

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4870245号  
(P4870245)

(45) 発行日 平成24年2月8日 (2012.2.8)

(24) 登録日 平成23年11月25日 (2011.11.25)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

H O 5 B 33/22 B

C O 7 D 487/04 (2006.01)

H O 5 B 33/22 D

C O 9 K 11/06 6 9 0

C O 7 D 487/04 1 3 7

請求項の数 5 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2011-507129 (P2011-507129)  
 (86) (22) 出願日 平成22年3月25日 (2010.3.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/055223  
 (87) 国際公開番号 W02010/113755  
 (87) 国際公開日 平成22年10月7日 (2010.10.7)  
 審査請求日 平成23年9月20日 (2011.9.20)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-85638 (P2009-85638)  
 (32) 優先日 平成21年3月31日 (2009.3.31)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000006644  
 新日鐵化学株式会社  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 (74) 代理人 100132230  
 弁理士 佐々木 一也  
 (74) 代理人 100082739  
 弁理士 成瀬 勝夫  
 (74) 代理人 100087343  
 弁理士 中村 智廣  
 (74) 代理人 100088203  
 弁理士 佐野 英一  
 (72) 発明者 古森 正樹  
 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46  
 番地の80 新日鐵化学株式会社内

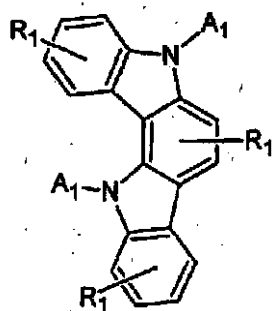
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燐光発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

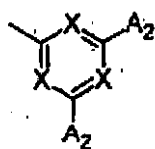
【請求項1】

一般式(1)で表わされるインドロカルバゾール化合物からなる燐光発光素子用材料。

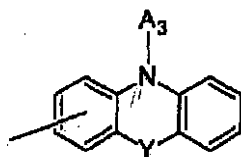


(1)

一般式(1)中、 $A_1$ はそれぞれ独立して炭素数6~50の芳香族炭化水素基、炭素数3~50の芳香族複素環基、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数3~11のシクロアルキル基を表すが、 $A_1$ の1つ又は2つが式(1b)で示される芳香族複素環基であり、且つ式(1a)で示される芳香族複素環基ではない。 $R_1$ はそれぞれ独立して水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基又は炭素数2~6のアシル基を表す。



(1 a)



(1 b)

式(1a)中、Xは独立にメチン又は窒素を表し、3つのXを含む環においてXの少なくとも1つは窒素である。式(1b)中、Yは直接結合、 $-N A_4-$ 、 $-O-$ 又は $-S-$ のいずれかを表す。式(1a)及び(1b)中、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ はそれぞれ独立しては炭素数6～38の芳香族炭化水素基、炭素数3～37の芳香族複素環基、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表す。

#### 【請求項2】

基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、請求項1に記載の燐光発光素子用材料を含む有機層を有することを特徴とする有機電界発光素子。

#### 【請求項3】

燐光発光素子用材料を含む有機層が、発光層、正孔輸送層、電子輸送層及び正孔阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも一つの層である請求項2に記載の有機電界発光素子。

#### 【請求項4】

燐光発光素子用材料を含む有機層が、燐光発光ドーパントを含有する発光層であることを特徴とする請求項3に記載の有機電界発光素子。

#### 【請求項5】

燐光発光素子用材料を含む有機層が、正孔輸送層であることを特徴とする請求項3に記載の有機電界発光素子。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は有機電界発光素子用の燐光発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

一般に、有機電界発光素子(以下、有機EL素子という)は、その最も簡単な構造としては発光層及び該層を挟んだ一对の対向電極から構成されている。すなわち、有機EL素子では、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入され、これらが発光層において再結合し、光を放出する現象を利用する。

#### 【0003】

近年、有機薄膜を用いた有機EL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からキャリアー注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体(以下、Alq3という)からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用化を目指して進められてきた。

#### 【0004】

また、素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層とAlq3からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用することにより、従来の蛍光（一重項）を用いた素子と比べて、3～4倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン化合物やベンゾフェノン化合物を発光層とすることが検討されてきたが、極めて低い輝度しか得られなかった。また、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。近年では、特許文献1に挙げられるように発光の高効率化や長寿命化を目的にイリジウム錯体等の有機金属錯体を中心に研究が多数行われている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2003-515897号公報

【特許文献2】特開2001-313178号公報

【特許文献3】特開平11-162650号公報

【特許文献4】特開平11-176578号公報

【0006】

高い発光効率を得るには、前記ドーパント材料と同時に、使用するホスト材料が重要になる。ホスト材料として提案されている代表的なものとして、特許文献2で紹介されているカルバゾール化合物の4,4'-ビス(9-カルバゾリル)ピフェニル（以下、CBPという）が挙げられる。CBPはトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体（以下、Ir(ppy)3という）に代表される緑色燐光発光材料のホスト材料として使用した場合、CBPは正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送層側に流出し、結果としてIr(ppy)3からの発光効率が低下する。

20

【0007】

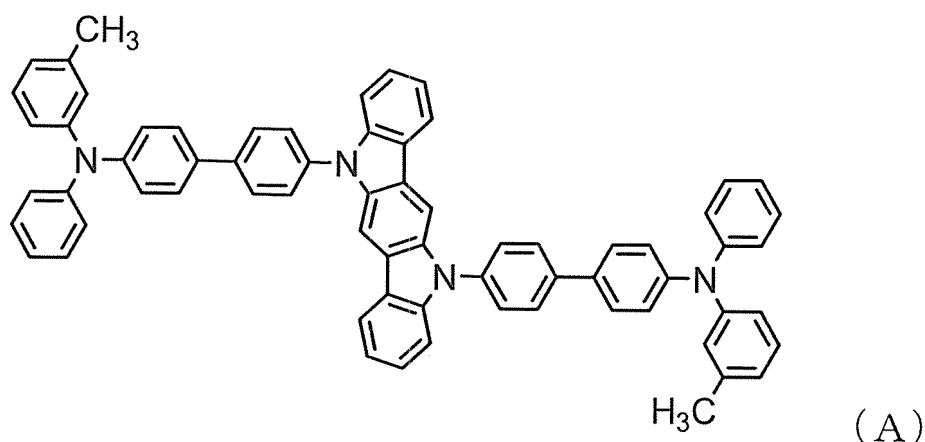
前述のように、有機EL素子で高い発光効率を得るには、高い三重項励起エネルギーを有し、かつ両電荷（正孔・電子）注入輸送特性においてバランスがとれたホスト材料が必要である。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える化合物が望まれており、更なる改良が求められている。

30

【0008】

特許文献3においては、正孔輸送材料として以下に示すインドロカルバゾール化合物（A）が開示されている。

【0009】



40

【0010】

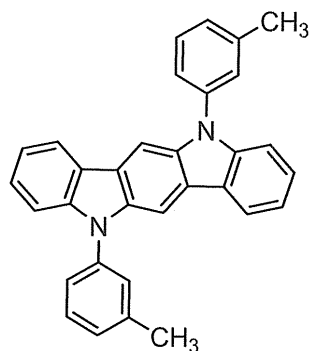
しかしながら、特許文献3は特定構造のインドロカルバゾール骨格とトリアリールアミ

50

ン骨格とを有する化合物（Ａ）を正孔輸送材料としての使用を推奨するものの、蛍光発光素子においての実施例を開示するのみであり、燐光発光素子用材料としての使用を開示するものではない。

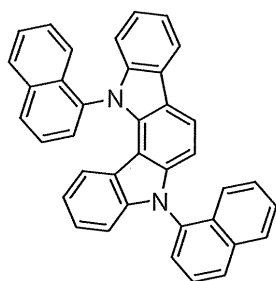
【 0 0 1 1 】

また、特許文献４においては、正孔輸送材料として以下に示すようなインドロカルバゾール化合物（Ｂ）及び（Ｃ）が開示されている。



（Ｂ）

10



（Ｃ）

20

【 0 0 1 2 】

しかしながら、これらはインドロカルバゾール骨格を有する化合物を正孔輸送材料としての使用を推奨するものの、蛍光発光素子においての実施例のみであり、燐光発光素子用材料としての使用を開示するものではない。更に、化合物（Ｃ）においては、電荷輸送材料としての例示はあるものの、具体例はなく、複素環が置換したインドロ[3,2-a]カルバゾール骨格を有する化合物が燐光発光素子用材料として有用であることを教えるものではない。

30

【発明の概要】

【 0 0 1 3 】

有機ＥＬ素子をフラットパネルディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有した実用上有用な有機ＥＬ素子及びそれに適する化合物を提供することを目的とする。

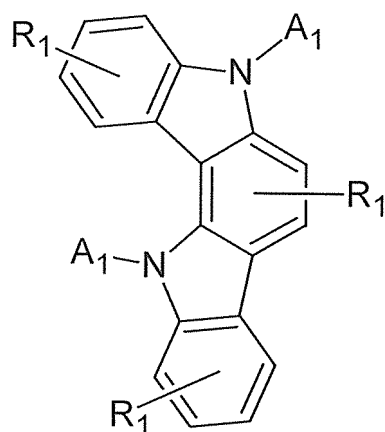
40

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造のインドロカルバゾール骨格を有する化合物を有機ＥＬ素子として用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 5 】

本発明は、一般式（１）で表されるインドロカルバゾール化合物からなる燐光発光素子用材料に関する。



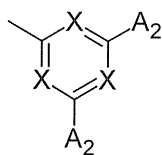
(1)

10

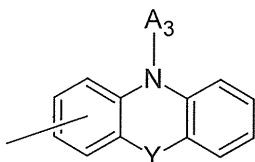
## 【0016】

一般式(1)中、 $A_1$ はそれぞれ独立して炭素数6～50の芳香族炭化水素基、炭素数3～50の芳香族複素環基、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表すが、少なくとも1つは式(1a)又は式(1b)で示される芳香族複素環基であり、かつ縮環構造を有する。 $R_1$ はそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数2～6のアシル基を表す。

20



(1a)



(1b)

30

式(1a)中、 $X$ は独立にメチン又は窒素を表し、3つの $X$ を含む環において $X$ の少なくとも1つは窒素である。式(1b)中、 $Y$ は直接結合、 $-NA_4-$ 、 $-O-$ 又は $-S-$ のいずれかを表す。式(1a)及び(1b)中、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ はそれぞれ独立しては炭素数6～38の芳香族炭化水素基、炭素数3～37の芳香族複素環基、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表す。

## 【0017】

40

一般式(1)において、 $A_1$ の少なくとも1つが式(1a)で表されるインドロカルバゾール化合物が好ましい。また、 $A_1$ の1つ又は2つが式(1b)で示される芳香族複素環基であり、且つ式(1a)で示される芳香族複素環基ではないことが好ましい。

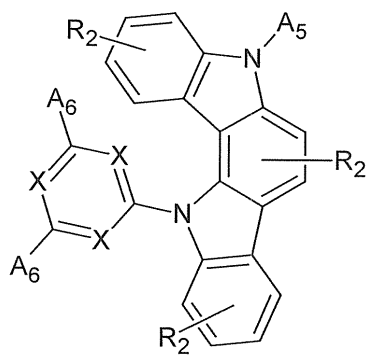
## 【0018】

また、本発明は、基板上に、陽極、複数の有機層及び陰極が積層されてなる有機電界発光素子において、上記の燐光発光素子用材料を含む有機層を有する有機電界発光素子に関する。

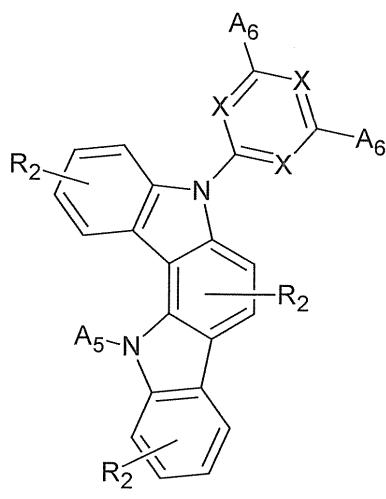
## 【0019】

本発明の別の態様は、一般式(11)又は一般式(12)で表されるインドロカルバゾール誘導体からなる燐光発光素子用材料に関する。

50



10



20

## 【 0 0 2 0 】

一般式 ( 1 1 ) 及び ( 1 2 ) 中、Xは独立にメチン又は窒素を表し、3つのXを含む環においてXの少なくとも1つは窒素である。A<sub>5</sub>は炭素数6～38の芳香族炭化水素基、炭素数3～37の芳香族複素環基、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表し、A<sub>6</sub>は炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数3～17の芳香族複素環基、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表す。A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>のうち少なくとも1つは2環以上の環から形成される炭素数10～18の芳香族炭化水素基又は炭素数6～17の芳香族複素環基である。R<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数2～6のアシル基を表す。

30

## 【 0 0 2 1 】

一般式 ( 1 1 ) 又は ( 1 2 ) で表されるインドロカルバゾール誘導体からなる燐光発光素子用材料は、一般式 ( 1 ) で表されるインドロカルバゾール誘導体からなる燐光発光素子用材料と同様に有機電界発光素子の有機層に含まれる。有利には、発光層、正孔輸送層、電子輸送層及び正孔阻止層からなる群れから選ばれる少なくとも一つの層に含まれる。より有利には、燐光発光ドーパントを含有する発光層又は正孔輸送層に含まれる。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 2 2 】

【図1】有機EL素子の一構造例を示す断面図である。

【図2】本発明のインドロカルバゾール化合物34の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【図3】本発明のインドロカルバゾール化合物36の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示す。

【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 3 】

50

本発明の燐光発光素子用材料は、前記一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物である。このインドロカルバゾール化合物の骨格は、2つの含窒素5員環と縮合する中央のベンゼン環に着目し、一方の含窒素5員環の窒素と結合する炭素を1位とすると、3-位で他方の含窒素5員環の窒素が結合した構造であるため、後記するような優れた効果をもたらすと考えられる。

【0024】

一般式(1)において、 $A_1$ はそれぞれ独立して炭素数6~50の芳香族炭化水素基、炭素数3~50の芳香族複素環基、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数3~11のシクロアルキル基を表す。好ましくは、 $A_1$ は炭素数6~38の芳香族炭化水素基、炭素数3~37の芳香族複素環基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、式(1a)又は式(1b)で示される基である。

10

【0025】

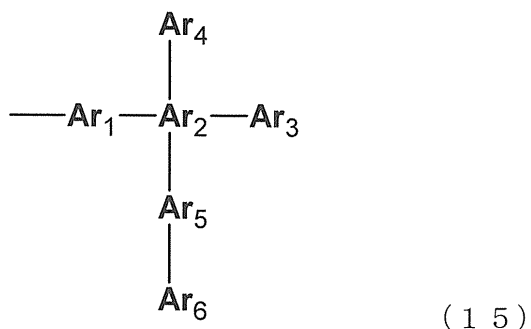
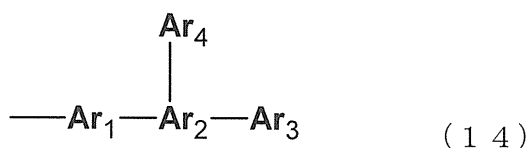
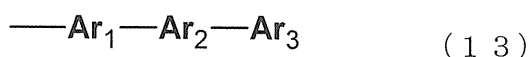
一般式(1)において、 $A_1$ が芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の具体例としてはベンゼン、ナフタレン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、フルオラテン、ピレン、クリセン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、インドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ナフチリジン、カルバゾール、フェナントリジン、フェナントロリン、アクリジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、アンチリジン又はこれらの芳香環が複数連結された芳香族化合物から1個の水素を除いて生じる1価の基等が挙げられる。好ましくはベンゼン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ナフタレン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ナフチリジン、アントラセン、フェナントレン、ピレン又はこれらの芳香環が複数連結された芳香族化合物から1個の水素を除いて生じる1価の基が挙げられ、より好ましくは、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ナフタレン又はこれらの芳香環が複数連結された芳香族化合物から1個の水素を除いて生じる1価の基の具体例としては、例えばビフェニル、ターフェニル、ビピリジン、ビピリミジン、ビトリアジン、ビストリアジルベンゼン、ピナフタレン、フェニルピリジン、ジフェニルピリジン、ジフェニルピリミジン、ジフェニルトリアジン、フェニルカルバゾール、ピリジルカルバゾール等から水素を除いて生じる基が挙げられ、結合するインドロカルバゾールの窒素との連結位置は限定されず、末端の環であっても中央部の環であっても構わない。これらの基は置換基を有してもよく、置換基を有する場合、好ましい置換基としては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~2のアルコキシ基、アセチル基である。本明細書において、炭素数の計算は置換基を有する場合は、置換基の炭素数を含めて計算する。

20

30

【0026】

ここで、芳香環が複数連結されて生じる1価の基は、例えば、下記式で表わされる。



10

(式(11)~(13)中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_6$ は、置換又は無置換の芳香環を示す)

【0027】

20

本明細書において、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_4$ が芳香環が複数連結された芳香族化合物である場合、芳香族炭化水素基とは、式(13)~(15)における $\text{Ar}_1$ が芳香族炭化水素である場合とし、芳香族複素環基とは、 $\text{Ar}_1$ が芳香族複素環である場合とする。

【0028】

一般式(1)において、 $\text{A}_1$ が炭素数1~10のアルキル基である場合の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基が挙げられる。上記アルキル基は直鎖であっても、分岐していても構わない。

【0029】

一般式(1)において、 $\text{A}_1$ が炭素数3~11のシクロアルキル基である場合の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、メチルシクロヘキシル基が挙げられ、好ましくはシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基が挙げられる。

30

【0030】

式(1a)において、 $\text{X}$ は独立にメチン又は窒素を表し、 $\text{X}$ を含む環に存在する $\text{X}$ の少なくとも1つは窒素である。

【0031】

式(1b)において、 $\text{Y}$ は直接結合、 $\text{---NA}_5\text{---}$ 、 $\text{---O---}$ 又は $\text{---S---}$ を表す。好ましくは直接結合である。

【0032】

40

式(1a)及び(1b)において、 $\text{A}_2$ 、 $\text{A}_3$ 及び $\text{A}_4$ はそれぞれ独立して炭素数6~38の芳香族炭化水素基、炭素数3~37の芳香族複素環基、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数3~11のシクロアルキル基を表す。好ましくは、 $\text{A}_2$ 、 $\text{A}_3$ 及び $\text{A}_4$ は炭素数6~18の芳香族炭化水素基、炭素数3~17の芳香族複素環基、炭素数1~4のアルキル基又は炭素数3~8のシクロアルキル基である。

【0033】

$\text{A}_2$ 、 $\text{A}_3$ 及び $\text{A}_4$ が芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、フルオレン、アントラセン、フェナントレン、フルオラテン、ピレン、クリセン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、インドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ナフチリジン、カルバゾール、アクリジン、フェノキサジン、

50

フェノチアジン又はこれらの芳香環が複数連結された芳香族化合物から1個の水素を除いて生じる1価の基が挙げられ、好ましくはベンゼン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ナフタレン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ナフチリジン、アントラセン、フェナントレン、ピレン又はこれらの芳香環が複数連結された芳香族化合物から1個の水素を除いて生じる1価の基が挙げられ、より好ましくは、ベンゼン、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ナフタレン又はこれらの芳香環が複数連結された芳香族化合物から1個の水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。上記芳香環が複数連結される場合、それらは同一でも異なっているてもよい。上記芳香環が複数連結された芳香族化合物から1個の水素を除いて生じる1価の基の具体例としては、例えばビフェニル、ターフェニル、ビピリジン、ビピリミジン、ピトリアジン、ピストリアジルベンゼン、ピナフタレン、フェニルピリジン、ジフェニルピリジン、ジフェニルピリミジン、ジフェニルトリアジン、フェニルカルバゾール、ピリジルカルバゾール等から水素を除いて生じる基が挙げられ、結合するインドロカルバゾールの窒素との連結位置は限定されず、末端の環であっても中央部の環であっても構わない。これらの基は置換基を有してもよく、置換基を有する場合、好ましい置換基としては、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~2のアルコキシ基、アセチル基である。

#### 【0034】

式(1a)及び(1b)において、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ がアルキル基又はシクロアルキル基である場合、その具体例及び好ましい範囲は $A_1$ のそれらと同じである。

#### 【0035】

一般式(1)においては2つの $A_1$ が存在するが、1つ又は2つの $A_1$ は、式(1a)又は式(1b)で示される芳香族複素環基である必要がある。更に、少なくとも1つの $A_1$ は縮環構造を有する必要がある。この縮環構造は、インドロカルバゾール環のN原子に直接結合してもよく、N原子に結合する縮環構造を有しない基に結合して存在してもよい。例えば、式(1b)で示される芳香族複素環基は縮環構造を有するので、これを1つ以上有することで上記要件を満足する。式(1a)で示される芳香族複素環基は、置換基 $A_2$ が縮環構造を有すれば、上記要件を満足するが、置換基 $A_2$ が縮環構造を有しない場合は、他の1つの $A_1$ は縮環構造を有する基である必要がある。縮環構造としては2環以上の環から形成される芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましく、式(1b)で示される芳香族複素環基は、縮環構造を有する芳香族複素環基として好ましい。

#### 【0036】

詳細には一般式(1)及び式(1a)において、 $A_1$ 、 $A_2$ のうち少なくとも1つが2環以上の環から形成される縮環構造を有する。ここで、芳香環が複数連結する場合、縮環構造とは、式(13)~(15)における $A_{r1}$ が2環以上の環から形成される場合を言う。すなわち、 $A_1$ の場合はインドロカルバゾール上の窒素に直接結合する環が2環以上の環から形成される場合を表し、 $A_2$ の場合は芳香族複素環に直接結合する環が2環以上の環から形成される場合を表すが、 $A_1$ 、 $A_2$ は上記で挙げたように縮環構造でない芳香環を含めて複数連結していても構わない。縮環構造を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基の好ましい具体例としては、ナフタレン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、ナフチリジン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、カルバゾール、フェナントリジン、フェナントロリン、アクリジン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、アンチリジンから1個の水素を除いて生じる1価の基が挙げられ、より好ましくはナフタレン、キノリン、イソキノリン、ピレン、又はカルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェノキサジン又はフェノチアジンから1個の水素を除いて生じる1価の基が挙げられる。

#### 【0037】

一般式(1)において、複数の $R_1$ はそれぞれ独立して水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、又は炭素数2~6のアシル基を表す。好ましくは水素、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~2のアルコキシ基、又は炭素数2のアシル基である。そして、より好ましくは水素である。

## 【 0 0 3 8 】

本発明の発光素子用材料は、前記一般式 ( 1 1 ) 又は ( 1 2 ) で表されるインドロカルバゾール化合物であることも好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

一般式 ( 1 1 ) 及び ( 1 2 ) において、Xは独立にメチン又は窒素を表し、3つのXを含む環においてXの少なくとも1つは窒素である。A<sub>5</sub>は炭素数6～38の芳香族炭化水素基、炭素数3～37の芳香族複素環基、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表し、A<sub>6</sub>はそれぞれ独立して炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数3～17の芳香族複素環基、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数3～11のシクロアルキル基を表すが、A<sub>6</sub>少なくとも1つは炭素数6～18の芳香族炭化水素基、炭素数3～17の芳香族複素環基である。R<sub>2</sub>はそれぞれ独立して水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又は炭素数2～6のアシル基を表す。

10

## 【 0 0 4 0 】

一般式 ( 1 1 ) 及び ( 1 2 ) において、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>及びR<sub>2</sub>が芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アルキル基、シクロアルキル基又はアシル基を表す場合、これらは、一般式 ( 1 ) においてした説明と共通する。しかし、炭素数の限定がある場合は、その炭素数以外の数であることはない。また、A<sub>5</sub>及びA<sub>6</sub>の少なくとも1つは二環以上の環から形成される縮環構造を有することが好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

一般式 ( 1 ) で表されるインドロカルバゾール化合物は、目的とする化合物の構造に応じて原料を選択し、公知の手法を用いて合成することができる。

20

## 【 0 0 4 2 】

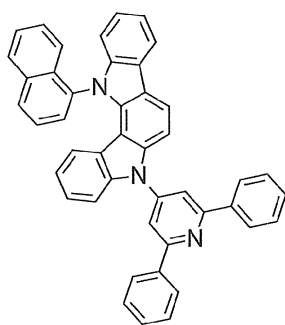
上記インドロカルバゾール化合物の合成方法としては、インドールに塩化水素ガスを用させ、パラジウムカーボンを用いて二量体を合成し、酢酸溶媒中でN,N-ジメチルアセトアルデヒドジエチルアセタールを反応させてインドロ[3,2-a]カルバゾールを合成した後、カップリング反応にて各種置換基を導入する方法がある。

## 【 0 0 4 3 】

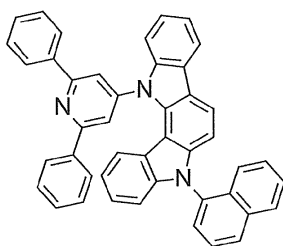
一般式 ( 1 ) で表されるインドロカルバゾール化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されない。

## 【 0 0 4 4 】

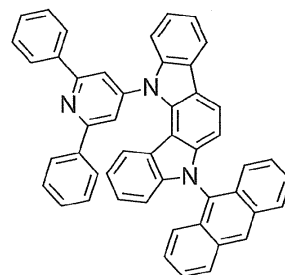
30



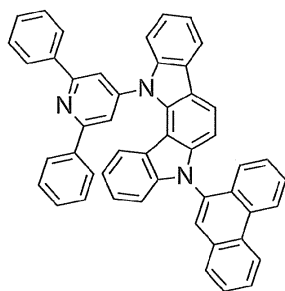
1



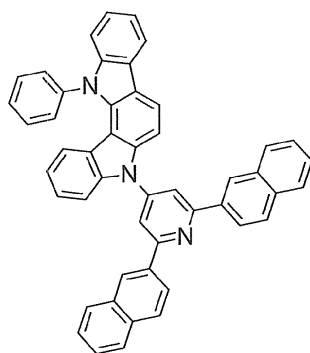
2



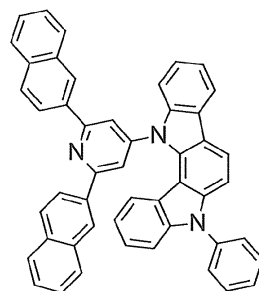
3



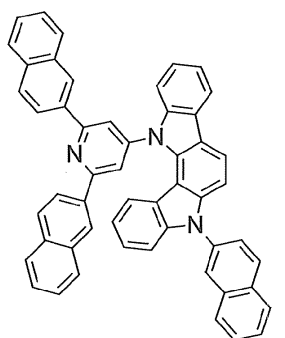
4



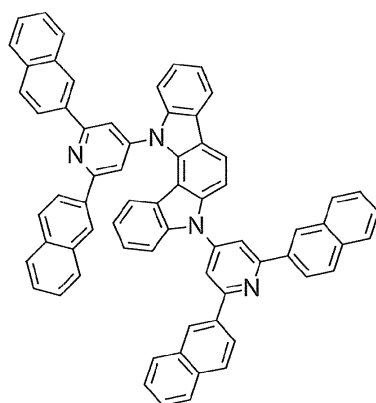
5



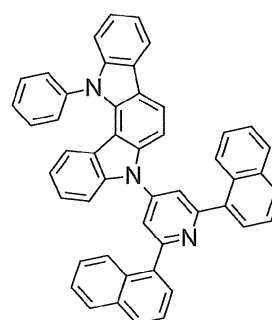
6



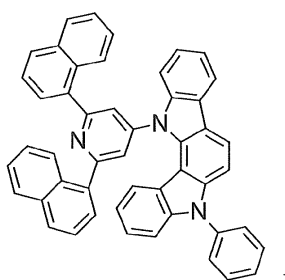
7



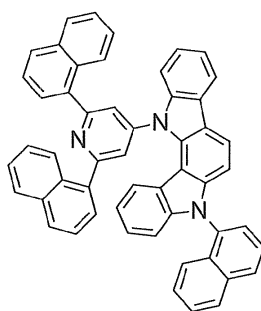
8



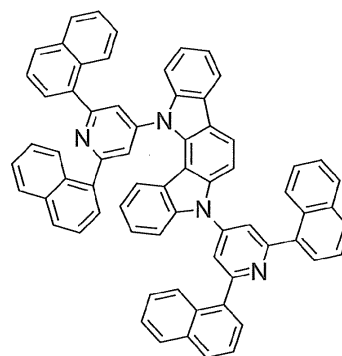
9



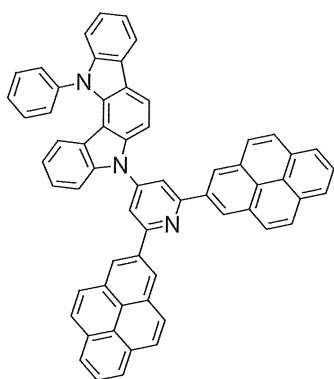
10



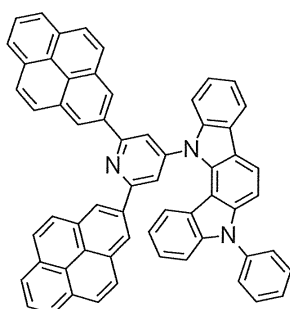
11



12

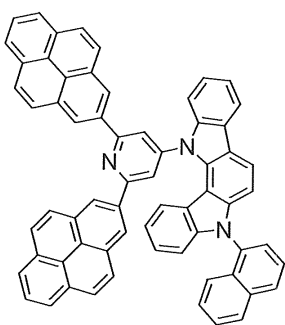


1 3

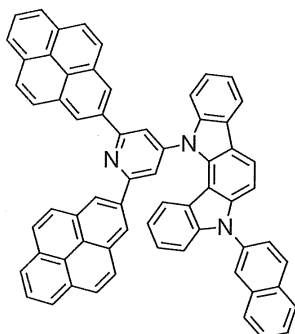


1 4

10

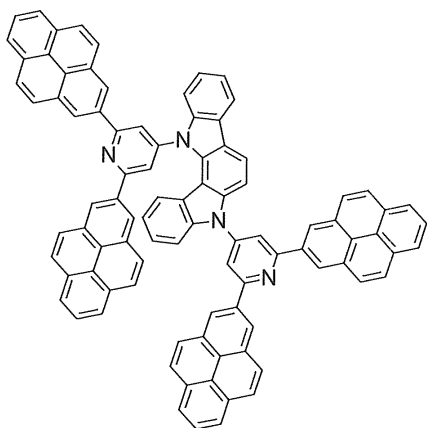


1 5

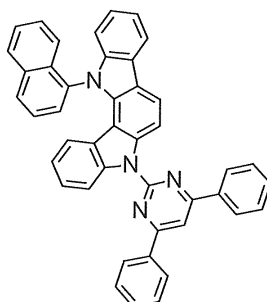


1 6

20

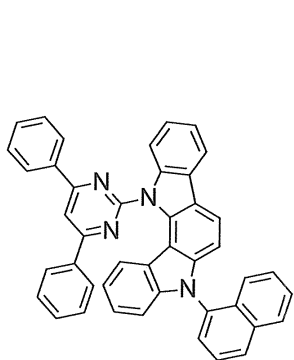


1 7

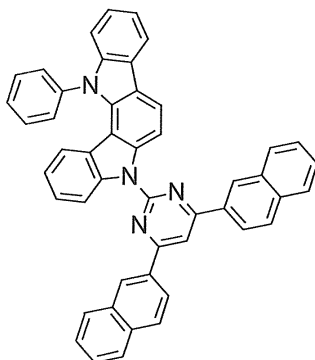


1 8

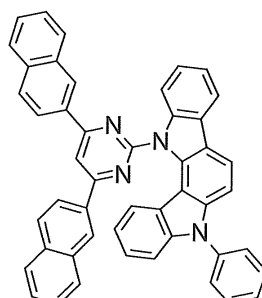
30



1 9

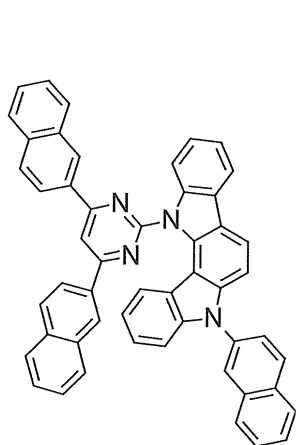


2 0

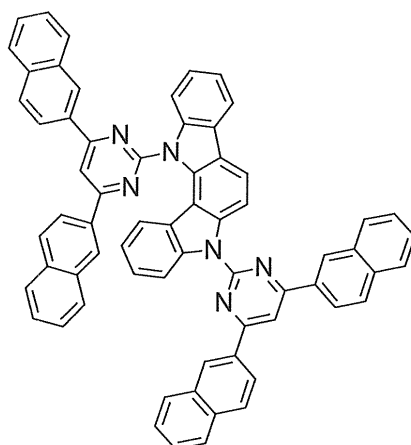


2 1

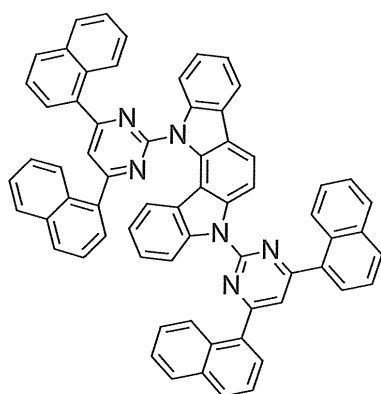
40



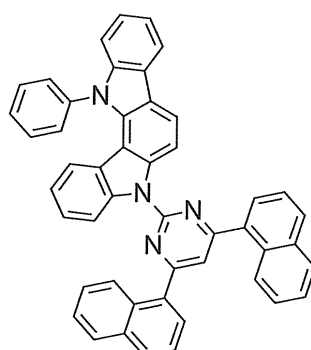
2 2



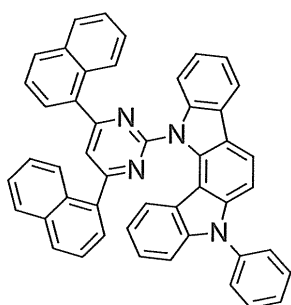
2 3



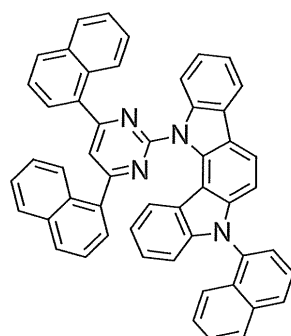
2 4



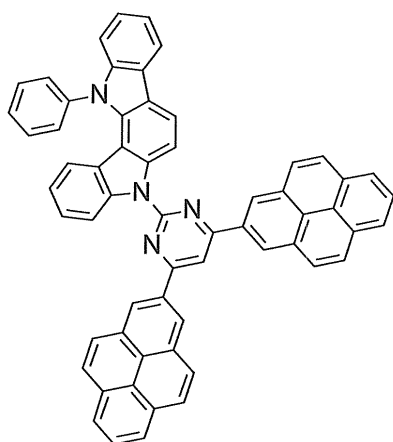
2 5



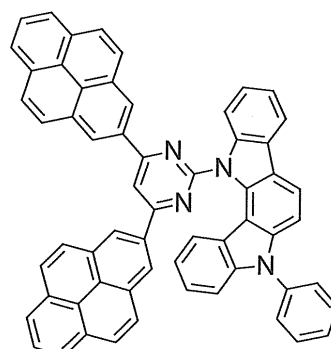
2 6



2 7



2 8



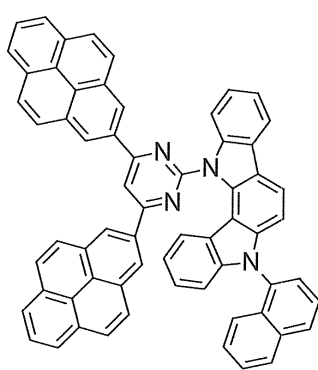
2 9

10

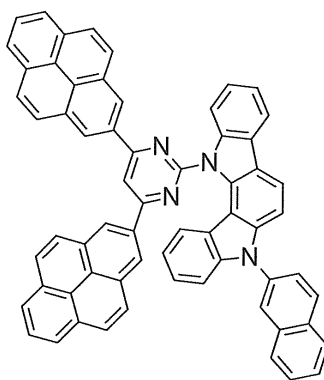
20

30

40

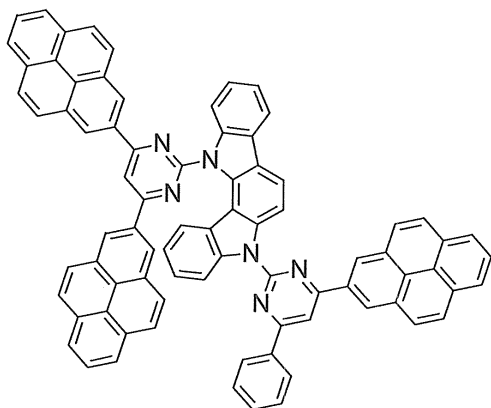


3 0

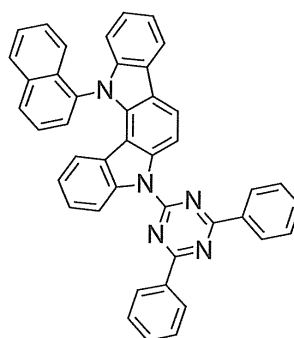


3 1

10

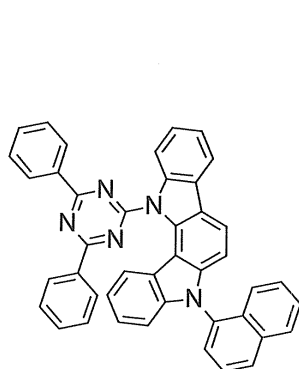


3 2

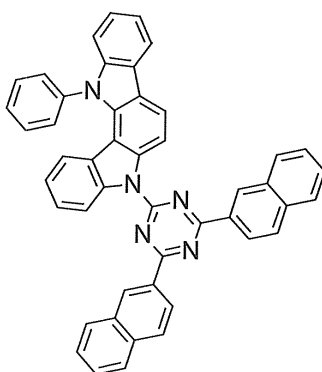


3 3

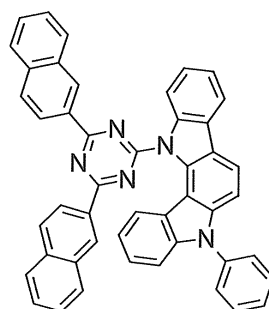
20



3 4

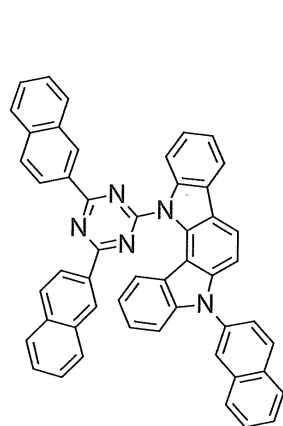


3 5

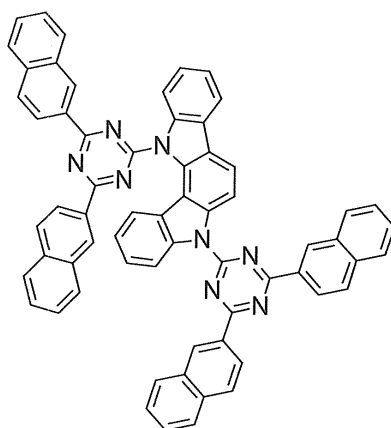


3 6

30

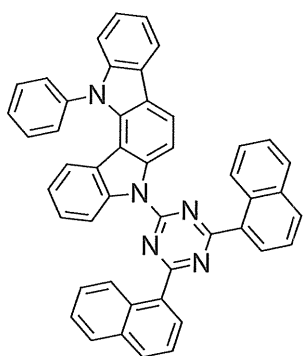


3 7

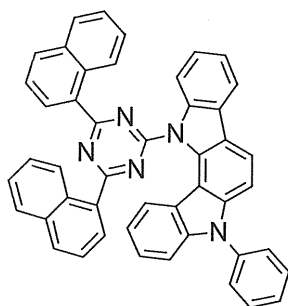


3 8

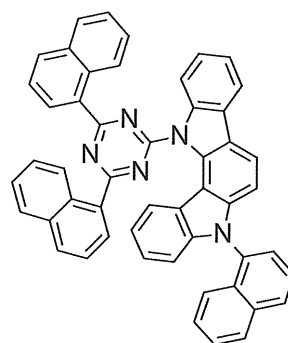
40



39

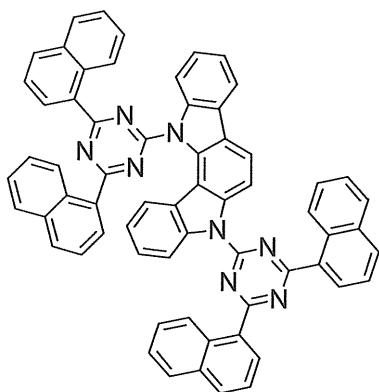


40

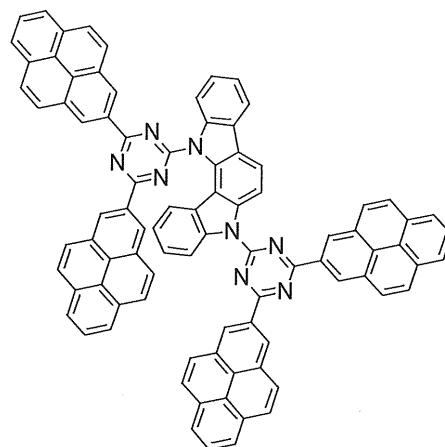


41

10

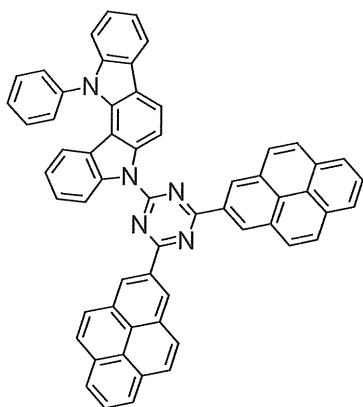


42

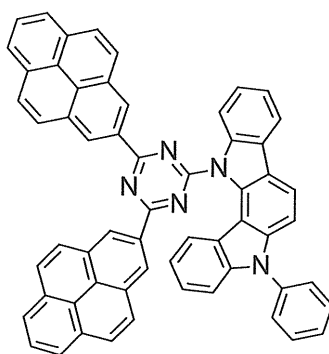


43

20

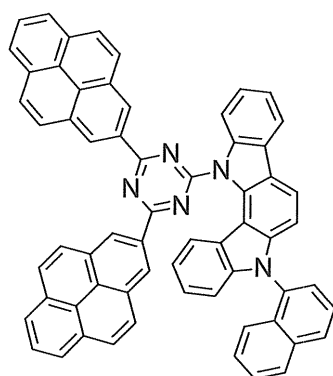


44

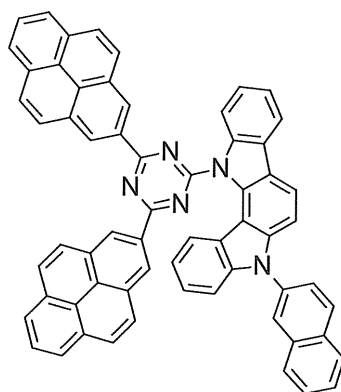


45

30

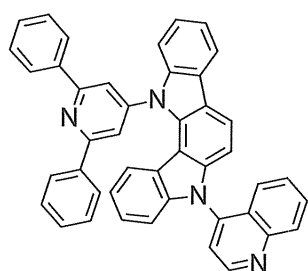


46

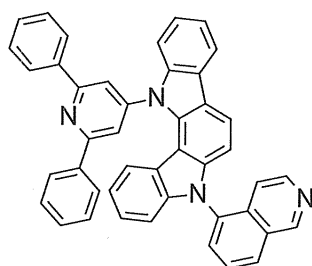


47

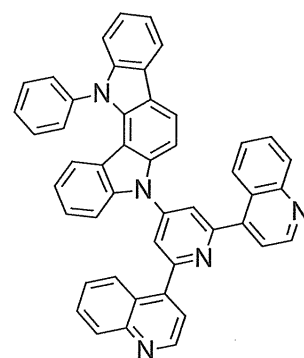
40



4 8

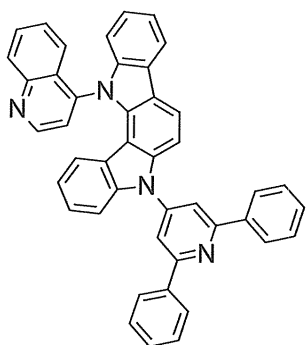


4 9

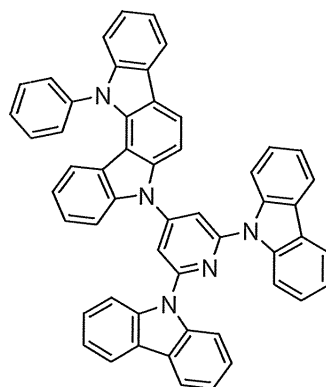


5 0

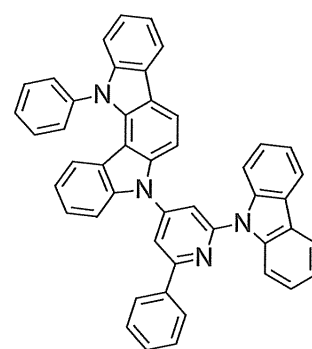
10



5 1

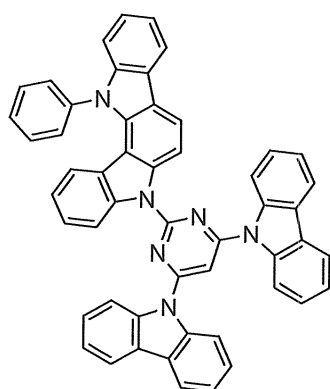


5 2

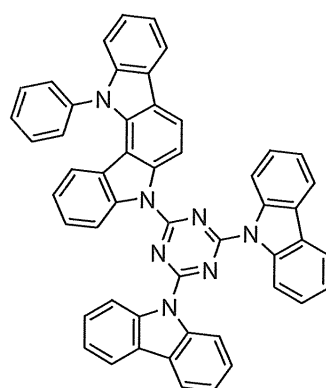


5 3

20

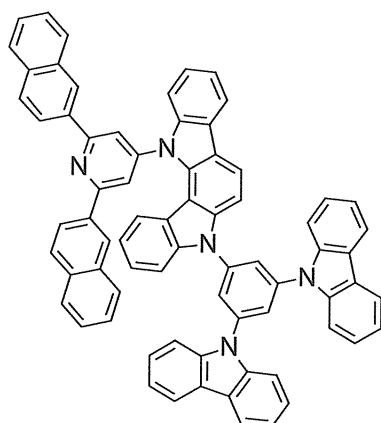


5 4

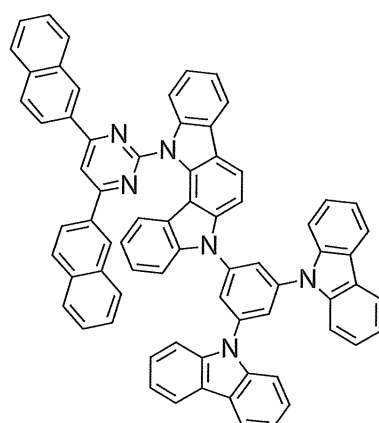


5 5

30

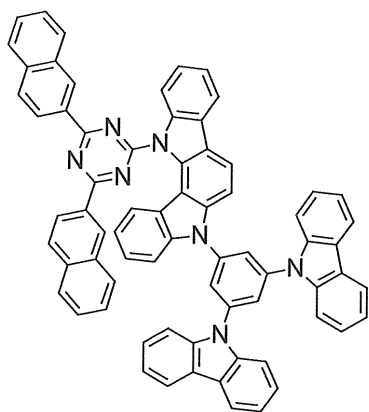


5 6

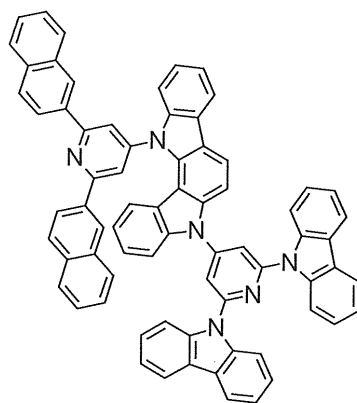


5 7

40

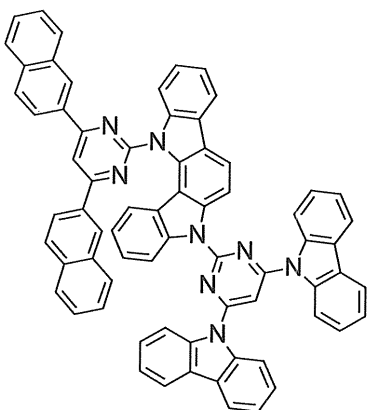


5 8

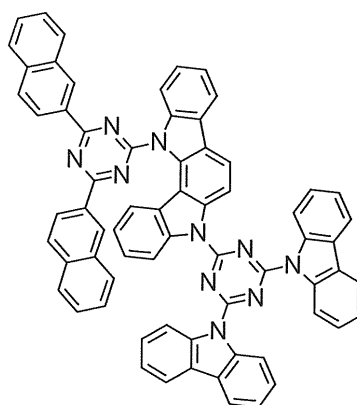


5 9

10

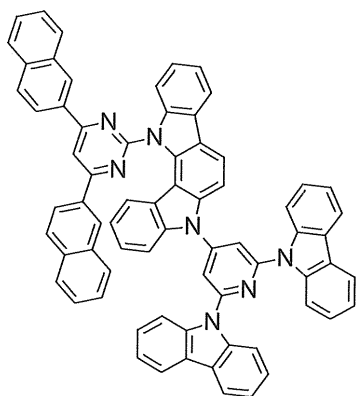


6 0

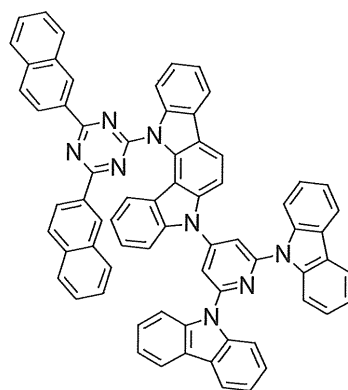


6 1

20

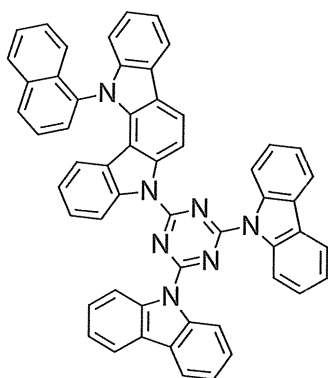


6 2

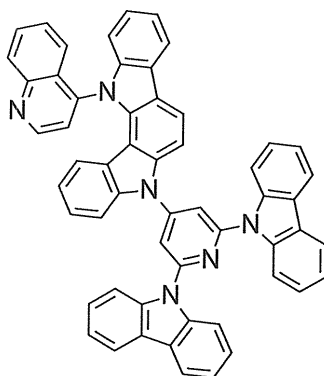


6 3

30

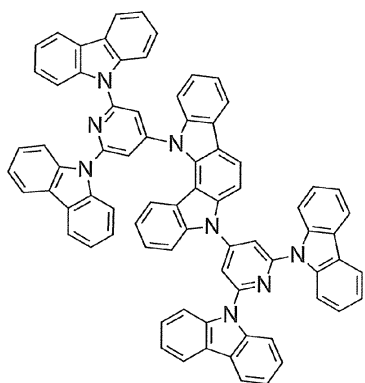


6 4

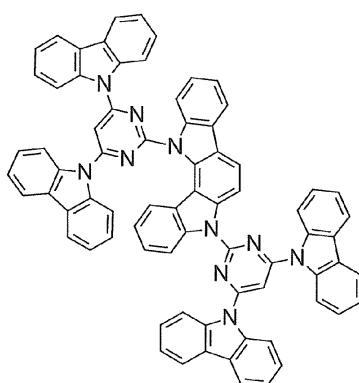


6 5

40

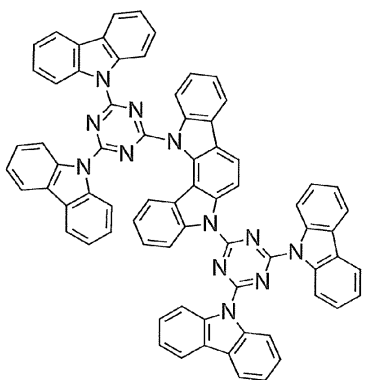


6 6

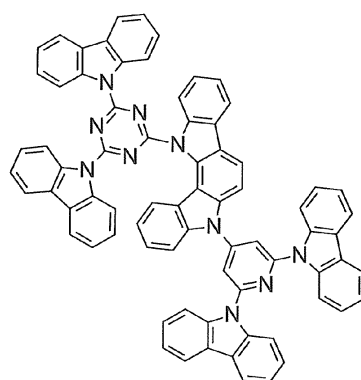


6 7

10

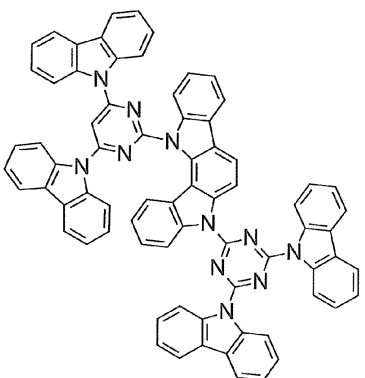


6 8

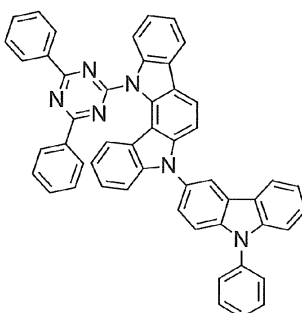


6 9

20

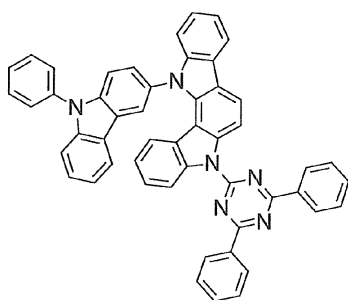


7 0

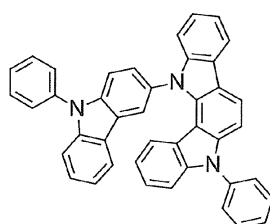


7 1

30



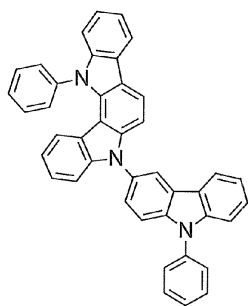
7 2



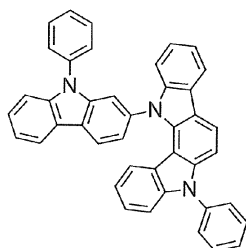
7 3

40

【 0 0 5 2 】

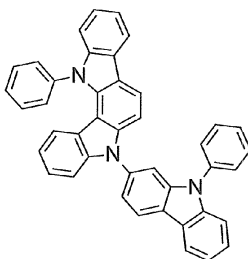


7 4

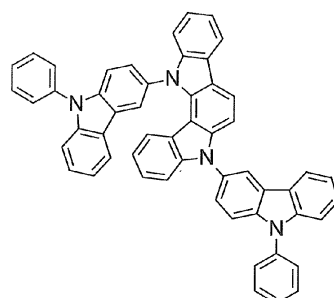


7 5

10

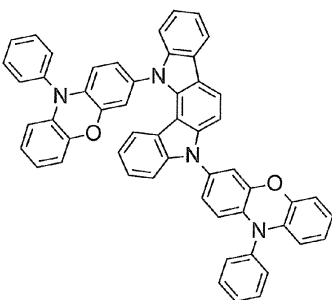


7 6

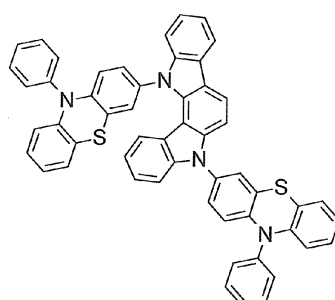


7 7

20

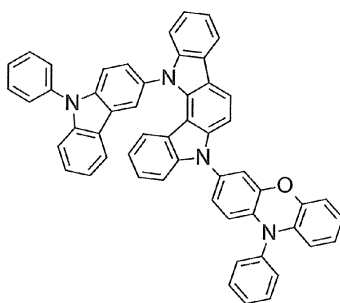


7 8

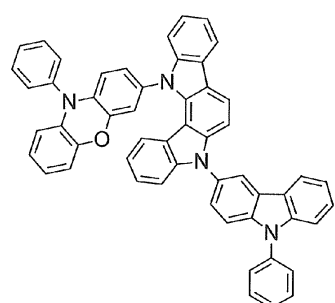


7 9

30

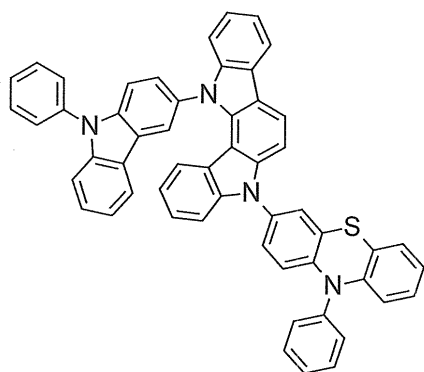


8 0

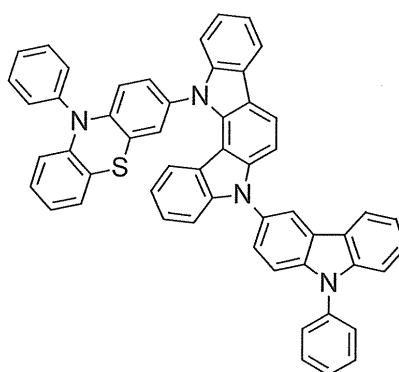


8 1

【 0 0 5 3 】

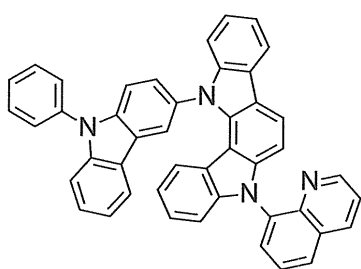


8 2

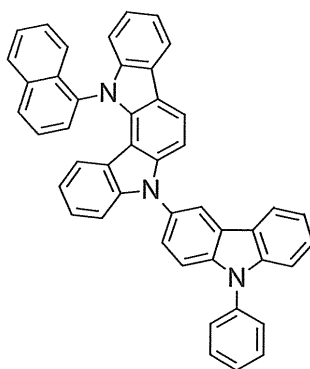


8 3

10

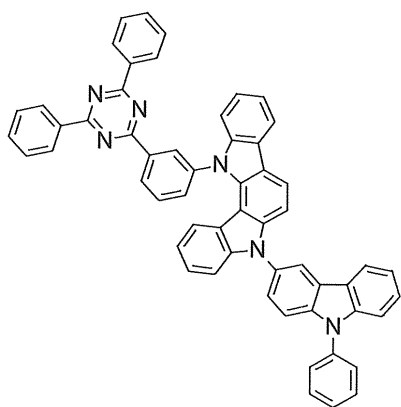


8 4

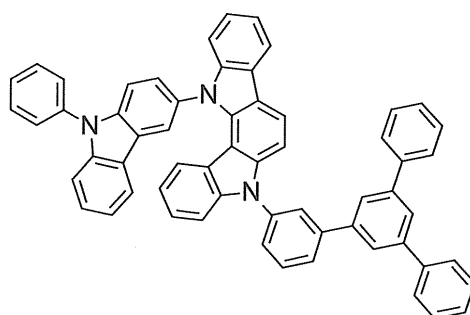


8 5

20

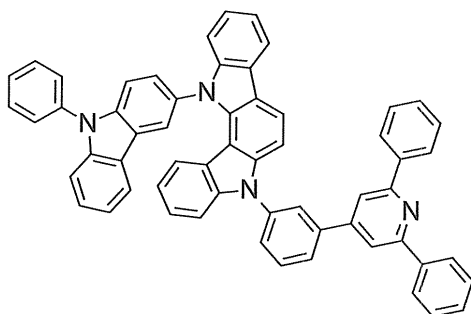


8 6

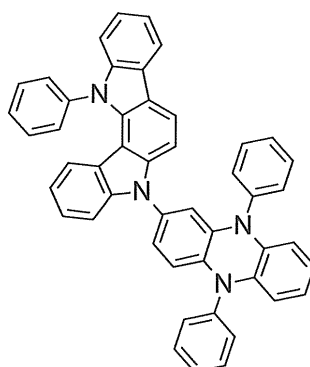


8 7

30

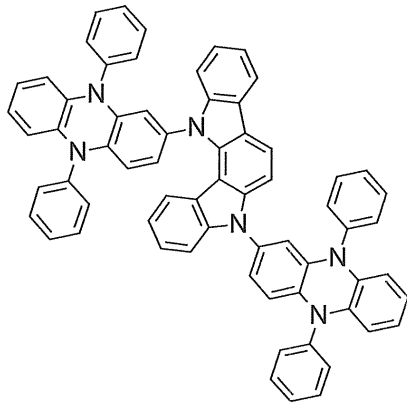


8 8

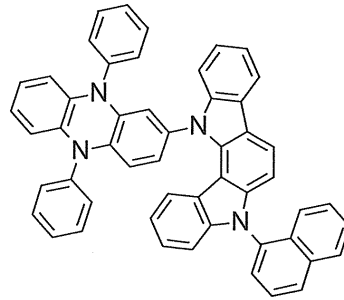


8 9

40

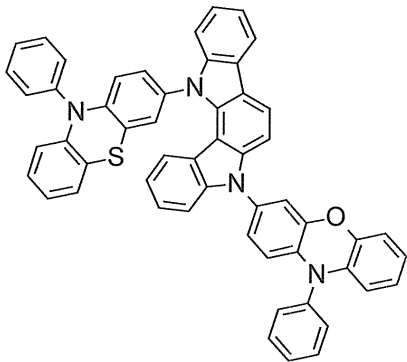


9 0

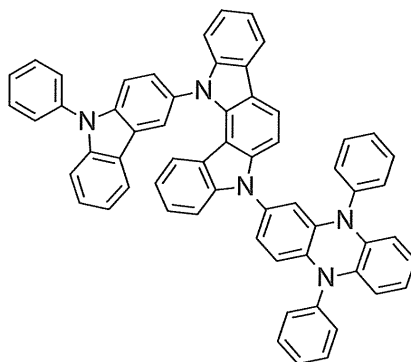


9 1

10

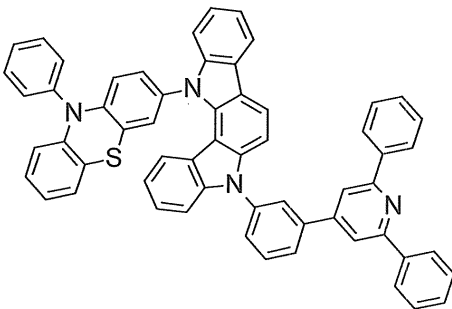


9 2

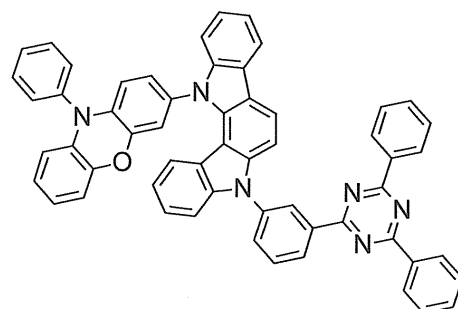


9 3

20

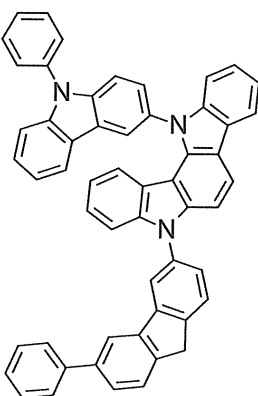


9 4

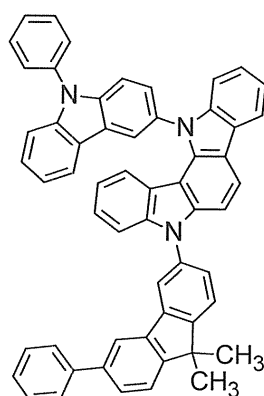


9 5

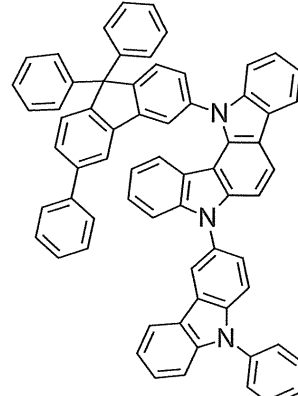
30



9 6



9 7



9 8

40

## 【 0 0 5 5 】

本発明の燐光発光素子用材料は、基板上に、陽極、有機層及び陰極が積層されてなる有機EL素子の有機層に含有させることにより、優れた有機電界発光素子を与える。含有させる有機層としては、発光層、正孔輸送層、電子輸送層及び正孔阻止層が適する。より好ましくは、発光層に含有させることがよいが、更に好ましくは、燐光発光ドーパントを含

50

有する発光層のホスト材料として含有させることがよい。

【0056】

次に、本発明の燐光発光素子用材料を用いた有機EL素子について説明する。

【0057】

本発明の有機EL素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に、複数の有機層を有する。複数の有機層の少なくとも一つは燐光発光する発光層であり、且つ有機層の少なくとも一つは、本発明の燐光発光素子用材料を含む層である。有利には、本発明の燐光発光素子用材料を発光層中に含む。更に有利には、燐光発光ドーパントと共に本発明の燐光発光素子用材料を発光層中に含む。

【0058】

次に、本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

【0059】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では発光層と隣接して励起子阻止層を有してもよく、また、発光層と正孔注入層との間に電子阻止層を有しても良い。励起子阻止層は発光層の陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、発光層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層に、正孔注入輸送層、電子注入輸送層を有することがよく、更に発光層と電子注入輸送層の間に正孔阻止層を有することがよい。なお、正孔注入輸送層は、正孔注入層と正孔輸送層のいずれか又は両者を意味し、電子注入輸送層は、電子注入層と電子輸送層のいずれか又は両者を意味する。

【0060】

なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

【0061】

- 基板 -

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

【0062】

- 陽極 -

有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキsid (ITO)、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、 $\text{IDIXO}(\text{In}_2\text{O}_3 - \text{ZnO})$ 等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100  $\mu\text{m}$ 以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な物質を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

【0063】

- 陰極 -

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する

)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム - カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム / 銅混合物、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 混合物、インジウム、リチウム / アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 混合物、リチウム / アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百  $\Omega / \square$  以下が好ましく、膜厚は通常 10 nm ~ 5  $\mu m$ 、好ましくは 50 ~ 200 nm の範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機 EL 素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

10

#### 【0064】

また、陰極に上記金属を 1 ~ 20 nm の膜厚で作製した後に、陽極の説明で挙げた導電性透明材料をその上に作製することで、透明又は半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

#### 【0065】

20

- 発光層 -

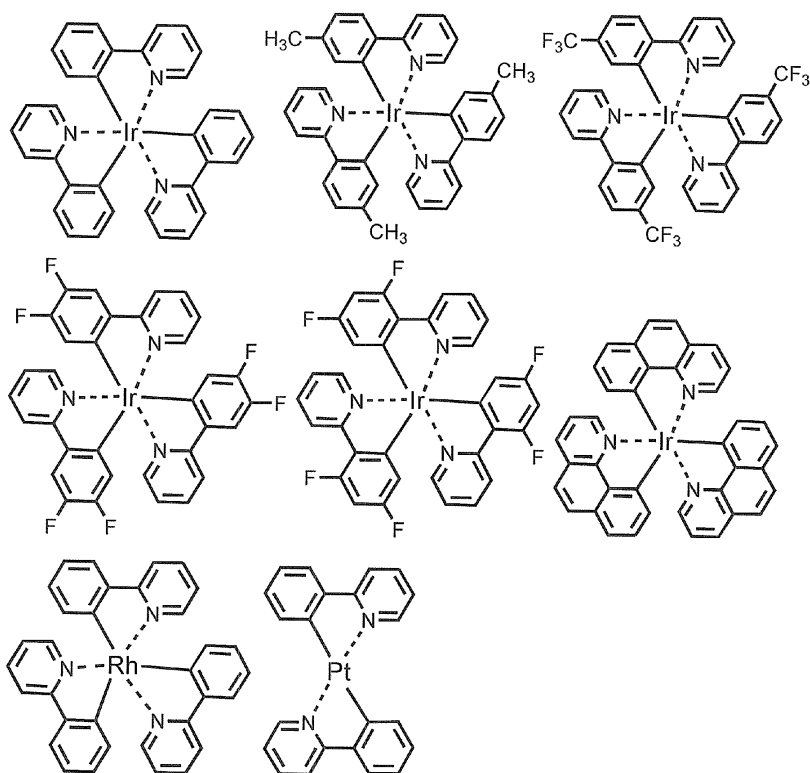
発光層は燐光発光層であり、燐光発光ドーパントとホスト材料を含む。燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、前記先行技術文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

#### 【0066】

好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir 等の貴金属元素を中心金属として有する  $Ir(ppp)_3$  等の錯体類、 $Ir(bt)_2 \cdot acac_3$  等の錯体類、 $PtOEt_3$  等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

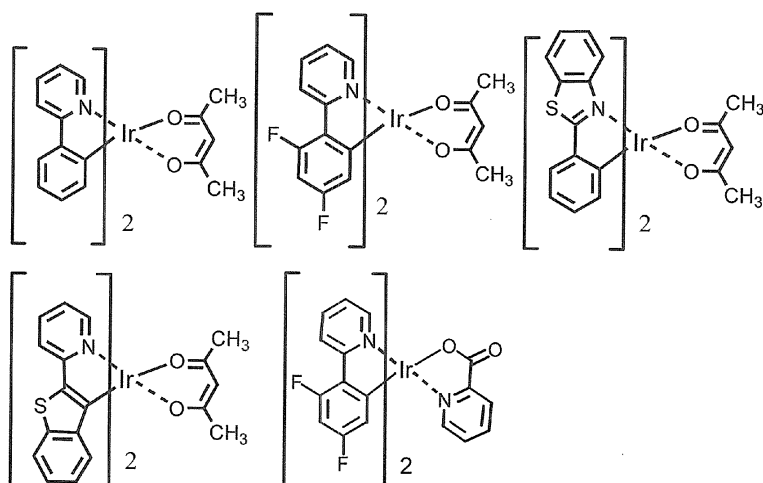
30

#### 【0067】



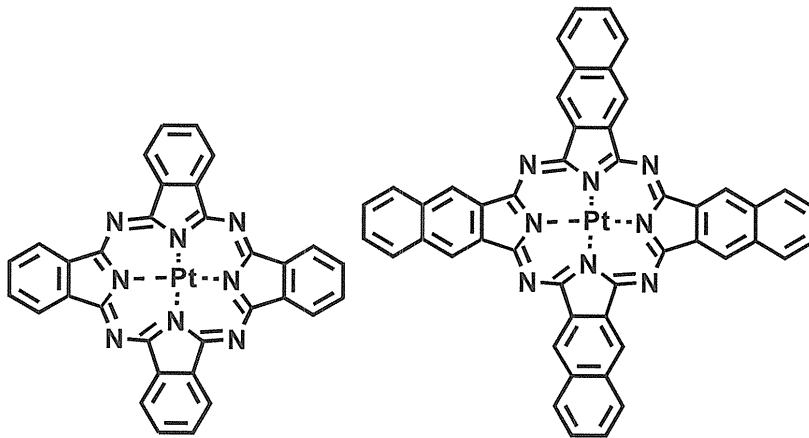
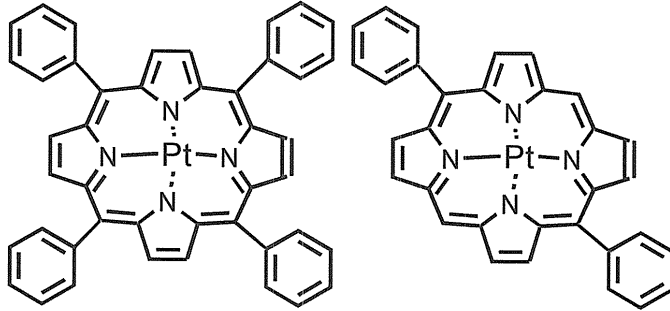
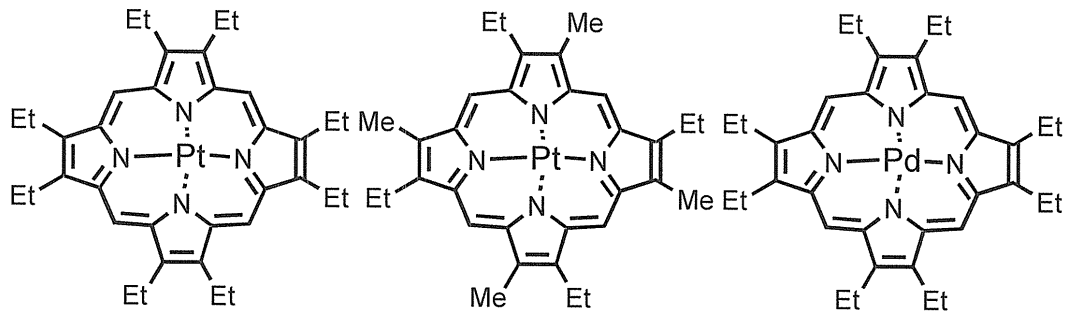
10

20



30

【 0 0 6 8 】



## 【 0 0 6 9 】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、1 ~ 50 重量%、より好ましくは5 ~ 30 重量%の範囲にあることが好ましい。

## 【 0 0 7 0 】

発光層におけるホスト材料としては、本発明に係る前記一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物を用いることが好ましい。しかし、該インドロカルバゾール化合物を発光層以外の他の何れかの有機層に使用する場合は、発光層に使用する材料はインドロカルバゾール化合物以外の他のホスト材料であってもよい。また、インドロカルバゾール化合物と他のホスト材料を併用してもよい。更に、公知のホスト材料を複数種類併用して用いてもよい。

## 【 0 0 7 1 】

使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

## 【 0 0 7 2 】

このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘

10

20

30

40

50

導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

【0073】

10

- 注入層 -

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層又は正孔輸送層の間、及び陰極と発光層又は電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0074】

- 正孔阻止層 -

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有し、電子を輸送する機能を有しつつ正孔を輸送する能力が著しく小さい正孔阻止材料からなり、電子を輸送しつつ正孔を阻止することで電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。

20

【0075】

正孔阻止層には本発明に係る一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物を用いることが好ましいが、インドロカルバゾール化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、公知の正孔阻止層材料を用いてもよい。また、正孔阻止層材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

【0076】

- 電子阻止層 -

電子阻止層とは、正孔を輸送する機能を有しつつ電子を輸送する能力が著しく小さい材料から成り、正孔を輸送しつつ電子を阻止することで電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

30

【0077】

電子阻止層の材料としては、後述する正孔輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。電子阻止層の膜厚は好ましくは3~100nmであり、より好ましくは5~30nmである。

【0078】

- 励起子阻止層 -

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。

40

【0079】

励起子阻止層の材料としては、例えば、1,3-ジカルバゾリルベンゼン(mCP)や、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラトアルミニウム(II)(BA1q)が挙げられる。

【0080】

- 正孔輸送層 -

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0081】

50

正孔輸送材料としては、正孔の注入又は輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。正孔輸送層には本発明に係る一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物を用いることが好ましいが、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられるが、ボルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物及びスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

【0082】

- 電子輸送層 -

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層又は複数層設けることができる。

【0083】

電子輸送材料(正孔阻止材料を兼ねる場合もある)としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。電子輸送層には本発明に係る一般式(1)で表されるインドロカルバゾール化合物を用いることが好ましいが、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができ、例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。更にこれらの材料を高分子鎖に導入した、又はこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【実施例】

【0084】

以下、本発明を実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。

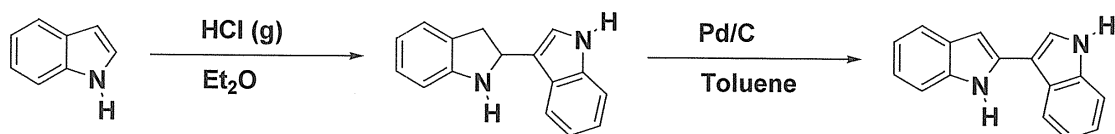
【0085】

以下に示すルートにより燐光発光素子用材料となるインドロカルバゾール化合物を合成した。なお、化合物番号は、上記化学式に付した番号に対応する。

【0086】

合成例 1

5,12-ジヒドロインドロ[3,2-a]カルバゾール(IC)の合成



(C1)

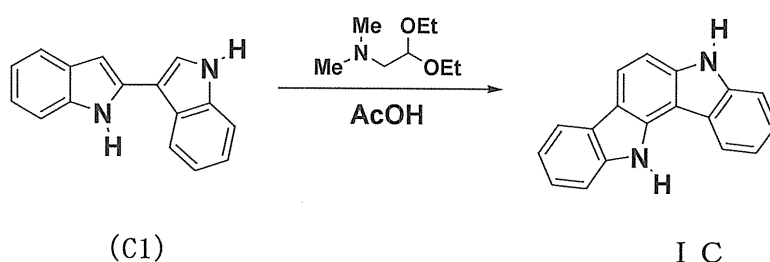
【0087】

窒素雰囲気下、インドール20.0 g (0.17 mol)の脱水ジエチルエーテル300 ml溶液を室

温で撹拌しながら、濃硫酸211.7 g (2.16 mol)に濃塩酸112.0 g (1.10 mol)を1時間かけて滴下し発生させた塩化水素ガスを吹き込んだ。反応溶液を室温で15時間撹拌した後に、酢酸エチル121.0 gと飽和炭酸水素ナトリウム水溶液303.2 gを加えた。水層を酢酸エチル(2 × 100 ml)で抽出した後に、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(100 ml)と蒸留水(2 × 100 ml)で洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を減圧留去した。得られた残渣をトルエン150 mlに溶解し、パラジウム/活性炭2.5 gを加えた後に、111 で加熱還流しながら3時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、パラジウム/活性炭をろ別し、溶媒を減圧留去した。再結晶により精製を行い、白色結晶として中間体(C1) 14.7 g(収率37%)を得た。

【0088】

10



20

【0089】

窒素雰囲気下、中間体(C1) 14.1 g (0.061 mol)、N,N-ジメチルアミノアセトアルデヒドジエチルアセタール11.4 g (0.071 mol)と酢酸110.0 gを118 で加熱還流しながら8時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、析出した結晶をろ取し、酢酸(30 ml)で洗浄した。得られた結晶をリスラリー精製し、白色結晶としてIC 10.4 g(収率67%)を得た。

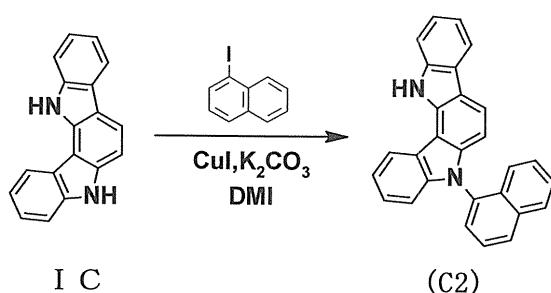
【0090】

実施例 1

化合物34の合成

【0091】

30

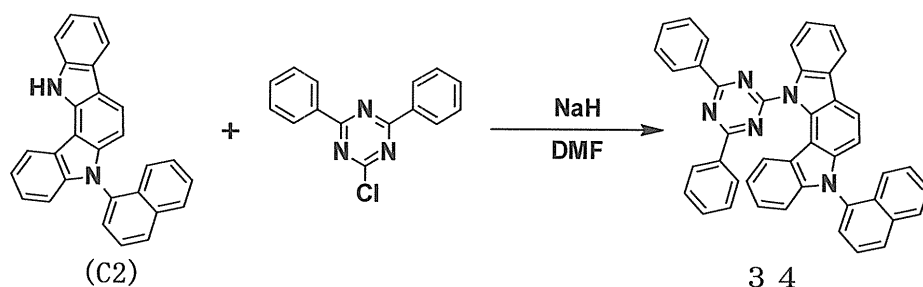


40

【0092】

窒素雰囲気下、IC 73.3 g (0.29 mol)、1-ヨードナフタレン87.8 g (0.35 mol)、ヨウ化銅18.6 g (0.098 mol)、炭酸カリウム154.8 g (1.1 mol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン800.0 gを加えて撹拌した。その後190 まで加熱し、120 時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、無機物をろ別した。水3000 mlにろ液を加えて撹拌し、析出した結晶をろ別した。これを減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末の中間体(C2) 43.8 g (0.11 mol、収率40%)を得た。

【0093】



## 【 0 0 9 4 】

10

窒素雰囲気下、56.4 %水素化ナトリウム1.7 g (0.041 mol)、脱水N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)50 mlを加え、撹拌した。上記で得たC 2 10.0g (0.026 mol)に脱水DMF50 mlを加え、一旦溶解させ、10分間かけ滴下した。滴下終了後、室温にて1時間撹拌を続けた。その後、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 7.4 g (0.027 mol)に脱水DMF 50 mlを加え、一旦溶解させ、1時間かけ滴下した。滴下終了後、3 時間撹拌を続けた。その後、水300 mlを加え、析出した結晶を濾取した。濾取した結晶を減圧乾燥させた後、メタノールで二回加熱リスラリーを行い、得られた結晶を減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して微黄色粉末の化合物 3 4 3.0 g (0.0049 mol、収率19 %)を得た。

APCI-TOFMS, m/z 614 [M+H]<sup>+</sup>、<sup>1</sup>H -NMR測定結果(測定溶媒: THF-d<sub>8</sub>)を図 2 に示す。

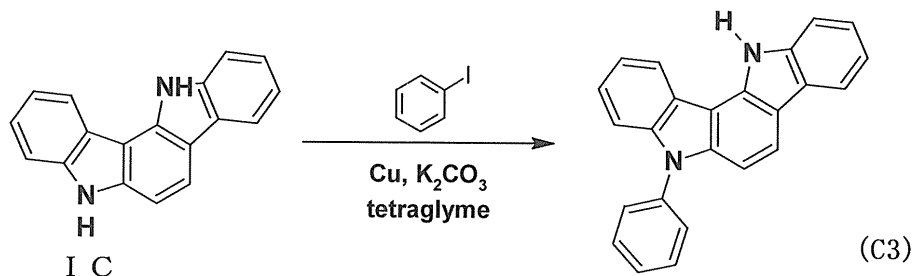
20

## 【 0 0 9 5 】

## 実施例 2

## 化合物 3 6 の合成

## 【 0 0 9 6 】



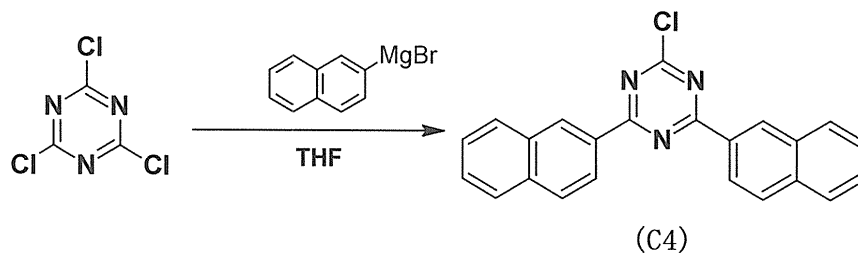
30

## 【 0 0 9 7 】

窒素雰囲気下、IC 10.0 g (0.039 mol)、ヨードベンゼン39.8 g (0.20 mol)、銅6.2g (0.098 mol)、炭酸カリウム8.1 g (0.059 mol)、テトラグライム200 mlを加えて撹拌した。その後190 まで加熱し、24時間撹拌した。反応溶液を室温まで冷却した後に、銅、無機物をろ別した。ろ液に蒸留水200 mlを加えて撹拌し、析出した結晶をろ別した。これを減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末の中間体 (C 3 ) 9.7 g (0.029 mol、収率75.0 %)を得た。

40

## 【 0 0 9 8 】



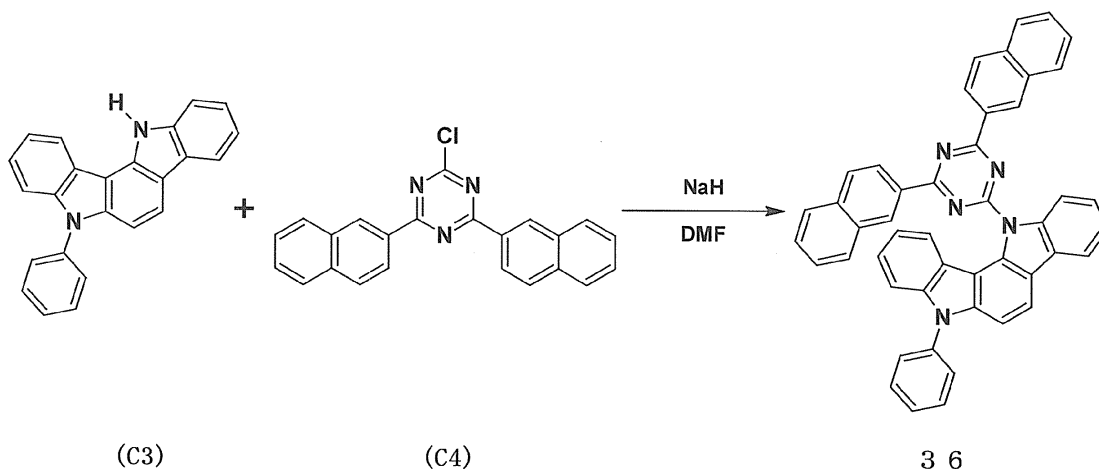
## 【 0 0 9 9 】

10

窒素雰囲気下、マグネシウム3.65 g (0.15 mol) に脱水テトラヒドロフラン (THF) 10 gを加え、撹拌した。その中によろ素0.05 g (0.0040 mol) を加え、70 ℃まで加熱した。70 ℃を保持しながら2-プロモナフタレン32.1 g (0.155 mol) を脱水THF 100.0 gに溶解させた溶液を1時間かけ滴下した。その後、2時間還流させた。その後、氷浴にて内温3 ℃まで冷却した。その中に塩化シアヌル9.2 g (0.050 mol) をTHF 50.0gに溶解させた溶液を内温15 ℃以下に保ちながら30分かけ滴下した。その後、5時間撹拌した。再度、氷浴にて内温5 ℃に下げ10 %塩酸溶液50 g (0.16 mol) を10分かけ滴下し、トルエン150 gを加え撹拌した。その後、分液ロートに移し、有機層を蒸留水 (3 × 50 g) で洗浄した。得られた有機層を濃縮乾固した後、THF75.0 gを加え、溶解させた後、メタノール200.0 gを加え、リスラリーを1時間行った後、白色結晶をろ取した。これを、リスラリー精製し、減圧乾燥して白色粉末の中間体 (C 4) 11.0 g (0.030 mol) を得た。

20

## 【 0 1 0 0 】



30

## 【 0 1 0 1 】

窒素雰囲気下、60.8 %水素化ナトリウム1.0 g (0.025 mol)、脱水N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 10.0 gを加え、撹拌した。同フラスコ内に上記で得た (C 3) 6.45 g (0.019 mol) をDMF10.0 gに溶解させた溶液を10分かけ滴下した後、1時間撹拌を行った。その後、(C 4) 7.00 g (0.019 mol) をDMF 10.0 gに溶解させた溶液を10分かけ滴下した後、7時間撹拌を行った。その後、蒸留水4.0 gを加え、メタノール100.0 gを加えた。析出した結晶を濾別し、これを減圧乾燥した後、カラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末の化合物 3 6 9.5 g (0.014 mol、収率75.0 %) を得た。融点274 ℃、287 ℃、APCI-TOFMS, m/z 664 [M+H]<sup>+</sup>、<sup>1</sup>H-NMR測定結果 (測定溶媒: THF-d<sub>8</sub>) を図3に示す。

40

## 【 0 1 0 2 】

上記合成例に準じて化合物 2 2、3 3、4 9、7 1、7 2、7 7、7 8、8 1、8 7を合成し、有機EL素子の作成に供した。

## 【 0 1 0 3 】

50

## 実施例 3

膜厚150nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 $4.0 \times 10^{-4}$  Paで積層させた。まず、ITO上に正孔注入層として銅フタロシアニン(CuPc)を25nmの厚さに形成した。次に、正孔注入層上に、正孔輸送層として4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)を55nmの厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層のホスト成分としての化合物34とゲスト成分としてのビス(2-(2'-ベンゾ[4,5-a]チエニル)ピリジナト-N,C3)イリジウム(アセチルアセトネート) [(Btp)<sub>2</sub>Ir(acac)]とを異なる蒸着源から、共蒸着し、47.5nmの厚さに形成した。この時、(Btp)<sub>2</sub>Ir(acac)の濃度は8.0 wt%であった。次に、電子輸送層としてトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(III)(Alq3)を30nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を1nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を200nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

10

## 【0104】

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表1のような発光特性を有することが確認された。表1において、輝度、電圧及び発光効率、10mA/cm<sup>2</sup>での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は620nmであり、(Btp)<sub>2</sub>Ir(acac)からの発光が得られていることがわかった。

## 【0105】

## 実施例 4

発光層のホスト成分として、化合物33を用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

20

## 【0106】

## 実施例 5

発光層のホスト成分として、化合物36を用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

## 【0107】

## 実施例 6

発光層のホスト成分として、化合物71を用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

## 【0108】

30

## 実施例 7

発光層のホスト成分として、化合物72を用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

## 【0109】

## 実施例 8

発光層のホスト成分として、化合物22を用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

## 【0110】

## 実施例 9

発光層のホスト成分として、化合物49を用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

40

## 【0111】

## 実施例 10

発光層のホスト成分として、化合物87を用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

## 【0112】

## 比較例 1

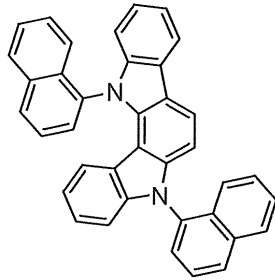
発光層のホスト成分として、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-4-フェニルフェノラトアルミニウム(III)(BALq)を用いた以外は実施例3と同様にして有機EL素子を作成した。

## 【0113】

50

## 比較例 2

発光層のホスト成分として、下記化合物 C を用いた以外は実施例 3 と同様にして有機 EL 素子を作成した。



(C)

## 【 0 1 1 4 】

実施例 3 ～ 8 及び比較例 1 ～ 2 で得られた素子発光スペクトルの極大波長はいずれも 620 nm であり、(Btp)<sub>2</sub>Iracac からの発光が得られていることがわかった。発光特性を表 1 に示す。

## 【 0 1 1 5 】

【表 1】

|         | ホスト成分   | 発光特性<br>(@10mA/cm <sup>2</sup> ) |           |                  |
|---------|---------|----------------------------------|-----------|------------------|
|         |         | 輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> )       | 電圧<br>(V) | 視感発光効率<br>(lm/W) |
| 実施例 3   | 化合物 3 4 | 1390                             | 6.2       | 7.0              |
| 実施例 4   | 化合物 3 3 | 1370                             | 6.3       | 6.8              |
| 実施例 5   | 化合物 3 6 | 1240                             | 6.4       | 6.1              |
| 実施例 6   | 化合物 7 1 | 1420                             | 6.5       | 6.9              |
| 実施例 7   | 化合物 7 2 | 1410                             | 6.6       | 6.7              |
| 実施例 8   | 化合物 2 2 | 1430                             | 6.7       | 6.8              |
| 実施例 9   | 化合物 4 9 | 1480                             | 6.8       | 6.8              |
| 実施例 1 0 | 化合物 8 7 | 1260                             | 7.2       | 5.5              |
| 比較例 1   | B A 1 q | 1020                             | 8.4       | 3.8              |
| 比較例 2   | 化合物 C   | 1070                             | 7.9       | 4.1              |

## 【 0 1 1 6 】

## 実施例 1 1

膜厚 150 nm の ITO からなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度  $4.0 \times 10^{-4}$  Pa で積層させた。まず、ITO 上に正孔注入層として CuPc を 25 nm の厚さに形成し、次に正孔輸送層として化合物 7 7 を 30 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層として 2, 6 - ジ (4 - カルバゾリルフェニル) ピリジンと Ir (PPy)<sub>3</sub> とを異なる蒸着源から、共蒸着し、40 nm の厚さに形

成した。この時、 $\text{Ir}(\text{PPy})_3$ の濃度は6.0wt%であった。次に、電子輸送層としてAlq3を20nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム(LiF)を0.5nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム(Al)を170nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

#### 【0117】

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表1のような発光特性を有することが確認された。表1において、輝度、電圧及び発光効率、 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ での駆動時の値を示し、また、輝度半減時間は、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ の一定電流駆動で評価し、この結果を初期輝度 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ の場合に換算した値を示す。素子発光スペクトルの極大波長は517nmであり、 $\text{Ir}(\text{PPy})_3$ からの発光が得られていることがわかった。

10

#### 【0118】

##### 実施例12

正孔輸送層材料として、化合物78を用いた以外は実施例11と同様にして有機EL素子を作成した。

#### 【0119】

##### 実施例13

正孔輸送層材料として、化合物81を用いた以外は実施例11と同様にして有機EL素子を作成した。

#### 【0120】

20

##### 比較例3

正孔輸送層材料として、NPBを用いた以外は実施例11と同様にして有機EL素子を作成した。

#### 【0121】

実施例11～13及び比較例3で得られた素子発光スペクトルの極大波長はいずれも517nmであり、 $\text{Ir}(\text{PPy})_3$ からの発光が得られていることがわかった。発光特性を表2に示す。

#### 【0122】

##### 【表2】

30

|       | 正孔輸送層<br>材料 | 発光特性<br>(@2.5mA/cm <sup>2</sup> ) |           |                  |
|-------|-------------|-----------------------------------|-----------|------------------|
|       |             | 輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> )        | 電圧<br>(V) | 視感発光効率<br>(lm/W) |
| 実施例11 | 化合物77       | 1230                              | 4.3       | 35.9             |
| 実施例12 | 化合物78       | 1270                              | 4.4       | 36.3             |
| 実施例13 | 化合物81       | 1340                              | 4.2       | 40.1             |
| 比較例3  | NPB         | 832                               | 4.3       | 24.2             |

40

#### 【産業上の利用の可能性】

#### 【0123】

本発明の燐光発光素子用材料は、両電荷の注入輸送能が高く、これを有機EL素子に使用することにより、素子の駆動電圧が低減する。更に、発光層中にこの燐光発光素子用材料を含む場合、電荷のバランスが良好になることから、再結合確率が向上する。また、該燐光発光素子用材料はドーバントの最低励起三重項状態のエネルギーを閉じ込めるのに十

50

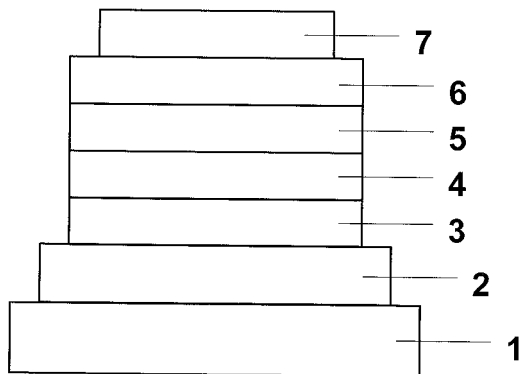
分高い最低励起三重項状態のエネルギーを有しているために、ドーパントからホスト分子への三重項励起エネルギーの移動を効果的に抑えることができる。以上の点から、高い発光効率を達成した。加えて、該燐光発光素子用材料は良好なアモルファス特性と高い熱安定性を示し、また電気化学的に安定であることから、駆動寿命が長く、耐久性の高い有機EL素子を実現した。

【 0 1 2 4 】

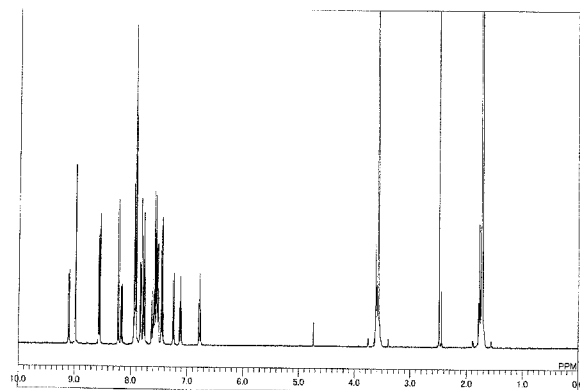
本発明による有機EL素子は、発光特性、駆動寿命ならびに耐久性において、実用上満足できるレベルにあり、フラットパネルディスプレイ（携帯電話表示素子、車載表示素子、OAコンピュータ表示素子やテレビ等）、面発光体としての特徴を生かした光源（照明、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板や標識灯等への応用において、その技術的価値は大きいものである。

10

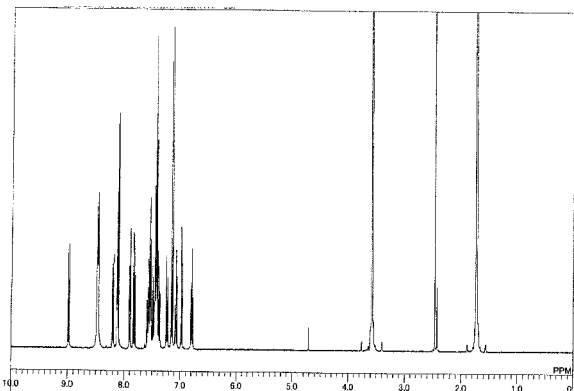
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 甲斐 孝弘

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6番地の8 0 新日鐵化学株式会社内

(72)発明者 山本 敏浩

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6番地の8 0 新日鐵化学株式会社内

審査官 濱野 隆

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 8 / 0 5 6 7 4 6 ( WO , A 1 )

国際公開第2 0 0 9 / 1 4 8 0 6 2 ( WO , A 1 )

国際公開第2 0 0 9 / 1 1 6 3 7 7 ( WO , A 1 )

国際公開第2 0 0 9 / 1 3 6 5 9 5 ( WO , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 51/50

C07D 487/04

C09K 11/06

CA/REGISTRY(STN)

CAplus(STN)

|                |                                                                                                                                                                               |         |            |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 用于磷光发光装置的材料和使用其的有机电致发光装置                                                                                                                                                      |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP4870245B2</a>                                                                                                                                                   | 公开(公告)日 | 2012-02-08 |
| 申请号            | JP2011507129                                                                                                                                                                  | 申请日     | 2010-03-25 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 新日铁化学株式会社                                                                                                                                                                     |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 新日铁化学株式会社                                                                                                                                                                     |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 新日铁化学株式会社                                                                                                                                                                     |         |            |
| [标]发明人         | 古森正樹<br>甲斐孝弘<br>山本敏浩                                                                                                                                                          |         |            |
| 发明人            | 古森 正樹<br>甲斐 孝弘<br>山本 敏浩                                                                                                                                                       |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C09K11/06 C07D487/04                                                                                                                                                |         |            |
| CPC分类号         | C07D487/04 C07D403/14 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/0058 H01L51/0072 H01L51/5016 H05B33/14 Y10S428/917 |         |            |
| FI分类号          | H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C09K11/06.690 C07D487/04.137                                                                                                              |         |            |
| 代理人(译)         | 佐佐木哉<br>佐野荣一                                                                                                                                                                  |         |            |
| 审查员(译)         | 滨野隆                                                                                                                                                                           |         |            |
| 优先权            | 2009085638 2009-03-31 JP                                                                                                                                                      |         |            |
| 其他公开文献         | JPWO2010113755A1                                                                                                                                                              |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                     |         |            |

#### 摘要(译)

本发明公开了一种有机电致发光器件（有机EL器件），其提高器件的发光效率，充分确保驱动稳定性，并且具有简单的构造。本发明的有机EL器件是有机电致发光器件，其具有发光层和层叠在基板上的阳极和阴极之间的空穴传输层，以及发光层中的磷光掺杂剂和吡啶并咔唑化合物。或者是含有吡啶并咔唑化合物的空穴传输层。此处，吡啶并咔唑化合物由下式（1）表示。在该式中，A1是芳族烃基或芳族杂环基，但至少一个具有稠环结构。R1是氢，烷基，烷氧基或酰基。

#### 一般式（1）で表わ

