

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-194241

(P2007-194241A)

(43) 公開日 平成19年8月2日(2007.8.2)

(51) Int.CI.

HO1L 51/50

(2006.01)

F 1

HO5B 33/14

テーマコード(参考)

HO5B 33/22

B

3K007

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2006-8308 (P2006-8308)

(22) 出願日

平成18年1月17日 (2006.1.17)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 富永 剛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 石垣 剛

神奈川県鎌倉市手広1111番地 東レ株式会社基礎研究所先端融合研究所内

(72) 発明者 池田 武史

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

F ターム(参考) 3K007 AB06 AB12 DB03 EA02

(54) 【発明の名称】発光素子

## (57) 【要約】

【課題】駆動電圧の低い発光素子を可能にする発光素子を提供すること。

【解決手段】特定の構造を有するカルバゾール化合物および蛍光材料を発光層に含有することを特徴とする発光素子。

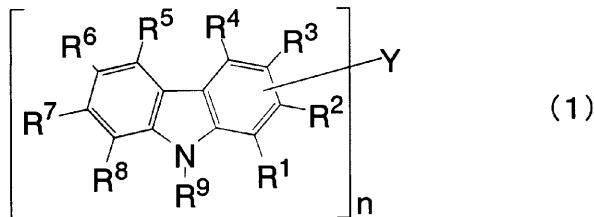
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陽極と陰極の間に少なくとも発光層が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、発光層がホスト材料とドーパント材料を有し、ホスト材料が一般式(1)で表されるカルバゾール骨格を有する化合物からなり、ドーパント材料が蛍光材料であることを特徴とする発光素子。

## 【化 1】



(R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup>はそれぞれ、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、シロキサン基、あるいは隣接する置換基との間の環構造の中から選ばれる。但し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup>の少なくとも1つは連結基Yであり、Yは単結合、アルキル鎖、アルキレン鎖、シクロアルキル鎖、アリール鎖、アミノ鎖、複素環鎖、シリル鎖、エーテル鎖、あるいはチオエーテル鎖のいずれかより単独または組み合わせたものより選ばれる。R<sup>9</sup>は水素、アルキル基、アリール基から選ばれる。nは2以上の自然数である。)

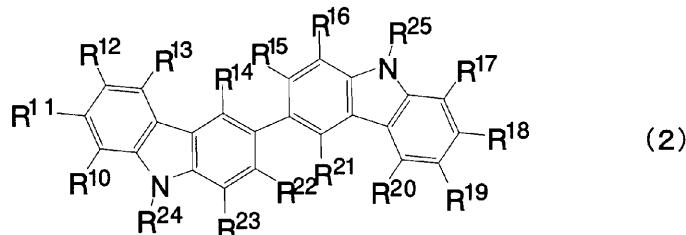
## 【請求項 2】

R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup>がそれぞれ、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、アミノ基、あるいは隣接する置換基との間の環構造であり、Yは単結合、アルキレン鎖、アリール鎖、アミノ鎖、あるいは複素環鎖のいずれかより単独または組み合わせたものより選ばれることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

## 【請求項 3】

カルバゾール骨格を有する化合物が下記一般式(2)であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

## 【化 2】



(R<sup>10</sup> ~ R<sup>23</sup>はそれぞれ、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、シロキサン基、あるいは隣接する置換基との間の環構造の中から選ばれる。R<sup>24</sup>およびR<sup>25</sup>はそれぞれ、水素、アルキル基、アリール基から選ばれる。)

## 【請求項 4】

発光層と陰極の間に少なくとも電子輸送層が存在し、該電子輸送層が電子受容性窒素を含み、さらに、炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、リンの中から選ばれる元素で構成されるヘテロアリール環構造を有する化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の発光素子。

10

20

30

40

50

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機および光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関する。

**【背景技術】****【0002】**

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

**【0003】**

この研究は、イーストマンコダック社のC.W.Tangらによって有機薄膜素子が高輝度に発光することが示されて以来、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に、正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であるトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)、そして陰極としてMg:Ag(合金)を順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m<sup>2</sup>の緑色発光が可能であった(非特許文献1参照)。

**【0004】**

有機薄膜発光素子は、発光層に種々の蛍光材料を用いることにより、多様な発光色を得ることが可能であることから、ディスプレイなどへの実用化研究が盛んである。また、最近では、蛍光材料の代わりにリン光材料を利用した高効率化の検討も精力的になされており、発光効率が著しく改善されることが開示されている(非特許文献2参照)。

**【0005】**

有機薄膜発光素子における課題として、素子の駆動電圧を下げ、かつ耐久性を高めることがある。例えば、リン光材料を利用した発光素子では、発光効率は高いものの、駆動電圧は高く、耐久性も不十分なものが多い。特に青色発光素子に関しては、発光材料が蛍光材料かリン光材料かに関わらず、低駆動電圧であり、かつ耐久性が優れた信頼性の高い素子を提供する青色発光材料は少ない。例えば青色ホスト材料として、スチリル誘導体(特許文献1参照)やアントラセン誘導体(特許文献2参照)を用いる技術が開示されている。また、カルバゾール誘導体を発光材料に用いた発光素子が報告されているが、いずれも低駆動電圧と耐久性の両立が不十分であった(特許文献3~5参照)。

**【特許文献1】特許第3086272号公報(特許請求の範囲)****【特許文献2】特開2002-260861号公報(請求項4)****【特許文献3】特開2005-132820号公報(請求項5)****【特許文献4】特開2000-21572号公報(請求項1)****【特許文献5】特開2003-133075号公報(請求項1)**

【非特許文献1】アプライド フィジックス レターズ(Applied Physics Letters)(米国)、1987年、51巻、12号、913~915頁

【非特許文献2】アプライド フィジックス レターズ(Applied Physics Letters)(米国)、1999年、75巻、1号、4頁

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

上述のように、従来の有機薄膜発光素子では、駆動電圧が低く、かつ耐久性に優れた発光素子が提供されていなかった。そこで本発明は、従来技術の問題を解決し、駆動電圧が低く、かつ耐久性に優れた発光素子を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

10

20

30

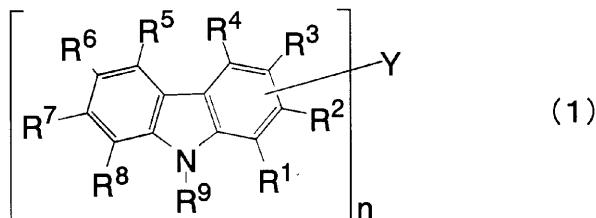
40

50

本発明は、陽極と陰極の間に少なくとも発光層が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、発光層がホスト材料とドーパント材料を有し、ホスト材料が一般式(1)で表されるカルバゾール骨格を有する化合物からなり、ドーパント材料が蛍光材料であることを特徴とする発光素子である。

【0008】

【化1】



10

【0009】

R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> はそれぞれ、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、シロキサン基、あるいは隣接する置換基との間の環構造の中から選ばれる。但し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> の少なくとも1つは連結基Yであり、Yは単結合、アルキル鎖、アルキレン鎖、シクロアルキル鎖、アリール鎖、アミノ鎖、複素環鎖、シリル鎖、エーテル鎖、あるいはチオエーテル鎖のいずれかより単独または組み合わせたものより選ばれる。R<sup>9</sup> は水素、アルキル基、アリール基から選ばれる。nは2以上の自然数である。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明は、低い駆動電圧と優れた耐久性を有する発光素子が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明で用いられる陽極は、正孔を有機層に効率よく注入できる材料であれば特に限定されないが、比較的仕事関数の大きい材料を用いるのが好ましく、例えば、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛インジウム、酸化錫インジウム(ITO)などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロールおよびポリアニリンなどの導電性ポリマーなどが挙げられる。これらの電極材料は、単独で用いてもよいが、複数の材料を積層または混合して用いてよい。

30

【0012】

陽極の抵抗は、発光素子の発光に十分な電流が供給できればよく、発光素子の消費電力の点からは低抵抗であることが望ましい。例えば、300 / 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10 / 程度の基板の供給も可能になっていることから、100 / 以下の低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100 ~ 300 nmの間で用いられることが多い。

40

【0013】

また、発光素子の機械的強度を保つために、発光素子を基板上に形成することが好ましい。基板は、ソーダガラスや無アルカリガラスなどのガラス基板が好適に用いられる。ガラス基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5 mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO<sub>2</sub>などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用することもできる。さらに、陽極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えば、プラスチック基板上に陽極

50

を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法および化学反応法など特に制限を受けるものではない。

#### 【0014】

本発明で用いられる陰極に用いられる材料は、電子を有機層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウムおよびマグネシウムならびにこれらの合金などが挙げられる。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためには、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかしながら、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多いため、有機層に微量のリチウムやマグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）をドーピングして安定性の高い電極を得る方法が好ましい例として挙げることができる。また、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能である。更に、電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウムおよびインジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、シリカ、チタニアおよび窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などの有機高分子化合物を積層することが、好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法は、抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンプレーティングおよびコーティングなど、導通を取ることができれば特に制限されない。

10

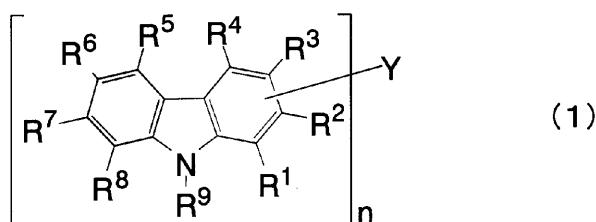
#### 【0015】

本発明の発光素子は、少なくとも発光層が存在し、発光層がホスト材料とドーパント材料を有し、ホスト材料として一般式(1)で表されるカルバゾール骨格を有する化合物を含む。

20

#### 【0016】

#### 【化2】



30

#### 【0017】

R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> はそれぞれ、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、シロキサン基、あるいは隣接する置換基との間の環構造の中から選ばれる。但し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> の少なくとも1つは連結基Yであり、Yは単結合、アルキル鎖、アルキレン鎖、シクロアルキル鎖、アリール鎖、アミノ鎖、複素環鎖、シリル鎖、エーテル鎖、あるいはチオエーテル鎖のいずれかより単独または組み合わせたものより選ばれる。R<sup>9</sup> は水素、アルキル基、アリール基から選ばれる。nは2以上の自然数である。

40

#### 【0018】

本発明に用いるカルバゾール骨格を有する化合物の本旨とするところは、カルバゾール骨格を分子中に複数個有する点である。さらに、複数のカルバゾール骨格がR<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> の少なくとも一箇所に存在する連結基を介して連結されることにより、正孔輸送能を発現しやすい電子構造となり、陽極側からの正孔注入・輸送が円滑に行われ、低駆動電圧化が可能となる。正孔輸送能を示す一つの指標としてイオン化ポテンシャルがあるが、本発明のカルバゾール骨格を有する化合物のイオン化ポテンシャルは、好ましくは6.0eV以下である。なお、イオン化ポテンシャルの絶対値は測定方法により異なる場合があるが、本発明のイオン化ポテンシャルは、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置(A C - 1、理研機

50

器(株)製)を用いて、ITOガラス基板上に30nm~100nmの厚さに蒸着した薄膜を測定した値である。

## 【0019】

置換基R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は本発明の効果に照らしてカルバゾール骨格上の水素とそれに等価の特性を有する置換基を列挙したものである。すなわち、例えば水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、シロキサニル基、あるいは隣接する置換基との間の環構造が挙げられる。

## 【0020】

アルキル基とは例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルキル基とは例えばシクロプロピル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アラルキル基とは例えばベンジル基、フェニルエチル基などの脂肪族炭化水素を介した芳香族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素はいずれも無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルケニル基とは例えばビニル基、アリル基、ブタジエニル基などの二重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、シクロアルケニル基とは例えばシクロペントニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセン基などの二重結合を含む不飽和脂環式炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキニル基とは例えばアセチレン基などの三重結合を含む不飽和脂肪族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。

## 【0021】

また、アルコキシ基とは例えばメトキシ基などのエーテル結合を介した脂肪族炭化水素基を示し、脂肪族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アルキルチオ基とはアルコキシ基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリールエーテル基とは例えばフェノキシ基などのエーテル結合を介した芳香族炭化水素基を示し、芳香族炭化水素基は無置換でも置換されていてもかまわない。また、アリールチオエーテル基とはアリールエーテル基のエーテル結合の酸素原子が硫黄原子に置換されたものである。また、アリール基とは例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの芳香族炭化水素基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、複素環基とは例えばフリル基、チエニル基、オキサゾリル基、ビリジル基、キノリル基、カルバゾリル基などの炭素以外の原子を有する環状構造基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。ハロゲンとはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を示す。

## 【0022】

エステル基、カルバモイル基、アミノ基には脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環などで置換されたものも含み、さらに脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環は無置換でも置換されていてもかまわない。シリル基とは例えばトリメチルシリル基などのケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。シロキサニル基とは例えばトリメチルシロキサニル基などのエーテル結合を介したケイ素化合物基を示し、これは無置換でも置換されていてもかまわない。また、隣接置換基との間に環構造を形成しても構わない。形成される環構造は無置換でも置換されていてもかまわない。

## 【0023】

複数のカルバゾール骨格を連結する連結基Yとしては、同じくカルバゾール骨格が有する正孔輸送能を阻害しないものが好ましく、単結合、アルキル鎖、アルキレン鎖、シクロアルキル鎖、アリール鎖、アミノ鎖、複素環鎖、シリル鎖、エーテル鎖、あるいはチオエーテル鎖のいずれかより単独または組み合わせたものより選ばれる。これらの連結基につ

10

20

30

40

50

いての説明は上述と同様である。

【0024】

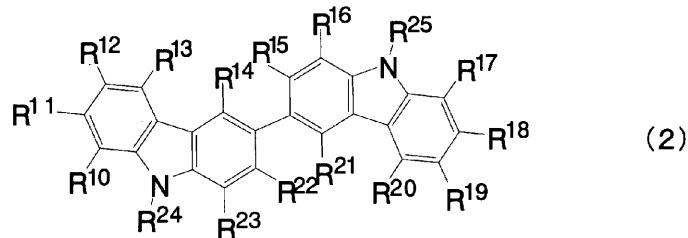
上述した置換基 R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> および連結基 Y の中でも、熱的・化学的安定性が高いことから、置換基 R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> としては、水素、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、アミノ基、隣接する置換基との間の環構造が、また連結基 Y としては、単結合、アルキレン鎖、アリール鎖、アミノ鎖、あるいは複素環鎖のいずれかより単独または組み合わせたものより選ばれるのが好ましい。連結基 Y については、分子が剛直となり耐熱性が一層優れることから単結合のものが特に好ましい。

【0025】

更に、合成、精製の容易さから、本発明においては、特に、一般式(2)で表されるカルバゾール骨格を有する化合物が好適に用いられる。 10

【0026】

【化3】



20

【0027】

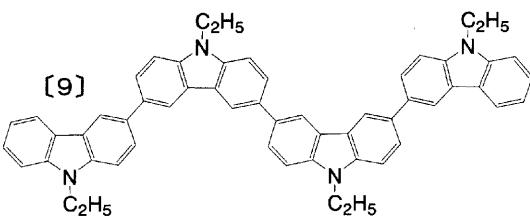
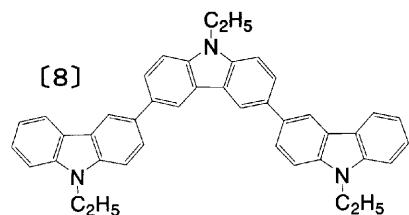
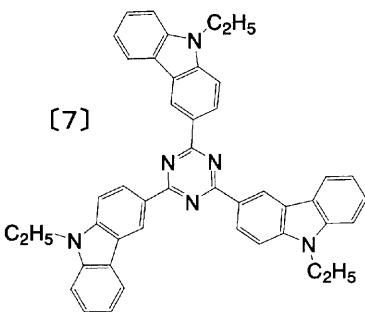
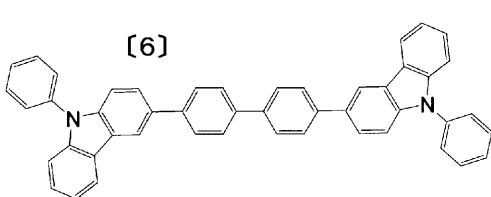
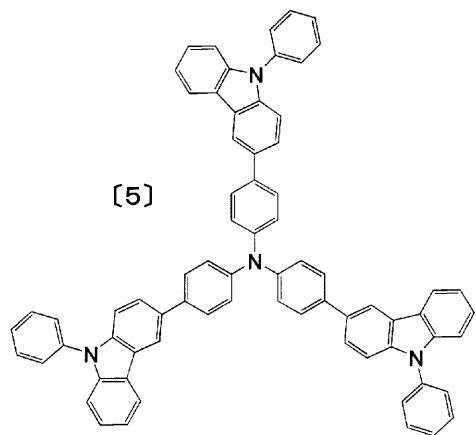
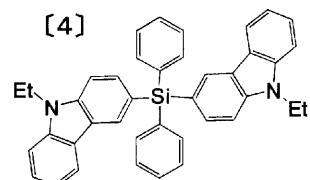
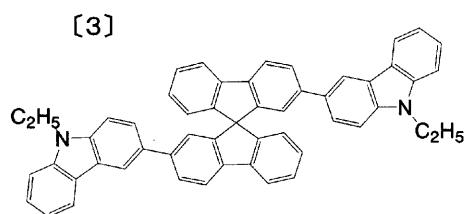
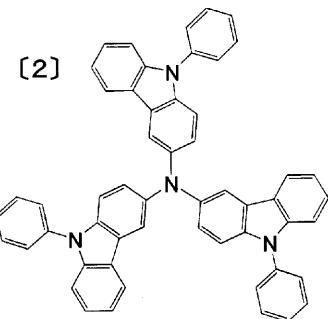
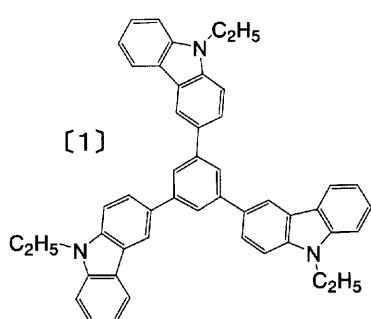
R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup> はそれぞれ、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アリール基、複素環基、エステル基、カルバモイル基、アミノ基、シリル基、シロキサン基、あるいは隣接する置換基との間の環構造の中から選ばれる。R<sup>2</sup> ~ R<sup>5</sup> はそれぞれ、水素、アルキル基、アリール基より選ばれる。

【0028】

上記カルバゾール骨格を有する化合物として、具体的には下記のような構造が挙げられる。 30

【0029】

【化4】



【0030】

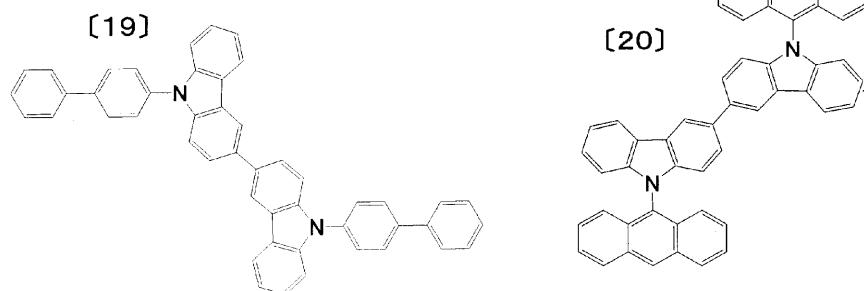
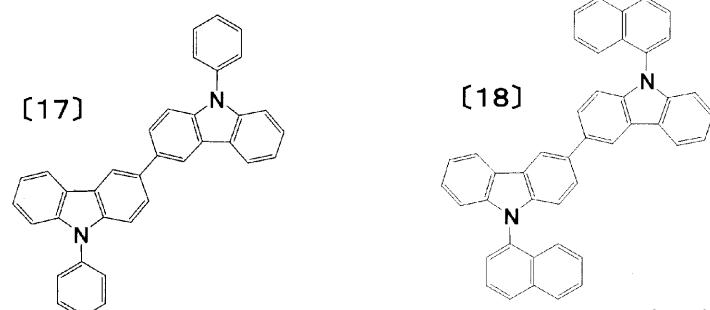
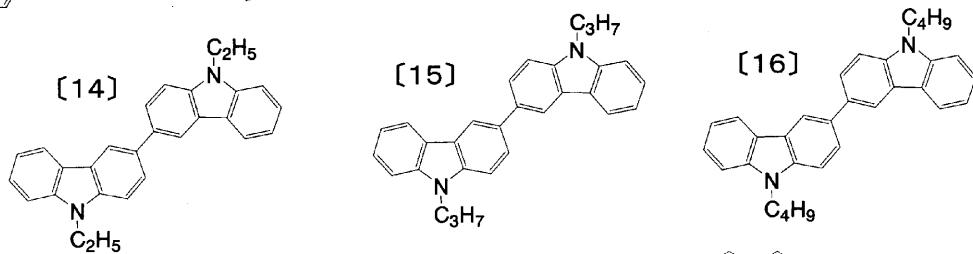
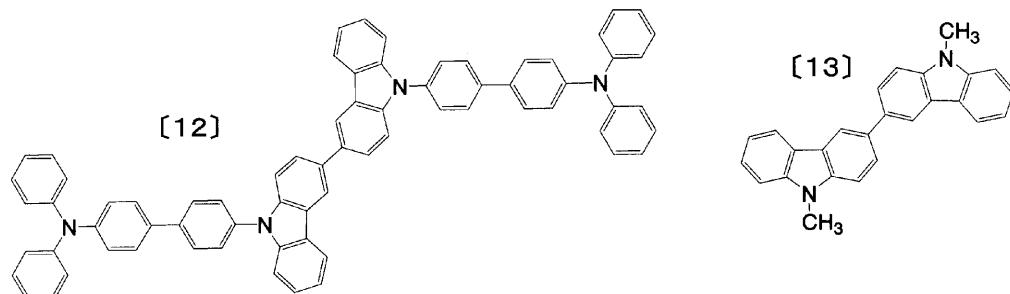
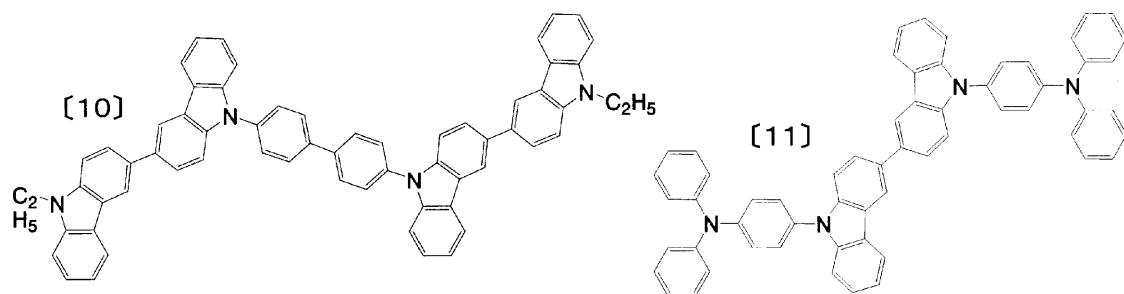
10

20

30

40

【化5】



10

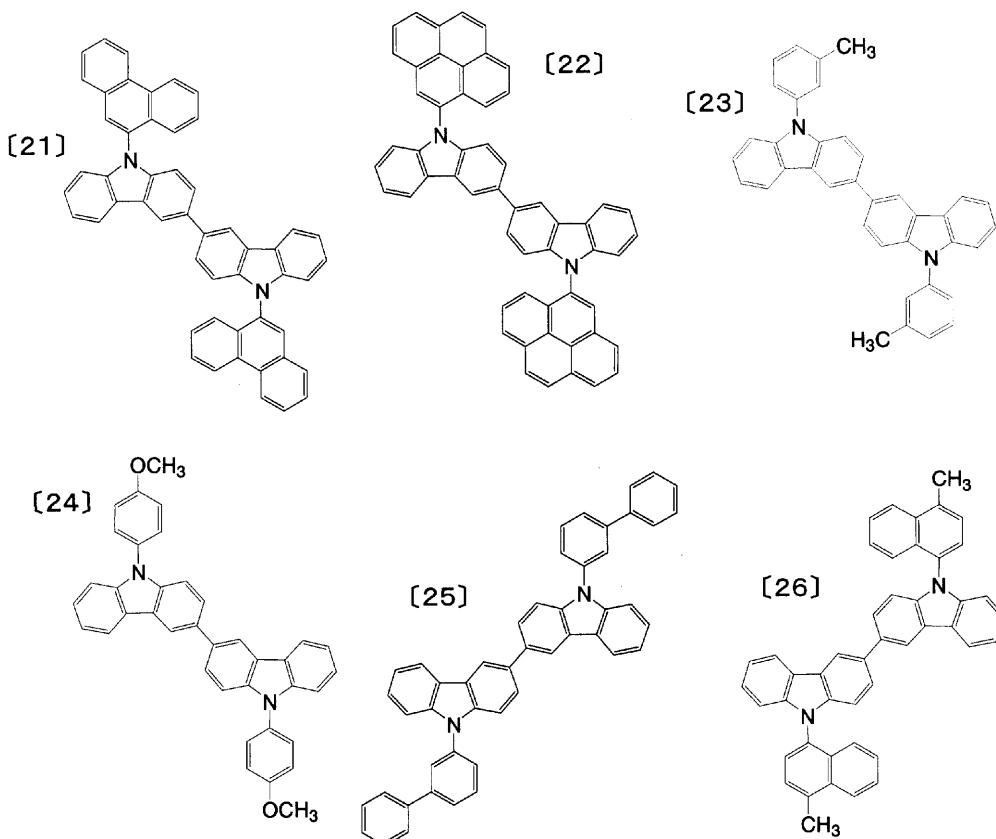
20

30

40

【0031】

## 【化6】



## 【0032】

発光材料のホスト材料はカルバゾール骨格を有する化合物一種のみ、もしくは、複数のカルバゾール骨格を有する化合物を混合して用いてもよく、さらには、カルバゾール骨格を有する化合物と既知のホスト材料の一種類以上と混合して用いてもよい。

## 【0033】

ホスト材料としては特に限定されるものではないが、以前から発光体として知られていたアントラセン、フェナ NSレン、ピレン、ペリレン、クリセンなどの縮合環誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウムを始めとするキノリノール誘導体の金属錯体、ベンズオキサゾール誘導体、スチルベン誘導体、ベンズチアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、チオフェン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体やジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、ビス(N-カルバゾリル)ビフェニルなどのカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、キノリノール誘導体と異なる配位子を組み合わせた金属錯体、オキサジアゾール誘導体金属錯体、ベンズアゾール誘導体金属錯体、クマリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。

## 【0034】

本発明の発光層には、さらにドーパント材料として蛍光材料が含まれる。蛍光材料としては、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセン、フェナ NSレン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、フルオレン、インデンなどのアリール環を有する化合物やその誘導体(例えば2-(ベンズチアゾール-2-イル)-9,10-ジフェニルアントラセンや5,6,11,12-テトラフェニルナフタセンなど)、フラン、ピロール、チオフェン、シロール、9-シラフルオレン、9,9'-スピロビシラフルオレン、ベンズチオフェン、ベンズフラン、インドール、ジベンズチオフェン、ジベンズフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサンリン、ピロロピリジン、チオキサンテンなどのヘテロアリール環を有する化合物やその誘導体、ジスチリルベンゼン

誘導体、4,4'-ビス(2-(4-(ジフェニルアミノフェニル)エテニル)ビフェニル、4,4'-ビス(N-(スチルベン-4-イル)-N-フェニルアミノ)スチルベンなどのアミノスチリル誘導体、芳香族アセチレン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、ピロメテン誘導体、ジケトピロロ[3,4-c]ピロール誘導体、2,3,5,6-1H,4H-テトラヒドロ-9-(2'-ベンゾチアゾリル)キノリジノ[9,9a,1-g]クマリンなどのクマリン誘導体、イミダゾール、チアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾールなどのアゾール誘導体およびその金属錯体およびN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンに代表される芳香族アミン誘導体などが挙げられる。

10

## 【0035】

本発明において、発光層は単一層、複数層のどちらでもよく、いずれもホスト材料およびドーパント材料を主成分とする発光材料により形成される。発光材料はホスト材料とドーパント材料との混合物であっても、ホスト材料単独であっても、いずれでもよい。すなわち、本発明の発光素子では、各発光層において、ホスト材料もしくはドーパント材料のみが発光してもよいし、ホスト材料とドーパント材料がともに発光してもよい。ホスト材料とドーパント材料は、それぞれ一種類であっても、複数の組み合わせであっても、いずれでもよい。ドーパント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれでもよい。ドーパント材料は積層されていても、分散されていても、いずれでもよい。ドーパント材料の量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト材料に対して20重量%以下で用いることが好ましく、さらに好ましくは10重量%以下である。ドーピング方法は、ホスト材料との共蒸着法によって形成することができるが、ホスト材料と予め混合してから同時に蒸着しても良い。

20

## 【0036】

本発明の発光素子を構成する層は、発光層のみからなる構成の他に、1)正孔輸送層/発光層/電子輸送層および、2)発光層/電子輸送層、3)正孔輸送層/発光層などの積層構造を有しても良い。また、上記各層は、それぞれ単一層、複数層のいずれでもよい。正孔輸送層および電子輸送層が複数層を有する場合、電極に接する側の層をそれぞれ正孔注入層および電子注入層と呼ぶことがあるが、以下の説明では正孔注入材料は正孔輸送材料に、電子注入材料は電子輸送材料にそれぞれ含まれる。

30

## 【0037】

正孔輸送層は、正孔輸送材料の一種または二種以上を積層または混合する方法、もしくは、正孔輸送材料と高分子結着剤の混合物を用いる方法により形成される。また、正孔輸送材料に塩化鉄(III)のような無機塩を添加して正孔輸送層を形成してもよい。正孔輸送材料は、発光素子の作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されない。例えば、4,4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、4,4',4"-トリス(3-メチルフェニル(フェニル)アミノ)トリフェニルアミンなどのトリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ベンゾフラン誘導体やチオフェン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体などの複素環化合物、ポリマー系では前記单量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾールおよびポリシランなどが好ましい。

40

## 【0038】

本発明の発光層に含まれるカルバゾール骨格を有する化合物も正孔輸送能を有することから、正孔輸送材料として用いてもよい。

## 【0039】

本発明において、電子輸送層とは、陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送する層である。電子輸送層には、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送すること

50

が望まれる。そのため電子輸送層は、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質で構成されることが望ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、電子輸送層が陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たすならば、電子輸送能力がそれ程高くない材料で構成されていても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料で構成されている場合と同等となる。したがって、本発明における電子輸送層には、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

#### 【0040】

電子輸送層に用いられる電子輸送材料は、特に限定されないが、ナフタレン、アントラセンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、4, 4'-ビス(ジフェニルエテニル)ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、クマリン誘導体、ナフトルイミド誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、カルバゾール誘導体およびインドール誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)などのキノリノール錯体やヒドロキシフェニルオキサゾール錯体などのヒドロキシアゾール錯体、アゾメチン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体、電子受容性窒素を有するヘテロアリール環を有する化合物などが挙げられる。

#### 【0041】

本発明における電子受容性窒素とは、隣接原子との間に多重結合を形成している窒素原子を表す。窒素原子が高い電子陰性度を有することから、該多重結合は電子受容的な性質を有する。それゆえ、電子受容性窒素を含むヘテロアリール環は、高い電子親和性を有する。電子受容性窒素を含むヘテロアリール環は、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、ピリミドピリミジン環、ベンズキノリン環、フェナントロリン環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズイミダゾール環、フェナントロイミダゾール環などが挙げられる。

#### 【0042】

また、本発明の電子受容性窒素を含むヘテロアリール環構造を有する化合物は、炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、リンの中から選ばれる元素で構成されることが好ましい。これらの元素で構成された電子受容性窒素を含むヘテロアリール環構造を有する化合物は、高い電子輸送能を有し、駆動電圧を著しく低減できる。

#### 【0043】

電子受容性窒素を含み、炭素、水素、窒素、酸素、ケイ素、リンの中から選ばれる元素で構成されるヘテロアリール環構造を有する化合物としては、例えば、ベンズイミダゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ベンズチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、キノキサリン誘導体、キノリン誘導体、ベンズキノリン誘導体、ビピリジンやターピリジンなどのオリゴピリジン誘導体、キノキサリン誘導体およびナフチリジン誘導体などが好ましい化合物として挙げられる。中でも、トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼンなどのイミダゾール誘導体、1, 3-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)1, 3, 4-オキサジアゾリル]フェニレンなどのオキサジアゾール誘導体、N-ナフチル-2, 5-ジフェニル-1, 3, 4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、バソクプロインや1, 3-ビス(1, 10-フェナントロリン-9-イル)ベンゼンなどのフェナントロリン誘導体、2, 2'-ビス(ベンゾ[h]キノリン-2-イル)-9, 9'-スピロビフルオレンなどのベンズキノリン誘導体、2, 5-ビス(6'-(2', 2"-ビピリジル))-1, 1-ジメチル-3, 4-ジフェニルシロールなどのビピリジン誘導体、1, 3-ビス(4'-(2, 2': 6', 2"-ターピリジニル))ベンゼンなどのターピリジン誘導体、ビス(1-ナフチル)-4-(1, 8-ナフチリジン

10

20

30

40

50

- 2 - イル) フェニルホスフィンオキサイドなどのナフチリジン誘導体が、電子輸送能の点から好ましく用いられる。さらに、1, 3 - ビス(1, 10 - フェナントロリン - 9 - イル) ベンゼン、2, 7 - ビス(1, 10 - フェナントロリン - 9 - イル) ナフタレン、1, 3 - ビス(2 - フェニル - 1, 10 - フェナントロリン - 9 - イル) ベンゼンなどのフェナントロリン二量体、および2, 5 - ビス(6' - (2', 2" - ピピリジル) ) - 1, 1 - ジメチル - 3, 4 - ジフェニルシロールなどのピピリジン二量体は、本発明の一般式(1)で表されるピレン化合物と組み合わせた際の耐久性向上効果が著しく高く、特に好ましい例として挙げられる。

## 【0044】

上記電子輸送材料は単独でも用いられるが、上記電子輸送材料の2種以上を混合して用いたり、その他の電子輸送材料の一種以上を上記の電子輸送材料に混合して用いても構わない。また、アルカリ金属やアルカリ土類金属などの金属と混合して用いることも可能である。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは、特に限定されないが、好ましくは5.8 eV以上8.0 eV以下であり、より好ましくは6.0 eV以上7.5 eV以下である。

## 【0045】

発光素子を構成する上記各層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されないが、通常は、素子特性の点から抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好ましい。

## 【0046】

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

## 【0047】

本発明の発光素子は、電気エネルギーを光に変換できる機能を有する。ここで電気エネルギーとしては主に直流電流が使用されるが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、できるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるよう選ばるべきである。

## 【0048】

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

## 【0049】

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

## 【0050】

本発明におけるセグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、このパターンの配置によって決められた領域を発光させる方式である。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示および自動車のパネル表示などが挙げられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

## 【0051】

本発明の発光素子は、各種機器等のバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示裝

10

20

30

40

50

置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板および標識などに使用される。特に、液晶表示装置、中でも薄型化が検討されているパソコン用途のバックライトに本発明の発光素子は好ましく用いられ、従来のものより薄型で軽量なバックライトを提供できる。

#### 【実施例】

##### 【0052】

以下、実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されない。

##### 【0053】

###### 実施例1

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、15 / 、  
電子ビーム蒸着品）を30×40mmに切断し、ITO導電膜をフォトリソグラフィ法によりパターン加工して、発光部分および電極引き出し部分を作製した。得られた基板をアセトン、“セミコクリン56”（フルウチ化学（株）製）で15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いて、イソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。素子を作製する直前にこの基板を1時間UV-オゾン処理し、さらに真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $5 \times 10^{-5}$ Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔注入材料として、銅フタロシアニンを10nm、正孔輸送材料として、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルを50nm蒸着した。次に、発光材料として、ホスト材料として、化合物[3]を、またドーパント材料として4,4'-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]ビフェニルをドープ濃度が5wt%になるように35nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(A1q3)を20nmの厚さに積層した。以上で形成した有機層上に、リチウムを0.5nmの厚さに蒸着した後、アルミニウムを1000nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニターの表示値である。この発光素子を直流駆動したところ青色発光が得られ、300cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を得る際の駆動電圧は8.1Vであり、輝度半減時間は1800時間であった。  
10  
20  
20

##### 【0054】

###### 実施例2

ホスト材料として化合物[9]を用いた以外は、実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を直流駆動したところ青色発光が得られ、300cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を得る際の駆動電圧は8.4Vであり、輝度半減時間は2000時間であった。  
30

##### 【0055】

###### 実施例3

ホスト材料として化合物[21]を用いた以外は、実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を直流駆動したところ青色発光が得られ、300cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を得る際の駆動電圧は7.9Vであり、輝度半減時間は2500時間であった。

##### 【0056】

###### 比較例1

ホスト材料として4,4'-ビス(N-カルバゾリル)ビフェニルを用いた以外は、実施例1と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を直流駆動したところ青色発光が得られ、300cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を得る際の駆動電圧は10.3Vであり、輝度半減時間は500時間であった。  
40

##### 【0057】

###### 実施例4

ドーパント材料として2,5,8,11-テトラ-tert-ブチルペリレンをドープ濃度が1wt%となるように用いた以外は、実施例3と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を直流駆動したところ青色発光が得られ、200cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を得る際の駆動電圧は7.9Vであり、輝度半減時間は2500時間であった。

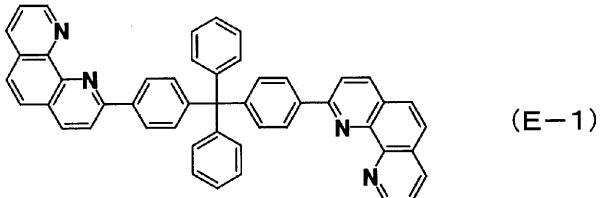
##### 【0058】

**実施例 5**

電子輸送材料として下記式で表される E - 1 を用いた以外は、実施例 3 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を直流駆動したところ青色発光が得られ、 $300\text{ cd}/\text{m}^2$  の発光輝度を得る際の駆動電圧は 6.4 V であり、輝度半減時間は 2500 時間であった。

【0059】

【化7】



10

【0060】

**実施例 6**

ドーパント材料として下記式で表される D - 1 を用いた以外は実施例 5 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を直流駆動したところ緑色発光が得られ、 $500\text{ cd}/\text{m}^2$  の発光輝度を得る際の駆動電圧は 6.0 V であり、輝度半減時間は 3000 時間であった。

【0061】

【化8】



20

【0062】

**比較例 2**

ホスト材料として 4, 4' - ビス (N - カルバゾリル) ピフェニルを用いた以外は、実施例 6 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を直流駆動したところ緑色発光が得られ、 $500\text{ cd}/\text{m}^2$  の発光輝度を得る際の駆動電圧は 7.6 V であり、輝度半減時間は 400 時間であった。

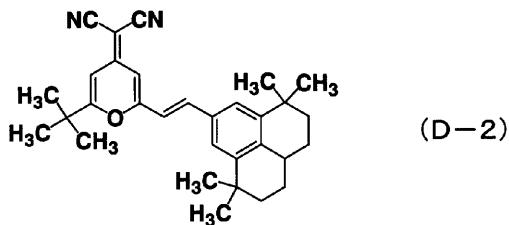
【0063】

**実施例 7**

ドーパント材料として下記式で表される D - 2 をドープ濃度が 2 wt % になるように用いた以外は実施例 5 と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を直流駆動したところ赤色発光が得られ、 $400\text{ cd}/\text{m}^2$  の発光輝度を得る際の駆動電圧は 7.0 V であり、輝度半減時間は 3300 時間であった。

【0064】

【化9】



30

【0065】

**比較例 3**

40

50

ドーパント材料としてビス{2-(2-ベンゾチオフェニル)ピリジル}(アセチルアセトナート)イリジウム錯体をドープ濃度が8wt%になるように用いた以外は実施例5と同様にして発光素子を作製した。この発光素子を直流駆動したところ赤色発光が得られ、400cd/m<sup>2</sup>の発光輝度を得る際の駆動電圧は8.0Vであり、輝度半減時間は2000時間であった。

#### 【0066】

##### 実施例8

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15/、電子ビーム蒸着品)を30×40mmに切断し、ITO導電膜をフォトリソグラフィ法によって300μmピッチ(残り幅270μm)×32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電気的接続を容易にするために1.27mmピッチ(開口部幅800μm)まで広げてある。得られた基板をアセトン、“セミコクリン56”(フルウチ化学(株)製)で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いて、イソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-Oゾン処理し、さらに真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が5×10<sup>-4</sup>Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず正孔輸送材料として4,4'-ビス(N-(m-トリル)-N-フェニルアミノ)ビフェニルを150nm蒸着した。次に、ホスト材料として化合物[21]を、またドーパント材料として2,5,8,11-テトラ-tert-ブチルペリレンをドープ濃度が1wt%になるように35nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として、E-1を20nmの厚さに積層した。ここで言う膜厚は、水晶発振式膜厚モニターの表示値である。次に、厚さ50μmのコバール板にウエットエッティングによって16本の250μm開口部(残り幅50μm、300μmピッチに相当)を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、アルミニウムを200nm蒸着して32×16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。