

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-72417

(P2014-72417A)

(43) 公開日 平成26年4月21日(2014.4.21)

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

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 75 頁)

|           |                              |          |                   |
|-----------|------------------------------|----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2012-217991 (P2012-217991) | (71) 出願人 | 000183646         |
| (22) 出願日  | 平成24年9月28日 (2012. 9. 28)     |          | 出光興産株式会社          |
|           |                              |          | 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100078732         |
|           |                              |          | 弁理士 大谷 保          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100081765         |
|           |                              |          | 弁理士 東平 正道         |
|           |                              | (72) 発明者 | 水木 由美子            |
|           |                              |          | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地   |
|           |                              | (72) 発明者 | 藪ノ内 伸浩            |
|           |                              |          | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地   |
|           |                              | (72) 発明者 | 塩見 拓史             |
|           |                              |          | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地   |
|           |                              | (72) 発明者 | 西村 和樹             |
|           |                              |          | 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子を実現する有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供する。

【解決手段】 中心骨格に、特定の置換基を有する特定構造の化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、及び陽極と陰極との間に、発光層を含有する有機薄膜層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機薄膜層を1層以上有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

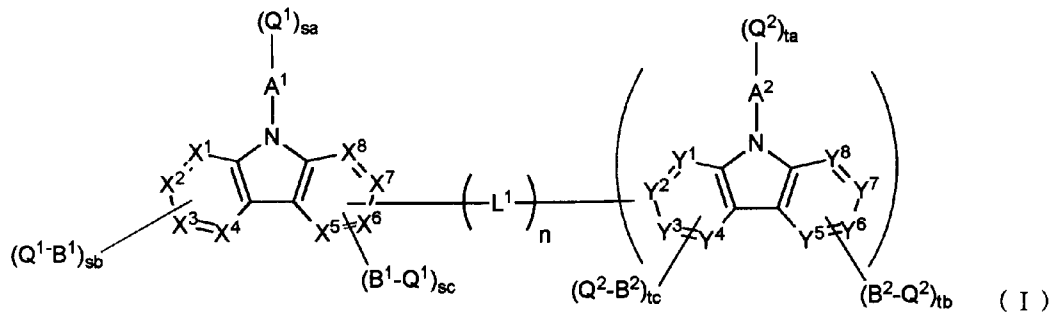
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式（I）で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

## 【化 1】



10

[式（I）中、

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基を表す。

$B^1$  及び  $B^2$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の 2 価の複素環基を表す。

20

$X^1 \sim X^8$  及び  $Y^1 \sim Y^8$  は、それぞれ独立に、N（窒素原子）又は  $CR^a$ （C は炭素原子）を表す。 $X^1 \sim X^8$  及び  $Y^1 \sim Y^8$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^a$  である場合、隣接する  $CR^a$  における  $R^a$  の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい。

$R^a$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基又はハロゲン原子を表す。

$R^a$  が複数ある場合、複数の  $R^a$  は互いに同一でも異なってもよい。

$L^1$  は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の 2 価の複素環基を表す。

30

$n$  は 0 ～ 3 の整数を表す。ただし、 $n = 0$  の場合、 $L^1$  は単結合であり、 $X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^8$  及び  $A^2$  の 1 つは、直接結合する。

$X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^8$  及び  $A^2$  の 1 つは、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している。

$s_a$  及び  $t_a$  は、それぞれ独立に、0 ～ 5 の整数を表し、 $s_b$ 、 $t_b$  及び  $t_c$  は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を表し、 $s_c$  は 0 ～ 3 の整数を表し、 $s_a + s_b + s_c + t_a + t_b + t_c$  は 1 ～ 5 の整数である。

$s_a$  が 1 ～ 5 の場合、 $A^1$  と  $(Q^1)_{s_a}$  の  $Q^1$  は結合している。 $s_b$  が 1 ～ 4 の場合、 $X^1 \sim X^4$  の少なくとも 1 つと  $(B^1-Q^1)_{s_b}$  の  $B^1$ （ $B^1$  が単結合の場合には  $Q^1$ ）は結合している。 $s_c$  が 1 ～ 3 の場合、 $X^5 \sim X^8$  の少なくとも 1 つと  $(B^1-Q^1)_{s_c}$  の  $B^1$ （ $B^1$  が単結合の場合には  $Q^1$ ）は結合している。

40

$t_a$  が 1 ～ 5 の場合、 $A^2$  と  $(Q^2)_{t_a}$  の  $Q^2$  は結合している。 $t_b$  が 1 ～ 4 の場合、 $Y^5 \sim Y^8$  の少なくとも 1 つと  $(B^2-Q^2)_{t_b}$  の  $B^2$ （ $B^2$  が単結合の場合には  $Q^2$ ）は結合している。 $t_c$  が 1 ～ 4 の場合  $Y^1 \sim Y^4$  の少なくとも 1 つと  $(B^2-Q^2)_{t_c}$  の  $B^2$ （ $B^2$  が単結合の場合には  $Q^2$ ）は結合している。

$Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ独立に、 $-Az-W_q$  を表す。

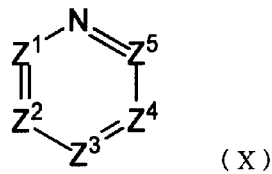
$q$  は 1 ～ 4 の整数を表す。

$Q^1$  が複数ある場合、複数の  $Q^1$  は互いに同一でも異なってもよい。 $Q^2$  が複数ある場合、複数の  $Q^2$  は互いに同一でも異なってもよい。

50

上記 A z は下記式 (X) で表される環の (q + 1) 価の基である。

【化 2】



(上記式 (X) において、Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>5</sup> は、それぞれ独立に、窒素原子又は C R<sup>b</sup> を表す。

前記 C R<sup>b</sup> において、R<sup>b</sup> は、前記 R<sup>a</sup> と同義である。ただし、Z<sup>1</sup> ~ Z<sup>5</sup> のうち、隣接する 2 つが C R<sup>b</sup> である場合、隣接する C R<sup>b</sup> における R<sup>b</sup> の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい。

R<sup>b</sup> が複数存在する場合、複数の R<sup>b</sup> は互いに同一でも異なってもよい。)

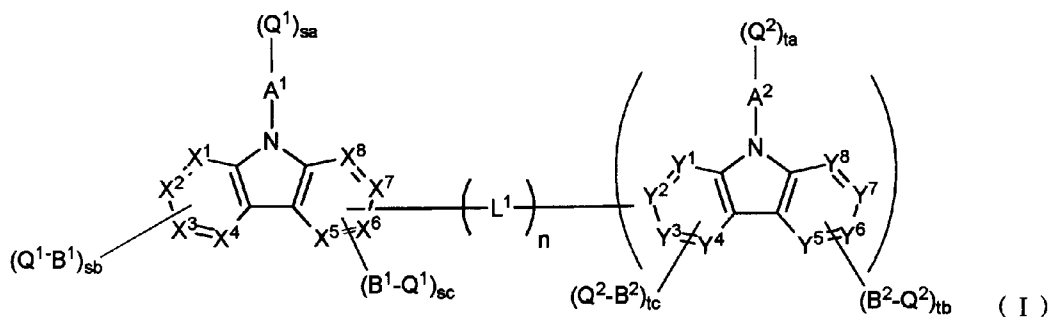
A z が複数ある場合、複数の A z は互いに同一でも異なってもよい。

W は、置換基 X、置換基 X で置換された環形成炭素数 6 ~ 15 の非縮合芳香族炭化水素基、置換基 X で置換された環形成炭素数 12 ~ 30 の縮合芳香族炭化水素基又は置換基 X で置換された環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基を表す。ただし、置換基 X で置換された環形成炭素数 6 ~ 15 の芳香族炭化水素基、置換基 X で置換された環形成炭素数 12 ~ 30 の縮合芳香族炭化水素基及び置換基 X で置換された環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基は、置換基 X 以外の置換基を有していてもよい。置換基 X は、電子吸引基 (シアノ基を除く) である。W が複数ある場合、複数の W は互いに同一でも異なってもよい。]

【請求項 2】

下記式 (I) で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 3】



[式 (I) 中、

A<sup>1</sup> 及び A<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基を表す。

B<sup>1</sup> 及び B<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の 2 価の複素環基を表す。

X<sup>1</sup> ~ X<sup>8</sup> 及び Y<sup>1</sup> ~ Y<sup>8</sup> は、それぞれ独立に、N (窒素原子) 又は C R<sup>a</sup> (C は炭素原子) を表す。X<sup>1</sup> ~ X<sup>8</sup> 及び Y<sup>1</sup> ~ Y<sup>8</sup> のうち、隣接する 2 つが C R<sup>a</sup> である場合、隣接する C R<sup>a</sup> における R<sup>a</sup> の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい。

R<sup>a</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基又はハロゲン原子を表す。

R<sup>a</sup> が複数ある場合、複数の R<sup>a</sup> は互いに同一でも異なってもよい。

L<sup>1</sup> は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素

基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の 2 価の複素環基を表す。

$n$  は 0 ～ 3 の整数を表す。ただし、 $n = 0$  の場合、 $L^1$  は単結合であり、 $X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^8$  及び  $A^2$  の 1 つは、直接結合する。

$X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^8$  及び  $A^2$  の 1 つは、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している。

$s_a$  及び  $t_a$  は、それぞれ独立に、0 ～ 5 の整数を表し、 $s_b$ 、 $t_b$  及び  $t_c$  は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を表し、 $s_c$  は 0 ～ 3 の整数を表し、 $s_a + s_b + s_c + t_a + t_b + t_c$  は 1 ～ 5 の整数である。

$s_a$  が 1 ～ 5 の場合、 $A^1$  と  $(Q^1)_{s_a}$  の  $Q^1$  は結合している。 $s_b$  が 1 ～ 4 の場合、 $X^1 \sim X^4$  の少なくとも 1 つと  $(B^1 - Q^1)_{s_b}$  の  $B^1$  ( $B^1$  が単結合の場合には  $Q^1$ ) は結合している。 $s_c$  が 1 ～ 3 の場合、 $X^5 \sim X^8$  の少なくとも 1 つと  $(B^1 - Q^1)_{s_c}$  の  $B^1$  ( $B^1$  が単結合の場合には  $Q^1$ ) は結合している。

$t_a$  が 1 ～ 5 の場合、 $A^2$  と  $(Q^2)_{t_a}$  の  $Q^2$  は結合している。 $t_b$  が 1 ～ 4 の場合、 $Y^5 \sim Y^8$  の少なくとも 1 つと  $(B^2 - Q^2)_{t_b}$  の  $B^2$  ( $B^2$  が単結合の場合には  $Q^2$ ) は結合している。 $t_c$  が 1 ～ 4 の場合  $Y^1 \sim Y^4$  の少なくとも 1 つと  $(B^2 - Q^2)_{t_c}$  の  $B^2$  ( $B^2$  が単結合の場合には  $Q^2$ ) は結合している。

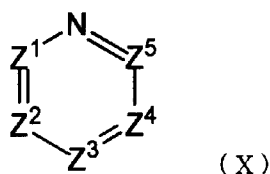
$Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ独立に、 $-Az - W_q$  を表す。

$q$  は 1 ～ 4 の整数を表す。

$Q^1$  が複数ある場合、複数の  $Q^1$  は互いに同一でも異なってもよい。 $Q^2$  が複数ある場合、複数の  $Q^2$  は互いに同一でも異なってもよい。

上記  $Az$  は下記式 (X) で表される環の  $(q + 1)$  価の基である。

【化 4】



(上記式 (X) において、 $Z^1 \sim Z^5$  は、それぞれ独立に、窒素原子又は  $CR^b$  を表す。

前記  $CR^b$  において、 $R^b$  は、前記  $R^a$  と同義である。ただし、 $Z^1 \sim Z^5$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^b$  である場合、隣接する  $CR^b$  における  $R^b$  の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい。

$R^b$  が複数存在する場合、複数の  $R^b$  は互いに同一でも異なってもよい。)

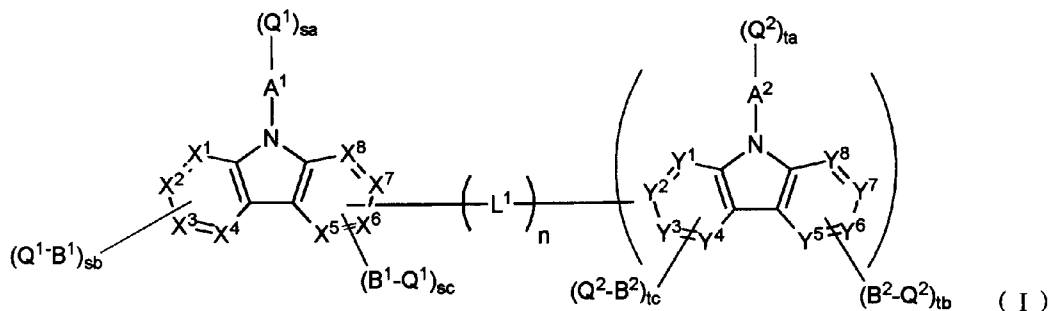
$Az$  が複数ある場合、複数の  $Az$  は互いに同一でも異なってもよい。

$W$  は、置換基  $X$ 、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 6 ～ 15 の非縮合芳香族炭化水素基、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 12 ～ 30 の縮合芳香族炭化水素基又は置換基  $X$  で置換された環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基を表す。ただし、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 6 ～ 15 の芳香族炭化水素基、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 12 ～ 30 の縮合芳香族炭化水素基及び置換基  $X$  で置換された環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基は、置換基  $X$  以外の置換基を有していてもよい。置換基  $X$  は、ハメット則の置換基定数 ( $\sigma_p$  (パラ)) が正の値をとる基 (シアノ基を除く) である。 $W$  が複数ある場合、複数の  $W$  は互いに同一でも異なってもよい。]

【請求項 3】

下記式 (I) で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 5】



10

[式 (I) 中、

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基を表す。

$B^1$  及び  $B^2$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の 2 価の複素環基を表す。

$X^1 \sim X^8$  及び  $Y^1 \sim Y^8$  は、それぞれ独立に、N (窒素原子) 又は  $CR^a$  (C は炭素原子) を表す。 $X^1 \sim X^8$  及び  $Y^1 \sim Y^8$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^a$  である場合、隣接する C

20

$R^a$  における  $R^a$  の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい。  
 $R^a$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基又はハロゲン原子を表す。

$R^a$  が複数ある場合、複数の  $R^a$  は互いに同一でも異なってもよい。

$L^1$  は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の 2 価の複素環基を表す。

$n$  は 0 ～ 3 の整数を表す。ただし、 $n = 0$  の場合、 $L^1$  は単結合であり、 $X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^8$  及び  $A^2$  の 1 つは、直接結合する。

30

$X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^8$  及び  $A^2$  の 1 つは、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している。

$s_a$  及び  $t_a$  は、それぞれ独立に、0 ～ 5 の整数を表し、 $s_b$ 、 $t_b$  及び  $t_c$  は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を表し、 $s_c$  は 0 ～ 3 の整数を表し、 $s_a + s_b + s_c + t_a + t_b + t_c$  は 1 ～ 5 の整数である。

$s_a$  が 1 ～ 5 の場合、 $A^1$  と  $(Q^1)_{s_a}$  の  $Q^1$  は結合している。 $s_b$  が 1 ～ 4 の場合、 $X^1 \sim X^4$  の少なくとも 1 つと  $(B^1 - Q^1)_{s_b}$  の  $B^1$  ( $B^1$  が単結合の場合には  $Q^1$ ) は結合している。 $s_c$  が 1 ～ 3 の場合、 $X^5 \sim X^8$  の少なくとも 1 つと  $(B^1 - Q^1)_{s_c}$  の  $B^1$  ( $B^1$  が単結合の場合には  $Q^1$ ) は結合している。

$t_a$  が 1 ～ 5 の場合、 $A^2$  と  $(Q^2)_{t_a}$  の  $Q^2$  は結合している。 $t_b$  が 1 ～ 4 の場合、 $Y^5 \sim Y^8$  の少なくとも 1 つと  $(B^2 - Q^2)_{t_b}$  の  $B^2$  ( $B^2$  が単結合の場合には  $Q^2$ ) は結合している。 $t_c$  が 1 ～ 4 の場合  $Y^1 \sim Y^4$  の少なくとも 1 つと  $(B^2 - Q^2)_{t_c}$  の  $B^2$  ( $B^2$  が単結合の場合には  $Q^2$ ) は結合している。 $Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ独立に、 $-Az - W_q$  を表す。

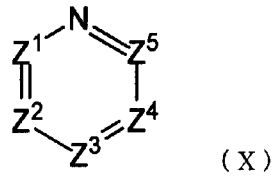
40

$q$  は 1 ～ 4 の整数を表す。

$Q^1$  が複数ある場合、複数の  $Q^1$  は互いに同一でも異なってもよい。 $Q^2$  が複数ある場合、複数の  $Q^2$  は互いに同一でも異なってもよい。

上記  $Az$  は下記式 (X) で表される環の  $(q + 1)$  価の基である。

## 【化 6】



(上記式 (X) において、 $Z^1 \sim Z^5$  は、それぞれ独立に、窒素原子又は  $CR^b$  を表す。

前記  $CR^b$  において、 $R^b$  は、前記  $R^a$  と同義である。ただし、 $Z^1 \sim Z^5$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^b$  である場合、隣接する  $CR^b$  における  $R^b$  の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい。

$R^b$  が複数存在する場合、複数の  $R^b$  は互いに同一でも異なってもよい。)

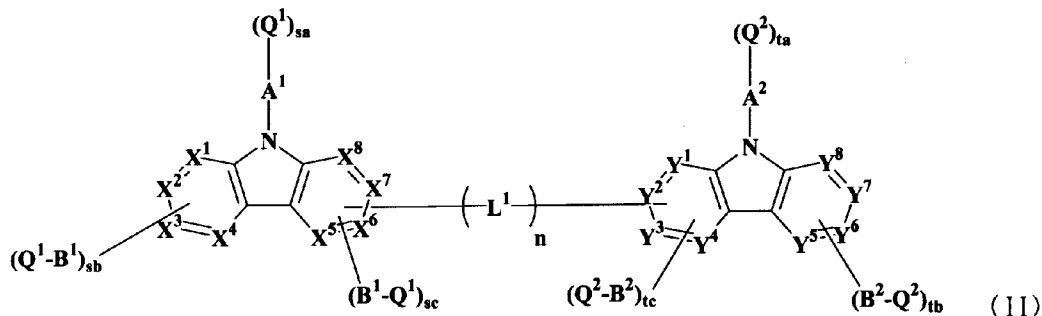
$Az$  が複数ある場合、複数の  $Az$  は互いに同一でも異なってもよい。

$W$  は、置換基  $X$ 、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 6 ～ 15 の非縮合芳香族炭化水素基、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 12 ～ 30 の縮合芳香族炭化水素基又は置換基  $X$  で置換された環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基を表す。ただし、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 6 ～ 15 の芳香族炭化水素基、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 12 ～ 30 の縮合芳香族炭化水素基及び置換基  $X$  で置換された環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基は、置換基  $X$  以外の置換基を有していてもよい。置換基  $X$  は、ハメット則の置換基定数 ( $\sigma_p$  (パラ)) が正の値をとる電子吸引基 (シアノ基を除く) である。 $W$  が複数ある場合、複数の  $W$  は互いに同一でも異なってもよい。]

## 【請求項 4】

下記式 (II) で表される請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

## 【化 7】



[式 (II) 中、

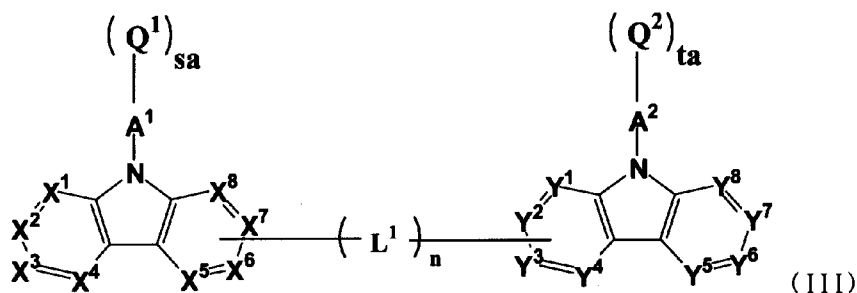
$A^1$ 、 $A^2$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $L^1$ 、 $n$ 、 $sa$ 、 $sb$ 、 $sc$ 、 $ta$ 、 $tb$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$  の定義は前記と同じであり、 $tc$  は 0 ～ 3 の整数を表し、 $sa + sb + sc + ta + tb + tc$  は 1 ～ 5 の整数である。

$X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^4$  の 1 つは、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している。]

## 【請求項 5】

下記式 (III) で表される請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 8】



10

〔式 (III) 中、

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $L^1$ 、 $n$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$  の定義は前記と同じである。 $s_a$  及び  $t_a$  は、それぞれ独立に、0～5 の整数を表し、 $s_a + t_a$  は 1～5 の整数である。  
 $X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^4$  の 1 つは、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している。〕

【請求項 6】

$X^7$  と  $Y^3$  が、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している請求項 1～5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 7】

$X^6$  と  $Y^2$  が、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している請求項 1～5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

20

【請求項 8】

$X^6$  と  $Y^3$  が、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している請求項 1～5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 9】

$A_z$  が、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、置換もしくは無置換のピリジン環からなる群から選択される環の  $(q+1)$  価の基である請求項 1～8 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 10】

$L^1$  がフェニレン基 ( $n = 1 \sim 3$ ) 又は単結合 ( $n = 0$ ) である請求項 1～9 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

30

【請求項 11】

W の置換基 X で置換された環形成炭素数 6～15 の非縮合芳香族炭化水素基が、フェニル基、ビフェニル基から選択される、請求項 1～10 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 12】

W の置換基 X で置換された環形成炭素数 6～15 の非縮合芳香族炭化水素基が、フェニレン基であり、 $A_z$  と置換基 X の結合位置がパラ位の関係にある、請求項 1～11 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 13】

W の置換基 X で置換された環形成炭素数 12～30 の縮合芳香族炭化水素基が、ナフチル基、フェナントレニル基、トリフェニレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基からなる群から選択される、請求項 1～10 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

40

【請求項 14】

W の置換基 X で置換された環形成原子数 5～30 の複素環基が、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基から選択される、請求項 1～10 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 15】

W における置換基 X が、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CO_2R^C$ 、 $-COR^C$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_2R^C$ 、 $-NO_2$  からなる群から選択される ( $R^C$  は、それぞれ独立に、水素原

50

子、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 30 のアルキル基を表す。)、請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 16】

W における置換基 X が、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-CO_2R^C$ 、 $-COR^C$ 、 $-SO_2R^C$ 、からなる群から選択される、請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 17】

W における置換基 X が、 $-F$  である、請求項 1 ～ 16 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

10

【請求項 18】

W が、F 置換フェニル基、F 置換ビフェニル基、F 置換 9, 9-ジメチルフルオレニル基、F 置換ジベンゾフラニル基、又は F 置換ジベンゾチオフェニル基である請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 19】

s a、s b、s c、t a、t b 及び t c が、それぞれ 0 又は 1 である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 20】

t a、t b 及び t c が、それぞれ 0 である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

20

【請求項 21】

s a + s b + s c + t a + t b + t c が 1 である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 22】

q が 2 ～ 4 の整数である請求項 1 ～ 21 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 23】

陰極と陽極との間に発光層を含む 1 層以上の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1 ～ 22 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 24】

前記発光層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する請求項 23 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 25】

前記発光層が燐光発光材料を含有し、前記燐光発光材料がイリジウム (Ir)、オスミウム (Os)、白金 (Pt) から選択される金属原子のオルトメタル化錯体である請求項 23 又は 24 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下、有機 EL 素子ということもある。) に電圧を印加すると、陽極から正孔が、また陰極から電子が、それぞれ発光層に注入される。そして、発光層において、注入された正孔と電子とが再結合し、励起子が形成される。このとき、電子スピンの統計則により、一重項励起子及び三重項励起子が 25% : 75% の割合で生成する。発光原理に従って分類した場合、蛍光型では、一重項励起子による発光を

50

用いるため、有機EL素子の内部量子効率 $\geq 25\%$ が限界といわれている。一方、燐光型では、三重項励起子による発光を用いるため、一重項励起子から項間交差が効率的に行われた場合には内部量子効率が $100\%$ まで高められることが知られている。

#### 【0003】

従来、有機EL素子においては、蛍光型、及び燐光型の発光メカニズムに応じ、最適な素子設計がなされてきた。特に燐光型の有機EL素子については、その発光特性から、蛍光素子技術の単純な転用では高性能な素子が得られないことが知られている。その理由は、一般的に以下のように考えられている。

まず、燐光発光は、三重項励起子を利用した発光であるため、発光層に用いる化合物のエネルギーギャップが大きくなってはならない。何故なら、ある化合物の一重項エネルギー（最低励起一重項状態と基底状態とのエネルギー差をいう。）の値は、通常、その化合物の三重項エネルギー（最低励起三重項状態と基底状態とのエネルギー差をいう。）の値よりも大きいからである。

従って、燐光発光性ドーパント材料の三重項エネルギーを効率的に素子内に閉じ込めるためには、まず、燐光発光性ドーパント材料の三重項エネルギーよりも大きな三重項エネルギーを有するホスト材料を発光層に用いなければならない。さらに、発光層に隣接する電子輸送層及び正孔輸送層を設ける際に、電子輸送層及び正孔輸送層にも燐光発光性ドーパント材料よりも大きな三重項エネルギーを有する化合物を用いなければならない。このように、従来の有機EL素子の素子設計思想に基づく場合、蛍光型の有機EL素子に用いる化合物と比べて、より大きなエネルギーギャップを有する化合物を燐光型の有機EL素子に用いることにつながり、有機EL素子全体の駆動電圧が上昇する。

#### 【0004】

また、蛍光素子で有用であった酸化耐性や還元耐性の高い炭化水素系の化合物は $\pi$ 電子雲の広がりが大きいため、エネルギーギャップが小さい。そのため、燐光型の有機EL素子では、このような炭化水素系の化合物が選択され難く、酸素や窒素などのヘテロ原子を含んだ有機化合物が選択され、その結果、燐光型の有機EL素子は、蛍光型の有機EL素子と比較して寿命が短いという問題を有する。

#### 【0005】

さらに、燐光発光性ドーパント材料の三重項励起子の励起子緩和速度が一重項励起子と比較して非常に長いことも素子性能に大きな影響を与える。即ち、一重項励起子からの発光は、発光に繋がる緩和速度が速いため、発光層の周辺層（例えば、正孔輸送層や電子輸送層）への励起子の拡散が起きにくく、効率的な発光が期待される。一方、三重項励起子からの発光は、スピン禁制であり緩和速度が遅いため、周辺層への励起子の拡散が起きやすく、特定の燐光発光性化合物以外からは熱的なエネルギー失活が起きてしまう。つまり、蛍光型の有機EL素子と比較して、電子及び正孔の再結合領域のコントロールがより重要となる。

以上のような理由により、燐光型の有機EL素子の高性能化においては、蛍光型の有機EL素子と異なる材料選択及び素子設計が必要となる。

#### 【0006】

このような有機EL材料として、従来から、高い三重項エネルギーを示し、且つ正孔輸送性材料の主要骨格として知られているカルバゾール誘導体は、有用な燐光ホスト材料として用いられていた。

特許文献1には、2つのカルバゾールが連結したビスカルバゾール骨格に含窒素複素環基を導入した化合物を有機EL素子用材料として用いることが記載されている。この化合物は、正孔輸送性のカルバゾール骨格に対して電子欠乏性の含窒素複素環基を導入することにより、電荷輸送のバランスをとった分子設計となっている。また、特許文献2には、2つのカルバゾールがビフェニル基を介して結合したN，N'-ビスカルバゾール化合物に対して、2つのカルバゾール間のビフェニル基に電子吸引性基を導入することにより、電荷の注入性を向上させることが記載されている。

しかし、このような燐光型有機EL素子において、さらなる寿命の向上を実現可能な有

機 E L 素子用材料の開発が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】WO2011/132684号公報

【特許文献2】特開2011-176258号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、寿命が長い有機 E L 素子を実現可能な有機 E L 素子用材料、及び有機 E L 素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

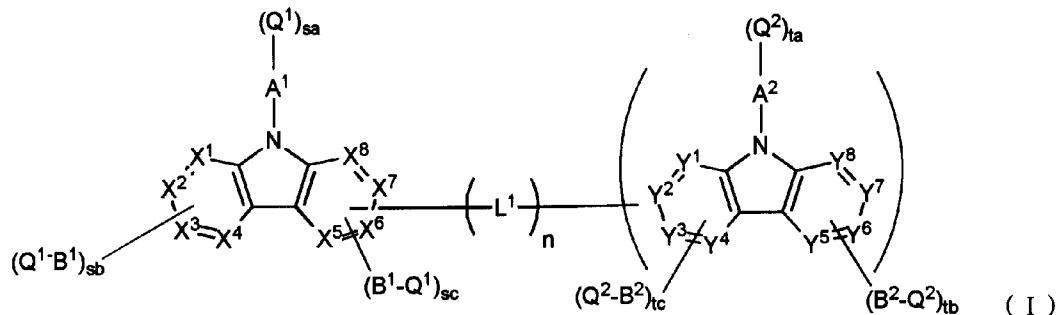
本発明者らが前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、中心骨格に、(i) 電子吸引基、(ii) ハメット則の置換基定数 ( $\sigma_p$  (パラ)) が正の値をとる基、又は(iii) ハメット則の置換基定数 ( $\sigma_p$  (パラ)) が正の値をとる電子吸引基である置換基 X が特定の位置で結合した下記式 (I) で表される構造の化合物を有機 E L 素子用材料として用いることにより、従来より寿命が向上した有機 E L 素子を実現可能であることを見出し、本発明に至った。

【0010】

すなわち、本発明は、以下の発明を提供するものである。

1～3. 下記式 (I) で表される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化1】



【0011】

[式 (I) 中、

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～30 の複素環基を表す。

$B^1$  及び  $B^2$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 の 2 価の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～30 の 2 価の複素環基を表す。

$X^1 \sim X^8$  及び  $Y^1 \sim Y^8$  は、それぞれ独立に、N (窒素原子) 又は  $CR^a$  (C は炭素原子) を表す。 $X^1 \sim X^8$  及び  $Y^1 \sim Y^8$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^a$  である場合、隣接する  $CR^a$  における  $R^a$  の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい。

$R^a$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5～30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1～30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基又はハロゲン原子を表す。

$R^a$  が複数ある場合、複数の  $R^a$  は互いに同一でも異なってもよい。

$L^1$  は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～30 の 2 価の芳香族炭化水素

基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 30 の 2 価の複素環基を表す。

$n$  は 0 ～ 3 の整数を表す。ただし、 $n = 0$  の場合、 $L^1$  は単結合であり、 $X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^8$  及び  $A^2$  の 1 つは、直接結合する。

$X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^8$  及び  $A^2$  の 1 つは、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している。

$s_a$  及び  $t_a$  は、それぞれ独立に、0 ～ 5 の整数を表し、 $s_b$ 、 $t_b$  及び  $t_c$  は、それぞれ独立に、0 ～ 4 の整数を表し、 $s_c$  は 0 ～ 3 の整数を表し、 $s_a + s_b + s_c + t_a + t_b + t_c$  は 1 ～ 5 の整数である。

$s_a$  が 1 ～ 5 の場合、 $A^1$  と  $(Q^1)_{s_a}$  の  $Q^1$  は結合している。 $s_b$  が 1 ～ 4 の場合、 $X^1 \sim X^4$  の少なくとも 1 つと  $(B^1 - Q^1)_{s_b}$  の  $B^1$  ( $B^1$  が単結合の場合には  $Q^1$ ) は結合している。 $s_c$  が 1 ～ 3 の場合、 $X^5 \sim X^8$  の少なくとも 1 つと  $(B^1 - Q^1)_{s_c}$  の  $B^1$  ( $B^1$  が単結合の場合には  $Q^1$ ) は結合している。

$t_a$  が 1 ～ 5 の場合、 $A^2$  と  $(Q^2)_{t_a}$  の  $Q^2$  は結合している。 $t_b$  が 1 ～ 4 の場合、 $Y^5 \sim Y^8$  の少なくとも 1 つと  $(B^2 - Q^2)_{t_b}$  の  $B^2$  ( $B^2$  が単結合の場合には  $Q^2$ ) は結合している。 $t_c$  が 1 ～ 4 の場合  $Y^1 \sim Y^4$  の少なくとも 1 つと  $(B^2 - Q^2)_{t_c}$  の  $B^2$  ( $B^2$  が単結合の場合には  $Q^2$ ) は結合している。

$Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ独立に、 $-Az - W_q$  を表す。

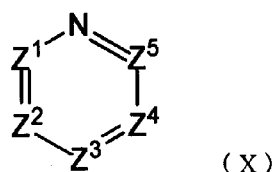
$q$  は 1 ～ 4 の整数を表す。

$Q^1$  が複数ある場合、複数の  $Q^1$  は互いに同一でも異なってもよい。 $Q^2$  が複数ある場合、複数の  $Q^2$  は互いに同一でも異なってもよい。

上記  $Az$  は下記式 (X) で表される環の  $(q + 1)$  価の基である。

【0012】

【化2】



【0013】

(上記式 (X) において、 $Z^1 \sim Z^5$  は、それぞれ独立に、窒素原子又は  $CR^b$  を表す。

前記  $CR^b$  において、 $R^b$  は、前記  $R^a$  と同義である。ただし、 $Z^1 \sim Z^5$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^b$  である場合、隣接する  $CR^b$  における  $R^b$  の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい。

$R^b$  が複数存在する場合、複数の  $R^b$  は互いに同一でも異なってもよい。)

$Az$  が複数ある場合、複数の  $Az$  は互いに同一でも異なってもよい。

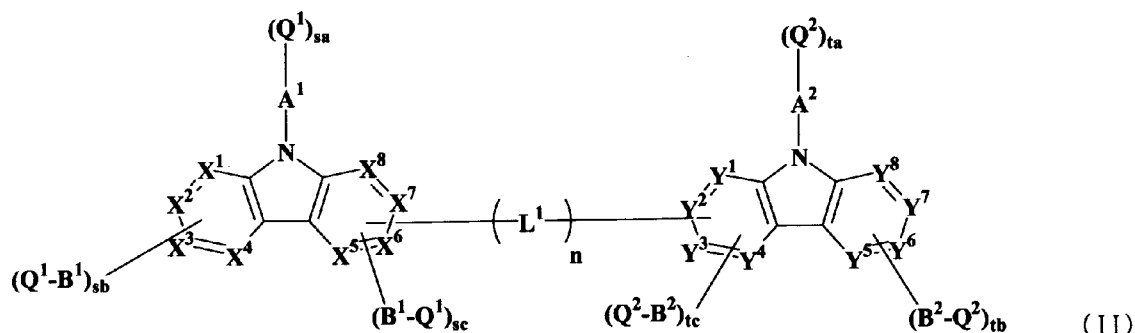
$W$  は、置換基  $X$ 、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 6 ～ 15 の非縮合芳香族炭化水素基、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 12 ～ 30 の縮合芳香族炭化水素基又は置換基  $X$  で置換された環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基を表す。ただし、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 6 ～ 15 の芳香族炭化水素基、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 12 ～ 30 の縮合芳香族炭化水素基及び置換基  $X$  で置換された環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基は、置換基  $X$  以外の置換基を有していてもよい。 $W$  が複数ある場合、複数の  $W$  は互いに同一でも異なってもよい。

置換基  $X$  は、(i) 電子吸引基、(ii) ハメット則の置換基定数 ( $\sigma_p$  (パラ)) が正の値をとる基、又は (iii) ハメット則の置換基定数 ( $\sigma_p$  (パラ)) が正の値をとる電子吸引基である。ただし、置換基  $X$  はシアノ基ではない。]

4. 下記式 (II) で表される上記 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【0014】

【化 3】



10

【0015】

〔式 (II) 中、

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $L^1$ 、 $n$ 、 $s_a$ 、 $s_b$ 、 $s_c$ 、 $t_a$ 、 $t_b$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$ の定義は前記と同じであり、 $t_c$ は0～3の整数を表し、 $s_a + s_b + s_c + t_a + t_b + t_c$ は1～5の整数である。

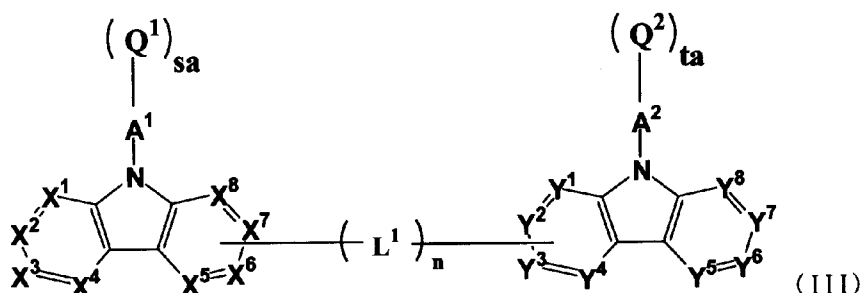
$X^5 \sim X^8$ の1つと、 $Y^1 \sim Y^4$ の1つは、 $L^1$ を介してもしくは直接結合している。]

5. 下記式 (III) で表される上記1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【0016】

【化 4】

20



30

【0017】

〔式 (III) 中、

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $L^1$ 、 $n$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$ の定義は前記と同じである。 $s_a$ 及び $t_a$ は、それぞれ独立に、0～5の整数を表し、 $s_a + t_a$ は1～5の整数である。

$X^5 \sim X^8$ の1つと、 $Y^1 \sim Y^4$ の1つは、 $L^1$ を介してもしくは直接結合している。]

6.  $X^7$ と $Y^3$ が、 $L^1$ を介してもしくは直接結合している上記1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

7.  $X^6$ と $Y^2$ が、 $L^1$ を介してもしくは直接結合している上記1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

8.  $X^6$ と $Y^3$ が、 $L^1$ を介してもしくは直接結合している上記1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

40

9.  $A_z$ が、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、置換もしくは無置換のピリジン環からなる群から選択される環の $(q+1)$ 価の基である上記1～8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

10.  $L^1$ がフェニレン基 ( $n=1 \sim 3$ ) 又は単結合 ( $n=0$ ) である上記1～9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

11. Wの置換基Xで置換された環形成炭素数6～15の非縮合芳香族炭化水素基が、フェニル基、ビフェニル基から選択される、上記1～10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

12. Wの置換基Xで置換された環形成炭素数6～15の非縮合芳香族炭化水素基が、フ

50

エニレン基であり、A zと置換基Xの結合位置がパラ位の関係にある、上記1～11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

13. Wの置換基Xで置換された環形成炭素数12～30の縮合芳香族炭化水素基が、ナフチル基、フェナントレニル基、トリフェニレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基からなる群から選択される、上記1～10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

14. Wの置換基Xで置換された環形成原子数5～30の複素環基が、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基から選択される、上記1～10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

15. Wにおける置換基Xが、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CO_2R^C$ 、 $-COR^C$ 、 $-CF_3$ 、 $-SO_2R^C$ 、 $-NO_2$ からなる群から選択される（ $R^C$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～30の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～30のアルキル基を表す。）、上記1～14のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

16. Wにおける置換基Xが、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-CO_2R^C$ 、 $-COR^C$ 、 $-SO_2R^C$ 、からなる群から選択される、上記1～15のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

17. Wにおける置換基Xが、 $-F$ である、上記1～16のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

18. Wが、F置換フェニル基、F置換ビフェニル基、F置換9,9-ジメチルフルオレニル基、F置換ジベンゾフラニル基、又はF置換ジベンゾチオフェニル基である上記1～10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

19. sa、sb、sc、ta、tb及びtcが、それぞれ0又は1である上記1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

20. ta、tb及びtcが、それぞれ0である上記1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

21.  $sa+sb+sc+ta+tb+tc$ が1である上記1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

22. qが2～4の整数である上記1～21のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

23. 陰極と陽極との間に発光層を含む1層以上の有機薄膜層を有し、前記有機薄膜層の少なくとも1層が、上記1～22のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

24. 前記発光層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する上記23に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

25. 前記発光層が燐光発光材料を含有し、前記燐光発光材料がイリジウム（Ir）、オスmium（Os）、白金（Pt）から選択される金属原子のオルトメタル化錯体である上記23又は24に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、高効率でかつ寿命が長い有機EL素子及びそれを実現する有機EL素子用材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は本発明の有機EL素子の一態様を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

（有機エレクトロルミネッセンス素子用材料）

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料（以下、「有機EL素子用材料」と

10

20

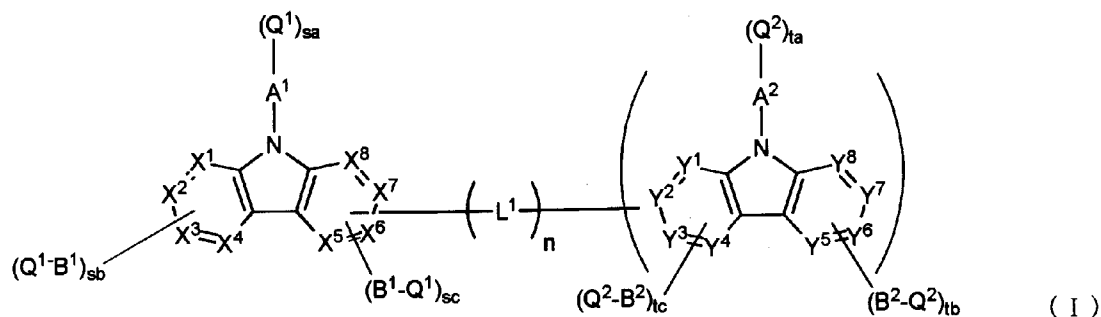
30

40

50

略称することがある。)は、下記式 (I) で表される化合物である。

【化 5】



10

【0021】

[式 (I) 中、

$A^1$  及び  $A^2$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基を表す。

$B^1$  及び  $B^2$  は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の 2 価の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基を表す。

20

$X^1 \sim X^8$  及び  $Y^1 \sim Y^8$  は、それぞれ独立に、N (窒素原子) 又は  $CR^a$  (C は炭素原子) を表す。 $X^1 \sim X^8$  及び  $Y^1 \sim Y^8$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^a$  である場合、隣接する  $CR^a$  における  $R^a$  の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい。 $R^a$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換もしくは無置換のシリル基又はハロゲン原子を表す。

$R^a$  が複数ある場合、複数の  $R^a$  は互いに同一でも異なってもよい。

$L^1$  は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の 2 価の複素環基を表す。

$n$  は 0 ~ 3 の整数を表す。ただし、 $n = 0$  の場合、 $L^1$  は単結合であり、 $X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^8$  及び  $A^2$  の 1 つは、直接結合する。

30

$X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^8$  及び  $A^2$  の 1 つは、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している。

$s_a$  及び  $t_a$  は、それぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表し、 $s_b$ 、 $t_b$  及び  $t_c$  は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表し、 $s_c$  は 0 ~ 3 の整数を表し、 $s_a + s_b + s_c + t_a + t_b + t_c$  は 1 ~ 5 の整数である。

$s_a$  が 1 ~ 5 の場合、 $A^1$  と  $(Q^1)_{s_a}$  の  $Q^1$  は結合している。 $s_b$  が 1 ~ 4 の場合、 $X^1 \sim X^4$  の少なくとも 1 つと  $(B^1-Q^1)_{s_b}$  の  $B^1$  ( $B^1$  が単結合の場合には  $Q^1$ ) は結合している。 $s_c$  が 1 ~ 3 の場合、 $X^5 \sim X^8$  の少なくとも 1 つと  $(B^1-Q^1)_{s_c}$  の  $B^1$  ( $B^1$  が単結合の場合には  $Q^1$ ) は結合している。

40

$t_a$  が 1 ~ 5 の場合、 $A^2$  と  $(Q^2)_{t_a}$  の  $Q^2$  は結合している。 $t_b$  が 1 ~ 4 の場合、 $Y^5 \sim Y^8$  の少なくとも 1 つと  $(B^2-Q^2)_{t_b}$  の  $B^2$  ( $B^2$  が単結合の場合には  $Q^2$ ) は結合している。 $t_c$  が 1 ~ 4 の場合  $Y^1 \sim Y^4$  の少なくとも 1 つと  $(B^2-Q^2)_{t_c}$  の  $B^2$  ( $B^2$  が単結合の場合には  $Q^2$ ) は結合している。

$Q^1$  及び  $Q^2$  は、それぞれ独立に、 $-Az-W_q$  を表す。

$q$  は 1 ~ 4 の整数を表す。

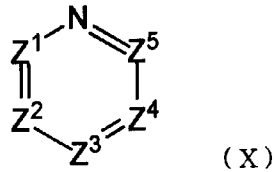
$Q^1$  が複数ある場合、複数の  $Q^1$  は互いに同一でも異なってもよい。 $Q^2$  が複数ある場合、複数の  $Q^2$  は互いに同一でも異なってもよい。

上記  $Az$  は下記式 (X) で表される環の  $(q+1)$  価の基である。

【0022】

50

【化 6】



【0023】

(上記式 (X) において、 $Z^1 \sim Z^5$  は、それぞれ独立に、窒素原子又は  $CR^b$  を表す。

前記  $CR^b$  において、 $R^b$  は、前記  $R^a$  と同義である。ただし、 $Z^1 \sim Z^5$  のうち、隣接する 2 つが  $CR^b$  である場合、隣接する  $CR^b$  における  $R^b$  の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい。

$R^b$  が複数存在する場合、複数の  $R^b$  は互いに同一でも異なってもよい。)

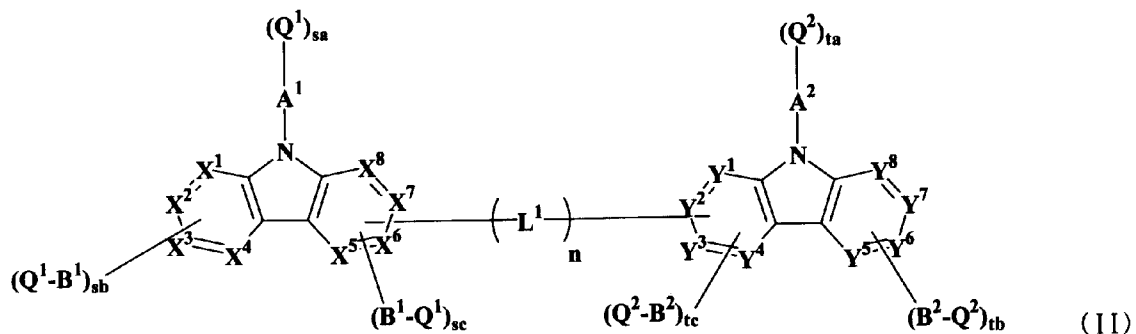
$Az$  が複数ある場合、複数の  $Az$  は互いに同一でも異なってもよい。

$W$  は、置換基  $X$ 、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 6 ～ 15 の非縮合芳香族炭化水素基、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 12 ～ 30 の縮合芳香族炭化水素基又は置換基  $X$  で置換された環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基を表す。ただし、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 6 ～ 15 の芳香族炭化水素基、置換基  $X$  で置換された環形成炭素数 12 ～ 30 の縮合芳香族炭化水素基及び置換基  $X$  で置換された環形成原子数 5 ～ 30 の複素環基は、置換基  $X$  以外の置換基を有していてもよい。(i) 置換基  $X$  は、電子吸引基、(ii) 置換基  $X$  は、ハメット則の置換基定数 ( $\sigma_p$  (パラ)) が正の値をとる基、又は (iii) 置換基  $X$  は、ハメット則の置換基定数 ( $\sigma_p$  (パラ)) が正の値をとる電子吸引基である。ただし、置換基  $X$  は、シアノ基ではない。 $W$  が複数ある場合、複数の  $W$  は互いに同一でも異なってもよい。]

【0024】

前記式 (I) で表される有機 EL 素子用材料は、下記式 (II) で表されると好ましい。

【化 7】



【0025】

[式 (II) 中、

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $L^1$ 、 $n$ 、 $sa$ 、 $sb$ 、 $sc$ 、 $ta$ 、 $tb$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$  の定義は前記と同じであり、 $tc$  は 0 ～ 3 の整数を表し、 $sa + sb + sc + ta + tb + tc$  は 1 ～ 5 の整数である。

$X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^4$  の 1 つは、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している。]

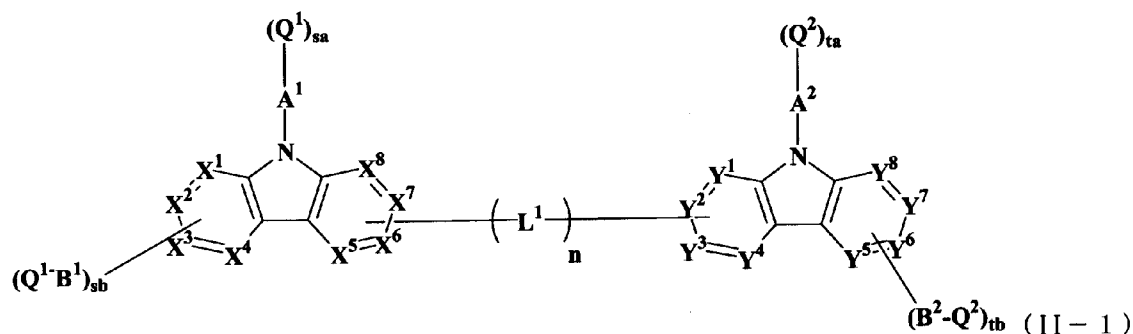
【0026】

$X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^4$  の 1 つとの、 $L^1$  を介してもしくは直接の結合は、具体的には、 $X^6 - (L^1)_n - Y^3$ 、 $X^6 - (L^1)_n - Y^2$ 、 $X^6 - (L^1)_n - Y^1$ 、 $X^6 - (L^1)_n - Y^4$ 、 $X^7 - (L^1)_n - Y^3$ 、 $X^7 - (L^1)_n - Y^2$ 、 $X^7 - (L^1)_n - Y^1$ 、 $X^7 - (L^1)_n - Y^4$ 、 $X^5 - (L^1)_n - Y^3$ 、 $X^5 - (L^1)_n - Y^2$ 、 $X^5 - (L^1)_n - Y^1$ 、 $X^5 - (L^1)_n - Y^4$ 、 $X^8 - (L^1)_n - Y^3$ 、 $X^8 - (L^1)_n - Y^2$ 、 $X^8 - (L^1)_n - Y^1$ 、 $X^8 - (L^1)_n - Y^4$  が挙げられる。

前記式 (I) で表される有機 EL 素子用材料は、下記 (II-1) で表されるとより好ましい。

【0027】

【化8】



【0028】

[式 (II-1) 中、

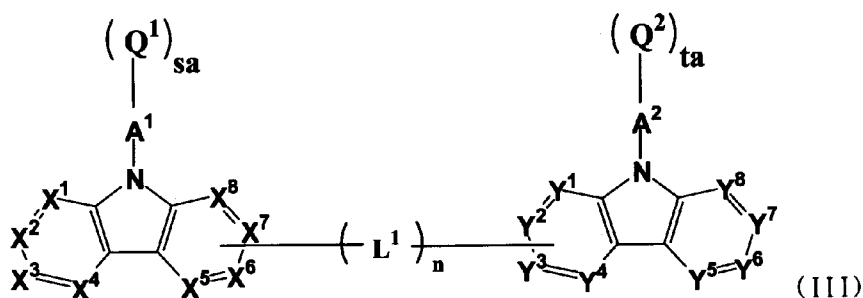
$A^1$ 、 $A^2$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $L^1$ 、 $n$ 、 $s_a$ 、 $s_b$ 、 $t_a$ 、 $t_b$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$  の定義は前記と同じである。

$X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^4$  の 1 つは、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している。]

【0029】

前記式 (I) で表される有機 EL 素子用材料は、下記 (III) で表されるとさらに好ましい。

【化9】



【0030】

[式 (III) 中、

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $L^1$ 、 $n$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$  の定義は前記と同じである。 $s_a$  及び  $t_a$  は、それぞれ独立に、0 ~ 5 の整数を表し、 $s_a + t_a$  は 1 ~ 5 の整数である。

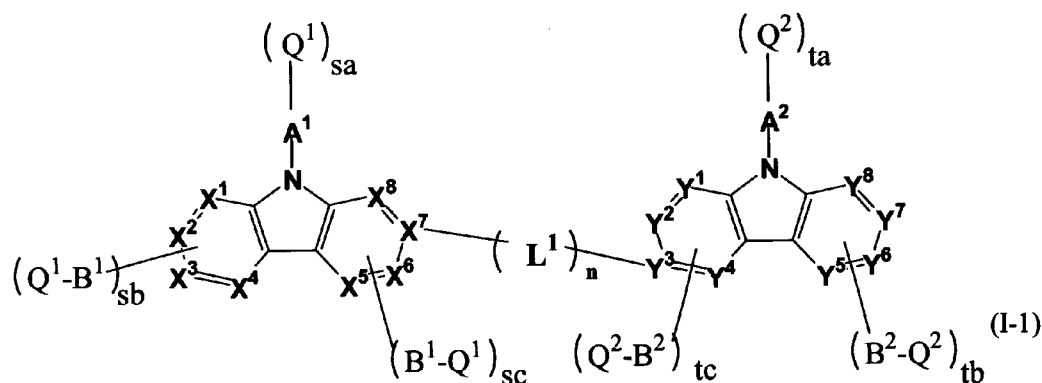
$X^5 \sim X^8$  の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^4$  の 1 つは、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している。]

【0031】

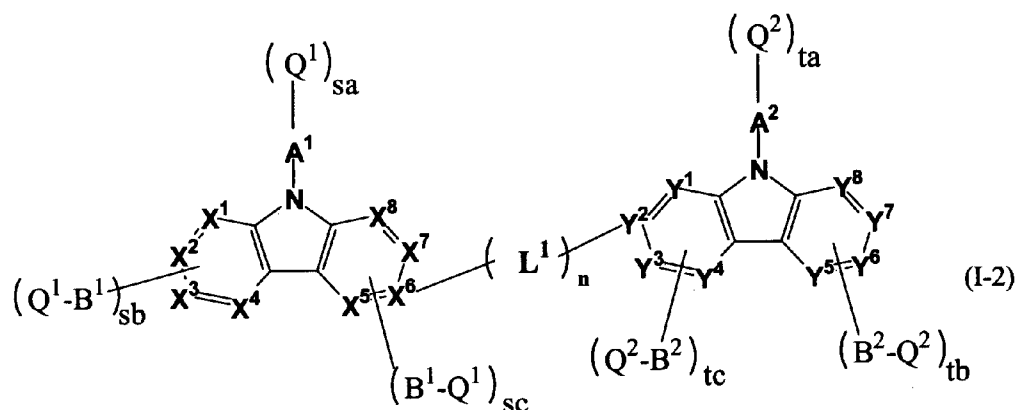
式 (I) ~ (III) において、 $X^7$  と  $Y^3$  が、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している構造、 $X^6$  と  $Y^2$  が、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している構造、 $X^6$  と  $Y^3$  が、 $L^1$  を介してもしくは直接結合している構造、が好ましい。例えば、下記式 (I-1) ~ (I-3) で表す構造が好ましい。

【0032】

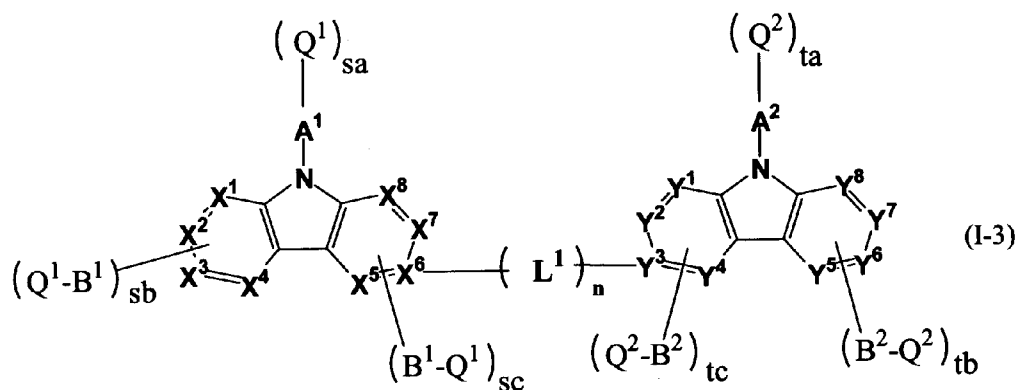
【化 10】



10



20



30

【0033】

[式 (I-1) ~ (I-3) 中、

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $B^1$ 、 $B^2$ 、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $L^1$ 、 $n$ 、 $sa$ 、 $sb$ 、 $sc$ 、 $ta$ 、 $tb$ 、 $tc$ 、 $Q^1$ 、 $Q^2$ の定義は前記式 (I) と同じである。]

40

【0034】

以下、式 (I) ~ (III)、式 (II-1)、式 (I-1) ~ (I-3) における各基の詳細について説明する。

前記  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^a$  及び  $R^b$  の示す環形成炭素数 6 ~ 30 (好ましくは環形成炭素数 6 ~ 14) の芳香族炭化水素基としては、非縮合芳香族炭化水素基及び縮合芳香族炭化水素基が挙げられ、より具体的には、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロフルオレニル基、9, 9-ジフェニルフルオレニル基、9, 9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル基、9, 9-ジメチ

50

ルフルオレニル基、ベンゾ [c] フェナントレニル基、ベンゾ [a] トリフェニレニル基、ナフト [1, 2-c] フェナントレニル基、ナフト [1, 2-a] トリフェニレニル基、ジベンゾ [a, c] トリフェニレニル基、ベンゾ [b] フルオランテニル基等が挙げられ、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基、フルオランテニル基が好ましい。

前記  $L^1$ 、 $B^1$  及び  $B^2$  の示す環形成炭素数 6 ~ 30 の 2 価の芳香族炭化水素基の例としては、前記  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^a$  及び  $R^b$  の示す芳香族炭化水素基を 2 価としたものが挙げられ、フェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基が好ましい。

#### 【0035】

前記  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^a$  及び  $R^b$  の示す環形成原子数 5 ~ 30 (好ましくは環形成原子数 5 ~ 14) の複素環基としては、非縮合複素環基及び縮合複素環基が挙げられ、より具体的には、ピロール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、インドール環、キノリン環、アクリジン環、ピロリジン環、ジオキサン環、ピペリジン環、モルフォリン環、ピペラジン環、カルバゾール環、フラン環、チオフェン環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピラン環、ジベンゾフラン環、ベンゾ [c] ジベンゾフラン環及びこれらの誘導体から形成される基等が挙げられ、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、ジベンゾチオフェン環及びこれらの誘導体から形成される基が好ましい。

$L^1$ 、 $B^1$  及び  $B^2$  の示す環形成原子数 5 ~ 30 の 2 価の複素環基の例としては、前記  $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^a$  及び  $R^b$  の示す複素環基を 2 価としたものが挙げられ、ジベンゾフラニレン基、ジベンゾチオフェニレン基が好ましい。

#### 【0036】

前記  $R^a$  及び  $R^b$  の示す炭素数 1 ~ 30 (好ましくは炭素数 1 ~ 6) のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ノニル基、 $n$ -デシル基、 $n$ -ウンデシル基、 $n$ -ドデシル基、 $n$ -トリデシル基、 $n$ -テトラデシル基、 $n$ -ペンタデシル基、 $n$ -ヘキサデシル基、 $n$ -ヘプタデシル基、 $n$ -オクタデシル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、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、シクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

#### 【0037】

前記  $R^a$  及び  $R^b$  の示す置換もしくは無置換のシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、ジメチルエチルシリル基、 $t$ -ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ジメチルイソプロピルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジメチルブチルシリル基、ジメチルターシャリーブチルシリル基、ジエチルイソプロピルシリル基、フェニルジメチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジフェニルターシャリーブチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられ、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、 $t$ -ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基が好ましい。

#### 【0038】

前記  $R^a$  及び  $R^b$  の示すハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、フッ素が好ましい。

#### 【0039】

$s_a$  及び / 又は  $t_a$  が 1 以上の場合、本発明の化合物のキャリア輸送性のバランス調整を

目的として、 $A^1$ 及び $A^2$ を適宜選択することが望ましい。このように、 $A^1$ 及び $A^2$ を適宜選択することは、本発明の化合物を有機EL素子における発光層のホスト材料に用いる場合にも有効である。

$A^1$ 及び $A^2$ は、単結合または置換もしくは無置換のフェニル基であることが好ましく、単結合またはフェニル基であることがさらに好ましい。

#### 【0040】

上記及び後述する「置換もしくは無置換」という場合の任意の置換基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、シアノ基、炭素数1～20（好ましくは1～6）のアルキル基、炭素数3～20（好ましくは5～12）のシクロアルキル基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のアルコキシ基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のハロアルキル基、炭素数1～20（好ましくは1～5）のハロアルコキシ基、炭素数1～10（好ましくは1～5）のアルキルシリル基、環形成炭素数6～30（好ましくは6～18）のアリール基、環形成炭素数6～30（好ましくは6～18）のアリールオキシ基、炭素数6～30（好ましくは6～18）のアリールシリル基、炭素数7～30（好ましくは7～20）のアラルキル基、及び環形成原子数5～30の（好ましくは5～18）ヘテロアリール基が挙げられる。具体的には前記 $R^a$ で挙げたものと同じものが挙げられ、中でも、フッ素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルシリル基、アリール基（芳香族炭化水素基）、ヘテロアリール基（複素環基）が特に好ましい。これらの置換基は、上述の任意の置換基により置換されていてもよい。

なお、本明細書において、「置換もしくは無置換の炭素数 $a \sim b$ のXX基」という表現における「炭素数 $a \sim b$ 」は、XX基が無置換である場合の炭素数を表すものであり、XX基が置換されている場合の置換基の炭素数は含めない。

また、本明細書において、「水素原子」とは、中性子数が異なる同位体、すなわち、軽水素（protium）、重水素（deuterium）、三重水素（tritium）を包含する。本発明の化合物中に存在する水素原子全てについて、同様に適用される。

#### 【0041】

$Q^1$ 及び $Q^2$ は、それぞれ独立に、 $-A_z-W_q$ を表す。

$q$ は1～4の整数を表し、2～4であると、Wにおける置換基Xの効果がより高まるため好ましい。

#### 【0042】

上記 $A_z$ は前記式(X)で表される環の( $q+1$ )価の基である。

式(X)において、隣接する $CR^b$ における $R^b$ の一部同士が結合して環構造を形成していてもよい場合の環としては、前記 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^a$ 及び $R^b$ の示す芳香族炭化水素環基や複素環基を環としたものが挙げられる。

式(X)で表される環の( $q+1$ )価の基、すなわち $A_z$ としては、イソキノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、キナゾリン環、キノリン環、アクリジン環の( $q+1$ )価の基が挙げられ、これらの環は置換されていても無置換であってもよい。好ましくは、ピリミジン環、トリアジン環、ピリジン環、キナゾリン環、フェナントロリン環の( $q+1$ )価の基が挙げられる。

中でも、 $A_z$ としては、置換もしくは無置換のピリミジン環、置換もしくは無置換のトリアジン環、及び置換もしくは無置換のピリジン環の( $q+1$ )価の基が特に好ましい。

#### 【0043】

また、式(X)で表される環の好ましい置換基としては、炭素数1～30のアルキル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数1～30のハロアルキル基、炭素数1～30のハロアルコキシ基、シリル基、環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、環形成原子数5～30の複素環基が挙げられる。

このアルキル基、シリル基、芳香族炭化水素基、複素環基としては、前記 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $R^a$ 及び $R^b$ と同様の例が挙げられる。

ハロアルキル基としては、前記アルキル基において1以上の水素原子がハロゲン原子で置

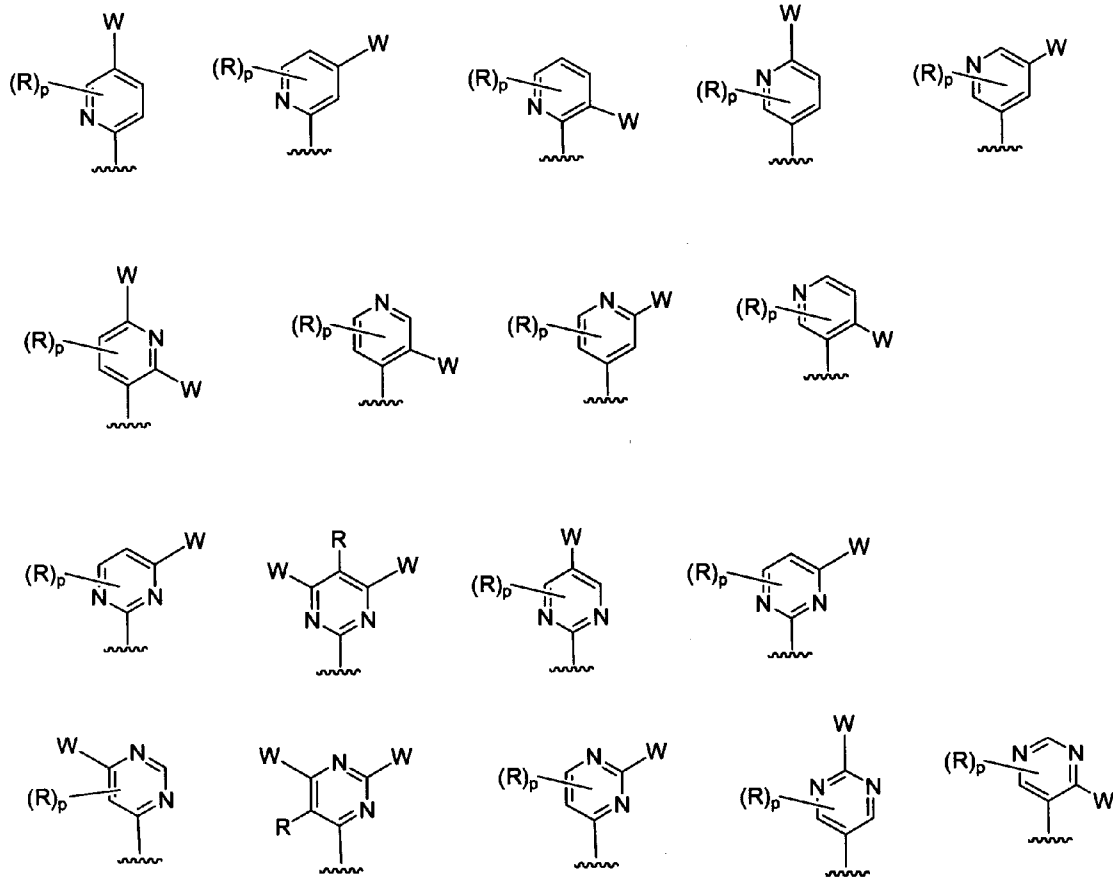
換されたものが挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素が好ましい。トリフルオロメチル基、2, 2-トリフルオロエチル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。ハロアルコキシ基としては、前記アルコキシ基において1以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。ハロゲン原子としてはフッ素が好ましい。

前記Q<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>としては、以下に示す基が挙げられる。

【0044】

【化11】



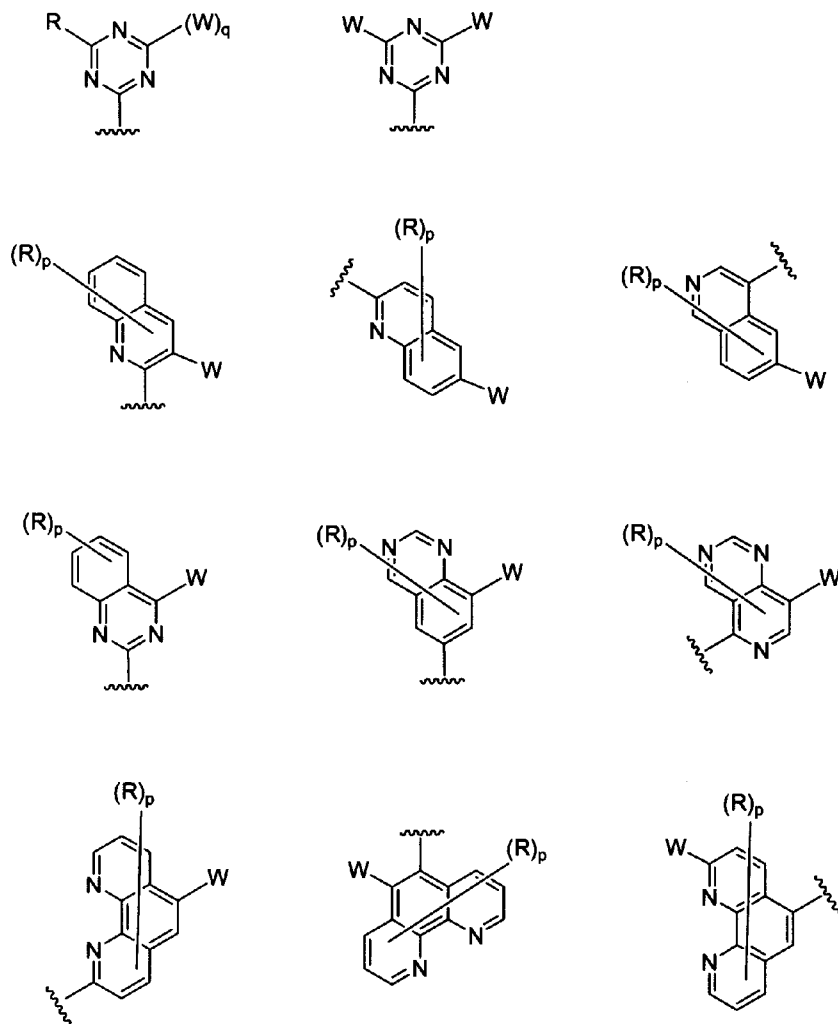
10

20

30

【0045】

## 【化 1 2】



10

20

## 【0046】

30

上記式中、Rは、置換基を表わし、前記R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>で挙げたものと同義である。Rとして好ましくは、置換もしくは無置換のフェニル基、置換もしくは無置換のビフェニル基、置換もしくは無置換のフルオレニル基、置換もしくは無置換のナフチル基、置換もしくは無置換のジベンゾフラニル基、置換もしくは無置換のチオフェニル基が挙げられる。

上記式中、Wは前記と同義であり、pは1～5の整数を表す。

## 【0047】

Wは、置換基X、置換基Xで置換された環形成炭素数6～15の非縮合芳香族炭化水素基、置換基Xで置換された環形成炭素数12～30の縮合芳香族炭化水素基又は置換基Xで置換された環形成原子数5～30の複素環基を表す。ただし、置換基Xで置換された環形成炭素数6～15の芳香族炭化水素基、置換基Xで置換された環形成炭素数12～30の縮合芳香族炭化水素基及び置換基Xで置換された環形成原子数5～30の複素環基は、置換基X以外の置換基を有していてもよい。Wが複数ある場合、複数のWは互いに同一でも異なってもよい。

40

前記置換基Xの個数としては1～5、好ましくは1～2、さらに好ましくは1である。

## 【0048】

置換基Xは、(i)電子吸引基、(ii)ハメット則の置換基定数( $\sigma_p$ (パラ))が正の値をとる基、又は(iii)ハメット則の置換基定数( $\sigma_p$ (パラ))が正の値をとる電子吸引基である。ただし、置換基Xは、シアノ基ではない。

置換基Xにおける電子吸引基とは、電子受容性基とも呼称し、電子説において、誘起効果や共鳴効果により、置換した原子団から、電子を引き付ける原子団を言う。

50

置換基としては、また、ハメット則の置換基定数 ( $\sigma_p$  (パラ)) として、正の値をとるものが挙げられる。なお、フェニル基も正の値をとる例もあるが、本願の置換基 X にフェニル基は含まれない。

置換基 X の例として、例えば、 $-F$  ( $\sigma_p$ : +0.06)、 $-Cl$  ( $\sigma_p$ : +0.23)、 $-Br$  ( $\sigma_p$  (パラ): +0.23)、 $-I$  ( $\sigma_p$ : +0.18)、 $-CO_2R^C$  ( $\sigma_p$ : R=Et の時 +0.45)、 $-COR^C$  ( $\sigma_p$ : R=Me の時 +0.50)、 $-CF_3$  ( $\sigma_p$ : +0.54)、 $-SO_2R^C$  ( $\sigma_p$ : R=Me の時 +0.72)、 $-NO_2$  ( $\sigma_p$ : +0.78) 等が挙げられる。

また、ハメット則の置換基定数 ( $\sigma_p$  (パラ)) は、岩波理化学辞典第 5 版, P1063, 鈴木仁美著、有機化学講座 2 有機反応II 芳香族化合物, P119などに記載された値である。

$R^C$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基を表す。これら各基の具体例としては、 $R^a$  及び  $R^b$  と同様の例が挙げられる。

好ましい置換基 X としては、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-COR^C$ 、 $-SO_2R^C$  が、置換基の化学的安定性 (分解しづらい) または電氣的安定性 (ラジカル発生しづらい)、の観点から挙げられる。より好ましい置換基 X としては、より分子量を小さくできる (蒸着温度低下、熱安定性向上) ので、 $-F$  が挙げられる。

#### 【0049】

本発明のように、上記式 (X) で表されるアジン環に、W で表される、置換基 X で置換された非縮合又は縮合芳香族炭化水素基が結合した場合、置換基 X で置換された複素環基が結合した場合、又は置換基 X が直接結合した場合に、置換基 X の誘起効果によって、前記アジン環が特定の位置で結合した構造の化合物 (特に発光ホスト材料) の  $A_f$  (電子親和力) を大きくでき、正孔輸送層での電子障壁を大きくなることで、電子の閉じ込めによる正孔注入・輸送層の電子による劣化を低減して、有機 EL 素子の寿命を向上させることができる。

特に、置換基 X が  $-F$  の場合は、置換されたとしても発光材ホストの三重項準位を高く維持できるので、有機 EL 素子の寿命を向上させることができる。

#### 【0050】

W が、置換基 X で置換された環形成炭素数 6 ~ 15 の非縮合芳香族炭化水素基であると、置換基 X で置換したことによる電子吸引効果が十分得られるとともに、低分子量、低蒸着温度の材料となり、材料の熱劣化が抑制される。一方、環形成炭素数が 15 を超えると、置換基 X とアジン ( $A_z$ ) 環の距離が離れるので、上記電子吸引効果が十分得られないとともに、高分子量化して高蒸着温度の材料となり、材料の熱劣化が生じやすくなる。

W の環形成炭素数 6 ~ 15 の非縮合芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ビフェニル基等が好ましく挙げられる。

#### 【0051】

また、W の環形成炭素数 6 ~ 15 の非縮合芳香族炭化水素基がフェニレン基であり、 $A_z$  と置換基 X の結合位置がパラ位の関係にあると好ましい。

この条件を満たすと、三重項準位を高く維持できるので、有機 EL 素子の寿命を向上させることができる。また、緑、青緑などの短波長の有機 EL 素子に有効に使うことができる。結合位置がメタ位の場合には、三重項準位が低下するので、有機 EL 素子の寿命が向しなかったり、使用できる発光色の選択肢が狭まる可能性がある。オルト位の場合には、置換基 X と  $A_z$  との立体障害が大きくなるため、合成が困難となったり、不純物が多くなったりして、有機 EL 素子の寿命に悪影響を与える可能性がある。

#### 【0052】

W が、置換基 X で置換された環形成炭素数 12 ~ 30 の縮合芳香族炭化水素基であると、置換基 X との共鳴効果が高まるため、化合物のエネルギーギャップ (一重項準位) が適度に狭まり、材料構造が安定化 (光励起安定化) するため、有機 EL 素子がより長寿命化する効果がある。環形成炭素数が 30 を超えると、化合物のエネルギーギャップ (一重項準位) が狭まりすぎて (三重項準位も小さくなる)、使用できる発光色の選択肢が狭まる

。また、置換基 X とアジン (Az) 環の距離が離れるので、置換基 X の効果 (誘起効果) が十分得られないとともに、高分子量化して高蒸着温度の材料となり、材料の熱劣化が生じやすくなる。

W の環形成炭素数 12 ~ 30 の縮合芳香族炭化水素基としては、例えば、ナフチル基、フェナントリル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、スピロフルオレニル基、9, 9-ジフェニルフルオレニル基、9, 9'-スピロビ [9H-フルオレン] -2-イル基、9, 9-ジメチルフルオレニル基、ベンゾ [c] フェナントレニル基、ベンゾ [a] トリフェニレニル基、ナフト [1, 2-c] フェナントレニル基、ナフト [1, 2-a] トリフェニレニル基、ジベンゾ [a, c] トリフェニレニル基、ベンゾ [b] フルオランテニル基等が挙げられ、ナフチル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基が好ましい。

10

#### 【0053】

W が、置換基 X で置換された環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基であると、三重項準位を高く維持できるので、有機 EL 素子の効率を維持または向上させることができる。また、緑、青緑などの短波長の有機 EL 素子に有効に使うことができる。

W の環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基としては、ジベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基等が好ましく挙げられる。

W の環形成炭素数 6 ~ 15 の非縮合芳香族炭化水素基、環形成炭素数 12 ~ 30 の縮合芳香族炭化水素基又は環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基の置換基 X 以外の置換基を有していてもよい場合の置換基としては、前記「置換もしくは無置換」の任意の置換基と同様の例が挙げられる。

20

#### 【0054】

W としては、F 置換フェニル基、F 置換ビフェニル基、F 置換 9, 9-ジメチルフルオレニル基、F 置換ジベンゾフラニル基、又は F 置換ジベンゾチオフェニル基であると、三重項エネルギー準位が大きくなる傾向がある。そのため、当該化合物を有機エレクトロ素子の発光層に含有させた場合に、寿命が向上するため、好ましく挙げられる。

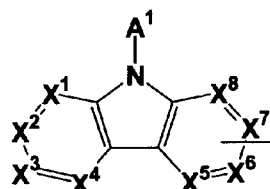
#### 【0055】

前記 L<sup>1</sup> は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 の 2 価の単環炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数 6 以下の 2 価の単環複素環基であることが好ましい。これにより下記式 (a)、(b) で表される環 (例えばカルバゾール環やアザカルバゾール環; 以下、これらをカルバゾール誘導体と称することがある。) 同士のねじれが小さくなり、 $\pi$  電子の共役が保持されやすい。そのため、HOMO (最高被占有分子軌道) が 2 つのカルバゾール誘導体で構成されるビスカルバゾール骨格全体にわたって拡がり、ビスカルバゾール骨格の正孔輸送・注入性が保持されるため好ましい。中でも、前記 L<sup>1</sup> は、フェニレン基 (n = 1 ~ 3) 又は単結合 (n = 0) であることが好ましい。

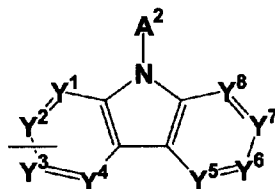
30

#### 【0056】

##### 【化 13】



(a)



(b)

40

#### 【0057】

前記 s<sub>a</sub>、s<sub>b</sub>、s<sub>c</sub>、t<sub>a</sub>、t<sub>b</sub> 及び t<sub>c</sub> が、それぞれ 0 又は 1 であると好ましく、t<sub>a</sub>、t<sub>b</sub> 及び t<sub>c</sub> が、それぞれ 0 であるとさらに好ましい。

また、s<sub>a</sub> + s<sub>b</sub> + s<sub>c</sub> + t<sub>a</sub> + t<sub>b</sub> + t<sub>c</sub> が 1 であると好ましい。

#### 【0058】

50

本発明の有機EL素子用材料は、前記(i)、(ii)又は(iii)の置換基Xを有するWを、アジン環(Az)に導入した、 $-Az-W_q$ で表されるシアノ基含有アジン環の電子輸送ユニット $Q^1-B^1$ 及び／又は $Q^2-B^2$ を、正孔輸送性のビスカルバゾール骨格に導入することにより、分子内のキャリアバランスが良好となり、それを用いた有機EL素子が、長寿命化する。

また、本発明の有機EL素子用材料は、電子輸送ユニット $Q^1-B^1$ 及び／又は $Q^2-B^2$ を、ビスカルバゾール骨格の末端側に導入することが好ましい。この場合、正孔輸送性ユニットであるビスカルバゾール骨格のHOMOの広がり( $\pi$ 電子雲の広がり)を大きく保てるので、良好な正孔輸送性を有する。さらに、この場合、本発明の有機EL素子用材料は、正孔注入・輸送性のカルバゾール骨格と電子注入・輸送性のシアノ基を有する基とが、互いの特性を打ち消すことなく、分子内のキャリアバランスが良好となり、それを用いた有機EL素子が、長寿命化する。

これに対し、特許文献2に記載の化合物のように、2つのカルバゾールを連結する連結基に電子吸引性のシアノ基が導入された化合物は、ビスカルバゾール骨格上のHOMOの広がりが小さくなり、正孔輸送性が低下する。そのため、特許文献2に記載の化合物は、本発明の有機EL素子用材料と比較して、分子内のキャリアバランスが劣る傾向にある。

#### 【0059】

また、前記 $Q^1-B^1$ 、 $Q^2-B^2$ である置換基Xを含有するアジン環誘導体は、置換基Xのような基を含有しない特許文献1に記載のピリミジン環やトリアジン環のような含窒素複素環と比較して正孔耐性が強い傾向にある。そのため、置換基Xを含有するアジン環を有する本発明の有機EL素子用材料を用いた有機EL素子は、特許文献1に記載の化合物と比較して長寿命化する効果も奏する。

#### 【0060】

本発明の有機EL素子用材料の製造方法は、特に限定されず、公知の方法で製造すればよく、例えば、カルバゾール誘導体と芳香族ハロゲン化合物に対し、テトラヘドロン40(1984)1435～1456に記載される銅触媒、又はジャーナルオブアメリカンケミカルソサイエティ123(2001)7727～7729に記載されるパラジウム触媒を用いたカップリング反応で製造することができる。

#### 【0061】

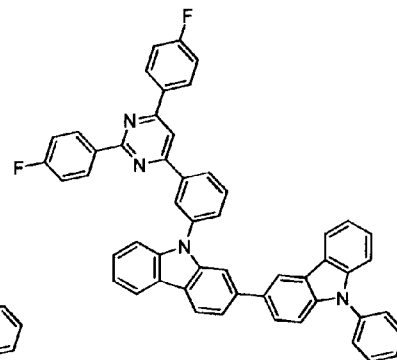
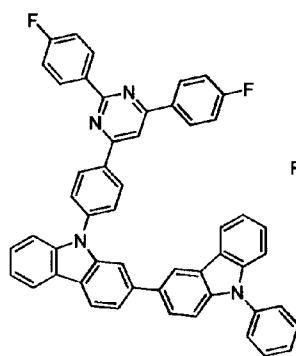
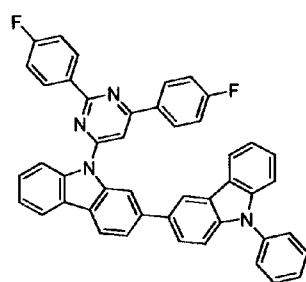
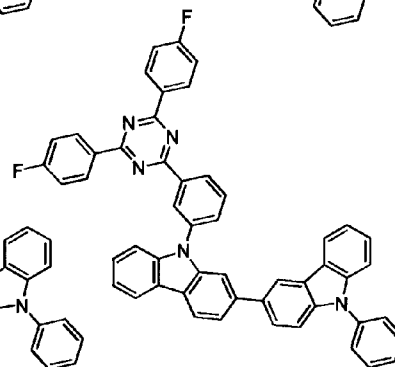
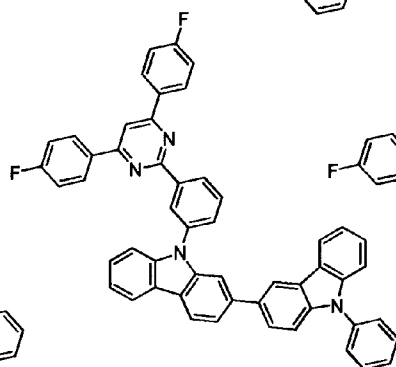
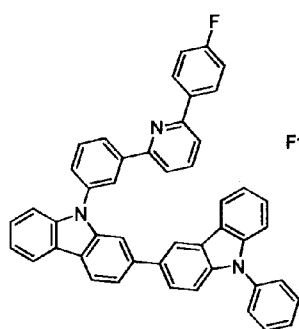
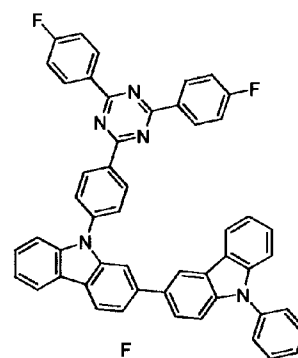
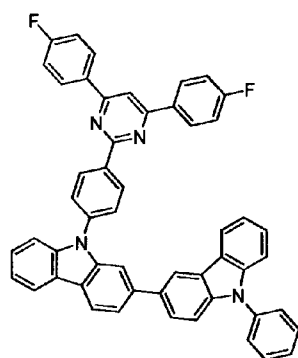
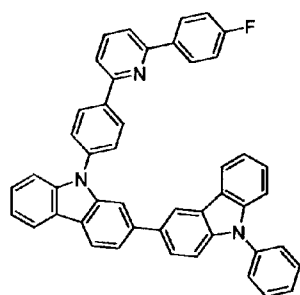
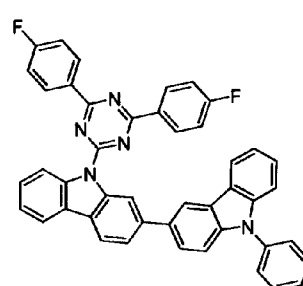
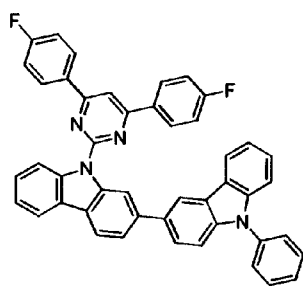
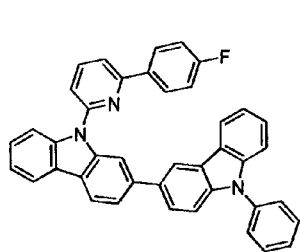
以下に、本発明の有機EL素子用材料の具体例を記載するが、下記化合物に限定されない。

10

20

30

【化 1 4】



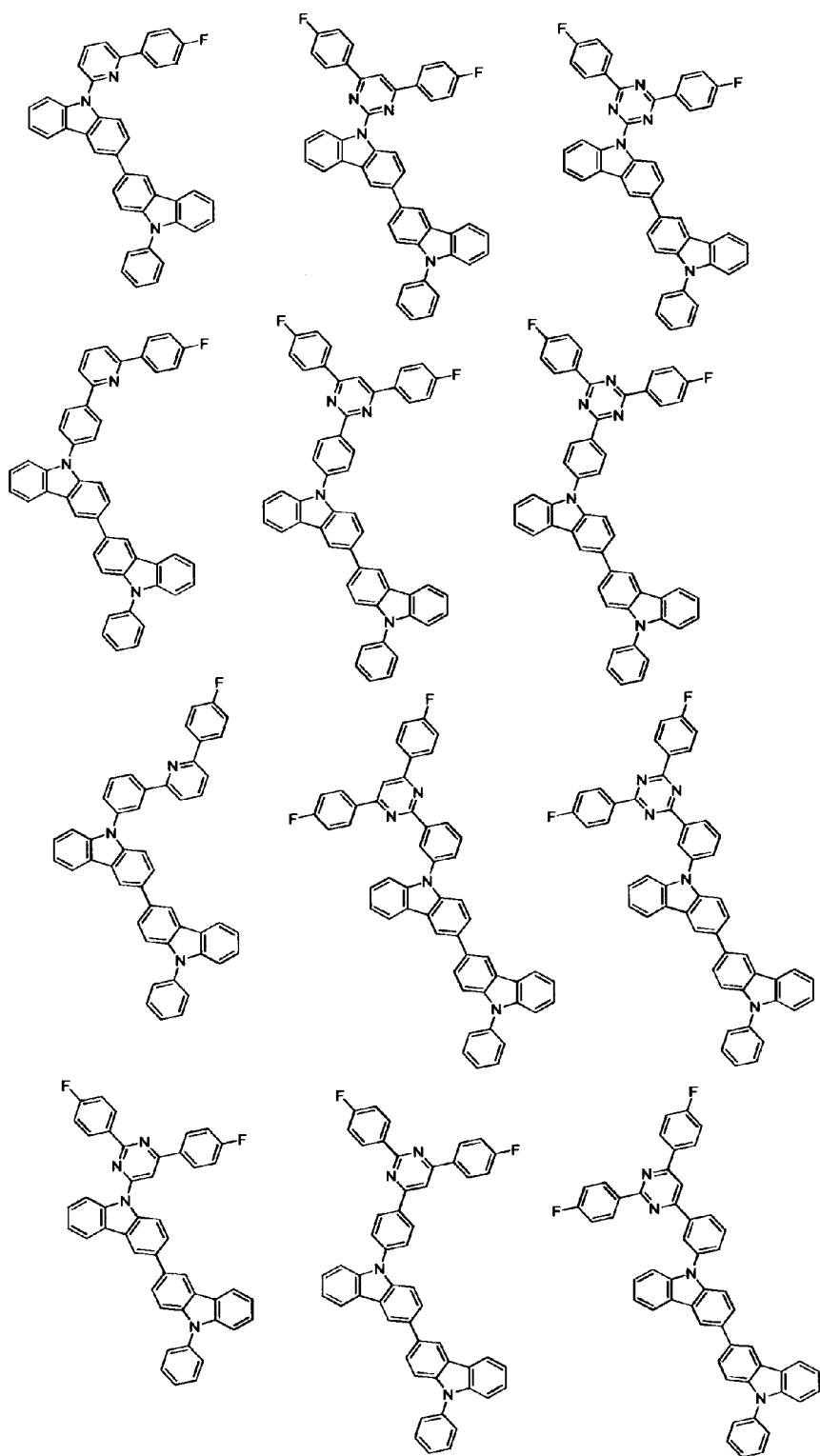
【 0 0 6 2 】

10

20

30

【化 1 5】



10

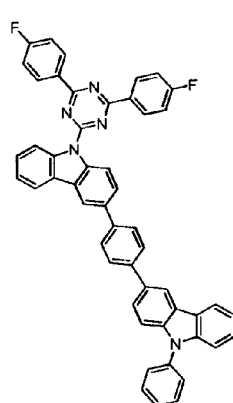
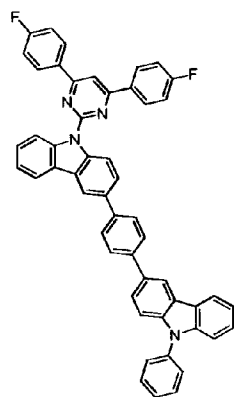
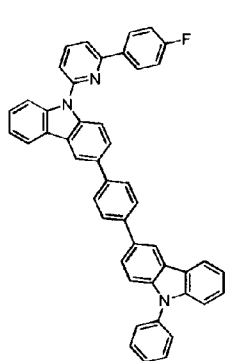
20

30

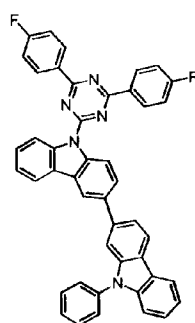
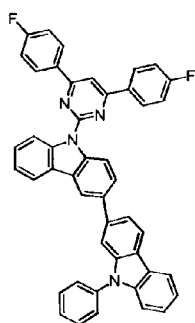
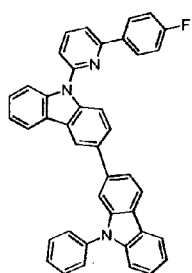
40

【 0 0 6 3】

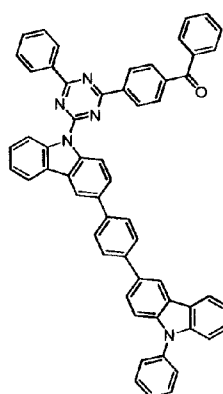
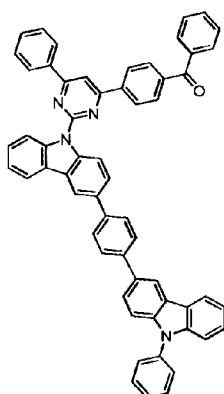
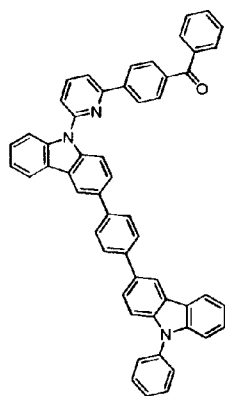
【化 1 6】



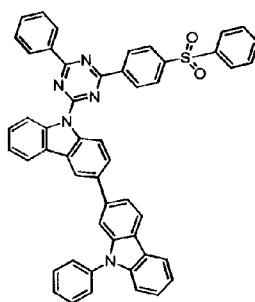
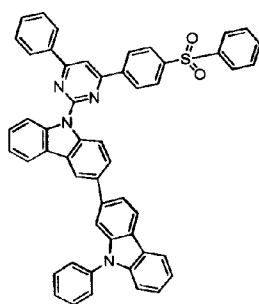
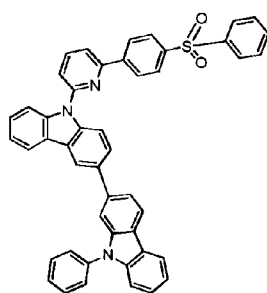
10



20



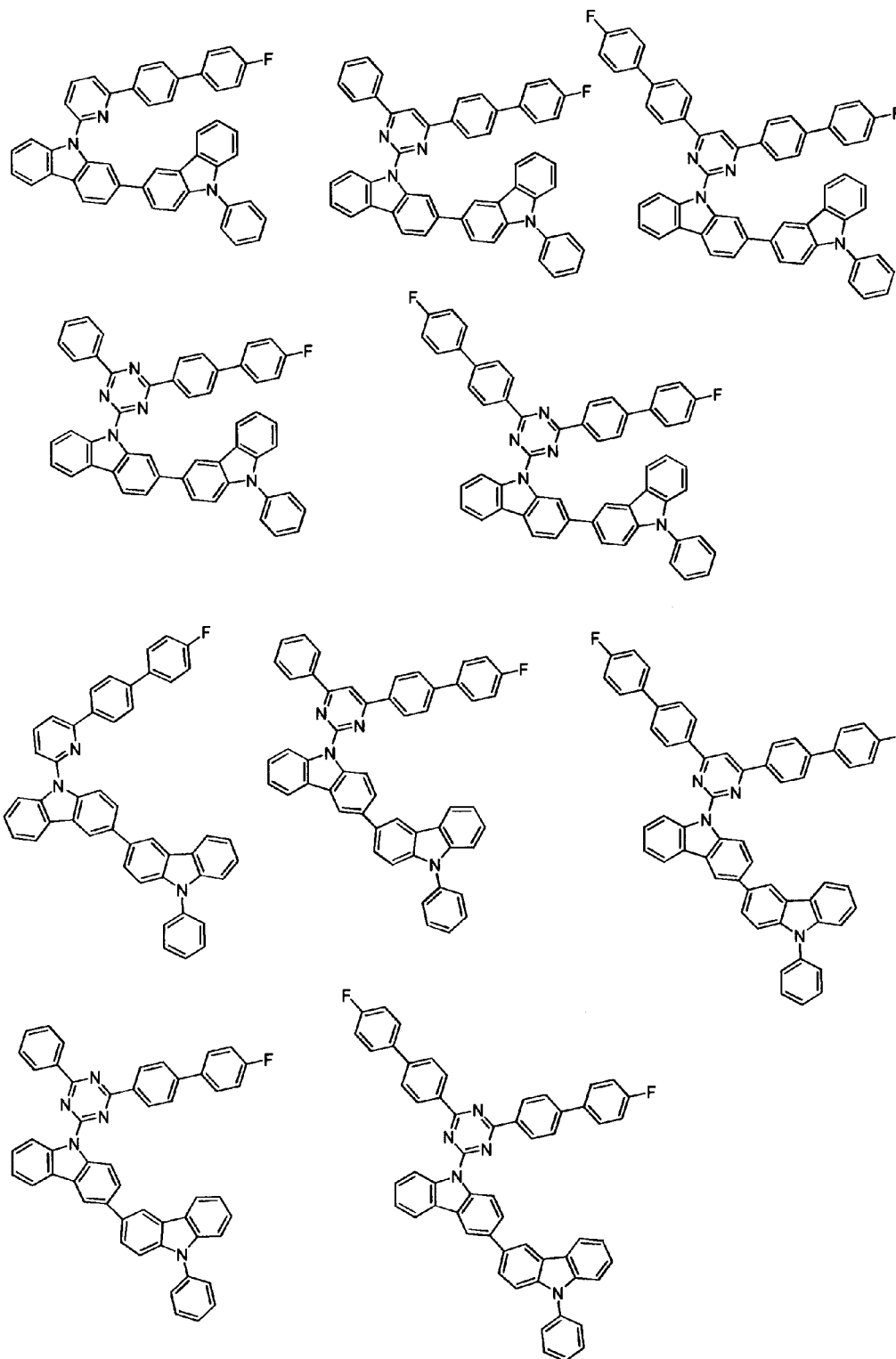
30



40

【 0 0 6 4】

【化 1 7】



10

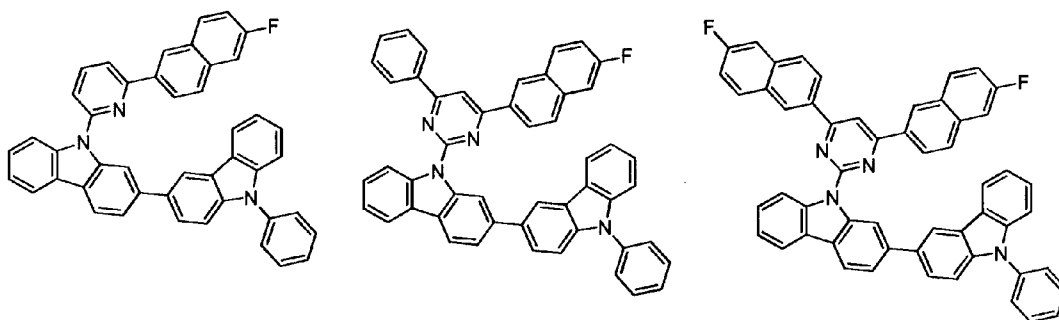
20

30

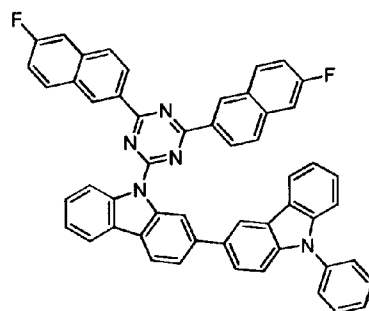
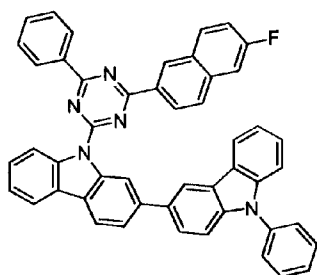
40

【0065】

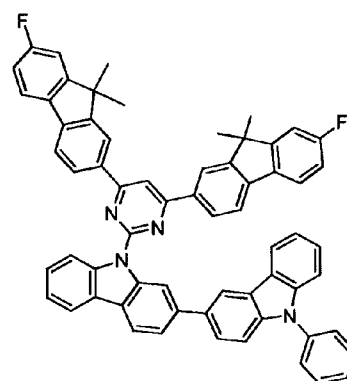
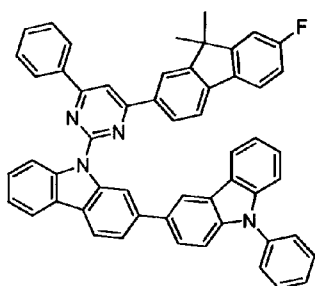
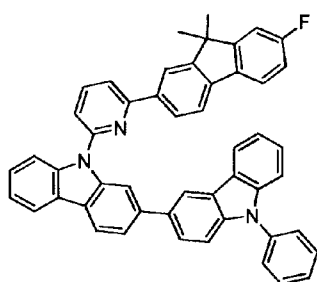
【化 1 8】



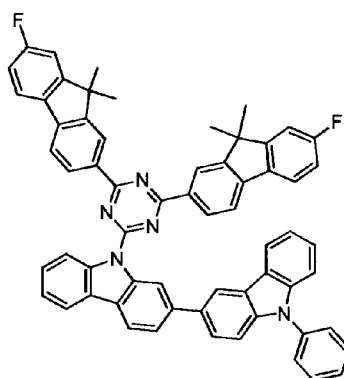
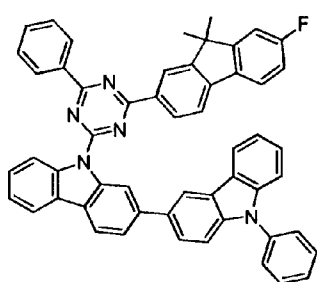
10



20



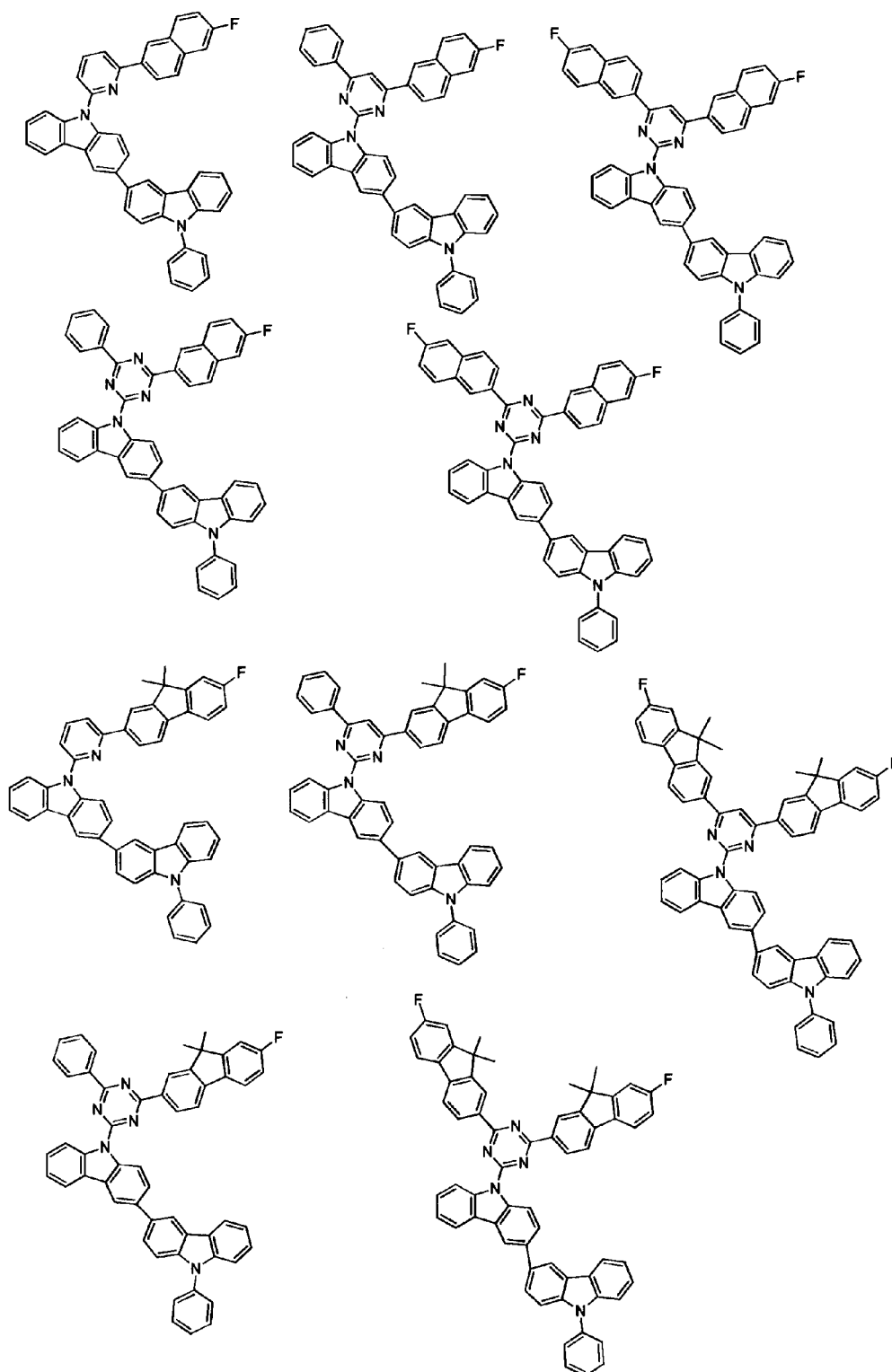
30



40

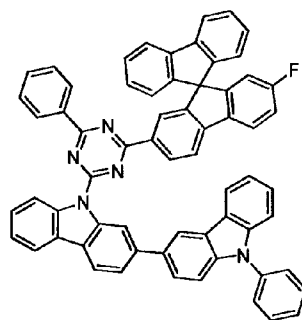
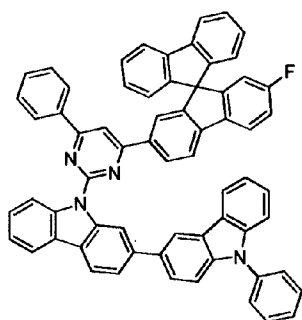
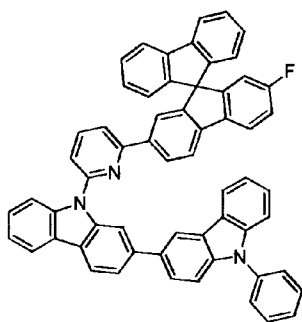
【 0 0 6 6 】

【化 19】

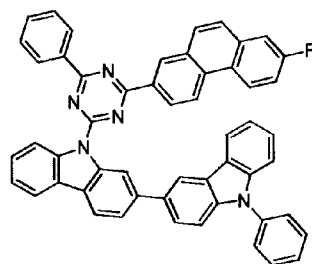
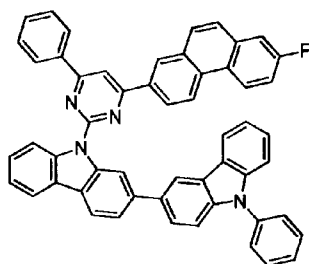
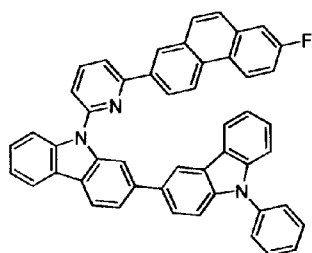


【0067】

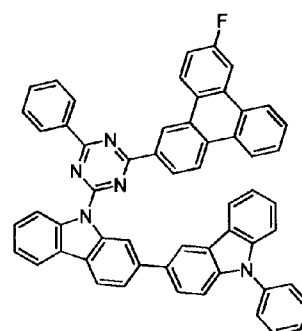
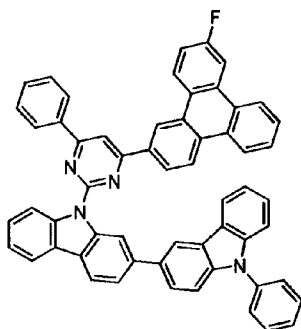
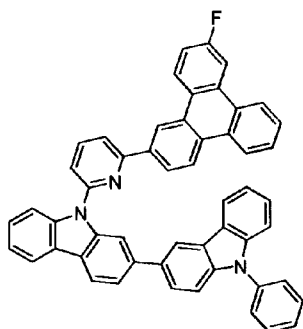
【化 20】



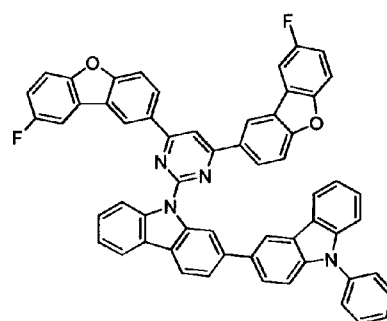
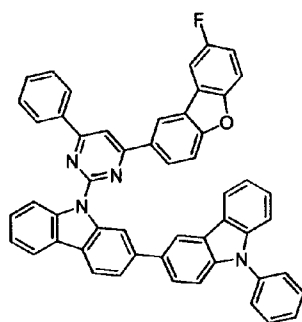
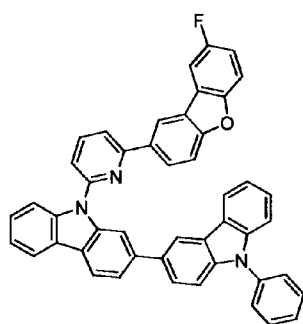
10



20



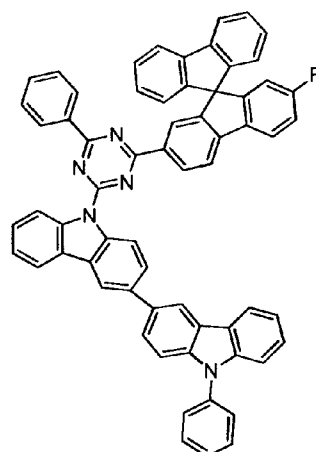
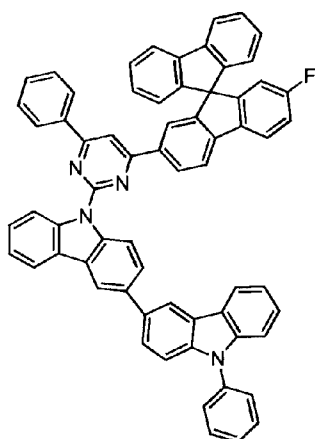
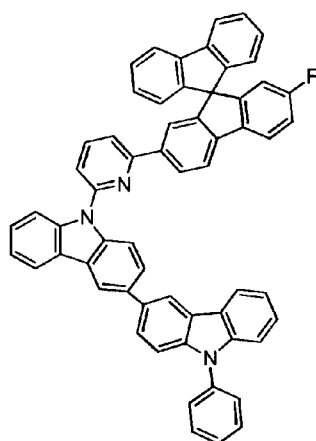
30



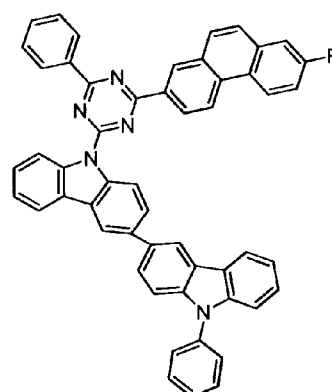
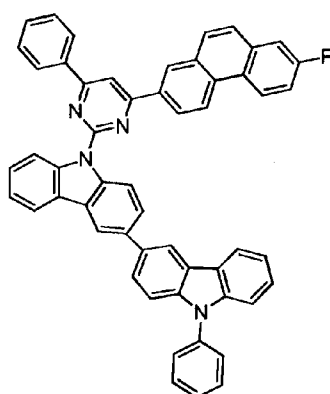
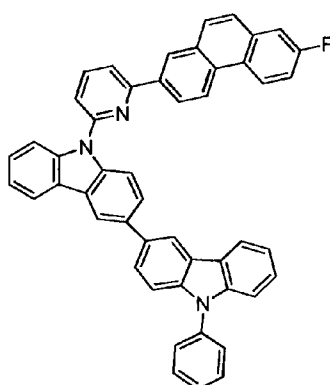
40

【0068】

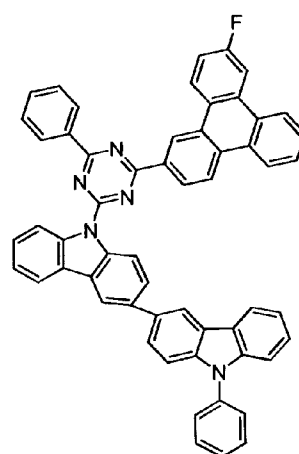
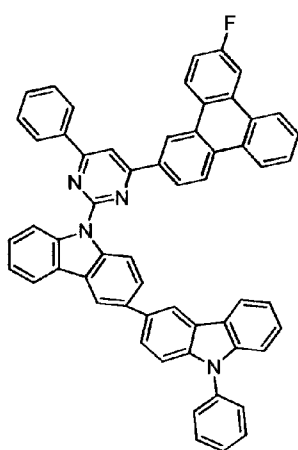
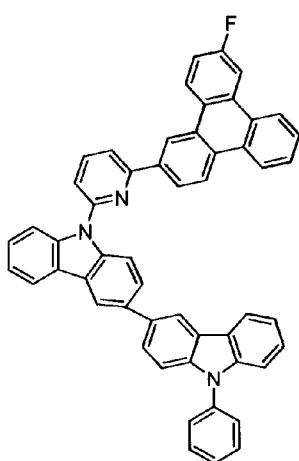
【化 2 1】



10



20

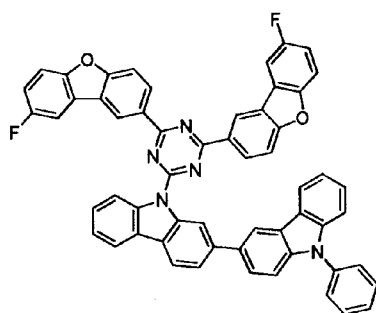
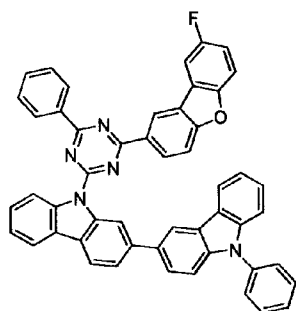


30

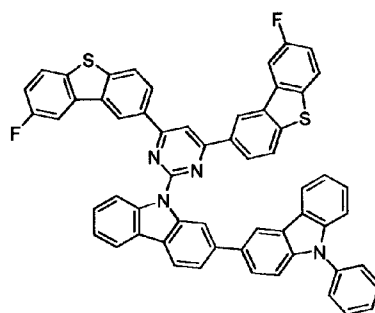
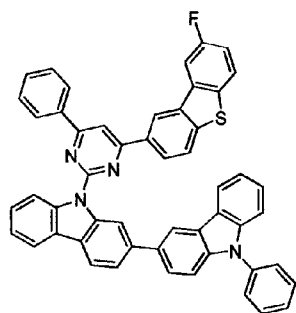
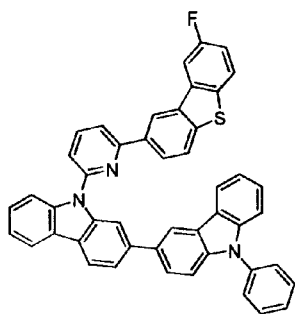
【0069】

40

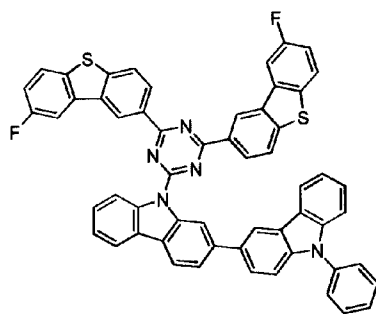
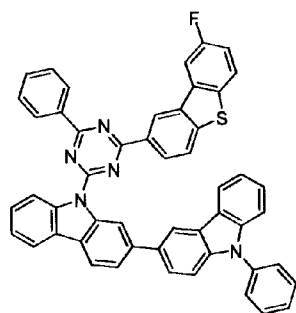
【化 2 2】



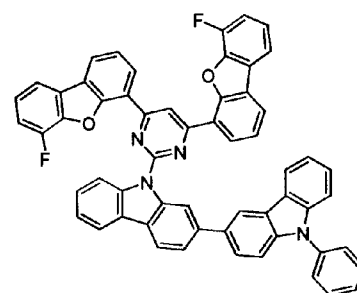
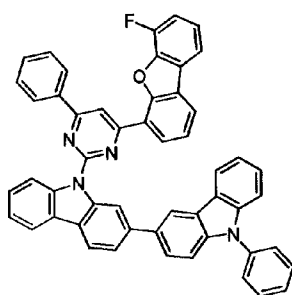
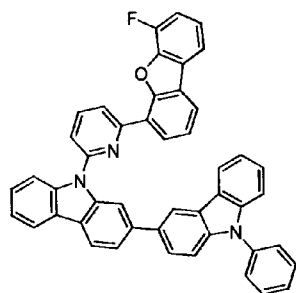
10



20

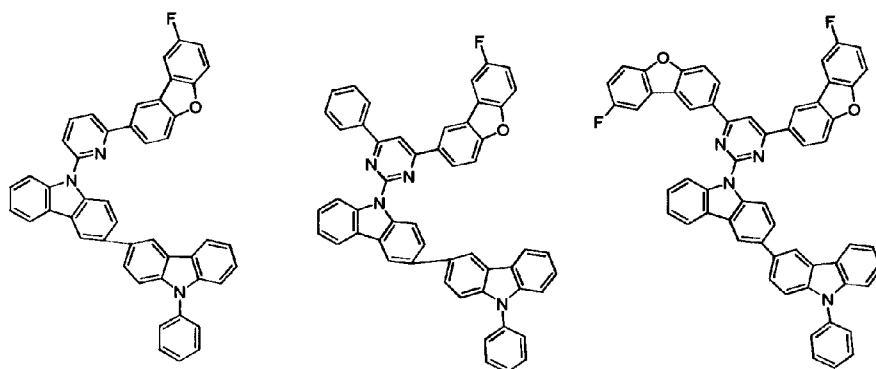


30

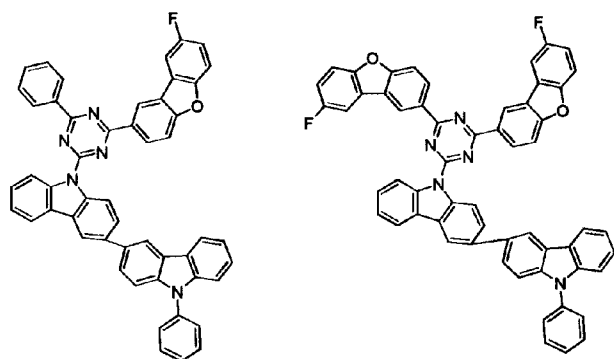


【0070】

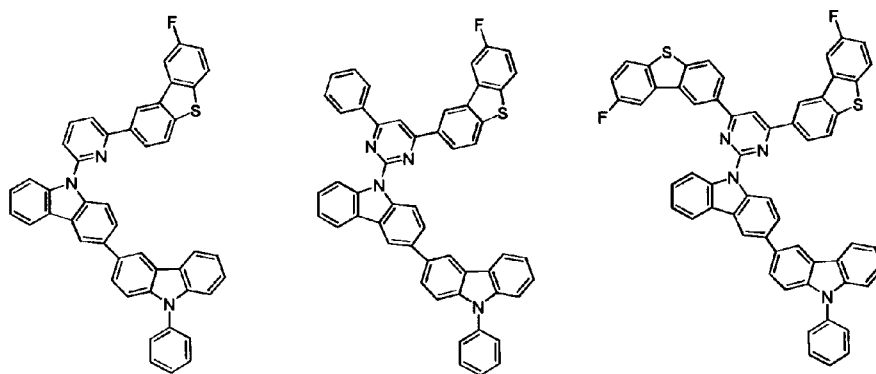
【化 2 3】



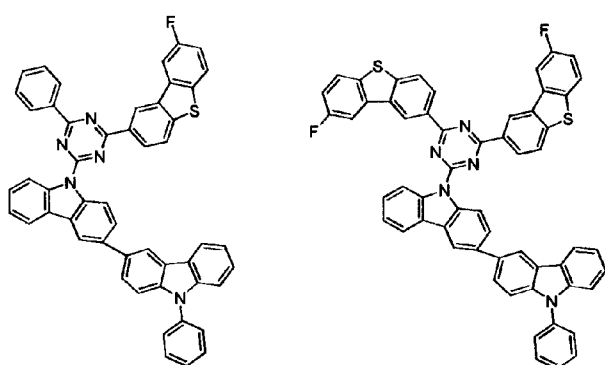
10



20



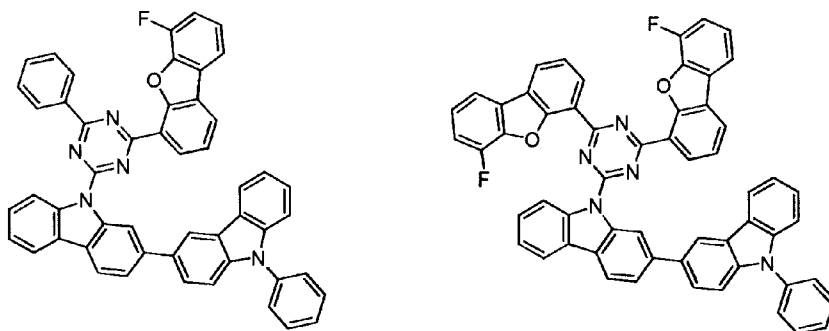
30



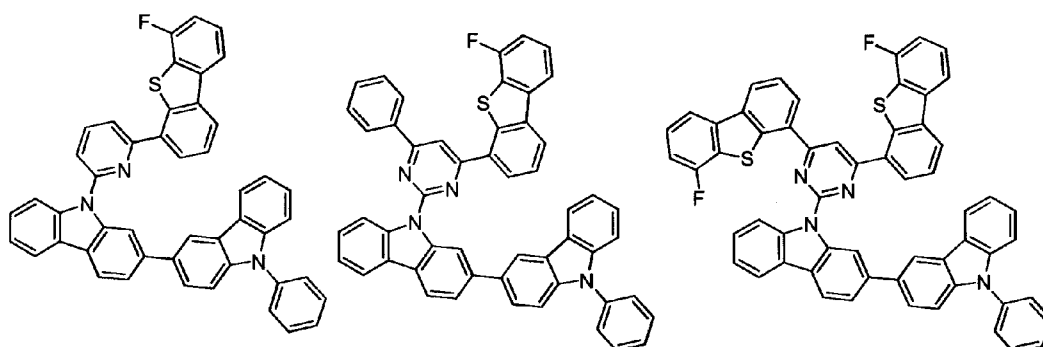
40

【 0 0 7 1 】

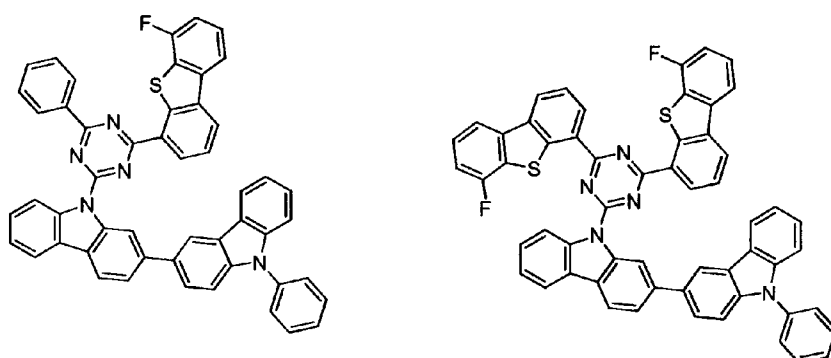
【化 2 4】



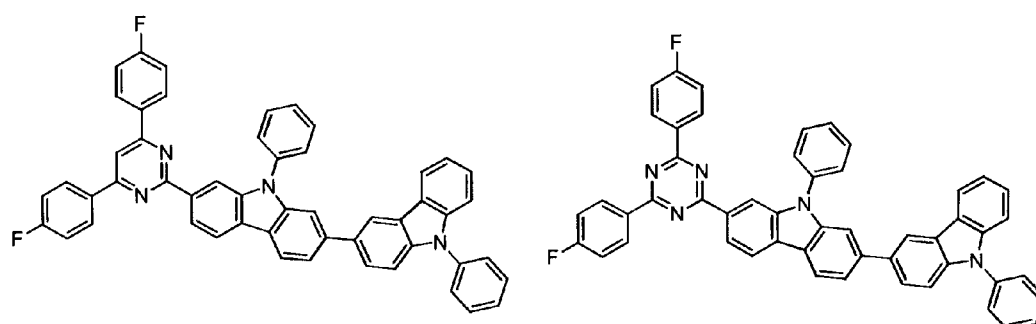
10



20



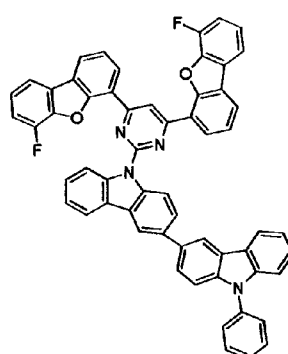
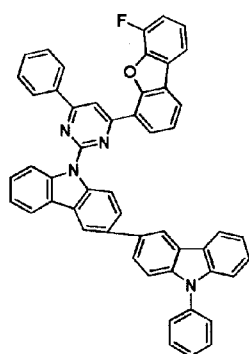
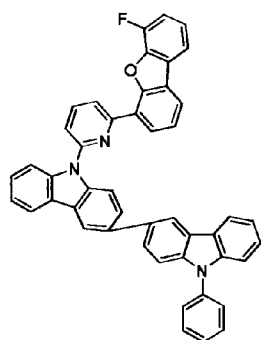
30



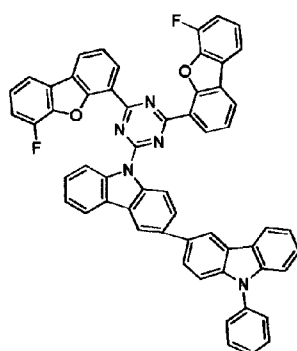
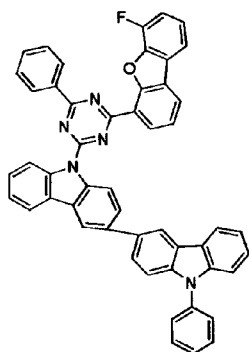
40

【 0 0 7 2】

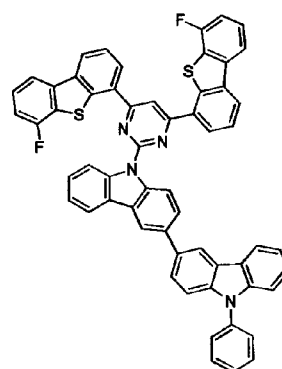
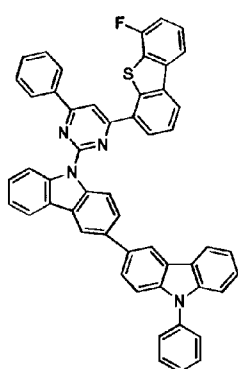
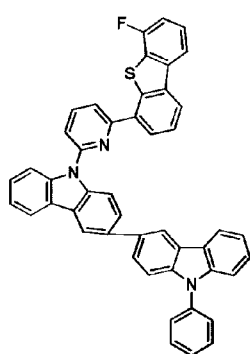
【化 2 5】



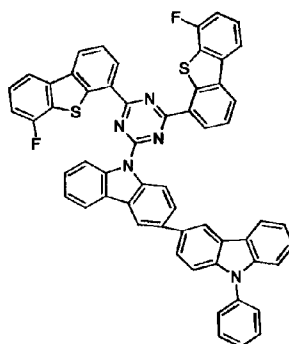
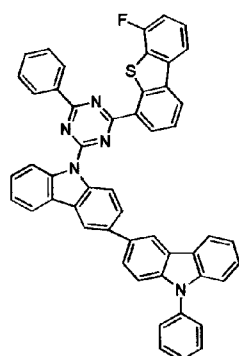
10



20



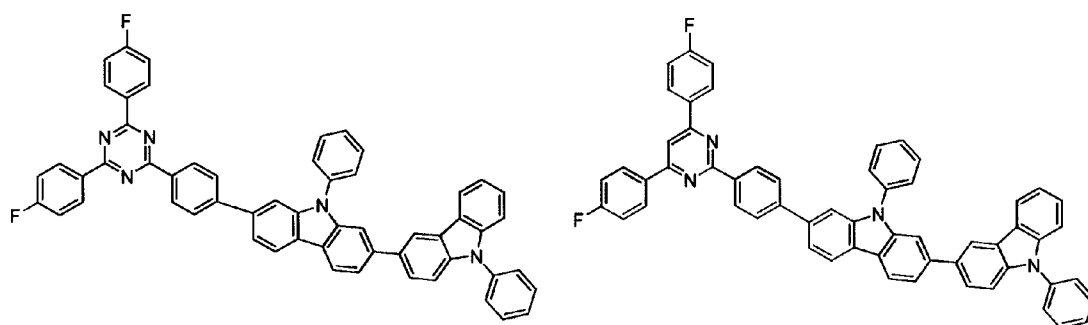
30



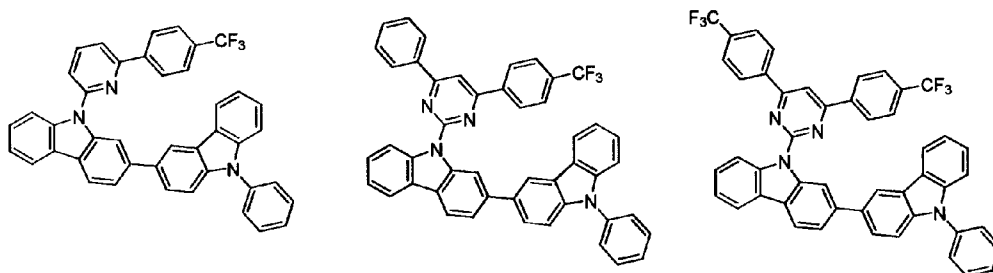
40

【 0 0 7 3 】

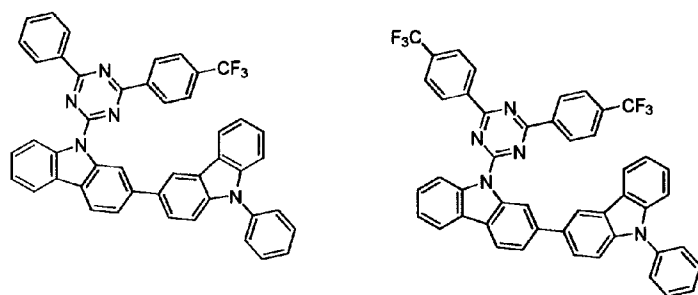
【化 2 6】



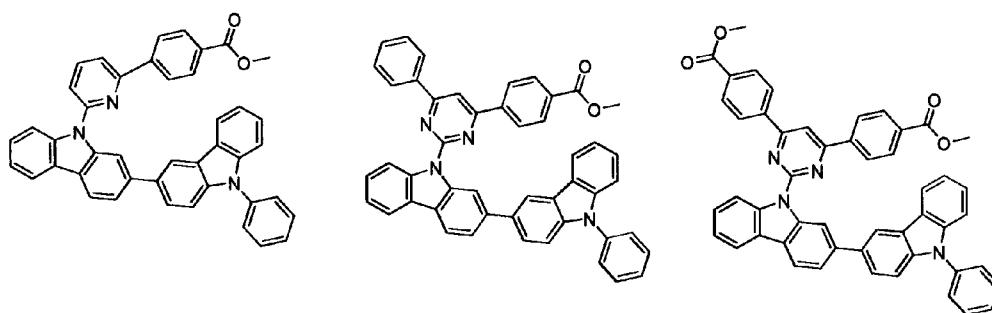
10



20

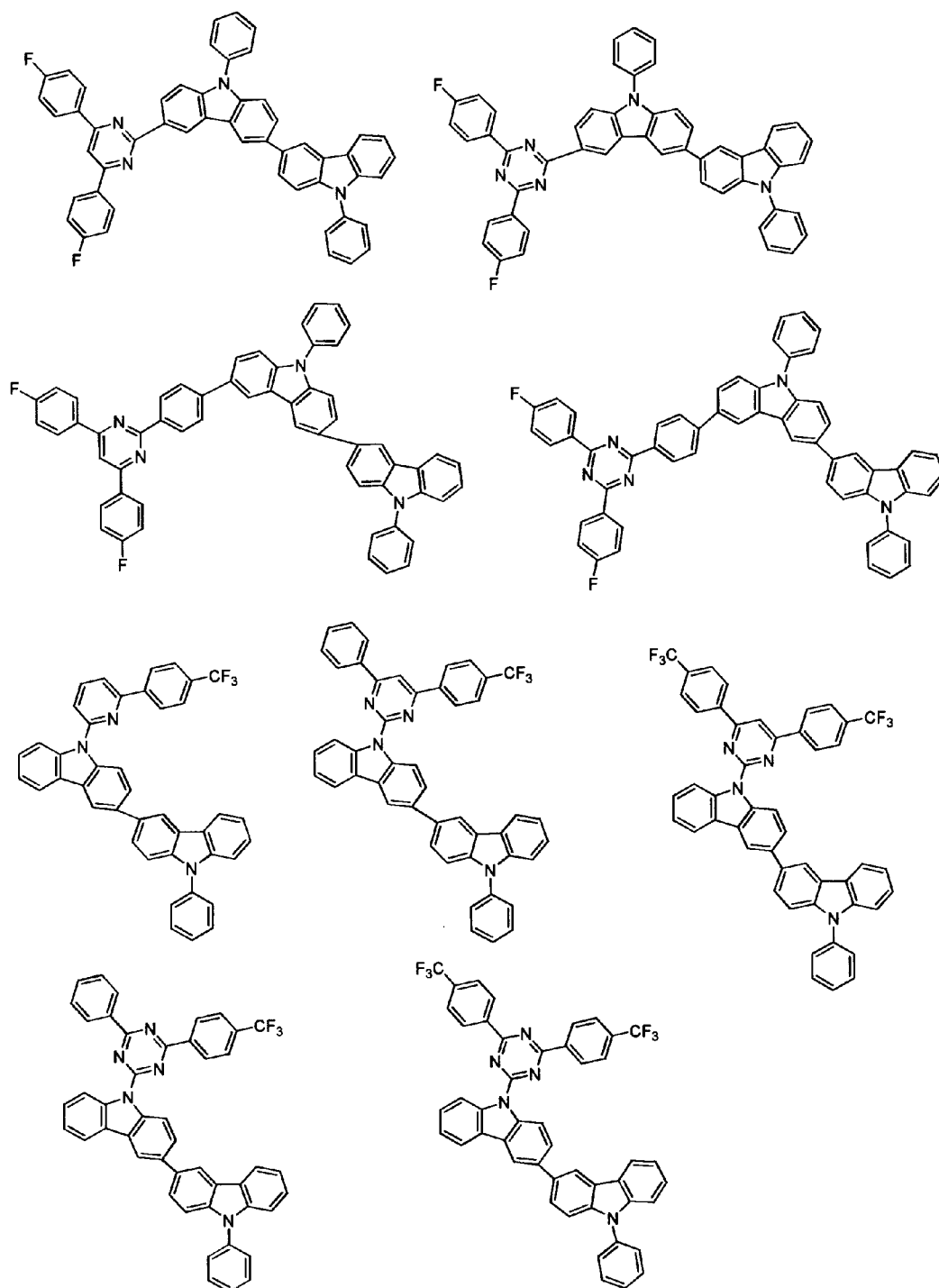


30



【 0 0 7 4】

【化 27】



10

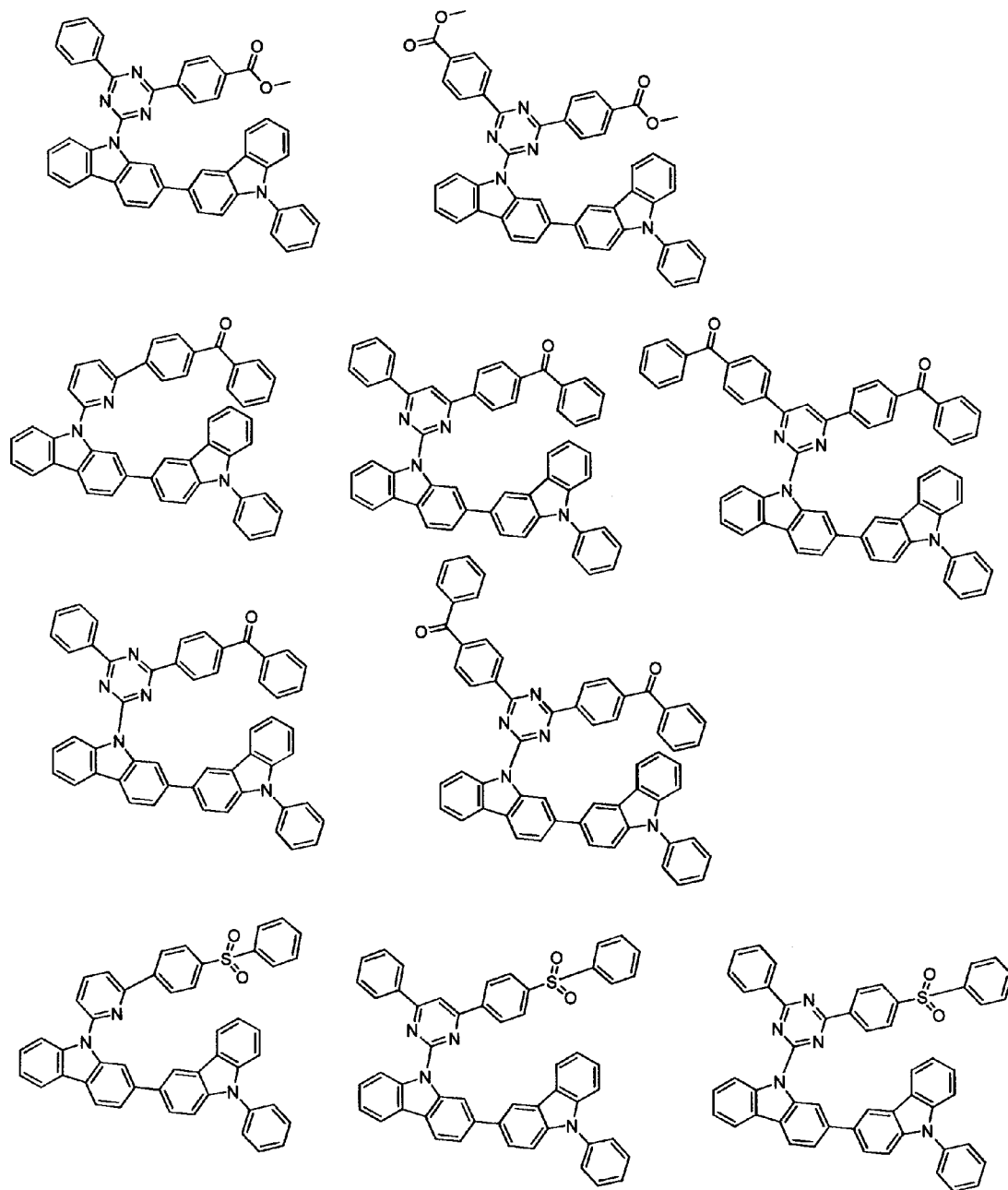
20

30

40

【0075】

【化 28】



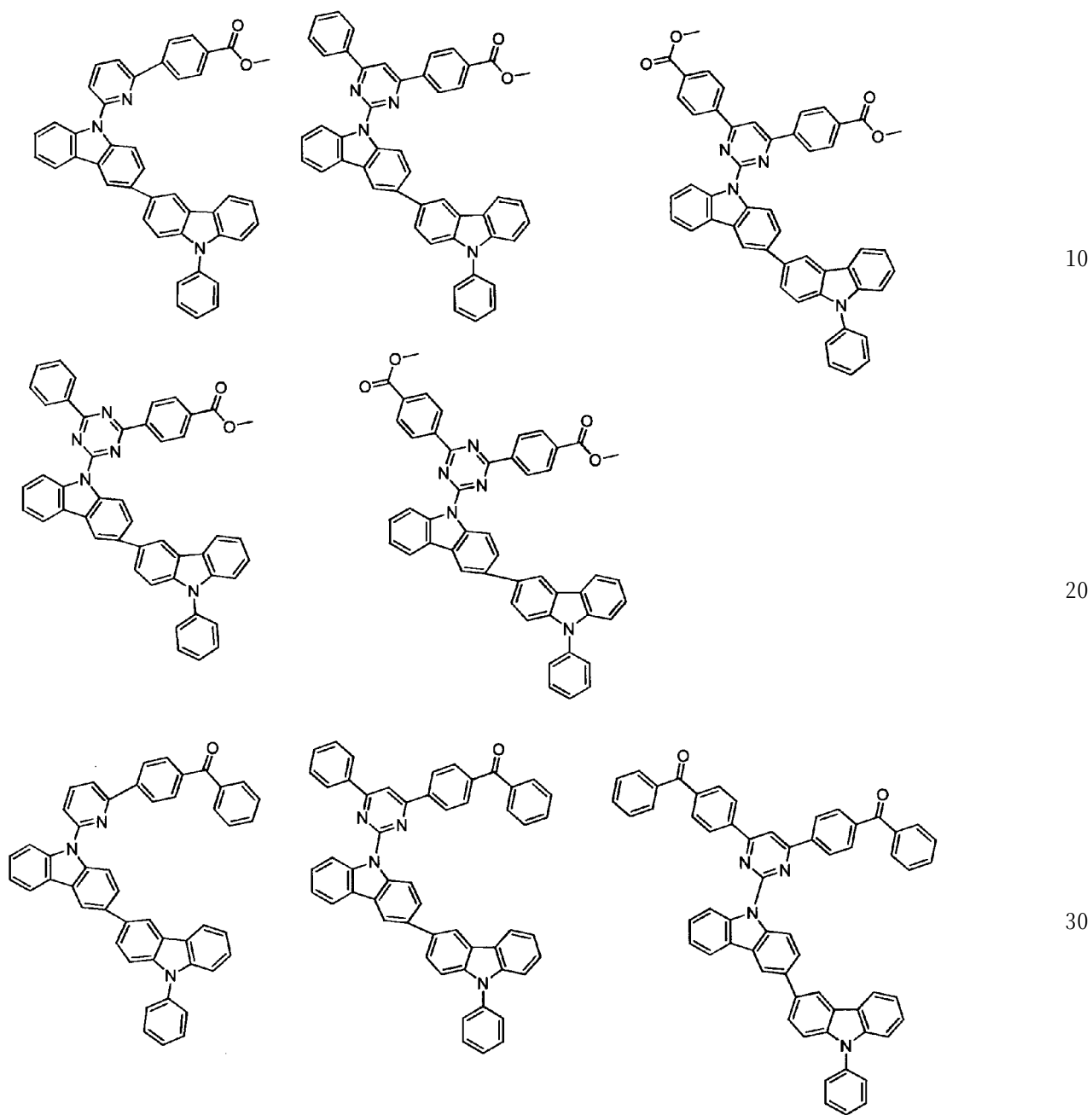
10

20

30

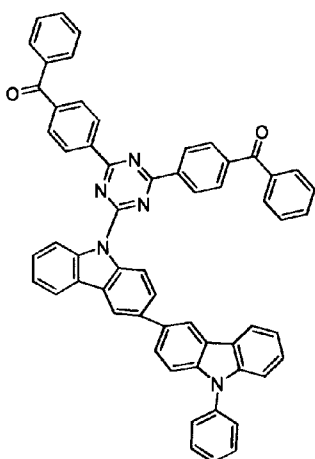
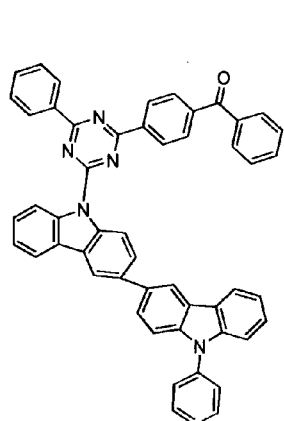
【0076】

【化 2 9】

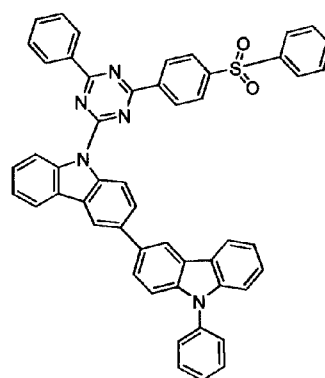
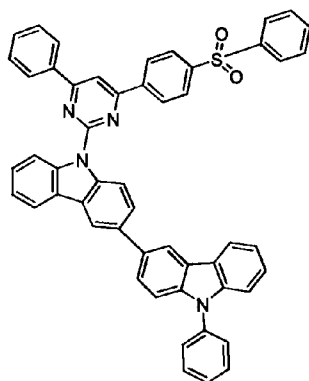
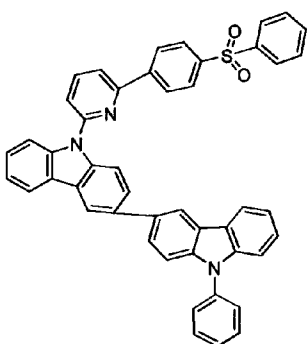


【0077】

【化 3 0】



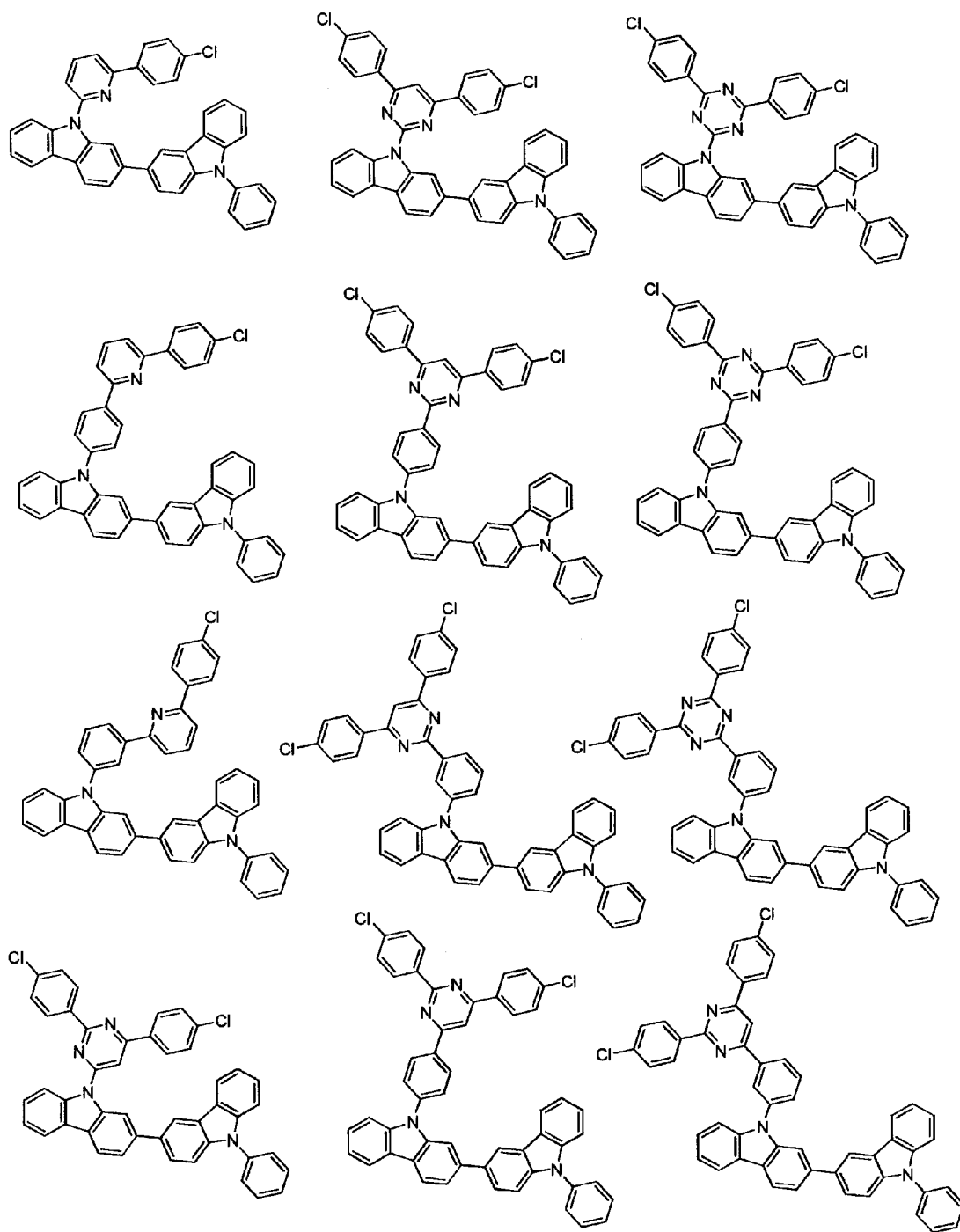
10



20

【 0 0 7 8】

10



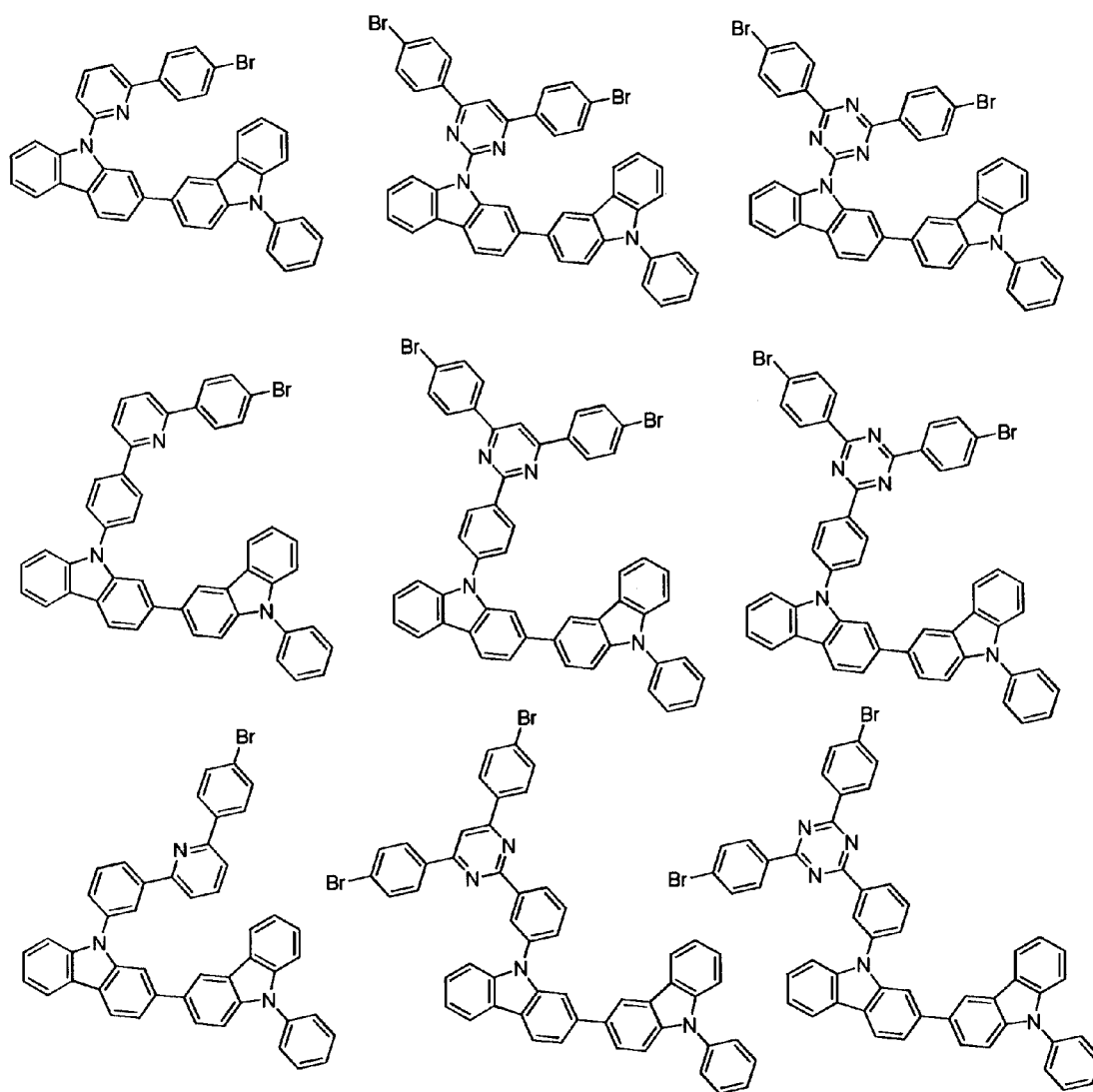
20

30

【 0 0 7 9 】

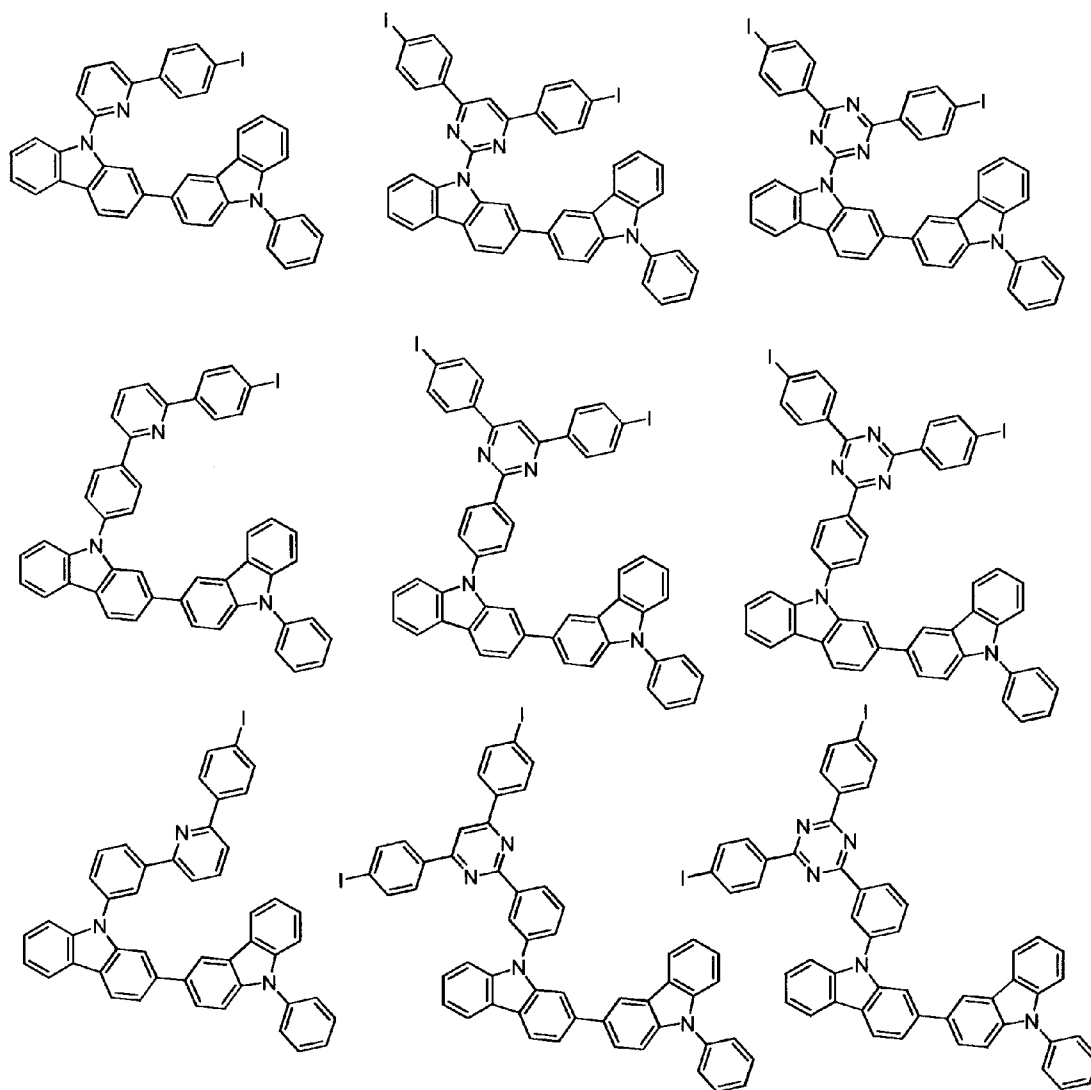
40

【化 3 2】



【 0 0 8 0 】

【化 3 3】



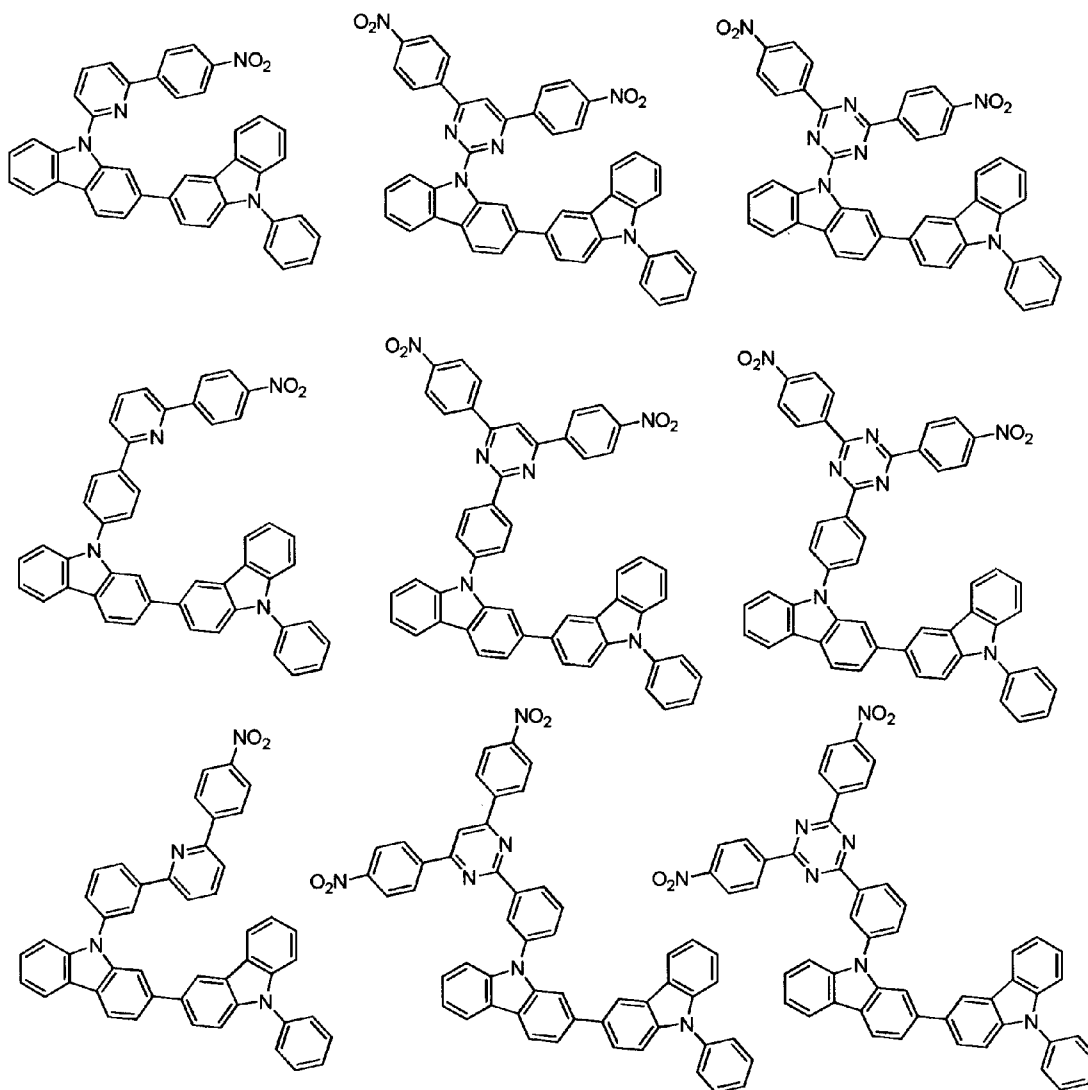
10

20

30

【0081】

## 【化 3 4】



10

20

30

## 【0082】

(有機EL素子)

次に、本発明の有機EL素子の実施の形態について説明する。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極の間に発光層を含有する有機薄膜層を有し、この有機薄膜層のうちの少なくとも1層が前述した本発明の有機EL素子用材料を含むことを特徴とすることにより、有機EL素子を長寿命化できる。

本発明の有機EL素子用材料が含まれる有機薄膜層の例としては、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、スペース層、及び障壁層等が挙げられるが、これらに限定されるものではないが、本発明の有機EL素子用材料は、発光層に含まれることが好ましく、特に、発光層のホスト材料として用いられることが好ましい。また、発光層は蛍光発光材料や燐光発光材料を含有することが好ましく、特に燐光発光材料を含有することが好ましい。さらにまた、本発明の有機EL素子用材料は、障壁層としても好適である。

40

## 【0083】

本発明の有機EL素子は、蛍光又は燐光発光型の単色発光素子であっても、蛍光／燐光ハイブリッド型の白色発光素子であってもよいし、単独の発光ユニットを有するシングル型であっても、複数の発光ユニットを有するタンデム型であってもよく、中でも、燐光発光型であることが好ましい。ここで、「発光ユニット」とは、一層以上の有機層を含み、そのうちの一層が発光層であり、注入された正孔と電子が再結合することにより発光することができる最小単位をいう。

50

## 【0084】

従って、シンプル型有機EL素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

## (1) 陽極／発光ユニット／陰極

また、上記発光ユニットは、燐光発光層や蛍光発光層を複数有する積層型であってもよく、その場合、各発光層の間に、燐光発光層で生成された励起子が蛍光発光層に拡散することを防ぐ目的で、スペース層を有していてもよい。発光ユニットの代表的な層構成を以下に示す。

## (a) 正孔輸送層／発光層（／電子輸送層）

## (b) 正孔輸送層／第一燐光発光層／第二燐光発光層（／電子輸送層）

10

## (c) 正孔輸送層／燐光発光層／スペース層／蛍光発光層（／電子輸送層）

## (d) 正孔輸送層／第一燐光発光層／第二燐光発光層／スペース層／蛍光発光層（／電子輸送層）

## (e) 正孔輸送層／第一燐光発光層／スペース層／第二燐光発光層／スペース層／蛍光発光層（／電子輸送層）

## (f) 正孔輸送層／燐光発光層／スペース層／第一蛍光発光層／第二蛍光発光層（／電子輸送層）

## (g) 正孔輸送層／電子障壁層／発光層（／電子輸送層）

## (h) 正孔輸送層／発光層／正孔障壁層（／電子輸送層）

## (i) 正孔輸送層／蛍光発光層／トリプレット障壁層（／電子輸送層）

20

## 【0085】

上記各燐光又は蛍光発光層は、それぞれ互いに異なる発光色を示すものとすることができる。具体的には、上記積層発光層（d）において、正孔輸送層／第一燐光発光層（赤色発光）／第二燐光発光層（緑色発光）／スペース層／蛍光発光層（青色発光）／電子輸送層といった層構成等が挙げられる。

なお、各発光層と正孔輸送層あるいはスペース層との間には、適宜、電子障壁層を設けてもよい。また、各発光層と電子輸送層との間には、適宜、正孔障壁層を設けてもよい。電子障壁層や正孔障壁層を設けることで、電子又は正孔を発光層内に閉じ込めて、発光層における電荷の再結合確率を高め、寿命を向上させることができる。

## 【0086】

30

タンデム型有機EL素子の代表的な素子構成としては、以下の素子構成を挙げることができる。

## (2) 陽極／第一発光ユニット／中間層／第二発光ユニット／陰極

ここで、上記第一発光ユニット及び第二発光ユニットとしては、例えば、それぞれ独立に上述の発光ユニットと同様のものを選択することができる。

上記中間層は、一般的に、中間電極、中間導電層、電荷発生層、電子引抜層、接続層、中間絶縁層とも呼ばれ、第一発光ユニットに電子を、第二発光ユニットに正孔を供給する、公知の材料構成を用いることができる。

## 【0087】

図1に、本発明の有機EL素子の一例の概略構成を示す。有機EL素子1は、基板2、陽極3、陰極4、及び該陽極3と陰極4との間に配置された発光ユニット10とを有する。発光ユニット10は、燐光ホスト材料と燐光ドーパントを含む少なくとも1つの燐光発光層を含む発光層5を有する。発光層5と陽極3との間に正孔注入・輸送層6等、発光層5と陰極4との間に電子注入・輸送層7等を形成してもよい。また、発光層5の陽極3側に電子障壁層を、発光層5の陰極4側に正孔障壁層を、それぞれ設けてもよい。これにより、電子や正孔を発光層5に閉じ込めて、発光層5における励起子の生成確率を高めることができる。

40

## 【0088】

なお、本明細書において、蛍光ドーパントと組み合わせられたホストを蛍光ホストと称し、燐光ドーパントと組み合わせられたホストを燐光ホストと称する。蛍光ホストと燐光ホス

50

トは分子構造のみにより区分されるものではない。すなわち、燐光ホストとは、燐光ドーパントを含有する燐光発光層を構成する材料を意味し、蛍光発光層を構成する材料として利用できないことを意味しているわけではない。蛍光ホストについても同様である。

#### 【0089】

(基板)

本発明の有機EL素子は、透光性基板上に作製する。透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400nm～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等を原料として用い

10

#### 【0090】

(陽極)

有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有するものを用いることが効果的である。陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NE SA)、酸化インジウム亜鉛酸化物、金、銀、白金、銅等が挙げられる。陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。発光層からの

20

#### 【0091】

(陰極)

陰極は電子注入層、電子輸送層又は発光層に電子を注入する役割を担うものであり、仕事関数の小さい材料により形成するのが好ましい。陰極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム、アルミニウム、マグネシウム、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-スカンジウム-リチウム合金、マグネシウム-銀合金等が使用できる。陰極も、陽極と同様に、蒸着法やスパッタリング法等の方法で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、必要に応じて、陰極側から発光を取り出してもよい。

30

#### 【0092】

(発光層)

発光機能を有する有機層であって、ドーピングシステムを採用する場合、ホスト材料とドーパント材料を含んでいる。このとき、ホスト材料は、主に電子と正孔の再結合を促し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有し、ドーパント材料は、再結合で得られた励起子を効率的に発光させる機能を有する。

燐光素子の場合、ホスト材料は主にドーパントで生成された励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

40

#### 【0093】

ここで、上記発光層は、例えば、電子輸送性のホストと正孔輸送性のホストを組み合わせるなどして、発光層内のキャリアバランスを調整するダブルホスト(ホスト・コホストともいう)を採用してもよく、発光層が第1ホスト材料と第2ホスト材料とを含有し、前記第1ホスト材料が本発明の有機EL素子用材料であると好ましい。

また、量子収率の高いドーパント材料を二種類以上入れることによって、それぞれのドーパントが発光するダブルドーパントを採用してもよい。具体的には、ホスト、赤色ドーパント及び緑色ドーパントを共蒸着することによって、発光層を共通化して黄色発光を実現する態様が挙げられる。

50

## 【0094】

上記発光層は、複数の発光層を積層した積層体とすることで、発光層界面に電子と正孔を蓄積させて、再結合領域を発光層界面に集中させて、量子効率を向上させることができる。

発光層への正孔の注入し易さと電子の注入し易さは異なっているとしてもよく、また、発光層中での正孔と電子の移動度で表される正孔輸送能と電子輸送能が異なっているとしてもよい。

## 【0095】

発光層は、例えば蒸着法、スピコート法、LB法（Langmuir Blodgett法）等の公知の方法により形成することができる。また、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かした溶液をスピコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

10

発光層は、分子堆積膜であることが好ましい。分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

## 【0096】

ドーパント材料としては、公知の蛍光型発光を示す蛍光ドーパント又は燐光型発光を示す燐光ドーパントから選ばれる。

蛍光ドーパントとしては、フルオランテン誘導体、ピレン誘導体、アリールアセチレン誘導体、フルオレン誘導体、硼素錯体、ベリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アントラセン誘導体、クリセン誘導体等から選ばれる。好ましくは、フルオランテン誘導体、ピレン誘導体、硼素錯体が挙げられる。

20

## 【0097】

発光層を形成する燐光ドーパント（燐光発光材料）は三重項励状態から発光することのできる化合物であり、三重項励状態から発光する限り特に限定されないが、Ir, Pt, Os, Au, Cu, Re及びRuから選択される少なくとも一つの金属と配位子とを含む有機金属錯体であることが好ましい。前記配位子は、オルトメタル結合を有することが好ましい。燐光量子収率が高く、有機EL素子の外部量子効率をより向上させることができるという点で、Ir, Os及びPtから選ばれる金属原子を含有する金属錯体が好ましく、イリジウム錯体、オスミウム錯体、白金錯体等の金属錯体、特にオルトメタル化錯体により好ましく、イリジウム錯体及び白金錯体がさらに好ましく、オルトメタル化イリジウム錯体が特に好ましい。

30

## 【0098】

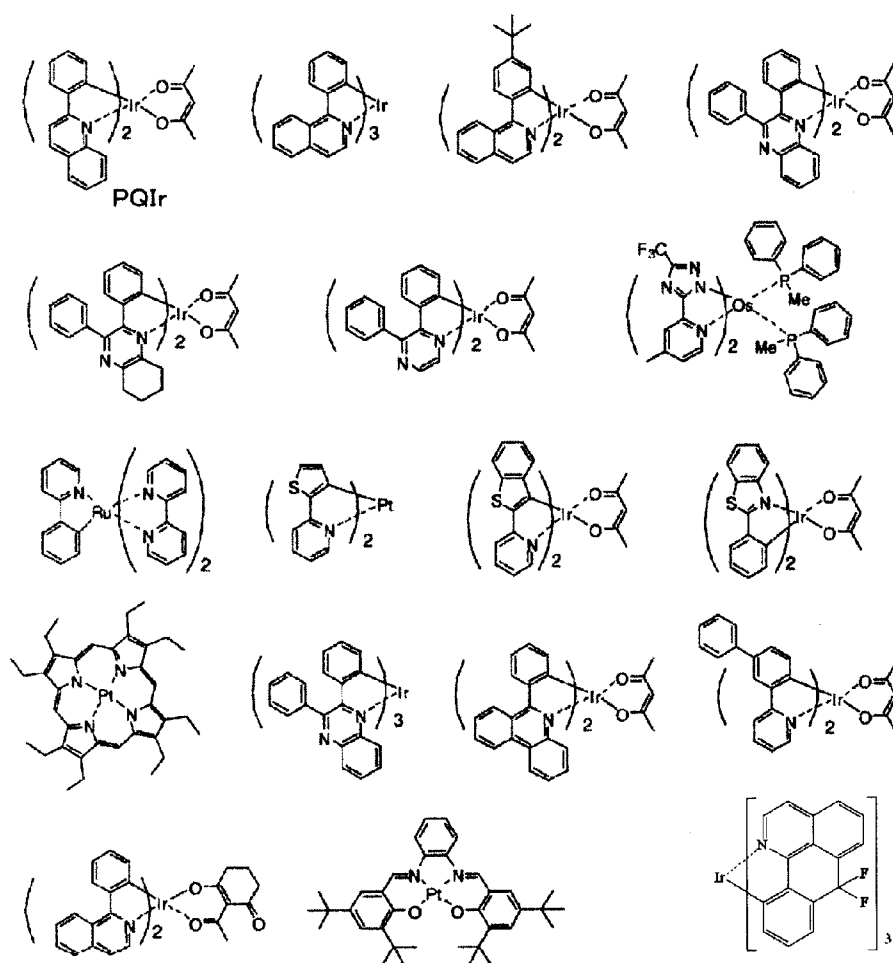
燐光ドーパントの発光層における含有量は特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1～70質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましい。燐光ドーパントの含有量が0.1質量%以上であると十分な発光が得られ、70質量%以下であると濃度消光を避けることができる。

## 【0099】

燐光ドーパントとして好ましい有機金属錯体の具体例を、以下に示す。

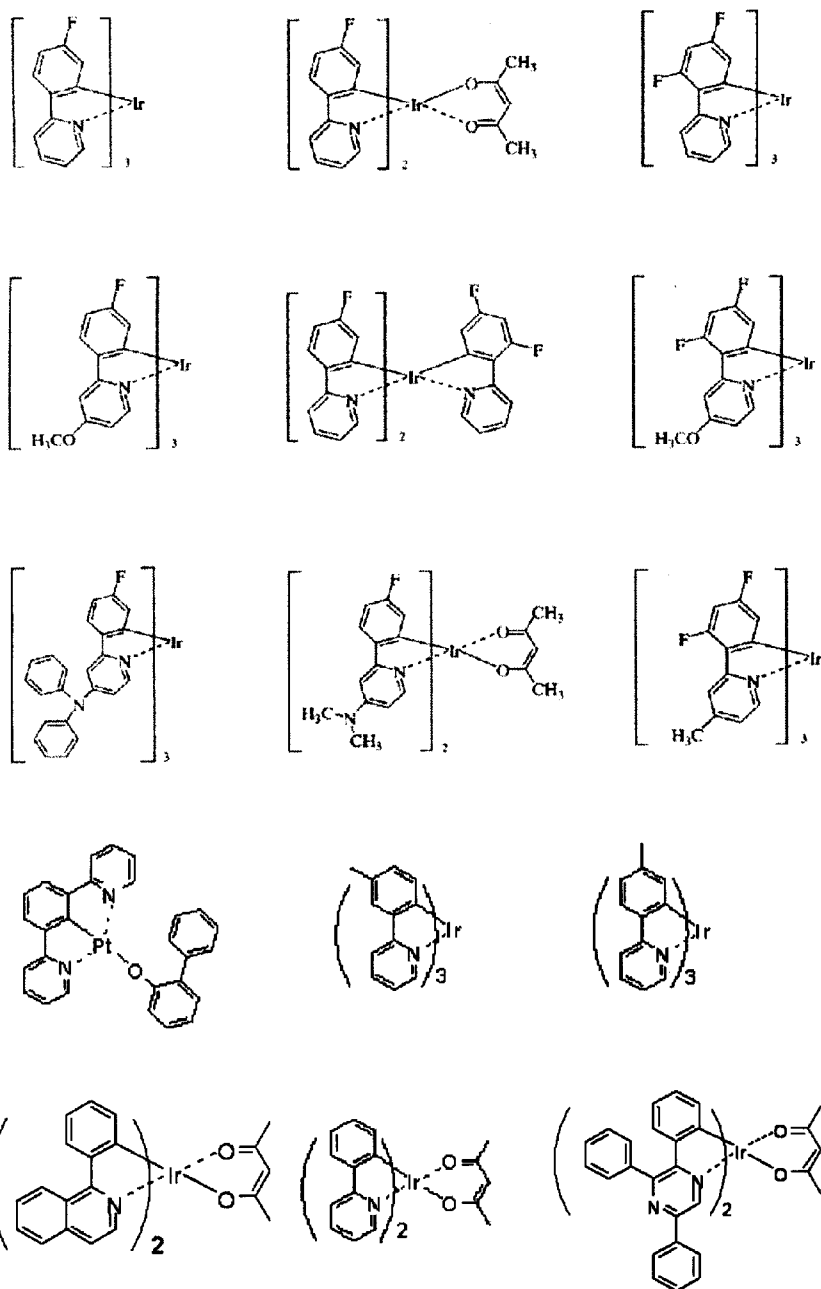
40

【化 3 5】



【0100】

【化 3 6】



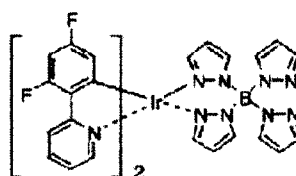
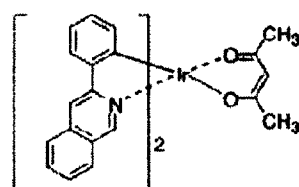
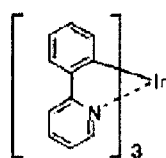
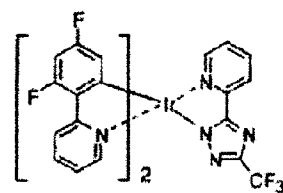
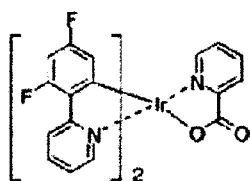
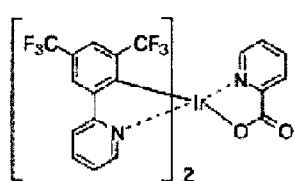
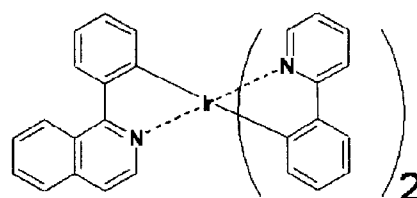
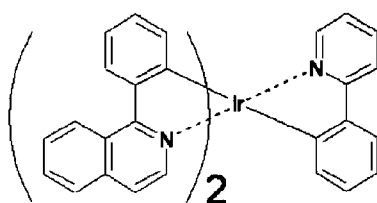
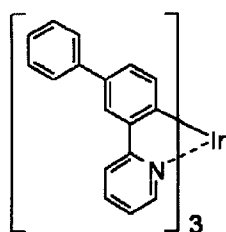
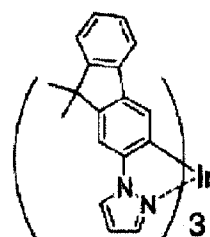
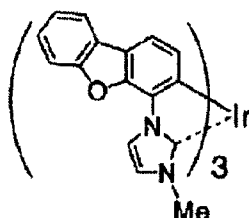
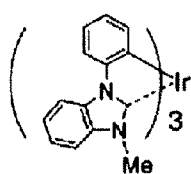
10

20

30

【 0 1 0 1】

【化 3 7】

**Ir(ppy)<sub>3</sub>**

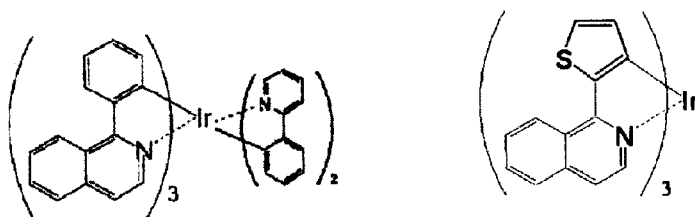
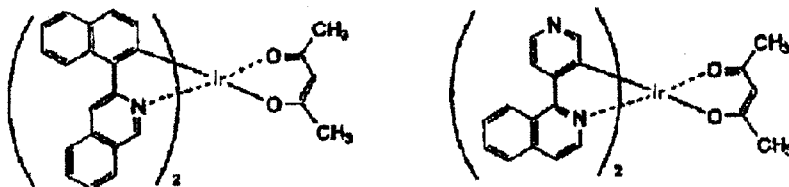
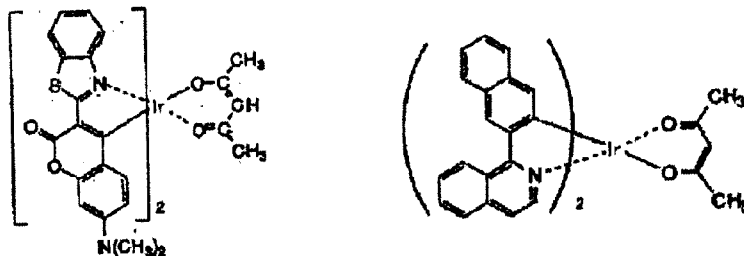
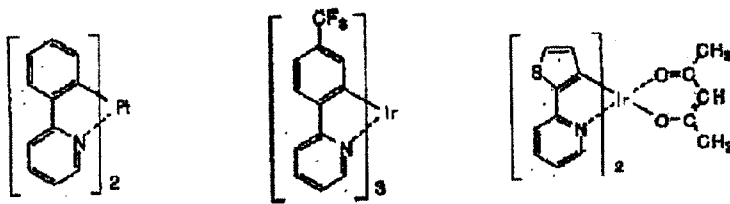
【 0 1 0 2】

10

20

30

## 【化 3 8】



## 【0103】

燐光ホストは、燐光ドーパントの三重項エネルギーを効率的に発光層内に閉じ込めることにより、燐光ドーパントを効率的に発光させる機能を有する化合物である。本発明の有機EL素子用材料は燐光ホストとして好適である。発光層は、本発明の有機EL素子用材料を1種含有していてもよく、本発明の有機EL素子用材料を2種以上含有していてもよい。

本発明の有機EL素子用材料を発光層のホスト材料として用いる場合、発光層に含まれる燐光ドーパント材料の発光波長は特に限定されない。なかでも、発光層に含まれる前記燐光ドーパント材料のうち少なくとも1種は、発光波長のピークが490nm以上700nm以下であることが好ましく、490nm以上650nm以下であることがより好まし

10

20

30

40

50

い。発光層の発光色としては、例えば、赤色、黄色、緑色が好ましい。ホスト材料として本発明の化合物を用い、このような発光波長の燐光ドーパント材料をドーブして発光層を構成することにより、長寿命な有機EL素子とすることができる。

#### 【0104】

本発明の有機EL素子において、本発明の有機EL素子用材料以外の化合物も、燐光ホストとして、上記目的に応じて適宜選択することができる。

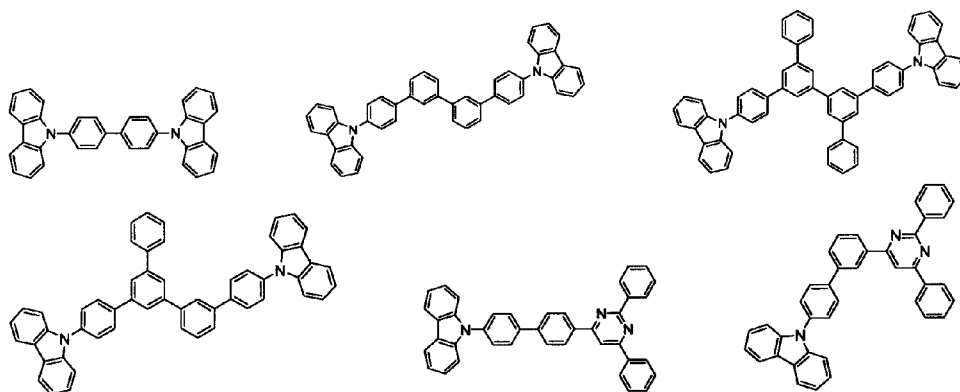
本発明の有機EL素子用材料とそれ以外の化合物を同一の発光層内の燐光ホスト材料として併用してもよいし、複数の発光層がある場合には、そのうちの一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の有機EL素子用材料を用い、別の一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。また、本発明の有機EL素子用材料は発光層以外の有機層にも使用しうるものであり、その場合には発光層の燐光ホストとして、本発明の有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。

#### 【0105】

本発明の有機EL素子用材料以外の化合物で、燐光ホストとして好適な化合物の具体例としては、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、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、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を配位子とする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、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、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。燐光ホストは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

#### 【0106】

##### 【化39】



#### 【0107】

発光層が、第1ホスト材料と第2ホスト材料とを含有する場合、第1ホスト材料として本発明の有機EL素子用材料を用い、第2ホスト材料として本発明の有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。なお、本発明における「第1ホスト材料」及び「第2ホスト材料」という用語は、発光層に含有されている複数のホスト材料が、互いに構造が異なるという意味であり、発光層中の各ホスト材料の含有量で規定されるものではない。

前記第2ホスト材料としては、特に限定されず、本発明の有機EL素子用材料以外の化合物であり、且つ燐光ホストとして好適な化合物として前記した化合物と同じものが挙げられる。第2ホストとしては、カルバゾール誘導体、アリールアミン誘導体、フルオレノン誘導体、芳香族第三アミン化合物、及びこれらにおいて電子吸引基を有しない化合物が挙げられる。

#### 【0108】

発光層の膜厚は、好ましくは5～50nm、より好ましくは7～50nm、さらに好ましくは10～50nmである。5nm以上であると発光層の形成が容易であり、50nm以下であると駆動電圧の上昇が避けられる。

#### 【0109】

(電子供与性ドーパント)

本発明の有機EL素子は、陰極と発光ユニットとの界面領域に電子供与性ドーパントを有することも好ましい。このような構成によれば、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。ここで、電子供与性ドーパントとは、仕事関数3.8eV以下の金属を含有するものをいい、その具体例としては、アルカリ金属、アルカリ金属錯体、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、アルカリ土類金属化合物、希土類金属、希土類金属錯体、及び希土類金属化合物等から選ばれた少なくとも一種類が挙げられる。

#### 【0110】

アルカリ金属としては、Na(仕事関数:2.36eV)、K(仕事関数:2.28eV)、Rb(仕事関数:2.16eV)、Cs(仕事関数:1.95eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち好ましくはK、Rb、Cs、さらに好ましくはRb又はCsであり、最も好ましくはCsである。アルカリ土類金属としては、Ca(仕事関数:2.9eV)、Sr(仕事関数:2.0eV～2.5eV)、Ba(仕事関数:2.52eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。希土類金属としては、Sc、Y、Ce、Tb、Yb等が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。

#### 【0111】

アルカリ金属化合物としては、Li<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O等のアルカリ酸化物、LiF、NaF、CsF、KF等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、LiF、Li<sub>2</sub>O、NaFが好ましい。アルカリ土類金属化合物としては、BaO、SrO、CaO及びこれらを混合したBa<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>O(0<x<1)、Ba<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>O(0<x<1)等が挙げられ、BaO、SrO、CaOが好ましい。希土類金属化合物としては、YbF<sub>3</sub>、ScF<sub>3</sub>、ScO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GdF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>等が挙げられ、YbF<sub>3</sub>、ScF<sub>3</sub>、TbF<sub>3</sub>が好ましい。

#### 【0112】

アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、β-ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体などが好ましいが、これらに限定されるものではない。

#### 【0113】

電子供与性ドーパントの添加形態としては、界面領域に層状又は島状に形成すると好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により電子供与性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する有機化合物(発光材料や電子注入材料)を同時に蒸着させ、有機化合

10

20

30

40

50

物に電子供与性ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度はモル比で有機化合物：電子供与性ドーパント＝１００：１～１：１００、好ましくは５：１～１：５である。

#### 【０１１４】

電子供与性ドーパントを層状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を層状に形成した後に、還元ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは層の厚み０．１ｎｍ～１５ｎｍで形成する。電子供与性ドーパントを島状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を島状に形成した後に、電子供与性ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは島の厚み０．０５ｎｍ～１ｎｍで形成する。

本発明の有機ＥＬ素子における、主成分と電子供与性ドーパントの割合は、モル比で主成分：電子供与性ドーパント＝５：１～１：５であると好ましく、２：１～１：２であるとさらに好ましい。

#### 【０１１５】

（電子輸送層）

電子輸送層は、発光層と陰極との間に形成される有機層であって、電子を陰極から発光層へ輸送する機能を有する。電子輸送層が複数層で構成される場合、陰極に近い有機層を電子注入層と定義することがある。電子注入層は、陰極から電子を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

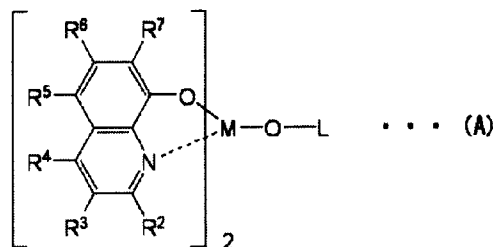
#### 【０１１６】

電子輸送層に用いる電子輸送性材料としては、分子内にヘテロ原子を１個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられ、特に含窒素環誘導体が好ましい。また、含窒素環誘導体としては、含窒素６員環もしくは５員環骨格を有する芳香族環、又は含窒素６員環もしくは５員環骨格を有する縮合芳香族環化合物が好ましい。

この含窒素環誘導体としては、例えば、下記式（Ａ）で表される含窒素環金属キレート錯体が好ましい。

#### 【０１１７】

【化４０】



#### 【０１１８】

式（Ａ）における $R^2 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、炭素数１～４０の炭化水素基、炭素数１～４０のアルコキシ基、炭素数６～５０のアリールオキシ基、アルコシカルボニル基、又は、環形成炭素数５～５０の芳香族複素環基であり、これらは置換されていてもよい。

#### 【０１１９】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

置換されていてもよいアミノ基の例としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アラルキルアミノ基が挙げられる。

アルキルアミノ基及びアラルキルアミノ基は $-N Q^1 Q^2$ と表される。 $Q^1$ 及び $Q^2$ は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基又は炭素数１～２０のアラルキル基を表す。 $Q^1$ 及び $Q^2$ の一方は水素原子であってもよい。

アリールアミノ基は $-N A r^1 A r^2$ と表され、 $A r^1$ 及び $A r^2$ は、それぞれ独立に、炭素数６～５０の非縮合芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を表す。 $A r^1$ 及び $A r^2$ の一方は水素原子であってもよい。

## 【0120】

炭素数1～40の炭化水素基はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリー  
ル基、及びアラルキル基を含む。

アルコキシカルボニル基は $-COOY'$ と表され、 $Y'$ は炭素数1～20のアルキル基  
を表す。

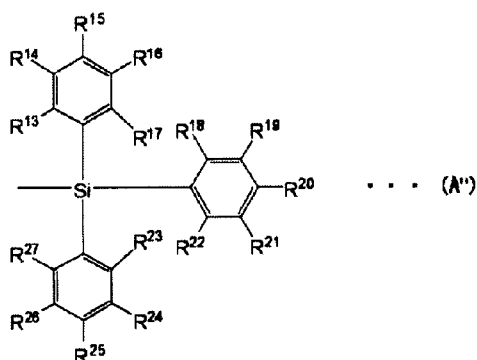
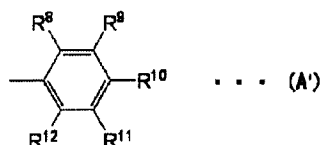
Mは、アルミニウム(A1)、ガリウム(Ga)又はインジウム(In)であり、In  
であると好ましい。

Lは、下記式(A')又は(A'')で表される基である。

## 【0121】

## 【化41】

10



20

## 【0122】

式(A')中、 $R^8 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換もしくは無置換の  
炭素数1～40の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成していてもよい。  
また、前記式(A'')中、 $R^{13} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換もしくは  
無置換の炭素数1～40の炭化水素基であり、互いに隣接する基が環状構造を形成してい  
てもよい。

30

## 【0123】

式(A')及び式(A'')の $R^8 \sim R^{12}$ 及び $R^{13} \sim R^{27}$ が示す炭素数1～40の炭化水  
素基は、前記式(A)中の $R^2 \sim R^7$ が示す炭化水素基と同様である。また、 $R^8 \sim R^{12}$ 及  
び $R^{13} \sim R^{27}$ の互いに隣接する基が環状構造を形成した場合の2価の基としては、テトラ  
メチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ジフェニルメタン-2, 2'-ジイ  
ル基、ジフェニルエタン-3, 3'-ジイル基、ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイル  
基等が挙げられる。

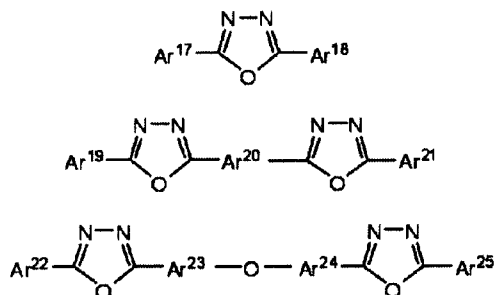
## 【0124】

40

電子輸送層に用いられる電子伝達性化合物としては、8-ヒドロキシキノリン又はその  
誘導体の金属錯体、オキサジアゾール誘導体、含窒素複素環誘導体が好適である。上記8  
-ヒドロキシキノリン又はその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシ(一般に8  
-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイ  
ド化合物、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウムを用いることができる。そし  
て、オキサジアゾール誘導体としては、下記のことを挙げるができる。

## 【0125】

## 【化 4 2】



10

## 【0 1 2 6】

前記式中、 $Ar^{17}$ 、 $Ar^{18}$ 、 $Ar^{19}$ 、 $Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$ 及び $Ar^{25}$ は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 $Ar^{17}$ と $Ar^{18}$ 、 $Ar^{19}$ と $Ar^{21}$ 、 $Ar^{22}$ と $Ar^{25}$ は、たがいに同一でも異なってもよい。芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基などが挙げられる。これらの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

## 【0 1 2 7】

$Ar^{20}$ 、 $Ar^{23}$ 及び $Ar^{24}$ は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数6～50の2価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 $Ar^{23}$ と $Ar^{24}$ は、たがいに同一でも異なってもよい。2価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。これらの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

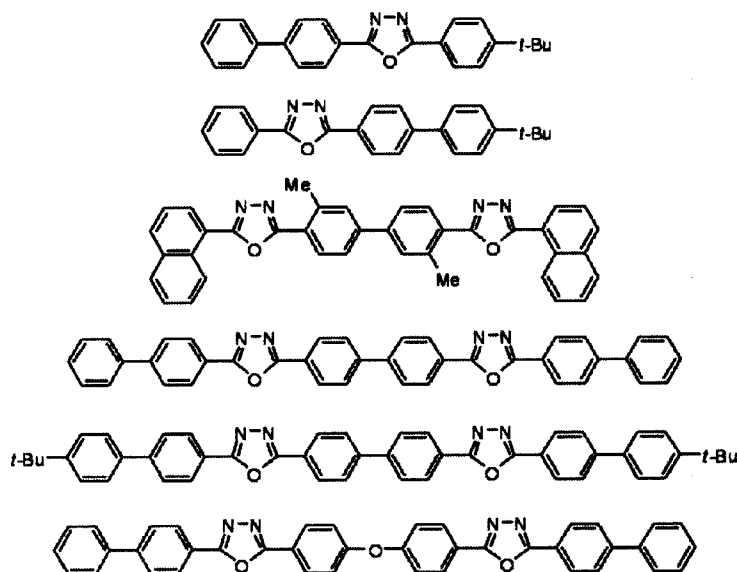
20

## 【0 1 2 8】

これらの電子伝達性化合物は、薄膜形成性の良好なものが好ましく用いられる。そして、これら電子伝達性化合物の具体例としては、下記のものを挙げるができる。

## 【0 1 2 9】

## 【化 4 3】



40

## 【0 1 3 0】

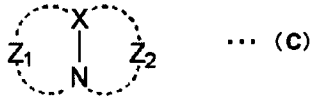
電子伝達性化合物としての含窒素複素環誘導体は、以下の式を有する有機化合物からなる含窒素複素環誘導体であって、金属錯体でない含窒素化合物が挙げられる。例えば、下記式(B)に示す骨格を含有する5員環もしくは6員環や、下記式(C)に示す構造のも

50

のが挙げられる。

【0131】

【化44】



10

【0132】

前記式 (C) 中、X は炭素原子もしくは窒素原子を表す。Z<sub>1</sub> ならびに Z<sub>2</sub> は、それぞれ独立に含窒素ヘテロ環を形成可能な原子群を表す。

【0133】

含窒素複素環誘導体は、さらに好ましくは、5員環もしくは6員環からなる含窒素芳香多環族を有する有機化合物である。さらには、このような複数窒素原子を有する含窒素芳香多環族の場合は、上記式 (B) と (C) もしくは上記式 (B) と下記式 (D) を組み合わせた骨格を有する含窒素芳香多環有機化合物が好ましい。

【0134】

【化45】



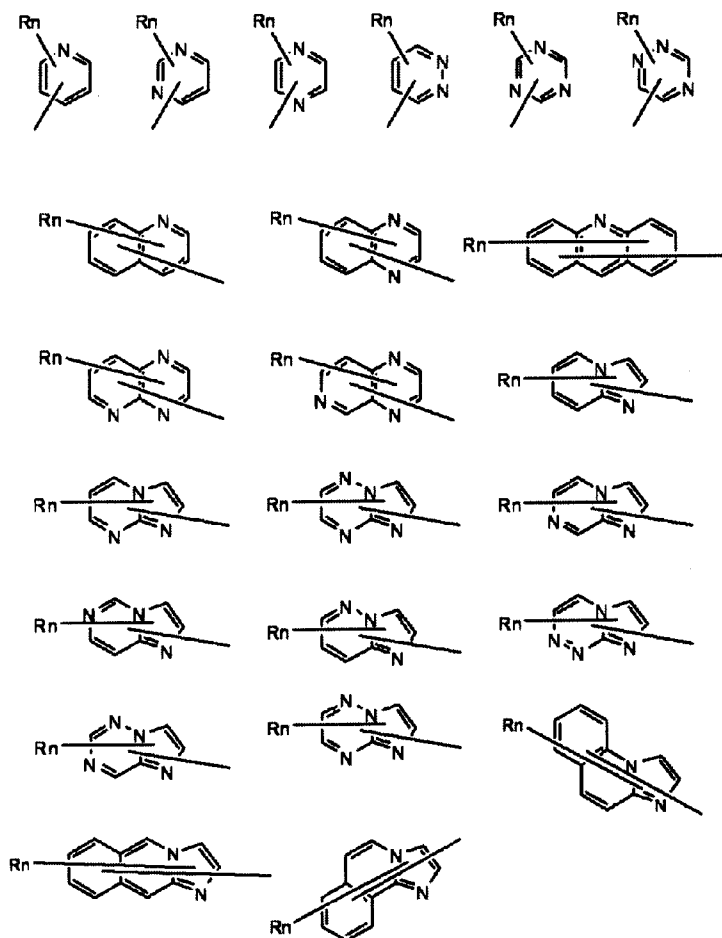
20

【0135】

前記の含窒素芳香多環有機化合物の含窒素基は、例えば、以下の式で表される含窒素複素環基から選択される。

【0136】

## 【化 4 6】



10

20

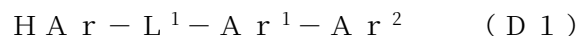
## 【0137】

前記各式中、Rは、炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数1～20のアルコキシ基であり、nは0～5の整数であり、nが2以上の整数であるとき、複数のRは互いに同一又は異なってもよい。

30

## 【0138】

さらに、好ましい具体的な化合物として、下記式(D1)で表される含窒素複素環誘導体が挙げられる。



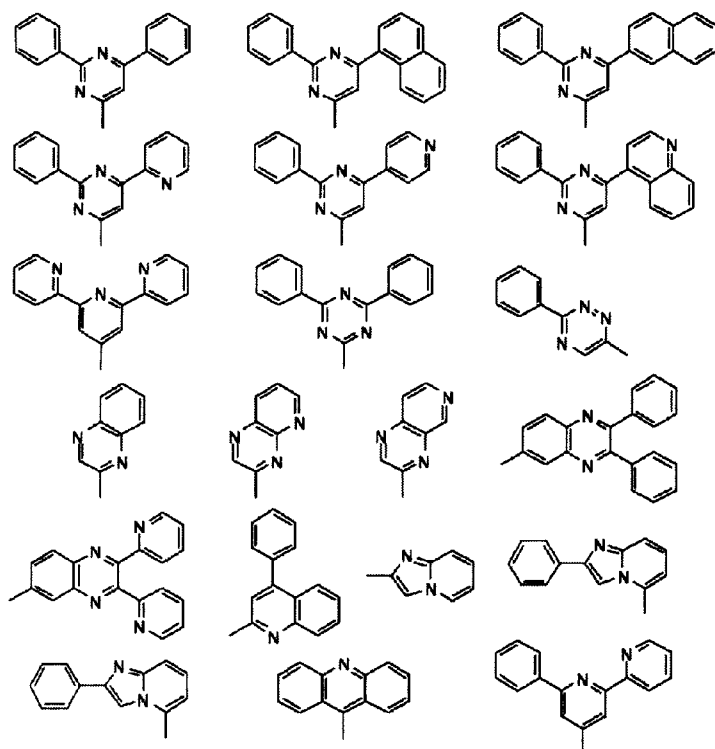
前記式(D1)中、HArは、置換もしくは無置換の炭素数3～40の含窒素複素環基であり、L<sup>1</sup>は単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、Ar<sup>1</sup>は置換もしくは無置換の炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素基であり、Ar<sup>2</sup>は置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。

40

## 【0139】

HArは、例えば、下記の群から選択される。

## 【化 4 7】



10

20

## 【0140】

前記式 (D 1) における  $L^1$  は、例えば、下記の群から選択される。

## 【化 4 8】

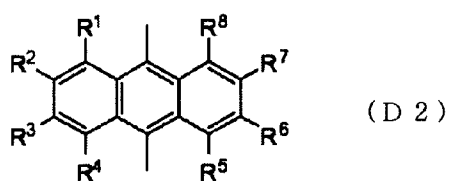


## 【0141】

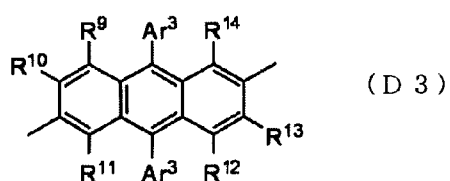
30

前記式 (D 1) における  $Ar^1$  は、例えば、下記式 (D 2)、式 (D 3) のアリールアセントラニル基から選択される。

## 【化 4 9】



(D 2)



(D 3)

40

## 【0142】

前記式 (D 2)、式 (D 3) 中、 $R^1 \sim R^{14}$  は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 40 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 40 の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 40 の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、 $Ar^3$  は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 40 の芳香族炭化水

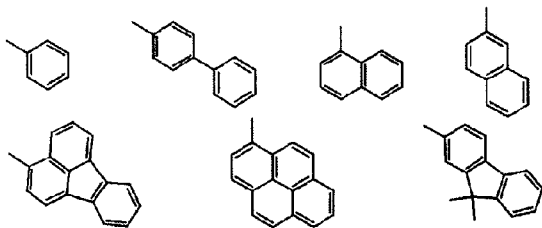
50

素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 40 の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。

【0143】

前記式 (D1) における  $Ar^2$  は、例えば、下記の群から選択される。

【化50】



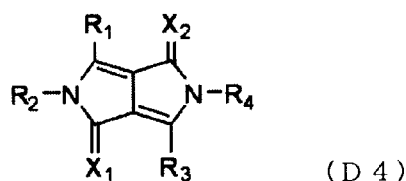
10

【0144】

電子伝達性化合物としての含窒素芳香多環有機化合物には、この他、下記の化合物も好適に用いられる。

【0145】

【化51】



20

【0146】

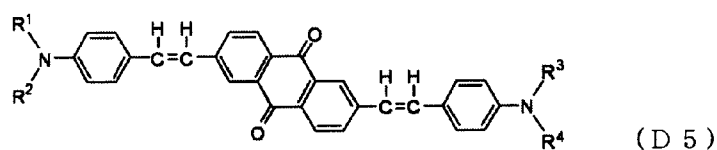
前記式 (D4) 中、 $R_1 \sim R_4$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 20 の脂肪族基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 20 の脂肪族式環基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 50 の芳香族環基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 50 の複素環基を表し、 $X_1$ 、 $X_2$  は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又はジシアノメチレン基を表す。

30

【0147】

また、電子伝達性化合物として、下記の化合物も好適に用いられる。

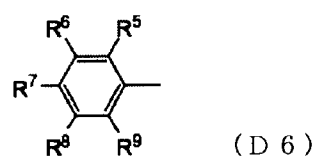
【化52】



【0148】

前記式 (D5) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は互いに同一の又は異なる基であって、下記式 (D6) で表される芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基である。

【化53】



40

【0149】

50

前記式 (D 6) 中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  は互いに同一又は異なる基であって、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭素数 1～20 のアルコキシ基、飽和もしくは不飽和の炭素数 1～20 のアルキル基、アミノ基、又は炭素数 1～20 のアルキルアミノ基である。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  及び  $R^9$  の少なくとも 1 つは水素原子以外の基である。

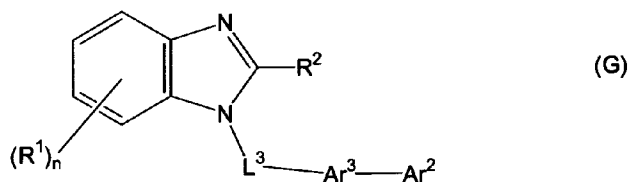
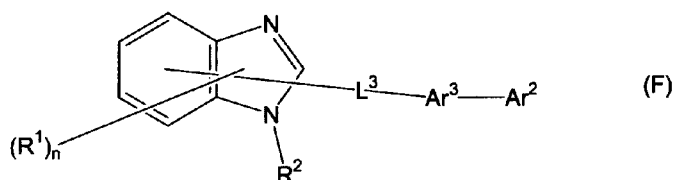
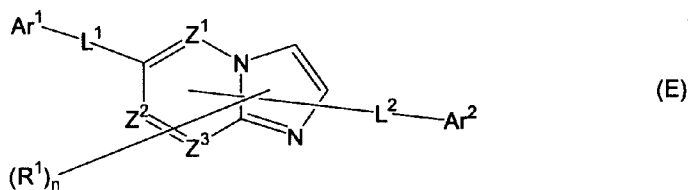
【0150】

さらに、電子伝達性化合物は、該含窒素複素環基又は含窒素複素環誘導体を含む高分子化合物であってもよい。

【0151】

本発明の有機 EL 素子の電子輸送層は、下記式 (E) ～ (G) で表される含窒素複素環誘導体を少なくとも 1 種含むことが特に好ましい。

【化 5 4】



【0152】

(式 (E) ～ 式 (G) 中、 $Z^1$ 、 $Z^2$  及び  $Z^3$  は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

$R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のハロアルキル基又は置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基である。

$n$  は、0～5 の整数であり、 $n$  が 2 以上の整数であるとき、複数の  $R^1$  は互いに同一でも異なってもよい。また、隣接する 2 つの  $R^1$  同士が互いに結合して、置換もしくは無置換の炭化水素環を形成していてもよい。

$Ar^1$  は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のヘテロアリール基である。

$Ar^2$  は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のハロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のヘテロアリール基である。

但し、 $Ar^1$ 、 $Ar^2$  のいずれか一方は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 10～50 の縮合芳香族炭化水素環基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 9～50 の縮合芳香族複素環基である。

$Ar^3$  は、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6～50 のアリーレン基又は置換もしくは無置換の環形成原子数 5～50 のヘテロアリーレン基である。

$L^1$ 、 $L^2$ 及び $L^3$ は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリーレン基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数9～50の2価の縮合芳香族複素環基である。)

#### 【0153】

環形成炭素数6～50のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ナфтаセニル基、クリセニル基、ピレニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、トリル基、フルオランテニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

環形成原子数5～50のヘテロアリール基としては、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレノフェニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾーリル基、ピラジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キノキサリニル基、アクリジニル基、イミダゾ[1, 2-a]ピリジニル基、イミダゾ[1, 2-a]ピリミジニル基などが挙げられる。

炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

炭素数1～20のハロアルキル基としては、前記アルキル基の1又は2以上の水素原子をフッ素、塩素、ヨウ素及び臭素から選ばれる少なくとも1のハロゲン原子で置換して得られる基が挙げられる。

炭素数1～20のアルコキシ基としては、前記アルキル基をアルキル部位としては有する基が挙げられる。

環形成炭素数6～50のアリーレン基としては、前記アリール基から水素原子1個を除去して得られる基が挙げられる。

環形成原子数9～50の2価の縮合芳香族複素環基としては、前記ヘテロアリール基として記載した縮合芳香族複素環基から水素原子1個を除去して得られる基が挙げられる。

#### 【0154】

電子輸送層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは1nm～100nmである。

また、電子輸送層に隣接して設けることができる電子注入層の構成成分として、含窒素環誘導体の他に無機化合物として、絶縁体又は半導体を使用することが好ましい。電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。

#### 【0155】

このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 $Li_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2S$ 、 $Na_2Se$ 及び $Na_2O$ が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $BeO$ 、 $BaS$ 及び $CaSe$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $LiF$ 、 $NaF$ 、 $KF$ 、 $LiCl$ 、 $KCl$ 及び $NaCl$ 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $CaF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $MgF_2$ 及び $BeF_2$ 等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

#### 【0156】

また、半導体としては、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Yb$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Li$ 、 $Na$ 、 $Cd$ 、 $Mg$ 、 $Si$ 、 $Ta$ 、 $Sb$ 及び $Zn$ の少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物又は酸化窒化物等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。また、電子注入層を構成する無機化合物が、微結晶又は非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子注入層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン

化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0157】

このような絶縁体又は半導体を使用する場合、その層の好ましい厚みは、0.1 nm～15 nm程度である。また、本発明における電子注入層は、前述の電子供与性ドーパントを含有していても好ましい。

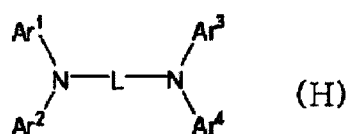
【0158】

(正孔輸送層)

発光層と陽極との間に形成される有機層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有する。正孔輸送層が複数層で構成される場合、陽極に近い有機層を正孔注入層と定義することがある。正孔注入層は、陽極から正孔を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。

正孔輸送層を形成する他の材料としては、芳香族アミン化合物、例えば、下記式(H)で表される芳香族アミン誘導体が好適に用いられる。

【化55】



【0159】

前記式(H)において、Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>4</sup>は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、又は、それら芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基と芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基が結合した基を表す。

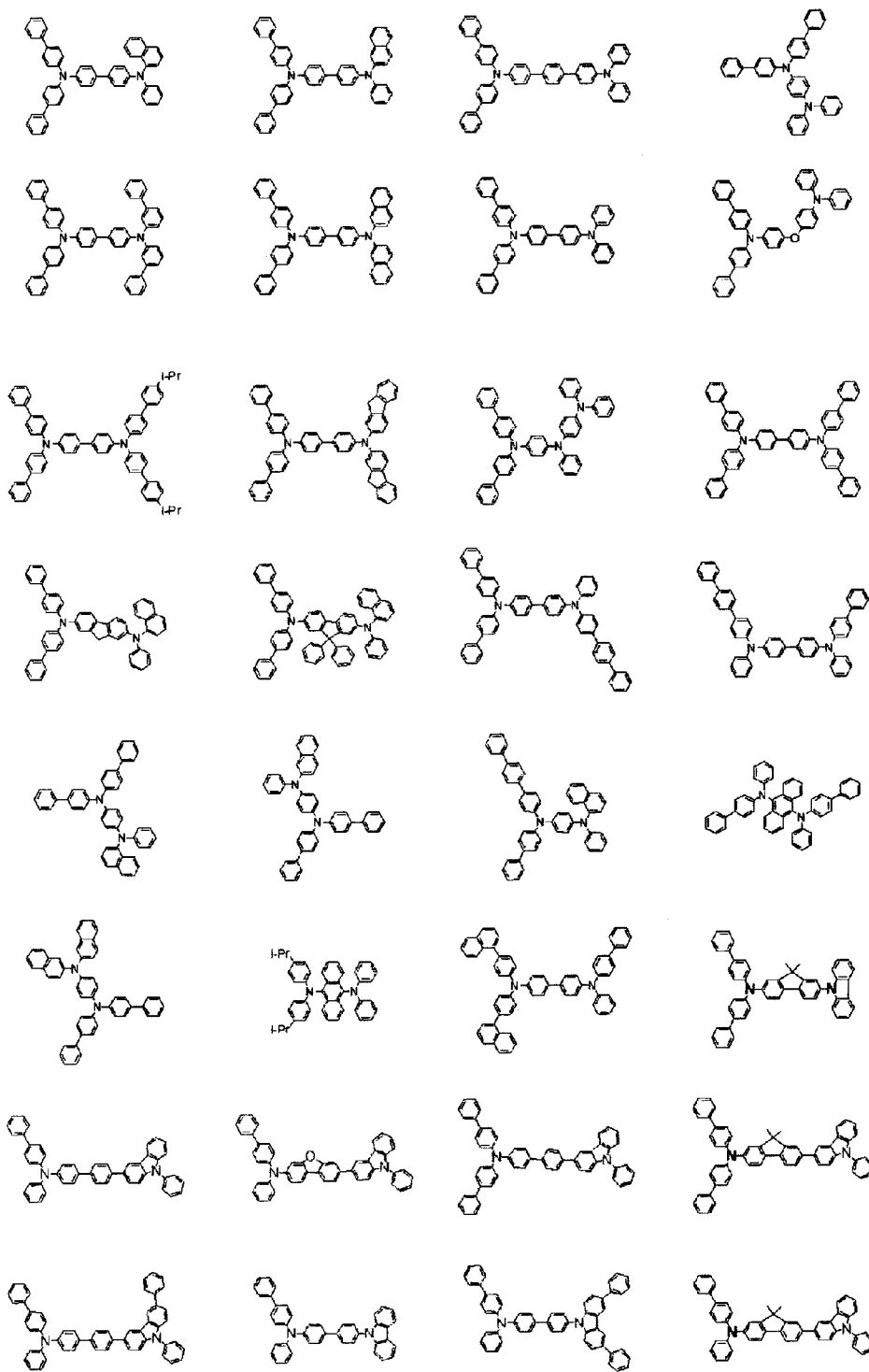
また、前記式(H)において、Lは置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基を表す。

【0160】

式(H)の化合物の具体例を以下に記す。

【0161】

【化 5 6】



10

20

30

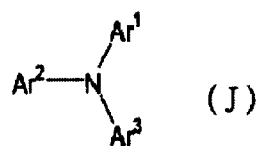
40

【0162】

また、下記式 (J) の芳香族アミンも正孔輸送層の形成に好適に用いられる。

【0163】

【化 5 7】



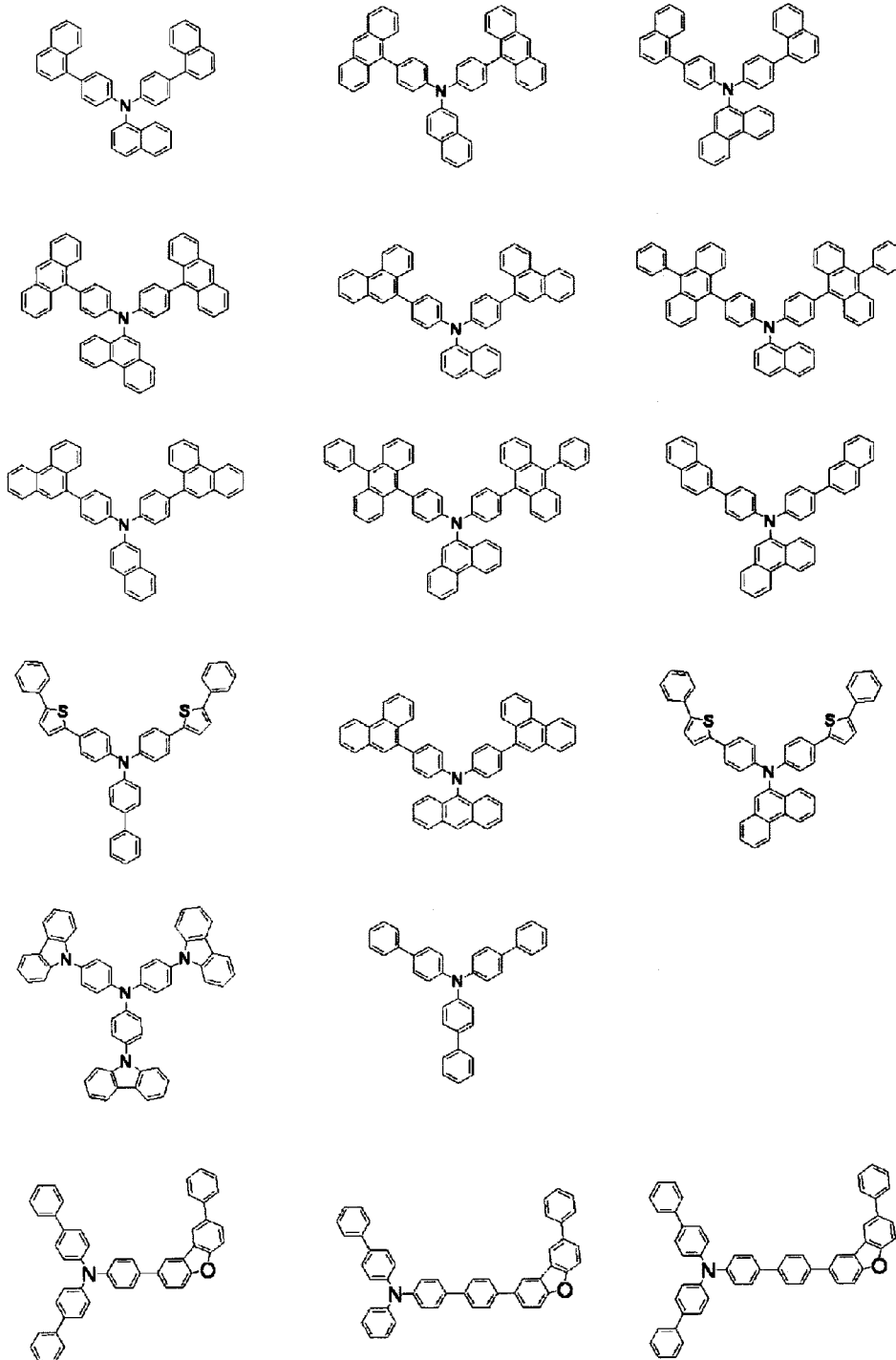
50

## 【0164】

前記式(J)において、 $Ar^1 \sim Ar^3$ の定義は前記式(H)の $Ar^1 \sim Ar^4$ の定義と同様である。以下に式(J)の化合物の具体例を記すがこれらに限定されるものではない。

## 【0165】

## 【化58】



## 【0166】

本発明の有機EL素子の正孔輸送層は第1正孔輸送層(陽極側)と第2正孔輸送層(陰極側)の2層構造にしてもよい。

正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、10～200nmであるのが好ましい。

## 【0167】

本発明の有機EL素子では、正孔輸送層又は第1正孔輸送層の陽極側にアクセプター材

10

20

30

40

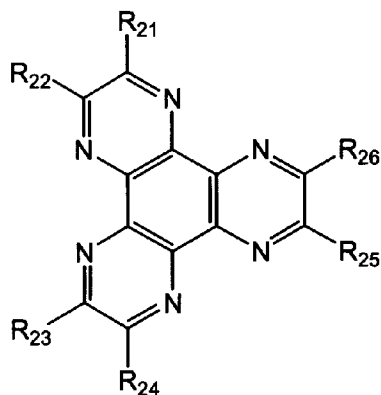
50

料を含有する層を接合してもよい。これにより駆動電圧の低下及び製造コストの低減が期待される。

前記アクセプター材料としては下記式 (K) で表される化合物が好ましい。

【0168】

【化59】



(K)

10

【0169】

(上記式 (K) 中、 $R_{21} \sim R_{26}$  は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立にシアノ基、 $-\text{CONH}_2$ 、カルボキシ基、又は  $-\text{COOR}_{27}$  ( $R_{27}$  は炭素数 1～20 のアルキル基又は炭素数 3～20 のシクロアルキル基を表す) を表す。ただし、 $R_{21}$  及び  $R_{22}$ 、 $R_{23}$  及び  $R_{24}$ 、並びに  $R_{25}$  及び  $R_{26}$  の 1 又は 2 以上の対が一緒になって  $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$  で示される基を形成してもよい。)

20

$R_{27}$  としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アクセプター材料を含有する層の膜厚は特に限定されないが、5～20 nm であるのが好ましい。

【0170】

( $n/p$  ドーピング)

上述の正孔輸送層や電子輸送層においては、特許第 3695714 号明細書に記載されているように、ドナー性材料のドーピング ( $n$ ) やアクセプター性材料のドーピング ( $p$ ) により、キャリア注入能を調整することができる。

30

$n$  ドーピングの代表例としては、電子輸送材料に  $\text{Li}$  や  $\text{Cs}$  等の金属をドーピングする方法が挙げられ、 $p$  ドーピングの代表例としては、正孔輸送材料に  $\text{F}_4\text{TCNQ}$  (2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) 等のアクセプター材料をドーピングする方法が挙げられる。

【0171】

(スペース層)

上記スペース層とは、例えば、蛍光発光層と燐光発光層とを積層する場合に、燐光発光層で生成する励起子を蛍光発光層に拡散させない、あるいは、キャリアバランスを調整する目的で、蛍光発光層と燐光発光層との間に設けられる層である。また、スペース層は、複数の燐光発光層の間に設けることもできる。

40

スペース層は発光層間に設けられるため、電子輸送性と正孔輸送性を兼ね備える材料であることが好ましい。また、隣接する燐光発光層内の三重項エネルギーの拡散を防ぐため、三重項エネルギーが 2.6 eV 以上であることが好ましい。スペース層に用いられる材料としては、上述の正孔輸送層に用いられるものと同様のものが挙げられる。

【0172】

(障壁層)

本発明の有機 EL 素子は、発光層に隣接する部分に、電子障壁層、正孔障壁層、トリプレット障壁層といった障壁層を有することが好ましい。ここで、電子障壁層とは、発光層

50

から正孔輸送層へ電子が漏れることを防ぐ層であり、正孔障壁層とは、発光層から電子輸送層へ正孔が漏れることを防ぐ層である。

トリプレット障壁層は、発光層で生成する三重項励起子が、周辺の層へ拡散することを防止し、三重項励起子を発光層内に閉じ込めることによって三重項励起子の発光ドーパント以外の電子輸送層の分子上でのエネルギー失活を抑制する機能を有する。

トリプレット障壁層を設ける場合、燐光素子においては、発光層中の燐光発光性ドーパントの三重項エネルギーを $E^T_d$ 、トリプレット障壁層として用いる化合物の三重項エネルギーを $E^T_{TB}$ とすると、 $E^T_d < E^T_{TB}$ のエネルギー大小関係であれば、エネルギー関係上、燐光発光性ドーパントの三重項励起子が閉じ込められ（他分子へ移動できなくなり）、該ドーパント上で発光する以外のエネルギー失活経路が断たれ、高効率に発光することができると推測される。ただし、 $E^T_d < E^T_{TB}$ の関係が成り立つ場合であってもこのエネルギー差 $\Delta E^T = E^T_{TB} - E^T_d$ が小さい場合には、実際の素子駆動環境である室温程度の環境下では、周辺の熱エネルギーにより吸熱的にこのエネルギー差 $\Delta E^T$ を乗り越えて三重項励起子が他分子へ移動することが可能であると考えられる。特に燐光発光の場合は蛍光発光に比べて励起子寿命が長いため、相対的に吸熱的励起子移動過程の影響が現れやすくなる。室温の熱エネルギーに対してこのエネルギー差 $\Delta E^T$ は大きい程好ましく、 $0.1 \text{ eV}$ 以上であるとさらに好ましく、 $0.2 \text{ eV}$ 以上であると特に好ましい。一方、蛍光素子においては、国際公開WO 2010/134350 A 1に記載するTTF素子構成のトリプレット障壁層として、本発明の有機EL素子用材料を用いることもできる。

10

20

#### 【0173】

また、トリプレット障壁層を構成する材料の電子移動度は、電界強度 $0.04 \sim 0.5 \text{ MV/cm}$ の範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが望ましい。有機材料の電子移動度の測定方法としては、Time of Flight法等幾つかの方法が知られているが、ここではインピーダンス分光法で決定される電子移動度をいう。

電子注入層は、電界強度 $0.04 \sim 0.5 \text{ MV/cm}$ の範囲において、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが望ましい。これにより陰極からの電子輸送層への電子注入が促進され、ひいては隣接する障壁層、発光層への電子注入も促進し、より低電圧での駆動を可能にするためである。

#### 【実施例】

#### 【0174】

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

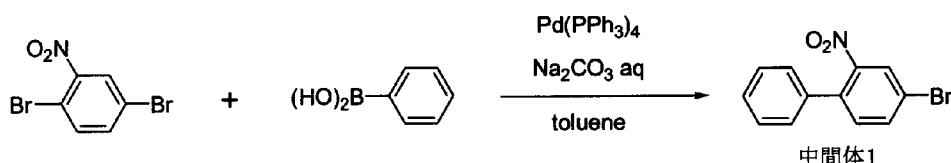
30

#### 【0175】

[有機EL素子用材料の合成]

合成例1（中間体1の合成）

#### 【化60】



40

#### 【0176】

アルゴン気流下、2-ニトロ-1,4-ジブロモベンゼン（ $11.2 \text{ g}$ 、 $40 \text{ mmol}$ ）、フェニルボロン酸（ $4.9 \text{ g}$ 、 $40 \text{ mmol}$ ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ $1.39 \text{ g}$ 、 $1.2 \text{ mmol}$ ）、トルエン（ $120 \text{ mL}$ ）、 $2 \text{ M}$ 炭酸ナトリウム水溶液（ $60 \text{ mL}$ ）を順次加えて8時間加熱還流した。

室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体1（ $6.6 \text{ g}$ 、収率 $59\%$ ）を得た。FD-MS（フィールドディソープションマスペクトル）の分析により、

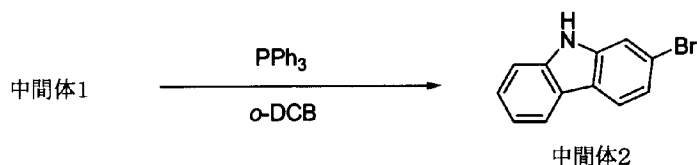
50

中間体 1 と同定した。

【0177】

合成例 2（中間体 2 の合成）

【化 6 1】



10

【0178】

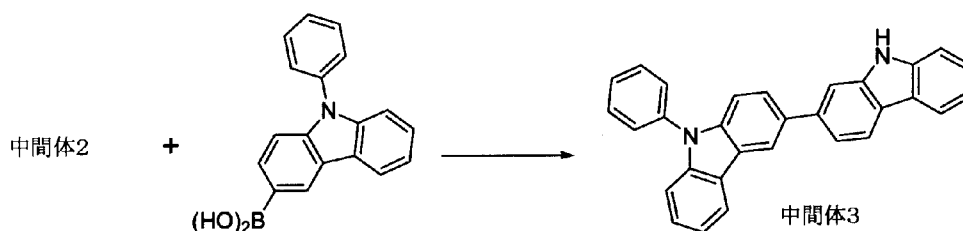
アルゴン気流下、中間体 1（6.6 g、23.7 mmol）、トリフェニルホスフィン（15.6 g、59.3 mmol）、*o*-ジクロロベンゼン（24 mL）を順次加えて 8 時間 180 °C で加熱した。

室温まで反応液を冷却した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 2（4 g、収率 68 %）を得た。FD-MS の分析により、中間体 2 と同定した。

【0179】

合成例 3（中間体 3 の合成）

【化 6 2】



20

【0180】

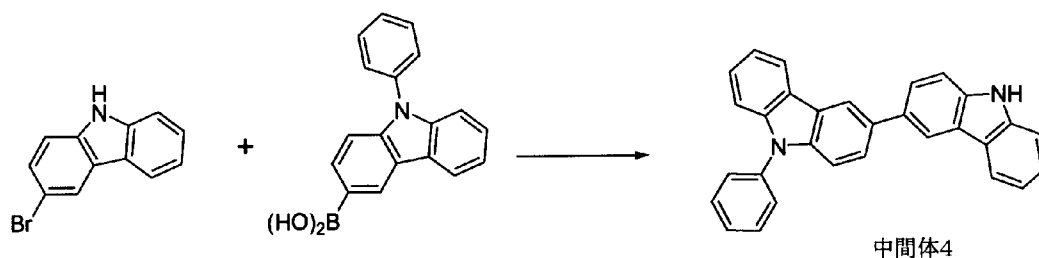
中間体 1 の合成において、2-ニトロ-1,4-ジブロモベンゼンの代わりに中間体 2 を用い、フェニルボロン酸の代わりに 9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。FD-MS の分析により、中間体 3 と同定した。

30

【0181】

合成例 4（中間体 4 の合成）

【化 6 3】



40

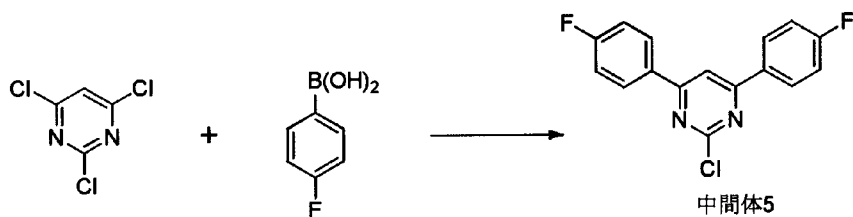
【0182】

中間体 1 の合成において、2-ニトロ-1,4-ジブロモベンゼンの代わりに 3-ブロモカルバゾールを用い、フェニルボロン酸の代わりに 9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。FD-MS の分析により、中間体 4 と同定した。

【0183】

合成例 5（中間体 5 の合成）

【化 6 4】



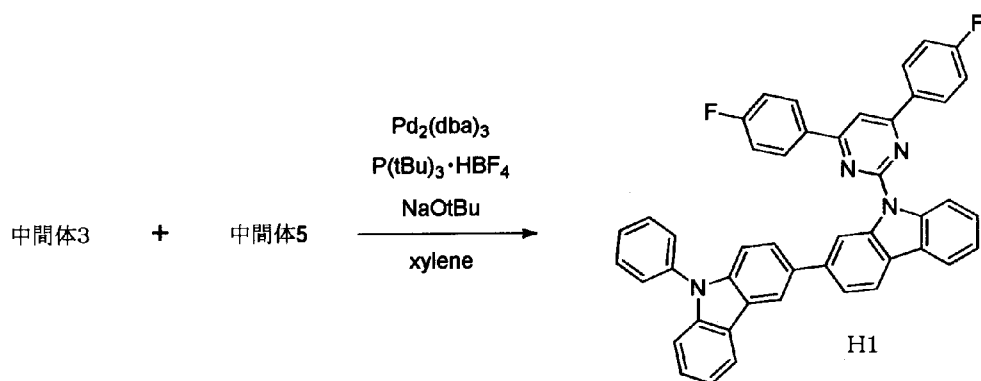
【0184】

中間体 1 の合成において、2-ニトロ-1,4-ジブロモベンゼンの代わりに2,4,6-トリクロロピリミジンを用い、フェニルボロン酸の代わりにp-フルオロフェニルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。FD-M Sの分析により、中間体5と同定した。

【0185】

合成例 6 (化合物 H 1 の合成)

【化 6 5】



【0186】

アルゴン気流下、中間体 3 (4.1 g、10 mmol)、中間体 5 (3.6 g、12 mmol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0.183 g、0.20 mmol)、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボウ酸塩 (0.15 g、0.52 mmol)、tert-ブトキシナトリウム (1.9 g、20 mmol)、無水キシレン (50 mL) を順次加えて8時間加熱還流した。

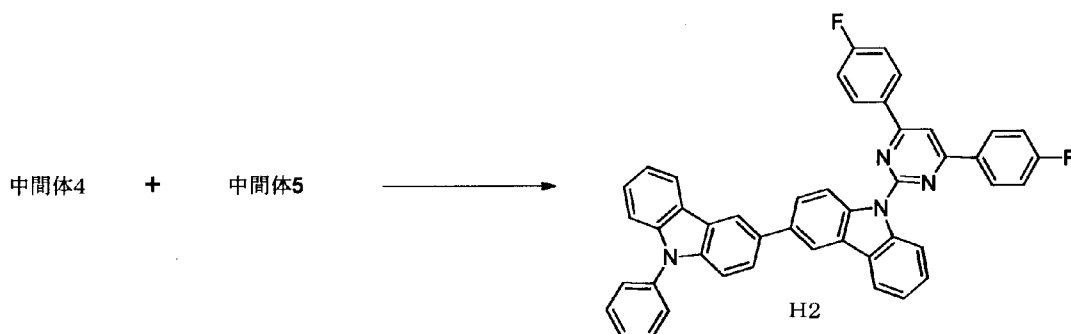
室温まで反応液を冷却した後、有機層を分離し、有機溶媒を減圧下留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、5.4 gの黄白色固体 (H1) を得た。得られた化合物について、FD-M Sを以下に示す。

FDMS, calcd for  $C_{47}H_{29}N_5=674$ , found  $m/z=674$  ( $M^+$ )

【0187】

合成例 7 (化合物 H 2 の合成)

【化 6 6】



【0188】

合成例 1 において、中間体 3 の代わりに中間体 4 を用いて同様の方法で合成した。得られた化合物について、FDMS を以下に示す。

FDMS, calcd for  $C_{47}H_{29}N_5=674$ , found  $m/z=674$  (M+)

【0189】

[有機 EL 素子の作製及び発光性能評価]

#### 実施例 1

(有機 EL 素子の製造)

25mm×75mm×厚さ1.1mmのITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック株式会社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行った。

洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして下記電子受容性（アクセプター）化合物C-1を蒸着し、膜厚5nmの化合物C-1膜を成膜した。この化合物C-1膜上に、第1正孔輸送材料として下記芳香族アミン誘導体（化合物X1）を蒸着し、膜厚65nmの第1正孔輸送層を成膜した。第1正孔輸送層の成膜に続けて、第2正孔輸送材料として下記芳香族アミン誘導体（化合物X2）を蒸着し、膜厚10nmの第2正孔輸送層を成膜した。

さらに、この第2正孔輸送層上に、ホスト材料として化合物H1と、燐光発光材料として下記化合物Ir(bzq)<sub>3</sub>とを共蒸着し、膜厚25nmの燐光発光層を成膜した。発光層内における化合物Ir(bzq)<sub>3</sub>の濃度は10.0質量%であった。この共蒸着膜は発光層として機能する。

そして、この発光層成膜に続けて下記化合物ETを膜厚35nmで成膜した。この化合物ET膜は電子輸送層として機能する。

次に、LiFを電子注入性電極（陰極）として成膜速度0.1オングストローム/minで膜厚を1nmとした。このLiF膜上に金属Alを蒸着させ、金属陰極を膜厚80nmで形成し有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子について、電流密度50mA/cm<sup>2</sup>における駆動時の素子性能（80%寿命（低電流駆動で、輝度が初期輝度の80%まで低下するまでの時間））を評価した。結果を表1に示す。

以下に、実施例及び比較例で使用した化合物を示す。

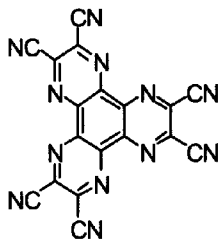
【0190】

10

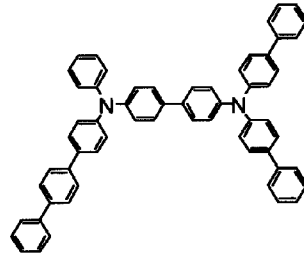
20

30

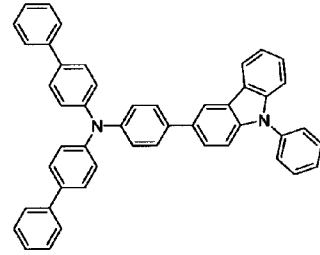
## 【化 6 7】



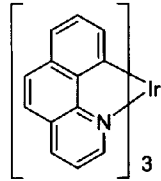
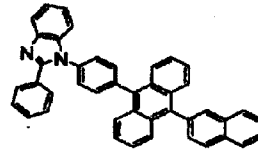
C - 1



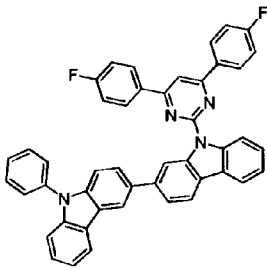
X 1



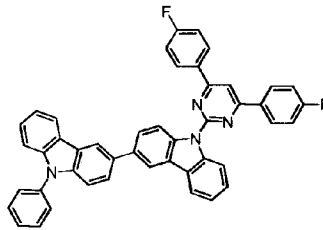
X 2

I r ( b z q ) <sub>3</sub>

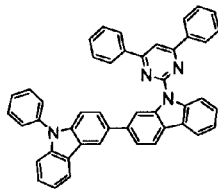
E T



H 1



H 2



F 1

## 【 0 1 9 1 】

実施例 2 及び比較例 1

実施例 1 において、発光層のホスト化合物 H 1 を用いる代わりに、実施例 2 では化合物 H 2、比較例 1 では化合物 F 1 を用いて発光層を形成した以外は実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

実施例 1 と同様にして素子性能を評価した結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

|       | 発光層<br>ホスト材料 | 80%寿命<br>(時間) |
|-------|--------------|---------------|
| 実施例 1 | 化合物 H1       | 500           |
| 実施例 2 | 化合物 H2       | 500           |
| 比較例 1 | 化合物 F1       | 350           |

10

## 【0193】

表 1 より、カルバゾール誘導体からなる中心骨格の末端に置換基 X (—F) で置換されたアジン環を有する化合物 H 1 ～ H 2 を発光層のホスト材料として用いた実施例 1 ～ 2 の有機 EL 素子は、同様の中心骨格であるが末端が置換基 X で置換されていない化合物 F 1 を用いた比較例 1 の有機 EL 素子に対して、寿命が長い。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0194】

以上詳細に説明したように、本発明の有機 EL 素子用材料は、寿命が長い有機 EL 素子を実現する材料として有用である。

20

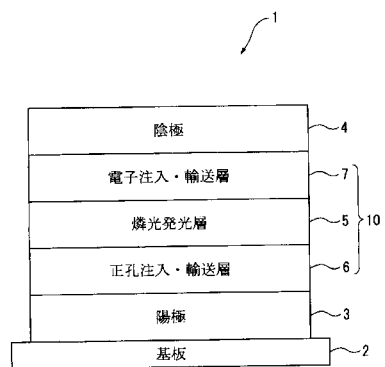
## 【符号の説明】

## 【0195】

- 1 有機エレクトロルミネッセンス素子
- 2 基板
- 3 陽極
- 4 陰極
- 5 燐光発光層
- 6 正孔注入・輸送層
- 7 電子注入・輸送層
- 10 有機薄膜層

30

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 栄田 暢

千葉県袖ヶ浦市上泉1 2 8 0 番地

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC03 CC21 DD53 DD59 DD64 DD67 DD68 DD69  
4C063 AA03 BB02 CC29 DD08 EE10

|                |                                                                                                                                                                                                          |         |            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 用于有机电致发光器件和有机电致发光器件的材料                                                                                                                                                                                   |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2014072417A</a>                                                                                                                                                                            | 公开(公告)日 | 2014-04-21 |
| 申请号            | JP2012217991                                                                                                                                                                                             | 申请日     | 2012-09-28 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 出光兴产株式会社                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 出光兴产株式会社                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| [标]发明人         | 水木由美子<br>藪ノ内伸浩<br>塩見拓史<br>西村和樹<br>栄田暢                                                                                                                                                                    |         |            |
| 发明人            | 水木 由美子<br>藪ノ内 伸浩<br>塩見 拓史<br>西村 和樹<br>栄田 暢                                                                                                                                                               |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C09K11/06 C07D403/14                                                                                                                                                                           |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/0072 C07D403/14 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 C09K2211/185 H01L51/0067 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 |         |            |
| FI分类号          | H05B33/14.B C09K11/06.690 C09K11/06.660 C07D403/14                                                                                                                                                       |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC03 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 4C063/AA03 4C063/BB02 4C063/CC29 4C063/DD08 4C063/EE10                                     |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                |         |            |

# 摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光元件用材料，其由具有特定结构的化合物构成，其中，中心骨架中含有特定的取代基;和有机电致发光元件，其包括在正电极和负电极之间的包括发光层的有机薄膜层，并且其特征在于包括一个或多个有机薄膜层，所述有机薄膜层包含用于有机电致发光元件的材料。。该有机电致发光元件具有长的使用寿命，并且上述用于有机电致发光元件的材料能够实现该有机电致发光元件。

