

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5898683号
(P5898683)

(45) 発行日 平成28年4月6日 (2016.4.6)

(24) 登録日 平成28年3月11日 (2016.3.11)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

H O 5 B 33/22 B

C O 7 D 209/86 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

C O 7 D 405/14 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

C O 7 D 409/14 (2006.01)

C O 7 D 209/86 C S P

請求項の数 24 (全 84 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-530449 (P2013-530449)

(86) (22) 出願日 平成24年12月4日 (2012.12.4)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2012/081375

(87) 国際公開番号 W02013/084881

(87) 国際公開日 平成25年6月13日 (2013.6.13)

審査請求日 平成27年3月2日 (2015.3.2)

(31) 優先権主張番号 特願2011-266238 (P2011-266238)

(32) 優先日 平成23年12月5日 (2011.12.5)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2012-83146 (P2012-83146)

(32) 優先日 平成24年3月30日 (2012.3.30)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

(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 伊藤 光則

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 井上 哲也

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 日比野 茎子

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

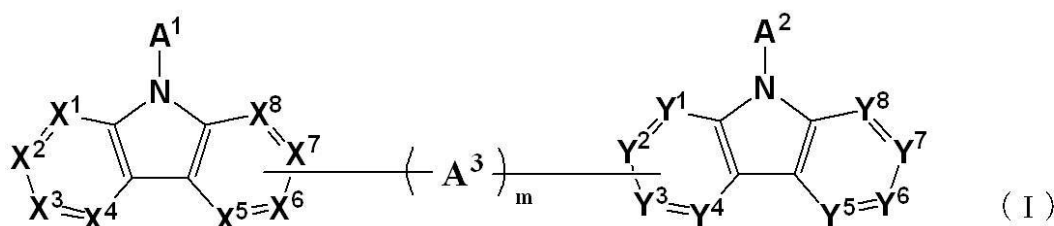
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【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、

A¹ および A² 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 ~ 30 の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のジベンゾフラン環または置換もしくは無置換のジベンゾチオフェン環から形成される基を表す。

A³ は、置換もしくは無置換の、フェニレン基、シクロペンテニレン基、シクロペンタジエニレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ピロリレン基、ピラジニレン基、ピリジニレン基、フリレン基またはチオフェニレン基を表す。

ただし、A¹、A² および A³ において、置換し得る置換基は、ハロゲン原子、シアノ

20

基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルシリル基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリアルオキシ基、炭素数 6 ~ 30 のアリアルシリル基、炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基、環形成原子数 5 ~ 30 のヘテロアリアル基、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またはフルオランテニル基である。

m は、0 ~ 3 の整数を表す。

$X^1 \sim X^8$ および $Y^1 \sim Y^8$ は、それぞれ独立に、N または CR^a を表す。

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またはハロゲン原子を表す。ただし、 $X^5 \sim X^8$ の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^4$ の 1 つは、 A^3 を介してもしくは直接結合しており、その結合位置は、 $X^6 - (A^3)_m - Y^3$ 、 $X^6 - (A^3)_m - Y^2$ 、 $X^6 - (A^3)_m - Y^4$ 、 $X^7 - (A^3)_m - Y^3$ 、 $X^5 - (A^3)_m - Y^3$ 、 $X^7 - (A^3)_m - Y^2$ 、 $X^7 - (A^3)_m - Y^4$ 、 $X^5 - (A^3)_m - Y^2$ 、又は $X^5 - (A^3)_m - Y^4$ である。

さらに、式 (I) は、下記 (i)、(ii) の少なくともいずれかを満たす。

(i) A^1 、 A^2 の少なくとも 1 つが、シアノ基で置換された環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、シアノ基で置換されたジベンゾフラン環またはシアノ基で置換されたジベンゾチオフェン環から形成される基であり、且つ、いずれもシアノ基以外の置換基を有していてもよい。

(ii) $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ の少なくとも 1 つは CR^a であり、 $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ における R^a の少なくとも 1 つはシアノ基で置換された環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、またはシアノ基で置換された環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基であり、且つ、いずれもシアノ基以外の置換基を有していてもよい。

ただし、 R^a が複数存在する場合、複数の R^a はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【請求項 2】

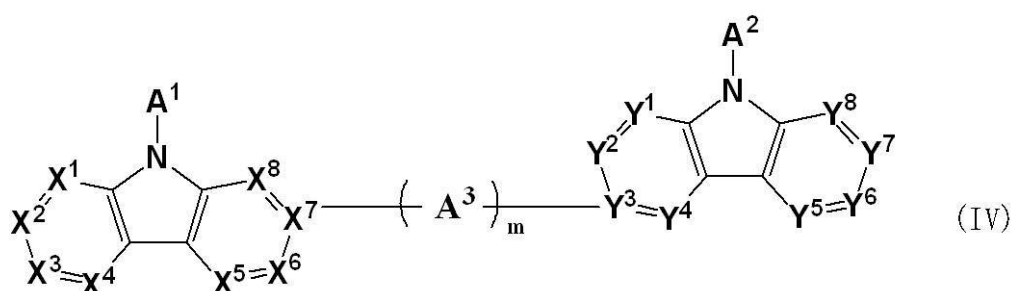
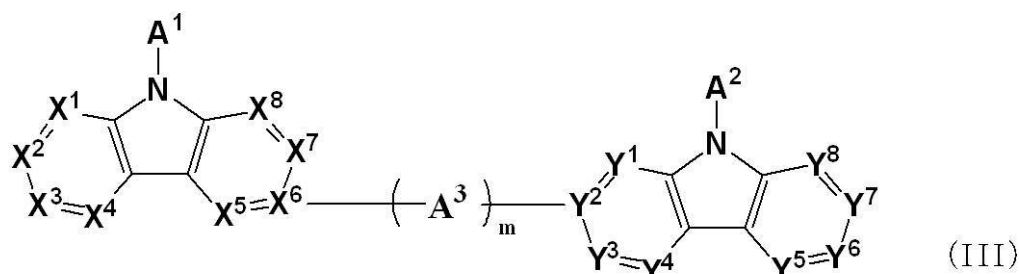
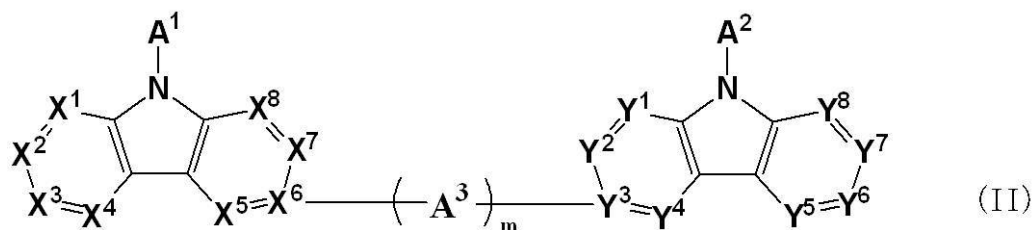
下記式 (II)、(III)、(IV) のいずれかで表される、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

10

20

30

【化 2】



(式(II)～(IV)中、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $A^1 \sim A^3$ および m は、それぞれ、前記式(I)における $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $A^1 \sim A^3$ および m と同じである。さらに、式(II)、(III)、(IV)は、前記式(I)における前記(i)または前記(ii)の少なくともいずれかの条件を満たす。)

【請求項 3】

前記(i)を満たし、前記(ii)を満たさない請求項1又は2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 4】

前記(ii)を満たし、前記(i)を満たさない請求項1又は2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 5】

A^1 および A^2 の少なくとも1つが、シアノ基で置換されたフェニル基、シアノ基で置換されたナフチル基、シアノ基で置換されたフェナントリル基、またはシアノ基で置換されたジベンゾフラン環もしくはシアノ基で置換されたジベンゾチオフェン環から形成される基、シアノ基で置換されたビフェニル基、シアノ基で置換されたターフェニル基、シアノ基で置換された9,9-ジフェニルフルオレニル基、シアノ基で置換された9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル基、シアノ基で置換された9,9-ジメチルフルオレニル基、またはシアノ基で置換されたトリフェニレニル基である請求項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。

【請求項 6】

A^1 がシアノ基で置換されており、 A^2 がシアノ基で置換されていない請求項1～3及び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】

A^2 が、置換もしくは無置換の、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、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またはフルオランテニル基であるか、置換もしくは無置換のジベンゾフラン環または置

10

20

30

40

50

換もしくは無置換のジベンゾチオフエン環から形成される基である、請求項 6 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 8】

A³ が、置換もしくは無置換のフェニレン基である、請求項 1 ~ 7 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】

R^a が、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の、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、スピロピフルオレニル基もしくはフルオランテニル基、または置換もしくは無置換の、ジベンゾフラン環、カルバゾール環もしくはジベンゾチオフエン環から形成される基、または置換もしくは無置換の、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、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、またはフッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素である、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】

R^a において、置換し得る置換基が、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルシリル基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、炭素数 6 ~ 30 のアリールシリル基、炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基、及び環形成原子数 5 ~ 30 のヘテロアリール基であり、該置換基はさらに置換基を有さない、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。

【請求項 11】

R^a において、置換し得る置換基が、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ基、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、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、ベンジル基、2 - フェニルプロパン - 2 - イル基、1 - フェニルエチル基、2 - フェニルエチル基、1 - フェニルイソプロピル基、2 - フェニルイソプロピル基、フェニル - t - ブチル基、α - ナフチルメチル基、1 - α - ナフチルエチル基、2 - α - ナフチルエチル基、1 - α - ナフチルイソプロピル基、2 - α - ナフチルイソプロピル基、β - ナフチルメチル基、1 - β - ナフチルエチル基、2 - β - ナフチルエチル基、1 - β - ナフチルイソプロピル基、2 - β - ナフチルイソプロピル基、1 - ピロリルメチル基、2 - (1 - ピロリル)エチル基、p - メチルベンジル基、m - メチルベンジル基、o - メチルベンジル基、p - クロロベンジル基、m - クロロベンジル基、o - クロロベンジル基、p - ブロモベンジル基、m - ブロモベンジル基、o - ブロモベンジル基、p - ヨードベンジル基、m - ヨードベンジル基、o - ヨードベンジル基、p - ヒドロキシベンジル基、m - ヒドロキシベンジル基、o - ヒドロキシベンジル基、p - アミノベンジル基、m - アミノベンジル基、o - アミノベンジル基、p - ニトロベンジル基、m - ニトロベンジル基、o - ニトロベンジル基、p - シアノベンジル基、m - シアノベンジル

基、 α -シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基もしくは1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基、またはピロール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、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、ジオキサソール環、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、チオフエン環、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、ジベンゾフラン環もしくはベンゾ[*c*]ジベンゾフラン環から形成される基、またはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、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もしくはフルオランテニル基であり、該置換基はさらに置換基を有さない、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。

10

【請求項12】

R^aにおいて、置換し得る置換基が、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ基、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、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もしくはジメチルエチルシリル基、またはピロール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ジベンゾチオフエン環、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、カルバゾール環、フラン環、チオフエン環、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、ジベンゾフラン環もしくはベンゾ[*c*]ジベンゾフラン環から形成される基、またはフェニル基もしくはナフチル基であり、該置換基はさらに置換基を有さない、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。

20

【請求項13】

X¹~X⁴およびY⁵~Y⁸の少なくとも1つはCR^aであり、X¹~X⁴およびY⁵~Y⁸におけるR^aの少なくとも1つはシアノ基で置換されたフェニル基、シアノ基で置換されたナフチル基、シアノ基で置換されたフェナントリル基、またはシアノ基で置換されたジベンゾフラン環もしくはシアノ基で置換されたジベンゾチオフエン環から形成される基、シアノ基で置換されたビフェニル基、シアノ基で置換されたターフェニル基、シアノ基で置換された9,9-ジフェニルフルオレニル基、シアノ基で置換された9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル基、シアノ基で置換された9,9-ジメチルフルオレニル基、またはシアノ基で置換されたトリフェニレニル基である請求項1、2及び4~8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。

30

【請求項14】

mが0である請求項1~13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】

mが1である請求項1~13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16】

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1~15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を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項17】

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16に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項18】

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

50

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 16 又は 17 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 19】

前記陰極と前記発光層との間に、前記発光層に隣接する層を有し、前記発光層に隣接する層が、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 16 ~ 18 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。

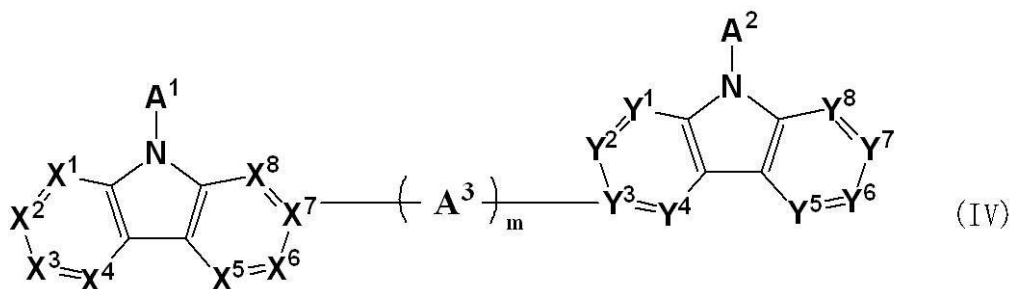
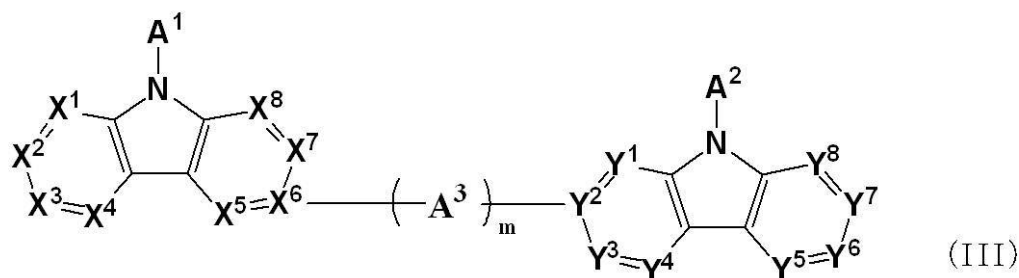
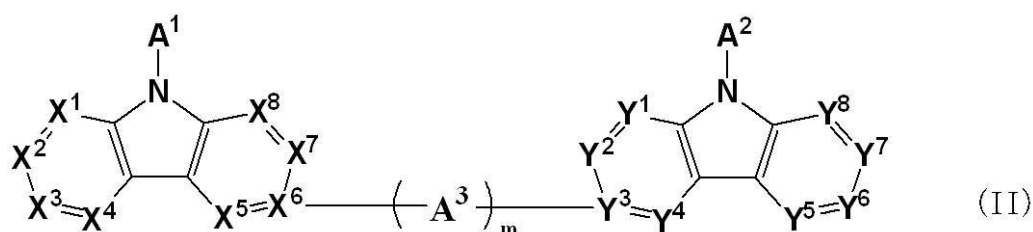
【請求項 20】

前記陰極と前記発光層との間に、前記発光層に隣接する障壁層を有し、前記障壁層が請求項 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を含有する請求項 16 ~ 18 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。

【請求項 21】

下記式 (II)、(III)、(IV) のいずれか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 (II)、(III)、(IV) 中、

A^1 は、シアノ基で置換されたフェニル基、シアノ基で置換されたナフチル基、シアノ基で置換されたフェナントリル基、またはシアノ基で置換されたジベンゾフラン環もしくはジベンゾチオフェン環から形成される基、シアノ基で置換されたピフェニル基、シアノ基で置換されたターフェニル基、シアノ基で置換された 9, 9 - ジフェニルフルオレニル基、シアノ基で置換された 9, 9' - スピロビ [9 H - フルオレン] - 2 - イル基、シアノ基で置換された 9, 9 - ジメチルフルオレニル基、またはシアノ基で置換されたトリフェニレニル基を表す。

A^2 は、無置換の、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、またはジベンゾフラン環もしくはジベンゾチオフェン環から形成される基を表す。

A^3 は、無置換の、フェニレン基、シクロペンテニレン基、シクロペンタジエニレン基

、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ピロリレン基、ピラジニレン基、ピリジニレン基、フリレン基またはチオフェニレン基を表す。

mは、0～3の整数を表す。

$X^1 \sim X^8$ および $Y^1 \sim Y^8$ は、それぞれ独立に、NまたはC R^aを表す。

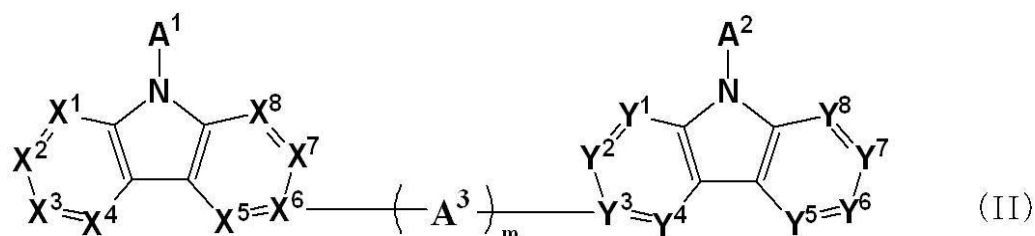
R^aは、それぞれ独立に、水素原子、無置換の、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレニル基もしくはフルオランテニル基、無置換の、ジベンゾフラン環、カルバゾール環もしくはジベンゾチオフェン環から形成される基、または無置換の、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基もしくはプロピルジメチルシリル基、またはフッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素を表す。

ただし、R^aが複数存在する場合、複数のR^aはそれぞれ同一でも異なってもよい。

【請求項 2 2】

下記式(II)で表される、請求項 2 1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 4】



[式(II)中、mは0であり、 $X^1 \sim X^8$ および $Y^1 \sim Y^8$ はC R^aを表す。A¹、A²、A³およびR^aは、請求項 2 1に記載のとおりである。]

【請求項 2 3】

A¹が、シアノ基で置換されたフェニル基、シアノ基で置換されたナフチル基、シアノ基で置換されたフェナントリル基、またはシアノ基で置換されたジベンゾフラン環もしくはシアノ基で置換されたジベンゾチオフェン環から形成される基、シアノ基で置換されたビフェニル基、シアノ基で置換された9,9-ジフェニルフルオレニル基、シアノ基で置換された9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル基、シアノ基で置換された9,9-ジメチルフルオレニル基、またはシアノ基で置換されたトリフェニレニル基を表し、

A²が、無置換の、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、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、またはジベンゾフラン環もしくはジベンゾチオフェン環から形成される基を表し、

R^aが水素原子を表す、請求項 2 1又は2 2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 2 4】

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 2 1～2 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を含有する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】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およ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用いるため、有機EL素子の内部量子効率率は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率が100%まで高められることが知られている。

10

【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。

20

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 π 電子雲の広がりが大きいので、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。

30

【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。

40

以上のような理由より、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

50

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。特許文献１に記載の化合物は、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、依然として有機ＥＬ素子の発光効率向上が求められており、より高い発光効率を実現可能な有機ＥＬ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】

10

【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、発光効率が良好な有機エレクトロルミネッセンス素子を実現可能な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、および有機エレクトロルミネッセンス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】

20

【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、下記式（Ⅰ）で表される中心骨格に、シアノ基で置換された芳香族炭化水素基又はシアノ基で置換された複素環基が特定の位置で結合した構造の化合物を有機ＥＬ素子用材料として用いることにより、優れた発光効率の有機ＥＬ素子を実現可能であることを見出し、本発明に至った。

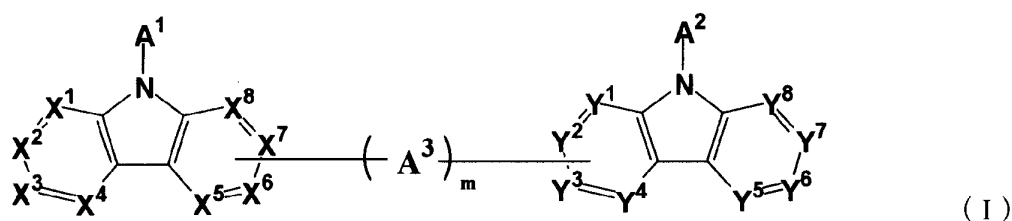
【００１０】

すなわち、本発明は、以下の発明を提供するものである。

１．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】

30



〔式（Ⅰ）中、

A^1 および A^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６～３０の芳香族炭化水素基、また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。

40

A^3 は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６以下の単環炭化水素基、または置換もしくは無置換の環形成原子数６以下の単環複素環基を表す。

m は、０～３の整数を表す。

$X^1 \sim X^8$ および $Y^1 \sim Y^8$ は、それぞれ独立に、 N または CR^a を表す。

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またはハロゲン原子を表す。ただし、 $X^5 \sim X^8$ の１つと、 $Y^1 \sim Y^4$ の１つは、 A^3 を介してもしくは直接結合している。

さらに、式（Ⅰ）は、下記（ⅰ）、（ⅱ）の少なくともいずれかを満たす。

50

(i) A^1 、 A^2 の少なくとも1つが、シアノ基で置換された環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、またはシアノ基で置換された環形成原子数5～30の複素環基である。

(i i) $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ の少なくとも1つは CR^a であり、 $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ における R^a の少なくとも1つはシアノ基で置換された環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、またはシアノ基で置換された環形成原子数5～30の複素環基である。

ただし、 R^a が複数存在する場合、複数の R^a はそれぞれ同一でも異なってもよい。

]

2. 前記 A^1 及び A^2 で表される環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基または環形成原子数5～30の複素環基が置換基を有する場合、該置換基が、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のハロアルキル基、炭素数1～20のハロアルコキシ基、炭素数1～10のアルキルシリル基、環形成炭素数6～30のアリール基、環形成炭素数6～30のアリールオキシ基、炭素数6～30のアラルキル基及び環形成原子数5～30のヘテロアリール基から選択される一種以上である上記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

10

3. 前記(i)を満たし、前記(i i)を満たさない上記1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

4. 前記(i i)を満たし、前記(i)を満たさない上記1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

5. 前記(i)および前記(i i)を満たす上記1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

20

6. A^1 および A^2 の少なくとも1つが、シアノ基で置換されたフェニル基、シアノ基で置換されたナフチル基、シアノ基で置換されたフェナントリル基、シアノ基で置換されたジベンゾフラニル基、シアノ基で置換されたジベンゾチオフェニル基、シアノ基で置換されたピフェニル基、シアノ基で置換されたターフェニル基、シアノ基で置換された9,9-ジフェニルフルオレニル基、シアノ基で置換された9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル基、シアノ基で置換された9,9-ジメチルフルオレニル基、またはシアノ基で置換されたトリフェニレニル基である上記1～3及び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. A^1 がシアノ基で置換されており、 A^2 がシアノ基で置換されて上記1～3、5及び6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

8. $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ の少なくとも1つは CR^a であり、 $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ における R^a の少なくとも1つはシアノ基で置換されたフェニル基、シアノ基で置換されたナフチル基、シアノ基で置換されたフェナントリル基、シアノ基で置換されたジベンゾフラニル基、シアノ基で置換されたジベンゾチオフェニル基、シアノ基で置換されたピフェニル基、シアノ基で置換されたターフェニル基、シアノ基で置換された9,9-ジフェニルフルオレニル基、シアノ基で置換された9,9'-スピロビ[9H-フルオレン]-2-イル基、シアノ基で置換された9,9-ジメチルフルオレニル基、またはシアノ基で置換されたトリフェニレニル基である上記1、4及び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. X^6 と Y^3 が、 A^3 を介してもしくは直接結合している上記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. X^6 と Y^2 が、 A^3 を介してもしくは直接結合している上記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。

11. X^7 と Y^3 が、 A^3 を介してもしくは直接結合している上記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。

12. m が0である上記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. m が1である上記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。

50

１４．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１～１３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。

１５．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１４に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１６．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１４または１５に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１７．前記陰極と前記発光層との間に、前記発光層に隣接する層を有し、前記発光層に隣接する層が、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１４～１６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。

10

１８．前記陰極と前記発光層との間に、前記発光層に隣接する障壁層を有し、前記障壁層が上記１～１３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上記１４～１６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。

【発明の効果】

【００１１】

本発明によれば、発光効率が良好な有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれ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ことができる。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

20

【図１】図１は本発明の有機ＥＬ素子の一例を示す概略断面図である。

【図２】図２は本発明の有機ＥＬ素子用材料に係る化合物１のＨＯＭＯおよびＬＵＭＯの分子軌道計算結果を示す図である。

【図３】図３は本発明の有機ＥＬ素子用材料に係る化合物２のＨＯＭＯおよびＬＵＭＯの分子軌道計算結果を示す図である。

【図４】図４は特許文献２に記載の化合物ａのＨＯＭＯおよびＬＵＭＯの分子軌道計算結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

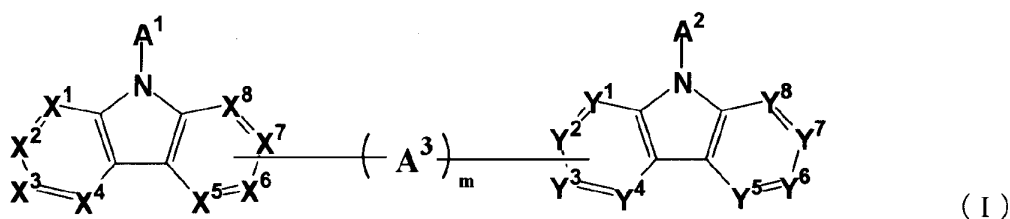
【００１３】

（有機エレクトロルミネッセンス素子用材料）

30

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２】



40

【００１４】

〔式（Ⅰ）中、

A^1 および A^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６～３０の芳香族炭化水素基、また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。

A^3 は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６以下の単環炭化水素基、または置換もしくは無置換の環形成原子数６以下の単環複素環基を表す。

m は、０～３の整数を表す。

$X^1 \sim X^8$ および $Y^1 \sim Y^8$ は、それぞれ独立に、 N または CR^a を表す。

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

50

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またはハロゲン原子を表す。ただし、 $X^5 \sim X^8$ の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^4$ の 1 つは、 A^3 を介してもしくは直接結合している。

さらに、式 (I) は、下記 (i)、(ii) の少なくともいずれかを満たす。

(i) A^1 、 A^2 の少なくとも 1 つが、シアノ基で置換された環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、またはシアノ基で置換された環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基である。

(ii) $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ の少なくとも 1 つは CR^a であり、 $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ における R^a の少なくとも 1 つはシアノ基で置換された環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、またはシアノ基で置換された環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基である。

ただし、 R^a が複数存在する場合、複数の R^a はそれぞれ同一でも異なってもよい。

]

なお、式 (I) 中、シアノ基で置換された環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、シアノ基で置換された環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基は、さらに、シアノ基以外の置換基を有していてもよい。

また、前記 m は好ましくは 0 ~ 2 であり、より好ましくは 0 又は 1 である。 m が 0 である場合、 $X^5 \sim X^8$ の 1 つと、 $Y^1 \sim Y^4$ の 1 つは、単結合を介して結合する。

【0015】

前記 A^1 、 A^2 および R^a の示す環形成炭素数 6 ~ 30 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、ピフェニル基、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く、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ピフェニル-2-イル基、ピフェニル-3-イル基、ピフェニル-4-イル基、フェナントレン-9-イル基、フェナントレン-3-イル基、フェナントレン-2-イル基、トリフェニレン-2-イル基、9,9-ジメチルフルオレン-2-イル基、フルオランテン-3-イル基がさらに好ましい。

【0016】

前記 A^1 、 A^2 および R^a の示す環形成原子数 5 ~ 30 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く、ジベンゾフラン-2-イル基、ジベンゾフラン-4-イル基、9-フェニルカルバゾール-3-イル基、9-フェニルカルバゾール-2-イル基、ジベンゾチオフェン-2-イル基、ジベンゾチオフェン-4-イル基がさらに好ましい。

【0017】

前記 A^3 の示す環形成炭素数 6 以下の単環炭化水素基の例としては、フェニレン基、シ

10

20

30

40

50

クロペンテニレン基、シクロペンタジエニレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基等が挙げられ、フェニレン基が好ましい。

前記 A³の示す環形成原子数 6 以下の単環複素環基の例としては、ピロリレン基、ピラジニレン基、ピリジニレン基、フリレン基、チオフェニレン基等が挙げられる。

【0018】

前記 R^aの示す炭素数 1 ~ 30 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。

【0019】

前記 R^a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。

【0020】

前記 R^a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。

また、前記 R^aとしては、水素原子、または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も好ましい。

【0021】

上記及び後述する「置換もしくは無置換」及び「置換基を有していてもよい」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。

【0022】

上記任意の置換基として用いられる炭素数 1 ~ 20 のアルキル基の具体例としては、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 - メチルペンチル基等が挙げられる。

上記任意の置換基として用いられる炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等が挙げられる。

上記任意の置換基として用いられる炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基の具体例としては、アルキル部位が前記アルキル基である基が挙げられる。

上記任意の置換基として用いられる炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基の具体例としては、前記したアルキル基の一部または全部の水素原子が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

上記任意の置換基として用いられる炭素数 1 ~ 20 のハロアルコキシ基の具体例としては、前記したアルコキシ基の一部または全部の水素原子が、ハロゲン原子で置換された基が挙げられる。

上記任意の置換基として用いられる炭素数 1 ~ 10 のアルキルシリル基の具体例としては、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等が挙げられる。

10

【 0 0 2 3 】

上記任意の置換基として用いられる環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基の具体例としては、前記 A¹、A²及び R^aの示す芳香族炭化水素基と同じものが挙げられる。

上記任意の置換基として用いられる環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基の具体例としては、アリール部位が前記芳香族炭化水素基である基が挙げられる。

上記任意の置換基として用いられる炭素数 6 ~ 30 のアリールシリル基の具体例としては、フェニルジメチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、ジフェニル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る。

20

上記任意の置換基として用いられる炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、2 - フェニルプロパン - 2 - イル基、1 - フェニルエチル基、2 - フェニルエチル基、1 - フェニルイソプロピル基、2 - フェニルイソプロピル基、フェニル - t - ブチル基、α - ナフチルメチル基、1 - α - ナフチルエチル基、2 - α - ナフチルエチル基、1 - α - ナフチルイソプロピル基、2 - α - ナフチルイソプロピル基、β - ナフチルメチル基、1 - β - ナフチルエチル基、2 - β - ナフチルエチル基、1 - β - ナフチルイソプロピル基、2 - β - ナフチルイソプロピル基、1 - ピロリルメチル基、2 - (1 - ピロリル)エチル基、p - メチルベンジル基、m - メチルベンジル基、o - メチルベンジル基、p - クロロベンジル基、m - クロロベンジル基、o - クロロベンジル基、p - ブロモベンジル基、m - ブロモベンジル基、o - ブロモベンジル基、p - ヨードベンジル基、m - ヨードベンジル基、o - ヨードベンジル基、p - ヒドロキシベンジル基、m - ヒドロキシベンジル基、o - ヒドロキシベンジル基、p - アミノベンジル基、m - アミノベンジル基、o - アミノベンジル基、p - ニトロベンジル基、m - ニトロベンジル基、o - ニトロベンジル基、p - シアノベンジル基、m - シアノベンジル基、o - シアノベンジル基、1 - ヒドロキシ - 2 - フェニルイソプロピル基、1 - クロロ - 2 - フェニルイソプロピル基等が挙げられる。

30

上記任意の置換基として用いられる環形成原子数 5 ~ 30 のヘテロアリール基の具体例としては、前記 A¹、A²及び R^aの示す複素環基と同じものが挙げられる。

40

【 0 0 2 4 】

上記任意の置換基としては、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、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 のヘテロアリール基が好ましく、フッ素原子、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、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、フルオラントニル基、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、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より好ましい。

上記任意の置換基は、さらに置換基を有していてもよく、その具体例は上記任意の置換

50

基と同様である。

上記一般式 (A) において、前記 A^1 及び A^2 で表される環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基または環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基が置換基を有する場合、該置換基が、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルシリル基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリール基、環形成炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、炭素数 6 ~ 30 のアラルキル基及び環形成原子数 5 ~ 30 のヘテロアリール基から選択される一種以上であることが好ましい。これらの前記 A^1 及び A^2 で表される基における置換基の具体例としては、上記任意の置換基として挙げたものと同じものが挙げられる。

10

上記一般式 (A) において、 A^1 および A^2 の少なくとも 1 つが、シアノ基で置換された環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又はシアノ基で置換された環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基であることが好ましく、また、 $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ の少なくとも 1 つが CR^a であり、 $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ における R^a の少なくとも 1 つが、シアノ基で置換された環形成炭素数 6 ~ 30 の芳香族炭化水素基、又はシアノ基で置換された環形成原子数 5 ~ 30 の複素環基であることが好ましい。

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

本発明において、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。

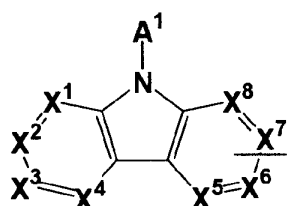
20

【0025】

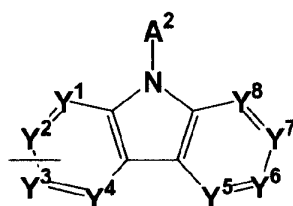
本発明の有機 EL 素子用材料は、下記式 (a)、(b) で表される基が $-(A^3)_m-$ を介して連結されており、その結合位置は前記 $X^5 \sim X^8$ のいずれか 1 つと前記 $Y^1 \sim Y^4$ のいずれか 1 つである。具体的には、 $X^6 - (A^3)_m - Y^3$ 、 $X^6 - (A^3)_m - Y^2$ 、 $X^6 - (A^3)_m - Y^4$ 、 $X^6 - (A^3)_m - Y^1$ 、 $X^7 - (A^3)_m - Y^3$ 、 $X^5 - (A^3)_m - Y^3$ 、 $X^8 - (A^3)_m - Y^3$ 、 $X^7 - (A^3)_m - Y^2$ 、 $X^7 - (A^3)_m - Y^4$ 、 $X^7 - (A^3)_m - Y^1$ 、 $X^5 - (A^3)_m - Y^2$ 、 $X^8 - (A^3)_m - Y^2$ 、 $X^8 - (A^3)_m - Y^4$ 、 $X^8 - (A^3)_m - Y^1$ 、 $X^5 - (A^3)_m - Y^1$ 、 $X^5 - (A^3)_m - Y^4$ が挙げられる。

【化 3】

30



(a)



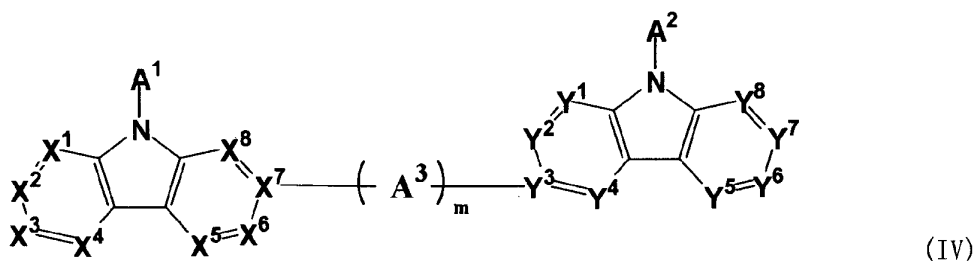
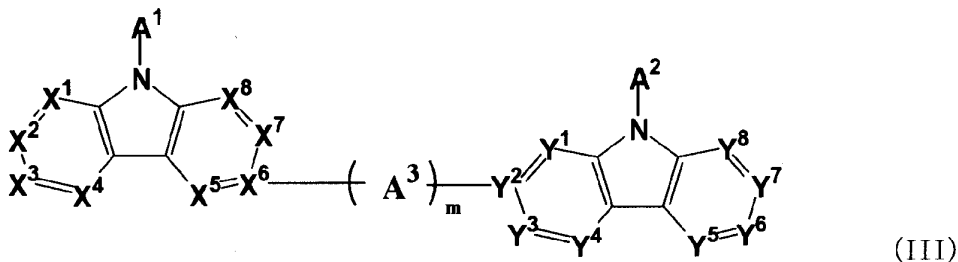
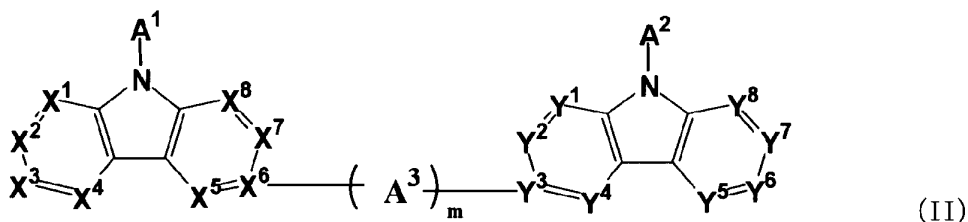
(b)

【0026】

40

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、上記式 (a)、(b) で表される基が、 $X^6 - (A^3)_m - Y^3$ 、 $X^6 - (A^3)_m - Y^2$ 、 $X^7 - (A^3)_m - Y^3$ のいずれかの結合位置で結合していることが好ましい。すなわち、下記式 (II)、(III)、(IV) のいずれかで表される化合物であることがより好ましい。

【化 4】



(式(II)～(IV)中、 $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $A^1 \sim A^3$ および m は、それぞれ、前記式(I)における $X^1 \sim X^8$ 、 $Y^1 \sim Y^8$ 、 $A^1 \sim A^3$ および m と同じである。さらに、式(II)、(III)、(IV)は、前記式(I)における前記(i)または前記(ii)の少なくともいずれかの条件を満たす。)

【0027】

前記式(I)～(IV)における前記 A^3 は、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6以下の単環炭化水素基、または置換もしくは無置換の環形成原子数6以下の単環複素環基である。これにより、上記式(a)、(b)で表される環(例えばカルバゾール環)のねじれが小さくなり、 π 電子の共役が保持されやすいため、HOMO(最高被占有分子軌道)がカルバゾール骨格全体にわたって拡がり、カルバゾール骨格の正孔注入・輸送性が保持される。中でも、前記 A^3 は、単結合または置換もしくは無置換のフェニレン基であることが好ましい。

また、前記式(I)～(IV)における前記 m は、0または1であることが好ましい。さらに、 m が1である場合、前記 A^3 が置換もしくは無置換のフェニレン基であることがより好ましい。

【0028】

本発明の有機EL素子用材料は、下記(i)および下記(ii)の少なくともいずれかを満たす。

(i) 前記 A^1 、前記 A^2 の少なくとも1つがシアノ基で置換されている。

(ii) $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ の少なくとも1つは CR^a であり、 $X^1 \sim X^4$ および $Y^5 \sim Y^8$ における R^a の少なくとも1つはシアノ基で置換された環形成炭素数6～30の芳香族炭化水素基、またはシアノ基で置換された環形成原子数5～30の複素環基である。

すなわち、本発明の有機EL素子用材料は下記(1)～(3)のいずれかに該当する。

(1) 上記(i)を満たし、上記(ii)を満たさない。

10

20

30

40

50

(2) 上記 (i i) を満たし、上記 (i) を満たさない。

(3) 上記 (i) および上記 (i i) の両方を満たす。

本発明の有機 E L 素子用材料は、上記式 (a) 及び (b) で表される基、例えば上記式 (a)、(b) がカルバゾリル基の場合にそれらを含む中心骨格の末端側にシアノ基で置換された芳香族炭化水素基またはシアノ基で置換された複素環基を導入することにより、正孔注入・輸送性のカルバゾリル骨格と電子注入・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る。

【0029】

また、電子注入・輸送性のシアノ基で置換された芳香族炭化水素基またはシアノ基で置換された複素環基は、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、本発明の有機 E L 素子用材料を用いた有機 E L 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。

【0030】

本発明の有機 E L 素子用材料が、前記 (i) の条件を満たす場合、前記 A¹ および前記 A² の少なくとも 1 つが、シアノ基で置換されたフェニル基、シアノ基で置換されたナフチル基、シアノ基で置換されたフェナントリル基、シアノ基で置換されたジベンゾフラニル基、シアノ基で置換されたジベンゾチオフエニル基、シアノ基で置換されたビフェニル基、シアノ基で置換されたターフェニル基、シアノ基で置換された 9, 9 - ジフェニルフルオレニル基、シアノ基で置換された 9, 9' - スピロビ [9H - フルオレン] - 2 - イル基、シアノ基で置換された 9, 9' - ジメチルフルオレニル基、またはシアノ基で置換されたトリフェニレニル基であることが好ましく、3' - シアノビフェニル - 2 - イル基、3' - シアノビフェニル - 3 - イル基、3' - シアノビフェニル - 4 - イル基、4' - シアノビフェニル - 3 - イル基、4' - シアノビフェニル - 4 - イル基、4' - シアノビフェニル - 2 - イル基、6 - シアノナフタレン - 2 - イル基、4 - シアノナフタレン - 1 - イル基、7 - シアノナフタレン - 2 - イル基、8 - シアノジベンゾフラン - 2 - イル基、6 - シアノジベンゾフラン - 4 - イル基、8 - シアノジベンゾチオフエン - 2 - イル基、6 - シアノジベンゾチオフエン - 4 - イル基、7 - シアノ - 9 - フェニルカルバゾール - 2 - イル基、6 - シアノ - 9 - フェニルカルバゾール - 3 - イル基、7 - シアノ - 9, 9 - ジメチルフルオレン - 2 - イル基、7 - シアノトリフェニレン - 2 - イル基がさらに好ましい。

また、本発明の有機 E L 素子用材料は、A¹ がシアノ基で置換されており、A² がシアノ基で置換されていないことが好ましい。さらにこの場合、本発明の有機 E L 素子用材料が前記 (i i) の条件を満たさないことがより好ましい。

【0031】

また、本発明の有機 E L 素子用材料が、前記 (i i) の条件を満たす場合、X¹ ~ X⁴ および Y⁵ ~ Y⁸ の少なくとも 1 つは C R^a であり、X¹ ~ X⁴ および Y⁵ ~ Y⁸ における R^a の少なくとも 1 つは、シアノ基で置換されたフェニル基、シアノ基で置換されたナフチル基、シアノ基で置換されたフェナントリル基、シアノ基で置換されたジベンゾフラニル基、シアノ基で置換されたジベンゾチオフエニル基、シアノ基で置換されたビフェニル基、シアノ基で置換されたターフェニル基、シアノ基で置換された 9, 9 - ジフェニルフルオレニル基、シアノ基で置換された 9, 9' - スピロビ [9H - フルオレン] - 2 - イル基、シアノ基で置換された 9, 9' - ジメチルフルオレニル基、またはシアノ基で置換されたトリフェニレニル基であることが好ましく、3' - シアノビフェニル - 2 - イル基、3' - シアノビフェニル - 3 - イル基、3' - シアノビフェニル - 4 - イル基、4' - シアノビフェニル - 3 - イル基、4' - シアノビフェニル - 4 - イル基、4' - シアノビフェニル - 2 - イル基、6 - シアノナフタレン - 2 - イル基、4 - シアノナフタレン - 1 - イル基、7 - シアノナフタレン - 2 - イル基、8 - シアノジベンゾフラン - 2 - イル基、6 - シアノジベンゾフラン - 4 - イル基、8 - シアノジベンゾチオフエン - 2 - イル基、6 - シアノジベンゾチオフエン - 4 - イル基、7 - シアノ - 9 - フェニルカルバゾール - 2 - イル基、6 - シアノ - 9 - フェニルカルバゾール - 3 - イル基、7 - シアノ - 9, 9 - ジメ

チルフルオレン - 2 - イル基、7 - シアノトリフェニレン - 2 - イル基がさらに好ましい。

さらに、本発明の有機 E L 素子用材料が前記 (i i) の条件を満たす場合、前記 (i) の条件を満たさないことがより好ましい。

【 0 0 3 2 】

前記式 (I) ~ (IV) において、前記 A¹ と前記 A² は、互いに異なっていることが好ましい。中でも、前記 A¹ である基がシアノ基で置換されており、且つ前記 A² である基がシアノ基で置換されていないことがさらに好ましい。すなわち、本発明の有機 E L 素子用材料は非対称な構造であることが好ましく、このような構造であることにより、本発明の有機 E L 素子用材料は良好な結晶性、非結晶性を有する。そのため、該有機 E L 素子用材料を用いた有機 E L 素子は、優れた膜質となるので、例えば、電流効率などの有機 E L 特性において、高性能を達成できる。

10

【 0 0 3 3 】

本発明の有機 E L 素子用材料は、上記式 (a)、(b) で表される基を有する中心骨格に対して、この中心骨格の末端側にシアノ基を有する芳香族炭化水素基またはシアノ基を有する複素環基を導入した構造であることを特徴としている。

上記式 (a)、(b) で表される基を有する中心骨格は、正孔注入・輸送性ユニットとして機能し、シアノ基を有する芳香族炭化水素基またはシアノ基を有する複素環基は、電子注入・輸送性ユニットとして機能する。本発明の有機 E L 素子用材料は、中心骨格の外側に電子注入・輸送性ユニットとして機能するシアノ基を有する基が導入されていることにより、前記中心骨格の H O M O (最高被占有分子軌道) の電子雲の拡がりを保持して良好な正孔注入・輸送性を保持しつつ、シアノ基を有する基による電子注入・輸送性の機能も有する。これにより、本発明の有機 E L 素子用材料は、分子内のキャリアバランスが良好となるので、有機 E L 素子に用いた場合に、優れた発光効率を実現できる。

20

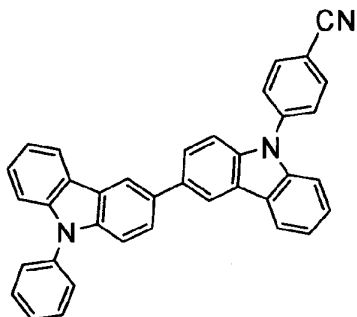
【 0 0 3 4 】

一例として、本発明に係る下記化合物 1 の分子軌道計算結果を図 2 に示す。図 2 に示すように、下記化合物 1 の H O M O は 2 つのカルバゾリル基を有する中心骨格に拡がって分布しており、良好な正孔注入・輸送性を示す。また、下記化合物 1 の L U M O (最低空分子軌道) は、シアノ基を有する芳香族炭化水素基 (4 - シアノフェニル基) 上に主に分布している。このように H O M O と L U M O の電子分布が離れていることにより、下記化合物 1 は分子内における正孔注入・輸送性と、電子注入・輸送性のキャリアバランスが良好となり、高発光効率の有機 E L 素子を実現可能となる。

30

【 0 0 3 5 】

【 化 5 】



40

化合物 1

【 0 0 3 6 】

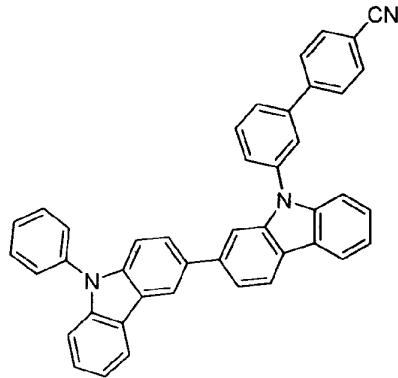
また、他の例として、本発明に係る下記化合物 2 の分子軌道計算結果を図 3 に示す。図

50

3に示すように、下記化合物2のHOMOは2つのカルバゾリル基を有する中心骨格に拡がって分布しており、良好な正孔注入・輸送性を示す。また、下記化合物2のLUMOは、シアノ基を有する芳香族炭化水素基（4-シアノピフェニル基）上に分布している。このようにHOMOとLUMOの電子分布が離れていることにより、下記化合物2は分子内における正孔注入・輸送性と、電子注入・輸送性のキャリアバランスが良好となり、高発光効率の有機EL素子を実現可能となる。

【0037】

【化6】



10

20

化合物2

【0038】

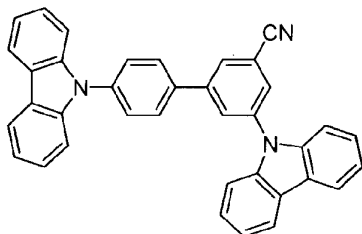
これに対し、2つのカルバゾリル基の間にシアノ基が導入された特許文献2に記載の下記化合物aでは、図4に示すようにHOMOが片方のカルバゾリル基に偏っており、HOMOの電子雲の拡がり狭くなることにより、正孔注入・輸送性が大きく減少してしまうと考えられる。また、HOMOが分布しているフェニレン基上にLUMOが分布しており、HOMOとLUMOが分離されておらず、分子内のキャリアバランスは、本発明の有機EL素子用材料と比較して悪いと推察される。

30

なお、図2～4に示す分子軌道分布はTDDTF B3LYP/6-31G*optレベルでGaussian98を用いて計算したが、これらの計算結果は本発明の有機EL素子用材料の特性を説明するために示した一例であり、本発明を限定するものではない。

【0039】

【化7】



40

化合物a

50

【 0 0 4 0 】

上記式 (I) で表される本発明の有機 E L 素子用材料を、有機 E L 素子の例えば燐光発光層にホスト材料として用いると、正孔注入・輸送性ユニットである一般式 (I) で表される化合物を有するため発光層内の正孔量は、例えば特許文献 2 に記載の上記化合物 a に比べて増加すると考えられる。また、電子注入・輸送性ユニットのシアノ基を有する芳香族炭化水素基またはシアノ基を有する複素環基は、電子注入・輸送性材料として知られる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ため、本発明の有機 E L 素子用材料を用いた有機 E L 素子は長寿命化すると考えられる。

【 0 0 4 1 】

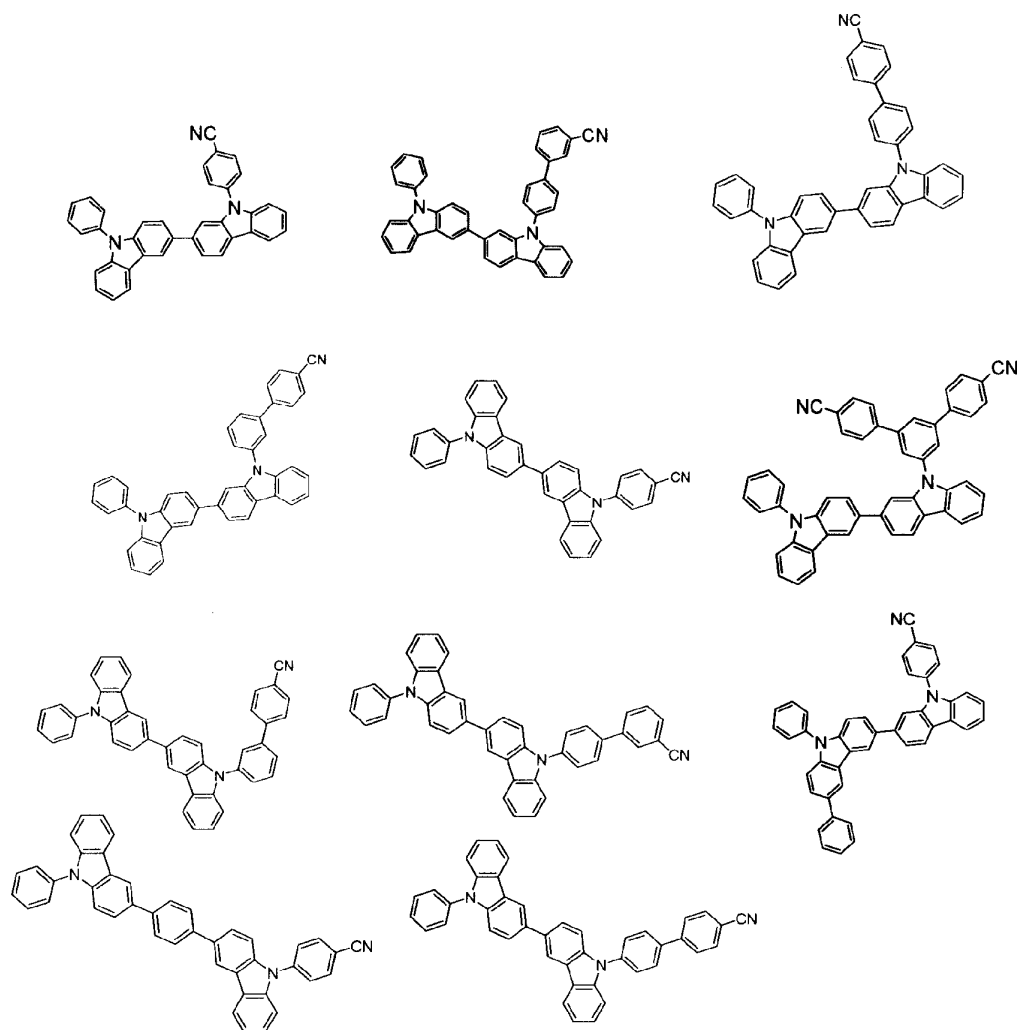
本発明の誘導体の製造方法は、特に限定されず、公知の方法で製造すればよく、例えば、カルバゾール誘導体と芳香族ハロゲン化合物に対し、テトラヘドロ ン 4 0 (1 9 8 4) 1 4 3 5 ~ 1 4 5 6 に記載される銅触媒、又はジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサイアティ 1 2 3 (2 0 0 1) 7 7 2 7 ~ 7 7 2 9 に記載されるパラジウム触媒を用いたカップリング反応で製造することができる。

【 0 0 4 2 】

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

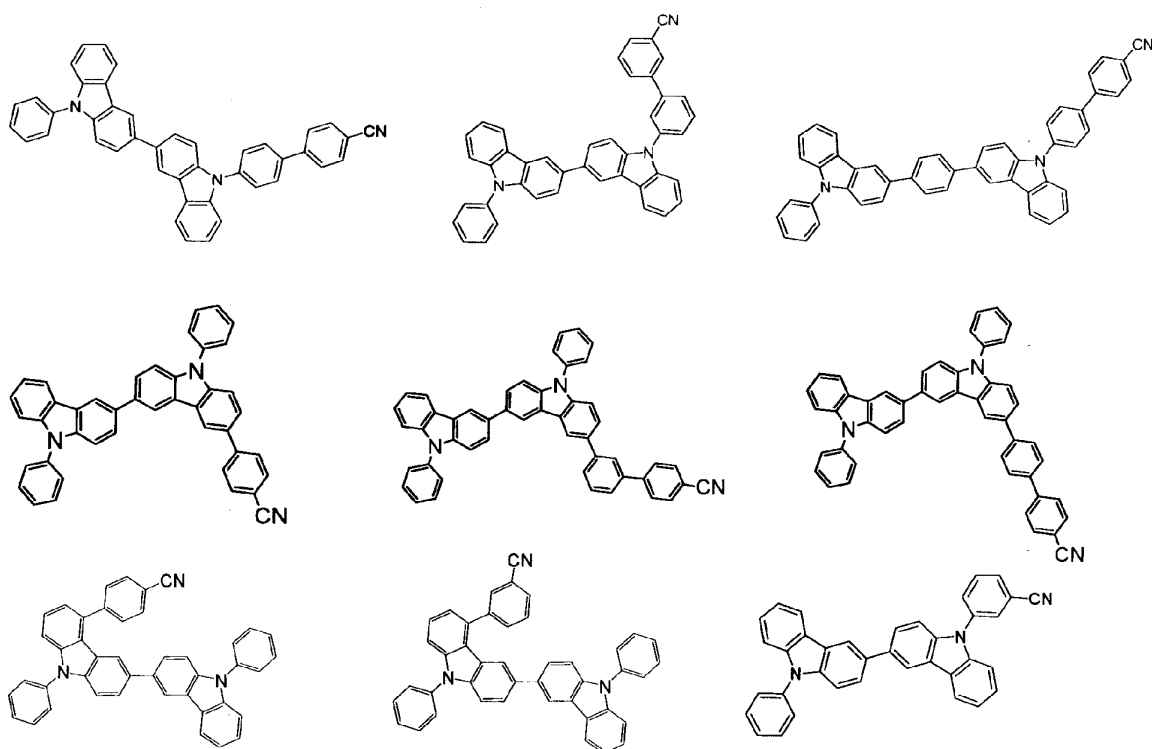
【 0 0 4 3 】

【 化 8 】



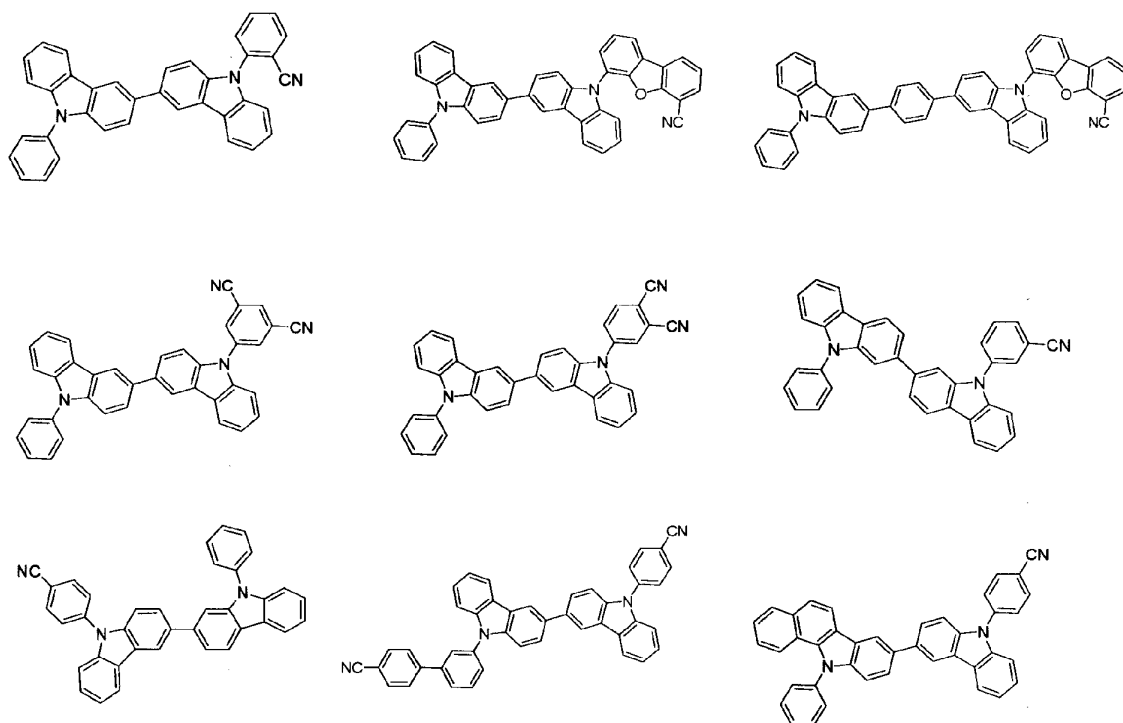
【 0 0 4 4 】

【化 9】



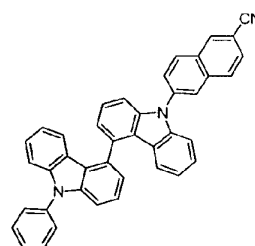
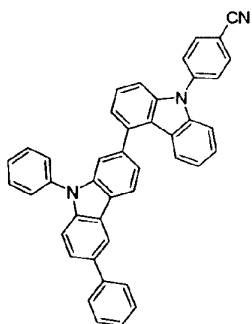
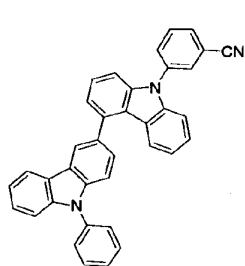
【 0 0 4 5 】

【化 1 0】

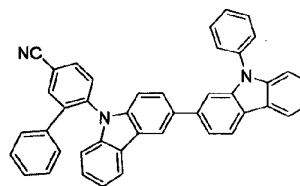
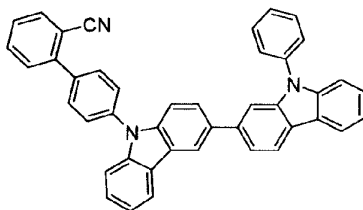
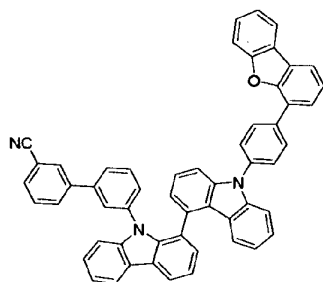


【 0 0 4 6 】

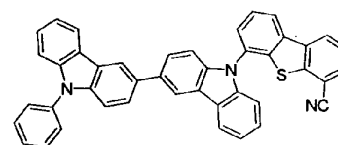
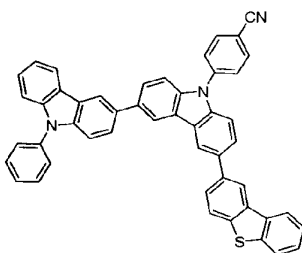
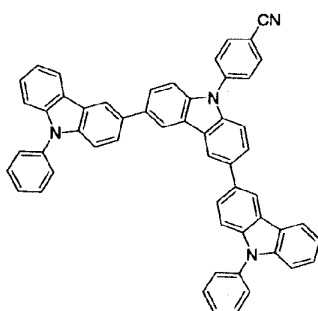
【化 1 1】



10



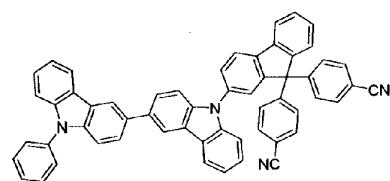
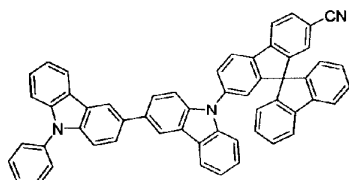
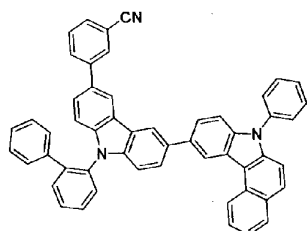
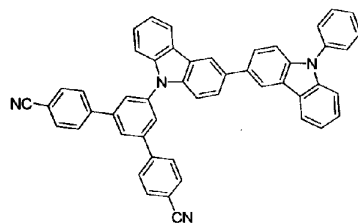
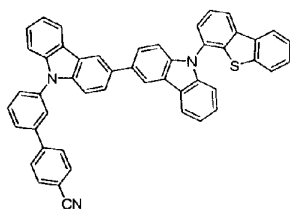
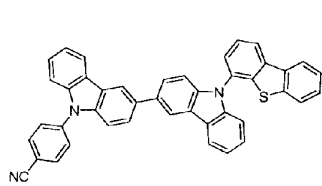
20



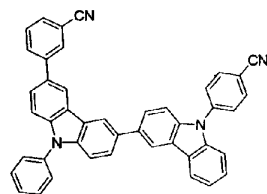
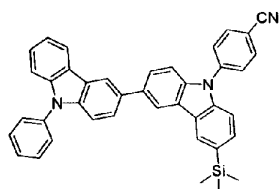
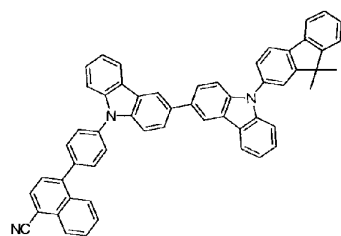
【 0 0 4 7】

30

【化 1 2】



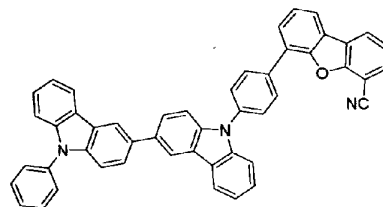
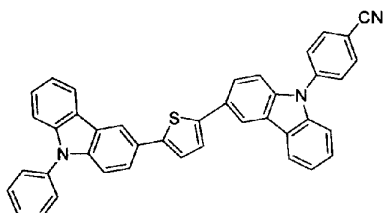
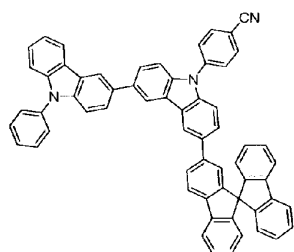
10



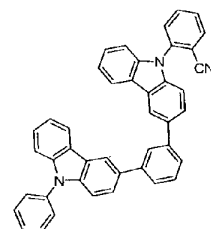
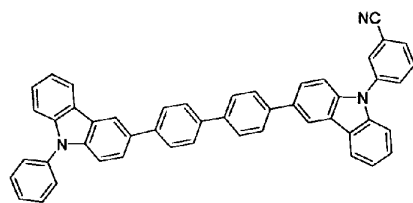
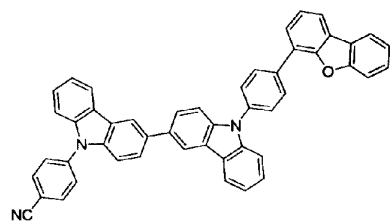
20

【 0 0 4 8】

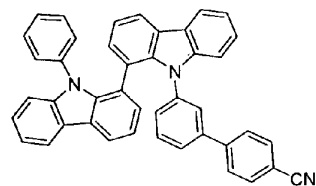
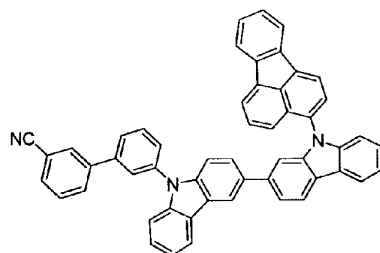
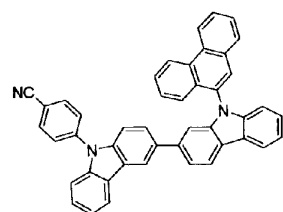
【化 1 3】



30



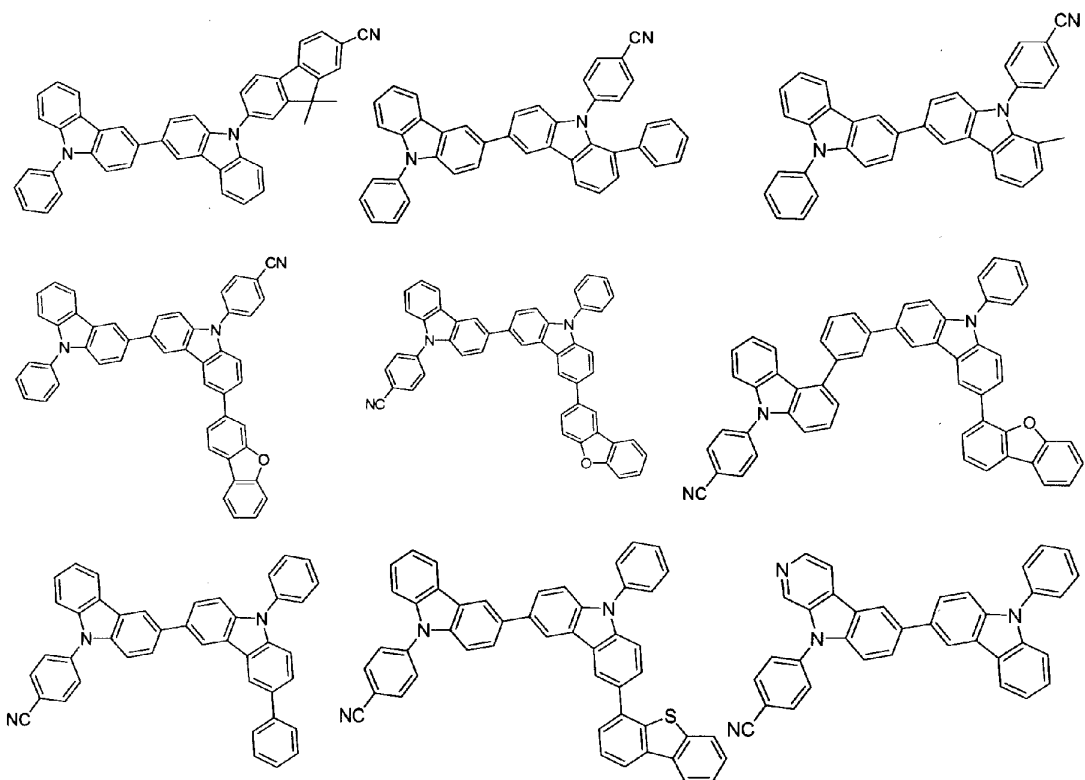
40



【 0 0 4 9】

50

【化 1 4】

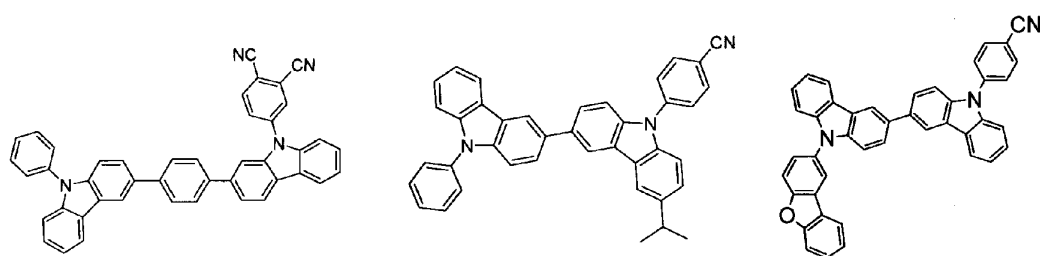
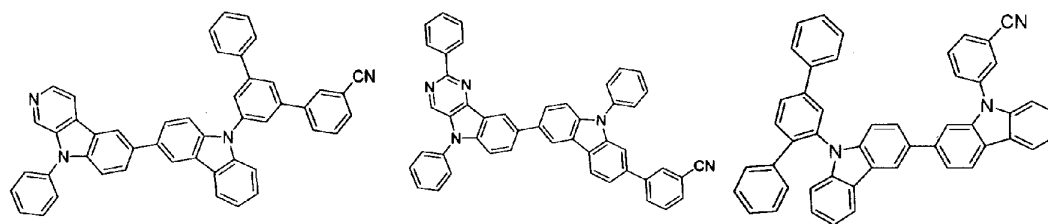


10

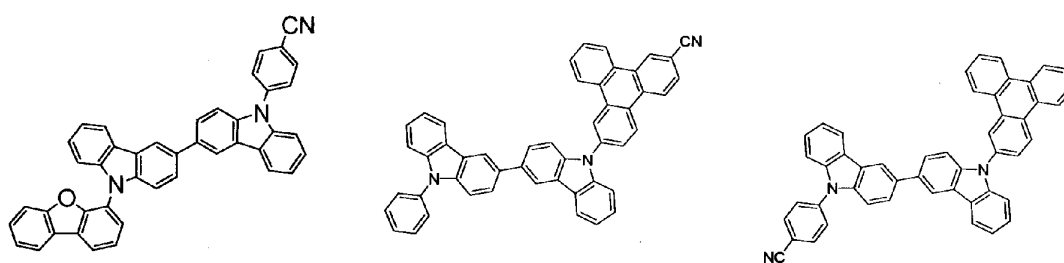
20

【 0 0 5 0】

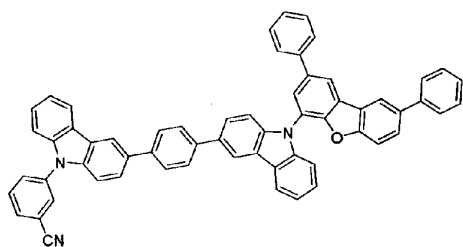
【化 1 5】



10



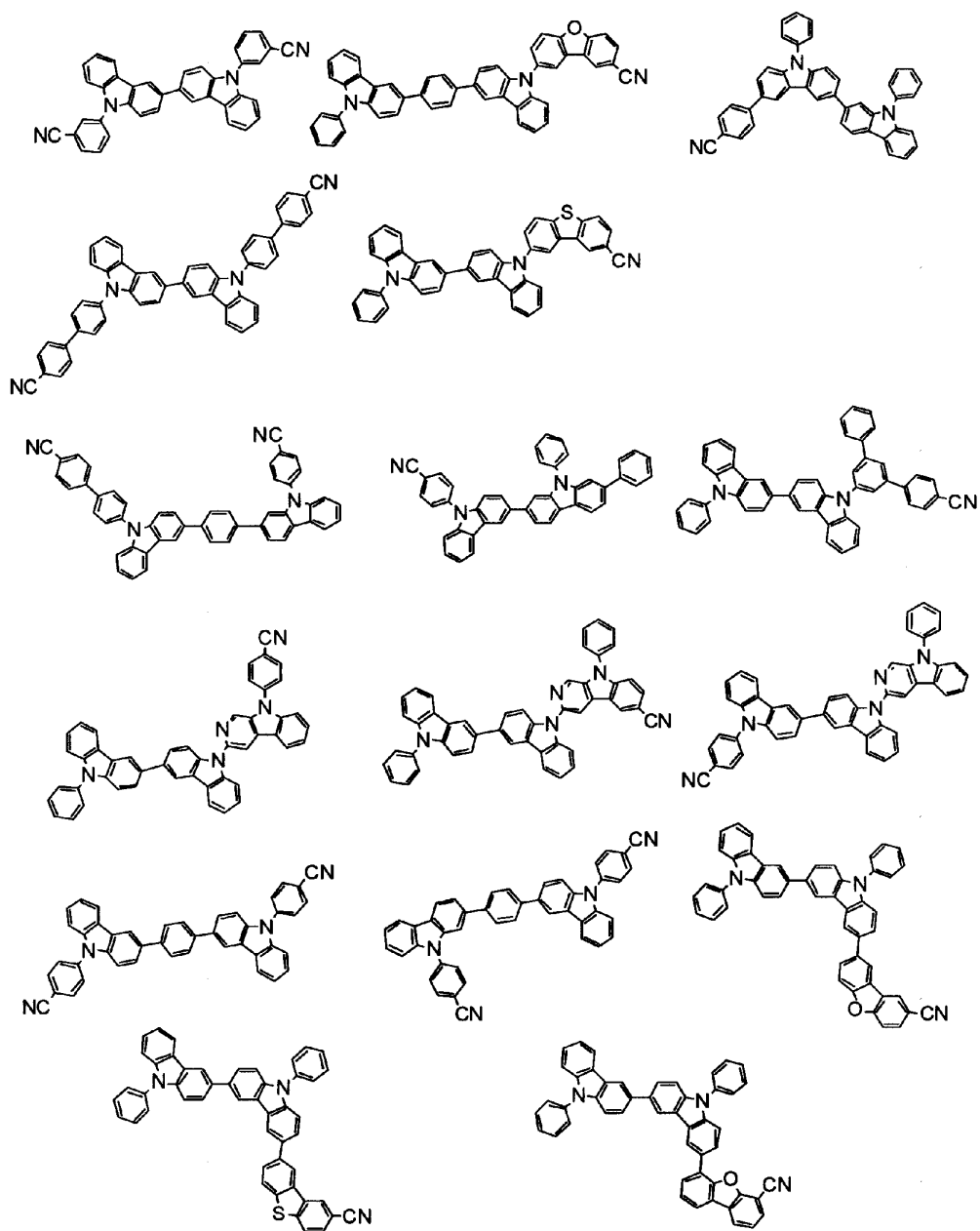
20



30

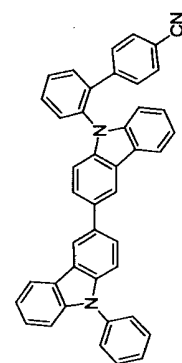
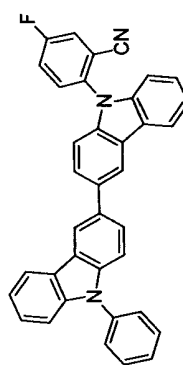
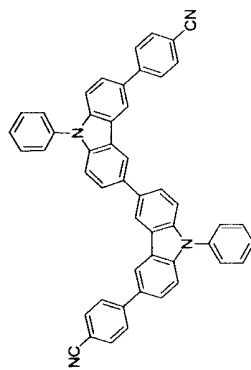
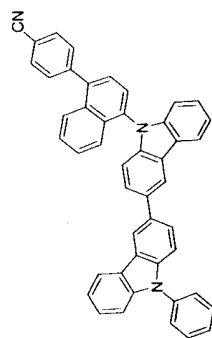
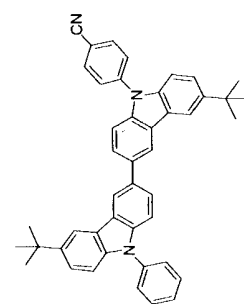
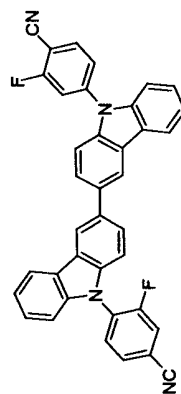
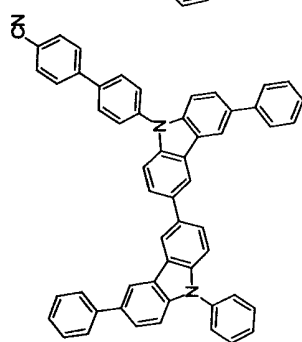
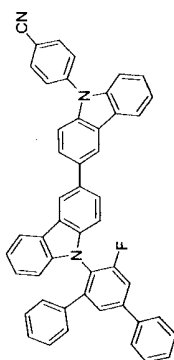
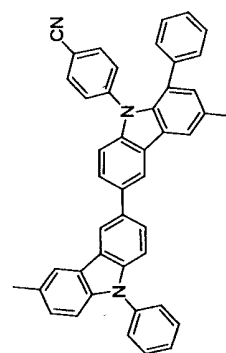
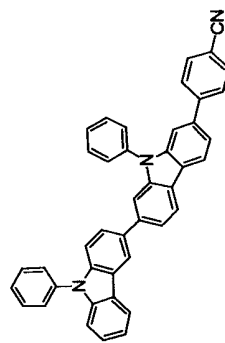
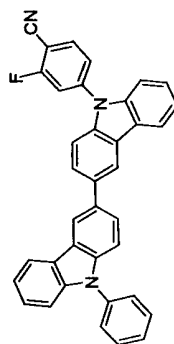
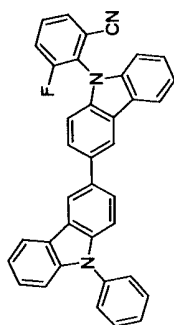
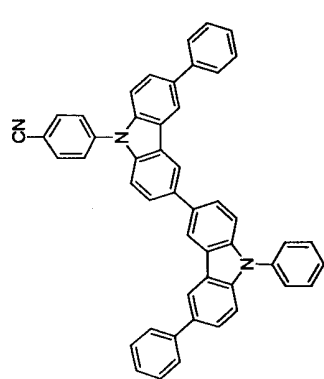
【 0 0 5 1】

【化 1 6】



【 0 0 5 2 】

【化 17】



【 0 0 5 3 】

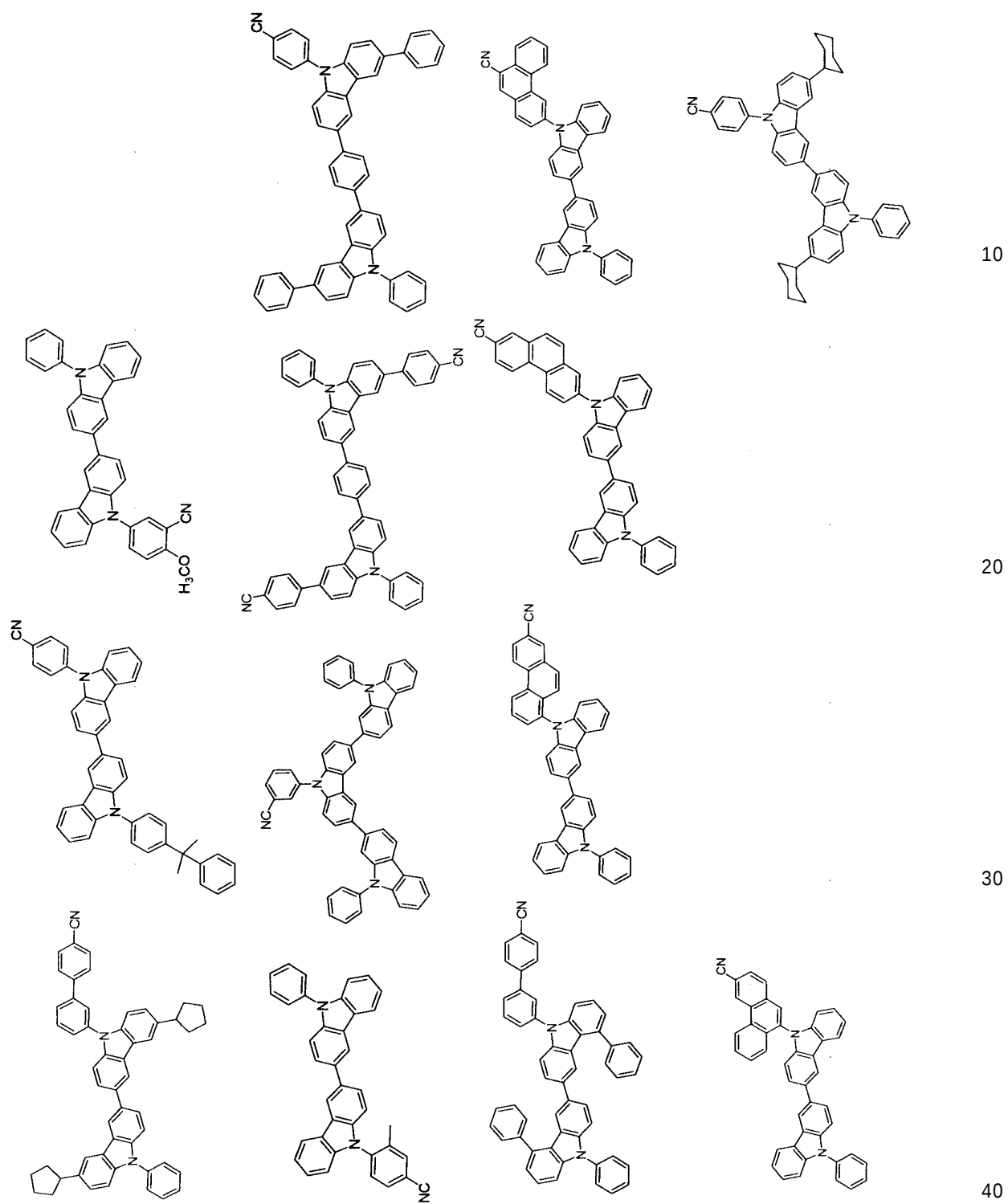
10

20

30

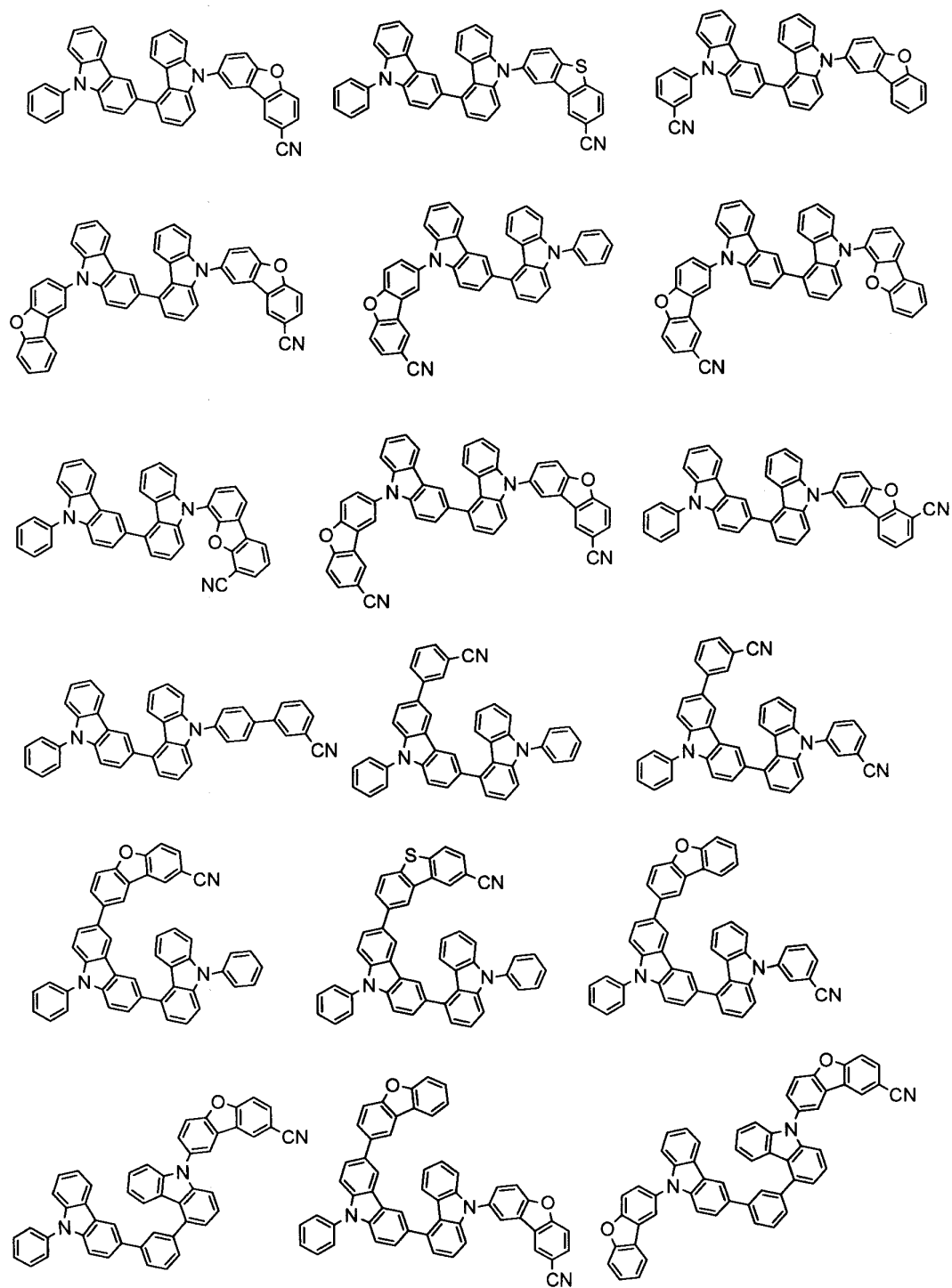
40

【化 1 8】



【 0 0 5 4】

【化 19】



【 0 0 5 5 】

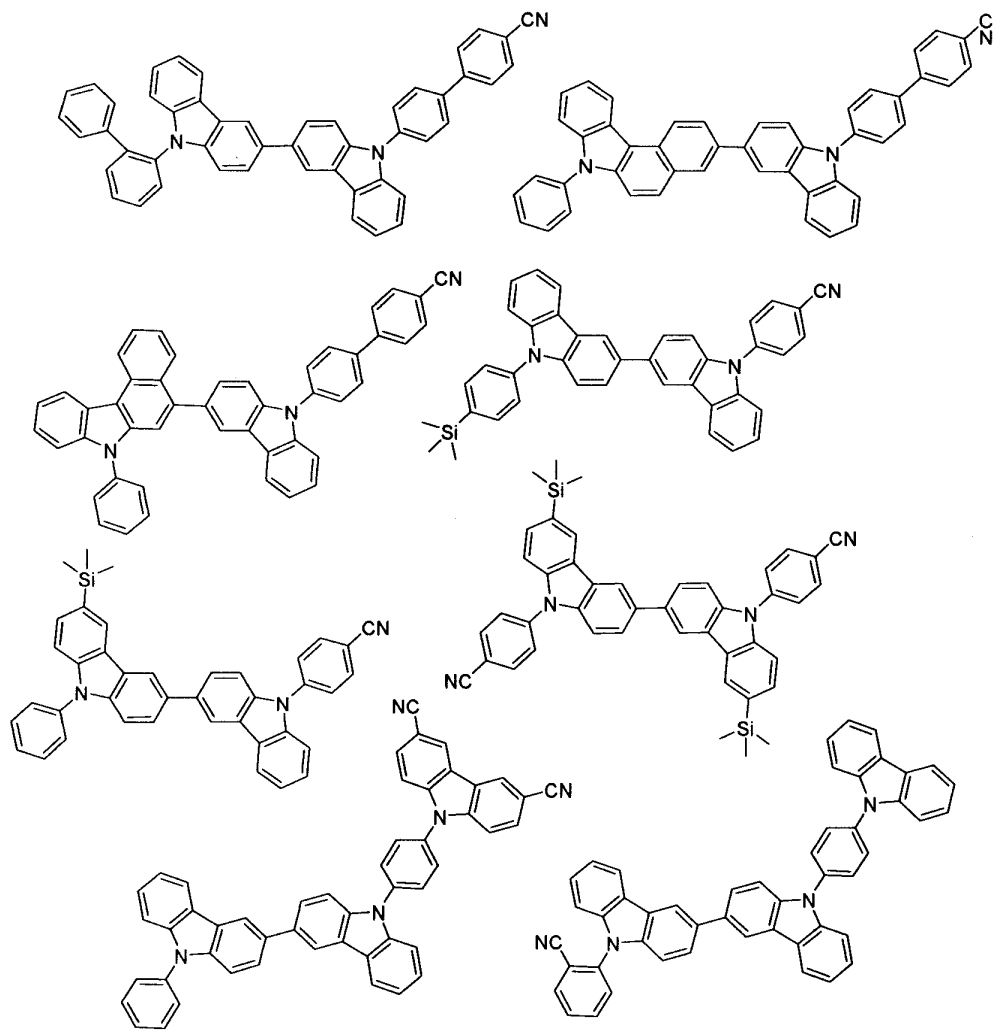
10

20

30

40

【化 20】



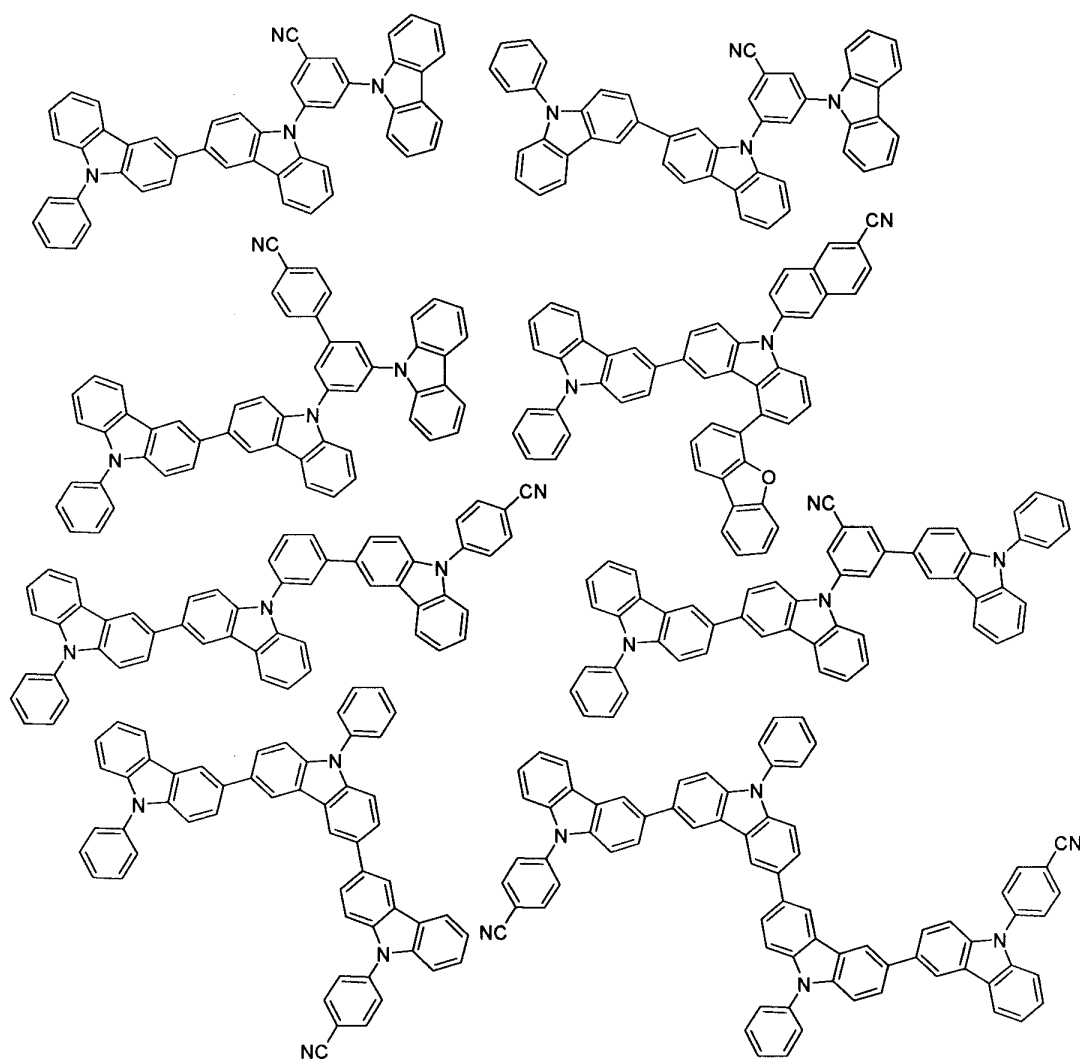
10

20

【 0 0 5 6 】

30

【化 2 1】



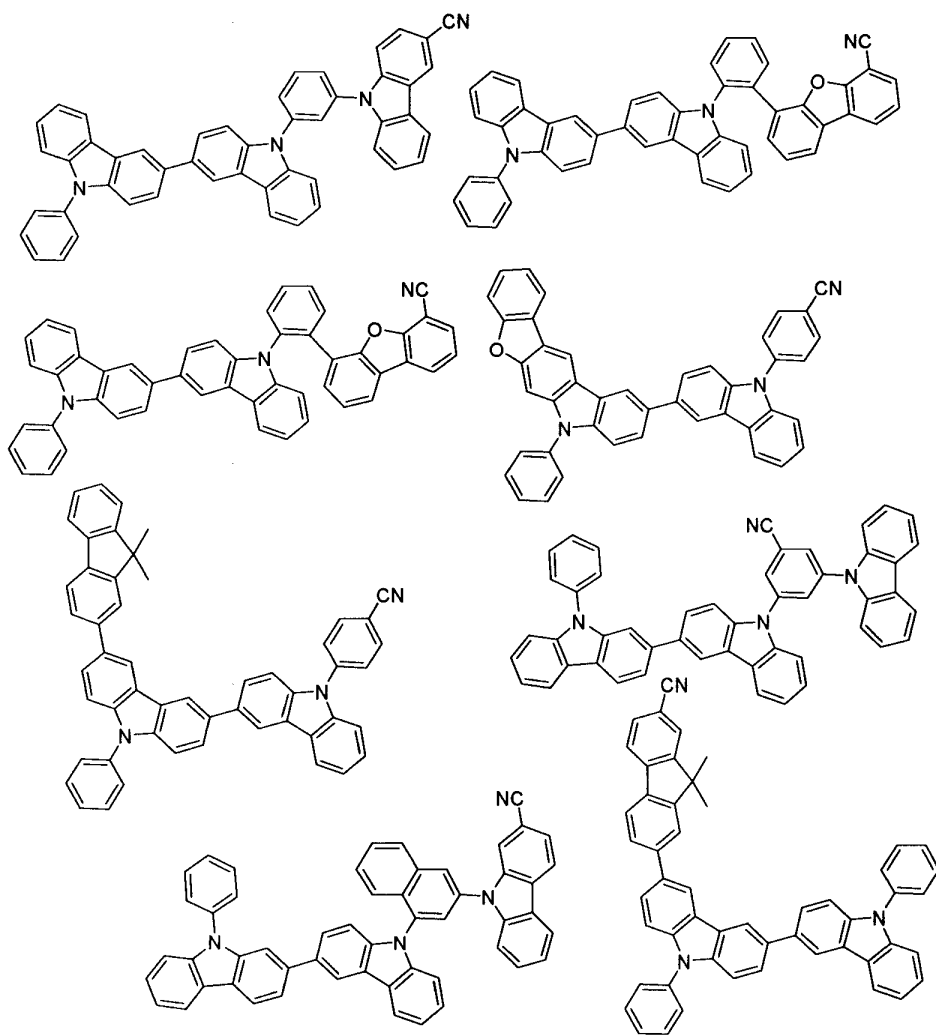
【 0 0 5 7 】

10

20

30

【化 2 2】



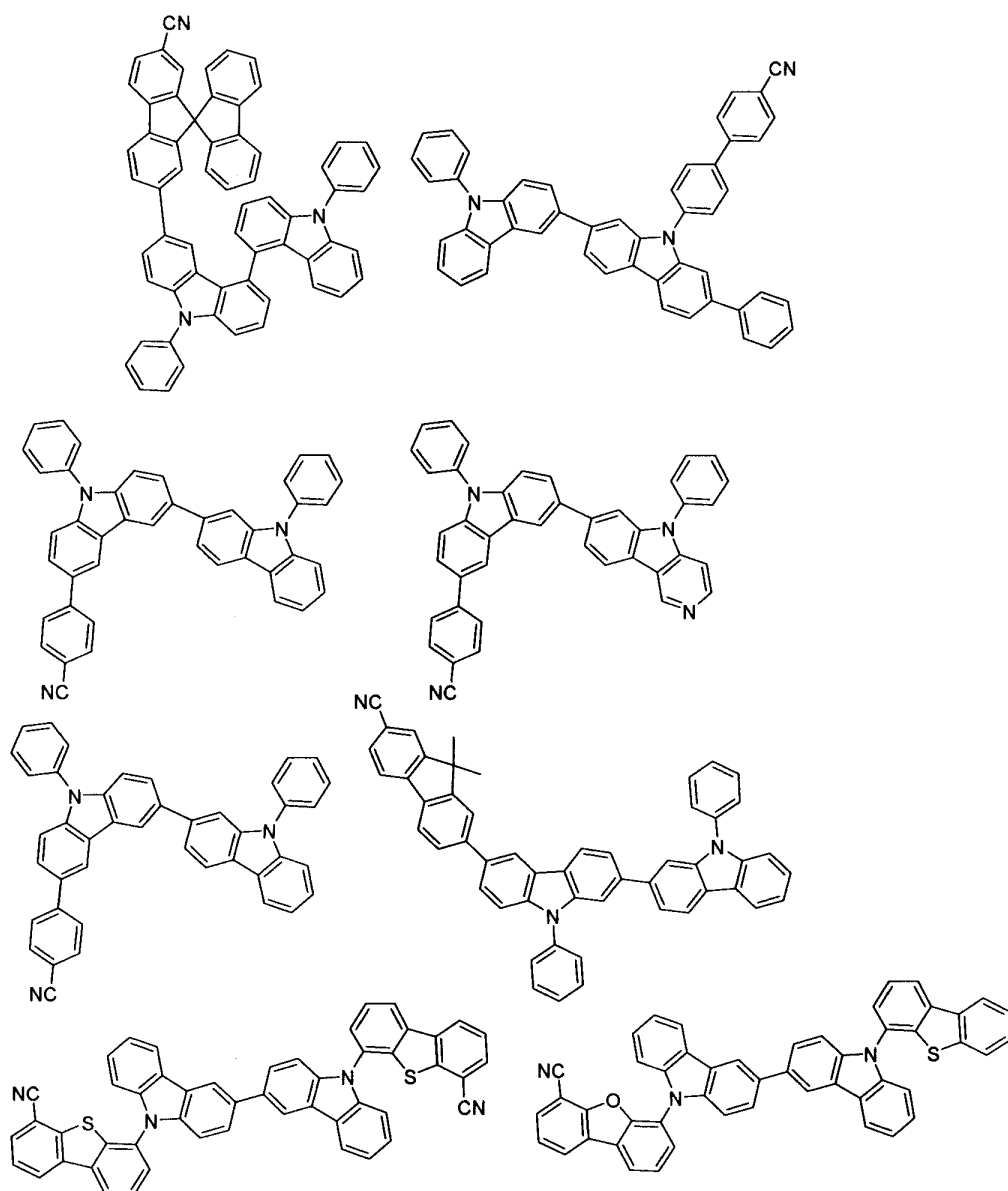
10

20

【 0 0 5 8】

30

【化 2 3】



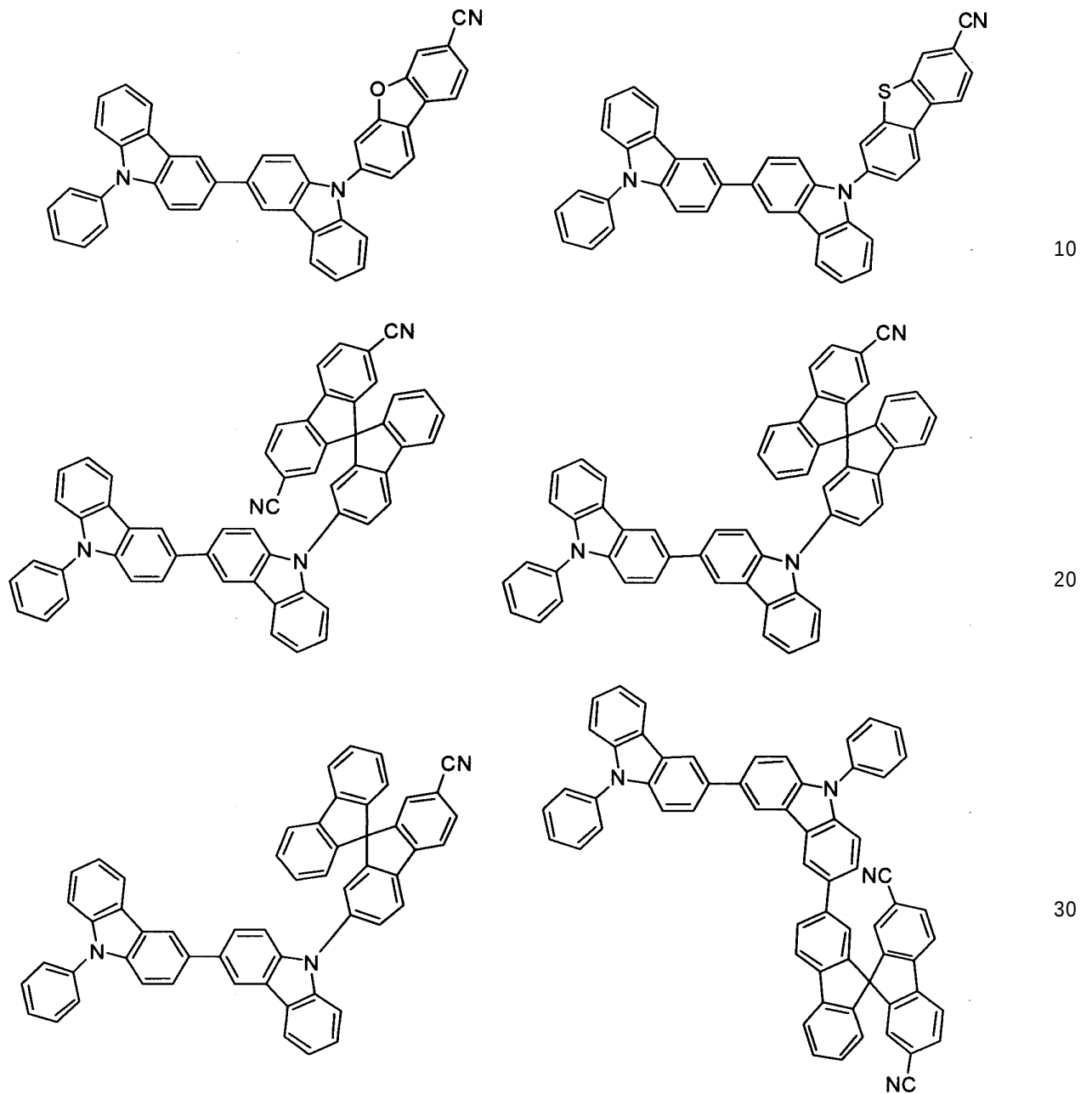
10

20

30

【 0 0 5 9 】

【化 2 4】



【0060】

(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。本発明の有機EL素子用材料が、本発明の有機EL素子の有機薄膜層のうちの少なくとも一層に含有されることで、有機EL素子の高発光効率化が期待できる。

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、スペース層、電子輸送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、発光層に隣接する障壁層や電子輸送層などの層に含まれることも好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

本発明の有機 E L 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。

【 0 0 6 2 】

従って、シングル型有機 E L 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)

(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)

【 0 0 6 3 】

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、発光効率を向上させることができる。

【 0 0 6 4 】

タンデム型有機 E L 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。

【 0 0 6 5 】

図 1 に、本発明の有機 E L 素子の一例の概略構成を示す。有機 E L 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

10

20

30

40

50

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。

【0066】

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。

10

【0067】

(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なるものを挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を原料として用いなるものを挙げる事ができる。

20

【0068】

(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(NESA)、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。発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の可視領域の光の透過率を10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は、材料にもよるが、通常10nm～1μm、好ましくは10nm～200nmの範囲で選択される。

30

【0069】

(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。

40

【0070】

(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。

【0071】

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

50

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。

【0072】

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。

10

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もよい。

【0073】

発光層は、例えば蒸着法、スピンコート法、LB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ン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。

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。

20

【0074】

発光層を形成する燐光ドーパント（燐光発光材料）は三重項励起状態から発光することのできる化合物であり、三重項励起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、発光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

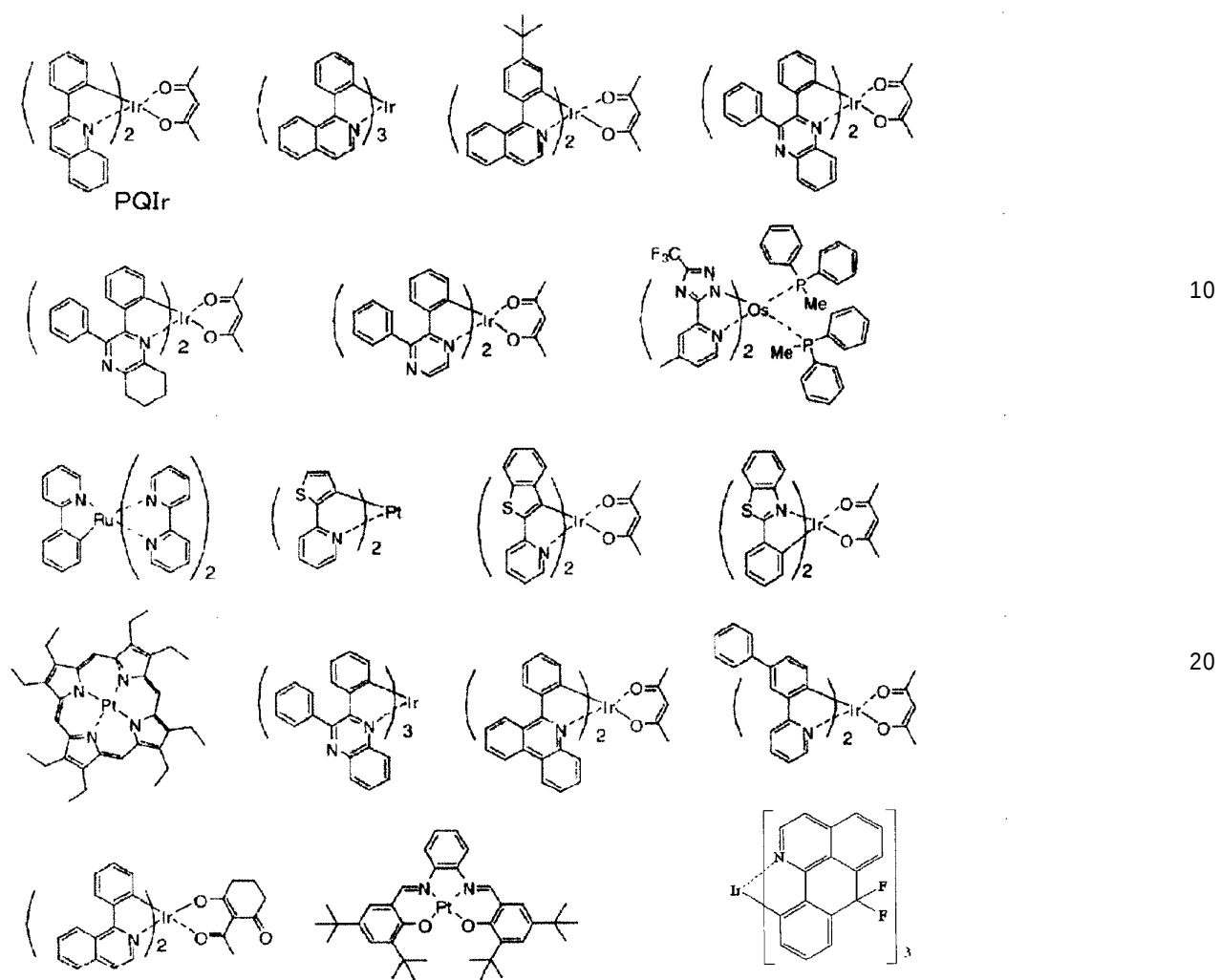
【0075】

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。

【0076】

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。

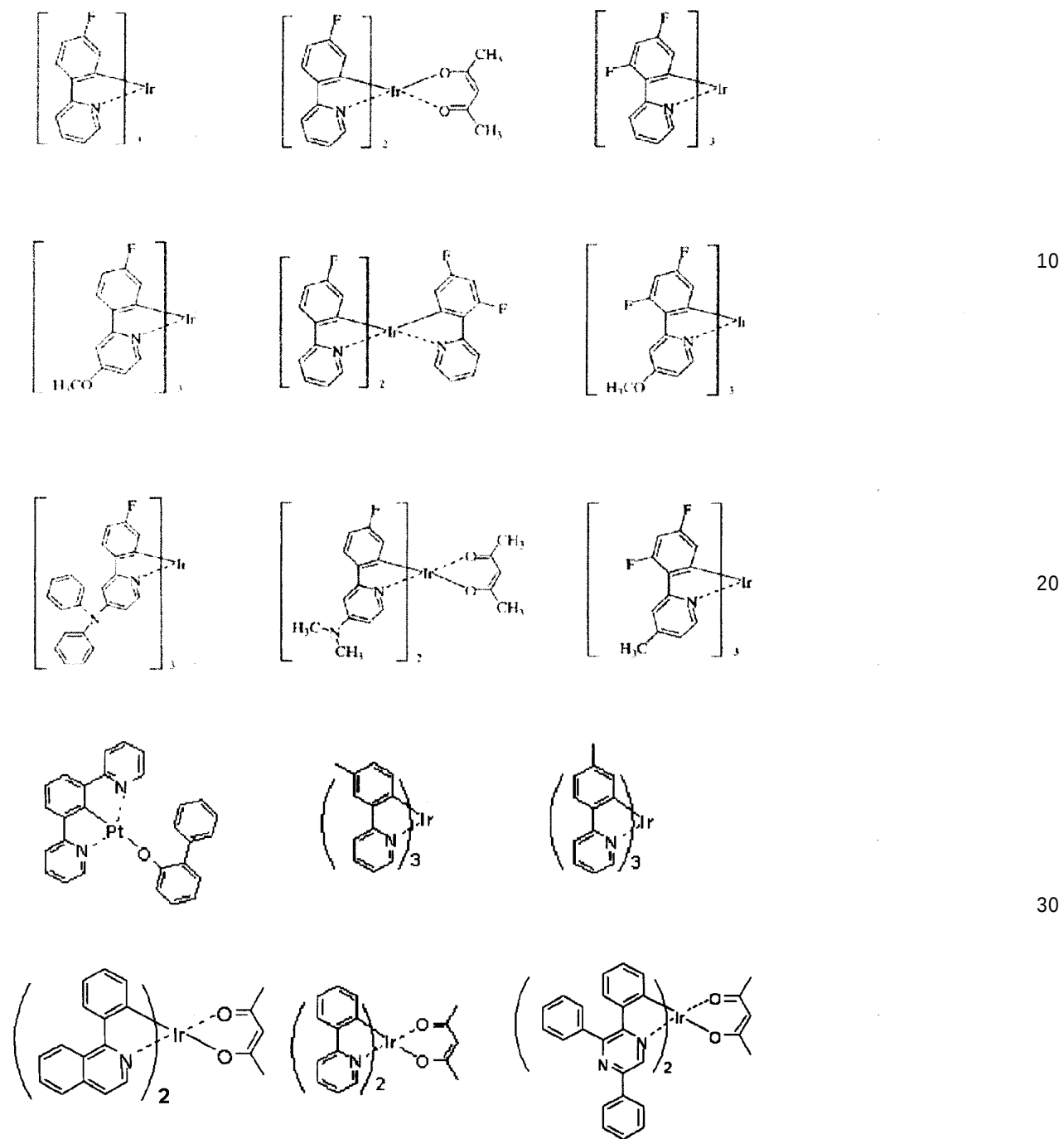
【化 2 5】



【 0 0 7 7 】

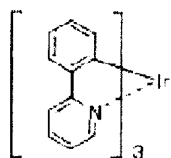
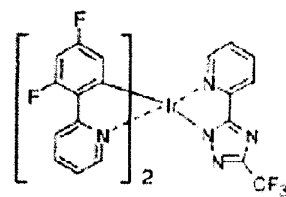
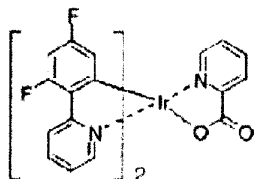
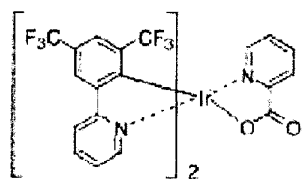
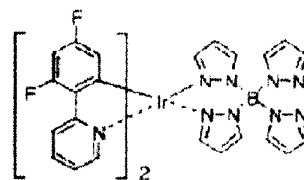
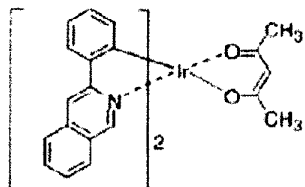
30

【化 2 6】

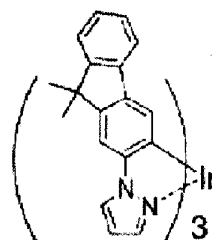
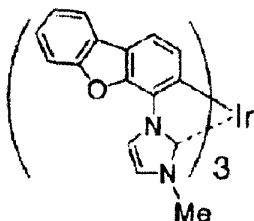
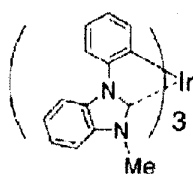


【 0 0 7 8 】

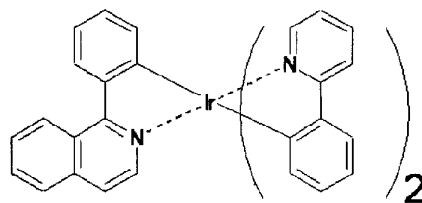
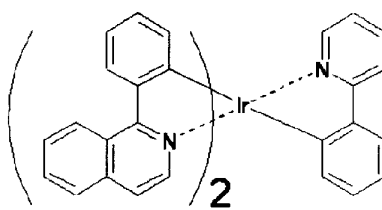
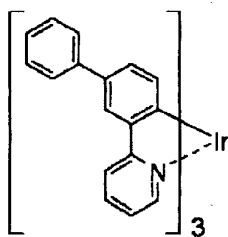
【化 27】

**Ir(ppy)₃**

10



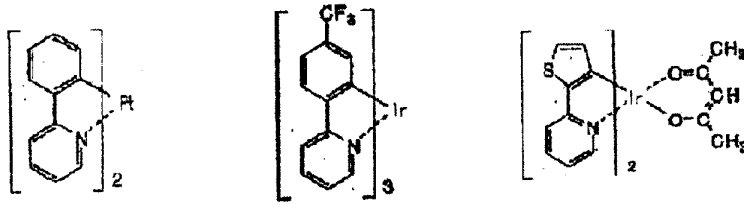
20



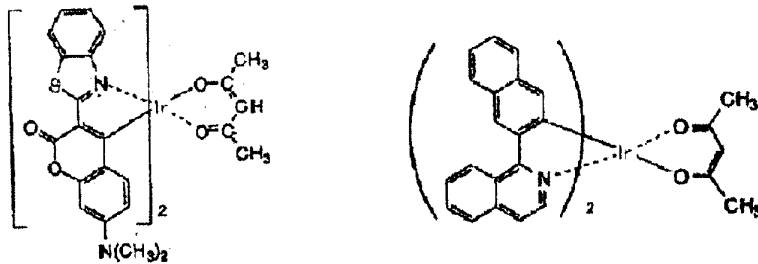
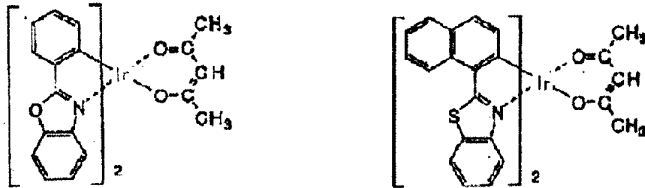
30

【 0 0 7 9 】

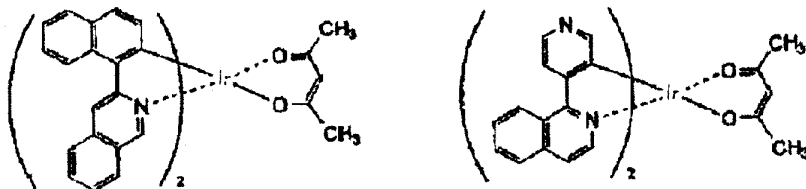
【化 28】



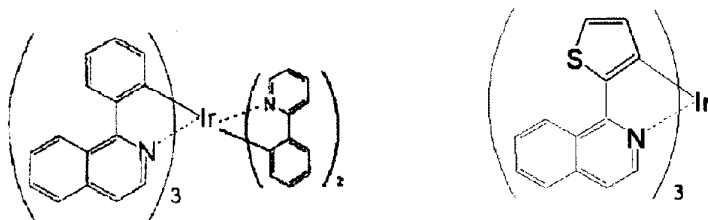
10



20



30



40

【0080】

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有用であるが、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E

50

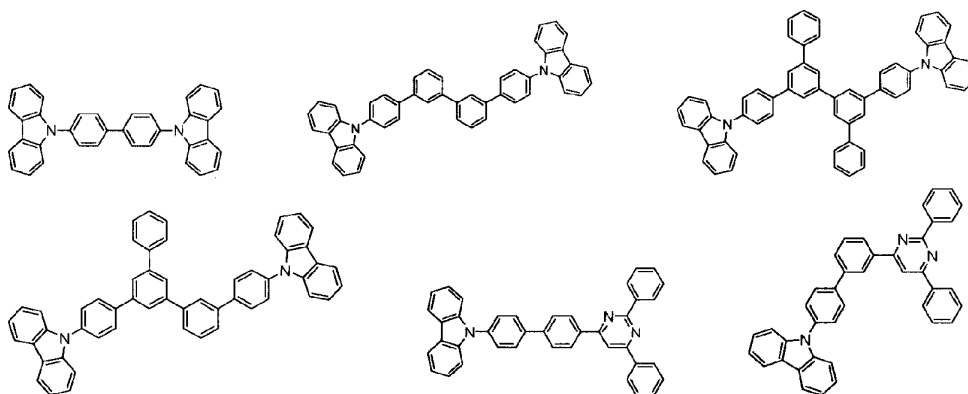
Ｌ素子用材料は発光層以外の有機層にも使用しうるものであり、その場合には発光層の燐光ホストとして、本発明の有機ＥＬ素子用材料以外の化合物を用いてもよい。

【００８１】

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、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、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、ボ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、ナフタレンベ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、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフエン誘導体、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。

【００８２】

【化２９】



【００８３】

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。

【００８４】

（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。

【００８５】

アルカリ金属としては、Ｎａ（仕事関数：２．３６ｅＶ）、Ｋ（仕事関数：２．２８ｅ

V)、Rb(仕事関数: 2.16 eV)、Cs(仕事関数: 1.95 eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV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: 2.9 eV)、Sr(仕事関数: 2.0 eV ~ 2.5 eV)、Ba(仕事関数: 2.52 eV)等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV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2.9 eV以下のものが特に好ましい。

【0086】

アルカリ金属化合物としては、 Li_2O 、 Cs_2O 、 K_2O 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_2O 、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 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 1$)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_3 、 ScF_3 、 ScO_3 、 Y_2O_3 、 Ce_2O_3 、 GdF_3 、 TbF_3 等が挙げられ、 YbF_3 、 ScF_3 、 TbF_3 が好ましい。

【0087】

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、ピピリジル、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。

【0088】

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。

【0089】

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0.1 nm ~ 15 nm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0.05 nm ~ 1 nm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。

【0090】

(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。本発明の有機EL素子用材料は、電子輸送層に含有される電子輸送材料として用いることもできる。

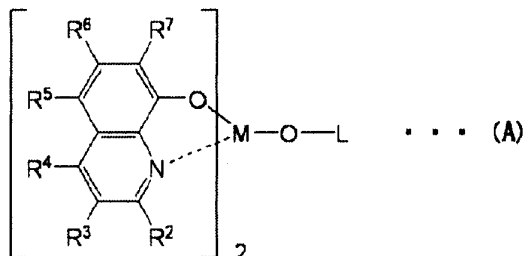
【0091】

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。

【００９２】

【化３０】



10

【００９３】

式（Ａ）における $R^2 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、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、アルコキシカルボニル基、または、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。

20

【００９４】

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 の一方は水素原子又は重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または縮合芳香族炭化水素基を表す。 $A r^1$ 及び $A r^2$ の一方は水素原子又は重水素原子であってもよい。

30

【００９５】

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 $-C O O Y'$ と表され、 Y' は炭素数１～２０のアルキル基を表す。

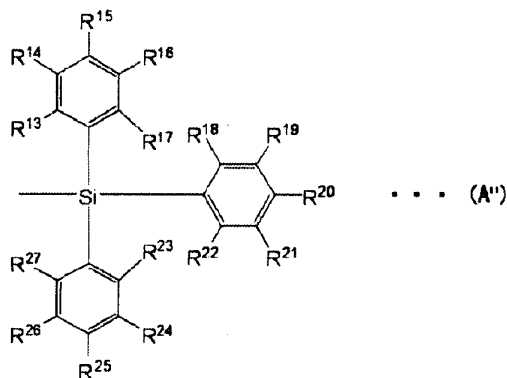
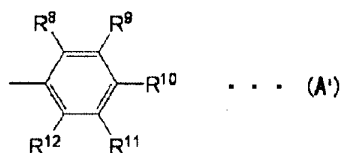
M は、アルミニウム（ Al ）、ガリウム（ Ga ）又はインジウム（ In ）であり、 In であると好ましい。

L は、下記式（ A' ）又は（ A'' ）で表される基である。

【００９６】

40

【化 3 1】



10

【 0 0 9 7】

式 (A') 中、 $R^8 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、また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、重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。

20

【 0 0 9 8】

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。

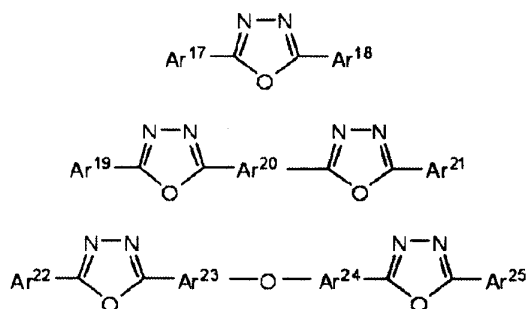
30

【 0 0 9 9】

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、オキシシン（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。

【 0 1 0 0】

【化 3 2】



40

【 0 1 0 1】

50

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、ピフェニル基、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。

【0102】

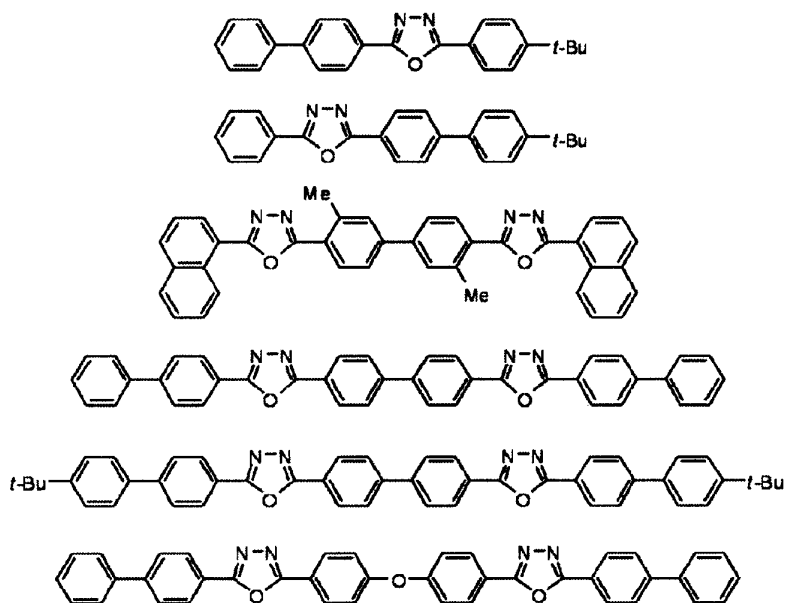
Ar^{20} 、 Ar^{23} 及び Ar^{24} は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数6～50の2価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基を示し、 Ar^{23} と Ar^{24} は、たがいに同一でも異なってもよい。2価の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基としては、フェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。これらの置換基としては炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はシアノ基等が挙げられる。

【0103】

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ことができる。

【0104】

【化33】

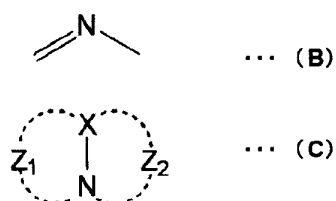


【0105】

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)に示す構造のものが挙げられる。

【0106】

【化34】



10

20

30

40

50

【 0 1 0 7 】

前記式 (C) 中、X は炭素原子もしくは窒素原子を表す。Z₁ならびにZ₂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。

【 0 1 0 8 】

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。

【 0 1 0 9 】

【 化 3 5 】

10



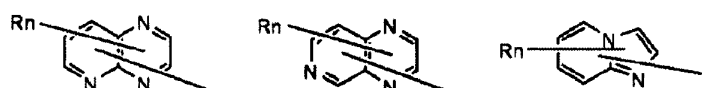
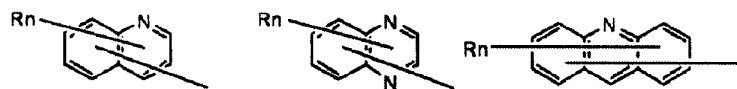
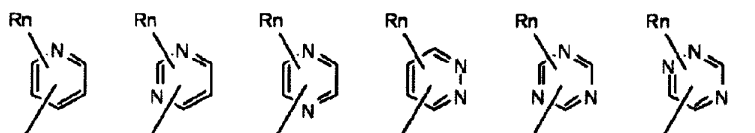
【 0 1 1 0 】

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。

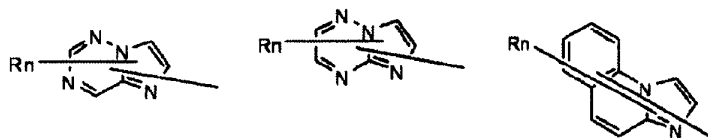
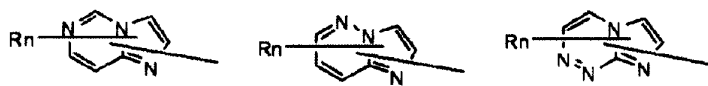
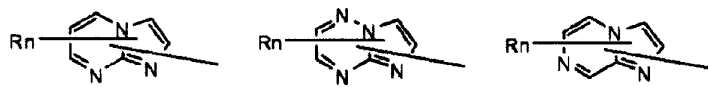
【 0 1 1 1 】

【 化 3 6 】

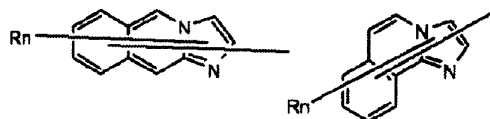
20



30



40



【 0 1 1 2 】

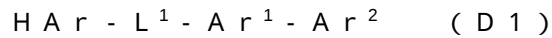
前記各式中、R は、炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、炭素数 3 ~ 40 の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、

50

または炭素数 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。

【0113】

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。

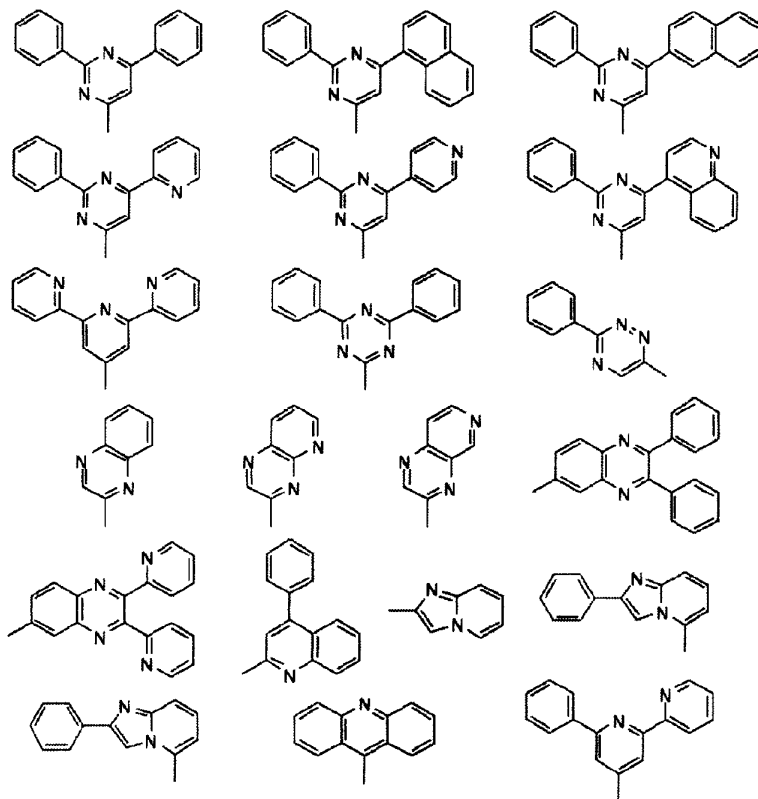


前記式 (D1) 中、 HAr は、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 40 の含窒素複素環基であり、 L^1 は単結合、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 40 の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、 Ar^1 は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の 2 価の芳香族炭化水素基であり、 Ar^2 は置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 40 の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。

【0114】

HAr は、例えば、下記の群から選択される。

【化37】



【0115】

L^1 は、例えば、下記の群から選択される。

【化38】



【0116】

Ar^1 は、例えば、下記式 (D2)、式 (D3) のアリールアントラニル基から選択される。

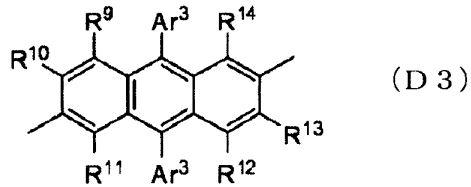
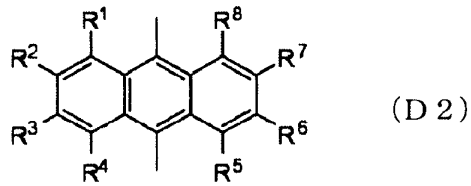
10

20

30

40

【化 3 9】



10

【 0 1 1 7】

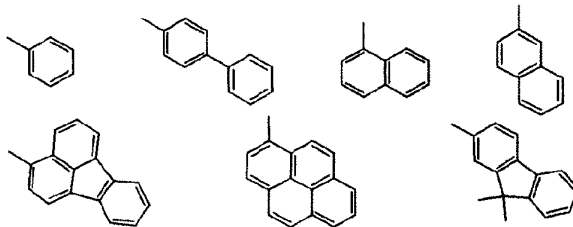
前記式 (D 2)、式 (D 3) 中、 $R^1 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 40 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基、または置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 40 の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、 Ar^3 は、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基または置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 40 の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。また、 $R^1 \sim R^8$ は、いずれも水素原子又は重水素原子である含窒素複素環誘導体であってもよい。

20

【 0 1 1 8】

Ar^2 は、例えば、下記の群から選択される。

【化 4 0】



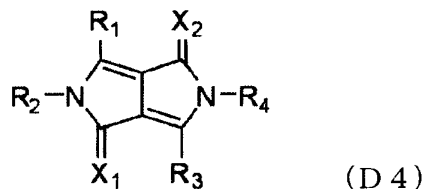
30

【 0 1 1 9】

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。

【 0 1 2 0】

【化 4 1】



40

【 0 1 2 1】

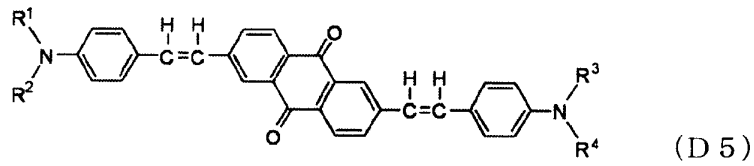
前記式 (D 4) 中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 20 の脂肪族環基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 50 の芳香族環基、置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 50 の複素環基を表し、 X_1 、 X_2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、またはジシアノメチレン基を表す。

50

【 0 1 2 2 】

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 4 2 】

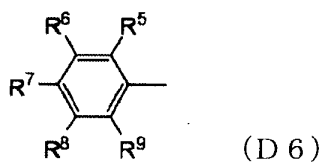


10

【 0 1 2 3 】

前記式 (D 5) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は互いに同一のまたは異なる基であって、下記式 (D 6) 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 4 3 】



20

【 0 1 2 4 】

前記式 (D 6) 中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は互いに同一または異なる基であって、水素原子、重水素原子、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、または炭素数 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、重水素原子以外の基である。

【 0 1 2 5 】

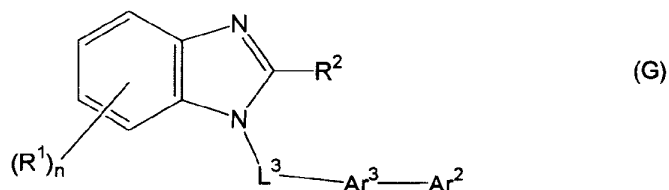
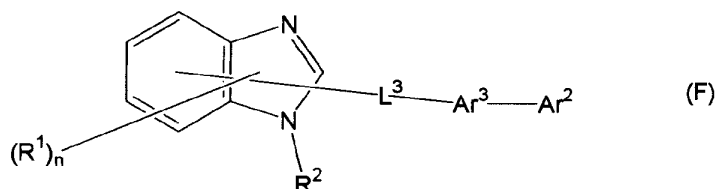
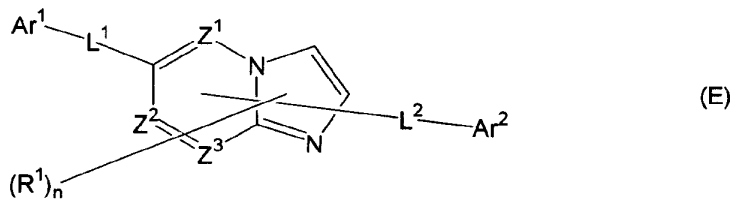
さらに、電子伝達性化合物は、該含窒素複素環基または含窒素複素環誘導体を含む高分子化合物であってもよい。

30

【 0 1 2 6 】

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 4 4】



【 0 1 2 7】

(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。)

【 0 1 2 8】

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、ピフェニル基、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

10

20

30

40

50

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、ヨウ素およ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。

10

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。

【0129】

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。

20

【0130】

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。

30

【0131】

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。

40

【0132】

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、0.1nm～15nm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。

【0133】

(正孔輸送層)

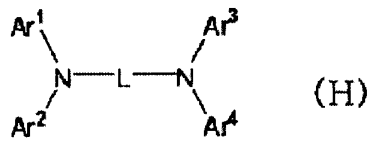
発光層と陽極との間に形成される有機層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有する。正孔輸送層が複数層で構成される場合、陽極に近い有機層を正孔注入層と定

50

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 4 5】



10

【0134】

前記式 (H) において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 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、または、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。

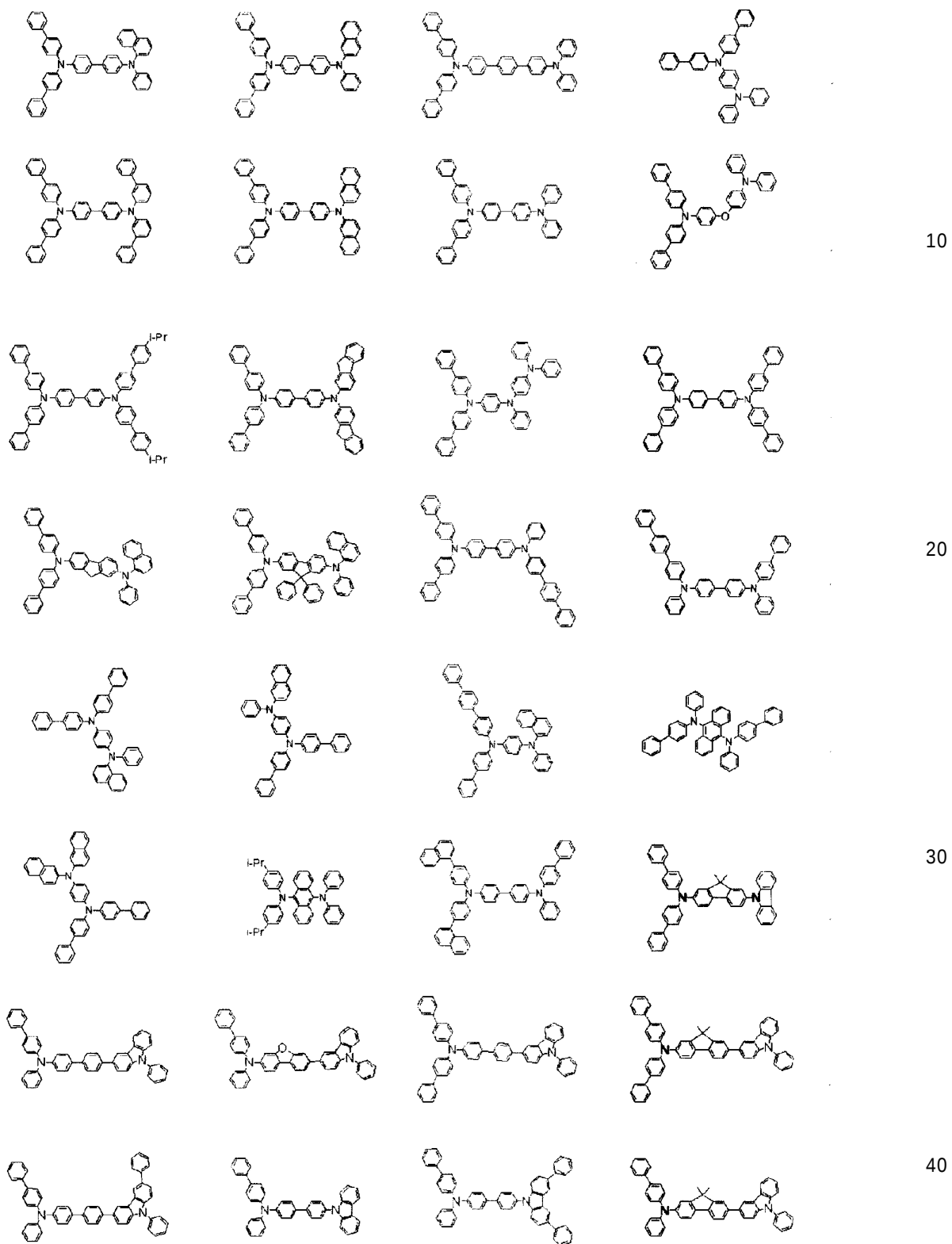
【0135】

式 (H) の化合物の具体例を以下に記す。

20

【0136】

【化 4 6】

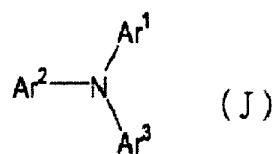


【 0 1 3 7 】

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。

【 0 1 3 8 】

【化 4 7】



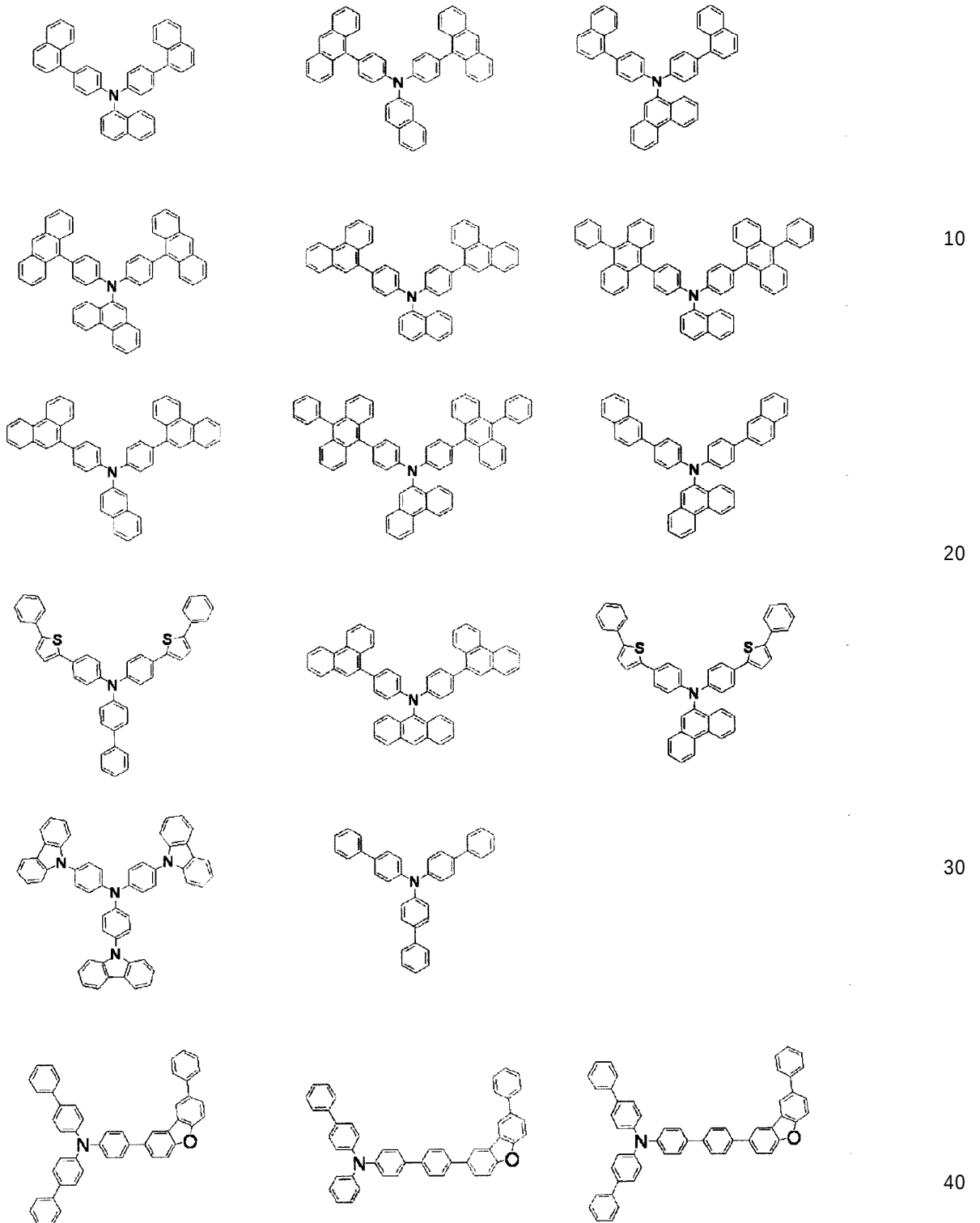
【 0 1 3 9 】

前記式 (J) において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ の定義は前記式 (H) の $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 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。

10

【 0 1 4 0 】

【化 4 8】



【 0 1 4 1】

本発明の有機 E L 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、10～200 nmであるのが好ましい。

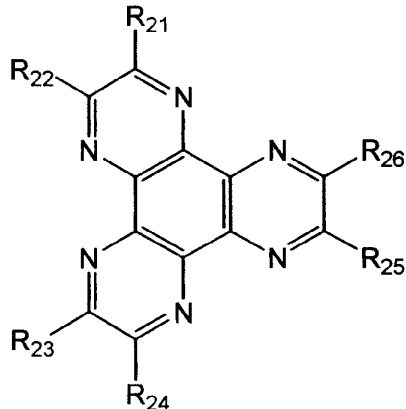
【 0 1 4 2】

本発明の有機 E L 素子では、正孔輸送層または第 1 正孔輸送層の陽極側にアクセプター材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。

【0143】

【化49】



(K)

10

【0144】

(上記式 (K) 中、 $R_{21} \sim R_{26}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、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 $-\text{CO}-\text{O}-\text{C}$ 20

$\text{O}-$ で示される基を形成してもよい。
 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。

【0145】

(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 Li や 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 F_4TTCNQ (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。

【0146】

(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。

【0147】

(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。正孔障壁層用の材料として、本発明の有機 EL 50

素子用材料を用いることもできる。

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 ΔE^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 ΔE^T は大きい程好ましく、0.1 eV以上であるとさらに好ましく、0.2 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 A1に記載するTTF素子構成のトリプレット障壁層用の材料として、本発明の有機EL素子用材料を用いることもできる。

【0148】

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0.04～0.5 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0.04～0.5 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】

【0149】

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。

【0150】

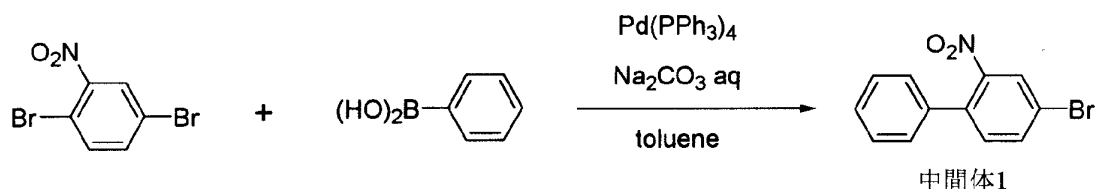
[有機EL素子用材料の合成]

合成例1（化合物H1の合成）

合成例（1-1）：中間体1の合成

【0151】

【化50】



【0152】

アルゴン気流下、2-ニトロ-1,4-ジブロモベンゼン（11.2 g、40 mmol）、フェニルボロン酸（4.9 g、40 mmol）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（1.39 g、1.2 mmol）、トルエン（120 mL）、2 M炭酸ナトリウム水溶液（60 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

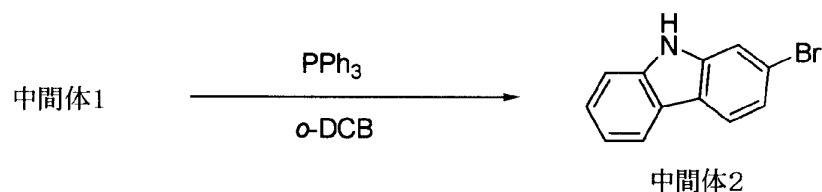
残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 1 (6 . 6 g、収率 5 9 %) を得た。F D - M S (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 1 と同定した。

【 0 1 5 3 】

合成例 (1 - 2) : 中間体 2 の合成

【 0 1 5 4 】

【 化 5 1 】



10

【 0 1 5 5 】

アルゴン気流下、中間体 1 (6 . 6 g、2 3 . 7 m m o l)、トリフェニルホスフィン (1 5 . 6 g、5 9 . 3 m m o l)、o - ジクロロベンゼン (2 4 m L) を順次加えて 8 時間 1 8 0 ° 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 6 8 %) を得た。F D - M S (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、中間体 2 と同定した。

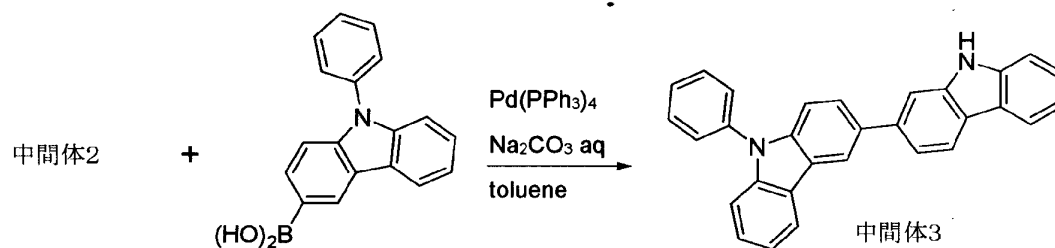
20

【 0 1 5 6 】

合成例 (1 - 3) : 中間体 3 の合成

【 0 1 5 7 】

【 化 5 2 】



30

【 0 1 5 8 】

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。F D - M S (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、中間体 3 と同定した。

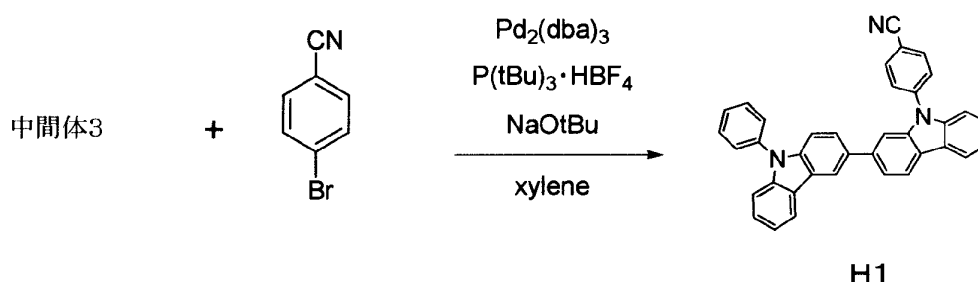
【 0 1 5 9 】

合成例 (1 - 4) : 化合物 H 1 の合成

40

【 0 1 6 0 】

【化 5 3】



10

【0161】

アルゴン気流下、中間体 3 (1 . 6 g、3 . 9 m m o l)、4 - ブロモベンゾニトリル (0 . 7 1 g、3 . 9 m m o l)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0 . 0 7 1 g、0 . 0 7 8 m m o l)、トリ - t - ブチルホスホニウムテトラフルオロホウ酸塩 (0 . 0 9 1 g、0 . 3 1 m m o l)、t - ブトキシナトリウム (0 . 5 3 g、5 . 5 m m o l)、無水トルエン (2 0 m L) 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、0 . 7 9 g の白色固体 (H 1) を得た。

得られた化合物について、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル)、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長UV(PhMe) ; λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長FL(PhMe, $\lambda_{ex}=300nm$) ; λ_{max} を以下に示す。

20

FDMS, calcd for C₃₇H₂₃N₃=509, found m/z=509 (M⁺)

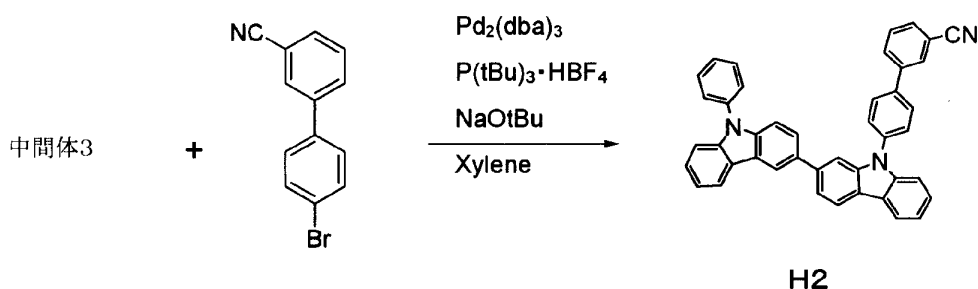
UV(PhMe) ; λ_{max} , 324nm、FL(PhMe, $\lambda_{ex}=300nm$) ; λ_{max} , 376nm

【0162】

合成例 2 (化合物 H 2 の合成)

【0163】

【化 5 4】



30

【0164】

化合物 H 1 の合成において、4 - ブロモベンゾニトリルの代わりに 4' - ブロモビフェニル - 3 - カルボニトリルを用いて同様の方法で合成した。

40

得られた化合物について、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル)、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長UV(PhMe) ; λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長FL(PhMe, $\lambda_{ex}=300nm$) ; λ_{max} を以下に示す。

FDMS, calcd for C₄₃H₂₇N₃=585, found m/z=585 (M⁺)

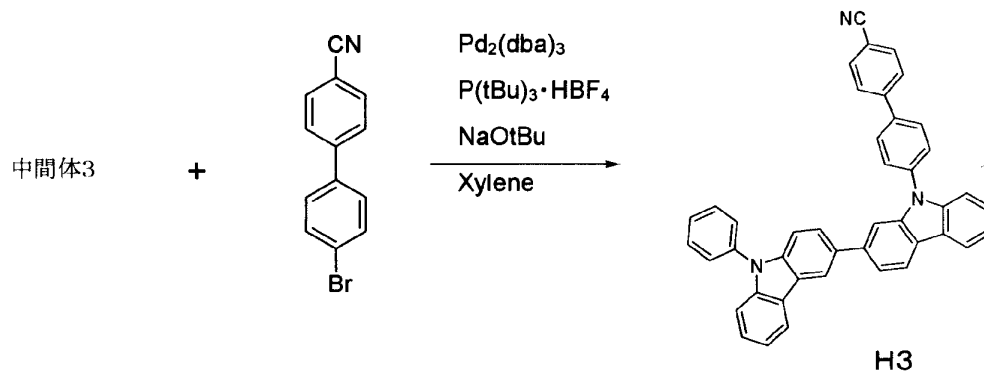
UV(PhMe) ; λ_{max} , 322nm、FL(PhMe, $\lambda_{ex}=300nm$) ; λ_{max} , 375nm

【0165】

合成例 3 (化合物 H 3 の合成)

【0166】

【化 5 5】



10

【0167】

化合物 H 1 の合成において、4 - ブロモベンゾニトリルの代わりに 4' - ブロモビフェニル - 4 - カルボニトリル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 (フィールドディソープションマスペクトル)、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長UV(PhMe); λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長UV(PhMe); λ_{max} を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_3=585$, found $m/z=585$ (M+)

UV(PhMe); λ_{max} , 324nm、FL(PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=300\text{nm}$); λ_{max} , 393nm

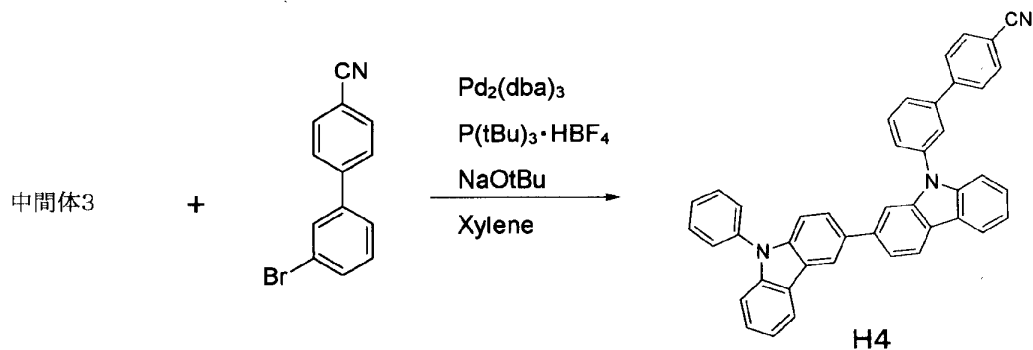
20

【0168】

合成例 4 (化合物 H 4 の合成)

【0169】

【化 5 6】



30

【0170】

化合物 H 1 の合成において、4 - ブロモベンゾニトリルの代わりに 3' - ブロモビフェニル - 4 - カルボニトリルを用いて同様の方法で合成した。

40

得られた化合物について、FDMS (フィールドディソープションマスペクトル)、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長UV(PhMe); λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長FL(PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=300\text{nm}$); λ_{max} を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_3=585$, found $m/z=585$ (M+)

UV(PhMe); λ_{max} , 322nm、FL(PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=300\text{nm}$); λ_{max} , 376nm

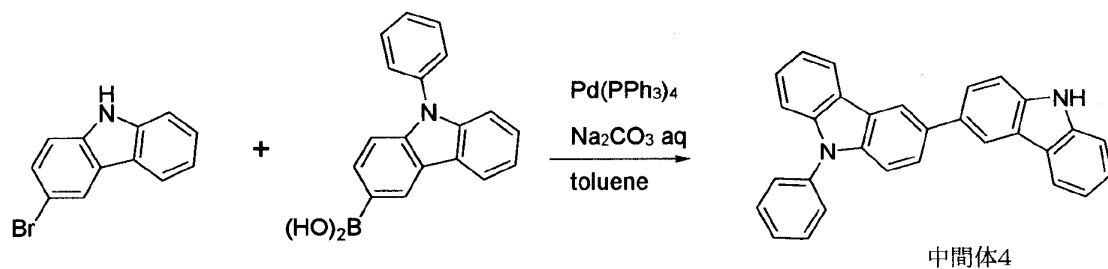
【0171】

合成例 5 (化合物 H 5 の合成)

合成例 (5 - 1) : 中間体 4 の合成

【0172】

【化 5 7】



10

【0173】

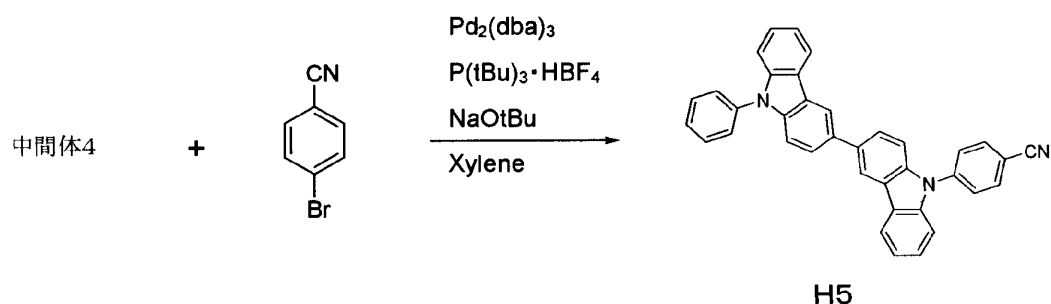
中間体 1 の合成において、2 - ニトロ - 1, 4 - ジブロモベンゼンの代わりに 3 - ブロモカルバゾールを用い、フェニルボロン酸の代わりに 9 - フェニルカルバゾール - 3 - イルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 4 と同定した。

【0174】

合成例 (5 - 2) : 化合物 H 5 の合成

【0175】

【化 5 8】



20

30

【0176】

化合物 H 1 の合成において、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、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル)、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長UV(PhMe) ; λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長FL(PhMe, $\lambda_{ex}=300nm$) ; λ_{max} を以下に示す。

FDMS, calcd for C₃₇H₂₃N₃=509, found m/z=509 (M⁺)

UV(PhMe) ; λ_{max} , 339nm、FL(PhMe, $\lambda_{ex}=300nm$) ; λ_{max} , 404nm

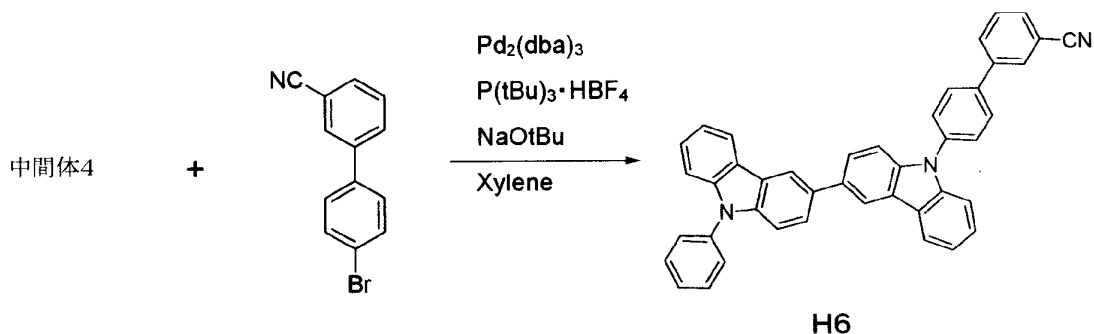
【0177】

合成例 6 (化合物 H 6 の合成)

【0178】

40

【化59】



10

【0179】

化合物H1の合成において、4-プロモベンゾニトリルの代わりに4'-プロモビフェニル-3-カルボニトリルを用い、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（フィールドディソープションマスペクトル）を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_3=585$, found $m/z=585$ (M^+)

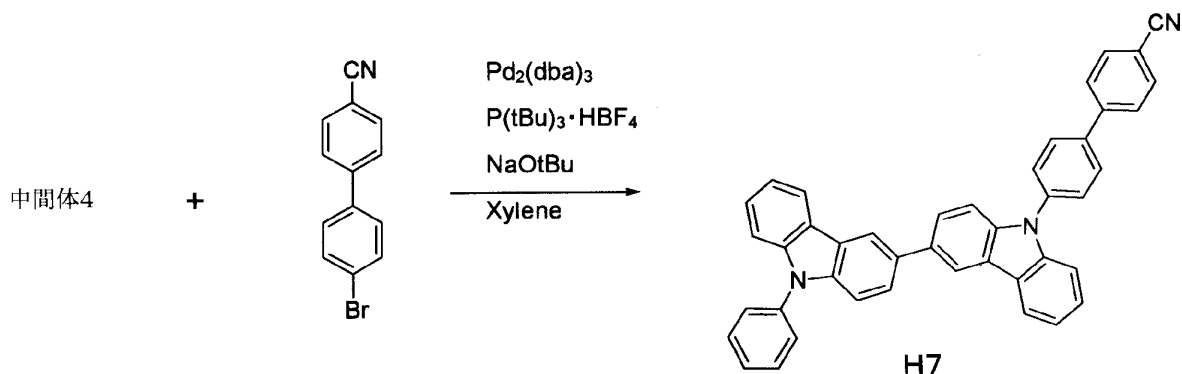
【0180】

合成例7（化合物H7の合成）

20

【0181】

【化60】



30

【0182】

化合物H1の合成において、4-プロモベンゾニトリルの代わりに4'-プロモビフェニル-4-カルボニトリルを用い、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（フィールドディソープションマスペクトル）を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_3=585$, found $m/z=585$ (M^+)

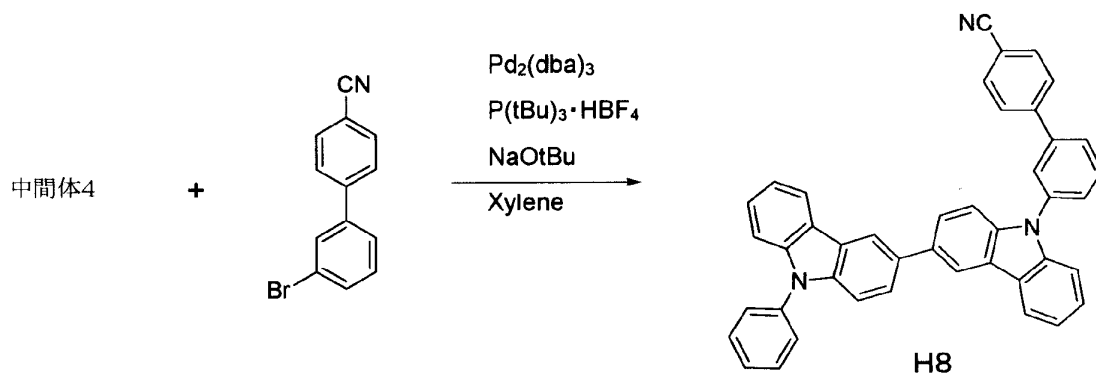
【0183】

合成例8（化合物H8の合成）

40

【0184】

【化 6 1】



10

【0185】

化合物 H 1 の合成において、4 - プロモベンゾニトリルの代わりに 3' - プロモビフェニル - 4 - カルボニトリルを用い、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、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_3=585$, found $m/z=585$ (M^+)

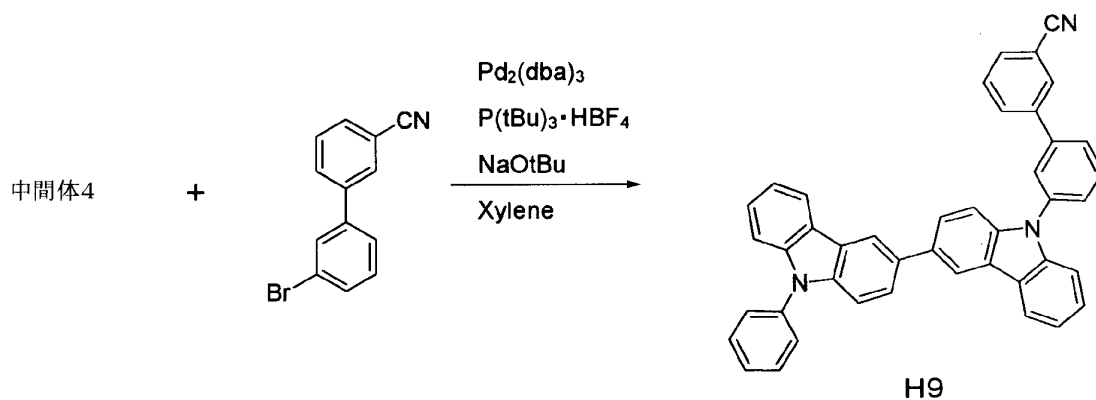
20

【0186】

合成例 9 (化合物 H 9 の合成)

【0187】

【化 6 2】



30

【0188】

化合物 H 1 の合成において、4 - プロモベンゾニトリルの代わりに 3' - プロモビフェニル - 3 - カルボニトリルを用い、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。

40

得られた化合物について、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_3=585$, found $m/z=585$ (M^+)

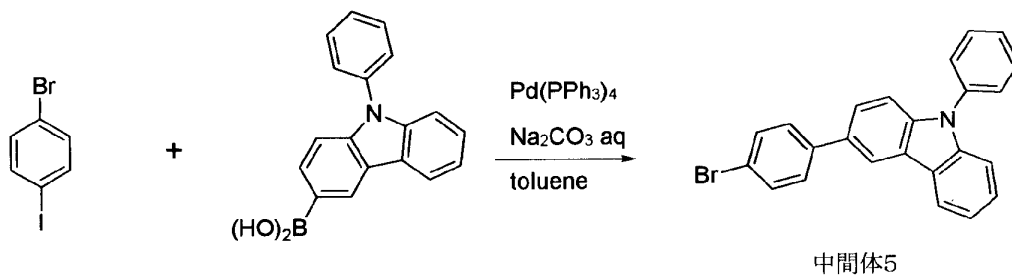
【0189】

合成例 10 (化合物 H 10 の合成)

合成例 (10 - 1) : 中間体 5 の合成

【0190】

【化 6 3】



10

【0191】

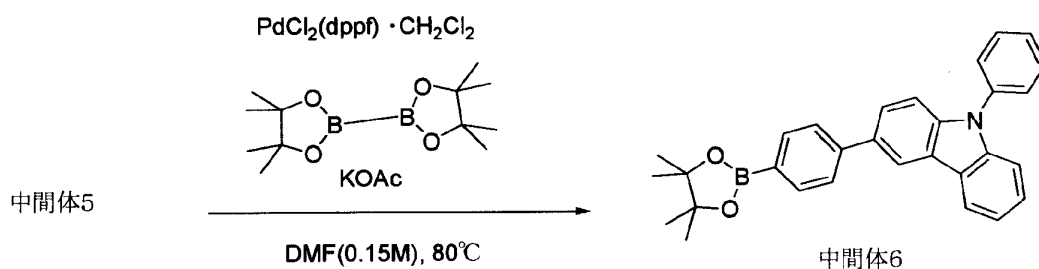
中間体 1 の合成において、2 - ニトロ - 1, 4 - ジブロモベンゼンの代わりに 1 - ブロモ - 4 - ヨードベンゼンを用い、フェニルボロン酸の代わりに 9 - フェニルカルバゾール - 3 - イルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 5 と同定した。

【0192】

合成例 (10 - 2) : 中間体 6 の合成

【0193】

【化 6 4】



20

【0194】

アルゴン気流下、中間体 5 (10 g、25 mmol)、ビス(ピナコラト)ジボロン (8.3 g、33 mmol)、[1, 1' - ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリドジクロロメタン付加物 (0.62 g、0.75 mmol)、酢酸カリウム (7.4 g、75 mmol)、N, N - ジメチルホルムアミド (170 mL) を順次加えて 8 時間加熱還流した。

30

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 6 (10 g、収率 91%) 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、中間体 6 と同定した。

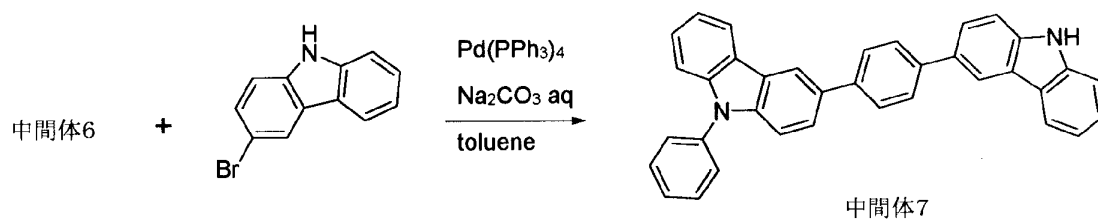
【0195】

合成例 (10 - 3) : 中間体 7 の合成

40

【0196】

【化 6 5】



10

【0197】

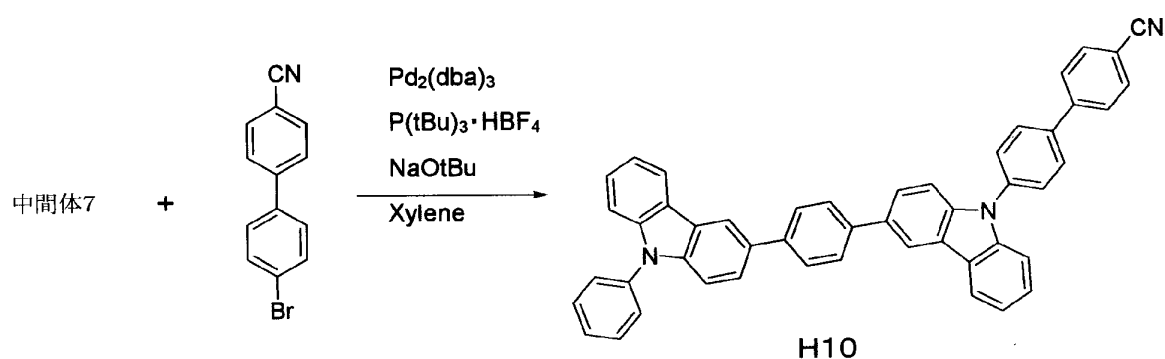
中間体1の合成において、2-ニトロ-1,4-ジブロモベンゼンの代わりに3-プロモカルバゾールを用い、フェニルボロン酸の代わりに中間体6を用いて同様の方法で合成した。FD-MS（フィールドディソープションマスペクトル）の分析により、中間体7と同定した。

【0198】

合成例(10-4)：H10の合成

【0199】

【化 6 6】



20

30

【0200】

化合物H1の合成において、4-プロモベンゾニトリルの代わりに4'-プロモビフェニル-4-カルボニトリルを用い、中間体3の代わりに中間体7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、FD-MS（フィールドディソープションマスペクトル）を以下に示す。

FDMS, calcd for C₄₉H₃₁N₃=661, found m/z=661 (M⁺)

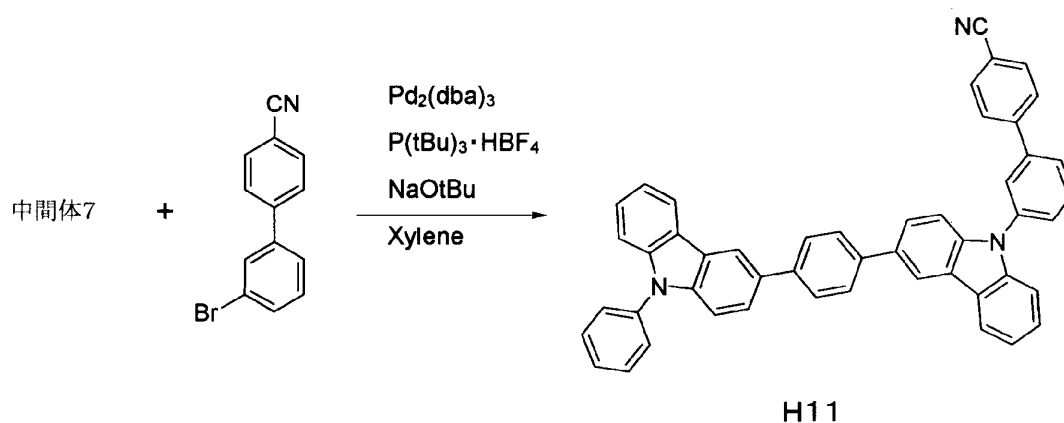
【0201】

合成例11（化合物H11の合成）

【0202】

40

【化 6 7】



10

【 0 2 0 3】

化合物 H 1 の合成において、4 - プロモベンゾニトリルの代わりに 3' - プロモビフェニル - 4 - カルボニトリルを用い、中間体 3 の代わりに中間体 7 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、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{49}\text{H}_{31}\text{N}_3=661$, found $m/z=661$ (M^+)

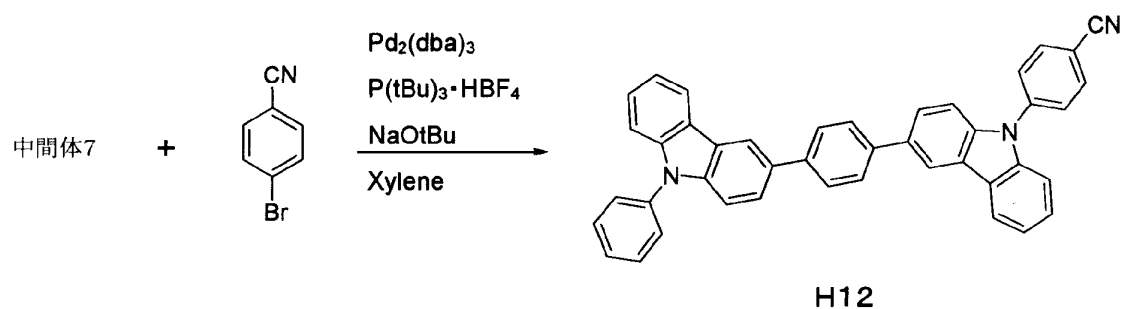
20

【 0 2 0 4】

合成例 1 2 (化合物 H 1 2 の合成)

【 0 2 0 5】

【化 6 8】



30

【 0 2 0 6】

化合物 H 1 の合成において、中間体 3 の代わりに中間体 7 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、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_3=585$, found $m/z=585$ (M^+)

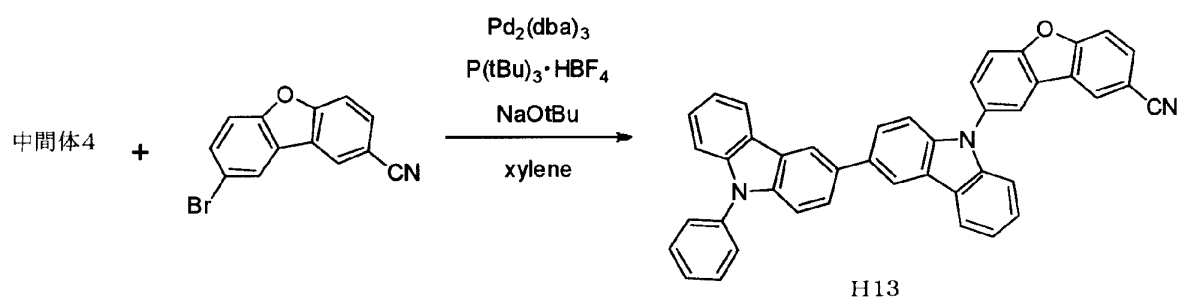
【 0 2 0 7】

合成例 1 3 (化合物 H 1 3 の合成)

【 0 2 0 8】

40

【化 6 9】



10

【 0 2 0 9 】

化合物 H 1 の合成において、4 - プロモベンゾニトリルの代わりに 2 - プロモ - 8 - シアノジベンゾフランを用い、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、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}=599$, found $m/z=599$ (M^+)

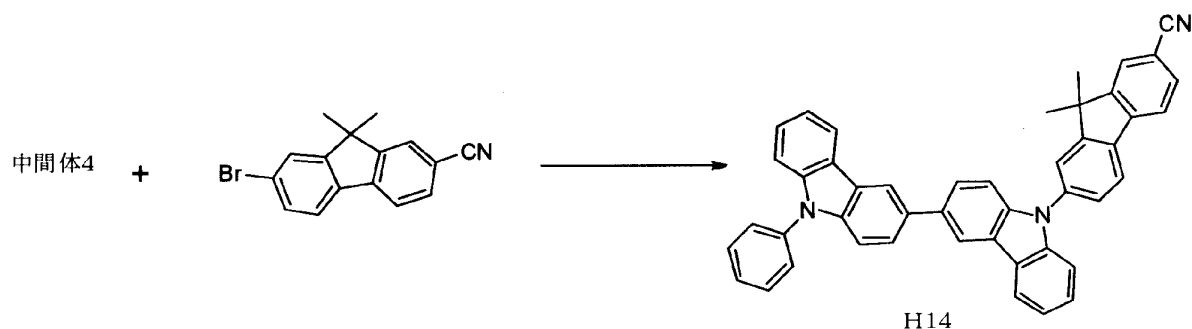
【 0 2 1 0 】

合成例 1 4 (化合物 H 1 4 の合成)

【 0 2 1 1 】

【化 7 0】

20



30

【 0 2 1 2 】

化合物 H 1 の合成において、4 - プロモベンゾニトリルの代わりに 2 - プロモ - 7 - シアノ - 9 , 9 - ジメチルフルオレンを用い、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、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{31}\text{N}_3=625$, found $m/z=625$ (M^+)

【 0 2 1 3 】

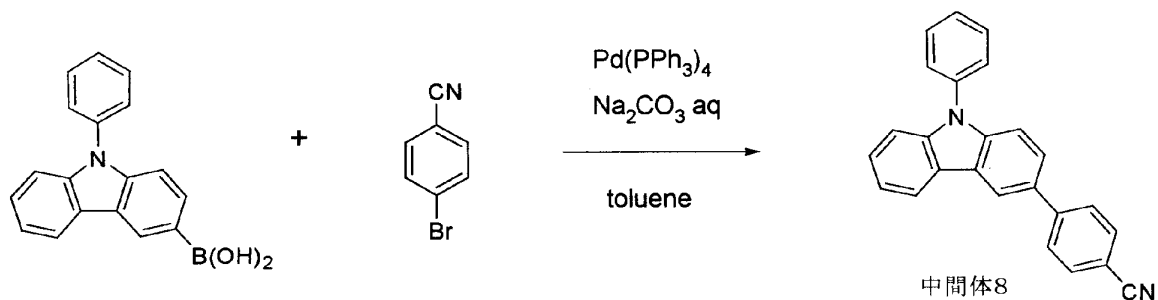
合成例 1 5 (化合物 H 1 5 の合成)

合成例 (1 5 - 1) : 中間体 8 の合成

【 0 2 1 4 】

40

【化 7 1】



10

【0 2 1 5】

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 4 - ブロモベンズニトリルを用い、フェニルボロン酸の代わりに 9 - フェニルカルバゾール - 3 - イルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。FD - MS (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、中間体 8 と同定した。

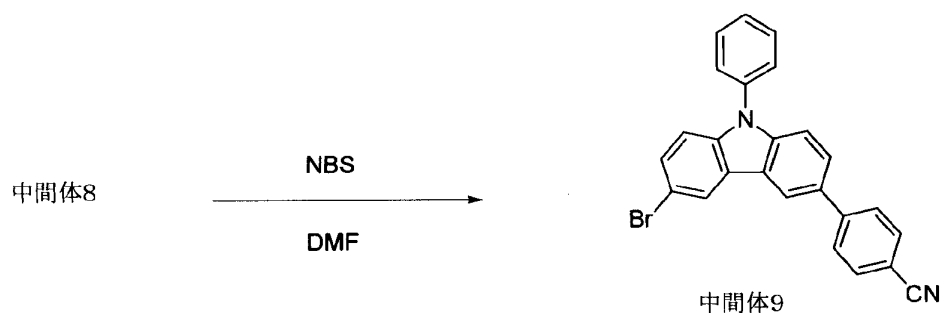
【0 2 1 6】

合成例 (1 5 - 2) : 中間体 9 の合成

【0 2 1 7】

【化 7 2】

20



30

【0 2 1 8】

アルゴン気流下、N , N - ジメチルホルムアミド (8 0 m L)、中間体 8 (5 . 6 g、1 6 . 3 m m o l)、N - ブロモスクシンイミド (3 . 5 g、1 9 . 5 m m o l) を順次加えて、0 にて 8 時間攪拌した。

反応液を室温に戻し、上水を加える過をして、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 8 (6 . 2 g、収率 9 0 %) 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、中間体 9 と同定した。

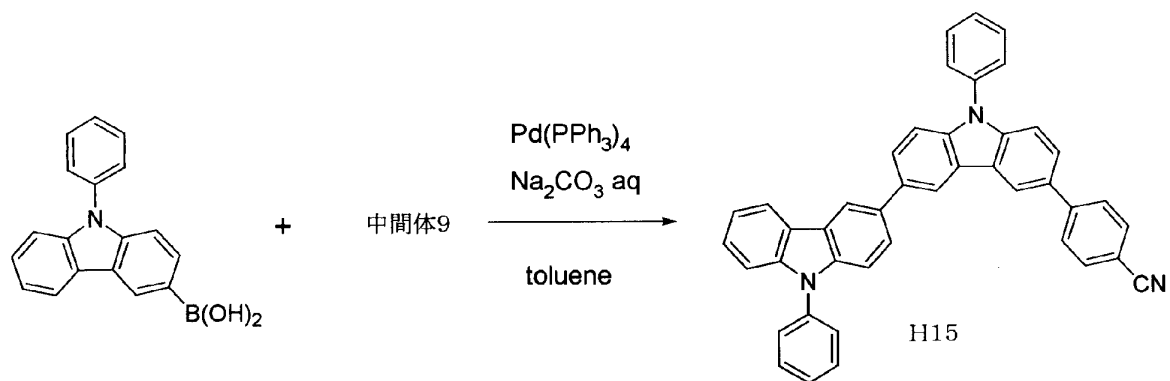
【0 2 1 9】

合成例 (1 5 - 3) : 化合物 H 1 5 の合成

【0 2 2 0】

40

【化 7 3】



【 0 2 2 1 】

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 9 を使い、フェニルボロン酸の代わりに 9 - フェニルカルバゾール - 3 - イルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。

得られた化合物について、FD-MS（フィールドディソープションマススペクトル）を以下に示す。

FDMS, calcd for C₄₃H₂₇N₃=585, found m/z=585 (M⁺)

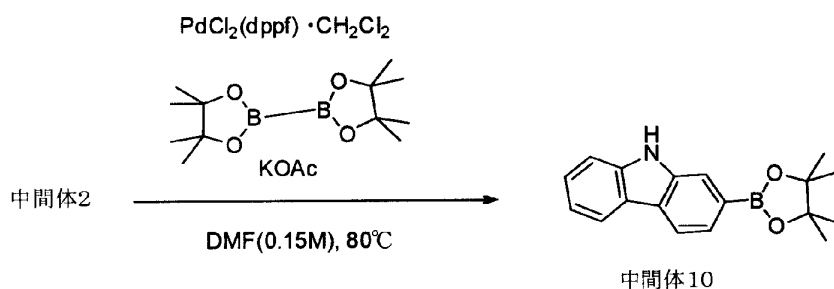
【 0 2 2 2 】

合成例 16 (化合物 H 16 の合成)

合成例 (1 6 - 1) : 中間体 1 0 の合成

【 0 2 2 3 】

【化 7 4】



【 0 2 2 4 】

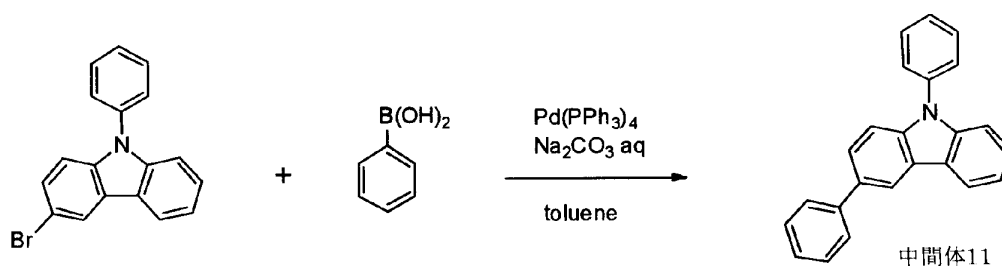
中間体 6 の合成において、中間体 5 の代わりに中間体 2 を用いて同様の方法で合成した。FD-MS (フィールドディソープションマススペクトル) の分析により、中間体 10 と同定した。

【 0 2 2 5 】

合成例 (1 6 - 2) : 中間体 1 1 の合成

【 0 2 2 6 】

【化 7 5】



【 0 2 2 7 】

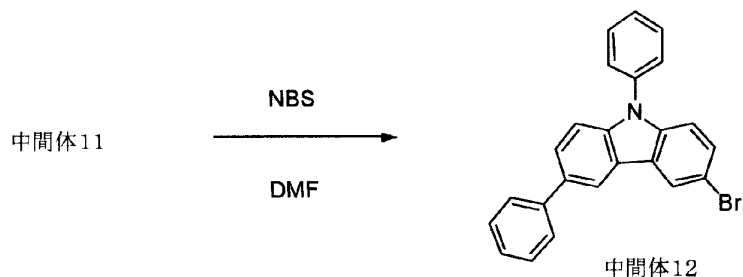
中間体 1 の合成において、2 - ニトロ - 1 , 4 - ジブロモベンゼンの代わりに 3 - ブロモ - 9 - フェニルカルバゾールを用いて同様の方法で合成した。FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 1 1 と同定した。

【 0 2 2 8 】

合成例 (1 6 - 3) : 中間体 1 2 の合成

【 0 2 2 9 】

【 化 7 6 】



10

【 0 2 3 0 】

中間体 9 の合成において、中間体 8 の代わりに中間体 1 1 を用いて同様の方法で合成した。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、中間体 1 2 と同定した。

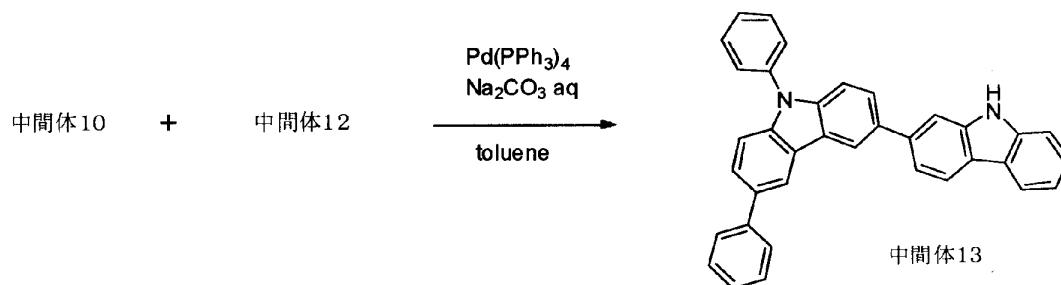
20

【 0 2 3 1 】

合成例 (1 6 - 4) : 中間体 1 3 の合成

【 0 2 3 2 】

【 化 7 7 】



30

【 0 2 3 3 】

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 1 2 を用い、フェニルボロン酸の代わりに中間体 1 0 を用いて同様の方法で合成した。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、中間体 1 3 と同定した。

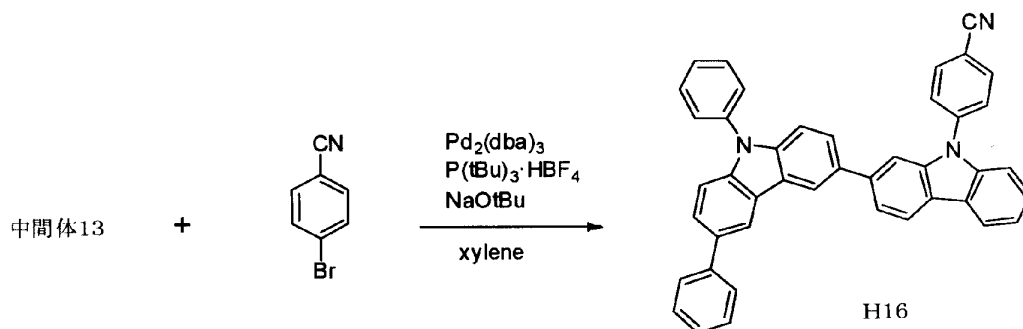
【 0 2 3 4 】

合成例 (1 6 - 5) : 化合物 H 1 6 の合成

【 0 2 3 5 】

40

【化 7 8】



10

【0 2 3 6】

化合物 H 1 の合成において、中間体 3 の代わりに中間体 1 3 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、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル)、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_3=585$, found $m/z=585$ (M+)

UV(PhMe); λ_{max} , 310nm、FL(PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=300\text{nm}$); λ_{max} , 379nm

【0 2 3 7】

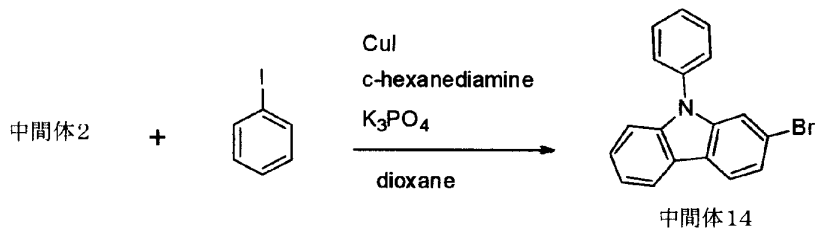
合成例 17 (化合物 H 1 7 の合成)

20

合成例 (17 - 1): 中間体 1 4 の合成

【0 2 3 8】

【化 7 9】



30

【0 2 3 9】

アルゴン気流下、中間体 2 (20 g、81 mmol)、ヨードベンゼン (18.1 g、89 mmol)、ヨウ化銅 (1.5 g、8 mmol)、リン酸三カリウム (34.5 g、163 mmol)、無水ジオキサン (100 mL)、シクロヘキサンジアミン (1.8 g、16 mmol)、を加え、80 で 8 時間撹拌した。

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。得られた残差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 4 (18.3 g、収率 70%) 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、中間体 1 4 と同定した。

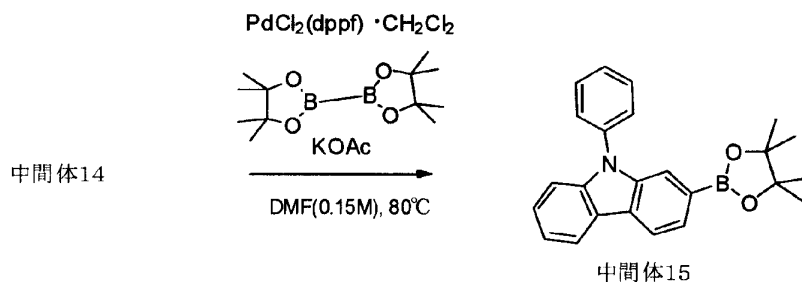
【0 2 4 0】

40

合成例 (17 - 2): 中間体 1 5 の合成

【0 2 4 1】

【化 8 0】



【 0 2 4 2】

10

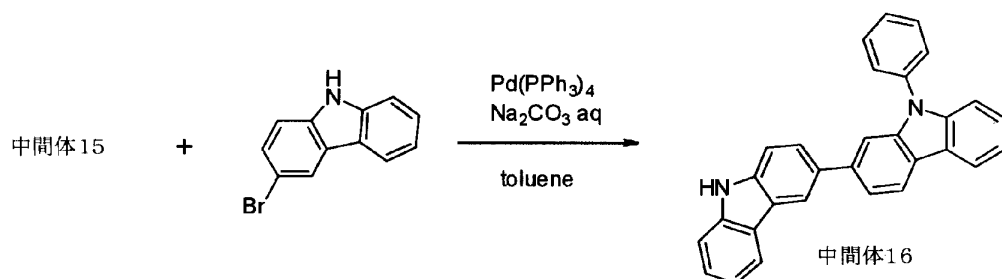
中間体 6 の合成において、中間体 5 の代わりに中間体 1 4 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 1 5 と同定した。

【 0 2 4 3】

合成例 (1 7 - 3) : 中間体 1 6 の合成

【 0 2 4 4】

【化 8 1】



20

【 0 2 4 5】

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中間体 1 5 を用いて同様の方法で合成した。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、中間体 1 6 と同定した。

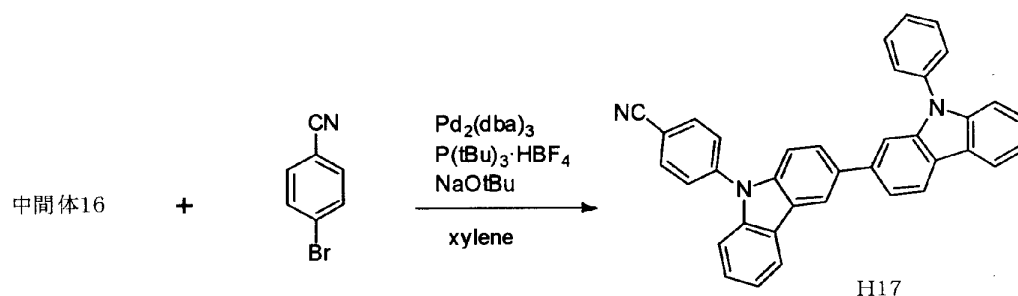
30

【 0 2 4 6】

合成例 (1 7 - 4) : 化合物 H 1 7 の合成

【 0 2 4 7】

【化 8 2】



40

【 0 2 4 8】

化合物 H 1 の合成において、中間体 3 の代わりに中間体 1 6 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、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル)、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を以下に示す。
 FDMS, calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{23}\text{N}_3=509$, found $m/z=509$ (M^+)

UV(PhMe) ; λ_{max} , 324nm、FL(PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=300\text{nm}$) ; λ_{max} , 376nm

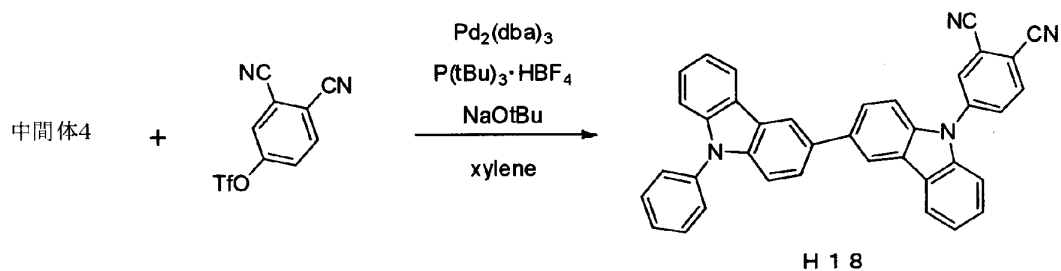
50

【 0 2 4 9 】

合成例 1 8 (化合物 H 1 8 の合成)

【 0 2 5 0 】

【 化 8 3 】



10

【 0 2 5 1 】

化合物 H 1 の合成において、中間体 3 の代わりに中間体 4 を用いて、4 - プロモベンゾニトリルの代わりにトリフルオロメタンスルホン酸 3 , 4 - ジシアノフェニル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、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) 、トルエン溶液中の紫外線吸収極大波長 λ_{max} 、及び蛍光発光極大波長を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_4=534$, found $m/z=534$ (M+)

20

UV(PhMe) ; λ_{max} , 377nm、FL(PhMe, $\lambda_{\text{ex}}=350\text{nm}$) ; λ_{max} , 488nm

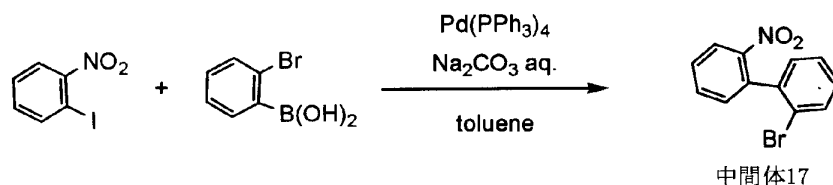
【 0 2 5 2 】

合成例 1 9 (化合物 H 1 9 の合成)

合成例 (1 9 - 1) : 中間体 1 7 の合成

【 0 2 5 3 】

【 化 8 4 】



30

【 0 2 5 4 】

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 - ヨードニトロベンゼンを用いて、フェニルボロン酸の代わりに 2 - ブロモフェニルボロン酸を用いて同様の方法で合成した。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、中間体 1 7 と同定した。

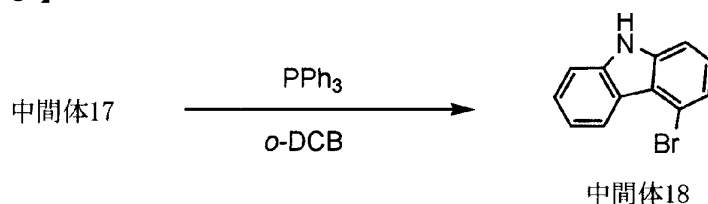
【 0 2 5 5 】

合成例 (1 9 - 2) : 中間体 1 8 の合成

40

【 0 2 5 6 】

【 化 8 5 】



【 0 2 5 7 】

中間体 2 の合成において、中間体 1 の代わりに中間体 1 7 を用いて同様の方法で合成し

50

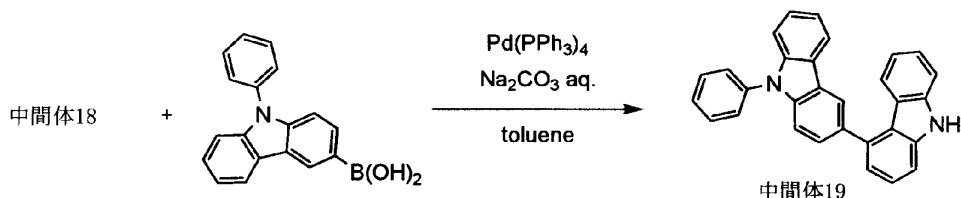
た。FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 18 と同定した。

【 0 2 5 8 】

合成例 (1 9 - 3) : 中間体 1 9 の合成

【 0 2 5 9 】

【 化 8 6 】



10

【 0 2 6 0 】

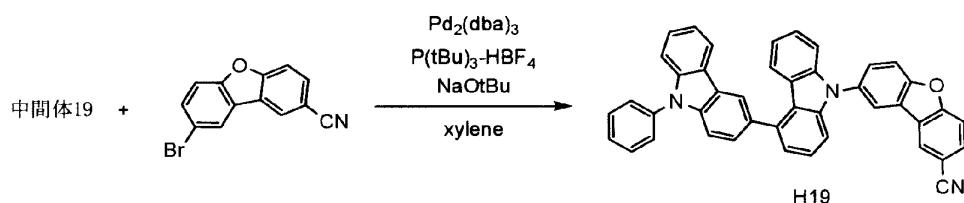
中間体 3 の合成において、中間体 2 の代わりに中間体 1 8 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、中間体 1 9 と同定した。

【 0 2 6 1 】

合成例 (1 9 - 4) : 化合物 H 1 9 の合成

【 0 2 6 2 】

【 化 8 7 】



20

【 0 2 6 3 】

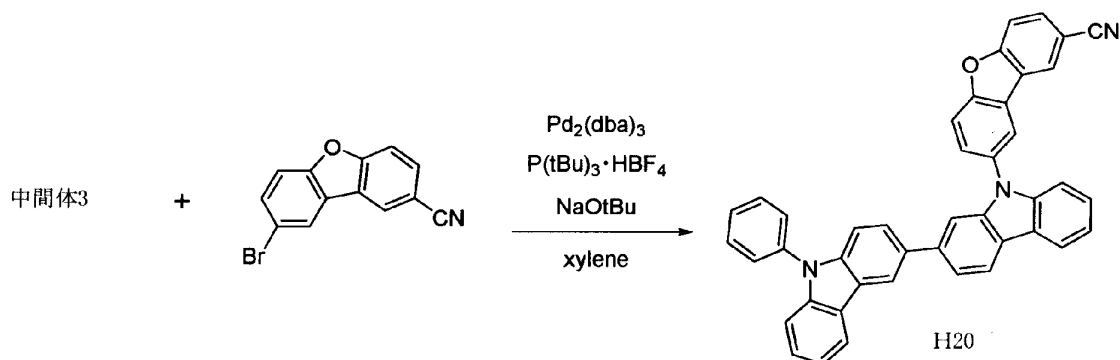
化合物 H 1 3 の合成において、中間体 4 の代わりに中間体 1 9 を用いて同様の方法で合成した。FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) の分析により、化合物 H 1 9 と同定した。

FDMS, calcd for C₄₃H₂₅N₃O=599, found m/z=599 (M⁺)

【 0 2 6 4 】

合成例 2 0 : 化合物 H 2 0 の合成

【 化 8 8 】



40

化合物 H 1 の合成において、4 - プロモベンゾニトリルの代わりに2 - プロモ - 8 - シアノジベンゾフラン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、FD - MS (フィールドディソープションマスペクトル) を以下に示す。

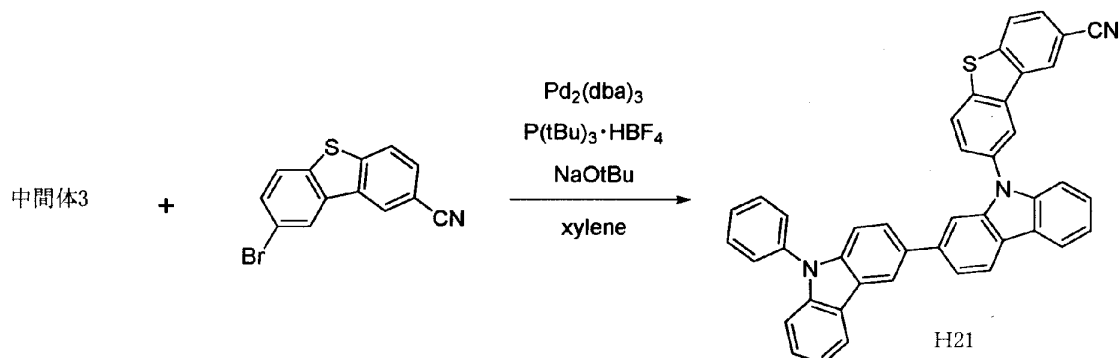
FDMS, calcd for C₄₃H₂₅N₃O=599, found m/z=599 (M⁺)

50

【 0 2 6 5 】

合成例 2 1 : 化合物 H 2 1 の合成

【 化 8 9 】



10

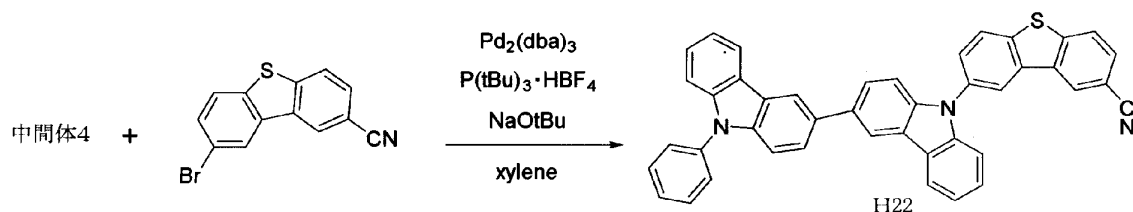
化合物 H 1 の合成において、4 - ブロモベンゾニトリルの代わりに 2 - ブロモ - 8 - シアノジベンゾチオフェンを用いて同様の方法で合成した。得られた化合物について、FD - MS (フィールドディソープションマススペクトル) を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}$ =615, found m/z =615 (M^+)

【 0 2 6 6 】

合成例 2 2 : 化合物 H 2 2 の合成

【 化 9 0 】



20

化合物 H 1 の合成において、4 - ブロモベンゾニトリルの代わりに 2 - ブロモ - 8 - シアノジベンゾチオフェンを用い、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、FD - MS (フィールドディソープションマススペクトル) を以下に示す。

FDMS, calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{S}$ =615, found m/z =615 (M^+)

【 0 2 6 7 】

[有機 E L 素子の作製及び発光性能評価]

【 0 2 6 8 】

実施例 1

(有機 E L 素子の製造)

25 mm × 75 mm × 厚さ 1 . 1 mm の I T O 透明電極付きガラス基板 (ジオマテック株式会社製) 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。

40

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 5 nm 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 X 1) を蒸着し、膜厚 65 nm 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 X 2) を蒸着し、膜厚 10 nm 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、ホスト材料として前記合成実施例 1 で得た化合物 H 1 と、燐光発光材料として下記化合物 I r (b z q) ₃ とを共蒸着し、膜厚 25 nm の燐光発光層を成膜した。発光層内における化合物 I r (b z q) ₃ の濃度は 10 . 0 質量%

50

であった。この共蒸着膜は発光層として機能する。

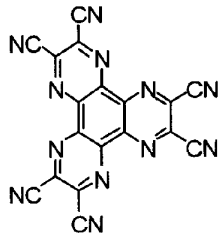
そして、この発光層成膜に続けて下記化合物 E T を膜厚 35 nm で成膜した。この化合物 E T 膜は電子輸送層として機能する。

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 1 nm とした。この LiF 膜上に金属 Al を蒸着させ、金属陰極を膜厚 80 nm で形成し有機 EL 素子を作製した。

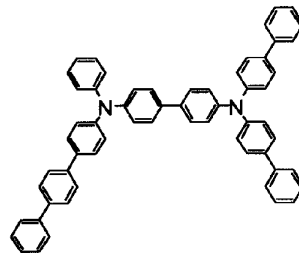
以下に、実施例および比較例で使用した化合物を示す。

【0269】

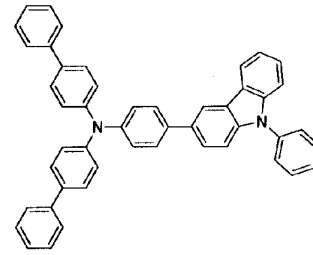
【化91】



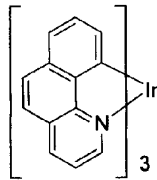
化合物 C-1



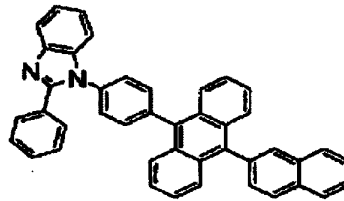
化合物 X1



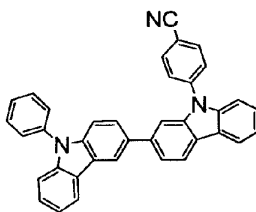
化合物 X2



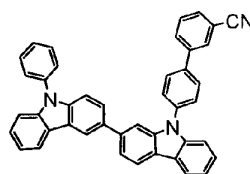
Ir (b z q) ₃



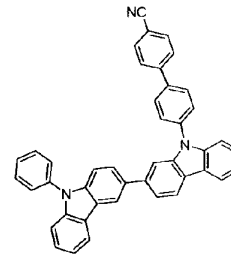
化合物 E T



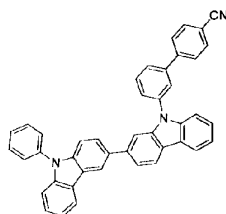
化合物 H1



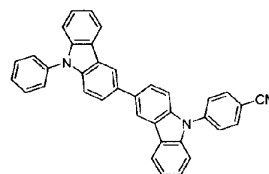
化合物 H2



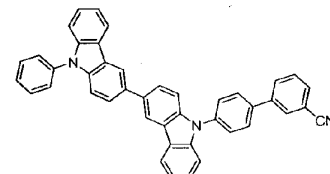
化合物 H3



化合物 H4

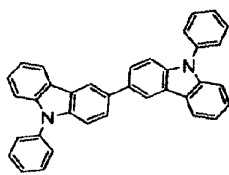


化合物 H5

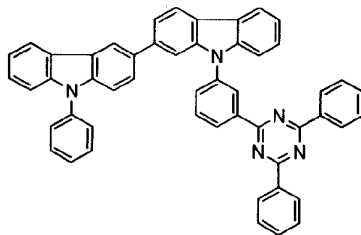


化合物 H6

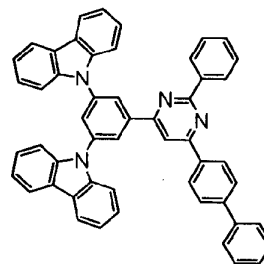
【化 9 2】



化合物 F 1

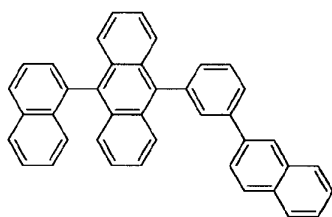


化合物 F 2

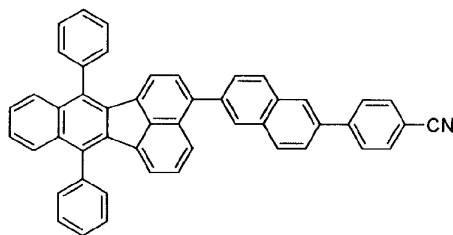


化合物 F 3

10



化合物 B H 1



化合物 B D 1

20

【 0 2 7 0 】

(有機 E L 素子の発光特性評価)

得られた有機 E L 素子の室温及び D C 定電流駆動 (電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$) での発光効率を測定した結果を表 1 に示す。

【 0 2 7 1 】

実施例 2 ~ 6 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 を用いる代わりに表 1 に記載の化合物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。発光効率の測定結果を表 1 に示す。

【 0 2 7 2 】

30

【表 1】

表 1

	発光層 ホスト材料	発光効率 (cd/A)
実施例 1	化合物 H1	59
実施例 2	化合物 H2	59
実施例 3	化合物 H3	61
実施例 4	化合物 H4	62
実施例 5	化合物 H5	58
実施例 6	化合物 H6	45
比較例 1	化合物 F1	10

40

【 0 2 7 3 】

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シアノ基で置換された基を有する化合物 H 1 ~ H 5 を発光層のホスト材料として用いた実施例 1 ~ 6 の有機 E L 素子は、同様の中心骨格であるが末端がシアノ基置換されていない化合物 F 1 を用いた比較例 1 の有機 E L 素子に対して、発光効率が高い。

【 0 2 7 4 】

実施例 7 ~ 11 及び比較例 2

50

発光層のホスト材料として化合物H1を用いる代わりに、表2に記載のホスト材料1とホスト材料2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EL素子を作製した。発光層内における化合物Ir(bzq)₃の濃度は10.0質量%、ホスト材料1の濃度は45.0質量%、ホスト材料2の濃度45.0質量%であった。

得られた有機EL素子の室温及びDC定電流駆動(電流密度1mA/cm²)での発光効率を測定した。さらに、初期輝度10,000cd/m²における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)を求めた。結果を表2に示す。

【0275】

【表2】

10

表 2

	発光層 ホスト材料1	発光層 ホスト材料2	発光効率 (cd/A)	80%寿命 (時間)
実施例7	化合物H1	化合物F2	68	1040
実施例8	化合物H1	化合物F3	68	800
実施例9	化合物H3	化合物F2	66	800
実施例10	化合物H4	化合物F2	70	1120
実施例11	化合物H5	化合物F2	60	1040
比較例2	化合物F1	化合物F3	50	480

20

【0276】

表2より、カルバゾール誘導体からなる中心骨格の末端にシアノ基で置換された基を有する化合物H1およびH3~H5と、化合物F2またはF3とを組み合わせる発光層のホスト材料(コホスト)として用いた実施例7~11の有機EL素子は、発光効率が良好であった。さらに実施例7~11の有機EL素子は、同様の中心骨格であるが末端がシアノ基置換されていない化合物F1と化合物F3をコホストとして用いた比較例2の有機EL素子に対して、長寿命化していた。

【0277】

30

実施例12

以下に示す素子構成の有機EL素子を作製した。

ITO(130nm)/C-1(5nm)/X1(80nm)/X2(15nm)/BH1:BD1(25nm、5質量%)/H3(5nm)/ET(20nm)/LiF(1nm)/Al(80nm)

この素子構成において、()内の数字は、膜厚、及び複数成分が含まれる発光層については、ドーパント材料の含有率(質量%)を示している。

実施例12の有機EL素子は、具体的には、次のようにして作製した。

25mm×75mm×0.7mm厚のITO透明電極(陽極)付きガラス基板(ジオマテック社製)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分間行なった。

40

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透明電極を覆うようにして化合物C-1を蒸着し、膜厚5nmの化合物C-1膜を形成した。この化合物C-1膜は、正孔注入層として機能する。

この化合物C-1膜の成膜に続けて、化合物X1を蒸着し、化合物C-1膜上に膜厚80nmの化合物X1膜を成膜した。この化合物X1膜は、第一の正孔輸送層として機能する。

この化合物X1膜の成膜に続けて、化合物X2を蒸着し、化合物X1膜上に膜厚15nmの化合物X2膜を成膜した。この化合物X2膜は、第二の正孔輸送層として機能する。

50

この化合物 X 2 膜上に化合物 B H 1 (ホスト材料)および化合物 B D 1 (ドーパント材料)を 20 : 1 の質量比で共蒸着し、膜厚 25 nm の発光層を成膜した。

この発光層上に化合物 H 3 を蒸着し、膜厚 5 nm の障壁層を形成した。

この障壁層上に電子輸送材料である化合物 E T を蒸着して、膜厚 20 nm の電子注入層を形成した。

この電子注入層上に L i F を蒸着して、膜厚 1 nm の L i F 膜を形成した。

この L i F 膜上に金属アルミニウム (A l) を蒸着して、膜厚 80 nm の金属陰極を形成した。

このようにして、実施例 12 の有機 E L 素子を作製した。

【 0278 】

10

得られた有機 E L 素子の室温及び D C 定電流駆動 (電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$) での E L 発光の分光放射輝度スペクトルを、分光放射輝度計 (コニカミノルタ社製 C S - 1000) を用いて計測した。得られた分光放射輝度スペクトルから、色度 (C I E x 、 C I E y) 、発光効率 (外部量子効率)、主ピーク波長を求めた。結果を表 3 に示す。

【 0279 】

【表 3】

表 3

	CIEx	CIEy	外部量子収率(%)	主ピーク波長(nm)
実施例12	0.141	0.130	8.60	453

20

【 0280 】

表 3 より、本発明の有機 E L 素子用材料である化合物 H 3 を蛍光素子の障壁層として用いることにより、外部量子収率が 8.60 % という良好な発光効率を示した。

【 0281 】

実施例 13 ~ 20

実施例 1 において、発光層のホスト化合物 H 1 を用いる代わりに表 4 に記載の化合物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。発光効率の測定結果を表 4 に示す。

30

【 0282 】

【表 4】

表 4

	発光層 ホスト材料	発光効率 (cd/A)
実施例13	化合物H7	68
実施例14	化合物H10	67
実施例15	化合物H12	56
実施例16	化合物H13	55
実施例17	化合物H14	55
実施例18	化合物H15	55
実施例19	化合物H16	56
実施例20	化合物H18	45

40

【 0283 】

表 4 より、カルバゾール誘導体からなる中心骨格の末端にシアノ基で置換された基を有する化合物 H 7 、 H 10 、 H 12 ~ H 16 、 H 18 を発光層のホスト材料として用いた実施例 13 ~ 20 の有機 E L 素子は、同様の中心骨格であるが末端がシアノ基置換されていない化合物 F 1 を用いた上記比較例 1 の有機 E L 素子に対して、発光効率が高い。

【 0284 】

50

実施例 2 1

25 mm × 75 mm × 厚さ 1.1 mm の ITO 透明電極付きガラス基板（ジオマテック株式会社製）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 分間行なった。

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化合物 C-2 を蒸着し、膜厚 20 nm の化合物 C-2 膜を成膜した。この化合物 C-2 膜上に、前記芳香族アミン誘導体（化合物 X1）を蒸着し、膜厚 60 nm の正孔輸送層を成膜した。

さらに、この正孔輸送層上に、ホスト材料として下記化合物 F4 と、燐光発光材料として下記化合物 BD2 とを共蒸着し、膜厚 50 nm の燐光発光層を成膜した。燐光発光層内における化合物 F4 の濃度は 80 質量％、化合物 BD2 の濃度は 20 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前記合成例 13 で得た化合物 H13 を膜厚 10 nm で成膜した。この化合物 H13 膜は第 1 の電子輸送層として機能する。さらに、前記化合物 ET を膜厚 10 nm で成膜した。この化合物 ET 膜は第 2 の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 1 nm とした。この LiF 膜上に金属 Al を蒸着させ、金属陰極を膜厚 80 nm で形成し有機 EL 素子を作製した。

【0285】

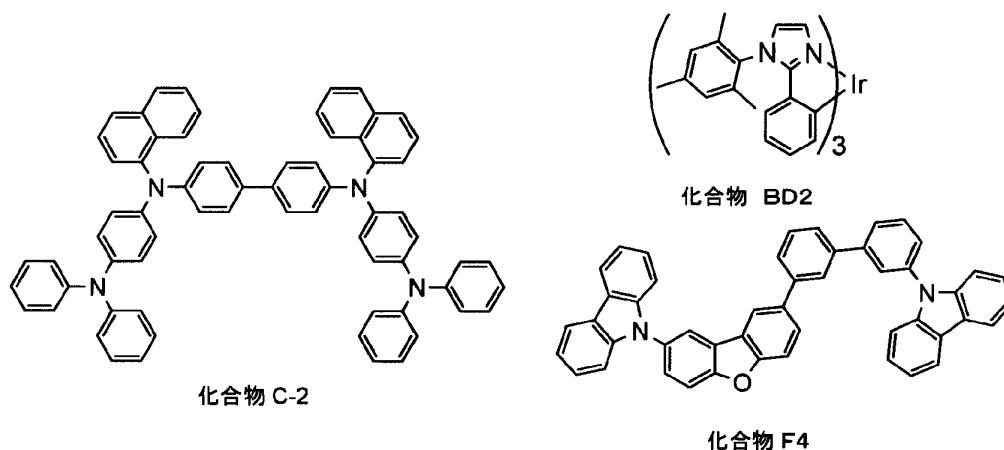
実施例 2 2 及び比較例 3

実施例 2 1 において、第 1 の電子輸送層の化合物 H13 を用いる代わりに表 5 に記載の化合物を用いて第 1 の電子輸送層を形成した以外は実施例 2 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

【0286】

以下に、実施例 2 1、実施例 2 2 および比較例 3 で使用した化合物を示す。

【化 9 3】



【0287】

得られた有機 EL 素子の室温及び DC 定電流駆動（電流密度 1 mA / cm²）での電圧及び発光効率（外部量子収率）を測定した結果を表 5 に示す。

【0288】

【表 5】

表 5

	第 1 の 電子輸送層材料	電圧 (V)	外部量子収率 (%)
実施例 2 1	化合物 H 1 3	4.0	18.4
実施例 2 2	化合物 H 1 9	3.7	19.8
比較例 3	化合物 F 4	5.1	17.5

10

【 0 2 8 9 】

表 5 より、カルバゾール誘導体からなる中心骨格の末端にシアノ基で置換された基を有する化合物 H 1 3、H 1 9 を発光層に隣接する電子輸送層に用いた実施例 2 1 及び実施例 2 2 の有機 E L 素子は、同様にカルバゾール骨格を有するがシアノ基置換されていない化合物 F 4 を用いた上記比較例 3 の有機 E L 素子に対して、発光効率が向上しており、加えて、駆動電圧が低い。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 9 0 】

以上詳細に説明したように、本発明の有機 E L 素子用材料は、良好な発光効率での駆動
が可能な有機 E L 素子を実現する材料として有用である。

20

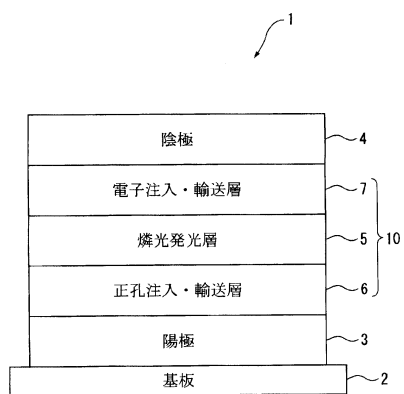
【符号の説明】

【 0 2 9 1 】

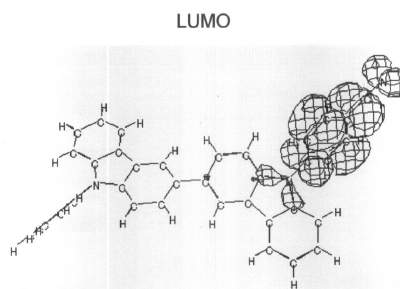
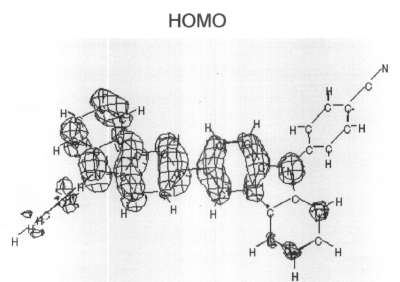
- 1 有機エレクトロルミネッセンス素子
- 2 基板
- 3 陽極
- 4 陰極
- 5 燐光発光層
- 6 正孔注入・輸送層
- 7 電子注入・輸送層
- 10 有機薄膜層

30

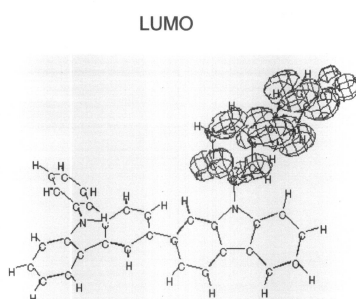
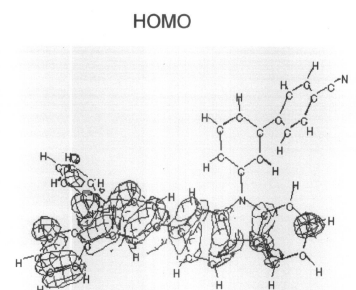
【図 1】



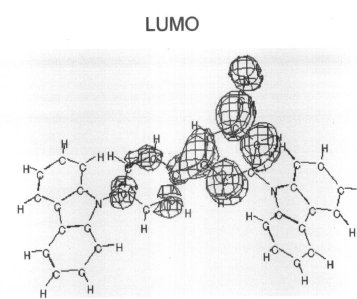
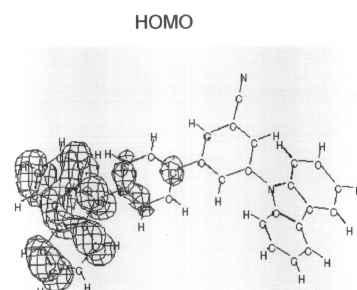
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 405/14
C 0 7 D 409/14

(72)発明者 吉田 圭
千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

審査官 池田 博一

(56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 1 2 0 5 8 2 (J P , A)
韓国登録特許第 1 0 - 1 0 7 2 8 1 7 (K R , B 1)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 6 5 2 5 6 (W O , A 1)
James F.Ambrose et.al , J.Electrochem.Soc , 1 9 7 5 年 , Vol.122 / No.7 , p.876-p.894

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
C 0 7 D 2 0 9 / 8 6
C 0 7 D 4 0 5 / 1 4
C 0 7 D 4 0 9 / 1 4
C 0 9 K 1 1 / 0 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

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	JP5898683B2	公开(公告)日	2016-04-06
申请号	JP2013530449	申请日	2012-12-04
[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		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	水木由美子 伊藤光则 井上哲也 日比野茎子 西村和樹 吉田圭		
发明人	水木 由美子 伊藤 光則 井上 哲也 日比野 茎子 西村 和樹 吉田 圭		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D209/86 C07D405/14 C07D409/14		
CPC分类号	C07D209/80 C07D209/86 C07D405/14 C07D409/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0072 H01L51/5072 H05B33/10 H01L51/0052 H01L51/0071		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B C09K11/06.690 C09K11/06.660 C07D209/86.CSP C07D405/14 C07D409/14		
审查员(译)	池田弘		
优先权	2011266238 2011-12-05 JP 2012083146 2012-03-30 JP		
其他公开文献	JPWO2013084881A5 JPWO2013084881A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明描述了一种用于有机电致发光器件的材料，该材料具有特定的中心骨架，氰基取代的芳族烃基或氰基取代的杂环基在其特定位置键合到该中心骨架上。进一步描述了一种有机电致发光器件，其包括在阳极和阴极之间的有机薄膜层。有机薄膜层包括发光层，并且至少一层有机薄膜层包含用于有机电致发光器件的材料。用于有机电致发光器件的材料实现了具有良好发光效率的有机电致发光器件。

(21) 出願番号	特願2013-530449 (P2013-530449)	(73) 特許権者	000183646
(86) (22) 出願日	平成24年12月4日 (2012. 12. 4)		出光興産株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/081375		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02013/084881	(74) 代理人	100078732
(87) 国際公開日	平成25年6月13日 (2013. 6. 13)		弁理士 大谷 保
審査請求日	平成27年3月2日 (2015. 3. 2)	(72) 発明者	水木 由美子
(31) 優先権主張番号	特願2011-266238 (P2011-266238)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(32) 優先日	平成23年12月5日 (2011. 12. 5)	(72) 発明者	伊藤 光則
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(31) 優先権主張番号	特願2012-83146 (P2012-83146)	(72) 発明者	井上 哲也
(32) 優先日	平成24年3月30日 (2012. 3. 30)		千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	日比野 茎子
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
早期審査対象出願		(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