

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4708749号
(P4708749)

(45) 発行日 平成23年6月22日 (2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日 (2011.3.25)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)
 C O 7 D 223/14 (2006.01)
 C O 7 D 487/06 (2006.01)
 C O 9 K 11/06 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B
 C O 7 D 223/14 C S P
 C O 7 D 487/06
 C O 9 K 11/06 6 4 O
 C O 9 K 11/06 6 4 5

請求項の数 6 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-267535 (P2004-267535)
 (22) 出願日 平成16年9月14日 (2004.9.14)
 (65) 公開番号 特開2006-86235 (P2006-86235A)
 (43) 公開日 平成18年3月30日 (2006.3.30)
 審査請求日 平成19年2月23日 (2007.2.23)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目2番30号
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (72) 発明者 小笠原 淳
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内

審査官 木村 伸也

(56) 参考文献 特開平10-059943 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子、並びにアゼピン系化合物およびその製造方法

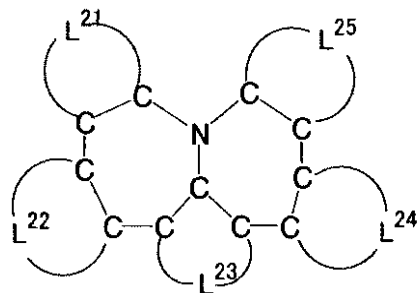
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極間に、少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、下記一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種を前記有機層に含有する有機電界発光素子。

【化1】

一般式(2)



(式中、 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は、各々独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、又はカルバゾール環を形成するに必要な基を表す。 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は置換基を有してもよく、該置換基はメチル基、*t*-ブチル基、及びフェニル基からなる群から選ばれる

基である。)

【請求項 2】

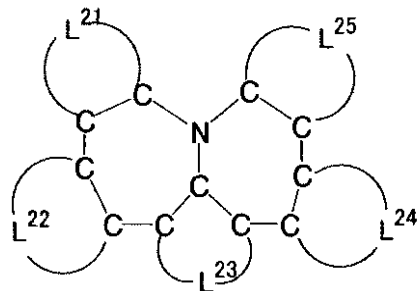
L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} が各々独立に、ベンゼン環又はピリジン環を形成するに必要な基である請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【請求項 3】

下記一般式 (2) で表される化合物。

【化 2】

一般式 (2)



10

(式中、 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は、各々独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、又はカルバゾール環を形成するに必要な基を表す。 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は置換基を有してもよく、該置換基はメチル基、*t*-ブチル基、及びフェニル基からなる群から選ばれる基である。)

20

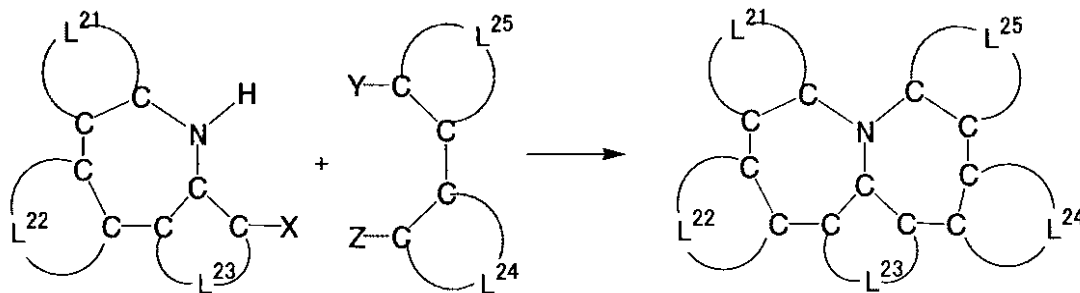
【請求項 4】

L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} が各々独立に、ベンゼン環又はピリジン環を形成するに必要な基である請求項 3 記載の化合物。

【請求項 5】

下記一般式 (3') で表される化合物と、一般式 (4') で表される化合物とを反応させる下記一般式 (2) で表される化合物の製造方法。

【化 3】



30

一般式 (3')

一般式 (4')

一般式 (2)

(式中、 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、又はカルバゾール環を形成するに必要な基を表す。 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は置換基を有してもよく、該置換基はメチル基、*t*-ブチル基、及びフェニル基からなる群から選ばれる基である。X、Y、Z は、各々独立に、水素原子、又はハロゲン原子を表し、Y、Z のうち少なくとも 1 つはハロゲン原子である。)

40

【請求項 6】

L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} が各々独立に、ベンゼン環又はピリジン環を形成するに必要な基である請求項 5 記載の化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光できる有機電界発光素子、並びにアゼピン系化合物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、有機電界発光（EL）素子（以下、単にEL素子、又は発光素子と称することがある）は、低電圧で高輝度発光を得ることができるため、有望な表示素子として注目されている。

特許文献1は有機電界発光素子に用いることができるアゼピン構造を有する化合物を開示するが、その構造はごく限られたものであった。

10

【0003】

また、一般にアゼピン構造を有する化合物は合成法に多段階を要する。特許文献2は特殊な試薬を用いない合成法を開示し、該方法は市販の材料を用いたアゼピン構造を有する化合物の誘導であるが、多段階工程を要する。そこで、より少ない工程でアゼピン構造を有する化合物を合成する方法が求められていた。

【特許文献1】特開平10-59943号公報

【特許文献2】特開2001-97953号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

本発明の目的は、発光特性が良好な有機電界発光素子、並びにアゼピン系化合物及びその製造方法を提供にある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

この課題は下記手段によって達成された。

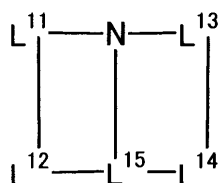
一対の電極間に、少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、下記一般式（1）で表される化合物の少なくとも1種を前記有機層に含有する有機電界発光素子。

30

【0006】

【化1】

一般式（1）



40

【0007】

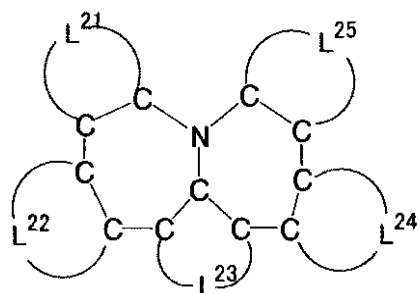
（ L^{11} 、 L^{13} 、 L^{14} は、各々独立に、 σ -アリーレン基、 σ -ヘテロアリーレン基、又はビニレン基を表し、 L^{12} は σ -アリーレン基、 σ -ヘテロアリーレン基、ビニレン基、又はエチレン基を表す。 L^{15} は3価以上の芳香環基、又は3価以上の芳香族ヘテロ環基を表す。）

前記一般式（1）で表される化合物は下記一般式（1-1）で表わすことができる。

【0008】

【化 2】

一般式 (1-1)



10

【0009】

(L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は、各々独立に、芳香環又は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な基を表す。)

本発明の課題は具体的には下記的手段により達成される。

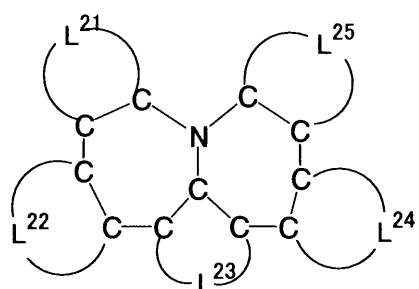
(1) 一对の電極間に、少なくとも一層の有機層を有する有機電界発光素子であって、下記一般式(2)で表される化合物の少なくとも1種を前記有機層に含有する有機電界発光素子。

20

【0010】

【化 3】

一般式 (2)



30

【0011】

(式中、 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は、各々独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、又はカルバゾール環を形成するに必要な基を表す。 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は置換基を有してもよく、該置換基はメチル基、*t*-ブチル基、及びフェニル基からなる群から選ばれる基である。)

(2) L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} が各々独立に、ベンゼン環又はピリジン環を形成するに必要な基である(1)記載の有機電界発光素子。

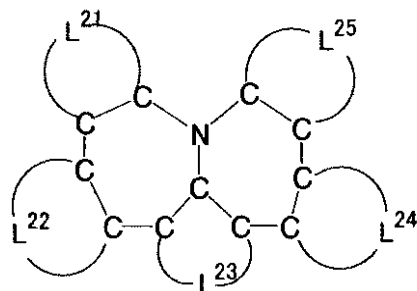
40

(3) 下記一般式(2)で表される化合物。

【0012】

【化 4】

一般式 (2)



10

【0013】

(式中、 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は、各々独立に、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、又はカルバゾール環を形成するに必要な基を表す。 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は置換基を有してもよく、該置換基はメチル基、*t*-ブチル基、及びフェニル基からなる群から選ばれる基である。)

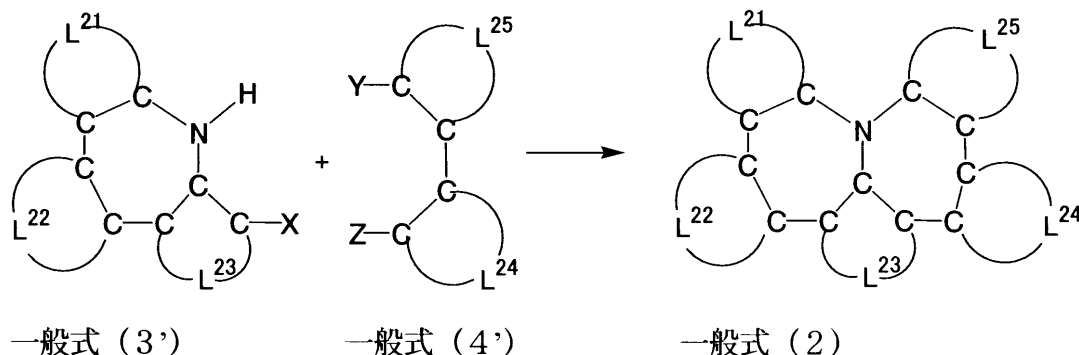
(4) L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} が各々独立に、ベンゼン環又はピリジン環を形成するに必要な基である(3)記載の化合物。

20

(5) 下記一般式(3')で表される化合物と、一般式(4')で表される化合物とを反応させる下記一般式(2)で表される化合物の製造方法。

【0014】

【化 5】



30

【0015】

(式中、 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、又はカルバゾール環を形成するに必要な基を表す。 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は置換基を有してもよく、該置換基はメチル基、*t*-ブチル基、及びフェニル基からなる群から選ばれる基である。 X 、 Y 、 Z は、各々独立に、水素原子、又はハロゲン原子を表し、 Y 、 Z のうち少なくとも1つはハロゲン原子である。)

40

(6) L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} が各々独立に、ベンゼン環又はピリジン環を形成するに必要な基である(5)記載の化合物の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

前記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を前記有機層に含有する有機電界発光素子は、発光特性に優れる。

【0017】

50

本発明の前記一般式(2)で表される化合物は、発光特性に優れる発光素子用材料として有用である。

【0018】

本発明の製造方法は、アゼピン構造の構築に一般的に用いることができる。該法は従来法に比べて、極めて短工程でアゼピン構造の構築を可能にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下本発明について詳しく説明する。

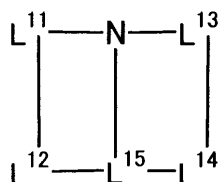
本発明の有機電界発光素子は、一対の電極間に少なくとも一層の有機層(少なくとも一層の発光層)を有する発光素子であって、一般式(1)で表される化合物を少なくとも1種を該有機層に有する有機電界発光素子に包含される。

10

【0020】

【化6】

一般式(1)



20

【0021】

(式中、 L^{11} 、 L^{13} 、 L^{14} はそれぞれ独立にo-アリーレン基、o-ヘテロアリーレン基、又はビニレン基を表し、 L^{12} はo-アリーレン基、o-ヘテロアリーレン基、ビニレン基、又はエチレン基を表す。 L^{15} は3個以上の芳香環、又は3個以上の芳香族ヘテロ環を表す。)

【0022】

一般式(1)について詳しく説明する。 L^{11} 、 L^{13} 、 L^{14} はそれぞれ独立にo-アリーレン基、o-ヘテロアリーレン基、又はビニレン基を表す。

30

【0023】

L^{11} 、 L^{13} 、 L^{14} として好ましくはo-アリーレン基であり、より好ましくはo-フェニレン、2,3-ナフチレン基、又は2,3-アントリレン基であり、さらに好ましくはo-フェニレン基である。

【0024】

L^{11} 、 L^{13} 、 L^{14} は置換基を有していてもよい。 L^{11} 、 L^{13} 、 L^{14} が有しても良い置換基としては例えば下記置換基群Aの置換基が挙げられる。

【0025】

(置換基群A)

アルキル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~20、特に好ましくは炭素数1~10であり、例えばメチル、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~20、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチル、アントラニルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~30、より好ましくは炭素数0~20、特に好ましくは

40

50

炭素数 0 ~ 10 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 10 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2 - エチルヘキシロキシなどが挙げられる。)、アリアルオキシ基(好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシ、1 - ナフチルオキシ、2 - ナフチルオキシなどが挙げられる。)、ヘテロアリアルオキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニル基(好ましくは炭素数 7 ~ 30、より好ましくは炭素数 7 ~ 20、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30、より好ましくは炭素数 2 ~ 20、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数 7 ~ 30、より好ましくは炭素数 7 ~ 20、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ~ 30、より好ましくは炭素数 0 ~ 20、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリアルチオ基(好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、ヘテロアリアルチオ基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばピリジルチオ、2 - ベンズイミゾリルチオ、2 - ベンズオキサゾリルチオ、2 - ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 20、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基

10

20

30

40

50

(好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは炭素数 3 ~ 24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。))。

【0026】

L^{11} 、 L^{13} 、 L^{14} が有しても良い置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基であり、より好ましくは炭素数 1 から 4 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピリジル基、カルバゾリル基であり、さらに好ましくはメチル基、*t*-ブチル基、フェニル基である。

10

【0027】

L^{12} は *o*-アリーレン基、*o*-ヘテロアリーレン基、ビニレン基、又はエチレン基を表す。

【0028】

L^{12} として好ましくは *o*-アリーレン基であり、より好ましくは *o*-フェニレン、2,3-ナフチレン基、又は 2,3-アントリレン基であり、さらに好ましくは *o*-フェニレン基である。

20

【0029】

L^{12} は置換基を有していてもよい。 L^{12} が有しても良い置換基としては例えば前記置換基群 A の置換基が挙げられる。

【0030】

L^{12} が有しても良い置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であり、より好ましくは炭素数 1 から 4 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピリジル基、又はカルバゾリル基であり、さらに好ましくはメチル基、*t*-ブチル基、又はフェニル基である。

【0031】

L^{15} は 3 価以上の芳香環基、又は 3 価以上の芳香族ヘテロ環基を表す。

【0032】

L^{15} として好ましくは 3 価のベンゼン環基、3 価のナフタレン環基、3 価のアントラセン環基、3 価のピリジン環基、ピリミジン環基、ピロール環基、又はカルバゾール環基であり、さらに好ましくはベンゼン環基、又はピリジン環基であり、最も好ましくはベンゼン環基である。

30

【0033】

L^{15} は置換基を有しても良い。置換基の例としては前記置換基群 A の置換基が挙げられ、 L^{15} が有しても良い置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であり、より好ましくは炭素数 1 から 4 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピリジル基、又はカルバゾリル基であり、さらに好ましくはメチル基、*t*-ブチル基、又はフェニル基である。

40

【0034】

一般式(1)で表される化合物は低分子化合物であっても良く、また、オリゴマー化合物、ポリマー化合物(重量平均分子量(ポリスチレン換算)は好ましくは 1000 ~ 5000000、より好ましくは 2000 ~ 1000000、さらに好ましくは 3000 ~ 1000000 である。)であっても良い。ポリマー化合物の場合、一般式(1)で表される構造がポリマー主鎖中に含まれても良く、また、ポリマー側鎖に含まれていても良い。また、ポリマー化合物の場合、ホモポリマー化合物であっても良く、共重合体であっても良い。本発明の化合物は低分子化合物が好ましい。

【0035】

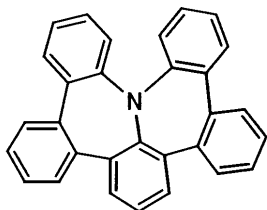
一般式(1)の化合物例を示すが本発明はこれらに限定されない。

50

【 0 0 3 6 】

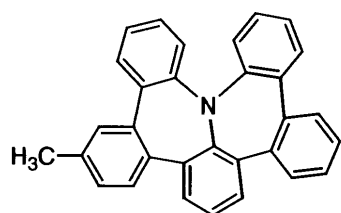
【 化 7 】

(1-1)



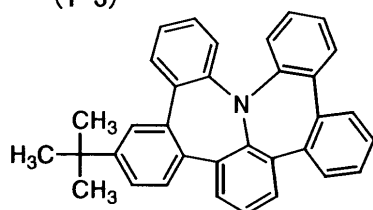
10

(1-2)



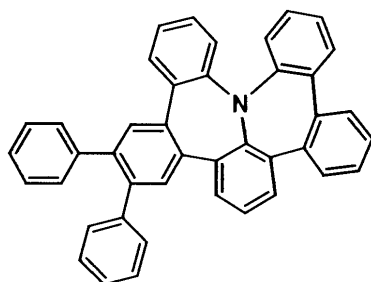
20

(1-3)

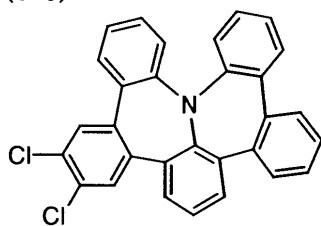


30

(1-4)



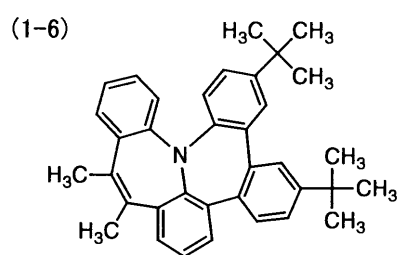
(1-5)



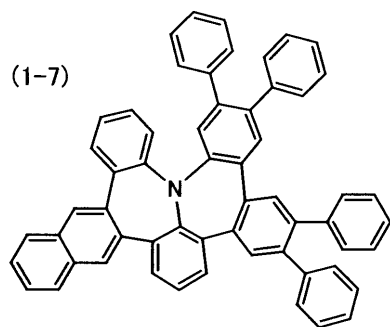
40

【 0 0 3 7 】

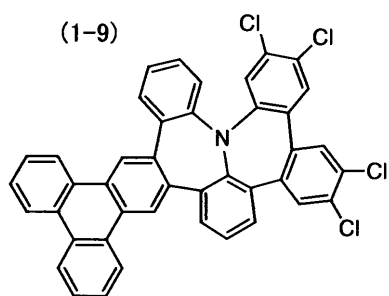
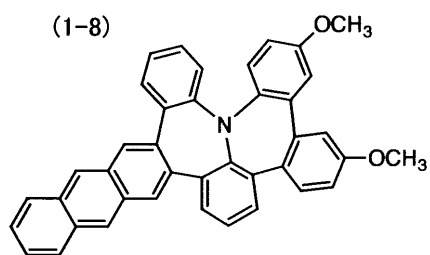
【化 8】



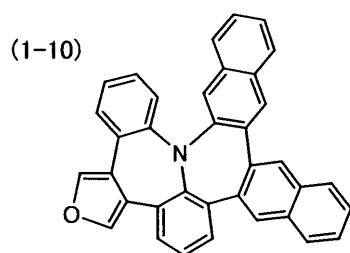
10



20



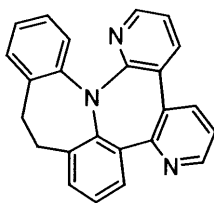
30



40

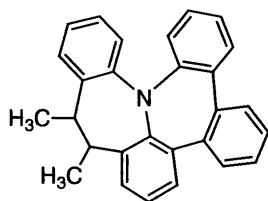
【化 9】

(1-11)



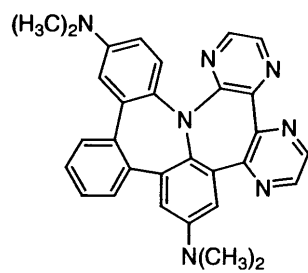
(1-12)

10



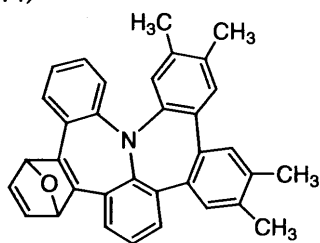
(1-13)

20



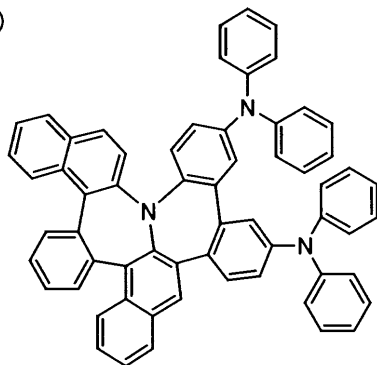
(1-14)

30



(1-15)

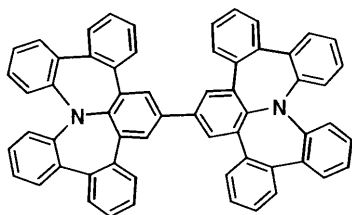
40



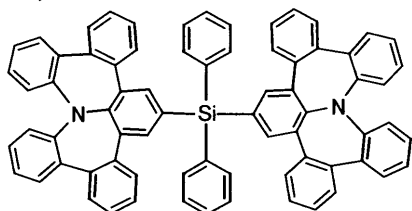
【 0 0 3 9 】

【化 1 0】

(1-16)

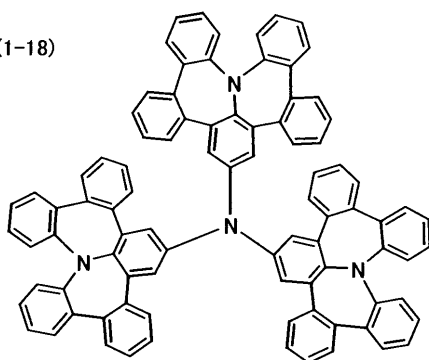


(1-17)



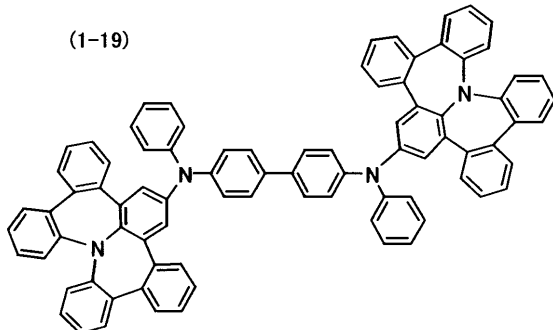
10

(1-18)



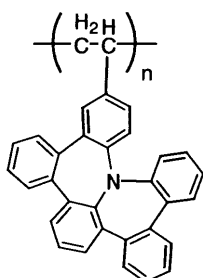
20

(1-19)



30

(1-20)



40

【 0 0 4 0】

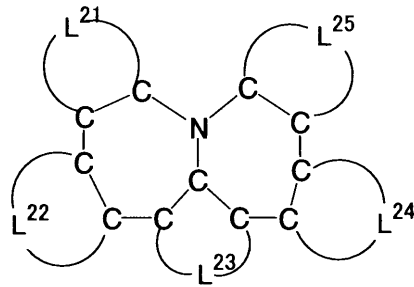
一般式 (1) で表される化合物は好ましくは、一般式 (2) で表される化合物である。

一般式 (2) で表される化合物について説明する。

【 0 0 4 1】

【化 1 1】

一般式 (2)



10

【0042】

(式中、 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は、各々独立に、芳香環又は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な基を表す。)

【0043】

一般式 (2) に含まれる L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は、各々独立に、芳香環又は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な基を表す。 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} が形成する環として好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、又はカルバゾール環であり、さらに好ましくはベンゼン環、又はピリジン環であり、最も好ましくはベンゼン環である。

20

【0044】

L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は置換基を有しても良い。置換基の例としては前記置換基群 A の置換基が挙げられる。

【0045】

L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} が有しても良い置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であり、より好ましくは炭素数 1 から 4 のアルキル基、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピリジル基、又はカルバゾリル基であり、さらに好ましくはメチル基、*t*-ブチル基、又はフェニル基である。

【0046】

一般式 (2) の化合物例としては前記一般式 (1) の化合物例として挙げた化合物のうち、化合物例 (1-1) から (1-5)、(1-7) から (1-10)、(1-13)、(1-15) から (1-19) が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

30

【0047】

本発明の化合物は窒素原子が芳香環で覆われた特異な分子形状を有する。化合物が酸化される場合、窒素原子が酸化されることになるが、本発明の化合物の場合、酸化中心が外界から遮蔽されているため、高い酸化安定性を有すると考えられる。

発光素子においては電気的な酸化 - 還元が常に繰り返されるので、本発明の化合物を用いた素子は高い耐久性を示し、寿命を長くすることができる。

【0048】

本発明の別の実施態様は、上記の一般式 (2) で表される化合物である。

40

【0049】

次に、本発明の発光素子について説明する。本発明の発光素子は、一般式 (2) で表される化合物を利用する素子であればシステム、駆動方法、利用形態など特に問わない。なお、一般式 (2) で表される化合物は有機 EL (エレクトロルミネッセンス) 素子以外の発光素子にも用いることができる。

【0050】

本発明の発光素子においては一般式 (2) の化合物が正孔輸送層もしくは発光層中に含まれることが好ましく、発光層中に含まれることがさらに好ましく、発光層中にホスト材

50

料として含まれることが最も好ましい。

【0051】

本発明の発光素子中に含まれる発光材料は蛍光発光性化合物、または燐光発光性化合物のいずれであっても良い。例えばベンゾオキサゾールおよびそれらの誘導体、ベンゾイミダゾールおよびそれらの誘導体、ベンゾチアゾールおよびそれらの誘導体、スチリルベンゼンおよびそれらの誘導体、ポリフェニルおよびそれらの誘導体、ジフェニルブタジエンおよびそれらの誘導体、テトラフェニルブタジエンおよびそれらの誘導体、ナフタルイミドおよびそれらの誘導体、クマリンおよびそれらの誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノンおよびそれらの誘導体、オキサジアゾールおよびそれらの誘導体、オキサジンおよびそれらの誘導体、アルダジンおよびそれらの誘導体、ピラリジンおよびそれらの誘導体、シクロペンタジエンおよびそれらの誘導体、ビススチリルアントラセンおよびそれらの誘導体、キナクリドンおよびそれらの誘導体、ピロロピリジンおよびそれらの誘導体、チアジアゾロピリジンおよびそれらの誘導体、シクロペンタジエンおよびそれらの誘導体、スチリルアミンおよびそれらの誘導体、ジケトピロロピロールおよびそれらの誘導体、芳香族ジメチリدينおよびそれらの化合物、8-キノリノールおよびそれらの誘導体の金属錯体やピロメテンおよびそれらの誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シランおよびそれらの誘導体等が挙げられる。発光材料は好ましくは縮合芳香族化合物、キナクリドンおよびそれらの誘導体、ジケトピロロピロールおよびそれらの誘導体、ピロメテンおよびそれらの誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体であり、さらに好ましくは縮合芳香族化合物、遷移金属錯体である。

【0052】

燐光発光性化合物の場合は特に遷移金属錯体が好ましい。遷移金属錯体の中心金属は特に限定されないが、好ましくはイリジウム、白金、レニウム、またはルテニウムであり、より好ましくはイリジウムまたは白金であり、特に好ましくはイリジウムである。遷移金属錯体の中でも、オルトメタル化錯体が非常に好ましい。オルトメタル化錯体(Orthometalated Complex)とは、山本明夫著「有機金属 基礎と応用」、150頁および232頁、裳華房社(1982年)やH. Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compound」、71~77頁および135~146頁、Springer-Verlag社(1987年)等に記載されている化合物群の総称である。

【0053】

上記燐光材料は、20 以上における燐光量子収率が70%以上であるのが好ましく、より好ましくは80%以上であり、さらに好ましくは85%以上である。

【0054】

上記燐光発光材料としては、例えばUS 6303231 B1、US 6097147、WO 00/57676、WO 00/70655、WO 01/08230、WO 01/39234 A2、WO 01/41512 A1、WO 02/02714 A2、WO 02/15645 A1、特開2001-247859、特願2000-33561、特願2001-189539、特願2001-248165、特願2001-33684、特願2001-239281、特願2001-219909、EP 1211257、特開2002-226495、特開2002-234894、特開2001-247859、特開2001-298470、特開2002-173674、特開2002-203678、特開2002-203679等の明細書および特許公報や、Nature、395巻、151頁(1998年)、Applied Physics Letters、75巻、4頁(1999年)、Polymer Preprints、41巻、770頁(2000年)、Journal of American Chemical Society、123巻、4304頁(2001年)、Applied Physics Letters、79巻、2082頁(1999年)等の文献に記載されているものが

好適に利用できる。

【 0 0 5 5 】

本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法、印刷法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法、転写法が好ましい。

【 0 0 5 6 】

本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に少なくとも一層の有機（化合物）層を有する素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

10

【 0 0 5 7 】

本発明の発光素子で用いられる基材は、特に限定されないが、ジルコニア安定化イットリウム、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルや、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）、テフロン（登録商標）、ポリテトラフルオロエチレン - ポリエチレン共重合体等の高分子量材料であっても良い。

【 0 0 5 8 】

20

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が 4 e V 以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらと ITO との積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点から ITO が好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常 10 nm ~ 5 μm の範囲のものが好ましく、より好ましくは 50 nm ~ 1 μm であり、更に好ましくは 100 nm ~ 500 nm である。

30

【 0 0 5 9 】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常 0.2 mm 以上、好ましくは 0.7 mm 以上のものを用いる。

陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えば ITO の場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。

40

陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えば ITO の場合、UV - オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【 0 0 6 0 】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えば Li、Na、K 等）及びそのフッ化物または酸化物、アルカリ土類金属

50

(例えばMg、Ca等)及びそのフッ化物または酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム - カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム - アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム - 銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム - アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム - 銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることでもある。例えば、アルミニウム / フッ化リチウム、アルミニウム / 酸化リチウム の積層構造が好ましい。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm ~ 5 µmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm ~ 1 µmであり、更に好ましくは100 nm ~ 1 µmである。

10

陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。

陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω / □以下が好ましい。

【0061】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよく、例えばベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、ピラリジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、8 - キノリノールの金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン、イリジウムトリスフェニルピリジン錯体、及び、白金ポルフィリン錯体に代表される遷移金属錯体、及び、それらの誘導体等が挙げられる。発光層の材料の少なくとも一つは、りん光材料である。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 µmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 µmであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。

20

30

発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など)、インクジェット法、印刷法、LB法、転写法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0062】

発光層は単一化合物で形成されても良いし、複数の化合物で形成されても良い。また、発光層は一つであっても複数であっても良く、それぞれの層が異なる発光色で発光して、例えば、白色を発光しても良い。単一の発光層から白色を発光しても良い。発光層が複数の場合は、それぞれの発光層は単一材料で形成されていても良いし、複数の化合物で形成されていても良い。

40

【0063】

本発明の有機電界発光素子の発光層は積層構造を少なくとも一つ有していても良い。積層数は2層以上50層以下が好ましく、4層以上30層以下がより好ましく、6層以上20層以下がさらに好ましい。

【0064】

積層を構成する各層の膜厚は特に限定されないが、0.2 nm以上、20 nm以下が好ましく、0.4 nm以上、15 nm以下がより好ましく、0.5 nm以上10 nm以下がさらに好ましく、1 nm以上5 nm以下が特に好ましい

50

【0065】

本発明の有機電界発光素子の発光層は複数のドメイン構造を有していても良い。発光層中に他のドメイン構造を有していても良い。各ドメインの径は、0.2 nm以上10 nm以下が好ましく、0.3 nm以上5 nm以下がより好ましく、0.5 nm以上3 nm以下がさらに好ましく、0.7 nm以上2 nm以下が特に好ましい。

【0066】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリーールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、芳香族第三級アミン化合物、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、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、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、有機シラン誘導体、カーボン膜、本発明の化合物、及び、それらの誘導体等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記正孔注入輸送材料を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法、転写法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0067】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン、8-キノリノール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、有機シラン、本発明の化合物、及び、それらの誘導体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、更に好ましくは10 nm～500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記電子注入輸送材料を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法、転写法などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0068】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、SiN_x、SiO_xN_yなどの窒化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

10

保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、印刷法、転写法を適用できる。

【0069】

本発明の発光素子は、種々の公知の工夫により、光取り出し効率を向上させることができる。例えば、基板表面形状を加工する（例えば微細な凹凸パターンを形成する）、基板・ITO層・有機層の屈折率を制御する、基板・ITO層・有機層の膜厚を制御すること等により、光の取り出し効率を向上させ、外部量子効率を向上させることが可能である。

20

【0070】

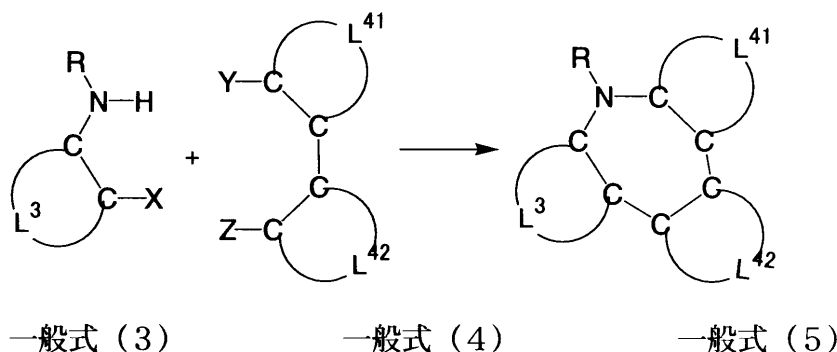
本発明の発光素子は、陽極側から発光を取り出す、いわゆる、トップエミッション方式であっても良い。

【0071】

本発明に関連する実施態様は、下記一般式（3）で表される化合物と、一般式（4）で表される化合物を反応させる一般式（5）で表される化合物の製造方法（以下、製造方法Iと称することがある）である。

【0072】

【化12】



40

【0073】

（式中、L³、L⁴¹、L⁴²は、各々独立に、芳香環又は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な基を表す。X、Y、Zは、各々独立に、水素原子、又は反応において脱離する基を表し、Y、Zのうち少なくとも1つはハロゲン原子又は反応において脱離する基である。Rは水素原子又は置換基を表す。）

【0074】

一般式（3）、一般式（4）、一般式（5）について説明する。一般式（3）、一般式（4）、一般式（5）中、L³、L⁴¹、L⁴²は、各々独立に、芳香環又は芳香族ヘテ

50

口環を形成するに必要な基を表す。

【0075】

L^3 、 L^{41} 、 L^{42} が形成する環として好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピロール環、カルバゾール環であり、さらに好ましくはベンゼン環、ピリジン環であり、最も好ましくはベンゼン環である。

【0076】

L^3 、 L^{41} 、 L^{42} は置換基を有しても良い。置換基の例としては前記置換基群 A の置換基が挙げられる。 L^3 、 L^{41} 、 L^{42} が有しても良い置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であり、より好ましくは炭素数 1 から 4 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピリジル基、又はカルバゾリル基であり、さらに好ましくはメチル基、*t*-ブチル基、又はフェニル基である。

10

【0077】

X、Y、Z は、各々独立に、水素原子、又は反応において脱離する基を表す。

【0078】

反応において脱離する基として好ましくはハロゲン原子であり、さらに好ましくは臭素原子、ヨウ素原子である。

【0079】

ただし、Y、Z のうち少なくとも 1 つはハロゲン原子あるいは反応において脱離する基である。

20

【0080】

R は水素原子あるいは置換基を表す。該置換基の例としては例えば前記置換基群 A に表したものが挙げらる。R は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピリジル基、又はカルバゾリル基であり、さらに好ましくはメチル基、又はフェニル基である。

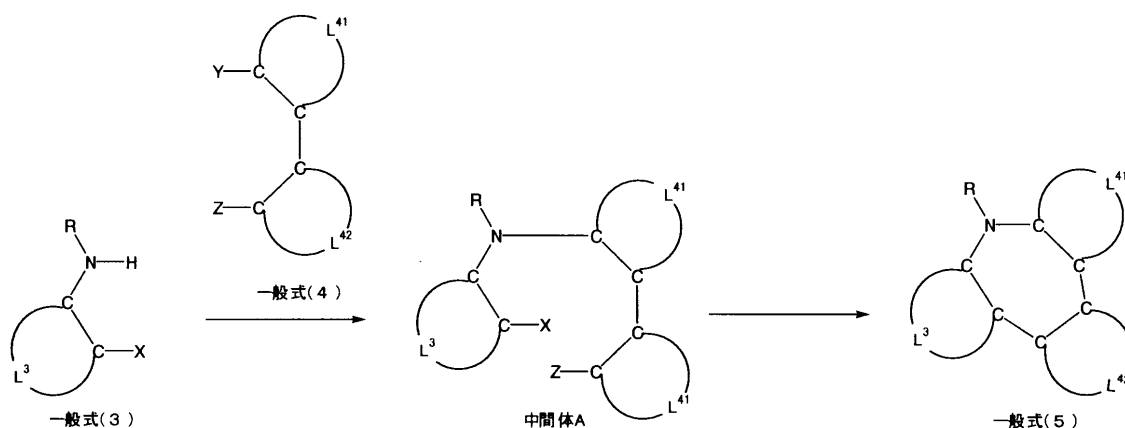
【0081】

製造方法 I に係る反応は下記スキームに示す機構で進行すると考えられる。

30

【0082】

【化 13】



40

【0083】

まず一般式 (3) で表される化合物と一般式 (4) で表される化合物の間で窒素 - 炭素結合形成が起こって中間体 A が生成し、これに続いて中間体 A の分子内で環形成反応が起こって一般式 (5) で表される化合物が生成する。

【0084】

50

本反応における一般式(3)の化合物と一般式(4)の化合物の間で起こる窒素-炭素結合形成は種々の公知の炭素-窒素結合形成反応を利用して可能であり、その方法は特に限定しないが、例えばJournal of American Chemical Society, 118, 7215 (1996)又はJournal of American Chemical Society, 118, 7217 (1996)などに記載されているようなパラジウム触媒を用いた方法を利用して合成する手法が好ましい。

【0085】

パラジウム触媒としては、特に限定しないが、例えば、パラジウムテトラキストリフェニルホスフィン、パラジウムカーボン、酢酸パラジウム、パラジウムジクロライド(dppf)(dppf: 1, 1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン)などが挙げられる。トリフェニルホスフィン、 $P(t-Bu)_3$ などの配位子を同時に添加しても良い。

10

【0086】

本反応は、塩基を用いたほうが好ましい。用いる塩基の種類は特に限定しないが、例えば、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、トリエチルアミン、*t*-ブトキシナトリウム、*t*-ブトシカリウムなどが挙げられる。用いる塩基の量は特に限定しないが、一般式(3)で表される化合物に対して、好ましくは0.1~2.0当量、特に好ましくは1~10当量である。

【0087】

本反応は溶媒を用いた方が好ましい。用いる溶媒は特に限定しないが、例えば、エタノール、水、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、トルエン、テトラヒドロフラン、キシレン、メシチレン及びそれらの混合溶媒を用いることができる。

20

【0088】

本反応の反応温度は特に限定はないが、好ましくは20~220、好ましくは20~180、より好ましくは20~160である。

【0089】

また、中間体Aの分子内で環形成反応する際の条件は、前記一般式(3)の化合物と一般式(4)の化合物の間でおこる窒素-炭素結合反応と同様の条件であり、反応条件として好ましい範囲も同じである。

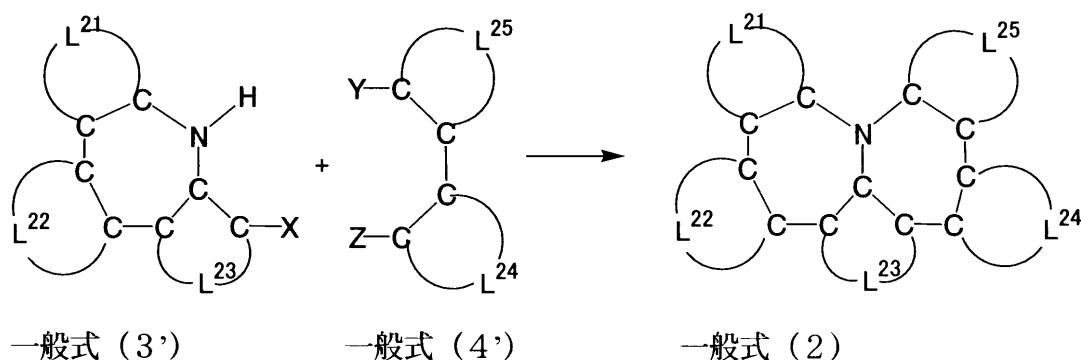
【0090】

本発明の実施態様は、下記一般式(3')で表される化合物と、一般式(4')で表される化合物とを反応させる下記一般式(2)で表される化合物の製造方法(以下、製造方法Iと称することがある)である。

30

【0091】

【化14】



40

【0092】

L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} 、 L^{24} 、 L^{25} は、各々独立に、芳香環又は芳香族ヘテロ環を形成するに必要な基を表す。X、Y、Zは、各々独立に、水素原子、又は反応において脱離する基を表し、Y、Zのうち少なくとも1つはハロゲン原子又は反応において脱離す

50

る基である。

【 0 0 9 3 】

製造方法IIは製造方法Iと同様の機構で進行すると考えられ、一般式(3')で表される化合物と一般式(4')で表される化合物の間で起こる窒素-炭素結合形成は種々の公知の炭素-窒素結合形成反応を利用して可能であり、その方法は特に限定しないが、本発明の製造方法Aと同様にJournal of American Chemical Society, 118, 7215(1996)又はJournal of American Chemical Society, 118, 7217(1996)などに記載されているようなパラジウム触媒を用いた方法を利用して合成する手法が好ましい。反応条件および好ましい範囲等は製造方法Iと同じである。また、製造方法IIにおいて生成した中間体の分子内の環形成反応における反応条件および好ましい範囲等も製造方法Iと同じである。

10

【実施例】

【 0 0 9 4 】

以下に、実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 0 9 5 】

参考例 1

化合物(A-1)の合成

窒素気流下、2, 2'-ジブロモビフェニル 8.3 g、ジフェニルアニリン 5.5 g、2-酢酸パラジウム 0.3 g、トリス-t-ブチルホスフィン 1 ml、ナトリウム-t-ブトキシド 10.0 g、キシレン 100 ml を加熱還流し、3時間攪拌した。反応の進行をTLC(薄層クロマトグラフィー)で追跡し、原料の消失を確認した後、反応混合物中にクロロホルム 50 ml、水 50 ml を加え、分液した。得られた有機層を水洗し、分液し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過後、溶媒を減圧留去した。得られた固体をカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/クロロホルム)で精製した後、ヘキサン/クロロホルム混合溶媒から再結晶することで化合物A-1、および化合物A-2をそれぞれ4.5 g(収率52%)、2.6 g(収率20%)で得た。

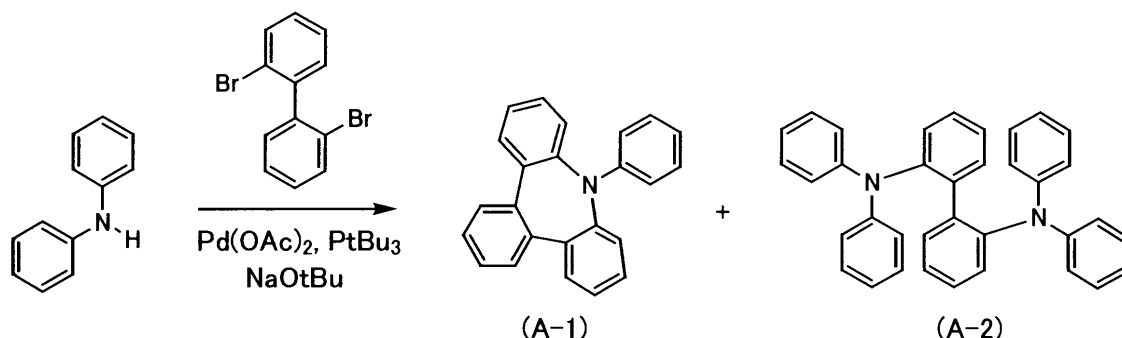
20

上記の合成方法によればトリベンズアゼピン構造を有する化合物A-1が市販の材料から1工程で合成できる。すなわちこの製造方法はトリベンズアゼピン骨格を構築するのに多段階を要する特許文献2に記載されているような従来の方法に比べて、極めて有効な方法であることが明らかである。

30

【 0 0 9 6 】

【化15】



40

【 0 0 9 7 】

実施例 1

化合物(1-1)の合成

窒素気流下、2, 2'-ジブロモビフェニル 3.0 g、化合物B 2.8 g、2-酢酸パラジウム 0.11 g、トリス-t-ブチルホスフィン 0.36 ml、ナトリウム-t-ブトキシド 3.7 g、キシレン 50 ml を加熱還流し、3時間攪拌した。反応の進行をTLC

50

C (薄層クロマトグラフィー) で追跡し、原料の消失を確認した後、反応混合物中にクロロホルム 50 ml、水 50 ml を加え、分液した。得られた有機層を水洗し、分液し、得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過後、溶媒を減圧留去した。得られた固体をメタノール/クロロホルム混合溶媒から再結晶することで化合物 (1-1) 2.7 g (収率 71%) で得た。得られた化合物 (1-1) の高分解能 Mass スペクトルのデータは以下の通りで、計算値と非常によく一致した。

HRMS: 化合物 (1-1) の実測値、393.1508

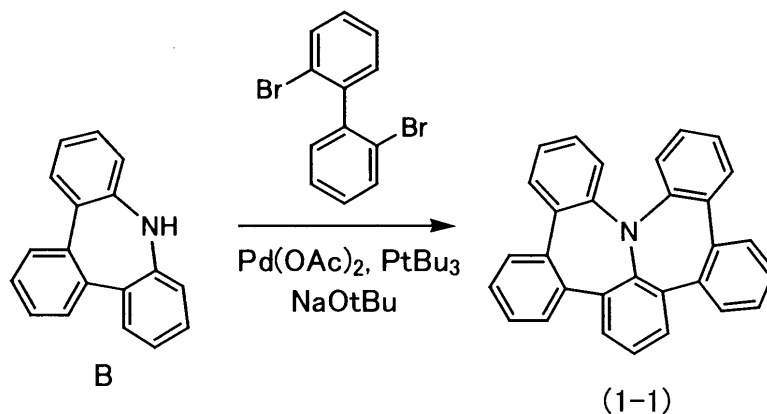
C₃₀H₁₉N₁ の計算値、393.1517

また、図 1 にこの化合物 (1-1) の NMR スペクトルおよびその 6.5 ~ 7.7 ppm 部分拡大を示す。

10

【0098】

【化16】



20

【0099】

実施例 2

有機電界発光素子の作成

洗浄したITO基板を蒸着装置に入れ、まず正孔注入層として銅フタロシアニンを 10 nm 蒸着し、この上に正孔輸送材料として α-NPD (N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α-ナフチル)-ベンジジン) を 30 nm 蒸着した。この上に例示化合物 (1-1) と Ir(ppy)₃ を 9 対 1 の比率 (重量比) で 30 nm の厚さに共蒸着し、この上に BA1q を 10 nm、続いて Alq3 を 40 nm 蒸着した。有機薄膜上にパターンニングしたマスク (発光面積が 4 mm × 5 mm となるマスク) を設置し、蒸着装置内でフッ化リチウムを約 1 nm 蒸着し、この上にアルミニウムを膜厚約 200 nm 蒸着して素子を作製した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット 2400 型を用いて、直流定電圧を EL 素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計 BM-8、発光波長を浜松フオトニクス社製スペクトルアナライザー PMA-11 を用いて測定した。

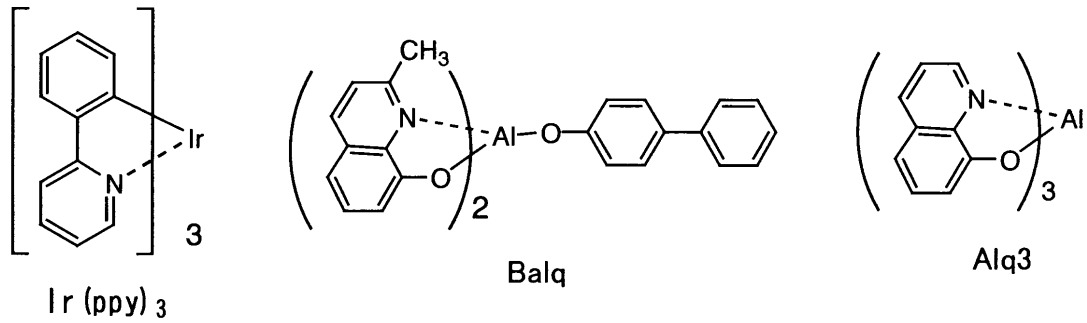
30

その結果、色度値 (0.27、0.62) の緑色発光が得られ、素子の外部量子効率は 9.0% であった。

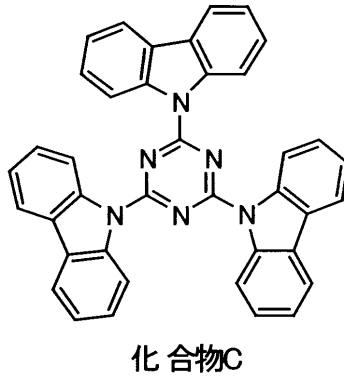
40

【0100】

【化 1 7】



10



20

【0101】

実施例 3

α -NPDを例示化合物(1-19)、例示化合物(1-1)の代わりに化合物Cを用いた以外は実施例2と同様に素子作成評価した。

その結果色度(0.27, 0.62)の緑色発光が得られ、素子の外部量子効率8.0%であった。

【0102】

同様に、他の本発明の化合物を用いても、高効率発光素子を作製することができる。

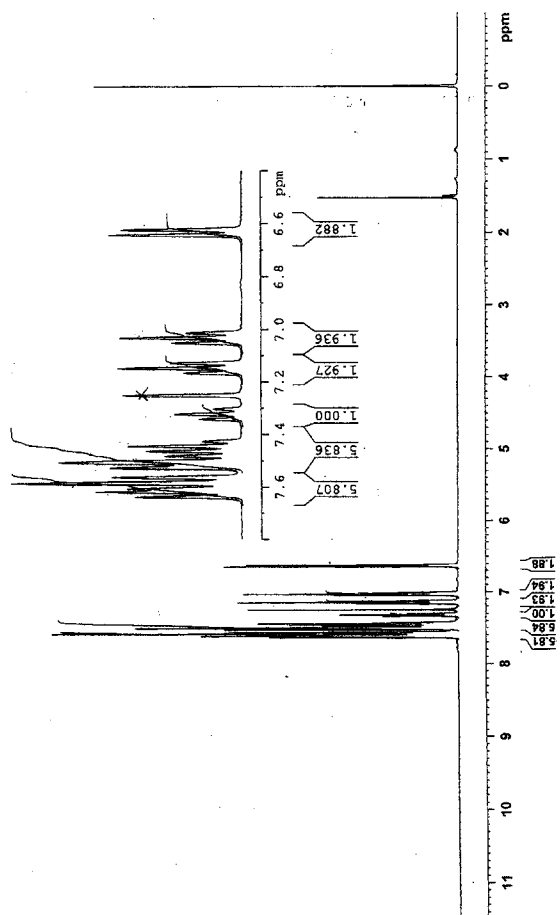
30

【図面の簡単な説明】

【0103】

【図1】実施例1で得られた化合物(1-1)のNMRスペクトルを示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 11/06 6 5 5
C 0 9 K 11/06 6 6 0

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6
C 0 7 D 2 2 3 / 1 4 - 2 2 3 / 3 2
C 0 7 D 4 8 7 / 0 6
C 0 9 K 1 1 / 0 6 - 1 1 / 0 7
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	有机电致发光器件，氮杂化合物及其制备方法		
公开(公告)号	JP4708749B2	公开(公告)日	2011-06-22
申请号	JP2004267535	申请日	2004-09-14
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
[标]发明人	小笠原淳		
发明人	小笠原 淳		
IPC分类号	H01L51/50 C07D223/14 C07D487/06 C09K11/06		
CPC分类号	C07D487/06 C07D487/22 C07D495/16 C07D495/22 C07D519/00		
FI分类号	H05B33/14.B C07D223/14.CSP C07D487/06 C09K11/06.640 C09K11/06.645 C09K11/06.655 C09K11/06.660 C07D223/14		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB06 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD71 3K107/DD78 4C034/DM01 4C050/AA02 4C050/BB09 4C050/CC10 4C050/EE01 4C050/FF01 4C050/GG01 4C050/GG04 4C050/HH01		
代理人(译)	Toshizo饭		
审查员(译)	木村慎也		
其他公开文献	JP2006086235A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供了一种具有良好发光特性的有机电致发光器件。一种有机电致发光元件，其在一对电极之间具有至少一个有机层，所述有机电致发光元件在有机电致发光中包含至少一种由以下通式(1)表示的化合物元素。
通式(1) 嵌入图片 (L 11, L 13 和L 14 各自独立地表示邻亚芳基，邻亚杂芳基或亚乙烯基L 12 表示邻亚芳基，邻亚杂芳基，亚乙烯基或亚乙基，L 15 表示三价或更高价的芳香环基。)，或三价或更高价的芳香族杂环基。【选择图】无

