

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/051977

発行日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(43) 国際公開日 平成28年4月7日(2016.4.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 B	4C071
C07D 495/04 (2006.01)	C09K 11/06 690	
	C07D 495/04 103	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

出願番号	特願2016-551624 (P2016-551624)	(71) 出願人	000006644
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/073155		新日鉄住金化学株式会社
(22) 国際出願日	平成27年8月18日(2015.8.18)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(31) 優先権主張番号	特願2014-198835 (P2014-198835)	(74) 代理人	100132230
(32) 優先日	平成26年9月29日(2014.9.29)		弁理士 佐々木 一也
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100082739
			弁理士 成瀬 勝夫
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(74) 代理人	100100192
			弁理士 原 克己
		(74) 代理人	100198269
			弁理士 久本 秀治

最終頁に続く

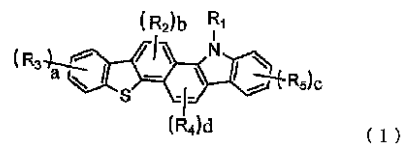
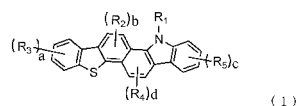
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料及びこれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

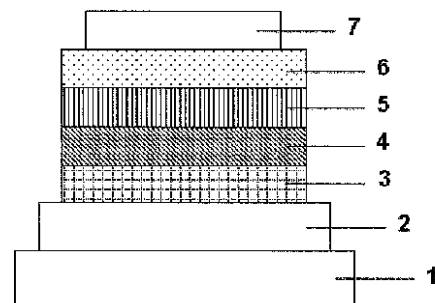
優れた電子及び正孔注入輸送性を示し、適切な最低一重項励起エネルギー及び最低三重項励起エネルギー有する有機電界発光素子用材料と、これを使用した有機EL素子を提供する。

一般式(1)で表される複素環化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料。

【化1】



【図1】



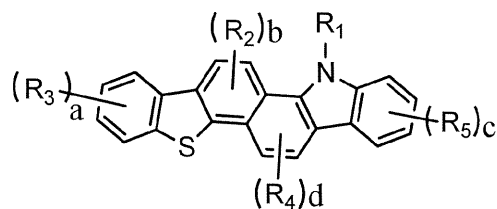
ここで、 R_1 は炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数3～22の芳香族複素環基、これらの芳香族環が2～6個連結してなる連結芳香族基、アルキル基、又はアルコキシ基であり、 $R_2 \sim R_5$ は炭素数6～30の芳香族炭化水素基、ヘテロ原子として酸素又は硫黄のみを含む炭素数3～22の芳香族複素環基、これらの芳香族

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1) で表される複素環化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料。

【化 1】



(1)

10

ここで、 R_1 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 22 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が 2 ~ 6 個連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。

$R_2 \sim R_5$ は独立に、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、ヘテロ原子として酸素又は硫黄のみを含む置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 22 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が 2 ~ 6 連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。

20

a、b、c、d は独立に、0 ~ 2 の整数を表す。

【請求項 2】

基板上に、陽極、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、該有機層の少なくとも 1 層が請求項 1 に記載の有機電界発光素子用材料を含む有機層であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 3】

有機電界発光素子用材料を含む有機層が、発光層、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。

30

【請求項 4】

有機電界発光素子用材料を含む有機層が、発光層であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

発光層が、発光ドーパントとホスト材料を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

発光層がホスト材料と発光ドーパントとして燐光発光ドーパントを含み、前記有機電界発光素子用材料がホスト材料であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

40

【請求項 7】

発光層がホスト材料と発光ドーパントとして蛍光発光ドーパントを含み、前記有機電界発光素子用材料がホスト材料であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】

発光層がホスト材料と発光ドーパントとして遅延蛍光発光ドーパントを含み、前記有機電界発光素子用材料がホスト材料であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

発光層がホスト材料と発光ドーパントとして遅延蛍光発光ドーパントを含み、前記有機

50

電界発光素子用材料が遅延蛍光発光ドーパントであることを特徴とする請求項5記載の有機電界発光素子。

【請求項10】

発光層がホスト材料と発光ドーパントとして蛍光発光ドーパントを含み、前記有機電界発光素子用材料が蛍光発光ドーパントであることを特徴とする請求項5に記載の有機電界発光素子。

【請求項11】

発光層が2種類以上のホスト材料と1種類以上の発光ドーパントを含み、少なくとも1種のホスト材料が前記有機電界発光素子用材料であることを特徴とする請求項5に記載の有機電界発光素子。

10

【請求項12】

発光層が2種類以上のホスト材料と1種類以上の発光ドーパントを含み、少なくとも1種の発光ドーパントが前記有機電界発光素子用材料であることを特徴とする請求項5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】

本発明は特定の複素環化合物を有機電界発光素子用材料として使用した有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物を含む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。

20

【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対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（Alq₃）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。

30

【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誘導体やベンゾフェノン誘導体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、発光の高効率化や長寿命化を目的に、特許文献1に挙げられるような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。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】W001/041512 A1

【特許文献2】特開2001-313178号公報

50

【特許文献 3】特開2010-87408号公報

【特許文献 4】特開2013-232521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 (CBP) 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 ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) 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、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 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ からの発光効率が低下する。

10

【0007】

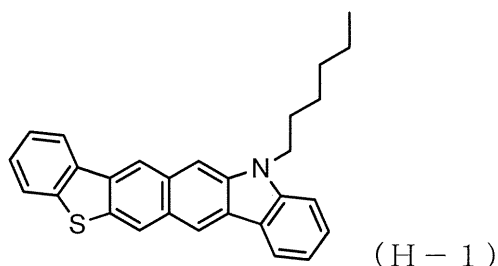
有機EL素子で高い発光効率を得るには、高い三重項励起エネルギーを有し、かつ両電荷(正孔・電子)注入輸送特性においてバランスがとれたホスト材料が必要である。更に、電気化学的に安定であり、高い耐熱性と共に優れたアモルファス安定性を備える化合物が望まれており、更なる改良が求められている。

【0008】

特許文献 3 においては、下式のような複素環化合物 (H-1) が開示されているが、本発明で使用する化合物とは基本骨格における結合位置が異なるために、その特性は大きく異なる。また、有機トランジスタの有機半導体層としての使用を開示するものであり、有機EL素子材料としての有用性を示すものではない。

20

【化 1】

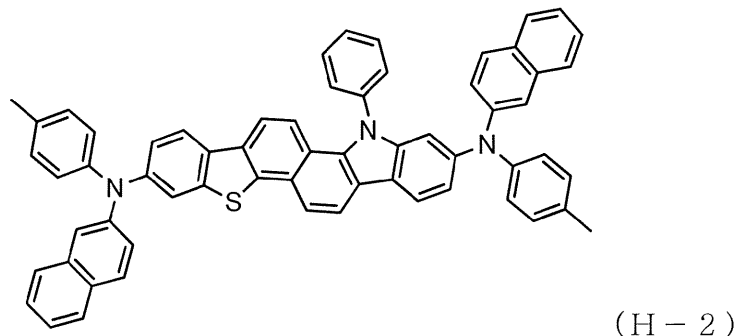


30

【0009】

特許文献 4 においては、下式のような複素環化合物 (H-2) が開示されている。この化合物は、基本骨格の炭素原子上に直接もしくは連結基を介してアミノ基を有する構造的な特徴としており、このため電子に対する輸送性、及び安定性が悪化し、実用上、十分な有機EL素子特性が得られないことが課題となっている。

【化 2】



40

【発明の概要】

50

【 0 0 1 0 】

有機 E L 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 E L 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。

【 0 0 1 1 】

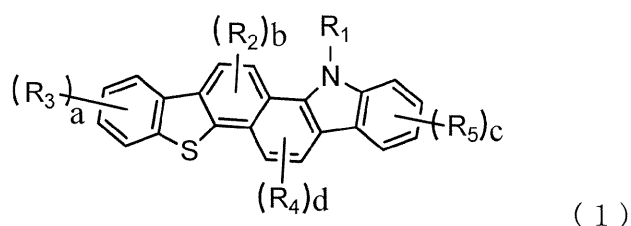
本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の複素環化合物を有機 E L 素子に用いることで優れた特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 2 】

本発明は、一般式 (1) で表される複素環化合物からなることを特徴とする有機電界発光素子用材料である。

10

【化 3】



(1)

20

【 0 0 1 3 】

ここで、 R_1 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 22 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が 2 ~ 6 連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。 $R_2 \sim R_5$ は独立に、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、ヘテロ原子として酸素又は硫黄のみを含む置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 22 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が 2 ~ 6 連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。 a, b, c 、及び d は各々独立に、0 ~ 2 の整数を表す。

30

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、基板上に、陽極、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、該有機層の少なくとも 1 層が一般式 (1) で表される有機電界発光素子用材料を含む有機層であることを特徴とする有機電界発光素子である。

【 0 0 1 5 】

有機電界発光素子用材料を含む有機層が、発光層、電子輸送層、およ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ことが好ましく、発光層であることがより好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、有機電界発光素子用材料を含む有機層が発光層である場合、発光層がホスト材料と発光ドーパントを含有することが好ましく、前記有機電界発光素子用材料はホスト材料としても、発光ドーパントとしても適用可能である。なお、発光層に含まれるホスト材料は 2 種類以上であってもよく、発光ドーパントは 1 種類以上であってもよく、少なくとも 1 種のホスト材料又は発光ドーパントとして前記有機電界発光素子用材料を適用できる。

40

【 0 0 1 7 】

前記有機電界発光素子用材料がホスト材料である場合、発光ドーパントとしては、燐光発光ドーパント、蛍光発光ドーパント、又は遅延蛍光発光ドーパントが適用可能である。

【 0 0 1 8 】

また、前記有機電界発光素子用材料が発光ドーパントである場合、蛍光発光ドーパント、又は遅延蛍光発光ドーパントとして適用可能である。

50

【 0 0 1 9 】

本発明の有機電界発光素子用材料は、優れた電子注入輸送性および正孔注入輸送性を示すとともに、発光特性に影響する適切な最低一重項励起エネルギーおよび最低三重項励起エネルギー有することから、これを有機 E L 素子に使用することで素子の駆動電圧の低減ならびに高い発光効率を達成し得る。

また、この有機電界発光素子用材料は、良好なアモルファス特性ならびに高い熱安定性および電氣的安定性を示すことから、これを用いた有機 E L 素子は駆動寿命が長く、実用レベルの耐久性を有する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 0 】

10

【 図 1 】 有機 E L 素子の一構造例を示す断面図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 1 】

本発明の有機電界発光素子用材料は、前記一般式 (1) で表される複素環化合物である。

【 0 0 2 2 】

一般式 (1) において、 R_1 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 22 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環 (前記置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 22 の芳香族複素環基の芳香族環をいう。) が 2 ~ 6 連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。好ましくは、置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 22 の芳香族炭化水素基、置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 16 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が 2 ~ 6 連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基である。 $R_2 \sim R_5$ は各々独立に、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、置換若しくは未置換の炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、ヘテロ原子として酸素又は硫黄のみを含む置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 22 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が 2 ~ 6 連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基を表す。好ましくは、炭素数 6 ~ 22 の芳香族炭化水素基、ヘテロ原子として酸素または硫黄のみを含む置換若しくは未置換の炭素数 3 ~ 16 の芳香族複素環基、又はこれらの芳香族環が 2 ~ 6 連結してなる置換若しくは未置換の連結芳香族基である。a、b、c、及びdは各々独立に 0 ~ 2 の整数を表す。

20

30

【 0 0 2 3 】

$R_1 \sim R_5$ の説明において、未置換の芳香族炭化水素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、トリフェニレン、テトラフェニレン、フルオランテン、ピレン、クリセン等の芳香族炭化水素化合物から水素を除いて生じる基が挙げられ、好ましくはベンゼン、ナフタレン、フルオレン、フェナントレン、又はトリフェニレンから水素を除いて生じる基である。

【 0 0 2 4 】

未置換の芳香族複素環基の具体例としては、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、キナゾリン、ナフチリジン、カルバゾール、アクリジン、アゼピン、トリベンゾアゼピン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、ジベンゾホスホール、ジベンゾボロール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾジオキシン、チアントレン等の芳香族複素環化合物から水素を除いて生じる基が挙げられ、好ましくはピリジン、ピリミジン、トリアジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンから水素を除いて生じる基である。但し、 $R_2 \sim R_5$ の場合は、前記芳香族複素環化合物の中で、ヘテロ原子として酸素又は硫黄のみを含む芳香族複素環化合物から水素を除いて生じる基であり、複素環を構成するヘテロ原子として酸素又は硫黄以外の原子を含む芳香族複素環化合物から生じる基は除かれる。

40

【 0 0 2 5 】

未置換の連結芳香族基は、上記未置換の芳香族炭化水素基及び未置換の芳香族複素環基

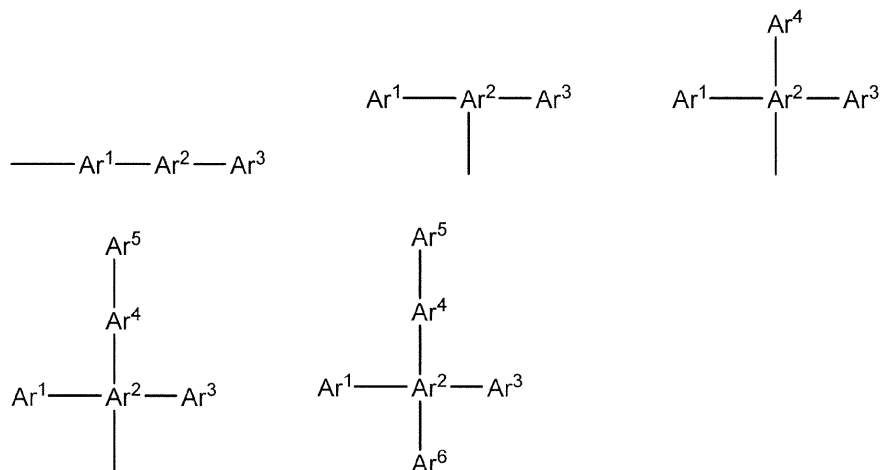
50

で説明した芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物の芳香族環が単結合で複数連結した芳香族化合物から水素を除いて生じる連結芳香族基である。連結芳香族基は、芳香族環が2～6つ連結されて構成される基であり、連結される芳香族環は同一でも異なってもよく、芳香族炭化水素基と芳香族複素環基の両者が含まれてもよい。連結される芳香族環の数は2～4が好ましく、より好ましくは2又は3である。

【0026】

ここで、連結芳香族基は、例えば、下記式で表わされる。

【化4】



10

20

($\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_5$ は、置換又は無置換の芳香環を示す)

【0027】

連結芳香族基の具体例としては、ビフェニル、ターフェニル、フェニルナフタレン、ジフェニルナフタレン、フェニルアントラセン、ジフェニルアントラセン、ジフェニルフルオレン、ピピリジン、ピピリミジン、ピトリアジン、ビスカルバゾール、フェニルピリジン、フェニルピリミジン、フェニルトリアジン、フェニルカルバゾール、ジフェニルピリジン、ジフェニルトリアジン、ビスカルバゾリルベンゼン、フェニルジベンゾフラン、フェニルジベンゾチオフェン等から水素を除いて生じる基が挙げられる。

30

【0028】

上記芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又は連結芳香族基は、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1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、又は炭素数2～13のアシル基である。より好ましくは、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～2のアルコキシ基、又はアセチル基である。

【0029】

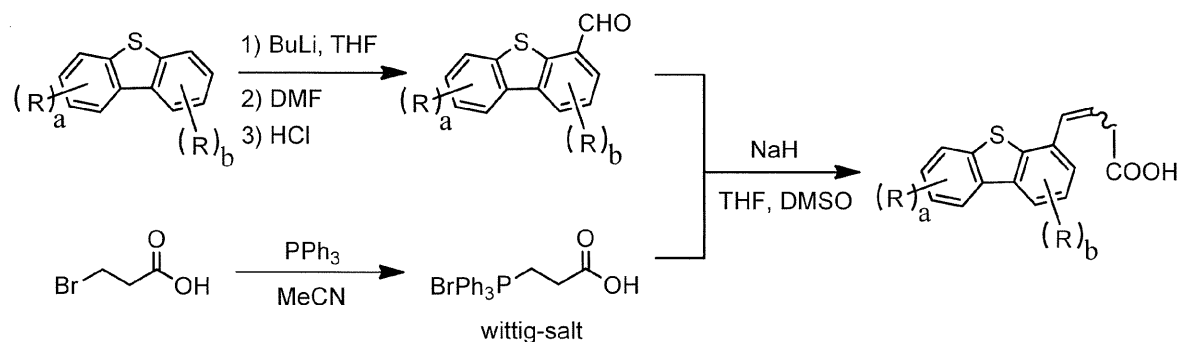
一般式(1)においてa、b、c、dは0～2の整数を表す。好ましくは、($a + b + c + d$)は0～4の整数であり、より好ましくは、0～2である。

【0030】

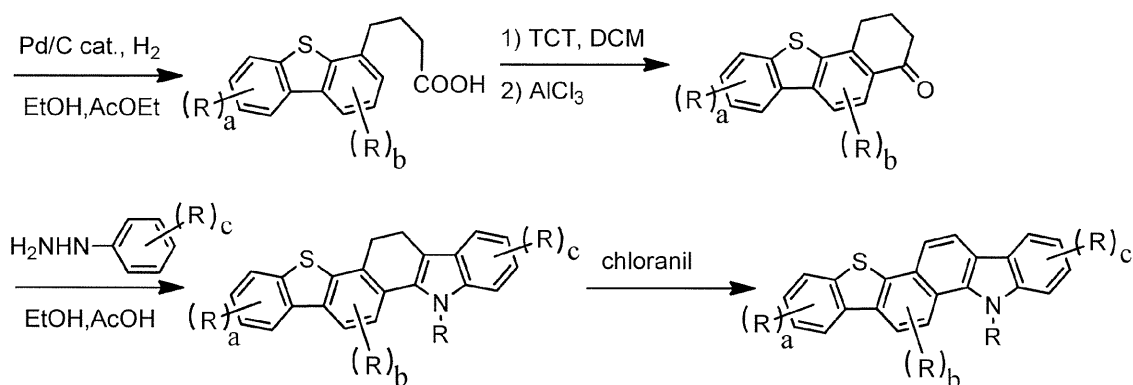
一般式(1)で表される複素環化合物は、例えば、下記反応式に示すような方法で、合成することができる。

40

【化 5】



10



20

【 0 0 3 1 】

すなわち、無置換又は置換基を有するジベンゾチオフエンをアルデヒド化した化合物と、Wittig塩を作用させることで、ジベンゾチオフエンにシクロヘキサノンが縮合した化合物を合成し、更に、無置換又は置換のフェニルヒドラジン塩酸塩と反応させ、その後、脱水素化反応することにより、一般式(1)で表される芳香族複素環化合物を合成することができる。

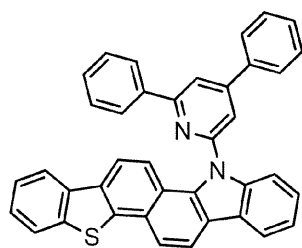
30

【 0 0 3 2 】

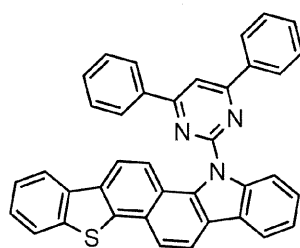
一般式(1)で表される複素環化合物の具体例を、以下に示すが、本発明の有機電界発光素子用材料はこれらに限定されない。

【 0 0 3 3 】

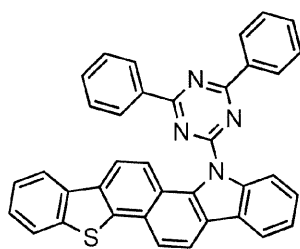
【化 6】



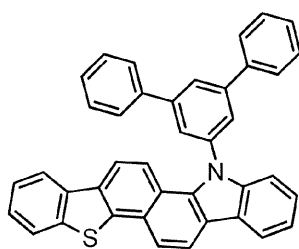
(1)



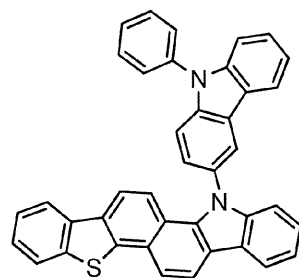
(2)



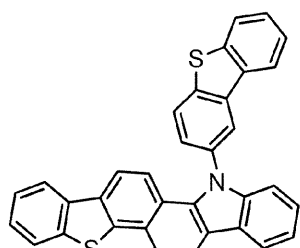
(3)



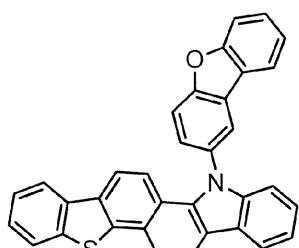
(4)



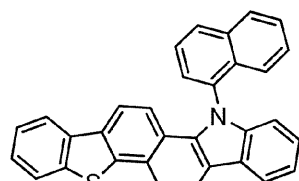
(5)



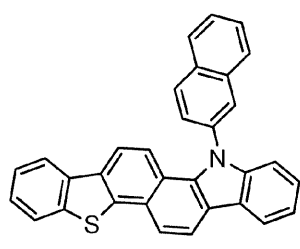
(6)



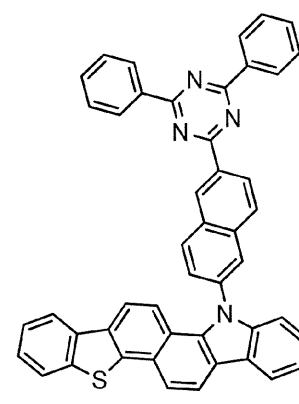
(7)



(8)



(9)



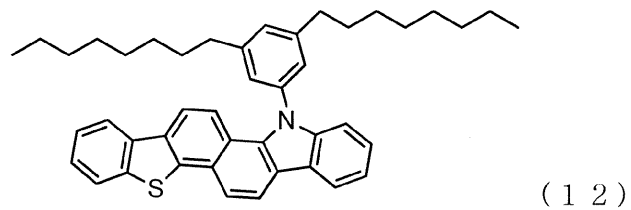
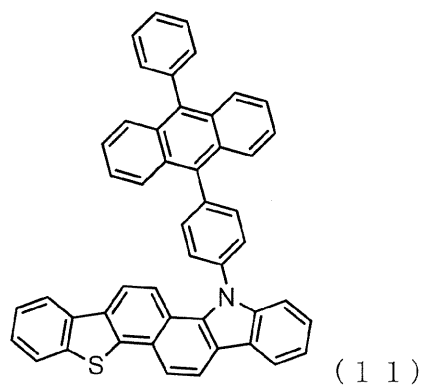
(10)

10

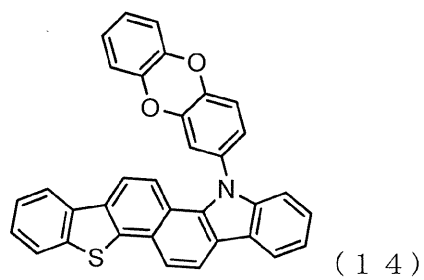
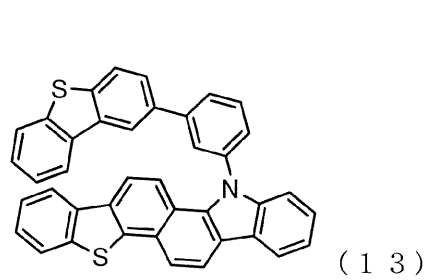
20

30

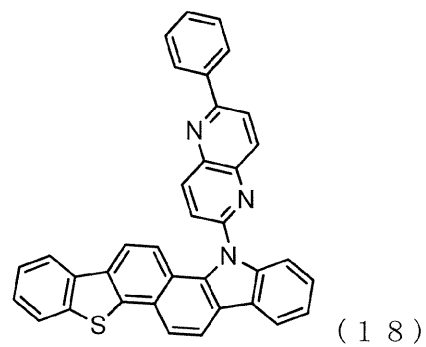
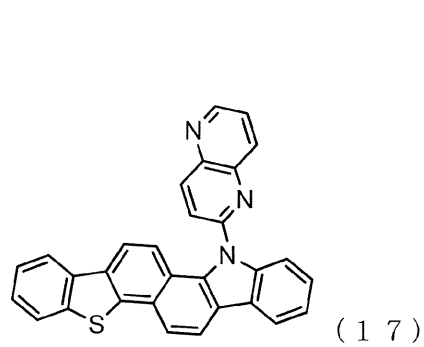
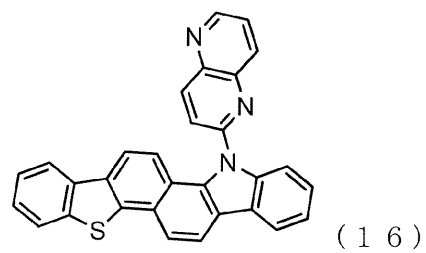
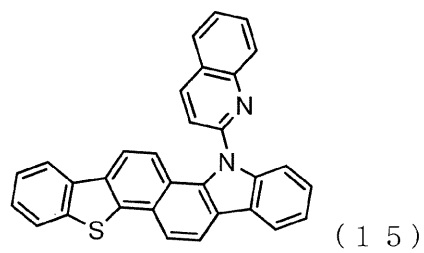
【化 7】



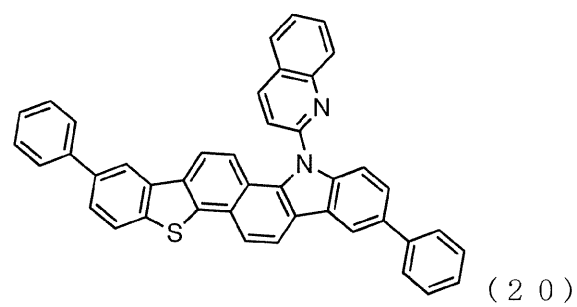
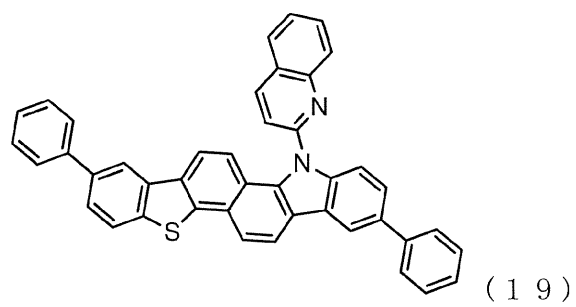
10



20

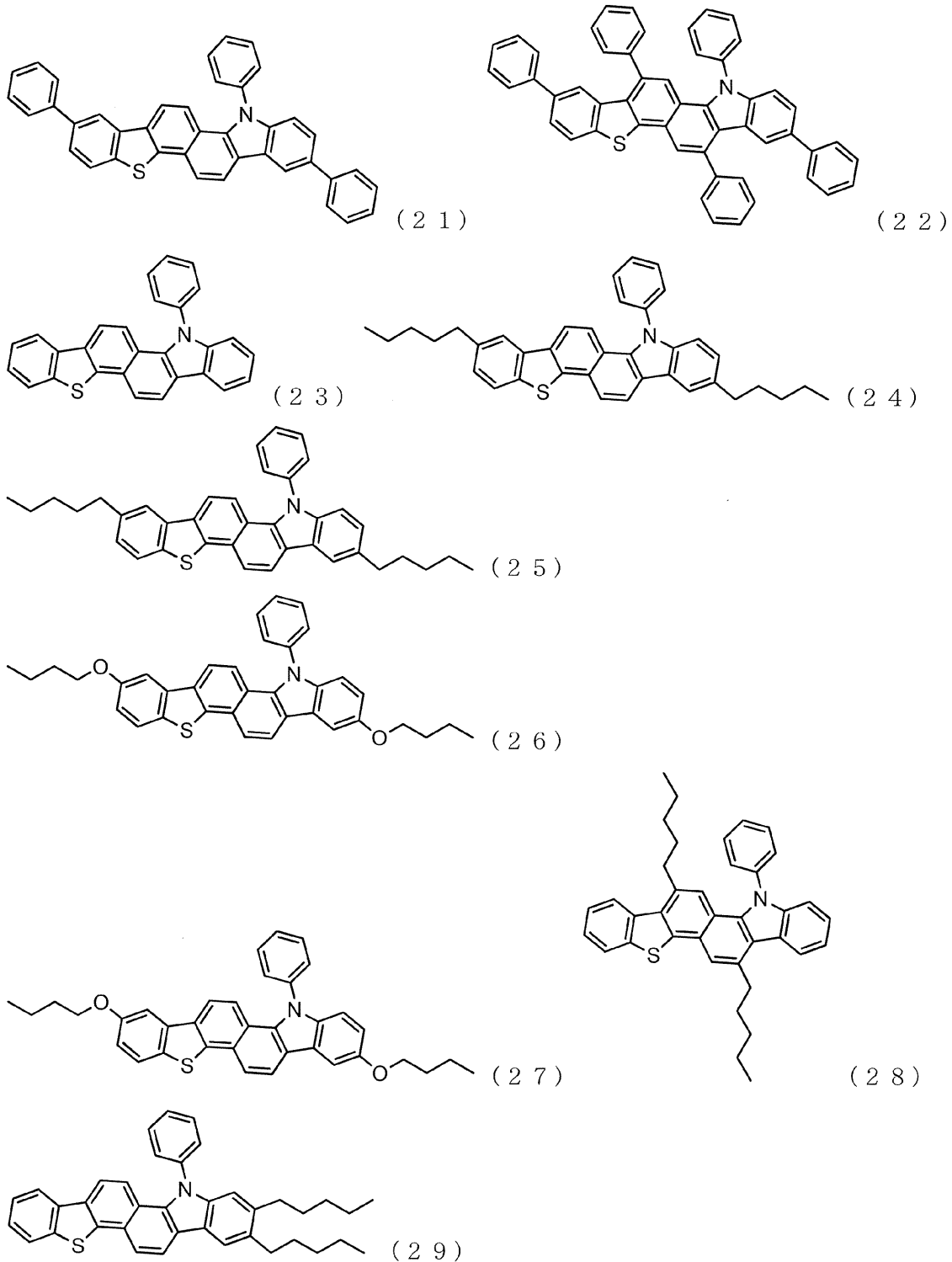


30



40

【化 8】



10

20

30

40

【0034】

本発明の有機電界発光素子用材料は、一般式(1)で表される複素環化合物からなる。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EL素子の少なくとも1つの有機層に、本発明の有機電界発光素子用材料を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、電子輸送層又は正孔阻止層が適する。ここで、発光層に使用する場合、蛍光発光、遅延蛍光発光又は燐光発光のドーパントを含有する発光層のホスト材料として使用することができるほか、本発明の有機電界

50

発光素子用材料を蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料として使用することができる。蛍光及び遅延蛍光を放射する有機発光材料として使用する場合、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が本発明の有機電界発光素子用材料よりも高い値を有する他の有機化合物をホスト材料として使用することが好ましい。本発明の有機電界発光素子用材料は、燐光発光ドーバントを含有する発光層のホスト材料として含有させることが特に好ましい。

【0035】

次に、本発明の有機電界発光素子用材料を用いた有機EL素子について説明する。

【0036】

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、少なくとも一つの発光層を有する有機層を有し、且つ少なくとも一つの有機層は、本発明の有機電界発光素子用材料を含む。有利には、燐光発光ドーバントと共に本発明の有機電界発光素子用材料を発光層中に含む。

10

【0037】

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。

【0038】

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よい。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。

20

【0039】

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。

30

【0040】

- 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。

【0041】

- 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シド(ITO)、 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 μm 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

40

50

よるが、通常 10 ~ 1000 nm、好ましくは 10 ~ 200 nm の範囲で選ばれる。

【0042】

- 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 μm 、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

【0043】

また、陰極に上記金属を所定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。

20

【0044】

- 発光層 -

発光層は、陽極及び陰極のそれぞれから注入された正孔及び電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光層には有機発光材料とホスト材料を含むことがよい。有機発光材料 (発光ドーパント) としては、蛍光発光材料 (蛍光発光ドーパント)、燐光発光材料 (燐光発光ドーパント) 及び遅延蛍光発光材料 (遅延蛍光発光ドーパント) が挙げられる。

30

【0045】

発光層が蛍光発光層である場合、蛍光発光材料は少なくとも 1 種の蛍光発光材料を単独で使用してもよいが、蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含むことが好ましい。

【0046】

蛍光発光材料としては、本発明の有機 EL 素子用材料 (本発明の複素環化合物ともいう。) を用いることができるが、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もできる。例えば、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましくは縮合芳香族化合物、スチリル化合物、ジケトピロロピロール化合物、オキサジン化合物、ピロメテン金属錯体、遷移金属錯体、ランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくはナフタセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、

40

50

ペンタセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[a,j]アントラセン、ジベンゾ[a,h]アントラセン、ベンゾ[a]ナフタセン、ヘキサセン、アントラセン、ナフト[2,1-f]イソキノリン、 α -ナフトフェナントリジン、フェナントロオキサゾール、キノリノ[6,5-f]キノリン、ベンゾチオファントレン等が挙げられる。これらは置換基としてアルキル基、アリール基、芳香族複素環基、ジアリールアミノ基を有していてもよい。

【0047】

蛍光ホスト材料としては、本発明の複素環化合物を用いることができるが、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もできる。例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス(8-キノリナート)アルミニウム(III)をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、ジカルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリバラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体等が使用できるが、特に限定されるものではない。

10

20

【0048】

前記蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲にあることがよい。

【0049】

通常、有機EL素子は、陽極、陰極の両電極より発光物質に電荷を注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。電荷注入型の有機EL素子の場合、生成した励起子のうち、一重項励起状態に励起されるのは25%であり、残り75%は三重項励起状態に励起されると言われている。Advanced Materials 2009, 21, 4802-4806.に示されているように、特定の蛍光発光物質は、項間交差等により三重項励起状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、一重項励起状態に逆項間交差され蛍光を放射し、熱活性化遅延蛍光を発現することが知られている。本発明の有機EL素子でも遅延蛍光を発現することができる。この場合、蛍光発光及び遅延蛍光発光の両方を含むこともできる。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもよい。

30

【0050】

発光層が遅延蛍光発光層である場合、遅延発光材料は少なくとも1種の遅延発光材料を単独で使用してもよいが、遅延蛍光材料を遅延蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含むことが好ましい。

40

【0051】

遅延蛍光発光材料としては、本発明の複素環化合物を用いることができるが、公知の遅延蛍光発光材料から選択することもできる。例えば、スズ錯体、インドロカルバゾール誘導体、銅錯体、カルバゾール誘導体等が挙げられる。具体的には、以下の非特許文献、特許文献に記載されている化合物が挙げられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0052】

1) Adv. Mater. 2009, 21, 4802-4806、2) Appl. Phys. Lett. 98, 083302 (2011)、3) 特開2011-213643号公報、4) J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14706-14709。

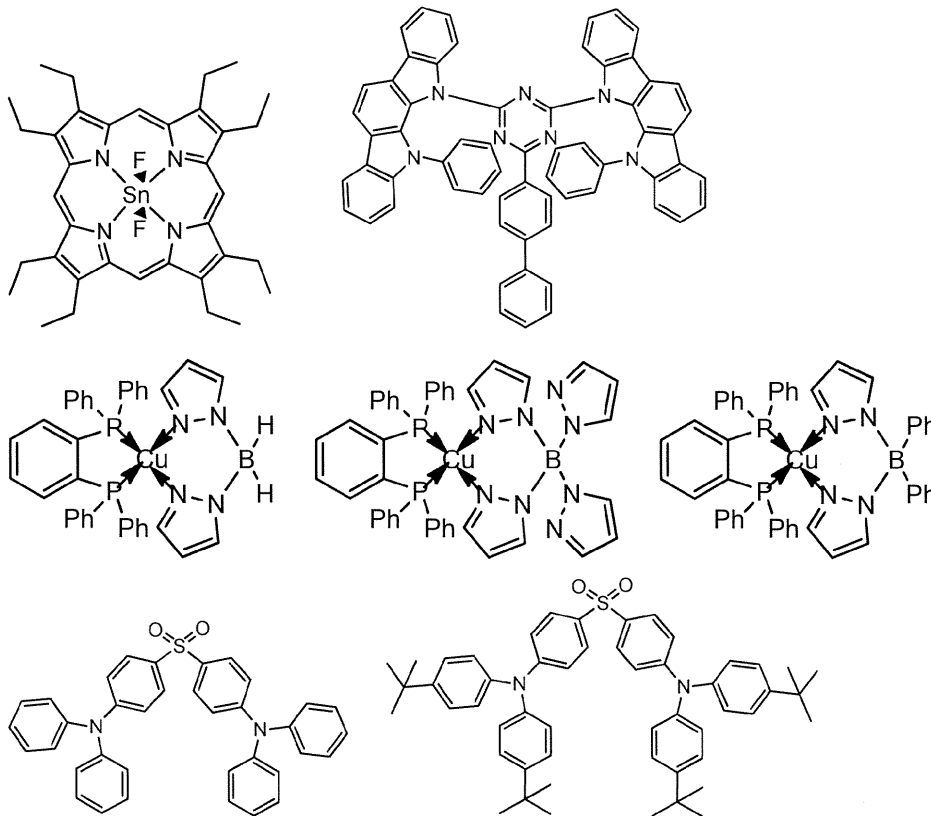
【0053】

50

遅延発光材料の具体的な例を示すが、下記の化合物に限定されるものではない。

【 0 0 5 4 】

【 化 9 】



10

20

【 0 0 5 5 】

前記遅延蛍光発光材料を遅延蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、遅延蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01～50重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.01～10重量%の範囲にあることがよい。

30

【 0 0 5 6 】

遅延蛍光ホスト材料としては、本発明の複素環化合物を用いることができるが、それ以外の化合物から選択することもできる。例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、トリフェニレン、ペリレン、フルオランテン、フルオレン、インデンなどの縮合アリール環を有する化合物やその誘導体、N, N'-ジナフチル-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ジフェニル-1, 1'-ジアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリス(8-キノリナート)アルミニウム(III)をはじめとする金属キレート化オキシノイド化合物、ジスチリルベンゼン誘導体などのビススチリル誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、インデン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ジベンゾフラン誘導体、カルバゾール誘導体、ジカルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、トリアジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリチオフェン誘導体、アリールシラン誘導体等が使用できるが、特に限定されるものではない。

40

【 0 0 5 7 】

発光層が燐光発光層である場合、発光層は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

50

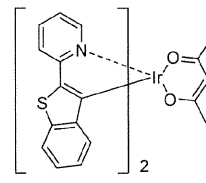
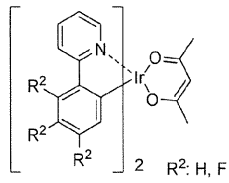
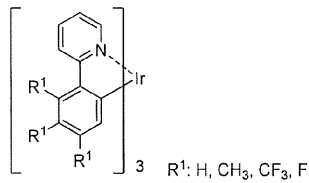
スミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。

【 0 0 5 8 】

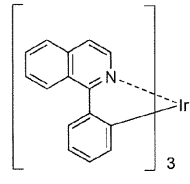
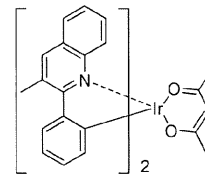
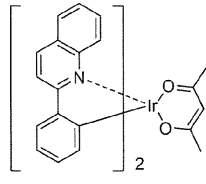
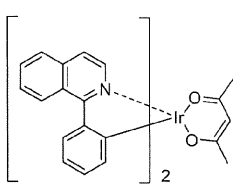
好ましい燐光発光ドーパントとしては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)₃等の錯体類、Ir(bt)₂・acac₃等の錯体類、PtOEt₃等の錯体類が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

【 0 0 5 9 】

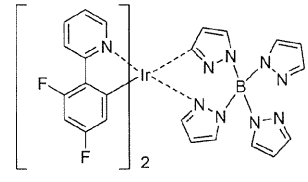
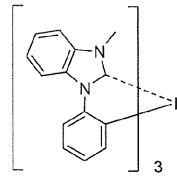
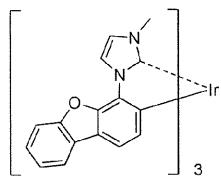
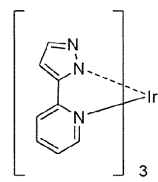
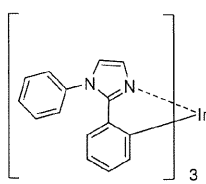
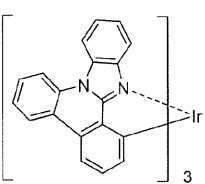
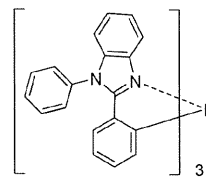
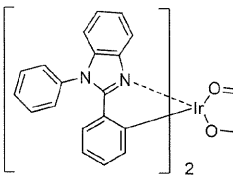
【 化 1 0 】



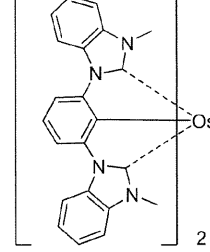
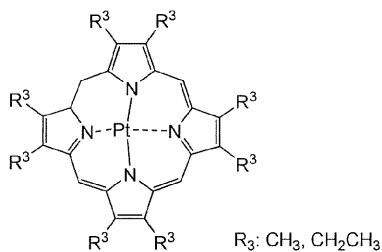
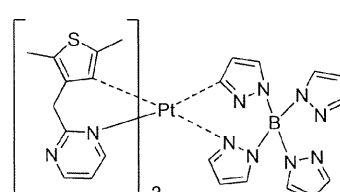
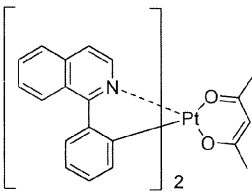
10



20



30



40

【 0 0 6 0 】

前記燐光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、2 ~ 40重量%、好ましくは3

50

～ 20 重量 % の範囲にあることがよい。

【 0 0 6 1 】

発光層が燐光発光層である場合、この発光層におけるホスト材料としては、本発明の複素環化合物を用いることが好ましい。しかし、この複素環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他のホスト材料であってもよい。また、本発明の複素環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 6 2 】

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。

10

【 0 0 6 3 】

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、ジカルバゾール誘導体、インドロ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、ポリアリーラルカン誘導体、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、アリーラルアミン誘導体、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やナフタレンペリレン等の芳香族化合物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体、メタルフタロシアニン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体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。

20

【 0 0 6 4 】

発光層は蛍光発光層、遅延蛍光発光層あるいは燐光発光層のいずれでもよいが、燐光発光層であることが好ましい。

【 0 0 6 5 】

30

- 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。

【 0 0 6 6 】

- 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。

40

【 0 0 6 7 】

正孔阻止層には、本発明の複素環化合物を用いることがよいが、この複素環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。

【 0 0 6 8 】

- 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。

【 0 0 6 9 】

50

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。

【0070】

- 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、励起子阻止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。

10

【0071】

励起子阻止層の材料としては、本発明の複素環化合物を用いることができるが、他の材料として、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(III)(BALq)が挙げられる。

【0072】

- 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。

【0073】

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。使用できる公知の正孔輸送材料としては、本発明の有機電界発光素子用材料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ゾロン誘導体、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、チオフェンオリゴマー、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物、カルバゾール誘導体やスチリルアミン化合物などが使用できるが、特に限定されるものではない。

20

30

【0074】

- 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。

【0075】

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、本発明の複素環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。

40

【実施例】

【0076】

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

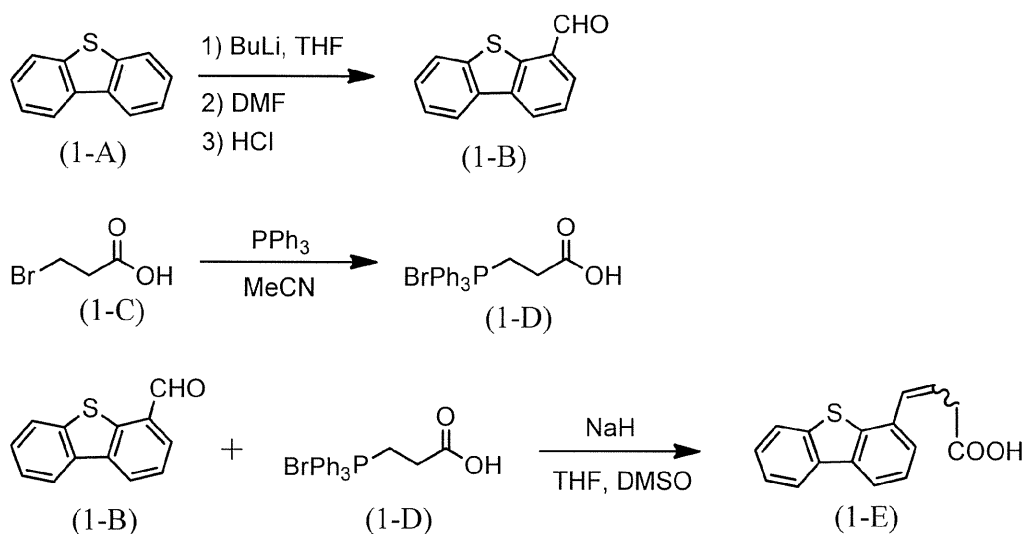
50

とが可能である。なお、化合物番号は、上記化学式に付した番号に対応する。

【0077】

実施例 1

【化 1 1】



10

20

【0078】

窒素ガス気流下、1000 mL の反応器に、ジベンチオフェン (1-A) (109 mmol, 20.0 g) と脱水 THF (100 mL) を加え、0 にて 30 分間撹拌した。これに、2 N BuLi - ヘキサン溶液 (60 mL, 156 mmol) を滴下した。滴下終了後、混合物を 6 時間加熱還流した。室温まで冷却後、脱水 DMF (20 mL、160 mmol) を滴下した後、一晚室温で撹拌した。反応混合物を 6 N 塩酸 (500 mL) に注ぎ、酢酸で抽出し、有機層を水で洗浄して乾燥した。カラムクロマトグラフィーにて化合物 (1-B) 8.0 g を得た。

【0079】

窒素ガス気流下、500 mL の反応器に、3 - プロモプロピオン酸 (1-C) (169 mmol, 25 g) とトリフェニルホスフィン (196 mmol, 51.42 g)、脱水アセトニトリル (70 mL) を加えた。添加終了後、加熱還流下にて 5 時間撹拌した。室温まで放冷後、反応液を濃縮した。姿勢した固体を酢酸エチルで洗浄し、wittig - salt (1-D) を 65.2 g 得た。

【0080】

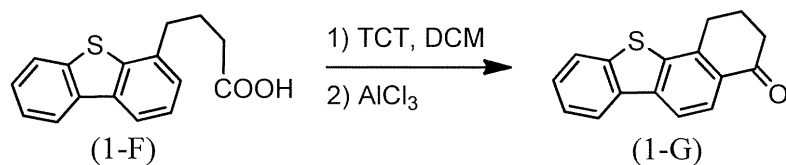
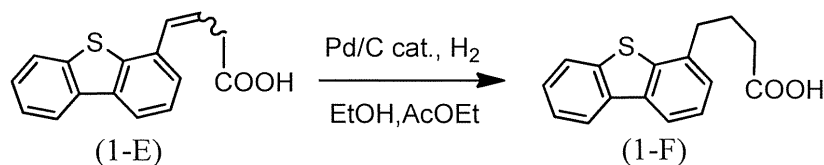
窒素ガス気流下、500 mL の反応器に、化合物 (1-B) (37.7 mmol, 8.0 g) と wittig - salt (1-D) (3377 mmol, 1402 g)、脱水 THF (75 mL)、脱水 DMSO (75 mL) を加え、27 (水バス) にて 30 分間撹拌した。これに、60 % 水素化ナトリウム (112.1 mmol, 3.5 g) を少量ずつ注加し、6 時間撹拌した。反応混合物を 2 N 水酸化ナトリウム水溶液に注ぎ、酢酸エチルで洗浄し、更に酢酸エチル層を 2 N 水酸化ナトリウム水溶液で抽出した。水層を合わせ、6 N 塩酸を加えて pH 1 に調整し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄し、溶媒を留去することによって、化合物 (1-E) を 9.6 g 得た。

【0081】

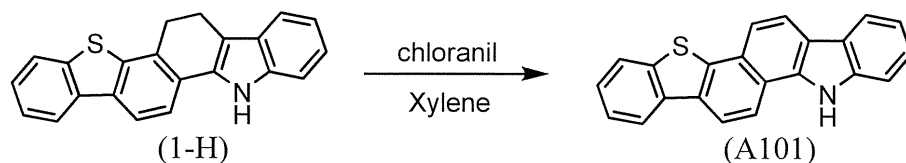
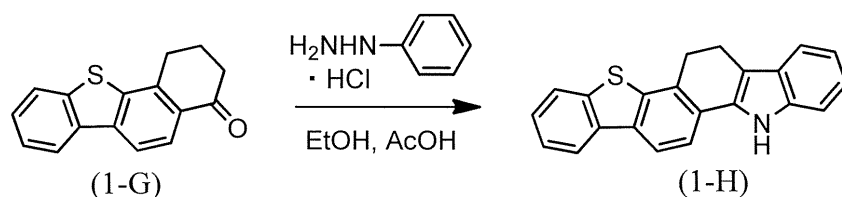
30

40

【化 1 2】



10



20

【0082】

窒素ガス気流下、300 mL の反応器に、化合物(1-E)(35 mmol, 9.4 g)と脱水エタノール(50 mL)、脱水酢酸エチル(50 mL)、10% Pd/C(0.5 g)を加え、10分間窒素を行った。水素バブリング装置を用いて、溶媒に水素ガスを室温で10時間吹き込んだ。更に10% Pd/C(0.5 g)を加え、9時間水素を吹き込んだ。反応終了後、触媒を濾別した後、溶媒を留去することによって、化合物(1-F)を8.8 g得た。

30

【0083】

窒素ガス気流下、200 mL の反応器に、化合物(1-F)(32.6 mmol, 8.8 g)と2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン(65.1 mmol, 12.0 g)、脱水ジクロロメタン(50 mL)を加え、室温にて5分間撹拌した。その後、脱水ピリジン(97.7 mmol, 7.7 g)を、室温にてゆっくりと注加し、8時間撹拌した。引き続き、塩化アルミニウム(65.1 mmol, 8.7 g)を室温にてゆっくりと加え、4時間撹拌した。反応終了後、1 N HCl に注ぎ、クロロホルムで抽出した。有機層を水で洗浄、乾燥し、溶媒を留去した後に、カラムクロマトグラフィーにて化合物(1-G)3.3 gを得た。

40

【0084】

窒素ガス気流下、50 mL の反応器に、化合物(1-G)(6.0 mmol, 2.5 g)とフェニルヒドラジン塩酸塩(12 mmol, 1.7 g)の脱水エタノール溶液(5 mL)を加え、室温にて5分間撹拌した。その後、氷酢酸(4.8 mmol, 0.3 g)を注加し、90℃にて4.5時間撹拌した。反応終了後、生成した沈殿を濾取し、エタノール、水で洗浄後、更にジクロロメタンで洗浄することにより、化合物(1-H)2.7 gを得た。

【0085】

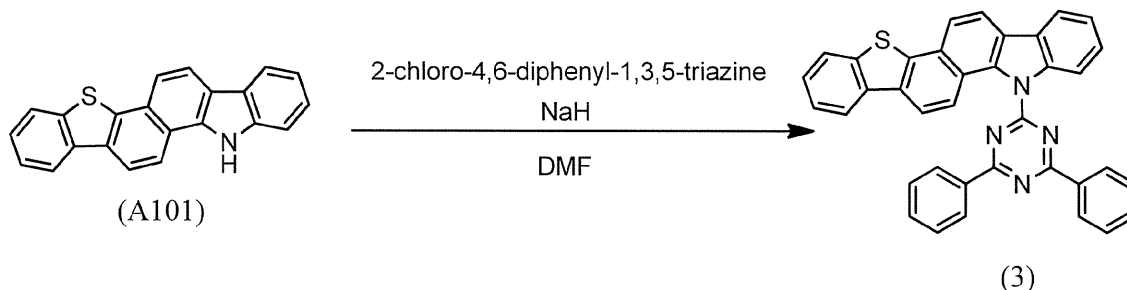
窒素ガス雰囲気下、300 mL のナスフラスコに、化合物(1-H)(10.3 mmol, 2.7 g)を加え、室温にて5分間撹拌した。その後、氷酢酸(4.8 mmol, 0.3 g)を注加し、90℃にて4.5時間撹拌した。反応終了後、生成した沈殿を濾取し、エタノール、水で洗浄後、更にジクロロメタンで洗浄することにより、化合物(A101)2.7 gを得た。

50

0.1, 3.4 g) とクロラニル (14.4 mmol, 3.5 g)、キシレン (150 mL) を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、反応混合物を室温まで冷却し、析出した固体を濾別した。濾取した固体をトルエン、ジクロロメタンで洗浄することで、化合物 (A101) を 3.0 g 得た。

【0086】

【化13】



10

【0087】

窒素ガス気流下、60.8 %水素化ナトリウム0.33 g (0.0083 mol)、脱水N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 4 gを加え、撹拌した。上記で得た (A101) 2.0g (0.0063 mol) をDMF 4 gに溶解させた溶液を5分かけ滴下した後、1時間撹拌を行った。その後、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン 1.69 g (0.0063 mol) をDMF 4 gに溶解させた溶液を5分かけ滴下した後、7時間撹拌を行った。その後、蒸留水2.0 gを加え、メタノール30.0 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) 2.61 g (0.0047 mol、収率75.0 %) を得た。APCI-TOFMS, m/z 555 $[M+H]^+$

20

【0088】

上記合成例及び明細書中に記載の合成方法に準じて、化合物 (4)、(5)、(10)、(13) 及び (18) を合成した。

【0089】

また、化合物 (3)、(4)、(5)、(10)、(13)、(18)、又はCBP、前記複素環化合物 (H-1)、(H-2) を使用して、有機EL素子を作製した。

30

【0090】

実施例 2

膜厚 150nm の酸化インジウムスズ (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 2.0×10^{-5} 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 20 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層として α -NPD を 40 nm の厚さに形成した。次に、正孔輸送層上に、発光層のホスト材料としての化合物 (3) とドーパントとしての Ir(ppy)_3 とを異なる蒸着源から共蒸着し、35 nm の厚さに発光層を形成した。 Ir(ppy)_3 の濃度は 7.0 %であった。次に、電子輸送層として Alq_3 を 40 nm 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 0.5 nm 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 170 nm の厚さに形成し、有機EL素子を作製した。

40

【0091】

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に示する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、電圧及び発光効率は、10 mA/cm²での駆動時の値 (初期特性) を示す。素子発光スペクトルの極大波長は520 nmであり、 Ir(ppy)_3 からの発光が得られていることがわかった。

【0092】

実施例 3 ~ 7

実施例2における発光層のホスト材料として、化合物 (3) に代えて、化合物 (4)、

50

(5)、(10)、(13)又は(18)を用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

【0093】

実施例8

実施例2における発光層のホスト材料として、化合物(3)に代えて、化合物(3)とCBPを30対70の比率(重量比)で共蒸着した以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

【0094】

実施例9

実施例2における発光層のホスト材料として、化合物(3)に代えて、化合物(3)とCBPを40対60の比率で共蒸着した以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

【0095】

実施例10

実施例2における発光層のホスト材料として、化合物(3)に代えて、化合物(18)と化合物(5)を40対60の比率で共蒸着した以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

【0096】

実施例11

実施例2における発光層のホスト材料として、化合物(3)に代えて、化合物(18)と化合物(5)を50対50の比率で共蒸着した以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

【0097】

比較例1

実施例2における発光層のホスト材料として化合物(3)に代えて、CBPを用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

【0098】

比較例2

実施例2における発光層のホスト材料として化合物(3)に代えて、複素環化合物(H-1)を用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

【0099】

比較例3

実施例2における発光層のホスト材料として化合物(3)に代えて、複素環化合物(H-2)を用いた以外は実施例2と同様にして有機EL素子を作成した。

【0100】

実施例3～11及び比較例1～3で得られた有機EL素子について、実施例2と同様にして評価したところ、表1に示すような発光特性を有することが確認された。なお、実施例3～11及び比較例1～3で得られた有機EL素子の発光スペクトルの極大波長は530nmであり、Ir(ppy)₃からの発光が得られていると同定された。

【0101】

10

20

30

40

【表 1】

	ホスト材料 化合物	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効 率 (lm/W)
実施例 2	(3)	2450	5.2	14.8
実施例 3	(4)	2320	5.8	12.6
実施例 4	(5)	2470	5.7	13.6
実施例 5	(10)	2610	5.1	16.1
実施例 6	(13)	2560	5.9	15.8
実施例 7	(18)	2430	5.2	14.7
実施例 8	(3) + CBP (30 : 70)	2730	5.7	15.9
実施例 9	(3) + CBP (40 : 60)	2740	5.4	15.7
実施例 10	(18) + (5) (40 : 60)	2660	5.8	14.4
実施例 11	(18) + (5) (50 : 50)	2590	5.5	14.8
比較例 1	CBP	2180	8.2	8.3
比較例 2	(H-1)	2205	6.9	10.0
比較例 3	(H-2)	2210	6.8	10.2

10

20

【産業上の利用可能性】

30

【0102】

本発明の有機電界発光素子用材料は、これを有機EL素子に使用することにより、駆動電圧の低減及び高い発光効率を達成でき、駆動寿命が長く、実用レベルの耐久性を有することから、特にフラットパネルディスプレイ等の薄膜型表示デバイスに好適に利用できる。

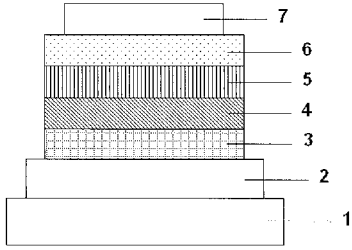
【符号の説明】

【0103】

1 基板、2 陽極、3 正孔注入層、4 正孔輸送層、5 発光層、6 電子輸送層、7 陰極

40

【図 1】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/073155
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)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) H01L51/50, C07D495/04, C09K11/06 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-232521 A (UDC Ireland Ltd.), 14 November 2013 (14.11.2013), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2010-87408 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 11-144867 A (Toray Industries, Inc.), 28 May 1999 (28.05.1999), entire text (Family: none)	1-12
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 another 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 30 September 2015 (30.09.15)		Date of mailing of the international search report 13 October 2015 (13.10.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/073155

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-57672 A (Samsung Mobile Display Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), entire text & US 2011/0057175 A1 & EP 2292618 A1 & KR 10-2011-0025439 A & CN 102010414 A	1-12
A	WO 2011/078248 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), entire text & JP 2012-131938 A & US 2012/0305899 A1 & CN 102666643 A & KR 10-2012-0129889 A & TW 201132671 A	1-12
A	JP 2009-267134 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2013-234151 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 November 2013 (21.11.2013), entire text (Family: none)	1-12
A	WO 2012/090462 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), entire text & US 2014/0061616 A1 & CN 103299446 A & TW 201233706 A	1-12
A	WO 2011/074232 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), entire text & JP 5666474 B & US 2012/0273770 A1 & CN 102666549 A & TW 201129545 A	1-12
P,X P,A	WO 2014/156773 A1 (Nippon Steel & Sumikin Chemical Co., Ltd.), 02 October 2014 (02.10.2014), entire text & TW 201444853 A	1-3 4-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 7 3 1 5 5	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L51/50, C07D495/04, C09K11/06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2013-232521 A（ユー・ディー・シー アイランド リミテッ ド）2013.11.14, 全文（ファミリーなし）	1-12	
A	JP 2010-87408 A（三井化学株式会社）2010.04.15, 全文 （ファミリーなし）	1-12	
A	JP 11-144867 A（東レ株式会社）1999.05.28, 全文 （ファミリーなし）	1-12	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 30.09.2015		国際調査報告の発送日 13.10.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 高松 大 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 7 3 1 5 5
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-57672 A (三星モバイルディスプレイ株式会社) 2011. 03. 24, 全文 & US 2011/0057175 A1 & EP 2292618 A1 & KR 10-2011-0025439 A & CN 102010414 A	1-12
A	WO 2011/078248 A1 (住友化学株式会社) 2011. 06. 30, 全文 & JP 2012-131938 A & US 2012/0305899 A1 & CN 102666643 A & KR 10-2012-0129889 A & TW 201132671 A	1-12
A	JP 2009-267134 A (三井化学株式会社) 2009. 11. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2013-234151 A (出光興産株式会社) 2013. 11. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2012/090462 A1 (出光興産株式会社) 2012. 07. 05, 全文 & US 2014/0061616 A1 & CN 103299446 A & TW 201233706 A	1-12
A	WO 2011/074232 A1 (出光興産株式会社) 2011. 06. 23, 全文 & JP 5666474 B & US 2012/0273770 A1 & CN 102666549 A & TW 201129545 A	1-12
P, X P, A	WO 2014/156773 A1 (新日鉄住金化学株式会社) 2014. 10. 02, 全文 & TW 201444853 A	1-3 4-12

フロンツページの続キ

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(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 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内

(72)発明者 田中 秀輝

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内

(72)発明者 川田 敦志

福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC12 CC22 CC24 DD53 DD59 DD66

DD67 DD68 DD69 DD74 DD78

4C071 AA01 AA07 AA08 BB01 BB08 CC01 CC21 DD40 EE13 FF03

GG05 JJ01 JJ05 LL05

【要約の続キ】

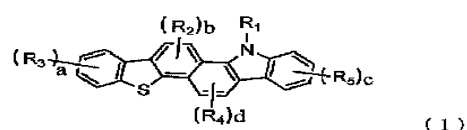
環が2 ~ 6個連結してなる連結芳香族基、アルキル基、又はアルコキシ基であり、a、b、c、dは0 ~ 2の整数である。

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JPWO2016051977A1	公开(公告)日	2017-08-31
申请号	JP2016551624	申请日	2015-08-18
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	甲斐孝弘 田中秀輝 川田敦志		
发明人	甲斐 孝弘 田中 秀輝 川田 敦志		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D495/04		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B C09K11/06.690 C07D495/04.103		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD74 3K107/DD78 4C071/AA01 4C071/AA07 4C071/AA08 4C071/BB01 4C071/BB08 4C071/CC01 4C071/CC21 4C071/DD40 4C071/EE13 4C071/FF03 4C071/GG05 4C071/JJ01 4C071/JJ05 4C071/LL05		
代理人(译)	佐佐木哉 佐野荣一 原 克己 修治Hisamoto		
优先权	2014198835 2014-09-29 JP		
其他公开文献	JP6563943B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

具有优异的电子和空穴注入和传输特性并且具有适当的最小单线态激发能和最小三线态激发能的用于有机电致发光器件的材料，以及使用该材料的有机EL器件。有机电致发光元件用材料，其特征在于，含有通式(1)表示的杂环化合物。[化学1]在此，R1是碳原子数为6~30的芳香族烃基，碳原子数为3~22的芳香族杂环基，这些芳香族环中的2~6个连接而形成的连接芳香族基团。R2至R5为烷基或烷氧基，为具有6至30个碳原子的芳香族烃基，且仅具有氧或硫作为杂原子的具有3至22个碳原子的芳香族杂基。环状基团，通过连接这些芳香族环中的2至6个而形成的连接的芳香族基团，烷基或烷氧基以及a，b，c和d是0至2的整数。



【图1】

