D-6	緑色	化合物[1]	2E-1	Al	7.5	4.3
実施例16		D-7	緑色			Al	7.6	4.3
実施例17	H-4	D-8	緑色			Al	12.0	4.9
実施例18			緑色	E-3	なし	Al	10.1	5.3
比較例14			緑色		2E-1	Al	6.8	5.4
実施例19	H-5	D-9	赤色	化合物[4]	2E-1	Al	6.4	4.4
実施例20	H-6		赤色			Al	6.3	4.3
実施例21	H-7		赤色			Al	5.9	4.4
実施例22	H-8	D-10	赤色			Al	10.5	4.8
実施例23			赤色	E-4	なし	Al	9.5	5.1
比較例15			赤色		2E-1	Al	6.9	5.4

【0116】

実施例 2 4

ITO透明導電膜を165nm堆積させたガラス基板（ジオマテック（株）製、11Ω/□、スパッタ品）を38×46mmに切断し、エッチングを行った。得られた基板を“セミコクリーン56”（商品名、フルウチ化学（株）製）で15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 5×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリルを10nm、正孔輸送材料として、4, 4'-ビス（N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ）ピフェニルを50nm蒸着した。次に、発光材料に、ホスト材料として化合物（H-1）を、ドーパント材料として化合物（D-2）をドーパ濃度が5重量%になるようにして40nmの厚さに蒸着した。次に、化合物[16]とドナー性化合物（2E-1：リチウムキノリノール）を蒸着速度比1：1（=0.05nm/s：0.05nm/s）で混合した層を、電子輸送層として10nmの厚さに積層した。

【0117】

次に、リチウムキノリノールを1nm蒸着した後、マグネシウムと銀の共蒸着膜を蒸着速度比がマグネシウム：銀＝10：1（=0.5nm/s：0.05nm/s）で100nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を10mA/cm²で直流駆動したところ、駆動電圧3.7V、外

部量子効率 5 . 6 % の高効率青色発光が得られた。

【 0 1 1 8 】

実施例 2 5 ~ 2 8

ホスト材料、ドーパント材料、電子輸送層として表 3 に記載した材料を用いた以外は、実施例 2 4 と同様にして発光素子を作製した。各実施例の結果は表 3 に示した。

【 0 1 1 9 】

【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24	H-1	D-2	青色	化合物[16]	2E-1	Mg/Ag	5.6	3.7
実施例25			青色	化合物[4]	2E-1	Mg/Ag	5.5	3.8
実施例26			青色	化合物[6]	2E-1	Mg/Ag	5.4	4.0
実施例27	H-4	D-8	緑色	化合物[1]	2E-1	Mg/Ag	12.4	4.6
実施例28	H-8	D-10	赤色	化合物[1]	2E-1	Mg/Ag	11.1	4.6

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 11/06 6 5 5
C 0 9 K 11/06 6 6 0
C 0 7 D 213/16 C S P
C 0 7 D 215/06

(56)参考文献 国際公開第2010/001817(WO,A1)
特開2007-131723(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
CAplus/REGISTRY(STN)
H01L 51/50
C07D 213/16
C07D 215/06
C09K 11/06

专利名称(译)	发光元件材料和发光元件		
公开(公告)号	JP5594031B2	公开(公告)日	2014-09-24
申请号	JP2010223528	申请日	2010-10-01
[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 市橋泰宜 富永剛		
发明人	長尾 和真 市橋 泰宜 富永 剛		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D213/16 C07D215/06		
CPC分类号	C09B57/008 C09B57/001		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.B C09K11/06.645 C09K11/06.650 C09K11/06.640 C09K11/06.655 C09K11/06.660 C07D213/16.CSP C07D215/06		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD84 4C031/AA02 4C055/AA01 4C055/BA01 4C055/CA01 4C055/CA02 4C055/CA05 4C055/CA08 4C055/DA01 4C055/DA05 4C055/DA08		
其他公开文献	JP2012079915A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种兼具高发光效率 and 低驱动电压的有机薄膜发光元件。种类代码：A1一种发光器件材料，包含由通式(1)表示的特定茈化合物。嵌入图片【选择图】无

