

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5814031号
(P5814031)

(45) 発行日 平成27年11月17日(2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int. Cl.	F I		
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	B	
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22	B	
G09F 9/30 (2006.01)	C09K 11/06	660	
H01L 27/32 (2006.01)	C09K 11/06	690	
F21Y 105/00 (2006.01)	G09F 9/30	365	
請求項の数 10 (全 79 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2011-164686 (P2011-164686)
 (22) 出願日 平成23年7月27日(2011.7.27)
 (65) 公開番号 特開2012-49523 (P2012-49523A)
 (43) 公開日 平成24年3月8日(2012.3.8)
 審査請求日 平成26年1月24日(2014.1.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-173183 (P2010-173183)
 (32) 優先日 平成22年7月30日(2010.7.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 512253626
 ユー・ディー・シー アイランド リミ
 テッド
 アイランド ダブリン 4 ボールスブ
 リッジ ザ スウィープステークス アレ
 クサンドラ ハウス
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 山本 陽介
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フィルム株式会社内
 (72) 発明者 渡辺 康介
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フィルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子、及びジベンゾチオフェン構造又はジベンゾフラン構造を有する有機電界発光素子用材料

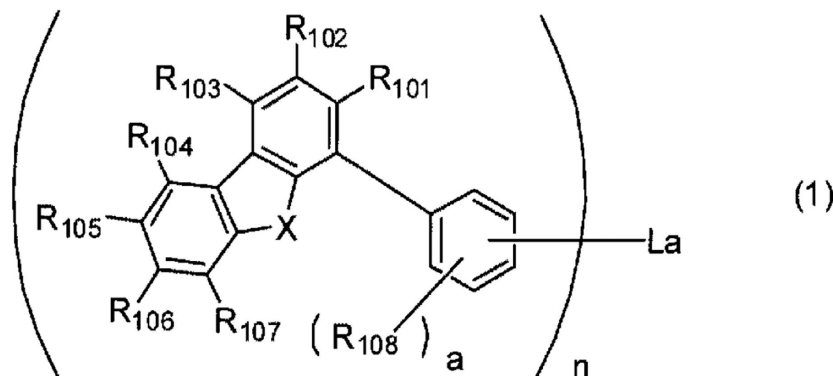
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、陽極及び陰極からなる一対の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機層とを有する有機電界発光素子であって、

前記発光層に燐光発光材料を少なくとも一種含み、かつ、前記少なくとも一層の有機層のいずれかが少なくとも一層に下記一般式(1)で表される化合物を含む有機電界発光素子

【化1】



(一般式(1)中、Xは酸素原子又は硫黄原子を表す。R₁₀₁~R₁₀₇はそれぞれ独

立に水素原子又は置換基を表し、 R_{108} は置換基を表す。 a は0～4の整数を表す。 n は1以上の整数を表す。 L_a は n 個の芳香族炭化水素基を表し、置換基を有していてもよい。ただし、一般式(1)中にシアノ基を少なくとも一つ有する。)

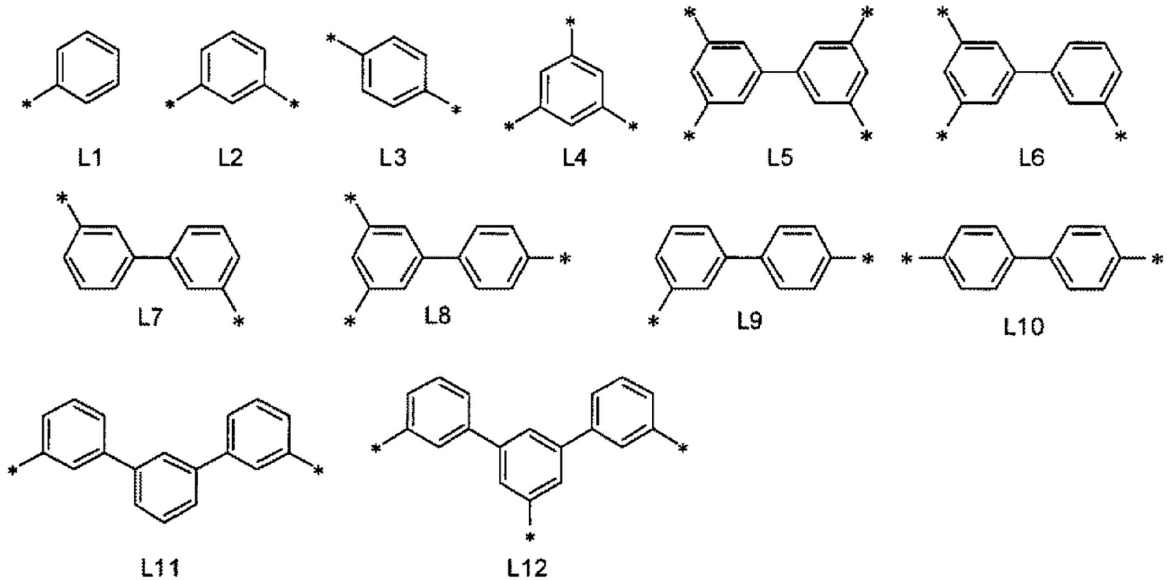
【請求項2】

一般式(1)中に含まれるシアノ基が、前記 R_{108} 又は L_a の置換基のみである、請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】

前記 L_a が下記の連結基群から選択されるいずれかである請求項1又は2に記載の有機電界発光素子。

【化2】



10

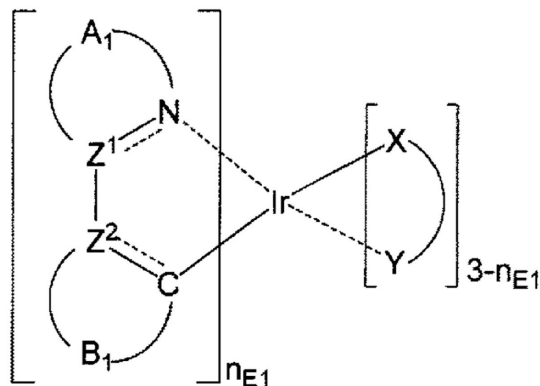
20

【請求項4】

前記発光材料が、下記一般式(E-1)で表されるイリジウム錯体である、請求項1～3のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【化3】

(E-1)



(一般式(E-1)中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、炭素原子又は窒素原子を表す。 A_1 は Z^1 と窒素原子と共に5又は6員のヘテロ環を形成する原子群を表す。 B_1 は Z^2 と炭素原子と共に5又は6員環を形成する原子群を表す。(X-Y)はモノアニオン性の二座配位子を表す。 n_{E1} は1～3の整数を表す。)

【請求項5】

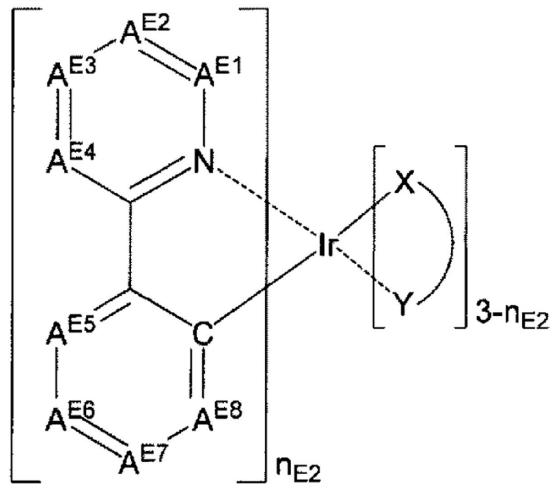
前記一般式(E-1)で表されるイリジウム錯体が下記一般式(E-2)で表される、請求項4に記載の有機電界発光素子。

30

40

【化 4】

(E-2)



10

(一般式 (E-2) 中、 $A^{E1} \sim A^{E8}$ はそれぞれ独立に、窒素原子又は C - R^E を表す。

R^E は水素原子又は置換基を表す。(X - Y) はモノアニオン性の二座配位子を表す。

n_{E2} は 1 ~ 3 の整数を表す。)

20

【請求項 6】

前記発光層が請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の一般式 (1) で表される化合物を含有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

前記一对の電極間に、前記陰極に隣接する電子輸送層を有し、更に該電子輸送層の前記陰極の反対側に隣接する正孔ブロック層を有し、前記電子輸送層又は前記正孔ブロック層が請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の一般式 (1) で表される化合物を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を用いた発光装置。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を用いた表示装置。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を用いた照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機電界発光素子、及びジベンゾチオフェン構造又はジベンゾフラン構造を有する有機電界発光素子用材料に関する。

【背景技術】

40

【0002】

有機電界発光素子(以下、「素子」、「有機 EL 素子」ともいう)は、低電圧駆動で高輝度の発光が得られることから活発に研究開発が行われている。有機電界発光素子は、一对の電極間に有機層を有し、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが有機層において再結合し、生成した励起子のエネルギーを発光に利用するものである。

【0003】

近年、燐光発光材料を用いることにより、素子の高効率化が進んでいる。しかしながら、耐久性の観点から未だ実用化できる領域には達していない。更なる素子の発光効率の向上及び素子耐久性の向上のため、ジベンゾチオフェン系電荷輸送材料の使用が特許文献 1 に記載されている。またジベンゾチオフェンをビフェニル基で 2 つ連結した化合物を電荷

50

輸送材料として用いた有機電界発光素子が特許文献 2、3 に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】国際公開第 07 / 069569 号

【特許文献 2】国際公開第 09 / 073245 号

【特許文献 3】国際公開第 09 / 085344 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らの検討により、特許文献 1～3 に記載の有機 EL 素子では耐久性が実用化できる領域には達していないことがわかった。また、特許文献 1～3 に記載の有機 EL 素子では素子を高温で保管した後に駆動させると色度ずれが生じるという問題があった。

従来の有機 EL 素子が有するこれらの問題に対し、本発明者らは、シアノ基を含む一般式 (1) で表されるジベンゾチオフエン構造又はジベンゾフラン構造を有する化合物を電荷輸送材料として用いることにより、優れた効果を奏することを見出した。特許文献 1～3 にはシアノ基を含むジベンゾチオフエン構造又はジベンゾフラン構造を有する化合物については具体的な開示はない。更に、特許文献 1～3 には置換基としてシアノ基を含むジベンゾチオフエン構造又はジベンゾフラン構造を有する化合物を用いたときの特筆すべき効果についての記載はない。本発明者らはジベンゾチオフエン構造又はジベンゾフラン構造を有する化合物にシアノ基を置換させることで、有機電界発光素子の耐熱性及び耐久性を向上させることができることを見出した。

【0006】

すなわち、本発明の目的は、素子の耐熱性（高温保管後の色度ずれの抑制）及び耐久性の向上を、高い水準で満足する有機電界発光素子を提供することである。

また、本発明の別の目的は、上述の有機電界発光素子に有用な化合物及び電荷輸送材料を提供することである。更に、本発明の別の目的は、本発明の有機電界発光素子を含む発光装置、表示装置及び照明装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らの検討によると、特定のジベンゾチオフエン構造又はジベンゾフラン構造を有する電荷輸送材料を用いることで、耐熱性、耐久性に優れた有機電界発光素子が提供されることを見出した。

【0008】

すなわち、本発明は下記的手段により達成することができる。

{ 1 }

基板上に、陽極及び陰極からなる一对の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機層とを有する有機電界発光素子であって、

前記発光層に燐光発光材料を少なくとも一種含み、かつ、前記少なくとも一層の有機層のいずれか少なくとも一層に下記一般式 (1) で表される化合物を含む有機電界発光素子

【0009】

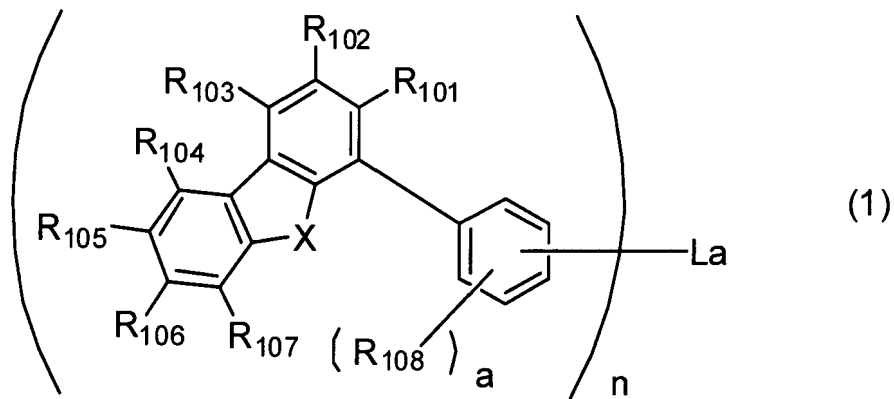
10

20

30

40

【化1】



10

【0010】

(一般式(1)中、Xは酸素原子又は硫黄原子を表す。R₁₀₁~R₁₀₇はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、R₁₀₈は置換基を表す。aは0~4の整数を表す。nは1以上の整数を表す。Laはn個の芳香族炭化水素基を表し、置換基を有していてもよい。ただし、一般式(1)中にシアノ基を少なくとも一つ有する。)

〔2〕

20

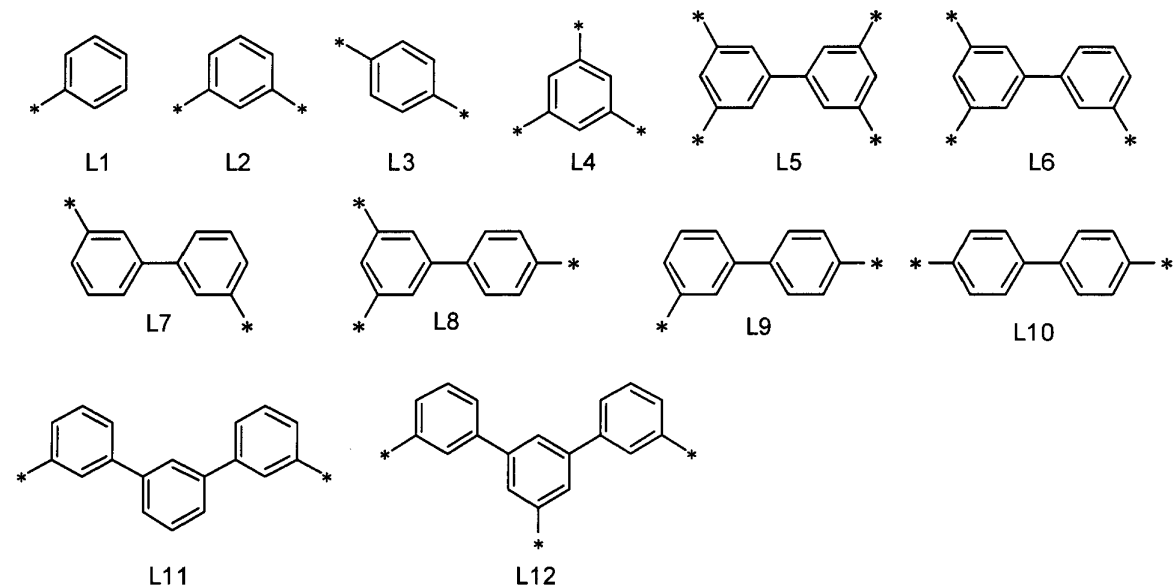
一般式(1)中に含まれるシアノ基が、前記R₁₀₈又はLaの置換基のみである、〔1〕に記載の有機電界発光素子。

〔3〕

前記Laが下記の連結基群から選択されるいずれかである〔1〕又は〔2〕に記載の有機電界発光素子。

【0011】

【化2】



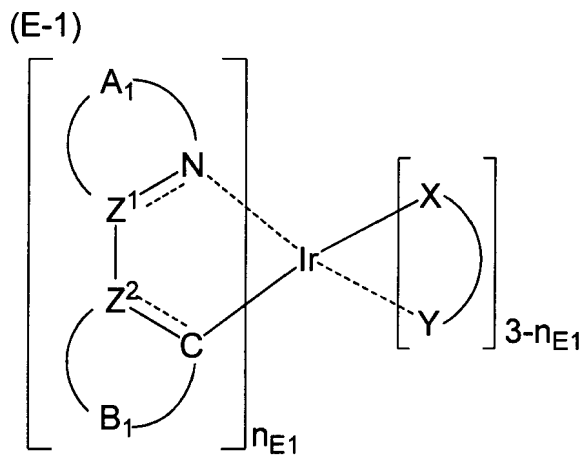
【0012】

〔4〕

前記有機電界発光材料が、下記一般式(E-1)で表されるイリジウム錯体である、〔1〕~〔3〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【0013】

【化3】



【0014】

(一般式(E-1)中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、炭素原子又は窒素原子を表す。

A_1 は Z^1 と窒素原子と共に5又は6員のヘテロ環を形成する原子群を表す。

B_1 は Z^2 と炭素原子と共に5又は6員環を形成する原子群を表す。

(X-Y)はモノアニオン性の二座配位子を表す。

n_{E1} は1~3の整数を表す。)

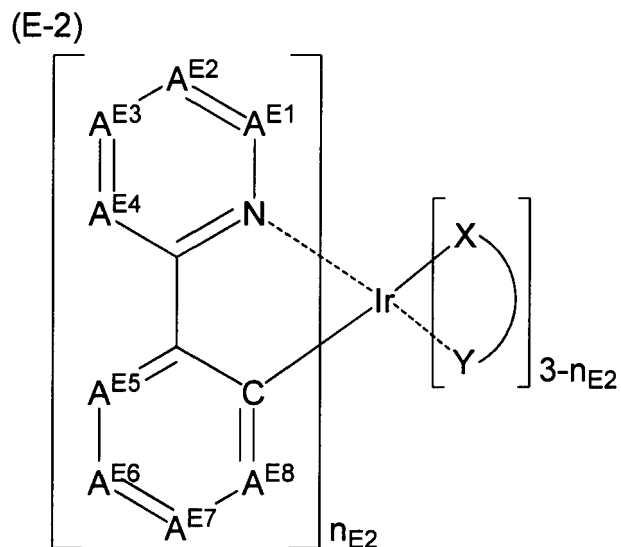
20

【5】

前記一般式(E-1)で表されるイリジウム錯体が下記一般式(E-2)で表される、
〔4〕に記載の有機電界発光素子。

【0015】

【化4】



【0016】

(一般式(E-2)中、 $A^{E1} \sim A^{E8}$ はそれぞれ独立に、窒素原子又はC-R^Eを表す。

R^Eは水素原子又は置換基を表す。

(X-Y)はモノアニオン性の二座配位子を表す。

n_{E2} は1~3の整数を表す。)

50

〔 6 〕

前記発光層が〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の一般式（ 1 ）で表される化合物を含有する、〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

〔 7 〕

前記一对の電極間に、前記陰極に隣接する電子輸送層を有し、更に該電子輸送層の前記陰極の反対側に隣接する正孔ブロック層を任意に有し、前記電子輸送層又は前記正孔ブロック層が前記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の一般式（ 1 ）で表される化合物を含有する、〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

〔 8 〕

〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を用いた発光装置。

10

〔 9 〕

〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を用いた表示装置。

〔 10 〕

〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を用いた照明装置。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 〕

本発明によれば、耐熱性、耐久性に優れた有機電界発光素子を提供することができる。更に、該有機電界発光素子を用いた発光装置、表示装置及び照明装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【 0 0 1 8 〕

【図 1】本発明に係る有機電界発光素子の構成の一例を示す概略図である。

【図 2】本発明に係る発光装置の一例を示す概略図である。

【図 3】本発明に係る照明装置の一例を示す概略図である。

【図 4】合成された化合物 2 B - 5 の ¹H - NMR スペクトル図である。

【図 5】合成された化合物 2 B - 8 の ¹H - NMR スペクトル図である。

【図 6】合成された化合物 4 A - 8 の ¹H - NMR スペクトル図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 〕

下記一般式（ 1 ）の説明における水素原子は同位体（重水素原子等）も含み、また更に置換基を構成する原子は、その同位体も含んでいることを表す。

30

本発明において、「置換基」というとき、その置換基は置換されていてもよい。例えば、本発明で「アルキル基」と言う時、フッ素原子で置換されたアルキル基（例えばトリフルオロメチル基）やアリアル基で置換されたアルキル基（例えばトリフェニルメチル基）なども含むが、「炭素数 1 ～ 6 のアルキル基」と言うとき、置換されたものも含めた全ての基として炭素数が 1 ～ 6 であることを示す。

【 0 0 2 0 〕

本発明において、置換基群 A を以下のように定義する。

（置換基群 A）

アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 30、より好ましくは炭素数 2 ～ 20、特に好ましくは炭素数 2 ～ 10 であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 30、より好ましくは炭素数 2 ～ 20、特に好ましくは炭素数 2 ～ 10 であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。）、アリアル基（好ましくは炭素数 6 ～ 30、より好ましくは炭素数 6 ～ 20、特に好ましくは炭素数 6 ～ 14 であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数 0 ～ 30、より好ましくは炭素数 0 ～ 20、特に好ましくは炭素数 0 ～ 10 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ～ 30、より好ましくは炭素数 1 ～ 20、特に好ましくは炭素数 1 ～ 10 であり、例えばメトキシ

40

50

、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリアルオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルオキシ、ピラジロキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは炭素数7~20、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリアルチオ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(芳香族ヘテロ環基も包含し、好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、セレン原子、テルル原子であり、具体的にはピリジル、ピラジニル、ピリミジル、ピリダジニル、ピロリル、ピラゾリル、トリアゾ

10

20

30

40

50

リル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、キノリル、フリル、チエニル、セレノフェニル、テルロフェニル、ピペリジル、ピペリジノ、モルホリノ、ピロリジル、ピロリジノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基、シロリル基などが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシなどが挙げられる。)、ホスホリル基(例えばジフェニルホスホリル基、ジメチルホスホリル基などが挙げられる。)が挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよく、更なる置換基としては、以上に説明した置換基群Aから選択される基を挙げることができる。

10

【0021】

本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極からなる一对の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機層とを有する有機電界発光素子であって、前記発光層に燐光発光材料を少なくとも一種含み、かつ、前記少なくとも一層の有機層のいずれか少なくとも一層に後述の一般式(1)で表される化合物を含有する。

一般式(1)で表される化合物が有機電界発光素子の耐熱性を向上させる理由はシアノ基の導入により、分子の永久双極子モーメントが増大することで、分子間相互作用が増大し、その結果、ガラス転移温度(T_g)が上昇して耐熱性が向上したと考えられる。耐久性が向上した理由は、シアノ基の導入により、電子親和力(E_a)が増大することで、電子注入性が改善され、発光層内のキャリアバランスが改善されたためと考えられる。

20

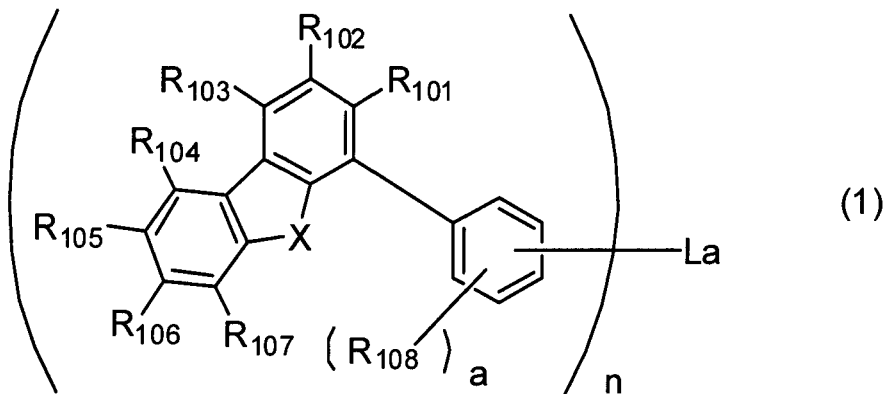
【0022】

〔一般式(1)で表される化合物〕

以下、一般式(1)で表される化合物について説明する。

【0023】

【化5】



30

【0024】

(一般式(1)中、Xは酸素原子又は硫黄原子を表す。R₁₀₁~R₁₀₇はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、R₁₀₈は置換基を表す。aは0~4の整数を表す。nは1以上の整数を表す。Laはn個の芳香族炭化水素基を表し、置換基を有していてもよい。ただし、一般式(1)中にシアノ基を少なくとも一つ有する。)

40

【0025】

Xは酸素原子又は硫黄原子を表す。ファンデルワールス半径の大きい硫黄原子の方が、電荷移動度向上の観点から望ましい。

R₁₀₁~R₁₀₇が表す置換基としては、それぞれ独立に前記置換基群A及びアルキル基を挙げることができ、該置換基は更に置換基を有してもよく、更なる置換基としては

50

、前記置換基群 A 及びアルキル基から選択される基を挙げることができる。R₁₀₈ が表す置換基としては、それぞれ独立に前記置換基群 A を挙げることができ、該置換基は更に置換基を有してもよく、更なる置換基としては、前記置換基群 A 及びアルキル基から選択される基を挙げることができる。

【0026】

R₁₀₁ ~ R₁₀₇ としては、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基が好ましい。

【0027】

R₁₀₁ ~ R₁₀₇ が表すアルキル基は、直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基であり、好ましくは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。R₁₀₁ ~ R₁₀₇ で表されるアルキル基は、特に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、t-アミル基、s-イソアミル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、及びシクロヘキシル基のいずれかであり、最も好ましくはメチル基、i-プロピル基、n-ブチル基、及び t-ブチル基のいずれかである。

R₁₀₁ ~ R₁₀₇ が表すアリール基は、好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、又はアントラニル基などが挙げられる。

【0028】

R₁₀₁ ~ R₁₀₇ としてより好ましくは、水素原子、メチル基、t-ブチル基、シアノ基、又はフェニル基であり水素原子が更に好ましい。

R₁₀₁ ~ R₁₀₇ が更なる置換基を有する場合の置換基としては、前記置換基群 A を挙げることができ、シアノ基又は置換又は無置換のアリール基（好ましくはフェニル基、又はピフェニル基）が好ましく、シアノ基、又はフェニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

【0029】

R₁₀₈ としては、シアノ基又はアリール基が好ましい。

【0030】

R₁₀₈ としてより好ましくは、シアノ基、又はフェニル基であり、シアノ基を表すことが好ましい。また、R₁₀₈ がシアノ基を表す場合、ジベンゾチオフェン構造又はジベンゾフラン構造に対してメタ位にシアノ基が結合することがより好ましい。

【0031】

R₁₀₈ が更なる置換基を有する場合の置換基としては、前記置換基群 A を挙げることができ、シアノ基又は置換若しくは無置換のアリール基（フェニル基、又はピフェニル基）が好ましく、シアノ基、又はフェニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

【0032】

a は 0 ~ 4 の整数を表し、好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

【0033】

n は 1 以上の整数を表し、1 ~ 3 であることが好ましく、1 又は 2 であることがより好ましく、2 であることが更に好ましい。n が 2 以上の整数を表す場合、一般式 (1) 中に複数存在する X、R₁₀₁ ~ R₁₀₈、及び a はそれぞれ異なってもよい。

L_a は n 個の芳香族炭化水素基を表し、n 個のベンゼン環が 1 ~ 3 個連結した基であることが好ましく、具体的には、下記の連結基群 L_a より選択されることが好ましい。中でも L₂、L₃、L₄、L₇、L₉、L₁₀ のいずれかが好ましく、L₂、L₃、L₇、L₉ がより好ましい。

なお、下記 L₁ ~ L₁₂ において、* はベンゼン環との結合手を表す。L₁ ~ L₁₂ は更に置換基を有してもよい。

10

20

30

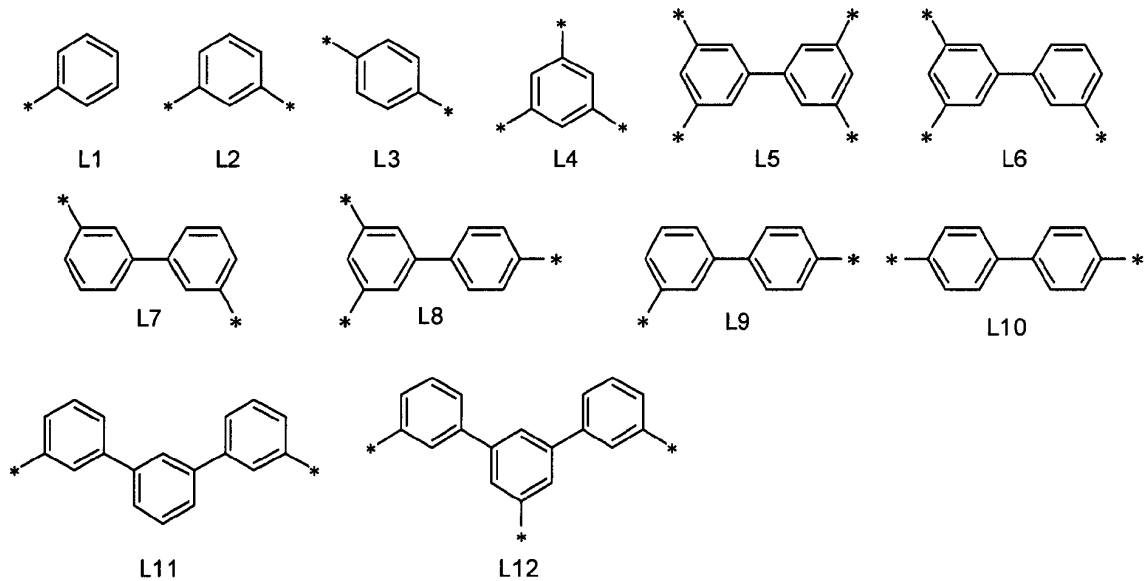
40

50

【 0 0 3 4 】

【 化 6 】

L a :



10

20

【 0 0 3 5 】

L a は更に置換基を有していても良い。L a が更なる置換基を有する場合の置換基としては前記置換基群 A を挙げることができ、シアノ基、置換若しくは無置換のアリール基（フェニル基、又はビフェニル基）、ヘテロ環基（好ましくは含窒素芳香族ヘテロ環基であり、カルバゾリル基、アクリジニル基などがより好ましい）、又はジアリールアミノ基（アリール基としてはフェニル基が好ましい。該アリール基はアリール基とうし又は L a と互いに結合して環を形成してもよい）が好ましく、シアノ基又は置換若しくは無置換のアリール基（フェニル基、又はビフェニル基）がより好ましく、シアノ基、又はフェニル基が更に好ましく、シアノ基が特に好ましい。該アリール基が置換基を有する場合の置換基はシアノ基、フェニル基であることが好ましい。

30

【 0 0 3 6 】

本発明においては、電荷輸送性、耐久性及び耐熱性の観点から一般式（1）中に置換したシアノ基が少なくとも1個存在することが好ましく、より好ましくは1～3個、更に好ましくは1又は2個、特に好ましくは1個である。また、電荷輸送性・分子の化学的安定性の観点から、シアノ基は前記 R₁₀₈ 又は L a の置換基のみであることが好ましく、同様の観点から L a の置換基のみであることがより好ましい。

【 0 0 3 7 】

一般式（1）で表される化合物は、ベンゼン環に置換したシアノ基を少なくとも1個有することが好ましい。ここで言うシアノ基はベンゼン環に置換していれば特に制限されず、前記 R₁₀₈ であってもよく、R₁₀₈ がベンゼン環を表す場合の置換基であってもよい。また、L a の置換基がシアノ基であってもよく、L a の置換基がベンゼン環である場合のベンゼン環上にシアノ基を有していてもよい。

40

【 0 0 3 8 】

また、一般式（1）で表される化合物は、一つのベンゼン環に置換するシアノ基の数が2個以下であることが好ましい。一つのベンゼン環に置換するシアノ基が2個以下であればそのベンゼン環の電子欠乏性の増加を抑制し、酸化剤として振舞うことを防ぐことができる。その結果、化合物の化学的安定性が著しく低下するのを防止することができる。従って、一般式（1）で表される化合物において、一つのベンゼン環に置換するシアノ基の数は2個以下が好ましく、0又は1個であることが化学的安定性の観点でより好ましい。

【 0 0 3 9 】

50

本発明において、一般式(1)で表される化合物中のベンゼン環の数(ジベンゾチオフェン環及びジベンゾフラン環のベンゼン環も含む)と、ベンゼン環に置換したシアノ基の数との和は8以上20以下であることが好ましい。ベンゼン環の数と、ベンゼン環に置換したシアノ基の数との和は、8以上17以下であることがより好ましく、8以上14以下であることが更に好ましい。ベンゼン環やシアノ基を化合物に導入することで、該化合物を素子に用いたときの素子の耐熱性が向上するが、ベンゼン環やシアノ基の個数が多すぎると昇華性、蒸着成膜適性、塗布成膜適性が低下する傾向がある。ベンゼン環の数と、ベンゼン環に置換したシアノ基の数との和を前述の範囲とすることで、耐熱性と昇華・成膜適性を両立することが可能となる。

【0040】

一般式(1)で表される化合物の分子量は通常400以上1500以下であり、450以上1200以下であることが好ましく、500以上1100以下であることがより好ましく、550以上1000以下であることが更に好ましい。分子量が450以上であると良質なアモルファス薄膜形成に有利であり、分子量が1200以下であると溶解性や昇華性が向上し、化合物の純度向上に有利である。

【0041】

一般式(1)で表される化合物を有機電界発光素子の発光層のホスト材料や発光層に隣接する層の電荷輸送材料として使用する場合、発光材料より薄膜状態でのエネルギーギャップ(発光材料が燐光発光材料の場合には、薄膜状態での最低励起三重項(T_1)エネルギー)が大きいと、発光がクエンチしてしまうことを防ぎ、効率向上に有利である。一方、化合物の化学的安定性の観点からは、エネルギーギャップ及び T_1 エネルギーは大き過ぎない方が好ましい。

【0042】

一般式(1)で表される化合物の膜状態での T_1 エネルギーは、2.00 eV(46 kcal/mol)以上3.51 eV(80 kcal/mol)以下であることが好ましく、2.07 eV(48 kcal/mol)以上3.25 eV(75 kcal/mol)以下であることがより好ましく、2.52 eV(58 kcal/mol)以上3.04 eV(70 kcal/mol)以下であることが更に好ましい。特に、発光材料として燐光発光材料を用いる場合には、 T_1 エネルギーが上記範囲となることが好ましい。

【0043】

T_1 エネルギーは、材料の薄膜の燐光発光スペクトルを測定し、その短波長端から求めることができる。例えば、洗浄した石英ガラス基板上に、材料を真空蒸着法により約50 nmの膜厚に成膜し、薄膜の燐光発光スペクトルを液体窒素温度下でF-7000日立分光蛍光光度計(日立ハイテクノロジーズ)を用いて測定する。得られた発光スペクトルの短波長側の立ち上がり波長をエネルギー単位に換算することにより T_1 エネルギーを求めることができる。

【0044】

有機電界発光素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対して安定して動作させる観点から、一般式(1)で表される化合物のガラス転移温度(T_g)は100以上400以下であることが好ましく、120以上400以下であることがより好ましく、140以上400以下であることが更に好ましい。

【0045】

一般式(1)で表される化合物の純度が低いと、不純物が電荷輸送のトラップとして働いたり、素子の劣化を促進させたりするため、一般式(1)で表される化合物の純度は高いほど好ましい。純度は例えば高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により測定でき、254 nmの光吸収強度で検出したときの一般式(1)で表される化合物の面積比は、好ましくは95.0%以上であり、より好ましくは97.0%以上であり、特に好ましくは99.0%以上であり、最も好ましくは99.9%以上である。

【0046】

一般式(1)で表される化合物の具体例を以下に列挙するが、本発明がこれらに限定さ

10

20

30

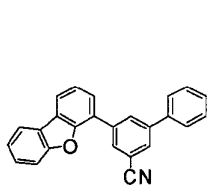
40

50

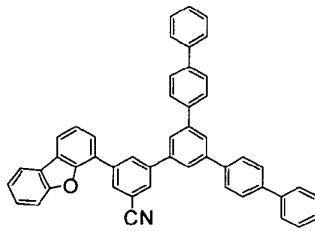
れることはない。

【0047】

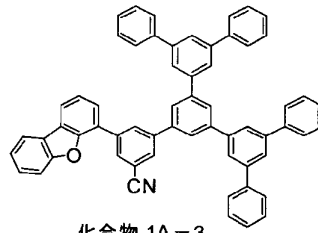
【化7】



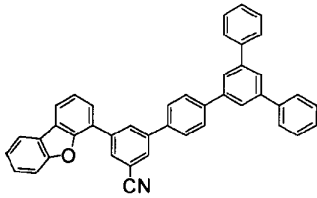
化合物 1A-1



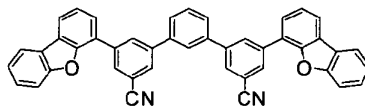
化合物 1A-2



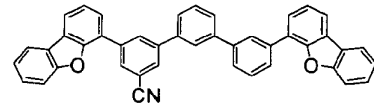
化合物 1A-3



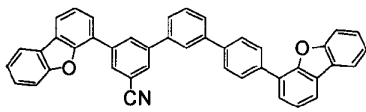
化合物 1A-4



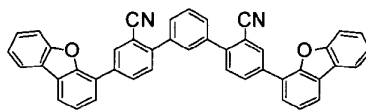
化合物 1A-5



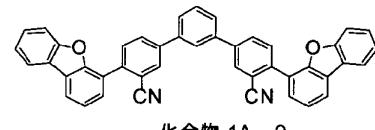
化合物 1A-6



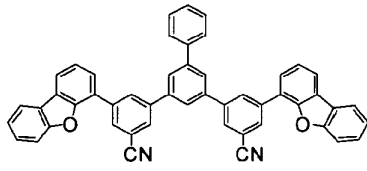
化合物 1A-7



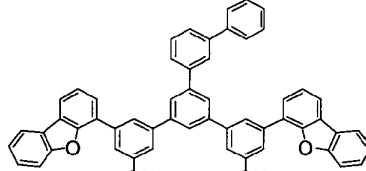
化合物 1A-8



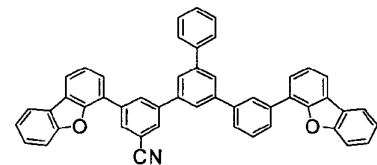
化合物 1A-9



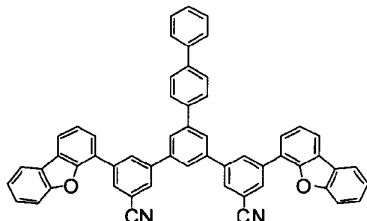
化合物 1A-10



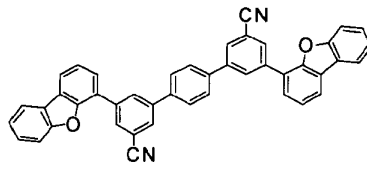
化合物 1A-11



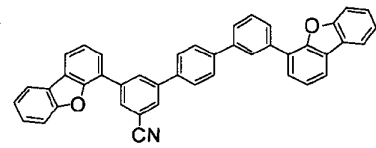
化合物 1A-12



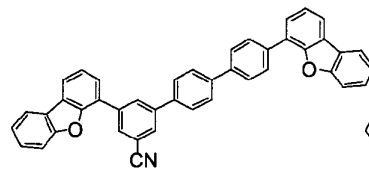
化合物 1A-13



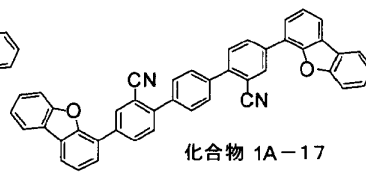
化合物 1A-14



化合物 1A-15



化合物 1A-16



化合物 1A-17

【0048】

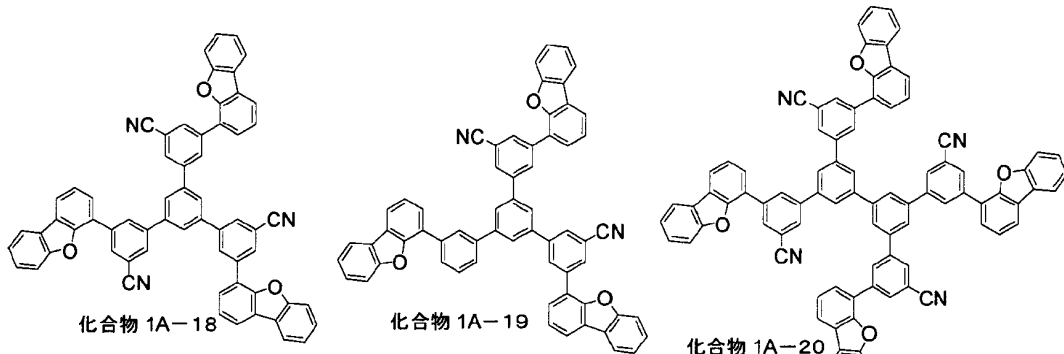
10

20

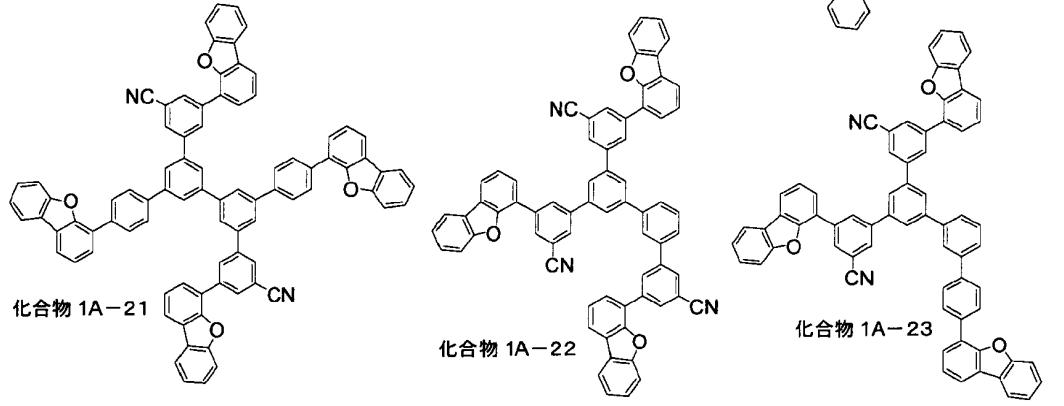
30

40

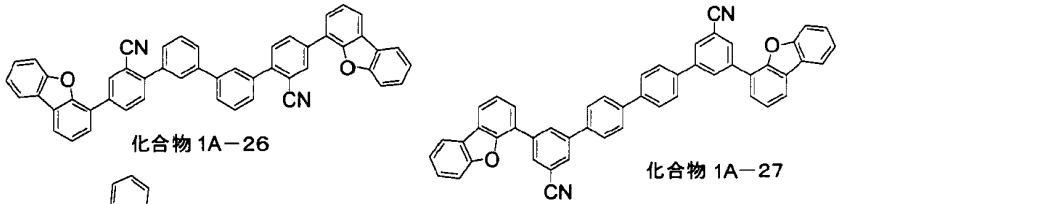
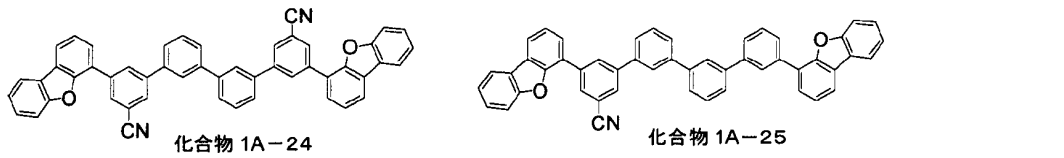
【化 8】



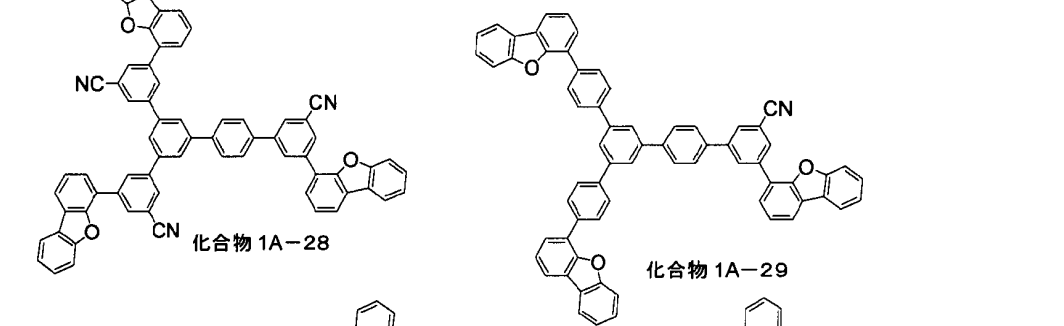
10



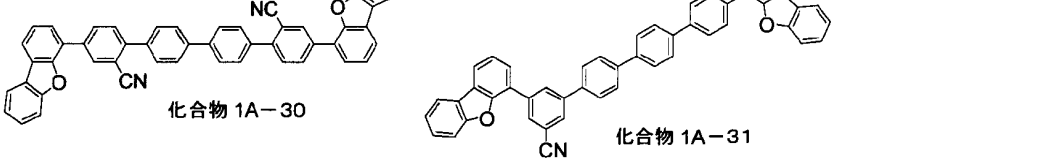
20



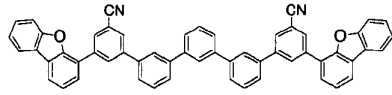
30



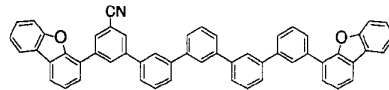
40



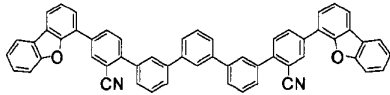
【化 9】



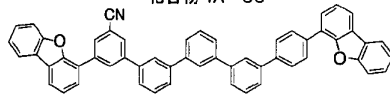
化合物 1A-32



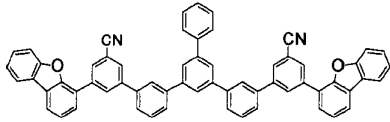
化合物 1A-33



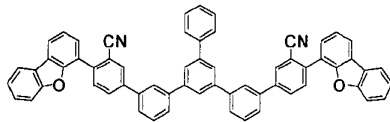
化合物 1A-34



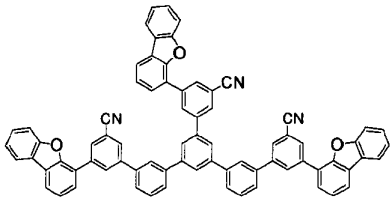
化合物 1A-35



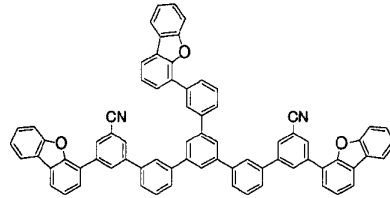
化合物 1A-36



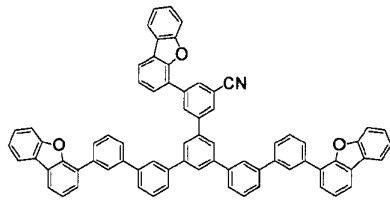
化合物 1A-37



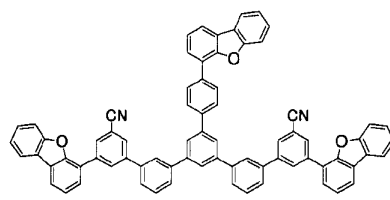
化合物 1A-38



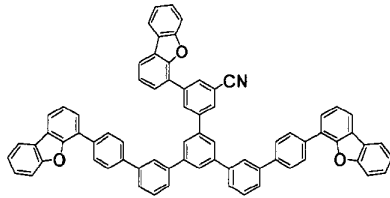
化合物 1A-39



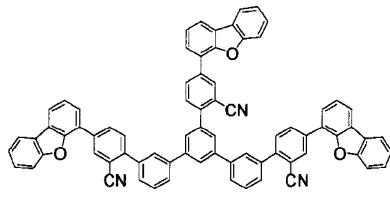
化合物 1A-40



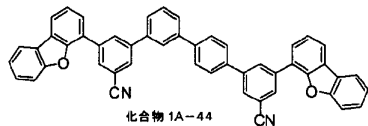
化合物 1A-41



化合物 1A-42



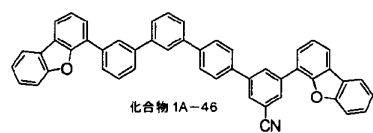
化合物 1A-43



化合物 1A-44



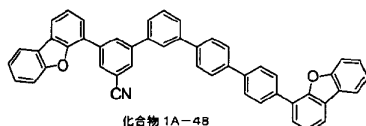
化合物 1A-45



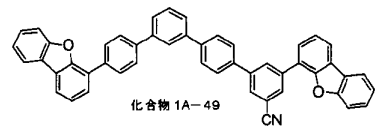
化合物 1A-46



化合物 1A-47



化合物 1A-48



化合物 1A-49

【 0 0 5 0 】

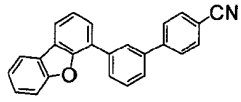
10

20

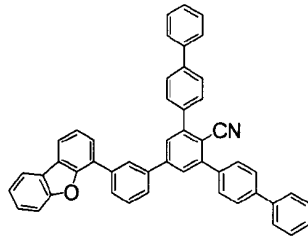
30

40

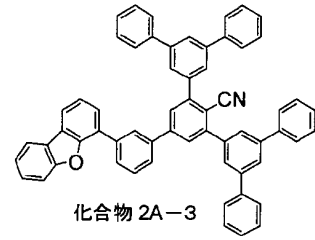
【化 1 0】



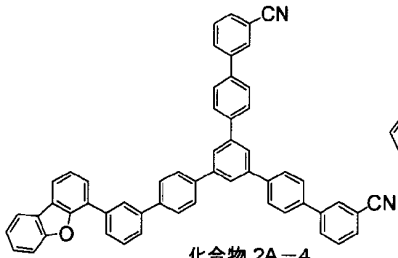
化合物 2A-1



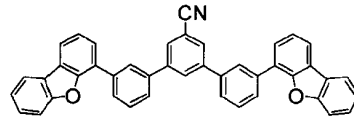
化合物 2A-2



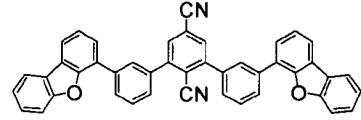
化合物 2A-3



化合物 2A-4



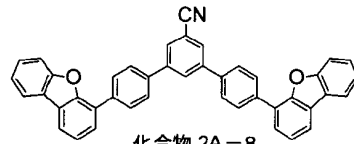
化合物 2A-5



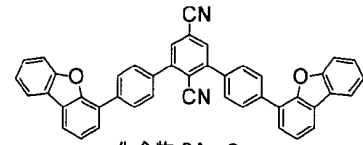
化合物 2A-6



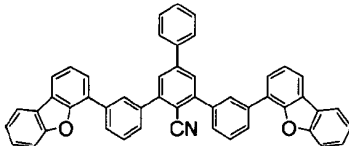
化合物 2A-7



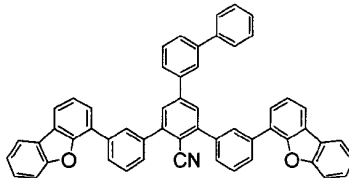
化合物 2A-8



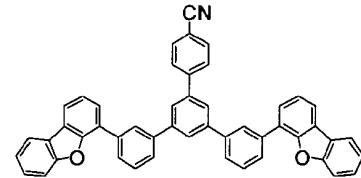
化合物 2A-9



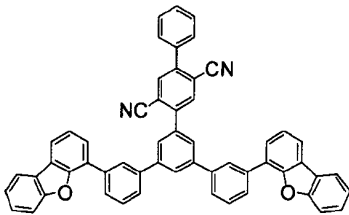
化合物 2A-10



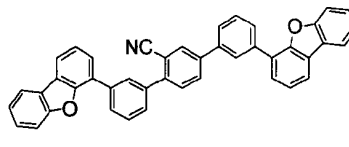
化合物 2A-11



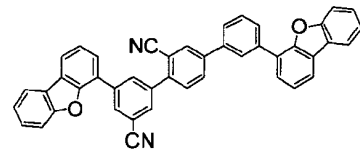
化合物 2A-12



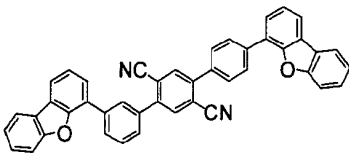
化合物 2A-13



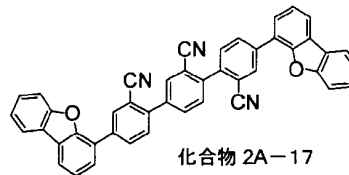
化合物 2A-14



化合物 2A-15



化合物 2A-16



化合物 2A-17

10

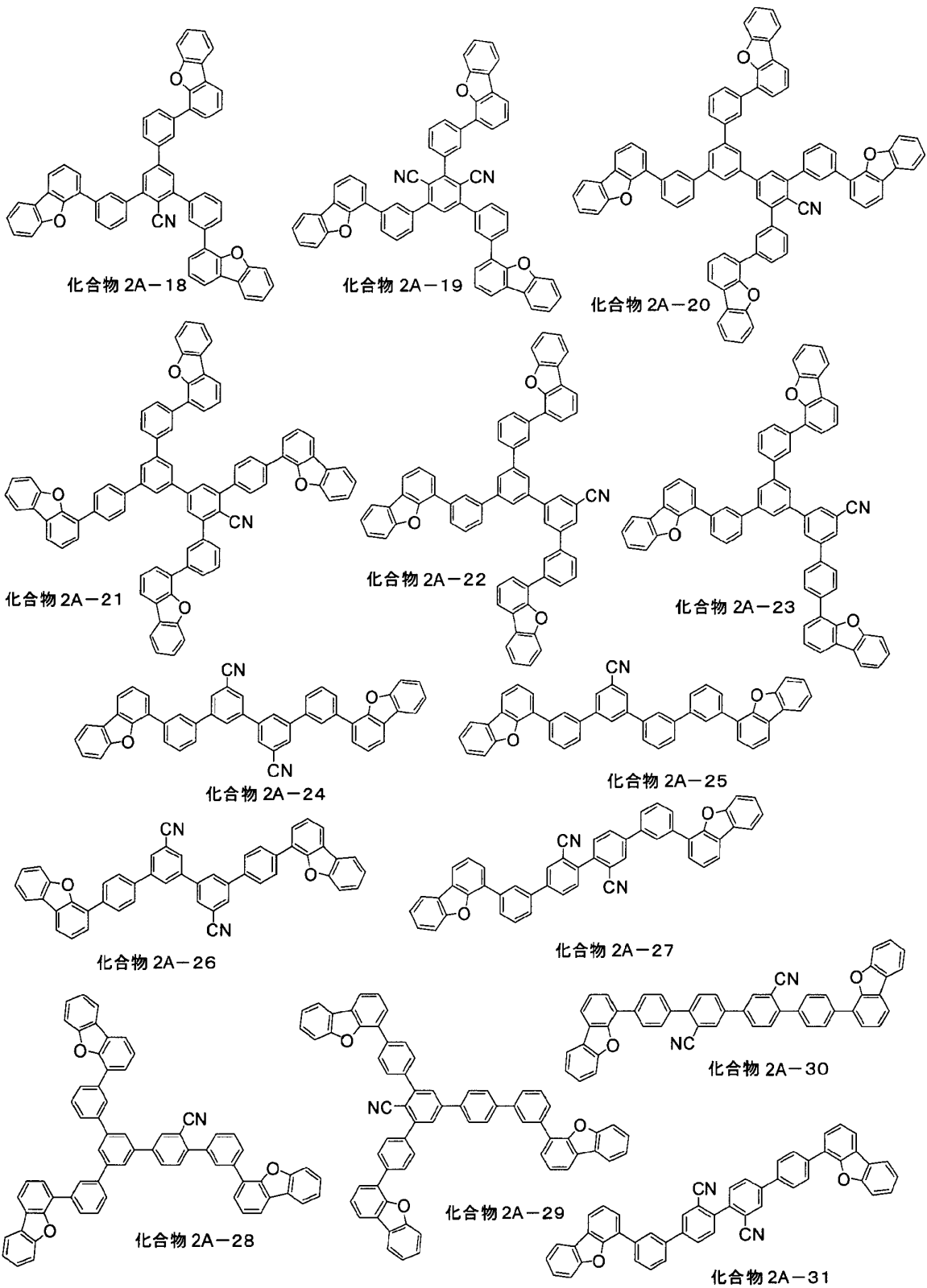
20

30

40

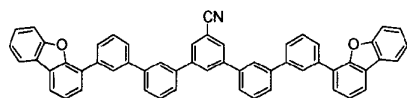
【 0 0 5 1 】

【化 1 1】

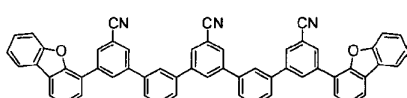


【 0 0 5 2 】

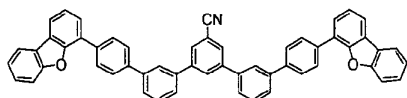
【化 1 2】



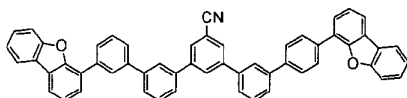
化合物 2A-32



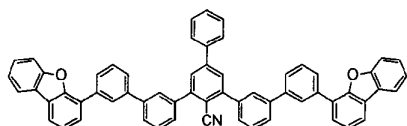
化合物 2A-33



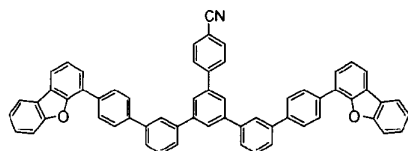
化合物 2A-34



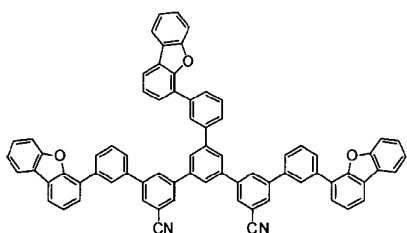
化合物 2A-35



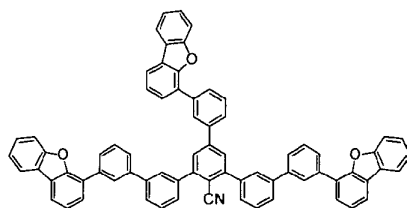
化合物 2A-36



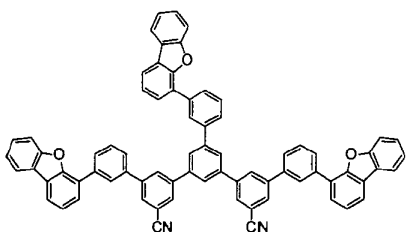
化合物 2A-37



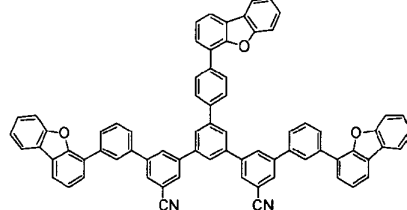
化合物 2A-38



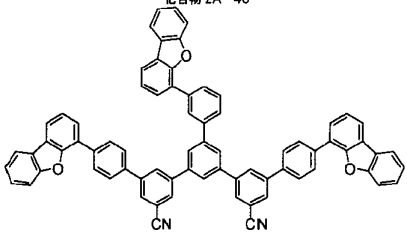
化合物 2A-39



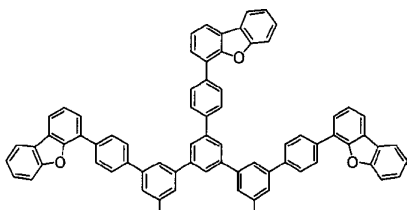
化合物 2A-40



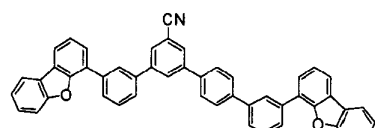
化合物 2A-41



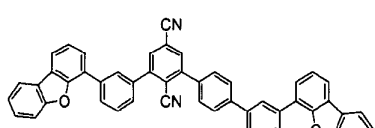
化合物 2A-42



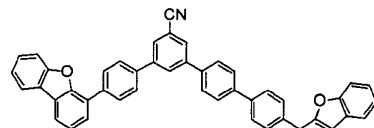
化合物 2A-43



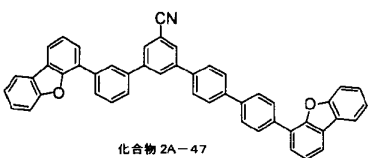
化合物 2A-44



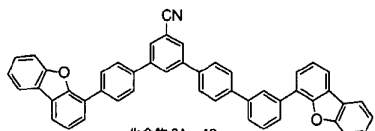
化合物 2A-45



化合物 2A-46



化合物 2A-47



化合物 2A-48



化合物 2A-49

【 0 0 5 3 】

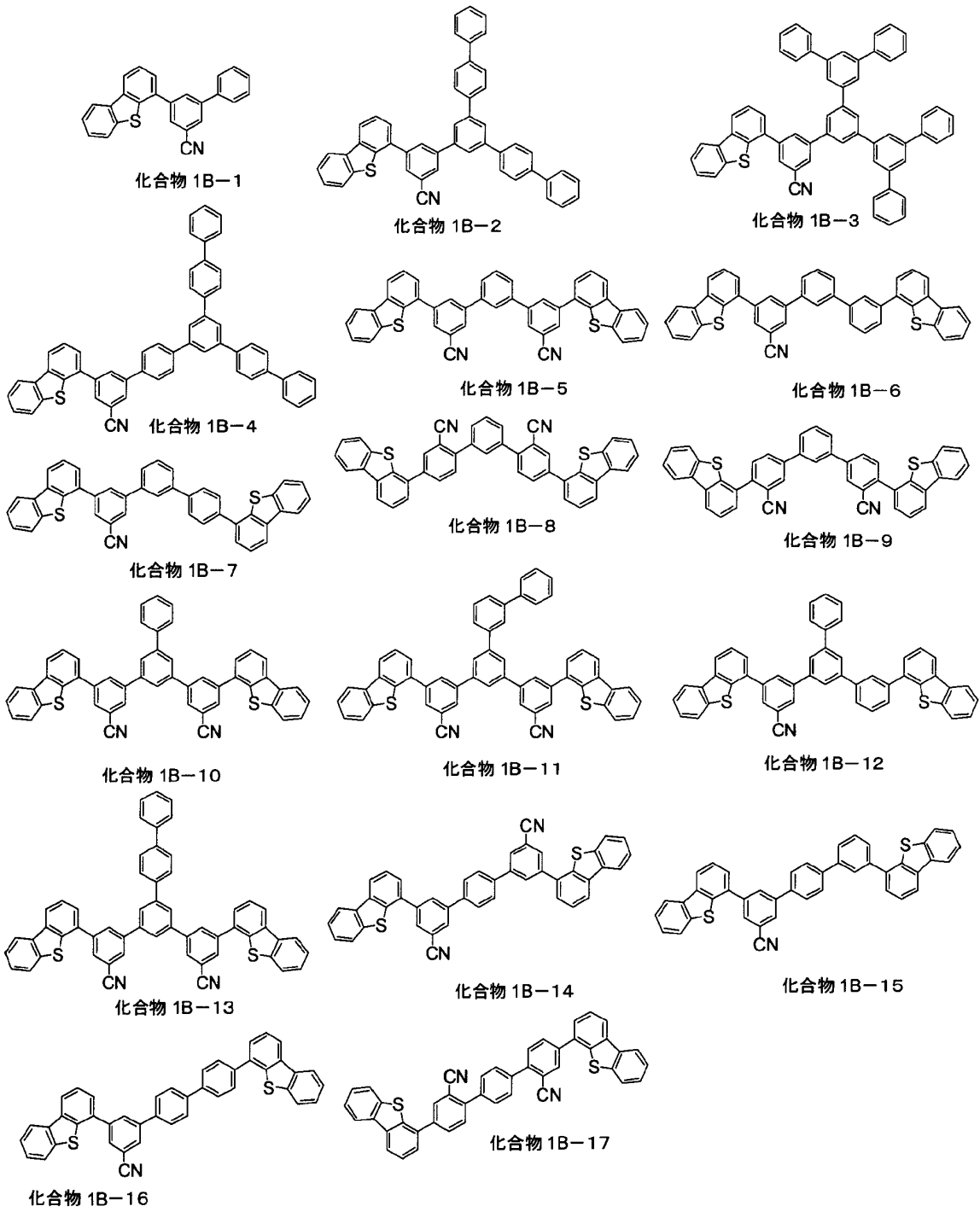
10

20

30

40

【化 1 3】



10

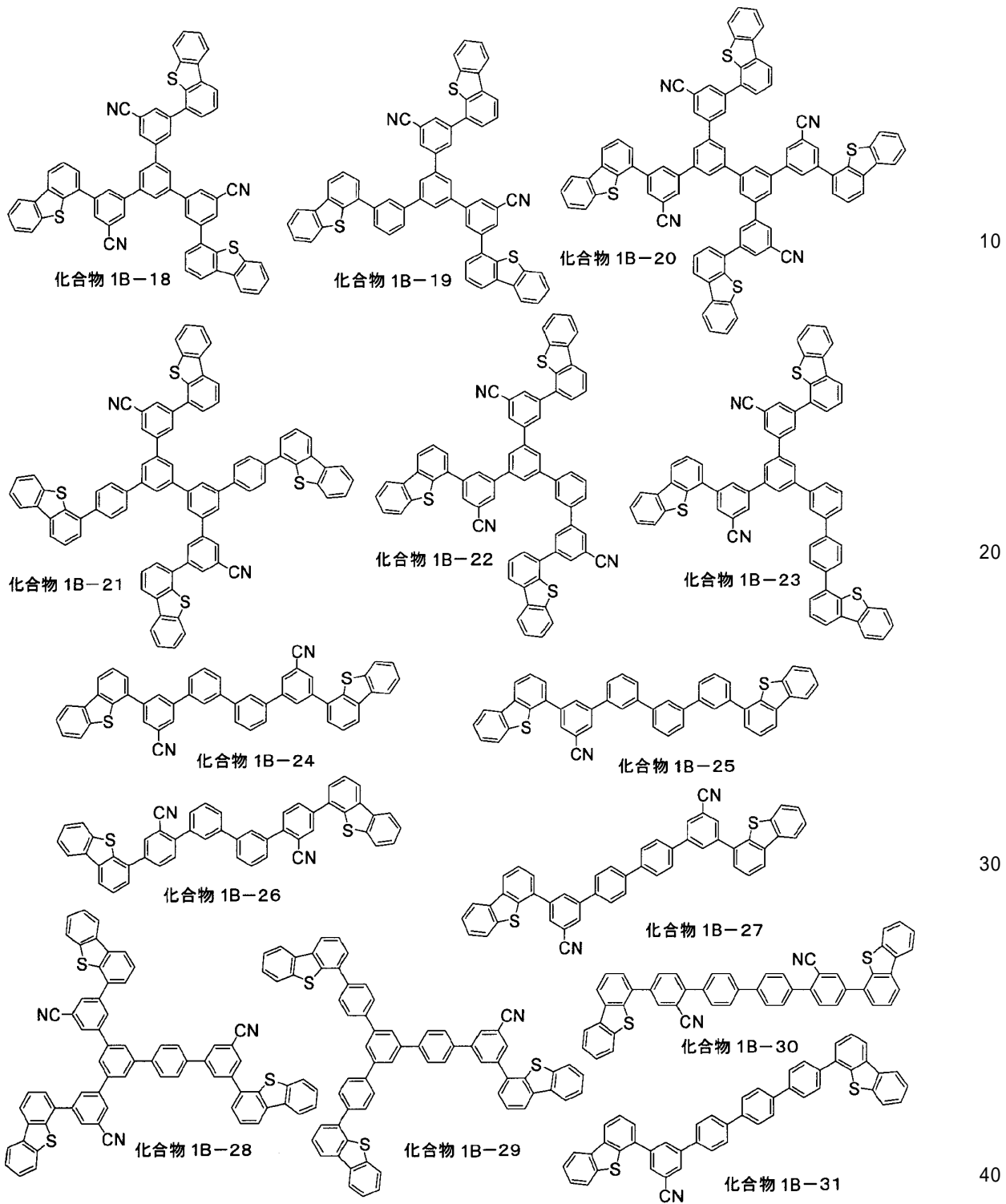
20

30

40

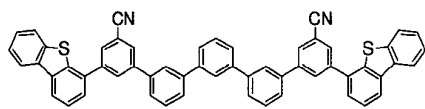
【 0 0 5 4 】

【化 1 4】

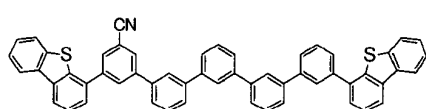


【 0 0 5 5 】

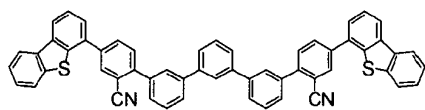
【化 1 5】



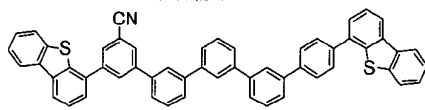
化合物 1B-32



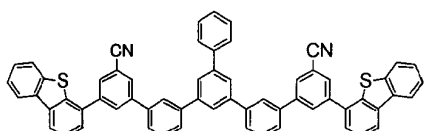
化合物 1B-33



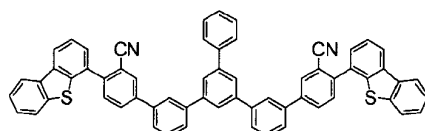
化合物 1B-34



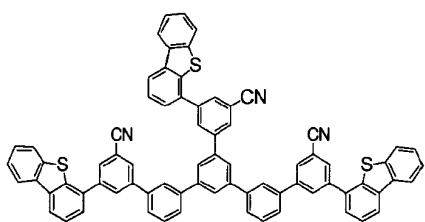
化合物 1B-35



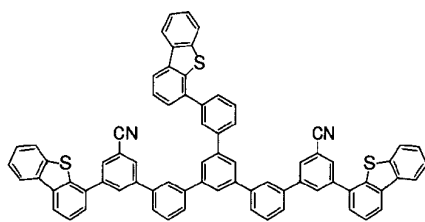
化合物 1B-36



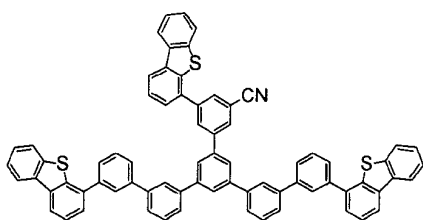
化合物 1B-37



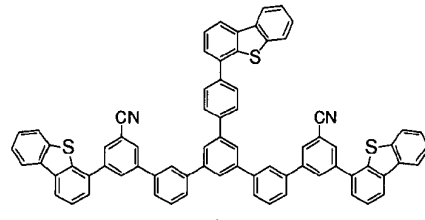
化合物 1B-38



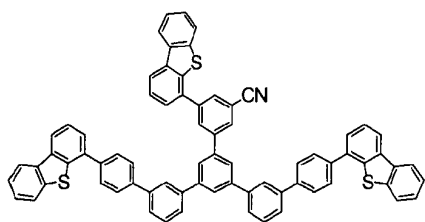
化合物 1B-39



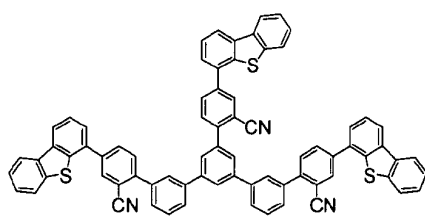
化合物 1B-40



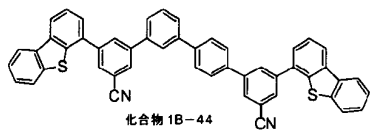
化合物 1B-41



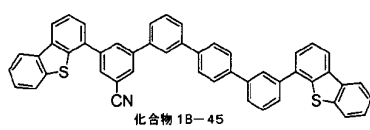
化合物 1B-42



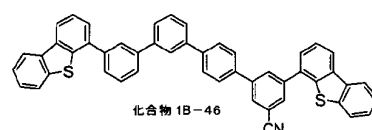
化合物 1B-43



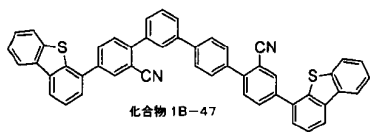
化合物 1B-44



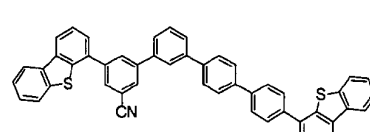
化合物 1B-45



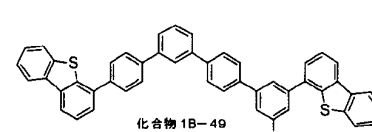
化合物 1B-46



化合物 1B-47



化合物 1B-48



化合物 1B-49

【 0 0 5 6 】

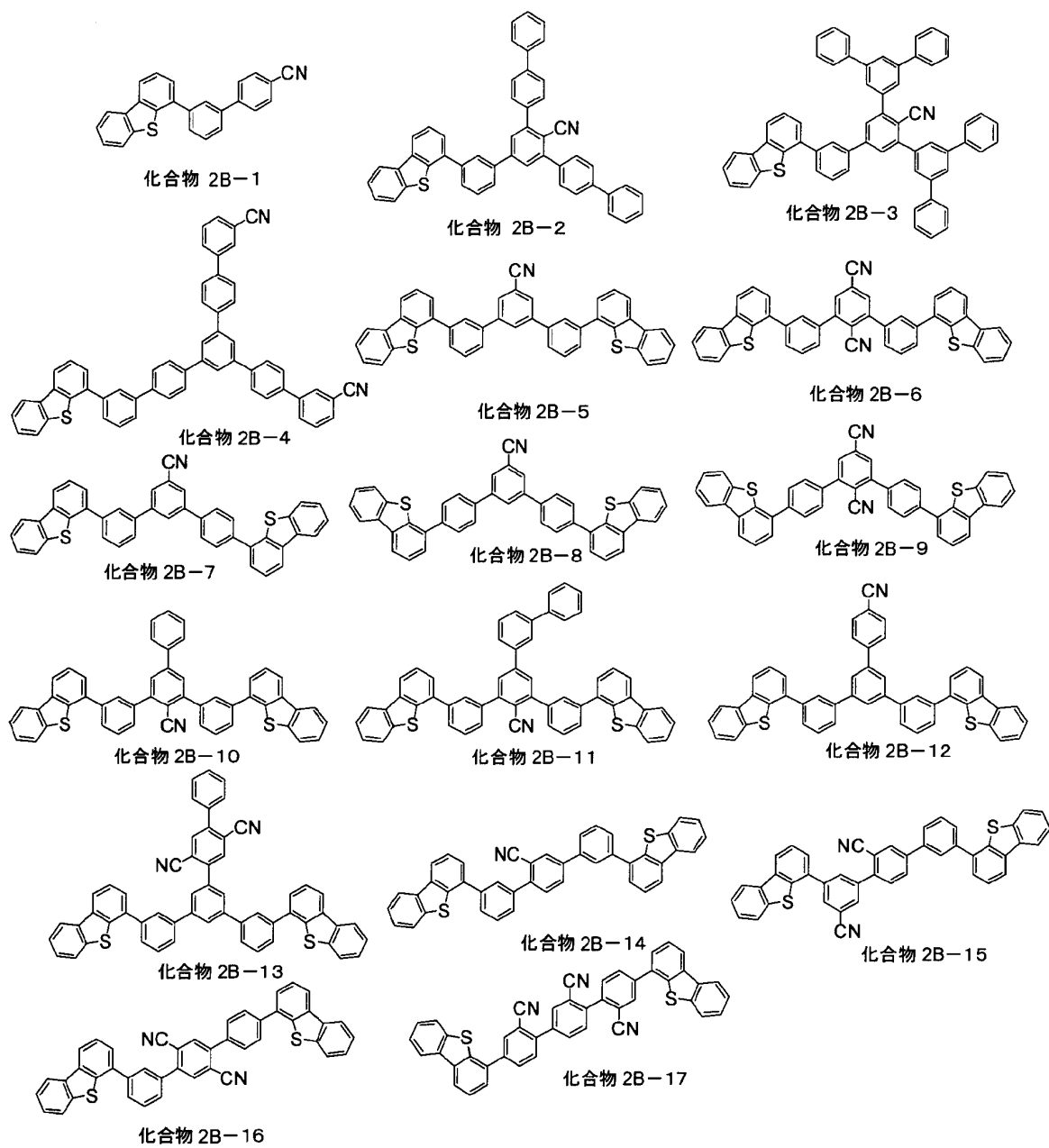
10

20

30

40

【化 1 6】



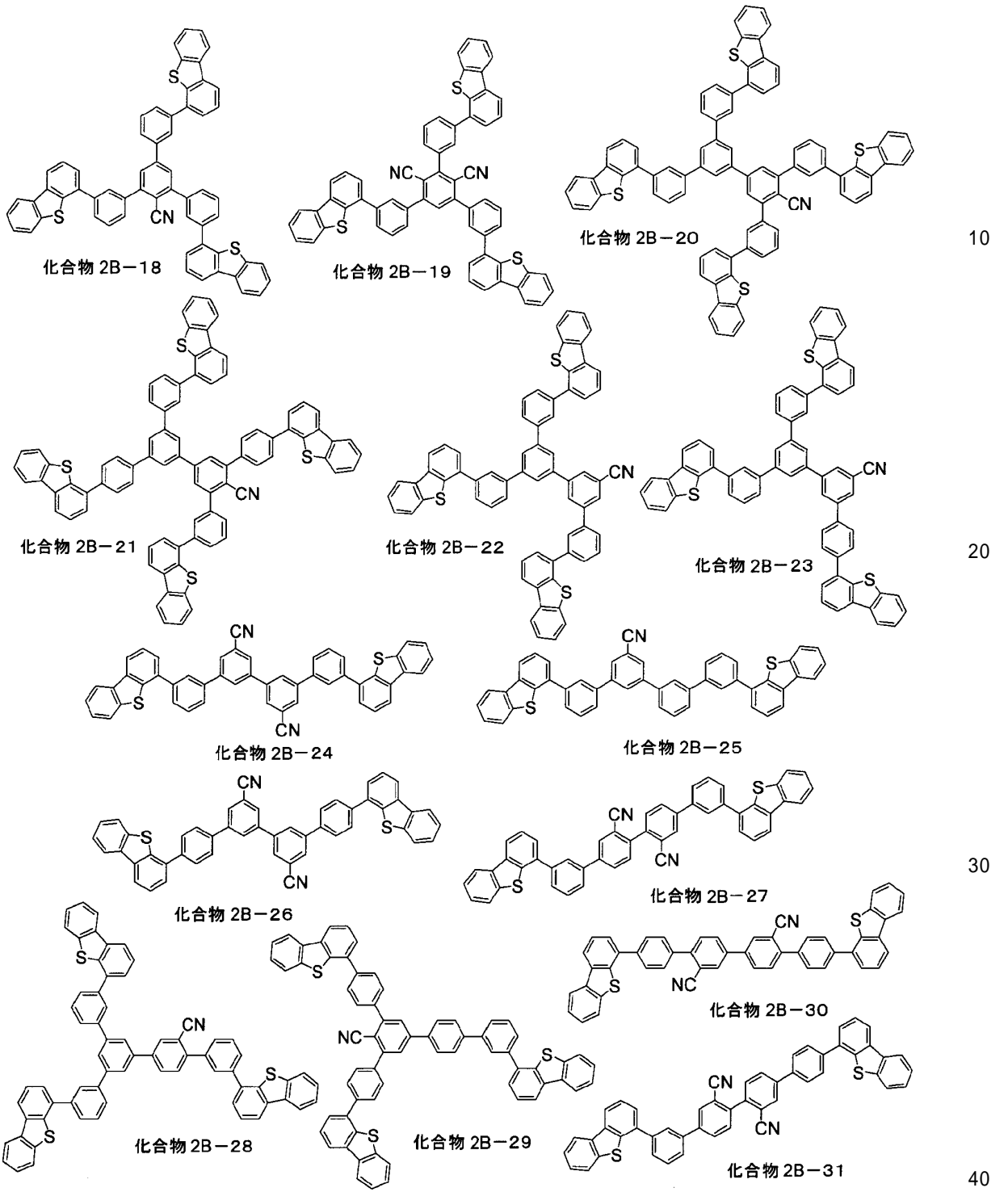
10

20

30

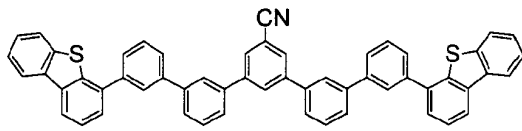
【 0 0 5 7 】

【化 17】

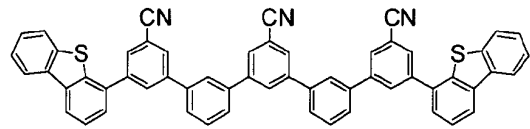


【 0 0 5 8 】

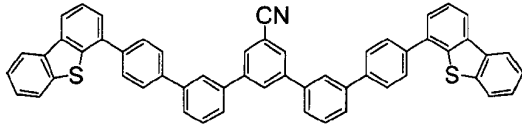
【化 1 8】



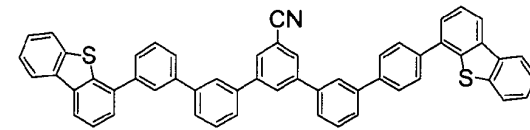
化合物 2B-32



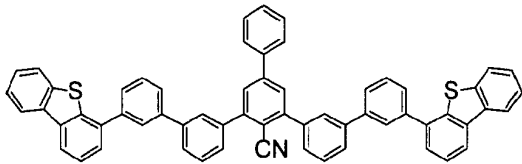
化合物 2B-33



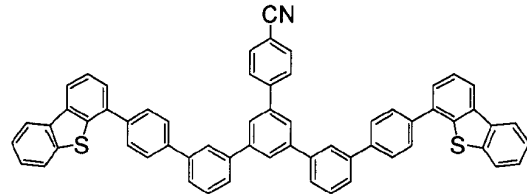
化合物 2B-34



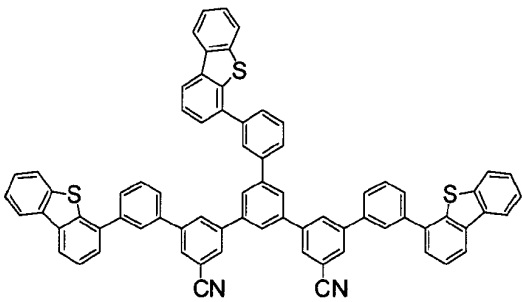
化合物 2B-35



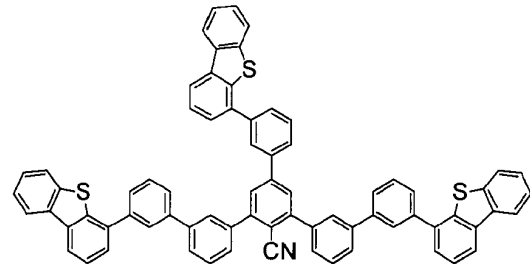
化合物 2B-36



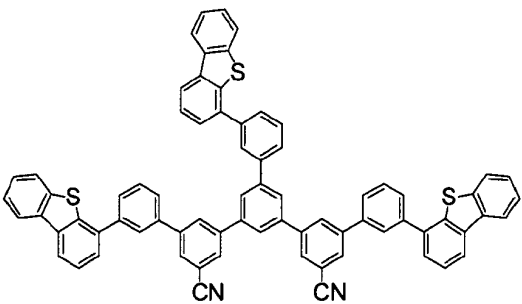
化合物 2B-37



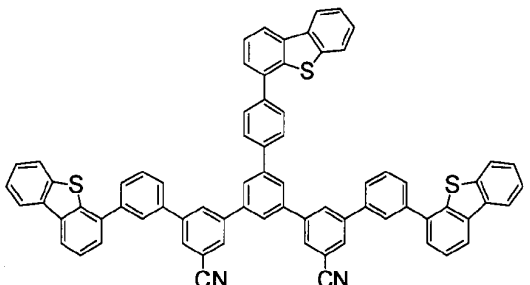
化合物 2B-38



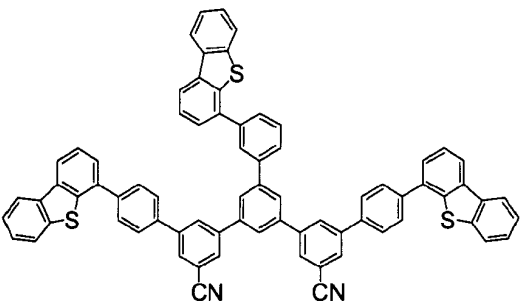
化合物 2B-39



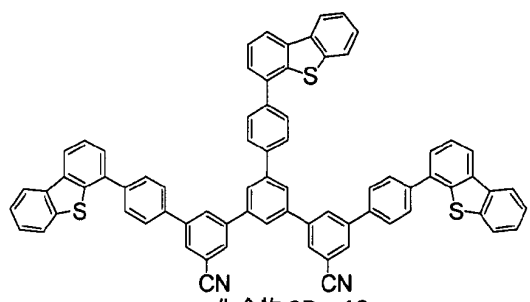
化合物 2B-40



化合物 2B-41



化合物 2B-42



化合物 2B-43

【 0 0 5 9 】

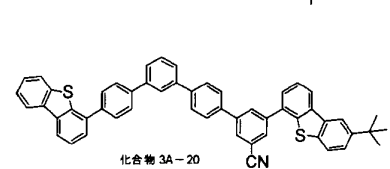
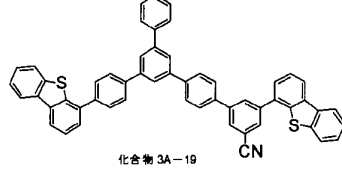
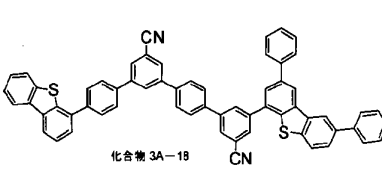
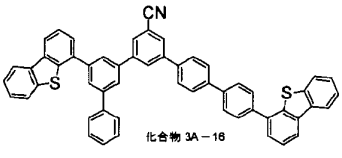
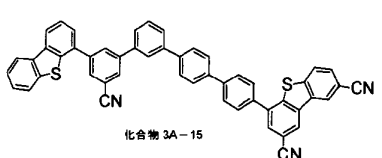
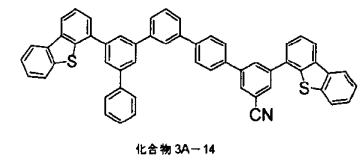
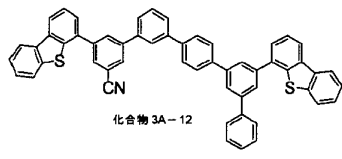
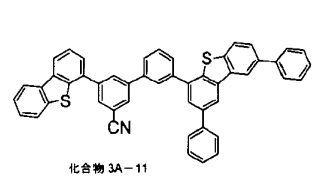
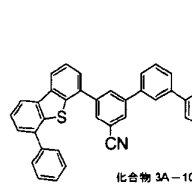
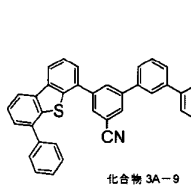
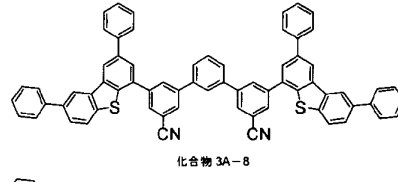
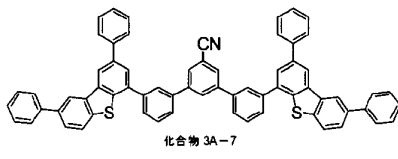
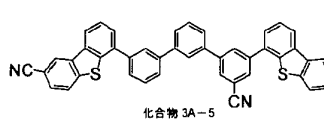
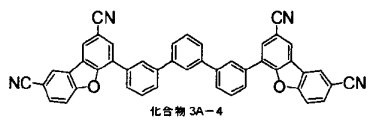
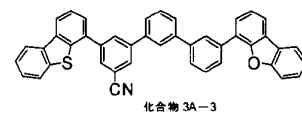
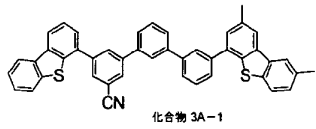
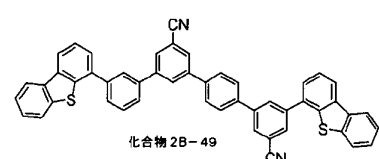
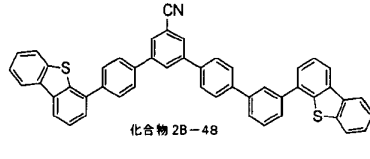
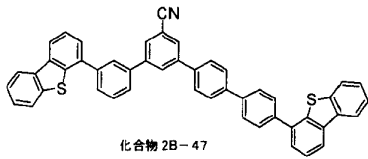
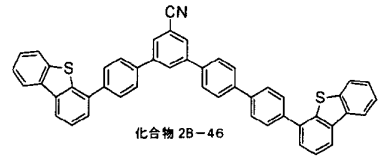
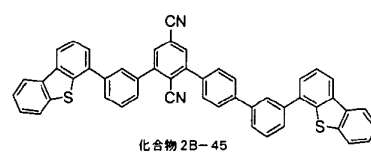
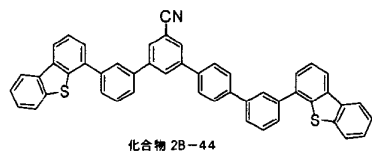
10

20

30

40

【化 1 9】



【 0 0 6 0 】

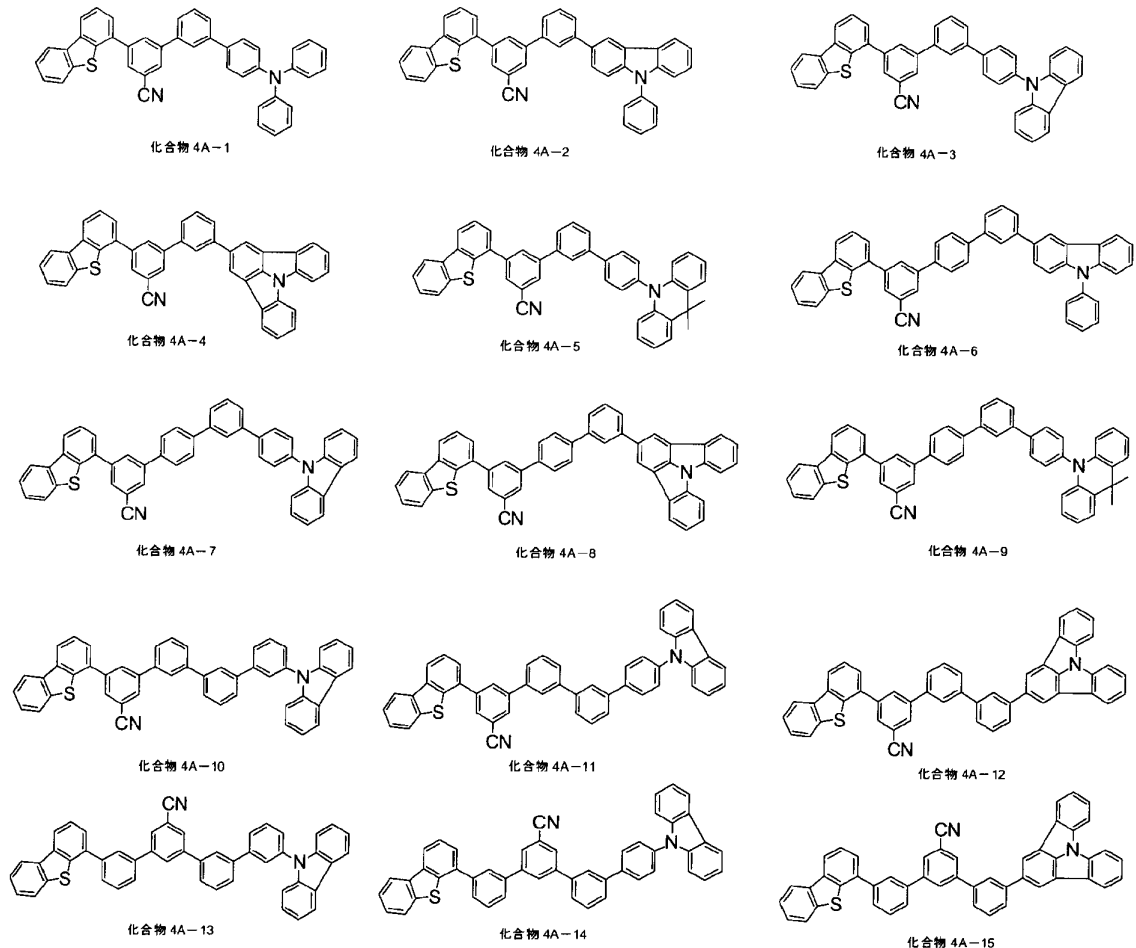
10

20

30

40

【化20】



10

20

【0061】

上記一般式(1)で表される化合物として例示した化合物は、対応するボロン酸又はボロン酸エステル又はボロン酸エステル塩などに対応するハロゲン化合物又はトリフェート化合物との間で、金属触媒(例えばPdやNiなど)と配位子(トリフェニルホスフィンやBuchwaldの配位子など)を用いたカップリング反応(例えば鈴木-宮浦カップリング)により合成することができる。例えば前述の特許文献1, 3に記載の方法により、合成できる。

30

【0062】

本発明において、一般式(1)で表される化合物は、その用途が限定されることはなく、有機層内のいずれの層に含有されてもよい。一般式(1)で表される化合物の導入層としては、発光層、発光層と陰極との間の層、発光層と陽極との間の層のいずれかに含有されるのが好ましく、発光層、発光層と陰極との間にあり発光層に隣接する有機層、又は発光層と陰極との間にあり陰極に隣接する有機層(好ましくは電子輸送層)のいずれかに含有されるのがより好ましく、発光層、電子輸送層、電子注入層、励起子ブロック層、正孔ブロック層、電子ブロック層のいずれか、若しくは複数に含有されるのがより好ましく、発光層、電子輸送層、正孔ブロック層のいずれかに含有されることが更に好ましく、発光層、又は電子輸送層に含有されることが特に好ましい。

40

また、一般式(1)で表される化合物は上記の複数の層で用いても良い。例えば、発光層と電子輸送層の両方に用いても良い。発光層にホスト材料として用いた場合、素子の耐久性を向上させることができ、電子輸送層に用いた場合は素子の効率を向上させ、また、駆動電圧を抑制することができるため好ましい。

一般式(1)で表される化合物を発光層中に含有させる場合、本発明の一般式(1)で表される化合物は発光層の全質量に対して0.1~99質量%含ませることが好ましく、

50

1 ~ 97質量%含ませることがより好ましく、10 ~ 96質量%含ませることが更に好ましい。一般式(1)で表される化合物を発光層以外の層に更に含有させる場合は、該発光層以外の層の全質量に対して70 ~ 100質量%含まれることが好ましく、85 ~ 100質量%含まれることがより好ましい。

【0063】

〔一般式(1)で表される電荷輸送材料〕

本発明は、上記一般式(1)で表される電荷輸送材料にも関する。

本発明の一般式(1)で表される化合物及び電荷輸送材料は、電子写真、有機トランジスタ、有機光電変換素子(エネルギー変換用途、センサー用途等)、有機電界発光素子等の有機エレクトロニクス素子に好ましく用いることができ、有機電界発光素子に用いるのが特に好ましい。

10

【0064】

〔本発明の電荷輸送材料を含有する組成物〕

本発明は前記電荷輸送材料を含む組成物にも関する。本発明の組成物において、一般式(1)で表される化合物の含有量は、組成物中の全固形分に対して30 ~ 99質量%であることが好ましく、50 ~ 97質量%であることがより好ましく、70 ~ 96質量%であることが更に好ましい。本発明の組成物における他に含有しても良い成分としては、有機物でも無機物でもよく、有機物としては、後述するホスト材料、蛍光発光材料、燐光発光材料、炭化水素材料として挙げた材料が適用でき、好ましくはホスト材料、燐光発光材料、炭化水素材料である。

20

本発明の組成物は蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、転写法、印刷法等の湿式製膜法により有機電界発光素子の有機層を形成することができる。

【0065】

〔本発明の電荷輸送材料を含有する薄膜〕

本発明は一般式(1)で表される電荷輸送材料を含有する薄膜にも関する。本発明の薄膜は、本発明の組成物を用いて蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、転写法、印刷法等の湿式製膜法により形成することができる。薄膜の膜厚は用途によっていかなる厚みでもよいが、好ましくは0.1nm ~ 1mmであり、より好ましくは0.5nm ~ 1μmであり、更に好ましくは1nm ~ 200nmであり、特に好ましくは1nm ~ 100nmである。

30

【0066】

〔有機電界発光素子〕

本発明の有機電界発光素子について詳細に説明する。

本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極からなる一对の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも一層の有機層とを有する有機電界発光素子であって、前記発光層に燐光発光材料を少なくとも一種含み、かつ、前記少なくとも一層の有機層のいずれか少なくとも一層に本発明の一般式(1)で表される化合物を含む。発光素子の性質上、一对の電極である陽極及び陰極のうち少なくとも一方の電極は、透明若しくは半透明であることが好ましい。

有機層としては、発光層以外に、正孔注入層、正孔輸送層、ブロック層(正孔ブロック層、励起子ブロック層など)、電子輸送層などが挙げられる。これらの有機層は、それぞれ複数層設けてもよく、複数層設ける場合には同一の材料で形成してもよいし、層毎に異なる材料で形成してもよい。

40

図1に、本発明に係る有機電界発光素子の構成の一例を示す。図1の有機電界発光素子10は、基板2上に、一对の電極(陽極3と陰極9)の間に発光層6を含む有機層を有する。有機層としては、陽極3側から正孔注入層4、正孔輸送層5、発光層6、正孔ブロック層7及び電子輸送層8がこの順に積層されている。

【0067】

<有機層の構成>

前記有機層の層構成としては、特に制限はなく、有機電界発光素子の用途、目的に応じ

50

て適宜選択することができるが、前記透明電極上に又は前記半透明電極上に形成されるのが好ましい。この場合、有機層は、前記透明電極又は前記半透明電極上の前面又は一面に形成される。

有機層の形状、大きさ、及び厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0068】

具体的な層構成として、下記が挙げられるが本発明はこれらの構成に限定されるものではない。

- ・陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 陰極 10
- ・陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- ・陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / ブロック層 / 発光層 / ブロック層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

有機電界発光素子の素子構成、基板、陰極及び陽極については、例えば、特開2008-270736号公報に詳述されており、該公報に記載の事項を本発明に適用することができる。

【0069】

<基板>

本発明で使用する基板としては、有機層から発せられる光を散乱又は減衰させない基板であることが好ましい。有機材料の場合には、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

<陽極>

陽極は、通常、有機層に正孔を供給する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。前述のごとく、陽極は、通常透明陽極として設けられる。

<陰極>

陰極は、通常、有機層に電子を注入する電極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極材料の中から適宜選択することができる。

【0070】

<有機層>

本発明における有機層について説明する。

【0071】

(有機層の形成)

本発明の有機電界発光素子において、各有機層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、転写法、印刷法、スピコート法、バーコート法等の溶液塗布法のいずれによっても好適に形成することができる。

【0072】

(発光層)

発光層は、電界印加時に、陽極、正孔注入層又は正孔輸送層から正孔を受け取り、陰極、電子注入層又は電子輸送層から電子を受け取り、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層である。本発明の有機電界発光素子における発光層は、少なくとも一種の燐光発光材料を含有する。

【0073】

(発光材料)

本発明では、発光層に含有される少なくとも一種の燐光発光材料に加えて、発光材料として、蛍光発光材料や、発光層に含有される燐光発光材料とは異なる燐光発光材料を用いることができる。

これら蛍光発光材料や燐光発光材料については、例えば、特開2008-270736号公報の段落番号[0100]~[0164]、特開2007-266458号公報の段落番号[0088]~[0090]に詳述されており、これら公報の記載の事項を本発明に適用することができる。

【0074】

本発明に使用できる燐光発光材料としては、例えば、US6303238B1、US6097147、WO00/57676、WO00/70655、WO01/08230、WO01/39234A2、WO01/41512A1、WO02/02714A2、WO02/15645A1、WO02/44189A1、WO05/19373A2、特開2001-247859、特開2002-302671、特開2002-117978、特開2003-133074、特開2002-235076、特開2003-123982、特開2002-170684、EP1211257、特開2002-226495、特開2002-234894、特開2001-247859、特開2001-298470、特開2002-173674、特開2002-203678、特開2002-203679、特開2004-357791、特開2006-256999、特開2007-19462、特開2007-84635、特開2007-96259等の特許文献に記載の燐光発光化合物などが挙げられ、中でも、更に好ましい発光材料としては、Ir錯体、Pt錯体、Cu錯体、Re錯体、W錯体、Rh錯体、Ru錯体、Pd錯体、Os錯体、Eu錯体、Tb錯体、Gd錯体、Dy錯体、及びCe錯体等の燐光発光性金属錯体化合物が挙げられる。特に好ましくは、Ir錯体、Pt錯体、又はRe錯体であり、中でも金属-炭素結合、金属-窒素結合、金属-酸素結合、金属-硫黄結合の少なくとも一つの配位様式を含むIr錯体、Pt錯体、又はRe錯体が好ましい。更に、発光効率、駆動耐久性、色度等の観点で、Ir錯体、Pt錯体が特に好ましく、Ir錯体が最も好ましい。

10

20

これら燐光発光性金属錯体化合物は、発光層において、前記一般式(1)で表される化合物と共に含有されるのが好ましい。

【0075】

本発明における発光層に含有される燐光発光材料としては、以下に示す一般式(E-1)で表されるイリジウム錯体を用いることが好ましい。

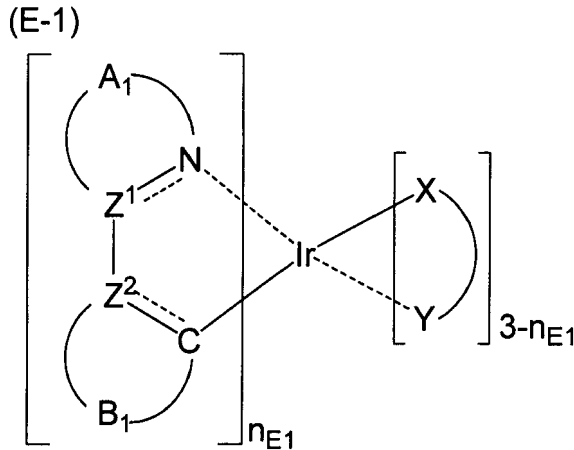
30

【0076】

一般式(E-1)について説明する。

【0077】

【化21】



40

【0078】

50

一般式 (E - 1) 中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、炭素原子又は窒素原子を表す。

A_1 は Z^1 と窒素原子と共に 5 又は 6 員のヘテロ環を形成する原子群を表す。

B_1 は Z^2 と炭素原子と共に 5 又は 6 員環を形成する原子群を表す。

(X - Y) はモノアニオン性の二座配位子を表す。

n_{E_1} は 1 ~ 3 の整数を表す。

【0079】

n_{E_1} は 1 ~ 3 の整数を表し、好ましくは 2 又は 3 である。

Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、炭素原子又は窒素原子を表す。 Z^1 及び Z^2 として好ましくは炭素原子である。

【0080】

A_1 は Z^1 と窒素原子と共に 5 又は 6 員のヘテロ環を形成する原子群を表す。 A_1 、 Z^1 及び窒素原子を含む 5 又は 6 員のヘテロ環としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環などが挙げられる。

錯体の安定性、発光波長制御及び発光量子収率の観点から、 A_1 、 Z^1 及び窒素原子で形成される 5 又は 6 員のヘテロ環として好ましくは、ピリジン環、ピラジン環、イミダゾール環、ピラゾール環であり、より好ましくはピリジン環、イミダゾール環、ピラジン環であり、更に好ましくはピリジン環、イミダゾール環であり、最も好ましくはピリジン環である。

【0081】

前記 A_1 、 Z^1 及び窒素原子で形成される 5 又は 6 員のヘテロ環は置換基を有していてもよく、置換基としては前記置換基群 A が適用できる。置換基は発光波長や電位の制御のために適宜選択されるが、短波長化させる場合には電子供与性基、フッ素原子、芳香環基が好ましく、例えばアルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、フッ素原子、アリーール基、芳香族ヘテロ環基などが選択される。また長波長化させる場合には電子求引性基が好ましく、例えばシアノ基、ペルフルオロアルキル基などが選択されることが好ましい。分子間相互作用を調整する目的ではアルキル基、シクロアルキル基、アリーール基などが選択されることが好ましい。

【0082】

炭素上の置換基として好ましくはアルキル基、ペルフルオロアルキル基、アリーール基、芳香族ヘテロ環基、ジアルキルアミノ基、ジアリーールアミノ基、アルコキシ基、シアノ基、フッ素原子である。

【0083】

窒素上の置換基として好ましくは、アルキル基、アリーール基、芳香族ヘテロ環基であり、錯体の安定性の観点からアルキル基、アリーール基が好ましい。

前記置換基同士は連結して縮合環を形成していてもよく、形成される環としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、チオフエン環、フラン環などが挙げられる。これら形成される環は置換基を有していてもよく、置換基としては前述の炭素原子上の置換基、窒素原子上の置換基が挙げられる。

【0084】

B_1 は Z^2 と炭素原子を含む 5 又は 6 員環を表す。 B_1 、 Z^2 及び炭素原子で形成される 5 又は 6 員環としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、チオフエン環、フラン環などが挙げられる。

錯体の安定性、発光波長制御及び発光量子収率の観点から B_1 、 Z^2 及び炭素原子で形成される 5 又は 6 員環として好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、チオフエン環であり、より好ましくはベンゼン環、ピリジン環、ピラゾール環であり、更に好ましくはベンゼン環、ピリジン環である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

前記 B_1 、 Z^2 及び炭素原子で形成される 5 又は 6 員環は置換基を有していてもよく、炭素原子上の置換基としては前記置換基群 A が、窒素原子上の置換基としては前記置換基群 B が適用できる。炭素上の置換基として好ましくはアルキル基、ペルフルオロアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルコキシ基、シアノ基、フッ素原子である。

【 0 0 8 6 】

置換基は発光波長や電位の制御のために適宜選択されるが、長波長化させる場合には電子供与性基、芳香環基が好ましく、例えばアルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリール基、芳香族ヘテロ環基などが選択される。また短波長化させる場合には電子求引性基が好ましく、例えばフッ素原子、シアノ基、ペルフルオロアルキル基などが選択される。分子間相互作用を調整する目的ではアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などが選択されることが好ましい。

10

【 0 0 8 7 】

窒素上の置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基であり、錯体の安定性の観点からアルキル基、アリール基が好ましい。前記置換基同士は連結して縮合環を形成していてもよく、形成される環としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラゾール環、チオフェン環、フラン環などが挙げられる。これら形成される環は置換基を有していてもよく、置換基としては前述の炭素原子上の置換基、窒素原子上の置換基が挙げられる。

20

また前記 A_1 、 Z^1 及び窒素原子で形成される 5 又は 6 員のヘテロ環の置換基と、前記 B_1 、 Z^2 及び炭素原子で形成される 5 又は 6 員環の置換基とが連結して、前述と同様の縮合環を形成していてもよい。

【 0 0 8 8 】

(X - Y) は、二座のモノアニオン性配位子を示す。二座のモノアニオン性配位子の例としては、Lamansky らの国際公開第 02 / 15645 号の 89 ~ 90 頁に記載されている。

【 0 0 8 9 】

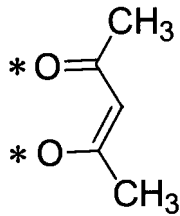
(X - Y) で表される配位子としては、従来公知の金属錯体に用いられる種々の公知の配位子があるが、例えば、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」Springer-Verlag 社 H. Yersin 著 1987 年発行、「有機金属化学 - 基礎と応用 -」裳華房社 山本明夫著 1982 年発行等に記載の配位子 (例えば、ハロゲン配位子 (好ましくは塩素配位子)、含窒素ヘテロアリール配位子 (例えば、ピピリジル、フェナントロリンなど)、ジケトン配位子 (例えば、アセチルアセトンなど) が挙げられる。(X - Y) で表される配位子として好ましくは、ジケトン類あるいはピコリン酸誘導体であり、錯体の安定性と高い発光効率が得られる観点から以下に示されるアセチルアセトネート (acac) であることが最も好ましい。

30

【 0 0 9 0 】

40

【化22】



acac

10

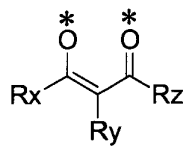
【0091】

*はイリジウムへの配位位置を表す。

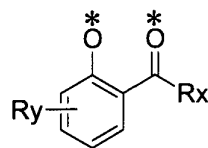
(X - Y)で表される配位子としては下記一般式(1-1)~(1-14)が好ましいが、本発明はこれらに限定されない。

【0092】

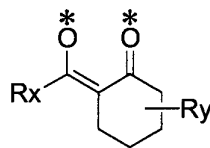
【化23】



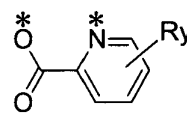
(I-1)



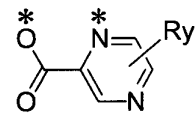
(I-2)



(I-3)

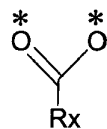


(I-4)

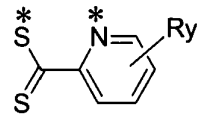


(I-5)

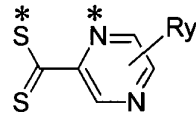
20



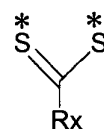
(I-6)



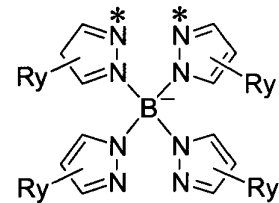
(I-7)



(I-8)

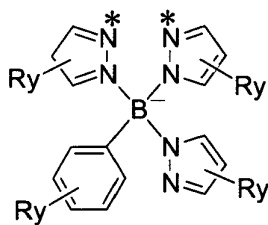


(I-9)

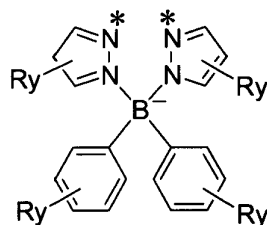


(I-10)

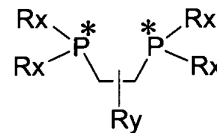
30



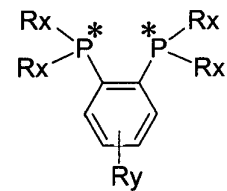
(I-11)



(I-12)



(I-13)



(I-14)

40

【0093】

*は一般式(E-1)におけるイリジウムへの配位位置を表す。Rx、Ry及びRzはそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。

【0094】

Rx、Ry及びRzが置換基を表す場合、該置換基としては前記置換基群Aから選ばれる置換基が挙げられる。好ましくは、Rx、Rzはそれぞれ独立にアルキル基、ペルフルオロアルキル基、フッ素原子、アリール基のいずれかであり、より好ましくは炭素数1~

50

4のアルキル基、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基、フッ素原子、置換されていても良いフェニル基であり、最も好ましくはメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、フェニル基である。R_yは好ましくは水素原子、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、フッ素原子、アリール基のいずれかであり、より好ましくは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、置換されていても良いフェニル基であり、最も好ましくは水素原子、メチル基のいずれかである。これら配位子は素子中で電荷を輸送したり励起によって電子が集中する部位ではないと考えられるため、R_x、R_y、R_zは化学的に安定な置換基であれば良く、本発明の効果にも影響を及ぼさない。

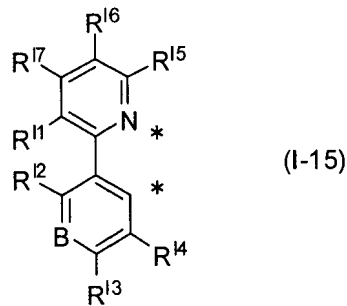
【0095】

また、配位子として一般式(I-15)に示すモノアニオン性配位子を用いる事も好ましい。

10

【0096】

【化24】



20

【0097】

一般式(I-15)におけるR^I₁~R^I₄は置換基群Aから選ばれる置換基を表し、BはCR又は窒素原子を表す。Rは置換基群Aから選ばれる置換基を表す。R^I₅~R^I₇は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、-CN、ペルフルオロアルキル基、トリフルオロビニル基、-CO₂R、-C(O)R、-NR₂、-NO₂、-OR、ハロゲン原子、アリール基又はヘテロアリール基を表し、更に置換基Aを有していてもよい。Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。*は一般式(E-1)におけるイリジウムへの配位位置を表す。

30

R^I₁、R^I₅、R^I₆、R^I₇は、任意の2つが互いに結合して縮合4~7員環を形成してもよく、該縮合4~7員環は、シクロアルキル、アリール又はヘテロアリールであり、該縮合4~7員環は更に置換基Zを有していてもよい。

Zはそれぞれ独立に、ハロゲン原子、-R^{''}、-OR^{''}、-N(R^{''})₂、-SR^{''}、-C(O)R^{''}、-C(O)OR^{''}、-C(O)N(R^{''})₂、-CN、-NO₂、-SO₂、-SOR^{''}、-SO₂R^{''}、又は-SO₃R^{''}を表し、R^{''}はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

40

R^I₁~R^I₇の好ましい範囲は、後述の一般式(E-3)におけるR^T₁~R^T₇の好ましい範囲と同様である。Bとして好ましくはCRであり、Rとして好ましくはアリール基であり、より好ましくは炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基(例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等)であり、特に好ましくはフェニル基である。

【0098】

(X-Y)としてより好ましくは(I-1)、(I-4)、(I-15)であり、特に好ましくは(I-1)、(I-15)である。これらの配位子を有する錯体は、対応する配位子前駆体を用いることで公知の合成例と同様に合成できる。例えば国際公開2009-073245号46ページに記載の方法と同様に、市販のジフルオロアセチルアセトン

50

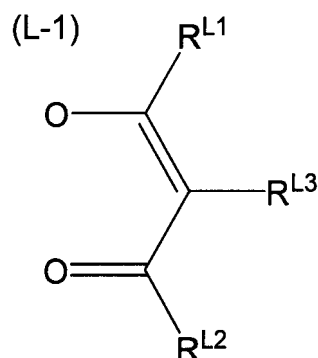
を用いて以下に示す方法で合成する事ができる。

【0099】

(X - Y) で表される二座のモノアニオン性配位子として好ましくは、下記一般式 (L - 1) 表される二座のモノアニオン配位子である。

【0100】

【化25】



10

【0101】

一般式 (L - 1) 中、R^{L1} 及び R^{L2} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

20

R^{L3} は水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

【0102】

R^{L1} ~ R^{L3} で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよい。置換基を有する場合の置換基としては、上記置換基 Z' が挙げられ、好ましい置換基 Z' としては、フェニル基、芳香族ヘテロ環基、フッ素原子、シリル基、アミノ基、シアノ基又はこれらを組み合わせて成る基であり、フェニル基、フッ素原子、シアノ基がより好ましい。R^{L1} ~ R^{L3} で表されるアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

【0103】

R^{L1} ~ R^{L3} で表されるアリール基は縮環していてもよく、置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の置換基としては、前述の置換基 Z' が挙げられ、置換基 Z' としては、アルキル基又はアリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。R^{L1} ~ R^{L3} で表されるアリール基は、好ましくは炭素数 6 ~ 30 のアリール基であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 18 のアリール基である。

30

【0104】

R^{L1} ~ R^{L3} で表されるヘテロアリール基は、縮環していてもよく、置換基を有していてもよい。置換基を有する場合の置換基としては、前述の置換基 Z' が挙げられ、置換基 Z' としては、アルキル基又はアリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。R^{L1} ~ R^{L3} で表されるヘテロアリール基は、好ましくは炭素数 4 ~ 12 のヘテロアリール基であり、より好ましくは炭素数 4 ~ 10 のヘテロアリール基である。

40

【0105】

R^{L1} 及び R^{L2} として好ましくは、アルキル基又はアリール基であり、より好ましくはアルキル基又はフェニル基であり、特に好ましくはアルキル基である。

R^{L1} 及び R^{L2} で表されるアルキル基として、好ましくは総炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、iso - プロピル基、iso - ブチル基、t - ブチル基、n - ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、iso - ブチル基、又は t - ブチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0106】

50

R^{L3} として好ましくは、水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、より好ましくは水素原子又はアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。

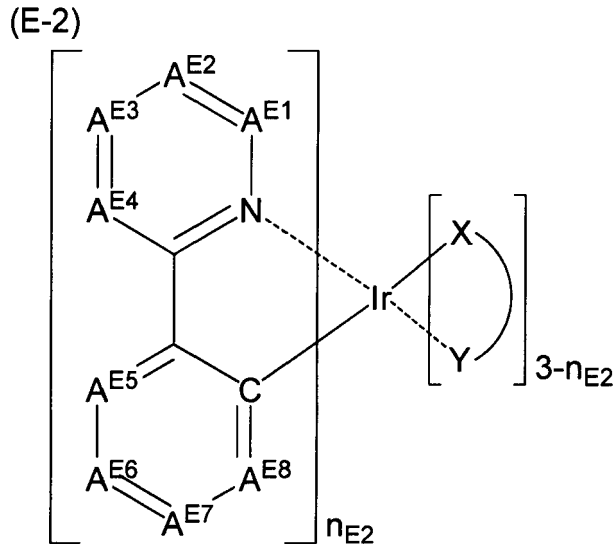
【0107】

一般式(E-1)で表されるIr錯体の好ましい態様は、一般式(E-2)で表されるIr錯体材料である。

次に一般式(E-2)について説明する。

【0108】

【化26】



10

20

【0109】

一般式(E-2)中、 $A^{E1} \sim A^{E8}$ はそれぞれ独立に、窒素原子又はC-R^Eを表す。

R^Eは水素原子又は置換基を表す。

(X-Y)はモノアニオン性の二座配位子を表す。

n_{E2}は1~3の整数を表す。

30

【0110】

$A^{E1} \sim A^{E8}$ はそれぞれ独立に、窒素原子又はC-R^Eを表す。R^Eは水素原子又は置換基を表し、R^E同士が互いに連結して環を形成していてもよい。形成される環としては、前述の一般式(E-1)において述べた縮合環と同様のものが挙げられる。R^Eで表される置換基としては、前記置換基群Aとして挙げたものが適用できる。

$A^{E1} \sim A^{E4}$ として好ましくはC-R^Eであり、 $A^{E1} \sim A^{E4}$ がC-R^Eである場合に、 A^{E3} のR^Eとして好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素原子、又はシアノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はフッ素原子であり、特に好ましくは水素原子、又はフッ素原子であり、 A^{E1} 、 A^{E2} 及び A^{E4} のR^Eとして好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、フッ素原子、又はシアノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はフッ素原子であり、特に好ましくは水素原子である。

40

【0111】

$A^{E5} \sim A^{E8}$ として好ましくはC-R^Eであり、 $A^{E5} \sim A^{E8}$ がC-R^Eである場合に、R^Eとして好ましくは水素原子、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルオキシ基、シアノ基、又はフッ素原子であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、アリール基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、又はフッ素原子であり、更

50

に好ましくは、水素原子、アルキル基、トリフルオロメチル基、又はフッ素原子である。また可能な場合は置換基同士が連結して縮環構造を形成してもよい。発光波長を短波長側にシフトさせる場合、 A^{E6} が窒素原子であることが好ましい。

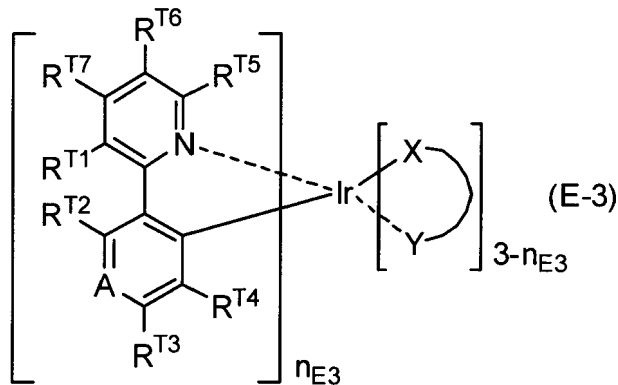
($X - Y$)、及び n_{E2} は一般式 (E - 1) における ($X - Y$)、及び n_{E1} と同義であり好ましい範囲も同様である。

【0112】

前記一般式 (E - 2) で表される化合物のより好ましい形態は、下記一般式 (E - 3) で表される化合物である。

【0113】

【化27】



【0114】

一般式 (E - 3) 中、 R^{T1} 、 R^{T2} 、 R^{T3} 、 R^{T4} 、 R^{T5} 、 R^{T6} 及び R^{T7} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、 $-CN$ 、ペルフルオロアルキル基、トリフルオロビニル基、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ 、 $-NR_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-OR$ 、ハロゲン原子、アリール基又はヘテロアリール基を表し、更に置換基 Z を有していてもよい。 R はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

A は CR' 又は窒素原子を表し、 R' は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、 $-CN$ 、ペルフルオロアルキル基、トリフルオロビニル基、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ 、 $-NR_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-OR$ 、ハロゲン原子、アリール基又はヘテロアリール基を表し、更に置換基 Z を有していてもよい。 R はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

$R^{T1} \sim R^{T7}$ 、及び R' は、任意の2つが互いに結合して縮合4~7員環を形成してもよく、該縮合4~7員環は更に置換基 Z を有していてもよい。これらのうち、 R^{T1} と R^{T7} 、又は R^{T5} と R^{T6} で縮環してベンゼン環を形成する場合は好ましく、 R^{T5} と R^{T6} で縮環してベンゼン環を形成する場合は特に好ましい。

Z はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、 $-R''$ 、 $-OR''$ 、 $-N(R'')_2$ 、 $-SR''$ 、 $-C(O)R''$ 、 $-C(O)OR''$ 、 $-C(O)N(R'')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2$ 、 $-SOR''$ 、 $-SO_2R''$ 、又は $-SO_3R''$ を表し、 R'' はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

($X - Y$) は、モノアニオン性の二座配位子を表す。 n_{E3} は1~3の整数を表す。

【0115】

アルキル基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基 Z を挙げるができる。 $R^{T1} \sim R^{T7}$

10

20

30

40

50

、及びR'で表されるアルキル基として、好ましくは総炭素原子数1~8のアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数1~6のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、i-プロピル基、シクロヘキシル基、t-ブチル基等が挙げられる。

シクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基Zを挙げることができる。R^{T1}~R^{T7}、及びR'で表されるシクロアルキル基として、好ましくは環員数4~7のシクロアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数5~6のシクロアルキル基であり、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R^{T1}~R^{T7}、及びR'で表されるアルケニル基としては好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばビニル、アリル、1-プロペニル、1-イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。

R^{T1}~R^{T7}、及びR'で表されるアルキニル基としては、好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばエチニル、プロパルギル、1-プロピニル、3-ペンチニルなどが挙げられる。

【0116】

R^{T1}~R^{T7}、及びR'で表されるペルフルオロアルキル基は、前述のアルキル基の全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられたものが挙げられる。

【0117】

R^{T1}~R^{T7}、及びR'で表されるアリール基としては、好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0118】

R^{T1}~R^{T7}、及びR'で表されるヘテロアリール基としては、好ましくは、炭素数5~8のヘテロアリール基であり、より好ましくは、5又は6員の置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、例えば、ピリジル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、ピロリル基、インドリル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、ベンズオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソチアゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、チアジアゾリル基、イソオキサゾリル基、ベンズイソオキサゾリル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、イミダゾリジニル基、チアゾリニル基、スルホラニル基、カルバゾリル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、7ピリドインドリル基などが挙げられる。好ましい例としては、ピリジル基、ピリミジニル基、イミダゾリル基、チエニル基であり、より好ましくは、ピリジル基、ピリミジニル基である。

【0119】

R^{T1}~R^{T7}、及びR'として好ましくは、水素原子、アルキル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ペルフルオロアルキル基、ジアルキルアミノ基、フルオロ基、アリール基、ヘテロアリール基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、フルオロ基、アリール基であり、更に好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基である。置換基Zとしては、アルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0120】

R^{T1}~R^{T7}、及びR'は任意の2つが互いに結合して縮合4~7員環を形成してもよく、該縮合4~7員環は更に置換基Zを有していてもよい。形成される縮合4~7員環としては、シクロアルカン、芳香族炭化水素、芳香族ヘテロ環が好ましく、これらの定義及び好ましい範囲は前記R^{T1}~R^{T7}、及びR'において記載したシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基に水素原子を1つ付与したシクロアルカン、芳香族炭化水素、芳香族ヘテロ環が挙げられる。

10

20

30

40

50

またAがCR'を表すと共に、 $R^{T1} \sim R^{T7}$ 、及びR'のうち、0～2つがアルキル基又はフェニル基で、残りが全て水素原子である場合が特に好ましく、 $R^{T1} \sim R^{T7}$ 、及びR'のうち、0～2つがアルキル基で、残りが全て水素原子である場合が特に好ましい。

【0121】

n_{E3} は2又は3であることが好ましい。錯体中の配位子の種類は1～2種類から構成されることが好ましく、更に好ましくは1種類である。錯体分子内に反応性基を導入する際には合成容易性という観点から配位子が2種類からなることも好ましい。

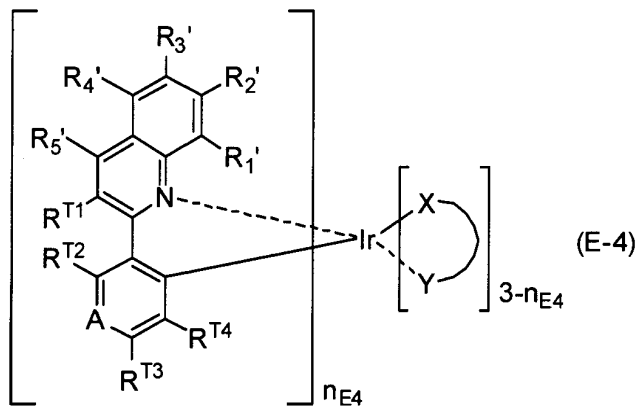
(X-Y)は、一般式(E-1)における(X-Y)と同義であり好ましい範囲も同様である。

【0122】

前記一般式(E-3)で表される化合物の好ましい形態の一つは、下記一般式(E-4)で表される化合物である。

【0123】

【化28】



【0124】

一般式(E-4)における $R^{T1} \sim R^{T4}$ 、A、(X-Y)及び n_{E4} は、一般式(E-3)における $R^{T1} \sim R^{T4}$ 、A、(X-Y)及び n_{E3} と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $R_{1'} \sim R_{5'}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、-CN、ペルフルオロアルキル基、トリフルオロビニル基、-CO₂R、-C(O)R、-NR₂、-NO₂、-OR、ハロゲン原子、アリーール基又はヘテロアリーール基を表し、更に置換基Zを有していてもよい。Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリーール基又はヘテロアリーール基を表す。

$R_{1'} \sim R_{5'}$ は、任意の2つが互いに結合して縮合4～7員環を形成してもよく、該縮合4～7員環は更に置換基Zを有していてもよい。

Zはそれぞれ独立に、ハロゲン原子、-R''、-OR''、-N(R'')₂、-SR''、-C(O)R''、-C(O)OR''、-C(O)N(R'')₂、-CN、-NO₂、-SO₂、-SOR''、-SO₂R''、又は-SO₃R''を表し、R''はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリーール基又はヘテロアリーール基を表す。

また、 $R_{1'} \sim R_{5'}$ における好ましい範囲は、一般式(E-3)における $R^{T1} \sim R^{T7}$ 、R'と同様である。またAがCR'を表すと共に、 $R^{T1} \sim R^{T4}$ 、R'、及び $R_{1'} \sim R_{5'}$ のうち、0～2つがアルキル基又はフェニル基で残りが全て水素原子である場合が特に好ましく、 $R^{T1} \sim R^{T4}$ 、R'、及び $R_{1'} \sim R_{5'}$ のうち、0～2つがアルキル基で残りが全て水素原子である場合が更に好ましい。

10

20

30

40

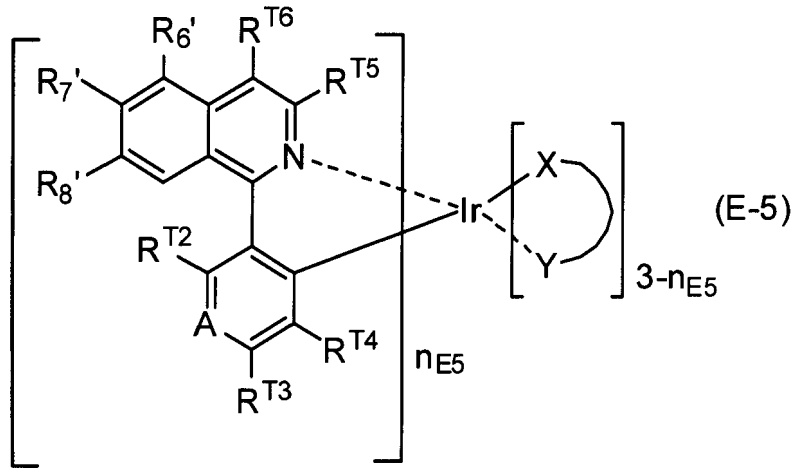
50

【0125】

前記一般式(E-3)で表される化合物の好ましい別の形態は、下記一般式(E-5)で表される化合物である。

【0126】

【化29】



10

【0127】

一般式(E-5)における $R^{T2} \sim R^{T6}$ 、A、(X-Y)及び n_{E5} は、一般式(E-3)における $R^{T2} \sim R^{T6}$ 、A、(X-Y)及び n_{E3} と同義であり、好ましい範囲も同様である。 $R_{6'} \sim R_{8'}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、-CN、ペルフルオロアルキル基、トリフルオロビニル基、-CO₂R、-C(O)R、-NR₂、-NO₂、-OR、ハロゲン原子、アリール基又はヘテロアリール基を表し、更に置換基Zを有していてもよい。Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

20

R^{T5} 、 R^{T6} 、 $R_{6'} \sim R_{8'}$ は、任意の2つが互いに結合して縮合4~7員環を形成してもよく、該縮合4~7員環は更に置換基Zを有していてもよい。

30

Zはそれぞれ独立に、ハロゲン原子、-R''、-OR''、-N(R'')₂、-SR''、-C(O)R''、-C(O)OR''、-C(O)N(R'')₂、-CN、-NO₂、-SO₂、-SOR''、-SO₂R''、又は-SO₃R''を表し、R''はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

また、 $R_{6'} \sim R_{8'}$ における好ましい範囲は、一般式(E-3)における $R^{T1} \sim R^{T7}$ 、R'と同様である。またAがCR'を表すと共に、 $R^{T2} \sim R^{T6}$ 、R'、及び $R_{6'} \sim R_{8'}$ のうち、0~2つがアルキル基又はフェニル基で残りが全て水素原子である場合が特に好ましく、 $R^{T2} \sim R^{T6}$ 、R'、及び $R_{6'} \sim R_{8'}$ のうち、0~2つがアルキル基で残りが全て水素原子である場合が更に好ましい。

40

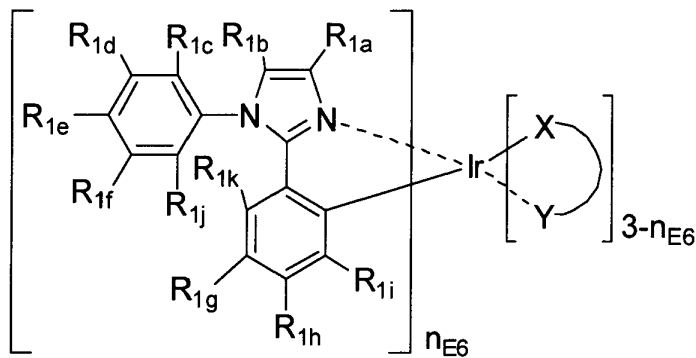
【0128】

一般式(E-1)で表される化合物の好ましい別の形態は、下記一般式(E-6)で表される場合である。

【0129】

【化30】

(E-6)



10

【0130】

一般式(E-6)中、 $R_{1a} \sim R_{1k}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、 $-CN$ 、ペルフルオロアルキル基、トリフルオロビニル基、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ 、 $-NR_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-OR$ 、ハロゲン原子、アリール基又はヘテロアリール基を表し、更に置換基Zを有していてもよい。Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

20

$R_{1a} \sim R_{1k}$ は、任意の2つが互いに結合して縮合4~7員環を形成してもよく、該縮合4~7員環は更に置換基Zを有していてもよい。これらのうち、 R_{1j} と R_{1k} とが連結し単結合を形成する場合は特に好ましい。

Zはそれぞれ独立に、ハロゲン原子、 $-R''$ 、 $-OR''$ 、 $-N(R'')_2$ 、 $-SR''$ 、 $-C(O)R''$ 、 $-C(O)OR''$ 、 $-C(O)N(R'')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2$ 、 $-SOR''$ 、 $-SO_2R''$ 、又は $-SO_3R''$ を表し、 R'' はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

(X-Y)は、モノアニオン性の二座配位子を表す。 n_{E6} は1~3の整数を表す。

30

【0131】

一般式(E-6)において、 $R_{1a} \sim R_{1k}$ の好ましい範囲は、一般式(E-3)における $R^{T1} \sim R^{T7}$ 、 R' におけるものと同様である。また $R_{1a} \sim R_{1k}$ のうち、0~2つがアルキル基又はフェニル基で残りが全て水素原子である場合は特に好ましく、 $R_{1a} \sim R_{1k}$ のうち、0~2つがアルキル基で残りが全て水素原子である場合は更に好ましい。

(X-Y)、及び n_{E6} の好ましい範囲は、一般式(E-3)における(X-Y)、及び n_{E3} と同様である。

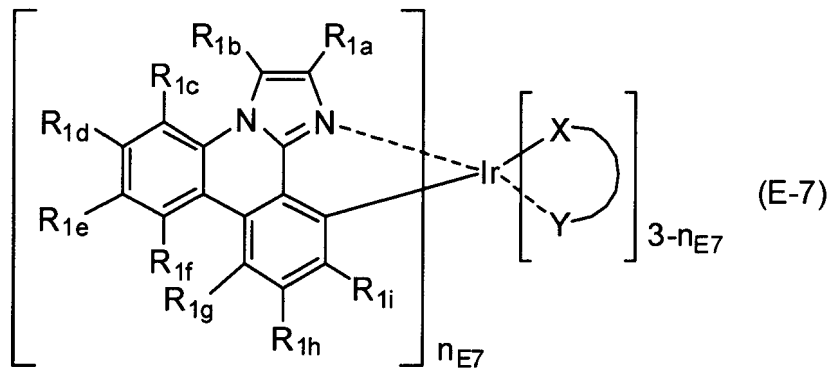
【0132】

一般式(E-6)で表される化合物のより好ましい形態は、下記一般式(E-7)で表される場合である。

40

【0133】

【化 3 1】



10

【 0 1 3 4 】

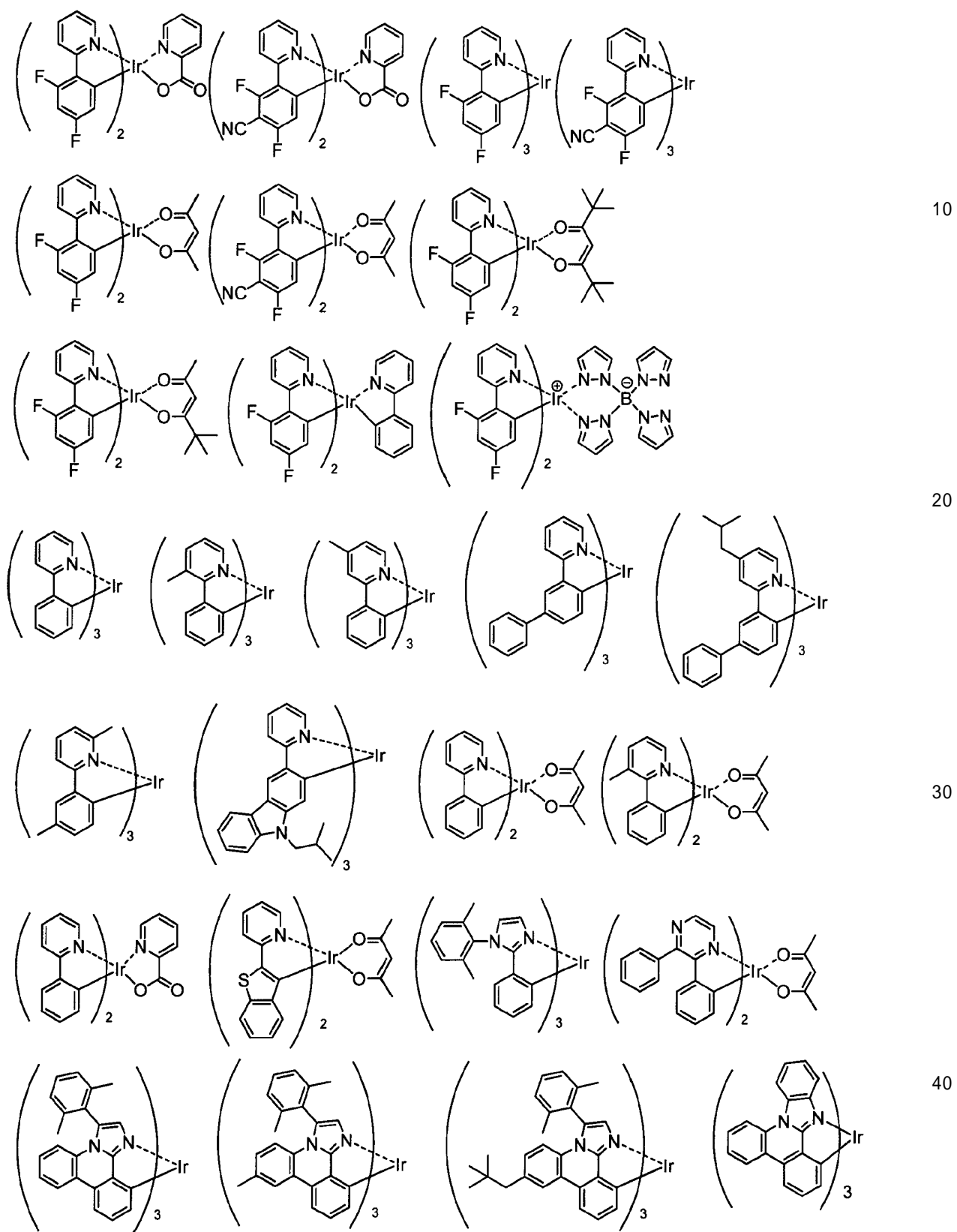
一般式 (E - 7) 中、 $R_{1a} \sim R_{1i}$ の定義や好ましい範囲は一般式 (E - 6) における $R_{1a} \sim R_{1i}$ と同様である。また $R_{1a} \sim R_{1i}$ のうち、0 ~ 2 つがアルキル基又はアリール基で残りが全て水素原子である場合が特に好ましい。(X - Y)、及び n_{E7} の定義や好ましい範囲は一般式 (E - 3) における (X - Y)、及び n_{E3} と同様である。

【 0 1 3 5 】

一般式 (E - 1) で表される化合物の好ましい具体例を以下に列挙するが、以下に限定 20
されるものではない。

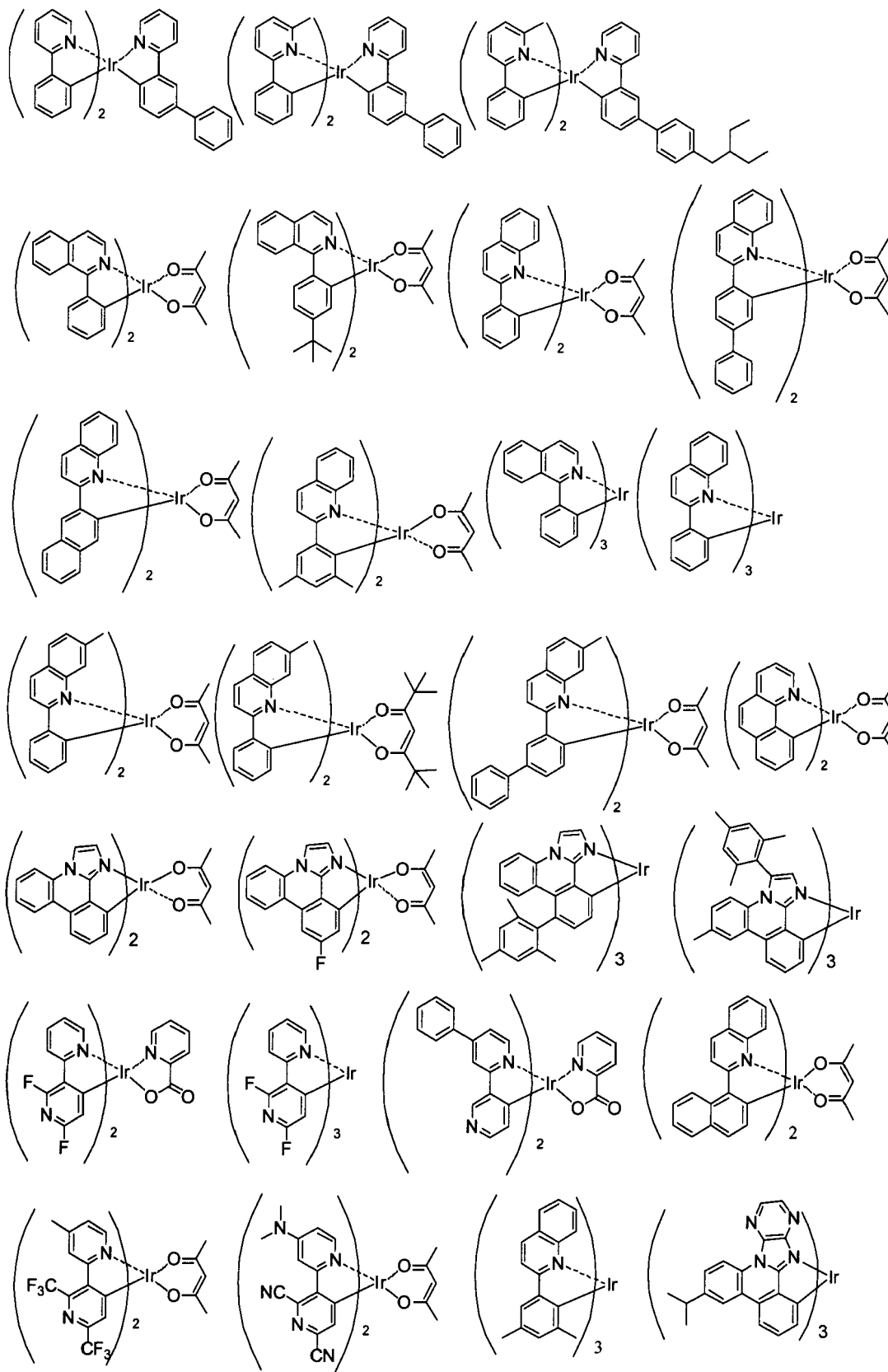
【 0 1 3 6 】

【化 3 2】



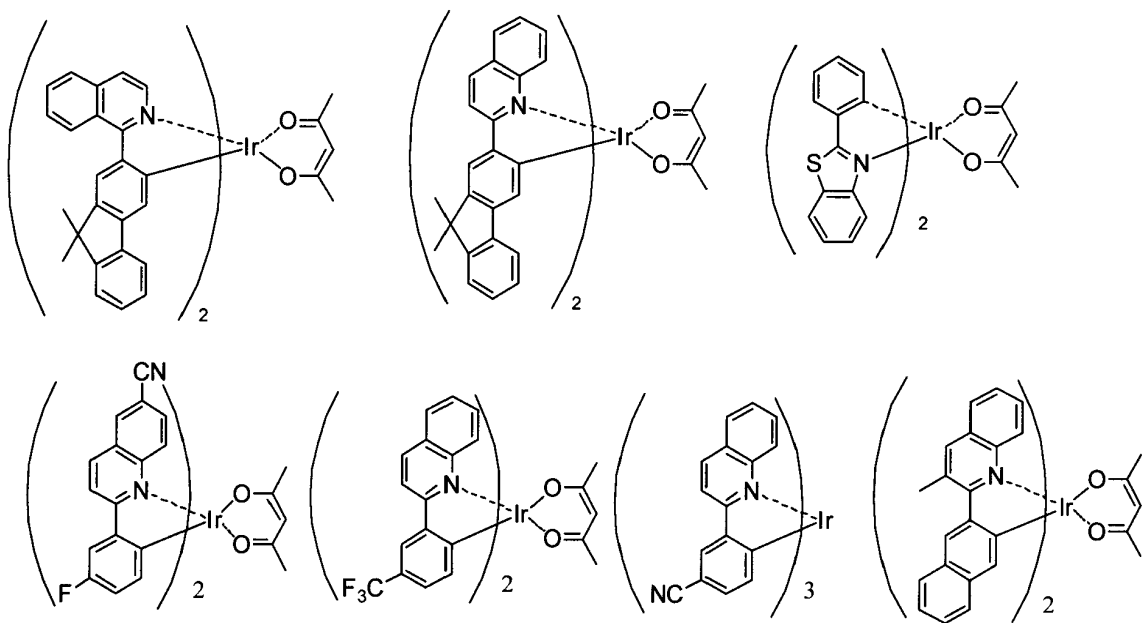
【 0 1 3 7 】

【化 3 3】



【 0 1 3 8 】

【化34】



10

20

【0139】

上記一般式(E-1)で表される化合物として例示した化合物は、特開2009-99783号公報に記載の方法や、米国特許7279232号等に記載の種々の方法で合成できる。合成後、カラムクロマトグラフィー、再結晶等による精製を行った後、昇華精製により精製することが好ましい。昇華精製により、有機不純物を分離できるだけでなく、無機塩や残留溶媒等を効果的に取り除くことができる。

【0140】

一般式(E-1)で表される化合物は、発光層に含有されるが、その用途が限定されることはなく、更に有機層内のいずれの層に更に含有されてもよい。

【0141】

発光層中の一般式(E-1)で表される化合物は、は、発光層中に一般的に発光層を形成する全化合物質量に対して、0.1質量%~50質量%含有されるが、耐久性、外部量子効率の観点から1質量%~50質量%含有されることが好ましく、2質量%~40質量%含有されることがより好ましい。

【0142】

発光層の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、2nm~500nmであるのが好ましく、中でも、外部量子効率の観点で、3nm~200nmであるのがより好ましく、5nm~100nmであるのが更に好ましい。

【0143】

本発明の素子における発光層は、発光材料のみで構成されていてもよく、ホスト材料と発光材料の混合層とした構成でもよい。発光材料の種類は一種であっても二種以上であっても良い。ホスト材料は電荷輸送材料であることが好ましい。ホスト材料は一種であっても二種以上であってもよく、例えば、電子輸送性のホスト材料とホール輸送性のホスト材料を混合した構成が挙げられる。更に、発光層中に電荷輸送性を有さず、発光しない材料を含んでいてもよい。

40

また、発光層は一層であっても二層以上の多層であってもよく、それぞれの層に同じ発光材料やホスト材料を含んでもよいし、層毎に異なる材料を含んでもよい。発光層が複数の場合、それぞれの発光層が異なる発光色で発光してもよい。

【0144】

(ホスト材料)

50

ホスト材料とは、発光層において主に電荷の注入、輸送を担う化合物であり、また、それ自体は実質的に発光しない化合物のことである。ここで「実質的に発光しない」とは、該実質的に発光しない化合物からの発光量が好ましくは素子全体での全発光量の5%以下であり、より好ましくは3%以下であり、更に好ましくは1%以下であることを言う。

ホスト材料としては、本発明の一般式(1)で表される化合物を用いることができる。

【0145】

その他の本発明に用いることのできるホスト材料としては、例えば、以下の構造を部分構造に持つ化合物を挙げることができる。

芳香族炭化水素、ピロール、インドール、カルバゾール、アザインドール、アザカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ピラゾール、イミダゾール、チオフェン、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン、カーボン膜、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フッ素置換芳香族化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体及びそれらの誘導体(置換基や縮環を有していてもよい)等を挙げることができる。

【0146】

(電荷輸送層)

電荷輸送層とは、有機電界発光素子に電圧を印加した際に電荷移動が起こる層をいう。具体的には正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層又は電子注入層が挙げられる。塗布法により形成される電荷輸送層が正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層又は発光層であれば、低コストかつ高効率な有機電界発光素子の製造が可能となる。

【0147】

(正孔注入層、正孔輸送層)

正孔注入層、正孔輸送層は、陽極又は陽極側から正孔を受け取り陰極側に輸送する機能を有する層である。

正孔注入層、正孔輸送層については、特開2008-270736号公報の段落番号〔0165〕～〔0167〕に記載の事項を本発明に適用することができる。

【0148】

正孔注入層には電子受容性ドーパントを含有することが好ましい。正孔注入層に電子受容性ドーパントを含有することにより、正孔注入性が向上し、駆動電圧が低下する、効率が向上するなどの効果がある。電子受容性ドーパントとは、ドーブされる材料から電子を引き抜き、ラジカルカチオンを発生させることが可能な材料であれば有機材料、無機材料のうちいかなるものでもよいが、例えば、テトラシアノキノジメタン(TCNQ)、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン(F₄-TCNQ)、酸化モリブデンなどが挙げられる。

【0149】

正孔注入層中の電子受容性ドーパントは、正孔注入層を形成する全化合物質量に対して、0.01質量%～50質量%含有されることが好ましく、0.1質量%～40質量%含有されることがより好ましく、0.2質量%～30質量%含有されることがより好ましい。

【0150】

(電子注入層、電子輸送層)

電子注入層、電子輸送層は、陰極又は陰極側から電子を受け取り陽極側に輸送する機能を有する層である。これらの層に用いる電子注入材料、電子輸送材料は低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

電子輸送材料としては、本発明の一般式(1)で表される化合物を用いることができる。その他の材料としては、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、フタラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、トリアジン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキsid誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、シロールに代表される有機シラン誘導体、等を含む層であることが好ましい。

10

【0151】

電子注入層、電子輸送層の厚さは、駆動電圧を下げるという観点から、各々500nm以下であることが好ましい。

電子輸送層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、5nm~200nmであるのがより好ましく、10nm~100nmであるのが更に好ましい。また、電子注入層の厚さとしては、0.1nm~200nmであるのが好ましく、0.2nm~100nmであるのがより好ましく、0.5nm~50nmであるのが更に好ましい。

20

電子注入層、電子輸送層は、上述した材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0152】

電子注入層には電子供与性ドーパントを含むことが好ましい。電子注入層に電子供与性ドーパントを含むことにより、電子注入性が向上し、駆動電圧が低下する、効率が向上するなどの効果がある。電子供与性ドーパントとは、ドーパされる材料に電子を与え、ラジカルアニオンを発生させることが可能な材料であれば有機材料、無機材料のうちいかなるものでもよいが、例えば、テトラチアフルバレン(TTF)、テトラチアナフタセン(TTT)、ビス-[1,3ジエチル-2-メチル-1,2-ジヒドロベンズイミダゾリル]などのジヒドロイミダゾール化合物、リチウム、セシウムなどが挙げられる。

30

【0153】

電子注入層中の電子供与性ドーパントは、電子注入層を形成する全化合物質量に対して、0.01質量%~50質量%含有されることが好ましく、0.1質量%~40質量%含有されることがより好ましく、0.5質量%~30質量%含有されることがより好ましい。

【0154】

(正孔ブロック層)

正孔ブロック層は、陽極側から発光層に輸送された正孔が、陰極側に通ることを防止する機能を有する層である。本発明において、発光層と陰極側で隣接する有機層として、正孔ブロック層を設けることができる。

40

正孔ブロック層を構成する有機化合物の膜状態での T_1 エネルギーは、発光層で生成する励起子のエネルギー移動を防止し、発光効率を低下させないために、発光材料の T_1 エネルギーよりも高いことが望ましい。

正孔ブロック層を構成する有機化合物の例としては、アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナト)4-フェニルフェノレート(Aluminum(III)bis(2-methyl-8-quinolinato)4-phenylphenolate(Balqと略記する))等のアルミニウム錯体、トリアゾール誘導体、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline(BCPと

50

略記する))等のフェナントロリン誘導体、等が挙げられる。

正孔ブロック層の厚さとしては、1 nm ~ 500 nmであるのが好ましく、5 nm ~ 200 nmであるのがより好ましく、10 nm ~ 100 nmであるのが更に好ましい。

正孔ブロック層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0155】

(電子ブロック層)

電子ブロック層は、陰極側から発光層に輸送された電子が、陽極側に通りぬけることを防止する機能を有する層である。本発明において、発光層と陽極側で隣接する有機層として、電子ブロック層を設けることができる。

電子ブロック層を構成する有機化合物の膜状態での T_1 エネルギーは、発光層で生成する励起子のエネルギー移動を防止し、発光効率を低下させないために、発光材料の T_1 エネルギーよりも高いことが望ましい。

電子ブロック層を構成する有機化合物の例としては、例えば前述の正孔輸送材料として挙げたものが適用できる。

電子ブロック層の厚さとしては、1 nm ~ 500 nmであるのが好ましく、5 nm ~ 200 nmであるのがより好ましく、10 nm ~ 100 nmであるのが更に好ましい。

電子ブロック層は、上述した材料の一種又は二種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0156】

(一般式(M-1)で表される化合物)

本発明の有機電界発光素子は、前記一对の電極が陽極を含み、前記発光層と該陽極との間に少なくとも一層の有機層を含むことが好ましく、該有機層に少なくとも一種の下記一般式(M-1)で表される化合物を含有することが好ましい。

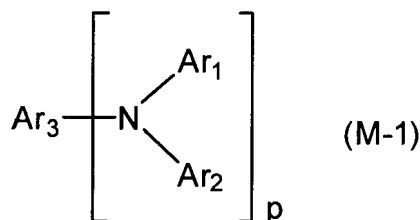
【0157】

一般式(M-1)で表される化合物は発光層と陽極の間の発光層に隣接する有機層に含有されることがより好ましいが、その用途が限定されることはなく、有機層内のいずれの層に更に含有されてもよい。本発明にかかる一般式(M-1)で表される化合物の導入層としては、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、電荷ブロック層のいずれか、若しくは複数に含有することができる。

一般式(M-1)で表される化合物が含有される、発光層と陽極の間の発光層に隣接する有機層は電子ブロック層又は正孔輸送層であることがより好ましい。

【0158】

【化35】



【0159】

一般式(M-1)中、 Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ独立してアルキル、アリール、ヘテロアリール、アリールアミノ、アルキルアミノ、モルホリノ、チオモルホリノ、N、O、及びSから選択される1以上のヘテロ原子を含有する5若しくは6員ヘテロシクロアルキル又はシクロアルキルを表し、更に置換基Zを有していてもよい。また Ar_1 及び Ar_2 は、単結合、アルキレン、若しくはアルケニレン(縮合環の有無を問わない)により互いに結合して、縮合5~9員環を形成してもよい。

Ar_3 は p 価のアルキル、アリール、ヘテロアリール、アリールアミノを表し、更に置換基 Z を有していてもよい。

Z はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、 $-R''$ 、 $-OR''$ 、 $-N(R'')_2$ 、 $-SR''$ 、 $-C(O)R''$ 、 $-C(O)OR''$ 、 $-C(O)N(R'')_2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2$ 、 $-SOR''$ 、 $-SO_2R''$ 、又は $-SO_3R''$ を表し、 R'' はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

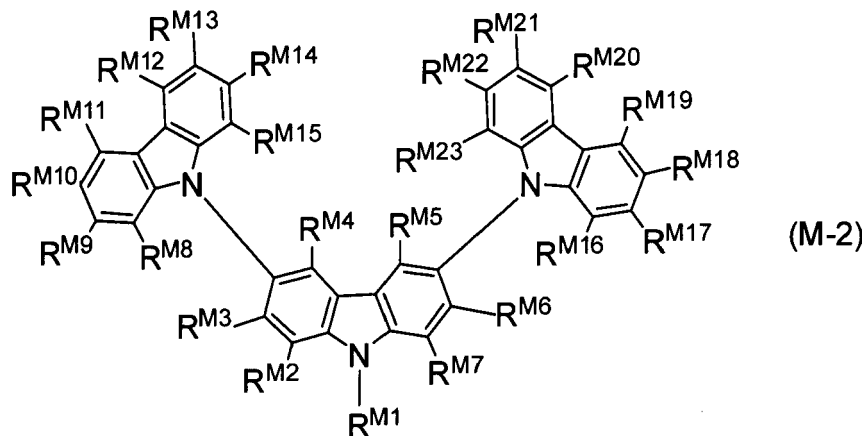
p は 1 ~ 4 の整数であり、 p が 2 以上のとき Ar_1 及び Ar_2 はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0160】

一般式 (M-1) で表される化合物の好ましい別の形態は、下記一般式 (M-2) で表される場合である。

【0161】

【化36】



【0162】

一般式 (M-2) 中、 R^{M1} はアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。

$R^{M2} \sim R^{M23}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、シリル基、シアノ基、ニトロ基、又はフッ素原子を表す。

【0163】

一般式 (M-2) 中、 R^{M1} はアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 8)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 30)、又はヘテロアリール基 (好ましくは炭素数 4 ~ 12) を表し、これらは前述の置換基 Z を有していても良い。 R^{M1} として好ましくは、アリール基、又はヘテロアリール基であり、より好ましくはアリール基である。 R^{M1} のアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アリール基、アルコキシ基が挙げられ、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアリール基がより好ましく、アルキル基、シアノ基、又はアリール基が更に好ましい。 R^{M1} のアリール基は、好ましくは置換基 Z を有していてもよいフェニル基であり、より好ましくはアルキル基又はシアノ基を有していてもよいフェニル基である。

【0164】

$R^{M2} \sim R^{M23}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 8)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 30)、ヘテロアリール基 (好ましくは炭素数 4 ~ 12)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 8)、アリールオキシ基 (好ましくは炭素数 6 ~ 30)、アミノ基 (好ましくは炭素数 0 ~ 24)、シリル基 (好ましくは炭素数 0 ~ 18)、シアノ基、ニトロ基、又はフッ素原子を表し、これらは前述の置換基 Z を有していても良い。

【0165】

R^{M2} 、 R^{M7} 、 R^{M8} 、 R^{M15} 、 R^{M16} 及び R^{M23} として好ましくは、水素原子、又は置換基 Z を有していても良いアルキル基若しくはアリール基であり、更に好ましくは水素原子である。

R^{M4} 、 R^{M5} 、 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M19} 及び R^{M20} として好ましくは、水素原子、置換基 Z を有していても良いアルキル基若しくはアリール基、又はフッ素原子であり、更に好ましくは水素原子である。

R^{M3} 、 R^{M6} 、 R^{M9} 、 R^{M14} 、 R^{M17} 及び R^{M22} として好ましくは、水素原子、置換基 Z を有していても良いアルキル基若しくはアリール基、フッ素原子、又はシアノ基であり、より好ましくは水素原子、又は置換基 Z を有していても良いアルキル基であり、更に好ましくは水素原子である。

10

R^{M10} 、 R^{M13} 、 R^{M18} 及び R^{M21} として好ましくは、水素原子、置換基 Z を有していても良いアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基若しくはアミノ基、ニトロ基、フッ素原子、又はシアノ基であり、より好ましくは水素原子、置換基 Z を有していても良いアルキル基若しくはアリール基、ニトロ基、フッ素原子、又はシアノ基であり、更に好ましくは水素原子、又は置換基 Z を有していても良いアルキル基である。アルキル基が置換基を有する場合の置換基としては、フッ素原子が好ましく、置換基 Z を有していても良いアルキル基の炭素数は好ましくは 1 ~ 6 であり、より好ましくは 1 ~ 4 である。

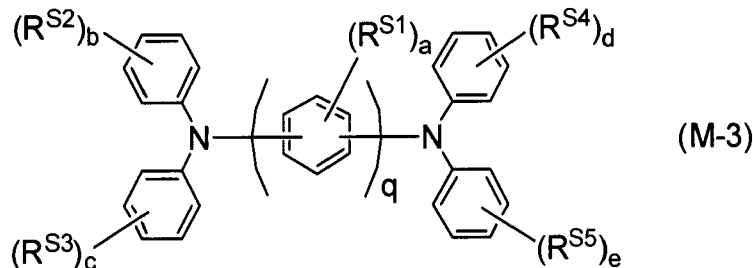
【0166】

一般式 (M-1) で表される化合物の好ましい別の形態は、下記一般式 (M-3) で表される場合である。

20

【0167】

【化37】



30

【0168】

一般式 (M-3) 中、 $R^{S1} \sim R^{S5}$ はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、 $-CN$ 、ペルフルオロアルキル基、トリフルオロビニル基、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ 、 $-NR_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-OR$ 、ハロゲン原子、アリール基又はヘテロアリール基を表し、更に置換基 Z を有していてもよい。 R はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ペルハロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。複数の $R^{S1} \sim R^{S5}$ が存在するとき、それらは互いに結合して環を形成してもよく、更に置換基 Z を有していてもよい。

40

a は 0 ~ 4 の整数を表し、複数の R^{S1} が存在するとき、それらは同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。 $b \sim e$ はそれぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表し、それぞれ複数の $R^{S2} \sim R^{S5}$ が存在するとき、それらは同一でも異なってもよく、任意の 2 つが結合し環を形成してもよい。

q は 1 ~ 5 の整数であり、 q が 2 以上のとき複数の R^{S1} は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0169】

アルキル基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基 Z を挙げることができる。 $R^{S1} \sim R^{S5}$

50

で表されるアルキル基として、好ましくは総炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、*i*-プロピル基、シクロヘキシル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

シクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基 Z を挙げるができる。R^{S1} ~ R^{S5} で表されるシクロアルキル基として、好ましくは環員数 4 ~ 7 のシクロアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数 5 ~ 6 のシクロアルキル基であり、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R^{S1} ~ R^{S5} で表されるアルケニル基としては好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばビニル、アリル、1-プロペニル、1-イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。

R^{S1} ~ R^{S5} で表されるアルキニル基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばエチニル、プロパルギル、1-プロピニル、3-ペンチニルなどが挙げられる。

【0170】

R^{S1} ~ R^{S5} で表されるペルフルオロアルキル基は、前述のアルキル基の全ての水素原子がフッ素原子に置き換えられたものが挙げられる。

【0171】

R^{S1} ~ R^{S5} で表されるアリール基としては、好ましくは、炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ビフェニル基、ターフェニル基等が挙げられる。

【0172】

R^{S1} ~ R^{S5} で表されるヘテロアリール基としては、好ましくは、炭素数 5 ~ 8 のヘテロアリール基であり、より好ましくは、5 又は 6 員の置換若しくは無置換のヘテロアリール基であり、例えば、ピリジル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、ピロリル基、インドリル基、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、ベンズオキサゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、イソチアゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、チアジアゾリル基、イソオキサゾリル基、ベンズイソオキサゾリル基、ピロリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、イミダゾリジニル基、チアゾリニル基、スルホラニル基、カルバゾリル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチエニル基、ピリドインドリル基などが挙げられる。好ましい例としては、ピリジル基、ピリミジニル基、イミダゾリル基、チエニル基であり、より好ましくは、ピリジル基、ピリミジニル基である。

【0173】

R^{S1} ~ R^{S5} として好ましくは、水素原子、アルキル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ペルフルオロアルキル基、ジアルキルアミノ基、フルオロ基、アリール基、ヘテロアリール基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、フルオロ基、アリール基であり、更に好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基である。置換基 Z としては、アルキル基、アルコキシ基、フルオロ基、シアノ基、ジアルキルアミノ基が好ましく、水素原子、アルキル基がより好ましい。

【0174】

R^{S1} ~ R^{S5} は任意の 2 つが互いに結合して縮合 4 ~ 7 員環を形成してもよく、該縮合 4 ~ 7 員環は、シクロアルキル、アリール又はヘテロアリールであり、該縮合 4 ~ 7 員環は更に置換基 Z を有していてもよい。形成されるシクロアルキル、アリール、ヘテロアリールの定義及び好ましい範囲は R^{S1} ~ R^{S5} で定義したシクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基と同じである。

【0175】

10

20

30

40

50

一般式(M-1)で表される化合物を、正孔輸送層中で用いる場合は、一般式(M-1)で表される化合物は50~100質量%含まれることが好ましく、80~100質量%含まれることが好ましく、95~100質量%含まれることが特に好ましい。

また、一般式(M-1)で表される化合物を、複数の有機層に用いる場合はそれぞれの層において、上記の範囲で含有することが好ましい。

【0176】

一般式(M-1)で表される化合物は、いずれかの有機層に、一種類のみを含有していてもよく、複数の一般式(M-1)で表される化合物を任意の割合で組み合わせ含有していてもよい。

【0177】

一般式(M-1)で表される化合物を含む正孔輸送層の厚さとしては、1nm~500nmであるのが好ましく、3nm~200nmであるのがより好ましく、5nm~100nmであるのが更に好ましい。また、該正孔輸送層は発光層に接して設けられている事が好ましい。

【0178】

一般式(M-1)で表される化合物の膜状態での最低励起三重項(T_1)エネルギーは2.52eV(58kcal/mol)以上3.47eV(80kcal/mol)以下であることが好ましく、2.60eV(60kcal/mol)以上3.25eV(75kcal/mol)以下であることがより好ましく、2.69eV(62kcal/mol)以上3.04eV(70kcal/mol)以下であることが更に好ましい

【0179】

一般式(M-1)を構成する水素原子は、水素の同位体(重水素原子等)も含む。この場合化合物中の全ての水素原子が水素同位体に置き換わっていてもよく、また一部が水素同位体を含む化合物である混合物でもよい。

【0180】

一般式(M-1)で表される化合物は、種々の公知の合成法を組み合わせ合成することが可能である。最も一般的には、カルバゾール化合物に関してはアリアルヒドラジンとシクロヘキサン誘導体との縮合体のアザーコーブ転位反応の後、脱水素芳香族化による合成(L.F.Tieze, Th.Eicher著、高野、小笠原訳、精密有機合成、339頁(南江堂刊))が挙げられる。また、得られたカルバゾール化合物とハロゲン化アリアル化合物のパラジウム触媒を用いるカップリング反応に関してはテトラヘドロン・レターズ39巻617頁(1998年)、同39巻2367頁(1998年)及び同40巻6393頁(1999年)等に記載の方法が挙げられる。反応温度、反応時間については特に限定されることはなく、前記文献に記載の条件が適用できる。

【0181】

本発明の一般式(M-1)で表される化合物は、真空蒸着プロセスで薄層を形成することが好ましいが、溶液塗布などのウェットプロセスも好適に用いることが出来る。化合物の分子量は、蒸着適性や溶解性の観点から2000以下であることが好ましく、1200以下であることがより好ましく、800以下であることが特に好ましい。また蒸着適性の観点では、分子量が小さすぎると蒸気圧が小さくなり、気相から固相への変化がおきず、有機層を形成することが困難となるので、250以上が好ましく、300以上が特に好ましい。

【0182】

以下に、一般式(M-1)で表される化合物の具体例を示すが、本発明がこれらに限定されることはない。

【0183】

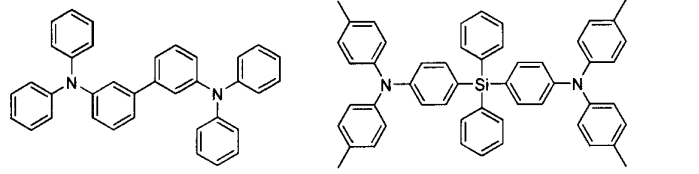
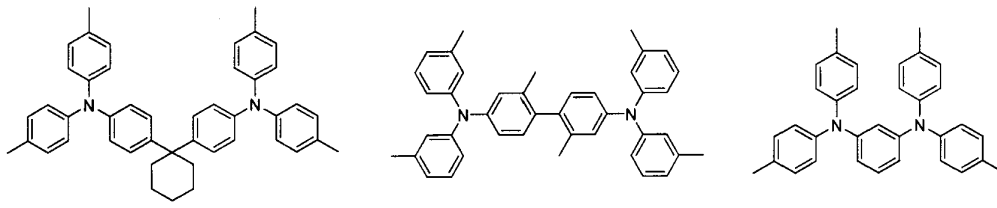
10

20

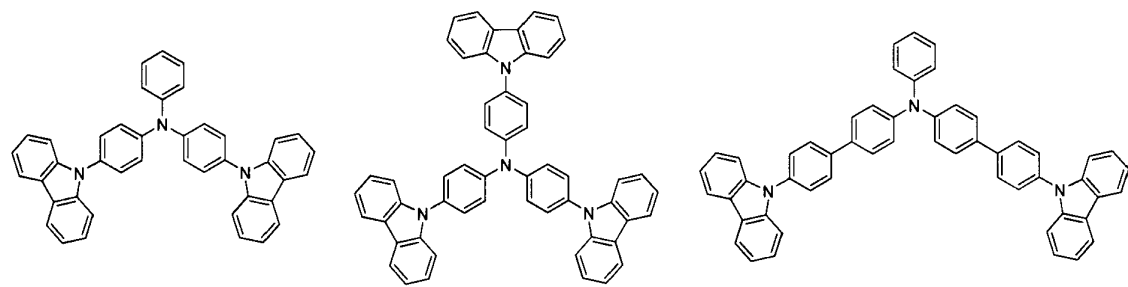
30

40

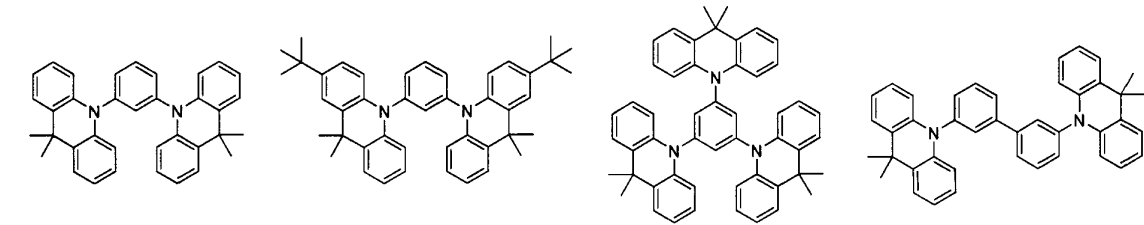
【化 3 8】



10



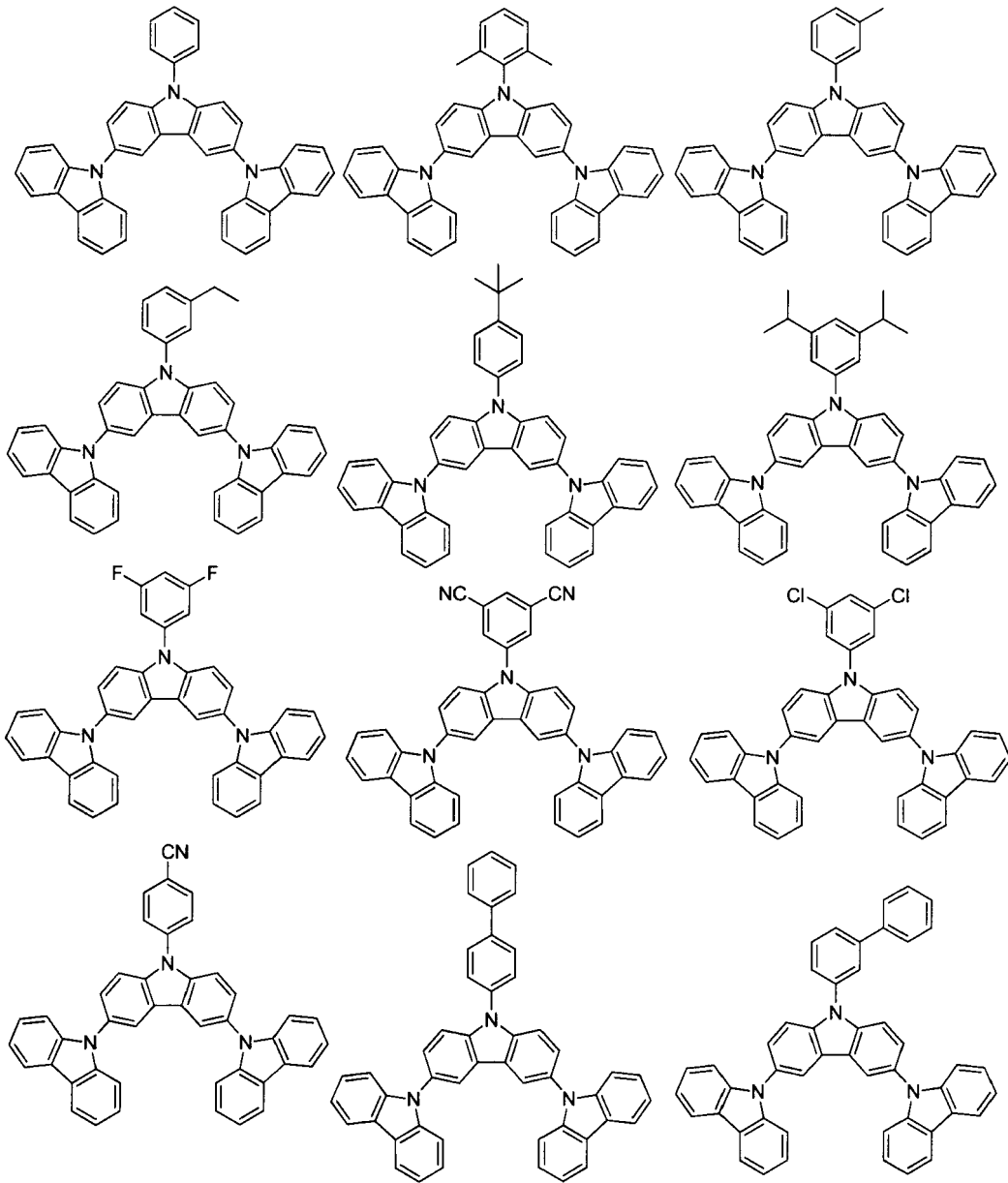
20



【 0 1 8 4】

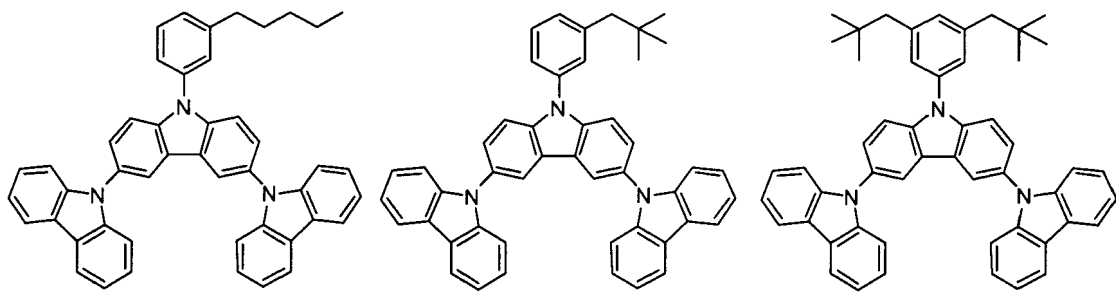
30

【化 3 9】

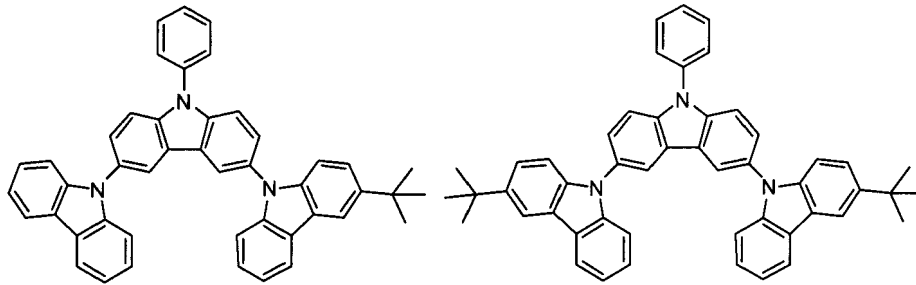


【 0 1 8 5 】

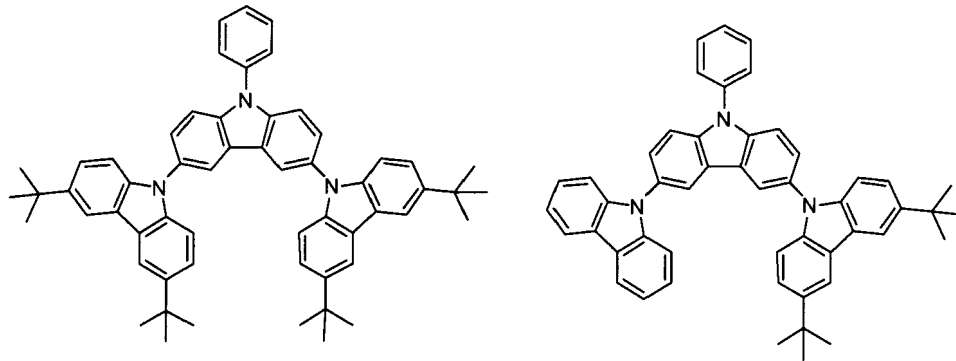
【化 4 0】



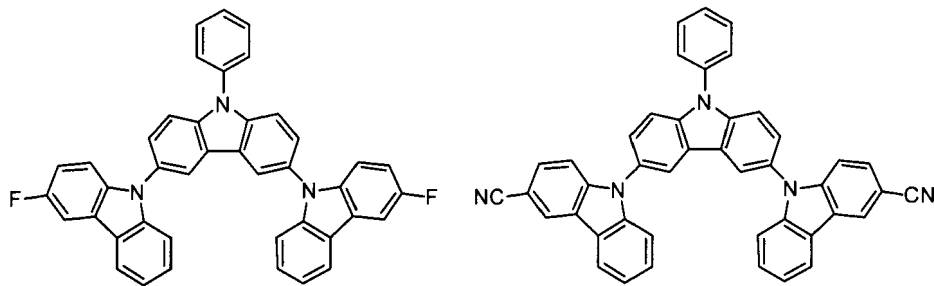
10



20

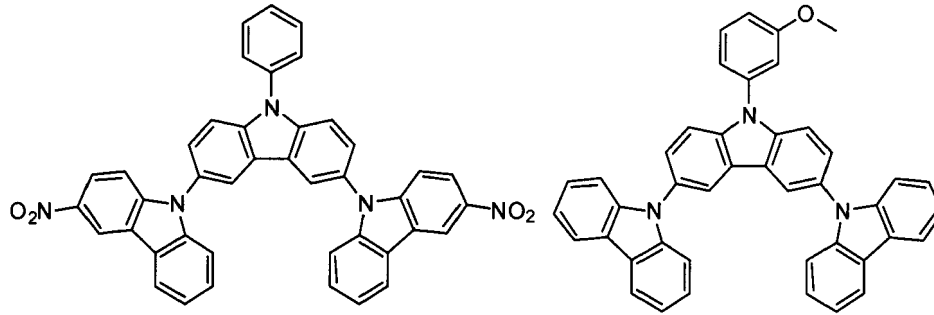


30

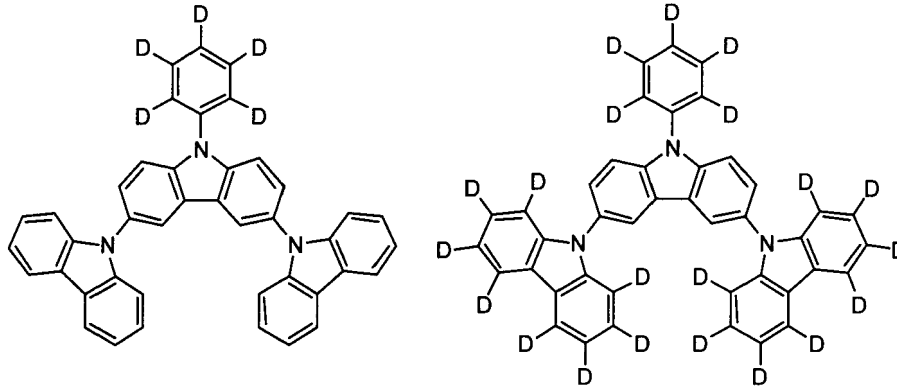


【 0 1 8 6 】

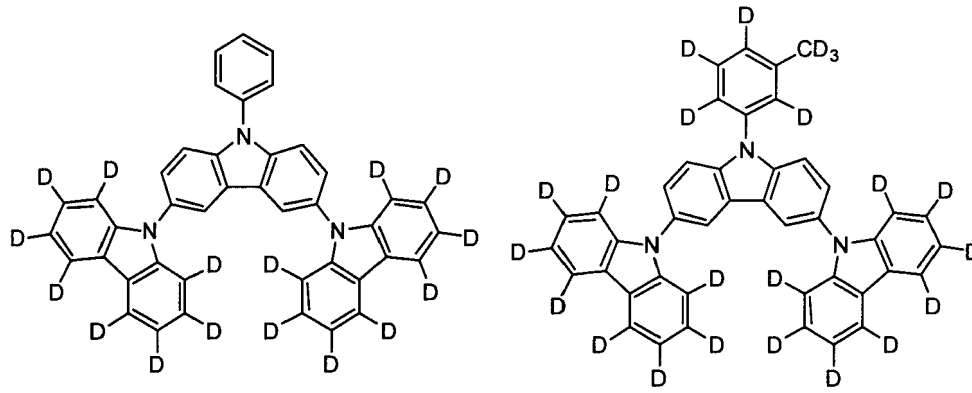
【化 4 1】



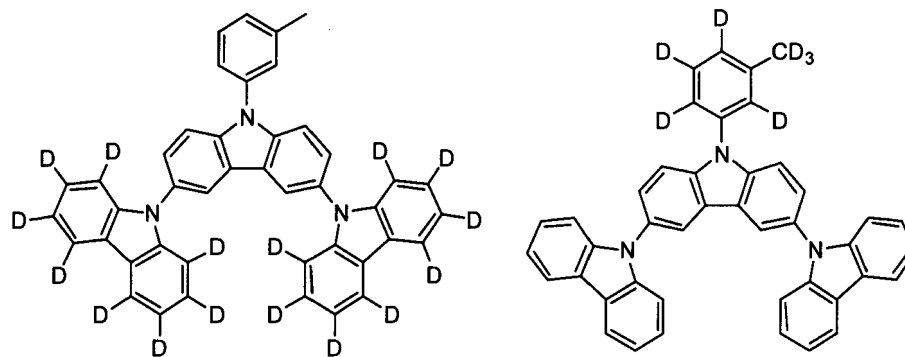
10



20



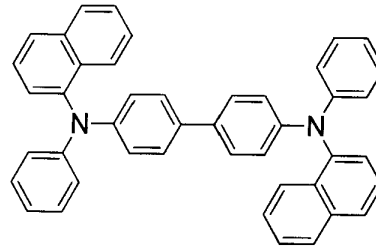
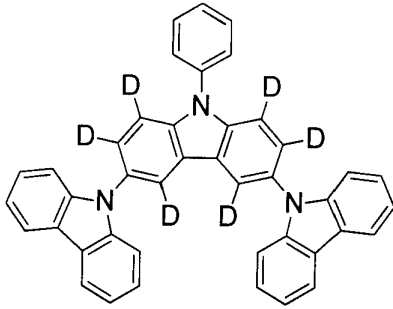
30



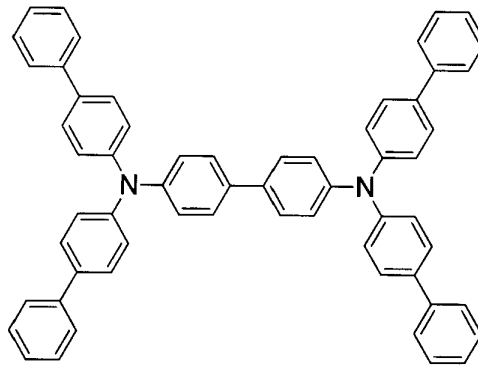
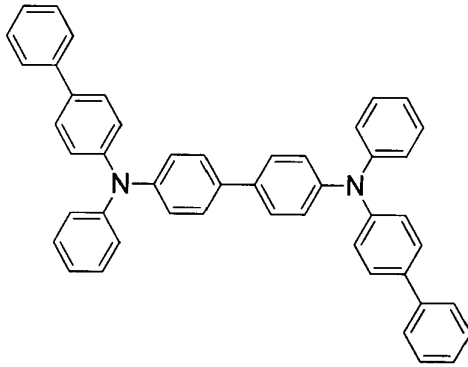
40

【 0 1 8 7 】

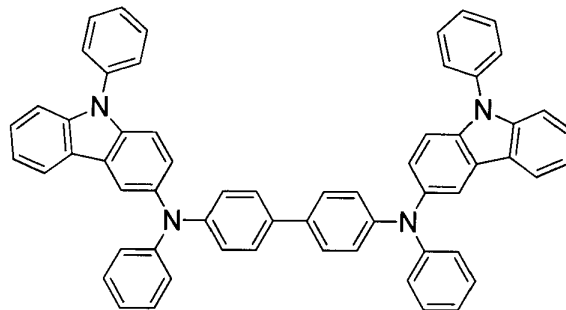
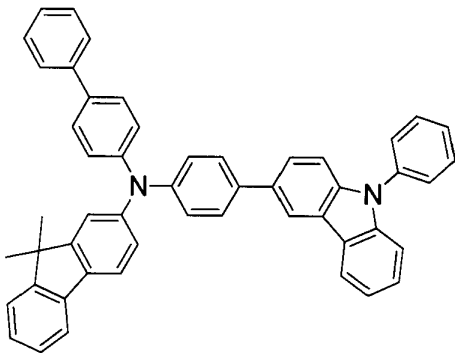
【化 4 2】



10



20



30

【 0 1 8 8 】

(電子輸送材料又は正孔ブロック材料)

〔芳香族炭化水素化合物〕

本発明の有機電界発光素子は、前記一对の電極が陰極を含み、前記発光層と該陰極との間に少なくとも一層の有機層を含むことが好ましく、該有機層には、本発明の一般式(1)で表される化合物又は芳香族炭化水素化合物(特に、下記一般式(Tp-1))又は下記一般式(O-1)で表される化合物を含有することが好ましい。

芳香族炭化水素化合物は、発光層と陰極の間の発光層に隣接する有機層に含有されることがより好ましいが、その用途が限定されることはなく、有機層内のいずれの層に更に含有されてもよい。本発明にかかる芳香族炭化水素化合物の導入層としては、発光層、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、励起子ブロック層、電荷ブロック層のいずれか、若しくは複数に含有することができる。

40

芳香族炭化水素化合物が含有される、発光層と陰極の間の発光層に隣接する有機層は電荷ブロック層又は電子輸送層であることが好ましく、電子輸送層であることがより好ましい。

【 0 1 8 9 】

芳香族炭化水素化合物は合成容易さの観点から炭素原子と水素原子のみからなることが好ましい。

50

芳香族炭化水素化合物を発光層以外の層に含有させる場合は、70～100質量%含まれることが好ましく、85～100質量%含まれることがより好ましい。芳香族炭化水素化合物を発光層に含有させる場合は、発光層の全質量に対して0.1～99質量%含まれることが好ましく、1～95質量%含まれることがより好ましく、10～95質量%含まれることがより好ましい。

炭素原子と水素原子のみからなり、分子量が400～1200の範囲にあり、総炭素数13～22の縮合多環骨格を有する炭化水素化合物を用いることが好ましい。総炭素数13～22の縮合多環骨格としては、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、クリセン、ペンタセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレンのいずれかであることが好ましく、 T_1 の観点からフルオレン、トリフェニレン、フェナントレンがより好ましく、化合物の安定性、電荷注入・輸送性の観点からトリフェニレンが更に好ましく、一般式(Tp-1)で表される化合物であることが特に好ましい。

10

【0190】

一般式(Tp-1)で表される炭化水素化合物は、分子量が400～1200の範囲であることが好ましく、より好ましくは400～1000であり、更に好ましくは400～800である。分子量が400以上であれば良質なアモルファス薄膜が形成でき、分子量が1200以下であると溶媒への溶解性や昇華及び蒸着適正の面で好ましい。

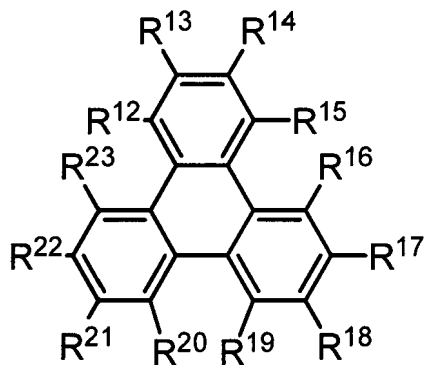
【0191】

一般式(Tp-1)で表される炭化水素化合物はその用途が限定されることはなく、発光層に隣接する有機層だけでなく有機層内のいずれの層に更に含有されてもよい。

20

【0192】

【化43】



(Tp-1)

30

【0193】

(一般式(Tp-1)において、 $R^{12} \sim R^{23}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又はアルキル基、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、若しくはトリフェニレニル基で置換されていてもよいフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、若しくはトリフェニレニル基を表す。ただし、 $R^{12} \sim R^{23}$ が全て水素原子になることはない。)

【0194】

$R^{12} \sim R^{23}$ が表すアルキル基としては、置換基若しくは無置換の、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、又はtert-ブチル基である。

40

【0195】

$R^{12} \sim R^{23}$ として好ましくは、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、若しくはトリフェニレニル基(これらは更にアルキル基、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、若しくはトリフェニレ

50

ニル基で置換されていてもよい)で置換されていてもよい、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、若しくはトリフェニレニル基であることが更に好ましい。

フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、若しくはトリフェニレニル基(これらは更にアルキル基、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、若しくはトリフェニレニル基で置換されていてもよい)で置換されていてもよい、ベンゼン環であることが特に好ましい。

【0196】

一般式(Tp-1)におけるアリール環の総数は2~8個であることが好ましく、3~5個であることが好ましい。この範囲とすることで、良質なアモルファス薄膜が形成でき、溶媒への溶解性や昇華及び蒸着適正が良好になる。

10

【0197】

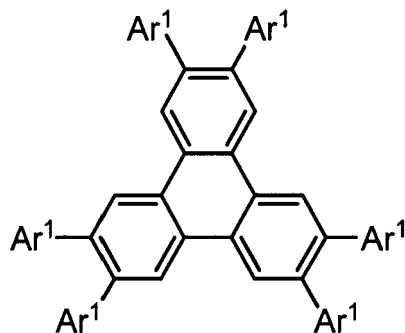
$R^{12} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、総炭素数が20~50であることが好ましく、総炭素数が20~36であることがより好ましい。この範囲とすることで、良質なアモルファス薄膜が形成でき、溶媒への溶解性や昇華及び蒸着適正が良好になる。

【0198】

本発明の一の態様において、前記一般式(Tp-1)で表される炭化水素化合物は下記一般式(Tp-2)で表される炭化水素化合物であることが好ましい。

【0199】

【化44】



(Tp-2)

20

30

【0200】

(一般式(Tp-2)中、複数のAr¹は同一であり、アルキル基、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、又はトリフェニレニル基で置換されていてもよいフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、又はトリフェニレニル基を表す。)

【0201】

Ar¹が表すアルキル基及びアルキル基、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、又はトリフェニレニル基で置換されていてもよいフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、又はトリフェニレニル基としては、 $R^{12} \sim R^{23}$ で挙げたものと同義であり、好ましいものも同様である。

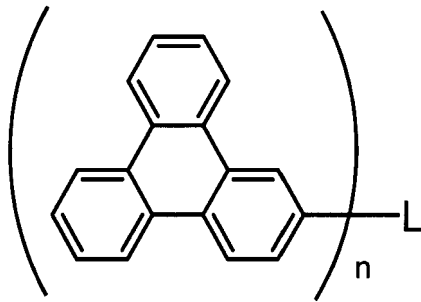
40

【0202】

本発明の他の態様において、前記一般式(Tp-1)で表される炭化水素化合物は、下記一般式(Tp-3)で表される炭化水素化合物であることが好ましい。

【0203】

【化45】



一般式 (Tp-3)

10

【0204】

(一般式 (Tp-3) 中、Lはアルキル基、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、又はトリフェニレニル基で置換されていてもよいフェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、トリフェニレニル基又はこれらを組み合わせて成るn個の連結基を表す。nは1~6の整数を表す。)

【0205】

Lが表すn個の連結基を形成するアルキル基、フェニル基、フルオレニル基、ナフチル基、又はトリフェニレニル基としては、 $R^{12} \sim R^{23}$ で挙げたものと同義である。

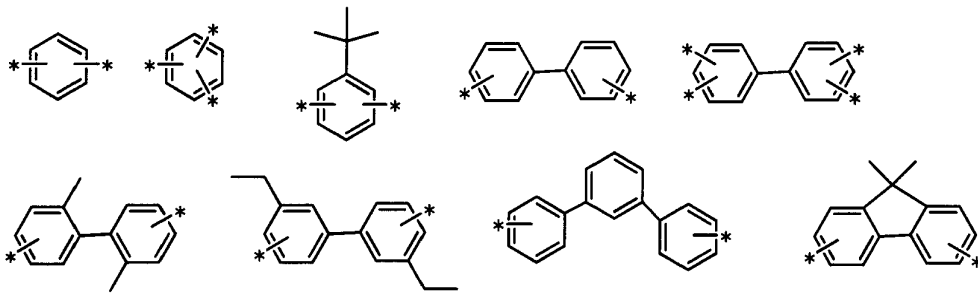
20

Lとして好ましくは、アルキル基又はベンゼン環で置換されていてもよいベンゼン環、フルオレン環、又はこれらを組み合わせて成るn個の連結基である。

以下にLの好ましい具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。なお具体例中*でトリフェニレン環と結合する。

【0206】

【化46】



30

【0207】

nは1~5であることが好ましく、1~4であることがより好ましい。

【0208】

40

本発明にかかる炭化水素化合物を有機電界発光素子の発光層のホスト材料や発光層に隣接する層の電荷輸送材料として使用する場合、発光材料より薄膜状態でのエネルギーギャップ(発光材料が燐光発光材料の場合には、薄膜状態での最低励起三重項(T_1)エネルギー)が大きいと、発光がクエンチしてしまうことを防ぎ、効率向上に有利である。一方、化合物の化学的安定性の観点からは、エネルギーギャップ及び T_1 エネルギーは大き過ぎない方が好ましい。一般式 (Tp-1) で表される炭化水素化合物の膜状態での T_1 エネルギーは、52 kcal/mol以上80 kcal/mol以下であることが好ましく、55 kcal/mol以上68 kcal/mol以下であることがより好ましく、58 kcal/mol以上63 kcal/mol以下であることが更に好ましい。特に、発光材料として燐光発光材料を用いる場合には、 T_1 エネルギーが上記範囲となることが好

50

ましい。

【0209】

T₁エネルギーは、前述の一般式(1)の説明における方法と同様の方法により求めることができる。

【0210】

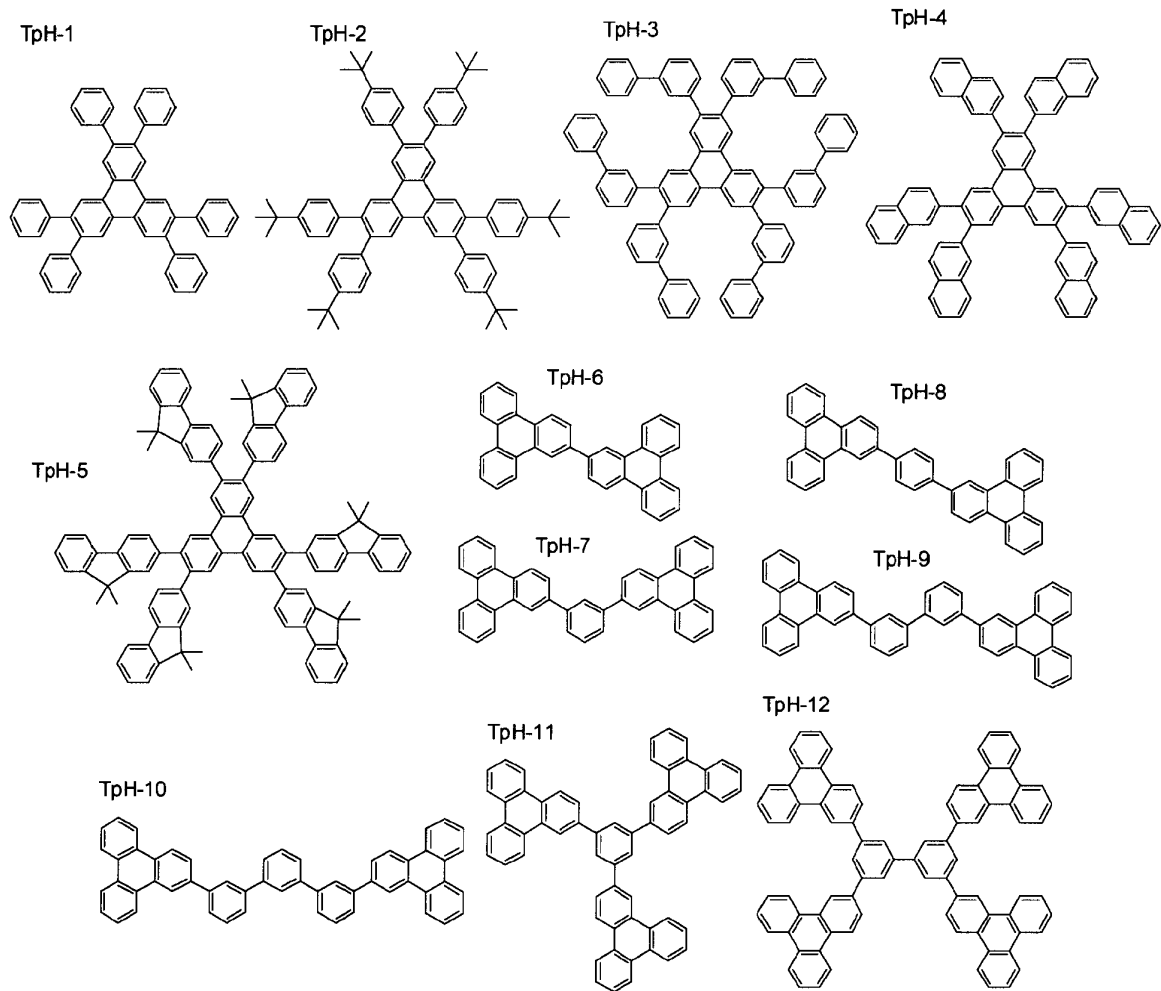
有機電界発光素子を高温駆動時や素子駆動中の発熱に対して安定して動作させる観点から、本発明にかかる炭化水素化合物のガラス転移温度(T_g)は80以上400以下であることが好ましく、100以上400以下であることがより好ましく、120以上400以下であることが更に好ましい。

【0211】

以下に、本発明にかかる炭化水素化合物の具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0212】

【化47】



【0213】

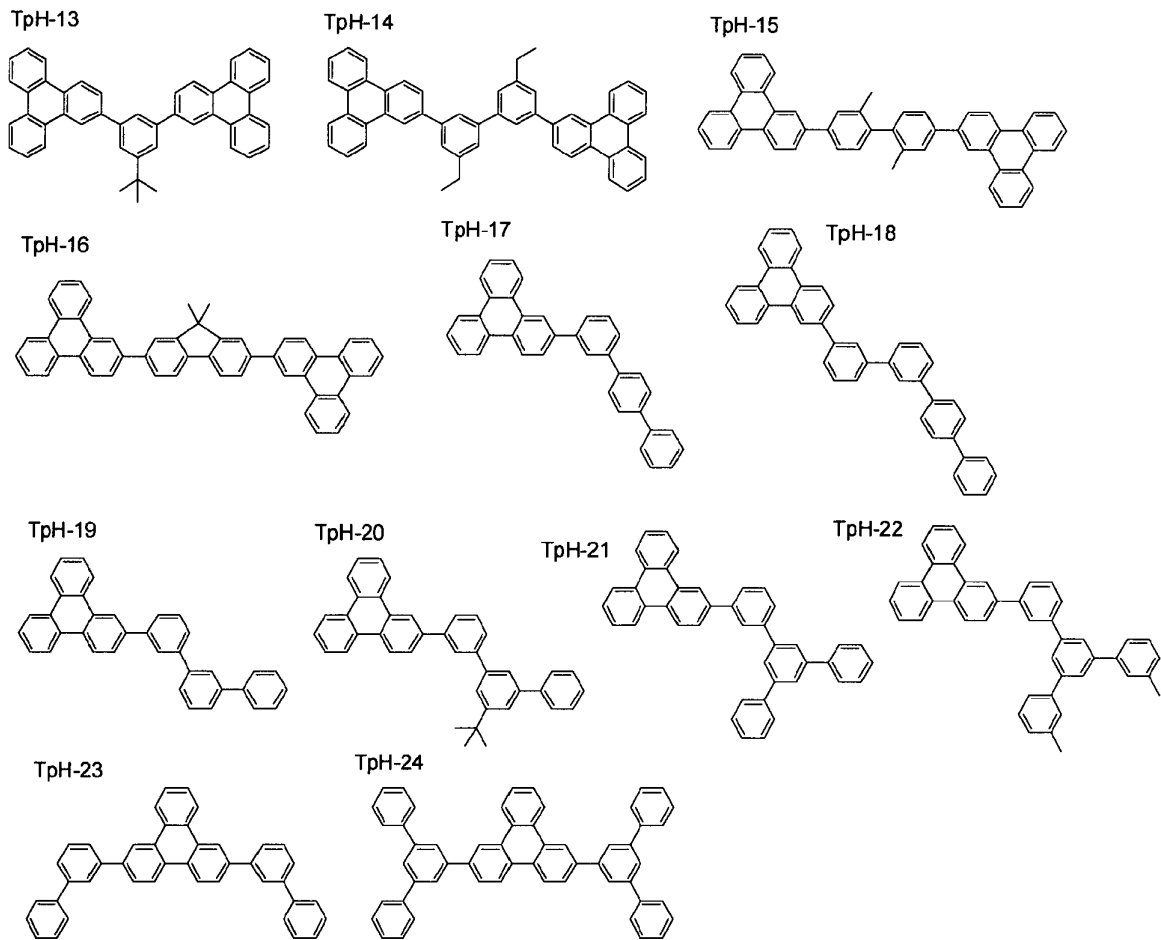
10

20

30

40

【化 4 8】



10

20

【0214】

上記本発明にかかる炭化水素化合物として例示した化合物は、国際公開第05/013388号パンフレット、国際公開第06/130598号パンフレット、国際公開第09/021107号パンフレット、US2009/0009065、国際公開第09/008311号パンフレット及び国際公開第04/018587号パンフレットに記載の方法で合成できる。

30

合成後、カラムクロマトグラフィー、再結晶等による精製を行った後、昇華精製により精製することが好ましい。昇華精製により、有機不純物を分離できるだけでなく、無機塩や残留溶媒等を効果的に取り除くことができる。

【0215】

〔一般式(0-1)で表される化合物〕

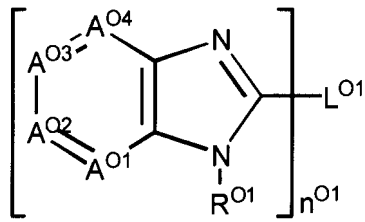
本発明の発光素子は、発光層と陰極との間に少なくとも一層の有機層を含むことが好ましく、該有機層に少なくとも一種の下記一般式(0-1)で表される化合物を含有することが素子の効率や駆動電圧の観点から好ましい。以下に、一般式(0-1)について説明する。

40

【0216】

【化 4 9】

(O-1)



10

【 0 2 1 7 】

(一般式 (O - 1) 中、 R^{O1} は、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 $A^{O1} \sim A^{O4}$ はそれぞれ独立に、 $C - R^A$ 又は窒素原子を表す。 R^A は水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、複数の R^A は同じでも異なっても良い。 L^{O1} は、アリール環又はヘテロアリール環からなる二価～六価の連結基を表す。 n^{O1} は 2～6 の整数を表す。)

【 0 2 1 8 】

R^{O1} は、アルキル基 (好ましくは炭素数 1～8)、アリール基 (好ましくは炭素数 6～30)、又はヘテロアリール基 (好ましくは炭素数 4～12) を表し、これらは前述の置換基 A を有していても良い。 R^{O1} として好ましくはアリール基、又はヘテロアリール基であり、より好ましくはアリール基である。 R^{O1} のアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基又はシアノ基が挙げられ、アルキル基又はアリール基がより好ましく、アリール基が更に好ましい。 R^{O1} のアリール基が複数の置換基を有する場合、該複数の置換基は互いに結合して 5 又は 6 員環を形成していても良い。 R^{O1} のアリール基は、好ましくは置換基 A を有していても良いフェニル基であり、より好ましくはアルキル基又はアリール基が置換していてもよいフェニル基であり、更に好ましくは無置換のフェニル基又は 2 - フェニルフェニル基である。

20

【 0 2 1 9 】

$A^{O1} \sim A^{O4}$ はそれぞれ独立に、 $C - R^A$ 又は窒素原子を表す。 $A^{O1} \sim A^{O4}$ のうち、0～2 つが窒素原子であるのが好ましく、0 又は 1 つが窒素原子であるのがより好ましい。 $A^{O1} \sim A^{O4}$ の全てが $C - R^A$ であるか、又は A^{O1} が窒素原子で、 $A^{O2} \sim A^{O4}$ が $C - R^A$ であるのが好ましく、 A^{O1} が窒素原子で、 $A^{O2} \sim A^{O4}$ が $C - R^A$ であるのがより好ましく、 A^{O1} が窒素原子で、 $A^{O2} \sim A^{O4}$ が $C - R^A$ であり、 R^A が全て水素原子であるのが更に好ましい。

30

【 0 2 2 0 】

R^A は水素原子、アルキル基 (好ましくは炭素数 1～8)、アリール基 (好ましくは炭素数 6～30)、又はヘテロアリール基 (好ましくは炭素数 4～12) を表し、これらは前述の置換基 Z' を有していても良い。また複数の R^A は同じでも異なっても良い。 R^A として好ましくは水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

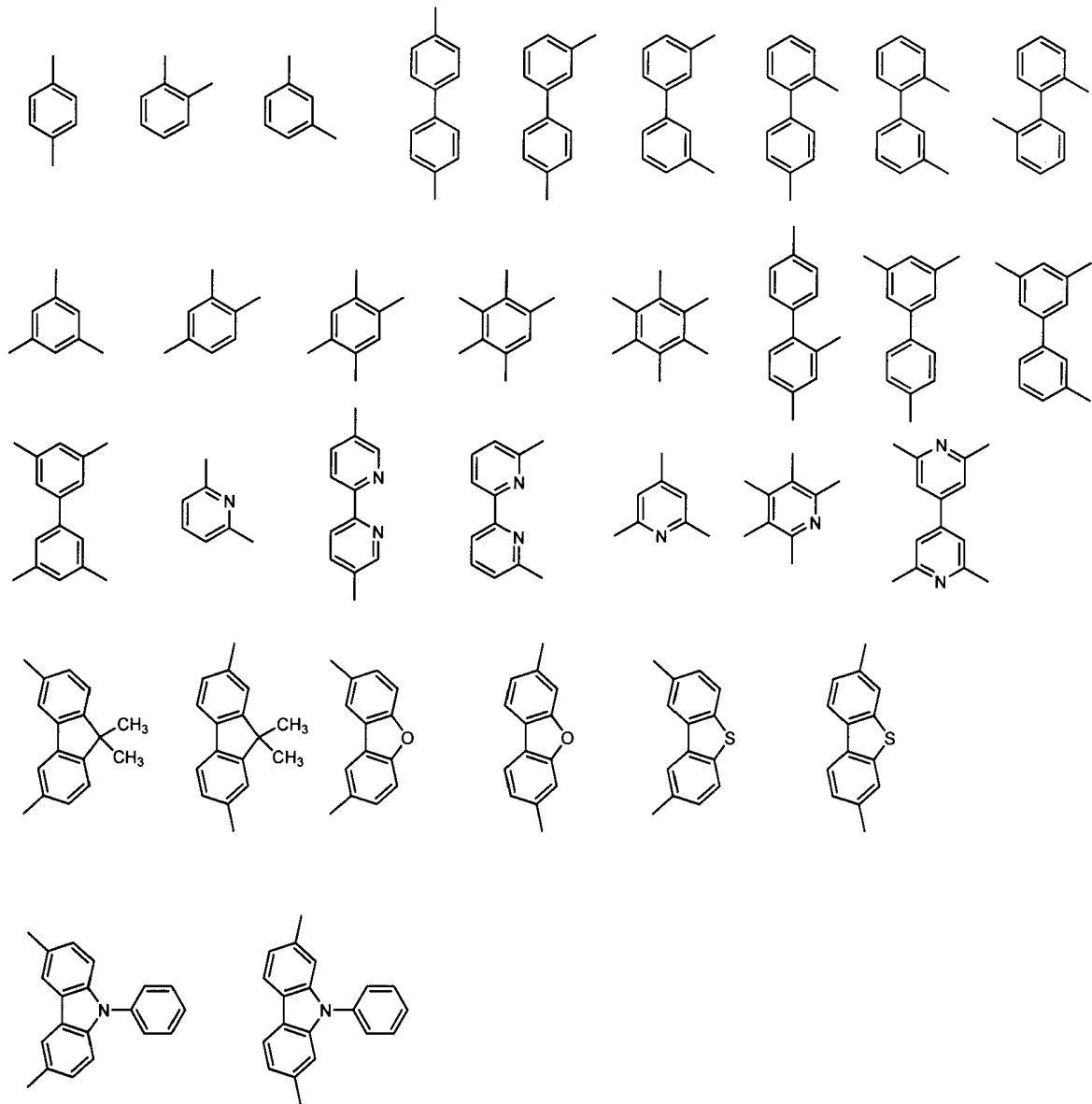
40

【 0 2 2 1 】

L^{O1} は、アリール環 (好ましくは炭素数 6～30) 又はヘテロアリール環 (好ましくは炭素数 4～12) からなる二価～六価の連結基を表す。 L^{O1} として好ましくは、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、アリールトリイル基、又はヘテロアリールトリイル基であり、より好ましくはフェニレン基、ピフェニレン基、又はベンゼントリイル基であり、更に好ましくはピフェニレン基、又はベンゼントリイル基である。 L^{O1} は前述の置換基 Z' を有していても良く、置換基を有する場合の置換基としてはアルキル基、アリール基、又はシアノ基が好ましい。 L^{O1} の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【 0 2 2 2 】

【化50】



10

20

30

【0223】

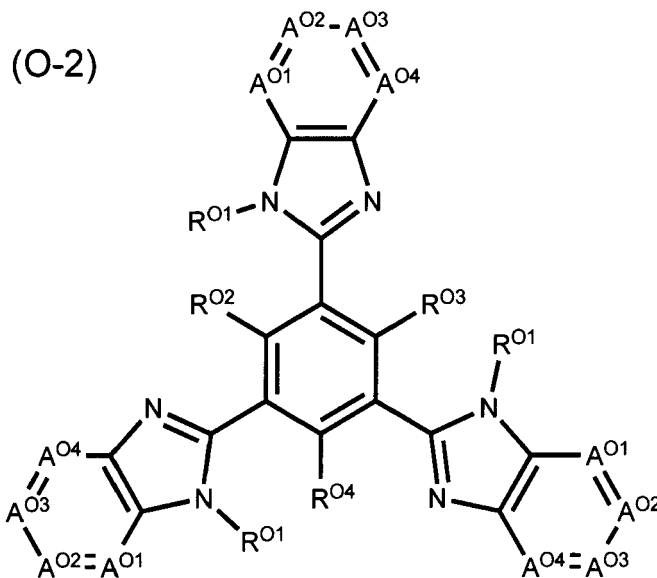
$n^{\circ 1}$ は 2 ~ 6 の整数を表し、好ましくは 2 ~ 4 の整数であり、より好ましくは 2 又は 3 である。 $n^{\circ 1}$ は、素子効率の観点では最も好ましくは 3 であり、素子の耐久性の観点では最も好ましくは 2 である。

一般式 (0-1) で表される化合物は、より好ましくは下記一般式 (0-2) で表される化合物である。

【0224】

40

【化 5 1】



10

【 0 2 2 5 】

20

(一般式 (O - 2) 中、 R^{O1} はそれぞれ独立にアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 $R^{O2} \sim R^{O4}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 $A^{O1} \sim A^{O4}$ はそれぞれ独立に、 $C - R^A$ 又は窒素原子を表す。 R^A は水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、複数の R^A は同じでも異なっても良い。)

【 0 2 2 6 】

R^{O1} 及び $A^{O1} \sim A^{O4}$ は、前記一般式 (O - 1) 中の R^{O1} 及び $A^{O1} \sim A^{O4}$ と同義であり、またそれらの好ましい範囲も同様である。

$R^{O2} \sim R^{O4}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 8)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 30)、又はヘテロアリール基 (好ましくは炭素数 4 ~ 12) を表し、これらは前述の置換基 A を有していても良い。 $R^{O2} \sim R^{O4}$ として好ましくは水素原子、アルキル基、又はアリール基であり、より好ましくは水素原子、又はアリール基であり、最も好ましくは水素原子である。

30

【 0 2 2 7 】

前記一般式 (O - 1) で表される化合物は、高温保存時の安定性、高温駆動時、駆動時の発熱に対して安定して動作させる観点から、ガラス転移温度 (T_g) は 100 ~ 400 であることが好ましく、120 ~ 400 であることがより好ましく、140 ~ 400 であることが更に好ましい。

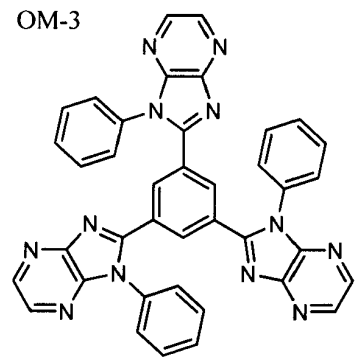
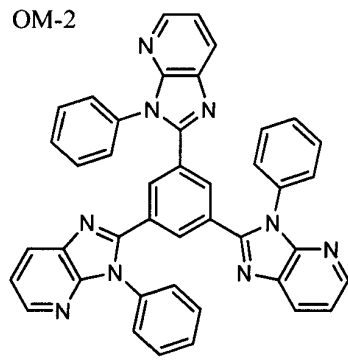
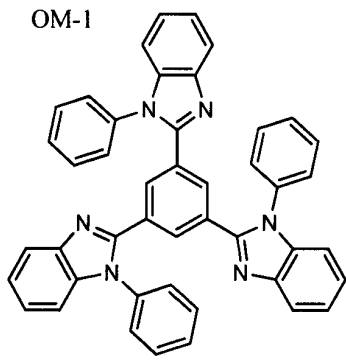
【 0 2 2 8 】

一般式 (O - 1) で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。

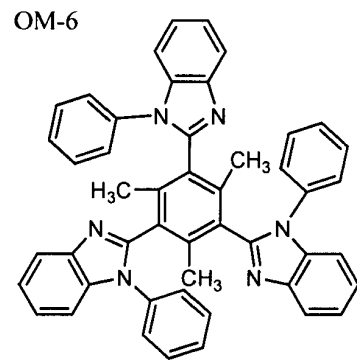
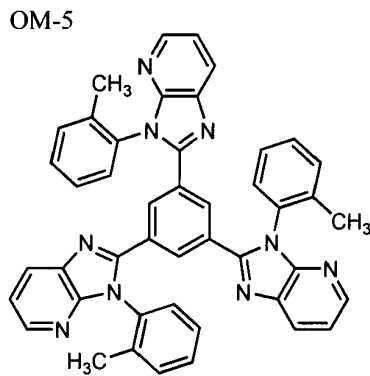
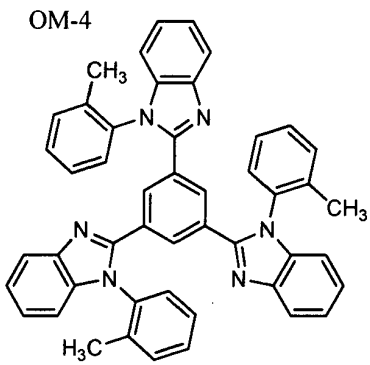
40

【 0 2 2 9 】

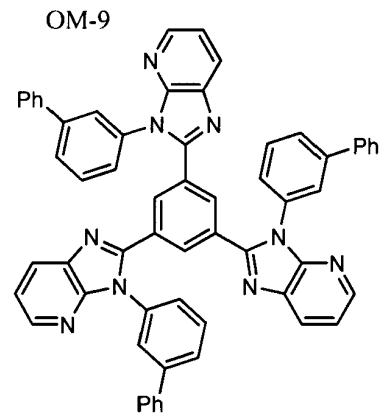
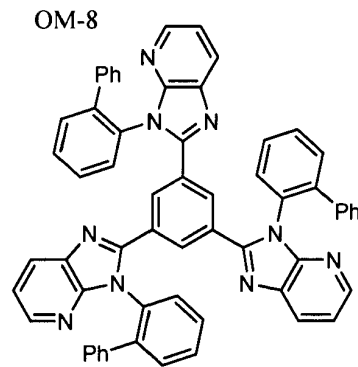
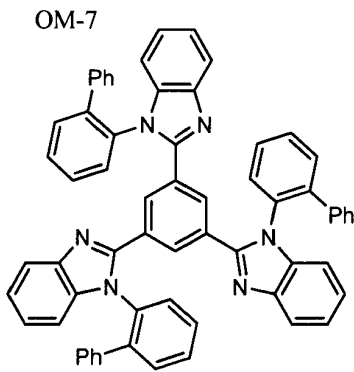
【化52】



10



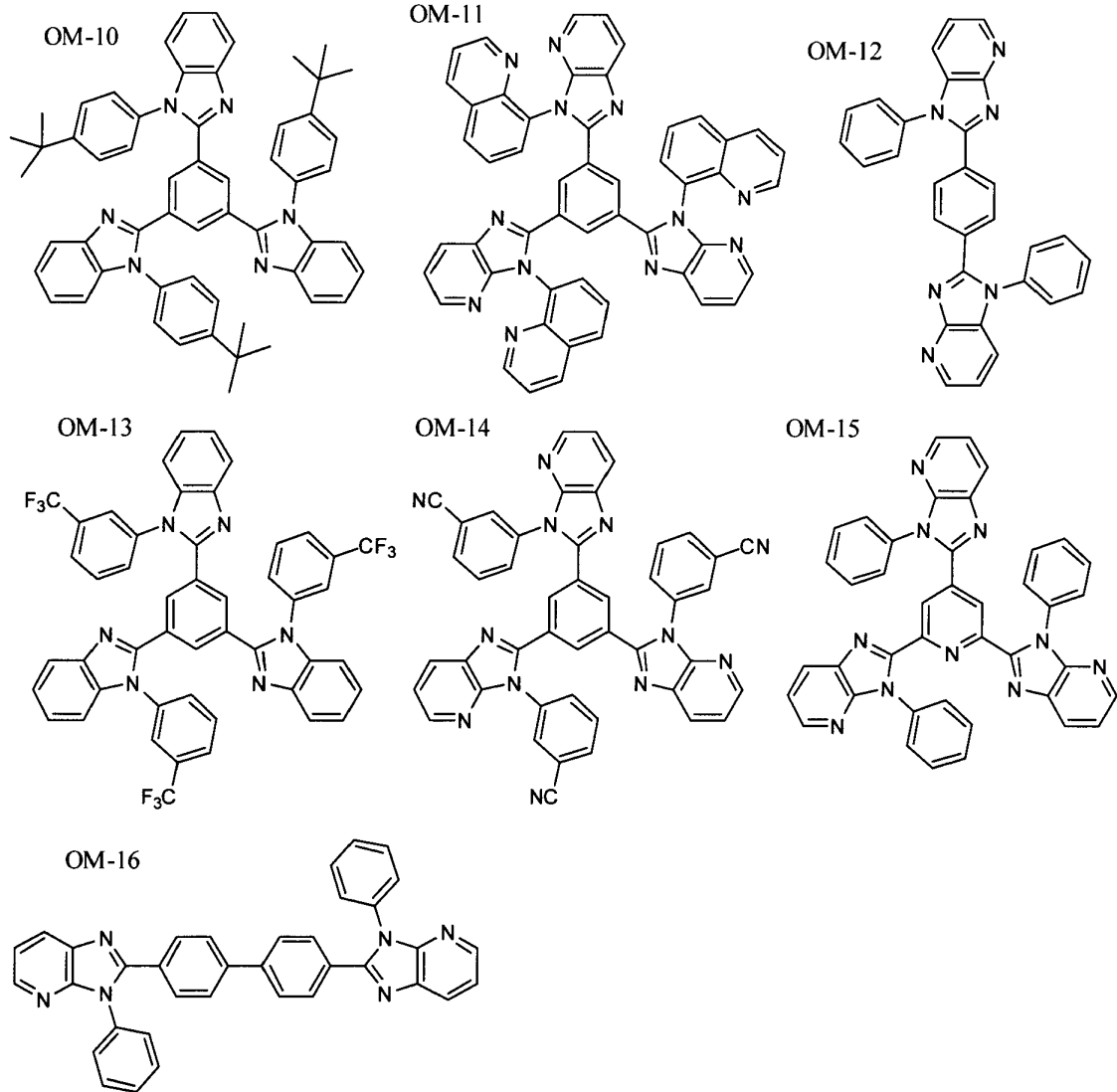
20



30

【0230】

【化53】



10

20

30

【0231】

前記一般式(0-1)で表される化合物は、特開2001-335776号に記載の方法で合成可能である。合成後、カラムクロマトグラフィー、再結晶、再沈殿などによる精製を行った後、昇華精製により精製することが好ましい。昇華精製により有機不純物を分離できるだけでなく、無機塩や残留溶媒、水分等を効果的に取り除くことが可能である。

【0232】

本発明の発光素子において、一般式(0-1)で表される化合物は発光層と陰極との間の有機層に含有されるが、発光層に隣接する陰極側の層に含有されることが好ましい。

40

【0233】

(保護層)

本発明において、有機EL素子全体は、保護層によって保護されていてもよい。

保護層については、特開2008-270736号公報の段落番号〔0169〕～〔0170〕に記載の事項を本発明に適用することができる。

【0234】

(封止容器)

本発明の素子は、封止容器を用いて素子全体を封止してもよい。

封止容器については、特開2008-270736号公報の段落番号〔0171〕に記載の事項を本発明に適用することができる。

50

【 0 2 3 5 】

(駆 動)

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2ボルト～15ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。

本発明の有機電界発光素子の駆動方法については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号の各公報、特許第2784615号、米国特許5828429号、同6023308号の各明細書等に記載の駆動方法を適用することができる。

【 0 2 3 6 】

本発明の有機電界発光素子の外部量子効率としては、7%以上が好ましく、10%以上がより好ましい。外部量子効率の数值は20で素子を駆動したときの外部量子効率の最大値、若しくは、20で素子を駆動したときの300～400cd/m²付近での外部量子効率の値を用いることができる。

【 0 2 3 7 】

本発明の有機電界発光素子の内部量子効率は、30%以上であることが好ましく、50%以上が更に好ましく、70%以上が更に好ましい。素子の内部量子効率は、外部量子効率を光取り出し効率で除して算出される。通常の有機EL素子では光取り出し効率は約20%であるが、基板の形状、電極の形状、有機層の膜厚、無機層の膜厚、有機層の屈折率、無機層の屈折率等を工夫することにより、光取り出し効率を20%以上にすることが可能である。

【 0 2 3 8 】

(本 発 明 の 素 子 の 用 途)

本発明の素子は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、又は光通信等に好適に利用できる。特に、照明装置、表示装置等の発光輝度が高い領域で駆動されるデバイスに好ましく用いられる。

【 0 2 3 9 】

(発 光 装 置)

次に、図2を参照して本発明の発光装置について説明する。

本発明の発光装置は、前記有機電界発光素子を用いてなる。

図2は、本発明の発光装置の一例を概略的に示した断面図である。図2の発光装置20は、透明基板（支持基板）2、有機電界発光素子10、封止容器16等により構成されている。

【 0 2 4 0 】

有機電界発光素子10は、基板2上に、陽極（第一電極）3、有機層11、陰極（第二電極）9が順次積層されて構成されている。また、陰極9上には、保護層12が積層されており、更に、保護層12上には接着層14を介して封止容器16が設けられている。なお、各電極3、9の一部、隔壁、絶縁層等は省略されている。

ここで、接着層14としては、エポキシ樹脂等の光硬化型接着剤や熱硬化型接着剤を用いることができ、例えば熱硬化性の接着シートを用いることもできる。

【 0 2 4 1 】

本発明の発光装置の用途は特に制限されるものではなく、例えば、照明装置のほか、テレビ、パーソナルコンピュータ、携帯電話、電子ペーパー等の表示装置とすることができる。

【 0 2 4 2 】

(照 明 装 置)

次に、図3を参照して本発明の照明装置について説明する。

図3は、本発明の照明装置の一例を概略的に示した断面図である。本発明の照明装置40は、図3に示すように、前述した有機EL素子10と、光散乱部材30とを備えている

10

20

30

40

50

。より具体的には、照明装置 40 は、有機 EL 素子 10 の基板 2 と光散乱部材 30 とが接触するように構成されている。

光散乱部材 30 は、光を散乱できるものであれば特に制限されないが、図 3 においては、透明基板 31 に微粒子 32 が分散した部材とされている。透明基板 31 としては、例えば、ガラス基板を好適に挙げることができる。微粒子 32 としては、透明樹脂微粒子を好適に挙げることができる。ガラス基板及び透明樹脂微粒子としては、いずれも、公知のものを使用できる。このような照明装置 40 は、有機電界発光素子 10 からの発光が散乱部材 30 の光入射面 30A に入射されると、入射光を光散乱部材 30 により散乱させ、散乱光を光出射面 30B から照明光として出射するものである。

【実施例】

【0243】

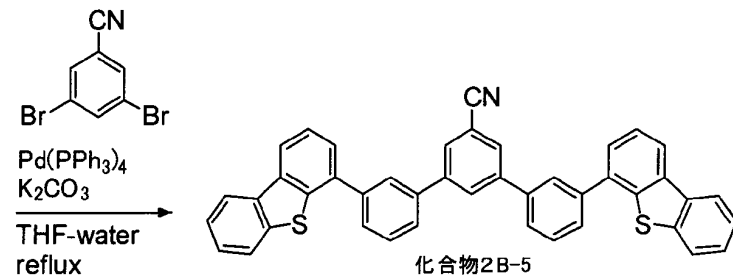
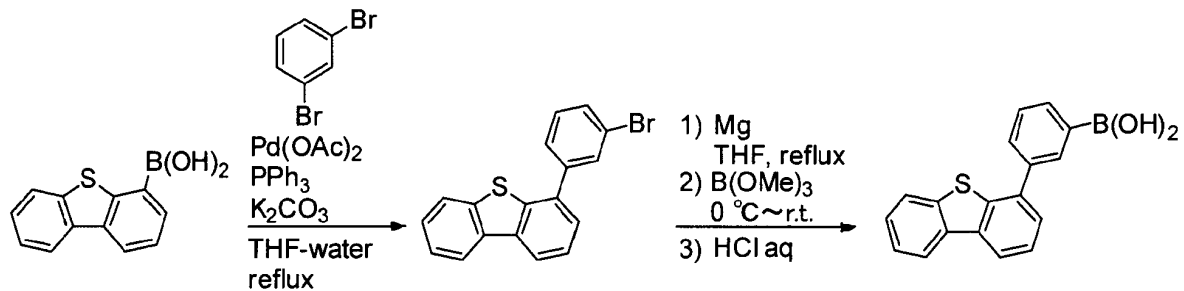
以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0244】

1. 合成例 (化合物 2B-5)

【0245】

【化54】



【0246】

上記スキームに従い、化合物 2B-5 を合成した。他の化合物についても、上記と同様の手段により、合成することができる。合成した化合物 2B-5、2B-8 及び 4A-8 の ¹H-NMR データを図 4、5 及び 6 に示す。

【0247】

2. 素子作製・評価

素子作製に用いた材料は全て昇華精製を行った。比較例、及び実施例に用いた化合物を示す。

【0248】

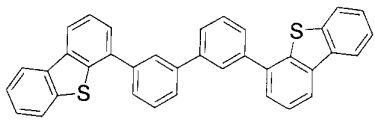
10

20

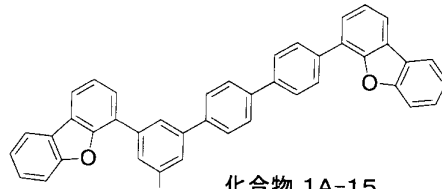
30

40

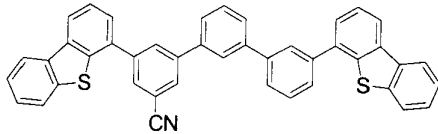
【化 5 5】



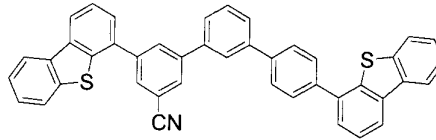
比較化合物1



化合物 1A-15

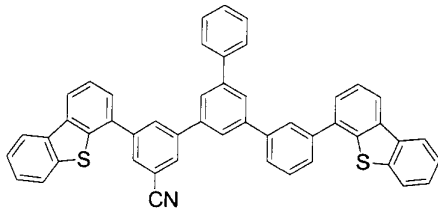


化合物 1B-6

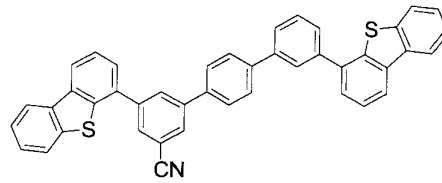


化合物 1B-7

10

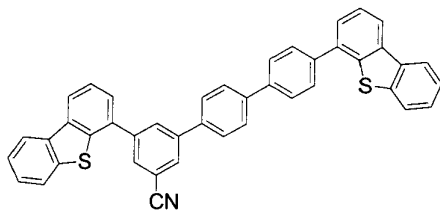


化合物 1B-12

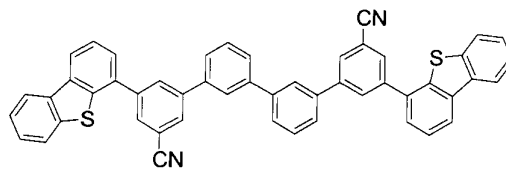


化合物 1B-15

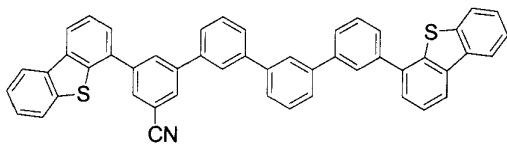
20



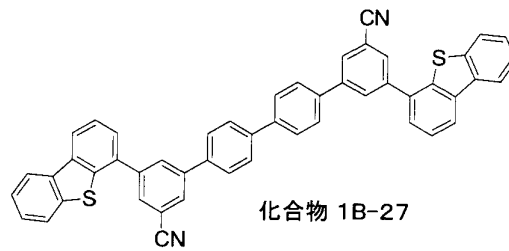
化合物 1B-16



化合物 1B-24

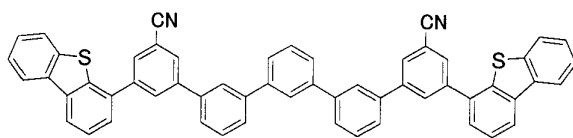


化合物 1B-25

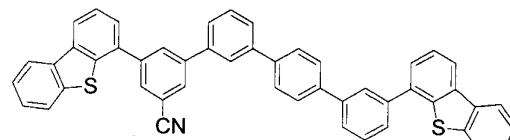


化合物 1B-27

30



化合物 1B-32

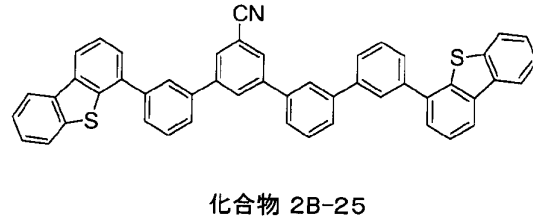
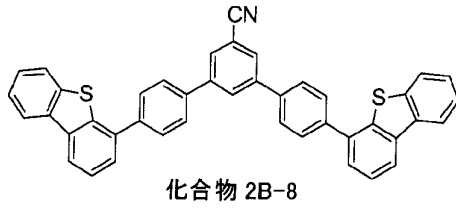
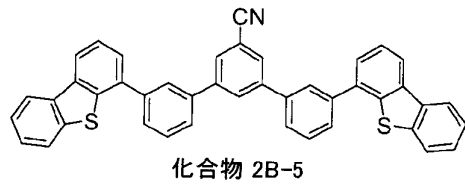
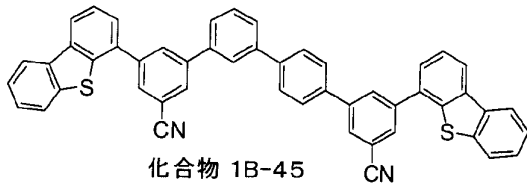


化合物 1B-44

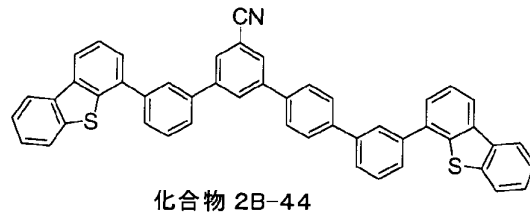
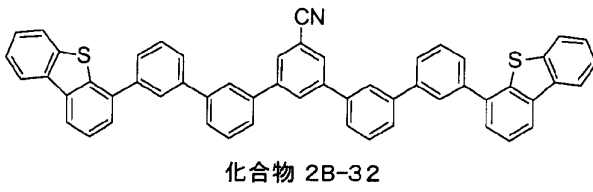
40

【 0 2 4 9 】

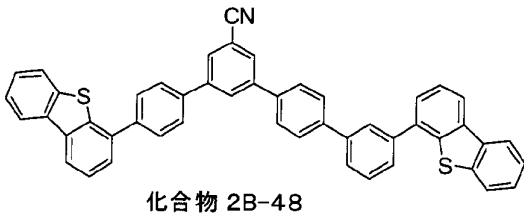
【化 5 6】



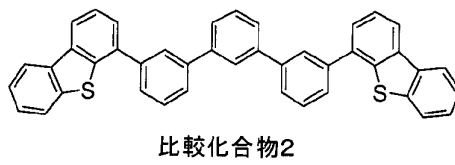
10



20

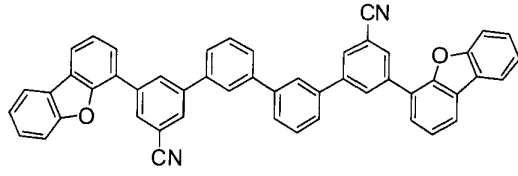


30

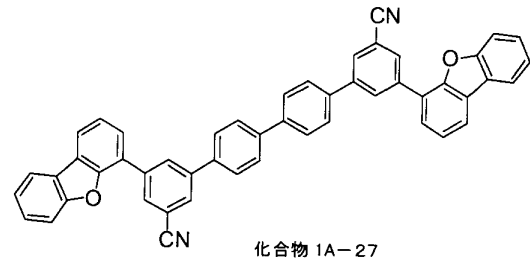


【 0 2 5 0 】

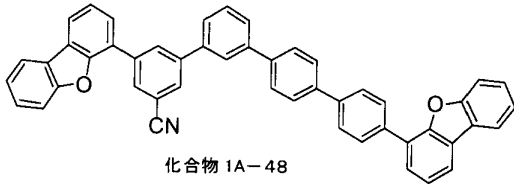
【化 5 7】



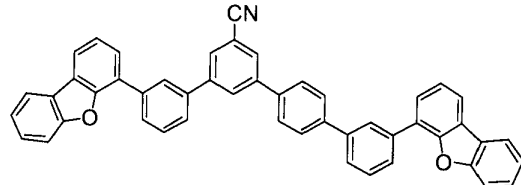
化合物 1A-24



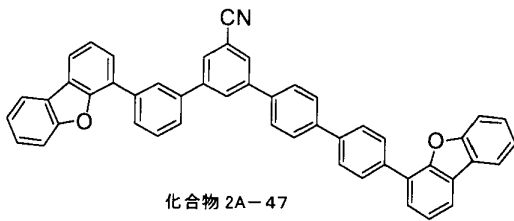
化合物 1A-27



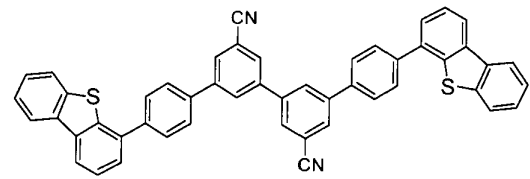
化合物 1A-48



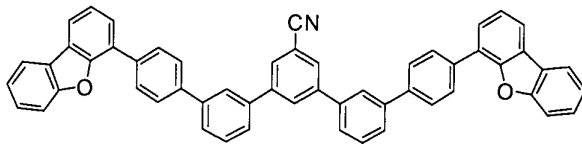
化合物 2A-44



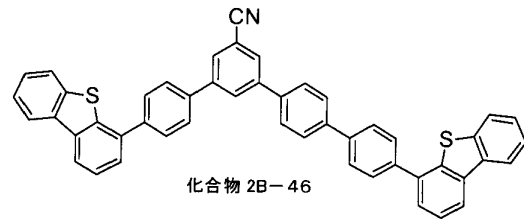
化合物 2A-47



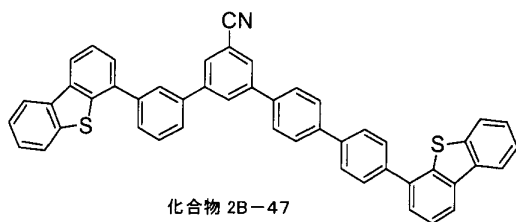
化合物 2B-26



化合物 2B-34



化合物 2B-46



化合物 2B-47

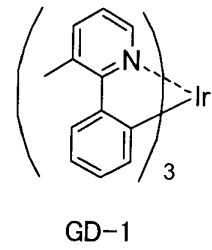
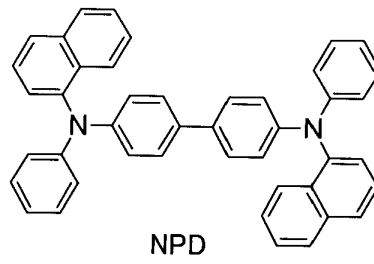
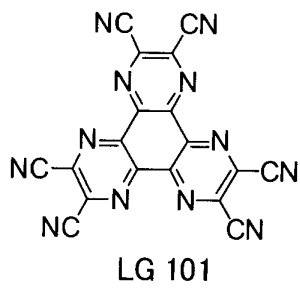
【 0 2 5 1 】

10

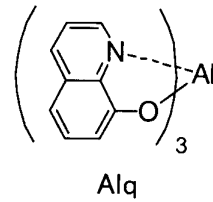
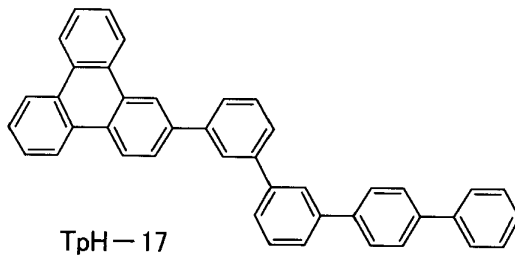
20

30

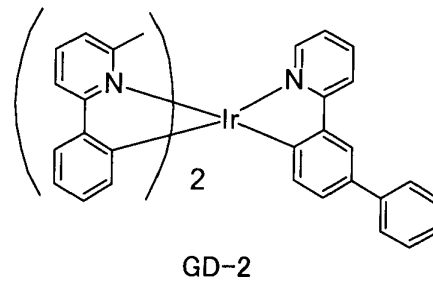
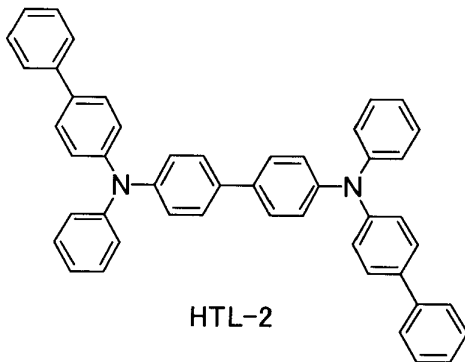
【化58】



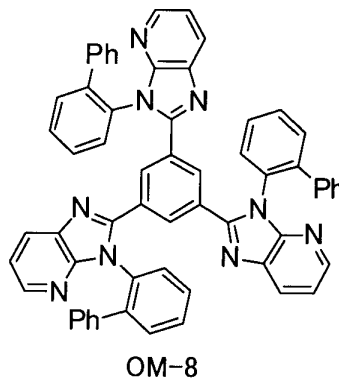
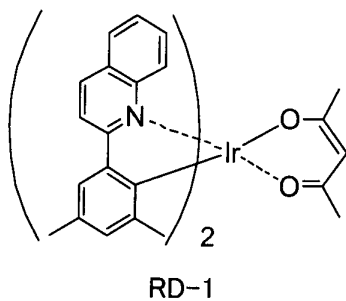
10



20



30



40

【0252】

(比較例1)

厚み0.5mm、2.5cm角のITO膜を有するガラス基板(ジオマテック社製、表面抵抗 $10 \Omega / \text{sq.}$)を洗浄容器に入れ、2-プロパノール中で超音波洗浄した後、30分間UV-オゾン処理を行った。この透明陽極(ITO膜)上に真空蒸着法にて以下の有機層を順次蒸着した。

第一層: LG101 : 膜厚10nm

50

第二層：NPD：膜厚30nm

第三層：比較化合物1（ホスト材料）及びGD-1（質量比90：10）：膜厚30nm

第四層：TPH-17：膜厚10nm

第五層：Alq：膜厚40nm

この上に、フッ化リチウム0.1nm及び金属アルミニウム200nmをこの順に蒸着し陰極とした。

この積層体を、大気に触れさせることなく、窒素ガスで置換したグローブボックス内に入れ、ガラス製の封止缶及び紫外線硬化型の接着剤（XNR5516HV、長瀬チバ（株）製）を用いて封止し、比較例1の素子を得た。

10

【0253】

（比較例2、実施例A1～A19）

比較例1における、第三層のホスト材料として比較化合物1の代わりに比較化合物2を用いた以外は比較例1と同様にして、比較例2の素子を得た。同様にして、比較化合物2の代わりに、1A-15、1B-6、1B-7、1B-12、1B-15、1B-16、1B-24、1B-25、1B-27、1B-32、1B-44、1B-45、2B-5、2B-8、2B-25、2B-32、2B-44、2B-48、4A-8をそれぞれ用いることで、実施例A1～A19の素子を得た。

これらの素子を以下の方法で、耐久性と高温保管後の色度ずれの観点で評価した結果を表1に示す。

20

また、ホスト材料として用いた化合物のガラス転移温度（Tg）を示差走査熱量分析（DSC）により測定した結果を、ガラス転移温度（Tg）が100未満のものをx、100以上120未満のものを、120以上のものをとして表1に示す。

【0254】

（a）耐久性

室温で輝度が5000cd/m²になるように直流電圧を印加して発光させ続け、輝度が4000cd/m²になるまでに要した時間を耐久性の指標とした。以下に記載する表1において、比較例1の素子を用いたときの耐久性を100とし、耐久性の相対値が101以上120未満のものを、120以上のものをとした。耐久性は数字が大きいほど好ましい。なお、比較例1は基準であるため、「-」と記載した。

30

（b）高温保管後の色度ずれ

高温保管後（100にて24時間）と保管前の素子について、輝度が1000cd/m²になるよう直流電圧を印加し、（株）島津製作所製の発光スペクトル測定システム（ELS1500）により発光スペクトルを測定し、色度（CIE色度）を算出した。

高温保管後（100にて24時間）の色度が保管前とCIE（x, y）座標でx座標若しくはy座標のいずれかが0.01以上ずれているものをx、いずれも0.005以上0.01未満のものを、いずれも0.005未満のものをとした。

【0255】

【表 1】

表1

	ホスト材料	耐久性	ガラス転移温度	高温保管後の色度ずれ
比較例1	比較化合物1	—	×	×
比較例2	比較化合物2	○	×	×
実施例A1	1A-15	○	○	○
実施例A2	1B-6	○	○	○
実施例A3	1B-7	◎	◎	◎
実施例A4	1B-12	○	◎	◎
実施例A5	1B-15	◎	◎	◎
実施例A6	1B-16	◎	◎	◎
実施例A7	1B-24	○	◎	◎
実施例A8	1B-25	◎	◎	◎
実施例A9	1B-27	○	◎	◎
実施例A10	1B-32	○	◎	◎
実施例A11	1B-44	◎	◎	◎
実施例A12	1B-45	○	◎	◎
実施例A13	2B-5	◎	○	○
実施例A14	2B-8	◎	◎	◎
実施例A15	2B-25	◎	◎	◎
実施例A16	2B-32	◎	◎	◎
実施例A17	2B-44	◎	◎	◎
実施例A18	2B-48	◎	◎	◎
実施例A19	4A-8	○	◎	◎

10

20

【0256】

(比較例3)

比較例1の素子の第四層に用いたTpH-17を比較化合物1にかえた以外は比較例1と同様にして比較例3の素子を作製した。

30

【0257】

(実施例B1~B14)

比較例3の素子の第四層に用いた比較化合物1を化合物1B-6にかえた以外は比較例2と同様にして、実施例B1の素子を作製した。同様にして、化合物1B-6の代わりに、1B-7、1B-15、1B-24、1B-25、1B-32、1B-44、1B-45、2B-5、2B-8、2B-25、2B-32、2B-44、2B-48をそれぞれ用いることで、実施例B2~B14の素子を作製した。

(実施例B15~B18)

比較例3の素子の第三層のホスト材料に用いた比較化合物1を化合物1B-6にかえ、第四層に用いた比較化合物1を本件の化合物1B-6にかえた以外は比較例3と同様にして実施例B15の素子を作製した。同様にして、化合物1B-6の代わりに、1B-25、2B-5、4A-8をそれぞれ用いることで、実施例B16~B18の素子を作製した。これらの素子を以下の方法で、効率、駆動電圧の観点で評価した結果を表2に示す。

40

【0258】

(c) 効率

東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400を用いて、直流電圧を各素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社製輝度計BM-8を用いて測定した。発光スペクトルと発光波長は浜松ホトニクス製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。これらを基に輝度が1000cd/m²付近の外部量子効率を輝度換算法により算出した。比較例1の効率を100とし、効率の相対値が100以下のものを×、101以上110

50

未満のものを、110以上のものをとした。外部量子効率には数字が大きいほど好ましい。なお、比較例1は基準であるため、「-」と記載した。

(d) 駆動電圧

各素子を輝度が1000 cd/m²になるように、直流電圧を印加して発光させる。この時の印加電圧を駆動電圧評価の指標とした。比較例1の電圧を100とし、電圧の相対値が100以上のものをx、90以上100未満のものを、90未満のものをとした。駆動電圧は数字が小さいほど好ましい。

【0259】

【表2】

表2

	ホスト材料	第四層	効率	電圧
比較例1	比較化合物1	TpH-17	-	-
比較例3	比較化合物1	比較化合物1	x	x
実施例B1	比較化合物1	1B-6	◎	◎
実施例B2	比較化合物1	1B-7	○	◎
実施例B3	比較化合物1	1B-15	○	◎
実施例B4	比較化合物1	1B-24	○	◎
実施例B5	比較化合物1	1B-25	◎	○
実施例B6	比較化合物1	1B-32	○	○
実施例B7	比較化合物1	1B-44	○	○
実施例B8	比較化合物1	1B-45	○	◎
実施例B9	比較化合物1	2B-5	◎	◎
実施例B10	比較化合物1	2B-8	○	◎
実施例B11	比較化合物1	2B-25	◎	○
実施例B12	比較化合物1	2B-32	◎	○
実施例B13	比較化合物1	2B-44	○	◎
実施例B14	比較化合物1	2B-48	○	◎
実施例B15	1B-6	1B-6	○	◎
実施例B16	1B-25	1B-25	○	◎
実施例B17	2B-5	2B-5	○	◎
実施例B18	4A-8	4A-8	◎	◎

【0260】

(比較例4)

比較例1の素子の各層を以下のように変更した以外は比較例1と同様にして比較例4の素子を作製した。

第一層：LG101：膜厚10nm

第二層：HTL-2：膜厚30nm

第三層：比較化合物1（ホスト材料）及びGD-2（質量比85：15）：膜厚30nm

第四層：OM-8：膜厚10nm

第五層：OM-8：膜厚40nm

【0261】

(実施例C1～C14)

比較例4の素子の第三層に用いた比較化合物1を化合物1A-15にかえた以外は比較例4と同様にして、実施例C1の素子を作製した。同様にして、化合物1A-15の代わりに、1A-24、1B-6、1B-7、1B-15、1B-25、1B-32、1B-45、2B-5、2B-8、2B-25、2B-32、2B-44、4A-8をそれぞれ用いることで、実施例C2～C14の素子を作製した。これらの素子を耐久性と高温保管後の色度ずれの観点で前記と同様に評価した結果を表3に示す。なお、耐久性は比較例4

10

20

30

40

50

の素子を用いたときの耐久性を100とした。また、比較例4は基準であるため、「-」と記載した。

【0262】

【表3】

表3

	ホスト材料	耐久性	高温保管後の色度ずれ
比較例4	比較化合物1	-	×
実施例 C1	1A-15	○	○
実施例 C2	1A-24	○	○
実施例 C3	1B-6	◎	○
実施例 C4	1B-7	○	○
実施例 C5	1B-15	○	◎
実施例 C6	1B-25	◎	○
実施例 C7	1B-32	○	◎
実施例 C8	1B-45	◎	◎
実施例 C9	2B-5	◎	○
実施例 C10	2B-8	○	◎
実施例 C11	2B-25	◎	○
実施例 C12	2B-32	○	○
実施例 C13	2B-44	◎	◎
実施例 C14	4A-8	○	◎

10

20

【0263】

(比較例5)

比較例1の素子の各層を以下のように変更した以外は比較例1と同様にして比較例5の素子を作製した。

第一層：GD-1：膜厚10nm

第二層：NPD：膜厚30nm

第三層：比較化合物1（ホスト材料）及びRD-1（質量比95：5）：膜厚30nm

30

第四層：Alq：膜厚10nm

第五層：Alq：膜厚40nm

【0264】

(実施例D1～D13)

比較例5の素子の第三層に用いた比較化合物1を化合物1A-27にかえた以外は比較例5と同様にして、実施例D1の素子を作製した。同様にして、化合物1A-27の代わりに、1A-48、2A-44、2A-47、1B-16、1B-27、2B-5、2B-8、2B-26、2B-34、2B-46、2B-47、4A-8をそれぞれ用いることで、実施例D2～D13の素子を作製した。これらの素子を耐久性と高温保管後の色度ずれの観点で前記と同様に評価した結果を表4に示す。なお、耐久性は比較例5の素子を用いたときの耐久性を100とした。また、比較例5は基準であるため、「-」と記載した。

40

【0265】

【表 4】

表4

	ホスト材料	耐久性	高温保管後の色度ずれ
比較例5	比較化合物1	—	×
実施例 D1	1A-27	◎	◎
実施例 D2	1A-48	○	○
実施例 D3	2A-44	○	○
実施例 D4	2A-47	◎	○
実施例 D5	1B-16	○	◎
実施例 D6	1B-27	◎	◎
実施例 D7	2B-5	○	○
実施例 D8	2B-8	◎	◎
実施例 D9	2B-26	◎	◎
実施例 D10	2B-34	○	◎
実施例 D11	2B-46	◎	◎
実施例 D12	2B-47	◎	◎
実施例 D13	4A-8	○	◎

10

20

【 0 2 6 6 】

表 1 ~ 4 の結果から、本発明における一般式 (1) で表される化合物を用いた本発明の素子は、一般式 (1) で表される化合物をホスト材料として用いた場合、比較例の素子と比べて耐久性に優れることがわかる。また、一般式 (1) で表される化合物を電子輸送材料として用いた場合、比較例の素子と比べて効率に優れ、駆動電圧を抑制できることが分かる。

【符号の説明】

【 0 2 6 7 】

- 2 . . . 基板
- 3 . . . 陽極
- 4 . . . 正孔注入層
- 5 . . . 正孔輸送層
- 6 . . . 発光層
- 7 . . . 正孔ブロック層
- 8 . . . 電子輸送層
- 9 . . . 陰極
- 1 0 . . . 有機電界発光素子 (有機 E L 素子)
- 1 1 . . . 有機層
- 1 2 . . . 保護層
- 1 4 . . . 接着層
- 1 6 . . . 封止容器
- 2 0 . . . 発光装置
- 3 0 . . . 光散乱部材
- 3 0 A . . . 光入射面
- 3 0 B . . . 光出射面
- 3 1 . . . 透明基板
- 3 2 . . . 微粒子
- 4 0 . . . 照明装置

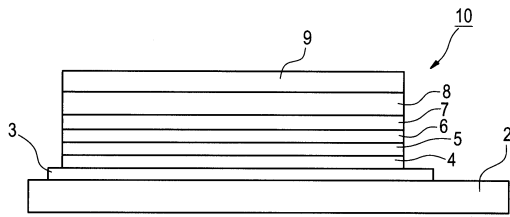
30

40

50

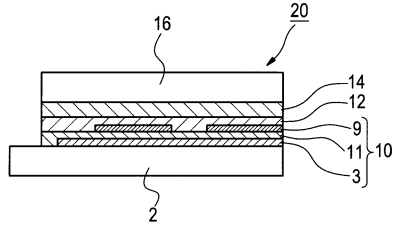
【 図 1 】

FIG.1



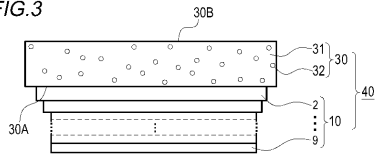
【 図 2 】

FIG.2



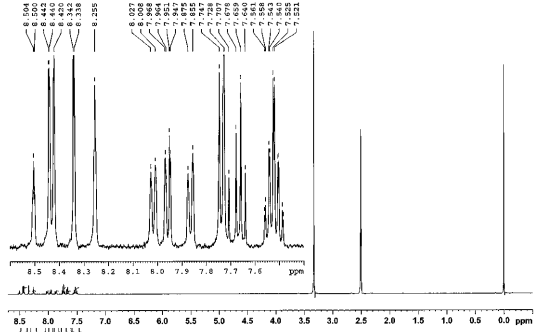
【 図 3 】

FIG.3



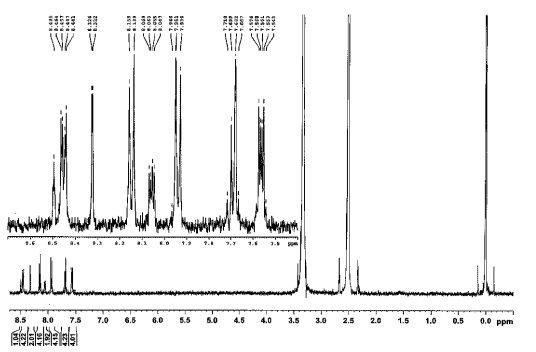
【 図 4 】

2B-5

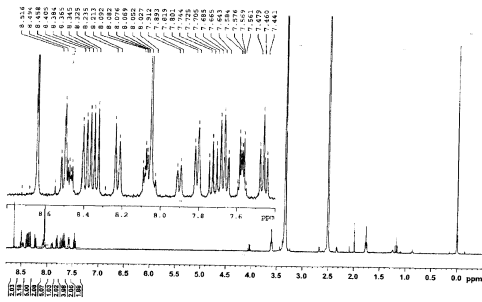


【 図 5 】

2B-8



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 2 1 Y 105:00 1 0 0

(72)発明者 外山 弥
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 小西 隆

(56)参考文献 国際公開第2007/069569(WO,A1)
特開2007-266598(JP,A)
特開2008-060379(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50 - 51/56
H01L 27/32
H05B 33/00 - 33/28
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)