

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-526887

(P2015-526887A)

(43) 公表日 平成27年9月10日(2015.9.10)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------------------|-------------|
| HO 1 L 51/50 (2006.01) | H O 5 B 33/14 B | 3 K 1 0 7 |
| CO 9 K 11/06 (2006.01) | C O 9 K 11/06 6 6 0 | 4 C O 5 5 |
| CO 7 D 403/14 (2006.01) | C O 9 K 11/06 6 9 0 | 4 C O 6 3 |
| CO 7 D 405/14 (2006.01) | C O 7 D 403/14 | |
| CO 7 D 213/16 (2006.01) | C O 7 D 405/14 | |

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 74 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-517225 (P2015-517225)
 (86) (22) 出願日 平成24年6月14日 (2012.6.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年2月12日 (2015.2.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/042360
 (87) 国際公開番号 W02013/187896
 (87) 国際公開日 平成25年12月19日 (2013.12.19)

(71) 出願人 503055897
 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイ
 ション
 アメリカ合衆国、ニュージャージー、ユー
 イング、 フィリップス ブールバード
 375
 (71) 出願人 000183646
 出光興産株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 O L E D 発光領域のためのビスカルバゾール誘導体ホスト物質及び緑色発光体

(57) 【要約】

有機エレクトロルミネッセンスデバイスが、そのデバイスの発光領域において、緑色リン光ドープ物質と組み合わせて、リン光ホスト物質として1つ以上のビスカルバゾール誘導体化合物を含む新規な組み合わせを用いており、そのビスカルバゾール誘導体化合物は式(1A)又は(1B)で表され、式中、A₁は1~30の環炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；A₂は、6~30の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、あるいは1~30の環炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；X₁及びX₂はそれぞれ連結基であり；Y₁~Y₄はそれぞれ置換基を表し；p及びqは1~4の整数を表し；r及びsは1~3の整数を表し；緑色リン光ドープ物質は、L L' L'' Mで表される化学構造を有するリン光有機金属錯体であって、式中、Mは八面体(オクタヘドラル)錯体を形成する金属であり、L、L'、及びL''は同じか又は異なる二座配位子であり、L、L'、及びL''のそれぞれはs p²混成炭素及びNを介してMに配位した置換又は非置換のフェニルピリジ

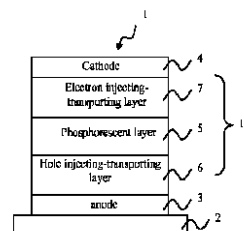
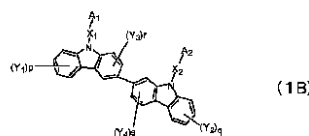
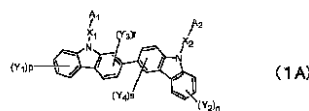


FIG. 1

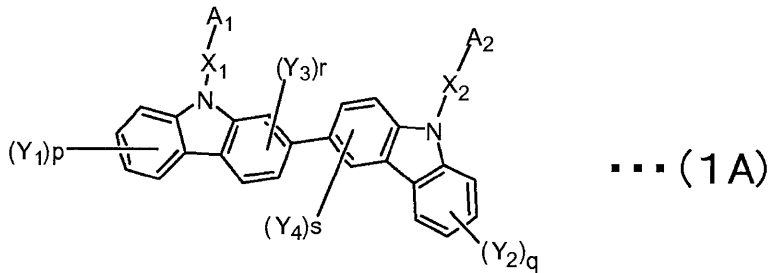
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

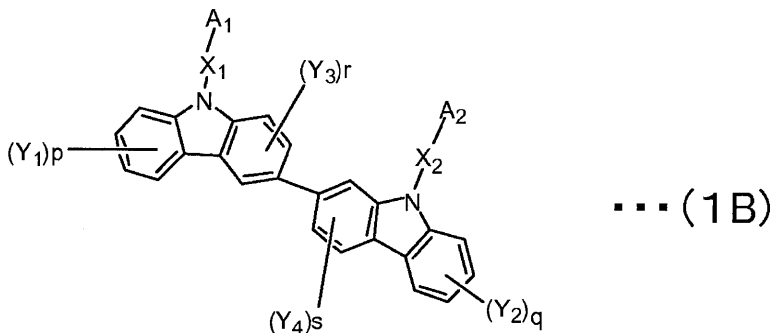
カソード、アノード、及び前記カソードとアノードの間に備えられた複数の有機薄膜層を含み、前記の複数の有機薄膜層が発光層を含む有機エレクトロルミネッセンスデバイスであって、

前記有機薄膜層の少なくとも一つが、緑色リン光ドーパント物質と下記式(1A)又は(1B)：

【化 1】



10



20

(式中、A¹は、環を形成する1～30の炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

A²は、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、又は1～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

30

X¹及びX²はそれぞれ連結基であり、かつ独立に、単結合、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは2～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

Y¹～Y⁴は独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、1～20の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基、1～20の炭素原子を有する置換又は非置換のアルコキシ基、1～20の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルキル基、1～20の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルコキシ基、1～10の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキルシリル、6～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアリールシリル、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは、2～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

40

Y¹～Y⁴のうちの隣接するものは、互いに結合して環構造を形成していてもよく；

p及びqは1～4の整数を表し；

r及びsは1～3の整数を表し；

p及びqが2～4の整数であり、r及びsが2～3の整数である場合は、複数のY¹～Y⁴は同じであるか異なっていてよい。))

で表されるビスカルバゾール誘導体化合物であるホスト物質とを含む発光層であり；

50

また、前記緑色リン光ドーパント物質が、下記式：



(式中、Mは、八面体錯体を形成する金属であり、L、L、及びLは、同じか又は異なる二座配位子であって、L、L、及びLのそれぞれはsp²混成炭素と窒素を介してMに配位された置換又は非置換のフェニルピリジン配位子であり；L、L、及びLのうちの一つは、その他の2つのうちの少なくとも一つとは異なる。)

で表される化学構造を有するリン光有機金属錯体である、有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項2】

A₁が、置換又は非置換のピリジン環、置換又は非置換のピリミジン環、及び置換又は非置換のトリアジン環からなる群から選択される、請求項1に記載のデバイス。

10

【請求項3】

A₁が、置換又は非置換のピリミジン環あるいは置換又は非置換のトリアジン環から選択される、請求項1に記載のデバイス。

【請求項4】

A₁が置換又は非置換のピリミジン環である、請求項1に記載のデバイス。

【請求項5】

A₁が置換又は非置換のキナゾリン環である、請求項1に記載のデバイス。

【請求項6】

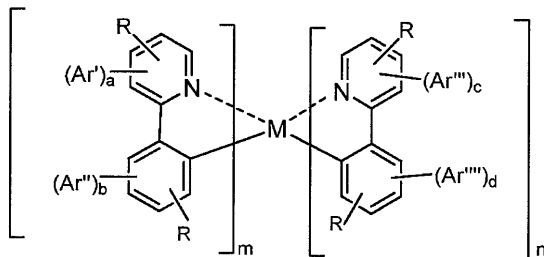
X₁又はX₂がパラフェニレン又はメタフェニレンである、請求項1に記載のデバイス

20

【請求項7】

前記緑色リン光ドーパント物質が、下記式：

【化2】



30

(式中、各Rは独立に、H、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、C_nF_{2n+1}、トリフルオロビニル、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロ、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環基からなる群から選択され；

Ar'、Ar''、Ar'''、Ar''''はそれぞれ独立に、式中のフェニルピリジン配位子上の置換又は非置換のアリール又はヘテロアリール非縮合置換基を表し；

aは0又は1であり；

bは0又は1であり；

cは0又は1であり；

dは0又は1であり；

mは1又は2であり；

nは1又は2であり；

m+nはMに配位することができる配位子の最大数であり、

a、b、c、及びdのうち少なくとも一つは1であり、

a及びbのうち少なくとも一つが1であり且つb及びcのうち少なくとも一つが1である場合は、Ar'及びAr''のうち少なくとも一つは、Ar'''及びAr''''のうち少なくとも一つとは異なる。)

を有する、請求項1に記載のデバイス。

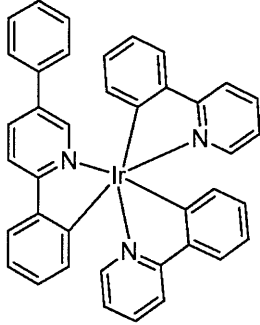
40

50

【請求項 8】

前記緑色リン光ドーパント物質が下記式：

【化 3】



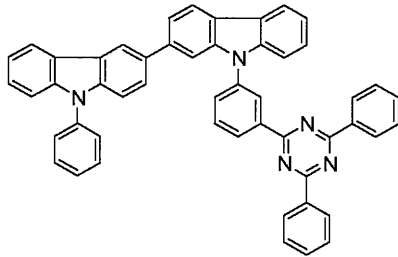
10

で表される化合物である、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 9】

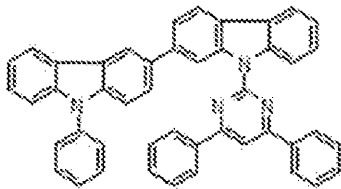
前記ホスト物質が、下に示す式 1 H 又は 2 H で表されるビスカルバゾール誘導体化合物である、請求項 8 に記載のデバイス。

【化 4】



(1H)

20



(2H)

30

【請求項 10】

カソード、アノード、及び前記カソードとアノードの間に備えられた複数の有機薄膜層を含み、前記複数の有機薄膜層が、

第一のホスト物質、

第二のホスト物質、及び

緑色リン光ドーパント物質を含む少なくとも 1 つの発光層を含み、

前記第一のホスト物質が、下記の式 (1 A) 又は (1 B) で表されるビスカルバゾール誘導体化合物であり；

40

前記第二のホスト物質が、下記式 (1 A)、(1 B)、又は (2) で表され；

前記緑色リン光ドーパント物質が、下記式：

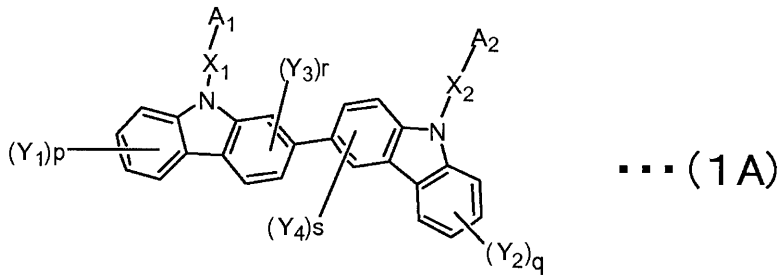


(式中、M は、八面体錯体を形成する金属であり、L、L、及び L は、同じか又は異なる二座配位子であって、L、L、及び L のそれぞれは sp^2 混成炭素と窒素を介して M に配位された置換又は非置換のフェニルピリジン配位子を含み；L、L、及び L のうちの 1 つは、その他の 2 つのうち少なくとも 1 つとは異なる。)

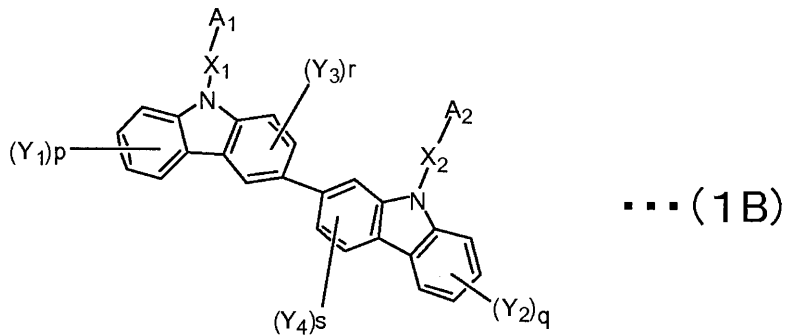
で表される化学構造を有するリン光有機金属錯体である、有機エレクトロルミネッセンスデバイス。

50

【化 5】



10



(式中、 A^1 は、環を形成する 1 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

A^2 は、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、あるいは 1 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

X^1 は連結基であり、かつ独立に、単結合、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは 2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

X^2 は連結基であり、かつ独立に、単結合、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは 2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

$Y^1 \sim Y^4$ は独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルコキシ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルコキシ基、1 ~ 10 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキルシリル、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアリールシリル、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

$Y^1 \sim Y^4$ のうちの隣接するものは、互いに結合して環構造を形成していてもよく；

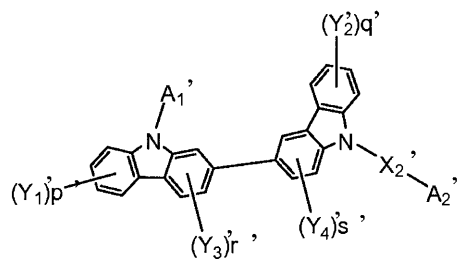
p 及び q は 1 ~ 4 の整数を表し；

r 及び s は 1 ~ 3 の整数を表し；

p 及び q が 2 ~ 4 の整数であり、 r 及び s が 2 ~ 3 の整数である場合は、複数の $Y^1 \sim Y^4$ は同じであるか異なっていてよい。)；

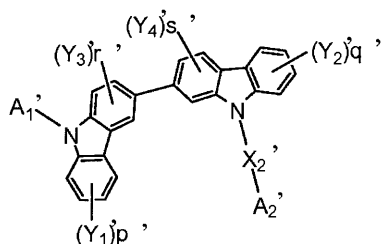
40

【化6】



(1A')

10



(1B')

(式中、 A_1 は、環を形成する 1 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

A_2 は、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、あるいは 1 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

X_2 は連結基であり、独立に、単結合、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは 2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

$Y_1 \sim Y_4$ は独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルコキシ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルコキシ基、1 ~ 10 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキルシリル、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアリールシリル、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

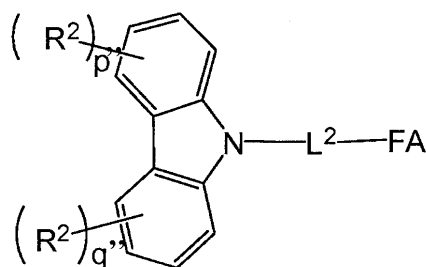
$Y_1 \sim Y_4$ のうちの隣接するものは、互いに結合して環構造を形成していてもよく；

p 及び q は 1 ~ 4 の整数を表し；

r 及び s は 1 ~ 3 の整数を表し；

p 及び q が 2 ~ 4 の整数であり、 r 及び s が 2 ~ 3 の整数である場合は、複数の $Y_1 \sim Y_4$ は同じであるか異なっていてよい。)；

【化7】



(2)

(式中、 R^2 は独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、6 ~ 30 の環炭素原子を

50

有する置換又は非置換のアリール基、5～30の環原子を有する置換又は非置換のヘテロ環基、1～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基、2～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアルケニル基、2～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキニル基、3～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキルシリル基、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリールシリル基、1～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアルコキシ基、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換のアラルキル基、あるいは6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリールオキシ基を表し；

p 及び q は独立に 0～4 の整数であり；

複数の R² は互いに同じであるか異なり；

10

隣接する R² 基どうしは互いに結合して環を形成していてもよく；

L² は、単結合又は連結基を表し、その連結基は、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリール基、5～30の環原子を有する置換又は非置換のヘテロ環基、及び5～30の環炭素原子を有するシクロアルキル基のうちの1つ又はそれらを組み合わせた基を表し；

FA は、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香環基、あるいは5～30の環原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表す。）

【請求項 1 1】

A₁ 又は A₁ が、置換又は非置換のピリジン環、置換又は非置換のピリミジン環、及び置換又は非置換のトリアジン環からなる群から選択される、請求項 1 0 に記載のデバイス。

20

【請求項 1 2】

A₁ 又は A₁ が、置換又は非置換のピリミジン環、あるいは置換又は非置換のトリアジン環から選択される、請求項 1 0 に記載のデバイス。

【請求項 1 3】

A₁ 又は A₁ が置換又は非置換のピリミジン環である、請求項 1 0 に記載のデバイス。

【請求項 1 4】

A₁ 又は A₁ が置換又は非置換のキナゾリン環である、請求項 1 0 に記載のデバイス。

30

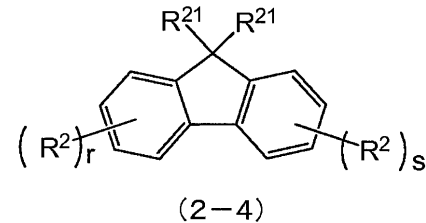
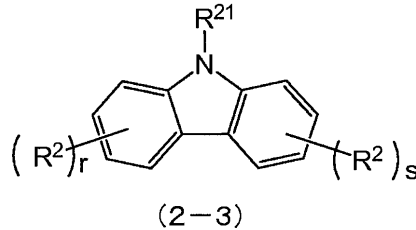
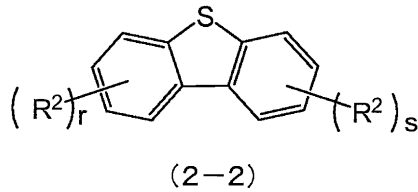
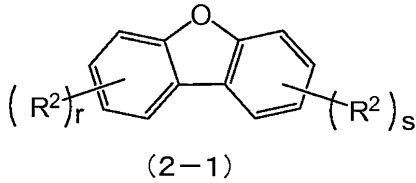
【請求項 1 5】

X₁ 又は X₂ がパラフェニレン又はメタフェニレンである、請求項 1 0 に記載のデバイス。

【請求項 1 6】

前記第二の宿主物質が式 (2) で表され、式 (2) 中の FA が下記式 (2 - 1) ~ (2 - 4) :

【化 8】



10

(式中、 R^2 及び R^{21} は、前記式(2)の R^2 と同じものを表し；
 R^2 の1つは、前記式(2)中の L^2 と結合する単結合であり；
 r 及び s は0～4の整数である。)

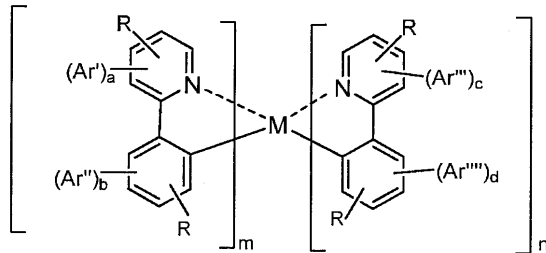
のいずれか一つで表される、請求項10に記載のデバイス。

【請求項17】

20

前記緑色リン光ドーパント物質が、下記式：

【化 9】



30

(式中、各 R は独立に、 H 、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、 CN 、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、トリフルオロビニル、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 NR_2 、 NO_2 、 OR 、ハロ、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環基からなる群から選択され；

Ar^I 、 Ar^II 、 Ar^III 、 Ar^IV はそれぞれ独立に、式中のフェニルピリジン配位子上の置換又は非置換のアリール又はヘテロアリール非縮合置換基を表し；

a は0又は1であり；

b は0又は1であり；

c は0又は1であり；

d は0又は1であり；

40

m は1又は2であり；

n は1又は2であり；

$m+n$ は M に配位することができる配位子の最大数であり、

a 、 b 、 c 、及び d のうち少なくとも1つは1であり、

a 及び b のうちの少なくとも1つが1であり且つ b 及び c のうちの少なくとも1つである場合は、 Ar^I 及び Ar^II のうちの少なくとも1つが、 Ar^III 及び Ar^IV のうちの少なくとも1つとは異なる。)

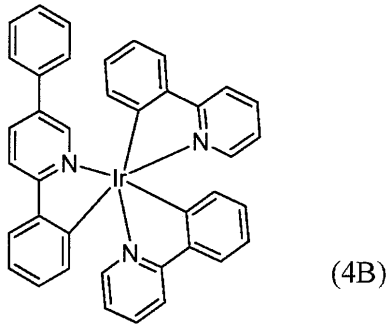
を有する、請求項10に記載のデバイス。

【請求項18】

前記緑色リン光ドーパント物質が下記式4B：

50

【化 1 0】



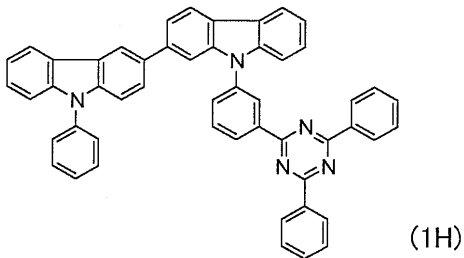
10

で表される化合物である、請求項 1 0 に記載のデバイス。

【請求項 1 9】

前記第一のホスト物質が下に示す式 1 H :

【化 1 1】

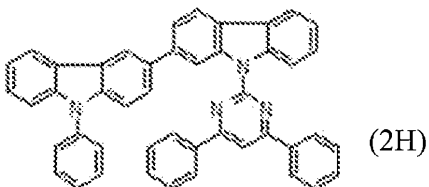


20

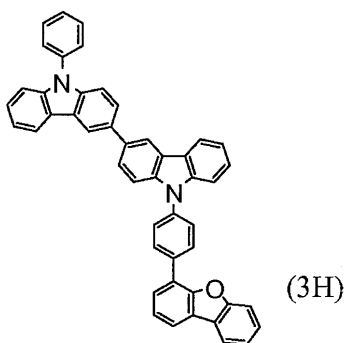
で表されるビスカルバゾール誘導体化合物であり；

前記第二のホスト物質が下の式 2 H 又は 3 H :

【化 1 2】



30



40

で表される化合物である、請求項 1 8 に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス (EL) デバイス、例えば、有機発光デバイス (以下では OLED と略する)、及びそのような OLED に用いることができる物質に関する。特に、本発明は、緑色光を発する発光層を含む OLED と、発光層に用いられる

50

OLED用物質に関する。

【背景技術】

【0002】

アノードとカソードの間に配置された発光層を含む有機薄膜層を含むOLEDは、当技術分野において公知である。そのようなデバイスにおいては、発光は、発光層に注入された正孔と電子の再結合によって生み出される励起子エネルギーから得ることができる。

【0003】

一般に、OLEDはいくつかの有機層を含んでなり、その層のうちの少なくとも一つが、そのデバイスを横切る電圧を印加することによって電界発光をするように作られることができる。電圧がデバイスを横切って印加された場合、カソードはそれに隣接する有機層を有効に還元し（すなわち、電子を注入し）、アノードはそれに隣接する有機層を有効に酸化する（すなわち、正孔を注入する）。正孔と電子は、それら各々と反対に帯電した電極に向かってデバイスを横切って移動する。正孔と電子が同一分子上で出会った場合、再結合が起こるといわれ、励起子が形成される。発光性化合物中での正孔と電子の再結合には発光放出が伴い、それによって電界発光（エレクトロルミネッセンス）が生み出される。

10

【0004】

正孔と電子のスピン状態に応じて、正孔と電子の再結合によって生じる励起子は一重項又は三重項のスピン状態のいずれかを有することができる。一重項励起子からの発光は蛍光をもたらす、その一方、三重項励起子からの発光はリン光をもたらす。統計的には、OLEDに一般に用いられる有機物質については、励起子の四分の一が一重項であり、残りの四分の三が三重項である（Baldoら、Phys. Rev. B, 1999, 60, 14422を参照されたい）。実用的な電界リン光OLEDを作製するために用いることができる特定のリン光物質が存在するという発見（米国特許第6,303,238号明細書）、及びそれに続いての、そのような電界リン光OLEDが100%までの理論的量子効率（すなわち三重項及び一重項の両方の全部の収穫）を有することができることが実証されるまでは、最も効率的なOLEDは一般に蛍光発光する物質に基づいていた。蛍光物質は、わずか25%の最大理論量子効率（OLEDの量子効率とは、正孔と電子が再結合して発光を生じる効率をいう）でしか発光せず、なぜなら、リン光発光の三重項から基底状態への遷移は形式的にはスピン禁制過程だからである。現在は、電界リン光OLEDは、電界蛍光OLEDと比較して、優れた全デバイス効率を有することが示されている（Baldoら、Nature, 1998, 395, 151、及びBaldoら、Appl. Phys. Lett. 1999, 75(3), 4を参照されたい）。

20

30

【0005】

一重項 - 三重項状態の混合をもたらす強いスピン - 軌道カップリングによって、重金属錯体はしばしば、室温においてそのような三重項からの効率的なリン光発光を示す。したがって、そのような錯体を含むOLEDは75%より大きな内部量子効率を有することが示されている（Adachiら、Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 904）。特定の有機金属イリジウム錯体が強いリン光を有することが報告されており（Lamanskyら、Inorganic Chemistry, 2001, 40, 1704）、緑から赤のスペクトルで発光する効率的なOLEDがそれらの錯体を用いて作られている（Lamanskyら、J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4304）。リン光重金属有機金属錯体及びそれらそれぞれのデバイスは、米国特許第6,830,828号及び同6,902,830号、米国特許出願公開第2006/0202194号公報及び同2006/0204785号公報、及び米国特許第7,001,536号、同6,911,271号、同6,939,624号、及び同6,835,469号の主題である。

40

【0006】

OLEDは、上述したように、一般に、優れた発光効率、優れた画像品質、優れた電力消費、及び薄いデザインの製品、例えば、フラットスクリーンに組み込まれうる能力を備え、したがって、従来技術、例えば陰極線デバイスに対して多くの利点をもっている。

【0007】

しかし、例えば、より大きな電流効率を有するOLEDを作ることを含めて、改良され

50

たOLEDが望ましい。これに関連して、発光物質（リン光物質）が開発されてきており、それにおいては、内部量子効率を高めるために発光は三重項励起子から得られる。

【0008】

上で論じたように、そのようなOLEDは発光層中にそのようなリン光物質を用いること（リン光層）によって100%までの理論的内部量子効率を有することができ、その結果得られるOLEDは高効率及び低い電力消費を有する。そのようなリン光物質は、そのような発光層に含まれるホスト物質中のドーパントとして用いることができる。

【0009】

リン光物質などの発光物質でドーパントすることによって形成された発光層中では、励起子は、ホスト物質に注入された電荷から効率的に生成されうる。生じた励起子の励起子エネルギーはドーパントに移されることができ、高効率でドーパントからの発光を得ることができる。励起子は、ホスト物質上で、あるいはドーパント上で直接形成されうる。

10

【0010】

高いデバイス効率でホスト物質からリン光ドーパントへの分子間のエネルギー移動を達成するためには、ホスト物質の励起三重項エネルギー E_{gH} は、リン光ドーパントの励起三重項エネルギー E_{gD} よりも大きくなければならない。

【0011】

ホスト物質からリン光ドーパントへの分子間のエネルギー移動を行わせるためには、ホスト物質の励起三重項エネルギー $E_{g(T)}$ は、リン光ドーパントの励起三重項エネルギー $E_{g(S)}$ よりも大きくなければならない。

20

【0012】

CBP（4,4'-ビス（N-カルバゾリル）ピフェニル）は、効率的かつ大きな励起三重項エネルギーを有する物質の代表例として知られている。たとえば米国特許第6,939,624号明細書を参照されたい。CBPをホスト物質として用いる場合、所定の発光波長、例えば緑を有するリン光ドーパントにエネルギーが移動されることができ、高効率を有するOLEDを得ることができる。CBPをホスト物質として用いる場合、発光効率はリン光発光によって顕著に高められる。しかし、CBPは非常に短い寿命をもつことが知られており、そのため、OLEDなどのELデバイスにおける実用的使用には適していない。科学的理論には束縛されないが、これは、分子構造に関してCBPはその酸化安定性が高くないため、正孔によって大きく劣化されうるためと考えられる。

30

【0013】

国際特許出願公開WO2005/112519号は、窒素含有環を有する縮合環誘導体（例えばカルバゾール）などを、緑色リン光を示すリン光層のためのホスト物質として用いる方法を開示している。この方法によって電流効率及び寿命は改善されているが、実用のためにはいくつかの場合には満足できるものではない。

【0014】

一方、蛍光発光を示す蛍光ドーパントのための多種多様なホスト物質（蛍光ホスト）が知られており、蛍光ドーパントと組み合わせて優れた発光効率と寿命を示す蛍光層を形成しうる様々なホスト物質が提示されうる。

【0015】

蛍光ホストにおいては、励起一重項エネルギー $E_{g(S)}$ は蛍光ドーパントにおけるものよりも大きい、そのようなホストの励起三重項エネルギー $E_{g(T)}$ は必ずしもより大きくはない。したがって、蛍光ホストをホスト物質としてリン光ホストに単純に用いてリン光発光層をもたらすことはできない。

40

【0016】

例えば、アントラセン誘導体は蛍光ホストとして良く知られている。しかし、アントラセン誘導体の励起状態三重項エネルギー $E_{g(T)}$ は約1.9 eVほどの小ささでありうる。したがって、500 nmから720 nmの可視光領域内に発光波長をもつリン光ドーパントへのエネルギー移動はそのようなホストを用いて達成することはできず、なぜなら励起状態の三重項エネルギーがそのような低い三重項エネルギーを有するホストによって

50

消光されるかもしれないからである。したがって、アントラセン誘導体はリン光ホストとして適していない。

【0017】

ペリレン誘導体、ピレン誘導体、及びナフタセン誘導体は同じ理由によってリン光ホストとして好ましくない。

【0018】

リン光ホストとして芳香族炭化水素化合物を使用することが、特開2003-142267号公報に記載されている。この特許出願は、ベンゼン骨格コアとメタ位に結合した2つの芳香族置換基をもつリン光ホスト化合物を開示している。

【0019】

しかし、特開2003-142267号公報に記載された芳香族炭化水素化合物は、良好な対称性を有する剛体分子構造であると推測され、5つの芳香環を備えており、分子が中心のベンゼン骨格に対して左右対称の配置をとっている。そのような配置は発光層が結晶化しやすいという欠点をもっている。

【0020】

その一方で、様々な芳香族炭化水素化合物が用いられているOLEDは、国際特許出願公開WO2007/046685号、特開2006-151966号公報、特開2005-8588号公報、特開2005-19219号公報、及び特開2004-75567号公報に開示されている。しかし、リン光ホストとしてのこれらの物質の有効性は記載されていない。

【0021】

加えて、様々な蛍光化合物を用いて調製したOLEDが、特開2004-043349号公報、特開2007-314506号公報、特開2004-042485号公報に記載されている。しかし、リン光ホストとしてのこれらの物質の有効性は記載されていない。

【0022】

さらに、特開2004-042485号公報は、縮合した多環式の芳香族環がフルオレン環に直接結合した炭化水素化合物を開示している。しかし、そのような物質とリン光物質とを組み合わせることで調製したOLEDの有効性は記載されておらず、また、この出願は縮合した多環式の芳香族環として、小さな三重項エネルギー準位を有することが知られているペリレン及びピレン環を開示しており、これらはリン光デバイスの発光層として用いるためには好ましくなく、リン光デバイスのために有効な物質を選択していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0023】

【特許文献1】米国特許第6,303,238号明細書

【特許文献2】米国特許第6,830,828号

【特許文献3】米国特許第6,902,830号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2006/0202194号公報

【特許文献5】米国特許出願公開第2006/0204785号公報

【特許文献6】米国特許第7,001,536号明細書

【特許文献7】米国特許第6,911,271号明細書

【特許文献8】米国特許第6,939,624号明細書

【特許文献9】米国特許第6,835,469号明細書

【特許文献10】米国特許第6,939,624号明細書

【特許文献11】国際公開第2005/112519号

【特許文献12】特開2003-142267号公報

【特許文献13】国際公開第2007/046685号

【特許文献14】特開2006-151966号公報

【特許文献15】特開2005-8588号公報

【特許文献16】特開2005-19219号公報

10

20

30

40

50

- 【特許文献 17】特開 2004 - 75567 号公報
- 【特許文献 18】特開 2004 - 043349 号公報
- 【特許文献 19】特開 2007 - 314506 号公報
- 【特許文献 20】特開 2004 - 042485 号公報
- 【特許文献 21】米国特許第 6,548,956 号明細書
- 【特許文献 22】特開平 9 - 3448 号公報
- 【特許文献 23】特開 2000 - 173774 号公報
- 【特許文献 24】米国特許出願公開第 2011 / 0278555 号公報

【非特許文献】

【0024】

- 【非特許文献 1】Baldo ら, Phys. Rev. B, 1999, 60, 14422
- 【非特許文献 2】Baldo ら, Nature, 1998, 395, 151
- 【非特許文献 3】Baldo ら, Appl. Phys. Lett. 1999, 75(3), 4
- 【非特許文献 4】Adachi ら, Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 904
- 【非特許文献 5】Lamansky ら, Inorganic Chemistry, 2001, 40, 1704
- 【非特許文献 6】Lamansky ら, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4304

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0025】

OLED 技術の最近の進歩にもかかわらず、高効率でリン光物質にエネルギーを移動させることができ、延長された寿命をもつホスト物質に対するニーズが依然として存在する

。

【課題を解決するための手段】

【0026】

[本発明のまとめ]

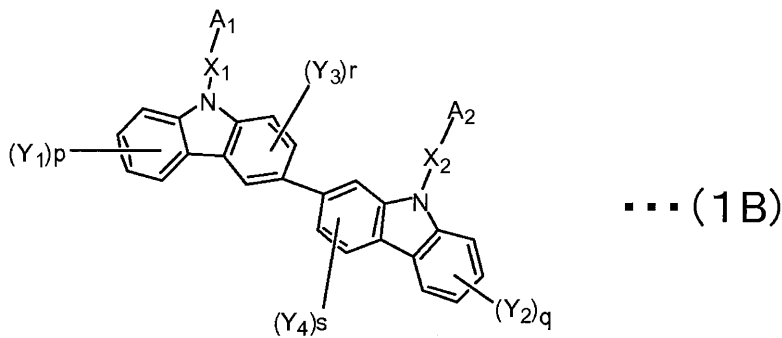
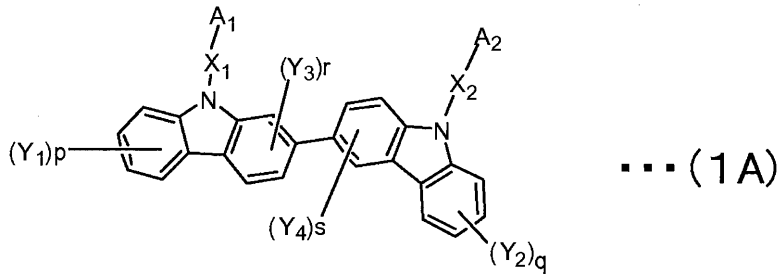
ここでの開示の一つの態様は、デバイスの発光領域において、ホスト化合物としてのビスカルバゾール誘導体化合物と緑色リン光ドーパント物質を含む新規な組み合わせを利用する OLED などの有機エレクトロルミネセンスデバイスを提供する。この緑色リン光ドーパント物質は有機金属リン光物質である。ここで開示する有機エレクトロルミネセンスデバイスは、カソード、アノード、及びそのカソードとアノードの間に備えられた複数の有機薄膜層を含む。その有機薄膜層の少なくとも一つが、緑色リン光ドーパント物質と下記式 (1A) 又は (1B) で表されるビスカルバゾール誘導体化合物であるホスト物質とを含む発光層である：

10

20

30

【化 1】



10

式中、 A^1 は、環を形成する 1 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

A^2 は、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、あるいは 1 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

X^1 及び X^2 はそれぞれ連結基であり、かつ独立に、単結合、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは 2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

$Y^1 \sim Y^4$ は独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルコキシ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルコキシ基、1 ~ 10 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキルシリル、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアリールシリル、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

$Y^1 \sim Y^4$ のうちの隣接するものは、互いに結合して環構造を形成していてもよく；

p 及び q は 1 ~ 4 の整数を表し；

r 及び s は 1 ~ 3 の整数を表し；

p 及び q が 2 ~ 4 の整数であり、 r 及び s が 2 ~ 3 の整数である場合は、複数の $Y^1 \sim Y^4$ は同じであるか異なっていてよい。

また、緑色リン光ドーパント物質は、下記式で表される化学構造を有するリン光有機金属錯体である：



式中、 M は、八面体（オクタヘドラル）錯体を形成する金属であり、 L 、 L 、及び L は、同じか又は異なる二座配位子であって、 L 、 L 、及び L のそれぞれは sp^2 混成炭素と窒素を介して M に配位された置換又は非置換のフェニルピリジン配位子であり； L 、 L 、及び L のうちの 1 つは、その他の 2 つのうちの少なくとも 1 つとは異なる。配位子 L 、 L 、及び L は、40 より大きな原子番号を有する金属 M に配位している。

50

好ましくは、その金属 M は Ir である。

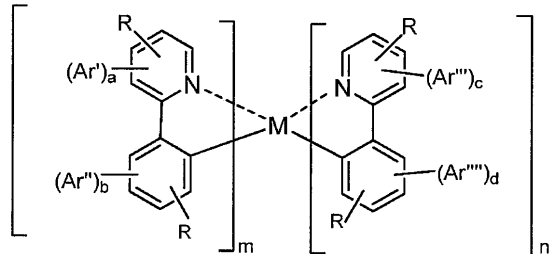
【0027】

本明細書においては、「水素原子」には、水素の同位体、例えば、プロチウム、ジューテリウム、及びトリチウムが含まれる。

【0028】

ここでの開示のある側面によれば、緑色リン光ドーパント物質は、下記式(4A)で表される置換された化学構造を有する有機金属化合物である：

【化2】



(4A)

10

式中、各 R は独立に、H、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリアル、C_nN、CF₃、C_nF_{2n+1}、トリフルオロビニル、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロ、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環基からなる群から選択され；

20

Ar'、Ar''、Ar'''、Ar'''' はそれぞれ独立に、フェニルピリジン配位子上の置換又は非置換のアリアル又はヘテロアリール置換基を表し；

a は 0 又は 1 であり；

b は 0 又は 1 であり；

c は 0 又は 1 であり；

d は 0 又は 1 であり；

m は 1 又は 2 であり；

n は 1 又は 2 であり；

m + n は M に配位することができる配位子の最大数であり、

a、b、c、及び d のうち少なくとも 1 つは 1 であり、

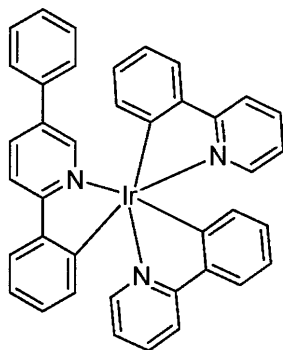
30

a 及び b のうちの少なくとも 1 つが 1 であり且つ b 及び c のうちの少なくとも 1 つが 1 である場合は、Ar' 及び Ar'' のうちの少なくとも 1 つは、Ar''' 及び Ar'''' のうちの少なくとも 1 つとは異なる。

【0029】

ここでの開示のある側面によれば、緑色リン光ドーパント物質は、下記式 4 B で表される有機金属化合物である。

【化3】



(4B)

40

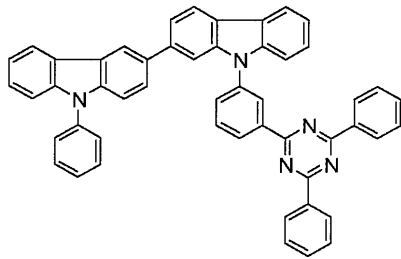
【0030】

ここでの開示の別の側面によれば、有機 EL デバイスは、式 4 B で表される緑色リン光ドーパント物質を含み、ホスト物質は下記式 1 H 又は 2 H で表されるビスカルバゾール誘

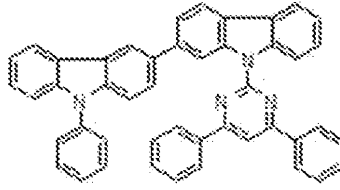
50

導体化合物である。

【化 4】



(1H)



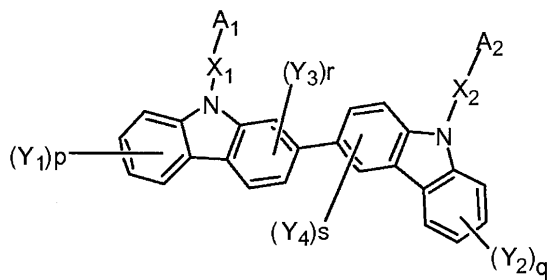
(2H)

10

【 0 0 3 1】

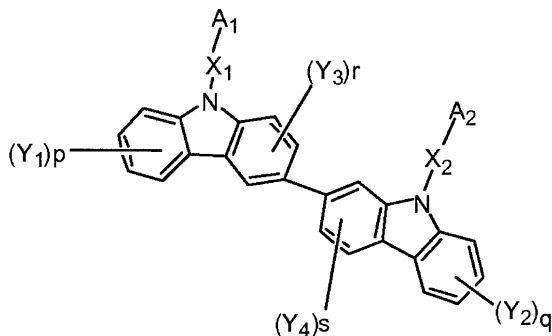
別の態様では、有機エレクトロルミネセンスデバイスは、カソード、アノード、及びそのカソードとアノードの間に備えられた複数の有機薄膜層を含み、その有機薄膜層のうちの少なくとも一つが、第一のホスト物質、第二のホスト物質、及び発光体として緑色リン光ドーパント物質を含む発光層である。その共ホストのペアの第一のホスト物質が、上述した下記式(1A)又は(1B)で表されるビスカルバゾール誘導体化合物である。

【化 5】



... (1A)

20



... (1B)

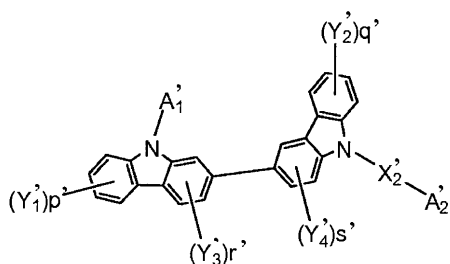
30

【 0 0 3 2】

共ホスト物質のうち第二のホスト物質は、下記式(1A')、(1B')、又は(2)で表されるビスカルバゾール誘導体化合物である：

40

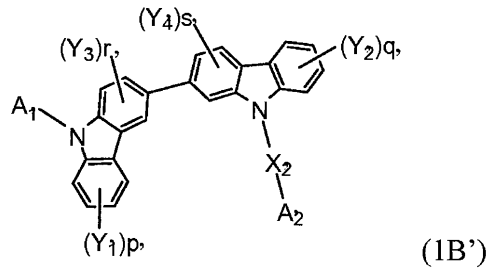
【化 6】



(1A')

50

【化 7】



式中、 A_1 は、環を形成する 1 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

A_2 は、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、あるいは 1 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

X_2 は連結基であり、独立に、単結合、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは 2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

$Y_1 \sim Y_4$ は独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルコキシ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルコキシ基、1 ~ 10 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキルシリル、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアリールシリル、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

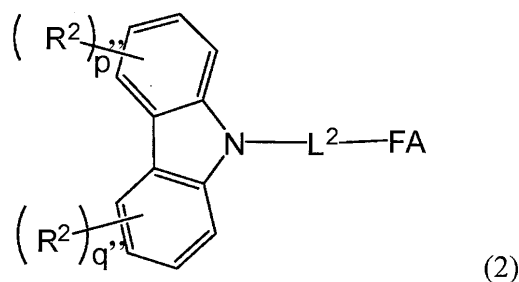
$Y_1 \sim Y_4$ のうちの隣接するものは、互いに結合して環構造を形成していてもよく；

p 及び q は 1 ~ 4 の整数を表し；

r 及び s は 1 ~ 3 の整数を表し；

p 及び q が 2 ~ 4 の整数であり、 r 及び s が 2 ~ 3 の整数である場合は、複数の $Y_1 \sim Y_4$ は同じであるか異なっていてよい。

【化 8】



式中、 R^2 は独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリール基、5 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換のヘテロ環基、1 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基、2 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルケニル基、2 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキニル基、3 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキルシリル基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリールシリル基、1 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルコキシ基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換のアラルキル基、あるいは 6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリールオキシ基を表し

;

p 及び q は独立に 0 ~ 4 の整数であり；

複数の R^2 は互いに同じであるか異なり；

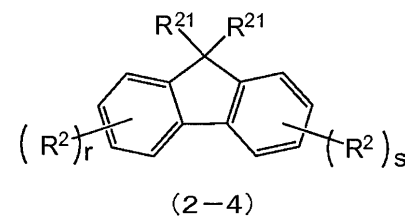
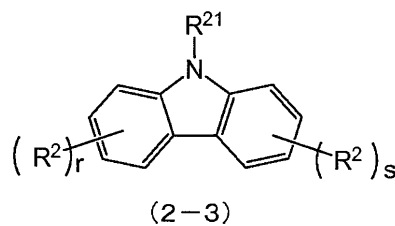
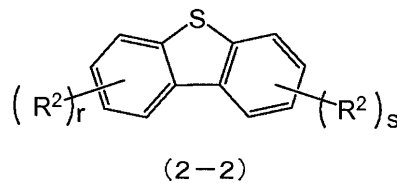
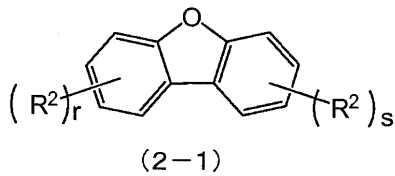
隣接する R^2 基どうしは、互いに結合して環を形成していてもよく；

L^2 は、単結合又は連結基を表し、その連結基は、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリール基、5 ~ 30 の環原子を有する置換又は非置換のヘテロ環基、及び 5 ~ 30 の環炭素原子を有するシクロアルキル基のうちの 1 つ又はそれらを組み合わせた基を表し；

FA は、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香環基、あるいは 5 ~ 30 の環原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表す。

式 (2) で表される第二の宿主物質中の FA の例は、下記式 (2-1) ~ (2-4) のいずれか一つで表される：

【化 9】



式中、 R^2 及び R^{21} は、式 (2) の R^2 と同じものを表し；

R^2 の 1 つは、式 (2) 中の L^2 と結合する単結合であり；

r 及び s は 0 ~ 4 の整数である。

【0033】

発光体としての緑色リン光ドーパント物質は下記式で表される化学構造を有する有機金属錯体である：



式中、M は、八面体（オクタヘドラル）錯体を形成する金属であり、L、L、及び L は、同じか又は異なる二座配位子であって、L、L、及び L のそれぞれは sp^2 混成炭素と N（窒素）を介して M に配位された置換又は非置換のフェニルピリジン配位子を含み；L、L、及び L のうちの 1 つは、その他の 2 つのうちの少なくとも 1 つとは異なる。配位子 L、L、及び L は、40 より大きな原子番号を有する金属 M に配位している。好ましくは、その金属 M は Ir である。

【0034】

発光層中に第一及び第二の宿主物質を有する有機 EL デバイスのある側面によれば、緑色リン光ドーパント物質の例は、上述した式 (4A) で表される置換された化学構造を有する有機金属化合物である。

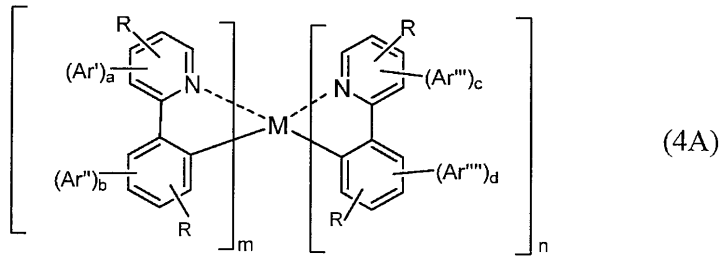
10

20

30

40

【化 1 0】

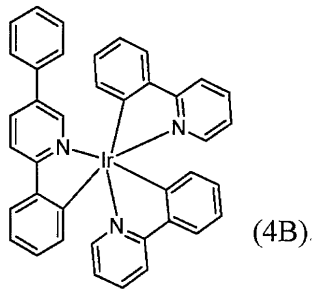


【 0 0 3 5】

10

発光層中に第一及び第二のホスト物質を有する有機 E L デバイスの別の側面によれば、緑色リン光ドーパント物質は、式 (4 B) で表される有機金属化合物である。

【化 1 1】

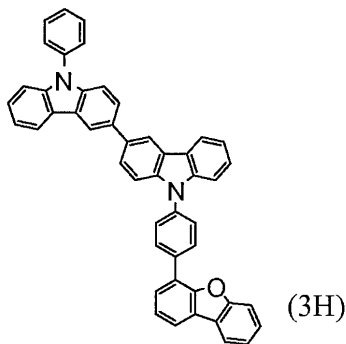


20

【 0 0 3 6】

発光層中に第一及び第二のホスト物質を有する有機 E L デバイスの別の側面によれば、緑色リン光ドーパント物質は式 4 B で表される有機金属化合物であり、第一のホスト物質は式 1 H で表されるビスカルバゾール誘導体化合物であり、かつ、第二のホスト物質は式 2 H 又は下に示す式 3 H で表されるビスカルバゾール誘導体化合物である。

【化 1 2】



30

【 0 0 3 7】

本発明者は、ここでの開示にしたがうホスト物質とリン光物質を含む有機 E L デバイスが、低い電圧しか必要とせず高い発光効率を示すことを発見した。さらに、ここでの開示にしたがう、発光層中に共ホスト物質 (co-host materials) とリン光ドーパント物質の組み合わせを有するデバイスは、デバイスの寿命における追加の向上を示すことができる。

40

【 0 0 3 8】

多層型有機 E L デバイスの発光効率と寿命は、有機 E L デバイス全体のキャリアバランスに左右される。キャリアバランスを制御する主な要因は、有機層 (複数) のそれぞれのキャリア輸送能力と、個々の有機層 (複数) の界面領域におけるキャリア注入能力である。ここでの開示にしたがう共ホストの組み合わせを有する有機 E L デバイスにおいては、その共ホスト物質が、実際的な正孔輸送性物質と電子輸送性物質の 2 つを一緒にすること

50

によって、有機ELデバイス全体の改善された電荷キャリアバランスをもたらす。そのような共宿主物質の規定は、隣接する層への電荷キャリアの侵入による劣化を低減することができる。

【0039】

たとえば、ここでの開示で示した発光体宿主物質は、発光層中の単一宿主としてだけでなく、それとは異なる第二の宿主物質と組み合わせる共宿主物質としてもうまく機能することができる。発光層中の宿主物質として2種の化合物を備えることによって、発光層（再結合領域）において隣接する層へのキャリア注入能力を均衡（バランス）させることができる。

【0040】

ここで開示した発光層の宿主物質と緑色リン光ドーパント物質の組み合わせは、向上した寿命を有する有機ELデバイスをもたらした。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】図1は、ここで開示した例示の態様にしたがうOLEDについての例示の配置の略図である。

【発明を実施するための形態】

【0042】

本発明のOLEDは、アノードとカソードの間に配置された複数の層を含むことができる。本発明による代表的なOLEDは、以下に記載した構成の層を有する構造を含むが、それらには限定されない。

- (1) アノード / 発光層 / カソード ;
- (2) アノード / 正孔注入層 / 発光層 / カソード ;
- (3) アノード / 発光層 / 電子注入・輸送層 / カソード ;
- (4) アノード / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入・輸送層 / カソード ;
- (5) アノード / 有機半導体層 / 発光層 / カソード ;
- (6) アノード / 有機半導体層 / 電子阻止層 / 発光層 / カソード ;
- (7) アノード / 有機半導体層 / 発光層 / 接着性向上層 / カソード ;
- (8) アノード / 正孔注入・輸送層 / 発光層 / 電子注入・輸送層 / カソード ;
- (9) アノード / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / カソード ;
- (10) アノード / 無機半導体層 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / カソード ;
- (11) アノード / 有機半導体層 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / カソード ;
- (12) アノード / 絶縁層 / 正孔注入・輸送層 / 発光層 / 絶縁層 / カソード ; 及び
- (13) アノード / 絶縁層 / 正孔注入・輸送層 / 発光層 / 電子注入・輸送層 / カソード

【0043】

上述したOLEDの構成の構造のなかでは、構成構造(8)が好ましい構造であるが、本発明はこれらの開示した構成構造に限定されない。

【0044】

図1は一つの態様によるOLED1を示している。OLED1は、透明基板2、アノード3、カソード4、アノード3とカソード4の間に配置された複数の有機薄膜層10を含んでいる。複数の有機薄膜層10のうち少なくとも1つの層が、1つ以上のリン光宿主物質とリン光ドーパント物質を含むリン光発光層5である。

【0045】

複数の有機薄膜層10は、リン光発光層5とアノード3との間に正孔注入・輸送層6などのその他の層を含むことができる。複数の有機薄膜層10はまた、リン光発光層5とカソード4との間に電子注入・輸送層7などの層を含むこともできる。

【0046】

さらに、アノード3とリン光発光層5の間に配置された電子阻止層、及びカソード4とリン光発光層5との間に配置された正孔阻止層をそれぞれ備えていてもよい。これは、電子と正孔をリン光発光層5内に封じ込めて、リン光発光層5内での励起子の生成率を高め

10

20

30

40

50

ることを可能にする。

【0047】

ここでの開示では、「リン光ホスト」の語は、リン光ドーパントと組み合わせた場合にリン光ホストとして機能するホスト物質をいうために用いられ、分子構造のみに基づくホスト物質の分類に限定されるべきではない。

【0048】

したがって、リン光ホストとは、リン光ドーパントを含むリン光発光層を構成する物質を意味し、リン光物質のホストのためにのみ用いることができる物質を意味しない。リン光発光層はまた、本明細書では発光層をいう。

【0049】

本明細書中、「正孔注入・輸送層」は、正孔注入層及び正孔輸送層の少なくともいずれか一つを意味し、「電子注入・輸送層」は、電子注入層及び電子輸送層の少なくともいずれか一つを意味する。

【0050】

[基材]

ここで開示するOLEDは、基材上に作ることができる。基材はこの場合、OLEDを支えるための基材であり、それは約400～約700nmの可視領域の光が少なくとも約50%の透過率を有する平坦な基板であることが好ましい。

【0051】

基材には、ガラス板、ポリマーの板などが含まれうる。特に、ガラス板には、ソーダライムガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノシリケートガラス、ポロシリケートガラス、バリウムポロシリケートガラス、石英などが含まれうる。ポリマーの板には、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリスルホンなどが含まれうる。

【0052】

[アノード及びカソード]

ここで開示したOLED中のアノードは、正孔を正孔注入層、正孔輸送層、又は発光層へと注入する役割を担っている。典型的には、アノードは4.5eV以上の仕事関数を有する。

【0053】

アノードとして用いるのに適した物質の具体例には、インジウムスズオキシド合金(ITO)、酸化スズ(NESAガラス)、インジウム亜鉛オキシド、金、銀、白金、銅などが含まれる。アノードは、気相蒸着法、スパッタリング法などによって、上で論じたものなどの電極物質の薄膜を形成させることによって調製することができる。

【0054】

発光層から光が放射される場合、アノードにおける可視光領域中の光の透過率は10%より大きいことが好ましい。アノードのシート抵抗は数百 Ω/\square 以下であることが好ましい。アノードの膜厚はその物質に応じて選択され、典型的には約10nmから約1 μm の範囲、好ましくは約10nmから約200nmの範囲である。

【0055】

カソードは、電子を電子注入層、電子輸送層、又は発光層に注入する目的のために小さな仕事関数を有する物質を含むことが好ましい。カソードとして用いるために適した物質には、インジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカンジウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金などが含まれるがこれらに限定されない。透明又は上面発光型デバイスのためには、米国特許第6,548,956号明細書に記載されているものなどのTOLEDカソードが好ましい。

【0056】

カソードは、アノードの場合と同様に、気相蒸着法、スパッタリング法などの方法によって薄膜を形成させることにより調製できる。さらに、発光をカソード側から取り出す態

10

20

30

40

50

様も同様に用いることができる。

【0057】

[第一の態様による発光層]

ここでの開示によるOLED中の発光層は、以下の機能を一つ又は組み合わせて行うことができる。

(1) 注入機能：電場を適用中に、正孔がアノード又は正孔注入層から注入されることができ、電子がカソード又は電子注入層から注入されることができ機能、

(2) 輸送機能：注入された電荷（電子及び正孔）が電場の力によって輸送されうる機能、及び

(3) 発光機能：電子及び正孔の再結合のための領域を提供することができ、発光をもたらす機能。

10

【0058】

正孔の注入の容易さと電子の注入の容易さとの間に違いが存在してもよく、正孔及び電子の移動度によって示される輸送能力に違いが存在してもよい。

【0059】

例えば、気相蒸着、スピコーティング、ラングミュア・プロジェクト法などを含めた公知の方法を用いて発光層を作ることができる。発光層は分子を堆積させた膜であることが好ましい。これに関連して、「分子を堆積させた膜」の語は、気相から化合物を堆積させることによって形成された薄膜、及び溶液状態又は液相状態中の物質化合物を固体化させることによって形成された膜を意味し、通常は、上述した分子堆積膜は、凝集構造及びより高次の構造における相違及びそれに由来する機能の相違によって、LB法によって形成された薄膜（分子積層膜）から区別できる。

20

【0060】

好ましい態様では、発光層の膜厚は約5～約50nmであることが好ましく、さらに好ましくは約7～約50nm、最も好ましくは約10～約50nmである。膜厚が5nm未満である場合には、発光層を形成すること及びその色度を制御することが困難になるおそれがある。一方、膜厚が約50nmを超えると、作動電圧が高くなるおそれがある。

【0061】

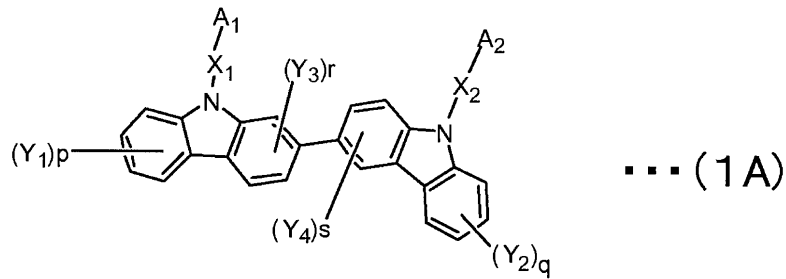
[ホスト物質]

ここでの開示による態様にしたがうOLED中の複数の有機薄膜の層10のうちの少なくとも一つは、デバイスの発光領域中のホスト物質としてのビスカルバゾール誘導体化合物と、その発光領域中の緑色リン光ドーパント物質（発光体）の新規な組み合わせを含む発光層である。そのホスト物質は、以下の式(1A)又は(1B)で表されるビスカルバゾール誘導体化合物である。

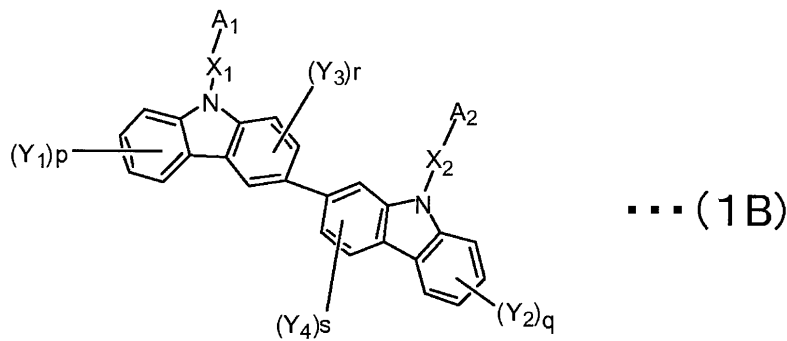
30

【0062】

【化 1 3】



10



20

【0063】

上記式中、 A^1 は、環を形成している 1 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

A^2 は、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、あるいは 1 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

X^1 及び X^2 はそれぞれ連結基であり、かつ独立に、単結合、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは 2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

30

$Y^1 \sim Y^4$ は独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルコキシ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルコキシ基、1 ~ 10 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキルシリル、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアリールシリル、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

$Y^1 \sim Y^4$ のうちの隣接するものは、互いに結合して環構造を形成していてもよく；

40

p 及び q は 1 ~ 4 の整数を表し；

r 及び s は 1 ~ 3 の整数を表し；

p 及び q が 2 ~ 4 の整数であり、 r 及び s が 2 ~ 3 の整数である場合は、複数の $Y^1 \sim Y^4$ は同じであるか異なっていてよい。

【0064】

ここでの開示の別の側面によれば、この態様のデバイスにおいては、宿主化合物中の A^1 は、置換又は非置換のピリジン環、置換又は非置換のピリミジン環、及び置換又は非置換のトリアジン環、及び置換又は非置換のキナゾリン環からなる群から選択することができる。

【0065】

50

ここでの開示の別の側面によれば、この態様のデバイスにおいては、ホスト化合物中の A_1 は、置換又は非置換のベンゾフラニル基、置換又は非置換のジベンゾフラニル基、置換又は非置換のベンゾチオフェニル基、置換又は非置換のジベンゾチオフェニル基、置換又は非置換のベンゾナフトフラニル基、あるいは置換又は非置換のベンゾナフトチオフェニル基から選択することができる。

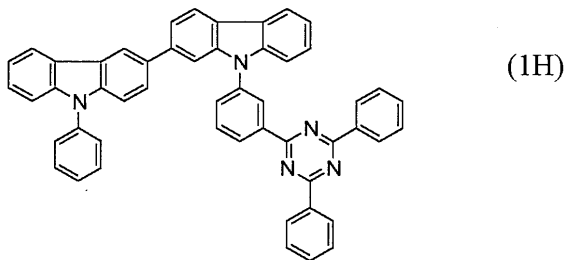
【0066】

式(1A)又は(1B)によって表されるホスト物質としてのビスカルバゾール誘導体化合物の例は、化学式10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、及び150として本明細書中に後で記載されている。一つの態様によれば、ホスト物質は、以下の式1H又は2Hで表されるビスカルバゾール誘導体化合物であることができる。

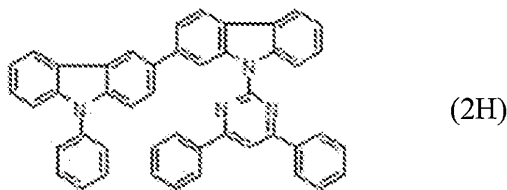
10

【0067】

【化14】



20



【0068】

[緑色リン光ドーパント物質]

30

緑色リン光ドーパント物質は、下記式で表される化学構造を有するリン光有機金属錯体である：



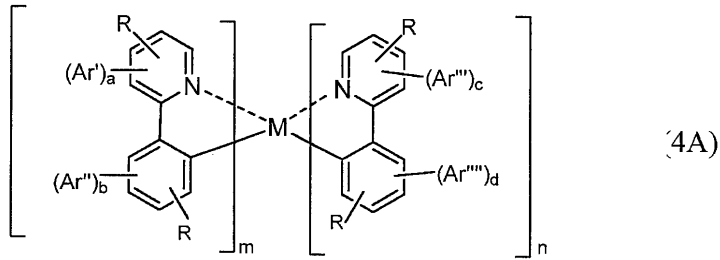
式中、Mは、八面体(オクタヘドラル)錯体を形成する金属であり、 L_1 、 L_2 、及び L_3 は、同じか又は異なる二座配位子であって、 L_1 、 L_2 、及び L_3 のそれぞれは sp^2 混成炭素とN(窒素)を介してMに配位された置換又は非置換のフェニルピリジン配位子であり； L_1 、 L_2 、及び L_3 のうちの一つは、その他の二つのうちの少なくとも一つとは異なる。配位子 L_1 、 L_2 、及び L_3 は、40より大きな原子番号を有する金属Mに配位している。好ましくは、その金属MはIrである。

【0069】

40

緑色リン光ドーパント物質の例は、下記式4Aで表される置換された化学構造を有する有機金属化合物であることができる。

【化 1 5】



式中、各 R は独立に、H、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、C_nN、CF₃、C_nF_{2n+1}、トリフルオロビニル、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロ、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環基からなる群から選択され；

Ar'、Ar''、Ar'''、及び Ar'''' はそれぞれ独立に、フェニルピリジン配位子上の置換又は非置換のアリール又はヘテロアリール置換基を表し；

a は 0 又は 1 であり；

b は 0 又は 1 であり；

c は 0 又は 1 であり；

d は 0 又は 1 であり；

m は 1 又は 2 であり；

n は 1 又は 2 であり；

m + n は M に配位することができる配位子の最大数であり、

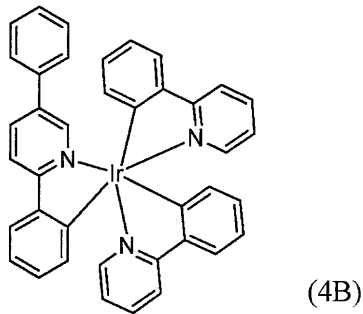
a、b、c、及び d のうち少なくとも 1 つは 1 であり、

a 及び b のうちの少なくとも 1 つが 1 であり且つ b 及び c のうちの少なくとも 1 つが 1 である場合は、Ar' 及び Ar'' のうちの少なくとも 1 つが、Ar''' 及び Ar'''' のうちの少なくとも 1 つとは異なる。

【0070】

この態様の有機 EL デバイスにおいては、リン光ドーパント物質は、下の式 4 B で表される有機金属化合物であることができる。

【化 1 6】



【0071】

[EIL/ETL]

電子を発光層に注入することを助ける電子注入層又は電子輸送層は、大きな電子移動度を有する。電子注入層はエネルギー準位を調節するために設けられ、それによって、例えば、エネルギー準位の突然の変化を低減することができる。

【0072】

この態様による有機 EL デバイスは、発光層とカソードの間に電子注入層を含むことが好ましく、その電子注入層は主成分として窒素含有環状誘導体を含むことが好ましい。その電子注入層は電子輸送層として働くことができる。「主成分として」は、窒素含有環状誘導体が電子注入層中に 50 質量%以上の含有量で含まれていることを意味することに留

10

20

30

40

50

意すべきである。

【0073】

電子注入層を形成するための電子輸送物質の好ましい例は、少なくとも1つのヘテロ原子を分子内に有する芳香族ヘテロ環化合物である。特に、窒素含有環状誘導体が好ましい。この窒素含有環状誘導体は、窒素含有6員又は5員環骨格を有する芳香族環、あるいは窒素含有6員又は5員環骨格を有する縮合芳香族環状化合物であることが好ましい。

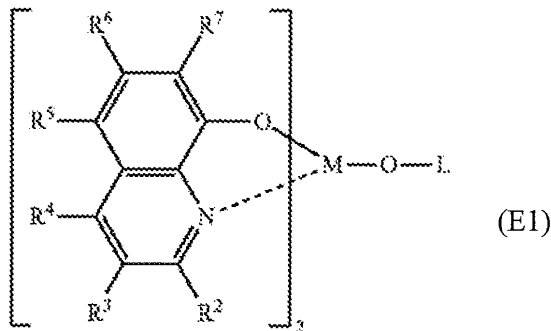
【0074】

窒素含有環状誘導体は、下記式E1で表される窒素含有環状金属キレート錯体によって好ましくは例示される。

【0075】

10

【化17】



20

【0076】

式E1中の $R^2 \sim R^7$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、オキシ基、アミノ基、1~40の炭素原子を有する炭化水素基、アルコキシ基、アリアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又は芳香族ヘテロ環基を表す。これらの基は置換されていても非置換でもよい。

【0077】

ハロゲン原子の例には、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素が含まれる。さらに、置換又は非置換のアミノ基の例には、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、及びアラルキルアミノ基が含まれる。

30

【0078】

アルコキシカルボニル基は $-COOY$ で表される。Yの例は、アルキル基の例と同じである。アルキルアミノ基及びアラルキルアミノ基は $-NQ^1Q^2$ で表される。Q¹及びQ²のそれぞれの例は、アルキル基及びアラルキル基と関連して説明した例と同じであり、Q¹及びQ²のそれぞれについての好ましい例も、アルキル基及びアラルキル基と関連して説明した例と同じである。Q¹及びQ²のうちのいずれ1つが水素原子であってもよい。

【0079】

アリアルアミノ基は $-NAr^1Ar^2$ で表される。Ar¹及びAr²のそれぞれの例は、非縮合芳香族炭化水素基及び縮合芳香族炭化水素基と関連して説明した例と同じである。Ar¹及びAr²のいずれか1つが水素原子であってもよい。

40

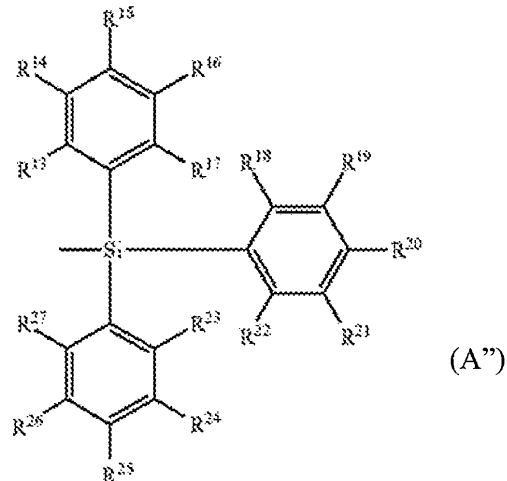
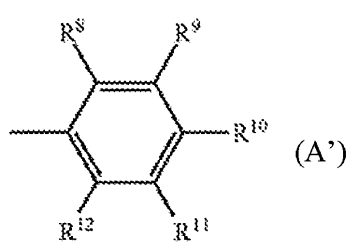
【0080】

式E1中のMは、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、又はインジウム(In)を表し、それらの中ではInが好ましい。

【0081】

式E1中のLは、下記式(A)又は(A')によって表される基を表す。

【化 18】



10

【0082】

式 A 中、 $R^8 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は 1 ~ 40 の炭素原子を有する置換又は非置換の炭化水素基を表す。隣接する基は環状構造を形成してもよい。式 A 中、 $R^{13} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は 1 ~ 40 の炭素原子を有する置換又は非置換の炭化水素基を表す。隣接する基は環状構造を形成してもよい。

20

【0083】

式 A 及び A 中の $R^8 \sim R^{12}$ 及び $R^{13} \sim R^{27}$ のそれぞれによって表される 1 ~ 40 の炭素原子を有する炭化水素基の例は、式 E 1 中の $R^2 \sim R^7$ のものと同じである。

【0084】

$R^8 \sim R^{12}$ 及び $R^{13} \sim R^{27}$ の隣接する組が環状構造を形成する場合に形成される二価の基の例は、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ジフェニルメタン - 2, 2 - ジイル基、ジフェニルエタン - 3, 3 - ジイル基、ジフェニルプロパン - 4, 4 - ジイル基などである。

【0085】

電子注入層又は電子輸送層のための電子輸送化合物としては、8 - ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体、及び窒素含有ヘテロ環誘導体が好ましい。8 - ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例は、オキシシ(典型的には 8 - キノリノール又は 8 - ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物である。例えば、トリス(8 - キノリノール)アルミニウムを用いることができる。オキサジアゾール誘導体の例は下記式で表される。

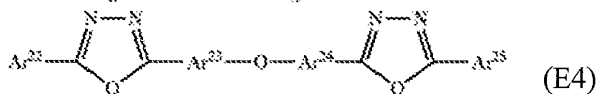
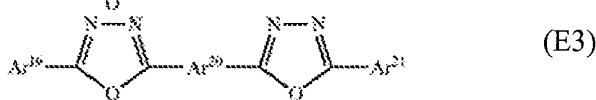
30

【0086】

【化 19】



40



【0087】

上の式中、 Ar^{17} 、 Ar^{18} 、 Ar^{19} 、 Ar^{21} 、 Ar^{22} 、及び Ar^{25} はそれぞれ、6 ~ 40 の環炭素原子を有する置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を表す。 Ar^{17} 、 Ar^{19} 、及び Ar^{22} はそれぞれ Ar^{18} 、 Ar^{21}

50

¹、及び Ar^{2 5}と同じであるか、異なっていてよい。6～40の環炭素原子を有する芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素の例は、フェニル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、及びピレニル基である。それらのための置換基の例は、1～10の炭素原子を有するアルキル基、1～10の炭素原子を有するアルコキシ基、及びシアノ基である。

【0088】

Ar^{2 0}、Ar^{2 3}、及びAr^{2 4}はそれぞれ、6～40の環炭素原子を有する置換又は非置換の二価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を表す。Ar^{2 3}及びAr^{2 4}は互いに同じであっても異なっていてよい。6～40の環炭素原子を有する二価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基の例は、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、及びピレニレン基である。それらへの置換基の例は、1～10の炭素原子を有するアルキル基、1～10の炭素原子を有するアルコキシ基、及びシアノ基である。

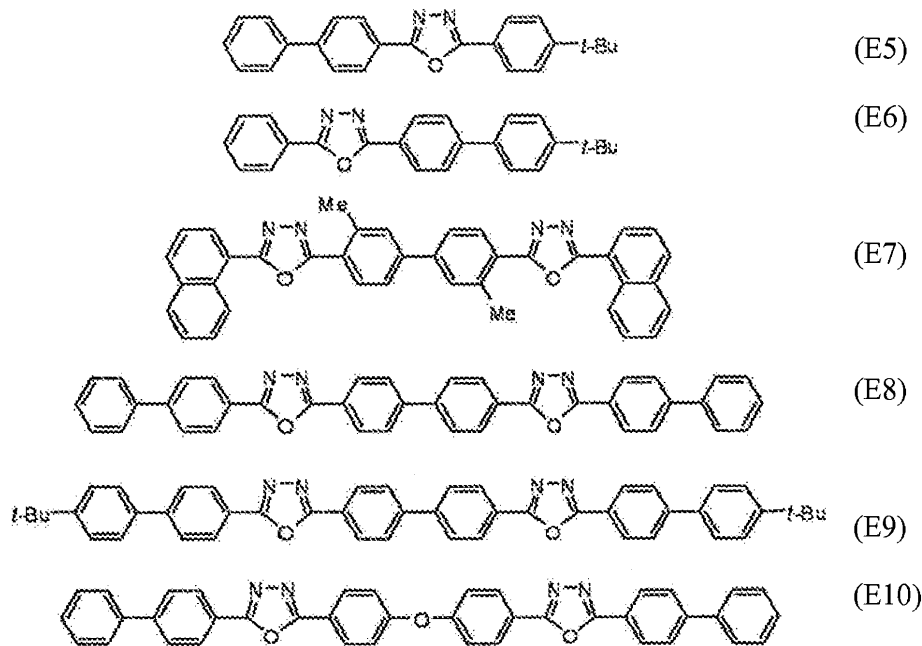
10

【0089】

好ましくは、そのような電子輸送化合物は薄膜（1又は複数）に都合よく形成されることができる。電子輸送化合物のいくつかの例は以下のとおりである。

【0090】

【化20】



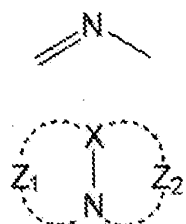
30

【0091】

電子輸送化合物としての窒素含有ヘテロ環誘導体の例は、金属錯体ではない窒素含有化合物であり、その誘導体は下記の一般式のうちの1つによって表される有機化合物から形成される。窒素含有ヘテロ環誘導体の例は、下記式A Aによって表される骨格を有する5員又は6員環誘導体と、下記式B Bで表される構造を有する誘導体である。

40

【化21】



【0092】

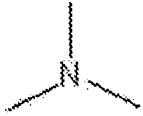
50

上の式 B B において、X は炭素原子又は窒素原子を表す。Z₁ 及び Z₂ はそれぞれ独立に、窒素含有ヘテロ環を形成することができる原子群を表す。

【0093】

好ましくは、上記窒素含有ヘテロ環誘導体は、5員又は6員環を有する窒素含有芳香族多環式基を有する有機化合物である。窒素含有ヘテロ環誘導体が、複数の窒素原子を有するそのような窒素含有芳香族多環列を含む場合、窒素含有ヘテロ環誘導体は、式 A A 及び B B によってそれぞれ表される骨格の組み合わせによって、あるいは式 A A 及び C C によってそれぞれ表される骨格の組み合わせによって形成される骨格を有する窒素含有芳香族多環式有機化合物であってよい。

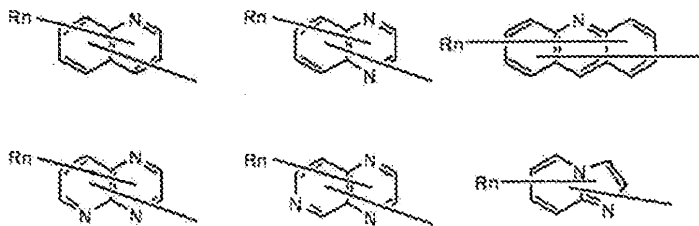
【化22】



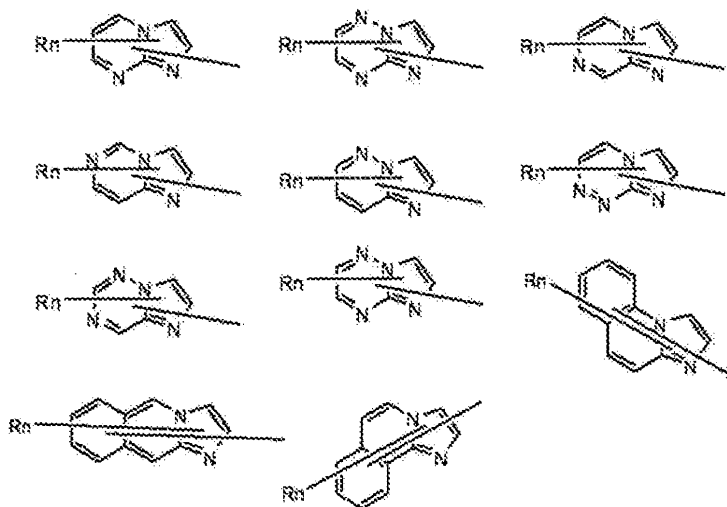
【0094】

窒素含有芳香族多環式有機化合物の窒素含有基は、以下の一般式でそれぞれ表される窒素含有ヘテロ環基から選択される。

【化23】



【化24】



式中、R は、6 ~ 40 の環炭素原子を有する芳香族炭化水素又は縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 40 の環炭素原子を有する芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基、1 ~ 20 の炭素原子を有するアルキル基、又は 1 ~ 20 の炭素原子を有するアルコキシ基を表し、

10

20

30

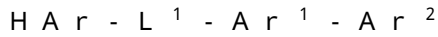
40

50

n は 0 ~ 5 の範囲の整数を表す。n が 2 以上の整数である場合は、複数の R は互いに同じであっても異なっていてもよい。

【0095】

好ましい具体的な化合物の例は、下記式：



で表される窒素含有ヘテロ環誘導体である。

【0096】

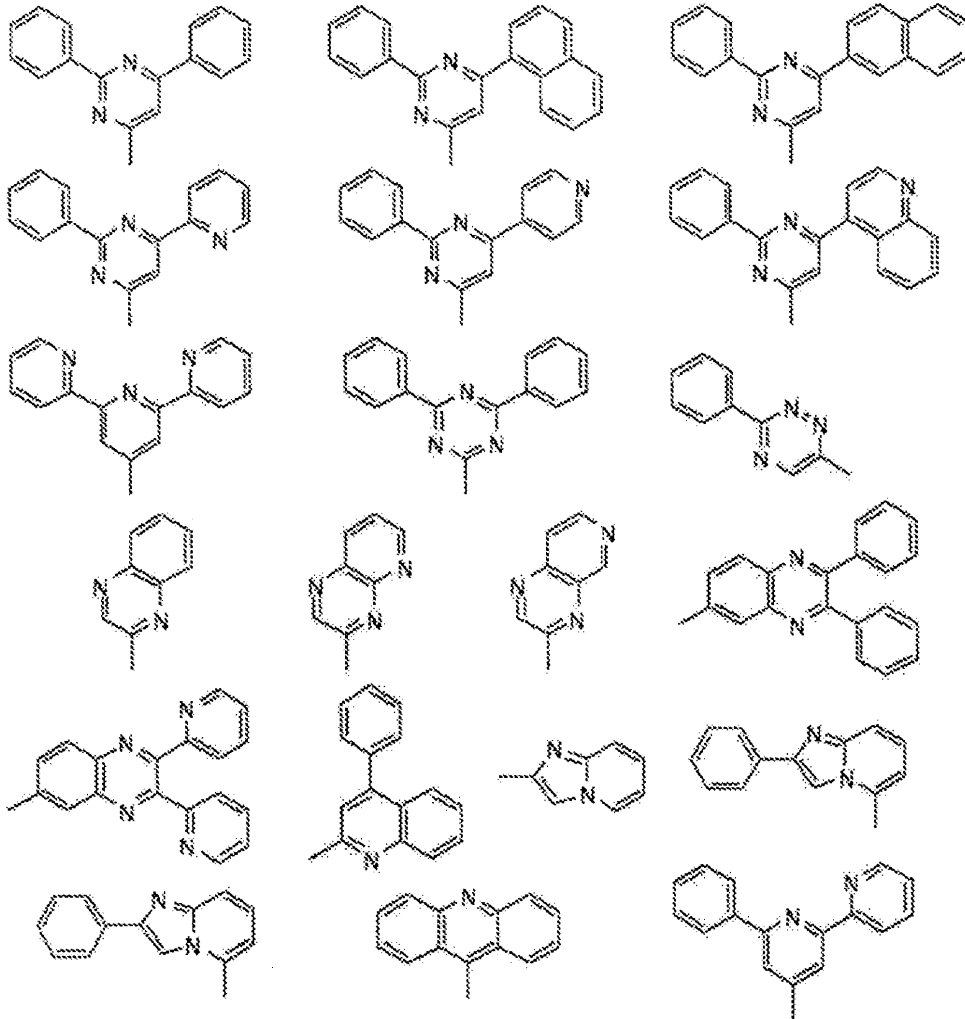
上記式中、HAr は、1 ~ 40 の環炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；L¹ は、単結合、6 ~ 40 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、あるいは 2 ~ 40 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基を表し；Ar¹ は、6 ~ 40 の環炭素原子を有する置換又は非置換の二価の芳香族炭化水素基を表し；Ar² は、6 ~ 40 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、あるいは 2 ~ 40 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基を表す。

10

【0097】

HAr のいくつかの例は、以下の群から選択されうる：

【化25】



20

30

40

【0098】

L¹ のいくつかの例は、以下の群から選択されうる。

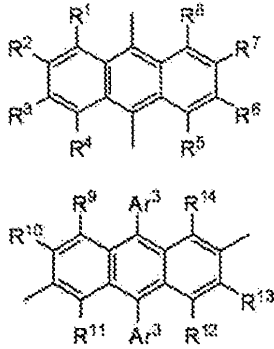
【化26】



【0099】

Ar¹のいくつかの例は、以下の群から選択されうる。

【化27】



10

式中、R¹ ~ R¹⁴はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、1 ~ 20の炭素原子を有するアルキル基、1 ~ 20の炭素原子を有するアルコキシ基、6 ~ 40の環炭素原子を有するアリールオキシ基、6 ~ 40の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、あるいは、2 ~ 40の環炭素原子を有する芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基を表し；Ar³は、6 ~ 40の環炭素原子を有する芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、あるいは2 ~ 40の環炭素原子を有する芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基を表す。

20

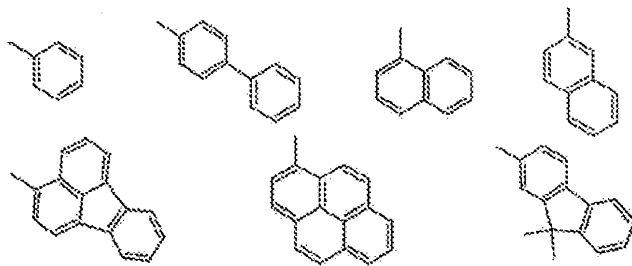
【0100】

窒素含有ヘテロ環誘導体のR¹ ~ R⁸の全てが水素原子であってもよい。

【0101】

Ar²の例は以下の群から選択されうる。

【化28】



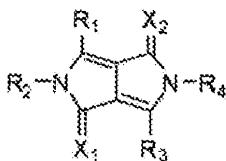
30

【0102】

上の例に加えて、以下の窒素含有芳香族多環式有機化合物（特開平9 - 3448号公報を参照されたい）を電子輸送化合物として好ましく使用できる。

40

【化29】



式中、R₁ ~ R₄はそれぞれ独立に、水素原子、置換又は非置換の脂肪族基、置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換の炭素環式芳香族環状基、あるいは置換又は非置換の

50

ヘテロ環基を表し； X_1 及び X_2 はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又はジシアノメチレン基を表す。

【0103】

電子輸送物質として用いることができる化合物の追加の例は、特開2000-173774号公報に見ることができる。

【0104】

電子注入層は、好ましくは、上記の窒素含有環状誘導体に加えて、無機化合物、例えば、絶縁体又は半導体を含む。そのような絶縁体又は半導体は、電子注入層に含まれる場合、電流漏えいを効果的に防止でき、それによって電子注入層の電子注入機能を高めることができる。

10

【0105】

絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属ハロゲン化物、及びアルカリ土類金属ハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも1つの金属化合物を用いることが好ましい。アルカリ金属カルコゲニドなどから電子注入層を形成することによって、電子注入機能を好ましいことにさらに高めることができる。特に、アルカリ金属カルコゲニドの好ましい例は、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se 、及び Na_2O であり、アルカリ土類金属カルコゲニドの好ましい例は、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、及び $CaSe$ である。アルカリ金属のハロゲン化物の好ましい例は、 LiF 、 NaF 、 KF 、 $LiCl$ 、 KCl 、及び $NaCl$ である。アルカリ土類金属のハロゲン化物の好ましい例は、フッ化物、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 、及び BeF_2 、並びにフッ化物以外のハロゲン化物である。

20

【0106】

半導体の例は、 Ba 、 Ca 、 Sr 、 Yb 、 Al 、 Ga 、 In 、 Li 、 Na 、 Cd 、 Mg 、 Si 、 Ta 、 Sb 、及び Zn から選択される少なくとも1種の元素を含む、酸化物、窒化物、又は酸窒化物の1つであるか又は2つ以上の組み合わせである。電子注入層を形成するための無機化合物は、好ましくは、微結晶又は非晶質の半導体膜である。電子注入層がそのような絶縁体膜で形成されている場合には、より均一な薄膜が形成でき、それによって暗点などの画素の欠陥を低減できる。そのような無機化合物の例は、上述したアルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物、及びアルカリ土類金属のハロゲン化物である。

30

【0107】

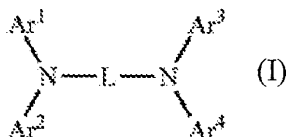
電子注入層がそのような絶縁体又はそのような半導体を含む場合、その厚さは好ましくは約0.1nm~15nmの範囲である。この例示態様における電子注入層は、上述した還元を引き起こすドーパントを含むことが好ましい。

【0108】

[HIL/HTL]

正孔注入層又は正孔輸送層（正孔注入/輸送層を含む）は、芳香族アミン化合物、例えば下記一般式（I）で表される芳香族アミン誘導体を含んでいてもよい。

【化30】



40

式（I）中、 $Ar^1 \sim Ar^4$ はそれぞれ、6~50の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、2~40の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基、あるいは前記の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を前記の芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基と結合させることによって形成される基を表す。

【0109】

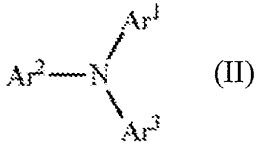
50

一般式 (I) で表される化合物のいくつかの例は、例えば、米国特許出願公開第 2011/0278555 号公報に見ることができ、その開示を本明細書に援用する。しかし、一般式 (I) で表される化合物はそれらに限定されない。

【0110】

下記式 (II) で表される芳香族アミンも、正孔注入層又は正孔輸送層を形成するために用いることができる。

【化31】



10

式 (II) 中、 $Ar^1 \sim Ar^3$ はそれぞれ、上記式 (I) の $Ar^1 \sim Ar^4$ と同じものを表す。一般式 (II) で表される化合物のいくつかの例は、例えば、米国特許出願公開第 2011/0278555 号公報に見ることができ、その開示を本明細書に援用する。しかし、一般式 (II) で表される化合物はそれらに限定されない。

【0111】

ここに記載した様々な態様の有機 EL デバイスの各層を形成する方法は特に限定されない。真空蒸着又はスピニングなどの従来公知の方法を、それらの層を形成するために用いることができる。この例示態様による有機 EL デバイスに用いられる式 (1A) 又は (1B) で表される化合物を含む有機薄膜層は、慣用されているコーティング法、例えば、真空蒸着、分子ビームエピタキシー (MBE 法)、及び溶液を用いるコーティング法、例えば、ディッピング、スピニング、キャストリング、バーコーティング、及びロールコーティングによって形成することができる。

20

【0112】

この例示態様による有機 EL デバイスの各有機層の厚さは特に限定されないが、その厚さは数ナノメートルから $1 \mu m$ の範囲であることが一般的には好ましく、なぜなら、過度に薄くした膜はピンホールなどの欠点を伴うおそれがあり、その一方で過度に厚くした膜は高電圧を印加することを必要とし、効率が低下するからである。

【0113】

ここでの開示による OLED の態様においては、カソードとアノードの間に複数の有機薄膜層が備えられ；その複数の有機薄膜層が、少なくとも 1 つのリン光物質と少なくとも 1 つのビスカルバゾール誘導体ホスト物質を含む少なくとも 1 つのリン光発光層を含み、これは以下に説明するとおりである。

30

【0114】

上述したように、高効率及び長寿命を有するリン光発光層は本発明の教示にしたがって調製することができ、特に、高い作動温度において高い安定性を有する。

【0115】

これに関し、ここで開示する OLED を構成する物質の励起三重項エネルギーギャップ $E_g(T)$ はそのリン光発光スペクトルに基づいて規定することができ、エネルギーギャップが (通常用いられているように) 以下のように規定されうることを、ここでの開示において例として示されている。

40

【0116】

それぞれの物質を EPA 溶媒 (体積比で、ジエチルエーテル : イソペンタン : エタノール = 5 : 5 : 2) 中に $10 \mu mol/L$ の濃度で溶かして、リン光を測定するためのサンプルを調製する。このリン光測定用サンプルを石英セルに入れ、77 K に冷やし、次に励起光を照射して、放射されたリン光の波長を測定する。

【0117】

そうして短波長側で得られるリン光発光スペクトルの増大に基づいて接線を引き、その接線と基線との交点の波長の値をエネルギー値に変換し、これが励起三重項エネルギーギ

50

ギャップ $E_g(T)$ として設定される。市販されている測定装置 F - 4500 (日立社製) をその測定に使用することができる。

【0118】

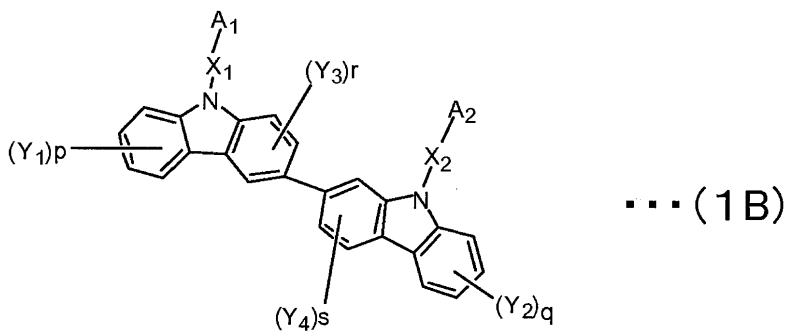
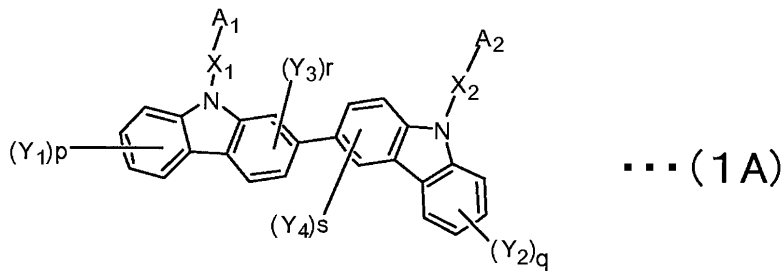
しかし、三重項エネルギーギャップとして定義されることができる値は、それが本発明の範囲から離れない限り、上記の方法によることなく用いることができる。

【0119】

[第二の態様による発光層]

別の態様によれば、有機 EL デバイスは、カソード、アノード、及びそのカソードとアノードの間に備えられた複数の有機薄膜層を含み、その有機薄膜層のうち少なくとも 1 つが、第一のホスト物質、第二のホスト物質、及び発光体として綠色リン光ドーパント物質を含む。その共ホスト物質のペアの第一のホスト物質は、記載したように式 (1A) 又は (1B) によって表されるビスカルバゾール誘導体化合物である。

【化 3 2】



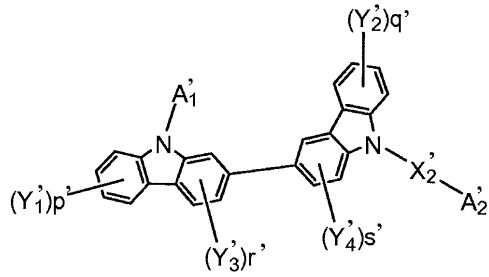
共ホスト物質のペアの第二のホスト物質は、下の式 (1A)、(1B)、又は (2) で表されるビスカルバゾール誘導体化合物である：

10

20

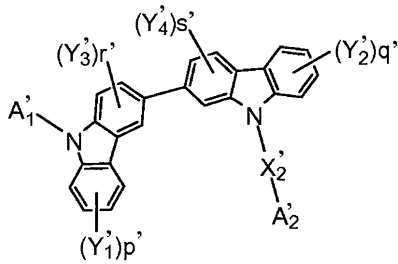
30

【化 3 3】



(1A')

10



(1B')

式中、 A_1 は、環を形成する 1 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し； 20

A_2 は、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、あるいは 1 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の窒素含有ヘテロ環基を表し；

X_2 は連結基であり、独立に、単結合、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは 2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し；

Y_1 ~ Y_4 は独立に、水素原子、フッ素原子、シアノ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルコキシ基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルキル基、1 ~ 20 の炭素原子を有する置換又は非置換のハロアルコキシ基、1 ~ 10 の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキルシリル、6 ~ 30 の炭素原子を有する置換又は非置換のアリールシリル、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族炭化水素基、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基、あるいは、2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表し； 30

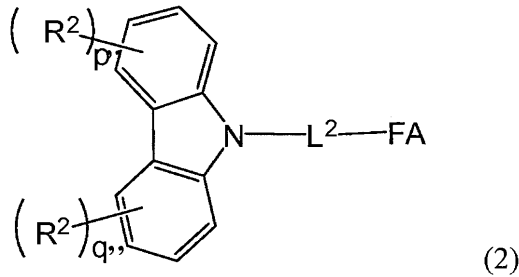
Y_1 ~ Y_4 のうちの隣接するものは、互いに結合して環構造を形成していてもよく；

p 及び q は 1 ~ 4 の整数を表し；

r 及び s は 1 ~ 3 の整数を表し；

p 及び q が 2 ~ 4 の整数であり、 r 及び s が 2 ~ 3 の整数である場合は、複数の Y_1 ~ Y_4 は同じであるか異なっていてよい。 40

【化 3 4】



10

式中、 R^2 は独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリール基、5～30の環原子を有する置換又は非置換のヘテロ環基、1～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキル基、2～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアルケニル基、2～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキニル基、3～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアルキルシリル基、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリールシリル基、1～30の炭素原子を有する置換又は非置換のアルコキシ基、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換のアラルキル基、あるいは6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリールオキシ基を表し；

p 及び q は独立に0～4の整数であり；

20

複数の R^2 は互いに同じであるか異なり；

隣接する R^2 基どうしは、互いに結合して環を形成していてもよく；

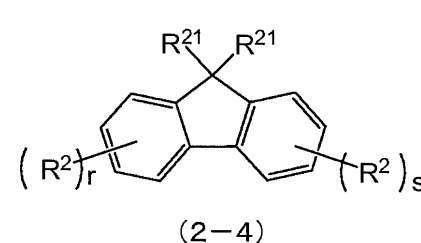
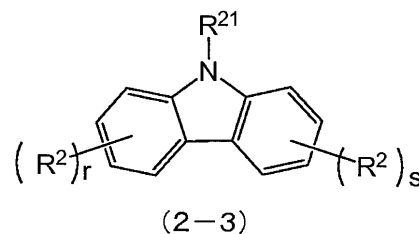
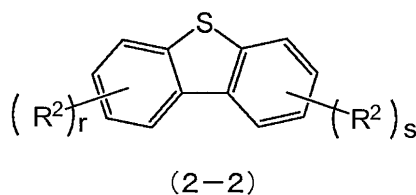
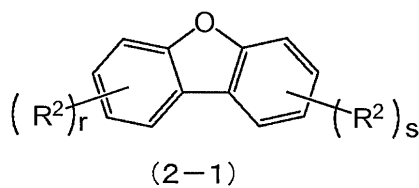
L^2 は、単結合又は連結基を表し、その連結基は、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換のアリール基、5～30の環原子を有する置換又は非置換のヘテロ環基、及び5～30の環炭素原子を有するシクロアルキル基のうちの一つ又はそれらを組み合わせた基を表し；

FA は、6～30の環炭素原子を有する置換又は非置換の縮合芳香環基、あるいは5～30の環原子を有する置換又は非置換の縮合芳香族ヘテロ環基を表す。

式(2)で表される第二のホスト物質中の FA の例は、下記式(2-1)～(2-4)のいずれか一つで表される；

30

【化 3 5】



40

式中、 R^2 及び R^{21} は、式(2)の R^2 と同じものを表し；

R^2 の一つは、式(2)中の L^2 と結合する単結合であり；

r 及び s は0～4の整数である。

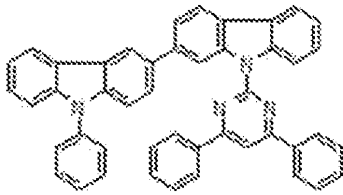
【0120】

この態様の有機ELデバイスにおいて、式(1A)又は(1B)で表される第二の

50

ホスト物質は、下の式(2H)で表される化合物であることができる。

【化36】

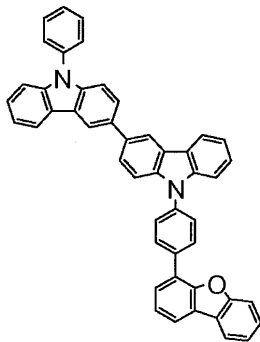


【0121】

式(2)で表される第二のホスト物質としてのビスカルバゾール誘導体化合物の例は、化学式260として以下に記載している。そのような物質の例は、下の式(3H)で表される化合物であることができる：

10

【化37】



f)

20

【0122】

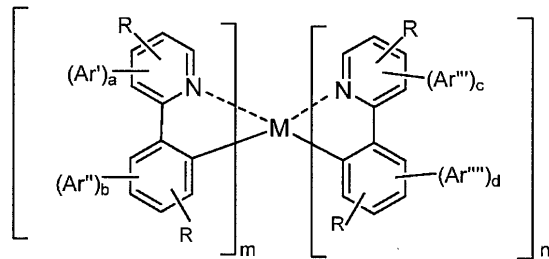
発光体としての緑色リン光ドーパント物質は、下記式で表される化学構造を有する有機金属錯体である：



式中、Mは、八面体(オクタヘドラル)錯体を形成する金属であり、L、L、及びLは、同じか又は異なる二座配位子であって、L、L、及びLのそれぞれはsp²混成炭素とN(窒素)を介してMに配位された置換又は非置換のフェニルピリジン配位子を含み；L、L、及びLのうちの一つは、その他の2つのうちの少なくとも一つとは異なる。配位子L、L、及びLは、40より大きな原子番号を有する金属Mに配位している。好ましくは、その金属MはIrである。緑色リン光ドーパント物質の例は、下に記載する式(4A)で表される置換された化学構造を有する有機金属化合物であってよい。

30

【化38】



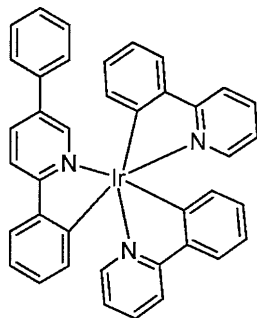
(4A)

40

【0123】

この態様の有機ELデバイスにおいては、リン光物質は、下の式(4B)で表される有機金属化合物であることができる。

【化 3 9】



(4B)

10

【 0 1 2 4】

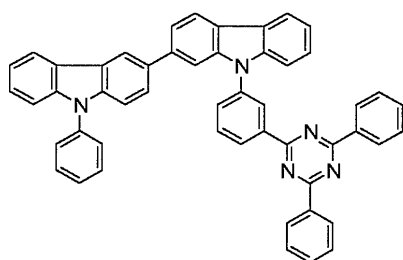
ここでの開示の別の側面によれば、この態様のデバイスにおいて、第一のホスト化合物及び/又は第二のホスト化合物中の A_1 は、置換又は非置換のベンゾフラニル基、置換又は非置換のジベンゾフラニル基、置換又は非置換のベンゾチオフェニル基、置換又は非置換のジベンゾチオフェニル基、置換又は非置換のベンゾナフトフラニル基、あるいは置換又は非置換のベンゾナフトチオフェニル基を表すことができる。

【 0 1 2 5】

この態様のデバイスにおいては、第一のホスト物質は、下の式 1 H で表される化合物であることができる。

20

【化 4 0】



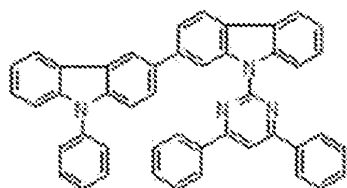
(1H)

【 0 1 2 6】

この態様のデバイスにおいては、第二のホスト物質は、下の式 2 H 又は 3 H で表される化合物であることができる。

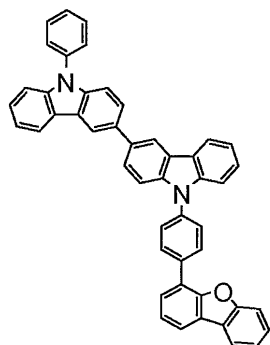
30

【化 4 1】



(2H)

40



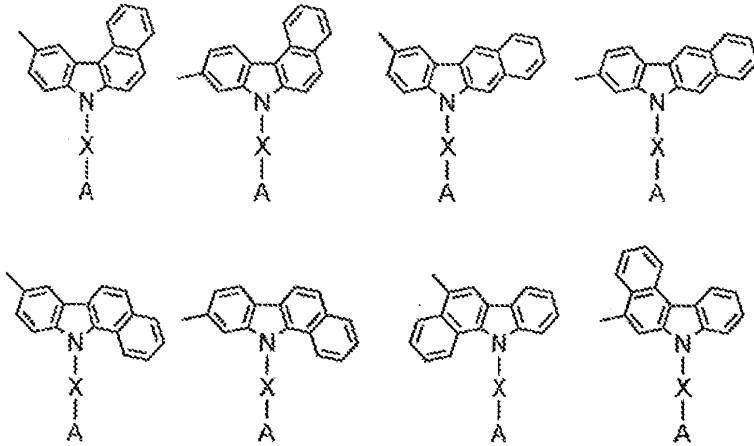
(3H)

50

【0127】

ここで開示されるビスカルバゾール誘導体化合物において、 $Y_1 \sim Y_4$ が互いに結合して環構造を形成している場合、その環構造は以下の式で表される構造によって例示される。

【化42】



10

【0128】

さらに、式(1A)又は(1B)中の A_1 は、置換又は非置換のピリジン環、置換又は非置換のピリミジン環、及び置換又は非置換のトリアジン環からなる群から選択されることが好ましく、より好ましくは、置換又は非置換のピリミジン環あるいは置換又は非置換のトリアジン環から選択され、さらに好ましくは、置換又は非置換のピリミジン環である。

20

【0129】

さらに、上での側面によれば、式(1A)又は(1B)中の A_1 は、置換又は非置換のキナゾリン環であることが好ましい。

【0130】

式(1A)又は(1B)中、 X_1 は、単結合又は6~30の環炭素原子を有する置換又は非置換の二価の芳香族炭化水素基であることが好ましく、ベンゼン環であることが特に好ましい。

30

【0131】

式(1A)又は(1B)中、 X_1 が置換又は非置換のベンゼン環である場合は、 X_1 に結合している A_1 及びカルバゾール基がメタ配置又はパラ配置であることが好ましい。特に好ましくは、 X_1 は非置換のパラフェニレンである。

【0132】

式(1A)又は(1B)中、ピリジン環、ピリミジン環、及びトリアジン環は、以下の式で表されることがさらに好ましい。式中、 Y 及び Y は置換基を表す。置換基の例は、上述した $Y_1 \sim Y_4$ で表されるものと同じ基である。 Y 及び Y は同じであっても異なってもよい。それらの好ましい例は、6~30の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、及び2~30の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基である。以下の式中、*は X_1 又は X_2 への結合位置を表す。

40

【化43】



【0133】

式(1A)及び(1B)において、上記キナゾリン環は下記の式で表される。 Y は置換

50

基を表す。u は 1 ~ 5 の整数を表す。u が 2 ~ 5 の整数である場合は、複数の Y は同じであるか又は異なっていてよい。置換基 Y としては、上述した $Y^1 \sim Y^4$ に対するものと同じ基が使用でき、そのなかでそれらの好ましい例は、6 ~ 30 の環炭素原子を有する置換又は非置換の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、及び 2 ~ 30 の環炭素原子を有する置換または非置換の芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基である。また、以下の式において、* は X_1 又は X_2 への結合位置を表す。

【化 4 4】



10

【0134】

式(1A) ~ (1B)中、 $Y_1 \sim Y_5$ で表されるアルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基、ハロアルコキシ基、及びアルキルシリル基は、直鎖状、分岐状、又は環状であってよい。

【0135】

式(1A)及び(1B)中、1 ~ 20 の炭素原子を有するアルキル基のいくつかの例は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクタチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、1-ペンチルヘキシル基、1-ブチルペンチル基、1-ヘプチルオクタチル基、3-メチルペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクタチル基、及び3,5-テトラメチルシクロヘキシル基である。1 ~ 10 の炭素原子を有するアルキル基は好ましくは、それらの例は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロヘプチル基である。

20

【0136】

1 ~ 20 の炭素原子を有するアルコキシ基としては、1 ~ 6 の炭素原子を有するアルコキシ基が好ましく、その具体例は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、及びヘキシルオキシ基である。

30

【0137】

1 ~ 20 の炭素原子を有するハロアルキル基は、1 ~ 20 の炭素原子を有するアルキル基を1つ又は複数のハロゲン原子で置換することによってもたらされるハロアルキル基によって例示される。ハロゲン原子の好ましいものはフッ素である。ハロアルキル基は、トリフルオロメチル基及び2,2,2-トリフルオロエチル基によって例示される。

【0138】

1 ~ 20 の炭素原子を有するハロアルコキシ基は、1 ~ 20 の炭素原子を有するアルコキシ基を1つ又は複数のハロゲン原子で置換することによってもたらされるハロアルコキシ基によって例示される。ハロゲン原子のうち好ましいものはフッ素である。

40

【0139】

1 ~ 10 の炭素原子を有するアルキルシリル基のいくつかの例は、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジメチルブチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基、及びジエチルイソプロピルシリル基である。

【0140】

6 ~ 30 の炭素原子を有するアリアルシリル基のいくつかの例は、フェニルジメチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジフェニル-tert-ブチルシリル基、及びトリフェニルシリル基である。

50

【0141】

2～30の環炭素原子を有する芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基のいくつかの例は、ピロリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、インドリル基、イソインドリル基、フリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、チエニル基；及び、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、ピロリジン環、ジオキササン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、カルバゾール環、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラン環、及びジベンゾフラン環から形成される基である。これらのうち、2～10の環炭素原子を有する芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基が好ましい。

10

【0142】

6～30の環炭素原子を有する芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基のいくつかの例は、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ピフェニル基、ターフェニル基、クアテルフェニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、フェナントレニル基、プレニル基、クリセニル基、フルオレニル基、及び9,9-ジメチルフルオレニル基である。これらのうち、6～20の環炭素原子を有する芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基が好ましい。

20

【0143】

式(1A)又は(1B)の A_1 、 A_2 、 X_1 、 X_2 、及び $Y_1 \sim Y_5$ がそれぞれ1つ以上の置換基を有する場合は、その置換基は、好ましくは、1～20の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基；1～20の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシ基；1～20の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、又は環状のハロアルキル基；1～10の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、又は環状のアルキルシリル基；6～30の環炭素原子を有するアリールシリル基；シアノ基；ハロゲン原子；6～30の環炭素原子を有する芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基；あるいは、2～30の環炭素原子を有する芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基である。

30

【0144】

1～20の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基；1～20の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシ基；1～20の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、又は環状のハロアルキル基；1～10の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、又は環状のアルキルシリル基；6～30の環炭素原子を有するアリールシリル基；6～30の環炭素原子を有する芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基；及び2～30の環炭素原子を有する芳香族ヘテロ環基又は縮合芳香族ヘテロ環基のいくつかの例は、上述した基である。ハロゲン原子の例はフッ素原子である。

【0145】

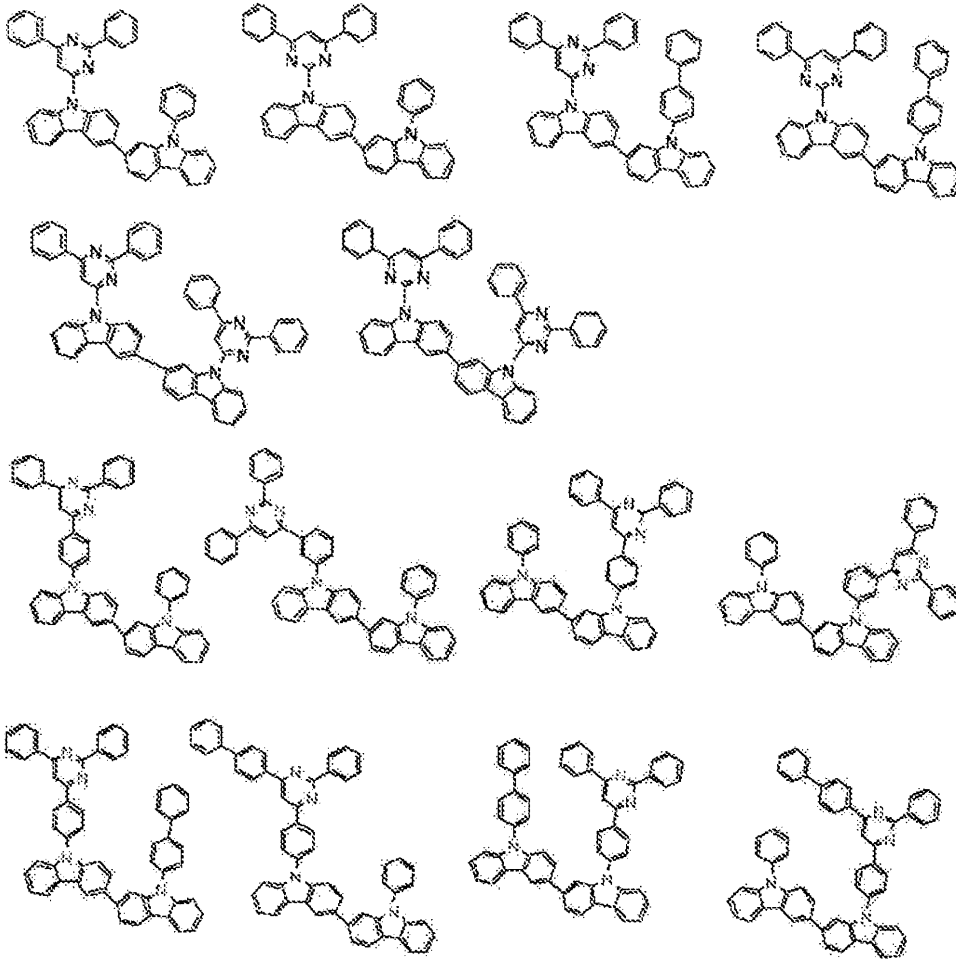
式(1A)又は(1B)で表されるこの例示の態様によるビスカルバゾール誘導体についての化合物の例は以下のとおりである。

40

【0146】

【化 4 5】

[化学式10]



10

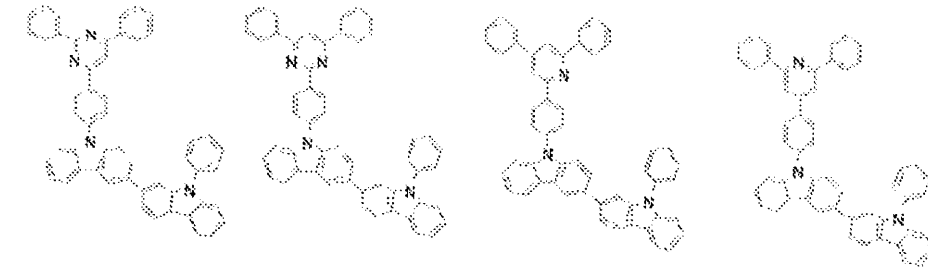
20

【 0 1 4 7】

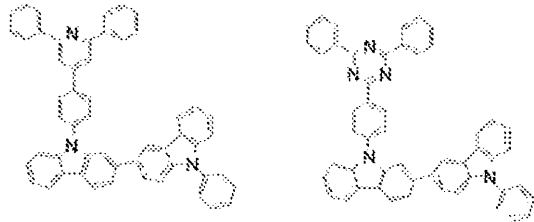
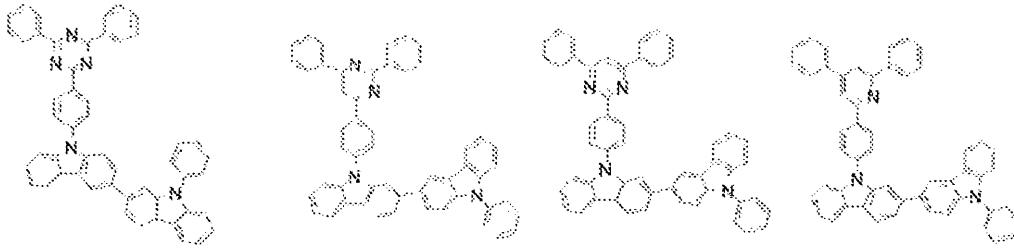
30

【化 4 6】

[化学式20]



10

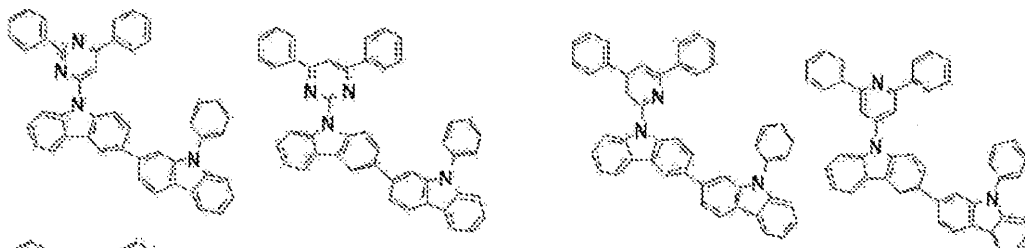


20

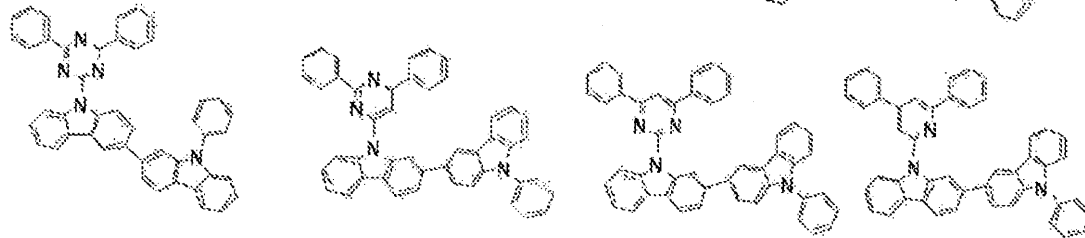
【 0 1 4 8】

【化 4 7】

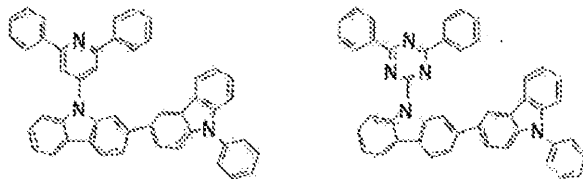
[化学式30]



30



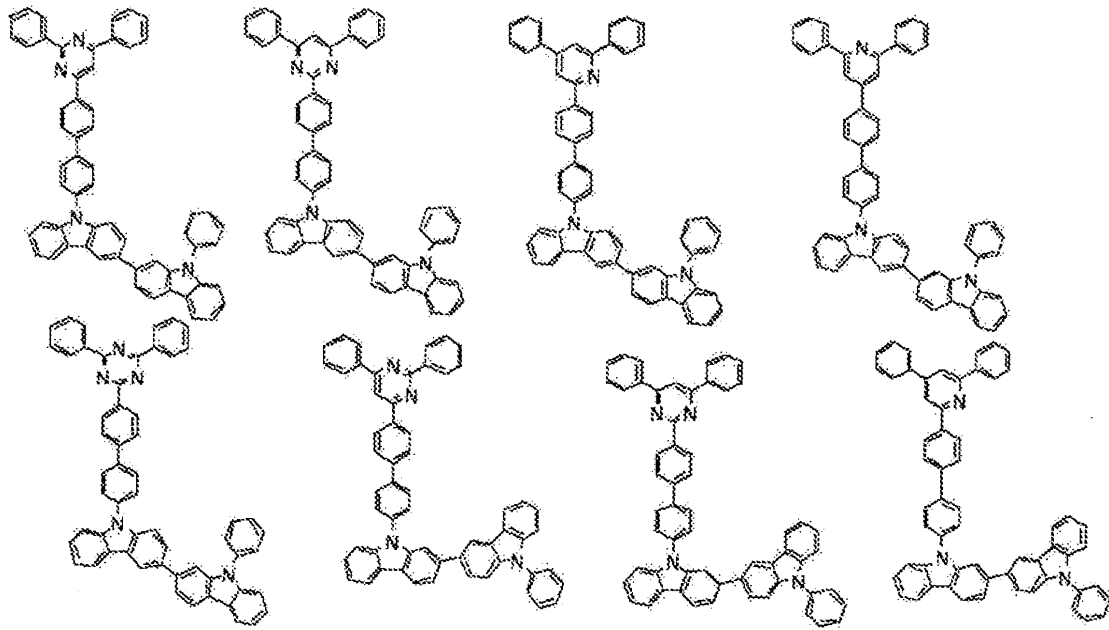
40



【 0 1 4 9】

【化 4 8】

[化学式40]



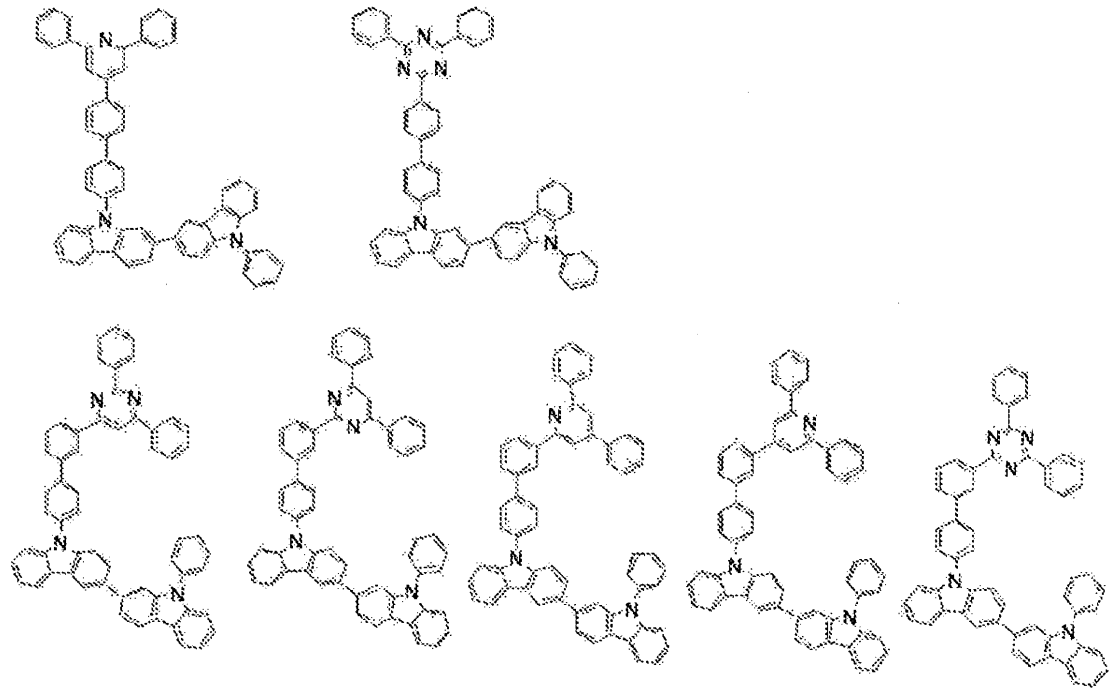
10

20

【 0 1 5 0】

【化 4 9】

[化学式50]



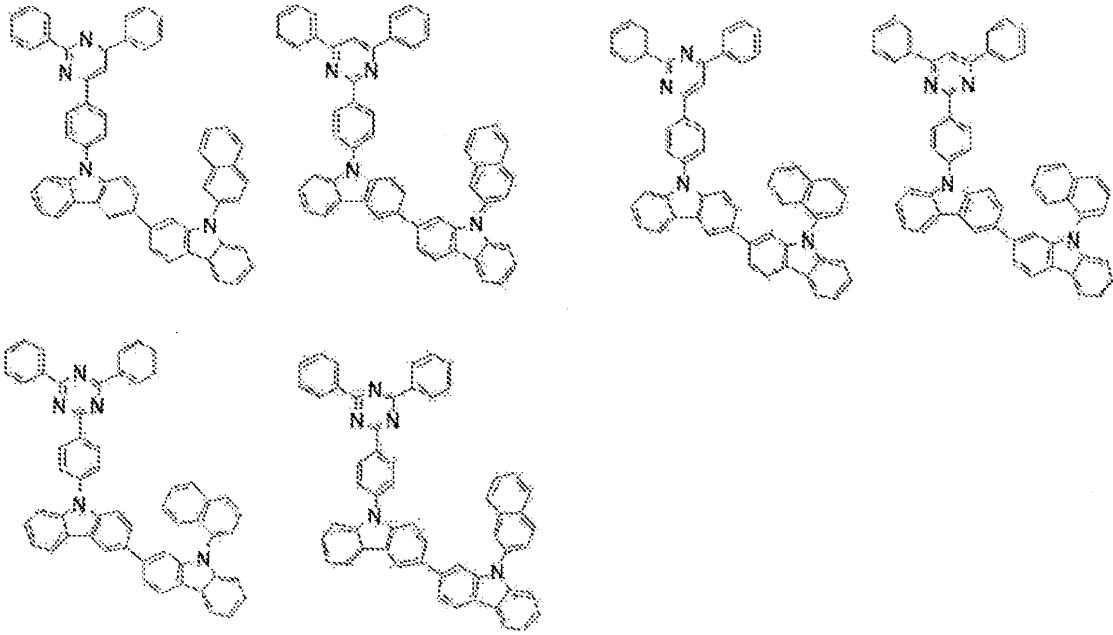
30

40

【 0 1 5 1】

【化 5 0】

【化学式60】



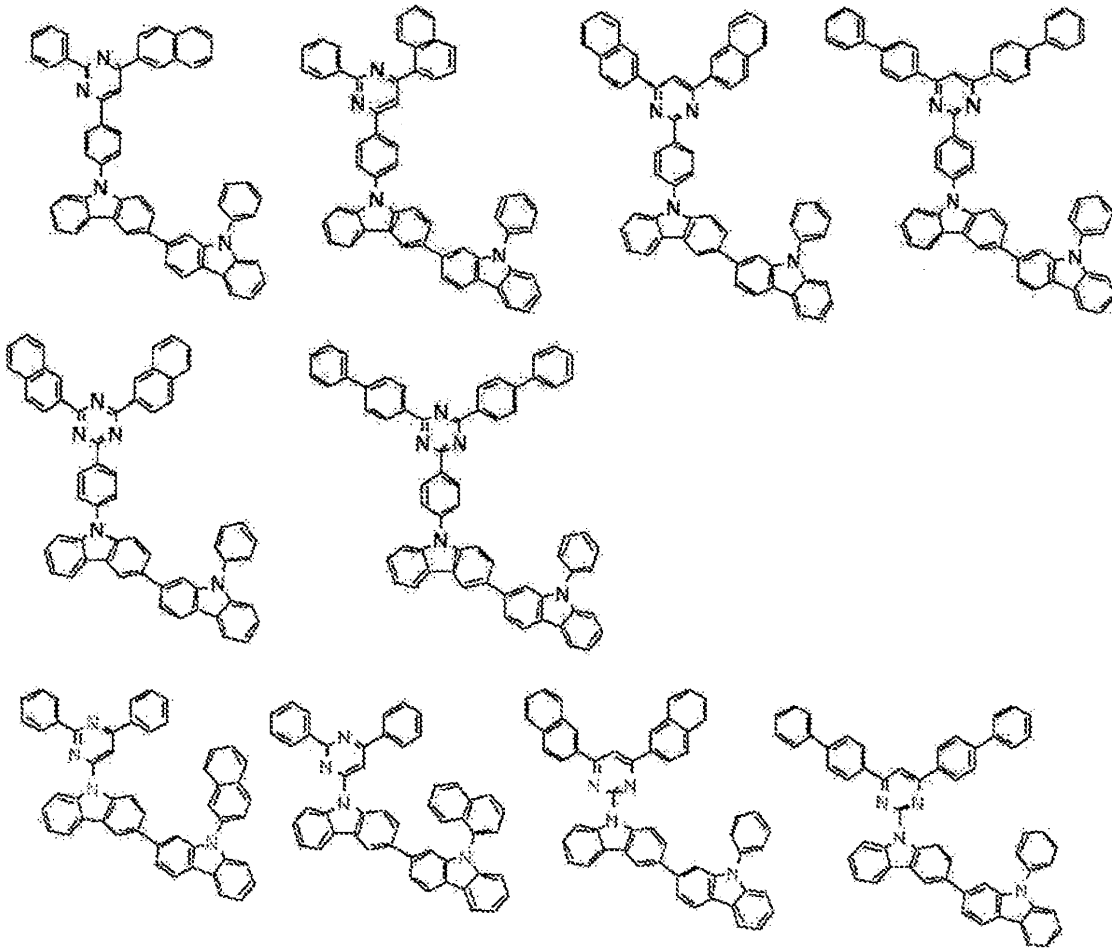
10

20

【 0 1 5 2】

【化 5 1】

[化学式70]



10

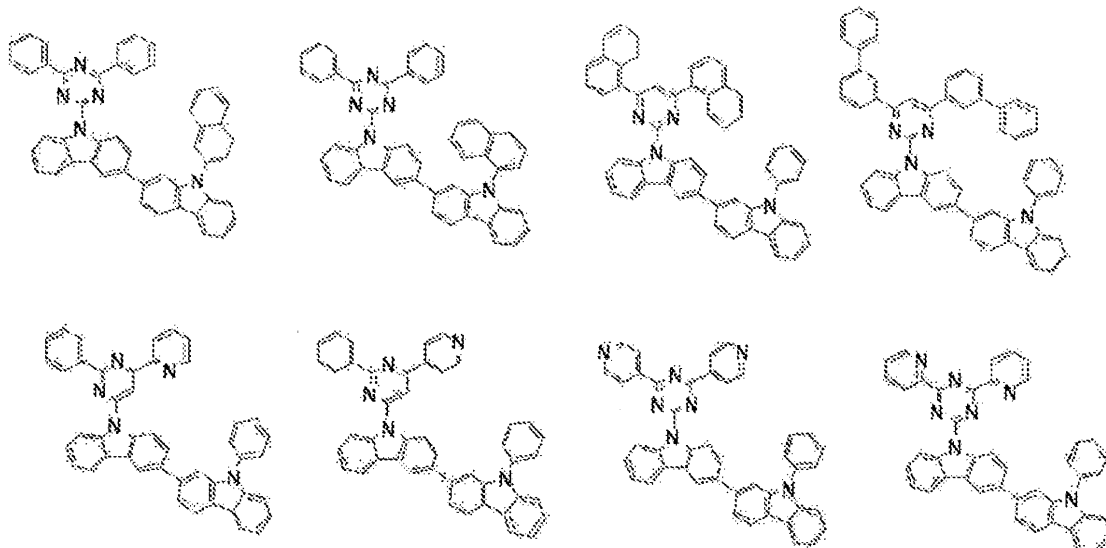
20

30

【 0 1 5 3】

【化 5 2】

[化学式80]



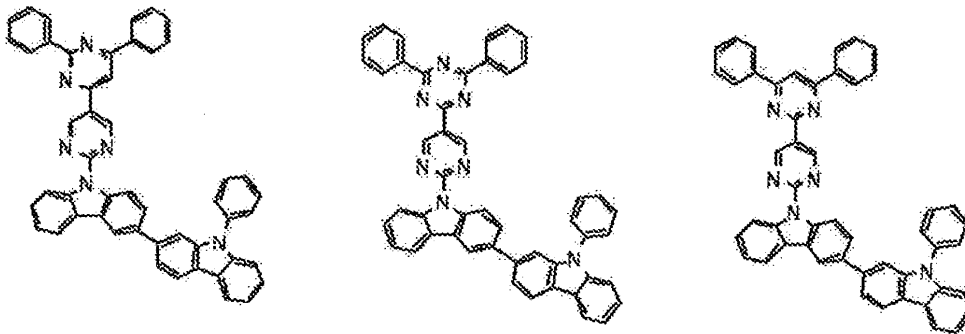
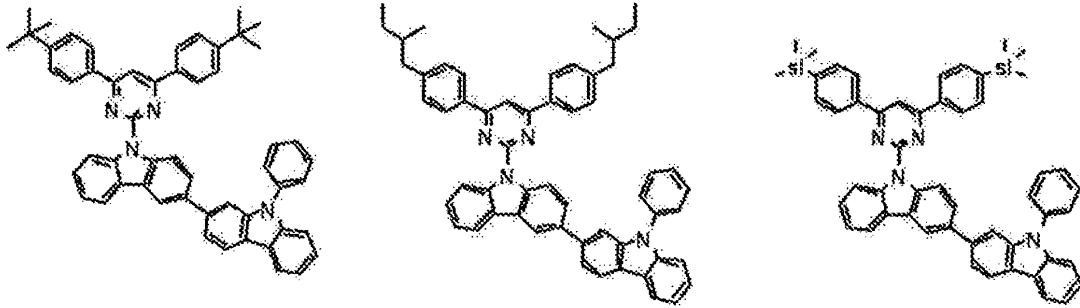
40

50

【 0 1 5 4 】

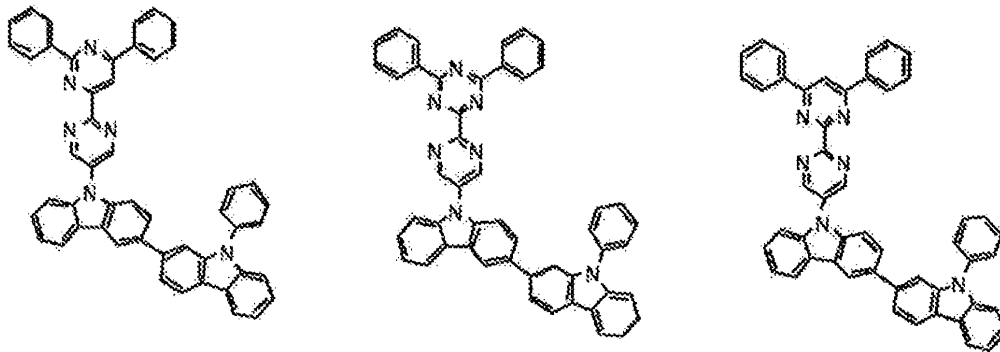
【 化 5 3 】

[化学式90]



【 0 1 5 5 】

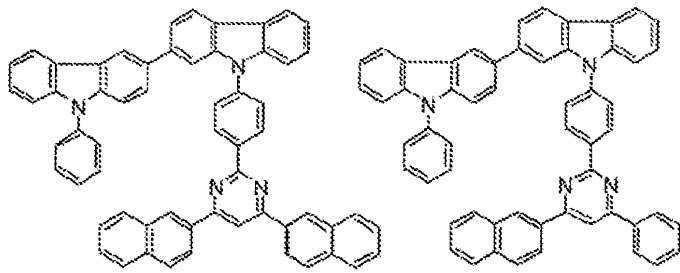
【 化 5 4 】



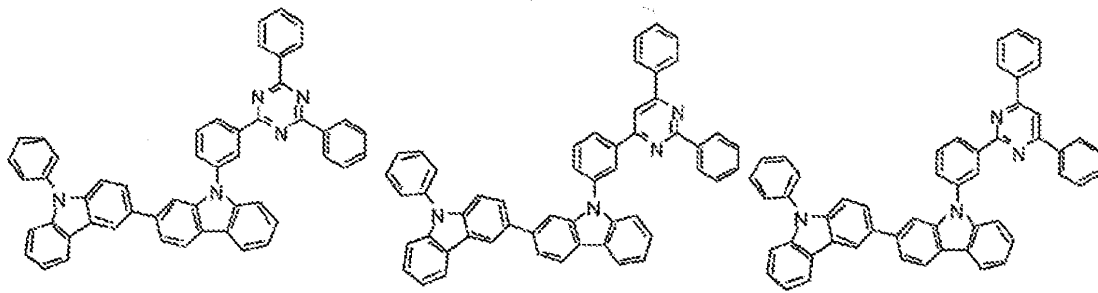
【 0 1 5 6 】

【化 5 5】

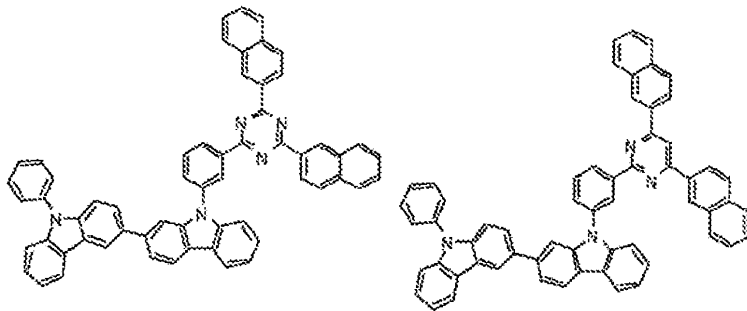
【化学式100】



10



20

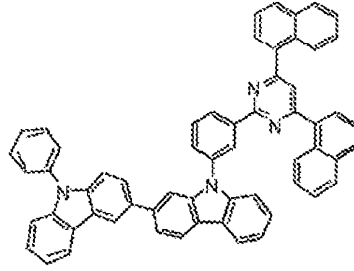
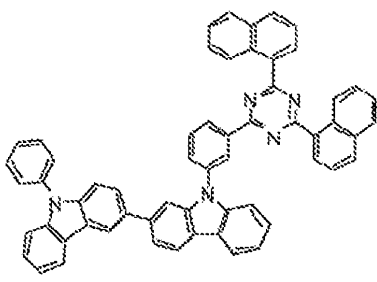


30

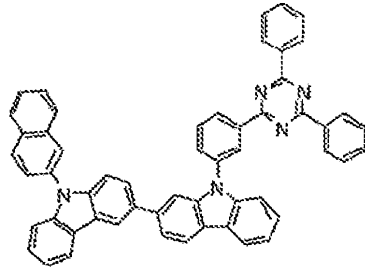
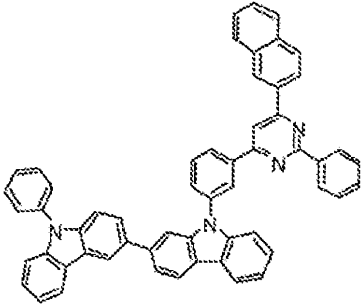
【 0 1 5 7】

【化 5 6】

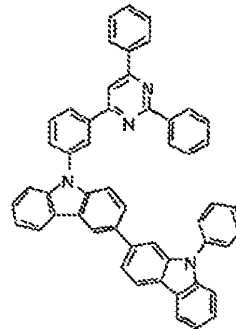
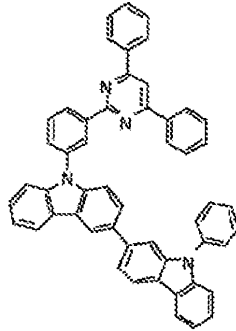
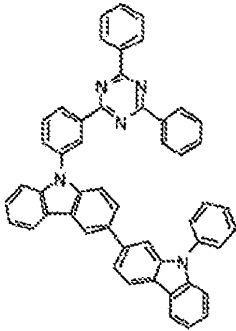
[化学式110]



10



20

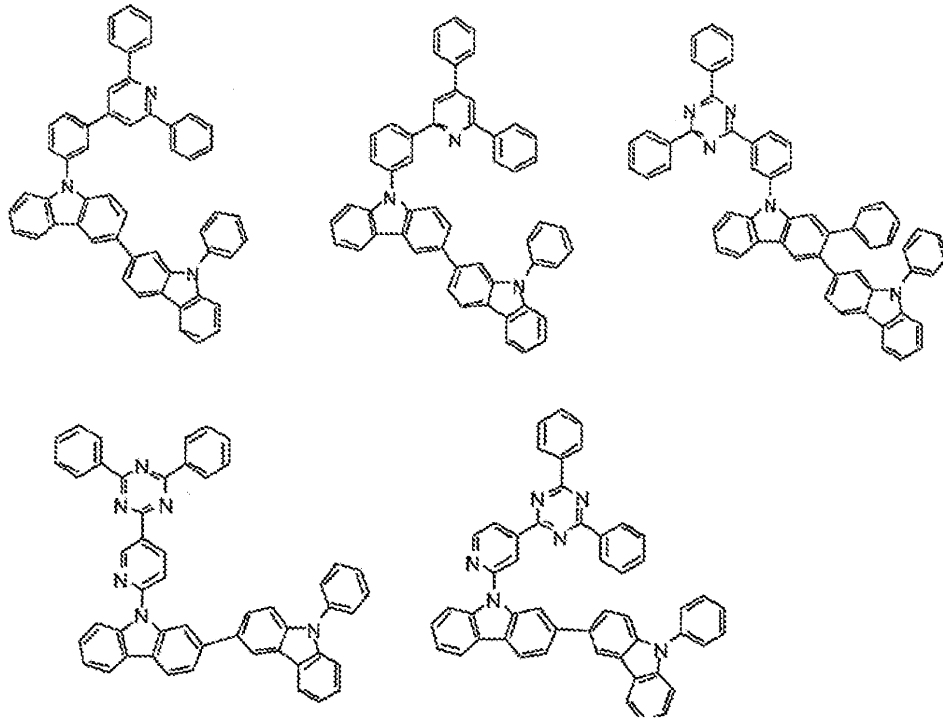


30

【 0 1 5 8 】

【化 5 7】

[化学式120]



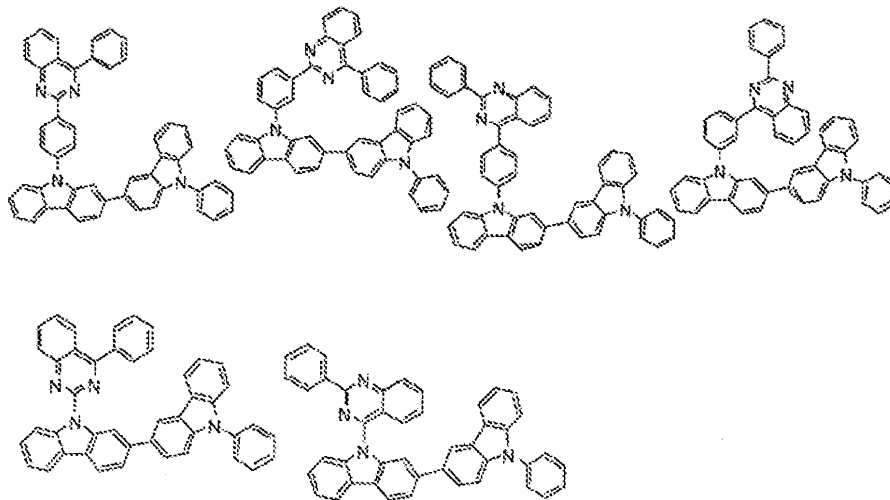
10

20

【 0 1 5 9】

【化 5 8】

[化学式130]



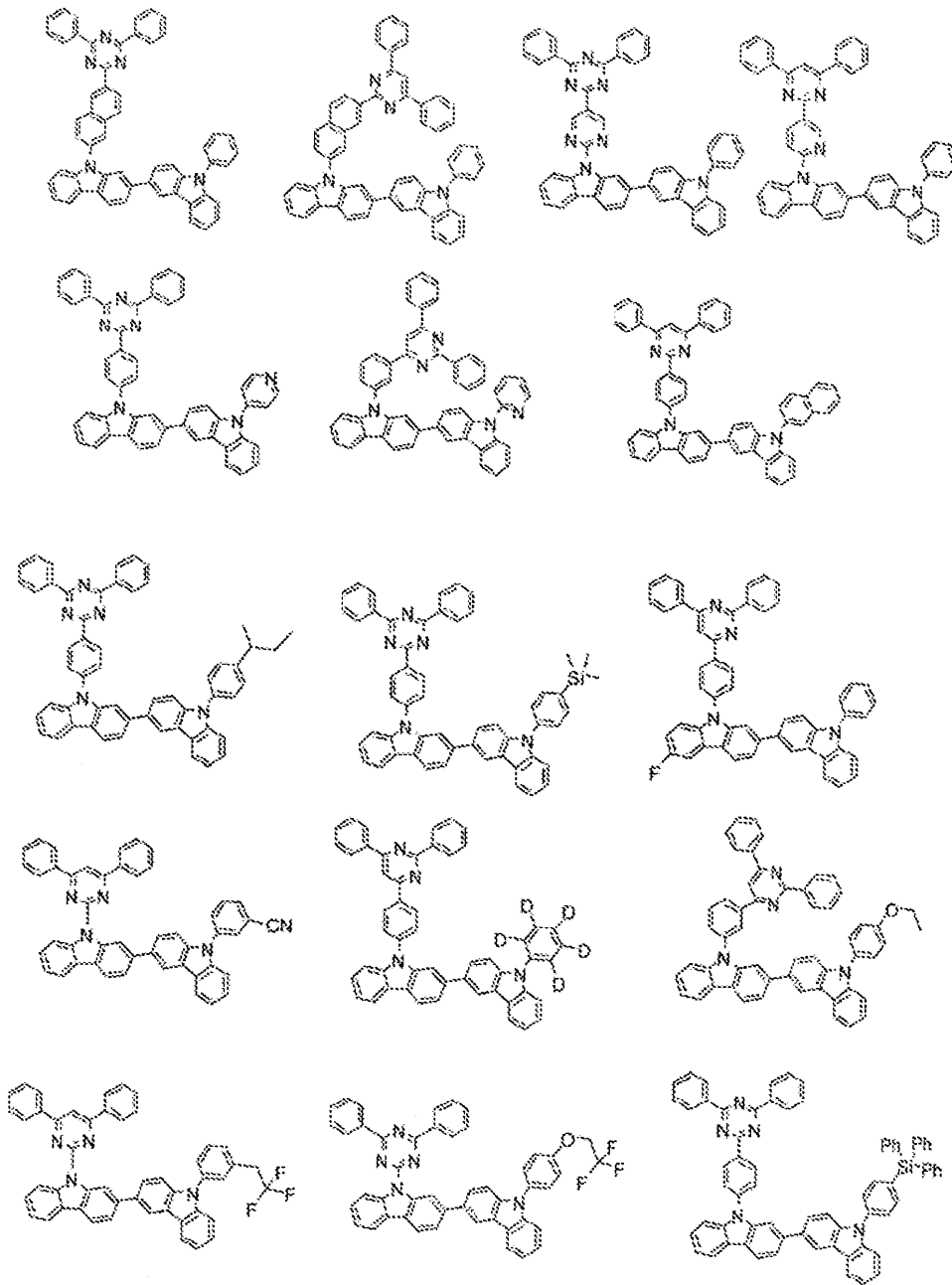
30

40

【 0 1 6 0】

【化 5 9】

[化学式140]



10

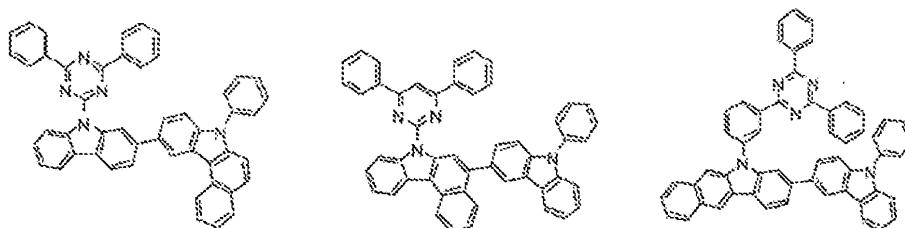
20

30

【 0 1 6 1】

【化 6 0】

[化学式150]



40

【 0 1 6 2】

50

式(1A)又は(1B)によって表されるこの例示の態様にしたがうビスカルバゾール誘導体は、カルバゾール骨格がそれぞれ互いに2位及び3位で結合されているビスカルバゾール誘導体である。一般に、カルバゾールの反応活性位置は3位であって、2位ではない。この理由により、2位に置換基を有するカルバゾール誘導体の合成は、3位に置換基を有するカルバゾール誘導体の合成(例えば、カルバゾール骨格が互いにそれらの3位で結合しているビスカルバゾール誘導体の合成)よりも困難である。この例示態様においては、これらの化合物は、本明細書中の後のほうに記載した実施例に記載した方法によって合成される。

【0163】

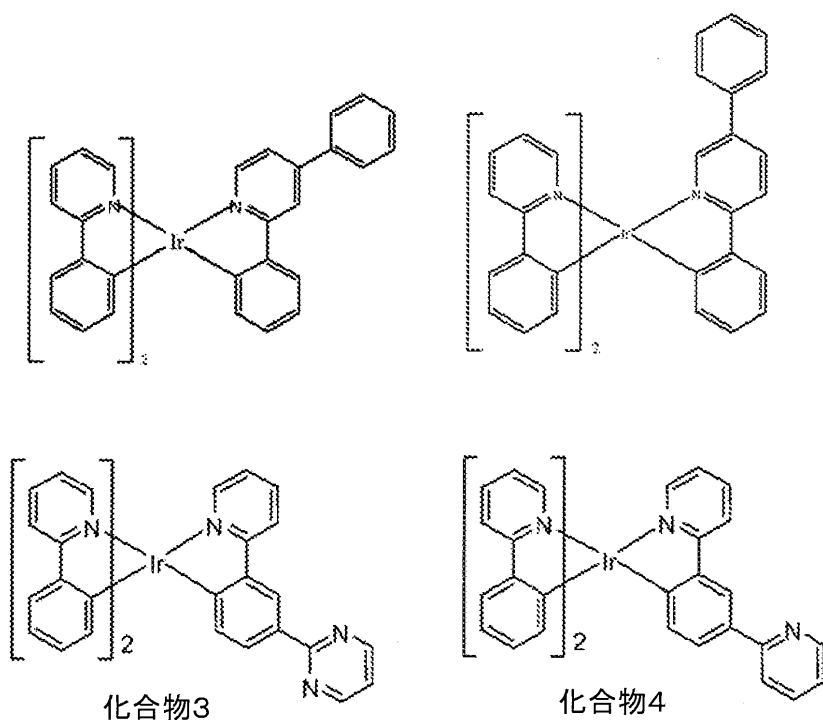
式(4A)で表されるこの例示態様にしたがう緑色リン光ドーパント物質のいくつかの例は以下のとおりである。

10

【0164】

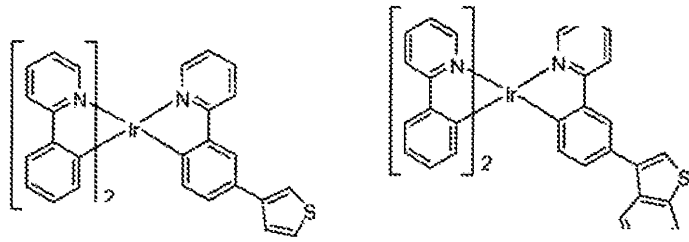
【化61】

[化学式160]

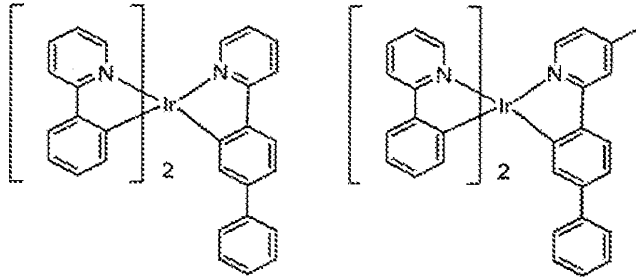


【0165】

【化62】



10

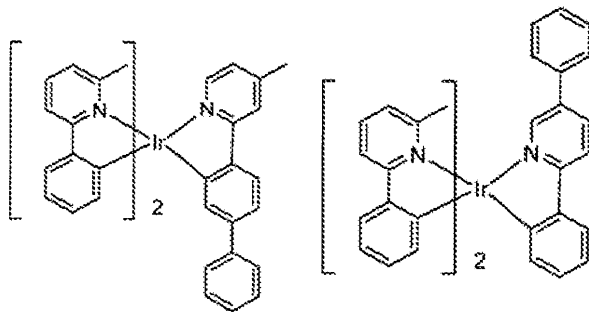


【0166】

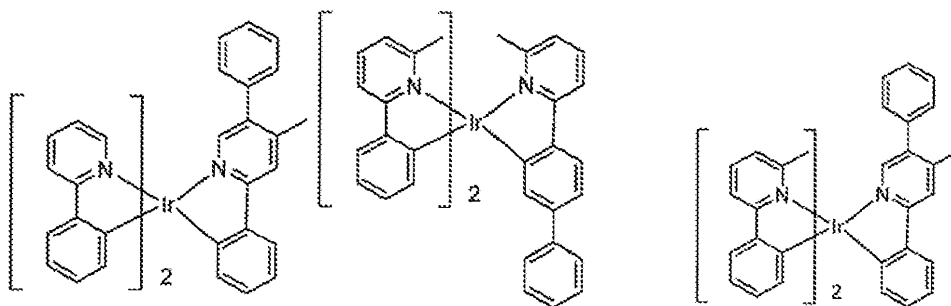
20

【化63】

【化学式170】



30

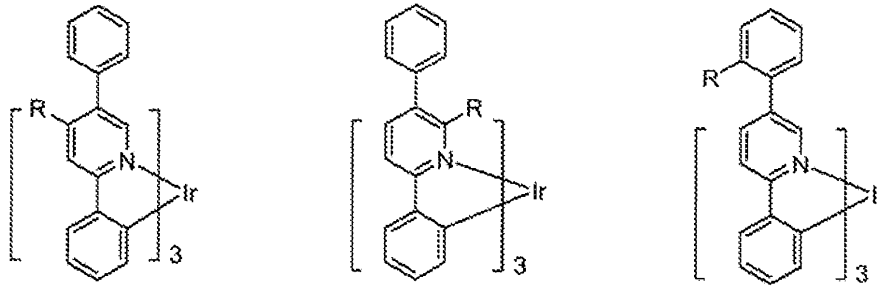


40

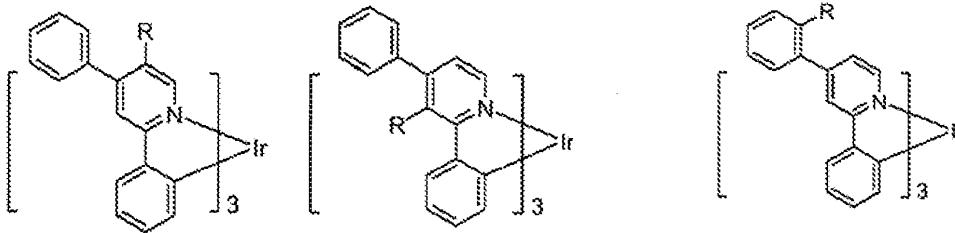
【0167】

【化64】

【化学式180】



10



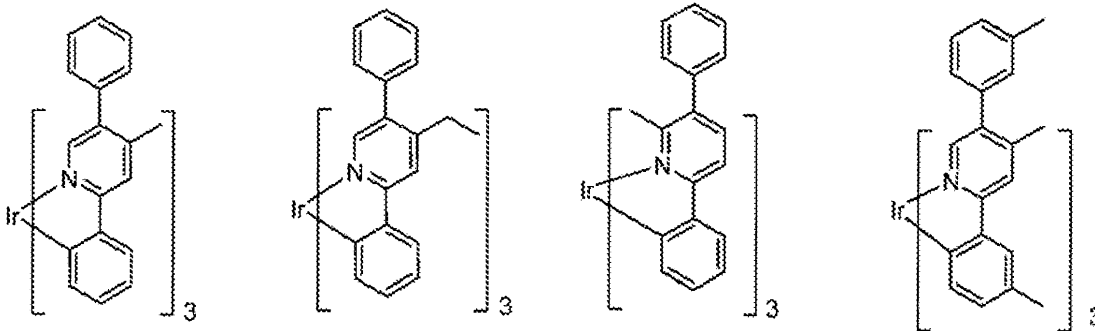
20

式中、Rは水素ではなく、例えば、Rはアルキルである。

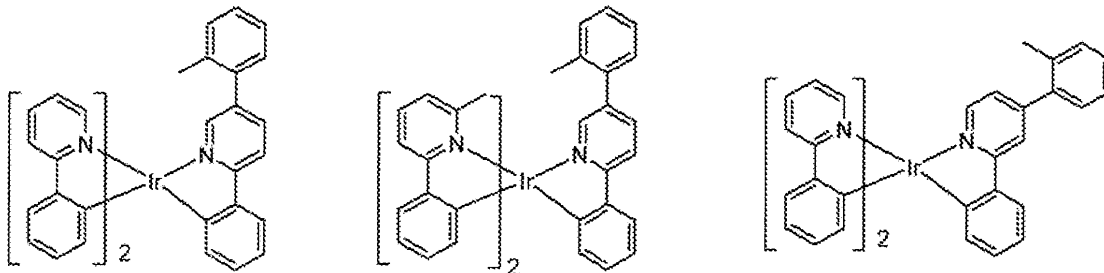
【0168】

【化65】

【化学式190】



30

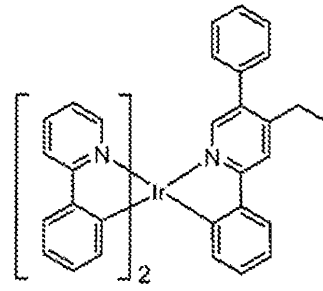
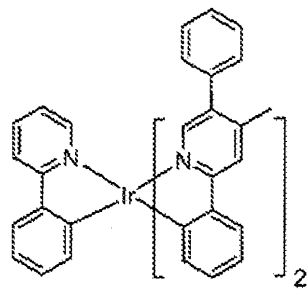
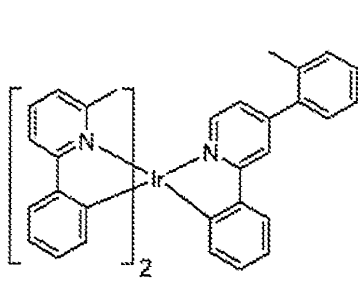


40

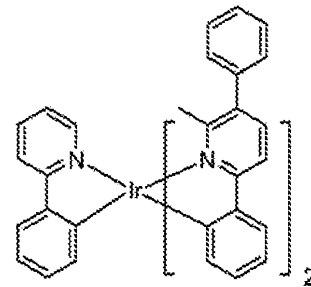
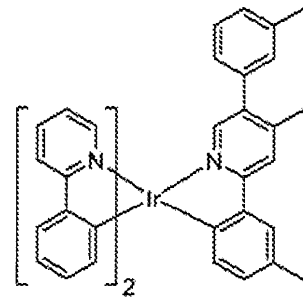
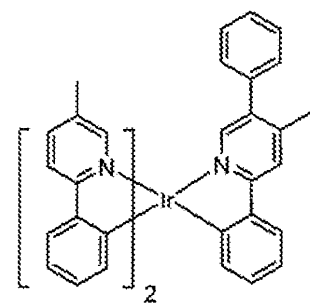
【0169】

【化 6 6】

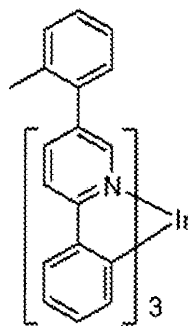
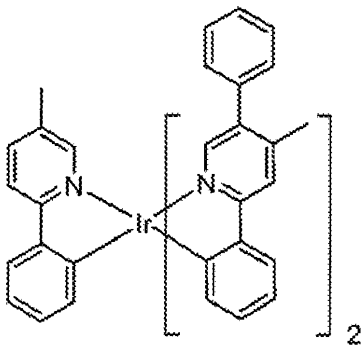
【化学式200】



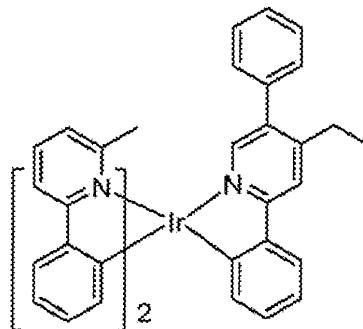
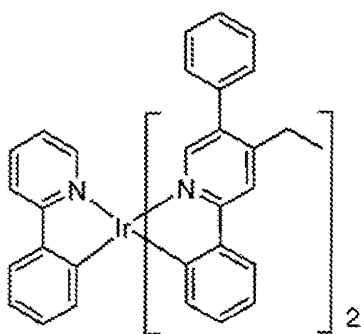
10



20



30



40

【0170】

上で述べたとおり、この例示態様における有機ELデバイス中の第二のホスト物質のためのビスカルバゾール誘導体化合物は、式(1A)及び(1B)によって表される。この式(1A)及び(1B)は、式(1A)及び(1B)において X_1 が単結合の場合である。したがって、 X_1 が単結合である式(1A)及び(1B)に対する例示化合物のリストからの化合物は、式(1A)又は(1B)によって表される化合物の例である。

【0171】

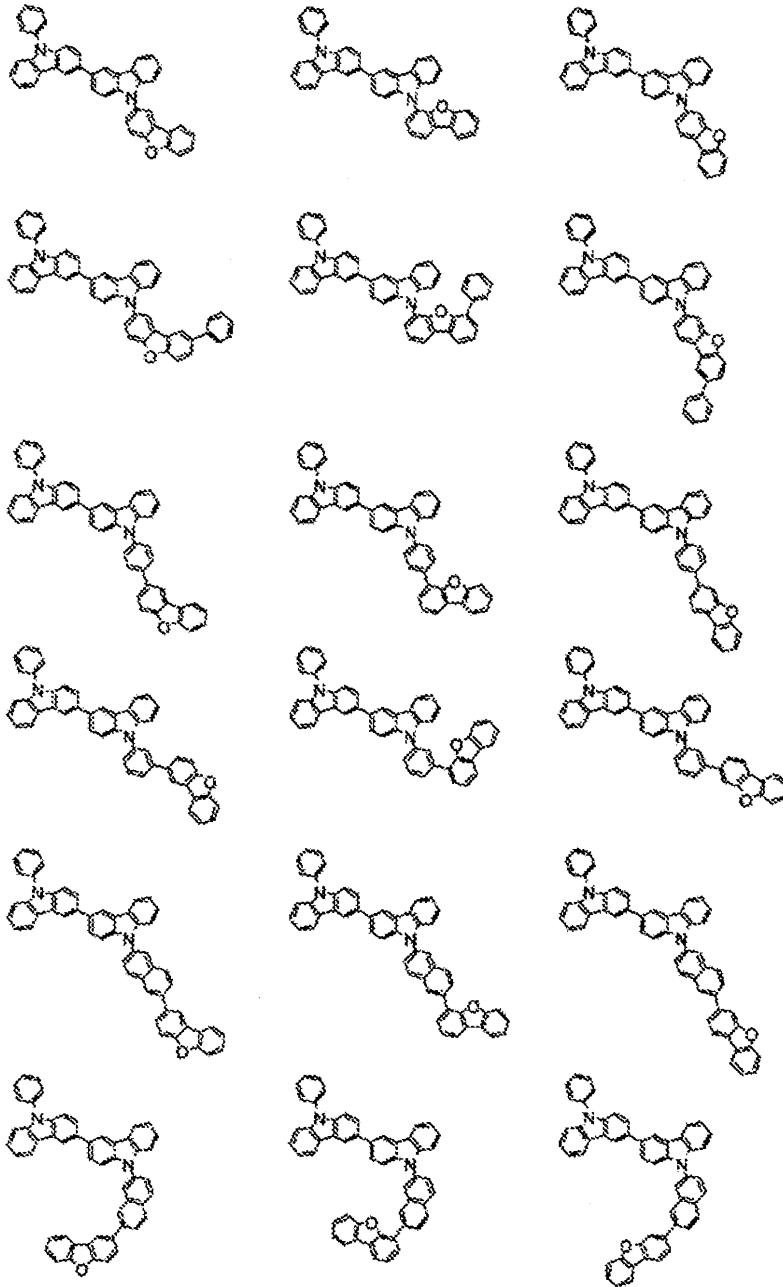
50

式(2)で表される、この例示態様による第二のホスト物質としてのビスカルバゾール誘導体のための化合物の例は、以下のとおりである。

【0172】

【化67】

[化学式260]



10

20

30

40

【0173】

この例示態様にしたがう有機ELデバイスは、好ましくは、上記のビスカルバゾール誘導体化合物を含む電子注入/輸送層を含んでいてもよい。

【0174】

この例示態様にしたがう有機ELデバイスは、好ましくは、電子注入/輸送層と上記ビスカルバゾール誘導体化合物を含む正孔阻止層のうち少なくとも1つを含んでいてもよい。

【0175】

この例示態様にしたがう有機ELデバイスは、好ましくは、上記ビスカルバゾール誘導

50

体化合物を含む正孔輸送層（正孔注入層）を含んでいてもよい。

【0176】

この例示態様にしたがう式（1A）又は（1B）で表されるカルバゾール誘導体化合物は、例えば、カルバゾール骨格（複数）がそれらの3位で互いに結合されているビスカルバゾール誘導体よりも小さなイオン化ポテンシャル（IP）を有する傾向がある。この例示態様にしたがうカルバゾール誘導体を有機ELデバイス用物質として用いる場合、このカルバゾール誘導体は、より高い正孔注入性を有することが予期される。

【0177】

さらに、上記ビスカルバゾール誘導体においては、複数のカルバゾールの間の結合位置を変えることは、共役系を変えることを意味する。例えば、カルバゾール骨格が互いにそれらの3位で結合されているビスカルバゾール誘導体を、カルバゾール骨格が互いにそれぞれ2位と3位で結合されている本発明の例示態様によるカルバゾール誘導体に変えた場合、共役系が切断されて、一重項エネルギーギャップ（S1）を増大させ、親和性（Af）を低下させる。したがって、そのような3位どうしから2位及び3位への結合位置の変化がカルバゾール誘導体への電子注入性を制御することを可能にすることが予期される。

10

【0178】

ここでの開示において示した発明は、1つ以上の発光体宿主物質と、リン光ドーパント物質との新規な組み合わせを提供する。その1つ以上の発光体宿主物質は、正孔輸送能と電子輸送能を有する1つ以上のビスカルバゾール誘導体を含み、優れたキャリアバランスを示す。発光体宿主とリン光ドーパント物質の上記の組み合わせを用いて作製した有機ELデバイスは、低い作動電圧と向上した寿命を示す。本発明者は、熱心な研究の後、これらの向上を達成した。本発明者は、2つのカルバゾール基と窒素含有ヘテロ環基を含む化合物が、有機デバイスの発光層において宿主物質として用いた場合に、その有機ELデバイスの発光層中のキャリアバランスを最適化するために有効に働くことを発見した。

20

【0179】

しかしながら、先に上で述べたとおり、多層型有機ELデバイスの発光効率と寿命は、その有機ELデバイス全体のキャリアバランスに左右される。このキャリアバランスを制御するための主な因子は、各有機層のキャリア輸送能と、別個の有機層どうしの界面領域におけるキャリア注入能である。発光層（再結合領域）において隣接層に対してキャリア注入能を釣り合わせる（バランスさせる）ためには、複数の宿主物質によってキャリアバランスを調節することが好ましい。具体的には、第一の宿主物質に加えて、発光層において、第二の宿主物質を共宿主として適切に選択することが好ましい。本明細書に開示した組み合わせの共宿主システムがそのような向上をもたらすことを発見した。

30

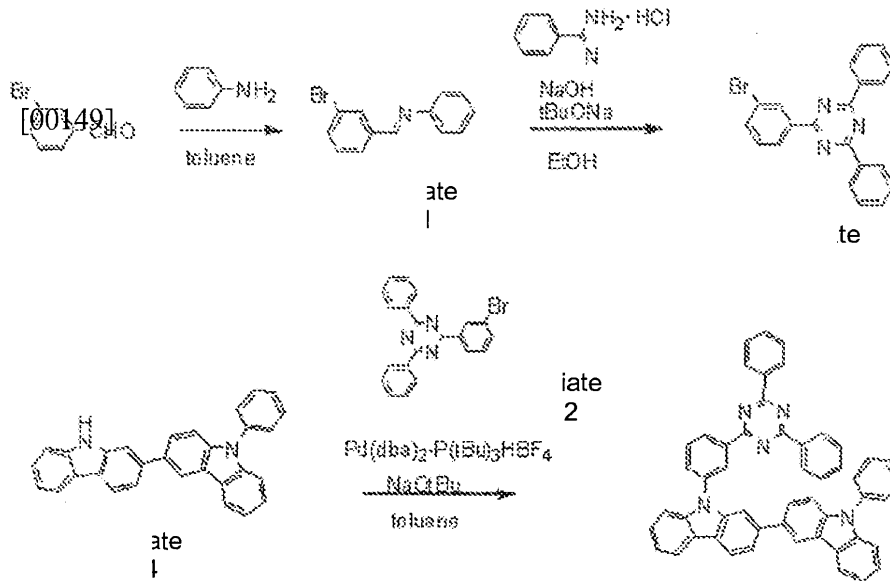
【実施例】

【0180】

[宿主物質である化合物1Hの合成]

化合物1Hの合成スキームを下に示す。

【化 6 8】



10

【 0 1 8 1】

3 - プロモベンズアルデヒド (100 g, 54 mmol) 及びアニリン (50 g, 54 mmol) をトルエン (1 L) に添加し、8 時間加熱し還流させた。その反応溶液を冷やした後、溶媒を減圧下で濃縮して、中間体 1 H - 1 (130 g, 93% の収率) を得た。

20

【 0 1 8 2】

次に、アルゴンガス雰囲気下で、中間体 1 C - 1 (130 g, 50 mmol)、ベンズアミジン塩酸塩 (152 g, 100 mmol)、無水エタノール (1 L)、及び水酸化ナトリウム (42 g) を順番に一緒に添加し、80 で 16 時間撹拌した。次に、ナトリウム t-ブトキシド (20 g, 208 mmol) をさらに添加し、撹拌しながら 80 で 16 時間加熱した。反応溶液を冷やした後、固体を濾過によって分離し、メタノールで洗って、中間体 1 H - 2 (67 g, 37% の収率) を得た。

【 0 1 8 3】

アルゴンガス雰囲気下で、中間体 1 - 4 (1.6 g, 3.9 mmol)、中間体 1 H - 2 (1.5 g, 3.9 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (0.071 g, 0.078 mmol)、トリ-t-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート (0.091 g, 0.31 mmol)、ナトリウム t-ブトキシド (0.53 g, 5.5 mmol)、及び無水トルエン (20 mL) を順次混ぜ、8 時間加熱還流させた。

30

【 0 1 8 4】

反応溶液を室温まで冷やした後、有機層をとり、有機溶媒を減圧下で留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、それにより化合物 1 H (2.3 g, 82% の収率) を得た。

FD - MS 分析は、結果として m/e が 715 であることを示し、一方、計算した分子量は 715 だった。

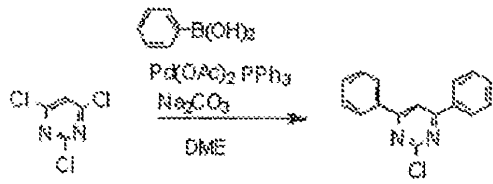
40

【 0 1 8 5】

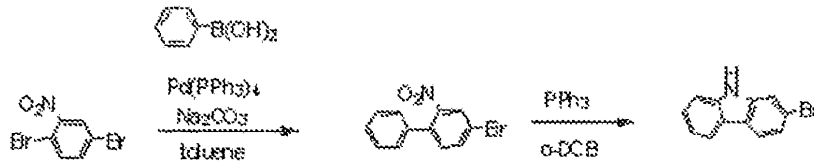
[ホスト物質である化合物 2 H の合成]

化合物 2 H の合成スキームを下に示す。

【化 6 9】

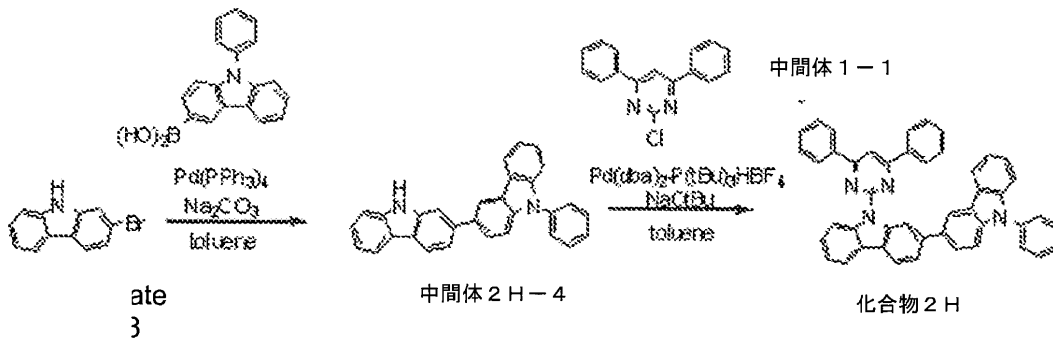


3



中間体 2H-2

10



intermediate 3

中間体 2H-4

化合物 2H

20

【 0 1 8 6 】

窒素雰囲気下で、トリクロロピリミジン (10 g, 54.5 mmol)、フェニルボロン酸 (13.3 g, 109 mmol)、酢酸パラジウム (0.3 g, 1.37 mmol)、トリフェニルホスフィン (0.72 g, 2.73 mmol)、ジメトキシエタン (150 mL)、及び 2 M の炭酸ナトリウム水溶液 (170 mL) を順番に一緒に加え、8 時間加熱し還流させた。

【 0 1 8 7 】

反応溶液を室温まで冷やした後、有機層をとり、有機溶媒を減圧下で留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、それにより中間体 2H-1 (9.2 g, 63% の収率) が得られた。

30

【 0 1 8 8 】

窒素雰囲気下で、2-ニトロ-1,4-ジプロモベンゼン (11.2 g, 40 mmol)、フェニルボロン酸 (4.9 g, 40 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (1.39 g, 1.2 mmol)、トルエン (120 mL)、及び 2 M の炭酸ナトリウム水溶液 (60 mL) を順番に一緒に加え、8 時間加熱し還流させた。

【 0 1 8 9 】

反応溶液を室温まで冷やした後、有機層をとり、有機溶媒を減圧下で留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製して、中間体 2H-2 (6.6 g, 59% の収率) を得た。

40

【 0 1 9 0 】

次に、アルゴンガス雰囲気下で、中間体 7-2 (6.6 g, 23.7 mmol)、トリフェニルホスフィン (15.6 g, 59.3 mmol)、及び o-ジクロロベンゼン (24 mL) を順次一緒に加え、180 で 8 時間加熱し還流させた。

【 0 1 9 1 】

室温まで冷やした後、反応溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製して、中間体 2H-3 (4 g, 68% の収率) を得た。

【 0 1 9 2 】

窒素雰囲気下で、中間体 2H-3 (4 g, 16 mmol)、N-フェニルカルバゾール-3-

50

ボロン酸 (5.1 g, 17.8 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0.56 g, 0.48 mmol)、トルエン (50 mL)、及び 2 M の炭酸ナトリウム水溶液 (24 mL) を順次一緒に加え、8 時間加熱し還流させた。

【0193】

反応溶液を室温まで冷やした後、有機層をとり、有機溶媒を減圧下で留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製して、中間体 2 H - 4 (3.2 g, 49% の収率) を得た。

【0194】

アルゴンガス雰囲気下で、中間体 2 H - 4 (1.6 g, 3.9 mmol)、中間体 2 H - 1 (1.0 g, 3.9 mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (0.071 g, 0.078 mmol)、トリ-t-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート (0.091 g, 0.31 mmol)、ナトリウム t-ブトキシド (0.53 g, 5.5 mmol)、及び無水トルエン (20 mL) を順次混合し、8 時間加熱し還流させた。

10

【0195】

反応溶液を室温まで冷やした後、有機層をとり、有機溶媒を減圧下で留去した。得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物 2 H (2.4 g, 95% の収率) を得た。

【0196】

FD-MS 分析は、結果として m/e が 638 であることを示し、一方、計算した分子量は 638 だった。

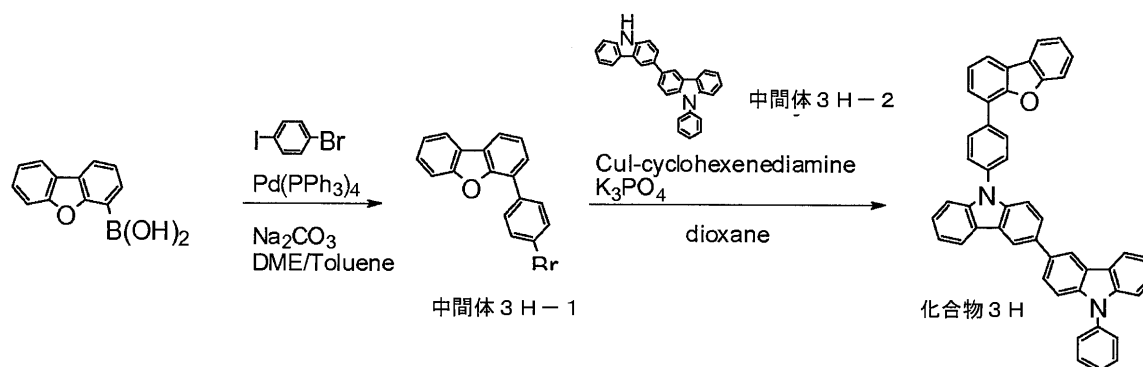
20

【0197】

[ホスト物質である化合物 3 H の合成]

化合物 3 H の合成スキームを以下に示す。

【化70】



30

【0198】

アルゴン雰囲気下で、トルエン (150 mL)、ジメトキシエタン (150 mL)、及び 2 M の濃度を有する炭酸ナトリウムの水溶液 (150 mL) を、4-ヨードプロモベンゼン (28.3 g, 100.0 mmol)、ジベンゾフラン-4-ボロン酸 (22.3 g, 105 mmol)、及びテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0) (2.31 g, 2.00 mmol) に添加し、次にその混合物を還流させながら 10 時間加熱した。

40

【0199】

反応が完了した直後に、得られたものを濾過し、水層を除去した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥させ、次に濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。そうして中間体 3 H - 1 (26.2 g, 81% 収率) を得た。FD-MS 分析 (電界脱離質量分析法) により、その中間体が 322 の m/e 比をその分子量 (すなわち 322) について有することを確認した。

【0200】

アルゴン雰囲気下で、中間体 3 H - 1 (2.36 g, 7.3 mmol)、中間体 3 H - 2 (3.0 g, 7.3 mmol)、CuI (1.4 g, 7.3 mmol)、リン酸三カリウム (2.3 g, 11 mmol)、無水

50

ジオキサン (30 mL)、及びシクロヘキサンジアミン (0.84 g, 7.3 mmol) を三ツ口フラスコ中に、記載した順序で仕込み、次に 100 で 8 時間撹拌した。

【0201】

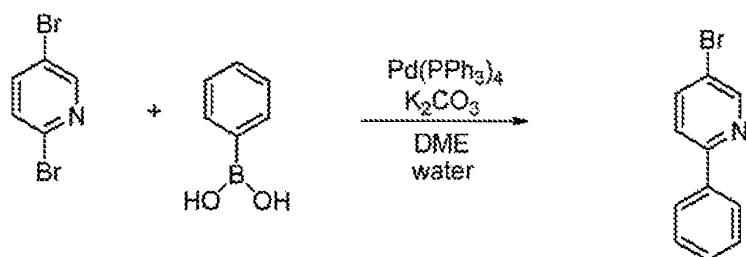
水をその反応液に添加して固体を沈殿させ、次にその固体をヘキサンで、次にメタノールで洗った。さらに、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製した。そうして、化合物 3 H (2.9 g, 60%収率) を得た。FD - MS 分析の結果により、その化合物が 650 の m/e 比をその分子量 (すなわち 650) について有することを確認した。

【0202】

[リン光化合物 4 B のための例示の合成情報]

リン光ドーパント化合物 4 B を以下のように合成した。

【化 7 1】



10

20

【0203】

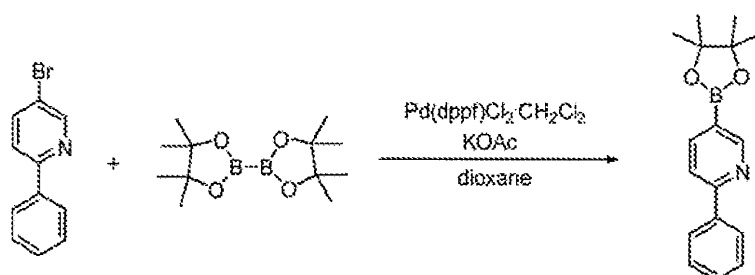
2 - フェニル - 5 - プロモピリジンの合成

100 mL のジメトキシエタン及び 40 mL の水中の 2, 5 - ジプロモピリジン (10 g, 42.21 mmol)、フェニルボロン酸 (5.1 g, 42.21 mmol)、及び炭酸カリウム (11.7 g, 84.42 mmol) の混合物を調製する。窒素を、30 分間、その混合物中に直接バブリングする。次に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) (244 mg, 2.11 mmol) を添加し、その混合物を窒素下で夜通し加熱し還流させる。その混合物を冷やし、酢酸エチル及び水で希釈する。層分離を行い、水層を酢酸エチルで抽出する。有機層を食塩水で洗い、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、蒸発させて残留物を得る。その残留物を、0、2、及び 5 % 酢酸エチル / ヘキサンで溶出させるカラムクロマトグラフィーによって精製する。

30

【0204】

【化 7 2】



40

【0205】

2 - フェニル - 5 - (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサンボロラン - 2 - イル) ピリジンの合成

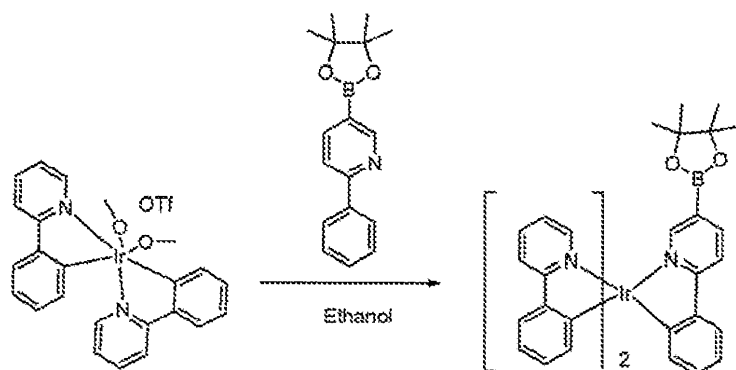
100 mL のジオキサン中の 2 - フェニル - 4 - プロモピリジン (4.28 g, 18.28 mmol)、ビス(ピナコラト)ジボロン (9.29 g, 36.57 mmol)、及び酢酸カリウム (5.38 g, 54.85 mmol) の混合物を調製する。窒素を 30 分間その混合物中に直接バブリングする。ジクロロ[1, 1 - フェロセニルビス(ジフェニルホスフィン)パラジウム(II)]ジクロロメタン (448 mg, 0.55 mmol) を添加する。反応混合物を内温 90 に 3 時間加熱

50

する。溶媒を蒸発させてオイルを得る。そのオイルをクーゲルロールで精製して、過剰のビス(ピナコラト)ジボロンを除去した。沸騰しているポット中に残された残留物を酢酸エチルに溶かし、硫酸マグネシウムを通して濾過し、酢酸エチルで濯ぎ、濾液を蒸発させる。生成物は精製することなく次の工程で用いることができる。

【0206】

【化73】



10

【0207】

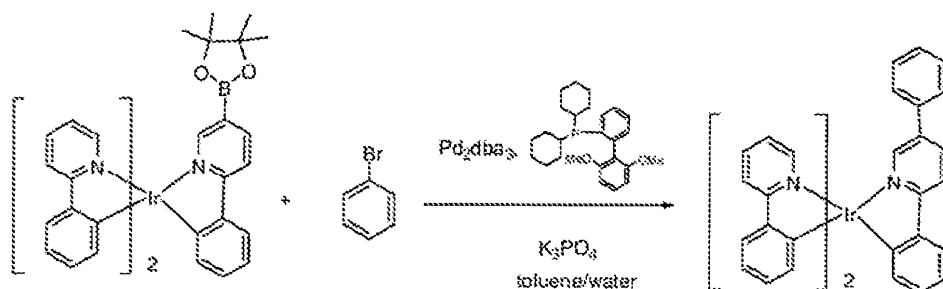
ボロン酸エステル前駆体の合成

100 mLのエタノール中の上記トリフラート(4.6 g, 7.11 mmol)及び2-フェニル-5-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ピリジン(4 g, 14.23 mmol)の混合物を調製する。この混合物を窒素下で24時間加熱し還流させる。溶媒を蒸発させ、ヘキサンを添加する。固体を濾別し、これをヘキサンで洗う。その固体を、ジクロロメタン、その後いくらかのメタノールを添加したジクロロメタンで溶出させるカラムクロマトグラフィーによって精製する。

20

【0208】

【化74】



30

【0209】

化合物4Bの合成

上記のボロン酸エステル前駆体(0.92 g, 1.18 mmol)、プロモベンゼン(0.6 g, 3.54 mmol)、2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2,6-ジメトキシピフェニル(19 mg, 0.047 mmol)、及び第三リン酸カリウム(0.82 g, 3.54 mmol)を50 mLのトルエン及び5 mLの水中で混合する。窒素をその混合物に30分間直接バブリングさせ、その後、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム(0)(11 mg, 0.0118 mmol)を添加する。窒素をさらに5分間バブリングさせ、次にその反応混合物を窒素下で1時間加熱し還流させる。その混合物を冷やし、橙色固体が形成された。その固体を濾別し、ヘキサン、次にメタノールで洗う。その固体を50%ジクロロメタン/ヘキサンで溶出させるカラムクロマトグラフィーによって精製する。

40

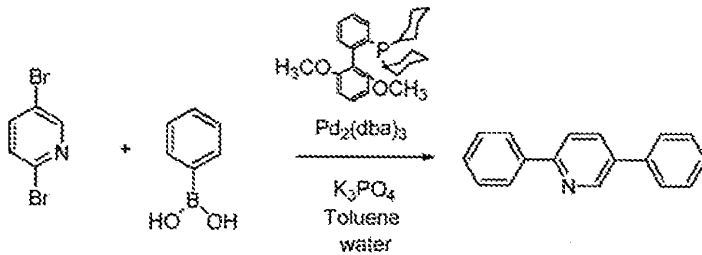
【0210】

緑色リン光ドーパント化合物4Bを以下のように代替法で合成した。

【0211】

50

【化75】



【0212】

10

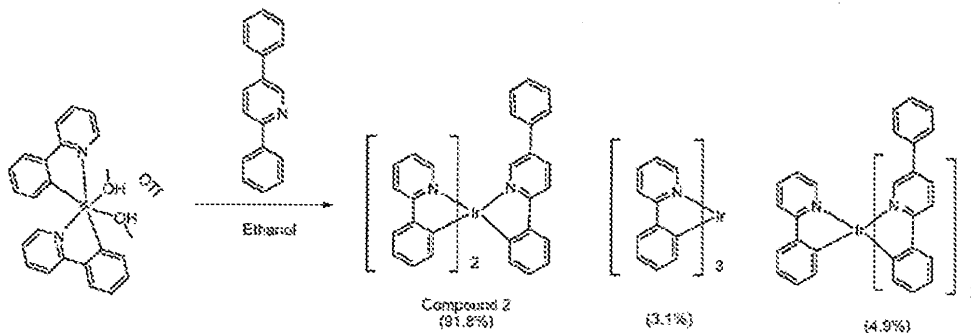
2,5-ジフェニルピリジンの合成

2,5-ジブロモピリジン (10 g, 42 mmol)、フェニルボロン酸 (13.4 g, 110 mmol)、ジシクロヘキシル(2,6-ジメトキシビフェニル-2-イル)ホスフィン (S-Phos) (0.7 g, 1.6 mmol)、及びリン酸カリウム (22 g, 105 mmol) を、200 mL のトルエン及び 20 mL の水に混合した。窒素をその混合物中に 30 分間直接バブリングさせる。次に $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.38 g, 0.4 mmol) を添加し、その混合物を窒素下で 2 時間加熱し還流させた。その混合物を冷やし、有機層を分離した。有機層を食塩水で洗い、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過し、蒸発させて残留物を得る。この残留物を 10% 酢酸エチル/ヘキサンで溶出させるカラムクロマトグラフィーによって精製した。7 g の所望する生成物が、精製後に得られた (91.8% 収率)。

20

【0213】

【化76】



30

【0214】

化合物 4 B の合成

上記イリジウムトルフラート前駆体 (2.5 g, 3.5 mmol) 及び 2,5-ジフェニルピリジン (2.4 g, 11 mmol) を 200 mL のエタノール中で混合した。その混合物を 24 時間、窒素下で加熱し還流させた。還流中に沈殿物が生じた。セライトベッドを通して反応混合物を濾過した。その生成物をメタノール及びヘキサンで洗った。その固体をジクロロメタンに溶かし、1:1 のジクロロメタン及びヘキサンを用いるカラムによって精製した。カラム精製後、1.2 g の純粋な生成物を得た。(HPLC 純度: 99.8%)

40

【0215】

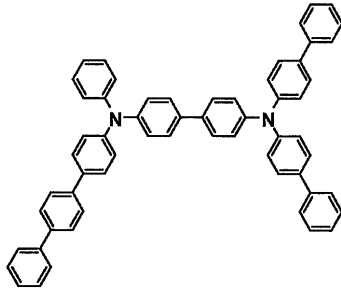
[デバイスデータ]

本発明を、いくつかの実施例デバイス及び参照デバイスを参照してさらに詳細に説明する。しかし、本発明は実施例の記載によって限定されない。

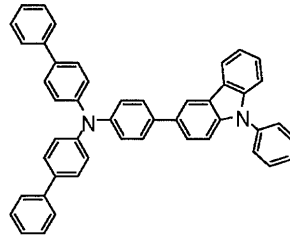
【0216】

1H、2H、3H、及び 4B を含む化合物は上に記載している。実施例で用いたその他の化合物を以下に示す。

【化 7 7】

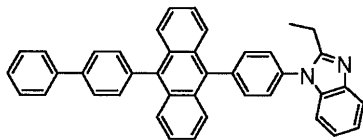


化合物HT-1

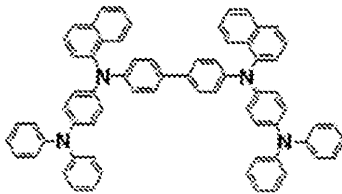


化合物HT-2

10



化合物ET-1



化合物HI-1

20

【0217】

[単一ホストを有する有機ELデバイスの作製 - 実施例デバイス # 1]

厚さ130nmのITO透明電極(アノード)を有するガラス基板(大きさ:25mm×75mm×1.1mm)(Geomatec Co., Ltd.製)を、イソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄をし、次にUV(紫外線)/オゾン洗浄を30分間行った。その透明電極を有するガラス基板を洗浄した後、そのガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダー上に備え付けた。

30

【0218】

透明電極線がその透明電極をカバーするように備えられたガラス基板の表面を覆うように20nmの厚さの化合物HI-1を蒸着させることによって、正孔注入層を初めに形成させた。電子阻止層の上に30nmの厚さの化合物HT-1と20nmの厚さの化合物HT-2を順次蒸着させることによって正孔輸送層を形成させた。

【0219】

リン光発光層は、リン光ホスト物質として用いた化合物1Hと、リン光ドーパント物質(緑色リン光発光体)として用いた化合物4Bを、正孔輸送層(HT-2)の上に40nmの厚さで共堆積させることによって得られた。化合物4Bの濃度は10質量%であり、ホスト物質の濃度は90質量%に設定した。

40

【0220】

次に、30nmの厚さの電子輸送層を、化合物ET-1を蒸着させることによって形成した。1nmの厚さのLiF層と80nmの厚さの金属Al層を順次形成してカソードを得た。LiF層(これは電子注入可能な電極である)は1/分の速度で形成させた。

【0221】

[単一ホストを有する有機ELデバイスの作製 - 実施例デバイス # 2]

実施例デバイス#2は、化合物1Hの代わりにリン光ホスト物質として化合物2Hを用いたことを除いて、実施例デバイス#1と同じ方法で調製した。

50

【0222】

[単一ホストを有する有機ELデバイスの作製 - 参照デバイス#1]

参照デバイス#1は、CBP(4,4'-ビス(N-カルバゾリル)ビフェニル)を化合物1Hに変えてリン光ホスト物質として用いたことを除いて、実施例デバイス#1と同じ方法で調製した。

【0223】

[単一ホストを有する有機ELデバイスの作製 - 参照デバイス#2]

参照デバイス#2は、化合物4Bに代えてリン光ドーパント物質としてIr(pppy)₃を用いたことを除いて、実施例デバイス#1と同じ方法で調製した。

【0224】

[単一ホストを有する有機ELデバイスの作製 - 参照デバイス#3]

参照デバイス#3は、化合物4Bに代えてリン光ドーパント物質としてIr(pppy)₃を用いたことを除いて、実施例デバイス#2と同じ方法で調製した。

【0225】

[単一ホストを有する有機ELデバイスの作製 - 参照デバイス#4]

化合物4Bに代えてリン光ドーパント物質としてIr(pppy)₃を用いたことを除いて、参照デバイス#1と同じ方法で調製した。

【0226】

[共ホストを有する有機ELデバイスの作製 - 実施例デバイス#3]

厚さ130nmのITO透明電極を有するガラス基板(大きさ:25mm×75mm×1.1mm)(Geomatec Co., Ltd.製)を、イソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄をし、次にUV(紫外線)/オゾン洗浄を30分間行った。透明電極を有するガラス基板を洗浄した後、そのガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダー上に備え付けた。

【0227】

透明電極線がその透明電極をカバーするように備えられたガラス基板の表面を覆うように20nmの厚さの化合物HI-1を蒸着させることによって、正孔注入層を初めに形成させた。電子阻止層の上に30nmの厚さの化合物HT-1と20nmの厚さの化合物HT-2を順次蒸着させることによって正孔輸送層を形成させた。

【0228】

リン光発光層は、リン光共ホスト物質として用いた化合物1H及び2Hと、リン光ドーパント物質(緑色発光体)として用いた化合物4Bを、正孔輸送層(HT-2)の上に40nmの厚さで共堆積させることによって得られた。化合物4Bの濃度は10質量%であり、共ホスト化合物1H及び2Hの濃度はそれぞれ45質量%だった。

【0229】

次に、30nmの厚さの電子輸送層を、化合物ET-1を蒸着させることによって形成した。1nmの厚さのLiF層と80nmの厚さの金属Al層を順次形成してカソードを得た。LiF層(これは電子注入性電極である)は1/分の速度で形成させた。

【0230】

[共ホストを有する有機ELデバイスの作製 - 実施例デバイス#4]

実施例デバイス#4は、リン光共ホスト物質として化合物1H及び3Hを用いたことを除いて、実施例デバイス#3と同じ方法で調製した。

【0231】

[共ホストを有する有機ELデバイスの作製 - 参照デバイス#5]

参照デバイス#5は、化合物1H及びCBPをリン光共ホスト物質として用いたことを除いて、実施例デバイス#3と同じ方法で調製した。

【0232】

[共ホストを有する有機ELデバイスの作製 - 参照デバイス#6]

参照デバイス#6は、化合物4Bに代えてリン光ドーパント物質としてIr(pppy)₃を用いたことを除いて、実施例デバイス#3と同じ方法で調製した。

【0233】

10

20

30

40

50

[共ホストを有する有機 E L デバイスの作製 - 参照デバイス # 7]

参照デバイス # 7 は、化合物 4 B に代えてリン光ドーパント物質として Ir (p p y)₃ を用いたことを除いて、実施例デバイス # 4 と同じ方法で調製した。

【 0 2 3 4 】

[共ホストを有する有機 E L デバイスの作製 - 参照デバイス # 8]

参照デバイス # 8 は、化合物 4 B に代えてリン光ドーパント物質として Ir (p p y)₃ を用いたことを除いて、参照デバイス # 5 と同じ方法で調製した。

【 0 2 3 5 】

[サンプルデバイス]

表 1 は、発明者が評価した実施例デバイスと参照デバイスの作製において、発光体ドーパント物質及び発光体ホスト物質として用いた有機化合物を示している。

10

【 0 2 3 6 】

【 表 1 】

| 表1 | | | |
|-----------|----------------------|---------|---------|
| デバイス | 発光体ドーパント | 発光体ホスト1 | 発光体ホスト2 |
| 単一ホストデバイス | | | |
| 実施例デバイス#1 | 化合物4B | 化合物1H | -- |
| 実施例デバイス#2 | 化合物4B | 化合物2H | -- |
| 参照デバイス#1 | 化合物4B | CBP | -- |
| 参照デバイス#2 | Ir(ppy) ₃ | 化合物1H | -- |
| 参照デバイス#3 | Ir(ppy) ₃ | 化合物2H | -- |
| 参照デバイス#4 | Ir(ppy) ₃ | CBP | -- |
| 共ホストデバイス | | | |
| 実施例デバイス#3 | 化合物4B | 化合物1H | 化合物2H |
| 実施例デバイス#4 | 化合物4B | 化合物1H | 化合物3H |
| 参照デバイス#5 | 化合物4B | 化合物1H | CBP |
| 参照デバイス#6 | Ir(ppy) ₃ | 化合物1H | 化合物2H |
| 参照デバイス#7 | Ir(ppy) ₃ | 化合物1H | 化合物3H |
| 参照デバイス#8 | Ir(ppy) ₃ | 化合物1H | CBP |

20

30

40

【 0 2 3 7 】

[サンプルデバイスの評価]

実施例デバイス # 1 ~ # 4 及び参照デバイス # 1 ~ # 8 として作製した有機 E L デバイス例を、1 又は 10 m A / c m² の直流電流によって作動させた。発光色度 (C I E)、輝度 (L)、及び電圧 (V) を測定した。分光放射輝度スペクトルを、分光放射輝度計 (コニカミノルタホールディングス社製の C S - 1 0 0 0) を使用して測定した。測定した値を用いて、電流効率 (L / J)、発光効率 (l m / W)、及び外部量子効率 (E Q E

50

)を得た。外部量子効率 (EQE) は、得られたスペクトル、すなわち放射輝度スペクトルから、ランベルト放射が起こっていたと仮定して計算した。10,000 cd/m²の初期発光強度の一定電流でデバイスを作動させ、発光強度が95%まで低下するまでに費やした時間 (LT95) を得た。その結果を表2及び3に示す。

【0238】

表2は、参照デバイス#1~#4と比較して、単一ホストデバイスである実施デバイス#1及び#2の性能パラメータを示している。そのデータは、参照デバイスにおける物質の組み合わせの性能に対する、リン光化合物4Bとホスト化合物1H及び2Hの組み合わせ物の性能を比較している。

【0239】

【表2】

[表2] 単一ホストデバイス

| サンプル デバイス | 電流密度 | 電圧 | 輝度 | L/J | η | EQE | CIE | | λ_p | LT95 @ 10,000 cd/m ² |
|-------------------|-----------------------|------|------|--------|--------|------|-------|-------|-------------|--|
| | (mA/cm ²) | (V) | | (cd/A) | (lm/W) | (%) | x | y | (nm) | (hrs) |
| 実施例 デバイス #1 | 1 | 2.94 | 731 | 73.1 | 78.0 | 20.7 | 0.433 | 0.557 | 546 | 260 |
| | 10 | 3.87 | 6657 | 66.6 | 54.1 | 18.8 | 0.432 | 0.558 | 546 | |
| 実施例 デバイス #2 | 1 | 3.00 | 593 | 59.3 | 62.2 | 16.9 | 0.434 | 0.555 | 546 | 550 |
| | 10 | 4.04 | 5503 | 55.0 | 42.8 | 15.7 | 0.434 | 0.556 | 546 | |
| 参照 デバイス #1 | 1 | 4.37 | 208 | 20.8 | 15.0 | 5.8 | 0.429 | 0.560 | 546 | 30 |
| | 10 | 5.79 | 3874 | 38.7 | 21.0 | 10.9 | 0.430 | 0.559 | 546 | |
| 参照 デバイス #2 | 1 | 3.02 | 522 | 52.2 | 54.3 | 14.8 | 0.352 | 0.602 | 521 | 20 |
| | 10 | 4.03 | 4334 | 43.3 | 33.8 | 12.3 | 0.348 | 0.602 | 520 | |

【表3】

[表2]の続き

| | | | | | | | | | | |
|------------------|----|------|------|------|------|------|-------|-------|-----|----|
| 参照 デバイス #3 | 1 | 3.05 | 525 | 52.5 | 54.0 | 14.6 | 0.331 | 0.616 | 519 | 60 |
| | 10 | 4.12 | 4774 | 47.7 | 36.4 | 13.3 | 0.331 | 0.616 | 519 | |
| 参照 デバイス #4 | 1 | 4.55 | 77 | 7.7 | 5.3 | 2.2 | 0.320 | 0.616 | 516 | 30 |
| | 10 | 6.15 | 1336 | 13.4 | 6.8 | 3.8 | 0.24 | 0.614 | 517 | |

10

20

30

40

50

【0240】

実施例デバイス#1と参照デバイス#2を比較すると、 1 mA/cm^2 及び 10 mA/cm^2 において、実施例デバイス#1におけるホスト物質化合物1H及び緑色リン光ドーパント化合物4Bの組み合わせは、参照デバイス#2のホスト物質化合物1H及びリン光ドーパント $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の組み合わせよりも、より低い電圧、より長い寿命、より高いL/J及び外部量子効率(EQE)をもたらした。

【0241】

同様に、 1 mA/cm^2 及び 10 mA/cm^2 において、実施例デバイス#2におけるホスト物質化合物2H及び緑色リン光ドーパント化合物4Bの組み合わせは、参照デバイス#3のホスト物質化合物2H及びリン光ドーパント $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の組み合わせよりも、より低い電圧、より長い寿命、より高いL/J及びEQEをもたらした。表2中のデータは、燐光化合物4Bが、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ よりも、より低い電圧、より長い寿命、より高いL/J及びEQEを有することを示している。

10

【0242】

したがって、発光領域中の発光体としてのリン光化合物4Bとホスト物質としての化合物1H又は2Hは、PHOLEDデバイスにおいて、従来の物質、例えば $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 及びCBPよりも、より効率的な発光、及び電気化学的により長い耐久性を生み出している。

【0243】

表3は、共ホストデバイスである、実施例デバイス#3及び#4並びに参照デバイス#5~#8の性能パラメータを示している。これらのデータは、共ホストシステムである化合物1H及び2H、並びに化合物1H及び3Hと組み合わせられたリン光化合物4Bの性能を、参照デバイス#5~#8中の材料の組み合わせの性能に対して比較している。

20

【0244】

実施例デバイス#3と参照デバイス#6を比較すると、リン光化合物4Bと共ホスト化合物1H及び2Hとの組み合わせは、 1 mA/cm^2 及び 10 mA/cm^2 において、リン光ドーパント $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と共ホスト化合物1H及び2Hの組み合わせよりも、より低い電圧、より長い寿命、より高いL/J及びEQEをもたらした。

【0245】

実施例デバイス#4を参照デバイス#7と比較すると、リン光化合物4Bと共ホスト化合物1H及び3Hとの組み合わせは、 1 mA/cm^2 及び 10 mA/cm^2 において、リン光性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と共ホスト化合物1H及び3Hの組み合わせよりも、より低い電圧、より長い寿命、より高いL/J及びEQEをもたらした。

30

【0246】

【表 4】

[表3] 共ホストデバイス

| サンプル デバイス | 電流密度 | 電圧 | 輝度 | L/J | η | EQE | CIE | | λ_p | LT95 @ 10,000 cd/m ² |
|--------------------|-----------------------|------|----------------------|--------|--------|------|-------|-------|-------------|---------------------------------------|
| | (mA/cm ²) | (V) | (cd/m ²) | (cd/A) | (lm/W) | (%) | x | y | (hrs) | (hrs) |
| 実施例 デバイス # 3 | 1 | 2.91 | 596 | 59.6 | 64.4 | 16.7 | 0.428 | 0.561 | 545 | 770 |
| | 10 | 3.96 | 5533 | 55.3 | 43.9 | 15.5 | 0.42 | 0.56 | 545 | |
| 実施例 デバイス # 4 | 1 | 3.02 | 617 | 11.7 | 64.2 | 17.5 | 0.43 | 0.55 | 545 | 550 |
| | 10 | 4.14 | 5785 | 57.9 | 43.9 | 16.4 | 0.43 | 0.55 | 545 | |
| 実施例 デバイス # 5 | 1 | 3.04 | 697 | 69.7 | 72 | 19.7 | 0.43 | 0.55 | 545 | 210 |
| | 10 | 4.15 | 6299 | 63.0 | 47.7 | 17.8 | 0.43 | 0.55 | 545 | |
| 参照 デバイス # 6 | 1 | 3.00 | 459 | 45.9 | 48.1 | 12.8 | 0.33 | 0.61 | 520 | 50 |

【表 5】

表3の続き

| | | | | | | | | | | |
|-------------------|----|------|------|------|------|------|------|------|-----|----|
| 参照 デバイス # 6 | | | | | | | 9 | 2 | | 50 |
| | 10 | 4.08 | 4123 | 41.2 | 31.7 | 11.5 | 0.33 | 0.61 | 520 | |
| 参照 デバイス # 7 | 1 | 3.47 | 459 | 45.9 | 41.6 | 13.0 | 0.34 | 0.60 | 519 | 50 |
| | 10 | 4.70 | 4177 | 41.8 | 27.9 | 11.8 | 0.34 | 0.60 | 519 | |
| 参照 デバイス # 8 | 1 | 3.37 | 539 | 53.9 | 50.3 | 15.2 | 0.34 | 0.60 | 519 | 50 |
| | 10 | 4.55 | 4666 | 46.7 | 32.2 | 13.2 | 0.34 | 0.60 | 519 | |

【 0 2 4 7 】

表 3 も、実施例デバイス # 1、# 2、# 3、及び # 4、並びに参照デバイス # 1、# 2、# 3、# 4、# 5、# 6、# 7、及び # 8 の L T 9 5 データを示している。実施例デバ

10

20

30

40

50

イスは、参照デバイスよりも長い寿命を示している。ここでの開示にしたがうホスト及びドーパント物質の組み合わせを含む実施例デバイスの中では、共ホストデバイス# 3及び# 4が、単一ホスト実施例デバイス# 1及び# 2よりも長い寿命を有している。例えば、発光体としての4 Bと共ホストとしての1 H及び2 Hの組み合わせを有する実施例デバイス# 3は、実施例デバイス# 1（これは4 Bと1 Hの組み合わせを有する）及び実施例デバイス# 2（これは4 Bと1 Hの組み合わせを有する）のいずれよりも顕著に長い寿命を示した。発光体として4 Bと共ホストとして1 H及び3 Hの組み合わせを有する実施例デバイス# 4は、実施例デバイス# 1（4 Bと1 Hの組み合わせを有する）よりも顕著に長い寿命を示した。上で論じたように、本発明者は、これは、ここに開示した共ホスト物質の組み合わせが、発光層（再結合領域）において隣接層に対するキャリア注入能力を向上させるからであると考えている。

10

【0248】

上のデバイスデータは、PHOLED中で、化合物式4 Aで表されるファミリーのリン光物質と組み合わせ、ここで開示したビスカルバゾール誘導体化合物を単一ホストとして用い又は共ホストとして組み合わせた場合に、これらの組み合わせが、異なるリン光ドーパント（例えば、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ）とともに上記ビスカルバゾール誘導体化合物を含む物質の組み合わせ、あるいは異なるホスト化合物（例えば、CBP）とともに式4 Aの上記リン光ドーパント化合物を含む物質の組み合わせから作られたPHOLEDデバイスよりも優れた性能をもたらすことを示している。

【0249】

本発明者は、式4 Bの緑色リン光化合物と式1 H、2 H、又は3 Hのホスト物質化合物の組み合わせが、電荷バランスと再結合を改善することによって、デバイス性能を高めていると考えている。上で論じたデバイスデータは、リン光化合物4 Bを伴った式2 Hのホスト物質化合物は、電圧、発光効率、及び寿命に関して、参照デバイス例よりも優れていることを示している。

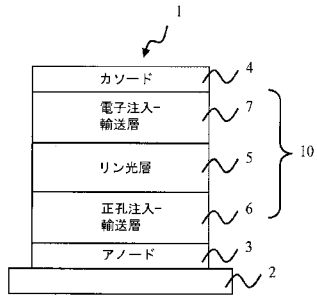
20

【0250】



ここでの開示の別の側面によれば、ここに開示した発明の範囲には、ここに記載した有機エレクトロルミネッセンスデバイスの様々な態様の1つ以上を組み込んでいる照明装置及び/又はディスプレイ装置が含まれる。そのようなディスプレイ装置のいくつかの例は、テレビのスクリーン、コンピュータのディスプレイのスクリーン、携帯電話のディスプレイのスクリーン、広告用掲示板のスクリーンなどである。

30

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/US2012/042360 |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| <i>C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/54(2006.01)i, C07D 403/14(2006.01)i</i> | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K 11/06; H01L 51/54; H05B 33/14; C07D | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: electroluminescence, organic light emitting diode, biscarbazole, dicarbazole, host material, green dopant, Iridium complex, ppy. | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 2011-0278555 A1 (INOUE, TETSUYA et al.) 17 November 2011 See abstract; claim 11; paragraphs [0296] - [0314], [0412] - [0414]; examples 1 - 11. | 1-6, 10-16 |
| Y | See examples 1 - 5. | 7-9, 17-19 |
| Y | WO 2010-027583 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION) 11 March 2010 See abstract; paragraphs [0007] and [0017]; examples 3 and 4. | 7-9, 17-19 |
| A | KR 10-2011-0048840 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 12 May 2011 See the whole document. | 1-19 |
| A | US 2012-0012829 A1 (LIN, CHUN et al.) 19 January 2012 See the whole document. | 1-19 |
| A | US 2010-0270916 A1 (XIA, CHUANJUN et al.) 28 October 2010 See the whole document. | 1-19 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family |
| Date of the actual completion of the international search 31 OCTOBER 2012 (31.10.2012) | | Date of mailing of the international search report 01 NOVEMBER 2012 (01.11.2012) |
| Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140 | | Authorized officer CHO Han Sol Telephone No. 82-42-481-5580  |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/042360

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2011-0278555 A1 | 17.11.2011 | CN 102421772 A | 18.04.2012 |
| | | CN 102439004 A | 02.05.2012 |
| | | EP 2415769 A1 | 08.02.2012 |
| | | EP 2423209 A1 | 29.02.2012 |
| | | US 2011-0279020 A1 | 17.11.2011 |
| | | US 2012-0138911 A1 | 07.06.2012 |
| | | US 2012-0138912 A1 | 07.06.2012 |
| | | WO 2011-132683 A1 | 27.10.2011 |
| | | WO 2011-132684 A1 | 27.10.2011 |
| | | WO 2010-027583 A1 | 11.03.2010 |
| EP 2342305 A1 | 13.07.2011 | | |
| JP 2012-502046 A | 26.01.2012 | | |
| KR 10-2011-0065496 A | 15.06.2011 | | |
| TW 201016665 A | 01.05.2010 | | |
| TW 201016666 A | 01.05.2010 | | |
| US 2011-227049 A1 | 22.09.2011 | | |
| WO 2010-028151 A1 | 11.03.2010 | | |
| KR 10-2011-0048840 A | 12.05.2011 | EP 2497811 A2 | 12.09.2012 |
| | | US 2012-0211736 A1 | 23.08.2012 |
| | | WO 2011-055934 A2 | 12.05.2011 |
| | | WO 2011-055934 A3 | 03.11.2011 |
| US 2012-0012829 A1 | 19.01.2012 | CN 101669226 A | 10.03.2010 |
| | | EP 2097938 A2 | 09.09.2009 |
| | | JP 2010-515255 A | 06.05.2010 |
| | | KR 10-1118808 B1 | 22.03.2012 |
| | | TW 200901530 A | 01.01.2009 |
| | | TW 200927742 A | 01.07.2009 |
| | | US 2009-0167162 A1 | 02.07.2009 |
| | | US 2011-0057171 A1 | 10.03.2011 |
| | | US 8007927 B2 | 30.08.2011 |
| | | WO 2009-030981 A2 | 12.03.2009 |
| | | WO 2009-030981 A3 | 18.06.2009 |
| | | WO 2009-085344 A2 | 09.07.2009 |
| | | WO 2009-085344 A3 | 15.10.2009 |
| | | US 2010-0270916 A1 | 28.10.2010 |
| KR 10-2012-0026064 A | 16.03.2012 | | |
| TW 201100384 A | 01.01.2011 | | |
| WO 2010-129323 A1 | 11.11.2010 | | |

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 D 213/16

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

(72) 発明者 山本 均

アメリカ合衆国・ニュージャージー・0 8 6 1 8・ユース・フィリップス・ブルヴァード・
3 7 5

(72) 発明者 マイケル・エス・ウィーヴァー

アメリカ合衆国・ニュージャージー・0 8 6 1 8・ユース・フィリップス・ブルヴァード・
3 7 5

(72) 発明者 ジュリア・ジェイ・ブラウン

アメリカ合衆国・ニュージャージー・0 8 6 1 8・ユース・フィリップス・ブルヴァード・
3 7 5

(72) 発明者 西村 和樹

東京都千代田区丸の内3丁目1-1

(72) 発明者 岩隈 俊裕

東京都千代田区丸の内3丁目1-1

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB06 CC04 CC21 DD53 DD59 DD64 DD67

DD68 DD69

4C055 AA01 BA02 BA08 CA02 CA08 DA01

4C063 AA03 BB02 CC43 CC76 DD08 EE10

【要約の続き】

ン配位子を含み、L、L'、及びL''のうち1つは、その他の2つのうちの少なくとも1つとは異なる。

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 用于OLED发光区域的双咪唑衍生物主体材料和绿光发射器 | | |
| 公开(公告)号 | JP2015526887A | 公开(公告)日 | 2015-09-10 |
| 申请号 | JP2015517225 | 申请日 | 2012-06-14 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 环球展览公司 出光兴产株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 通用显示器公司 出光兴产株式会社 | | |
| [标]发明人 | 山本均 マイケルエスウィーヴァー ジュリアジェイブラウン 西村和樹 岩隈俊裕 | | |
| 发明人 | 山本 均 マイケル・エス・ウィーヴァー ジュリア・ジェイ・ブラウン 西村 和樹 岩隈 俊裕 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 C09K11/06 C07D403/14 C07D405/14 C07D213/16 | | |
| CPC分类号 | H01L51/0072 C07D403/14 C07D405/14 C09B57/00 C09B57/008 C09B57/10 C09K11/06 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1059 C09K2211/1074 C09K2211/1088 C09K2211/185 H01L51/0052 H01L51/0067 H01L51/0073 H01L51/0085 H01L51/0094 H01L51/5016 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5088 H01L51/5206 H01L51/5221 H01L2251/301 H01L2251/308 H01L2251/5384 | | |
| FI分类号 | H05B33/14.B C09K11/06.660 C09K11/06.690 C07D403/14 C07D405/14 C07D213/16 | | |
| F-TERM分类号 | 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA08 4C055/CA02 4C055/CA08 4C055/DA01 4C063/AA03 4C063/BB02 4C063/CC43 4C063/CC76 4C063/DD08 4C063/EE10 | | |
| 代理人(译) | 村山彦 | | |
| 其他公开文献 | JP6100368B2 | | |
| 外部链接 | Espacenet | | |

摘要(译)

有机电致发光器件利用包含一种或多种双咪唑衍生物化合物作为磷光主体材料的新型组合与该器件发光区域中的绿色磷光掺杂剂材料组合，其中双咪唑衍生物化合物由式(1A)表示或(1B)以下；其中A1代表具有1至30个环碳原子的取代或未取代的含氮杂环基；A2表示取代或未取代的成环碳原子数6~30的芳香族烃基，或取代或未取代的成环碳原子数1~30的含氮杂环基。X1和X2各自为连接基团；Y1至Y4各自代表取代基；p和q表示1至4的整数；r和s代表1到3的整数；绿色磷光掺杂剂材料是具有由LL'L“M表示的化学结构的磷光有机金属配合物，其中M是形成八面体配合物的金属，L，L'和L”是等价或不等价的二齿配体，其中每个L包括取代或未取代的苯基吡啶配体通过sp²杂化碳和N与M配位；并且，L，L'和L”中的一个与另外两个中的至少一个不同。

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2015-517225 (P2015-517225) | (71) 出願人 | 503055897 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイ ション |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年6月14日 (2012. 6. 14) | | |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成27年2月12日 (2015. 2. 12) | | |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2012/042360 | | アメリカ合衆国、ニュージャージー、ユー イング、 フィリップス ブールバード |
| (87) 国際公開番号 | WO2013/187896 | | 375 |
| (87) 国際公開日 | 平成25年12月19日 (2013. 12. 19) | (71) 出願人 | 000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 |
| | | (74) 代理人 | 100108453 弁理士 村山 精彦 |
| | | (74) 代理人 | 100064908 弁理士 志賀 正武 |

最終頁に続く