

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6199752号
(P6199752)

(45) 発行日 平成29年9月20日(2017.9.20)

(24) 登録日 平成29年9月1日(2017.9.1)

(51) Int.Cl.	F 1
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 D
C07D 487/06 (2006.01)	H05B 33/22 B
C07D 519/00 (2006.01)	C09K 11/06 690
	C09K 11/06 660
請求項の数 23 (全 85 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-11255 (P2014-11255)	(73) 特許権者	000183646
(22) 出願日	平成26年1月24日(2014.1.24)		出光興産株式会社
(65) 公開番号	特開2014-160813 (P2014-160813A)		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(43) 公開日	平成26年9月4日(2014.9.4)	(74) 代理人	100078732
審査請求日	平成28年1月12日(2016.1.12)		弁理士 大谷 保
(31) 優先権主張番号	特願2013-11403 (P2013-11403)	(72) 発明者	齊藤 雅俊
(32) 優先日	平成25年1月24日(2013.1.24)		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	水木 由美子
			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
		審査官	岩井 好子

最終頁に続く

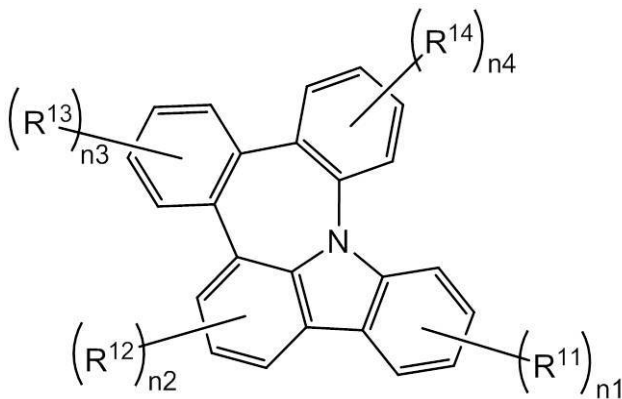
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子、並びに含窒素複素環化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(3)で表される含窒素複素環化合物Aを含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化1】



[式(3)において、R¹¹~R¹⁴は、それぞれ独立に、置換基を表し、
n¹、n³及びn⁴は、それぞれ独立に、0~4の整数を表し、
n²は、0~3の整数を表す。

n_1 が 2 ~ 4 の場合、複数の R^{1-1} は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R^{1-1} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_2 が 2 又は 3 の場合、複数の R^{1-2} は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R^{1-2} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_3 が 2 ~ 4 の場合、複数の R^{1-3} は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R^{1-3} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_4 が 2 ~ 4 の場合、複数の R^{1-4} は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R^{1-4} が互いに結合して環構造を形成してもよい。]

【請求項 2】

式 (3) において、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 が、それぞれ独立に、0 ~ 2 の整数を表す請求項 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

【請求項 3】

前記一般式 (3) における置換基が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基を有する総炭素数 7 ~ 51 のアラルキル基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基、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 ~ 50 のハロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するスルフォニル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するジ置換ホスフォルル基から選択される請求項 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。

20

【請求項 4】

前記一般式 (3) における置換基が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、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から選択される請求項 3 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 5】

前記一般式 (3) における置換基が置換基を有する時、該置換基が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 25 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 25 のアリール基を有する総炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 25 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 25 のアリール基を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 25 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 24 のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のハロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 18 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6

40

50

～ 25 のアリール基から選ばれる置換基を有するスルフォニル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 18 アルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 25 のアリール基から選ばれる置換基を有するジ置換ホスフォリル基から選択される請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 6】

前記一般式 (3) における置換基が置換基を有する時、該置換基が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 25 のアリール基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 18 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ～ 25 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ～ 24 のヘテロアリール基から選択される請求項 5 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 7】

陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1 ～ 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を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

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 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

前記陽極と前記発光層との間に、さらに陽極側有機薄膜層を有し、該陽極側有機薄膜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 7 又は 8 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項 10】

前記陰極と前記発光層との間に、さらに陰極側有機薄膜層を有し、該陰極側有機薄膜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 7 ～ 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。

【請求項 11】

前記発光層が燐光発光材料を含有する請求項 7 ～ 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。

30

【請求項 12】

前記発光層が蛍光発光材料を含有する請求項 7 ～ 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。

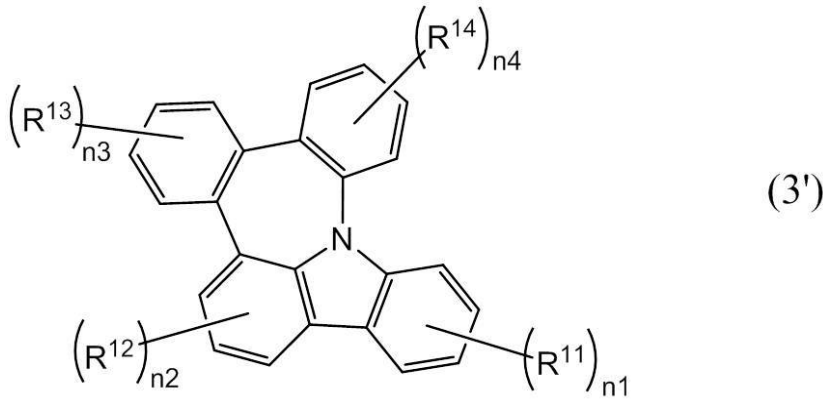
【請求項 13】

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請求項 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 14】

下記式 (3') で表される含窒素複素環化合物 B。

【化2】



10

[式(3')において、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、置換基を表し、 n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、 n_2 は、0～3の整数を表す。

n_1 が2～4の場合、複数の R^{11} は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R^{11} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_2 が2又は3の場合、複数の R^{12} は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R^{12} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

20

n_3 が2～4の場合、複数の R^{13} は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R^{13} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_4 が2～4の場合、複数の R^{14} は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R^{14} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

但し、下記(i)～(iv)のいずれか1つ以上を満たす。

(i) n_1 が1～4の整数であり、 R^{11} のうち1つ以上が環構造含有基である。

(ii) n_2 が1～3の整数であり、 R^{12} のうち1つ以上が環構造含有基である。

(iii) n_3 が1～4の整数であり、 R^{13} のうち1つ以上が環構造含有基である。

(iv) n_4 が1～4の整数であり、 R^{14} のうち1つ以上が環構造含有基である。

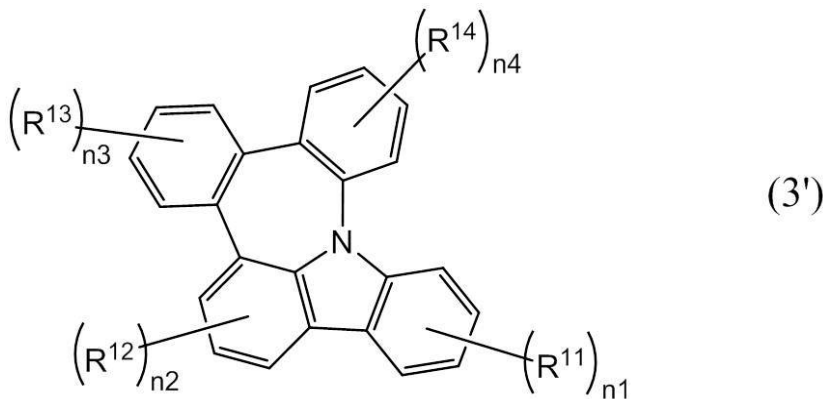
前記環構造含有基が、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50のヘテロアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基である。]

30

【請求項15】

下記式(3')で表される含窒素複素環化合物B。

【化3】



40

[式(3')において、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、置換基を表し、 n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、 n_2 は、0～3の整数を表す。

50

n_1 が 2 ~ 4 の場合、複数の $R^{1,1}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の $R^{1,1}$ が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_2 が 2 又は 3 の場合、複数の $R^{1,2}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の $R^{1,2}$ が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_3 が 2 ~ 4 の場合、複数の $R^{1,3}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の $R^{1,3}$ が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_4 が 2 ~ 4 の場合、複数の $R^{1,4}$ は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の $R^{1,4}$ が互いに結合して環構造を形成してもよい。

但し、下記 (i) ~ (iv) のいずれか 1 つ以上を満たす。

(i) n_1 が 1 ~ 4 の整数であり、 $R^{1,1}$ のうち 1 つ以上が反応性部位含有基である。

(ii) n_2 が 1 ~ 3 の整数であり、 $R^{1,2}$ のうち 1 つ以上が反応性部位含有基である。

(iii) n_3 が 1 ~ 4 の整数であり、 $R^{1,3}$ のうち 1 つ以上が反応性部位含有基である。

(iv) n_4 が 1 ~ 4 の整数であり、 $R^{1,4}$ のうち 1 つ以上が反応性部位含有基である。

前記反応性部位含有基が、ハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、ホウ素含有基、亜鉛含有基、スズ含有基、ケイ素含有基、マグネシウム含有基、リチウム含有基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキル置換又はアリール置換カルボニル基、カルボキシル基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、及びオキセタンル基から選択される反応性部位を含有する。]

【請求項 16】

式 (3') において、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 が、それぞれ独立に、0 ~ 2 の整数を表す請求項 14 又は 15 に記載の含窒素複素環化合物 B。

【請求項 17】

式 (3') において、前記 (i) 又は (iv) を満たす請求項 14 ~ 16 いずれかに記載の含窒素複素環化合物 B。

【請求項 18】

前記一般式 (3') における置換基が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基を有する総炭素数 7 ~ 51 のアラルキル基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基、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 ~ 50 のハロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するスルフォニル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するジ置換ホスフォルル基から選択される請求項 14 ~ 17 のいずれかに記載の含窒素複素環化合物 B。

【請求項 19】

前記一般式 (3') における置換基が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、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から選択される請求項

10

20

30

40

50

18に記載の含窒素複素環化合物B。

【請求項20】

前記一般式(3')における置換基が置換基を有する時、該置換基が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1~18のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~25のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~25のアリール基を有する総炭素数7~30のアラルキル基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1~18のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6~25のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1~18のアルキル基を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~25のアリール基を有するアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1~18のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6~25のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基、置換もしくは無置換の環形成原子数5~24のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~18のハロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換の炭素数1~18のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6~25のアリール基から選ばれる置換基を有するスルフォニル基、置換もしくは無置換の炭素数1~18アルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6~25のアリール基から選ばれる置換基を有するジ置換ホスフォルル基から選択される請求項14~19のいずれかに記載の含窒素複素環化合物B。

10

【請求項21】

前記一般式(3')における置換基が置換基を有する時、該置換基が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1~18のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~25のアリール基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1~18のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6~25のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、置換もしくは無置換の環形成原子数5~24のヘテロアリール基から選択される請求項20に記載の含窒素複素環化合物B。

20

【請求項22】

請求項7~13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を備える電子機器。

【請求項23】

請求項15に記載の含窒素複素環化合物Bを、前記含窒素複素環化合物Bが備える前記反応性部位含有基を反応部位として反応させる、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料の製造方法。

30

【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及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子、並びに含窒素複素環化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は陽極、陰極、及び陽極と陰極に挟まれた1層以上の有機薄膜層から構成されている。両電極間に電圧が印加されると、陰極側から電子、陽極側から正孔が発光領域に注入され、注入された電子と正孔は発光領域において再結合して励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際に光を放出する。

40

また、有機EL素子は、発光層に種々の発光材料を用いることにより、多様な発光色を得ることが可能であることから、ディスプレイなどへの実用化研究が盛んである。特に赤色、緑色、青色の三原色の発光材料の研究が最も活発であり、特性向上を目指して鋭意研究がなされている。

【0003】

有機EL素子における最大の課題の一つは、高発光効率と低駆動電圧の両立である。高

50

効率的な発光素子を得る手段としては、ホスト材料にドーパント材料を数%ドーピングすることにより発光層を形成する方法が知られている。ホスト材料には高いキャリア移動度、均一な成膜性などが要求され、ドーパント材料には高い蛍光量子収率、均一な分散性などが要求される。

【0004】

このような発光層用の材料として、カルバゾール骨格を有する化合物が知られている(例えば、特許文献1)。一方、非特許文献1には、カルバゾール構造に7員環が縮合した構造が開示されているが、これを有機EL素子用材料として用いることについては、何ら教示も示唆もされていない。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2003/080760号パンフレット

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1972, 762, 29

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、有機EL素子の分野においては、さらなる素子性能の向上を目指すため、新たな材料系の開発が求められている。

20

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、有機EL素子材料として有用な新規材料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】

【0008】

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、ピロール環と、芳香環と、7員環とが縮合してなる含窒素複素環化合物を用いることで、上記課題を解決し得ることを見出した。

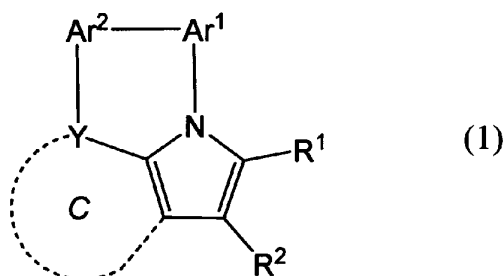
【0009】

すなわち、本発明は以下に示す発明を提供する。

30

[1] 下記式(1)で表される含窒素複素環化合物Aを含む有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化1】



40

[式(1)において、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を示し、R¹及びR²が共に置換基である場合、これらが互いに結合して環構造を形成してもよく、

Ar¹及びAr²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を示し、

Ar¹においては、環形成原子のいずれかがAr²と結合し、該Ar²と結合する環形成原子に隣接する別の環形成原子が式(1)に示す窒素原子と結合し、

Ar²においては、環形成原子のいずれかがAr¹と結合し、該Ar¹と結合する環形成

50

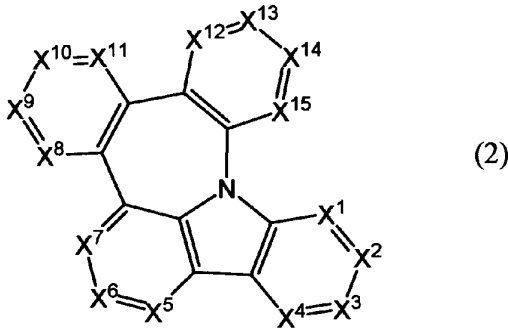
原子に隣接する別の環形成原子が式(1)に示すYと結合し、

Yは、炭素原子又は窒素原子を示し、

Cは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環又は置換もしくは無置換の芳香族複素環を示す。]

[2] 前記含窒素複素環化合物Aが、下記式(2)で表される[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2】



10

[式(2)において、 $X^1 \sim X^{15}$ は、それぞれ独立に、C(R)又は窒素原子を表し、

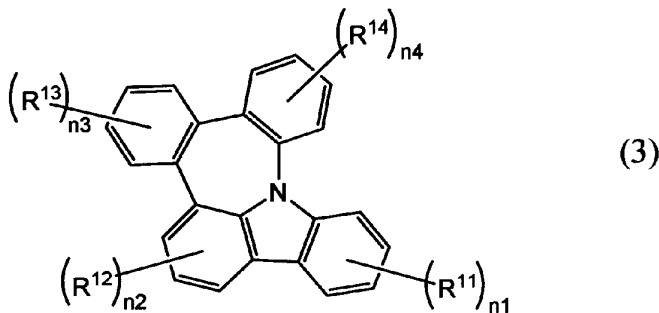
Rは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、

$X^1 \sim X^{15}$ のうち複数が置換基を有する場合、これらは互いに結合して環構造を形成してもよい。]

20

[3] 前記含窒素複素環化合物Aが、下記式(3)で表される[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。

【化3】



30

[式(3)において、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、置換基を表し、

n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0~4の整数を表し、

n_2 は、0~3の整数を表す。

n_1 が2~4の場合、複数の R^{11} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{11} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_2 が2又は3の場合、複数の R^{12} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{12} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

40

n_3 が2~4の場合、複数の R^{13} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{13} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_4 が2~4の場合、複数の R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{14} が互いに結合して環構造を形成してもよい。]

[4] 前記一般式(1)~(3)における置換基が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数5~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基を有する総炭素数7~51のアラルキル基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基及び置換もしくは無置換の

50

環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基、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 ~ 50 のハロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、及び置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するスルフォニル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するホスフォニル基から選択される [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。

10

[5] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、[1] ~ [4] のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

[6] 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 [5] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[7] 前記陽極と前記発光層との間に、さらに陽極側有機薄膜層を有し、該陽極側有機薄膜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 [5] 又は [6] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

[8] 前記陰極と前記発光層との間に、さらに陰極側有機薄膜層を有し、該陰極側有機薄膜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 [5] ~ [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。

[9] 前記発光層が燐光発光材料を含有する [5] ~ [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。

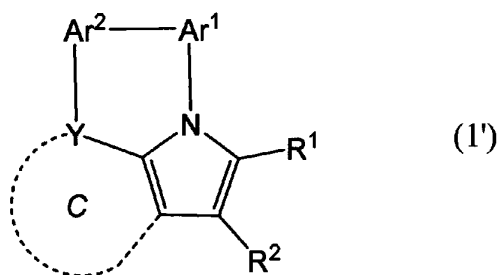
[10] 前記発光層が蛍光発光材料を含有する [5] ~ [8] のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[11] 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 [9] に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

[12] 下記式 (1 ') で表される含窒素複素環化合物 B。

【化 4】



40

[式 (1 ') において、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を示し、R¹及びR²が共に置換基である場合、これらが互いに結合して環構造を形成してもよく、

A r¹及びA r²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を示し、

A r¹においては、環形成原子のいずれかがA r²と結合し、該A r²と結合する環形成原子に隣接する別の環形成原子が式 (1 ') に示す窒素原子と結合し、

A r²においては、環形成原子のいずれかがA r¹と結合し、該A r¹と結合する環形成

50

原子に隣接する別の環形成原子が式(1')に示すYと結合し、

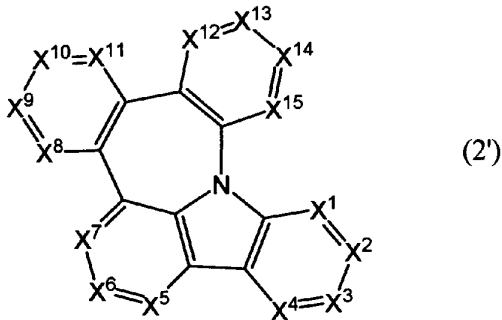
Yは、炭素原子又は窒素原子を示し、

Cは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環又は置換もしくは無置換の芳香族複素環を示す。

但し、上記R¹、R²、Ar¹上の置換基、Ar²上の置換基、及びCで表される芳香族炭化水素環又は芳香族複素環上の置換基のうち、いずれか1つ以上は、環構造含有基又は反応性部位含有基である。]

[13] 下記式(2')で表される[12]に記載の含窒素複素環化合物B。

【化5】



10

[式(2')において、X¹~X¹⁵は、それぞれ独立に、C(R)又は窒素原子を表し、

Rは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、

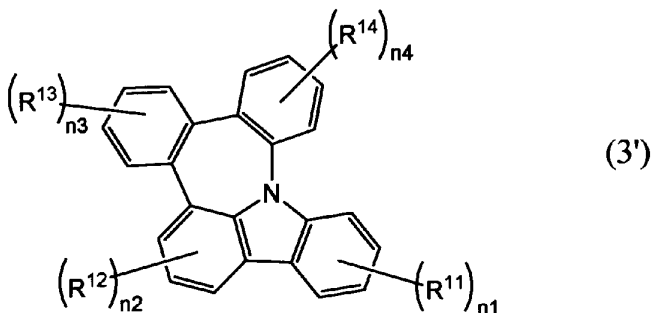
X¹~X¹⁵のうち複数が置換基を有する場合、これらは互いに結合して環構造を形成してもよい。

但し、X¹~X¹⁵のうちいずれか1つ以上は、置換基として環構造含有基又は反応性部位含有基を有するC(R)である。]

20

[14] 下記式(3')で表される[12]又は[13]に記載の含窒素複素環化合物B。

【化6】



30

[式(3')において、R¹¹~R¹⁴は、それぞれ独立に、置換基を表し、

n₁、n₃及びn₄は、それぞれ独立に、0~4の整数を表し、

n₂は、0~3の整数を表す。

n₁が2~4の場合、複数のR¹¹は互いに同一でも異なってもよく、複数のR¹¹が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n₂が2又は3の場合、複数のR¹²は互いに同一でも異なってもよく、複数のR¹²が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n₃が2~4の場合、複数のR¹³は互いに同一でも異なってもよく、複数のR¹³が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n₄が2~4の場合、複数のR¹⁴は互いに同一でも異なってもよく、複数のR¹⁴が互いに結合して環構造を形成してもよい。

但し、下記(i)~(iv)のいずれか1つ以上を満たす。

40

50

(i) n_1 が 1 ~ 4 の整数であり、 R^{11} のうち 1 つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。

(i i) n_2 が 1 ~ 3 の整数であり、 R^{12} のうち 1 つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。

(i i i) n_3 が 1 ~ 4 の整数であり、 R^{13} のうち 1 つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。

(i v) n_4 が 1 ~ 4 の整数であり、 R^{14} のうち 1 つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。]

[15] 前記環構造含有基が、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、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基である [12] ~ [14] のいずれかに記載の含窒素複素環化合物 B。

[16] 前記反応性部位含有基が、ハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、ホウ素含有基、亜鉛含有基、スズ含有基、ケイ素含有基、マグネシウム含有基、リチウム含有基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキル置換又はアリール置換カルボニル基、カルボキシル基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、及びオキセタニル基から選択される反応性部位を含有する [12] ~ [15] のいずれかに記載の含窒素複素環化合物 B。

[17] 前記一般式 (1') ~ (3') における置換基が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 5 ~ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基を有する総炭素数 7 ~ 51 のアラルキル基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基を有するアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基、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 ~ 50 のハロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、及び置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するスルフォニル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基から選ばれる置換基を有するホスフォニル基から選択される [12] ~ [16] のいずれかに記載の含窒素複素環化合物 B。

[18] [5] ~ [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を備える電子機器。

【発明の効果】

【0010】

本発明は、有機 EL 素子材料として有用な新規材料及びこれを用いてなる有機 EL 素子を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の実施形態に係る有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、「有機 EL 素子」と略記することがある。)の一例の概略構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明において、「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

10

20

30

40

50

ている場合の置換基の炭素数は含めない。

【0013】

また、「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) 及び三重水素 (tritium) を包含する。

【0014】

更に、「置換もしくは無置換」というときの任意の置換基は、炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基；環形成炭素数 3 ~ 50 (好ましくは 3 ~ 10、より好ましくは 3 ~ 8、さらに好ましくは 5 又は 6) のシクロアルキル基；環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基；環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基を有する炭素数 7 ~ 51 (好ましくは 7 ~ 30、より好ましくは 7 ~ 20) のアラルキル基；アミノ基；炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基；炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基を有するアルコキシ基；環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基を有するアリーロキシ基；炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基；環形成原子数 5 ~ 50 (好ましくは 5 ~ 24、より好ましくは 5 ~ 13) のヘテロアリール基；炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のハロアルキル基；ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)；シアノ基；ニトロ基；炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基から選ばれる置換基を有するスルフォニル基；炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基から選ばれる置換基を有するジ置換ホスフォルル基からなる群より選ばれるものが好ましい。また、後述する例示化合物において用いられている置換基も好ましい。

これらの置換基は、さらに上述の任意の置換基により置換されていてもよい。

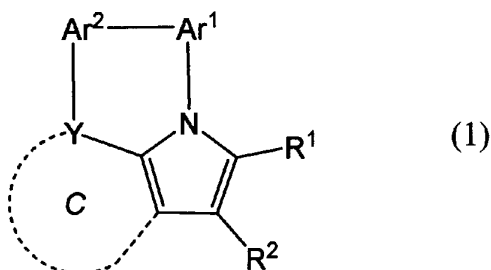
【0015】

[有機エレクトロルミネッセンス素子用材料]

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料は、下記式 (1) で表される含窒素複素環化合物 A を含有する。

【0016】

【化 7】



[式 (1) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を示し、 R^1 及び R^2 が共に置換基である場合、これらが互いに結合して環構造を形成してもよく、

Ar^1 及び Ar^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を示し、

Ar^1 においては、環形成原子のいずれかが Ar^2 と結合し、該 Ar^2 と結合する環形成

原子に隣接する別の環形成原子が式(1)に示す窒素原子と結合し、

Ar^2 においては、環形成原子のいずれかが Ar^1 と結合し、該 Ar^1 と結合する環形成原子に隣接する別の環形成原子が式(1)に示すYと結合し、

Yは、炭素原子又は窒素原子を示し、

Cは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環又は置換もしくは無置換の芳香族複素環を示す。]

【0017】

上記含窒素複素環化合物Aは、上記式(1)から明らかなように、窒素原子、 Ar^1 中の隣接する2つの環形成原子、 Ar^2 中の隣接する2つの環形成原子、Y、及びYと窒素原子とを繋ぐ炭素原子の7つの環形成原子からなる7員環を有し、この構造により、分子構造全体が安定化し、本発明の有利な効果を奏する。

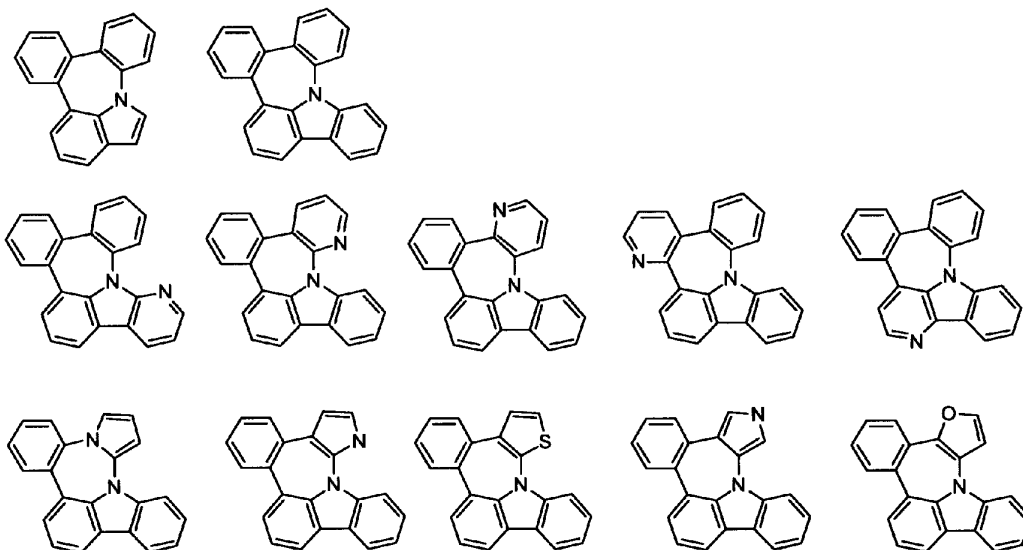
10

【0018】

上記式(1)で表される含窒素複素環化合物Aの基本構造の一例を以下に示す。上記含窒素複素環化合物Aは、下記に示す基本構造のみであってもよく、下記に示す基本構造が前記置換基を有していてもよい。

【0019】

【化8】

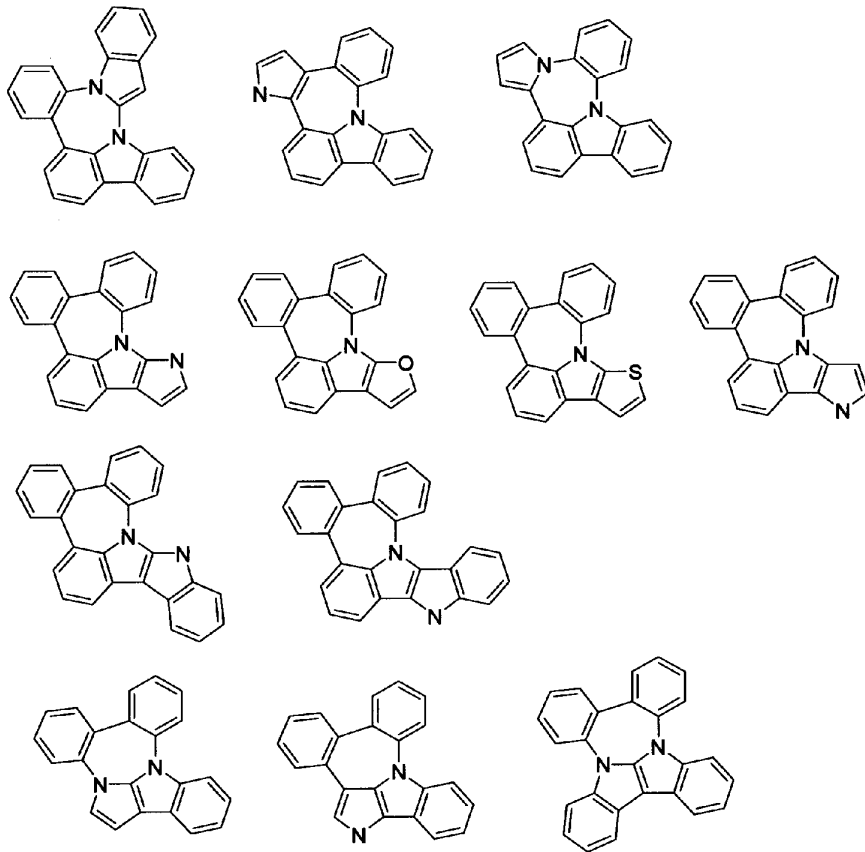


20

30

【0020】

【化9】



10

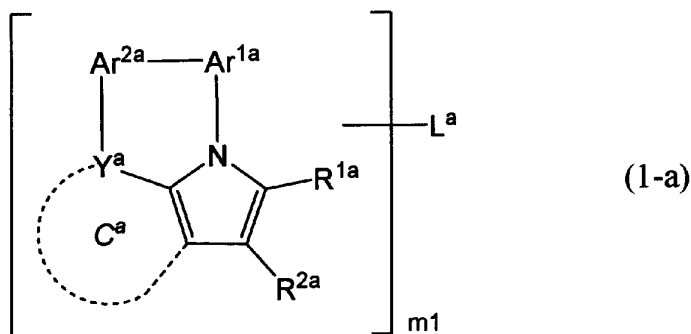
20

【0021】

上記式(1)で表される含窒素複素環化合物Aは、下記式(1-a)に示す多量体であってもよい。

【0022】

【化10】



30

[式(1-a)において、 R^{1a} 及び R^{2a} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を示し、 R^{1a} 及び R^{2a} が共に置換基である場合、これらが互いに結合して環構造を形成してもよく、

40

Ar^{1a} 及び Ar^{2a} 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を示し、

Ar^{1a} においては、環形成原子のいずれかが Ar^{2a} と結合し、該 Ar^{2a} と結合する環形成原子に隣接する別の環形成原子が式(1-a)に示す窒素原子と結合し、

Ar^{2a} においては、環形成原子のいずれかが Ar^{1a} と結合し、該 Ar^{1a} と結合する環形成原子に隣接する別の環形成原子が式(1-a)に示す Y^a と結合し、

Y^a は、炭素原子又は窒素原子を示し、

50

C^a は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環又は置換もしくは無置換の芳香族複素環を示し、

m_1 は、2～6の整数を表し、

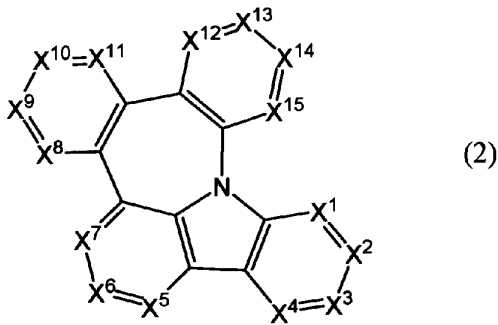
L^a は、単結合または m_1 個の連結基を表し、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 Ar^{1a} 、 Ar^{2a} 及び環 C^a のいずれかに結合する。]

【0023】

また、上記含窒素複素環化合物Aとしては、下記式(2)で表されるものが好ましい。

【0024】

【化11】



10

[式(2)において、 $X^1 \sim X^{15}$ は、それぞれ独立に、 $C(R)$ 又は窒素原子を表し、

20

R は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、

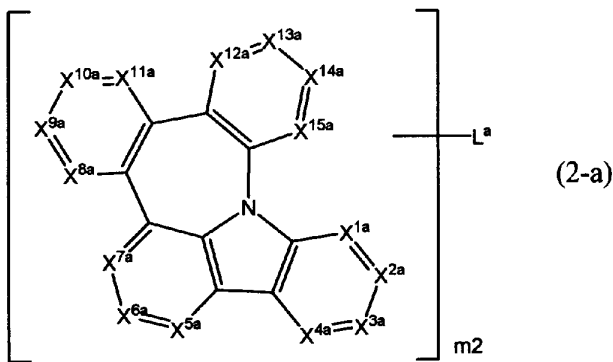
$X^1 \sim X^{15}$ のうち複数が置換基を有する場合、これらは互いに結合して環構造を形成してもよい。]

【0025】

上記式(2)で表される含窒素複素環化合物Aは、下記式(2-a)に示す多量体であってもよい。

【0026】

【化12】



30

[式(2)において、 $X^{1a} \sim X^{15a}$ は、それぞれ独立に、 $C(R)$ 又は窒素原子を表し、

40

R は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、

$X^{1a} \sim X^{15a}$ のうち複数が置換基を有する場合、これらは互いに結合して環構造を形成してもよく、

m_2 は、2～6の整数を表し、

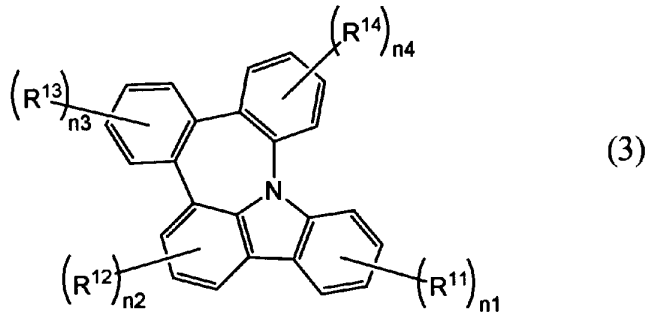
L^a は、単結合または m_2 個の連結基を表し、 $X^{1a} \sim X^{15a}$ のいずれかに結合する。]

【0027】

さらに、上記含窒素複素環化合物Aとしては、下記式(3)で表されるものが好ましい。

【0028】

【化 1 3】



10

[式 (3) において、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、置換基を表し、

n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表し、

n_2 は、0 ~ 3 の整数を表す。

n_1 が 2 ~ 4 の場合、複数の R^{11} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{11} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_2 が 2 又は 3 の場合、複数の R^{12} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{12} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_3 が 2 ~ 4 の場合、複数の R^{13} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{13} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_4 が 2 ~ 4 の場合、複数の R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{14} が互いに結合して環構造を形成してもよい。]

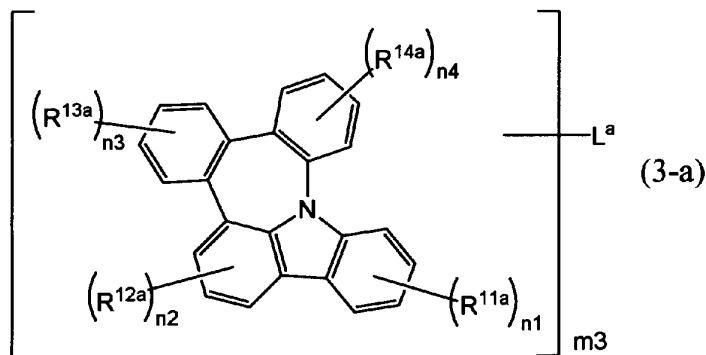
20

【 0 0 2 9】

上記式 (3) で表される含窒素複素環化合物 A は、下記式 (3 - a) に示す多量体であってもよい。

【 0 0 3 0】

【化 1 4】



30

[式 (3 - a) において、 $R^{11a} \sim R^{14a}$ は、それぞれ独立に、置換基を表し、

n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を表し、

n_2 は、0 ~ 3 の整数を表し、

m_3 は、2 ~ 6 の整数を表し、

L^a は、単結合または m_3 個の連結基を表し、式 (3 - a) に示すいずれかの環形成炭素又は $R^{11a} \sim R^{14a}$ のいずれかに結合する。

n_1 が 2 ~ 4 の場合、複数の R^{11a} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{11a} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_2 が 2 又は 3 の場合、複数の R^{12a} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{12a} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_3 が 2 ~ 4 の場合、複数の R^{13a} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{13a} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

50

n 4 が 2 ~ 4 の場合、複数の R^{14a} は互いに同一でも異なっていてもよく、複数の R^{14a} が互いに結合して環構造を形成してもよい。]

【 0 0 3 1 】

上記式 (1) 及び (1 - a) において R^1 、 R^2 、 R^{1a} 及び R^{2a} で表される置換基、式 (2) 及び (2 - a) において R で表される置換基、並びに、式 (3) 及び (3 - a) において $R^{11} \sim R^{14}$ 及び $R^{11a} \sim R^{14a}$ で表される置換基としては、1 価の有機残基が挙げられ、具体的には、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 3 ~ 50 (好ましくは 3 ~ 10、より好ましくは 3 ~ 8、さらに好ましくは 5 又は 6) のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基を有する総炭素数 7 ~ 51 のアラルキル基、アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基を有するアルコキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基を有するアリーロキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基、置換もしくは無置換の環形成原子数 5 ~ 50 (好ましくは 5 ~ 24、より好ましくは 5 ~ 13) のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のハロアルキル基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基から選ばれる置換基を有するスルフォニル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基から選ばれる置換基を有するジ置換ホスフォリル基から選択されることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

前記炭素数 1 ~ 50 (好ましくは炭素数 1 ~ 18、より好ましくは炭素数 1 ~ 8) のアルキル基としては、例えば、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、s - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基 (異性体を含む)、ヘキシル基 (異性体を含む)、ヘプチル基 (異性体を含む)、オクチル基 (異性体を含む)、ノニル基 (異性体を含む)、デシル基 (異性体を含む)、ウンデシル基 (異性体を含む)、及びドデシル基 (異性体を含む)、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、テトラコサニル基、テトラコンタニル基等が挙げられ、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、イソブチル基、s - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基 (異性体を含む)、ヘキシル基 (異性体を含む)、ヘプチル基 (異性体を含む)、オクチル基 (異性体を含む)、ノニル基 (異性体を含む)、デシル基 (異性体を含む)、ウンデシル基 (異性体を含む)、ドデシル基 (異性体を含む)、トリデシル基、テトラデシル基、及びオクタデシル基が好ましく、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、s - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基 (異性体を含む)、ヘキシル基 (異性体を含む)、ヘプチル基 (異性体を含む)、及びオクチル基 (異性体を含む) がより好ましい。

【 0 0 3 3 】

前記環形成炭素数 3 ~ 50 (好ましくは 3 ~ 10、より好ましくは 3 ~ 8、さらに好ま

10

20

30

40

50

しくは5又は6)のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、アダマンチル基などが挙げられ、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【0034】

前記環形成炭素数6~50(好ましくは環形成炭素数6~25、より好ましくは環形成炭素数6~18)のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ナフチルフェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、アセナフチレニル基、アントリル基、ベンゾアントリル基、アセアントリル基、フェナントリル基、ベンゾフェナントリル基、フェナレニル基、フルオレニル基、9,9'-スピロピフルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、ピセニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、ピレニル基、クリセニル基、ベンゾクリセニル基、s-インダセニル基、as-インダセニル基、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、テトラセニル基、ピセニル基、トリフェニレニル基、ベンゾトリフェニレニル基、ペリレニル基、コロニル基、ジベンゾアントリル基等が挙げられ、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、ターフェニル基、アセナフチレニル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、9,9'-スピロピフルオレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基が好ましい。

また、前記環形成炭素数6~50(好ましくは環形成炭素数6~25、より好ましくは環形成炭素数6~18)のアリーレン基としては、上記アリール基より水素原子を除いてなるものが挙げられる。

【0035】

環形成原子数5~50(好ましくは5~24、より好ましくは環形成原子数5~13)のヘテロアリール基は少なくとも1個、好ましくは1~5個(より好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個)のヘテロ原子、例えば、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、リン原子を含む。該ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、イソベンゾチオフェニル基、インドリジニル基、キノリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、フタラジニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、アザトリフェニレニル基、ジアザトリフェニレニル基、キサンテニル基、アザカルバゾリル基、アザジベンゾフラニル基、アザジベンゾチオフェニル基、ベンゾフラノベンゾチオフェニル基、ベンゾチエノベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラノナフチル基、ジベンゾチエノナフチル基、及びジナフトチエノチオフェニル基などが挙げられ、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、イソベンゾチオフェニル基、インドリジニル基、キノリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基が好ましく、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズチアゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、フェナントロリニル基がより好ましい。

【0036】

10

20

30

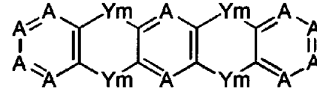
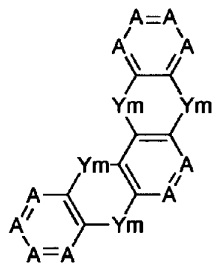
40

50

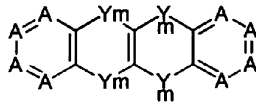
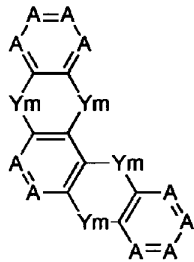
また、上記環形成原子数 5 ~ 50 のヘテロアリアル基の具体例としては、下記式で表されるいずれかの化合物より水素原子を 1 つ除いてなる 1 価の基も好ましい。

【 0 0 3 7 】

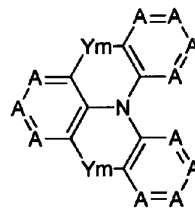
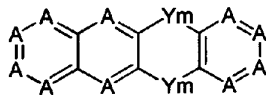
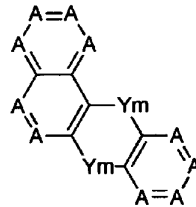
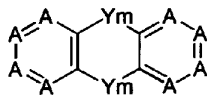
【 化 1 5 】



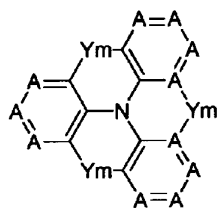
10



20



30



[式中、A は、それぞれ独立に、 CR^{100} 、又は窒素原子を表し、 R^{100} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、

40

Y は、それぞれ独立に、単結合、 $C(R^{101})(R^{102})$ 、酸素原子、硫黄原子又は $N(R^{103})$ を表し、

R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表わし、m は、それぞれ独立に、0 または 1 を表す。]

上記式中における置換基としては、上述のものと同様のものが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

また、前記環形成原子数 5 ~ 50 (好ましくは環形成炭素数 6 ~ 24、より好ましくは環形成炭素数 6 ~ 13) のヘテロアリーレン基としては、上記ヘテロアリアル基より水素原子を除いてなるものが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

50

前記環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基を有する総炭素数 7 ~ 51 のアラルキル基としては、上記アリール基を有するアラルキル基が挙げられる。

前記炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び環形成炭素数 6 ~ 50 のアリール基 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基としては、上記アルキル基及び上記アリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基が挙げられる。

前記炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基を有するアルコキシ基としては、上記アルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。

前記環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基を有するアリールオキシ基としては、上記アリール基を有するアリールオキシ基が挙げられる。

10

【0040】

炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基としては、上記アルキル基及び上記アリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換、ジ置換又はトリ置換シリル基が挙げられる。

前記炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のハロアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の 1 以上が、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子) により置換されたものが挙げられる。

20

【0041】

前記炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び前記環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基から選ばれる置換基を有するスルフォニル基としては、上記アルキル基又は上記アリール基から選ばれる置換基を有するスルフォニル基が挙げられる。

前記炭素数 1 ~ 50 (好ましくは 1 ~ 18、より好ましくは 1 ~ 8) のアルキル基及び前記環形成炭素数 6 ~ 50 (好ましくは 6 ~ 25、より好ましくは 6 ~ 18) のアリール基から選ばれる置換基を有するジ置換ホスフォリル基としては、上記アルキル基及び上記アリール基から選ばれる置換基を有するジ置換ホスフォリル基が挙げられる。

30

【0042】

上記式 (1 - a) ~ (3 - a) において L^a で表される連結基の具体例としては、単結合及び上述の置換基より水素原子を除いてなる $m_1 \sim m_3$ 個の基が挙げられ、好ましくは単結合、芳香族炭化水素環基 (上記アリール基より水素原子を除いてなる $m_1 \sim m_3$ 個の基) 又は芳香族複素環基 (上記ヘテロアリール基より水素原子を除いてなる $m_1 \sim m_3$ 個の基) である。

【0043】

上記式 (1) 及び (1 - a) において R^1 、 R^2 、 R^{1a} 及び R^{2a} で表される置換基、式 (2) 及び (2 - a) において R で表される置換基、並びに、式 (3) 及び (3 - a) において $R^{11} \sim R^{14}$ 及び $R^{11a} \sim R^{14a}$ で表される置換基としては、後述する含窒素複素環化合物 B において環構造含有基として挙げたものが好ましく、後述の式 (10A) で表されるものが好ましく、後述の式 (10A - 1) ~ 式 (10A - 3) のいずれかで表されるものがより好ましい。含窒素複素環化合物 A は、上記式 (2) における X^2 又は X^{13} が CR であって、R としてこれらの置換基が結合していることが好ましい。

40

【0044】

本発明の有機 EL 素子用材料は、上記含窒素複素環化合物 A を含む。本発明の有機 EL 素子用材料における含窒素複素環化合物 A の含有量は、特に制限されず、例えば、1 質量% 以上であればよく、10 質量% 以上であることが好ましく、50 質量% 以上であることがより好ましく、80 質量% 以上であることがさらに好ましく、90 質量% 以上であることが特に好ましい。

50

本発明の有機EL素子用材料は、有機EL素子における材料として有用であり、例えば、蛍光発光ユニットの発光層におけるホスト材料及びドーパント材料や、燐光発光ユニットの発光層におけるホスト材料として用いることができる。また、蛍光発光ユニット及び燐光発光ユニットのいずれにおいても、有機EL素子の陽極と発光層との間に設けられる陽極側有機薄膜層や、有機EL素子の陰極と発光層との間に設けられる陰極側有機薄膜層の材料、すなわち、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層、正孔阻止層、電子阻止層等の材料としても有用である。

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。

10

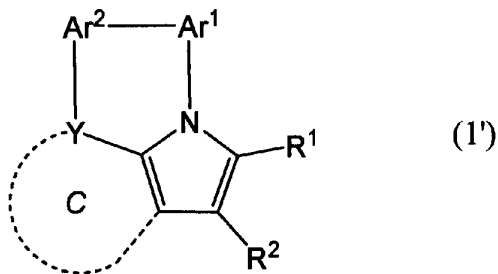
【0045】

[含窒素複素環化合物B]

本発明の含窒素複素環化合物Bは、下記式(1')で表される。

【0046】

【化16】



20

[式(1')において、R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を示し、R¹及びR²が共に置換基である場合、これらが互いに結合して環構造を形成してもよく、

Ar¹及びAr²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を示し、

Ar¹においては、環形成原子のいずれかがAr²と結合し、該Ar²と結合する環形成原子に隣接する別の環形成原子が式(1')に示す窒素原子と結合し、

30

Ar²においては、環形成原子のいずれかがAr¹と結合し、該Ar¹と結合する環形成原子に隣接する別の環形成原子が式(1')に示すYと結合し、

Yは、炭素原子又は窒素原子を示し、

Cは、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環又は置換もしくは無置換の芳香族複素環を示す。

但し、上記R¹、R²、Ar¹上の置換基、Ar²上の置換基、及びCで表される芳香族炭化水素環又は芳香族複素環上の置換基のうち、いずれか1つ以上は、環構造含有基又は反応部位含有基である。]

【0047】

上記式(1')におけるR¹、R²、Ar¹、Ar²、Y及びCの詳細は、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにおけるものと同様である。

40

【0048】

本発明の含窒素複素環化合物Bは、環構造含有基を有する場合、後述する有機EL素子に用いる材料として好適である。含窒素複素環化合物Bが環構造含有基を有することにより、有機EL素子用材料として用いた場合に、該材料を含む有機薄膜の膜質が良好となるなどの効果を奏する。

環構造含有基としては、置換もしくは無置換の環形成炭素数5~50(好ましくは3~6、より好ましくは5又は6)のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50(好ましくは6~24、より好ましくは6~18)のアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50(好ましくは6~24、より好ましくは6~18)のアリ

50

ール基を有する総炭素数7～51のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基（好ましくは6～24、より好ましくは6～18）を置換基として有するアミノ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50（好ましくは6～24、より好ましくは6～18）のアリール基を有するアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50（好ましくは6～24、より好ましくは6～18）のアリール基を置換基として有するシリル基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50（好ましくは5～24、より好ましくは5～13）のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50（好ましくは6～24、より好ましくは6～18）のアリール基を置換基として有するスルホニル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50（好ましくは6～24、より好ましくは6～18）のアリール基を置換基として有するホスフォニル基から選択される基を含有する基が挙げられ、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、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基を含有する基がより好ましい。これらの基の詳細は、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにおけるものと同様である。

10

上記環構造含有基としては、置換基上に環構造含有基を有するものも包含され、この置換基の具体例としては、上述したものが挙げられる。

【0049】

一方、本発明の含窒素複素環化合物が反応性部位含有基を有すると、本発明の含窒素複素環化合物Bの特徴的な構造を有する様々な誘導体を合成することが可能であるため、中間体として有用である。

20

このような誘導体は、有機EL素子用材料、レジストなどの光学材料、蛍光マーカなどの検出材料、抗がん剤などの医薬材料として使用できることが期待される。

【0050】

誘導体を製造する反応としては、各種カップリング反応や付加反応、酸化反応、還元反応等が挙げられ、例えば、銅を触媒として用いるウルマン反応、パラジウム又はニッケルを触媒として用いる溝呂木・ヘック反応、根岸反応、スティル反応、菌頭反応、鈴木・宮浦反応、ブッフバルト・ハートウィッグ反応、熊田・玉尾・コリュウ反応などが挙げられる。

【0051】

30

反応性部位含有基の具体例としては、カップリング反応において酸化的付加に供する基として、ハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等の反応性部位を含有する基が挙げられ、また、カップリング反応においてトランスメタル化に供する基として、ホウ素含有基、亜鉛含有基、スズ含有基、ケイ素含有基、マグネシウム含有基、リチウム含有基等の反応性部位を含有する基が挙げられ、さらに、ヘテロ原子を含む官能基として、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシル基等の反応性部位を含有する基が挙げられ、重合性官能基として、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基等の反応性部位を含有する基が挙げられる。

40

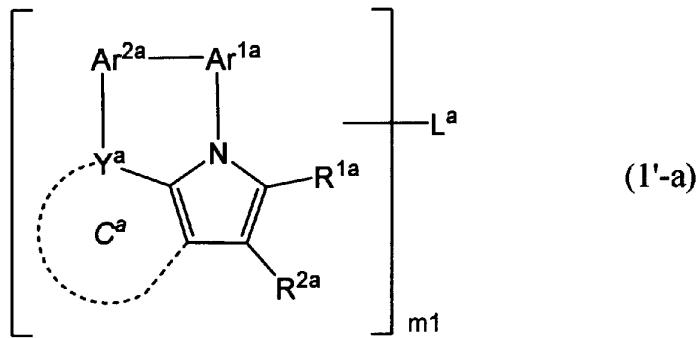
上記反応性部位含有基としては、置換基上に反応性部位含有基を有するものも包含され、この置換基の具体例としては、上記したものが挙げられる。

【0052】

上記式(1')で表される含窒素複素環化合物Bは、下記式(1'-a)に示す多量体であってもよい。

【0053】

【化17】



10

[式(1'-a)において、 R^{1a} 及び R^{2a} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を示し、 R^1 及び R^2 が共に置換基である場合、これらが互いに結合して環構造を形成してもよく、

Ar^{1a} 及び Ar^{2a} 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を示し、

Ar^{1a} においては、環形成原子のいずれかが Ar^{2a} と結合し、該 Ar^{2a} と結合する環形成原子に隣接する別の環形成原子が式(1'-a)に示す窒素原子と結合し、

Ar^{2a} においては、環形成原子のいずれかが Ar^{1a} と結合し、該 Ar^{1a} と結合する環形成原子に隣接する別の環形成原子が式(1'-a)に示す Y^a と結合し、

20

Y^a は、炭素原子又は窒素原子を示し、

C^a は、置換もしくは無置換の芳香族炭化水素環又は置換もしくは無置換の芳香族複素環を示し、

m_1 は、2~6の整数を表し、

L^a は、単結合または m_1 個の連結基を表し、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 Ar^{1a} 、 Ar^{2a} 及び環 C^a のいずれかに結合する。

但し、上記 R^{1a} 、 R^{2a} 、 Ar^{1a} 上の置換基、 Ar^{2a} 上の置換基、及び C^a で表される芳香族炭化水素環又は芳香族複素環上の置換基のうち、いずれか1つ以上は、環構造含有基又は反応性部位含有基である。]

30

【0054】

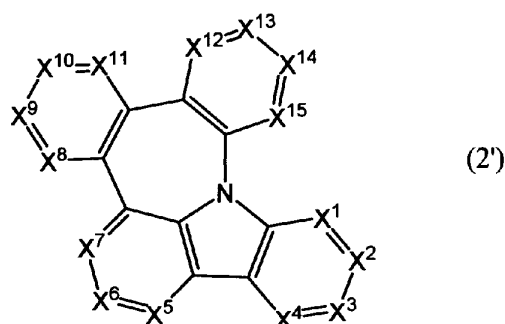
上記式(1'-a)における R^{1a} 、 R^{2a} 、 Ar^{1a} 、 Ar^{2a} 、 Y^a 及び C^a の詳細は、上述の式(1-a)で表される含窒素複素環化合物Aにおけるものと同様である。

【0055】

また、本発明の含窒素複素環化合物Bとしては、下記式(2')で表されるものが好ましい。

【0056】

【化18】



40

[式(2')において、 $X^1 \sim X^{15}$ は、それぞれ独立に、C(R)又は窒素原子を表し、Rは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、

50

$X^1 \sim X^{15}$ のうち複数が置換基を有する場合、これらは互いに結合して環構造を形成してもよい。

但し、 $X^1 \sim X^{15}$ のうちいずれか1つ以上は、置換基として環構造含有基又は反応性部位含有基を有するC(R)である。]

【0057】

上記式(2')における $X^1 \sim X^{15}$ 及びRの詳細は、上述の式(2)で表される含窒素複素環化合物Aにおけるものと同様である。

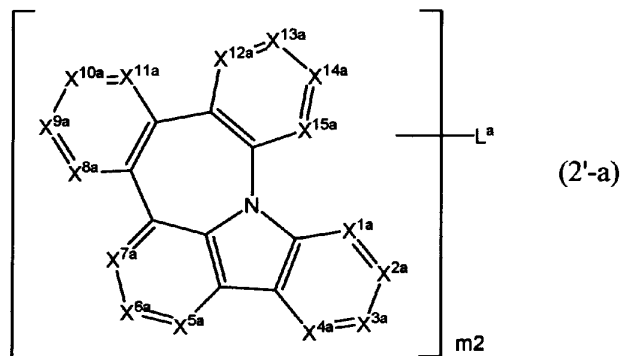
上記式(2')において、 X^{13} または X^2 は、置換基として環構造含有基又は反応性部位含有基を有するC(R)であることが好ましい。

【0058】

上記式(2')で表される含窒素複素環化合物Bは、下記式(2'-a)に示す多量体であってもよい。

【0059】

【化19】



(2'-a)

[式(2'-a)において、 $X^{1a} \sim X^{15a}$ は、それぞれ独立に、C(R)又は窒素原子を表し、

Rは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、

$X^{1a} \sim X^{15a}$ のうち複数が置換基を有する場合、これらは互いに結合して環構造を形成してもよく、

m_2 は、2～6の整数を表し、

L^a は、単結合または m_2 個の連結基を表し、 $X^{1a} \sim X^{15a}$ のいずれかに結合する。]

【0060】

上記式(2'-a)における $X^{1a} \sim X^{15a}$ 及びRの詳細は、上述の式(2-a)で表される含窒素複素環化合物Aにおけるものと同様である。

上記式(2'-a)において、 X^{13a} または X^{2a} は、置換基として環構造含有基又は反応性部位含有基を有するC(R)であることが好ましい。

【0061】

さらに、本発明の含窒素複素環化合物Bとしては、下記式(3')で表されるものが好ましい。

【0062】

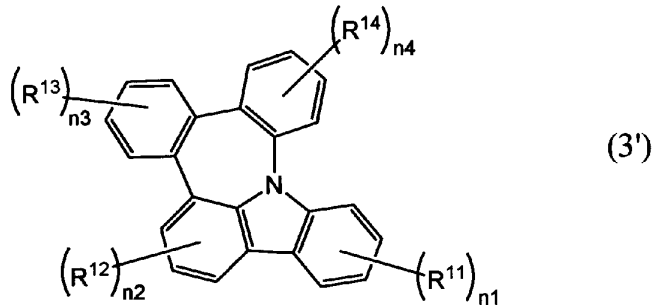
10

20

30

40

【化20】



10

[式(3')において、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、置換基を表し、

n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、

n_2 は、0～3の整数を表す。

n_1 が2～4の場合、複数の R^{11} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{11} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_2 が2又は3の場合、複数の R^{12} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{12} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_3 が2～4の場合、複数の R^{13} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{13} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_4 が2～4の場合、複数の R^{14} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{14} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

但し、下記(i)～(iv)のいずれか1つ以上を満たす。

(i) n_1 が1～4の整数であり、 R^{11} のうち1つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。

(ii) n_2 が1～3の整数であり、 R^{12} のうち1つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。

(iii) n_3 が1～4の整数であり、 R^{13} のうち1つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。

(iv) n_4 が1～4の整数であり、 R^{14} のうち1つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。]

20

30

【0063】

上記式(3')における $R^{11} \sim R^{14}$ 及び $n_1 \sim n_4$ の詳細は、上述の式(3)で表される含窒素複素環化合物Aにおけるものと同様である。

含窒素複素環化合物Bは、上記式(3')において、上記(i)または上記(iv)を満たすことが好ましい。

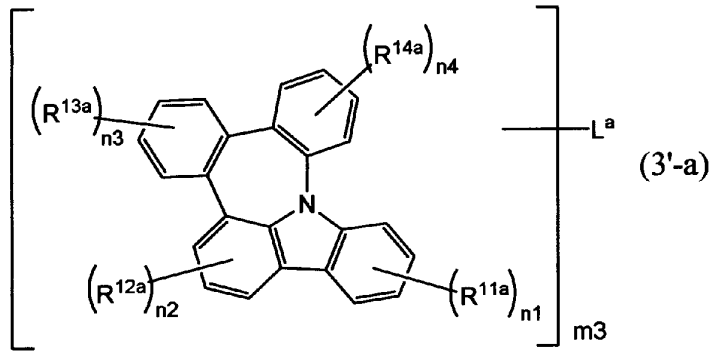
【0064】

上記式(3')で表される含窒素複素環化合物Bは、下記式(3'-a)に示す多量体であってもよい。

【0065】

40

【化 2 1】



10

[式 (3 ' - a) において、 $R^{11a} \sim R^{14a}$ は、それぞれ独立に、置換基を表し、
 n_1 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に、0 ~ 4の整数を表し、
 n_2 は、0 ~ 3の整数を表し、
 m_3 は、2 ~ 6の整数を表し、

L^a は、単結合または m_3 個の連結基を表し、式 (3 ' - a) に示すいずれかの環形成炭素又は $R^{11a} \sim R^{14a}$ のいずれかに結合する。

n_1 が2 ~ 4の場合、複数の R^{11a} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{11a} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

20

n_2 が2又は3の場合、複数の R^{12a} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{12a} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_3 が2 ~ 4の場合、複数の R^{13a} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{13a} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

n_4 が2 ~ 4の場合、複数の R^{14a} は互いに同一でも異なってもよく、複数の R^{14a} が互いに結合して環構造を形成してもよい。

但し、下記 (i) ~ (i v) のいずれか1つ以上を満たす。

(i) n_1 が1 ~ 4の整数であり、 R^{11a} のうち1つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。

(i i) n_2 が1 ~ 3の整数であり、 R^{12a} のうち1つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。

30

(i i i) n_3 が1 ~ 4の整数であり、 R^{13a} のうち1つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。

(i v) n_4 が1 ~ 4の整数であり、 R^{14a} のうち1つ以上が環構造含有基又は反応性部位含有基である。]

【 0 0 6 6 】

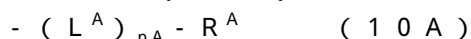
上記式 (3 ' - a) における $R^{11a} \sim R^{14a}$ 及び $n_1 \sim n_4$ の詳細は、上述の式 (3 - a) で表される含窒素複素環化合物 A におけるものと同様である。

上記式 (3 ' - a) で表される含窒素複素環化合物 B は、上記式 (3 ' - a) において、上記 (i) または上記 (i v) を満たすことが好ましい。

40

【 0 0 6 7 】

上記式 (1 ') ~ (3 ') 及び (1 ' - a) ~ (3 ' - a) における上記環構造含有基としては、下記式 (1 0 A) で表されるものが好ましい。



[式 (1 0 A) において、

R^A は、環構造基を表し、

L^A は、単結合、又は2個の連結基を表し、

n_A は1 ~ 4の整数である。

n_A が2 ~ 4の場合、複数の L^A は、互いに同一でも異なってもよい。]

【 0 0 6 8 】

50

上記式(10A)における2価の連結基としては、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、及び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から選択される基の2価の基が好ましい。

上記式(10A)における環構造基としては、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~50(好ましくは3~10、より好ましくは3~8、さらに好ましくは5又は6)のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50(好ましくは6~25、より好ましくは6~18)のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5~50(好ましくは5~24、より好ましくは5~13)のヘテロアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基が好ましい。

10

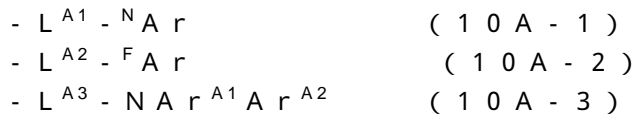
上記環構造含有基としては、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5~50のヘテロアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基が好ましい。

これらの基の詳細は、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにおけるものと同様である。

【0069】

20

上記式(1')~(3')及び(1'-a)~(3'-a)における上記環構造含有基としては、下記式(10A-1)~式(10A-3)のいずれかで表されるものが好ましい。



[式(10A-1)において、

L^{A1} は、単結合又は2価の連結基を表し、

NAr は、置換もしくは無置換の含窒素複素環基を表す。

式(10A-2)において、

L^{A2} は、単結合又は2価の連結基を表し、

FAr は、置換もしくは無置換の環形成炭素数10~50の縮合環アリール基又は置換もしくは無置換の環形成原子数8~50の縮合環ヘテロアリール基を表す。

式(10A-3)において、

L^{A3} は、単結合又は2価の連結基を表し、

Ar^{A1} 及び Ar^{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6~50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を表す。]

【0070】

$L^{A1} \sim L^{A3}$ である2価の連結基としては、上記式(10A)における L^A で挙げた2価の連結基と同じものが挙げられる。

40

$L^{A1} \sim L^{A3}$ としては、単結合、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基、及び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から選択される基の2価の基が好ましい。これらの基の詳細は、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにおけるものと同様である。

【0071】

上記式(10A-1)における NAr である含窒素複素環基としては、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにおいて挙げた環形成原子数5~50のヘテロアリール基のうち、窒素原子を含むものが挙げられる。 NAr としては具体的には、ピロリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチ

50

アゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、インドリル基、イソインドリル基、インドリジニル基、キノリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、インダゾリル基、カルバゾリル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、アザカルバゾリル基が好ましく、ピリジニル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、インドリル基、イソインドリル基、キノリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、カルバゾリル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、アザカルバゾリル基がより好ましい。

【0072】

上記式(10A-2)における FAr である環形成炭素数10~50の縮合環アリール基としては、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにおいて挙げた環形成炭素数6~50のアリール基のうち、2環以上が縮合したものが挙げられ、具体的には、ナフチル基、アセナフチレニル基、アントリル基、ベンゾアントリル基、アセアントリル基、フェナントリル基、ベンゾフェナントリル基、フェナレニル基、フルオレニル基、9,9'-スピロピフルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、ピセニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、ピレニル基、クリセニル基、ベンゾクリセニル基、s-インダセニル基、as-インダセニル基、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、テトラセニル基、ピセニル基、トリフェニレニル基、ベンゾトリフェニレニル基、ペリレニル基、ジベンゾアントリル基が好ましく、アントリル基、ナフチル基、フェナントリル基、フルオレニル基、9,9'-スピロピフルオレニル基、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、ピセニル基、ピレニル基、クリセニル基、フルオランテニル基、ベンゾフルオランテニル基、トリフェニレニル基がより好ましい。

上記式(10A-2)における FAr である環形成原子数8~50の縮合ヘテロアリール基としては、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにおいて挙げた環形成原子数5~50のヘテロアリール基のうち、2環以上が縮合したものが挙げられ、具体的には、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、イソベンゾチオフェニル基、インドリジニル基、キノリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、シンノリル基、フタラジニル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、アザトリフェニレニル基、ジアザトリフェニレニル基、キサントニル基、アザカルバゾリル基、アザジベンゾフラニル基、アザジベンゾチオフェニル基、ベンゾフラノベンゾチオフェニル基、ベンゾチエノベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラノナフチル基、ジベンゾチエノナフチル基、及びジナフトチエノチオフェニル基が好ましく、インドリジニル基、キノリジニル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリニル基、キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、フェナントロリニル基、アザカルバゾリル基、アザジベンゾフラニル基、アザジベンゾチオフェニル基がより好ましい。

【0073】

上記式(10A-3)における Ar^{A1} 及び Ar^{A2} である環形成炭素数6~50のアリール基としては、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにおいて挙げた環形成炭素数6~50のアリール基と同様のものが挙げられる。

上記式(10A-3)における Ar^{A1} 及び Ar^{A2} である環形成原子数5~50のヘテロアリール基としては、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにおいて挙げた環形成原子数5~50のヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。

上記式(10A-1)~式(10A-3)の L^{A1} 、 NAr 、 L^{A2} 、 FAr 、 L^{A3} 、 Ar^{A1} 、 Ar^{A2} における置換基としては、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにお

10

20

30

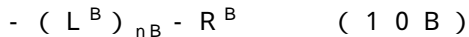
40

50

けるものと同様である。

【0074】

上記式(1')~(3')及び(1'-a)~(3'-a)における上記反応部位含有基としては、下記式(10B)で表されるものが好ましい。



[式(10B)において、

R^B は、反応部位を表し、

L^B は、単結合、又は2価の連結基を表わし、

nB は1~4の整数である。

nB が2~4の場合、複数の L^B は、互いに同一でも異なってもよい。]

10

【0075】

上記式(10B)における反応部位としては、上述のカップリング反応において酸化的付加に供する基、カップリング反応においてトランスメタル化に供する基、ヘテロ原子を含む官能基、及び重合性官能基から選択されるものが好ましく、ハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、ホウ素含有基、亜鉛含有基、スズ含有基、ケイ素含有基、マグネシウム含有基、リチウム含有基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシル基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、又はオキセタニル基が好ましい。

上記式(10B)における2価の連結基としては、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数3~50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~50のアルキル基及び置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基から選ばれる置換基を有するモノ置換又はジ置換アミノ基、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から選択される基の2価の基が好ましい。これらの基の詳細は、上述の式(1)で表される含窒素複素環化合物Aにおけるものと同様である。

20

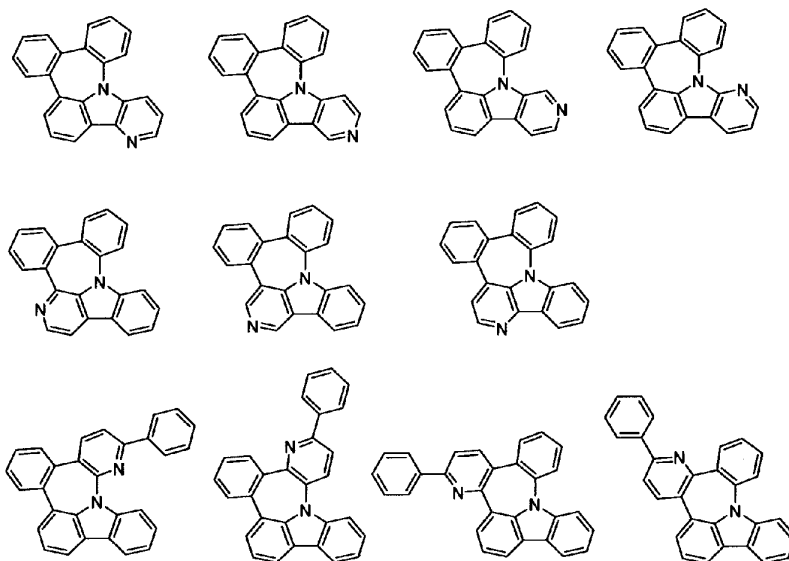
【0076】

以下に上記式(1)~(3)で表される含窒素複素環化合物A、並びに、式(1')~(3')で表される含窒素複素環化合物Bの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例において、Meはメチル基を表し、Buはブチル基を表す。

30

【0077】

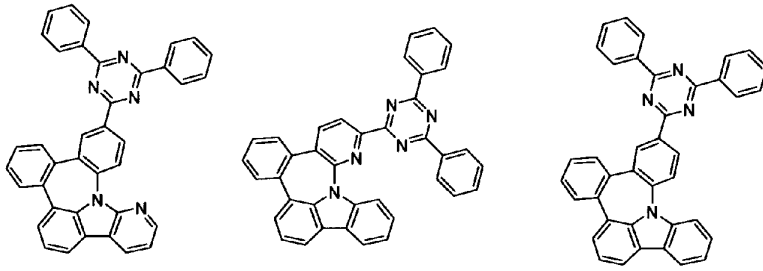
【化22】



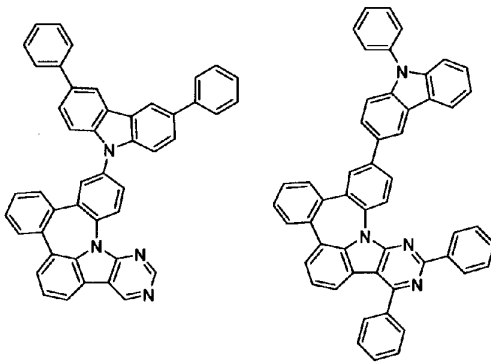
40

【0078】

【化 2 3】



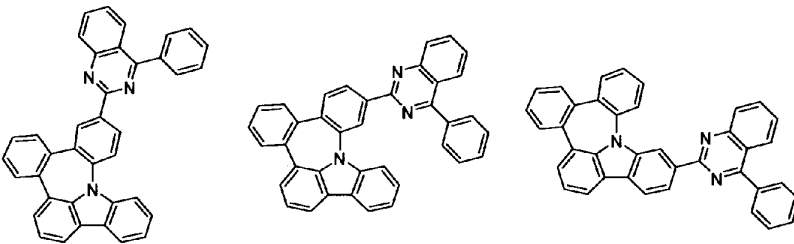
10



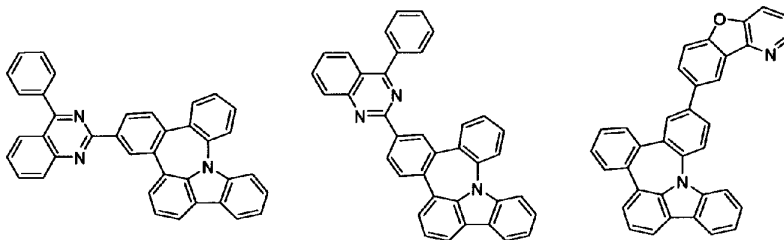
20

【 0 0 7 9】

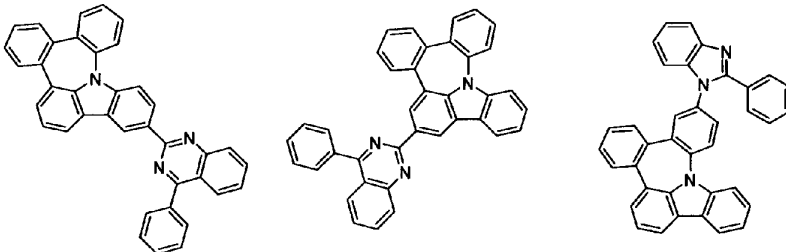
【化 2 4】



30

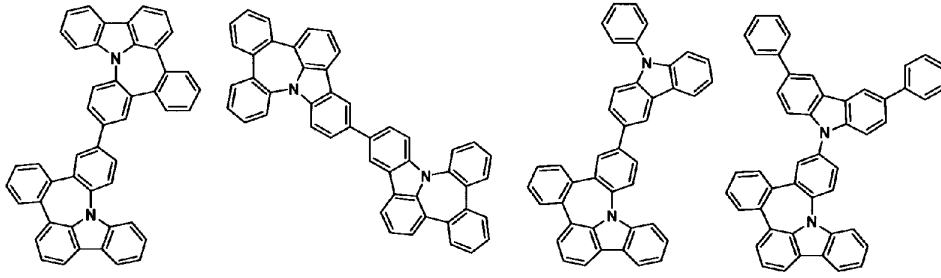


40

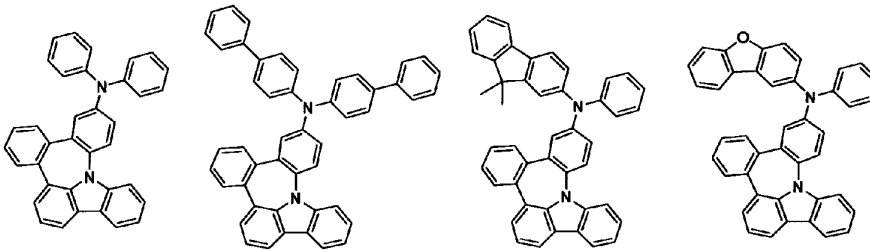
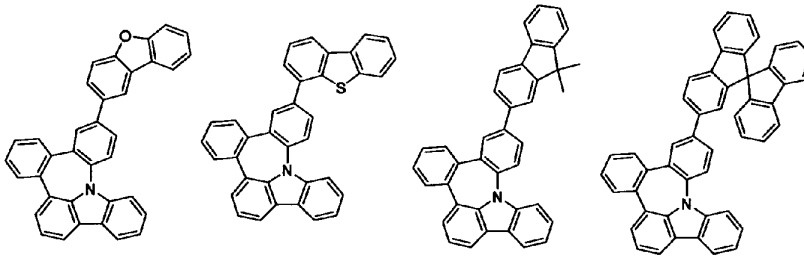


【 0 0 8 0】

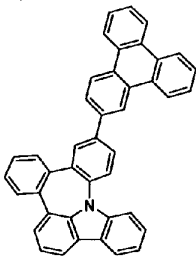
【化 2 5】



10



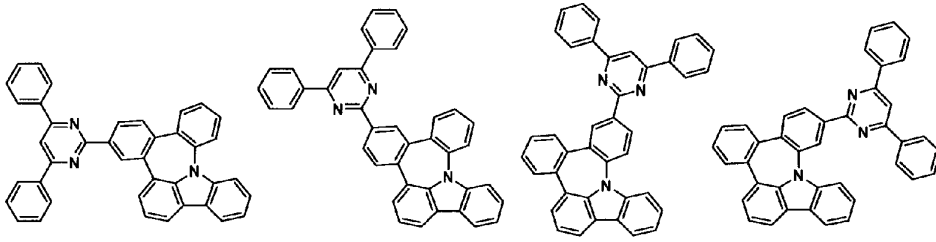
20



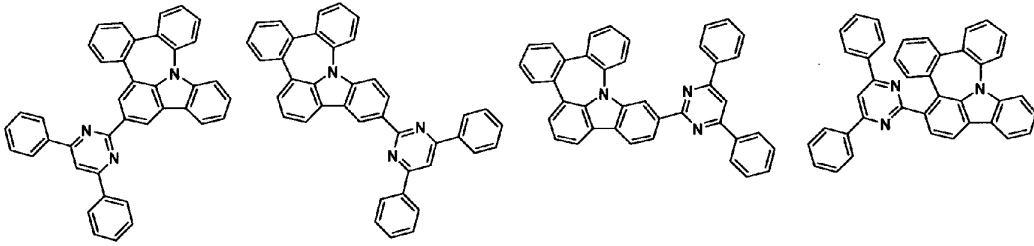
30

【 0 0 8 1】

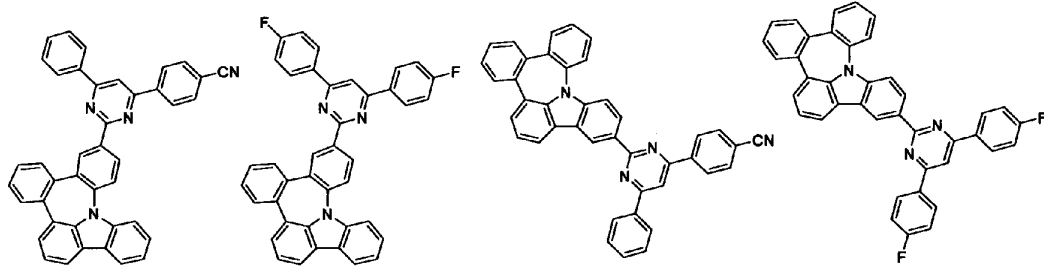
【化 2 6】



10

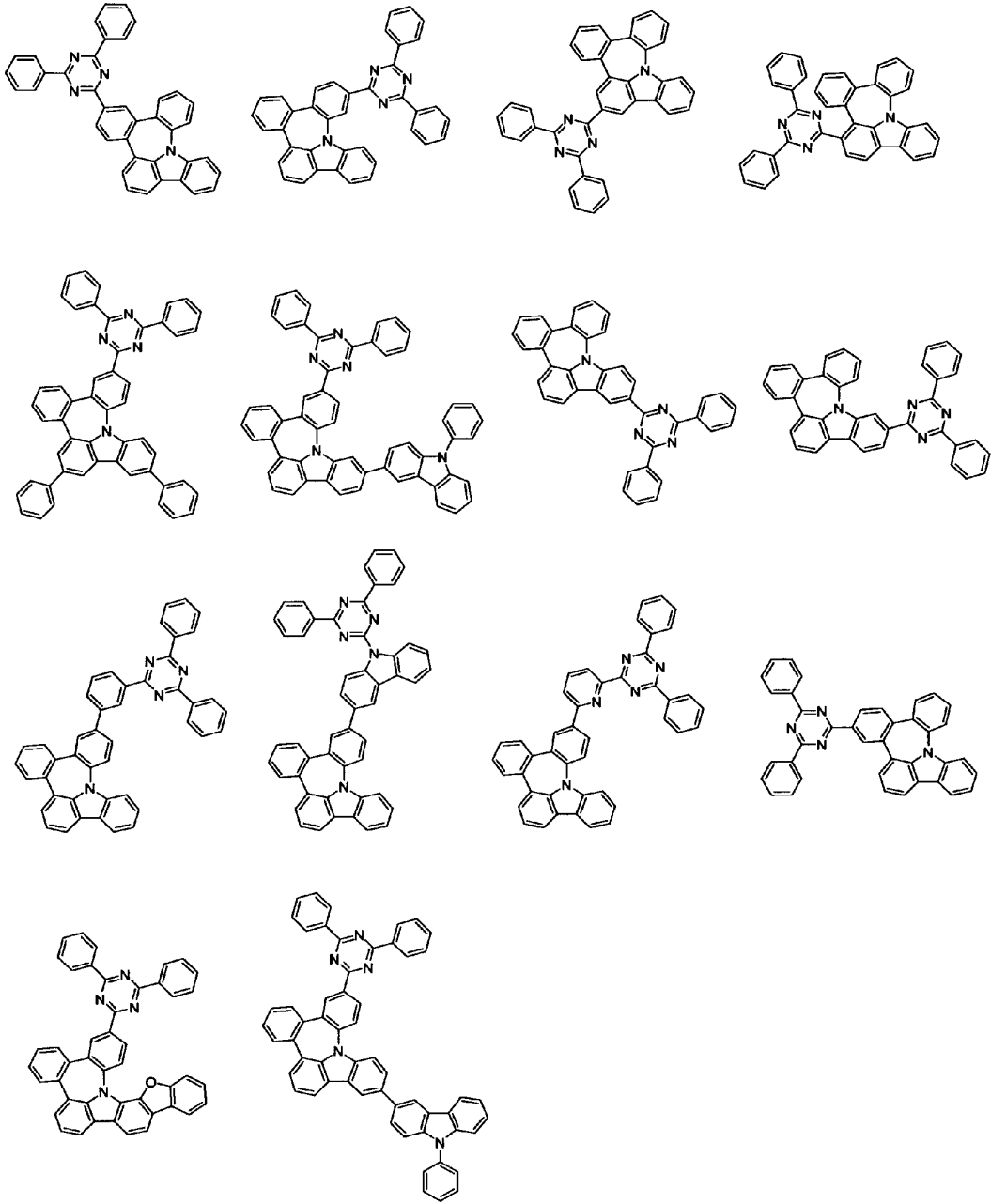


20



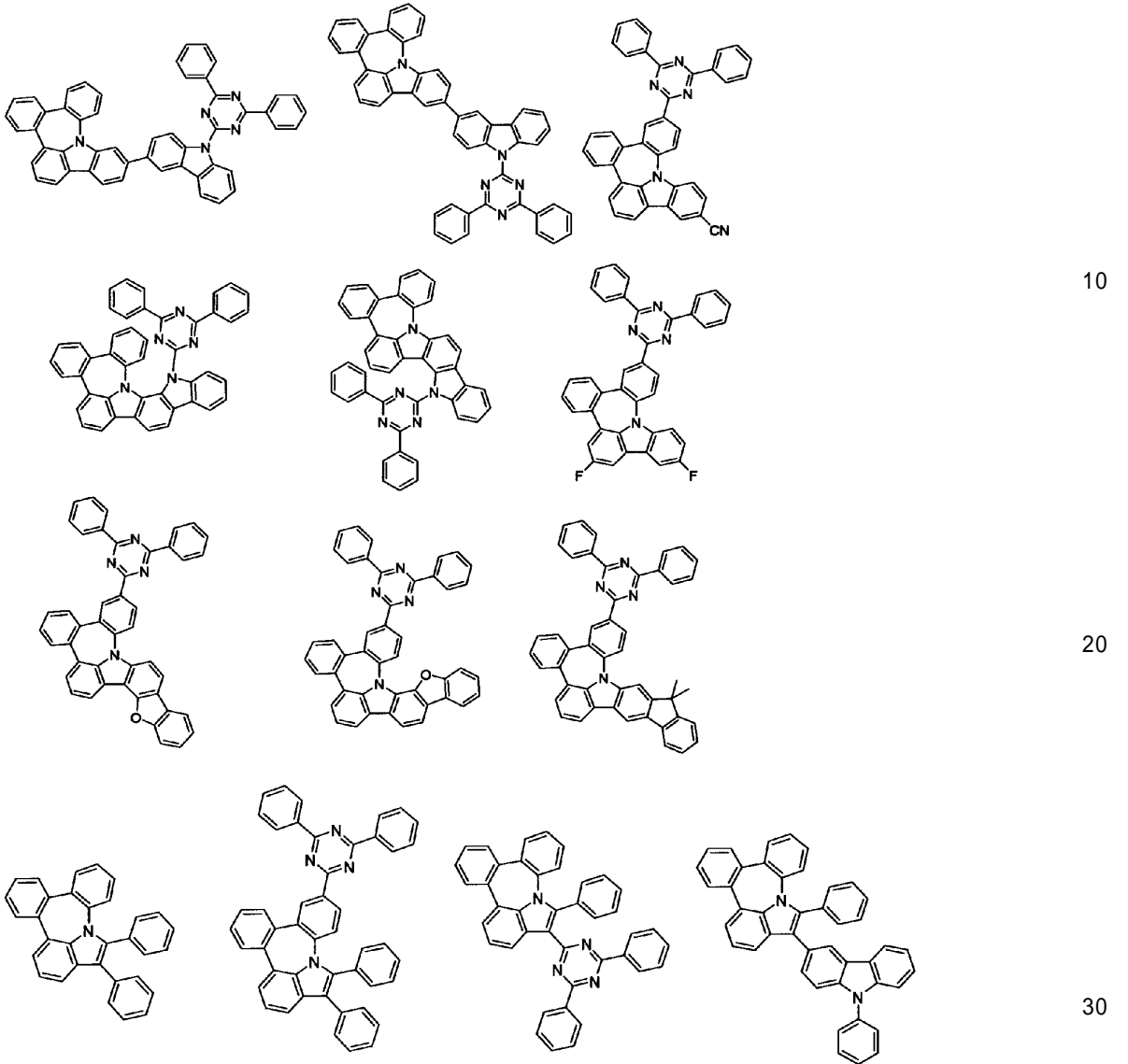
【 0 0 8 2】

【化 27】



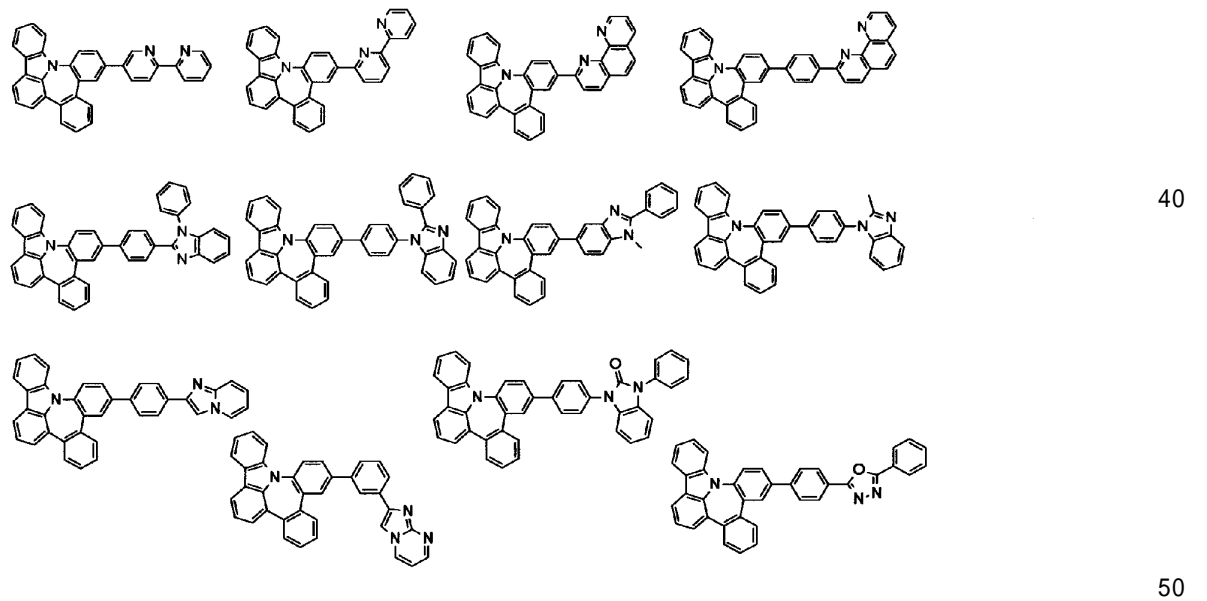
【0083】

【化 2 8】

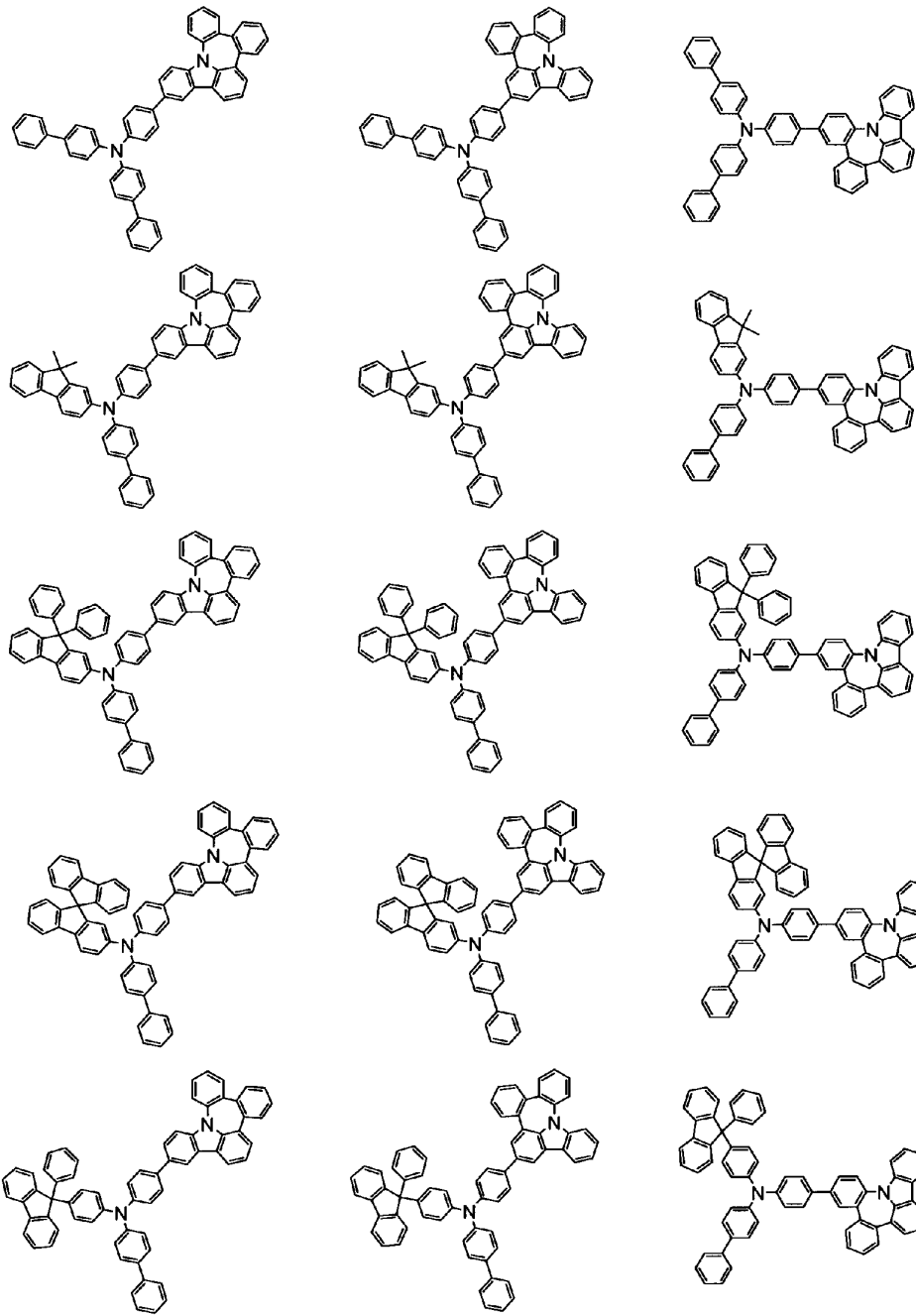


【 0 0 8 4】

【化 2 9】



【 0 0 8 5 】
【 化 3 0 】



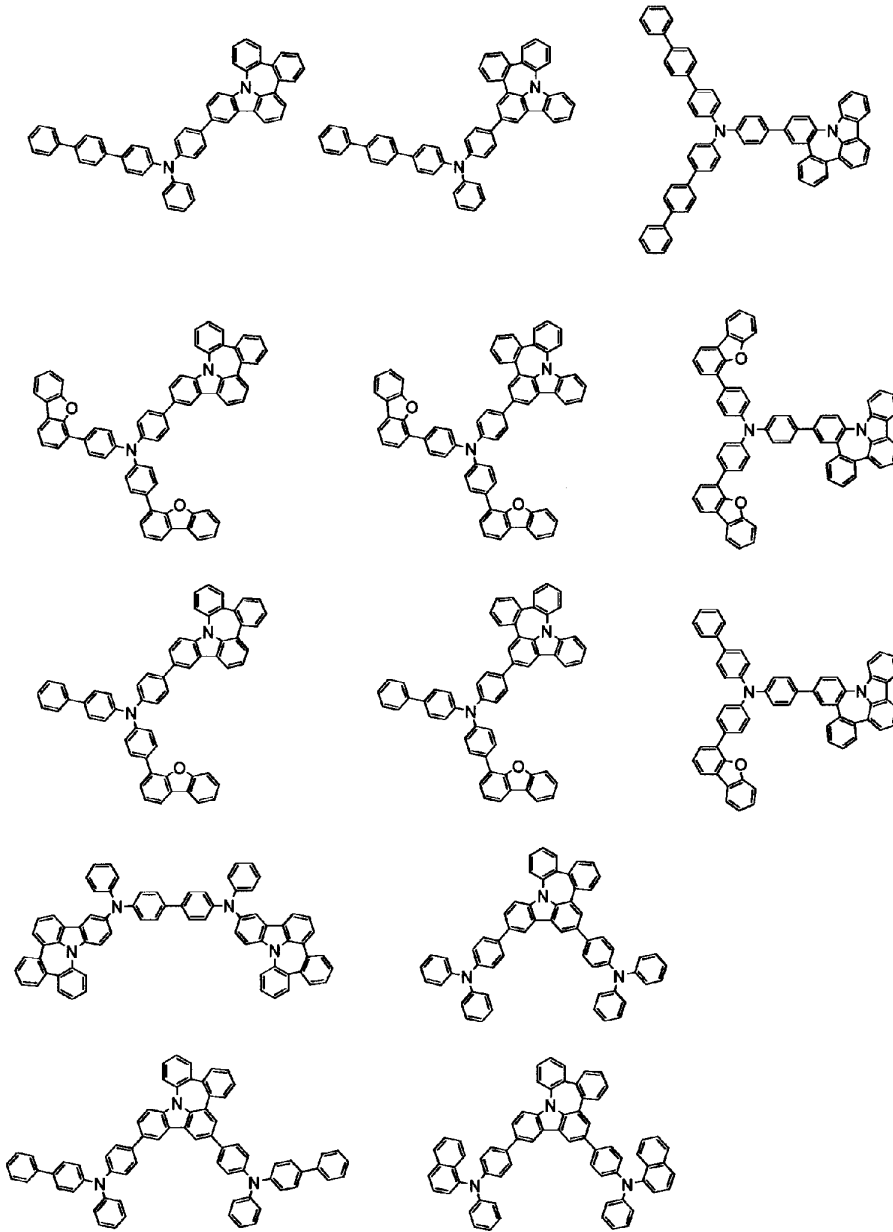
10

20

30

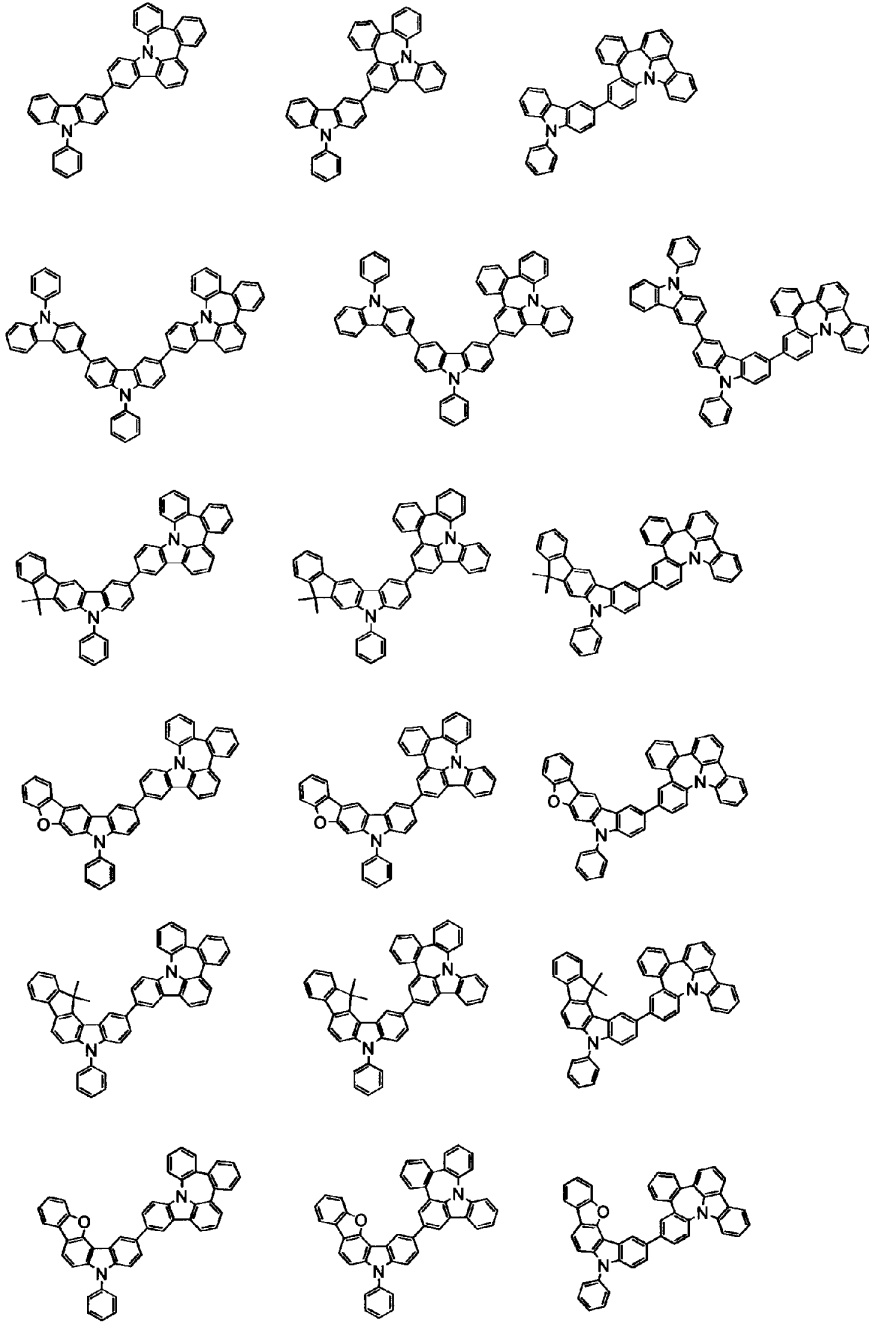
【 0 0 8 6 】

【化 3 1】



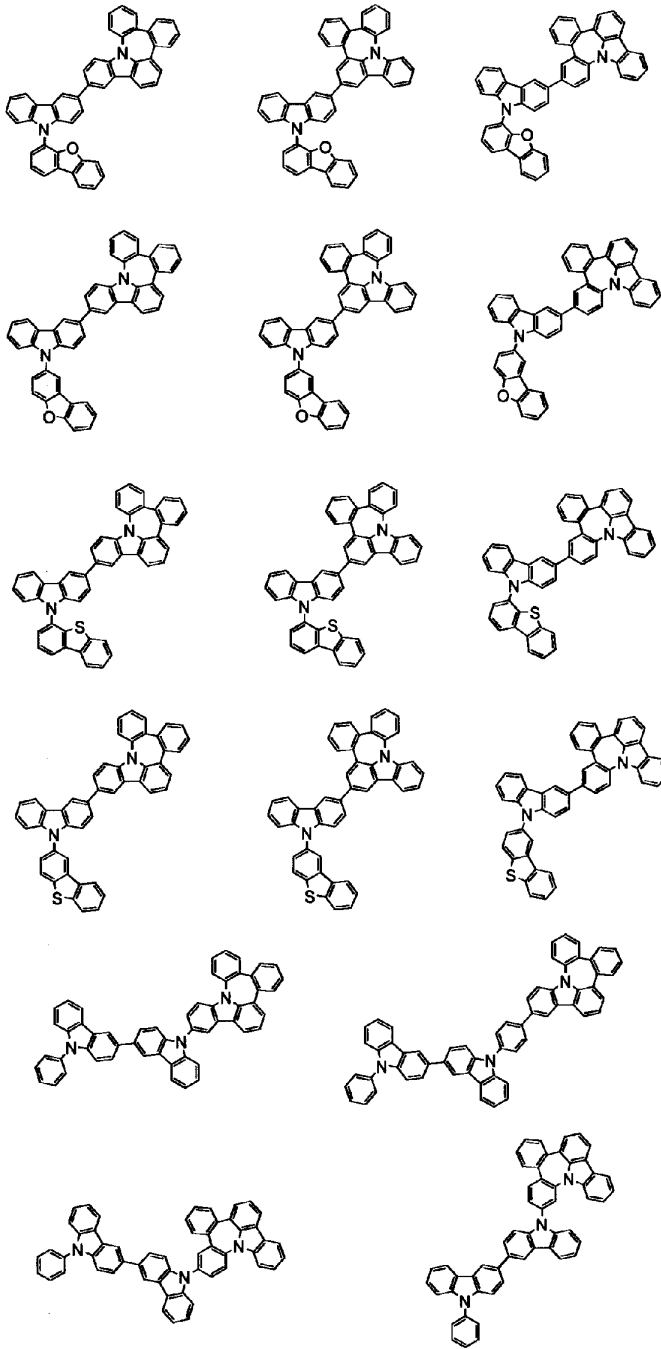
【 0 0 8 7 】

【化 3 2】



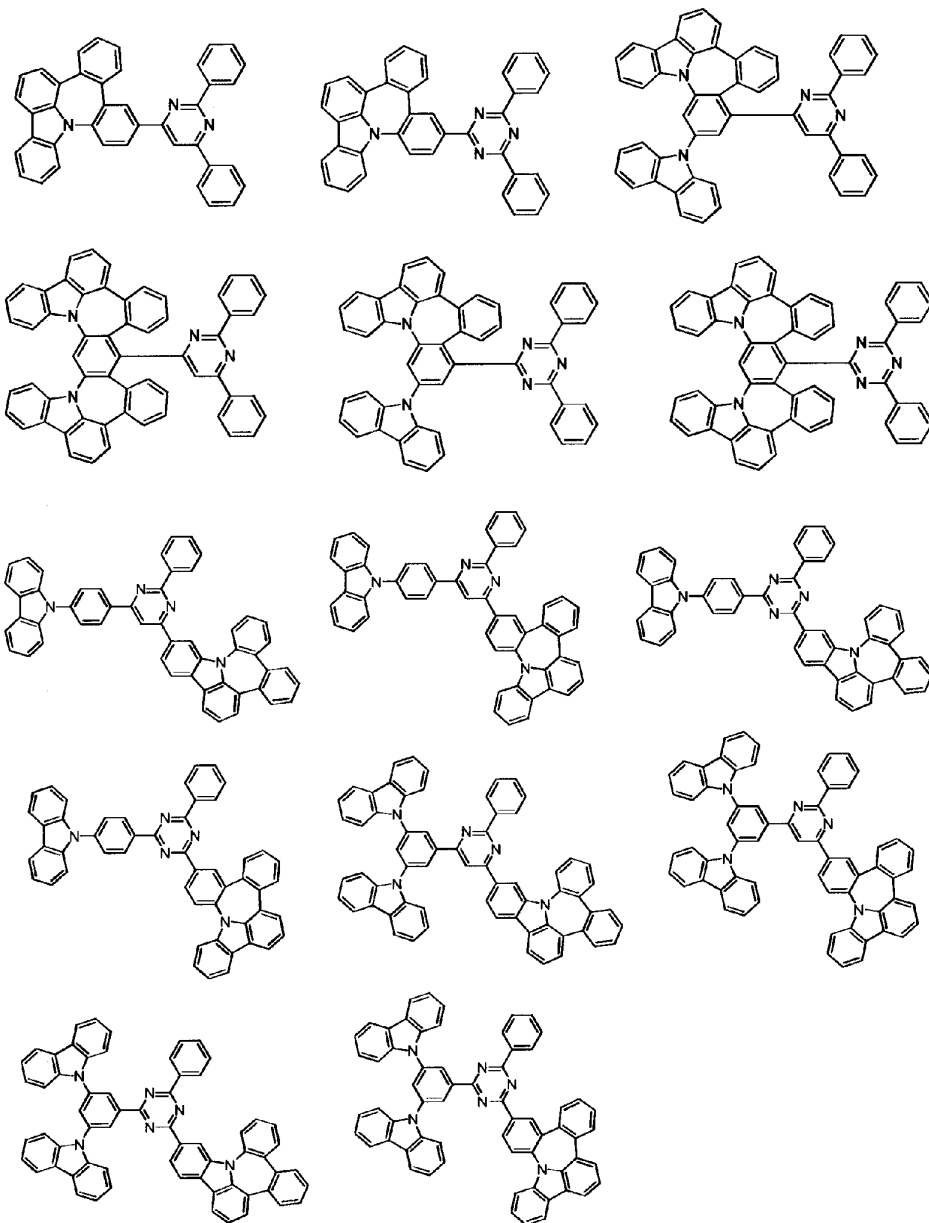
【 0 0 8 8 】

【化 3 3】



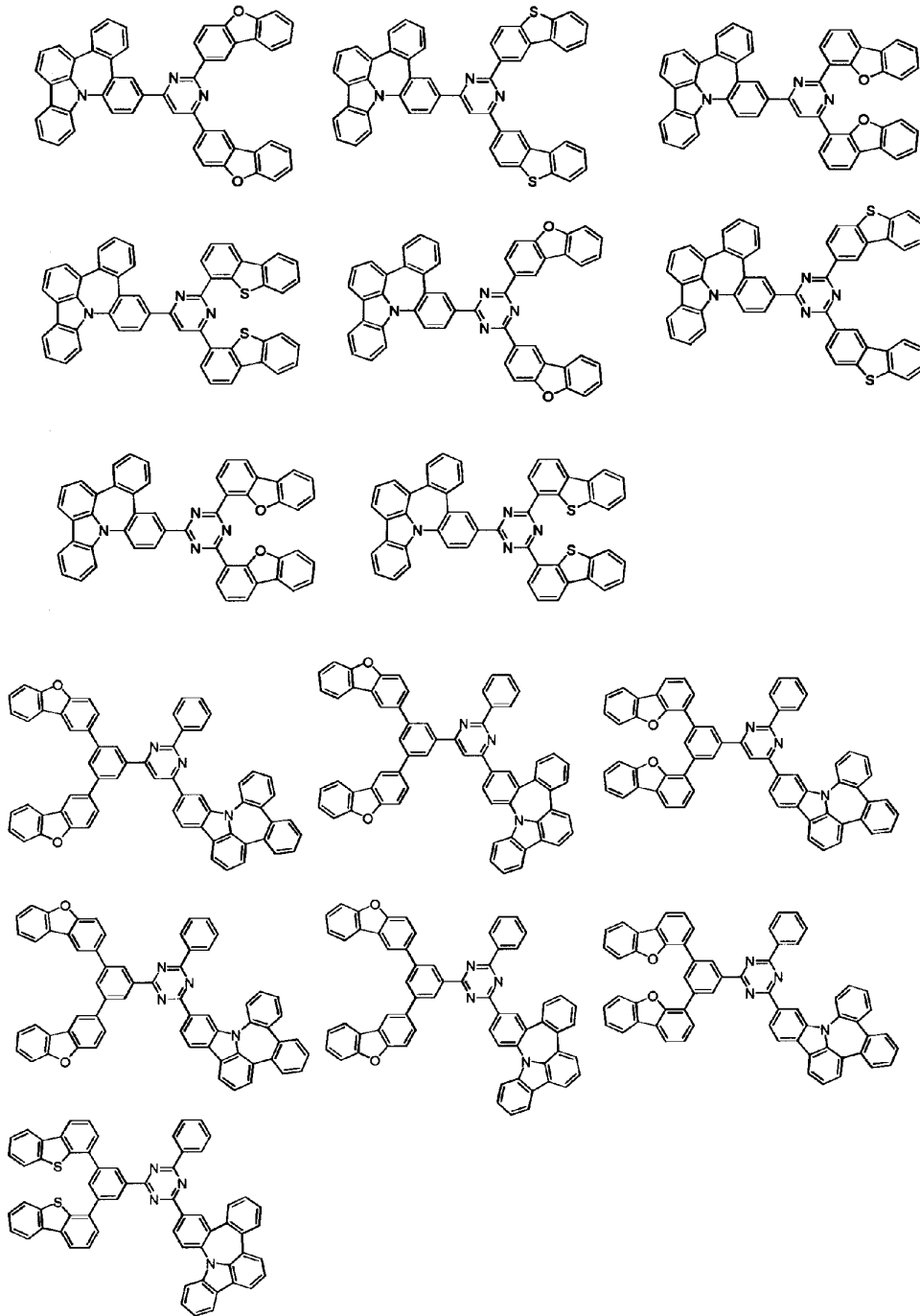
【 0 0 8 9 】

【化 3 4】



【 0 0 9 0 】

【化 3 5】



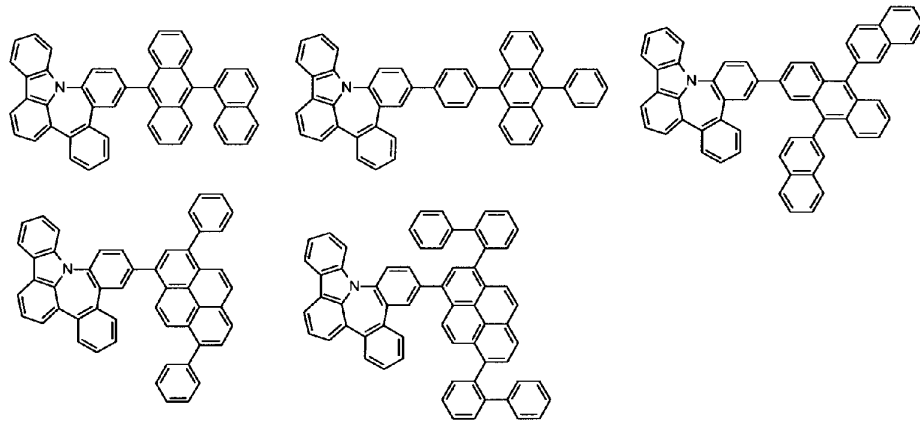
10

20

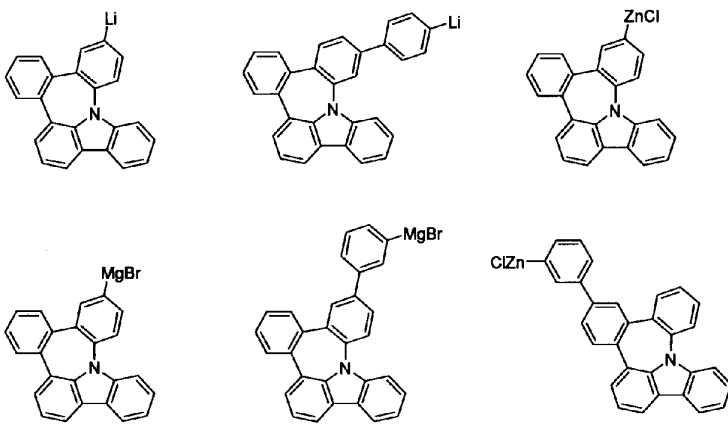
30

【 0 0 9 1】

【化 3 6】



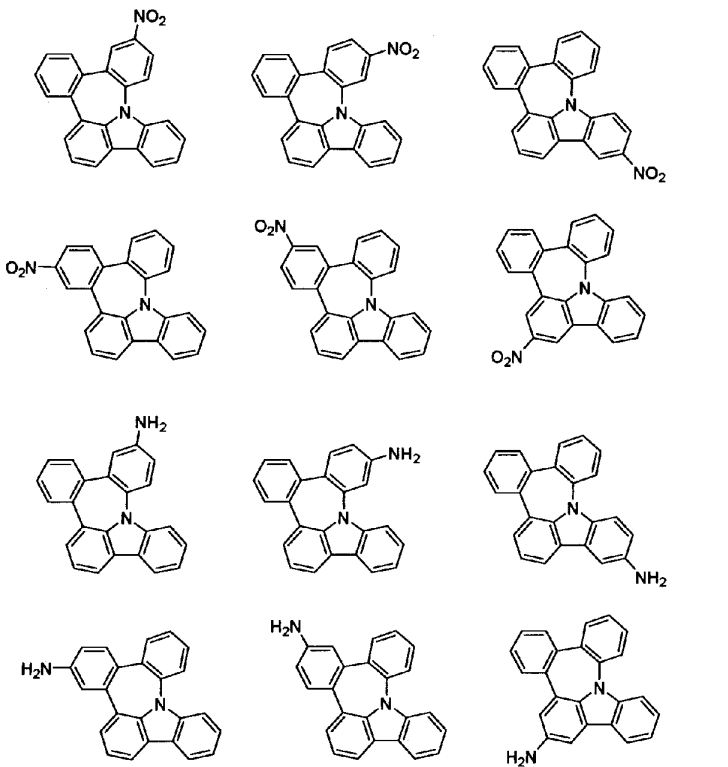
10



20

【 0 0 9 2】

【化 3 7】



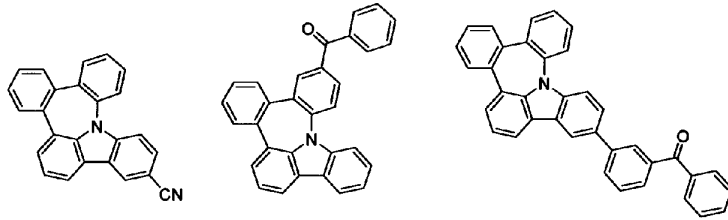
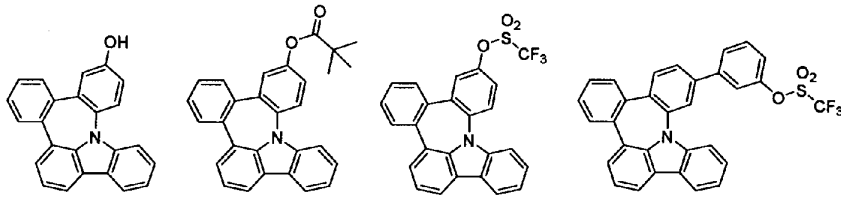
30

40

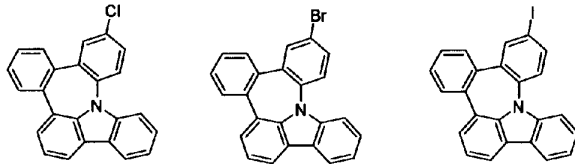
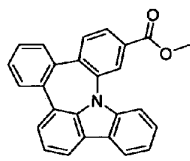
【 0 0 9 3】

50

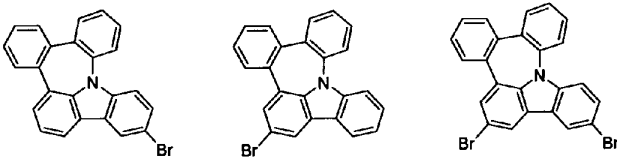
【化 3 8】



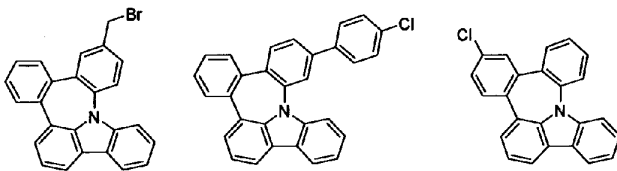
10



20

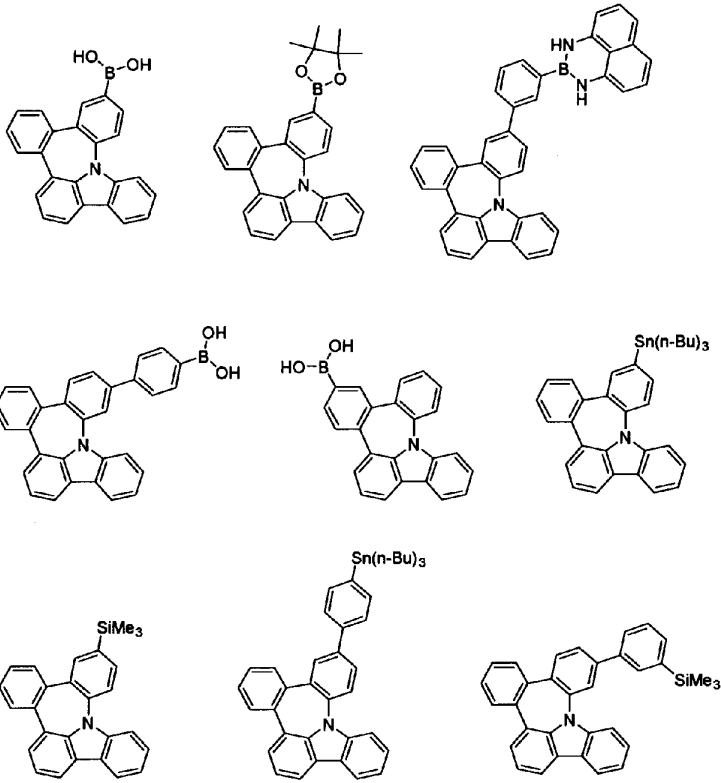


30



【 0 0 9 4】

【化39】

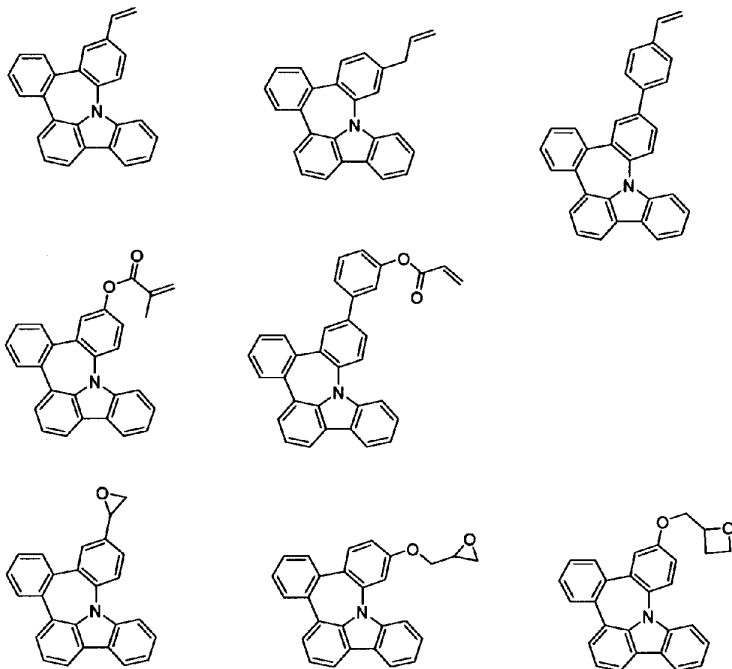


10

20

【0095】

【化40】

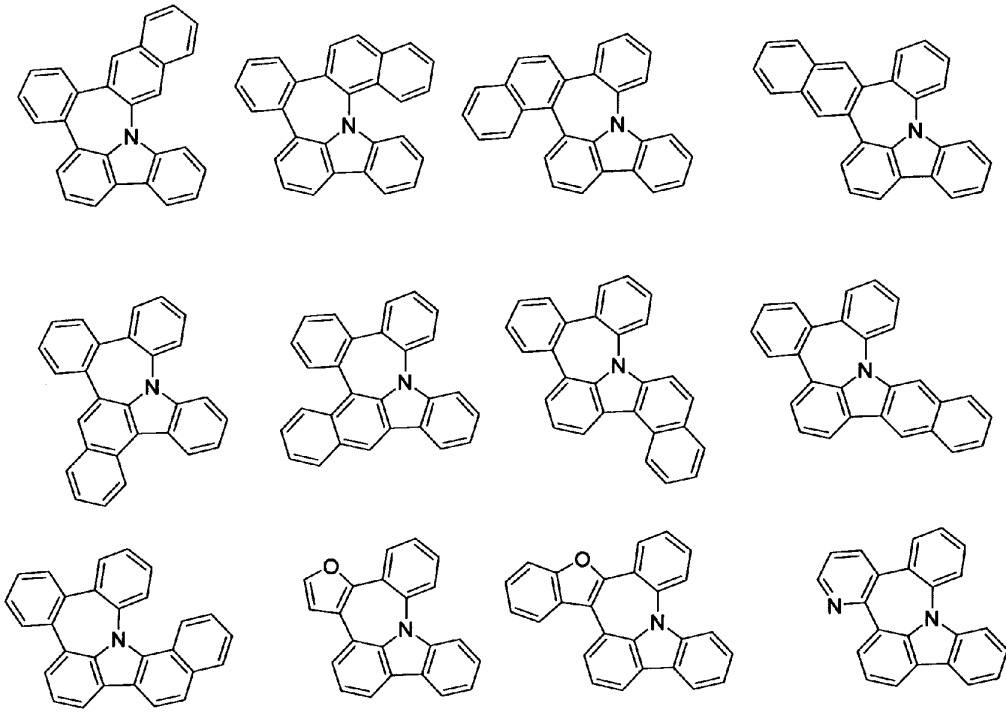


30

40

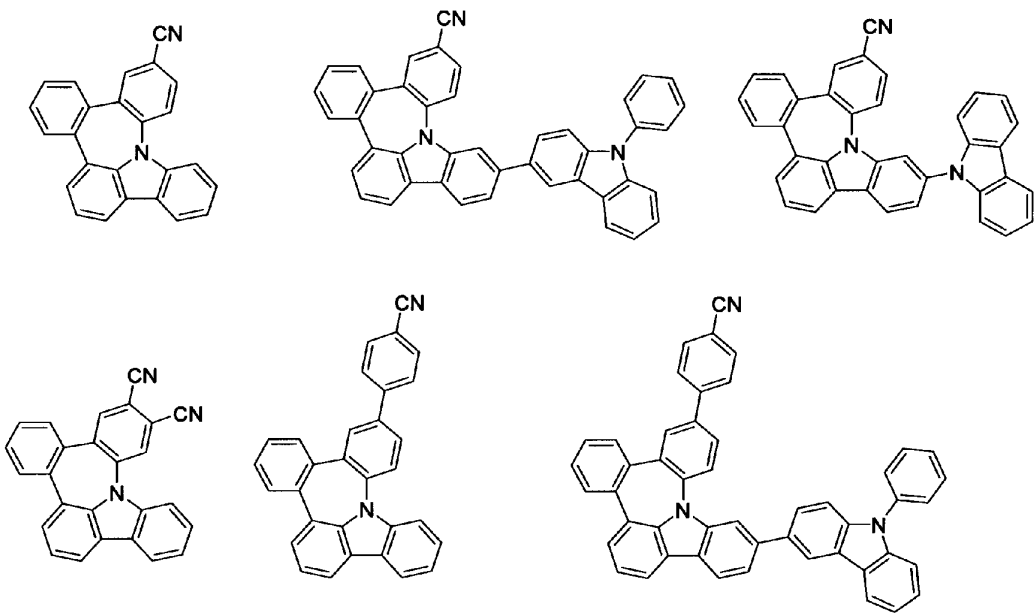
【0096】

【化41】



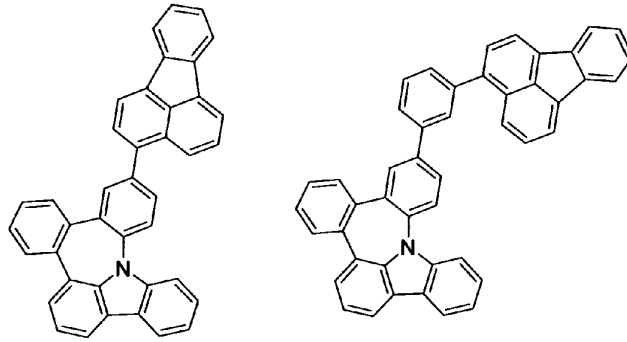
【0097】

【化42】

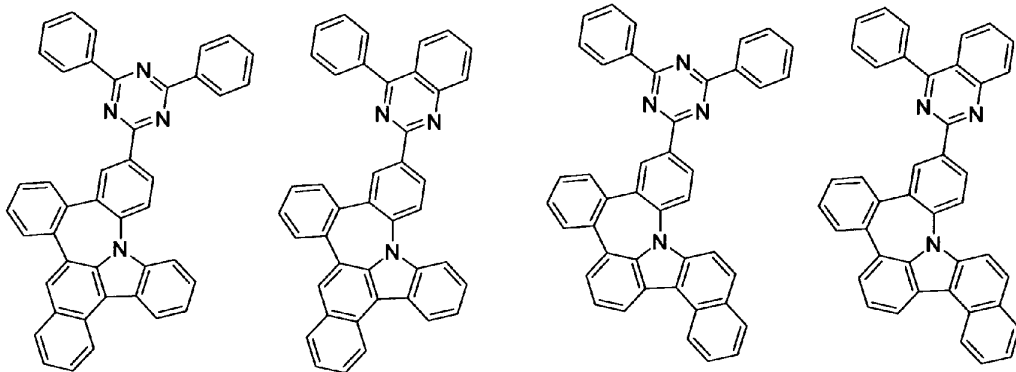


【0098】

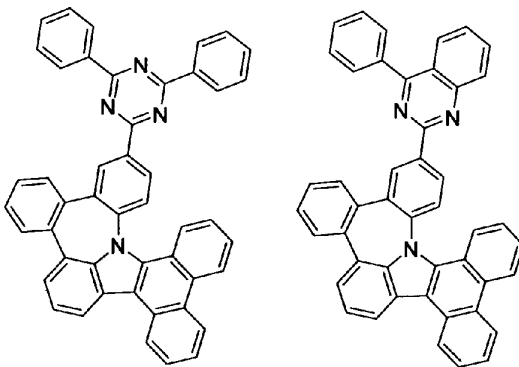
【化43】



10



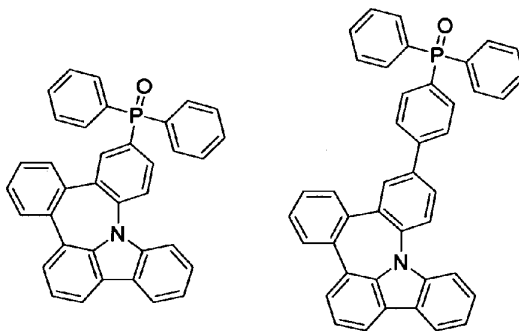
20



30

【0099】

【化44】



40

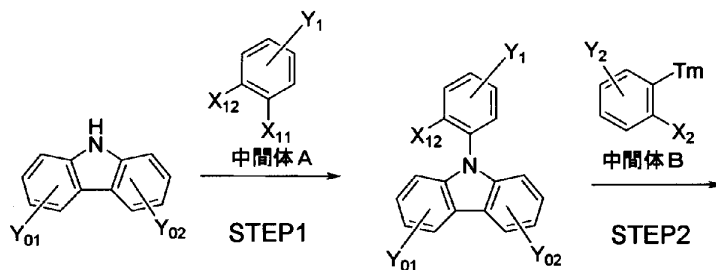
【0100】

上記含窒素複素環化合物Aや含窒素複素環化合物Bは、例えば、以下のような合成経路を用いることにより得ることができる。

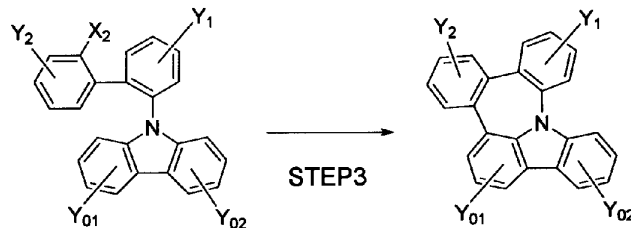
50

【 0 1 0 1 】

【 化 4 5 】



10



[上記合成経路において、 Y_{01} 、 Y_{02} 、 Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基であり、 Tm はトランスメタル化することができる置換基であり、 X_{11} 、 X_{12} 及び X_2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子又はニトロ基である。]

20

【 0 1 0 2 】

STEP 1では、カルバゾール化合物と、 X_{11} が塩素、臭素又はヨウ素である中間体 A とを原料として、銅又はパラジウムを用いたカップリング反応を行う。あるいは、カルバゾール化合物と、 X_{11} がフッ素である中間体 A とを原料として、塩基を用いた置換反応を行う。

X_{12} が、ハロゲン原子であれば、そのままSTEP 2へと進み、ニトロ基であれば、還元反応によりアミノ基に変換し、更に、ザンドマイヤー反応によりハロゲン原子へと変換する。

30

【 0 1 0 3 】

STEP 2では、STEP 1で得られた化合物について、カップリング反応を行う。カップリングする化合物は、トランスメタル化することができる置換基 (Tm) を有している化合物 (中間体 B) を用いればよく、代表的な手法は、ホウ素酸化合物を用いた鈴木・宮浦反応である。

X_2 がハロゲン原子であれば、そのままSTEP 3へと進み、ニトロ基であれば、還元反応によりアミノ基に変換し、更に、ザンドマイヤー反応によりハロゲン原子へと変換する。

【 0 1 0 4 】

STEP 3では、STEP 2で得られた化合物について、分子内溝呂木・ヘック反応を行うことにより、本発明の有機EL素子用材料や含窒素複素環化合物を得ることができる。

40

Y_{01} 、 Y_{02} 、 Y_1 、 Y_2 がハロゲン原子などのカップリング反応において酸化的付加に供する基であると、目的に応じた置換基を導入、配置することができるので、中間体として有用である。また、ボロン酸化合物のようなカップリング反応においてトランスメタル化に供する基へと変換することもできる。

Y_{01} 、 Y_{02} 、 Y_1 、 Y_2 がボロン酸化合物のようなカップリング反応においてトランスメタル化に供する基である場合も、上記と同様に有用である。また、必要な置換基を導入、配置するという目的のためには、あらかじめ、 Y_{01} 、 Y_{02} 、 Y_1 、 Y_2 に必要な置換基を配置しておくことでも、目的に応じた置換基を導入、配置した化合物を得ることもでき、ま

50

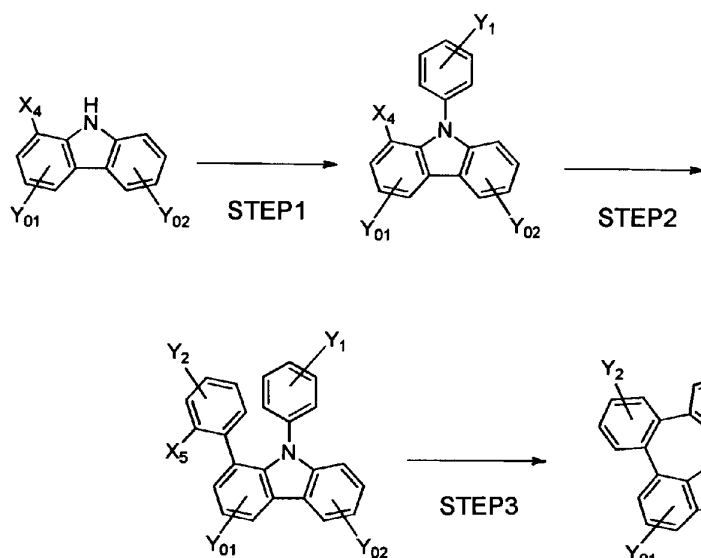
た、例えば、ニトロ基、アミノ基のようなハロゲン原子へと変換することができる置換基を配置しておいてもよい。

【 0 1 0 5 】

また、上記含窒素複素環化合物 A や含窒素複素環化合物 B は、例えば、以下のような合成経路を用いることによって得ることができる。

【 0 1 0 6 】

【 化 4 6 】



10

20

[上記合成経路において、 Y_{01} 、 Y_{02} 、 Y_1 及び Y_2 は、水素原子又は置換基であり、 X_4 及び X_5 はハロゲン原子である。]

【 0 1 0 7 】

上記合成経路では、まず、STEP 1で、1 - ハロゲン置換カルバゾール化合物に対して、N - 置換カップリング反応を行う。次いで、STEP 2で、ホウ素酸化合物を用いた鈴木・宮浦反応カップリング反応などによりカルバゾール誘導体の1 - 位を置換する。最後に、STEP 3で、分子内溝呂木・ヘック反応を行うことにより、上記含窒素複素環化合物 A や含窒素複素環化合物 B を得ることができる。

30

【 0 1 0 8 】

上記では、上記含窒素複素環化合物 A や含窒素複素環化合物 B の合成方法の一例として、上記式(3)、(3')で表される化合物の合成経路を示したが、上記含窒素複素環化合物 A や含窒素複素環化合物 B は、上記合成方法を適宜変更することにより合成できる。

例えば、出発原料を、上記合成経路におけるカルバゾール化合物をインドール化合物に変更すること、また、途中のカップリング反応などにおいて中間原料として用いるアリアル化合物に、種々の複素環化合物などを用いることにより、適宜、所望とする構造の含窒素複素環化合物を得ることができる。

【 0 1 0 9 】

(有機EL素子)

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

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(発光ユニット)を有し、この有機薄膜層のうちの少なくとも1層が前述した有機EL素子用材料を含むことを特徴とする。

前述の有機EL素子用材料が含まれる有機薄膜層の例としては、陽極と発光層との間に設けられる陽極側有機薄膜層(正孔輸送層、正孔注入層等)、発光層、陰極と発光層との間に設けられる陰極側有機薄膜層(電子輸送層、電子注入層等)、スペース層、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。前述の有機EL素子用材料は、上記いずれの層に含まれていてもよく、例えば、蛍光発光ユニットの発光層におけるホスト材

40

50

料やドーパント材料、燐光発光ユニットの発光層におけるホスト材料、発光ユニットの正孔輸送層、電子輸送層等として用いることができる。

【0110】

本発明の有機EL素子は、蛍光又は燐光発光型の単色発光素子であっても、蛍光/燐光ハイブリッド型の白色発光素子であってもよいし、単独の発光ユニットを有するシンプル型であっても、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。

【0111】

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

(1) 陽極/発光ユニット/陰極

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

(a) 正孔輸送層/発光層(/電子輸送層)

(b) 正孔輸送層/第一燐光発光層/第二燐光発光層(/電子輸送層)

(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)

【0112】

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。

【0113】

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

(2) 陽極/第一発光ユニット/中間層/第二発光ユニット/陰極

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

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

【0114】

図1に、本発明の有機EL素子の一例の概略構成を示す。有機EL素子1は、基板2、陽極3、陰極4、及び該陽極3と陰極4との間に配置された発光ユニット(有機薄膜層)

10

20

30

40

50

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（燐光発光材料）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（陽極側有機薄膜層）6等、発光層5と陰極4との間に電子注入・輸送層（陰極側有機薄膜層）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。

【0115】

なお、本明細書において、蛍光ドーパント（蛍光発光材料）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。

【0116】

（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て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てなるものを挙げる事ができる。

【0117】

（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（NESEA）、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。

【0118】

（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。

【0119】

（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。

10

20

30

40

50

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。

【0120】

ここで、上記発光層は、例えば、電子輸送性のホストと正孔輸送性のホストを組み合わせるなどして、発光層内のキャリアバランスを調整するダブルホスト（ホスト・コホストともいう）を採用してもよい。

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。

10

【0121】

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

発光層への正孔の注入し易さと電子の注入し易さは異なってもよく、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。

【0122】

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。

20

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。

【0123】

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が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

【0124】

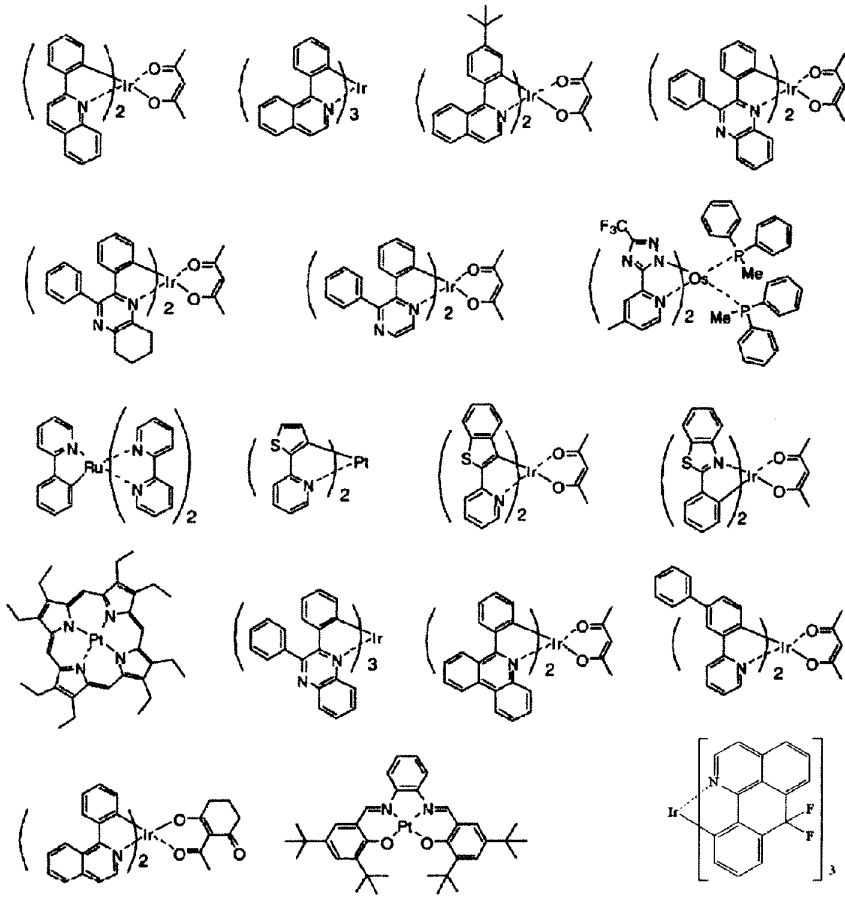
燐光ドーパントの発光層における含有量は特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、0.1～70質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましい。燐光ドーパントの含有量が0.1質量%以上であると十分な発光が得られ、70質量%以下であると濃度消光を避けることができる。

40

【0125】

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 4 7】

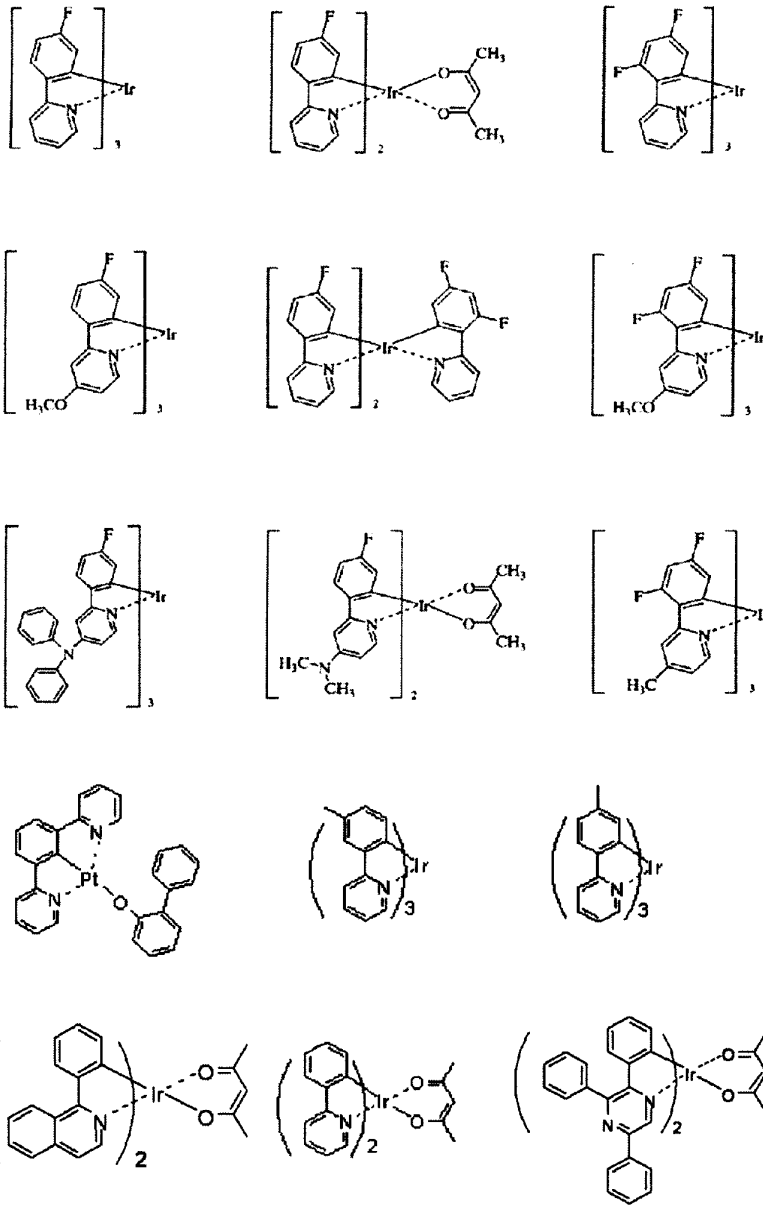


10

20

【 0 1 2 6 】

【化 4 8】



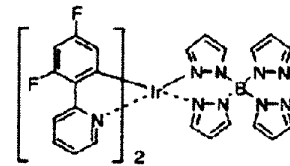
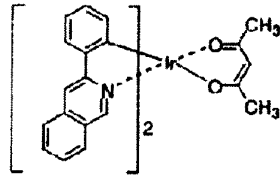
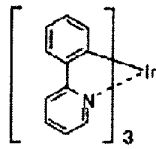
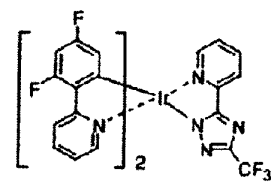
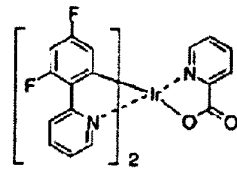
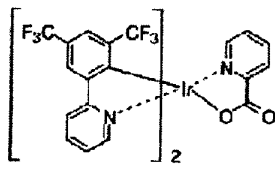
10

20

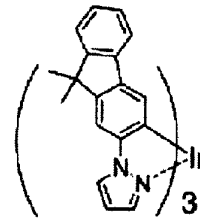
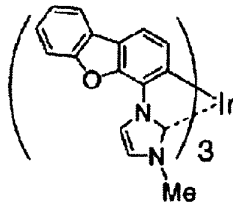
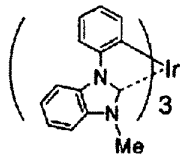
30

【 0 1 2 7 】

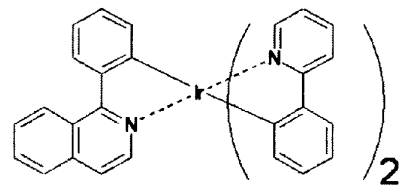
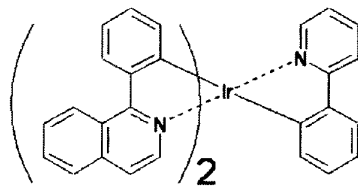
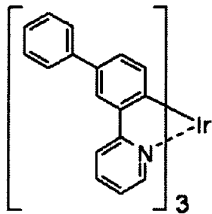
【化 4 9】



10



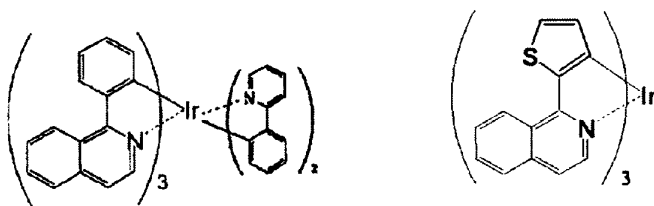
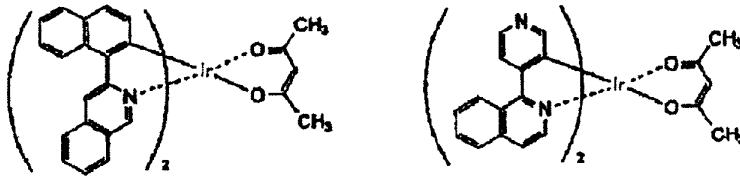
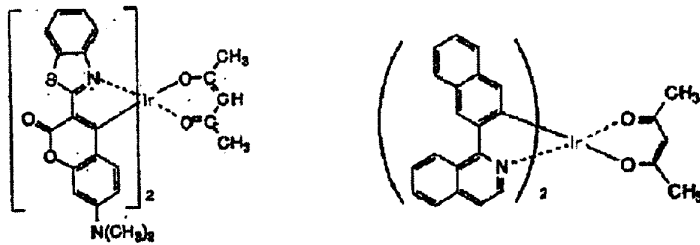
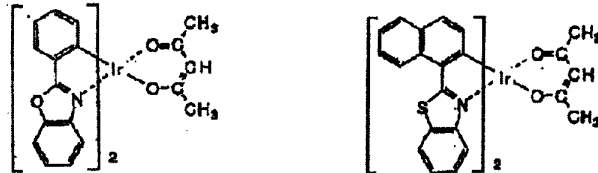
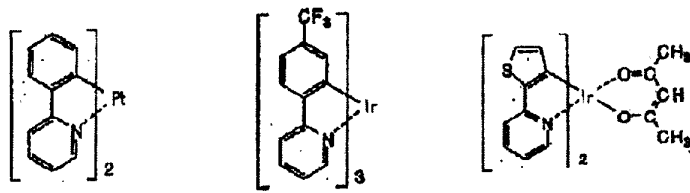
20



30

【 0 1 2 8 】

【化50】



【0129】

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。

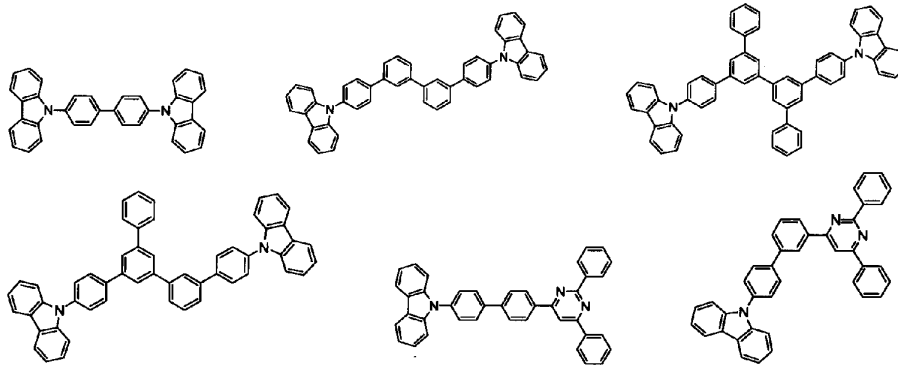
本発明の有機EL素子用材料とそれ以外の化合物を同一の発光層内の燐光ホスト材料として併用してもよいし、複数の発光層がある場合には、そのうちの一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の有機EL素子用材料を用い、別の一つの発光層の燐光ホスト材料として本発明の有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。また、本発明の有機EL素子用材料は発光層以外の有機層にも使用しうるものであり、その場合には発光層の燐光ホストとして、本発明の有機EL素子用材料以外の化合物を用いてもよい。

【0130】

本発明の有機EL素子用材料以外の化合物で、燐光ホストとして好適な化合物の具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。燐光ホストは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。具体例としては、以下のような化合物が挙げられる。

【0131】

【化51】



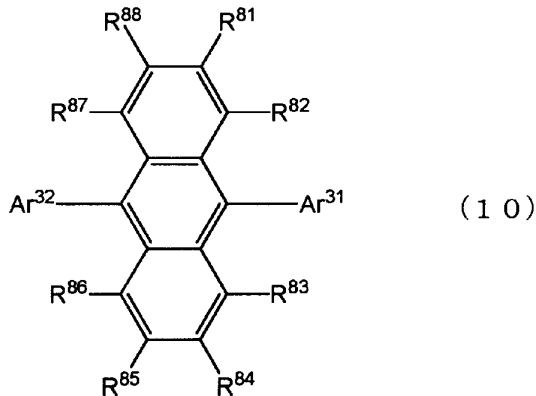
【0132】

本発明の有機EL素子は、蛍光発光材料を含有する発光層、つまり蛍光発光層を有していてもよい。蛍光発光層としては、公知の蛍光発光材料を使用できる。該蛍光発光材料としては、アントラセン誘導体、フルオランテン誘導体、スチリルアミン誘導体及びアリーールアミン誘導体から選択される少なくとも1種が好ましく、アントラセン誘導体、アリーールアミン誘導体がより好ましい。特に、ホスト材料としてはアントラセン誘導体が好ましく、ドーパントとしてはアリーールアミン誘導体が好ましい。具体的には、国際公開第2010/134350号や国際公開第2010/134352号に記載する好適な材料が選択される。本発明の有機EL素子用材料は、蛍光発光層の蛍光発光材料として用いてもよく、蛍光発光層のホスト材料として用いてもよい。

【0133】

蛍光発光材料としての前記アントラセン誘導体の環形成炭素数は、好ましくは26~100、より好ましくは26~80、さらに好ましくは26~60である。該アントラセン誘導体としては、より具体的には下記式(10)で表されるアントラセン誘導体が好ましい。

【化52】



10

【0134】

(上記式(10)中、 Ar^{31} 及び Ar^{32} 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のアリール基又は環形成原子数5～50の複素環基である。

$R^{81} \sim R^{88}$ 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6～50のアリール基、置換もしくは無置換の環形成原子数5～50の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数7～50のアラルキル基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリールチオ基、置換もしくは無置換の炭素数2～50のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換のシリル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基又はヒドロキシル基である。)

20

上記環形成炭素数6～50のアリール基としては、いずれも、環形成炭素数6～40のアリール基が好ましく、環形成炭素数6～30のアリール基がより好ましい。

上記環形成原子数5～50の複素環基としては、いずれも、環形成原子数5～40の複素環基が好ましく、環形成原子数5～30の複素環基がより好ましい。

上記炭素数1～50のアルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましく、炭素数1～5のアルキル基がさらに好ましい。

30

上記炭素数1～50のアルコキシ基としては、炭素数1～30のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～10のアルコキシ基がより好ましく、炭素数1～5のアルコキシ基がさらに好ましい。

上記炭素数7～50のアラルキル基としては、炭素数7～30のアラルキル基が好ましく、炭素数7～20のアラルキル基がより好ましい。

上記環形成炭素数6～50のアリールオキシ基としては、環形成炭素数6～40のアリールオキシ基が好ましく、環形成炭素数6～30のアリールオキシ基がより好ましい。

上記環形成炭素数6～50のアリールチオ基としては、環形成炭素数6～40のアリールチオ基が好ましく、環形成炭素数6～30のアリールチオ基がより好ましい。

40

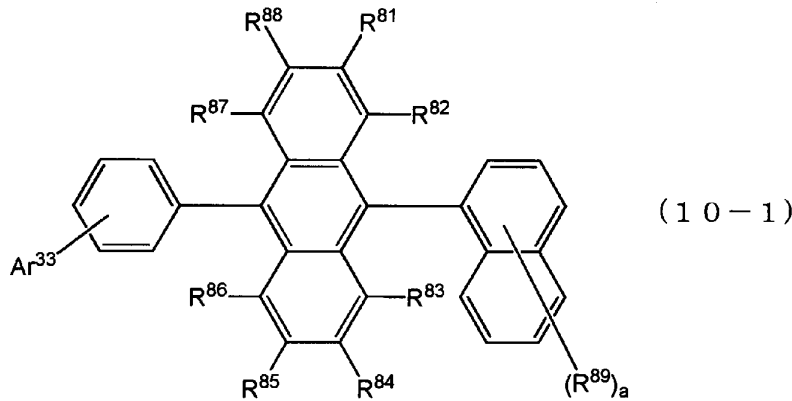
上記炭素数2～50のアルコキシカルボニル基としては、炭素数2～30のアルコキシカルボニル基が好ましく、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基がより好ましく、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基がさらに好ましい。

上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

特に、 Ar^{31} 及び Ar^{32} は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6～50のアリール基であることが好ましい。

また、式(10)で表されるアントラセン誘導体としては、下記式(10-1)で表されるアントラセン誘導体が好ましい。

【化53】



10

【0135】

(上記式(10-1)中、Ar³³は、置換もしくは無置換の環形成炭素数6~50のアリール基又は環形成原子数5~50の複素環基である。R⁸¹~R⁸⁸は、前記定義の通りである。R⁸⁹は、R⁸¹~R⁸⁸の定義と同じである。aは、1~7の整数である。)

R⁸¹~R⁸⁸は、好ましいものも前記同様である。また、R⁸⁹の好ましいものも、R⁸¹~R⁸⁸と同様である。aは1~3の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。

Ar³³が表す環形成炭素数6~50のアリール基としては、環形成炭素数6~40のアリール基が好ましく、環形成炭素数6~30のアリール基がより好ましく、環形成炭素数6~20のアリール基がさらに好ましく、環形成炭素数6~12のアリール基が特に好ましい。

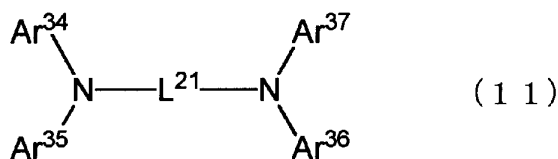
20

【0136】

蛍光発光材料としての前記アリールアミン誘導体としては、アリールジアミン誘導体が好ましく、ピレン骨格を含有するアリールジアミン誘導体がより好ましく、ピレン骨格及びジベンゾフラン骨格を含有するアリールジアミン誘導体がさらに好ましい。

アリールジアミン誘導体としては、より具体的には、下記式(11)で表されるアリールジアミン誘導体が好ましい。

【化54】



30

【0137】

(式(11)中、Ar³⁴~Ar³⁷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を表す。

L²¹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を表す。)

上記環形成炭素数6~50のアリール基としては、環形成炭素数6~30のアリール基が好ましく、環形成炭素数6~20のアリール基がより好ましく、環形成炭素数6~12のアリール基がさらに好ましく、フェニル基、ナフチル基が特に好ましい。

上記環形成原子数5~50のヘテロアリール基としては、環形成原子数5~40のヘテロアリール基が好ましく、環形成原子数5~30のヘテロアリール基がより好ましく、環形成原子数5~20のヘテロアリール基がさらに好ましい。ヘテロアリール基としては、カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基などが挙げられ、ジベンゾフラニル基が好ましい。該ヘテロアリール基の好ましい置換基としては、環形成炭素数

40

50

6 ~ 30 (好ましくは6 ~ 20、より好ましくは6 ~ 12)のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

上記環形成炭素数6 ~ 50のアリーレン基としては、環形成炭素数6 ~ 40のアリーレン基が好ましく、環形成炭素数6 ~ 30のアリーレン基がより好ましく、環形成炭素数6 ~ 20のアリーレン基がさらに好ましく、ピレニル基が特に好ましい。

【0138】

発光層は、ダブルホスト(ホスト・コホストともいう)としてもよい。具体的に、発光層において電子輸送性のホストと正孔輸送性のホストを組み合わせることで、発光層内のキャリアバランスを調整してもよい。

また、ダブルドーパントとしてもよい。発光層において、量子収率の高いドーパント材料を2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。例えば、ホストと赤色ドーパント、緑色のドーパントを共蒸着することによって、黄色の発光層を実現することがある。

【0139】

また、発光層は、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ポリマーバインダーを含有してもよい。

さらに、発光層の膜厚は、好ましくは5 ~ 50 nm、より好ましくは7 ~ 50 nm、最も好ましくは10 ~ 50 nmである。5 nm未満では発光層形成が困難となり、色度の調整が困難となる恐れがあり、50 nmを超えると駆動電圧が上昇する恐れがある。

【0140】

(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3.8 eV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。

【0141】

アルカリ金属としては、Na(仕事関数: 2.36 eV)、K(仕事関数: 2.28 eV)、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。

【0142】

アルカリ金属化合物としては、Li₂O、Cs₂O、K₂O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、Li₂O、NaFが好ましい。アルカリ土類金属化合物としては、BaO、SrO、CaO及びこれらを混合したBa_xSr_{1-x}O(0 < x < 1)、Ba_xCa_{1-x}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、YbF₃、ScF₃、ScO₃、Y₂O₃、Ce₂O₃、GdF₃、TbF₃等が挙げられ、YbF₃、ScF₃、TbF₃が好ましい。

【0143】

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

10

20

30

40

50

、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 β -ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体などが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0144】

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。

10

【0145】

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。

20

【0146】

（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。

【0147】

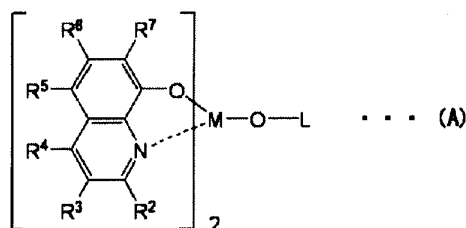
電子輸送層に用いる電子輸送性材料としては、分子内にヘテロ原子を 1 個以上含有する芳香族ヘテロ環化合物が好ましく用いられ、特に含窒素環誘導体が好ましい。また、含窒素環誘導体としては、含窒素 6 員環もしくは 5 員環骨格を有する芳香族環、又は含窒素 6 員環もしくは 5 員環骨格を有する縮合芳香族環化合物が好ましい。

30

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。

【0148】

【化 5 5】



40

【0149】

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

50

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。

【 0 1 5 0 】

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。

10

【 0 1 5 1 】

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。

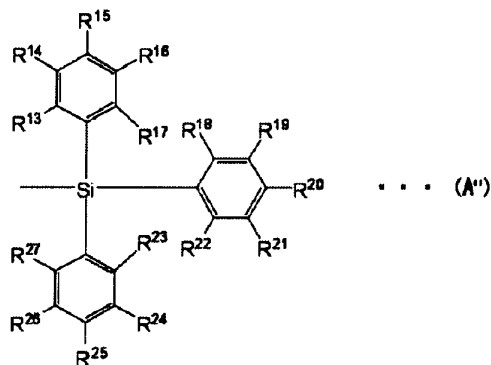
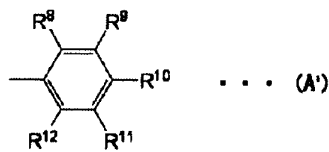
アルコキシカルボニル基は $-C O O Y'$ と表され、 Y' は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。

M は、アルミニウム (A l)、ガリウム (G a) 又はインジウム (I n) であり、 I n 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。

【 0 1 5 2 】

【 化 5 6 】



30

【 0 1 5 3 】

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。

40

【 0 1 5 4 】

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。

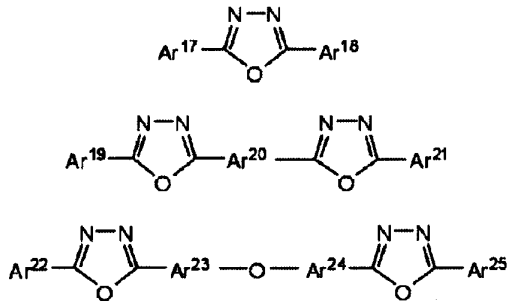
50

【 0 1 5 5 】

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、オキシシノ(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事ができる。

【 0 1 5 6 】

【 化 5 7 】



10

【 0 1 5 7 】

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。

20

【 0 1 5 8 】

Ar^{20} 、 Ar^{23} 及び Ar^{24} は、それぞれ置換もしくはは無置換の炭素数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。

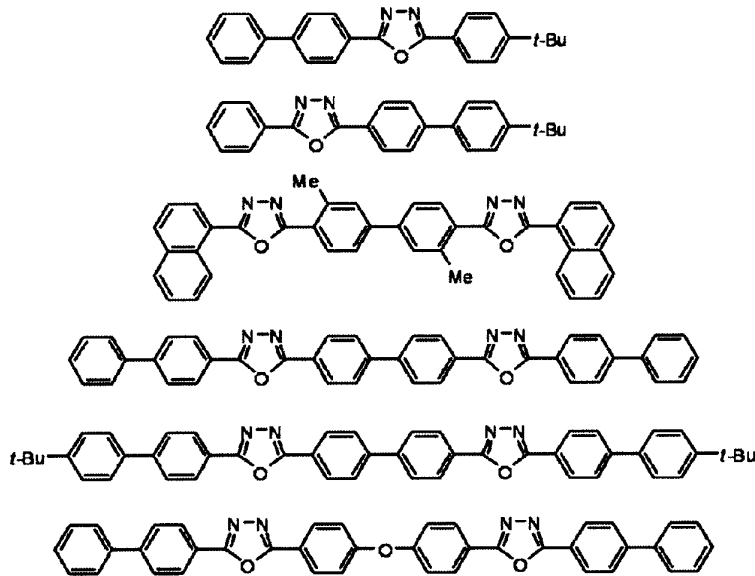
30

【 0 1 5 9 】

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、下記のことを挙げる事ができる。

【 0 1 6 0 】

【化58】



10

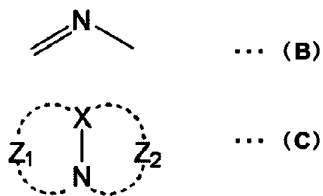
【0161】

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。

20

【0162】

【化59】



30

【0163】

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。

【0164】

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。

【0165】

【化60】



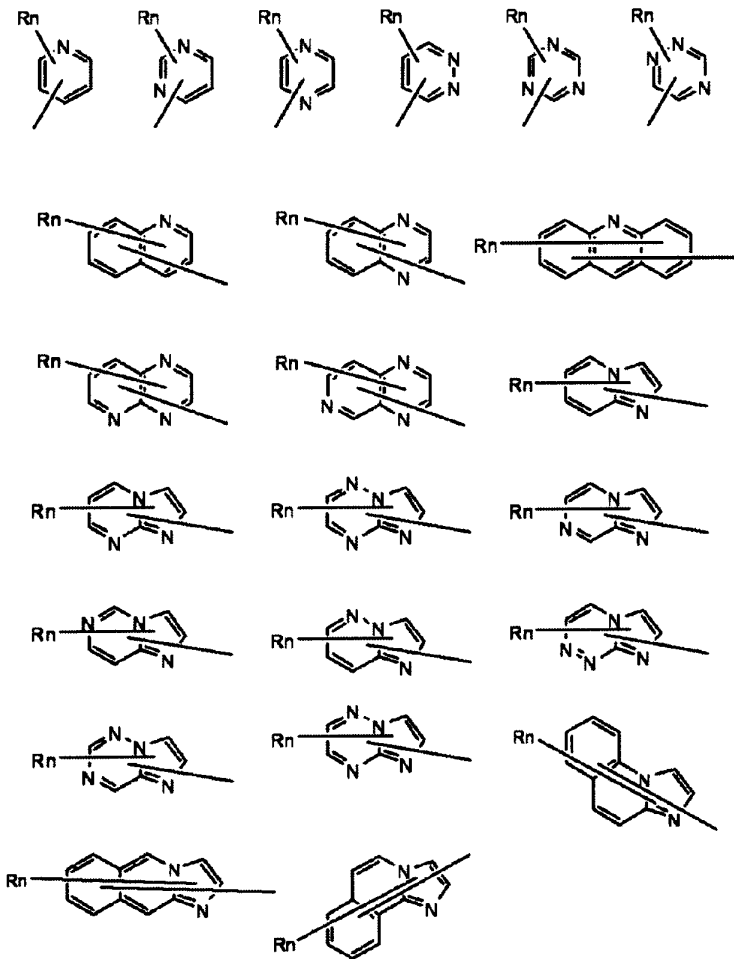
40

【0166】

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。

【0167】

【化 6 1】



10

20

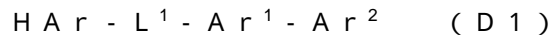
【0168】

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、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。

30

【0169】

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。



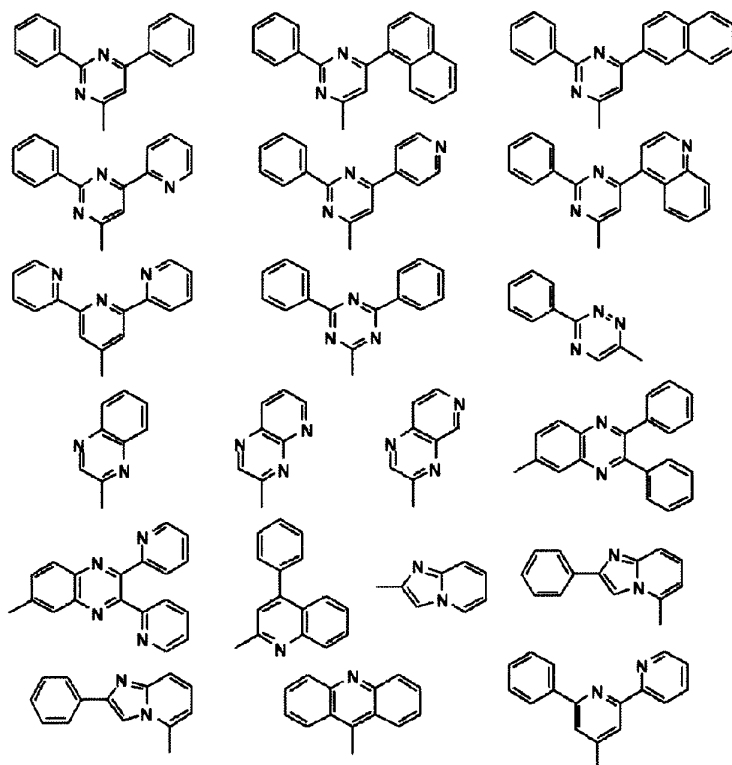
前記式(D1)中、HArは、置換もしくは無置換の炭素数3～40の含窒素複素環基であり、L¹は単結合、置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基であり、Ar¹は置換もしくは無置換の炭素数6～40の2価の芳香族炭化水素基であり、Ar²は置換もしくは無置換の炭素数6～40の芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基又は置換もしくは無置換の炭素数3～40の芳香族複素環基又は縮合芳香族複素環基である。

40

【0170】

HArは、例えば、下記の群から選択される。

【化62】



10

20

【0171】

L¹は、例えば、下記の群から選択される。

【化63】

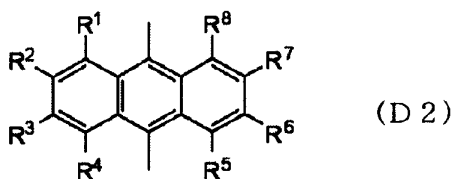


30

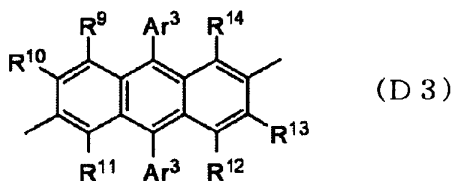
【0172】

Ar¹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。

【化64】



40



【0173】

前記式(D2)、式(D3)中、R¹~R¹⁴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

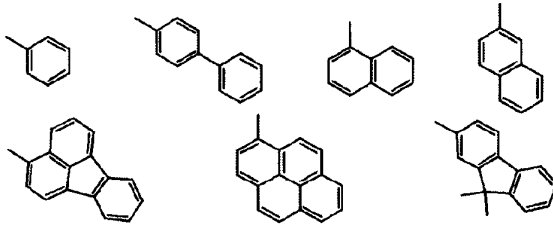
50

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。

【0174】

Ar^2 は、例えば、下記の群から選択される。

【化65】



10

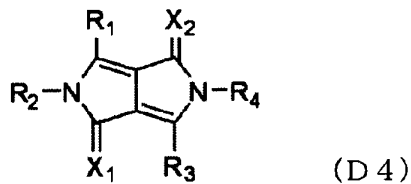
【0175】

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。

【0176】

【化66】

20



【0177】

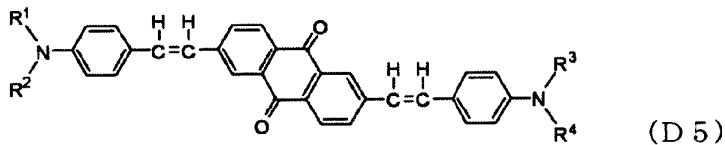
前記式(D4)中、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20の脂肪族基、置換もしくは無置換の炭素数3～20の脂肪族環基、置換もしくは無置換の炭素数6～50の芳香族環基、置換もしくは無置換の炭素数3～50の複素環基を表し、 X_1 、 X_2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、またはジシアノメチレン基を表す。

30

【0178】

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67】

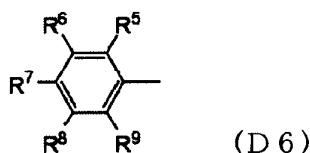


40

【0179】

前記式(D5)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(D6)で表される芳香族炭化水素基又は縮合芳香族炭化水素基である。

【化68】



【0180】

50

前記式(D6)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。

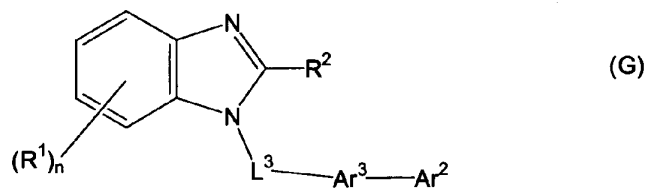
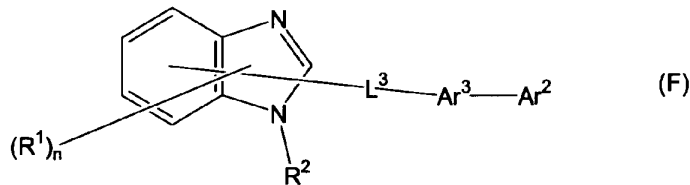
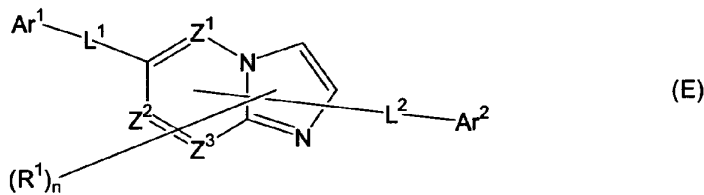
【0181】

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。

【0182】

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69】



【0183】

(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

10

20

30

40

50

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。)

【0184】

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

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

10

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。

20

環形成炭素数 6 ~ 50 のアリーレン基としては、前記アリーレン基から水素原子 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、前記ヘテロアリーレン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。

【0185】

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

30

【0186】

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。

40

【0187】

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

50

、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。

【0188】

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

【0189】

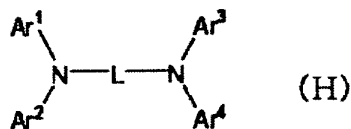
(正孔輸送層)

発光層と陽極との間に形成される有機層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有する。正孔輸送層が複数層で構成される場合、陽極に近い有機層を正孔注入層と定義することがある。正孔注入層は、陽極から正孔を効率的に有機層ユニットに注入する機能を有する。本発明の有機EL素子用材料は、正孔輸送層に含有される正孔輸送材料として用いることもできる。

10

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70】



20

【0190】

前記式(H)において、Ar¹ ~ Ar⁴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。

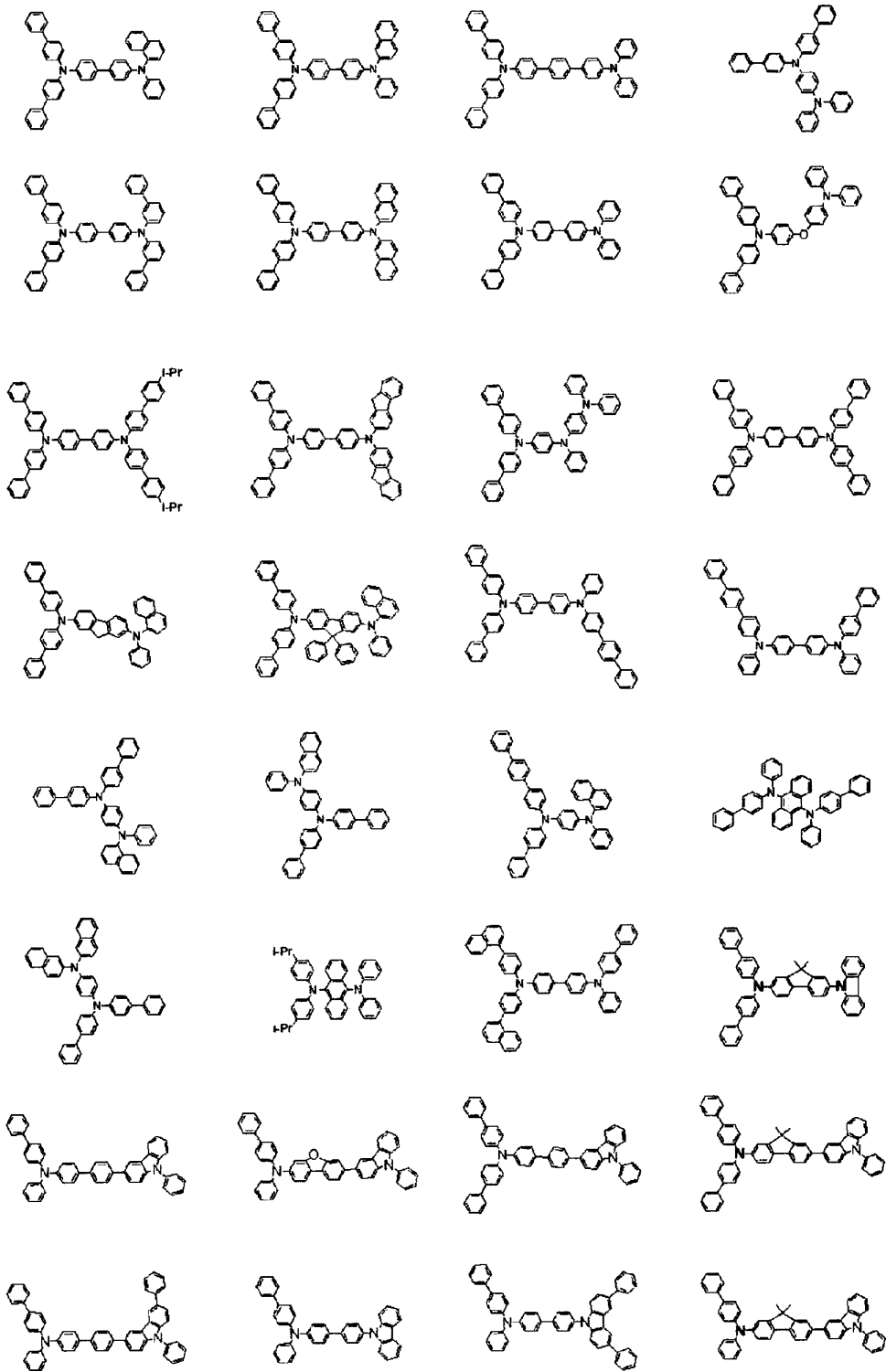
【0191】

式(H)の化合物の具体例を以下に記す。

30

【0192】

【化71】



10

20

30

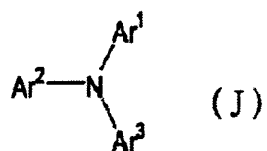
40

【0193】

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。

【0194】

【化72】

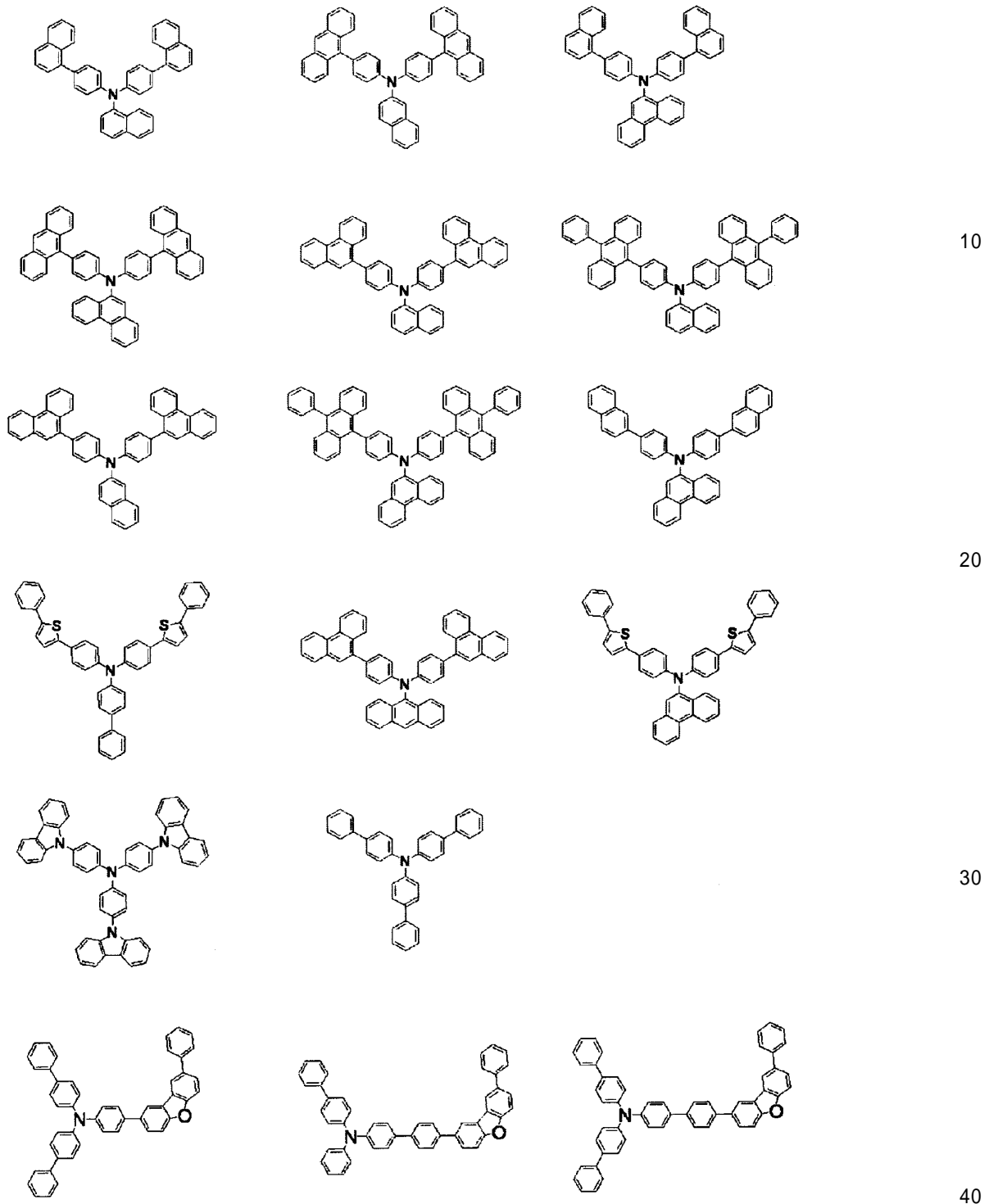


【0195】

前記式(J)において、Ar¹~Ar³の定義は前記式(H)のAr¹~Ar⁴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。

【0196】

【化 7 3】



【0197】

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

正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、10～200nmであるのが好ましい。

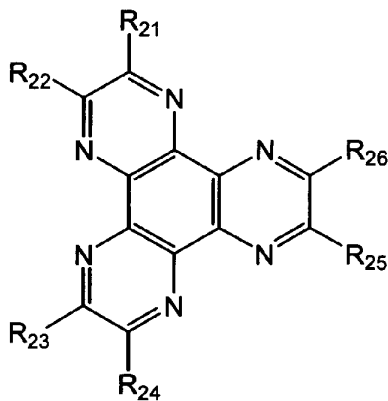
【0198】

本発明の有機EL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。

【 0 1 9 9 】

【 化 7 4 】



(K)

10

【 0 2 0 0 】

(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、 $-\text{CONH}_2$ 、カルボキシル基、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 $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ で示される基を形成してもよい。)

20

R_{27} としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アクセプター材料を含有する層の膜厚は特に限定されないが、5 ~ 20 nm であるのが好ましい。

【 0 2 0 1 】

(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 3 6 9 5 7 1 4 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。

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_4TCNQ (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。

30

【 0 2 0 2 】

(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。

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。スペース層用の材料として、本発明の有機 EL 素子用材料を用いることもできる。

40

【 0 2 0 3 】

(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。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 $E^T = E^T_{TB} - E^T_d$ 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 E^T を乗り越えて三重項励起子が他分子へ移動することが可能であると考えられる。特に燐光発光の場合は蛍光発光に比べて励起子寿命が長いため、相対的に吸熱的励起子移動過程の影響が現れやすくなる。室温の熱エネルギーに対してこのエネルギー差 E^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WO2010/134350A1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。

10

【0204】

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

20

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

【0205】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、有機ELパネルモジュール等の表示部品、テレビ、携帯電話、若しくはパーソナルコンピュータ等の表示装置、及び、照明、若しくは車両用灯具の発光装置等の電子機器に使用できる。

30

【実施例】

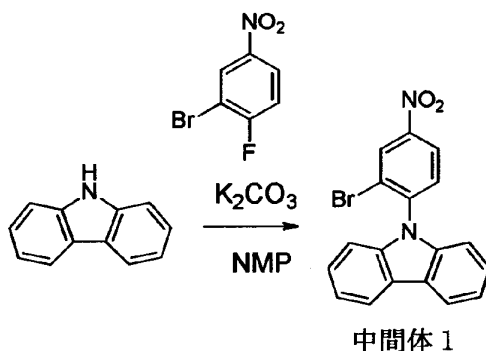
【0206】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

合成例1：化合物1の合成

【0207】

【化75】



40

【0208】

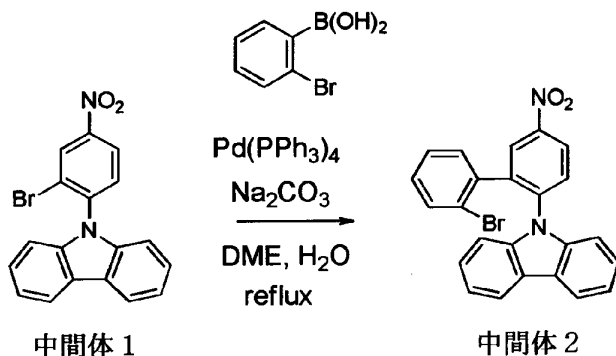
カルバゾール (19 g)、2-ブロモ-1-フルオロ-4-ニトロベンゼン (25 g)

50

、及び炭酸カリウム (31 g) を、1 - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 200 ml 中に投入し、150 で9時間攪拌した。反応溶液に水、ヘキサンを加え抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体1を黄色固体 (17 g) として得た。

【0209】

【化76】



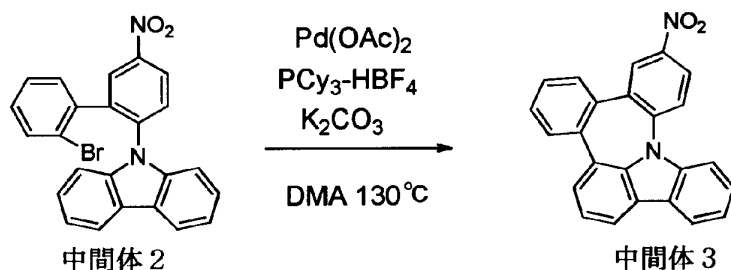
10

窒素雰囲気下、中間体1 (12 g)、2 - ブロモフェニルボロン酸 (6.5 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0.37 g)、炭酸ナトリウム (14 g) を1, 2 - ジメトキシエタン (DME) 100 ml、水50 ml 中で0.5時間加熱還流した。反応溶液に水、メチレンジクロリドを加え抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体2を黄色固体 (11 g) として得た。

20

【0210】

【化77】



30

【0211】

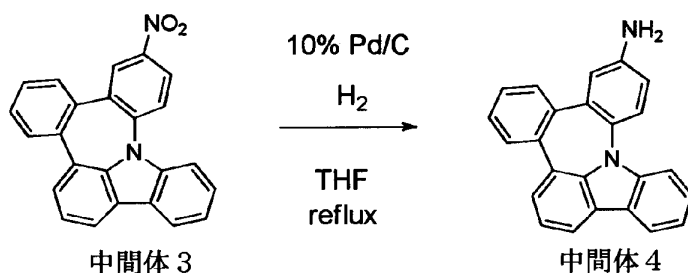
窒素雰囲気下、中間体2 (11 g)、酢酸パラジウム (0.11 g)、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボorate酸塩 (0.37 g)、炭酸カリウム (6.9 g) をN, N - ジメチルアセトアミド (DMA) 100 ml 中で、140 で8時間攪拌した。反応溶液に水、メチレンジクロリドを加え抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体3を黄色固体 (6.4 g) として得た。

40

¹H - NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS) 7.38 - 7.44 (3H, m), 7.47 - 7.52 (3H, m), 7.56 (1H, d, J = 9 Hz), 7.64 (1H, dd, J = 5 Hz, 4 Hz), 7.70 (1H, d, J = 8 Hz), 7.77 (1H, d, J = 8 Hz), 7.86 (1H, dd, J = 7 Hz, 1 Hz), 8.02 (1H, d, J = 7 Hz), 8.04 (1H, dd, J = 9 Hz, 3 Hz), 8.38 (1H, d, J = 3 Hz)

【0212】

【化78】



【0213】

10

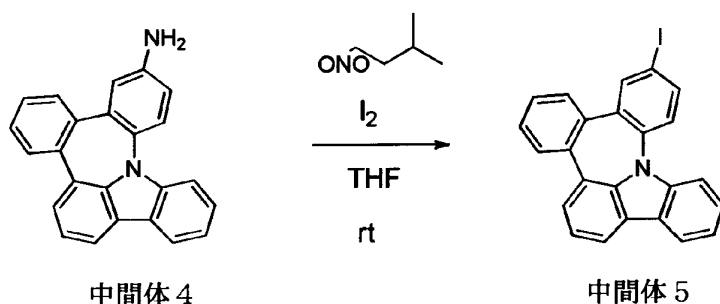
水素雰囲気下、中間体3 (5.5 g)、10%活性炭担持パラジウム (1.6 g) をテトラヒドロフラン (THF) 150 ml 中で8時間加熱還流した。反応溶液をろ過、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体4を黄色固体 (5.0 g) として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) 6.53 (1H, dd, $J = 9\text{ Hz}$, 2 Hz), 6.82 (1H, d, $J = 2\text{ Hz}$), 7.16 (1H, d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.29 (1H, ddd, $J = 8\text{ Hz}$, 8 Hz, 1 Hz), 7.34 (1H, dd, $J = 8\text{ Hz}$, 8 Hz), 7.38 - 7.45 (4H, m), 7.62 - 7.65 (1H, m), 7.67 (1H, dd, $J = 8\text{ Hz}$, 1 Hz), 7.76 (1H, d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.84 (1H, dd, $J = 8\text{ Hz}$, 1 Hz), 8.00 (1H, d, $J = 8\text{ Hz}$)

20

【0214】

【化79】



30

【0215】

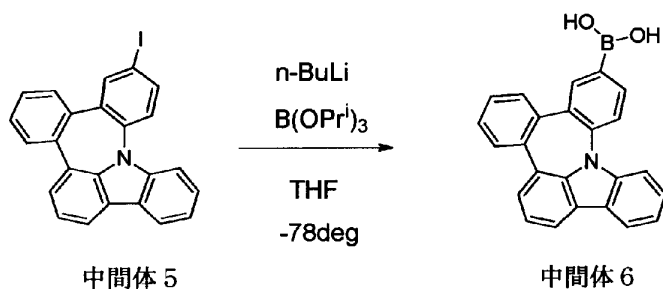
中間体4 (4.8 g) に THF 10 ml 中、室温で亜硝酸イソペンチル (2.0 g) を加え、続けて室温で沃素 (5.5 g) の THF 10 ml 溶液を加えた。反応溶液に水、亜硫酸ナトリウム、メチレンジクロリドを加え抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体5 (4.0 g) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) 7.13 (1H, d, $J = 9\text{ Hz}$), 7.32 - 7.48 (7H, m), 7.58 - 7.60 (1H, m), 7.68 (1H, dd, $J = 8\text{ Hz}$, 1 Hz), 7.74 (1H, d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.79 (1H, d, $J = 3\text{ Hz}$), 7.84 (1H, dd, $J = 8\text{ Hz}$, 1 Hz), 8.00 (1H, d, $J = 8\text{ Hz}$)

40

【0216】

【化 8 0】



10

【 0 2 1 7】

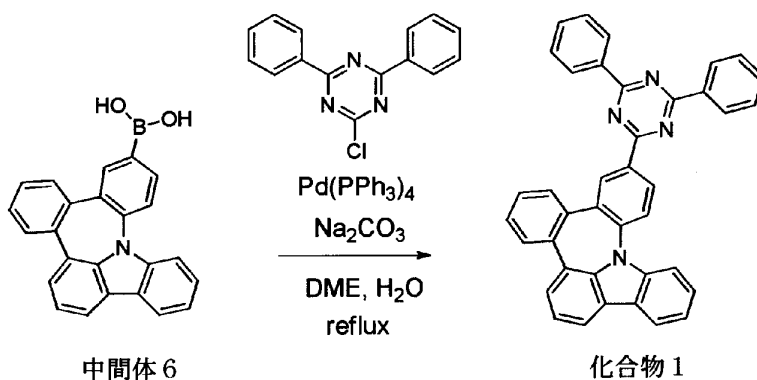
窒素雰囲気下、中間体 5 (4 . 0 g) の THF 2 0 m l 溶液に、 - 7 8 でノルマルブチルリチウム (1 . 6 5 M , 6 . 6 m l) を加え、 1 時間攪拌した。 - 7 8 でホウ酸トリイソプロピル (3 . 1 m l) を加え、 0 . 5 時間攪拌した後、反応溶液に水を加えた。THF を留去した後、ろ過し、中間体 6 を白色固体 (1 . 5 g) として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (4 0 0 M H z , a c e t o n e - d ₆ , T M S) 7 . 2 9 (1 H , s) , 7 . 3 7 - 7 . 3 9 (3 H , m) , 7 . 4 8 - 7 . 5 4 (4 H , m) , 7 . 7 2 - 7 . 8 0 (3 H , m) , 7 . 8 8 (1 H , d , J = 8 H z) , 8 . 0 0 (1 H , d d , J = 7 H z , 1 H z) , 8 . 0 7 (1 H , d , J = 1 H z) , 8 . 1 6 (1 H , d , J = 8 H z)

20

【 0 2 1 8】

【化 8 1】



30

【 0 2 1 9】

窒素雰囲気下、中間体 6 (1 . 5 g) 、 2 - クロロ - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (1 . 2 g) 、 テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0 . 1 0 g) 、 炭酸ナトリウム (1 . 3 g) を D M E 1 0 m l 、 水 5 m l 中で 8 時間加熱還流した。反応溶液に水、メチレンジクロリドを加え抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 1 を白色固体 (1 . 6 g)

40

として得た。
 $^1\text{H-NMR}$ (4 0 0 M H z , C D C l ₃ , T M S) 7 . 3 7 - 7 . 6 3 (1 3 H , m) , 7 . 7 4 (1 H , d , J = 8 H z) , 7 . 8 4 (1 H , d d , J = 8 H z , 1 H z) , 7 . 8 8 (2 H , d , J = 8 H z) , 8 . 0 5 (1 H , d , J = 7 H z) , 8 . 5 9 (1 H , d d , J = 9 H z , 2 H z) , 8 . 7 4 - 8 . 7 7 (4 H , m) , 8 . 9 0 (1 H , d , J = 2 H z)

【 0 2 2 0】

上述のようにして得られた化合物 1 について、吸収極大波長、蛍光極大波長及び蛍光量子収率を測定した。結果を以下に示す。なお、吸収極大波長は、化合物 1 をトルエンに溶解させて、日立製作所社製 U - 3 3 1 0 を用いて測定した。蛍光極大波長は、化合物 1

50

をトルエンに溶解させて、日立製作所社製 F - 7 0 0 0 を用いて測定した。蛍光量子収率は、化合物 1 のトルエン溶液 ($2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) を波長 3 2 5 nm の励起光にて浜松ホトニクス社製 C 9 9 2 0 - 0 2 を用いて測定した。

吸収極大波長 : 3 5 7 nm (トルエン)

蛍光極大波長 : 4 4 8 nm (トルエン)

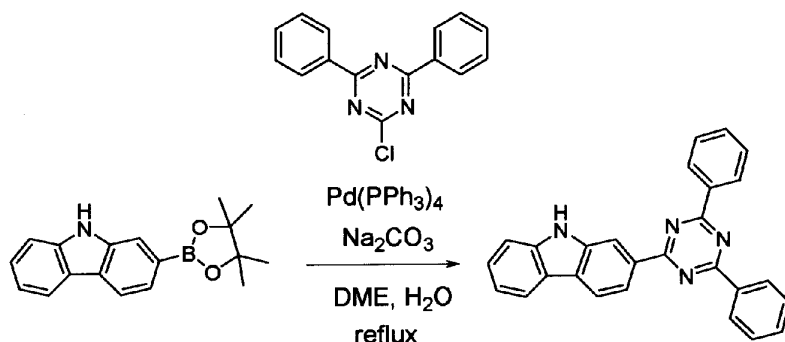
蛍光量子収率 : 6 6 % ($2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$: トルエン、励起光 : 3 2 5 nm)

【 0 2 2 1 】

合成例 2 : 化合物 2 の合成

【 0 2 2 2 】

【 化 8 2 】



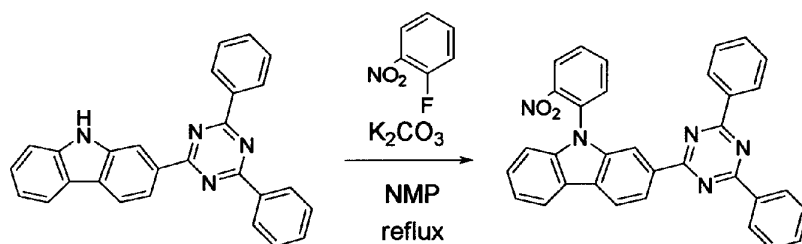
中間体 8

【 0 2 2 3 】

窒素雰囲気下、2 - (4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボラン - 2 - イル) - 9 H - カルバゾール (7 . 9 g)、2 - クロロ - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン (6 . 5 g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (0 . 2 8 g)、炭酸ナトリウム (7 . 7 g) を DME 3 0 m l、水 1 0 m l 中で 1 0 時間加熱還流した。反応溶液に水、メチレンジクロリドを加え抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 8 を白色固体 (6 . 6 g) として得た。

【 0 2 2 4 】

【 化 8 3 】



中間体 8

中間体 9

【 0 2 2 5 】

中間体 8 (4 . 6 g)、2 - フルオロニトロベンゼン (1 . 8 g)、炭酸カリウム (3 . 2 g) を NMP 2 0 m l 中、1 5 0 で 2 時間撹拌した。反応溶液に水、メチレンジクロリドを加え抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 9 を黄色固体 (6 . 0 g) として得た。

【 0 2 2 6 】

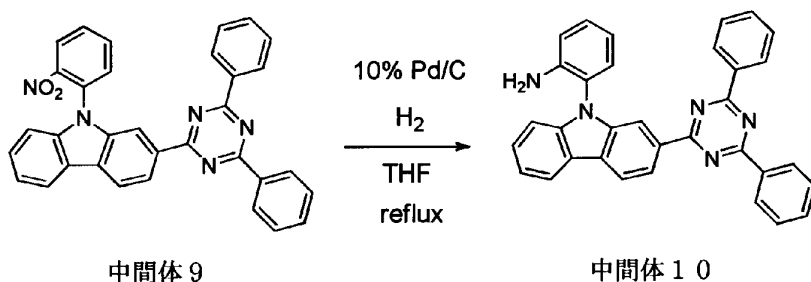
10

20

30

40

【化 8 4】



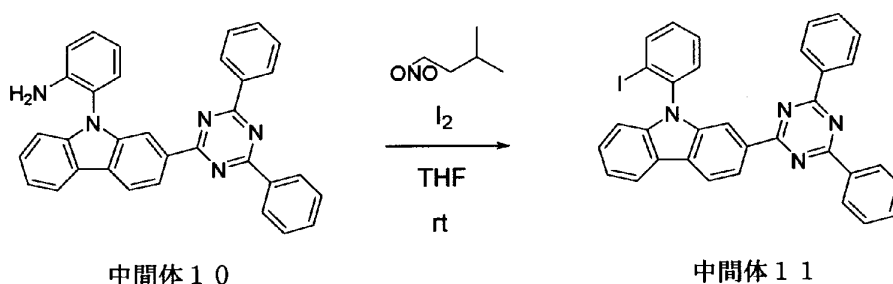
10

【0227】

水素雰囲気下、中間体 9 (6.0 g)、10% 活性炭担持パラジウム (1.2 g) を THF 300 ml 中で 5 時間加熱還流した。反応溶液をろ過、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 10 を黄色固体 (5.4 g) として得た。

【0228】

【化 8 5】



20

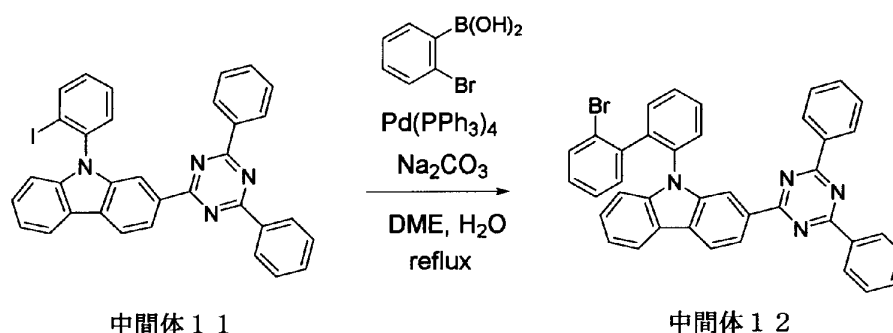
【0229】

中間体 10 (4.0 g) に THF 40 ml 中、室温で亜硝酸イソペンチル (1.1 g) を加え、続けて室温で沃素 (2.1 g) の THF 5 ml 溶液を加えた。反応溶液に水、亜硫酸ナトリウム、メチレンジクロリドを加え抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 11 を黄色固体 (4.8 g)

30

【0230】

【化 8 6】



40

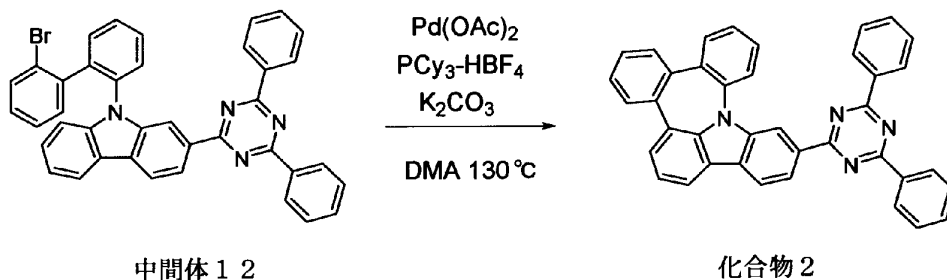
【0231】

窒素雰囲気下、中間体 11 (4.8 g)、2-ブロモフェニルボロン酸 (1.6 g)、パラジウム錯体 (0.20 g)、炭酸ナトリウム (1.7 g) を DME 50 ml、水 25 ml 中で 0.5 時間加熱還流した。反応溶液に水、メチレンジクロリドを加え抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、中間体 12 を黄色固体 (5.0 g) として得た。

【0232】

50

【化87】



10

【0233】

窒素雰囲気下、中間体 12 (5.0 g)、酢酸パラジウム (0.20 g)、トリシクロヘキシルホスホニウムテトラフルオロボロ酸塩 (0.64 g)、炭酸カリウム (2.4 g) を DMA 50 ml 中、140 で 8 時間攪拌した。反応溶液に水、メチレンジクロリドを加え抽出し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物 2 を黄色固体 (1.0 g) として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) 7.25 - 7.29 (2H, m), 7.41 - 7.52 (5H, m), 7.55 - 7.64 (7H, m), 7.70 (1H, dd, $J = 6\text{ Hz}, 2\text{ Hz}$), 7.77 (1H, d, $J = 8\text{ Hz}$), 7.95 (1H, d, $J = 7\text{ Hz}$), 8.19 (1H, d, $J = 8\text{ Hz}$), 8.78 - 8.82 (5H, m), 9.25 (1H, s)

20

【0234】

上述のようにして得られた化合物 2 について、吸収極大波長、蛍光極大波長及び蛍光量子収率を上記化合物 1 と同様の方法で測定した。結果を以下に示す。

吸収極大波長：342 nm (トルエン)

蛍光極大波長：451 nm (トルエン)

蛍光量子収率：35% ($2 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$: トルエン、励起光：325 nm)

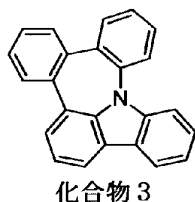
【0235】

参考例

下記化合物 3 のトルエン溶液 ($2 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$) に波長 300 nm の光を照射したところ、蛍光極大波長 466 の青色蛍光発光を観測した。この結果より、下記構造を持つ化合物が、蛍光発光材料、特に青色の蛍光ドーパントとして有用な発光特性を持つことが確認された。

30

【化88】

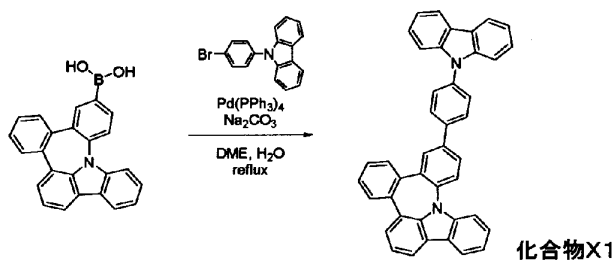


40

【0236】

合成例 3：化合物 X1 の合成

【化 8 9】



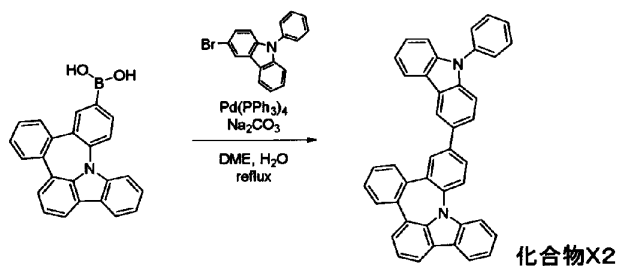
【0 2 3 7】

化合物 1 の合成において、2 - クロロ - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジンの代わりに、9 - (4 - プロモフェニル) カルバゾールを用いて、化合物 X 1 を得た。本化合物は、質量分析の結果、 $m/e = 558$ であり、上記化合物 X 1 (Exact mass : 558 . 21) であると同定した。

【0 2 3 8】

合成例 4 : 化合物 X 2 の合成

【化 9 0】



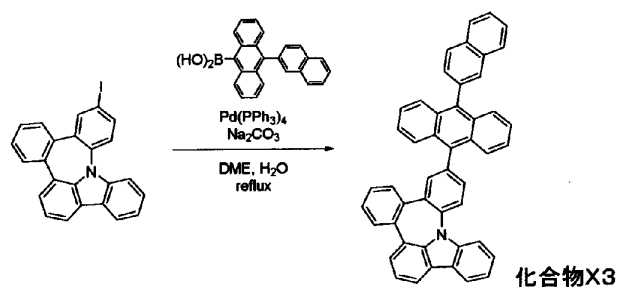
【0 2 3 9】

化合物 1 の合成において、2 - クロロ - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジンの代わりに、3 - プロモ - 9 - フェニルカルバゾールを用いて、化合物 X 2 を得た。本化合物は、質量分析の結果、 $m/e = 558$ であり、上記化合物 X 2 (Exact mass : 558 . 21) であると同定した。

【0 2 4 0】

合成例 5 : 化合物 X 3 の合成

【化 9 1】



【0 2 4 1】

化合物 1 の合成において、2 - クロロ - 4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジンの代わりに中間体 5 を、中間体 6 の代わりに (10 - (4 - (ナフタレン - 2 - イル)) アントラセン - 9 - イル) ボロン酸を用いて、化合物 X 3 を得た。本化合物は、質量分析の結果、 $m/e = 619$ であり、上記化合物 X 3 (Exact mass : 619 . 23) であると同定した。

【0 2 4 2】

合成例 6 : 化合物 X 4 の合成

10

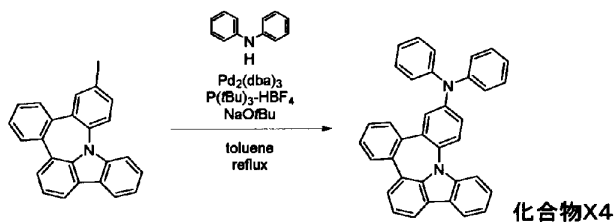
20

30

40

50

【化92】

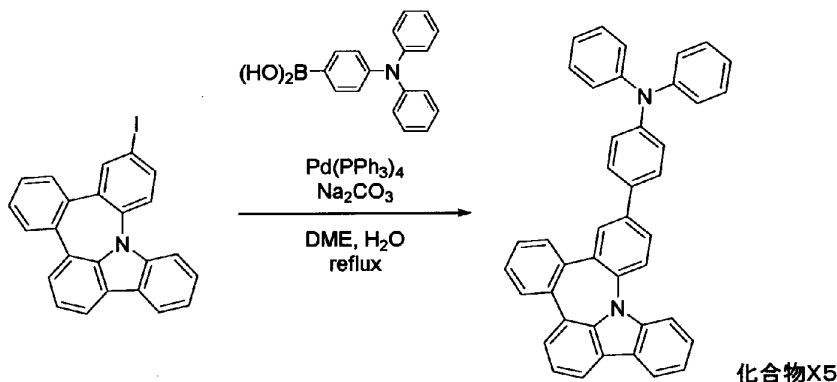


化合物1の合成と同様に、中間体5、ジフェニルアミン、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、テトラフルオロボロ酸トリ-tert-ブチルホスフィン、ナトリウム-tert-ブトキシド、トルエンを用いて、化合物X4を得た。本化合物は、質量分析の結果、 $m/e = 484$ であり、上記化合物X4 (Exact mass: 484.19) であると同一した。

【0243】

合成例7：化合物X5の合成

【化93】



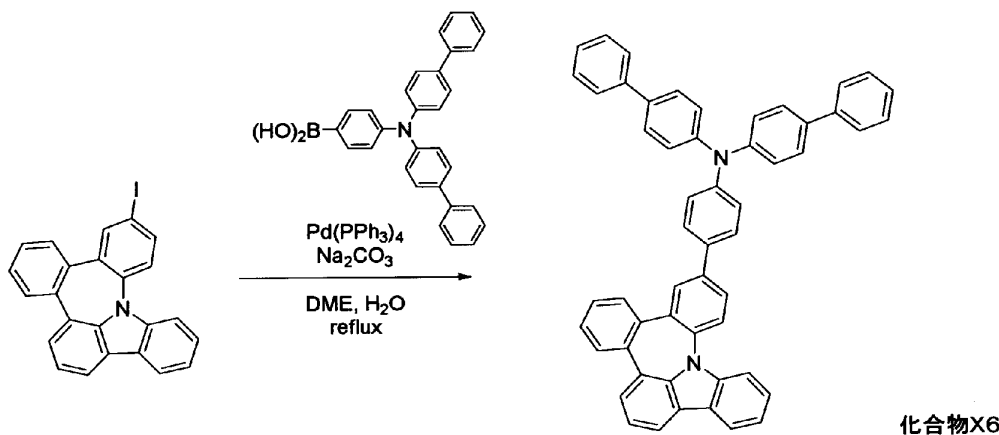
【0244】

化合物1の合成において、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンの代わりに中間体5を、中間体6の代わりにトリフェニルアミン-4-ボロン酸を用いて、化合物X5を得た。本化合物は、質量分析の結果、 $m/e = 560$ であり、上記化合物X5 (Exact mass: 560.23) であると同一した。

【0245】

合成例8：化合物X6の合成

【化94】



10

20

30

40

50

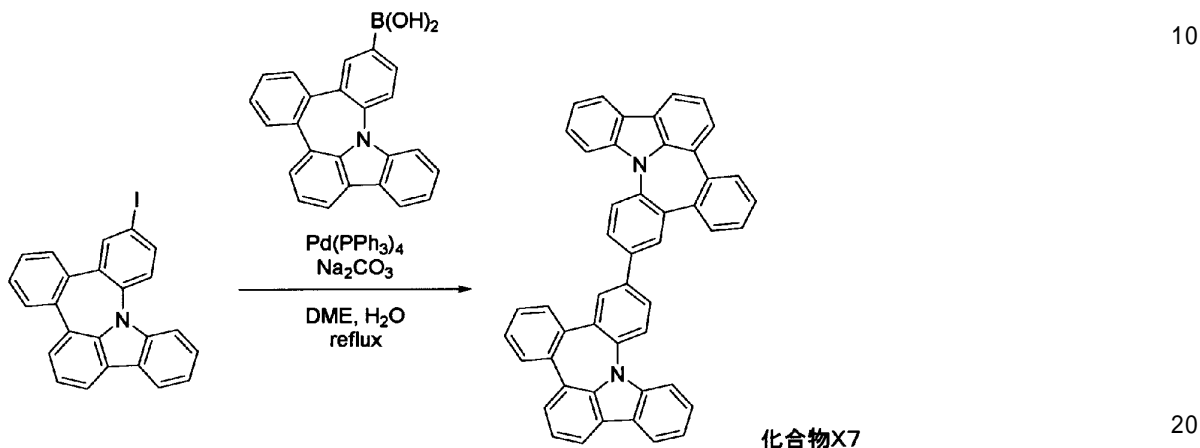
【0246】

化合物1の合成において、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンの代わりに中間体5を、中間体6の代わりに4-[N,N-ビス(4-ピフェニル)アミノ]フェニルボロン酸を用いて、化合物X6を得た。本化合物は、質量分析の結果、 $m/e = 712$ であり、上記化合物X6 (Exact mass: 712.29) であると同一した。

【0247】

合成例9：化合物X7の合成

【化95】



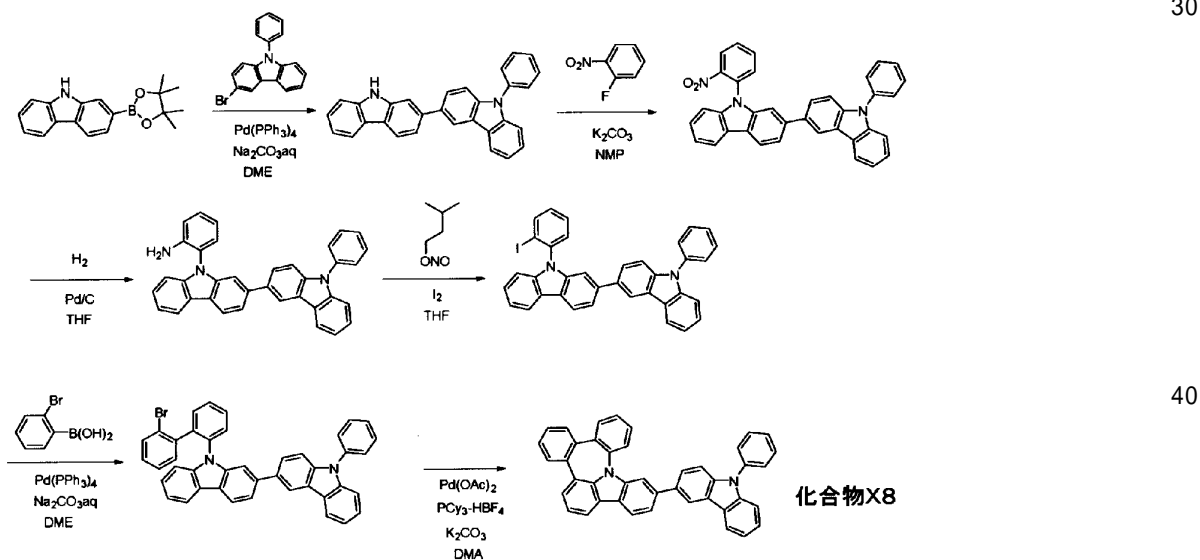
【0248】

化合物1の合成において、2-クロロ-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンの代わりに中間体5を用いて同様の方法で合成し、化合物X7を得た。本化合物は、質量分析の結果、 $m/e = 632$ であり、上記化合物X7 (Exact mass: 632.23) であると同一した。

【0249】

合成例10：化合物X8の合成

【化96】



【0250】

上記合成スキームに従い、化合物2の合成と同様の方法で合成した。本化合物は、質量分析の結果、 $m/e = 558$ であり、上記化合物X8 (Exact mass: 558.21) であると同一した。

【0251】

実施例 1

(有機EL素子の製造)

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 HI-1 を蒸着し、膜厚 5 nm の化合物 HI-1 膜を成膜した。この化合物 HI-1 膜上に、第 1 正孔輸送材料として下記化合物 HT-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化合物 HT-2 を蒸着し、膜厚 10 nm の第 2 正孔輸送層を成膜した。

10

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例 1 で得た化合物 1 と、燐光発光材料として下記化合物 Ir(bzq)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 Ir(bzq)₃ の濃度は 10.0 質量%であった。この共蒸着膜は発光層として機能する。

そして、この発光層成膜に続けて下記化合物 ET-1 を膜厚 35 nm で成膜した。この化合物 ET-1 膜は電子輸送層として機能する。

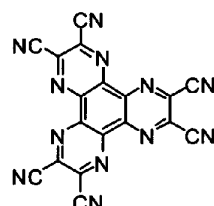
次に、LiF を電子注入性電極 (陰極) として成膜速度 0.1 オングストローム / min で膜厚を 1 nm とした。この LiF 膜上に金属 Al を蒸着させ、金属陰極を膜厚 80 nm で形成し有機EL素子を作製した。

20

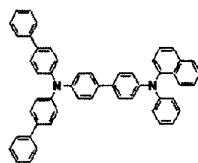
以下に、実施例および比較例で使用した化合物を示す。

【0252】

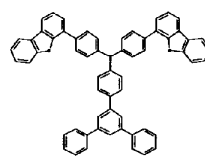
【化97】



化合物 HI-1

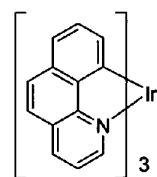


化合物 HT-1

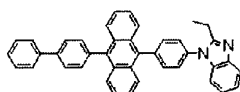


化合物 HT-2

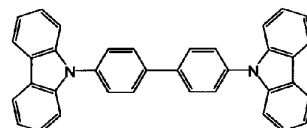
30



Ir(bzq)₃



化合物 ET-1



CBP

【0253】

(有機EL素子の発光特性評価)

得られた有機EL素子の室温及びDC定電流駆動 (電流密度 10 mA / cm²) での発光効率を測定した結果を表 1 に示す。

【0254】

比較例 1

実施例 1 において、発光層のホスト材料として化合物 1 を用いる代わりに CBP 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。発光効率の測定結果を表 1 に示す。

【0255】

40

【表 1】

表 1

	発光層 ホスト材料	電圧 (V)	発光効率 (cd/A)
実施例1	化合物1	3.31	57.07
比較例1	CBP	5.67	38.68

【産業上の利用可能性】

【0256】

本発明の有機EL素子用材料を用いることにより、低電圧、高効率での駆動が可能な有機EL素子を実現する。 10

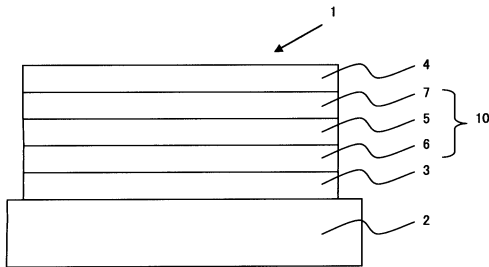
【符号の説明】

【0257】

- 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 発光層
- 6 陽極側有機薄膜層
- 7 陰極側有機薄膜層
- 10 有機薄膜層

20

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 D 487/06 C S P
C 0 7 D 519/00 3 1 1

(56)参考文献 国際公開第2011/042107(WO,A2)
特表2013-507330(JP,A)
特表2012-507507(JP,A)
特開2012-248663(JP,A)
特表2013-523606(JP,A)
国際公開第2011/116865(WO,A1)
Hellwinkel, Dieter; Seifert, Hermann, "Ring closure of 2'-heterosubstituted biphenyl-2-diazonium salts to (spiro)cyclic tetraarylammonium salts and tribenz[b,d,f]azepines", *Chemische Berichte*, 1972年, Vol.105, No.3, p.880-906
Hellwinkel, Dieter; Seifert, Hermann, "Pentacoordinated nitrogen. Reactions of (spiro)cyclic tetraarylammonium salts with nucleophiles", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1972年, Vol.762, p.29-54

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
C 0 7 D 4 8 7 / 0 6
C 0 7 D 5 1 9 / 0 0
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的材料，使用其的有机电致发光器件和含氮杂环化合物		
公开(公告)号	JP6199752B2	公开(公告)日	2017-09-20
申请号	JP2014011255	申请日	2014-01-24
[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	齊藤雅俊 水木由美子 西村和樹		
发明人	齊藤 雅俊 水木 由美子 西村 和樹		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C07D487/06 C07D519/00		
CPC分类号	C07D487/06 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0058 H01L51/0059 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/5016 C09K11/025 H01L51/5012		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.D H05B33/22.B C09K11/06.690 C09K11/06.660 C07D487/06.CSP C07D519/00.311		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB08 3K107/CC07 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD72 3K107/DD75 3K107/DD78 4C050/AA02 4C050/AA07 4C050/BB04 4C050/CC10 4C050/EE01 4C050/FF05 4C050/FF10 4C050/GG01 4C050/HH01 4C050/HH04 4C072/MM01 4C072/UU05		
审查员(译)	岩井良子		
优先权	2013011403 2013-01-24 JP		
其他公开文献	JP2014160813A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种可用作有机电致发光元件材料的新型材料。通过缩合吡咯环，芳环和7元环得到的含氮杂环化合物，使用该含氮杂环化合物的有机电致发光器件用材料，和使用该材料的有机电致发光器件。【选择图】无

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 特許公報 (B2) (11) 特許番号

特許第6199752号
(P6199752)

(45) 発行日 平成29年9月20日 (2017. 9. 20)

(24) 登録日 平成29年9月1日 (2017. 9. 1)

(51) Int. Cl.	F I		
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	B	
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22	D	
C07D 487/06 (2006.01)	H05B 33/22	B	
C07D 519/00 (2006.01)	C09K 11/06	690	
	C09K 11/06	660	

請求項の数 23 (全 85 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-11255 (P2014-11255)	(73) 特許権者	000183646 出光興産株式会社
(22) 出願日	平成26年1月24日 (2014. 1. 24)		
(65) 公開番号	特開2014-160813 (P2014-160813A)	(74) 代理人	100078732 東京部千代田区丸の内3丁目1番1号 弁理士 大谷 保
(43) 公開日	平成26年9月4日 (2014. 9. 4)	(72) 発明者	齊藤 雅俊 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 水木 由美子 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
審査請求日	平成28年1月12日 (2016. 1. 12)	(72) 発明者	西村 和樹 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
(31) 優先権主張番号	特願2013-11403 (P2013-11403)		
(32) 優先日	平成25年1月24日 (2013. 1. 24)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	審査官	岩井 好子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子、並びに含窒素複素環化合物