

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4915279号  
(P4915279)

(45) 発行日 平成24年4月11日(2012.4.11)

(24) 登録日 平成24年2月3日(2012.2.3)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>H01L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B 33/22	D
<b>C07D 209/14</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B 33/14	A
<b>C09K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	H05B 33/22	B
		C07D 209/14	
		C09K 11/06	690

請求項の数 2 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2007-137136 (P2007-137136)
(22) 出願日	平成19年5月23日 (2007.5.23)
(65) 公開番号	特開2008-294161 (P2008-294161A)
(43) 公開日	平成20年12月4日 (2008.12.4)
審査請求日	平成22年5月23日 (2010.5.23)

(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(74) 代理人	100098464 弁理士 河村 利 100149630 弁理士 藤森 洋介 100111279 弁理士 三嶋 真弘 100110984 弁理士 加藤 敏子 100118924 弁理士 廣幸 正樹

最終頁に続く

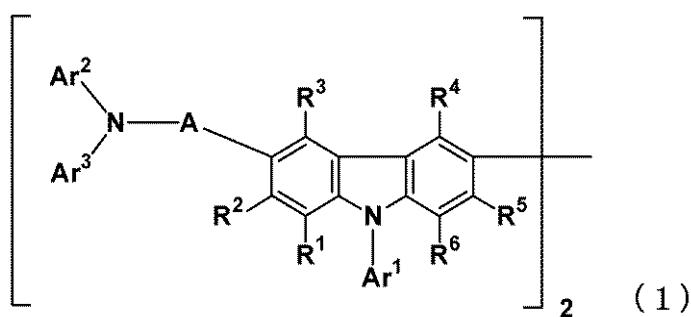
(54) 【発明の名称】発光素子

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陽極と陰極との間に、少なくとも正孔輸送層と発光層とを有する発光素子であって、前記正孔輸送層は、下記一般式(1)で表される化合物を含有する、発光素子。

## 【化1】



(R¹ ~ R⁶は、それぞれ同一であっても、異なっていてもよい、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。Aは、アリーレン基、ヘテロアリーレン基を表す。Ar¹ ~ Ar³は、それぞれ同一であっても、異なっていてもよい、アリール基である。)

## 【請求項 2】

20

前記陰極と前記発光層との間に、少なくとも電子輸送層を有し、前記電子輸送層は、不対電子対を有する含窒素芳香族化合物を含有する、請求項1に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気エネルギーを光に変換できる発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、陽極と陰極との間に有機発光層を備える。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発光層内で再結合する際に、発光化合物の励起子を発生させ、この励起子が基底状態に戻る際に光を発生する。

10

【0003】

1987年に、コダック社のC.W.Tangらが、有機薄膜発光素子が高輝度に発光することを開示した（非特許文献1参照）。この文献には、ITOガラス基板上に、ジアミン化合物を正孔輸送層に、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム（III）を発光層に、Mg：Agを陰極とした有機薄膜発光素子が開示されている。この有機薄膜発光素子は、10V程度の駆動電圧で1,000cd/m<sup>2</sup>の緑色発光することが報告されている。

【0004】

20

このような有機発光素子は、薄型であり、かつ低駆動電圧であっても高輝度に発光し、発光材料を選択することで多色発光が可能である。このため、ディスプレイなどへの応用が期待され、有機発光素子の研究・開発が活発に行われている。特に、実用化の観点から、素子の発光効率の向上、低駆動電圧化、発光寿命の向上を図る必要がある。

【0005】

素子の発光効率を支配する因子としては、電子と正孔の注入バランス因子（キャリアバランス）、キャリア再結合による発光性励起子の生成効率、発光量子効率が重要であることが知られている（非特許文献2参照）。

【0006】

また、キャリア（電子、正孔）の移動度が高ければ、低駆動電圧化を向上させることができる。このため、高キャリア移動度を有する電子輸送材料や正孔輸送材料が開発されている。高キャリア移動度を有する電子輸送材料として、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体（非特許文献3参照）や、フェナントロリン誘導体（特許文献1および特許文献2参照）など数多くの材料が開発されている。一方、高キャリア移動度を有する正孔輸送材料としては芳香族アミン化合物を中心とした材料が開発されており、これらが多く用いられている（非特許文献4、特許文献3および特許文献4参照）。

30

【非特許文献1】アプライド フィジクス レターズ（Applied Physics Letters）（米国）、1987年、第51巻、第12号、p.913-915

【非特許文献2】“有機EL材料とディスプレイ”、シーエムシー出版、2001年、p.31

40

【非特許文献3】“有機EL材料とディスプレイ”、シーエムシー出版、2001年、p.152

【非特許文献4】“有機EL材料技術”、シーエムシー出版、2004年、p.164-170

【特許文献1】特開2004-55258号公報

【特許文献2】特開2004-281390号公報

【特許文献3】特開平11-144866号公報

【特許文献4】特開平9-249876号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0007】

しかし、上記文献に記載された材料を用いても、発光素子の高効率化、低駆動電圧化および長寿命化のいずれにおいても充分なレベルに達していない。特に、低駆動電圧化と長寿命化とを備えた発光素子を得るためには、更なる改善が望まれている。

## 【0008】

本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、その目的は、発光効率、低駆動電圧化、発光寿命が向上された発光素子を提供することにある。

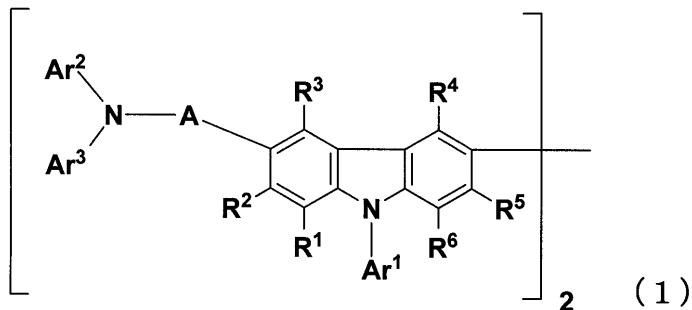
## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

本発明は、陽極と陰極との間に、少なくとも正孔輸送層と発光層とを有する発光素子であって、前記正孔輸送層は、下記一般式(1)で表される化合物を含有する、発光素子である。

## 【化1】



(R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>は、それぞれ同一であっても、異なっていてもよく、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。Aは、単結合、アリーレン基、ヘテロアリーレン基を表す。Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>3</sup>は、それぞれ同一であっても、異なっていてもよい、アリール基である。Ar<sup>2</sup> - N - Ar<sup>3</sup>は、縮合して環を形成してもよい。)

## 【0010】

上記一般式(1)で表される化合物は、高い正孔輸送能を有する。このため、上記一般式(1)で表される化合物を正孔輸送層に用いると、駆動電圧を低下させた発光素子を提供することができる。

## 【0011】

また、上記発光素子は、上記陰極と上記発光層との間に、少なくとも電子輸送層を有し、

上記電子輸送層は、不対電子対を有する含窒素芳香族化合物を含有するものであるといふ。

## 【0012】

上記したように発光効率を向上させるためには、電子と正孔の注入バランス因子(キャリアバランス)が重要となる。高い正孔輸送能を有する上記一般式(1)で表される化合物と、キャリアバランスをとるためにには、電子輸送能の高い電子輸送層を設ければよい。不対電子対を有する含窒素芳香族化合物を含有するものは、電子輸送能が高いので、キャリアバランスをとることができるのである。この結果、発光効率の向上した発光素子を得ることができる。

## 【発明の効果】

## 【0013】

10

20

30

40

50

本発明の発光素子では、高い正孔輸送能を有する化合物を正孔輸送層に用いる。この結果、発光素子の低駆動電圧化を図ることができる。

#### 【0014】

さらに、電子輸送層を設ける場合に、電子輸送能の高い化合物を用いる。この結果、発光効率の向上した発光素子を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

以下に本発明を詳細に説明する。本発明の発光素子は、陽極と、陰極と、これらの電極間に、少なくとも、正孔輸送層と発光層とを、この順に備えている。また、本発明の発光素子は、陽極と、陰極と、これらの電極間に、少なくとも、正孔輸送層と発光層と電子輸送層とをこの順に備えていてもよい。

10

#### 【0016】

#### [基板]

本発明の発光素子は、基板上に形成されると、機械的強度を保てるので好ましい。基板としては、ソーダガラスや無アルカリガラスなどのガラス基板が好適に用いられる。ガラス基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、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。

#### 【0017】

20

さらに、基板上に形成される電極（特に、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を形成してもよい。

#### 【0018】

#### [陽極]

本発明の発光素子に用いられる陽極の材料としては、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。好ましくは、比較的仕事関数の大きい材料である。例えば、酸化亜鉛、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、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、あるいはポリチオフェン、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。これらの陽極電極材料は、単独で用いてもよく、複数の材料を混合して用いてもよい。また、陽極は一層構成でもよく、多層構成としてもよい。

30

#### 【0019】

電極の抵抗は、発光素子の発光に十分な電流が供給できる程度であればよい。発光素子の消費電力の観点からは、低抵抗であることが望ましい。例えば、300 / 以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、好ましくは100 / 以下の低抵抗品を使用するとよい。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。

#### 【0020】

基板上に、陽極を形成する方法は特に制限はなく、公知の方法を用いればよい。例えば、陽極としてITO膜を形成する場合には、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法などの方法で形成すればよい。

40

#### 【0021】

#### [陰極]

本発明の発光素子に用いられる陰極の材料としては、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。例えば、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、マグネシウムおよび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、マグネシウムなどの低仕事関数金属、またはこれらを含む合金が好ましい。

#### 【0022】

50

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く、取り扱いが困難である。このため、有機層に微量のリチウムやマグネシウム等の低仕事関数の金属、あるいはフッ化リチウムのような大気中で安定な低仕事関数の金属塩をドーピング（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）した後に、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大気中でより安定な金属を積層して陰極とする方法が好ましい。更にこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、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、塩化ビニル、炭化水素系高分子化合物などを保護膜層として積層することが、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、特に制限されない。

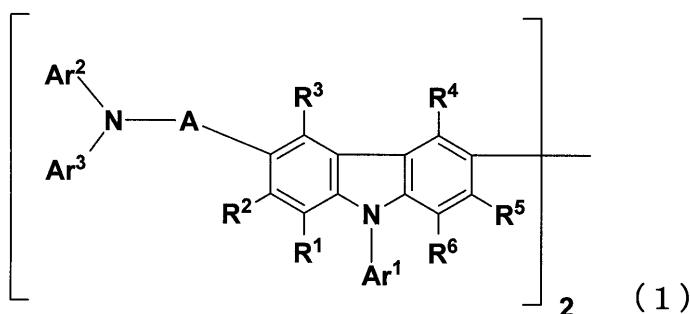
10

## 【0023】

## [正孔輸送層]

正孔輸送層は、陽極から正孔が注入され、注入された正孔を輸送する層である。正孔輸送層の材料としては、陽極からの正孔の注入を容易にし、また注入された正孔を輸送する能力が高いことが要求される。本発明では、正孔輸送材料として、少なくとも下記一般式(1)で表される化合物を含有する。

## 【化2】



20

ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ同一であっても、異なっていてもよい、水素、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表す。Aは、単結合、アリーレン基、ヘテロアリーレン基を表す。Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>3</sup>は、それぞれ同一であっても、異なっていてもよい、アリール基である。Ar<sup>2</sup>-N-Ar<sup>3</sup>は、縮合して環を形成してもよい。

30

## 【0024】

(R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>)

R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>を構成するアルキル基としては、炭素数が1～20の、より好ましくは1以上6以下の飽和脂肪族炭化水素基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基などのアルキル基、さらに好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基が例示される。また、これらのアルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限はなく、例えばアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられる。

40

## 【0025】

R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>を構成するシクロアルキル基としては、炭素数が6～40の、より好ましくは6～18の飽和脂環式炭化水素基が挙げられる。具体的には、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シクロアルキル基が例示される。これらのシクロアルキル基においても、上記アルキル基と同様に、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などの置換基を有していてもよい。

50

## 【0026】

$R^1 \sim R^6$  を構成するアリール基としては、炭素数が 6 ~ 40 の、より好ましくは 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基が挙げられる。具体的には、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、ピレニル基などのアリール基、さらに好ましくはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基が例示される。これらのアリール基においても、上記アルキル基と同様に、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基などの置換基を有していてもよい。

## 【0027】

(A)

$A$  を構成するアリーレン基は、芳香族炭化水素基から導かれる 2 倍の基であり、通常炭素数が 6 ~ 40 である。具体的には、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から導かれる 2 倍の基が挙げられる。アリーレン基は、さらに置換基を有していてもよい。

## 【0028】

$A$  を構成するヘテロアリーレン基は、炭素以外の原子を環内に有する芳香族基から導かれる 2 倍の基であり、通常炭素数が 2 ~ 30 である。具体的には、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、ピリジル基、キノリニル基などの炭素以外の原子を環内に有する芳香族基から導かれる 2 倍の基が挙げられる。ヘテロアリーレン基は、さらに置換基を有していてもよい。

## 【0029】

$Ar^1 \sim Ar^3$  を構成するアリール基は、上記  $R^1 \sim R^6$  のアリール基と同様である。

## 【0030】

また、 $Ar^2 - N - Ar^3$  は、縮合して環を形成していてもよい。形成される環とは、 $Ar^2 \sim Ar^3$  の中から選ばれる任意のアリール基が互いに結合した共役または非共役の縮合環である。これら縮合環は、環内構造に窒素、酸素、硫黄原子を含んでいてもよい。

## 【0031】

次に、本発明の一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例を挙げる。本発明の一般式(1)で表される化合物は、これらに限定されるものではない。式中、Me は、メチル基を意味する。

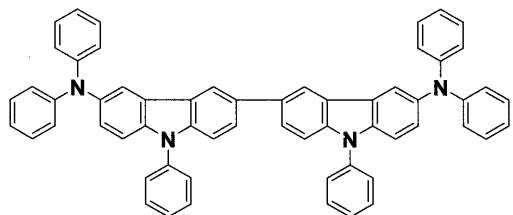
## 【0032】

10

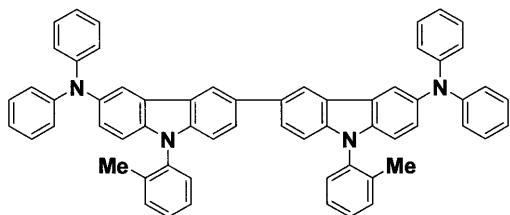
20

30

【化3】

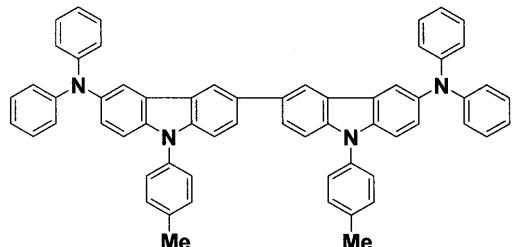


[1]

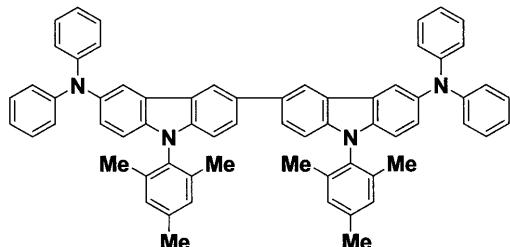


[2]

10

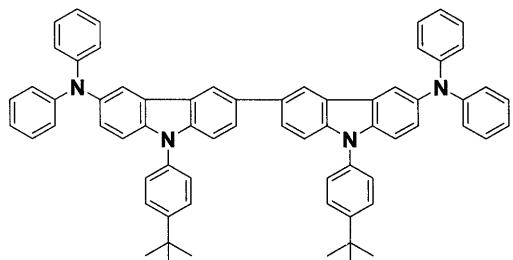


[3]

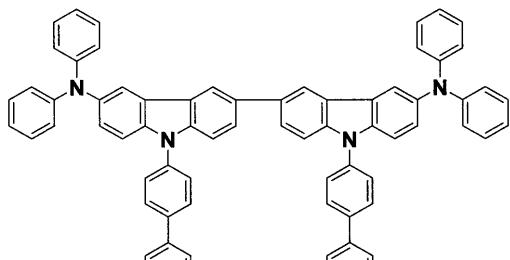


[4]

20

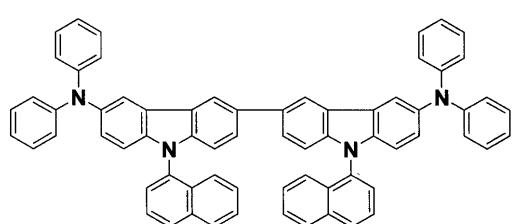


[5]

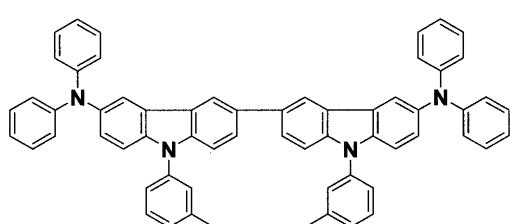


[6]

30

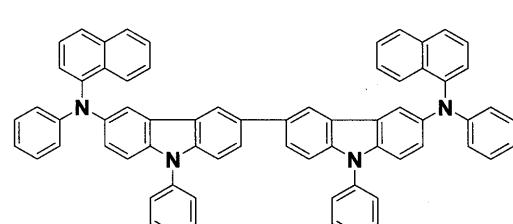


[7]

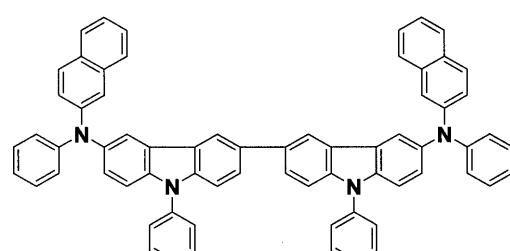


[8]

40



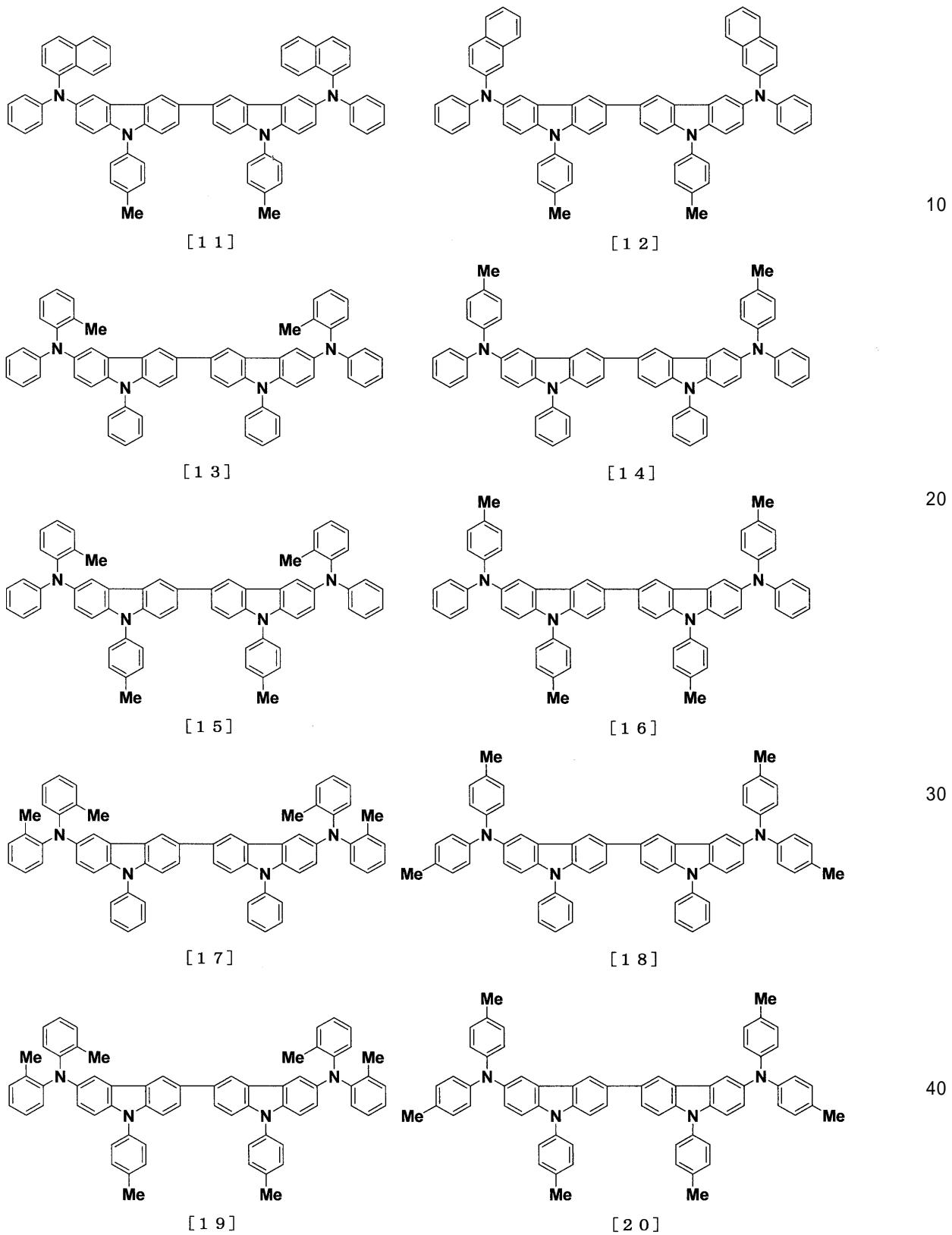
[9]



[10]

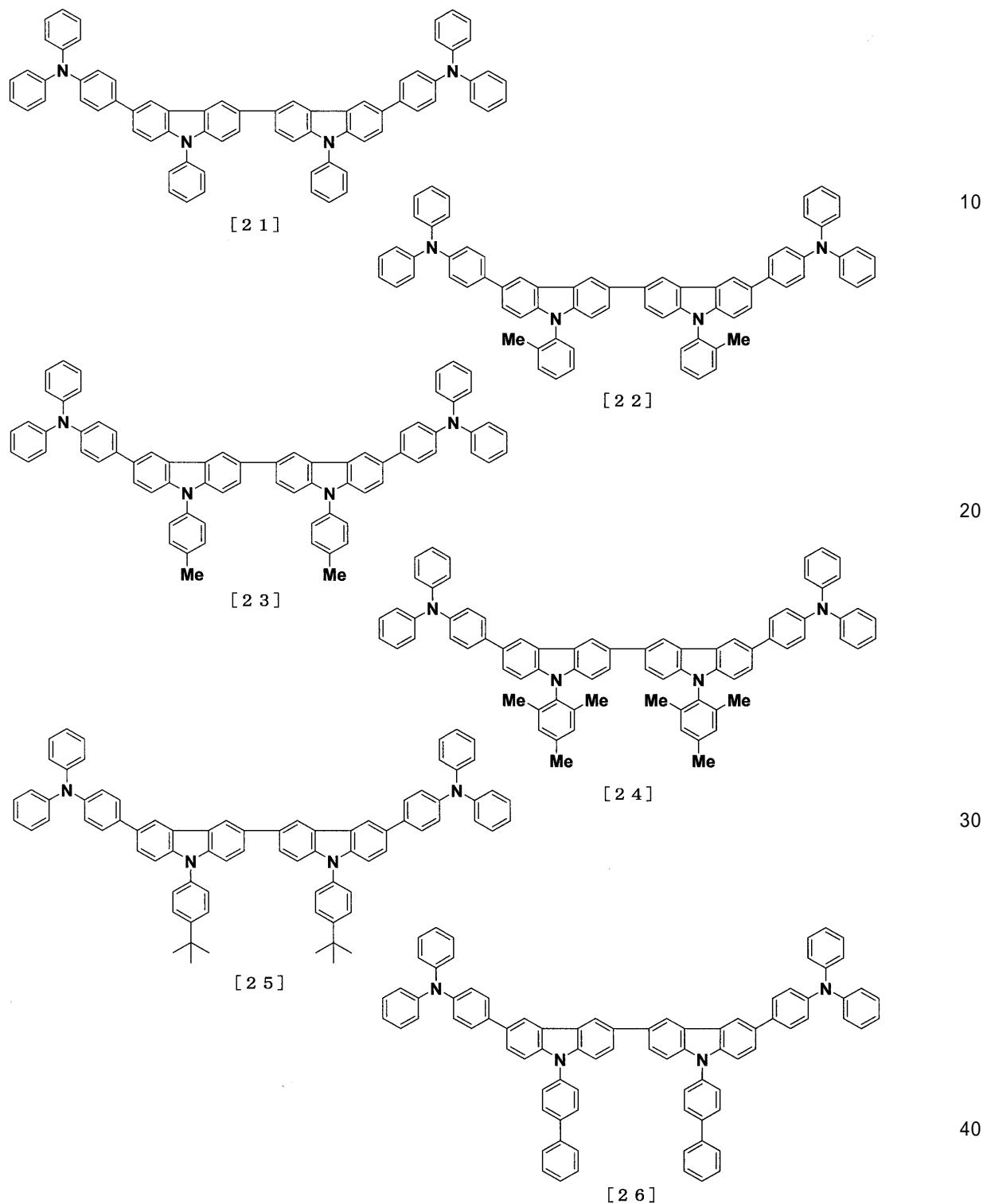
【0033】

【化4】



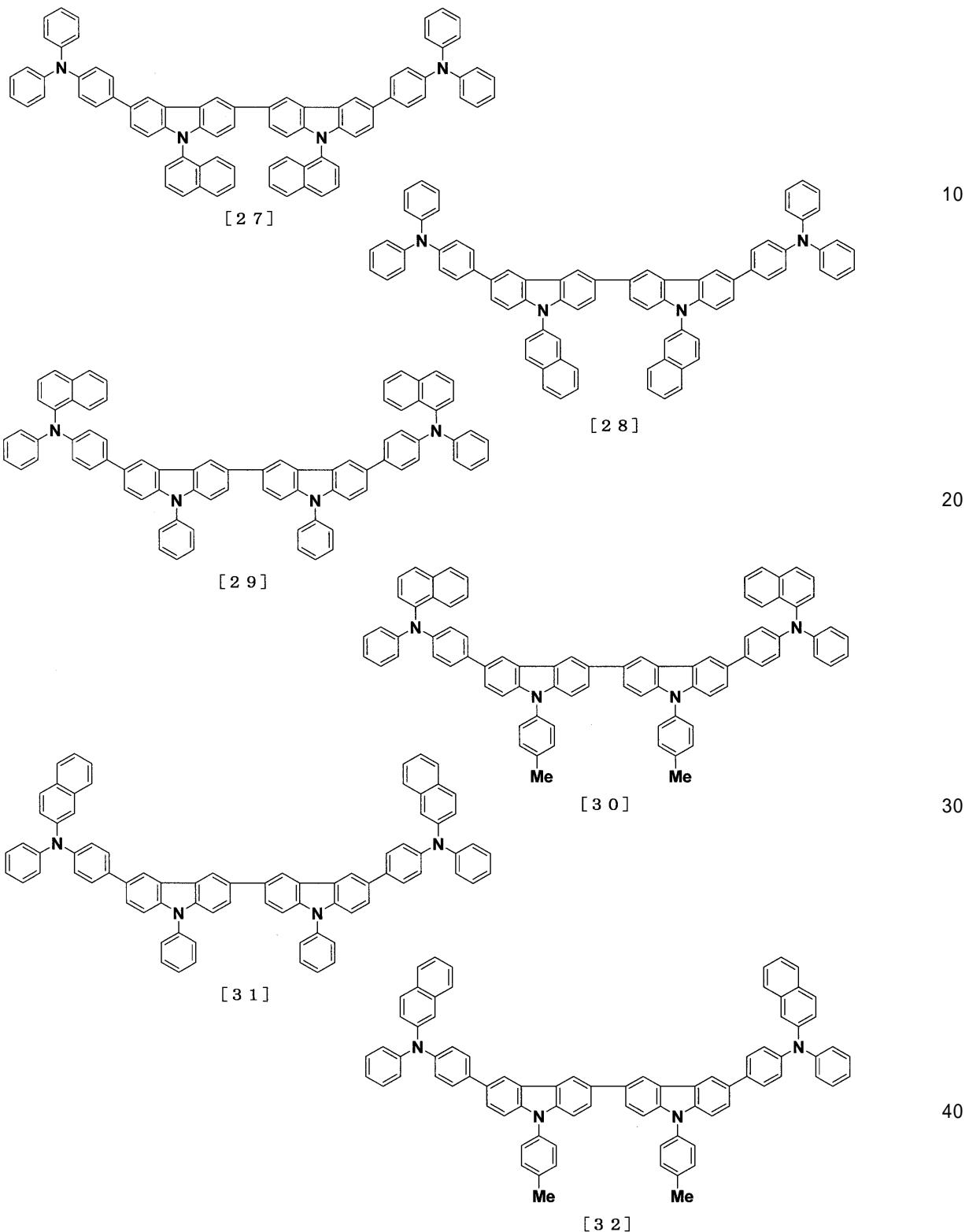
【0034】

【化5】



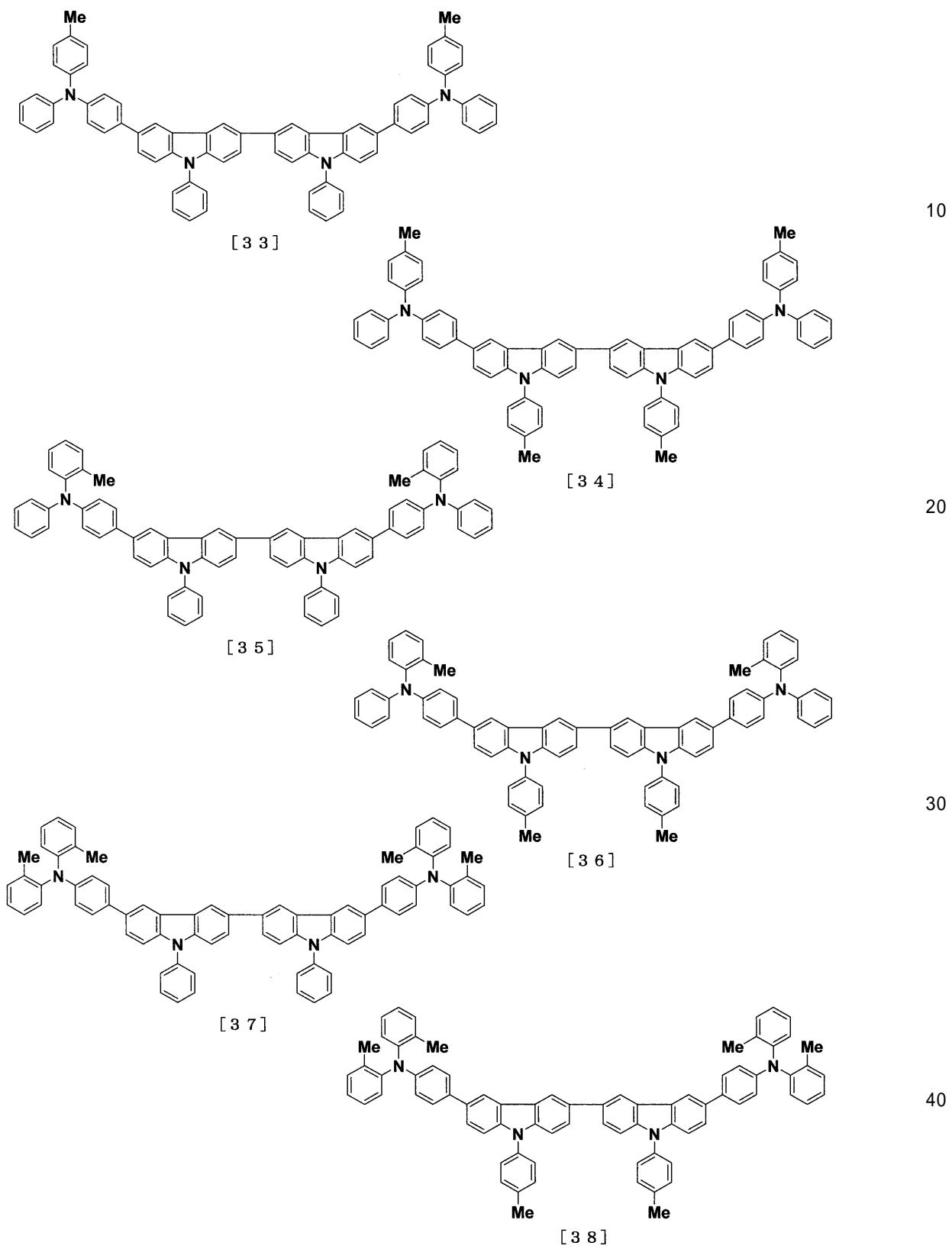
【0035】

【化6】



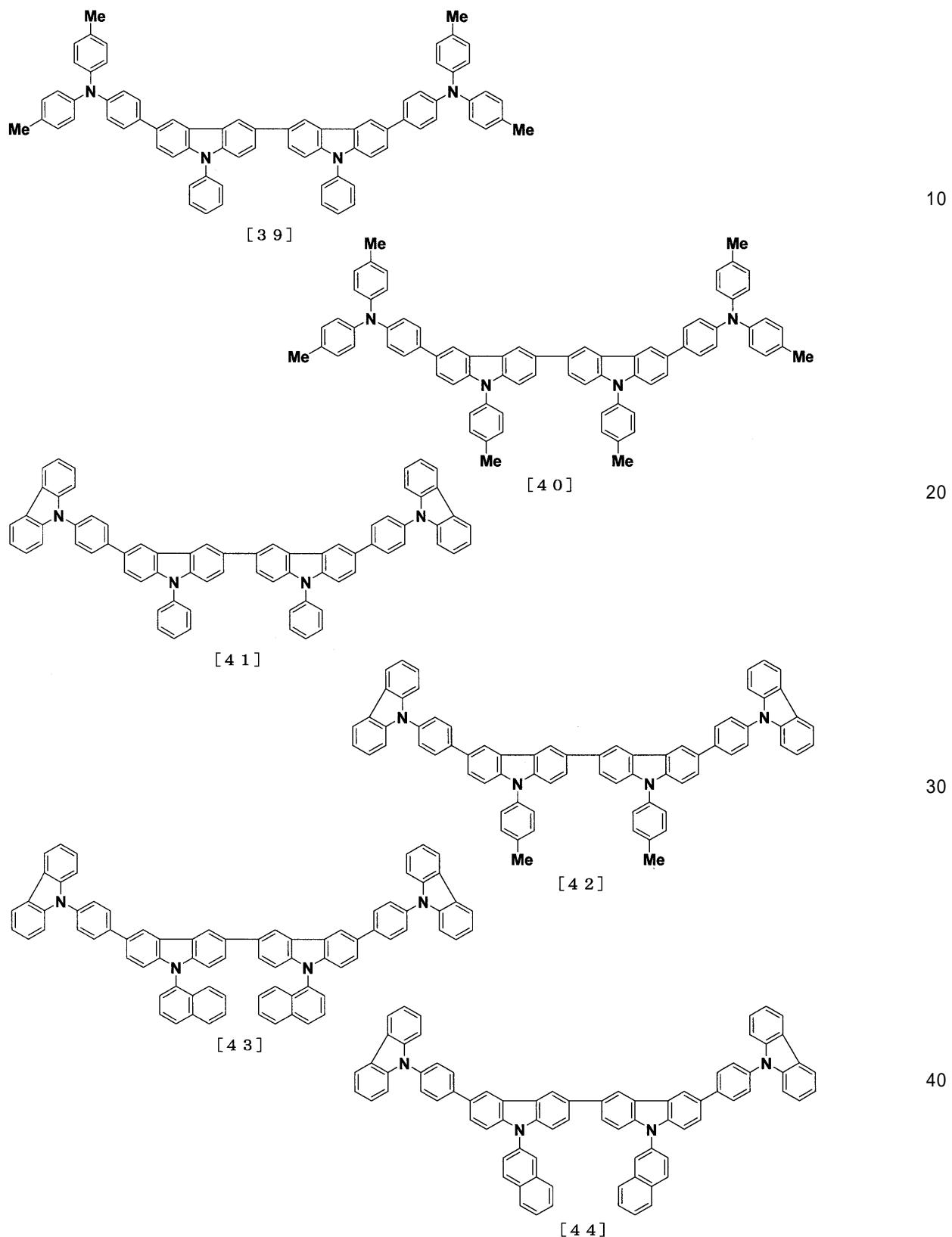
【0036】

【化7】



【0037】

## 【化 8】



## 【0038】

本発明の発光素子において、正孔輸送層は、単独の一般式(1)で表される化合物のみで構成してもよく、一般式(1)で表される化合物を複数混合して構成してもよく、他の正孔輸送材料の一種類以上を本発明の化合物と混合して構成してもよい。使用できる

その他の正孔輸送材料としては、特に制限はなく、公知の正孔輸送材料が挙げられる。具体的には、4, 4' - ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(TPD)、4, 4' - ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(-NPD)、4, 4', 4" - トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA)などのトリフェニルアミン誘導体、ビス(N-アリールカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)などのビスカルバゾール誘導体、オリゴフェニレン誘導体などが例示できる。

#### 【0039】

##### (製造方法)

本発明にかかる一般式(1)で表される化合物は、公知の方法で製造することができる。以下に、製造方法の例を示すが、これらの製造方法に限定されるものではない。

10

#### 【0040】

(1) 例えば、塩化鉄(III)を用いて、カルバゾールを二量化する。(2) 次に、二量化したビスカルバゾール骨格の窒素原子へアリール基を導入する。導入は、例えば、銅触媒存在の下、ビスカルバゾール誘導体とハロゲン化アリールとのカップリング反応を用いる方法などを用いて行う。(3) 次に、ビスカルバゾール骨格の炭素原子へアリール基もしくはアリールアミノ基を導入する。導入は、臭素、N-ブロモコハク酸イミドなどのハロゲン化剤を用いてビスカルバゾール誘導体をハロゲン化した後、パラジウム触媒と塩基存在下、アリールボロン酸もしくはアリールアミンとハロゲン化ビスカルバゾール誘導体を反応させる方法などを用いて行う。

20

#### 【0041】

##### (正孔輸送層の形成方法)

正孔輸送層は、抵抗加熱式または電子ビーム式の真空蒸着による方法、各種溶媒により溶解あるいは高分子接着剤を用いて混合物を調整した後に基板上に塗布する方法などを用いて形成すればよい。素子特性および量産安定性の観点から、真空蒸着による方法がより好ましい。

#### 【0042】

##### [正孔注入層]

正孔輸送層と陽極との間に、正孔注入層を設けてもよい。正孔注入層を設けると、陽極から注入される正孔を効率よく正孔輸送層へ輸送することができる。発光素子の素子構成が正孔輸送層と陽極とが直接接する構成の場合に、一般式(1)で表される化合物と陽極の材料とのエネルギーギャップにより、正孔の輸送が阻害される場合がある。この場合に、発光層本来の発光が得られないからである。

30

#### 【0043】

正孔注入層に用いる材料としては、特に制限はなく、公知の正孔注入材料を用いることができる。例えば、4, 4', 4" - トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)などのトリフェニルアミン誘導体、銅フタロシアニンなどのフタロシアニン誘導体などが挙げられる。

#### 【0044】

また、正孔注入層は、電子受容性の材料をドーパントとして用いた、二種以上の化合物により形成されていてもよい。電子受容性の材料としては、特に制限はなく、公知の電子受容性の材料を用いることができる。例えば、塩化鉄(III)や塩化アルミニウムのようなルイス酸化合物、酸化モリブデンまたは酸化バナジウムのような金属酸化物、テトラフルオロテトラシアノキノンジメタン(F4-TCNQ)のようなキノン誘導体、5-スルホサリチル酸のようなスルホン酸化合物、トリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネート(TBPAH)のようなアンモニウム塩などが挙げられる。

40

#### 【0045】

##### [発光層]

発光層では、正孔と電子との結合により、発光材料の励起子を生じさせ、励起子が基底状態に戻る際に発光する。

50

## 【0046】

本発明において発光層は、1層であっても2層以上であってもよい。複数層の場合に、それぞれの層が異なる発光色で発光してもよい。

## 【0047】

発光層に用いられる発光材料は、単一の材料であっても、複数の材料（ホスト材料、発光性ドーパント）であってもよい。ホスト材料と発光性ドーパント材料との混合物を用いるのが好ましい。ホスト材料と発光性ドーパント材料との混合物を用いると、膜形成が容易で、正孔・電子輸送能に優れ、発光の機能を分離できるので、発光効率、色純度、素子寿命の長期化の観点から好ましい。

## 【0048】

10

発光層が複数層の場合には、各発光層において、ホスト材料もしくは発光性ドーパント材料のいずれか一種類のみが発光してもよいし、ホスト材料と発光性ドーパント材料がともに発光してもよい。また、使用するホスト材料と発光性ドーパント材料とは、それぞれ一種類を用いても、複数種の組み合わせであっても、いずれでもよい。発光性ドーパント材料は、発光層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。

## 【0049】

発光層のホスト材料としては、特に限定されず、例えば、アントラセンやなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、具体的には、4, 4' - ビス (N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ) ビフェニルなどの芳香族アミン誘導体、トリス (8 - キノリノラート) アルミニウム (III) をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ピレン誘導体、アントラセン誘導体やテトラセン誘導体などのアセン化合物、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ピロロピロール誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体などが挙げられる。

20

## 【0050】

発光層の発光性ドーパント材料としては、特に限定されず、例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、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、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、インドール、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、イミダゾピリジン、フェナントロリン、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、チオキサンテンなどのヘテロアリール環を有する化合物やその誘導体、ボラン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、4, 4' - ビス (2 - (4 - ジフェニルアミノフェニル) エテニル) ビフェニル、4, 4' - ビス (N - (スチルベン - 4 - イル) - N - フェニルアミノ) スチルベンなどのアミノスチリル誘導体、芳香族アセチレン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、ピロメテン誘導体、ジケトピロロ [3, 4 - c] ピロール誘導体、2, 3, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 1, 7, 7 - テトラメチル - 1H, 5H, 11H - 10 - (2 - ベンゾチアゾリル) キノリジノ [9, 9a, 1 - gh] クマリン (C545T) などのクマリン誘導体、N, N' - ジメチル - キナクリドンなどのキナクリドン誘導体、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。

30

## 【0051】

発光性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。このため、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。ドーピング方法としては、ホスト材料との共蒸着法、ホスト材料と混合してから蒸

40

50

着する方法、またはホスト材料と発光性ドーパント材料を望む割合で溶媒に溶かし塗布する方法が挙げられる。

【0052】

発光層は、抵抗加熱式または電子ビーム式の真空蒸着による方法、発光材料を各種溶媒により溶解あるいは高分子結着剤を用いて混合物を調整した後に基板上に塗布する方法により形成される。素子特性の観点から真空蒸着による方法がより好ましい。

【0053】

[電子輸送層]

電子輸送層は、陰極から電子が注入され、注入された電子を輸送する層である。電子輸送層は、電子輸送層には、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが要求される。このため、電子輸送層を構成する電子輸送材料としては、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であると好ましい。一方、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、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もよい。すなわち、電子輸送能力がそれ程高くない材料であっても、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材料で形成された層も同義のものとして含まれる。

【0054】

電子輸送層に用いられる電子輸送材料は、特に限定されず、ナフタレン、アントラセンなどの縮合多環芳香族誘導体、4,4'-ビス(ジフェニルエテニル)ビフェニルに代表されるスチリル系芳香環誘導体、アントラキノンやジフェノキノンなどのキノン誘導体、リンオキサイド誘導体、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)などのキノリノール錯体、ベンゾキノリノール錯体、ヒドロキシアゾール錯体、アゾメチレン錯体、トロポロン金属錯体およびフラボノール金属錯体などの各種金属錯体が挙げられる。特に、駆動電圧を低減し、高効率発光が得られることから、不対電子を有する電子受容性窒素を含む含窒素芳香環構造を有する化合物を用いることが好ましい。

【0055】

ここで、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し、電子輸送能に優れ、電子輸送層に用いることで発光素子の駆動電圧を低減できる。電子受容性窒素を含むヘテロアリール環としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、キノリン環、キノキサリン環、ナフチリジン環、ピリミドピリミジン環、ベンゾキノリン環、フェナントロリン環、イミダゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンズイミダゾール環、フェナントロイミダゾール環などが挙げられる。

【0056】

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、ベンゾキノリン誘導体、ビピリジンやターピリジンなどのオリゴピリジン誘導体、キノキサリン誘導体およびナフチリジン誘導体などが好ましい化合物として挙げられる。中でも、トリス(N-フェニルベンズイミダゾール-2-イル)ベンゼンなどのイミダゾール誘導体、1,3-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾリル]フェニレンなどのオキサジアゾール誘導体、N-ナフチル-2,5-ジフェニル-1,3,4-トリアゾールなどのトリアゾール誘導体、バソクプロインや1,3-ビス(1,10-フェナントロリン-9-イル)ベンゼンなどのフェナントロリン誘導体、2,2'-ビス(ベンゾ[h]キノリン-2-イル)-9,

10

20

30

40

50

9' - スピロビフルオレンなどのベンゾキノリン誘導体、2, 5 - ビス[6' - (2', 2" - ビピリジル)] - 1, 1 - ジメチル - 3, 4 - ジフェニルシロールなどのビピリジン誘導体、1, 3 - ビス[4' - (2, 2' : 6' 2" - ターピリジニル)]ベンゼンなどのターピリジン誘導体、ビス(1 - ナフチル) - 4 - (1, 8 - ナフチリジン - 2 - イル)フェニルホスフィンオキサイドなどのナフチリジン誘導体が、電子輸送能の点から好ましく用いられる。

【0057】

上記電子輸送材料は、単独でも用いてもよく、2種以上の電子輸送材料を混合して用いてもよく、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よい。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。

10

【0058】

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。

【0059】

電子輸送層は、抵抗加熱式または電子ビーム式の真空蒸着による方法、電子輸送材料を各種溶媒により溶解あるいは高分子接着剤を用いて混合物を調整した後に基板上に塗布する方法が用いて形成することができる。素子特性の観点から真空蒸着による方法がより好ましい。

【0060】

20

本発明の発光素子において、各層の厚みは、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、通常1~1000 nmの間から選ばれる。発光層、電子輸送層、正孔輸送層などの有機層の膜厚はそれぞれ、好ましくは1 nm以上200 nm以下であり、さらに好ましくは5 nm以上100 nm以下である。

【0061】

その他、電子注入層、正孔ブロック層、保護膜、封止膜など、発光素子に設けられる公知の層や膜を設けてよい。

【0062】

本発明の発光素子は、電気エネルギーを光に変換する。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べばよい。

30

【0063】

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。

【0064】

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

40

【0065】

本発明におけるセグメント方式とは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、このパターンの配置によって決められた領域を発光させる方式である。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作

50

状態表示および自動車のパネル表示などが挙げられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0066】

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

【実施例】

【0067】

以下本発明を詳細に説明するため実施例を挙げるが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例にある化合物の番号は、上記の化学式に記載した番号を意味する。

【0068】

(実施例1) 化合物[23]の合成

アルゴン雰囲気下、塩化鉄(III)38.9gとクロロホルム240mLを加えた2Lの三口フラスコに、カルバゾール20.0gのクロロホルム400mL懸濁液を室温にて搅拌しながら加え、一晩搅拌した。塩化鉄(III)12.2gのクロロホルム50mL溶液を加え、さらに5時間搅拌した。この反応液を氷冷したのち、1M塩酸325mLと酢酸エチル400mLを加え、30分間搅拌した。析出した沈殿物を吸引濾過により濾取し、水、酢酸エチルで順次洗浄した。得られた固体をN,N'-ジメチルイミダゾリジノン(以下、「DMI」という)130mLに加え、120℃に加熱して溶解したのち、室温に冷却した。析出した沈殿物を吸引濾過により濾取し、DMI、メタノールで順次洗浄したのち、70℃にて2時間真空乾燥した。ついで、得られた固体を1,4-ジオキサン400mLに加え、130℃に加熱して溶解し、熱時濾過した。濾液を室温に冷却したのち、エバポレーターで減圧濃縮した。濃縮残渣を1,4-ジオキサン20mLに加え、130℃にて1時間搅拌したのち、放冷した。沈殿物を吸引濾過により濾取し、1,4-ジオキサン、メタノールで順次洗浄したのち、70℃にて真空乾燥し、3,3'-ビスカルバゾール11.3gを得た。

【0069】

次に、3,3'-ビスカルバゾール10.0g、4-ブロモトルエン10.8g、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)[以下、「Pd(dba)<sub>2</sub>」という]1.81g、トリ-tert-ブチルホスフィンテトラフルオロホウ酸錯体822mg、tert-ブトキシナトリウム6.07gとキシレン300mLの混合溶液をアルゴン雰囲気下、130℃で22時間搅拌した。室温にまで冷却したのち、トルエン300mLを加えて濾過し、濾液をエバポレーターで濃縮した。濃縮残渣をトルエン50mLに加え、110℃に加熱して溶解し、放冷した。析出した固体を濾過し、トルエン、ヘキサンで順次洗浄したのち、70℃にて真空乾燥し、9-p-トリル-9H-カルバゾール二量体10.0gを得た。

【0070】

アルゴン雰囲気下、9-p-トリル-9H-カルバゾール二量体9.80gのジクロロメタン300mL溶液に、N-ブロモコハク酸イミド7.15gのジクロロメタン200mL懸濁液を加え、室温にて5時間搅拌した。析出した固体を濾過により除去し、濾液をエバポレーターにて濃縮した。濃縮残渣をトルエン400mLに加え、115℃に加熱して1時間搅拌したのち、放冷した。白色の沈殿物を濾過し、トルエン、ヘキサンで順次洗浄したのち、70℃にて真空乾燥し、3-ブロモ-9-p-トリル-9H-カルバゾール二量体17.0gを得た。

【0071】

3-ブロモ-9-p-トリル-9H-カルバゾール二量体2.40g、4-(ジフェニルアミノ)フェニルボロン酸2.12g、Pd(dba)<sub>2</sub>206mg、トリ-tert

10

20

30

40

50

-ブチルホスフィンテトラフルオロホウ酸錯体 93.5 mg、tert-ブトキシナトリウム 705 mg とキシレン 70 mL の混合溶液をアルゴン雰囲気下、130 °C で 18 時間攪拌した。室温にまで冷却したのち、トルエン 70 mL を加えて濾過し、濾液をエバボレーターで濃縮した。濃縮残渣をカラムクロマト (Wakogel C-200、ヘキサン / トルエン) にて分離したのち、熱トルエン 20 mL にて 4 回洗浄し、70 °C にて真空乾燥し、化合物 [23] 0.64 g を得た。この化合物を、油拡散ポンプを用いて 1 × 10<sup>-3</sup> Pa の圧力下、280 度で昇華精製を行ってから正孔輸送材料として使用した。

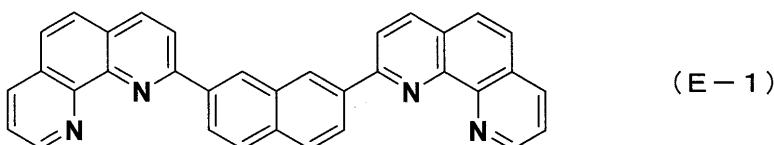
#### 【0072】

##### (実施例 2)

正孔輸送層に化合物 [23] を使った発光素子を次のように作製した。38 mm × 46 mm の無アルカリガラス基板 (コーニング (株) 製、#1737) 上に ITO 導電膜 (スパッタ品) を、ガラス基板中央部分に 38 mm × 13 mm、膜厚 150 nm (11 / 20) に形成し陽極とした。陽極が形成された基板をアセトン、“セミコクリン 56” (商品名、フルウチ化学 (株) 製) で 15 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。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 × 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、まず正孔注入層として銅フタロシアニン (以下、「CuPc」という) を 10 nm の厚さに成膜した。次に正孔輸送層として化合物 [23] を 50 nm 積層した。その上に発光層を以下の通りに形成した。ホスト材料としてトリス (8-キノリノラート) アルミニウム (III) (Alq3) を、発光性ドーパントとして N,N'-ジメチル-キナクリドンをドープ濃度が 2 重量 % になるように 40 nm の厚さに積層した。次に電子輸送層として下記に示す (E-1) を 35 nm の厚さに積層した。以上のようにして形成した有機層上に、フッ化リチウムを 0.5 nm 蒸着した後、アルミニウム 100 nm を蒸着して陰極とし、5 × 5 mm 角の発光素子を作製した。ここで示した膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。この発光素子を 10 mA / cm<sup>2</sup> で直流駆動したところ、発光効率 4.21 m / W の緑色発光が得られた。またこの発光素子を 10 mA / cm<sup>2</sup> で直流駆動した時の輝度半減時間は 9000 時間であった。

#### 【0073】

##### (化9)



#### 【0074】

##### (比較例 1)

正孔輸送層として -NPD を用いた以外は実施例 2 と同様にして発光素子を作製した。得られた発光素子を 10 mA / cm<sup>2</sup> で直流駆動したところ、発光効率 3.01 m / W の緑色発光が得られた。またこの発光素子を 10 mA / cm<sup>2</sup> で直流駆動した時の輝度半減時間は 4000 時間であった。

#### 【0075】

以上より、正孔輸送材料が本発明の化合物である実施例 2 の発光素子の発光効率、輝度半減時間は、比較例 1 の発光素子の発光効率、輝度半減時間より優れていることがわかる。

#### 【0076】

10

20

30

40

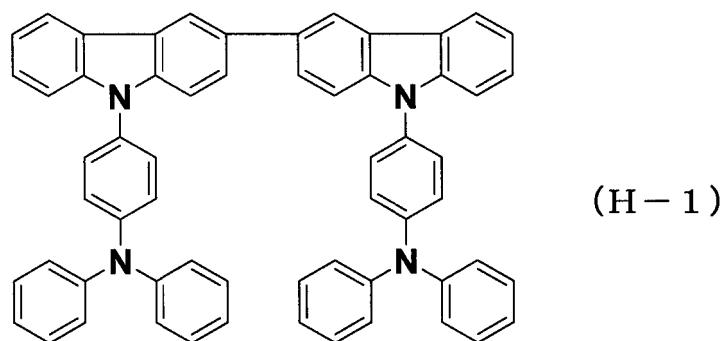
50

## (比較例 2)

正孔輸送層として下記の化合物 (H-1) を用いた以外は実施例 2 と同様にして発光素子を作製した。得られた発光素子を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で直流駆動したところ、発光効率  $3.51 \text{ mW/W}$  の緑色発光が得られた。またこの発光素子を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で直流駆動した時の輝度半減時間は 3000 時間であった。

【0077】

【化10】



20

## 【0078】

以上より、正孔輸送材料が本発明の化合物である実施例 2 の発光素子の発光効率、輝度半減時間は、比較例 2 の発光素子の発光効率、輝度半減時間より優れていることがわかる。

【0079】

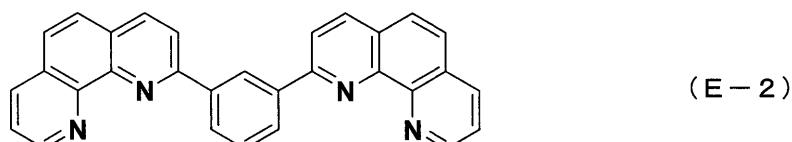
(実施例 3)

電子輸送層として下記の化合物 (E-2) を用いた以外は実施例 2 と同様にして発光素子を作製した。得られた発光素子を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で直流駆動したところ、発光効率  $4.01 \text{ mW/W}$  の緑色発光が得られた。またこの発光素子を  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で直流駆動した時の輝度半減時間は 8000 時間であった。本実施例の発光素子においても発光効率、輝度半減時間が優れていることがわかる。

30

【0080】

【化11】



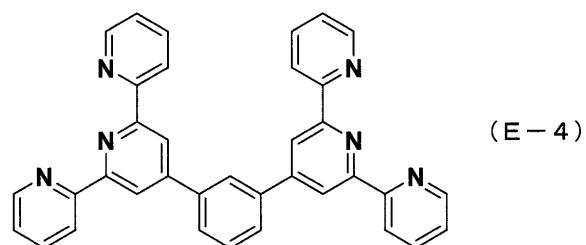
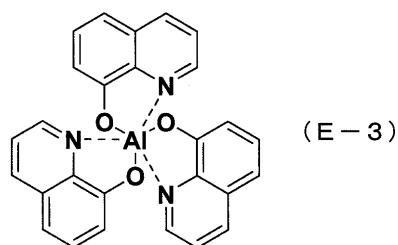
40

## 【0081】

(実施例 4 ~ 5)

電子輸送層として下記の化合物 (E-3) ~ (E-4) を用いた以外は実施例 2 と同様にして発光素子を作製、評価した。各実施例の結果は表 1 に示した。

## 【化12】



10

## 【表1】

	正孔輸送層	電子輸送層	発光色	電力効率	輝度半減時間
				(lm/W)	(hour)
実施例4	[21]	E-3	緑色	3.8	8000
実施例5	[21]	E-4	緑色	4.0	7400

20

## 【0082】

表1から、本発明にかかる正孔輸送材料を用いた発光素子では、従来からの電子輸送層を用いても、電力効率（実施例4：3.8、実施例5：4.0）、輝度半減時間（実施例4：8000、実施例5：7400）とともに、比較例1、2の発光素子の電力効率（比較例1：3.0、比較例2：3.5）、輝度半減時間（比較例1：4000、比較例2：3000）に比べ、優れていることがわかる。

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 石垣 剛

神奈川県鎌倉市手広6丁目10番1号 東レ株式会社基礎研究所内

(72)発明者 川本 一成

神奈川県鎌倉市手広6丁目10番1号 東レ株式会社基礎研究所内

(72)発明者 富永 剛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業所内

審査官 東松 修太郎

(56)参考文献 特開2001-220380(JP,A)

特開2004-281390(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50-51/56

C07D 209/14

C09K 11/06

CA/REGISTRY(STN)